である。また表にはエチレンの製法の代表例として S & W 法、アセチレンのそれとして BASF 法を参考資料として載せた。

表 2 に見られるように、火炎分解法は、その原料、反応温度および分解生成物の組成からみて、S & W 法、BASF 法の中間の位置を占めるものと考えられる。そして、表に挙げた四つの場合のように、アセチレン、エチレンを任意の割合に、しかも他の方法と比較して高収率に得られるという特徴は、アセチレンの製法としてはもとより、エチレンの製法としても注目されるべきものといわなければならない。

その意味において、筆者は、火炎分解法が今後の新しい工業

表 3 ナフサ成分表

原油	クエート
沸点範囲	34~122°C
比重 d_{4}^{15}	0.6640
平均分子量	100
パラフィン分	$\begin{cases} n & 50\% \\ iso & 38\% \end{cases}$
オレフィン分	0
ナフテン分	10
芳香族分	2

環境において、アセチレン、またはエチレンの製法として再検討されるべきことを提唱し、これに関連した諸技術の進歩を期待して止まないものである。

一文献一

- 1) *British Chemical Engineering*, May (1960).
- 2) *Petroleum Refiner* 33, No.12, 160 (1954).
- 3) Paper by Giacomo Fauser, Given at Engineers Association of Italy, Nov. 19 (1959).
- 4) Section 4, Paper 9, PD 8, Sixth W.P.C. June(1963).
- 5) Section 4, Paper 26, PD 8, Sixth W.P.C. June(1963).
- 6) Section 4, Paper 5, Fifth W.P.C. (1959).
- 7) Section 4, Paper 12, PD 8, Sixth W.P.C. June(1963).
- 8) *Chem. Eng. Progress*, 54, 41 (1958).
- 9) *Oil & Gas J.* 54, Feb. 13, 98 (1956).
- 10) *Petroleum Refiner* 31, No.9, 220 (1951).

固体触媒の工学的問題

小林 晴 夫*

1 緒 言

固体触媒上での反応は次のような諸過程を経て進行している。

i) 触媒表面への反応物の拡散, ii) 触媒表面での吸脱着を含む化学反応, iii) 生成物の流体本体への逆向きの拡散。このうち i), iii) は物理的過程でさらに, a) 触媒粒子外部境界膜内の拡散, b) 触媒粒子の細孔内拡散, に分けられる。これらを総合した総括反応速度は、各速度過程の複雑な関数になる。

化学技術者が触媒を工業的に使用する際に、先ず必要なのは、ある必要な操作条件下でこの触媒がどれだけの反応速度を示すかということである。この触媒の性能は、触媒固有の活性（表面積当り）のほかに、触媒の比表面積、細孔分布、粒子径などの幾何学的因子に大きく左右され、またその程度は使用する反応条件（温度、流速、圧力、組成など）によって複雑に変化する。したがって、ある特定の反応条件下で測定した反応速度をそのまま反応装置設計の資料として用いることは危険であり、常にこれらの因子の影響を適切に考慮した上で用いなければならない。

逆にまた、実験室で触媒の活性を測定する場合には、これらの物理的過程の影響を受けないように周到な注意と巧妙な実験方法を用いて真の触媒固有の活性を測定することが重要である。後にのべるように、これらの物理過程が顕著に影響する場合には、見かけの反応次数、活性化エネルギーなども物理過程の影響のない場合と異なってくるし、複合反応ではその選択性も左右されるので、触媒反応そのものを追求する触媒化学者にとっても触媒の研究の十分な検討が必要である。これまで固体触媒の速度論的研究は非常に多いが、このような立場からの十分な検討がなされたものは比較的少なかったように思われるが、最近接触反応の実験法並びに実験用反応装置に関する報文も屢々目につくようにな

り、この方面の関心が高まってきたことはよろこばしい。

本稿では、触媒をある形状、大きさで使用する時、触媒上の諸速度過程がどのように影響されるかを中心にのべてみたい。触媒を使用する立場にある化学技術者にとって、触媒は単に与えられるものではなく、形こそ小さいがやはり反応装置と同じように設計しなければならないものである。その際の指針ともなればというのが筆者のねがいである。

2 触媒粒子外部における物質移動と熱移動

固体触媒表面には流体力学的な境界層が存在し、これを通しての物質および熱の移動が行なわれている。表面の化学反応によって消費される反応物あるいは生成される生成物の消費（生成）速度がこの境界層を通しての物質移動の速度に等しくなるように触媒表面上の濃度が保たれてこの系は定常状態となる。熱についても同様である。物質移動は分子拡散によって行なわれるが、これが表面反応の速度に比し十分に早ければ触媒表面上の反応物分圧 p_1 は流体本体内の分圧 p と等しくなるが、逆に非常に遅ければ 0 に近くなる。すなわち、反応物の触媒表面での分圧低下割合 $(p-p_1)/p$ は 0~1 の間にある。しかし生成物の物質移動が表面反応に対し十分遅く律速的であれば生成物については $(p_1-p)/p$ は 1 を越えていくらでも大きくなりうる。

流体の組成は流体本体の組成としてしか測定できないし、また触媒の表面温度を直接測定することも困難であるので、触媒表面では測定した組成、温度と異なった組成、温度で反応が進行している場合が非常に多い。最近吉田ら²⁾は既往の多数の接触反応の実験結果を検討した結果、 $\Delta p/p$ は反応物に対し 0.0004~0.5、生成物に対し 0.001~8.0 なる範囲にあり、極めて多数の実験結果がこの物質移動抵抗を無視できない条件下で行なわれていることを示している。

この場合 $\Delta p (= p - p_1)$ は次式で与えられる。

* Haruo KOBAYASHI, 北海道大学工学部合成化学工学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

$$\Delta p = \left(\frac{r}{a_m \phi_s G_M} \right) (j_D)^{-1} (S_C)^{2/3} p_r \quad (1)$$

r は触媒単位重量当りの反応速度, a_m は同じく表面積, ϕ_s は形状係数, G_M はガスの質量速度, p_r は圧力因子, j_D は物質移動の j 因子, S_C はシュミット数である。 Δp の決定に最も重要な因子となるのは $r/a_m \cdot \phi_s \cdot G_M$ なる因子である。吉田らはこれを図表化し, Δp の推算に便ならしめている。これに対し Ford, Perlmutter⁹⁾ は物質移動を変化させる変数, たとえば流通反応器なら質量速度, カキマゼ槽ならかきまぜ速度などを代表する物質移動パラメーター w を用い, 1 次反応の場合に対し $\Delta p/p$ を次のように表わした。

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{d \ln r / d \ln w}{b} \quad (2)$$

b は定数で, w が充填層の質量速度の場合には 0.5, かきまぜ速度を表わす場合は 0.75 の値を用いる。見かけの反応速度 r と w を log-log 目盛りにとればこの傾きから $\Delta p/p$ が求まることになる。この方法は, 更に 2 次反応, 吸着を含む Hougen Watson 流の速度式にも拡張され, 各種接触反応例における $\Delta p/p$ が求められている。

触媒粒子外部境界の熱伝導より表面の熱の発生速度が早い場合には流体と触媒表面との間に温度差を生ずる。接触反応の速度を正しく解釈するためにはこの温度差を知ることが重要である。この温度差 ΔT は次式で表わされる³⁾。

$$\Delta T = \frac{r \cdot \Delta H}{a_m \phi_s C_p G_M} (j_H)^{-1} (P_r)^{2/3} \quad (3)$$

ΔH は反応熱, C_p はガスの平均比熱, j_H は熱移動の j 因子, P_r はプラントル数である。吉田らが先の接触反応例について求めた結果, ΔT は 0.07°C~246°C の範囲にあり, その差が無視出来ない場合のあることが示された。246°C の ΔT は C_2H_4 の水素化の例である。

ΔT と $\Delta p/p$ とは次の関係にまとめられる。

$$\Delta T = \left(\frac{j_D}{j_H} \right) \left(\frac{P_r}{S_C} \right)^{2/3} \frac{(\Delta H) C_0}{\rho \cdot C_p} \cdot \frac{\Delta p}{p} \quad (4)$$

C_0 は流体本体中の反応物濃度, ρ はガスの平均密度である。ここで $(\Delta H) \cdot C_0 / \rho \cdot C_p$ は反応物が断熱的に反応平衡迄反応した時の温度上昇を表わす量である。 j_D/j_H はほぼ 0.7 の値を有し⁴⁾ Re 数にほとんど無関係である。またほとんどすべてのガス混合物について $P_r/S_C \approx 1$ であるから, 接触反応が完全に触媒粒子外部表面での物質移動律速すなわち $\Delta p/p \approx 1$ の場合は ΔT は断熱的溫度上昇のほぼ 70% に達することになる。

3 触媒細孔内物質移動

工業触媒は高い (表面積/容積) 比をもつことが望ましく, このために多孔性のものが多く用いられる。多孔性触媒で細孔内の物質移動抵抗が顕著になると, 粒子内部に濃度勾配を生じ, 細孔内部の表面は触媒粒子外部の表面より低い反応物濃度に接することになり, 恒温系では粒子全体としての活性は細孔内物質移動抵抗のない場合に比して低下する。

この細孔内物質移動抵抗の影響については, 古く Thiele⁵⁾, Damköhler⁶⁾, Zeldowitch⁷⁾ らによって研究され, その後 Wheeler⁸⁾, Weisz⁹⁾, Wicke¹⁰⁾, Smith¹¹⁾ その他の人々によって発展させられた。これらの研究の重要な成果は, 多孔性触媒の有効度を表現する因子 “有効係数” を定量的に求める方法が確立されて

きたことである。

3.1 有効係数

触媒粒子が実際に示す反応速度と, その触媒粒子細孔内に拡散による影響がない場合の理想的反応速度との比をその触媒粒子の有効係数 η と呼んでいる。定性的には, 触媒固有の活性が高いほど, 細孔内の有効拡散係数が小さいほど, また触媒粒子が大きいほど有効係数は小さくなる。触媒粒子が均一温度にあるときは有効係数は 1 を越えることはないが, 粒子内部での激しい発熱反応により粒子内部の温度が上昇した場合は 1 を越えることがある。

半径 R の球形の触媒で, 1 次反応 $A \rightarrow B$ が起こっている場合, 細孔内物質移動抵抗が共存すると粒子内の反応速度 r_p は次式で与えられる¹²⁾。

$$r_p = 4\pi R D_0 C_A \left(1 - \sqrt{\frac{k'a}{D_0}} R \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_0}} R \right) \quad (5)$$

k' は単位表面積当りの反応速度, a は触媒単位容積当りの表面積, D_0 は触媒粒子内有効拡散係数である。今細孔内の拡散が十分早ければ粒子内濃度が粒子外部の濃度と等しい均一濃度 C_A となり, その時の反応速度 r_p^* は次式で与えられる。

$$r_p^* = (4/3)\pi R^3 k'a C_A \quad (6)$$

有効係数はしたがって

$$\eta = r_p / r_p^* = (3/m^2) (m \coth m - 1) \quad (7)$$

ここで m は, $m = R(k'a/D_0)^{1/2}$ で表わされる無次元数で, Thiele modulus とよばれる。2 次反応に対しては $m = R(k'a C_A / D_0)^{1/2}$ を用いなければならない。また球形以外の形状の粒子にもこの modulus を近似的に用いるために, Aris¹³⁾ は R の代りに粒子の相当長さ $L = V_p/S_p$ を用いた modulus m' を用いることを示した。したがって一般に

$$m' = (V_p/S_p) (k'a C_A^{n-1} / D_0)^{1/2} \quad (8)$$

V_p は粒子の容積, S_p は粒子の外部表面積である。球の場合は $L = R/3$ になるので, $m' = m/3$ となる。各種の粒形に対し, L と η は次表のようになる。

表 1 各種形状粒子の有効係数

	単一細孔 (長さ L)	平 板 (厚さ L')	円 筒 (半径 R)	球 (半径 R)
相当長さ L	$L = L$	$L = L'/2$	$L = R/2$	$L = R/3$
有効係数 η	$\frac{\tanh m'}{m'}$	$\frac{\tanh m'}{m'}$	$\frac{I_1(2m')}{m'I_0(2m')}$	$\frac{3m' \coth 3m' - 1}{3m'^2}$

ここで I_0, I_1 はそれぞれ 0 次および 1 次の変形ベッセル関数である。これ等の η を m' の関数として図示すると図 1 のようになり, 触媒の形状にほとんど関係なくほとんど類似の曲線にな

図 1 有効係数

る。図中に示したようにこれを三つの領域に分けて考察することにする。

領域Ⅰ： $m' < 0.3$ η はほとんど 1 に近い。すなわちこの領域では細孔内の拡散の影響を無視することができる。定性的には、粒子径、反応速度定数、反応物濃度が小さく、粒子内有効拡散係数 D_0 が大きい場合である。Weisz¹⁴⁾ は、触媒粒子が均一温度にある場合 $\eta \approx 1$ になる条件として 0 次反応の場合 $r_A(1/C_A)(R^2/D_0) \leq 6.0$ 、2 次反応の場合 $r_A(1/C_A)(R^2/D_0) \leq 0.3$ を与えている。ただし球状触媒で R はその半径である。また $k'a$ が 0.05~0.5 の範囲にある場合、種々の粒子径に対し $\eta \approx 1$ になるための D_0 を求めている。

表 2

粒子半径 (cm)	D_0 の最小範囲 (cm ² /sec)
1.0	0.05~0.5
0.5	0.01~0.1
0.1	0.005~0.05

と表 2 のようになる。¹⁵⁾

領域Ⅲ： $m' > 5$ η は m' に逆比例して減少する。この領域は細孔内拡散が律速になっている場合で、粒子径が大きく、細孔径が小さく内部表面積が大、触媒固有の活性が高い場合である。このような場合は、細孔内拡散が Knudsen 拡散によることが多い。

触媒単位容積中の反応速度は有効係数 η の場合次式で表わされる。

$$-\frac{1}{V_c} \frac{dN}{dt} = \eta \cdot k' a \cdot C^n \quad (9)$$

η を前記 modulus の定義を用いて表わすと、この領域では $\eta = 1/m'$ であるから次の関係が成立する。

$$-\frac{1}{V_c} \cdot \frac{dN}{dt} \propto \frac{C^{(n+1)/2}}{R} (D_0 \cdot k' a)^{1/2} \quad (10)$$

この関係から明らかなように、細孔内拡散が律速になるⅢの領域では、見かけの活性化エネルギーは拡散過程と化学反応の活性化エネルギーの代数平均となる。多くの場合 D_0 の活性化エネルギーは k' のそれに比して小さいから、全過程の活性化エネルギーは真の表面反応のそのほぼ半分になる。またこの領域では、単位触媒充填層容積当りの反応速度は粒子径に逆比例する。換言すれば、粒子外部表面積の総和に比例することになる。

領域Ⅱ： $0.3 < m' < 5$ η は m' の増加と共に曲線的に減少する。

3.2 有効拡散係数

触媒のある断面を拡散するガスは、全断面積に空隙率 ϵ をかけたものに等しい細孔部分を通る。しかも細孔はまがりくねっているので平均的な拡散方向の長さより長い距離を実際には拡散しなければならない。したがって、触媒粒子内の有効拡散係数 D_0 は、

$$D_0 = D \cdot \epsilon \cdot \chi = D \cdot \delta \quad (11)$$

χ は細孔経路およびその断面積の不規則さによってきまる因子で“迷宮度” labyrinth factor と呼ばれ、1/1.5~1/2 の値をとる。

ϵ と χ の積 δ を diffusibility と呼ぶことがある。

さて、細孔内の物質移動は、i) 分子拡散、ii) Knudsen 拡散、iii) 表面拡散などによって起こる。一般に、ガスの密度が高く細孔径が大きければ分子拡散が支配的となり、逆の場合は Knudsen 拡散が支配的となる。それぞれが支配的の場合の拡散係数 D_B 、 D_K は気体分子運動論より導かれている¹²⁾。 D_B は圧力に逆比例し細孔径には無関係であるが、 D_K は細孔径に比例し圧力に無関係である。両者が共存する場合の有効拡散は Wheeler の示した

次式によるのが便利である⁸⁾。

$$D = D_B(1 - e^{D_K/D_B}) \quad (12)$$

2 成分ガス混合系において両種の拡散が共存する場合の有効拡散係数は次のような式でも表わされる¹⁶⁾。

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1 - (1 + N_2/N_1) Y_1}{D_{B12}} + \frac{1}{D_K} \quad (13)$$

ここで N は拡散速度、 Y はモル分率、 D_1 は成分 1 の有効拡散係数、 D_{B12} は成分 1 の分子拡散係数、 D_K は成分 1 の Knudsen 拡散係数である。 $N_1/(-N_2)$ は分子拡散の場合でも Knudsen 拡散の場合でも $(M_2/M_1)^{1/2}$ に等しくなることが理論的にも実験的にも示されている¹⁷⁾。 M_1 、 M_2 はそれぞれ成分 1、2 の分子量である。したがって N_1 または N_2 のいずれかを測定すれば¹⁴⁾、 D_0 がそれに基づいて計算できることになる。

固体触媒反応では反応物あるいは生成物の吸着がおこる。したがって細孔内の気相に濃度分布ができれば細孔内表面に吸着した物質の濃度も場所的に異なり、表面上の濃度差に基づく 2 次元的な拡散がおこり得る¹⁸⁾。定性的には気相の圧力が高く、細孔径が小さく、温度の低い場合にこの表面拡散の寄与は大きくなるが、これを定量的に求めることはむずかしく研究も少ない¹⁹⁾。

以上の 3 種の拡散のほかに、反応に伴う容積変化に基づく流れがおこり得るので、容積が増大すれば定性的には有効係数は減少するし、容積が減少すれば有効係数は増大する。この関係を図 2 に点線で示した。しかしこれは分子拡散の場合で Knudsen 拡散の場合には影響がない。

3.3 細孔径分布

工業触媒では粉末を成型して触媒をつくることが多い。このような場合は触媒粒子の細孔構造は使用した粉末のもつ micro な細孔と、粉末間につくられる macro な細孔の両者からなる。あるアルミナ触媒は、1.25 μ と 120 $\text{\AA}$ の 2 カ所に細孔径の分布の極大を示し、全細孔容積の 65%、全細孔内面積の 99% が micro な細孔によって占められていたという²⁰⁾。

このような場合には、細孔容積 V_g と触媒総表面積 S_g から求められる平均細孔半径 $\bar{r} = 2 V_g / S_g$ を用いて計算した有効拡散係数によって細孔内拡散を考えることを避けなければならない。Smith ら¹¹⁾ は micro 細孔と macro 細孔の各種組合せのモデルに基づいてこの問題を取り扱い、理論と実験の結果が良く適合することを多数の例について示している。

触媒の圧縮成型は触媒粒子の強度にも関連して、常に触媒技術者の当面する問題であるが、強度を上げるために細孔構造が犠牲になることは、一方で大きなマイナスであり、強度を上げるとともに、触媒細孔拡散抵抗を大きくしないようにその成型方法を工夫することが成型技術として最も重要なことである。

3.4 触媒粒子内温度分布

以上でのべたのは触媒粒子が均一温度に保たれている場合であるが、触媒粒子の熱伝導度が低い場合には粒子内に少なからぬ温度勾配を生ずることがありうる。Prater²¹⁾ は Pt-Al₂O₃ 触媒でのシクロヘキサキンの脱水素反応で $\Delta T = -53^\circ\text{C}$ にもなることを示した。ここ数年の間にこの問題に関しての多数の研究が発表されている²²⁾。触媒粒子外部の温度 T_s と内部の任意の場所の温度 T との差 ΔT は次式で与えられる²³⁾。

$$\Delta T = T - T_s = (-\Delta H) \cdot D_0 (C_s - C) / \lambda \quad (14)$$

ΔH は反応によるエンタルピー変化、 λ は触媒粒子の熱伝導度、

図 2 触媒粒子内に温度分布のある場合の有効係数

C_s は触媒粒子表面の反応物濃度である。Arrhenius の式に含まれる E/RT を γ とおき、 $C_s(-\Delta H)D_e/\lambda T_s$ を発熱係数 β とすると、恒温系の場合に更に γ, β の二つのパラメーターを導入してこの非恒温系を整理することができる。一次反応で $\gamma=20$ の場合についての例を図 2 に示した²⁴⁾。図中 $\beta=0$ は温度均一の場合であり、 $\beta>0, \beta<0$ はそれぞれ発熱、吸熱反応の場合に相当する。図より明らかなように、 $\beta>0$ の場合には $\eta>1.0$ になる。

Anderson²⁵⁾ は触媒粒子が温度均一として取扱える標準を示している。

4 細孔内拡散と選択率

NH_3 合成や SO_2 酸化反応のような単純反応では、触媒は単にその反応速度を高めればよいが、今日工業的に重要な反応の多くは複合反応であり、ここでは触媒は単に反応速度を高めるばかりでなく高い選択率という本来の使命が強く要求される²⁶⁾。ある触媒の示す選択率は、もちろんその触媒の表面の化学的特性によって大きく左右されるものであるが、同時にその細孔内拡散によっても左右されるものである。従って、同一の化学的特性をもつ触媒でも、適当な細孔構造と粒子径を与えることによって目的物の収率を高めることが可能である。今、細孔内拡散と選択率の関係を Wheeler に従って三つの場合に分類して考察してみよう。

4.1 逐次反応の場合

ブチレンの脱水素によるブタジエンの生成反応、ナフタリンの酸化による無水フタル酸の生成反応等に見られるように、

なる反応で B が所望の生成物である場合は極めて多い。今 1 次反応とし、反応に伴う容積変化を無視すると、次の関係がある。

$\eta \rightarrow 1$, すなわち細孔内拡散抵抗の無視できるときは、

$$f_B = \frac{S}{S-1} (1-f_A) [(1-f_A)^{(1-S)/S} - 1] \quad (15)$$

$S=k_1/k_2$ であり、 f_A は A の反応率、 f_B は A が B になった割合である。

$\eta < 0.3$, すなわち細孔内拡散が支配的の場合には、

$$f_B = \frac{S}{S-1} (1-f_A) [(1-f_A)^{(1-\sqrt{S})/\sqrt{S}} - 1] \quad (16)$$

f_A と f_B の関係を図示すると図 3 のようになり、B の最大収率は有効係数が低下すると顕著に低下する。したがってこのような場合には触媒粒子を細かくし、 η を 1 に近づけることによって B の最高収率を得ることができる。

図 3 有効係数による選択率の相違

4.2 独立した反応が共存する場合

シクロヘキサンとシクロヘキセンの混合物を脱水素するときのように、二つの全く異なった反応が共存する場合には、

見かけの選択率 $S_{\text{obs}} = k_1 \eta_A / k_2 \eta_B$ で与えられる。両反応共細孔内拡散抵抗の影響を受けないとすれば $\eta_A = \eta_B = 1$ であるから、 $S_{\text{obs}} = k_1/k_2$ となる。しかし、有効係数が極めて低い場合には、

$$S_{\text{obs}} = (k_1 \cdot D_{Ae} / k_2 D_{Be})^{1/2} \quad (17)$$

したがって A の有効拡散係数 D_{Ae} と、B のそれ D_{Be} がほぼ等しい場合には $S_{\text{obs}} = (k_1/k_2)^{1/2}$ となり、細孔内拡散抵抗のない場合の $1/2$ 乗まで選択率が低下する。この場合は細孔径の大きい、粒径の小さい触媒を用い $\eta \rightarrow 1$ に近づけることが有利である。しかし、もし $(D_{Ae}/D_{Be}) > (k_1/k_2)$ であれば拡散抵抗のある方が選択率は上昇する。この場合は収率 (= 反応率 × 選択率) を極大にする最適な η が存在することになる。その極端な例として、細孔径と反応物の分子の大きさの関係で一方の反応物が細孔内に入り得ない場合には他方の反応だけが進行し、選択率は最大となる。モレキュラーシーブを触媒とした反応にこの例が見られる²⁷⁾。

4.3 平行反応の場合

二つの反応が同一の反応次数であれば、細孔内どの場所でも両者は k_1/k_2 の一定割合でおこるから細孔内拡散は選択率に何の影響も及ぼさない。しかし反応次数が異なれば、細孔内拡散抵抗の影響は次数の高い反応の方に顕著であり、 η の低下は低次の反応に有利となる。仮に B の生成反応が 1 次、C の生成反応が 2 次であるとすれば、 η の低い方が B の生成に有利となる。したがってこの場合は、触媒粒子を大きく、細孔径の小さい (圧縮成型触媒

なら成型圧力を高め触媒粒子密度を大にする)触媒が有利になる。しかしその場合選択率は上っても反応率は低下するので、収率を考えるとこの場合も最適な η があることになる。

5 触媒の最適化

これまで見てきたように、多孔性触媒の細孔内拡散は反応率および選択率に大きな影響をもっている。1個の触媒粒子について考えた場合、必ずしも有効係数の高い方が有利とは限らないことは選択率の項で述べた通りである。しかしさらに、触媒は結局反応装置内で使用されるものであり、触媒粒子の大きさをきめるにしてもこのことをぬきにして1個の粒子の有効係数だけで考えるわけにはゆかない。仮に1個の粒子について考えた場合、触媒粒子の大きさを小さくして η を1に近づけることが有利な場合であったとしても、粒子の大きさが極端に小さくなり、触媒層を通るガスの流通抵抗が増大し送風機の馬力が高くなれば、結局製品のコストが高くつくこともあり得るわけである。したがって触媒を成型する場合には、これまでのべてきたことの他に、反応装置の大きさ、あるいはその運転条件までを考慮することが必要になってくる。

さきにふれたように、微粉を圧縮成型して触媒を製造する場合、重要な指標となるのは成型された触媒粒子の見かけ密度である。一定の大きさに成型するとして、有効係数を上げるために細孔径が大になるように触媒粒子密度を小にすれば、触媒の単位重量を充填する反応器容積が大になり、装置費が高くなる。Cunningham, Smith²⁸⁾ はこの観点から $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$ 反応(1次反応)を行なう Al_2O_3 担体 Ni 触媒について、細孔容積、細孔径分布を粒子密度の関数として実測し、他方反応速度を実測して最適な有効係数を求めた。その結果、最適有効係数は、 $1/8''$ の直径の球状触媒で 0.68、 $1''$ の球では 0.29 でいずれもより小さく、その時の粒子密度はそれぞれ 1.3 g/cm^3 、 0.60 g/cm^3 で、最適密度は粒子径によって異なることが示された。

触媒充填容積の大小を考慮に入れるために、有効係数を次のように定義しよう。

$$\eta' = \frac{(\text{触媒充填層単位体積当りの実際の反応速度})}{(\text{触媒粒子単位体積当りの細孔内拡散抵抗を受けない理想的な反応速度})} \quad (18)$$

このように定義した η' は先に定義した η と次の関係にある。

$$\eta' = (1 - \varepsilon_b) \eta \quad (19)$$

ε_b は触媒充填層の空隙率である。Basmaadjian²⁹⁾ は触媒粒子を小さくして有効係数を高める代りに、円筒型触媒をラシヒリングのように中空にすることによって有効係数を高めることを考え、(18)、(19) 式に示される η' を用いて中空円筒の内径/外径比 R_i/R_0 の効果を検討している。 R_i/R_0 が1に近づくほど中空円筒触媒の有効係数 η'_h と孔なし円筒型触媒の有効係数 η'_s の比は大きくなり、 $R_i/R_0 = 0.8$ では η'_h は η'_s より 30% 程度大となる。しかし実際に R_i/R_0 をどこまで1に近づけるかは中空円筒型触媒粒子の強度とにらみ合せて決めなければならない問題であるが、このような触媒の型の検討は、中空にすることによって触媒物質をある程度節約できること、触媒充填層における圧力損失を招かずに、しかも有効係数を高く保つなどの点から興味があろう。

Chu, Hougen³⁰⁾ は活性炭触媒による NO の接触酸化反応器の最適設計に際して、反応装置の寸法、各種操作条件とともに触媒粒子の大きさを一変数として導入し、これらを総合して最適触媒

粒径を決定している。この計算には電子計算機が使用された。

7 おわりに

固体触媒の工学的問題は、触媒をどのようにつくり、それをどのように使用するかということであろう。本稿では主として触媒を工業的に使用する時どのような形を賦与して用いるかに重点をおき、装置ならびに反応操作などは使用上関連は深い紙数の関係もありすべて省略した。触媒の工学的な問題に関しては数年前 Hougen 教授の詳細な総説³¹⁾ があり、他にも関連する多くの総説³²⁾、成書³³⁾ が発表されているので、それらを参照して頂ければ幸いである。

一文 献—

- 1) 例えば, P. B. Weisz, C. D. Prater, *Advances in Catalysis* 6, 143 (1954); “触媒の化学と工学” 化学同人 (1963); R. H. Wilhelm, 化学工学協会 25 周年記念大会講演前刷集別刷 5, (1961).
- 2) F. Yoshida, D. Rawaswami, O. A. Hougen, *A. I. Ch. E. J.* 8, 5 (1962).
- 3) F. E. Ford, D. D. Perlmutter, *ibid.* 9, 371 (1963).
- 4) J. deAcetis, G. Thodos, *Ind. Eng. Chem.* 52, 1003 (1960).
- 5) E. W. Thiele, *ibid.* 31, 916 (1936).
- 6) G. Damköhler, *Chem. Ing.* 3, 430 (1937).
- 7) J. B. Zeldowitsch, *Acta Physicochim. U. R. S. S.* 10, 583 (1939).
- 8) A. Wheeler, *Advances in Catalysis* 3, 249 (1951); *Catalysis* vol. 2 (1955).
- 9) P. B. Weisz, *Z. phys. Chem. N. F.* 11, 1 (1957); *Chem. Eng. Prog. Symposium Series* 55, No. 25, 29 (1959).
- 10) E. Wicke, W. Brötz, *Chem. Ing. Tech.* 21, 219 (1949); E. Wicke, K. Hedden, *Z. Elektrochem.* 57, 636 (1953).
- 11) J. O. Mingle, J. M. Smith, *A. I. Ch. E. J.* 7, 243 (1961); N. Wakao, J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.* 17, 825 (1962); S. Otani, N. Wakao, J. M. Smith, *ibid.* 19, 130 (1964); M. R. Rao, J. M. Smith, *A. I. Ch. E. J.* 10, 293 (1964).
- 12) R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, “Transport Phenomena” Wiley, N. Y. (1960), p. 542.
- 13) R. Aris, *Chem. Eng. Sci.* 6, 262 (1957).
- 14) P. B. Weisz, *Z. phys. Chem. N. F.* 11, 1 (1957).
- 15) P. B. Weisz, C. D. Prater, *Advances in Catalysis* 6, 143 (1954).
- 16) D. S. Scott, F. A. L. Dullien, *A. I. Ch. E. J.* 8, 113 (1962); W. G. Pollard, R. D. Present, *Phys. Rev.* 73, 762 (1948).
- 17) D. S. Scott, K. E. Cox, *Can. J. Chem. Eng.* 3, 201 (1960).
- 18) C. Wagner, *Z. phys. Chem.* 193, 1 (1943); E. Wicke, *Z. Elektrochem.* 60, 774 (1956).
- 19) D. N. Miller, R. S. Kirk, *A. I. Ch. E. J.* 8, 183 (1962); E. R. Gilliland, R. F. Baddour, J. L. Russell, *ibid.* 4, 90 (1958); K. A. Kammermeyer, L. O. Rutz, *Chem. Eng. Prog. Symposium Series* 55, No. 24, 163 (1959).
- 20) L. B. Rothfeld, *A. I. Ch. E. J.* 9, 19 (1963).
- 21) C. D. Prater, *Chem. Eng. Sci.* 8, 284 (1958).
- 22) J. O. Mingle, J. M. Smith, *A. I. Ch. E. J.* 7, 243 (1961); T. Akehata, S. Namkoong, H. Kubota, M. Shindo, *Can. J. Chem. Eng.* 4, 127 (1961); J. J. Carberry, *A. I. Ch. E. J.* 7, 350 (1961); J. Beek, *ibid.* 7, 337 (1961); J. D. Tinkler, A. B. Metzner, *Ind. Eng. Chem.* 53, 663 (1961).

- 23) C. D. Prater, 前出 21), G. Damköhler, *Z. phys. Chem.* A 193, 16 (1943).
 24) P. B. Weisz, J. S. Hicks, *Chem. Eng. Sci.* 17, 265 (1962).
 25) J. B. Anderson, *ibid.* 18, 147 (1963).
 26) 牧島, 触媒 6, 79 (1964).
 27) P. B. Weitz, V. J. Frillette, R. W. Maatman, E. B. Moover, *J. Catalysis* 1, 307 (1962).
 28) R. E. Cunningham, J. M. Smith, *A. I. Ch. E. J.* 9, 419 (1963).
 29) D. Basmadjian, *J. Catalysis* 2, 442 (1963).
 30) Chien Chu, O. A. Hougen, *Chem. Eng. Prog.* 57, No. 6, 51 (1961).
 31) O. A. Hougen, *Ind. Eng. Chem.* 53, 509 (1961).
 32) 原納, 化学と工業 16, 306 (1963); 斎藤, 触媒 1, 32 (1959); “触媒の化学と工学” 化学同人 (1963).
 33) C. N. Satterfield, T. K. Sherwood, “The Role of Diffusion in Catalysis” Addison-Wesley Massachusetts, (1963).

流通反応装置における流体混合の影響 ——反応装置形式選定の手法——

江 口 弥*

1 緒 言

ある希望する生産能力を有する回分操作の反応器の容積 V_B (生産能力の算出には反応前後の原料の仕込み, 加熱や冷却の前処理, 後処理, 製品の排出および排出後の洗浄などの予備時間を含む一工程の全作業時間を基準とせず, 正味の反応時間のみを基準とする) と同じ生産能力をもつ流通反応器の容積 V との比 $E_V = V_B/V$ を流通反応器の容積効率という。 E_V はまた一定量原料より同一量の注目製品をうるに要する回分操作の正味反応時間 τ_B と流通反応器の平均滞留時間 τ との比 $E_V = \tau_B/\tau$ に等しい。

一般に, 流通反応器内で流体混合がおこると容積効率が減少し, 流体混合のおこらない押し流れ反応器の容積効率が最も高く, このとき $E_V=1$ となるといわれている。たしかに押し流れ反応器は通常 $E_V=1$ であるが, 押し流れ反応器の容積効率があらゆる操作のうちで常に最高とは限らず, 場合によっては混合の激しい装置の容積効率が高く $E_V>1$ となることもある。したがって, いかなる混合状態の流通反応器が最高の容積効率を示すかを判定することが反応器設計にあたっての装置形式選定の重要資料となろう。そこで, 上述のような観点より流通反応器における流体混合の影響を眺めてみよう。

2 流通反応器の容積効率と流体混合

いま, 反応原系中の A に注目して考える。濃度 C_{Ai} の原料を供給して濃度 C_{Ao} の製品をうるものとする。流通反応器の所要平均滞留時間 τ は一般に次式で与えられる。

$$\tau = \int_{C_{Ai}}^{C_{Ao}} \frac{dC_A}{-r_A} = \int_{f_{Ai}}^{f_{Ao}} \frac{df_A}{r_A/C_{Ai}} \quad (1)$$

ここに, f_A は A 成分に関する反応転化率, 添字 i は供給原料, o は流出製品を意味する。また, 上式中の r_A は A 成分に関する反応速度であるが, これは反応器内の反応系の濃度, 温度などの環境の関数である。流通反応器内でおこる流体混合は器内反応系

の環境分布を変え, それが r_A の分布を変化して τ の値を左右する。A の転化率 f_A に注目して最高の容積効率を与える反応器を見出すことは式で算出される τ の値を最小にする, いいかえると装置内の全環境下における総括の平均反応速度を最大にする反応器を見出すことである。

2.1 反応器形式選定に際しての反応速度の分類

まず, 反応系の環境が f_A のみによって一義的に規定でき, したがって装置内のある任意位置の各瞬間の反応速度 r_A が操作の形式や装置内の流体混合などに無関係にその位置のその瞬間の f_A のみの関数として表わされる (この場合には r_A 対 f_A の関数形は回分操作の際のそれに一致する) 場合を考える。 r_A 対 f_A 曲線の形は図 1 に示すように a ないし e の 5 型式に分類できる。

r_A が f_A の増大に伴なって減少する場合を a 型と呼ぶ。供給原料の転化率を f_{Ai} , 所望製品のそれを f_{Ao} とする。この反応を押し流れ反応器で操作すると器内の流れに沿って f_A は f_{Ai} から f_{Ao} まで分布するから装置内での反応は r_{Ai} ないし r_{Ao} の速度で進行する。したがって, このときの所要平均滞留時間は (1) 式に基づき図 2 (a) の斜線部面積となり, これは回分操作の反応時間に等しい。これに対して, 理想的完全混合流れ反応器による操作では槽内の反応系は f_{Ao} に対応する均一環境に保たれ, 反応は f_{Ao} における r_{Ao} の均一速度で進行する。このときの所要平均滞留時間は (1) 式の積分内の分母が一定値となり図 2 (b) の斜線で示す矩形面積である。また, 押し流れと完全混合流れとの中間の不完全混合流れ (逆混合流れ) 反応器内では f_{Ai} に対応する反応環境は存在せず, たとえば図 1 (a) の f_{Ai}' から f_{Ao} に対応する環境分布を示し, 器内で反応は r_{Ai}' ないし r_{Ao} の速度で進行するから所要平均滞留時間は図 2 (c) の斜線部面積^{※1}となる。図 2 の 3 つの斜線部面積の比較より r_A 対 f_A 曲線が a 型のときには反応速度の大きい f_A の小さい範囲を有効に利用する

※1 図中の曲線 BC の形については種々問題がある。しかし, f_{Ai}' における r_{Ai}' に対応する点 A より水平線を引いて f_{Ai} の垂線との交点 B と f_{Ao} に対応する点 C とを結ぶ曲線となる。

* Wataru EGUCHI, 京都大学工学研究所原子核化学工学研究室: 京都市左京区吉田。