

## 水性ガスシフト反応に及ぼす還元鉄ペレットの触媒効果

論文

沈 峰満\*・高橋礼二郎\*<sup>2</sup>・八木順一郎\*<sup>2</sup>

## Catalytic Activity of Reduced Iron Pellets for Water Gas Shift Reaction

Fengman SHEN, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

## Synopsis:

In order to investigate the catalytic activity of Reduced Iron Pellets (RIP) to the water gas shift reaction, hematite pellets were reduced at different conditions of temperature (873K-1273 K) and reducing gas (H<sub>2</sub> and CO) to make catalysts. Rate of water gas shift reaction was measured by detecting the concentration change of gas during shallow packed beds which consisted of the RIP as catalyst. Reaction rate of the water gas shift reaction catalyzed with the RIP was apparently represented within the experimental conditions by the equation on the basis of mass action law. Apparent activation energy of the rate constant measured was 8.2-24 kJ/mol for H<sub>2</sub> reduction and 23-45 kJ/mol for CO reduction respectively.

The RIP reduced at lower temperature or by H<sub>2</sub> gas was found to have higher catalytic activity than that reduced at higher temperature or by CO gas. Another phenomenon observed was the decrease in the catalytic activity of the RIP when the experimental temperature for the water gas shift reaction exceeded the temperature of reduction. According to the measurements of the physical properties of the RIP such as pore size distribution, specific area and porosity, decay of the catalytic activity was caused by the change of the physical properties of the catalysts, mainly decrease of specific area.

**Key words:** catalyst; reduced iron pellets; water gas shift reaction; catalytic activity; pore size distribution; specific area; porosity.

## 1. 緒 言

高炉、還元鉄製造炉および熔融還元法における予備還元炉内の反応は鉄鉱石のガス還元および炭材のガス化反応が主体となっているが、同時に鉄鉱石や還元鉄を触媒とする水性ガスシフト反応やメタンの生成分解反応などの気相間反応が生じている。この反応は反応炉内のガス濃度および温度分布に影響を及ぼすので、プロセス特性を把握するためにはその反応速度ならびに反応熱を正確に評価することが必要である。

金属製錬を対象として、酸化鉄および還元鉄を触媒とした気相反応についてはいくつかの研究<sup>1)~3)</sup>がなされている。しかし、これらの研究では触媒の生成条件、温度履歴および物理的構造などの触媒効果に及ぼす影響についての検討が不十分である。また、水性ガスシフト反応の触媒に関する研究は低温下の反応で、触媒の選択<sup>4)5)</sup>が中心課題になっており、製錬プロセスで問題となる高温条件下、とくに触媒の性質に及ぼす温度の影響

についての研究はほとんどなされていない。水性ガスシフト反応に及ぼす酸化鉄および還元鉄ペレットの触媒効果について、石垣ら<sup>1)</sup>は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を除いた各種酸化鉄および還元鉄は水性ガスシフト反応を促進させ、とくに還元鉄ペレットの触媒効果が著しいことを報告している。

以上の観点から、本研究では工業用焼成酸化鉄ペレットから作製した還元鉄ペレットを触媒として、微分層型反応装置を用いて水性ガスシフト反応の実験を行い反応速度を測定する。ついで、触媒の物理的性質の測定結果に基づいて、還元鉄ペレットの触媒効果に及ぼす生成条件ならびに温度の影響について考察を行う。

## 2. 実 験

## 2.1 試料および実験装置

水性ガスシフト反応の触媒試料として工業用焼成酸化鉄ペレットを還元ガスの種類および温度の異なる条件下鉄まで還元したものを使用する。還元温度は 873 K から 1073 K までの範囲であり、ガスの種類は H<sub>2</sub> と CO

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 8 月 11 日受付 (Received Aug. 11, 1989)

\* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

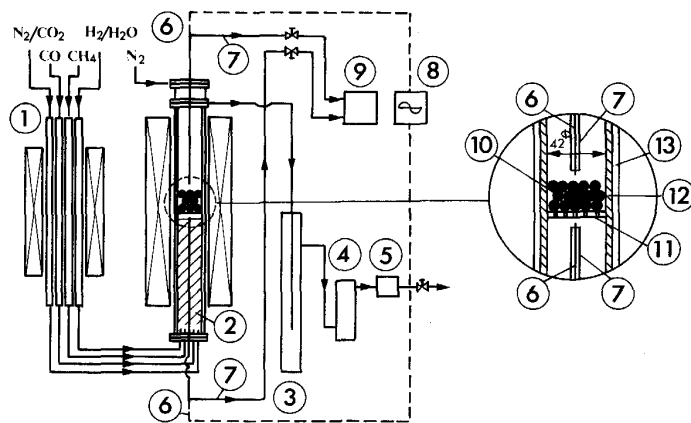
\*<sup>2</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition and density of iron oxide pellets.

Component	T. Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P	Apparent density
mass %	64.43	0.26	2.62	2.83	0.06	0.48	0.007	0.043	$3.84 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

Table 2. Reduction conditions for preparing catalysts from hematite pellets.

Catalyst	A	B	C	D	E	F	G	H
Reduction temperature (K)	873	973	1 073	1 173	1 273	1 073	1 173	1 273
Reduction gas	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	80% CO-20% CO <sub>2</sub>	90% CO-10% CO <sub>2</sub>	CO



- ① Heating tube
- ② Alumina balls (5 mm $\phi$ )
- ③ Drain tank
- ④ Silica gel
- ⑤ Pressure controller
- ⑥ Thermocouple
- ⑦ Gas sampling tube
- ⑧ Recorder
- ⑨ Mass spectrometer
- ⑩ Catalysts
- ⑪ Alumina perforated plate
- ⑫ Alumina tube
- ⑬ Stainless tube
- ⑭ Electric furnace

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

ガスである。焼成酸化鉄ペレットの化学組成と見掛け密度を Table 1 に示す。このペレットは 64.43 mass% (T. Fe) の鉄分を含有するヘマタイト鉱石であり、見掛け密度の平均値は  $3.84 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  である。このペレットのうち、直径  $13.0 \pm 0.1 \text{ mm}$  の範囲のものを使用した。このペレットから作製した各種触媒の作製条件を Table 2 に示す。

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置はガス供給系、予熱系、反応系、温度・圧力制御系およびガス分析系で構成されている。本装置は 1273 K で最大 2 MPa までの耐圧性を有している。反応管内径は 42 mm $\phi$  で、触媒充填層の上下にサンプリング管および Pt-Pt-Rh (13%) シース型熱電対 (外径 1.6 mm $\phi$ ) を設置している。また、触媒以外の材質の水性ガスシフト反応に及ぼす影響を低減するため、内装管および目皿にはアルミナ製の材料を使用し、サンプリング管および熱電対線にはアルミナセメントを塗布している。触媒を充填しない空塔条件またはアルミナ球充填条件下における予備的実験では、触媒充填層上下間での濃度変化はなく、水性ガスシフト反応が生じていないことを確認した。

## 2.2 測定方法

実験条件を Table 3 に示す。水性ガスシフト反応の実験温度は 773 K から 1073 K までの範囲、圧力は

Table 3. Experimental conditions for water gas shift reaction.

Temperature	$T$ (K)	773-1073
Flow rate of gas	$Q$ (Nm <sup>3</sup> /s)	$1.17 \times 10^{-4}$ , $1.67 \times 10^{-4}$
Inlet gas composition	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> (%)	92-8, 88-12
Pressure	$P$ (MPa)	0.132
Height of packed bed	$H$ (cm)	3.0-6.0

0.132 MPa、入口ガス組成およびガス流量は 2 水準とした。また、この流量条件下ではガスは十分予熱され、触媒充填層入口の温度は反応期間中変化しなかった。

実験に際し、まず平均層高 3.0 cm から 6.0 cm までの還元鉄ペレットを反応管内に充填する。還元鉄ペレットの再酸化を抑制するため、95% N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> の混合ガス雰囲気中で昇温し、実験温度に到達後、反応ガスに切り換える。質量流量計で測定された反応ガスは個別に予熱炉で 350°C まで加熱された後、反応管下部から導入される。導入されたそれぞれのガスは反応管下部のアルミナ球充填層内で混合し、設定温度まで再加熱されて触媒充填層内を通過する。充填層上下のガス濃度は質量分析計 (MGA-1200) で測定し、水性ガスシフト反応の速度を評価する。

各種触媒の物理的性質については気孔率を水銀置換法 (JIS M8716) で、細孔径分布ならびに比表面積を水銀

圧入法で測定する。さらに、触媒内部の細孔構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察する。

2.3 予備的検討

反応温度の異なる条件下における触媒充填層上部の CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化は Fig. 2 に示す。反応開始直後にガス濃度に変化するのは水性ガスシフト反応の反応熱によって触媒層内温度が少し変化した (最大約 5°C) ためである。したがって、反応時間が 1.0 × 10<sup>3</sup> s 以上経過した定常状態における濃度を各条件における測定値として使用した。

触媒の劣化に及ぼす保持時間の影響を調べるため、触媒 C を使用して 1073 K の温度で 3.0 × 10<sup>5</sup> s 継続して実験を行ったが、触媒充填層上部のガス濃度は変化しなかった。したがって、反応温度が還元鉄ペレット触媒の作製温度よりも低い場合、この測定時間内ではペレット

の触媒効果が変わらなかったといえる。還元鉄ペレットの触媒効果に及ぼす温度の影響については 3.2 節および 3.3 節で詳しく記述する。

本実験の各種条件下で測定された触媒充填層上下のガス分析値から (1) 式に基づいて計算された  $K_w^{obs}$  の値を後述する (2) 式の熱力学的平衡値  $K_w^*$  と比較して Fig. 3 に示す。

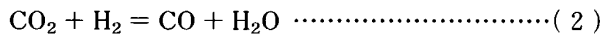
$$K_w^{obs} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $P_i$  は各種ガスの分圧である。同一形状の符号(たとえば○と●) は同一の実験を表す。いずれの条件においてもガス濃度は触媒充填層を通過する間に反応が進行し、平衡値に近づく組成となる。しかし、充填層上部のガス濃度は平衡組成まで到達していないので、本実験で得られた測定値に基づいて反応速度を評価することが可能である。

3. 実験結果

3.1 水性ガスシフト反応の速度式

水性ガスシフト反応は (2) 式で表される。



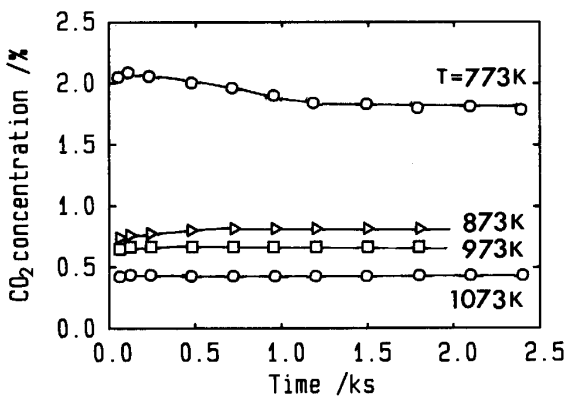
この反応の速度式については、従来、反応ガスもしくは生成ガスの触媒表面への吸着を仮定した Langmuir-Hinshelwood 型の速度式<sup>6)~8)</sup> および各種素反応の律速段階を仮定した速度式<sup>9)10)</sup> などが提出されている。

本報で対象とする還元鉄ペレット触媒は複雑な多孔質体であり、その有効反応面積を評価することが難しい。さらに、本条件下で得られる測定値には化学反応のみならず細孔内ガス拡散の影響も含まれることが予想されるので、この反応系における反応機構ならびに速度式を厳密に検討することは現段階では困難である。したがって、本報では簡単化のため、総括反応速度式として、石垣ら<sup>1)</sup>と同様に (3) 式の速度式を仮定して、見掛け反応速度定数  $k_w^{app}$  を求め、各種還元鉄ペレットの触媒効果を検討した。

$$-dC_{CO_2}/dt = k_w^{app}(P_{H_2}P_{CO_2} - P_{H_2O}P_{CO}/K_w^*) \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $C_{CO_2}$ : CO<sub>2</sub> のモル濃度, mol/m<sup>3</sup>  
 $P_i$ :  $i$  成分ガスの分圧 (触媒充填層上下の平均値を使用), Pa  
 $k_w^{app}$ : 見掛け反応速度定数, mol(CO<sub>2</sub>)/s·m<sup>3</sup> (bed)·Pa<sup>2</sup>  
 $K_w^*$ : 平衡定数

(3) 式で表された速度式の適用性を検討するため、入口ガス組成ならびにガス流量の異なる条件下で水性ガス



Catalyst : A  
 Inlet gas composition 92%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> Height of bed : 6.0 cm  
 Fig. 2. Change in CO<sub>2</sub> concentration at the top of catalyst bed with time.

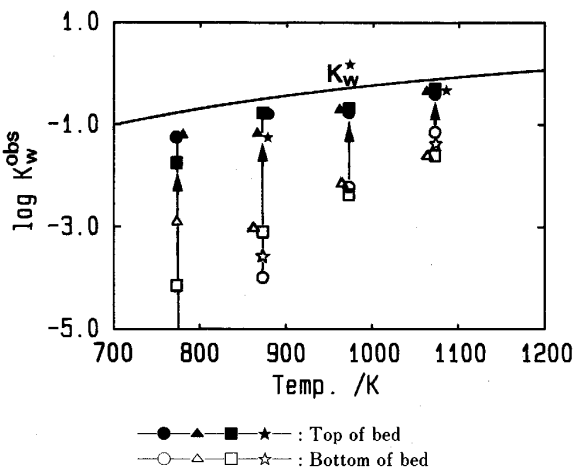
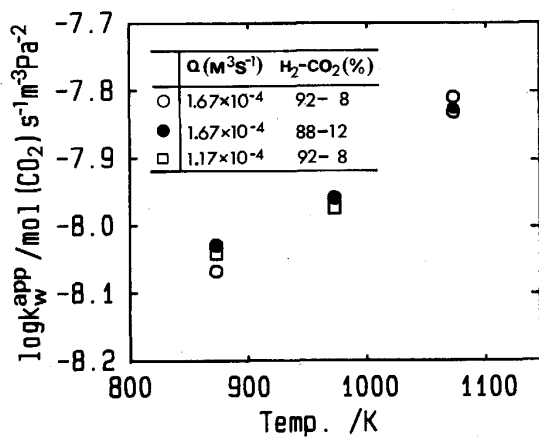


Fig. 3. Relation between temperature and  $K_w^{obs}$  obtained from observed gas composition.



Catalyst : E Height of bed : 3.0 cm

Fig. 4. Influence of both initial gas composition and flow rate of gas on the apparent rate constants of water gas shift reaction.

シフト反応の実験を行った。得られた結果を Fig. 4 に示す。いずれの温度においても異なる条件下で得られた見掛け反応速度定数はほぼ同一で、その誤差は±0.3%以内であった。したがって、本報の実験条件下で得られた測定値は(3)式を用いて整理することができる。

### 3.2 還元鉄ペレットの触媒効果に及ぼす触媒作製条件の影響

Fig. 5 は H<sub>2</sub> ガスで還元したペレットを触媒とした場合の見掛け反応速度定数  $k_w^{app}$  の温度依存性を示す。各触媒ともに反応温度の上昇とともに反応速度は向上している。触媒 B, C, および E における  $k_w^{app}$  の温度依存性はほぼ同一であった。しかし、低温の 873 K で還元された触媒 A における見掛け反応速度定数の値は触媒 B, C および E と比べて大きく、水性ガスシフト反応温度が低くなるほどその差は拡大している。触媒 A の場合、還元された温度よりも高いシフト反応温度で得られた値を破線で示しているが、異なる温度依存性を示している。このことは還元温度を境にして触媒の性質が変化したことを示唆している。なお、実線で示すデータに基づいて得られた活性化エネルギーは触媒 A の場合、約 8.2 kJ/mol、触媒 B, C, および E の場合、約 24 kJ/mol であった。石垣ら<sup>1)</sup> は H<sub>2</sub> ガスにより 1123 K で還元したペレット (本実験で使用した触媒 C に相当する) を触媒として、水性ガスシフト反応実験を行ったが、得られた見掛けの活性化エネルギーは約 32 kJ/mol であり、本実験の結果と大差ない。

Fig. 6 は CO ガスで還元したペレットを触媒とした場合の  $k_w^{app}$  の温度依存性を示している。Fig. 5 の結果と同様に、低温 (1073 K) で還元された触媒 F に対す

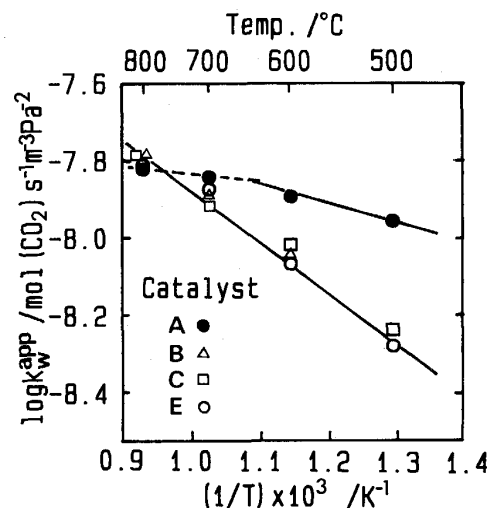


Fig. 5. Temperature dependencies of apparent rate constants of water gas shift reaction in the catalyst reduced by hydrogen.

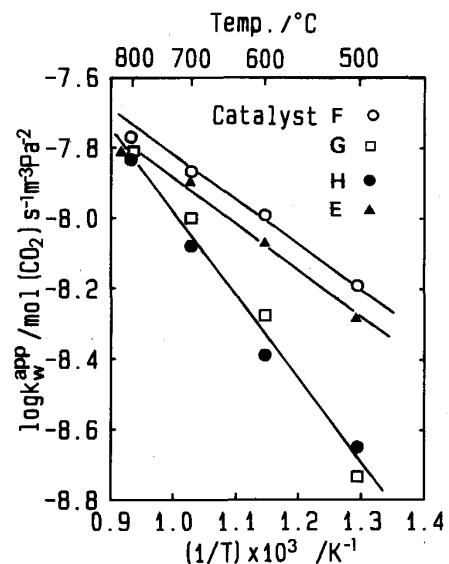


Fig. 6. Temperature dependencies of apparent rate constants of water gas shift reaction in the catalyst reduced by carbon monoxide.

る  $k_w^{app}$  の値は触媒 G および H に対する値と比較して大きい。H<sub>2</sub> ガスで還元した触媒 (A, B, C および E) による結果と比較すると、Fig. 6 に示すように触媒 F は触媒 E とほぼ同一の値を示しているが、触媒 G および H による値は触媒 E の値よりも小さくなっている。このことは還元ガスの種類が還元鉄ペレットの触媒効果に影響を与えることを示している。なお、触媒 F の場合の活性化エネルギーは約 23 kJ/mol、触媒 H および G の場合は約 45 kJ/mol であった。

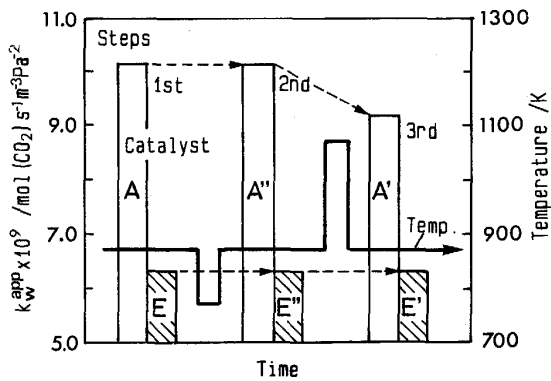


Fig. 7. Effect of temperature history on catalytic activity of reduced iron pellets under the experimental conditions of 873 K, 92%H<sub>2</sub>-8%CO<sub>2</sub> and bed height of 6.0 cm.

### 3.3 還元鉄ペレットの触媒効果に及ぼす温度履歴の影響

Fig. 7 は還元鉄ペレットの触媒効果に及ぼす温度の影響を示している。図において、触媒 A と E はそれぞれ 873 K および 1 273 K において H<sub>2</sub> ガスで還元されたペレットである。実験に際しては、95%N<sub>2</sub>-5%H<sub>2</sub> 気流中で次のような温度履歴を与え、三つの段階における水性ガスシフト反応の見掛け反応速度定数を 873 K で測定した。すなわち、①873 K での測定（第 1 段階）、②773 K まで降温、7.2 × 10<sup>3</sup> s 保持したのち 873 K まで再昇温後に測定（第 2 段階）、③1 073 K まで昇温、7.2 × 10<sup>3</sup> s 保持したのち 873 K まで再降温後に測定（第 3 段階）である。図から明らかなように、1 273 K で還元した触媒 E の場合はいずれの段階においても見掛け速度定数は温度の影響によって変化せず一定であるが、触媒 A の場合は第 3 段階における値が小さくなっている。これは還元温度よりも高い雰囲気温度の影響を受けて、還元鉄ペレット触媒の触媒効果が低下したためである。この結果は Fig. 5 における触媒 A の結果と一致する。

## 4. 考 察

各種実験条件下において水性ガスシフト反応の実験を行い、(3)式で示す速度式に基づいて反応速度の評価を行った結果、還元鉄ペレットの触媒効果は作製条件によって異なること、温度の影響を受けて変化する場合があることなどが明らかとなった。ここでは各種触媒の反応前後における物理的構造を調べ、それらの原因について考察を行う。

### 4.1 還元鉄ペレットの気孔率および細孔径分布

JIS 法 (JIS M8716) により還元鉄ペレットの気孔率

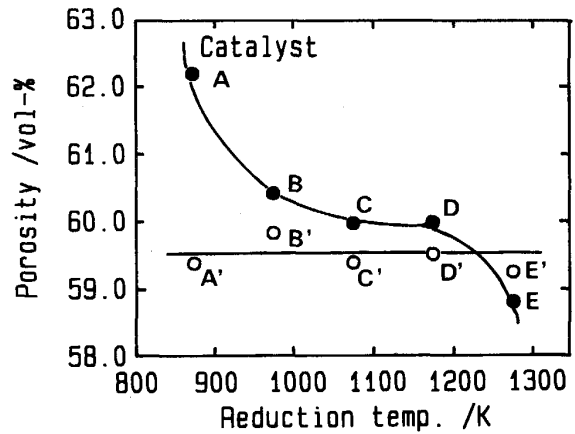
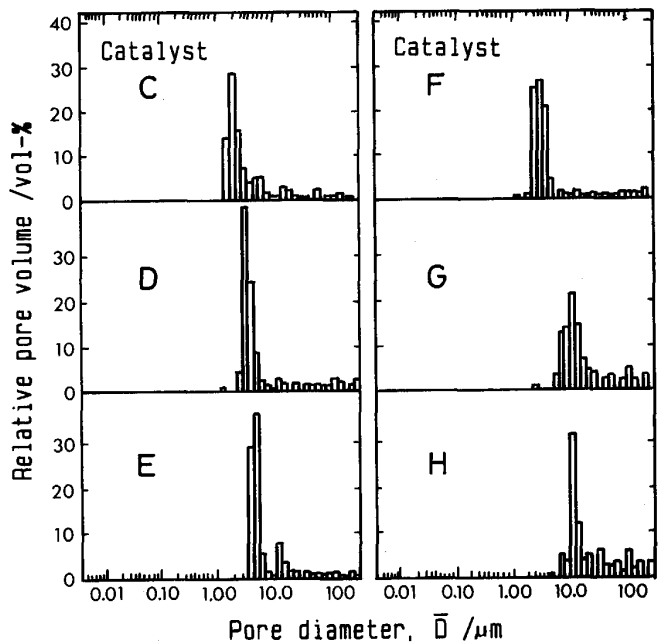


Fig. 8. Porosities of catalysts before (●) and after gaseous reaction (○) at 1 073 K.



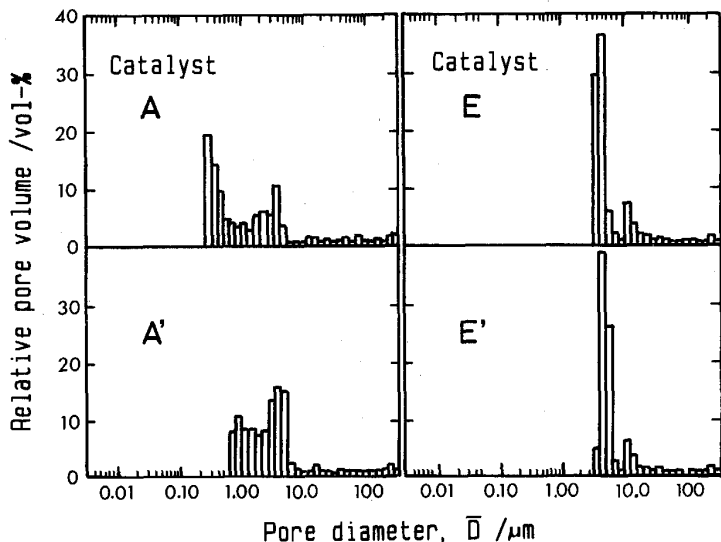
Catalyst (Reduction temperature K)  
H<sub>2</sub>-reduction : C(1073), D(1173), E(1273)  
CO-reduction : F(1073), G(1173), H(1273)

Fig. 9. Pore size distributions of various kinds of catalysts.

を測定した。Fig. 8 は得られた気孔率と温度との関係を示す。図には種々の温度で還元して作製した触媒の気孔率 (●) とそれぞれの触媒を用いて 1 073 K で水性ガスシフト反応を行わせた後の気孔率 (○) が示されている。

触媒 B, C および D の気孔率はほとんど同一であるが、A は大きく、E は小さくなっている。E の値が小さいのは鉄の相変態 (α → γ 相) によると推測される。

これらの触媒を用いて水性ガスシフト反応を行わせた後の気孔率 (○) を見ると、低温で作製した還元鉄



Catalyst  
 A : After H<sub>2</sub> reduction at 873 K  
 E : After H<sub>2</sub> reduction at 1273 K  
 A', E' : After keeping 1073 K in N<sub>2</sub> atmosphere

Fig. 10. Effect of temperature on the change of size distribution of catalyst.

ペレットの気孔率はかなり変化しているが、高温で作製した還元鉄ペレットの気孔率はほとんど変化しない。触媒 A の気孔率が極端に変化した (A→A') 理由は、後述のように高温で起こる焼結反応によると考えられる。

細孔径分布は触媒反応や異相間反応の場合に問題となる<sup>11)</sup>。本実験では、還元鉄ペレットの還元後および水性ガスシフト反応後のペレットの物理的構造を調べるため、水銀圧入法で細孔径分布を測定した。1073, 1173 および 1273 K において、H<sub>2</sub> および CO ガスで還元したペレットの平均細孔径と一定の細孔径における体積割合との関係を Fig. 9 に示す。この結果から明らかなように、低温で還元したペレットには微細な細孔が多く存在するが、還元温度の上昇とともに、微細な細孔は減少し、大きな細孔が増加している。この結果は高橋ら<sup>12)</sup>による測定結果と同様である。

さらに、Fig. 10 に示す触媒 A, A' の細孔分布から、比較的低い温度 (873 K) で還元した触媒 A は還元温度より高い 1073 K に保持されると (触媒 A')、微細な細孔が消失して 1073 K で還元したペレット C の細孔分布 (Fig. 9 触媒 C 参照) に近づいている。しかし、Fig. 10 の触媒 E, E' の場合のように、高い温度 (1273 K) で還元した還元鉄ペレット E は還元温度より低い温度に保持しても、その細孔径分布 (触媒 E') はほとんど変化しない。これは還元温度よりも高温にすると熱的影響を受けて、還元鉄ペレットの構造が変化することを示している。

4.2 還元鉄ペレットの比表面積

細孔径分布を測定し、得られた結果を次式で整理した。

$$dw = \cos \gamma \cdot \sigma ds = - PdV \dots\dots\dots(4)$$

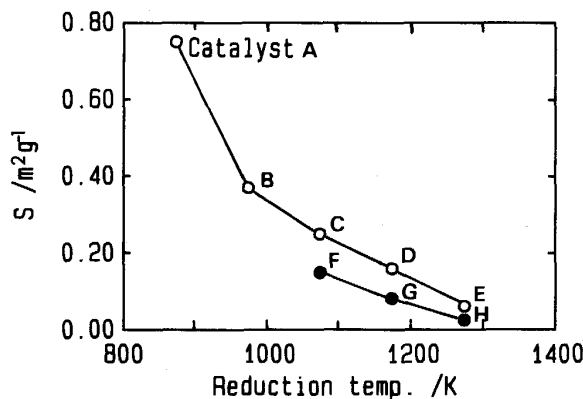


Fig. 11. Relation between specific surface area of catalysts and reduction temperature.

ここで、 $dw$ : 水銀の微小膨張による仕事 (J)  
 $\gamma, \sigma$ : それぞれ水銀の接触角と表面張力,  $\gamma = 130^\circ, \sigma = 0.484 \text{ N/m}$   
 $P$ : 水銀の微小膨張時に生じる反発圧力 (Pa)  
 $ds, dV$ : それぞれ水銀の微小膨張による表面積と体積の増加量 ( $\text{m}^2, \text{m}^3$ )  
 (4)式を積分して、還元鉄ペレットの比表面積を表す (5)式が得られる。

$$S = \int ds = -1 / (\cos \gamma \cdot \sigma) \int_{v=0}^{v=v_m} PdV \dots\dots (5)$$

ここで、 $V$ : 水銀の圧入量 ( $\text{m}^3$ )  
 $V_m$ : 最大水銀圧入量 ( $\text{m}^3$ )  
 水銀圧入法により測定した値に基づき、計算した還元鉄ペレットの比表面積と還元温度の関係を Fig. 11 に示す。還元ガスの種類が同一の場合には、還元温度が高いほど得られた還元鉄ペレットの比表面積が小さくなる。一方、還元ガスの種類が異なる場合、H<sub>2</sub> より CO ガス

で還元したペレットの方が比表面積が小さかった。したがって、この結果から Fig. 5 および Fig. 6 に示したように還元温度が高くなるほど還元鉄ペレットの触媒効果が低下する現象は比表面積の減少によって説明することができる。

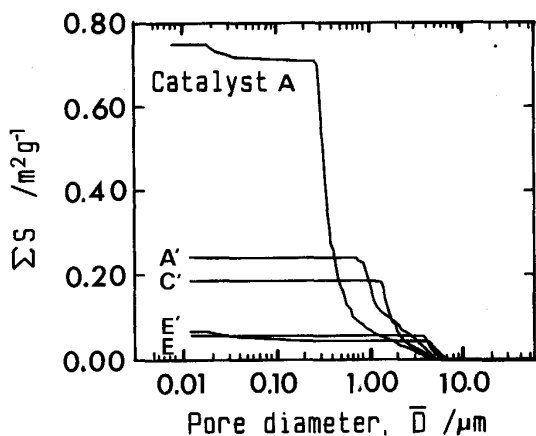
一方、低温で作製した還元鉄ペレットは還元温度より高い温度に保持することにより、その比表面積が急激に低下する。Fig. 12 は温度履歴が異なる触媒の累積比表面積分布を示す。高温に保持した触媒 A' の比表面積は触媒 A の約 1/3 となるが、逆に保持温度 (1073 K) より高い還元温度 (1273 K) で作製した触媒 E の比表面積はほとんど変化していないことがわかる。したがって、Fig. 5 および Fig. 7 に示したように、還元鉄ペレット

の触媒効果が低下したのは保持温度の影響を受けて比表面積が低下したためである。

### 4.3 還元鉄ペレットの細孔構造と触媒効果の関係

H<sub>2</sub> ガスにより 873 K で還元した触媒 A および 1273 K で還元した触媒 E を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。その SEM 像を Photo. 1 に示す。触媒 A を構成する粒子の中には微細な細孔が、触媒 E には大きな細孔が存在することがわかる。これは高温における焼結反応により微細な細孔が消失したためである。焼結の起こる可能性は固体の焼結が起こり始める Tammann 温度<sup>13)</sup> で説明できる。すなわち純鉄の場合、Tammann 温度は約 810 K で、高温ほど焼結化が進行すると考えてよい。

以上、還元鉄ペレットの触媒効果は触媒の細孔径分布や比表面積などの物理的構造に強く依存していることを述べたが、次に還元ガスが異なる場合の触媒効果に及ぼ



Catalysts A', C', E' : After keeping at 1073 K in N<sub>2</sub> atmosphere  
Fig. 12. Cumulative specific surface area of the catalysts before and after gaseous reaction at 1073 K.

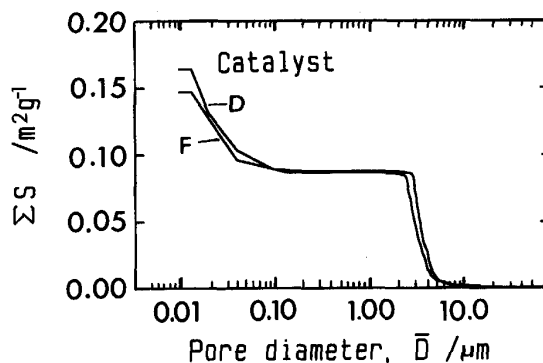
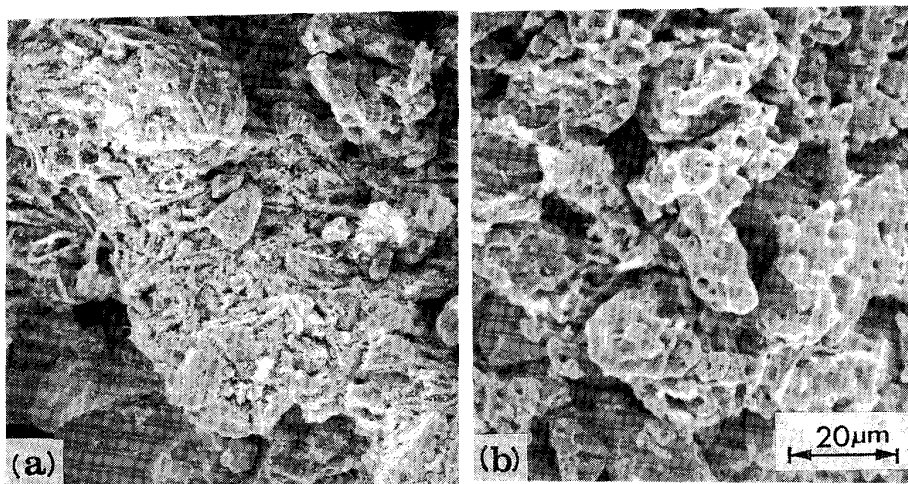


Fig. 13. Cumulative specific surface area of catalyst D reduced by hydrogen at 1173 K and catalyst F reduced by carbon monoxide at 1073 K.



(a) H<sub>2</sub> reduction at 873 K  
(b) H<sub>2</sub> reduction at 1273 K

Photo. 1. Microstructures of catalysts by SEM.

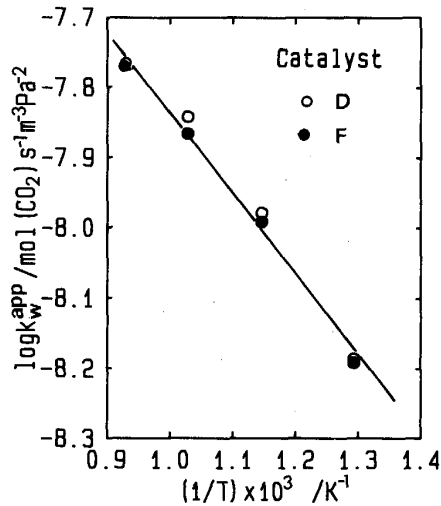


Fig. 14. Temperature dependencies of apparent rate constant on the catalysts D and F having same distribution of specific surface area.

す影響について検討する。

1173 K で H<sub>2</sub> ガス還元した触媒 D と 1073 K で CO ガス還元した触媒 F の累積比表面積分布を Fig. 13 に、それら触媒による水性ガスシフト反応の見掛け反応速度定数の温度依存性を Fig. 14 に示す。両図から、還元ガスが異なる場合でも同一の細孔構造および比表面積を有する場合には、同一の触媒効果を示すことが明らかである。これは、還元鉄ペレットの触媒効果がそれ自身の物理的構造に支配されていることを示唆している。したがって、還元温度や還元ガスなどの触媒作製条件によってペレットの触媒効果が異なるように見えるのは、それぞれ異なる比表面積および細孔構造を有するためである。

触媒比表面積と触媒効果を定量的に比較すると、Fig. 12 に示したように触媒 A の比表面積は触媒 A' の約 3 倍であった。もし、両触媒の比表面積がすべて有効に作用するとすれば、比表面積基準の見掛け化学反応速度定数  $k_w^{app(s)}$  (mol(CO<sub>2</sub>)/s·m<sup>2</sup>·Pa<sup>2</sup>) は等しい値を示すと考えられる。しかし、その値は触媒 A の場合  $9.13 \times 10^{-15}$ 、触媒 A' の場合  $2.52 \times 10^{-14}$  となった。このことは、還元鉄ペレットの触媒効果を比表面積だけでは評価できず、細孔内ガス拡散も考慮した有効反応面積などによる評価が必要であることを示している。これは今後の検討課題である。

## 5. 結 言

水性ガスシフト反応に及ぼす還元鉄ペレットの触媒効

果を反応速度に基づいて評価した。その結果、還元鉄ペレットの触媒効果は還元温度および還元ガスの種類によって異なり、保持温度の履歴によって変化することを見出し、その原因を明らかにした。主要な結論は以下のようにまとめられる。

(1) 還元鉄ペレットを触媒にした場合の水性ガスシフト反応の反応速度を(3)式で表し、実験条件内での見掛け反応速度定数の温度依存性を得ることができた。

(2) 低温あるいは H<sub>2</sub> ガスで還元されたペレットの触媒効果は高温還元あるいは CO ガスにより作製されたものと比べて大きい。

(3) 還元鉄ペレットを作製した還元温度より高温にすると気孔率、細孔径分布、比表面積などペレットの物理的な性質が変化して、触媒効果が低下した。

(4) 還元鉄ペレットの触媒効果は細孔構造と比表面積に依存している。

最後に本実験を進めるにあたり御協力をいただいた東北大学選鉱製錬研究所石井正夫技官に厚く御礼申し上げます。

なお、本研究は文部省科学研究費補助金(昭和62年度試験研究(1)62850121)によって行われたものであることを記して謝意を表す。

## 文 献

- 1) 石垣政裕, 高橋礼二郎, 高橋愛和: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **38** (1982), p. 35
- 2) 原 行明, 坂輪光弘, 近藤真一: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 315
- 3) P. J. MESCHTER and H. J. GRABKE: Metall. Trans. AIME, **10B** (1979), p. 323
- 4) G. C. CHINCHEN, R. H. LOGAN and M. S. SPENCER: Applied Catalysis, **12** (1984), p. 97
- 5) R. N. SAHAY, K. PRASAD, S. AHMED and N. B. BHATTACHARYYA: Fertilizer Technology, **20** (1983), p. 79
- 6) 鍵谷 勤, 妹尾収二, 福井謙一: 工業化学雑誌, **67** (1964), p. 1493
- 7) 久保田宏: 解説反応操作設計 (1970), p. 127 [日刊工業新聞社]
- 8) S. KODAMA, A. MAZUME, K. FUKUBA and K. FUKUI: Bull. Chem. Soc. Jpn., **28** (1955), p. 318
- 9) Y. KANEKO and S. OKI: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **15** (1967), p. 185
- 10) M. MASUDA: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **24** (1976), p. 83
- 11) 竹内千郷: 化学工学, **50** (1986), p. 598
- 12) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p. 98
- 13) J. SZEKELY, J. W. EVANS and H. Y. SOHN: Gas-Solid Reactions (1976), p. 54 [Academic Press]