

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656506

研究課題名（和文）ヘテロ元素で表面修飾した劣質未利用炭素資源を用いる新規コークス製造システムの開発

研究課題名（英文）Fate of the nitrogen and sulfur in coal during carbonization and the effects of these heteroatoms on coal fluidity

研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90333898

研究成果の概要（和文）：石炭中の窒素と硫黄の大部分は、それぞれ、ピロール環/ピリジン環とチオフェン環として存在し、その割合は使用した七種の原料炭では 75 % 以上に達した。石炭の熱分解時には HCN、NH₃、H₂S が生成し、450°C までの各化合物の発生量と最高流動度の間には見かけ上良好な相関関係が存在した。石炭に含窒素もしくは含硫黄化合物を添加すると、多くの場合、流動性は低下したが、インドールを加えると最高流動度は増加した。

研究成果の概要（英文）：The evolution of HCN, NH₃ and H₂S during carbonization of seven caking coals has been studied mainly with a flow-type fixed bed quartz reactor to examine the influences of nitrogen and sulfur on coal fluidity. The formation of HCN or NH₃ from the coals starts at about 400°C, and each rate profile observed provides the main and shoulder peaks around 450 and 670°C, respectively. On the other hand, H₂S evolution takes place mainly around 450 and 550°C. Each coal used also shows a maximum value in fluidity (MF) around 450°C. There is an almost linear correlation between the MF value and total amount of HCN, NH₃ or H₂S released up to 450°C. The addition of a commercial indole to an Australian bituminous coal can enhance the MF value at largest by a factor of about 1.3.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：有機資源化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：石炭・乾留・軟化熔融・コークス・ヘテロ元素

1. 研究開始当初の背景

近年、アジア諸国における石炭の利用量の大幅な増加に伴い、製鉄用の原料炭の価格が高騰し、2008 年には 2000 年の約 6 倍に上った。このような流れは今後益々厳しさを増すと予想され、原料炭使用量の低減と代替原料の開発が重要な研究課題となっている。そこで、本研究に直結する先の論文や国内・国際会議資料を整理したところ、

- 1) 窒素と硫黄を多く有する石炭は高い軟化熔融性能を示す。
- 2) 石炭に含 N 化合物を添加すると流動性が増し、コークス強度が増大する。

上記の結果は、窒素と硫黄が石炭の軟化熔融性能を決定する一つの主因子であることを

示唆する。従って、軟化熔融能に及ぼすヘテロ元素の影響を明らかにするとともに、含 N・含 S 化合物を担持した原料炭の流動挙動を解析することにより、ヘテロ化合物を用いる新しいコークス製造法の開発に結び付くと考えた。類似の研究は国内外とも皆無である。

また、既往の研究に依ると、石炭中の窒素は乾留時に主に NH₃ として脱離するが、

- 3) 炭素上に含浸担持した Fe³⁺ カチオンから生成した α-Fe 微粒子は NH₃ の分解に対し触媒作用を発揮する。

これはナノスケールの α-Fe が高い NH₃ 分解活性を持つことを示唆する。従って、H₂ 還元処理により容易に α-Fe を与える α-FeOOH を多量に含む低品位褐鉄鉱は、コークス炉ガス

(COG) 中の NH_3 や添加した N 化合物由来の NH_3 の分解に対して高い触媒活性を示すと期待され、以上を総合すれば「ヘテロ元素を利用する新しいコークスの製造 → その後の窒素の無害化除去」に関するシステム原理を構築できると着想した。

2. 研究の目的

本研究では、多種類の原料炭中に含まれる窒素と硫黄の化学構造を形態別に定量する一方、乾留時の行方を解析し、流動性に及ぼすヘテロ元素の影響を明らかにするとともに、石炭に含 N・含 S 化合物を添加し、その共存効果を詳細に検討することを主目的とする。また、ゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) を多量に有する低品位褐鉄鉱から $\alpha\text{-Fe}$ ナノ微粒子を製造し、その NH_3 分解能を決定する要因を抽出して乾留過程で発生する NH_3 の除去触媒の開発原理の構築に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 石炭：試料には、産炭地の異なる七種類の原料炭を用いた。粒径は $215\ \mu\text{m}$ 以下で、炭素・窒素・硫黄の含有量は、各々、 $80\sim 88$ 、 $1.2\sim 2.3$ 、 $0.55\sim 1.8\text{mass\%-daf}$ の範囲にあった。

(2) 乾留：石英製のガス流通式固定床反応器を使用した。実験では、石炭 $0.50\ \text{g}$ を高純度 He ($\geq 99.99995\%$) 雰囲気下 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1000°C まで加熱し、生成する N_2 と $\text{HCN}\cdot\text{NH}_3$ をマイクロ GC と光音響マルチガスモニターによりオンライン分析する一方、 $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{COS}\cdot\text{CS}_2$ はガス検知管で定量した。チャーやタール中の N と S は、元素分析装置にて分析した。各生成物の収率は石炭中の N または S 基準で表示した。

(3) NH_3 分解：触媒原料には、豪州産の褐鉄鉱 (Fe , 56 ; Si , 2.3 ; Al , 1.4 ; Ca , 0.2 ; Mg , $0.1\ \text{mass\%-dry}$; 表面積, $20\ \text{m}^2/\text{g}$) を用いた。その $\alpha\text{-FeOOH}$ 量は約 $90\ \text{mass\%}$ であった。 NH_3 分解では、石英製固定床反応管内に充填した褐鉄鉱を 500°C で H_2 還元したのち所定温度に保持し、次いで、種々のガスと混合した $2000\ \text{ppmv}\ \text{NH}_3$ を $45000\ \text{h}^{-1}$ の空間速度で流通した。生成ガスと未反応ガスは GC とガスモニターで分析した。

(4) X線光電子分光 (XPS) 分析：石炭中の N と S の化学形態は XPS 法にて調べた。測定では、試料を In 板上に保持し、 $\text{Mg-K}\alpha$ を線源として、 $4\sim 7\times 10^7\ \text{Pa}$ の真空度で $450\sim 500$ 回積算した。観測されたスペクトルの結合エネルギーは In_2O_3 の $\text{In } 3d_{5/2}$ ($444.9\ \text{eV}$) で補正した。ピーク分離解析は既報に準拠して行い、N の場合はピリジン型、ピロール型、四級型の形態割合を定量する一方、S に関してはアルキル型、 FeS_2 、チオフェン型に分離した。本波形分離解析の再現性は、いずれの場合も $\pm 3\%$ 以内であった。

4. 研究成果

(1) 石炭中の N と S の化学形態：図 1a に、TR 炭 ($88\ \text{mass\%-daf C}$) の N 1s XPS スペクトルを示す。実線で表すように、 $396\sim 404\ \text{eV}$ 付近に幅広いスペクトルが出現し、これは全試料で共通していた。また、ピーク分離 (破線) 法で求めた含 N 官能基の割合は、いずれの場合も四級型 < ピリジン型 < ピロール型の順となり、後者二つの合計は $75\sim 90\ \text{mol\%}$ に上った。

図 1b は、図 1a と同じ石炭試料の S 2p XPS プロファイルである。実線に見られるように、 $164\ \text{eV}$ 前後に主ピークを有するスペクトルが出現し、これは全ての石炭で認められた。このピークはチオフェン型硫黄に帰属され、その割合を波形分離 (破線) で求めたところ $74\sim 87\ \text{mol\%}$ となり、次いでアルキル型 S が多く含まれ、 FeS_2 は使用した石炭の表面には殆ど存在しなかった。

また、XPS で定量した N/C ($0.69\sim 2.5\times 10^{-2}$) と S/C ($0.20\sim 0.85\times 10^{-2}$) 原子比は元素分析で得た値 (各々 $0.98\sim 2.8\times 10^{-2}$ と $0.20\sim 0.78\times 10^{-2}$) と同程度で、表面とバルクの値の間には良好な相関関係が認められた。

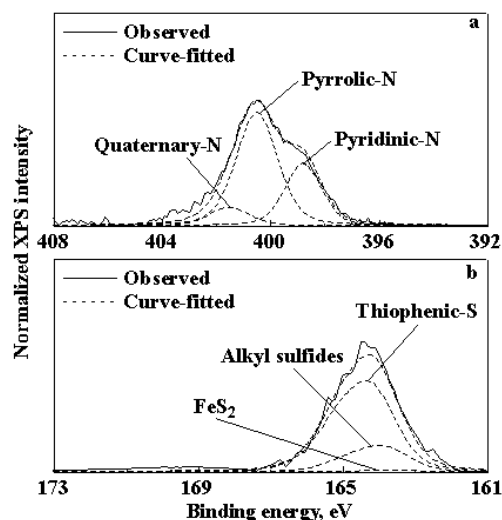


図 1 TR 炭の N 1s (a) ならびに S 2p (b) XPS スペクトル

(2) 含 N・含 S 化合物の発生挙動：図 2a に、TR 炭の乾留過程での HCN と NH_3 の発生挙動を示す。これらの含 N 化合物は、 400°C 付近から脱離し始め、 450°C 前後にはメインピークが現れ、 670°C 付近にも小さなピークもしくはショルダーが認められた。この傾向は全ての試料で共通しており、各濃度プロファイルを積分して求めた 450°C までの HCN と NH_3 の全発生量は各々 $4.8\sim 14$ と $26\sim 72\ \mu\text{mol/g-coal}$ 、 1000°C においてはそれぞれ $54\sim 120$ と $110\sim 200\ \mu\text{mol/g-coal}$ であった。

図 2b は、図 2a 中の実験時に分析した H_2S 濃度の温度変化カーブを示す。 H_2S は、 200°C 付近から発生し、 450 と 550°C 前後には二つのピークが現れ、 800°C 付近にもショルダーが

観測された。測定した七種の原料炭の結果をまとめると、 H_2S は 440~460、540~560、700~800°C で形成され、450 と 1000°C までの H_2S 生成量は各々 6.0~13 と 34~51 $\mu\text{mol/g-coal}$ の範囲にあった。なお、本研究では炭種に依らず有意な $\text{COS} \cdot \text{CS}_2$ は検出されなかった。

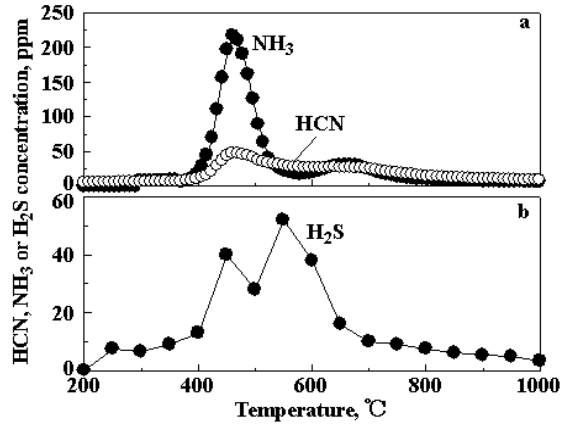


図2 TR炭の乾留過程の $\text{HCN} \cdot \text{NH}_3$ (a) と H_2S (b) の濃度の温度変化曲線

図3に、NW炭とGC炭の乾留過程での含N生成物の分布の温度変化を示す。タール中のNは現在分析中である。先の結果(図2a)から予想されたように、Nは約400°Cから NH_3 や HCN として脱離し始め、550°Cを越えると N_2 生成も認められ、これらの化合物の発生量は温度の増加で増し、この傾向は全ての石炭で共通していた。さらに、図3から明白なように、石炭中のNの多くは1000°Cまでの乾留後もコークス中に保持される(65~80 N%)ことが明らかとなった。

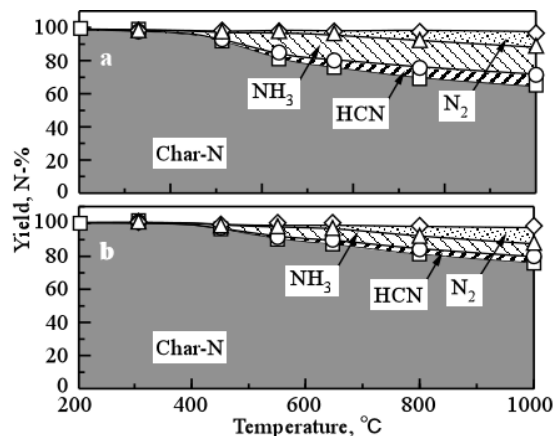


図3 NW炭(a)とGC炭(b)の乾留過程での含N生成物の収率の温度変化

図4は、図3と同一の試料の含S生成物の分布の結果である。ここでは、固相中Sの形態分析(Gladfelter & Dickerhoof法)の結果も併せ示した。両石炭中の有機S(Org.S)と FeS_2 は約350°Cから減少し、 H_2S 、tar-S、 FeS が生成した。このような傾向は、全石炭で観測された。また、

炭種に関わらず、Sの多くは1000°Cでの乾留処理後も Org.S (45~70 S%) や FeS (4~15 S%) 形態で固相中に残留することが見出された。

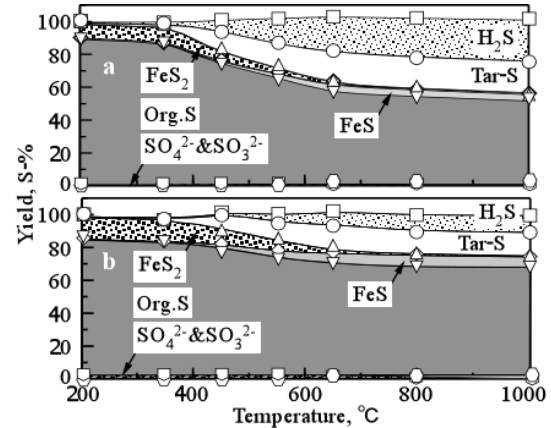


図4 NW炭(a)とGC炭(b)の乾留過程での含S生成物の収率の温度変化

(3) 最高流動度値と HCN 、 NH_3 、 H_2S 発生量の関係: 図5に、ギーセラー法(JISM8801)にて測定したTRとGY(84 mass%-dafC)の流動度プロファイルを示す。両石炭は主に約400~500°Cの間で軟化溶解し、450°C前後には最高流動度(MF: Maximum Fluidity)を与え、MFはTRが3.1、GYが4.1 $\log(\text{ddpm})$ であった(図5a、5b)。このような傾向は使用した全ての石炭で共通しており、いずれの場合もMF値(1.1~4.1 $\log(\text{ddpm})$)は450°C付近に現れた。これは、 HCN (図2a)、 NH_3 (図2a)および H_2S (図2b)の低温生成ピークの温度とほぼ一致する。

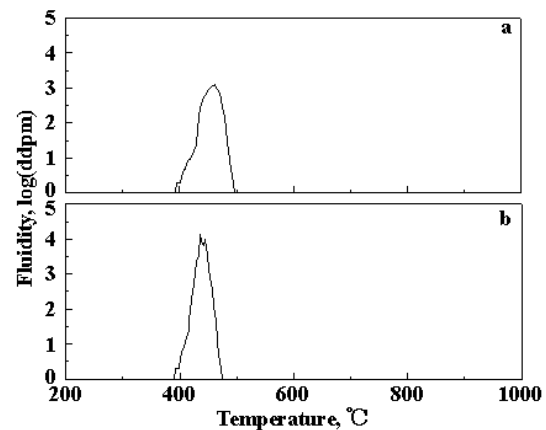


図5 ギーセラー法で測定したTR炭(a)とGY炭(b)の流動度プロファイル

そこでまず、450°Cまでに形成される HCN 量とMF値の関係を調べた。得られた結果を図6に示す。大変興味深いことに、両者の間に良好な相関が認められた。また、450°Cまでの NH_3 もしくは H_2S の発生量に対してMF値をプロットしたところ、図6と同程度の相関が観測された。このような傾向は1000°Cまでの各発生量との間にも存在したが、バラツキが大きく、更にXPS法にて求めた石炭中のNと

S のファンクショナルリティとの間には明確な関係は存在しなかった。

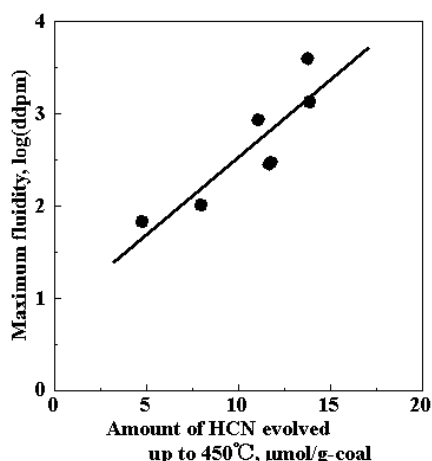


図 6 石炭の最高流動度値と 450°C までに発生する HCN 量の関係

(4) 軟化溶解性能に及ぼす含 N・含 S 化合物の添加の影響: 上記 (3) の結果は、ヘテロ元素が石炭の流動性を決定する一つの因子である可能性を示唆する。そこで、流動性能に対する含 N・含 S 化合物の添加効果を調べた。図 7 は、石炭に含 S 化合物を添加した試料の流動度プロファイルを示す。LL 炭に FeS_2 と単体 S を 1 mass% 添加すると (図 7a)、流動度は大幅に低下した。類似の傾向は RW 炭に 1 mass% S ジベンゾチオフェン (DBT) を加えた場合 (図 7b) も観測された。このような減少は比較対象物質のフルオレンの添加時にも起こったが、その程度は DBT の場合で顕著であった。S は高い水素授与能を持つので、観測された流動性能の低下は加えた化合物中の S が移行性水素の授与体として働いたためと思われる。

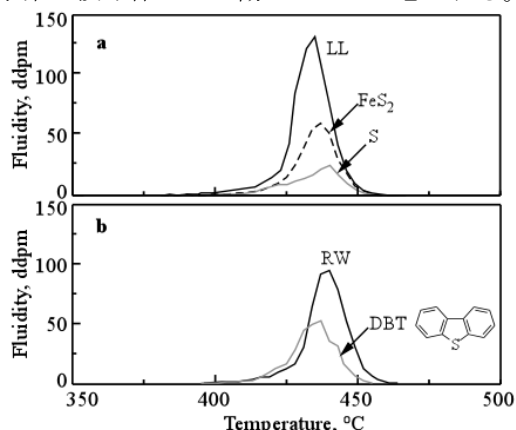


図 7 石炭の流動性に及ぼす含 S 化合物の添加の影響: (a) FeS_2 と単体硫黄、(b) ジベンゾチオフェン

図 8 に、含 N 化合物を加えた試料の結果を示す。RW に尿素とアンモニウム塩を 1mass% 添加すると (図 8a)、いずれの場合も流動度は低下し、この傾向はアンモニウム塩の添加で

著しく、これは N 以外の元素の影響によると推測される。これに対し、カタ型の多環芳香族化合物であるベンゾアクリジン (BAC) を LL-1 炭に 1 mass% 加えたときには流動性は余り変化せず (図 8b)、また、ペリ型のアザペリレン (AZP) を LL-2 炭に添加した場合には 430°C 前後のギーセラーピークの強度が増した (図 8b)。加えて、インドール添加時には MF 値は $\log(\text{ddpm})$ ベースで原炭の約 1.3 倍に上った。以上より、複素環構造 N は、石炭の流動性の向上効果があると期待されるが、その効果は N の化学形態に依存することが見出された。

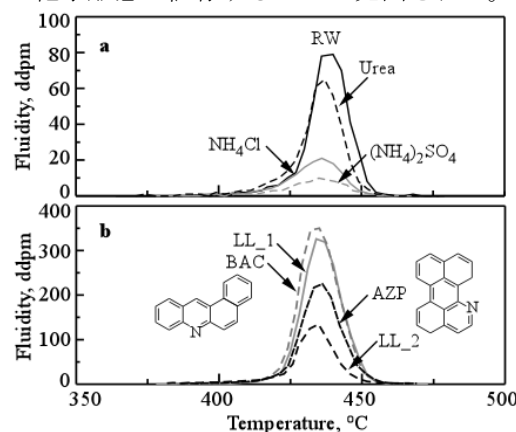


図 8 石炭の流動性に及ぼす含 N 化合物の添加の影響: (a) 尿素、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、(b) ベンゾアクリジンならびにアザペリレン

(5) 低品位褐鉄鉱を用いる NH_3 分解: 図 3 から分かるように、石炭の乾留過程で発生する含 N 化合物の主成分は、多くの場合、 NH_3 である。そこで、褐鉄鉱の H_2 還元時に生成する金属鉄ナノ微粒子を触媒に用いる NH_3 分解実験を行った。図 9 に、種々のガス雰囲気下での NH_3 分解率の時間依存性を示す。石英ウールのみ (Blank) での値は 850°C で 1% 以下であった。He 気流下では、褐鉄鉱の触媒効果は 350°C で見られ、400°C では時間とともに顕著となり、500°C 以上ではほぼ全ての NH_3 が N_2 と H_2 に分解した (図 9)。そこで、褐鉄鉱の触媒寿命を検討したところ、500°C での活性は 50 h 後も変化せず、反応器出口ガス中の NH_3 の濃度は検出限界 (1 ppmv) 以下であった。このように、褐鉄鉱は $\geq 500^\circ\text{C}$ では不活性ガス中の NH_3 をほぼ完全に分解し、その性能は安定していた。

図 9 は、合成ガス ($\text{CO}/\text{H}_2=2$) の存在下での結果も表す。50% CO -25% H_2 流通下では、 NH_3 分解率は反応開始後に急減し、40 min 後には反応器の閉塞が生じた。反応後の触媒上には、多量の C が認められたことから、 CO の不均化 ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) による炭素析出が活性低下の主な原因と考えられる。次に、 H_2O の影響を検討するため、50% CO -25% H_2 -He に 3% H_2O を加えたところ、分解率は 750°C では時間と共に急激に落ちたが、850°C ではそのような現象は

起こらず、4 h 反応後の分解率は 95 % 以上に上った。析出する炭素量は、合成ガス単独時に比べ H₂O 共存下で大幅に減少し、この傾向は 850°C で顕著であったので、水性ガスシフト反応 (CO+H₂O→CO₂+H₂) による C 析出量の減少が、活性向上を導いたと推測される。

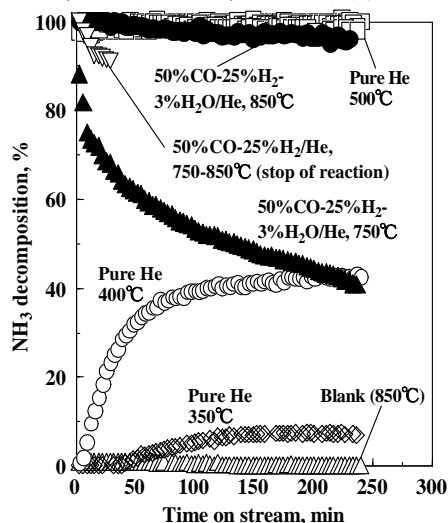


図 9 褐鉄鉱の NH₃ 分解性能に及ぼす共存ガスの種類の影響

コークス炉ガス (COG : Coke Oven Gas) の主成分は H₂ と CH₄ であり、その濃度はそれぞれ 50 と 30% 前後と言われ、さらに少量の CO や H₂O とともに 1 % 程度の NH₃ が存在すると報告されている。そこで、COG 雰囲気下での褐鉄鉱の NH₃ 分解能を調べた。その結果を図 10 に示す。興味深いことに、褐鉄鉱は 750~850°C では COG 模擬ガス中の 1 % NH₃ をほぼ完全に分解し、有望な触媒原料であることが明らかとなった。

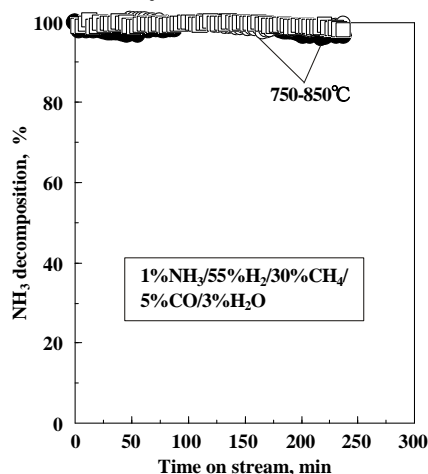


図 10 コークス炉ガス気流下での褐鉄鉱の NH₃ 分解能

現在、H₂S の除去法の開発を行っているが、褐炭中に元々含まれる Ca²⁺ イオンは熱分解過程でナノスケールの CaO 微粒子に変化し、脱硫効果を示すことが見出されているので、

褐炭と褐鉄鉱を利用する H₂S と NH₃ の炉内脱硫・脱窒素が可能になるかもしれない。

(6) 結論: 石炭の軟化溶解性能に及ぼす窒素と硫黄の影響を検討した結果、炭種に関わらず最高流動度は約 450°C で観測され、また、この温度では HCN、NH₃ ならびに H₂S の低温生成ピークが現れ、450°C までの各ガス状含 N・含 S 形態の発生量と最高流動度の間には良好な相関の存在が示唆された。また、数種の石炭に含 N・含 S 化合物を添加すると、多くの場合、流動性は大きく低下したが、アザペリレンやインドールを加えると増加した。

α-FeOOH を多量に有する低品位褐鉄鉱は、ナノスケールの α-Fe 粒子に変化して、500°C 以上で不活性ガス中の 2000 ppm NH₃ をほぼ完全に分解した。また、この触媒はコークス炉ガス雰囲気下において 1 % NH₃ をほぼ完全に分解除去できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

- ① 菅原勝康, 坪内直人, 大塚康夫, 石炭中のヘテロ元素の挙動・解析, *日本エネルギー学会誌* **2013**, 92(3), 283-291. 査読有り
<http://www.jie.or.jp/>
- ② Matsuyama, T.; Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Catalytic decomposition of N-containing heterocyclic compounds with highly dispersed iron nanoparticles on carbons, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2012**, 356, 14-19. 査読有り
DOI: 10.1016/j.molcata.2011.12.022
- ③ Tsubouchi, N.; Mochizuki, Y.; Ono, Y.; Uebo, K. Functional forms of nitrogen and sulfur in coals and fate of heteroatoms during coal carbonization, *Tetsu To Hagane* **2012**, 98(5), 161-169. 査読有り
<https://www.isij.or.jp/>

[学会発表](計 13 件)

- ① Mochizuki, Y.; Tsubouchi, N.; Ono, Y.; Uebo, K. Effects of nitrogen and sulfur on coal fluidity during carbonization, The 29th Annual International Pittsburgh Coal Conference, USA, Pittsburgh, David L. Lawrence Convention Center (2012. 10. 15 - 2012. 10. 18).
- ② Tsubouchi, N.; Matsuyama, T.; Ohtsuka, Y. Nitrogen removal as N₂ from heterocyclic nitrogen compounds with iron nanoparticles, International Association of Colloid and Interface Scientists 2012, Japan, Sendai, Sendai International Center (2012. 5. 13 - 2012. 5. 18).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 90333898

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者