

瓦斯發生爐内に於ける理論的還元反應速度に就て

津 山 豊 雄*

(昭和 27 年 4 月本會講演大會に於て講演)

ON THE THEORETICAL REACTION VELOCITY OF REDUCTION IN GAS PRODUCERS

Toyowo Tsuyama

Synopsis:

The author calculated the velocity and time of reactions between the C and the H₂O or CO₂ in gas producers.

There has been no reports which made clear the change of components' percentages according to time, but discussions for chemical reactions are always concerned with the state of equilibrium, even though temperature and pressure are variable.

In the actual states, as in gas producers that belong to open hearth furnaces, the percentages of components, CO and CO₂, should not be estimated as being in equilibrium, because they are in the process of equilibrium and are changed corresponding to time. Therefore, if the changes of reactions due to time is recognized, it may be able to estimate the percentage of components at any time during the reactions.

I. 緒 言

本論文は瓦斯發生爐内に於て炭素が燃焼して生成される炭酸瓦斯及び外部より挿入された水蒸気が高温の炭素によつて還元されて一酸化炭素及び炭酸瓦斯に變化する反應の反應速度並びに反應時間を誘導したものである。

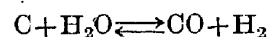
従來化學反應を取扱つている場合は溫度、壓力を因子としての平衡状態を取扱つたもので、時間と共に如何に反應が進行するかを取扱つたものが見當らない。實際の現場に於ける反應（例えば茲に取扱わんとする瓦斯發生爐に於ける反應の如く）は全部反應が完了した状態即ち平衡状態でなくして途中のものであつて常に時間を考慮しなければならない。故に何秒後に何%反應が進行するかと云うことが判れば瓦斯構成成分の割合を推察するに好都合である。故に筆者は瓦斯發生爐内の還元反應の速度並びに時間を各溫度に對して計算して見た。

發生爐内の化學反應は次のものである。

- (1) $C + O_2 = CO_2$
- (2) $C + CO_2 = 2CO$
- (3) $C + H_2O = CO + H_2$
- (4) $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$
- (5) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$
- (6) $C + 2H_2 = CH_4$

發生爐の瓦斯成分の良否を判斷するには通常 CO 及び CO₂ の%を云々するので、茲ではこの二つの瓦斯に關係する反應を取り扱うことにした。

II. $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ 反應に就て



上記反應に於て右に進む反應速度は

$$\frac{d'[\overline{H_2O}]}{dt} = K'_1[\overline{H_2O}]$$

左に進む反應速度は

$$\frac{d''[\overline{H_2O}]}{dt} = K''_1[H_2][CO] \text{ である}$$

茲に $[H_2O]$, $[H_2]$, $[CO]$, $[\overline{H_2O}]$ は H₂O, H₂, CO 及び残り H₂O の濃度とする。

實際の還元反應速度は前兩速度の差である。

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{d'[\overline{H_2O}]}{dt} - \frac{d''[\overline{H_2O}]}{dt} \\ = K'_1[\overline{H_2O}] - K''_1[H_2][CO] \dots\dots(1)$$

この反應速度が零になつた場合は平衡状態である。

$$\frac{[H_2][CO]}{[H_2O]} = K$$

$[H_2O]$, $[H_2]$, $[CO]$, $[\overline{H_2O}]$ を容積の割合で考えて

* 住友金屬工業和歌山製造所

も同じ關係が成立する。茲に筆者は式の運営上次の二つの條件を採用した。

i) Cの擴散及び壓力は茲では恒數Iとして論議の外に措いた。

ii) Cは固體である故に容積の割合に於て他の瓦斯體に比して極めて微小なる故反應を考究するときは無視した。

従つて次の關係式が成立する。

$$[\overline{H_2O}] + 1/2\{[H_2] + [CO]\} = 1$$

反應方程式より H₂ と CO の濃度が同じであることが判かる故

$$[H_2] = [CO]$$

$$\text{従つて } [\overline{H_2O}] + [CO] = 1$$

$$[CO] = 1 - [\overline{H_2O}]$$

この式を (1) 式に代入すると

$$\begin{aligned} d[H_2O]/dt &= K_1'[\overline{H_2O}] - K_1''\{1 - [\overline{H_2O}]\}^2 \\ &= K_1'[\overline{H_2O}] - K_1''[\overline{H_2O}]^2 + 2K_1''[\overline{H_2O}] - K_1'' \\ &= -K_1'' + (K_1' + 2K_1'')[\overline{H_2O}] - K_1''[\overline{H_2O}]^2 \\ &= -K_1'' \left\{ 1 - \frac{(K_1' + 2K_1'')}{K_1''} [\overline{H_2O}] + [\overline{H_2O}]^2 \right\} \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

これが C + H₂O ⇌ CO + H₂ 反應に對する反應速度式である。

次に反應時間に對する方程式を誘導して見る。

(2) 式に次ぎの關係を代入すると

$$[H_2O] + [\overline{H_2O}] = 1$$

$$[H_2O] = 1 - [\overline{H_2O}]$$

$$d[H_2O] = -d[\overline{H_2O}]$$

$$\begin{aligned} -d[\overline{H_2O}]/dt &= -K_1'' \left\{ 1 - \frac{(K_1' + 2K_1'')}{K_1''} [\overline{H_2O}] + [\overline{H_2O}]^2 \right\} \\ B &= K_1'', \quad \beta = \frac{(K_1' + 2K_1'')}{K_1''} \quad \text{とすると} \end{aligned}$$

$$d[\overline{H_2O}]/dt = B\{1 - \beta[\overline{H_2O}] + [\overline{H_2O}]^2\} \dots\dots\dots(2')$$

$$\frac{d[\overline{H_2O}]}{B\{1 - \beta[\overline{H_2O}] + [\overline{H_2O}]^2\}} = dt$$

$$\int dt = \int \frac{d[H_2O]}{B\{1 - \beta[H_2O] + [H_2O]^2\}}$$

$$t = \frac{1}{B} \times \frac{1}{2\sqrt{\beta^2 - 1}} \log \frac{\sqrt{\beta^2 - 1} + \beta - [H_2O]}{\sqrt{\beta^2 - 1} - \beta + [H_2O]} + C$$

今 t=0 のとき [H₂O]=1 なる故

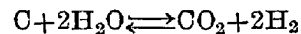
$$0 = \frac{1}{B} \times \frac{1}{2\sqrt{\beta^2 - 1}} \log \frac{\sqrt{\beta^2 - 1} + \beta - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1} - \beta + 1} + C$$

$$C = -\frac{1}{B} \times \frac{1}{2\sqrt{\beta^2 - 1}} \log \frac{\sqrt{\beta^2 - 1} + \beta - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1} - \beta + 1}$$

$$t = \frac{1}{B} \times \frac{1}{2\sqrt{\beta^2 - 1}} \left\{ \log \frac{\sqrt{\beta^2 - 1} + \beta - [H_2O]}{\sqrt{\beta^2 - 1} - \beta + [H_2O]} - \log \frac{\sqrt{\beta^2 - 1} + \beta - 1}{\sqrt{\beta^2 - 1} - \beta + 1} \right\} \dots\dots\dots(3)$$

これが C + H₂O ⇌ CO + H₂ 反應に對する反應時間式である。

III. C + 2H₂O ⇌ CO₂ + 2H₂ 反應に就て



上記反應に於て右に進む反應速度は

$$d'[\overline{H_2O}]/dt = K_2'[\overline{H_2O}]^2$$

左に進む反應速度は

$$d''[\overline{H_2O}]/dt = K_2''[CO_2][H_2]^2$$

實際の反應速度は

$$d[\overline{H_2O}]/dt = K_2'[\overline{H_2O}]^2 - K_2''[CO_2][H_2]^2 \dots\dots(4)$$

この反應が零になつた場合は平衡状態である。

$$\therefore \frac{[H_2]^2 [CO_2]}{[H_2O]^2} = K$$

尙前項に記述せる如く次の條件式が成立する。

$$[\overline{H_2O}] + 2/3\{[CO_2] + [H_2]\} = 1$$

$$[H_2O] = [H_2]$$

$$[CO_2] = 1/2[H_2] = 1/2[H_2O]$$

$$[\overline{H_2O}] + 2/3\{1/2[H_2O] + [H_2O]\} = 1$$

$$[\overline{H_2O}] + [H_2O] = 1$$

これらの式を (4) 式に代入すると

$$\begin{aligned} d[\overline{H_2O}]/dt &= K_2'[\overline{H_2O}]^2 - K_2'' \times \frac{1}{2} [H_2O] \times [H_2O]^2 \\ d[\overline{H_2O}]/dt &= K_2'\{1 - [H_2O]\}^2 - \frac{K_2''}{2} [H_2O]^3 \\ &= K_2' - 2K_2'[H_2O] + K_2'[H_2O]^2 \\ &\quad - \frac{K_2''}{2} [H_2O]^3 \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

以上が反應速度式である。

次に反應時間に對する方程式を誘導して見る。

(5) 式より

$$d[\overline{H_2O}]/dt = K_2' - 2K_2'[H_2O]$$

$$+ K_2'[H_2O]^2 - \frac{K_2''}{2} [H_2O]^3$$

$$\frac{d[\overline{H_2O}]}{K_2' - 2K_2'[H_2O] + K_2'[H_2O]^2 - \frac{K_2''}{2} [H_2O]^3} = dt$$

$$\int dt = \int \frac{d[H_2O]}{K_2' - 2K_2'[H_2O] + K_2'[H_2O]^2 - \frac{K_2''}{2} [H_2O]^3}$$

上式を積分して見ると次の如くなる。

$[\text{H}_2\text{O}] = x$ と置く

$$\int dt = \int \frac{dx}{K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3}$$

$$f(x) = (K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-1}$$

$$f'(x) = (-1) \times (K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-2}$$

$$(-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)$$

$$f''(x) = (-1) \times (K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-2}$$

$$(2K_2' - 3K_2''x) + (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)$$

$$\times 2(K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-3}$$

$$\times (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)$$

$$f''(x) = (-1)(K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-2}$$

$$\times (-3K_2'') + (2K_2' - 3K_2''x)$$

$$\times 2(K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-3}$$

$$\times (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)$$

$$+ (2K_2' - 3K_2''x) \times 2(K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-3}$$

$$\times (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)$$

$$+ (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)(-3)$$

$$2(K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-4}$$

$$\times (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2)$$

$$+ (-2K_2' + 2K_2'x - \frac{3}{2}K_2''x^2) \times$$

$$2(K_2' - 2K_2'x + K_2'x^2 - \frac{K_2''}{2}x^3)^{-3} \times (2K_2' - 3K_2''x)$$

$$t = f(0)x + f'(0)\frac{x^2}{2} + \frac{f''(0)}{2!}\frac{x^3}{3} + \frac{f'''(0)}{3!}\frac{x^4}{4} + \dots$$

$$= \frac{x}{K_2'} + \frac{x^2(-1)(-2K_2')}{2(K_2')^2} + \frac{x^3}{2! \times 3}$$

$$\left\{ \frac{(-1)(2K_2')}{(K_2')^2} + \frac{(-2K_2') \times 2 \times (-2K_2')}{(K_2')^3} \right\}$$

$$+ \frac{x^4}{3! \times 4} \left\{ \frac{3K_2''}{(K_2')^2} - \frac{8}{K_2'} - \frac{8}{K_2'} - \frac{24}{(K_2')^2} - \frac{8}{K_2'} \right\} + \dots$$

$$= \frac{x}{K_2'} + \frac{x^2}{K_2'} + \frac{x^3}{K_2'} + \frac{x^4}{24}$$

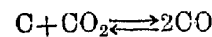
$$\left\{ 3 \frac{K_2''}{(K_2')^2} - 24 \frac{1}{K_2'} - 24 \frac{1}{(K_2')^2} \right\} + \dots (6)$$

$$t = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{K_2'} + \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{K_2'} + \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{K_2'} + \frac{[\text{H}_2\text{O}]^4}{24}$$

$$\left\{ 3 \frac{K_2''}{(K_2')^2} - 24 \frac{1}{K_2'} - 24 \frac{1}{(K_2')^2} \right\} \dots (6')$$

上式が $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ 反應の反應時間方程式である。

IV. $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 反應に就て



左邊から右邊への反應速度は

$$d'[\text{CO}_2]/dt = K_3'[\text{CO}_2]$$

又右邊から左邊への速度は

$$d''[\text{CO}_2]/dt = K_3''[\text{CO}]^2 \text{ である.}$$

實際の還元反應速度は

$$d[\text{CO}_2]/dt = K_3'[\text{CO}_2] - K_3''[\text{CO}]^2 \dots (7)$$

反應が平衡した場合は

$$[\text{CO}_2]/[\text{CO}]^2 = K \text{ である.}$$

$[\text{CO}_2] + [\text{CO}] = 1$ ある條件を (7) 式に代入する

$$\begin{aligned} \text{と } d[\text{CO}_2]/dt &= K_3'[\text{CO}_2] - K_3''\{1 - [\text{CO}_2]\}^2 \\ &= K_3'[\text{CO}_2] - K_3'' + 2K_3''[\text{CO}_2] - K_3''[\text{CO}_2]^2 \\ &= -K_3'' \left\{ 1 - \frac{K_3' + 2K_3''}{K_3''}[\text{CO}_2] + [\text{CO}_2]^2 \right\} \\ &= -K_3'' \{1 - \alpha[\text{CO}_2] + [\text{CO}_2]^2\} \dots (8) \end{aligned}$$

$$\therefore \alpha = (K_3' + 2K_3'')/K_3''$$

以上が反應速度式である。

反應時間式は

$$\int \frac{-d[\text{CO}_2]}{K_3''\{1 - \alpha[\text{CO}_2] + [\text{CO}_2]^2\}} = \int dt = t$$

$$[\text{CO}_2] = x; K_3 = a; \alpha = b \text{ と置く}$$

$$\int \frac{-dx}{a(1 - bx + x^2)} = \int dt$$

$$\int \frac{-dt}{a - abx + ax^2} = \int dt$$

$$\int \frac{-dx}{a - 2 \times \frac{ab}{2}x + ax^2} = \int dt$$

$$t = \int \frac{-dx}{a - 2 \times \left(\frac{ab}{2}\right)x + ax^2} = \frac{-1}{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2}}$$

$$\log \frac{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2} + \frac{ab}{2} - ax}{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2} - \frac{ab}{2} + ax} + C$$

t=0 のとき [CO₂]=1 なる故に x=1 であるから

$$0 = \frac{-1}{2\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2}} \log \frac{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 + \frac{ab}{2}} - a}{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 - \frac{ab}{2}} + a} + C$$

$$C = \frac{1}{2\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2}} \log \frac{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 + \frac{ab}{2}} - a}{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 - \frac{ab}{2}} + a}$$

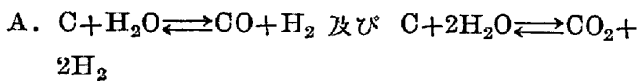
$$t = \frac{1}{2\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2}} \left\{ \log \frac{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 + \frac{ab}{2}} - a}{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 - \frac{ab}{2}} + a} - \log \frac{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 + \frac{ab}{2}} - ax}{\sqrt{\frac{a^2b^2}{4} - a^2 - \frac{ab}{2}} + ax} \right\}$$

即ち $t = \frac{1}{2\sqrt{\frac{(K_3'')^2 \alpha^2}{4} - (K_3'')^2}}$

$$\left\{ \log \frac{\sqrt{\frac{(K_3'')^2 \alpha^2}{4} - (K_3'')^2 + \frac{K_3'' \alpha}{2}} - K_3''}{\sqrt{\frac{(K_3'')^2 \alpha^2}{4} - (K_3'')^2 - \frac{K_3'' \alpha}{2}} - K_3''} - \log \frac{\sqrt{\frac{(K_3'')^2 \alpha^2}{4} - (K_3'')^2 + \frac{K_3'' \alpha}{2}} - K_3'' [\text{CO}_2]}{\sqrt{\frac{(K_3'')^2 \alpha^2}{4} - (K_3'')^2 - \frac{K_3'' \alpha}{2}} + K_3'' [\text{CO}_2]} \right\}$$

$$= \frac{1}{K_3''} \times \frac{1}{2\sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - 1}} \left\{ \log \frac{\sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - 1 + \frac{\alpha}{2}} - 1}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - 1 - \frac{\alpha}{2}} + 1} - \log \frac{\sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - 1 + \frac{\alpha}{2}} - [\text{CO}_2]}{\sqrt{\frac{\alpha^2}{4} - 1 - \frac{\alpha}{2}} + [\text{CO}_2]} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

V. 計算結果に就て



灼熱炭素と水蒸氣との反應に對する各溫度に於ける水蒸氣分解量及び瓦斯成分を求めると第1表の如くである。

第1表***

溫度 °C	分解せる水蒸氣 %	ガス成分%			水蒸氣の關與せる割合	
		CO	CO ₂	H ₂	CO反應に對して%	CO ₂ 反應に對して%
674	8.8	4.9	29.8	65.2	7	93
758	25.3	7.8	27.0	65.2	15.1	84.9
838	41.0	15.1	22.6	61.9	24.8	75.2

954	70.2	39.3	6.8	53.5	74.3	25.7
1010	94.0	49.7	1.5	48.8	95.36	4.64
1125	99.4	48.5	0.6	50.9	98.0	2.0

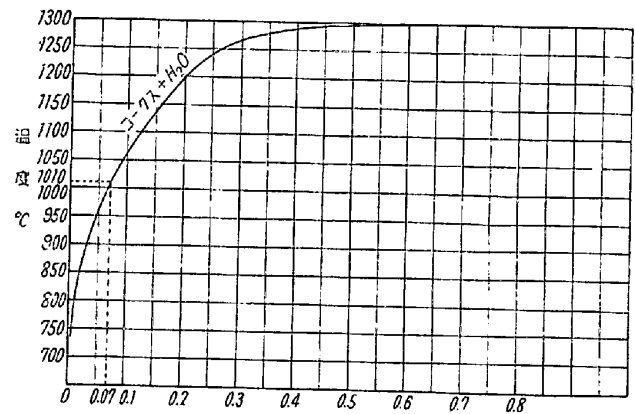
* $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
 ** $CO_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$
 *** Harries の資料 J.t. Gasbel 37. 82. (1894)

水蒸氣の分布状態を%にて示すと第2表となる。

第2表

溫度 °C	残り水蒸氣%	分解水蒸氣%	CO 反應に關與するもの%	CO ₂ 反應に關與するもの%
674	91.2	8.8	0.615	8.185
758	74.7	25.3	3.82	21.48
838	59.0	41.0	10.14	30.86
954	29.8	70.2	52.10	18.10
1010	6.0	94.0	89.64	4.36
1125	0.6	99.4	97.40	2.00

コースに水蒸氣を作用せしめた場合の水蒸氣分解率は第1圖で表わされている。



第1圖 水蒸氣分解率 (接觸時間=1秒)

例題 1010°C に於て $[H_2O] = 0.06$

平衡の場合 (2') 式は

$$-d[H_2O]/dt = d[CO]/dt = 0$$

$$= B\{1 - \beta(0.06) + (0.06)^2\}$$

$$1 - \beta \times 0.06 + 0.0036 = 0$$

$$\beta = \frac{1.0036}{0.06} = 16.726$$

第1圖にて 1010°C に於ける水蒸氣の分解率は 0.07 となつてゐるがこの水蒸氣は CO 反應並びに CO₂ 反應に關與してゐるのでその内 CO 反應に關與するものは $0.07 \times 0.9536 = 0.066752$ である。

故に CO 反應速度は 0.066752/秒と考えられる。但しこの速度の起つてゐる水蒸氣の位置が何處かと云ふことが問題になる。反應速度が水蒸氣の率によつて變化す

ることを豫期している吾々は1と(1-0.07)=0.93の中間點がその位置であると假定することが最も妥當と考えられる。

故に $1 - \frac{0.07}{2} = 0.965$ となる。

(2') 式に此等の數値を代入すると

$-0.066752 = B\{1 - 16.726(0.965) + (0.965)^2\}$

$B = K_2' = \frac{0.066752}{14.209075} = 0.00591413$

即ち 1010°C に於ける反應速度式は次式となる。

$d[H_2O]/dt = -0.00591413 \{1 - 16.726[H_2O] + [H_2O]^2\}$

反應時間式も (3) 式に上記數値を代入すると 1010

°C に於けるものが誘導される。以下同様の計算をして出た數値を表に示すと第3表の如くなる。

[H₂O] の—の數値は Harries 氏の資料を採用し、その他のものはこれより interpolate して求めた。

C+H₂O⇌CO+H₂ 反應に於ける反應時間式(3)式

$$t = \frac{1}{B} \times \frac{1}{2\sqrt{\beta^2-1}} \left\{ \log \frac{\sqrt{\beta^2+1}+\beta-[H_2O]}{\sqrt{\beta^2+1}-\beta+[H_2O]} - \log \frac{\sqrt{\beta^2+1}+\beta-1}{\sqrt{\beta^2+1}-\beta+1} \right\}$$

に第3表の數値を代入して各溫度の反應時間を算出すると第4表の如くなる。

第 3 表

溫度 °C	平衡状態の場合 [H ₂ O]	β	1秒後の水蒸氣の分解率(第1圖より)	CO 反應に關與せる率 [H ₂ O]	CO 反應に關與した水蒸氣の反應速度 $\frac{d[H_2O]}{dt}$ /s	左反應速度の實際に起つてゐる水蒸氣の率 [H ₂ O]	B = K ₁ ''
1125	0.006	166.666	0.142	0.98	0.13916	0.929	0.000909727
1100	0.010	100.01	0.126	0.978	0.125	0.937	0.00136119
1050	0.045	22.267	0.095	0.97	0.094	0.9525	0.00487019
1010	0.060	16.726	0.070	0.9536	0.066752	0.965	0.00591413
1000	0.085	11.849	0.065	0.945	0.06	0.9675	0.00640234
954	0.298	3.6536	0.045	0.743	0.033435	0.9775	0.0206925
950	0.320	3.4450	0.042	0.705	0.0325	0.979	0.022564
900	0.455	2.6527	0.025	0.400	0.0128	0.9875	0.019872
850	0.565	2.3348	0.011	0.270	0.0040	0.9945	0.012016
838	0.590	2.2433	0.010	0.248	0.00248	0.995	0.0102884
800	0.665	2.1586	0.004	0.197	0.010	0.998	0.007178
758	0.747	2.0892	0.001	0.151	0.000151	0.9995	
674	0.912	2.0130					

第 4 表

[CO]	[H ₂ O]	t							
		1125°C	1100°C	1050°C	1000°C	950°C	900°C	850°C	800°C
0.1	0.9	0.35449	0.39098	0.61208	0.75733	0.95557	1.6053	3.7455	6.3348
0.2	0.8	0.76944	0.82882	1.17843	1.58914	2.0291	3.4143	7.0048	13.536
0.3	0.7	1.2029	1.3236	1.82150	2.47385	3.2611	5.5017	11.317	21.875
0.4	0.6	1.7310	1.8961	2.67146	3.69474	4.7157	7.948	16.119	31.991
0.5	0.5	2.2922	2.5738	3.44966	5.0305	6.5062	11.129	23.113	45.097
0.6	0.4	3.1098	3.4045	4.53968	6.6755	8.8608	22.549	32.539	64.286
0.7	0.3	4.1057	4.4785	5.96388	8.8904	12.370	29.355	49.753	103.25
0.75	0.25	4.7449	5.1616	6.68421	10.3014	14.479	55.261	71.706	195.38
0.8	0.2	5.5381	6.0010	7.9214	12.1730	19.707			
0.85	0.15	6.5844	7.0901	9.55227	14.7147	58.190			
0.9	0.1	7.7540	8.6442	11.8446	18.8577				
0.95	0.05	9.0432	11.3894	16.5629	32.4378				
0.96	0.04	10.872							
0.97	0.03	11.911		22.579					
0.98	0.02	13.435	15.462						
0.99	0.01	17.1225	19.462						

C+2H₂O⇌CO₂+2H₂ の場合

第 5 表

温度 °C	平衡状態 場合の [H ₂ O]	1 秒後の水 蒸気の分解 率 (第 1 圖 より)	CO ₂ 反應に 關與せる率 [H ₂ O]	CO ₂ 反應に關與 した水蒸気の反 應速度 d[H ₂ O]/dt /s	左反應速度の實 際に起つている 水蒸気の率 [H ₂ O]	K ₂ '	K ₂ ''
1125	0.0200	0.142	0.02	0.00284	0.071		
1100	0.0230	0.126	0.022	0.00272	0.063	-0.00014528	-22.766
1050	0.0300	0.095	0.03	0.00282	0.0475	-0.000999461	-69.4975
1010	0.0436	0.07	0.0464	0.00324	0.035		
1000	0.0525	0.065	0.0550	0.00357	0.0325	0.0047554	51.051
954	0.181	0.045	0.257	0.01156	0.0225		
950	0.2025	0.042	0.350	0.01197	0.021	0.011922	0.234935
900	0.3000	0.025	0.615	0.01537	0.0125	0.015775	0.020105
850	0.3150	0.011	0.735	0.00808	0.0055	0.0081747	0.002892
838	0.3086	0.010	0.752	0.00752	0.0050		
800	0.2700	0.004	0.800	0.00320	0.0020	0.0032128	0.00051405
758	0.2148	0.001	0.849	0.00084	0.0005		
674	0.08185		0.939				

反應速度式

$$d[H_2O]/dt = K_2' - 2K_2'[H_2O] + K_2''[H_2O]^2 - \frac{K_2''}{2}[H_2O]^3$$

反應時間式

$$= \frac{[H_2O]}{K_2'} + \frac{[H_2O]^2}{K_2'} + \frac{[H_2O]^3}{K_2'} + \frac{[H_2O]^4}{24} \left\{ 3 \frac{K_2''}{(K_2')^2} - 24 \frac{1}{K_2'} - 24 \frac{1}{(K_2')^2} \right\}$$

に第 5 表の數値を代入して各温度の反應時間を算出すると第 6 表の如くなる。

以上の兩反應即ち C-H₂O 反應の温度時間線圖を書くと第 2 圖となる。

B. C+CO₂⇌2CO

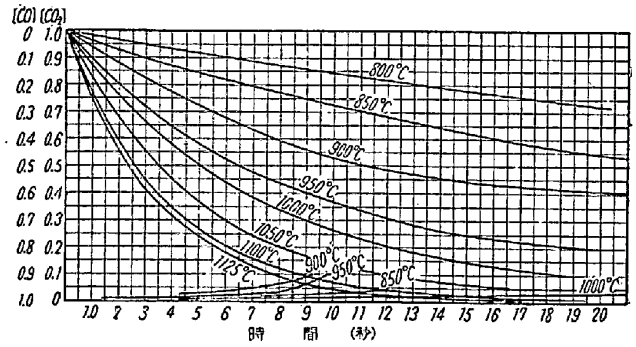
反應速度式

$$d[CO_2]/dt = -K_3''\{1 - \alpha[CO_2] + [CO_2]^2\}$$

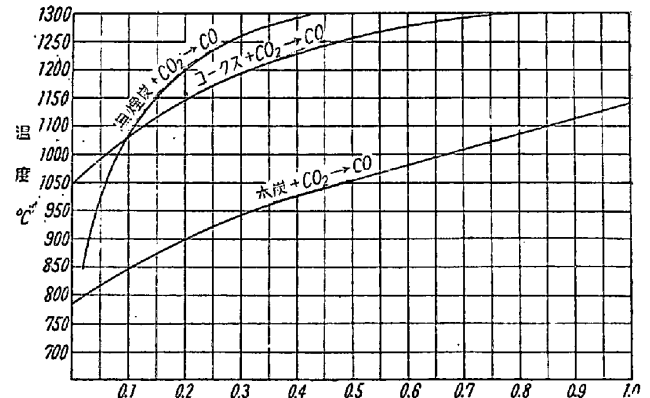
平衡状態の場合 d[CO₂]/dt = 0 なる故

$$1 - \alpha[CO_2] + [CO_2]^2 = 0$$

$$\alpha = \frac{1 + [CO_2]^2}{[CO_2]}$$



第 2 圖 C-H₂O 反應温度—時間線圖



第 3 圖 CO 發生率 (接觸時間 = 1 秒)

第 6 表

[CO ₂]	[H ₂ O]	t				
		1000°C	950°C	900°C	850°C	800°C
0.005	0.01	2.12642		0.34291	1.23545	3.120612
0.01	0.02	4.3289	1.7100238		2.49404	5.97880
0.015	0.03	7.2995		1.9571		
0.02	0.04	10.3302	3.4769667			
0.025	0.05	14.7259		3.3359	6.34515	
0.0375	0.075	24.4344				
0.05	0.1	46.7006	8.6191425	6.6291	12.07013	
0.1	0.2		9.74162	9.1960		

炭素に CO₂ を作用せしめた場合の CO 生成量 (接觸時間 1 秒) は第 3 圖で表わされている。

(香坂要三郎, “發生爐ガス及水性ガス” 80.)

C + CO₂ ⇌ 2CO 平衡時の瓦斯組成は第 7 表である。

(香坂要三郎, 發生爐ガス及水性ガス, 76)

第 7 表

溫度 °C	CO %	CO ₂ %	K = $\frac{[CO]^2}{[CO_2]}$
800	86.20	13.80	—
850	93.77	6.23	14.11
900	97.88	2.22	43.04
950	98.68	1.32	73.77
1000	99.41	0.59	167.5
1050	99.63	0.37	268.3
1100	99.85	0.15	664.2
1200	99.94	0.06	1665.0

以上の第 3 圖及び第 7 表を採用して係数 K₃' 及び α を算出することが出来る。例えば 1000°C に於ける場合 [CO₂] = 0.059 なる故

$$\alpha = \frac{1 + [CO_2]^2}{[CO_2]} = \frac{1 + (0.0059)^2}{0.0059} = 170.081$$

第 3 圖に於て筆者は無煙炭の場合を採用し計算を進めた。

今第 3 圖より 1000°C に於ける 1 秒後の [CO] の生成量が 0.06 (6%) であることは [CO₂] が 1 - 0.06 = 0.94 となつたことである。即ち [CO₂] が 1 から 0.94 に變化する場合, 平均毎秒 0.06 の反應速度であつたと考えられる。こゝに於て然らば何%の點が恰度 0.06/秒の反應速度であるかを考える時, 前項と同様 1 と 0.94 の中間點がその點であると假定することが最も妥當である。故に $1 - \frac{1 - 0.94}{2} = 0.97$ [CO₂] の反應速度が

0.06/秒であると云える。故に

$$\alpha = 170.081$$

$$d[CO_2]/dt = 0.06/\text{秒}$$

[CO₂] = 0.97 の數値を反應速度式に代入すると

$$K_3'' = -\frac{0.06}{\{1 - 170.081 \times 0.97 + (0.97)^2\}} = 0.0003678$$

即ち 1000°C に於ける反應速度式は

$$d[CO_2]/dt = -0.0003678$$

$$\{1 - 170.081[CO_2] + [CO_2]^2\} \text{ となる。}$$

又反應時間式は

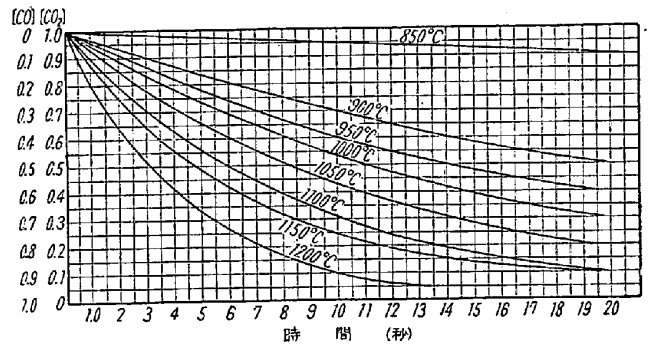
$$t = \frac{1}{0.0003678} \times 2 \sqrt{\frac{1}{4} - (170.081)[CO_2] + [CO_2]^2} - 1$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \log \sqrt{\frac{(170.081)^2}{4} - 1} + \frac{170.081}{2} - 1 \\ & \sqrt{\frac{(170.081)^2}{4} - 1} - \frac{170.081}{2} + 1 \\ & - \log \sqrt{\frac{(170.081)^2}{4} - 1} + \frac{170.081}{2} - [CO_2] \\ & \sqrt{\frac{(170.081)^2}{4} - 1} - \frac{170.081}{2} + [CO_2] \end{aligned} \right\} \text{ となる}$$

以下計算數値を表記すると第 8 表の如くなる。

第 8 表の數値を以つて各溫度の反應時間を算出すると第 9 表の如くなる。

以上 C—CO₂ 反應の溫度時間線圖を書くとき第 4 圖になる。



第 4 圖 C—CO₂ 反應溫度—時間線圖

VI. 結 言

瓦斯發生爐に於ける發生瓦斯成分を判斷する基準として C—H₂O 反應及び C—CO₂ 反應に對する溫度—時間線圖を作表した。これによつて溫度的に又は時間的に如何なる状態が好適であるかが判斷し得る。且又瓦斯發生爐の構造は如何なる條件を念頭に置いてなす可きか、或は既設のものを如何に改良す可きかを暗示するであろう。

發生瓦斯成分中の H₂ は CO 或は CO₂ の生成に附隨して出来るものであれば敢へて茲に論議の對象としなかつた。

擴散の問題、換言すれば C と瓦斯體の接觸の問題は刻々に變化するもので、時間的にこれを定量指示することは不可能であるので條件としては操準と云うことで 1 として除外した。併し擴散は反應に重要な役割を演じている故にこれを良好にする可く構造操作を考慮することは肝要である。

作表線圖を使用する場合、筆者が採用した 1 秒後の水蒸氣分解率線圖(第 1 圖)並びに CO 生成量線(第 3 圖)を求めた實驗條件と實際作業の瓦斯發生爐内の條件とが擴散の點に於て類似であれば第 2 圖並びに第 4 圖から求

められる値はそのまま利用出来る筈であり、若し異なつて
 いる場合は係數 α を考えることによつて流用出来ると思ふ。(昭和 27 年 4 月寄稿)

第 8 表

温度 °C	平衡状態の場合の [CO ₂]	α	反應速度 (第 3 圖より) $\frac{d[CO_2]}{dt}$ /s	左反應速度の實際 に起つてゐる位置 [CO ₂]	
1200	0.0006	1666.667	0.20	0.90	0.0001335
1150	0.00095	1052.63	0.15	0.925	0.0001543
1100	0.0015	666.68	0.11	0.945	0.0001748
1050	0.0037	270.274	0.08	0.96	0.0003106
1000	0.0059	170.081	0.06	0.97	0.0003678
950	0.0132	75.771	0.046	0.977	0.0006382
900	0.0222	45.067	0.035	0.9825	0.0008271
850	0.0623	16.114	0.022	0.989	0.0015976
800	0.1380	7.384	0.015	0.9925	0.002807

第 9 表

[CO ₂]	t								
	1200°C	1150	1100	1050	1000	950	900	850	
0.95	0.237210	0.34024	0.441485	0.615563	1.2017	0.7764	1.4398	10.1540	時間が(-) になる故反 應は行らな い。
0.90	0.473966	0.699518	0.709586	1.26443	2.0427	1.9242	2.9578	20.347	
0.85	0.580881	1.0807	1.39882	1.95043	2.64201	3.0905	4.5630	31.347	
0.80	1.003200	1.5009	1.91976	2.67807	3.66513	4.4279	6.2668	43.047	
0.75	1.291520	1.9215	2.47617	3.45276	4.69516	5.7864	8.0619	55.544	
0.7	1.601400	2.3889	3.07007	4.38078	5.80246	7.2678	10.0219	64.633	
0.6	2.29872	3.4441	4.39744	6.13090	8.35326	10.551	14.369	94.342	
0.5	3.15286	4.7137	5.96725	8.32340	11.2717	14.136	19.718	127.31	
0.4	4.16848	6.3145	7.88998	11.0082	14.9574	19.232	25.898	175.66	
0.3	5.47867	8.4586	10.3704	14.4769	19.7106	25.444	32.544	236.49	
0.2	7.32739	11.806	13.8696	19.3857	20.859	34.341	46.257	330.46	
0.15	8.64109								
0.1	10.4974	19.481	19.8874	27.8738	38.519	39.89	68.513	541.75	
0.05	13.6906								

正 誤 表

昭和 27 年 6 月號“酸性平爐操業と非金属介在物との關係に就て(Ⅱ)”中下記の通り訂正す

頁	行	正	誤
15	左 4	併せて介在物を輕減せしむる爲めの精鍊方法を指示したが、要するに我々は精鍊途中の介在物量が假令大であるにせよ…	併せて介在物を輕減せしむる爲めの精鍊途中の介在物量が假令大であるにせよ