Raney ニッケル合金触媒によるメタノール分解反応 の速度[†]

清水正隆・武岡 壮

東京農工大学工学部 資源応用化学科^{††}

メタノールオンボードリフォーマーの設計の基礎資料とするために、Raney ニッケル合金触媒上のメタノール分解反応について常圧固定層反応装置を用いて速度論的検討を行った。メタノール分圧 p_{MeOH} 20~70 kPa での初期反応速度 r_1 は

$$r_1 = \alpha p_{\text{MeOH}} / (1 + \beta p_{\text{MeOH}})^2$$

で表された。ここに、 α 、 β は定数である。メタノールの触媒上への吸着が非解離で起こることか示唆された。メタノールの触媒上への吸着が非解離で起こり、吸着メトキシ基からの水素の引き抜き過程が律速段階であるとした反応機構に基づき分解反応速度式を推定した。

反応温度 556~628 K で積分反応器を用いて得られた反応結果について速度解析を行ったところ、反応結果をよく表現するメタノール分解反応速度表式を得た。また、並発する脱水反応の速度はメタノール分圧に一次で表現された。

緒 言

メタノールの水素と一酸化炭素への分解反応の速度論的研究は、古くから反応装置の研究¹⁾、触媒特性の研究^{4,7)} 反応機構の研究¹¹⁾ の一環として行われており、近年ではメタノールオンボードリフォーミング用触媒の開発^{5,6)} およびメタノールのメタン化反応の研究²⁾ の一環として行われ、反応速度式が提案されている。しかし、統一的な速度表式は得られるに到っていない。

著者らは、メタノールオンボードリフォーミングにおいては排気熱の効率のよい回収が重要であり、負荷変動下でのすぐれた動特性を有する反応器が要求されることに着目して、メタノール分解反応用 Raney 型触媒の調製法の検討を行ってきた^{8,9)}。そして、円管の内壁面および円管内部フィン表面を Raney ニッケル合金触媒とした触媒エレメントを試作し、その特性を検討した結果オンボードリフォーミングへの適用に有効であることを見出し報告した¹⁰⁾。メタノール分解反応を工業的に利用する場合、当然メタノール圧が高い条件で反応が行われることになる。上記の速度論的検討のほとんどはメタノール圧が低い条件で行われており、提出された速度式がメタノール圧が高い条件での反応速度式として適用できるかどうかの検討の余地があると思われた。そこで、本研究

ではオンボードリフォーマーの設計の基礎資料としてのメタノール分解反応の速度表式を得ることを目的として、速度論的検討を行った。あわせて、分解反応に併発する脱水反応の速度についても検討を加えた。

1. 実 験

反応は常圧流通式固定層反応器で行った。反応管は内径 15 mm の石英ガラス製で反応管中心軸に外径 4 mm の熱電対保護管を設置したものである。8~10 メッシュの触媒を同じ粒径の破碎石英ガラスで約 100 倍に希釈して反応管に充てんした。反応温度の測定は反応管中心軸に設置したアルメルクロメル熱電対によって行った。反応温度は設定温度に対して 2~3°C 以内に保つことかできた。触媒は 25 wt % Ni-10 wt % Cu-Al 合金を出発原料として、既報⁸⁾ に記した活性化法で調製したものである。触媒成分は Ni-Cu 合金、Cu、Al₂O₃ および助触媒として添加した CaCO₃ (0.055 mmol/g-cat) である。触媒の前処理は 200~350°C の温度範囲で水素を流しながら段階的に昇温し 350°C で 2 時間保持して還元したのち、500°C で 12 時間水素気流中で処理して行った。

微分反応器の条件でメタノール分解反応の初期反応速度について検討したのち、積分反応器の条件での反応結果について速度解析を行った。反応条件はおのおの下記のとおりである。

(1) 微分反応器条件の場合 触媒 0.2 g (充填容積 0.11 mL), $V/F_0^* = 0.55 \sim 1.30 \times 10^{-2}$ s, メタノール分圧

[†] 1988 年 4 月 4 日受理

^{††} 〒184 小金井市中町 2-24-16

20.3～70.9 kPa (希釈ガス：窒素), 反応温度 283°C である。また, 分解反応速度に対する水素および一酸化炭素の影響を調べるために, おおのこのガスを 5.07～15.2 kPa の分圧になるように原料ガスに加えた。このときのメタノール分圧は 30.4 kPa 一定とした。

(2) 積分反応器条件の場合 触媒 0.6 g (充填容積 0.34 ml), $V/F_0^* = 2.88 \sim 11.7 \times 10^{-2} \text{ s}$, メタノール分圧 50.7 kPa, 一酸化炭素分圧 0, 5.07 kPa (希釈ガス：窒素), 反応温度 283～355°C である。

メタノールは市販特級品をそのまま使用し, マイクロフィーダーにより気化器に導入して窒素と混合して反応管に送入した。メタノールに混入した窒素, 水素および一酸化炭素は市販ボンベ入りのものをピロガロールおよびシリカゲルに通して使用した。生成物の分析はガスクロマトグラフィーで行った。液状物は1-プロパノールコールドトラップで捕集し, FIDガスクロマトグラフ(BX-10, 90°C)で, ガス成分はTCDガスクロマトグラフ(活性炭, 80°CおよびMolecular Sieve 5A, 40°C)およびFIDガスクロマトグラフ(Porapak R, 90°C)で行った。

2. 結果および解析

2.1 分解反応速度のメタノール分圧依存性

分解反応速度のメタノール分圧依存性を調べるために, 反応温度 283°C, 微分反応器条件下で原料中のメタノール分圧 (p_{MeOH}) を変化させて初期反応速度 (r_i) を求めた。なお, 本実験条件下では分解反応以外の反応は無視できた。Fig. 1 に初期反応速度の分圧依存性を示した。Fig. 2 は p_{MeOH} に対して $(p_{\text{MeOH}}/r_i)^{1/2}$ をプロットしたものである。両者の間に良好な直線関係が認められるので, r_i は次式で表される。

$$r_i = \alpha p_{\text{MeOH}} / (1 + \beta p_{\text{MeOH}}) \quad (1)$$

ここに, α , β は定数である。

Eq. (1) はメタノールの触媒上への吸着が非解離で起こることを暗示する。

Inui ら³⁾ はシリカ担持ニッケル系触媒を用いてメタノール分解反応を行い, 高メタノール分圧 (50 kPa 以上) における反応速度の低下を認めており, その原因を吸着メタノールによる反応阻害であるとしている。

2.2 分解反応速度に対する水素および一酸化炭素の影響

原料に水素および一酸化炭素を添加した場合の初期反応速度を求め, Fig. 3 に示した。これからわかるように, 一酸化炭素の添加による反応速度の低下は顕著であった。また, 水素の添加によっても反応速度の低下が見られた

* 触媒は粒状合金外表面に 80 μm 程度の厚さで保持された形態であるので, 時間因子は触媒粒子の充填容積基準とした。

Fig. 1 Dependence of the initial rate of methanol decomposition on the partial pressure of methanol $T=556 \text{ K}$

が, 顕著なものではなかった。これらのことは Darby ら¹⁾ および水野ら⁵⁾ の報告と一致する。

ここで, 原料に一酸化炭素を加えた場合, 反応速度の低下がいちじるしく, 分析精度の点で初期速度法による速度解析は不確定さを伴うことがわかった。また装置上の制約から, 反応温度を上昇させて反応速度を求める場合に微分反応器の条件を満たすためには触媒量を減らす必要があった。触媒は不規則破碎の粒状合金 (8～10 メッシュ) の外表面に 80 μm 程度の厚さで保持されたものである。触媒量は触媒粒子の外表面積に比例する。そして, 触媒粒子の粒径は分布をもっている。したがって, 反応に供する触媒粒子数が減少するにつれて触媒量の変動が大きくなり, それに伴って測定される反応速度の値の不確定性も増大すると考えられた。このことから, 本実験の温度範囲にわたって初期速度法による速度解析を行うことは困難であると思われた。そこで, 以下に示す積分反応器による反応結果について速度解析を行い, 速度表式を得ることを試みた。

2.3 積分反応器による反応結果

反応器入口のメタノール分圧 (p_{MeOH}^0) を 50.7 kPa 一定とし, 入口一酸化炭素分圧 (p_{CO}^0) 0 および 5.07 kPa, 反応温度 283, 301, 319, 337 および 355°C で反応を行った。生成物は水素, 一酸化炭素および分解反応に並発する脱水反応によるジメチルエーテル, 水のほかメタンおよび二酸化炭素であった。反応器の入口と出口における炭素基準の物質収支は 5% 以内で一致した。H₂ と CO の生成モル比は分析誤差の範囲内で 2 とみなすことができた。また, CH₄ と CO₂ の収率を合わせた値は本実験の範囲では 1% 以下であった。以下では分解反応および脱水反応

Fig. 2 Relationship between $\sqrt{(P_{\text{MeOH}}/r_i)}$ and P_{MeOH}

Fig. 3 Effects of the addition of carbon monoxide or hydrogen on the initial rate of methanol decomposition $T=556\text{ K}$, $P_{\text{MeOH}}=30.4\text{ kPa}$

の進行の尺度として、それぞれ一酸化炭素およびジメチルエーテルの収率を用いることとする。ここで、収率は次式によって算出されたものである。

$$\text{Yield}[-] = \frac{(\text{Product formed} [\text{mol/s}])}{(\text{Methanol fed} [\text{mol/s}])} \times (\text{Carbon number of product}) \quad (2)$$

Figs. 4~7は時間因子 (V/F_0) に対して、一酸化炭素およびジメチルエーテル (DME) の収率をプロットしたものである。CO および DME の収率は V/F_0 とともに増大した。CO を原料に添加した場合、添加しない場合に比べて CO 収率が低く分解反応が抑制されることが認められる (Figs. 4, 6)。Fig. 8 ($P_{\text{CO}}=0$ の場合) および Fig. 9 ($P_{\text{CO}}=5.07\text{ kPa}$ の場合) はメタノール転化率に対して CO および DME の収率をプロットしたものである。おのおのの相関に直線関係が認められ、反応温度によらず 1 本の直線で相関された。

Fig. 4 Dependence of CO yield on V/F_0
 $P_{\text{MeOH}}^0=50.7\text{ kPa}$

Fig. 5 Dependence of CH_3OCH_3 yield on V/F_0
 $P_{\text{MeOH}}^0=50.7\text{ kPa}$

2.4 メタノール分解反応の速度式の推定および速度解析

(1) 反応速度式の推定 分解反応の素過程として、メタノールがまず解離して触媒上に吸着し、水素が逐次引き抜かれていくというスキームが提出されている^{4,5,11)}。また、メタノールの吸着過程に関して、非解離で触媒上に吸着するとした提案もなされている⁶⁾。2.1での初期反応速度の検討において、本実験条件下では非解離でのメタノールの吸着が起こることが示唆された。メタノールの分解反応が以下に示す素過程からなると仮定し、反応速度式の推定を試みた。ここで、メタノールの吸着過程以外の素過程および反応の律速段階はすでに提案されているもの¹¹⁾である。

Fig. 6 Dependence of CO yield on V/F_0 in the presence of CO in the reactant
 $p_{\text{MeOH}}^0 = 50.7 \text{ kPa}$, $p_{\text{CO}}^0 = 5.07 \text{ kPa}$

Fig. 7 Dependence of CH_3OCH_3 yield on V/F_0 in the presence of CO in the reactant
 $p_{\text{MeOH}}^0 = 50.7 \text{ kPa}$, $p_{\text{CO}}^0 = 5.07 \text{ kPa}$

ここに、(g)および(a)は気相および吸着相を表す。 k 、 K_j はそれぞれの過程の反応速度定数および吸着平衡定数である。 θ_j を吸着種 j によって占有される活性点の割合とし、Eq. (5)の過程を律速段階とすると反応速度 r_1 は次式で表される。

$$r_1 = k \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \theta_{\text{H}} \quad (10)$$

他の過程は部分平衡状態にあるとすれば次の式が成り立つ。

Fig. 8 CO and CH_3OCH_3 yield vs. methanol conversion $p_{\text{MeOH}}^0 = 50.7 \text{ kPa}$

Fig. 9 CO and CH_3OCH_3 yield vs. methanol conversion $p_{\text{MeOH}}^0 = 50.7 \text{ kPa}$, $p_{\text{CO}}^0 = 5.07 \text{ kPa}$

$$\theta_{\text{CH}_3\text{OH}} = K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} (1 - \sum_j \theta_j) \quad (11)$$

$$\theta_{\text{CH}_3\text{O}} = K_1 K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} (1 - \sum_j \theta_j) / \theta_{\text{H}} \quad (12)$$

$$\theta_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} (1 - \sum_j \theta_j) \quad (13)$$

$$\theta_{\text{H}} = K_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} (1 - \sum_j \theta_j) \quad (14)$$

$$1 - \sum_j \theta_j = 1 - (\theta_{\text{CH}_3\text{OH}} + \theta_{\text{CH}_3\text{O}} + \theta_{\text{CH}_2\text{O}} + \theta_{\text{CHO}} + \theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{H}}) \quad (15)$$

ここに、 p_{MeOH} 、 p_{CO} 、 p_{H_2} はそれぞれメタノール、一酸化炭素および水素の圧力である。素過程Eqs. (6), (7)が迅速¹¹⁾であり $\theta_{\text{CH}_2\text{O}}$ および θ_{CHO} が $\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 、 $\theta_{\text{CH}_3\text{O}}$ 、 θ_{CO} 、 θ_{H} にくらべて無視しうほど小さいと仮定すると、Eq. (15)は次式のように書き換えられる。

$$1 - \sum_j \theta_j = 1 - (\theta_{\text{CH}_3\text{OH}} + \theta_{\text{CH}_3\text{O}} + \theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{H}}) \quad (16)$$

Eqs. (10)～(14)およびEq. (16)から次式が導かれる。

$$r_1 = k K_1 K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} / \{1 + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + K_{\text{H}_2}^{1/2} (1 + K_1 K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} / K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}) \times p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}\}^2 \quad (17)$$

さらに、反応速度に対する水素の影響が小さい (Fig.

Fig. 10 Plots of $\sqrt{p_{\text{MeOH}}^0 (1-ax)(1+2f_{\text{MeOH}}^0 x)/r_1}$ vs. x
 $a=1.073$

3) ことから, Eq. (17) の分母第 3 項を無視すれば, 次式を得る.

$$r_1 = k_1 K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} / (1 + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}})^2 \quad (18)$$

(2) 速度解析 ξ をメタノールの総括の転化率, x をメタノールの分解反応への転化率, p_{MeOH}^0 , p_{CO}^0 をそれぞれ反応器入口のメタノール分圧および一酸化炭素分圧, f_{MeOH}^0 を反応器入口のメタノールのモル分率とすると, Eq. (18) は次式となる*.

$$r_1 = k_1 p_{\text{MeOH}}^0 (1-\xi) (1+2f_{\text{MeOH}}^0 x) / \{1+2f_{\text{MeOH}}^0 x + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}}^0 (1-\xi) + K_{\text{CO}} p_{\text{MeOH}}^0 x + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}^0\}^2 \quad (19)$$

ここに, $k_1 = k K_{\text{MeOH}}$ である. Figs. 8, 9 に示すように, メタノールの総括の転化率 ξ と分解反応への転化率 x ($\equiv$ CO 収率) は直線関係にあるので,

$$\xi = ax \quad (20)$$

とおくと, Eq. (19) から次式が導かれる.

$$\sqrt{p_{\text{MeOH}}^0 (1-ax) (1+2f_{\text{MeOH}}^0 x)/r_1} = (1/\sqrt{k_1}) \{1 + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}}^0 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}^0 + (2f_{\text{MeOH}}^0 - K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}}^0 a + K_{\text{CO}} p_{\text{MeOH}}^0) x\} \quad (21)$$

Fig. 4 および Fig. 6 に示す x 対 V/F_0 の曲線の図上微分より $dx/d(V/F_0)$ を求めて, 次式により分解反応速度 r_1 を算出した.

$$r_1 = (p_{\text{MeOH}}^0 / RT_0) (dx/d(V/F_0)) \quad (22)$$

Fig. 10 および Fig. 11 はそれぞれ原料に CO を添加しない場合と添加した場合について, x に対して $\sqrt{p_{\text{MeOH}}^0}$

Fig. 11 Plots of $\sqrt{p_{\text{MeOH}}^0 (1-ax)(1+2f_{\text{MeOH}}^0 x)/r_1}$ vs. x
 $a=1.078$

$(1-ax)(1+2f_{\text{MeOH}}^0 x)/r_1$ の値をプロットしたものである. ここで, 上述の図上微分によって反応速度を求める方法は x 対 V/F_0 の適切な曲線を得ること, および微係数を精度よく求めることが要求されるなどの問題点を含むものであり, Figs. 10, 11 のプロットにおいて低温および高温でのバラツキが大きい傾向であった. しかし, いずれのプロットについてもほぼ良好な直線関係が認められており, 分解反応速度式として Eq. (18) が適用可能であると思われる. そこで, 以下の解析法により速度パラメータの推定を行うこととした.

$\sqrt{p_{\text{MeOH}}^0 (1-ax) (1+2f_{\text{MeOH}}^0 x)/r_1}$ 対 x の切片を r , 傾きを δ とし, さらに $S = \delta/r$ とおくと Eqs. (23), (24), (25) を得る.

$$K_{\text{CO}} = \frac{2f_{\text{MeOH}}^0 (S_2 - S_1 + a_2 - a_1) + S_2 a_1 - S_1 a_2}{p_{\text{MeOH}}^0 (S_1 - S_2 + a_1 - a_2) - p_{\text{CO}}^0 (S_1 S_2 + S_2 a_1)} \quad (23)$$

$$K_{\text{MeOH}} = \frac{2f_{\text{MeOH}}^0 - S_1 + K_{\text{CO}} p_{\text{MeOH}}^0}{p_{\text{MeOH}}^0 (S_1 + a_1)} \quad (24)$$

$$k_1 = \frac{1 + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}}^0}{r_1} \quad (25)$$

ここに, a , S , r の添字 1, 2 はそれぞれ原料に, CO を添加しない場合と添加した場合を表す. また, $f_{\text{MeOH}}^0 = 0.5$, $p_{\text{MeOH}}^0 = 5.07 \times 10^4$ Pa, $p_{\text{CO}}^0 = 5.07 \times 10^3$ Pa, $a_1 = 1.073$, $a_2 = 1.078$ である. Fig. 12 は Eqs. (23) ~ (25) から求めた各速度パラメータの値を反応温度に対してプロットしたものである. Fig. 12 の直線の傾きおよび切片より k_1 , K_{MeOH} , K_{CO} は次のように表された.

$$k_1 = 1.92 \times 10^2 \exp(-49500/RT) \quad (26)$$

$$K_{\text{MeOH}} = 4.20 \times 10^{-8} \exp(25400/RT) \quad (27)$$

* 本実験の反応において生成する CH_4 および CO_2 の生成経路は明らかではないが, それらの生成に伴う系のモル数変化が起こることも考えられる. しかし, 両者とも微量であるのでそれによるモル数変化は無視した.

Fig. 12 Temperature dependence of the rate parameters for methanol decomposition

$$K_{CO} = 7.98 \times 10^{-9} \exp(42900/RT) \quad (28)$$

Eqs. (19), (20), (22) を組み合わせて積分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} V/F_0 = & -\{1/(4RT_0 f_{MeOH}^0 a^2 m k_1)\} [4f_{MeOH}^0 (m \\ & + K_{CO} p_{MeOH}^0 + a K_{CO} p_{CO}^0)^2 \ln(1-ax) - a^2 \\ & \times \{(m K_{MeOH} - K_{CO}) p_{MeOH}^0 + 2f_{MeOH}^0 K_{CO} p_{CO}^0\}^2 \\ & \times \ln(1 + 2f_{MeOH}^0 x) + 2af_{MeOH}^0 m \{2f_{MeOH}^0 \\ & + (K_{CO} - a K_{MeOH}) p_{MeOH}^0\}^2 x] \quad (29) \end{aligned}$$

ここで、 $m = 2f_{MeOH}^0 + a$ である。

Fig. 4 および Fig. 5 の実線は Eqs. (26), (27) および (28) により求めた各速度パラメータの値を用いて、Eq. (29) によって計算された結果である。実測値とのよい一致が認められる。また、Fig. 1 および Fig. 3 の実線は上記の速度パラメータの値を用いて Eq. (18) により計算された結果である。Fig. 2 における、実測値を用いた相関から求めた速度パラメータの値は $k_1 = 4.30 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 、 $K_{MeOH} = 1.11 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ であり、Eqs. (26), (27) から得られる値は $k_1 = 4.33 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 、 $K_{MeOH} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ である。

ほぼ良好な一致であるといえよう。また、Fig. 3 に示す実測値を用いた $\sqrt{p_{MeOH}/r_1}$ 対 p_{CO} の相関から求めた K_{CO} の値は $6.1 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ であり、Eq. (28) により得られる値、

* 本実験の温度範囲では反応の平衡定数 K_p は 4.9~3.8 である。

Fig. 13 First order plots for methanol dehydration
 $b = 16.67$, $c = 15.53$

$8.63 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ とおおむね近い値であった。

2.5 メタノール脱水反応速度表式

Fig. 5 からわかるように、脱水反応転化率が低く、初期速度法による速度式の推定は困難である。ここでは実用的観点から、反応結果を表現する脱水反応速度表式を得ることを目的として以下の仮定により速度解析を行った。メタノールの脱水反応は可逆反応*であるが、メタノール分圧に関して一次、不可逆反応であると仮定し、 y を脱水反応へのメタノール転化率、 k_1 を反応速度定数とすると、脱水反応速度 r_1 は次式で表される。

$$r_1 = \frac{p_{MeOH}^0}{RT_0} \cdot \frac{dy}{d(V/F_0)} = k_1 \frac{p_{MeOH}^0 (1-\xi)}{1 + 2f_{MeOH}^0 x} \quad (30)$$

Fig. 8 に示すように、メタノールの総括的転化率 ξ と脱水反応への転化率 y ($\equiv$ DME 収率)、および分解反応へのメタノールの転化率 x と y の間に直線関係が成り立つので、

$$\xi = by \quad (31)$$

$$x = cy \quad (32)$$

とおき、Eq. (30) を積分して次式を得る。

$$\begin{aligned} k_1 V/F_0 = & -\{[(b+c)/b^2] \ln(1-by) \\ & + cy/b\} / RT_0 \quad (33) \end{aligned}$$

Fig. 13 は原料に CO を添加していない場合について、 $-\{[(b+c)/b^2] \ln(1-by) + cy/b\} / RT_0$ を V/F_0 に対してプロットしたものである。ここに、 $b = 16.67$ 、 $c = 15.53$ である。各温度について、原点を通る直線で相関された。このことから、本実験の範囲では脱水反応速度はメタノール分圧に関して一次で表されることがわかった。Fig. 14 は Fig. 13 の直線の傾きから求めた脱水反応速度定数のアレニウスプロットである。Fig. 14 の直線の傾きおよび切片から反応速度定数 k_1 は次のように表された。

$$k_1 = 4.59 \times 10^2 \exp(-72400/RT) \quad (34)$$

Fig. 14 Arrhenius plot of rate constant for methanol dehydration

Fig. 5 および Fig. 7 の実線は Eq. (34) により求めた反応速度定数の値を用いて計算された結果である。実測値とのよい一致が認められる。

結 言

(1) メタノール分圧 20~70kPa でのメタノール分解反応の初期反応速度について検討した結果、初期反応速度は Eq. (1) で表された。メタノールの触媒上への吸着が非解離で起こることが示唆された。

(2) メタノールの触媒上への吸着が非解離で起こり、吸着メトキシ基からの水素の引き抜き過程を律速段階であると仮定した反応機構に基づいて速度式を推定し、速度解析を行った。その結果、Eq. (18) が分解反応速度表式として反応結果をよく表現することがわかった。速度パラメータは Eqs. (26), (27), (28) で与えられた。

(3) 分解反応に並発する脱水反応の速度はメタノール分圧に一次で表されることがわかった。

Nomenclature

a	$= \xi/x$	[-]
b	$= \xi/y$	[-]
c	$= x/y$	[-]
F_0	= reactant flow rate at inlet	[STP m ³ /s]
f_{MeOH}	= molar fraction of methanol	[-]
K_j	= equilibrium constant of adsorption for species j	[Pa ⁻¹]
k_i	= apparent rate constant of decomposition	[mol/(m ³ .Pa.s)]
k_{II}	= rate constant of dehydration	[mol/(m ³ .Pa.s)]
m	$= 2f_{\text{MeOH}}^0 + a$	[-]
p_j	= partial pressure of species j	[Pa]
R	= gas constant	[J/(mol.K)]

r_i	= initial rate of decomposition	[mol/(m ³ .s)]
r_i	= rate of decomposition	[mol/(m ³ .s)]
r_{II}	= rate of dehydration	[mol/(m ³ .s)]
S	$= \delta/r$	[-]
T	= reaction temperature	[K]
T_0	= standard temperature, 273.15K	[K]
V	= packed volume of catalyst in the reactor	[m ³]
x	= methanol conversion toward decomposition	[-]
y	= methanol conversion toward dehydration	[-]
α	= constant in Eq. (1)	[mol/(m ³ .Pa.s)]
β	= constant in Eq. (1)	[Pa ⁻¹]
τ	= intersection of Figs. 10, 11	[(mol ⁻¹ .m ³ .Pa.s) ^{1/2}]
δ	= slope of Figs. 10, 11	[(mol ⁻¹ .m ³ .Pa.s) ^{1/2}]
ξ	= overall methanol conversion	[-]

<Subscripts>

- = in the absence of CO in the reactant
 - = in the presence of CO in the reactant
- superscript
- 0 = inlet of reactor

Literature cited

- Darby, M. and C. Kemball: *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 832 (1957)
- Ido, T., T. Kohmura and S. Goto: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 82 (1984)
- Inui, T., M. Suehiro, S. Yamamoto, K. Ohmura and T. Takegami: *J. Japan Petrol. Inst.*, **25**, 121 (1982)
- Mckee, D.W.: *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2200 (1968)
- Mizuno, K., T. Shu and M. Suzuki: Preprints of the 11th Sekiyu Kagaku Toronkai, p.82 (1981)
- Oku, T., T. Ohnishi, T. Fukushima and S. Ogasawara: Preprints of the 3rd Shi-wan Shokubaikagaku symposium, p.70 (1986)
- Quinn, D.F. and D. Taylor: *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5248
- Shimizu, M. and S. Takeoka: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1986**, 525
- Shimizu, M., K. Kashima, Y. Chiba and S. Takeoka: *ibid.*, **1988**, 881
- Shimizu, M., K. Nobori and S. Takeoka: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 114 (1988)
- Yasumori, I., T. Nakamura and E. Miyazaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1372 (1967)

Kinetic Study of Methanol Decomposition over Raney Nickel Alloy Catalyst

Masataka Shimizu and So Takeoka

Dept. of Applied Chemistry for Resources, Tokyo Univ. of Agr. and Tech., Tokyo 184

Key Words : Chemical Reaction, Reaction Kinetics, Methanol, On Board Reforming, Raney Type Catalyst

To obtain basic data for methanol onboard reformer design, a kinetic study for the decomposition of methanol over Raney nickel alloy catalyst was carried out in a flow reactor at atmospheric pressure. The initial methanol decomposition rate, r_i at a methanol partial pressure, p_{MeOH} , in the range of 20~70kPa, was

$$r_i = \alpha p_{\text{MeOH}} / (1 + \beta p_{\text{MeOH}})^2$$

where α and β are constants.

It was suggested that methanol adsorbed on the catalyst in an undissociative mode. The rate expression for methanol decomposition was assumed on the basis of the postulated mechanism, which involves the undissociative adsorption of methanol as the first step and hydrogen withdrawal from adsorbed methoxy radical as the rate-determining step.

Kinetic analysis was performed for the reaction data obtained in the temperature range of 556~628K by using integral reactor. The results calculated by the assumed rate expression agreed well with the experimental data. For the dehydration of methanol, occurring in parallel with the decomposition, the rate was found to be of first order with respect to the partial pressure of methanol.

~~~~~