

氏名	酒井 昇
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和 63 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 55 年 3 月 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻 前期 2 年の課程修了
学位論文題目	炭素析出を伴う水素—一酸化炭素混合ガスによる酸化ニッケルの還元反応に関する反応工学的研究
論文審査委員	東北大学教授 只木 楨力 東北大学教授 大森 康男 東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 千田 信

## 論文内容要旨

鉄鉱石など金属酸化物のガス還元は、高炉をはじめとして、各種の工業プロセスで見られるので、それを解明することは工学的にも極めて重要と考えられ、これまでも数多くの研究がみられる。

これらの研究の初期では CO あるいは  $H_2$  の単一ガスが使用されたが、実際の多くの工業では  $H_2$  - CO 混合ガスが用いられていることから、近年では  $H_2$  - CO 混合ガスによる還元の研究も行われるようになってきた。

$H_2$  - CO 混合ガスを用いると、還元他に水性ガスシフト反応や炭素析出反応などが同時に起こるので、その速度論的解析はより複雑である。そのため、 $H_2$  - CO 混合ガスによる金属酸化物の還元において、水性ガスシフト反応を考慮した研究はみられるものの、炭素析出反応をも同時に考慮して解析したものはみられないのが現状である。しかし、反応温度が低いと炭素が析出することが多い。例えば、Towhidi ら<sup>2)</sup> は酸化鉄ペレットの  $H_2$  - CO 混合ガスによる還元実験を行い、1173 K 以下において還元と同時に炭素が析出し、773 ~ 837 K の低温では炭素析出が還元よりも優先することを報告している。

炭素が析出すると、ペレット内のガス拡散が阻害されて還元速度は低下するし、場合によってはペレットが破壊されるといった問題が生ずる。一方、析出炭素を有効に利用することも考えられる。すなわちシャフト炉などにおいて、低温部で析出した炭素が高温部でのソリューションロス反応で消費されれば効率的な直接還元法が期待できる。例えば、石井ら<sup>1)</sup> は Ar - CO -  $H_2$  混合ガス中で

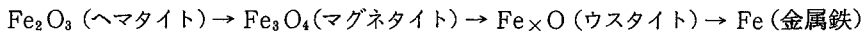
酸化鉄の昇温還元を行い、873～1073 Kにおいて、析出炭素による還元が起こり、還元促進効果が認められることを報告している。

1) 石井邦宣, 葛西直樹, 柏谷悦章, 近藤真一: 鉄と銅, 73, 1519 (1987)

2) Towhidi, N. and J. Szekely: Met. Trans., 14B, 359 (1983)

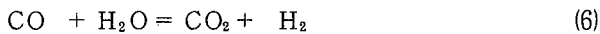
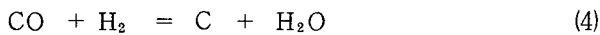
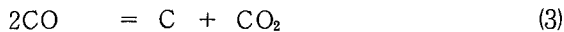
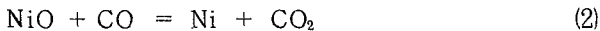
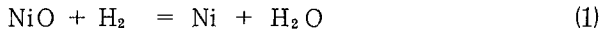
いずれにしても、還元に伴う炭素析出の反応速度や還元反応に及ぼす析出炭素の影響を知ることが重要であると考えられる。そこで、本論文では炭素析出反応が起こる条件下での、 $H_2 - CO$  混合ガスによる金属酸化物の還元をとりあげ、その速度論的検討を行った。

金属酸化物のガス還元に関しては、特に酸化鉄について従来多数の研究が行われている。しかし、酸化鉄の還元は



のように多段階で進行するので、還元過程は複雑である。そのため、金属酸化物のガス還元の数値的解析として、一段の反応で最終生成物が得られる酸化ニッケルの還元をとりあげた研究も多い。本論文においても、このような観点から金属酸化物として酸化ニッケルを使用することにした。

本論文で対象とした反応系においては、 $H_2$  および  $CO$  それぞれによる  $NiO$  の還元に加え、炭素析出反応など種々の反応が同時に起こることを考慮しなければならない。本論文においては次の6個の反応



を考え、これらの反応の反応速度定数をそれぞれ決定するために、以下の手順にしたがって研究を進めた。

まず  $H_2$  による  $NiO$  還元を行い、反応(1)の速度定数を決定する(第2章)。次に  $H_2$  で還元した  $Ni$  ペレットに  $CO$  および  $H_2 - CO$  混合ガスを流して、反応(3)の反応速度定数(第3章)ならびに反応(4)および(5)の反応速度定数(第4章)を決定する。さらに、 $CO$  による  $NiO$  の還元を行い、反応(2)の速度定数を決定する(第5章)。最後に、以上の反応速度定数を用いて、 $H_2 - CO$  混合ガスによる  $NiO$  の還元反応のシミュレーションを行い、実測値との比較を行った(第6章)。なお、これらの解析において反応(6)は他の反応に比して十分速く、常に平衡が成り立つとした。各章の具体的な内容は次の通りである。

第2章は水素ガスによる  $NiO$  の還元反応に関して、特に焼結の影響を述べたものである。 $NiO$  ペレットは、市販  $NiO$  試薬(平均粒径  $6.5 \mu m$ ) を油圧成型機で円柱状にプレスし、それをカッターで球形に削って作成した。ペレットの直径は約  $1 cm$ 、重量約  $1.5 g$ 、空隙率約  $0.4$  である。なお、第3章以下においても同様に作成したペレットを使用した。このようにして作成した  $NiO$  ペレットを  $773 \sim 1073 K$  において水素還元し、反応に伴う重量減少を熱天秤で測定し、還元率を求めた。

反応温度が1000 K 以上になると、生成物層の焼結が顕著となり、反応後半において反応速度の低下が起こる。まず、この現象を微粒子集合体モデルを用いて解析した。このモデルは固体ペレットを微粒子の集合体と仮定し、焼結によって微粒子間の空隙が減少し、反応速度の低下が起こると考えるものである。本章ではこのモデルで実験結果を十分説明できることを示した。次に、生成物層の収縮を考慮した未反応核モデルを適用し、このモデルでも十分現象を説明できることから、多孔質な固体においてもマクロ的にみて反応界面が比較的明確な場合には、未反応核モデルで還元挙動を表現できることを明らかにした。

第3章は還元Niペレット内における炭素析出反応に関するものである。NiOペレットをあらかじめ $H_2$ で還元したNiペレットに773~1073 Kにおいて、COを流して炭素を析出させ、そのときの重量増加を熱天秤で測定した。また、炭素析出状況を見るために、試料断面の写真観察および走査型電子顕微鏡による観察を行った。結果は次の通りである。

初期の炭素析出速度は773~1073 Kに最大値があり、それ以上の温度では析出速度は低下する。また、反応開始から10分間における平均の炭素析出速度は見かけ上CO濃度に関して、773 Kにおいてはほぼ0.7次、1073 Kにおいてはほぼ2次であった。電子顕微鏡写真観察によると炭素はNi粒子上に析出し、その大きさはNi粒子の $1/10 \sim 1/20$ であった。また、高温ほどペレット表面付近で炭素が析出し、ペレット内部で炭素の析出が抑制されることが試料断面観察より明らかとなった。

この反応系に対して、ペレット内部におけるガスの拡散をも考慮した反応モデルを作成した。そしてLangmuir-Hinshelwood型の反応速度式を仮定して数値計算を行い、本モデルが実測値を良好に表現できることを示した。

また、炭素析出反応速度が823 K以上で負の温度依存性を持つことは、これまで十分に説明されていないが、これは温度が高いほど反応ガスが吸着しにくいことその他に、ペレット内のガス拡散ならびにペレットの焼結による比表面積と空隙率の減少に起因するものと推論した。

第4章は還元Niペレットに $H_2$ -CO混合ガスを接触させた場合について考察したものである。水素で還元したNiペレットに873~1073 Kにおいて $H_2$ -CO混合ガスを接触させ、炭素の析出重量を熱天秤、出口の $CO_2$ および $CH_4$ 濃度をガスクロマトグラフにより測定した。結果は次の通りである。

反応ガスの組成によって炭素およびメタン生成速度が大きく変化する。すなわち、 $H_2:CO=75:25$ の場合炭素はほとんど析出せず、メタン生成のみが起こる。一方、COが90%以上で炭素析出速度はガス組成に依存せず、メタン生成もほとんど起こらない。そしてその中間のガス組成では、炭素析出およびメタン生成が同時に進行する。また、析出した炭素は炭素析出速度およびメタン生成速度を低下させることがわかった。

炭素析出反応の他に、メタン生成および水性ガスシフト反応も考慮した反応モデルを作成した。これは第3章で提出した反応モデルを拡張したものである。各反応に対して、Langmuir-Hinshelwood型の速度式を仮定して数値計算を行い、本モデルで実験結果を良好に表現できることを示した。

第5章はNiOペレットに純COを接触させた場合、すなわち還元の外に炭素析出が同時に進行する場合を考察したものである。873～1073 Kにおいて、NiOペレットにCOを流し還元実験を行った。反応に伴う重量変化を熱天秤、出口のCO<sub>2</sub>濃度を赤外線分析計で実測し、量論関係から還元および炭素析出速度を求めた。

温度が高いほど還元速度は大きく、炭素析出速度は小さいこと、還元によって金属Niが生成した後に、炭素析出反応は開始し、還元の進行とともに炭素析出速度は大きくなることが明かとなった。また、試料の断面観察より、H<sub>2</sub>還元と同様にCO還元の場合も、未反応核モデルで還元反応が進行しているとみなしうることを示した。

この反応系に対して、未反応核モデルに従って還元が進行し、炭素析出が金属Ni層中で起こるとした反応モデルを作成した。第3章で得られた炭素析出反応の速度式および速度パラメータを用いて数値計算したところ、本モデルが実測値を良好に表現できることが示された。

第6章はNiOペレットにH<sub>2</sub>-CO混合ガスを接触させた場合、すなわち還元および炭素析出の他にメタン生成および水性ガスシフト反応が同時に進行する場合を考察したものである。873～1073 Kにおいて、NiOペレットにH<sub>2</sub>-CO混合ガスを流したときの、ペレットの重量変化を熱天秤、出口のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>OおよびCH<sub>4</sub>濃度をガスクロマトグラフにより実測した。そして、量論関係から還元、炭素析出およびメタン生成速度を求めた。その結果、還元速度は還元ガス中のH<sub>2</sub>分率が高いほど大きくなり、炭素析出速度はCOが75%、メタン生成速度はCOが25%のときに最大となることが明かとなった。

第4章及び第5章で提出した反応モデルをもとに、H<sub>2</sub>-CO混合ガスによるNiO還元の反応モデルを作成した。このモデルはH<sub>2</sub>およびCOによる還元が未反応核モデルに従って進行し、炭素析出、メタン生成および水性ガスシフト反応がNi層中で起こると考えたものである。第2章～第5章で得られた反応速度式および反応速度定数を用いてシミュレーションを行い、本モデルが実験結果を良好に再現することを示した。

以上、炭素析出を伴うH<sub>2</sub>-CO混合ガスによる酸化ニッケルの還元反応に関して、実験および反応モデルによる考察を行ったが、非常に複雑に見える反応のメカニズムも、個々の反応に分離して反応速度を測定することにより、比較的簡単な反応モデルで表現できることが明かとなった。

## 審査結果の要旨

金属酸化物を水素—酸化炭素混合ガスで還元すると、還元のほか炭素析出、メタン生成および水性ガスシフトなどの諸反応も同時に起こり、極めて複雑である。そのため、これまでそれらすべてを考慮して解析した研究はほとんど見られない。本論文は上記混合ガスによる酸化ニッケルの還元を反応工学的に検討したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は水素ガスによる酸化ニッケルの還元反応に及ぼす諸因子、特に焼結の影響を述べたものである。反応温度が1000 K以上になると、生成ニッケル層の焼結が無視できず、反応速度の低下が起こる。このことを定量化するために、まず、ペレットの構造が比較的現実に近いと考えられる微粒子集合体モデルによる計算結果を実験結果と比較したところ、良い一致がみられたことを示している。さらに、より簡単な未反応核モデルを適用したところ、それでも現象を十分説明できることを示している。

第3章は還元ニッケルペレット内における炭素析出反応に関するもので、水素であらかじめ還元したニッケル試料に、一酸化炭素—アルゴン混合ガスを流して炭素析出速度を実測し、反応モデルとの比較を行ったものである。モデルは、ラングミュア—ヒンシュルウッド型の反応速度式を仮定し、ペレット内における反応と拡散を考えたもので、それによって実測値を十分表現できることが示されている。

第4章は還元ニッケルペレットに水素—酸化炭素混合ガスを接触させた場合、すなわち炭素析出の他に、メタン生成反応および水性ガス反応が起こる場合を考察したもので、第3章で提出したモデルがこの場合にも適用できることを明らかにしている。

第5章は酸化ニッケルペレットに純一酸化炭素を接触させた場合、すなわち還元の外に炭素析出が同時に起こる場合を考察したもので、還元反応は未反応核モデルにしたがい、炭素析出は金属ニッケル層中で起こるとしたモデルで実測値を表現できることを示している。

第6章は酸化ニッケルペレットに水素—酸化炭素混合ガスを接触させた場合、すなわち還元および炭素析出の他にメタン生成および水性ガスシフト反応が同時に進行する場合を考察したものである。すなわち前章までに得られたモデルおよび反応速度定数を用いて、シミュレーションしたところ、複雑な反応系であるにもかかわらず実験結果をほぼ説明し得ることを明らかにしている。これは重要な知見である。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、炭素析出を伴う酸化ニッケルの還元反応を定量的に表現できる反応モデルを提案したものであり、反応工学ならびに化学工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。