

テキサコ法水素製造設備における一酸化炭素転化炉の カーボントラブルについて

酸化鉄—酸化クロム系転化触媒の粉化現象

内 野 洋 一
吉 谷 川 亮

Studies on the Carbon Trouble in the CO-Shift Converter
of the Hydrogen Production Plant with Texaco Process
Dusting Trouble on the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Shift-Catalyst System

Yoichi Uchino
Makoto Yoshiyagawa

The so-called carbon troubles are the Achilles' tendon with the hydrogen process based on oil gasification. One of the carbon troubles was studied, that is, the increase of pressure drop in the CO-shift converter. We came to a conclusion that the trouble in catalyst beds did not occur from carbon dust in feed gas, but from dusting of the catalyst itself.

1. ま え が き

昭和30年代、アンモニア合成用原料水素ガスを経済的に製造するために、原油を加圧下で部分酸化するテキサコ法の工場が国内の数社によって建設され、アンモニア工業の合理化に著しく貢献した。昭和40年代に入ってから、英国のICI社で開発されたナフサ改質法による原料水素ガス製造プロセスが、多くの経済的な有意性より注目され、現在この方法による新鋭大型工場が内外で完成している。

昭和37年、当社においても、テキサコ法による水素製造設備を、米国ケミコ社および宇部興産株式会社窒素工場の技術援助によって完成した。この工場は当初より非常に順調な操業を続け、そのご、塩安肥料の対中国輸出規模拡大の時流に乗って国際収支の向上に寄与してきた。

しかし最近になって、テキサコ法既設プラントの経済性がうんぬんされているけれども、種々の事情より国内のテキサコ法の工場は、今後少なくとも数年間生産を続けなければならないであろう。しかも、この場合テキサコ法の工場は従来より以上に各部門の合理化を推進し、製造原価の低減を計り、ナフサ改質法による製品との製造原価上の価格差を縮少するように多大の努力を払わねばならない。

しかるに、原油を原料とするテキサコ法は、ナフサ改質法と比較した場合に種々の欠点を持っている。特に日常の運転管理面より言及するならば、原油の部分酸化を行うガス発生炉において未反応のカーボン粒子が生成し、このカーボンが工程中にて数々の障害を起す要因となり、これらの障害はカーボントラブルと呼ばれテキサコ法プロセスの難点として有名になっている。

このカーボンによるプロセス、または運転管理上の問題点を次に示す。

- (1) カーボン粒子の除去装置および分離したカーボンの処理装置が必要となり、これらの設備の建設費用および運転費用を余分に支出しなければならない。
- (2) 除去分離したカーボンは、安定した需要がないために大部分を廃棄しなければならない。この場合にカーボンは真っ黒な含水性のケーキであるから、その取扱を忌避され、ために多額の処理費用が消費される。また、時には廃棄したカーボンが環境衛生上の公害問題を起すこともある。
- (3) 混合ガス中のカーボンを除去装置にて完全に分離する操作は困難であり、一部分のカーボンは除去されずに次の一酸化炭素転化工程へ同伴される。そして、この混合ガス中のカーボンは転化炉内の触媒層に堆積し、転化触媒の機能を低下させ、場合によっては転化

炉の操作を不可能とする。

これらのカーボン事故に対し当工場ではつとに対策を検討し、次々と前記の各項目に対して適切な処置を実施し、その効果をあげている。

本報文においては、これらのカーボンによる問題点のうちで一酸化炭素転化炉に関するものについて、事故の状況、調査検討の経過およびその結果を発表する。また、本件以外のカーボントラブルの対策についても、機会を新たにして公表したいと考えている。

2. 一酸化炭素転化装置の概要

テキサコ法水素製造プロセス中の一酸化炭素転化装置については、各種の報文にその説明がなされている^{1) 2)}。

したがって、詳しいプロセスまたは転化炉の説明は省略し、本報の内容を理解するに必要なことを簡単に記述する。

一酸化炭素転化炉前後のフローを Fig. 1 に示す。

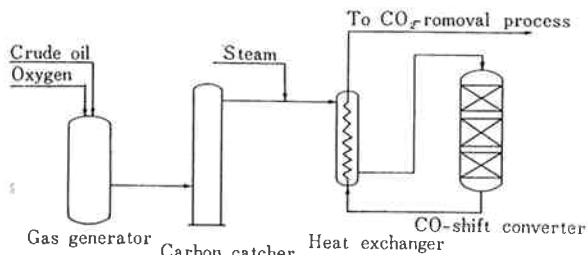


Fig. 1 Gas generation and CO-conversion process flow sheet

原油の部分酸化反応によってガス発生炉で生成した水素と一酸化炭素との混合ガスは、洗滌塔、その他のカーボン除去装置で処理され、混合ガス中のカーボン含有量は 3 mg/Nm³ 以下になる。カーボン分離後の混合ガスは、温度 200 °C、圧力 28 kg/cm²G であり、水蒸気で飽和されている。この混合ガスは水性化反応を行わせるに十分な高圧蒸気を添加されてから、多管式熱交換器に導入され転化炉出の高温ガスと熱交換し、約 330 °C に予熱されて転化炉に入る。

一酸化炭素の転化炉は米国ケミコ社の特許による方式であり、その構造を Fig. 2 に示す²⁾。

転化炉は3段の触媒層よりなり、混合ガスは転化炉の頂部に入り、上段触媒層を上から下に流れてのち、中段触媒層、下段触媒層の順に流下して底部より排出される。中段触媒層の入口および下段触媒層の入口には、図に示すような特殊構造の増湿器が設置され、水を直接反応ガス中にスプレーすることにより、各段触媒層の温度は、330~450 °C の範囲に保持され、約 93% の高い転化

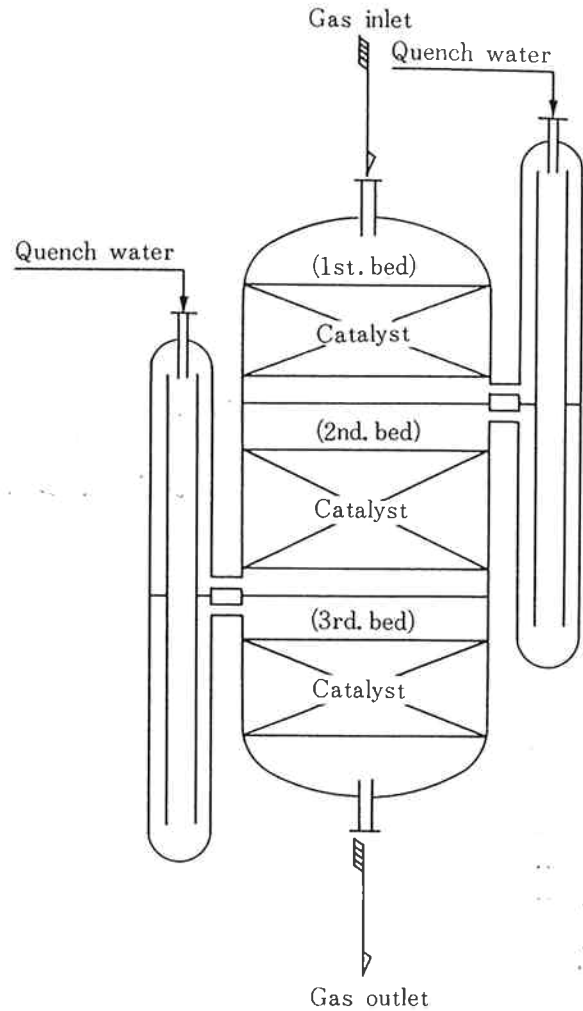


Fig. 2 Schematic diagram of CO-shift converter

率で操作を行なっている。

転化炉を出た原ガスの温度は 350 °C であり、このガスは前記の熱交換器を経て次の脱炭酸工程へ送られる。

最後に、転化炉入口および出口ガスの組成の一例を Table 1 として示す。ただし、原料油はスマトラ産のデュリー原油を使用している。

Table 1 Dry gas composition of our plant streams

Component	Inlet gas	Outlet gas
H ₂	47.6%	62.8%
CO	43.6%	2.1%
CO ₂	7.8%	34.4%
Others	1.0%	0.7%

Steam/Dry gas ratio 1.5

3. 転化炉カーボン事故の状況

当工場での過去5年間の実績によれば、中段および下段触媒は、これまでに事故を起したことが全くなく、2年以上連続使用することが可能であった。これに反して上段触媒の寿命は短く、条件の悪い時には3ヶ月余の運転で触媒層の差圧が上昇し操業が不可能となったこともある。また、同じ触媒でも1年以上の連続使用ができたこともある。しかし、上段触媒は中段および下段の触媒に比べて寿命の安定性または再現性に乏しく、アンモニア工場の正常な操業を再三阻害してきた。

このように転化炉の連続操業を不可能とする上段触媒の事故状況をさらに詳しく説明しよう。Fig. 3 に示すように、ある期間転化炉の運転を続けていると、突然上段触媒層のガス流による抵抗が増加し始め、結果として上段触媒層の差圧が急上昇する。この差圧は次第にその増加の傾向を増し、図のような2次曲線として推移する。

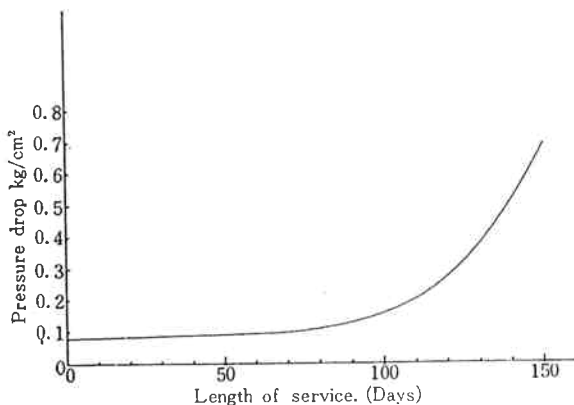


Fig. 3 Pressure drop of 1st. catalyst bed vs. length of service

差圧はさらに増加を続け、ついには、流れるガスの抵抗によって触媒を支持しているグリッドに数10トンの荷重が掛かり、グリッドの構造上の安全性を保証することができなくなる。そこで、転化炉を破壊から事前に保護するために、操業を停止して上段触媒の入れ替を実施する。この上段触媒の入れ替作業を1回行うと、当工場の場合アンモニアの生産が4日間停止し、工場の稼働率が低下する。

このような水性化反応を行う転化炉において、触媒層の差圧上昇による事故の歴史は古く、コークス炉発生ガスの低圧転化装置では、ガス中に同伴する灰分などによって触媒層差圧増加の事故が起り、いわゆるダストトラブルとしてながく触媒の使用者を悩ましてきた。

この触媒層差圧異常増加の現象は、天然ガスの部分酸

化または改質で製造されたダストを全く含まないガスを使用した場合には認められない。しかし、原油を原料とするテキサコ法の内外の工場では、この差圧増加事故が再三発生し、その原因はガス中に同伴する未燃カーボンによるものと考えられていたが、この事故に対する調査はほとんど行われていなかった。

4. 転化炉カーボン事故の解析

[1] 解析の経過

最初に、事故直後の上段触媒層の異常状況を説明すると、触媒層の上表面に多量のカーボンが堆積し、さらに上表面よりの20~30 cmの深さまでは触媒粒の間隙にもカーボンが詰まり、これらのカーボンによって触媒層の空間率が減少し、触媒層のガス抵抗が大きく増加したものと考えられる。

そこで、直接の対策としては、転化炉内へ同伴されるカーボンの量を減らすためカーボン除去操作の改善を実施し、転化炉入口ガス中のカーボン含有量を常時 3 mg/Nm³ 以下にした。

しかし、一方では全く別の見地から、ミリマイクロ単位のカーボン微粒子が、完全に乾燥された状態で混合ガスとともに触媒粒の間隙を流れた場合、カーボン粒子が触媒粒に衝突し、その表面に固着する現象の起る確率は、ほとんどないと考えられる。実際に新触媒の使用を開始した初期には、転化炉内へ搬入されたカーボン粒子は各段触媒層をそのまま通過し、全量が次の工程まで持ち運ばれている事実を確認した。これらの事項からカーボン粒子が触媒層に堆積するためには何か別の動機があると考え、事故時の触媒層の状況をいっそう詳しく観察すると、上表面より 20~30 cm の深さまでの触媒が完全に粉化していることを発見した。また、その後カーボンの堆積が全々なく、触媒の粉化現象のみによって上段触媒層の差圧が急上昇する類似した事故を経験した。

これらの結果から何かの原因によって触媒の一部が急に粉化し、この触媒の粉化層にガス中のカーボンが次々にかかって、触媒層のガス抵抗が急速に増加するとの結論をえた。

[2] 事故に関する情報の整理

触媒の粉化原因を考察し、同時に事故の解析を行うために必要と思われる情報を整理してみた。

(1) 一酸化炭素転化触媒としては、酸化鉄-酸化クロム系の高圧転化触媒を使用している。触媒のタイプとしては耐硫黄性の優れた物理的に強いものを採用している。

- (2) 短時間の転化炉の運転停止が連続発生した直後、または、長時間の運転停止を行なった直後に、上段触媒層の差圧が急激に増加し始めることが多い。転化炉の運転を停止または起動する時に何かの原因で触媒が粉化すると考えられる。
- (3) 上段触媒層の差圧が急激に増加し始めてからのちに、生産量を大きく変化させると、差圧の増加傾向が一時的に増す。このことより転化炉に入る混合ガスの組成が変化すると触媒の粉化が促進されると考えられる。
- (4) 粉化現象は上段触媒のみに起り、中段、下段の触媒には発生しない。上段触媒の粉化は上表面より約30cmまでの深さの層に起り、20cm位の深さの層が常に激しく粉化している。これらの事実より転化炉に入る混合ガスの成分または組成に触媒を粉化させる原因があると推察される。
- (5) 触媒の軟化現象は、個々の触媒粒単位で見ると、その外表面層と中心部とは同じ条件で一様に進行している。さらに粉化現象は粒全体がしんを残すことなく、同じ程度の微細な粉末状にまで進展している。
これらの現象より触媒の各粒に一様に構造の変化または組成の変化が起こり、この変化によって触媒が粉化すると推定される。
- (6) 同じメーカーの同じ触媒を使用しても、触媒が粉化するまでの寿命に大きな相違がある。また、同じ触媒を各社の全く同種のプロセスで使用した場合にも、それぞれの触媒の寿命に相当の差が生ずる。これらの実績より、触媒粉化の原因は何か運転操作上の条件にあると考えられる。

〔3〕解析の基本的方針

前にも述べたように、触媒層の差圧増加の一因、すなわち動機が触媒自身の粉化現象にあることは確実であり、この触媒粉化の原因を追求することが、転化炉のカーボン事故をなくするための必要条件となることは、明らかである。

酸化鉄—酸化クロム系転化触媒の粉化現象については、この系統の触媒が半世紀にわたりそのすぐれた触媒能ゆえに広く使用されてきた関係上、多くの文献でその存在が断片的に認められている。しかし、転化触媒粉化の原因について専門的に深く研究したものはなく、一般に粉化の原因は、ガス中の同伴水分にあるとか、または、ガス中の硫化水素含有量にあるとか、色々の説が出されていた。

筆者らも最初、混合ガス中に共存する前記の物質が、

触媒の粉化原因であると考えて種々の調査を行なったが、これらの原因によって前項の事故の状況を矛盾することなく説明することができなかった。

したがって、触媒のトラブルを解析するためには、その反応機構を知ることが不可欠な要素であるけれども、これに関して信頼できるデータが非常に少ない。しかし、粉化現象の可能性の有無を概括的に既存のデータにもとづき机上で解析し、一応触媒粉化の原因が接触するガスの組成にあるとの結果をえた。

すなわち、運転条件の変化で転化炉へ入るガスの組成が変わると、上段上層触媒は化学変化を起し、この触媒の状態変化によって触媒粒は軟化粉碎されると考えた。このように仮定すると前記の各現象を全部筋道たてて説明することができた。

5. 触媒粉化原因の解析

〔1〕転化触媒の状態について

転化触媒と接触するガスの組成変化によって触媒が状態変化を起し、これによって触媒が粉化すると仮定するならば、転化炉の操業時において触媒がどのような状態となっているかを最初に解析しなければならない。

使用前の未還元触媒の状態が Fe_2O_3 と Cr_2O_3 とを主成分とすることは周知の事実である。一酸化炭素転化炉の操業時において、この触媒は還元されて Fe_3O_4 となり、この酸化状態にて触媒は活性を持つと考えられており、転化反応における反応機構の研究もこの見地に立つものが多い^{3) 4)}。活性状態において触媒各成分の酸化の程度がどのような状態となっているかは興味深い問題であり、Richardson によれば⁵⁾ 一般の転化炉の操作条件において使用前触媒の成分のうち還元を受けるものは Fe_2O_3 だけであるといわれている。

転化炉の操業において Fe_2O_3 の還元反応は次式に従う。



一般に第一段階の還元反応である $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ の移行に必要な還元ぶん囲気は転化炉の操業条件で充分であり、(1)式、(5)式の反応は全く右辺へ移行していると考えてよい。また、550°C以下の温度において鉄の酸化物

が FeO の形で安定して存在しないことは多くの報文において述べられており^{6) 7)}、従って、(2)式(4)式、(6)式および(8)式の反応は、今回の検討の対象より除外することができる。

結局、検討の焦点は(3)式および(7)式に集中され、転化炉の操業条件において、これらの反応が右辺へ移行する可能性の有無が問題として残される。しかし、この場合 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe-CO-CO}_2$ 系の状態平衡図にまだ確としたものがなく、現在においても古く Eastman,⁷⁾ Emmett⁸⁾ の与えた平衡図によって説明を行なっているほどであり、ましてや、金属の酸化反応や還元反応の反応動学的的のデータは絶無であるといっても過言ではない。

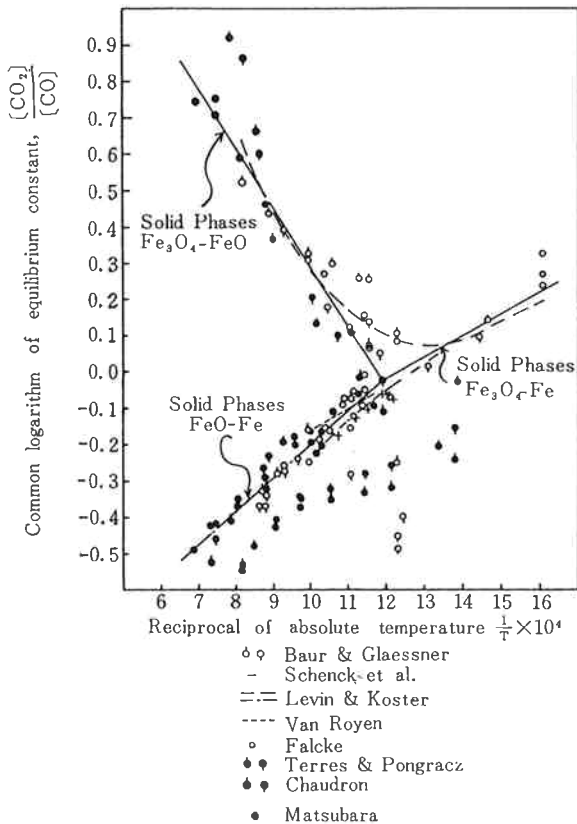


Fig. 4 Equilibrium constants and temperature in the system Fe:C:O

実際の転化炉における触媒の状態を論ずるにあたっては、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe-H}_2\text{-H}_2\text{O-CO-CO}_2$ 混合系の平衡図が必要であるが、それを入手することは望むべくもなく、また、関連各素反応の絶対反応速度定数が求められないので、Fig. 4, Fig. 5 より混合系の平衡図を作成することも不可能である。しかし、幸なことに筆者らが検討しようとするガスの組成は平衡線上の組成に近いことから、次の仮定を置くことができる。

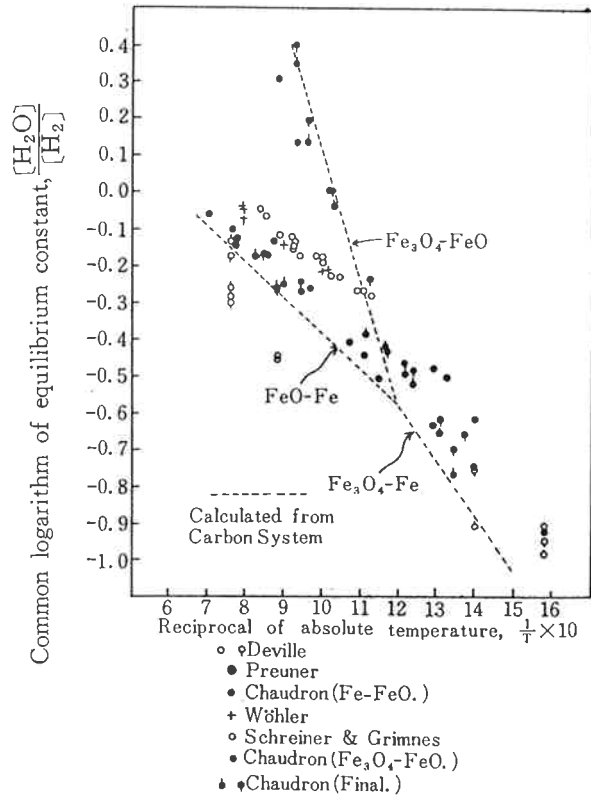
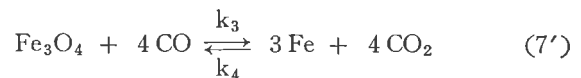
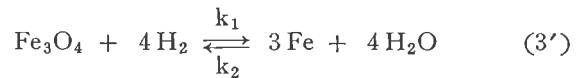


Fig. 5 Equilibrium constants and temperature in the system Fe:H:O

〔仮定〕

反応平衡定数は、正反応と逆反応との反応速度定数の比で表わすことができるものとする。



$$K_1 = \frac{k_1}{k_2}, \quad K_2 = \frac{k_3}{k_4}$$

ただし、 $k_1 \sim k_4$ はそれぞれ反応速度定数とし、 K_1 、 K_2 はそれぞれ (3') 式および (7') 式の平衡定数を表わす。

実際の転化炉においては、前記の (3') 式および (7') 式で示される反応が共存すると考えられるので、転化炉の使用条件において、

$$k_2 = \alpha k_4 \quad (\alpha: \text{定数})$$

なる関係が成立するものとするれば、前記の仮定のもとでは、この系における Fe の生成速度は次式で示すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe}]}{dt} &= k_1[\text{H}_2] - k_2[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{CO}] - k_4[\text{CO}_2] \\ &= k_4 \{ \alpha k_1[\text{H}_2] - \alpha[\text{H}_2\text{O}] + K_2[\text{CO}] - [\text{CO}_2] \} \end{aligned} \quad (9)$$

(9)式が正となる条件においては、転化炉の触媒は Fe_3O_4 からさらに Fe まで還元された状態になっているということができる。

(9)式の正負を算出するためには、速度定数 k_1, k_2 および反応速度定数比 α を知らねばならない。しかし、平衡定数 K_1, K_2 については、Emmett⁷⁾ や Eastman⁶⁾ 等の報文があるけれども、反応速度定数に関しては、固体反応における絶対反応速度の測定に反応条件設定の困難さもあって、利用できるデータが全くないために、反応速度定数比 α の値を求めることができない。したがって、各種の操作条件における(9)式の正負を直接に決めて、転化触媒の状態を論ずることはできない。しかし、後述するように、転化炉に入る混合ガス源の種類によっては、 α の値を適当に選定することにより、(9)式の値を正とする条件の有無を推定することができ、このことから実際の転化炉の操業において一部分の触媒が Fe にまで還元された状態にあると判定した。

〔2〕 転化炉操業時における触媒の挙動

各種ガス源の水素化反応に対して高温転化触媒は、実に広い範囲の運転条件で工業的に使用されており、そのことはこの触媒の優秀性を立証している。このように運転条件が広範囲に及ぶため、前述の(9)式の値を正とする可能性のある場合と、逆にその可能性が全くない場合とが存在する。

水素化反応のガス源として代表的なプロセスにおける発生混合ガスの組成を次の Table 2 に示した。これらのガスを転化炉で反応させるとして、それぞれのガスの反応条件を求め、これを Eastman の平衡図上⁶⁾ に示したものが Fig. 6 である。この図から明かなように、3) 式の反応はどのガス源の場合も完全に左辺に移行しており、 Fe の存在する可能性は全くない。しかし、 CO の関与する(7)式の反応は、原油の部分酸化によるテキサコ

炉の発生ガスおよびコークス炉の発生ガスの場合に、入口のガス条件で、右辺に移行するものと考えてよい。また、ナフサ改質法においても条件によっては一部にその可能性が存在する。

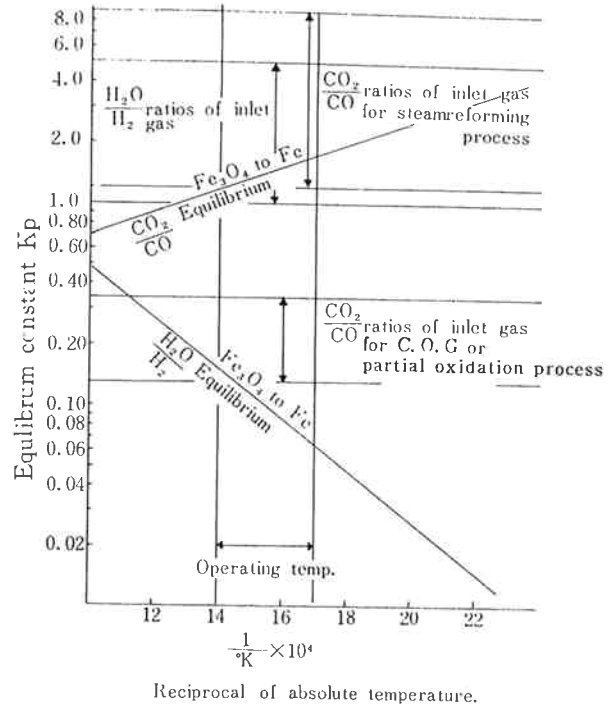


Fig. 6 Operating range of shift converter

このことは、従来の『転化炉内の触媒は Fe の状態で存在していない。』という定説が証明されていないことを示している。とくにテキサコ法の原油の部分酸化によって製造したガスを原料として用いた場合には、一酸化炭素濃度の大きい入口ガスに接触する触媒が Fe まで還元された状態で操業されている事実の存在する可能性が強いことを示している。

参考までに、当社の操業条件により(9)式の値が正とな

Table 2 Typical composition of feed gas generated on various hydrogen plants

	Texaco partial oxidation	Texaco partial oxidation	Fausser partial oxidation	C. O. G.	Fausser cracking	Topso steam reforming	Chemico steam reforming.
H_2	47.6%	59.5%	47.1%	10.3%	51.1%	53.8%	58.9%
CO	43.6%	38.0%	38.8%	29.2%	3.0%	11.2%	6.0%
CO_2	7.8%	2.2%	11.7%	5.0%	27.2%	13.2%	12.8%
Others	1.0%	0.3%	2.4%	55.5%	18.8%	21.8%	22.3%
raw material	crude oil	natural gas	crude oil	coal	methane	naphtha	natural gas

るために必要な α の条件を Fig. 7 に図示した。この図において、 α が図上の限界値より大きくなる条件で、触媒は Fe まで還元されることを示している。Fig. 7 の結果に示すように当社の操業条件において、 α の限界値が 0.3~0.5 の間にあることは、運転時一部の触媒が Fe に変化していることの可能性が高いことを表わしている。

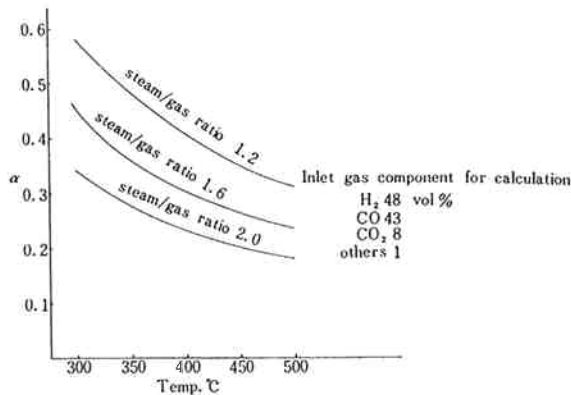


Fig. 7 Plot of reaction rate constant ratio (α) calculated from equation (9)

[3] 触媒粉化の原因および機構

触媒粉化の原因は、原ガス中に同伴される水分等によるサーマルショック等の物理的現象であると従来は考えられていたが、当社における実装置での使用実績および事故時の状況によると、前項でも説明したように、必ずしも物理的現象のみであると考えすることは困難であり、むしろ化学的現象であると推察されるにいたった。転化触媒の化学反応は数多く考えられるけれど、本報文の検討は触媒の使用時における鉄の酸化還元状態の調査に焦点をしばって進められ、粉化の原因を触媒成分である酸化鉄の一部が操業条件の変化によって、次のような状態の間を往復することであると推定した。そして前項において、操業時に当社の転化炉の入口に近い触媒の一部が Fe まで還元されている可能性のあることが説明された。



また、触媒の分子構造から考えても、 O^{2-} のイオン半径が 1.40\AA であり、 Fe^{2+} および Fe^{3+} のイオン半径がそれぞれ 0.83\AA 、 0.67\AA であるのに比して、鉄の金属結合半径が 1.27\AA であることから⁹⁾、酸化還元反応の反復によって触媒が粉化するという上記の推定は無理なものではなく、むしろ当然であると判断してもよい。

この粉化原因の推定は定性的な考え方であり、直接これらの状態の存在を実証することは非常に困難である。

そこで、筆者らは実験室において常圧で触媒の還元および酸化を行い触媒を粉化させることに成功した。この結果により触媒の粉化現象が実験的に再現されたと同時に、上記の粉化原因の妥当性が間接的に実証されたことになる。この触媒粉化実験の結果の一例を Photo.1 に示す。

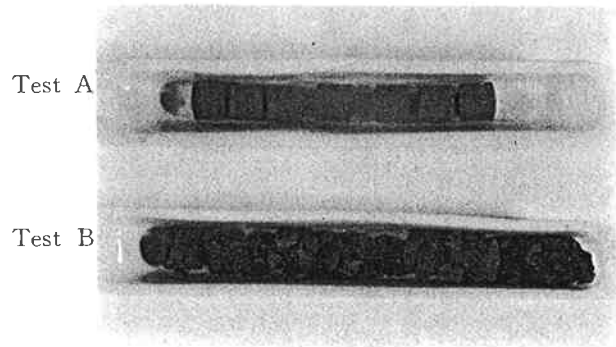


Photo. 1 View of catalyst dusted in our test

実験の方法としては、最初、Table 3 に示した組成のガスを使って、 $400\sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲で約 4 時間、触媒の還元を行ない、つぎに還元後の触媒の酸化を約 18 時間実施した。実験 A は蒸気による酸化を行ない、実験 B は蒸気酸化ののちに空気による酸化を行なっている。

Table 3 Reducing gas composition in our laboratory test (vol %)

H_2	95.6 %
CO	2.8 %
CH_4	0.4 %
Ar + N_2	1.0 %
H_2O	0.2 %

また、別に触媒還元時の還元用ガスに 10~15 倍 (モル比) の水蒸気を添加したものを使って実験を行ない、この場合には還元後の酸化によって触媒の粉化が起こらぬことを確認した。この実験結果から、触媒を還元する時の還元強度が、触媒粉化の一因になるとの実証をえた。

[4] 粉化現象解析の結論

これまでの検討結果より、一酸化炭素転化触媒粉化の原因として、転化炉の操業時に一部の触媒の還元の進み過ぎ現象があげられ、転化用ガス源としてテキサコ法の原油部分酸化ガスを使用する場合には、触媒の状態変化に起因する粉化事故の発生する可能性の大きいことを説明してきた。

筆者などはさらにこの仮定の裏付けを強化するために、実装置における原料ガスと全く同じ条件で操作できる実験設備を製作して、工程中の原ガスによって触媒粒の還元および蒸気酸化の反復実験を実施した。その結果、転化炉の入口ガス条件で行なった実験では、数回の還元酸化の繰り返しによって触媒粒の粉化が起ることを確認した。しかし、同様の実験を転化炉出口ガスの条件で行なった場合には、触媒粒に変化がなく粉化現象は発生しなかった。

この実験結果の一例を Photo. 2 に示す。

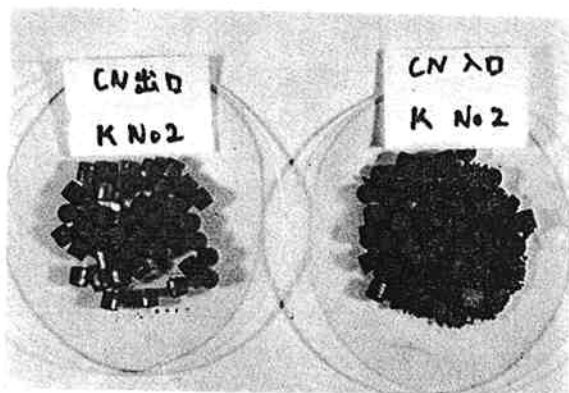


Photo. 2 View of dusting catalyst, reduced with actual operating gas of CO shift converter

これらの実験結果より、触媒の粉化現象に対するガス組成の影響は顕著であり、この事実は前述の仮定の正しいことを証明している。

また、この触媒粉化の考え方を使って、前項 4-[2] に示した転化炉の事故時に共通した現象をすべて理路整然と説明することができるので、つぎにこれを示す。

(1) 触媒粉化の発生が上段触媒層に限られること。

転化反応の進行に伴ない転化炉内を流れるガスの組成は変化し、CO 濃度は減少し、CO₂ 濃度は増加する。したがって、これらのガス組成の変化から考えた場合、(7)式の反応が右辺へ移行する条件、すなわち、(9)式の値が正となる条件は、ガスの入口に最も近い上段触媒の上層のみに限定される。したがって、この部分の触媒のみが運転中に Fe まで還元された状態となっており、操業条件の変化によって粉化される可能性が多分にある。

(2) 触媒が粒単位で一様に軟化または粉化すること。

触媒粉化の原因はサーマルショックのような物理的現象ではなく、ガス組成の変化による還元酸化反応の反復といった化学的現象であるから、粒単位として

部分的な破碎は起こらないと考えてよい。

(3) 触媒の粉化が転化炉の負荷変動により起ること。触媒層の差圧の増加は装置に負荷変動を与えた直後に発生する場合が多く、この時点で触媒の粉化が起ったものと推定される。とくに、転化炉の運転を長時間停止した場合には、操業再開時に触媒層に予熱用蒸気を多量流すので、これにより $Fe \rightarrow Fe_3O_4$ の酸化反応が起り、多くの場合触媒が粉化するものと考えられる。

また、転化炉の運転停止を行なわなくとも、生産量を再三大きく変動させると、装置内部のガス組成の分布が当然変化し、同時に触媒が Fe にまで還元されている層の分布も変わり、 $Fe \rightleftharpoons Fe_3O_4$ の反応が反復され、触媒の粉化が促進すると考えられる*。

(4) 同一触媒を使用しても粉化までの寿命が異なること。

同じ触媒を同種のプロセスで使用した場合に、粉化するまでの触媒の寿命には大きな相違がある。この事実は前記の転化炉の負荷変動によって触媒の粉化が起ることが多いという説明によって解明される。

転化炉の運転停止、または、生産制限などの負荷変動は、転化炉以外のプロセスの事故によって起り、これらの事故の発生状況は一定していないので、その時々によって触媒の寿命に大きな相違が表われると解釈してよい。

この実例として、1系列のガス発生装置に対して2基の転化炉を運転する某工場において、負荷調整を行なっている転化炉のみに触媒の粉化事故が集中して発生し、一定負荷で運転を続けている転化炉の触媒は数年以上無事故で連続使用しているという事実があげられる。

以上の結果を総合して、高温転化触媒の粉化原因は、転化炉上段触媒の一部が運転中に Fe まで還元された状態として存在し、そのご、負荷変動などの装置の運転条件の変化によって、この触媒が $Fe \rightleftharpoons Fe_3O_4$ なる酸化還元反応を繰り返し、この場合の触媒の内部構造の変化によるものと結論する。

6. 転化炉カーボン事故の防止対策

当社の一酸化炭素転化炉におけるカーボン事故を防止するためには、転化炉を一定負荷で連続運転し、触媒に粉化を起す条件を与えなければ良いということがわかった。

しかし、当社のようにガス発生炉以外の全工程が一系

*このことは触媒の粉化が触媒層の最上層より 20~30cm の深さでとくに顕著に起ることの説明にもなる。

列からなるアンモニア工場においては、どの部門で事故が発生した場合でも、直ちに転化炉の運転停止または生産制限を行なわねばならない。したがって、転化炉の操業に全く変動を与えないような運転を行なうことは不可能であると考えてよい。そこで、残された対策としては、実際に前記の酸化還元耐える触媒を選定して使用する以外に方法がない。

このような目的で触媒の選定を行なう場合、触媒に関する成分、組成、製造方法などの情報は各メーカーとも秘密としているので検討の資料がないし、また、たとえこれらの資料が入手されたとしても判定の決め手がない。

そこで、当社においては、学理的な意味はないけれども、多くのメーカーから各種の銘柄の触媒を集め、実験炉においてこれらの触媒の還元酸化試験を実施し、この試験結果から耐粉化能力の最もすぐれた銘柄を選出し、実装置に充填する触媒として採用した。

また、同時に転化炉の運転作業指針を検討し、転化炉の操業条件に変化が起きた場合でも、できる限り触媒層を酸化ふん囲気としないように操作基準を改訂した。

これらの対策を実施した結果、相当苛酷な運転条件にもかかわらず、触媒層差圧の過大な増加現象を見ることなしに、転化炉の丸一年間連続運転を行なうことができた。

7. 従来の事故対策についての考察

これまでのカーボン事故対策としては、混合ガス中のカーボンを完全に除くことに努力が傾注されてきた。もちろん、ガス中のカーボンがある程度まで除去することは全く無意味であるとはいえないが、転化炉のカーボン事故におけるカーボンの役割りが2次的なものである以上、今後は転化触媒の粉化防止に対策の主眼を置かなければならないと確信する。

従来より、転化炉における触媒層差圧増加の現象を、ダストトラブル、カーボントラブルなどと呼び、これらの原因は物理的のものであって、触媒の本質的な欠陥によるものではないとする考え方が一般を支配していたた

め、触媒の研究はその活性能を高めることのみならず、すぎたきらいがある。粉化現象と関係の深い触媒の強度についても、圧壊強度などの物理的強さのみをもって、その触媒の耐久性の優劣を論ずるにとどまっている。また、差圧増加の防止対策としては、触媒粒径を6mm→9mmに大きくする程度の案しか出されていない。このような対策があまり意味をなさないことは明白である。現在、市販されている触媒が以上のような観点で製造されている以上、現時点で本質的に耐粉化性のすぐれた化学的に強い触媒を求めることは困難である。

8. おわりに

本報文は一酸化炭素転化炉に発生するカーボン事故、すなわち、触媒層差圧の増加事故に対して、製造現場の立場から調査検討を行なったものであり、残念ながらその結果に当工場個有の要素が多く含まれ、一般論として結論をうることができなかった。また、その対策も消極的であり本質的に問題を解明するにいたらなかった。

しかし、本報文が触媒使用者に対し運転操作上でなんらかの形で役立つ、その上、触媒の銘柄選定の焦点を与えることができれば幸いである。

最後に、触媒メーカーに対しては、専門的な立場より触媒の開発が行なわれ、化学的にも物理的にも強い触媒が市販されることを、切に期待する次第である。

文 献

- 1) 松本; “硫安技術”, 52, 12, (1960).
- 2) 特許公報; 昭36-11620.
- 3) 堀内; “触媒”, 8, 58, (1952).
- 4) D. J. Borgars; G. W. Bridger; *Chem. and Ind.*, **Nov. 19**, 1462, (1960).
- 5) Richardson; *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261, (1948).
- 6) Eastman; *J. A. C. S.*, **44**, 975, (1922).
- 7) Emmett; *J. A. C. S.*, **55**, 1376, (1933).
- 8) 化学便覧; “日本化学会編”, 1018, 丸善.