



コークスおよび各種炭材のCO₂によるガス化反応速度

川上 正博*・大藪 貴之*²・水谷 行隆*³・竹中 俊英*・横山 誠二*

Reaction Rate of Coke and Other Carbonaceous Materials with CO₂

Masahiro KAWAKAMI, Takayuki OHYABU, Yukitaka MIZUTANI, Toshihide TAKENAKA and Seiji YOKOYAMA

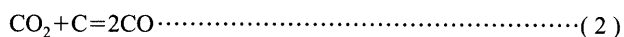
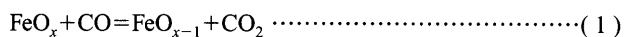
Synopsis : The reaction rates of Bintyo char, Bamboo char, activated carbon, coke, graphite and glassy carbon with pure CO₂ have been obtained by thermo gravimetric method. After the reaction, N₂ was introduced to the reaction tube to obtain the amount of adsorbed CO on the active reaction sites. The specific surface area after the reaction was measured by BET method. The results are summarized as follows:

The reaction rate per unit mass were in the order of Bintyo char=Bamboo char>activated carbon>graphite>coke>glassy carbon. The difference between the maximum and minimum were two orders of magnitude. The activation energy was 180 to 220 kJ/mol. The reaction rate per unit area of graphite, however, was an order of magnitude higher than those of Bintyo char and Bamboo char. The estimated amount of adsorbed CO was positively correlated to the reaction rate. The reaction rate constant which is independent from surface area was obtained using the reaction rate and the amount of CO adsorption, respectively per unit area. They are ranged in the order of 10⁻⁴ to 10⁻³ 1/s. The differences among Bintyo char, Bamboo char and graphite became smaller. The enthalpy of CO adsorption was estimated as about 230 kJ/mol for Bintyo char and Bamboo char, and about 280 kJ/mol for graphite.

Key words: Bintyo char; Bamboo char; activated carbon; coke; graphite; glassy carbon; reaction rate per unit mass; reaction rate per unit area; specific surface area; amount of CO adsorption; rate constant; activation energy; enthalpy of CO adsorption.

1. 緒言

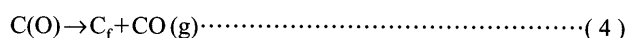
高炉内における鉄鉱石の還元の大部分はCOガスによる還元反応と、生成するCO₂とコークスのガス化反応の組合せで起こっている。すなわち、



このうち後半のCO₂とコークスのガス化反応が全体の反応を律速していると考えられている。したがって、高炉操業の低温化を目指す場合、ガス化反応の高速化と反応開始温度の低温化は重要な課題である。そのためには、ガス化反応機構と炭材構造の関係を明らかにし、上記課題を解決する方策を検討する必要がある。各種炭材のガス化に関する研究は従来より数多く行われてきている。その概要は稲葉によりまとめられている¹⁾。コークスについては小林と大森がそれまでの反応速度定数の比較検討を行っている²⁾。また、柏谷らは結晶化度の影響や鉄の触媒効果の検討を行っている^{3,4)}。しかし、反応の微細機構は単位質量あたりの反応速度をもって論じられ、化学反応律速の場合を扱ったものがほとんどである。実際の炭素材料は塊状であり、かつ多くの微細気孔をもつ多孔体である。したがって、

ガス化反応機構と炭材構造の関係を明らかにするには、まず、単位表面積あたりの反応速度を求めることが必要と考えられる。

一方、京谷と富田は石炭のガス化反応機構につき炭素表面上の中間生成物である含酸素化合物の生成を含む、より微細機構について以下のように概説している⁵⁾。炭素のCO₂によるガス化反応は以下のような2段階に分けて考えられている^{1,7)}。



まず、フリーな炭素C_f上にCO₂が解離吸着し、COを放出するとともに、炭素表面上に反応中間体である含酸素化合物C(O)を作る。次にそのC(O)がCOとして脱離し、その結果としてC_fを残す。この含酸素化合物の量はRSA (mol CO/g)で表され、過渡応答法(Transient Kinetics)と呼ばれる方法で評価される⁶⁾。反応速度はトータルの表面積ではなく、RSAとの間には良好な相関があると報告されている⁶⁾。

そこで、本研究では、構造の大きく異なると考えられる各種炭材のCO₂との反応速度の比較を行うとともに、過渡応答より評価するRSAとBET比表面積(m²/g)の測定を行

平成14年9月2日受付 平成14年12月16日受理 (Received on Sep. 2, 2002; Accepted on Dec. 16, 2002)

* 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibiyaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580)

*2 豊橋技術科学大学大学院生 (現: サントリー (株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Suntory Ltd.)

*3 豊橋技術科学大学大学院生 (現: 日立金属 (株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Hitachi Metals Ltd.)

い、上記の反応機構に基づき、化学反応速度論的に有意義な速度定数を求めることを目的とした。

2. 研究方法

2.1 実験方法

Fig. 1に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。反応管はムライト製で、内径48mm、長さ1mである。反応管の試料セット位置より30mm下の位置まで直径8mmのアルミナボールを充填し、導入ガスを予熱した。試料の重量測定には電子天秤を用い、その出力はRS232Cを介してパーソナルコンピュータに取り込み、自動記録した。排ガス中のCO濃度は赤外線ガスモニターを用いて、5sごとに目視し、記録した。

試料をバスケットにのせ、炉内にセットした。N₂雰囲気下で炉を反応温度まで昇温した。炉内温度が反応温度に達し、試料重量が安定した時の重量を試料の初期重量とし、雰囲気をN₂からCO₂に切り替え、ガス化反応を開始した。重量変化は電子天秤により連続的に測定した。反応速度は試料の反応率の経時変化より算出した。目標の反応率（ほとんどの場合10%）までガス化させた後、雰囲気をCO₂からN₂に切り替えた。N₂窒素ガスに切り替えた後、試料から放出されるCO流量の過渡応答を測定し、RSAを求めた⁶⁾。試料はN₂雰囲気中で冷却し、取り出して、N₂を用いたBET法による比表面積測定を行った。炭材の種類は、グラッシーカーボン、グラファイト、コークス（3種類）、竹炭、備長炭、活性炭である。反応温度は、活性炭以外は1023~1173K、活性炭は873~1023Kである。ガス流量はN₂、CO₂ともに3 dm³ (STP)/minである。

2.2 解析方法

2.2.1 反応速度

(1) 単位質量あたりの反応速度 r_1

単位質量あたりの反応速度 r_1 を(5)式のように定義した。

$$r_1 = \frac{dX}{dt} \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 X は反応率で、次式で与えられる。

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \dots\dots\dots (6)$$

ここに、 W_0 と W_t は試料の初期および時間 t における質量である。この反応速度の表現は多くの研究において採用されている。

(2) 単位表面積あたりの反応速度 r_2

化学反応速度論に基づく速度定数を求めるには、反応速度をmol/m²/sで表す必要がある。そこで、ガス化反応による試料の質量変化をモル換算し、初期質量で割る。さらに、

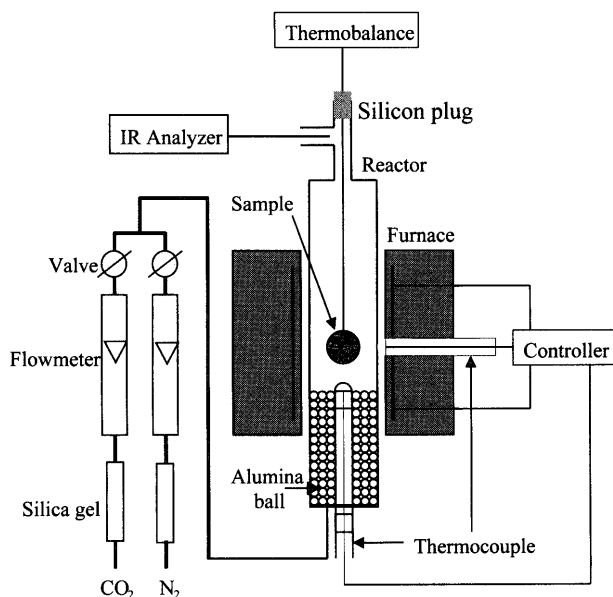


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

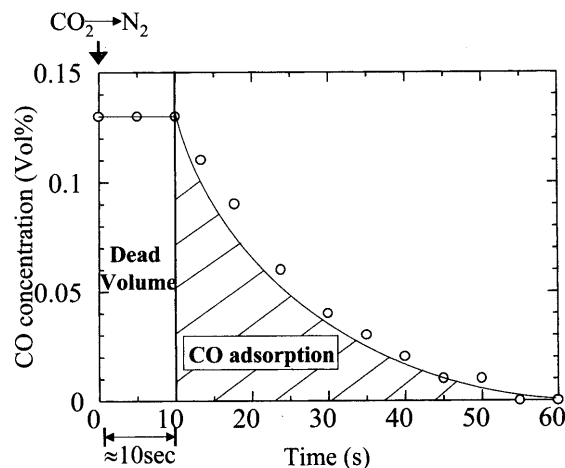


Fig. 2. An example of transient response for RSA determination.

その値を比表面積で割ることにより単位表面積あたりの反応量を算出した。その経時変化の勾配より単位表面積あたりの反応速度 r_2 (mol/m²/s) を求めた。 r_1 との関係は次式の通りである。

$$r_2 = \frac{r_1}{McA} \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 Mc は炭素の原子量、 A は単位質量あたりの表面積である比表面積(m²/g)である。なお、比表面積は反応終了後に測定している。

2.2.2 CO吸着量の評価

Fig. 2に、雰囲気ガスをCO₂からN₂に変えた時の排ガス中CO濃度の経時変化（過渡応答）の一例を示す。プロットは5sごとに読みとった値である。雰囲気切り替え後約10sまでは濃度は一定値を示すが、以後減少する。ガス系

列内のプラグフローを仮定すれば、この減少している時期に検出されるCOは含酸素化合物として吸着していたものが脱離してきたものと考えられる。この曲線部分の下の面積とN₂ガス流量の積より、試料のCO吸着量(mol)を求め、試料1gあたりのCO吸着量をその試料のRSA (mol CO/g)とした⁹⁾。

各種炭材のRSAを比表面積で割ることにより単位表面積あたりのCO吸着量Γ_{CO} (mol CO/m²)を得た。

3. 実験結果

3.1 反応速度

3.1.1 単位質量あたりの反応速度r₁

Fig. 3に、1073Kにおける各種炭材の質量変化割合の経時変化を示す。コークスおよびグラファイトのガス化反応は徐々に加速することが分かった。これは、試料作製時に微粉末が試料の気孔を塞いでいたが、反応によりそれが除かれ反応速度が大きくなったためと考えられる。微粉末除去後は、質量は直線的に減少した。この間の反応面積は一定と考えられる。これらのデータを反応率に変換し、その経時変化の直線部分の傾きより各種炭材の反応速度r₁を算出した。

各種炭材の反応速度r₁のアレニウスプロットをFig. 4に示す。備長炭と竹炭の反応速度はほぼ等しく、各種炭材中では最大であった。これらは微細気孔を多く含む多孔体であり、反応速度が大きいのは、後述のように、比表面積が大きいことも一つの要因と考えられる。コークスは代表値としてNo. 1のものを示したが、グラファイトとほぼ等しく、備長炭、竹炭より約一桁小さかった。グラスシーカーボンは最小で、グラファイト、コークスより約一桁小さかった。活性炭は測定温度範囲が低温であったが、備長炭、竹炭のほぼ外挿上にあった。これらの直線の傾きから各種炭材の見かけの活性化エネルギーを算出し、Table 1に示した。備長炭は182 kJ/mol、竹炭は181 kJ/mol、グラファイトは217 kJ/molであり、グラファイトは備長炭、竹炭に比べ多

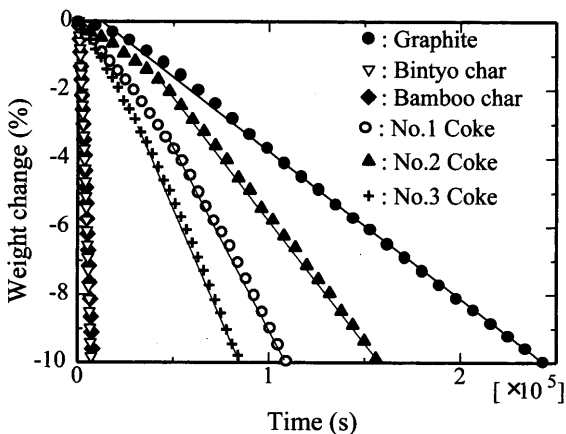


Fig. 3. Examples of weight change at 1073K.

少大きな活性化エネルギーを持っていることがわかった。また、コークスのr₁はほぼグラファイトと同じであり、活性化エネルギーは、No. 1~3で、それぞれ、204, 204, 199 kJ/molであった。グラスシーカーボンは211 kJ/mol、活性炭は149 kJ/molで最小の活性化エネルギーであった。小林、大森²⁾はコークスの見かけの活性化エネルギーとして、200~280 kJ/molと報告している。本実験結果は彼らの範囲の下限に相当している。また、大きく構造が違うと考えられる炭種間で活性化エネルギーにあまり大きな差はないことがわかった。

3.1.2 単位表面積あたりの反応速度r₂

Table 2に各種炭材の比表面積測定の結果を示す。備長炭、

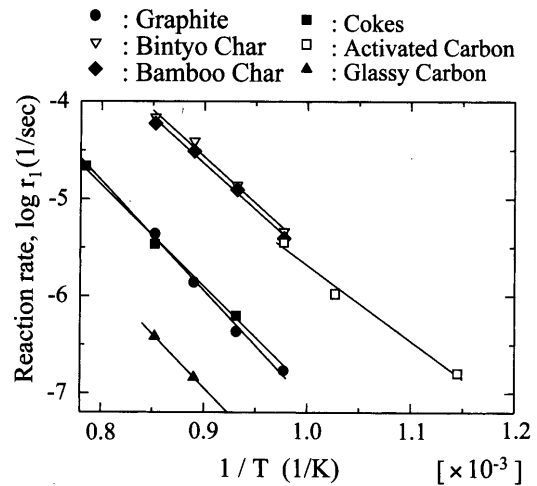


Fig. 4. Reaction rate per unit mass at different temperature.

Table 1. Activation energy for the reaction with CO₂.

	Deduced activation energy (kJ/mol)
Graphite	217
Bintyo char	182
Bamboo char	181
Cokes	200
Grassy carbon	211
Activated carbon	149

Table 2. Specific surface area estimated by BET method.

	BET surface area (m ² /g)
Bintyo char	320
Bamboo char	600
Graphite	1.79
No.1 Coke	61.0
No.2 Coke	45.6
No.3 Coke	121

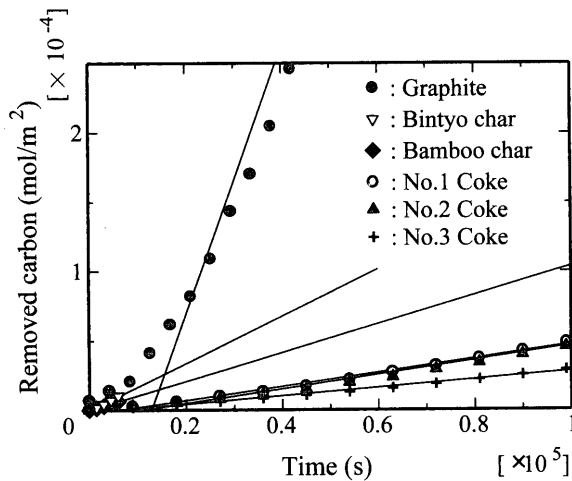


Fig. 5. Change in the amount of removed carbon per unit area at 1073K.

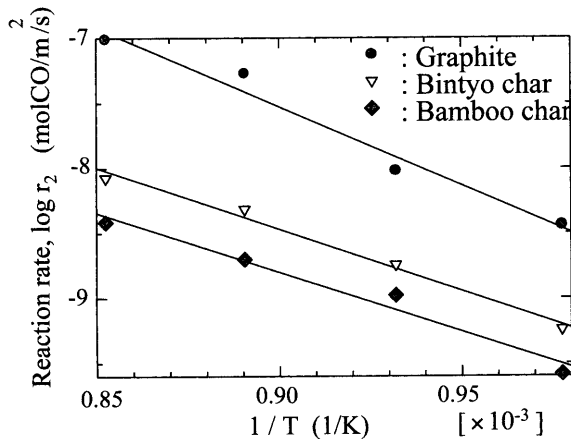


Fig. 6. Reaction rate per unit area at different temperature.

竹炭は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 台，コークスは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 台，グラファイトは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 台であった。このデータと Fig. 3 の質量変化より，単位面積あたりの反応量を求めた。その 1073K における経時変化の例を Fig. 5 に示す。このグラフの直線部の傾きより各種炭材の反応速度 r_2 を算出した。その結果，グラファイトの 9.56×10^{-9} ，備長炭の 1.80×10^{-9} ，竹炭の 1.05×10^{-9} ，No. 2 coke の 5.22×10^{-10} ，No. 1 coke の 5.04×10^{-10} ，No. 3 coke の 2.93×10^{-10} （単位はいずれも $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ）の順で r_2 が小さくなることがわかった。単位表面積あたりの反応速度の面から考えるとグラファイトは，非常に効率的なガス化をすることがわかった。備長炭，竹炭はグラファイトより約一桁小さく，コークスは備長炭，竹炭の約2分の1であった。

Fig. 6 に備長炭，竹炭，グラファイトの反応速度 r_2 の Arrhenius プロットを示す。いずれの温度においても，単位表面積あたりの反応速度は，グラファイトの方が備長炭，竹炭より約一桁大きかった。この傾きから活性化エネルギーを算出した結果，備長炭は $182 \text{ kJ}/\text{mol}$ ，竹炭は $181 \text{ kJ}/\text{mol}$ ，グラファイトは $217 \text{ kJ}/\text{mol}$ であった。

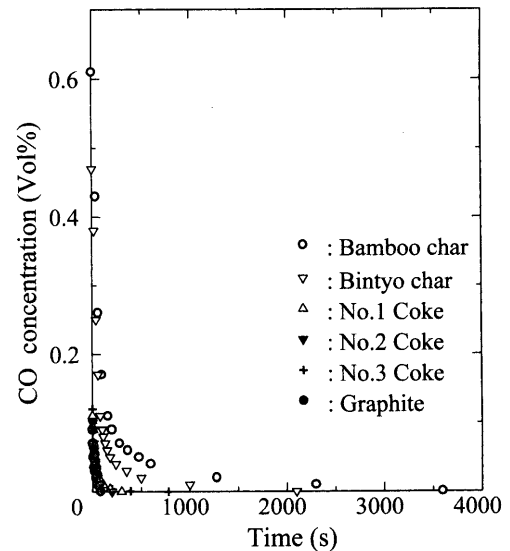


Fig. 7. Transient response of CO desorption at 1073K.

3.2 CO吸着量

3.2.1 RSA

Fig. 7 に，反応温度 1073K ，反応率 10% における各種炭材の CO 過渡応答を示す。このグラフの曲線下の面積より RSA 求めた。その結果，竹炭の 100×10^{-5} ，備長炭の 68.7×10^{-5} ，No. 3 coke の 6.66×10^{-5} ，No. 1 coke の 6.42×10^{-5} ，No. 2 coke の 4.17×10^{-5} ，グラファイトの 1.57×10^{-5} （単位はいずれも $\text{mol CO}/\text{g}$ ）の順で RSA が大きいことがわかった。単位質量あたりでみると，竹炭は大きな CO 吸着量を持っていることがわかった。

3.2.2 単位表面積あたりの CO 吸着量

RSA と Table 2 に示す各炭素材料の比表面積より，単位表面積あたりの CO 吸着量 Γ_{CO} ($\text{mol CO}/\text{m}^2$) を算出した。その結果，グラファイトの 8.79×10^{-6} ，備長炭の 2.15×10^{-6} ，竹炭の 1.67×10^{-6} ，No. 1 コークスの 1.05×10^{-6} ，No. 2 コークスの 0.915×10^{-6} ，No. 3 コークスの 0.552×10^{-6} （単位はいずれも $\text{mol CO}/\text{m}^2$ ）の順で大きいことがわかった。この関係は RSA のものと大きく異なり，単位表面積あたりでみると，グラファイトは大きな CO 吸着量を持っていると考えられる。Fig. 8 に，備長炭，竹炭およびグラファイトについての Γ_{CO} ($\text{mol CO}/\text{m}^2$) の温度依存性を示す。両者の間には Arrhenius タイプの関係が認められた。いずれの温度においても，備長炭と竹炭の Γ_{CO} ほぼ等しく，グラファイトより一桁半ほど小さいことがわかる。

3.3 反応速度 r_2 と Γ_{CO} との相関関係

Fig. 9 に，反応温度 $1023 \sim 1173\text{K}$ における各種炭材の反応速度 r_2 と Γ_{CO} の関係を示す。いずれにおいても r_2 と Γ_{CO} の間に直線関係があった。すなわち， Γ_{CO} が大きいほど，反応速度も大きいと考えられる。

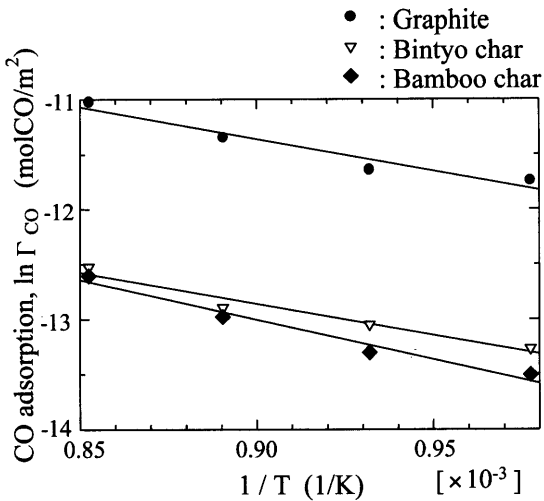


Fig. 8. Amount of CO adsorption per unit area at different temperature.

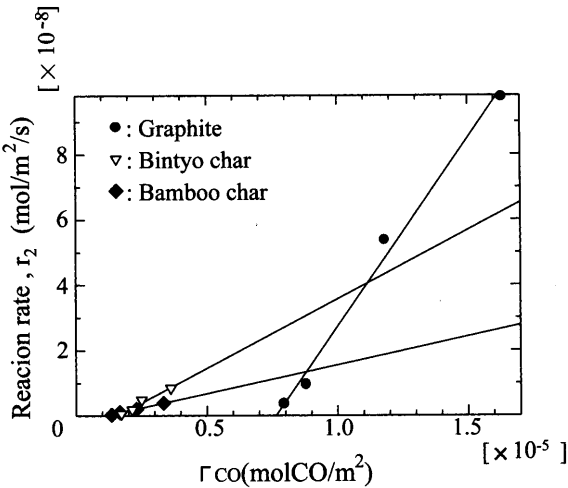
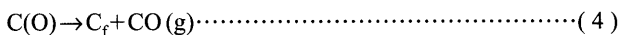
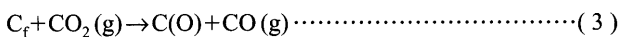


Fig. 9. Relation between reaction rate and amount of CO adsorption.

4. 考察

4.1 反応機構

炭素のCO₂によるガス化反応は以下のような2段階に分けて考えられている^{1,7)}。



一般に、(3)式は速く、平衡状態にあり、(4)式が律速段階と考えられている。Γ_{CO}は含酸素化合物の濃度に対応すると考えれば、上記の反応速度とΓ_{CO}の関係は容易に理解できる。

4.2 反応速度定数の評価

従来の反応速度定数は、単位質量あたりの反応速度をもとに求められており、反応表面積に関する考慮はされてい

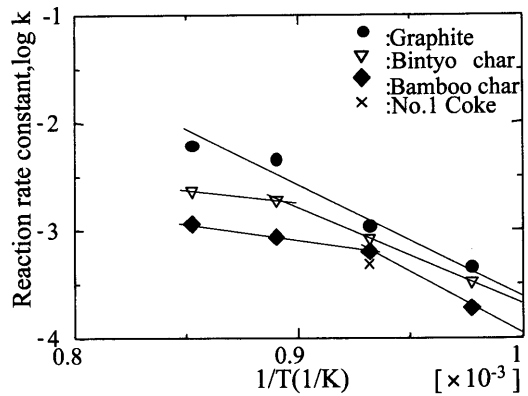


Fig. 10. Reaction rate constant for CO desorption at different temperature.

ない。しかし、真の反応速度定数は、単位表面積あたりで評価されるべきものと考えられる。本実験では、単位表面積あたりの反応速度 r_2 と単位表面積あたりのCO吸着量 Γ_{CO} が求められているので、それらを用いて反応速度定数 k を求めることができる。

上記のように反応は(4)式によって律速されていると考えられている。そこで、含酸素化合物の濃度を単位表面積あたりのCO吸着量 Γ_{CO} に等しいと仮定し、 Γ_{CO} を用いて単位表面積あたりの反応速度 r_2 を表せば、

$$r_2 = k\Gamma_{CO} \dots\dots\dots(8)$$

となる。ここに、 k (1/s)は反応速度定数である。この速度定数は、反応表面積の影響を除いたものとなっており、各炭材に固有の反応速度定数と考えることができる。

Fig.10に、グラファイト、備長炭、竹炭およびコークスについて求めた k のArrheniusプロットを示す。Fig.5と比べると、グラファイトと備長炭、竹炭の差は小さくなっていることがわかる。また、コークスもほぼ同じ値である。ただし、高温側で、備長炭と竹炭で直線からずれるのは、細孔内のガス拡散の抵抗が無視できなくなることを示唆している。この速度定数が炭材の構造によってどう違うのかは今後の検討課題である。

4.3 吸着エンタルピーの算出方法

上記の反応機構において、(3)式は平衡にあると考えられている。そこで、この平衡関係から吸着エンタルピーの算出を試みた。圧力 P_{CO_2} はほぼ1atmとし、 P_{CO} は反応速度から評価した。また、フリーなエッジ炭素濃度 Γ_c は温度によらず一定と仮定すると、次式より(3)式のエンタルピー変化 ΔH° が求められる。

$$\ln \Gamma_{CO} + \ln P_{CO} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots(9)$$

(9)式の左辺を温度の逆数に対してプロットし、その傾きと、気体定数 R より吸着エンタルピーを算出した。

Fig.11にその結果を示す。(9)式の左辺と温度の逆数の

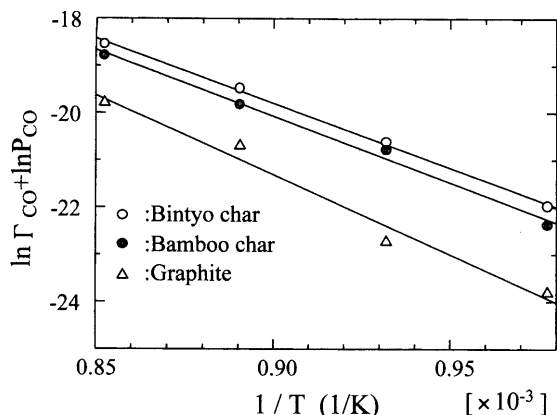


Fig. 11. Plot to estimate enthalpy of CO adsorption according to Eq. (6).

間には良好な直線関係が得られた。その直線の傾きから求めた吸着エンタルピーを Table 3 に示す。備長炭、竹炭は約 230 kJ/mol でほぼ等しく、グラファイトは約 280 kJ/mol と多少大きかった。従来、このような方法で求められた吸着エンタルピーの報告は見あたらない。小林、大森²⁾は反応速度式の解析から、酸素のークスへの吸着反応のエンタルピーとして、56~68 kJ/mol という値を報告している。これらに比べれば、本実験結果は約 4 倍の値である。

5. 結言

(1) 単位質量あたりの反応速度は、備長炭、竹炭、活性炭がほぼ等しく、最大であった。グラファイトとークスはほぼ等しく、備長炭等より約一桁小さかった。最小はグラッシーカーボンで、グラファイト等よりさらに約一桁小さかった。

(2) 活性化エネルギーは、炭種間であまり差がなく、180~220 kJ/mol の範囲にあった。

(3) 比表面積の測定結果を用いて、単位面積あたりの反応速度を求めたところ、逆に、グラファイトの方が備長

Table 3. Enthalpy of CO adsorption.

	ΔH^0 (kJ/mol)
Bintyo char	229
Bamboo char	235
Graphite	281

炭、竹炭より約一桁大きかった。

(4) 反応停止後の過渡応答より、CO 吸着量を求めたところ、反応速度と正の相関があった。このことより、ガス化反応が CO の脱離過程により律速されているという従来の説が確かめられた。

(5) 単位面積あたりの反応速度と単位面積あたりの CO 吸着量より、反応界面積によらない反応速度定数を得た。それは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 1/s のオーダーであり、備長炭、竹炭とグラファイトの差は小さくなった。

(6) CO の吸着エンタルピーを算出した結果、備長炭、竹炭は約 230 kJ/mol、グラファイトは約 280 kJ/mol であった。

本研究は、科学技術庁（現文部科学省）振興調整費による科学技術総合研究「エネルギー半減・環境負荷ミニマムを目指した高炉の革新的製錬反応に関する研究」の一環として遂行されたものである。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) S.Inaba: Private communication.
- 2) S.Kobayashi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1081.
- 3) Y.Kashiwaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1254.
- 4) Y.Kashiwaya, S.Nakaya and K.Ishii: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 759.
- 5) T.Kyotani and A.Tomita: *J. Jpn. Energy Soc.*, **72** (1993), 378.
- 6) A.A.Lizzio, H.Jiang and L.R.Radovic: *Carbon*, **28** (1990), 7.
- 7) S.Ergun: *J. Phys. Chem.*, **7** (1956), 480.