任意の反応次数に対する触媒層総括有効係数*

後 藤 繁 雄**・森 田 徳 義**

名古屋大学工学部 化学工学科

緒 言

多孔質固体触媒粒子による触媒反応の総括反応速度を定量的に取扱うための触媒有効係数は、反応速度式の型および触媒粒子の形状にかかわらず一般的に表わされる変形 Thiele modulus の導入によってその価値を高めた。反応速度式の型については、Bischoff²⁾ が任意次数および吸着を考慮に入れた反応速度式に対し、有効拡散係数が濃度によって変化するときを含めて、一般化 Thiele modulus を導入して触媒有効係数を計算し、その関係が狭い範囲内に入る線図によって表わされることを示した。また、触媒形状については、Aris¹⁾ が触媒容積と反応流体にさらされた触媒外表面積との比を代表長さとする Thiele modulus を使えば、球、平板、円柱触媒の有効係数がほぼ同一の関係で表わされることを示した。笠岡⁴⁾ はリング状触媒、その他の各種形状について検討した。

以上の取扱い、触媒層の観点からは局所的なものであり、触媒有効係数は位置によって変化するのが普通である。そこで、層全体を考えた触媒層総括有効係数を先に導入した³⁾。これを求めるには局所触媒有効係数を知りそれを積分する必要があるが、一般には計算が面倒であり触媒層総括有効係数を導入した意義を失う恐れがある。そこで、本報では触媒粒子外表面での境界の影響が無視でき、触媒層は等温栓流の場合について、触媒層総括有効係数を求めるための一般化 Thiele modulus を導入し、それを使って代表的な反応系での線図を作製した。

1. 触媒層に対する一般化

Thiele modulus の誘導

まず、Eq.(1) で定義される単一粒子での触媒有効係数 E_{fb} については、前述の Bischoff²⁾ および Aris¹⁾ の結果を参照して、有効拡散係数が反応物濃度の関数として変化するときを考慮した触媒粒子に対する一般化

Thiele modulus $\hat{m}_b$ を Eq.(2) で定義する。

$$E_{fb} = \frac{\int_0^{C_b} R(C) dV / V_p R(C_b)}{\int_0^{C_b} R(C) dV / V_p R(C_b)} \quad (1)$$

$$\hat{m}_b = \frac{3V_p}{A_p} \frac{R(C_b)}{\sqrt{2}} \left[\int_0^{C_b} D_e(C) R(C) dC \right]^{-1/2} \quad (2)$$

この $\hat{m}_b$ を用いれば、境界の影響が無視できる等温の単一触媒粒子での任意の形式の反応についてつぎの両極限が成立する。

$$\hat{m}_b \rightarrow 0 \text{ のとき } E_{fb} = 1 \quad (3)$$

$$\hat{m}_b \rightarrow \infty \text{ のとき } E_{fb} = 3/\hat{m}_b \quad (4)$$

触媒層全体を考えると、Eq.(2) の $\hat{m}_b$ は一般には各位置での流体本体濃度 C_b 、従って反応率 X_A で変化するから、その関数関係を Eq.(5) とする。

$$\hat{m}_b = [\hat{m}_b]_0 f(X_A) \quad (5)$$

$f(X_A)$ は $X_A=0$ のとき 1 となるような関数であり、 $[\hat{m}_b]_0$ はそのときの $\hat{m}_b$ の値である。

前報³⁾ と同様に、流体本体は等温栓流の反応器の触媒層総括有効係数 $[E_{fb}]_{\text{overall}}$ を Eq.(6) で定義する。

$$[E_{fb}]_{\text{overall}} = \frac{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{R(X_A)}}{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{E_{fb} R(X_A)}} \quad (6)$$

$\hat{m}_b \rightarrow \infty$ のときには、Eq.(6) は Eqs.(4), (5) を用いてつぎの式となる。

$$[E_{fb}]_{\text{overall}} = \frac{3}{[\hat{m}_b]_0} \left[\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{R(X_A)} \middle/ \int_0^{X_A} \frac{f(X_A)}{R(X_A)} dX_A \right] \quad (7)$$

ゆえに、触媒層に対する一般化 Thiele modulus M を

$$M = [\hat{m}_b]_0 \left[\int_0^{X_A} \frac{f(X_A)}{R(X_A)} dX_A \middle/ \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{R(X_A)} \right] \quad (8)$$

で定義する。Eq.(8) の右辺の角括弧内は 0 でないから、 $M \rightarrow \infty$ のとき $\hat{m}_b \rightarrow \infty$ となり、つぎの関係が成立する。

$$M \rightarrow \infty \text{ のとき, } [E_{fb}]_{\text{overall}} = 3/M \quad (9)$$

また、 $M \rightarrow 0$ のとき $\hat{m}_b \rightarrow 0$ となり、Eq.(3) より常に $E_{fb} = 1$ であるから、

$$M \rightarrow 0 \text{ のとき, } [E_{fb}]_{\text{overall}} = 1 \quad (10)$$

である。このようにして誘導した M を用いれば、Eqs.(9), (10) の両極限では反応速度式の型および触媒形状の種類によらず $[E_{fb}]_{\text{overall}}$ vs. M の関係は同一となり、その中間領域でも狭い誤差範囲内で同一関係により表わされることが期待できる。これを n 次反応を例とし

* <Overall Effectiveness Factor of Catalyst Bed for General Order of Reaction>

Received on September 21, 1968

** Shigeo Goto, Noriyoshi Morita (Dept. of Chem. Eng. Nagoya Univ., Nagoya)

Table 1 Expressions to E_{fb} and $[E_{fb}]_{overall}$

n	shape	$\hat{m}_b$	E_{fb}	M	$[E_{fb}]_{overall}$
0	sphere	$\frac{R}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{k}{D_c C_0}} (1-X_A)^{-1/2}$	$\begin{cases} 1 \text{ at } \hat{m}_b \leq \sqrt{3} \\ ** \ 1-r_s \text{ at } \hat{m}_b > \sqrt{3} \end{cases}$	$[\hat{m}_b]_0 \frac{2(1-\sqrt{1-X_A})}{X_A}$	numerical solution
0	plate	$\frac{3L}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{k}{D_c C_0}} (1-X_A)^{-1/2}$	$\begin{cases} 1 \text{ at } \hat{m}_b \leq 3 \\ 3/\hat{m}_b \text{ at } \hat{m}_b > 3 \end{cases}$	$[\hat{m}_b]_0 \frac{2(1-\sqrt{1-X_A})}{X_A}$	$\begin{cases} *1 \text{ at } [\hat{m}_b]_0 \leq 3, X_A < X_{A,c} \\ *X_A/[X_{A,c} + 2(\sqrt{1-X_{A,c}} - \sqrt{1-X_A})] \\ \text{at } [\hat{m}_b]_0 \leq 3, X_A > X_{A,c} \\ 3/M \text{ at } [\hat{m}_b]_0 > 3 \end{cases}$
1	sphere	$R \sqrt{\frac{k}{D_c}}$	$\frac{3}{\hat{m}_b} \left(\frac{1}{\tanh \hat{m}_b} - \frac{1}{\hat{m}_b} \right)$	$[\hat{m}_b]_0$	$\frac{3}{M} \left(\frac{1}{\tanh M} - \frac{1}{M} \right)$
1	plate	$3L \sqrt{\frac{k}{D_c}}$	$\frac{3}{\hat{m}_b} \tanh \left(\frac{\hat{m}_b}{3} \right)$	$[\hat{m}_b]_0$	$\frac{3}{M} \tanh \left(\frac{M}{3} \right)$
2	sphere	$R \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{k C_0}{D_c}} (1-X_A)^{1/2}$	numerical solution	$[\hat{m}_b]_0 \frac{2(1-X_A)}{X_A} \left(\frac{1}{\sqrt{1-X_A}} - 1 \right)$	numerical solution
2	plate	$3L \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{k C_0}{D_c}} (1-X_A)^{1/2}$	*** $\frac{3}{\hat{m}_b} \sqrt{1-y_0^3}$	$[\hat{m}_b]_0 \frac{2(1-X_A)}{X_A} \left(\frac{1}{\sqrt{1-X_A}} - 1 \right)$	numerical solution

* $X_{A,c} = 1 - [\hat{m}_b]_0^2/9$ ** $\hat{m}_b^2 = 1.5/[(1-r_s)(0.5(1+r_s)-r_s^2)]$ *** $\hat{m}_b = \frac{9}{2} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{F(\phi, k)}{\sqrt{y_0}}, \sin \phi = \frac{\sqrt{4\sqrt{3}(1/y_0-1)}}{\sqrt{3-1+(1/y_0)}}, k = \sin 15^\circ, F(\phi, k)$: elliptic integral of the first kind

Fig. 1 Overall effectiveness factor of catalyst bed for zero order reaction and spherical catalyst

て以下に示す。

2. n 次反応に対する $[E_{fb}]_{overall}$ モル数変化のない n 次式とすると、

$$R = kC^n = kC_0^n(1-X_A)^n \quad (11)$$

さらに、 D_c は濃度に依存しないとして、Eq.(2) から、

$$\hat{m}_b = \frac{3V_p}{A_p} \left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{kC_0^{n-1}(1-X_A)^{n-1}}{D_c}} \\ = [\hat{m}_b]_0 (1-X_A)^{(n-1)/2} \quad (12)$$

従って、

$$f(X_A) = (1-X_A)^{(n-1)/2} \quad (13)$$

 $n \neq 1$ のときには、Eq.(11)、Eq.(13) より M はつぎの式となる。

$$M = [\hat{m}_b]_0 \frac{2[(1-X_{A,f})^{(n-1)/2} - 1]}{[(1-X_{A,f})^{1-n} - 1]} \quad (14)$$

$n=1$ のときには $f(X_A)=1$ であり、 $\hat{m}_b$ は良く知られているように濃度に無関係で $M=[\hat{m}_b]_0$ となる。従って、有効係数も反応率に無関係に一定値である。

代表的な反応系について $[E_{fb}]_{overall}$ vs. M の関係を比較するために、0, 1, 2 次反応、球、平板触媒の 6 種の系についての $\hat{m}_b$, E_{fb} , M , $[E_{fb}]_{overall}$ を Table 1 に、計算結果を Figs. 1~4 に示した。解析解が得られない積分は、Simpson 1/3 則で X_A のきざみを 0.01 として NEAC 2203 デジタル計算機

により求めた。

Fig. 1 の実線は 0 次、球形のときの $[E_{fb}]_{overall}$ vs. M である。 $M=1 \sim 3$ 付近で反応率 $X_{A,f}$ による影響がわずかに表われているが、ほとんど重なった線で表わされる。鎖線は後述の説明のために示した 1 次、球形のときの関係である。Fig. 2 は、Fig. 1 と比較のために 0 次、球形のときの $[E_{fb}]_{overall}$ を $[\hat{m}_b]_0$ に対してプロットしたものである。 $[\hat{m}_b]_0$ を使ったのでは、反応率 $X_{A,f}$ のいかんによって著しく変化することがわかる。

Fig. 3 の実線は、0 次、平板のときであり、Fig. 1 と同様な傾向が存在する。

Fig. 4 は、1, 2 次で球、平板のそれぞれの場合の $[E_{fb}]_{overall}$ vs. M である。1 次反応に対しては $X_{A,f}$ に無関係に 1 本の線で表わされるが、2 次反応に対しても

$X_{A,f}=0\sim 0.9$ の範囲ではほとんど1本の線で表わされる。図には示されていないが、2次のときには M の中間領域において $X_{A,f}$ の大きくなるにつれて $[E_{fb}]_{\text{overall}}$ の値がわずかに小さくなる。

3. 考 察

3・1 触媒層総括有効係数の近似解

Figs. 1, 3 の実線と鎖線および Fig. 4 を比較すれば明らかなように、触媒層総括有効係数の計算には一般化 Thiele modulus M を使い、1次、球形のときの触媒粒子の有効係数に対するつぎの式で近似することができる。

$$[E_{fb}]_{\text{overall}} = \frac{3}{M} \left\{ \frac{1}{\tanh M} - \frac{1}{M} \right\} \quad (15)$$

これによって求めた近似的な $[E_{fb}]_{\text{overall}}$ と厳密解との誤差は、 M の中間領域で生じ、0~2次、球、平板触媒の反応系に対して出口反応率 $X_{A,f}=0\sim 0.9$ の範囲で最大34%である。

M は Eq.(8) で計算する必要がある、反応速度式 R あるいは Eq.(5) の $f(X_A)$ が複雑な関数型のときには数値積分によらなければならない。しかし、そのときでも Eq.(6) を直接計算するよりは、はるかに簡単に $[E_{fb}]_{\text{overall}}$ が得られる。

3・2 触媒粒子内の物質移動抵抗が無視できる判定基準

単一触媒粒子あるいは微分反応器のときには、実験的に求まる見かけの反応速度 R_{obs} から Weisz ら⁵⁾ が導いたつぎの式より判定できる。

$$\left(\frac{3V_p}{A_p} \right)^2 \frac{R_{\text{obs}}}{D_c C_b} < 0.3 \sim 6 \quad (16)$$

しかし、積分反応器のときは R_{obs} が直接には計算できないため Eq.(16) をそのまま適用することはできない。そこで、触媒層総括有効係数を用いてつぎの式を導く。

n 次式のとき ($n \neq 1$),

$$M^2 [E_{fb}]_{\text{overall}} = \left(\frac{3V_p}{A_p} \right)^2 \left(\frac{n+1}{n-1} \right) \frac{F_A \rho_p}{D_c C_b W} \cdot \frac{2\{(1-X_{A,f})^{(1-n)/2} - 1\}^2}{[(1-X_{A,f})^{1-n} - 1]} \quad (17)$$

Fig. 2 Overall effectiveness factor of catalyst bed for zero order reaction and spherical catalyst

Fig. 3 Overall effectiveness factor of catalyst bed for zero order reaction and plate catalyst

Fig. 4 Overall effectiveness factor of catalyst bed for first, second order reaction and plate, spherical catalyst

Fig. 5 Criterion for independence of the catalyst bed to the resistance to diffusion in catalyst particles

1 次式のとき,

$$M^2[E_{fb}]_{\text{overall}} = \left(\frac{3V_p}{A_p} \right)^2 \frac{F_A \rho_p}{D_e C_o W} [-\ln(1 - X_{A,f})] \quad (18)$$

$[E_{fb}]_{\text{overall}} = 0.95$ となる $M^2[E_{fb}]_{\text{overall}}$ vs. $X_{A,f}$ を種々の反応系について Fig. 5 に示した。 $M^2[E_{fb}]_{\text{overall}}$ がこの図の線より下の値のときに粒子内物質移動抵抗が無視できる。この図より大体つぎの式を満足すれば良いことがわかる。

$$M^2[E_{fb}]_{\text{overall}} < 0.5 \sim 10 \quad (19)$$

結 言

触媒粒子外表面の境膜の影響が無視でき、触媒層は等温径流であるときの触媒層総括有効係数の一般的表示式を導いた。その結果、Eq.(8) の Thiele modulus M を用い Eq.(15) で計算すれば、反応速度式の型、触媒形状の種類にかかわらず近似解が得られることがわかった。さらに、触媒層全体の観点から触媒粒子内の物質移動抵抗が無視できる判定基準を得た。

Nomenclature

A_p	= external diffusive surface area of catalyst particle	[cm ² -cat]
C	= concentration of key component	[gmol/cm ³ -fluid]
D_e	= effective diffusivity of key component in catalyst	[cm ² -fluid/sec-cm-cat]
E_{fb}	= effectiveness factor of catalyst particle given by Eq.(1)	[-]
$[E_{fb}]_{\text{overall}}$	= overall effectiveness factor of catalyst bed given by Eq.(6)	[-]
F_A	= feed rate of component A	[gmol/sec]
$f(X_A)$	= function to modify Thiele modulus as given by Eq.(5)	[-]
k	= rate constant	[gmol/sec-cm ³ -cat-(gmol/cm ³ -fluid) ⁿ]
L	= half thickness of plate catalyst	[cm-cat]
M	= generalized Thiele modulus for catalyst bed given by Eq.(8)	[-]

$\hat{m}_b$	= generalized Thiele modulus for catalyst particle given by Eq.(2)	[-]
n	= order of reaction	[-]
R	= radius of spherical catalyst	[cm-cat]
$\mathcal{R}$	= reaction rate of key component	[gmol/sec-cm ³ -cat]
V_p	= apparent volume of catalyst particle	[cm ³ -cat]
X_A	= conversion of component A	[-]
$X_{A,f}$	= conversion of component A at the outlet of catalyst bed	[-]
W	= weight of catalyst	[g-cat]
ρ_p	= apparent density of catalyst particle	[g-cat/cm ³ -cat]

Suffixes

b	= values in bulk fluid
o	= values in feed

Literature cited

- 1) Aris, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 262 (1957)
- 2) Bischoff, K.B.: *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 351 (1965)
- 3) Goto, S., M. Asai, N. Morita: *Kagaku Kôgaku*, **32**, 1094 (1968)
- 4) Kasaoka, S., Y. Sakata: *Kagaku Kôgaku (Chem. Eng., Japan)*, **30**, 650 (1966)
- 5) Weisz, P.B., C.D. Prater: "Advances in Catalysis", Vol. V., p. 144, Academic Press (1954)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

液液平衡における相関関係と三成分液液平衡値の予知法 (中村昭一, 化学工学, 33, 349~352 (1969)) 三成分液液平衡値を直線で表示するための相関方法が Bachman らによって提案されてきた。それらの方法においては、ある相の中の一成分の組成を与えることによって他相の中の一成分の組成を予知することは可能であるが、その他の成分との関係が関連づけられていないのでこれらの相関方法のみによって全成分を予知することはできなく、測定によって他の成分との関係を求めるか、あるいは溶解度曲線との併用が必要であった。著者は

$$\log \frac{X_c}{Y_c} \text{ vs. } \log \frac{X_c}{1-X_c}$$

をもってプロットするとき、多くの液液平衡値が直線で表わされることを見出した。したがって著者の相関関係と Bachman らの相関関係を併用することにより、特に溶解度曲線との併用や、各相関法間における成分の関係を測定によって求めることなく、2組ないし数組の液液平衡値より全ての液液平衡値を容易に予知することができる。

アルコール類と水よりなる三成分系気液平衡について (越智健二・小島和夫, 化学工学, 33, 352~357 (1969)) アルコール類と水よりなる三成分系、メタノール~*n*-プロパノール~水系、メタノール~*n*-イソプロパノール~水系、エタノール~*n*-プロパノール~水系の 760 mmHg における気液平衡を測定した。実測値にもとづいて三成分系の *Q* 関数を検討し、三成分系の *Q* 関数が、理想系であるアルコール~アルコール二成分系を除いた二つのアルコール~水二成分系の *Q* 関数だけで表わされ、二成分系データだけから三成分系気液平衡が求められることを確かめた。

スプレーの粒径分布 (松本史朗・高島洋一, 化学工学, 33, 357~361 (1969)) スプレィノズル先端で形成される薄膜の微粒化過程をランダム・ウォークモデルから考察し、生成される液滴の粒径分布が対数正規分布となることを示した。さらに最大粒径を考え、反射壁のあるランダム・ウォークを用いて対数正規分布を補正すれば、実測値とよい一致を示すことが判った。平均粒径は、最大粒径と対数標準偏差とから容易に計算できる。

火災の安定限界—吹き消え— (城塚正・酒井清孝・又木登司, 化学工学, 33, 361~368 (1969)) 火災の安定性、特に吹き消えに対して現象論的考察を行ない、吹き消えの安定限界を理論的に求めて次式を得た。

$$K_M^* = - \frac{g_B \theta_0}{B u_0^2 \theta_m^{0.5}} = 1$$

そして $X < 1$ の場合活性粒子の拡散理論が、火災の安定限界の理論として成立することが分かった。また火災の安定限界に及ぼす予熱温度、圧力の影響についても考察した。

Fluid bed における循環流と反応への影響 (宮内照勝, 諸岡成治, 化学工学, 33, 369~376 (1969)) 79 mm 径の Fluid bed に軸方向温度勾配を与えた時の半径方向温度分布を測定し、濃厚相の循環流が存在し流動空気が同程度の速度を有することを検証した。更に下降濃厚相流中の気泡の存在が無視可能であることを考慮して 1 次不可逆反応時の反応収率計算を行い、実用可能な図表に整理した。気泡と濃厚相間物質移動係数はガスの反応吸収理論との相似性から八田数を導入し、物理的に健全に表示できることを明らかにした。

任意の反応次数に対する触媒層総括有効係数 (後藤繁雄・森田徳義, 化学工学, 33, 377~380 (1969)) 触媒粒子外表面の境膜の影響が無視でき、触媒層は等温栓法のとときの触媒充填層に対する一般化 Thiele modulus を導入し、触媒層総括有効係数を考察した。その結果、この一般化 Thiele modulus を用いれば、1 次、球形のとときの触媒粒子の有効係数を与える式と同一形の式によって、任意次数の反応速度式および任意形状の触媒に対する触媒層総括有効係数の近似解が得られることがわかった。さらに、触媒層全体の観点から触媒粒子内の物質移動抵抗が無視できる判定基準を求めた。

繊維充填層によるエアロゾルの戸過 全 *Re* 数領域における捕集効率について (古岡直哉・江見準・松村秀樹・安並正雄, 化学工学, 33, 381~386 (1969)) 繊維層によるエアロゾル戸過の解析には、慣性、さえぎり、拡散の三機構を考慮せねばならぬ。従って単一繊維捕集効率は繊維まわりの *Re* 数 (*Re*)、慣性パラメータ (Ψ)、粒子繊維直径比 (*R*)、拡散パラメータ (*D*) の複雑な関数となる。前報で *Re* < 1 の範囲の慣性さえぎり効率 η_{TI} が Ψ と *R* の関数として求められた。この結果と *Re* = 10 の Davies のデータおよび *Re* > 1000 のポテンシャル流域の理論値を組み合わせ、全 *Re* 域に対する η_{TI} を *Re*, Ψ , *R* の関数として求める内挿図を描いた。この η_{TI} に拡散さえぎり効率に対する Friedlander の半実験式の拡散項 η_D を加えることにより、広範囲の操作条件における信頼できる単繊維効率の値が推定できる。

リサイクルを伴う断熱管型反応器の安定性 (松山久義・西村肇・宮内照勝, 33, 386~393 (1969)) Recycle を伴う断熱管型反応器の安定性を判定する方法を示した。Recycle がある場合には、安定性を判定する時に現われる固有値問題を自己随伴な形に変換できないため、固有値が実数であるという保証がなくなるが、第 1 固有値が常に実数であることを証明し、それが負であるための必要十分条件を求めることができた。その結果、撹拌槽型反応器の場合に類似した安定性判別の方法を求めることができた。

炭化水素の熱分解反応の動力学モデル (富永博夫, 大島栄次, 安孫子寿朗, 大野利治, 上原勝也, 功乃泰碩, 化学工学, 33, 393~399 (1969)) 水素存在下のパラフィン炭化水素の熱分解反応の動力学モデルを、パラフィンの 1 次分解と初期分解生成物の逐次反応から成るものとして、構成した。これらの反応は従来多くの研究者によって独立に研究されている。これらの反応の速度定数の文献値を僅かに修正することによって実測値を満足に説明するモデルが得られた。計算にはディジタル・コンピューターを用いた。このモデルの各種炭化水素の熱分解への適用性について論じた。