

(163) 酸化鉄の混合ガス還元における副次反応の反応速度

東北大学選鉱製錬研究所 ○石垣政裕 高橋礼二郎 高橋愛和

1. 緒言: 前報^{(1),(2)}において着者らは移動層内での水性ガスシフト反応およびメタンの生成分解反応などの副次反応の挙動を定性的に説明し、それらの反応が移動層の操業結果に影響を及ぼすことを報告した。本報では、移動層の数式モデルによる反応解析に適用するため、酸化鉄の各還元段階毎に分けて、副次反応の反応速度を測定し、それぞれの反応速度定数を算出した。

2. 実験方法: 前報の移動層の実験と同一の工業用酸化鉄パレット(粗度 $12 \pm 0.1 \text{ mm}$, 見かけ密度 3.84 g/cm^3)を原試料とし、 Fe_2O_3 触媒の場合はそれをそのまま使用した。 Fe_3O_4 , Fe_xO および還元鉄の場合は、 H_2 - H_2O 混合ガスまたは H_2 単味がガスで十分還元して触媒を作成した。実験はこれらの触媒を装入した固定層(内径 34 mm , 高さ約 40 mm)で行った。主な実験条件は、温度範囲 $773 \sim 1273 \text{ K}$, 圧力範囲 $0.142 \sim 1.033 \text{ MPa}$ である。また、ガスの分析はプロセス用質量分析計で行った。

3. 実験結果: 測定した反応速度より、フジの式を用いてそれぞれの反応速度定数を算出した。

メタン生成; $r_{\text{CH}_4} = k_M \cdot V_p (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} - P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / K_M)$

水性ガスシフト反応; $r_{\text{CO}_2} = k_w \cdot V_p (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / K_w)$

ここで、 k_w , k_M はそれぞれの反応速度定数、 P_i は*i*種のガス成分の分圧、 V_p は試料の体積、 K_w , K_M はそれぞれの平衡定数である。それぞれの反応の逆反応の反応速度定数 k'_M , k'_w の値も同様にして求めた。

メタンの生成分解反応は、酸化鉄触媒下ではほとんど進行せず、還元鉄では着しく進行することかわかった。Fig. の(1)には還元鉄触媒下でのメタンの分解反応の反応速度定数 $k'_M(\text{Fe})$ の温度依存性を示す。 $k'_M(\text{Fe})$ および $k_M(\text{Fe})$ は圧力に影響されることがわかったので、ここでは常圧付近と高圧下とに分けて実験式を示した。また $k_M(\text{Fe})$ の値は他の反応の値に比較して小さい。

水性ガスシフト反応の場合は、 Fe_xO , Fe_3O_4 触媒でも還元鉄の場合と同様に、速かに進行することかわかった。Fig. の(2)には Fe_xO 触媒の $k_w(\text{Fe}_x\text{O})$, $k'_w(\text{Fe}_x\text{O})$ の値の温度依存性を示す。Table には得られた反応速度定数を一括して示す。

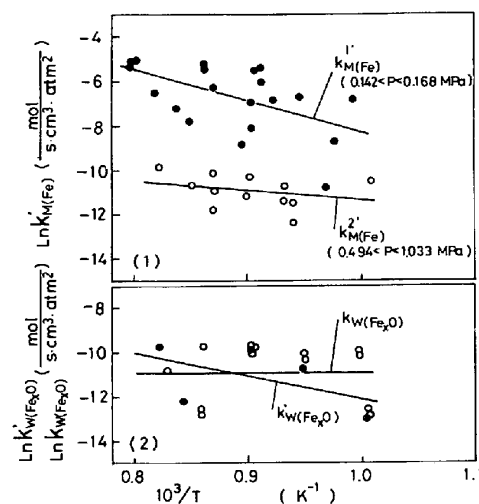


Fig. Temperature dependences of rate constants for side reactions

- (1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, Fe catalyst
- (2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, Fe_xO catalyst

文献: (1)高橋ら; 鉄と鋼,

66 (1980), p 720.

(2)石垣ら; 鉄と鋼, 67 (1981),

S 743

Table Temperature dependency of the reaction rate constants obtained by the experiments for side reaction

Catalyst	Reaction rate constants	Temperature (K)	Pressure (MPa)	
Fe	$k_w(\text{Fe}) = 9.332 \times 10^1 \exp(-30620/RT)$	1000 < T < 1250	0.142 < P < 1.033	
	$k'_w(\text{Fe}) = 1.355 \times 10^2 \exp(-32400/RT)$			
	$k_M(\text{Fe}) = 1.145 \times 10^3 \exp(17510/RT)$	800 < T < 1210	0.142 < P < 0.168	
	$k'_M(\text{Fe}) = 4.481 \times 10^4 \exp(-9354/RT)$			
	Fe ₃ O ₄	$k_w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 3.923 \times 10^2 \exp(-28350/RT)$	1000 < T < 1280	0.142 < P < 0.168
		$k'_w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 8.128 \times 10^4 \exp(-8406/RT)$		
Fe _x O	$k_w(\text{Fe}_x\text{O}) = 1.827 \times 10^6 \exp(328/RT)$	1000 < T < 1250	0.142 < P < 1.033	
	$k'_w(\text{Fe}_x\text{O}) = 8.830 \times 10^2 \exp(-19100/RT)$			
Fe ₃ O ₄	$k_w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1.798 \times 10^3 \exp(-331/RT)$	800 < T < 1250		
	$k'_w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 2.144 \times 10^3 \exp(-5465/RT)$			900 < T < 1250

k_M (mol / s·cm²·atm²)
 k'_M, k_w, k'_w (mol / s·cm²·atm)