固定層触媒による同位元素交換反応の

速度に対する反応気体流速の影響*

阪 田 貞 弘**・森 田 徳 義**

要 旨

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、同位元素効果が無視しうる限り、全交換反応の速度も反応の進行にかかわらず一定であり、微分反応器と同一の効果を有する。また反応熱がほとんど零であるから、外的条件による以外温度の変動を考慮する必要がない。これらの理由によって同位元素交換反応は固定触媒層における反応速度と物質移動との関係をあきらかにするに有力な手段を与えるものと考えられる。その一例として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対する反応気体流速の影響を測定した。温度 487~598°C、反応気体供給速度 30.1~136.1 cc N. T. P/sec において気体流速の増加による反応速度の増加は、1.8~1.6 倍となる。この実験条件の範囲内において、反応単位相当高中における移動単位相当高の割合は数%を越えないから、軸方向の拡散も影響しているものと考えられる。これらの結果と比較するため、Holm, Blue が水素と重水素との交換反応についてえた結果についても考察してみた。***

1. 緒 言

同位元素交換反応の機作が工業的な触媒反応の機作と直接関連を有する場合、たとえば鉄触媒による窒素同位元素の交換反応とアムونيا合成反応のごとき、またマンガン酸化物触媒による酸素原子の交換反応と一酸化炭素の接触酸化反応のごとき場合において、実験室的装置による交換反応の測定値より反応装置設計上の資料をうることに、ならびに工業的反応塔に充填した触媒の作用を少量の放射性同位元素を利用する交換反応によって検定することを最終目的とし、著者の一人が従来化学的に多数の研究を行ってきた気態酸素と水蒸気との間の酸素原子の接触交換反応を工学的立場から取り上げて検討

するため、まず混合気体の流速と交換反応速度との関係をあきらかにしようとしたものである。交換反応は次のごとき多くの特徴を有するから、目的とする触媒反応を直接に取り上げて基礎的な数値を実測するよりも、それと関連を有する交換反応について同様の数値を実測する方が正確有利な場合が多いと考えられる。

交換反応が通常の化学反応と異なる顕著な特徴は、正反応と逆反応とを区別しえないことである。すなわち、

なる方向に起る反応と同時に、逆の方向に起る反応、

もまた正常の反応であって、同位元素効果を無視しうる限り (1) 反応と対等に行われている。のみならず AX と BX , AX^* と BX^* との間にも実験上認めることのできない交換反応が行われている。これら総べての交換反応を合算したものが真の交換反応速度 R である。しかしこの真の交換反応速度には次のごとき特徴がある。すなわち交換反応においては、反応の進行にかかわらず化学組成には変化がないから触媒表面は化学的には吸着平衡の状態にあって一定値を保ち、**** したがって物質移動に対する抵抗および化学反応の抵抗に変化のない限り、換言すれば触媒の活性度および反応機作が変化しない限り、真の交換反応の速度は反応の進行にかかわらず一定であり、その限りにおいて長短いかなる触媒層を通過するとも微分反応器と同一の結果がえられる事である。逆の見方からいえば真の反応速度 R , すなわち微分反応速度に変化が生じたとすれば、物質移動速度または化学反応速度に変化が生じたことを指示することになる。交換反応の第 2 の特徴は、反応熱がほとんど零であることである。したがって外的条件による以外温度の変動を考慮する必要がなく、問題を物質移動と真の化学反応のみに限定しうる。また第 3 には、(1) (2) 両式で示される反応の合計、すなわち見掛けの交換反応速度は、これを時間的に追跡すれば 1 次反応として観測せられ、速度解析が容易であることである。

交換反応の以上の特徴は、反応系が気液固のいずれの相であっても、また不均一系であっても、反応経路が唯一種である限り常に成立することであるが、以下においては交換反応が固体固定触媒層を通過する気体中にて行

* 昭和 29 年 10 月 7 日受理

** 名古屋大学工学部

*** 本研究の方針およびそれにもとづいて行った実験の一部は昭和 28 年度化学機械協会東海支部研究発表講演会並びに昭和 29 年度触媒化学討論会に発表したが、その多くは横形反応管について測定したものであり、本報告は全て整形反応管によった数値である。

**** 同位元素的には平衡でない。

われる場合を考える。

2. 交換反応の速度

(1), (2) 両式で示される交換反応において,

$$AX + AX^* = N_A \text{ molecules/cc,}$$

$$AX^*/(AX + AX^*) = u_A$$

$$BX + BX^* = N_B \text{ molecules/cc,}$$

$$BX^*/(BX + BX^*) = u_B$$

とする。交換にあずかる原子が1分子中に2個以上ある場合、たとえば第2の分子が BX_n で、この分子中の n 個の X 原子がすべて同一速度で交換しうものとするれば、このときは $BX_n + BX_n^* = nN_B$ とおく。これはまた分子を $B_{1/n}X$ と考え $B_{1/n}X + B_{1/n}X^* = N_B$ としたのと同じである。酸素原子の交換反応においては、 O_2 , CO_2 , SO_2 などとはすべて $n=2$ である。しかるときは、見掛の反応速度と真の反応速度 R との関係は、律速段階のいかにかわらず次式によって与えられる。

$$\begin{aligned} -\frac{du_A}{dt} N_A &= + \frac{du_B}{dt} N_B \\ &= \{u_A(1-u_B) - u_B(1-u_A)\} R' \\ &= \{u_A - u_B\} R' \end{aligned} \quad (3)$$

しかるに、

$$(u_{AO} - u_A) N_A = (u_B - u_{BO}) N_B$$

であるから、これと (3) 式とから u_B を消去すれば、

$$-\frac{du_A}{dt} = \left\{ \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) u_A - \left(\frac{u_{BO}}{N_A} + \frac{u_{AO}}{N_B} \right) \right\} R' \quad (4)$$

となる。これは見掛の反応速度が1次となることを示しているものである。

$-R'$ に対する表式をうるために、(4) 式を積分すれば、

$$\begin{aligned} u_A &= \frac{u_{AO} N_A + u_{BO} N_B}{N_A + N_B} + \frac{(u_{AO} - u_{BO}) N_B}{N_A + N_B} \exp \left\{ -\frac{N_A + N_B}{N_A N_B} R' \tau \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

となる。しかるに反応率 x は定義によって、

$$x = \frac{u_{AO} - u_A}{u_{AO} - (u_{AO} N_A + u_{BO} N_B) / (N_A + N_B)}$$

であるから、この u_A に (5) 式を代入すれば、

$$x = \left[1 - \exp \left\{ -\frac{N_A + N_B}{N_A N_B} R' \tau \right\} \right] \quad (6)$$

となり、したがって、

$$R' = \frac{N_A N_B}{(N_A + N_B) \tau} \{-\ln(1-x)\} \quad (7)$$

となる。いま反応層中における圧力降下を無視すれば、

$$\tau = \frac{\pi D^2 Z F_e}{4F} \cdot \frac{273}{T} \quad (8)$$

また

$$R = R' F_e (273/T)$$

ゆえに

$$R = \frac{4F}{\pi D^2 Z} \cdot \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \cdot \{-\ln(1-x)\} \quad (9)$$

これが真の交換反応速度を与える式であって、反応機構が不変である限り、 F , D , Z の如何にかかわらず、一定温度においては一定値を与うべき性質のものである。

この式は気体酸素と水蒸気との間の酸素原子の交換反応について、若干異なる形において著者の1人¹⁾が古くより使用してきた関係式であり、またこれと同様の関係式は最近 Norris²⁾, Harris³⁾ らによっても論ぜられている。

(8) 式は反応単位数 N_R と次の関係にある。

$$\begin{aligned} N_R &= \int_{u_A}^{u_{AO}} \frac{du_A}{u_A - u_{Ae}} = \ln \left(\frac{u_{AO} - u_{Ae}}{u_A - u_{Ae}} \right) \\ &= -\ln \left(\frac{u_A - u_{Ae}}{u_{AO} - u_{Ae}} \right) = -\ln(1-x) \end{aligned} \quad (10)$$

したがって反応単位相当高 H_R は、

$$H_R = \frac{Z}{N_R} = \frac{Z}{-\ln(1-x)} \quad (11)$$

となる。よって (11) 式を基礎としてでも反応条件の影響を吟味することができる。

3. 装置および実験法

装置の概要は Fig. 1 のごとくである。酸素は市販の高圧容器入りのものをそのまま使用し、水蒸気は水の分別蒸溜によって重酸素を濃縮した水を石英管に導き小さいガス焔で蒸発して作る。反応管は内径 16 mm 長さ 1 m の石英管であって、これを Fig. 2 に示すごとく充填する。触媒はクロム明ばんから出発して作った酸化クロム 1 に対して苗木カオリン 3 を加え、少量の水にて硬煉りし、これを径 2 mm の細孔を有する真鍮製のプレスより押出し、長さ 2 mm に切断して成型し、自然乾燥の後 110° で乾燥したものである。反応管に充填後、酸素を通じながら 500° に約 7 時間加熱して前処理をする。

反応終了後の混合気体は、これを氷水で冷却した凝縮器で水蒸気を凝縮し、それを精製して、反応後の重酸素による過剰密度を測定し、反応前の試料重酸素水のそれと比較し、反応率を次式によって求める。

$$\begin{aligned} \text{反応: } H_2O^{18} + O^{16}O^{16} &\rightleftharpoons H_2O^{16} + O^{18}O^{16} \\ x &= (4\delta_0 - \delta\delta) / (4\delta_0 - \delta\delta_0) \end{aligned} \quad (12)$$

4. 反応塔の圧降下

酸素水蒸気混合気体が触媒層を通過する場合の圧降下を Hougen, Watson の式⁴⁾によって計算し、実測値と比較した。Hougen, Watson の式を、圧力を mmHg, 他をすべて C. G. S. 単位に換算すれば、

A: Oxygen Bomb, B, C, D: Pressure Regulator, E, F: Flow Rate Regulator (for High and Low Rate), G, S: Flow Meter, I: Preheater, K, J, L: Reservoir and Flow Rate Regulator for Heavy Oxygen Water, M: Evaporator, N: Manometer, O, O': Thermocouples, P: Reactor, Q: Cooler, R: Condenser.

Fig. 1 Apparatus

A: Glass Wool
B: Granular Quartz
C: Catalyst Pellets
O, O': Thermocouple

Fig. 2 Reactor

Table 1 Pressure drop through the bed

$G_{O_2} \times 10^2$ g/sec.cm ²	$G_{H_2O} \times 10^2$ g/sec.cm ²	$G \times 10^3$ g/sec.cm ²	T °K	$\mu_m \times 10^4$ g/sec.cm	M_m g/mole	f_D	$(p_0^2 - p^2) \times 10^{-4}$ mmHg ²	$p_0 - p$ mmHg	Δp (obs) mmHg
1.45	0.38	1.83	811	3.90	27.5	2.21	2.74	18	18
1.45	0.40	1.85	762	3.58	27.4	2.06	2.47	16	18
1.45	0.42	1.87	851	4.12	27.3	2.26	3.10	20	20
2.19	0.56	2.75	813	3.92	27.7	1.66	4.65	30	33
2.19	0.58	2.77	765	3.62	27.5	1.57	4.21	27	30
2.19	0.58	2.77	854	4.13	27.6	1.72	5.14	33	34
3.31	0.82	4.13	839	4.10	27.7	1.29	8.41	53	55
3.32	0.92	4.24	858	4.16	27.4	1.28	9.09	58	58
3.41	0.87	4.28	767	3.65	27.6	1.16	7.45	47	50
3.46	0.89	4.35	810	3.89	27.6	1.20	8.40	53	54
3.49	0.90	4.39	866	4.23	27.6	1.26	9.64	61	60
4.78	1.10	5.88	828	4.04	27.8	1.00	12.95	81	80
4.72	1.17	5.89	853	4.16	27.7	1.02	13.70	85	83
4.80	1.22	6.02	773	3.67	27.7	0.92	11.70	73	75
4.72	1.31	6.03	829	3.99	27.4	0.97	13.48	84	83
5.86	1.59	7.45	827	3.98	27.5	0.84	17.61	108	100
6.62	1.50	8.12	871	4.32	28.0	0.83	21.57	131	120
6.73	1.65	8.38	765	3.65	27.8	0.73	17.79	109	114

$p = 760$ mmHg

$$p_0^2 - p^2 = 186.3 \frac{f_D G^2 a_v T Z}{F_c^{1.7} M_m} \quad (13)$$

となる。

触媒層高 24 cm, これに前後に挿入した石英粒子層を考慮に入れて $Z = 36$ cm であるから,

$$p_0^2 - p^2 = 1.260 \times 10^6 \frac{f_D G^2 T}{M_m}$$

となる。また modified Reynold's number, $N_{Rep} =$

$G/a_v \mu = 2 \sim 10$ であって、この範囲において,

$$f_D = 3.8 (N_{Rep})^{-0.7}$$

として計算した。Table 1 は計算値と実験値とを比較したものである。両者が大体よく一致していることは、触媒の充填がほぼ理想的であることを示すものと考えられる。

5. 真の反応速度に対する流速の影響

酸素・水蒸気混合気体中の両者の容積比を、酸素：水蒸気 $=\alpha:1$ とし、全圧を1atmとすれば、

$$\frac{N_A N_B}{N_A + N_B} = 2.69 \times 10^{19} \cdot \frac{2\alpha}{(\alpha+1)(\alpha+1)}$$

となるから、(8)式によって、

$$R = 6.84 \times 10^{19} \frac{F}{D^2 Z} \frac{\alpha}{(\alpha+1)(\alpha+1)} \{-\ln(1-x)\} \quad (14)$$

となる。

Table 2, 2~9行は、実験結果の主要なるものについて、実験諸条件およびそれによって測定した反応率、ならびにそれより(14)式によって計算した全交換反応速度 R を示したものである。 α の平均値、 $\alpha_{\text{mean}} = 2.18$ であって、その偏差は最も大きいもので約20%であるが、多くは5%程度以内に保たれている。 α の変動が R におよぼす影響については現在別に測定を行っているが、上記変動の範囲では顕著な影響はないものと推

定している。反応管の大きさ： $D=1.6\text{cm}$, Exp. No. 1~19 は $Z=24.0\text{cm}$, 29~36 は $Z=23.5\text{cm}$, 37~51 は $Z=23.8\text{cm}$ である。

Fig. 3 は $\log R$ vs. $1/T$ を図示したものである。図に見られるごとく、個々の測定点の変動はかなり大きく反応気体供給速度 F の変化による差異は個々の測定点相互間についてはほとんど誤差範囲内に入るが、総括的

Fig. 3 Effect of temperature and feed rate upon the exchange reaction rate.

Table 2 Reaction rate data.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Exp. No.	Temp. °C	ν_{O_2} cc/sec	ν_{H_2O} cc/sec	F cc/sec	$G \times 10^3$ g/sec·cm ²	α	$-\ln(1-x)$	$R \times 10^{-18}$ atoms/sec·cc	$\mu_m \times 10^4$ g/sec·cm	D_m cm ² /sec	$\frac{D_m G}{\mu_m}$	$\frac{\mu_m}{\rho_m D_m}$	H_T cm	H_R cm
11	538	20.5	9.6	30.1	1.84	2.14	1.732	7.49	3.90	0.928	11.6	1.018	0.112	13.9
2	489	20.5	10.0	30.5	1.85	2.05	0.519	2.32	3.58	0.844	12.7	0.969	.117	46.3
36	522	23.2	9.8	33.0	2.04	2.38	0.929	4.10	3.83	0.896	13.1	1.003	.119	25.3
32	542	23.0	10.1	33.1	2.03	2.28	1.555	7.34	3.94	0.933	12.6	1.020	.118	15.1
33	488	23.2	11.2	34.4	2.10	2.07	0.470	2.42	3.59	0.844	14.3	0.969	.123	50.0
29	501	23.5	11.4	34.9	2.13	2.06	0.566	2.95	3.66	0.864	14.3	0.981	.124	41.5
13	540	30.8	14.1	44.9	2.75	2.18	1.308	8.35	3.92	0.888	17.2	1.066	.146	18.3
14	492	30.8	14.6	45.4	2.77	2.11	0.387	2.54	3.62	0.845	18.8	0.973	.145	62.1
35	522	31.4	14.4	45.8	2.81	2.18	0.674	4.51	3.90	0.900	18.1	0.998	.145	34.9
31	541	31.8	14.5	45.3	2.84	2.19	1.058	7.13	3.93	0.929	17.7	1.034	.146	22.3
30	500	31.7	15.8	47.5	2.88	2.01	0.374	2.70	3.65	0.860	19.3	0.962	.147	62.9
34	487	31.9	16.0	47.9	2.90	1.99	0.265	1.93	3.58	0.840	19.9	0.973	.150	88.8
48	501	45.0	19.3	64.3	3.96	2.33	0.414	3.69	3.70	0.864	26.2	0.982	.178	57.5
45	563	43.5	20.9	64.4	3.93	2.08	2.254	21.29	4.03	0.969	23.9	1.037	.175	10.6
40	542	43.2	21.4	64.6	3.92	2.02	1.262	12.15	3.90	0.933	24.6	1.024	.177	18.9
51	522	43.7	24.2	67.9	4.07	1.81	0.479	5.09	3.72	0.900	25.6	0.998	.178	49.7
1	494	48.0	21.8	69.8	4.28	2.20	0.454	4.49	3.65	0.848	28.7	0.980	.189	52.9
10	537	48.8	22.1	70.9	4.35	2.21	1.058	10.60	3.89	0.925	27.4	1.013	.187	22.7
42	561	54.8	21.0	75.8	4.73	2.61	1.861	18.39	4.09	0.965	28.3	1.031	.193	12.8
38	503	54.2	22.4	76.6	4.75	2.42	0.337	3.51	3.71	0.864	31.4	0.980	.199	70.7
43	523	54.8	23.1	77.9	4.81	2.37	0.870	9.31	3.84	0.904	30.7	0.997	.198	27.3
39	539	54.1	24.8	78.9	4.83	2.18	0.890	10.08	3.91	0.928	30.3	1.018	.199	26.7
46	560	56.7	25.2	81.9	5.06	2.21	1.938	22.62	4.03	0.964	30.1	1.035	.201	12.3
50	533	57.1	28.5	85.6	5.19	2.00	0.705	9.03	3.85	0.916	33.0	1.018	.210	33.8
17	580	66.5	29.2	95.7	5.89	2.28	2.207	29.36	4.15	1.000	34.7	1.051	.221	10.9
16	500	67.8	30.5	98.3	6.03	2.22	0.257	3.57	3.67	0.860	40.3	0.981	.231	93.5
19	556	66.6	32.8	99.4	6.04	2.03	1.005	14.72	3.99	0.957	37.1	1.035	.228	23.9
12	554	82.5	39.7	122.2	7.45	2.08	0.816	14.51	3.98	0.952	45.9	1.035	.259	29.4
4	598	93.1	37.4	130.5	8.12	2.49	2.689	46.53	4.32	1.032	46.1	1.073	.266	8.9
3	492	94.8	41.3	136.1	8.38	2.30	0.202	3.81	3.65	0.888	56.2	0.932	.272	119

な傾向としては F の小なるもの程 R が小さい。これを F が 48 以下のものと 64 以上のものと分けて近似直線を引いてみれば、図中の I および II となる。両直線の間隔を R に換算すれば、低温部において II は I の約 1.3 倍、高温部において約 1.6 倍となっている。

6. 結果の考察

酸素の分圧 $(2.18/3.18) = 0.686 \text{ atm}$ において、固体表面上に衝突する酸素分子の数を気体分子運動論によって求めれば、 500°C において 1.16×10^{23} 、 600° において 1.10×10^{23} molecules/sec である。触媒層 1 cc 中の触媒の外部表面積は、 $a_v = 21.6 \text{ cm}^2/\text{cc}$ であるから、これに衝突する酸素分子の数を原子数で表わせば、約 5×10^{24} atoms/sec.cc となる。これに対して Fig. 3 の直線 I、II の与える頻度因子 5.6×10^{26} および 1.05×10^{28} は 100 および 2,000 倍大きい値となっている。このことは内部表面が大きく作用していることを示すものであって、このことから図の測定温度範囲内においては境界拡散が律速段階ではないことが推定される。

反応抵抗のうち境界抵抗が占める割合と反応気体の質量速度との関係については Hougen ら⁶⁾ によって詳しく述べられている。これにもとずいて移動単位相当高 H_T を算出し、また (10) 式によって求めた反応単位相当高 H_R と比較してみると Table 2 の 14, 15 行のごとくなる。また 10~13 行は H_T の計算に使用した恒数を示したものである。 j 因子の計算には $j_d = 1.82 (D_p G/\mu)^{-0.51}$ を用いた。表に見られるごとく、実験した気体流速および温度の範囲内においては H_T は H_R の数%以下に過ぎない。 H_T と H_R との比から外挿すれば、約 650°C において H_T が H_R の 10% に達する。

反応速度に対する反応気体流速の影響は、触媒層の末端効果およびトンネル効果 (channeling) ならびに層中における圧力降下の影響を一応除外すれば、上述の気膜抵抗および軸方向拡散の影響が考えられる。軸方向の拡散を簡単に考察するために、触媒層を軸方向に n 個の相等しい区間に切断し、各区間内では気体が完全に混合し、区間相互間では混合は全くないものとする。換言すれば反応層をあたかも n 個の連続タンク反応器のごとく考える。しかるときは反応物の反応前後における濃度の比すなわち今の場合 $1-x$ は、 $(1+kr/n)^{-n}$ にて表わされる。ただし k は 1 次反応の速度恒数である。したがって軸方向拡散の影響は $n=1$ の場合、すなわち拡散が非常に急速なる場合の値 $(1+kr)^{-1}$ と、 $n=\infty$ すなわち完全なピストン流と考えられる場合の値、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (1+kr/n)^{-n} = e^{-kr}$$

との両極端の中間のどこかに入ることとなる。いまこころみに低流速部分の 2, 3 をとって両者の関係を検してみると Table 3 のごとくなる。すなわち低流速の場合において、反応層中の反応気体が完全に混合していたものと仮定すれば、 $1-x = (1+kr)^{-1}$ より、 $kr = x/(1-x)$ となり kr が求められる。このような反応速度恒数 k および接触時間 τ を以て、反応が完全なピストン流として行われたとしたときの反応率を x' とすれば、 $1-x' = e^{-kr}$ であるから、 $kr = -\ln(1-x')$ となり、 kr 自身が後者の場合の反応単位数を表わすことになる。したがって Table 3 の第 4 行と第 2 行との比はピストン流の場合の反応速度と完全混合の場合の反応速度の比を与える。この比は第 5 行に示したごとく、反応率の少い方で 1.3、多い方で 2.7 倍近くに達する。

この計算例は極端な場合についてであるが、軸方向の拡散は本実験の流速の程度では、特に反応率の大なる場合において、無視しえないものと考えられる。さらに、流速が大なる場合には圧力降下が大なるために、接触時間 τ は (8) 式を用いて計算したものよりも大となり、したがって (8) 式を用いてえられた (14) 式の速度 R が真の値よりも大となることも考えられる。

Table 3 Effect of longitudinal diffusion

Exp. No.	$-\ln(1-x)$	x	$kr = x/(1-x)$	$[kr/-\ln(1-x)]$
2	0.519	0.405	0.681	1.31
29	0.566	0.432	0.761	1.34
32	1.556	0.789	3.74	2.40
11	1.732	0.823	4.65	2.69

Fig. 4 Rate of exchange reaction between hydrogen and deuterium (Holm, Blue)

以上の結果と比較するため、Holm, Blue⁶⁾ が酸化亜鉛触媒および還元鉄触媒による水素と重水素との交換反応についてえた数値に、本報告の方法を適用してみた。この際の全交換反応速度 R は、Appendix に示すごとく、

$$R = 1.344 \times 10^{19} (\text{S.V.}) \{-\ln(1-x)\} \quad (15)$$

で与えられる。Holm, Blue の報文の Table V の数値を用いて R を計算し、 $\log R$ vs. $1/T$ を図示すれば Fig. 4 のごとくなる。図中の測定点に附した数値は、Holm, Blue の Table V の実験値に上から順次に番号をつけて表わしたものである。これによれば番号 4, 9, 18, 23 のものを除いては大体直線関係を示しており、同表中 b, c で指摘された触媒活性度の変化は認められず、かえって酸化亜鉛触媒については S.V. の小さい No. 9 以下の実験と、S.V. の大きい No. 10 以上とに区分されている。両者の差は R の数値にして約 10 倍であり、一方この場合も H_T は H_R の数%以下に過ぎないから、境膜拡散の影響でこれを説明することはできない。この実験はごく小さい容積の触媒層について行われたものであるから、触媒層の末端効果のあることも考えられる。さらに根本的には触媒活性度自身がどの程度に一定に保たれたのかも審かでない。

7. 結 論

クロム酸化物とカオリンとを混合成形した触媒による気態酸素と水蒸気との間の酸素原子交換反応の速度を、温度 487 ~ 598°C, 反応気体供給速度 30.1 ~ 136.1 cc N.T.P./sec の範囲で測定した。反応気体の流通による圧力降下は、random dense arrangement について Hougen らが与えた式と良く一致した。反応気体の流速変化による反応速度の変化は低温部において約 1.3 倍、高温部において約 1.6 倍である。この差は境膜拡散の影響による説明では不充分であって、圧降下による接触時間の変化にもとずく固定誤差と軸方向の拡散の影響によって説明しうる。Holm, Blue が水素と重水素との交換反応について行った数値を解析した結果も同一の傾向を示した。

8. Appendix

水素と重水素との交換反応は、生成物が同種の分子であることによって第 2 節の速度式の誘導をそのまま適用しがたい。よって次のごとくして考察を進める。

単位容積中に存在する分子の総数を N とすれば、別表を参照することによって次の関係がえられる。

$$-\frac{du_{D_2}}{dt} = + \frac{du_{HD}}{dt} \\ = (2u_{D_2}u_{H_2} - 2u_{HD}^2)R'$$

別 表

交換反応:	$H_2 + D_2 = 2HD$
時間 t における mole 分率:	$u_{H_2} \quad u_{D_2} \quad 2u_{HD}$
起り得る交換反応の種類	起る確率
$H_2 + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$	$u_{H_2}^2$
$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$	$2u_{H_2}u_{D_2}$
$H_2 + HD \rightarrow HD + H_2$	$4u_{H_2}u_{HD}$
$HD + HD \rightarrow HD + HD$	$2u_{HD}^2$
$D_2 + D_2 \rightarrow D_2 + D_2$	$u_{D_2}^2$
$D_2 + HD \rightarrow HD + D_2$	$4u_{D_2}u_{HD}$
合 計	$R \quad 1$

$$u_{HD} = u_{D_2,0} - u_{D_2}$$

$$u_{H_2} = 1 - u_{D_2} - 2u_{HD} = 1 + u_{D_2} - 2u_{D_2,0}$$

これらより、 u_{H_2} および u_{HD} を消去すれば、

$$-\frac{du_{D_2}}{dt} = 2(u_{D_2} - u_{D_2,0}^2) \frac{R'}{N}$$

これを積分し、 $t=0$ において $u_{D_2} = u_{D_2,0}$ なる関係によって積分恒数を決定すれば

$$R' = \frac{N}{2\tau} \ln \frac{u_{D_2,0}^2 - u_{D_2,0}u_{D_2}}{u_{D_2,0}^2 - u_{D_2}^2}$$

これに、

$$\tau = \frac{vF_e}{F} \cdot \frac{273}{T}, \quad R = R' F_e \cdot \frac{273}{T}$$

を代入すれば、

$$R = \frac{NF}{2v} \ln \frac{u_{D_2,0}^2 - u_{D_2,0}u_{D_2}}{u_{D_2,0}^2 - u_{D_2}^2} \\ = \frac{N}{2} (\text{S.V.}) \left\{ -\ln \frac{u_{D_2,0}^2 - u_{D_2}^2}{u_{D_2,0}^2 - u_{D_2,0}u_{D_2}} \right\}$$

となる。いま平衡恒数を、

$$\frac{(2u_{HD,e})^2}{u_{H_2,e} \cdot u_{D_2,e}} = K \approx 4$$

とし、これに前にえた関係によって $u_{HD,e}$, $u_{H_2,e}$ を消去すれば、

$$(u_{D_2} - u_{D_2,e})^2 = (1 + u_{D_2,e} - 2u_{D_2,0})u_{D_2,e}$$

これによって $u_{D_2,0} = u_{D_2,e}$ なる関係がえられるから、

$$R = \frac{N}{2} (\text{S.V.}) \left\{ -\ln \frac{u_{D_2} - u_{D_2,e}}{u_{D_2,0} - u_{D_2,e}} \right\} \\ = \frac{N}{2} (\text{S.V.}) \{-\ln(1-x)\}$$

となる。全圧 1 atm の場合 $N = 2.687 \times 10^{19}$ である。

Nomenclature :

A, B, X = Atom or atomic group, resp.

X* = Isotope of X

D = Inner diameter of reactor, cm
 D_p = Effective particle diameter = $0.2\sqrt{1.5}$
 = 0.245 cm
 D_m = Average diffusivity, cm^2/sec
 F = Feed rate, cc N.T.P./sec
 F_e = Void fraction = $1 - (\rho_B/\rho_p) = 0.280$
 G = Mass velocity, $\text{g}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$
 H_R = Height of a reactor unit, cm
 H_T = Height of a transfer unit, cm
 M_m = Mean molecular weight
 N = Number of molecules per unit volume
 (N.T.P.)
 R = Total exchange reaction rate, number
 of exchange per unit time per unit volume
 of reactor
 R' = Total exchange reaction rate, number
 of exchange per unit time per unit volume
 of feedgas (N.T.P.)
 T = Temperature of catalyst bed, $^{\circ}\text{K}$
 Z = Height of catalyst bed, cm
 a_v = Particle area per unit volume of catalyst
 bed, cm^2/cc
 u = Atomic fraction of isotope

x = Conversion, net fraction of exchange
 to equilibrium
 $\Delta\delta$ = Excess density of heavy oxygen water
 ρ_B = Bulk density of catalyst bed = $0.735\text{g}/\text{cc}$
 ρ_p = Particle density of catalyst = $1.020\text{g}/\text{cc}$
 ρ_s = Solid density of catalyst = $3.275\text{g}/\text{cc}$
 τ = Contact time, sec
 μ_m = Mean viscosity, $\text{g}/\text{sec}\cdot\text{cm}$
 Suffix
 o = values at feed
 e = values at equilibrium

Literature :

- 1) Morita, N. : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 15, 166 (1940)
 森田 : 日化, 62, 74 (1941)
- 2) Norris, T.H. : *J. Phys. & Colloid Chem.*, 54, 777
 (1950)
- 3) Harris, G.M. : *Trans. Faraday Soc.*, 57, 716 (1951)
- 4) Hougen, O.A., & Watson, K.M. : "Chemical Process
 Principles" p.1019 (1950)
- 5) Hougen, O.A., and Watson, K.M. : *ibid.*, p. 982 ;
 Young, K.H., and Hougen, O.A. : *Chem. Eng. Progr.*,
 46, 146 (1950) ; Hougen, O.A. : *Z. Elektrochem.*, 59
 479 (1953) ; Rogers, J.D. : *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1574
 (1953)
- 6) Holm, V.C.F., and Blue, R.W. : *ibid.*, 44, 107 (1952)

Dependence of the Isotopic Exchange Reaction Rate in Catalytic Bed upon the Rate of Feed Gases

Sadahiro Sakata* and Noriyoshi Morita*

Summary

The rate of the exchange of oxygen atoms between gaseous oxygen and water vapor was examined under various conditions ranging between $487\text{--}598^{\circ}\text{C}$ of temperature and $30.1\text{--}136.1\text{ cc}/\text{sec}$ of feed rate. Cylindrical pellets of height and diameter each equal to 0.2 cm were prepared from the mixture of 1 : 3 of chromic oxide and the Naegi kaolin, and packed in a silica tube of 1.6 cm inside diameter by $23.5\text{--}24.0\text{ cm}$ height. Random dense arrangement of the bed was measured by the pressure drop of the gas flowing through the tube.

The relations between the logarithms of the total exchange reaction rate R and the reciprocal of the temperature T in $^{\circ}\text{K}$ are plotted in the Fig. 3. These plots are for convenience sake, divided into two classes, one belonging to the lower feed rate less than $48\text{ cc}/\text{sec}$ and the other to the higher feed rate above $64\text{ cc}/\text{sec}$. The values of R in these two classes differ by the factor of about 1.3 at lower temperature and 1.6 at higher temperature. These differences are explained by the effects of mass-transfer of the gas film, of longitudinal diffusion of reactants and products, and of the pressure drop through the bed. Mass transfer resistance of the gas film is less than 3% of the overall reaction resistance under the restricted conditions of the experiments. Longitudinal diffusion may contribute a higher percent.

These results are compared with the rate of exchange between hydrogen and deuterium measured by Holm and Blue. The effect of space velocity of the reacting gases on the rate of the exchange is more remarkable than that observed above.

* Faculty of Engineering, Nagoya University.