

氏名	つぼうち なお と 坪内 直人		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成13年3月26日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用化学専攻		
学位論文題目	石炭の高温熱分解時における窒素の脱離挙動とカルシウムの役割		
指導教官	東北大学教授 飯野 雅		
論文審査委員	主査 東北大学教授	飯野 雅	東北大学教授 富田 彰
	東北大学教授	山田 宗慶	東北大学助教授 大塚 康夫

論文内容要旨

[第一章] 石炭は、埋蔵量が豊富で地域的な偏りが少ないことから、21世紀の主力エネルギー源の一つとして重要な役割を担うものと予想される。しかしながら、石炭中には、1～2 wt% の窒素 (fuel-N) が存在し、燃焼時に環境汚染物質 ($\text{NO}_x \cdot \text{N}_2\text{O}$) として排出される。このため石炭からの窒素酸化物排出量を如何に制御するかが重要である。

石炭燃焼時の NO_x と N_2O の生成スキームを考えると、熱分解がまず起こって、fuel-N の一部は tar-N, HCN, NH_3 , N_2 といった揮発分窒素 (volatile-N) として脱離し、残りは固体残渣 (チャー) 中の窒素 (char-N) として残留する。この char-N が燃焼過程で窒素酸化物に転化し、高温ガス化では $\text{NH}_3 \cdot \text{HCN}$ のソースとなり、後段のガスタービンによる燃焼時の NO_x 源になる。現在、 NO_x 排出量は、排煙脱硝や燃焼改善により抑制されているが、微粉炭燃焼の場合、熱分解時の char-N の割合が増加すると燃焼時の NO_x 生成量が増加すると言われていたので、熱分解を促進し、この過程において fuel-N の大部分を気相中に移行させることが出来れば、その後の燃焼過程における NO_x 発生量を低減できると期待される。このように、生成する NO_x は、char-N に大きな影響を受けるので、volatile-N 放出後の char-N の挙動を理解することは重要であるにも関わらず、ほとんど研究されていない。

この様な観点から、本論文では、揮発分の放出がほぼ完了する温度域 (1000 °C 以上) における窒素の脱離挙動を明らかにし、反応条件 (温度, 加熱速度) や炭種 (炭素量, 含有鉱物質の組成) との関連性を明らかにすることを目的とした。

[第二章] 前章で述べたように、熱分解過程でチャー中に残留した窒素は、燃焼時に生成する NO_x 量に影響を及ぼす。そこで本章では、褐炭から瀝青炭までの多種多様の石炭を用いて、volatile-N 放出後の char-N の

挙動に及ぼす炭種と温度の影響を明らかにすることを目的とした。

脱離する窒素生成物の中では N_2 収率が最も高く、40 ~ 70 % にのぼった。次いで、 $char-N > NH_3 > tar-N \geq HCN$ の順となった。炭種の影響は N_2 と $char-N$ に顕著に現れ、石炭中の炭素含有量が高くなると、 N_2 収率が減少する一方 $char-N$ は増大した。高炭化度炭で $char-N$ 収率が増加する理由としては、炭素含有量の増加とともに熱的に安定なピリジン型窒素の割合が増加することに関係があるかもしれない。これに対して、 $tar-N$ 、 HCN 、 NH_3 と炭素含有量の間には明確な傾向は認められなかった。低炭化度炭で観測された高い N_2 収率は、次章で述べるように、原子状分散に近いイオン交換状態で含まれる鉱物質の形態や量が影響しているものと推論される。窒素分布に及ぼす窒素含有量の影響についても調べたが、ほぼ同一の窒素量を持つ石炭でも、最大で N_2 収率には約 20 % の違いが見られ、 N_2 収率は石炭中の C% で整理したほうが良いと思われた。1000 ~ 1350 °C 間における、 N_2 と $char-N$ の温度依存性は対照的であり、高温ほど N_2 は増加した。これは、 N_2 の主なソースが $char-N$ (もしくは $char-N$ のプリカーサ) であることを表している。一般に、 HCN と NH_3 は $tar-N$ の二次的反応により生成すると考えられているが、 HCN と NH_3 は $tar-N$ の放出がほぼ完了する温度域においても生成した。言い換えれば、1350 °C という高温での熱分解では、 $char-N$ は N_2 のみならず HCN や NH_3 のソースにもなり得ることが明らかとなった。

[第三章] 低炭化度炭中にイオン交換状態で含まれる金属カチオンは、熱分解タールの二次的反応に対して触媒作用を示すので、脱揮発分後の $char-N$ の挙動に対しても触媒効果を示すと推測される。そこで本章では、鉱物質のなかでも Si や Al を除けば石炭中に通常最も多く存在する Ca に着目し、高温熱分解における窒素分布に及ぼす鉱物質除去と Ca 添加の影響を明らかにすることを目的とした。

低炭化度炭では、塩酸を用いる鉱物質除去により、1350 °C における窒素分布が原炭に比べ、 $tar-N$ と HCN の収率が増加するのに対して、 NH_3 と N_2 の収率は減少した。塩酸洗浄では、主に Ca^{2+} イオンが除去されるので、脱鉱物質炭に Ca をイオン交換担持したところ、 N_2 と NH_3 収率が増加するのに対して、 $tar-N$ と $char-N$ は減少した。特に、 N_2 と $char-N$ の変化が顕著であり、 N_2 収率の増加分は、 $char-N$ の減少分とほぼ一致した。このように、 Ca^{2+} イオンの添加は鉱物質除去とほぼ対照的な効果を発揮した。脱鉱物質炭と物理混合した $Ca(OH)_2$ は、このような触媒効果を示さなかったので、熱分解時の窒素の脱離挙動が、高分散状態で存在する Ca^{2+} イオンの影響を受けることは明白である。 N_2 と NH_3 の生成に及ぼす Ca の効果は、熱分解温度に依存し、高温ほど顕著であった。このような Ca 触媒の作用は、本研究で初めて明らかにされた点であり、鉱物質中に含まれる Ca イオンが高温域における N_2 と NH_3 生成の重要な因子であることを指摘する。原炭中の Ca 含有量が増加すると、 $tar-N$ と HCN は減少し、 N_2 と NH_3 が増加する傾向を示したが、その関係は Ca 量が約 1 % 付近で頭打ちとなった。見方を変えれば、1 % 程度の少量の Ca が熱分解時の N_2 と NH_3 生成に著しい触媒効果を示すことを意味する。これは、Ca 触媒の分散性に深く関わっている可能性が考えられる。鉱物質中に含まれる Ca^{2+} イオンが熱分解時の $tar-N$ 、 HCN 、 NH_3 分布および N_2 と NH_3 生成を支配するキーファクターの一つであることを見出した。

[第四章] 前章までは、400 K/min という比較的低い加熱速度における高温熱分解時の窒素の脱離挙動を調べてきたが、石炭を実際の燃焼炉やガス化炉へ投入する際には、 $10^4 \sim 10^5$ K/s という急速熱分解が生じるので、急速加熱下における窒素の行方を理解することは、重要なことである。本章では、低速加熱で得られた窒素脱離に関する知見が実際に近い条件下 ($10^4 \sim 10^5$ K/s, 1300 °C) ではどのように変化するのかを明確にし、char-N の挙動に及ぼす支配要因を明らかにすることを目的とした。

急速加熱では、低速加熱に比べ、 N_2 と NH_3 が小さくなる一方、tar-N と HCN は大きくなった。石炭粒子の滞在時間を長くすると、char-N が減少する一方 N_2 は増加した。このように、低速加熱時と同様に、 N_2 の主なソースは char-N であった。一般に、急速加熱下では、 N_2 はほとんど生成しないと考えられているが、反応時間が十分に長い条件を与えれば、char-N から N_2 が生成することが明らかとなった。tar-N や HCN 収率は滞在時間によってあまり変化しなかったが、 NH_3 の収率は増加した。このことから、 NH_3 の一部もまた char-N に由来することが示された。 N_2 と NH_3 の収率は鉱物質除去で低下し、対照的に Ca 添加で増大した。volatile-N の挙動は Ca の触媒効果によって制御されていることが判明した。急速加熱下でも 1300 °C で 30 s 程度の滞在時間を与えることが出来れば、1% という少量の Ca 触媒が、char-N の脱窒素反応を促進し、その効果は、 N_2 に対して顕著であることが見出された。

[第五章] 第二章から第四章において低速および急速加熱熱分解における char-N の反応性を調べた結果、反応時間が長い条件下 (低速加熱, 長い滞在時間) であれば、char-N の固相反応を経由して N_2 と NH_3 が生成し、その挙動は Ca の触媒効果によって制御された。このような観点から、本章では前章までの窒素の脱離挙動に関するデータとチャー中の Ca 触媒の存在状態や炭素構造の解析結果に基づいて、char-N からのガス状窒素化合物の生成メカニズムを検討した。

脱鉱物質炭に添加した Ca^{2+} イオンは、1000 °C では 25 ~ 30 nm の微細な CaO として存在し、CaO 粒子は温度の上昇により凝集した。このような CaO 微粒子は、高温ほど炭素の結晶化を促進し、その結晶化割合が多い石炭ほど、char-N から生成する N_2 と NH_3 が大きくなった。乱層構造炭素の増加割合が多いと言うことは、熱分解時にそれだけ CaO と炭素質との相互作用が進行したことを意味するので、この様な過程で、炭素質中のピロールやピリジン型窒素のような窒素種と反応し、Ca-C-N からなる中間体が生成し、その分解反応により、 N_2 (NH_3) と乱層構造炭素が生成するのかもしれない。原炭チャーでは、CaO は観測されなかったが、Ca 担持炭の結果から考えて、低炭化度炭中に鉱物質として含まれる Ca^{2+} イオンも、熱分解時に CaO に転換され、炭素の結晶化を引き起こすと推定される。この過程で char-N の固相脱窒素反応が進行すると推論される。

[第六章] 本研究では、石炭の高温熱分解過程における窒素の挙動、特に volatile-N 放出後の char-N の反応性に着目し、1000 °C 以上の高温域における窒素の脱離挙動を明らかにした。本研究結果によれば、急速加熱下でも 1300 °C で 30 s 程度の滞在時間を与えることが出来れば、1% という少量の Ca 触媒が、char-N から N_2 と NH_3 の生成反応を促進することが見出された。

今後、より高温 (1500 °C 以上) かつ短い滞在時間という条件下で、Ca 触媒が char-N の大部分を volatile-N として気相中に移行させることが出来れば、微粉炭燃焼時に発生する NO_x 量を低減出来る可能性がある。一方、1000 °C 以下の低温域で Ca 触媒が、char-N を N₂ に転換することが実証されれば、流動層燃焼や流動層ガス化時における排煙処理やガス精製工程の負担軽減にもつながると期待できる。

論文審査結果の要旨

石炭の高温熱分解時における窒素の脱離挙動の解明は、後段の燃焼やガス化過程で発生する含窒素化合物の排出抑制や分解除去に関する新技術の開発に発展するものと期待される。本論文は、様々な条件下における熱分解時の窒素分布を検討し、石炭中の揮発分が脱離した後の固体炭素質物質（チャー）中に残留する窒素（char-N）の反応挙動とそのメカニズムを明らかにしたもので、全編6章より成る。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的および論文の構成について述べている。

第2章では、低速加熱下の熱分解時の窒素分布に及ぼす炭種と温度（1000～1350℃）の影響を調べ、char-N 収率は高炭化度炭では大きくなるのに対して高温では小さくなり、その大部分はN₂に転化するとともに、一部はNH₃に変化することを明らかにしている。

第3章では、このような char-N の挙動に関し、塩酸洗浄による鉍物質除去と石灰水からの Ca²⁺添加の効果を検討し、両者が対照的な窒素分布を与え、鉍物質中の Ca²⁺やイオン交換担持 Ca 触媒が、char-N の N₂や NH₃ への転化反応を促進することを見出している。

第4章では、実際の燃焼やガス化の条件に近い反応場（10⁴～10⁵ K/s, 1300℃）で熱分解を行い、石炭粒子の滞在時間が長い場合には、Ca²⁺の存在が窒素分布を制御し、チャーの脱窒素反応が進行することを実証している。これは実用的観点から重要な知見である。

第5章では、2～4章までの知見と、チャー中の Ca 触媒の存在状態や炭素の構造解析に基づき、メカニズムを考察している。触媒は1000℃では25～30 nm の CaO に変化し、高温ほど CaO 微粒子が凝集する一方炭素の結晶化が進み、その割合と N₂ または NH₃ の収率の間には良好な相関があることを見出しており、微細な CaO 粒子はチャー内を移動しつつ char-N からの N₂ や NH₃ の生成に対して触媒作用を発揮するものと推論している。

第6章は総括である。

以上、本論文は、石炭の高温熱分解過程におけるチャーの固相脱窒素反応の支配要因とメカニズムを解明し、石灰水を用いる窒素除去法の設計原理を提示したものであり、石炭工学や反応化学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。