

水素と一酸化炭素との接觸反應に對する壓力の影響に就て

坂 田 徳 治

〔I〕 水素と一酸化炭素よりメタノールを合成する場合

- (1) 水素及び一酸化炭素の純度
- (2) 生成せる液狀生成物の試験法
- (3) 實驗方法及び裝置
- (4) 觸媒の製法
- (5) 實驗結果
- (6) 實驗結果の考察

(イ) 反應生成物の性狀の上に及ぼす壓

力の影響

(ロ) 觸媒の活性度に及ぼす壓力の影響

(ハ) メタノール合成の動力學

〔II〕 水素と一酸化炭素よりメタノールと共に高級アルコールを同時に合成する場合

(1) 實驗方法及び結果

(2) 考察

概 括

水素と一酸化炭素とより 高壓下にメタノール又は他のアルコールを合成せんとすることに關する研究は 1913 年以來多數にある。特に合成用觸媒に關する研究報告及び特許文獻は枚舉に遑がない。水素と一酸化炭素とよりメタノールを合成する場合一酸化炭素がメタノールに變化する最高變換率は工業的にも必要であり理論的にも興味が多いので此の方面の研究も相當多い。然し此のメタノール合成の平衡の問題は完全に解決されて居ない。實驗的には個々の研究者が任意に撰擇した一定の壓力に於て平衡の測定を行つたが諸家の平衡値は order が一致する程度にして可成りその値を異にしてゐる。又壓力の異なる條件下で測定された平衡値は比較され難い。理論的には測定された熱値を用ひて熱力學の第三法則を利用して計算するが此の方法に依りて得られた値も漸次改良されてきた。最近の正確なる熱値を用ひて計算した理論値は測定者によつて可成の開きある實驗値よりも寧ろ信するに足る様になつた。然し乍らかくの如く理論的に取扱はれる平衡恒数は溫度のみの函數であるが一つの系の平衡状態は著しく壓力に關係する。而してメタノール平衡の問題が完全に解決されてゐないと云ふのは此の平衡状態の上に及ぼす壓力の影響の點である。此の點を明らかにするには求むる壓力の範圍に於ける純成分瓦斯の正確なる P-V-T 關係及び瓦斯混合物の P-V-P 關係並びに混合物の成分の Fugacity に關する理論の確立を必要とする。從來の各測定者が平衡恒数を任意に撰擇した一つの壓力を用ひて測定したため平衡恒数の壓力效果に就いては多くの知識が與へられてゐない。又平衡測定を目的とせずして水素と一酸化炭素とよりメタノールを合成する場合壓力が生成物の性狀或は空時得量 又は一酸化炭素のメタノール化率等の上に如何に影響するかに就いては僅に二つの報告がある。即ち Audibert 等¹⁾が $\text{CO}:\text{H}_2=1:5$ 及び $1:2$ の瓦斯を用ひる場合 150 氣壓まで壓力の 2 乗に比例するメタノールの收得量を得たのを記載せるものと、江口孝²⁾の $\text{CO}:\text{H}_2=1:2.5$ の瓦斯を用ひた 25~106 氣壓範圍の研究報告があるに過ぎない。

1) Audibert, Chim. ind., 20, 1015 (1928).

2) 江口孝, 海軍燃料廠研究實驗成績報告(昭11)第107號。

筆者は全壓 100~300 氣壓の範圍に於て CO と H_2 の反應の上に及ぼす壓力の影響を見出し、特に CO のメタノールへの變化率を最近の正確な熱値を用いた理論平衡値より計算した値と對比した。又メタノールのみならず高級アルコールを同時に合成する反應に就いても同様の壓力範圍の實驗を行つた。

〔I〕 水素と一酸化炭素よりメタノールを合成する場合

(1) 水素及び一酸化炭素の純度

水素は食鹽の電解に依るものを使用した。その純度は水素 99.9%, 酸素 0.1% である。一酸化炭素は木炭と酸素より發生爐を用ひて製造したもので含有 CO_2 をアルカリ洗滌したものは $\text{CO}=91.6\sim91.8\%$, $\text{CH}_4=0.7\sim1.2\%$, $\text{O}_2=0.2\sim0.4\%$, $\text{H}_2=6.2\sim6.5\%$, $\text{N}_2=1.2\sim2.0\%$, CO_2 =痕跡 $\sim0.2\%$ の如き組成を有した。兩者を適當比に混合して $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ の瓦斯を作る時はその組成は $\text{H}_2=65.3\%$, $\text{CO}=32.7\%$, $\text{CO}_2=0.1\%$, $\text{O}_2=0.2\%$, $\text{CH}_4=0.6\%$, $\text{N}_2=0.9\%$ であつた。混合瓦斯は 50 立方メートルの瓦斯槽に容れて隨時分析を行ひ所要の組成に保たれてゐることを確めた。瓦斯分析法は改良オルザツド装置及び改良ヘンベル装置を用ひ、水素及びメタンの分析も爆發ピペットを改良し水素及びメタンの既知量を含む瓦斯に就き爆發に加ふべき酸素の量を吟味し正確を期した。反應後に排出する生成瓦斯の分析も以上の瓦斯分析法によつた。オレフィンに臭素に吸収せしめて分析したがその量微量の爲省略せる場合もあり適時確める程度とした。

$\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ の上記原料瓦斯の組成は CO 對 H_2 比に僅少の動搖ある場合も他の不純瓦斯の量は殆んど變化せず有效瓦斯は實驗を通じて 98% と見做し得た。此の原料瓦斯には硫黄分は痕跡であつた。

(2) 生成せる液狀生成物の試験法

生成せるメタノールの試験法としては定性試験を行ふの他比重及び屈折率を測定し又ポドビール=アク精密分溜装置により分溜を行つた。それらの結果は以下の表及び圖に示す通りである。分溜曲線はその一部を代表的に掲載するに止めた。又定性試験も適時行つたが多くの場合その結果は次の如くであつた。銀鏡反應、 FeCl_3 の着色反應なく、 CH_3I 反應認め難く、 KMnO_4 に依る變色は殆んど見られなかつた。メタノールの純度を正確に知るにはアルデヒド、酸、ケトン、水分等の定量を行ふべきであるがそれらの定量法の正確度及び迅速度並びに上述の諸試験結果を考慮してメタノールの純度は比重より求め水分等の定量は省略した。

(3) 實驗方法及び裝置

本研究に用ひた高壓裝置は Fig. 1 に示した。圖に於て A, N は瓦斯槽, B は瓦斯乾燥器, C は瓦斯壓縮機, D は潤滑油の分離器, E は豫熱器, F は反應塔, G は高壓冷却器, H 及び I は瓦斯と液との分離器, J はブルドン管式壓力計, K は減壓弁, L は液狀生成物の受器, M_1 , M_2 , M_3 はガスメーター, V_1 , V_2 は常壓弁である。

高壓パイプは内徑 5 耗, 外徑 10 耗の引拔鋼管及び内徑 5 耗, 外徑 20 耗の引拔鋼管を使用した。高壓冷却器 G は鋼管を用ひた多管式のもので若干の勾配を有し液狀生成物が管中に殘留せぬ様工夫してある。反應管 F の構造は Fig. 2 に示せる如きものである。耐壓壁は低=ツケル・クロム鋼である。耐壓壁の内側にアスベスト板の保温層 E を設けその内側に鋼筒及びア

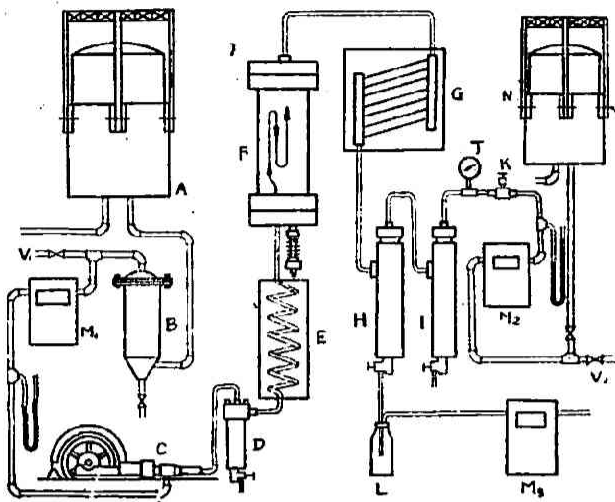


Fig. 1

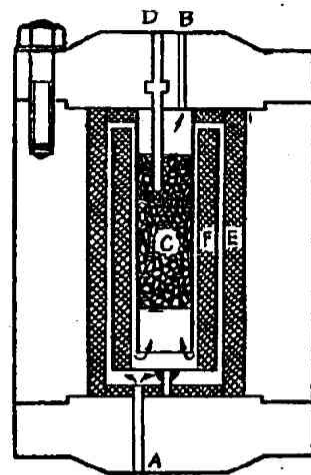


Fig. 2

スベスト板よりなる加熱器 F があり、更にその内部に銅製觸媒管を上部蓋に固定した。觸媒は圖の C の位置に 300 cc. を容れ觸媒中の稍々上部に熱電對の保護管 D を挿入した。瓦斯は A より入り耐壓壁を迂迴して觸媒を通過後 B より出て冷却器に導かれる。實驗は先づ装置内を使用原料瓦斯でよく洗滌し系内の空氣を完全に追ひ出すことに始まる。次いで所期のものより若干低い溫度から壓縮機の運轉を始める。高壓の混合瓦斯を一定流速にて送り入れ系内を所期の壓力とするには K バルブの調節によつて行ふ。次に反應管の溫度を徐々に所要の溫度まで上昇せしめ反應を開始せしめる。反應開始と共に原料瓦斯及び未反應瓦斯の計量及び分析を行ひ一定時間毎に採取する液狀生成物を秤量し、又はその試験を行ふ。かくして反應が定常の状態になれば一定時間の實驗記録を採る。溫度は反應定常の時は $\pm 1^\circ\text{C}$ の範圍で一定であつた。一定溫度の測定後反應溫度を上昇せしめる時はその溫度に於ける反應の模様定常となるを待ち又溫度一定の儘壓力を變化せしむる時も同様に定常となつて後實驗記録を採つた。壓力は屢々檢定されたブルドン管式壓力計に依り測定したがその精度は ± 2 氣壓程度である。かくの如くして溫度は $330^\circ, 350^\circ, 370^\circ, 400^\circ\text{C}$ に於いて $\times 100, 200, 300$ 氣壓(全壓)の實驗を行つた。反應管の加熱様式に外熱を用ひると觸媒の溫度調節に困難を來す。従つて内熱方式を採つたが此の場合加熱線による反應瓦斯の變化の有無を吟味せねばならない。試験の結果本實驗の溫度範圍ではアスベストに填められた加熱線は反應に關係せぬことが認められた。

(4) 觸媒の製法

本研究に使用した觸媒の調製法は次の如くである。市販無水クロム酸と亞鉛華を用ひ無水クロム酸 101 部を水溶液とし、此の水溶液に 325 部の亞鉛華を加へた。よく攪拌し生成する粒狀物を攪り潰し糊狀とした。これを徑 6 耗の硝子管を用ひて押出し成型乾燥更に 250°C に短時間加熱した。その質は堅牢でないが使用中形は保持された。本觸媒は亞鉛對クロム比が

分子比にて 4:1 のもので二、三の文獻³⁾に於て最活性とされる組成のものである。此の觸媒を No. 1 とし、300 cc. (此の場合は 138 gr.) を使用した。此の成分の觸媒の密度を替へる爲粉末とし造粒機に依り徑 8 耗、厚さ 3 耗のタブレットに成型したものを No. 2 として使用した。No. 2 の見掛けの比重は 1.07 となり No. 1 の密度 0.46 と比較すれば 2.32 倍である。觸媒 No. 2 も同じく 300 cc. を使用した。觸媒は使用後取出して見るも兩者共よく原形を完全に保持してゐた。

(5) 實驗結果

測定の結果は Table I 乃至 Table III に一括して掲げた。Table I に於て吸入瓦斯壓は水柱 11 種、溫度 19°C、吐出瓦斯壓は大氣中に放出の場合水柱 1 種、平均溫度 10°C である。前に記載した如く原料瓦斯中有效瓦斯は 98% にして此の他の O₂, N₂ 等は殆んど一定の値を示したので爆發を省略したものもあり、Table II 中には主として CO と CO₂ に就て記載した。排出瓦斯中の酸素は 0.1% で CH₄, オレフィン等は殆んど含んで居ない。

Table III には液狀生成物の試験結果を示すが比重及び屈折率は不純物含有量の推定の資料となる。

Table I
Experimental Conditions.

Catalyst No. 1					
Exp. No.	Reaction Temperature (°C)	Total Pressure (Atm)	Time of Measurement (hr)	Volume of Exit Gas (m ³)	Liquid Condensate (g)
1	350	105	22	28.9	302
2	350	210	13	16.05	420
3	350	300	2	2.0	119
Catalyst No. 2					
4	330	100	13	16.2	458
5	330	100	12	15.3	416
6	330	200	10	12.7	567
7	330	300	9	9.6	808
8	330	100	7	8.0	218
9	350	100	15	16.8	417
10	350	200	7	6.9	451
11	350	300	5	4.9	548
12	370	300	7	6.4	844
13	370	200	6	5.9	435
14	370	100	7	8.1	206
15	400	300	9	7.6	663
16	400	200	10	10.6	420
17	400	100	14	15.8	174

3) Smith & Hawk, J. phys. Chem., 52, 414 (1928).

Cryder & Frölich, Ind. Eng. Chem., 21, 867 (1929).

田村及び志田, 物化進歩, 16, 71 (昭和17).

Table II
Result of Gas Analysis.

Exp. No.	Inlet Gas		Exit Gas		CH ₄ %
	CO %	CO ₂ %	CO %	CO ₂ %	
1	31.6	0.18	30.6	0.65	0
2	31.3	0.15	30.1	0.28	0
3	35.0	0.15	34.4	0.20	—
4	32.6	0.15	30.2	0.67	—
5	33.3	0.15	31.6	0.54	—
6	33.8	0.25	31.8	0.56	0
7	32.8	0.15	31.1	0.50	0.8
8	31.9	0.15	29.9	0.70	—
9	32.8	0.15	31.2	0.53	0
10	31.2	0.15	29.9	0.40	—
11	32.6	0.10	31.7	0.54	0
12	32.2	0.25	31.7	1.50	0.4
13	32.9	0.10	31.6	1.40	—
14	32.4	0.20	31.4	0.53	—
15	34.1	0.15	30.9	2.50	—
16	33.7	0.15	31.14	2.20	—
17	34.0	0.14	32.1	1.10	0

Table III
Specific Gravity and Refractive Index of Crude Liquid Products.

Exp. No.	Purity (%)	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰
1	80	0.8457	1.3338
2	92	0.8138	1.3347
3	96	0.8035	1.3325
4	95.6	0.8045	1.3330
5	96.9	0.8007	1.3321
6	97.3	0.7997	1.3328
7	97.8	0.7981	1.3305
8	95.8	0.8039	1.3330
9	96.3	0.8025	1.3319
10	97.3	0.7993	1.3310
11	98.3	0.7964	1.3309
12	98.3	0.7965	1.3319
13	97.9	0.7980	1.3319
14	96.9	0.8009	1.3320
15	92.4	0.8135	1.3360
16	90.4	0.8194	1.3370
17	82.8	0.8390	1.3322

次に Fig. 3 に粗資料 (Exp. 4) のボドピール=アク精密分溜装置に依る蒸溜曲線の一例を示した。圖中 20 cc. 及び 40 cc. 附近の溫度上昇は 1°C 以下である。190 cc. を越えると殘溜物小量となり溫度は急に上昇する。本曲線を以つて不純物の推定の參考となし得る。

(6) 實驗結果の考察

(イ) 反應生成物の性狀の上に及ぼす壓力の影響

觸媒 No. 1 を用ひた實驗に就て見るに、壓力の上昇と共に粗液狀生成物の比重及び屈折率が減少して居り CO_2 の生成量も減するのが見られる。觸媒 No. 2 に就て見るに No. 1 の場合に對して同じ低壓の合成資料も 370°C 以下では其の比重が可成り小であつた。定性試験及びボドピール=アク分溜試験並びに屈折率を考慮して比重大なることは含水によると考へられるが低壓資料の含水量大なることは觸媒 No. 1 の場合と一致した。以上よりすれば同一溫度では高壓程純度の大なるメタノールが得られることは明らかである。又瓦斯分析結果を見れば觸媒 No. 2 の場合 CO_2 の分析値は高壓の方が却つて大となる場合があるが同時に主反應のメタノール生成が高壓に於ては著しく大であるから CO_2 の生成はメタノール生成反應に比して相對的には減じてゐることが窺はれる。 CO_2 の生成は色々の反應式が考へられるが次の二つの式が最も可能である。



(1) 式は觸媒上に沈積せる炭素の量 (實驗時間中の觸媒の重量の變化、觸媒の色彩の變化等より推測して) より考察して我々の場合殆んど起つて居らぬとせねばならない。従つて (2) 式

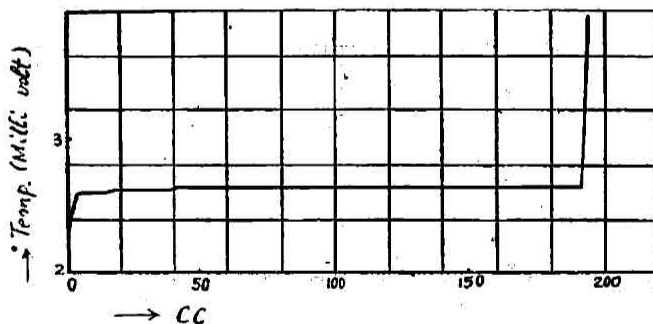


Fig. 3

が最も可能である。然るに我々の結果では多くの場合メタンが認められる程増加して居らぬのであるが1%程度以下のメタンを爆發によりて分析することは正確を期し難いので矢張り (2) 式に依る CO_2 の生成を考へ得る。(2) 式の $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ の ΔF は $\Delta F_{623} = -19526$, $\Delta F_{673} = -1801^4$ となり、これより計算すれば我々の使用した各壓力での $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ は殆んど100に近い。従つて我々の結果は使用したメタノール觸媒が此の反應を抑制してをり、その抑制の程度は高壓になる程大きいことを示すものである。

4) Smith, Ind. Eng. Chem., 19, 801 (1927).

(ロ) 觸媒の活性度に及ぼす壓力の影響

先づ $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の理論平衡變化率と比較するため我々の場合得られた $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の變化率を算出すれば Table IV 4欄の如くなる。但し此の計算には屢々、從來より行はれて居る如く⁵⁾排出瓦斯量 (N.T.P.), 排出瓦斯中の CO %, 毎時粗メタノール收得量及び比重よりせるメタノール純度を用いた。10°C の冷却水を用ひて容量の充分大なる高壓冷却器に依り冷却を行ふときは排出瓦斯中のメタノール蒸氣は各壓力とも無視可能であり、又メタノール中に溶解する CO 瓦斯の量も排出瓦斯中の CO の量に比して無視出来る。

$\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の理論平衡變化率は問題のものであるが次の如くして求めた。即ち $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$ の瓦斯を用ひるときは平衡に於て始めの CO が CH_3OH に變化したモル分率 x は次式によりて與へられる⁶⁾。

$$\frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = \frac{P \cdot K_r}{K_T} \quad (3)$$

茲に P は有效全壓力,

$$K_r = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} \times f_{\text{H}_2}^2} \quad K_T = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \times \gamma_{\text{H}_2}^2} \quad \text{である。}$$

但し f_{CO} , f_{H_2} , $f_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 及び γ_{CO} , γ_{H_2} , $\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}$ は夫々の瓦斯の partial fugacity 及び activity coefficient である。而して此の式の誘導には

$$f_A = N_A f_A^0 \quad (4)$$

$$P_A = N_A P \quad (5)$$

なる關係が假定してある。(4)は瓦斯混合物の成分 A の fugacity が混合物と同じ温度及び壓力下の純瓦斯の fugacity f_A^0 にその瓦斯のモル分率 N_A を乗じたものに等しいことを意味する。(5)は Dalton の分壓則でこれは(4)からは必ずしも誘導されない。此の(3)式は $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$ の場合であるが $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:b$ の場合ならば

$$\frac{y(b+1-2y)^2}{(1-y)(b-2y)^2} = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} \quad (6)$$

として CH_3OH に變化せるモル分率 y を求めることが出来る⁷⁾。(3)又は(6)式によりて CO のメタノール化率を計算する場合我々の前表記載の壓力はゲージ壓であり、且つ有效瓦斯含有率は 98% であるから有效壓として 99, 197, 295 氣壓を用いた。

K_T の値は Newton-Dodge⁸⁾ の K_T 圖より内挿して求めたものと Newton⁹⁾ の r 圖より $\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}$, γ_{CO} , γ_{H_2} を求め K_T を計算せる値とを比較して兩者割合よく一致するのでそれらより次の値を採用して大差なきものと思ふ。

次に K_r の値は最近の正確なる熱値を用ひて熱力學的に計算された次の値を Ewell⁶⁾ の文

5) 例へば Wettberg & Dodge, Ind. Eng. Chem., 22, 1040 (1930).

6) Ewell, Ind. Eng. Chem., 32, 147 (1940).

7) Audibert & Raineau, Ind. Eng. Chem., 20, 1105 (1923) は $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:5$ の場合をかくして求めて居る。

8) Newton & Dodge, Ind. Eng. Chem., 27, 577 (1935).

9) Nowton, Ind. Eng. Chem., 27, 302 (1935).

獻より採用した。この文獻に依れば諸家の實驗値が此の計算された K_r の兩側に分散するので寧ろ實驗値よりも此の理論値を用ひるを可とす。

但し採用した K_r の値は ΔF° が此の溫度範圍で略々直線的であるから ΔF° を正確に求めて K_r を計算したものである。

K_r の値

壓力 Atm. \ 溫度	330°C	350°C	370°C	400°C
99	0.680	0.705	0.728	0.760
197	0.465	0.498	0.530	0.577
295	0.338	0.372	0.404	0.452

K_r の値

溫度 °C	$\Delta F^\circ_{\text{cal}}$	K_r
330	11250	8.453×10^{-5}
350	12400	4.510×10^{-5}
370	13552	2.505×10^{-5}
400	15279	1.106×10^{-5}

Table IV

Ratio of Observed Conversion (%) to Theoretical Equilibrium Conversion (%)
in Case of Catalyst No. 2.

Exp. No.	Reaction Temperature (°C)	Effective Pressure (Atm.)	Conversion Found (%)	Theoretical Equil. Conv. (%)	Conversion Ratio
4	330	99	6.0	29.4	0.20
5	330	99	5.8	29.4	0.20
6	330	197	9.4	58.9	0.16
7	330	295	15.9	72.9	0.22
8	330	99	5.9	29.4	0.20
9	350	99	5.2	19.3	0.27
10	350	197	13.0	47.9	0.27
11	350	295	19.8	64.5	0.31
12	370	295	22.7	54.9	0.41
13	370	197	14.1	36.5	0.39
14	370	99	5.3	12.1	0.44
15	400	295	15.7	39.1	0.40
16	400	197	7.6	21.7	0.35
17	400	99	2.0	5.7	0.35

これらの値を用ひて(3)式により計算せる理論平衡變化率の値は Table IV 5 欄の如くなる。此の計算された理論平衡濃度を從來の實驗結果と比較するに Brown & Galloway¹⁰⁾ の 400°C, 180 氣壓の 19.5% 及び Wertberg & Dodge⁵¹⁾ の 329°C, 170 氣壓の 57% の値はよく一致する。

10) Brown & Galloway, Ind. Eng. Chem., 20, 960 (1928).

Newitt 等¹¹⁾の 338°C, 99 気圧に於ける 3.8%の値は江口孝²⁾の 100 気圧, 330°C に於ける 47.5%の値と対照して著しく低きに過ぎることは明らかである。

此の點よりして Lashakov¹²⁾ が Beattie-Bridgeman の状態方程式¹³⁾及び Beattie の瓦斯混合物の状態方程式¹⁴⁾中の恒数の求め方を用ひて計算したメタノールの平衡濃度の値も 100 気圧, 350°C に於て 4% であり低きに過ぎるので採用し難い。又江口孝²⁾, Friedner 等¹⁵⁾は Nernst の近似式に依りて計算せる値がよく實驗値と一致することを述べてゐるが 300 気圧に於てもよく一致するかは疑問であり又 Nernst 式の基礎的假定も問題であるから我々は (3) 式に依り計算した理論平衡變化率を以て現在に於ける最も眞實に近き値と見做した。

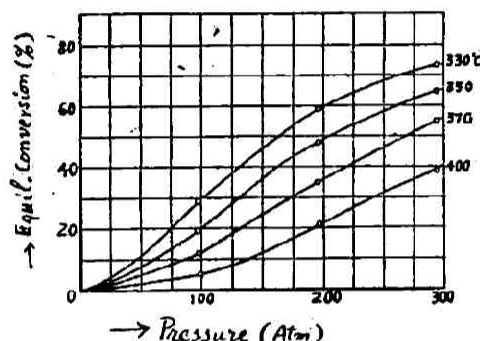


Fig. 4

Fig. 4 は計算した此の値を圖示せるものである。

Table IV に於て我々の生成率(%)を理論平衡變化率と比較するに當り正確には我々の使用した瓦斯組成に應ずる理論平衡變化率を (6) 式より計算してそれと比較せねばならない。然るに使用せる瓦斯組成は Table II に見られる如く $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$ より偏差僅少なる故第 4 欄と第 5 欄との比を求めて直ちに比較するも小數點 2 桁の數字は概ね正しきことを確め得る。依つて上記の如く生成率と理論平衡變化率との比を求めて考察するに一定

溫度に於ては壓力の變化に拘らず比は殆んど一定と見做し得る。少くとも壓力の上昇と共に變化する傾向は小さい。反之、此の比は溫度と共に顯著に變化するのを見る。此の比を今變換比と呼ぶことにする。此の比は屢々觸媒の活性度の尺度として用ひられてゐる^{2) 15)}。此の値は同じく活性度の尺度として用ひられる空時得量*と異り平衡の概念が含まれてゐる。即ち壓力以外の實驗條件を一定に保ち壓力を變化せしめた場合觸媒の活性度を比較せんとすれば空時得量に依りては直ちに比較することは出来ないが變換比を以て直ちに比較し得ることは明らかであらう。

即ち Table IV 觸媒 No. 2 に就ては一定の溫度に於て觸媒の活性度は壓力に關係なく殆ど一定であると云ふ結果を得た。反之、溫度は明らかに 20°C 上昇するも活性度に著しく影響し 370°C の場合が最大の活性度を示して居る。400°C では却つて降下してゐるがこれには種々の理由が考へられる。

然るに觸媒 No. 1 に就ては Table V に見られる如く變換比は明らかに壓力と共に上昇する結果を示した。本實驗の條件は觸媒の密度を異にするのみにて他は全く實驗 9, 10, 11 と

11) Newitt, Byrne & Strong, Proc. Roy. Soc., A 123, 236 (1929).

12) Lashakov, acta. physicochim., 11, 849 (1939).

13) Beattie & Bridgeman, J. A. C. S., 49, 1685 (1927).

14) Beattie, J. A. C. S., 51, 19 (1929).

15) Fieldner & Brown, Ind. Eng. Chem., 20, 110 (1928).

* 觸媒單位容積當り毎時生成物得量の略稱。

同じである。かくの如く觸媒の形狀に依りて壓力の効果を異にする現象を認めた。

Table V
Effect of Pressure upon the Activity of Catalyst No. 1.

Exp. No.	Reaction Temperature (°C)	Effective Pressure (Atm)	Conversion Found (%)	Theoretical Equil. Conv. (%)	Conversion Ratio
1	350	104	1.9	21.5	0.09
2	350	207	5.5	50.2	0.11
3	350	295	10.7	64.5	0.17

一方、同じ壓力に就きて觸媒 No. 1 及び No. 2 の活性度を比較するため空時得量を比較して見る。Table VI 中低壓の場合は觸媒 No. 1 と No. 2 の得量比が 2.21 であり觸媒の密度比 2.32 と非常によく一致してゐるのに氣付く。此の結果より 100 氣壓程度に於ては明らかに觸媒 No. 1 には何等觸媒作用に關せぬ間隙が觸媒の密度に反比例して含まれてゐたものと解することが出来る。斯かる無効間隙を除去し密度大なる觸媒となしたるものが觸媒 No. 2 の低壓の場合である。

Table VI
Comparison of the Activity of Catalyst No. 1 with that of Catalyst No. 2 at 350°C.

Reaction Pressure (Atm)	Space Time Yield		Yield Ratio
	Catalyst No. 1*	Catalyst No. 2**	
99	42	93	2.21
197	100	215	2.15
295	198	365	1.84

* Extra- and interpolated from the Press.-Yield Curve.

** Not corrected for the slight fluctuation of volume velocities.

然るに壓力が大となれば空時得量比は 2.32 よりも小となる傾向を示して居る。もし高壓に於ても得量比が 2.32 に近いとすれば同程度の無効間隙が存在するとしなければならぬ。上表の結果よりすれば間隙を除去して密度を大ならしめるとき活性度がそれに應じないと云ふことになる。これは有効なる間隙をも除去したことを意味する。従つて密度小なる觸媒に於ては低壓に於て觸媒作用に關知せぬ間隙も高壓に於ては有効間隙として作用してゐたと解される。

而して前記觸媒の密度による壓力效果の差に就ては、即ち密度小なる觸媒 No. 1 は複雑なる間隙を有し、かかる觸媒に於ては壓力と共に觸媒作用に關係する容積が著しく増大すると考へられるが、觸媒 No. 2 に於ては少くとも研究された壓力範圍に於ては觸媒作用に關する間隙のこの様な増加は殆どないと考へて説明出来る。

江口孝²⁾は Nernst の近似式に依り計算せる理論平衡變化率を基準として 25~106 氣壓までの壓力の範圍に於て濕式に依り作れる粉末觸媒に就て觸媒 No. 1 の場合と同じ壓力效果を報告してゐる。彼は Nernst 式が 100 氣壓附近に於て實際の平衡變化率とよく一致するといふ。

が、同式が100 気圧以下 25 気圧まで適用出来るとすれば、彼の粉末觸媒の場合も壓力と共に觸媒作用容積の増大顯著と解される。

(ハ) メタノール合成の動力學

江口孝²⁾はメタノールの空時得量と壓力との關係が略直線的であると報告し Audibert 等¹⁾は壓力の2乗に比例する結果を得て居る。而して斯くの如き空時得量と壓力との關係はこれ以上解析されて居ない。そこで筆者は我々の實驗結果に基きメタノールの合成機構に就て述べることにする。

van't Hoff によると反應次數は

$$n = \frac{\log X_1 - \log X_2}{\log C_1 - \log C_2} \quad (7)$$

により與へられる¹⁰⁾。但し X_1, X_2 は初濃度 C_1, C_2 に於ける反應速度を表はす。今 $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の瓦斯を流動法に依り觸媒上を通してメタノールを合成する場合を考へる。反應溫度及び空間速度が一定の場合、壓力 p_1 及び p_2 氣壓に於ける反應瓦斯のメタノールの含有率を夫々 α_1, α_2 とすれば(7)式は次の如くなる¹¹⁾。

$$n = \frac{\log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} + \log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{f_{T, p_1}}{f_{T, p_2}}}{\log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{f_{T, p_1}}{f_{T, p_2}}} \quad (8)$$

但し $f_{T, p}$ は溫度 T , 壓力 p に於ける瓦斯の理想氣體からの偏倚因子であつて

$$f_{T, p} = \frac{p \cdot v_{T, p}}{p_0 \cdot v_{T, p_0}} \quad (9)$$

を意味する。茲に p_0 は理想氣體と見做し得るときの壓力で、 v_{T, p_0} 及び $v_{T, p}$ は T, p_0 ; T, p に於ける容積である。(8)式を用ひて n を計算するに當り $\text{CO} + 2\text{H}_2$ の組成の瓦斯に就て偏倚因子 $f_{T, p}$ は充分なる資料はないが Scott¹²⁾, Bartlett 等¹³⁾, Goig²⁰⁾, Holborne 等²¹⁾の資料を用ひて内外挿を許すならば其の値を求められる。Table VII に示された nr_α は(8)式に依り計算した反應次數である。次に比較的低壓の場合偏倚因子 $f_{T, p}$ を省略し且つ α は空時得量 Y に比例すると見做して大なる誤差無き範圍を考へる。此の場合(8)式は次の如くなること明らかである。

$$n = \frac{\log Y_1 + \log Y_2}{\log p_1 - \log p_2} + 1 \quad (10)$$

而して此の(10)式は

- 16) Glasstone, Text-book of Physical Chemistry, p. 1047 (1940).
- 17) Finkelstein & Rnbanik, Acta physicochim. U. R. S. S., 3, 945 (1935).
- 18) G. A. Scott, Proc. Roy. Soc. (London), A, 125, 330 (1929).
- 19) Bartlett, Hetherington, Koalnes and Tremmeasure, J. A. C. S., 52, 1374 (1930); Bartlett, Cupples & Tremmeasure, J. A. C. S., 50, 1275 (1928); Bartlett, J. A. C. S., 52, 1363 (1930).
- 20) Goig, compt. rend., 189, 246 (1929).
- 21) Holborne u. Otto, Z. Physik., 23, 77 (1924); 35, 1 (1925); 38, 359 (1926).

$$Y = kp^{n-1} \quad (11)$$

と全く同等の意味のものであることが理解し得る。但し k は常数である。Table VII に n とあるのは此の近似式を用ひて計算した値である。Table VII を見れば筆者の得た反応次数は 2.4 を示した。然るに Audibert 等は $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ の瓦斯に就て ZnO 系觸媒に依つて $Y = 0.014 p^2$ を得て居るからこれは近似的に 3 次反応である。又江口孝の實驗結果を検討し n を

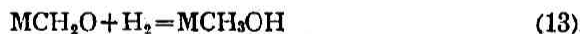
Table VII
Calculation of the Apparent Order of Reaction of the Methanol Synthesis
according to the Author's Data.

Exp. No.	Space Time Yield, Y (g/hr/L-Catalyst)	Pressure p (Atm)	Order of Reaction, n Calculated	n, as Calc'd
1	45.7	104	2.3	
2	107.7	207		
3	198.4	295	2.7	
5	115.5	99	1.7	1.8
6	189.0	197		
7	299.4	295	2.1	2.4
9	92.7	99	2.2	2.4
10	214.5	197		
11	365.0	295	2.3	2.4
12	402.0	295	2.2	2.8
13	214.7	197		
14	98.2	99	2.3	2.4

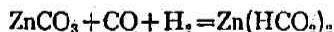
計算すれば $\text{Ce}-\text{CuO}$ 系觸媒に依り $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2.5$ の場合 350°C , 25~80 気壓範囲で $n = 2.8 \sim 3.1$ である。斯くの如く Audibert 等及び江口孝の場合は n は 3 と見做し得るが、筆者の場合は n は可成り 2 の方に近寄つてゐる。もし $n=2$ ならばメタノールの合成は



の反応に依つてその速度は決定せられ



の反応は容易に起り得る²²⁾と考へられるが、 $n=3$ ならば(13)が速度決定に入つて来る。此の場合 M は觸媒を表はすが Morgan²³⁾ 等の考へる如く一時的に生成してゐると見做される炭酸鹽の如きものを意味してよいが、その場合は



22) 例へば Sabatier, *Catalysis in Org. Chemistry*, 432 (1920) に依れば Ni-cat. 上で 90°C で容易に起る。

23) G.T. Morgan, *Proc. Roy. Soc.*, 127 A, 247 (1930).

となる。此の様に考へて行くと筆者の得た反応次數よりすればメタノール合成には (12) 式に相當する蟻酸鹽の生成につき蟻酸鹽の分解によつて生ずるアルデヒドの觸媒上の還元反應がメタノール合成反應の次數を 2 より偏倚さす原因となると考へられる。

〔II〕 水素と一酸化炭素よりメタノールと共に高級アルコールを同時に合成する場合

(1) 實驗方法及び結果

使用した原料瓦斯、實驗裝置、瓦斯分析法等は〔I〕の場合と全く同様である。生成せる液狀生成物の分析法は以下の如くである。これに就ては文獻²⁴⁾を参照せるも絶對的の良法と思はれる方法はない。先づ粗生成物(粗油と稱す)の一定量(重量)に炭酸加里を加へて鹽析し其の際分離せる油分に此の比重を參考せる量の石灰を加へ加熱脱水後蒸溜し更に分溜する。この方法で勿論ブタノール溜分を充分正確に粗油より分離出来ることは既知資料を用ひて確め得たが、鹽析操作により失はれる粗油中低沸點部及び石灰中に殘溜する高沸點部は補正せねばならない。補正は粗油鹽析後の油分、脱水後の全油分の夫々の量及び比重を用ひ、又ポドビール=アク精密分溜裝置に依る脱水油分の蒸溜曲線を參考して行ふ。種々なる定性試験、確認試験、物理恒數の測定を行つた結果、我々の得た粗油を上記方法によりて分離し、その溜分のうち 80°C 以下はメタノール溜分、100~110°C 溜分はイソブタノールと見做した*。(メタノール

Table VIII
Experimental Conditions.

Exp. No.	Volume Velocity (l./hr)	Effective Pressure (Atm)	Inlet Gas CO %	Exit Gas		Space Time Yield
				CO %	CO ₂ %	
18	1150	295	32.2	20.0	7.8	83.
19	1110	99	30.8	27.7	3.0	18.
20	1520	99	29.6	26.4	2.3	21.7
21	1510	295	31.2	21.0	6.6	106.

Table IX
Distillation of Crude Liquid Products.

Exp. No.	Density of Crude Oils (at 8°C)	Total Oil Corrected (%)	Methanol Range Corrected (%)	80~100°C (%)	Iso-butanol Range (%)	Above 110°C Corrected (%)	Distil. Loss. (%)
18	0.877	71	47	0.8	13.3	9.6	0.3
19	0.898	58	35	1.5	11.4	7.1	3.0
20	0.897	59	36	2.1	10.9	8.0	2.0
21	0.871	73	46	0.5	15.3	9.2	2.0

24) Patart, F. P. 598447., Morgan, J. S. C. I., 51, 47 (1932).

Graves, Ind., Eng. Chem., 23, 1831 (1931).

Fischer, Brennstoffchem., 4, 276 (1923).

* これらの點に就ての詳細は後に報告する。

溜分に僅少の炭化水素主としてオレフィンを含むことを認めた。）

觸媒の製法は市販最純の重クロム酸加里、亞鉛華及び苛性加里を用ひ、此の三者に水を加へ適當の糊狀となし、これを一様に加熱し、冷却、粉碎して4~8耗程度の粒狀のものとした。此を觸媒 No. 3 とし、420°C*に於て壓力の影響を見んとして行つた實驗結果は Table VIII, Table IX の如くである、表中溜分の%は粗油に對する重量%を示す。

(2) 考 察

上表を見れば壓力の顯著なる影響は液狀生成物の空時得量の上に見られる。即ち有效壓力 99 氣壓と 295 氣壓の場合と比較すれば後者の空時得量は前者のそれの 4.6~4.8 倍となつた。CO₂ の生成は高壓に於て増加するが增加の程度は液狀生成物の増加に比して小さい。

CH₄ の生成は他の記録よりして CO₂ と略々同程度であつた。これらより高壓に於て副反應は抑制されるものと見られる。

次に壓力は液狀生成物の性狀の上に顯著に影響することが認められる。即ち 99 氣壓の場合は粗油の比重は大であり水分に富むに反し 295 氣壓の場合は比重が著しく減少して全油分が増加した。又メタノール溜分と共にイソブタノール溜分の空時得量が壓力と共に著しく増加する傾向が認められた。然し壓力の増加と共にメタノール及びブタノール溜分の粗油中の含有率は空間得量程増加を示さなかつた。

更に〔1〕に於ける如く CO のメタノールへの變化率を平衡に於けるそれと比較すれば Table X の如くなる。此の場合 CO はメタノールのみに變化するのでないから吸入せる CO 量を用ひて計算した。

Table X
Conversion (%) of CO to Methanol and Iso-butanol.

Exp. No.	Effective Pressure (Atm)	Conversion of CO to Methanol (%)	Theoretical Equil Conversion of CO to Methanol* (%)	Conversion Ratio	Conversion of CO to Iso-butanol (%)
18	295	7.4	29.5	0.25	3.6
19	99	1.3	3.5	0.37	0.67
20	99	1.2	3.5	0.34	0.64
21	295	7.3	29.5	0.25	4.2

* Extrapolated from Table IV.

Table X を見るに觸媒がメタノール合成の場合と異なるので直接比較し得ないが、メタノールと共に高級アルコールを同時に生成する場合には 99 氣壓の場合と 295 氣壓の場合を比較して、高壓の方がメタノール生成に對する變換比は明らかに小さいことがわかる。

イソブタノールに就ては充分なる資料がないので理論的の平衡濃度を計算することは出来ない。茲に CO のイソブタノール化率の比較に止めた。これは 100 氣壓の場合と 300 氣壓の場合の壓效果の割合がメタノール化率の場合と略々同様であつた。

イソブタノール溜分を多く得んとするに最適温度ではない。

概 括

(1) 水素と一酸化炭素との高圧下の接触反応に於て全圧力100~300気圧の範囲に就てメタノールを生成する場合及び同時に高級アルコールを生成する場合壓力は反應生成物の性狀の上に著しく影響するのを認めた。

(2) 現在に於ける最も眞に近き CO のメタノールへの理論平衡變化率を Ewell 等の文獻に従つて計算し此の値を基礎として觸媒の變換比を求めた。

(3) 同じ壓力の場合の觸媒の活性度の比較は空時得量を以てなし得るが壓力の異なる場合は變換比を以つてするのが適當なることを述べた。

(4) 多孔性觸媒は低壓に於ては觸媒作用に關係せぬ間隙を有して居る。此の間隙は粉末成型により除去された。然し高壓になると此の無効間隙は活動を初める。即ち高壓にては多孔性觸媒の作用容積が擴張されることを認めた。

(5) メタノールの空時得量は全壓の1.4乗に比例する。メタノール合成反應は2次反應と3次反應の中間にあることを認めこれよりメタノール合成機構が從來の考では明瞭でないことを示した。

(6) イソブタノール溜分含有量は高壓に於て大であつた。またイソブタノール溜分の空時得量は高壓に於て著しく大であつた。

筆者は本研究の發表を許可せられたる日本曹達株式會社中野常務並に研究の一部に對し御指導と發表許可を與へられた海軍燃料廠研究部に厚く謝意を表する。また本研究に對し御指導と有益なる示唆を與へられた京都帝大の歸山亮博士並びに本稿發表に先立ち御閱覽を賜はりたる堀場信吉先生に深謝する。

尙本研究の一部の實驗を分擔せられた二本木工場研究室の諸氏の勞に對し厚く感謝する次第である。

日本曹達二本木工場研究部

(昭和19年11月15日受理)

THE EFFECT OF PRESSURE ON THE CATALYTIC REACTION BETWEEN HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE

By TOKUJI SAKATA

(Abstract)

The effect of pressure on the catalytic reaction between hydrogen and carbon monoxide was investigated by the flow method.

With respect to the synthesis of methanol, the effect of pressures lower than 150 atms. was roughly studied by E. Audibert and his co-workers, and the effect of those lower than 106 atms. by T. Eguti. It was in the pressure range from 100 to 300 atms. that the author examined the effect of pressures on the synthesis of isobutanol as well as of methanol.

The main parts of the apparatus consisted of a gas-compressor, a preheater, a reaction tower, a cooler, separators, gas-meters and gas-holders. The pressure-proof wall of the reaction tower was made of low nickel-chrome steel. In the vessel was fixed a catalytic tube made of copper which contained 300 cc. of the catalyst. Catalyst No. 1 was prepared from chromic anhydride and zinc oxide by the semi-dry method. The ratio of zinc to chrome was adopted from what had been reported in literature as the most active. Catalyst No. 2 was made of catalyst No. 1 by pulverizing it and making into tablets. The gas taken as the material was prepared by mixing electrolytic hydrogen with carbon monoxide produced from charcoal and it contained 98% of the effective gas mixture: The gas was analysed and measured before and after the reaction. The crude liquid product was determined for its specific gravity and refractive index and was distilled with Podbielniak's fractional distillation apparatus. The crude liquid product obtained in the synthesis of isobutanol was examined by the method of salting-out, dehydration, and fractional distillation.

In the synthesis of methanol, the percentage of conversion of CO into methanol was compared with the percentage of the theoretical equilibrium conversion, which was the value at the desired temperature and pressure and for the composition calculated by the author from the accurate heat values and the fugacity data lately reported by Newton, Dodge, Ewell and others. This comparison showed that the activity of catalyst No. 1 was raised with the increase of pressure, while that of catalyst No. 2 was only slightly affected by pressure change. Under 100 atms. at 350°C it was observed that the ratio of the space-time yields of catalyst No. 1 and No. 2 was equal to that of the densities of the both catalysts. On the other hand, under 300 atms. the ratio of the yields was smaller than that of the densities. From these facts it was inferred that, in the case of catalyst No. 1, the space concerned with the catalytic activity becomes enlarged with the rise of pressure.

In the synthesis of methanol, pressure exerted most remarkable effect upon the properties of the reaction products. In the case of catalyst No. 2, with the rise of pressure, the specific gravity of the products became smaller and the content of methanol in the crude oil became greater. And again, with the increase of pressure, the formation of the gaseous products diminished as compared with that of the liquid products.

Using catalyst No. 3 prepared from potassium bichromate, zinc white and caustic potash, experiments for the synthesis of isobutanol were carried out at 420°C under 100 and 300 atms. The crude oil obtained at 300 atms. was small in specific gravity and rich in isobutanol; the space-time yield at 300 atms. was 4.6~4.9 times as much as that at 100 atms.

The apparent order of reaction in the synthesis of methanol was calculated in the present investigation to be 2.4. This value considerably differs from that calculated from the data of E. Audibert and T. Eguti. From the calculation of the order of reaction in the synthesis of methanol, it was deduced that an equation $Y=k P^m$ can be introduced to show the relation between the space-time yield Y and the total pressure P where m signifies the value equal to the order of the reaction minus one. Further, from the results of calculation of the order of the reaction the following conclusion was reached on the reaction mechanism of the methanol synthesis: the reduction of formaldehyde to methanol which is usually considered to be the reaction easily met with at the second stage of the synthesis is in fact one of the velocity determining reactions of the synthesis.

*Laboratory at Nihongi, Niigataken,
The Nippon Soda Company.*

(Nov. 15, 1944)