

水と炭素の反応

望 月 愛 次*

水と炭素の反応は水性瓦斯反応其の他の基礎になるものと考へられる。而して水性瓦斯を利用する反応は常壓下に於ては Ficher 法として、高壓下に於ては Bergius 法等として廣く研究せられ、又工業的にも實施せられて居る。従つて水と炭素の反応も常壓下では 1905 の Sabatier¹⁾ の研究以來 相當多くの研究が行はれて居るが、高壓下に於けるものは非常に少く二三の文獻を見出したに過ぎない。此等に関して以下少しく述べる。

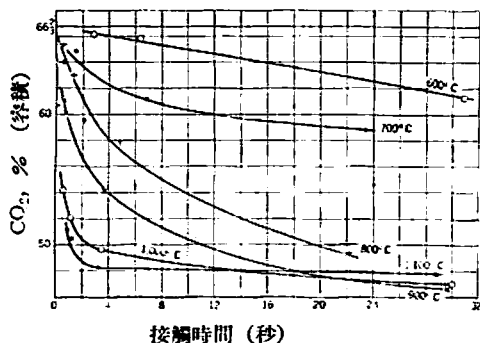
1) 水と炭素の初期反応

この初期反応に就いては最近(1941年)に G. S. Scott²⁾ が之迄に行はれた實驗者の結果を検討してその反應機構に就いて述べて居る。

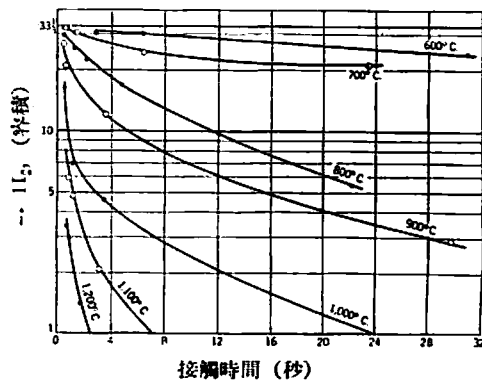
先づ第一に Brewer 及 Reyerson³⁾ の實驗結果につき論じてゐる。水と炭素の反應では次の反應が第一段として考へられる。



Brewer 及 Reyerson はこの生成する CO_2 , H_2 及び CO を測つてゐる。そのデータを用ひ Scott は炭素と水蒸氣の接觸時間と CO_2 , H_2 及び CO の乾燥瓦斯濃度との關係を求めた。しかして得られたものが第一圖及び第二圖である。 CO_2 に関する第一圖を見ると各曲線は



第一圖



第二圖

33 $\frac{1}{3}$ %に收斂して居り、一方 H_2 に関する第二圖は 66 $\frac{2}{3}$ %に收斂して居る。又 CO に関しては接觸時間の減少と共に 0 に近づく。(圖表略)。之等の結果より反應(1)は初期に於ては起らず、初期反應は(2)に従ふものと考へられる。

こゝに一つの初期反應があつてそれが反應(2)に従つて進み二次反應であるとするとき水の消失の割合は下式で與へられる。

* 京都帝國大學理學部化學教室

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}]^2$$

之を積分すると

$$kt = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]_i}$$

$[\text{H}_2\text{O}]_i$ = 最初の水蒸気分圧

$[\text{H}_2\text{O}] = t$ 時間後の水蒸気分圧

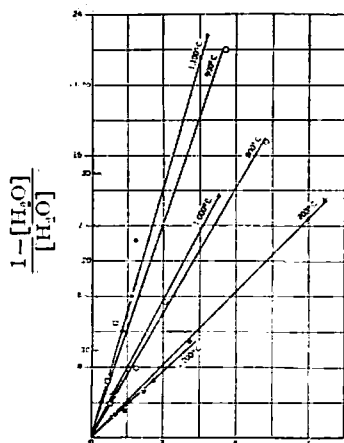
水蒸気が反応系に入るとき100%純粋で且つ全圧が一気圧であるとする、そのとき $[\text{H}_2\text{O}]_i = 1$

$$\text{従つて } kt = \frac{1 - [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

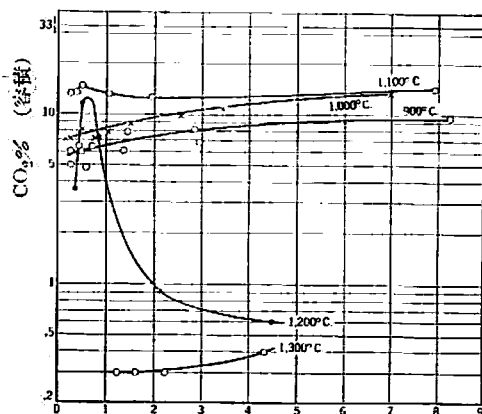
となる。もし反応がこの通りに進むと假定すると $(1 - [\text{H}_2\text{O}])/[\text{H}_2\text{O}]$ の t に対する関係は直線になる筈である。

實驗結果は第三圖に示す如くであつて、1000°C 以下の温度では他の次數より二次反應と考へる方がよいように思はれる。この實驗は炭素として褐炭を用ひて居る。

之と同じ方法で Adam, Clement 及 Haskin⁴⁾ が骸炭を試料として實驗して居る。そのデータより接觸時間と CO_2 の乾燥瓦斯濃度との關係を求めたるに第四圖の如くである。各曲線は時間零にて33⅓%に收斂せず、それより相當低い値に近づいて居る。之は CO , CO_2 の兩方を生ずることを示して居るものと思ふ。又 第三圖の場合と同様に $(1 - [\text{H}_2\text{O}])/[\text{H}_2\text{O}]$ と時間の關係を求めるも直線とならず、一次或は二次の反應と決定出来ない。



第三圖



第四圖

Taylor 及 Neville⁵⁾ (1921年) は彼等の實驗結果より本反應の初期段階は(1)式即ち $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ であつて第二段階(2)式即ち $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ は過剰の水蒸氣の存在にて適當な觸媒の下で且つ高温の場合に起ると考へて居る。

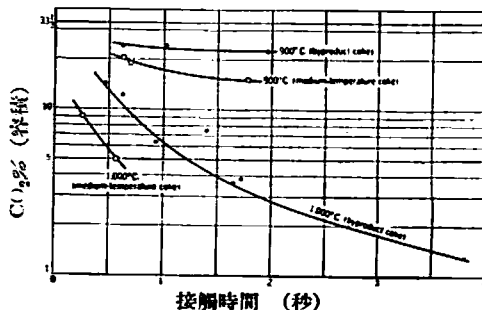
Pexton 及 Cobb⁶⁾ (1924年) は水蒸氣を N_2 で稀釋して實驗を行つてゐる。その場合の CO_2 濃度と接觸時間の關係は第五圖に示す。この場合副産骸炭 (byproduct coke) を用ひて 1000°C に

て行つた曲線は非常に第一圖に似て居る。しかしながら其の他の温度での曲線は接觸時間容にて CO_2 濃度の%が $33\frac{1}{3}$ に近づくや否やを決定するに不充分なものである。

その他 Marson 及 Cobb⁷⁾ (1926年); Haskin, Hitchcock 及 Rudon⁸⁾; Haskin, Ward 及 Boyd⁹⁾; Thiele 及 Haskin¹⁰⁾ (1927) 等のデータがあるがはつきり之と示して居るようなものは得られてない。

以上の結果よりして次の事が結論される。即ち Brewer 及 Reyerson の實驗では明らかに $700^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$ の範囲で乾燥瓦斯分析からも速度關係からも二次反應を示して居る。Pexton 及びその他の研究に於ても瓦斯分析或は速度關係から二次反應を示すものが二三ある。

こゝで此等の矛盾結果は恐らく次の事柄のうち其の一つ或は兩者に因るものと思はれる。第一に實驗技術の不充分なこと、第二に機構が非常に條件によつて支配されると云ふ二つである。更に用ひた試料が反應に大なる影響をあたへはせぬかと云ふ問題が考へられる。之については Thiele 及 Haskin は前後二回の實驗に於いて全く違つた結果を得たが、その相違は試料によるものでないと云つて居る。何故ならばそれは或る場合に於ては同一試料を用ひたからである。之は反應機構が試料に無關係だと云ふ證明にはならぬが、試料の相違に依り説明し得ない大きな違ひが生ずることを示して居る。その他、石炭とか骸骨とかは單一な物質でなく、且つそれらの性質をきはめる事は種々困難を伴ふ。又裝置や方法が不規則な結果の一つの原因となつて来る。

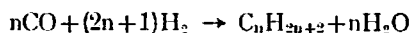
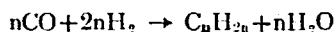


第五圖

2) 反應生成物並に壓力の影響

水と炭素の反應は常壓下に於ては所謂水性瓦斯の外に僅かに副産物として炭化水素の生成を見るに過ぎない。之はいづれの實驗者の結果をみても瓦斯分析に於てメタンの生成が檢出されて居る。然るに高壓下に於ては炭化水素の外に酸素含有物の生成を伴つて来る。高壓下に於て此の反應を取扱つたものは僅少であるが Saremco¹¹⁾ (1933) の實驗結果に依れば水蒸氣の分壓を高める程 CO の水素添加に依る此等の生成が著しくなり、 $0.1\sim 2\%$ の不飽和炭化水素の生成をも認められて居る。

水と炭素の反應に於ける於期反應に於ては H_2 , CO , CO_2 が生ずるのであるから、之に續く反應として此の水性瓦斯より種々の反應が考へられる。代表的な一例を挙げれば



斯様に温度、壓力等の條件に依り種々の炭化水素の外酸素含有物を生成する事が當然考へられるが、高壓下の反應に關しては吾々の知る範圍に於ては之を取扱つた實驗例が非常に少くして¹²⁾この反應に對する温度、壓力等の影響を吟味する材料がない。

以上 G.S. Scott の論文を中心に簡單なる綜合的獻文の紹介である。

文 献

- 1) Sabatier; F. P. 355900 (1905).
- 2) G. S. Scott; *Ind. Eng. Chem.* **33**, 1279 (1941).
- 3) Brewer & Reyerson; *Ind. Eng. Chem.* **26**, 134 (1934).
- 4) Clement, Adam & Haskin; *U.S. Bur. Mines, Bull.* **7** (1911).
- 5) Taylor & Neville; *J. Am. Chem. Soc.* **43** 2055 (1921).
- 6) Pexton & Cobb; *Gas J.* **163**, 160 (1923).
- 7) Marson & Cobb; *Gas J.* **175**, 882 (1926).
- 8) Haskin, Hitchcock & Rudow; *Ind. Eng. Chem.* **15**, 115 (1923).
- 9) Haskin, Ward & Boys; *Am. Gas. Assoc. Proc.* 1083 (1926).
- 10) Thiele & Haskin; *Ind. Eng. Chem.* **19**, 882 (1927).
- 11) Sarembo; *Chem. festen Breunstoffe* [Russ.], **3**, 477 (1932).
- 12) 例へば Sarembo (loc. cit.), Satori & Newitt; *Gas World* **111**, 414 (1939).