

# 21世紀をめざす石炭利用技術

—内外の政策および技術開発・基礎研究の動向—



化学工学会

エネルギー開発特別研究会編

# 加圧下における石炭中窒素の熱分解挙動

神原 信志\*

(出光興産株式会社 新燃料部 石炭研究所)

## 1. 緒言

石炭燃焼において公害排出物の発生は避けられないが、高度な環境対策技術によってそれらを極力低減することは可能である。例えば、微粉炭ボイラに付加されている種々の排煙脱硝・脱硫装置がある。また微粉炭燃焼よりも公害排出物の生成を抑制できる燃焼方法である流動層燃焼や加圧流動層燃焼は、今後の高度環境化対応技術として開発が進んでいる。しかしながら、流動層燃焼においては、その燃焼温度条件から $N_2O$ が比較的多く発生することが指摘されている<sup>1)</sup>。 $N_2O$ の生成・消滅に関する研究は、最近積極的に行われており<sup>2)</sup>、これらによれば、石炭中窒素分から気相中に放出されるHCNと $NH_3$ を出発物質とした反応系であることが示されている。これに対し、加圧流動層燃焼での $NO_x$ や $N_2O$ の生成挙動についての知見は十分ではない。本研究では、加圧流動層燃焼における $NO_x$ 、 $N_2O$ 低減技術の開発を目的に、圧力、炭種、熱分解温度を変えて、石炭中窒素の分解挙動、HCNや $NH_3$ への転換率および窒素

結合形態別の分解挙動を調べた。

## 2. 石炭試料、実験装置、実験方法

実験に用いた3炭種の実験性状を表1に示す。熱分解装置の詳細は前報<sup>3)</sup>に示してある。熱分解温度は1038、1218、1488Kの3条件で、圧力は1.0、3.0、6.4、9.8kg/cm<sup>2</sup>の4条件にてHe 30ml/min雰囲気中で石炭中窒素の熱分解挙動を調べた。加熱時間は10s、昇温速度は1000K/sである。熱分解により発生したガスは、一旦ドライアイス中吸着剤(Tenax)に全量吸着させた。その後623Kまで急速加熱し、脱ガスをキャピラリー管を通じてGC-MSに導入し、SIM測定によりHCNや $NH_3$ 等の含窒素化合物を定量した。揮発分量は、試料の重量減少より求めた。また、熱分解後の残存チャー中残留窒素をKjeldahl法で測定し、Volatile N量を得た。

## 3. XPSによる窒素形態測定

石炭中窒素の化学結合形態はピリジン型、ピロール型、4級アミン型の3タイプに分類される<sup>4)</sup>。これらの含有割合は $NO_x$ 生成に密接に関与している<sup>5)</sup>、加圧熱分解チャー

表1 供試炭の工業分析および元素分析値

石炭名	工業分析値 [wt%, d.b]				元素分析値 [wt%, d.a.f]				
	Ash	VM	FC	FR	C	H	N	O	S
AC	9.6	41.8	48.6	1.16	80.1	5.9	1.40	12.1	0.55
AD	12.6	26.6	60.8	2.29	83.9	4.7	1.74	9.3	0.36
AA	8.0	30.3	61.7	2.04	84.6	5.1	2.25	7.1	0.94

\*) 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市中袖3-1 Tel: 0438-62-9511 Fax: 0438-62-9516

中の窒素結合形態別の分解挙動を調べることは、加圧流動層燃焼でのNO<sub>x</sub>やN<sub>2</sub>Oの生成挙動を解明する上で重要な情報となる。本研究では、原炭および熱分解後のチャーについて窒素結合形態の測定を行った。X線光電子分光分析装置(XPS)による窒素結合形態の分析方法については、前報<sup>5)</sup>で詳細に示した。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 揮発分収率に及ぼす圧力の影響

図1は、熱分解温度765℃での、圧力に対する揮発分収率の変化を3炭種について示したものである。どの炭種についても圧力が増加するにつれて揮発分収率は減少し、過去研究された例と一致している<sup>4)</sup>。また、加圧による揮発分収率減少割合は、AA炭とAD炭の比較から、炭種によって異なることもわかる。

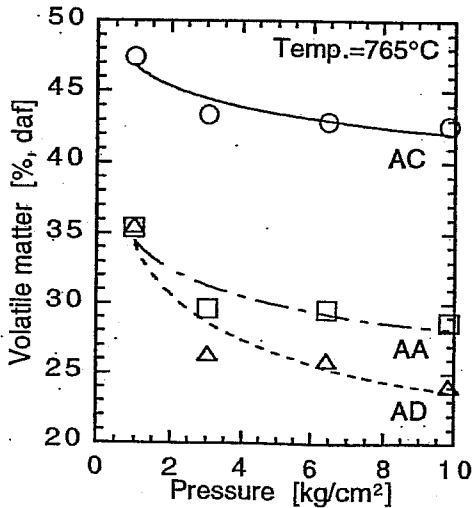


図1 圧力に対する揮発分収率の変化と炭種の影響

##### 4.2 Volatile N収率に及ぼす圧力の影響

図2は、熱分解温度765℃での圧力に対するVolatile N収率の変化を3炭種について、また図3には熱分解温度に対するVolatile N収率の変化を、圧力をパラメータとし

てAA炭について示したものである。温度および圧力の増加に伴ってVolatile N収率は増加するが、高压側で頭打ちになる傾向を持つ。圧力が増加すると揮発分は減少するのに対しVolatile N収率は増加しており、加圧下での揮発化と窒素熱分解の関係は常圧下と異なることが推定される。

##### 4.3 HCN、NH<sub>3</sub>転換率に及ぼす圧力の影響

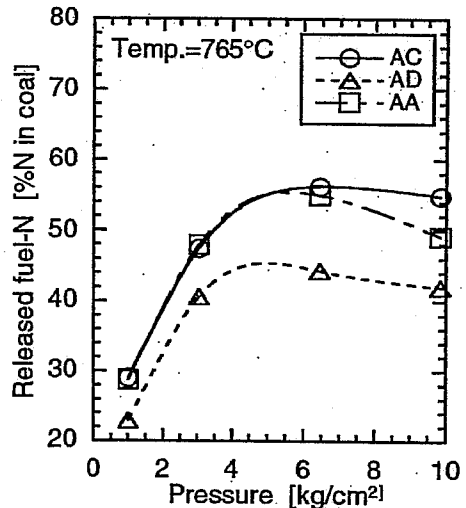


図2 圧力に対する窒素分解率の変化

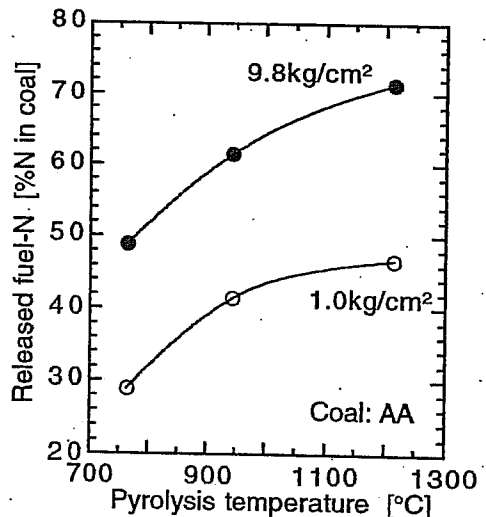


図3 熱分解温度に対する窒素分解率の変化

これまでの著者らの研究により、常圧下で分解するFuel Nの98%以上はHCNおよびNH<sub>3</sub>に転換し、これらの転換率が微粉炭燃焼でのNO<sub>x</sub>生成に大きく寄与していることがわかっている。図4には、熱分解温度765°Cでの圧力に対するHCNとNH<sub>3</sub>転換率の変化をAC炭を例に示した。圧力の増加に伴ってHCN転換率は減少し、一方でNH<sub>3</sub>転換率は増加する。また、常圧ではHCN > NH<sub>3</sub>となるが、加圧ではHCN < NH<sub>3</sub>となることがわかる。しかしながら、Volatile N収率とHCN+NH<sub>3</sub>を比較からFuel Nについてのマスバランスをとると、加圧下ではHCNとNH<sub>3</sub>以外の窒素化合物に転換するもの(Undetected N)がかなり多いことがわかる。本実験ではN<sub>2</sub>や他の含窒素化合物について測定は行っておらず、この点についてはさらに測定と検討を要する。

#### 4.4 窒素形態別分解挙動に及ぼす圧力の影響

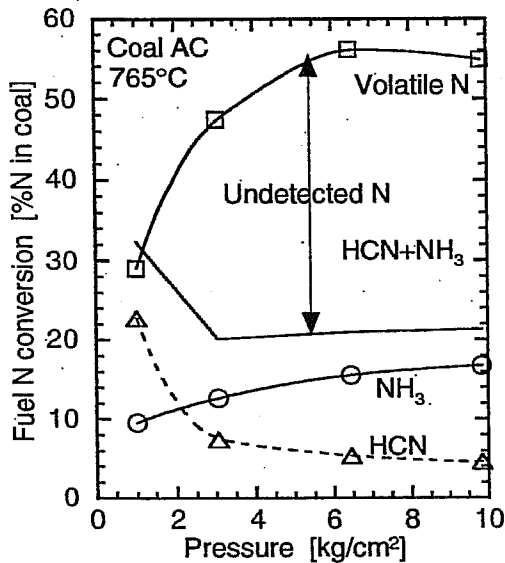


図4 HCNとNH<sub>3</sub>転換率に及ぼす圧力の影響

常圧下熱分解において、Fuel NからHCNおよびNH<sub>3</sub>への転換率は石炭中窒素結合形態別の含有割合によって支配されているこ

とが明らかにされたが、図2～図4より加圧下での窒素の熱分解機構は常圧と全く異なることが示唆された。そこで、常圧下と加圧下熱分解チャーについて窒素形態別分解率の変化を追跡した。

図5(a),(b)は各々AA炭の原炭と1215°C・9.8kg/cm<sup>2</sup>チャーの窒素形態のXPS測定結果および波形分離結果であり、図6と図7はこれらの波形面積を基にピロール型とピリジン型窒素の分解率を定量した結果をまとめたものである。ここでは示さないが、4級アミン型は常圧下、加圧下共に765°Cにおいて完全に分解している。図6と図7より、加圧下でのピロール型窒素とピリジン型窒素の分解率は、常圧下に比較し増加することがわかる。特に、常圧では比較的分解しにくいピロール型窒素の分解が著しく促進されていることがわかる。

現在のところ、流動層燃焼におけるNO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>Oの生成に及ぼす炭種の影響につ

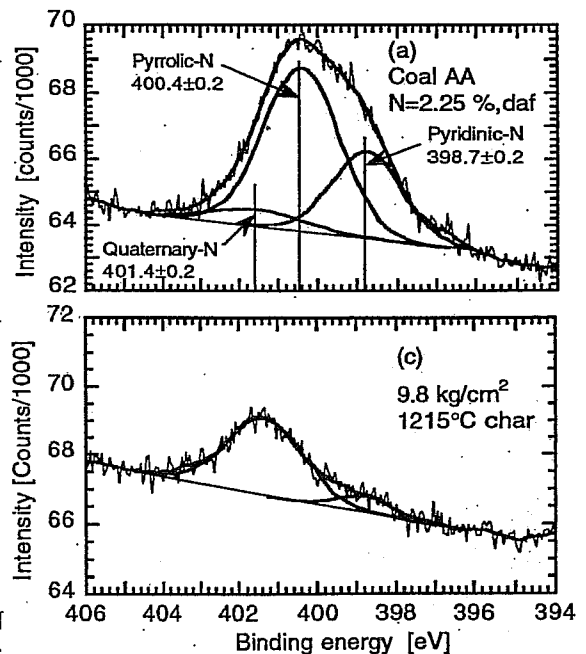


図5 AA炭 (a) 原炭 (b) チャーのXPS測定結果

いては、明確な結論づけがなされていない。例えばKilpinenら<sup>2)</sup>は、常圧流動層燃焼の気相反応におけるNO<sub>x</sub>は主にNH<sub>3</sub>を經由して生成し、N<sub>2</sub>OはHCNを主に經由して生成するという知見を得ており、この結果はFuel NからNH<sub>3</sub>やHCNへの転換挙動あるいは窒素結合形態を基に、流動層燃焼での窒素酸化物の生成挙動を説明できることを示唆しているが、一方、平間ら<sup>6)</sup>による含窒素モデル油を使った流動層燃焼実験では、窒素酸化物生成と石炭中窒素結合形態に直接的な相関は見出せなかったとしている。しかしながら、Wójtowiczら<sup>7)</sup>の最近の知見では、明確な理論付けはなされていないものの窒素結合形態と流動層燃焼でのNO<sub>x</sub>、N<sub>2</sub>O転換率の相関を示している。

従って、図1～図7の結果が加圧流動層燃焼における窒素酸化物生成にどのような影響を与えるかは現在のところ予測できないが、少なくとも加圧流動層における窒素酸化物の生成挙動は、常圧のそれに比較しかなり異なることが推定される。

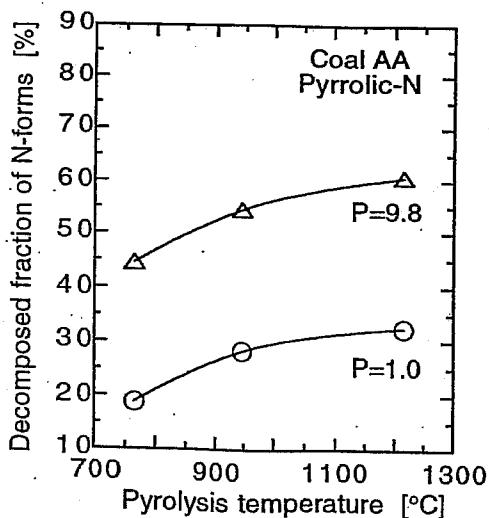


図6 ピロール型窒素の分解率の変化

#### 4. 結言

1) 加圧下での石炭中窒素の熱分解挙動は、常圧の場合とかなり異なる。圧力の増加とともに揮発分収率は減少するがVolatile N収率は増加し、その組成はHCN < NH<sub>3</sub>となることがわかった。

2) ピロール型窒素およびピリジン型窒素ともに、加圧下では常圧下に比較しその分解率は増加する。特に、常圧下では20-30%での分解率でしかないピロール型窒素の分解率が、加圧下では40-60%の分解率を示した。

参考文献 1) 例えばAmand, L.E. and Andersson, S., Proc. 10th Int. Conf. on FBC, San Francisco, 49 (1989) 2) 例えばKilpinen, P. and Hupa, M., Combust. Flame, 85, 94 (1991)

3) 神原ら; 化学工学論文集 18, 920 (1992) 4) Kambara, S., T.Takarada, Y.Yamamoto and K.Kato, Energy Fuel, 7, 1013 (1993) 5) Kambara et al., Fuel, to be published 6) Gray, M.D., Kimber, G.M. and Granger, D.E., Combust. Flame, 11 (1966) 6) 平間、細田、佐々木、原田、鈴木、守富 第31回石炭化学会議発表論文集, p.231 (1994) 7) Wójtowicz, M.A., J.R. Pels and J.A. Moulijn, Fuel, 74, 507 (1995)

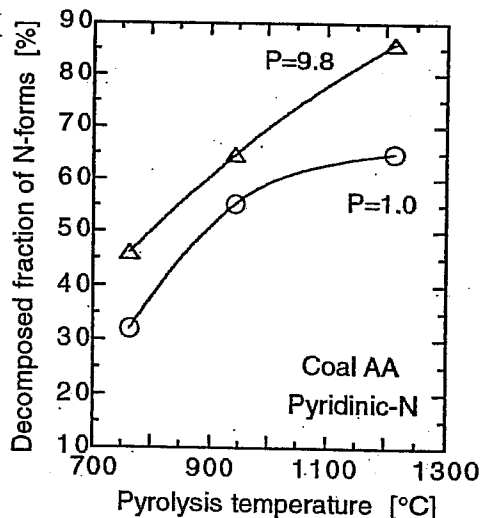


図7 ピリジン型窒素の分解率の変化