



Title	石炭中の窒素と硫黄の化学形態と乾留過程での分配
Author(s)	坪内, 直人; 望月, 友貴; 小野, 洋平 他
Citation	鉄と鋼, 98(5), 161-169 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.98.161
Issue Date	2012-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79338
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 98 (5)_ 161-169 (2012).pdf



石炭中の窒素と硫黄の化学形態と乾留過程での分配

坪内 直人*・望月 友貴*・小野 洋平*²・上坊 和弥*³

Functional Forms of Nitrogen and Sulfur in Coals and Fate of Heteroatoms during Coal Carbonization

Naoto TSUBOUCHI, Yuuki MOCHIZUKI, Yohei ONO and Kazuya UENO

Synopsis : The functionalities of the nitrogen (coal-N) and sulfur (coal-S) present in three caking coals with carbon contents of 76-81 wt%-dry and the fate of these heteroatoms during coal carbonization have mainly been studied by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and with a fixed bed quartz reactor, respectively. The XPS measurements exhibit that about 80-90 % of the coal-N exists as pyrrolic-N and pyridinic-N, and the rest can be assigned to quaternary-N (pyridinic-N associated with the hydroxyl groups from phenols or carboxylic acids), whereas the coal-S consists of thiophenic-S, alkyl-S and FeS_2 , and the proportion of the former is as high as 60-70 %. When the coal sample is carbonized in He at a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$, yield of N-containing species observed at 1000°C increases in the order of $\text{HCN} \leq \text{tar-N} < \text{NH}_3 < \text{N}_2 < \text{oil-N} < \text{coke-N}$, regardless of the type of coal, and the latter two are present predominantly as NH_4^+ and in polynuclear aromatic structures, respectively. On the other hand, yield of S-containing species at 1000°C increases in the order of $\text{COS} < \text{CS}_2 < \text{tar-S} < \text{oil-S} < \text{H}_2\text{S} < \text{coke-S}$ with all coals, and more than 95 % of the coke-S can be regarded as thiophenic-S. These tendencies are also observed with physical mixtures of each coal investigated. Possible mechanisms for the formation of gaseous N- or S-containing compounds in the carbonization process are discussed on the basis of the results of some thermodynamic calculations.

Key words: coal; nitrogen functionality; sulfur functionality; carbonization; nitrogen distribution; sulfur distribution.

1. 緒言

石炭中に含まれる窒素と硫黄は、乾留時に一部が揮発分としてガス相(COG: Coke Oven Gas)に移行し、残りはコークス中に保持される。よく知られているように、COGの大部分はコークス炉や高炉などの燃料用ガスとして利用され、一方、コークスの一部は鉄鉱石の焼結用原料として使われているが、これらのヘテロ元素は燃焼時に NO_x ・ SO_x に変化する。また、COG中の含N・含S種はタール改質工程での触媒毒になるとともに¹⁾、液状成分由来の炭素材料の品質を低下させ²⁾、さらに、コークス中のヘテロ元素の一部は製鉄プロセスにおいて銑鉄中に取り込まれる³⁾。従って、石炭の乾留過程における窒素と硫黄の行方を調べ、ガス、タール、コークスへの分配を制御する要因を明らかにすることは重要であり、その結果は脱硝・脱硫工程の負荷低減や効率向上のみならず将来的な石炭原料の性状変化やゼロエミッション化などへの対応にも貢献できると期待される。

既往の研究に従うと、石炭中に存在する窒素の大部分はピロール型やピリジン型といった複素環構造であり⁴⁻⁷⁾、

脱揮発分の初期過程では一部がタールとして脱離し、残りは固相中に留まり、揮発分の二次的反応が起こり易い条件下では、タール中の窒素(tar-N)は HCN 、 NH_3 、 N_2 に転化する⁸⁻¹¹⁾。また、著者らの研究に依ると、石炭中にイオン交換の状態に含まれる Fe^{3+} や Ca^{2+} は固相脱 N_2 反応を促進し¹¹⁻¹⁶⁾、 1000°C での N_2 収率は最大で60%前後に達する^{12,13)}。このような含N化合物の生成に及ぼす窒素の化学形態の影響は調べられているが¹⁷⁾、まだ不明な点が多い。これに対し、石炭中の硫黄は無機と有機の形態に大別され、前者は主に FeS_2 で存在し、この硫黄種は 300°C 付近から分解し始め、 $350\sim 500^\circ\text{C}$ では FeS_2 からの FeS 生成が著しく進行する¹⁸⁻²⁰⁾。また、有機硫黄はチオール型、スルフィド型、ジスルフィド型ならびにチオフェン型といった形態で含まれ、スルフィド型の多くは $250\sim 600^\circ\text{C}$ 前後で分解する一方、チオフェン型の大部分は固相中に保持される¹⁹⁻²²⁾。

このように、窒素と硫黄の脱離に関する研究は広く行われているが、その加熱速度は多くの場合 $100^\circ\text{C}/\text{min}\sim 10^\circ\text{C}/\text{sec}$ の範囲にあり、上述した知見が実条件下で如何に変化するのかを明確にすることは重要である。そこで本研

平成23年12月12日受付 平成24年1月20日受理 (Received on Dec. 12, 2011; Accepted on Jan. 20, 2012)

* 北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター (Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

*2 三菱化学(株) 坂出事業所 (Sakaide Plant, Mitsubishi Chemical Corporation)

*3 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

究ではまず、X線光電子分光法を用いて数種のコークス製造用石炭(原料炭)中に含まれる窒素と硫黄のファンクショナル리티を詳細に解析し、次に、これらの石炭を実際に近い条件下で乾留したときの含Nならびに含S生成物の分布とコークス中の両元素の化学形態を明らかにすることを主な目的とした。

2. 実験

2・1 石炭試料

試料には、産炭地の異なる三種の原料炭(TR, GA, NW)を主に使用した。Table 1に、各石炭の分析値を示す。試料の粒径は212 μ m以下で、炭素、窒素、硫黄の含有量は、それぞれ、76~81, 1.0~1.6, 0.50~1.8wt%-dryの範囲にあった。また、ギーセラー・プラストメーター法(JIS M 8801)で調べた最高流動度(MF: Maximum Fluidity)値は、TRが3.8log(ddpm), GAが2.8log(ddpm), NWが2.4log(ddpm)であった。

2・2 乾留実験

本研究では、石炭の乾留ゾーンと発生したタールの分解ゾーンから成る石英製固定床反応管(内径40mm×長さ700mm)を使用した。後者は、実際の乾留炉内のクラウンスペース(ガス道)を見立てたものであり、温度は850℃とした。実験ではまず、石炭45gを充填した石英ボート(30×200×25mm)を室温の乾留ゾーンに保持し、次に反応システム全体を真空排気してからHe(99.99%以上)ガスを流通させ、最後に管状型電気炉を用いて試料を1000℃まで加熱した。温度は反応管の外壁に接触させたPt熱電対で制御した。加熱速度と保持時間は、それぞれ、3℃/minと15minである。なお、タールの分解ゾーンにはシリカボール(粒径5mm前後)を充填し、残存タールの収率が実炉での値と同程度になるよう揮発分の滞留時間を制御した。

2・3 生成物分析

上記2・2の実験で発生する含Nおよび含S生成物は、まず三つの氷冷トラップにて残存タールと水や液状炭化水素から成るオイルを回収した後、残りを全てガスとしてサン

プリングバッグに捕集した。また、反応管内に残留した固体をコークスとした。ガスバッグ中のHCN・NH₃とN₂の濃度は、各々、化学分析法(ヨードメトリーや逆滴定法など)とガスクロ(GC)で調べ、COS・CS₂とH₂Sは、それぞれ、化学発光硫黄検出器とGCで定量した。タールやコークス中の窒素と硫黄の含有量は対応する元素分析装置で測定し、オイル中のNH₄⁺とCN⁻は吸光光度法(JIS K 0102)により定量した。各分析の再現性は、±1%の範囲内であった。

2・4 X線光電子分光分析

石炭やコークス中に含まれる窒素と硫黄の化学形態を主に調べるため、X線光電子分光(XPS)分析を行った。測定では、粉末の試料をIn板上に保持し、Mg-K α (10kV×10mA)を線源として、4×10⁻⁷~7×10⁻⁷Paの真空度で窒素と硫黄は450~500回、炭素は50回積算した。観測されたN 1sとS 2p XPSスペクトルのバックグラウンドはShirley法により除去し、結合エネルギーはIn₂O₃のIn 3d_{5/2}(444.9eV)^{23,24)}にて補正した。よく知られているように、XPSは石炭や液化残査中の窒素と硫黄のファンクショナル리티の解析に有用な手法の一つであるが^{4,5,25)}、本来は表面から数nm前後の深さ領域における元素の結合状態を調べる装置であるため、バルクの窒素と硫黄の化学構造を反映していない恐れがある。そこで、使用した石炭と生成したコークスに関し、XPSと元素分析で定量したN/CもしくはS/C原子比を比較した。その結果をFig.1に示す。測定したヘテロ元素の種類に関わらず、両者の値は比較的良好一致し、XPSの結果がバルクの状態を十分に反映していることが確認された。

観測されたN 1sとS 2pスペクトルの波形分離解析では、標準物質の結合エネルギーに従い、ピーク形状をガウス型と仮定し、窒素の場合は主にピリジン型、ピロール型ならびに四級型の三種に分離した^{4,5,26)}。これに対し、硫黄の場合はアルキル型、チオフェン型そしてFeS₂に分割し、2p_{1/2}と2p_{3/2}間のエネルギー差と各スペクトルの半値幅は、各々、1.2と1.6eVに固定した²⁵⁾。本解析法の再現性は±3%の範囲内であった。

Table 1. Analyses of coals used.

Coal	Ultimate analysis (wt%-dry)					Proximate analysis (wt%-dry)			Maximum fluidity ^{a)} (log(ddpm))
	C	H	N	S	O ^{b)}	Ash	VM ^{c)}	FC ^{c)}	
TR	76.3	4.7	1.2	1.4	5.0	11.4	26.9	61.7	3.8
GA	79.3	4.6	1.6	0.50	5.3	8.7	23.7	67.6	2.8
NW	81.4	5.1	1.0	1.8	6.6	4.1	31.0	64.9	2.4

^{a)}Determined by the Gieseler plastometer method (JIS M 8801).

^{b)}Estimated by difference.

^{c)}VM, volatile matter; FC, fixed carbon.

3. 結果と考察

3・1 石炭中の窒素と硫黄の化学形態

Fig.2に、使用した三種の原料炭のN 1s XPS スペクトルを示す。図中の実線で表わすように、いずれの場合も400.5eVと399eV付近に、各々、主ピークとショルダーを有する幅広いスペクトル(396~404eV)が観測された。既往の研究に依ると、ピリジン型、ピロール型そして四級型の窒素は、それぞれ、398.7, 400.3, 401.4(± 0.1)eVにN 1sの結合エネルギーを与えると報告されている^{4,5,26})。そこで、これらの窒素種の割合を形態別に定量するため、測定したN 1sスペクトルの波形分離を行ったところ、Fig.2の破線に示すように、本解析法は実測のスペクトルを比較的良好に再現できた。図中のピリジン型、ピロール型、四級型の窒素の面積より各成分の割合を求め、Table 2にまとめた。測定した三種の原料炭ではピロール型が最も多く、その割合は

約45~60%となり、次いでピリジン型(30~35%)が多かった。つまり、これらの石炭中の窒素の大部分は複素環構造で存在した。類似の傾向は、炭素含有量が66~87wt%-dryの八種のアルゴンヌ標準炭でも観測されている⁵)。Table 2に表わすように、いずれの石炭中にも10~20%程度の四級型窒素が存在した。石炭を不活性ガス中で500℃まで加熱すると、四級型が減少する一方、ピリジン型は増大し、また、この温度域では窒素含有量は変化しないが、酸素量は減少するので、四級型窒素はピリジン環にフェノールやカルボキシル基のOH基が配位した形態と考えられている⁵)。

Fig.3は、Fig.2と同一の試料のS 2p XPS スペクトルを表わす。図中の実線に見られるように、これらの石炭は164eV付近に主ピークを持つブロードなスペクトル(162~167eV)を与えた。石炭中の有機硫黄の代表であるアルキル型とチオフェン型の硫黄は、各々、163.3と164.1eV、FeS₂は163.7eVにS 2p_{3/2}ピークを示すので²⁵)、観測された164eV

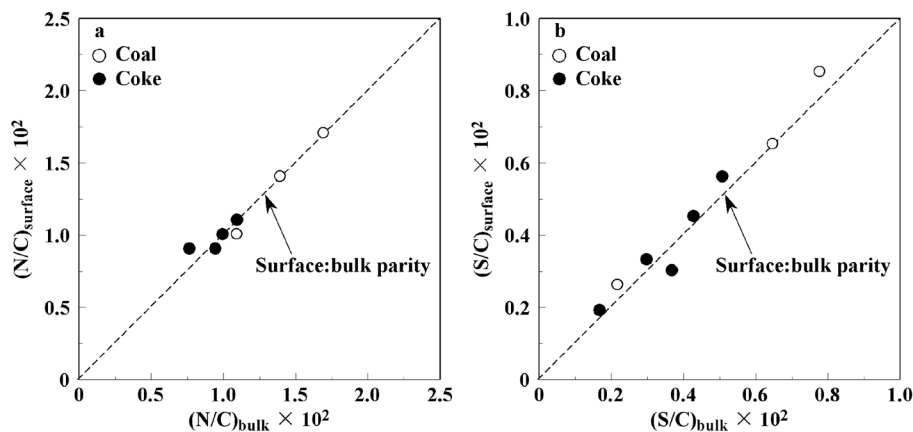


Fig.1. Correlation between surface and bulk N/C (a) or S/C (b) ratios.

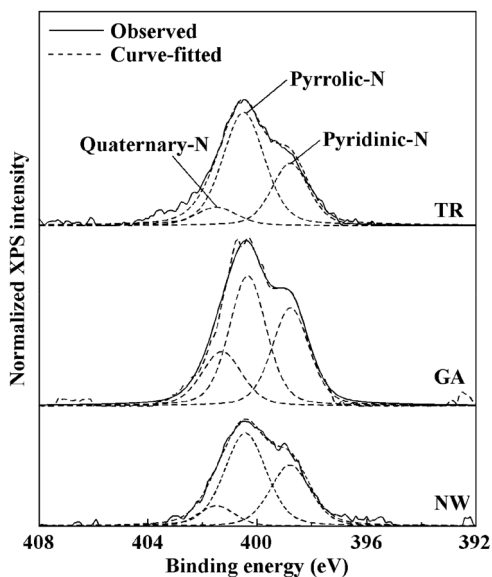


Fig.2. N 1s XPS spectra for coals used.

Table 2. Nitrogen functionalities of coal and coke samples determined by XPS measurements.

Sample	Nitrogen functionality (mol%)			
	Pyridinic-N	Pyrrolic-N	Quaternary-N	Oxidized-N
<i>Coal</i>				
TR	30	61	9	—
GA	34	45	21	—
NW	35	55	10	—
<i>Coke</i>				
TR	12	22	61	5
GA	15	30	43	12
NW	16	34	39	11
TR/GA	15	25	48	12
NW/GA	16	32	42	10

付近のピーク (Fig.3) は主にチオフェン型硫黄に基因するのは明らかである。そこで、その割合を求めるため、測定したS 2p スペクトルを上述した三種の硫黄形態にピーク分割したところ (Fig.3の破線)、各成分のピークの和は実測のスペクトルと比較的よく一致した。Table 3に、Fig.3のピーク分離の結果をまとめた。予想されたように、いずれの石炭でもチオフェン型が支配的であり、その割合は60～70%前後に上り、次ぎにアルキル型が多く、FeS₂は約10～15%であった。化学分析法を用いてGA炭中の硫黄の形態を調べたところ、全硫黄の約90%が有機の形態で、残りはFeS₂と定量され、XPS測定の結果 (Table 3) とほぼ一致した。

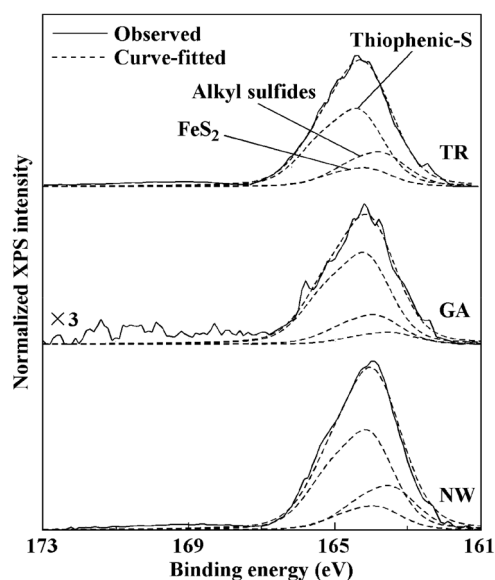


Fig.3. S 2p XPS spectra for the same coals as in Fig.2.

Table 3. Sulfur functionalities of coal and coke samples determined by XPS measurements.

Sample	Sulfur functionality (mol%)		
	FeS ₂	Alkyl-S	Thiophenic-S
<i>Coal</i>			
TR	15	19	66
GA	9	20	71
NW	14	26	60
<i>Coke</i>			
TR	0	3	97
GA	0	3	97
NW	0	1	99
TR/GA	0	3	97
NW/GA	0	2	98

3・2 乾留過程での窒素と硫黄の行方

Fig.4に、TR、GAならびにNW炭の1000℃における窒素分布を表わす。いずれの石炭においても窒素の半分以上はコークス中に保持され、その収率はTRが58%、GAが55%、NWが60%であった。一方、残りは揮発分として放出されたが、その中ではoil-Nが最も多く、次いでN₂>NH₃>tar-N ≥ HCNの順となった (Fig.4)。このような窒素分布と石炭中の窒素のファンクショナリティ (Table 2) との間には明確な関係は認められなかった。なお、オイルは凝縮水分を含み、その化学分析では多量のNH₄⁺が検出され、一方、CN⁻や有機窒素は殆んど認められなかったことから、oil-Nの大部分は水分中の溶解NH₃であった。これは、乾留時に発生するNH₃の多くはオイル中の水分に取り込まれ、安水に変化することを意味している。

よく知られているように、実際のコークス製造時には通常、多種類の石炭の混合物を炉内に装入する。そこで、GAとTRもしくはNWを重量比1:1で物理混合した試料の窒素の行方を調べた。その結果をTable 4に示す。TR/GAとNW/GAの各混合物の元素分析値と工業分析値は、Table 1の結果に基づき計算した値とほぼ一致し、窒素の含有量はTR/GAが1.4wt%-dry、NW/GAが1.3wt%-dryであった。Table 4に見られるように、これらの混合試料からの含N生成物の収率の順はTR、GA、NW単独時 (Fig.4) とほぼ同じで、coke-Nが最も高くなる一方、HCNは最も低く、また、測定値と計算値の間に大きな差は認められなかった。つまり、本実験条件下では、混合炭中の窒素の乾留時の行方は各原料炭の結果から推測可能であった。

Fig.5は、Fig.4と同一実験時の硫黄分布を表わす。窒素の場合と同様に、硫黄の多くはコークス中に保持され、その収率はTRが56%、GAが68%、NWが51%となり、チオフェン型硫黄の多い種 (Table 3) で大きかった。モデル硫黄化合物の熱分解に関する研究に依ると、複素環硫黄は熱的に非常に安定であり、チオフェン・ベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェンの950℃における分解率は10～25%前後と報告されている²¹⁾。脱離する含S生成物に関しては、Fig.5に示すようにH₂S収率 (15～30%) が最も高く、次いで

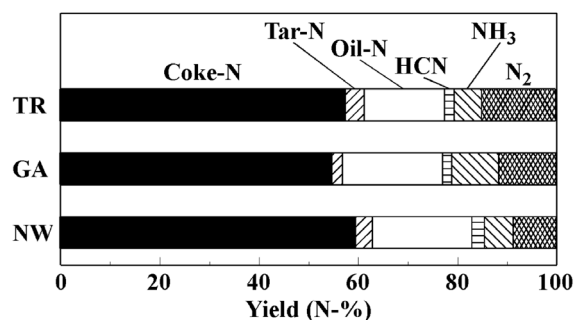


Fig.4. Nitrogen distribution at 1000°C for coals investigated.

Table 4. Nitrogen distribution from pyrolysis of coal mixtures at 1000°C.

Composition (wt%)			Yield at 1000°C (N-%)									
TR	GA	NW	Coke-N		Tar-N		HCN		NH ₃		N ₂	
			Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}
50	50		58	56	2.9	3.0	1.8	1.9	7.6	7.5	12	13
	50	50	59	57	2.3	2.8	2.1	2.2	11	7.6	8.8	10

^{a)}Arithmetic mean of each yield obtained when each sample was pyrolyzed separately.

Table 5. Sulfur distribution from pyrolysis of coal mixtures at 1000°C.

Composition (wt%)			Yield at 1000°C (S-%)									
TR	GA	NW	Coke-S		Tar-S		CS ₂		COS		H ₂ S	
			Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}	Observed	Calculated ^{a)}
50	50		63	62	4.4	3.7	0.55	0.57	0.23	0.18	26	22
	50	50	58	59	4.1	4.1	0.63	0.82	0.26	0.38	28	23

^{a)}Arithmetic mean of each yield obtained when each sample was pyrolyzed separately.

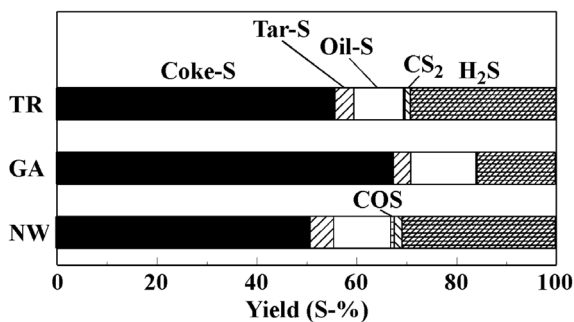


Fig.5. Sulfur distribution at 1000°C for the same coals as in Fig.4.

多くの場合 oil-S > tar-S > CS₂ > COS の順となった。本研究ではまた、炭種に依らず微量のメタンチオール (CH₃SH) やエタンチオール (C₂H₅SH) なども検出されたが、これらの収率は常に無視できるほど小さかった。

Table 5 は、TR/GA と NW/GA の各混合物の乾留過程での硫黄分布である。これらの試料中の硫黄含有量は TR/GA が 0.90wt%-dry、NW/GA が 1.1wt%-dry であり、いずれも Table 1 の結果から算出した値と良く一致した。Table 5 と Fig.5 の比較から明らかなように、両混合試料と TR、GA、NW からの含 S 生成物の収率の順は同じで、coke-S が最も高く COS が最も低かった。また、H₂S 収率は測定値が計算値を幾分上回ったが、全般的に見ると両者の値の間には大きな違いはなく (Table 5)、窒素の場合と同様に、本実験条件下では混合炭の乾留過程での硫黄分布は対応する各原料炭の結果から推測可能であった。今後は多種類の石炭を混合したときに、Table 4 や Table 5 で得られた知見がどのように変化するのかを調べる必要がある。

3・3 コークス中の窒素と硫黄の化学形態

Fig.6 に、用いた三種の原料炭からのコークスの N 1s XPS スペクトルを示す。Fig.2 との比較から明白のように、観測されたスペクトルの形状は乾留前後で大きく異なり、コークスでの XPS 強度は 399eV 付近で低下する一方、400.5~404.5eV では大きくなり、400.8(±0.1)eV 前後に主ピークが出現した。このようなスペクトルは TR/GA や NW/GA 由来のコークスでも検出された (Fig.6)。そこで、窒素の化学構造を形態別に定量するため、観測された N 1s スペクトルの波形分離を行ったところ、Fig.6 の破線で示すように、いずれの場合もピリジン型、ピロール型、四級型に加え 402.9eV に酸化型窒素²⁷⁾に帰属されるピークが認められた。この窒素種は乾留後のコークス回収過程での空気曝露時に形成されたのかもしれない²⁸⁾。Table 2 は、Fig.6 の波形分離の結果も表わす。いずれのコークスでも四級型が最も多く (40~60% 前後) 含まれ、次いでピロール型が多く、ピリジン型と酸化型の割合は約 5~15% であった。また、乾留前後の試料の C 1s XPS スペクトルを比較したところ、コークスでは 284.3(±0.1)eV に結晶化した炭素に帰属される^{23,24,29)}鋭いピークが観測された。既往の研究に依ると、四級型窒素の割合は熱分解温度が 500°C 付近までは減少する一方、それ以降は著しく増大し、さらに、炭素の結晶化も進行するので、500°C 以上で生成する四級型の形態は、石炭中に存在する構造 (ピリジン環にフェノールやカルボキシル基の OH 基が配位した形態) とは異なり、炭素質と強く結合した化学構造をとっていると示唆されている³⁰⁾。従って、本研究においても縮合した芳香環中の四級型窒素の生成が考えられる。興味深いことに、この窒素形態の割合の序列 (Table 2) は、石炭の MF 値 (Table 1、TR/GA と NW/GA は、

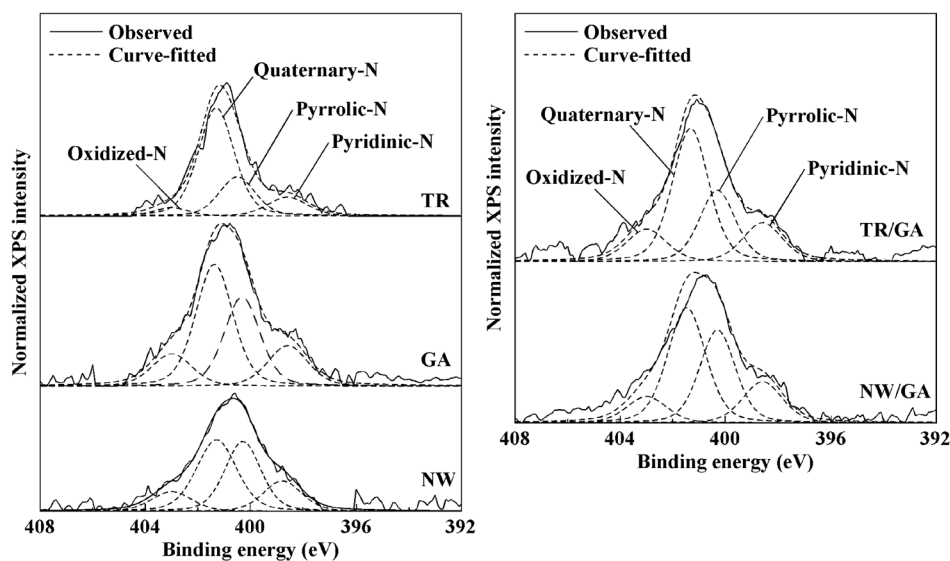


Fig.6. N 1s XPS spectra for cokes formed.

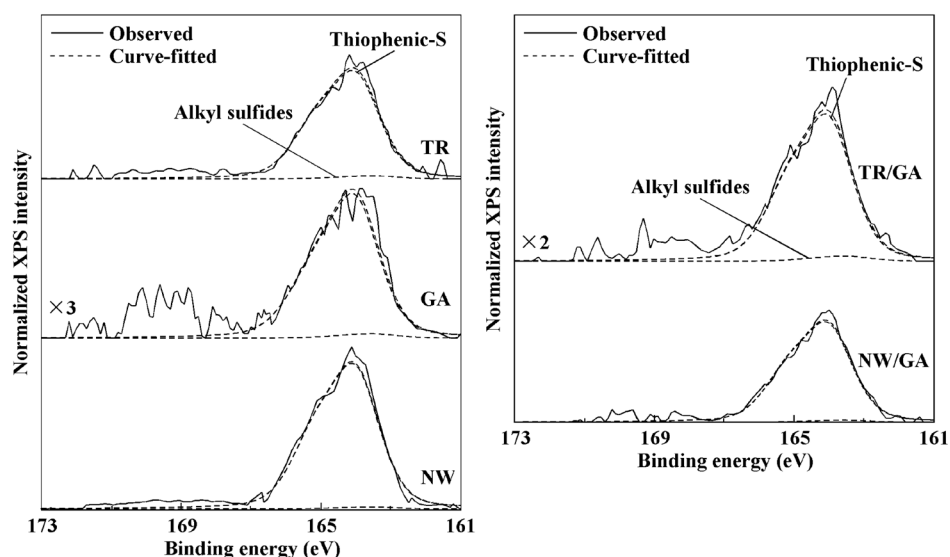


Fig.7. S 2p XPS spectra for the same cokes as in Fig.6.

各々、3.3と2.6log(ddpm))の順と同じであった。この結果は、石炭の軟化熔融能が縮合芳香環中の四級型窒素の生成や炭素の結晶化の程度を決定する一つの重要な因子であることを意味しているのかもしれない。その説明は今後の課題である。

Fig.7は、Fig.6と同一の試料のS 2p XPSスペクトルである。TR、GAならびにNWから生成したコークスで観測されたスペクトルの強度は、対応する原炭の結果(Fig.3)に比べ、163eV付近では幾分低下するのに対し、164~167eVでは殆んど変化せず、その結果、主ピークは原炭と同様に164(±0.1)eV前後に出現した。類似のスペクトルは、TR/GAとNW/GAからのコークスに対しても観測された(Fig.7)。Table 3は、Fig.7のピーク分離解析(図中の破線)の

結果もまとめた。コークスの種類に依らず、硫黄の大部分(97%以上)はチオフェン型で存在し、残りはアルキル型として求められ、FeS₂は検出されなかった。つまり、後者二つの硫黄種の割合は乾留過程で著しく減少した。石炭中の有機硫黄の多くは、チオフェン型を除けば950℃付近までに熱的に分解され²¹⁾、FeS₂は350~500℃で揮発分中の還元ガスと反応してFeSに変化する^{19,20)}と報告されている。そこで、FeSの存在の有無を確認するためFig.7に示した実測のスペクトルを調べたが、この種に帰属されるS 2p_{3/2}シグナル(160.8~161.4eV)^{23,24)}は認められなかった。現在この理由は全く不明であるが、乾留後のコークス回収過程での表面酸化はFeS由来のXPSピークの見かけ上の低下を引き起こすのかもしれない。

3・4 ガス状含N・含S化合物の生成機構の検討

先に述べたように、石炭の乾留時に生成する含N種の収率は $\text{HCN} \leq \text{tar-N} < \text{NH}_3 < \text{N}_2 < \text{oil-N} < \text{coke-N}$ の順で増加したが (Fig.4), それらの収率と石炭中窒素の化学形態 (Table 2) との間には明確な関係は認められなかった。Fig.8 に、含N生成物の収率に及ぼす石炭中の炭素含有量 (C-%) の影響を表わす。但し、ここではTR/GAとNW/GAの結果も示した。例外はあるものの、C-%が増加すると coke-N, oil-Nならびに NH_3 は増大する傾向を示す一方、 N_2 は減少し、tar-NとHCNはあまり変化しなかった。このような窒素分布と石炭中の窒素量の間には明確な傾向は観測されなかったため、含N生成物の収率はC-%で整理した方が良いと考えられる。石炭の脱揮発分過程における窒素の脱離挙動に関しては、初期には先ずtar-Nが発生し、揮発分の二次的反応が起こり易い条件下では、その一部はHCNに変化し、次いでHCNから NH_3 や N_2 が生成するというスキームが受け入れられている⁸⁻¹¹⁾。本実験条件下では、 NH_3 と N_2 の収率が tar-NとHCNの収率を上回っており (Fig.4, Fig.8, Table 4), 観測された前者二つの窒素種は tar-NやHCNから形成されたものと推測される。HCNからの NH_3 と N_2 の生成は、下記に示したような反応 ((1), (2), (3)式) を通して進行するのかもしれない。

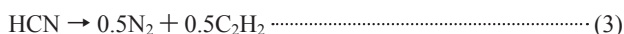
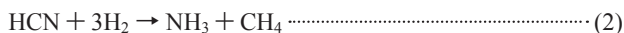
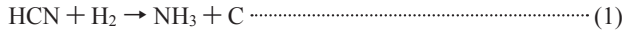
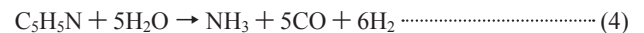


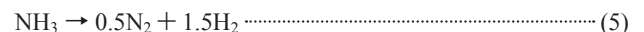
Fig.9に示したように、(1), (2), (3)式の標準ギブス自由エネルギー

ギー変化 (ΔG) は、各々、500℃では -18, -19, -4kcal/mol, 1000℃では ± 0 , +12, -4kcal/molと求められ、(1)と(2)式からの NH_3 生成は低温ほど起こり易く、一方、(3)式に基づく N_2 生成は適用した本条件下では温度に関わらず熱力学的には進行し易い。

また、 NH_3 の一部は脱離した H_2O と tar-N との反応により形成される可能性も考えられる³¹⁾。ここで、tar-Nの化学形態がピリジンとして表現できると仮定すると、この化合物と H_2O との反応 ((4)式) の ΔG 値は 500℃では -29kcal/mol, 1000℃では -124kcal/mol となり (Fig.9), 平衡論的には NH_3 生成に有利である。



加えて、Fig.8は N_2 収率の高い試料では NH_3 収率が低い傾向を示したが、これは NH_3 の N_2 と H_2 への分解反応 ((5)式) に基因する可能性が考えられ、この反応は高温ほど生成系に有利となる (Fig.9)。



著者らの研究に依ると、 N_2 の主なソースは脱揮発分後の固体炭素質残渣であり、低炭化度炭中に元々含まれるイオン交換状態の Fe^{3+} カチオンは 700~1000℃ で固相脱 N_2 反応を著しく促進するが¹¹⁻¹³⁾、Fig.8に示すように N_2 と coke-N の収率の炭種依存性は対照的でなく、この生成ルートの寄与は小さかった。これは、低炭化度炭に比べ含酸素官能基が少ない原料炭では、そのような Fe^{3+} の含有量が少ないた

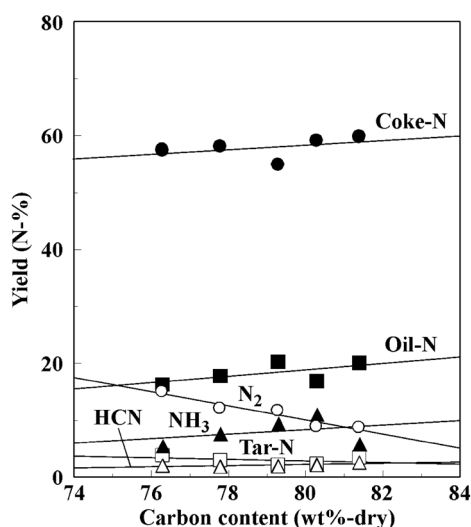


Fig.8. Effect of carbon content in coal sample on nitrogen distribution at 1000℃.

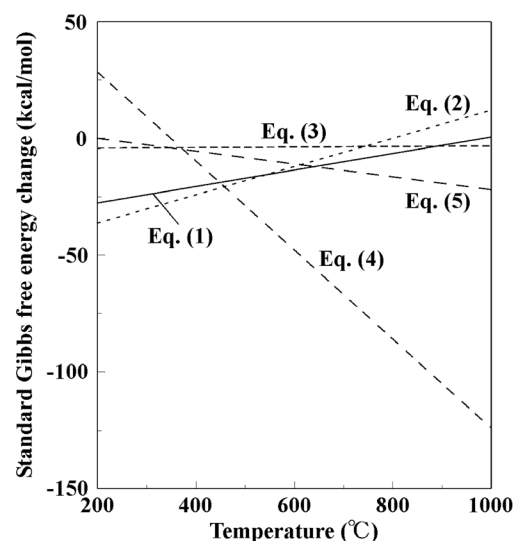


Fig.9. Temperature dependence of standard Gibbs free energy changes for $\text{HCN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{C}$ (Eq.(1)), $\text{HCN} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CH}_4$ (Eq.(2)), $\text{HCN} \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 0.5\text{C}_2\text{H}_2$ (Eq.(3)), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 5\text{CO} + 6\text{H}_2$ (Eq.(4)) and $\text{NH}_3 \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2$ (Eq.(5)).

めと思われる。

含S生成物の収率に関しては、炭種に依らず $\text{COS} < \text{CS}_2 < \text{tar-S} < \text{oil-S} < \text{H}_2\text{S} < \text{coke-S}$ の順で大きくなり (Fig.5), この傾向は二種類の原料炭を混合した場合でも変わらなかった (Table 5)。また, coke-Sの収率は熱的に安定なチオフェン型硫黄の割合が多い石炭 (Table 3) で大きかった。つまり, FeS_2 とアルキル型の硫黄の割合が多いと, 放出される各S種の収率の合計は高かった。そこで, 含S生成物の収率と石炭中硫黄のファンクショナリティの関係を調べたが明確な傾向は存在せず, また, 窒素の場合に観測されたC-%依存性 (Fig.8) も見られなかった。これは, 脱離した含S種の揮発分やコークスとの二次的反応のためかもしれない。先の研究に従うと, 石炭中の FeS_2 は熱分解時に $350 \sim 500^\circ\text{C}$ で FeS に転化する¹⁸⁻²⁰⁾。この結果は, FeS_2 が揮発分中の H_2 や CO との反応を通して FeS と H_2S ((6)式) もしくは COS ((7)式) に変化することを示しているのかもしれない。

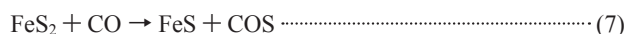
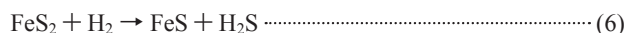


Fig.10に表わしたように, (6)と(7)式の ΔG 値は $350 \sim 500^\circ\text{C}$ では, 各々, $-1 \sim -5$ と $+2 \pm 0 \text{ kcal/mol}$ と計算され, (6)式は熱力学的に起こり易く, また, (7)式も無視できないと思われる。 FeS_2 の一部は(8)式に基づき FeS と単体硫黄に変化すると予想されるかもしれないが, 本反応は 500°C 以下では進行し難い (Fig.10)。

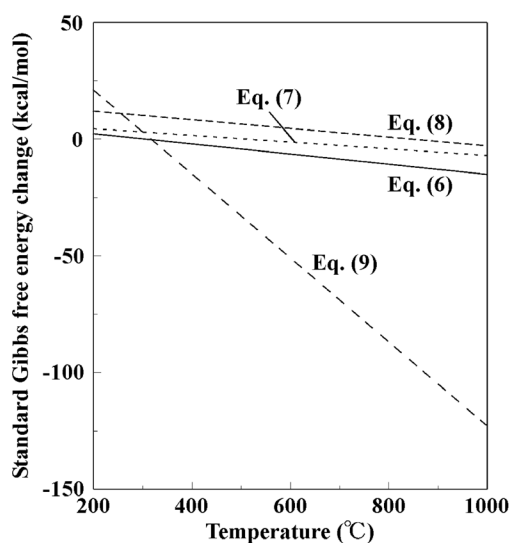
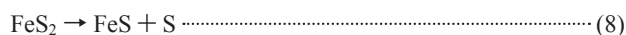
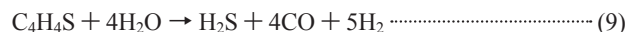


Fig.10. Temperature dependence of standard Gibbs free energy changes for $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$ (Eq.(6)), $\text{FeS}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{FeS} + \text{COS}$ (Eq.(7)), $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$ (Eq.(8)) and $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{CO} + 5\text{H}_2$ (Eq.(9)).

Fig.5やTable 5中の H_2S の一部はまた, NH_3 生成 ((4)式) で議論したように, 揮発分中の H_2O とタールとの反応で形成された可能性がある。そこで, tar-Sの化学形態を石炭中硫黄の主成分であるチオフェン (Table 3) と見なし, この化合物と H_2O との反応 ((9)式) の ΔG 値を計算したところ, 350°C では -6 kcal/mol , 500°C では -33 kcal/mol , 1000°C では -123 kcal/mol となり (Fig.10), 平衡論的には H_2S 生成に有利であった。



今後は, ガス状含N・含S化合物の生成に及ぼす温度の影響を調べるとともに, セミコークス中の窒素と硫黄のファンクショナリティ変化を明らかにし, その結果に基づいた詳細な生成機構の解明が必要である。

4. 結論

炭素含有量が $76 \sim 81 \text{ wt\%-dry}$ の三種の原料炭中の窒素と硫黄の化学形態と乾留過程 (3°C/min , 1000°C) での両ヘテロ元素の行方を主に調べた結果, 以下の結論を得た。

- (1) 石炭中の窒素は主にピロール型やピリジン型として含まれ, これらの多くは乾留時に炭素質と強く結合した四級型窒素に変化し固相中に留まった。
- (2) 硫黄に関しては, 石炭中にはチオフェン型が最も多く, その他はアルキル型や FeS_2 として含まれ, 後者の二つの割合は乾留時に大きく低下した。
- (3) 観測された含N生成物の収率は, 使用した石炭では $\text{HCN} \leq \text{tar-N} < \text{NH}_3 < \text{N}_2 < \text{oil-N} < \text{coke-N}$ の順で増大し, oil-Nの大部分は NH_4^+ として存在した。
- (4) 一方, 含S生成物の収率の序列は $\text{COS} < \text{CS}_2 < \text{tar-S} < \text{oil-S} < \text{H}_2\text{S} < \text{coke-S}$ となり, また, 全ての石炭で微量の CH_3SH や $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ の生成が起こった。
- (5) 上述した結果は二種類の原料炭を混合した試料でも得られ, 含Nならびに含S生成物の収率は各石炭の結果から見積もった値とほぼ一致した。

本研究を遂行するにあたり, (社) 日本鉄鋼協会「劣質・未利用炭素資源コークス化技術研究会」(主査: 東北大学大学院工学研究科・青木秀之教授) から御援助を賜った。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) B.Yue, X.Wang, X.Ai, J.Yang, L.Li, X.Lu and W.Ding: *Fuel Process. Technol.*, **91** (2010), 1098.
- 2) Y.Horita, O.Togari, T.Komoto, M.Nakamura and H.Tanji: *J. Jpn. Pet. Inst.*, **30** (1987), 94.
- 3) T.Kato, K.Takeshita and T.Tsutsui: *J. Fuel Soc. Jpn.*, **34** (1955), 629.

- 4) P.F.Nelson, A.N.Buckley and M.D.Kelly: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1992), 1259.
- 5) S.R.Kelemen, M.L.Gorbaty, S.N.Vaughn and P.J.Kwiatek: *Energy Fuels*, **8** (1994), 896.
- 6) O.C.Mullins, S.Mitra-Kirtley, J.van Elp and S.P.Cramer: *Appl. Spectrosc.*, **47** (1993), 1268.
- 7) S.Mitra-Kirtley, O.C.Mullins, J.van Elp and S.P.Cramer: *Fuel*, **72** (1993), 133.
- 8) R.M.Davidson: Nitrogen in Coal, IEAPER/08, IEA Coal Research, London, (1994).
- 9) J.E.Johnsson: *Fuel*, **73** (1994), 1398.
- 10) J.Leppälähti and T.Koljonen: *Fuel Process. Technol.*, **43** (1995), 1.
- 11) N.Tsubouchi and Y.Ohtsuka: *Fuel Process. Technol.*, **89** (2008), 379.
- 12) Z.Wu and Y.Ohtsuka: *Energy Fuels*, **11** (1997), 477.
- 13) Z.Wu and Y.Ohtsuka: *Energy Fuels*, **11** (1997), 902.
- 14) N.Tsubouchi, Y.Ohshima, C.Xu and Y.Ohtsuka: *Energy Fuels*, **15** (2001), 158.
- 15) N.Tsubouchi and Y.Ohtsuka: *Fuel*, **81** (2002), 2335.
- 16) N.Tsubouchi, M.Abe, C.Xu and Y.Ohtsuka: *Energy Fuels*, **17** (2003), 940.
- 17) S.Kambara, T.Takarada, Y.Yamamoto and K.Kato: *Energy Fuels*, **7** (1993), 1013.
- 18) T.Sugawara, K.Sugawara and H.Ohashi: *Fuel*, **67** (1988), 1263.
- 19) F.E.Huggins, S.Mitra, S.Vaidya, M.M.Taghiei, F.Lu, N.Shah and G.P.Huffman: Processing and Utilization of High-Sulfur Coals IV, Coal Science and Technology, Vol.18, Elsevier, Amsterdam, (1991), 13.
- 20) M.M.Taghiei, F.E.Huggins, N.Shah and G.P.Huffman: *Energy Fuels*, **6** (1992), 293.
- 21) W.H.Calkins: *Energy Fuels*, **1** (1987), 59.
- 22) K.Sugawara, Y.Enda, T.Sugawara and M.Shirai: *J. Synchrotron Radiat.*, **8** (2001), 955.
- 23) J.F.Moulder, W.F.Stichle, P.E.Sobol and K.D.Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer; Eden Prairie, (1992).
- 24) C.D.Wagner, A.V.Naumkin, A.Kraut-Vass, J.W.Allison, C.J.Powell and J.R.Rumble Jr.: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database Version 3.5 (Web version), NIST, Gaithersburg, (2007).
- 25) S.R.Kelemen, G.N.George and M.L.Gorbaty: *Fuel*, **69** (1990), 939.
- 26) Y.Ohtsuka, T.Watanabe, K.Asami and H.Mori: *Energy Fuels*, **12** (1998) 1356.
- 27) M.A.Wójtowicz, J.R.Pels and J.A.Moulijn: *Fuel*, **74** (1995) 507.
- 28) J.R.Pels, F.Kapteijn, J.A.Moulijn, Q.Zhu and K.M.Thomas: *Carbon*, **33** (1995) 1641.
- 29) J.Diaz, G.Paolicelli, S.Ferrer and F.Comini: *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 8064.
- 30) S.R.Kelemen, M.L.Gorbaty, P.J.Kwiatek, T.H.Fletcher, M.Watt, M.S.Solum and R.J.Pugmire: *Energy Fuels*, **12** (1998), 159.
- 31) J.Leppälähti, P.Simell and E.Kurkela: *Fuel Process. Technol.*, **29** (1991), 43.