



Title	酸化クロム触媒による気態酸素と水蒸気との間の酸素原子の接触交換反応の機作について
Author(s)	阪田, 貞弘; 森田, 徳義
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 80-86
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22482
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P80-86.pdf



酸化クロム触媒による気態酸素と水蒸気との間の 酸素原子の接触交換反応の機作について

阪田 貞弘・森田 徳義

(名古屋大學工學部)

摘 要

固定層触媒流動気体反応の速度を解析し反応機作を推定する方法の一例として、担体附酸化クロム触媒による気態酸素と水蒸気との間の酸素原子の接触交換反応について、触媒表面における過程が律速的であるような実験条件を決定し、その範囲における反応気体の組成の変化が反応速度におよぼす影響によつて、この反応の機作を決定した。反応温度 521° 、混合比率 $O_2/H_2O < 13$ においてこの反応は、解離吸着した酸素が酸素分子に再結合する段階が律速段階であるとして実験結果が良く説明された。

1. 緒 言

固定層触媒流動気体反応の速度は、反応物および生成物の気相中における流動および拡散、触媒との境膜における拡散、触媒細孔内拡散、触媒表面上の賦活吸着および脱離、ならびに表面反応の諸過程の総括的な速度によつて決定せられる。それらのうち特に速度の遅い過程があつて、それに対して他の過程がほとんど平衡状態にあると考えられる場合は、総括反応速度がその遅い過程の速度であるとしてその過程の機作を推定することができる。これに対し、2 又はそれ以上の過程の速度が比較しうる程度に遅い時には、まず総括反応速度からそれら各過程の速度を推定し、それによつて反応機作を考察することが必要となる。かかる考察を進める上に同位元素交換反応は次の特徴を有する点で都合である。すなわち、第 1 には同位元素交換反応は反応の進行にかかわらず化学的には組成の変化を生じないから、その反応のすべての過程が化学的には定常状態となつていて時間の経過と共に変化することが無く、同位元素効果が無視し得る限り同一同位元素間の交換反応も含めた全交換反応の速度は反応の進行にかかわらず一定であり、したがつて長短如何なる触媒層を通過するとも微分反応器と同一の結果が得られることである。第 2 には反応熱がほとんど零であり、外的条件による以外局部的な温度の変動を考慮するを要しないことである。第 3 には反応物の 1 種についてその同位元素濃度の変化を時間的に追跡すれば、1 次反応として観測せられることである。これらの特徴は何れも反応速度の解析を一層容易にするものである。

本報告はカオリンを担体とした酸化クロム触媒による気態酸素と水蒸気との間の酸素原子の接触交換反応について、拡散過程の速度が総括反応速度に対して無視しうるような範囲を考察し、その範囲における交換反応速度の測定値から表面反応の機作を考察したものである。

装置および実験法の詳細は既に発表した¹⁾。すなわち重酸素の濃縮せられた水の蒸気と市販の気態酸素の混合気体を、以下に述べる夫々の実験目的に応じた流速、混合比、触媒層温度、触媒層高にて反応せしめ、その時の交換反応率 α を測定し、これより全交換反応速度 R を、

$$R = \frac{4F}{\pi D^2 Z} \cdot \frac{2\alpha N_s}{(2\alpha+1)(\alpha+1)} \left\{ -\ln(1-x) \right\} \quad (1)$$

によつて求める。この R は微分反応速度の性質をもつものであるが積分反応量から決定した反応率 x によつて求められ、かつ総括反応抵抗が一定なる限り反応継続時間、反応管の形状および容積には影響されないものである。換言すれば、温度一定のもとで R が F, D, Z, N_s, a のうちの 1 つ又は幾つかの量の変動によつて変化したとすれば、この速度の変化は接触交換反応の過程の内の何れかの機作がそれらの因子の変動の影響を蒙ることを指示することになる。

2. 総括反応速度に対する境膜拡散速度の影響

気液および気固界面における物質移動および熱移動に関しては、Colburn および Chilton²⁾ の研究を始め多数の研究が古くよりなされ、移動単位相当高 H.T.U. が気膜における物質移動の表現に使用せられるようになった。これにもとづいて Hurt³⁾ は固体触媒による気体反応の総括反応速度に対して反応単位相当高 H.R.U. を定義し、これを移動単位相当高と触媒表面上における反応過程の速度を表現する触媒単位相当高 H.C.U. に分割した。固態触媒反応の速度に対する物質移動速度の影響はその後 Hougen 等⁴⁾ によつて詳しく論ぜられ、物質移動速度の影響が無視し得るような範囲について表面反応の機作が Langmuir-Hinshelwood の方法を普遍化した方法で論ぜられた。

接触交換反応における反応単位相当高は、

$$H_R = Z \left\{ -\ln(1-x) \right\} \quad (2)$$

で与えられるから¹⁾、これを反応気体の流通の条件から計算した移動単位相当高と比較することによつて、総括反応速度に対して境膜拡散の速度が与える影響を検することができる。これを反応温度 500~600°C において測定した結果の一部分を示せば、第 1 表の如くである¹⁾。表に見られる如く、測定した範囲内の最高温度 598°C においても H_T は H_R の 3% 程度であり、約 550°C 以下においては 1% 以下となつて、境膜拡散抵抗は総括反応抵抗に対して殆んど無視しうる事が分る。

第 1 表 反応速度に対する反応気体流速の影響
反応管の内径 1.6 cm, 觸媒層高 23.5~24.0 cm

Temp. °C	F cc/sec·cm ₂	α	$-\ln(1-x)$	$R \times 10^{-18}$ atoms/sec·cc	H_R cm	H_T cm
500	23.7	2.01	0.374	2.70	62.9	0.147
500	48.9	2.22	0.257	3.57	93.5	0.231
522	16.4	2.38	0.929	4.10	25.3	0.119
533	42.6	2.00	0.705	9.03	33.8	0.210
538	15.0	2.14	1.732	7.49	13.9	0.112
563	32.0	2.08	2.254	21.29	10.6	0.175
580	47.6	2.28	2.207	29.36	10.9	0.221
598	64.9	2.49	2.689	46.53	8.9	0.266

3. 交換反応速度に対する気相内拡散の影響

実測した反応単位相当高に対し、計算によつて求めた移動単位相当高は殆んど無視しうる程度であることは上述の通りであるが、それにもかかわらず全交換反応速度 R は反応気体流速の影響を実測しうる程度に蒙る。Fig. 1 は $\log R$ vs. $1/T$ を示したものである。図の直線 I, II は気体供給速度の比較的大なる部分について先に測定した結果を¹⁾、又直線 III は同一の触媒を内径 2.5 cm の反応管に層高 6 cm に充填し、反応気体流速の遅い部分について測定した結果である。図より明らかなる如く気体流速の減少と共に反応速度は減少を示している。この減少は I より II に到るものに比し、II より III への減少は非常に大きく、I 以上の流速においてはほとんど流速の影響を蒙らないと考えられる。

反応速度に対する反応気体流速の影響は、上述の境膜抵抗に対する影響を除けば、触媒層の末端効果、気相内での反応物および生成物の軸方向の拡散および乱流による混合、ならびに触媒層中における圧降下に対するものが考えられる。Fig. 1 に示した実測値のうち最大流速 68 cc(s.c.)/sec·cm²、温度 492°C において圧降下は約 120 mmHg であるが、 R の計算にはこれを無視して全圧 1 atm としてある。したがつてこの場合平均圧力 760+60 mmHg とすれば R は約 8% だけ小さい値となる。しかるに Fig. 1 の I および II における R の比は低温部で 1.3、高温部では 1.6 であり、又 II と III とにおいては圧降下は何れも僅少であるにもかかわらず R の比は最大 3 以上に達している。すなわち圧降下だけでは反応速度の差の極く一部分だけを説明し得るに過ぎない。

酸素・水蒸気系の拡散恒数は、Gilliland 式²⁾によつて計算すれば、

$$D_{O_2-H_2O} = 4.02 \times 10^{-5} T^{3/2} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3)$$

となる。したがつて $T=773^\circ\text{K}$ とすれば $D=0.865 \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、平均速度は $\sqrt{2D \times 1}=1.31 \text{ cm}/\text{sec}$ となる。これは一つの分子の平均移動速度であるから、濃度勾配に基づく拡散は反応速度の大なる範囲においてもこの数 10 分の 1 に過ぎない。しかしかかる拡散の上に気相中の攪乱が伴えば、見掛の反応速度に対して大きい影響を与えることも考えられる。反応層が完全な攪拌状態になつて、1 段の連続タンク反応器の如く考えられる時には、反応がピストン流として行われる場合に比して反応速度が 1/1.3~1/2.7 に減少する¹⁾。しかしこれは極端なる場合についてであつて、Fig. 1 の III の場合でも完全なタンク反応器と考えることは妥当でない。

以上の何れによつても Fig. 1 に示した反応気体流速の変化による反応速度の変化を充分に説明することはできないが、諸因子が重つてかかる変化を生ずるものと考えられる。

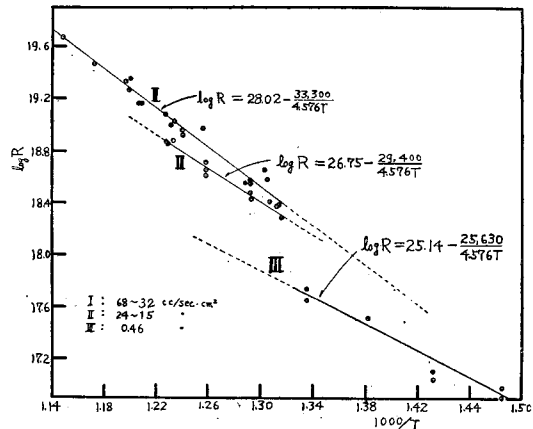


Fig. 1. 交換反応速度に対する反応気体流速の影響

4. 触媒表面上における過程の機作

以上の諸実験によつて、550°C 以下においては総括反応速度に対する境膜拡散速度の影響は無視しうること、および約30cc(s.c.)/sec.cm²以上の気体供給速度においては供給速度の差異が反応速度にほとんど影響しないことが明らかにされた。又この範囲における反応速度の容度因子は、Fig. 1 の I に示す如く約 10²⁸ であつて、触媒の外部表面に対して行われる分子衝突数の約2,000 倍に達し¹⁾、内部表面積が大きく作用していることから、この範囲においては触媒表面上における過程、すなわち反応物の吸着、表面における化学反応、又は生成物の脱離の何れ

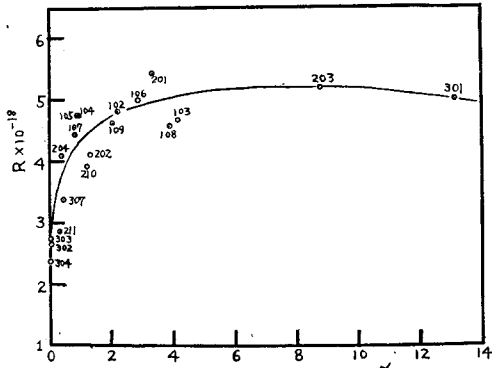


Fig. 2. 反応速度に対する反応気体混合比の影響

かが律速段階であるとして、混合気体組成の変化が反応速度に与える影響によつて、この交換反応の機作を吟味してみた。Fig. 2 は触媒層高 24cm, 反応気体供給速度約 30cc(s.c.)/sec.cm², 反応温度 521°C において測定した R vs. a の関係である。

今触媒表面上の活性点がすべて同一の性質をもつて居り、吸着された分子の間に吸着力におよぼす相互作用が無く、かつ酸素も水蒸気も同種の活性点に吸着されると仮定し、又同位元素効果を見捨てるものとするれば、Hougen 等⁴⁾の方法によつて、反応速度と酸素・水蒸気混合比 a との関係について次の諸式が得られる。

I. 分子が解離を起さない場合：

- a 酸素分子の吸着が律速段階なる時 $a/R = (a+b)a + (a+c)$
- b 水分子の吸着が律速段階なる時 $1/R = (a+b)a + (a+c)$
- c 酸素分子の脱離が律速段階なる時 $a/R = (a+b)a + (a+c)$
- d 水分子の脱離が律速段階なる時 $1/R = (a+b)a + (a+c)$
- e 表面上の化学反応が律速段階なる時 $\sqrt{a/R} = (a+b)a + (a+c)$

II. 酸素分子が解離吸着して反応する場合：

- f 酸素分子の解離吸着が律速段階なる時 $\sqrt{a(a+1)/R} = a(a+1) + b\sqrt{a(a+1)} + c$
- g 水分子の吸着が律速段階なる時 $1/R = a(a+1) + b\sqrt{a(a+1)} + c$
- h 解離吸着した酸素の再結合が律速段階なる時 $\sqrt{a(a+1)/R} = a(a+1) + b\sqrt{a(a+1)} + c$
- i 水分子の脱離が律速段階なる時 $1/R = a(a+1) + b\sqrt{a(a+1)} + c$
- j 表面上の化学反応が律速段階なる時 $\sqrt{\sqrt{a(a+1)/R}} = a(a+1) + b\sqrt{a(a+1)} + c$

III. 水分子が解離吸着して反応する場合：

この場合の生成系は HOI+HI (I は吸着点) となるが、両者の濃度が等しいこと、および触媒が金属酸化物なる場合は H の吸着点は金属酸化物の O 原子であると考えられるから生成系は HOI+HOI であることによつて、解離によつて生成する両基は酸素の解離吸着における

同じく同一性質のものであるとして計算を進める。

k	酸素分子の吸着が律速段階なる時	$a/R = (a+b)a + a + c\sqrt{a+1}$
l	水分子の解離吸着が律速段階なる時	$\sqrt{(a+1)}/R = (a+b)a + a + c\sqrt{a+1}$
m	酸素分子の脱離が律速段階なる時	$a/R = (a+b)a + a + c\sqrt{a+1}$
n	解離吸着した水の脱離が律速段階なる時	$\sqrt{(a+1)}/R = (a+b)a + a + c\sqrt{a+1}$
o	表面上の化学反応が律速段階なる時	$\sqrt{a\sqrt{a+1}}/R = (a+b)a + a + c\sqrt{a+1}$

以上の諸関係式を実験値と対比し反応機作を決定するのに、Hougen 等は最小自乗法による恒数決定法を薦めているが、Fig.2 に示した実験結果は最小自乗法を適用しうる程正確で無く、妥当な恒数の値を得ることができない。よつてここではこれらの関係式を図的に吟味してみることにする。

第一に、b, d, g および i は、a, b, c が正であることを考慮すれば何れも a の増加と共に増加し、R が減少しなければならない性質の式であるから、明らかに実験と一致しない。又 l および n は、これを变形すれば、 $\sqrt{1/R} = a\sqrt{a+1} + ba/\sqrt{a+1} + c$ となり、右辺は a の増加に伴なつて増加する量であるから、これも実験と矛盾する。すなわち何れの場合においても、水の吸着又は脱離が律速段階としたのでは説明がつかない。

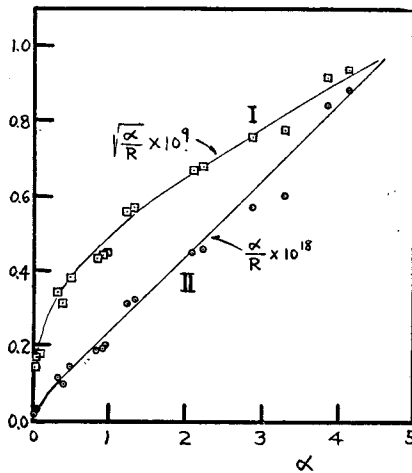


Fig. 3.

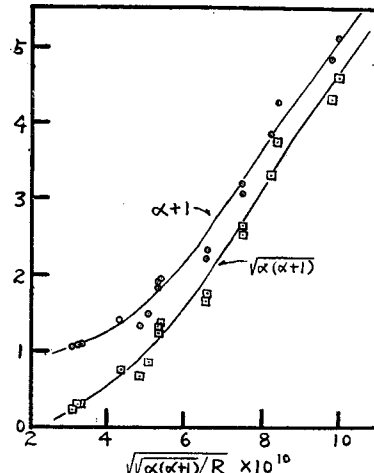


Fig. 4.

第2に e について、 $\sqrt{a/R}$ vs. a を図示すれば Fig. 3 の曲線 I となり、直線関係をなさない。

第3に j について、 $a+1$ vs. $\sqrt{a(a+1)}/R$ および $\sqrt{a(a+1)}$ vs. $\sqrt{a(a+1)}/R$ を図示すれば Fig. 4 となり、両者とも下に凸な曲線となるから、a, b が共に正なることを考慮すれば、両者の和が直線となるような係数は存在せず、不都合となる。o についても同様のことが云える。Fig. 5 は a vs. $\sqrt{a\sqrt{a+1}}/R$ および $\sqrt{a+1}$ vs. $\sqrt{a\sqrt{a+1}}/R$ を示したものである。後者の関係だけは直線となるが、これを採るためには a が零ではありえないことになり、したがつて前者の関係も後者と対比しうる程度に加算されねばならないことになつて、直線関係をうるることができない。

最後に残されたものは酸素の吸着又は脱離を律速段階とするもののみである。このうち b および d の関係は Fig. 3 の II である。a の極く小さい所で僅かに曲る以外は大体直線関

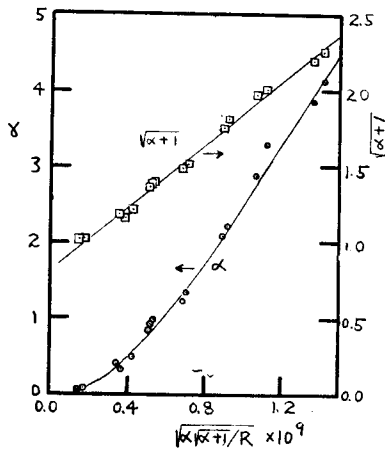


Fig. 5.

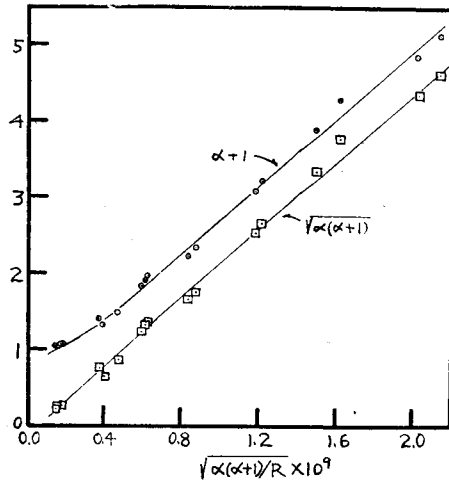


Fig. 6.

係となる。f および i は、Fig. 6 に $a+1$ vs. $\sqrt{a(a+1)}/R$ および $\sqrt{a(a+1)}$ vs. $\sqrt{a(a+1)}/R$ の関係で示してある。両者とも a の小さい所で少々曲つているが、前者は下に凸、後者は上に凸であるから係数を適当に選べばその和を直線関係となしうる。l および n は Fig. 7 に示すような関係になる。この場合は酸素の吸着又は脱離を律速的段階とするものうちでは最も直線関係から外れる。

以上によつて、考察した機作のうちでは酸素の分子状又は解離吸着、又は脱離を律速段階とし、これと水分子とが反応するとするのが最も実験結果と一致するようである。両者のうち、分子状吸着は Fig. 3 II の関係が図には省略した a の大なる所での測定点を考慮すると一層直線から外れること、および反応の見掛の賦活エネルギーが 33 Kcal/mole に達していることより、解離した酸素原子が分子となる過程を律速段階とすること、すなわち h の場合が最も妥当の如くに思われる。

酸素と水分子とが異なる活性点に吸着されて反応する場合、又は一方が吸着されて他方が気相中より衝突して反応する場合等についても若干吟味してみたが、より以上実験と良い一致を示す場合はなかつた。

以上の結論は反応が Fig. 2 に示した範囲内で行われた時のことであつて、 a が更に大きくすなわち水蒸気の混合比率が更に小さくなれば水分子の吸着又は脱離が律速段階となることも予期される。Fig. 2 の a の最大値 $a = 13.12$ の速度 R がその下の $a = 8.78$ の R よりも小さくなつてゐることは、上記の傾向が現われたものとも考えられる。

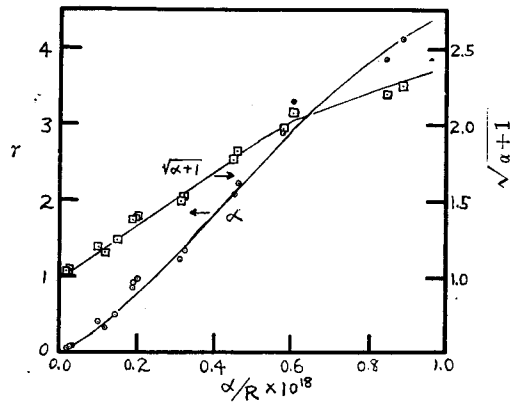


Fig. 7.

記 號 :

D	反應管内徑	cm
D	擴散恒數	cm ² /sec
F	反應氣體供給速度	cc (s. c.) / sec
H_R	反應單位相當高	cm
H_T	移動單位相當高	cm
N_t	單位容積中の分子の全數	(分子數) / cc(s. c.)
R	全交換反應速度 (交換反應數) / sec	· cc of reactor
T	溫度	°K
Z	觸媒層高	cm
x	交換率	
α	酸素 : 水蒸氣分子比率	
a, b, c	正の恒數	

文 獻

- 1) 阪田, 森田, 化學工學, **19**, 64 (1955)
- 2) A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., **22**, 967 (1930); **23**, 910 (1931); T. H. Chilton, A. P. Colburn, *ibid.*, **23**, 913 (1931); A. P. Colburn, W. J. King, *ibid.*, **23**, 919 (1931); A. P. Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **29**, 174 (1933); T. H. Chilton, A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., **26**, 1183 (1934), **27**, 255 (1934).
- 3) D. M. Hurt, Ind. Eng. Chem., **35**, 522 (1943).
- 4) B. W. Gamson, G. Thodos, O. A. Hougen, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **39**, 1 (1943); O. A. Hougen, K. M. Watson, Ind. Eng. Chem., **35**, 529 (1943); K. H. Young, O. A. Hougen, Chem. Eng. Progr., **46**, 146 (1950); O. A. Hougen, Z. Elektrochem., **59**, 479 (1953).
- 5) E. R. Gilliland, Ind. Eng. Chem., **26**, 681 (1934).