

© 1992 ISIJ

論 文

水性ガスシフト反応における多孔質還元鉄
ペレット触媒の有効係数沈 峰満*・高橋礼二郎*²・八木順一郎*²Effectiveness Factor of Porous Reduced Iron Pellets in Water Gas Shift
Reaction

Fengman SHEN, Reijiro TAKAHASHI and Jun-ichiro YAGI

Synopsis :

In the process of the gas phase reaction on porous catalysts, all the surface area is not used for the reaction because of the gaseous diffusion resistance inside the particle of catalysts. For the rate expression of such reaction, the effectiveness factor of porous catalyst is often used. However, in some cases it is difficult to obtain the value of effectiveness factor.

In this study, the non-linear expression of reaction rate for water gas shift reaction was converted into linear form by introducing Taylor's expansion and the equation for calculating the effectiveness factor of porous reduced iron pellets was derived.

The effect of the following factors on the effectiveness factor was discussed. They were the temperature at which the porous reduced iron pellets were prepared, the pressure and the temperature under which the water gas shift reaction took place, the pore structure and impurity of the pellet. The observed and calculated effectiveness factors showed similar trend. Namely, the effectiveness factor increased with increasing the temperature for the preparation of porous reduced pellets, with increasing the reaction pressure and with decreasing the temperature for water gas shift reaction.

In the measurement of the effectiveness factor with industrial pellets, about 10 times larger value than the theoretical one was obtained. This discrepancy was reasonably explained by the effect of impurity in the pellet.

Key words : effectiveness factor ; porous catalyst ; water gas shift reaction ; reduced iron pellet ; impurity.

1. 緒 言

多孔質触媒を使用する気相反応においては、粒子内拡散が影響するため、すべての触媒表面積が有効であるとは限らない。従来、触媒能がほとんど単位質量あるいは単位充填層体積あたりの反応モル数で評価されてきたのはそのためである。触媒効果を厳密に評価するには、触媒単位面積あたりの反応モル数で評価すべきであるが、この場合多孔質触媒の有効係数が必要になる。しかし、化学反応の反応速度式および速度定数が不明であれば、有効係数を求めることは不可能である。また、多孔質触媒の有効係数を求めるために微分方程式で表される物質収支式を解く場合、反応速度式が簡単な0次あるいは1次反応などでないかぎり解析的に解くことができない。したがって、複雑な反応に対する有効係数を求めること

は極めて困難である。

本報では、前報¹⁾で得られた鉄触媒が存在する場合の水性ガスシフト反応速度式を用い、Taylor展開式を導入して、1次反応に近似し、多孔質還元鉄ペレット触媒の有効係数を求める式を導出した。さらに、有効係数に及ぼす反応温度、圧力、細孔構造および工業用焼成ペレットに含まれている不純物質の影響について実験的および理論的に検討した結果を報告する。

2. 有効係数の測定

実験装置および実験方法は前報¹⁾と同様である。触媒には工業用焼成ペレットから種々の還元温度で作られた還元鉄ペレットを使用した。Table 1におけるA、BおよびCはそれぞれ873、1273 Kの温度でH₂ガス還元された触媒である。水性ガスシフト反応の圧力、温度お

平成3年11月5日受付 平成4年4月10日受理 (Received on Nov. 5, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

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

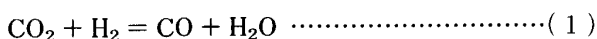
*² 東北大学素材工学研究所 工博 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

Table 1. Experimental conditions.

Kinds of catalyst	A: Reduced at 873 K B: Reduced at 1 073 K C: Reduced at 1 273 K
Pressure	P _i (MPa) 0.13~0.81
Temperature	T _i (K) 673~1 073
Ratio of inlet gas composition	$\gamma = x_{H_2}/x_{CO_2}$, (-)80/20~90/10

よび入口のガス組成 $\gamma (= x_{H_2}/x_{CO_2})$ は Table 1 に示す範囲で変化させた。

前報¹⁾では、(1)式で表される水性ガスシフト反応の鉄触媒が存在する場合の反応速度 R_w として、(2)式が得られている。



$$-R_w (\text{mol}(CO_2)/\text{s}\cdot\text{m}^2) = k_{app} \frac{p_{CO_2}p_{H_2} - p_{CO}p_{H_2O}/K}{p_{CO_2}^{0.49} p_{H_2}^{1.73}} \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 k_{app} は(1)式の反応の見かけの反応速度定数 ($= 6.4 \exp(-32450/RT) \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{0.22}$), T は温度 (K), R は気体定数 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), p_i は i 種ガスの分圧, K は水性ガスシフト反応(1)式の化学反応の平衡定数である。

また、各条件で測定した結果により、充填層の上下におけるガスの濃度は平衡組成まで到達していないことを確認した。

多孔質触媒の実測有効係数 η^{obs} は、実測反応速度 R_w^{obs} の値および触媒のすべての表面が純鉄と同様の触媒効果を果たすという理想的状態を仮定して、(2)式か

ら得られた反応速度 R_w^{ideal} の値を用いて次のように定義した。

$$\eta^{obs} = R_w^{obs}/R_w^{ideal} \dots\dots\dots(3)$$

Fig. 1 に結果の一例を示す。同図には異なる温度で水素還元した還元鉄ペレット触媒の有効係数の実測値と圧力の関係を示している。いずれの触媒でも、圧力が上昇すると有効係数が大きくなる。これは圧力の上昇による拡散係数の低下率より反応速度の低下率が大きかったためである。これについては後章で詳しく考察する。また、Fig. 1 から触媒の種類により有効係数が異なり、還元温度が高いほど有効係数が大きいことがわかる。

Photo. 1 は各種触媒の断面の SEM 写真である。参考のため、ヘマタイトの SEM 写真も加えてある。これら

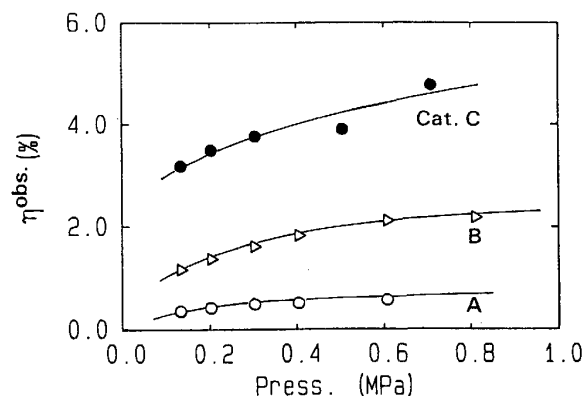
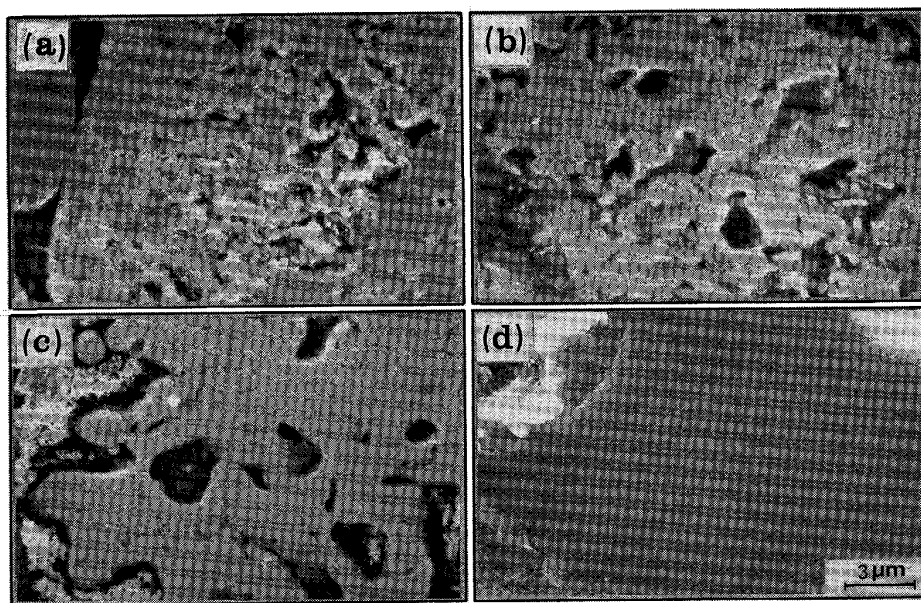


Fig. 1. Effect of pressure on effectiveness factor observed for various catalysts.



(a) Reduced at 873 K (b) Reduced at 1 073 K (c) Reduced at 1 273 K (d) Unreduced hematite pellet

Photo. 1. Structure of pellet reduced with hydrogen at various temperature and unreduced hematite pellet.

の写真を比較すると、還元前のヘマタイトは緻密であるが、還元により微細孔が生成したことがわかる。また、還元温度が高いほど細孔径が大きくなっている。各種還元鉄ペレットの細孔径分布をポロシメーターで測定した結果を Fig. 2 に示す。焼成ペレットの細孔径分布 (Photo. 1 (d)) と比較すると、いずれの還元鉄ペレット

の細孔径分布も還元する前の細孔構造の上に、還元によって新たに生じた細孔が加わり、細孔径分布を形成している。この新たな細孔径分布のピークは、還元温度が低くなると細孔径が小さくなる方向へ移動する。したがって、高温で還元した鉄ペレットの有効係数が大きくなったのは、細孔径が大きく、粒子内でガスが拡散しやすいためである。

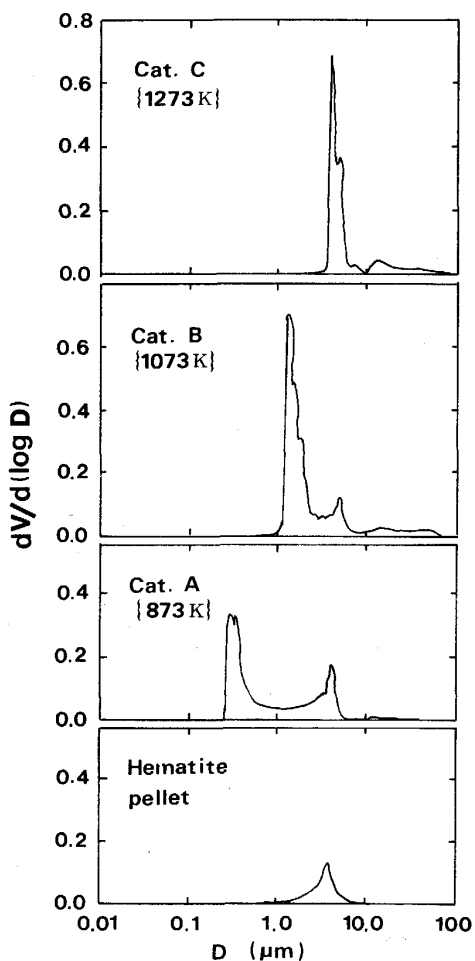


Fig. 2. Pore size distributions in various reduced iron pellets and unreduced hematite pellet.

3. 有効係数の導出

Fig. 3 に物質 A の収支をとるため、多孔質ペレット内の微小要素および濃度分布を示した。

定常状態における物質収支式として(4)式が得られた。

$$\frac{D_s}{RT} \left(\frac{d^2 p_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dp_A}{dr} \right) = S_V (R_{w,A}) \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 D_s は粒子内有効拡散係数 (m^2/s) であり、 S_V は単位体積あたりの比表面積 (m^2/m^3)、 p_A は、A 種ガスの分圧 (Pa)、 r は半径 (m)、 $R_{w,A}$ は反応速度 ($mol(A)/s \cdot m^2$) である。

(2)式の反応速度を(4)式に代入する。反応管の入り口(触媒充填層の下部)ガスの組成が既知であれば、層内におけるすべてのガスの分圧は、化学反応の量論式によって任意のガス(たとえば CO_2) の分圧で表すことができる。したがって、

$$(4) \text{式} \text{の} \text{右} \text{辺} = -k_{app} S_V f(p_A) \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 $f(p_A)$ は p_A の関数である。

ただし、 $f(p_A)$ は複雑な関数であるので、そのままでは二階微分方程式(4)式の解析は不可能である。ここで、実験により得られたガス A の実測分圧 $p_{A,0}$ の近傍で $f(p_A)$ を Taylor 展開²⁾し、第2項までをとると(6)式が得られる。

$$(4) \text{式} \text{の} \text{右} \text{辺} \cong -k_{app} S_V \{ f(p_{A,0}) + f'(p_{A,0})(p_A - p_{A,0}) \}$$

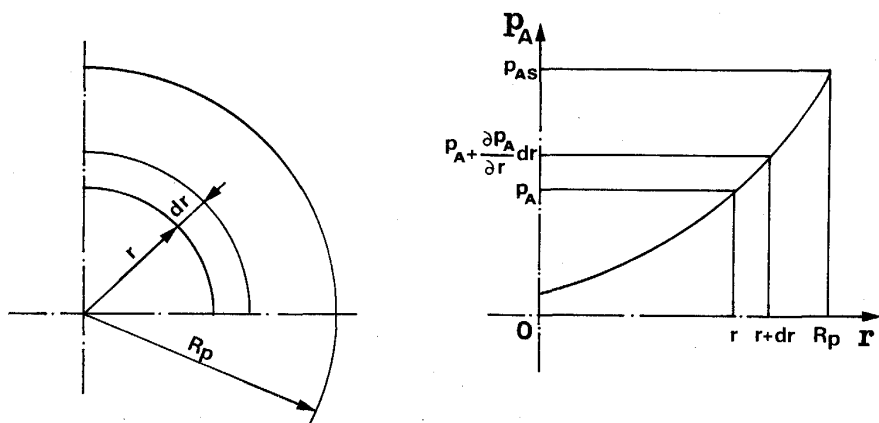


Fig. 3. Gaseous concentration profile in porous pellet.

$$= -k_{app} S_V \{f(p_{A,0}) - f'(p_{A,0}) p_{A,0}\} - k_{app} S_V f'(p_{A,0}) p_A \dots\dots\dots (6)$$

したがって、(4)式は次のように書ける。

$$\left(\frac{d^2 p_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dp_A}{dr}\right) = B_0^2 p_A + A_0 \dots\dots\dots (7)$$

ここで、

$$A_0 \equiv - (k_{app} R T S_V / D_s) \{f(p_{A,0}) - f'(p_{A,0}) p_{A,0}\}$$

$$B_0^2 \equiv - (k_{app} R T S_V / D_s) f'(p_{A,0})$$

境界条件として、

$$B. C. r = R_p, p_A = p_{As} \dots\dots\dots (8)$$

$$r = 0, dp_A/dr = 0 \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 R_p はペレットの半径 (m) であり、 p_{As} はペレット表面における A の分圧 (Pa) である。

(7)式を解くと、ペレットの表面における A 種ガスの分圧勾配が次式のように得られる。

$$\left(\frac{dp_A}{dr}\right)_{r=R_p} = p_{As} \left[1 + (m_0/m_1)^2\right] \frac{1}{R_p} \left(\frac{m_1}{\tanh(m_1)}\right) - 1 \dots\dots\dots (10)$$

ただし、 $m_0 = R_p (A_0/p_{As})^{1/2}$

$$m_1 = (R_p B_0)$$

多孔質触媒の有効係数は定義により (定常状態) 次のように表される。

$$\eta = \frac{4\pi R_p^2 D_s / RT (dp_A/dr)_{r=R_p}}{(4/3)\pi R_p^3 S_V (R_{w,A})_s} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $(R_{w,A})_s$ は表面における反応速度であり、(12)式で表される。

$$(R_{w,A})_s \equiv -k_{app} \{f(p_{A,0}) - f'(p_{A,0}) p_{A,0}\} - k_{app} f'(p_{A,0}) p_{As} \dots\dots\dots (12)$$

(10)式および(12)式を(11)式に代入すると、(13)式で表される多孔質還元鉄ペレット触媒の有効係数が得られる。

$$\eta = \frac{3}{m_1} \left(\frac{1}{\tanh(m_1)} - \frac{1}{m_1}\right) \dots\dots\dots (13)$$

式中、 m_1 は Thiele 数³⁾であり、その値が(14)式で与え

られる。

$$m_1 = R_p \left[-(k_{app} R T S_V f'(p_{A,0}) / D_s)\right]^{1/2} \dots\dots\dots (14)$$

4. 有効係数の計算および考察

4.1 パラメーターの決定

(14)式で表される Thiele 数の値を求めるには、Table 2 に示すパラメーターが必要である。A, B, C 触媒の見かけ密度 ρ 、気孔率 ϵ は JIS M8716 法による測定値であり、平均細孔径 D 、比表面積 S は水銀ポロシメーターで測定した値である。また、平均細孔径は Fig. 2 に示した細孔径分布から求めた値である。粒子内部のガス拡散については Knudsen 拡散と分子拡散の両方を考慮している。これらの拡散に関する多孔質体の構造因子 C_K と C_M の値は文献^{4)~7)}から引用したものである。

有効拡散係数 D_s (m²/s) の値については、(15)式⁸⁾⁹⁾から計算する。

$$D_s = (D_K^{e-1} + D_M^{e-1})^{-1} \dots\dots\dots (15)$$

ここで、 D_K^e は Knudsen 有効拡散係数 (m²/s)、 D_M^e は分子有効拡散係数 (m²/s) であり、それぞれ(16)式¹⁰⁾および(18)式より求められる。

$$D_{K,i} = 100 \cdot C_K \cdot (\%H_2/D_{K,H_2} + \%CO_2/D_{K,CO_2})^{-1} \dots\dots\dots (16)$$

$$D_{K,i} = 97 \cdot (D/2) \cdot (T/M_i)^{1/2} \dots\dots\dots (17)$$

式中、 D は平均細孔径 (m)、 T は温度 (K)、 M_i は i 種ガスの分子量である。

$$D_M^e = C_M \cdot D_{H_2,CO_2} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、ガス相互拡散係数 D_{H_2,CO_2} ¹¹⁾ は：

$$D_{H_2,CO_2} = \frac{1 \times 10^{-7} \cdot T^{1.75}}{(P/101325) \cdot (\nu_{H_2}^{1/3} + \nu_{CO_2}^{1/3})^2} \cdot (M_{H_2}^{-1} + M_{CO_2}^{-1})^{1/2} \dots\dots\dots (19)$$

式中： P は圧力 (Pa)、 ν_i は i 種ガスに関する定数 (—) ($\nu_{H_2} = 7.07$, $\nu_{CO_2} = 26.9$)¹¹⁾ である。

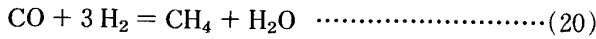
一方、ガスの分圧 p_i については次のように考えた。反応ガスが H_2 と CO_2 だけであっても、触媒充填層の上部で CH_4 ガスが多少検出された。これは水性ガスシフト反応(1)式が進行すると同時に、(20)式で表される

Table 2. Parameters for calculation of effectiveness factor.

Catalyst kinds	Reduction temperature	Apparent density (by JIS M8716)	Porosity (by JIS M8716)	Average diameter of pore	Specific surface area	Structure factor for Knudsen diffusion	Structure factor for Molecular diffusion
	T (K)	ρ (g/cm ³)	ϵ (%)	D (μ m)	S (m ² /g)	C_K (—)	C_M (—)
A	873	2.56	62.2	0.5	0.7522	0.03 ⁴⁾	0.10 ⁵⁾
B	1073	2.74	60.0	1.2	0.1882	0.04 ⁶⁾	0.19 ⁵⁾⁶⁾
C	1273	2.79	58.8	3.5	0.0618	0.10 [*]	0.24 ⁴⁾⁵⁾⁷⁾

★ Estimated value

メタネーション反応も起こるためと考えられる。しかし、いずれの場合でも CH₄ の生成量は 1% 以下であるので、水性ガスシフト反応への影響は無視することにした。ただし、有効係数を計算するときには、物質の収支を取るため、CH₄ ガスの生成を考慮した。



また、カーボンデポジション反応を無視し、CO₂ ガスの分圧には触媒充填層上下における濃度の平均値を使用すると、(1)式および(20)式の反応に関するガスの分圧 p_i は次のように計算することができる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta p_{\text{CO}_2} &= p_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - p_{\text{CO}_2}^{\text{out}} \\ p_{\text{CO}_2} &= (p_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - \Delta p_{\text{CO}_2} / 2) \\ p_{\text{H}_2} &= (p_{\text{H}_2}^{\text{in}} - 3/2 p_{\text{CH}_4}^{\text{out}} - \Delta p_{\text{CO}_2} / 2) \\ p_{\text{CO}} &= (p_{\text{CO}}^{\text{in}} + \Delta p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) / 2 \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= (p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} + \Delta p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) / 2 \end{aligned} \right\} \dots\dots(21)$$

ここで、 p_i^{out} および p_i^{in} はそれぞれ充填層の上、下における i 種ガスの分圧 (Pa) である。

4.2 計算結果

Fig. 4 は、873 K における異なる触媒の有効係数の計算値を実測値と比較して示したものである。縦軸の右側は計算値であり、左側の実測値の 10 倍の目盛で示してある。図に示す結果から、両者の変化には同様な傾向が見られる。すなわち、有効係数が圧力の上昇とともに増加し、また、触媒の作成温度(還元温度)が高いほど、その有効係数の値が大きくなる。高温で作製した触媒の有効係数が大きいのは触媒の粒子内部の細孔が大きくガスの拡散がしやすく、 D_s の値が大きいためである。通常 1 次反応の場合では¹²⁾、反応の圧力の上昇により D_s の値が小さくなるので、(14)式で与えられている Thiele 数が大きくなる。換言すれば、(13)式より触媒の有効係数が小さくなる。しかし、本実験結果および計算値では反応圧力が上昇するとともに有効係数の値が大きくなっ

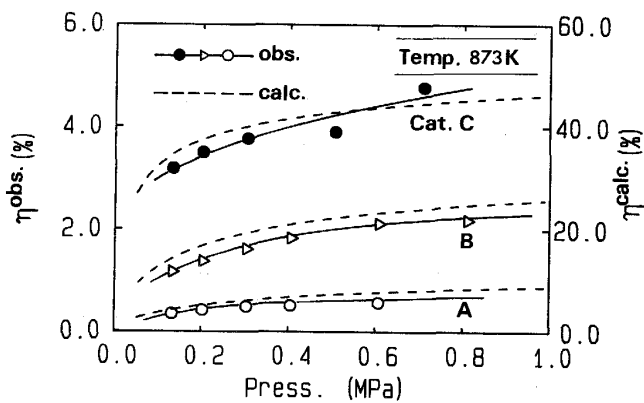


Fig. 4. Effect of pressure on effectiveness factor observed and calculated in various catalysts.

ている。これは圧力が有効拡散係数 D_s だけでなく、反応速度式中の $f'(p_A)$ の項(反応速度(2)式を参照)にも影響するためである。圧力が上昇すると、Thiele 数の値が小さくなり、(13)式より有効係数が大きくなる。

Fig. 5 は有効係数に及ぼす反応温度の影響を示す。Fig. 4 と同様に計算値は実測値の 10 倍の目盛で示してある。この結果から、反応温度が高くなるほど、触媒 A, B, C いずれでもその有効係数の実測および計算値は小さくなるのがわかる。この理由は Thiele 数の計算式((14)式)に含まれる D_s に及ぼす温度の影響より反応速度定数 k_{app} への温度の影響が大きいためである。

4.3 計算値と実測値の比較

Fig. 6 は 873 K における有効係数の計算値と実測値の比を示している。いずれの場合も触媒の種類および反応条件にかかわらず、計算値は実測値の 10 倍程度大きくなっている。また、温度が 673, 773, 973, 1073 K の場合も、同様に 10 倍程度大きくなる現象が認められた。この不一致の原因を考察した。

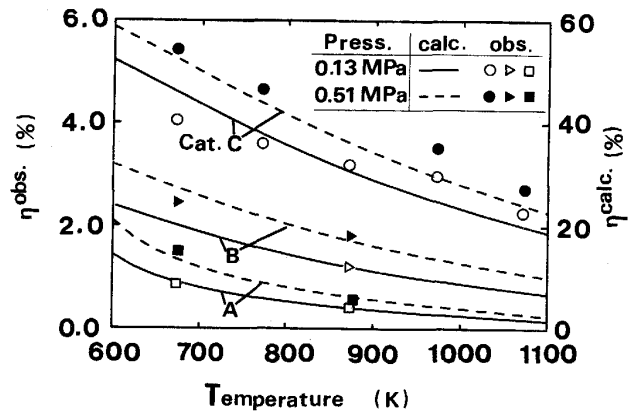


Fig. 5. Effect of temperature on effectiveness factor observed and calculated in various pressure and catalysts.

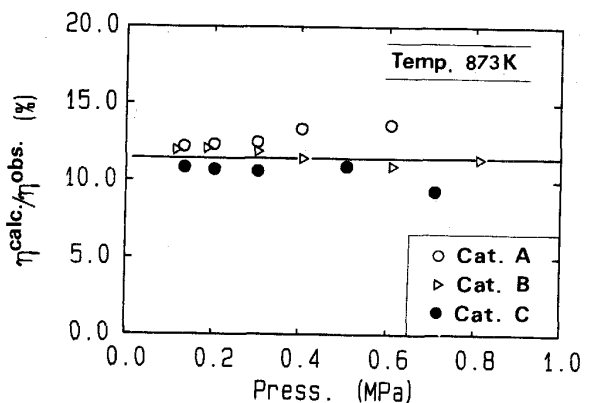
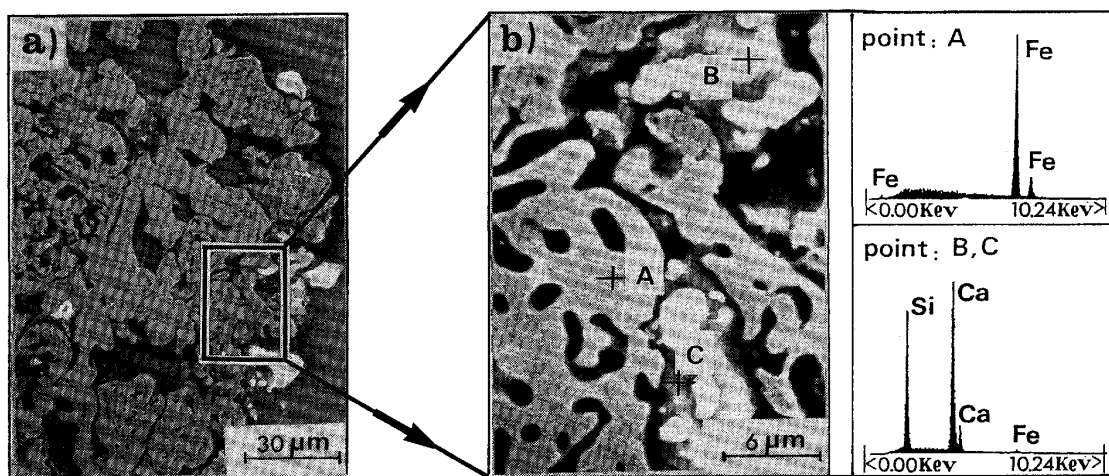
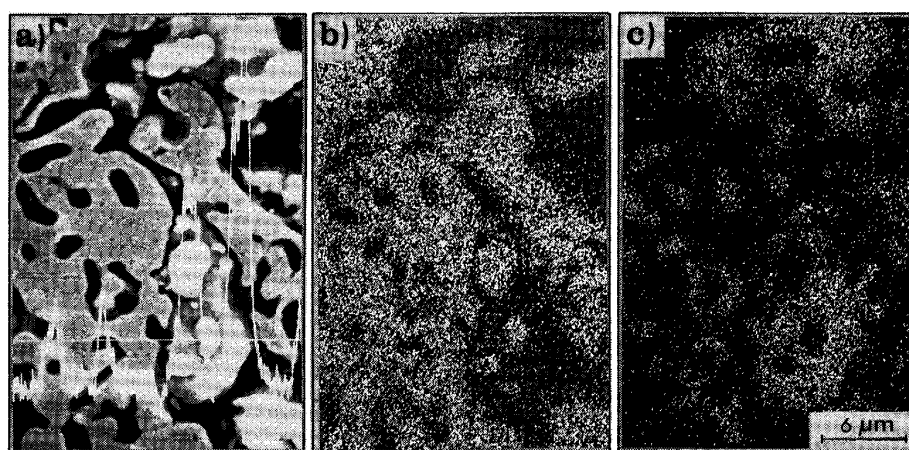


Fig. 6. Ratio of calculated effectiveness factor to observed one.



a) Pellet near the surface
b) X-ray analysis in points A, B and C by EPMA

Photo. 2. Photograph of impurity in the pellet (C) reduced with hydrogen at 1 273 K.



a) Linear X-ray analysis with Ca-K α
b) Area X-ray analysis with Fe-K α
c) Area X-ray analysis with Si-K α

Photo. 3. Distribution of Ca, Fe and Si on the pellet (C) reduced with hydrogen at 1 273 K by EPMA.

Photo. 2 の a) は触媒 C, すなわち工業用還元鉄ペレットの表面近傍の SEM 写真である。表面から約 15 μm 内部の位置を 5 倍拡大したのが Photo. 2 の b) である。ペレットの内部 A, B, C 三点での EPMA 分析では, A 点で鉄, B および C 点で Ca および Si の組成を同定した。これは, 工業用還元鉄ペレットは鉄のほか, 約 10 mass% の不純物質を含有しているためである。さらに, 各元素の分布特性を調べるため, EPMA により Ca の線分析および Fe と Si の面分析を行った。結果を Photo. 3 に示す。還元鉄ペレットにおいては, Ca と Si がかなり分散していることがわかる。これらの不純物質の存在は物理的に反応面積を減少させる効果があり, また, 化学的に触媒性を低下させる可能性もある。

したがって, 有効係数の理論的計算においては, これらの不純物質の影響を考慮しなかったため, 実測値より計算値が大きくなったと推察される。

4.4 有効係数に及ぼす不純物質の影響

多孔質還元鉄ペレットの有効係数の実測値が計算値より約一桁小さい原因は不純物質の影響と考えられることから, ここでは, 試薬を使って作製した純粋な鉄ペレットおよび鉄以外の不純物質を添加した鉄ペレットを用いて, 有効係数に及ぼす不純物質の影響を検討した。

4.4.1 還元鉄ペレットの作製

純度 99.9 mass% の Fe_2O_3 , CaO および SiO_2 試薬を V 型混合機で混合した後造粒した。実験に使用したペレット D および E の化学組成と物理的性質を Table

3 に示す。ペレット E の化学組成は、工業用焼成ペレットの組成とほぼ同じ値となるよう CaO と SiO₂ を 3 mass% ずつ混合した。造粒した生ペレットは電気炉において空気流通下で、室温から約 0.05 K/s の昇温速度で 1573 K まで昇温し、1800 s 保持後、徐冷した。このような焼成ペレットを 1073 K において水素ガスで還元することにより還元鉄ペレット触媒を作製した。

4.4.2 2 種類の触媒の物理的性質

D, E 2 種類の還元鉄ペレット触媒の見かけ密度および気孔率を JIS 法 (JIS M8716) で測定し、また、細孔分布および比表面積は水銀圧約 22 MPa まで測定した。得られた結果をそれぞれ Table 3 および Fig. 7 に示す。測定結果よりペレット E の比表面積はペレット D

の比表面積に比べ約 4 倍大きいことがわかった。

4.4.3 水性ガスシフト反応における 2 種類の還元鉄ペレットの触媒効果

D, E 2 種類の還元鉄ペレット触媒を用いて、水性ガスシフト反応の速度を測定することにより触媒効果を評価した。Photo. 4 に示す 2 種類の還元鉄ペレットの SEM 写真および気孔率から、ペレット D よりペレット E の方がガスの拡散が容易であると定性的に判断できる。したがって、2 種類の触媒の触媒効果を比較するには、単位有効比表面積、単位時間あたりの反応物質 (CO₂) のモル数変化 (以下単位有効比表面積あたりの反応速度と称す) で比較することが必要となる。単位時間あたりの反応物質のモル数変化としては測定値を使用する。単位有効比表面積は比表面積と有効係数の積であるので、有効係数を考慮することが必要である。しかし、(13), (14) 式に示したように有効係数を求めるためには、単位体積あたりの比表面積 S_V およびガスの拡散係数 D_s の値が必要である。 S_V の値は Table 3 に示した見かけの密度 ρ および Fig. 7 に示した S から計算することができ、有効拡散係数 D_s の値は次のように評価した。井上¹³⁾の研究では、緻密なウスタイトに CaO を 1 mass% 以上添加すると、ウスタイトから得られた還元鉄層内のガスの拡散係数が、無添加のウスタイトに比べ 5~30 倍大きくなったことを報告している。ここでは、その倍数の平均値である 13 倍を使用して、単位有効比表面積あたりの水性ガスシフト反応速度を求めた。873 K 温度下で得られた単位有効表面積あたりの反応速度の圧力依存性を Fig. 8 に示す。また、その速度の比 ($R_{w,D}/R_{w,E}$) も同図に示す。この図から、いずれの圧力の場合でも、純粋な鉄ペレット (D) のほうが不純物含有するペレット (E) に比べ、約 7 倍大きくなっていることがわかる。

一方、実測した有効係数に及ぼす不純物質の物理的影響を考慮すると、不純物質により反応面積が減少するの

Table 3. Composition of two kinds of pellet made of reagents and physical properties of the pellets after reduction.

Catalyst kinds	Component of green pellet (%)			Properties of catalyst	
	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Apparent density ρ (g/cm ³)	Porosity ϵ (%)
D	100.00	—	—	3.95	49.8
E	94.00	3.00	3.00	2.82	58.3

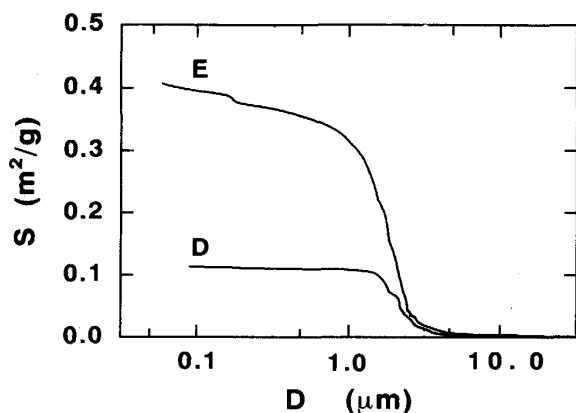
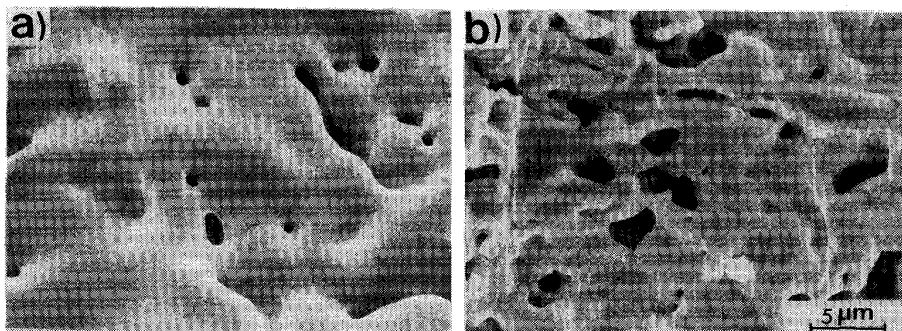


Fig. 7. Cumulative specific surface area of synthetic pellets, D and E reduced by H₂ at 1073 K.



a) D catalyst

b) E catalyst

Photo. 4. Photograph of two kinds of pellet, D and E reduced by H₂ at 1073 K.

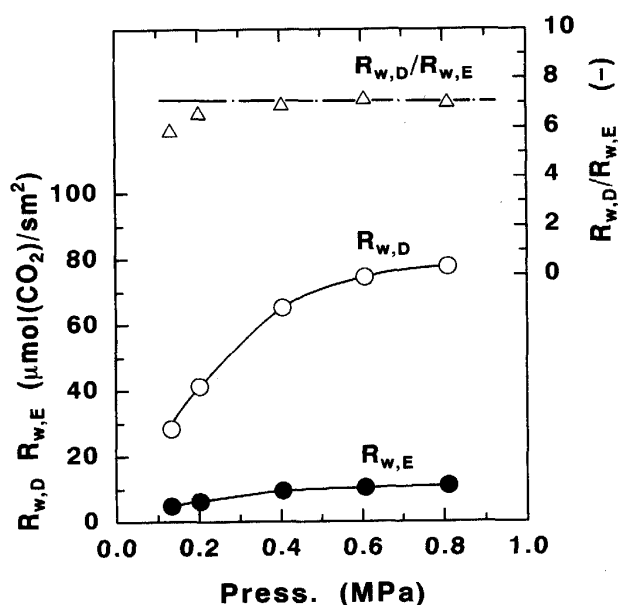


Fig. 8. Relation of reaction rates and the ratio with pressure for catalysts D and E at 1873 K.

で、有効係数の定義(3)式を(22)式のように書き直すことができる。

$$\eta^{obs.} = R_w^{obs.}/S'R_w^{ideal} \dots\dots\dots(22)$$

ここで、 S' は不純物質に覆われていない比表面積の割合(一)である。

(22)式に基づき、有効係数 $\eta^{obs.}$ の値は S' が小さくなると大きくなる。したがって、工業用還元鉄ペレット触媒の表面が不純物質によって部分的に覆われ、反応に寄与する面積が小さくなることにより、実際の有効係数の値は(3)式から決定した値より大きくなる。

なお、不純物質によらず、 R_w^{ideal} を一定とし、有効係数 η として井上¹³⁾のデータから計算したものを使用して、(22)式で不純物質を含有する触媒Eの S' の値を求めてみたが、得られた S' の値は13.6%であった。還元鉄ペレット触媒Eの不純物質の含有量はわずか1割程度であるにもかかわらず、全面積の約9割の部分を覆うのは考え難いことである。しかし、このことから不純物質は触媒の触媒性を化学的に低下させる効果があると推察できる。また、不純物質に覆われていない比表面積の割合(S')の測定あるいは計算法が今後の課題になる。

以上の総合的な考察によって、Fig. 6に示した工業用還元鉄ペレット触媒の有効係数の計算値が実測値の

10倍程度となったことは不純物質の影響によると考えられる。

5. 結 論

多孔質還元鉄ペレット触媒の有効係数の値を実験的および理論的に求めた。両者には同様の傾向が見られた。結論として、次のようにまとめられる。

1)水性ガスシフト反応における還元鉄ペレット触媒の有効係数は次のような特徴を有する。

- ①触媒の作製温度(還元温度)が高いほどその値が大きくなる。
- ②反応圧力が大きいほどその値が大きくなる。
- ③反応温度が低いほどその値が大きくなる。

2)有効係数の値は理論的に導出した計算式で推定することができる。ただし、(14)式に含まれているいくつかのパラメーターの値が必要である。

3)工業用焼成ペレットから作製された還元鉄ペレット触媒の有効係数の実測値が計算値より約一桁小さくなったのは、還元鉄ペレットに含まれる不純物が化学的に触媒性を低下させる効果と、物理的に比表面積を低下させる効果によると推察される。

文 献

- 1) 沈 峰満, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1577
- 2) 森口繁一, 宇田川銈久, 一松 信: 数学公式(II) (1987), p. 124 [岩波書店]
- 3) E. W. Thiele: Ind. Eng. Chem., **31** (1939), p. 916
- 4) E. T. Turkdogan and J. V. Vinters: Metall. Trans., **2** (1971), p. 3175
- 5) 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
- 6) 重野芳人, A. V. Amoroso, Jr., 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **42** (1986), p. 71
- 7) E. T. Turkdogan, R. G. Olsson and J. V. Vinters: Metall. Trans., **2** (1971), p. 3189
- 8) Y. Nakano, M. Ishida, T. Akihata and T. Shirai: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 429
- 9) N. Hashimoto and J. M. Smith: Ind. Eng. Chem. Fundam., **13** (1974), p. 115
- 10) E. V. Mason, A. P. Malinauskas and R. B. Evans: J. Chem. Phys., **46** (1967), p. 3199
- 11) E. N. Fuller, P. D. Schettler and J. C. Giddings: Ind. Eng. Chem., **58** (1966) 5, p. 19
- 12) 橋本健治: 反応工学 (1979), p. 192 [培風館]
- 13) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p. 127