

一酸化炭素メタン化反応の速度論的研究

宇井 誠*, 森田 徳義*

Kinetic Studies of Carbon Monoxide Methanation

Makoto U₁* and Noriyoshi MORITA*

(Received September 17, 1977)

In order to obtain rate equation or equations for carbon monoxide methanation which can be applied to get criteria for designing packed bed reactors, methanation of medium concentrations of carbon monoxide in pure hydrogen was investigated.

Capillary flowmeters were designed and calibrated based on the Poiseuille's equation with Hagenbach's correction and applied to make up gas mixtures for reactions and to measure their flow rates under fluctuating temperature and pressure.

The rates of methanation were measured in both differential and integral reactions. The integral reaction data were analyzed by both numerical differentiation of the data and analytical integration of an assumed rate equation. No one rate equation could be identified as a best fitting equation from the statistical point of view. After a mechanistic consideration, a type of rate equation as $-R_{A,m} = kp_A / (1 + K_A p_A - K_R p_R)^2$ was selected as the best fitting one. It includes the driving and self-inhibiting effect of carbon monoxide (A) and promoting effect of methane (R) including water (S) which is produced along with R.

1. 緒言

反応操作条件と反応速度の関係を表わすことのできる反応速度式の設定は、反応器設計の前提として必要条件であるが、簡単な均一系反応を除いては反応機構の上から理論的に設定することができないので、実験的観測にともなう統計論的に取扱われている。特に固体触媒反応は、界面反応であることのほかに不均一系反応であることにともなう物質と熱の移動の影響が重って、反応速度の取扱いが複雑である。

この研究においては、固体触媒充填層反応器設計の精

度をミニプラント実験によって確かめるための代表反応とする目的で、ニッケル触媒による一酸化炭素のメタン化を微分および積分両反応から実験し、反応速度式の設定を検討した。

一酸化炭素のメタン化は、水素ガス中に含まれている酸化化合物の除去と、SNGの熱量増加の2つの目的で行なわれ、ニッケルおよびルテニウムが主要な触媒とされている。この反応の熱化学および熱力学的特性、反応機構、および種々の触媒の組成および性質についてはMillsら¹⁾の総説、SNG製造工程におけるこの反応の特性についてはSeglin²⁾の報文などがあるが、速度論的

*工業化学科(Department of Industrial Chemistry)

には多くの研究がなされているにもかかわらず、相互に著しく異なった結果しか得られていない。

2. 従来の研究

今まで発表されている一酸化炭素のメタン化反応速度

に関する研究において、触媒にニッケルまたはルテニウムを使用し、結果が反応速度式として示されている報文の中の主要なものをあげると Table 1. のようである。ただし、表に示した速度式は、速度の単位を事項欄に記

Table 1 Literature Survey for CO Methanation Kinetics

A=CO, B=H₂, D=CO₂, R=CH₄, S=H₂O

No.	Catalyst		Process Conditions			Rate Equation			Literature
	Specification	Size	Feed Composition %-A	Pressure atm	Temperature °C	$R_{j,m}$: mol-j/hr·g-cat	$R_{j,m}$: mol-j/sec·g-cat	$R_{j,v}$: mol-j/sec·cc-cat	
1	Harshaw Ni-88	1/8"×1/8" cylinder	20-45	1	300-350	$+R_{j,m}=p_A p_B^2 / (1.26 + A p_A + D p_D - 2.57 p_R)^4$ $A=2.32-0.014t$, $D=0.0074t-1.85$, $t^{\circ}\text{C}$			1)
2	Engelhard 0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1/8"×1/8" cylinder	25-50	1-21.4	220-270	$-R_{j,m}=k p_B^{1.55} p_A^{-0.15}$ $k=0.016 \text{ mol/hr} \cdot \text{g} \cdot \text{atm}^{1.4} (222^{\circ}\text{C})$			10)
3	Union Carbide Ni-1049-24	1.6mm extrude	~8*	1-100	260-480	$+R_{j,m}=0.725 p_A^{-0.75} p_B^{0.12} p_D^{0.75} p_R^{-0.55}$ Rate is constant above 300°C			18)
4	5% Ni/Al ₂ O ₃ granular prepared		7-55	1	240-280	$-R_{j,m}=k p_B^{0.77 \pm 0.04} p_A^{-0.51 \pm 0.08}$ $k=2.5 \times 10^4 \exp [(-25000 \pm 1200) / R_g T]$			21)
5	10% Ni/MgAl ₂ O ₄ 0.3-6.5mm granular prepared		0.02-10	1-15	200-294	$-R_{j,m}=k p_B^{0.15} / (1 + K_A p_A / p_B)^{0.5}$ $k=2.1 \times 10^5 \exp (-23360 / R_g T)$ $K_A=1.0 \times 10^{-5} \exp (16650 / R_g T)$			19)
6	Girdler G-65 25% Ni/Al ₂ O ₃	0.35-0.42mm crushed	0.22-2.38	1	170-210	$-R_{j,m}=k p_A / (1 + K_A p_A)^2$ $k=2.09 \times 10^5 \exp (-10100 / R_g T)$ $K_A=4.56 \times 10^{-4} \exp (12400 / R_g T)$			7)
7	Engelhard 0.5% Ru/Al ₂ O ₃	1/8"×1/8" cylinder	0.0505- 0.3450	1	175-275	$-R_{j,v}=k p_A$ $k=5.58 \times 10^{12} \exp (-37200 / R_g T)$			17)
8	Harshaw Ni-0104T	1/8"×1/8" cylinder	0.0505- 0.9100	1	150-300	$-R_{j,v}=k p_A^{0.7}$ $k=7.07 \times 10^2 \exp (-15820 / R_g T)$			16)

*Complex mixtures

載した3種に限定し、かつ相互の比較に便宜にするために、原報と異なる表式となっているものもある。一酸化炭素含有率が大きく、H₂/CO比の小さい反応ガスの場合には、一酸化炭素転化反応および遊離炭素の生成などの副反応を伴うために結果が複雑となる。Saletore ら (Table 1. No.3) は、SNG 製造工程において遭遇するような炭酸ガスおよび水蒸気含有率の大きい反応ガスについて研究し、一酸化炭素転化反応の影響が顕著なことを、および工業触媒としては比較的小さい1.6mmの押出し成形触媒を用いたにもかかわらず粒子内輸送の影響が顕著となることによって、300°C以上ではほとんど一定の反応速度に止まることを示した。

一酸化炭素含有率が小さく反応温度300°C以下においては上記の副反応は起こらず、通常の反応操作条件下においては単純反応となって取扱いが簡単であるにもかかわらず、Table 1. のNo.5~8に示すように結果が著しく異なっている。この原因は、一酸化炭素濃度が反応に対する推進力として作用する反面、触媒活性点への吸着のために強い妨害作用をもつことによると考えられるが、微量成分を取扱う実験上の問題点および生成する微量のメタンおよび水蒸気の効果について考慮されていないことも原因として考えられる。

反応速度式の設定およびその中の速度パラメータの決

定については、1960年代に多くの研究がなされ、それらについての総説や解説が発表されている^{12,14)}。反応速度式と反応速度実験値とのシミュレーションからパラメータ最適値を決定するには、実験値が微分反応速度であるか積分反応速度であるか、後者の場合にはその微分によって微分反応速度を得るか反応速度式を積分するかの3つの方法が用いられる^{13,15)}。本研究においてはこれらすべての方法を試みて、その特長および欠点を検討した。

3. 反応速度実験装置および実験方法

Fig.1は反応装置の概要である。反応ガスはそれぞれ減圧弁 (PR)、流量調節器 (FC)、流量計 (FM) を通った後混合され、一部をニードルバルブ (NV) を通して排気することより反応器への流量を調節し、圧力計 (PG) および混合ガス流量計 (FMC) を通って反応器へ送る。流量計 (FM) 以下はすべてガラス製である。

反応器 (R) には、初め Fig.1 の右端に示す構造の内径12mm、内部に外径5mmの熱電対孔のある装置を使用した。温度上昇はほとんど認められなかったため、その後は内径6mm、肉厚1.0mmの管に熱電対を外部に接触させて使用した。反応器内は触媒層 (K) の上下に同じ粒径のガラス破砕粒を充填し、全体をスズのメタルバス (M) に浸し、これを温度調節器 (TR) で調節した電気炉 (EF) に入れた。反応後のガスは、ドライエライ

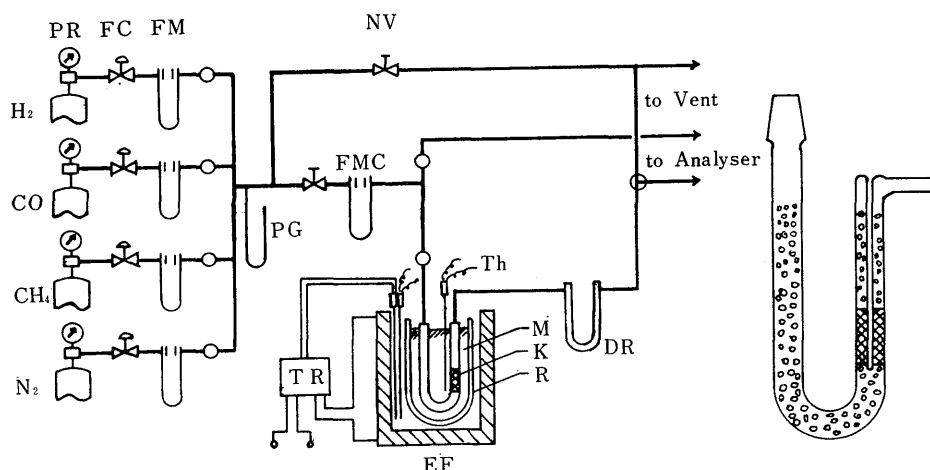


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

トを充めU字管 (DR) を通した後、分析計へ通した。

一酸化炭素およびメタンは高千穂商事の純度それぞれ 99.5% 以上のものである。水素ガスは市販の純水素であるが、分析計の感度を最高にしても水素以外は認められなかった。分析には日立ガスクロマトグラフ 023 を用い、モレキュラシーブ 5 A のカラム内径 3mm × 2m を 40°C において使用した。キャリアにヘリウムを用いると、分析ガスに多量の水素が含まれているときには異常ピークが現われメタンのピークに影響することがわかったので、水素をキャリアに使用した。キャリアがヘリウムのときに水素の異常ピークの発生することは文献⁹⁾にも見出された。

触媒は Girdler の低温メタン化用触媒 G-65 を破砕し、2380/1680/1190/840/590 μ ふるいにより 4 種の粒径に分けたものである。この触媒は、Girdler 社のデータシートによれば、20-25wt% Ni/γ-アルミナである。1190/840 μ 触媒について実測した充填密度 $\rho_B = 0.908 \text{ g/cc-bed}$ 、粒子密度 $\rho_p = 1.506 \text{ g/cc-particle}$ 、固体密度 $\rho_s = 2.78 \text{ g/cc-solid}$ であって、従って空隙率 $\varepsilon = 1 - \rho_B / \rho_p = 0.397$ 、空孔率 $\varepsilon_p = 1 - \rho_p / \rho_s = 0.458$ である。反応速度実験の大部分は、1190/840 μ の触媒 0.75 g に、その 1/2 量の同サイズのガラス粒子を加えて使用し、200°C、大気圧において行った。

4. 流量計の設計と較正

Fig. 2 は毛細管流量計の構造の概要である。毛細管の長さが 10cm 程度以下で足るときは直管を使用した。毛細管の内径 $d(\text{cm})$ および長さ $l(\text{cm})$ を Poiseuille 式によって決定して流量計を製作し、湿式ガスメータ (品川製作所実験用 WK0.5B 型) で較正し、これを Hagenbach の補

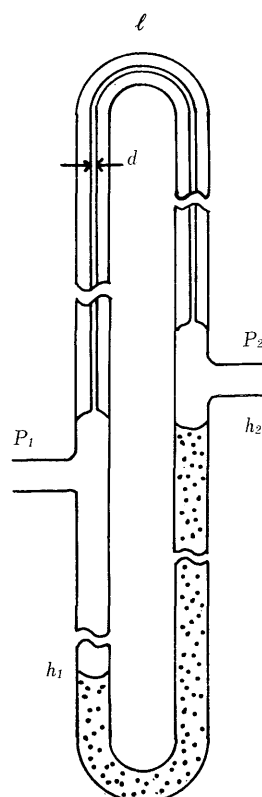


Fig. 2 Capillary flowmeter.

正を加えた次の式(1)によって整理し、圧力および気温変化に対する補正と、混合ガスの流量測定に使用した。

$$P_c = P_1 - P_2 = \frac{128l}{\pi d^4} (\mu v) + \frac{16b}{\pi^2 d^4} (\rho v^2) \text{ dyne/cm}^2 \quad (1)$$

ただし, P_c は流量計における圧力降下, μ , ρ , および v は毛細管中央部での温度 $t(^{\circ}\text{C})$, 圧力 $P_m(\text{mmHg})$ における流体の粘度 (poise), 密度 (g/cm^3), および体積流量 (cm^3/sec) である。式 (1) の右辺第 2 項の b は補正因子であって, Hagenbach は $b=0.79$ としたが, Erk⁹⁾ の研究によれば 1 よりも大きい値であって, 流路と毛細管の接続端が球面状のときには $b=1.2$ が用いられている。

毛細管に使用したガラス (パイレックス) の線膨張係数は $3.0\sim 3.6\times 10^{-6}$ であって, d および l に対する気温変化の影響は無視できる。従って, 式 (1) を Table 2 の式 (iii) のように表わせれば, 係数 b_1 , b_2 は流量計の構造のみによって決まる定数であって, 式 (iv) のように表わされる。層流の条件をレイノルズ数 $\text{Re}=4\rho v/\pi\mu d<2300$ とすれば, Table 2 の式 (i) の条件が得られる。また, 圧

Table 2 Design Criteria for Capillary Flowmeter

$d>5.536\times 10^{-4}\rho v/\mu$ cm	(i)
$l/d^4=24.07\rho_1\Delta h/\mu v$ cm^{-8}	(ii)
$P_c=b_1\mu v+b_2\rho v^2$ mmHg	(iii)
$b_1=0.03056l/d^4$ mmHg $\cdot\text{sec}^2/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ $b_2=0.001362/d^4$ mmHg $\cdot\text{sec}^2/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	(iv)

力降下を差圧計内の液体の密度 ρ_l と高度差 $\Delta h=h_2-h_1$ により $P_c=\rho_l g\Delta h$ と置けば, Poiseuille 式は式 (ii) で表わされる。ゆえに, 必要な流量範囲について式 (i), (ii) により d および l を決定して流量計を作り, それについて v vs. Δh , t , P_m の関係を実験し, 式 (iii) に代入して最小二乗法により係数 b_1 , b_2 を決定した。気体の圧縮性の影響および流量の一部において層流限界を越す場合があることの影響は, 係数 b_1 , b_2 に実験値を用いることによって吸収できる。

Table 2 の計算に必要な粘度および密度の計算式を Table 3 に示した。気体粘度は, 臨界温度以上かつ臨界

Table 3 Temperature Dependences of Viscosities and Densities

$$\mu = c_0 + c_1 t + c_2 t^2 \text{ poise} \quad (\text{v})$$

$$\rho = 0.3594 \rho_0 P_m / (273.15 + t) \text{ g/cm}^3 \quad (\text{vi})$$

$$\rho_l = 0.9627 - 0.000673 t \text{ g/cm}^3 \quad (\text{vii})$$

gas	N ₂	H ₂	CO	CH ₄
$c_0 \times 10^4$ poise	1.6599	0.8413	1.6687	1.0188
$c_1 \times 10^6$ poise/ $^{\circ}\text{C}$	0.4517	0.1451	0.4580	0.3247
$c_2 \times 10^8$ poise/ $^{\circ}\text{C}^2$	-0.0251	-0.0043	-0.0281	-0.0147
$\rho_0 \times 10^3$ g/cm ³	1.25055	0.08988	1.2504	0.7168

圧の 1/10 程度以下では, 圧力によってほとんど変化しない特長があるので, Chapman-Enskog 理論式⁹⁾により種々の温度に対して計算し, これを式 (v) に示す 2 次多項式で表わして使用した。混合ガスの粘度は, 各単体ガスの粘度から Wilke の半理論式⁹⁾

$$\mu_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \left[y_i \mu_i / \sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij} \right]$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (2)$$

によって計算した。ただし, n は混合ガス中の成分の数, y はモル分率, M は分子量で, 添字 i , j は成分 i , j ($i=j$ を含む) それぞれについての値であることを示している。気体の密度は, 0°C , 1atm での密度 ρ_0 を基準として, 理想気体法則を適用して式 (vi) によって求めた。差圧計液体には信越化学シリコンオイル F-96-20 を使用した。その密度を 16, 30, 45, および 60°C において測定し, これを温度 $t^{\circ}\text{C}$ の線形式で表わして式 (vii) を得た。

毛細管中央部の圧力 P_m は, 流量計下流での圧力 P_2 を Fig. 1 の PG に示したような開管式 U 字管圧力計で測定し, これに大気圧 P_b と, 圧降下 P_c の 1/2 を加えて

$$P_m = P_b + P_2 + 0.5P_c \quad (3)$$

によって求めた。湿式ガスメータで測定された流量は, ガスメータにおける温度, 水蒸気圧, および圧力降下を補正したうえ流量計の場所での気温 t と圧力 P_m に換算して v とした。すなわち, $v=v(t, P_m)$ である。

式 (iii) の適合性を確かめるために, 恒温槽に入れた流量計により温度の影響を実験し, またミニプラント用昇

Table 4 Experimental Verification of Eq. (iii)–Temperature Effect (Pres.: atmospheric)
 $d=0.1304\text{cm}$, $l=10.0\text{cm}$

gas	$t^{\circ}\text{C}$	$b_1\times 10^{-8}$ see Eq.(iv)	b_2
H ₂	30.0	1.0657	5.920
"	45.0	1.0658	5.773
"	60.0	1.0579	6.555
N ₂	30.0	0.9770	7.308
"	45.0	0.9973	6.872
"	60.0	0.9913	7.169
Eq.(iv)		1.0569	4.710

Table 5 Experimental Verification of Eq. (iii)–Pressure Effect (room temperature)
 $d=0.076\text{cm}$, $l=5.0\text{cm}$

gas	P_2 Kg/cm gauge	$q_1\times 10^{-3}$ see Eq.(iv)	b_2
H ₂	0.0	4.686	40.74
"	1.0	4.863	38.91
"	2.0	5.251	35.31
N ₂	0.0	4.745	38.46
"	1.0	4.949	37.56
"	2.0	5.547	35.09
"	3.0	5.466	34.90
"	4.0	6.749	43.41
Eq.(iv)		4.580	40.82

圧装置を使って圧力の影響を実験し、これから係数 b_1 , b_2 を求めた。結果を Tables 4, 5 に示した。実験した温度および圧力に対して, H_2 と N_2 のいずれにおいてもほぼ一致した値となり, 式 (iv) による計算値ともほぼ一致していて, 式 (iii) が合理的に適用できることを示している。Table 5 はバラツキがやや大きい, これは圧力測定をパネル用ブルドン管圧力計で行ったので誤差が大きく, それに比例する誤差が流量の計算値に生ずるためと考えられる。

反応速度実験における流量調節および測定には, Fig. 1 に示したように水素, 一酸化炭素, メタン, 窒素, およびそれらの混合ガスのそれぞれについて, 必要な流量範囲が測定できるよう流量計を製作し, それぞれについて係数 b_1 , b_2 を決定しておく。実験のときの気温, 気圧と流量計下流圧力 P_2 および差圧計高度差 Δh を測定し, Table 3 および式 (3) によって P_c , P_m , μ , ρ を計算し, Table 2 の式 (iii) によって v を決定する。この計算は, プログラミングのできる卓上電子計算機に組み込むことができる。最後に v を理想気体法則によって標準状態 (0°C , 1atm) の体積流量またはモル流量に換算する。

5. 反応速度実験結果

5.1 微分反応速度

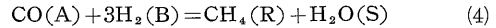
個々には微分反応であるが, 全体としては積分反応に近似させるために, Table 6 に示す組成 (実際の組成は

Table 6 Feed Compositions for Differential Reactions
(nominal)

Run No.	CO mol%	CH ₄ mol%	H ₂ mol%
11	5.0	0.0	95.0
12	4.0	1.0	〃
13	3.5	1.5	〃
15	2.5	2.5	〃
16	2.0	3.0	〃
17	1.0	4.0	〃
21	10.0	0.0	90.0
22	8.0	2.0	〃
23	6.0	4.0	〃
24	4.0	6.0	〃

実験ごとに異なるが, その変動は1%以内に保たれ, 式 (5) 以下の計算には実験ごとの値が用いられている) のフィードガスを用い, それぞれ $CO(A)$ についての転化率 x が20%程度以内になるようにして, A のモル流量 F_{A0} (mol-A/sec) との関係を実験した。実験の大部分において, $1190/840\mu$ でふるい分けた触媒粒子 0.75g を使用し, 反応温度 200°C に設定した。

転化率は, 反応を



で示される単純反応として, フィードの流量比から求めたモル比 y_{R0}/y_{A0} と, ガスクロマトグラフで測定した反応後のモル比 y_R/y_A から,

$$x = \frac{X - X_0}{1 - X_0}, \text{ ただし } X = \frac{y_R}{y_A + y_R}, X_0 = \frac{y_{R0}}{y_A + y_{R0}} \quad (5)$$

によって求めた。このときの各成分のモル分率は, 反応に伴う体積変化についての補正因子, $D \equiv 1 - 2y_{A0}x$, を使って

$$\left. \begin{aligned} y_A &= y_{A0}(1-x)/D, & y_R &= (y_{R0} - 3y_{A0}x)/D \\ y_R &= (y_{R0} + y_{A0}x)/D, & y_S &= y_{A0}x/D \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

で求められる。全圧が 1atm のときは, モル分率は数値的に分圧に等しい。式 (6) と, フィードにおけるモル分率の算術平均から平均分圧を求めた。

個々の実験点に対する反応速度は

$$-R_{A,m} = x/(W/F_{A0}) \text{ mol-A/sec} \cdot \text{g-cat} \quad (7)$$

によって求めた。ただし, W は使用した触媒量 (g), W/F_{A0} は触媒反応に対する時間因子 ($\text{sec} \cdot \text{g/mol}$) である。また, フィード組成が同一の実験点 n 個の組に対しては, 原点 (X_0 , $W/F_{A0}=0$) を通る最適直線の勾配を平均反応速度とした。

$$-R_{A,m} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i (W/F_{A0})_i}{\sum_{i=1}^n (W/F_{A0})_i^2} \quad (8)$$

Fig. 3 は Run No. 23 の実験結果をプロットしたもの

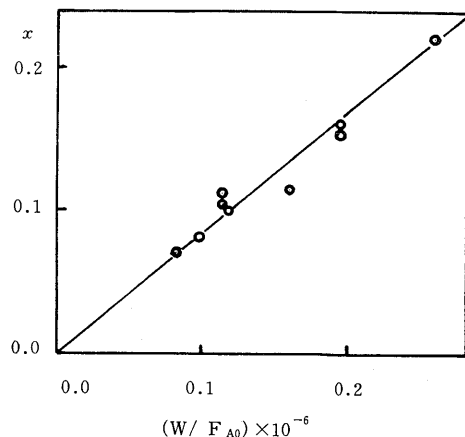


Fig. 3 Plot of experimental points.

で, 実線は式 (8) で計算した勾配を示している。同様のプロットと計算を Run No. 11-17 について行った結果を Fig. 4 に示した。図中の 7 本の細線と実験点は, 各 Run について Fig. 3 と同様に行ったプロットと最適直線, 太線は各 Run の最適直線をその Run の X_0 の点で連ねた屈折線であって, 反応速度に対する水蒸気の影響が無視できるならば, 積分反応に対する x vs. W/F_{A0} の

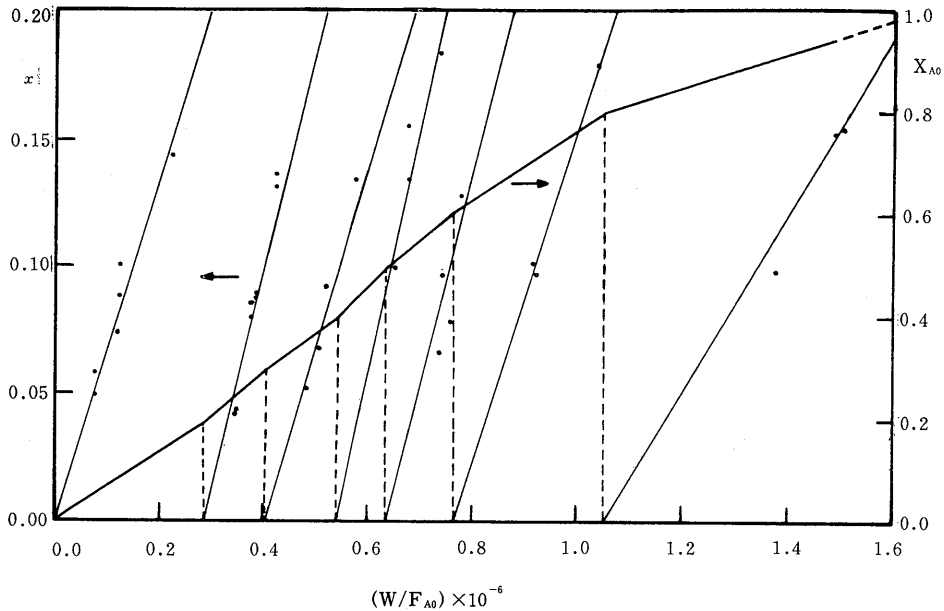


Fig. 4 Plots of Run Nos. 11~17.

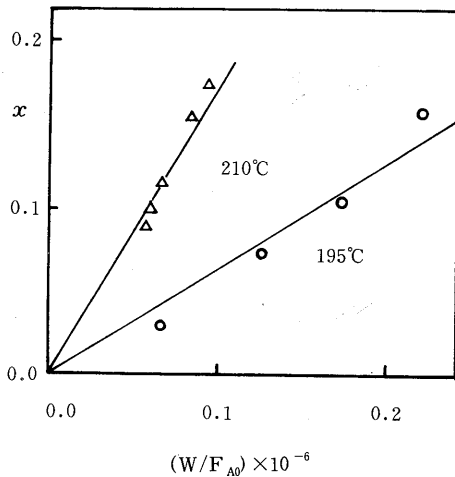


Fig. 5 Temperature effect on conversion.

プロットと同一となる性質の線である。同様の図は、Runs. 21-24 についても得られる。

温度の影響を調べるために、 $\text{CO} : \text{H}_2 = 5 : 95$ (nominal) のフィードガスについて、 195° および 210°C において上記と同様の実験を行った。結果は Fig. 5 に示す。図に示した両 Run についての最適直線の勾配と、 200°C におけるそれとから見掛け活性活熱を求めると、 $E = 30.7 \text{ kcal/mol}$ が得られた。

5.2 積分反応速度

$\text{CO} : \text{H}_2 = 5 : 95$ および $10 : 90$ (nominal) の2種の混合比のフィードガスについて、モル流量を広い範囲にわたって変化することによって、転化率が前者について

は70%、後者については50%を越す広い範囲について x vs. W/F_{A0} の関係を実験した。結果は Fig. 6 に示した。図中の実線は後に示す Table 8 の (b) の式によるプロットである。

6. 物質および熱移動過程についての考察と実験

6.1 触媒充填層における温度上昇

充填層反応管断面における反応速度の平均が、管壁温

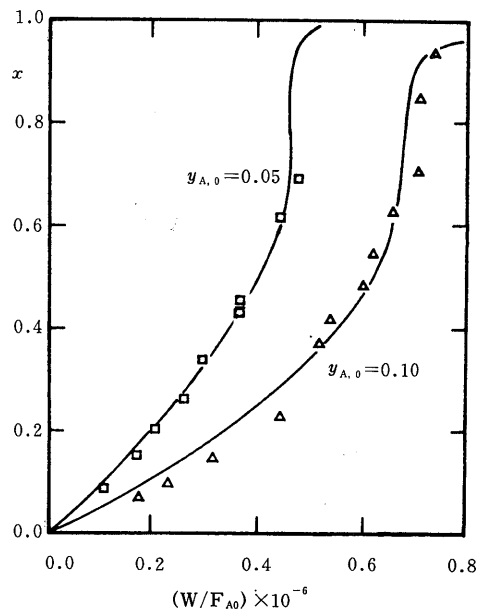


Fig. 6 Integral conversions.

度における反応速度と5%以内で一致するための条件として、次の関係が知られている¹⁸⁾。

$$R_t^2 E(-\Delta H) \mathcal{R}_w / 8 R_g T_w^2 \kappa_r < 0.05 \quad (9)$$

これに、反応管半径 $R_t = 0.3 \text{ cm}$ 、活性化熱 $E = 3.07 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ 、反応熱 $(-\Delta H) = 5.1 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ 、管壁温度 $T_w = 473^\circ \text{ K}$ 、その温度での充填層体積基準の反応速度 $\mathcal{R}_w = \rho_B(-\mathcal{R}_{A,m}) \approx 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/sec} \cdot \text{cm}^3\text{-bed}$ (最大)、充填層半径方向有効熱伝導度 $\kappa_r = 2.0 \times 10^{-8} \text{ cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ \text{ K}$ (最小) とすると、式(9)の左辺は0.04となっており、この規準の範囲内である。大部分の実験において反応速度は $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/sec} \cdot \text{cc}$ 以下であり、また反応ガスは大部分が水素であるので、充填層の熱伝導度は上に仮定したよりも著しく大きく、温度上昇は完全に無視できると考えられる。半径の大きいFig. 1の右端に示した反応器による実験においても、中心部における温度上昇は認められなかった。

6.2 境膜における物質および熱移動の影響

充填層を流通している反応ガスと固体触媒粒子との間の物質および熱移動に対する抵抗については多数の研究がなされており、特に j -因子を用いて推算する吉田ら²²⁾の方法が広く用いられている。この方法で推算した結果、境膜における一酸化炭素(A)の濃度降下の割合および温度上昇は、最大でも $\Delta C_A/C_A = 3 \times 10^{-5}$ 、 $\Delta T = 0.13^\circ \text{ C}$ であって、大部分の実験において無視できることが分った。

境膜の影響は、実験的には触媒使用量 W を変えて x vs. W/F_{A0} の関係を比較することによって行なわれる。Fig. 7は1190/840 μ の触媒について触媒量を変えて実験した結果である。 $W = 1.0 \text{ g}$ 以下ではほとんど差が認められなく、境膜の影響は無視できることが確かめられた。

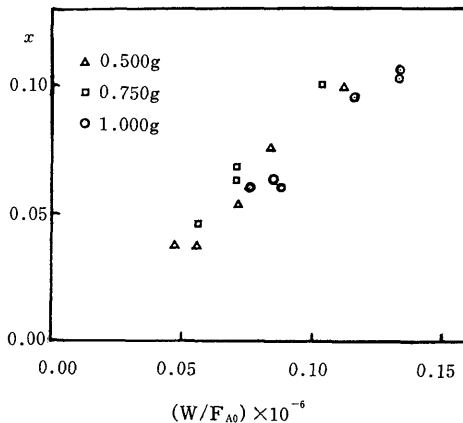


Fig. 7 Effect of weight of catalyst.

6.3 触媒粒子内物質および熱移動の影響

触媒粒子内での移動に対する抵抗の影響は触媒有効係数によって定量的に評価されるが、定性的には式(9)の場合と同様な判定規準となる関係式が提出されている。Anderson²³⁾は粒子内を等温とみなしてよい規準として、次の式を与えた。

$$|\mathcal{R}_{obs} R_p^2 E(-\Delta H) / R_g T_s^2 \kappa_c| \leq 3/4 \quad (10)$$

これに、触媒粒子半径 $R_p = 0.1015/2 = 0.051 \text{ cm}$ 、粒子外表面温度は管壁と同一として $T_s = 473^\circ \text{ K}$ 、その温度における触媒粒子単位体積当りの見掛け反応速度 $\mathcal{R}_{obs} = \rho_B(-\mathcal{R}_{A,m}) \approx 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/sec} \cdot \text{cm}^3\text{-cat}$ (最大)、触媒粒子の有効熱伝導度 $\kappa_c = 2.0 \times 10^{-4} \text{ cal/sec} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ \text{ K}$ (最小) とすると、式(10)の左辺は0.14となっており、等温とみなされる。等温触媒について物質移動の影響が無視できるかどうかの判定規準についても種々提出されているが、Horák²⁴⁾は1次反応について次の式を与えた。

$$R_p^2 \mathcal{R}_{obs} / C_s D_c \leq 0.6 \quad (11)$$

粒子外表面上での濃度 $C_s = p_A / R_g T = (0.01)/(82)(473) = 2.58 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ (最小)、粒子内有効拡散係数 $D_c = 0.10 \text{ cm}^2/\text{sec}$ (最小) とすれば、式(11)の左辺は0.3となる。実際にはこれよりもさらに著しく小さい値と考えられ、粒子内移動の影響は安全に無視できる。

触媒粒子内物質および熱移動に対する抵抗の影響は、実験的には粒径 d_p の異なる触媒について x vs. W/F_{A0} の関係を比較することによって行なわれる。Fig. 8は $W = 0.75 \text{ g}$ に保って4種の粒径の触媒についての実験結果である。実験した範囲内ではほとんど差が認められなく、粒子内移動の影響は無視できることが確かめられた。

以上の検討の結果から、前節5で記述した反応速度実

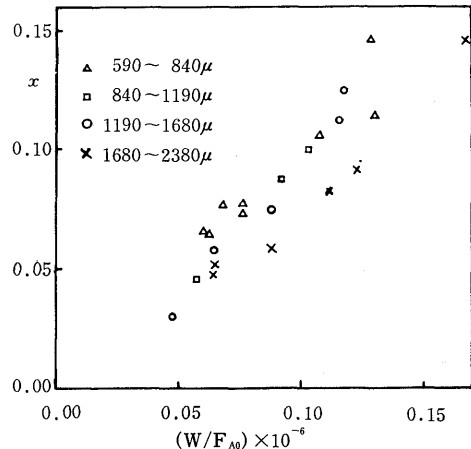


Fig. 8 Effect of particle size of catalyst.

験の大部分は1190/840 μ の触媒0.75gを使って行った。

7. 反応速度についての考察

7.1 微分反応速度実験データ

反応速度実験値からの反応速度の設定については、1960年代に反応工学の立場から広く研究されてきた¹²⁾¹⁵⁾。普通の手順としては、まずベキ数式によってデータの特徴を調べた上で、吸着などの影響を考慮したL-H式の検討がなされる。Fig. 4, およびCOが10%のフィードガスを用いた同様の結果から、ベキ数式を求めた結果をTable 7, No. 1~4に示した。パラメータは、いずれも速度式を線形化した上、線形最小二乗法によって求

Table 7 Rate Equations Obtained from
Differential Reaction Data (200°C)

No.	$-R_{A,m} \cdot 10^6$ mol-A/sec-g-cat	Standard Deviation
1	$=0.0979p_A^{-0.7000}$	0.258
2	$=0.1653p_A^{-0.9400}p_R^{0.0742}$	0.235
3	$=0.1926p_A^{-0.6418}p_R^{0.0000}p_S^{0.0021}$	0.239
4	$=0.1263p_A^{-0.0000}p_R^{1.4001}$	0.236
5	$=\frac{1.328 \cdot 10^4 p_A}{(1+524.8 p_A)^2}$	0.391
6	$=\frac{5.439 \cdot 10^4 p_A}{(1+352.7 p_A-14.4 p_R)^2}$	0.546
7	$=\frac{3.585 \cdot 10^4 p_A}{(1+286.4 p_A-7.3 p_R-88.2 p_S)^2}$	0.571
8	$=\frac{1.653 \cdot 10^4 p_A p_B}{(1+181.1 p_A-8.8 p_R-60.7 p_S)^2}$	0.447

めた値である。また標準偏差は、線形化式をもとの速度式に戻して反応速度の計算値 ($-R_{A,m})_{calc}$ を実験点ごとに計算し、実験値との残差二乗和SSから、 $[SS/(N-P)]^{1/2}$ によって求めた。ただし、 N は実験点、 P はパラメータの数である。

表に示されているように、一酸化炭素の分圧 p_A に対するベキ数は負であって、反応の進行に対する妨害作用を示すが、他方 p_A は反応に対する推進力でもあるので、このベキ数は両者の差を表わしている。メタンの分圧 p_R に対するベキ数は小さい正の値で、僅かではあるが反応に対して促進作用をもつと思われる。水蒸気分圧 p_S も同様の作用を示しているが、水蒸気は反応によって生成する僅かの量を考慮に入れたものであること、妨害作用をもつ p_A と相補的な関係をもっていることから、正確には決定できない。他方、水素分圧 p_B は大きいベキ数を与えているが、多量に存在する水素の中の少量の消費にもとづく計算であるので、この値も正確ではない。いずれの速度式においても標準偏差はほぼ同一の値となっており、これから適否を判定することはできない。

Table 7, No. 5~8 は、L-H 式について検討した結果である。パラメータの値および標準偏差は、ベキ数式の場合と同様の方法によって求めた。L-H 式の吸着項

のうち p_R および p_S に対する吸着定数が負値として与えられているが、これらは p_A の妨害作用を減少させる作用、言い換えればAの吸着を減少させる効果と解釈できる。吸着項における負の値は、White らの結果 (Table 1 No. 1) にも見られる。RとSの作用の関係については、上述した理由から正確には結論できないが、R (メタン) よりは少量に生成したS (水蒸気) の方が強い促進作用をもつように思われる。標準偏差はベキ数式に対するよりは大きいが、相互にはほぼ同一の値となっていて、この点から優劣の判定はできない。

Table 7 に示した以外の種々の形式の反応速度式も検討したが、異常と思われるパラメータの値を与える場合が多く、これらは表から除外した。

7.2 積分反応速度実験データ

積分反応速度実験データと反応速度式とから速度パラメータの値を決定するには、反応速度式自身は微分量であるので、実験データを微分して微分反応速度を求めるか、反応速度式を解析的または数値的に積分することが必要である。本研究においても両者を行った。

積分反応速度の微分は、実験値をそのまま微分したのでは変動が大きくて使用できないので、実験値の平滑化が行なわれる^{5,18)}。Table 8 の(a) は、Fig. 6 に示した

Table 8 Rate Equations Obtained from (a)
Numerical Differenciation of Integral
Reaction Data and (b) by Analytical
Integration of Rate Equation (200°C)

No.	$-R_{A,m} \cdot 10^6$ mol-A/sec-g-cat	Standard Deviation
(a)		
9	$=0.675p_A^{-0.7400}p_R^{0.0070}$	0.147
10	$=\frac{1.627 \cdot 10^4 p_A}{(1+184.1 p_A-8.7 p_R)^2}$	0.303
(b)		
11	$=\frac{0.488 \cdot 10^4 p_A}{(1+87.6 p_A-37.0 p_R)^2}$	0.307

実験点を平滑化したうえで微分反応速度データに変え、それを用いてパラメータの値を求めた結果である。Fig. 6 は、メタンを加えない一酸化炭素と水素のみの混合ガスをフィードとして行った実験結果であるので、常に $p_R = p_S$ であって両者の作用の分離はできない。従って、 p_R で示してある項には p_S の作用が含まれている。

栓流反応器における転化率と時間因子との関係は、一般に次式で与えられる。

$$W/F_{A0} = \int_0^x [1/(-R_{A,m})] dx \quad (12)$$

反応速度がL-Hで与えられるときは、通常解析的積分が可能である。今

$$-R_{A,m} = k p_A / (1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S)^2 \quad (13)$$

で与えられるとき、各化学種の分圧には式(6)を適用すれば、積分の結果は次式で与えられる。

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{1}{2k} \left[(R-A)^2 a_1 - 2(R-A) \times \left(\frac{1}{y_{A_0}} + R \right) a_2 + \left(\frac{1}{y_{A_0}} + R \right)^2 a_3 \right] \quad (14)$$

ただし、 $R \equiv K_R + K_S - 2$, $A \equiv K_A$

$$a_1 = x - \frac{1-2y_{A_0}}{2y_{A_0}} \ln \frac{1}{1-2y_{A_0}x}, \quad a_2 = \ln \frac{1}{1-2y_{A_0}x}$$

$$a_3 = \frac{2y_{A_0}}{1-2y_{A_0}} \ln \frac{1-2y_{A_0}x}{1-x}$$

式(14)は y_{A_0} が一定値であるときには3項の線形式として取扱うことができるので、この方法で種々の形式のL-H式を検討した。しかし、式(14)は $(R-A)/\sqrt{k}$ と $(1/y_{A_0}+R)/\sqrt{k}$ の2つのパラメータからなっているのに3項として取扱ったことにより、相関性を生じて計算誤差が大きくなる場合のあることと、正確と思われる解が得られた場合でも $y_{A_0}=0.05$ と 0.10 の2つの場合の調和がとれなくて、良い結果が得られなかった。ゆえに、 y_{A_0} の異なる2つの場合を含めた全実験点について式(14)を適用し、非線形最小二乗法 (Marquart 法) によりパラメータ k , R , A を決定した。結果は Table 8 (b) に示すようであって、Fig. 6 の実線はこの式によってプロットした曲線である。 y_{A_0} の異なる2つの場合が同時に大體良く満足されている。

8. 反応速度式の選定に関する考察

一酸化炭素および炭酸ガスのメタン化において、反応ガス中の各成分がメタンの生成速度にどのように影響するかについての研究はほとんど見当たらない。最近 Sale-tore ら¹⁹⁾は特にこの点に注目して、SNG製造プロセスにおいて遭遇する反応ガスの平均的な組成、 $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2 : \text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 8 : 20 : 24 : 15 : 33 \text{mol} \%$ を基準として、これに各成分をそれぞれ単独に加えていったときの反応速度と分圧との関係を実験し、COおよび CO_2 については変動が大きくて正確には分らないがその分圧の影響は僅かであること、 CH_4 についても影響がほとんどないこと、水素についてはその分圧の0.85乗、水蒸気についてはその分圧の-0.9乗で与えられることを確かめ、相互の関係を調整した後、Table 1, No. 3 に示した反応速度式を提出した。しかし、この場合のように水素の含有量が少いときには一酸化炭素からの炭素析出が起り、これを防ぐ目的で多量に加えられる水蒸気は一酸化炭素転化反応を起すので、この実験に用いられている反応ガス組成は、SNG製造プロセスにおけるメタン化段階というよりは、一酸化炭素転化反応によるCO除去の段階と考えられる。Doesburg ら²¹⁾の研究 (Table 1, No. 6) の条件は本研究の条件に近く、使用した触媒

も同一であるが、多量の水素中での一酸化炭素メタン化の初速度を対象にしていることを理由に、一酸化炭素の分圧のみを考慮した。他方、別の研究⁴⁾においてはこの速度式をメタン化反応器のシミュレーションに適用している。

一酸化炭素メタン化の反応機構については種々の考えが提出されているが、金属触媒の活性点に原子状に解離吸着された水素と、分子状に吸着されたCOとの間の触媒表面上での化学反応が律速段階とされている²⁰⁾。メタンおよび水蒸気の吸着状態は明らかでないが、いずれも分子状吸着されているとすれば、この場合のL-H式は次の形で表わされる。

$$-R_A, m = \frac{k_s s L K'_A \sqrt{K'_R} p_A \sqrt{p_B}}{(1 + K'_A p_A + \sqrt{K'_B} p_B + K'_R p + K'_S p_S)^2} \quad (15)$$

ただし、 K'_A , K'_B , K'_R , K'_S はそれぞれ一酸化炭素、水素、メタン、および水蒸気の吸着平衡定数 (atm^{-1})、 L は吸着席濃度 (mol/g)、 s は吸着席の配位数、 k_s は表面反応速度定数 (sec^{-1}) である。逆反応は本研究の実験条件範囲では無視できる。水素の分圧 p_B は、他の成分の分圧に比べて著しく大きいのでこれを一定とみなし、また積分反応の場合には常に $p_R = p_S$ であってメタンの影響と水蒸気の影響とは分離できないので一つにまとめて p_R の項のみで表わすことにすれば、式(15)は次の式に変形できる。

$$-R_A, m = \frac{k p_A}{(1 + K_A p_A + K_R p_R)^2} \quad (16)$$

ただし、 $K_A \equiv K'_A/\alpha$, $K_R \equiv (K'_R + K'_S)/\alpha$, $k \equiv k_s s \times L K'_A \sqrt{K'_B} p_B/\alpha^2$, $\alpha \equiv 1 + \sqrt{K'_B} p_B$ である。

Table 7 の No. 6, No. 7 において p_R のパラメータに p_S のそれを加算して-95.5としたとき、およびTable 8 の No. 10, 11がこの式(16)に概当している。パラメータの値が相互に著しく異なるのは、分子のパラメータ k と分母のパラメータ K_A , K_R の間に相補的な関係をもつことが主要な原因となっていると思われる。 $K_R p_R$ の項は、上記のようにメタンと水蒸気の両影響を併せたものであって、いずれが重要であるかは明瞭には結論できないが、Table 7 の No. 7 および8からみて、水蒸気の影響の方が重要であると考えられる。L-H式においては、吸着定数に概当する分母のパラメータ K_A , K_B は正でなければならないとされているが、本研究の場合に K_R が負の値を与えることは、一酸化炭素(A)の強い吸着力による妨害作用が、メタン(R)または水蒸気(S)によって弱められるとして肯定することができる。

9. 結 言

一酸化炭素のメタン化は、反応ガスの組成によって著

しい影響を受けるために、広い範囲をおおいうような速度式を設定することができない。本研究においては、5 および10%の一酸化炭素と水素との混合ガスについて微分および積分両反応から反応速度式を検討し、一酸化炭素の分圧は反応の推進力であると同時に強い吸着による妨害作用を示すこと、メタンおよび/または水蒸気はこの一酸化炭素の妨害作用を弱めて反応速度を増大させる効果のあることを示し、式(10)で与えられる速度式が適当であると結論した。

本報中、ガス流量測定に関する研究の一部は五島武善（現在近藤組）および升倉満夫（現在勝野製薬）両君の実験結果にもとづくものである。また、研究費の一部は、中部工業大学特別研究補助金によった。

引用文献

- 1) Akers, W.W., R.R. White: *Chem. Eng. Prog.*, **44**, 553 (1948).
- 2) Anderson, J.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 147 (1963).
- 3) Bird, R.B., W.E. Stewart, E.N. Lightfoot: "*Transport Phenomena*" p.24, Wiley (1960).
- 4) Doesburg, H. van, W. A. De Jong: "*Fixed-Bed Methanator*" *Chemical Reaction Engineering-II*, p.489, A.C.S. (1974).
- 5) De Nevers, N.: *A.I. Ch. E. Journal*, **12**, 1110(1966).
- 6) Erk, S. von: *Z. tech. Physik*, **10**, 452(1929).
- 7) Herwijnen, T. van, H. van Doesburg, W. A. De Jong: *J. Catal.*, **28**, 391(1973).
- 8) Horák, J.: *Intern. Chem. Eng.*, **7**, 475(1967).
- 9) Jeffery, P.G., P.J. Kipping: "*Gas Analysis by Gas Chromatography*" p. 86, Pergamon (1972).
- 10) Karn, F.S., J.F. Shultz, R.B. Anderson: *Ind. Eng. Chem., Products Res. & Devel.*, **4**, 265 (1965).
- 11) Mills, G.A., F.W. Steffgen: *Catal. Review*, **8**, 159 (1973).
- 12) 森田：化学工学, **31**, 841 (1967).
- 13) 森田, 後藤, 久保田：ケミカル・エンジニアリング, **14**, 930, 1241 (1969).
- 14) 森田：化学工学, **34**, 464 (1970).
- 15) 森田：化学工学協会編, "反応速度の工学" pp.91, 丸善 (1974).
- 16) Randhava, S.S., E.H. Camara, A. Rehmat: *Ind. Eng. Chem., Products Res. & Devel.*, **8**, 347 (1969).
- 17) Randhava, S.S., A. Rehmat, E.H. Camara: *Ind. Eng. Chem., Process Design & Devel.*, **8**, 483 (1969).
- 18) Saletore, D.A., W.J. Thomson: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **16**, 70 (1977).
- 19) Schoubye, P.: *J. Catal.*, **14**, 238 (1969).
- 20) Selgin, L. (ed.): "*Methanation of Synthesis Gas*", A.C.S. (1975).
- 21) Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 449, 462 (1975).
- 22) Yoshida, F., D. Ramaswami. O.A. Hougen: *A.I.Ch. E. Journal*, **8**, 5 (1962).