

コークスガス化反応に対する鉄添加の影響

論文

柏谷 悦章*・中谷 庄一*2・石井 邦宜*3

Effect of Fe Addition on Coke Gasification

Yoshiaki KASHIWAYA, Shouichi NAKAYA and Kuniyoshi ISHII

Synopsis:

Gasification of metallurgical coke to which Fe had been added was studied at 1 000, 1 200, 1 400°C with Ar-CO-CO₂ mixtures.

The rate of gasification was accelerated by Fe addition. As the results of X-ray diffraction, carbon in coke was roughly classified into two groups, crystal and non-crystal carbon. However, there was no effect of Fe addition on carbon crystal size. Kinetic analysis was carried out on the basis of modified Langmuir-Hinshelwood type rate equation ($K = k_1 S_T P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2})$, S_T : ratio of total adsorption site to carbon atom), which has been adopted for conventional metallurgical coke. From the rate constants obtained for Fe doped coke, it was found that the high reaction rate was caused by decreasing of k_2 and k_3 , which were inhibition term of reaction by CO and CO₂, respectively.

Key words: metallurgical coke; gasification; iron catalyst; kinetic analysis; crystalline size of carbon; reaction mechanism.

1. 緒 言

著者らは以前に、炭材と共存する焼結鉱の還元速度を昇温下で測定し、三界面未反応核モデルの各種パラメータを決定した¹⁾。その際、1 000°C から 1 150°C にかけての温度領域で、炭材共存の場合に特有な還元速度の隆起現象が見られた。実際の高炉においても、鉱石層とコークス層の境界部あるいは周辺部混合層内では同様の現象が生じている可能性もあり、高炉炉内反応を解明する上で重要と思われる。還元隆起の速度解析からは、この温度領域で還元と炭材ガス化の化学反応が通常の 5 倍以上の速度で生じているものと推測された。ガス化反応の場合、隣接して存在する鉄源からの Fe 原子の触媒作用によって反応が促進された可能性もある。

コークスガス化反応に対する触媒効果については、H₂-H₂O 系ガスによる反応に関して、アルカリ金属^{2)~5)}および遷移金属 (Co, Ni, Fe)^{6)~8)}の影響を調査した多くの研究がある。CO-CO₂ 系では、炭材や添加方法 (金属蒸気⁹⁾、シアン化合物¹⁰⁾、炭酸塩¹¹⁾¹²⁾ など) は、異なっているが、アルカリ金属 (特にカリウム) についての報

告が多く、共存陰イオンにより反応促進効果に差があることが認められている⁴⁾。さらに、遷移金属に関しても若干の報告 (Fe¹³⁾, Ni¹³⁾, Co¹⁴⁾) があり、触媒効果が認められている。しかし、この場合もアルカリ金属と同様、添加方法や炭材による触媒効果の差異が大きく、反応量および反応機構に対する統一的な見解は得られていない。

一方、著者らは前報¹⁵⁾において、製鉄用コークスのガス化速度について、コークス中炭素の黒鉛化度とその割合に注目した速度解析を行った。すなわち、コークス中炭素の反応性が、グラファイト結晶 (結晶子, Crystallite) と無定形炭素 (非結晶炭素, Non-crystalline carbon) で大きく異なるとして大別し、コークス中でこの二種類の炭素のガス化が同時進行するものとして速度解析した。結晶子は温度とともに無定形炭素を取り込んで成長し、その割合を増加させる。結晶子の割合は X 線回折による L_c , L_a の測定値から推定した。ガス化反応後に、 L_a だけが減少することから、反応は炭素六員環ネットワークの端部で進行すると結論され、端部の不対結合炭素に注目した反応機構が提案された。この

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1990)

* 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

*2 北海道大学大学院 (Graduate School, Hokkaido University)

*3 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

とき、化学反応速度式は従来の Langmuir-Hinshelwood 型の式に炭素原子当たりの吸着サイト割合を乗じた形式となった。これらの手法は、前報で得られた速度定数を使って、種類の異なる（結晶化度の異なる）コークスの反応速度を計算しうる可能性を示唆したものである。

本論文ではこれらの研究に基礎をおき、あらかじめ Fe を添加したコークスの CO-CO₂ 混合ガスによるガス化速度を測定し、反応促進に対する Fe の効果と反応機構について、調査検討した結果について報告する。

なお、本研究に関連して、ガス化前後のコークス試料中の Fe の分布状態や灰分の存在状態を各種電子顕微鏡を用いて調査した²¹⁾²²⁾。これらについては割愛する。

2. 実 験

2.1 コークスへの Fe の添加方法

コークスのガス化反応に対しては、陽イオンばかりでなく陰イオンも影響を与えることが知られている⁴⁾。したがって、Fe 添加の効果を調査するには、陰イオンを伴わずに Fe だけを添加することが必要である。さらに、コークス中の Fe の形態は、触媒効果に影響すると考えられるので、Fe の存在形態が一定であり、かつコークス中に均一に浸透し分布することが望ましい。これらのことを考慮して、本研究では Fe 源として、Fe ペンタカルボニル (Fe(CO)₅, 常温で液体, bp. 103°C) を用いた。この物質を常温でコークスに含浸させ、Fig. 1 に示した装置を使用して、約 300°C で Fe ペンタカルボニルを分解し、Fe だけをコークス中に残留させる方法を採用した。

また、コークス中の Fe 濃度は、2 段階に変化させ反

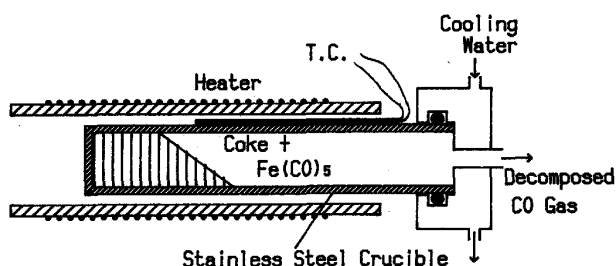


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for Fe addition to coke.

Table 1. Results of ICP analysis of Fe in coke (mass %).

	Before experiment	After heat treatment	After gasification
Undoped	0.42	0.40	0.31
0.4% Fe doped	1.60	0.80	0.75
1.3% Fe doped	2.28	1.57	1.62

応に対する鉄濃度の影響も調査した。

Fe 添加前後のコークス中 Fe 濃度は、試料を酸素気流中で灰化した後、熔融塩で分解し、希塩酸 (1+10) 処理して ICP 発光分光分析法で定量した。これによるコークス中 Fe 濃度を Table 1 に示した。Table 1 中“熱処理後”とあるのは、ガス化開始直前（反応ガス流通直前）の状態を調べるため、Ar 中で 1400°C まで加熱した試料を意味する。本研究で利用したコークスには、もともと 0.3~0.4% の鉄が含まれている。鉄添加直後では、それぞれ、1.60%, 2.28% と増加しているが、熱処理後では、0.80% および 1.57% と減少した。しかし、ガス化実験後も Fe 濃度はほとんど変わっていないことから、本実験における Fe 添加量は、それぞれ、約 0.4% および 1.3% であったと推定される。

2.2 方法および条件

ガス化実験は、前報¹⁾と同じ装置を用い、同様の方法で行った。詳細は省略する。

反応ガス流量は、2000 cm³/min (STP) (空塔速度約 0.11 m/s) とした。温度は、1000°C, 1200°C, 1400°C の 3 水準で、実験時間は、それぞれ、3600 s (1000, 1200°C), 1200 s (1400°C) である。反応ガス組成は、CO: 0~20%, CO₂: 2~20%, の間で適宜 CO/CO₂ を変え、残りを Ar で希釈した。圧力は、1 atm とした。

試料は、前報と同じ製鉄用コークスで、9~16 mesh に破碎したものを熱処理せずに用いた。

3. 結果と考察

3.1 コークス中結晶子の成長に対する温度および反応の影響

粉末 X 線回折ピークの半価幅から SCHERRER¹⁵⁾ の式によって平均的な結晶子の大きさを見積もった。ガス化温度による L_c , L_a の変化を、それぞれ Fig. 2, Fig. 3 に示した。ガス化後の結晶子の大きさ (L_c , L_a) の測定は、ガス化率の影響が明らかになるように、できるだけ多くの試料について行った。このとき、ガス化率の範囲は、試料層平均で、1000°C (3600 s): 4.8~17%, 1200°C (3600 s): 12~60%, 1400°C (1200 s): 12~70% であった。

Fig. 2 は L_c の温度による変化を示している。反応のない Ar 中の熱処理においても、また反応後でその反応率がことなっても、それらに無関係に、 L_c は到達温度に対しほぼ直線的に成長している。また、Fe を添加しても、さらに Fe の濃度が変わっても、ほとんどこれらの関係は変わらない。

Fig. 3 は L_a の温度による変化を示している。 L_a は

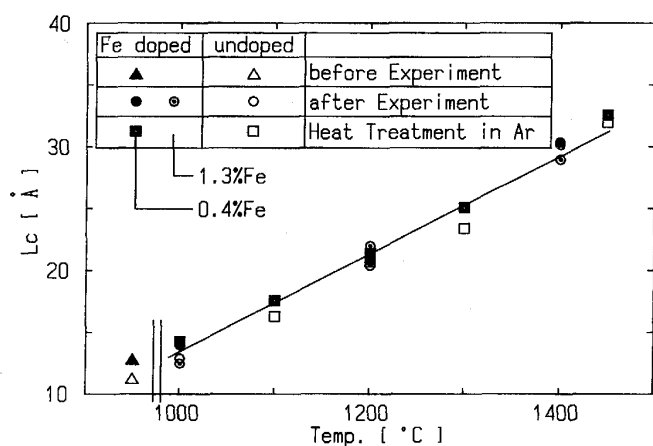


Fig. 2. Relationship between L_c and temperature.

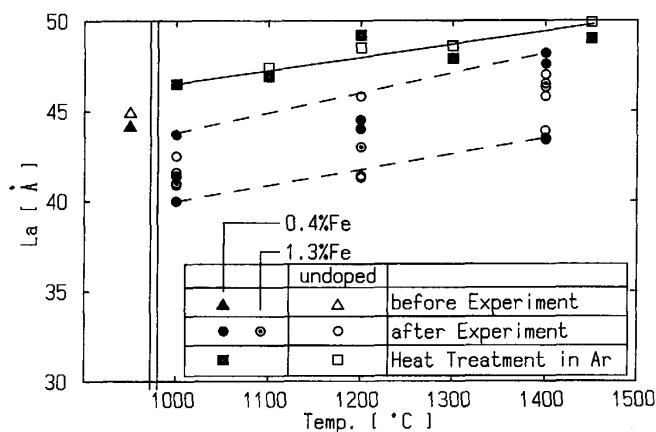


Fig. 3. Relationship between L_a and temperature.

L_c となり、Ar 中の熱処理では温度とともに直線的に成長するのに対し、反応をとまなう場合には、その影響を受け小さくなっている。本実験の場合、反応後にその値は、1000°C では 40~44 Å, 1200°C では 40~46 Å, 1400°C では 44~48 Å の範囲にばらついている。反応後の L_a の値を、実験後の層平均ガス化率 (TCS [—]) に対してプロットしたのが Fig. 4 である。反応後の L_a は Fe 添加の有無にかかわらず、ガス化率とともに小さくなっている。また、反応温度によって大別でき、温度が上がると L_a の値は大きい方にシフトする。

以上の結晶子の大きさに関する結果をまとめると次のようになる。

a) 炭素網目平面の積み重なり L_c は、反応の有無に関係なく到達温度とともに厚くなる。

b) ガス化反応には、結晶学的な選択性があり、結晶子の側面からガス化は進行する。結果として反応の進行とともに L_a は小さくなる。また、その減少割合は、ガス化率と温度によって決まる。

c) コークスに Fe を添加してもこれら a), b) の性質

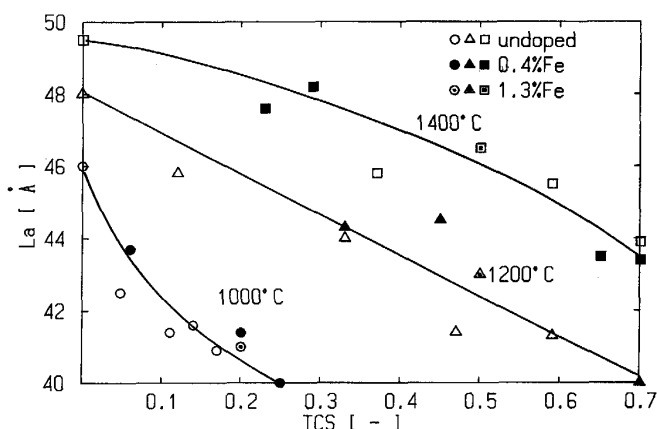


Fig. 4. Relationship between L_a and fractional gasification (TCS).

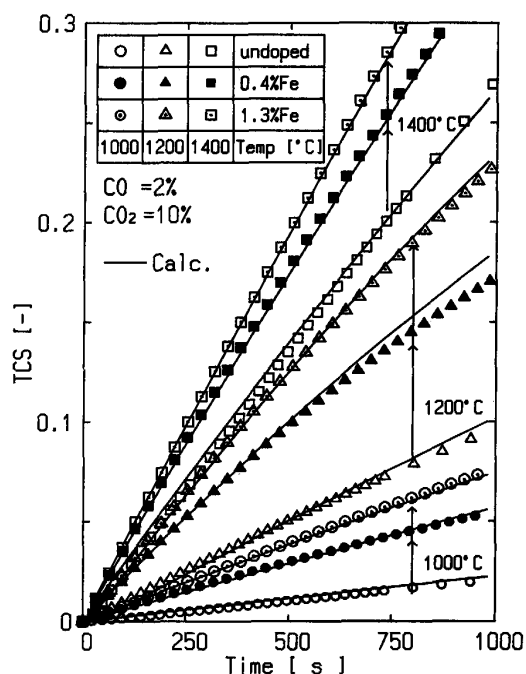


Fig. 5. Comparison of TCS for Fe doped and untreated coke. The arrows in the figure mean the change with Fe addition.

は変わらない。

3.2 コークスのガス化反応におよぼす Fe 添加の影響

3.2.1 Fe 添加によるガス化率の変化

Fig. 5 は、通常コークスと 0.4% および 1.3% Fe 添加コークスの層平均ガス化率 (TCS [—]) の時間変化を比較したものである (反応ガス組成: 2% CO-10% CO₂)。Fe 添加により、各温度で、ガス化が大きく促進された。また、Fe 濃度が上がると反応はさらに促進されるが、添加された Fe の量には比例せず、高濃度になると鈍化する傾向がある。

Fig. 6 は、比較のために行った灰分のほとんどない

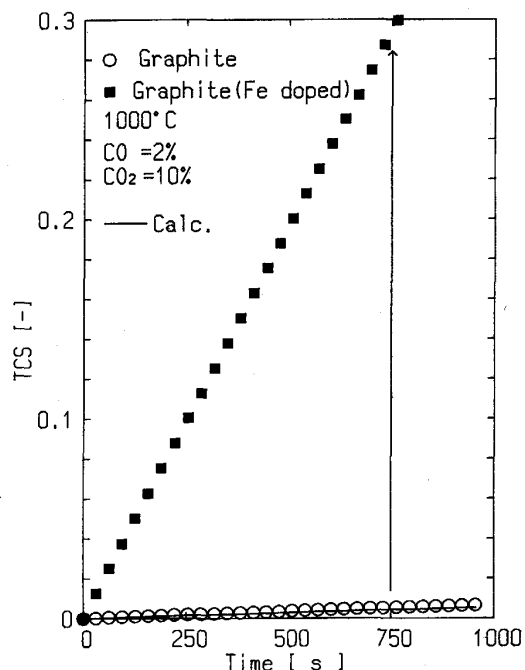


Fig. 6. Comparison of TCS for Fe doped graphite with untreated graphite (1000°C). The arrow in the figure means the change with Fe addition.

高純度グラファイト (灰分 20 ppm 以下) の 1000°C に おけるガス化率曲線を示している (2%CO-10%CO₂)。 コークスと同様の方法により約 0.5% の Fe を添加したグラファイトでは、ガス化率が、約 60 倍 (750 s 後) にも達している。この場合、排ガス中の CO₂ は 0% になっていたの、実際の反応速度はさらに大きいものと考えられる。これに比較して、1000°C のコークスの場合、Fe 添加により約 3~4 倍のガス化率であった。Fe は、コークス中の灰分と反応することにより効力を減ずるものと考えられる²²⁾。

なお、Fe 無添加グラファイトのガス化率曲線に示されている実線は、前報で報告した結晶子の速度定数¹⁵⁾を用いて計算した値である。実測と計算はよく合っており、前報で得られた結晶子の速度定数が、高純度グラファイトにも適用可能であることを示している。

3.2.2 ガス化反応速度におよぼす Fe 添加の影響

Fe 添加コークスの層平均ガス化速度 (RCS [1/s]) に対する実験条件 (温度、入口側 CO、CO₂ 濃度および Fe 濃度) の影響をまとめるとつぎのようになる¹⁵⁾。

- i) Fe 濃度が増加すると、ガス化速度も増加するが、その増加率は、Fe の量に比例しない。
- ii) CO₂ 20% まで、ガス化速度はほぼ直線的に増加し、CO₂ の反応抑制効果は小さい。また、温度による差も少ない。
- iii) CO の抑制効果は低濃度ほど顕著である。しかし、

通常コークスと比較した場合、低温側 (1000°C) でその抑制効果は小さい。

これらの結果をもとに、Fe 添加コークスのガス化反応について、速度論的な検討を行った。

4. 反応速度の解析と考察

4.1 Fe 添加コークスの反応速度式の検討

本実験によって、コークスへの Fe 添加にともない、ガス化反応が速くなることが示された。その反応機構を検討するため、これまでに得られた、X 線回折や電子顕微鏡観察²¹⁾²²⁾などの実験結果について、Fe による差異をまとめると次のようになる。

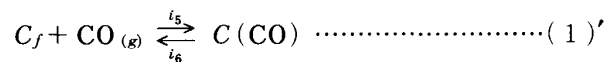
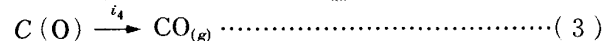
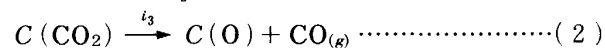
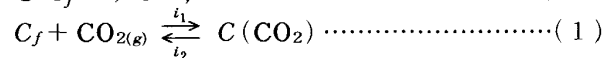
a) X 線回折の結果から、反応前後の結晶子 (*L_c*, *L_a*) の変化は、Fe を添加しても変わらない。

b) 組織観察の結果²²⁾から、Fe はガス化開始直前の高温状態では、コークス粒子内部にほぼ均一に存在しているが、反応後には反応界面に濃縮する。

c) 灰分との関係では、添加した Fe がコークス中の灰分と反応した場合、ガス化反応に対する触媒効果を失う。

4.1.1 ガス化機構と速度式

上記 a) より、ガス化反応は結晶子の側面で進行しており、Fe を添加しても変わらない。したがって、反応機構を前報¹⁵⁾と同様の手法で記述できる。ガス化反応の最初の素過程は、CO₂ の吸着である。このとき、吸着サイトの全量を濃度 (*C_T* [mol/cm³]) として表し、結晶子の原子密度 *ρ₀* (mol/cm³) で割って、炭素原子 1 個当たりの数 (比吸着サイト数) として用いる (*S_T* = *C_T*/*ρ₀*)。各素反応を前報と同様に導出すると、(1)~(3) 式の逐次反応および (1)' 式となる。空の吸着サイトを *C_f* とすると、



ここで、*C(O)*、*C(CO)*、*C(CO₂)* は、それぞれ吸着した O、CO、CO₂ を示し、それぞれの炭素原子 1 個当たりの数を *S_O*、*S_{CO}*、*S_{CO₂}* と表す。これらは次のような関係にある。

$$S_\theta = S_O + S_{CO} + S_{CO_2} \dots\dots\dots (4)$$

$$S_T = S_f + S_\theta \dots\dots\dots (5)$$

S_θ は、原子または分子で占められたサイトの数の割合であり、*S_f* は空の吸着サイトの数の割合を表す。前報と同様に、律速段階は (3) の反応であると考えられるので、反応速度式は L-H 型に全吸着サイトの数の割合

(S_T) を導入した次式で表される.

$$k = k_1 S_T P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}) \quad \cdots \cdots (6)$$

ここで, $k_1(\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = i_1 i_3 / (i_2 + i_3)$, $k_2(\text{atm}^{-1}) = i_5 / i_6$, $k_3(\text{atm}^{-1}) = (i_1 i_3 + i_1 i_4) / (i_2 i_4 + i_3 i_4)$ であり, $i_1(\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, $i_2(\text{s}^{-1})$, $i_3(\text{s}^{-1})$, $i_4(\text{s}^{-1})$, $i_5(\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ および $i_6(\text{s}^{-1})$ は, (1)~(3) および (1)' で表される素反応の速度定数である. また, P_{CO} , P_{CO_2} は, それぞれ CO , CO_2 の分圧 (atm) である.

4.1.2 La の変化と反応性 (吸着サイトの数) の関係

前報と同様, 吸着サイトは炭素網目平面周辺に存在する不對結合を有する炭素であると考え. 全炭素原子数に対する不對結合の数は La の大きさによって変わる. 結晶子の La は実験中一定ではなく, 反応が進行するとともに小さくなる (Fig. 4). したがって厳密に考えると, 反応性は反応の進行につれ, あるいは, コークス内の結晶子ごとに異なることを意味する. 以下に La の大きさと吸着サイトの数の検討を行った.

炭素網目平面端部に存在する炭素原子数は網目形状によって異なるので, 不對結合の数を求めるには炭素六員環の連鎖形状を決定する必要がある. いま, コークス内のグラファイトは網目平面内で等方的に成長すると仮定する. すなわち, 炭素網目平面の形状はグラファイト単位格子の a - b 面と相似形を保って変化するものと考え. このとき, 平行四辺形の一辺における炭素六員環の数を, 1, 2, 3, 4, ..., n と変化させれば, 全炭素六員環の個数は, 1, 4, 9, 16, ..., n^2 と増加する. 一例として $n=3$ の場合のグラファイト a - b 面を Fig. 7 に示す. 図中, 黒丸 (●) は不對結合を有する炭素を表す. 炭素原子の総数 C_T は,

$$C_T = 2n(n+2) \quad \cdots \cdots (7)$$

である. また, 不對結合を持つ炭素原子の数 F_T は,

$$F_T = 4n + 2 \quad \cdots \cdots (8)$$

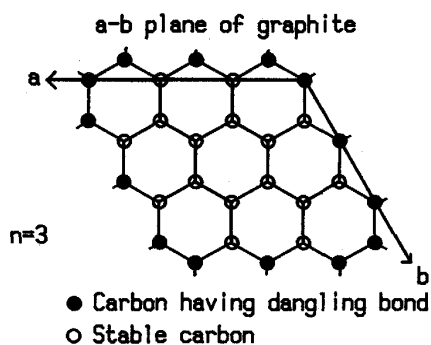


Fig. 7. Model of carbon network having dangling bond ($n=3$). It is postulated that graphite crystal equiaxially develops on a - b plane of the unit cell.

となる. したがって, 吸着サイトの割合 S_T は,

$$S_T = (4n + 2) / (2n(n + 2)) \quad \cdots \cdots (9)$$

で表される. S_T と n^2 (炭素六員環の個数) の関係を Fig. 8 に示す. Ar 中で加熱の間に, La は $45 \text{ \AA}$ (1000°C) から $50 \text{ \AA}$ (1400°C) に成長する (Fig. 3). この場合, 格子定数から n を概算すると 18 (1000°C) から 20 (1400°C) となり, 炭素網目平面一枚当たりの炭素六員環の数は, 324 から 400 個である. このとき, 不對結合原子 (吸着サイト) の数の割合は, 0.103 から 0.093 となり, ほぼ一定と見なすことができる. また, ガス化率が 70% と大きくなって, La が $40 \text{ \AA}$ 程度に小さくなったとしても, S_T は約 0.11 とほとんど変化しないことがわかる. 実際には, ガス化率が大きくなると層としての特質も変化することから, 本研究の速度解析はガス化率 30% までにとどめている. すなわち, 本研究の温度範囲および使用したコークスにおいては, 結晶子の吸着サイト数の割合 ($S_{T,c}$), さらに結晶子の反応速度定数 $k_{1,c} (= k_1 S_{T,c})$ は実験中一定と考えてよいものと思われる.

一方, 無定形炭素は数個の炭素六員環からなると考えられている¹⁶⁾. このとき, 無定形炭素の吸着サイト数の割合 ($S_{T,a}$) は結晶子の約 5 倍以上である (Fig. 8). 実測の無定形炭素の反応速度定数 $k_{1,a} (= k_1 S_{T,a})$ は, $k_{1,c}$ のほぼ 7~20 倍の値¹⁵⁾を示しており, これらの関係はよく一致している.

実測の反応速度は, (6) 式の k を速度定数として, 炭素の未反応率に比例する. ここで, (6) 式は結晶子および無定形炭素に対して, それぞれ次式で表される.

$$k_c = k_{1,c} \cdot P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}) \quad \cdots \cdots (10)$$

$$k_a = k_{1,a} \cdot P_{CO_2} / (1 + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}) \quad \cdots \cdots (11)$$

4.1.3 コークス中 Fe 原子の数

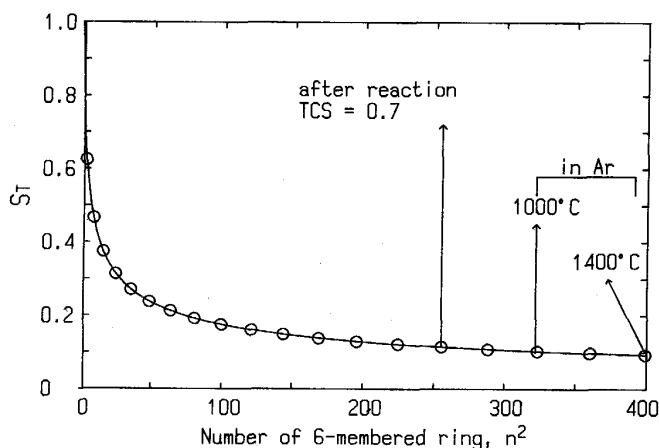


Fig. 8. Relationship between numbers of dangling bond per carbon atom (S_T) and six-membered ring (n^2).

炭素網目平面の Edge に組み込まれた Fe が新たに吸着サイトとなることも考えられる。網目の端部が五員環を形成している場合¹⁷⁾などはこの可能性が高いものと思われる。これがどのくらいの数になるか以下に検討した。

本研究において、コークス中に添加された Fe の量は、ICP 発光分光分析の結果から、それぞれ約 0.4% および 1.3% (Table 1) であった。したがって、一回のガス化実験に用いる試料量 5 g 中の Fe 原子の数は、 2.1×10^{20} 個および 6.8×10^{20} 個である。これに対し、試料中の結晶子の個数は前報で推算したとおり、約 3.5×10^{19} 個であり、結晶子 1 個当たりの Fe 原子の数は、6 および 19 (Fe-atom/C-crystal) となる。平均して、 $L_a = 50 \text{ \AA}$, $L_c = 20 \text{ \AA}$ とすると、結晶子 1 個に存在する不対結合の数は、約 600 個である。添加された Fe が 100% 吸着サイトを形成したと仮定してもその量は、全体の 1%~3% である。さらに 3・2・1 で述べたように、添加された Fe はかなりの割合で灰分と反応し、失活しているとも考えられるので、実際に吸着サイトを形成している Fe の量はもっと少ない。したがって、Fe 添加により吸着サイト数が増加し、これがガス化率を 2~4 倍増加させた原因であるとするのは無理がある。なお、Fig. 6 に示した高純度グラファイトの場合は、①添加 Fe 量が多い、②灰分が少なく有効 Fe 量が多い、③結晶子が発達して不対結合の割合が少ない、などの理由から、Fe 添加による吸着サイトの増加が無視できない可能性もある。

4.2 速度解析の結果

4.2.1 Fe 添加の有無による速度定数の変化

試料層を固定層として取扱い(10)~(11)式を適用して前報¹⁵⁾と同様の計算方法で速度解析を行った。得られた速度定数は、以下のようである。

0.4% Fe 添加コークス

$$k_{1,c} = \exp(8.42 - 22100/T) \quad \dots\dots\dots (12-a)$$

$$k_{1,a} = \exp(7.13 - 17400/T) \quad \dots\dots\dots (12-b)$$

$$k_2 = \exp(-20.7 + 30100/T) \quad \dots\dots\dots (12-c)$$

$$k_3 = \exp(-4.96 + 6900/T) \quad \dots\dots\dots (12-d)$$

1.3% Fe 添加コークス

$$k_{1,c} = \exp(10.0 - 24100/T) \quad \dots\dots\dots (13-a)$$

$$k_{1,a} = \exp(8.00 - 18400/T) \quad \dots\dots\dots (13-b)$$

$$k_2 = \exp(-21.3 + 29200/T) \quad \dots\dots\dots (13-c)$$

$$k_3 = \exp(-6.91 + 7880/T) \quad \dots\dots\dots (13-d)$$

これを通常コークスと比較して Fig. 9 に示した。さらに、これらの値を用いて、再計算した結果を Fig. 5 に実線で示した。Fe 添加コークスの $k_{1,c}$, $k_{1,a}$ の値は、

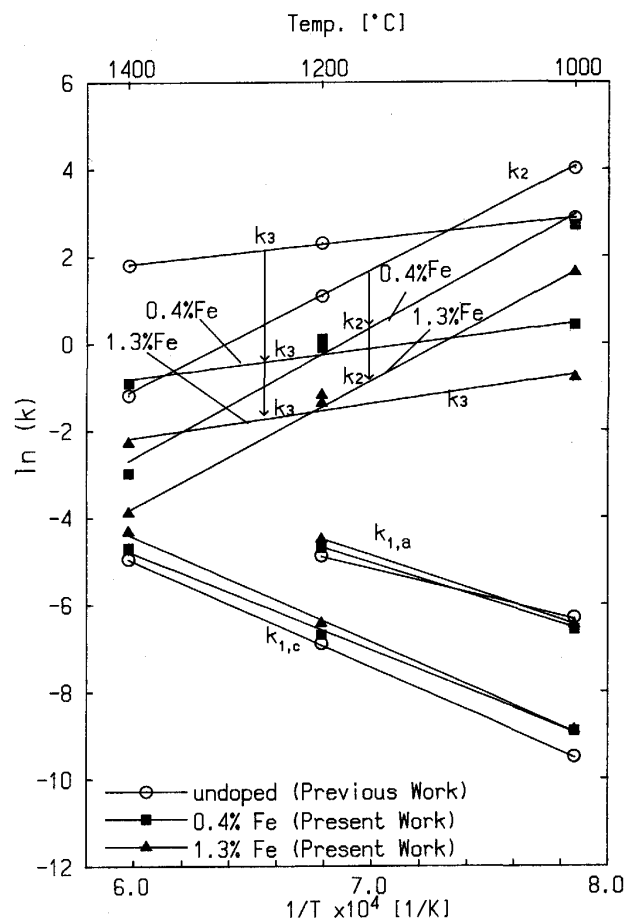


Fig. 9. Change of rate constants of CO-CO₂ gasification with Fe addition to coke. The arrows in the figure mean the change with Fe addition.

前回の通常コークスの値とほぼ同じであり、Fe の濃度が増加してもほとんど変わらない。それぞれの見掛けの活性化エネルギーは、約 45 kcal/mol と約 35 kcal/mol となった。これに対して、 k_2 (CO に抑制項) と k_3 (CO₂ の抑制項) は、温度に対する依存性 (活性化エネルギー) はほとんどかわらず、頻度因子のみが小さくなった。これらのことから、Fe 添加によりガス化反応が速くなったのは、 k_2 , k_3 で示される CO と CO₂ の反応阻害因子が小さくなったためと解釈される。

4.3 速度定数の検討

k_1 , k_2 , k_3 は、各素反応の速度定数の関数になっており、次のような関係にある。

$$k_1 = i_1 i_3 / (i_2 + i_3) = i_1 / \{ (i_2 / i_3) + 1 \} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$k_2 = i_5 / i_6 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$k_3 = (i_1 i_3 + i_1 i_4) / (i_2 i_4 + i_3 i_4) = (1 / i_3 + 1 / i_4) k_1 \quad \dots\dots\dots (16)$$

4.3.1 CO ガス吸着脱離反応平衡定数 (k_2)

k_2 は、今回の解析の仮定に従えば、CO ガスの炭素への吸着脱離反応((1)')式の平衡定数である。この反

応の標準自由エネルギー変化((17)式)は明らかではなく、本実験結果を直接比較することはできない。

$$\Delta G_{(1)}^{\circ} = -RT \cdot \ln(k_2) \dots\dots\dots (17)$$

以下に若干の検討を行う。

吸着反応、脱離反応の速度定数はそれぞれ Arrhenius の式に従うものとする。

$$i_x = A_x \exp(-E_x/RT) \quad (x=5 \text{ or } 6) \dots\dots\dots (18)$$

このとき k_2 は次のように表すことができる。

$$k_2 = i_5/i_6 = A_5/A_6 \cdot \exp(-(E_5 - E_6)/RT) \dots\dots\dots (19)$$

$$\Delta G_{(1)}^{\circ} = -RT \cdot \ln(A_5/A_6) + (E_5 - E_6) \dots\dots\dots (20)$$

(20)式からわかるように、 k_2 の温度依存項、すなわち吸着反応の標準エンタルピーは、CO の吸着反応と脱離反応の活性化エネルギーの差 ($E_5 - E_6$) として表される。CO ガスの金属表面からの脱離反応の活性化エネルギー (E_6) は、Pt, Ni に対し約 33 kcal/mol¹⁸⁾¹⁹⁾ であるが、グラファイトでは、64~83 kcal/mol²⁰⁾ と報告されている。一方、気体の化学吸着については、一般に大きな活性化エネルギーを必要としない²⁴⁾²⁵⁾ とされている。それらは、いずれも 300°C 以下の金属表面上での結果であり、1000°C 以上の高温で、しかもグラファイト表面における吸着反応に関係する研究は全く見られない。しかしながら、高温あるいは炭素上の吸着過程が、低温の金属上の吸着に較べて、極端に大きな活性化エネルギーを必要とする理由も考えられない。ここでは、従来の諸家の測定値を採用し、吸着反応の活性化エネルギー E_5 を 0~10 kcal/mol の範囲にあると考える。これらの値から、(1)' の標準エンタルピー変化は -54~-83 kcal/mol と見積もられる。本研究において得られた値は -55~-60 kcal/mol であり、反応が発熱反応 (k_2 の温度依存性が負) であることを含めてはほぼ妥当なものと思われる。

ここで、 k_2 を(21)式の形に変形して、Fe 添加の場合について比較する。

$$0\% \text{Fe}, \Delta G_{(1)}^{\circ} = -55\,000 + 35.2T \dots\dots\dots (21-a)^{15)}$$

$$0.4\% \text{Fe}, \Delta G_{(1)}^{\circ} = -59\,800 + 41.1T \dots\dots\dots (21-b)$$

$$1.3\% \text{Fe}, \Delta G_{(1)}^{\circ} = -58\,000 + 42.3T \dots\dots\dots (21-c)$$

鉄添加によって CO 吸着脱離反応の標準エンタルピー変化は、ほとんど変わらない。吸着後のガス分子のエネルギーは固体表面原子との結合エネルギーを加えたものであり、いわゆる吸着熱などは相手物質が変われば、大きく変化する可能性がある。この場合、脱離反応の活性化エネルギーが変化する。本実験では Fe 添加によって、これらの変化が見られないことから、Fe は CO 分子の吸着エネルギーにほとんど影響しないものと推定され

る。

Fe 添加の影響は、エントロピー項に現れこれが大きくなった。エントロピー項は、(20)式から吸着脱離反応それぞれの頻度因子の比で表されるので、この点から検討する。反応速度定数の頻度因子の値に関する研究は少ないが、吸着反応の場合、金属とグラファイト表面とであまり変化が無く¹⁸⁾²⁴⁾²⁵⁾、したがって、 A_5 の値はグラファイト中に金属元素が存在しても大きく変わらないものと考えられる。このとき、Fe 添加による頻度因子の変化は、脱離反応の頻度因子 A_6 が大きくなったために生じたものと解釈される。S. S. BARTON ら²³⁾ は、CO の脱離反応において、脱離速度と活性化エネルギーを実験で求め、グラファイト表面の被覆率と頻度因子の関係を算出し、被覆率 0.8~1.0 の間で頻度因子が急激に減少することを示した。本実験の場合、大気圧下での実験であるため高い被覆率となっていることが予想され、これを 0.9 程度と仮定すると、そのときの頻度因子 A_6 は、約 $7 \times 10^9 [\text{s}^{-1}]$ と見積もられる。これに対して、Fe と同じ遷移金属である Ni 表面からの CO の脱離反応の頻度因子は、表面被覆率にほとんど依存せず $8.5 \times 10^{15} [\text{s}^{-1}]$ ²⁶⁾ であると報告されている。これはグラファイトにおける被覆率 0.1 程度の値に相当する。グラファイト表面に、Fe が存在した場合、脱離反応の頻度因子が増加し、結果として吸着脱離反応のエントロピー項が大きくなったものと推測される。メカニズムの詳細は今後の研究によっている。

4.3.2 k_3 の検討

k_3 は、(16)式のように k_1 の関数として書き換えることができる。本研究の解析では、(3)式を律速反応としているので $i_3 \gg i_4 \rightarrow 1/i_3 \ll 1/i_4$ 、すなわち、(16)式は、

$$k_3 = k_1/i_4 \dots\dots\dots (22)$$

となる。 k_1 は Fe の添加により大きく変化しないので、実験結果は i_4 が大きくなったために、 k_3 が小さくなったものと解釈される。 i_4 は不対結合炭素に吸着した酸素が CO ガスとなって脱離する反応の速度定数である。Fig. 9 に見られるように k_3 の温度依存性は負で、約 -10~-15 kcal/mol である。また、 k_1 は 45 kcal/mol 程度なので、実験結果からは、 i_4 の活性化エネルギーは、大略 60 kcal/mol と見積もられる。 k_3 は、 k_2 と同様、Fe 添加により温度依存性は変わらず、前指数項のみが小さくなっている。

このとき、Fe 添加による k_3 の減少は i_4 の頻度因子が大きくなったためであると解釈される。(3)式の反応は CO の脱離反応を含み、 i_4 は、 i_6 と類似した傾向を示すと考えることができる。この場合、CO の脱離と同

様の機構により、 i_4 の頻度因子が大きくなったものと思われる。

4.3.3 k_1 の検討

本実験で得られた、 $k_{1,c}$ 、 $k_{1,a}$ には (6) 式で示されるように全吸着サイトの数の割合 S_T が含まれている。Fig. 8 に示したように、 $k_{1,c}$ に含まれる、 $S_{T,c}$ は実験温度が変化してもほぼ一定であるが、 $S_{T,a}$ は高温になるほど結晶成長して減少する。したがって、 $k_{1,c}$ と $k_{1,a}$ の温度依存性はことなり、 $k_{1,a}$ の活性化エネルギーがより小さくなっているものと考えられる。本質的に結晶・非結晶で k_1 の値は同じであると思われる。

k_1 の挙動は (14) 式に示されたように、 i_2/i_3 の大小によってことなり、① $i_2/i_3 \gg 1$ では、 $k_1 = (i_1/i_2) i_3$ 、② $i_2/i_3 \ll 1$ では、 $k_1 = i_1$ 、となる。 i_2 は吸着した CO_2 が CO_2 のまま脱離する反応の速度定数、 i_3 は吸着した CO_2 が一個の酸素を炭素上に残し、 CO が分解脱離する反応の速度定数である。 i_2 と i_3 どちらが大きい判定する根拠はないが、 CO に分解する分だけエネルギーを余分に必要とし、速度定数としては、 $i_3 \ll i_2$ になると考えれば、Case ①が適用される。Case ②が妥当とした場合、 k_1 の温度依存性は CO_2 吸着の活性化エネルギーとほぼ等しくなり、本実験のような大きな値にはならないものと推測される。このことも Case ①が適当であることを示している。このとき、前述した吸着 CO の脱離反応 (1)' や (3) 式の反応と同様、 CO_2 についても、 Fe 添加によって、活性化エネルギーは変わらず、その頻度因子のみが大きくなると考える。すなわち、 Fe 添加効果が i_2 と i_3 に同じように働くとすれば、結果として見掛け上 k_1 は Fe 添加によりあまり変化しないように見えるものと思われる。

炭素からの CO 、 CO_2 ガスの吸着脱離反応の機構およびそれに対する金属元素の影響は、未解明の分野であり今後さらに詳細な実験研究が必要とされる重要な課題である。

5. 結 言

製鉄用コークスに Fe を添加しガス化反応に対する触媒効果を調査した。その結果次のような知見が得られた。X 線回折の結果、

(1) L_a はガス化率とともに減少するが、 L_c は変化しない。

(2) 結晶子の大きさは、 Fe 添加により変化しない。ガス化実験の結果、

(3) コークス中に Fe を添加することにより、ガス化

反応は大きく促進された。また、 Fe の添加量が増加するにつれて、ガス化速度は大きくなるが、 Fe 量には比例しない。

(4) 灰分が少ないグラファイトの場合、 Fe 添加効果は非常に大きい。

速度解析の結果、

(5) Fe 添加によって、 CO および CO_2 による反応抑制項 (k_2 , k_3) が小さくなり、その結果反応が促進される。

(6) 得られた速度定数は他の研究者らの値を用いて検討され、比較的よい整合性を持つことが示された。

文 献

- 1) 近藤真一, 石井邦宜, 柏谷悦章, 葛西直樹: 学振 54 委-No. 1823 (昭和 62 年 7 月)
- 2) K. HASHIMOTO, K. MIURA, Ji-Jun Xu, A. WATANABE and H. MASUKAMI: Fuel, **65** (1986), p. 489
- 3) T. WIGMANS, R. ELFRING and J. MOULIJN: Carbon, **21** (1983), p. 1
- 4) R. J. LANG: Fuel, **65** (1986), p. 1324
- 5) K. MIURA, M. AIMI, T. NAITO and K. HASHIMOTO: Fuel, **65** (1986), p. 407
- 6) R. T. K. BAKER, J. J. CHLUDZINSKI, Jr. and R. D. SHERWOOD: Carbon, **23** (1985), p. 245
- 7) D. W. MCKEE: Carbon, **12** (1974), p. 453
- 8) R. T. BAKER and R. D. SHERWOOD: J. Catalysis, **70** (1981), p. 198
- 9) 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1781
- 10) M. ALAM and T. DEBROY: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 203
- 11) F. KAPTEIJN, G. ABBEL and J. A. MOULIJN: Fuel, **63** (1984), p. 1036
- 12) T. WIGMANS, A. HOOGLAND, P. TROMP and J. A. MOULIJN: Carbon, **21** (1983), p. 13
- 13) H. MARSH and B. RAND: Carbon, **9** (1971), p. 63
- 14) J. L. FIGUEIREDO, J. M. ORFAO and M. C. A. FERRAZ: Fuel, **63** (1984), p. 1059
- 15) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1254
- 16) 小林和夫: 炭素材料入門 (1972) [炭素材料学会]
- 17) S. R. KELEMEN and H. FREUND: Carbon, **23** (1985), p. 723
- 18) 化学反応の電子論 (分子化学講座 7) (長倉三郎編) (1986) [共立出版]
- 19) J. L. FALCONER and R. J. MADIX: Surf. Sci., **48** (1975), p. 393
- 20) B. MARCHON, W. T. TYSOE, J. CARRAZZA, H. HEINEMANN and G. A. SOMORJAI: J. Phys. Chem., **92** (1988), p. 5744
- 21) 石井邦宜, 柏谷悦章, 中谷庄一: 学振 54 委-No. 1902 (平成 2 年 2 月)
- 22) 柏谷悦章, 石井邦宜: 燃料協会誌, 投稿中
- 23) S. S. BARTON, B. H. HARISON and J. DOLLIMORE: J. Phys. Chem., **82** (1978), p. 290
- 24) W. J. MOORE: 物理化学 (下) 第 4 版 (1979), p. 509 [東京化学同人]
- 25) T. YAMADA, T. ONISHI and K. TAMURA: Surf. Sci., **133** (1983), p. 533
- 26) J. L. FALCONER and R. J. MADIX: Surf. Sci., **48** (1975), p. 393