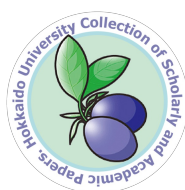




Title	H2Oによるコークスガス化反応の反応機構と速度解析
Author(s)	柏谷, 悦章; 石井, 邦宜
Citation	鉄と鋼, 79(12), 1311-1316 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.79.12_1311
Issue Date	1993-12-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75665
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal article
File Information	Tetsu-to-Hagane 79(12)_1311.pdf



H₂Oによるコークスガス化反応の反応機構と速度解析

柏谷 悦章*・石井 邦宜*

Reaction Mechanism and Kinetic Analysis of Coke Gasification by H₂O

Yoshiaki KASHIWAYA and Kuniyoshi ISHII

Synopsis : Kinetic analysis of coke gasification by H₂O was studied. The reaction mechanism was considered according to the restricting the adsorption site as the carbon having dangling bond at periphery of carbon net plane. The kinds of reactions estimated from reaction mechanism were consistent with the results of gas analysis in gasification experiment. From the reaction mechanism, rate equation which expressed the rate of three kinds of reactions (Water gas reaction I, Water gas reaction II and Boudouard reaction) was proposed.

That is,

$$K = \frac{S_T (k_{1-w1} P_{H_2O} + k_{1-B} P_{CO_2}) (1 + k_{1-w2})}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}}$$

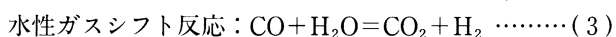
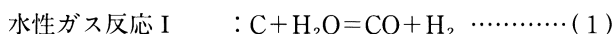
where S_T is the dimensionless concentration of adsorption site (or the number of carbon having dangling bond per a carbon atom). k_{1-w1} , k_{1-B} , k_{1-w2} are rate constant as promotion term of gasification, corresponding to Water gas reaction I, Boudouard reaction and Water gas reaction II, respectively. $k_2 \sim k_5$ are rate constant as restriction term by each gases. The results of calculation using the rate constants obtained by kinetic analysis have good agreement with the reaction rate but also the produced gas composition.

Key words : metallurgical coke ; gasification by H₂O ; kinetic analysis ; reaction mechanism ; water gas reaction ; water gas shift reaction ; Boudouard reaction.

1. 緒言

H₂Oによる炭材のガス化反応に関しては、反応機構をも含めた速度論的な研究が多く存在する^{1)~8)}。これらの研究で用いられた速度式は、Langmuir-Hinshelwood型の速度式であり、その導出には、下記に示す水性ガス反応Iを基本に反応機構を考察して導出したものである。これまでのH₂Oによるガス化反応には、多くの不一致(反応機構やH₂をはじめ共存するガス種の抑制効果の有無など)も存在する。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が幾種類存在し、どのような組合せ(または連鎖)で反応が進行しているかということから生じている。

J.Gadsbyらによれば、H₂Oによる炭材のガス化反応は、以下の反応の組合せによると考えられる¹⁾。



前報⁹⁾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-H₂O間の水性ガス反応について、反応過程をガス分析法により定量調査した。

その結果は、以下のようにまとめることができる。

(1) H₂Oによるガス化反応では、水性ガス反応Iが主であるが、水性ガス反応IIもかなりの割合で生じている。その結果、生成したCO₂により、ブドワール反応も生じる。

(2) 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。

本研究では、さらにコークスの微視的物理性状と結び付いた反応機構を考察し、速度式を導出して速度解析を行う。それによって、上記の各反応が各温度で、それぞれどのような割合で生じているかを明らかにすることが目的である。

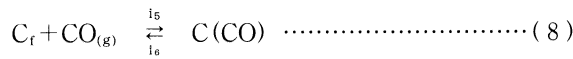
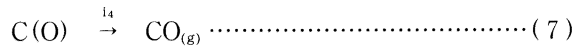
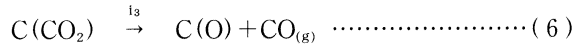
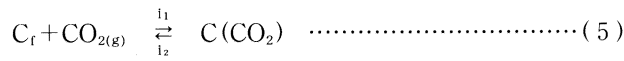
2. ガス化速度の解析

2・1 反応機構の考察と速度式の導出

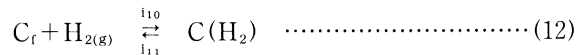
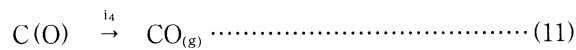
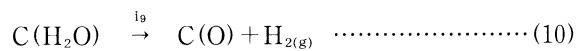
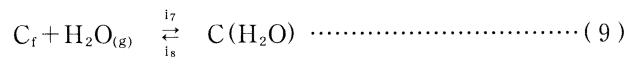
H₂Oによるガス化反応のメカニズムを考察する手法として、前報¹⁰⁾と同様の手法を用いた。つまり、CO₂のガス化反応の場合には、X線回折の結果から、吸着サイトを炭素網目平面周辺に存在するdangling bondを持った炭素であると限定した。H₂Oによるガス化反応においても、同様の方法でX線回折を行い、Laのみが反応後に小さくなっていることを確かめた。したがって、H₂Oのガス化反応における吸着サイトも、CO₂の場合と同様とする。このとき、H₂Oの吸着

から始まる各素反応を、CO₂のガス化反応と対比して表す。

まず、CO₂のガス化反応における各素反応は、(5)～(8)式のようになる¹⁰⁾。



同様に、H₂Oによるガス化反応は、(9)式～(12)式となる。



ここで、C_fはdangling bondを有する炭素で、吸着サイトを表す。C(O)、C(CO)、C(CO₂)、C(H₂)、C(H₂O)は、それぞれ炭素に吸着したO、CO、CO₂、H₂、H₂Oを示す。また、(9)～(12)式をまとめると水性ガス反応Iに一致する。

結晶中の炭素原子1個当りの吸着サイトの数S_Tは、次のように表される¹⁰⁾。

$$S_T = S_\theta + S_f \quad \cdots (13)$$

ここで、S_θ(=S_{CO₂}+S_{CO}+S_{H₂O}+S_{H₂}+S_O)は原子、分子によって占められた吸着サイト、またS_fは未反応の吸着サイトを表す。CO₂によるガス化反応の場合、(7)式を律速反応とした。同様に、H₂Oのガス化反応の場合は、(11)式を律速反応とする¹¹⁾。本質的に(7)式と(11)式は同じ反応となっている。このため、速度式の導出のうえで便宜的に、H₂OからのOとCO₂からのOを区別するために、次のように表す。

$$S_0 = S_{O-H} + S_{O-C}, (H_2O : S_{O-H}, CO_2 : S_{O-C}) \quad \cdots (14)$$

このとき、水性ガス反応Iの速度k_{w1}は、

$$k_{w1} = i_4 S_{O-H} \quad \cdots (15)$$

また、ブドワール反応の速度k_Bは、次のようになる。

$$k_B = i_4 S_{O-C} \quad \cdots (16)$$

定常状態を仮定し、(7)、(11)式以外は、平衡であるとすると未反応の吸着サイトの割合は次のように表される。

$$S_f = \frac{S_T}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \quad \cdots (17)$$

ここで、k₂=i₅/i₆、k₃=i₁(i₄+i₃)/(i₄(i₂+i₃))、k₄=i₁₀/i₁₁、

k₅=i₇(i₄+i₉)/(i₄(i₈+i₉))である。S_fを用いると、k_{w1}、k_Bは、それぞれ次のように表される。

$$k_{w1} = k_{1-w1} S_f P_{H_2O} \quad \cdots (18)$$

$$k_B = k_{1-B} S_f P_{CO_2} \quad \cdots (19)$$

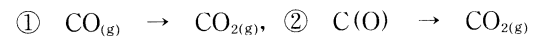
ここで、k_{1-w1}=i₇i₉/(i₈+i₉)、k_{1-B}=i₁i₃/(i₂+i₃)である。

H₂Oによるガス化反応が、(9)～(12)式で表される水性ガス反応Iのみであるとすると、CO₂は生成せず、当然ブドワール反応も生起しないことになる。ガス分析では、CO₂が生成しているため、次にCO₂の生成機構を考察する。

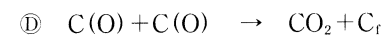
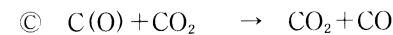
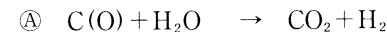
2・2 水性ガス反応IIの機構(CO₂の生成機構)の考察

ここではまず、CO₂が生成するまでの過程をできる限り詳細に考察し、それぞれの可能性を検討する。

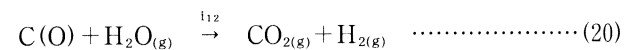
CO₂の前段階(CO₂の源)としては、COガスとC(O)の二つが考えられる。



①の反応は、COガスが他から酸素(O)一個をもらって、CO₂になる反応を示し、②は、炭素に吸着した酸素が、他から酸素(O)をもらってCO₂になる反応である。CO₂の生成源としては、この二つ以外に考えられない。そして、①の反応は、ガス化反応の逆反応でありガス化反応が顕著な高温においては考える必要がない反応である。したがって、生成したCO₂は、全て②の活性炭素(dangling bondを持った炭素)に吸着した酸素(O)から生じたものと考えらるべきである。このとき、C(O)に酸素原子1個を与える可能性としては、CO、CO₂、H₂OガスおよびC(O)の四種類が考えられる。



⑥と⑦の反応は、①の反応と同様にガス化反応の逆反応であり、ここでは考える必要が無い。③の反応は、CO₂の増減を伴わない。したがって、CO₂は、④の反応によって生成したと考えるのが最も妥当であると思われる。しかしながら、④の反応もさらに素反応に分けて考えることが出来る。本研究では、CO₂の生成機構を二つの場合にわけて考える。
case-A 1 : 上記の反応④がそのまま適用できる場合。



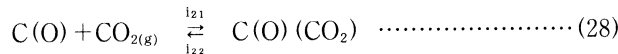
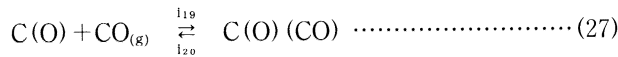
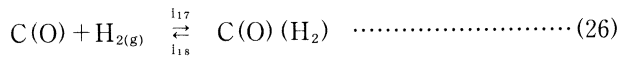
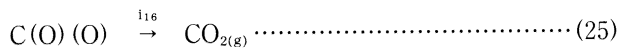
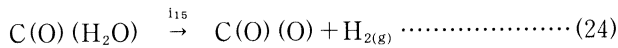
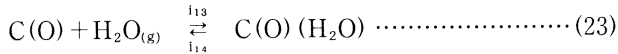
(20)式は、(9)～(11)式と連続した逐次反応として表すと、水性ガス反応IIに等しくなる。(20)式を用いると水性ガス反応IIの速度k_{w2}は、次のように表される。

$$k_{w2} = i_{12} S_0 P_{H_2O} \quad \cdots (21)$$

$$k_{w2} = k_{1-w2}^1 (k_{1-w1} P_{H_2O} + k_{1-B} P_{CO_2}) S_f P_{H_2O} \quad \cdots (22)$$

ここで、k_{1-w2}¹=i₁₂/i₄、

case-A 2 : (20)式を各素反応にわけて考える場合。



CO₂が生成するためには、このように新たな吸着サイトとしてC(O)を考える必要がある。また、このことはC_fへの二重吸着を意味する事になる。case-A 2では、C(O)を二次的な吸着サイト(以後便宜的に二次吸着サイトと呼ぶ)として、これにH₂Oが吸着して、(23)~(25)式の逐次反応が生じ、CO₂が生成するものとする。同時に、これらの反応と独立して二次吸着サイトC(O)への、他のガスの吸着脱離反応が存在することになる((26)~(28)式)。このとき、律速反応は、ブドワール反応、水性ガス反応I、の場合と同様に(25)式と考えるのが妥当であると思われる。(23)~(25)式の反応において全ての二次吸着サイトの数は、C(O)の数に等しく、その割合をS_{0-T}とすると、次のように表すことができる。

$$S_{0-T} = S_0 = S_{0-\theta} + S_{0-f} \cdots \cdots (29)$$

ここで、S_{0-θ}(=S_{0-CO₂}+S_{0-CO}+S_{0-H₂O}+S_{0-H₂}+S_{0-O})は、それぞれ炭素原子1個当りの二次吸着サイト数の割合を示しC(O)(CO₂), C(O)(CO), C(O)(H₂O), C(O)(H₂), C(O)(O)は原子、分子によって占められた二次吸着サイト、S_{0-f}は未反応の二次吸着サイトを表す。

(25)式を律速反応とすると、水性ガス反応IIの速度(CO₂の生成速度)は、次のように表される。

$$k_{W2} = i_{16} S_{0-O} \cdots \cdots (30)$$

未反応の二次吸着サイトの割合は次のように表される。

$$S_{0-f} = \frac{S_{0-T}}{1 + \frac{i_{13}(i_{16}+i_{15})}{i_{16}(i_{14}+i_{15})} P_{H_2O} + \frac{i_{17}}{i_{18}} P_{H_2} + \frac{i_{19}}{i_{20}} P_{CO} + \frac{i_{21}}{i_{22}} P_{CO_2}} \cdots (31)$$

また、(31)式を用いると、水性ガス反応IIの速度式は次のようになる。

$$k_{W2} = \frac{\frac{i_{13}i_{15}}{(i_{14}+i_{15})} S_{0-T} P_{H_2O}}{1 + \frac{i_{13}(i_{16}+i_{15})}{i_{16}(i_{14}+i_{15})} P_{H_2O} + \frac{i_{17}}{i_{18}} P_{H_2} + \frac{i_{19}}{i_{20}} P_{CO} + \frac{i_{21}}{i_{22}} P_{CO_2}} \cdots (32)$$

ここで、(26)、(27)、(28)式で表される反応の生成物、C(O)(H₂), C(O)(CO), C(O)(CO₂)は、ガス化反応と逆行するものである(たとえば、C(O)(H₂)→C_f+H₂Oなど)。したがってこれらの反応では、i₁₇ < i₁₈, i₁₉ < i₂₀, i₂₁ < i₂₂

として無視できる。

$$k_{W2} = \frac{S_{0-T} P_{H_2O}}{\frac{i_{14}}{i_{13}i_{15}} + \frac{1}{i_{13}} + \left(\frac{1}{i_{15}} + \frac{1}{i_{16}}\right) P_{H_2O}} \cdots \cdots (33)$$

次に、H₂OのC(O)への吸着反応は非常に速く、その逆反応は非常に遅いとする、i₁₄→0, 1/i₁₃→0であるので、(33)式は次のようになる。

$$k_{W2} = k_{1-W2}^2 \cdot S_{0-T} \cdots \cdots (34)$$

$$\text{ここで、} k_{1-W2}^2 = i_{15}i_{16}/(i_{15}+i_{16}) \cdots \cdots (35)$$

したがって、水性ガス反応IIの速度式(case-A 2)は、

$$k_{W2} = k_{1-W2}^2 \cdot (k_{1-W1} P_{H_2O} + k_{1-B} P_{CO_2}) S_f \cdots \cdots (36)$$

となる。また、(22)式および(36)式からもわかるように、正確に言うと水性ガス反応IIの速度定数は、k_{1-W2}(k_{1-W2}またはk_{1-W2}²)だけではない。水性ガス反応Iとブドワール反応の速度定数、k_{1-W1}, k_{1-B}の関数となっている。

2・3 ガス化反応の速度式

最終的に全反応速度kは、k=k_{W1}+k_B+k_{W2}のよう表される。

したがって、case-A 1とcase-A 2のそれぞれの場合において(37)式、(38)式のようになる。

$$k = \frac{S_f (k_{1-W1} P_{H_2O} + k_{1-B} P_{CO_2}) (1 + k_{1-W2}^2 P_{H_2O})}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \cdots \cdots (37)$$

$$k = \frac{S_f (k_{1-W1} P_{H_2O} + k_{1-B} P_{CO_2}) (1 + k_{1-W2}^2)}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \cdots (38)$$

(37)式および(38)式は、従来のL-H型の速度式であるが、H₂Oによるガス化反応における、水性ガス反応I、IIおよびブドワール反応の3種類の速度を取り込んだ速度式である。これらの速度式の妥当性は、それぞれの式を適用した速度解析によって判断する。

前報¹⁰⁾で述べたように炭素の結晶、非結晶に対しては、k_{1-B}・S_{T,c}=k_{1,c-B}, k_{1-B}・S_{T,a}=k_{1,a-B}, k_{1-W1}・S_{T,c}=k_{1,c-W1}, k_{1-W1}・S_{T,a}=k_{1,a-W1}とする。

case-A 2について代表して表記すると次のようになる。

$$k_c = \frac{(k_{1,c-W1} P_{H_2O} + k_{1,c-B} P_{CO_2}) (1 + k_{1-W2}^2)}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \cdots \cdots (39)$$

$$k_a = \frac{(k_{1,a-W1} P_{H_2O} + k_{1,a-B} P_{CO_2}) (1 + k_{1-W2}^2)}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \cdots (40)$$

2・4 速度定数の決定

速度解析は、試料層を小区間に分割し、そのなかで、ガス側、固体側の物質バランスをとることで行った¹⁰⁾。

(39)式および(40)式では、全部で9個のパラメータとなる。このままでは、解がいくつも存在し、現象に即した正しい解を見つけることが非常に困難となる。しかしながら、速度式の導出の過程からもわかるように、ブドワール反応に関する速度定数は、前報¹⁰⁾で求めた、速度定数k_{1,c-B}, k_{1,a-B}, k₂, k₃がそのまま適用できる。

試行錯誤法によってパラメータを求める場合、その近似値を求めておくことは、非常に重要である。上述したように、パラメータの数が多くなるにしたがって解も多くなり、無意味な値を得る危険性があるからである。本研究では、次の三つのStepで速度パラメータを決定した。

Step-1: 線形の最小自乗法によりStep-2の初期値を得る。

Step-2: 非線形最小自乗法によりStep-3の近似値を得る。

Step-3: 試行錯誤法により速度定数を得る。

最終的に、Step-3で速度定数を決定するが、そのときフィッティングの出発値が非常に重要となる。このパラメータを、非線形の最小自乗法(SIMPLEX法)によって求めた(Step-2)。しかし、この方法も、初期値の与え方によって、収束する値が大きく異なる欠点を持っている。本研究では、Step-1において、適切な初期値を得るために次のような仮定をおいて、線形の最小自乗法から求めた。

仮定-1: 反応は、水性ガス反応Iのみである(ブドワール反応に対する、水素の抑制効果⁹⁾が大きく、1273K、1473Kでは、その割合は非常に小さいと予想される。また、生成したCO₂量から、水性ガス反応IIの割合は、10%~20%程度である⁹⁾。

仮定-2: 炭素量は、変化しない(C=C₀)。

仮定-3: 層内ガス組成は、一定。

実測のガス化速度RCS [1/s]は、次のように表される(case-A2の場合)。

$$RCS = \frac{(k_{0-w1} P_{H_2O} + k_{0-B} P_{CO_2}) (1 + k_{1-w2}^2)}{1 + k_4 P_{H_2} + k_5 P_{H_2O} + k_2 P_{CO} + k_3 P_{CO_2}} \quad \dots (41)$$

ここで、 $k_{0-w1} = N_c \cdot k_{1,c-w1} + N_a \cdot k_{1,a-w1} \dots \dots \dots (42)$

$$k_{0-B} = N_c \cdot k_{1,c-B} + N_a \cdot k_{1,a-B} \quad \dots \dots \dots (43)$$

$$N_c = C_{c,0} 12 V_B / W_0, N_a = C_{a,0} 12 V_B / W_0 \quad (44-a, b)$$

N_c, N_a : 結晶、非結晶の割合¹⁰⁾, V_B : bedの体積

反応の極初期(ガスの切替えの影響が無い)では、仮定-2が成り立ち、仮定-1を適用すると、(41)式の分子は、 $k_{0-w1} P_{H_2O}$ の項だけが残る。その式の逆数が $1/P_{H_2O}$ と P_{H_2}/P_{H_2O} の線形関数であることに着目して、反応初期の層平均反応速度(RCS)、層入口と出口の平均ガス組成(仮定-3)を用いて重回帰分析を行い、 k_{0-w1} 、 k_4 、 k_5 の初期値を求める。

つぎに、(41)式を用いて、得られた初期値と、さらに k_{1-w2} の初期値を適当に与えて、SIMPLEX法によって、 k_{0-w1} 、 k_{1-w2} 、 k_4 、 k_5 の近似値を得た。このとき、 k_{1-w2} の初期値は、可能な限り変化させて、収束値の妥当性を確認した。

最後に、これらの値を出発値として、固定層としての計算を行い、反応率およびガス組成の計算値が実測値に合うようにパラメータフィッティングを行った(Step-3)。各実験間で分析誤差や試料性質の違いなどが存在するため、それらの違いを無定形炭素の速度定数 $k_{1,a-w1}$ に、しわ寄せする方法をとった。したがって、実験温度が同じならば、 $k_{1,c-w1}$ 、 k_4 、 k_5 は、各実験間で全く同じで、 $k_{1,a-w1}$ が異なることになる。 $k_{1,a-w1}$ には、ほとんどの実験誤差が含まれているにもか

Table 1. Rate constants obtained by parameter fitting.

(a) 1273K

run	H ₂ O %	H ₂ %	$k_{1,c-w1}$	$k_{1,a-w1}$	k_4	k_5	k_{1-w2}^1 Eq. (22)	k_{1-w2}^2 (k_{1-w2}^2) Eq. (36)
27	78	2	2.0×10^{-4}	0.007	245	8.0	0.35	0.25
28	38	2		0.0085			0.75	0.28
35	28	2		0.0085			1.00	0.28
29	18	2	"	0.009	"	"	1.65	0.28
30	8	2		0.009			3.70	0.28
106	8	5		0.008			3.70	0.28
129	18	5		0.009			1.50	0.27
107	8	8		0.008			3.70	0.28

(b) 1473K

run	H ₂ O %	H ₂ %	$k_{1,c-w1}$	$k_{1,a-w1}$	k_4	k_5	k_{1-w2}^1 Eq. (22)	k_{1-w2}^2 (k_{1-w2}^2) Eq. (36)
34	78	2	6.7×10^{-3}	0.040	100	7.7	0.40	0.15
33	38	2		0.040			0.90	0.20
32	18	2		0.040			1.95	0.20
31	8	2	"	0.055	"	"	4.40	0.20
108	8	5		0.043			4.40	0.20
126	18	5		0.035			1.90	0.20
127	38	5		0.025			0.85	0.20
128	78	5		0.025			0.40	0.20
109	8	8		0.055			0.40	0.20

(c) 1673K

run	H ₂ O %	H ₂ %	$k_{1,c-w1}$	$k_{1,a-w1}$ *	k_4	k_5	k_{1-w2}^1 Eq. (22)	k_{1-w2}^2 (k_{1-w2}^2) Eq. (36)
40	78	2	0.10	-	50	7.6	0.08	0.10
39	38	2		-			0.15	0.10
41	18	2		-			0.30	0.10
37	8	2	"	-	"	"	0.70	0.10
110	8	5		-			0.70	0.10
111	8	8		-			0.70	0.10

* Non-crystalline carbon does not exist at 1673K and all carbon atom belong to graphite crystal¹⁰⁾

かわらず、そのバラツキは非常に小さかった(Table 1)。

2.4.1 水性ガス反応IIの速度定数(k_{1-w2})の検討

各実験において、それぞれ、実測値に適合する速度定数、 $k_{1,c-w1}$ 、 $k_{1,a-w1}$ 、 k_4 、 k_5 および k_{1-w2} (k_{1-w2}^1 : case-A1, k_{1-w2}^2 : case-A2)が得られた。これらの速度定数を、Table 1に示した。Table 1からわかるように、速度解析の結果から、(22)式で定義される、水性ガス反応IIの速度定数 k_{1-w2}^1 は、H₂O濃度に依存することがわかった。Fig. 1は、 k_{1-w2}^1 をH₂O濃度に対してプロットしたものである。この結果から(22)式で示される水性ガス反応IIの速度式は現象に適合していないことがわかる。Fig. 2は、 k_{1-w2}^1 を、 $1/H_2O$ に対してプロットしたものである。この結果より、 k_{1-w2}^1 は、次のような関係にあると推定できる。

$$k_{1-w2}^1 = a/P_{H_2O}, (a: \text{constant}) \quad \dots \dots \dots (45)$$

(45)式を(22)式に代入すると、

$$k_{w2} = a \cdot (k_{1-w1} P_{H_2O} + k_{1-B} P_{CO_2}) S_f \quad \dots \dots \dots (46)$$

となり、水性ガス反応IIの速度式は、(36)式の型と一致する事がわかった。

Table 1からわかるように、(36)式から求まる k_{1-w2}^2 は、全てのガス組成に対して、ほぼ一定の値が得られた。本研

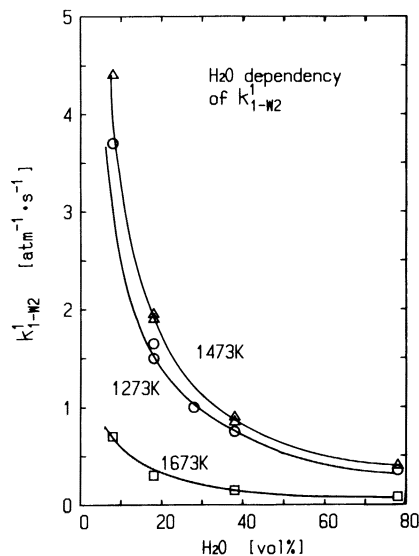


Fig. 1. H₂O dependency of rate constant of Water gas reaction II, k_{1-w2}^1 which obtained from Eq. (22) that is inadequate rate equation.

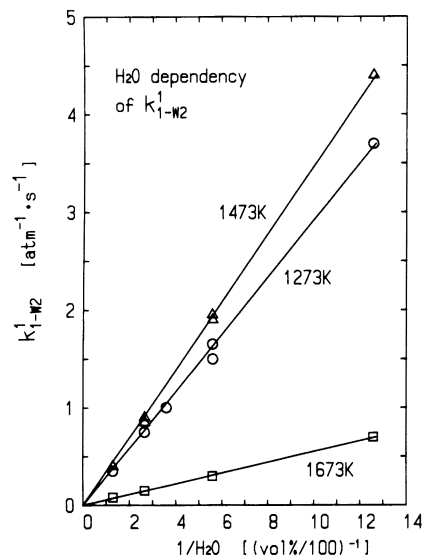


Fig. 2. k_{1-w2}^1 is linearly proportional to $(H_2O\%)^{-1}$.

究では、以後水性ガス反応IIの速度式は(36)式とし、その速度定数 k_{1-w2} は、次のように定義する。

$$k_{1-w2} = k_{1-w2}^2 \quad (47)$$

また、各速度定数の温度依存性は次のようになる。

$$k_{1,c-w1} = \exp(17.46 - 33080/T) \quad (48)$$

$$k_{1,a-w1} = \exp(6.26 - 14040/T) \quad (49)$$

$$k_{1-w2} = \exp(-5.41 + 5360/T) \quad (50)$$

$$k_4 = \exp(-1.14 + 8460/T) \quad (51)$$

$$k_5 = \exp(1.86 + 278/T) \quad (52)$$

本研究で得られた速度定数を前報¹⁰⁾で得られたブドワール反応の速度定数といっしょにFig. 3に示した。水性ガス反応Iの速度定数, $k_{1,c-w1}$, $k_{1,a-w1}$ は、ブドワール反応の速度定数, $k_{1,c-B}$, $k_{1,a-B}$ よりも大きい。無定形炭素の速度定数 $k_{1,a-w1}$ は、その温度依存性が、ほとんど同じであるため、1273~1673 K範囲で、約5倍程度大きい。結晶子の速度定数 $k_{1,c-w1}$ は、

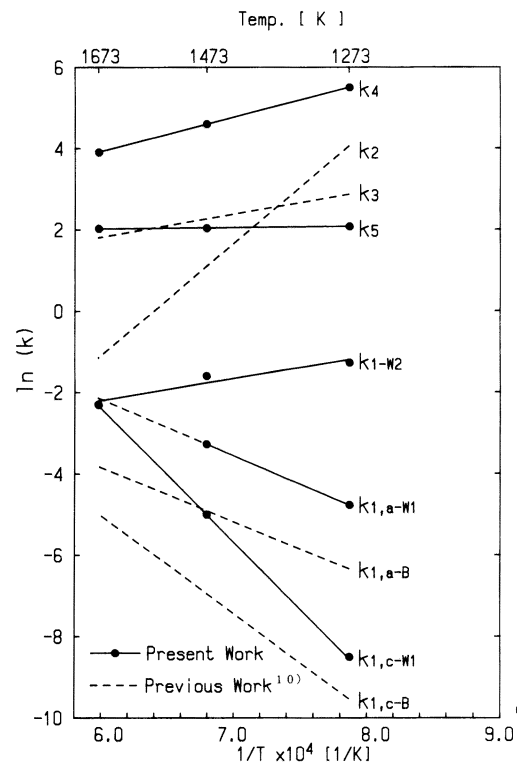


Fig. 3. Arrhenius plot of rate constants obtained.

その活性化エネルギーが約1.3倍程度大きくくなっているため、1273Kで2.7倍、1473Kで7.0倍、1673Kで14倍となっている。

水性ガス反応IIの速度定数 k_{1-w2} は、活性化エネルギーが負の値となっており、高温で小さな値となる。しかしながら、水性ガス反応IIの全速度は、(36)式で示されるように k_{1-w2} だけでなく、ブドワール反応、水性ガス反応Iの速度定数も含まれるため、他の二つの反応に較べて、低い温度依存性となっている。

H₂の抑制効果を表す k_4 は、COの抑制効果を示す k_2 よりも大きく、その温度依存性が小さいため高温でもある程度大きな抑制効果を示すものと思われる。

H₂Oの抑制効果を示す k_5 は、CO₂の k_3 に非常に近い値であり、温度依存性も低い。

2・5 計算結果と実測の比較

得られた速度定数を用い、(38)式((18)式, (19)式および(36)式の和)を適用して、固定層としての計算を行った。1273K, 1673Kの各温度において、計算結果を実測値と比較して以下に示す。なお、本研究における固定層としての計算の妥当性は、前報⁹⁾に示した。

Fig. 4は、1273K, 8 %H₂O-2 %H₂の実験結果と計算結果を比較したものである。図中実線で示されているのは、計算結果であり、種々の印(○:各ガス組成, △:TCS)は、実測値である。実測値は、実験開始初期のガスの切替えの影響が存在する部分を削除し、計算値との比較を容易にした。計算結果はガス化率(TCS)だけでなく、排ガス組成もよく一致している。

Fig. 5およびFig. 6は、1673K, 8 %H₂O-2 %H₂の実験

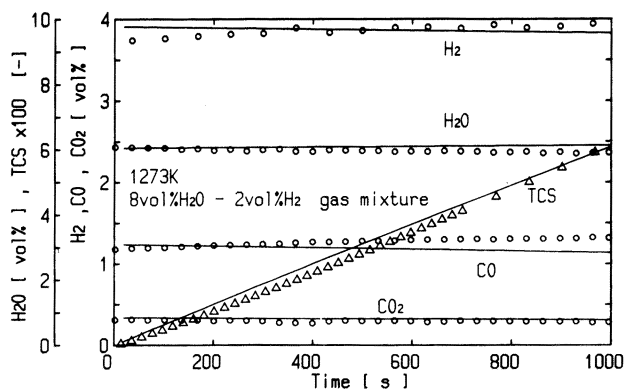


Fig. 4. Comparison of results between calculation and experiment.

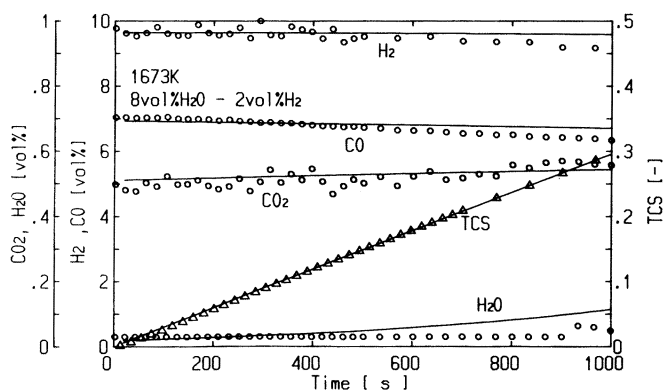


Fig. 5. Comparison of results between calculation and experiment.

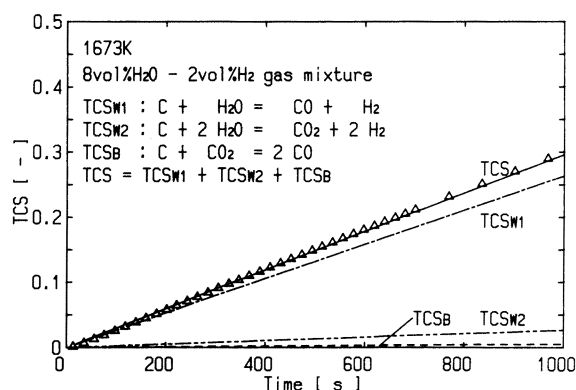


Fig. 6. Calculation result of each reactin degree occurring in coke-H₂O reaction.

結果と計算結果を比較したものである。この実験条件では、ほとんどのH₂Oが消費され、排ガス中のH₂O濃度が非常に低くなっている。反応速度が速く、試料の減少速度が速いため層平均反応速度は時間と共に減少する。そのため、排ガス中のH₂O濃度が徐々に増加している。

Fig. 6は、Fig. 5において、ブドワール反応、水性ガス反応I、IIが、どのような割合で生起しているかを示した。各反応の、ガス化率は、それぞれTCS_B、TCS_{w1}、TCS_{w2}で示されている。水性ガス反応Iのガス化率(TCS_{w1})は、1273Kでは全体の77.8%であったが、1673Kになると、88.8%に増加している。水性ガス反応II(TCS_{w2})のガス化率

は、1273Kでは全体の21.9%であったが、1673Kでは、9.1%に減少している。ブドワール反応(TCS_B)の寄与は、1273Kでは、0.3%と無視できる程度であったが、1673Kでは2.1%へと増加している。H₂-H₂O系と同濃度のCO 2%-CO₂ 8%のガス組成を用いて計算した結果、ブドワール反応の量は約2倍であった。ブドワール反応に対するH₂の抑制効果が大きいことがわかる⁵⁾。

これらのことから、本実験条件におけるコークスのH₂Oによるガス化反応をまとめると次のようになる。

- ① 水性ガス反応Iの割合は、温度が上がるにしたがって増加し、その範囲は、75~90%である。
- ② 水性ガス反応IIの割合は、温度が上がるにしたがって減少し、その範囲は、10~20%である。
- ③ ブドワール反応の割合は、温度が上がるにしたがって増加するが、その割合は小さく、5%以下である。また、ブドワール反応に対するH₂の抑制効果は大きい。

3. 結言

コークスのH₂Oによるガス化反応の速度解析を行い、次のような知見が得られた。

- (1) H₂Oのガス化反応機構を考察した結果、水性ガス反応Iは炭素網目平面周辺に存在するdangling bondを持った炭素を吸着サイトとすることで、説明できる。
- (2) CO₂は、水性ガス反応IIによって生成し、その生成機構は、酸素を吸着した炭素C(O)を考えたH₂Oの2重吸着を考える必要があることがわかった。
- (3) 得られた反応機構をもとに水性ガス反応I、水性ガス反応IIおよびブドワール反応の三つの反応の速度を同時に表す速度式が導出された。
- (4) 得られた速度定数を用いた計算結果は、実測のガス化量だけでなく、排ガス組成をもよい精度で再現した。
- (5) 速度定数から、H₂の抑制効果(k₄)が最も高く、H₂OとCO₂の抑制効果(k₃, k₅)は、同程度であることがわかった。各ガスの抑制効果の温度依存性は負であり、COガスの温度依存性(k₂)が最も大きい。

文 献

- 1) J.Gadsby, C.N.Hinshelwood and K.W.Sykes: Proc. Roy. Soc., **A187** (1946), p.129
- 2) F.J.Long and K.W.Sykes: Proc. Roy. Soc., **A193** (1948), p.377
- 3) J.S.Binford, Jr and H.Eyring: J.Phys. Chem., **60** (1956), p.486
- 4) D.L.Biederman, A.J.Miles, F.J.Vastola and P.L.Walker, Jr: Carbon, **14** (1976), p.351
- 5) R.T.Yang and R.Z.Duan: Carbon, **23** (1985), p.325
- 6) R.T.Yang and K.L.Yang: Carbon, **23** (1985), p.537
- 7) 宮坂尚親, 近藤真一: 鉄と鋼, **54** (1968), p.1427
- 8) 高谷幸司, 岩永祐治: 鉄と鋼, **75** (1989), p.594
- 9) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1305
- 10) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1254
- 11) P.L.Walker, Jr, F.Rusinko, Jr and L.G.Austin: Advance of Catalysis, **XI**, (1959), p.133