酸化鉄系触媒によるアンモニアの低温酸化速度*

— 内部拡散抵抗について —

笠岡 成光**・藤井 禧伸**・森 鎌保 昌**

井村 隆信**・矢野 武夫**

1. 緒 言

多孔性固体触媒を使用する気・固接触反応では、触媒の活性や反応条件の相異によってのみならず、触媒の細孔直径の大きさ、その分布、さらに触媒粒径に対応する細孔の長さなどの細孔構造の相異によって、反応物あるいは生成物の細孔内における拡散抵抗が化学反応速度にかなりの影響を与える場合が多い^{1,5,6)}。著者らは NH_3 の低温酸化反応に対して使用した数種の共沈多孔性酸化鉄系触媒 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$) が、組成や粒径が同一であるとみなせる場合でも、触媒の原料鉄塩の種類などによって触媒の細孔構造が相異し、外部拡散がほとんど抵抗を示さないような反応条件下においても、触媒の種類によって総括反応速度はかなり相異し、かつ、触媒粒径の大小によってもそれぞれ反応速度が異なることを確認した。そこで、著者らは Wheeler^{5,6)} の理論に基づいて、触媒有効係数の決定法の検討を行ない、工学的に妥当と思われる結果を得たので報告する。

なお、有効係数に関する実験的検討は比較的少なく、最近、久保田、進藤ら^{2,3)} によって、 NH_3 合成の場合の鉄系触媒に関し、また、斎藤⁴⁾ によって液相反応の場合のイオン交換樹脂触媒に関し、行なわれているにすぎないようである。

2. 実験方法ならびに触媒有効係数の算出

2.1 触媒の調製

原料鉄塩は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ ($X=8\sim 10$) および $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の3種を使用した。調製はつぎのようにして行なった。たとえば、原料鉄塩に硝酸塩を使用した場合は、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の5% 混合水溶液 (Fe として 20g 相当量を含有) を 70°C に保ち、これに一方同温度に加温した 2.5% NH_4OH 水溶液の 10% 過剰量を強くかきまぜながら、瞬時に注加し、続いて共沈水酸化物を減圧ろ過し、蒸溜水 (30l) で過剰の NH_4OH および生成塩が除去されるまで十分に洗浄したものを 110°C で 25 時間空気乾燥し、さらに 550°C で 3 時間精製空気流中で煅焼した。同様に、同一条件下で 10 回調製したものを混合、粉碎、篩分けして所定の粒径のものを得た。また、他の鉄塩を使用した場合も全く同様にして調製した。これらの触媒の種類を Table 1 にそれらの物性ととも示した。すなわち、原料鉄塩、触媒粒径の異なる ($-10\sim +48$ Mesh, 95.4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3.3\% Bi}_2\text{O}_3\text{-1.3\% MnO}_2$ (Table 1 中, n, s, n' および n^*) および 90.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-6.3\% Bi}_2\text{O}_3\text{-3.2\% MnO}_2$ (Table 1 中, N, S および L) なる組成の各酸化鉄系触媒を調製した。

Table 1 Properties of catalyst studied

Catalyst symbol	Raw iron salt	Composition	$D_p \times 10^2$ [cm]	ρ_b [g/cm ³]	$Z \times 10$ [cm/0.4 g cata.]	V_g [cm ³ /g]	$S_g \times 10^{-4}$ [cm ² /g]	$r \times 10^4$ [cm]	θ [—]
n-1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	95.4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3.3\% Bi}_2\text{O}_3\text{-1.3\% MnO}_2$	10.01	1.447	3.52	0.204	29.5	138	0.49
n-2	"	"	7.11	1.406	3.62	0.212	29.5	144	0.50
n-3	"	"	5.03	1.389	3.72	0.220	29.5	149	0.51
n-4	"	"	3.56	1.358	3.76	0.228	29.2	156	0.52
s-1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	10.01	1.290	3.95	0.260	25.4	205	0.57
N-1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	90.5% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-6.3\% Bi}_2\text{O}_3\text{-3.2\% MnO}_2$	"	1.326	3.84	0.234	43.5	108	0.52
S-1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	"	"	1.255	4.06	0.275	36.9	149	0.60
L-1	FeCl_3	"	"	1.419	3.62	0.202	20.6	196	0.48
n*-1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	95.4% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3.3\% Bi}_2\text{O}_3\text{-1.3\% MnO}_2$	"	0.892	5.72	0.416	32.4	257	0.63
n'-1	"	"	"	1.467	3.47	0.183	12.7	288	0.46

n*: potassium hydroxide as precipitant

* 昭和 35 年 4 月化学工学協会第 25 年会および同年 11 月第 2 回反応工学シンポジウムにて講演発表 昭和 36 年 11 月 27 日受理

** 大阪府立大学工学部化学工学教室

Table 1 中、触媒 n^* は沈殿剤として NH_4OH の代りに KOH を使用した触媒であり、また、 n' は触媒 n を 350°C で 15% NH_3 -85% air 混合ガスで 8 時間前後処理した触媒である。なお、Table 1 中の触媒記号 1, 2, 3 および 4 はそれぞれ $-14/+20$, $-20/+28$, $-28/+35$ および $-35/+48$ Mesh の平均粒径の触媒を示し、Fig. 6 に記された O なる記号は $-10/+14$ Mesh ($D_{p0}=14.10 \times 10^{-2}\text{cm}$) のものを示す。

2.2 触媒物性の測定

CO_2 の等温 (-78°C) 吸着曲線から、B.E.T. 法によって触媒の全表面積 S_g を測定し、水銀-水置換法によって触媒の細孔平均容積 V_g 、さらに細孔平均半径 $r (=2V_g/S_g)$ および多孔率 θ などを概測し、これらの測定値を触媒充填密度 ρ_b (水銀置換による粒子間空隙率は $0.37 \sim 0.40$ であった)、触媒 0.4g 当りの層高 (充填量と充填密度より算出) とともに Table 1 に示した。

2.3 実験装置および反応条件

実験装置の略略を Fig. 1 に示した。すなわち、内径 1.0cm の円筒形硬質硝子反応管を使用し、入口反応ガス分圧を一定 (2.5% NH_3 -97.5% air) にし、触媒量 (0.2, 0.4 および 0.6g)、触媒粒径 ($3.56 \times 10^{-2} \sim 14.10 \times 10^{-2}\text{cm}$)、反応温度 ($180 \sim 340^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、触媒層下 0.3cm の位置の温度) ならびに反応ガス流速 ($75 \sim 600\text{cm}^3/\text{min}$ (0°C , 1atm)), 空塔基準平均速度 u : $1.6 \sim 12.4\text{cm}/\text{sec}$, $Re = D_p G / \mu$: $0.5 \sim 12.0$) を種々変化させて常圧定常状態における未変化の NH_3 量を分析して NH_3 の変換速度を算出した。すなわち、1N-KOH 水溶液に吸収された NH_3 の量 (キルダール法で蒸留放散させた NH_3 を H_2SO_4 水溶液に吸収させ、アルカリによる逆滴定によって定量) と 1N- H_2SO_4 吸収液に吸収した NH_3 の量の和より未変化の NH_3 の量を求めた。

なお Fig. 1 に示したように、各吸収前後の流量変化をそれぞれの流速計で測定し、生成ガスの成分を概測した。

2.4 有効係数の算出

触媒粒子を粒径 D_p の球形と仮定すると、一次反応の場合には、有効係数 η は次式で与えられる⁵⁾。

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (1)$$

ただし、

$$\phi = \frac{D_p}{6} \sqrt{\frac{k_o}{D_s}} \quad (2)$$

また、触媒粒子が粒径 D_p の球形で、かつ、細孔の形態を平均半径 r 、平均長さ L なる円筒形と仮定すると、一次反応の場合には、有効係数 η は次式のごとくなる⁶⁾。

Fig. 1 Flow sheet of experimental unit

$$\eta = \frac{1}{\phi} \tanh \phi \quad (3)$$

$$\text{ただし、} \phi = L \sqrt{\frac{2k_o}{rD_s}} = \frac{D_p}{3} \sqrt{\frac{k_o}{rD_s}} \quad (4)$$

つぎに、後述のように、酸化鉄系触媒による NH_3 の低温酸化速度は本反応条件下では一般に一次不可逆反応とみなせるので、著者らは上式の有効係数の概念を適用して、つぎに述べるような方法で各触媒の有効係数を算定した。すなわち、各触媒粒子を円筒形の細孔を有する球形と近似し、かつ、原料鉄塩、煅焼条件などが全く同一で、ただ粒径のみが異なる一連の触媒に対しては、Hougen ら¹⁾も述べているように、(2) 式および (4) 式の無次元モジュラス ϕ の関数である速度定数 (k_o および k_s)、有効拡散係数 D_s および細孔平均半径 r が外部の境界拡散抵抗の無視しうる条件下ではそれぞれ一定であると仮定すると、粒径のみ異なる各触媒に対するそれぞれの ϕ の比は粒径 D_p の比によって、また、反応速度 N の比は有効係数 η の比によって表わすことができる。すなわち、

$$\frac{\phi_0}{D_{p0}} = \frac{\phi_1}{D_{p1}} = \frac{\phi_2}{D_{p2}} = \dots = \frac{\phi_i}{D_{pi}} = \dots = \frac{\phi_j}{D_{pj}} \quad (5)$$

$$\frac{\phi_0}{D_{p0}} = \frac{N_1}{\eta_1} = \frac{N_2}{\eta_2} = \dots = \frac{N_i}{\eta_i} = \dots = \frac{N_j}{\eta_j} \quad (6)$$

ここで、たとえば、1 なる添字は粒径 D_{p1} ($=3.56 \times 10^{-2} \text{cm}$) の触媒に対する無次元モジュラスが ϕ_1 であり、また、反応速度が N_1 であることを示し、以下、Table 1 に示した触媒記号に対応するものである。

つぎに、たとえば、(7) 式のように、 α および β を

$$\left. \begin{aligned} \frac{N_3}{N_1} = \frac{\eta_3}{\eta_1} = \alpha \\ \frac{D_{p3}}{D_{p1}} = \frac{\phi_3}{\phi_1} = \beta \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

とれば、(5)~(7) 式の関係と (1) 式あるいは (3) 式から、それぞれ次式が導かれる。

Fig. 2 Effectiveness factor η as function of modulus ϕ , and relationships between modulus ϕ and ratio α of experimental reaction rates, uninfluenced by external diffusion (with respect to first-order reaction on spherical particle and cylindrical pore)

Fig. 3 Experimental curves for conversion f vs. catalyst mass-feed ratio W/F on several $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ catalysts

$$\begin{aligned} \alpha \beta^2 \tanh(3\beta\phi_1) \{3\phi_1 - \tanh(3\phi_1)\} \\ = \tanh(3\phi_1) \{3\beta\phi_1 - \tanh(3\beta\phi_1)\} \quad (8) \\ \alpha \beta \tanh(\phi_1) = \tanh(\beta\phi_1) \quad (9) \end{aligned}$$

したがって、実測値たとえば $\alpha = N_3/N_1$ および $\beta = D_{p3}/D_{p1}$ を (8) 式あるいは (9) 式に代入すれば、試算法によって ϕ_1 を求めることができ、 ϕ_1 がわかれば (1) 式あるいは (3) 式から η_1 を算出することができる。続いて、 η_1 がわかれば $\alpha = \eta_3/\eta_1$ から η_3 が求められ、さらに η_3 がわかれば、各粒径に対する反応速度たとえば N_2 および N_4 の値から (6) 式によって、 η_2 および η_4 なども算出することができる。

なお、(1) 式および (3) 式の η 対 ϕ の関係と、 β のおのおのの数値に対する (8) 式および (9) 式の α 対 ϕ の関係を数値計算した結果を Fig. 2 に示したが、これらの関係を用いれば直ちに有効係数 η を読みとることができる。

3. 実験結果およびその考察

3.1 1 次反応の決定

実験結果の総括を Fig. 3~Fig. 5 に示した。すなわち、Fig. 3 から、まず、同一組成でかつ同一粒径 (D_{p1}) の触媒に対しても、ただ、原料鉄塩の種類が相異なるだけで、総括反応速度は著しく相異することが知られる。Fig. 4 は流体線速度の反応速度に対する影響を示したものであるが、反応ガス流速 F の小さい場合すなわち W/F が大きい範囲においては、触媒量の異なるほど外部拡散抵抗も大きくなり、かつ、いわゆる活性が大である触媒ほど、同一反応条件下においても、外部拡散抵抗が顕著になる。一方、流速 F が大きく W/F が小さい範囲

Fig. 4 Effect of gas linear velocity on conversion

Fig. 5 First-order (pseudo) reaction plot

においては、触媒量にほとんど関係なく W/F の一定値においては、変換率 f は一定値を示す。すなわち W/F に関係なく反応速度はほとんど不変になり、外部拡散抵抗がほぼ無視しうる状態となる。そこで、以上のように、外部拡散抵抗の無視しうる反応域における速度曲線（たとえば、Fig. 4）は Fig. 5 に示したように、(10) 式をほぼ満足するので、

$$-\ln(1-f) = k_{\text{exp}} \cdot \frac{p_a}{p_b} \cdot \frac{W}{F} \quad (10)$$

NH_3 に関し、一次反応であることがわかる。なお、本反応条件下では、 NO 、 NO_2 などの生成はほとんど認められず、したがって、 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2\text{O} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$ が主反応であることが認められた。

3.2 有効係数の検討

実験に使用した触媒の粒径すなわち D_{p0} 、 D_{p1} 、 D_{p2} 、 D_{p3} および D_{p4} について、粒径比の組合わせは種々あるが、その値は結局近似的に $D_{p_j}/D_{p_i} = \beta = 0.25, 0.35, 0.50$ および 0.70 である。

そこでまず、 $N_3/N_1 = \alpha$ および $D_{p3}/D_{p1} = \beta = 0.50$ を基準として (9) 式 (Fig. 2) から求めた ϕ_1 の値を (3) 式 (Fig. 2) に代入して η_1 を求め、さらに (6) 式の関係から、それぞれの有効係数 (η_0, η_2, η_3 および η_4) と、同様に $N_4/N_2 = \alpha$ および $D_{p4}/D_{p2} = \beta = 0.50$ を基準として、まず η_2 を求め、これから得たそれぞれの有効係数 (η_0, η_1, η_3 および η_4) とを比較すると、 η_1 を基準とする前者の有効係数の値は、 η_2 を基準とする後者の方法で得た有効係数の値よりも一般に、最大 0.05 程度大きい値を与えただけでかなりよく近似する結果を得た。これらの両者の方法で得た有効係数の平均値と粒径との関係を示したものが Fig. 6 である。すなわち本反応条件下に使用した各触媒の有効係数は粒径によってのみならず、触媒組成や粒径が近似的に同一とみなせる触媒系に対しても、触媒の原料鉄塩や沈殿剤の相異によって、同一反応

Fig. 6 Effectiveness factor of several $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ catalysts in ammonia-air reaction system

条件下においてもかなり著しく相異することがわかる。

さて Table 1 に示した触媒 ($n=1\sim 4$) の粒径の異なる場合の物性から推定されるように、表面積 S_g はほとんど一致し、かつ細孔平均容積 V_g ($0.216 \pm 0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$) および細孔平均半径 r ($147 \pm 9 \text{ \AA}$) などよく近似した値を得たので、(2) 式あるいは (4) 式における速度定数、細孔平均半径および有効拡散係数は触媒粒径の大小に関係なく、一定とみなして (5) 式に示したように、 ϕ の比を粒径 D_p の比で近似しても妥当のようである。そこでさらに、上述の $\beta = 0.50$ の場合の結果の精度を確認するために、 $\beta = 0.50$ 以外の粒径比をも基準にして求めたそれぞれの有効係数の値を比較し、(8) 式および (1) 式から求めた結果とともに、その一例を Table 2 に示したが、いずれの場合についてほぼ ± 0.05 以内でよく近似することがわかる。

なおまた、一次反応において、外部拡散抵抗の無視しうる場合の実験的速度定数 k_{exp} と内部拡散抵抗をも無視しうる場合の真の速度定数 k_i との間関係は定義によって次式で与えられる。

$$N = k_{\text{exp}} \cdot p_a = \eta k_i p_a \quad (11)$$

したがって、(10) 式 (Fig. 5) から求めた k_{exp} に対して、算出した η の値が 0.95 以上の場合には、実測 k_{exp} そのままの値を、また、 η の値が 0.95 以下の場合には k_{exp}/η と補正を行ない、この比を真の速度定数 k_i とし、Arrhenius プロット [$k_{\text{exp}} = A \exp(-E/RT)$ あるいは $k_{\text{exp}}/\eta = A \exp(-E/RT)$] を行なうと一般に、高温域を除いては、触媒量や粒径の大小に関係なく Fig. 7 に示したようなほぼ平行な直線群が各酸化鉄系触媒に対して得られ、活性化エネルギー E は Table 3 に示した

Table 2 Comparison of effectiveness factor e. g., η_1 obtained from every ratio of particle diameters using Eqs. (1), (8) and Eqs. (3), (9)

Catalyst symbol	reaction temp. °C	α, ϕ_1 from Eq. (8), η_1 from Eq. (1)								
		$\alpha=N_2/N_1, \beta=0.70$			$\alpha=N_2/N_1, \beta=0.50$			$\alpha=N_4/N_1, \beta=0.35$		
		α	ϕ_1	η_1	α	ϕ_1	η_1	α	ϕ_1	η_1
N	180	1.13	0.79	0.745	1.17	0.68	0.795	1.24	0.74	0.772
N	200	1.18	1.00	0.670	1.32	1.04	0.656	1.43	1.07	0.645
n	275	1.25	1.22	0.542	1.46	1.42	0.540	1.70	1.56	0.507

Catalyst symbol	reaction temp. °C	α, ϕ_1 from Eq. (9), η_1 from Eq. (3)								
		$\alpha=N_2/N_1, \beta=0.70$			$\alpha=N_3/N_1, \beta=0.50$			$\alpha=N_4/N_1, \beta=0.35$		
		α	ϕ_1	η_1	α	ϕ_1	η_1	α	ϕ_1	η_1
N	180	1.13	0.98	0.766	1.17	0.88	0.803	1.24	0.96	0.776
N	200	1.18	1.23	0.687	1.32	1.29	0.667	1.43	1.34	0.652
n	275	1.25	1.59	0.578	1.46	1.65	0.564	1.70	1.83	0.519

Fig. 7 Effect of reaction temperature on rate constant corrected by effectiveness factor (Arrhenius plot)

ように 18.0 ± 1.4 kcal/mole の範囲で近似する結果が得られた。

以上の事実から、細孔内における有効拡散係数 D_e を精度よく実測することに難点がある現況においては、むしろ、上述のように、反応速度の比 (α) および粒径の比 (β) から有効係数を算出する方法は、実験的にも簡易であり工学的には妥当のように思われる。

3.3 細孔構造と反応速度

Table 1 に示した各触媒の表面積と Fig. 7 に示した速度定数を対比すると、一般に表面積の大きい触媒ほど速度定数は大きくなってはいるが、表面積はそれぞれ 28.0 ± 15.0 m²/g の範囲にあり、このようなわずかの差異に対して速度定数は著しく相異していることがわかる。したがって、本反応系においても、総括的にはやはり、触媒の原料鉄塩の種類、助触媒の添加量、沈殿剤の種類などによって触媒単位表面積当りの本質的な触媒活性が相異なるものと推定される。しかしながら、95.4%

Table 3 Activation energy

No.	Catalyst symbol	E [kcal/mole]	A × 10 ⁻⁷ [1/sec]
1	N	16.6	30.6
2	S	18.5	81.3
3	L	18.8	35.5
4	n*	17.6	10.1
5	n	18.0	7.6
6	s	19.4	16.2
7	n'	17.3	2.5
8	n'	18.2	2.7

NH₃-air system except No.7 (NH₃-O₂)

Fe₂O₃ 系の同一組成の触媒において、300°C における見掛けの総括反応速度は、Fig. 3 からわかるように、Fe₂(SO₄)₃ から調製した触媒 (s-1) の方が Fe(NO₃)₃ から調製した触媒 (n-1) よりも大であるが、Fig. 8 からわかるように、真の速度定数は触媒 (n) の方が触媒 (s) よりも大となっている。一方、両触媒の表面積や細孔平均半径などの物性を比較すると、表面積はむしろ触媒 (s-1) の方が小さいにもかかわらず、細孔半径が大きいために内部拡散が触媒 (n-1) よりも容易となり、ある範囲内の粒径ならびに反応温度によって、内部拡散抵抗に大小を生じ、真の反応速度が大である触媒よりも、見掛けの反応速度は反応条件によって大きくなることを示すものであらうと思われる。このことは、活性比較に対して有効係数ならびに測定反応温度を考慮しなければならないという示唆を与えるものである。

4. 結 言

気・固接触反応における内部拡散抵抗の影響を追究するために、数種の多孔性の α -Fe₂O₃-Bi₂O₃-MnO₂ を共沈法で調製し、これらの触媒を使用して NH₃ の低温酸化速度の測定を行ない、触媒有効係数の決定法を Wheeler の理論に基づいて検討し、一次反応系に対しては、

粒径のみ異なる一連の触媒系における外部拡散抵抗の無視しうる場合の反応速度の比と触媒粒径の比とから、(1)式と(8)式あるいは(3)式と(9)式のいずれによってもかなり精度よく有効係数を求めることを知った。

一方、触媒の表面積、細孔容積、細孔平均半径などの諸物性の測定を行ない、触媒が同一組成になるように調製しても、原料塩の種類や沈殿剤などの相異によって、これらの物性すなわち細孔構造がかなり変化を示し、反応温度によっては、総括反応速度にかなりの影響を与えたので、気・固接触反応における速度の解析とかスケールアップの問題に対しては触媒の固有の活性と細孔構造に基づく触媒有効係数との関連性についても大いに考慮を払う必要があるという結論を得た。

Nomenclature

A : frequency factor in Arrhenius equation	[1/sec]
D_e : effective diffusion coefficient in pore of catalyst	[cm ² /sec]
D_p : average diameter of catalyst particles	[cm]
E : energy of activation in Arrhenius equation	[cal/mole]
F : feed velocity	[g/sec]
f : fraction of ammonia converted	[—]
G : mass velocity of feed	[g/cm ² ·sec]
k_{exp} : experimental (pseudo) first-order reaction rate constant	[1/sec]
k_s : intrinsic reaction rate per unit internal surface area	[cm/sec]
k_t : true first-order reaction rate constant	[1/sec]
k_v : true reaction rate constant per unit volume of catalyst	[1/sec]

k_p : equilibrium constant for reaction	[—]
L : average length of pores	[cm]
N : experimental reaction rate uninfluenced by external diffusion	
p_a : partial pressure of reactant A	[atm]
r : average radius of pores	[cm]
S_g : total surface area per unit mass of catalyst	[cm ² /g]
V_g : pore volume per unit mass of catalyst	[cm ³ /g]
W : mass of catalyst	[g]
Z : height of catalyst bed	[cm]
α : ratios of experimental reaction rates uninfluenced by external diffusion	[—]
β : ratios of catalyst particle diameters	[—]
η : effectiveness factor of internal surface area of catalyst	[—]
θ : void fraction within catalyst particle	[—]
μ : viscosity of feed	[g/cm·sec]
ρ_b : apparent density of catalyst packed	[g/cm ³]
ρ_g : average density of feed	[g/cm ³]
ϕ : dimensionless modulus	[—]

Literature cited

- 1) Hougen, O. A. and Watson, K. M. : "Chemical Process Principles" Part 3, p. 995 (John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1950)
- 2) Kubota, H. and Shindo, M. : *Chem. Eng. (Japan)*, 20, 11 (1956)
- 3) Kubota, H., Shindo, M., Akihata, T. and Lin, A. : *ibid.*, 23, 284 (1959)
- 4) Saito, H. : *Kogyo Kagaku Zasshi (Japan)*, 64, 1738 (1961)
- 5) Wheeler, A. : "Catalysis" edited by Emmett, P. H. Vol. 2, p. 105 (Reinhold Publ. Co., N. Y., 1955)
- 6) Wheeler, A. : "Advances in Catalysis" Vol. 3, 250 (Academic Press Inc., N. Y., 1950)

Kinetics for Low-Temperature Catalytic Oxidation of Ammonia with Ferric-Oxide System

— On the Resistance of Internal Diffusion —

S. Kasaoka,* Y. Fujii,* Y. Morikama,*
T. Imura* and T. Yano*

In chemical reactions occurring within porous solid catalyst, the rates are affected not only by intrinsic catalytic activities, but also by the resistance of internal diffusion due to pore structures.

* University of Osaka Prefecture, Sakai City, Osaka

Therefore, in the analysis of true kinetics, the decision of effective particle diameter or the estimation of catalytic activity, effectiveness factor for each catalyst should be predicted.

From this point of view, kinetics for low-temperature oxidation of ammonia with air in an isothermal flow system (inside diameter of reactor: 1.0cm) involving fixed bed of several coprecipitated porous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ catalysts (calcined at 550°C) were investigated at atmospheric pressure in steady state under the following experimental conditions: reaction temperature 180 to 340°C , mass of catalyst 0.2 to 0.6g, average particle diameter 3.56×10^{-2} to $14.10 \times 10^{-2}\text{cm}$, partial pressure of ammonia 0.25atm. and feed velocity 1.6 to 12.4cm/sec.

The experimental reaction rates under the resistance of negligible external diffusion were determined, and on the basis of Wheeler's theory^{5,6)} the calculation methods of effectiveness factor were examined.

On the other hand, the physical properties of internal surface area, pore volume, average pore diameter, etc. as shown in Table 1 were measured by means of the B.E.T. and mercury-water displacement methods, and then the effects of pore structures on reaction rates were examined.

In this way, the effectiveness factor for each catalyst was estimated with considerable precision as mentioned below.

Since, the experimental results generally gave a first-order irreversible reaction with respect to ammonia (it was confirmed that under conditions described above, principal reaction was a conversion to nitrous oxide), effectiveness factor can be expressed by a function of a dimensionless modulus ϕ as given by Eq. (1) for a single spherical particle⁵⁾ or by Eq. (3) for a single cylindrical pore⁶⁾.

When the catalysts with different particle diameters were employed, the ratio of moduli ϕ became equal to the ratio of particle diameters as given by Eq. (5), for in Eq. (2) or (4), rate constant, pore radius and effective diffusion coefficient could be assumed to be approximately constant in the same catalysts, which was experimentally confirmed from the physical properties as shown in Table 1. The ratio of experimental rates (N) uninfluenced by external diffusion was equal to the ratio of effectiveness factor as given by Eq. (6).

Accordingly, by introducing $\eta_3/\eta_1 = N_3/N_1 = \alpha$ and $\phi_3/\phi_1 = D_{p3}/D_{p1} = \beta$, the correlations given by Eqs. (8) and (9) were derived from Eqs. (1) and (3), respectively.

Now that the relationships between different particle diameters of catalysts employed were approximately $D_{p3}/D_{p1} = \beta = 0.25, 0.35, 0.50$ and 0.70 , effectiveness factor could be easily evaluated from either the curves for Eqs. (1) and (8) or those for Eqs. (3) and (9), as given in Fig. 2.

Both effectiveness factors obtained from Eqs. (1) and (3) lay very close to each other, though the one obtained from the former equation was a little lower than that given by the latter, as shown in Table 3.

Comparison of effectiveness factors obtained from $\eta_3/\eta_1 = N_3/N_1 = \alpha$ and $\phi_3/\phi_1 = D_{p3}/D_{p1} = \beta$ proved that they held good for each particle. For example, each effectiveness factor η_1 showed good agreement within ± 0.05 as shown in Table 3.

Furthermore, the rate constants (k_i) corrected by means of experimental rate constants (k_{exp}) unaffected by external diffusion, when divided by effectiveness factors, were found to serve as a nearly linear function of the reciprocal absolute temperature as shown in Fig. 7.

These experimental facts indicated that the effectiveness factor thus estimated were very reliable.

On the other hand, in several catalysts of the same composition and calcination, only the difference in raw iron salts or precipitant was found to lead to the variations of pore structures as shown in Table 1.

Thus, it was deduced that the rate-controlling of the surface reaction or internal diffusion might be dependent on pore structures as well as on intrinsic catalytic activity.