

炭素の接触ガス化における種々の添加物の触媒作用 (第2報) : 水蒸気による反応

その他(別言語等) のタイトル	Catalytic Activity of Various Compounds in the Gasification of Carbon (Part 2) : Reaction with Water
著者	石田 達也, 岩崎 正之, 稲川 郁夫, 富士川 計吉, 金塚 高次, 加納 久雄, 宮原 孝四郎
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	10
号	5
ページ	807-815
発行年	1983-11-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/3756

炭素の接触ガス化における種々の添加物の 触媒作用（第二報）水蒸気による反応

石田 達也・岩崎 正之・稲川 郁夫・富士川計吉
金塚 高次・加納 久雄・宮原孝四郎

Catalytic Activity of Various Compounds in the Gasification of Carbon Part 2. Reaction with Water

Tatsuya Ishida, Masayuki Iwasaki, Ikuo Inagawa
Keikichi Fujikawa, Takaji Kanazuka, Hisao Kanoh
and Koshirou Miyahara

Abstract

Gasification rates were measured with various samples which were prepared by the impregnation of highly pure carbon with a sole compound. It was found that the compounds of alkali metal linking with oxygen atoms and platinum group exhibited a comparatively high promoting effect and some other compounds of Mo, Ti and W showed a weak effect only after an oxygen treatment. It was confirmed that before a commencement of the gasification the catalysts of alkali metal group and platinum group existed on carbon as hydroxides or carbonates in the former and in metal states in the latter.

The selectivity to carbon monoxide in the early stage of gasification showed a proportional relationship with a gasification rate in alkali metal catalysts, and a sensitive influence of the history of a catalyst and a high value upto about 80 percent in platinum group catalysts. As for the route of the formation of carbon monoxide, it was qualitatively interpreted that the alkali metal catalysts promoted the oxidation of carbon to carbon dioxide and the consecutive reduction of the formed dioxide to monoxide. Catalytic gasification mechanisms were proposed for both catalysts.

I. 序 論

炭素質の接触ガス化は、古くから研究されてきたが、最近、資源およびエネルギー問題と関連して活発に研究されるようになった。著者らは、酸素をガス化剤とする炭素の接触ガス化を行い、触媒の活性および作用機構に関する知見を報告した¹⁾。その場合、生成物はほとんど全て二酸化炭素である。一方、水と炭素との反応からは一酸化炭素、水素およびメタンが生成す

ることにより、クリーンエネルギーあるいは合成天然ガスの製造技術とも関連があり興味深い。

文献および著者らの結果から、炭素のガス化を促進する触媒物質として、ガス化剤 (O_2, H_2O) の種類には依らずアルカリ金属化合物 (主に炭酸塩)^{2,4,5)} およびいくつかの遷移金属化合物^{3,6,9)} (例えば白金族化合物およびこれと他の族の金属化合物との二元系触媒) を指摘できる。ガス化の起る条件下におけるアルカリ金属化合物の状態について、炭酸塩が主に調べられているが、反応機構の中で炭酸塩の役割は、研究者によって結論が異っており^{4,5)}、他の種々のアルカリ金属化合物において、いかなる状態をとるものか、また、それらの物質がガス化の機構にいかに関わっているかを検討する必要がある。

本報告において、水蒸気をガス化剤とする炭素の接触ガス化における種々の化合物の触媒活性およびその選択的生成能力を調べ、作用状態における触媒の状態に関する実験事実を求め、これらの結果に基づいて、一酸化炭素の生成経路および全ガス化反応の反応機構を提案する。

II. 実験方法

本実験に用いた装置、炭素試料および添加化合物等は前報¹⁾と同じである。ただし、反応系の全容積は約 300 ml である。

水蒸気との反応による炭素のガス化は、前処理 (実験結果参照) の後、炭素試料の入った反応管を低温 (室温~200°C) で排気し、この中に約 1 cm Hg になるまで水蒸気を導入し、反応温度付近に予熱された電気炉を反応管部に装着することにより開始する。

生成した H_2 , CO および CO_2 の分析には、活性炭、モレキュラシーブ 5A、また、未反応の H_2O にポラパック Q を装着したガスクロマトグラフを用いた。

III. 実験結果

1. 試料の処理条件によるガス化活性

種々の添加物を含浸した炭素試料を用いて、試料の処理条件を種々変えてガス化活性を測定した結果が図-1 である。ガス化速度 G はガス化温度 (650°C) において30分間反応を行ったときの CO および CO_2 の平均生成速度である。ガス化 (Run) に先立って以下の条件で試料を処理した。

Run A; 排気しながら 500°C で30分間加熱し、更に、室温で高真空 (約 10^{-5} cm Hg) に30分間排気した。

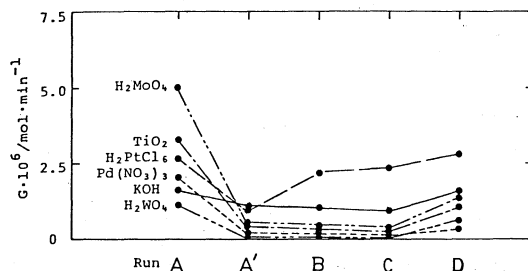


Fig. 1 Variations of G with various treatments in the reaction with water at 650°C

Run A'; Run A の後, 気相を速やかに排気 (約 1 分間) した。

Run B; Run A' の後, 排気しながら 500°C で 30 分間熱した。更に, 室温において高真空排気を 30 分間行った。

Run C; Run B の後, 気相を速やかに排気して, 水素を数 cm Hg 導入して 500°C で 30 分間熱した。

Run D; Run C の後に, 排気して, 酸素を数 cm Hg 導入し 500°C で 30 分間熱した。

図-1 の Run A' から, 水との反応をくり返し行うといずれの試料も活性を低下させる。低

Table 1. Gasification rates, G , and selectivities to CO, S, obtained from various samples at 650°C

Compounds/ 2.5 atom%	CO · 10 ⁶ / _{mol · min⁻¹}	CO ₂ · 10 ⁶ / _{mol · min⁻¹}	G · 10 ⁶ / _{mol · min⁻¹}	S/%
LiNO ₃	0.92	1.16	2.08	44.3
NaNO ₃	0.28	1.29	1.57	17.9
KOH	0.18	1.05	1.23	14.4
RbNO ₃	0.27	1.45	1.72	15.6
CsNO ₃	0.17	1.48	1.65	10.2
H ₂ PtCl ₆	0.95	1.17	2.12	44.8
Pb(NO ₃) ₂ *	0.87	1.08	1.95	44.7
Ca(OH) ₂	0.09	0.73	0.82	11.0
Y(NO ₃) ₃	0.02	0.17	0.19	10.5
ZrO(NO ₃) ₂ *	0.97	0.85	1.82	53.2
V ₂ O ₅	0.05	0.45	0.50	9.8
MnCO ₃	0.17	0.24	0.41	41.3
Fe(OH) ₃	trace	0.32	0.32	-
Cr(OH) ₃	trace	trace	trace	-
TiO ₂ **	3.01	0.70	3.71	81.3
H ₂ MoO ₄ **	2.40	2.56	4.96	48.3
H ₂ WO ₄ **	2.29	1.30	3.59	63.8

* possible influence of NO₃⁻

** dissolved to nitric acid

下の程度は KOH および H_2PtCl_6 を除く、他の全ての試料で著しい。Run B の H_2PtCl_6 試料の焼出しによる回復も特徴的である。Run C および D から、ほとんど全ての試料について、水素処理による活性の変化が認められず、これに対し、酸素処理による活性の上昇が起っている。

図-1 の Run A' において急激に失活する試料 (Mo , Ti , W , Pd) は、試料の調整に硝酸塩あるいは硝酸に溶解した溶液を用いて調整された。予備実験として硝酸を含浸した炭素のガス化およびその試料のくり返しガス化を行い、Run A および A' の結果と比較したところ、その類似性から、失活の原因はガス化が窒素酸化物の酸化作用で起っているために、酸化剤が完全に使われたことによると判断された。しかし、これらの試料のいずれも、酸素処理 (Run D) によって活性向上を示すことから、特定の酸化状態にあるこれらの元素の化合物もガス化に有効である可能性が示唆される。

図-1 のいずれの Run においても活性が比較的安定しており、従って、触媒として作用していると判断される物質は、KOH および H_2PtCl_6 である。更に、アルカリ金属の種々の化合物および白金あるいはパラジウム化合物のガス化活性を集録したのが表-1 である。これら化合物の G 値から、含酸素アルカリ金属化合物および白金族化合物 (白金およびパラジウム) が触媒として有効であるといえる。

2. 前処理中における添加化合物の反応

排気しながら一定速度で昇温し、加熱による試料の重量変化を求めたのが図-2 である。図-2 の重量曲線は、重量減少を開始する直前に一度重量増加の方向へ曲る。一方、排気しないで昇温を行うとこのような移動が起らない。よって、この移動は、熱分解あるいは炭素と添加

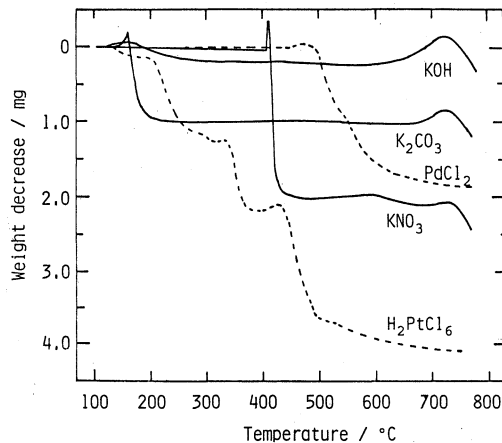


Fig. 2 Weight decrease of various samples (5 atom %) during the pretreatment (max. temp., 750°C)

物の反応により生成した気体が排気系へ流動することにより起る。図-2の実線はカリウム化合物試料 (以下, KOH/C, K_2CO_3/C , 等と記述する) の重量曲線である。200°C以下の温度で KOH/C および K_2CO_3/C が減量を示す。これは $KHCO_3$ の分解温度⁸⁾ に接近していることから, 不純物として試料中に含まれる $KHCO_3$ の分解によるものである。 KNO_3/C の 400°C よりやや高温における減量は, KNO_3 と C の反応によるものである。

KNO_3/C および KNO_2/C は, この温度での分解において, 主に CO_2 および N_2 を生成する。分解後の試料に含まれる化合物の状態を推測するために, 生成気体の分析値から, 試料より失われた酸素および窒素の割合, f_o および f_N , また, 試料に残留している酸素とカリウムの原子比, $r(O/K)$, をまとめたのが表-2である。添加化合物の初期量を試料調整時の添加量として計算した。よって, f_o および f_N は調整中の少量の損失のため, 真の値よりいく分小さな値となる。 KNO_3/C および KNO_2/C とも, f_N はほぼ1であり, 添加化合物が完全に分解していることを示す。また, f_o は f_N に比較して, かなり小さいことより, 多くの酸素が固相に残留していることになる。これらの試料において, $r(O/K)$, が1.5に近い。この結果に適合する総括量論式として次の (1) および (2) が成り立つ。よって, 両添加物は炭素のガス化より低い温度で分解し炭酸塩に変っている。



CH_3COOK/C は炭酸ガスの他にメタンを生成し, その分解過程は複雑であろうが, $r(O/K)$ が1.5となることは K_2CO_3 となっている可能性が大きい。

K_2CO_3/C は少量の CO_2 を放出する。これは図-2の結果から, 不純物の $KHCO_3$ の分解によるものであり, よって, K_2CO_3 の分解はない。また, KOH/C も全く分解していない。従って, 定常的ガス化の進行する温度 (600~700°C) に至るまでの昇温で, 水酸化物あるいは炭酸塩となって炭素上に残留するものの中に, 有効な触媒成分がある。

Table 2. Analysis of fractions of residual oxygen and nitrogen atoms and atomic ratios of oxygen to potassium in the samples

Compounds	Composition/ atom%	Fractions f_o	in gas f_N	$r(O/K)$ in solid
KNO_3	0.5	0.46	0.86	1.6
"	1.0	0.55	1.00	1.4
"	10.0	0.53	0.93	1.6
KNO_2	5.0	0.21	0.91	1.6
CH_3COOK	5.0	0.25	-	1.5
K_2CO_3	5.0	0.11	-	1.3
KOH	5.0	0.00	-	1.0

図-2 のカリウム試料において、600°C から 700°C の間で開始する重量変化は、これらのいずれの試料においても類似しており、かつ、この温度付近で定常的ガス化が進行すること、等から、定常的ガス化と密接に関連する、添加物と炭素との反応である。図-1 の KOH/C がくり返し反応において活性を示すことを考慮すると、アルカリ金属触媒の作用機構には、焼成過程で生成した含酸素化合物の炭素による還元と、還元状態のアルカリ金属（あるいは化合物）とガス化剤との反応による含酸素化合物の再生とを含むレドックス・サイクル機構が適している。

H_2PtCl_6/C および $PdCl_2/C$ は複雑な分解過程を示している（図-2，点線）。400°C と 500°C の間に起る分解は両試料で互に類似している。そこで、種々の焼成温度において 30 分間焼成した試料上で、エチレンの水素化活性を測定した（図-3）。エチレンの水素化が、白金およびパラジウムの金属上で促進されることより、これらの試料中で、白金およびパラジウムは、焼成温度 400°C に至るまでの間にほとんど金属にまで還元されている。従って、ガス化は金

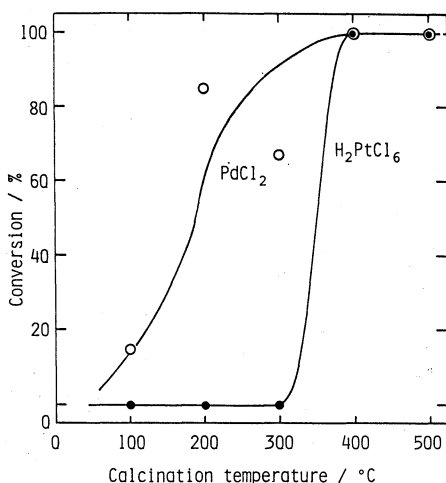


Fig. 3 Conversion of ethylene hydrogenation on the samples calcined at various temperatures

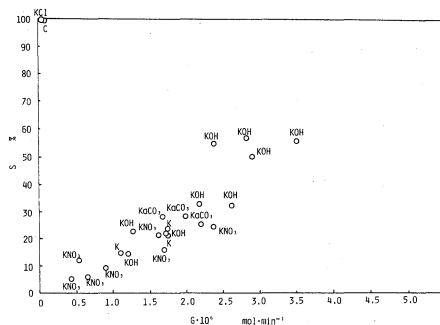


Fig. 4 A correlation between G and S measured from various potassium-carbon samples

Table 3. G and S values from platinum- and palladium-carbon samples treated under various conditions

Compounds (composition)	Calcination temp./°C	G · 10 ⁶ / mol · min ⁻¹	S/%
H ₂ PtCl ₆ (2.5atom%)	500	2.12	44.8
		2.66	16.0
	700	1.50	22.5
		2.50	5.5
PdCl ₂ (2.5atom%)	500	1.95	44.7
		1.95	56.5
	700	3.90	78.2
		3.90	78.2

属表面上の反応である。

3. 一酸化炭素の生成経路

実測に使用した種々のカリウム化合物試料について、G に対する S の値をプロットしたのが 図一4 である。これらの試料の調整条件 (担持量) および前処理条件はさまざまに異っている。しかし、G と S の間に比例的な関係がある。炭素の水によるガス化は次の反応により進む。反応初期に (3), (4) および (5) の反応速度 v_1, v_2, v_3 から定性的に次の場合が予想される。



[case 1.], $v_1 \gg v_2, v_3$; ほとんど CO のみが生成する。炭素のみを水と反応させた場合がこれに相当する (図一4 C)。

[case 2.], $v_1 = v_2 \gg v_3$; ほぼ 50% の CO を生成する。ガス化剤に酸素¹⁾あるいは硝酸または硝酸塩 (表一1) を用いると約 50% の CO を生成するが、接触ガス化においてはあてはまらない。

[case 3.], $v_1 = v_3 > v_2$; (3) および (4) の反応で CO₂ まで酸化され、その一部分が (5) の反応で CO に還元される。かつ、CO₂ の生成が多いほど (5) による CO の生成も加速されることから、CO への選択率 S は近似的に G に比例することが予想される。

図一4の結果は、[case 3.] が本反応系により適合していることを示す。また、CO₂ をガス化剤とする反応もまた、本実験と同じ試料上で促進されることが確認された¹⁰⁾ことはこの推論を支持する。

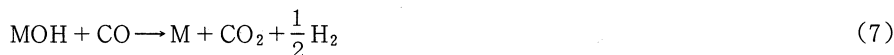
白金およびパラジウム試料の焼成条件および組成の異なるものについて、G および S を求めた

のが表-3である。組成および前処理焼成温度の異なる試料のGはほとんど同程度の値であるのに対して、Sの値はかなり不規則に変化する。明らかに試料の前歴が敏感にSに影響している。よって、(4)あるいは(5)の反応に抑制効果を示す何らかの原因が予想される。すなわち、図-1のRun BおよびD、で活性の上昇を示すこと等から類推して、炭素あるいは炭素酸化物の吸着による抑制効果が示唆される。目下詳細を検討中である。

4. 触媒の作用機構

アルカリ金属および白金族化合物の触媒作用を説明する機構として、それぞれ、次の二つの機構を提案する。

〔機構 1.〕 アルカリ金属触媒,



〔機構 2.〕 白金族金属触媒,



アルカリ金属触媒の機構において、2節の結果(図-2および表-2)から、 M_2CO_3 の関与の可能性がある。しかし、水をガス化剤とするガス化では、 M_2CO_3 の還元・酸化サイクルは考え難い。また、生成する気体中の水素対酸素の原子比は試料の前処理条件に依存して、水分子の値、すなわち2対1の周りに変動する¹¹⁾のであるが、還元アルカリ金属の存在量が多いとき大きく、一方、メタンが微量生成するとき小さくなることが解っている¹²⁾。しかしながら、アルカリ金属触媒の多くの反応に共通に酸素の比の値が小さくなることはなく、よって、定常的ガス化中に M_2CO_3 が生成-分解をくり返す機構は考え難い。

上の推論は、炭酸ガスによる炭素の接触ガス化反応に関して、Yokoyamaら⁵⁾が導いた結論と密接に関連している。3節のcase(3)から、〔機構1〕の(8)は速く、(6)および(7)はおよそ類似した速さで起り、かつ、これらのいずれかが律速的となる。また、(5)の併起することが予測されることは、Yokoyamaらの($\text{M}_2\text{O}-\text{M}$)系レドックスサイクルの中の $\text{M}-\text{CO}_2$ 相

相互作用の段階に次のように (15) を付加することにより説明される。



従って、M は H_2O と CO_2 によって競争的に酸化される。

IV. ま と め

本研究の結果を次のようにまとめることができる。

- (a) 単一の化合物の添加によって炭素のガス化を促進するものは、アルカリ金属および白金族金属である。
- (b) アルカリ金属触媒の定常的ガス化進行中にとり得る一つの状態は水酸化物である。
- (c) 白金族化合物は金属状態にまで還元されて触媒作用を現わす。
- (d) 一酸化炭素の生成径路の結論は、アルカリ金属触媒においては、一担、二酸化炭素にまで炭素が酸化され、これが再還元される径路が主要であるのに対し、白金族金属触媒上においては触媒履歴を制御することにより高い選択性をもつ複雑な径路となることである。
- (e) 接触ガス化機構として、アルカリ金属触媒には、炭酸塩を中間体としない、水酸化物と還元金属のレドックス系、および白金族金属触媒上では、表面反応機構を提案する。

(昭和58年5月20日 受理)

参 考 文 献

- 1) 稲川郁夫・富士川計吉・田中裕敏・宮原孝四郎, 室工大研報 (理工編), **10** (4), 65 (1982).
- 2) 例えば, D. A. Fox and A. H. White, Ind. Eng. Chem., **23** (3), 259 (1931).
- 3) 例えば, K. Otto and M. Shelef, Carbon, **15**, 317 (1977).
- 4) D. W. Mckee and D. Chatterji, Carbon, **13** (5), 381 (1975).
- 5) 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).
- 6) Yasukatsu Tamai, Naruo Watanabe and Akira Tomita, Carbon, **15**, 103 (1977).
- 7) F. G. Long and K. W. Sykes, J. Chim. Phys., **47**, 361 (1951).
- 8) 日本化学会編, 化学便覧 (基礎編 I), 101頁.
- 9) W. L. Holstein and M. Boudart, J. Cat., **75**, 337 (1982).
- 10) 富士川計吉・稲川郁夫・金塚高次・宮原孝四郎, エネルギー資源研究会第1回研究発表会講演論文集, 179頁 (1982); 稲川郁夫, 室蘭工大修士論文 (1983); 秋田克也・佐々木隆, 室蘭工大卒業論文 (1983).
- 11) 石田達也, 室蘭工大卒業論文 (1983).
- 12) Tatsuya Ishida, Keikichi Fujikawa, to be published.