

石炭部分水素化熱分解過程におけるナフタリンの反応挙動の研究

環境システム学専攻 エネルギー環境学分野

学籍番号：56869 趙 平

1. 研究背景

石炭の利用は単にエネルギー源としてのみではなく、情勢に応じたエネルギーと付加価値の高い化学原料を併産できる複合型の技術開発が必要である。石炭を加圧水素下で急速に加熱して行う水添ガス化反応は、 CH_4 ガスやBTXオイルを製造するのに有利な手段として知られている。しかし、石炭水添ガス化は純水素に近い高水素濃度とする必要があるため、設備コストの高さ及び経済性確保の困難さからなかなか実用化が進んでいない。そこで、近年、石炭を部分水素化雰囲気下で熱分解させ、合成ガス(CO 、 H_2 、 CH_4)と軽質オイル(BTX、ナフタリン等)を併産する技術開発が提案され、実用化に向けての研究開発が行われている¹⁾。ここでは、水素添加ガス化技術のように石炭の熱分解で放出された揮発分を CH_4 まで水素化することを狙いとするのではなく、一次放出タールを軽質オイルまで水素化するという意味で「部分水素化」と称している。主な目的生成物であるナフタリンは無水フタル酸、染料中間体、合成樹脂などの化学原料として広く使われている。付加価値の高いナフタリンを安定的に生成できれば、全体プロセスの経済性の向上につながる。

石炭部分水素化熱分解からナフタリンを取得するためには、熱分解ガス化炉内でナフタリンの反応挙動を知る必要がある。ナフタリンは部分水素雰囲気下で石炭の一次熱分解で生成した重質タールの水素化反応により生成すると同時に、ベンゼン、メタン等の成分に分解すると考えられている。従って、部分水素化雰囲気におけるナフタリンの安定性が石炭部分水素化熱分解反応後のナフタリン収率に影響すると推測される。既往研究で軽質オイルの中にナフタリンが多く含まれることが確認されたが、ナフタリンの安定性についての研究はほとんどなく、分解反応の詳細はまだ明らかでない²⁾。さらに、ナフタリンの安定性は水素濃度に影響を受けると考えられる。ナフタリンの反応挙動の解明および反応条件の最適化のためには水素濃度の影響を調べる必要がある。

2. 目的と手法

本研究では、部分水素化雰囲気下におけるナフタリンの安定性および水素濃度がナフタリンの安定性に及ぼす影響を調べることによって、部分水素化反応条件の最適化に資することを目的とした。 H_2 ,30%の部分水素化雰囲気下で時間を追ってナフタリンの分解実験を行い、ナフタリンの残存率および分解生成物の組成と収率を調べた。また、対照実験として N_2 ,100%雰囲気下でナフタリンの熱分解実験も同様の条件で行い、水素の影響について検討した。さらに水素濃度がナフタリンの分解に与える影響について検討するために、 H_2 ,100%の雰囲気下において同様の実験を行った。

3. 実験

3.1 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。本装置は噴流床ガス化炉内の粒子と雰囲気ガスとの接触状況を小型装置内に再現するために、所定の温度、圧力の反応室内に微粉試料を噴射する方式を採用した。反応室は仕切弁を介して真空に排気したガス貯槽と接続した。試料供給後に決められた反応時間を経過したら、仕切弁を開放して反応室内のガスを貯槽内に瞬時に吸引し、仕切弁閉じ、生成ガスの大部分を貯槽内に封じ込める。この際に反応室内の温度、圧力が急降下し、熱分解反応は停止する。ガス生成量は貯槽内の圧力上昇から求め、ガス組成はガスクロマトグラフ (GC) で分析した。ススの生成量は反応室内の残渣を秤量した。タールは試験終了後に装置内を THF で洗浄して回収し、ガスクロマトグラフで分析した。

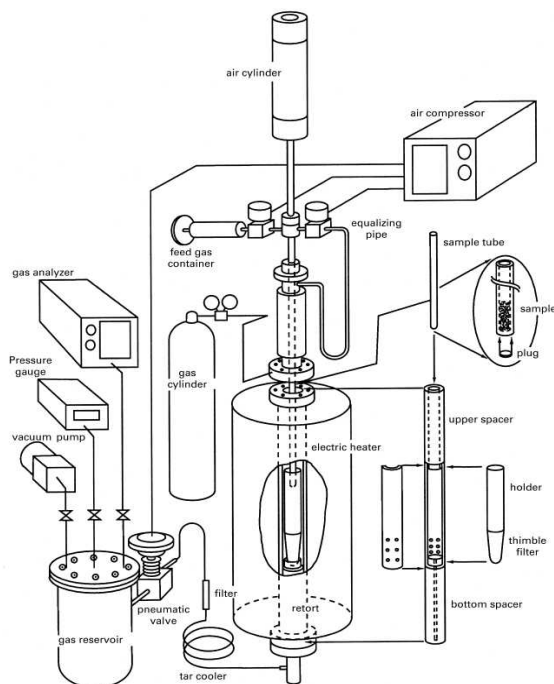


Fig. 1 噴射型熱分解試験装置の概略

3.2 実験条件

- 1) 試料: ナフタリン微粉 (直径約 0.5mm)
試料量: 約 0.1 [g]
- 2) 反応雰囲気: $N_2 : 70\% + H_2 : 30\%$ 、 $N_2 : 100\%$ 、 $H_2 : 100\%$
- 3) 反応温度: 800 []、反応圧力: 3.0MPa
- 4) 反応時間: 約 1、2、5、20、80 [sec]

4. 結果と考察

4.1 部分水素化雰囲気下におけるナフタリンの安定性

Fig. 2 にナフタリン残存率の経時変化を示した。実験の結果により、部分水素化雰囲気下ではナフタリンが反応時間と共に徐々に分解し、80 秒経過時でも 70% 程度は残存することがわかった。実用条件の 2 秒以内ではナフタリンが 90% 程度残存することが認められた。Fig. 3 にナフタリンの分解生成物の組成と収率を示した。主な分解生成物の組成はメタン、ベンゼンであり、少量のエタン、トルエン、キシレンが生成した。特に 5 秒までの熱分解初期においてはメタンへの転換が主であると認められた。

ガスの収率は反応時間と共に収率全体 ($CH_4 + C_2H_4 + C_2H_6$) では単調に増加したが、内訳に関しては CH_4 、 C_2H_6 は増加し、 C_2H_4 は最大値を経て減少する傾向があった。これは水素化反応により C_2H_4 は飽和炭化水素への転換が進んでいると考えられる。BTX の収率は全体 (ベンゼン+トルエン+キシレン) では反応時間と共に増加したが、内訳に関しては、ベンゼンは反応時間と共に増加した一方で、トルエン、キシレンは反応時間と共に最大値を経て減少した。これは部分水素雰囲気下ではトルエン、キシレンが不安定であるため、 CH_3 基が脱離してベンゼン、メタンになると考えられる。

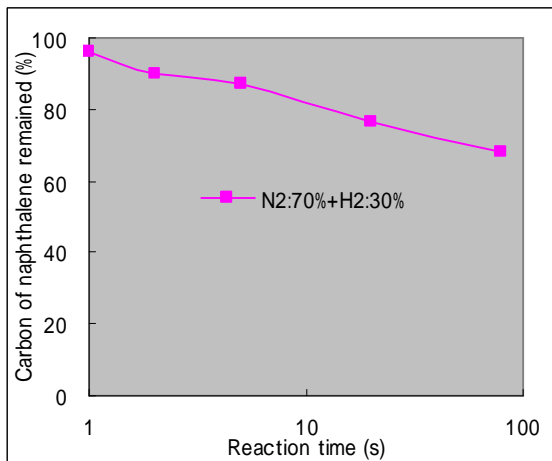


Fig. 2 ナフタリン残存率の経時変化

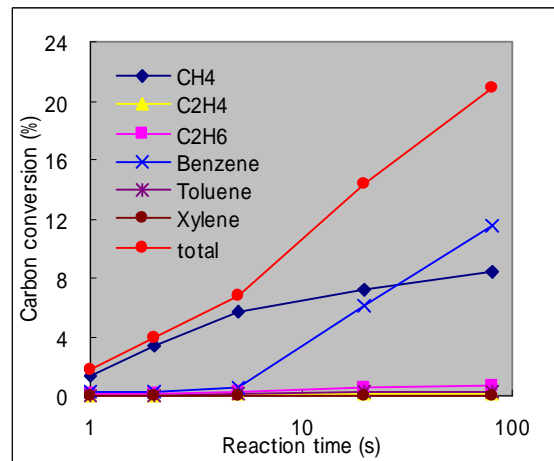


Fig. 3 熱分解生成物の組成と収率の経時変化

4.2 部分水素化熱分解反応と熱分解反応の比較

Fig. 4 にナフタリン残存率の経時変化を、Fig. 5 にガス、BTX への炭素転換率の経時変化を雰囲気毎に示した。水素濃度 30%では水素濃度 0%の場合と比較したところ、水素の添加はナフタリンの分解を促進しないが、分解生成物の改質反応を促進すると認められた。これはナフタリンの分解に対して熱的な効果が大きいと考えられる²⁾。ガス収率は水素の添加により顕著に増加するが、BTX 収率は 5 秒以内ではあまり変らないが、その以降は水素の添加効果が顕在化し、顕著に増加する。これは水素化反応によって価値高い炭化水素ガスと BTX の生成が促進されたと考えられる。

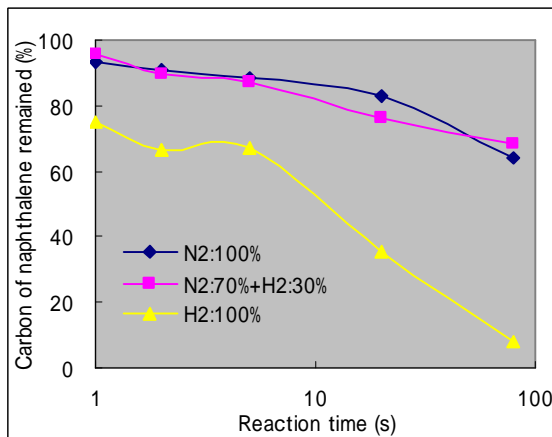


Fig. 4 水素濃度がナフタリン残存率に及ぼす影響

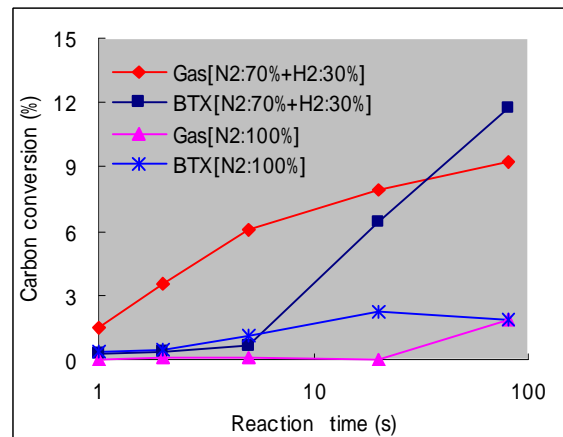


Fig. 5 水素添加がガス、BTX への炭素転換率に及ぼす影響

4.3 水素濃度がナフタリンの熱分解に及ぼす影響

Fig. 4 からみると、水素濃度 100%ではナフタリンの分解が盛んとなり、80 秒を過ぎて残存ナフタリンはほとんどないとみられた。また、Fig. 6 と Fig. 7 からみると、ガス、BTX の収率は水素濃度と共に増加する傾向がみられた。水素濃度 30%では 0%の場合と比較してナフタリンの分解を促進しないのに対し、水素濃度 100%ではナフタリンの分解反応を顕著に促進することは認められた。これは熱分解が雰囲気ガスの熱伝導度に大きく影響されると考えられる²⁾。水素濃度 30%では、窒素の低い熱伝導度効果と水素濃度が低いために抑

制されて、N₂ ; 100%の場合にむしろ近い温度プロファイルになったものと推定される。水素濃度 100%の場合では、窒素より熱伝導度の大きい水素がより多くの熱をナフタリンに伝達し、分解を促進すると考えられる。

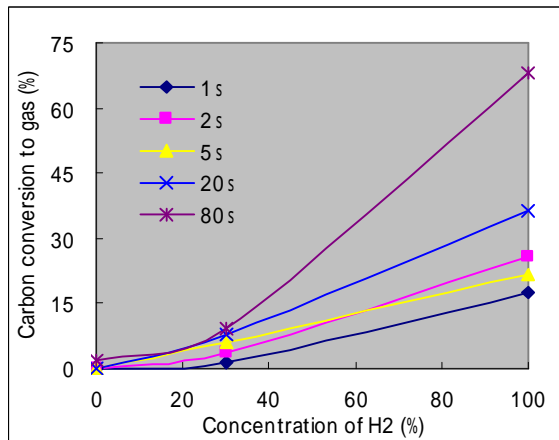


Fig. 6 水素濃度がガスへの炭素転換率に及ぼす影響

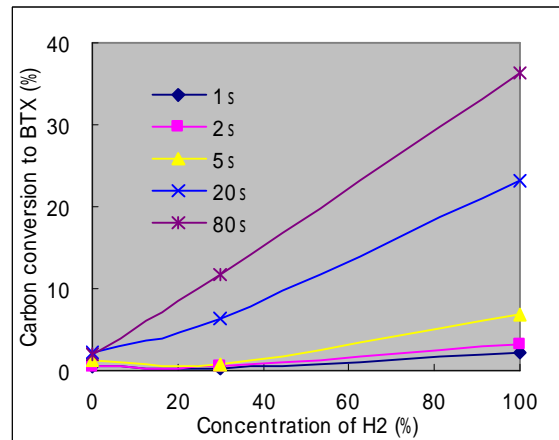


Fig. 7 水素濃度がBTXへの炭素転換率に及ぼす影響

4.4 ナフタリンの反応条件の検討

ナフタリンは部分水素雰囲気下で石炭の一次熱分解で生成した重質タールの水素化反応により生成すると考えられている。既往研究で実用条件の反応時間 2 秒以内では、ナフタリンが水素濃度と共に増加すると指摘された。しかし、水素濃度が増加すると、ナフタリンの生成量が増す一方、それと同時に安定性が低下することから、水素濃度の上昇が最終的なナフタリン収率に有効に反映していないと考えられる。また、水素濃度の上昇に伴う水素製造コストやナフタリン製造コストも高くなる。プロセスの経済性とナフタリン収率のバランスを念頭に部分水素化反応条件の優位性が示唆され、石炭からのナフタリンの取得に有効と認められた。今後更に詳細に調べることにより反応条件の最適化を図る手がかりを得たと考える。

5. 結論

本研究では、噴射型熱分解試験装置を用いて、実用条件に近い 800 、 3.0MPa、水素濃度を変えた雰囲気下でナフタリンの分解実験を行い、ナフタリンの安定性および分解生成物の組成と収率を調べ、ナフタリンの分解反応挙動を明らかにした。その結果、水素濃度 100%ではナフタリンの分解を促進するのに対し、水素濃度 30%では 0%の場合と比較してナフタリンの分解を促進せず分解生成物の改質反応の促進は観測され、部分水素化雰囲気が石炭からのナフタリンの取得に有効と認められた。

「参考文献」

- 1) 矢部英昭,河村隆文ら：石炭部分水素化熱分解技術の開発〔新日鉄技報第 382 号〕, 2005
- 2) JCOAL：石炭部分水素化熱分解技術試験研究成果報告書, 2005
- 3) Aihua Zhang, Mamoru Kaiho, Hajimi Yasuda: Investigation on initial stage of rapid pyrolysis at high pressure using Taiheiyu coal in dense phase, Fuel-81 (2002)