

陽イオンを付加した褐炭チャーの CO/H₂/H₂O 雰囲気中における反応性

—1982. 5. 10 受理—

東北大学 三浦 隆利*¹

群馬大学 半沢 保*²

ペンシルバニア州立大学 I. ISMAIL*³, P. L. WALKER, JR.*³

1. 緒 言

石炭は地球上における化石エネルギー資源の中で最も豊富な資源であり、長期に亘り使用可能な資源と考えられる。このため、今後エネルギー供給の大部分を石炭に負うことになると思われ、その石炭の有効利用法を各方面から検討する必要に迫られてきた。石炭のガス化を例にとれば、最も興味あることは、水蒸気により石炭がガス化され、メタンを生成しうる可能性があるということである。そこでメタン化反応速度を増加するために、より活性となる触媒および反応条件を見出すことが大切になる。

Walker ら⁴⁾は、空気、CO₂、そして水蒸気に対する石炭チャーの反応性が、石炭の石炭化度に強く依存していることを示した。つまり高石炭化度炭（無煙炭そして低揮発性瀝青炭）から生成されるチャーは、低石炭化度炭である褐炭より200倍も小さい反応性を示した。反応性におけるこれらの差違は、褐炭がより多い活性サイトを持ち、触媒として働きうる不純物を含むことによると考えた⁵⁾¹¹⁾。ガス化し始めるまで褐炭を加熱すると、褐炭チャー中のカルボキシル基はCO₂を脱離し⁶⁾、官能基が抜けた後に残る新生サイトは活性であり反応性が高くなる²⁾。

本報では、さらに褐炭チャーの反応性を検討するために、褐炭チャーをいくつかの陽イオン溶液に浸潤させ、2~3種類のガス雰囲気中でガス化速度を測定し

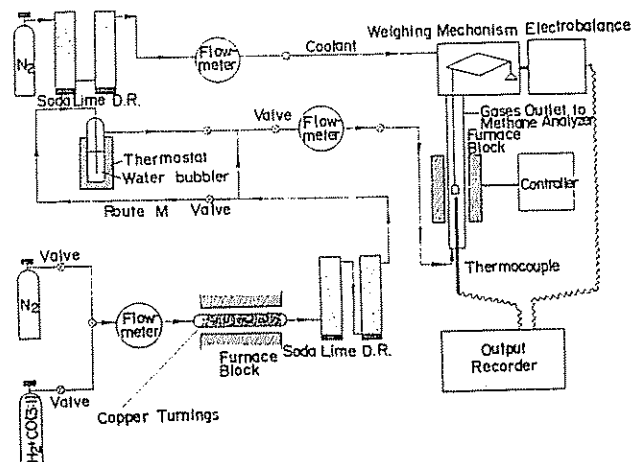


Fig. 1 Schematic diagram for atmospheric pressure thermogravimetric analyzer and purification system

た。添加した陽イオンは、Ca, Na, K, Mg, Cu そして Fe であり、ガス反応物は、H₂O/N₂, H₂/CO そして H₂/CO/H₂O である。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

チャーの重量変化は、TGAシステム（フィッシャー422）を大気圧下で用い測定に充てた。その装置の概略を、Fig. 1に示した。ユニットは4部分からなる：(i) TGAによる秤量機構、(ii) 電気炉内温度調節器、(iii) サンプルを懸垂し保持する装置、(iv) 温度と重量変化の記録計。上記の秤量機構内に連続的に冷却用ガス（常にN₂）を流し、300℃以上の温度で特に測定に加わる空気力学的ノイズを除去すると共に、天秤を冷却した。

ガス中の不純物であるO₂と湿分を除去するため⁹⁾、ガス純化システムをFig. 1中に設けた。ガスは400

*1) 工学部 仙台市荒巻青葉

*2) 工学部 桐生市天神町1-5-1

*3) Dept. of Materials Science and Engineering

Table 1 Ultimate analysis for Texas(Darco) lignite(PSOC623)

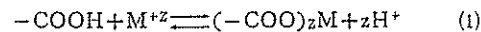
Element	% (dry)
C	60.9
H	4.4
N	1.1
S	1.1
O	15.8
Ash	16.6

℃に保持された Cu turnings 中を通り, soda lime そして Drierite (D. R.) を通過させ, 流量計で流量を測定した。

用いた石炭は, 40×70 mesh の Texas (Darco) 褐炭 (PSOC 623) 粒子である。その元素分析結果を Table 1 に示した。硫黄分が若干多く含まれている。

2.2 試料調整

石炭中のすべての陽イオンや鉱物質を除去するために, 石炭粒子を HCl と HF に浸漬し, 熱湯で洗浄した。脱鉱物化した褐炭は一般に高濃度のカルボキシル基 (2~5meq/g-coal) などの官能基を含むことが知られている⁷⁾。そのため, 脱鉱物化した褐炭を陽イオン M^{+z} を含む溶液中に浸漬すると次の反応が生じる。



この反応速度は, 反応溶液の pH, 温度, 反応時間などの反応条件によって影響される。本研究では, 1モルの Cu, K, Mg あるいは Na アセテートそして Fe(NO₃)₃, CuSO₄ あるいは Na₂S 溶液 200ml 中に 5g の脱鉱物化した褐炭を 1 時間浸漬することによって簡単に陽イオンを付加した。その後おのおのろ過し, 105℃で一昼夜真空乾燥した。この結果生成した試料の一部を原子の重量法分析により陽イオン量を滴定した。その結果を Table 2 に示した。

一方, 3.2 項に記述したように, チャーの反応性に関する陽イオン量の影響を検討するため, Na アセテートを用い脱鉱物化した褐炭の浸漬時間を変化させ, 3 種の異なる Na⁺ 添加量を有する褐炭チャーを得た。この際, 1M の Na アセテート溶液と脱鉱物化褐炭とは, 常温で pH=8.2 を維持するよう⁷⁾, NH₃ アセテートを加えながら攪拌した。その後, 試料は熱湯で洗浄され, 一昼夜, 105℃で真空乾燥した。

2.3 反応速度の測定

以上のチャーに対する反応速度の測定は, 次の方法に依った。約 80mg のチャーが試料容器内 (Pt 製) におかれ, 石英製反応管内に懸垂され, dry N₂ (100cc

/min) 流中に曝される。チャーは室温から 750~1,000℃まで 20℃/min で加熱される。そして約 1 時間もしくは重量変化が安定になるまで所要の温度で N₂ 流中に保持される。次に H₂ と CO (3:1 の流量比) の混合ガス (dry mixture と呼ぶ) が N₂ に置換される。またこの混合ガス中に H₂O を導入するために, Fig. 1 中のルート M で示すように, 27℃の等温に保った気泡塔中を通した (wet mixture と呼ぶ)。wet mixture 中の H₂O, CO と H₂ の体積はおのおの 2.3, 24.4 として 73.3% を占める。

実験を終了する前に, dry mixture を再度チャー上に流し, 所定の時間測定を続けた。いずれの場合でも, 反応速度 R は次式から求めた⁸⁾。

$$R = (1/W_0)(dW/dt) \quad (2)$$

ここに, W₀ はチャーの初期重量であり, dW/dt はその雰囲気ガス中における平均の重量変化速度である。

3. 実験結果および考察

3.1 dry および wet mixture 中におけるチャーの反応性に対する陽イオン添加物の影響

各種の陽イオンを付加したチャーと dry あるいは wet mixture とが 1,000℃で如何なる反応性を示すか検討した。その一例を Fig. 2 に示した。図より明らかに, Ca⁺⁺, Cu⁺⁺ あるいは Mg⁺⁺ は, 触媒無添加の脱鉱物化褐炭チャー (以下 Dem と呼ぶ) より速いガス化速度を示すことがわかる。図中, 点線で示される初期の dry mixture 中での反応速度が多少増加し, その後徐々に一定化してくる。この若干の増加は,

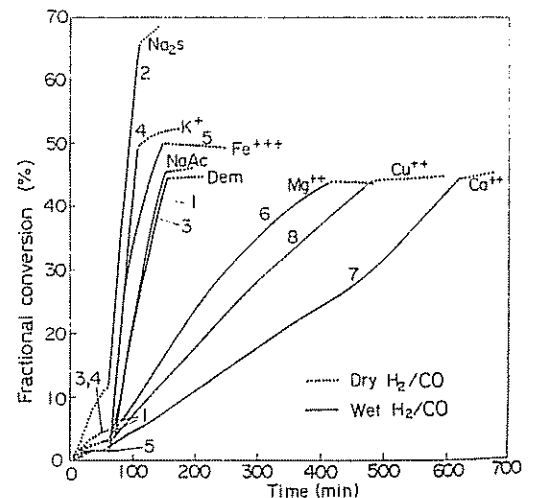


Fig. 2 Effect of additives on reactivity of Texas lignite

は室温から750~1,000
る。そして約1時間もし
て所要の温度で N₂ 流中
CO (3:1の流量比) の混
が N₂ に置換される。
を導入するために、Fig.
、27°Cの等温に保った気
と呼ぶ)。wet mixture
はおのおの2.3, 24.4を

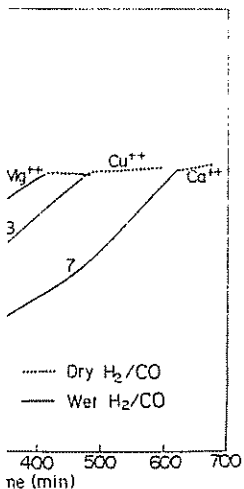
mixture を再度チャー
続けた。いずれの場合で
めた。

(2)

重量であり、dW/dt は
均の重量変化速度であ

および考察

ture 中におけるチャー
イオン添加物の影響
チャーと dry あるいは
で如何なる反応性を示す
2に示した。図より明ら
Mg⁺⁺は、触媒無添加の
demと呼ぶ)より遅いガ
。図中、点線で示される
り反応速度が多少増加し
る。この若干の増加は、



Effects on reactivity
e

Table 2 Effects of catalysts on reactivity of demineralized Texas lignite chars at 1000°C in different media

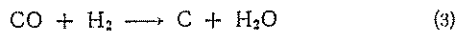
Material	Impregnation Solution (1.0M)	Catalyst [wt %]	R [mg/g/min]			
			dry N ₂	dry H ₂ /CO	wet H ₂ /CO	dry H ₂ /CO
1 original	—	—	0.170	0.205	4.847	0.00
2 Char-Na	Na ₂ S	Na, 11.7	0.625	1.918	12.97	0.660
3 Char-Na	Na-Acetate	Na, 1.66	0.206	0.340	5.098	0.108
4 Char-K	K-Acetate	K, 4.00	0.300	0.510	10.89	0.238
5 Char-Fe	Fe(NO ₃) ₃	Fe, 0.47	0.166	-0.05	5.360	-0.047
6 Char-Mg	Mg-Acetate	Mg, 0.83	0.066	0.292	1.317	-0.038
7 Char-Ca	Ca-Acetate	Ca, 1.25	0.130	0.299	0.758	0.159
8 Char-Cu	CuSO ₄	Cu, 0.82	0.067	0.187	0.965	0.184

dry N₂ での反応が残存するためと思われる。

Na は良好な触媒効果を有するが、中でも Na₂S を添加した場合、dry mixture 中でも驚異的な触媒効果を示し、さらに wet mixture 中でも Dem より約3倍早い反応性を示した。一方、Na アセテートを付加した場合、wet mixture 中で Fe と同程度の高い反応速度を示した。しかし、Fe を付加した場合、wet mixture (実線) から dry mixture (後期の点線) に戻すと、触媒が被毒作用 (負の反応速度を示す) を受けるのに対し、Na にはこのような傾向は見られない。このようにチャーを dry から wet そしてまた dry mixture 中へ曝すと、Table 2にも示すように Dem チャーの反応速度より減少するのが見られる。これは恐らく wet mixture 中での反応過程において、チャー表面の形状が変化したことによるものと思われる。

3.2 チャーの反応性に対する Na 添加量の影響

前項の実験で褐炭チャーのガス化において、Na は良好な触媒効果を示す結果を得た。そこで、ここではチャー中の Na 付加量を変え、それぞれのガス中における反応性を検討した。Table 3がその一例である。表中のガス雰囲気の種類が、そのまま実験において用いたガスを流した順である。表中、dry N₂ から dry mixture に置換すると、ガス化速度は、ほとんど無視し得る値か負になる。dry mixture において系内では次の2つの反応が生じると考えられる。すなわち、



式(3)は炭素の析出反応であり、式(4)はメタンを生成するガス化反応である。結局、ここでは両者が競合し、これらの反応速度の差が、この場合の見掛けの反応速

Table 3 Effects of different loadings of Na on reactivity of lignite chars in different media

Temperature [°C]	R [mg/g/min]			
	dry N ₂	dry CO/H ₂	wet CO/H ₂	dry CO/H ₂
Na content: 0.86%				
693	0.088	0.028	0.069	-1.220
770	0.078	-0.047	0.325	-0.123
816	0.176	0.008	0.988	-0.330
933	0.222	-0.003	3.050	-0.076
1,047	0.248	0.082	8.592	0.00
Na content: 2.21%				
726	0.112	-0.047	0.061	-0.878
778	0.108	-0.197	0.364	-0.269
823	0.113	-0.051	0.938	-0.824
885	0.178	0.049	2.122	-0.087
941	0.161	0.175	3.689	-0.004
1,043	0.281	0.308	9.083	0.035
Na content: 3.57%				
693	0.221	-0.117	-0.059	-0.682
748	0.088	-0.288	0.002	-0.637
816	0.1275	-0.244	0.453	-0.357
833	0.166	-0.107	0.714	-0.483
890	0.191	0.00	1.416	0.003
994	0.265	0.278	3.650	-0.025

度となり、ガス化速度が無視し得る程か負になると考えられる。

Table 3より Na 含量を0.86~3.57%まで増加させ

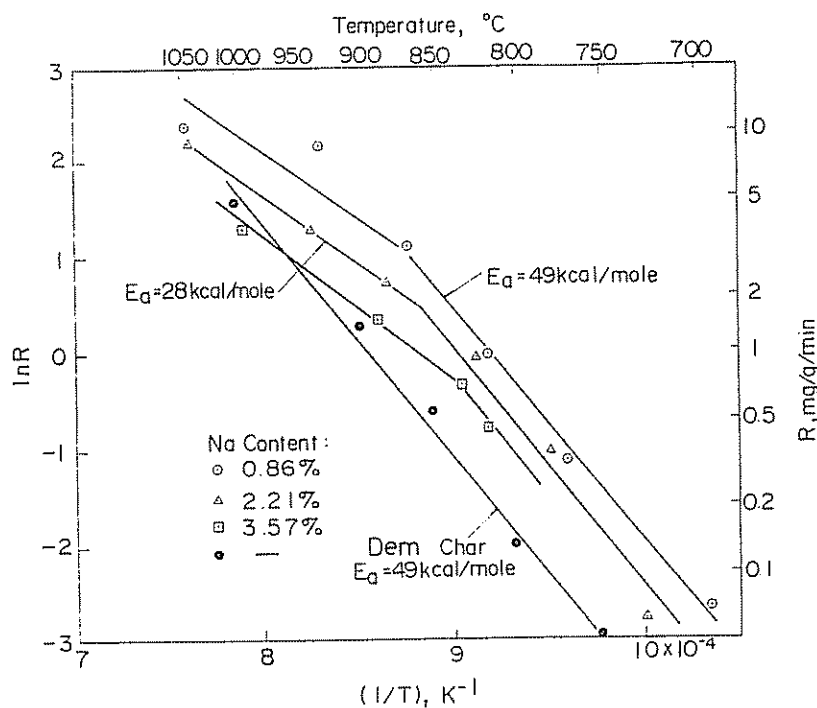


Fig. 3 Arrhenius plots for lignite chars loaded with Na

ると、反応速度が減少することが分かる。この結果は Fig. 3 に示すように、アレニウス・プロットするとより明白であると思われる。Fig. 3 中、Dem チャーより Na が添加されているチャーの方がより高い反応速度を示す。しかし、Na 付加量を増加しても反応速度は増えない。この低温領域（領域 I¹⁰⁾ では、ガス化反応は固体の化学反応が律速段階であり、また、高温領域（領域 II）では細孔内拡散が律速で、チャー粒子の内部ポア内にガスの濃度勾配を生じる。結局、後者の場合、ガス化速度は次の物質移動によりコントロールされると思われる：(i) 外部から内部表面までのガスの輸送、(ii) それと反対方向に拡散する生成ガス。なお Fig. 3 に示すように、領域 II の活性化エネルギーは領域 I における値の約半分である。

結局、褐炭のガス化反応において触媒として Na を使用する場合、Na の含量を増加すると、炭素付着により活性サイトの失活および細孔の閉塞が生じることになると思われる。また、Na を触媒として使用する場合の最適温度は、Fig. 3 より 800°C 付近であるように思われる。

3.3 wet mixture 中でのガス化に対するチャーと水蒸気反応の影響

Fig. 2 に示したように、最初チャーと dry mixture、次いで wet そして dry mixture とを反応させ、その反応速度を検討してきた。その際、wet mixture 中でのガス化反応に伴う構造的な変化が、再度 dry mixture に戻した場合の反応速度に大きな影響を及ぼしていると考えられる。つまり、細孔の形態上の変化ならびにガス化しやすい活性面の変化が、その反応速度に著しく影響を及ぼしていると思われる。そこで、この点の解明のために、Fig. 4 に示すように、ガス化反応率を変化させ実験を繰り返した。850°C まで dry N₂ 中で K を付加したチャーを加熱し、その温度で 30 分位保持した後、チャーとスチーム (2.3% H₂O/97.7% N₂) とを反応させた。ガス化反応時間により Fig. 4 に示す如く各種のガス化率値が得られた。所要の反応率が得られた後、スチームが wet mixture に置換される。図示のように、ガス化速度は wet mixture 中で 1/10 以下に減少する。この結果を Table 4 に示した。なお、Table 中には、Na₂S をチャーに付加した場合も合わせ示した。K を付加したチャーとスチームとのガス化速度は 6.18 mg/g/min である。この反応を 10, 23, 39 あるいは 66% の反応率まで経過させた後、wet mixture 中でガス化すると、その速

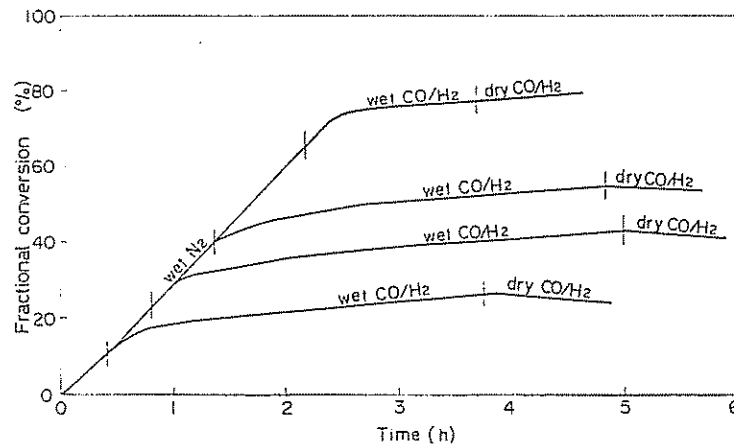


Fig. 4 Effect of char-steam interaction on subsequent gasification in wet H₂/CO mixture at 850°C (potassium loaded coal)

Table 4 Dependence of reactivity at 850°C in wet CO/H₂ mixture on previous gasification in steam to different levels of burnoff

K ⁺ content: 4.0%		Na ⁺ content: 2.40%	
burnoff in steam [%]	R [mg/g/min]	burnoff in steam [%]	R [mg/g/min]
10	0.490	10	0.563
23	0.539	22	0.569
39	0.524	43	0.501
66	0.586	67	0.509

度は反応率に関わらず、ほぼ 0.53 mg/g/min という値を得た。一方、Na₂S を付加したチャーについても同様の結果が得られ、その速度は 5.25mg/g/min (スチーム中) から 0.54 mg/g/min (wet mixture 中) まで減少した。結局、Na または K の陽イオンを付加した場合において、チャーとスチームとのガス化反応によって生じたチャー中の構造的変化は、その後の wet mixture 中で測定された反応速度に影響しないと考えられる。これは明らかに H₂ ないし CO が、炭素とスチームの反応に対して抑制作用を示すのに、wet mixture 中で Na とか K が触媒作用を示すために上記の結果を生じたものと思われる。

3.4 チャーと水蒸気反応に対する陽イオン付加物の影響

Fig. 5 に水蒸気 (約 2.3% H₂O/97.7% N₂) 中におけるチャーの反応性を示した。Na および K は良好な

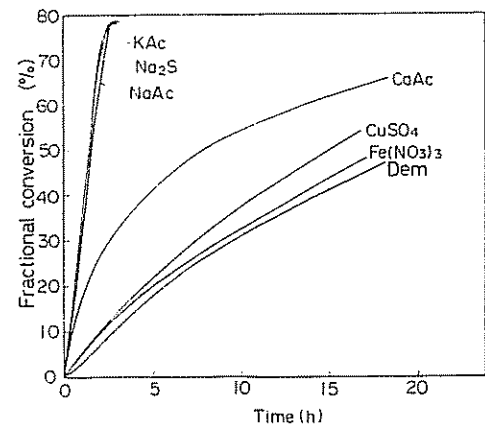


Fig. 5 Effect of additives on rates of char-steam gasification at 850°C

Table 5 Effect of additives on the char-steam interaction at 850°C

Sample	Average rate [mg/g/min]	time [min]	
		$\tau_{0.25}$	$\tau_{0.5}$
Dem-Char	0.465	446	1,193
Char-Na*	5.14	45	87
Char-Na**	5.05	51	95
Char-K	5.27	50	86
Char-Fe	0.473	405	1,073
Char-Ca	0.675	110	487
Char-Cu	0.541	360	924

*Na₂S, **Na-acetate

チャーと dry mixture とを反応させた。その際、wet う構造的な変化が、の反応速度に大きな。つまり、細孔の形活性面の変化が、していると思われるに、Fig. 4 に示すよき験を繰り返した。したチャーを加熱し、チャーとスチーム(2.3 た。ガス化反応時間ス化率値が得られ、スチームが wet mixture、ガス化速度は wet、この結果を Table、Na₂S をチャーにを付加したチャーと 3g/g/min である。%の反応率まで経過ス化すると、その連

触媒効果があるにもかかわらず、Ca, Cu そして Fe に関しては反応時間と反応率との間に何ら直線関係は存在しない (Fe は還元状態でチャーとスチーム反応に対し活性の触媒となる²⁾)。Ca, Cu および Fe に関しては、Dem チャーの場合と同様に、反応性は最初が高く、反応が進行するにつれ低下してくる。このような傾向を定量的に示すことは困難である。そこでチャーを 25 ないし 50% ガス化するのに要した時間 ($\tau_{0.25}$ と $\tau_{0.5}$ とする) および全反応時間に亘って平均化したガス化速度とを一緒にして Table 5 に示した。Table 中、チャーとスチーム反応が 850°C で生じた時、その反応性の序列は、 $K \sim Na \gg Ca > Cu > Fe > Dem$ チャーである。その中、チャーに Na あるいは K を付加した場合のガス化速度は Dem チャーより約 10 倍早い。従って、Dem チャーに対する $\tau_{0.5}$ (あるいは $\tau_{0.25}$) の値は、K および Na を付加したチャーより約 10 倍大きい。Fig. 5 中の Ca, Cu および Fe を付加したチャーのガス化速度が直線性を持たず、減衰することに対しては次のように考えられる: 1) ガス化中に生じる構造的変化、すなわちガス化反応が生じ活性サイトの減少あるいは炭素表面の多孔質性の減少による、

Fig. 6 Reactivity of lignite chars in different media; solid lines: wet CO/H₂ (region A), dry CO/H₂ (region B), dotted lines: wet N₂ (region C), wet mixture (region D) and dry mixture (region E)

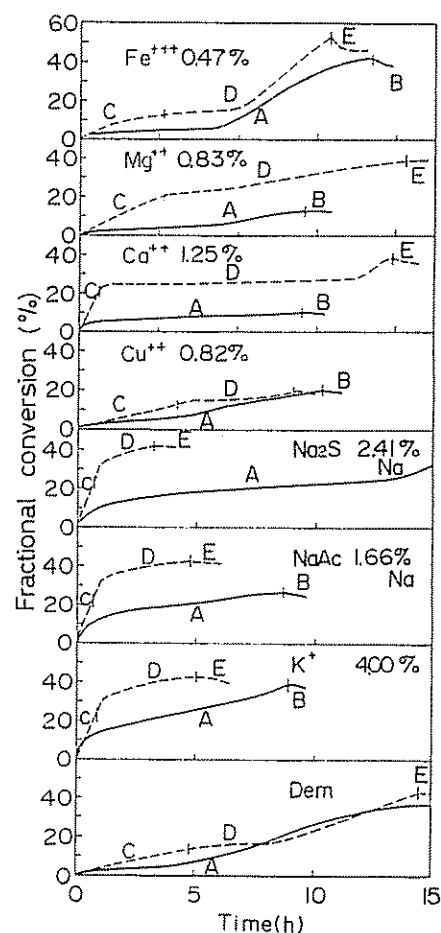


Table 6 Reactivities of chars at 850°C in different media

Sample	Impregnation Solution (1.0M)	Catalyst [wt%]	R [mg/g/min]				
			Set 1		Set 2		
			wet Mix (region A)	dry Mix (region B)	wet N ₂ (region C)	wet Mix (region D)	dry Mix (region E)
Dem-Char	—	—	0.570	-0.309	0.403	0.800	-0.198
Char-Na*	Na ₂ S	Na, 2.41	0.616	-0.085	5.543	0.541	-0.108
Char-Na**	Na-Acetate	Na, 1.66	0.253	-0.483	5.333	0.387	-0.233
Char-K	K-Acetate	K, 4.00	0.466	-0.595	4.667	0.410	-0.458
Char-Fe	Fe(NO ₃) ₃	Fe, 0.47	0.720	-0.406	0.291	1.182	-0.093
Char-Mg	Mg-Acetate	Mg, 0.83	0.154	-0.112	0.658	0.283	0.00
Char-Ca	Ca-Acetate	Ca, 1.25	0.065	-0.306	2.743	0.040	-0.467
Char-Cu	CuSO ₄	Cu, 0.82	0.228	-0.085	0.308	0.206	-0.233

* Na₂S, ** Na-acetate

2) ガス化の進行に伴い、触媒が凝集したり、表面積を減少することによる。

3.5 異種ガス雰囲気中におけるチャーの反応性

3.3項と関連して、各陽イオンを付加したチャーを850℃でwet mixtureと反応させる前に、スチーム中でガス化させるといかなる反応速度を示すか検討した。これについて次の2組の実験を行った：① set 1においては、Fig. 6中に実線で示すように、チャーがdry N₂中で等温に保持された後、wet mixture (領域A)、次いでdry mixture (領域B)と反応させる。② set 2において、チャーがdry N₂中に保持された後、スチーム(領域C)、wet (領域D)そして再びdry mixture (領域E)と反応させる。

各ガス雰囲気中におけるガス化速度を、Table 6に示した。チャーはdry mixtureに曝されると常に(3)式で示されるような炭素付着反応が、ガス化反応より優勢に生じると思われる。しかしながら、wet mixtureにおいては、Feの付加によりガス化反応がより活性化される。FeやMgを付加する場合とDemチャーの場合には、set 2における反応速度の方が、set 1より大きい値を示した。他の陽イオンでは、set 1とset 2の間にそれ程の差はない。これは加熱したことによりチャーが変質したために、wet mixtureにおけるガス化速度に差違を生じることによると思われる。

4. 結 言

熱重量分析計により750~1,000℃でdryあるいはwet mixtureと褐炭とを反応させ、そのガス化速度について検討した結果、以下の事が明白となった。

1) 約2.3%の湿分をH₂/CO混合ガス中に混入させると、ガス化速度は強い温度依存性をもち、活性化エネルギーは49kcal/moleである。1,000℃での各触媒の反応性を検討すると、

Na₂S > Kアセテート > Fe(NO₃)₃ ~ Naアセテート ~ Demチャー > Mgアセテート > CuSO₄ > Caアセテート

2) dry mixture中で2つの競合した反応が生じ、炭素の付着反応が支配的となる。Naの付加量を変えてガス化速度を測定した結果、Naの付加量が増加するとガス化速度が減少することがわかった。

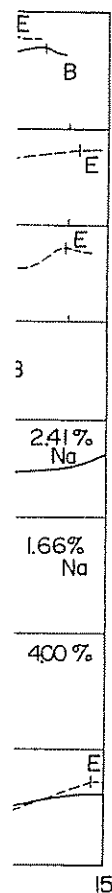
3) NaおよびKを付加したチャーをスチーム中で10~67%まで重量減少させても、ガス化反応と一緒に生じる構造的変化は、その後のwet mixture中での反応速度にそれ程影響しないことがわかった。

4) 850℃で各陽イオンを付加したチャーとスチームとの反応に対しても、NaとKを付加した場合のガス化速度はDemチャーより約10倍高い値を得た。

5) 850℃でwet mixture中でのチャーの反応性は、Feの付加によって触媒活性が顕著となった。

文 献

- 1) Dryden, I. G. C., Chemistry of Coal Utilization, Suppl. Vol., p.232, John Wiley, New York (1963)
- 2) Hippo, E. and Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 54, 245 (1975)
- 3) Jenkins, R. G., Nandi, S. P. and Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 52, 288 (1973)
- 4) Linares-Solano, A., Mahajan, O. P. and Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 58, 327 (1979)
- 5) Long, F. J. and Sykes, K. W., Proc. Roy. Soc. London, A215, 100 (1952)
- 6) Puri, B. R., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 6, p.191, Marcel Dekker, New York (1970)
- 7) Schafer, H. N. S., *Fuel*, 49, 197 (1970)
- 8) Tomita, A., Mahajan, O. P. and Walker, P. L. Jr., *Fuel*, 56, 137 (1977)
- 9) Tudenham, W. M. and Hill, G. R., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 2129 (1955)
- 10) Walker, P. L. Jr., Rusinko, F. Jr. and Austin, L. G., Advances in Catalysis, Vol. 11, p.133, Academic Press, New York (1959)
- 11) Walker, P. L. Jr., Shelef, M. and Anderson, R. A., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 4, p.287, Marcel Dekker, New York (1968)



Mix on)	dry (region E)	Mix on)
00	-0.198	
41	-0.108	
87	-0.233	
10	-0.458	
82	-0.093	
83	0.00	
40	-0.467	
06	-0.233	

Reactivity of Lignite Chars by Addition of Cation in CO/H₂/H₂O

Takatoshi MIURA, Tamotsu HANZAWA*,
I. ISMAIL** and Philip L. WALKER, Jr.

(Tohoku University, *Gunma University, **Pennsylvania State University)

SYNOPSIS:—The interaction between lignite chars, loaded with different cations via impregnation, and several gaseous species was studied at 750–1,000°C. For Na- or K-loaded lignite chars, the rates of gasification in steam were almost one order of magnitude higher than the unloaded demineralized lignite char. In a dry H₂/CO mixture (3:1 by volume), the rates were negative thus indicating the deposition of carbon onto the char surface. In the wet mixture (CO/H₂/H₂O), however, the chars were gasified with a remarkable catalytic effect in the presence of iron. Structural changes due to steam-gasification up to 66% fractional conversion do not influence the subsequent rates in the wet mixture.

Key Words

Rate of gasification, Cation loaded lignite char, Reactant gases of CO/H₂ and CO/H₂/H₂O
