

流動層による石炭の気相空気酸化

荻原 宏二郎・鶴田 稔・伊藤 正治

要旨 流動層反応器を使用して石炭の気相空気酸化を行ない、酸化生成物と酸化温度および酸化時間の関係について考察した。酸化生成物としては、再生フミン酸、水可溶酸、カルボキシル基および二酸化炭素を測定したが、再生フミン酸の収量は温度および時間の影響をもっとも受ける事を認めた。

1 緒 言

石炭はエネルギー源や化学工業原料として古くから利用されてきたが、近年その需要は石油、天然ガスの大幅な伸びに比較して停滞の感がある。しかし、石炭の資源量は多く、将来再びその利用が注目されるものと思われる。

石炭の気相空気酸化の研究は、風化および自然発火等の現象の解明や構造研究として始められたが、さらに石炭の有効な利用という見地からの研究も進められている。

石炭を気相で酸化した場合、その性状に著しい変化が認められ、これがコークス化、ガス化、乾留等に広く利用されている。また酸化された石炭は薬品による分解が容易で、有機酸の製造法としても有利である。

従来の研究では、Schmidt¹⁾等は空気を用いて酸化温度 100°C 付近までの実験を行ない、此等酸化炭について乾留時の性質などを調べている。また山川²⁾は 7 炭種を 150, 200, 250°C で空気酸化し、酸化炭、再生フミン酸、ガス状生成物等の性状に関して広範囲の研究を行なっている。久郷³⁾、Sommers⁴⁾は酸化反応の際の消費酸素量から反応過程を考察している。これまでの研究の多くは試料炭を時計皿等に薄く展開し、これを室型の電気加熱器中で酸化させるという方法がとられてきたが、神谷⁵⁾は流動層により主として 200~300°C の温度範囲で実験し、酸化炭のポタン指数の変化等から反応特性、反応速度等を報告している。樋口等⁶⁾も同様に流動層を用いて亜炭フミン質の空気酸化をおこない、酸化炭の収率、元素分析、再生フミン酸含有量等の測定から空気酸化反応機

構を推察している。この他、これまで多くの研究が発表されている。⁷⁾

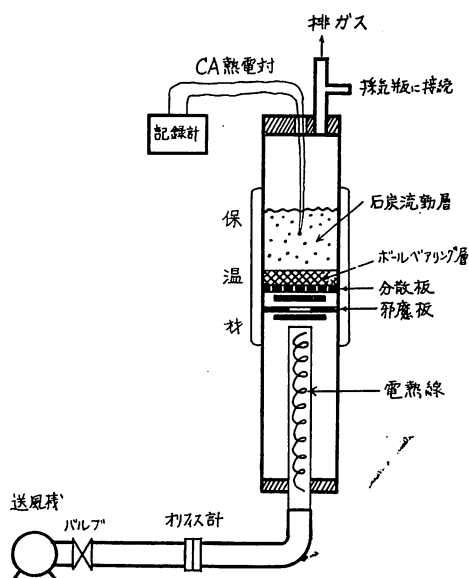
筆者等は、気固系反応装置としての種々の利点をもつ流動層をもちい、気相空気酸化の反応過程を究明する目的で本研究を始めたが、酸化温度 170~360°C の範囲で酸化生成物に対する温度および時間の影響についての知見を得たので報告する。

2 実験装置および方法

これまで多く用いられてきた方法では、試料炭は固定層の形をしているため試料層の内部では温度不均一が生じ、また気体と固体の接触も層内により著しい差ができ、反応も不均一になるという欠点がある。

流動層はこの欠点を補い、温度の均一性、気固接触効果が良好等、既に知られているように数多くの利点がある。

本実験の装置を第 1 図に示す。反応塔には内径 40mm の



第 1 図 実験装置

バイレックス硝子管を使用し、その外側には保温材としてガラス綿を巻いた。なお、このガラス綿は着脱を容易にして内部の流動状態の観察を便利にし、あわせて温度調節の便をはかった。空気は送風機出口で温度を測定した後、オリフィス流量計でその流量を測り、ついで反応塔下部に導入される。塔下部には石英管で保護された電熱線を入れこれで空気を加熱する内部加熱方式を採用した。塔内の空気流速を均一にするために、整流部として数枚の邪魔板と分散板上に直径約0.6 mmのボールベアリング層(約1 cm厚)をもうけ、これにより良好な流動層が得られた。酸化温度はクロメル・アルメル熱電対を石炭層内に挿入して測定し、記録計(日立 QPD 33)に書かせ、単巻変圧器で加熱部の電圧を調節しながら所定の酸化温度を保つようにした。

空気流速は常温における空気中での石炭粒子の流動開始速度の10倍(酸化温度において約13 cm/sec)とし、流動状態が良好なることを確認してから測定を開始した。試料は塔上部から投入してそれ以後5分以内に酸化温度に達するようにし、酸化時間3時間の場合は投入した時、その他の場合は所定温度に達した時をもって反応開始時間とした。

酸化温度は170~360°Cとし温度の誤差はいずれも約2°C以内である。

試料は主として夕張十尺層炭を使用した。一部の測定には大夕張炭を用い、60~80メッシュに粉碎、篩別けしたものである。

試料炭の分析値を第1表に示す。夕張十尺層AおよびB炭はロットの相違によるもので両者とも、60°Cの減圧下で一夜乾燥し窒素ガス封入のデシケータ内に保存したもの(これを乾燥炭と呼ぶことにする)について実験した。なお、夕張十尺層A炭は、酸化温度170, 200, 240, 280, 320, 360°Cで酸化時間を3時間とした場合の実験に供し、同B炭は280および360°Cについて反応時間を30, 60, 90, 120, 150, 180分にとった実験(以下これを回分実験と呼ぶことにする)に使用した。大夕

張炭は恒温試料にして用いて酸化時間を3時間として、170, 200, 240, 265°Cの各酸化温度について再生フミン酸とカルボキシル基の収量を求めた。

3 分析方法

石炭を酸化した場合得られる生成物の測定法は数多く発表されているが、筆者等は定量的かつ目的にも適ったものとして、再生フミン酸、水可溶酸、カルボキシル基、二酸化炭素の諸量を、以下に述べる方法により測定した。酸化炭は窒素封入デシケータに保存して以後の分析に供した。

(1) 再生フミン酸 酸化炭を約5 g精秤し、約1%水酸化ナトリウム溶液250 mlで5時間、95°C前後の温度に加熱し再生フミン酸を抽出する。この際、溶液内には絶えずポンベより窒素ガスを送入する。抽出終了後直ちに急冷し、未溶解残渣を遠心分離し口紙により口過した後、60°Cで恒量になるまで真空乾燥を行い秤量し、これをもって未溶解残渣量とした。口液には約6 N塩酸を加えてpHを0.1前後にしてから一夜静置して沈殿を成長させた後、遠心分離器で分別し、稀塩酸で洗浄後60°Cで真空乾燥を行い恒量になった時をもって再生フミン酸とした。

(2) 水可溶酸 再生フミン酸を除いた口液に無水硫酸ナトリウムを加えて飽和溶液とし、 $\frac{1}{2}$ 容のメチルエチルケトン(MEK)で2回抽出した。MEK抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水してから溶剤を留去し、更に少量のMEKで残留物を溶解、口過した。抽出液のMEKを留去してから、更に約1 mmHgの減圧下で100°C程度に加熱して溶剤を完全に除き、得られたものを水可溶酸とした。

(3) カルボキシル基 酢酸カルシウム法⁸⁾によった。すなわち、酸化炭0.3 gを精秤しN/10酢酸カルシウム液25 mlを加え、1時間煮沸後直ちに口過し、口液の酸性がなくなるまで洗浄し、口液と洗液を合せてフェノール

第1表 試料炭分析値

試料炭	工業分析 [%]		乾燥炭 [%]		元素分析 [%]*		天然フミン酸含量 (無水基準) [%]	カルボキシル基含量 (無水基準) [%]
	水分	灰分	水分	灰分	C	H		
夕張十尺層A炭	4.6	7.1	1.1	7.2	79.77	5.97	2.47	0.46
夕張十尺層B炭	1.4	5.3	0.2	5.4	84.56	6.08	0.51	0.02
大夕張炭	1.1	4.5	—	—	80.34	5.07	0	0

* 微量元素分析法(島津UM-3型)による。

フタレインを指示薬としてN/10水酸化ナトリウム溶液で生成した酢酸を定量し、次式より求めた。

$$\text{カルボキシル基当量} = \frac{10000 \times \text{試料採取量}}{f \cdot \text{NaOH (滴定ml)}}$$

$$\text{カルボキシル基含量 (\%)} = \frac{45 \times 100}{\text{カルボキシル基当量}}$$

(4) 二酸化炭素 石炭を酸化した場合のガス状生成物としては水、二酸化炭素、一酸化炭素等が考えられる。筆者等は、ガスクロマトグラフ(日立K53型)により排ガス中の二酸化炭素量を分析した。測定条件は次の通り。カラム;活性炭60~80メッシュ, 1m, 温度60°C, キャリアーガス;ヘリウム, 60ml/min。クロマトグラムより排ガス中には一酸化炭素の存在は認められなかった。

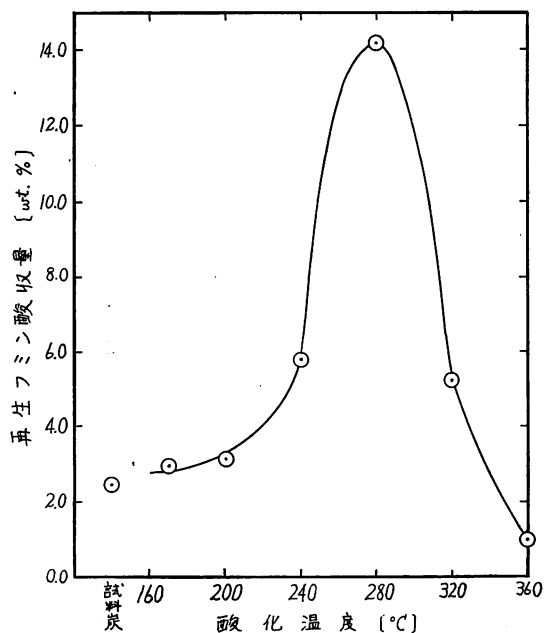
なお, 二酸化炭素を除き, 他の測定値は総て酸化炭に対する重量% (無水基準) で表わした。

4 実験結果および考察

夕張十尺層炭について。

(1) 再生フミン酸

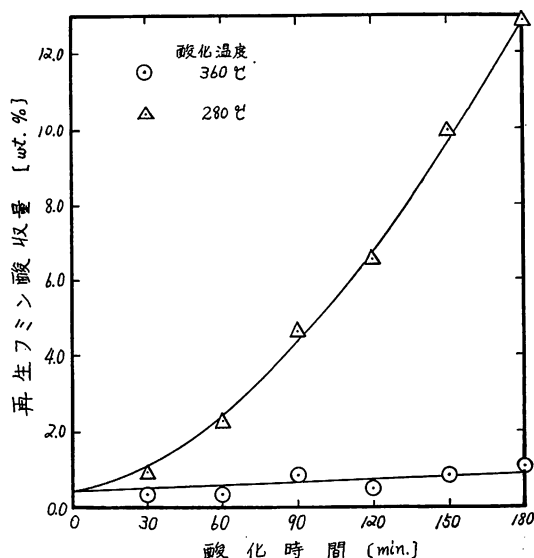
A炭(酸化時間3時間)について, 各酸化温度における再生フミン酸収量を第2図に示す。これより, 200°C以



第2図 再生フミン酸収量と酸化温度の関係
(夕張十尺層A炭)

下の温度においては酸化はほとんど進まないが, 200°Cを越えると急に反応が進行し280°Cで最大となり, それ以上では反対に急激に減少することが認められる。神谷⁵⁾は酸化時間60分の時, 炭種による差はあるがいずれも230~300°Cの間に再生フミン酸収量が最大になることを示している。Kreulen⁹⁾も同様の結果を得ている。

酸化温度360および280°CについてB炭の回分実験の結果を第3図に示す。360°C酸化では再生フミン酸の

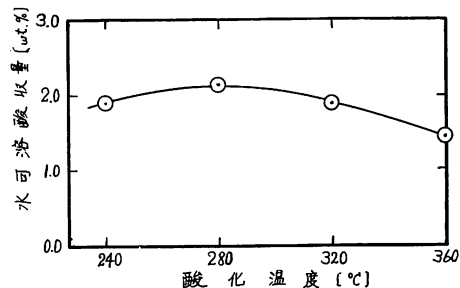


第3図 再生フミン酸収量と酸化時間の関係
(夕張十尺層B炭)

生成速度は非常に小さく, 生成量と酸化時間とはほぼ直線的関係にあるが, 280°C酸化の場合は酸化時間の約1.4乗に比例することになる。

(2) 水可溶酸

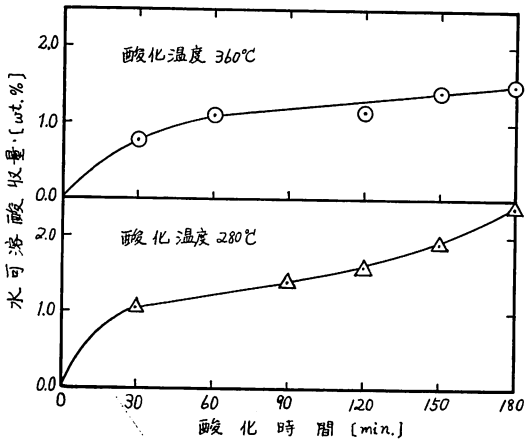
A炭を240°C以上の酸化温度で3時間酸化した場合の結果を第4図に示す。再生フミン酸ほど大きな差はな



第4図 水可溶酸収量と酸化温度の関係
(夕張十尺層A炭)

いが, やはり280°Cを最大としてそれ以上の温度では

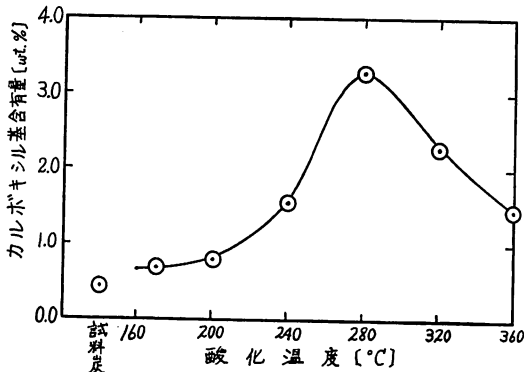
わずかながら減少する傾向にある。B炭の回分実験については第5図に示す。



第5図 水可溶酸収量と酸化時間の関係 (夕張十尺層B炭)

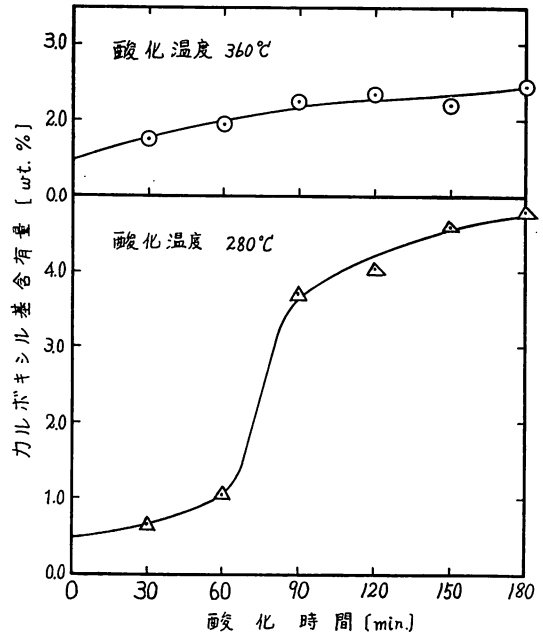
(3) カルボキシル基

A炭の場合、酸化炭中のカルボキシル基含有量の酸化温度に対する変化を図示したのが第6図である。これも200°Cより増加を始め、280°Cにてピークとなりそれ以後は急速に減少している。



第6図 カルボキシル基含有量と酸化温度の関係 (夕張十尺層A炭)

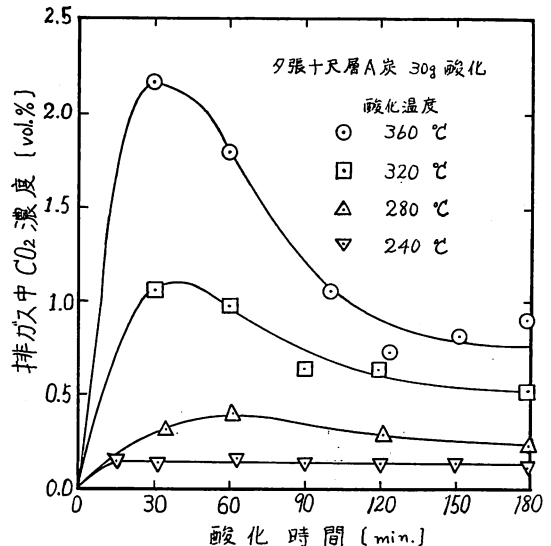
B炭の回分実験の結果を第7図に示したが、360°C酸化では酸化時間を増してもカルボキシル基の増加は少なく、280°C酸化においては60分後から急激な増加が見られる点が両者の著しい相違である。このことより、カルボキシル基の生成する過程は、再生フミン酸や水可溶酸の生成過程とは少しく異なるものであることが推論される。



第7図 カルボキシル基含有量と酸化時間の関係 (夕張十尺層B炭)

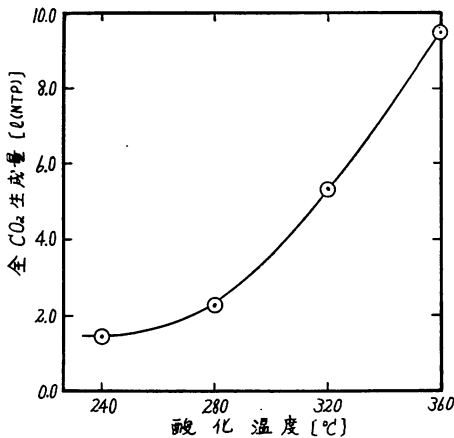
(4) 二酸化炭素

二酸化炭素の分析試料は反応塔上部からの排ガスを、採気瓶に採ることによって得られるので、A炭の酸化実験(試料炭量30g)について適当な時間間隔で試料を採取した。その結果が第8図である。いずれの酸化温度についても排気ガス中の二酸化炭素濃度は、反応開始後60分以内に最大値を示し、その時間は酸化温度が高くなる



第8図 排ガスの二酸化炭素濃度

ほど早くなる傾向にある。酸化反応中に生成する全二酸化炭素量を酸化温度に対して図示したのが第9図である

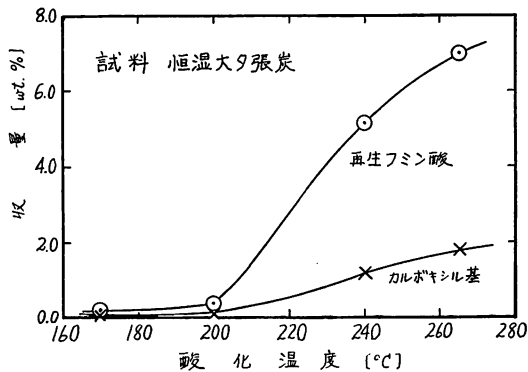


第9図 二酸化炭素発生量
(夕張十尺層A炭30g酸化)

酸化温度 280°C を境にしてそれ以上の温度では二酸化炭素生成量は急激に増加する。

大夕張炭について。

比較のために、大夕張炭を用いて一部の測定を行なった結果を第10図に示す。再生フミン酸、カルボキシル基



第10図 大夕張炭の酸化

ともに酸化温度 200°C より増加を示し、夕張十尺層炭と類似の現象である。

本研究の結果、二酸化炭素を除く酸化生成物の収量は、酸化温度 280°C において最大値が得られた。再生フミン酸およびカルボキシル基は酸化温度 200°C から増加を始めるという結果からして、それ以下の温度では割合穏やかに酸化反応が進行するのに対し、200°C 以上

の温度においては比較的速やかな酸化が進行するものと推察される。再生フミン酸収量に対する酸化温度の影響は他の酸化生成物のそれと比較して特に著しい。二酸化炭素生成量が 280°C を越れば増大することを考えれば、再生フミン酸は高温においては不安定で、条件が酷になると酸化の進行と同時に熱的な分解もうけて二酸化炭素に至るものと思われる。

水可溶酸については、その生成量および反応速度いずれも酸化温度による影響は少なく、温度に対して比較的安定なものと考えられる。

従来固定層式の実験結果と比較すると、たとえば山川²⁾のデータでは酸化温度 250°C の場合、炭種による相違はあるが酸化時間 10 時間で再生フミン酸収量は約 10% 程度である。したがって流動層による酸化が、再生フミン酸収量については有利である。

5 結 論

流動層による石炭の気相空気酸化を行なった結果、次の結論を得た。

(1) 再生フミン酸の収量および生成速度に対する酸化温度の影響は非常に大きく、280°C 酸化でその収量は最大となる。

(2) 酸化温度が高くなると再生フミン酸は酸化分解され、その結果排ガス中の二酸化炭素量は増加する。

(3) カルボキシル基、水可溶酸については、酸化温度および時間の影響はそれほど大ではないが、280°C 酸化で最大収量を得た。

(4) カルボキシル基の生成する過程は、他の反応とは形式を異にしているものと思われる。

本研究にあたり、終始御懇切なる御指導を頂いた本校工業化学科佐藤毅教授に衷心よりの感謝の意を表す。

文 献

- 1) L.D.Schmidt, et al. Ind.Eng.Chem., 32, 548 (1940)
- 2) 山川敏雄, 資源技術試験所報告, 70 (1968)
- 3) 久郷昌夫, 工化, 61, 200 (1958)
- 4) H. Sommers, W. Peters, Chemie-Ing.-Tech, 26, 441 (1954)
- 5) 神谷桂男, 燃協誌, 33, 412 (1954)
- 6) 樋口耕三, 渋谷 裕, 燃協誌, 33, 366 (1954)
- 7) 例えば, H.H.Lowry, "Chemistry of Coal

- Utilization", (Gohn Wiley & Sons, Inc.)
(1945)
- 8) W.Fuchs, et al., Ind.Eng.Chem., 35,
343 (1943)
- 堀川秀一, 佐藤 毅, 工化, 63, 760 (1960)
- 9) D. J. W.Kreulen, Brenn.Chem., 15,
11 (1934)