



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

CO₂ および H₂O によるコークスの反応と 水性ガスシフト反応の挙動を追う*

Pursuing the Behavior of Water Gas Shift Reaction Together with
Coke Reactions with CO₂ and H₂O

柏谷悦章

Yoshiaki Kashiwaya

京都大学大学院
エネルギー科学研究科
教授

1 はじめに

本論文は、ISIJ International, 59 (2019), pp. 643–654に掲載され¹⁾、2021年3月に澤村論文賞を戴きました。大変光栄なことに感謝いたしております。

このたび、「私の論文」に寄稿する貴重な機会を戴きましたので、この論文の背景、研究の動機、今後の進展などについて紹介させていただきたいと思います。

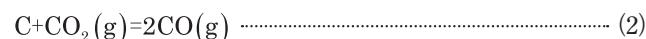
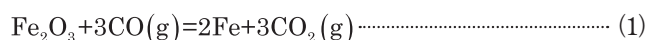
2 研究の背景・動機

2.1 ガス分析による反応速度の定量

この論文の共著者は、故石井邦宜先生です。この研究は私が北海道大学工学部の学生時代(1982年)から始まりました。当時私は23才、石井先生は助教授で41才でした。石井先生は何事にも妥協を許さない、研究に対して真っ直ぐな研究者でありました。当時、実験の最先端である、マイクロコンピュータ(現在はパーソナルコンピュータ(パソコン))による実験装置の制御・データ収集を行っており、パソコンと実験装置を繋ぐインターフェースを自作しながら、実験を進めておりました(最近ではUSBでなんでもつながり、通信の中身のことを全く知らなくてもよくなりました)。私もその技術に憧れると同時に、鉄を作るということの凄さに魅せられ、世の中の役に立つ仕事を実感して、金属工学科第二講座という鉄冶金学の講座を選んだのです。

これまで鉄鉱石の還元反応の定量は、熱重量分析(TGA)

が主な分析法でした。つまり、試料の質量変化から反応率、反応速度を求めるものです。しかし石井先生の先駆的なところは、「還元反応とコークスのガス化反応が同時に起こる高炉内のような反応場では、個々の反応挙動を明らかにするためにはガス分析による反応速度の定量が不可欠である」ということを早くから見抜き、実践していたことでした。



反応(1)は、固体(酸化鉄)中の酸素(O)が、気相に移行する反応、つまり質量減少を伴います。同様に反応(2)は、固体(コークス)中の炭素が気相中に移行する反応で同じく質量減少を伴います。これらを分離定量するためには、COガスとCO₂ガスの分析によって、それらの変化量を求め、酸素[O]と炭素[C]のマスバランスを決定することが必要となります。

還元反応速度(RDR(%/min))、ガス化反応速度(RCS(mg/min))は次の式で計算することが出来ます。RCSの単位がmg/minとなっているのは、後述するようにグラフアイトルツボ使用のために、コークスの反応率が正確に出せないためです。

$$\text{RDR} = \frac{([CO]_{\text{out}} + 2[CO_2]_{\text{out}}) - ([CO]_{\text{in}} + 2[CO_2]_{\text{in}})}{22414 \times 16 / [O]_0 \times 100} \cdots \cdots (3)$$

* [今回の対象論文]

柏谷悦章, 石井邦宜: 「Water Gas Shift Reaction and Effect of Gasification Reaction in Packed-bed under Heating-up Condition」, ISIJ International, Vol.59(2019), No.4, pp.643-654 (第31回澤村論文賞受賞)

$$RCS = \frac{([CO]_{out} + [CO_2]_{out}) - ([CO]_{in} + [CO_2]_{in})}{22414 \cdot 12 / 1000} \quad (4)$$

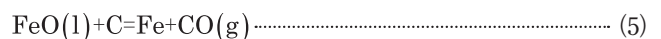
ここで、[CO]、[CO₂]は、それぞれのガスの流量 (Ncc/min) で、これらを赤外線ガス分析計で求めるわけです。式 (3)、式 (4) が重要なのは反応速度 (RDR, RCS) がガス流量変化から直接得られることです。一方、TGAで速度を求めるためには、反応率曲線を微分しなければならないため、スムーズな反応速度曲線を得るためには、それなりのテクニック (適当な微分区間の設定やスムージングなど) が必要となります。

上記の手法によって実験的に還元速度、ガス化速度を分離することが可能になり、詳細に現象を分析できるようになったわけですが、その結果、生起している現象は予想した以上に複雑であることが分かって来ました。

Fig.1は、Ar-30% COガスで、コークスと焼結鉱が充填された反応層におけるRDRとRCSをガス分析によって分離した結果であります (反応層の形状、実験装置は、標記論文のものと同じです)。アルミナルツボ (コークス無し) とグラファイトルツボ (コークス有り) の結果を、Fig.1 (b) に比較しました。アルミナルツボの場合、コークスも入れていないので、RCSは存在しません。まず、本実験で初めて分かったのは、600℃～700℃の範囲でRCSがマイナスになることです (Fig.1 (a))。そして、700℃～800℃で逆にRCSがプラス側に変化しその反応量は、マイナス側に变化した量に匹敵し

ます。当初この現象は実験誤差として処理されましたが、良く解析すると、炭素析出反応 (Carbon deposition reaction) とその析出炭素のガス化反応であることが分かりました²⁾。通常、コークスを構成する炭素結晶は、グラファイト結晶からアモルファス構造まで多様な状態にありますが、比較的反応性は低く、反応開始温度は約900℃であります。これに対して、炭素析出反応で生成した炭素は、“スス状”であり、反応性が非常に高いため、このように低い温度で反応することわかってきました。一方、Fig.1 (a) に示すようにRCSが約900℃から顕著になってくる温度から、Fig.1 (b) に示すように、グラファイトルツボのRDRとアルミナルツボのRDRの差が大きくなっていくことがわかります。これは、上述の反応 (1) と反応 (2) のそれぞれの生成ガスが、対向する反応の反応ガスとして使われ、お互いの反応を促進し合う現象であり、後に還元とガス化の熱力学的カップリング現象^{3,4)}であることが分かった出発点とも言える現象であります。

これまで述べてきた反応領域は、Fig.1中に示すIの温度領域であり、いわゆる気固反応に対応する領域であります。しかし高炉内の鉄鉱石の還元現象は、複雑でFig.1のIIの領域になると、反応速度は減少してきます。一般に鉄鉱石中の被還元酸素量が減少してくると、見かけの反応速度も減少しますが、三界面未反応核モデルなどの速度モデルで計算すると、残留酸素量に応じて減少する状況とよく一致するので、それは気固反応領域の一部であることを確かめることができます。しかし、IIの領域は、その計算値よりも実際の反応速度が減少する領域であります。この領域においては、X線透過装置付きの実験装置で観察すると、試料が潰れ融着してくる現象を確認する事が出来るため、収縮によって試料内部へのガス拡散が阻害されるために生じる還元停滞現象であると結論づけることが出来ます。さらに温度が上がると、こんどは反応速度が急激に立ち上がるIIIの領域へと移行します。この領域もX線透過装置で観察すると、熔融した試料がペレット外部に流出し泡立つ現象が観察され、実験後の解析から、未還元のFeOが熔融し、試料外部に流出することによって、グラファイトルツボやコークスと反応し、



の反応により、発泡していることが確かめられているものです⁵⁾。この反応は比較的激しい反応であり、Fig.1のIIIの領域のように、大きな吸熱であるにもかかわらず、反応速度は速いものです。また、RDR (mol) / RCS (mol) = 1 となり、反応 (5) であることを確かめることが出来るのもガス分析の利点であります。

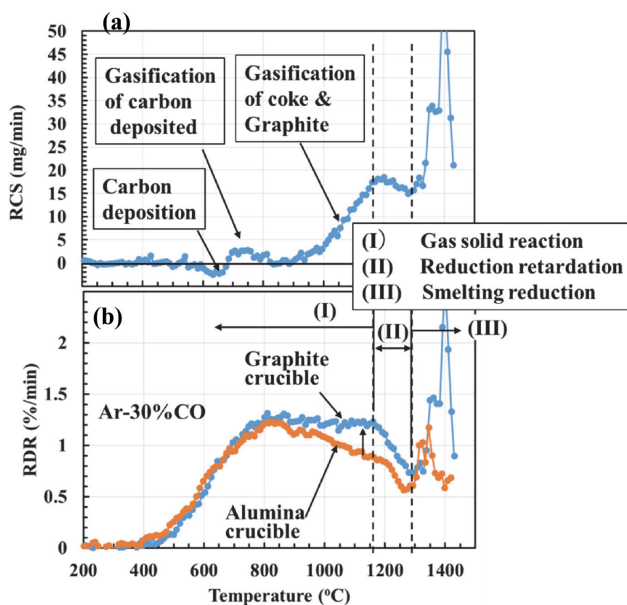


Fig.1 RDR and RCS obtained by gas analysis using graphite crucible and alumina crucible. (Online version in color.)

2.2 コークスのガス化速度の重要性

このように、高炉内の反応という、一般的には鉄鉱石の還元反応が最も重要というイメージですが、還元反応に大きな影響を与えているのが、コークスのガス化反応であります。コークスは高炉内において、物理的および化学的に重要な役割を演じており、コークスの挙動を知ることが、高炉を制御する上で最も重要であるということが分かってまいりました。したがって、当初、還元反応を中心に研究を進めていた我々は、いつしかコークスの反応の解析に研究の中心が移ってきました。

コークスは、上述したように炭素の塊（灰分の挙動も重要ですがここでは省略いたします）であり、その炭素の結晶構造は、グラファイト構造が基本であります。グラファイト構造は、Fig.2に示しますように、炭素原子の六角網目構造をした(002)面の大きさLaとその積み重なり厚さLcで特徴付けられます。反応(2)で表されるガス化反応(Boudouard反応、Carbon solution loss 反応など業界によって名称が異なる)は、CO₂ガスの吸着から始まります。私は、そのCO₂ガスの吸着が炭素結晶のどこに吸着するかと考えました。つまり炭素の反応性は、網目平面内部の炭素原子と、周辺に位置する炭素原子では違うはずであると考えたからです。炭素網目平面の周辺に位置する炭素原子は、不對結合を有しているので、化学的に活性であり、ガス化反応は、ここに吸着したCO₂ガスから始まるとして、Langmuir-Hinshelwood (L-H) 型の速度式を導出した⁶⁾。

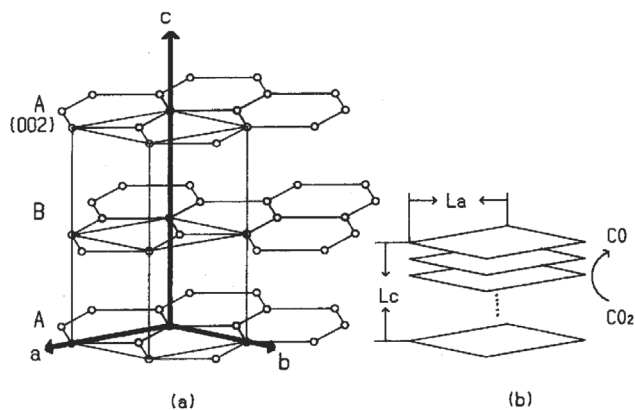
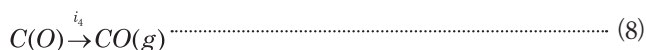
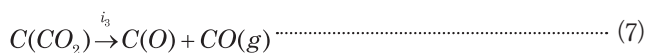
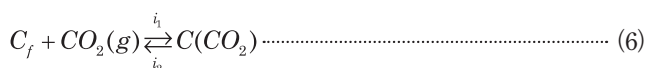


Fig.2 (a) Illustration of graphite structure and (b) relationship between La and Lc⁶⁾.



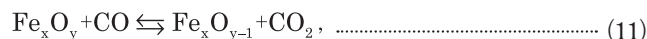
素反応(6)～(9)を使うと、速度式は、式(10)のようになります。

$$r = \frac{k_1 S_T p_{CO_2}}{1 + k_2 p_{CO} + k_3 p_{CO_2}} \dots\dots\dots (10)$$

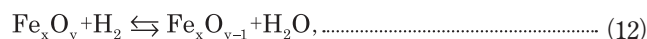
ここで、通常のL-H型速度式では、吸着サイトの被服率 θ を使いますが、その代わりに、無次元吸着サイト濃度 $S_T (=S_\theta + S_f)$ を導入することによって、炭素の結晶性の違いによる反応性の違いを表すことに成功したことが、これまでの速度式との大きな違いです。ここで、 $S_\theta = S_0 + S_{CO} + S_{CO_2}$ であり、 S_f はフリーの吸着サイトを表します。Fig.2 (a)に示す炭素の結晶子が大きくなればなるほど、全炭素原子に対する不對結合を持つ炭素原子の割合は小さくなり、結果 S_f が小さくなることで低反応性を表し、炭素の結晶子が小さくなればなるほど逆に S_f が大きくなり、高反応性を表すことになります。実際のコークスの S_f は連続的に変わるものですが、著者らは大きく2種類の炭素に分け、結晶と非結晶に対してそれぞれ速度定数を決めました⁶⁾。

2.3 水素の影響と水性ガス化反応

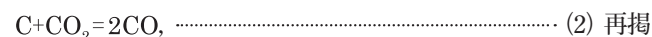
上述の反応(1)は、実際には $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO \rightarrow Fe$ のように段階的に進みますので、反応式も3種類になります。それをまとめて、 Fe_xO_y と Fe_xO_{y-1} のように表すと、CO還元については、反応(11)のように表されます。



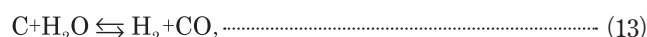
また、水素還元については、反応(12)で表されます。



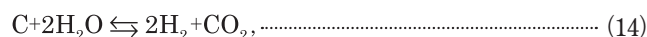
コークスのガス化反応式(2)を再掲載します。水素が存在すると、上記反応(12)および後述のシフト反応により生じたH₂Oとコークスの反応が重要となってきます。



H₂Oと炭素との反応は2種類あって、一般的には反応(13)の水性ガス化反応Iで代表されています。

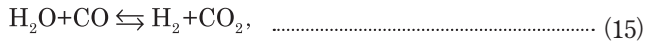


実際には、反応(14)で表される、水性ガス化反応IIが存在します。



さらに、反応(15)で表される、水性ガスシフト反応(以下、

シフト反応：本研究では逆シフト反応であり、H₂Oが生成する条件）が存在することになり、水素が存在するだけで反応系は非常に複雑になります。



このシフト反応は、いうなればガスーガス（気ー気）反応であり、他の気固反応とは大きく性質を異にします。さらに、反応前後で、酸素バランス、炭素バランス、水素バランスは変わらないところもその特徴の一つです。ただ、ガスの組成だけが変化します。

本研究の一連の研究では最終的に還元反応も入れた関係を明らかにしたいと考えておりますが、まずは本論文ではコークスのガス化反応とシフト反応の関係を解析しました。

還元反応を除いても、反応 (2), (13), (14) および (15) が同時に生起する系では、ガス分析をしても簡単に分離することはできません。

そこで、本研究の前段階において、個々のガス化反応の速度解析を行って、反応速度定数を予め決定したわけです。その手順は以下のようです。

- (a) Boudouard 反応 (2) の速度定数を決める。(上述)
- (b) 水性ガス反応IおよびIIの速度定数を決める。(後述)
- (c) シフト反応の速度定数を決める。(本論文、後述)

それぞれの反応の速度定数を個別に決定し、それらが同時に生起する系で実験と計算を比較することが本研究の最終目的であります。

水性ガス化反応IおよびIIが生起すると、必ずBoudouard 反応 (2) が生起します。ここが、水素が存在する場合のガス化反応の複雑なところです^{7,8)}。これら三つの反応を一つにして、さらに上述の結晶・非結晶のそれぞれの反応を表現したものが式 (16) および式 (17) です。

$$k_{w,c} [s^{-1}] = \frac{(k_{1,c-B} P_{\text{CO}_2} + k_{1,c-W1} P_{\text{H}_2\text{O}})(1 + k_{1,W2})}{1 + k_2 P_{\text{CO}} + k_3 P_{\text{CO}_2} + k_4 P_{\text{H}_2} + k_5 P_{\text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots (16)$$

$$k_{w,a} [s^{-1}] = \frac{(k_{1,a-B} P_{\text{CO}_2} + k_{1,a-W1} P_{\text{H}_2\text{O}})(1 + k_{1,W2})}{1 + k_2 P_{\text{CO}} + k_3 P_{\text{CO}_2} + k_4 P_{\text{H}_2} + k_5 P_{\text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots (17)$$

式 (16) が、結晶化した炭素（グラファイト）の反応速度で、式 (17) が非結晶（アモルファス）炭素の速度を表します。かなり複雑にみえますが、基本的には式 (10) の水素が存在しない場合のガス化の速度式と同じL-H型速度式です。分母は存在するガス種によって構成され、未反応の吸着サイトの割合を意味します ($S_i = 1/\text{分母}$)。分子の P_{CO_2} 項は、Boudouard 反応、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 項は、水性ガス化反応Iを表し、また、 $(k_{1,a-B} P_{\text{CO}_2} + k_{1,a-W1} P_{\text{H}_2\text{O}}) k_{1,W2}$ の項が水性ガス化反応IIに対応します。

3 本研究の結果

3.1 水性ガスシフト反応（シフト反応）

シフト反応も昔から研究されている反応で多くの研究があります。私は上記でシフト反応の説明の中で反応前後で酸素バランス、炭素バランス、水素バランスは変わらないと説明しました。それはその通りなのですが、本論文で混同されやすいところがあります。それは固定層としての反応解析にあります。反応層をガスの入口から出口まで、微分反応層に分けその中でマスバランスを取りながら、層内ガス組成変化をシミュレートする手法です。この時のマスバランスは、還元反応、ガス化反応によって、酸素バランスと炭素バランスは変わるため、それを考慮しなければならないというところが、本研究におけるシフト反応の難しいところです。特に平衡ガス組成を求める時にも重要となってきますので、その計算方法を標記論文のAPPENDIXに説明しました¹⁾。

工業的に利用されているシフト反応は、触媒を用いてガス組成を変換し、C1ケミストリーなどの原料とするものが多いと思います。この場合は、純粹にシフト反応のみを利用しますので、層内のガス組成は変化しても、マスバランスは変わらないことが、高炉内のシフト反応と大きく異なるところであり、高炉内のシフト反応の難しいところでもあります。

さらに、誤解を招きやすいところに、シフト反応の速度式の表記方法があります。

たとえば、

$$-\frac{d\text{CO}_2}{dt} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3 - \text{bed}} \right) = V_p k_w (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_w) \dots\dots\dots (18)$$

と記述される、(逆) シフト反応の速度式があります。ここで、 P_x ($x = \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$) は、各ガスの分圧で、 K_w は、順方向のシフト反応の平衡定数（標記論文では、 K_{sh} と表現）。これを、見るとガスの分圧 P_x は、すべて実験で用いるガス分圧のように錯覚いたします。しかし、本来式 (18) は、次のように記述されなければなりません。

$$-\frac{d\text{CO}_2}{dt} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3 - \text{bed}} \right) = V_p k_w (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}_2}^e P_{\text{H}_2}^e) \dots\dots\dots (19)$$

k_w は速度定数、 K_w は平衡定数と紛らわしいところもありますが、重要なのは反応速度の駆動力 ($P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}_2}^e P_{\text{H}_2}^e$) は、平衡値と反応ガスの分圧の差で表されなければならないところです。ここで、 $K_w = \frac{P_{\text{CO}_2}^e P_{\text{H}_2}^e}{P_{\text{CO}}^e P_{\text{H}_2\text{O}}^e}$ なので、式 (18) は、式 (20) のように記述されなければなりません。

$$-\frac{dCO_2}{dt} \left(\frac{mol}{s \cdot cm^3 - bed} \right) = V_p k_w (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO}^e P_{H_2O}^e K_w) \quad (20)$$

基本的に式 (18) と式 (20) は同じなのですが、記述の省略が行われるうちに、式 (18) が一般化したため、誤った使い方をされる場合が多くなってしまったものと思われます。\$P_X^e\$ (\$X=CO_2, H_2, CO, H_2O\$) の求め方の詳細を同じく、標記論文のAPPENDIXに記述いたしました¹⁾。

本研究では、過去の論文との比較検討を行い、以下の速度式を採用しました。

$$\begin{aligned} R_{sh-i} &= -\frac{dCO_2}{dt} = +\frac{dH_2O}{dt} = r_{H_2O} \left(\frac{mol}{s \cdot cm^3 - bed} \right) \\ &= Ak_{sh-i} (C_{CO_2} C_{H_2} - C_{CO_2}^e C_{H_2}^e) \\ &= Ak_{sh-i} (P_{CO_2} P_{H_2} - P_{CO_2}^e P_{H_2}^e) / (RT)^2 \quad (21) \end{aligned}$$

ここで、 $k'_{sh-i} \left(\frac{-cm^3-bed}{s \cdot mol} \right) = 107 \times 10^{+9} \exp \left(\frac{-117,430}{RT} \right)$ であり、 $k'_{sh-i} = Ak_{sh-i}$ であります。式 (21) は逆シフト反応の速度式であり、これを用いて、速度定数 k'_{sh-i} を決定するわけですが、このとき本研究で使用した反応層と同じ形状となるように、アルミナ部材で置き換えたものでシフト反応のみの実験を行いました。

このように (a) Boudouard反応、(b) 水性ガス化反応IおよびII、そして (c) 水性ガスシフト反応それぞれ単独で生じた場合の計算の準備が出来たわけです。これらを用いて、

(a)～(c) の反応が同時に生じた条件の計算を行い、実験結果と比較しました。

3.2 グラファイトルツボとの反応とZone1,2,3

しかしながら、問題を複雑にしたのがグラファイトルツボの存在でした。Fig.3に示すように、反応ガスは、ルツボの下部から上部へと流れます。このとき、CO₂やH₂Oなどの酸化性のガスは、コークスだけと反応するわけではなく、グラファイトとも反応します (H₂Oは反応ガスには入れていませんが、H₂が存在すると、逆シフト反応により生成します)。また、グラファイトとH₂OおよびCO₂の反応は、ルツボ内壁に限られるので、ルツボの質量には比例しません。グラファイトルツボの反応をどのように記述するか、長年の課題でした。最終的に、上記式 (16) のように、結晶化した炭素の式をそのまま使い、ルツボ内壁における反応に関しては、実験結果と合わせるための係数を用いることとしました。さらに、ルツボの領域をZone1～3 (Fig.3) に分けました。そして、反応ガスにCO₂が存在する場合、Zone1でガス化反応が生じてしまうため、鉄鉱石に当たるガス組成は、導入した反応ガスの組成とは異なるものとなります。そこで、Zone1だけのルツボを作成し、実験的にグラファイトとコークスの反応を計算で再現できるようにしました。

グラファイトルツボは、実際100g以上ありますが、有効質量という考え方を導入し、Zone1では8g、Zone 1+2+3では17gを用いることで、実験値とよく合うことが分かりました。

Fig.4は、水素が無い状態でのコークスガス化反応をZone1

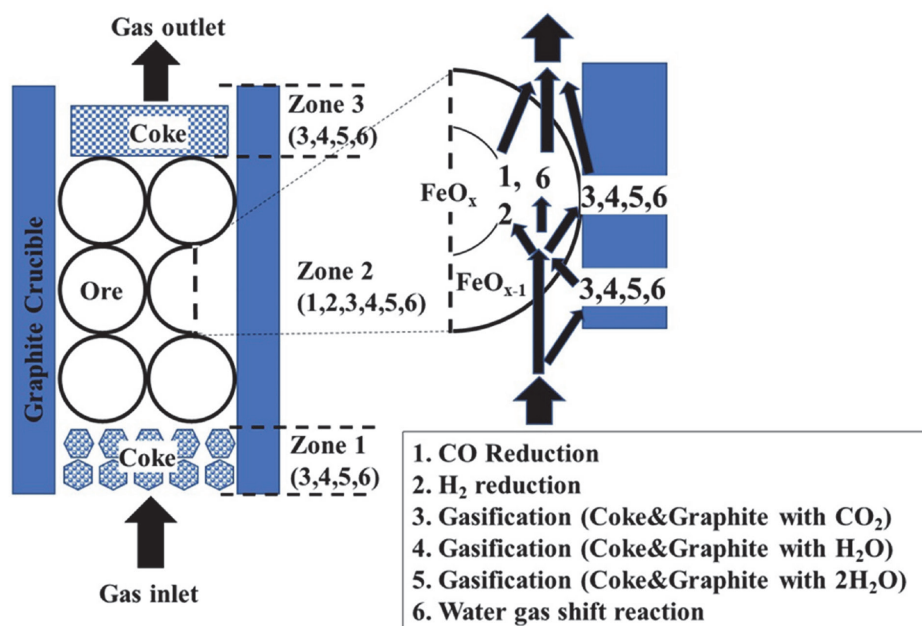


Fig.3 Reaction system in the present experiment. (Online version in color.)

とZone1+2+3で比較したものです。ガス組成中のCO/CO₂の比は、9/1と8/2の2種類行いました。この実験はグラフアイトルツボにコークスだけを入れ、Zone1+2+3の場合は、鉬石に変えてアルミナボールに置き換えています。アルミナボールは実験中動きやすく、そのためガス流れが変わるので、計算値とあまり合っていないが、全体的に計算値は、Zone1およびZone1+2+3で実測値をよく表していると思います。

3.3 水素添加の影響：Boudouard反応、水性ガス化反応IおよびIIの分離評価

Fig.5には水素（7%）を添加した場合のガス化反応を実測（RCSobs）と計算（RCScal）で比較したものです。この段階において、ようやくガス化速度（RCScal）を三種類のガス化速度（boudouard反応：K_B、水性ガス化反応I：K_{W1}および水性ガス化反応II：K_{W2}）に分離して評価できるようになりました。これら三種類のガス化反応がZone1とZone1+2+3でどのような割合で生起しているかを比較したのがFig.6である。

Zone1の領域で比較すると、低温領域（1273K）で、Boudouard反応が最も多く53%であり、水性ガス化反応IおよびIIはそれぞれ24%および22%で、ほぼ同等であります。温度が上昇するにしたがって水性ガス化反応Iの割合が増加し、1673Kでは、Boudouard反応とほぼ同等の45%となっている。一方、水性ガス化反応IIの割合は、高温になるほど減

少し、1673Kでは9%となっている。高温領域で水性ガス化反応IIの割合が減少するのは、熱力学的にも合っています。

Zone1+2+3の領域でも、おおよそ似たような傾向でそれぞれのガス化反応は変化していますが、相対的にBoudouard反応の割合が1473Kと1673Kで大きくなっています。大まかにまとめると、Boudouard反応の割合は約50%と言えます。

3.4 水素添加の影響2：水性ガスシフト反応の影響

上記の結果は、入口の反応ガスに水素をたった7%添加しただけでもたらされており、水素の効果は非常に大きいと言えますし、注目に値します。本実験ではH₂Oを初めから添加していませんので、逆シフト反応によって生成したH₂Oにほかなりません。実質的に本研究において上記反応（15）は、逆水性ガスシフト反応（逆シフト反応（22））で表されます。

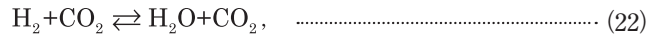


Fig.7は逆シフト反応の速度（r_{H2O}）とガス化速度（RCScal）のプロットとそれぞれの反応の比（r_{H2O}/RCScal）を比較したものである。RCScalに対してr_{H2O}は低温ほど大きく、高温になるほど急激に減少する。これはコークスのガス化反応が1173K（900℃）以下ではほとんど生起しないので、相対的に逆シフト反応が大きくなるのは当然のことと言えます。1373K（1100℃）を過ぎてガス化反応が顕著になるとr_{H2O}/RCScalの比は一定に近づき3～4の値となっています。

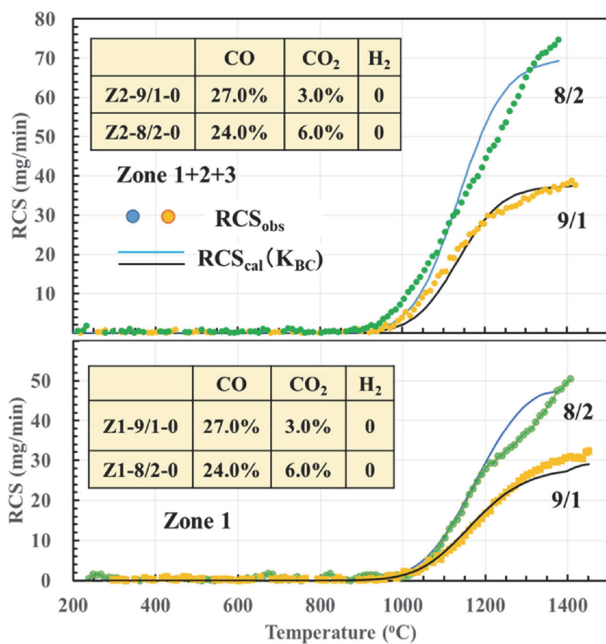


Fig.4 Calculation results of gasification reaction in Zone1 and Zone1+2+3 under Ar-CO-CO₂ system. (Online version in color.)

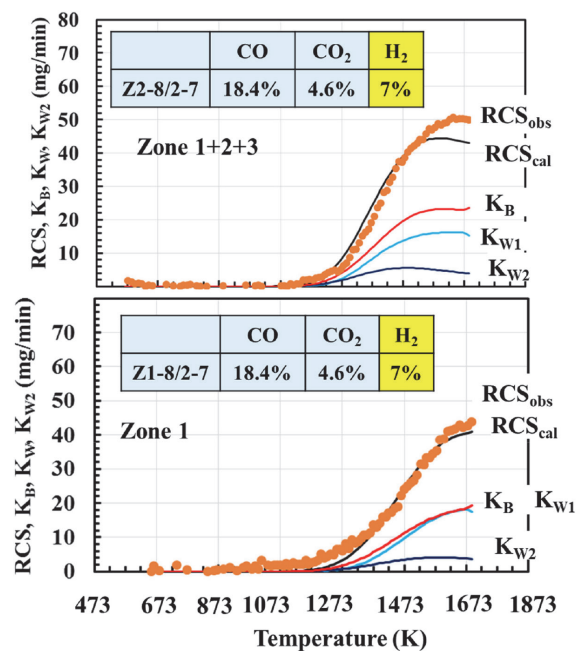


Fig.5 Calculation results of gasification reaction for zone 1 and zone 1+2+3 under Ar-CO-CO₂-H₂ system. (Online version in color.)

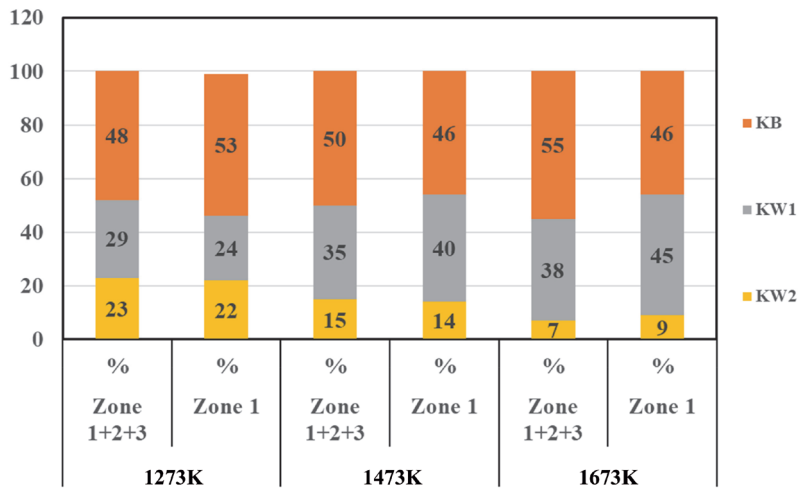


Fig.6 Comparison of gasification rates (K_B , K_{W1} and K_{W2}) for zone 1 and zone 1+2+3 at different temperatures. (Online version in color.)

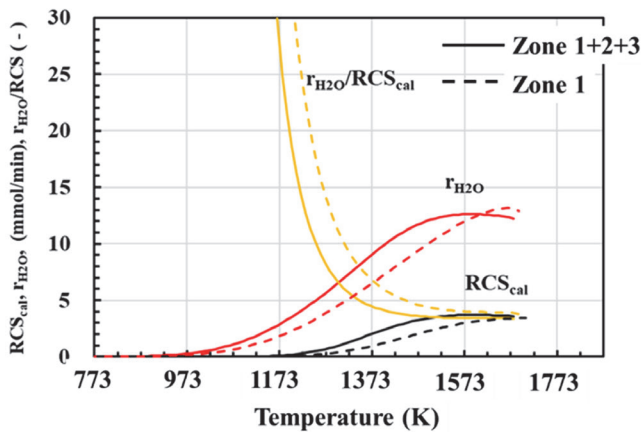


Fig.7 Comparison of rates of Water gas shift reaction and gasification reactions for Zone 1 and Zone 1+2+3. (Online version in color.)

これらの各反応の動きは、
 H_2O の生成 (逆シフト反応) $\rightarrow H_2O$ の消費 (水性ガス化反応I, II) $\rightarrow H_2$, COの生成といったスキームで還元反応に有利な状況を作るものと思われます。

4 おわりに

以上、本研究の動機・背景から受賞論文の結果の解釈まで説明させていただきました。専門外の人に理解していただけるように出来るだけわかりやすく表現したつもりですが、なにぶん重箱の隅をつつくような専門の話でもあり、分かり難いところはお許しいただきたいと思います。ただ、私にとってはガス化反応とシフト反応の関係について明らかにすることが出来とても満足しております。さらに還元反応の影響

を加えた結果を整理するため現在悪戦苦闘しているところです。還元反応が加わると生成した鉄の影響 (触媒作用) が高温で顕著になるものと思われかなり複雑になります。しかしこの状況でCO還元、 H_2 還元、ガス化反応およびシフト反応の関係を明らかにすることは私の研究人生の最終目的でもあります。

また、最近特に重要となってきた CO_2 削減問題に絡んで水素製鉄は益々重要となってくると思います。本研究の結果が今後の水素製鉄の発展に貢献することを期待するとともに、関連の研究がさらに発展していくことを期待しています。

参考文献

- 1) Y.Kashiwaya and K.Ishii : ISIJ Int., Vol. 59 (2019) 4, 643. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-470>
- 2) 石井邦宜, 葛西直樹, 柏谷悦章, 近藤真一: 鉄と鋼, 73 (1987), 1519.
- 3) Y.Kashiwaya, M.Kanbe and K.Ishii: ISIJ Int., 41 (2001), 818.
- 4) Y.Kashiwaya, M.Kanbe and K.Ishii: ISIJ Int., 46 (2006), 1610.
- 5) 石井邦宜: 北海道大学博士論文「高炉内反応に関する基礎的研究」, (1988).
- 6) Y.Kashiwaya and K.Ishii : ISIJ Int., 31 (1991), 440.
- 7) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, 79 (1993), 1305.
- 8) 柏谷悦章, 石井邦宜: 鉄と鋼, 79 (1993), 1311.

(2021年10月18日受付)