



Title	水性ガス變換反應の速度
Author(s)	兒玉, 信次郎; 福井, 謙一; 多米, 健; 木下, 眞情
Citation	觸媒, 8, 50-57
Issue Date	1952-03
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/22439">http://hdl.handle.net/2115/22439</a>
Type	bulletin (article)
Note	原報; Original Papers
File Information	8_P50-57.pdf



[Instructions for use](#)

# 水性ガス變換反應の速度

兒玉信次郎 福井謙一

多米健 木下眞情\*

## Rate of Water Gas Reaction

Shinjiro KODAMA, Kenichi FUKUI

Takeshi TAME and Masumi KINOSHITA.

(Fuel Chemistry Laboratory, Faculty of Technology, Kyoto University)

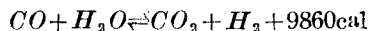
The rate of the water gas reaction,  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ , was observed by allowing 1:1 to 1:3 mixture of  $CO$  and  $H_2O$  at 1 atm, and at 350 to 450°C to flow at different flow rate over 2 gm  $Fe_2O_3 + 10\%Cr_2O_3$  catalyst packed in a quartz tube of 2cm diameter and by analysing the resultant gas. It was found the kinetic law derived from the differential equation,

$$-\frac{d[CO]}{dt} = \frac{k([CO][H_2O] - K[H_2][CO_2])}{[CO_2] + \epsilon[H_2O]}$$

[ $[CO]$  etc.:— concentrations,  $t$ :— the contact time or the free volume in the packed layer divided by the volume flow rate,  $K$ :— the equilibrium constant of the reaction,  $\epsilon$ :— empirical constant] was well obeyed at the earlier stage of the reaction or at smaller  $t$  but not later.

It was considered how the differential equation leading to the kinetic law was derived from the mechanism that the reaction consists in the bimolecular reaction  $CO, H_2 + S_{Fe} - o \rightleftharpoons S_{Fe} + CO_2, H_2O$ , where  $S_{Fe} - o$  and  $S_{Fe}$  are sites on the  $Fe_3O_4$  surface consisting of  $Fe$  atom either combined or not with oxygen atom respectively.

## 1 緒 論



なる化學方程式にて表わされる所謂水性ガス變換反應は、工業的に重要であるにも拘わらず、その速度論的研究はその例に乏しく、僅に Podovani 及び Lotteri,<sup>1)</sup> Laupichler<sup>2)</sup> の研究があるにすぎない。前者は反應爐の溫度を 400°C に保ち、原料ガスの  $H_2O$  對  $CO$  分壓比を 1~6, 壓力を 1~30 氣壓に變えて實驗を行い、この反應を二次反應であるとして取扱つている。後者は水の分壓の大きい所でこの反應を一次反應として論じている。何れの場合もこの反應を二次

\*) 京都大學工學部燃料化學教室

1) C. Podovani, A. Lotteri; J. S. C. I., 56 39/T (1936)

2) F. G. Laupichler; I. E. C., 30 578 (1938)

## 水性ガス變換反應の速度

または一次であるとする實驗的證明が甚だ不充分であり、また假に假定としてもその理論的根據が不明瞭である。そこで溫度及び水の分壓比を變え、常壓下に流動法にて反應を行わせ、反應速度式を導き、速度恒數、及び活性化エネルギーを求めた。

## 2 實驗方法

用使した觸媒は  $Fe$  に對し 10% の  $Cr_2O_3$  を含んだ  $Cr_2O_3-Fe_2O_3$  系のもので、硝酸鹽の溶液よりアンモニア水にて共沈せしめ、平均徑 1 mm 程度の粒に成型したものを用了。

原料ガスは蟻酸を磷酸と硫酸との混酸により分解せしめて發生させた  $CO$  を  $NaOH$  溶液及びピロガロール液で洗い、それを  $H_2$  その他で稀釋することなしに用了。

水蒸氣は恒溫の飽和器により含ませた。

反應管は内徑 20 mm の石英製であつて、中心に外徑 8 mm の熱電對用保護管を持ち、直接觸媒層の溫度測定が可能である。これを水平におき、電氣爐で加熱した。

分析は Orsat のガス分析装置、及び爆發ピペットを用い、常法により  $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2$  を測定した。

毎回 2 g の觸媒を用い、ガスの流速を變化せしめた。實驗は溫度を 450°C、400°C、350°C、原料ガス中の水對  $CO$  分壓比  $(P_{H_2O})_0/(P_{CO})_0$  を 3、2、1 と變化せしめて行つた。

## 3 實驗結果

分析結果、及び  $CO$  を基準として計算した  $CO$  轉化率を第 1 表に示す。

第 1 表

溫度 (°C)	$(P_{H_2O})_0/(P_{CO})_0$	接觸時間 ( $\times 10^4$ hr)	分 折 結 果 (%)			CO 轉化率 (%) (CO 基準)
			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	
450	1	0.121	33.5	31.2	34.2	49.1
		0.284	38.7	37.0	24.5	60.6
		0.435	40.3	37.8	21.7	64.5
		0.680	41.2	39.0	19.8	67.0
		1.360	41.7	40.0	19.0	68.2
		1.756	42.5	40.2	19.0	68.2
450	2	0.124	39.6	37.5	23.0	62.6
		0.286	44.4	42.3	13.0	77.0
		0.475	46.8	43.5	9.7	82.3
		0.530	46.2	49.3	9.4	83.0
		1.113	45.2	43.6	10.0	81.9
450	3	0.095	26.7	24.9	47.2	35.9
		0.142	32.6	31.8	34.5	38.8

觸 媒

溫度 (°C)	$(P_{H_2O})_0/(P_{CO})_0$	接觸時間 ( $\times 10^4$ hr)	分 折 結 果 (%)			CO轉化率 (%) (CO基準)
			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	
450	3	0.284	37.0	35.6	23.8	61.6
		0.330	43.0	41.2	13.8	75.8
		0.548	47.0	46.5	6.3	88.0
		0.593	45.7	44.9	9.0	83.5
		0.875	46.2	44.7	7.5	86.0
400	1	0.101	30.3	27.8	41.4	41.4
		0.316	37.0	35.5	27.9	56.4
		0.644	40.4	38.3	21.3	64.8
		1.133	40.5	38.0	20.0	66.6
		1.620	40.7	39.2	19.5	67.3
400	2	0.107	25.2	22.6	50.5	32.9
		0.308	39.7	38.1	21.2	65.0
		0.410	40.4	38.2	20.6	65.9
		0.776	44.0	41.2	14.7	74.5
		0.895	41.1	41.1	12.8	77.3
		3.720	42.6	42.6	8.5	84.4
400	3	0.111	19.2	—	60.6	24.5
		0.182	27.8	—	44.8	38.2
		0.294	39.5	—	20.7	65.7
		0.344	38.7	37.5	22.2	63.6
		0.680	42.1	39.5	16.4	21.8
		0.759	44.4	42.6	10.8	80.6
		0.972	44.6	44.3	10.0	81.9
350	1	0.142	24.4	22.4	52.9	30.8
		0.342	30.0	28.2	41.8	41.1
		0.552	35.5	—	30.8	53.0
		0.820	38.0	35.8	25.6	59.3
		0.920	38.2	35.8	25.5	59.4
		2.000	38.1	36.6	25.5	59.4
350	2	0.101	14.3	12.7	72.0	16.3
		0.201	29.2	26.8	43.8	39.1
		0.346	36.8	34.5	28.5	55.6
		0.469	40.1	38.2	21.8	64.2
		0.626	39.8	38.5	21.2	64.9
		0.907	42.4	39.9	17.3	70.4
		1.007	43.8	41.3	14.4	74.8
		1.081	42.4	39.7	17.6	70.0
1.287	42.8	41.4	15.2	73.5		

水性ガス變換反應の速度

溫度 (°C)	$(P_{H_2O})_0/(P_{CO})_0$	接觸時間 (×10 <sup>4</sup> hr)	分析結果 (%)			CO轉化率 (%) (CO基準)
			CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	
350	1	0.136	23.1	20.7	55.2	28.9
		0.153	20.0	18.0	60.7	24.4
		0.252	31.2	29.2	38.4	44.4
		0.351	38.3	36.2	25.6	59.3
		0.558	40.7	38.5	19.9	66.9
		1.860	42.4	40.5	17.1	70.6

この結果を正しく表わす速度式について、吸着その他を考慮した種々の形の式について検討した結果次の速度式が反應の初期において最もよく實驗結果を表現し、その他のものは反應の初期においても末期においても正しくあてはまらぬことが分つた。

$$-\frac{d[CO]}{dt} = \frac{k([CO][H_2O] - K[H_2][CO_2])}{[CO_2] + \epsilon[H_2O]} \quad (1)$$

ここに  $k$  は速度恒數、 $\epsilon$  は恒數、 $K$  は平衡恒數  $\left( = \frac{[CO]_e[H_2O]_e}{[H_2]_e[CO_2]_e} \right)$  である。Suffix  $e$  は平衡値を示す。

これより積分式

$$f(x) = \frac{k(1-K)(\beta - a)}{2.303} t + f(1) \quad (2)$$

が導かれる。但し

$$f(x) = \{(1-a)(1-\epsilon) - \epsilon a\} \log(x-a) - \{(1-\beta)(1-\epsilon) + \epsilon a\} \log(x-\beta) \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{(a-1+2K) + \sqrt{(a-1)^2 + 4aK}}{-2(1-K)} \\ \beta &= \frac{(a-1+2K) - \sqrt{(a-1)^2 + 4aK}}{-2(1-K)} \end{aligned} \right\} (4)$$

ここに

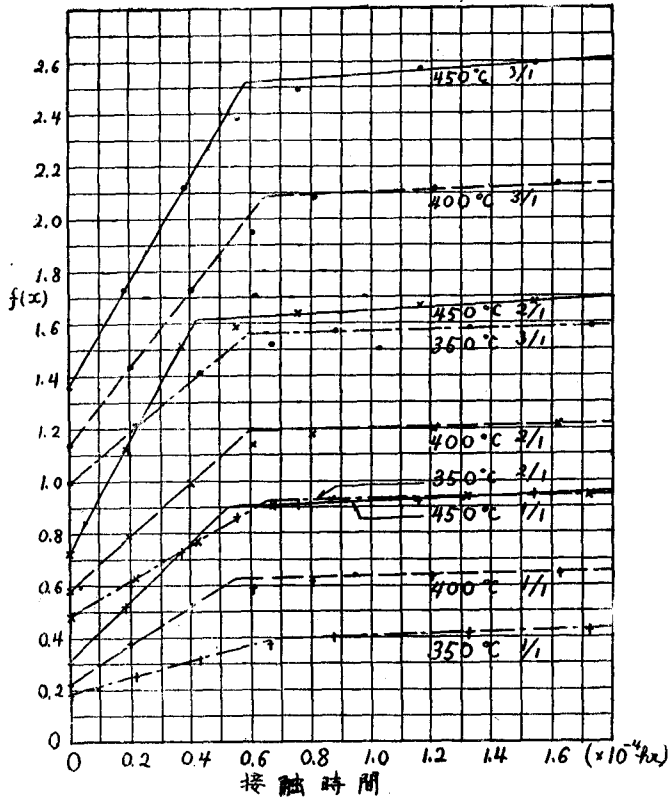
$$\left. \begin{aligned} a &= [H_2O]_0/[CO]_0 \\ x &= [CO]/[CO]_0 \end{aligned} \right\} (5)$$

Suffix  $_0$  は反應管入口の値を表わす。

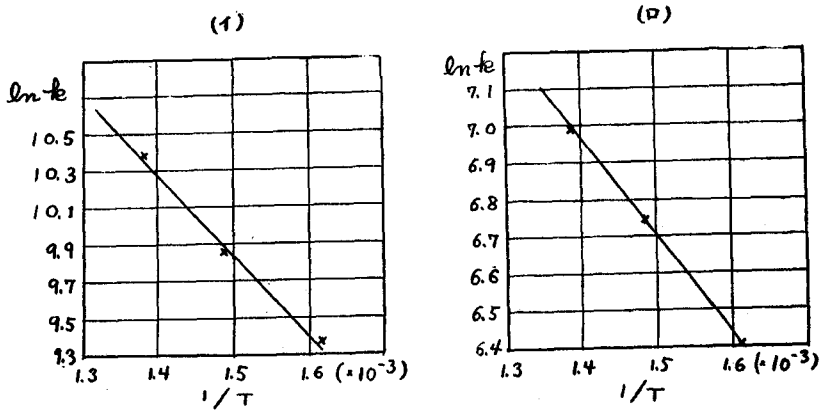
この  $\epsilon$  に種々なる値を與えて計算した結果、各溫度の實驗共に  $\epsilon = 0.2$  とした時に初期の反應経過が(1)式で最もよく表わされる。

$\epsilon = 0.2$  とした時の(2)式の左邊と右邊を點綴すると、第1圖のようになる。即ち、折點を有する二つの直線部分よりなる圖が得られる。これより  $k$  を求めると、その前半の傾斜よりは第2表(イ)を、後半の傾斜よりは(ロ)を得る。この各の値より常法により活性化エネルギーを求めると第2圖(イ)より、前半部に對しては 9.4kcal、後半部に對しては 5.3kcal なる値を得た。

觸 媒



第 2 圖



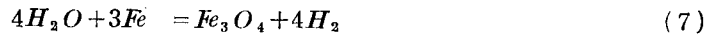
第 3 圖

第 2 表

溫度 (°C)	a	(イ)		(ロ)	
		k (hr <sup>-1</sup> ) (×10 <sup>4</sup> )		k (hr <sup>-1</sup> ) (×10 <sup>3</sup> )	
		平	均	平	均
450	3	2.00	3.23	—	—
	2	3.80	3.23	4.70	11.11
	1	3.88	—	16.00	—
400	3	1.45	—	6.25	—
	2	1.97	1.81	8.75	—
	1	2.00	—	10.50	8.53
350	3	1.04	—	3.91	—
	2	1.41	1.19	6.05	6.02
	1	1.13	—	8.10	—

#### 4 實驗結果の考察

速度式(1)が如何なる理論的根據を持つているかを検討してみる。先ずCO及びH<sub>2</sub>Oと鐵及びその酸化物との反應は、



Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は考える必要が無い。

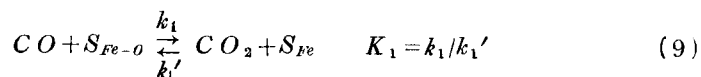
この反應は溫度が定まれば平衡恒數

$$P_{CO}/P_{CO_2} = k_0', \quad P_{H_2}/P_{H_2O} = k_0 \quad (8)$$

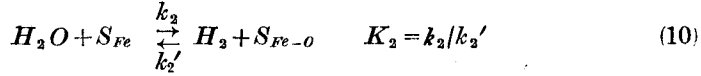
が定まり、二つの固相が共存する場合  $P_{CO}/P_{CO_2}$ ,  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  即ち氣相の組成は定まる。

以上はCO—CO<sub>2</sub>系, H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>系各々別の反應として考えた場合の事であるが、我々の場合は両者が共に存在し、しかも觸媒の各部は一定の組成のこれらのガスの混合物に觸れていることになる。しかもこれらのガスは平衡にあるのではないから、固相は一相でなければならぬ。即ちFe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか一つであるが、理論的にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではあり得ない。(もしFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とすれば、CO, H<sub>2</sub>がうんと小さい。) FeであるかFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であるかは實驗的にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と斷定し得る根據がある。

もしCOの變換反應が(6)(7)の兩反應の進行によつて起ると考えると固相が一つである限り、表面にはFeのsiteとFe—Oのsiteが存在せねばならぬ。Fe—Oのsiteが如何なる構造であるかは觸れないものとして、とにかくFeとOとの結合があるsiteが存在すると考える。然る時、我々の反應は、



觸 媒



と考へねばならない。\$S\_{Fe-O}\$, \$S\_{Fe}\$ は夫々の site の濃度である。

前述の如く觸媒層の内部は定常状態になつてからは、固相は \$Fe\_3O\_4\$ のみよりなり、酸素の含有量は變化がないと考へることが出来るから、最初から \$Fe\_3O\_4\$ のみを觸媒として使用したと考へてもよい。定常状態においては次式が成立する。

$$-v \frac{\partial [CO]}{\partial l} - k_1 [CO] S_{Fe-O} + k_1' [CO_2] S_{Fe} = 0 \quad (11)$$

$$-v \frac{\partial [H_2O]}{\partial l} - k_2 [H_2O] S_{Fe} + k_2' [H_2] S_{Fe-O} = 0 \quad (12)$$

$$-v \frac{\partial [CO_2]}{\partial l} + k_1 [CO] S_{Fe-O} - k_1' [CO_2] S_{Fe} = 0 \quad (13)$$

$$-v \frac{\partial [H_2]}{\partial l} + k_2 [H_2O] S_{Fe} - k_2' [H_2] S_{Fe-O} = 0 \quad (14)$$

$$-k_1 [CO] S_{Fe-O} + k_1' [CO_2] S_{Fe} + k_2 [H_2O] S_{Fe} - k_2' [H_2] S_{Fe-O} = 0 \quad (15)$$

ここに [ ] は氣相の濃度、\$v\$ はガスの流速、\$l\$ は觸媒層入口よりの距離、\$t\$ は時間を表わす。又あらゆる場所で

$$S_{Fe} + S_{Fe-O} = S_0 \quad (16)$$

で \$S\_0\$ は一定と考へる。

(15) 式より、

$$\frac{S_{Fe}}{S_{Fe-O}} = \frac{k_1 [CO] + k_2' [H_2]}{k_1' [CO_2] + k_2 [H_2O]} \quad (17)$$

(16) と (17) から、

$$S_{Fe-O} = S_0 \frac{k_1' [CO_2] + k_2 [H_2O]}{k_1' [CO_2] + k_2 [H_2O] + k_1 [CO] + k_2' [H_2]} \quad (18)$$

$$S_{Fe} = S_0 \frac{k_1 [CO] + k_2' [H_2]}{k_1' [CO_2] + k_2 [H_2O] + k_1 [CO] + k_2' [H_2]} \quad (19)$$

よつて (11) 式より

$$\begin{aligned} -v \frac{d[CO]}{dl} &= k_1 [CO] S_{Fe-O} - k_1' [CO_2] S_{Fe} \\ &= \frac{k_1 k_2 ([CO][H_2O] - K [CO_2][H_2])}{k_1' [CO_2] + k_2 [H_2O] + k_1 [CO] + k_2' [H_2]} S_0 \end{aligned} \quad (20)$$

但し \$K\$ は \$CO + H\_2O = CO\_2 + H\_2\$ の平衡恒數 (通常の意味と逆) で

$$K = \frac{[CO]_e [H_2O]_e}{[CO_2]_e [H_2]_e} = \frac{k_1' k_2'}{k_1 k_2} = \frac{1}{K_1 K_2} \quad (21)$$

(21) より



$$-v \frac{d[CO]}{dt} = K \frac{k([CO][H_2O] - K[CO_2][H_2])}{[CO_2] + \frac{k_2}{k_1'}[H_2O] + \frac{k_1}{k_1'}[CO] + \frac{k_2'}{k_1'}[H_2]} \quad (22)$$

が得られる。但し

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1'} S_0 \quad (23)$$

今

$$\frac{k_1}{k_1'} \ll 1 \quad \frac{k_2'}{k_1'} [H_2] \ll \frac{k_2}{k_1'} [H_2O] \quad (24)$$

と假定すると、

$$-v \frac{d[CO]}{dt} = \frac{k([CO][H_2O] - K[H_2][CO_2])}{[CO_2] + \epsilon[H_2O]} \quad (25)$$

但し

$$\epsilon = k_2/k_1'$$

となり、實驗によつて得た式(1)が導かれる。

## 5 結 語

第1圖をみれば明かな様に、各曲線は温度及び水の分壓比が變つてもすべて同じ様な傾向の二つの直線部分から成り立ち、それら各々より導出した反應速度恒數及び活性化エネルギーは異つた値を示す。ことに後半部より得た反應速度恒數は、第2表(口)に見られる如く、各温度とも、水の分壓比により同一傾向の相當大なる不一致を示している。これは速度式(1)が適當でない爲か、また觸媒表面の模様が或る氣相ガス組成の所で變化する爲か、これまでの實驗結果のみからは一概に速斷しかねるので、今後原料ガス組成を變え、或いは更に高温度の實驗をやるなど、種々の方向から詳細な検討を加えてみたいと思ふ次第である。