

## 問題5 水性ガスシフト反応

燃料電池は、副生成物による環境負荷の少ない化学反応によって直接電力を生み出すことができるため、よりクリーンなエネルギー生産手法として大きな期待が持たれている。特に水素燃料電池では、排出物は水だけである。

燃料電池を工業的な規模で用いるためには、燃料電池に供給する水素を生産し続ける必要がある。そのための手法の1つとして、熱した水蒸気による炭化水素の変換がある。しかし、この種の反応はしばしば  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  からなる混合生成物を与える。その上、 $\text{CO}$  は人の健康に害を及ぼすだけでなく燃料電池の活物質を劣化させてしまう。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  と表される水性ガスシフト(WGS: water-gas-shift)反応は可逆であり、有毒な  $\text{CO}$  を  $\text{CO}_2$  や有用な  $\text{H}_2$  に変換する1つの手段になる。この反応の効率は、用いる固体触媒に強く依存している。

5.1) ある工程では、大気圧下  $0^\circ\text{C}$  において  $\text{CO}$  と水蒸気の等モル混合物が触媒の入った WGS 反応器へ連続的に供給される。この触媒は 95.0% の効率で反応物を生成物へ変換し、また今回の条件では反応器内の反応は平衡に達しているものと仮定し、この反応の自由エネルギー変化を見積もれ。

5.2) 反応する分子に対して初めは広い触媒表面が存在し、反応が開始した後ただちに反応速度を測定したとする。下の表は、 $\text{CO}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の初期圧力を変えて測定した反応の初速度をまとめたものである。

実験	$P_{\text{CO}}, \text{atm}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{atm}$	$dP_{\text{H}_2}/dt, \text{atm s}^{-1}$
1	0.10	0.90	$4.0 \times 10^{-4}$
2	0.15	0.85	$5.6 \times 10^{-4}$
3	0.25	0.75	$8.2 \times 10^{-4}$
4	0.28	0.72	X

Xに当てはまる値を答えよ。

5.3) また、ある反応条件においては、水素の圧力が  $0.50 \text{ atm}$  のとき、 $-dP_{\text{H}_2}/dt = 3.0 \times 10^{-7} \text{ atm s}^{-1}$  であった。反応器内の  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  の圧力がそれぞれ  $0.14$ ,  $0.14$ ,

0.36, 0.36 atm であるとき、問題 5.1, 5.2 と本問で与えられた情報をもとに、水素の生成速度を見積もれ（有効数字 3 桁で答えよ）。

5.4) 問題 5.3 の条件におけるギブズ自由エネルギー変化を計算せよ。

5.5) 表面被覆率  $\theta$  は、特に固体表面上での反応における重要な速度論的パラメータである。これは表面上に吸着された分子数を表面上の全吸着サイト数で割った値として定義される。WGS 反応では、触媒表面に CO と H<sub>2</sub>O が吸着された後にカルボニル中間体が形成され、それが表面に結合した状態の CO<sub>2</sub> と H 原子に解離する。二酸化炭素が  $1.0 \times 10^{11}$  molecules s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> の速度で生成し、その速度定数が  $2.0 \times 10^{12}$  molecules s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> であるとき、中間体に対する  $\theta$  の値を求めよ。