

炭素質の接触ガス化反応における  
金属化合物の触媒作用とその化学  
形態に関する研究

山田 哲夫

# 目 次

第 1 章	緒 論	1
1. 1	石炭ガス化の意義	1
1. 2	接触ガス化に関する既往の研究	4
1. 3	本研究の目的と構成	8
	引用文献	10
第 2 章	アルカリ土類金属化合物の触媒作用	13
2. 1	序	13
2. 2	実験	15
2.2.1	試料	15
2.2.2	触媒添加	18
2.2.3	ガス化反応	18
2.2.4	触媒の化学形態	26
2.2.5	触媒の濡れ性	28
2. 3	実験結果	28
2.3.1	アルカリ土類金属化合物の触媒活性	28
2.3.2	アルカリ土類金属化合物の化学形態	47
2.3.3	炭素質に対する塩化物触媒の濡れ性	55
2. 4	考察	61
2.4.1	触媒の化学形態とガス化活性	61
2.4.2	触媒形態変化とガス化反応過程	63
2. 5	まとめ	68
	引用文献	71

第3章	金属酸化物の触媒作用	74
3.1	序	74
3.2	実験	75
3.2.1	試料	75
3.2.2	ガス化反応	75
3.2.3	触媒の化学形態	77
3.2.4	接触角	77
3.2.5	触媒の分散状態	77
3.3	実験結果	78
3.3.1	金属酸化物の触媒活性	78
3.3.2	金属酸化物の化学形態	88
3.3.3	炭素質に対するSn、Pb触媒の接触性	94
3.4	考察	102
3.4.1	Sn、Pb触媒の化学形態と分散性	102
3.4.2	触媒形態変化とガス化反応過程	107
3.5	まとめ	107
	引用文献	110
第4章	ニッケル化合物の触媒作用	112
4.1	序	112
4.2	実験	113
4.2.1	試料	113
4.2.2	触媒添加	113
4.2.3	ガス化反応	114
4.2.4	触媒の化学形態	114
4.3	実験結果	114
4.3.1	ニッケル化合物の触媒活性	114
4.3.2	ニッケル化合物の化学形態	121

4 . 4	考察	.....	127
4.4.1	触媒の化学形態とガス化活性	.....	127
4.4.2	低温ガス化活性に対する鉍物質の影響	.....	130
4.4.3	触媒形態変化とガス化反応過程	.....	132
4 . 5	まとめ	.....	133
	引用文献	.....	135
<b>第5章</b>	<b>ニッケル触媒の活性支配因子 - グラファイトによる検討 -</b>		<b>137</b>
5 . 1	序	.....	137
5 . 2	実験	.....	138
5.2.1	試料	.....	138
5.2.2	グラファイトのキャラクタリゼーション	.....	139
5.2.3	触媒の化学形態	.....	142
5.2.4	ガス化反応	.....	144
5 . 3	実験結果	.....	144
5.3.1	ニッケル化合物の触媒活性	.....	144
5.3.2	ニッケル触媒の化学形態	.....	148
5.3.3	低温ガス化活性に対する種々の因子の影響	.....	152
5.3.4	機械的粉碎による触媒担持グラファイトの特性変化	.....	160
5 . 4	考察	.....	171
5.4.1	炭素質の特性と低温ガス化活性	.....	171
5.4.2	触媒の化学形態とガス化活性	.....	172
5.4.3	低温ガス化活性に対する種々の添加物の影響	.....	173
5 . 5	まとめ	.....	174
	引用文献	.....	176
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	.....	<b>178</b>
	<b>謝辞</b>	.....	<b>183</b>

## 第 1 章 緒 論

### 1. 1 石炭ガス化の意義

1950年代に中東油田が発見され、これまでの石炭に代って安価で利用し易い石油が大量に出まわり、急速にその需要を伸ばし、わずか20年後の1970年代には世界のエネルギー需要の約40%が石油に転換された。とくに我が国では石炭から石油への転換が急速に進み、1970年には1.8億kl/年の石油を消費し、全エネルギーの71%を石油に依存するに至った。1960～1970年の10年間に10倍以上の石油を消費するようになった我が国の産業、経済に1973年および1979年の2度にわたる石油危機は大打撃を与えた。将来の原油供給への不安が高まり、石油節減とともにエネルギー資源の多様化・分散化をはかる石油代替エネルギーの開発・実用化に向けて、石炭をはじめ水力、地熱、太陽、原子力などの各種エネルギーの積極的な利用・推進が重要な課題となった。これらのエネルギーの中で地熱、太陽などの自然エネルギーはその密度が小さく、また間欠的、偏在的であるのでその利用が制約される。一方、原子力エネルギーは発電用への利用拡大が予想されるが、その資源量が必ずしも多いといえない<sup>1)</sup>。これに対して石炭は、固体であるため石油に比べて採掘、輸送、貯蔵、灰処理などの点で多くの難点を有するが、世界各地に広く分布しており、石油に比べて少なくとも10倍以上の埋蔵量を有している<sup>1, 2)</sup>。また、石油が見い出されるまで石炭はエネルギー源や化学工業原料の主流を占めており、Bergius法による人造石油の製造やLurgi、Winkler、Koppers-Totzek法によるアンモニア、FT合成などの化学工業原料ガス製造の実績が蓄積されている。このような背景から代替エネルギーとして石炭が注目され、石炭燃焼とともに石炭の流体化が各国で進められてきた。アメリカではすでに1960年代からOCR(現在DOE)を中心に西暦2000年代のエネルギー利用体系の確立を目指し、石炭の液化としてH-Coal、EDS (Exxon Donner Solvent)、SRC(Solvent Refined Coal)、一方、ガス化としてHygas(Institute of Gas Technology)、Hydrane(Bureau of Mines)、Synthane (Bureau of Mines)、BI-Gas(Bituminous Coal Research)、CO<sub>2</sub>-Acceptor (Consoilidation Coal)などの基礎研究とその実用化に取り組んできた<sup>3, 4)</sup>。

西ドイツでは、原子炉の熱を利用する原子力ガス化、高温Winkler、Texaco、高圧Lurgi炉、Koppers-Totzek炉の改良や、旧IG液化法の改善などの実用化を進めている。イギリスでは、National Coal Boardを中心にLurgi Slaggerを開発し、二段液化法を進め、独自の流動床燃焼法がBCURA(British Coal Utilization Research Association)で開発され、実用の段階に入っている<sup>3)</sup>。我が国でも第一次石油危機以後、文部省のエネルギー特別研究や通商産業省のサンシャイン計画などを中心に石炭ガス化、液化などの基礎研究や実用に向けてのパイロットプラントの運転が行われてきた。

一方、石油危機以後、エネルギーの節減、石油から石炭への転換がセメント、電力、鉄鋼などのエネルギー消費の多い産業を中心に進められている<sup>4)</sup>。発電に関してIEAでは石油火力発電所の新設禁止の方針が打ち出され、今後、石炭火力、水力、原子力へと移行せざるをえない状態となっている。燃料として石炭の利用も従来と同じ微粉炭燃焼方式だけでなく、COMあるいはCWM<sup>5-7)</sup>として自動制御の可能な連続運転方式へ改良され、環境汚染にも十分な配慮が払われている。このようにエネルギー多消費産業での脱石油化が進むと、これらの産業で使用していた重油が余るので、この重油の利用を考えなければならないという新たな問題が生じる。この一つとして重油の軽質化が考えられ、これを進めることにより原油輸入量を減少することが可能になる。軽質油は、石炭の液化よっても得られるが、重質油の軽質化のほうが技術的にも簡単であり、経済性も高いといわれている。また、石炭液化油を直接利用すると排ガス中にかなりのSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>が含まれるので、このまま放出すると大気汚染を引き起こすのは必至である。こうした観点から汚染源を完全に除去できる石炭のガス化が望ましい。

石炭のガス化は製鉄と関連して古くから知られている。しかし、ガス化そのものを目的とした工業は1920～1930年代にLurgi、Winkler、Koppers-Totzekなど化学工業原料を製造するための第1世代のガス化炉がその始まりである。その後、化学工業の原料は、天然ガスやナフサの水蒸気改質、部分酸化が主流となった。石油危機を契機として高カロリーガスの製造を目的とした第2世代ガス化法としてHygas、Hydrane、Synthane、BI-Gas、CO<sub>2</sub>-Acceptorなど高圧下の比較的低い温度でガス化する方式が開発されている<sup>2)</sup>。しかし、このガス化法で

はシフト、メタン化工程など複雑な工程を必要とすることや高圧下での技術が伴わないなど種々の問題が残されている<sup>8)</sup>。これからのガス化法いわゆる第3世代法としては、City Service Rockwell法、Exxon接触ガス化法( $K_2CO_3$ )、原子炉の排熱を利用するBergbau Forschung法などが注目されている<sup>3)</sup>。Bergbau Forschung法は反応温度がそれほど高くできないという制約がある。そこで触媒を用いて反応条件の温和化と炭素利用率を向上することが有利となる。低温でのガス化反応は、生成ガス中の $CH_4$ 含有率が多くなる。ガス組成中の $CH_4$ が多ければシフトやメタン工程なしでも高カロリーの燃料ガスを製造しうる。また、低温でのガス化反応は、炭素の変質とくにグラファイト化による不活性化が少ないこと、熱源エネルギーや熱損失が高温度でのガス化に比べて少ないこと、反応器材の選択も容易になり、触媒を用いることにより灰分や硫黄分などの除去が容易になり、さらに粘結性を低下するなどの副次的な効果も得られる。しかし、接触ガス化では、触媒の添加、回収、再生などの工程が必要になり、その点でガス化プロセスが複雑になるほか、触媒による装置の腐食や有害物質の排出など新たな問題も生じる。したがって、接触ガス化を工業的な規模で実施するにはこれらの欠点を上回るものでなければならない。これまでに接触ガス化プロセスとして提案されているものは、アルカリ金属塩を用いるKellog法、Dolomiteを使用する $CO_2$ -Acceptor法、溶融鉄を用いるATGAS法などであるが、これらは触媒効果を目的とするよりもむしろ熱媒体としての効果を期待している。 $K_2CO_3$ を用いたExxon社のCatalytic Coal Gasification(以下Exxon法)は、パイロットプラントの運転段階まで進んだが<sup>9)</sup>、現在中断されている。

ガス化速度を増大し炭素利用効率を向上する他の方法は、高圧下でガス化することである。エネルギー消費が拡大する中で生産量の増大が望まれ、ガス化装置も大規模化し、反応器の処理量をできるだけ大きくすることが必要となる。一般に高圧になるほどガス化反応の速度が増大するので、同一容積の反応炉では処理量を増やすことが可能となる。また、高圧下でのガス化は処理量が増大するのみでなく、生成ガスの組成も変化する。 $H_2O$ や $H_2$ ガス化では圧力が高いほど生成ガス中の $CH_4$ 成分が多くなることが平衡論的な関係から容易に推察できる。さらに、加圧下でのガス化は、硫黄分、粉塵など環境汚染物質をガス化プロセス内で除去出来ること、ガス精製を容易にできること、SNGや合成ガス

が高圧下で使用されているので再圧縮の必要がないこと、および生成ガスを圧縮するより反応ガスを圧縮する方が動力費が少なくてすむこと、などの多くの特徴を有し、高圧反応装置を製作するという不利性を上回っていると考えられる。Lurgi法(20~30 atm)を始め高カロリーガス製造を目指したHygas、Hydrane、Synthanなどでは70 atm程度の高圧で設計されており、Exxon法でも34 atmで試運転されている。しかし、耐圧容器、原料送入など高圧、大容量化への技術開発など今後解決すべき課題が残されている。

## 1.2 接触ガス化に関する既往の研究

炭素質のガス化反応が金属塩によって促進されることは、1920年代に見い出された。しかし、その後接触ガス化の研究は、石油や天然ガスが大量に生産され中断されていたが、1970年代の石油危機以後本格的に行われるようになった。したがって、接触ガス化の歴史は比較的古いが、研究の実績はまだ少ない。これまでに検討されたガス化触媒は大きく分類して、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の酸化物やその塩および石炭中の鉱物質である。この中で触媒活性が明らかに認められるのはアルカリ金属と一部の遷移金属である。そのほかの金属や化合物も活性を示す例は多いが、その効果は概して小さいようである。

アルカリ金属の触媒作用は、1920~30年代にTylorら<sup>10)</sup>、Foxら<sup>11)</sup>、Dentら<sup>12)</sup>、Cobbら<sup>13)</sup>により $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を用いたガス化反応について研究され、加圧下での連続運転も行われた。その後研究やプラントの運転が中断されたが、1960年以降これらの金属塩の高活性が再び注目され多くの基礎研究が行われている。たとえば、Harkerらは<sup>14)</sup>、一連のアルカリ、アルカリ土類金属の触媒活性が金属のイオン化ポテンシャルと相関があることを見い出している。McKeeは<sup>15, 16)</sup>、炭素質と酸素との反応がアルカリ金属の過酸化物の融点以上で、 $\text{CO}_2$ によるガス化が炭酸塩の融点以上で起こることから、炭素質と触媒との接触性が重要であることを指摘している。

アルカリ土類金属塩の触媒効果はアルカリ金属に比べて低く、これに関する研究は比較的少ない。この中で、一連のアルカリ土類の炭酸塩を用いたときの活性序列、触媒機構<sup>17, 18)</sup>、硫黄化合物を添加したときや除去したときの活性

の変化<sup>19, 20)</sup>の研究が見られる。アルカリ土類金属塩のガス化活性が触媒の添加法や炭素質の組合せにより高活性を示す場合がある。通常、含浸法や機械的混合ではそれほど高い効果を示さないが、低石炭化度の褐炭中に存在する-OH、-COOHなどの官能基のプロトンにイオン交換法でCa<sup>2+</sup>を導入することにより良好な触媒の分散性が得られ、700°C付近の温度域で高いガス化活性を示すことが報告されている<sup>21-24)</sup>。

一方、遷移金属については多くの研究が見られ、その中でもⅧ族の金属が高い活性を示すことが見出されている<sup>25-31)</sup>。これらの触媒の活性序列は、グラファイト-H<sub>2</sub>Oガス化でRh>Ru>Pd>Pt、O<sub>2</sub>ガス化でRu>Pt≥Pd>Rh<sup>29)</sup>、活性炭-H<sub>2</sub>ガス化でRh≥Ru≥Ir>Pt>Ni>Pd≥Co≥Fe<sup>30)</sup>、活性炭-CO<sub>2</sub>ガス化でIr>Ru>Rh>Os>Pt>Ni>Co>Fe>Pd<sup>31)</sup>という順序が得られている。また、鉄族元素の活性はNi>Co>Feの序列が多く報告されているが<sup>25, 30, 31)</sup>、Fe>Co>Ni<sup>26, 28)</sup>という全く逆の活性序列やCo>Ni>Fe<sup>27)</sup>も得られており、炭素質、ガス化剤、反応温度によってこれらの触媒活性が異なるようである。

Tomitaらは<sup>30)</sup>、Ni触媒が500°C付近の低温度から炭素質のガス化を促進するという新しい事実を見出した。この低温ガス化は活性炭<sup>30, 32)</sup>、析出炭素<sup>33, 34)</sup>および褐炭<sup>35, 36)</sup>で見られるが、高温度で熱処理した炭素質やグラファイト化したものでは起こらないことが報告されており<sup>30, 36)</sup>、実際に高温で石炭ガス化を行うときの問題点の一つと考えられる。

石炭中にもともと存在する鉱物質が触媒効果をもつことは、石炭の灰を純炭素の添加したときガス化反応性が増加すること<sup>26, 37-39)</sup>、逆に脱灰した石炭の反応性が低下することから<sup>40-42)</sup>推定されている。また、石炭中の金属含有量とガス化反応性との関係から、K、Na<sup>43, 44)</sup>、Mg<sup>40, 41)</sup>、Ca<sup>40, 41, 43-45)</sup>がH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>ガス化反応性を増加し、Fe<sup>46, 47)</sup>がH<sub>2</sub>ガス化に対して活性を有することが見い出されている。

炭素質の接触ガス化反応に対して多種類の触媒を用いた研究は数例しか見当たらない。McKeeは、グラファイト-O<sub>2</sub>系の反応について、21種類の金属化合物を用いたときの着火温度からそれらの触媒効果を評価している<sup>48)</sup>。

Rakszawskiらは、Ⅲ～Ⅶ族の33種の金属またはその酸化物をグラファイトに混合したときのO<sub>2</sub>との反応で、イオン化ポテンシャルの低い金属が高い触媒活性

を示すことを見い出している<sup>49)</sup>。また、Haynesらは、Bruceton炭(C,74.3%)に37種の触媒を機械的に混合し、850°C、21 atmのH<sub>2</sub>Oガス化を行い、ガス分析の結果から触媒活性や生成ガスの選択性を検討し、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>やKClを用いたときH<sub>2</sub>やCOが多く生成し、ラネーニッケルやLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を混合した系ではCH<sub>4</sub>成分が多いという結果を得ている<sup>50)</sup>。

一方、接触ガス化反応を支配する要因を明らかにするための研究が数多く行われている。その一つとして顕微鏡による観察が、触媒の分散状態やガス化過程での触媒の挙動を把握するために広く用いられている。たとえばBakerらは<sup>51-54)</sup>、CAEM(Controlled Atmosphere Electron Microscopy)を用いガス化温度域でMo、Vの酸化物が液体的に振る舞うことを見い出している。また、Tomitaらは<sup>55)</sup>、H<sub>2</sub>ガス化においてグラファイト基底面上のFe触媒の動きを一定時間ごとに観察し、触媒がグラファイトの<1120>と<1010>の特定の方向にそってチャンネルを生成しながらガス化が進行することを見い出している。McKee<sup>56)</sup>もグラファイト-H<sub>2</sub>ガス化でFe、Co、Niの細かい粒子は<1120>方向にチャンネルを作るが、アルカリ金属では不規則なチャンネルがみられることを報告している<sup>15)</sup>。石炭-H<sub>2</sub>Oガス化でのNi触媒がピットを生成する様子が観察されている<sup>57)</sup>。そのほかLEED、XPSによる電子分光法による研究<sup>22, 37, 58-60)</sup>も行われ、詳細な解説や総説もいくつか報告されている<sup>61, 62)</sup>。

これらの知見をもとに接触ガス化反応に対する作用機構が検討されている。これまでに提案された機構は、触媒-反応ガス、触媒-炭素との相互作用による2つに大別できる<sup>63)</sup>。前者では、反応ガスが触媒表面で解離し、炭素表面に流れ出すスピルオーバー説、ガス化剤が触媒と反応し酸化物を形成し炭素表面に酸素が移動するという酸素移動説が提案されている。また、後者は、反応ガスの吸着を安定化するように炭素質内の電子が移動する電子移動説、炭素が触媒に溶解し金属表面で吸着ガスと反応する炭素溶解説に分類されている<sup>64)</sup>。スピルオーバーによる反応機構として提案されているものは、Rewickら<sup>65)</sup>のPt触媒を用いたグラファイト-H<sub>2</sub>、Turkdoganら<sup>66)</sup>のFe触媒でのグラファイト-CO、CO<sub>2</sub>混合ガス化、Tomitaら<sup>30)</sup>のPh、Pt触媒を使用したグラファイト-H<sub>2</sub>ガス化などである。酸素移動説は、Taylorら<sup>10)</sup>、Foxら<sup>11)</sup>、McKee<sup>15, 37, 67-69)</sup>、横山らが<sup>70)</sup>アルカリ金属を用いたとき、金属または酸化物を中間体とす

る酸化-還元機構、Vostolaらの<sup>71)</sup>Fe触媒を用いたグラファイト-CO<sub>2</sub>ガス化でFe-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>による酸化-還元機構などである。電子移動説は、Longら<sup>72)</sup>により提案された反応機構であり、触媒が脱離段階の活性化エネルギーを著しく低下することから、触媒が炭素のC-C結合を弱めCOの生成を容易にすると推察している。一方、Tamaiらは<sup>31)</sup>、VIII族の触媒を用いたガス化では、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>のガス化とも同じ活性序列を示すことから炭素溶解が支配的であるとしている。また、Nishiyamaら<sup>34)</sup>もNi箔上に炭素を析出し、それをH<sub>2</sub>ガス化したときNi表面に吸着した水素原子と金属から供給された炭素原子が反応すると考えている。

以上のべたように、炭素質の接触ガス化反応に関して多くの研究が行われているが、これまでの研究の問題点および今後の課題を要約すると

1) 炭素質の接触ガス化反応は、固-気系反応に固体触媒を用いるという特殊な例であり多くの研究が行われているが、触媒種、炭素質、ガス化剤、触媒添加法など多くの因子がガス化活性に影響し、またこのときの反応機構もガス化条件によって異なる。この複雑な反応を系統的に説明するためには多くの基礎データの集積が必要である。

2) 従来のほとんどの接触ガス化の研究では触媒を含浸法で担持している。この方法では溶解、含浸、乾燥過程など多くの単位プロセスを追加しなければならず、実用には必ずしも賢明とはいえない。触媒を最も単純な機械的に混合する方法でどこまで触媒効果が発揮できるかを検討したものは少ない。こうした系でのガス化反応は、実用的な見地から重要である。

3) 今後、加圧ガス化反応が主流を占めることが予想されるが、これまで加圧下での接触ガス化の反応に関する研究では触媒活性の比較、生成ガス組成の変化を調べたものが若干報告されているのみであり、触媒作用機構に対する圧力の影響を詳しく検討した研究はほとんどない。加圧ガス化反応に関する触媒活性やその活性を左右する因子を明らかにするとともに、その作用機構を検討する意義は重要である。

4) 炭素質の接触ガス化では、触媒の活性は触媒の化学的状態により大きく変る。触媒の化学形態はガス化条件や不純物との反応により変化する。とくにガス化温度域での化学形態が重要となるが、ガス化条件下で触媒の形態を測定したものは見当たらない。ガス化温度域における触媒の化学形態を明らかにし、

ガス化活性との関連を検討することが必要である。

### 1. 3 本研究の目的と構成

本論文は、将来の我国におけるエネルギー源や化学工業原料としての炭素資源である石炭の有効利用に関する研究の一環として、炭素質の接触ガス化に関する基礎研究を行ったものである。本研究では、機械的に触媒を混合した炭素質のCO<sub>2</sub>による常圧および加圧下のガス化応を行い、このような触媒添加法でどこまで触媒効果を発揮できるかを調べた。そして、高温・高圧ガス下で使用可能な昇温X線回折(TPXRD)装置を用い、CO<sub>2</sub>加圧下のガス化過程における炭素質中の触媒の化学形態を測定し、触媒活性との関連を検討した。このため触媒の化学形態がガス化活性に影響するものとして、アルカリ土類金属化合物とその他の金属酸化物および低温域でガス化活性を示すニッケル化合物を選んだ。また、走査電子顕微鏡(SEM)、接触角(CA)および光学顕微鏡(OM)などにより炭素と触媒との接触性などを測定し、ガス化活性を支配する因子についての知見を得ようとした。さらにこれらの結果をもとにCO<sub>2</sub>加圧下での接触ガス化反応の作用機構について考察した。本論文は6章より構成している。

第1章では、上に述べたように、世界のエネルギー情勢、我が国のエネルギー現状、炭素資源としての石炭の重要性について記述し、石炭の有効利用の一つとしてガス化の意義、既往の研究状況、そこでの問題点と今後の課題を指摘するとともに、本研究の目的および本論文の全体の流れについて述べた。

第2章では、いくつかのアルカリ土類金属化合物を用いた炭素質のガス化反応の触媒活性、触媒の化学形態変化、炭素質と触媒との接触性を測定した。とくに、CO<sub>2</sub>加圧下での触媒反応を行い、触媒の化学形態が圧力によって変化する様子およびそれと反応性との関連について詳しく検討した。

第3章では、アルカリ、アルカリ土類金属を除く16種類の金属酸化物の触媒活性を調べ、この中でガス化活性のとくに高いSnO<sub>2</sub>、PbOを中心に詳しく検討を行った。CO<sub>2</sub>常圧および加圧下で加熱したときの化学形態変化や、触媒の接触性・飛散性がガス化活性に及ぼす影響を検討することを通じて金属酸化物の触媒作用について考察した。

第4章では、Ni触媒による低温域でのガス化活性が、Ni化合物により異なる

理由を明らかにするため、いくつかのNi化合物のNi金属への還元性と触媒活性との関連について検討した。また、このことを通じて低温度域で100%ガス化する可能性について調べた。

第5章では、Ni触媒による低温ガス化が、どのような炭素質まで適用できるかを明らかにするため、結晶化度の高いグラファイトを用いたCO<sub>2</sub>ガス化を行い、グラファイトの特性が低温活性にどのように影響するかを検討した。また、低温活性を示さない天然グラファイトを加熱や酸処理を行い、低温ガス化活性を実現するための条件について検討した。

第6章では、本論文を総括するとともに、本研究の成果がこれまでの接触ガス化の研究で隘路となっていた部分に対してどのような解決策を提示し得たかについて述べた。また、接触ガス化の今後の展望についても考察を行った。

## 引用文献

- 1) 広田浩二 “エネルギー-資源工学” P.21、(1980)オーム社
- 2) 吉田 尚 “これからの石炭化学工学” P.154、(1977) 技報堂
- 3) 大内公耳、燃協誌、59、347 (1980)
- 4) 玉貫 滋、燃協誌、62、2 (1983)
- 5) 斎藤清史、川島徳道、目黒謙次郎、本田英昌、北原文雄、荻野圭三、阿部正彦、燃協誌、61、27 (1982)
- 6) 杉山友男、中 昭広、燃協誌、63、326 (1984); 63、1058 (1984); 64、50 (1985); 65、72 (1986)
- 7) 堀尾正鞠、干場まゆみ、船崎富士夫、油谷暢悦、乙竹 直、燃協誌、65、136 (1986)
- 8) 富田 彰、エネルギー・資源、2、577 (1981)
- 9) Nahas,N.C., Fuel, 62, 239 (1983)
- 10) Taylor,H.S. and Neville,H.A., J.Am.Chem.Soc., 43, 2055 (1921)
- 11) Fox.D.A. and White,A.H., Ind.Eng.Chem., 23, 259 (1931)
- 12) Dent,F.J., Blackburn,W.H., and Millett,H.C., Gas J., 224, 442 (1938); 224, 627 (1938)
- 13) Marson,C.B. and Cobb,J.W., Gas J. 29, 882 (1926)
- 14) Harker,H., Proc. 4th Conf. Carbon, p.125 Pergamon Press, Oxford (1960)
- 15) McKee,D.W. and Chatterji,D., Carbon, 13, 381 (1975)
- 16) Huttinger,K.J. and Mingos,R., Fuel, 64, 491 (1985)
- 17) McKee,D.W., Fuel, 59, 308 (1980)
- 18) McKee,D.W., Carbon, 17, 419 (1979)
- 19) Otto,K., Bartosiewicz,L., and Shelef,M., Fuel, 58, 565 (1979)
- 20) Otto,K., Bartosiewicz,L., and Shelef,M., Carbon, 17, 351 (1979)
- 21) Lang,R.J. and Neavel,R.C., Fuel, 61, 620 (1982)
- 22) Radovic,L.R., Walker,P.L.Jr., and Jenkins,R.G., Fuel, 62, 209 (1983)
- 23) Hengel,T.D. and Walker,P.L.Jr., Fuel, 63, 1214 (1984)

- 24) 生田目俊秀、大塚康夫、宝田恭之、富田彰、燃協誌、65, 53 (1986)
- 25) Marsh,H. and Adair,R.R., Carbon, 13, 327 (1975)
- 26) Walker,P.L.Jr., Shelef,M., and Anderson,R.A., Chem.Phys.Carbon ,  
4, 287 (1968)
- 27) Gallagher,J.T. and Harker,H., Carbon, 2, 163 (1964)
- 28) Tuddenham,W.M. and Hill,G.R., Ind.Eng.Chem., 47, 2129 (1955)
- 29) Otto,K. and Shelef,M., Carbon, 15, 317 (1977)
- 30) Tomita,A. and Tamai,Y., J.Catal., 27, 293 (1972)
- 31) Tamai,Y., Watanabe,H., and Tomita,A., Carbon, 15, 103 (1977)
- 32) Tomita,A., Sato,N., and Tamai,Y., Carbon, 12, 143 (1974)
- 33) Tomita,A., Yoshida,K., Nishiyama,Y., and Tamai,Y., Carbon, 10, 601  
(1972)
- 34) Nishiyama,Y. and Tamai,Y., Carbon, 14, 13 (1976)
- 35) Tomita,A. and Tamai,Y., Fuel, 60, 992 (1981)
- 36) Tomita,A., Ohtsuka,Y., and Tamai,Y., Fuel, 62, 150 (1983)
- 37) McKee,D.W., Fuel, 62, 170 (1983)
- 38) Walker.P.L.Jr., Rusinko,F.Jr., and Austin,L.G., Adv.Catal., 11,  
133 (1959)
- 39) Tomita,A., Mahajan,O.P., and Walker.P.L.Jr., Prepr.Div.Fuel Chem.  
ACS, 22, 4 (1977)
- 40) Jenkins,R.G., Nandi,S.P., and Walker,P.L.Jr., Fuel, 52, 288 (1973)
- 41) Hippo,E. and Walker,P.L.Jr., Fuel, 54, 245 (1975)
- 42) Tomita,A., Mahajan,O.P., and Walker.P.L.Jr., Fuel, 56, 137 (1977)
- 43) Takarada,T., Tamai,Y., and Tomita,A., Fuel, 64, 1483 (1986)
- 44) 橋本健治、三浦孝一、徐 継軍、塩出哲夫、渡部 光、内藤隆夫、燃協誌  
64, 822 (1985)
- 45) Watson,D.J. and Gray,V.R., New Zealand Journal of Science, 23,  
313 (1980)
- 46) Huttinger,K.J. and Krauss,W., Fuel, 61, 291 (1982)
- 47) Mahajan,O.P., Tomita,A., and Walker.P.L.Jr., Fuel, 56, 33 (1977)

- 48) McKee, D.W., Carbon, 8, 623 (1970)
- 49) Rakszawski, J.F. and Parker, W.E., Carbon, 2, 53 (1964)
- 50) Haynes, W.P., Gasior, S.J., and Forney, A.J., Adv.Chem.Ser., 131, 179 (1974)
- 51) Baker, R.T.K., Thomas, R.B., and Wells, M., Carbon, 13, 141 (1975)
- 52) Baker, R.T.K. and Harris, P.S., J.Sci.Instrum, 5, 793 (1972)
- 53) Baker, R.T.K., Harris, P.S., Kemper, D.J., and Waite, R.J., Carbon 12, 179 (1974)
- 54) Baker, R.T.K., France, J.A., Rouse, L., and Waite, R.J., J.Catal., 41, 22 (1981)
- 55) Tomita, A. and Tamai, T., J.Phys.Chem., 78, 2255 (1974)
- 56) McKee, D.W., Carbon, 12, 453 (1974)
- 57) Tomita, A., Higashiyama, K., and Tamai, Y., Fuel, 60, 103 (1981)
- 58) Casanova, R., Cabrera, A.L., Heinemann, H., and Somorjai, G.A., Fuel, 62, 1138 (1983)
- 59) Rao, V.U.S., Szirmae, A., and Fisher, R.M., J.Catal., 62, 44 (1980)
- 60) Yoshida, K. and Somorjai, G.A., Surface Science, 75, 46 (1978)
- 61) 川崎弘司、三木裕文、喜岡俊英、表面、15, 410 (1977)
- 62) 安盛岩雄、石油誌、17, 251 (1974); 17, 323 (1974); 17, 423 (1974)
- 63) 西山誼行、触媒、21, 160 (1979)
- 64) 古田土明夫、富田 彰、表面、17, 501 (1979)
- 65) Rewick, R.T., Wentrcek, P.R., and Wise, H., Fuel, 53, 274 (1974)
- 66) Turkdogan, E.T. and Vinters, J.V., Carbon, 10, 97 (1972)
- 67) McKee, D.W. and Chatterji, D., Carbon, 16, 53 (1978)
- 68) McKee, D.W., Chem.Phys.Carbon, 16, 1 (1980)
- 69) McKee, D.W., Carbon, 20, 213 (1982)
- 70) 横山伸也、宮原孝四朗、田中虔一、田代襄、高桑 功、日化誌、1980、974
- 71) Vastola, F.J. and Walker, P.L.Jr., J.Chim.Phys., 58, 20 (1961)
- 72) Long, F.J. and Sykes, K.W., J.Chim.Phys., 47, 361 (1950)

## 第2章 アルカリ土類金属化合物の触媒作用

### 2・1 序

石炭の流体化変換技術のひとつとして、ガス化が注目され、このときのガス化反応を効果的に進めるために触媒を用いた研究が行われている<sup>1,2)</sup>。アルカリ土類金属化合物は、アルカリ金属、遷移金属やそれらの塩に比べて触媒活性が必ずしも高くないが<sup>1-10)</sup>、耐硫黄性を持つ触媒であること<sup>8,11)</sup>、遷移金属との複合触媒効果を示すこと<sup>12,13)</sup>、などの特徴を有する。また、褐炭中の-COOH、-OH基のプロトンにCa<sup>2+</sup>をイオン交換法で導入することにより650~800℃付近の低温で高いガス化活性を示すことが明らかにされている<sup>14-19)</sup>。しかし、カルシウム塩のこの高い触媒活性は、一部の褐炭にのみ認められるもので、灰分の多い石炭や炭化度の高い石炭では低い活性しか示さないという普遍性に乏しい欠点がある。

アルカリ土類金属の中でMgやCa化合物は安価であり、これらの化合物が高いガス化活性を示せば実用的な面からの期待が大きい。これまでのガス化反応には主としてCaの炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩を用いた研究が報告されているが、カチオンおよびアニオン種の異なる化合物を用いて系統的に触媒効果を評価したものは見当たらない。また、アルカリ土類金属化合物を用いた加圧ガス化反応やその作用機構についての検討もほとんど行なわれていない。このガス化反応に関して、触媒活性やその作用機構を説明するために多くの基礎データの集積が必要である。

石炭中のアルカリ土類金属としては主にMgおよびCaであり、その化学形態は炭酸塩、酸化物、塩化物、硫酸塩およびケイ酸塩などとして存在している<sup>20-23)</sup>。石炭に存在する鉱物質中の金属含有量とガス化反応性との関係から、Mg<sup>3,4)</sup>およびCa<sup>3,4,24-26)</sup>がガス化反応を促進することが報告されている。石炭を酸処理して鉱物質を除去するとガス化速度が低下すること<sup>3,27,28)</sup>、石炭の灰分<sup>27)</sup>あるいは石炭中に含まれる鉱物質<sup>29)</sup>を黒鉛や樹脂などの炭素質に混合するとガス化反応性が増加することから、石炭中の鉱物質がガス化触媒とし

て何らかの作用することは間違いない。石炭中の鉱物質がガス化反応を促進するのみであれば好都合であるが、触媒が石炭中の硫黄によって被毒される<sup>30-32)</sup>、あるいは鉱物質中のシリカ、アルミナ成分と反応する場合がある<sup>33-35)</sup>。アルカリ土類金属塩が高温度でシリカ、アルミナ成分と反応することが報告されているが<sup>36-41)</sup>、その反応性はどうか、また、生成物がガス化反応の触媒活性にどのように影響するかなどについて詳しいことはほとんどわかっていない。

アルカリ土類金属塩の触媒効果は、ガス化温度における触媒の化学形態に強く左右される。そこで触媒の化学形態を明らかにすることが必要となるが、これまでの研究では触媒と炭素質との混合物を熱重量法、あるいは加熱後の残渣についてX線回折により化学形態が調べられている。これらの方法では炭素質の重量減少を伴うことや冷却過程で触媒が変化し、ガス化温度域の化学形態と一致しない場合がある。また、ガス化反応の作用機構についても触媒の化学形態から検討している研究が見られるが<sup>5, 6)</sup>、この場合にもガス化温度域での触媒の化学形態を同定することが重要となる。昇温X線回折装置は、炭素質の重量変化と無関係にガス化過程での触媒の化学形態を同定できることから、触媒活性やその作用との関連を検討するのに有用な手段の一つである。

炭素質への触媒添加は、①機械的単純混合、②含浸、③イオン交換法の3つに分類される<sup>42)</sup>。機械的混合法は、炭素質と触媒の粉末同士を機械的に混合するもので操作は単純であるが触媒の分散性は悪い。これに対して、含浸法は触媒の水溶液を炭素質に含浸させてから乾燥するもので、触媒と炭素質との接触が単純混合に比べて良好である。さらに、イオン交換法は炭素質中に存在する-COOHや-OHなどの官能基のプロトンにNa<sup>+</sup>やCa<sup>2+</sup>などのカチオンをイオン交換的に導入するもので、触媒担持には非常に複雑な操作を必要とするが、触媒の分散性が極めて良好となる。このときのガス化活性は触媒添加段階の分散性に支配される場合が多く、通常単純混合よりも含浸法さらにイオン交換法が高い効果を示すと言われている<sup>1, 2)</sup>。このように触媒添加の容易さとガス化活性とは相反する面を有している。含浸法で必要とされる触媒溶液調製、含浸、乾燥工程などの複雑なプロセスを必要としない点で機械的混合による触媒添加は有利であり、この方法で高いガス化活性を示す触媒があれば好都合である。

本章では、カチオン種、アニオン種の異なるアルカリ土類金属化合物を用いたガス化反応を行い、それらの触媒活性を系統的に評価するとともに、これまで研究されていないCO<sub>2</sub>加圧ガス化に対するアルカリ土類金属塩の触媒効果を調べた。従来、触媒添加は含浸法やイオン交換法により行われているが、ここでは機械的混合によってどこまで触媒効果を発揮するかを明らかにしようとした。そして接触ガス化の反応過程を解明するために、高温・高圧下で使用可能な昇温X線回折装置を駆使してガス化温度域における触媒の化学形態および触媒と石炭中の鉱物質との反応を調べ、また、炭素質に対する触媒の接触性を観測し、ガス化活性を支配する因子を明らかにしようとした。さらに、主として触媒の化学形態変化をもとにこれまで検討されていないCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応の作用機構について考察した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

炭素質には、石炭化度および灰分含有量の異なる4種類の石炭および石炭のモデル物質として無機塩を含まないフェノール樹脂を用いた。フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドとの等モル混合物をアンモニアを触媒として温浴中90℃で2時間反応しレゾールを得、これを酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)による中和後、180℃で6時間硬化することによって調製した。9~16meshのフェノール樹脂および石炭を200ml/minのN<sub>2</sub>を流しながら毎分10℃の昇温速度で1000℃まで加熱し、その温度で1時間保持して炭化物(チャー)を得た。これを200mesh以下に粉碎してガス化実験に供した。フェノール樹脂、石炭およびそれらのチャーの元素分析値は、Table 2-1に示す通りである。以後チャーは、Table 2-1の略記号で表示する。それぞれのチャーについて、X線回折からDebye-Scherrerの式を適用して平均結晶子径(L<sub>a</sub>、L<sub>c</sub>)および-78℃のCO<sub>2</sub>吸着からBET式により比表面積を計算した。その結果をTable 2-2に示した。石炭チャーの平均結晶子径は、a軸方向(L<sub>a</sub>)でおよそ10Å、c軸方向(L<sub>c</sub>)で約20Åであり、これはPFCの6Å(L<sub>c</sub>)、5Å(L<sub>a</sub>)に比べておよそ2倍(L<sub>c</sub>)、4倍(L<sub>a</sub>)大きい値であった。チャーの比表面積は、TKC、GVC、TYCで60~80m<sup>2</sup>/g、YLCでは430m<sup>2</sup>/gと他の石炭チャーに比べて大きく、さらにPFCでは830m<sup>2</sup>/gと最も大きかった。

Table 2-1 Analytical values of carbonaceous materials.

		Code	Ultimate analysis (wt% <sup>1</sup> )					Ash(wt% <sup>2</sup> )
			C	H	N	S	O(diff.)	
Coal and resin	Yallourn	(YL)	66.4	4.7	0.6	0.3	28.0	1.0
	Taiheiyo	(TK)	77.0	6.3	1.5	0.3	14.9	11.5
	Grose Valley	(GV)	81.7	5.1	1.4	0.4	11.4	17.2
	Tatung Yunkang	(TY)	82.7	5.0	0.9	0.7	10.7	2.3
	Phenol Formaldehyde	(PF)	77.6	5.6	0.0	0.0	16.8	0.0
Char	Yallourn	(YLC)	94.8	0.7	0.5	0.3	3.7	2.2
	Taiheiyo	(TKC)	98.1	0.8	0.7	0.3	0.1	24.5
	Grose Valley	(GVC)	97.9	0.5	1.1	0.4	0.1	23.5
	Tatung Yunkang	(TYC)	96.9	0.6	0.6	0.7	1.2	3.8
	Phenol Formaldehyde	(PFC)	96.8	0.6	0.0	0.0	2.6	0.0

1) Dry mineral matter free basis.

2) Dry basis.

Table 2-2 Properties of the chars

Char	Code	Crystallite size		Surface area (m <sup>2</sup> /g)
		(Lc, Å)	(La, Å)	
Yallourn	(YLC)	22.5	10.2	430
Taiheiyō	(TKC)	26.0	8.6	59
Grose Valley	(GVC)	19.5	9.8	68
Tatung Yunkang	(TYC)	18.2	10.2	82
Phenol Formaldehyde	(PFC)	5.7	5.1	830

チャーの灰分はJIS M 8812により、高温灰(800°C)の化学組成はJIS M 8815のろう石分析法により測定した。また、高温灰中の鉱物質はX線回折法により調べた。灰分含有率は、PFCでは0%であるが、石炭チャーでは2.2(YLC)~24.5%(TKC)と大きく異なっている(Table 2-1)。Table 2-3に示すように、灰の化学組成は、TYC、TKC、GVCには主としてSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、YLCにはFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>Oなどが多く、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が少なかった。X線回折で同定された灰分中の鉱物質は、それぞれTYC、TKC、GVC: Quartz(SiO<sub>2</sub>)およびHematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、TKC、TYC: Anhydrite(CaSO<sub>4</sub>)、GVC: Metakaolinite(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>)、YLC: Magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)およびMaghemite( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)であった。

石炭チャーの脱灰処理は、チャー10gに対してHF(濃度:6 mol/l)およびHCl(濃度:6 mol/l)各50mlを200mlのテフロンフラスコに入れ、湯浴中80°C、20時間保持する方法で行った。これを200mlの温蒸留水で10回洗浄し、その後105°Cで乾燥した。

触媒には、Table 2-4に示すMg、Ca、Sr、Baの夫々の炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、硫酸塩を用いた。なお、SrOは、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を熱分解し、また、MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>Oは、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水溶液から沈殿法により調製した。他の化合物は市販の試薬を使用し、とくに精製は行わなかった。

### 2.2.2 触媒添加

200メッシュ以下に予め粉碎した炭素質と触媒を、モルターグラインダー中で1時間混合し、機械的方法により触媒添加を行った。このときの触媒濃度は、とくにことわらない限り、チャー中の炭素分に対して0.5 atomic%とした。添加後の触媒粒径を走査電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、観測視野によりバラツキが見られたが、およそ10 $\mu$ mのものが最も多かった。

### 2.2.3 ガス化反応

常圧でのガス化反応は、熱天秤(島津: TG-20)を用いて行った。ガス化実験は、炭素質-触媒の混合試料10mgを用い、反応ガスを250ml/min流しながら昇温速度10°C/minで室温から1000°Cまで加熱する方法により行った。なお、このと

Table 2-3 Chemical compositions of coal ashes and X-ray detectable phase in the ash

Coal	Code	Chemical composition (wt%)								Mineral matter in ash
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Yallourn	(YLC)	9.0	3.7	36.9	27.8	10.6	1.6	10.6	0.1	Magnetite, Maghemite
Taiheiyo	(TKC)	54.3	26.9	4.9	1.0	9.0	0.6	1.4	2.0	Quartz, Hematite, Anhydrite
Grose Valley	(GVC)	57.0	37.8	3.5	0.1	0.1	0.8	0.1	0.8	Quartz, Hematite, Metakaolinite
Tatung Yunkang	(TYC)	46.5	7.0	16.0	1.3	26.8	1.0	1.3	0.1	Quartz, Hematite, Anhydrite

Table 2-4 List of catalysts.

	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium
Carbonate	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$
Oxide	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}^{**}$	$\text{BaO}$
Hydroxide	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Nitrate	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Acetate	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Chloride	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfate	$\text{MgSO}_4$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrSO}_4$	$\text{BaSO}_4$

\* Precipitation with  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution

\*\* Thermal decomposition of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

きのガス化挙動を詳しく調べるため示差熱重量(DTG)もTGと同時に測定した。また、ガス化剤の異なる場合の触媒効果を明らかにするため、CO<sub>2</sub>のほかH<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oを用いたガス化反応を行った。H<sub>2</sub>ガス化はCO<sub>2</sub>ガス化と同じ条件である。なお、H<sub>2</sub>Oガス化は、Fig.2-1に示す水蒸気発生系を付加し、キャリアーガスとしてHeを用い、水蒸気分圧を0.18 atmとして行った。他のガス化条件はCO<sub>2</sub>ガス化と同じである。

CO<sub>2</sub>加圧下でのガス化反応は、Fig.2-2に示す高圧熱天秤(島津RT-1HP)を用いて行った。この装置は、差動トランス方式の上皿天秤を耐圧容器に内蔵したもので、最高圧力100 atm、最高温度1000°Cの範囲内で使用可能である。加圧下での重量変化は、一定速度の昇温速度で加熱する場合、試料の受ける浮力変化が問題となるが、本装置ではこの浮力値を電氣的に演算し、連続的に補正する回路を用いて測定した<sup>43)</sup>。なお、本装置での重量変化は、対流、試料容積の変化、試料温度と浮力演算温度との差、などが秤量精度に影響して加圧下ほど精度が悪くなり、CO<sub>2</sub>ガス化では1 atm:±1mg、2 atm:±1.5mg、25 atm:±2mgであった。ガス化実験は、試料200mgを用い、昇温速度5°C/minで1000°Cまで加熱する方法で行った。ガス化反応のCO<sub>2</sub>圧力は1、5および25 atmである。このときのCO<sub>2</sub>流量は、それぞれ250 ml/min(1 atm)、500 ml/min(5 atm)、1000 ml/min(25 atm)とした。

高圧熱天秤による25 atm以上のCO<sub>2</sub>加圧下でのガス化反応は、天秤の動作が不安定になり実施できなかった。そこで高圧下における触媒活性を調べるため、固定床流通系の反応装置を新たに試作した。この装置の概略をFig.2-3に示す。この装置は圧力調整、試料加熱、流量調節および生成ガス分析の各部より構成し、最高圧力100気圧、最高加熱温度1000°Cまでの範囲内で使用可能である。試料加熱の細部をFig.2-4に示す。反応管は、内径7mm、長さ240mmの石英製で、内径20mm、外形38mm、長さ300mmの耐圧鋼(HC鋼)内に設置されている。石英反応管中の所定位置にガス化試料(200mg、充填高さ約9mm)を充填する。試料温度は試料層の約5mm下のPR(白金-白金ロジウム)熱電対で測定する。ガス化実験は、Heで加圧置換後(5 atmまで加圧後、常圧に戻す。これを3回行なった)、所定圧力でHeを流しながら外部から加熱し、所定温度に達した後、HeをCO<sub>2</sub>に切り替え、反応により生成したガスをガスクロ(充填剤:活性炭、内径:2mmφ、

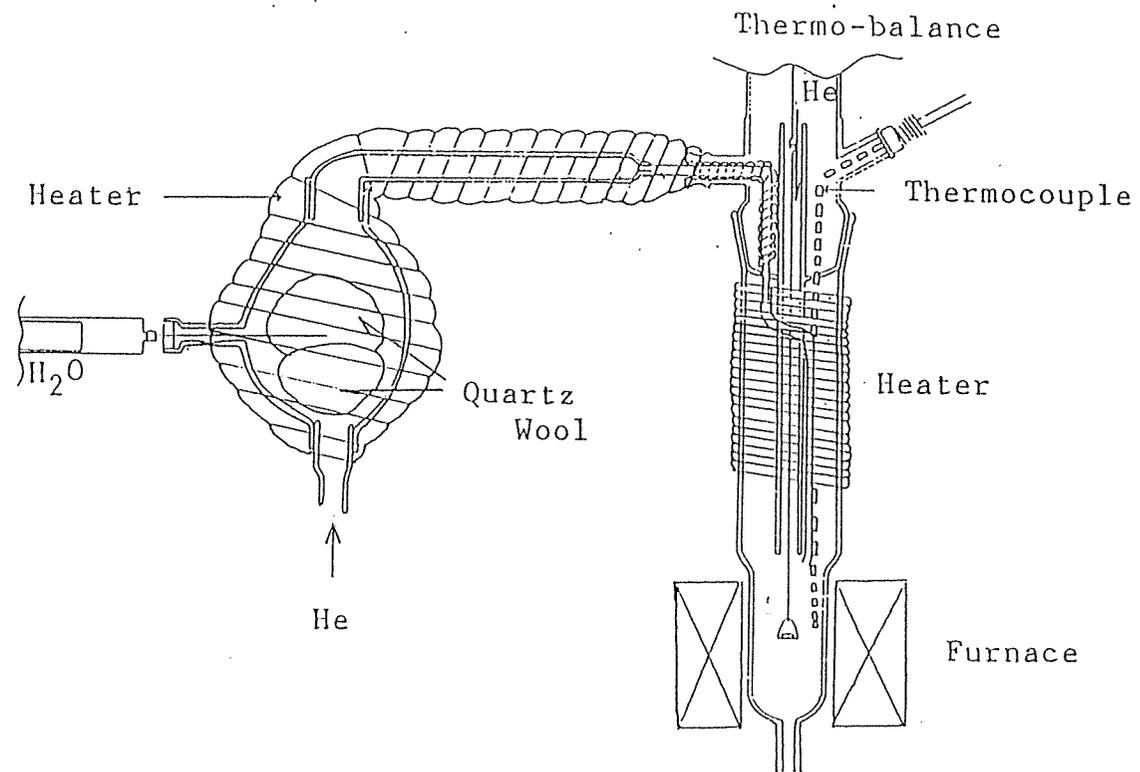


Fig. 2-1 Schematic diagram of the thermobalance for steam-gasification.

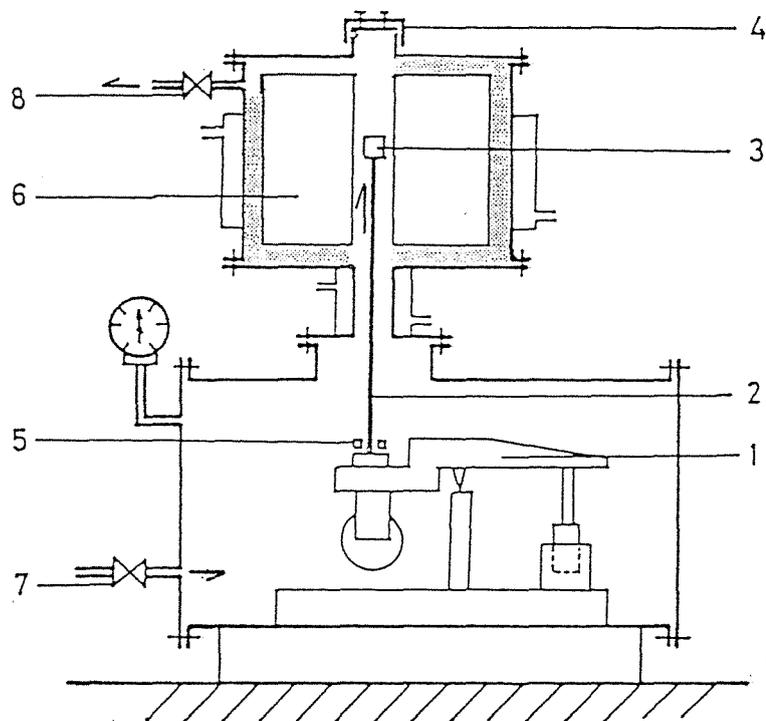


Fig. 2-2 Schematic diagram of high pressure thermobalance. 1, Balance; 2, Rod; 3, Crucible; 4, Cap for the balance; 5, Counter weight; 6, Furnace; 7, Inlet valve; 8, Outlet valve.

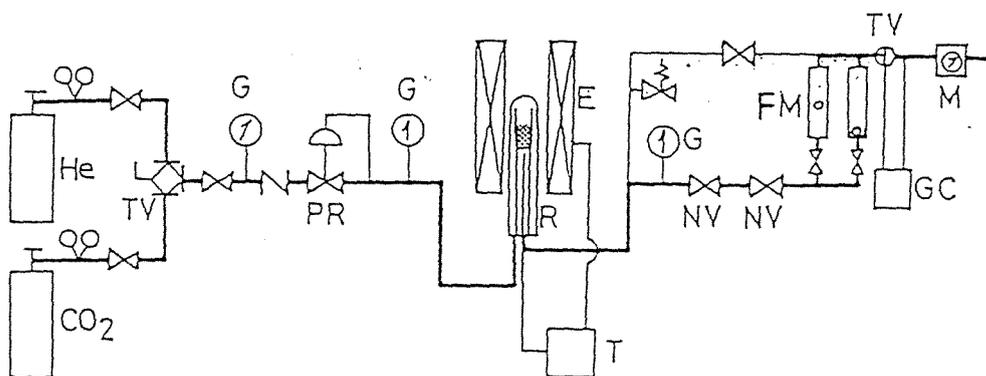


Fig. 2-3 Schematic diagram of apparatus for flow system gasification under high pressure.

PR, Pressure Regulator; TV, Three way valve;

E, Electric Furnace; R, Reactor; T, Temperature

Controller; NV, Needle Valve; FM, Flow Meter;

GC, Gas-chromatograph; M, Gas Meter;

G, Pressure Gauge.

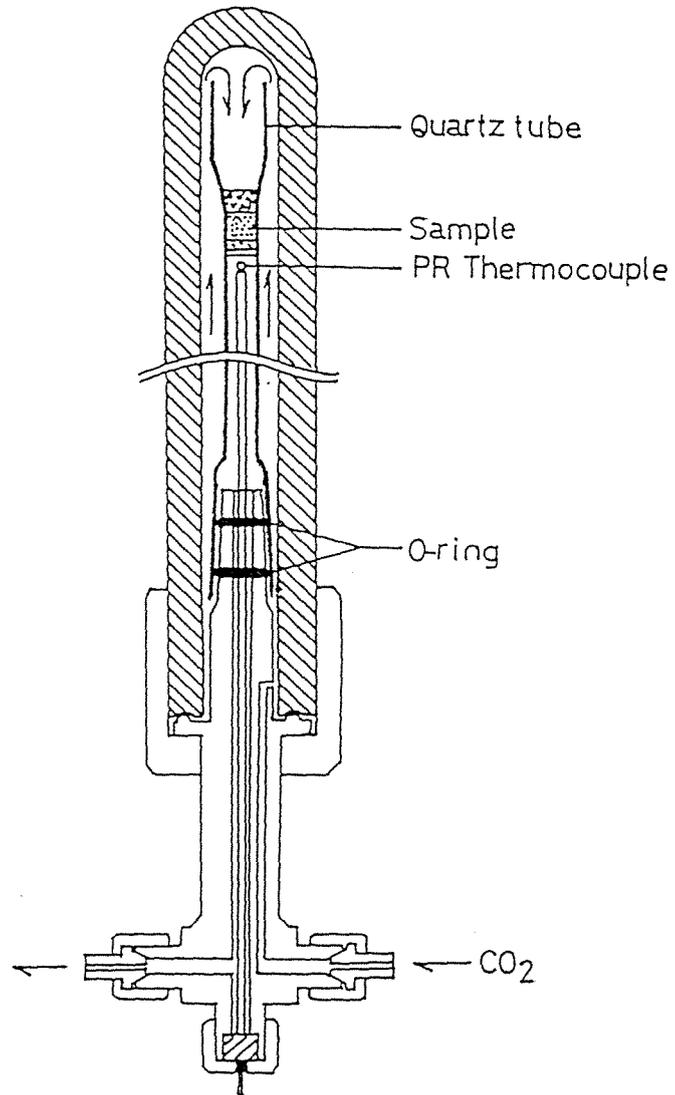


Fig. 2-4 Details of reactor.

長さ:1m)により分析する方法で行った。ガス化反応の条件は、CO<sub>2</sub>圧力:25および50 atm、温度:750~900°Cの一定、ガスの線速度:7cm/sec(20°C)である。なお、本装置による圧力および流量の変動は設定値に対して夫々±2%、±3%以内であった。

本実験ではガス化剤として主にCO<sub>2</sub>を用いた。CO<sub>2</sub>によるガス化は、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oとともに炭素質のガス化反応の基本反応の一つである。CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oガス化による炭素質の反応性は類似し、CO<sub>2</sub>ガス化での情報がH<sub>2</sub>Oガス化に対して適用される場合が多く<sup>1,2)</sup>、H<sub>2</sub>Oガス化のモデルとしてCO<sub>2</sub>ガス化が扱われている。しかし、CO<sub>2</sub>ガス化より得られるCOは、H<sub>2</sub>とともにC<sub>1</sub>化学原料として広く利用されており、CO<sub>2</sub>をCOに転換する意義がある。将来、火力発電所、セメント、水素製造プラントなどからまとまって出るCO<sub>2</sub>を炭素質資源として回収・再利用することを考慮する必要がある。他方、CO<sub>2</sub>によるガス化は他のH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oガス化剤に比べて安全性、取り扱い易さの面で便利である。また、CO<sub>2</sub>ガス化で生成するガスはCOのみであり、H<sub>2</sub>Oガス化のように生成ガスどうしの2次的な反応を考慮しなくてもよいなどの利点も有する。

#### 2.2.4 触媒の化学形態

触媒の化学形態は、X線回折装置(XRD、理学電機2035)を用いて調べた。試料は触媒と炭素質とを等重量混合したものを新たに調製し、この試料約400mgを磁性ボートに秤量し、HeまたはCO<sub>2</sub>中で850°Cまで加熱した後、これを室温まで冷却したものをを用いた。XRDの測定は、Cu管球、Niフィルターを使用し、電圧30kV、電流10mAで行った。

本研究では、ガス化過程における炭素質中の触媒の化学形態変化を高温・高圧下で使用可能な昇温X線回折装置(HP-TPXRD、理学電機 U730IN)を用いて測定することを特徴としている。昇温X線回折装置は主として熱分析の分野に用いられているが、接触ガス化反応の研究に適用した報告は極めて少ない。この方法は炭素質や触媒などの重量変化と無関係にガス化作用状態における触媒の化学形態を同定することが可能であり、触媒活性との関連やガス化反応機構を検討するうえで有力な手段の一つとなる。本装置の概略図を Fig.2-5に示す。この装置は通常の気密ケースをステンレスの耐圧容器におきかえたもので

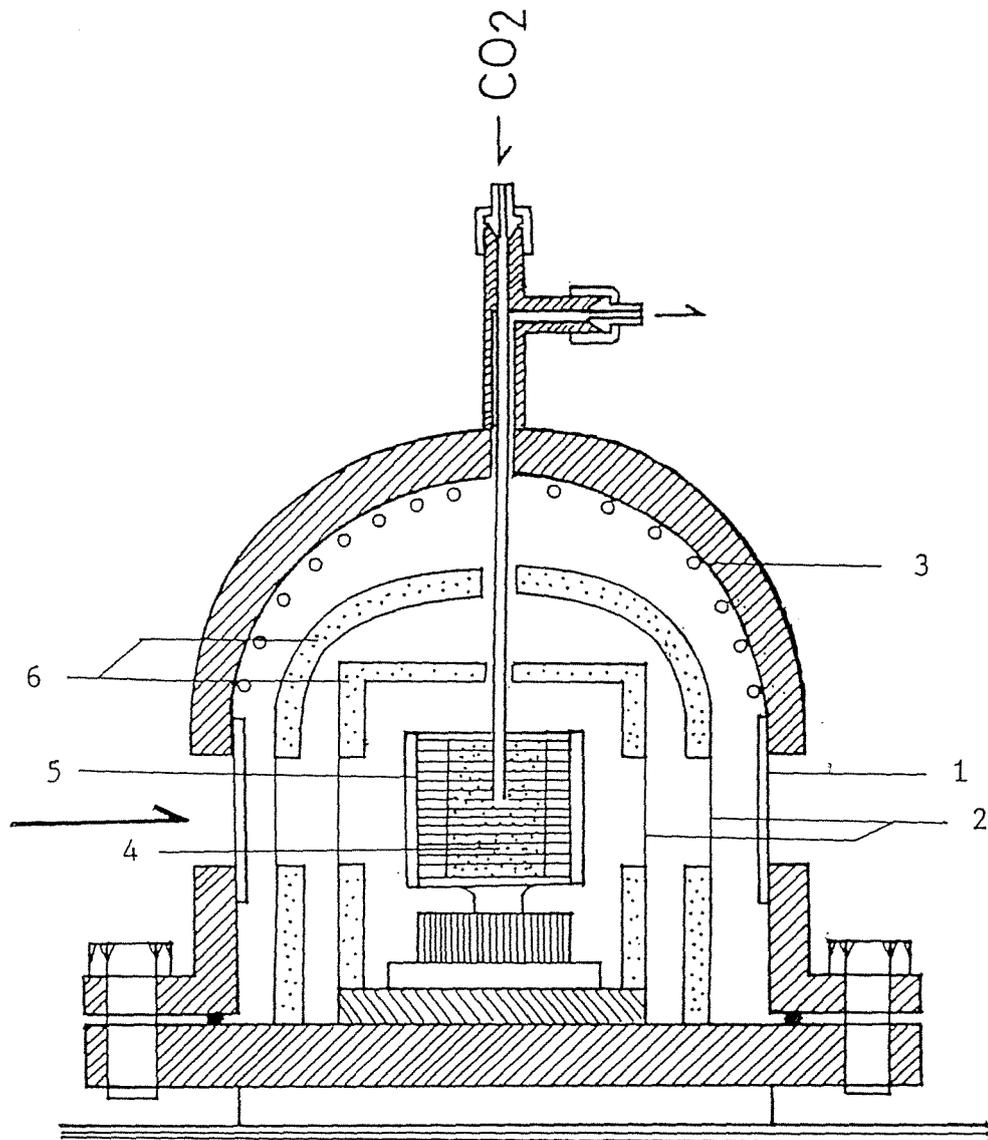


Fig. 2-5 High pressure TPXRD apparatus.

1, Beryllium; 2, Zirconium foil; 3, Cooling water;  
4, Sample; 5, Heater; 6, Firebrick.

ある。この装置で最も問題となるのは、耐圧のステンレスを用いるとX線透過率が著しく低下することである。このためX線透過窓にベリリウム(厚さ: 8mm)を用いた。Cu管球を用いたときX線透過率が1%程度と低いが、Mo管球では透過率が約16%まで向上する。これにより高温・高圧下での化学形態の測定が可能となった。他方、上部のパイプから試料へ反応ガスを送入することにより、試料界面における生成ガスの滞留を少なくするようにした。この装置は最高圧力30 atm、最高加熱温度1000°Cの範囲内で使用可能である<sup>44)</sup>。実験は、Mo管球(Zrフィルター)を使用し、管電圧40kV、管電流25mA、昇温速度5°C/min、最高加熱温度1000°C、走査角速度2°/minとし、CO<sub>2</sub>圧1 atm、5 atm、25 atmで行った。走査角度の範囲は、添加する触媒の種類によって異なり、MgCO<sub>3</sub>を混合したとき2θ:13.5~21.0°、CaCO<sub>3</sub>では2θ:12.5~18.5°、SrCO<sub>3</sub>では2θ:13.5~20.0°、BaCO<sub>3</sub>では2θ:11.0~19.5に設定した。

#### 2.2.5 触媒の濡れ性

炭素質の接触ガス化では、炭素質と触媒との良好な接触が望まれるが、機械的混合法でも含浸法と同等の効果を示すことがあった。そこで炭素質に対する塩化物触媒の接触の程度を明らかにするため、Fig.2-6に示す装置を用いて濡れ性を測定した。この研究では、透明電気炉を用いることにより、加熱状態での触媒の形状変化を直接観測できる。実験は、PFCペレット(直径;10mm、厚さ;2mm)上に約20mgの塩化物触媒を置き、HeまたはCO<sub>2</sub>を250ml/min流しながら、透明電気炉(MIT-II型)により10°C/minの昇温速度で室温から1000°Cまで加熱した。この時のペレット上の触媒の形状変化をカセットメーターにより横方向から観察するとともに、任意の温度の触媒形状を写真に記録した。加熱状態における炭素質に対する触媒の接触角は写真から求めた。

### 2.3 実験結果

#### 2.3.1 アルカリ土類金属化合物の触媒活性

##### (A) 炭素質の常圧ガス化反応

Fig.2-7は、炭酸塩を添加したフェノール樹脂炭(PFC)のCO<sub>2</sub>ガス化反応の熱重量(TG)曲線を示す。この図の縦軸は、

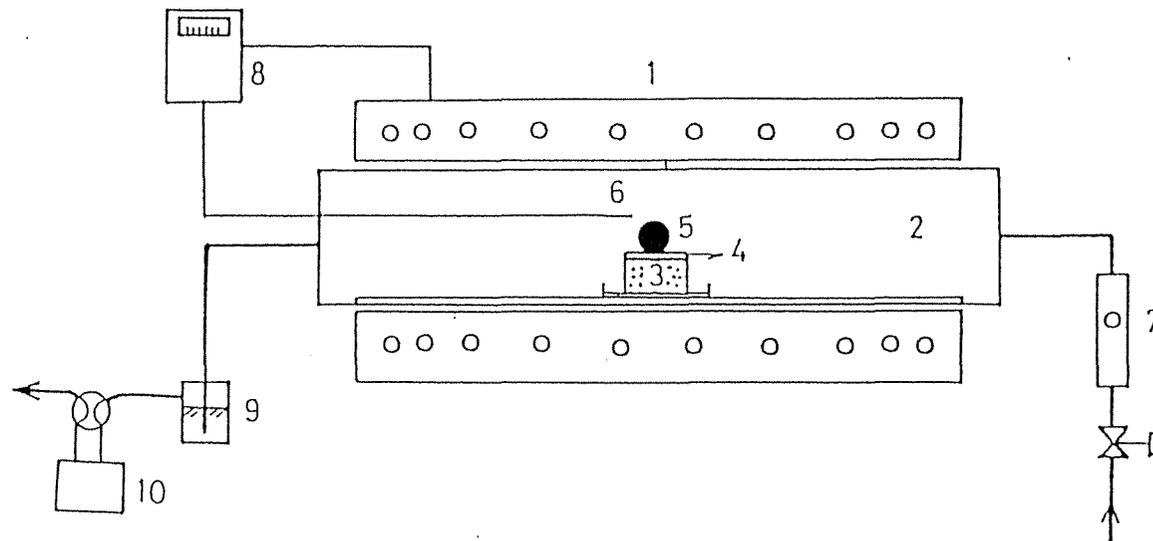


Fig. 2-6 Schematic diagram of the apparatus for wettability measurement.

- 1, Transparent Furnace; 2, Quartz Tube; 3, Graphite block;
- 4, PFC pellet; 5, Catalyst; 6, Thermocouple; 7, Flow Meter;
- 8, Temperature Controller; 9, AgNO<sub>3</sub> Solution; 10, Gas chromatograph.

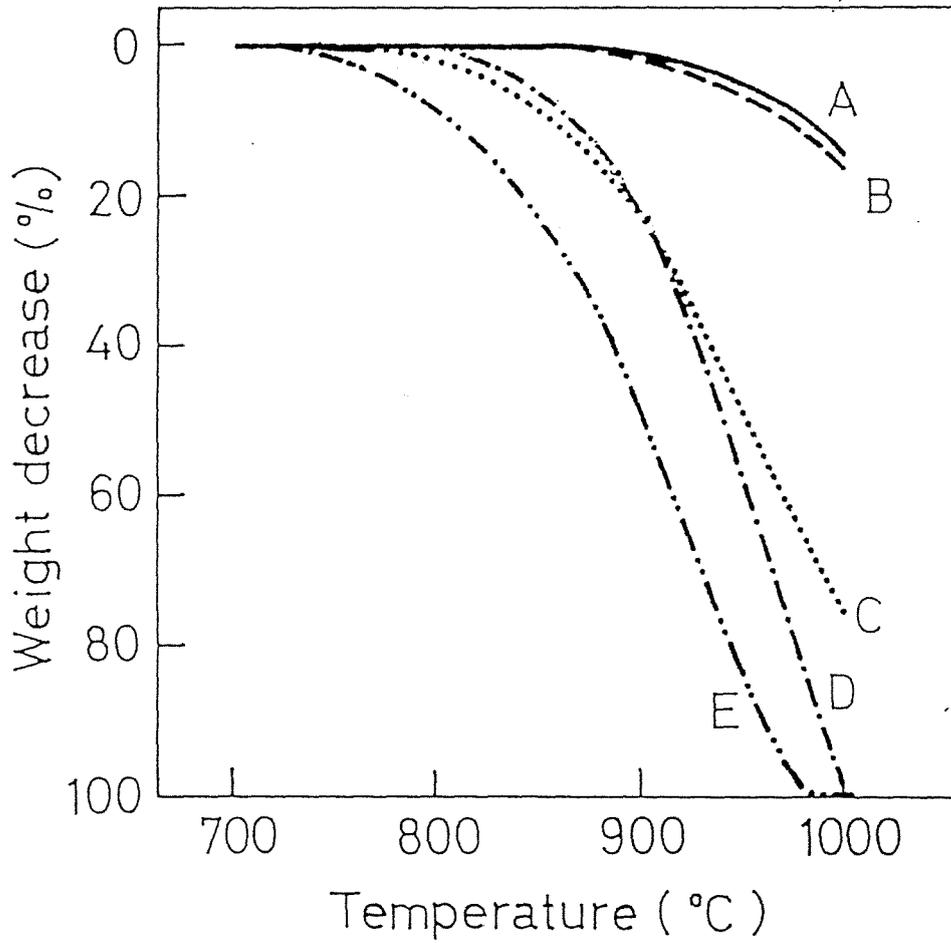


Fig. 2-7 TG curves for PFC mixed with various alkaline earth carbonate in CO<sub>2</sub>.

A, None; B, MgCO<sub>3</sub>; C, CaCO<sub>3</sub>; D, SrCO<sub>3</sub>; E, BaCO<sub>3</sub>.



による炭素質のガス化反応の重量減少を初期炭素量の割合で表した。CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>を添加したときのガス化反応は、無触媒ガス化と比べて低い温度から反応が起こり、また高温の重量減少率も大きな値を示している。MgCO<sub>3</sub>を除く他の炭酸塩が機械的な触媒添加でもガス化反応を促進していることが明らかである。なお、CaCO<sub>3</sub>を用いたとき、およそ900℃付近までSrCO<sub>3</sub>とほぼ同じ重量減少率であるが、これ以上の温度領域ではSrCO<sub>3</sub>よりも若干小さな値を示している。他のアルカリ土類金属化合物についても同様の実験を行い、それらのTG曲線から触媒活性を比較するパラメーターとして、Ts（ガス化の重量減少率が1%に達する値、℃）およびX<sub>900</sub>（900℃までガス化した炭素質の重量減少率、%）を求めた。TsおよびX<sub>900</sub>(Fig.2-8)から比較したアルカリ土類金属化合物の触媒活性は、次のような特徴を有する。

1) アルカリ土類金属化合物の触媒活性は、塩化物を除いて、バリウム化合物が最も高く、次いでカルシウム、ストロンチウム、マグネシウムの順である。

2) マグネシウム化合物を除くカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩について、触媒活性はアニオン種によらずカチオンにのみ依存している。また、これらの化合物は硫酸塩に比べておおむね高い活性を示す。

3) 塩化物の触媒活性序列は、Ca>Sr>Ba>Mgとなり、炭酸塩などと異なる順序であった。

4) マグネシウム化合物の触媒活性は極めて低いものであった。

このなかでまず塩化物の触媒活性について詳しく述べる。塩化物の触媒活性序列が炭酸塩を用いた場合と異なることを述べたが、CaCl<sub>2</sub>は最も活性の高いBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>やBa(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>と同程度の重量減少率を示した(Fig.2-8)。また、示差熱重量(DTG)曲線(Fig.2-9)によると、CaCl<sub>2</sub>を添加したとき870℃と900℃、SrCl<sub>2</sub>では920℃と970℃にDTG曲線のピーク(高温領域では肩つき)として現れ、ガス化反応が2段階に認められた。Fig.2-9には炭酸塩を用いたときの結果も示したが、このときのDTGピーク温度は、CaCO<sub>3</sub>: 900℃、SrCO<sub>3</sub>: 970℃であり、塩化物を用いた場合の高温領域の値と一致していた。しかし、BaCl<sub>2</sub>では、

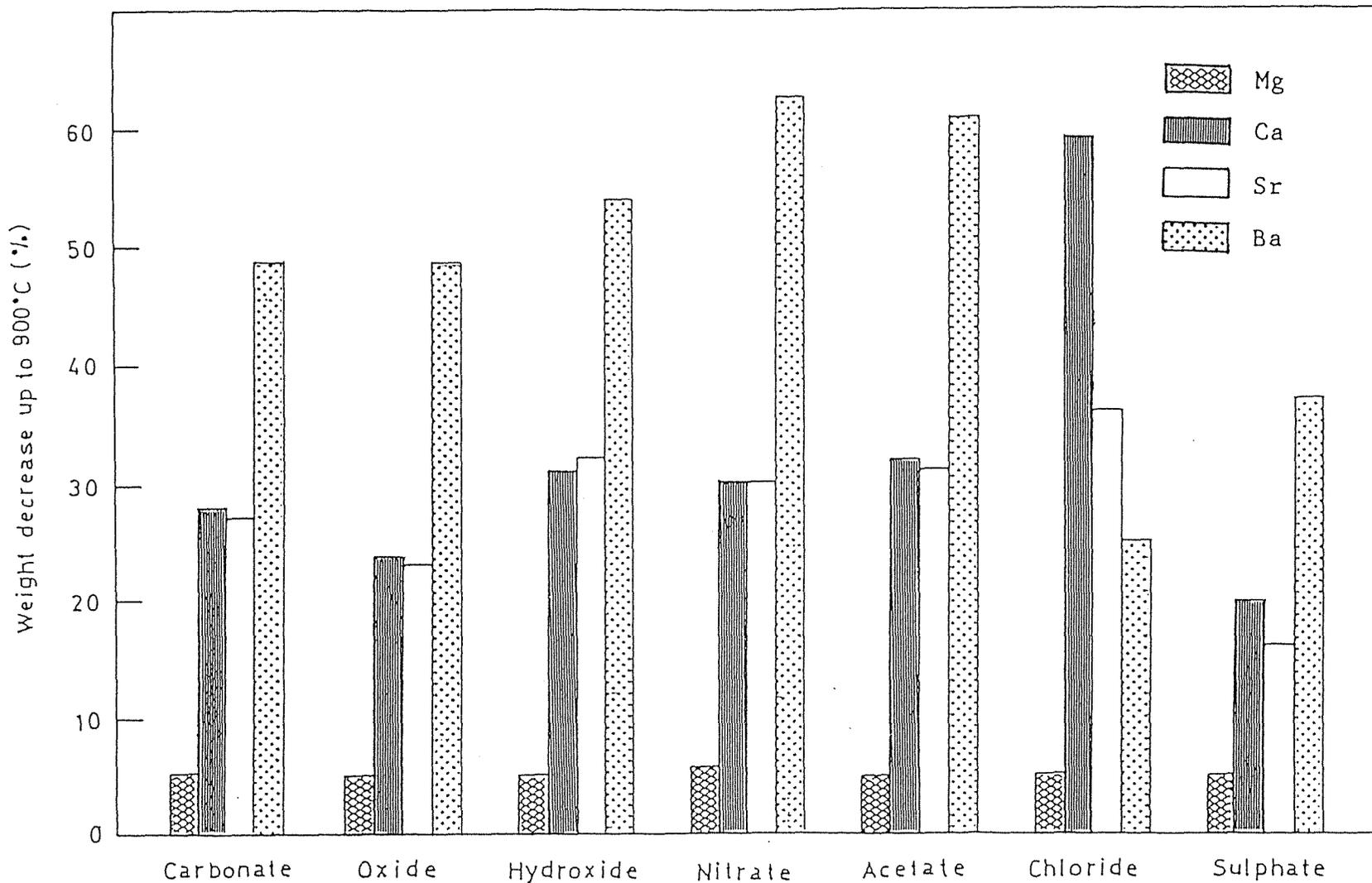


Fig.2-8 Comparison of weight decrease up to 900°C on the CO<sub>2</sub>-gasification of PFC with alkaline earth compounds.

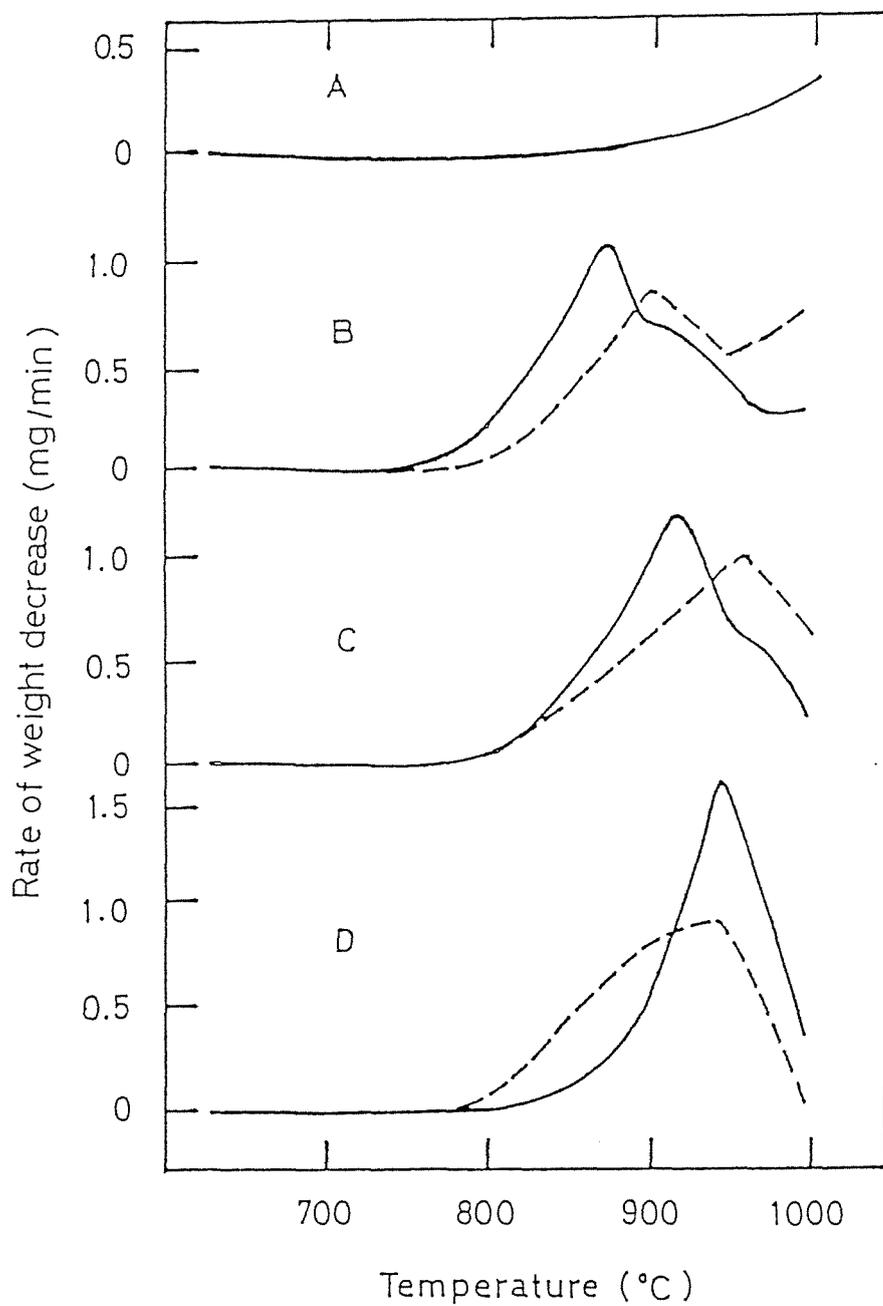


Fig. 2-9 DTG curves for PFC mixed with alkaline earth chloride( — ) and carbonate( ---- ) in  $\text{CO}_2$ .  
 A, Magnesium; B, Calcium; C, Strontium; D, Barium.

BaCO<sub>3</sub>と同じ単一のDTGピークがともに950°C付近に見られるのみであった。また、MgCl<sub>2</sub>やMgCO<sub>3</sub>ではそれらの触媒効果が小さく、1000°Cまでガス化したときにもDTGピークが認められていなかった。さらに、塩化物を同一濃度の機械的混合および含浸法に調製した炭素質のガス化反応について、触媒添加法の相違によるTs、X<sub>900</sub>の差が認められないという特徴を示している(Table 2-5)。塩化物触媒が高温で溶融し炭素と良好な接触性を維持していること、CO<sub>2</sub>中で塩化物から炭酸塩へ変化すること、などが添加法の異なる場合にも同じ触媒活性を示す理由として考えられるが、これについては後で詳しく述べる。なお、Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を用いたとき、機械的混合法ではX<sub>900</sub>:32%、含浸法ではX<sub>900</sub>:45%となり、含浸法で高い重量減少率を示す。

MgCO<sub>3</sub>を除く他の炭酸塩を機械的に添加した炭素質のCO<sub>2</sub>ガス化で明らかに反応性を増大するが、H<sub>2</sub>OあるいはH<sub>2</sub>ガス化でこれらの塩がどのような触媒効果を示すかについて熱天秤により調べた。Table 2-6にはTG曲線より求めたTs、X<sub>900</sub>(H<sub>2</sub>ガス化ではX<sub>1000</sub>)を示す。H<sub>2</sub>Oガス化では、MgCO<sub>3</sub>を除く他の炭酸塩は、Tsを低下するとともにX<sub>900</sub>を増加し、明らかにガス化反応性を増大している。TsやX<sub>900</sub>から比較した触媒活性序列はBa>Sr>Ca>Mgとなり、CO<sub>2</sub>ガス化と同様の順序である。なお、MgCO<sub>3</sub>を添加したとき、Ts:790°C、X<sub>900</sub>:11%となり、無触媒ガス化とほぼ同じ値である。

H<sub>2</sub>Oガス化に対する反応性を先に述べたCO<sub>2</sub>ガス化の場合と比較する。無触媒のH<sub>2</sub>Oガス化反応は、CO<sub>2</sub>ガス化に比べて約90°C低い温度から起こり、このときのX<sub>900</sub>が4%大きな値が得られ、H<sub>2</sub>Oガス化で高い反応性を<sup>示</sup>した。ガス化剤の違いによる触媒活性の比較は簡単ではないが、接触ガス化の900°Cまでの重量減少率(X<sub>900</sub>Cat.)と同一条件の無触媒ガス化(X<sub>900</sub>None)との差ΔX(X<sub>900</sub>Cat.-X<sub>900</sub>None)から触媒活性を評価した。MgCO<sub>3</sub>を用いたΔXは、H<sub>2</sub>Oガス化では2%であり、これはCO<sub>2</sub>ガス化の0%と同様にともに小さな値となり、MgCO<sub>3</sub>の触媒効果は認められなかった。これに対して、CaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>を用いたとき、H<sub>2</sub>Oガス化のΔXは38%(CaCO<sub>3</sub>)~57%(BaCO<sub>3</sub>)であり、CO<sub>2</sub>ガス化の22%(SrCO<sub>3</sub>)~44%(BaCO<sub>3</sub>)より大きな値である。ガス化温度域での触媒の化学形態、作用機構が両者で異なることが関係していると思われる。一方、H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>ガス化

Table 2-5 Comparison of reactivities in CO<sub>2</sub> for PFC added with alkaline earth chlorides.

		Ts 1)	X <sub>900</sub> 2)
CaCl <sub>2</sub>	0.13 atomic% (P) <sup>3)</sup>	760	33
	" " (I) <sup>4)</sup>	760	34
	0.50 atomic% (P) <sup>3)</sup>	740	59
	" " (I) <sup>4)</sup>	740	61
SrCl <sub>2</sub>	0.15 atomic% (P) <sup>3)</sup>	750	20
	" " (I) <sup>4)</sup>	750	23
BaCl <sub>2</sub>	0.15 atomic% (P) <sup>3)</sup>	810	14
	" " (I) <sup>4)</sup>	820	13

- 1) Temperature (°C) where the weight decrease reached 1 %.
- 2) Percent of the weight decrease up to 900°C.
- 3) Physical mixing.
- 4) Impregnation.

Table 2-6 Gasification reactivities of PFC with alkaline earth carbonate.

	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
	$\times_{900}^{1)}(T_s^{2)})$	$\times_{900}^{1)}(T_s^{2)})$	$\times_{1000}^{3)}(T_s^{2)})$
None	9(790)	5(880)	2(980)
MgCO <sub>3</sub>	11(790)	5(880)	2(980)
CaCO <sub>3</sub>	47(740)	28(750)	3(970)
SrCO <sub>3</sub>	53(760)	27(770)	3(970)
BaCO <sub>3</sub>	66(720)	48(720)	3(970)

- 1) Percent of weight decrease up to 900°C.
- 2) Temperature(°C) where the weight decrease reached 1%.
- 3) Percent of weight decrease up to 1000°C.

では、同一の触媒種でほぼ同じ温度からガス化反応が起こるといった特徴が認められた。これはHe中で炭酸塩と炭素質と反応により酸化物の生成する温度に一致しており、これがガス化反応の開始温度を規定していると考えられる。

H<sub>2</sub>ガス化では、無触媒ガス化と同じT<sub>s</sub>およびX<sub>900</sub>となり、アルカリ土類金属塩の触媒効果は認められなかった。

マグネシウム塩を除く他のアルカリ土類金属化合物は無機物を含まないPFCのガス化反応性を増大するが、石炭チャーのガス化に対しても同様の効果が得られるかどうかを熱天秤により調べた。各チャー単独およびこれにアルカリ土類金属炭酸塩を添加したTG曲線をFig.2-10に示す。石炭チャーの無触媒ガス化反応は810°C(YLC)~850°C(GVC)から起こり、X<sub>900</sub>は6%(GVC)~15%(YLC)となる。これはPFCの場合に比べてT<sub>s</sub>が低く、X<sub>900</sub>は大きな値を示す。この結果をTable 2-1、2-2および2-3の諸特性と対比すると、低炭化度炭の石炭チャーで高い反応性を示す傾向にある。こうした結果は多くの場合に見られる<sup>9,10,45,46</sup>)。しかしながら、石炭のガス化反応性は炭素含有率と無関係にイオン交換可能なCaやNa、COとCO<sub>2</sub>の生成量、細孔容積に関連するという結果も得られている<sup>24</sup>)。石炭が変わると炭素質の基本構造や表面特性、鉱物質など石炭のガス化反応性を左右する因子が異なるためであろう。

アルカリ土類金属炭酸塩を用いたガス化反応の開始温度は、CaCO<sub>3</sub>: 750~760°C、SrCO<sub>3</sub>: 760~770°C、BaCO<sub>3</sub>: 720~730°Cとなり、チャーの異なるときにも同一の触媒種についてほぼ同じ温度から起こるといった特徴が認められた。触媒の化学形態にガス化反応の開始温度が左右されていることを暗示する。

無触媒ガス化反応性はチャーにより異なるので、それらの各チャーに対する触媒効果の比較は難しいが、先に述べた無触媒反応との重量減少率の差 $\Delta X$  (X<sub>900</sub>Cat.-X<sub>900</sub>None)により評価する。Fig.2-11は炭酸塩を添加した各チャーの $\Delta X$ を示す。 $\Delta X$ から比較した炭酸塩の触媒効果は、各チャーともBaCO<sub>3</sub>が最も大きく、SrCO<sub>3</sub>とCaCO<sub>3</sub>ではほぼ同程度となり、MgCO<sub>3</sub>では2%以下の小さな値である。一方、YLC、TYC、PFCでは同一の触媒についてほぼ同程度の $\Delta X$ が得られ、TKCやGVCに比べて大きな値を示す。Table 2-3に示す灰分の化学組成とを比較すると、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率の多いチャーの触媒効果が小さい傾向にある。石炭チャー中のSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が触媒活性を低下するためであろう。なお、TYC灰

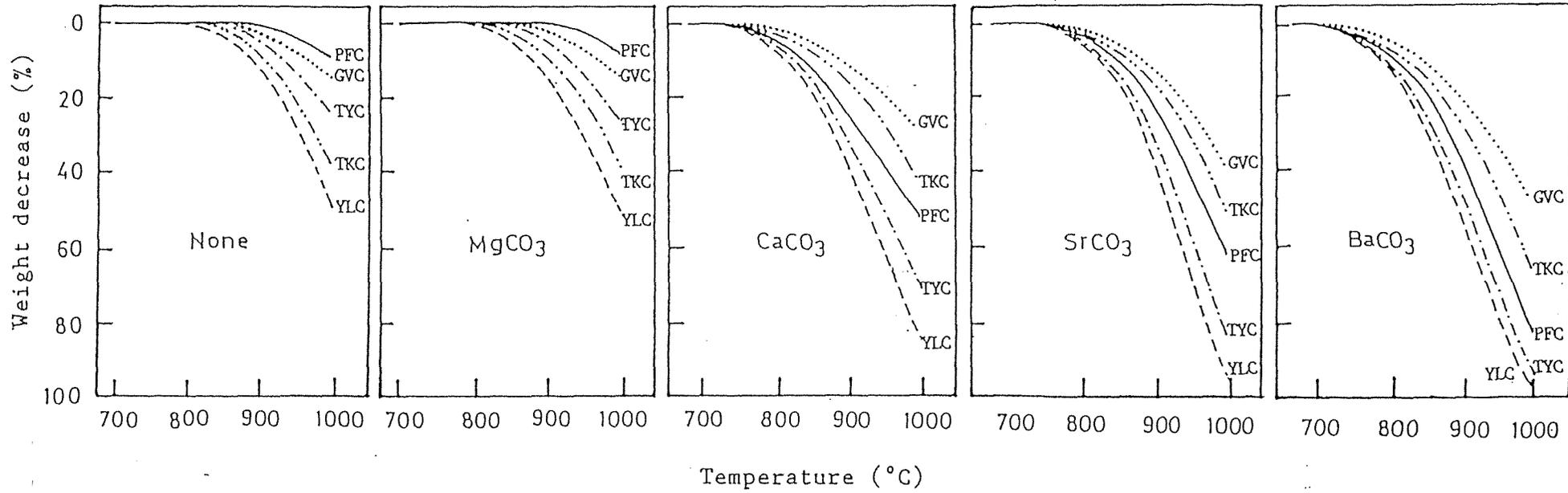


Fig. 2-10 TG curves for various chars mixed with alkaline earth carbonate in CO<sub>2</sub>. Key as in Table 2-1.

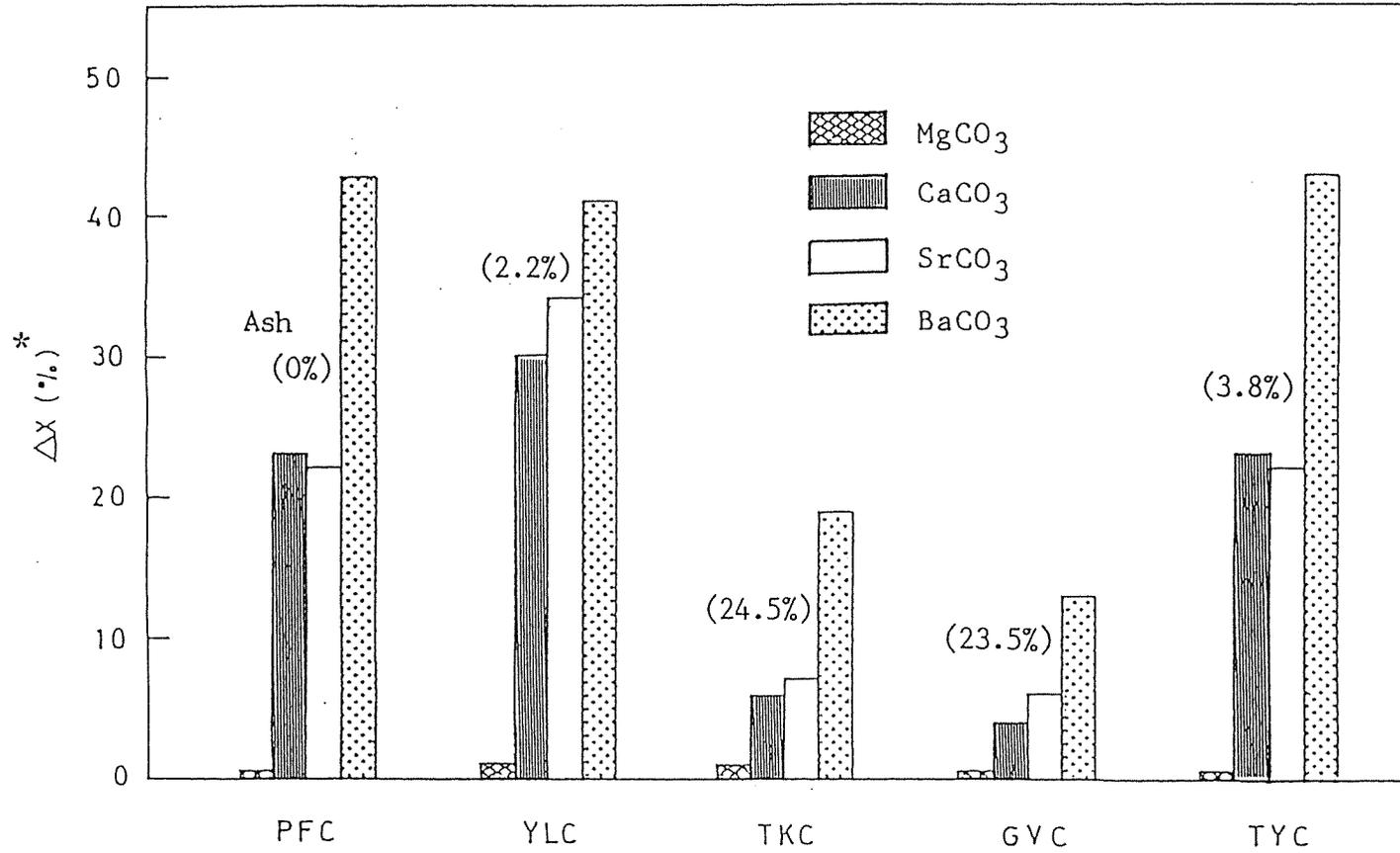


Fig.2-11 Catalytic effect of alkaline earth carbonates on the  $CO_2$ -gasification of various chars.

\*:  $X_{Cat.900} - X_{None 900}$

にはSiO<sub>2</sub>が多いが、もともと灰分含有量が少ないので、ガス化活性への妨害作用は小さいと考えてよい。

石炭チャー中のSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がアルカリ土類金属塩の触媒活性を妨害しているとすれば、これらを除くことによりその活性が増加すると予想される。そこでSiO<sub>2</sub>の多いGVCを代表例として、これをHF-HCl処理してSiO<sub>2</sub>を除いたチャーの触媒活性の変化を調べた。HF-HCl処理したときGVCの灰分は0.95%に減少した。これに炭酸塩を添加したとき、未処理と比べてΔXは1.5~1.8倍に増大している(Table 2-7)。HF-HCl処理したチャーのガス化活性の増加は、石炭中のSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の影響が少ないことを示す。逆にいえば、未処理の石炭チャーの触媒活性が小さい原因の一つは、チャー中のSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と触媒との反応による不活性な化合物を生成しているためと考えられる。なお、脱灰チャーの平均結晶子径や比表面積は、未処理の場合とほとんど変わらなかった。

SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多い石炭チャーの触媒効果は低いが、多くの触媒を用いることによりこのガス化活性がどこまで増加するかを調べた。Fig.2-12は、CaCO<sub>3</sub>を数段階の濃度に添加したGVCおよびPFCのΔXを示す。PFCの場合、触媒濃度がおよそ1.0atomic%の範囲でΔXは増加するが、それ以上触媒量を増加してもΔXがあまり増大しない。これに対してGVCを用いたときのΔXは、0.25 atomic%以下の濃度では無触媒と同じであるが、それ以上の触媒量でΔXがはじめて増加する。PFCとGVCとの効果が異なり、とくに低濃度域で顕著な相違が認められた。GVCのガス化活性は、ある一定量以上の触媒を添加すると単位触媒量当たりの活性が増大するが、低濃度の触媒は不活性であることを示している。触媒が石炭チャー中のSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し不活性な化合物へ変化するためである。

#### (B) 炭素質のCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応

加圧ガス化反応に対するアルカリ土類金属塩の触媒活性を調べたものは非常に少ない<sup>1,2)</sup>。そこでCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応に対するアルカリ土類金属炭酸塩の触媒効果を高圧熱天秤を用いて調べた。MgCO<sub>3</sub>を除く他の炭酸塩を添加したガス化反応は、CaCO<sub>3</sub>:740~750°C、SrCO<sub>3</sub>:760~770°C、BaCO<sub>3</sub>:730~740°Cから起

Table 2-7 Effect of leaching on reactivity of GVC in CO<sub>2</sub>.

	x <sub>900</sub> <sup>1)</sup> (Ts <sup>2)</sup> )	
	None treated	HF-HCl treated
None	4(850)	4(850)
MgCO <sub>3</sub>	4(850)	4(850)
CaCO <sub>3</sub>	10(760)	13(750)
SrCO <sub>3</sub>	12(770)	16(760)
BaCO <sub>3</sub>	19(730)	30(720)

1) Percent of weight decrease up to 900°C.

2) Temperature where the weight decrease reached 1 %

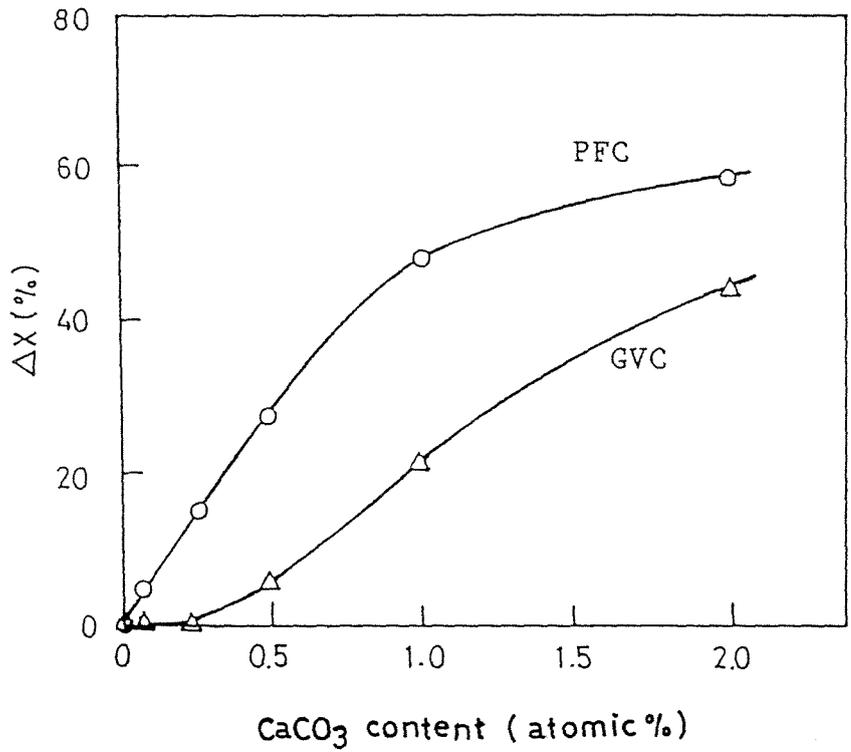


Fig. 2-12 Effect of  $\text{CaCO}_3$  loading on the  $\text{CO}_2$ -gasification of PFC and GVC.

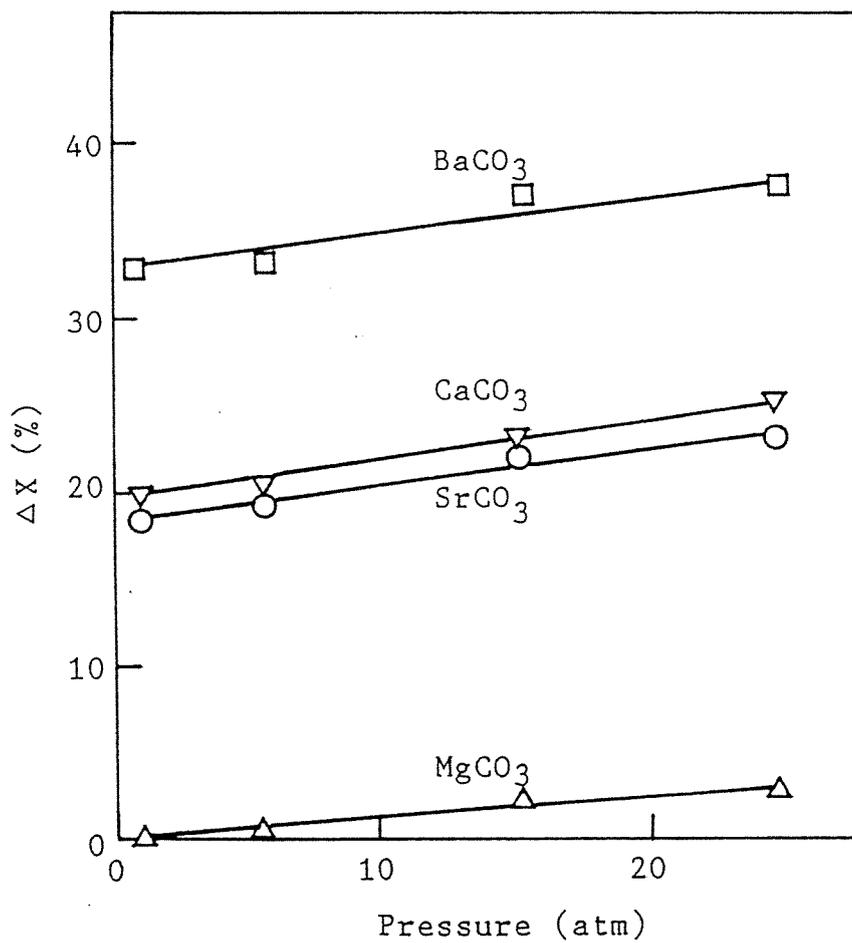


Fig. 2-13 Pressure dependence of CO<sub>2</sub>-gasification reactivities of PFC with alkaline earth carbonates.

こり、CO<sub>2</sub>圧と無関係に触媒種によってのみ異なるという特徴が得られた。これは炭酸塩と炭素質との反応による酸化物の生成がCO<sub>2</sub>の圧力に関係なく、CaCO<sub>3</sub>:680°C、SrCO<sub>3</sub>:740°C、BaCO<sub>3</sub>:720°Cから起こることがガス化反応の開始温度を規定しているためと考えられる。一方、CO<sub>2</sub>圧力の高いときΔXは若干大きくなる程度であるが(Fig.2-13)、CaCO<sub>3</sub>やMgCO<sub>3</sub>を用いたガス化では、触媒の化学形態と関連して興味ある挙動を示している。

Fig.2-14は、CaCO<sub>3</sub>を添加したPFCのCO<sub>2</sub>ガス化のDTG曲線を示す。5 atm以上の昇温ガス化では、反応温度が高くなるとガス化速度は単調に増大するが、1 atmおよび2 atmではそれぞれ900°C、930°C付近からその速度が小さくなり、約950°C、970°Cから再び増加する。なお、950°C(1 atm)、970°C(2 atm)以上のガス化では、無触媒ガス化の速度とほぼ同じとなった。こうしたガス化挙動はCaCO<sub>3</sub>とCaO間の化学形態変化がCO<sub>2</sub>圧に左右され、これがガス化活性を支配しているためである。

一方、MgCO<sub>3</sub>の触媒効果は25 atm以下では認められなかったが、これはガス化温度でMgOが安定に存在することに起因している。したがって、さらにCO<sub>2</sub>圧の高い条件ではガス化温度域までMgCO<sub>3</sub>が存在し、触媒の化学形態変化に応じてガス化反応性を増大すると予想される。そこで、MgCO<sub>3</sub>を添加したPFCについて、固定床流通系の反応装置を用いて、CO<sub>2</sub>下 50 atmの750、775、800、850、900°Cの所定温度でガス化反応を行った。石炭の接触ガス化は、固-気系不均一反応に固体触媒を用いるという特殊な例であり、炭素質や触媒の特性、ガス化条件など多くの因子がそのガス化速度に影響する。石炭のように炭種や反応条件により適用する式が異なるという場合には、炭素質の1次として反応性を比較する場合が多くみられる(1,2,42,47)。本実験でも炭素質の1次として反応速度定数(k)を求め、MgCO<sub>3</sub>を用いたときの触媒効果を比較した。1次反応の積分速度式によるln(1-X)とtのプロットを Fig.2-15に示す。

$$\ln(1-X) = -kt \quad (2-2)$$

ここで、 $X = (W_i - W) / W_i$  : 重量減少率、 $W_i$ (mg) : 初期炭素量、 $W$ (mg) : 反応時間  $t$  (min)における未反応炭素量である。MgCO<sub>3</sub>-PFC系では、ln(1-X)と時間  $t$  との間には良好な直線関係が得られ、これらの傾きから速度定数(k)が求められる。

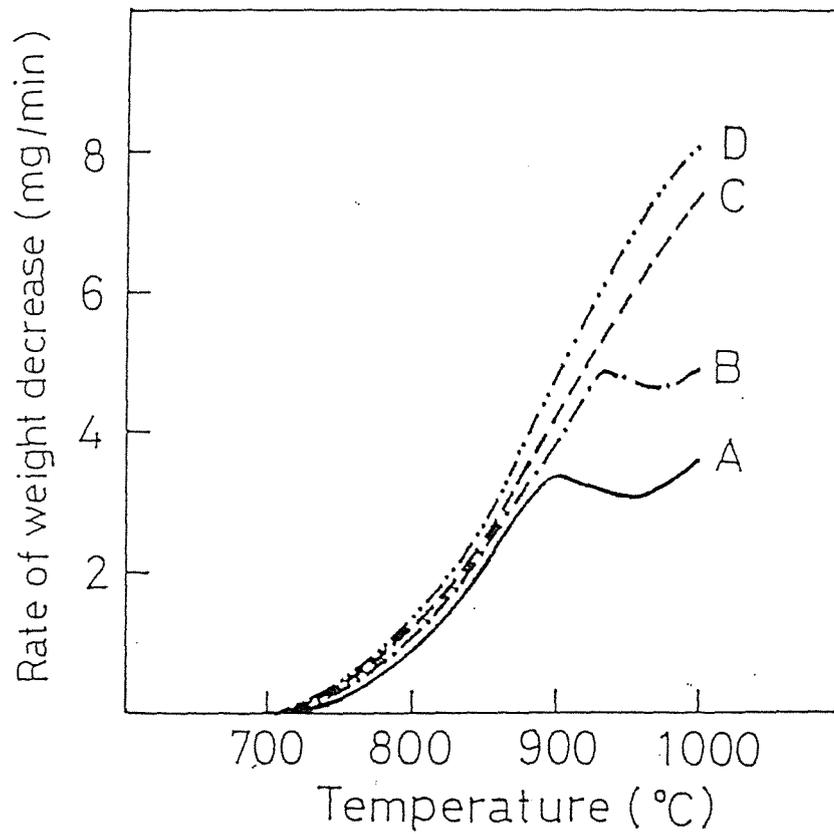


Fig. 2-14 Rate of weight decrease for PFC mixed with  $\text{CaCO}_3$  at various pressures of  $\text{CO}_2$ .

A, 1 atm; B, 2 atm; C, 5 atm; D, 25 atm.

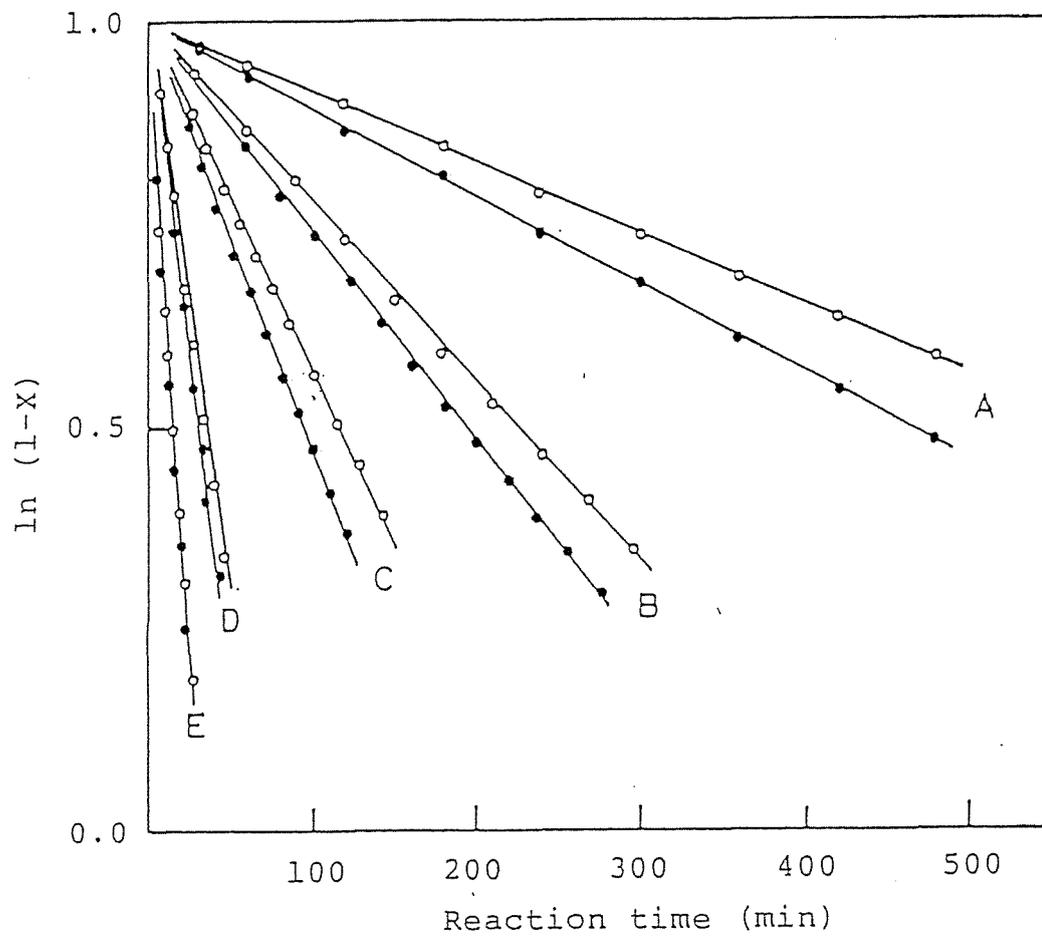


Fig.2-15 Reactivity of PFC and PFC mixed with  $\text{MgCO}_3$  at 50 atm of  $\text{CO}_2$ .

Open symbol:PFC, Closed symbol:PFC mixed with  $\text{MgCO}_3$ .  
 A, 750°C; B,775°C; C, 800°C; D, 850°C; E, 900°C.

この結果をTable 2-8に示す。CO<sub>2</sub> 50 atmでPFC単独のknとMgCO<sub>3</sub>を混合したときのkcとの比(kc/kn)は、750°C:1.5、775°C:1.3、800°C:1.2、850°C:1.1、900°C:1.0であった。高压下の比較的低い750~800°Cでkc/knが大きな値を示し、この条件でMgCO<sub>3</sub>が触媒効果を示すことが明らかである。こうした効果は、無触媒ガス化の53kcal/molに対して、MgCO<sub>3</sub>ガス化の47kcal/molと活性化エネルギーの低下にも現れている。なお、本装置によるCO<sub>2</sub>下25 atmでのkc/knは、750°C~900°Cの温度範囲で1.0~1.1となり、MgCO<sub>3</sub>が触媒活性を示さないという先のTGの結果と一致している。

### 2.3.2 アルカリ土類金属化合物の化学形態

#### (A) 常圧ガス化における触媒の化学形態

アルカリ土類金属塩の触媒効果はその化学形態に左右される<sup>1,2)</sup>。そこでアルカリ土類金属化合物とPFCとを等重量に混合したものを、HeおよびCO<sub>2</sub>中で850°Cまで加熱したときの触媒の化学形態をX線回折(XRD)により調べ、ガス化活性との関係を明らかにしようとした。触媒の化学形態をTable 2-9に示す。マグネシウム化合物を添加したとき、出発原料が異なるときにも、また、HeおよびCO<sub>2</sub>下のいずれの雰囲気でもMgOであった。これに対して、カルシウム、ストロンチウム、バリウム化合物を用いたときには、触媒種や雰囲気ガスによりガス化温度域での化学形態が異なっていた。すなわち、炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩について、He中では酸化物(但し、炭酸塩、酢酸塩では酸化物と同時に炭酸塩も同定された)、CO<sub>2</sub>下では炭酸塩が認められていた。塩化物について、CaCl<sub>2</sub>はHe中でCaO、CO<sub>2</sub>中でCaCO<sub>3</sub>となり、SrCl<sub>2</sub>はHe中でSrCl<sub>2</sub>とSrO、CO<sub>2</sub>中でSrCl<sub>2</sub>とSrCO<sub>3</sub>の混合物であった。BaCl<sub>2</sub>はその無水塩に変化するのみで酸化物や炭酸塩の生成が認められなかった。硫酸塩を混合したときには、He中では硫化物(CaSO<sub>4</sub>のみCaOとの混合物)、CO<sub>2</sub>下では硫酸塩(CaSO<sub>4</sub>ではCaCO<sub>3</sub>も同定)であった。

つぎに、石炭チャーにアルカリ土類金属炭酸塩を添加したときの触媒および触媒と鉱物質との反応により生成した化合物をXRDにより調べた。その結果をTable 2-10に示す。MgCO<sub>3</sub>を混合したときにはいずれのチャーでもMgOが認めら

Table 2-8 CO<sub>2</sub>-gasification reactivity of PFC mixed with MgCO<sub>3</sub>.

		PFC	PFC-MgCO <sub>3</sub>	
		kn(10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	kc(10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	kc/kn(-)
750°C	25 atm	5.8	6.2	1.1
"	50 "	6.6	9.8	1.5
775°C	25 atm			
"	50 "	19	25	1.3
800°C	25 atm	26	26	1.0
"	50 "	35	42	1.2
850°C	25 atm	80	82	1.0
"	50 "	110	120	1.1
900°C	25 atm	200	200	1.0
"	50 "	270	270	1.0

Table 2-9 Chemical form of alkaline earth compounds determined by XRD after heating with PFC up to 850°C in He or CO<sub>2</sub>.

Atmosphere	Mg		Ca		Sr		Ba	
	He	CO <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>
Carbonate } Acetate }	MgO	MgO	CaO, CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrO, SrCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaO, BaCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
Oxide } Hydroxide } Nitrate }	MgO	MgO	CaO	CaCO <sub>3</sub>	SrO	SrCO <sub>3</sub>	BaO	BaCO <sub>3</sub>
Chloride	MgO	MgO	CaO	CaCO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub> , SrO	SrCl <sub>2</sub> , SrCO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
Sulphate	MgO	MgO	CaS, CaO	CaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub>	SrS, SrSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaS	BaSO <sub>4</sub>

Table 2-10 The chemical form of added catalysts determined by XRD after heating with various chars up to 900°C in CO<sub>2</sub>.

Char	Code	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
Yallourn	(YLC)	MgO	CaCO <sub>3</sub> , CaO	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
Taiheiyo	(TKC)	MgO	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SrSiO <sub>3</sub>	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Grose Valley	(GVC)	MgO	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> SrSiO <sub>3</sub>	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Tatung Yunkang	(TYC)	MgO	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> CaCO <sub>3</sub> , CaO	SrSiO <sub>3</sub> SrCO <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> BaCO <sub>3</sub>

れた。 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ および $\text{BaCO}_3$ を添加したときには、YLCでは炭酸塩や酸化物が同定されたが、TYCでは炭酸塩、酸化物とケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩の混合物となり、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の多いTKC、GVCでは炭酸塩や酸化物が見られず、ケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩のみであった。なお、YLCではケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩が確認されないが、これはチャー中のシリカやアルミナ成分が少なく、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の生成量が少ないためであろう。

アルカリ土類金属塩が石炭チャー中の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応してケイ酸塩およびアルミノケイ酸塩を生成していたが、この反応がどの程度の温度から起るかを昇温X線回折法(TPXRD)により追跡した。Fig.2-16は、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ を添加したTYC、GVCおよび比較のため無機物を含まないPFCについてTPXRDの測定結果を示す。 $\text{CaCO}_3$ を用いたとき、PFC中の $\text{CaCO}_3$ 回折線は約750°C以上でその強度が減少し、新たにCaOの回折線が現れた。 $\text{CaCO}_3$ の変化はTYCやGVCでもPFCとほぼ同じ温度域から起こるが、石炭チャーではこの温度からCaO(TYC)、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (TYC)、 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (TYC、GVC)、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (GVC)を生成していた。 $\text{SrCO}_3$ の回折線は、PFCでは約850°C以上でその強度が減少し、SrOに変化した。TYC、GVCではPFCの場合より100°C低い750°C付近から $\text{SrCO}_3$ の回折線の強度が減少し、SrO(TYC)、 $\text{SrSiO}_3$ (TYC、GVC)、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (GVC)を生成した。さらに、 $\text{BaCO}_3$ -PFC系では、1000°Cまで加熱したときにも $\text{BaCO}_3$ の回折線強度はほとんど変化しなかったが、TYCやGVCではともに700°C付近から $\text{BaCO}_3$ の回折線強度が減少し、 $\text{BaSiO}_4$ (TYC、GVC)および $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (TYC、GVC)が認められた。また、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ を添加したとき、TYC、TKCおよびGVCではおよそ750°C以上で $\text{SiO}_2$ の回折線強度が減少した。

このように石炭チャーにアルカリ土類金属の炭酸塩を添加したとき、それらの触媒の回折線は、700°C( $\text{BaCO}_3$ )~750°C付近( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ )から減少し、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩に変化するが、この温度はガス化反応の開始温度( $T_s$ )にほぼ一致していた。しかし、アルカリ土類金属のケイ酸塩やアルミノケイ酸塩がガス化反応を促進するとは考えにくい。何故ならば、アルカリ土類金属塩を添加した石炭チャーを完全にガス化した灰分と触媒との混合物をPFCに添加したときにも、ガス化活性はほとんど増加しないからである。アルカリ土

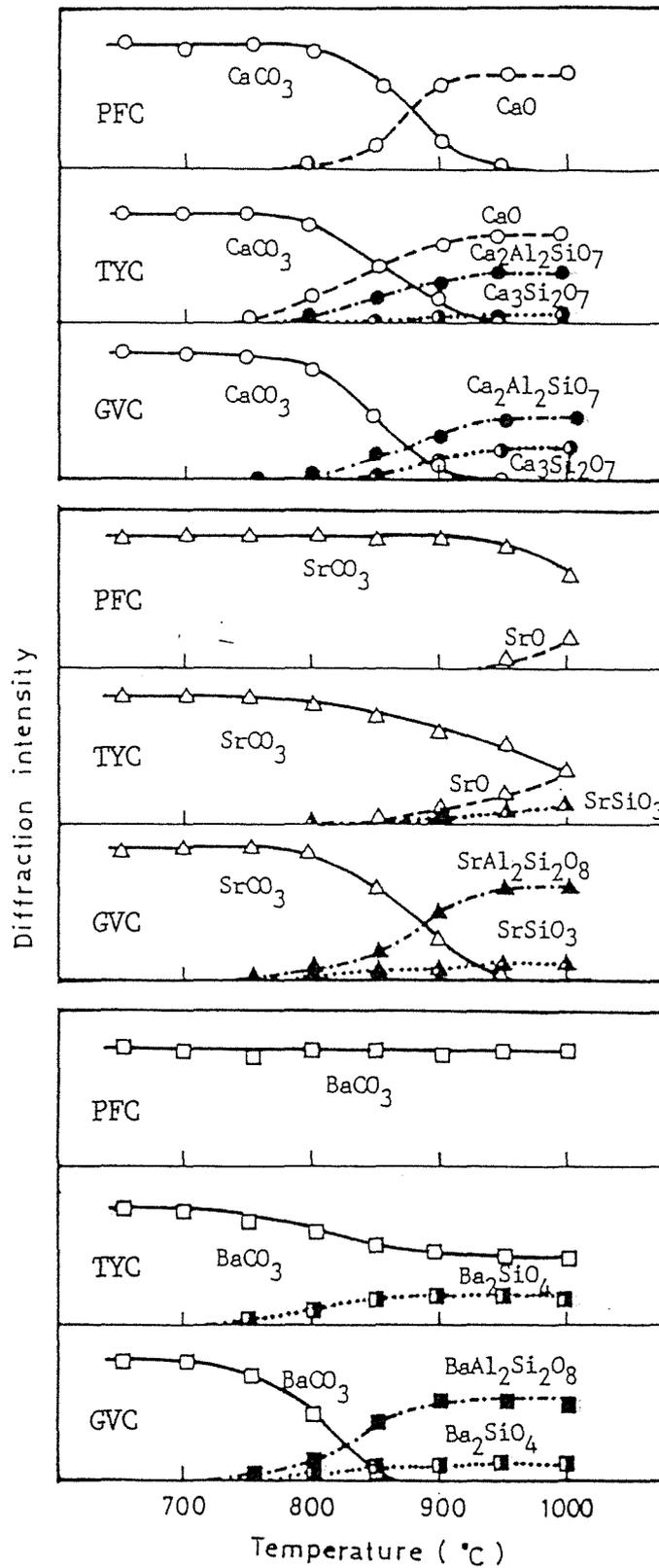


Fig. 2-16 TPXRD curves for the various chars mixed with alkaline earth carbonate in CO<sub>2</sub>.

類金属塩を添加したときのガス化反応の開始温度は、後に述べる炭酸塩と炭素質との反応 ( $MCO_3 + C = MO + 2CO$ 、ここでMは、Ca、Sr、Baを示す)の始まる温度に等しいことをTGにより確認している。この反応で生成した酸化物の一部がガス化触媒として作用し、他の部分はシリカ、アルミナ成分と反応しケイ酸塩やアルミノケイ酸塩に変化する。このことがガス化反応の開始温度と炭酸塩の回折線強度の減少およびケイ酸塩、アルミノケイ酸塩の生成温度の一致する理由であろう。アルカリ土類金属の酸化物とシリカ、アルミナとの反応によるケイ酸塩やアルミノケイ酸塩の生成は、その炭酸塩よりも容易であることが熱力学的な考察からも推定される。

PFC中の $BaCO_3$ の回折線は $1000^\circ C$ まで加熱してもその回折線強度が変化しないが、石炭チャーに添加した場合には $700^\circ C$ 付近から回折線の強度が減少する。これは $BaCO_3$ とチャー(PFC、TYC、GVC)との混合物をHe下で加熱すると、 $700^\circ C$ 付近から酸化物の変化に相当する減少を示す。PFCを用いた場合には生成したBaOが $CO_2$ により直ちに $BaCO_3$ に変化するが、石炭チャーの場合にはBaOがシリカ、アルミナ成分と反応し、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩に変化してBaOを消費するため、 $BaCO_3$ の回折線強度が減少すると考えられる。

#### (B) $CO_2$ 加圧ガス化における触媒の化学形態

$CaCO_3$ を用いたガス化反応では、1 atm( $900^\circ C$ )、2 atm( $930^\circ C$ )でその速度が減少するという特異性を示す。これは $CaCO_3$ の化学変化が $CO_2$ 圧により異なり、これがガス化活性に影響しているためと考えられる。そこで炭素質が存在する系での $CaCO_3$ の化学変化を昇温X線回折(TPXRD)法により調べた。その結果をFig.2-17に示す。 $CaCO_3$ の回折線は、1 atm:  $780^\circ C$ 、2 atm:  $820^\circ C$ からその強度が減少し、 $930^\circ C$ (1 atm)、 $960^\circ C$ (2 atm)では $CaCO_3$ の回折線が完全に消失してCaOのみとなる。一方、25 atmでは、 $1000^\circ C$ まで加熱しても $CaCO_3$ 回折線強度はほとんど変化しない。TPXRDでは、昇温過程で存在する化学種を同定しており、実際のガス化にどのように作用しているかわからないが、さきに述べたTGによるガス化反応と比較すると、CaOのみ存在する温度域でガス化速度が低下していることがわかる。

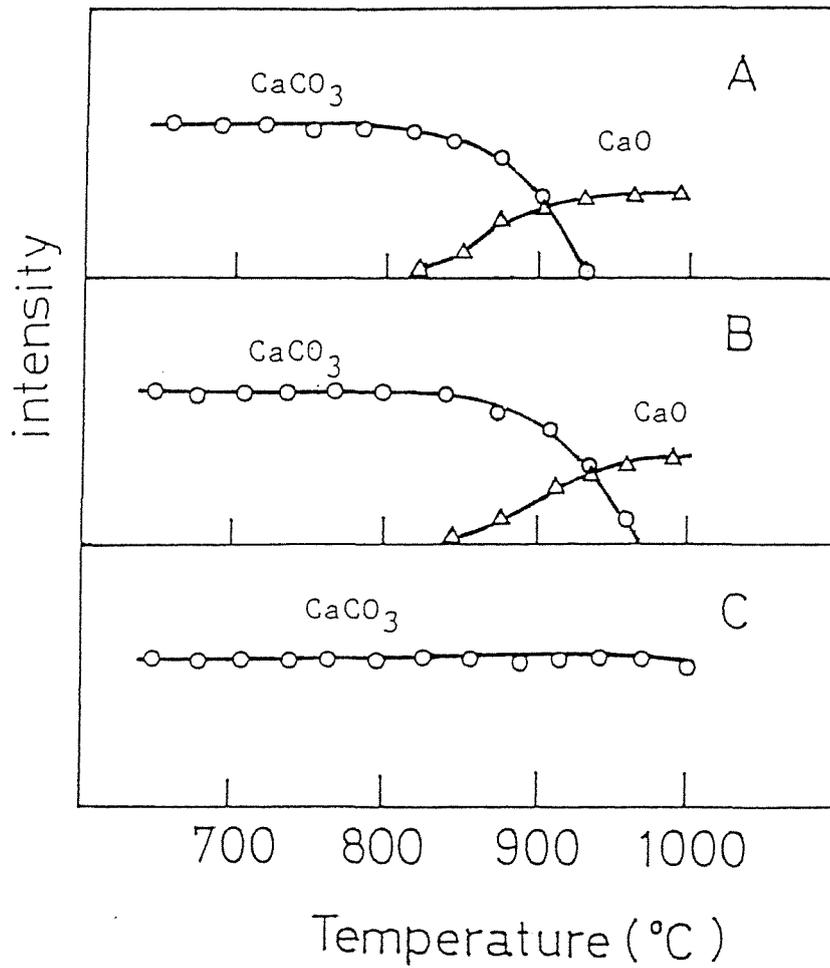


Fig. 2-17 Change in diffraction peak of  $\text{CaCO}_3$  in the PFC at various pressures of  $\text{CO}_2$ .  
 A, 1 atm; B, 2 atm; C, 25 atm.

一方、PFCの存在するときの $\text{MgCO}_3$ のTPXRDによる測定結果をFig.2-18に示す。1 atmのとき、 $\text{MgCO}_3$ の回折線は、480~600°Cの温度域でその強度が変化し、600°C以上で $\text{MgO}$ のみであった。一方、25 atmでは、 $\text{MgCO}_3$ の回折線はおよそ600°Cからその強度が徐々に小さくなるが、720°C付近まで残存している。25 atm以上の高圧下でのTPXRDによる形態変化の測定は装置の都合で不可能である。そこで、1 atmの $\text{MgCO}_3$ 分解温度:500°C、 $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ の反応熱:111.7 KJ/molを用いてClausius-Clapeyronの式から $\text{CO}_2$  50 atmにおける $\text{MgCO}_3$ の分解温度を求めた。 $\text{MgCO}_3$ から $\text{MgO}$ の変化が1および25 atmと同じように広い温度域で変化しているとするれば、 $\text{MgO}$ のみとなるのは約800°C以上である。こうした化学形態変化が、高圧流通系装置による750~800°Cの比較的低温域で若干のガス化活性を増加することに関連する。

### 2.3.3 炭素質に対する塩化物触媒の濡れ性

塩化物触媒を用いた場合、Caが大きな活性を示すという特異性がみられたが、このことを明らかにするため炭素質に対する塩化物触媒の接触性を測定し、ガス化活性との関連を調べた。その結果をFig.2-19(He)およびFig.2-20( $\text{CO}_2$ )に示す。

Fig.2-19に見られるように、He中で加熱したとき、ほとんど形状変化の見られない $\text{MgCl}_2$ を除いて、他の塩化物は触媒の角がとれて丸味を帯び、その後球形に変化する。塩化物が球形に変化する温度は、770°C( $\text{CaCl}_2$ )、875°C( $\text{SrCl}_2$ )、965°C( $\text{BaCl}_2$ )で夫々の塩化物の融点に近い値である。なお、この系で熔融状態の塩化物が炭素質ペレット上を移動することは見られなかった。Fig.2-19の写真から求めた熔融塩化物の接触角は、 $\text{CaCl}_2$ では770~1000°Cの温度域で120-105°、 $\text{SrCl}_2$ では875~1000°Cで130-120°、 $\text{BaCl}_2$ では965~1000°Cで150-130°である。PFCペレットに対する塩化物触媒の接触角はいずれも大きいですが、その中で $\text{CaCl}_2$ が比較的小さく、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ の順に大きくなっている。また、高温で塩化物の接触角は若干小さくなる。高温では、 $\text{MgCl}_2$ 以外の塩化物が球形の白ぬきに見られるのは、透明の液体で存在しているためである。

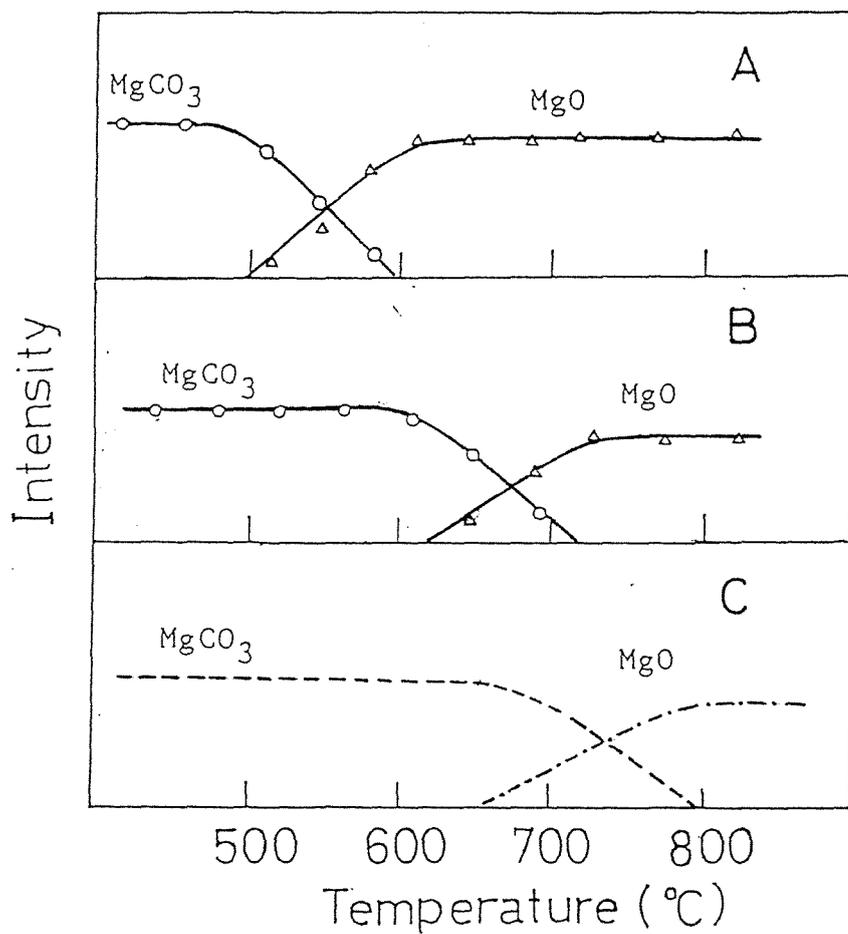


Fig.2-18 Change in diffraction peak of  $MgCO_3$  in the PFC at various pressures of  $CO_2$ .  
 A, 1 atm; B, 25 atm; C, 50 atm (presumed curve).

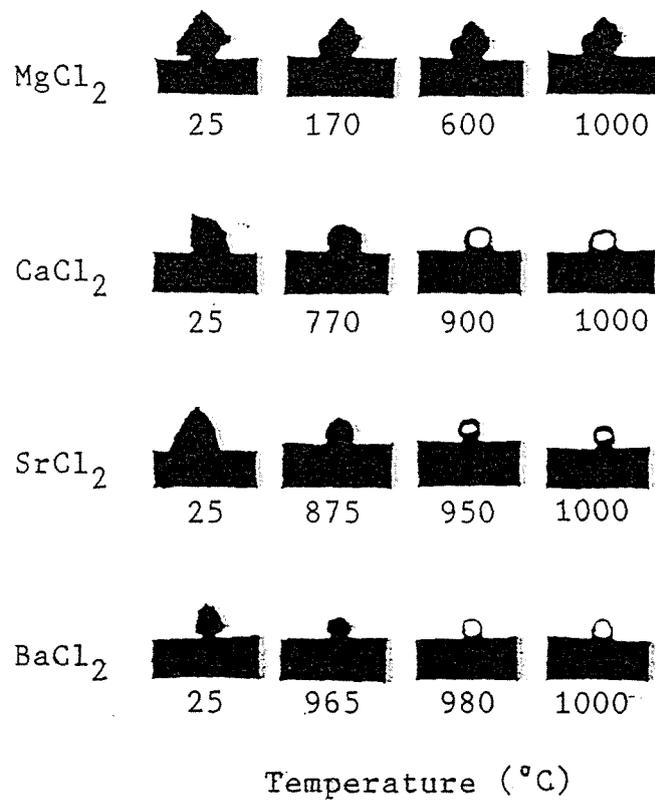


Fig. 2-19 Variation of side view of alkaline earth chloride on PFC pellet as a function of heat treatment temperature in He.

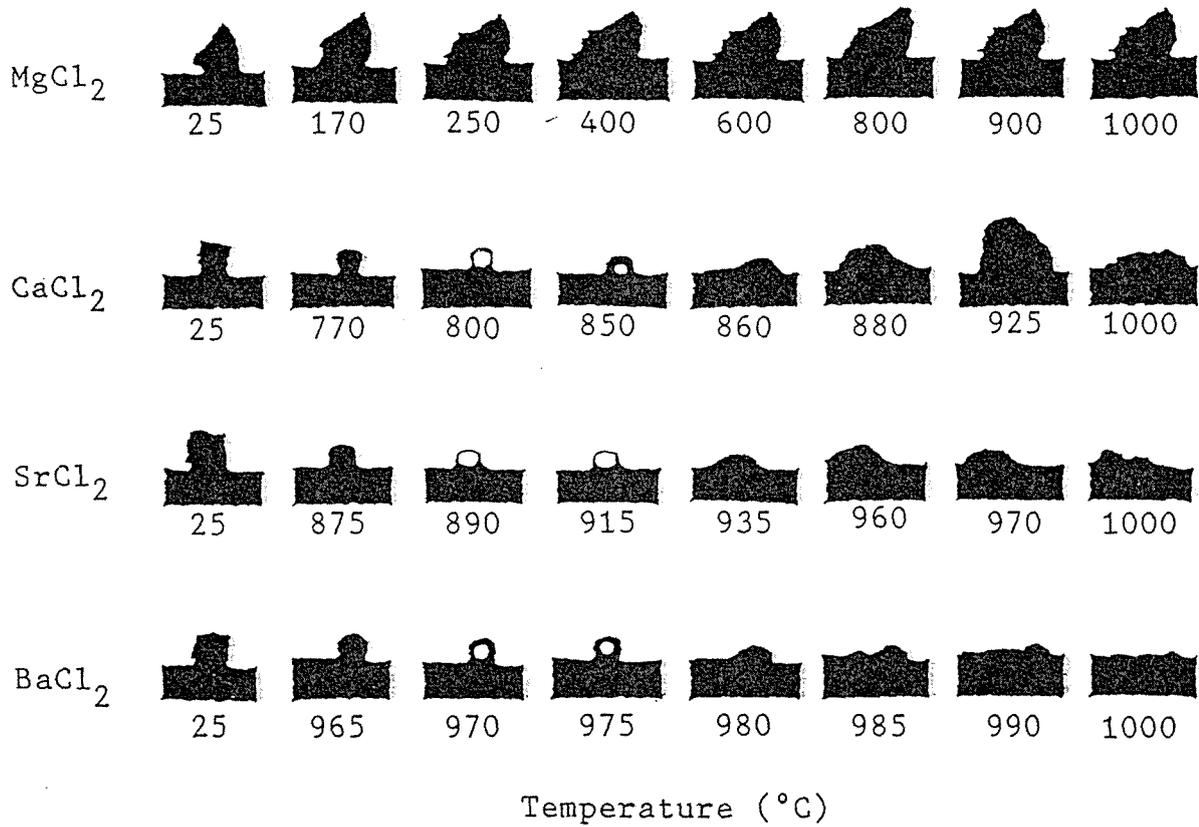


Fig. 2-20 Variation of side view of alkaline earth chloride on PFC pellet as a function of heat treatment temperature in CO<sub>2</sub>.

これに対してCO<sub>2</sub>中ではペレット上の塩化物触媒は、He中の場合と異なる形状変化が観察された。すなわち、Fig.2-20に見られるように、加熱前の不規則な形状の塩化物触媒は、He中と同じ温度で球形に変化するが(この温度をT<sub>m</sub>とする)、この球形の塩化物は、865°C(CaCl<sub>2</sub>)、925°C(SrCl<sub>2</sub>)、980°C(BaCl<sub>2</sub>)で炭素ペレットを覆う(T<sub>w</sub>)。その後、触媒の内部からガスの発生による触媒の膨張や収縮(T<sub>b</sub>)が観察される。触媒の濡れ性や気泡生成の程度はCaCl<sub>2</sub>を用いたとき最も顕著であり、SrCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>の順に小さくなっている。さらに、950°C(CaCl<sub>2</sub>)、980°C(SrCl<sub>2</sub>)、990°C(BaCl<sub>2</sub>)以上の温度では気泡生成がおさまるが、このときの触媒表面は滑らかさを失い、凹凸(T<sub>i</sub>)が見られる。これらの形状変化の温度をTable 2-11に示した。MgCl<sub>2</sub>を用いたとき、HeおよびCO<sub>2</sub>加熱下とも170~250°Cの温度域で若干の形状変化が見られるのみで、溶融して球形に変化するという現象は認められなかった。

こうしたCO<sub>2</sub>下での塩化物の挙動は、ガス化活性序列に関係しているものと考えられる。まず、炭素ペレット上の塩化物が球形に変化する温度はその融点にほぼ一致している。しかし、TGによるガス化反応は、塩化物の融点よりかなり低い温度から起きている。接触角の測定の触媒粒子径がおよそ数mmであるのに対して、ガス化試料ではおよそ10μm程度と小さい。アルカリ金属、Ni、Mo、Vなどの化合物を用いたガス化反応では、触媒粒子が小さいとき、それらの融点よりかなり低い温度で液体的に挙動することがSEMにより観察されている<sup>1,2)</sup>。塩化物を添加したガス化試料のTPXRDの測定結果によると、SrCl<sub>2</sub>やBaCl<sub>2</sub>の回折線は100°C付近から現れ、温度上昇とともにその強度が増大するが、およそ600°C(SrCl<sub>2</sub>)、750°C(BaCl<sub>2</sub>)から徐々にその強度が減少し、塩化物の融点(SrCl<sub>2</sub>:880°C、BaCl<sub>2</sub>:970°C)より低い820°C付近でそれらの回折線が消失する。それらの融点より低い温度から塩化物触媒が溶融しているためと考えられる。

つぎに、塩化物が濡れ性を示し、気泡生成が観察される温度域でガス化反応が促進されていることは、流出ガス中のCO生成量が塩化物の存在しないPFCペレットのみの場合に比較して多いことから推定される。また、塩化物が濡れ広がり気泡生成の認められる温度は、CaCl<sub>2</sub>やSrCl<sub>2</sub>を用いたときのDTGの低温側ピークとほぼ一致し、この現象が炭素質のガス化反応性の増大に関係していることを示す。さらに高温域では、触媒表面の滑らかさを失い、凹凸が見られ

Table 2-11 Temperatures of shape changes of alkaline earth chloride on PFC pellet in CO<sub>2</sub>.

Compound	T <sub>m</sub> <sup>1)</sup> (°C)	T <sub>w</sub> <sup>2)</sup> (°C)	T <sub>b</sub> <sup>3)</sup> (°C)	T <sub>i</sub> <sup>4)</sup> (°C)
CaCl <sub>2</sub>	770	865	880	950
SrCl <sub>2</sub>	875	925	960	980
BaCl <sub>2</sub>	965	980	985	990

1) Melt; 2) Wet; 3) Bubble; 4) Irregular surface.

るが、これは塩化物触媒の一部が酸化物や炭酸塩に変化しているためであり、酸化物や炭酸塩の生成はXRD測定から確認している。

MgCl<sub>2</sub>の形状は、170～250℃の温度域で若干変化するが、MgCl<sub>2</sub>の融点710℃付近でも何ら形態変化が見られない。この温度でMgOを生成しているためである<sup>48)</sup>。MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oは他の塩化物と異なり、ガス化温度域でも球形への変化、濡れ性の増加、気泡生成などの形状変化は認められなかった。

## 2.4 考察

### 2.4.1 触媒の化学形態とガス化活性

アルカリ土類金属化合物の触媒活性は、ガス化温度域の触媒の化学形態と関連して論議できる。アルカリ土類金属の炭酸塩、酸化物、硝酸塩、水酸化物、酢酸塩について、炭素質の異なるときにも同一のカチオン種についてほぼ同じ温度からガス化反応が起こり、このときのΔXも同程度となっている(Fig.2-8)。これはそれぞれのカチオン種について、ガス化温度域の化学種がどのアニオン種から出発しても同じことによる(Table 2-9)。また、塩化物ではカチオン種によりガス化温度域の化学種が異なり、酸化物(He)、炭酸塩(CO<sub>2</sub>中)を生成するものが高い触媒活性を示している。炭素質のCO<sub>2</sub>ガス化活性がガス化反応温度域での化学形態に左右されていることを暗示する。

石炭チャーにアルカリ土類金属の炭酸塩を添加したとき、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多い石炭では低い活性しか示さない(Fig.2-11)。また、これらの石炭について低濃度の触媒ではその効果がほとんど認められず(Fig.2-12)、脱灰処理してSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除去するとガス化反応性が増大する。これは700～750℃の比較的低いガス化反応の始まる温度域でアルカリ土類金属塩がSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分と反応し、ケイ酸塩やアルミノケイ酸塩に変化するためである(Table 2-10)。このことは、PFCにアルカリ土類金属のケイ酸塩やアルミノケイ酸塩を添加したとき、ガス化反応性がほとんど増加しないことから確かめられている。

アルカリ土類金属炭酸塩を添加したPFCのCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応は、CaCO<sub>3</sub>:740～750℃、SrCO<sub>3</sub>:750～760℃、BaCO<sub>3</sub>:730～740℃から起こり、CO<sub>2</sub>圧と無関係に触媒種にのみ依存している。これはHe中で炭酸塩と炭素質との反応による酸化物への変化がCO<sub>2</sub>圧力に関係なく、CaCO<sub>3</sub>:730℃、SrCO<sub>3</sub>:750℃、BaCO<sub>3</sub>:730℃か

ら起こるといふ触媒の化学形態変化がガス化反応の開始温度を規定していると考えられる。

一方、 $\text{CaCO}_3$ を用いた $\text{CO}_2$ 昇温ガス化では、それぞれ $900^\circ\text{C}$ (1 atm)、 $930^\circ\text{C}$ (2 atm)付近から反応速度が低下し、さらに高温度の $950^\circ\text{C}$ (1 atm)、 $970^\circ\text{C}$ (2 atm)以上で再びガス化速度が増加するという特異性を示す(Fig.2-14)。なお、 $950^\circ\text{C}$ (1 atm)、 $970^\circ\text{C}$ (2 atm)以上では無触媒ガス化と同じ速度となる。こうしたガス化挙動は触媒の化学形態が $\text{CO}_2$ 圧力によって異なるためと考えられる。そこで、1 atmでの $\text{CaCO}_3$ の分解温度: $900^\circ\text{C}$ 、 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ の反応熱: $178.5$

KJ/molを用い、Clausius-Clapeyronの式から $\text{CO}_2$ 加圧下での $\text{CaCO}_3$ の分解温度を求めると、2 atm: $930^\circ\text{C}$ 、5 atm: $1020^\circ\text{C}$ 、25 atm: $1150^\circ\text{C}$ となる。高圧TPXRDでは、PFCが存在しているときの $\text{CaCO}_3$ から $\text{CaO}$ の変化は、1 atmではおよそ $780 \sim 930^\circ\text{C}$ 、2 atmでは $820 \sim 960^\circ\text{C}$ の温度範囲で起るが、25 atmでは $1000^\circ\text{C}$ でもほとんど変化しない(Fig.2-17)。 $\text{CaCO}_3$ から $\text{CaO}$ への変化は、Clausius-Clapeyronの式から求めた温度よりも低い温度から起こるが、これは $\text{CaCO}_3 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$ の反応が $\text{CaCO}_3$ の熱分解よりも低温度で起こるためである<sup>14)</sup>。TPXRDでは、昇温過程で存在する化学種を同定しており、実際のガス化に対してどのように作用するかわからないが、 $\text{CaCO}_3$ から $\text{CaO}$ への変化が $\text{CO}_2$ 圧により異なり、 $\text{CaO}$ のみ存在する温度域でガス化反応速度が低下している。

アルカリ土類金属炭酸塩を用いた炭素質のガス化反応は、炭酸塩と炭素質との反応で酸化物を生成する温度から起こり、酸化物が $\text{CO}_2$ により炭酸塩に変化する温度域で促進され、酸化物のみ存在するとき低下する。すなわち、炭酸塩と酸化物が存在しうる温度域で増大するという触媒の化学形態にガス化活性が左右されていると考えられる。

一方、 $\text{MgCO}_3$ を用いた場合、 $\text{CO}_2$ 下50 atmの高圧下でのみ $750 \sim 800^\circ\text{C}$ の比較的低温度で若干の触媒効果が認められる。これは $\text{CaCO}_3$ の場合と同じように、この条件下で $\text{MgCO}_3$ が存在できることが(Fig.2-18)、触媒効果を示す理由の一つであろう。

つぎに、 $\text{CO}_2$ 加圧下で塩化物や硫酸塩を用いたときの化学形態とガス化活性との関連について考える。 $\text{CaCl}_2$ や $\text{SrCl}_2$ を炭素質に添加した $\text{CO}_2$ ガス化では、1 atm、 $900^\circ\text{C}$ までガス化したときにも炭酸塩の生成が認められているが、 $\text{BaCl}_2$

では1000°Cに加熱したときはじめてBaCO<sub>3</sub>を生成している。しかし、5、25 atmのとき、900°CでもBaCO<sub>3</sub>を生成している。さらに、硫酸塩を出発原料として用いたとき、1 atm、900°Cのガス化温度域では硫酸塩が認められるが、5、25 atmでは同温度で炭酸塩に変化している。

このようにカチオンおよびアニオン種の異なるアルカリ土類金属化合物を用いたCO<sub>2</sub>加圧ガス化では、出発物質が異なるいずれの化合物もガス化温度域で炭酸塩を生成する。こうした触媒の化学形態がガス化活性に関係する。触媒の化学形態と触媒活性との関連についてはこれまで常圧下での論議がほとんどであるが、本研究ではこの両者の関係が圧力に大きく依存することを明らかにした。加圧下でのガス化反応は、反応速度の増大、生成ガス中のCH<sub>4</sub>の増大、ガス精製の容易さなど多くの利点を有するので、今後こうしたガス化反応が多く行われると予想される。したがって、加圧下でのガス化活性の比較やその作用機構に関する基礎研究は、今後ますます重要になると考えられる。

#### 2.4.2 触媒形態変化とガス化反応過程

##### (A) 炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩の化学形態とガス化反応過程

アルカリ土類金属化合物を用いた炭素質のガス化活性は、その化学形態に左右されることを述べた。ここでは、触媒と炭素質との等重量混合物をガス化温度まで加熱したときの触媒の化学形態やこれらをHeおよびCO<sub>2</sub>で加熱したときの重量変化などの結果をもとにアルカリ土類金属化合物の触媒作用について検討した。

アルカリ土類金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩について、炭素質の存在するガス化温度での化学種は、He中では酸化物、CO<sub>2</sub>中では炭酸塩である(Table 2-9)。アルカリ土類金属の水酸化物や硝酸塩は He中850°Cまで加熱すると酸化物に変化する。また、カルシウムの炭酸塩や酢酸塩も熱分解によりCaOを生成する<sup>49,50)</sup>。しかし、ストロンチウムやバリウムの炭酸塩や酢酸塩は850°C程度の温度では熱分解により酸化物へ変化しない。このことはHe中で炭酸塩単独の熱分解がMgCO<sub>3</sub>:400°C、CaCO<sub>3</sub>:680°Cから起こるが、SrCO<sub>3</sub>では880°C以上、BaCO<sub>3</sub>では1000°Cまで加熱するときにも重量変化が認められな

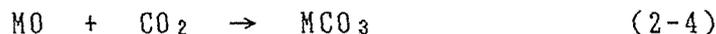
いことから確かめられている (Fig. 2-21, A)。ところが、炭酸塩と炭素質との等重量混合物を加熱すると、夫々  $\text{MgCO}_3$ : 400°C、 $\text{CaCO}_3$ : 680°C、 $\text{SrCO}_3$ : 740°C、 $\text{BaCO}_3$ : 720°C から重量減少が起こる (Fig. 2-21, B)。 $\text{MgCO}_3$  や  $\text{CaCO}_3$  では炭素質の有無にかかわらずほぼ同じ温度から重量減少が見られるが、 $\text{SrCO}_3$  や  $\text{BaCO}_3$  では炭酸塩単独に比べて明らかに低い温度から重量変化が起こる。この反応は次のように表わされる。



ここで M は Sr、Ba である。この反応は自発反応でないが、炭酸塩の熱分解より推進力が大きいことが熱力学的な値から予測される<sup>48)</sup>。熱力学的な計算から (2-3) 式による反応の推進力の序列は  $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$  となる。 $\text{BaCO}_3$  について、(2-3) 式による反応が  $\text{SrCO}_3$  よりむしろ低い温度から起こる理由は現時点では明らかでないが、Ba 塩がガス化温度域まで比較的良好な分散性を維持することがその原因の一つと考えられる<sup>11, 12)</sup>。

炭素質との  $\text{CaCO}_3$  の等重量混合物の減少率は 24% となり、 $\text{CaCO}_3$  の熱分解 (計算値: 22.0%) より多いが、(2-3) 式 (計算値: 28.0%) より少ないことから、 $\text{CaCO}_3$  の熱分解、熱分解により生成した  $\text{CO}_2$  による炭素質のガス化、および (2-3) 式の反応、などが同時に起きていると予想される。 $\text{MgCO}_3$  を炭素質と混合したときの重量減少は 26% であり、これは  $\text{MgCO}_3$  の熱分解に相当している。

一方、 $\text{CO}_2$  中では、 $\text{MgCO}_3$  以外の化合物は炭酸塩を生成している。炭酸塩の生成は、熱分解 (水酸化物や硝酸塩) あるいは (2-3) 式で生成した酸化物 (炭酸塩や酢酸塩を用いた場合) が (2-4) 式により変化する結果と考えられる。



アルカリ土類金属塩を用いた炭素質のガス化作用について、触媒の化学形態から検討している報告が見られる。 $\text{CO}_2$  ガス化で、McKee<sup>5, 6)</sup>、Ohtuska<sup>14)</sup>、炭酸塩-酸化物による作用機構を提案しており、一方、Muralidhara<sup>51, 52)</sup>、kyotani<sup>53)</sup>らは、 $\text{CaO}[0]$  を活性種とする機構を提案している。

本研究ではアルカリ土類金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩を炭素質に混合して加熱したときの生成物が He 中では酸化物、 $\text{CO}_2$  では炭酸塩が認められることから、これらの化合物の触媒作用は、McKee の提案した炭酸塩を用いたときの反応機構が他の酸化物、水酸化物、硝酸塩および酢酸塩を使

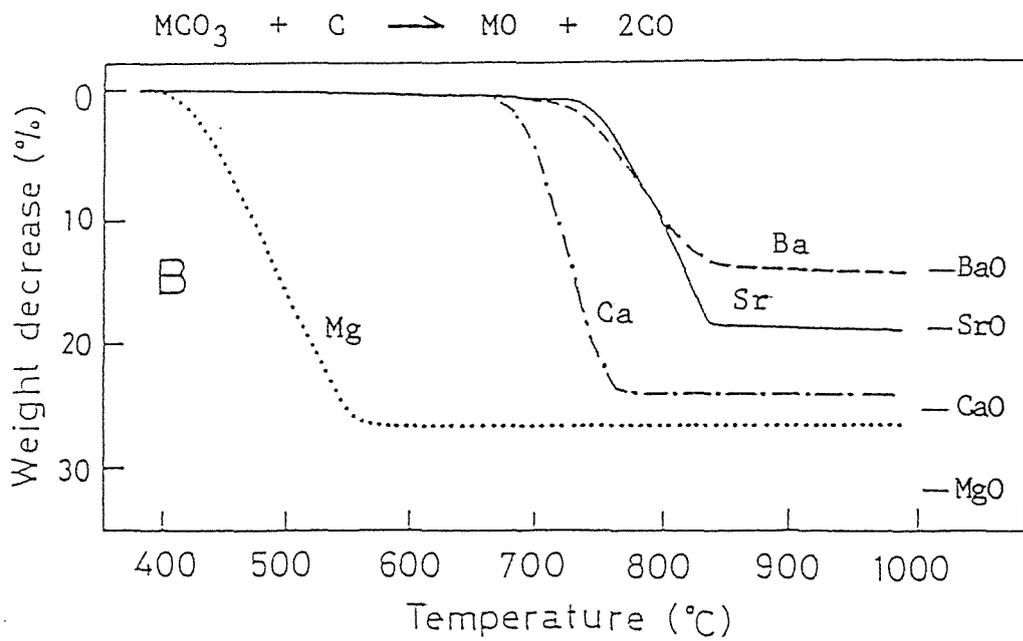
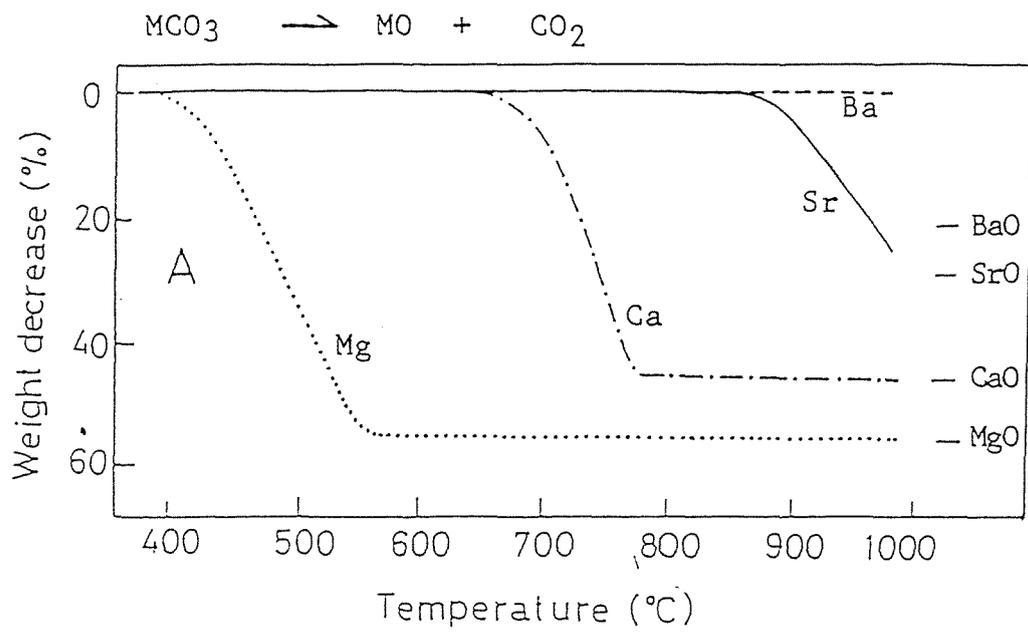


Fig. 2-21 TG curves in He for various alkaline earth carbonates (A) and 1:1 PFC- $MCO_3$  mixture (B).

用したときにも適用され、(2-3)、(2-4)式のサイクルによりガス化反応が進行するものと推定した。

### (B) 塩化物の化学形態とガス化反応過程

塩化物を用いたガス化反応では、 $\text{CaCl}_2$ や $\text{SrCl}_2$ を用いたDTG曲線における高温側のピークおよび $\text{BaCl}_2$ を混合したときのピーク温度が同一カチオン種の炭酸塩を用いた場合と一致していた(Fig.2-9)。一方、PFCペレットに対する塩化物の接触性の測定結果によると、高温度域で触媒表面に凹凸が現れている。このような触媒表面の変化は、塩化物の化学変化による炭酸塩生成のためと考えられる。このことを確認するため、塩化物を添加したPFCを $\text{CO}_2$ 中で $850^\circ\text{C}$ から $1000^\circ\text{C}$ までの $50^\circ\text{C}$ 毎に加熱した反応残渣について触媒の化学形態をXRDにより調べた。なお、熱天秤の実験から得られる試料量では数mg以下でX線回折の測定試料として少ないので、新たに石英ボート(縦40mm、横20mm、深さ5mm)に200mgのPFC-塩化物(0.5 atomic%)試料を管状電気炉で所定温度まで $\text{CO}_2$ 中で加熱し、これを室温まで冷却したものを用いた。Fig.2-22にそれらのXRD回折パターンを示す。Fig.2-22-Aに見られるように、 $\text{CaCl}_2$ を添加した系ではいずれの温度でも塩化物の回折線は認められず、 $850^\circ\text{C}$ でも $\text{CaCO}_3$ の回折線のみが現れ、反応温度の高いとき $\text{CaCO}_3$ の回折線強度が増大している。 $\text{SrCl}_2$ を用いたとき(Fig.2-22-B)、 $850^\circ\text{C}$ では $\text{SrCl}_2$ と $\text{SrCO}_3$ の回折線が共存しており、ガス化温度の高い場合に $\text{SrCO}_3$ の回折線強度が増大し、逆に $\text{SrCl}_2$ の回折線強度は減少している。 $\text{BaCl}_2$ を混合した系では、他の塩化物より高温度の $1000^\circ\text{C}$ まで加熱したときはじめて $\text{BaCO}_3$ が同定されている(Fig.2-22-C)。なお、図には示していないが、 $\text{MgCl}_2$ を用いたとき、 $400^\circ\text{C}$ 以上の温度で $\text{MgO}$ のみであった。

このようにPFC中の塩化物は、 $\text{CO}_2$ 中のガス化温度領域まで加熱したとき、その一部が炭酸塩に変化する(Table 2-9)。塩化物から炭酸塩への変化は、 $\text{CaCl}_2$ が最も低い温度から起こり、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ の順に高くなり、また、炭酸塩の回折線強度も $\text{CaCl}_2$ で強く、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ でその強度が弱い。このような塩化物の化学形態変化はガス化活性の序列と関連し、低温度で炭酸塩を生成するものほど高い触媒効果を示す傾向にある。したがって、塩化物を出発原料としたガス化反応では、加熱過程で塩化物が炭酸塩に変化し、これが活性種として作用

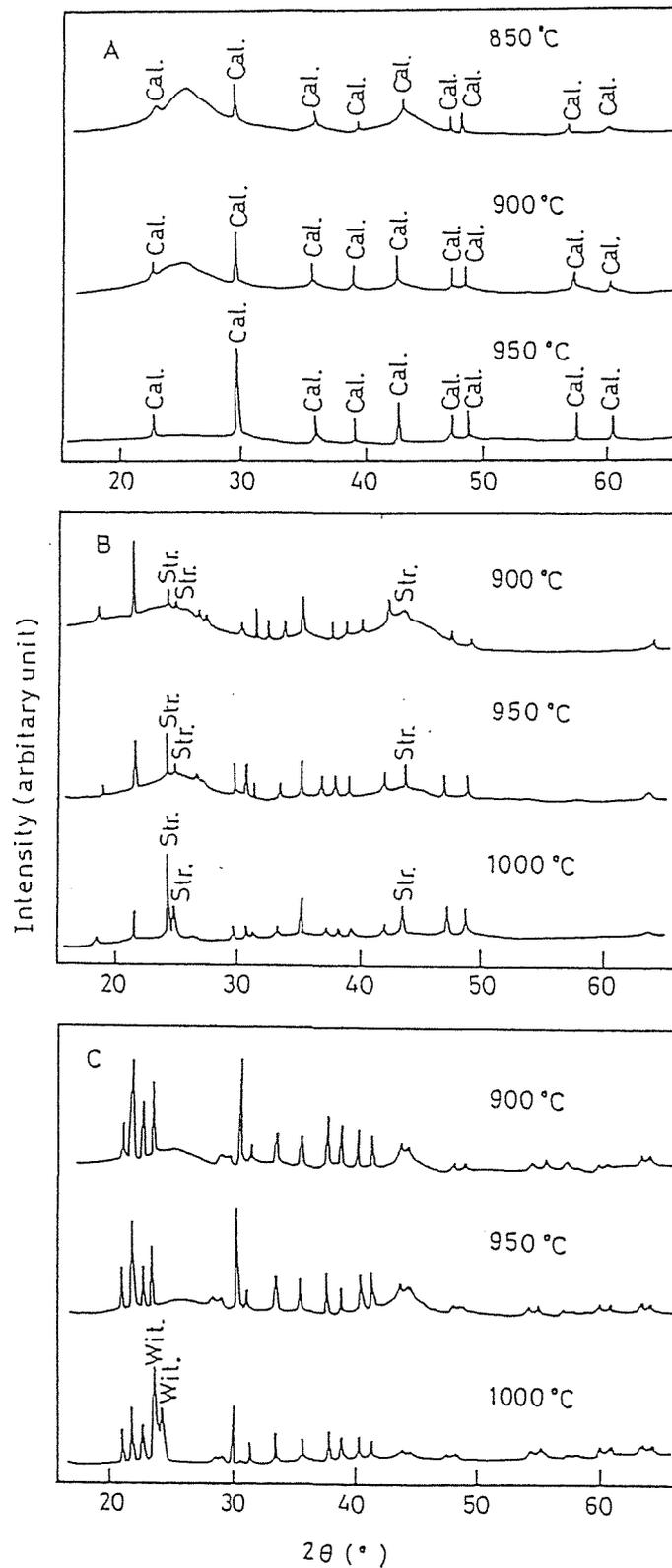
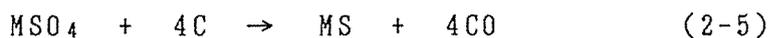


Fig. 2-22 XRD patterns for PFC mixed with alkaline earth chloride up to various temperatures in CO<sub>2</sub>. A, CaCl<sub>2</sub>; B, SrCl<sub>2</sub>; C, BaCl<sub>2</sub>. Cal.: CaCO<sub>3</sub>; Str.: SrCO<sub>3</sub>; Wit.: BaCO<sub>3</sub>. Unmarked peaks indicate SrCl<sub>2</sub>(B) and BaCl<sub>2</sub>(C).

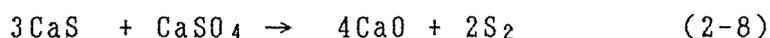
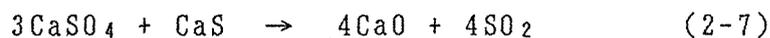
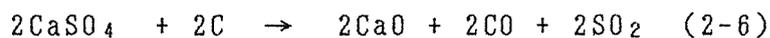
するものと推定される。このときのガス化反応は、先に述べた炭酸塩と同様に、酸化物-炭酸塩のサイクルにより進行するものと考えられる。

### (C) 硫酸塩の化学形態とガス化反応過程

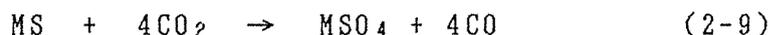
硫酸塩を用いたときの反応機構は硫酸塩と炭素質との等重量混合物をHe中で加熱した場合および硫化物をCO<sub>2</sub>中で加熱したときの重量減少率やその化学種から考察した。MgSO<sub>4</sub>を除く他の硫酸塩単独は1000°Cまで加熱したときにも重量変化が起こらない。しかし、硫酸塩と炭素質とを等重量に混合したとき、MgSO<sub>4</sub>を除く他の硫酸塩ではおよそ740°Cから減少が起こる(Fig.2-23)。このときの重量減少は、単なる硫酸塩から硫化物への熱分解によるものより多く、硫酸塩を基準としたときの(2-5)式に一致している<sup>54)</sup>。



ここでMはCa、Sr、Baである。なお、CaSO<sub>4</sub>を用いたときの重量減少は(2-5)式による計算値よりも小さく、加熱後の生成物中にはCaO(He中)が認められていることから、次式による反応が起きていると考えられる<sup>55,56)</sup>。



一方、CaS、SrS、BaS単独をCO<sub>2</sub>中で加熱すると、それぞれ470°C、500°C、530°Cから重量増加が認められ、この増加が1000°Cまで続き、加熱残渣中には硫酸塩が同定されている。このときの反応は硫化物から硫酸塩の変化であり(2-9)式のように表わせる。



このように触媒と炭素質との混合物のTGによる重量変化や触媒の化学形態から、マグネシウムを除く他の硫酸塩を用いたとき、(2-5)式、(2-9)式による硫化物-硫酸塩のサイクルによりガス化反応が進行していると考えられる。なお、CaSO<sub>4</sub>を用いたときにはCaO(He)、CaCO<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>)が生成していることから、CaSO<sub>4</sub>の一部は先に述べたCaO-CaCO<sub>3</sub>のサイクルも関係していると推定される。

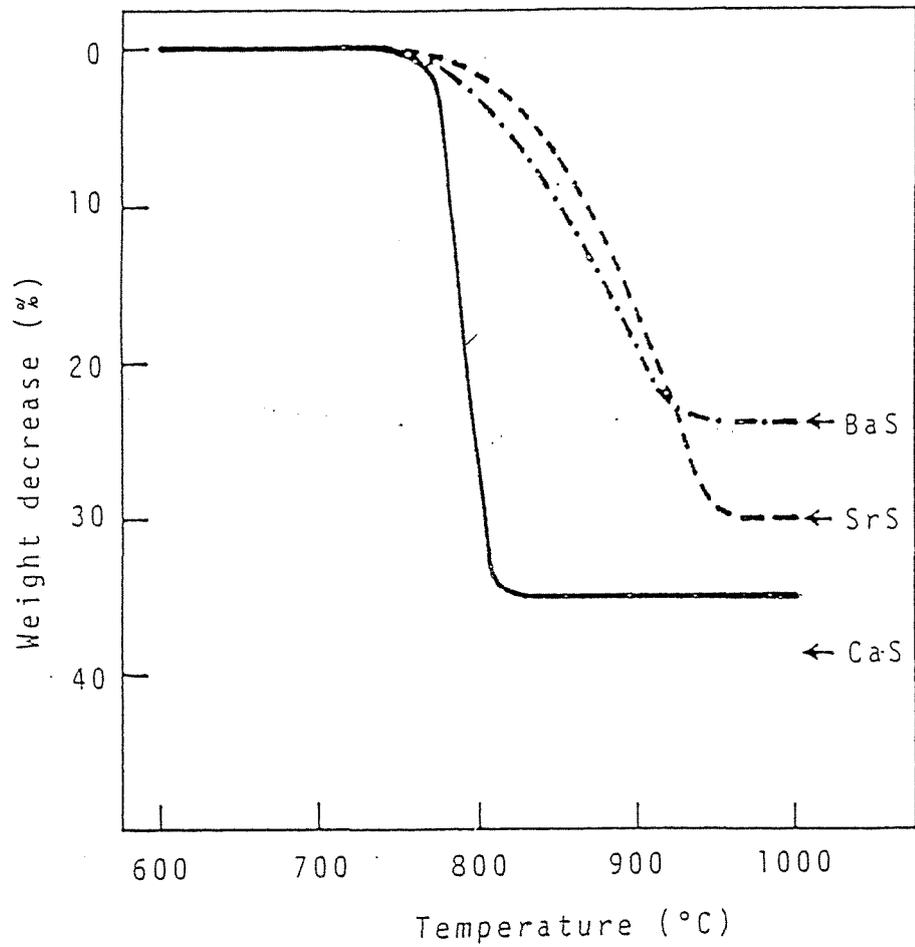


Fig. 2-23 TG curves for alkaline earth sulphate mixed with PFC in He.

## 2.5 まとめ

本章では、アニオン種、カチオン種の異なるアルカリ土類金属化合物を機械的に混合した炭素質の常圧およびCO<sub>2</sub>加圧下のガス化反応を行い、主として触媒の化学形態を調べるとともに触媒と炭素質との接触性の測定も行ない、ガス化活性を支配する因子を明らかにし、その触媒作用について考察した。その結果、以下に述べる興味ある結論を得た。

1) 多種類のカチオン、アニオンの組合せについて、触媒活性の系統的検討を行なった。炭酸塩、酸化物、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩については、触媒活性はアニオンの種類によらず、カチオンの種類にのみ依存した。これまで硝酸塩、酢酸塩が触媒活性を示すことが知られていたが、他の化合物を用いた場合でも同等の効果を示すことを見い出した。

2) ガス化温度域での触媒の化学形態が、ガス化活性に大きく影響する。炭酸塩、酸化物に変化する条件で触媒効果を示した。CO<sub>2</sub>加圧下では、CaCO<sub>3</sub>やMgCO<sub>3</sub>触媒の形態が圧力とともに変化し、ガス化活性もそれに従って変化することがはじめて見い出された。

3) アルカリ土類金属炭酸塩を添加した石炭チャーのガス化活性は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多く含むものの触媒効果は小さい。触媒と灰分中のSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応し、触媒活性の低いケイ酸塩やアルミノケイ酸塩などに変化するためである。

4) 塩化物については機械的な触媒混合でも含浸法と同等の活性を発揮することが見い出された。触媒がガス化温度で熔融し、炭素質と良好な接触性を維持するためである。

## 引用文献

- 1) Walker, P.L.Jr., Shelef, M., and Anderson, R.A., Chem. Phys. Carbon, 4, 287 (1966)
- 2) McKee, D.W., Chem. Phys. Carbon, 16, 1 (1980)
- 3) Jenkins, R.G., Nandi, S.P., and Walker, P.L.Jr., Fuel, 52, 288 (1973)
- 4) Hippo, E. and Walker, P.L.Jr., Fuel, 54, 245 (1975)
- 5) McKee, D.W., Fuel, 59, 308 (1980)
- 6) McKee, D.W., Carbon, 17, 419 (1979)
- 7) Otto, K., Bartosiewicz, L., and Shelef, M., Fuel, 58, 565 (1979)
- 8) Otto, K., Bartosiewicz, L., and Shelef, M., Carbon, 17, 351 (1979)
- 9) 笠岡成光、阪田祐作、柏野茂、化学工学論文集、8, 51 (1982)
- 10) Hippo, E.J., Jenkins, R.G., and Walker, P.L.Jr., Fuel, 58, 338 (1979)
- 11) 笠岡成光、阪田祐作、島田政紀、燃協誌、63, 861 (1984)
- 12) Haga, T. and Nishiyama, Y., J. Catal., 81, 239 (1983)
- 13) Nishiyama, Y., Fuel, 65, 1404 (1986)
- 14) Ohtsuka Y. and Tomita A., Fuel, 65, 1653 (1986)
- 15) Lang, R.J. and Neavel, R.C., Fuel, 61, 620 (1982)
- 16) Radovic, L.R., Walker, P.L.Jr., and Jenkins, R.G., Fuel, 62, 209 (1983)
- 17) Hengel, T.D. and Walker, P.L.Jr., Fuel, 63, 1214 (1984)
- 18) 生田目俊秀、大塚康夫、宝田恭之、富田彰、燃協誌、65, 53 (1986)
- 19) Linares-Solano, A., Hippo, E.J., and Walker, P.L.Jr., Fuel, 65, 776 (1986)
- 20) O'Gorman, J.V. and Walker, P.L.Jr., Fuel, 52, 71 (1973)
- 21) Mitchell, R.S. and Gluskoter, H.J., Fuel, 55, 90 (1976)
- 22) Karr, C.Jr. "Analytical methods for coal and coal products" Vol II p.265 (1978) Academic Press.
- 23) Nankervis, J.C. and Furlong, R.B., Fuel, 59, 425 (1980)
- 24) Takarada, T., Tamai, Y., and Tomita, A., Fuel, 64, 1438 (1986)

- 25) 橋本健治、三浦孝一、徐 繼軍、塩出哲夫、渡部 光、内藤隆夫、燃協誌、64, 822 (1985)
- 26) Watson,D.J. and Gray.V.R., New Zealand Journal of Science 23, 313 (1980)
- 27) Otto,K.,Bartosiewicz,L.,and Shelef,M., Fuel, 58, 85 (1979)
- 28) Tomita,A., Mahajan,O.P., and Walker,P.L.Jr., Fuel, 56, 137 (1977)
- 29) Tomita,A., Mahajan,O.P., and Walker,P.L.Jr., Prepr.Div.Fuel Chem. ACS, 22, 4 (1977)
- 30) Tomita,A., Kimura,A. Ohtsuka,Y., and Tamai,Y., Carbon, 21, 225 (1983)
- 31) McCarty ,J.G. and Wise,H., J.Chem.Phys. 72, 6332 (1980)
- 32) Tomita,A., Ohtsuka,Y., and Tamai,Y., Fuel, 62, 150 (1983)
- 33) Kuhn,L. and Plogmann,H., Fuel, 62, 205 (1983)
- 34) Leonhardt,P., Sulimma,A., Heek,K.H., and Juntgen,H., Fuel, 62, 200 (1983)
- 35) 尾崎純一、芳賀哲也、西山誼行、燃協誌、65, 187 (1986)
- 36) Mitchell,R.S., and Gluskoter,H.J., Fuel 55, 90,(1976)
- 37) O'Gorman,J.V. and Walker P.L.Jr., Fuel, 52, 71 (1973)
- 38) Nankervis,J.C. and Furlong,R.B., Fuel, 59, 425 (1980)
- 39) 横山慎一、奥谷猛、長谷川義久、吉田諒一、石井忠雄、燃協誌、 59, 250 (1980)
- 40) 平戸瑞穂、二宮善彦、佐藤玲、燃協誌、 65, 670 (1986)
- 41) 二宮善彦、浅見政彦、平戸瑞穂、第24回石炭科学会議論文集 p.112 (1987)
- 42) Johnson,J.L., Catal. Rev., 14, 131 (1976)
- 43) 佐々木満雄、本間恒行、山田哲夫、牧野和夫、分析化学、18, 1179 (1969)
- 44) 本間恒行、岡宏、分析機器、14, 371 (1975)
- 45) Linares-Solano,A., Mahajan,O.P., and Walker,P.L.Jr., Fuel, 58, 327 (1979)

- 46) Walker, P.L.Jr., Fuel, 60, 801 (1981)
- 47) Walker, P.L.Jr., Rusinko, F.Jr., and Austin, L.G., Advances Catalysis, 11, 133 (1959)
- 48) 本間恒行、日化誌、1975, 1512
- 49) 佐々木和夫、九内淳暁、妹尾菊雄、河野之伴、日化誌、1980, 966
- 50) 佐々木和夫、妹尾菊雄、九内淳暁、日化誌、1982, 301
- 51) Muralidhara, H.S. and Sears, J.T., Coal Processing Technology, 4, 22 (1978)
- 52) Sears, J.T., Muralidhara, H.S., and Wen, C.Y., Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev. 19, 358 (1980)
- 53) Kyotani, T., Karasawa, S., and Tomita, A., Fuel, 65, 1466 (1986)
- 54) 千谷利三 “無機化学” (産業図書) p.240 (1959)
- 55) Hull, W.Q., Schon, F., and Zirngibl, H., Ind.Eng.Chem., 49, 1204 (1957)
- 56) Labib, M.E., Thomas, J.H., and Embert, D.D., Carbon, 22, 445 (1984)

### 第3章 金属酸化物の触媒作用

#### 3・1 序

アルカリ金属やアルカリ土類金属の他にも多くの金属やその塩が炭素質のガス化反応に対して触媒活性を有することが知られている<sup>1-2)</sup>。このガス化活性はガス化条件により異なる場合がある。たとえば、多くの研究が行われている鉄族元素の活性序列について、Marsh<sup>3)</sup>ら、Tamai<sup>4)</sup>らは、Ni > Co > Feの序列を得ているが、Walkerら<sup>1)</sup>、Tuddenhamらは<sup>5)</sup> Fe > Co > Ni、さらに、Gallagherらは<sup>6)</sup>、Co > Ni > Feという結果を報告している。こうした活性序列の差は、ガス化剤、反応温度などの相違が触媒効果に現れるとともに、ガス化条件により反応温度域の化学形態が異なり、触媒活性に強く影響するためである。H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>ガス化活性を示さない鉄触媒はこれらのガス化剤にH<sub>2</sub>を混入すると還元状態となりその効果が現れる<sup>1,2)</sup>。このような触媒活性と触媒の化学形態との関連を深く検討した報告は鉄触媒以外には見当たらない。

スズ化合物の触媒活性に関して、Rakszawskiら<sup>7)</sup>、McKee<sup>8)</sup>、Hynesら<sup>9)</sup>の数の報告が見られるのみである。これまでの研究では、スズ金属やその酸化物を用いた炭素質のO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oによる反応ではいずれも低い活性しか得られていない。酸素によるガス化では反応温度域でSnO<sub>2</sub>が安定に存在し、Sn金属やその酸化物が共存し難いという触媒の化学形態が触媒活性を支配していると考えられる。また、鉛化合物は、酸素によるガス化反応では著しい触媒効果を示すが<sup>8, 10, 11)</sup>、H<sub>2</sub>Oガス化ではその効果が比較的小さい<sup>12)</sup>。いくつかの原子価をとりうる金属では、ガス化条件によって触媒の化学形態が変化し、これがガス化活性を大きく左右すると考えられる。したがって、触媒の化学形態の測定はガス化活性の評価やその作用機構を検討するうえで重要な資料の一つとなる。

石炭の加圧ガス化は常圧下の場合に比べて種々の利点を有するにもかかわらず、加圧下での接触ガス化反応やその作用機構に関する研究は極めて少ない。CO<sub>2</sub>加圧下では、触媒の化学形態がその圧力に左右され、触媒活性に大きく影響すると考えられるので、両者の関係を明らかにすることは接触ガス化反応を理解するための有力な手掛かりになる。しかし、加圧下での触媒の化学形態を

調べた報告はこれまで見当たらない。高温・高圧下で使用可能な昇温 X 線回折 (TPXRD) 法は、ガス化反応の作用状態における触媒の化学形態を直接測定することが可能となり、触媒活性やその作用機構を考察するうえで有用な手段の一つである。

本章では、アルカリ、アルカリ土類金属以外の16種類の金属酸化物を炭素質に混合したときのCO<sub>2</sub>による常圧および加圧下のガス化反応を熱天秤を用いて調べた。そして、加圧下で使用可能な昇温 X 線回折装置を用いてガス化温度における触媒の化学形態変化を調べ、ガス化活性との関連を明らかにしようとした。また、CO<sub>2</sub>加圧ガス化で高い触媒効果を示すSnO<sub>2</sub>やPbOについて、化学形態や炭素質への接触性を測定し、ガス化活性との関連を詳しく検討した。さらに、これらの結果をもとに、CO<sub>2</sub>加圧下でのガス化反応に対する金属酸化物の触媒作用について考察した。

## 3・2 実験

### 3.2.1 試料

炭素質には、フェノール樹脂炭(PFC)および反応性や灰分の異なる4種類の石炭チャーを用いた。それらのチャーの元素分析値およびいくつかの特性は第2章に示している。触媒には、アルカリ金属、アルカリ土類金属以外のCu<sub>2</sub>O、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoO、NiOの16種の金属酸化物を選んだ。これらの酸化物は、いずれも市販の試薬を200メッシュ以下に粉碎して使用した。触媒添加は、チャーおよび触媒を所定量精秤し、モルター・グラインダーにより機械的に混合・粉碎する方法で行った。触媒濃度は、とくにことわらない限り、炭素質中の炭素分に対して0.5 atomic%とした。

### 3.2.2 ガス化反応

CO<sub>2</sub>常圧ガス化反応は、熱天秤(島津、TG-20)を用いて行った。熱天秤によるガス化実験方法の詳細は、第2章に述べているので省略する。Pbの蒸発に起因するガス化活性の変化を調べるため、Fig.3-1に示すように、PFCとPb金属とをグラファイトブロックで分離した試料容器を使用した。PFCやグラファイトの

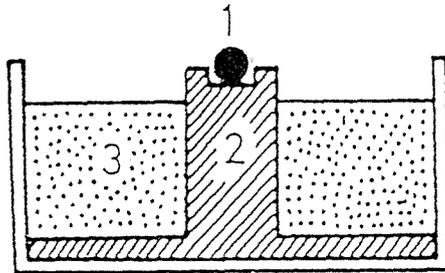


Fig. 3-1 Sample vessel to determine the possibility of vapor transportation of lead metal.

- 1, Lead metal; 2, Graphite holder;
- 3, PFC.

ガス化速度およびPbの蒸発速度は、ガス化前と900℃で所定時間ガス化した後のPb、PFC、グラファイトの夫々の重量の差から求めた。

CO<sub>2</sub>加圧ガス化反応は、高圧熱天秤(島津、RT-1HP)を用いて行なった。実験条件および方法は、第2章と同じなので省略する。

### 3.2.3 触媒の化学形態

炭素質の共存する状態での金属酸化物の化学形態変化は、昇温X線回折(TPXRD、理学電機2971)、また、CO<sub>2</sub>加圧下でのPFC中のSnO<sub>2</sub>およびPbOの化学形態変化は、高温・高圧下で使用可能な昇温X線回折(HP-TPXRD、理学U7301N)装置を用いて調べた。実験方法の詳細は第2章と同じである。TPXRDによる走査角度は、酸化物および金属の回折線を追跡できる範囲に設定した。たとえば、Mo管球を用いたとき、SnO<sub>2</sub>を混合した系では $2\theta : 11.5 \sim 14.5^\circ$ 、PbOを用いた場合には $2\theta : 12.5 \sim 15.5^\circ$ とした。

### 3.2.4 接触角

炭素質の存在するガス化温度域でSnO<sub>2</sub>、PbOは炭素質や生成ガス(CO)によりそれぞれのSn、Pb金属に還元されていた。そこでSnまたはPb金属を用いてPFCペレット上の形状変化や接触角を測定し、炭素質への接触性を調べた。接触角の測定装置および方法は第2章と同じである。

### 3.2.5 触媒の分散状態

PFC中の触媒の分散性および粉碎の程度は、走査電子顕微鏡(SEM:日立-明石MSM4C-101型)-X線マイクロアナライザー(XMA:堀場EMXA-1500)を用いて観察した。試料はガス化前および熱天秤によりCO<sub>2</sub>中、850℃までガス化した後の残渣を用いた。

一方、接触角測定終了後、PFCペレットは触媒と直接接触していない部分までガス化反応が進行していた。そこで接触角測定と同一の反応系について、CO<sub>2</sub>中、850℃で所定時間ガス化したものの反応挙動を光学顕微鏡(オリンパスBHM)により観測した。再びこの試料についてガス化・観測の操作を繰り返し行い、ガス化反応の進行の様子や触媒挙動を詳しく調べた。

### 3・3 実験結果

#### 3.3.1 金属酸化物の触媒活性

##### (A) 炭素質の常圧ガス化反応

Fig.3-2は、PFC単独および金属酸化物を添加したPFCのCO<sub>2</sub>ガス化のTG曲線を示す。PFC単独のガス化反応はおよそ880℃から起り、1000℃まで13%の重量減少率を示す。16種類の金属酸化物のなかでSnO<sub>2</sub>、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、CoOは、無触媒ガス化に比べて、ガス化反応の開始温度を低下し、高温度域での重量減少率を増大している。この中でSnO<sub>2</sub>、PbOは他の酸化物より顕著な触媒効果を示し、なかでもSnO<sub>2</sub>を用いたとき、無触媒の場合より120℃低い760℃付近からガス化反応が起り、970℃で100%の重量減少率に達した。Fig.3-2には示していないが、SnO<sub>2</sub>と同一条件にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いたときには、800℃付近からガス化が起こり、1000℃まで90%の重量減少率であり、SnO<sub>2</sub>がK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>よりも高い触媒活性を示すことが明らかである。PbOを添加したとき、SnO<sub>2</sub>とほぼ同じ750℃からガス化が起こるが、高温度での重量減少率はSnO<sub>2</sub>におよぼず、1000℃まで45%であった。他方、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、CoOを添加したPFCは、830～860℃からガス化反応が認められ、このときの重量減少率は無触媒ガス化より若干大きい程度であった。なお、この図に示していない他の酸化物は、本研究のガス化条件では触媒効果を示さなかった。

PFCのガス化に対して触媒効果を示したSnO<sub>2</sub>、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、CoOが石炭チャーでもガス化反応性を増大するかどうかを熱天秤により調べた。各チャーに対する金属酸化物の触媒効果は、第2章と同じように、接触ガス化における900℃までの重量減少率と同温度での無触媒ガス化との差( $\Delta X = X_{900 \text{ Cat.}} - X_{900 \text{ None}}$ )により評価した。

SnO<sub>2</sub>、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO、CoOは石炭チャーのガス化反応性を増大し、この中でSnO<sub>2</sub>やPbOが高い触媒効果を示した。SnO<sub>2</sub>やPbOを用いたガス化反応について、750～770℃(SnO<sub>2</sub>)、750～760℃(PbO)からガス化反応が起こり、チャーの異なるときにも触媒種によりほぼ同じ温度からガス化が認められるという特徴が得られた。こうした挙動は、アルカリ土類金属塩を用いた場合にも認められ、触媒の化学形態変化がガス化反応の開始温度を支配していることを示す。

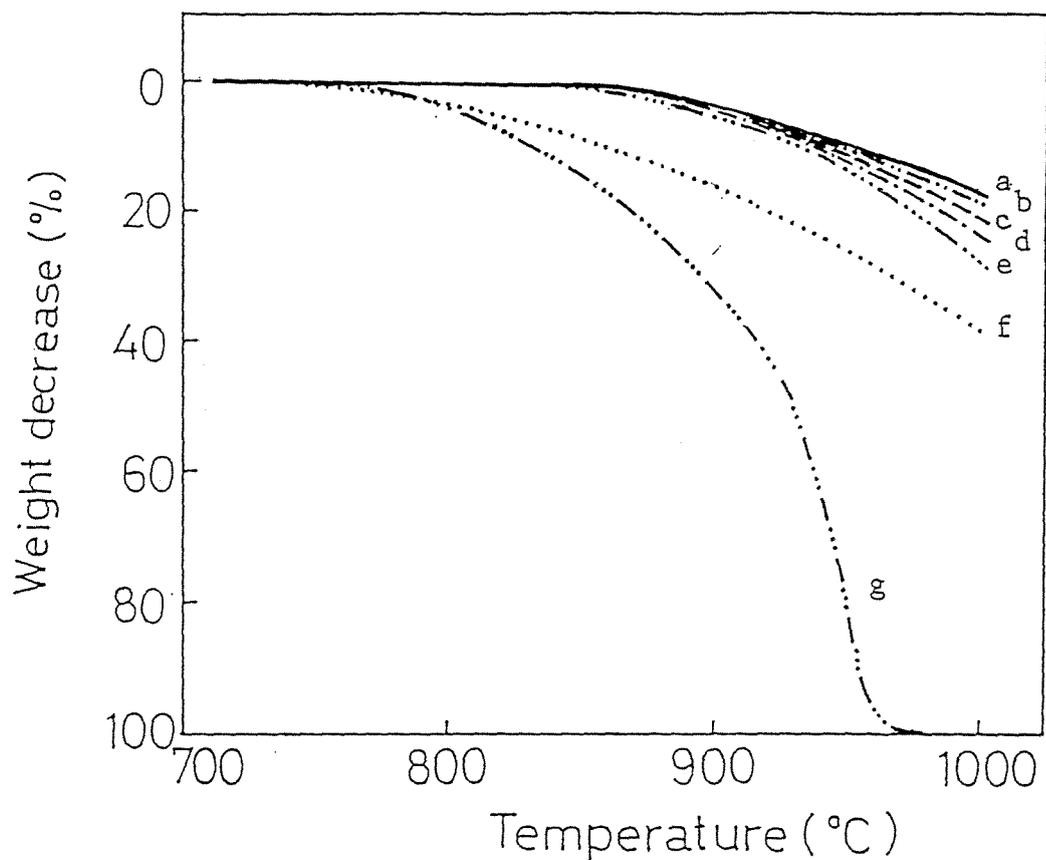


Fig. 3-2 TG curves for PFC mixed with various metal oxides in CO<sub>2</sub>.

a, None; b, CoO or NiO; c, Cu<sub>2</sub>O; d, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;  
 e, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; f, PbO; g, SnO<sub>2</sub>.

また、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を多く含むTKCやGVCでは、無機塩を含まないPFCや灰分の少ないYLC、TYCなどに比べてそれらの触媒効果は低かった(Fig.3-3)。触媒が $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応して不活性な化合物に変化しているためと考えられる。

$\text{SnO}_2$ や $\text{PbO}$ は $\text{CO}_2$ ガス化で高い触媒活性を示すが、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ ガス化に対してどの程度の触媒効果を発揮するかを熱天秤を用いて調べた。Fig.3-4は、 $\text{SnO}_2$ および $\text{PbO}$ を添加した各種チャーについて、 $\text{H}_2\text{O}$ ガス化の $\Delta X$ を示す。 $\text{H}_2\text{O}$ ガス化反応でも $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ は触媒活性を示している。 $\text{PbO}$ を用いた $\text{H}_2\text{O}$ ガス化では、 $740\sim 750^\circ\text{C}$ からガス化反応が起こり、 $\text{SnO}_2$ の $760\sim 770^\circ\text{C}$ より若干低く、また、 $\Delta X$ も $\text{SnO}_2$ より大きな値を示すという特徴が得られた。炭素質や還元性ガスによって還元されたPb金属が、 $\text{H}_2\text{O}$ 中で酸化され易いというように、触媒の形態が容易に変化しうるということがこうした $\text{PbO}$ の大きい触媒効果の原因であろう。

一方、 $\text{SnO}_2$ および $\text{PbO}$ を添加したPFCの $\text{H}_2$ ガス化では、無触媒ガス化とほぼ同じ $T_s$ 、 $X_{900}$ となり、ガス化反応性の増大が認められなかった。 $\text{H}_2$ ガス化での $\text{SnO}_2$ および $\text{PbO}$ の低い触媒効果は、ガス化温度域でSnおよびPb金属の状態で存在するが、 $\text{H}_2$ を活性化する能力がないためであろう。

#### (B) 炭素質の $\text{CO}_2$ 加圧ガス化反応

ガス化速度を増大し、炭素利用効率を向上する方法の一つとして、加圧ガス化が考えられる。ここでは $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ について、 $\text{CO}_2$ 加圧下のガス化反応性を高圧熱天秤により調べた。その結果、これらの酸化物のなかで $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{CoO}$ は、ガス化反応の開始温度が $\text{PbO}$ ： $740\sim 750^\circ\text{C}$ 、 $\text{SnO}_2$ ： $770\sim 780^\circ\text{C}$ 、 $\text{CoO}$ ： $780\sim 790^\circ\text{C}$ となり、 $\text{CO}_2$ 圧の異なる場合にもそれらの触媒種によりほぼ一定となるという特徴が認められた。また、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{CoO}$ を用いたときの $\Delta X$ は、 $\text{CO}_2$ 加圧下で明らかに大きな値を示した(Fig.3-5)。これに対して $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ は、 $\text{CO}_2$  25 atmでも $\Delta X$ が10%以下と小さな値であった。 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{CoO}$ の触媒効果は、触媒の化学形態が $\text{CO}_2$ 圧に左右されていることが関係していると考えられる。

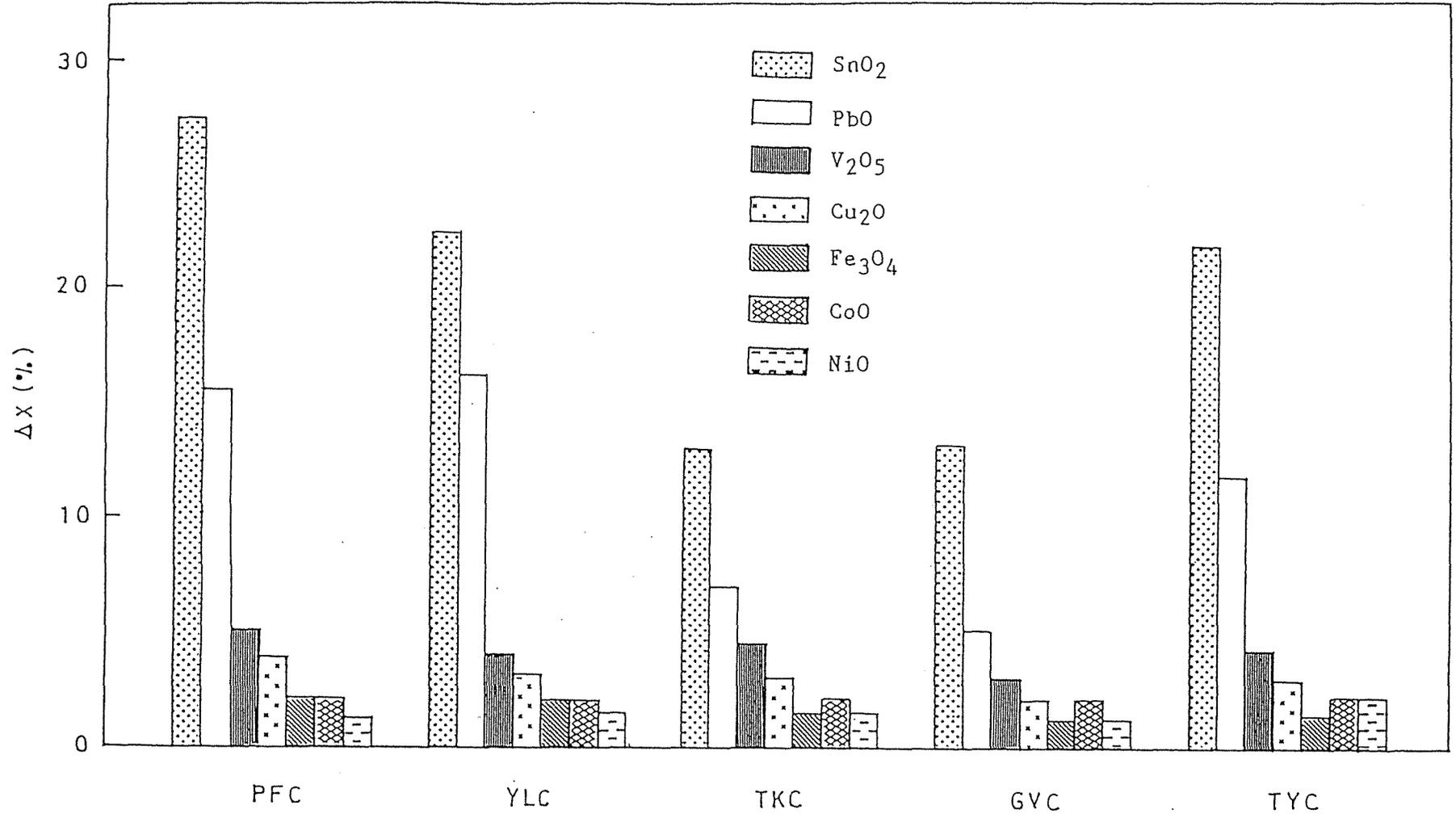


Fig. 3-3 Catalytic effect of metal oxides on the CO<sub>2</sub>-gasification of various chars.

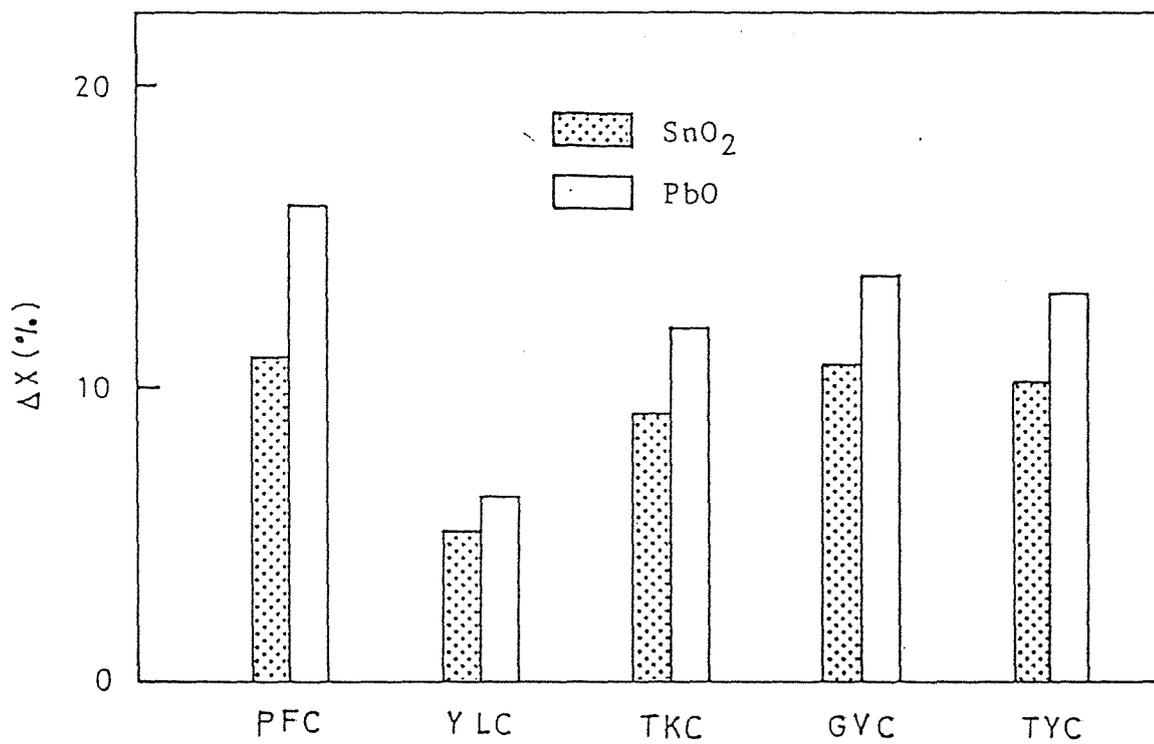


Fig. 3-4 Catalytic effect of SnO<sub>2</sub> and PbO on the steam gasification of various chars.

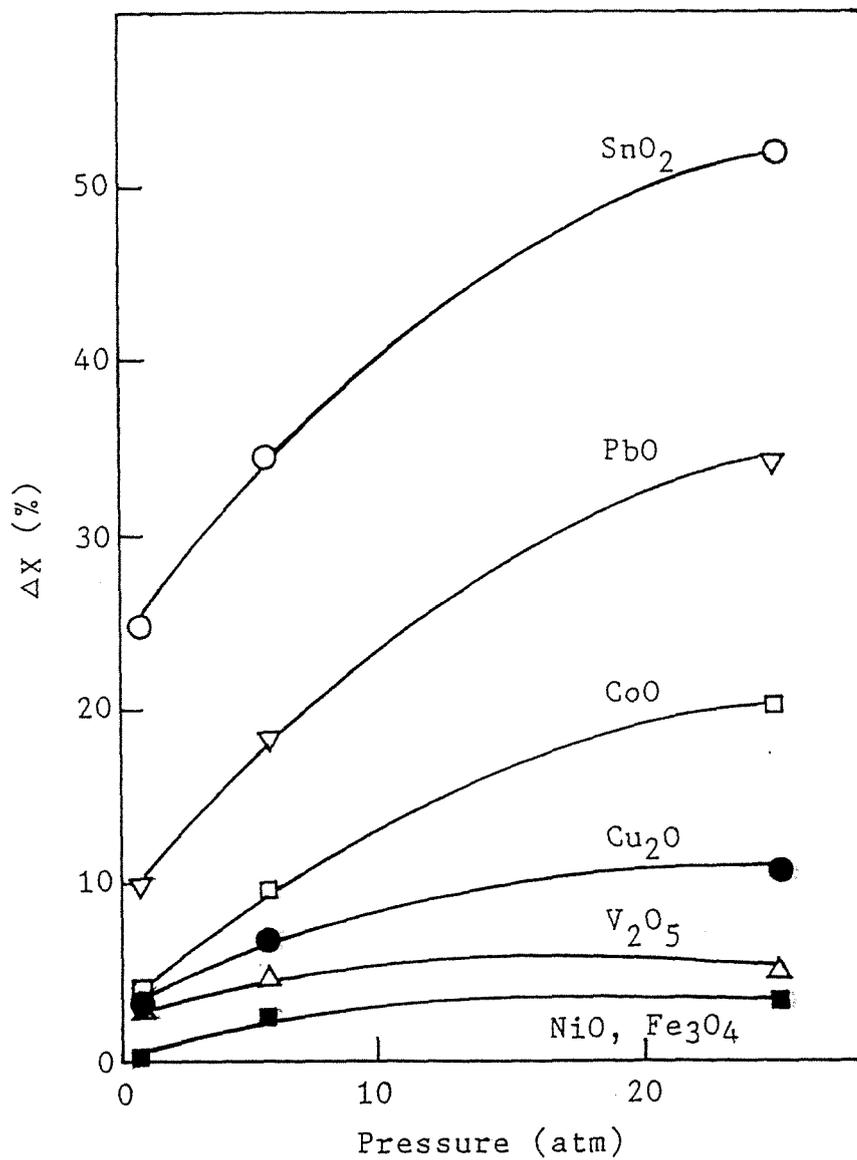


Fig. 3-5 Pressure dependence of CO<sub>2</sub> gasification reactivities of PFC with various metal oxides.

## (C) スズ化合物の触媒活性

これまでスズ化合物に関する研究は極めて少なく、数例の報告でもその触媒活性が低いので触媒の化学形態、接触性および作用機構などについて検討されていない。先に述べたように、 $\text{SnO}_2$ が $\text{CO}_2$ や $\text{H}_2\text{O}$ ガス化で高い触媒活性を示すことを本研究で見い出した。そこでスズ化合物、触媒濃度、触媒添加法などの違いが触媒効果にどのように影響するかを調べた。

### 1) スズ化合物の種類による触媒活性の違い

これまでSn金属や $\text{SnO}_2$ の触媒効果が調べられているが、アニオン種の異なる他の化合物の活性について検討されていない。ここではスズ化合物として、 $\text{SnO}_2$ の他に $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{SnSO}_4$ 、 $\text{SnC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{SnO}$ の4種類を選び、同一条件でガス化試料を調製したものの触媒効果を熱天秤を用いて調べ、触媒の化学形態との関連を明らかにしようとした。スズ化合物を添加したPFCのガス化反応について、それらの出発物質の異なる場合にも反応開始温度や重量減少率がほぼ同じであるという興味ある結果が得られた(Table 3-1)。スズ化合物単独を $\text{CO}_2$ 下で加熱したとき、いずれのスズ化合物も $400^\circ\text{C}$ 付近で $\text{SnO}_2$ ( $\text{SnC}_2\text{O}_4$ のみ一部 $\text{SnO}$ )の生成に相当する重量減少を示した(Fig.3-6)。出発物質の異なる場合にも、ガス化温度域で同じ化学種が存在するという触媒の化学形態が同じガス化活性を示すことに関係している。

### 2) 触媒濃度の影響

炭素質を効率良くガスに転換することが望まれる。ここでは $0.1\sim 4.0\text{atomic}\%$ の数段階の濃度に添加したときのガス化活性の増加の程度を調べた。その結果をFig.3-7に示した。 $\text{SnO}_2$ 添加量が $1.0\text{atomic}\%$ までの範囲では、ガス化反応の開始温度が低下し、重量減少率は増加するが、それ以上添加量を増加しても活性はほとんど変わらない。触媒量の多い場合にはむしろ単位触媒量当たりのガス化活性が低下する。一般に、低濃度の触媒では、触媒と炭素質との接触面積が増加する範囲でガス化活性が増大するが、添加量が多い場合には炭素表面を一様に覆ってしまうため必ずしも高い活性が得られるとは限らない<sup>13)</sup>。

Table 3-1 CO<sub>2</sub>-gasification reactivities of PFC mixed with tin compounds.

Tin compound	X <sub>900</sub> <sup>1)</sup> , (T <sub>s</sub> <sup>2)</sup> )
SnO <sub>2</sub>	32 (760)
SnO	35 (760)
SnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42 (750)
Sn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	45 (750)
SnSO <sub>4</sub>	35 (760)

1) Percent of weight decrease up to 900°C.

2) Temperature (°C) where the weight decrease reached 1 %.

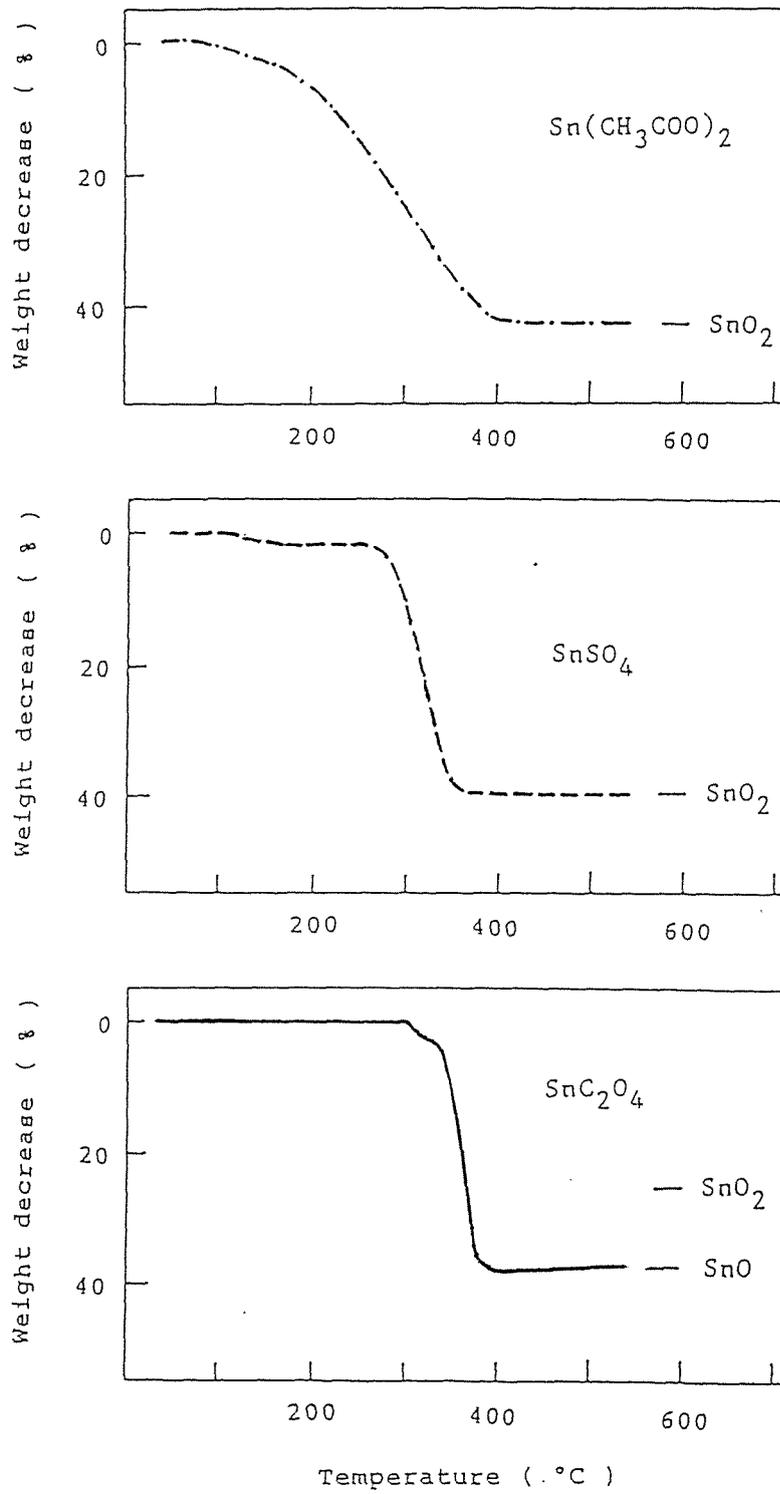


Fig. 3-6 TG curves for Various tin compounds in  $\text{CO}_2$ .

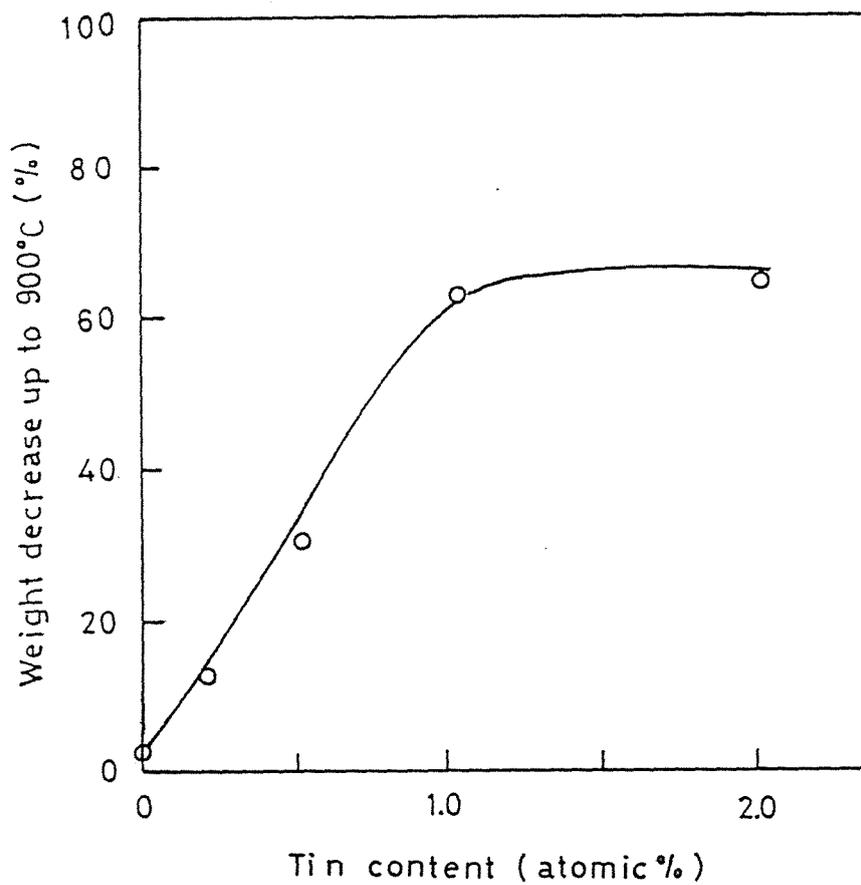


Fig. 3-7 Effect of SnO<sub>2</sub> loading in PFC on the CO<sub>2</sub>-gasification.

### 3) 触媒添加法の影響

炭素質のガス化反応を効果的に進行するためには触媒と炭素質との接触性が重要である<sup>1,2)</sup>。こうした観点から含浸法やイオン交換法が有効であるが、触媒担持に多くの工程を必要とする。もし機械的な触媒添加で含浸法などと同等の効果を示せばその意義は大きい。そこで $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を同一濃度の含浸法および機械的に混合した試料を調製してそのガス化活性を比較し、触媒の分散性との関連について検討した。その結果、機械的混合でも含浸法と同じ活性を示すという興味ある結果が得られた。SEMによる触媒の分散性の観察によると、触媒添加段階では含浸法が明らかに良好な分散性を示しているが、ガス化過程では機械的混合と含浸法の触媒粒子はともに $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 程度の球形粒子となっている。こうした触媒の分散状態の変化が同じ程度の触媒効果を示すことに関係している。機械的混合した触媒がガス化温度域で触媒の分散性が向上する理由について後で詳しく述べる。機械的な触媒混合でも含浸法と同じ触媒効果が得られることは、触媒添加の複雑なプロセスを省略できる面で有利である。

#### 3.3.2 金属酸化物の化学形態

##### (A) 常圧ガス化における触媒の化学形態

いくつかの原子価をとりうる金属ではガス化剤や反応温度などのガス化条件により触媒の化学形態が異なり、ガス化活性に大きく影響すると考えられる。そこで本研究で用いた金属酸化物が炭素質の存在する加熱状態でどのような化学形態変化をするかについてTPXRDにより調べ、ガス化活性との関連を明らかにしようとした。Fig.3-8にTPXRDの結果を示す。なおこの図には、触媒の化学形態変化が認められる酸化物についてのみ示している。この結果は次の4つに分類される。

##### 1) 酸化物の回折線が加熱過程で消失するもの。

$\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ がこれに該当する。 $\text{SnO}_2$ の回折線は、およそ $800^\circ\text{C}$ までその強度がほとんど変化しないが、その温度以上で $\text{SnO}_2$ の回折線強度が徐々に減少し、約 $850^\circ\text{C}$ 以上で消失する。一方、 $\text{PbO}$ の回折線は、 $450^\circ\text{C}$ 以上でその強度が弱くなり、約 $500^\circ\text{C}$ 付近で見られなくなる。 $\text{SnO}_2$ や $\text{PbO}$ の回折線が消失する温度( $\text{SnO}_2$ :  $900^\circ\text{C}$ 、 $\text{PbO}$ :  $550^\circ\text{C}$ )に保持し、 $2\theta$ を $10\sim 70^\circ$ の広い角度で走査したが、炭素に

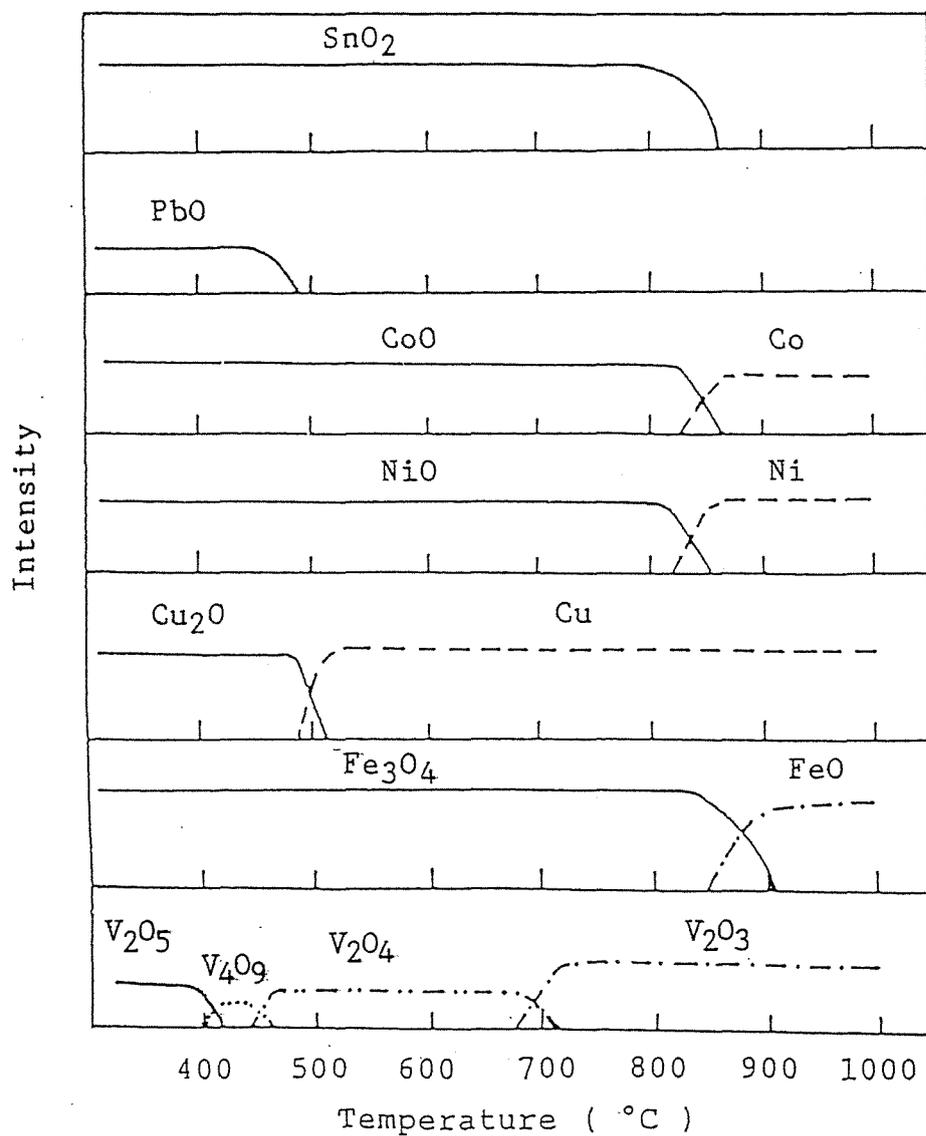


Fig. 3-8 TPXRD curves in CO<sub>2</sub> for various metal oxides in the PFC.

起因する回折線が見られるだけで、低位酸化物、高位酸化物、金属炭化物などの回折線は認められなかった。ところがこの試料を室温まで冷却すると、SnまたはPb金属が存在していた。SnO<sub>2</sub>、PbOが加熱過程で炭素や生成ガス(CO)によって金属へ還元され、これらの金属の融点がSn:232°C、Pb:330°Cであることから、高温では熔融状態として存在しているため高温度域で回折線が認められないのであろう。

2) 高温度域で金属を生成するもの。

NiO、CoO、Cu<sub>2</sub>Oがこれに相当する。これらの酸化物の回折線は、夫々Cu<sub>2</sub>O:480°C、NiO:820°C、CoO:830°Cからその強度が小さくなり、それぞれCu、Ni、Co金属の回折線が認められた。酸化物の回折線が完全に消失した温度域で金属の回折線強度がほぼ一定となる。

3) 加熱過程で低位酸化物を生成するもの。

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>がこれに分類される。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は、約840°C以上でFeOに還元された。一方、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(400°C)→V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(450°C)→V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(680°C)と順次低位酸化物を生成するという複雑な変化を示した。

4) 加熱しても変化しないもの。

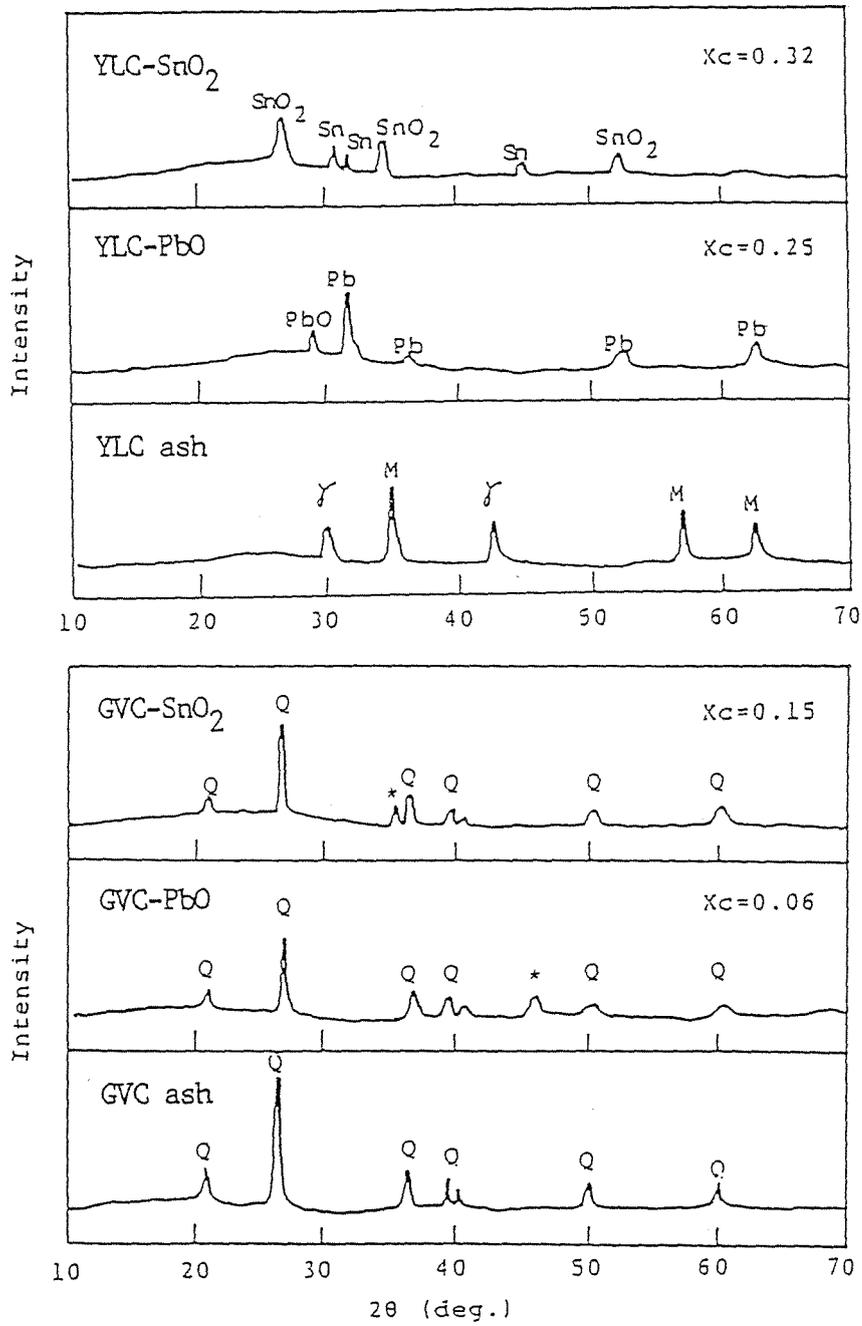
1)~3)に属さないZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO、SiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnOである。これらの酸化物は1000°Cまで加熱したときにも当初添加したときの酸化物と同じ化学形態であった。

触媒の化学形態とガス化活性とを対比すると、触媒の化学形態変化がガス化活性に影響し、本研究に用いた触媒種の範囲では加熱過程で金属または低位酸化物に変化する化合物がガス化反応性を増大する傾向にある。金属または低位酸化物への変化が500°C付近の低温度で起こるもの(PbO、Cu<sub>2</sub>O)、700°Cで変化するもの(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)があり、かならずしもガス化温度域と一致しないが、ガス化温度でこれらの酸化物が金属または酸化物(低位または高位酸化物)に容易に変化するという化学形態変化がガス化活性に関係しているためであろう。このことは後に述べるCO<sub>2</sub>加圧下での化学形態の測定で明確に現れている。

石炭チャーに対する金属酸化物の触媒活性は、PFCに比べて小さなものであったが、この原因として、①炭素質の特性の相違<sup>1,2)</sup>、②触媒と石炭チャー中鉱物質との反応<sup>14-18)</sup>、③石炭チャー中鉱物質による触媒の被毒<sup>19-22)</sup>、などが考えられる。ここでは、SnO<sub>2</sub>やPbOを添加したYLC、GVCを850℃までガス化したときの触媒の変化をXRDの測定により調べ、石炭チャーが低い触媒活性を示す理由を明らかにしようとした。Fig.3-9にXRDパターンを示す。XRDの測定から二つの興味ある結果が得られた。第一は、鉱物質を含まないPFCではSnやPb金属が同定されているが、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多いGVCを用いたガス化後の残渣中にはSnやPb金属の回折線が認められないことである。XMAの測定では、ガス化後の石炭チャー中にはSiと同一視野にSnまたはPbが認められていることから、SnO<sub>2</sub>、PbOがシリカ成分と反応していることが予想される。しかし、SnやPb触媒とSiとの反応による新たな化合物の生成は確認されなかった。反応生成物が非晶質であるかまたはその生成量が少ないためと考えられる。第二は、加熱前のYLCにはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化鉄が存在しているが、ガス化後の残渣にはこれらの酸化鉄の回折線が消失していることである。こうした結果もチャー中の酸化鉄がSnO<sub>2</sub>、PbOと反応していることを示す。

#### (B) CO<sub>2</sub>加圧ガス化における触媒の化学形態

CO<sub>2</sub>加圧ガス化でもSnO<sub>2</sub>、PbOおよびCoOは高い活性を示す。これはガス化温度域での触媒の化学形態がCO<sub>2</sub>圧により変化し、これがガス化活性を左右しているためと考えられる。そこで炭素質の存在するSnO<sub>2</sub>、PbO系について、CO<sub>2</sub>加圧下での化学形態変化をTPXRDにより調べ、ガス化活性との関係を明らかにしようとした。Fig.3-10は、PFC中のSnO<sub>2</sub>およびPbOの形態変化を示す。SnO<sub>2</sub>回折線はいずれの圧力でもおよそ780℃からその強度が徐々に小さくなり、夫々850℃(1 atm)、910℃(5 atm)で消失するが、25 atmでは1000℃でもSnO<sub>2</sub>の回折線強度が若干弱くなる程度である。このようにSnO<sub>2</sub>の回折線は同じ温度からその強度が減少し、また、CO<sub>2</sub>加圧下では広範囲の温度域でSnO<sub>2</sub>とSn金属とが共存している。こうしたSnO<sub>2</sub>の化学形態変化がガス化反応の開始温度を規定し、CO<sub>2</sub>加圧下で高いガス化活性を示すことに関係している。



X<sub>c</sub> : Char conversion      \* : Unidentified peak  
 M : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>              γ : γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>              Q : SiO<sub>2</sub>

Fig. 3-9 XRD patterns for coal samples with and without SnO<sub>2</sub>, PbO heated in CO<sub>2</sub> up to 850°C.

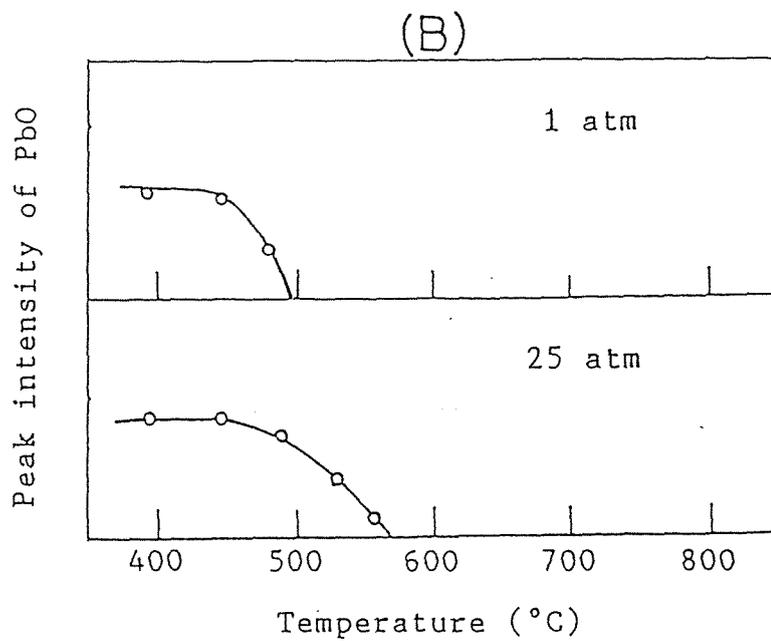
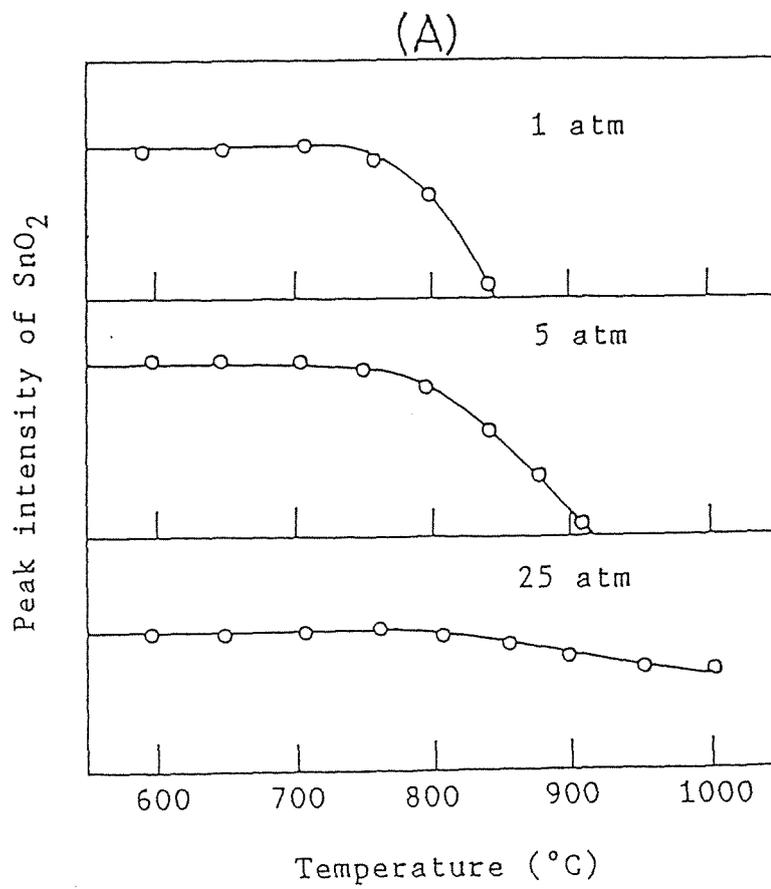


Fig 3-10 TPXRD curves for SnO<sub>2</sub>(A) and PbO(B) in the PFC at various pressures of CO<sub>2</sub>.

一方、PbOでは、いずれのCO<sub>2</sub>圧力下でも約450°CからPbOの回折線強度が弱くなり、1 atmのとき490°Cで消失するが、25 atmではおよそ560°Cまで残存する。しかし、750°C以上のガス化温度域では何の回折線も存在しない。これらの試料を室温まで冷却すると、Pb金属やPbOが同定される。ガス化温度域においてTPXRDの測定でPb金属やPbOが確認されないのは、これらがともに溶解しているためであろう。PbOの融点は880°Cであるが、触媒粒子がおよそ10 μmと比較的小さいので、融点よりも低い温度で溶解している可能性がある<sup>2)</sup>。そこで高圧熱天秤を用いてCO<sub>2</sub>の各圧力で850°Cで所定時間ガス化したときの残渣を常圧、室温まで冷却したときの化学形態を詳細に調べた。ガス化による炭素質の重量減少率が50%のとき、残渣中の触媒の回折線は、1 atmではPb金属であるが、5 atmではPb金属とPbOの回折線がほぼ同じ強度に現れ、25 atmでは明らかにPbOの回折線強度がPb金属に比べて大きいという結果が得られた。また、5および25 atmのガス化残渣について、25, 50, 75%の重量減少率の異なる場合には、ガス化反応の進行とともにPbOの回折線強度がPb金属に比べて大きくなる傾向がある。なお、1 atmの場合、触媒の回折線強度は弱く、75%の重量減少率では何の回折線も見られなかった。

CoOを用いた場合にも、PbOと同様にCO<sub>2</sub>加圧下のガス化残渣中には明らかにCoOが多くなっている。しかし、NiOおよびCu<sub>2</sub>OはCO<sub>2</sub>加圧下のガス化温度でそれらの金属として、また、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を添加したときには、夫々V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>となる。

このようにCO<sub>2</sub>加圧下のガス化温度域では、SnO<sub>2</sub>、PbO、CoOは金属およびそれらの酸化物の双方が共存し易い条件となり、こうした触媒の化学形態変化が高いガス化活性を示す原因の一つと考えられる。

### 3.3.3 炭素質に対するSn、Pb触媒の接触性

#### (A) PFCペレットに対するSn、Pb金属の接触角

SnO<sub>2</sub>、PbOの高い触媒活性は、ガス化温度域での触媒の化学形態に支配されていることを述べたが、これらの触媒が加熱過程でSn、Pb金属に還元され溶解していることから、ガス化温度域における触媒と炭素質の接触性も触媒効果を左右する因子の一つと考えられる。そこでこれらの金属を用いて炭素質に対す

る濡れ性を調べた。Fig.3-11は、CO<sub>2</sub>中で一定の昇温速度で加熱したときのPFCペレット上のSnおよびPb金属の形状変化を示した。また、この結果より接触角の値を求めてFig.3-12に示した。

Sn金属は、当初の不規則な形状が230℃で球形に変化する。この変化はSn金属の融点(220℃)とほぼ一致することからSnの溶融とみなせる。この球状の形態は1000℃まで加熱したときにも大きな変化が見られない。溶融Sn金属の接触角は、230~850℃の温度範囲で約140°のほぼ一定値を示し、850℃以上で徐々に減少し、900℃で125°となった。

一方、Pb金属の形状は、325℃で球形になり、700℃以上で長四角形を示し、その後約900℃で半円形になるという複雑な変化を示した。このときの接触角は、325~500℃の範囲で125°とほぼ一定であるが、500℃以上で徐々に減少し700℃で110°、さらに900℃で90°となった。

こうしたPb金属の複雑な形状変化を明らかにするため、CO<sub>2</sub>中で加熱したときのPb金属の重量変化をTGにより測定した。その結果をFig.3-12(下方)に示す。Pb金属は約600℃以上でCO<sub>2</sub>により酸化されPbOを生成する。PbOの生成は接触角測定における長四角形および半円形への形状変化(PbOの融点が880℃)に対応している。

SnおよびPbの接触角に関する報告は少ない。Naidichらは<sup>23)</sup>、グラファイト-Sn、グラファイト-Pb系について、He中で加熱したときの接触角を測定し、夫々Sn:140°(1000℃)、Pb:138°(800℃)の値を得ている。Sn金属を用いたとき接触角は850℃以上でいくぶん小さくなるが、炭素質を完全に濡らすという現象は見られない。本研究で得られた接触角は、Naidichらの値に比べてやや小さい値であった。これに対してHarrisらは<sup>10)</sup>、Pb金属がグラファイト表面を覆うことを認めている。接触角の値が研究者により異なる理由は現時点では明らかでないが、炭素質の表面特性の差による影響が大きいと考えられる。

一方、SnおよびPb溶融金属がガス化温度域でペレット上を移動することにより触媒と炭素質との接触面積が増加するというような挙動は観測されなかった。したがって、これらの触媒が金属状態で高活性を示すのは、炭素質に対する触媒の濡れ性の増大や溶融金属の炭素質上の移動によるものでないと予想される。

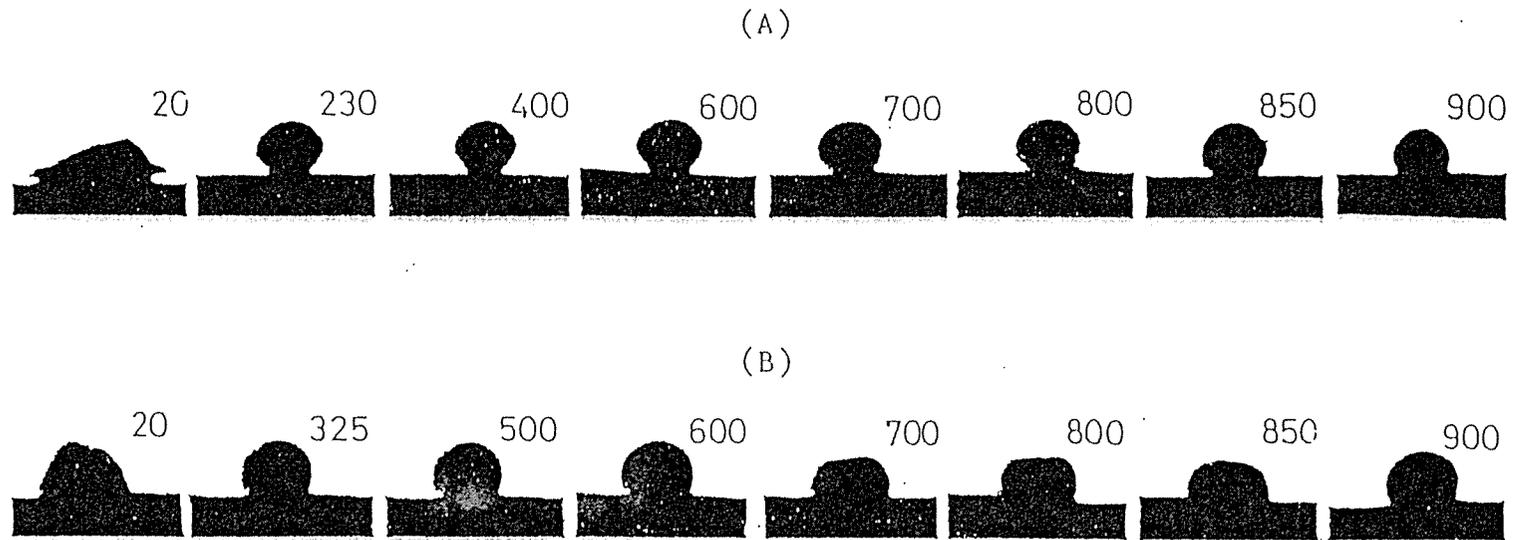


Fig. 3-11 Variation of side view of metal on PFC pellet as a function of heat treatment temperature in  $\text{CO}_2$ . (A), Sn metal; (B), Pb metal.

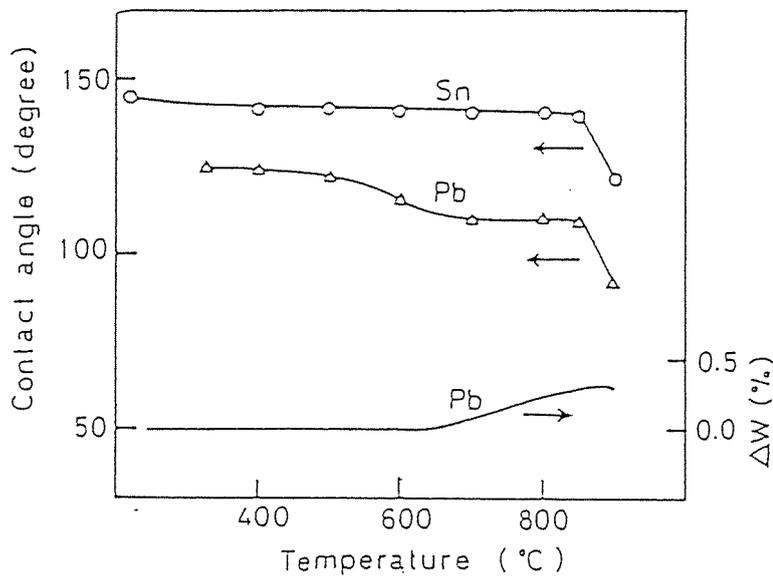


Fig. 3-12 Temperature dependence of contact angle of tin and lead metal on PFC pellet in  $\text{CO}_2$ , and TG curve for lead metal in  $\text{CO}_2$  (the lowest curve).

## (B) 光学顕微鏡によるガス化挙動の観察

接触角測定後の試料を光学顕微鏡により上方より観察したところ、PFCのガス化は金属のまわりから進み、金属と直接接触していない炭素質まで進行していた。こうした挙動は、ガス化反応に対するSn、Pb金属の触媒作用を考察するうえで重要である。そこで新たにPFCペレット上にSnまたはPb金属を置き、CO<sub>2</sub>中850℃で1～6時間保持したときのガス化挙動を光学顕微鏡により観察した。Fig.3-13はその結果を示す。PFCペレットのガス化反応は、金属のまわりから起こり、徐々に外側までガス化反応が進行している。Sn触媒を用いた場合、2時間後には金属のまわりに白色の物質を生成する。これをSEMで観察すると0.5 μm以下の微細な針状結晶が網目状に生成しており(Fig.3-14)、XRDの測定ではこの針状結晶はSnO<sub>2</sub>であった。同様の実験をPFCの代わりにグラファイトを用いて行った。この場合グラファイトはほとんど反応せず、SnO<sub>2</sub>の分散のみが認められる。グラファイト上でのSnO<sub>2</sub>の代表的な分散パターンをFig.3-15に示す。図中の数字はXMAにより測定したSnの相対感度である。Sn金属はその粒子からまわりの炭素質へ移動し、850℃で2時間保持したときおよそ3 mm移動しているのが認められた。

一方、Pb金属を用いたとき、SnO<sub>2</sub>金属の場合と異なり、触媒のまわりのPFCペレット上にはいかなるPb化合物も認められなかった。ところが、反応時間とともにPb粒子直径が0.76mm(1h)、0.67mm(2h)、0.55mm(4h)に減少していた。こうした粒子径の減少は、Pbの蒸気圧が850℃で20Pa<sup>24)</sup>を有することから、Pbの蒸発によるものであると考えられる。Pbの蒸発による炭素質への移動が炭素質と触媒との接触性を向上し、高いガス化活性を示す原因の一つと考えられる。Pbの気相移動によるガス化反応性の増大は、Ottoら<sup>11)</sup>も認めている。

## (C) 走査電子顕微鏡による触媒の分散性の観察

通常、触媒を用いた炭素質のガス化反応を効果的に進行するためには、反応温度域で炭素質と触媒との良好な接触状態を維持することが重要である<sup>1, 2, 13, 25)</sup>。しかし、本研究では触媒添加をモルター・グラインダーによる機械的混合法で行っているため、触媒の分散性は含浸法やイオン交換法に比べると決して良くない。走査電子顕微鏡(SEM)による測定では、触媒添加時における触媒

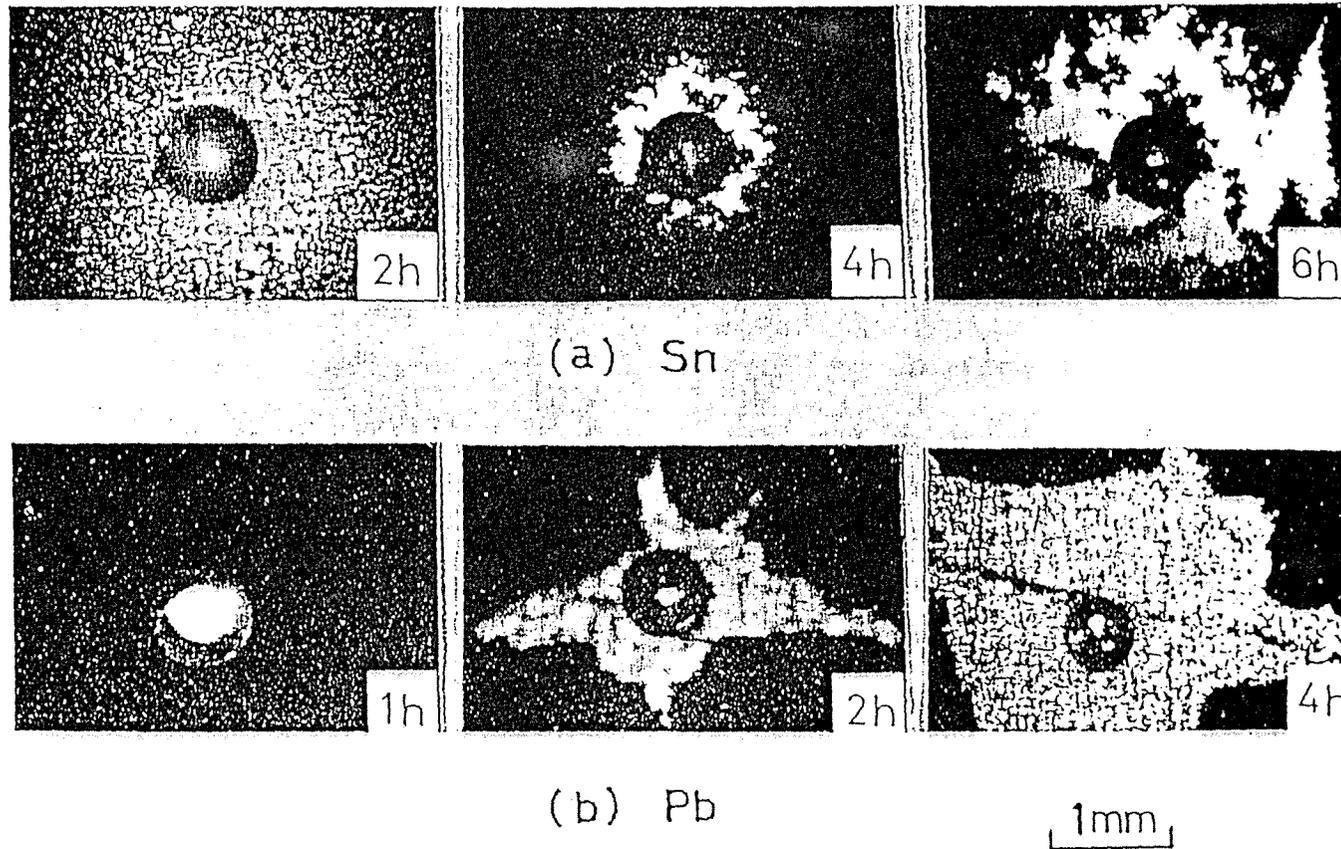


Fig. 3-13 Morphological change of PFC and catalyst during the CO<sub>2</sub>-gasification. (a), PFC-Sn; (b), PFC-Pb.

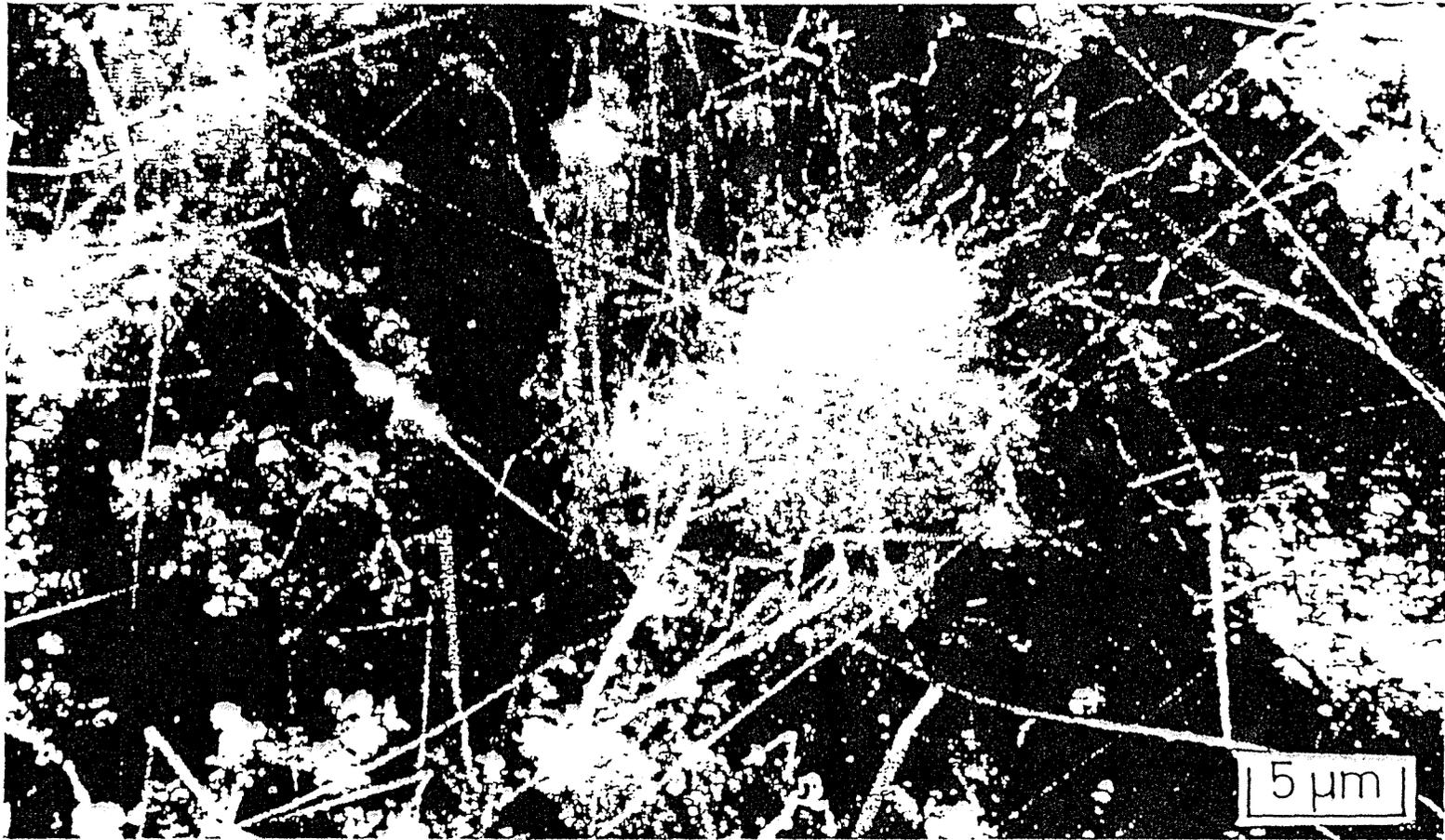


Fig. 3-14 Dispersed needle crystallite material on graphite by SEM

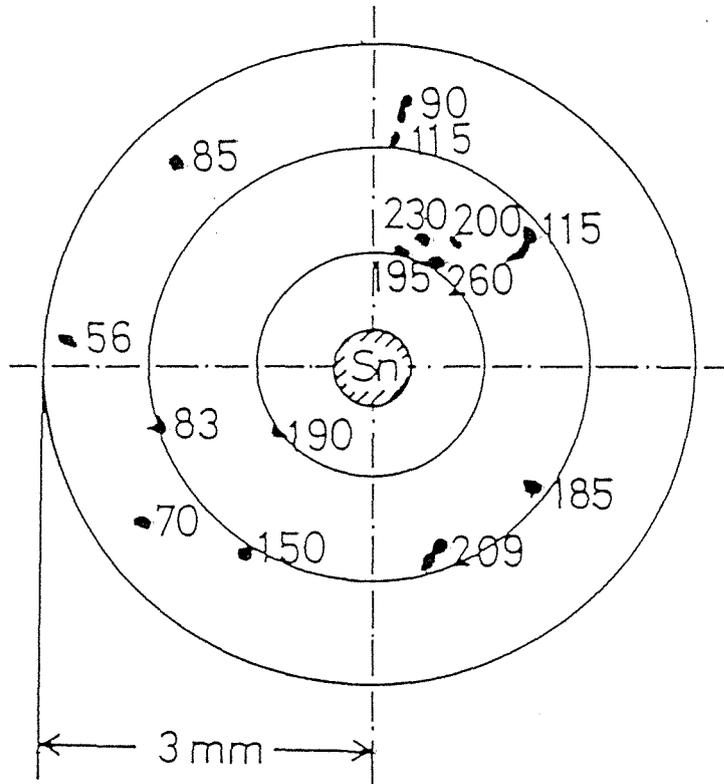


Fig. 3-15 Distribution density of stannic oxide over graphite determined by EDX.

The numbers are relative intensities of tin after 2 hr gasification.

や炭素質の粒子は、観察した視野によってばらつきが大きいですが、およそ $10\mu\text{m}$ 程度の粒子径のものが最も多いという結果であった。しかし、 $\text{SnO}_2$ を用いたとき、ガス化反応残渣中の触媒は $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度の球形粒子となり、ガス化前に比べて細かな粒子へ変化している。一般にガス化反応の進行あるいは不活性ガス中での加熱下で触媒粒子径が増大するが場合が多いが<sup>1,2)</sup>、 $\text{SnO}_2$ はガス化温度域において添加時よりも分散性が増加するという特殊な触媒と言える。このようなガス化過程での触媒粒子径の減少は $\text{Cu}_2\text{O}$ を用いたときにも認められた。

$\text{PbO}$ を用いたガス化残渣のSEMの観測でも、触媒は球形粒子として見られる。しかし、重量減少率がおよそ75%以上( $850^\circ\text{C}$ 、40min)のとき、触媒の球形粒子が観測されず、また、X線マイクロアナライザー(XMA)の面分析でもPb粒子が確認されなかった。 $\text{Pb}$ 金属の蒸発によるものであろう。

### 3・4 考察

#### 3.4.1 Sn、Pb触媒の化学形態と分散性

炭素質のガス化反応に対して、 $\text{SnO}_2$ は極めて高い触媒活性を示し(Fig.3-2)、また機械的な触媒添加でも含浸法と同等の触媒効果を示す場合が $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ について得られた。これはSn金属と $\text{SnO}_2$ が共存するという化学形態変化が関係しているとともに、ガス化温度域で触媒が良好な分散性を示すことに起因している。事実、機械的に添加した触媒はガス化過程で小さくなり、また、PFCペレット上のSn金属がまわの炭素質へ移動しているのが観測されている(Fig.3-13)。こうしたSn触媒の分散性向上は、Sn金属が炭素質への濡れ性を増大することや、炭素質表面を移動すること、などによるものでない(Fig.3-11)。 $\text{SnO}_2$ が加熱過程で炭素質や生成ガス(CO)によりSn金属に還元される、あるいはSn金属が $\text{CO}_2$ により酸化されて $\text{SnO}_2$ に変化する際にSnOを生成するためである。Sn、SnO、 $\text{SnO}_2$ の蒸気圧は、 $850^\circ\text{C}$ で夫々Sn: $1.3\times 10^{-4}\text{Pa}$ <sup>26)</sup>、SnO: $140\text{Pa}$ <sup>27)</sup>、 $\text{SnO}_2$ : $1.4\times 10^{-5}\text{Pa}$ <sup>28)</sup>であり、SnOの蒸気圧がSnや $\text{SnO}_2$ の値に比べて極めて高い値を有する。したがって、Sn触媒の分散性向上はSnOの気相移動によるものと考えられる。

PbOを用いたガス化反応性の増大もまたPbの蒸発によるものであろう。このことは、Fig.3-1に示した試料容器を用いたガス化実験から明らかとなった。すなわち、Table 3-2に示したように、ガス化前後のグラファイト、PFC、Pbを別々に秤量することにより夫々の重量変化速度を求めた結果、CO<sub>2</sub>ガス化によるグラファイトの重量減少の速度は0.015~0.017mg/mg/hとなり、Pb金属の有無によらずほぼ一定である。これに対してPFCのガス化速度は、Pb金属を用いないとき0.117mg/mg/hであるが、Pb金属が存在すると0.304mg/mg/hと2倍以上増大する。注目すべきことは、Pb金属がグラファイトにより隔離された状態でもPFCのガス化活性が増加することである。Pb金属がガス化温度域で蒸発しPFCへ移動するためである。このとき、Pbの減少速度は0.187mg/mg/hであった。

炭素質の接触ガス化は、固体-気体反応を固体触媒によって反応が促進されるので炭素質と触媒との良好な接触性を維持することが望ましいことは言うまでもない。ガス化温度まで加熱したSnO<sub>2</sub>触媒をSEMにより観測した結果では、CO<sub>2</sub>の加圧下では触媒平均粒子径が小さくなっている(Table 3-3)。SEMで観察できる触媒がガス化反応に有効に作用するかどうかは疑わしいが、少なくともCO<sub>2</sub>加圧下での触媒の分散性が向上していることが明らかである。SEMで観測される単位表面積あたりの触媒量は、CO<sub>2</sub>圧力の高いほど少ない傾向にある。しかし、これらの試料中の炭素を空气中815℃で燃焼した残渣より求めた触媒量(SnO<sub>2</sub>)は、CO<sub>2</sub>圧力と無関係に当初の添加量に一致している。Sn触媒が極めて小さな粒子として存在し、SEMによる観測が不可能な程度まで細分化していること、触媒の一部が炭素質内部に移動していること、などのためと考えられる。

PbOを用いたときには、SnO<sub>2</sub>の場合のような粒子径の変化が見られないが、CO<sub>2</sub>加圧下の残渣中には所定視野内に多くの触媒粒子が認められた。1000℃までのガス化後に存在する触媒量は、500℃で炭素質を燃焼して求めると、もとの触媒添加率の0.5atomic%に対して、0.05 atomic%(1 atm)、0.17 atomic%(5 atm)、0.45 atomic%(25 atm)となり、CO<sub>2</sub>加圧下で触媒の損失が少なかった。このことはPb金属の蒸発が加圧下ほど抑制されていることからわかる(Fig. 3-16)。

Table 3-2 Rate of weight decrease of PFC, lead metal and graphite during the gasification at 900°C in the apparatus shown in Fig. 3-1.

System	Initial weight (mg)	Rate of weight decrease (mg/mg/h)
1. Graphite	40.8	0.015
2. Graphite	40.0	0.017
PFC	10.9	0.117
3. Graphite	39.3	0.017
PFC	10.3	0.304
Pb metal	3.4	0.187

Table 3-3 Mean diameter and the number of  
 perticles per  $100 \mu\text{m}^2$ .

Catalyst	Pressure	$\overline{D_p}$ ( $\mu\text{m}$ )	n (number/ $100\mu\text{m}^2$ )
SnO <sub>2</sub>	1 atm	0.57	9
	5 "	0.24	14
	25 "	0.14	22
PbO	1 atm	0.68	3
	5 "	0.59	14
	25 "	0.62	30

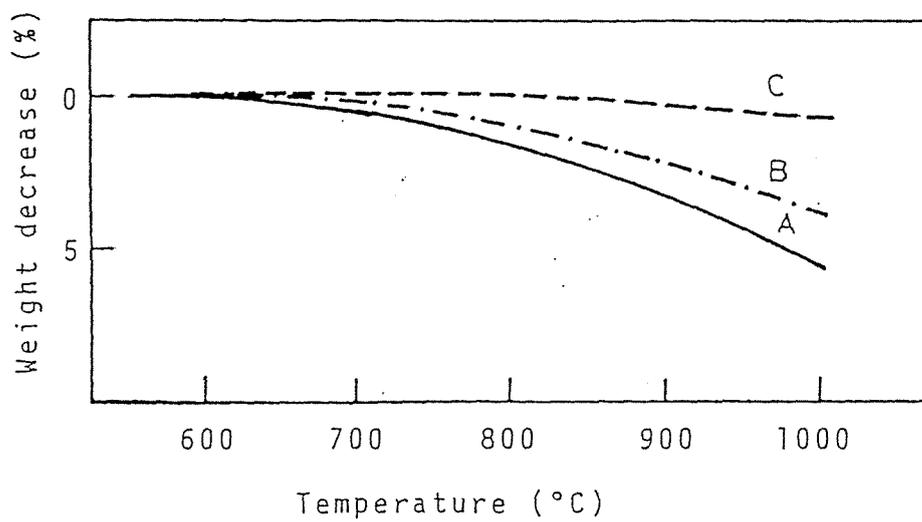
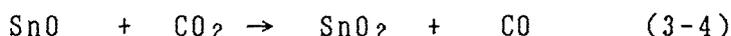
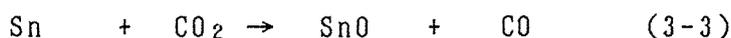


Fig. 3-16 TG curves for lead metal at various pressures of N<sub>2</sub>.

A, 1.0 atm; B, 5.9 atm; C, 25.3 atm.

### 3.4.2 触媒形態変化とガス化反応過程

炭素質のCO<sub>2</sub>ガス化反応に対するSnO<sub>2</sub>の触媒作用について、触媒の化学形態や分散性の変化および熱力学的見地から考察した。SnO<sub>2</sub>を用いたCO<sub>2</sub>ガス化反応は次のように表わせる。



これらの反応の850°CでのGibbsの自由エネルギーは、-12.5kcal/mol(3-1)、-8.1kcal/mol(3-2)、+2.3kcal/mol(3-3)、+2.6kcal/mol(3-4)である<sup>29)</sup>。(3-1)および(3-2)式の自由エネルギーはマイナスであり、これらの反応が容易に進行することはTPXRDの測定より確認している(Fig.3-8)。(3-3)および(3-4)式のSnおよびSnOの酸化反応の自由エネルギーはプラスであるが、CO<sub>2</sub>が充分に存在するとき右方向へ進行することをTGにより確認している(Fig.3-17)。SnO<sub>2</sub>触媒の酸化あるいは還元性は、炭素質との接触性やCO<sub>2</sub>分圧に依存する。CO<sub>2</sub>ガス化に対するSnO<sub>2</sub>の触媒作用は、酸化-還元サイクルによるものであろう。

PbOの触媒作用も酸化-還元サイクルによると考えられる。PbOの炭素によるPb金属への還元はTPXRDで認められ、Pb金属のCO<sub>2</sub>によるPbOへの酸化もまたTGの測定で確認している。

### 3.5 まとめ

本章では、アルカリ、アルカリ土類金属以外の16種類の金属酸化物(Cu<sub>2</sub>O、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoO、NiO)を炭素質に添加し、CO<sub>2</sub>による常圧および加圧ガス化反応を行った。昇温X線回折を用いてガス化温度での触媒の化学形態変化を調べ、ガス化活性との関連を明らかにした。

また、CO<sub>2</sub>ガス化で高い触媒活性を示すSnO<sub>2</sub>およびPbOについて、化学形態、触媒作用、炭素との接触性について詳しく検討した。その結果、つぎのことが明らかになった。

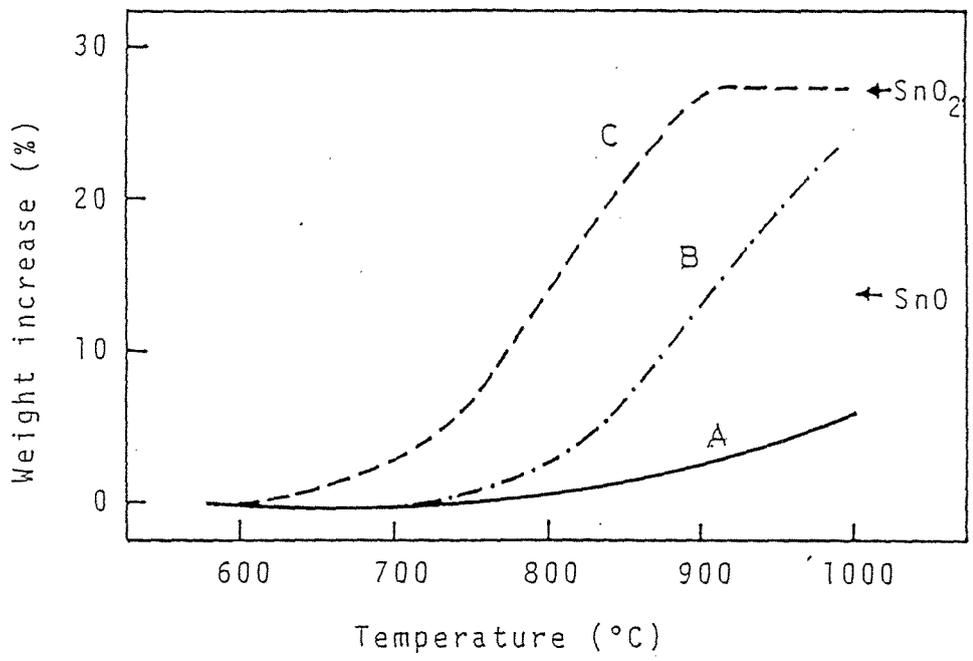


Fig. 3-17 TG curves for tin metal at various pressures of  $\text{CO}_2$ .

A, 1.0 atm; B, 5.9 atm; C, 25.3 atm.

1) 16種の金属酸化物のうち、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoO}$ および $\text{NiO}$ が触媒効果を示し、このなかで $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ が高い触媒活性を示す。

2)  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ を添加した石炭チャーのガス化活性は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を多く含むものの触媒活性は小さい。触媒が灰分中の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応するためである。

3)  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ は、炭素質の共存するガス化温度域で金属あるいは酸化物に変化する。一方、 $\text{CO}_2$ 加圧ガス化では、触媒の化学形態が $\text{CO}_2$ 圧に依存して大きく変化し、それに伴って触媒活性も変化することを見い出した。 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ は酸化数の変化を通してガス化反応を促進する。

4)  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ はガス化温度域で熔融金属として存在するが、これらの金属は高温でも炭素質に濡れ広がることはない。中間生成物 $\text{SnO}$ や金属 $\text{Pb}$ が比較的高い蒸気圧を有し、これらが気相移動によりまわりの炭素質に分散するため接触性が向上し、ガス化反応性を増大する。

5) スズ触媒について、出発物質の異なるときにも同じ触媒活性が得られ、また、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ では機械的な触媒混合でも含浸法と同等の触媒効果を示すことを見い出した。いずれの化合物でもガス化温度域で同じ化学形態であること、そして中間生成物 $\text{SnO}$ の気相移動により同程度の分散性が得られるためである。単純な触媒添加でも触媒効果を十分発揮できれば、触媒添加プロセスの簡略化の面で有利である。

## 引用文献

- 1) Walker, P.L.Jr., Shelef, M., and Anderson, R.A., Chem. Phys. Carbon, 4, 284 (1968)
- 2) McKee, D.W., Chem. Phys. Carbon, 16, 1 (1981)
- 3) Marsh, H. and Adair, R.R., Carbon, 13, 327 (1975)
- 4) Tamai, Y., Watanabe, H., and Tomita, A., Carbon, 15, 103 (1977)
- 5) Tuddenham, W.M. and Hill, G.R., Ind. Eng. Chem., 47, 2129 (1955)
- 6) Gallagher, J.T. and Harker, H., Carbon, 2, 163 (1964)
- 7) Rakszawski, J.F. and Parker, W.B., Carbon, 2, 53 (1964)
- 8) McKee, D.W., Carbon, 8, 623 (1970)
- 9) Haynes, W.P., Gasior, S.J., and Forney, A.J., Adv. Chem. Ser., 131, 179 (1974)
- 10) Harris, P.S., Feates, F.S., and Reuben, B.G., Carbon, 11, 545 (1973)
- 11) Otto, K., Lehman, C., Bartosiewicz, L., and Shelef, M., Carbon, 20, 243 (1982)
- 12) Wilks, K.A., Gardner, N.C., and Angus, J.S., Preprints of Fuel Chem. div., ACS, 170th Mtg 20(3) 52 (1975)
- 13) 富田 彰、燃料協会誌、58, 332 (1979)
- 14) 宝田恭之、富田 彰、化学工学、46, 408 (1982)
- 15) Eakmann, J.M., Kalina, T., and Nahas, N.C., Prepr. Southwest Catalyst Society Houston, March (1976)
- 16) Nankervis, J.C. and Furlong, R.B., Fuel, 59, 425 (1980)
- 17) 横山慎一、奥谷猛、長谷川義久、吉田諒一、石井忠雄、燃協誌、59, 250 (1980)
- 18) 尾崎純一、芳賀哲也、西山誼行、燃協誌、65, 187 (1986) (1984)
- 19) 大塚康夫、富田 彰、玉井康勝、第18回石炭科学会議論文集、P.297 (1981)
- 20) Tomita, A., Higashiyama, K., and Tamai, Y., Fuel, 60, 103 (1981)

- 21) Willson, W.G., Sealock, L.J., Hoodmaker, F.C., Hoffman, R.W., Stinson, D.L., and Cox, J.L., Adv. Chem, Ser., 131, 203 (1974)
- 22) Cox, J.L., Sealock, L.J., and Hoodmaker, F.C., Energy source, 2, 83 (1975)
- 23) Naidich, Ju.V., "Surface and Membrane Science" Edited by Cadenhead, D.A. and Danielli, J.F., Vol.14, p.353. Academic Press, New York (1981)
- 24) Waldschmidt, E., Metall. 10, 1126 (1956)
- 25) 西山誼行、触媒、21, 160 (1979)
- 26) Spandau, H. and Kohlmeyer, E.J., Z.Anorg.Allgem.Chem., 245, 65 (1974)
- 27) Turkdogan, E.T. and Vinters, V., Carbon, 10, 97 (1972)
- 28) Kelley, K.K., U.S.Bur.Mines Bull., 383, 1 (1935)
- 29) CRC Handbook of Chemistry and Physics Edited by Weast, R.C. Vol.63 p.D-52. CRC Press, New York (1982)

## 第4章 ニッケル化合物の触媒作用

### 4.1 序

炭素質のガス化反応を効果的に進めるため触媒を用いる試みが行われている<sup>1, 2)</sup>。接触ガス化反応では、低温度で高いガス化速度を得ることが望まれる。触媒添加によってもたらされる反応温度の低下を触媒活性の指標として表すと、アルカリ金属塩のなかで高い触媒活性を示すと言われている $K_2CO_3$ を用いた場合、反応温度が $200^\circ C$ 程度低いとき無触媒ガス化と同じ重量減少率を与えるが<sup>3)</sup>、他のアルカリ金属やアルカリ土類金属塩では小さな温度低下しか得られない<sup>4)</sup>。ところが、Ni触媒は $500^\circ C$ 付近の低温度から炭素質のガス化反応性を増大するという特徴を有するので、このときの反応温度の低下は $300^\circ C$ 以上にも達する<sup>1, 2, 5)</sup>。しかし、Ni触媒によるこの低温ガス化は、炭素質の特性やNi化合物により大きく異なる。褐炭や活性炭などでは、炭素質中に存在する-OH、-COOH基にイオン交換的に $Ni^{2+}$ が導入され良好な触媒の分散性を示し、低温度域で高い活性が得られるが、高温度で熱処理したりグラファイト化した炭素質では、低温度域で全く活性を示さない<sup>5-7)</sup>。また、Ni化合物によっても低温度域の触媒活性が異なる<sup>8, 9)</sup>。 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Ni(CH_3COO)_2$ は低温度で高い触媒活性を示すが<sup>8)</sup>、 $NiCO_3$ は低温活性を示さない<sup>10)</sup>。一方、Ni触媒を用いた低温ガス化では、ある程度反応すると反応が停止し、低温度域で完全にガス化することが困難である<sup>1, 2, 5, 6)</sup>。Ni触媒による低温活性は、炭素質、触媒種、触媒添加法などによらず恒常的に起こることが望ましいが、一部の炭素質や触媒種などのごく限定された条件でのみ起こるといふ普遍性に乏しい欠点があるとともに、この温度域での重量減少率にも限界があるなどの問題を残している。

しかし、熱処理した炭素質にNi触媒を機械的に添加した場合にも、低温ガス化活性を示す場合があることをわれわれは見出した。NiOは高温度域でわずかな活性を示すにすぎないが、同じ条件で $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ を添加したとき、 $520 \sim 800^\circ C$ と $850^\circ C$ 以上の2つの温度域でガス化反応が起こり、 $800^\circ C$ 以下の低温度域の重量減少率が70%にも達した。Ni触媒がガス化反応性を増大するのは、Ni金属の還元状態であることが知られており、NiOと $Ni(CH_3COO)_2$ との触媒効果

がガス化温度域でのNi塩の化学形態の差から説明できる。Ni化合物、ガス化剤、CO<sub>2</sub>圧力などのガス化条件により触媒の化学形態が異なり、これがガス化活性を左右すると考えられるが、この関係を詳しく検討したものは見当たらない。

熱処理した炭素質に機械的に触媒を添加したときにも低温ガス化が起こる例はこれまでの研究で見られていない。このガス化系では触媒の分散性が良いとは言いがたく、Ni触媒による低温活性が触媒の分散性のみに<sup>ず</sup>なく、他の因子に支配されていることを暗示している。したがって、こうした系でなぜ低温活性を示すかについて詳しく検討する必要がある。また、熱処理した炭素質でも低温活性が認められることは、一部の炭素質でのみ低温ガス化が起こるというこれまでの限界を突破する可能性があることを示しており、炭化度の高い石炭、重質油、石炭液化残渣などにも低温ガス化の適用範囲を拡大できる可能性があるのも興味深い。

本章では、高温で熱処理した炭素質に5種類のNi化合物を機械的に混合したもののCO<sub>2</sub>ガス化に対する触媒活性を比較した。そして触媒の化学形態変化を昇温X線回折法により調べ、Ni金属への還元性と500~600℃領域での低温ガス化活性との関連を検討した。さらに、低温度域の重量減少率を100%とするものの可能性について調べた。

## 4. 2 実験

### 4.2.1 試料

炭素質には、第2章と同じPFCおよび4種類の石炭チャーを用いた。触媒には、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O およびNiOの5つのNi化合物を選んだ。これらの化合物は市販のもので、とくに精製は行わなかった。

### 4.2.2 触媒添加

炭素質に対する触媒添加は、モルター・グラインダーにより1時間混合・粉碎するという機械的な方法で行った。触媒濃度は、とくにことわらない限りチャー中の炭素分に対し0.5 atomic%とした。

### 4.2.3 ガス化反応

Ni触媒を混合した炭素質のガス化反応は、熱天秤（CO<sub>2</sub>常圧：島津TG-20、CO<sub>2</sub>加圧：島津RT-1HP）を用いて行った。ガス化実験の詳細は、第2章と同じなので省略する。

### 4.2.4 触媒の化学形態

Ni化合物単独の熱分解について、CO<sub>2</sub>下で10°C/minの昇温速度で加熱したときの重量変化を熱天秤を用いて調べた。また、炭素質が存在しているときの触媒の化学形態変化は、昇温X線回折(TPXRD)装置を用いて調べた。このときの走査角度の範囲は、Ni金属の回折線( $d=2.034\text{\AA}$ 、Cu管球を用いたとき $2\theta:44.5^\circ$ )を調べるため $2\theta:42\sim 47^\circ$ の範囲に設定した。TPXRD実験の詳細は、第2章と同じなので省略する。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 ニッケル化合物の触媒活性

#### (A) 炭素質の常圧ガス化反応

Fig.4-1は、種々のNi化合物を添加したPFCのCO<sub>2</sub>ガス化反応のTG曲線を示す。Ni化合物の種類によりCO<sub>2</sub>ガス化の反応開始温度や重量減少率は大きく異なっている。すなわち、PFCのCO<sub>2</sub>ガス化反応は、520~650°Cから起こり800°C付近で停止する低温度域の反応に引き続き850°C以上の高温度域で再びガス化が起こるもの、および約850°C以上でのみ起こるものの二つのタイプに分類される。低温ガス化反応は、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>OおよびNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを用いたときに認められ、このときの低温度領域の重量減少率は、70% (NiCH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、50%(NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)、40%(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)である。この低温度領域の重量減少率の順序はガス化反応の開始温度の序列とも一致している。これらの化合物を用いたときの高温度域での重量減少率はわずか15%以下である。これに対してNi<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>OおよびNiOは、低温度域のガス化反応が認められず、高温度域でわずかな活性を示すにすぎない。Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>Oによるガス化は、約880°Cから急速な反応が起こり、880~900°Cまでの狭い温度域で12%の重量減少率を示す。その後反応は穏やかになり、900~1000°C

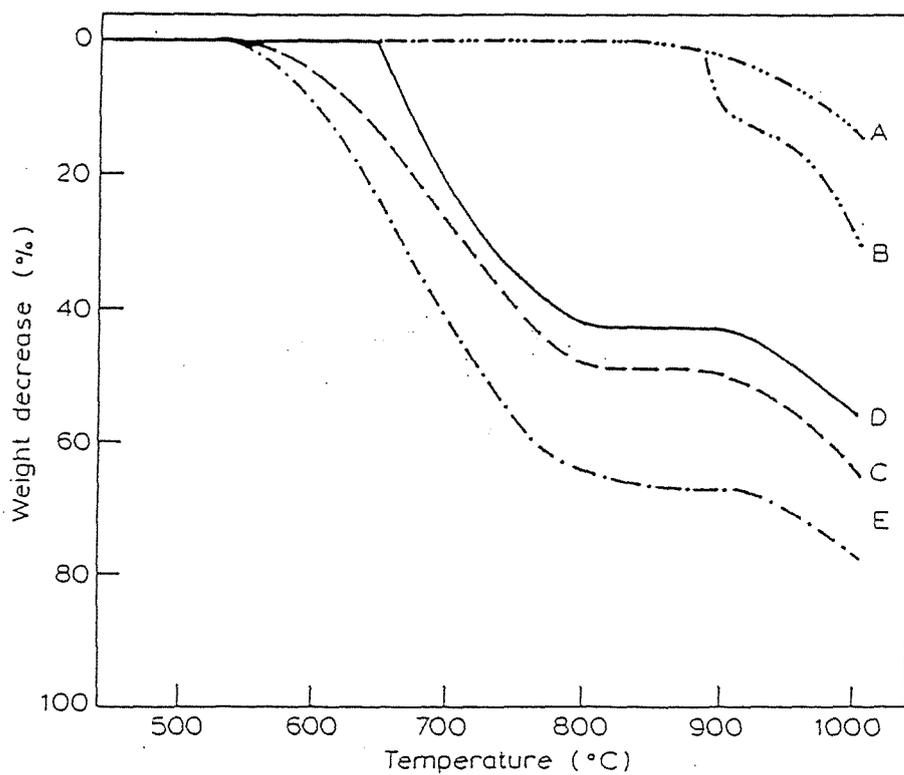


Fig. 4-1 TG curves for PFC mixed with various nickel compounds in  $\text{CO}_2$ .

A,  $\text{NiO}$ ; B,  $\text{Ni}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; C,  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 D,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; E,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

の温度範囲で20%の重量減少率が得られる。NiOは850℃以上でガス化反応性を増大するが、1000℃までにわずか15%の重量減少率が得られるのみである。

通常、高温度で処理した炭素質は、表面官能基を失い、良好な触媒の分散性が得られず、Ni触媒による低温活性が見られないと言われているが<sup>5,7,8)</sup>、本研究の結果のように、1000℃の高温度で熱処理した炭素質にNi化合物を機械的に混合したときにも500℃付近の低温度域で極めて大きい触媒活性を示すことは注目すべきことである。

低温度域の重量減少率は、Ni添加量に大きく依存することが見いだされている<sup>5,9,11)</sup>。先の結果で最も高活性を示したNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを数段階の濃度に機械的に添加したPFCの触媒活性の変化を調べ、低温度域での完全ガス化の可能性について検討した。触媒濃度は、0.2、0.5、1.0および2.0 atomic%(as Ni metal)とした。0.2 atomic%以上のNi触媒を添加したPFCのガス化反応は、およそ520℃付近から起こり、触媒量の増加とともに800℃以下の低温度域の重量減少率は増大し、2.0 atomic%のとき98%となった(Fig.4-2)。一般に、Ni触媒を用いたガス化では、ある程度反応すると急速にその活性を失うことが認められている<sup>1,2,5,6)</sup>。2.0 atomic%のNi触媒を添加したとき、触媒活性を失うことなく低温度領域でほぼ100%の重量減少率が得られる。しかし、高い重量減少率を得るためには2.0 atomic%(10.4wt%)もの多くの触媒が必要であり、より少ない触媒量で高い活性を得る方法の確立が望まれる。

つぎに、Ni触媒による低温ガス化がCO<sub>2</sub>中のみでなくH<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oなど他のガス化剤でも起こるかどうかを調べた。Fig.4-3は、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を添加したPFCのH<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oガス化反応のTG曲線を示す。なお、この図にはCO<sub>2</sub>ガス化の結果も併せて示した。ガス化剤によりPFCのガス化反応の開始温度や重量減少率などが異なる。すなわち、H<sub>2</sub>ガス化では、520～650℃の温度域の速い反応と650℃以上の遅い反応の2段階に認められ、CO<sub>2</sub>ガス化と同様のパターンを示す。このときの低温度域の重量減少率は45%となり、CO<sub>2</sub>ガス化の70%に比べて小さい値である。これは昇温ガス化という実験方法で行っているため、反応温度の上昇に伴うCH<sub>4</sub>生成の熱力学的不利性が低温の重量減少率の低い原因の一つと思われる。

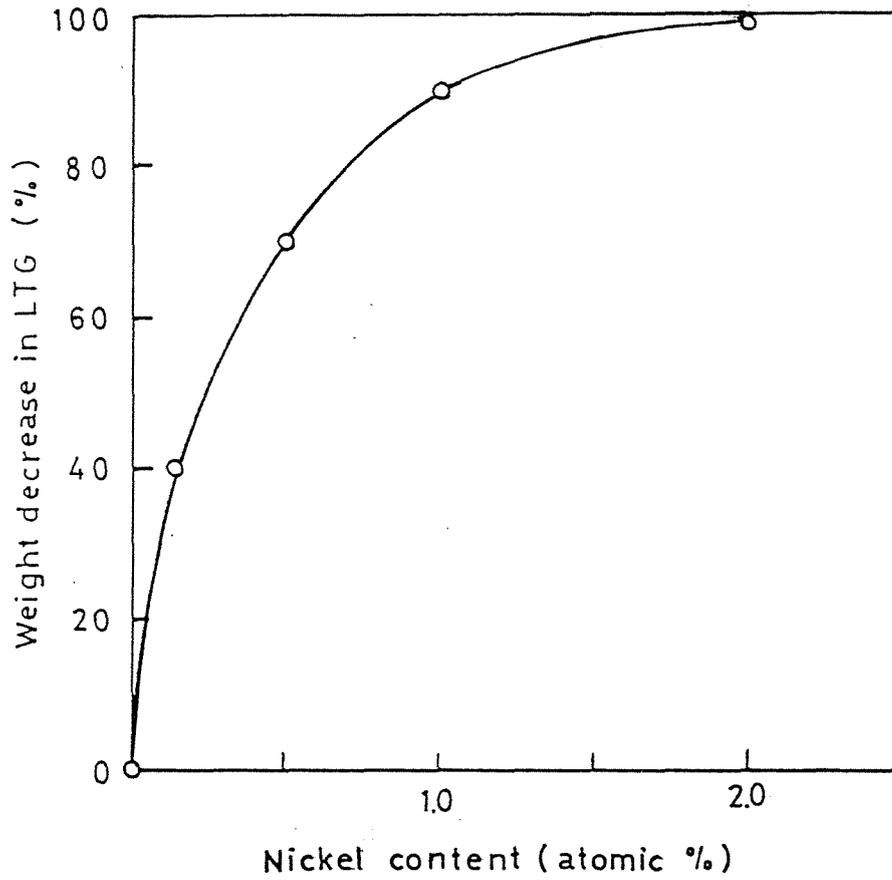


Fig. 4-2 Effect of Ni loading in graphite on the gasification in the low temperature range 500-800°C in CO<sub>2</sub>.

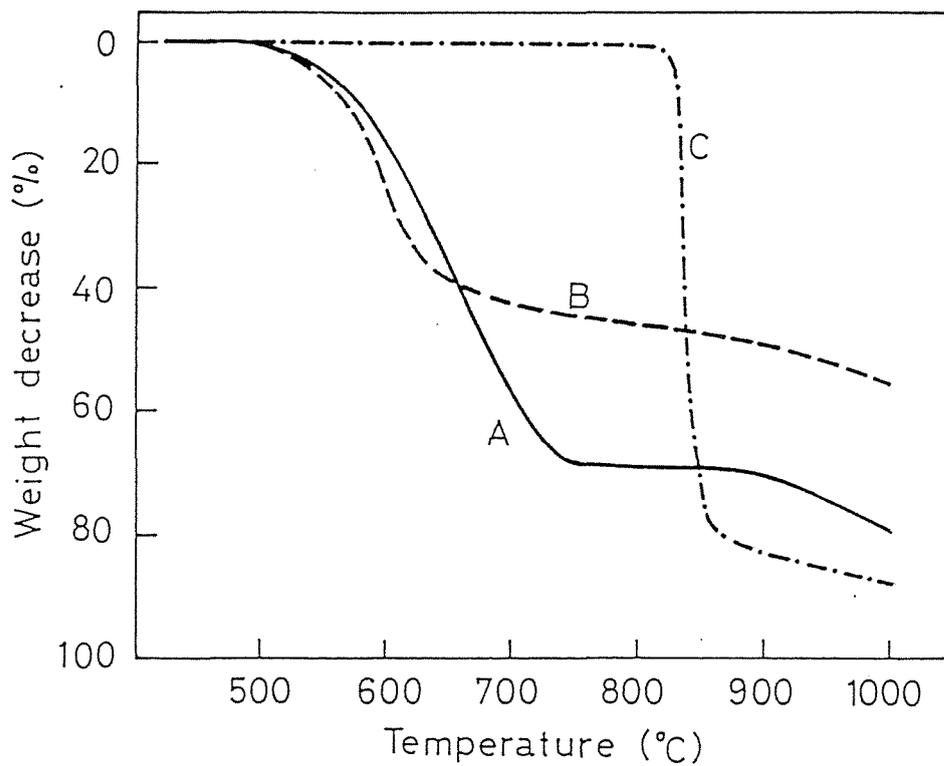


Fig. 4-3 Effect of gasifying agents for PFC mixed with nickel acetate.

A,  $\text{CO}_2$ ; B,  $\text{H}_2$ ; C,  $\text{H}_2\text{O}$ .

一方、650～1000℃の高温域の重量減少率はわずか10%である。

これに対して、H<sub>2</sub>Oガス化反応は、830℃以上の高温域の反応のみであり、830～860℃の狭い温度範囲で80%の極めて急激な変化を示し、H<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>ガス化のプロファイルと異なっている。このようなガス化剤の違いによる活性の差異は、触媒の化学形態が異なるためと考えられる。

Ni触媒による低温ガス化活性が、PFC以外の石炭チャーでも認められるのか、その反応性はどの程度であるかを熱天秤を用いて調べた。Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を添加した石炭チャーの低温ガス化反応は450～600℃の温度域で起こるが、この温度域の重量減少率はYLC、TYCでは2%、TKCやGVCでは0%である。石炭チャーの低温域における重量減少率は無機物を含まないPFCの70%に比べて著しく小さい。

#### (B) 炭素質のCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応

PFCのCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応に対するNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>の触媒活性を高圧熱天秤を用いて調べた。その結果をFig.4-4に示す。CO<sub>2</sub>下1 atmのガス化反応は、先に示したFig.4-1の結果とは反応装置、試料量、昇温速度などが違うため、ガス化反応温度域や重量減少率が若干異なっている。高圧熱天秤によるCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応は、520～750℃と850℃以上の2段階の反応として認められている。低温度でのガス化反応はCO<sub>2</sub>加圧下で若干高い温度から起こる。このときの重量減少率は60%(1 atm)～65%(25 atm)とほとんど同じ値となる。これに対して850～1000℃の高温域の重量減少率は、12%(1 atm)、21%(5 atm)、30%(25 atm)であり、無触媒ガス化の重量減少率を差し引いたときにも、CO<sub>2</sub>圧の高いほど大きな値となっている。

一方、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>を添加したPFCの加圧ガス化反応は、800℃以下の低温度では認められず、850℃(1 atm)、865℃(5 atm)、885℃(25 atm)から起こるといように、CO<sub>2</sub>圧の大きいとき反応開始温度が若干高くなっている。このときの重量減少率は、900℃まで約12%の一定となる。その後引続いて起こる反応は、1000℃までの重量減少率がそれぞれ25%(1 atm)、45%(5 atm)、60%(25 atm)となり、CO<sub>2</sub>加圧下で大きな値を示す。

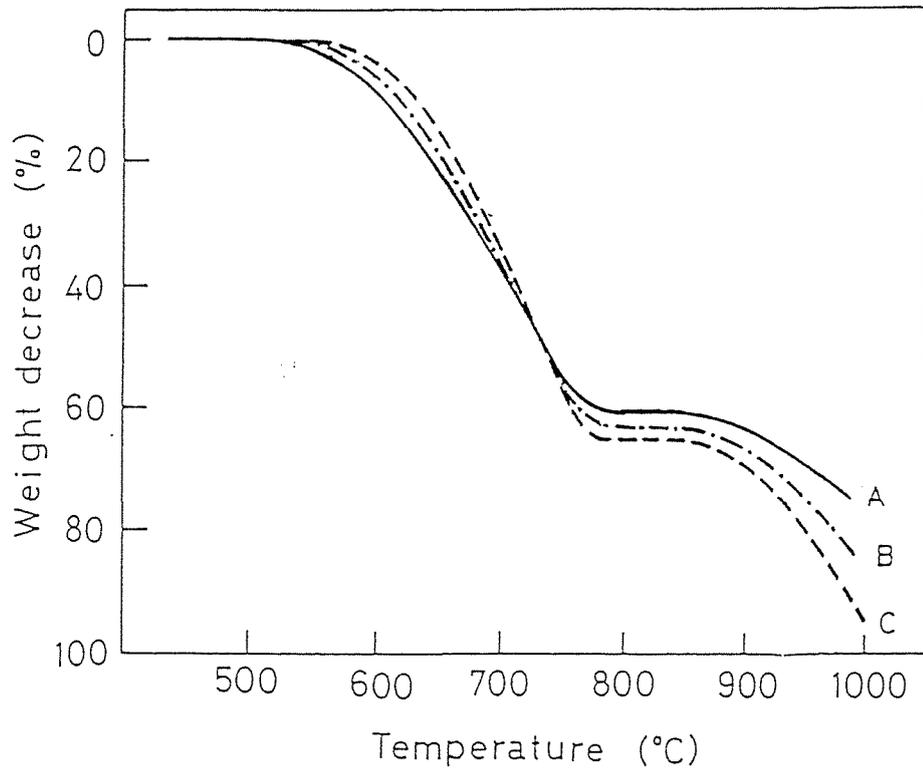


Fig. 4-4 TG curves for PFC mixed with nickel acetate at various pressures of  $\text{CO}_2$ .  
A, 1 atm; B, 5 atm; C, 25 atm.

つぎに、石炭チャーを用いたCO<sub>2</sub>加圧ガス化反応に対するNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>の触媒効果を調べた。YLCでは465～600℃の低温度でわずか2%の重量減少率を示すのみであり、CO<sub>2</sub>加圧ガス化でもこの値は変わらない。850℃～1000℃の温度範囲ではそれぞれ45%(1 atm)、60%(5 atm)、88%(25 atm)となり、同一条件での無触媒ガス化の重量減少率を引いても、CO<sub>2</sub>圧の高いとき大きい減少率を示す。GVCを用いたとき低温度の重量減少率は0%であり、高温度域の効果はYLCと同様の傾向であった。

#### 4.3.2 ニッケル化合物の化学形態

##### (A) ニッケル化合物の熱分解

Ni化合物によりガス化反応性が異なる原因の一つはガス化温度域での触媒の化学形態が異なるためである。このことを確かめるため、先ずNi化合物を加熱したときの化学変化を熱天秤を用いて調べた。Fig.4-5は、Ni化合物単独をCO<sub>2</sub>中で加熱したときのTG曲線を示す。重量変化あるいは生成物よりNi化合物の熱分解は3つのパターンに分類される。

① 加熱したときにも何ら変化がないもの：NiOがこれに相当する。

② 酸化物を生成するもの：Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>Oである。

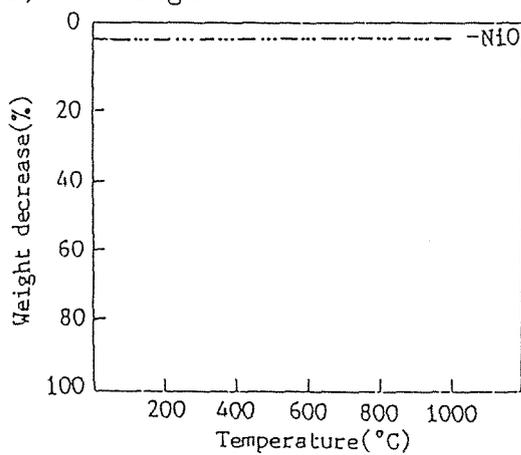
Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>Oは、約100℃付近から脱水反応が起こり、夫々400℃および500℃付近でNiOを生成する。

③ 金属Niを生成するもの：Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oである。

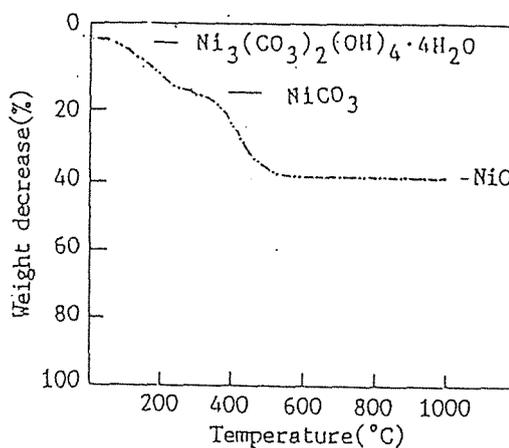
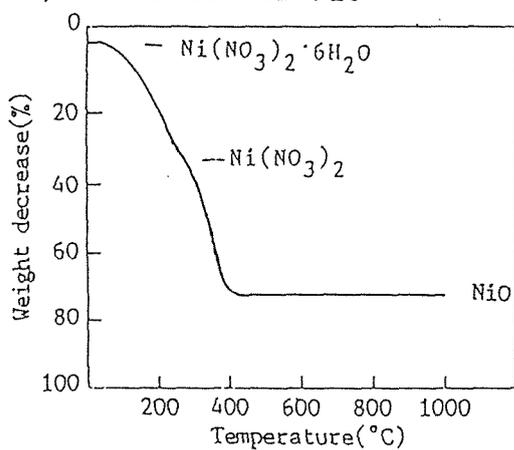
Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oは、脱水後500℃付近でNi金属に還元される。その後約600℃以上でCO<sub>2</sub>により徐々に酸化されNiOを生成する。これらの化合物は他のNi化合物より高い活性を示す可能性がある。何故ならば、H<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>ガス化においてNi触媒がガス化活性を示すのは還元状態のときであり、これらの化合物は炭素質が存在しないときにもNi金属に還元しているからである。

つぎに、ガス化剤の違いによる活性の差を明らかにするため、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O単独をH<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O下で加熱したときの熱分解挙動を熱天秤により調べた。その結果をFig.4-6に示す。H<sub>2</sub>下では、約500℃でNi金属の生成に相当する重量減少が見られ、それ以上の温度で変化しない。CO<sub>2</sub>下では、およそ500

1) Unchange



2) Formation of NiO



3) Formation of Ni

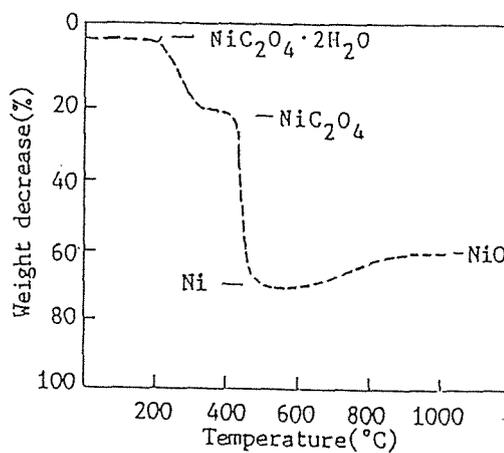
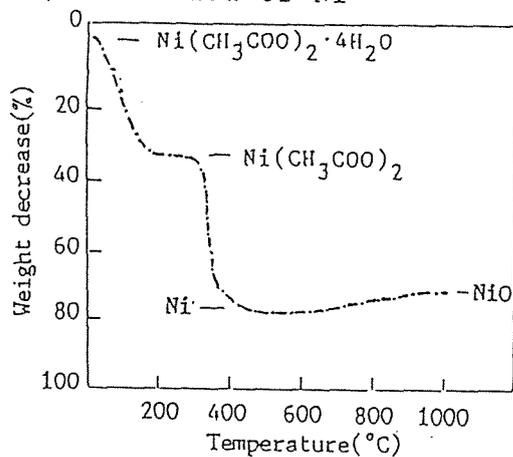


Fig. 4-5 TG curves of various nickel compounds in CO<sub>2</sub>.

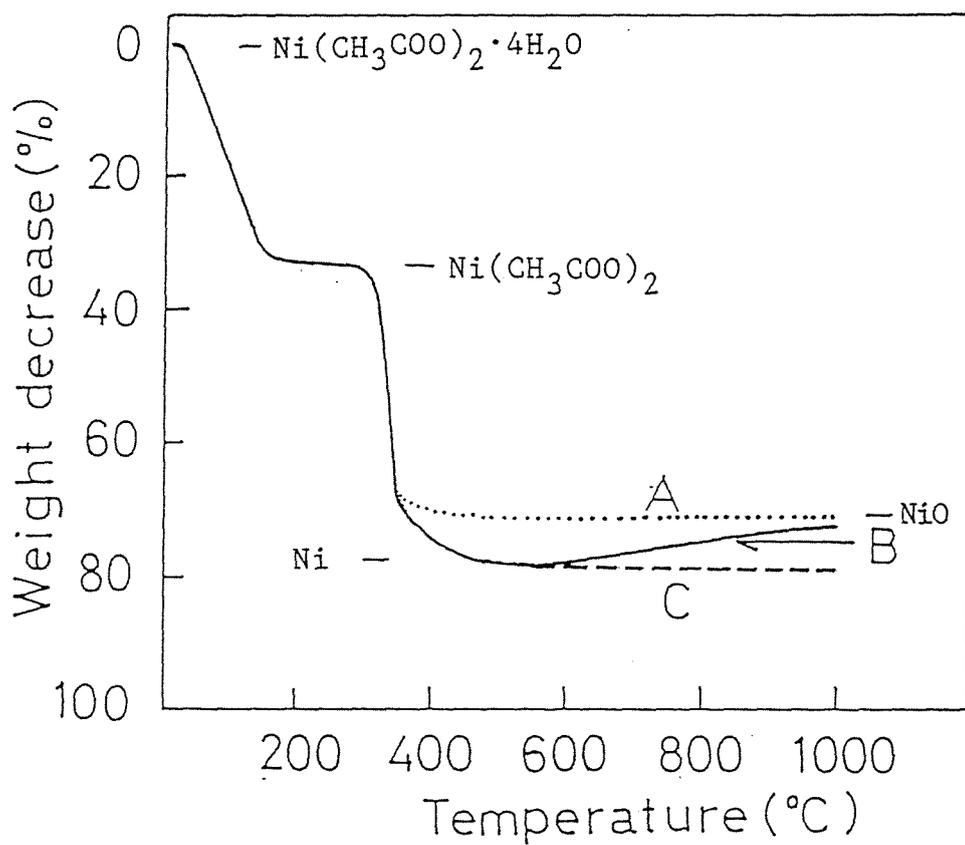


Fig. 4-6 TG curves of nickel acetate in  $\text{H}_2\text{O}$ (A),  $\text{CO}_2$ (B) and  $\text{H}_2$ (C).

℃でNi金属へ還元されるが、約600℃以上からCO<sub>2</sub>酸化による重量増加が起こる。このように、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>下ともNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>は低温度でNi金属を生成している。これに対して、H<sub>2</sub>O下では約350℃付近でNiOへの変化に相当する重量減少が起こるのみであり、この温度以上で何の変化も見られない。

さらに、CO<sub>2</sub>加圧下でのNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの熱分解挙動を高圧熱天秤により調べた。その結果をFig.4-7に示す。Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの熱分解は、脱水、Ni金属への還元およびNiO生成の3段階の反応として起こり、これらの反応におよぼすCO<sub>2</sub>圧の効果に若干の差が認められる。100℃付近からの脱水反応は、CO<sub>2</sub>圧の高いほど高温度側に移動する。Ni金属の生成は、CO<sub>2</sub>圧力と無関係に約500℃で認められる。さらに、650℃以上でNi金属からNiOの変化はCO<sub>2</sub>圧の高いほど促進され、XRDにより調べた1000℃までの加熱生成物は、1 atmおよび5 atmではNiとNiOとの混合物であるが、25 atmではNiOのみであった。

このようにNi触媒の化学形態変化はNi化合物、ガス化剤、CO<sub>2</sub>圧力によって異なる。しかし、実際のガス化では、Ni触媒は炭素質が存在しているので、この状態でNi触媒がどのような化学形態を示すかが重要であることは言うまでもない。

#### (B) 炭素質中の触媒の化学形態変化

TGの測定では、炭素質が存在している試料中のNi化合物の化学形態の確認は不可能である。なぜならば、TGではNi触媒の化学変化と炭素質のガス化による重量変化が同時に認められるからである。こうした点からTPXRD法は、ガス化状態におけるNi化合物の化学形態変化を調べるために有効である。

Fig.4-8は、炭素質(PFC)が存在するときのNi化合物をCO<sub>2</sub>中で加熱したNi金属の回折線の強度変化を示す。Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>OやNiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oは、300℃付近の低温度で容易にNi金属を生成し、約450℃で完全にNi金属へ還元されている。Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oは、単なる熱分解ではNiOを生成するのみであるが、炭素質が存在するときには約500℃からNi金属へ還元される。しかし、この還元温度は、先の2つの化合物よりも約200℃も高い。一方、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O、NiOは800℃以上の高温度までNi金属に還元されない。

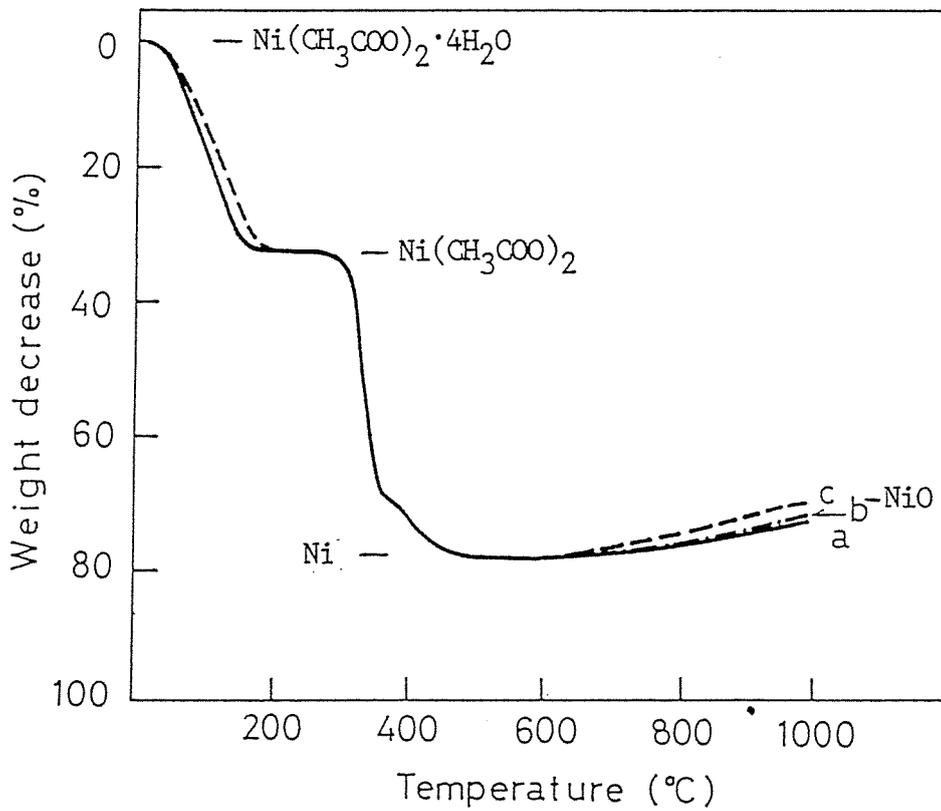


Fig. 4-7 TG curves of nickel acetate at various pressures of  $\text{CO}_2$ .

A, 1 atm; B, 5 atm; C, 25 atm.

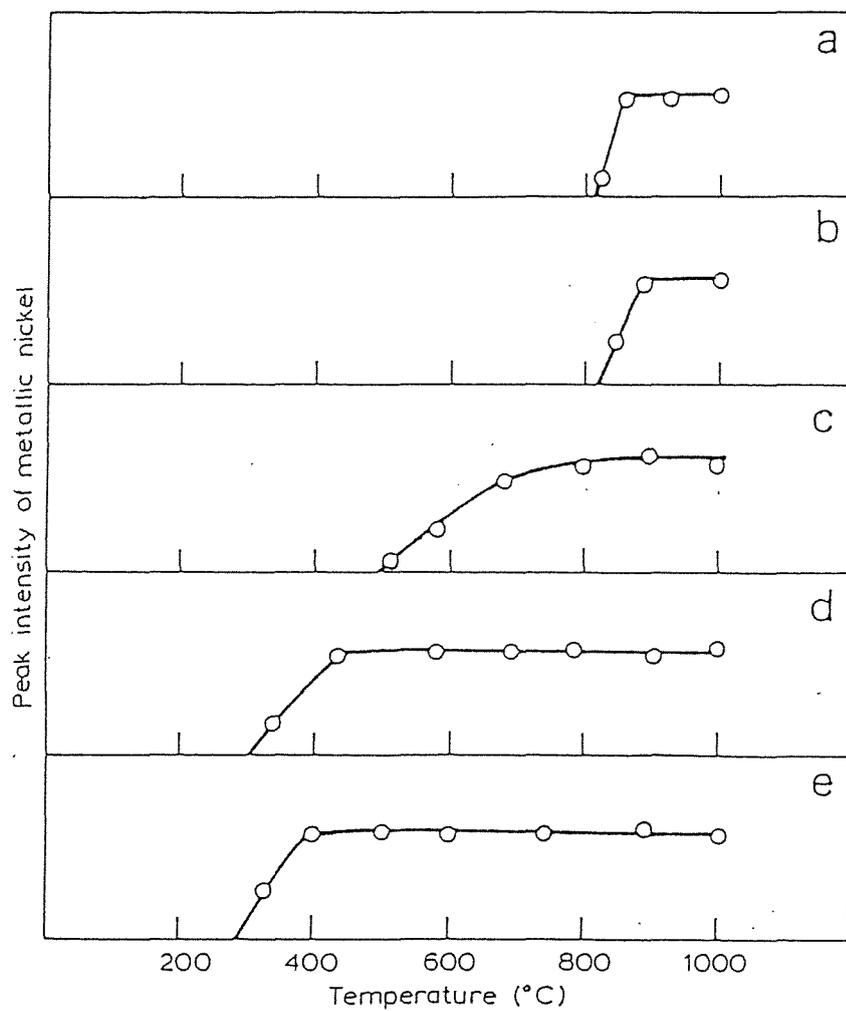


Fig. 4-8 . TPXRD curves for diffraction peak of metallic nickel in the presence of PFC.

a, NiO; b,  $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; c,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
d,  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; e,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

つぎに、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を石炭チャーに添加したときの化学形態の変化をTPXRDにより測定した。Fig.4-9には、YLC、GVCおよび比較のためPFC中のNi金属の回折線の強度変化を示す。Ni金属の回折線は、PFCでは350°C付近の低温度で認められるが、YLCでは350°C付近で現れ、さらに800°Cで再びその強度が増加するという2段階に認められる。GVCでは800°C付近の高温域ではじめてNi金属が認められる。このように、Ni金属への還元温度やその強度は炭素質により異なっている。

PFCに添加した $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が $\text{CO}_2$ 加圧下でどのような化学変化を示すかについてTPXRDにより調べた測定結果をFig.4-10に示す。Ni金属の回折線が出現する温度は、450°C(1atm)、500°C(5 atm)、550°C(25 atm)となり、 $\text{CO}_2$ 圧の高いとき高温側に移行している。

このように、Ni化合物単独を $\text{CO}_2$ 中で加熱すると、NiOまたはNi金属となるが、炭素質が存在するといずれの化合物もNi金属まで還元される。このときの還元温度は、Ni化合物、ガス化剤、 $\text{CO}_2$ 圧力、炭素質などにより異なり、興味あることにガス化反応の開始温度はこの温度に対応している。

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 触媒の化学形態とガス化活性

Ni化合物を $\text{CO}_2$ 下で加熱したとき、Ni金属を生成するもの( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4$ )、NiOに変化するもの( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ ) および何の変化が見られないもの(NiO)に分類されるが、炭素質が存在するといずれの化合物もNi金属へ還元する。このときの還元温度はNi化合物により異なり、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ では300~500°Cの低温度であるが、 $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ 、NiOではおよそ800°Cまで還元されない(Fig.4-8)。これらのNi化合物を用いたガス化反応は、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を用いたとき520~600°Cから、 $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ 、NiOでは830°Cで起こる(Fig.4-1)。Ni金属への還元がガス化反応の開始温度や重量減少率に大きく影響していることを示す。また、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を用いた低温度域の重量減少率は、ガス化反応の開始温度の序列と一

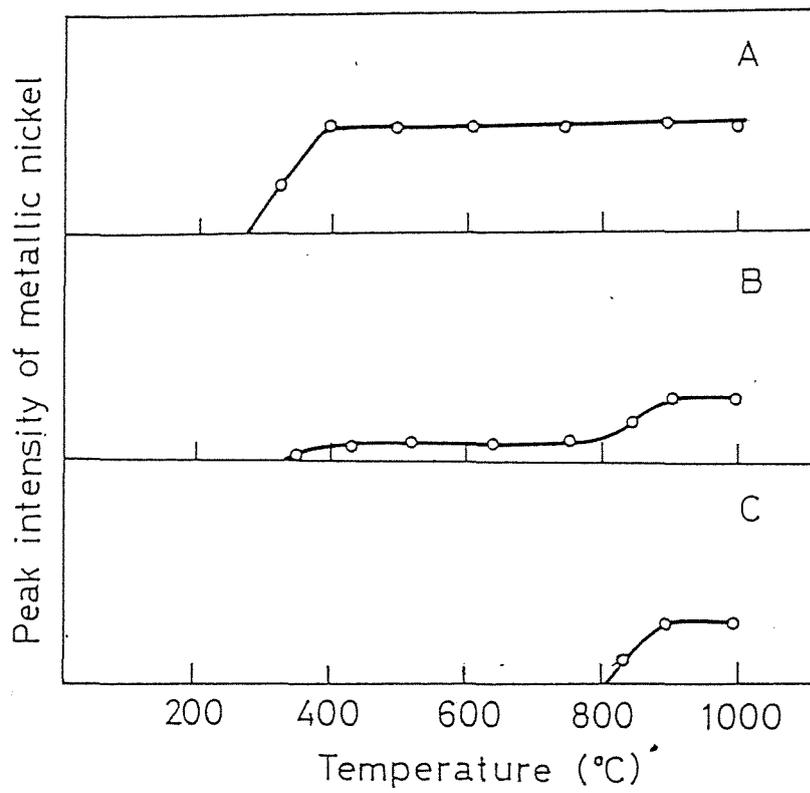


Fig. 4-9. TPXRD curves for diffraction peak of metallic nickel in the presence of PFC(A), YL char(B) and GV char(C) in  $\text{CO}_2$ .

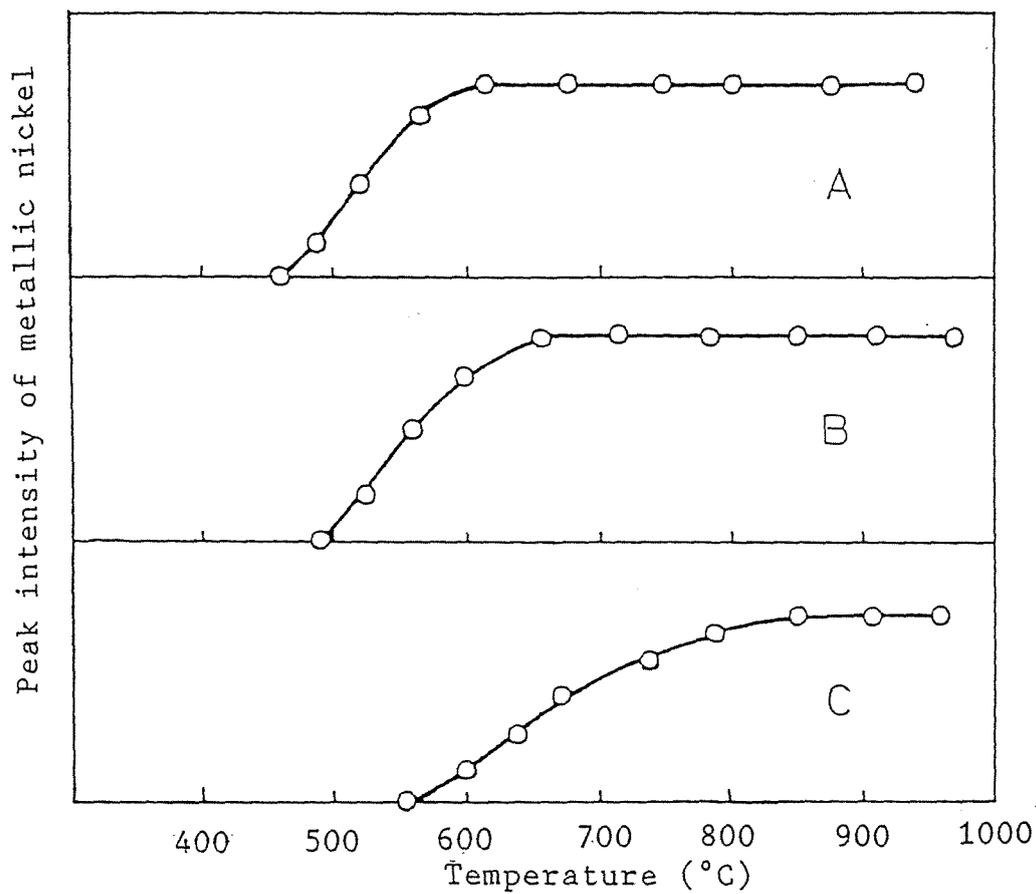


Fig. 4-10 HP-TPXRD curves for PFC mixed with nickel acetate at various pressures of  $\text{CO}_2$ .  
 A, 1 atm; B, atm; C, 25 atm.

致している。現時点ではこの理由は明らかでないが、一つの可能性として、Ni触媒の還元温度が低いものほどその粒子径が小さいためと考えられる<sup>8,9)</sup>。一方、 $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ およびNiOの触媒効果は、830°C付近から認められたが、これはNi金属への還元が800°Cという高温で起こるためである。低温活性を示さないNiO-PFC系について、あらかじめHe下900°Cまで加熱すると、800°C付近でNi金属へ還元する。これをCO<sub>2</sub>によりガス化すると、500°C付近から反応が起こり、800°C以下の低温度域で20%の重量減少率を示した。低温域での重量減少率は低いが、Ni金属への還元がガス化活性の発現に重要であることを示している。H<sub>2</sub>Oガス化でもNi金属への還元がガス化活性の出現に重要である。Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を用いたPFCのH<sub>2</sub>Oガス化はH<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>にガス化に比べて300°C以上も高い830°C付近から起こる(Fig.4-3)。H<sub>2</sub>O中の触媒の熱分解ではNiOを生成するのみであるが(Fig.4-6)、炭素質が存在するとガス化の起こる温度域でNi金属が同定されている。

NiOの触媒活性は、低温度域において全く見られないことを述べた。しかし、試料調製の条件によりNiOが低温活性を示すことがあった。Fig.4-1の結果は、PFC製造後4ヶ月経過してNiO触媒を混合したときのTG曲線である。Fig.4-11はPFCの経時変化の影響を調べたものである。調製したばかりのPFCにNiOを混合したとき、低温ガス化が認められ、800°C以下の低温度域の重量減少率は70%にも達している。これはNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を用いた場合と同じ重量減少率である。なお、このときのNiOは、500°C付近の低温度でNi金属に還元されている。現時点では、何故新しいPFCのみが低温度域でNiOを還元するかは明かでないが、新しいPFCの表面上に吸着しているO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>が炭素とNiOとの相互作用により昇温段階でCO、H<sub>2</sub>を生成し、NiOをNi金属へ還元する可能性が考えられる。500°C付近でのNiOからNi金属へ還元する能力がCO > H<sub>2</sub> > Cの序列となることから<sup>20)</sup>、炭素質からの脱離CO、H<sub>2</sub>によるNiOの還元が起きているものと考えられる。

#### 4.4.2 低温ガス化活性に対する鉍物質の影響

Ni触媒による低温ガス化活性は、Ni化合物やガス化剤のほか炭素質により大きく異なる。無機物を含まないPFCでは520°C付近から低温ガス化反応が認めら

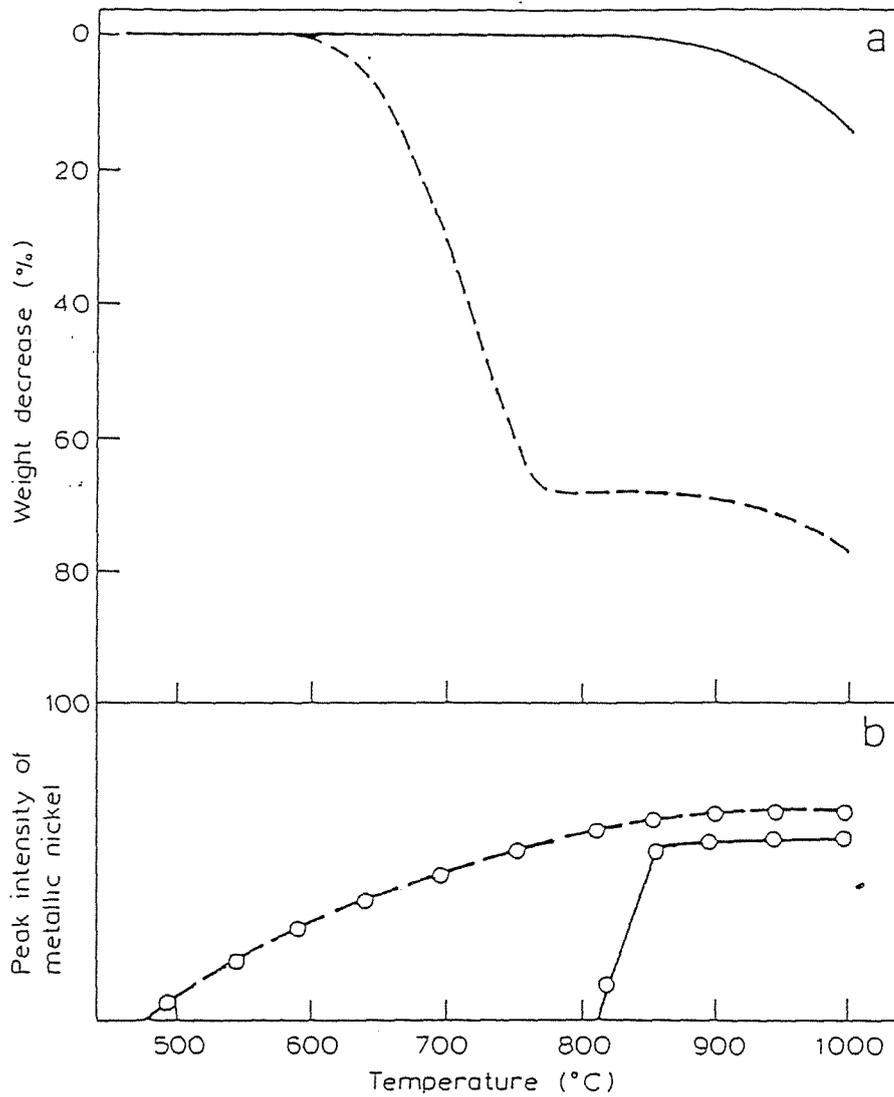


Fig. 4-11 TG curves(A) and TPXRD curves(B) for PFC mixed with nickel oxide in  $\text{CO}_2$ .

----, Fresh PFC; —, aged PFC.

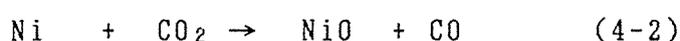
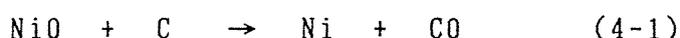
れ800°Cまでに70%の重量減少率を示すが(Fig.4-1)、石炭チャーでは低温度域の重量減少率が2%以下と極めて小さな重量減少率を示すにすぎない。このような炭素質の違いによる低温ガス化活性の差は、1)炭素質の特性の相違、2)Ni触媒と石炭チャー中の鉍物質との反応、3)Ni触媒が石炭チャー中の硫黄により被毒される、などの原因が考えられる。このうち1)および2)の理由による可能性は小さい。何故ならば、これらの炭素質の比表面積、結晶子径とガス化活性との相関が認められないこと、500°C付近の低温度でNi触媒と鉍物質との固体どうしの反応が起こると仮定してもその速度は小さく、また、もし鉍物質との反応が起こるとすれば高温度域でNi金属の生成が認められないはずである。石炭チャーを用いた場合にも高温度域でNi金属の回折線が出現するというTPXRDの結果から(Fig.4-9)、低温度域で触媒が石炭チャー中の鉍物質と反応する可能性は極めて少ない。第3の可能性は強い。炭素質中に硫黄が存在するかあるいはガス化剤に微量のH<sub>2</sub>SやSO<sub>2</sub>を混合したとき、Ni触媒ガス化活性が著しく低下する。この影響は高温度域よりも低温度域で顕著に認められる<sup>5,11,16)</sup>。硫黄によるNi触媒の活性低下は、硫化物を生成するとともに、硫黄がNi触媒粒子の表面を覆うことによって起こる<sup>16)</sup>。本研究で用いた石炭チャー中の全硫黄含有量は0.3wt%以下と少ないが、触媒が微量の硫黄でも被毒される可能性は大きい。石炭チャーにNi触媒を機械的に混合するという触媒添加では、触媒粒子が30nmと大きいいため、この硫黄の影響が顕著に現れるものと考えられる。

#### 4.4.3 触媒形態変化とガス化反応過程

Ni触媒を用いた炭素質のガス化反応機構は、現段階では統一的に説明されていない。H<sub>2</sub>ガス化では、Niiyamaら<sup>7)</sup>、Rewickら<sup>21)</sup>は、触媒上でH<sub>2</sub>が解離し、炭素上の反応サイトへ広がり、メタンを生成するというスピルオーバー機構を提案している。この機構はH<sub>2</sub>ガス化のみでなく、Feを用いたグラファイト-CO<sub>2</sub>ガス化系<sup>22)</sup>やFe、Niを用いたグラファイト-H<sub>2</sub>Oガス化系<sup>23)</sup>にも適用されている。一方、Tamaiら<sup>17)</sup>、Nishiyamaら<sup>18)</sup>、田中ら<sup>24)</sup>は、炭素原子が触媒の中に溶解して触媒表面に移動し、これがH<sub>2</sub>と反応しメタンを生成するとしている。

本研究ではNi触媒の作用機構を明らかにするための実験を行っていないが、低温度域と高温度域とのガス化活性がガス化剤やCO<sub>2</sub>圧力により違うことから、Ni触媒の作用機構がそれぞれの温度域で異なると考えられる。低温ガス化反応は、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>ガス化でもほぼ同じ温度から認められ、CO<sub>2</sub>加圧下でもガス化速度や重量減少率が変らないことから、Niの触媒作用が触媒-ガスの相互作用よりも、触媒-炭素の相互作用、すなわち触媒中への炭素の溶解込みや炭化物の生成が支配的であると考えられる。

一方、高温度域のNi触媒による反応は次のように表わせる。



これらの反応の800°CでのGibbsの自由エネルギーは-15.2kcal/mol(4-1)、+10.3kcal/mol(4-2)である<sup>25)</sup>。(4-1)式の反応が進行することは、TPXRDにより確認している(Fig.4-8)。(4-2)式のNi金属の酸化反応の自由エネルギーはプラスであるが、炭素質が存在せず、またCO<sub>2</sub>が十分に存在する条件下で進行することをTGにより確認している(Fig.4-5、Fig.4-7)。高温度域でのNi触媒の作用は、酸化-還元サイクルによるものであろう。

#### 4.5 まとめ

本章では高温で熱処理した炭素質にNi触媒を機械的に添加した場合にも低温ガス化が起こるという興味ある結果を見出した。このことをさらに詳しく検討するため、種々のNi化合物を用いた炭素質のガス化活性を調べるとともに、炭素質が共存しているときのNi化合物の金属への還元性とガス化活性との関連について検討した。また、800°C以下の低温度域で炭素質の完全ガス化の可能性について調べた。

1) 従来、褐炭や活性炭などの表面官能基にイオン交換法で導入した触媒などを中心に認められていた低温ガス化活性が、高温で熱処理した炭素質にNi触媒を機械的に混合した場合にも起こることをはじめて見出した。

2) Ni化合物による触媒活性の差は、Ni触媒の化学形態、すなわち炭素が共存する状態でのNi金属へ還元され易さに依存している。

3) 一般に、ある程度の重量減少率で低温度域のガス化反応が停止するが、触媒量を多くすることにより低温度での完全ガス化が可能となることを明らかにした。

## 引用文献

- 1) Walker, P.L.Jr., Shelef, M., and Anderson, R.A., Chem.Phys.Carbon, 4, 287 (1966)
- 2) McKee, D.W., Chem.Phys.Carbon, 16, 1 (1981)
- 3) Epperly, W.R. and Siegel, H.M., Prepr. 11th Intersociety Energy Conv. Conf., State Line, Sept. (1976)
- 4) 富田彰、燃協誌、58, 332 (1979)
- 5) Tomita, A., Ohtsuka, Y., and Tamai, Y., Fuel, 62, 150 (1983)
- 6) Tomita, A., Sato, N., and Tamai, Y., Carbon, 12, 143 (1974)
- 7) Niiyama, H., Sato, H., Nakamura, R., and Echigoya, E., Chem.Lett., 1981, 205
- 8) 玉井康勝、西山誼行、萩原弘之、日化誌、1978, 1670
- 9) Inui, T., Ueno, K., Funabiki, M., Suehiro, M., Sezume, T., and Takegami, Y., J.Chem.Soc.Faraday I 75, 1495 (1979)
- 10) Spiro, C.L., McKee, D.W., Kosky, P.G., Lamby, E.J., and Maylotte, D.H., Fuel, 62, 323 (1983)
- 11) Tomita, A. and Tamai, Y., Fuel, 60, 992 (1981)
- 12) 江頭誠、本田正文、川角正八、日化誌、1982, 323
- 13) Gallagher, J.T. and Harker, H., Carbon, 2, 163 (1964)
- 14) Marsh, H. and Rand, B., Carbon, 9, 63 (1971)
- 15) Taylor, H.S. and Neville, H.A., J.Am.Chem.Soc., 43, 2055 (1921)
- 16) Tomita, A., Kimura, A., Ohtsuka, Y., and Tamai, Y., Carbon, 21, 225 (1983)
- 17) Tamai, Y., Watanabe, H., and Tomita, A., Carbon, 15, 103 (1977)
- 18) Nishiyama, Y. and Tamai, Y., Carbon, 14, 13 (1976)
- 19) Tomita, A. and Tamai, Y., J.Catal., 27, 293 (1972)
- 20) Bogdandy, L.V. and Engell, H.J. "鉄鉱石の還元 - その科学と工学 -" 森山昭、森滋勝、荒木和男共訳、p.1 (1975) 養賢堂
- 21) Rewick, R.T., Wentreck, P.R., and Wise, H., Fuel, 53, 274 (1974)
- 22) Turkdogan, E.T. and Vinters, J.V., Carbon, 10, 97 (1972)

- 23) McKee.D.W., Carbon, 12, 453 (1974)
- 24) 田中虔一、奥原敏夫、宮原孝四郎、青村和夫、日化誌、1980, 947
- 25) CRC Handbook of Chemistry and Physics, Edited by West R.C., 63, p.D-52, CRC Press, New York (1982)

## 第5章 ニッケル触媒の活性支配因子 — グラファイトによる検討 —

### 5・1 序

Ni触媒は、500°C付近の低温度から炭素質のガス化反応を促進するという興味ある挙動を示す。しかし、この低温ガス化活性は、Ni化合物の種類<sup>1-5)</sup>により異なるとともに、炭素質の特性<sup>6-8)</sup>にも大きく影響されるという欠点がある。また、このガス化は、低温度域の重量減少率が100%に達せず、ある程度反応すると未反応炭素質のグラファイト化<sup>8-12)</sup>、あるいは触媒の凝集<sup>6-9)</sup>などによりガス化反応が停止するという問題がある。Ni触媒による低温ガス化が炭素質、触媒種、触媒添加法、ガス化条件などに左右されずに容易に起こるとすれば画期的なことである。何故ならば、低温ガス化ではCH<sub>4</sub>に富むガス製造が可能になるほか、熱効率を向上できること、装置設計が容易になるなど多くの利点を有するからである。本研究で見出した熱処理した炭素質にNi触媒を機械的に添加したときにも低温活性が現れるという結果は、これまでの研究には見られないものであり、Ni触媒による低温活性が炭素質の基本構造や表面特性の差異に影響されないことを示唆する極めて重要な知見である。熱処理した炭素質でもNi触媒が低温活性を示す理由についてさらに詳しく検討することが必要と考えた。

Ni触媒を用いた低温ガス化反応は活性炭や褐炭で起こるが、これらの炭素質でもまったく活性が認められないか、あるいは極めて低い場合がある<sup>3, 8)</sup>。Ni触媒が炭素質中に含まれる硫黄や他の鉱物質に被毒され失活する場合である<sup>3, 4, 8, 13)</sup>。Ni触媒による低温ガス化反応は、硫黄含有量の多い炭素質では起こらず、また、硫黄分を含まない炭素質を用いたときにもガス化剤中にH<sub>2</sub>SやSO<sub>2</sub>を混入すると硫黄の濃度増加とともに活性が低下する<sup>8, 13)</sup>。このときの活性低下は、800°C以上の高温より500°C付近の低温度領域で大きく現れ、また、極めて微量の硫黄でも著しく低下する<sup>8, 13, 14)</sup>。硫黄によるNi触媒の活性低下を防ぎ、低温ガス化反応性を増大するためいくつかの試みが行われている。その一つとして硫黄捕捉剤を使用する例が見られるが、この効果は必ずしも大き

くない<sup>15)</sup>。他方、酸処理による無機硫黄の抽出<sup>16)</sup>やH<sub>2</sub>、CO、空気中での加熱による硫黄化合物の分解は、炭素質中の硫黄量を減少するのでNi触媒による低温ガス化活性を増大すると考えられる<sup>17,18)</sup>。こうした前処理が有効であれば、一部の活性炭や褐炭のみでなく炭化度の高い石炭、重質油、石炭液化残渣などの炭素質に対してもNi触媒による低温ガス化が起こる可能性があることを示す。

炭素質の接触ガス化は、非常に複雑で多くの因子が触媒活性に影響を与えるが、この反応の本質を理解するためには、グラファイトのような基本構造が明らかでガス化過程で炭素質の変質を考慮しなくともよいものを用いるのが賢明である。また、グラファイトの接触ガス化で得られる触媒活性、鉍物質の妨害作用、活性増加の前処理効果などの情報は、石炭や他の炭素質のガス化反応に適用するときの貴重な資料となる。

本章では、Ni触媒を用いた低温ガス化がどのような炭素質にまで適用できるかを明らかにするため、結晶性炭素の代表であるグラファイトを用いたCO<sub>2</sub>ガス化反応を行った。そして、グラファイトの特性が低温ガス化活性にどのような影響するかを調べた。また、天然グラファイトの低温活性が極めて低いかあるいは全く見られない場合があるが、これらのグラファイトの低温ガス化を実現するための条件について検討した。

## 5.2 実験

### 5.2.1 試料

炭素質には、4種類の人造グラファイト(略記号:TK、LZ、SP-2、TSP-2)および7種類の天然グラファイト(略記号:KD-1、KD-2、WK、KT、IM、R-1、SP-1)を用いた。ただし、天然グラファイトのなかでR-1、SP-1は、脱灰処理したものである。これらのグラファイトは、200 mesh以下に粉碎して使用した。触媒には、主としてNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oを用いた。

Ni触媒ガス化に対する無機物の影響を明らかにするため、いくつかの硫黄化合物およびBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などをグラファイトに添加したもの、あるいは逆に天然グラファイトを酸および加熱処理しあらかじめ炭素質中の鉍物質を除去したものを調製し、このときのガス化活性変化を調べ、未添加や未処理の場合と比較した。硫黄化合物としては黄鉄鉍(天然産、Yamahana、純度

99.4wt%、S/Fe=1.84 atomic ratio)、硫酸カルシウム、チオフェンを使用し、また金属酸化物にはAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いた。硫黄捕捉剤としてNa<sub>2</sub>O、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびMn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を選択した。黄鉄鉱以外の化合物はいずれも和光純薬から入手し、とくに精製は行わなかった。

### 5.2.2 グラファイトのキャラクタリゼーション

実験に使用したグラファイトのいくつかの特性値をTable 5-1に示す。Debye-Scherrerの式から求めた平均結晶子径(Lc)は26nm(KD-1)~130nm(WK)であった。-78°CでのCO<sub>2</sub>吸着量からBET式により計算した比表面積は、9m<sup>2</sup>/g(LZ)~21m<sup>2</sup>/g(KD-1)となった。本研究で使用したグラファイト間の諸特性は、Lcが5倍程度異なるが、比表面積にはそれほど大きな差が見られず、また、人造グラファイトと天然グラファイトとの特性の相違も認められなかった。

グラファイト中の灰分量は、JIS-M 8812を準用して求めた。グラファイトの灰化には、815°Cでおよそ12時間の長い時間を必要とした。灰分含有率は、人造グラファイトでは0.3%(TK)以下であり、天然グラファイトでは脱灰処理したR-1およびSP-1を除いて、2.2wt%(IM)~18.0wt%(KD-1)と人造グラファイトに比べて大きな値であった。灰の化学組成は、JIS-M 8855によるろう石分析法を適用して求めた。なお、NaおよびKは原子吸光法により測定した。Table 5-2には、灰分の多い4種類の天然グラファイトの化学組成を示す。灰分中の主成分は、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、MgO、CaO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Oなどの含有量は10%以下であった。また、SO<sub>3</sub>は0.02wt%(KD-2)~1.4wt%(KT)と少なかった。

XRDによる高温灰中の鉱物質の測定では、いずれの灰分中にもQuartzおよびHematiteが認められ、また、WK灰およびKT灰にはIlliteやMeta-kaoliniteが同定された。

グラファイト中の全硫黄は、Eschka法により測定した。すなわち、グラファイトを、重量比2:1のMgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のEschka合剤とともに815°Cで12時間加熱し、硫黄分をBaSO<sub>4</sub>として定量した。さらに、グラファイト中の硫酸塩、硫化物、有機硫黄などの形態別硫黄の分析は、次の操作で行った。グラファイト10gにHCl100ml(濃度:6mol/l)を200mlのテフロンフラスコに入れ、80°Cで12時間処理することにより硫酸塩を溶出した。つぎにこの試料をHClと同一条件でHNO<sub>3</sub>

Table 5-1 Properties of graphites.

Graphite	Code	Carbon (wt%,dry basis)	Ash (wt%,dry basis)	Crystallite size <sup>1)</sup> Lc (Å)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
Kishida(soil)	KD-1	81.8	18.0	260	21
Kishida(scale)	KD-2	86.2	11.7	930	11
Kanto	KT	86.5	10.3	580	14
Wako	WK	85.5	9.8	>1000	13
Iwamoto	IM	97.5	2.2	>1000	14
Nippon Carbon	R-1	98.5	1.2	820	12
Tokai Carbon	TK	99.7	0.3	540	14
Lonza	LZ	99.5	0.06	650	9
Nippon Carbon	SP-1 <sup>2)</sup>	99.5	0.02	1000	11
Nippon Carbon	SP-2 <sup>2)</sup>	99.5	0.01	470	13
Tokai Carbon	TSP-2 <sup>2)</sup>	99.8	0.01	370	12

1) From width of X-ray diffraction lines.

2) Spectroscopic grade.

Table 5-2 Chemical compositions of graphite ash(wt%).

Coal	Code	Chemical composition (wt%)								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
Kishida(soil)	(KD-1)	53.3	30.9	5.5	1.3	1.9	0.5	0.9	6.1	100.4
Kishida(scale)	(KD-2)	56.3	17.5	19.0	2.6	0.2	0.02	3.4	1.7	100.9
Kanto	(KT)	52.2	25.6	8.2	1.5	3.1	1.4	1.0	4.7	97.7
Wako	(WK)	45.5	17.4	18.6	9.9	5.7	1.2	0.5	1.8	98.6

処理し、硫化物を抽出した。HClおよびHNO<sub>3</sub>処理前後のグラファイトについて Eschka法により硫黄量を求め、硫酸塩および硫化物とした。有機硫黄は全硫黄から硫酸塩と硫化物を差し引いて求めた。

天然グラファイト中の硫黄を除去するために加熱処理を行った。加熱処理は、グラファイト6gを磁性ボートに秤量し、外径30mmの磁性管内に入れ、N<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>を毎分200mlで流しながら管状炉により10°C/minの昇温速度で1000°Cまで加熱し、その温度で1時間保持する方法で行った。また、N<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>下1000°Cの処理ではグラファイト中の硫黄がほとんど除去されなかったため、Ar中で1500°Cまで加熱するという高温の熱処理も試みた。これらの炭素質中の硫黄量を測定するとともに、加熱処理したグラファイトのガス化活性を調べた。

天然グラファイト中の硫黄を除去する他の方法として、HF-HClおよびHNO<sub>3</sub>による酸処理を行った。グラファイト10gと100mlのHF-HCl(それぞれの濃度: 6 mol/l)または100mlのHNO<sub>3</sub>(濃度: 6 mol/l)をテフロンフラスコに入れ、湯浴中80°Cで20時間処理した。酸処理後、約200mlの温水で10回洗浄し、その後105°Cで乾燥した。これらのグラファイトについて全硫黄を調べるとともに、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を添加したときのガス化活性の変化を調べた。

モルターグラインダーによる機械的触媒混合の際、粉碎操作によりグラファイト粒子径(結晶子径)が減少するが、粉碎によるグラファイトの構造変化を調べるために、ラマンスペクトルの測定を行った。スペクトルの測定は、日本電子(JRS-RI)、分光器(日本分光工業) Ar<sup>+</sup>レーザー:514.5nm線を用いて行った。一方、空気中の粉碎では、網面のはく離や切断された点に酸素が化学吸着するが<sup>19)</sup>、この酸素化合物を昇温脱離(TPD)法により調べ、ガス化活性との関連を明らかにしようとした。TPDの概略をFig.5-1に示す。実験は、所定時間粉碎したNi触媒担持グラファイト200mgを石英ガラス反応管に入れ、10 ml/minのHeを流しながら昇温速度5°C/minで1000°Cまで加熱したときに脱離するCOおよびCO<sub>2</sub>をガスクロ(活性炭、3mmφ×1.5m)で定量する方法により行った。

### 5.2.3 触媒の化学形態

グラファイト中のNi触媒の化学的変化を、TPXRD装置を用いて測定した。測定条件の詳細は、第4章と同じなので省略する。

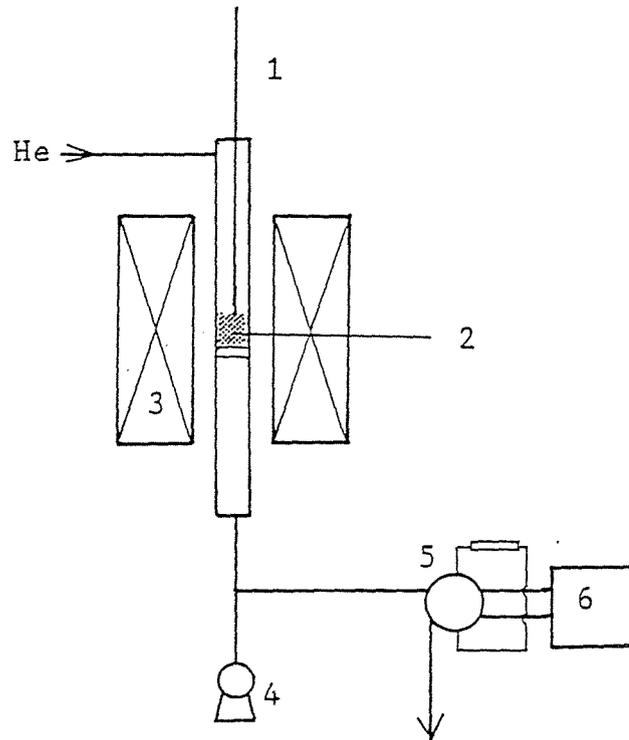


Fig. 5-1 Schematic diagram of temperature-programmed desorption apparatus.

- 1, Thermocouple; 2, Sample; 3, Furnace;
- 4, Rotary pump; 5, Gas sampler;
- 6, Gas-chromatograph.

#### 5.2.4 ガス化反応

グラファイトおよびNi触媒を添加したグラファイトのCO<sub>2</sub>ガス化反応性は、熱天秤(常圧ガス化：島津TG-20、加圧ガス化：島津RTH:1HP)を用いて調べた。ガス化実験の詳細は、第4章と同じなので省略する。

### 5.3 実験結果

#### 5.3.1 ニッケル化合物の触媒活性

人造グラファイトのCO<sub>2</sub>ガス化反応は、約950°Cの高温から起こり、1000°Cまでわずか1%以下の重量減少率を示すにすぎない。一方、SP-1を除く天然グラファイトでは、いずれも900°C付近からガス化が起こり、1000°Cまでの重量減少率は、R-1の2%から最も大きいKTで12%である。このように、人造グラファイトと天然グラファイトとではCO<sub>2</sub>ガス化反応性が大きく異なる。グラファイトの平均結晶子径や比表面積とCO<sub>2</sub>ガス化反応性との相関が見られないが、灰分の多い天然グラファイトが高い反応性を示す傾向にある。これらの天然グラファイトをHF-HClにより脱灰すると、灰分含有率は未処理の1/5以下となり、このときのCO<sub>2</sub>ガス化による1000°Cまでの重量減少率は2%(KT)以下に減少する。脱灰処理により残存する成分は主としてSiO<sub>2</sub>であり、酸処理によりアルカリ金属(K、Na)、アルカリ土類金属(Ca、Mg)、Fe、Alおよび大部分のSiなどが抽出されている。したがって、天然グラファイトの高い反応性は、もともと炭素質中に存在するアルカリ金属、アルカリ土類金属などの鉱物質の触媒作用によるものと考えられる。なお、酸処理後のグラファイトの比表面積、細孔径、平均結晶子径など諸特性は処理前とほぼ同じであった。

Fig.5-2には、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を混合した種々のグラファイトのCO<sub>2</sub>ガス化のTG曲線を示す。触媒単独の分解による減少が450°C付近で終了するので、この温度での炭素量を基準とした重量減少率を縦軸に示した。Ni塩の触媒活性は、グラファイト原料によって異なる。通常、高温で熱処理したりグラファイト化した炭素質ではNi触媒の低温活性が現われないと言われているが<sup>2,7)</sup>、本研究ではグラファイトにNi触媒を機械的に混合するのみで500°C付近の低い温度から容易にガス化するという注目すべき結果が得られた。すなわち、IM、R-1、TK、LZ、TSP-2、SP-2、SP-1のグラファイトでは、520°C付近の低温度からガス化

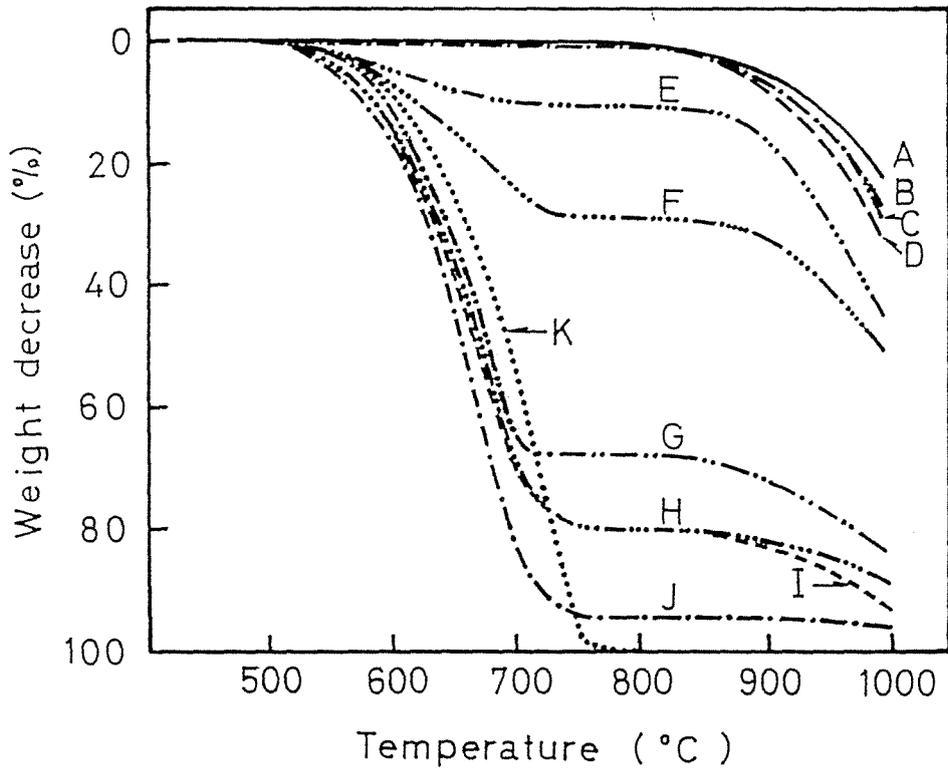


Fig. 5-2 TG curves for various graphites mixed with nickel acetate in  $\text{CO}_2$ .

A, KD-2; B, WK; C, KD-1; D, KT; E, IW;  
 F, R-1; G, TK; H, SP-1; I, LZ; J, TSP-2;  
 K, SP-2.

反応が起こり、770°C以下の低温度域での重量減少率が10%(IM)、30%(R-1)、70%(TK)、80%(LZ)、80%(SP-2)、95%(TSP-2)、100%(SP-2)である。PFCを用いたときにも同様の低温活性を示すが、IM、R-1を除く他のグラファイトでは、PFCの70%よりむしろ大きい値を示し、とくにSP-2ではわずか0.5 atomic%(2.6wt%)の触媒を添加したときにも770°C以下の低温度領域で完全にガス化している。

これに対して、KD-2、WK、KT(Fig.5-2のA、B、D)などの天然グラファイトでは、800°C以上の高温度域のガス化反応のみであった。なお、KD-1(Fig.5-2のC)では520°C付近からガス化が起こるが、800°C以下の温度域の重量減少率はわずか1%である。天然グラファイトの低温活性は、灰分含有率の多いグラファイトで小さな重量減少率を示す傾向にある。グラファイト中の一部の鉱物質は、無触媒ガス化の反応速度を増大するが、Ni触媒ガス化に対しては低温度域の触媒活性を著しく低下する。

PFCのガス化反応性はNi化合物により大きく異なるが、同様の効果がグラファイトでも得られるかどうかを調べた。Fig.5-3は、いくつかのNi化合物を添加したLZのCO<sub>2</sub>ガス化のTG曲線を示す。NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いたガス化反応は、夫々550°C、600°Cから起こり、750°C以下の重量減少率は夫々77%、86%となり、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を用いた場合のガス化開始温度520°C、重量減少率80%とほぼ同程度の値を示した。一方、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>、NiOを用いた場合、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>に比べて約300°C以上も高い830°Cおよび880°Cから起こり、このときの重量減少率はNi<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>では830~850°Cの狭い温度範囲で90%、NiOでは880~920°Cで70%にも達した。このようなNi化合物の違いによるガス化活性の差は、PFCを用いた場合と同じように、Ni触媒の化学形態に支配されていると考えられる。

Ni触媒を用いたH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>ガス化では低温度域の重量減少率が触媒添加量に依存するが<sup>8,20)</sup>、グラファイトのガス化でも同様の効果が認められた。LZを用いた場合、CO<sub>2</sub>による低温ガス化は0.05 atomic%(0.25 wt%)以下では認められないが、触媒を多く用いるとガス化反応の開始温度が約520°Cまで低下するとともに750°C以下の低温度域の重量減少率が増加し、2.0 atomic%のとき100%

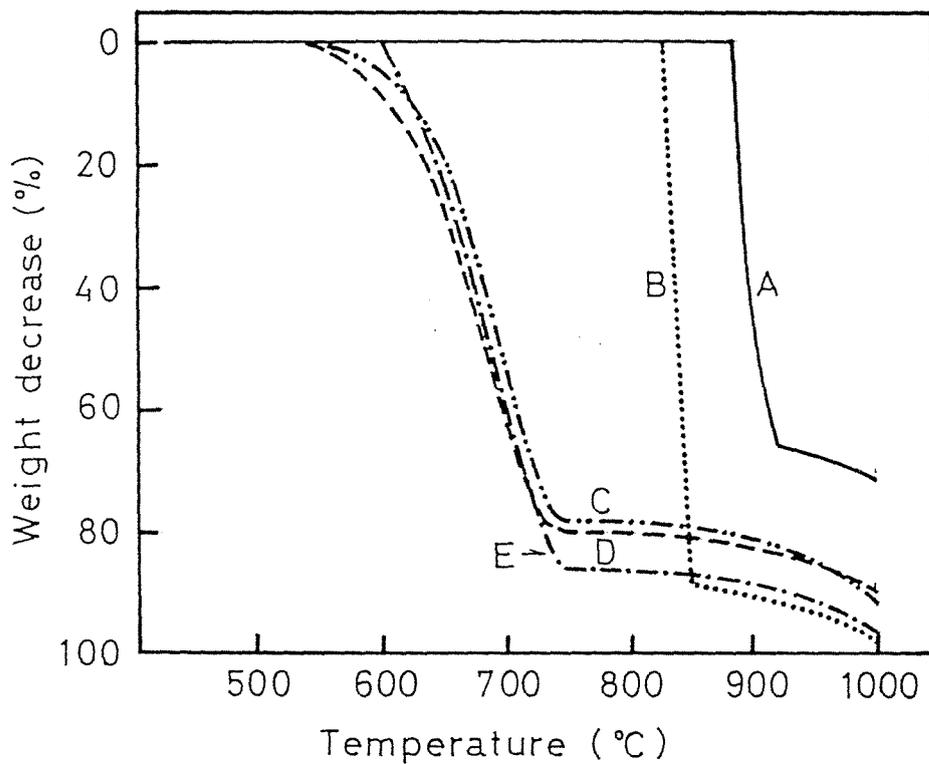


Fig. 5-3 Effect of various nickel compounds on the gasification of LZ in CO<sub>2</sub>.

A, NiO; B, Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O; C, NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O;

D, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; E, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

に達した。このような低温度域での完全ガス化は、LZのみでなく他のグラファイトでも認められ、SP-1:0.5 atomic%、TSP-2:1.0 atomic%、SP-2:2.0 atomic%、TK:4.0 atomic%のときに重量減少率が100%となった。一方、天然グラファイトでは触媒を多量に添加したときにも重量減少率がそれほど増加せず、KD-1では0.5 atomic%の触媒で重量減少率が1%、4.0 atomic%で55%となり、触媒を増加しても低温度域の重量減少率はそれほど増加しなかった。さらに、WKでは4.0 atomic%の多量の触媒を添加したときにも低温度域でわずか4%の重量減少率であった(Fig.5-4)。

Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>Oを添加したLZ、KD-1のCO<sub>2</sub>加圧ガス化の触媒活性を高圧熱天秤により調べた。LZのガス化反応は、500~750℃と850℃以上の2つの温度域で認められ、低温度域の反応は、CO<sub>2</sub>圧力の高いとき若干高温から起こり、750℃以下での重量減少率はCO<sub>2</sub>圧力と無関係にほぼ一定となったが、高温度域のガス化は、無触媒ガス化の重量減少率を差し引いたときにも、CO<sub>2</sub>圧の高いとき大きな減少率であった。一方、KD-1では高温度域のガス化反応のみであるが、CO<sub>2</sub>圧力の高い場合大きい重量減少率を示した(Table 5-3)。

### 5.3.2 ニッケル触媒の化学形態

Ni塩を用いたガス化反応は、触媒の化学形態に強く依存し、Ni金属の還元状態のときのみ活性を示すことが知られている<sup>1-5)</sup>。グラファイトのガス化活性が炭素質、触媒種、CO<sub>2</sub>圧力などにより異なる理由の一つは、Ni金属への還元性がガス化条件により異なるためと思われる。そこでグラファイト原料、触媒種、ガス圧力、触媒濃度などの異なる条件について、Ni金属への還元温度をTPXRDにより調べた。人造グラファイトとしてLZとSP-1、天然グラファイトとしてKD-1とWKを選択した。

Fig.5-5は、グラファイト原料の異なる場合のNi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>の化学変化、主としてNi金属の回折線強度の変化を示す。LZ、SP-1では、Ni金属の回折線はともに400℃付近の低温度から認められるが、WKやKD-2を用いたとき、約800℃付近の高温度域で現れ、またその回折線強度もLZやSP-1に比べて弱いというように、Ni金属の回折線が現れる温度やその強度はグラファイトによって異なっていた。

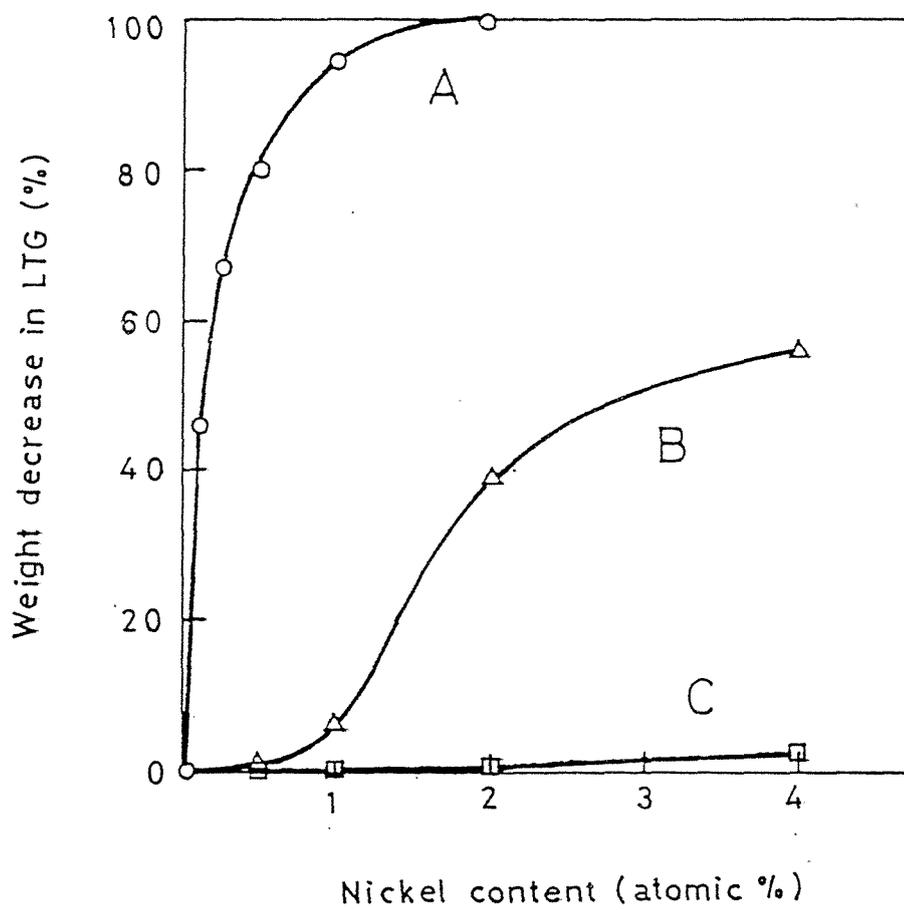


Fig. 5-4 Effect of loading of nickel acetate on the gasification for various graphites.

A, LZ; B, KD-1; C, WK.

\* Conversion in the low temperature range 500-800°C.

Table 5-3 Weight decrease of carbon gasified in different temperature regions at various pressure of CO<sub>2</sub>.

	Weight decrease (%)			
	LZ		KD-1	
	500-750°C	800-1000°C	500-750°C	800-1000°C
1 atm	70	13	0	39
5 "	68	17	0	52
25 "	65	30	0	65

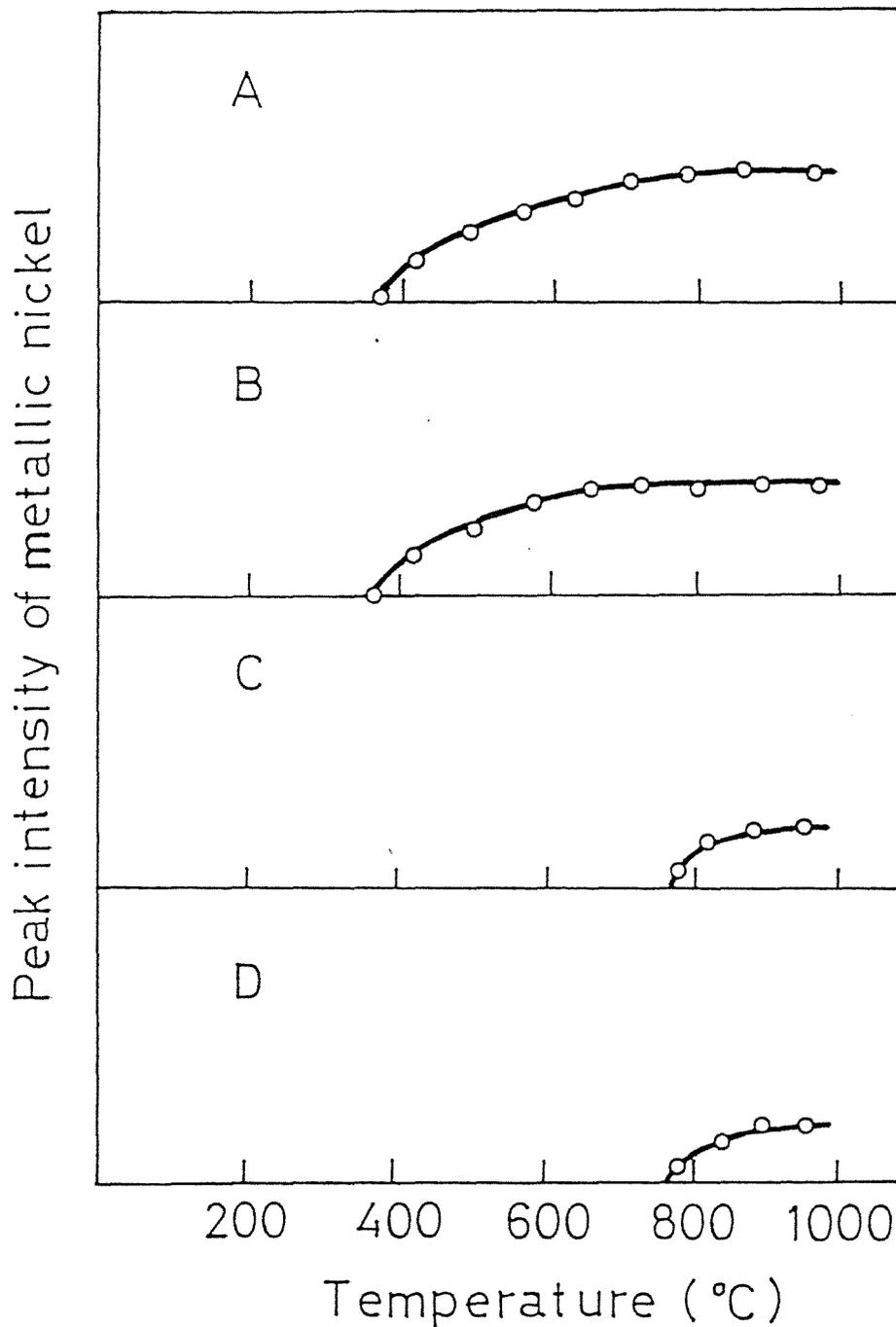


Fig. 5-5 TPXRD curves for diffraction peak of metallic nickel in the presence of various chars. A, LZ; B, SP-1; C, KD-2; D, WK.

いくつかのNi化合物を添加したLZについて、Ni金属の回折線の強度変化を調べた。その結果、Ni金属の生成は $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ や $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ではおよそ $400^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ では、先の2つの化合物よりも約 $100^\circ\text{C}$ 高い約 $500^\circ\text{C}$ から現れ、さらに、 $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NiOではともに $800^\circ\text{C}$ 付近の高温度でNi金属が認められた。

つぎに、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を添加したLZについて、 $\text{CO}_2$ 加圧でのNi金属の回折線は、それぞれ $400^\circ\text{C}$ (1 atm)、 $500^\circ\text{C}$ (5 atm)、 $550^\circ\text{C}$ (25 atm)で現れ、 $\text{CO}_2$ 圧の高いときNi金属への還元が高温度域で認められている。一方、KD-2-Ni( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>系では、Ni金属の回折線は、いずれの $\text{CO}_2$ 圧力下でもおよそ $800^\circ\text{C}$ 付近の高温度から認められ、Ni金属の回折線強度もLZに比べて明らかに弱い。

さらに、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の濃度を変化したときのNi金属への還元温度は、LZやSP-1ではいずれの濃度でも約 $400^\circ\text{C}$ である。KD-2やWKでは0.5 atomic%の触媒を混合したときには $800^\circ\text{C}$ 以上でNi金属が見られるが、2.0 atomic%と触媒を多く添加すると $400^\circ\text{C}$ 付近の低温度域で現れる。

このように、Ni金属への還元は、炭素質、Ni化合物、 $\text{CO}_2$ 圧力、触媒量などによって異なる。Ni金属の生成がグラファイトのガス化反応と良く対応しており、ガス化活性の出現に重要であることを示している。

### 5.3.3 低温ガス化活性に対する種々の因子の影響

#### (A) 硫黄化合物による低温ガス化活性の低下

Ni触媒による炭素質のガス化活性は、硫黄によって著しく妨害されるが<sup>3.7, 9.22-26</sup>、その低下の程度は、硫黄化合物の特性に大きく左右されることが予想される。そこで、天然グラファイト中の全硫黄および形態別硫黄を求め、硫黄化合物が低温ガス化活性にどのように影響しているかを明らかにしようとした。天然グラファイト中の硫黄の分析結果をFig.5-6に示す。グラファイト中の全硫黄は、0.13wt%(KD-1)~0.54wt%(KD-2)となり、また、形態別硫黄では、いずれのグラファイトも黄鉄鉱(Pyrite)が主成分であり、硫酸塩や有機物の硫黄は比較的少ない。黄鉄鉱、硫酸カルシウム、および有機硫黄の一例として

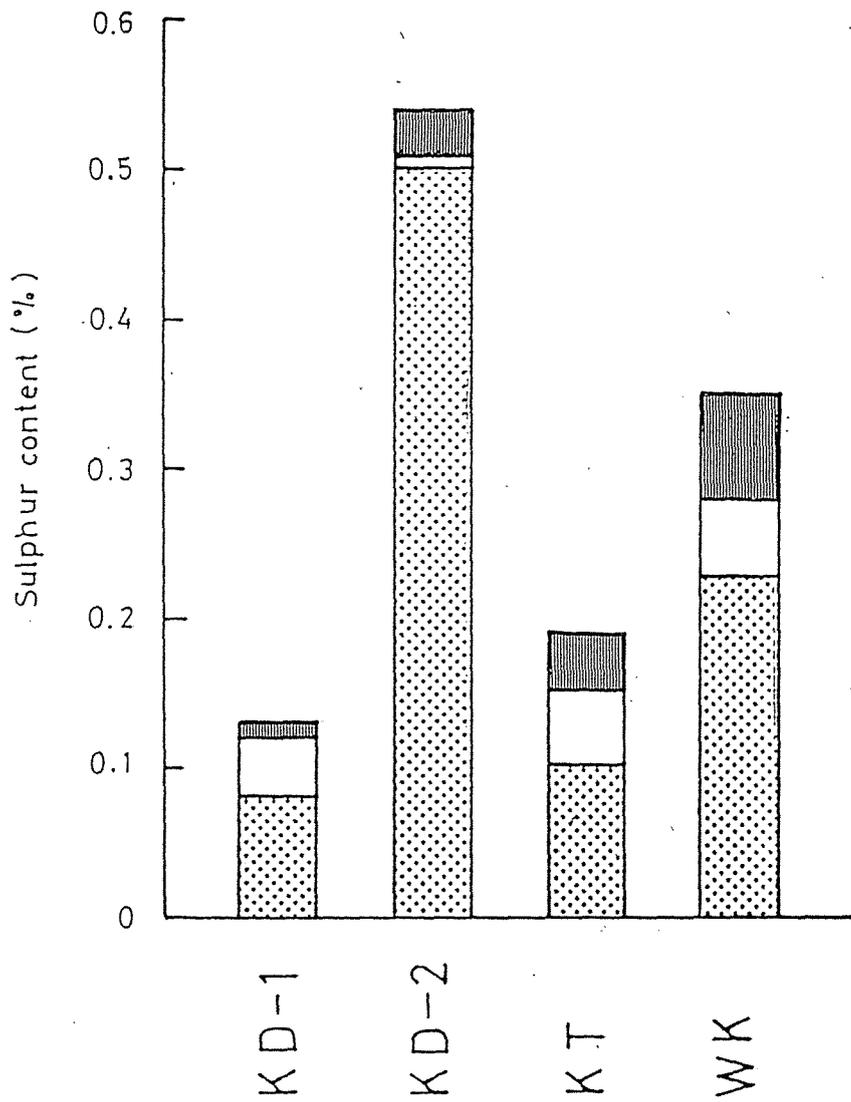


Fig. 5-6 Sulphur content in graphite.

 , Pyritic sulphur; 
  , Sulphate sulphur; 
  , Organic sulphur.

チオフェンなどの硫黄化合物を人造グラファイト(LZ)にNi触媒とともに混合し、このときのガス化活性変化を熱天秤により調べ、硫黄による低温活性の妨害作用を明らかにしようとした。その結果をTable 5-4に示す。

### 1) 黄鉄鉱

Ni触媒による低温ガス化活性は、微量の黄鉄鉱( $\text{FeS}_2$ )を混合すると著しく減少する。低温度域のガス化反応は、0.1wt%(as Sulphur)以上の黄鉄鉱を混合すると全く見られなくなり、0.01wt%および0.05wt%の微量の黄鉄鉱の混合でも低温度域の重量減少率は、夫々11wt%、3wt%に低下する。

### 2) 硫酸カルシウム

硫酸カルシウムを混合したときにも低温ガス化活性は低下する。硫酸カルシウムは、黄鉄鉱よりその妨害作用が小さいが、0.5wt%の硫酸カルシウムを混合したとき低温度域の重量減少率が5wt%に低下する。

### 3) チオフェン

0.1wt%のチオフェンを添加したとき、グラファイトの低温ガス化活性は全く認められなくなる。

このようにNi触媒による低温活性は、少量の硫黄化合物を機械的に混合したときにも著しく低下する。天然グラファイト中には硫化物と少量の硫酸塩や有機硫黄、また、それらの灰分中には主として硫酸塩が含まれており、硫黄分の多いグラファイトや灰分を混合すると低温域のガス化活性が著しく低下するという傾向が認められる(Table 5-5)。ガス化試料中に存在する硫黄にグラファイトの低温活性が強く支配されていることを示す。

## (B) As、Bi、Sb、P酸化物の添加による低温ガス化活性の低下

Ni触媒を用いた低温ガス化活性は、硫黄以外の化合物によっても低下する。天然グラファイト灰分の蛍光X線測定では、KD-1、KTグラファイト灰中にAsの回折線が認められた。そこでAsをはじめこれと同族元素のBi、Sb、Pを添加したときの活性変化を調べた。0.5wt%の $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ をNi触媒とともにグラファイト(LZ)に添加した試料のTG曲線をFig.5-7に示す。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を混合すると700°C以下の低温活性は全く認められなくなる。また、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を添加した場合でも低温ガス化反応は抑制され、700°C以下の重量減少率は夫々15%、40%に減少する。

Table 5-4 Inhibitory effect of sulphur compounds on the Ni-catalyzed gasification of LZ.

Sulphur compound	Conc. (%)	LTG <sup>1)</sup> (%)
None		80
FeS <sub>2</sub>	0.01	11
"	0.1	0
CaSO <sub>4</sub>	0.5	5
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	0.1	0

1) Weight decrease in the low temperature range 500-800°C.

Table 5-5 Inhibitory effect of natural graphite and their ashes on the Ni-catalyzed gasification of LZ.

Additive graphite	Mixed with graphite		Mixed with ash	
	Sulphur in gasifying graphite (%)	LTG <sup>1)</sup> (%)	Sulphur in gasifying graphite (%)	LTG <sup>1)</sup> (%)
None	0	80	0	80
KD-1	0.07	7	0.04	78
KD-2	0.27	0	0.002	80
KT	0.10	5	0.11	50
WK	0.18	0	0.10	40

1) Weight decrease in the low temperature range 500-800°C.

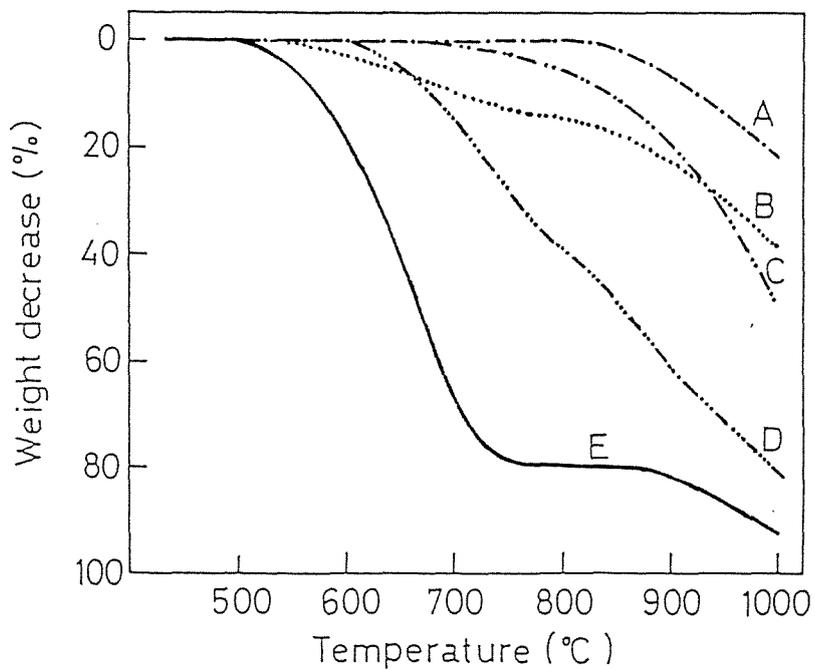


Fig. 5-7 Inhibitory effects by  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (A),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (B),  $\text{As}_2\text{O}_3$ (C),  $\text{P}_2\text{O}_5$ (D) and without metal oxide(E) on the  $\text{CO}_2$ -gasification of LZ mixed with nickel acetate.

## (C) 硫黄被毒の防止の検討

### 1) 硫黄捕捉剤の効果

硫黄捕捉剤は、Ni触媒よりも強く硫黄を捕捉し、ガス化温度域でも熱的に安定であることが要求される。もしこの条件が満たされればNi触媒による天然グラファイトの低温ガス化活性を増加することが可能となる。硫黄捕捉剤として、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を用いてその効果を調べた。

硫黄捕捉剤の効果は、KD-1- $\text{Na}_2\text{O}$ 系で低温度域の重量減少率が5%と未添加の1%に比べてわずかな増加が認められた。しかし、他の天然グラファイトや化合物の組合せでも低温ガス化反応が全く向上しなかった。このような硫黄捕捉剤の低い効果は、グラファイトの比表面積がおよそ $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下と小さく、硫黄捕捉剤の分散性が悪いためその添加物による効果を十分に発揮できないこと、これらの硫黄捕捉剤がNaやCaのケイ酸塩やアルミノケイ酸塩を生成し本来の効果を失うこと、およびNaやCaの硫黄化合物が加熱過程で硫黄を放出することなどが考えられる。現時点ではどの因子が支配的であるか不明であるが、多分、炭素質の比表面積の小さいことがその原因と推定される。何故ならば、 $500^\circ\text{C}$ 付近の低温度で鉍物質がNaやCa塩と反応する可能性が小さいこと、硫化物や硫酸塩の分解がこの温度域でほとんど起こらないと考えられるからである。いずれにせよ硫黄による触媒被毒防止が困難であることを示している。

### 2) 加熱処理の効果

本研究で使用した天然グラファイト中の硫黄成分は主として黄鉄鉱である。Ni触媒の硫黄による妨害作用を防ぎ、低温ガス化活性を増大するためには黄鉄鉱による影響を除くことが重要となる。その簡単な方法として加熱処理がある。Fig.5-8は、各条件で加熱処理した天然グラファイトの硫黄含有率と低温度域の重量減少率を示している。 $\text{N}_2$ 下 $1000^\circ\text{C}$ の加熱処理で全硫黄は、 $0.08\text{wt}\%$ (KD-1)～ $0.20\text{wt}\%$ (WK)とわずかに減少するのみであるが、 $\text{H}_2$ 加圧やAr中 $1500^\circ\text{C}$ の高温など厳しい条件の前処理でそれぞれ $0.12\text{wt}\%$ (WK)、 $0.09\text{wt}\%$ (KT)以下になる。硫黄含有率がおよそ $0.15\%$ 以下に減少したグラファイトでは、低温度域の重量減少率が認められ、Ar中 $1500^\circ\text{C}$ で加熱したとき最大83%(KD-2)を示した。なお、これらの加熱処理でも天然グラファイトの比表面積や平均結晶子径は、ほとん

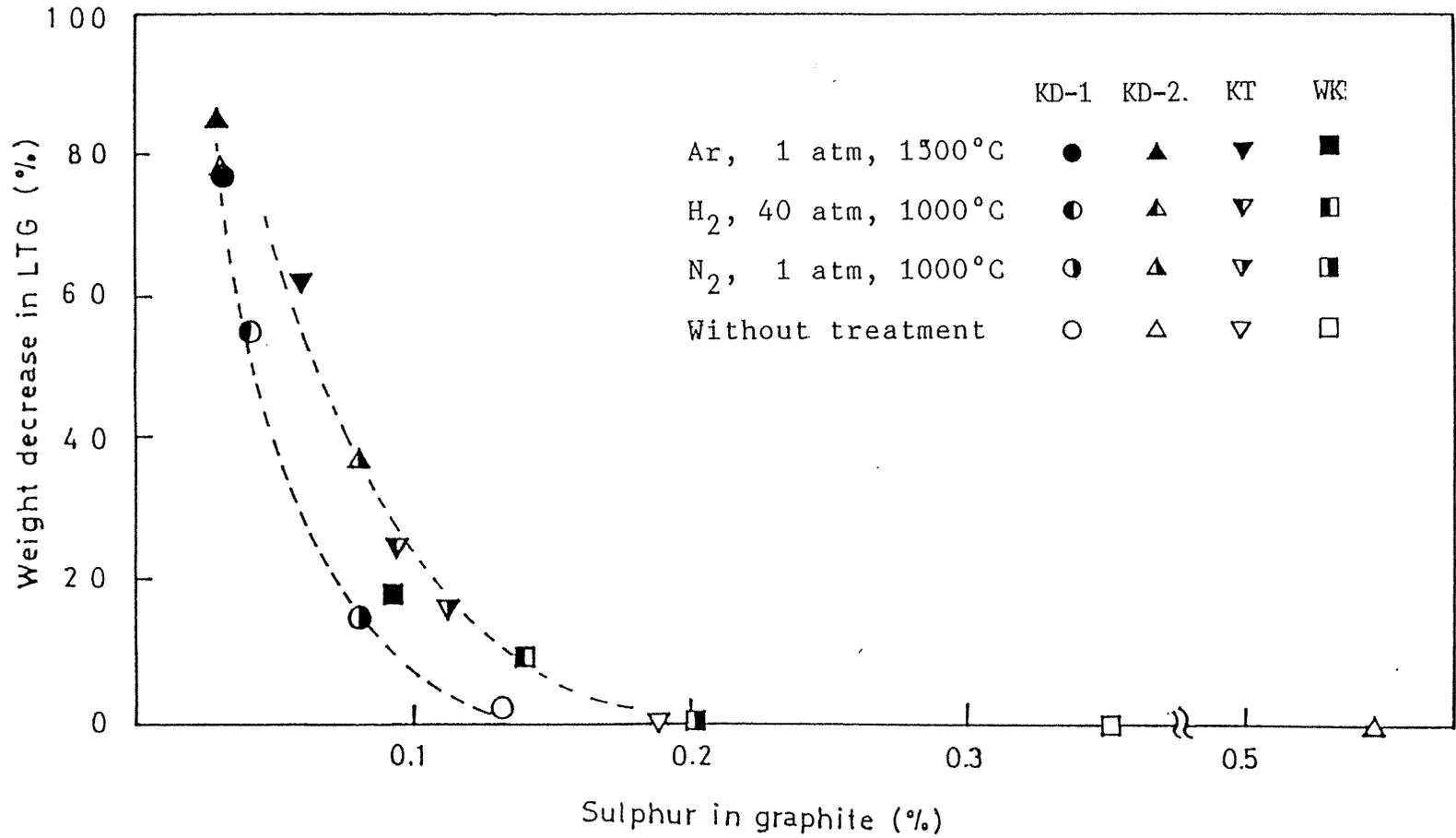


Fig.5-8 Effect of heat treatments.

ど変化していない(Table 5-6)。

### 3) 酸処理の効果

本研究で用いたグラファイト中には黄鉄鉱および硫酸塩の無機硫黄が有機硫黄に比べて多いので、これらの無機硫黄は、酸処理により除くことが可能である<sup>10)</sup>。そこで天然グラファイトをHF-HClまたはHNO<sub>3</sub>処理し、酸処理したグラファイトについて硫黄含有量を測定するとともに、Ni触媒を添加したもののガス化活性の変化を調べた。その結果をTable 5-7に示す。HF-HCl処理したグラファイトは、0.11wt% (KD-1)~0.50wt%(KD-2)となり硫黄含有率は未処理とほとんど変わらないが、HNO<sub>3</sub>処理では0.12wt%(WK)以下と大きく減少する。

HNO<sub>3</sub>処理したグラファイトは、Ni触媒による低温度領域の重量減少率を大きく増大する。注目すべきことは、未処理のとき低温活性を示さないグラファイトでもHNO<sub>3</sub>処理により低温度域の重量減少率が著しく増加することである。この中で最も効果の大きいKTグラファイトでは、低温度の重量減少率が未処理の0%からHNO<sub>3</sub>処理により92%に増大した。これは人造グラファイトの中で活性の高いTSP-2に匹敵するものである。また、KT以外の他の天然グラファイトでも、HNO<sub>3</sub>処理により低温度域で70%以上の重量減少率が得られた。これに対して、HF-HCl処理したグラファイトの低温ガス化反応性はKTやKD-1で若干向上したが、KD-2やWKでは低温ガス化反応が全く認められなかった。これはグラファイト中に硫酸塩タイプの硫黄が少ないことに起因する。

#### 5.3.4 機械的粉砕による触媒担持グラファイトの特性変化

グラファイトのような高度に結晶化した炭素でも低温ガス化が起こることは興味あるが、試料調製の際の粉砕操作によりグラファイトや触媒がかなり変質していることが考えられる。そこで、粉砕によるグラファイトや触媒の諸物性(比表面積、平均結晶子径、炭素質の酸素含有量、炭素の基本構造、炭素の表面酸化物)の変化を調べ、これらの特性変化がガス化活性にどのように影響しているかを検討した。

Fig.5-9は、グラファイト(LZ)に触媒(Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)を混合し、0~300分粉砕したものの低温度域の重量減少率を示す。このときの低温度の重量減少率は、

Table 5-6 Change of properties of graphites by treatment.

Coal	Code	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)				Crystallite size(Lc,Å)			
		None- treated	Heat- treated	HNO <sub>3</sub> - treated	HF-HCl- treated	None- treated	Heat- treated	HNO <sub>3</sub> - treated	HF-HCl- treated
Kishida(soil)	(KD-1)	21	18	42	33	260	290		
Kishida(scale)	(KD-2)	11	6	17	19	950	870	860	>1000
Kanto	(KT)	14	11	40	33	580	500	510	
Wako	(WK)	13	8	15	18	>1000	>1000	>1000	>1000

Table 5-7 Effect of acid treatments.

Graphite	Code	Without treatment			HF-HCl treatment			HNO <sub>3</sub> treatment		
		Ash (%)	St <sup>1)</sup> (%)	LTG <sup>2)</sup> (%)	Ash (%)	St <sup>1)</sup> (%)	LTG <sup>2)</sup> (%)	Ash (%)	St <sup>1)</sup> (%)	LTG <sup>2)</sup> (%)
Kishida(soil)	KD-1	18.0	0.13	1	1.6	0.11	8	16.0	0.04	84
Kishida(scale)	KD-2	11.7	0.54	0	1.3	0.50	0	9.7	0.03	77
Kanto	KT	10.3	0.19	0	2.0	0.16	3	8.8	0.05	92
Wako	WK	9.8	0.35	0	2.5	0.28	0	6.5	0.12	70

1) Total sulphur, 2) Conversion in the low temperature gasification range 500-800°C.

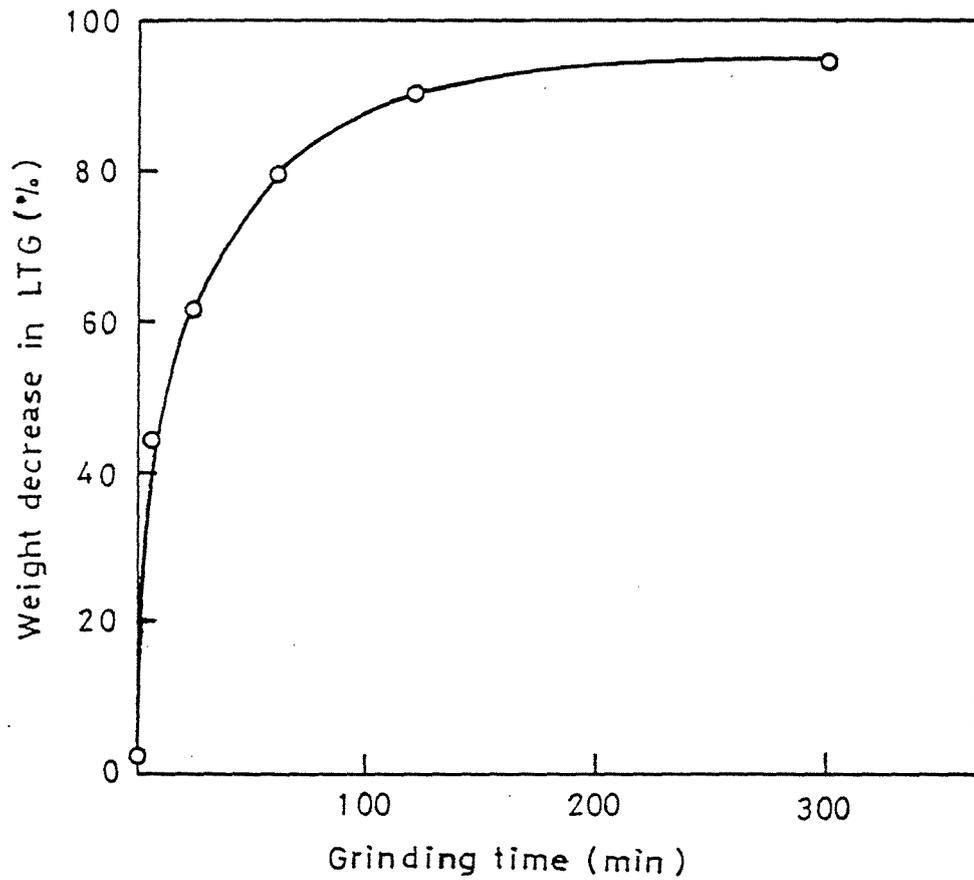


Fig. 5-9 Effect of grinding time of graphite on Ni-catalyzed gasification in the low temperature range 500-800°C in CO<sub>2</sub>.

わずか5分の粉碎で45%に達し、粉碎時間とともに増大し、300分で95%となる。

Fig.5-10は、所定時間粉碎したグラファイトの比表面積の変化を示す。未粉碎グラファイトの比表面積は $4\text{m}^2/\text{g}$ であるが、60分粉碎まで比表面積が大きく増大し( $13\text{m}^2/\text{g}$ )、それ以上ではあまり変化しない(300分： $18\text{m}^2/\text{g}$ )。つぎに、XRDから求めたグラファイトの平均平均結晶子径( $L_c$ 、 $L_a$ )は、粉碎初期に著しく減少する(Fig.5-11)。このときの $L_c$ は $L_a$ に比べて大きく変化し、モルターグラインダーによる粉碎が層面方向の切断よりも $c$ 軸方向のはく離が優先的に起きていることを示している。

グラファイトの平均結晶子径や比表面積の変化は、炭素質の構造が変質していることを暗示するが、これはラマンスペクトルの強度変化にも現れる。Fig.5-12には、0、60、300分間粉碎したグラファイトのラマンスペクトルを示す。なお、この図は $1580\text{cm}^{-1}$ の強度を一定として表示した。芳香族の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による $1580\text{cm}^{-1}$ のバンドは、グラファイトの骨格構造によるもので、未粉碎のときには主としてこのバンドのみである。粉碎グラファイトでは、炭素の結晶構造の不完全性、すなわち結晶格子の欠陥による $1360\text{cm}^{-1}$ のバンドが現れる<sup>23-25</sup>)。  $1580\text{cm}^{-1}$ のバンドに対する相対強度( $R=I_{1360}/I_{1580}$ )を粉碎時間に対してプロットすると、粉碎とともに $R$ が増加する(Fig.5-13)。機械的粉碎により炭素質中に構造欠陥が増加していることを示す。なお、120分以上粉碎したグラファイトでは、新たに $1620\text{cm}^{-1}$ のバンドが現れる。このラマンバンドは、表面酸化物の生成により影響をうける $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動と言われており<sup>26</sup>)、グラファイト表面に酸素が導入された結果である。このバンドは不活性ガス中で $1000^\circ\text{C}$ まで加熱すると消失する。表面酸化物が加熱により脱離したことを示している。

炭素質への触媒添加は空気中で行っているが、粉碎によってグラファイト中の酸素含有率の増加が元素分析の結果から確かめられている(Fig.5-14)。粉碎によりグラファイト中に酸素化合物を形成していることが予想されるが、これを明らかにするためには昇温脱離(TPD)法が有効である。

Fig.5-15はTPDの結果を示す。加熱によって脱離するガスは主として $\text{CO}$ および $\text{CO}_2$ であり、 $\text{CO}$ は $500\sim 750^\circ\text{C}$ と $800^\circ\text{C}$ 以上、 $\text{CO}_2$ は $200\sim 500^\circ\text{C}$ と $500^\circ\text{C}$ 以上の2つの温度域で脱離する。広範囲での酸素化合物の脱離は、多様な表面化合物が存在していることを示す。このうち $500\sim 750^\circ\text{C}$ の低温度域の $\text{CO}$ の脱離量は、粉

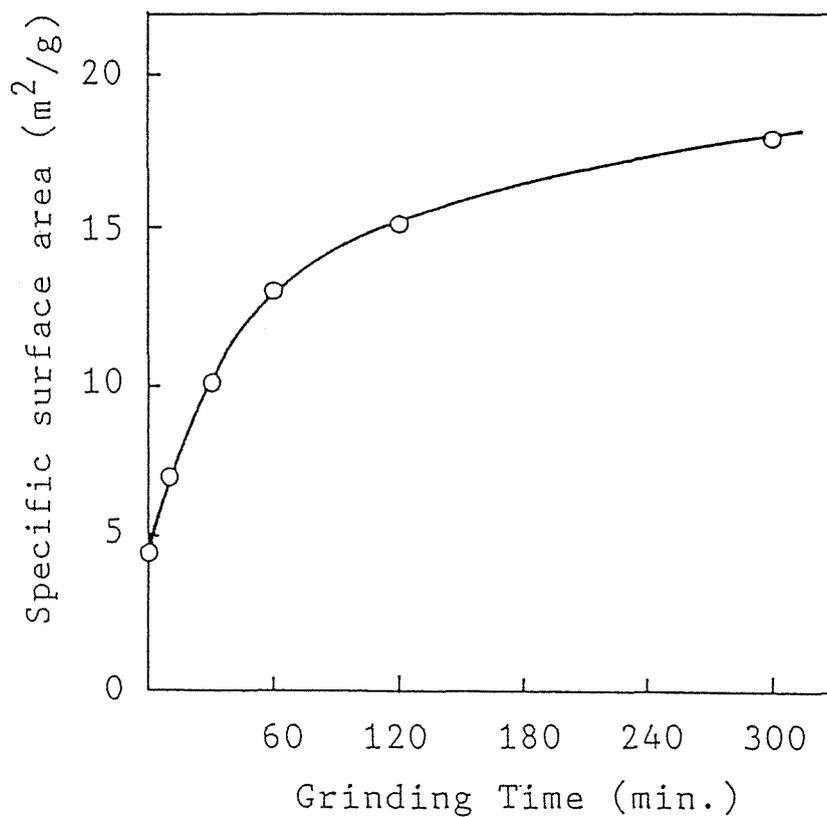


Fig. 5-10 Change of specific surface area as a function of grinding time for graphite.

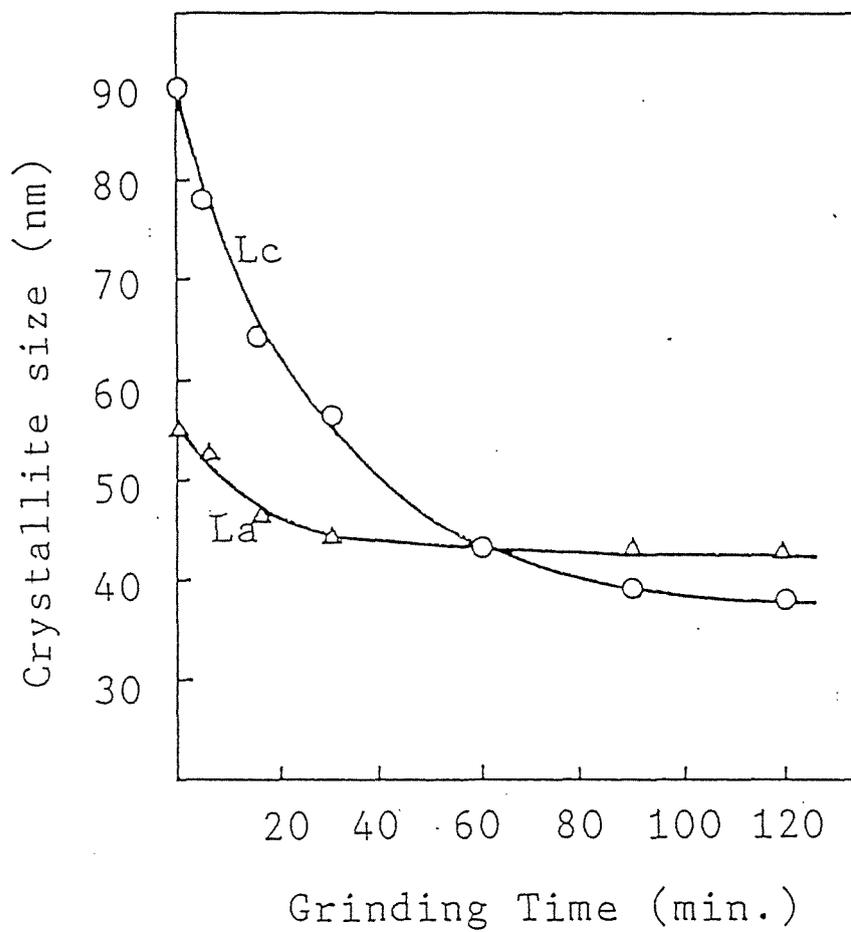


Fig. 5-11 Change of average crystallite size as a function of grinding time for graphite.

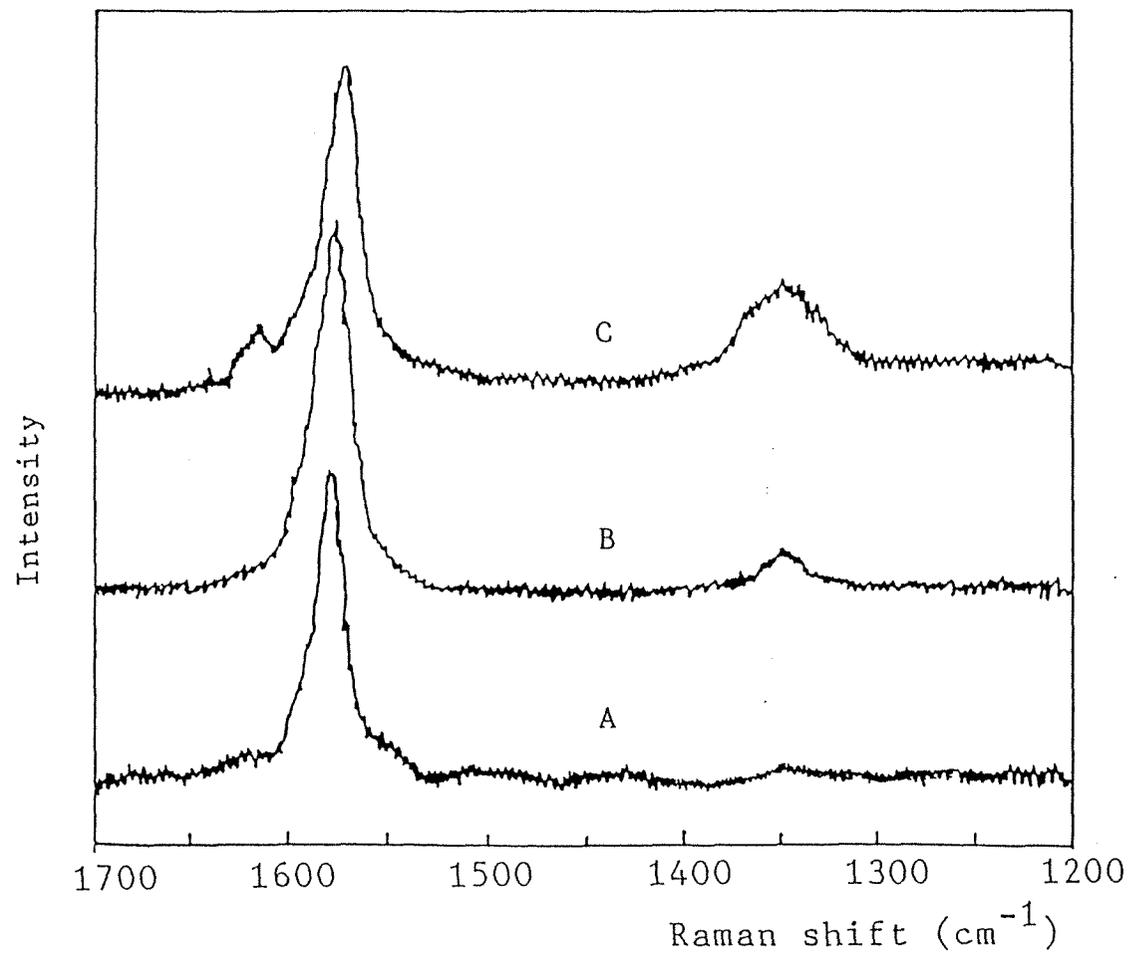


Fig. 5-12 Influence of grinding on Raman spectra of graphite.  
A: 0 min, B: 60 min, C: 300 min

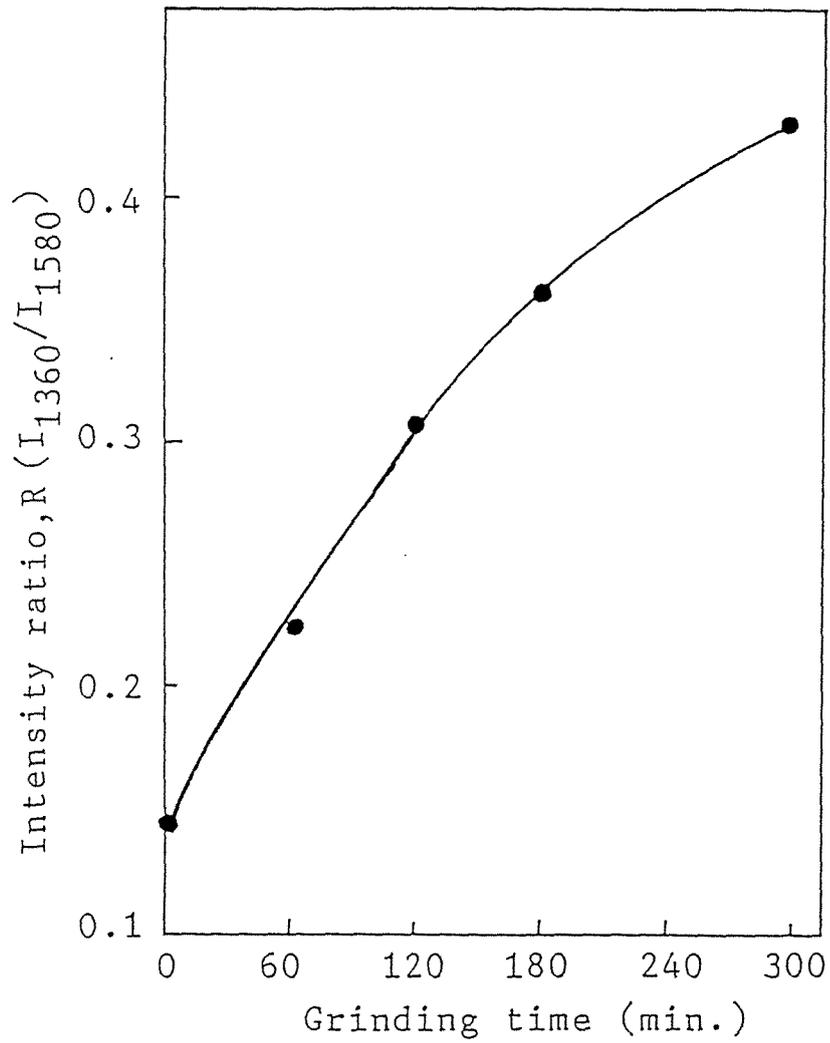


Fig. 5-13 Plot of R as a function of grinding time for graphite.

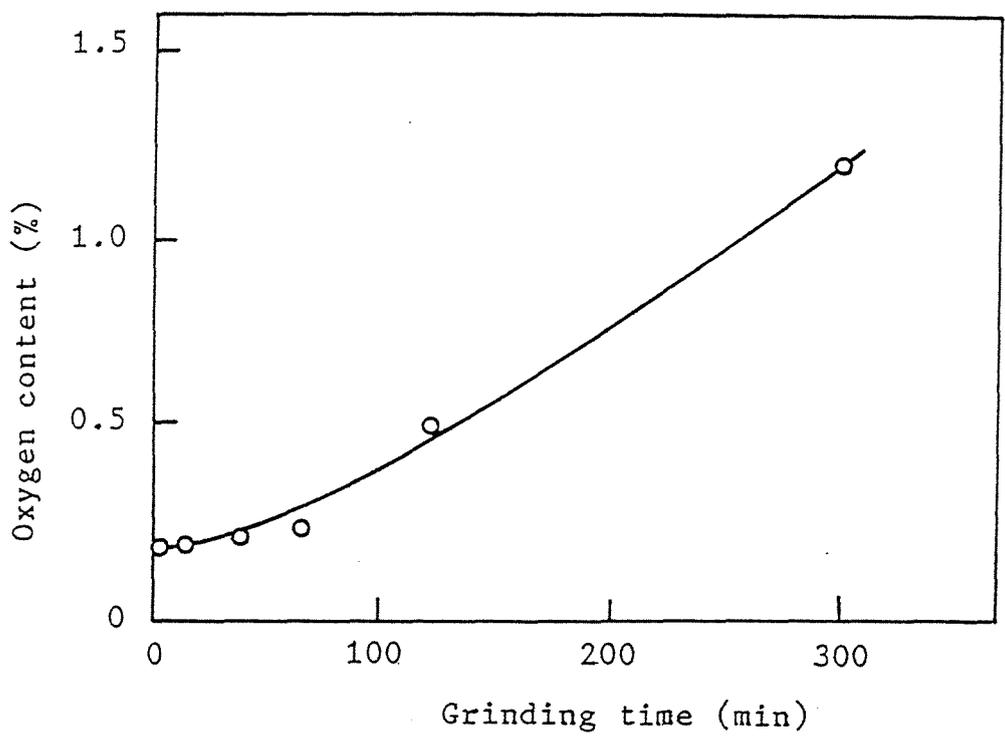


Fig.5-14 Change of oxygen content in ground graphite.

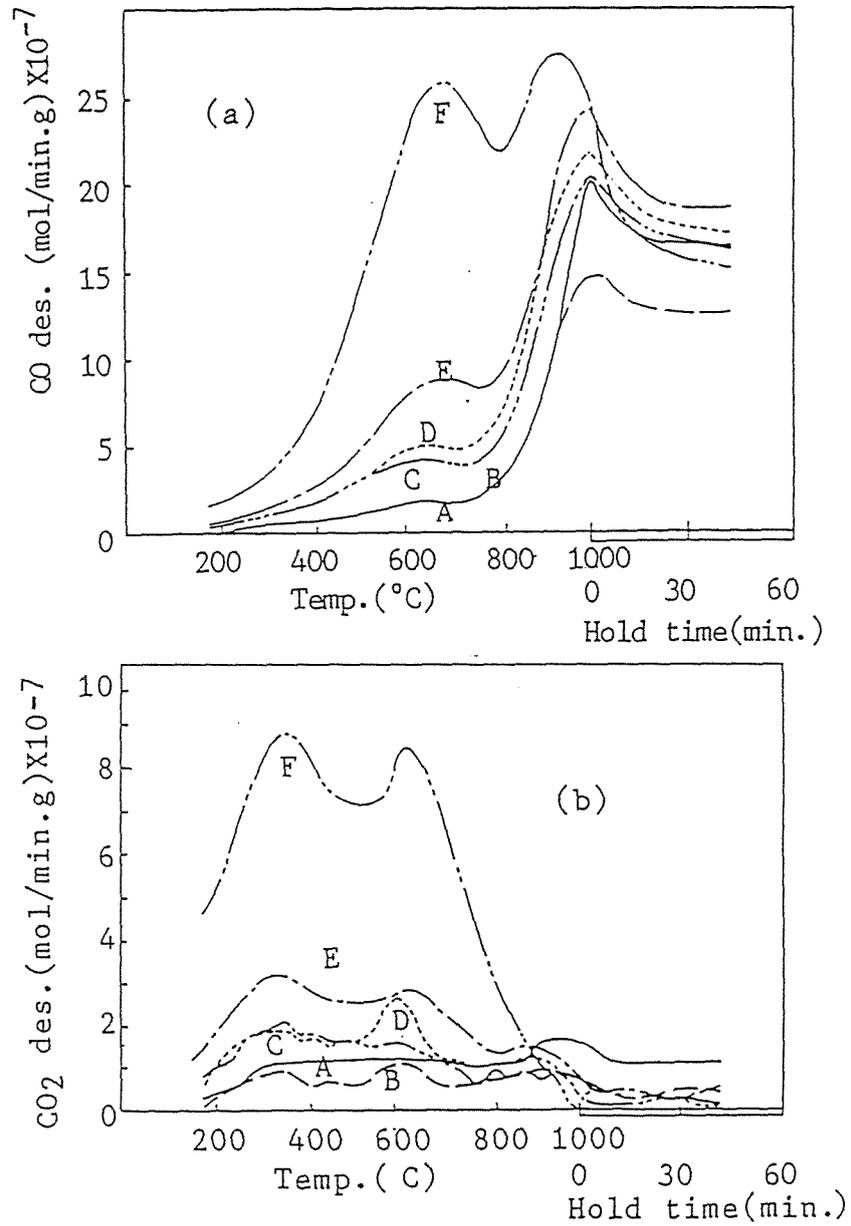


Fig. 5-15 Desorption of CO (a) and CO<sub>2</sub> (b) for ground graphite.

砕時間の長いものほど多くなるが、800℃以上のCOおよびCO<sub>2</sub>の脱離は、粉碎時間の異なるときもその変化には一定の傾向が見られない。低温度域でのCO脱離が、低温ガス化反応の温度域と一致し、また、このときのCO脱離量がガス化の際の重量減少率と対応していることは注目すべきことである。

## 5・4 考察

### 5.4.1 炭素質の特性と低温ガス化活性

Ni触媒による低温ガス化は、反応性の低いと言われているグラファイトや熱処理樹脂炭(PFC)でも起こる。すなわち、無機物の少ない人造グラファイトでは、Ni触媒を機械的に添加するのみで770℃以下の温度域で70%以上の重量減少率を示す(Fig.5-2のG~K)。通常、Ni触媒による低温ガス化は、活性炭や褐炭に存在する-OHや-COOHの含酸素官能基のプロトンにイオン交換的にNi<sup>2+</sup>が導入され、微分散した触媒がガス化反応性を増大するためと言われている<sup>6-9, 15, 20</sup>)。人造グラファイトは石油コークス、ピッチコークス、カーボンブラックなどを1300-1500℃で焼成し、その後約3000℃の高温度で黒鉛化して得られる。PFCも1000℃で熱処理したものである。PFCやグラファイト中には-OH、-COOHが存在しないので、イオン交換的に触媒が導入される可能性はない。一方、XRDの測定によると、1時間粉碎したグラファイトの平均結晶子径(Lc)は、37 nm(TSP-2)~100nm(SP-1)であり(Table 5-1)、PFCの3nmに比べて10倍以上も大きい。Ni触媒を用いた低温度域の重量減少率はグラファイトの方がPFCより高い値を示している。PFCとグラファイトあるいは褐炭や活性炭とはそれぞれの特性が異なるにもかかわらず、Ni触媒による低温ガス化反応がこれらの炭素質に共通して認められることは、炭素質の構造や表面特性の差に低温活性が影響されないことを暗示している。グラファイトの高い低温活性を示す理由は現時点では明らかでないが、触媒の添加段階の機械的粉碎による炭素質の特性変化が低温ガス化活性に関係しているように思われる。

一方、Ni触媒を用いたCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>ガス化では、低温度域である程度反応すると触媒の活性を失い、反応が停止する場合が認められている<sup>6-9, 12, 27-30</sup>)。この反応低下の原因は、触媒や炭素質の性状変化、および両者の相互作用の変化のいずれかにある<sup>31</sup>)。この中で金属触媒による未反応炭素のグラファイト

化が反応低下の一つの原因として挙げられている<sup>9-11, 32)</sup>。しかし、本研究では、(1) グラファイトでも低温ガス化反応が起こること(Fig.5-2)、(2) 反応の停止したときのグラファイトや触媒の平均結晶子径(Lc)は、ガス化前の値とほぼ同じであること(Table 5-5)、(3) 難黒鉛性の炭素質と言われている PFCを用いた場合でも同様の反応停止が見られること(Fig.4.1、 Fig.4-2)、(4) このときの炭素質のグラファイト化が進行していないことをXRDにより確認していること、などからグラファイト化が必ずしも低温ガス化反応を停止する重要な因子でないことを示している。Ni触媒を用いたグラファイトのCO<sub>2</sub>ガス化において、低温度域で反応が停止した状態で、H<sub>2</sub>を約10分流した後CO<sub>2</sub>に切り替えると再びガス化反応が進行する。こうした挙動は、Boudourd反応(2CO = C + CO<sub>2</sub>)の進行にともない触媒表面のCO濃度が高くなり、触媒界面に炭素が析出する可能性が高い<sup>1, 2, 34)</sup>。Boudourd反応では反応性の異なる2種類の炭素(αおよびβ)が析出するが、これらの炭素はH<sub>2</sub>下で容易にメタン化されることが知られている<sup>33-35)</sup>。他方、H<sub>2</sub>処理は触媒上の炭素がガス化されて触媒表面をきれいな状態にして再び活性化するという効果もあるものと考えられる。

#### 5.4.2 触媒の化学形態とガス化活性

Ni触媒による低温度域のガス化活性が触媒種、炭素質、ガス化圧力、触媒濃度などにより異なるが、これはガス化状態でNi金属を生成しているかどうかにより左右される。TPXRDの測定によると、Ni金属の生成は人造グラファイト-Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>系では約400°Cの低温から現われるが、天然グラファイトでは800°C付近の高温でのみ認められる(Fig.5-7)。天然グラファイトに混合したNi塩が低温度域でNi金属へ還元されないのは、炭素質中に存在する鉍物質が関係していると考えられる。この中で最も大きく影響するのは、硫黄化合物であろう。Ni触媒表面に硫黄が化学吸着しているためであろう。

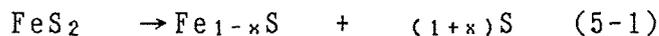
天然グラファイトではNi金属への還元が800°Cの高温度域で認められるが、Ni触媒量を増加したとき、人造グラファイトと同じ温度域でNi金属の生成が認められる。ただしこのときのNi金属の回折線の強度は、同一条件の人造グラファイトを用いた場合に比べて弱い。天然グラファイトの触媒活性は人造グラフ

ァイトと同じ温度域から認められているがその活性は明らかに小さく、その触媒効果はNi金属の回折線の強度と対応している。

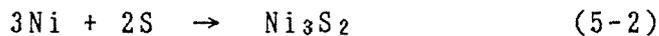
このように炭素質、ガス化剤圧力、触媒濃度の異なるいずれの条件でもNi金属の生成する温度域で触媒効果が認められ、このときの回折線強度の高いものほど高い活性を示している。

#### 5.4.3 低温ガス化活性に対する種々の添加物の影響

本研究で用いた4種類の天然グラファイトには、0.13wt%(KD-1)~0.54wt%(KD-2)の硫黄が含まれている(Fig.5-6)。Ni触媒が硫黄分により被毒され、低温域のガス化活性を著しく低下する。このときの活性低下は、硫黄化合物により異なり、黄鉄鉱やチオフェンを添加すると硫酸カルシウムを用いるときより顕著に現れる。黄鉄鉱の熱分解は、約400°C付近から起こり、Pyrrhotite ( $Fe_{1-x}S$ )と硫黄に変化する。このときの反応は



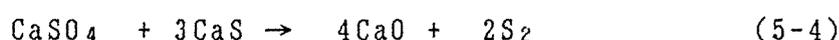
で表される。ここでxは0.12付近の値である<sup>18)</sup>。この温度域で生成する硫黄は気体状態であり、硫黄蒸気がまわりの触媒へ容易に移動してNi触媒が被毒され、低温ガス化反応を低下すると考えられる。硫黄による被毒が硫化物の生成によるとすれば、(5-2)式のように表せる。



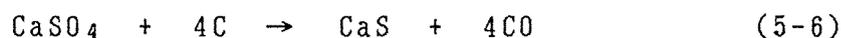
もし、0.1wt%の黄鉄鉱がグラファイト中に存在し、これが(5-2)式により硫化物を生成するとすれば、0.5 atomic%(2.6wt%)のNi量に対して化学量論的には1/20以下である。このことはNi触媒の硫黄による被毒が硫化物の生成のみでなく触媒粒子表面を覆うことによっても起こる可能性のあることを暗示している<sup>3,8)</sup>。機械的に触媒を添加した本ガス化系ではNi触媒の平均粒子径は、500°C付近のガス化温度でおよそ30nmである。このNi粒子を球形としてその表面を覆う硫黄量を計算すると、0.1wt%の黄鉄鉱から生成する硫黄は、0.5atomic%のNi触媒を覆うには十分な量となる。したがって、黄鉄鉱による活性低下は、主として熱分解で生成する硫黄分がNi触媒の粒子表面を覆うことによるものと推定される。

チオフェンは、約80°Cの低温度から蒸発する。この気体のチオフェンがNi触媒へ移動すると考えられる。このときの被毒は黄鉄鉱と同じようにNi触媒の粒子表面を覆うことによるものであろう。

硫酸カルシウム単独を1000°Cまで加熱したときには無水物へ変化するのみであるが、炭素質が存在するとHe中では約700°C付近から重量減少が認められ、このときCaOとCaSを生成する。CaOの生成は、硫黄または硫黄化合物が生成していることを示す。硫黄化合物の生成は、(5-3)~(5-5)式によるCaSO<sub>4</sub>と炭素あるいはCaSとの反応によるものが知られている<sup>36, 37)</sup>。



なお、CaSの生成は(5-6)式によるものである。



したがって、Ni触媒が硫酸カルシウムによって被毒されるのは、主として(5-3)~(5-5)で生成する硫黄分(SあるいはSO<sub>2</sub>)によるものであろう。

一方、Ni触媒の活性は、硫黄のみでなくAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>によっても低下する。これらの金属酸化物の妨害作用は次のように考えられる。すなわち、これらの酸化物は炭素質が存在すると500~700°Cの温度域で金属へ還元される<sup>2)</sup>。これらの金属は、ガス化温度域で高い蒸気圧を有するか(Pの蒸気圧：101kPa(280°C)、Asの蒸気圧：13kPa(500°C))、または熔融金属(Biの融点：271°C、Sbの融点：630°C)として存在する<sup>38)</sup>。これらの金属は高温温度域では気相または熔融状態として存在するので比較的容易にNi触媒へ移動する可能性があり、硫黄と同じように触媒表面を覆うことによりガス化活性を低下すると考えられる。

## 5. 5 まとめ

本章では、Ni触媒を用いた低温ガス化がどのような炭素質にまで適用できるかを明らかにするため、結晶性炭素の代表であるグラファイトのCO<sub>2</sub>ガス化反応を行い、グラファイトの特性が低温ガス化活性にどのような影響するかを調べた。また、天然グラファイトの低温ガス化が実現するための条件を検討した。

その結果つぎのことが明らかになった。

1) 結晶性の高いグラファイトにおいても500℃付近の低温ガス化反応が起こり得ることをはじめて見出した。Ni触媒の添加は単純な機械的混合法でさしつかえない。

2) Ni触媒による低温ガス化反応は、グラファイトでも褐炭やPFCと同様に認められることは、炭素質の基本構造やその表面特性に影響されないことを示す。試料調製の際の粉碎操作により、グラファイトの網面のへき開、切断が起こり、これらの点がガス化反応の活性サイトとして作用することを明らかにした。

3) グラファイトの種類によっては低温活性が見られない場合があった。これはグラファイト中に存在する鉍物質や硫黄がNi触媒を被毒し、低温活性を著しく低下させるためである。この場合には、グラファイトを加熱あるいは酸処理するとことにより低温度域でのガス化が可能となる。こうした処理は低温活性を示さない石炭や重質油などの炭素質にも適用できる可能性を示す。

## 引用文献

- 1) Walker, P.L.Jr., Shelef, M., and Anderson, R.A., Chem. Phys. Carbon, 4, 287 (1966)
- 2) McKee, D.W., Chem. Phys. Carbon, 16, 1 (1981)
- 3) Taylor, H.S. and Neville, H.A., J. Am. Chem. Soc., 43, 2055 (1921)
- 4) Gallagher, J.T. and Harker, H., Carbon, 2, 163 (1964)
- 5) Marsh, H. and Rand, B., Carbon, 9, 63 (1971)
- 6) 玉井康勝、西山誼行、萩原弘之、日本化学会誌、1978, 1670
- 7) Tomita, A. and Tamai, Y., Fuel, 60, 992 (1981)
- 8) Tomita, A., Ohtsuka, Y., and Tamai, Y., Fuel, 62, 150 (1983)
- 9) Tomita, A., Sato, N., and Tamai, Y., Carbon, 12, 143 (1974)
- 10) 笠岡成光、阪田祐作、山下弘文、西野徹、燃協誌、58, 373 (1979)
- 11) 石川忠夫、吉沢四郎、工化誌、66, 933 (1963)
- 12) Niiyama, H., Sato, H., Nakamura, R., and Echigoya, E., Chem. Lett., 1981, 205
- 13) Tomita, A., Kimura, A., Ohtsuka, Y., and Tamai, Y., Carbon, 21, 225 (1983)
- 14) McCarty, J.G. and Wise, H., J. Chem. Phys., 72, 6332 (1980)
- 15) Cox, J.L., Sealock, L.J. Jr., and Hoodmaker, F.C., Energy Source, 2, 83 (1975)
- 16) Attar, A., Fuel, 57, 201 (1978)
- 17) Sinha, R.K. and Walker, P.L.Jr., Fuel, 51, 329 (1972)
- 18) Cypres, R., Ghodsi, M., and Stocq, R., Fuel, 60, 247 (1981)
- 19) 久保輝一郎、"メカノケミストリー概論" P.163、(1978) 東京化学同人
- 20) 江頭誠、本田正文、川角正八、日本化学会誌、1982, 323
- 21) Haga, T. and Nishiyama, Y., J. Catal., 81, 239 (1983)
- 22) Nishiyama, Y., Fuel, 65, 1404 (1986)
- 23) 中溝実、炭素、No.90, 105 (1977)
- 24) 中溝実、燃協誌、64, 929 (1985)
- 25) Nakamizo, M., Honda, H., and Inagaki, M., Carbon, 16, 281 (1981)

- 26) 中井桂子、中溝実、九州工業試験所報告、32, 2019 (1984)
- 27) Tomita,A., Yoshida,K., Nishiyama,N., and Tamai,Y., Carbon, 10,
- 28) Nishiyama,N. and Tamai,Y., Carbon, 14, 13 (1976)
- 29) Tamai,A., Watanabe,H., and Tomita,A., Carbon, 15, 103 (1977)
- 30) Inui,T., Ueno,K., Funabiki,M., Suehiro,M., Sezume,T., and  
Takegami,Y., J.Chem.Soc., Faraday Trans., I 75, 1489 (1979)
- 31) 西山誼行、渡辺均、触媒、22, 289 (1980)
- 32) 富田彰、石油学会誌、20, 26 (1977)
- 33) McCarty,J.M. and Wise,H., J.Catal., 57, 406 (1979)
- 34) Ouder,J. and Wise,H., " Deactivation and Poisoning of Catalysts"  
p.151 (1985) Marcel Dekker.
- 35) 田中虔一、奥原敏夫、宮原孝四朗、青村和夫、日化、1980, 945
- 36) Labib,M.E., Thomas,J.H., and Emdert,D.D., Carbon, 22, 445 (1984)
- 37) Hull,W.O., Schon,F., and Zirngibl,H., Ind.Eng.Chem., 49, 1204  
(1957)
- 38) 日本化学会編 "化学便覧" P.507 (1972)
- 39) Bogdandy,L.V. and Engell,H.J., "鉄鉱石の還元 - その科学と工学 -"  
森山 昭、森 滋勝、荒木和男共訳、p.1 (1975) 養賢堂

## 第 6 章 結 論

本論文は、将来の我国におけるエネルギー源の多様化・分散化をはかる一環として考えられている石炭の有効利用に関するものであり、その中でもとくに炭素質の接触ガス化反応をとりあげて基礎研究を行ったものである。本研究では、炭素質に機械的に添加した種々の金属化合物がCO<sub>2</sub>による常圧および加圧下でのガス化反応に対してどのような触媒効果を発揮するかを主として熱天秤を用いて調べた。そしてこのガス化系の反応機構を解明するため、高温高圧下で使用可能な昇温 X 線回折 (TPXRD) 装置を駆使してガス化過程の触媒の化学形態を調べ、触媒効果との関連を検討した。また、走査電子顕微鏡 (SEM)、接触角 (CA) および光学顕微鏡 (OM) などによる炭素と触媒との接触性の検討も行い、ガス化活性を支配する因子についての知見を得ようとした。本論文は 6 章より構成している。その概要は次の通りである。

第一章では、世界のエネルギー情勢と我国のエネルギー利用の現状および炭素資源としての石炭の重要性について述べ、石炭の有効利用の一つとして接触ガス化の意義、既往の研究について紹介し、それらの研究における問題点を指摘した。さらに、本研究の目的と本論文の全体の流れについて述べた。

第二章では、アルカリ土類金属化合物を添加した石炭チャーおよび石炭のモデルとしてのフェノール樹脂炭 (PFC) のガス化反応を行った。そして触媒の化学形態や触媒と炭素質との接触性を測定し、触媒効果との関連を明らかにするとともに、これらの結果をもとに CO<sub>2</sub> ガス化反応に対するアルカリ土類金属塩の触媒作用について検討した。

熱重量法による触媒活性の比較では、Mg を除く他のアルカリ土類金属化合物は炭素質のガス化反応速度を増大し、Ca、Sr および Ba について、塩化物および硫酸塩を除くすべての塩は同一カチオンで同程度の触媒活性を示した。これは夫々のカチオン種について同じ化学種がガス化温度域で存在するためである。また、石炭チャーに対するこれらの化合物の低い活性は、アルカリ土類金属触

媒がチャー中の鉱物質と反応して不活性な化合物に変化するためであることが明らかになった。

CO<sub>2</sub>の加圧下ではアルカリ土類金属塩の化学形態がCO<sub>2</sub>圧に左右されるため、特徴的なガス化挙動を示す。CaCO<sub>3</sub>存在下においてガス化速度が900°C(1 atm)、930°C(2 atm)で低下すること、CO<sub>2</sub>加圧ガス化反応でのみMgCO<sub>3</sub>が触媒効果を示すこと、などである。このようなガス化剤圧力と触媒の化学形態さらには触媒活性との関連を示したのはこれまでに例がない。

一方、塩化物の中でCa塩化物が最も大きな活性を示し、また、機械的に触媒混合した場合でも含浸法と同等の活性を発揮するという特異性が見られた。これは塩化物触媒がガス化温度域で熔融し、炭素質との良好な接触性を維持するためである。機械的な触媒添加によるガス化では、触媒と炭素質との接触が悪く低い活性しか示さないと言われているが、本研究の結果からみれば必ずしもそうでない場合があり得るようである。単なる物理的混合でも触媒が十分効果を発揮できるのであれば触媒の溶液調製、含浸、乾燥工程を省略できる点で有利であり、さらに検討する必要がある。

ガス化反応中の触媒の化学形態変化を検討した結果をもとに、アルカリ土類金属化合物の触媒作用について考察した。Mgを除く他の化合物はガス化温度域で炭酸塩や酸化物を生成することから、酸化物、炭酸塩を活性中間体としてガス化反応が進行するものと考えた。

第三章では、16種の金属酸化物(Cu<sub>2</sub>O、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CoO、NiO)のを機械的に添加し、CO<sub>2</sub>による常圧および加圧ガス化反応を行った。そして昇温X線回折装置を用いガス化温度域での触媒の化学形態を調べ、ガス化活性との関連を検討した。また、CO<sub>2</sub>ガス化で高い活性を示すSnO<sub>2</sub>、PbOについて化学形態、炭素質との接触性について詳しく検討した。

炭素質のガス化反応性を増大する金属酸化物は、炭素質が存在するガス化温度域で金属または低位酸化物に変化するものであり、金属と酸化物(低位酸化物、高位酸化物)とが共存するものが高い触媒効果を示す。金属-酸化物または低位酸化物-高位酸化物の酸化-還元サイクルによりガス化反応が進行すると考えられる。

CO<sub>2</sub>加圧下では、触媒の酸化状態がCO<sub>2</sub>圧に依存して大きく変化し、それにもなって触媒活性も変化する。これまで触媒活性と化学形態との関連については、常圧下で論議されているが、この両者の関係がCO<sub>2</sub>の圧力に大きく依存していることをはじめて明らかにした。

石炭チャーのガス化に対してこれらの金属酸化物はほとんど触媒活性を示さないが、これは触媒がチャー中の鉱物質と反応して不活性な化合物を生成することがその原因の一つである。

SnO<sub>2</sub>はこれまでの研究に見られない高い触媒活性を示し、また機械的に添加したときにも含浸法と同等の効果を示すという特徴が認められた。これは炭素質への触媒の移動が容易であるため高い触媒効果を示すと結論した。すなわち、この触媒は炭素質やCOにより金属や低位酸化物へ還元され、この際中間生成物(SnO)がガス化温度で高い蒸気圧を有するため、気相移動により炭素質表面に移動し、炭素質と良好な接触性を維持する。PbOを用いた場合にも、同様にPb金属の気相移動による炭素質との接触性の増加が認められ、このため高い触媒効果を示す。これまでの研究では、触媒の変化が起こらない条件(酸素、空気)で行っていたため、これらの高い活性が発現しなかったのである。

第四章では、Ni触媒が促進する500°C付近の低温度からの炭素質ガス化反応について検討を行った。これまで、この低温ガス化活性発現は、褐炭や活性炭などごく一部の炭素質にイオン交換担持したときのみ認められ、しかも転化率が85%程度以上にはならない、などの制約のあることが知られている。これらの制約をどこまでのりこえることができるかが重要課題であると考え、種々の検討を行った。具体的には、種々のNi化合物のCO<sub>2</sub>ガス化に対する触媒効果とそれらの化合物のNi金属への還元性との関連について検討し、また、800°C以下の低温度域で炭素質を完全にガス化する可能性について調べた。

熱重量法による触媒活性の比較では、炭素質のガス化反応は、Ni化合物により異なり、低温度域の550~750°Cと高温度域の800°C以上の二つの領域で活性を示すもの(NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)と800°C以上の高温度でのみ効果が現われる触媒(NiO、Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>)に分類できた。こうしたNi化合物による触媒活性の差は、触媒の化学形態、すなわち炭素質の共存する状態でNi金属へ還

元されるかどうかには依存している。熱処理した炭素質にNi触媒を機械的に添加したときにも褐炭や活性炭にイオン交換したときと同じように低温ガス化が認められることは、これまでの研究に見られない新しい注目すべき事実である。Ni触媒を用いたガス化活性が触媒の分散性にのみ左右されるのでないことを暗示している。低温度域でのガス化は、ある程度反応すると反応が停止するという欠点があるが、触媒量を多くすれば低温度域での完全ガス化が可能となることを見い出した。

第五章では、Ni触媒を用いた炭素質の低温ガス化活性がどのような炭素質にまで適用できるかを明らかにするため、結晶性炭素の代表であるグラファイトのCO<sub>2</sub>ガス化反応を行い、グラファイトの特性が低温ガス化活性にどのように影響するかを明らかにした。また、これらの炭素質の低温ガス化が実現するための条件について検討した。

灰分含有量の少ないグラファイトにNi触媒(Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)を機械的に混合したときにも500℃付近の低温度からガス化反応が起こる。Ni触媒による低温ガス化反応が、熱処理したPFCや反応性の最も低いといわれているグラファイトに対しても活性炭や褐炭と同様に認められたことは興味深い。一方、天然グラファイトではその中に存在する鉱物質(硫黄をはじめ微量のAs、Bi、Sb、Pなど)によりNi触媒が被毒され、低温活性が著しく低下するが、グラファイト中の鉱物質を加熱あるいは酸処理によりあらかじめ除去することによりガス化活性が向上し、低温度域での完全ガス化も可能となった。この結果は、こうした処理を低温活性を示さない他の炭素質に適用することにより、それらを低温でガス化する可能性が生じ得ることを示しており、重要な知見と考えられる。

以上、本論文ではフェノール樹脂炭、グラファイト、石炭などの炭素質に機械的な方法によりアルカリ土類金属化合物、Sn、Pbなどの酸化物およびNi化合物を添加したときの触媒活性を調べ、主として触媒の化学形態を測定することにより、触媒活性の原因を明らかにし、CO<sub>2</sub>加圧下でのガス化反応に対する触媒作用について併せて考察し、次のような特徴ある研究成果を得た。

(1) 機械的な触媒添加でもアルカリ土類金属化合物、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Ni}$ 塩などはガス化反応を促進する。この中でアルカリ土類金属塩化物や $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は含浸法と同等のガス化活性を示すことを見出した。

(2) 炭素質の接触ガス化反応では、炭素質と触媒との良好な接触性が望まれるが、機械的に添加した $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ や $\text{CaCl}_2$ 触媒は、高温度域で溶融( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Sn}$ )あるいは気相移動( $\text{SnO}$ )により触媒の分散性が向上し、このことが高い触媒活性を示す理由の一つであることを明らかにした。

(3) 触媒の化学形態は、炭素質のガス化活性に強く影響する。ガス化温度域で化学形態の変化を示す化合物が触媒活性を示し、ガス化反応の開始温度や転化率の大小は触媒の化学形態によって規定されることを明らかにした。

(4)  $\text{CO}_2$ 加圧下でのガス化反応では、触媒の化学形態が圧力に左右され、これが触媒活性に関係する。これまで触媒の化学形態とガス化反応機構との関連については、常圧下での論議が多いが、本研究はこの両者の関係が $\text{CO}_2$ 圧力に大きく依存することを示している。今後加圧下でのガス化が主流になることが予想されるのでこのような加圧下での作用機構の研究はきわめて重要である。

(5)  $\text{Ni}$ 触媒による低温ガス化は、熱処理した炭素質やグラファイトでも認められる。低温活性を示さない炭素質については、その中に含まれる硫黄をはじめとする微量の $\text{As}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{P}$ などによって $\text{Ni}$ 触媒が被毒されることを明らかにし、あらかじめ $\text{Ni}$ 触媒を妨害するこれらの物質を除去することにより低温ガス化活性が出現することを見出した。このことは石炭液化残渣や石油コークスなどの劣悪低品位の炭素質も低温ガス化し得る可能性を示している。

本研究では、ガス化温度域における触媒の化学形態が、炭素質の特性、触媒種、触媒添加法、ガス化剤、反応温度、反応圧力などの条件により左右され、それがガス化活性を支配することを明らかにした。また、接触ガス化を実用化するにあたって問題となるいくつかの点に対する提言を行った。今後、さらに詳細な研究を進めることにより、接触ガス化を系統的に理解することが必要であり、それを基礎にして熱効率の高いガス化システムの開発を行うことが重要であると考えられる。

## 謝 辞

本論文を作成するにあたり、御指導と御鞭達を頂きました東北大学・非水溶液化学研究所富田彰教授、東北大学・工学部荻野義定教授ならびに東北大学・非水溶液化学研究所西山誼行教授に深甚なる感謝の意を表します。

この研究は、昭和56年5月から翌年3月まで文部省内地研究員として東北大学・非水溶液化学研究所無機化学講座のもとに滞在中、玉井康勝教授（現東京理科大学教授、東北大学名誉教授）、富田彰教授（現）より直接御指導を頂き、その後も多岐にわたる適切な御指摘、御助言のもとで進められたものである。また、この期間中、大塚康夫助教授（東北大学・非水溶液化学研究所、石炭化学実験施設）、宝田恭之助教授（群馬大学・工学部）の方々には、この研究に対して貴重な御助言を頂いた。さらに、本間恒行教授（北見工業大学）、鈴木勉助教授（北見工業大学）からの的確な御指摘、御助言を頂いた。ここに記して心よりお礼申し上げます。