

討12 CO酸化反応機構から見たCO濃度低減技術の可能性

依頼講演

豊橋技術科学大学

大竹 一 友

1. まえがき

製鉄工程の中で生成するCOを有効に使用することは、製鉄過程におけるエネルギー有効利用ならびに環境汚染防止の観点から極めて重要である。しかし、燃焼反応の中で、COの酸化反応には不明な点が残されており、完全に定説化されていない。本稿では、これまで行われてきたCO酸化反応の研究結果を紹介し、その問題点に触れ、現時点で最も信頼されている反応速度定数などを示す。後半、この反応速度定数及び反応機構などの類推から、製鉄工程の中で問題視されているCO濃度の低減に活用するための提案を行う。

2. COの難燃性を示す諸事実

燃料と空気や酸素などの酸化剤とを十分混合した後に着火し、とす。着火後混合気内に燃焼波が自己伝播すれば、この混合気は可燃領域にあることとなるが、混合比によっては、燃焼波の自己伝播が実現できない場合がある。この状態は、燃料希薄側と燃料過濃側に生じる。Table 1に、種々の燃料と空気混合気の可燃限界を示す。可燃限界が広いほど、燃焼性が優れていることを示している。水素、アセチレン、ヒドラジンなどは、反応性の高いことをよく示しているが、COは希薄限界がかなり高濃度となっており、低濃度のCOもなかなか酸化できないことが、このことから、まず理解できる。焼結工程から生じるCOは、過剰空気により希釈されるため、さらに低濃化され、ますます酸化されにくくなっていることは、よく知られている。

燃焼性の指標のもう一つは、燃焼速度である。燃焼速度 S_u は、燃料と酸化剤の静止予混合気中で伝播する燃焼波の伝播速度として定義され、燃料/酸化剤予混合気

 Table 1 Inflammable Limit of Fuel(vol %)/Air Mixture at Atmospheric Pressure and Room Temperature ¹⁾

Fuel	Lean Limit	Rich Limit	Fuel	Lean Limit	Rich Limit
H ₂	4.0	75	C ₆ H ₁₀	1.1	6.4
CO	12.5	74	C ₆ H ₁₀	1.1	6.6
CH ₄	5.0	15.0	C ₆ H ₁₂	1.3	7.8
C ₂ H ₆	3.0	12.4	C ₇ H ₁₄	1.1	6.7
C ₃ H ₈	2.1	9.5	CH ₃ O	6.7	36 ¹⁾
C ₄ H ₁₀	1.8	8.4	C ₂ H ₅ O	3.3	19 ¹⁾
C ₃ H ₁₂	1.4	7.8	C ₃ H ₅ O	2.2 ²⁾	14 ³⁾
C ₆ H ₁₄	1.2	7.4	C ₄ H ₁₀ O	1.7 ³⁾	12 ³⁾
C ₇ H ₁₆	1.05	6.7	C ₂ H ₆ O	3.4	27
C ₂ H ₄	2.7	36	C ₄ H ₈ O	1.9	36
C ₃ H ₆	2.4	11	C ₂ H ₄ O	4.0	36
C ₄ H ₈	1.6	10	C ₃ H ₆ O	2.6	13
C ₄ H ₈	1.7	9.7	NH ₃	15	28
C ₄ H ₈	2.0	12	H ₂ S	4.0	44
C ₂ H ₂	2.5	100	CS ₂	1.3	50
C ₆ H ₆	1.3	7.9	N ₂ H ₄	4.7	100
C ₇ H ₈	1.2	7.1			
C ₈ H ₁₀	1.1	6.4			

1) 60°C, 2) 53°C, 3) 100°C

 Table 2 Maximum Burning Velocity at Atmospheric and Room Temperature ¹⁾

Fuel	Mixture with Oxygen		Mixture with Air	
	Max. Burning Velocity (cm/s)	vol %	Max. Burning Velocity (cm/s)	vol %
H ₂	1175	74	320	42
CO	109	69	47	49
CH ₄	393	25	36.4	9.7
C ₂ H ₆	390	17	45.5	4.1
C ₂ H ₂	1140	36	173	9.0
C ₂ H ₄	550	7.2	68.8	7.5

の最大総括反応速度 ω_m との間に、

$$S_u \propto \sqrt{\omega_m} \quad (1)$$

の関係も持っている。 S_u の値は、燃料/酸化剤の混合比、圧力、初期温度などにより変化する。 Table 2 に大気圧、室温における、種々の燃料の、酸素と空気の混合気に対する最大燃焼速度を示す。本表においても、CO は最も燃焼速度の低い燃料であり、CO の酸化がむづかしいことを良く表わしている。

燃料の酸化に関する総括反応速度 ω を、

$$\omega = k [\text{fuel}] [\text{O}_2] \quad (2)$$

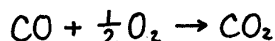
と表わす。ここに k は総括反応速度定数、 $[]$ は、その中の化学種のモル濃度 (mol/cm^3) を表わす。 k を形式的に次式で表わす。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

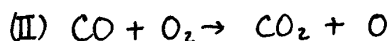
ここに A は頻度因子、 E は総括反応に係る活性化エネルギーである。Table 3 に、種々の燃料の空気との混合気に対する総括活性化エネルギー E の値を示す。 E の値が大きいほど、反応速度が遅いことを示しており、CO のそれが群を抜いて大きいことから、CO の酸化がいかにむづかしいかを改めて認識しよう。

3. CO の酸化に関する素反応機構

CO の酸化は、総括的には、



として表わされるが、実際の反応は、このような単純なものではない。この式は、CO, O_2 , CO_2 の間の化学量論を表わしているにすぎない。現在知られている CO と酸素の反応は、



であり、それぞれの反応速度定数は、Figs. 1, 2 に示すように、研究者によりかなりの差がある。反応 (I) については、それらの中でも Wagner [図中 (416)] の式 ($298 \sim 4000 \text{ K}$) が最も信頼性が高いと判断される。その表示は、 $R = 1.987$

$$k_1 = 1.0 \times 10^{19} T^{-1.5} \exp(-5000/RT) \quad (298 \sim 4000 \text{ K}) \quad (4)$$

である。一方、反応 (II) については、Fig. 2 のように、研究者による値の幅はあるが、同じ傾向を持っており、最小二乗法により求めた値

$$k_2 = 8.84 \times 10^{11} \exp(-43230/RT) \quad (1500 \sim 3300 \text{ K}) \quad (5)$$

Table 3 Overall Activation Energy of Fuel/Air Mixture (kJ/mol)

Fuel	E	Fuel	E
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	190	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	176
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	230	C_7H_{16}	253
C_2H_2	130	C_6H_{14}	212
$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}$	201	H_2	239
C_6H_6	198	—	193
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	184	CH_4	121
C_4H_{10}	209	CH_3O	173
CS_2	114	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	206
CO	327	C_6H_{18}	136
C_6H_{12}	194	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}$	189
C_2H_4	205	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	133
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	150	C_7H_8	172
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	177	C_8H_{10}	144

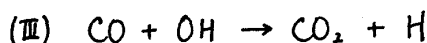
と、Baulch [図中(1)], Jensen [図中(2)] が 1000~3000K で推薦した値

$$k_2 = 2.5 \times 10^{12} \exp(-47700/RT) \quad (6)$$

とを、温度範囲を見合せて使用できる。

これらの値と、反応成分の濃度を考えよと、反応(I),(II)は、COの酸化に対しては、二次的な効果は示すが、主たる酸化反応にはなり得ないことが理解できる。

現在、COの酸化反応は、主として



によっていと考えられている。この反応に関して報告されている反応速度定数をまとめると、Fig.3のようになり、Fig.2のような右下りの直線形ではなく、全体的に弓なりで、低温領域で一定値に近づくような傾向を示している。反応が完全に素反応にまで分解されれば、反応速度定数は、式(3)のように表わせるはずであるから、Fig.3の性状は、反応(III)が、完全に素反応にまで分解されていないことを示している。反応(III)の反応速度定数は、Baulch [図中(430)] により、250~2500 K の範囲で

$$\log k_3 = 10.83 + 3.49 \times 10^{-4} T \quad (7)$$

Zellner [図中(23)] により、300~2000 K の範囲で

$$\log k_3 = 10.847 + 3.995 \times 10^{-4} T \quad (8)$$

とまとめられており、いずれでも大差はない。

4. CO酸化に対する水分の影響

このようにCOの酸化の主反応がOHとの反応によることは、CO酸化反応に関する正確なデータをおもて上り、種々の困難さを与える。すなわち、空気を酸化剤とする場合には、空気中の水分を完全に除湿する必要がある。このことは、一見容易に思えるが、極めてむづかしい。反応速度定数の研究は、多くの場合衝撃波管を用いて行われる。水分が管内壁に吸着されるので、この脱水を行わなければならないが、装置の構造の都合で、破断膜を交換する場合、どうしても反応を全いたせる側の管内に、室内空気が流れ込む。このため、いくさ管を加熱しつつ真空ポンプで排気を行っても、水分が管壁からとめどもなく脱着して来るため、すいには実験ができません。2~3日後にやっと実験できる状態になった経験がある。又、COの燃焼実験において、ポンベから乾燥空気を乾

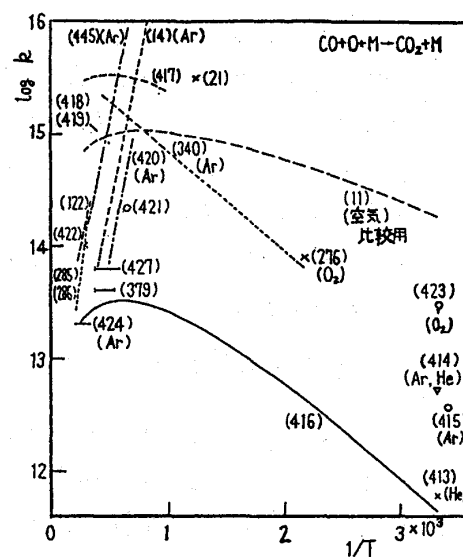


Fig.1 Chemical Reaction Constant of $CO + O + M \rightarrow CO_2 + M$ (2)

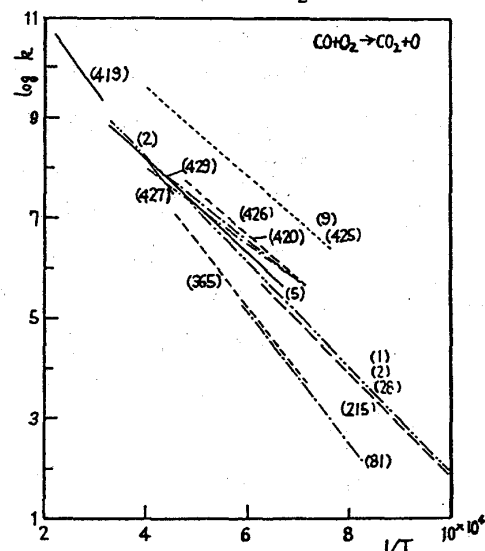


Fig.2 Chemical Reaction Constant of $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$ (2)

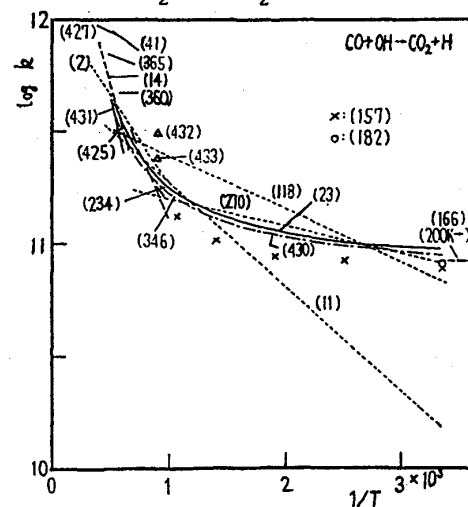


Fig.3 Chemical Reaction Constant of $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ (2)

燥酸素を導き、混合して人工空気を作り、これと乾燥COを予混合して、外気と完全遮断したバーナに導き、燃焼させたところ、燃焼可能条件(当量比、流速など)が極めて狭く、定在火炎を維持するのが極めて困難であった。しかし、相対湿度が60%程度の日であったが、人工空気の代りに外気空気を導入したところ、何らの困難なく、広い条件で燃焼を維持することが可能となった経験もあり、わずかの水分の供給でも、CO酸化に大まかに影響することを知った。このことは、逆に、Figs. 1, 2など、H分の多い実験の難しさにつながっており、CO酸化反応の真の姿を把握することを困難にしている。CO酸化反応と水分との関係については、COの総反応速度として、Howard³⁾により

$$W = 1.3 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{15100}{T}\right) [CO][O_2]^{\frac{1}{2}} [H_2O]^{\frac{1}{2}}$$

が提案されており、H₂Oの濃度が、表面に出た形で整理されている。

COの酸化に対する水素分の効果については、最近、G. von Elbe, Bernard Lewis⁴⁾により、詳細な研究報告があるので、参照されると良い。

5. 転炉等におけるCO酸化を促進する方法の提案

以上のことから類推されるように、COの急激な酸化に水素分を欠かすことはできない。炭化水素系燃料からのCO排出が、水素分の少ない燃料からのCO排出に比して少ないのは、このことによっている。したがって、転炉などの工程において、多量のCOが生成してしまい、これが純酸素吹き込けによっても酸化されない理由がここにある。

水蒸気と酸素吹き込けノズルから同時に吹き込む方法が、最も安価なCO酸化促進法と考えられるが、吸熱反応を伴うので、熱的な観点からはやや不利になる。H₂を吹き込け、この発熱量も利用する方法は、熱的な観点からは良いが、H₂が高価なため、経済的に問題が残る。炭化水素燃料を吹き込け、燃料中の水分を利用するのが、熱的な要因および経済性の上から良いと考える。しかし、いずれの場合にも、COの発生源所に有効に水素分を送り込むことが重要であり、このためにガスの流動及び温度分布などに関する詳細な知見が必要となる。

6. あとがき

COの酸化の困難性に始まり、CO酸化反応の反応速度定数を紹介し、CO燃焼に水素分が存在すると、反応が急激に進むことなどを述べた。転炉におけるCOの酸化促進に、水蒸気、水素、炭化水素などを吹き込むことを提案し、熱的な要因および経済的な要因から、炭化水素を吹き込むのが、優れていると考えられることなどを述べた。

[参考文献]

- 1) 大竹, 藤原, 「燃焼工学」機械系大学講義シリーズ19, コロナ社 (BB60-2)
- 2) 技術資料「燃焼に伴う環境汚染物質の生成機構と抑制法」日本機械学会 (BB55-10)
- 3) J. B. Howard, G. C. Williams, D. H. Fine, 14th Symp. (Int.) on Comb., The Comb. Inst. (1973), p. 975
- 4) G. von Elbe, Bernard Lewis, Comb. and Flame, 63, (1986) p. 135

注) Figs. 1, 2, 3中の()内の数字は、文献2)中の参考文献番号