



炭素の接触ガス化における種々の添加物の触媒作用(第1報) : 酸素による反応

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 稲川, 郁夫, 富士川, 計吉, 田中, 裕敏, 宮原, 孝四郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3739

炭素の接触ガス化における種々の添加物の触媒作用

(第一報) 酸素による反応

稲川 郁夫・富士川 計吉
田中 裕敏・宮原 孝四郎

Catalytic Activity of Various Compounds in the Gasification of Carbon

Part 1. Reaction with Oxygen

Ikuo Inagawa, Keikichi Fujikawa, Hirotohi Tanaka
and Koshiro Miyahara

Abstract

Catalytic gasification of pure carbon in the reaction with oxygen was tested with the carbon samples impregnated with various metal compounds. Compounds of Ia group metal in the periodic table were the most active. The activities of almost all the compounds indicated a tendency that gasification rates decreased with increasing number of the periodic group of metal ion under the present experimental conditions. Within one periodic group, samples were gasified with almost similar rates. The reaction using $^{18}\text{O}_2$ in place of normal oxygen formed considerable amount of oxidized compounds containing ^{16}O which might be present in metal oxide on carbon. Referring to 1) and 2) of references we have found the results suggest that the working state of the impregnating compounds is one of metal oxides formed by decomposition of these compounds in samples.

I. はじめに

炭素質の有効利用の研究は、最近のエネルギーおよび資源の問題と関連しており、進展が期待されている。酸素による炭素の接触ガス化は、廃ガス処理あるいは煤発生防止等とも関連し興味深い。遷移金属およびアルカリ金属等がこの反応に触媒作用を示すことは、既に古くから知られていたが、これら最近の問題を契機として、いくつかの研究が報告されている。

横山ら¹⁾は、 $\text{K}_2^{13}\text{CO}_3$ を炭素粒に添加した試料の焼成過程において、温度上昇に伴う $^{13}\text{CO}_2$

および ^{13}CO の生成量を測り、この炭酸塩が通常の分解開始温度 (891°C) よりもかなり低い温度で分解し、触媒として作用しているとした。D. McKee²⁾ は、熱重量分析における炭素の重量減少の起ちり温度がアルカリ金属過酸化物の融点に近いことを見出している。

本研究は、高純度炭素に種々の化合物を添加し、これを酸素と反応させることによって生成する炭酸ガスの生成速度を、添加物の種類および量を変えて測定する。また、 $^{18}\text{O}_2$ をトレーサーとする反応を行ない、触媒の作用状態を調べる。

II. 実験方法

炭素試料には、元素分析用高純度炭素 (キシダ化学製, 10/30 mesh) を用いた。添加物には、主に関東化学の特級試薬を用いた。種々の化合物の水溶液あるいは混濁液を、炭素に対する陽イオンの原子百分率が所定の値になるように炭素粒に添加し、これを湯浴上で蒸発乾固したものを試料とした。

実験装置は、石英反応管を結合した、容積約 400 ml の閉鎖循環系である (図-1)。

通常の前処理として、試料 100 mg を反応管に収めた後、 500°C で 30 分間排気を行ない、続いて、室温で 30 分間排気 (約 10^{-5} mm Hg 程度) を行なった。前処理の後、約 3.0 cm Hg の酸素を導入し、一定温度に 30 分間保持して反応を行なった。この後、気相成分をガスクロ分析した。分析カラムには、活性炭を用い、設定温度 100°C とした。キャリアーガスはヘリウムで、流速は 50 ml/min である。

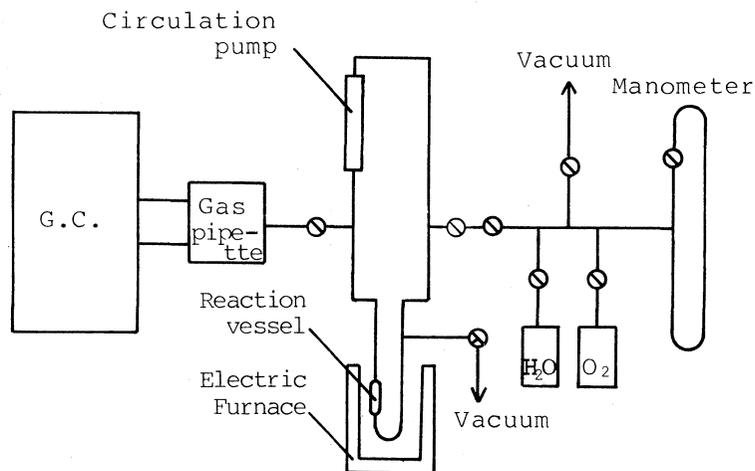


Fig. 1 Apparatus

III. 結果と考察

1. ガス化速度

図-2は、全炭素量に対する金属イオン 2.5 atom % 担持した試料を用い、酸素との反応を行った結果を、反応温度 (°C) に対する炭酸ガスの生成速度 (mol/min) として集録したものと

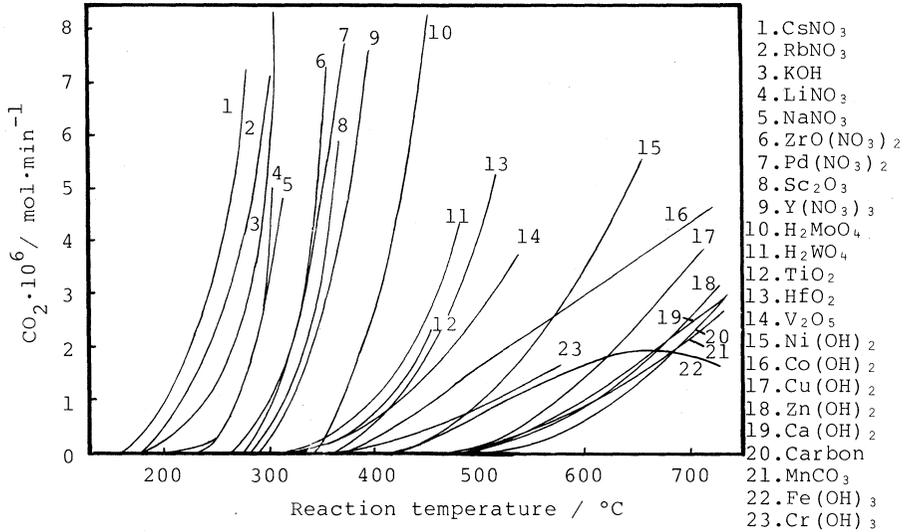


Fig. 2 Pressure of formed CO₂ within 30 min versus reaction temperature in the reaction with O₂

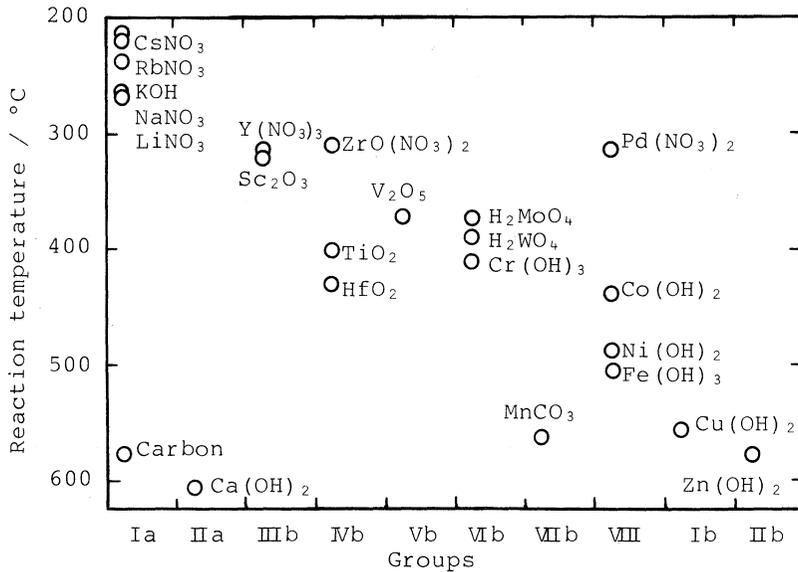


Fig. 3 Characteristic temperatures (C. T.) in the reaction with O₂

である。この図から、Ia 族化合物が他のいずれの化合物よりも促進効果が大きいことが解る。

図-3 は、図-2 の結果より炭酸ガスの圧力が 0.1 cm Hg ($7.17 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$) に達する温度 (C.T.) を、陽イオンの元素族に対して、再整理したものである。概して、活性は族番号の増加とともに低下する傾向を示す。また、同一族の中では、種々の化合状態のものが含まれているにもか

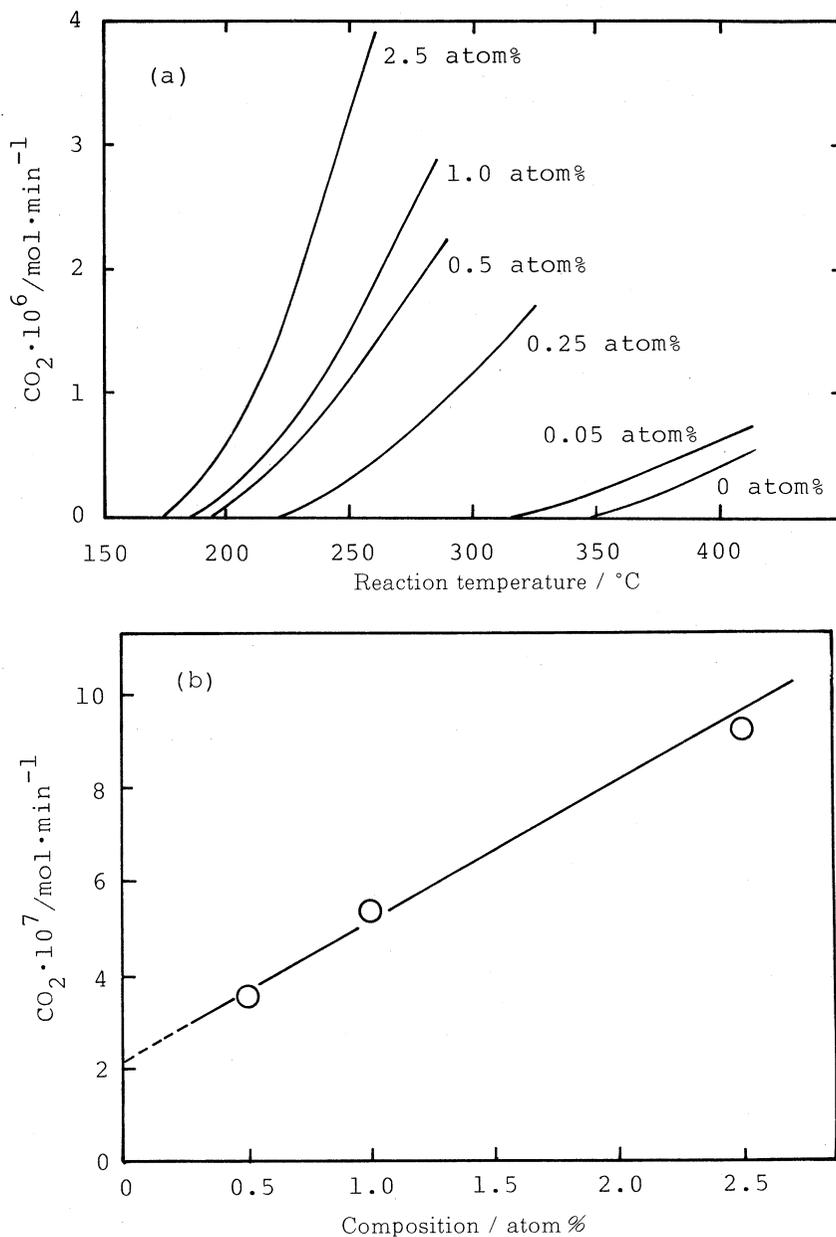


Fig. 4 Variations of CO₂ formation rate with temperature and composition of CsNO₃

かわらず、ほぼ類似した活性を持つ。但し、硝酸パラジウムの活性が VIII 族化合物の中で異常に高いことは、ここに指摘した傾向に合致しない。

同一族の化合物が互いに類似した活性を持つことは、添加された化合物が、前処理の間に、脱水あるいは分解して、互いに類似した状態をつくり、ガス化を促進していることが示唆される。更に、活性の系統的変化を示す図-3 の事実、異なる族の化合物から生じる活性種についても、何らかの類似性のある化学種となっていることが期待される。横山ら¹⁾および D. Mckee²⁾ は、アルカリ金属炭酸塩の促進作用を調べ、これらの酸化物が作用状態の化学種であるとしている。本実験に用いたアルカリ金属の硝酸塩は炭酸塩よりも容易に分解する。よって、図-3 の傾向は、アルカリ金属を頂点とする金属の酸化物による活性序列を示すものと見ることができる。一方、パラジウム化合物の異常活性は、白金族において金属状態が安定であることを考えれば、前者と異り、作用状態において金属状態の可能性はある。

図-4 (a) は、高活性な Ia 族化合物、硝酸セシウムを用いて、組成を変化させたときの炭酸ガスの生成速度を図示したものである。また、図-4 (b) は、220°C における組成 0.5, 1.0, および 2.5 atom% に対する炭酸ガス生成速度を示したものである。

硝酸セシウムの担持量と反応速度は、比例関係にある。従って、添加されたセシウム化合物は、用いた濃度範囲において、有効に作用しており、良好な分散状態にあるものと考えられる。

2. 添加物の炭素上における分解

硝酸カリウム 5.0 atom% の試料を、予め排気してある反応管中で加熱分解し、生成した気体の圧力およびマスフィルターによる分析をした結果が図-5 である。発生する気体は、約 500°C までに大部分が出尽している。各温度における気体の質量数, M, から推定して、次の事が解る。

- (1) 硝酸イオンの分解により生じた一酸化窒素 ($M = 30$) は、550°C までに発生が止む。この他の窒素化合物は検出されない。
- (2) 550~600°C 付近の分解は、一酸化炭素、および、二酸化炭素を主に生成する。
- (3) 図-2 および 3 の測定で行なった前処理において、500°C に保つことは、添加した化合物を完全に分解している。

添加物に塩化カリウムを用いたとき、ガス化はほとんど促進されない。この化合物は熱分解しにくいことを考慮すると、活性を示すカリウム化合物は作用状態において、酸化物となっている可能性が強い。

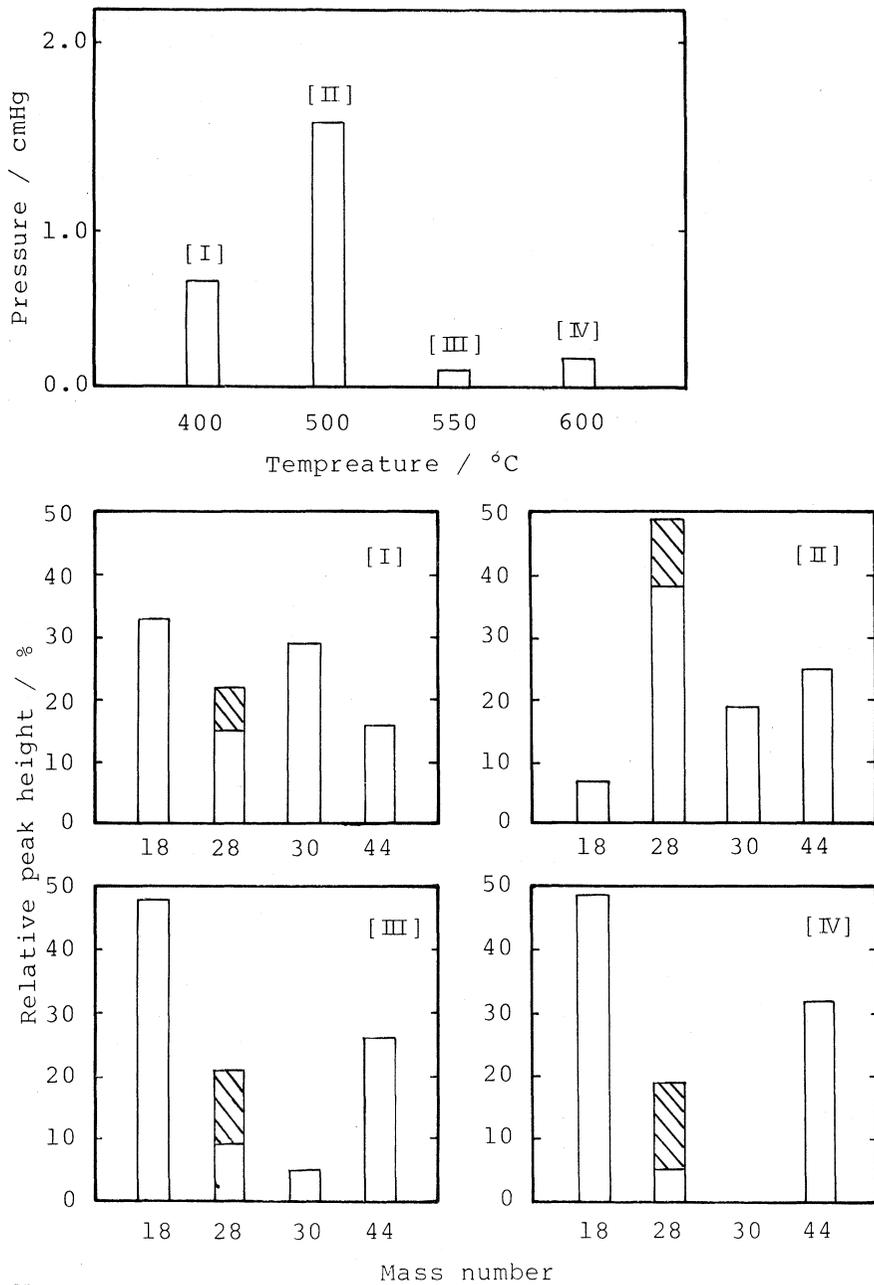


Fig. 5 Pressure and mass spectra of evolved gas by decomposition of impregnating KNO₃ (▨; fragment from CO₂)

3. 酸素同位体による炭素のガス化

図-6 は炭素, 硝酸カリウムおよびモリブデン酸試料 (10 atom %) を前処理した後, ¹⁸O₂ (99

atom % ^{18}O) を接触させ、 500°C で 30 分間反応を行なった後、気体をマスキフィルターにより分析した結果である。

炭素のみの試料 (a) において、 $M=44$ および 46 のピークが現われることは、生成炭酸ガスの中にそれぞれ C^{16}O_2 および $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ が含まれていることを示す。 ^{18}O に対する ^{16}O の原子数の比 (以下、 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ (CO_2) と表す。) は約 0.8 である。また、 $M=28$ は C^{16}O の存在を示す。これの一部分は炭酸ガスのマス分析管内におけるフラグメントである。この分量を差引くと少量の C^{16}O が生成していることが確かめられた。一酸化炭素における ^{16}O の原子比、 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ (CO) は約 0.3 であった。二つの値を比較すると前者がかなり大きい。従って、炭素上に捕捉されている ^{16}O は炭酸ガスとして脱離し易い状態にある。

硝酸カリウムおよびモリブデン酸を含む試料は $M=36$ にピークがなく、 $^{18}\text{O}_2$ が完全に反応に費されたことを示す。各試料の原子数比、 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ (CO_2) および (CO) は、硝酸カリウムで 0.79 および 0.84 であり、一方、モリブデン酸で 0.67 および 0.61 である。これらにより、試料に捕捉されている ^{16}O は炭酸ガスおよび一酸化炭素のいずれとしても脱離し得る状態にあり、明らかに炭素上の状態とは相違している。また、金属酸化物の酸素が活性種の少なくとも一部を構成していることを示しており、更に、モリブデンで原子数比が小さいことは、活性序列が (図-3) 捕捉酸素の量に依存することを示唆する。

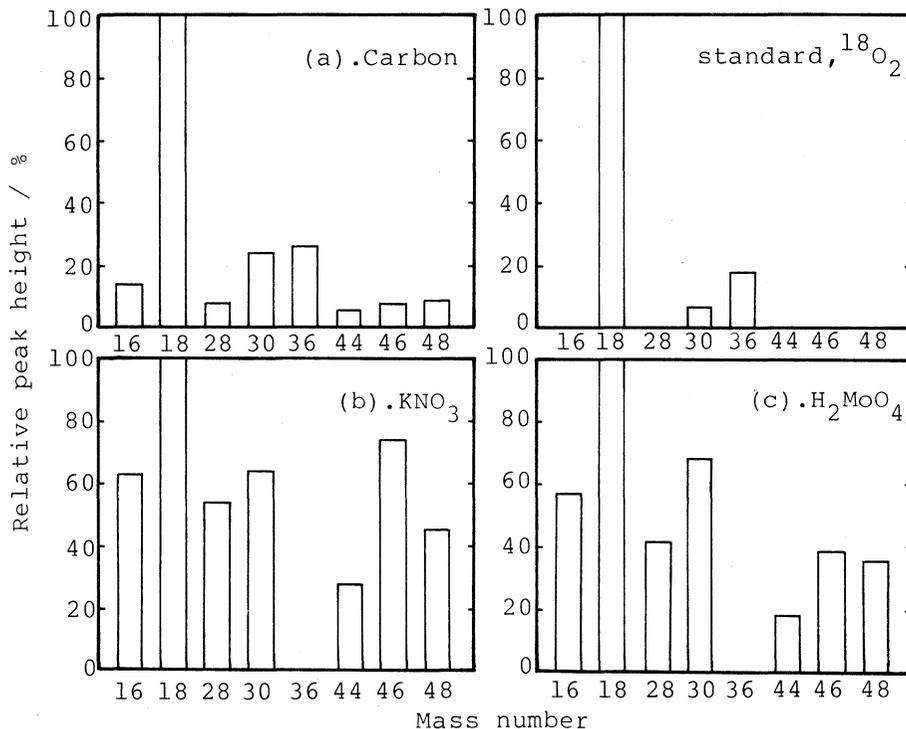


Fig. 6 Mass spectra of formed gas in the gasification with $^{18}\text{O}_2$

IV. ま と め

酸素による炭素の接触ガス化反応において、Ia 族化合物が最も高い触媒活性を示した。その他種々の化合物について、金属イオンの周期律における族番号に対して活性を比較すると、族番号の増加とともに活性が低下する傾向を示した。しかし、同一族の化合物では、ほぼ類似した活性を示すこと、および、添加した化合物の分解あるいは ^{18}O トレーサーによる反応等から、添加した化合物は前処理によって分解し、作用状態においては酸化物であること、および、酸化物の酸素に活性種が存在することが推論される。

文 献

- 1) 横山伸也, 宮原孝四郎, 田中虔一, 田代 襄, 高桑 功, 日化誌, 1980 (6), 974 (1980); Shin-ya Yokoyama, Koshiro Miyahara, Ken-ichi Tanaka, Isao Takakuwa, Jo Tashiro, Fuel, 58; 510 (1979); 横山伸也, 宮原孝四郎, 田中虔一, 豊島 勇, 田代 襄, 高桑 功, 触媒 22 (1), p. 1 (1980).
- 2) D. W. Mckee, D. Chatterji, Carbon, 13, 381 (1975).