

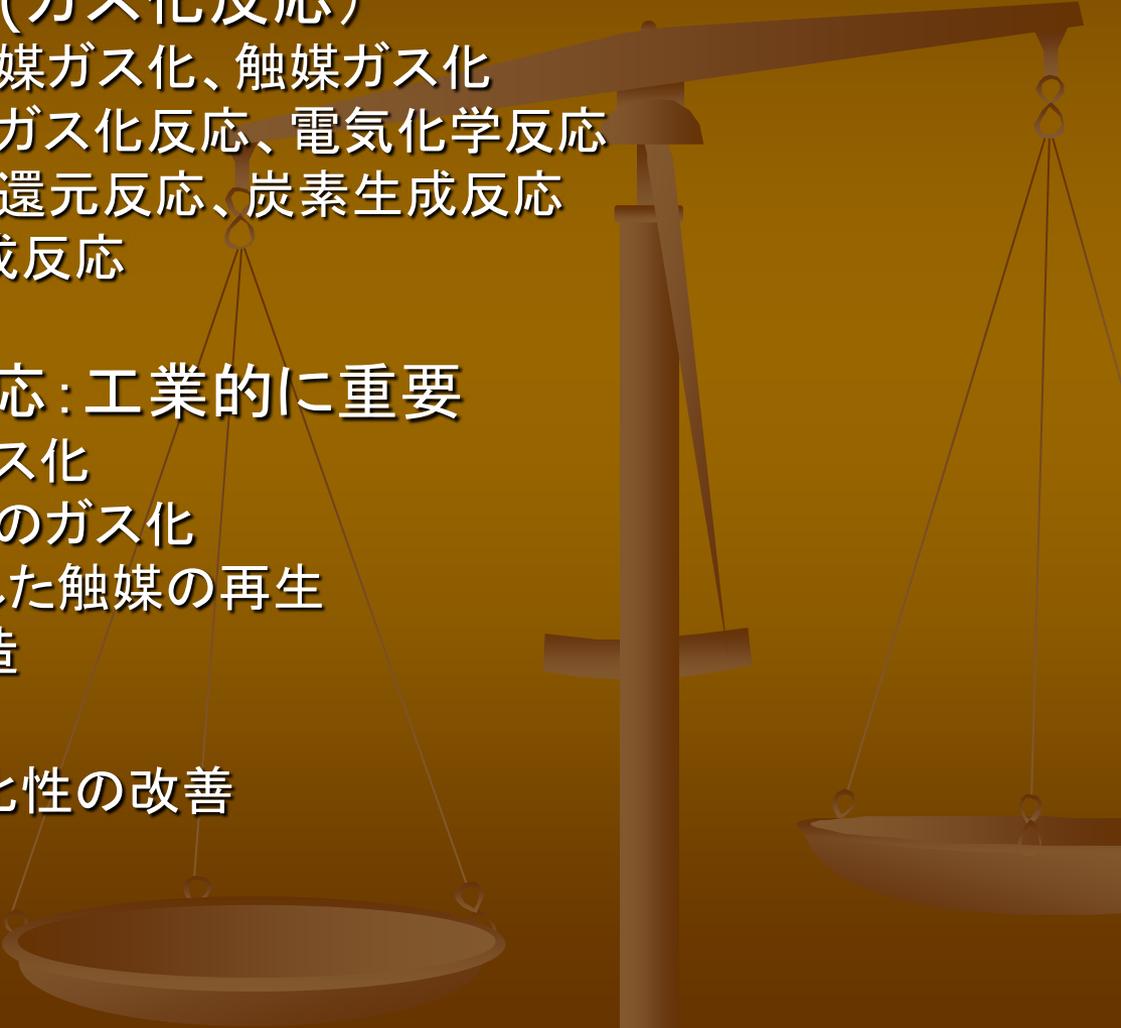
# 炭素の化学反応

尹 聖昊

九州大学先導物質化学研究所



# 炭素の化学反応

- 炭素の化学反応(ガス化反応)
    - 気相反応: 無触媒ガス化、触媒ガス化
    - 液相反応: 湿式ガス化反応、電気化学反応
    - 固相反応: 炭素還元反応、炭素生成反応
    - 層間加工物生成反応
  - 炭素のガス化反応: 工業的に重要
    - 石炭の燃焼・ガス化
    - 高炉のコークスのガス化
    - 炭素質が付着した触媒の再生
    - 活性炭素の製造
- +
- 炭素質の耐酸化性の改善
- 

# 酸化剤によるガス化反応

## ガス化の一般論

- ① 反応ガス(ガス化剤)の炭素表面への拡散
- ② 炭素細孔内への拡散
- ③ 炭素表面での反応

表 炭素のガス化反応の反応熱(900K)

$\text{C (graphite)} + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{g})$	$\Delta H = -394.4 \text{ kJ/mol}$
$\text{C (graphite)} + \text{CO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO} (\text{g})$	$\Delta H = 171.5 \text{ kJ/mol}$
$\text{C (graphite)} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO} (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g})$	$\Delta H = 135.6 \text{ kJ/mol}$
$\text{C (graphite)} + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g})$	$\Delta H = -88.6 \text{ kJ/mol}$

\*C.G. von Fredersdorff et al., Chemistry of Coal, p.896, John Wiley & Sons, New York (1963).

表 800°C、0.1atmにおける炭素の各ガスに対する相対反応速度

反 応	相対反応速度
C-O <sub>2</sub>	$1 \times 10^5$
C-CO <sub>2</sub>	1
C-H <sub>2</sub> O	3
C-H <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-3}$

\*P.L. Walker Jr., et al. Advances in Catalysis, XI, p.136, Academic Press, NY. (1959).

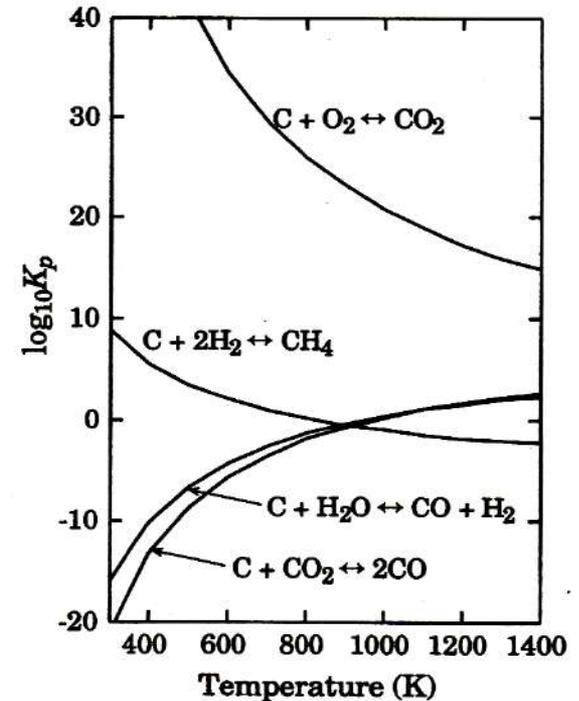


図 各ガス化反応の平衡定数の温度変化

\*C.G. von Fredersdorff et al., Chemistry of Coal, p.896, John Wiley & Sons, New York (1963).

# 炭素質の種類によるガス化反応速度

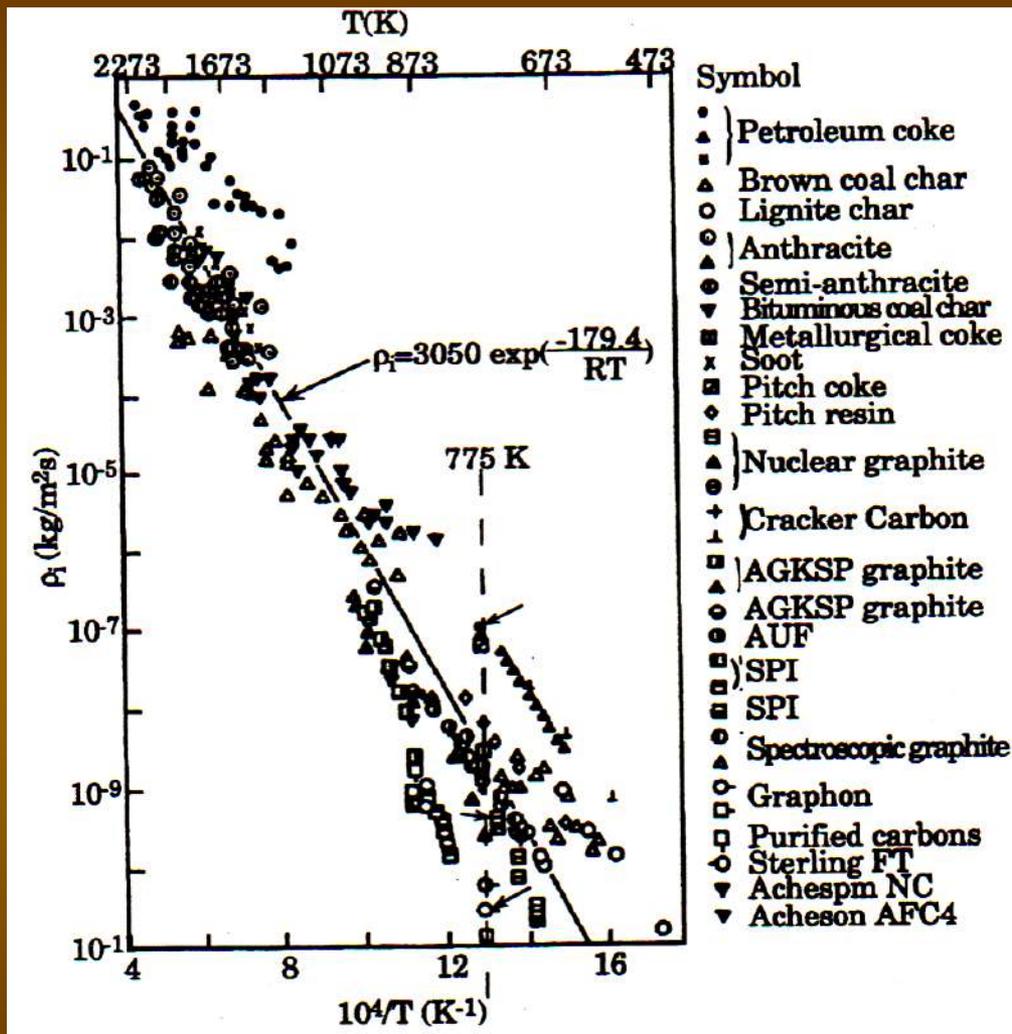


図 各種炭素材の酸素ガス化反応固有速度( $\rho_1$ )のアレニウスプロット

# 炭素面による影響

- 天然黒鉛の端面と基底面の反応度比は1173K、50Torrの空气中で $10^{12}$ 。
- 端面: Zigzag面はArmchair面に較べて1119K、10Torrの酸素中で1.2倍。

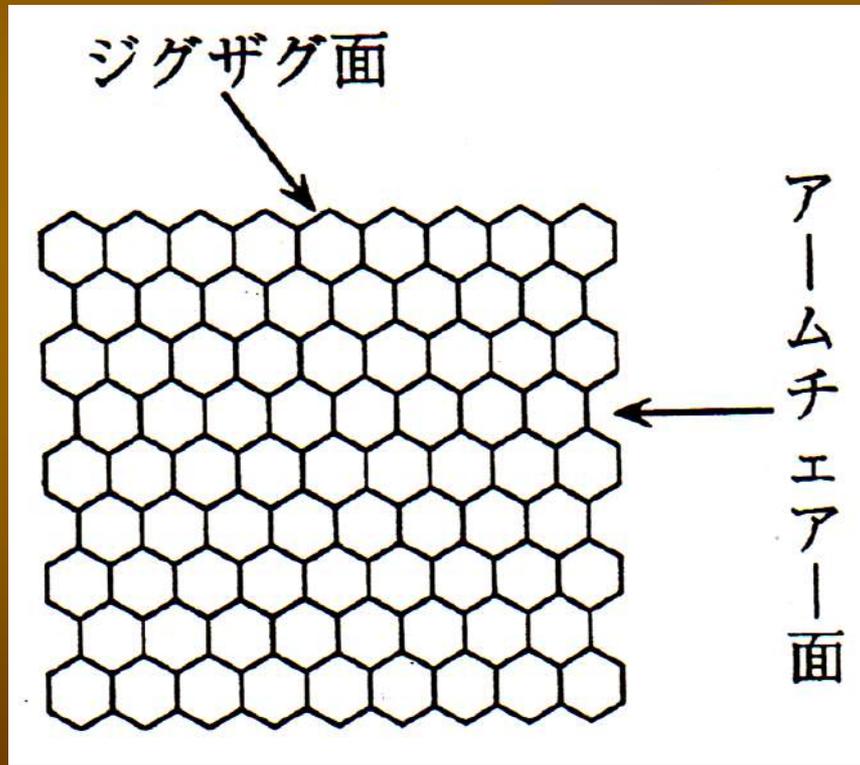
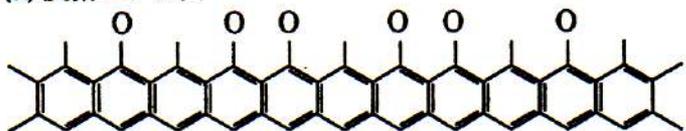


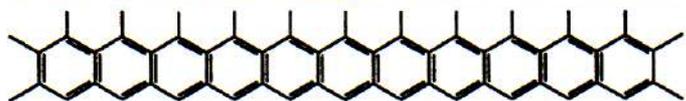
図 炭素のジグザグ面とアームチェアー面

# 活性表面積によるガス化反応の評価

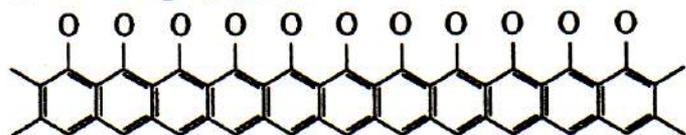
(a) 炭素エッジ面



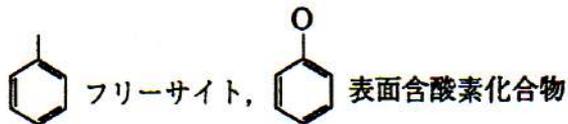
(b) 1223 Kまで真空中で熱処理して含酸素化合物を脱離



(c) 573 KでO<sub>2</sub>を化学吸着



(d) 1223 Kまで真空中で熱処理して脱離してくるCO<sub>x</sub>を定量



■ 活性表面積(ASA; Active surface area)

酸素原子は端面炭素原子に1:1の割合

端面炭素は端面で0.083nm<sup>2</sup>の面積

図 酸素吸着によるASAの求め方

\*N.R. Laine, J. Phys. Chem. 67, 2030 -2034 (1963).

# 活性表面積によるガス化反応の評価

表 炭素の表面積と酸素ガス化反応性 \*L.R. Radovic et al., Fuel, 62,849-856 (1983).

Sample	TSA* <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	ASA* <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Rate/TSA (10 <sup>3</sup> g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	Rate/ASA (10 <sup>3</sup> g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
Coal char (0.3s) * <sup>2</sup>	630	225	2.9	8.0
Coal char (1.8s) * <sup>2</sup>	730	133	1.3	7.1
Coal Char (5 min) * <sup>2</sup>	710	73	0.42	4.1
Saran char	1224	50	0.12	3.0
GCB-V3G	63	<1	0.0032	>0.2
SP-1 Graphite	1.8	<0.1	0.011	>0.2

\*1 TSA ; Total surface area, ASA ; Active Surface area.

\*2 North Dakota ligniteの熱分解時間

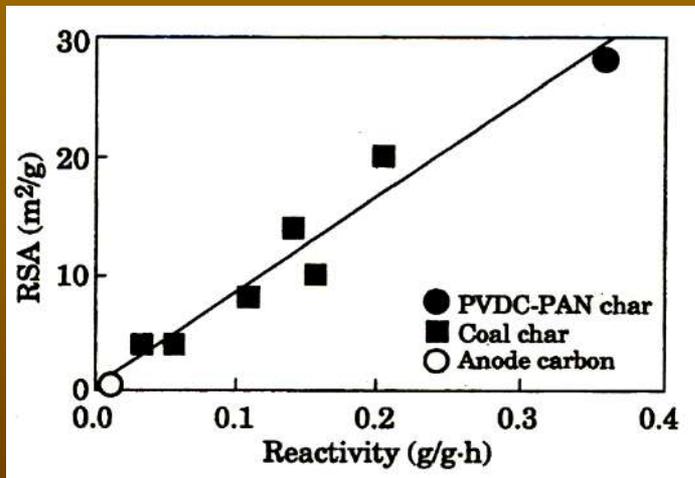


図 各種炭素質のCO<sub>2</sub>ガス化反応性 (0.aMPa、1123K)とRSA(Reactive Surface Area) との相関

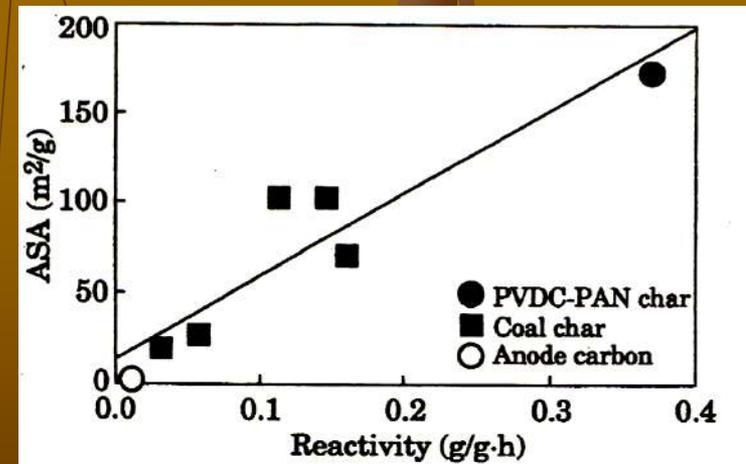


図 各種炭素質のCO<sub>2</sub>ガス化反応性(0.aMPa、1123K)とASAとの相関

\*B. McEnaney, Nato ASI series, Series E, Appl.Sci. 192, 175-199, (1990).

# ガス化反応機構

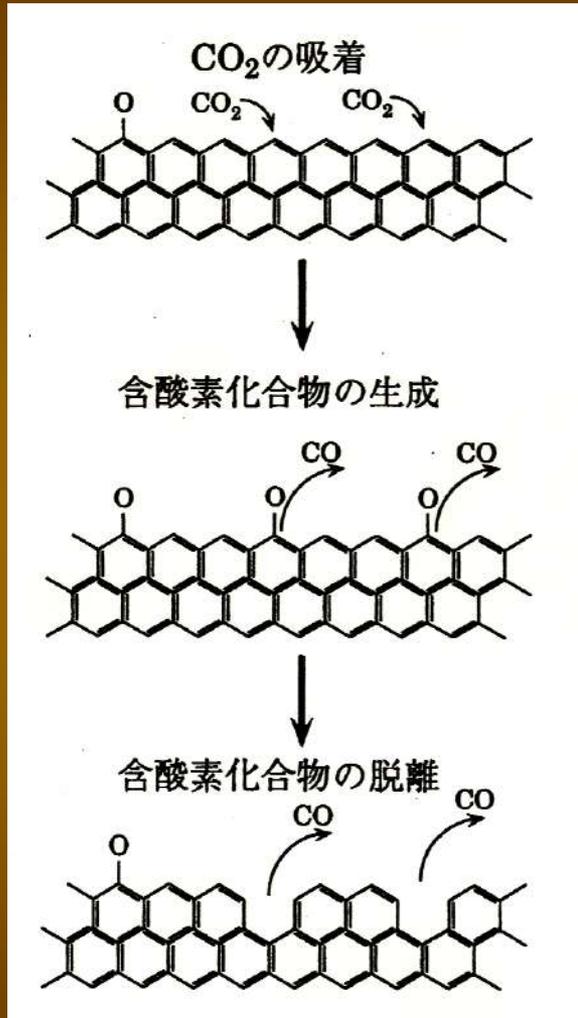


図 CO<sub>2</sub>ガス化反応の機構

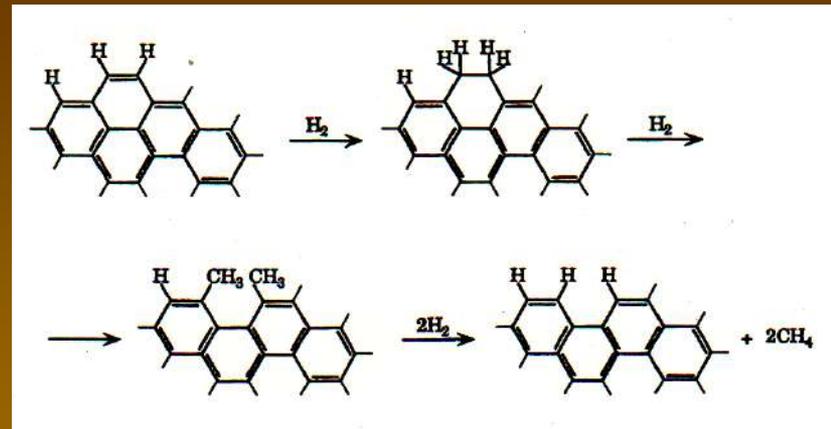
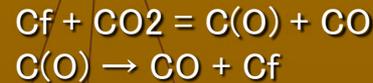
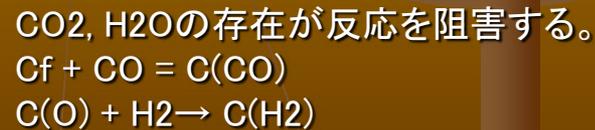


図 水素ガス化反応の機構



$$R = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 P_{\text{CO}} + k_3 P_{\text{CO}_2}}$$

(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oが低分圧のとき:  $R = k_1/k_3$  (0次反応))  
 (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oが高分圧のとき: 1次反応)



# 酸素ガス化反応機構

酸素ガス化反応：反応が複雑でCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>のような反応式を作ることができない。



COはO<sub>2</sub>がFreeの炭素を攻撃した際或いはC(O)が脱離した際に生成  
CO<sub>2</sub>はO<sub>2</sub>とC(O)との反応或いはC(O)同士の反応によってよく生成



} 2次的な反応では生成しない。

# 触媒ガス化反応

- 酸素移動機構：酸素のキャリアー
- 電子移動機構：炭素と触媒の間に電子の授受があり、それに伴う炭素のπ電子構造の変化によって炭素が活性化される。

\*F.J. Longand et al. Proc. Roy. Soc. A215, 100-110 (1952).

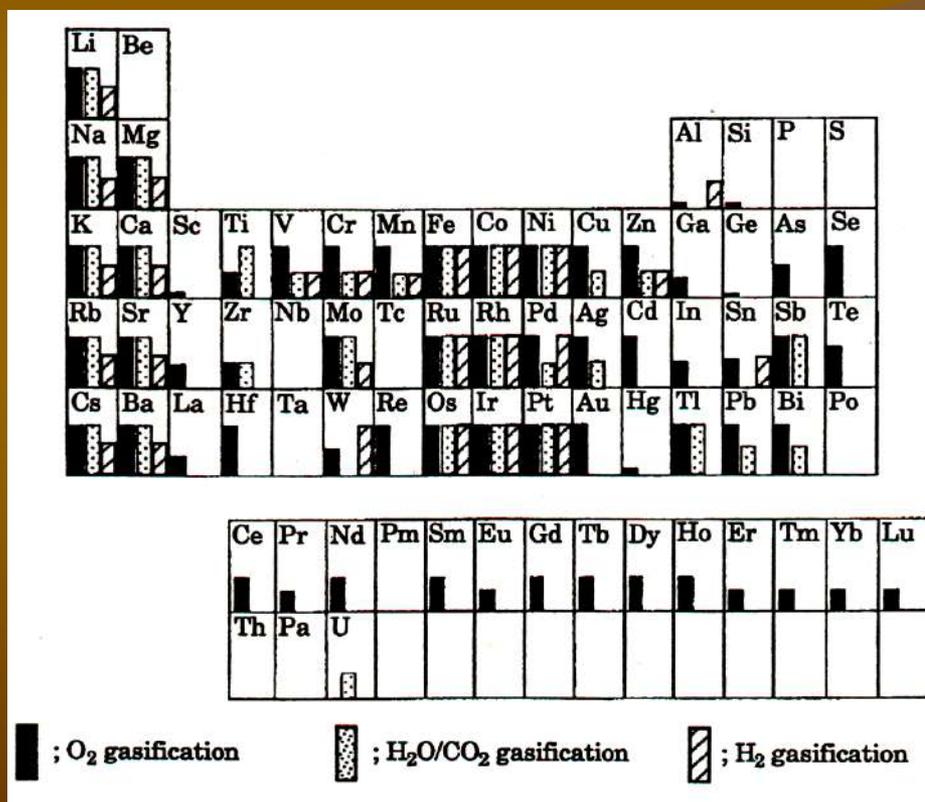


図 ガス化反応に対する各元素の触媒活性（各バーの長さは触媒活性の程度を表している）

\*C.A. Mims Nato ASI series, Series E, Appl.Sci. 192, 383-403, (1990).

酸素移動機構：



Alkali金属の触媒活性



Kの場合、



\*K及びCaによるガス化：活性化エネルギーはほぼ同一、頻度が多くなる。

H2ガス化は水素のSpill-over機構で説明

# 炭素の液相及び固相での反応

- 炭素の酸化反応は、酸又は過酸化水素によっても進行。
  - 過酸化状態のGraphitic oxideの存在
  - 固相での反応は、Fluorizationと金属 Intercalation反応が代表的である。
  - その他の吸着・触媒反応等は炭素に対する反応ではないので本章では議論しない。
- 