



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水性ガス轉化爐に於けるH ₂ O/C ₀ 比について
Author(s)	小林, 晴夫; 荒木, 榮喜
Citation	工學部研究報告, 8, 308-319
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40426
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_308-319.pdf



水性ガス轉化爐に於ける H_2O/CO 比について

應用化學 小林 晴 夫
荒 木 榮 喜
(February, 1953)

On the determination of optimum operating condition
in the industrial water gas reactor

Haruo KOBAYASHI
Eiki ARAKI

Abstract

In the operation of I. G. type water gas reactor, inlet gas temperature and total amount of steam to be added are the most controlling factors for good yield. Even if the total amount of steam would be properly decided, the initial and secondary additions must be in optimum ratio.

In this paper, a method was introduced for calculating the distribution of composition and temperature in the catalytic reactor, and was applied to the catalytic water gas reactor. An example of calculations were carried out under a given condition: size of apparatus, the activity of catalyst and the rate of flow and the composition of dry gas. Assumptions were made to the reactor to be in adiabatic condition and only the reaction $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ could proceed in the reactor. Optimum condition was ensued from these results of calculation for the case.

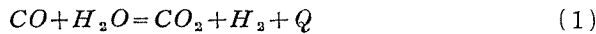
緒 言

現在國內で使用されている工業用水性ガス轉化炉は I・G・型のものが最も多い。この型の炉は、數段の層に分けて充填された觸媒層を直列に、水蒸氣を添加した水性ガスを通し、更にその途中で或程度反應が進行した所で二次の水或いは水蒸氣を添加するような操業方式をとっている。このような操業をなす場合、添加すべき H_2O の全量をどの位にするか、又その H_2O を一次と二次にどのような割合で配分するかによつて最終轉化率は大きく變化するものである。勿論最適な H_2O/CO 比、或いはその一次二次への最適配分割合というものは、觸媒の量、

活性, 及び二次 H_2O の添加位置等によつて異つて來るべきものである。従つて特定の装置, 觸媒を用いても, 使用中に觸媒の活性が低下して來れば, 最適操業條件は漸次變化して來る譯で, このようなことは實際に工場操業においてしばしば遭遇することである。その場合に操業條件をどのように選ぶかは主として經驗に頼つてゐるのが現状である。従つてこのような場合に對する理論的な指針を得ることが望ましい。著者等はこの觀點から, 水性ガス轉化炉の操業における全 H_2O/CO 比及びその配分割合に關し最適操業條件を求める方法を示し, 且つ或る特定な條件の例について計算を行つた。

基礎方程式

轉化炉内においては



なる反應のみが起つてゐるものとする。この反應速度は次の式で現わされる。

$$V = N_0 C_1 \cdot \frac{dx}{dl} \quad (2)$$

V : 觸媒層單位體積當りの CO 減少速度 $[\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}]$

N_0 : 觸媒層入口單位斷面積當り單位時間に送入されるガス總モル數
 $[\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$

C_1 : 觸媒層入口における CO モル分率

x : CO の轉化率

l : 觸媒層長さ

I. G.式轉化炉は斷熱的にはたらいいてゐると近似的に見做し得るから, 反應の進行に伴う組成と溫度の變化の關係は次の式で現わされる。

$$dx = \frac{\bar{C}_p}{Q \cdot C_1} dT \quad (3)$$

$\bar{C}_p$: 混合ガスの平均モル熱容量 $[\text{cal}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}]$

Q : (1)なる反應の反應熱 $[\text{cal}/\text{mol}]$

T : 溫度 $[^\circ\text{C}]$

(2)(3)兩式より

$$\frac{dT}{dl} = V \frac{Q}{C_p \cdot N_0} \quad (4)$$

(2)式は觸媒層の長さ l に對する轉化率の變化を, (4)式は同じく溫度の變化を現わすものである。然しこれ等の式に含まれる反應速度 V は, 轉化率 x 及び溫度 T の函數であるから, これから求めようとする觸媒層入口溫度, ガス組成, 出口收率の關係を得るためにはこの2式を連立に解かねばならない。そのためには反應速度の値を豫め溫度及び組成の函數として知つてゐる必要がある。この反應の反應速度に關する報告は二, 三あるが^{1) 2) 3)} 今ここでは Laup-itchler の値を採用することにする。その理由はその値が工業的規模でなされた實驗の結果得

られた値であるからである。

Laupitchler は(1)式の反應の反應速度を次の式で與えた。

$$v = R_1 Z_{2m} (Z_1' - Z_1'') \quad (5)$$

$$\log_{10} R_1 = \frac{-5640}{T} + 11.71 \quad (6)$$

v : 溫度 T における觸媒粒の單位表面積當りのCO減少速度 [mol/cm²・sec]

R_1 : 反應速度定數

Z_{2m} : 反應層中のH₂O平均濃度 [mol/cm³]

Z_1' : COの濃度 [mol/cm³]

Z_1'' : 溫度 T におけるCOの平衡濃度 [mol/cm³]

T : 溫度 [°K]

(2)式に與えた反應速度 V と Laupitchler の反應速度 v との間には次の關係がある。

$$V = v \cdot S \cdot d \quad (7)$$

S : 與えられた觸媒粒の單位重量當りの幾何學的表面積 [cm²/gr]

d : 觸媒の充填密度 [gr/cm³]

又 Z_1' は次のように現わされる。

$$Z_1' = \frac{N_0 C_1 A}{K} (1 - x) \quad (8)$$

A : 轉化炉斷面積 [cm²]

K : 單位時間に送入される全ガス量 [cm³/sec]

又同様に

$$Z_1'' = \frac{N_0 C_1 A}{K} (1 - x_{eq}) \quad (9)$$

x_{eq} : 溫度 T におけるCOの平衡轉化率

$$Z_{2m} = N_{2m} \frac{A}{K} \quad (10)$$

N_{2m} : 任意の觸媒層單位斷面を單位時間に通過する平均水蒸氣モル數
[mol/cm²・sec]

これ等の關係から Laupitchler の反應速度を用いて V を現わすと、

$$V = R_1 \cdot C_1 \cdot N_0 \cdot S \cdot d \cdot \left(\frac{A}{K} \right)^2 N_{2m} (x_{eq} - x) \quad (11)$$

となる。従つて以後の計算に用いる基本式として

$$\frac{dx}{dl} = R_1 \cdot S \cdot d \cdot \left(\frac{A}{K} \right)^2 \cdot N_{2m} (x_{eq} - x) \quad (12)$$

1) Laupitchler, F.G. Ind. Eng. Chem. **30** 578 (1938)

2) 兒玉, 福井, 多米, 木下. 觸媒: No. **8** 50 (1952)

3) 内田, 栗田, 小川: 工化誌, **54** 750 (1951)

$$\frac{dT}{dl} = R_1 \frac{C_1 \cdot Q}{C_p} S \cdot d \cdot \left(\frac{A}{K} \right)^2 N_{2m}(x_{e1} - x) \quad (13)$$

$$\log_{10} R_1 = -\frac{5640}{T} + 11.71 \quad (6)$$

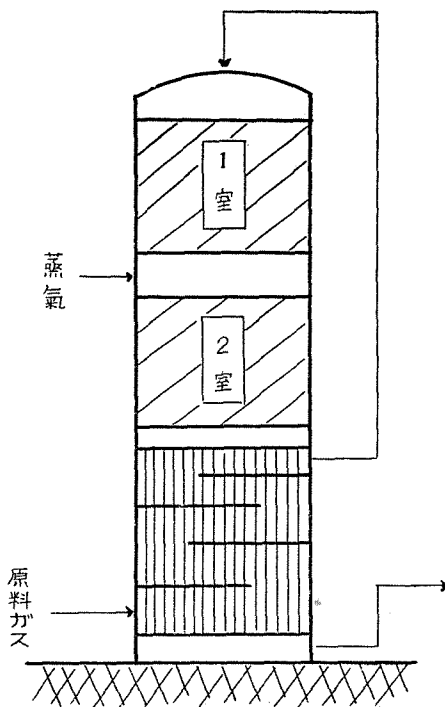
を得る。今は Laupitchler の反応速度の値を用いるために上のような式の變形を行つたが、実際には何等かの方法で⁴⁾ V の値乃至はその溫度、組成に對する函數形を知り得れば、それと (2) (4) 式で計算を進めることができる。

計算に用いた諸數値

上に導いた基礎方程式を用いて實際の例について計算するに當つて用いた諸數値は次の通りである。

a) 装 置

装置の概要を第 1 圖に示す。



第 1 圖 轉 化 爐

$$A : 13.93 \times 10^4 \text{ cm}^3$$

$$l : \text{第 1 室合計 } 120 \text{ cm}$$

$$\text{第 2 室合計 } 120 \text{ cm}$$

b) 觸 媒

形狀 : 直徑 1 cm 高さ 0.8 cm の圓筒
型觸媒

$$S : 3.77 \text{ cm}^2/\text{gr}$$

$$d : 1.25 \text{ gr/cm}^3$$

c) 乾燥ガス (H_2O 添加前)

$$\text{流速} : 7350 \text{ m}^3/\text{hr}$$

$$= 204 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

$$\text{空間速度} : 220$$

$$\text{組成} : \quad CO_2 \quad CO \quad H_2 \quad N_2 \text{その他}$$

$$\text{モル分率} \quad 18\% \quad 30\% \quad 30\% \quad 22\%$$

d) ガスの平均モル熱容量

各成分ガスの熱容量として

$$C_{p(H_2)} = 6.85 + 2.8 \times 10^{-4} T + 0.22 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p(CO)} = C_{p(N_2)} = 6.76 + 6.06 \times 10^{-4} T + 0.13 \times 10^{-6} T^2$$

4) 進藤 ; 北工彙 第 2 號 97, 113 (1949)

岡本, 進藤 ; 硫安技術 第 10 號 49 (1950)

$$C_{p(\text{CO}_2)} = 7.70 + 5.33 \times 10^{-4} T - 0.83 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p(\text{H}_2\text{O})} = 8.22 + 1.5 \times 10^{-3} T + 1.34 \times 10^{-6} T^2$$

を用い、各水蒸氣混合比の場合について觸媒層入口ガス組成を用いて、350°C、500°Cにおける混合ガスの平均熱容量を求め、その平均値を以てそれぞれの水蒸氣混合比の場合の $\bar{C}_p$ とした。その値は次の通りである。

水 蒸 氣 比 (H ₂ O/CO)	3.1	3.7	4.3	5.2	6.2
$\bar{C}_p$ (cal/mol °C)	8.38	8.44	8.50	8.65	8.80

e) 反 應 熱

$$Q = 9570 + 1.81T - 4.45 \times 10^{-3} T^2 + 1.36 \times 10^{-6} T^3 \text{ [cal/mol]}$$

より、 $Q_{350^\circ\text{C}}$ 及び $Q_{500^\circ\text{C}}$ の平均値として 9120 [cal/mol] を用いた。

f) 平 衡 恒 数

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

で與えられる平衡恒数として Lewis Randal の式、

$$\log K_p = \frac{-2019.8}{T} + 0.911 \log T - 973 \times 10^{-6} T + 149 \times 10^{-9} T^2 + 0.0331$$

を用い、これより各ガス組成の場合に對する平衡轉化率 x_{eq} を求めた。

g) 二次水蒸氣

觸媒層の途中で添加するH₂Oは、水を用いる場合と水蒸氣を用いる場合とがあるが、この計算には0.3ゲージ氣壓の水蒸氣を用いるものとした。従つてその熱含量は641.8 cal/gである。

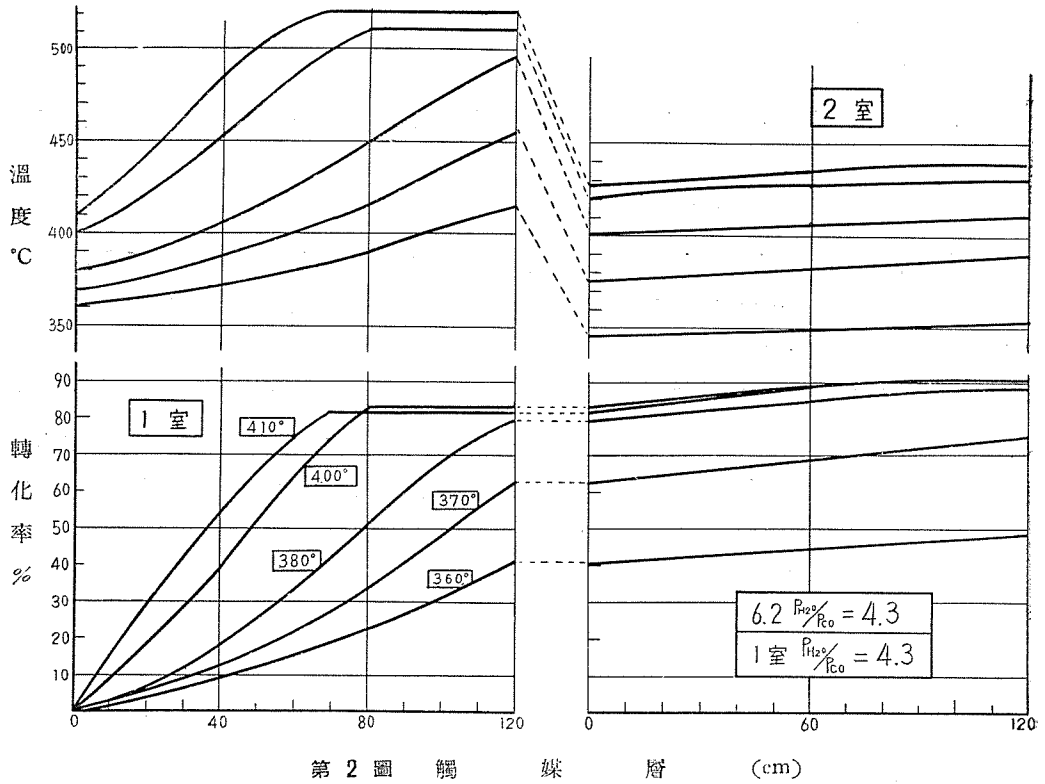
第一室觸媒層入口におけるガス組成、流速溫度が指定されれば一室出口の組成、溫度が定まり、更に二次水蒸氣の量が指定されれば第二室入口溫度、組成が必然的に定まつて来る。従つて二室出口の最終轉化率も定つて来ることになる。

計 算 結 果

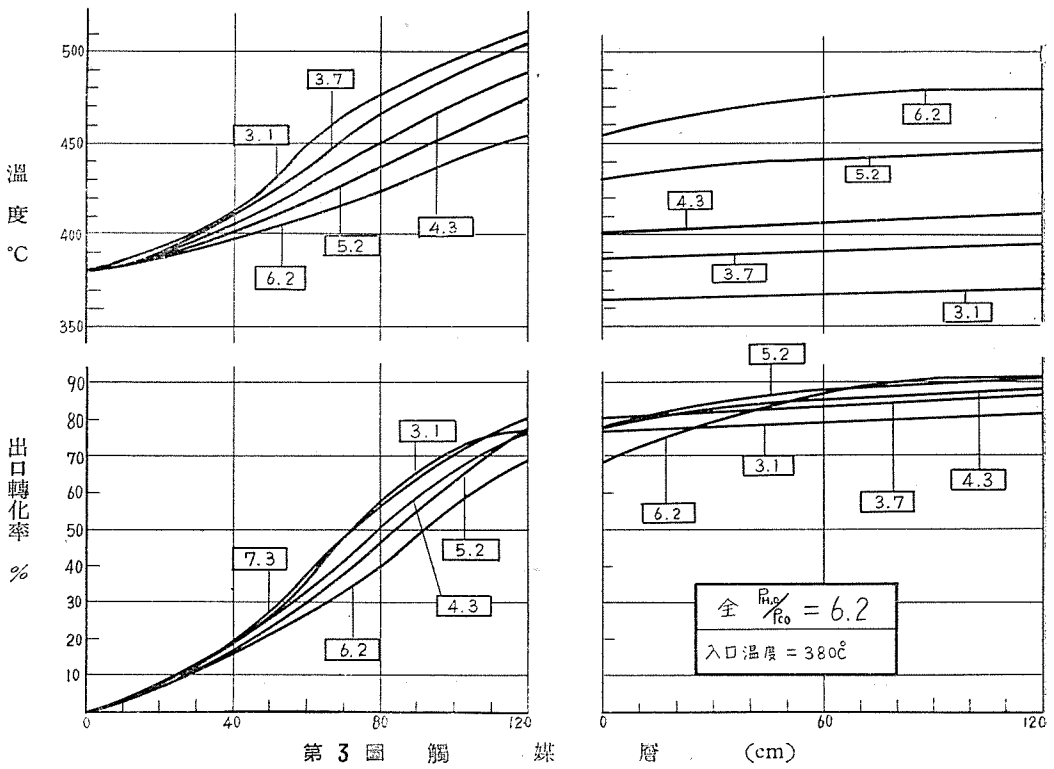
(12) (13) (6) の基本式を連立に解くに當つて、任意の溫度における反應速度定數 R_1 の値は(6)式より直ちに求められるから、(12) (13) 式は數値積分法 (例えば Runge, Kutta の方法) を用いて容易に解くことができる。

今、全H₂O/CO比を6.2とし、これを一室二室にそれぞれ4.3、1.9の割合で配分した場合の例について、入口溫度を種々に變えて求めた觸媒層内の溫度分布、組成分布を第2圖に示す。

圖より直ちに分るように、第一室入口溫度が高い程、第一室前半における轉化率上昇は早い、入口溫度が400°C以上の場合は出口に到達する前に既に平衡に達してしまい、その平衡値は溫度の高い程低いから、出口では逆に、400°Cで入つた場合の方が410°Cで入つた場合より一室出口の轉化率は高くなる。然しここで二次水蒸氣が添加されると、添加後の平衡轉化率は高



第 2 圖 觸 媒 層 (cm)



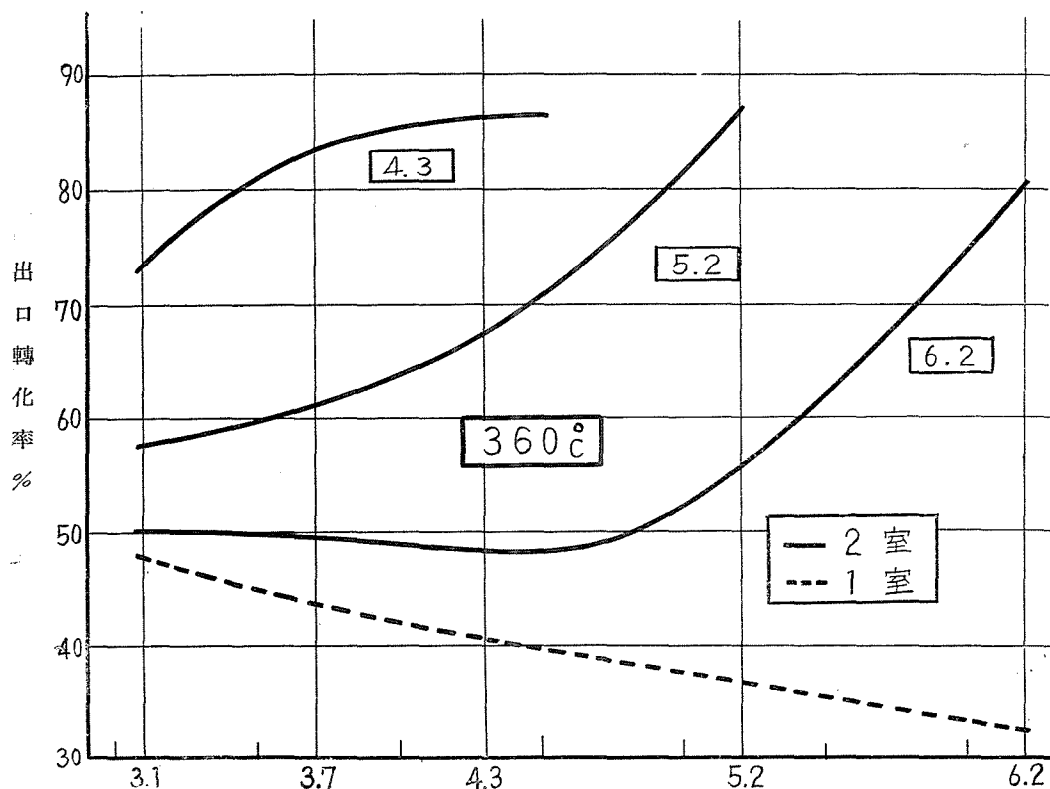
第 3 圖 觸 媒 層 (cm)

くなるから温度が高い方が反應速度大きく再び逆轉して二室出口では 410°C で入つた場合の方が幾分轉化率が高くなる。

又、一室入口温度を 380°C 、全 H_2O/CO 比を 6.2 とし、それを一室二室で種々の割合で配分した場合の結果を第 3 圖に示す。

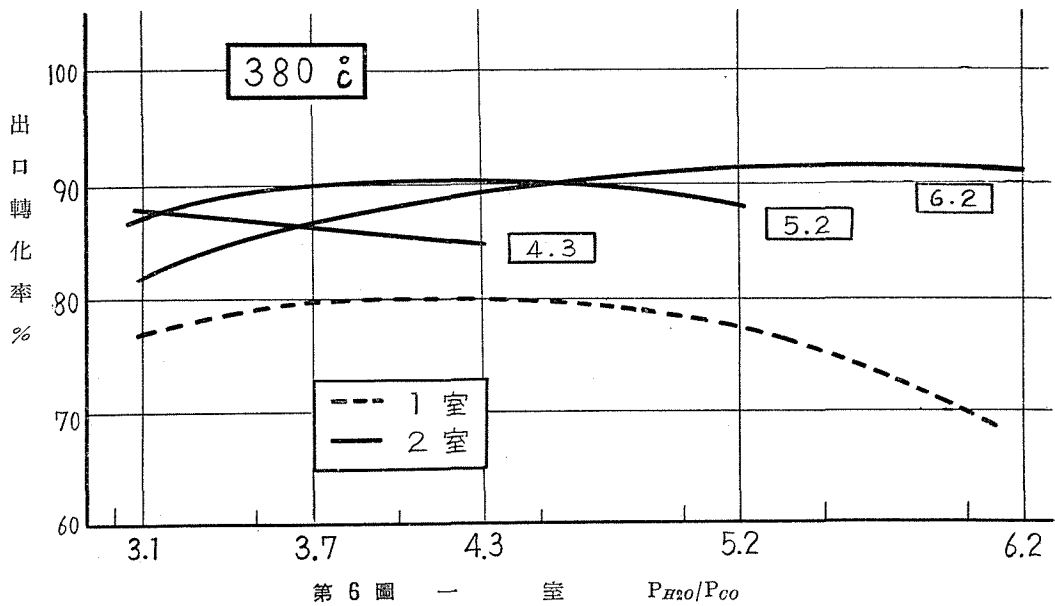
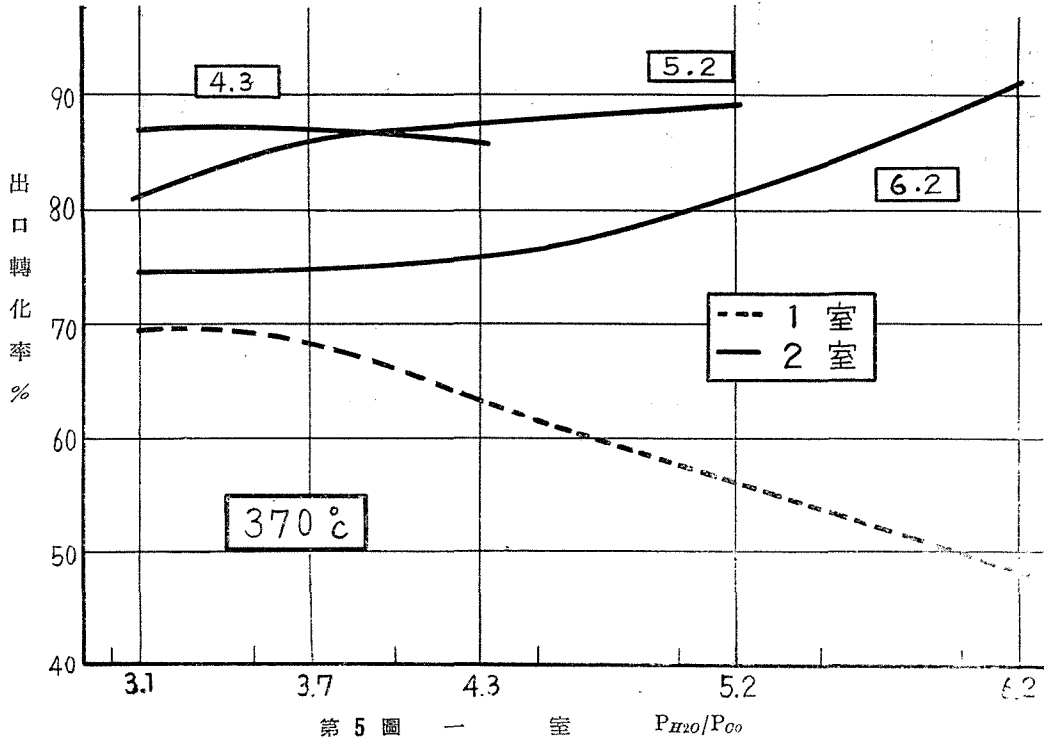
この場合には、第一室における温度分布は H_2O/CO 比の大になる程温度上昇程度が低い。これは H_2O/CO 比が大きい程全ガス量が多くなり、且つ $\bar{C}_p$ が大になる爲である。全 H_2O/CO 比が一定であるから一室における H_2O/CO 比が小なる程二室入口における水蒸氣添加量は大きくなり、従つて二室における水蒸氣添加に伴う温度降下は大で二室の温度分布は一室と逆になる。炉内の轉化率分布は H_2O/CO 比が小なる程平衡轉化率が低いために、一室出口においては、 H_2O/CO 比が小さくて早く平衡に到達するものは轉化率が逆轉する結果になる。二室においては全部添加された H_2O/CO 比は同じであるが、温度高いもの程平衡轉化率が低いために、入口出口の轉化率が逆轉する結果になる。

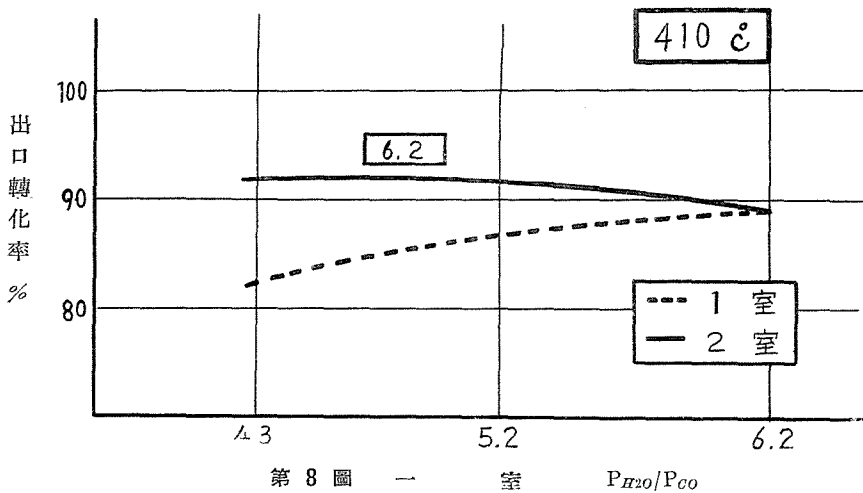
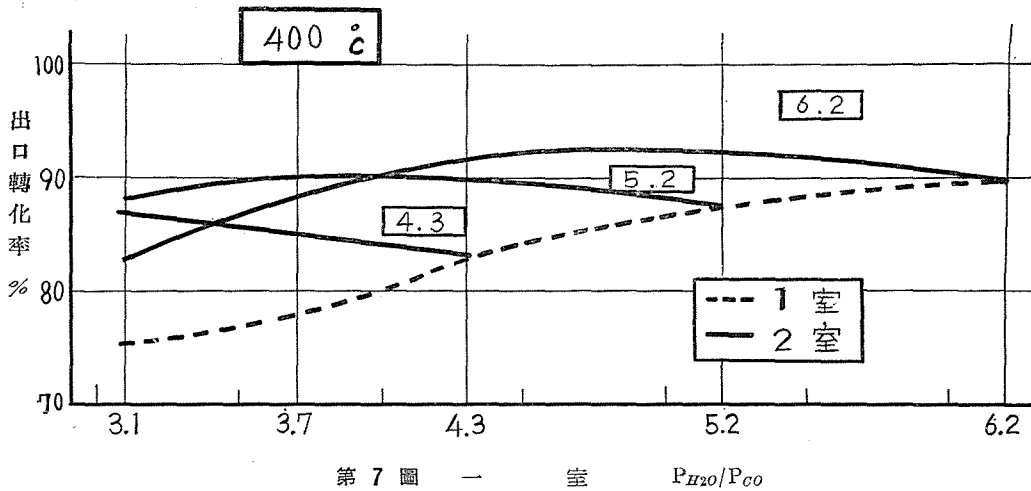
上に示したように炉内で平衡に達する場合には各室入口出口の轉化率が逆轉する場合があるので、最適条件を見出すためにはあらゆる条件について計算する必要がある。そこで上に示したと同様の計算を、第一室入口温度を種々に變化せしめ、各温度について全 H_2O/CO 比及



第 4 圖 一 室 P_{H_2O}/P_{CO}

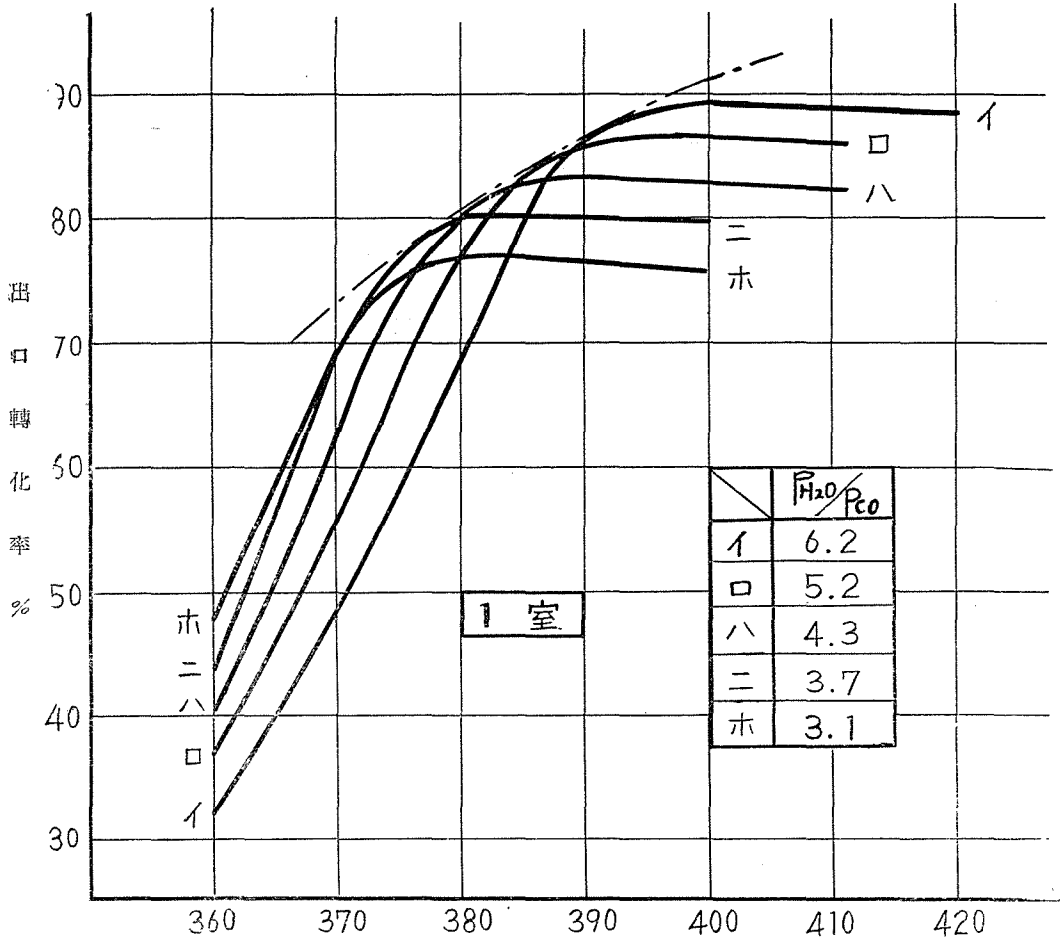
びその配分比を変化させて行い, 第一室第二室の出口における轉化率を示したのが第4~8圖である。



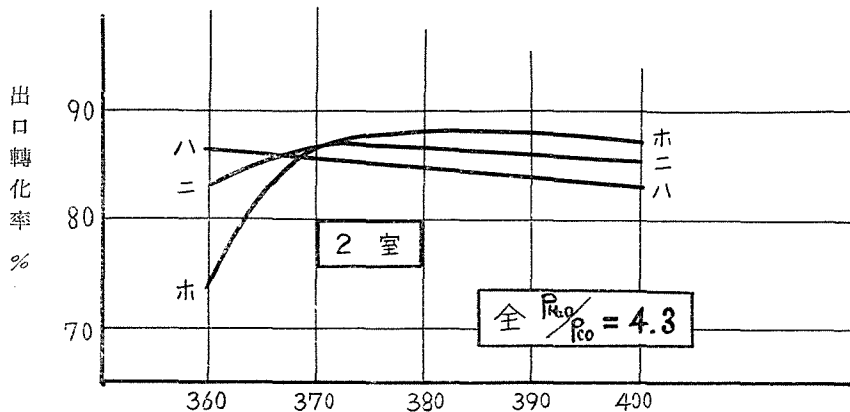


例えば、第 4 圖 360°C の場合について見ると、第一室出口の轉化率は、 H_2O/CO 比 3.1~6.2の範圍では H_2O/CO 比の大となるに従つてほぼ直線的に減少する。又同溫度の第二室轉化率は、第一室入口 H_2O/CO の比が同じであれば、全 H_2O/CO 比が小さい程高く、又同じ全 H_2O/CO 比では第一室 H_2O/CO 比が高い程二室出口における轉化率が高くなる結果を示している。従つてこのような場合には加えるべき H_2O を全部第一室で加えて了う方が有利であり、且つ、そのとき最高轉化率を示す H_2O/CO 比は 5 附近である。このような傾向を示すのは各室出口轉化率がそれぞれの出口溫度における平衡轉化率より遙に低い場合であつて、第一室入口溫度が高くなり、出口轉化率が平衡轉化率に達するか、或いはそれに近づくと段々その傾向は變化して来る。例えば 400°C の場合の如きは、第一室出口轉化率は何の H_2O/CO 比でも平衡に達しているので、二室出口轉化率の曲線の端は第一室出口轉化率曲線に接するようにな

る。即ちその點の條件では二次水蒸氣が添加されないから平衡値に頭打ちのままで第二室の觸媒は全くはたっていないことを示している。この場合には二室出口轉化率の曲線に最高値が



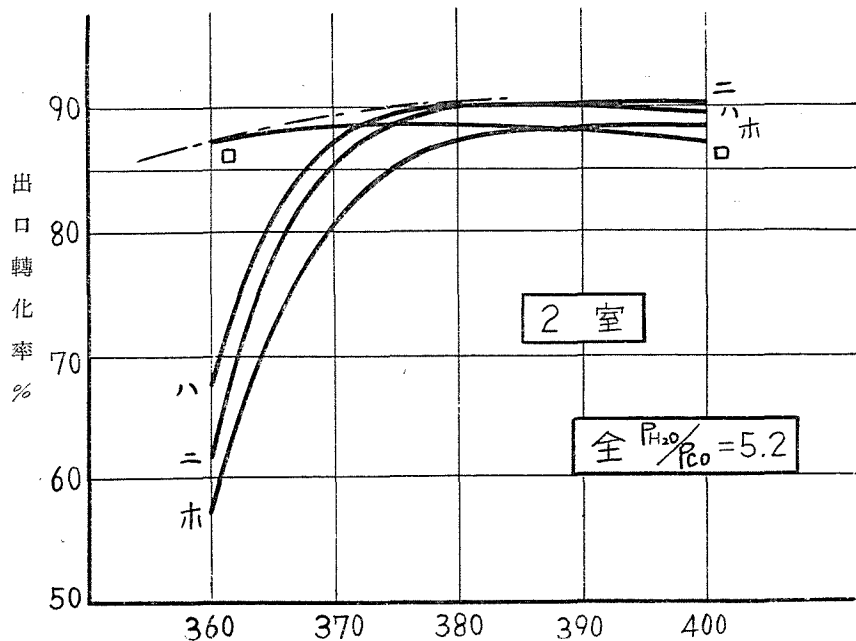
第 9 圖 入 口 温 度 °C



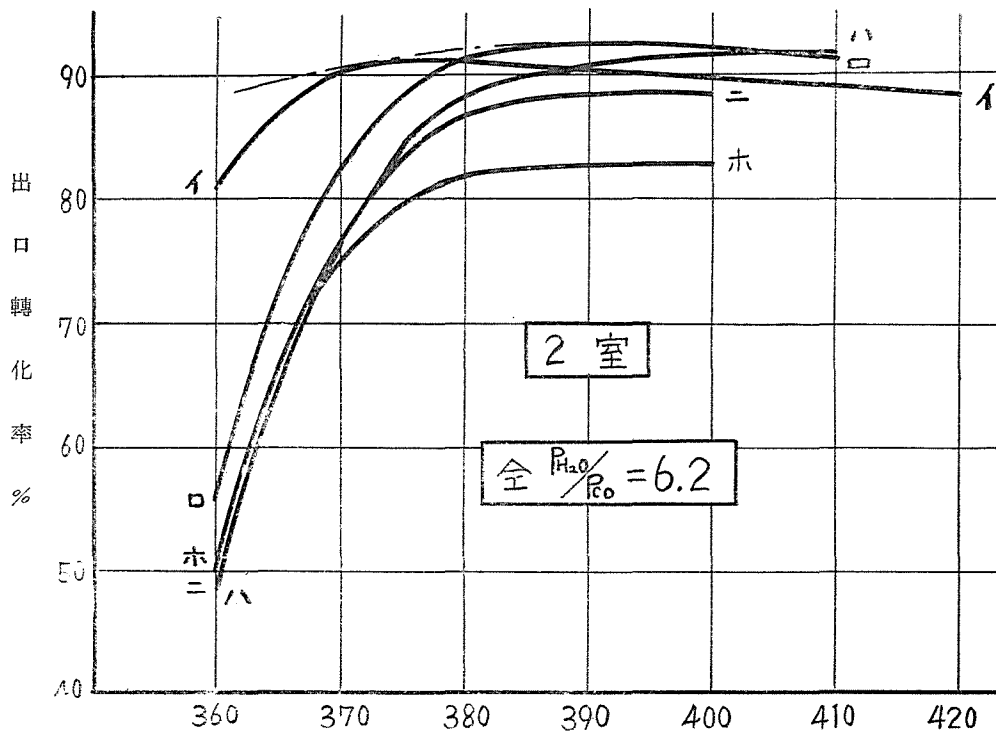
第 10 圖 一 室 入 口 温 度 °C

あるが、この最高値の位置はそれぞれの全 H_2O/CO 比における最適配分比を示している。

これ等の結果を縦軸に二室出口轉化率、横軸に一室入口溫度を取つて示したのが第9～12圖である。



第11圖 一室入口溫度 °C



第12圖 一室入口溫度 °C

これ等の圖より或る全 H_2O/CO 比が與えられている場合に最高の二室出口轉化率を與えるための第一室入口溫度と H_2O の配分比を求めることができる。

この場合の結果では、最適操業條件を用いた場合に得られる最高收率は、全 H_2O/CO 比が大きい程高く、又第一室入口溫度の上昇と共に第一室により多くの水蒸氣を添加しなければならぬことを示している。

む す び

水性ガス轉化炉における H_2O/CO 比及び入口溫度がどのように最終轉化率に影響するかを検討するための計算方法を述べ、具體的な例について計算した結果を示した。この計算例に示した條件はなるべく實際に行われているものに近い値を採用したが、勿論緒言にのべたように、實際にこれを用いる場合にはそれぞれの場合について測定した反應速度の數値を採用すべきであつて、この結果をあらゆる場合に適用して考える譯には行かない。

終りに臨み、この研究を行うに當り終始御懇切なる御指導を賜つた岡本教授に深く感謝するものである。