

寄 書

水素と一酸化炭素の混合ガスによる金属酸化物
の還元にあつた水性ガス変成反応の影響

千 田 倍*

Effects of the Water-gas Shift Reaction on Metallic Oxide
Reduction with Mixtures of Hydrogen and Carbon Monoxide

Tadashi CHIDA

Synopsis :

The reduction behavior of a metallic oxide pellet with H₂-CO gas mixture accompanied by the water-gas shift reaction (CO+H₂O⇌H₂+CO₂) is analyzed by using a model. In the model, the gas mixture is assumed to be as a single-component gas and the apparent reaction rate constant k_A^a is proportional to the real reaction rate constant k_A .

If the equilibrium constant K of the water gas shift reaction is in the range of 0.4 to 2 and the intraparticle diffusion resistance is not quite large, the correction factor $\alpha(=k_A^a/k_A)$ is approximately constant. This means that the imaginary gas model can be applied to the analysis of reduction rate with gas mixture. If the value of K is equal to unity, the overall reaction rate depends to be linear on the hydrogen content.

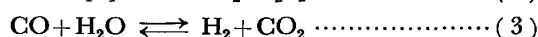
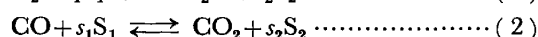
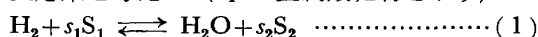
1. 緒 言

H₂ および CO 混合ガスによる金属酸化物の還元反応速度の近似解析について前報¹⁾に報告したが、還元に伴って起こる水性ガス変成反応、炭素析出反応およびメタネーション反応を無視した取り扱いであつた。しかし、これらの反応のうち水性ガス変成反応は触媒活性な固体表面上で進行する極めて速い反応であるといわれている^{2)~4)}。そこで本論文では水性ガス変成反応を考慮して、H₂-CO 混合ガスによる金属酸化物の還元速度の理論的検討を行う。

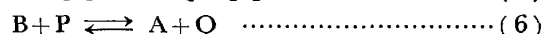
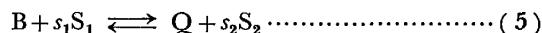
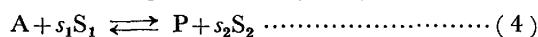
さて、金属酸化物の混合ガス還元速度の厳密な解析は困難であり、なんらかの近似解析法があれば実用的見地から有用である。前報¹⁾では混合ガスを仮想的な単一ガスとみなし、みかけの反応速度定数を導入する近似解析法を提案した。本論文は前報の考え方を水性ガス変成反応を考慮した場合にも適用できることを示したものである。

2. 水性ガス変成反応を考慮したモデル

次の反応系を考える (S₁ は金属酸化物を示す)。



簡単のために、H₂、CO、H₂O および CO₂ をそれぞれ A、B、P および Q と表せば以下の式となる。



前報¹⁾と同様固体粒子および反応界面の半径をそれぞれ r_0 、 r_1 とする一界面未反応芯モデルを用いて解析を行う。つまり、反応(4)、(5)は反応界面で、一方反応(6)は $r=r_1 \sim r_0$ の領域内の触媒活性は固体内部表面全体で進行する。

さて、反応(4)および(5)の反応界面単位面積当たりの反応速度をそれぞれAおよびBの消失速度として次のように定義する。

$$[-r_A] = k_A C_A - k_P C_P \quad (7)$$

$$[-r_B] = k_B C_B - k_Q C_Q \quad (8)$$

また、反応(6)は常に平衡状態にあるとすれば次式となる。

$$K = C_A C_Q / C_B C_P \quad (9)$$

平衡定数 K の値は八木ら²⁾の用いた式より求めた。

さらに、固体中で定圧を仮定し、不活性ガスをも考慮すれば次式が成立する。

$$C_A + C_B + C_P + C_Q + C_I = C_b \quad (10)$$

同様に気体本体において(10)式が成立し、

$$C_{Ab} + C_{Bb} + C_{Pb} + C_{Qb} + C_{Ib} = C_b \quad (11)$$

となり、また(9)式も成立すると仮定すれば

$$K = C_{Ab} C_{Qb} / C_{Bb} C_{Pb} \quad (12)$$

となる。

さて、固体細孔内における各気相成分の有効拡散係数を平均値 D_0 により近似できると仮定する。このとき、反応(6)においてAの増加量はBの減少量に等しいこと

昭和 58 年 2 月 28 日受付 (Received Feb. 28, 1983)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

から、 $r=r_1 \sim r_0$ における拡散の方程式は次式となる。

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} (C_A + C_B) \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (13)$$

同様にして次式も成立する。

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} (C_A + C_P) \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

境膜物質移動抵抗を無視すれば境界条件は次式となる。

$$r=r_1 \text{ において } D_e \frac{d}{dr} (C_A + C_B) = [-r_A] + [-r_B] \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\frac{d}{dr} (C_A + C_P) = 0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$r=r_0 \text{ において } C_A + C_B = C_{Ab} + C_{Bb} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$C_A + C_P = C_{Ap} + C_{Pb} \quad \dots\dots\dots (18)$$

また、反応界面 $r=r_1$ の移動速度は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} -\rho_{S_1} \frac{dr_1}{dt} &= s_1 \{ [-r_A] + [-r_B] \} \\ t=0 \text{ で } r_1 &= r_0 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (19)$$

以上(9)～(19)式が本モデルの基礎式となるが、(10)、(14)、(16)～(18)式からわかるように、 $(C_A + C_P)$ および $(C_B + C_Q)$ は場所によらず一定で、

$$C_A + C_P = C_{Ap} + C_{Pb} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$C_B + C_Q = C_{Bb} + C_{Qb} \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる。(20)、(21)式を用いて(9)、(13)、(15)、(17)および(19)式を整理し、無次元数で示せば以下の式となる。

$$Y_B = Y_A (Y_{Bb} + Y_{Qb}) / \{ K (Y_{Ab} + Y_{Pb}) + Y_A (1 - K) \} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\frac{d}{dX} \left\{ X^2 \frac{d}{dX} (Y_A + Y_B) \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (23)$$

$X=X_1$ において

$$\frac{d}{dX} (Y_A + Y_B) = N_A^* \{ Y_A - Y_A^* + R_{AB}^* (Y_B - Y_B^*) \} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$X=1$ において

$$Y_A + Y_B = Y_{Ab} + Y_{Bb} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dX_1}{dT^*} &= Y_{A1} - Y_A^* + R_{AB}^* (Y_{B1} - Y_B^*) \\ T^*=0 \text{ において } X_1 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (26)$$

ここに、 Y_{A1} および Y_{B1} はそれぞれ無次元半径 $X=X_1$ におけるAおよびBの無次元濃度であり、その他の無次元量の定義は後述の記号欄に示したとおりである。

(22)～(25)式から Y_A および Y_B が求まり、 Y_P および Y_Q は(20)、(21)式を無次元化した次の式で決定される。

$$Y_A + Y_P = Y_{Ap} + Y_{Pb} \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$Y_B + Y_Q = Y_{Bb} + Y_{Qb} \quad \dots\dots\dots (28)$$

(23)～(25)式は容易に解くことができ、その解は次のようになる。

$$Y_A + Y_B = Y_{Ab} + Y_{Bb} + c_1 (1 - 1/X) \quad \dots\dots\dots (29)$$

ただし、 c_1 は次の三式より決定される積分定数である。

$$c_1 = (Y_{A1} + Y_{B1} - Y_{Ab} - Y_{Bb}) / (1 - 1/X_1) \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$c_1 = N_A^* X_1^2 \{ Y_{A1} - Y_A^* + R_{AB}^* (Y_{B1} - Y_B^*) \} \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$Y_{A1} / Y_{B1} = K (Y_{Ab} + Y_{Pb} - Y_{A1}) / (Y_{Bb} + Y_{Qb} - Y_{B1}) \quad \dots\dots\dots (32)$$

(30)～(32)式から Y_{A1} および Y_{B1} を算出し、(26)式を積分すれば X_1 対 T^* の関係を求めることができる。

ところで、前報¹⁾と同様、仮想的な単一ガス(不活性ガスは共存)で還元したとすれば次式が求まる。

$$\begin{aligned} N_A^* \{ 1/2 (1 - X_1^2) - 1/3 (1 - X_1^3) \} + (1 - X_1) \\ = T^* (Y_{Ab} - Y_{Bb} - Y_A^* - Y_B^*) \quad \dots\dots\dots (33) \end{aligned}$$

ここに、 $N_A^* = k_A^* r_0 / D_e$ 、 $T^* = s_1 k_A^* (C_b - C_{ib}) (1 + 1/K_A) t / r_0 \rho_{S_1}$ であり、 k_A^* はみかけの反応速度定数である。

いま、 k_A^* を $k_A^* = \alpha k_A \quad \dots\dots\dots (34)$

とおけるものとすれば

$$N_A^* = \alpha N_A^*, \quad T^* = \alpha T^* \quad \dots\dots\dots (35)$$

となるから(35)式を(33)式に代入し、 α について整理すると次式を得る。

$$\alpha = \frac{1 - X_1}{(Y_{Ab} + Y_{Bb} - Y_A^* - Y_B^*) T^* - N_A^* \{ 1/2 (1 - X_1^2) - 1/3 (1 - X_1^3) \}} \quad \dots\dots\dots (36)$$

(26)、(29)～(32)式から X_1 対 T^* の関係を求め、(36)式に代入すれば α の値を決定できる。もし α が X_1 に無関係に一定であれば、混合ガスによる還元速度を仮想的な単一ガスによる還元速度で置き換えることが可能になる。

3. 解析結果

いま、酸化鉄の還元を想定すれば、比較的高温において、平衡定数 K_A および K_B は十分大きいとみてよく、次のような近似ができる。

$$N_A^* = N_A, \quad Y_A^* = 0, \quad Y_B^* = 0, \quad R_{AB}^* = R_{AB}, \quad T^* = T \quad \dots\dots\dots (37)$$

Runge-Kutta-Gill 法などを用いれば、(26)、(29)～(32)、(37)式から X_1 対 T の関係が求まり、その関係を(36)式に代入すれば α が求まる。その結果の一例が Fig. 1 である。Fig. 1 は $Y_{Ab}=0.6$ 、 $Y_{Bb}=0.4$ 近傍で平衡関係(12)式を満足する Y_{Ab} 、 Y_{Bb} 、 Y_{Pb} および Y_{Qb} を求め、その条件下で計算を行ったものである。図中のパラメータは水性ガス変成反応の平衡定数 K であり、カッコ内の値は K の値に対応する温度²⁾を示す。図からわかるように、 $K=0.4 \sim 2 (700 \sim 1200^\circ\text{C})$ 程度の範囲内であれば、 X_1 による α の変化量は小さい。すなわち、混合ガスによる還元を仮想的な単一ガスによる還元とみなしてよい。 $K=1$ における k_A^* の値は(22)、(26)、(29)～(31)、(36)式より

$$k_A^* = \alpha k_A = (Y_{Ab} k_A + Y_{Bb} k_B) / (Y_{Ab} + Y_{Bb}) \quad \dots\dots\dots (38)$$

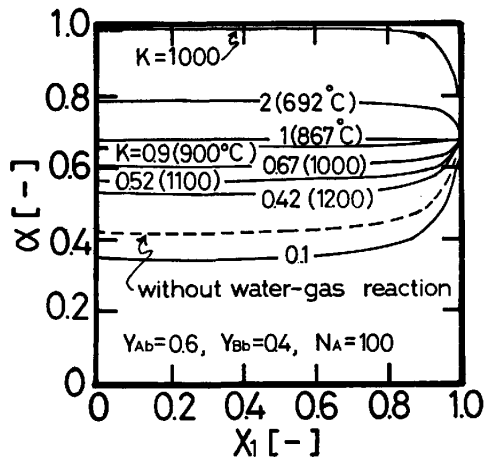


Fig. 1. Effects of equilibrium constant of water-gas reaction, K , on the relationship between α and X_1 .

となる。つまり、 k_A^* は濃度を重みとする k_A と k_B の平均値である。このように、水性ガス変成反応を考慮すれば $K=1$ で、そして近似的には $K=0.4\sim 2$ の範囲内で H_2 および CO による還元反応の加成性がみかけ上成立することがわかる。なお、図中の点線は前報¹⁾と同様にして求めた水性ガス変成反応を無視した場合の計算結果であるが、 $K=0.4\sim 2$ の結果に比べ、 α の変化量は大きい。

より厳密な取り扱いが必要な場合には、 α を X_1 の関数として考えなければならない。いま、前報¹⁾と同様に、 α の代表値として $X_1=0.7$ における値 $\alpha|_{X_1=0.7}$ をとり、これと $\alpha|_{X_1=1}$ との比を K に対してプロットしたのが Fig. 2 である。図からわかるように、 $N_A=100$ 程度であつても $K=0.4\sim 2$ 程度であれば、 $\alpha|_{X_1=0.7}$ と $\alpha|_{X_1=1}$ の差はそれほど大きくない。つまり、拡散抵抗がある程度大ききとも、 H_2 および CO による還元速度の加成性がみかけ上成立する。

記号

- C : 濃度 (mol/m³)
- c_1 : 積分定数 (-)
- D_0 : 有効拡散係数 (m²/s)
- K : 反応(3)あるいは(6)の平衡定数 (-)
- $K_A = k_A/k_P$ (-)
- $K_B = k_B/k_Q$ (-)
- k : 反応速度定数 (m/s)
- $N_A = k_A r_0 / D_0$ (-)

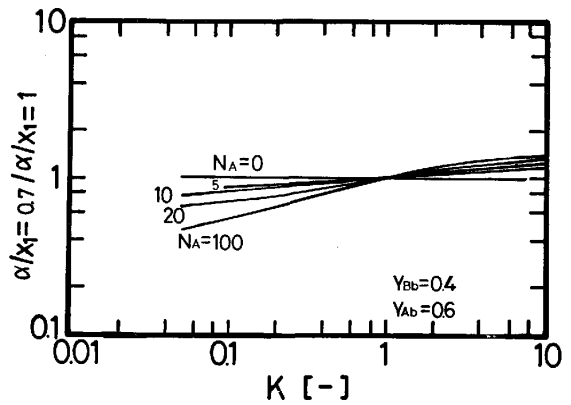


Fig. 2. Relationship between $\alpha|_{X_1=0.7}/\alpha|_{X_1=1}$ and K .

- $N_A^* = N_A(1+1/K_A)$ (-)
- $R_{AB} = k_B/k_A$ (-)
- $R_{AB}^* = R_{AB}K_A(1+K_B)/K_B(1+K_A)$ (-)
- r : 半径方向座標 (m)
- r_0 : 固体粒子半径 (m)
- r_1 : 反応界面半径 (m)
- $[-r_A]$: 成分Aの消失速度 (mol/m²s)
- $[-r_B]$: 成分Bの消失速度 (mol/m²s)
- s : 化学量論係数 (-)
- $T = s_1 k_A (C_b - C_{1b}) t / r_0 \rho_{s1}$ (-)
- $T^* = T(1+1/K_A)$ (-)
- t : 時間 (s)
- $X = r/r_0$ (-)
- $Y = C/(C_b - C_{1b})$ (-)
- $Y_A^* = (Y_{Ab} + Y_{Pb}) / (1+K_A)$ (-)
- $Y_B^* = (Y_{Bb} + Y_{Qb}) / (1+K_B)$ (-)
- $\alpha = k_A^*/k_A$ (-)
- ρ_{s1} : 固体成分 S_1 のモル密度 (mol/m³)

添字

- A, B, P, Q: それぞれ成分 A, B, P, Q を示す
- a: みかけの値を表す
- b: ガス本体における値を表す
- i: 不活性成分を表す

文 献

- 1) 千田 信, 酒井 昇, 只木 楨力: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1485
- 2) 八木順一郎, 佐々木恵一, 鞭 巖: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1019
- 3) J. GADSBY, C. N. HINSELWOOD, and K. W. SYKES: Proc. Roy. Soc. London, 187 (1946), p. 129
- 4) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 鉄と鋼, 68 (1982), S 827