



Title	コークスガス化反応における水性ガス反応の種類
Author(s)	柏谷, 悦章; Kashiwaya, Yoshiaki; 石井, 邦宜 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 37-44
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42353">https://hdl.handle.net/2115/42353</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_37-44.pdf



## コークスガス化反応における水性ガス反応の種類

柏谷 悦章 石井 邦宜

(平成4年9月18日受理)

### Water gas reaction in coke gasification by $H_2O$ .

Yoshiaki KASHIWAYA, Kuniyoshi ISHII

(Received September 18, 1992)

#### Abstract

Gasification reaction of metallurgical coke by Ar- $H_2$ - $H_2O$  mixtures at 1273, 1473 and 1673K was investigated. The determination of reaction rate was made by gas analysis method using both Quadrupole mass spectrometer (QMS) and Infrared gas analyzer. The gas analysis method is so useful for not only the quantifying the reaction rate but also the estimating the kinds of reactions occurring in  $H_2O$ -coke gasification. The consideration of the kinds of reactions were made by using the thermodynamic characterization of produced gas composition and the variation of the amount of each produced gases ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ) according to reaction temperature. The kinds of reactions in the region above 1273K were elucidated.

In coke gasification by  $H_2O$ , the main reaction is water gas reaction I. The generation of  $CO_2$  is caused by water gas reaction II and the possibility of water gas shift reaction is very low. Further, owing to produced  $CO_2$ , Boudouard reaction occurs and it becomes prominent in high temperature range.

#### 1. 緒 言

コークス-鉄鉱石混合層では、ガス化反応と還元反応の相乗的促進効果が認められており<sup>1)</sup>、反応ガスに  $H_2$  を添加した場合には、水性ガス反応がこれに関与していることも考えられる。還元ガスに、 $H_2$  添加したときの還元促進効果について、 $H_2$  による速い還元速度は、還元生成物  $H_2O$  の  $H_2$  への再生反応による<sup>2)</sup>として、水性ガスシフト反応および水性ガス反応の両方の寄与が考えられており、どちらが主体であるかは結論されるまでには至っていない。

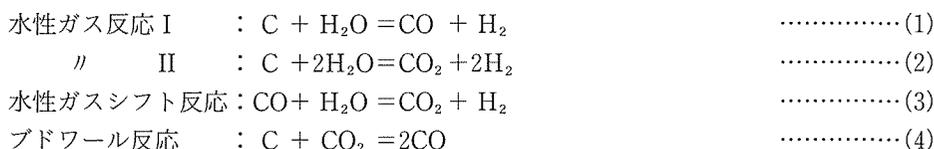
水性ガス反応の速度や機構に関して多くの研究があるが、大部分は、各種のチャー<sup>2-3)</sup>やグラフアイト<sup>4-7)</sup>を対象としたもので、コークスを用いた実験は少ない。宮坂ら<sup>8)</sup>は小粒状のコークスを  $N_2$ - $H_2O$ ,  $H_2$ - $H_2O$  混合ガスと反応させ、 $H_2$  は反応速度に影響しないと報告している。また、高谷らは<sup>9)</sup>白金バスケットを用いた実験から、 $H_2$  は反応速度を抑制するように働くと報告している。このように、これまでの報告の間には多くの不一致が存在する。また、各ガスの反応抑制効果の

有無のみならず速度式の型、反応機構などのような、非常に本質的事項に関しても異なっている。

これらの違いは、実験方法や試料の違いだけによるのではなく、解析にあたって、ガス化反応を構成する基本反応をどのように組み合わせるかということから生じている。コークスを単純化して純炭素とみなした場合でも、C-H<sub>2</sub>O系の反応には、幾種類の反応が同時に生起しており、これがどのように連鎖して生じているかについての認識が研究者によりバラバラであるということから生じる。

マクロな反応系においてどのような反応が生じているかを明らかにするためには、正確なガス分析が有効である。多くの報告が、熱天秤による重量減少だけに基づいて、C-H<sub>2</sub>O系の反応を論じている中で、J. Gadsby ら<sup>2)</sup>、F. J. Long ら<sup>3)</sup>は、ガス分析も併せて行ない、複雑な反応系の考察を詳細に行なっている。しかしながら、当時（約50年前）のガス分析技術では、精度を上げるために多くの試料量（反応生成ガス量）を必要とした。このため彼らのコークス充填層の高さは約10cmにも達した。このとき彼らは、解析にあたって層内の温度分布を考慮したもの、充填層内のガス組成分布、すなわち反応率分布を考慮していない。

実際の水蒸気と炭素の反応は単純ではなく、J. Gadsby らによれば、以下の反応の組合せによると考えられる<sup>2)</sup>。



J. Gadsby らは、1000~1150K の C-H<sub>2</sub>O 系の反応において、CO<sub>2</sub> ガスは、水性ガスシフト反応(3)によって生成するとしている。しかしながら、水性ガス反応II(2)については、実際に存在するの否かほとんど検討されておらず、その後の他の研究者らによってもほとんど触れられていない。

上記のような反応の組合せからみて、速度解析にあたっては、反応量ばかりでなく、反応に関与する各種ガスの組成変化の情報が不可欠である。本研究では、高炉炉内における要素反応研究の観点から、1273~1673K のコークス-H<sub>2</sub>O 間の水性ガス反応について、小粒コークスの小型充填層を用いて、反応過程をガス分析法により定量調査した。この結果をもとに、反応過程の熱力学的な特性を明らかにし、上記の(1)~(4)の反応がどのように、関連して生じているか考察した。

## 2. 実験方法

図1に実験装置の概略を示す。反応ガスは、各成分を熱質量型流量調節器(MFC)でそれぞれ所定流量に調整してから混合した。反応ガスがH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O混合ガスでも、生成ガス中には、CO、CO<sub>2</sub>が含まれるので、分析計(四重極質量分析計(QMS)および赤外線分析計)の較正のために、COとCO<sub>2</sub>用のMFCが用意され、by-passにおいて使用出来るようになっている。

H<sub>2</sub>Oガスの発生法には、予め流量制御したAr-H<sub>2</sub>混合ガスとO<sub>2</sub>ガスを、白金触媒によって直接反応( $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ )させる方法を採用した。H<sub>2</sub>O発生管はアルミナ製で、内部にガス混合器と白金アスベストを組み込んだ単純な構造をしている。燃焼をすみやかにスタートさせ、かつ生成したH<sub>2</sub>Oガスを凝縮させないために、アルミナ管の外側にはヒータを巻いた。乾燥ガスをQMSで分析した結果、O<sub>2</sub>は検出されず、完全に消費されていることがわかった。

H<sub>2</sub>O発生器以降の配管は、炭材と反応したのちの排ガスを乾燥するためのリービヒ冷却管に至るまで、全て400Kの恒温槽に収納した(図1中に、太線で囲み、“Heater”と示した)。これによ

り、高濃度 (80% H<sub>2</sub>O 以上) にいたるまで脈動もなく、H<sub>2</sub>O ガスを含み混合ガスを安定して流すことができた。

ガス分析器には四重極質量分析計 (QMS) を用いた。一台の装置で多成分のガスを分析でき、特に H<sub>2</sub> のような軽い分子の検出感度が高く、本研究には適している。これを定量目的に用いる場合、ピーク強度に対する被検ガスの組成や分析部へのガス導入圧力の変動をキャンセルするため、流量既知の内部標準ガスを用いた<sup>10)</sup>。今回は希釈ガス Ar をその目的にあてた。生成ガス中の H<sub>2</sub>O ガスは、QMS の感度を低下させるため、リービヒ冷却管とモレキュラーシーブ (3A) を用いて 2 段に乾燥してから分析した。このとき、H<sub>2</sub>O 流量は H<sub>2</sub> バランスから決定した。また、ガス分析器として CO と CO<sub>2</sub> の二台の

赤外線分析計を同時に使用した。CO や CO<sub>2</sub> 濃度が高い場合、赤外線ガス分析計の方が、より高い精度で定量出来るからであり、本実験では、これら二つの分析計を適宜組み合わせ使用した。なお、MFC を含めた実験装置全体の温度変化を最小に保つことで、どちらの分析計の精度もカタログ値よりも向上し、精度 ±0.1% 程度まで高めることが出来た。分析計を通過したガスは、最後には基準湿式流量計に集められ、ここで、再び全流量が測定された。この値は、温圧補正を施して質量流量に換算された。このように、反応炉入口と出口のガス流量差からも、コークスのガス化量が測定されるシステムとなっている。

反応炉は、複螺旋型 SiC 発熱体を使用する管状炉で、この中に両端を O リングシールしたムライト製反応管 (内径 35mm × 長さ 600mm) が設置されている。試料容器は内径 20mm のアルミナ管で、途中をアルミナ製の目皿で仕切って、深さ 40~70mm のるつぼとした。この中にコークス試料を入れ、通常 30mm の充填層を形成させる。反応ガスは、るつぼと反応管の隙間を通る間に予熱を受け、るつぼ上部から試料層に導入される。試料層温度は目皿の直下に挿入した B-熱電対で監視した。

試料は、製鉄用コークスを 9~16mesh に破碎したもので、通常 5 g (層高 30mm) を熱処理せずに用いた。

反応ガス流量は、2000cm<sup>3</sup>/min(STP) (空塔速度 10.6cm/s) を標準とし、一部の実験では、流量を増減させ、固定層としての特性について検討した。同様の検討は、試料層高を倍に変化させても行った。このとき、試料コークス量は 10g (層厚 60mm) とした。温度は、高炉の化学保存帯より下部の領域を想定して、1273K、1473K、1673K の 3 水準とした。ガス組成は、H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O を変

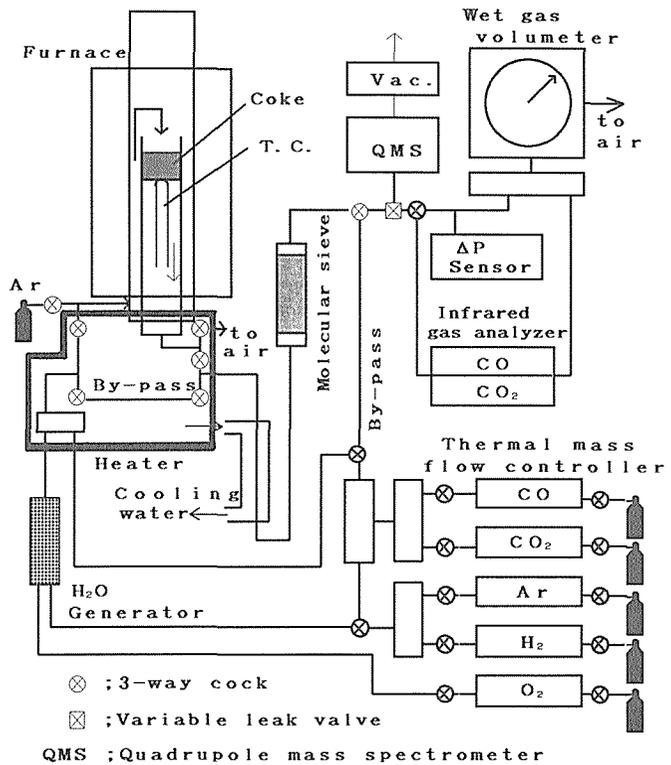


図1 実験装置の模式図

え、 $H_2O$ 78%まで実験した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ガス化反応におよぼす実験条件の影響

図2は、1273、1473および1673Kにおいて、 $Ar-2\% H_2-38\% H_2O$ 、 $2000cm^3/min$ (STP)、コークス5gの場合について、ガス組成変化からとまる層平均ガス化率(TCS: [-], (6)式)の時間推移を示したものである。

$$RCS = ([CO]_{out} - [CO]_{in} + [CO_2]_{out} - [CO_2]_{in}) \cdot 12 / (22414 \cdot W_0) \quad \dots (5)$$

$$TCS = \sum RCS \cdot \Delta t \quad \dots (6)$$

ここで、RCS : 層平均ガス化速度 (1/s)

[CO], [CO<sub>2</sub>] : CO, CO<sub>2</sub>の流量 (cm<sup>3</sup>/s(STP))

添え字 in, out : 試料層の入口, 出口を表わす

W<sub>0</sub> : コークス中初期固定炭素量(g)

Δt : 時間間隔 (s)

Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のガス化速度は、ほぼ同じ濃度の酸化性ガスCO<sub>2</sub>を含むAr-CO-CO<sub>2</sub>系に比べ1273Kで約4倍、1673Kで約1.4倍速い<sup>11)</sup>。反応の速い1400°CにおけるTCS曲線の勾配は、反応初期の値が大きく、時間とともに減少して一定値を示さない。TCS曲線の形状は、反応速度の大きさに影響され、その理由は以下のように考えられる。

① 充填層全体の反応率は未反応率に比例するため、厳密には反応時間の経過とともに見掛けの反応速度RCSは減少する。し

たがって、同じ時間で比較した場合、反応速度が大きいほど、その減少率が大きい。

② コークス中の炭素は、その結晶化度によって反応性が異なるため<sup>11)</sup>、実験初期には、反応性の高い無定形炭素の反応割合が高く、反応の進行とともにその割合が変化する。

反応が速い場合には、定常的な反応速度を定義しにくいだが、上記のような理由で、反応の極初期で、ガスの切り替えの影響が無い部分(約60~100s)をその条件における反応速度として採用し、以後の解析に用いた。また、反応中一定の反応速度を示す場合には、その値を用いた。

#### 3.2 ガス化反応におよぼすH<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O濃度の影響

図3は、層平均ガス化率(TCS)におよぼすH<sub>2</sub>濃度の影響を表わしたものである(1273K, 8% H<sub>2</sub>O)。H<sub>2</sub>濃度が増加するにつれ、TCSが減少しており、H<sub>2</sub>は、ガス化反応に対して抑制効果を持っていることがわかる。

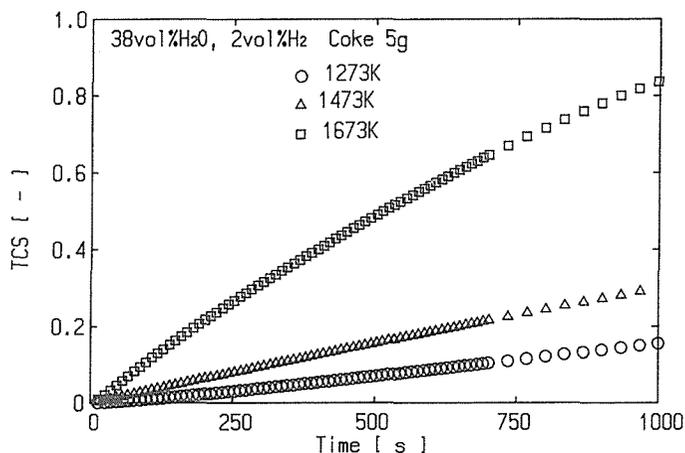


図2 ガス化反応に対する実験温度の影響

一方, H<sub>2</sub>O 濃度による影響を比較すると<sup>12)</sup>, ガス化反応速度 RCS は, H<sub>2</sub>O 濃度が約10%程度までは, 濃度に比例して増加するが, 10%以上の高濃度になると, H<sub>2</sub>O の増加率に比例せず, H<sub>2</sub>O にもある種の抑制効果が存在することを示している。このように, H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O ガスともなんらかの意味で, ガス化反応に対して抑制効果を持つことがうかがえる。

### 3.3 各反応の自由エネルギー変化によるガス化性向

上述したように, H<sub>2</sub>O によるガス化反応では, その生成物として, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> のガスが生成するため, 非常に多くの反応 (反応(1)~(4)) が存在する。Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系のガス化性向を調査する一助として, 排ガスからみた反応の熱力学的検討を行った。図4, 図5, 図6および図7に各反応の自由エネルギー変化 ( $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$ ,  $K_p$ : 反応のガス比) の時間推移を示す。各反応の標準生成自由エネルギー  $\Delta G^\circ$  の算出には, JANAF の熱力学データ<sup>13)</sup> を用いた。反応のごく初期を除いて,  $\Delta G$  は大きな時間変化を示していない。ブドワール反応は, -80~-110kJ/mol の間にあり, 排ガスはガス化能力を有している。水性ガス反応 I と II は, 1400°C の高温になり反応が速くなるといずれも, -40~-60 kJ/mol へと平衡に大きく近づいているが, 水性ガスシフト反応は, 正の自由エネルギー変化を示している。これは, CO<sub>2</sub> の生成が水性ガスシフト反応を経由せずに生起していることを示している。つま

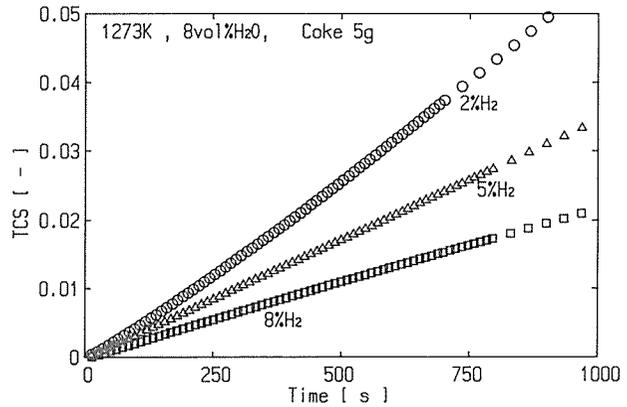


図3 ガス化反応に対する H<sub>2</sub> 濃度の影響

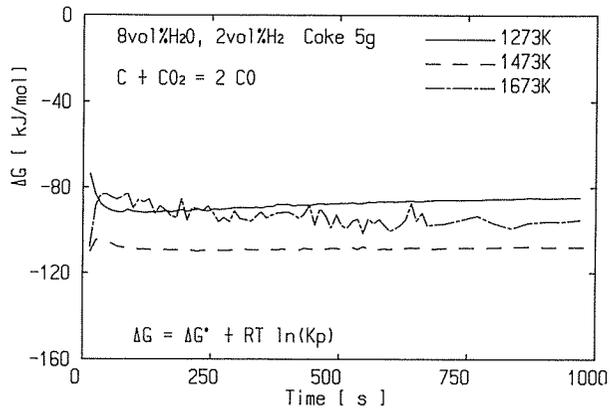


図4 ガス化実験におけるブドワール反応の自由エネルギー変化

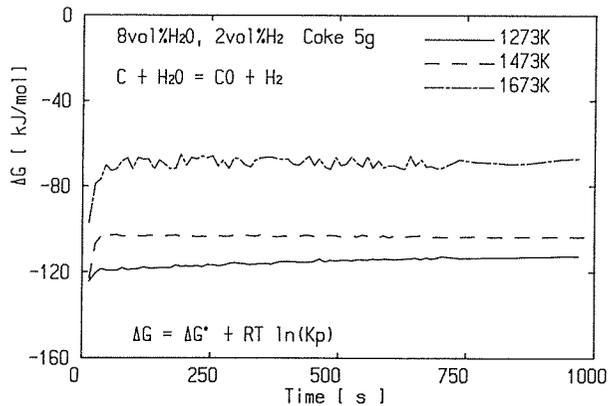
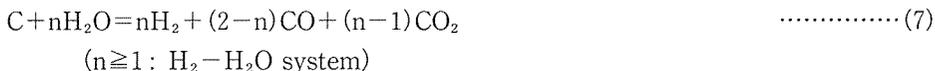


図5 ガス化実験における水性ガス反応 I の自由エネルギー変化

り、CO<sub>2</sub>の生成は、水性ガス反応IIによって生成していると考えられる。

各反応の標準生成自由エネルギー(ΔG°)の温度変化を計算し、単純に熱力学的な性向を比較した場合、水性ガスシフト反応が他の三つのガス化反応に較べて、高温になるほど生じにくいことがわかる。また、J. Gadsbyら<sup>2)</sup>、F. J. Longら<sup>3)</sup>が実験した温度範囲(1000~1150K)が、本実験の温度範囲と比較して、水性ガスシフト反応が起きやすい条件にある。水性ガスシフト反応は、一見、気相-気相反応であるが、ほとんど固体上の活性点を媒介にして進行するものと考えられる。コークスの場合には、活性な炭素が吸着点となり、酸化性のガス(H<sub>2</sub>O)がその吸着点に吸着したとき、炭素の移動(固相から気相への移動)を伴わない単独の水性ガスシフト反応が生起する可能性は、低いものと思われる。

見掛けの反応経路を含めて、H<sub>2</sub>Oによるガス化反応は以下の反応式で書き表わされる。



(7)式において、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の反応では、nは、1以上であり、n=1のとき水性ガス反応I、n=2のとき水性ガス反応IIを表わす。また、n=0のときは、CO-CO<sub>2</sub>系の反応でブドワール反応を表わす。(7)式を仮定したとき、反応層出口のCO、CO<sub>2</sub>から、nの値は次のように表わされる。

$$n = (2 \cdot CO_2 + CO) / (CO_2 + CO) \quad \dots\dots\dots (8)$$

図8は、種々の実験条件について、nの値を求めプロットしたものである。nの値は、全ての条件で1以上であることから、大部分が水性ガス反応Iであり、ある割合で水性ガス反応IIが生起していることを示す。また、CO<sub>2</sub>が存在すると、必然的にブドワール反応が生じ、排ガス組成におけるCO<sub>2</sub>量は、実際に生成したCO<sub>2</sub>量より少ないと考えられる。したがって、実際のn値はさらに大きい(水性ガス反応IIの割合が大きい)ものと思われる。事実、温度が高くなるにしたがっ

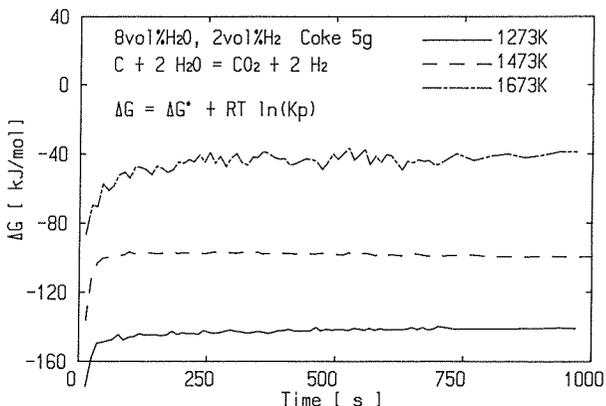


図6 ガス化実験における水性ガス反応IIの自由エネルギー変化

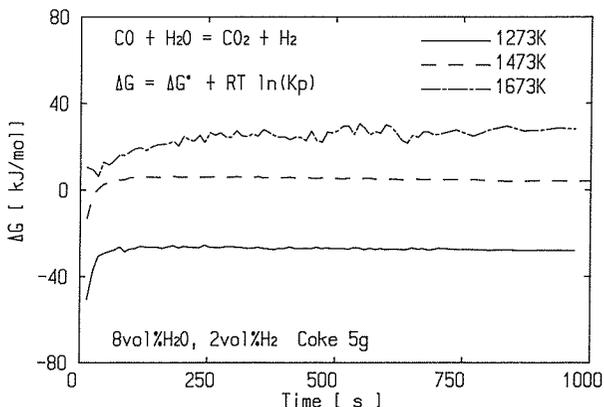


図7 ガス化実験における水性ガスシフト反応の自由エネルギー変化

て  $n$  値が低くなり、ブドワール反応の影響が大きいことを示している。1673K の反応では、ブドワール反応の速度は非常に速く、生成した  $\text{CO}_2$  は、ほとんど  $\text{CO}$  に転換されるため、 $n$  の値が1 に近づいてるものと考えられる。

図9は、排ガス組成における  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  濃度を、反応温度に対してプロットしたものである。発生した  $\text{CO}$  ガス量は、反応温度が上がるに従って、増加している。しかしながら、発生  $\text{CO}_2$  ガス量は、1273~1473Kの間では増加しているが、1473~1673Kの間で減少するかまたは増加傾向が鈍化している。この温度でブドワール反応が非常に速いことを示すものと思われる。さらに、もし生成した  $\text{CO}_2$  が、水性ガスシフト反応によって出来たものであれば、発生  $\text{CO}$  ガス量も、それほど大きく増加しないものと考えられる（本実験の条件では、水性ガスシフト反応が存在した場合、 $\text{H}_2\text{O}$  ガスと  $\text{CO}$  ガスが消費される方向にすすむ）。

#### 4. 結 言

本研究では、小粒コークスの充填層を用いて、 $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$  系のガス化速度を測定した。

$\text{H}_2\text{O}$  によるガス化反応は、多反応同時並発反応であり、関係する分子種も多く複雑である。しかしながら、ガス分析を併用した実験によって、排ガス組成の熱力学的特性や実験条件による変化などから、どのような反応が存在しているか推定出来た。これらのことから、次のような知見が得られた。

- (1)  $\text{H}_2\text{O}$  によるコークスのガス化反応において、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  には、なんらかの意味で反応の抑制効果が存在する。
- (2)  $\text{H}_2\text{O}$  によるガス化反応では、水性ガス反応 I が主な反応であるが、水性ガス反応 II もかなり

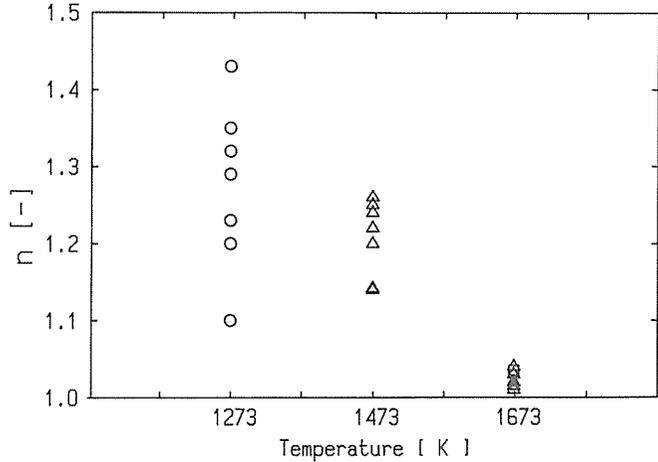


図8 実験条件による、 $n$  値の変化

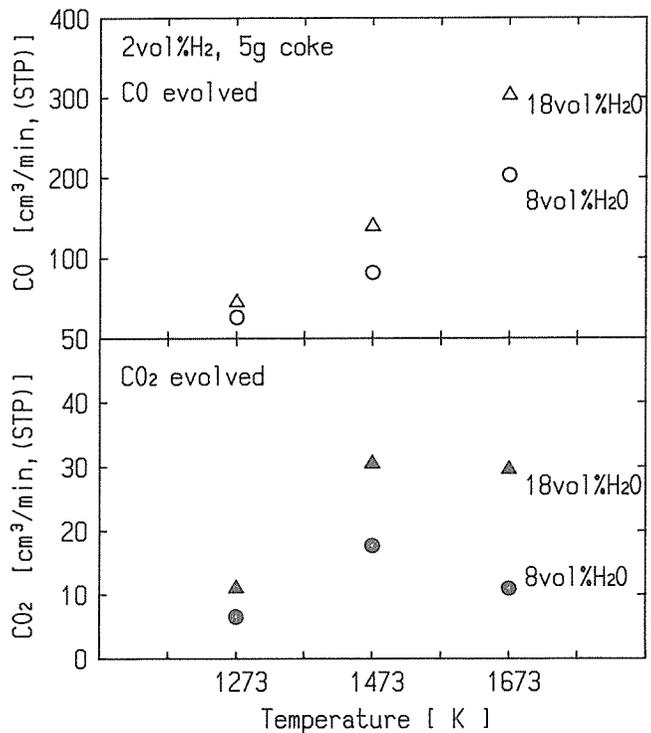


図9  $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  ガスの発生量

の割合で生じている。その結果、生成した  $\text{CO}_2$  により、ブドワール反応も生じる。

- (3) 1273K 以上でガス化反応が顕著になる温度域では、水性ガスシフト反応が生起している可能性は非常に低い。

#### 参考文献

- (1) 近藤真一, 石井邦直, 柏谷悦章, 葛西直樹: 学振54委-No.1823 (昭和62年7月)
- (2) J. Gadsby, C. N. Hinshelwood and K. W. Sykes: Proc. Roy. Soc., A187 (1946), p. 129.
- (3) F. J. Long and K. W. Sykes: Proc. Roy. Soc. A193 (1948), p. 377
- (4) J. S. Binford, Jr and Henry Eyring: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 486
- (5) D. L. Biederman, A. J. Miles, F. J. Vastola and P. L. Walker, Jr: Carbon, 14 (1976), p. 351
- (6) R. T. Yang and R. Z. Duan: Carbon, 23 (1985), p. 325
- (7) R. T. Yang and K. L. Yang: Carbon, 23 (1985), p. 537
- (8) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1427
- (9) 高谷幸司, 岩永祐治: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 594
- (10) 石井邦直, 秋山友宏, 柏谷悦章, 近藤真一: 北海道大学工学部研究報告, 132 (1986), p. 21
- (11) 柏谷悦章, 石井邦直: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1254
- (12) 近藤真一, 石井邦直, 柏谷悦章, 中谷庄一, 山下一紀: 学振54委-1851 (1988)
- (13) 熱化学データ表(JANAF Thermochemical Table 2nd ed.), (1975), [堀越研究所]