

JAERI-Tech  
2003-046



JP0350231



水蒸気改質反応用触媒の反応特性  
(受託研究)

2003年5月

大橋 弘史・稲垣 嘉之

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 2003

編集兼発行 日本原子力研究所

## 水蒸気改質反応用触媒の反応特性 (受託研究)

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部

大橋 弘史・稲垣 嘉之

(2003年2月6日受理)

原研では、高温核熱利用の有効性を実証するために、HTTRと天然ガスの水蒸気改質反応 ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) による水素製造システムとを接続する実証試験を計画している。これに先立ち、水素製造システムの動特性挙動、制御特性を明らかにすることを目的として、炉外技術開発試験装置を製作した。HTTR水素製造システム条件下での水蒸気改質反応特性を明らかにすることは、システムの動特性を把握する上で重要な試験項目の一つである。本システムでは、ニッケル系の触媒を使用しているが、この反応速度定数は、触媒固有の性能である活性化エネルギーと運転条件及び装置に依存する頻度因子とに依存する。炉外技術開発試験における反応特性評価をより正確に実施するために、実験室規模の装置を用いて、メタン ( $\text{CH}_4$ ) 流量  $1.18 \times 10^{-3} \sim 3.19 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ 、反応温度  $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 、圧力  $1.1 \sim 4.1 \text{ MPa}$ 、メタンに対する水蒸気のマolar比 (S/C)  $2.5 \sim 3.5$  の条件下で活性化エネルギーの評価を行った。この結果、炉外技術開発試験装置で使用する2種類のニッケル触媒における見かけの活性化エネルギーは、51.4及び57.4 kJ/molであった。また、反応速度定数は圧力の $-0.15 \sim -0.33$ 乗に比例することを明らかにした。

---

本報告書は、文部科学省の受託研究「核熱利用システムの技術開発」の成果である。

大洗研究所：〒311-1394 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

## Catalytic activity of catalysts for steam reforming reaction (Contract Research)

Hirofumi OHASHI and Yoshiyuki INAGAKI

Department of Advanced Nuclear Heat Technology  
Oarai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received February 6, 2003)

Japan Atomic Energy Research Institute has been developing a hydrogen production system by means of steam reforming of methane (chemical reaction:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) coupling with High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR) to demonstrate effectiveness of high-temperature nuclear heat utilization. Prior to construction of HTTR hydrogen production system, a mock-up test facility with a full-scale reaction tube was constructed to investigate transient behavior of the hydrogen production system and establish system controllability. In order to predict transient behavior and hydrogen productivity of the hydrogen production system, it is important to estimate the reaction characteristic under the same temperature and pressure conditions as those of HTTR hydrogen production system. For the purpose to investigate an apparent activation energy of catalysts, catalytic activity test using small apparatus was carried out under the condition of methane flow rate from  $1.18 \times 10^{-3}$  to  $3.19 \times 10^{-3}$  mol/s, temperature from 500 to 900°C, pressure from 1.1 to 4.1MPa, and mol ratio of steam to methane from 2.5 to 3.5. It was confirmed that apparent activation energies of two kinds of Ni catalysts which are to be used in the mock-up test were 51.7 and 57.4kJ/mol, respectively, and reaction rate constants were proportional to the value from  $P^{-0.15}$  to  $P^{-0.33}$ .

Keywords: Catalytic Activity, Catalyst, Steam Reforming Reaction, Hydrogen Production, HTTR,  
Mock-up Test, Activation Energy, Frequency Factor, Reaction Rate Constant.

---

Present study is entrusted from Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

## 目次

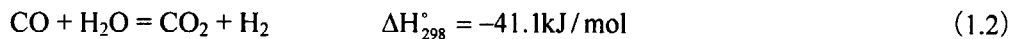
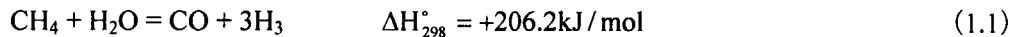
1. 緒言	1
2. 試験方法	5
2.1 触媒	5
2.2 触媒の物性分析	5
2.3 触媒活性試験	6
3. 試験結果	11
3.1 触媒の物性分析結果	11
3.2 触媒活性試験結果	11
4. 反応速度解析	29
4.1 反応速度定数の算出	29
4.2 見かけの活性化エネルギー及び頻度因子の算出	31
5. 結言	47
謝辞	47
参考文献	47

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental Methods .....	5
2.1 Catalysts .....	5
2.2 Analysis of Property of Catalysts .....	5
2.3 Catalytic Activity Test .....	6
3. Experimental Results .....	11
3.1 Property of Catalysts .....	11
3.2 Catalytic Activity Test Results .....	11
4. Estimation of Reaction Rates .....	29
4.1 Reaction Rate Constants .....	29
4.2 Activation Energies and Frequency Factors .....	31
5. Concluding Remarks .....	47
Acknowledgements .....	47
References .....	47

## 1. 緒言

日本原子力研究所では、高温核熱利用の有効性を実証するために、高温工学試験研究炉（HTTR：High Temperature Engineering Test Reactor）と水素製造システムとを接続する実証試験を計画している<sup>(1)</sup>（以下、HTTRと水素製造システムを接続したものをHTTR水素製造システムと呼ぶ）。HTTR水素製造システムにおける水素製造法としては、天然ガス（主成分：メタンCH<sub>4</sub>）の水蒸気改質法を選定した。この理由は、水蒸気改質法は工業的に最も広く用いられている成熟した技術であるため、2010年代における早期実用化が可能であること、HTTR水素製造システムで開発実証した原子炉との接続技術は、水の熱化学法等の他の水素製造システムに応用可能であること等による。このHTTR水素製造システム実証試験に先立ち、水素製造システムの動特性挙動、制御特性等を明らかにすることを目的として、原子炉を電気ヒータで置き換えた炉外技術開発試験装置を製作した。本試験装置は、HTTR水素製造システムの1/30スケールモデルであり、中間熱交換器から下流のプロセスガス（天然ガス、水蒸気及び反応後のガスの総称）系の主要機器を模擬している<sup>(2)</sup>。Fig. 1.1に炉外技術開発試験装置の系統図を示す。電気ヒータで加熱されたヘリウムガスは、水蒸気改質器において水素製造に必要な反応熱を供給する。Fig. 1.2に水蒸気改質器の構造模式図を示す。本水蒸気改質器内には、バイネット型の反応管が1本収納されている。反応管の長さ及び径等のサイズは、HTTR水素製造システムとほぼ同サイズであるが、HTTR水素製造システムでは、水蒸気改質器内にこの反応管を30本収納する計画である。高温のヘリウムガスは反応管の外側を流れ、反応管内のプロセスガスと熱交換する。反応管内には内管が収納されており、反応管と内管との間の環状流路部にニッケル（Ni）触媒を充填する。この触媒層をプロセスガスが流れる際に、水素が製造される。炉外技術開発試験では、①原子炉と連動した通常起動・停止手順を確立することを目的とした通常起動・停止試験、②水素製造システムの動特性挙動把握と解析コードの検証を目的としたプラント特性試験、③水素製造システムでの異常発生時に原子炉に影響を与えない停止方法を確立することを目的とした安全性試験、及び④水蒸気改質器の伝熱・反応特性の把握を目的とした水蒸気改質器特性試験を計画している<sup>(3)</sup>。水蒸気改質器内での反応特性の評価は、通常時における水素製造量評価のみならず、システムの動特性を把握する上で重要な試験項目である。水蒸気改質器の触媒層内では、以下の式(1.1)に示す水蒸気改質反応と同時に、式(1.2)に示すシフト反応が進行する。



これらの反応速度定数は、一般的にアレニウス型の以下の式で記述できる。

$$k_{\text{SR}} = k_{0,\text{SR}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{SR}}}{R \cdot T}\right) \quad (1.3)$$

$$k_{\text{SF}} = k_{0,\text{SF}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{SF}}}{R \cdot T}\right) \quad (1.4)$$

ここで、

$$k_{\text{SR}} : \text{水蒸気改質反応の反応速度定数} [\text{mol/s/m}^3]$$

$k_{0,SR}$  : 水蒸気改質反応の頻度因子 [ mol / s / m<sup>3</sup> ]

$E_{SR}$  : 水蒸気改質反応の活性化エネルギー [ J / mol ]

$R$  : 気体定数 [ J / mol / K ]

$T$  : 温度 [ K ]

$k_{SF}$  : シフト反応の反応速度定数 [ mol / s / m<sup>3</sup> ]

$k_{0,SF}$  : シフト反応の頻度因子 [ mol / s / m<sup>3</sup> ]

$E_{SF}$  : シフト反応の活性化エネルギー [ J / mol ]

各反応の活性化エネルギーは触媒固有の値である。一方、頻度因子は、圧力、ガス線速度、触媒充填密度等、装置に依存する値である。炉外技術開発試験装置における水蒸気改質器内の反応特性をより正確に評価するために、実験室規模の装置を用いて、触媒固有の値である活性化エネルギーの評価を HTTR 水素製造システムの温度及び圧力条件を含む範囲で行った。あわせて、触媒の物性値についても分析を行った。本報では、これらの結果について述べる。



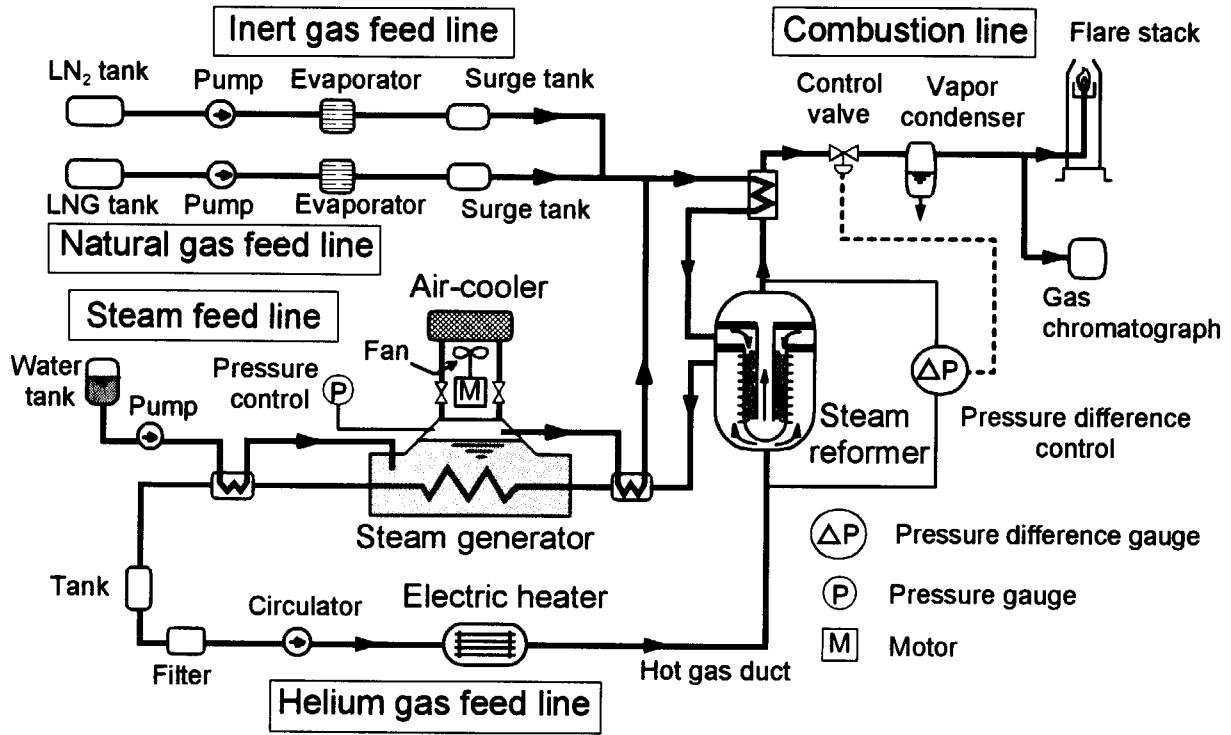


Fig. 1.1 Schematic flow diagram of mock-up test facility.

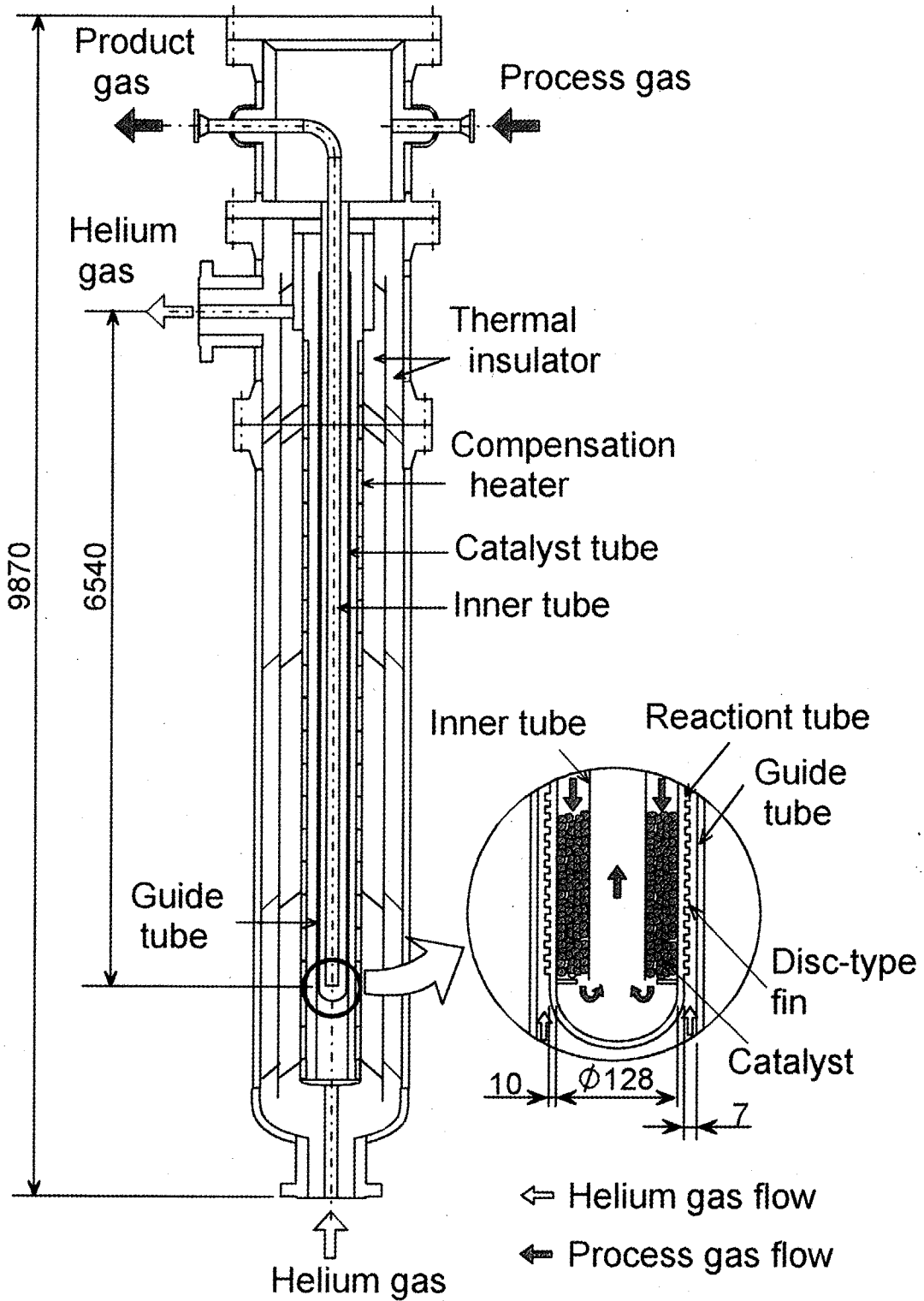


Fig. 1.2 Schematic view of steam reformer of mock-up test facility.

## 2. 試験方法

### 2. 1 触媒

本試験を行う触媒は、Ni 触媒 2 種類、及び貴金属触媒としてルテニウム (Ru) 触媒 1 種類の計 3 種類である。いずれもズードケミー触媒株式会社 (旧東洋シーシーアイ株式会社) 製の水蒸気改質用触媒で、担体  $\alpha$ -アルミナ ( $Al_2O_3$ ) に Ni 若しくは Ru を含浸させたものである。これらの触媒の仕様を以下に示す。FCR-2-02 は、炉外技術開発試験の初期に充填した触媒である。また、FCR-4-02 は、触媒交換時に充填を予定している触媒である。各々の触媒外観を Photo 2.1 に示す。

触媒名	形状	サイズ	担持金属
FCR-2-02	タブレット	外径 5 mm、高さ 5 mm	Ni
FCR-4-02	球	外径 5 mm	Ni
RUA	球	外径 5 mm	Ru

### 2. 2 触媒の物性分析

各触媒について、比表面積、密度、活性成分担持量、成分比、破碎強度及び細孔容積の測定を行った。各分析方法を以下に示す。

#### 2. 2. 1 比表面積

前処理として、60°C で 8 時間真空脱気を行った。その後、測定装置として、「SA3100 Series Surface Area and Pore Size Analyzers」(Coulter Inc. 製) を用い、窒素ガスの吸着法により、測定を行った。そして、相対圧と吸着量の値を用いて比表面積を算出した。

#### 2. 2. 2 密度

触媒の径及び重量を測定し、密度を算出した。

#### 2. 2. 3 活性成分担持量及び成分比

測定装置として、誘導結合プラズマ発光分光分析-原子発光分析装置「JICP-PS-1000UV」(Leeman Labs Inc. 製) を用い、Ni 及び Ru の定量分析を行った。Ni の定量に際しては、試料を酸性溶融剤で溶融し、希酸で溶解後、測定を行った。また、Ru の定量に際しては、試料をマイクロウェーブ加熱により密閉王水溶解し、純水で希釈後、測定を行った。

さらに、触媒に含まれる不純物質を調べるため、測定装置として、蛍光 X 線分析 (XRF) 装置「LAB CENTER XRF-1700 (X線管球:Rh 40KV 95mA 絞り=20mm  $\phi$ )」(島津製作所製) を用い、定性分析を行った。この際、サンプルを粉碎して、プレス機により錠剤成形した後、測定を行った。

#### 2. 2. 4 破碎強度

測定装置として、「木屋式硬度計 (測定可能範囲 0 ~ 50 kg)」を用い、各触媒 20 個ずつの破

砕強度を測定し、その平均値を各触媒の破碎強度とした。

## 2. 2. 5 細孔容積

前処理として、試料を 60°C で、8 時間真空乾燥を行なった。その後、測定装置として、「オートポア III 9420」(Micromeritics Inc. 製) を用い、水銀圧入法により細孔半径が約 0.0032~100  $\mu\text{m}$  の範囲の細孔分布を測定した。

## 2. 3 触媒活性試験

### 2. 3. 1 試験装置

触媒活性を評価するために必要なデータ取得を行う試験装置の外観及び系統図を Photo 2.2 及び Fig. 2.1 に示す。また、装置仕様を以下に示す。

最高使用温度 : 900°C

最高圧力 : 4.5MPa

CH<sub>4</sub> 流量 :  $\sim 8.7 \times 10^{-3}$  mol/s

H<sub>2</sub>O 流量 :  $\sim 2.8 \times 10^{-2}$  mol/s

反応器内径 : 24 mm

### 2. 3. 2 試験方法

反応管内の触媒充填層の模式図を Fig. 2.2 に示す。触媒は分割などの処理は行わず、成形品の形状のまま、内径 24mm の反応器内に充填し、触媒の充填長を全て 10mm とした。ここで、触媒層出口において反応が平衡に達した場合、反応速度を評価することは不可能となる。高温条件下では反応速度が大きいことが予想されるため、700°C 以上の高温条件における試験では、触媒充填層に、触媒と外径 5mm のアルミナボールを 1 対 1 の割合で混合充填し、充填長 10mm とした。温度測定点としては、触媒層入口、出口及び反応器内壁の温度を測定した。反応器を通過した生成ガス中の水蒸気 (H<sub>2</sub>O) は、凝縮させ捕集した後、タイマー設定で一定時間ごとに系外へ排出し、その排出量を計測した。さらに、生成ガスを生成ガスメーターの下流からサンプリングラインを通してポンプによりガスクロマトグラフ (GC-20B-3、島津製作所製) に吸引し、組成分析を行った。本試験における試験条件範囲を以下に示す。ここで、S/C は、メタンに対する水蒸気のモル比である。

温度 : 500~900°C

圧力 : 1.1~4.1 MPa

CH<sub>4</sub> 流量 :  $1.18 \times 10^{-3} \sim 3.19 \times 10^{-3}$  mol/s (= 4.47~11.50 mol/h)

H<sub>2</sub>O 流量 :  $4.00 \times 10^{-3} \sim 8.73 \times 10^{-3}$  mol/s (= 14.41~31.41 mol/h)

S/C : 2.5~3.5

供給ガス線速度 (試験温度・圧力条件) : 0.024~0.182 m/s

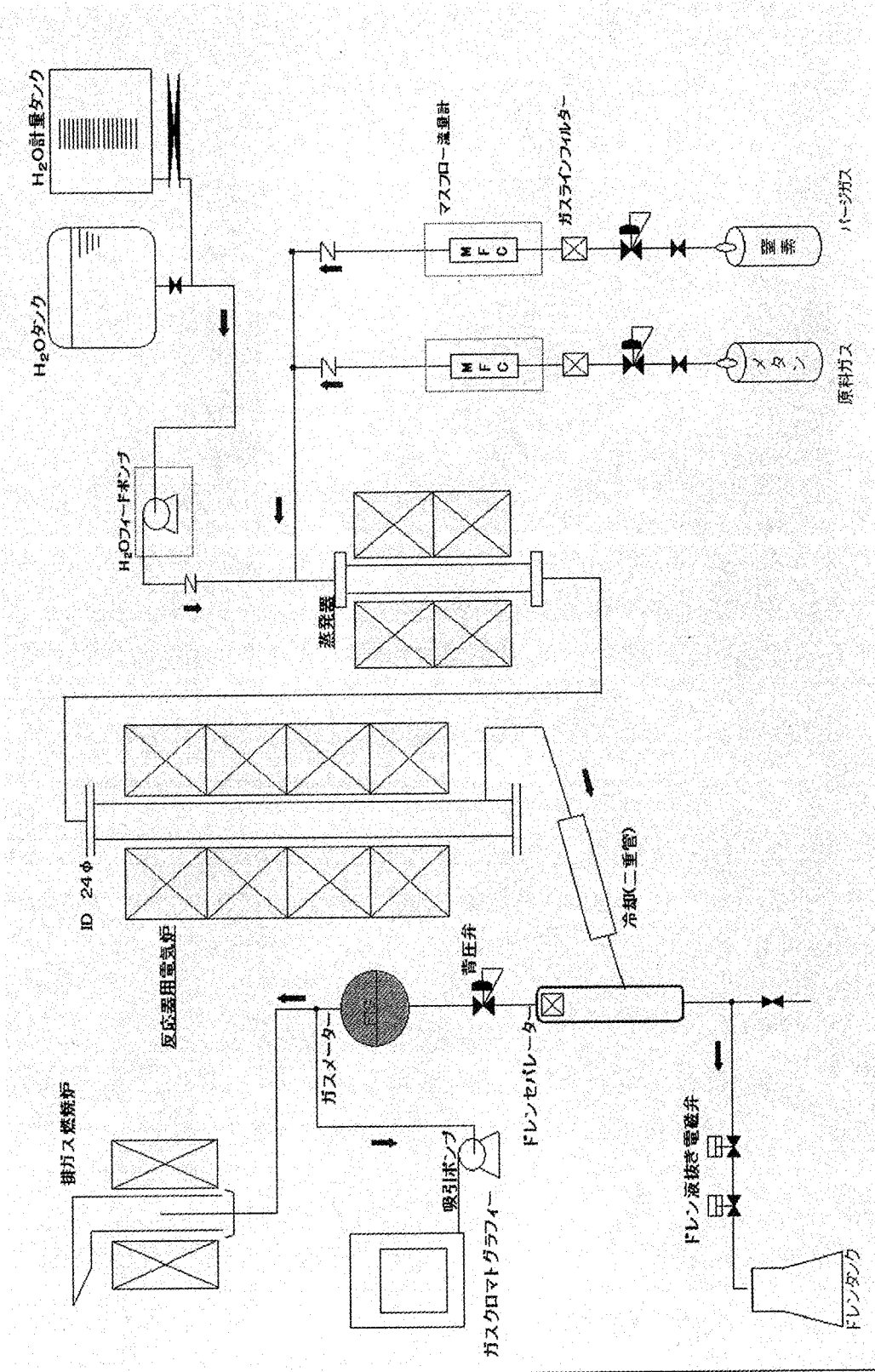


Fig. 2.1 Schematic flow diagram of apparatus for catalytic activity test.

プロセスガス(CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O)

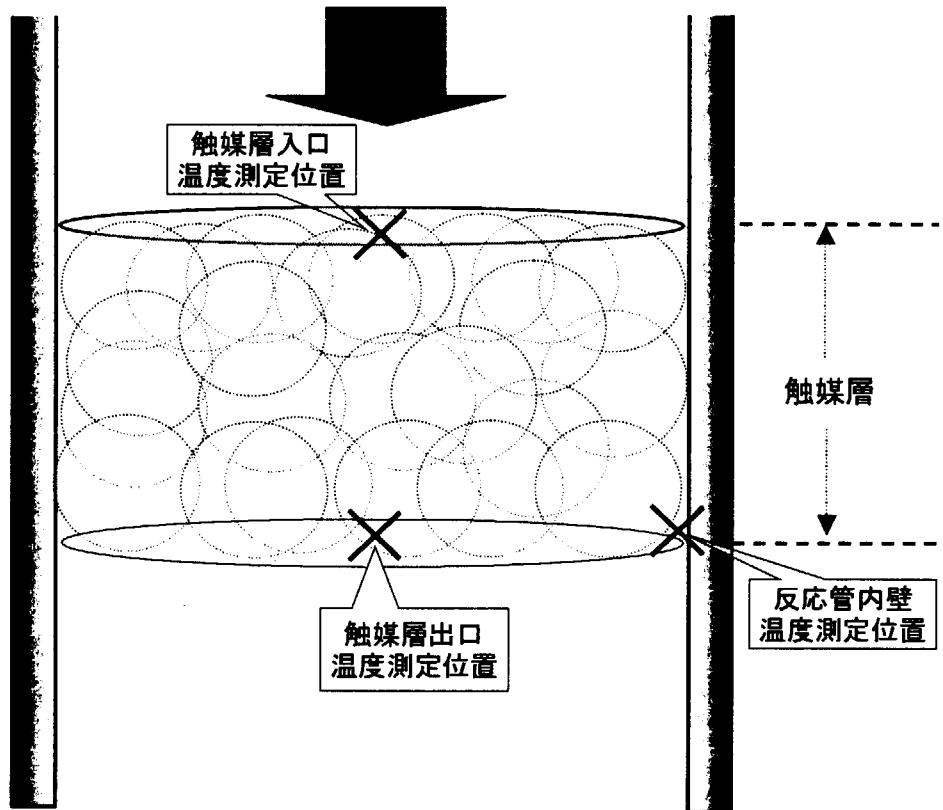
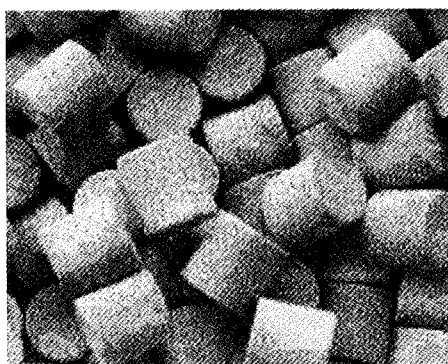


Fig. 2.2 Schematic view of catalyst bed.



FCR-2-02



FCR-4-02



RUA

Photo 2.1 Outer view of catalysts.

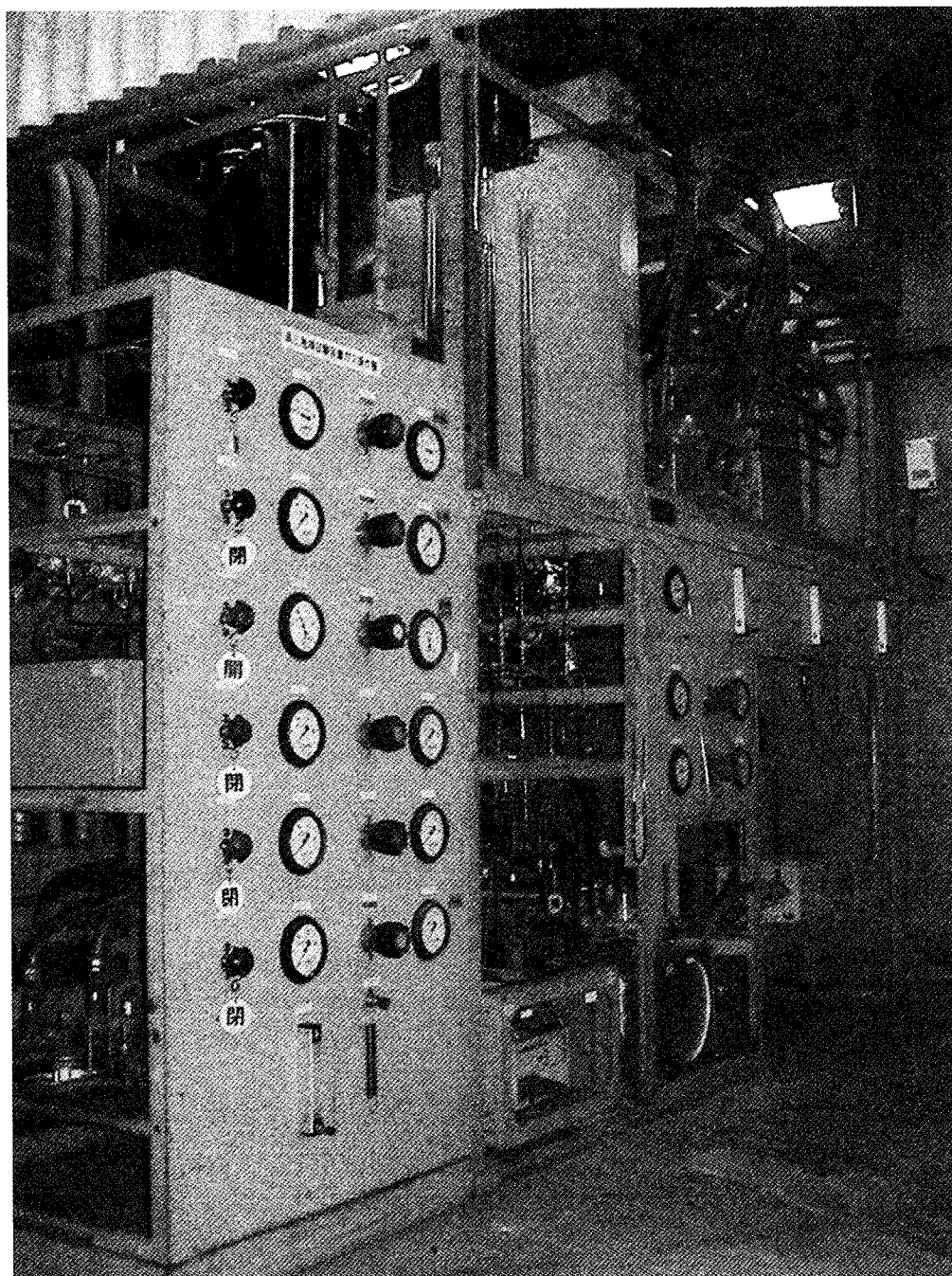


Photo 2.2 Outer view of apparatus for catalytic activity test.



### 3. 試験結果

#### 3. 1 触媒の物性分析結果

各触媒の物性分析結果を Table 3.1 に示す。比表面積は、Ru 触媒である RUA が他の Ni 触媒よりも大きい値を示した。密度は、FCR-2-02 が最も大きい値を示した。FCR-2-02 及び FCR-4-02 は担体  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に Ni、RUA は担体  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  に Ru を含浸させたものである。活性成分の担持量測定の結果、FCR-2-02 及び FCR-4-02 の Ni 担持量は各々 11.0、10.3wt% であった。一方、RUA の Ru 担持量は、1.7wt% であった。さらに、これらの触媒に含まれる不純物質を調べるために実施した XRF 定性分析の結果を Table 3.2 に示す。この結果からケイ素 (Si) 及びカルシウム (Ca) の含有量はいずれの触媒も同程度であった。破碎強度は、FCR-4-02 が FCR-2-02 の約 1.5 倍であり、最も大きい値を示した。細孔容積は、FCR-4-02 が FCR-2-02 の約 1.4 倍の値を示した。

#### 3. 2 触媒活性試験結果

試験条件と試験番号の一覧表を Table 3.3~3.5 に示す。また、試験番号は、「試験シリーズ名—Run No.」として示している。ここで、試験シリーズ名に関しては、FCR-2-02、FCR-4-02 及び RUA を、各々、F2、F4 及び R で表す。さらに、触媒のみ充填した試験及びアルミナボールと混合した試験を各々、S 及び M で表し、この組み合わせで記述する。例として、「F2M-01」は、FCR-2-02 をアルミナボールと混合して充填した試験における Run No. 01 を表している。

また、各試験で得られた試験結果を Table 3.6~3.11 に示す。供給ガス中の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) は、 $\text{CH}_4$  ボンベ中に含まれる不純物である。各試験結果における炭素原子 (C)、水素原子 (H) 及び酸素原子 (O) の反応器出入口における物質量の比を算出すると、Table 中に示すように、0.93~1.05 の範囲であり、物質収支が成立していない結果が多いことが分かる。このため、反応速度解析を行うにあたり、物質収支が成立するように試験結果の補正を行った。ここで、 $\text{H}_2\text{O}$  供給量、及び未反応の  $\text{H}_2\text{O}$  を除去した後の生成ガス流量を基準値として補正を行った。これは、 $\text{H}_2\text{O}$  供給量は計量管を用いて測定しており、タイマー設定で一定時間ごとに排出している反応器出口の  $\text{H}_2\text{O}$  排出量よりも正確であること、及び校正済み生成ガスメーターを用いて生成ガスの物質流量を検量していることによる。以下に補正の手順を示す。

- ①  $\text{H}_2\text{O}$  供給量と生成ガス流量を基準にする。
- ② C の物質収支が  $\text{out/in}=1.0$  となるように、 $\text{CH}_4$  供給量を補正する。
- ③ さらに、H の物質収支が  $\text{out/in}=1.0$  となるように、 $\text{H}_2\text{O}$  排出量を補正する。
- ④ O の物質収支は成り行きで  $\text{out/in}$  がほぼ 1.0 になっていることを確認する。

補正した結果を Table 3.6~3.11 中にあわせて示す。さらに、この補正結果を用いて、必要なデータの算出を行った。先ず、以下の式で空間時間を算出し、この値を Table 中に示す。

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (3.1)$$

ここで、

$\tau$  : 空間時間 [s]

V : 触媒体積 [m<sup>3</sup>]

v<sub>0</sub> : 入口条件 (温度、圧力) における全成分の供給体積流量 [m<sup>3</sup>/s]

次いで、水蒸気改質反応における CH<sub>4</sub> の転化率及びシフト反応における CO の転化率を以下で定義し、試験結果から反応器出口における値を算出し、Table 中に示す。

$$x_{\text{CH}_4} = \left( 1 - \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4,0}} \right) \quad (3.2)$$

$$x_{\text{CO}} = \left\{ 1 - \frac{F_{\text{CO}}}{(F_{\text{CO},0} + x_{\text{CH}_4} \cdot F_{\text{CH}_4,0})} \right\} \quad (3.3)$$

ここで、

x<sub>CH<sub>4</sub></sub> : 水蒸気改質反応における CH<sub>4</sub> 転化率 [-]

x<sub>CO</sub> : シフト反応における CO 転化率 [-]

F<sub>i</sub> : i 成分の物質流量 [mol/s]

F<sub>i,0</sub> : i 成分の供給物質流量 [mol/s]

さらに、以下の式で定義する各反応のアプローチ温度の算出を行い、Table 中に示す。アプローチ温度は、反応が平衡状態からどの程度離れているかを判断するための数値である。

$$T_{\text{ap,SR}} = T - T_{\text{eq,SR}} \quad (3.4)$$

$$T_{\text{ap,SF}} = T_{\text{eq,SF}} - T \quad (3.5)$$

ここで、

T<sub>ap,SR</sub> : 水蒸気改質反応のアプローチ温度 [K]

T<sub>ap,SF</sub> : シフト反応のアプローチ温度 [K]

T<sub>eq,SR</sub> : 出口組成から算出される水蒸気改質反応の平衡温度 [K]

T<sub>eq,SF</sub> : 出口組成から算出されるシフト反応の平衡温度 [K]

T には、触媒層出入口の平均温度と、反応器内壁温度の平均値を用いた。

また、T<sub>eq,SR</sub> 及び T<sub>eq,SF</sub> は、以下の式 (3.6) 及び (3.8) に示す各反応の圧平衡定数と式 (3.7) 及び (3.9) の関係式を用いて、反応器出口組成より各々算出した。

<水蒸気改質反応>

$$K_{\text{P,SR}} = \exp \left( -27.4271 - \frac{22710}{T} + 8.3664 \cdot \ln T - 4.8508 \times 10^{-3} \cdot T + 4.4149 \times 10^{-7} \cdot T^2 \right) \quad (3.6)$$

$$K_{\text{P,SR}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.7)$$

<シフト反応>

$$K_{\text{P,SF}} = \exp \left( -4.2431 + \frac{5003.4}{T} - 0.25924 \cdot \ln T + 1.5685 \times 10^{-3} \cdot T - 2.6432 \times 10^{-7} \cdot T^2 \right) \quad (3.8)$$

$$K_{\text{P,SF}} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.9)$$

ここで、

$K_{p,SR}$  : 水蒸気改質反応の圧平衡定数 [ $\text{atm}^2$ ]

$K_{p,SF}$  : シフト反応の圧平衡定数 [-]

$P_i$  :  $i$ 成分の分圧 [ $\text{atm}$ ]

反応速度を評価するにあたって、精度の高い活性化エネルギー及び頻度因子を求めるには、反応が平衡から離れていなければならない。つまり反応のアプローチ温度が大きいことが必要である。水蒸気改質反応のアプローチ温度は最も低い値で  $97.5^\circ\text{C}$  であり、反応速度の評価に問題ないことが確認できた。一方、シフト反応に関しては、アプローチ温度が負の値を示す、すなわち反応速度の評価に使用できないデータが多いことが分かった。シフト反応の反応速度は比較的速いために、本試験条件では、ほぼ平衡に達している結果が多いと考えられる。また、Fig. 3.1 に示す各反応の圧平衡定数と温度との関係から分かるように、シフト反応では、水蒸気改質反応に比べて温度に対する圧平衡定数の変化が緩慢である。すなわち、圧平衡定数の値のわずかな変化に伴い、平衡温度は大きく変化してしまう。このため、式 (3.9) と試験結果から算出した圧平衡定数の値が、組成及び圧力の測定誤差により、わずかに変化しただけでも、平衡温度  $T_{\text{eq},SF}$  は大きく変化する。このため、測定誤差によってアプローチ温度が負の値を示したと考えられる。

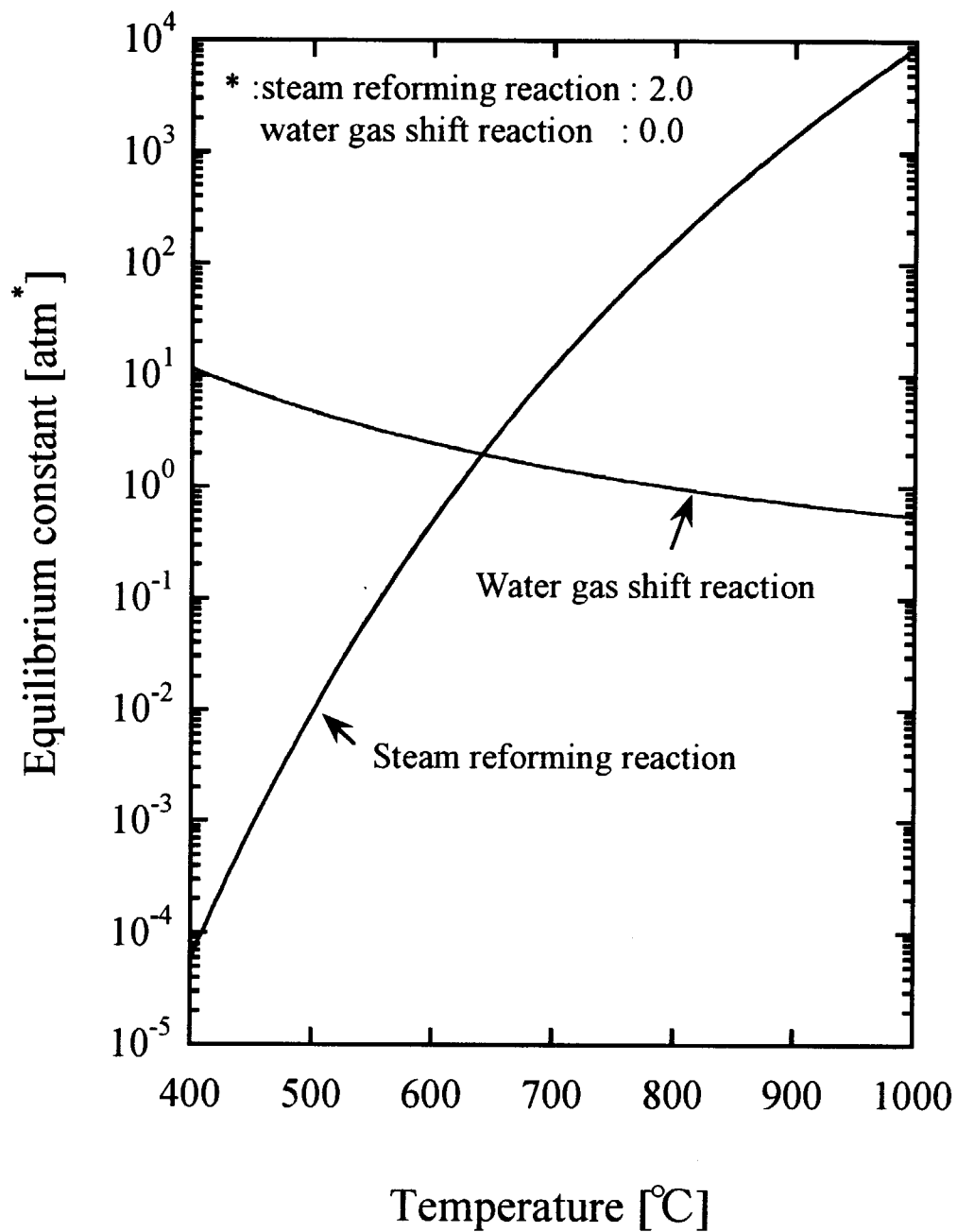


Fig. 3.1 Equilibrium constants of steam reforming and water gas shift reaction.

Table 3.1 Properties of catalysts

Property		Catalyst		
		FCR-2-02	FCR-4-02	RUA
Specific surface area [ m <sup>2</sup> / g ]		2.6	2.9	5.0
Density [ g / cm <sup>3</sup> ]		2.33	1.94	2.22
Amount of catalyst	Ni [wt%]	11.0	10.3	—
	Ru [wt%]	—	—	1.7
Crushing strength [ kg ]		21.3	33.7	28.3
Pore volume [ cm <sup>3</sup> / g ]		0.20	0.28	0.30

Table 3.2 Results of XRF analysis of catalysts

Element Catalyst	Na	Si	P	Al	S	Ca	Ti
	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]
FCR-2-02	0.03	0.3	-	700	-	0.2	0.2
FCR-4-02	0.08	0.4	-	680	0.2	0.4	-
RUA	0.05	0.3	0.3	960	-	0.3	-

Element Catalyst	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]	[ kcps ]
FCR-2-02	0.4	1.4	0.3	970	2.9	0.4	0.7
FCR-4-02	0.2	0.9	-	940	-	0.4	0.6
RUA	0.2	2.4	-	1.4	0.05	1.1	1.4

Table 3.3 List of experimental conditions and run numbers for FCR-2-02

## 1.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	F2S-01
600	—	—	F2S-02
700	—	—	F2S-03/F2S-04 F2M-01
800	—	—	F2M-02
900	—	—	F2M-03

## 2.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	F2S-05
550	—	—	F2S-06
600	—	—	F2S-07
650	—	—	F2S-08
700	—	—	F2M-04
750	—	—	F2M-05

## 3.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	F2S-09
550	—	—	F2S-10
600	—	—	F2S-11
650	—	—	F2S-12
700	—	—	F2M-06
750	—	—	F2M-07

## 4.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	F2S-13	F2S-17	F2S-21
550	F2S-14	F2S-18	F2S-22
600	F2S-15	F2S-19	F2S-23
650	F2S-16	F2S-20	F2S-24
700	F2M-08	F2M-10	F2M-12
750	F2M-09	F2M-11	F2M-13

Table 3.4 List of experimental conditions and run numbers for FCR-4-02

## 1.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	F4S-01
600	—	—	F4S-02/F4S-03
700	—	—	F4S-04/F4M-01
800	—	—	F4M-02
900	—	—	F4M-03

## 2.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	F4S-05
550	—	—	F4S-06
600	—	—	F4S-07/F4S-08
650	—	—	F4S-09
700	—	—	F4S-10/F4M-04
750	—	—	F4M-05/F4M-06

## 3.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	F4S-11
550	—	—	F4S-12
600	—	—	F4S-13
650	—	—	F4S-14
700	—	—	F4M-07
750	—	—	F4M-08

## 4.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	F4S-15	F4S-19	F4S-23/F4S-24
550	F4S-16	F4S-20	F4S-25/F4S-26
600	F4S-17	F4S-21	F4S-27/F4S-28
650	F4S-18	F4S-22	F4S-29/F4S-30
700	F4M-09	F4M-11	F4M-13
750	F4M-10	F4M-12	F4M-14

Table 3.5 List of experimental conditions and run numbers for RUA

## 1.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	RS-01
600	—	—	RS-02
700	—	—	RS-03/RM-01
800	—	—	RM-02
900	—	—	RM-03

## 2.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	RS-04
550	—	—	RS-05
600	—	—	RS-06
650	—	—	RS-07
700	—	—	RM-04
750	—	—	RM-05

## 3.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	—	—	RS-08
550	—	—	RS-09
600	—	—	RS-10
650	—	—	RS-11
700	—	—	RM-06
750	—	—	RM-07

## 4.1MPa

T [°C]	S/C [-]		
	2.5	3.0	3.5
500	RS-12	RS-16	RS-20
550	RS-13	RS-17	RS-21
600	RS-14	RS-18	RS-22
650	RS-15	RS-19	RS-23
700	RM-08	RM-10	RM-12
750	RM-09	RM-11	RM-13



Table 3.6 Experimental results of catalytic activity test for FCR-2-02 (series No. F2S) (1/2)

Catalyst		FCR-2-02		Series No.		F2S								
Catalyst weight		7.47 g		Inner diameter of tube		24 mm								
Catalyst volume		3.20 cm <sup>3</sup>		Catalyst bed height		10 mm								
Catalyst bed volume		4.52 cm <sup>3</sup>												
Packing density		1.65 g/cm <sup>3</sup>												
Void ratio of catalyst bed		0.29												
<b>Raw data</b>														
Run No.	F2S-01	F2S-02	F2S-03	F2S-04	F2S-05	F2S-06	F2S-07	F2S-08	F2S-09	F2S-10	F2S-11	F2S-12	F2S-13	F2S-14
Center Inlet	496.20	582.90	667.20	662.10	496.50	537.60	581.80	624.00	498.10	539.20	584.50	625.20	497.80	540.60
Center Outlet	479.90	561.50	642.10	646.20	483.10	522.90	564.80	605.30	484.40	526.30	570.70	610.80	485.30	528.70
Inside wall at outlet	492.90	600.20	709.80	721.10	493.20	547.70	600.80	654.20	494.50	549.80	603.70	654.60	493.90	548.90
Average	490.48	586.20	682.23	688.13	491.25	538.98	587.00	634.43	492.88	540.83	590.65	636.30	492.73	541.78
Pressure	1.1	1.1	1.1	1.1	2.1	2.1	2.1	2.1	3.1	3.1	3.1	3.1	4.1	4.1
CH <sub>4</sub>	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94
CO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
H <sub>2</sub> O	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	28.85
S/C	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	2.50
Gas Rate	10.54	12.79	15.32	14.85	10.12	10.97	12.14	13.17	10.07	10.93	11.88	12.98	10.00	13.30
Drain	30.84	29.77	28.70	28.44	30.77	30.28	30.10	29.43	30.93	30.86	29.81	29.03	28.09	28.08
Composition														
CH <sub>4</sub>	80.21	62.88	46.79	46.21	81.89	73.69	65.27	57.12	83.01	75.46	67.12	59.53	86.51	80.48
H <sub>2</sub>	15.75	29.69	42.32	42.77	14.52	21.17	27.90	34.36	13.65	19.78	26.50	32.53	10.78	15.69
CO	0.00	0.34	1.46	1.46	0.00	0.07	0.23	0.59	0.00	0.05	0.21	0.50	0.00	0.04
CO <sub>2</sub>	3.95	7.09	9.43	9.56	3.60	5.08	6.59	7.94	3.35	4.70	6.16	7.44	2.71	3.79
C (out/m)	0.99	1.00	0.98	0.95	0.96	0.96	0.98	0.96	0.97	0.98	0.97	0.98	0.97	0.97
H (out/m)	1.00	1.01	1.01	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00
O (out/m)	1.01	1.01	1.02	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.02	1.00	0.99	1.00	1.01
<b>Corrected data</b>														
CH <sub>4</sub>	8.85	8.96	8.80	8.47	8.62	8.62	8.72	8.61	8.66	8.73	8.70	8.73	8.73	11.17
CO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
H <sub>2</sub> O	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	28.85
S/C	3.54	3.49	3.56	3.70	3.63	3.63	3.59	3.63	3.61	3.58	3.60	3.59	3.59	2.57
Gas Rate	10.54	12.79	15.32	14.85	10.12	10.97	12.14	13.17	10.07	10.93	11.88	12.98	10.00	13.30
Drain	30.53	29.48	28.21	28.25	30.65	30.25	29.71	29.16	30.69	30.33	29.86	29.33	28.13	27.79
Composition														
CH <sub>4</sub>	80.21	62.88	46.79	46.21	81.89	73.69	65.27	57.12	83.01	75.46	67.12	59.53	86.51	80.48
H <sub>2</sub>	15.75	29.69	42.32	42.77	14.52	21.17	27.90	34.36	13.65	19.78	26.50	32.53	10.78	15.69
CO	0.00	0.34	1.46	1.46	0.00	0.07	0.23	0.59	0.00	0.05	0.21	0.50	0.00	0.04
CO <sub>2</sub>	3.95	7.09	9.43	9.56	3.60	5.08	6.59	7.94	3.35	4.70	6.16	7.44	2.71	3.79
CH <sub>4</sub>	20.60	19.04	16.48	15.94	20.34	19.63	18.94	17.78	20.52	20.00	19.11	18.22	26.71	26.08
H <sub>2</sub> O	74.42	69.80	64.86	65.59	75.24	73.44	71.05	68.94	75.35	73.57	71.60	69.37	69.22	67.70
H <sub>2</sub>	4.05	8.99	14.90	14.75	3.61	5.64	8.10	10.70	3.37	5.24	7.55	9.99	3.33	5.08
CO	0.00	0.103	0.515	0.503	0.000	0.018	0.071	0.184	0.000	0.014	0.061	0.154	0.000	0.012
CO <sub>2</sub>	0.93	2.07	3.24	3.22	0.81	1.28	1.83	2.39	0.75	1.17	1.68	2.21	0.74	1.13
C (out/m)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
H (out/m)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00
O (out/m)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Space time	0.0497	0.0440	0.0398	0.0398	0.0953	0.0896	0.0844	0.0802	0.140	0.132	0.124	0.118	0.186	0.174
Space velocity	20.1	22.7	25.2	25.1	10.5	11.2	11.8	12.5	7.14	7.60	8.05	8.49	5.39	5.73
CH <sub>4</sub> conversion ratio	0.044	0.102	0.186	0.190	0.039	0.062	0.091	0.127	0.035	0.056	0.083	0.114	0.027	0.042
CO conversion ratio	1.000	0.953	0.863	0.865	1.000	0.986	0.963	0.929	1.000	0.988	0.965	0.935	1.000	0.990
Steam reforming	-	141	166	173	-	130	131	138	-	127	127	132	-	126
Water gas shift	-	4.8	22	18	-	-58	-16	1.6	-	-72	-19	-4.3	-	-94

Table 3.6 Experimental results of catalytic activity test for FCR-2-02 (series No. F2S) (2/2)

Catalyst		FCR-2-02		Series No.		F2S				
Catalyst weight	7.47	g		Inner diameter of tube	24	mm				
Catalyst volume	3.20	cm <sup>3</sup>		Catalyst bed height	10	mm				
Catalyst bed volume	4.52	cm <sup>3</sup>								
Packing density	1.65	g/cm <sup>3</sup>								
Void ratio of catalyst bed	0.29	-								
<b>Raw data</b>										
Run No.	F2S-15	F2S-16	F2S-17	F2S-18	F2S-19	F2S-20	F2S-21	F2S-22	F2S-23	F2S-24
Center Inlet	584.40	627.80	498.60	542.60	587.00	626.90	495.00	541.70	586.10	626.80
Center Outlet	571.50	612.90	486.00	530.20	573.00	614.50	486.60	530.20	573.60	614.20
Inside wall at outlet	601.70	652.60	495.10	550.80	603.50	657.80	495.00	604.90	654.90	654.90
Average	589.83	636.48	493.70	543.60	591.75	639.25	494.15	543.98	592.38	637.70
Pressure	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
CH <sub>4</sub>	11.50	11.50	10.05	10.05	10.05	10.05	8.94	8.94	8.94	8.94
CO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
H <sub>2</sub> O	28.85	28.85	30.30	30.30	30.30	30.30	31.41	31.41	31.41	31.41
S/C	2.50	2.50	3.00	3.00	3.00	3.00	3.50	3.50	3.50	3.50
Gas Rate	14.16	15.06	10.85	11.67	12.46	14.04	10.10	10.88	11.75	12.73
Drain	27.63	27.32	29.68	29.42	28.48	28.13	30.70	30.44	30.49	29.58
CH <sub>4</sub>	73.94	66.78	85.40	78.57	70.87	63.77	84.29	76.47	68.61	60.97
H <sub>2</sub>	20.98	26.70	11.71	17.27	23.49	29.14	12.60	19.02	25.36	31.43
CO	0.16	0.42	0.00	0.04	0.18	0.45	0.00	0.04	0.19	0.46
CO <sub>2</sub>	4.93	6.10	2.30	4.12	5.46	6.63	3.08	4.47	5.85	7.14
C (out/in)	0.97	0.96	0.95	0.96	0.95	0.99	0.98	0.98	0.98	0.97
H (out/in)	1.00	1.00	0.98	0.99	0.98	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00
O (out/in)	1.01	1.02	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.02	1.00
<b>Corrected data</b>										
CH <sub>4</sub>	11.15	11.00	9.54	9.52	9.50	9.91	8.80	8.78	8.74	8.70
CO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
H <sub>2</sub> O	28.85	28.85	30.30	30.30	30.30	30.30	31.41	31.41	31.41	31.41
S/C	2.58	2.61	3.16	3.14	3.18	3.05	3.56	3.57	3.58	3.60
Gas Rate	14.16	15.06	10.85	11.67	12.46	14.04	10.10	10.88	11.75	12.73
Drain	27.36	26.86	29.65	29.30	28.86	28.26	30.73	30.37	29.93	29.44
CH <sub>4</sub>	73.94	66.78	85.40	78.57	70.87	63.77	84.29	76.47	68.61	60.97
H <sub>2</sub>	20.98	26.70	11.71	17.27	23.49	29.14	12.60	19.02	25.36	31.43
CO	0.16	0.42	0.00	0.04	0.18	0.45	0.00	0.04	0.19	0.46
CO <sub>2</sub>	4.93	6.10	2.30	4.12	5.46	6.63	3.08	4.47	5.85	7.14
CH <sub>4</sub>	25.24	24.02	22.90	22.41	21.39	21.18	20.87	20.18	19.36	18.42
H <sub>2</sub> O	65.96	64.13	73.28	71.57	69.91	66.87	75.32	73.69	71.86	69.86
H <sub>2</sub>	7.16	9.60	3.14	4.92	7.09	9.68	3.12	5.02	7.15	9.50
CO	0.055	0.152	0.000	0.011	0.054	0.151	0.000	0.011	0.052	0.138
CO <sub>2</sub>	1.58	2.10	0.69	1.09	1.56	2.12	0.68	1.10	1.57	2.08
C (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
H (out/in)	1.01	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01
O (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Space time	0.165	0.157	0.186	0.174	0.165	0.155	0.184	0.173	0.164	0.156
Space velocity	6.07	6.37	5.37	5.73	6.05	6.45	5.42	5.77	6.11	6.42
CH <sub>4</sub> conversion ratio	0.061	0.086	0.029	0.047	0.070	0.097	0.032	0.052	0.077	0.107
CO conversion ratio	0.966	0.933	1.000	0.990	0.967	0.934	1.000	0.990	0.968	0.938
Steam reforming	123	127	129	124	124	127	126	126	123	127
Water gas shift	-28	-5.5	-	-85	-21	-4.3	-	-87	-24	-4.7

Table 3.7 Experimental results of catalytic activity test for FCR-2-02 (series No. F2M )

Catalyst		FOR-2-02		Series No.		F2M															
Catalyst weight		3.78 g		Inner diameter of tube		24 mm															
Catalyst volume		1.62 cm <sup>3</sup>		Catalyst bed height		10 mm															
Catalyst bed volume		4.52 cm <sup>3</sup>		Packing density		0.84 g/cm <sup>3</sup>															
Void ratio of catalyst bed		0.64																			
Raw data																					
Run No.	F2M-01	F2M-02	F2M-03	F2M-04	F2M-05	F2M-06	F2M-07	F2M-08	F2M-09	F2M-10	F2M-11	F2M-12	F2M-13								
Center Inlet	669.80	756.70	849.40	676.10	715.70	618.70	716.20	680.70	725.60	681.40	717.90	718.80	680.80								
Center Outlet	689.30	792.90	893.20	691.60	735.80	691.70	736.20	686.90	739.40	691.10	734.70	737.00	690.60								
Inside wall at outlet	701.10	822.80	925.10	706.40	756.60	708.70	759.20	703.20	762.90	708.10	758.50	760.50	708.80								
Average	690.33	798.80	891.95	695.13	741.18	696.95	742.70	693.50	747.70	697.18	742.40	744.20	697.20								
Pressure	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	3.1	3.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1								
CH <sub>4</sub>	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47								
CO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02								
H <sub>2</sub> O	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	14.41	14.41	15.11	15.11	15.69	15.69								
S/C	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	2.50	2.50	3.00	3.00	3.50	3.50								
Gas Rate	7.83	9.63	11.39	7.67	8.47	7.63	8.45	8.76	9.80	7.97	8.74	8.23	7.41								
Drain	13.93	13.52	13.83	13.83	13.78	13.54	13.78	13.06	12.70	13.28	13.09	13.76	13.86								
CH <sub>4</sub>	45.01	34.27	21.77	47.62	42.89	48.02	42.88	57.71	48.67	54.05	47.34	42.58	48.75								
H <sub>2</sub>	43.06	50.86	59.15	41.26	44.93	41.07	44.98	33.51	40.22	36.48	41.57	45.23	40.58								
CO	2.36	4.77	9.16	1.85	2.60	1.83	2.59	1.31	2.67	1.45	2.33	2.60	1.76								
CO <sub>2</sub>	9.56	10.10	9.93	9.27	9.59	9.08	9.54	7.47	8.44	8.02	8.76	9.59	8.91								
C (out/in)	0.99	1.05	1.04	1.00	1.04	1.00	1.04	1.01	1.02	1.00	1.00	1.00	0.99								
H (out/in)	0.99	1.02	0.99	0.99	1.00	0.98	1.01	1.01	1.02	0.99	1.00	1.00	0.98								
O (out/in)	1.00	1.02	1.02	0.99	0.97	0.96	1.00	1.01	1.02	0.97	0.98	0.99	0.98								
Corrected data																					
Feed	CH <sub>4</sub>	4.44	4.72	4.64	4.49	4.48	4.63	4.80	5.84	5.04	5.09	4.49	4.39								
	CO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02								
	H <sub>2</sub> O	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	14.41	14.41	15.11	15.11	15.69	15.69								
	S/C	3.52	3.31	3.37	3.48	3.36	3.49	3.37	2.48	2.46	2.96	3.48	3.56								
Product	Gas Rate	7.83	9.63	11.39	7.67	8.47	7.63	8.45	8.76	9.80	7.97	8.74	8.23								
	Drain	13.94	13.18	12.25	14.05	13.75	14.11	13.79	12.92	12.41	13.68	13.33	13.84								
	CH <sub>4</sub>	45.01	34.27	21.77	47.62	42.89	48.02	42.88	57.71	48.67	54.05	47.34	42.58								
	H <sub>2</sub>	43.06	50.86	59.15	41.26	44.93	41.07	44.98	33.51	40.22	36.48	41.57	45.23								
Composition	CO	2.36	4.77	9.16	1.85	2.60	1.83	2.59	1.31	2.67	1.45	2.33	2.60								
	CO <sub>2</sub>	9.56	10.10	9.93	9.27	9.59	9.08	9.54	7.47	8.44	8.02	8.76	9.59								
	CH <sub>4</sub>	16.20	14.48	10.50	16.83	16.36	16.86	16.31	23.33	21.50	19.91	18.77	15.89								
	H <sub>2</sub> O	64.08	57.81	51.85	64.74	61.94	64.96	62.05	59.68	55.93	60.44	62.76	65.74								
Composition	H <sub>2</sub>	15.50	21.50	28.52	14.58	17.14	14.42	17.10	13.55	17.77	13.44	16.88	13.93								
	CO	0.85	2.02	4.41	0.65	0.99	0.64	0.98	0.53	1.18	0.53	0.92	0.60								
	CO <sub>2</sub>	3.37	4.19	4.71	3.20	3.58	3.11	3.55	2.92	3.63	2.87	3.50	2.98								
	C (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00								
Mass balance	H (out/in)	1.00	0.99	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00								
	O (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00								
	Space time	0.0399	0.0354	0.0325	0.0755	0.0715	0.111	0.105	0.147	0.140	0.147	0.140	0.148								
	Space velocity	25.1	28.3	30.8	13.2	14.0	8.98	9.48	6.78	7.14	6.79	7.12	7.13								
CH <sub>4</sub> conversion ratio	0.206	0.300	0.465	0.186	0.218	0.182	0.218	0.129	0.183	0.146	0.187	0.220									
CO conversion ratio	0.799	0.675	0.516	0.830	0.783	0.829	0.783	0.847	0.755	0.843	0.786	0.832									
Approach tem.	Steam reforming	159	215	254	144	165	128	145	126	131	127	132	117								
	Water gas shift	119	76	76	76	56	80	56	46	55	65	55	62								

Table 3.8 Experimental results of catalytic activity test for FCR-4-02 (series No. F4S ) (1/3)

Catalyst		FCR-4-02		Series No.		F4S	
Catalyst weight		6.53 g		Inner diameter of tube		24 mm	
Catalyst volume		3.37 cm <sup>3</sup>		Catalyst bed height		10 mm	
Catalyst bed volume		4.52 cm <sup>3</sup>					
Packing density		1.44 g/cm <sup>3</sup>					
Void ratio of catalyst bed		0.26					

Run No.	F4S-01	F4S-02	F4S-03	F4S-04	F4S-05	F4S-06	F4S-07	F4S-08	F4S-09	F4S-10	F4S-11	F4S-12	F4S-13
Temperature	Center Inlet	504.70	596.30	695.50	502.30	552.30	599.40	599.90	645.70	698.30	502.10	551.60	596.90
	Center Outlet	486.70	586.20	573.80	659.20	485.90	531.60	575.50	619.70	670.80	490.00	534.80	577.20
	Inside well at outlet	487.80	584.50	585.10	694.80	486.30	537.70	587.10	590.60	640.90	700.70	489.30	589.20
Pressure	Average	491.65	583.38	585.10	686.08	490.20	589.83	587.28	636.80	692.63	492.68	541.10	588.13
		1.1	1.1	1.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	3.1
Feed	CH <sub>4</sub>	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94
	CO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	H <sub>2</sub> O	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41
	S/C	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
Product	Gas Rate	10.89	13.37	12.74	16.82	10.52	11.65	12.74	12.89	14.22	15.61	11.18	12.32
	Drain	30.38	29.66	29.64	28.37	30.91	30.30	29.73	28.87	28.41	30.77	30.21	29.57
	CH <sub>4</sub>	77.76	58.49	60.10	41.17	79.30	69.50	60.67	59.98	51.87	44.50	70.90	62.29
	H <sub>2</sub>	17.76	33.21	31.94	46.75	16.53	24.49	31.56	32.11	38.52	44.26	15.91	23.52
Mass balance	CO	0.00	0.32	0.30	1.40	0.00	0.09	0.27	0.30	0.64	1.29	0.00	0.08
	CO <sub>2</sub>	4.43	7.99	7.67	10.68	4.13	5.92	7.49	7.61	8.97	9.95	3.91	5.60
	C (out/in)	0.98	1.00	0.97	1.00	0.98	0.98	0.97	0.98	0.97	0.97	0.96	0.96
	H (out/in)	1.00	1.01	1.00	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	0.99
Corrected data	O (out/in)	1.00	1.02	1.01	1.04	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02	1.01	1.00
	CH <sub>4</sub>	8.76	8.90	8.64	8.92	8.75	8.77	8.69	8.72	8.71	8.67	8.52	8.55
	CO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	H <sub>2</sub> O	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41	31.41
Feed	S/C	3.57	3.52	3.62	3.51	3.58	3.57	3.60	3.59	3.61	3.65	3.67	3.66
	Gas Rate	10.89	13.37	12.74	16.82	10.52	11.65	12.74	12.89	14.22	15.61	11.18	12.32
	Drain	30.29	29.01	29.23	27.96	30.34	29.79	29.24	29.17	28.53	27.90	29.97	29.42
	CH <sub>4</sub>	77.76	58.49	60.10	41.17	79.30	69.50	60.67	59.98	51.87	44.50	70.90	62.29
Product	H <sub>2</sub>	17.76	33.21	31.94	46.75	16.53	24.49	31.56	32.11	38.52	44.26	15.91	23.52
	CO	0.00	0.32	0.30	1.40	0.00	0.09	0.27	0.30	0.64	1.29	0.00	0.08
	CO <sub>2</sub>	4.43	7.99	7.67	10.68	4.13	5.92	7.49	7.61	8.97	9.95	3.91	5.60
	CH <sub>4</sub>	20.30	18.47	18.25	15.72	20.44	19.65	18.43	18.40	17.27	15.98	20.16	19.25
Mass balance	H <sub>2</sub> O	31.98	68.50	69.70	61.89	74.32	71.94	69.70	69.40	66.79	64.17	74.94	72.88
	H <sub>2</sub>	4.64	10.49	9.70	17.85	4.26	6.89	9.59	9.85	12.82	15.89	4.00	6.40
	CO	0.000	0.100	0.090	0.536	0.000	0.025	0.083	0.092	0.212	0.463	0.000	0.022
	CO <sub>2</sub>	1.08	2.44	2.25	4.00	0.99	1.59	2.20	2.26	2.91	3.50	0.90	1.45
Approach tem.	C (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	H (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01
	O (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Space time	0.0523	0.0465	0.0467	0.0415	0.0999	0.0938	0.0888	0.0884	0.0839	0.0777	0.148	0.139
Water gas shift	Space velocity	19.1	21.4	21.4	24.1	10.0	10.7	11.3	11.9	12.9	6.77	7.19	7.61
	CH <sub>4</sub> conversion ratio	0.051	0.121	0.114	0.224	0.047	0.076	0.110	0.113	0.153	0.199	0.043	0.071
	CO conversion ratio	1.000	0.961	0.962	0.882	1.000	0.985	0.963	0.961	0.932	0.883	1.000	0.985
	Steam reforming	-	129	138	154	-	114	116	115	124	144	-	107
Water gas shift	Water gas shift	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 3.8 Experimental results of catalytic activity test for FCR-4-02 (series No. F4S) (2/3)

Catalyst		FCR-4-02		Series No.		F4S							
Catalyst weight		6.53 g		Inner diameter of tube		24 mm							
Catalyst volume		3.37 cm <sup>3</sup>		Catalyst bed height		10 mm							
Catalyst bed volume		4.52 cm <sup>3</sup>											
Packing density		1.44 g/cm <sup>3</sup>											
Void ratio of catalyst bed		0.26											
<b>Raw data</b>													
Run No.	F4S-14	F4S-15	F4S-16	F4S-17	F4S-18	F4S-19	F4S-20	F4S-21	F4S-22	F4S-23	F4S-24	F4S-25	F4S-26
Center Inlet	646.20	497.50	552.50	599.80	649.50	500.60	553.00	598.60	647.90	504.20	500.00	554.10	552.20
Center Outlet	623.90	482.20	535.90	578.40	626.20	487.70	536.00	578.10	626.10	491.30	486.80	538.60	534.30
Inside wall at outlet	645.40	481.60	537.70	585.60	644.20	485.30	538.30	587.30	644.70	489.40	484.40	540.80	538.20
Average	640.23	485.73	540.95	587.35	641.03	489.73	541.40	587.83	640.85	493.58	488.90	543.58	540.73
Pressure	3.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
CH <sub>4</sub>	8.94	11.50	11.50	11.50	11.50	10.05	10.05	10.05	10.05	8.94	8.94	8.94	8.94
CO <sub>2</sub>	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
H <sub>2</sub> O	31.41	28.85	28.85	28.85	28.85	30.30	30.30	30.30	30.30	31.41	31.41	31.41	31.41
S/C	3.50	2.50	2.50	2.50	2.50	3.00	3.00	3.00	3.00	3.50	3.50	3.50	3.50
Gas Rate	13.75	12.41	13.42	14.42	15.81	11.05	12.00	12.97	14.36	9.96	10.03	10.92	10.91
Drain	29.21	28.69	28.24	27.59	27.06	29.64	29.34	29.01	28.22	30.50	30.93	30.82	30.43
CH <sub>4</sub>	53.42	85.43	76.89	69.69	61.31	83.34	74.72	66.64	57.96	81.07	82.38	72.03	72.76
H <sub>2</sub>	37.39	11.82	18.57	24.36	31.04	13.35	20.36	26.87	33.78	15.21	14.16	22.57	21.98
CO	0.62	0.00	0.05	0.19	0.52	0.00	0.06	0.20	0.53	0.00	0.00	0.07	0.06
CO <sub>2</sub>	8.58	2.94	4.49	5.75	7.13	3.30	4.87	6.29	7.72	3.72	3.46	5.33	5.20
C (out/m)	0.96	0.95	0.95	0.95	0.94	0.95	0.95	0.94	0.94	0.94	0.96	0.94	0.95
H (out/m)	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98	1.00	1.00	0.99
O (out/m)	1.02	1.03	1.03	1.02	1.03	1.01	1.01	1.02	1.01	1.00	1.01	1.02	1.01
<b>Corrected data</b>													
CH <sub>4</sub>	8.58	10.93	10.89	10.87	10.86	9.54	9.52	9.45	9.47	8.42	8.57	8.43	8.48
CO <sub>2</sub>	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
H <sub>2</sub> O	31.41	28.85	28.85	28.85	28.85	30.30	30.30	30.30	30.30	31.41	31.41	31.41	31.41
S/C	3.65	2.63	2.64	2.65	2.65	3.16	3.17	3.19	3.19	3.72	3.65	3.71	3.69
Gas Rate	13.75	12.41	13.42	14.42	15.81	11.05	12.00	12.97	14.36	9.96	10.03	10.92	10.91
Drain	28.73	27.95	27.45	26.96	26.31	29.44	29.00	28.50	27.85	30.55	30.53	30.09	30.07
CH <sub>4</sub>	53.42	85.43	76.89	69.69	61.31	83.34	74.72	66.64	57.96	81.07	82.38	72.03	72.76
H <sub>2</sub>	37.39	11.82	18.57	24.36	31.04	13.35	20.36	26.87	33.78	15.21	14.16	22.57	21.98
CO	0.62	0.00	0.05	0.19	0.52	0.00	0.06	0.20	0.53	0.00	0.00	0.07	0.06
CO <sub>2</sub>	8.58	2.94	4.49	5.75	7.13	3.30	4.87	6.29	7.72	3.72	3.46	5.33	5.20
CH <sub>4</sub>	17.30	26.30	25.23	24.31	23.04	22.76	21.88	20.86	19.73	19.95	20.38	19.20	19.39
H <sub>2</sub> O	67.68	69.32	67.23	65.22	62.52	72.77	70.80	68.78	66.04	75.47	75.34	73.42	73.43
H <sub>2</sub>	12.11	3.58	6.10	8.50	11.66	3.65	5.96	8.41	11.50	3.74	3.50	6.02	5.86
CO	0.201	0.000	0.018	0.066	0.195	0.000	0.017	0.063	0.182	0.000	0.000	0.018	0.016
CO <sub>2</sub>	2.70	0.81	1.38	1.91	2.58	0.82	1.34	1.88	2.55	0.84	0.78	1.34	1.31
C (out/m)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
H (out/m)	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00	1.00	1.01	1.00
O (out/m)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Space time	0.124	0.198	0.185	0.176	0.165	0.197	0.185	0.175	0.165	0.195	0.197	0.184	0.185
Space velocity	8.08	5.05	5.40	5.69	6.06	5.07	5.41	5.70	6.07	5.12	5.08	5.42	5.42
CH <sub>4</sub> conversion ratio	0.144	0.030	0.052	0.075	0.108	0.035	0.058	0.085	0.121	0.040	0.037	0.066	0.064
CO conversion ratio	0.931	1.000	0.987	0.967	0.930	1.000	0.988	0.967	0.933	1.000	1.000	0.999	0.999
Steam reforming	11.4	106	105	105	110	107	105	105	111	106	106	106	108
Water gas shift	-36	-	-88	-55	-42	-	-84	-50	-39	-	-74	-	-84

Table 3.8 Experimental results of catalytic activity test for FCR-4-02 (series No. F4S ) (3/3)

Catalyst		FCR-4-02		Series No.		F4S	
Catalyst weight		6.53 g		Inner diameter of tub		24 mm	
Catalyst volume		3.37 cm <sup>3</sup>		Catalyst bed height		10 mm	
Catalyst bed volume		4.52 cm <sup>3</sup>					
Packing density		1.44 g/cm <sup>3</sup>					
Void ratio of catalyst bed		0.26					
<b>Raw data</b>							
Run No.	Center Inlet	Unit	F4S-27	F4S-28	F4S-29	F4S-30	
Temperature	Center Inlet	°C	601.30	600.10	650.40	647.80	
	Center Outlet	°C	581.90	578.90	627.80	624.20	
	Inside wall at outlet	°C	590.60	589.40	646.00	643.00	
Feed	Average	°C	591.10	589.43	642.55	639.50	
	Pressure	MPa	4.1	4.1	4.1	4.1	
	CH <sub>4</sub>	mol/h	8.94	8.94	8.94	8.94	
Product	CO <sub>2</sub>	mol/h	0.03	0.03	0.03	0.03	
	H <sub>2</sub> O	mol/h	31.41	31.41	31.41	31.41	
	S/C	-	3.50	3.50	3.50	3.50	
Mass balance	Gas Rate	mol/h	12.02	12.00	13.32	13.29	
	Drain	mol/h	30.03	29.63	29.23	29.11	
	Composition	dry %	63.44	63.82	64.99	65.63	
Corrected data	H <sub>2</sub>	dry %	29.46	29.16	36.21	35.67	
	CO	dry %	0.23	0.22	0.59	0.53	
	CO <sub>2</sub>	dry %	6.87	6.80	8.25	8.17	
Feed	C (out/in)	-	0.94	0.95	0.95	0.95	
	H (out/in)	-	1.00	0.99	0.99	0.99	
	O (out/in)	-	1.02	1.00	1.01	1.01	
Product	CH <sub>4</sub>	mol/h	8.45	8.47	8.47	8.52	
	CO <sub>2</sub>	mol/h	0.03	0.03	0.03	0.03	
	H <sub>2</sub> O	mol/h	31.41	31.41	31.41	31.41	
Mass balance	S/C	-	3.71	3.70	3.70	3.67	
	Gas Rate	mol/h	12.02	12.00	13.32	13.29	
	Drain	mol/h	29.55	29.54	28.91	28.93	
Product	Composition	dry %	63.44	63.82	64.99	65.63	
	H <sub>2</sub>	dry %	29.46	29.16	36.21	35.67	
	CO	dry %	0.23	0.22	0.55	0.53	
Mass balance	CO <sub>2</sub>	dry %	6.87	6.80	8.25	8.17	
	CH <sub>4</sub>	wet %	18.36	18.45	17.36	17.52	
	H <sub>2</sub> O	wet %	71.14	71.17	68.51	68.58	
Approach tem.	H <sub>2</sub>	wet %	8.52	8.43	11.43	11.24	
	CO	wet %	0.067	0.064	0.175	0.166	
	CO <sub>2</sub>	wet %	1.91	1.89	2.53	2.50	
Space time	C (out/in)	-	1.00	1.00	1.00	1.00	
	H (out/in)	-	1.01	1.01	1.01	1.01	
	O (out/in)	-	1.00	1.00	1.00	1.00	
CO conversion ratio	Space time	s	0.174	0.174	0.164	0.164	
	Space velocity	1/s	5.73	5.74	6.09	6.08	
	CH <sub>4</sub> conversion ratio	-	0.097	0.096	0.135	0.132	
Water gas shift	CO conversion ratio	-	0.97	0.97	0.94	0.94	
	Steam reforming	K	104	104	112	112	
	Water gas shift	K	-44	-45	-39	-40	

Table 3.9 Experimental results of catalytic activity test for FCR-4-02 (series No. F4M)

Catalyst		FCR-4-02		Series No.		F4M													
Catalyst weight		3.44 g																	
Catalyst volume		1.77 cm <sup>3</sup>																	
Catalyst bed volume		4.52 cm <sup>3</sup>																	
Packing density		0.76 g/cm <sup>3</sup>																	
Void ratio of catalyst bed		0.61																	
						Inner diameter of tube 24 mm													
						Catalyst bed height 10 mm													
Raw data																			
Run No.	F4M-01	F4M-02	F4M-03	F4M-04	F4M-05	F4M-06	F4M-07	F4M-08	F4M-09	F4M-10	F4M-11	F4M-12	F4M-13	F4M-14					
Temperature	Center Inlet 781.00 Center Outlet 775.40 Inside wall at outlet 826.70 Average 802.45	791.00 825.40 851.60 921.00	689.90 679.60 712.70 698.73	689.90 679.60 712.70 698.73	734.60 727.80 767.70 749.45	723.60 732.60 778.90 753.50	688.30 687.30 719.20 703.50	729.90 733.60 774.60 752.93	729.40 737.70 779.00 755.43	683.60 686.30 718.00 701.58	726.00 737.70 779.00 755.43	682.00 686.30 718.80 701.48	729.40 737.70 779.00 755.43	687.30 686.30 715.90 701.45	727.20 736.70 775.80 753.88				
Feed	Pressure CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O S/C	1.1 4.47 0.02 15.70 3.50	1.1 4.47 0.02 15.70 3.50	1.1 4.47 0.02 15.70 3.50	2.1 4.47 0.02 15.70 3.50	2.1 4.47 0.02 15.70 3.50	2.1 4.47 0.02 15.70 3.50	3.1 4.47 0.02 15.70 3.50	3.1 4.47 0.02 15.70 3.50	4.1 5.75 0.02 14.42 2.50	4.1 5.75 0.02 14.42 2.50	4.1 5.02 0.02 15.15 3.00	4.1 5.02 0.02 15.15 3.00	4.1 4.47 0.02 15.70 3.50	4.1 4.47 0.02 15.70 3.50				
Product	Gas Rate Drain Composition CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> CO CO <sub>2</sub>	7.50 14.26 46.38 42.65 1.56 9.40	10.39 12.64 24.83 53.13 3.78 10.52	10.39 12.64 24.83 53.13 3.78 10.52	7.25 14.21 50.05 39.91 1.21 8.83	7.25 14.21 50.05 39.91 1.21 8.83	8.14 14.26 41.43 46.54 2.46 10.23	8.08 13.93 38.46 48.85 2.46 8.84	8.91 13.03 42.54 40.12 2.07 8.64	9.95 12.56 45.96 36.29 2.32 8.77	8.15 13.83 50.94 45.47 2.28 8.52	9.11 13.32 42.88 45.47 2.28 8.37	9.11 13.32 42.88 45.47 2.28 8.37	7.00 14.36 51.25 39.13 1.08 8.55	8.26 13.96 41.11 46.96 2.18 9.76				
Mass balance	C (out/m) H (out/m) O (out/m)	0.96 0.99 1.01	0.96 0.99 1.01	0.96 0.99 1.01	0.97 0.98 1.01	0.97 0.98 1.01	0.97 0.98 1.01	0.98 0.98 1.01	0.98 0.98 1.01	1.01 1.01 1.01	1.01 1.01 1.01	1.01 1.01 1.01	1.01 1.01 1.01	1.01 1.01 1.01	1.01 1.01 1.01				
Corrected data																			
Feed	CH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O S/C Gas Rate Drain Composition CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> CO CO <sub>2</sub>	4.28 0.02 15.70 3.65 7.50 14.11 46.38 42.65 1.56 9.40	4.27 0.02 15.70 3.66 10.39 12.77 24.83 53.13 3.78 10.52	4.34 0.02 15.70 3.60 7.25 14.28 50.05 39.91 1.21 8.83	4.33 0.02 15.70 3.61 8.14 13.84 41.43 46.54 2.46 10.23	4.41 0.02 15.70 3.55 8.65 13.65 38.46 48.85 2.46 10.23	4.37 0.02 15.70 3.62 8.08 14.26 49.85 40.12 2.07 8.84	4.42 0.02 15.70 3.58 8.91 13.91 42.54 36.29 2.32 8.77	4.42 0.02 15.70 3.54 8.91 12.81 45.96 42.95 2.28 8.52	4.93 0.02 15.15 3.06 9.95 12.34 45.96 39.30 2.28 8.52	4.93 0.02 15.15 3.06 9.95 12.34 45.96 39.30 2.28 8.52	4.96 0.02 15.15 3.05 9.11 13.14 42.88 45.47 2.28 8.37	4.25 0.02 15.70 3.68 7.00 14.35 51.25 39.13 1.08 8.55	4.37 0.02 15.70 3.58 8.26 13.85 41.11 46.96 2.18 9.76					
Product	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> CO CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O S/C Composition CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> CO CO <sub>2</sub>	16.11 65.34 14.81 0.543 3.19 1.00 1.00 1.00 0.0435 23.0 0.188 0.855 182 25	11.14 55.18 26.36 2.661 4.65 1.00 1.00 1.00 0.0372 26.9 0.396 0.636 222 6.3	16.87 66.37 13.45 2.407 2.90 1.00 1.00 1.00 0.0829 12.1 0.222 0.877 166 6.3	15.35 63.02 17.24 0.813 3.57 1.00 1.00 1.00 0.0788 12.7 0.222 0.815 176 6.3	14.93 61.26 18.96 0.953 3.90 1.00 1.00 1.00 0.0782 12.8 0.245 0.804 152 6.3	16.82 66.33 13.54 0.402 2.91 1.00 1.00 1.00 0.116 8.21 0.164 0.878 163 6.3	15.65 63.29 16.82 0.763 3.47 1.00 1.00 1.00 0.161 6.21 0.140 0.862 127 6.3	22.41 59.04 14.90 0.503 3.14 1.00 1.00 1.00 0.152 6.56 0.213 0.820 133 6.3	19.11 62.57 14.74 0.467 3.11 1.00 1.00 1.00 0.152 6.57 0.211 0.869 126 6.3	19.11 62.57 14.74 0.467 3.11 1.00 1.00 1.00 0.152 6.57 0.211 0.869 126 6.3	17.57 59.11 18.63 0.935 3.76 1.00 1.00 1.00 0.162 6.21 0.155 0.801 143 6.3	16.82 61.26 17.56 0.355 2.73 1.00 1.00 1.00 0.162 6.17 0.155 0.885 137 6.3	15.37 62.68 17.84 0.814 2.16 1.00 1.00 1.00 0.153 6.17 0.222 0.815 143 6.3					
Mass balance	C (out/m) H (out/m) O (out/m)	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00	1.00 1.00 1.00				
Approach tem.	Space velocity CH <sub>4</sub> conversion ratio CO conversion ratio Steam reforming Water gas shift	0.0435 23.0 0.188 0.855 182 25	0.0372 26.9 0.396 0.636 222 6.3	0.0829 12.1 0.222 0.877 166 6.3	0.0788 12.7 0.222 0.815 176 6.3	0.0782 12.8 0.245 0.804 152 6.3	0.116 8.21 0.164 0.878 163 6.3	0.161 6.21 0.140 0.862 127 6.3	0.152 6.56 0.213 0.820 133 6.3	0.152 6.57 0.211 0.869 126 6.3	0.152 6.57 0.211 0.869 126 6.3	0.162 6.21 0.155 0.801 143 6.3	0.162 6.17 0.155 0.885 137 6.3	0.153 6.17 0.222 0.815 143 6.3	0.153 6.17 0.222 0.815 143 6.3				





Table 3.10 Experimental results of catalytic activity test for RUA (series No. RS) (2/2)

Run No.	Catalyst		RUA		Series No.		RS		Inner diameter of tube		Catalyst bed height	
	Weight	Volume	Weight	Volume	RS-17	RS-18	RS-19	RS-20	RS-21	RS-22	RS-23	RS-24
Unit	g	cm <sup>3</sup>	g	cm <sup>3</sup>	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Raw data	Center Inlet	578.40	620.40	491.30	531.90	577.40	620.30	487.10	528.70	576.60	619.80	619.80
	Center Outlet	583.00	627.30	491.00	537.00	583.30	629.00	487.30	534.80	583.20	629.50	629.50
	Inside wall at outlet	608.30	663.70	498.40	560.50	611.00	667.00	493.90	555.70	609.10	667.40	667.40
	Average	594.50	643.78	494.78	547.48	595.68	645.83	490.55	543.73	594.50	646.03	646.03
Feed	Pressure	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
	CH <sub>4</sub>	11.50	11.50	10.05	10.05	10.05	10.05	8.94	8.94	8.94	8.94	8.94
	CO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	H <sub>2</sub> O	28.82	28.82	30.22	30.22	30.22	30.22	31.37	31.37	31.37	31.37	31.37
Product	S/C	2.50	2.50	3.00	3.00	3.00	3.00	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
	Gas Rate	14.64	16.38	11.56	12.48	13.56	14.44	10.49	11.19	12.32	13.61	13.61
	Drain	26.34	26.14	29.23	28.47	28.28	27.52	30.78	29.84	29.32	28.32	28.32
	Composition	CH <sub>4</sub>	70.06	62.66	80.96	73.74	66.03	58.45	79.57	71.91	63.98	55.45
Mass balance	H <sub>2</sub>	24.01	29.82	15.24	21.08	27.23	33.20	16.39	22.60	28.94	35.60	35.60
	CO	0.27	0.69	0.00	0.00	0.33	0.75	0.00	0.00	0.32	0.79	0.79
	CO <sub>2</sub>	5.65	6.84	3.80	5.09	6.41	7.60	4.04	5.40	6.76	8.17	8.17
	G (out/in)	0.96	1.00	0.97	0.98	0.98	0.98	0.96	0.96	0.98	0.98	0.98
Corrected data	H (out/in)	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99
	O (out/in)	0.98	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	1.01	0.99	0.99	0.99	0.98
	CH <sub>4</sub>	11.08	11.45	9.76	9.81	9.83	9.61	8.74	8.63	8.72	8.73	8.73
	CO <sub>2</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Feed	H <sub>2</sub> O	28.82	28.82	30.22	30.22	30.22	30.22	31.37	31.37	31.37	31.37	31.37
	S/C	2.59	2.51	3.08	3.07	3.06	3.13	3.58	3.62	3.58	3.58	3.58
	Gas Rate	14.64	16.38	11.56	12.48	13.56	14.44	10.49	11.19	12.32	13.61	13.61
	Drain	27.06	26.38	29.29	28.66	28.34	27.88	30.46	30.12	29.61	28.96	28.96
Product	Composition	CH <sub>4</sub>	70.06	62.66	80.96	73.74	66.03	58.45	79.57	71.91	63.98	55.45
	H <sub>2</sub>	24.01	29.82	15.24	21.08	27.23	33.20	16.39	22.60	28.94	35.60	35.60
	CO	0.27	0.69	0.00	0.00	0.33	0.75	0.00	0.00	0.32	0.79	0.79
	CO <sub>2</sub>	5.65	6.84	3.80	5.09	6.41	7.60	4.04	5.40	6.76	8.17	8.17
Mass balance	G (out/in)	24.62	24.02	22.93	22.29	21.39	19.96	20.41	19.49	18.82	17.74	17.74
	H (out/in)	64.96	61.76	71.76	69.89	67.69	65.94	74.43	72.97	70.67	68.09	68.09
	CO	8.44	11.43	4.32	6.37	8.82	11.34	4.20	6.13	8.51	11.39	11.39
	CO <sub>2</sub>	0.096	0.264	0.000	0.000	0.106	0.257	0.000	0.000	0.095	0.252	0.252
Approach tem.	G (out/in)	1.89	2.52	0.99	1.45	1.99	2.51	0.96	1.39	1.91	2.54	2.54
	H (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	O (out/in)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00
	Space time	0.143	0.134	0.161	0.150	0.142	0.135	0.161	0.151	0.142	0.134	0.134
Water gas shift	Space velocity	7.01	7.48	6.22	6.65	7.05	7.41	6.20	6.62	7.05	7.46	7.46
	CH <sub>4</sub> conversion ratio	0.075	0.104	0.041	0.062	0.089	0.122	0.045	0.068	0.096	0.136	0.136
	CO conversion ratio	0.951	0.905	1.000	1.000	0.950	0.907	1.000	0.982	0.953	0.910	0.910
	Steam reforming	105	108	108	99	99	109	109	99	101	107	107
Water gas shift	Water gas shift	-0.5	18	-	-	5.3	27	-	-40	6.5	25	25

Table 3.11 Experimental results of catalytic activity test for RUA (series No. RM )

Run No.	Catalyst		RUA		Series No.		RM												
	Center Inlet	Center Outlet	Weight	Volume	RM-01	RM-02	RM-03	RM-04	RM-05	RM-06	RM-07	RM-08	RM-09	RM-10	RM-11	RM-12	RM-13		
Temperature	Center Inlet	Center Outlet	2.95	1.33	681.90	765.40	851.90	681.20	726.00	681.60	724.90	680.40	722.40	682.20	722.90	683.00	724.00		
	Inside wall at inlet	Inside wall at outlet	1.33	4.52	683.70	780.10	881.50	683.20	735.60	683.30	733.70	683.90	731.70	685.00	732.20	685.40	732.30		
	Average		4.52	0.65	701.00	813.90	929.90	700.30	761.50	699.80	759.70	701.30	757.10	702.10	757.90	702.30	756.50		
	Void ratio of catalyst bed		0.71	-	691.90	793.33	888.30	691.25	746.15	691.13	744.50	691.73	742.08	692.85	742.73	693.25	742.33		
Feed	Pressure		1.1	-	1.1	1.1	2.1	2.1	3.1	3.1	3.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1		
	CH <sub>4</sub>		4.47	-	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47	4.47		
	CO <sub>2</sub>		0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	H <sub>2</sub> O		15.69	-	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	14.41	14.41	14.41	15.11	15.11	15.69		
Product	S/C		3.50	-	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.00	3.00	3.50	3.50		
	Gas Rate		7.10	-	8.47	7.06	7.82	7.06	7.82	6.94	7.71	8.06	8.79	7.29	8.00	6.77	7.36		
	Drain		14.22	-	13.66	13.04	14.25	14.29	14.53	14.00	12.48	11.94	11.94	13.23	13.06	13.61	14.08		
	Composition		53.99	-	39.60	28.60	53.71	46.10	55.11	48.04	41.11	30.80	35.20	33.73	38.95	35.17	40.61		
Mass balance	CH <sub>4</sub>		36.44	-	46.91	54.51	36.68	42.40	35.72	41.11	30.80	35.20	33.73	38.95	35.17	40.61	40.61		
	H <sub>2</sub>		1.33	-	3.72	1.25	2.30	1.13	2.03	1.13	2.03	1.08	1.89	1.14	2.01	1.10	1.96		
	CO <sub>2</sub>		8.24	-	9.77	8.37	9.20	8.04	8.34	8.34	8.34	8.34	7.43	7.50	8.34	7.85	8.69		
	C (out/in)		1.01	-	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	1.01	0.99	0.97	0.99	0.96	0.97	0.96	0.97		
Corrected data	H (out/in)		1.00	-	0.99	0.99	1.01	1.00	0.96	1.00	0.96	0.96	0.96	0.96	0.97	0.96	0.99		
	O (out/in)		0.99	-	1.00	0.99	1.02	1.00	0.99	1.00	0.99	0.95	0.93	0.96	0.97	0.94	0.99		
	CH <sub>4</sub>		4.50	-	4.48	4.45	4.49	4.44	4.49	4.44	4.52	5.55	5.67	4.82	4.87	4.37	4.35		
	CO <sub>2</sub>		0.02	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
Feed	H <sub>2</sub> O		15.69	-	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	15.69	14.41	14.41	15.11	15.11	15.69	15.69		
	S/C		3.48	-	3.49	3.55	3.51	3.48	3.52	3.46	3.46	2.59	2.53	3.13	3.09	3.57	3.59		
	Gas Rate		7.10	-	8.47	7.06	7.82	7.06	7.82	6.94	7.71	8.06	8.79	7.29	8.00	6.77	7.36		
	Drain		14.38	-	13.66	13.03	14.01	14.47	14.13	13.15	12.90	13.15	12.90	13.90	13.56	14.51	14.23		
Product	Composition		53.99	-	39.60	28.60	53.71	46.10	55.11	48.04	41.11	30.80	35.20	33.73	38.95	35.17	40.61		
	CH <sub>4</sub>		36.44	-	46.91	54.51	36.68	42.40	35.72	41.11	30.80	35.20	33.73	38.95	35.17	40.61	40.61		
	H <sub>2</sub>		1.33	-	3.72	1.25	2.30	1.13	2.03	1.13	2.03	1.08	1.89	1.14	2.01	1.10	1.96		
	CO <sub>2</sub>		8.24	-	9.77	8.37	9.20	8.04	8.34	8.34	8.34	8.34	7.43	7.50	8.34	7.85	8.69		
Mass balance	CH <sub>4</sub>		17.85	-	15.17	12.23	17.70	16.53	17.87	17.87	16.97	23.27	22.50	19.85	18.83	17.79	16.62		
	H <sub>2</sub> O		67.01	-	61.77	57.30	67.12	64.22	67.65	64.74	62.07	59.54	59.54	65.64	62.94	68.24	65.97		
	CO		12.05	-	17.97	23.31	12.99	15.20	11.58	14.52	11.71	14.27	14.27	11.62	14.47	11.20	13.85		
	CO <sub>2</sub>		0.44	-	1.42	3.04	0.41	0.82	0.37	0.77	0.41	0.77	0.39	0.75	0.35	0.67	0.67		
Approach tem.	C (out/in)		2.65	-	3.67	4.11	2.68	3.22	2.53	3.04	2.54	2.92	2.50	3.01	2.42	2.89	2.89		
	H (out/in)		1.00	-	0.99	0.98	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
	O (out/in)		1.00	-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
	Space time		0.0325	-	0.0294	0.0269	0.0622	0.0587	0.0918	0.0867	0.122	0.116	0.122	0.116	0.122	0.116	0.116		
Approach tem.	Space velocity		30.8	-	34.0	37.2	16.1	17.0	10.9	11.5	8.17	8.65	8.16	8.61	8.22	8.63	8.63		
	CH <sub>4</sub> conversion ratio		0.147	-	0.251	0.369	0.149	0.197	0.140	0.141	0.127	0.166	0.135	0.176	0.135	0.176	0.176		
	CO conversion ratio		0.858	-	0.720	0.574	0.867	0.796	0.873	0.809	0.861	0.791	0.864	0.801	0.874	0.812	0.812		
	Steam reforming		197	-	235	292	167	186	155	172	143	159	143	156	147	160	160		
Approach tem.	Water gas shift		83	-	94	102	64	73	63	68	64	82	73	76	69	69	69		

## 4. 反応速度解析

### 4. 1 反応速度定数の算出<sup>(4)</sup>

水蒸気改質反応及びシフト反応の反応速度式には、定数型反応速度式である以下の式を用いて評価を行った。

<水蒸気改質反応>

$$r_{SR} = k_{SR} \cdot \left( P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{K_{P,SR}} \right) \quad (4.1)$$

<シフト反応>

$$r_{SF} = k_{SF} \cdot \left( P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K_{P,SF}} \right) \quad (4.2)$$

ここで、

$r_{SR}$  : 触媒体積あたりの水蒸気改質反応速度 [mol / s / m<sup>3</sup>]

$r_{SF}$  : 触媒体積あたりのシフト反応速度 [mol / s / m<sup>3</sup>]

式 (1.1) 及び (1.2) に示す水蒸気改質反応及びシフト反応は、逐次・並列反応である。このため、両反応の反応速度を考慮した速度解析を行う必要がある。しかし、Table 3.6~3.11 のアプローチ温度から分かるように、シフト反応が平衡に達している試験結果が多く見られる。このような試験結果を用いて、シフト反応の反応速度を決定することは不可能である。そこで、シフト反応が平衡に達しているとみられる試験結果、すなわち、アプローチ温度が負である試験結果に対しては、シフト反応の平衡を仮定し、水蒸気改質反応のみの反応速度解析を行う。一方、シフト反応が平衡に達していないと見られる試験結果に関しては、両反応の反応速度を考慮した速度解析を行う。

#### 4. 1. 1 シフト反応の平衡を仮定した水蒸気改質反応の速度解析

反応速度は、式 (4.1) 及び (4.2) に示すように分圧、すなわち各成分濃度の関数である。CH<sub>4</sub> 転化率が 5% 程度以下の場合、観測された反応速度の値は、反応器出入口濃度の平均値に対応する反応速度であると考えられ、反応速度定数は出入口組成と反応量から容易に算出できる。このような反応器は微分反応器と呼ばれている。しかし、CH<sub>4</sub> 転化率が 5% 程度以上の場合、反応器内の流れ沿って変化する各成分濃度を考慮して反応速度定数を決定する必要がある。このような反応器は積分反応器と呼ばれている。Table 3.6~3.11 に示すように、今回の試験結果における CH<sub>4</sub> 転化率は約 3% から約 25% の範囲であり、多くの試験結果で 5% 程度以上である。このため、積分反応器として反応速度解析を行うこととする。式 (1.1) 及び (1.2) に示す反応式に従った管型反応器における各成分の物質収支は以下で表せる。

$$\frac{dF_{CH_4}}{dV} = -r_{SR} \quad (4.3)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dV} = -r_{SR} - r_{SF} \quad (4.4)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dV} = 3 \cdot r_{SR} + r_{SF} \quad (4.5) \quad \frac{dF_{CO}}{dV} = r_{SR} - r_{SF} \quad (4.6)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dV} = r_{SF} \quad (4.7)$$

ここで、

$F_i$  :  $i$  成分の物質流量 [mol/s]

$CH_4$ に着目し、式 (4.3) を  $CH_4$  転化率で表すと、次式となる。

$$F_{CH_4,0} \cdot \frac{dx_{CH_4}}{dV} = -r_{SR} \quad (4.8)$$

ここで、

$F_{i,0}$  :  $i$  成分の供給物質流量 [mol/s]

さらに、上式を変形し積分すると、次式となる。

$$\frac{V}{V_0} = C_{CH_4,0} \int_0^{x_{CH_4}} \frac{dx_{CH_4}}{-r_{SR}} \quad (4.9)$$

ここで、

$C_{CH_4,0}$  : 入口条件 (温度、圧力) における  $CH_4$  の供給濃度 [mol/m<sup>3</sup>]

また、水蒸気改質反応の反応速度を表す式 (4.1) を  $CH_4$  転化率及び  $CO$  転化率を用いて表すと、次式となる。

$$r_{SR} = k_{SR} \cdot f(x_{CH_4}, x_{CO}) \quad (4.10)$$

ここで、

$$f(x_{CH_4}, x_{CO}) = \frac{P^2 \cdot (1 - x_{CH_4}) \cdot \left\{ \frac{F_{H_2O,0}}{F_{CH_4,0}} - x_{CH_4} - \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\}}{\left\{ \sum \left( \frac{F_{i,0}}{F_{CH_4,0}} \right) + 2 \cdot x_{CH_4} \right\}^2} \cdot \frac{P^4 \cdot \left\{ \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} - \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\} \cdot \left\{ \frac{F_{H_2,0}}{F_{CH_4,0}} + 3 \cdot x_{CH_4} + \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\}^3}{\left\{ \sum \left( \frac{F_{i,0}}{F_{CH_4,0}} \right) + 2 \cdot x_{CH_4} \right\}^4 \cdot K_{P,SR}} \quad (4.11)$$

式 (4.10) を式 (4.9) に代入し、式 (3.1) の関係式を用いると、次式となる。

$$k_{SR} \cdot \tau = -C_{CH_4,0} \int_0^{x_{CH_4}} \frac{1}{f(x_{CH_4}, x_{CO})} dx_{CH_4} \quad (4.12)$$

各試験結果から算出した  $x_{CH_4}$  まで上式の積分を行い、試験条件である空間時間  $\tau$  との関係より反応速度定数  $k_{SR}$  を算出する。また、式 (4.12) の積分を実施する際の  $x_{CO}$  は、シフト反応の平衡を仮定して、シフト反応の圧平衡定数を表す式 (3.8) と次式により、各  $x_{CH_4}$  における値を算出し、これを用いた。

$$K_{P,SF} = \frac{\left\{ \frac{F_{CO_2,0}}{F_{CH_4,0}} + \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\} \cdot \left\{ \frac{F_{H_2,0}}{F_{CH_4,0}} + 3 \cdot x_{CH_4} + \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\}}{\left\{ \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} - \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\} \cdot \left\{ \frac{F_{H_2O,0}}{F_{CH_4,0}} - x_{CH_4} - \left( \frac{F_{CO,0}}{F_{CH_4,0}} + x_{CH_4} \right) \cdot x_{CO} \right\}} \quad (4.13)$$

このようにして算出した水蒸気改質反応の反応速度定数の値を Table 4.1~4.3 に示す。シフト反応の反応速度定数に「-」を記述している試験結果が、本評価でシフト反応の平衡を仮定して水蒸気改質反応の反応速度定数を算出したものである。また、FCR-4-02 に関しては、ほとんどの試験結果においてアプローチ温度が負の値を示しているため、全ての試験結果をシフト反応の平衡を仮定して評価を行った。

#### 4. 1. 2 両反応速度を考慮した速度解析

式 (4.3) ~ (4.7) の物質収支式を解くことによって、反応器出口組成を算出し、測定結果との誤差が最も小さくなる反応速度定数を求める。計算手順を以下に示す。

- ① 4. 1. 1 節に示す評価方法により、シフト反応の平衡を仮定した場合における水蒸気改質反応の反応速度定数  $k_{SR}$  を算出する。
- ② 算出した  $k_{SR}$  を固定値として用い、シフト反応の反応速度定数  $k_{SF}$  を変数とし、式 (4.3) ~ (4.7) の物質収支式を解く。中間生成物である CO 濃度の解析結果と試験結果との誤差が最も小さくなる  $k_{SF}$  を決定する。
- ③ 決定した  $k_{SF}$  を固定値として用い、 $k_{SR}$  を変数とし、式 (4.3) ~ (4.7) の物質収支式を解く。CH<sub>4</sub> 濃度の解析結果と試験結果との誤差が最も小さくなる  $k_{SR}$  を決定する。
- ④ 上記の②、③を繰り返し、算出される  $k_{SR}$  の相対変化が  $1 \times 10^{-6}$  よりも小さくなった時点で計算を終了する。

Table 4.4 に各成分濃度の解析結果及び試験結果を示す。これより、解析結果の CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 及び CO 濃度は、試験結果とほぼ等しい値を示していることが確認できる。しかし、H<sub>2</sub> 及び CO<sub>2</sub> 濃度は、条件によっては、5%程度の誤差が確認された。このようにして算出した水蒸気改質反応及びシフト反応の反応速度定数の値を Table 4.1~4.3 に示した。全ての条件において、シフト反応の反応速度定数は、同温度・圧力条件下の水蒸気改質反応の反応速度定数と比較して高い値を示した。

#### 4. 2 見かけの活性化エネルギー及び頻度因子の算出

反応速度定数は、活性化エネルギー及び頻度因子を用いて式 (1.3) 及び (1.4) で表せる。これらの式において、両辺の対数をとると次式となる。

$$\ln k_{SR} = \ln k_{0,SR} - \frac{E_{SR}}{R \cdot T} \quad (4.14)$$

$$\ln k_{SF} = \ln k_{0,SF} - \frac{E_{SF}}{R \cdot T} \quad (4.15)$$

これより、 $\ln k$  を  $1/T$  に対してアレニウスプロットすると、直線が得られる。その傾きから活性化エネルギー、Y 軸切片から頻度因子を求めることができる。ここで、本試験で実施したような

成型品である触媒の活性評価では、反応成分の物質移動が粒内拡散抵抗の影響を受けるために、真の活性化エネルギー及び真の頻度因子とは異なる値が観測される。これが見かけの活性化エネルギー及び見かけの頻度因子である。しかし、見かけの活性化エネルギーも触媒固有の性能であり、本試験で得られた見かけの活性化エネルギーの値は、炉外技術開発試験における試験結果の評価に使用できる。

#### 4. 2. 1 水蒸気改質反応

各触媒の  $\ln k_{SR}$  を  $1/T$  に対してアレニウスプロットした結果を Fig. 4.1~4.3 に示す。Fig. 中の白抜きのデータは、触媒をアルミナボールと混合して試験を行った結果である。

##### (1) 触媒活性変化の有無

近似直線を求める同じ条件下 (S/C、圧力) において、データ取得前後の活性変化を求めたところ、 $CH_4$  転化率が約 1% 以内、 $CH_4$  濃度が約 0.4% 以内であったので、触媒活性の経時変化は無視できるとした。また、同じシリーズ F4S の初期 (Run No. 02) と最後 (Run No. 03) において同条件 (1.1MPa, S/C=3.5, 600°C) の試験結果を比較したところ  $\ln k_{SR}$  値の差は 3.2% と小さく、同じシリーズ内での活性変化も無視できることが確認できた。

##### (2) 測定誤差

試験に用いる機器のスペックに起因する測定誤差を算出した。ガスクロ等に起因する誤差は比較的小さく、測定値に対して 1.2~5.0% であった。誤差が大きいのは、圧力計の誤差であり、圧力計スペックがフルスケール (100kgf/cm<sup>2</sup>) の 1.5% (1.5kgf/cm<sup>2</sup>)、つまり試験条件が 1.1~4.1MPa に対して、測定圧力の誤差が 15~3.8% となり、特に低圧の時、誤差が大きくなった。結果として算出した  $k_{SR}$  値の誤差が、1.1MPa の時で約 18%、4.1MPa の時で約 5% であった。

##### (3) 見かけの活性化エネルギー

同圧力、S/C 条件ごとの試験結果に対する近似直線を Fig. 4.1~4.3 中に示した。破線は触媒を希釈した試験データの近似直線を表している。近似直線は、各触媒で同じ傾きを持った直線で近似することができた。この近似直線の傾きが各触媒の見かけの活性化エネルギーを示している。見かけの活性化エネルギーは、アルミナボールとの混合の有無、圧力及び S/C に依存せず、各触媒でほぼ一定値を示した。各触媒の見かけの活性化エネルギーを以下に示す。

・FCR-2-02 (Ni タブレット触媒) :	51.42 kJ/mol
・FCR-4-02 (Ni 球形触媒) :	57.43 kJ/mol
・RUA (Ru 球触媒) :	48.92 kJ/mol

##### (4) 見かけの頻度因子

見かけの頻度因子は、Fig. 4.1~4.3 における Y 軸切片である。結果を Table 4.1~4.3 に示す。見かけの活性化エネルギーが圧力に依存せず一定値を示したのに対して、各触媒の見かけの頻度因子は圧力の増加に伴い大きく減少した。一方、S/C の影響は小さく、有意な差は確認されなかつ

た。また、各触媒とも、アルミナボールによる希釈の影響が確認され、FCR-4-02 及び RUA 触媒では希釈を行った条件では見かけの頻度因子が減少した。一方、FCR-2-02 触媒ではわずかに増加した。各触媒の見かけの頻度因子に対する圧力の影響を Fig. 4.4 に示す。これらを近似曲線で表すと以下となる。

$$\cdot \text{FCR-2-02} : \text{F2S} : 7463 \times P_p^{(-2.33)} = 1.56 \times 10^6 \times P^{(-2.33)} \quad (4.16)$$

$$\text{F2M} : 7186 \times P_p^{(-2.22)} = 1.17 \times 10^6 \times P^{(-2.22)} \quad (4.17)$$

$$\cdot \text{FCR-4-02} : \text{F4S} : 19793 \times P_p^{(-2.28)} = 3.69 \times 10^6 \times P^{(-2.28)} \quad (4.18)$$

$$\text{F4M} : 11829 \times P_p^{(-2.15)} = 1.62 \times 10^6 \times P^{(-2.15)} \quad (4.19)$$

$$\cdot \text{RUA} : \text{RS} : 8924 \times P_p^{(-2.43)} = 2.33 \times 10^6 \times P^{(-2.43)} \quad (4.20)$$

$$\text{RM} : 4754 \times P_p^{(-2.16)} = 6.77 \times 10^5 \times P^{(-2.16)} \quad (4.21)$$

ここで、

$P_p$  : 圧力 [MPa]

(5) 反応速度定数に対する圧力の影響

各触媒の見かけの頻度因子及び活性化エネルギーを式 (4.1) に代入すると、反応速度は以下で記述できる。

・ FCR-2-02 :

F2S

$$\begin{aligned} r_{\text{SR}} &= 1.56 \times 10^6 \cdot P^{(-2.33)} \cdot \exp\left(\frac{-51.42 \times 10^3}{R \cdot T}\right) \cdot (P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3 / K_{\text{P,SR}}) \\ &= 1.56 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-51.42 \times 10^3}{RT}\right) \cdot P^{(-0.33)} \cdot \left\{ y_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2}^3 / (K_{\text{P,SR}} / P^2) \right\} \end{aligned} \quad (4.22)$$

F2M

$$\begin{aligned} r_{\text{SR}} &= 1.17 \times 10^6 \cdot P^{(-2.22)} \cdot \exp\left(\frac{-51.42 \times 10^3}{R \cdot T}\right) \cdot (P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3 / K_{\text{P,SR}}) \\ &= 1.17 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-51.42 \times 10^3}{RT}\right) \cdot P^{(-0.22)} \cdot \left\{ y_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}} - y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2}^3 / (K_{\text{P,SR}} / P^2) \right\} \end{aligned} \quad (4.23)$$

・ FCR-4-02 :

F4S

$$\begin{aligned}
 r_{SR} &= 3.69 \times 10^6 \cdot P^{(-2.28)} \cdot \exp\left(\frac{-57.43 \times 10^3}{RT}\right) \cdot (P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - P_{CO} \cdot P_{H_2}^3 / K_{P,SR}) \\
 &= 3.69 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-57.43 \times 10^3}{RT}\right) \cdot P^{(-0.28)} \cdot \left\{ y_{CH_4} \cdot y_{H_2O} - y_{CO} \cdot y_{H_2}^3 / (K_{P,SR} / P^2) \right\}
 \end{aligned} \quad (4.24)$$

F4M

$$\begin{aligned}
 r_{SR} &= 1.62 \times 10^6 \cdot P^{(-2.15)} \cdot \exp\left(\frac{-57.43 \times 10^3}{RT}\right) \cdot (P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - P_{CO} \cdot P_{H_2}^3 / K_{P,SR}) \\
 &= 1.62 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-57.43 \times 10^3}{RT}\right) \cdot P^{(-0.15)} \cdot \left\{ y_{CH_4} \cdot y_{H_2O} - y_{CO} \cdot y_{H_2}^3 / (K_{P,SR} / P^2) \right\}
 \end{aligned} \quad (4.25)$$

・ RUA (Ru 球触媒)

RS

$$\begin{aligned}
 r_{SR} &= 2.33 \times 10^6 \cdot P^{(-2.43)} \cdot \exp\left(\frac{-48.92 \times 10^3}{RT}\right) \cdot (P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - P_{CO} \cdot P_{H_2}^3 / K_{P,SR}) \\
 &= 2.33 \times 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-48.92 \times 10^3}{RT}\right) \cdot P^{(-0.43)} \cdot \left\{ y_{CH_4} \cdot y_{H_2O} - y_{CO} \cdot y_{H_2}^3 / (K_{P,SR} / P^2) \right\}
 \end{aligned} \quad (4.26)$$

RM

$$\begin{aligned}
 r_{SR} &= 6.77 \times 10^5 \cdot P^{(-2.16)} \cdot \exp\left(\frac{-48.92 \times 10^3}{RT}\right) \cdot (P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - P_{CO} \cdot P_{H_2}^3 / K_{P,SR}) \\
 &= 6.77 \times 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-48.92 \times 10^3}{RT}\right) \cdot P^{(-0.16)} \cdot \left\{ y_{CH_4} \cdot y_{H_2O} - y_{CO} \cdot y_{H_2}^3 / (K_{P,SR} / P^2) \right\}
 \end{aligned} \quad (4.27)$$

ここで、

 $y_i$ : i 成分のモル分率 [-]

上式より、本試験条件下における水蒸気改質反応の反応速度定数の圧力依存性は、Ni 触媒では圧力の $-0.15 \sim -0.33$ 乗、Ru 触媒では圧力の $-0.16 \sim -0.43$ 乗であった。

#### 4. 2. 2 シフト反応

FCR-2-02 及び RUA 触媒の  $\ln k_{sp}$  を  $1/T$  に対してアレニウスプロットした結果を Fig. 4.5 及び 4.6 に示す。また、各条件での傾き、Y 軸切片の値、及びこれらの値から算出した見かけの活性化エネルギー及び頻度因子を Table 4.1 及び 4.3 中に示す。水蒸気改質反応における見かけの活性化エネルギーが条件によらず、触媒ごとに一定値を示したのに対し、シフト反応における見かけの活性化エネルギーは、条件ごとに異なる値を示し、有意な評価値を得ることは不可能であった。前述のように、水蒸気改質反応と比較して、シフト反応の平衡定数は、温度に対して緩慢な変化を示す。このため、各成分濃度が 5% の誤差を含む場合、水蒸気改質反応のアプローチ温度変化が約  $15^\circ\text{C}$  であるのに対し、シフト反応のアプローチ温度は約  $50^\circ\text{C}$  変化する。シフト反応の反応速度を考慮して評価した試験結果では、シフト反応のアプローチ温度が正の値を示していたが、これは測定誤差によるものであり、これらの試験条件においても、シフト反応は平衡に近い状態にあったと考えられる。また、シフト反応の反応速度定数の計算値が比較的大きな値であったため、



シフト反応の反応速度を考慮して算出した水蒸気改質反応の反応速度定数とシフト反応の平衡を仮定して算出した値との差は、5%程度以下であり、評価方法の違いによる水蒸気改質反応の見かけの活性化エネルギー及び頻度因子への影響は少ないと考えられる。

Series	F2S	F2M
1.1MPa, S/C=3.5	▼	▽
2.1MPa, S/C=3.5	◆	◇
3.1MPa, S/C=3.5	▲	△
4.1MPa, S/C=2.5	●	○
4.1MPa, S/C=3.0	■	□
4.1MPa, S/C=3.5	▲	△

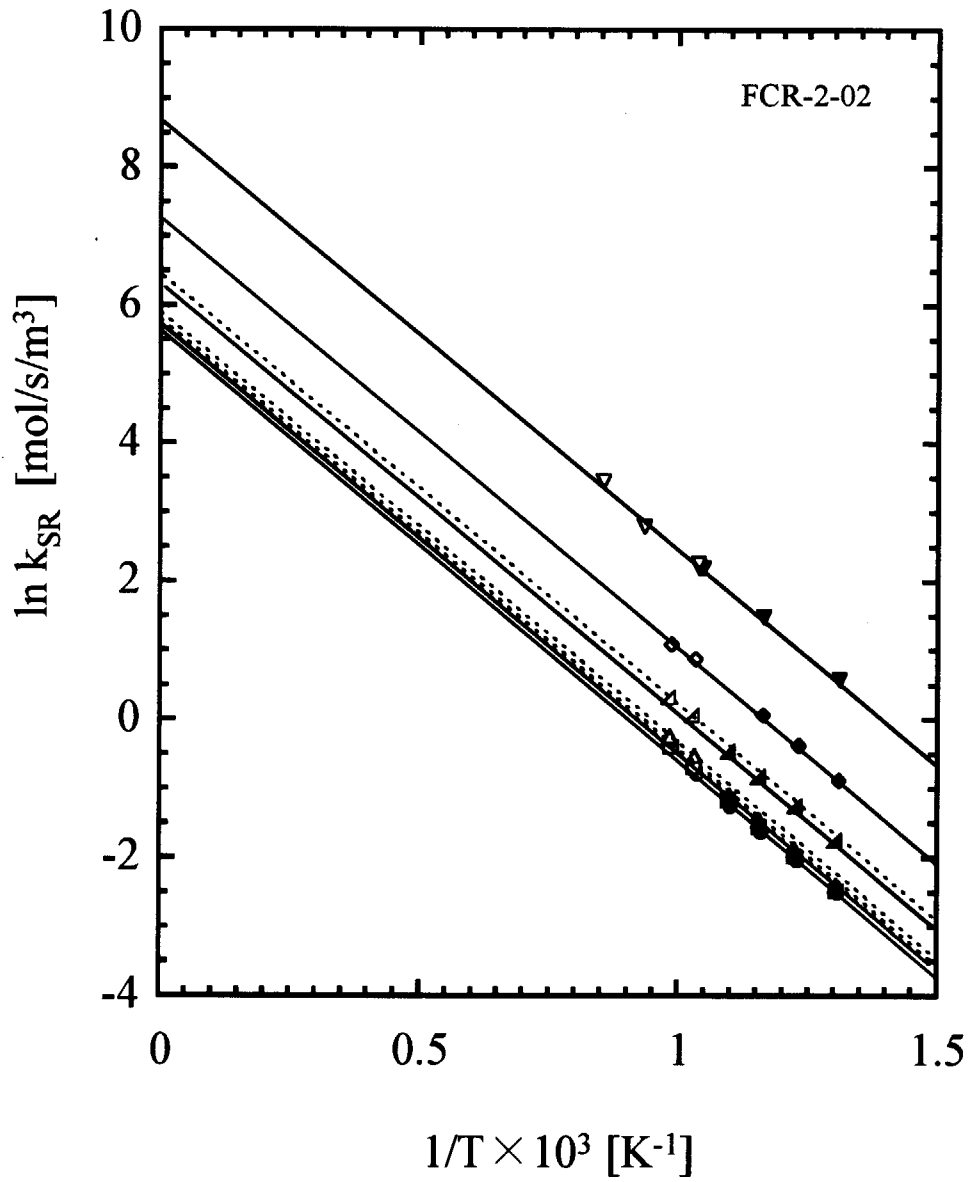


Fig. 4.1 Arrhenius plots of reaction rate constant of steam reforming reaction for FCR-2-02.

Series	F4S	F4M
1. 1MPa, S/C=3.5	▼	▽
2. 1MPa, S/C=3.5	◆	◇
3. 1MPa, S/C=3.5	▲	△
4. 1MPa, S/C=2.5	●	○
4. 1MPa, S/C=3.0	■	□
4. 1MPa, S/C=3.5	▲	△

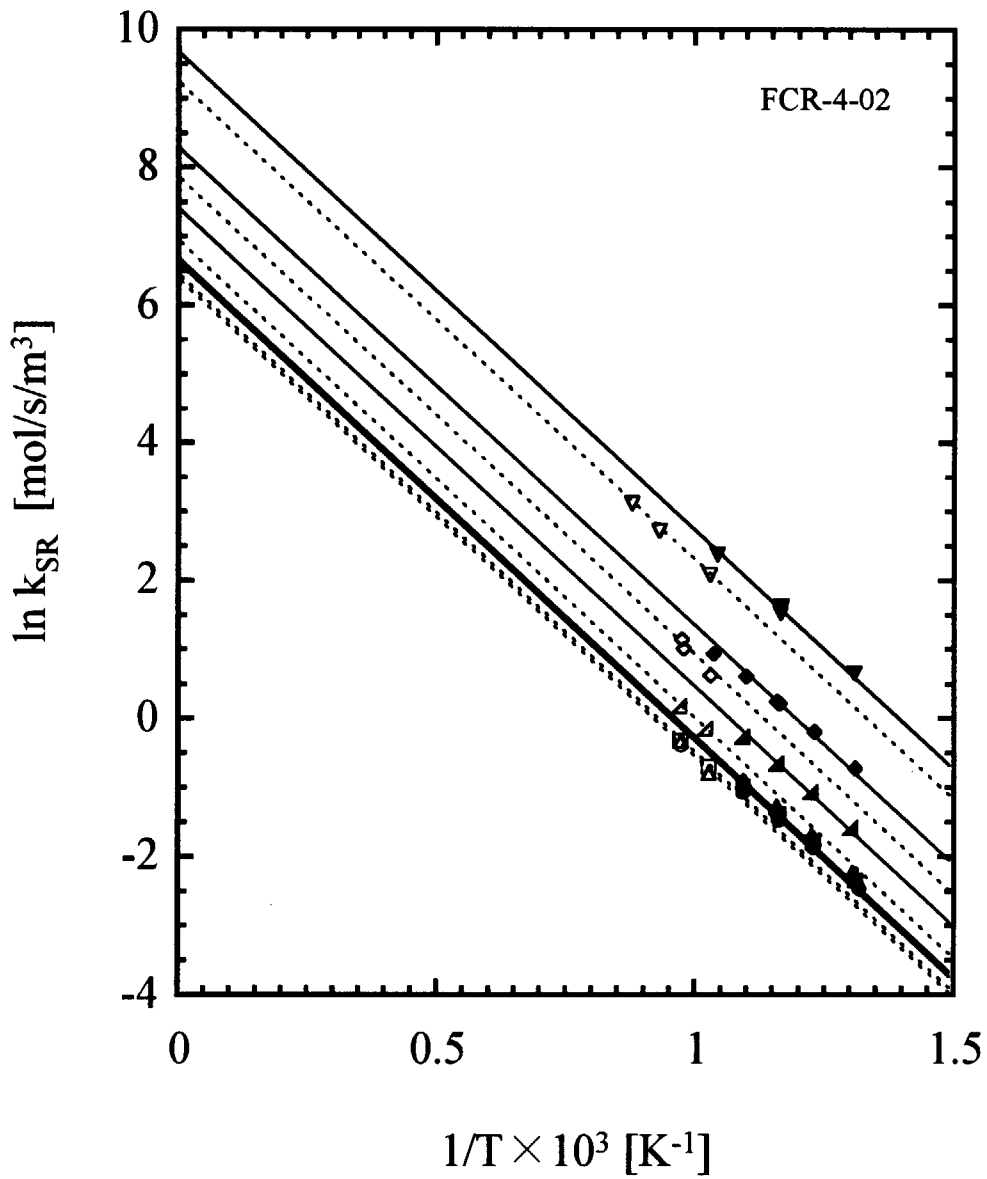


Fig. 4.2 Arrhenius plots of reaction rate constant of steam reforming reaction for FCR-4-02.

Series	RS	RM
1.1MPa, S/C=3.5	▼	▽
2.1MPa, S/C=3.5	◆	◇
3.1MPa, S/C=3.5	▲	△
4.1MPa, S/C=2.5	●	○
4.1MPa, S/C=3.0	■	□
4.1MPa, S/C=3.5	▲	△

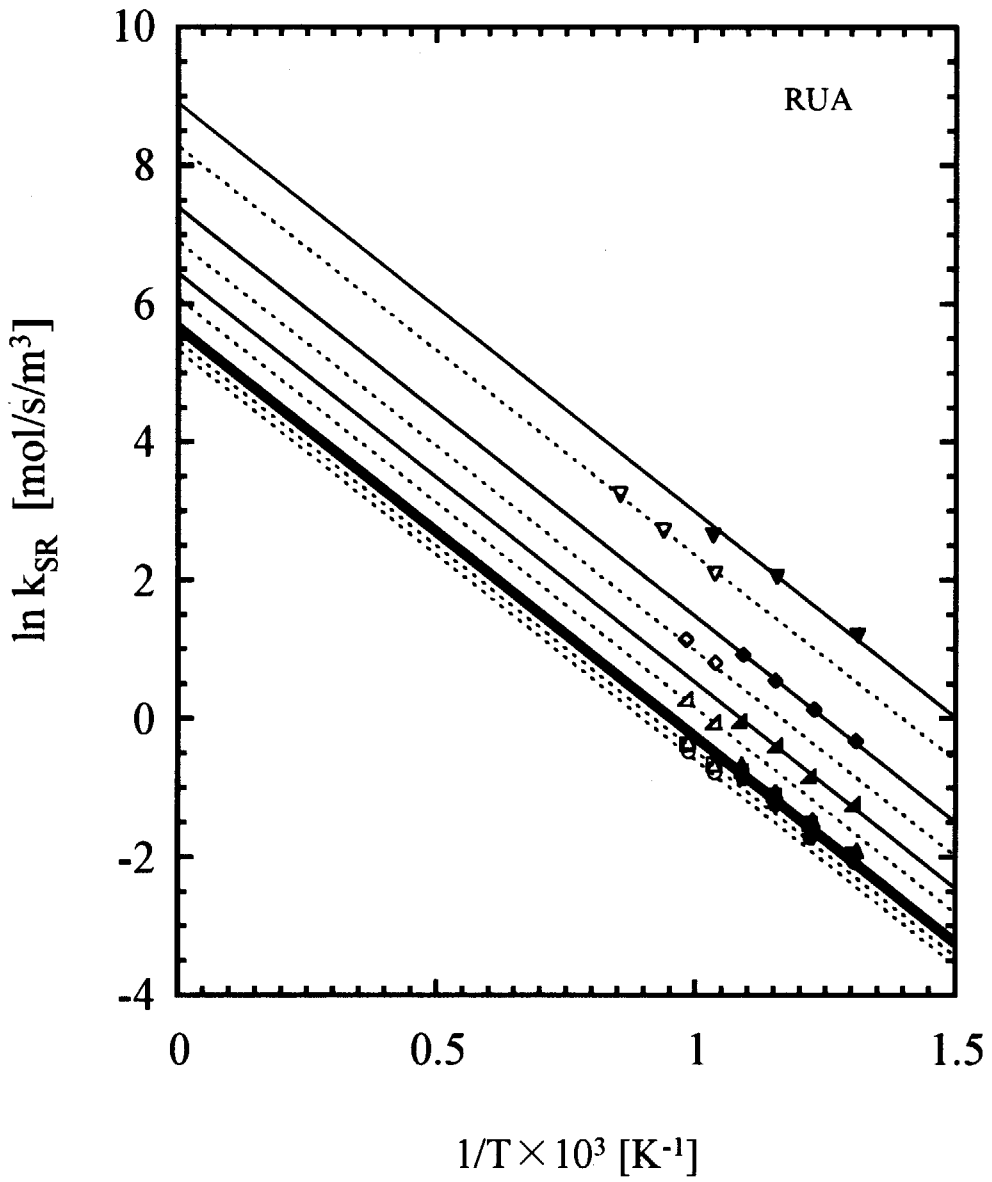


Fig. 4.3 Arrhenius plots of reaction rate constant of steam reforming reaction for RUA.

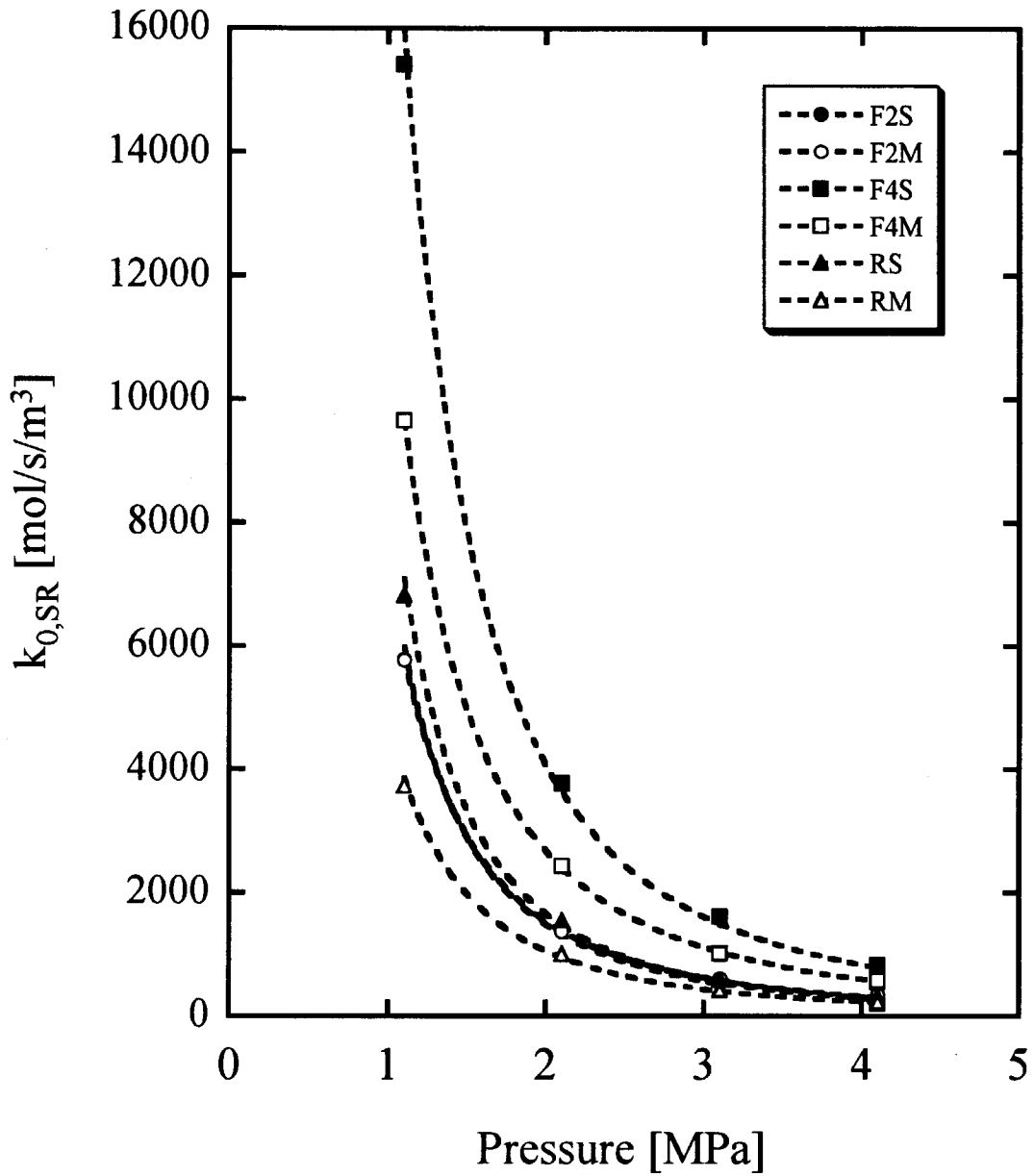


Fig. 4.4 Relationships between pressure and frequency factor of steam reforming reaction.

Series	F2S	F2M
1.1MPa, S/C=3.5	▼	▽
2.1MPa, S/C=3.5	—	◇
3.1MPa, S/C=3.5	—	△
4.1MPa, S/C=2.5	—	○
4.1MPa, S/C=3.0	—	□
4.1MPa, S/C=3.5	—	△

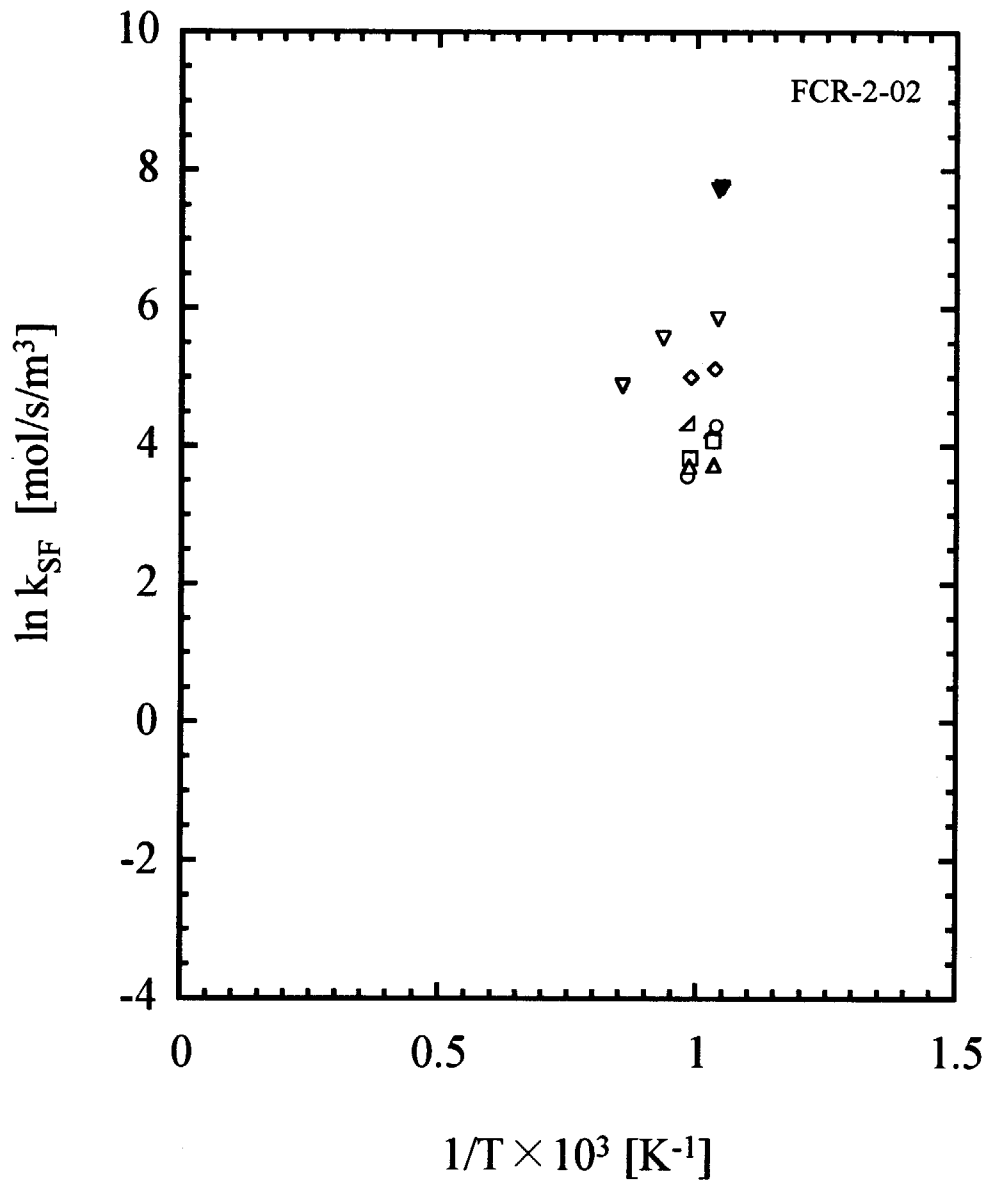


Fig. 4.5 Arrhenius plots of reaction rate constant of water gas shift reaction for FCR-2-02.

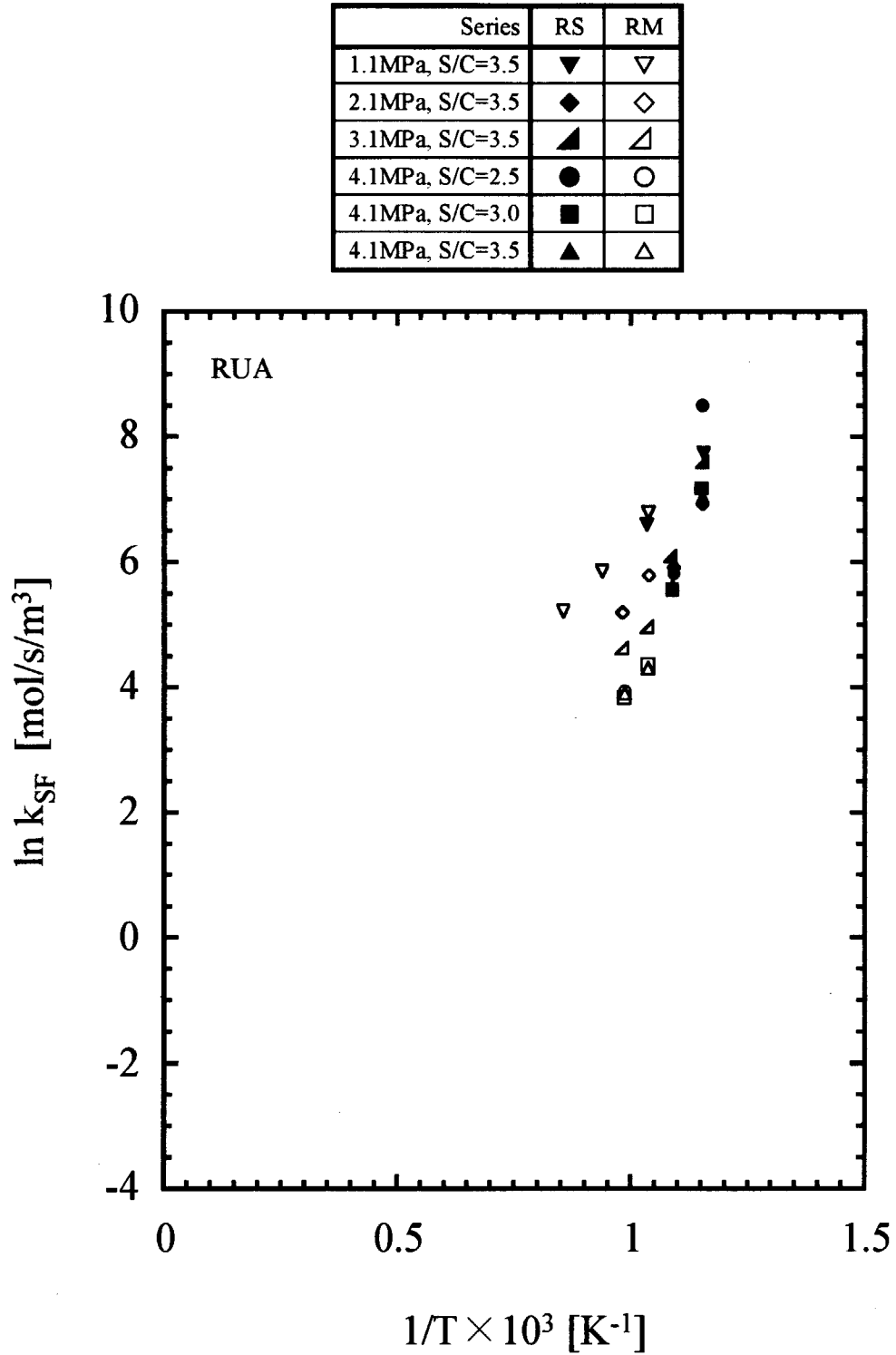


Fig. 4.6 Arrhenius plots of reaction rate constant of water gas shift reaction for RUA.

Table 4.1 Reaction rates, activation energies and frequency factors for FCR-2-02

Series-run No.	Pressure	S/C	Temp.	$k_{SR}$	$k_{SF}$	Steam reforming reaction				Water gas shift reaction			
						Slope	$E_{SR}$	y-intercept	$k_{0,SR}$	Slope	$E_{SF}$	y-intercept	$k_{0,SF}$
						[ $-$ ]	[kJ/mol]	[ $-$ ]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[ $-$ ]	[kJ/mol]	[ $-$ ]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]
[MPa]	[ $-$ ]	[°C]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[ $-$ ]	[kJ/mol]	[ $-$ ]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[ $-$ ]	[kJ/mol]	[ $-$ ]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	
F2S-01	1.1	3.5	490	1.78	-	-6.18	51.42	8.66	5783	-	-	-	-
F2S-02		3.5	586	4.45	-								
F2S-03		3.6	682	8.99	2352								
F2S-04		3.7	688	8.91	2239								
F2M-01		3.5	690	9.60	349								
F2M-02		3.3	799	16.4	262								
F2M-03	3.4	898	31.5	132	8.66			5765	5.14	-42.70	1	1.82	
F2S-05	2.1	3.6	491	0.415	-			7.23	1383	-	-	-	-
F2S-06		3.6	539	0.686	-								
F2S-07		3.6	587	1.06	-								
F2S-08		3.6	634	1.53	-								
F2M-04		3.5	695	2.40	167								
F2M-05		3.4	741	2.97	150								
F2S-09	3.1	3.6	493	0.174	-			6.33	563	-	-	-	-
F2S-10		3.6	541	0.284	-								
F2S-11		3.6	591	0.439	-								
F2S-12		3.6	636	0.626	-								
F2M-06		3.5	697	1.06	68.8								
F2M-07		3.4	743	1.38	76.7								
F2S-13	4.1	2.6	493	0.0819	-			5.55	257	-	-	-	-
F2S-14		2.6	542	0.131	-								
F2S-15		2.6	590	0.196	-								
F2S-16		2.6	636	0.283	-								
F2M-08		2.5	694	0.457	73.9								
F2M-09		2.5	748	0.695	35.4	5.66	286						
F2S-17	4.1	3.2	494	0.0841	-	5.60	270	-	-	-	-		
F2S-18		3.1	544	0.138	-								
F2S-19		3.2	592	0.213	-								
F2S-20		3.0	639	0.312	-								
F2M-10		3.0	697	0.502	59.0								
F2M-11		3.0	742	0.679	46.3							5.69	297
F2S-21	4.1	3.6	494	0.0904	-	5.68	292	-	-	-	-		
F2S-22		3.6	544	0.152	-								
F2S-23		3.6	592	0.232	-								
F2S-24		3.6	638	0.333	-								
F2M-12		3.6	697	0.593	41.9								
F2M-13		3.5	744	0.787	40.9							5.84	345



Table 4.2 Reaction rates, activation energies and frequency factors for FCR-4-02

Series-run No.	Pressure	S/C	Temp.	$k_{SR}$	$k_{SF}$	Steam reforming reaction			
						Slope	$E_{SR}$	y-intercept	$k_{0,SR}$
						[MPa]	[-]	[°C]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]
F4S-01	1.1	3.6	492	1.95	-	-6.91	57.43	9.64	15409
F4S-02		3.5	583	5.11	-				
F4S-03		3.6	585	4.68	-				
F4S-04		3.5	686	10.9	-				
F4M-01		3.7	699	8.07	-				
F4M-02		3.6	802	15.3	-				
F4M-03	3.7	866	22.8	-					
F4S-05	2.1	3.6	490	0.485	-			7.80	2431
F4S-06		3.6	540	0.826	-				
F4S-07		3.6	587	1.24	-				
F4S-08		3.6	590	1.29	-				
F4S-09		3.6	637	1.83	-				
F4S-10		3.6	693	2.57	-				
F4M-04	3.6	699	1.88	-					
F4M-05	3.6	749	2.75	-					
F4M-06	3.5	754	3.17	-					
F4S-11	3.1	3.7	493	0.205	-			6.92	1014
F4S-12		3.7	541	0.346	-				
F4S-13		3.7	588	0.521	-				
F4S-14		3.6	640	0.773	-				
F4M-07	3.6	704	0.865	-					
F4M-08	3.6	753	1.20	-					
F4S-15	4.1	2.6	486	0.0857	-			6.33	560
F4S-16		2.6	541	0.155	-				
F4S-17		2.6	587	0.230	-				
F4S-18		2.6	641	0.348	-				
F4M-09	2.5	702	0.463	-					
F4M-10	2.5	755	0.687	-					
F4S-19	4.1	3.2	490	0.0953	-			6.65	773
F4S-20		3.2	541	0.166	-				
F4S-21		3.2	588	0.251	-				
F4S-22		3.2	641	0.376	-				
F4M-11	3.1	701	0.500	-					
F4M-12	3.0	756	0.722	-					
F4S-23	4.1	3.7	494	0.108	-	6.72	828		
F4S-24		3.6	489	0.0985	-				
F4S-25		3.7	544	0.183	-				
F4S-26		3.7	541	0.176	-				
F4S-27		3.7	591	0.279	-				
F4S-28		3.7	589	0.274	-				
F4S-29		3.7	643	0.407	-				
F4S-30		3.7	640	0.398	-				
F4M-13		3.7	701	0.457	-				
F4M-14		3.6	754	0.727	-				

Table 4.3 Reaction rates, activation energies and frequency factors for RUA

Series-run No.	Pressure	S/C	Temp.	$k_{SR}$	$k_{SF}$	Steam reforming reaction				Water gas shift reaction																											
						Slope	$E_{SR}$	y-intercept	$k_{0,SR}$	Slope	$E_{SF}$	y-intercept	$k_{0,SF}$																								
						[-]	[kJ/mol]	[-]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[-]	[kJ/mol]	[-]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]																								
[MPa]	[-]	[°C]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[-]	[kJ/mol]	[-]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]	[-]	[kJ/mol]	[-]	[mol/s/m <sup>3</sup> ]																									
RS-01	1.1	3.6	489	3.32	-	-5.88	48.92	8.83	6830	9.31	-77.38	-3.01	0.049																								
RS-02		3.5	593	7.75	2300																																
RS-03		3.4	695	14.2	736																																
RM-01		3.5	692	8.08	887																																
RM-02		3.5	793	15.1	348																																
RM-03		3.5	898	25.5	185																																
RS-04	2.1	3.6	492	0.720	-									-5.88	48.92	7.35	1549	16.4	-136.5	-12.0	$6.14 \times 10^{-6}$																
RS-05		3.6	542	1.14	-																																
RS-06		3.5	594	1.72	1023																																
RS-07		3.6	644	2.51	370																																
RM-04		3.5	691	2.24	326																																
RM-05		3.5	746	3.14	181																																
RS-08	3.1	3.6	492	0.293	-																	-5.88	48.92	6.40	600	22.2	-184.7	-18.1	$1.40 \times 10^{-8}$								
RS-09		3.6	545	0.434	-																																
RS-10		3.5	592	0.677	2006																																
RS-11		3.4	646	0.963	445																																
RM-06		3.5	691	0.946	143																																
RM-07		3.5	745	1.33	103																																
RS-12	4.1	2.6	494	0.127	-																									-5.88	48.92	5.54	255	43.4	-360.6	-41.5	$9.62 \times 10^{-19}$
RS-13		2.6	547	0.180	-																																
RS-14		2.6	595	0.288	4939																																
RS-15		2.5	644	0.421	336																																
RM-08		2.6	692	0.460	78.9																																
RM-09		2.5	742	0.624	52.0																																
RS-16	4.1	3.1	495	0.141	-	-5.88	48.92	5.66	288	25.7	-213.8	-22.4	$1.82 \times 10^{-10}$																								
RS-17		3.1	547	0.219	-																																
RS-18		3.1	596	0.329	1310																																
RS-19		3.1	646	0.468	260																																
RM-10		3.1	693	0.510	78.8																																
RM-11		3.1	743	0.689	45.9																																
RS-20	4.1	3.6	491	0.148	-									-5.88	48.92	5.74	312	21.9	-182.4	-18.3	$1.17 \times 10^{-8}$																
RS-21		3.6	544	0.229	-																																
RS-22		3.6	595	0.345	1123																																
RS-23		3.6	646	0.514	272																																
RM-12		3.6	693	0.514	74.6																																
RM-13		3.6	742	0.718	49.9																																

Table 4.4 Experimental and calculation results of each composition at exit of reactor (1/2)

Item	Unit	F2S-03	F2S-04	F2M-01	F2M-02	F2M-03	F2M-04	F2M-05	F2M-06
Average temperature	[°C]	682.2	688.1	690.3	798.8	898	695.1	741.2	697
Pressure	[MPa]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.1	2.1	3.1
S/C	[-]	3.56	3.7	3.52	3.31	3.37	3.48	3.36	3.49
Product composition	CH <sub>4</sub>	Exp. 16.48	Cal. 16.48	Exp. 16.20	Cal. 14.48	Exp. 10.5	Cal. 16.83	Exp. 16.36	Cal. 16.86
	H <sub>2</sub> O	Exp. 64.85	Cal. 65.06	Exp. 64.08	Cal. 57.81	Exp. 51.85	Cal. 64.74	Exp. 61.94	Cal. 62.36
	H <sub>2</sub>	Exp. 14.9	Cal. 14.6	Exp. 15.50	Cal. 21.5	Exp. 28.52	Cal. 14.58	Exp. 17.14	Cal. 16.76
	CO	Exp. 0.52	Cal. 0.50	Exp. 0.85	Cal. 2.02	Exp. 4.41	Cal. 0.65	Exp. 0.99	Cal. 0.64
	CO <sub>2</sub>	Exp. 3.24	Cal. 3.22	Exp. 3.37	Cal. 4.19	Exp. 4.71	Cal. 3.2	Exp. 3.58	Cal. 3.11

Item	Unit	F2M-07	F2M-08	F2M-09	F2M-10	F2M-11	F2M-12	F2M-13
Average temperature	[°C]	742.7	693.5	747.7	697.2	742.4	697.2	744.2
Pressure	[MPa]	3.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
S/C	[-]	3.37	2.48	2.46	2.99	2.96	3.48	3.56
Product composition	CH <sub>4</sub>	Exp. 16.31	Cal. 16.31	Exp. 21.5	Cal. 19.91	Exp. 18.77	Cal. 16.74	Exp. 15.89
	H <sub>2</sub> O	Exp. 62.05	Cal. 62.24	Exp. 55.93	Cal. 63.25	Exp. 60.44	Cal. 65.74	Exp. 62.76
	H <sub>2</sub>	Exp. 17.1	Cal. 16.9	Exp. 17.77	Cal. 13.44	Exp. 16.48	Cal. 13.93	Exp. 16.88
	CO	Exp. 0.98	Cal. 0.99	Exp. 1.18	Cal. 0.53	Exp. 0.92	Cal. 0.60	Exp. 0.97
	CO <sub>2</sub>	Exp. 3.55	Cal. 2.92	Exp. 3.63	Cal. 2.87	Exp. 3.39	Cal. 2.98	Exp. 3.5

Item	Unit	RS-02	RS-03	RS-06	RS-07	RS-10	RS-11	RS-14	RS-15
Average temperature	[°C]	592.8	695.4	594.4	643.7	591.8	645.7	594.5	643.8
Pressure	[MPa]	1.1	1.1	2.1	2.1	3.1	3.1	4.1	4.1
S/C	[-]	3.52	3.42	3.55	3.55	3.52	3.44	2.59	2.51
Product composition	CH <sub>4</sub>	Exp. 17.7	Cal. 17.7	Exp. 18.26	Cal. 16.92	Exp. 18.83	Cal. 18.11	Exp. 24.62	Cal. 24.02
	H <sub>2</sub> O	Exp. 67.13	Cal. 67.29	Exp. 68.84	Cal. 69.05	Exp. 69.68	Cal. 66.72	Exp. 64.96	Cal. 65.26
	H <sub>2</sub>	Exp. 12.11	Cal. 11.9	Exp. 10.35	Cal. 13.63	Exp. 9.27	Cal. 12.17	Exp. 8.44	Cal. 8
	CO	Exp. 0.25	Cal. 0.25	Exp. 0.17	Cal. 0.42	Exp. 0.11	Cal. 0.29	Exp. 0.1	Cal. 0.1
	CO <sub>2</sub>	Exp. 2.82	Cal. 2.87	Exp. 2.39	Cal. 3.08	Exp. 2.11	Cal. 2.72	Exp. 1.89	Cal. 2.02

Table 4.4 Experimental and calculation results of each composition at exit of reactor (2/2)

Item	Unit	RS-18	RS-19	RS-22	RS-23	RM-01	RM-02	RM-03	RM-04
Average temperature	[°C]	595.7	645.8	594.5	646	691.9	793.3	898.3	691.3
Pressure	[MPa]	4.1	4.1	4.1	4.1	1.1	1.1	1.1	2.1
S/C	[-]	3.06	3.13	3.58	3.58	3.48	3.49	3.55	3.51
Product composition	CH <sub>4</sub>	Exp. 21.39 Cal. 21.39	Exp. 19.96 Cal. 19.96	Exp. 18.82 Cal. 18.82	Exp. 17.74 Cal. 17.74	Exp. 17.85 Cal. 17.85	Exp. 15.17 Cal. 15.17	Exp. 12.23 Cal. 12.23	Exp. 17.70 Cal. 17.70
	H <sub>2</sub> O	Exp. 67.69 Cal. 68.1	Exp. 65.94 Cal. 66.18	Exp. 70.67 Cal. 71.06	Exp. 68.09 Cal. 68.31	Exp. 67.01 Cal. 67.25	Exp. 61.77 Cal. 62.07	Exp. 57.30 Cal. 57.29	Exp. 67.12 Cal. 67.30
	H <sub>2</sub>	Exp. 8.82 Cal. 8.32	Exp. 11.34 Cal. 10.97	Exp. 8.51 Cal. 8.02	Exp. 11.39 Cal. 11.05	Exp. 12.05 Cal. 11.76	Exp. 17.97 Cal. 17.87	Exp. 23.31 Cal. 23.72	Exp. 12.09 Cal. 11.85
	CO	Exp. 0.11 Cal. 0.11	Exp. 0.26 Cal. 0.26	Exp. 0.09 Cal. 0.09	Exp. 0.25 Cal. 0.25	Exp. 0.44 Cal. 0.44	Exp. 1.42 Cal. 1.42	Exp. 3.04 Cal. 3.04	Exp. 0.41 Cal. 0.41
	CO <sub>2</sub>	Exp. 1.99 Cal. 2.09	Exp. 2.51 Cal. 2.63	Exp. 1.91 Cal. 2.01	Exp. 2.54 Cal. 2.65	Exp. 2.65 Cal. 2.69	Exp. 3.67 Cal. 3.47	Exp. 4.11 Cal. 3.72	Exp. 2.68 Cal. 2.73

Item	Unit	RM-05	RM-06	RM-07	RM-08	RM-09	RM-10	RM-11	RM-12
Average temperature	[°C]	746.2	691.1	744.5	691.7	742.1	692.9	742.7	693.3
Pressure	[MPa]	2.1	3.1	3.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
S/C	[-]	3.48	3.52	3.46	2.59	2.53	3.13	3.09	3.57
Product composition	CH <sub>4</sub>	Exp. 16.53 Cal. 16.53	Exp. 17.87 Cal. 17.87	Exp. 16.97 Cal. 16.97	Exp. 23.27 Cal. 23.27	Exp. 22.50 Cal. 22.50	Exp. 19.85 Cal. 19.85	Exp. 18.83 Cal. 18.83	Exp. 17.79 Cal. 17.79
	H <sub>2</sub> O	Exp. 64.22 Cal. 64.39	Exp. 67.65 Cal. 68.13	Exp. 64.74 Cal. 64.92	Exp. 62.07 Cal. 62.57	Exp. 59.54 Cal. 59.69	Exp. 65.64 Cal. 65.92	Exp. 62.94 Cal. 63.42	Exp. 68.24 Cal. 68.84
	H <sub>2</sub>	Exp. 15.2 Cal. 15.04	Exp. 11.58 Cal. 11.07	Exp. 14.52 Cal. 14.28	Exp. 11.71 Cal. 11.17	Exp. 14.27 Cal. 14.01	Exp. 11.62 Cal. 11.24	Exp. 14.47 Cal. 13.99	Exp. 11.2 Cal. 10.56
	CO	Exp. 0.82 Cal. 0.83	Exp. 0.37 Cal. 0.37	Exp. 0.72 Cal. 0.72	Exp. 0.41 Cal. 0.41	Exp. 0.77 Cal. 0.77	Exp. 0.39 Cal. 0.39	Exp. 0.75 Cal. 0.75	Exp. 0.35 Cal. 0.35
	CO <sub>2</sub>	Exp. 3.22 Cal. 3.22	Exp. 2.53 Cal. 2.57	Exp. 3.04 Cal. 3.11	Exp. 2.54 Cal. 2.58	Exp. 2.92 Cal. 3.02	Exp. 2.5 Cal. 2.6	Exp. 3.01 Cal. 3.02	Exp. 2.42 Cal. 2.46

Item	Unit	RM-13
Average temperature	[°C]	742.3
Pressure	[MPa]	4.1
S/C	[-]	3.59
Product composition	CH <sub>4</sub>	Exp. 16.62 Cal. 16.62
	H <sub>2</sub> O	Exp. 65.97 Cal. 66.25
	H <sub>2</sub>	Exp. 13.85 Cal. 13.51
	CO	Exp. 0.67 Cal. 0.67
	CO <sub>2</sub>	Exp. 2.89 Cal. 2.95

## 5. 結言

炉外技術開発試験で使用予定である Ni 触媒 2 種類 (FCR-2-02 及び FCR-4-02、ズードケミー触媒株式会社製)、及び貴金属触媒である Ru 触媒 (RUA、ズードケミー触媒株式会社製) の水蒸気改質反応における活性化エネルギーの評価を、 $\text{CH}_4$  流量  $1.18 \times 10^{-3} \sim 3.19 \times 10^{-3} \text{ mol/s}$ 、温度  $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 、圧力  $1.1 \sim 4.1 \text{ MPa}$ 、 $\text{S/C} = 2.5 \sim 3.5$  の条件下で実施した。この結果、FCR-2-02、FCR-4-02 及び RUA 触媒における水蒸気改質反応の見かけの活性化エネルギーは、各々、51.4、57.4 及び 48.9 kJ/mol であり、圧力及び S/C によらず、触媒ごとの一定値を示した。また、Ni 触媒の見かけの頻度因子は圧力の  $-2.15 \sim -2.33$  乗、RUA 触媒の見かけの頻度因子は圧力の  $-2.16 \sim -2.43$  乗に比例した。この結果、Ni 触媒の反応速度定数は圧力の  $-0.15 \sim -0.33$  乗、Ru 触媒の反応速度定数は圧力の  $-0.16 \sim -0.43$  乗に比例し、圧力の増加に伴い減少することが明らかとなった。また、S/C の反応速度定数に対する影響は確認されなかった。実験室規模の装置を用いた本試験において、HTTR 水素製造システムでの運転条件を含む幅広い温度、圧力及び S/C 範囲における数多くのデータ取得を行った結果、見かけの活性化エネルギーに関する精度の高い数値を得ることができた。また、本試験で明らかとした反応速度の圧力依存性は、炉外技術開発試験における結果を評価する上で重要な基礎データとなる。本試験で得られた Ni 触媒における見かけの活性化エネルギーの値を使用し、炉外技術開発試験装置の水蒸気改質器における反応速度を詳細に評価する計画である。

## 謝辞

本試験データの取得に当たり、東洋エンジニアリング (株) 沼口徹氏、同渡辺史武氏に御協力頂いた。ここに深く謝意を表する。

## 参考文献

- (1) Hada, K., Nishihara, T., Shibata, T. and Shiozawa, S. : "Proc. 3rd JAERI Symposium on HTGR Technologies" (1996).
- (2) Inagaki, Y., Hino, R., Hada, K., Haga, K., Nishihara, T., Takeda, T. and Shiozawa, S. : " Proc. 5th Int. Conf. on Nucl. Energy", ICONE-2342 (1997).
- (3) Inagaki, Y., Nishihara, T., Takeda, T., Hada, K. and Koji, K. : "Proc. 7th Int. Conf. on Nucl. Energy", ICONE-7101 (1999).
- (4) 橋本健治 : " 反応工学"、培風館、東京、72 (1979).

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI) と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N	m·kg/s <sup>2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N·m
工率, 放射束	ワット	W	J/s
電気量, 電荷	クーロン	C	A·s
電位, 電圧, 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光度	ルーメン	lm	cd·sr
照射度	ルクス	lx	lm/m <sup>2</sup>
放射能	ベクレル	Bq	s <sup>-1</sup>
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分, 時, 日	min, h, d
度, 分, 秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10<sup>-19</sup> J  
1 u = 1.66054 × 10<sup>-27</sup> kg

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バル	bar
ガリ	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10<sup>-10</sup> m  
1 b = 100 fm<sup>2</sup> = 10<sup>-28</sup> m<sup>2</sup>  
1 bar = 0.1 MPa = 10<sup>5</sup> Pa  
1 Gal = 1 cm/s<sup>2</sup> = 10<sup>-2</sup> m/s<sup>2</sup>  
1 Ci = 3.7 × 10<sup>10</sup> Bq  
1 R = 2.58 × 10<sup>-4</sup> C/kg  
1 rad = 1 cGy = 10<sup>-2</sup> Gy  
1 rem = 1 cSv = 10<sup>-2</sup> Sv

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 <sup>18</sup>	エクサ	E
10 <sup>15</sup>	ペタ	P
10 <sup>12</sup>	テラ	T
10 <sup>9</sup>	ギガ	G
10 <sup>6</sup>	メガ	M
10 <sup>3</sup>	キロ	k
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h
10 <sup>1</sup>	デカ	da
10 <sup>-1</sup>	デシ	d
10 <sup>-2</sup>	センチ	c
10 <sup>-3</sup>	ミリ	m
10 <sup>-6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>-9</sup>	ナノ	n
10 <sup>-12</sup>	ピコ	p
10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>-18</sup>	アト	a

(注)

- 表1-5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1 eV および1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクターも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar, barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

## 換算表

力	N (=10 <sup>5</sup> dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度 1 Pa·s (N·s/m<sup>2</sup>) = 10 P (ポアズ) (g/(cm·s))  
動粘度 1 m<sup>2</sup>/s = 10<sup>4</sup> St (ストークス) (cm<sup>2</sup>/s)

圧	MPa (=10 bar)	kgf/cm <sup>2</sup>	atm	mmHg (Torr)	lbf/in <sup>2</sup> (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 <sup>3</sup>	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 <sup>-4</sup>	1.35951 × 10 <sup>-3</sup>	1.31579 × 10 <sup>-3</sup>	1	1.93368 × 10 <sup>-2</sup>
	6.89476 × 10 <sup>-3</sup>	7.03070 × 10 <sup>-2</sup>	6.80460 × 10 <sup>-2</sup>	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J (=10 <sup>7</sup> erg)	kgf·m	kW·h	cal (計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10 <sup>-7</sup>	0.238889	9.47813 × 10 <sup>-4</sup>	0.737562	6.24150 × 10 <sup>18</sup>
	9.80665	1	2.72407 × 10 <sup>-6</sup>	2.34270	9.29487 × 10 <sup>-3</sup>	7.23301	6.12082 × 10 <sup>19</sup>
	3.6 × 10 <sup>6</sup>	3.67098 × 10 <sup>5</sup>	1	8.59999 × 10 <sup>5</sup>	3412.13	2.65522 × 10 <sup>6</sup>	2.24694 × 10 <sup>25</sup>
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 <sup>-6</sup>	1	3.96759 × 10 <sup>-3</sup>	3.08747	2.61272 × 10 <sup>19</sup>
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 <sup>-4</sup>	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 <sup>21</sup>
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 <sup>-7</sup>	0.323890	1.28506 × 10 <sup>-3</sup>	1	8.46233 × 10 <sup>18</sup>
	1.60218 × 10 <sup>-19</sup>	1.63377 × 10 <sup>-20</sup>	4.45050 × 10 <sup>-26</sup>	3.82743 × 10 <sup>-20</sup>	1.51857 × 10 <sup>-22</sup>	1.18171 × 10 <sup>-19</sup>	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)  
= 4.184 J (熱化学)  
= 4.1855 J (15 °C)  
= 4.1868 J (国際蒸気表)  
仕事率 1 PS (仏馬力)  
= 75 kgf·m/s  
= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10 <sup>-11</sup>
	3.7 × 10 <sup>10</sup>	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 <sup>-4</sup>	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

水蒸気改質反応用触媒の反応特性(受託研究)

**R100**

古紙配合率100%  
白色度70%再生紙を使用しています。