



Title	一酸化炭素に混っている水素の撰擇酸化(續報1) : 擔体及び反應條件の研究
Author(s)	佐藤, 俊夫; SATO, Toshio; 石塚, 和彦 他
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 10, 30-42
Issue Date	1954-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22456
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_P30-42.pdf



一酸化炭素に混っている水素の撰擇酸化 (續報 1) 擔体及び反應條件の研究

佐藤俊夫, 石塚和彦

Selective Oxidation of Hydrogen Contained in Carbon Monoxide Investigation of Carriers of Palladium Catalyst and Reaction Conditions.

by Toshio SATO and Kazuhiko ISHIZUKA

Abstract

It was reported by J. Horiuti and Y. Watanabe (This Journal **9** (1953), 36), that Pd asbestos was a superior catalyst for the selective oxidation of H_2 contained in CO , especially in the presence of ca. 0.5% HCl vapor.

Kinds of carriers of Pd and conditions for the complete oxidation of H_2 were investigated in the present work by the flow method of 50cc-7 l/min. rate, with a view to find the fundamental data for the industrial reactor design of pure CO production from H_2 contaminated CO , with the following results,

- 1) Graphite is industrially best as the carrier of Pd compared with other ones investigated. i.e. silicagel, active carbon, and kieselguhr.
- 2) Hydrogen was completely oxidized at the condition of reaction temperature from 350 to 650°C, *S.V.* below 40000, *L.V.* below 8.5m/min. the equivalent mixing ratio of O_2 to H_2 above 1.4, the weight ratio of Pd to carrier above 1/250 for graphite or about 1/100 for silicagel.
- 3) Fluidized bed's method was applicable with advantage for removing local heating of the catalysts.

緒 言

石綿を担体として重量比で 1/5 乃至 1/100 のパラジウムを含む触媒が、一酸化炭素中に混在する水素の撰擇酸化触媒として優れていることは、すでに堀内¹⁾及び渡辺により報告された通りである。即ち、0.5% 内外の塩酸蒸気及び数%の水素と酸素を含む一酸化炭素をこの触媒上に

1) 堀内寿郎, 渡辺佳弘; 本誌9輯(昭28年), 26

通すると、反応温度約200°C以上で水素は完全に酸化され、一酸化炭素は極く少量しか酸化されない。堀内及び渡辺はこれを一酸化炭素中水素の分離法として実用化する為、更に担体の研究を行い、シリカゲル、軽石、石綿糸、シリカーアルミナゲル等の担体について検討した結果、シリカゲルを担体とする触媒は、水素を完全酸化する比較的高温に於ても、一酸化炭素を僅かしか酸化しない点で他の担体より優秀であることを認めた。

著者等はこのパラジウム—シリカゲル触媒を工業的見地から追求して、その耐久性が乏しいことを見出し、これを石墨、活性炭、珪藻土を担体とする触媒と比較検討して、シリカゲル担体の触媒が最も活性なるに対し石墨担体の触媒が最も耐久性のあることを見出し、更に之等二触媒について工業的反應装置設計に必要な基礎条件、即ち水素を完全酸化する為の反應温度、線速度、空間速度、水素に対する酸化の混合比、担体に対するパラジウムの混合比等の許容範囲の大略を決定した。

以下これらの実験並びに結果について述べる。

§ 1 試 料

一酸化炭素；市販80%の蟻酸を熱濃硫酸で分解し、発生した一酸化炭素をアルカリ水溶液で洗滌し、ガス溜めに貯えた。

水素及び酸素；市販ボンベのをそのまま使用した。

触 媒；塩化パラジウムは横沢化学特級^(*)、関東化学一級^(*)のものを、担体としてシリカゲル（横沢化学）、活性炭（国産化学2級）、珪藻土（和光純薬2級）、石墨（関東化学2級）を使用した。

触 媒 の 製 法

i) パラジウム—シリカゲル及びパラジウム—活性炭；特級濃塩^(*)数滴を加えた適当量の蒸溜水に既知量の塩化パラジウムを加熱溶解させ、充分攪拌しながら、パラジウムとの重量比が所要の値になるような量の担体（直径1～2mm）を加えて水溶液を吸収附着させ、120°C前後で乾燥しデシケーター中に保存した。蒸溜水の量は担体に吸収されて残らないように撰んだ。触媒を使用するときは、反応前に之を反応管内で原料ガスにより150°C前後で還元した。

ii) パラジウム—石墨及びパラジウム—珪藻土；この場合はシリカゲル等と異なり担体の溶液吸収量が極めて少いので、溶液中に粉状担体^(**)を分散させて、攪拌しながら加熱、濃縮、乾涸して塩化パラジウムを担体表面に附着させた。この触媒を小規模実験にはそのままの形で使

2) 堀内寿郎、渡辺佳弘：未発表

(*) JIS規格

(**) 石墨を担体とした場合、それに対するパラジウムの重量比が1/50以上になると蒸発乾涸の際、PdCl₂の一部が残る。従つてこの方法では重量比1/50以上のパラジウムを全て担体に附着させることは出来ない。

触 媒

用した。1~7 l/min の規模の実験に使用したパラジウム—石墨触媒は、錠剤機により成型後、再び砕いて直径1~2 mm のものをふるいにかけて使用した。

これら触媒の見かけの比重を第1表に示す。

第 1 表 触媒の見かけの比重 (g/cc)

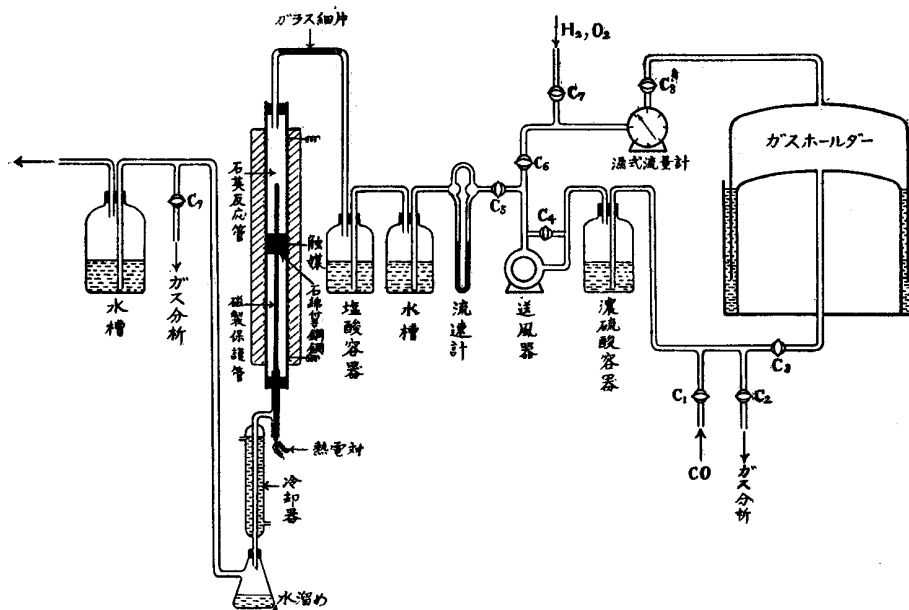
シリカゲル (粒 状)	活 性 炭 (粒 状)	石 墨 (粉 状)	石 墨 (粒 状)	珪 藻 土 (粉 状)
0.80	0.60	0.64	0.98	0.28

§ 実験装置及び方法

原料ガス流速 50cc/min の小規模実験装置は、反応管内径を 17mm とし、触媒層の中心軸を通るアルメクロメル線保護管 (外径 8 mm) を挿入して触媒層の温度分布を測定し得るようにしたこと以外は、堀内、渡辺¹⁾の場合と略々同様であるのでその説明は省略する。規模を大きくした場合の実験装置の略図を第1図に示す。

先ず活栓 C_3 及び C_5 を閉じ、 CO を活栓 C_1 より、 H_2 及び O_2 を C_7 より、それぞれ湿式流量計を通してガスホルダーに導いた後、 C_3 を開き送風機によりホルダー内のガスを循環させ時々 C_2 よりガスを引出して分析によりガス組成が一定となつたことを確めた。その後 C_4 を閉じ C_5 を開き、送風機、流量調節用活栓 C_1 及び流速計により原料ガスを所要の一定流速で反応径路に導き、1 l の爆発防止用水槽、0.5 l の濃塩酸容器、爆発防止用ガラス細片を通して、直径 17mm 或は 25mm 長さ 1 m の不透明石英反応管内の触媒と接触させた。触媒は^(*)銅網の上に良質石

第 1 圖 規模を大きくした場合の実験装置の略図



綿を敷いた台の上へのせた。

反応後のガスは冷却器により冷却して反応により生じた水を凝縮させ、水槽を経て系外に流出させた。生成ガスの組成は C_0 よりガスを引出しガス分析により決定し、これより次式で定義される H_2 酸化率及び CO_2 生成率を算出して触媒活性を比較した。

$$H_2 \text{ 酸化率} = \frac{\Delta H_2}{(H_2)} \times 100\%$$

$$CO_2 \text{ 生成率} = \frac{\Delta CO_2}{(CO)} \times 100\%$$

ここに ΔH_2 , ΔCO_2 はそれぞれ生成ガスの原料ガス中の H_2 , CO_2 のモル百分率の差の絶対値、 (H_2) , (CO_2) はそれぞれ原料ガス中の各ガスの百分率をあらわす。^(**)

ガス分析はオルザート及びヘンペル法を併用し、主として CO_2 及び H_2 を分析し、必要に応じ全ガスを分析した。

反応温度分布は触媒層の中心軸を通る磁製保護管内のアルメルクロメル線の位置をずらして測定した。

反応時間は一列につき 5～8 時間で、反応が定常状態となつた後データーを取り毎回触媒を取換えた。

§ 3 実験結果

(I) 小規模の場合

1) H_2 酸化率, CO_2 生成率の担体種類による影響

前記 4 種の担体に 1/500 のパラジウムを附着させた触媒の H_2 酸化率, CO_2 生成率と反応温度の関係を第 2 図に、又この測定終了後 CO 気流中で $650^\circ C$ 5 時間触媒を加熱した後のものを第 3 図に示す。^(***)

第 2 図に示したように水素を完全酸化する最低温度（以後 T_m と名付ける）はシリカゲル、活性炭、珪藻土触媒の順に上昇しているが、加熱後のシリカゲル、活性炭触媒の T_m は著しく高温にすれ、珪藻土これにつき石墨の場合は殆ど変化しない。 CO_2 生成率は加熱の前後に於て著しい差異はない。以上の結果は石墨がパラジウムの担体として耐久性に於て他より優れてい^(****)

(*) 銅網は塩酸蒸気により腐蝕される為、長時間使用は出来ない。

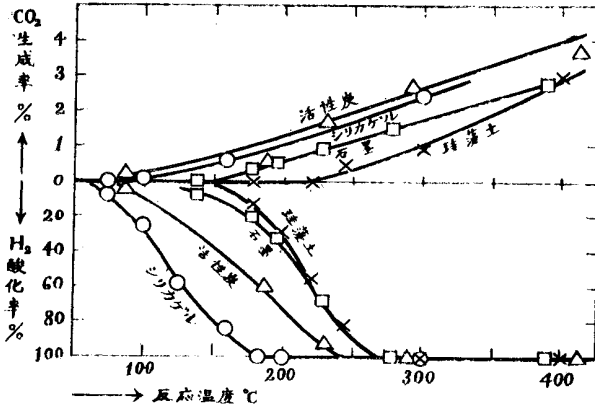
(**) 正確に H_2 の酸化された割合或は CO の酸化若しくは分解した割合を算出するには、反応によるモル数の減少を考慮しなければならないが、この実験では常に CO が大過剰であつてその減少量は小さく、又触媒活性の議論に於ては水素を完全酸化するか否かを主な問題としたので、これを無視した。

(***) 反応温度 $650^\circ C$ 以上では数%の O_2 を含む原料ガスが爆発することを数回観測したので、原料ガス中での加熱試験はしなかつた。

(****) 1/500Pd-シリカゲル触媒についてのみ、一度 N_2 中 $650^\circ C$ 5 時間加熱後の T_m を測定した結果、 $T_m = 250^\circ C$ で加熱前及び CO 中加熱後の中間の値となる。 N_2 が触媒毒となることはこの場合先ず考てられたい故、 N_2 中加熱後の失活は触媒の sintering によるものと見なし得る。従つて CO 中加熱後の失活は CO による被毒作用にも起因するものと見なし得る。

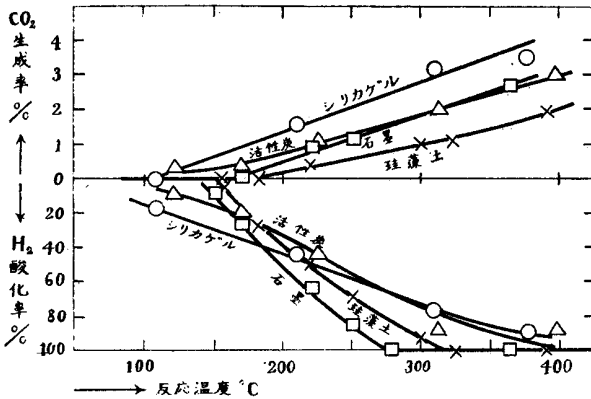
第2圖 担体種類の影響 (加熱前)

触媒量: 7.5cc, S.V.: 400, 原料ガス組成: H_2 : 5.4%, O_2 : 4.2%, CO : 90.4%, ○: シリカゲル, △: 活性炭, □: 石墨, ×: 珪藻土



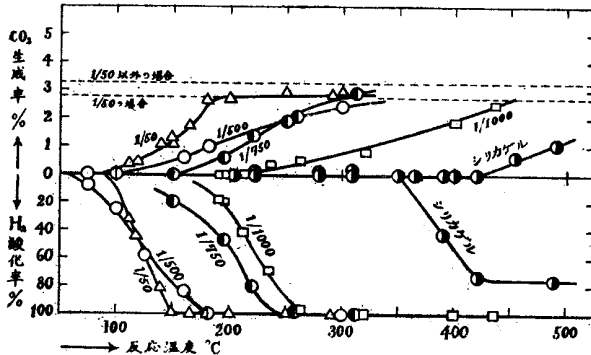
第3圖 担体種類の影響 (加熱後)

触媒量: 7.5cc, S.V.: 400, 原料ガス組成: H_2 : 5.4%, C_2 : 4.2%, CO : 90.4%, ○: シリカゲル, △: 活性炭, □: 石墨, ×: 珪藻土



第4圖 Pd濃度の影響 (Pd-シリカゲル触媒)

触媒量: 7.5cc, S.V.: 400, 原料ガス組成
1/50Pdの場合 H_2 : 5.4%, O_2 : 4.2%, CO : 90.2%
1/50Pd以外の場合 H_2 : 4.5%, O_2 : 3.5%, CO : 92.0%
●: シリカゲルのみ, □: 1/1000, ○: 1/750
○: 1/500, △: 1/50



ることを示すものである。

なお N_2 -BET法によつて測定した担体の比表面積を第2表に示す。その大きさと第2図の触媒活性との間には並行的関係が認められない。

第2表

担体の比表面積 (m^2/g)

シリカゲル	活性炭	石墨	珪藻土
580	680	5.4	2.2

2) H_2 酸化率, CO_2 生成率の Pd 濃度による影響

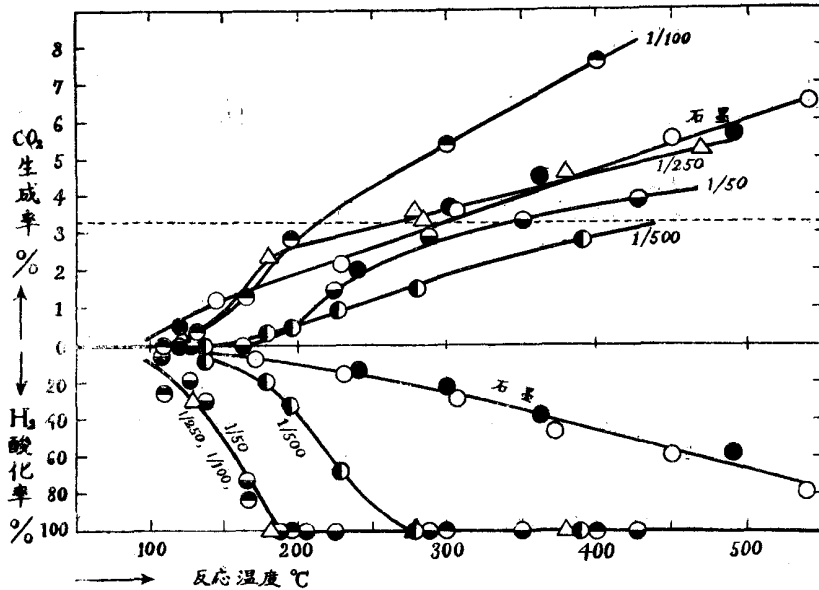
T_m の一番低いパラジウム-シリカゲル触媒と耐久性の優れているパラジウム-石墨触媒について、パラジウムの濃度を色々変えた時の酸化率, CO_2 生成率の関係を第4及び5図に示す。

Pd -- シリカゲル触媒; 図示するようにシリカゲルのみでも $350^\circ C$ 以上で撰択酸化反応が起るが、それ以下の温度では何れの反応も全く起らない。これに $1/50 \sim 1/1000$ の Pd を附着させると、Pd 濃度増加と共に T_m は低温にずれ、 CO_2 生成率も増加する。図中の点線は H_2 が完全に酸化され残りの O_2 が全部 CO 酸化により消費されたものとして計算した CO_2 生成率で、 CO の分解が起つているかどうかを決める目安である。実測の曲線はこの点線に略一致するか又はそれ以下であるから、 CO の分解

第5圖 Pd 濃度の影響 (Pd-石墨触媒)

触媒量: 7.5cc, S.V.: 400, 原料ガス組成: H_2 : 5.4%, O_2 : 4.2%, CO : 90.4%

○: 処理しない石墨, ●: 王水処理した石墨, ◐: 1/500,
△: 1/250, ◑: 1/100, ◒: 1/50,



が起つていることは認められない。

Pd-石墨触媒；石墨のみでもかなり低温より撰択酸化が起つていることはシリカゲルのときと異なる。この結果は王水処理した石墨についても変らないから、王水に溶解するような重金属等の不純物によるものではない。この石墨にPdを附着させると、Pd濃度増加と共に T_m は低温にするが、1/250以上では殆ど変化せず約180°Cとなる。 CO_2 生成率のPd濃度による変化は複雑で規則性がないが、1/500の触媒を除き測定結果は前述の点線を上廻っているからのCO分解反応も起つていることは明らかである。

(II) 規模を拡大した場合

1) H_2 酸化率, CO_2 生成率の線速度による影響

結果を第3表に示す。こゝに混合比は原料ガス中の酸素と水素の当量比である。この結果を見ると、S.V. 41000でもL.V. 3.4m/minの場合は H_2 が100%酸化されるのに反し、S.V.がこれより小さくてもL.V.が17m/min以上になると H_2 が完全に酸化されないことが分る。則ち、反応速度は線速度の函数で、 H_2 を100%酸化する為にはL.V.が約8.5m/min以下でなければならないことを示すものである。以下述べる実験は25mm中の反応管を用いこの許容範囲内で行つた。

2) H_2 酸化率, CO_2 生成率の空間速度による影響

S.V. 400で略同じ T_m を持つ1/250Pd-石墨及び1/500Pd-シリカゲル触媒についての結果

触 媒

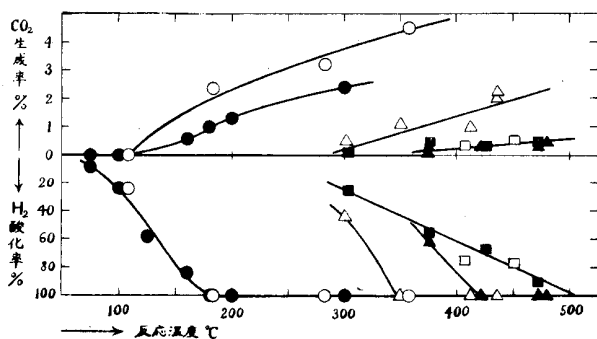
第3表 線速度の影響 (1/500Pd—シリカゲル触媒)

実験番号	反応管内径 mm	触媒層の高さ mm	触媒量 cc	原料ガス流速 l/min	空間速度 (S. V.)	線速度 (L. V.) m/min	反応温度 °C	原料ガス中 H ₂ %	混合比	H ₂ 酸化率 %	CO ₂ 生成率 %
1	25	5	2.2	1.5	41000	3.4	424	3.8	1.5	100	0.2
2	17	25	4.4	1.5	20500	8.5	410	4.1	1.5	100	1.0
3	17	26	4.6	1.5	19600	8.5	430	4.1	1.5	100	1.1
4	17	61	10.7	1.5	8400	8.5	422	3.8	1.4	100	0.6
5	17	26	4.6	3.0	39200	17.0	425	4.1	1.5	66	0.9
6	17	61	10.7	4.0	22400	22.6	410	3.8	1.4	42	0.5
7	17	61	10.7	4.5	25200	25.5	500	3.8	1.4	90	0.5

第6圖 S. V. の影響

触媒量: 2.2cc, 触媒層の高さ: 5 mm, 混合比: 1.5

記号	触媒種類	原料ガス中		S. V.
		H ₂ %	O ₂ %	
○	1/250Pd—石墨	5.4	4.2	400
△	"	"	"	41000
□	"	"	"	82000
●	1/500-Pdシリカゲル	"	"	400
▲	"	3.8	2.8	41000
■	"	"	"	82000



を第6図に示す。S.V.が増大すると T_m が高温にすれて、S.V. 41000 の場合、Pd—石墨では S.V. 400 に於ける $T_m = 180^\circ\text{C}$ から 350°C に、Pd—シリカゲルでは同様 180°C から 420°C となる。CO₂ 生成率は S.V. が大きくなると減少し、特に Pd—石墨触媒について一つの欠点であつた CO 分解反応も、S.V. 増加と共に殆ど起らないと云う工業的には好都合の結果を得た。

(第4表参照) この結果より、工業的に本反応を実施する場合、触媒の失活或は原料ガスの爆発等を考慮して反応温度を 400°C 前後とするならば、S.V. の許容範囲は 40000 以下と云うことになる。

(*) 原料ガス流速 50cc/min の時の発熱量は僅かであるから (0.17cal/sec 程度)、 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内で触媒層の温度分布は均一になる。しかし流速が 1l/min 以上になると、これに比例して発熱量も大きくなり、石英反応管及び触媒の熱伝導度が小さいから触媒層に温度勾配が出来る。この勾配は勿論原料ガス流速、加熱電流、反応速度等により異なるが、触媒層の高さが 5 mm のとき、その入口、出口の温度差は高々 10°C で、従つて $\pm 5^\circ\text{C}$ の誤差で反応温度を測定し得る。しかし触媒層の高さが数 cm にもなると、この実験の状況では普通触媒層の先端より 5~10mm の所に極大をもつ温度分布が得られる。このような場合表に記載した反応温度とは、この極大の温度のことで、即ち反応温度の上限である。

第4表

触媒種類	触媒量 cc	反応温度 °C	原料ガス 流速 l/miu	空間速度	原料ガス中			混合比	生成ガス中			CO分解 による CO ₂ % ^(*)
					H ₂ %	O ₂ %	CO ₂ %		H ₂ %	O ₂ %	CO ₂ %	
1/500 Pd — シリカ ゲル	112	626	5.0	2700	8.0	6.9	0	1.7	0.4	0	6.3	0.1
	112	594	5.0	2700	8.0	6.9	0	1.7	0	0	6.6	0.8
	112	635	7.0	3800	8.0	6.9	0	1.7	0.1	0.3	6.7	1.5
	22	498	1.5	4100	4.7	4.2	0.1	1.8	0	0	3.2	-0.3
	22	500	1.5	4100	5.7	4.2	0.1	1.5	0	0	2.6	-0.2
	22	504	1.5	4100	7.2	4.2	0.1	1.2	0.1	0	1.6	0.2
	22	511	1.5	4100	7.9	4.2	0.1	1.1	1.2	0	1.9	0.2
1/250 Pd — 石墨	22	507	1.0	2700	3.8	2.7	0	1.4	0	0	2.0	0.4
	2.2	494	1.5	41000	3.7	3.2	0	1.8	0	0.3	2.2	-0.1
	2.2	436	1.5	41000	3.8	4.2	0	2.2	0	1.5	2.0	0.4
	2.2	350	1.5	41000	3.8	4.2	0	2.2	0	2.1	1.1	0.7

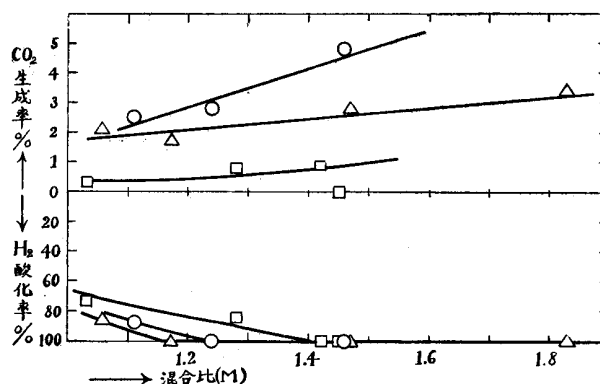
3) H₂ 酸化率, CO₂ 生成率の混合比による影響

結果を第7図に示す。H₂を100%除去し得る原料ガス中のO₂とH₂の当量比の最低値はS.V. 4100 反応温度 510°CではCO₂生成率の大きいPd—石墨触媒の方がPd—シリカゲルより幾分大きいが大差はない。S.V.が28000程度になると上述の混合比の最低値も増加し、410°Cでは約1.4となる。S.V. 41000でも約1.5でH₂が完全に酸化される。即ちS.V. 40000以下反応温度T_m以上では、H₂の約1.4倍当量以上のO₂でH₂を100%除去し得る。

第7図 混合比の影響

触媒量: 22cc, 触媒層の高さ: 50mm,
原料ガス中 O₂ モル%: 4.2

記号	触媒種類	反応温度 C°	S. V.
△	1/500Pd—シリカゲル	510	4100
○	1/250Pd—石墨	510	4100
□	"	410	28000



4) H₂ 酸化率, CO₂ 生成率の Pd 濃度及び熱処理による影響

(*) 前述の近似を用いて CO 分解により生じた CO₂ のモル百分率を $\Delta CO_2 - 2(\Delta O_2 - \frac{1}{2}\Delta H_2)$ とした。こゝに ΔCO_2 , ΔO_2 , ΔH_2 はそれぞれ生成ガス及び原料ガス中 CO₂, O₂, H₂ のモル百分率の差の絶対値をあらわす。

触 媒

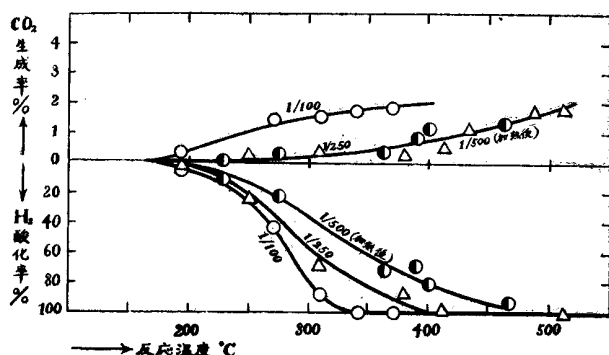
S.V. 28000, 混合比 1.4~1.5 で Pd の濃度を変えて H_2 酸化率, CO_2 生成率の温度変化を求め、又その中一部の触媒について $650^\circ C$ 5 時間 CO 気流中で加熱処理をしてから同様の実験を行つて得られた結果を第 8 及び 9 図に示す。

これらの結果及び 2, 3, 4, 5, 6 図の結果を総合して, T_m の Pd 濃度及び熱処理による変化を第 5 表にまとめる。表中の () は $650^\circ C$ 5 時間 CO 中加熱後をあらわす。S.V. 400 の場合,

第 8 圖 Pd濃度及び熱処理の影響

(Pd—シリカゲル触媒)

触媒量: 2.2cc, 触媒層の高さ: 5mm, 原料ガス組成
 H_2 : 4.3%, O_2 : 3.3%, CO : 92.4%, 混合比: 1.5,
 \triangle : 1/250, \circ : 1/100, \bullet : 1/500 (加熱後)



第 5 表 T_m の 変 化

Pd と 担 体の重量 比	T_m			
	S.V. = 400		S.V. = 28000	
	Pd— シリカゲル	Pd—石墨	Pd— シリカゲル	Pd—石墨
1/750	240	—	—	—
1/500	180(>400)	280(280)	420(500) ^(*)	400(500)
1/250	—	180	400	350(500) ^(*)
1/100	—	180	350	350(500)
1/50	150	180	—	—

的割合がかなり小さい。

触媒が失活しなければ勿論温度分布は変わらないが、より高温にさらされている触媒層先端近傍の触媒が失活するに従つて、この部分より発生する反応熱量は少くなり温度がさがり極大位置は後方にずれる等である。従つてこの極大位置の移動の時間的割合は定性的に触媒の耐久性の度合を示す。Pd—シリカゲルの方が Pd—石墨触媒より耐久性に乏しいことはこの推論によつても明らかである。

$650^\circ C$ で加熱した Pd—石墨触媒の T_m は S.V. 28000 では Pd—シリカゲルのと略同程度に

(*) 第 8, 11 図の 1/250 Pd—石墨触媒の例からでも分るように, S.V. 41000 と 28000 で H_2 除去率の温度勾配は異なるが, T_m は数度の誌差内で一致する故, 第 8 図の結果を第 5 表に含めた。

上昇するが、S.V. 400 では加熱後も殆ど変化しないと云う事実は現在の所理解し難い。

5) 触媒層温度分布

一般に触媒層温度分布は反応温度、ガス流速、反応管径、触媒の量及びその熱伝導度、反応管の熱伝導係数、反応熱、ガスの密度及び比熱等の複雑な函数であるが、同じ反応管を用い、原料ガス組成及び流速、触媒量及び加熱電流を一定として反応を行うと、その際見出される温

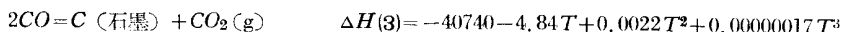
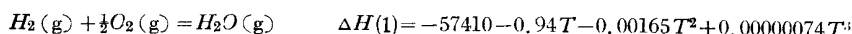
度分布の差異は反応速度及び触媒の熱伝導度の差異に因る。第11図に今述べたような条件で測定した Pd—石墨及び Pp—シリカゲル触媒の充填層温度分布を示す。反応後には何れの場合も H₂ 及び O₂ は存在しないから、H₂ 及び CO 酸化による発熱量は両者等しいが、Pd—石墨触媒では CO の分解が起つている為、単位時間の発熱量は石墨触媒の方約23%大きい^(*)。発熱量が大きいと、入口及び出口の温度差が大きくなる筈である。しかるに第11図の結果はこの予想と逆であるから、Pd—石墨触媒の熱伝導度が Pd—シリカゲル触媒より大きいことが分る。この点に於ても前者の方が工業的に有利である。

しかし何れにしても断熱型反応管を使用する限り、かなり著しい温度勾配の生ずることはま

(*) CO の分解反応を含む H₂ 撰択酸化反応の1分間に生ずる反応熱は次式で与えられる。

$$\frac{U}{100V} \{x_1 \Delta H(1) + x_2 \Delta H(2) + x_3 \Delta H(3)\}$$

こゝに U は原料ガス流速 (l/min), V はその原料ガスの温度 (室温) に於ける 1 モルの容積 (l), x₁, x₂, x₃ はそれぞれ酸化された H₂, CO 及び CO の分解により生じた H₂O, CO₂ の原料ガス中モル百分率, ΔH(1), ΔH(2), ΔH(3) は次の各反応の反応熱である。

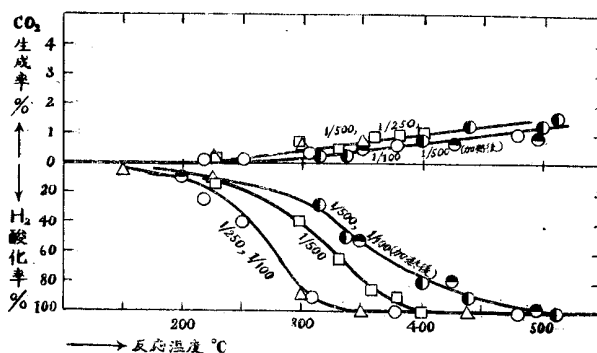


但し、石墨の熱容量は C_P は、Lange: Handbook of Chemistry P.1267 の 138° 及び 642°C の値より C_P の温度勾配が一定として C_P = 1.16 + 0.0046T とし、その他は Lewis d Randall; Thermodynamics (1923) P. 80, 103, 108, 573 の値より計算した。

今の実験情況で Pd—シリカゲル触媒の場合、x₁ = 5.7, x₂ = 2.8, x₃ = 0, Pd—石墨触媒では、x₁ = 5.7, x₂ = 2.8, x₃ = 2.9% となる。500°C に於て ΔH(1), ΔH(2), ΔH(3) はそれぞれ -58.8, -68.1, -42.3 kcal/mol となるから、両者の 1 分間あたりの発熱量はそれぞれ約 0.536, 0.659 kcal/min となる。従つて後者の発熱量は前者の約 $\frac{0.659 - 0.536}{0.536} \times 100 = 23\%$ だけ大きい。

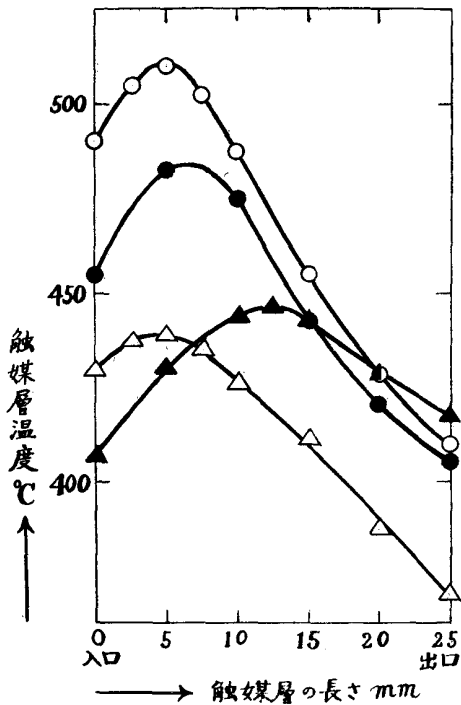
第 9 圖 Pd濃度及び熱処理の影響 (Pd—石墨触媒)

触媒量: 2.2cc, 触媒層の高さ: 5 mm, 原料ガス組成 H₂: 3.8~4.0%, O₂: 2.7~2.9%, CO: 93.5~93.1% 混合比 1.4~1.5, □: 1/500, △: 1/250, ○: 1/100, ●: 1/500 (加熱後), ○: 1/100 (加熱後)



第10圖 触媒層温度分布の時間的变化

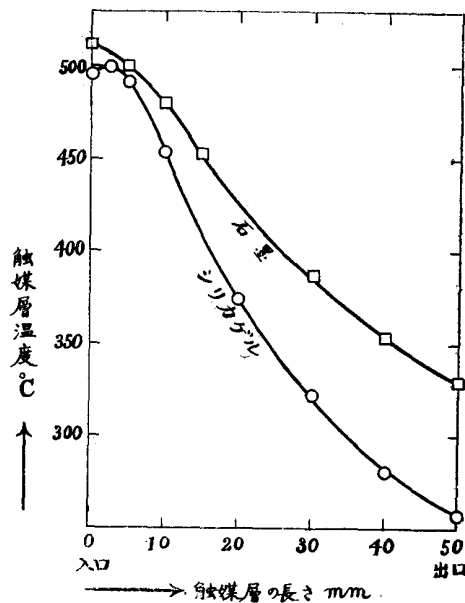
触媒量: 11cc, S.V.: 20000, L.V.: 8.5m²/min
 原料ガス中 H₂: 4.2%, 反応後 0%, 混合比1.5
 ○: 1/250 Pd-石墨反応開始直後, ●: 同270分
 後, △: 1/500Pd-シリカゲル反応開始直後,
 ▲: 同 150分後



第11圖 触媒層温度分布の触媒による変化

触媒量: 22cc, S.V.: 4100, 原料ガス流速
 1.5l/min, 加熱電流: 4.2A

ガス種類	ガス組成		
	原料ガス中 %	生成ガス中 %	
		Pd-シリカゲル	Pd-石墨
H ₂	5.7	0	0
C ₂	4.2	0	0
CC ₂	0.1	2.6	5.7



ぬがれない所であり, 本反応では局部加熱による触媒の失活或は原料ガス爆発の危険が具うからこれに関して何らかの方法を考えておく必要がある。その一方法として本反応に流動触媒法を適用した結果について述べる。

反応条件及び H₂ 酸化率, CO₂ 生成率の測定結果を第6表に, 触媒温度分布を第12図に示す。反応条件中, S.V. は触媒が静止している場合についての計算値で, 流動層高とは, 同じ触媒について同じ内径 25mm の並ガラス管中で空気を流して室温 18°C で流動させたときの触媒層の高さで, ±は流動状態に於ける層高のふれである。L.V. と S.V. とを比較すれば分るように, S.V. が大きくても L.V. の小さい実験番号 3 の場合には H₂ が 100% 酸化されるが, その逆の実験番号 2 では H₂ は完全には酸化されない。この事実は固定層の場合と同様反応速度が線速度の函数であることを意味する。しかし触媒層温度分布は 4 つの実験の何れの場合も固定層のよりもはるかに均一になつてゐることは第12図より明らかであり, 反応条件を適当に撰ぶことにより, 本反応に流動触媒法を適用し得ることを示すものである。

以上で実験結果の説明を終るが, 反応装置設計の為にはなお反応管材質の知識が必要であり

第6表 流動触媒法に於ける反応条件及び H_2 酸化率 CO_2 生成率測定結果

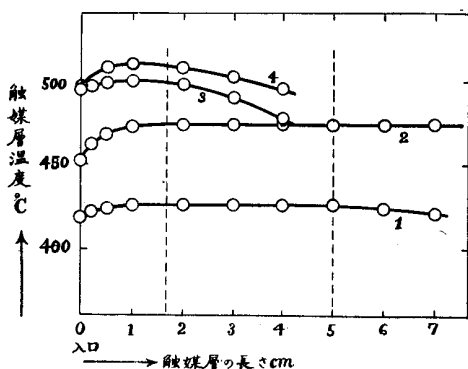
触媒: 1/500Pd—シリカゲル触媒, 触媒粒度: 40~60メツシユ
 反応管内径: 25mm, アルメル・クロメル線保護管外径: 8mm
 流動状態: boiling, ガスを流さぬ時の触媒層温度: 300°C

実験番号	触媒量 cc	静止層高 mm	流動層高 mm	原料ガス 流速 l/min	空間速度 (S.V.)	線速度 (L.V.) m/min	出入口間 圧降下 mmHg	原料ガス中		混合比	H_2 酸化率 %	CO_2 生成率 %
								H_2	O_2			
1	22	50	58±1	3.0	8200	3.4	2.3	7.9	5.8	1.5	100	0
2	22	50	68±5	5.0	13600	5.7	2.6	7.9	5.8	1.5	77	0
3	7.4	17	20±0.5	3.0	24600	3.4	0.6	8.3	6.1	1.5	100	0.9
4	7.4	17	25±4	5.0	40800	5.7	0.7	8.3	6.1	1.5	75	0

第12圖

流動触媒法に於ける触媒層温度分布

— — — — — : 静止時の触媒層高



特に本反応では塩酸蒸気を用いるので、それによる反応管の腐蝕を考慮しなければならない。しかしこの問題は反応と切離して研究し得るのでここでは取上げなかつた。

§4 總括

一酸化炭素中に混在する数%の水素を撰択酸化するための工業的反應装置設計に必要な基礎条件の大略を決定するため、原料ガス流速 50cc~7l/min の規模でパラジウム触媒の担体及びその反應条件について研究し次の結果を得た。

- 1) 石墨はパラジウムの担体としてシリカゲル、活性炭、珪藻土より耐久性がある。
- 2) S.V. が小さい時はパラジウム—シリカゲル触媒はパラジウム—石墨触媒より活性であるが、S.V.が大きくなると活性度は逆転する。この原因の一つは触媒の耐久性の差によるものと推定した。
- 3) パラジウム—石墨触媒の熱伝導度は、パラジウム—シリカゲルのより大きい。
- 4) パラジウム—石墨触媒はS.V.が小さいと一酸化炭素の分解反應をも促進するが、S.V.が大きくなると殆ど一酸化炭素を分解しない。
- 5) 水素完全酸化の許容条件は次の如くである。
 - (イ) Pd濃度: 重量比で石墨の場合 1/250, シリカゲルの場合 1/100 以上
 - (ロ) 反應温度: 350°C 以上 650°C 以下
 - (ハ) 空間速度: 40000 以下
 - (ニ) 線速度: 8.5m/min 以下
 - (ホ) 水素に対する酸素の混合比: 当量比で約 1.4 倍以上

触 媒

6) 触媒層局部加熱による触媒の失活及び原料ガスの爆発を防止する一方法として流動触媒法を試み、その適用可能なることを見出した。

本研究は堀内所長の御指導と、小川純吾君の終始熱心な実験補助の下に行われたものであり、又その費用は文部省試験研究費によつた。ここに謹んで謝意を表する。