

タール分析の紹介（その1）

— GC/MS、FD-MS の組合せによる石炭ガス化で生成したタール成分の全体像の把握 —

則定 和志^{*1} 村上 高広^{*2} 安田 肇^{*2}
Norisada Kazushi Murakami Takahiro Yasuda Hajime

低品位の石炭である褐炭は、我が国では未利用の燃料であるが、ガス化させ合成ガス（水素、一酸化炭素等）を取り出すことで有効活用の道が開ける。流動層ガス化炉により合成ガス中に生成するタールは除去する必要があり、その装置設計においてタール組成に関する情報は重要である。本研究では、タール組成の全体像を明らかにする方法について検討した。実験室規模の流動層ガス化装置により、褐炭を 1123K（850℃）で水蒸気ガス化させて得たタールをガスクロマトグラフ質量分析（GC/MS）および電界脱離イオン化質量分析（FD-MS）を用いて測定した。従来、GC/MS で低沸点側の成分は同定されていたが、本研究で提案した GC/MS および FD-MS の結果を組み合わせると解析した結果、タール成分の高沸点側成分を含む全体像を把握する手法を提示できた。

キーワード：ガスクロマトグラフ質量分析、電界脱離イオン化質量分析、タール、褐炭、流動層ガス化炉

1. はじめに

石炭は、化石燃料の中で可採年数が最も長く、埋蔵地域が偏在していないため、長期にわたって安定供給が見込まれるエネルギー資源である。石炭の中でも、褐炭は瀝青炭、亜瀝青炭と比較して発熱量が低く、含有する水分が高いため、運搬に対するエネルギー効率が低くなるので、我が国では利用が進んでいない。しかし、褐炭は安価な上、埋蔵量が石炭全体の約 20% を占める。そのため、褐炭をガス化してエネルギーとして活用する研究が進められており、海外で実証試験が行われている⁽¹⁾。ガス化とは、燃料から水素および一酸化炭素等の合成ガスを取り出す技術である。合成ガス

に転換することにより高効率発電を行ったり、さらに液体燃料や化成品を合成することにより輸送も容易になり、褐炭が保有するエネルギーの有効活用を図ることができる。ガス化反応を行う装置の一つに流動層ガス化炉がある。流動層ガス化炉とは、1273K 以下の温度で空気、水蒸気等のガス化剤により、燃料をガス化させて合成ガスを得る装置である。ただし、前述した運転温度では、合成ガス中にタールが生成するため、ガス化炉の後段に触媒改質炉、高温改質炉等のタール改質設備が必要となる。タールは運転条件によって組成および物性が変わるので、適切なタール処理設備を設計するためには、合成ガス中のタールの組成および物性を明らかにし、生成条件との関係を調べ

*1：計測事業部 化学環境部

*2：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 創エネルギー研究部門 新燃料製造 Gr 主任研究員 博士（工学）

ることが有効である。

ガスクロマトグラフ質量分析 (Gas Chromatograph Mass Spectrometry : GC/MS) は、未知化合物の同定に有効な分析手法であり、これまでもタール成分の同定に適用されている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。GC/MS は、装置内で試料を加熱し、気化した化合物を分析するため、加熱温度 (約 300℃) 以下で気化しない、すなわち高沸点化合物に関する情報は得られない。したがって、GC/MS で検出・同定されるのは、低沸点側の軽質成分 (軽質タール) に偏っている。GC/MS では同定できない高沸点化合物の分析手法の一つに、液体クロマトグラフ質量分析 (Liquid Chromatograph Mass Spectrometry : LC/MS) がある。これは、検出器に高分解能の質量分析計を用いることで、各成分の精密質量から組成式を求めることができる。しかし、イオン化法の原理上、分子イオンの断片化 (フラグメンテーション) が起こり難いため、マススペクトルから得られる構造式に関する情報の量が少ない。また、マススペクトルが分析条件の影響を受けやすくデータベース化が難しいため、標準試料を必要とする場合が多いが、タールは成分数が多い上、構造異性体が多数存在し、各成分の標準試料を用意することは現実的には困難である。したがって、LC/MS においても、タールの成分分析への適用には限界がある。石炭熱分解タールに対し、電界イオン化 - 質量分析 (Field Ionization Mass Spectrometry : FI-MS) を適用し、分子量分布のデータが報告されている⁽⁵⁾。この方法は、高沸点成分を含むタールの分子量分布を得ることができるが、個別成分の分子構造を同定することはできない。以上のように、GC/MS で検出できない高沸点成分を含むタールの全成分を明らかにする分析手法はまだ確立されていない。

GC/MS は、前述のとおり低分子量側の低沸点成分の化学構造を同定できる分析手法である。一方、電界脱離 - 質量分析 (Field Desorption Mass

Spectrometry : FD-MS) は、FI-MS を改良させたものであり、高沸点成分を含む分子量分布を明らかにできる分析手法である。本研究では、GC/MS および FD-MS を組み合わせてタール成分を分析し、高沸点成分の化学構造の手掛かりを求めて解析した。ここでは、その分析および解析手法について紹介する⁽⁶⁾。

2. 分析装置および方法

実験室規模の流動層ガス化装置により、褐炭を 1123K (850℃) で水蒸気ガス化させ、合成ガス中に生成するタールを捕集した。その詳細は既報に示す⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾。本実験により捕集したタールをアセトンで洗浄することで得た溶液から、アセトンおよび水を除去して得たタールを GC/MS および FD-MS により測定した。

GC/MS の概要を図 1 に示す。図 1 に示すように、GC へ導入された試料は、高温の試料気化室で気化され、下流のカラムへと導入される。カラムは、内面に液相がコーティングされた中空のガラスキャピラリーで、直径 0.25mm、長さ 30m 程度のものが広く使用されている。試料中の各成分がカラムを通過する時間は、各成分の沸点および極性の強弱によって異なる。そのため、カラムに入った試料は、各成分が分離されてカラムから溶出される。分離された試料の各成分は、質量分析計に導入され、70eV で加速された電子の衝突によりイオン化される。この過程で生成したイオンを分子イオンという。生成した分子イオンは、余剰エネルギーによりフラグメンテーションし、各成分に固有のマススペクトルを与える⁽¹²⁾。マススペクトルは、縦軸が強度を、横軸がイオンの質量を電荷で除したもので表わされる。電子の加速電圧を 70eV に設定することで、異なる GC/MS 装置においても、同じパターンのマススペクトルが得られる。そのため、測定により得られたマススペクトルとデー

データベースのマスペクトルを比較・参照することで、未知の化合物を同定することができる。

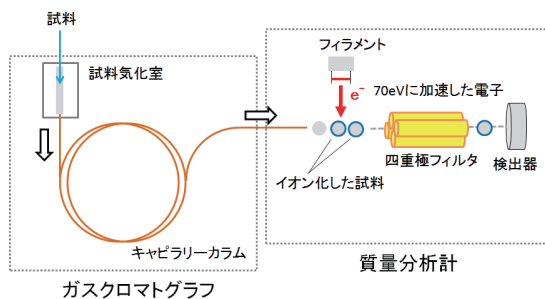


図1 GC/MSの概要

本研究では、前述の手法で得られたタールをトルエンで希釈した後、アジレント・テクノロジー株式会社製のGC/MS測定装置(HP-6890/HP-5973N)を用いて成分分析を行った⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。主な分析条件を表1に示す。

FD-MSは、試料を成分ごとに分離せずに測定するため、GC/MSのように各成分を同定することはできない。しかし、試料のフラグメンテーションを抑制しつつイオン化できる。さらに、GC/MSで測定できない高沸点成分も検出できるため、全タール成分の分子量分布が得られる。装置の概要を図2に示す。図2に示すように、試料をフィールドエミッター表面に塗布し、強い電界を発生させると試料から電子が脱離してイオン化する。このイオン化は、生成したイオンに過剰なエネルギーを与えないため、イオンのフラグメンテーションは最小限に抑制される。脱離したイオンは、エミッターとカウンター電極の間の高電圧により加速さ

れ、質量分析部に導入される⁽¹²⁾。質量分析部では、イオンに対して一定の電圧を与えて加速する。質量が軽いイオンほど速度が速くなるため、検出器までの到達時間の差異を利用して、各イオンを質量別に分離・検出することができる。

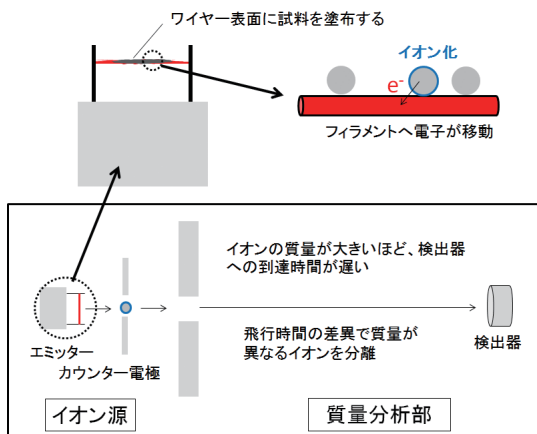


図2 FD-MSの概要

本研究では、GC/MSで使用した同様の試料を日本電子株式会社製のFD-MS装置(JMS-TI10GCV)を使用し、分子量分布を測定した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。主な分析条件を表2に示す。

表2 FD-MSの測定条件

インレットソース	direct
イオン化モード	FD+
カソード電圧	-10kV
イオンチャンバー温度	50°C
エミッター電圧	0→40mA (Rate 51.2mA)
MS分解能	6000 (at m/z 326)
MSの測定モード	scan mode (m/z 5-700)
サンプリング間隔	0.5ns
記録間隔	0.4ns
スレシヨード(強度)	120

表1 GC/MS測定条件

試料導入法	Split less (60sec)
試料導入量	1μL
試料気化室温度	300°C
カラム	Agilent Technology製 Select PAH(φ0.25mm×30m, 膜厚0.15μm)
キャリアガス	1.2mL/min He(constant flow)
カラム昇温	40°C (5min) -2°C/min-300°C (60min)
MSの測定モード	scan mode (m/z 5-700)
イオン化法	EI法(70eV)

3. 結果および考察

タールの GC/MS 測定の結果を総論として示す。図 3 は、縦軸が最大強度のピーク強さを 100%とした時の相対強度、横軸が時間を表わしている。図 3 に示すように、主に 25 本のピークを得た。各ピークの解析結果を表 3 に示す。表 3 に示すように、大部分は五員環と六員環を主骨格とする 25 種類の多環芳香族炭化水素 (PAH) であることがわかった。これら

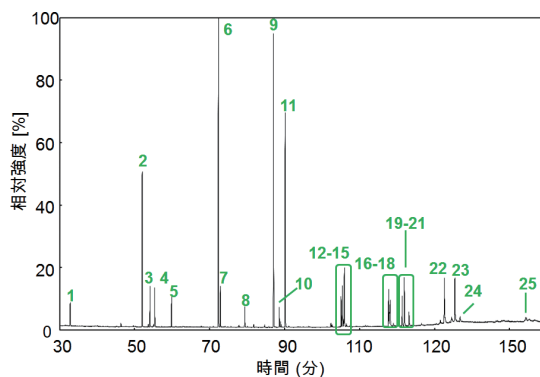



























図 3 GC/MS 測定結果
(トータルイオンクロマトグラム)

表 3 GC/MS 測定結果

No	成分名	分子量	構造式	No	成分名	分子量	構造式
1	Naphthalene	128		14	Triphenylene	228	
2	Acenaphthylene	152		15	Chrysene	228	
3	1,1'-(1,2-ethanediyl)bis-benzene	182		16	Benzo [b] fluoranthene	252	
4	Dibenzofuran	168		17	Benzo [k]fluoranthene	252	
5	Fluorene	166		18	Benzo [j] fluoranthene	252	
6	Phenanthrene	178		19	Benzo[e]pyrene	252	
7	Anthracene	178		20	Benzo[a]pyrene	252	
8	Benzo [def]fluorene	190		21	Perylene	252	
9	Fluoranthene	202		22	Indeno [1,2,3-cd] pyrene	276	
10	Pyrene	202		23	Benzo [ghi] perylene	276	
11	Benzo [ghi] fluoranthene	226		24	Dibenzo [def,mno] chrysene	276	
12	Benzo [a] anthracene	228		25	Coronene	300	
13	Acepyrene	226					

の中には、

(1) 分子量は等しいが、五員環または六員環の結合位置が異なる化合物

No.6、7、12 および 14～21

(2) 分子量は等しいが、五員環または六員環の数が異なる化合物

No.9、10～11、13 および 16～24

(3) タールにおいて、分子量が異なるが五員環または六員環の数が等しい化合物

No.10、12、14、15、24 および 25

のように、共通する特徴を有する傾向がある。また、検出された成分には、五員環または六員環にメチル基等の置換基は認められなかった。

FD-MS スペクトルを図4に示す。通常、FD-MS スペクトルの縦軸は相対強度、横軸は分子量を電荷で除したもので表す。本分析条件では各イオンの電荷は1であるので、横軸は分子量で置き換えても良い。そのため、図4では縦軸は相対強度、横軸は分子量とした。図4より、タール成分の分子量は、約300を中心として主に150～600の範囲に分布することがわかる。また、FD-MS スペクトルは、多数のピークが連続的に現れて、分布を形成するのではなく、何本かの強いピークが離散的に現れる。図5は、図4の主要ピークの分子量および各ピークの間隔を示したものである。図5より、タールのFD-MS スペクトルの全領域におい

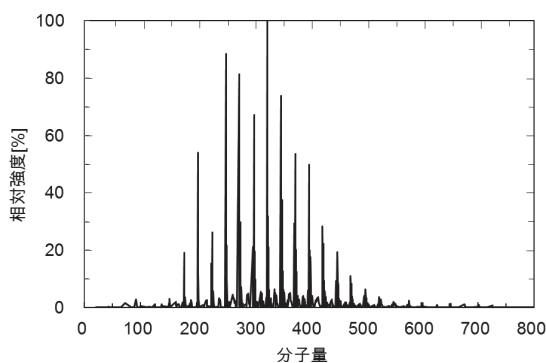


図4 FD-MS 測定結果

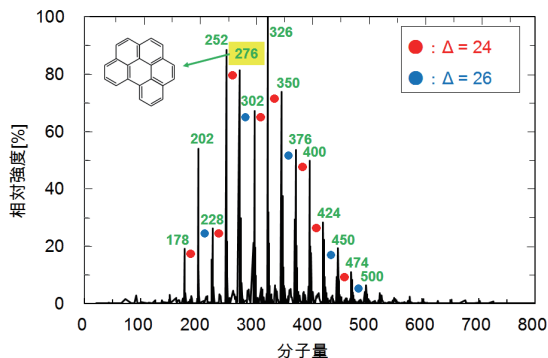


図5 FD-MS 測定結果 (ピーク間隔の確認)

て、各ピークの間隔は24または26となっている。これは、タール成分の分子構造に何らかの規則性があることを示唆している。

一方、表3に示すように、GC/MSで成分を同一化した178～276の範囲においても、図5で見られたピーク間隔の規則性が同様に認められる。そこで、表3より、分子量が24で変化する化合物の組合せを抽出した結果を図6に示す。図中に分子量が24増加した時、構造式の変化する箇所を赤色で示した。図6に示すように、三方を囲まれた位置に六員環を付加すると、分子量で24増加する。つぎに、分子量が26で変化する化合物の組合せを抽出した結果を図7に示す。ここでも図6と同様に構造式の変化する箇所を赤色で示した。図7に示すように、三方を囲まれた位置の六員環の結合位置が変わると、分子量が26増加する。以上の規則性に関して図8のようにまとめた。タール成分は分子量24または26増加すると構造式が規則的に変化する。したがって、この規則性を利用すると、GC/MSで測定できない分子量300以上の化合物を推定することができる。

FD-MS スペクトルにおいて、分子量276(表3のNo.23 Benzo [ghi] perylene)のピークを初期化合物として、右隣の強いピークに対して前述した規則性を適用し、化合物を推定した。これを逐次

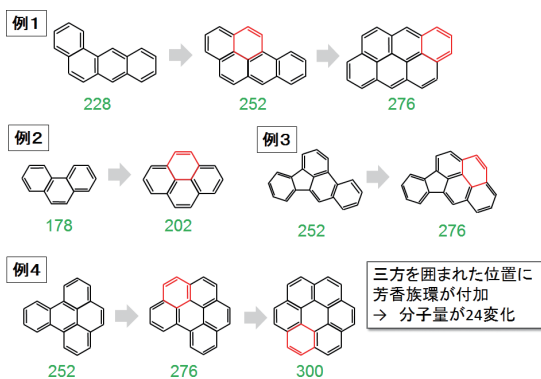


図6 分子量が24で変化する化合物の組合せ

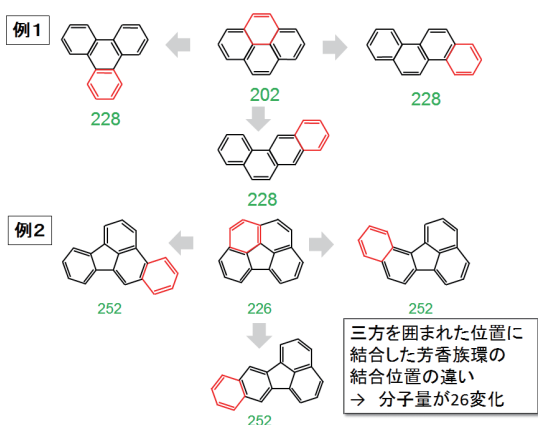
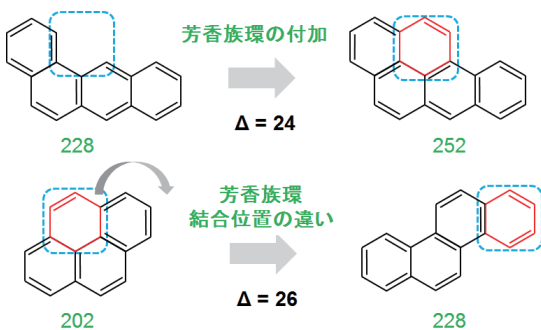


図7 分子量が26で変化する化合物の組合せ



分子量が24または26大きなピークの成分を推定できる

図8 分子量が24および26で変化する規則性のまとめ

繰り返すことで、タール全体成分を推定した結果を図9に示す。実際に初期化合物に対して、図9より、複数の構造異性体が存在することがわかる。

ただし、図9で示した化合物は、初期化合物をNo.23とした場合にタール成分として存在する可能性のある化合物の一例であり、初期化合物にNo.22または24を選定しても多環芳香族化合物(PAH)となる。例えば、No.22を起点とすれば、五員環を含むPAHとなる。以上より、本実験で得られたタールの主成分は、いずれも分子量約300を中心に、128～600程度の範囲に分布を有するPAHであり、これらは置換基がない構造に限定されると考えられる。

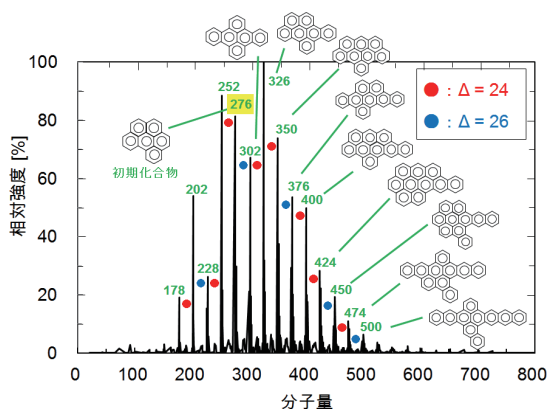


図9 タール成分の推定結果

4. まとめ

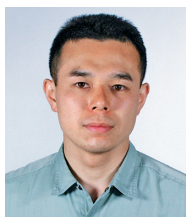
タール成分の全体像を明らかにするために、GC/MSおよびFD-MSを組み合わせた分析手法により、GC/MSを用いて分子量300以下のタール成分を同定し、FD-MSでは分子量分布を測定した。結果として、タールのFD-MSスペクトルに24、26間隔の規則性がある特徴が見出された。その規則性の要因をGC/MSおよびFD-MSを組み合わせて解析した結果、分析したタールの主成分はいずれも置換基がない多環芳香族化合物であると考えられる。今後、広範な流動層ガス化条件において得られたタールに対して、本研究で提案した分析・解析手法を適用することで、本手法の

適用範囲を明らかにする予定である。

本研究は、国立研究開発法人産業技術総合研究所との共同研究の成果の一部である。

参考文献

- (1) 使いにくい燃料を価値ある燃料に、IHI 技報、Vol.52、No.1、2012、pp.28-31
- (2) E. B. Ledesma, M. A. Kalishc, P. F. Nelsona, M. J. Wornatc and J. C. Mackieb : Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar, Fuel, Vol.79, 2000, pp.1801-1814
- (3) J. Tanner, K. B. Kabir, M. Müller and S. Bhattacharya : Low temperature entrained flow pyrolysis and gasification of a Victorian brown coal, Fuel, Vol.154, 2015, pp.107-113
- (4) M. Nguyena, C. Berndta, D. Reichela, S. Krzacka and B. Meyera : Pyrolysis behaviour study of a tar- and sulphur-rich brown coal and GC-FID_MS analysis of its tar, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.115, 2015, pp.194-202
- (5) M. R. Khan : A literature survey and an experimental study of coal devolatilization at mild and sever conditions, Fuel, Vol.68, 1989, pp.1522-1531
- (6) 村上高広、安田肇、則定和志 : 特願 2015-203484、2015.10.15
- (7) T. Murakami, T. Yang, M. Asai and Y. Suzuki : Development of fluidized bed gasifier with triple-beds and dual circulation, Advanced Powder Technology, Vol.22, 2011, pp.433-438
- (8) 則定和志、村上高広、安田肇 : 日本実験力学会 2015 年度年次講演会要旨、Vol.15、2015、pp.49-51
- (9) 則定和志、村上高広、安田肇 : 日本分析化学会第 64 年会講演要旨集、2014、pp.403
- (10) 則定和志、村上高広、安田肇 : 日本機械学会熱工学コンファレンス 2015 講演論文集、2015
- (11) 村上高広、安田肇、則定和志 : スマートプロセス学会誌 (掲載決定)
- (12) J. H. Gross : 日本質量分析学会出版委員会訳 Mass Spectrometry、第 2 版、シュプリンガー・ジャパン、2007



計測事業部
化学環境部

則定 和志

TEL. 045-791-3516

FAX. 045-791-3541



国立研究開発法人産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域
創エネルギー研究部門 新燃料製造 Gr
主任研究員 博士 (工学)

村上 高広

TEL. 029-861-8624



国立研究開発法人産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域
創エネルギー研究部門 新燃料製造 Gr
主任研究員 博士 (工学)

安田 肇

TEL. 029-861-8040