

水媒体中における石炭の湿式酸素酸化

佐藤 毅・鶴田 稔

O₂ Oxidation of Coal in Water

Takeshi SATO, Minoru TSURUTA

(昭和49年10月31日受理)

1. 緒 言

従来石炭を有用な芳香族源とするコールケミカルズ製造の方法として溶剤抽出、水素化分解、酸化分解および塩素化分解などがあり数多くの研究がなされてきた。石炭を酸化して比較的分子量の芳香族酸を製造することを目的とした研究は、硝酸あるいはアルカリ水溶液中において反応を行なうものが主なものである。アルカリ媒体中で石炭の酸化を行なうと、石炭は酸化分解の進行と共に順次溶解し、生成する芳香族酸はアルカリの作用でイオンとして水溶液中に分散して安定化されるため、過酷な条件を用いても芳香族酸を選択的に生成しうる利点がある。石炭をカセイアルカリ水溶液中に懸濁させた状態で酸素により酸化する場合、芳香族酸の最大収量を与える条件のもとでは試料石炭中の炭素の約半分が二酸化炭素に転化することが知られており¹⁾、これがアルカリ消費量の増大をきたす原因となっている。すでに石炭を空気酸化で前処理するとアルカリ性酸素酸化反応の速度が促進され、さらに芳香族酸の収量が增大することが明らかにされているが²⁾、この前処理ではアルカリの節減には大きな効果を示さない。

著者らは水に懸濁した石炭を高圧酸素で前処理し、アルカリ消費量の軽減を計ることを目的として、オートクレーブを用いて石炭の水媒体中における湿式酸素酸化を実施し、反応条件の酸化生成物に対する影響について二、三の知見を得たので報告する。

表1 試料炭分析値

試料炭	水分 (%)	灰分 (%)	炭素 (%)	水素 (%)
中山亜炭	13.43	5.85	62.9	4.5
赤平炭	3.15	3.78	68.97	6.12
大夕張炭	2.27	1.87	82.23	6.14

水分、灰分は恒湿、炭素、水素は無水無灰基準

2. 実験および方法

2.1 試料

試料は中山亜炭、赤平炭および大夕張炭を用いた。各々60~80メッシュに粉碎、篩別けしたもので分析値を表1に示した。

2.2 実験装置および操作

反応は容量500mlの電機かきまぜ式オートクレーブ(耐圧350kg/cm²、材質铸铁)を用いて行なった。反応操作はまず試料石炭5gを精秤してオートクレーブに入れ、純水200mlを加えて懸濁させ、容器内の空気を酸素と置換したのち、更に初圧20kg/cm²まで酸素を充填し、かきまぜながら加熱を開始した。所定温度まではほぼ40分で到達するよう昇温速度を調節し、100~250°Cの所定温度に達した時を反応開始時間として1時間反応を行なった。酸化反応終了後直ちに室温まで放冷し、図1に示す方法に従って酸化生成物の処理を行なった。

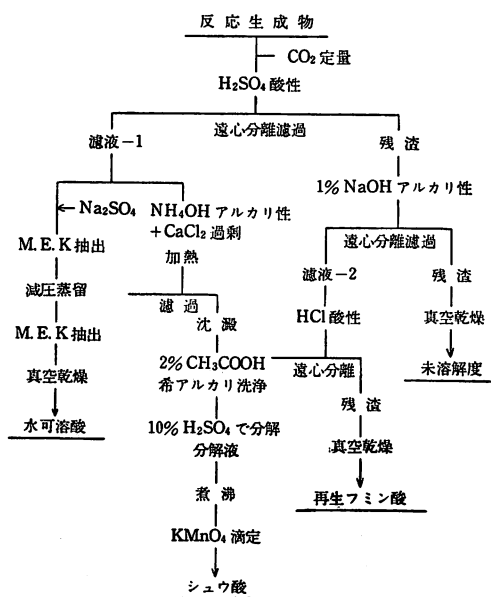


図1 酸化生成物の処理法

(1) 二酸化炭素

二酸化炭素生成量は、反応終了後オートクレーブ中のガスを20ℓガスホルダーに採り、ヘンベルの装置で分析してその組成とオートクレーブ内の空間容積から算出した。

(2) 未溶解炭

反応終了後オートクレーブ内容物を硫酸酸性とし、沈殿物を遠心分離した。分別した沈殿物を1%NaOHで処理してアルカリ可溶物を抽出し、残渣を60°Cで真空乾燥秤量して未溶解炭量とした。

(3) 再生フミン酸

アルカリ抽出液(ろ液-2)を塩酸で中和し、さらに塩酸を加えて微酸性とし加温して沈殿を成長させたのち遠心分離した。これを水洗後真空乾燥、秤量して再生フミン酸量とした。

(4) シュウ酸

ろ液-1の一定量を煮沸して二酸化炭素を除き、アンモニアアルカリ性の条件で塩化カルシウム水溶液を添加し、温めて沈殿を十分に成長させたのちにガラスろ過器でろ過した。沈殿は2%酢酸、希アルカリ、水で順次洗浄したのち10%硫酸で分解し口過した。ろ液を過マンガン酸カリで滴定し消費量からシュウ酸を定量した。

(5) 水可溶酸

ろ液-1の一定量を27%Na₂SO₄水溶液とした後、25°Cで2/3容のメチルエチルケトンで引続き2回抽出を行った。抽出液は無水硫酸ソーダで脱水後溶剤を留去し、

さらに少量のメチルエチルケトンで残留物を溶解したのちガラスろ過器でろ過した。ろ液より溶剤を留去後1mmHg程度の減圧下に100°Cまで加熱し、得られたカメルラ状の残渣を秤量して水可溶酸量とした。

3. 結果および考察

中山亜炭、赤平炭、大夕張炭について得られた実験結果を一括表2に示した。いずれも反応時間は1時間、酸素

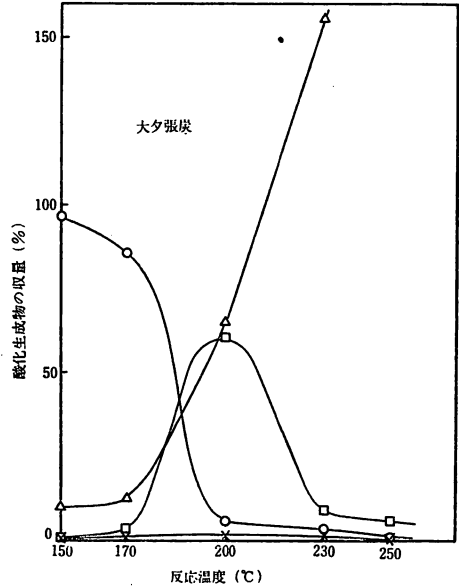


図2 酸化生成物収量に対する反応温度の影響
△ 二酸化炭素 □ 再生フミン酸
× 水可溶酸 ○ 未溶解炭

表2 反応条件と酸化生成物収量

試料炭	反応温度 °C	反 応 生 成 物				
		二酸化炭酸 収量 (%)	再生フミン酸 収量 (%)	水可溶酸 収量 (%)	シュウ酸 収量 (%)	未溶解炭 収量 (%)
中山亜炭	100	1.45	11.76	1.85	0.02	95.82
〃	130	11.07	18.14	3.27	0.27	79.01
〃	150	35.17	43.04	2.36	0.07	28.24
〃	170	82.83	7.72	9.05	0.07	15.66
〃	200	143.9	1.09	7.21	0.07	4.62
赤平炭	150	17.33	4.29	—	—	40.55
〃	170	22.41	63.25	—	—	28.09
〃	185	113.8	21.34	0.84	—	21.34
〃	200	127.9	5.02	0.63	—	14.81
〃	230	135.5	2.91	—	—	3.12
大夕張炭	150	10.16	0.59	0.32	0.02	96.26
〃	170	12.56	3.61	1.34	0.04	85.43
〃	200	65.30	60.49	1.86	0.05	5.54
〃	230	155.7	9.00	0.91	0.03	3.47
〃	250	191.6	5.54	0.25	0.01	1.03

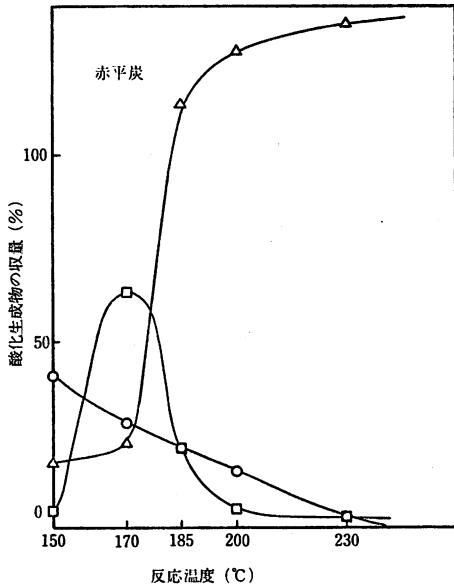


図3 酸化生成物収量に対する反応温度の影響
 △ 二酸化炭素 □ 再生フミン酸
 × 水可溶酸 ○ 未溶解炭

圧は初圧20kg/cm², 各反応生成物の収量は無水炭に対する重量%である。石炭を湿式酸素酸化すると、反応の初期において石炭はすみやかに酸化分解をうけ、可溶性物が生成することがすでに Howard ら³⁾により明らかにされているので、本報では反応時間を一定とし、反応温度の酸化生成物収量におよぼす影響について検討した。

大夕張炭について反応温度と各酸化生成物収量との関係を図2に示した。未溶解炭収量と二酸化炭素生成量は温度が高くなるにつれてそれぞれ減少および増加する。再生フミン酸収量は200°Cを境にして顕著な変化がみられる。未溶解炭収量は170°Cから200°C間で急激に減少し、再生フミン酸収量が最大を示す200°Cで未溶解炭収量は5.5%, さらに230°C以上ではほぼ試料炭の灰分値に等しく、石炭分子の完全な酸化崩壊をあらわしている。再生フミン酸収量に対する反応温度の影響は大きく170°Cで再生フミン酸収量は急激に増加し、200°Cで最大収量60%を得ている。200°C以上では再生フミン酸収量は逆に急激に減少している。一方水可溶酸の生成はきわめてわずかで、再生フミン酸収量が急激に減少している230°Cにおいても水可溶酸収量は1%にすぎない。また二酸化炭素は再生フミン酸収量の減少に先立ち、170°C付近から急激に生成することが認められる。石炭の湿式酸素酸化においては、再生フミン酸の生成を経て石炭分子が酸化分解をうける過程のほか、石炭の気相酸化にみられるような表面部分の過酸化物を介して、ついで熱振

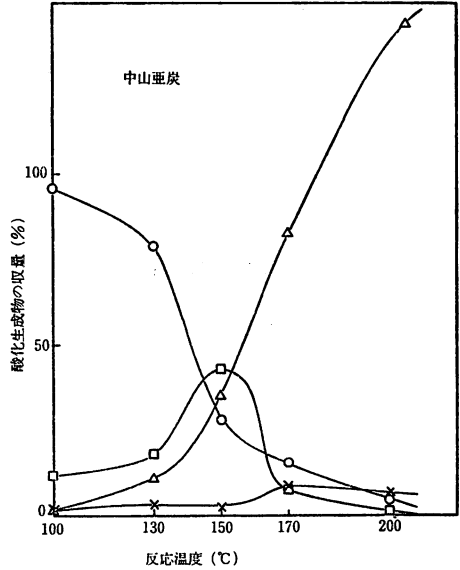


図4 酸化生成物収量に対する反応温度の影響
 △ 二酸化炭素 □ 再生フミン酸
 × 水可溶酸 ○ 未溶解炭

動などにより酸化分解される過程が同時に進行するものと推察されているが、西田ら⁴⁾も石炭の硝酸酸化と湿式酸素酸化との比較から同様な結果を述べている。

赤平炭および中山亜炭について反応温度と各酸化生成物収量との関係を図3, 図4に示した。いずれの場合も大夕張炭とほぼ同様な傾向を示しているが、亜炭では未溶解炭収量と二酸化炭素成量とはともに130°Cで急激に減少および増加することが認められる。再生フミン酸収量は150°Cにピークを示し、最大収量43%を得ている。これら各酸化生成物収量に顕著な変化をおよぼす温度は、いずれも大夕張炭の場合より40°Cないし50°C低くなっているが、これは石炭化度の差異に起因するものと考えられる。これらの結果から、石炭のアルカリ性酸素酸化の前処理として水媒体中における湿式酸素酸化を実施する場合、炭素の再生フミン酸への転化率が低い亜炭は適当でない。また瀝青炭を用いる場合、再生フミン酸の最大収量を与える200°Cで反応を行なうのが妥当であり、反応時間は1時間程度で十分であると思われる。

文 献

- (1) 神谷佳男, 工化, 59, 197 (1956)
- (2) 神谷佳男, 工化, 60, 246 (1957)
- (3) N. W. Franke, M. W. Kiebler, C. H. Ruof, T. R. Savich, H. C. Howard, Ind. Eng. Chem., 44, 2784 (1952)
- (4) 西田, 碓屋, 加藤, 宮下, 燃協誌, 44, 797 (1965)