用の機構は、本質的に異なる場合のあることが明らかになった。

本研究では、ハロゲン化銀の自由電子をトラップする能力のない、可視光に対する増感色素の減感作用を検討した。一方、メチン鎖の長いシアニン色素で代表される赤外用増感色素は、最低空準位が低く、ポーラログラフ還元半波電位も貴であり、ハロゲン化銀の自由電子をトラップすることができるものと考えられる^{18, 24, 25)}。これら赤外用増感色素の減感作用は、減感色素の減感作用と同じ機構で起こるものと思われる^{24, 25)}。

本研究に興味を示され、発表を許可された当社副社長藤沢 信氏および足柄研究所長古関靖夫氏に感謝する。本研究に対し、討論と有益な助言を与えられた足柄研究所主任研究員上田博造氏に感謝の意を表する。また、実験を手伝っていただいた、足柄研究所協 幸吉氏に感謝する。

24) T. Tamura, H. Hada, *Photogr. Sci. Eng.*, 11, 82(1967).

25) M. Tamura, H. Hada, in "Scientific Photography", H. Sauvenier, ed., Pergamm Press, New York (1962) p. 579.

一酸化炭素の転化反応に用いる工業用円柱状成型触媒の活性

(昭和44年7月24日受理)

笠岡 成光^{*1}・武田 宰^{*2}・笹岡 英司^{*1}・円尾 仁^{*3}

一酸化炭素の低温転化触媒 (CuO-Cr₂O₃-ZnO 系) と、従来の高温転化触媒 (Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系) の活性評価に対して、反応工学的見地から対比・検討するために、いずれも実用円柱状成型物の低温用触媒 (ガードラー G-66 B ; 径 : 0.470 cm, 高さ : 0.423 cm と 0.235 cm) と高温用触媒 (A ; 径 : 0.580 cm, 高さ : 0.546 cm と 0.293 cm, B ; 径 : 0.635 cm, 高さ : 0.549 cm と 0.327 cm) に対し、ガス分圧比 (H₂O/CO) を 4.0 とし、触媒 G-66 B については 135~200°C、触媒 A, B については 300~400°C での微小転化率における常圧定常速度 (r_a) を測定し、これらの解析値から有効係数 (η) を評価した。そして、 r_a に対し各触媒間の形状寸法 (V_p/S_0) の相違による補正を加えて、活性の差異を明確にした。さらにまた、有効係数 (η) の相違による補正を加えた、いわゆる固有活性に対応する速度値 $r_t (=r_a/\eta)$ として、つぎの各関係式を得た。

$$\text{G-66 B} : r_t = 2.85 \times 10^5 \exp(-20,600/R_g T)$$

$$\text{A} : r_t = 1.51 \times 10^4 \exp(-26,700/R_g T)$$

$$\text{B} : r_t = 1.48 \times 10^5 \exp(-27,600/R_g T)$$

1 緒 言

周知のように、一酸化炭素の転化反応 $[\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) ; \Delta H = -9,836 \text{ cal/mol (25°C)}]$ に対する低温活性触媒 (CuO-Cr₂O₃-ZnO 系)¹⁾ が開発されて以来、合成ガスの製造プロセスに最近、新しい進展を見せている。しかし、低温転化触媒についての詳細な報告は森田、土本^{2,3)} のものがある程度で、しかも、反応工学的な見地からの考察に至っては、ほとんど見当たらないようである。

そこで、著者らは従来の高温転化触媒 (Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系)⁴⁾ との活性対比を明確にする資とするために、工業的に用いられている円柱状成型触媒の有効係数を評価し、見かけ転化速度に対して、有効係数ならびに各触媒間の形状寸法の相違による補正を加えて定量的に示した。これらの検討、考察結果について報告する。

2 有効係数の評価

直径 $2R$, 高さ $2L$ の円柱状触媒の有効係数 η の理論解析式

*1 Shigeaki KASAOKA, Eiji SASAOKA 岡山大学工学部 合成化学科 : 岡山市津島。

*2 Osamu TAKEDA 大阪府立大学工学部化学工学科 : 現在、三建化工株式会社。

*3 Hitoshi MARUO 大阪府立大学工学部化学工学科 : 現在、東芝ベックマン株式会社。

1) Girdler Co., *Oil. Gas. Journal*, 61, 106 (1963).

2) 森田義郎, 土本皓二, 山本研一, 工化, 70, 665 (1967).

3) 土本皓二, 森田義郎, 工化, 70, 1473 (1967).

4) 笠岡成光, 岩尾 充, 緒方 勝, 工化, 69, 361 (1966).

は等温1次反応系で、触媒外部表面での移動抵抗⁵⁾ が存在しない場合には次式⁶⁾ で表わされる。

$$\eta = 1 - 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 \cdot k_n^2} \cdot \frac{[(2+r)\phi]^2}{[(2+r)\phi]^2 + j_m^2 + k_n^2 r^2} \quad (1)$$

$$\phi = \left(\frac{V_p}{S_0} \right) \sqrt{\frac{ka}{D_0}} \quad (2)$$

$$j_m : J_0(j_m) = 0, m = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

$$k_n : k_n = (2n-1)\pi/2, n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

$$r = R/L \quad (5)$$

しかし、既報⁷⁾の数値的検討結果からわかるように、(1)式は簡単な球に対する解析式、(6)式^{8,9)}で、極めて精度よく近似相関される^{*4)}ので、(1)式のかわりに(6)式を適用することができる。

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\coth(3\phi) - \frac{1}{(3\phi)} \right], \phi = (V_p/S_0) \sqrt{ka/D_0} \quad (6)$$

そこで、 $(V_p/S_0)_1 > (V_p/S_0)_2$ の V_p/S_0 だけが異なる2個の触媒 (記号 : 1, 2) について考えると、 $\phi_2/\phi_1 = (V_p/S_0)_2/(V_p/S_0)_1 =$

*4 形状寸法 (V_p/S_0) の異なる粒子が複数個混在している場合でも ϕ 中の V_p/S_0 の代りに $\Sigma V_p/\Sigma S_0$ を用うればよい⁷⁾。

5) 笠岡成光, 阪田祐作, 化学工学, 31, 164 (1967); 化学工学協会第2回秋季大会講演要旨集 (昭和43年10月) 39頁。

6) 笠岡成光, 阪田祐作, 三崎一男, 化学工学, 30, 153(1966).

7) 笠岡成光, 阪田祐作, 工化, 69, 2029 (1966); 化学工学, 30, 650 (1966).

8) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916 (1939).

9) A. Wheeler, "Catalysis", edited by P. H. Emmett, Vol. 2, Reinhold Publ. Co., N. Y. (1955) p. 105.

$\beta < 1$ の関係が得られるから、 $\phi_2 = \beta \phi_1$ として、(6) 式と組合わせるとそれぞれの触媒による、外部移動抵抗の無視できる場合の見かけの反応速度 (r_{a1} , r_{a2}) の α 比は次式で表わされる^{4,6,7)}。

$$\alpha = \frac{r_{a2}}{r_{a1}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{(3\beta\phi_1) \coth(3\beta\phi_1) - 1}{\beta^2[(3\phi_1) \coth(3\phi_1) - 1]} \geq 1 \quad (7)$$

したがって、(7) 式の α - β - ϕ ノモグラフ (図1) から、実測値 α に対応する ϕ_1 値を、続いて (6) 式の η - ϕ ノモグラフ (図2) から、この ϕ_1 値に対応する η_1 値を評価することができる。 η_1 値がわかれば、(7) 式の $\eta_2 = \alpha \eta_1$ の関係から η_2 値が求められることになる。

図1 α - β - ϕ ノモグラフ: (7) 式

(1): $\beta = 0.774$ (触媒 A), (2): $\beta = 0.779$ (触媒 G-66 B), (3): $\beta = 0.803$ (触媒 B); (表 2)

図2 η - ϕ ノモグラフ: (6) 式

3 触 媒

活性検討に用いた触媒は、低温転化用の米国ガードラー触媒 ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系; G-66 B)¹⁾ と高温転化用触媒 [$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系; A 社製のもの (A) と B 社製のもの (B)] であり、もとの円柱状のもの ($r \approx 1$) と、これらの断面を平らに削って、高さを低くしたもの、すなわち r 値を大きくしたものを、それぞれ 550°C で3時間、精製・乾燥空気流中で再カ焼し、実験に供した。表1には、それぞれの代表触媒としての転化反応使用後⁴⁾の形状寸法 (後述の解析はこれらの数値に基づいて行なった) などを総括に示した。

4 実 験 方 法

フローシートの大略は図3に示した。反応管は内径 1.0 cm の

*5 $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の転化後の成分は明らかでないが、 $\text{Cu-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ZnCr_2O_4 , CuCr_2O_4) のようであり³⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系の転化後の成分は $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ であることは周知のとおりである⁴⁾。

表 1 活性試験触媒 (転化使用後) の形状寸法

触 媒	記号	$2R$ (cm)	$2L$ (cm)	r (-)	V_p/S_0 (cm)	ρ_a (g/cm ³)	θ^{a3} (-)	V_g^{a3} (cm ³ /g)
G-66 B ($\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系)	1	0.470	0.423	1.11	0.0756	2.26	0.589	0.264
	2	0.470	0.235	2.00	0.0589			
A ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系)	1	0.580	0.546	1.06	0.0945	2.29	0.508	0.216
	2	0.580	0.293	1.98	0.0731			
B ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系)	1	0.635	0.549	1.16	0.1008	1.87	0.618	0.311
	2	0.635	0.327	1.94	0.0809			

a) θ , V_g は再煅焼後 (転化使用前) の試料、10~15 個に対し、水置換法 (約 20 時間浸漬) によって求めた値である。

図3 実験装置

1: CO 発生装置 ($\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$), 2: CO ガスタンク, 3: 脱酸素器 (ピロガロール・カリ液), 4: 精製・乾燥塔 (ソーダライム, 塩化カルシウム, 活性炭, シリカゲル), 5: CO オリフィス流量計, 6: マイクロフイダ [H_2O , 東電機工業(株)製], 7: N_2 (置換用), 8: 精製・乾燥塔, 9: 予熱・ガス混合器, 10: 電気炉, 11: 硬質ガラス反応管, 12: 触媒, 13: 熱電対・温度調節計, 14: 水蒸気除去用冷却器, 15: 乾燥塔 (塩化カルシウム, 過塩素酸マグネシウム), 16: CO_2 測定用 U 字管 (ソーダライム, 塩化カルシウム), 17: 出口ガス・オリフィス流量計

図4 一酸化炭素転化反応の平衡定数: (8) 式

硬質ガラス製である。触媒はそれぞれ 1 個⁶⁾ (表 1) を用いた。ガス分圧比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$) を 4.0 とし、転化温度 (触媒 G-66 B に対しては $135 \sim 200 \pm 2^\circ\text{C}$, 触媒 A に対しては $325 \sim 400 \pm 3^\circ\text{C}$, 触媒 B に対しては $300 \sim 400 \pm 3^\circ\text{C}$) およびガス流速 [$250 \sim 750 \text{ N} \cdot \text{cm}^3 (\text{CO} + \text{H}_2\text{O})/\text{min}$] を変えて、微小転化率における常圧定常速度を水蒸気除去後、生成 CO_2 のソーダライム吸収法によって測定し、反応ガス線速度の影響のない外部移動抵抗の無視できる場合の速度⁶⁾を求め、後述の解析に用いた。

なお、ちなみに、本実験温度における一酸化炭素転化反応の平衡定数 K_p を次式⁴⁾によって算出した値を図4に示したが、本条

*6 それぞれの触媒について、許容誤差内での再現性を確認している。

表2 有効係数 η の解析結果

触媒		G-66 B (CuO-Cr ₂ O ₃ -ZnO 系)				A (Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系)				B (Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系)			
		(CuO-Cr ₂ O ₃ -ZnO 系)				(Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系)				(Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系)			
$(V_p/S_0)_1$	(cm)	0.0756				0.0945				0.1008			
$(V_p/S_0)_2$	(cm)	0.0589				0.0731				0.0809			
β	(-)	0.779				0.774				0.803			
t	(°C)	135	150	175	200	325	350	375	400	300	325	350	400
$r_{a1} \times 10^6$	(mol/cm ³ ·sec)	1.88	3.88	11.35	31.00	1.61	3.20	5.48	9.30	1.38	2.90	5.70	19.00
$r_{a2} \times 10^6$	(mol/cm ³ ·sec)	2.10	4.49	13.65	37.99	1.87	3.86	6.75	11.58	1.66	3.53	6.98	23.40
α	(-)	1.117	1.157	1.203	1.226	1.161	1.206	1.232	1.245	1.203	1.218	1.225	1.232
ϕ_1	(-)	0.91	1.22	1.84	2.44	1.22	1.78	2.39	3.00	2.80	4.06	5.39	8.00
ϕ_2	(-)	0.71	0.95	1.43	1.90	0.94	1.38	1.85	2.32	2.24	3.26	4.33	6.42
η_1	(-)	0.707	0.600	0.445	0.352	0.600	0.456	0.359	0.296	0.313	0.225	0.173	0.119
η_2	(-)	0.790	0.694	0.535	0.431	0.697	0.550	0.442	0.369	0.377	0.274	0.213	0.147
$r_t (=r_a/\eta) \times 10^6$		2.66	6.47	25.51	88.07	2.68	7.02	15.26	31.42	4.41	12.89	32.95	159.66

$$\log K_p = 0.20084 + 2114.7 T^{-1} - 0.98362 \log T \\ + 1.4173 \times 10^{-3} T - 2.4499 \times 10^{-7} T^2 + 2.4717 \times 10^{-11} T^3 \quad (8)$$

件下では、逆反応は無視される。

5 実験解析結果ならびにその考察

図5に1次反応点綴結果の数例を示したが、既報⁴⁾の結果からも、本条件下では擬1次非可逆と見なすことができる。そこで、各触媒による転化速度データならびに既述(2)の手順にしたがって解析・評価した ϕ および η の各値を表2に総括して示した。有効係数 η は一般に比較的小さいことがわかる。図6に $\ln r_{a1}$ 対 $1/T$ の関係を示したように、触媒 G-66 B は低温においても、極めて顕著な活性を示すことがまず知られる。また、触媒 A と B を大略対比すると、見かけ反応速度 r_a は B の方が若干ではあるが寸法が大きいにもかかわらず、A のほぼ2倍になっている。さらに、有効係数 η を考慮に入れ、工学上の真の速度 $r_t (=r_a/\eta)^{*7}$ を考えると、表2の最下欄に併示したように、いわゆる固有活性^{*7}に対応する速度値としては、B の方が A の約5倍も大きいことになる。

さて、3種の触媒間、特に G-66 B と A, B 間では、寸法(V_p/S_0)

図5 1次反応点綴；H₂O/CO (モル比)=4.0

(1): G-66 B ($r=2.00$), 200°C, (2): G-66 B ($r=1.11$), 200°C, (3): B ($r=1.94$), 400°C, (4): A ($r=1.98$), 400°C, (5): A ($r=1.06$), 400°C, (6): B ($r=1.94$), 350°C

*7 厳密には、さらに触媒単位表面積当りの速度(r_t/a)や、単位質量当りの速度(r_t/ρ_a)なども考えるべきであろう⁴⁾が、相互に換算できるので、工学的便宜上、単位容積当りの速度で表わした。したがって、固有活性も単位表面積当りの速度定数(k)で表わすべきであろうが、これに対応する数値として r_t を用いた。

図6 見かけ転化速度(r_{a1})の実測値(表2)；
H₂O/CO (モル比)=4.0

(1): G-66 B ($V_p/S_0=0.0756$ cm), $E_a=16,400$, (2): B ($V_p/S_0=0.1008$ cm), $E_a=20,100$, (3): A ($V_p/S_0=0.0945$ cm), $E_a=19,000$
— $\ln r_a = \text{const.} \exp(-E_a/R_g T)$ —

S_0 がかなり異なっており、この相違が有効係数 η については見かけ速度 r_a に影響を与えるので、少なくとも、同一の形状寸法(V_p/S_0)における活性の対比を行なう必要がある。

V_p/S_0 だけが異なる等質触媒系での同一操作条件下では、(2)式の $\sqrt{ka/D_0}$ は同値と見なすことができるので、実験に供した触媒の V_p/S_0 値と、この実験から求めた ϕ 値(表2)を(2)式に入れると、各触媒、各温度における $\sqrt{ka/D_0}$ 値が算出される。そこで、任意の V_p/S_0 値を持つ触媒の η 値および r_a 値を推算するには、この $\sqrt{ka/D_0}$ 値と任意の V_p/S_0 値を(2)式に入れて得られる ϕ 値に対応する η 値をノモグラフ(図2)から読みとればよいし、続いて $r_a = \eta r_t$ の関係から r_a を求めることができる。表3はこのようなして、それぞれの触媒寸法($V_p/S_0=0.0756, 0.0945, 0.1008$ cm)を基準にして、推算した各値の対比を示したものである。図7はその一例として、同一の V_p/S_0 値(0.0756 cm)における有効係数の温度依存性を対比したものである。

さらに厳密には、同一温度における活性対比を行なう必要があることはいうまでもないが、G-66 B と A, B とでは、相互に本質的に適用温度域が異なるので、実験的に対比することは困難である。すなわち、それは CuO-Cr₂O₃-ZnO 系では、250~300°C 以上では劣化を起こす可能性も示唆される²⁾し、他方、Fe₂O₃-Cr₂O₃ 系では 250°C 以下になると、転化速度は極めて小さくなり、解析値にかなりの誤差を伴うからである。そこで、ちなみに

表 3 同一形状寸法 (V_p/S_0) における各触媒活性対比のための η および r_a の推算値

触 媒	G-66 B (CuO-Cr ₂ O ₃ -ZnO 系)				A (Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系)				B (Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系)				
	t (℃)	135	150	175	200	325	350	375	400	300	325	350	400
$\sqrt{ka/D_e}$ (1/cm)		12.04*	16.14*	24.34*	32.28*	12.91*	18.84*	25.29*	31.75*	27.78*	40.28*	53.47*	79.37*
$\phi(V_p/S_0=0.0756\text{cm})$ (-)		0.91*	1.22*	1.84*	2.44*	0.98	1.42	1.91	2.40	2.10	3.05	4.04	6.00
η (") (-)		0.707*	0.600*	0.445*	0.352*	0.680	0.541	0.432	0.358	0.400	0.292	0.228	0.157
$r_a \times 10^6$ (") (mol/cm ³ ·sec)		1.88*	3.88*	11.35*	31.00*	1.82	3.80	6.59	11.37	1.76	3.76	7.51	25.07
$\phi(V_p/S_0=0.0945\text{cm})$ (-)		1.14	1.53	2.30	3.05	1.22*	1.78*	2.39*	3.00*	2.63	3.81	5.05	7.50
η (") (-)		0.625	0.513	0.372	0.292	0.600*	0.456*	0.359*	0.296*	0.331	0.239	0.185	0.128
$r_a \times 10^6$ (") (mol/cm ³ ·sec)		1.66	3.32	9.49	25.72	1.61*	3.20*	5.48*	9.30*	1.46	3.08	6.10	20.44
$\phi(V_p/S_0=0.1008\text{cm})$ (-)		1.21	1.63	2.45	3.25	1.30	1.90	2.55	3.20	2.80*	4.06*	5.39*	8.00*
η (") (-)		0.602	0.489	0.352	0.277	0.575	0.434	0.340	0.280	0.313*	0.225*	0.173*	0.119*
$r_a \times 10^6$ (") (mol/cm ³ ·sec)		1.60	3.16	8.98	24.40	1.54	3.05	5.19	8.80	1.38*	2.90*	5.70*	19.00*

* 本実験試料 (表 1) によるデータならびにその解析値 (表 2) であり, その他はこれらの解析値 (*) に基づいて, それぞれ推算した値である。

図 7 同一の形状寸法 ($V_p/S_0=0.0756\text{cm}$) における有効係数 (η) の対比 (表 3)

(1): G-66 B (実測値), (2): A (推算値), (3): B (推算値)

図 8 固有活性 (r_t) の評価値 (表 4)

(1): G-66 B; (9) 式, $E_t=20,600$, (2): B; (11) 式, $E_t=27,600$, (3): A; (10) 式, $E_t=26,700$

形状寸法に無関係である, いわゆる真の速度^{*7} (表 2) の温度依存性 [$r_t=\text{const. exp}(-E_t/R_g T)$] を (9)~(11) 式のように, 各

$$\text{G-66 B: } r_t = 2.85 \times 10^5 \exp(-20,600/R_g T) \quad (9)$$

$$\text{A: } r_t = 1.51 \times 10^4 \exp(-26,700/R_g T) \quad (10)$$

$$\text{B: } r_t = 1.48 \times 10^5 \exp(-27,600/R_g T) \quad (11)$$

触媒系に対して求め, これらの式から, それぞれ活性化エネルギー E_t ^{*8} が全温度域で一定として, r_t を外挿・内挿的に推算し, これらの値を表 4 および図 8 に示した。すなわち, 固有の活性は G-66 B が A, B のおよそ $10^2 \sim 10^3$ 倍以上も著大であることが知られる。

表 4 同一温度における各触媒活性対比のための r_t の推算値

媒 触	$r_t (=r_a/\eta)$ (mol/cm ³ ·sec)		
	G-66 B (CuO-Cr ₂ O ₃ -ZnO 系) $r_t = 2.85 \times 10^5 \exp(-20,600/R_g T)$	A (Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系) $r_t = 1.51 \times 10^4 \exp(-26,700/R_g T)$	B (Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ 系) $r_t = 1.48 \times 10^5 \exp(-27,600/R_g T)$
温度(°C)			
135	2.66×10^{-6} *	7.60×10^{-11}	2.47×10^{-10}
150	6.47×10^{-6} *	2.44×10^{-10}	8.24×10^{-10}
175	2.55×10^{-5} *	1.43×10^{-9}	5.14×10^{-9}
200	8.81×10^{-5} *	6.98×10^{-9}	2.64×10^{-8}
300	3.95×10^{-3}	9.91×10^{-7}	4.41×10^{-6} *
325	8.39×10^{-3}	2.68×10^{-6} *	1.29×10^{-5} *
350	1.68×10^{-2}	7.02×10^{-6} *	3.23×10^{-5} *
375	3.20×10^{-2}	1.53×10^{-5} *	7.36×10^{-5} *
400	5.79×10^{-2}	3.14×10^{-5} *	1.60×10^{-4} *

* 本実験解析値 (表 2, 下欄の r_t) であり, その他はこれらの解析値 (*) に基づいて求めた $r_t=\text{const. exp}(-E_t/R_g T)$ の関係式から, それぞれ推算した値である。

*8 既述^{*7}のように, 真の反応活性化エネルギー (E_t) も, 厳密には $k=\text{const.}(-E_t/R_g T)$ から求めるべきであろうが, 便宜上, r_t からの値で表わした。

ともかく, 実用的には特に触媒の機械的強度, 操作圧力損失などが問題になるであろうが, 固有活性をさらに有効に利用できるように, すなわち有効係数を増大させるように, 成型技術の問題, 形状寸法の合理的決定の問題などの併慮が強く望まれるようである。

使用記号

a : 触媒見かけ単位容積当りの内部表面積	[cm ² /cm ³]
coth : 双曲線関数	
D_0 : 触媒内部有効拡散係数	[cm ² /sec]
E_a : 見かけの反応活性化エネルギー	[cal/mol]
E_t : 真の反応活性化エネルギー	[cal/mol]
F : 一酸化炭素の容積 (NTP) 供給速度	[cm ³ /sec]
J_0 : 第 1 種ベッセル関数	
K_p : 一酸化炭素転化反応・平衡定数	[—]
k : 反応速度定数	[cm/sec]
ka : 触媒見かけ容積当りの反応速度係数	[1/sec]
L : 触媒 (円柱) の高さの半分	[cm]
R : 触媒 (円柱) の半径	[cm]
R_g : ガス定数	[cal/mol·°K]
r_a : 触媒の単位見かけ容積あたりの見かけ反応速度	[mol/cm ³ ·sec]
r_t : 真の反応速度, $=r_a/\eta$	[mol/cm ³ ·sec]
S_0 : 触媒 1 個当りの見かけ外部表面積	[cm ²]
T : 温度	[°K]

t : 温度	[°C]	α : 見かけ反応速度比, $=r_{a2}/r_{a1}$	[-]
V_g : 触媒単位質量当りの細孔容積	[cm ³ /g]	β : 形状寸法比, $=(V_p/S_0)_2/(V_p/S_0)_1$	[-]
V_p : 触媒 1 個当りの見かけ容積	[cm ³]	r : 触媒 (円柱) の径高比, $=R/L$	[-]
x : 一酸化炭素の転化率	[-]	θ : 触媒内部空隙率	[-]
η : 触媒有効係数	[-]	ρ_a : 触媒見かけ密度	[g/cm ³]
ϕ : 形状相関・修正 Thiele モジュラス	[-]		

銅・亜鉛系触媒を用いた一酸化炭素転化反応の反応速度式^{*1,*2}

(昭和 44 年 7 月 2 日 受理)

土本 皓二・小田 康博・森田 義郎^{*3}

銅・亜鉛系の触媒を用いた場合の, 200°C 前後の低温での一酸化炭素転化反応について, ガス拡散の影響および初速度の各成分ガス分圧依存性などを調べた。

反応は通常の常圧流通式反応器を用い, 反応温度は 155~230°C で測定した。また, 触媒は Girdler G-66 B 触媒を使用した。

その結果, ガス拡散の影響は反応温度が 200°C 以下ではほとんど無視できることがわかった。また, 初速度におよぼす各成分ガスの分圧の影響は Langmuir-Hinshelwood 機構を仮定して導びかれた式, (1) 式ですべてうまく整理することができた。

$$r = k \cdot \frac{\sqrt{K_{CO}P_{CO}} \cdot K_{H_2O}P_{H_2O} - 1/K_p \cdot \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}} \cdot K_{CO_2}P_{CO_2}}{(1 + \sqrt{K_{CO}P_{CO}} + K_{CO_2}P_{CO_2})(1 + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}} + K_{H_2O}P_{H_2O})} \quad (1)$$

そしてさらに, この (1) 式の持つ意味について, 二, 三の検討を加え, (1) 式が妥当であることを見出した。

1 緒 言

一酸化炭素転化反応用の触媒としては, 通常, 鉄・クロム系の触媒が用いられているが, 近年になって, 200°C 前後の低温で活性のある銅・亜鉛系の触媒が開発され, おもにアンモニア工業などで漸次利用され始めている。しかしながら, この銅・亜鉛系の触媒に関する研究例は非常に少なく, 反応機構などについてはほとんど解明されていない。

本報においては, この銅・亜鉛系触媒を用いた, 200°C 前後の低温における一酸化炭素転化反応について, ガス拡散の活性におよぼす影響, 各成分ガス分圧と活性との関係などについて調べた。そしてその結果をもとにして, いくつかの仮定を設けた上で, 反応機構推察の手掛りとなり得るような速度式を導入した。

2 実 験

2.1 触 媒

触媒はケメトロン社製 Girdler G-66 B 触媒 (3/8"×3/8" 錠剤) を一定の大きさに粉砕, 整粒して用いた。触媒量は 0.10~0.30 g を使用し, これに同一粒径の α -アルミナ^{*4}を加えて, 触媒量の全量を常に 0.6 g 一定とした。また, 触媒層上部には予熱層として, 同一 α -アルミナ約 2 g を設置した。なお, 希釈剤および予熱剤として用いた α -アルミナについては, それ自身はい

かなる条件においても活性を示さないことを確認した。

2.2 反応装置および方法

活性の測定は図 1 に示すような, 常圧流通式反応器を用いて行なった。反応管は内径 10 mm のバイレックスガラスで, 触媒はシリカウールでとめた。反応温度は水銀温度計を直接触媒中に挿入して測定した。また, 分圧の調整は窒素を不活性ガスとして行なった。

図 1 反 応 装 置 図

触媒は活性測定前に 250°C で 1.5 時間, [CO+N₂] ガスを通じてその活性化を行なった。なお, 本実験においては, 触媒の活性化条件を一定に保つことにより, ほぼ完全な再現性が得られた。

2.3 一酸化炭素吸着量の測定

一酸化炭素の吸着量は通常の定容吸着装置を用いて測定した。吸着量測定に際しては, 触媒の前処理として, 250°C で 2 時間水素による還元を行ない, さらにその温度で 5 時間脱気して, 水素や水蒸気などの吸着ガスを脱離させた。

2.4 結果の表示法

本実験の条件では, 副反応はまったく起こっていないことが確

*1 この報文を「一酸化炭素転化用低温活性触媒の研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 土本皓二, 森田義郎, 工化, 70, 1473 (1967)。

*3 Koji TSUCHIMOTO, Yasuhiro ODA, Yoshiro MORITA 早稲田大学理工学部応用化学科: 新宿区西大久保。

*4 α -アルミナは市販の活性アルミナを 1100°C で 4 時間結成して得た。

1) 森田義郎, 土本皓二, 燃協誌, 46, 802 (1967)。