

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 ₂	1×10^5
C-CO ₂	1
C-H ₂ O	3
C-H ₂	3×10^{-3}

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

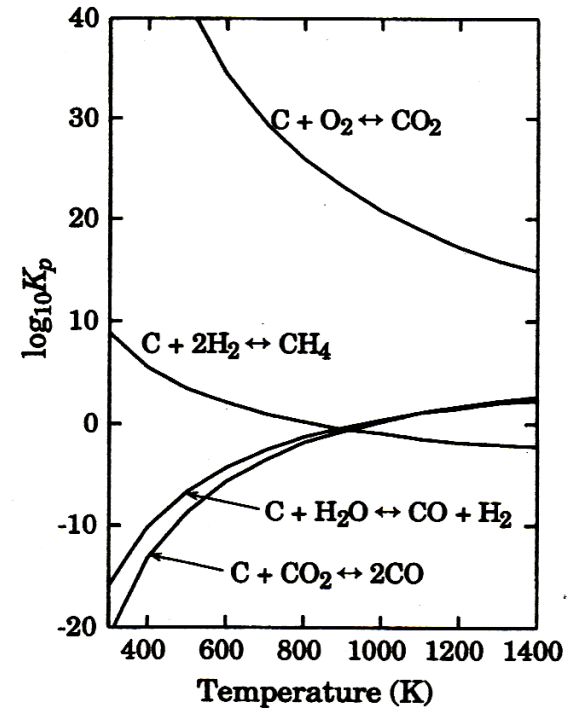
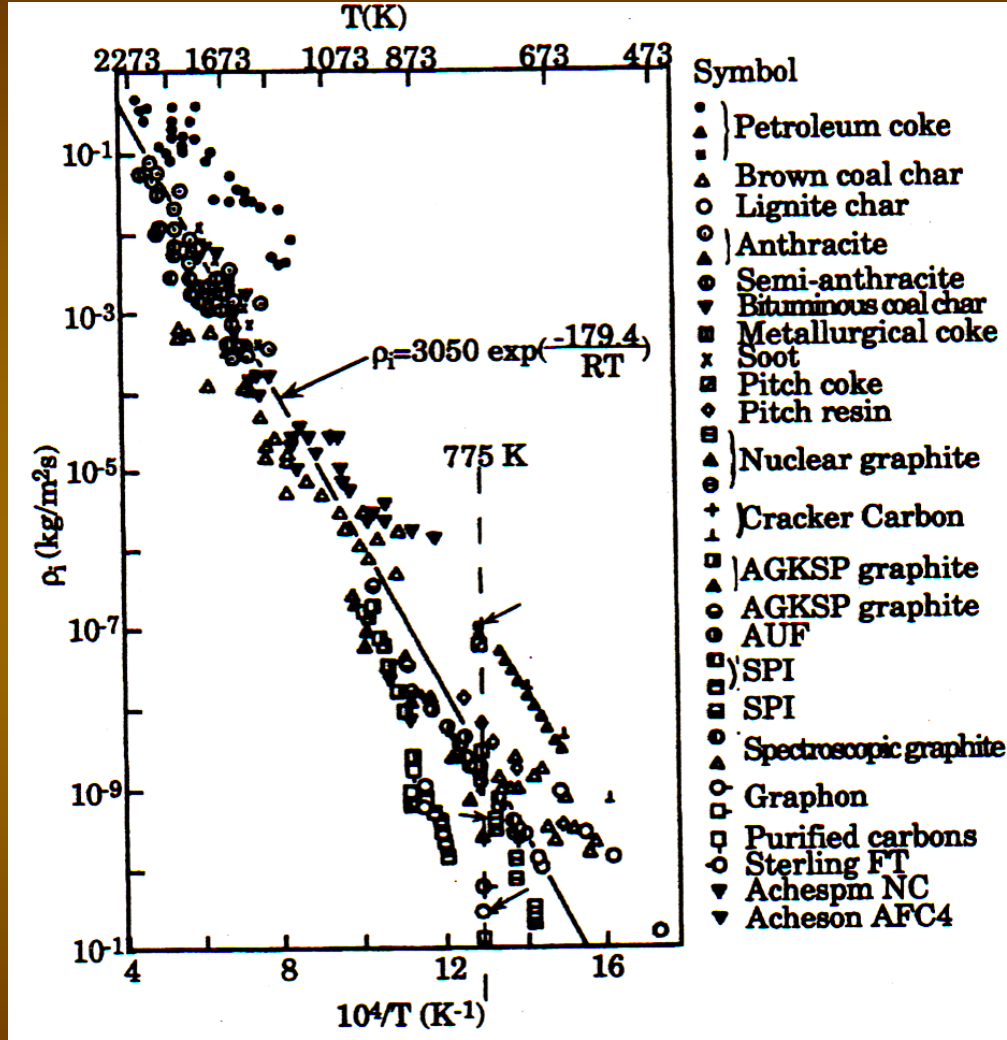


図 各ガス化反応の平衡定数の温度変化

*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



表面積当たり反応速度

126~290 J/mol

775KでのPet cokeの

反応性: 高温処理した

カーボンブラックより

10000倍, 原子炉用黒鉛

より100倍高い.

図 各種炭素材の酸素ガス化反応固有速度(ρ_i)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。

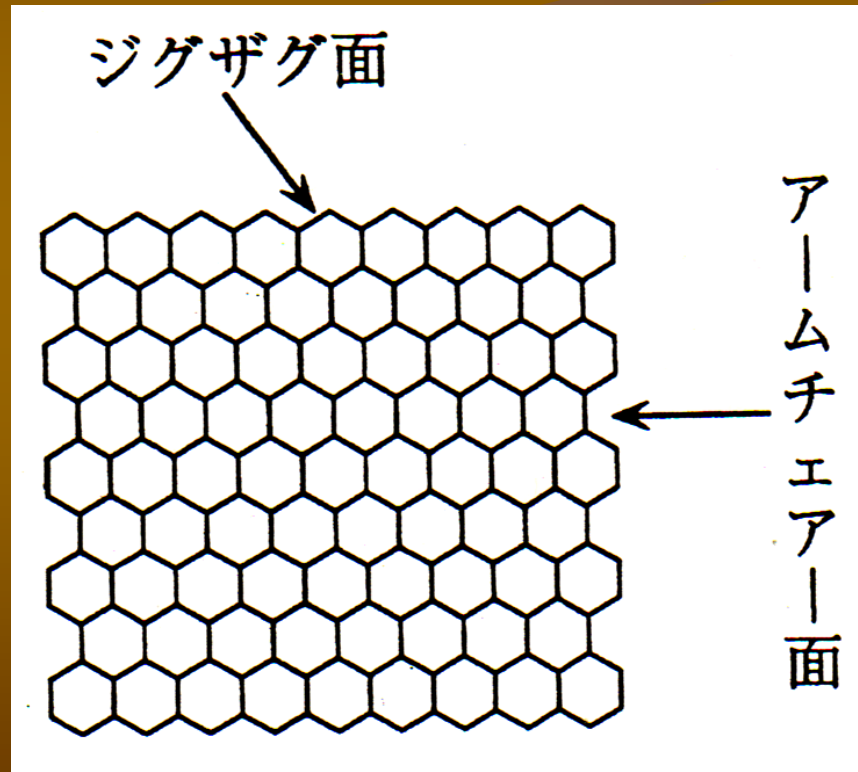
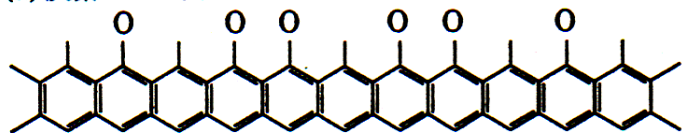


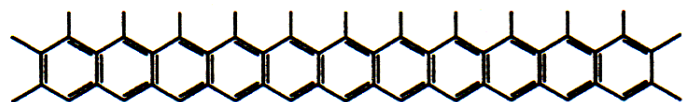
図 炭素のジグザグ面とアームチェアー面

活性表面積によるガス化反応の評価

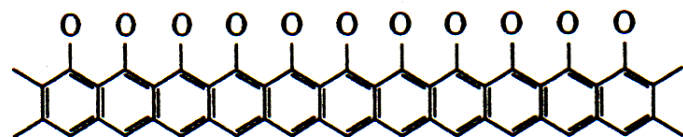
(a) 炭素エッジ面



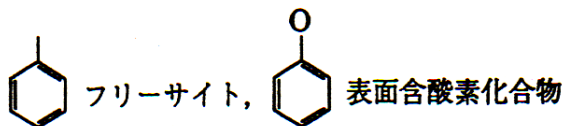
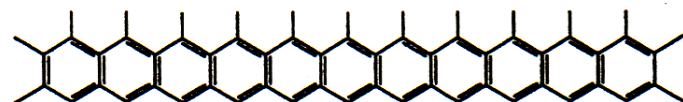
(b) 1223 Kまで真空中で熱処理して含酸素化合物を脱離



(c) 573 KでO₂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_x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0.083nm²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* ¹ (m ² /g)	ASA* ² (m ² /g)	Rate/TSA (10 ³ g m ⁻² h ⁻¹)	Rate/ASA (10 ³ g m ⁻² h ⁻¹)
Coal char (0.3s) * ²	630	225	2.9	8.0
Coal char (1.8s) * ²	730	133	1.3	7.1
Coal Char (5 min) * ²	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

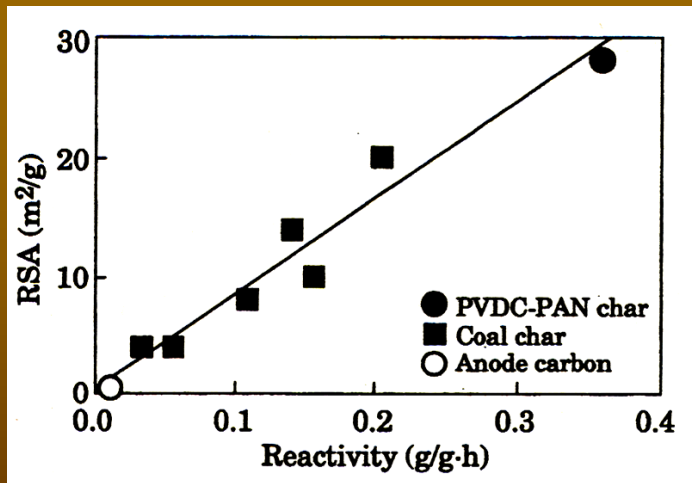


図 各種炭素質のCO₂ガス化反応性 (0.aMPa、1123K)とRSA(Reactive Surface Area) との相関

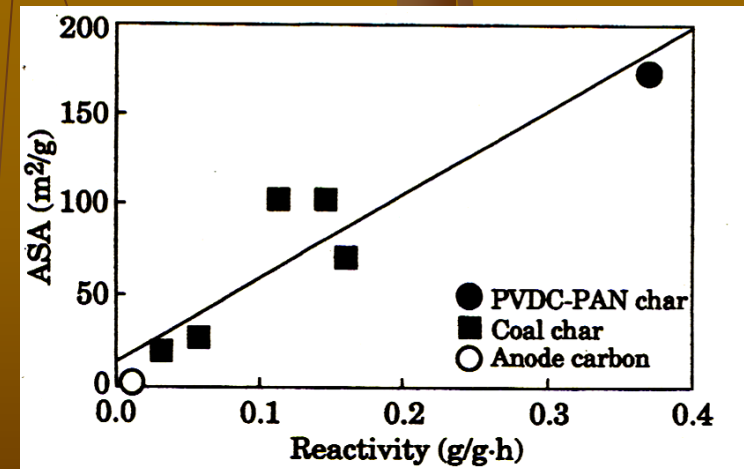


図 各種炭素質のCO₂ガス化反応性(0.aMPa、1123K)とASAとの相関

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

ガス化反応機構

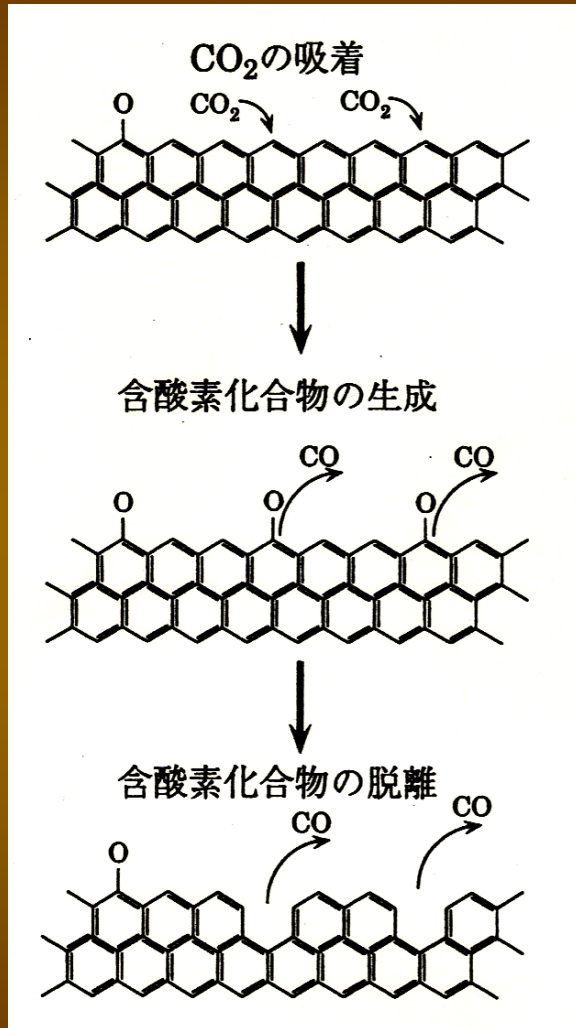


図 CO₂ガス化反応の機構

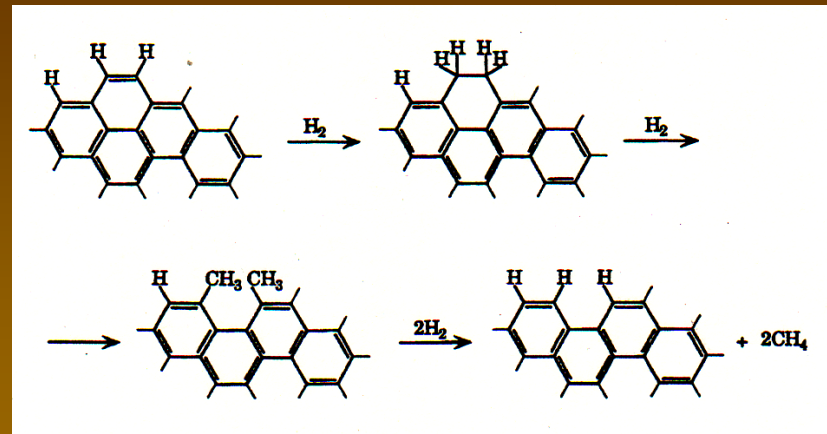
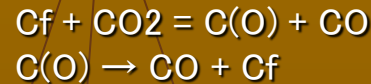
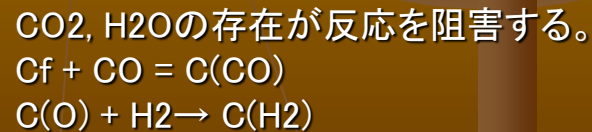


図 水素ガス化反応の機構



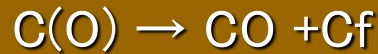
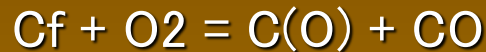
$$R = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + k_2 P_{\text{CO}} + k_3 P_{\text{CO}_2}}$$

(CO₂, H₂Oが低分圧のとき: $R = k_1/k_3$ (0次反応))
 (CO₂, H₂O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CO₂, H₂のような反応式を作ることができない。



COはO₂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
CO₂はO₂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).

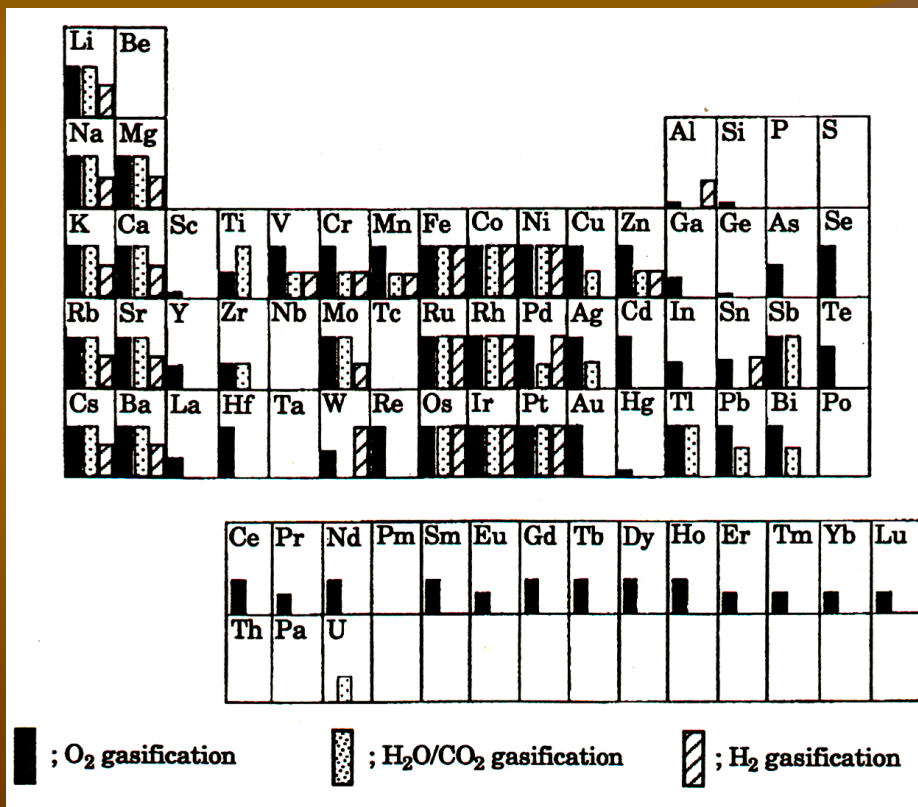


図 ガス化反応に対する各元素の触媒活性（各バーの長さは触媒活性の程度を表している）

*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

Na < K < Rb < Cs (CO₂ガス化)

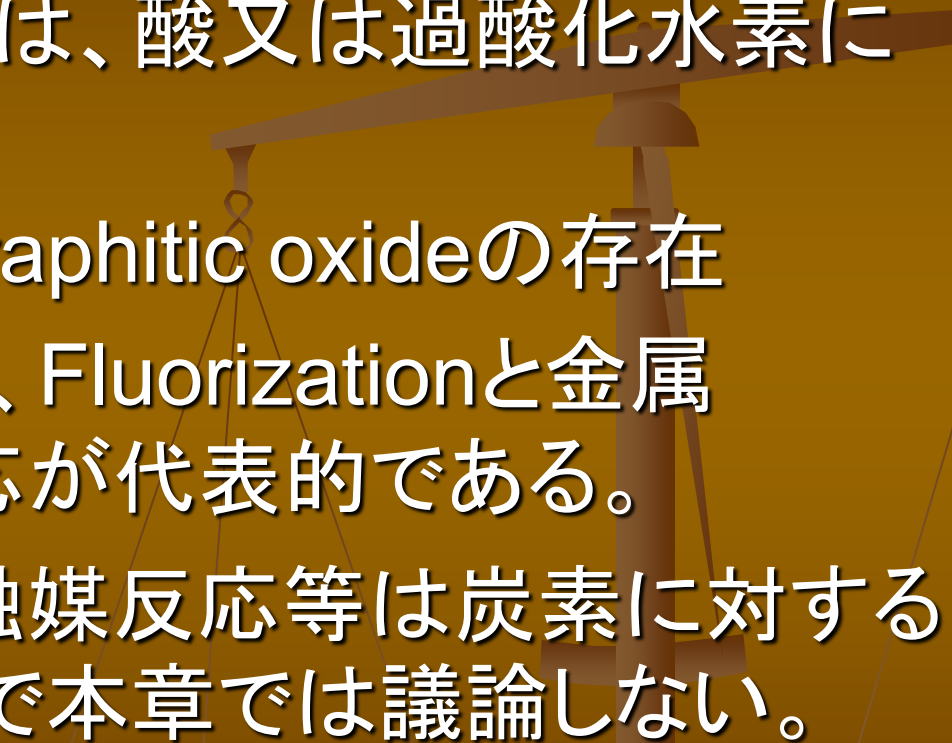
Kの場合、



*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。
- 

Report 2

- 炭素の化学反応中，黒鉛材からグラフェン(Graphene)製造に使える反応は何か？
- その反応機構を含めたグラフェン製造の反応機構を図式によって簡略に説明せよ.

