対してイオン交換速度 $4.7 \times 10^{-5} \text{ meq/sec} \cdot \text{cm}^2$ が得られる。両者から、境膜における濃度降下の割合 $\Delta C_B/C_B = (4.7 \times 10^{-5}) / (0.012)(0.52)(0.65) = 0.012$ となり、境膜の影響は多くても 1.2 % 程度であることがわかる。

5.2 静電気力の影響

一般に、交換する両イオン種は異なる易動度をもっていて拡散電位差を生ずるから、拡散係数一定の仮定は成り立たない。このことは、Tunitskii ら¹⁴⁾ および Helfferich ら¹⁵⁾ によって提唱せられ、現在一般に信じられていることである。それにもかかわらず、一定の拡散係数を仮定した過去の研究の多くが成功をおさめている理由は、Rao ら³⁾ も指摘しているように、相互拡散係数 D_{AB} と自己拡散係数 D_A との関係が、 $D_A t / R^2 < 1$ の範囲で近似的に、 $\alpha = D_A / D_B$ の関数 $f_1(\alpha) = (-0.570 - 0.430 \alpha^{0.775})^{-1}$ を使って¹⁶⁾

$$-D_{AB} = f_1(\alpha) D_A \quad (12)$$

で与えられ、右辺はほとんど一定と考えられるからである。RNa + H⁺ 系および RH + Na⁺ 系に対してそれぞれ $\alpha = 1/6.1$ および 6.1 とすると¹⁶⁾、 $f_1 = -1.4795$ および -0.4317 となり、前者に対して $D_{Na} = D_{AB} / 1.4795$ 、後者に対して $D_{Na} = D_{AB} (1/6.1) / (1/$

$0.4317) = D_{AB} / 2.633$ となる。これらは、溶出されるイオンの樹脂粒子表面における濃度が 0 であるときの関係であるが、本研究にこれらを適用してナトリウムイオンの自己拡散係数を求めると、表 3 の右 3 行のようになる。いずれも、²⁴Na を使って得られた結果と近似した値を与えている。

5.3 結論

Helfferich ら¹⁵⁾ の指摘したように、易動度の大きいイオンが小さいイオンと交換する速度は、その逆の交換にくらべて著しく早く、これらから求めた相互拡散係数に、Helfferich の与えた近似計算式を使ってナトリウムイオンの自己拡散係数を求めると、表 3 に示したようにほぼ一致した値が得られ、かつそれらは ²⁴Na を使って求めた自己拡散係数とも一致し、全部の平均値は表 3 の最下欄に示したようである。しかし、これらはいずれも時間の経過とともに減少を示している。この原因については、交換イオンの溶液を樹脂層に通してから測定を開始するまでの時間後れ、ならびに樹脂の微視的不完全性の影響も考えられるが、Rao ら²⁾ も指摘しているように、初めに樹脂の細孔中に含まれている純水中への拡散の影響も考えられる。これらの影響はイオン交換塔の設計上にも重要であるので、今後一層詳しく研究する予定であるが、真のイオン交換速度は、長時間の平均値 $1.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ に近いものと考えられる。最近、川添ら¹⁷⁾ は ²⁴Na を使って、アンバーライト IR 120 について $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ なる値を得ている。

17) 川添ら，化学工学協会第 30 年会講演要旨集 (1965) p. 231.

n-ブタン脱水素反応における粒子内拡散を考慮した触媒劣化

(昭和 41 年 6 月 4 日 受理)

菅 健一^{*1}・森田泰正^{*2}・樺田栄一^{*3}・大竹伝雄^{*3}

炭化水素を脱水素，あるいは接触的に熱分解するさいには，炭素状物質（いわゆるコーク）が触媒粒子に蓄積し，触媒活性は低下する。工業的触媒の使用にあたっては，この触媒劣化と粒子内拡散の影響とを考慮しなければならないために，現象は非常に複雑になる。しかし，これらの現象を解析することは工業的に重要な問題である。

本研究では総括反応速度におよぼす触媒活性の低下と粒子内拡散の影響を解析した。反応として，アルミナ-クロミア触媒による n-ブタンの脱水素反応をとりあげた。実験は，粒子内拡散が無視しうる微粒子触媒および粒径大なる触媒について行なった。これらの実験結果より，脱水素反応における総括触媒有効係数の経時変化を算出した。一方，有効拡散係数を隔膜法によって測定し，有効拡散係数とコーク量との実験式を求めた。これらの実験結果に基づいて解析的に計算した総括触媒有効係数の経時変化は実験値とよく一致した。

さらに，反応速度定数におよぼすコーク量の影響は有効拡散係数におよぼすコーク量の影響とほぼ等しく，したがって，総括触媒有効係数は近似的に未劣化状態の触媒有効係数と劣化度の積であらわされることがわかった。

1 緒 言

触媒反応操作において，触媒活性は反応経過時間とともに，一般に低下してくる。工業的触媒を使用するさいには，触媒活性そのものの変化とともに，細孔内拡散という物質移動現象が組合わ

さって複雑になるが，この現象を解析することは工業的に重要な問題である。先に著者らはアルミナ-クロミア触媒による n-ブタンの脱水素反応について，粒子内拡散の経時変化を無視して，総括的に触媒劣化の原因となるコークの生成機構，および触媒劣化のみを考慮した反応速度を報告した¹⁾。ここではさらに固体触媒の活性の変化と粒子内拡散とが反応速度におよぼす影響について検討した。この現象について理論的に扱った研究はいくつか²⁾

*1 Kenichi SUGA 大阪大学工学部応用化学科：大阪市都島区東野田。

*2 Yasumasa MORITA 千代田化工建設株式会社：東京都港区赤坂田町。

*3 Eiichi KUNUGITA, Tsutao OTAKE 大阪大学基礎工学部化学工学科：豊中市待兼山町

1) 大竹伝雄，樺田栄一，菅 健一，工化，68，58 (1965)。

2) 村上雄一，小林 猛，榊田守良，化学工学第 30 年会講演要旨集 (1965) p. 303。

3,4) あるが、それらの理論に対して、実験的に検討を加えたものはみあたらない。

本研究では粒子内拡散の影響の無視しうる微粒子触媒を用いて、反応速度に触媒活性の劣化のみがおよぼす影響について検討し、一方、触媒の有効拡散係数を測定し、これと付着したコーク量との間の実験式を求めた。これらの実測値に基づく総括触媒有効係数の経時変化に対する計算値と、径の異なる触媒粒子について実測された総括触媒有効係数の経時変化を比較検討した。さらに、前報で報告した反応速度の有用性について考察した。

2 総括触媒有効係数

2.1 コーク生成機構と総括触媒有効係数

前報³⁾ではn-ブタンの脱水素反応にともなうコーク生成反応について、次のような反応機構を確認し、

同時に、粒子内拡散を無視し、触媒劣化のみを考慮して、次の総括的な反応速度式を求めた。

$$\left. \begin{array}{l} r_1 = k_1 \left(1 - \frac{n_C}{n_{C\infty}} \right) y_{C_4H_{10}} \\ r_2 = k_2 \left(1 - \frac{n_C}{n_{C\infty}} \right) y_{C_4H_{10}} \\ r_C = k_3 y_{C_4H_8} \end{array} \right\} \quad (2)$$

ここで k_1, k_2, k_3 は反応速度定数 (mol/g-cat·min), $n_C, n_{C\infty}$ はそれぞれ単位触媒重量あたりの付着コーク量、および触媒が完全に劣化した時の付着コーク量 (mol/g-cat), $y_{C_4H_{10}}, y_{C_4H_8}$ はそれぞれ n-ブタン、および n-ブテンのモル分率 (—) である。

しかし、一般の場合に拡張するためには粒子内拡散と触媒活性の劣化を考慮しなければならない。そこで、触媒活性は未劣化状態にあり、粒子内拡散のみを考慮した通常の触媒有効係数 E_{f0} に対して、さらに総括触媒有効係数を

$$E_f = \frac{\text{実際の反応速度}}{\text{触媒の劣化および拡散の影響のない理想的な反応速度}} \quad \text{と定義する。}$$

2.2 総括触媒有効係数の経時変化

半径 r_0 の球状触媒粒子について、半径 r と $r+dr$ の間の微小球殻における A (n-ブタン), B (n-ブテン) および C (コーク) の物質収支は反応機構 (1) に従って、次式で示される。

$$D_{00}^A \delta (n_C) \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = \epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + (k_{10} + k_{20}) \phi (n_C) C_A \quad (3)$$

$$D_{00}^B \delta (n_C) \left(\frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_B}{\partial r} \right) = \epsilon \frac{\partial C_B}{\partial t} - k_{10} \phi (n_C) C_A + k_{30} C_B \quad (4)$$

$$\frac{\partial n_C}{\partial t} = k_{30} \frac{1}{\rho_C} C_B \quad (5)$$

(3), (4) 式において、左辺は拡散量、右辺第1項は時間に関する粒子空隙でのガスの蓄積項、第2項以下は反応による消失あるいは生成速度である。また (5) 式の左辺は時間に関するコーク

の蓄積項、右辺はコークの生成速度である。 D_{00}^A, D_{00}^B は未劣化状態 ($t=0$) での細孔内拡散係数、 δ は拡散係数に対するコークの影響を示す補正係数、 k_{10}, k_{20}, k_{30} は真の反応速度定数、 ϕ は劣化度、 C_A, C_B はガスの濃度、 n_C は単位触媒重量あたりの付着コーク量、 ρ_C は触媒粒子密度、 ϵ は触媒の空隙率である。

初期および境界条件は

$$\left. \begin{array}{l} C_A = C_B = 0, \phi = 1; \quad t=0, r_0 \leq r \leq 0 \\ C_A = C_{A0}, C_B = C_{B0}; \quad r=r_0, t \geq 0 \\ \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0; \quad r=0, t \geq 0 \end{array} \right\} \quad (6)$$

ここで粒子外表面におけるガス境膜の拡散抵抗は無視した。

問題は (3), (4), (5) 式の連立偏微分方程式を境界条件 (6) のもとで解くことであるが、基礎式が非線形の偏微分方程式であるため、これを解くことは非常に複雑な問題であり、実際の劣化および反応状態を考えて所求の精度で解を得る方が得策である。

反応経過時間は数時間であるのに比べて、触媒粒子内での滞留時間は数秒間と非常に短く、粒子内での拡散と反応とは擬定常とみなせ、また触媒劣化が主反応に比べて、ゆるやかであり、拡散速度が反応速度よりもかなりはよい場合には、コークは触媒粒子内で、近似的に均一に付着すると推定できる⁵⁾。

これらの点から式 (3), (4) のガスの蓄積項を無視し、コークについては半径 r に無関係で、反応経過時間のみの関数とすると、 δ, ϕ はコークのみの関数、したがって反応経過時間のみの関数で半径 r には無関係となる。これらより (3), (4) および (5) 式はそれぞれ次の常微分方程式であらわせる。

$$D_{00}^A \delta (n_C) \left(\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} \right) = (k_{10} + k_{20}) \phi (n_C) C_A \quad (7)$$

$$D_{00}^B \delta (n_C) \left(\frac{d^2 C_B}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_B}{dr} \right) = -k_{10} \phi (n_C) C_A + k_{30} C_B \quad (8)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = k_{30} \frac{1}{\rho_C} C_B \quad (9)$$

(7), (8) 式を境界条件 (6) のもとに解くと、A および B の粒子内での濃度分布は次式で与えられる。

$$C_A = \frac{r_0 C_{A0}}{r \sinh m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}}} \sinh m_1 \frac{r}{r_0} \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} \quad (10)$$

$$C_B = - \frac{r_0 C_{A0} \sinh m_1 \frac{r}{r_0} \sqrt{\frac{\phi}{\delta}}}{r \left\{ (1 + \alpha_1) \beta - \frac{\alpha_2}{\phi} \right\} \sinh m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}}} + \left\{ C_{B0} + \frac{C_{A0}}{\left\{ (1 + \alpha_1) \beta - \frac{\alpha_2}{\phi} \right\}} \times \frac{r_0 \sinh \frac{m_2}{\sqrt{\delta}} \frac{r}{r_0}}{r \sinh \frac{m_2}{\sqrt{\delta}}} \right\} \quad (11)$$

ここで $m_1, m_2, \alpha_1, \alpha_2, \beta$ はそれぞれ次式で定義される無次元項である。

$$m_1 = \sqrt{\frac{k_{10} + k_{20}}{D_{00}^A}} r_0, \quad m_2 = \sqrt{\frac{k_{30}}{D_{00}^B}} r_0, \quad \alpha_1 = \frac{k_{20}}{k_{10}}, \quad \alpha_2 = \frac{k_{30}}{k_{10}}$$

$$\beta = \frac{D_{00}^B}{D_{00}^A}$$

また劣化度 ϕ と付着コーク量との間の関係を $\phi = 1 - n_C/n_{C\infty}$ とすると、劣化速度は (9) 式の関係から、

$$\frac{d\phi}{dt} = - \frac{1}{n_{C\infty}} \frac{dn_C}{dt} = - \frac{1}{n_{C\infty}} k_{30} \frac{1}{\rho_C} C_B \quad (12)$$

3) S. Masamune, J. M. Smith, A. I. Ch. E. Journal, 12, 384 (1966).

4) 竹内幹雄, 久保田宏, 進藤益男, 化学工学, 30, 523 (1966).

5) A. Wheeler, "Catalysis Vol. 2", Reinhold Publish Co., New York (1955) p. 105.

触媒粒子 1 個あたりの炭素生成速度は (12) 式より

$$\int_0^{r_0} k_{30} C_B 4 \pi r^2 dr = -\frac{4 \pi r_0^3}{3} n_{C\infty} \rho_C \frac{d\phi}{dt} \quad (13)$$

(13) 式を初期条件 $t=0$; $\phi=\delta=1$ のもとに積分すれば,

$$t = \int_1^\phi \frac{-\frac{4 \pi r_0^3}{3} n_{C\infty} \rho_C}{\int_0^{r_0} k_{30} C_B 4 \pi r^2 dr} d\phi$$

$$= \frac{n_{C\infty} \rho_C}{k_{30} C_{A0}} \int_1^\phi \frac{d\phi}{\left(b + \frac{1}{(1+\alpha_1)\beta - \alpha_2/\phi}\right) \frac{\delta}{m_2^2} \left(\frac{m_2}{\sqrt{\delta}} \coth \frac{m_2}{\sqrt{\delta}} - 1\right) - \left(\frac{1}{(1+\alpha_1)\beta - \alpha_2/\phi}\right) \frac{1}{m_1^2} \frac{\delta}{\phi} \left(m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} \coth m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} - 1\right)} \quad (14)$$

ここで $b = C_{B0}/C_{A0}$ である。

所求の反応経過時間 t における A (n -ブタン) 消失速度についての総括触媒有効係数 E_f^A および B (n -ブテン) 生成速度についての総括触媒有効係数 E_f^B はそれぞれ, 次式で表わされる。

$$E_f^A = \frac{4 \pi r_0^2 D_{e0}^A \left(\frac{dC_A}{dr}\right)_{r=r_0}}{\frac{4}{3} \pi r_0^3 (k_{10} + k_{20}) C_{A0}}$$

$$= \frac{3 \delta}{m_1^2} \left(m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} \coth m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} - 1\right) \quad (15)$$

$$E_f^B = \frac{4 \pi r_0^2 D_{e0}^B \left(\frac{dC_B}{dr}\right)_{r=r_0}}{\frac{4}{3} \pi r_0^3 k_{10} C_{A0}}$$

$$= \frac{3 \delta \alpha_2}{m_2^2} \left\{ -\frac{1}{(1+\alpha_1)\beta - \alpha_2/\phi} \left(m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} \coth m_1 \sqrt{\frac{\phi}{\delta}} - 1\right) + \left(b + \frac{1}{(1+\alpha_1)\beta - \alpha_2/\phi}\right) \left(\frac{m_2}{\sqrt{\delta}} \coth \frac{m_2}{\sqrt{\delta}} - 1\right) \right\} \quad (16)$$

(15), (16) 式中の ϕ, δ はともに n_C のみの関数だから, δ は ϕ の関数であらわすことができ, E_f^A の経時変化は (15) 式と (14) 式とから, E_f^B の経時変化は (16) 式と (14) 式とから, 算出することになる。

3 実験と結果の解析

3.1 反応速度の測定

反応管, 電気炉およびその温度調節装置は前報と同様のものを用いた。実験はすべて 555°C, 1 atm でおこない, 反応ガスはガス境膜拡散抵抗の無視しうる流量 0.033 mol/min とした。また供給ガス中の n -ブタンのモル分率は窒素ガスを不活性ガスとして 0.77 とした。触媒量は微分型反応管の特性と分析精度を考慮して 2.53~12.5 g とした。触媒は日揮化学にて調製した前報と同じアルミナクロミア触媒 (Al_2O_3 80%, Cr_2O_3 20%) を使用した。その形状は 4.85 mm ϕ $\times$ 4.45 mm (触媒 I とする), 2.85 mm ϕ $\times$ 3.20 mm (触媒 II) の円柱状および, この触媒を粉碎し, 粒径 0.105~0.177 mm, および 200~250 mesh にふるいわけし

たものを使用した。

ガス分析, 触媒に付着したコーク量はそれぞれ前報と同様, ガスクロマトグラフィーおよび熱天秤で測定した。

ガス成分についての反応速度は前報でのべた理由によって, 微分型反応管として, 次式より算出した。

$$r_i = F \left(\frac{\Delta y_i}{\Delta W} \right) \quad (17)$$

ここで F は原料供給速度 (mol/min), Δy_i は反応管入口, 出口のガス成分 i のモル分率差であり, ΔW は触媒充填量 (g) である。この方法にしたがって, 各粒径の触媒を用いて, n -ブタン消失速度, n -ブテン生成速度を求めた。各粒径の触媒について n -ブタン消失速度, n -ブテン生成速度の経時変化を表 1 に示す。この表からわかるように粒径の異なる 2 種の微粒子触媒 III, IV についての各反応速度の差はほとんどなく, これらを反応経過時間に対してプロットし, $t=0$ に外挿して求めた初期反応速度, いわゆる未劣化状態の反応速度を触媒有効係数 $E_f=1$ とみなした。

またこの微粒子触媒について, コーク付着量の極限值 $n_{C\infty}$ を前報¹⁾と同様の方法によって計算した。その結果, 1.72×10^{-2} (mol/g-cat) となり, 前報の円柱状触媒 I の値 1.67×10^{-2} と比較して, 大差ないことがわかった。これはコーク生成反応が粒子内拡散によってあまり影響を受けていないためと考えられる。

この粒子内拡散を無視しうる微粒子触媒に

図 1 r_i/y_j と $1-n_C/n_{C\infty}$ との関係
1: r_1/y_A , 2: r_2/y_A , 3: r_C/y_B

表 1 n -ブタン脱水素反応における反応速度の経時変化におよぼす触媒粒径の影響

触媒	名称	I		II		III		IV	
		円柱状	円柱状	円柱状	円柱状	粒状	粒状	粒状	粒状
	触媒形状	4.85 mm ϕ $\times$ 4.45 mm		2.85 mm ϕ $\times$ 3.20 mm		80~145 mesh		200~250 mesh	
	粒子の大きさ	相当半径 ^{a)} 2.35 mm		相当半径 ^{a)} 1.48 mm		平均粒子径 ^{b)} 0.137 mm		平均粒子径 ^{b)} 0.0693 mm	
反応経過時間 (min)		n -ブタン消失速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブテン生成速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブタン消失速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブテン生成速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブタン消失速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブテン生成速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブタン消失速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$	n -ブテン生成速度 (mol/g-cat·min) $\times 10^{-4}$
0		6.20	3.61	7.15	5.42	8.37	6.21	8.35	6.20
30		5.27	3.21	6.45	4.47	8.13	6.20	8.10	6.18
60		4.53	2.60	6.03	4.23	6.93	4.50	6.89	4.61
90		3.60	2.15	5.36	3.87	5.77	4.23	5.75	4.22
120		2.85	1.57	4.69	3.32	5.21	3.70	5.19	3.69
150		2.34	1.15	4.18	2.90	4.55	3.16	4.53	3.14
180		1.84	0.76	3.52	2.51	4.00	2.65	3.97	2.64
210		1.51	0.61	3.26	2.18	3.39	2.27	3.36	2.25
240		1.09	0.50	2.97	1.94	3.15	2.10	3.13	2.10
270		0.90	0.40	2.67	1.72	2.80	1.92	2.79	1.91
300		0.63	0.30	2.39	1.57	2.61	1.71	2.60	1.71
330		0.55	0.25	2.18	1.40	2.38	1.54	2.36	1.53
360		0.48	0.20	2.01	1.28	2.20	1.41	2.19	1.42
390						2.01	1.35	2.01	1.34
420						1.90	1.20	1.91	1.21

a) 次式にしたがって相当半径を求めた。

$$r_0 = 3V_p/S_p$$

ここに V_p , S_p はそれぞれ粒子 1 個の体積および表面積である。

b) 平均粒子径は目ひらきの幾何平均径を用いた。

について、真のコーク生成機構および劣化機構を確認するため、(2)式に基づいて、 r_1/y_A , r_2/y_A , r_0/y_B を $1-n_0/n_{\infty}$ に対してプロットしたものが図1である。図からわかるように、これらの関係は直線関係であらわれ、触媒層温度 555°C において、各速度定数は $k_{10}=7.85 \times 10^{-4}$, $k_{20}=3.02 \times 10^{-4}$, $k_{30}=3.43 \times 10^{-4}$ (mol/g-cat·min) となった。すなわち、微粒子触媒についても、触媒劣化を考慮した各反応速度は(2)式の形であらわされることがわかった。

3.2 有効拡散係数の測定

触媒の有効拡散係数の測定は隔膜法⁶⁾によっておこなった。有効拡散係数測定には測定温度および熱伝導度セルの精度などが大きく影響するので、本実験ではガスクロマトグラフィーの恒温槽および熱伝導セルを利用した。触媒粒子を挿入するガラスセルと、この装置のフローシートをそれぞれ図2および図3に示す。実験

図2 有効拡散係数測定用ガラスセル

図3 有効拡散係数測定装置のフローシート

- 1: 恒温槽, 2: ガラスセル, 3: 触媒粒子, 4: 自動調圧器, 5: 毛細管, 6: 圧力計, 7: ガスクロマトグラフィー本体, 8: 熱電導度セル, 9: 乾爆器, 10: ソープフィルム流量計, 11: 毛細管, 12: マノメーター, 13: 圧力計

は触媒粒子の両面に、それぞれ純粋の窒素ガス (99.995%) およびヘリウムガス (99.99%) を流し、触媒粒子内を定常拡散した窒素ガスのヘリウムガス中の濃度を測定した。ヘリウムガス流量および窒素ガス流量はセッケン膜流量計によって 30~40 std cm³/min に正確に測定した。触媒粒子の両側の圧力差がないように、水マノメーターにて圧力差を 1 mm 以内とした。測定条件は 20 ± 0.5°C, 1 atm とした。有効拡散係数の測定はコークの付着していない未劣化触媒および付着コーク量の異なる劣化触媒 (付着コーク量 2.14×10^{-3} , 4.56×10^{-3} , 6.06×10^{-3} , 6.96×10^{-3} , 12.16×10^{-3} (mol/g-cat)) についておこなった。有効拡散係数 D_0 は次式によって算出した。

$$D_0^N = F_{He} \cdot y_N \frac{4L}{\pi d^2} \quad (18)$$

ここで F_{He} はヘリウムガスの流量 (cm³/sec), y_N はヘリウム中の窒素の分率 (-), L, d はそれぞれ触媒粒子高さ (cm) および

直径 (cm) である。

この結果を表2に示す。またこれを付着コーク量に対してプロットしたのが図4である。この図より、有効拡散係数とコーク量との間の関係は、本実験のコーク量の範囲では、次の実験式によって表わされることがわかった。

$$D_0^N = D_{00}^N \delta \\ = D_{00}^N (1 - 43.2 n_c) \quad (19)$$

ここで D_0^N は未劣化状態での窒素の有効拡散係数、 δ はコーク付着による補正係数である。

n-ブタンおよび n-ブテンの反応状態における有効拡散係数は粒子内では Knudsen 拡散が支配的とみなして、次式によって換算した。

$$\frac{D_0^i}{D_0^N} = \sqrt{\frac{M_N}{M_i}} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (20)$$

ここで D_0^i はガス成分 i の有効拡散係数、 M_N, M_i はそれぞれ窒素およびガス成分 i の分子量、 T_1, T_2 はそれぞれ隔膜法における測定温度 (°K) および反応温度 (°K) である。

反応状態に換算した未劣化触媒における n-ブタンおよび n-ブテンの有効拡散係数はそれぞれ、 $D_{00}^A = 2.28 \times 10^{-3}$, $D_{00}^B = 2.32 \times 10^{-2}$ (cm²/sec) と算出された。

4 総括触媒有効係数の検討

4.1 未劣化状態におけるモジュラス m_1 と触媒有効係数 E_{r0}

未劣化状態における n-ブタン消失速度についての触媒有効係数 E_{r0}^A とモジュラス m_1 との関係は(15)式において $\phi = \delta = 1$ とすれば得られ、これは Thiele の式

$$E_{r0}^A = \frac{3}{m_1^2} (m_1 \coth m_1 - 1) \quad (21)$$

となり、この関係を示したのが図5である。先に求めた円柱状触

図5 E_{r0}^A と m_1 との関係

$$E_{r0}^A = \frac{3}{m_1^2} (m_1 \coth m_1 - 1)$$

表2 隔膜法による粒子内有効拡散係数の測定結果

付着コーク量 (mol/g-cat)	窒素の有効拡散係数 (cm ² /sec)
0	1.95×10^{-2}
2.14×10^{-3}	1.74 "
4.56 "	1.67 "
6.06 "	1.52 "
6.96 "	1.33 "
12.16 "	1.07 "

図4 有効拡散係数のコーク付着による影響

測定温度: 20°C, 測定圧力: 1 atm

6) P. B. Weisz, Z. physik. Chem. Folge, 11, 1 (1957).

媒 A, B についての未劣化状態 ($t=0$) での n -ブタン消失速度と、同反応条件下の微粒子触媒による n -ブタン消失速度との比から、円柱状触媒 I, II の未劣化状態の触媒有効係数 E_{f0}^A はそれぞれ $E_{f0}^A=0.740$, $E_{f0}^A=0.855$ となった。一方、実測された真の n -ブタン消失速度定数 ($k_{10}+k_{20}$) と、隔膜法によって求めた未劣化状態の有効拡散係数 D_{e0}^A とから上の 2 種の円柱触媒についてモジュラス m_1 を計算すると、それぞれ $m_1=2.27$ および 1.45 となった。これらの E_{f0}^A と m_1 との関係を図 5 上にプロットすると、理論曲線と大差ないことがわかった。

4.2 総括触媒有効係数の経時変化

単一触媒粒子について、副反応によって生成したコークが触媒粒子内に付着することによる総括反応速度の低下のしかたには、次のような三つの場合が考えられる。

- 1) 反応ガスの粒子内拡散はコーク付着によって阻害されず、触媒活性のみが低下する場合 ($\delta=1$, $\phi=1-n_c/n_{c\infty}$)
- 2) コーク付着によって反応ガスの粒子内拡散のみが阻害され、触媒活性は低下しない場合 ($\delta=1-an_c$, $\phi=1$)
- 3) コーク付着によって反応ガスの粒子内拡散、および触媒活性がともに低下する場合 ($\delta=1-an_c$, $\phi=1-n_c/n_{c\infty}$)

これらの場合について、実験によって求めた速度定数、および有効拡散係数に基づき、式 (14), (15) および (16) にしたがって、無次元時間 $\tau=k_{90}C_{A0}t/n_{c\infty}\rho_c$ を用いて、粒径をパラメーターとして $E_f^A \sim \tau$ を図 6 に、 $E_f^B \sim \tau$ を図 7 に示した。ただし式 (14) の積分は解析的に求めることは困難であるので、シンプソンの公式を用いて数値積分をおこなった。

コーク付着による総括触媒有効係数の経時変化について、これ

図 6 E_f^A と τ との関係

- (1): 拡散係数一定で、触媒活性が変化する場合 ($\delta=1$, $\phi=1-n_c/n_{c\infty}$)
 - (2): 触媒活性一定で、拡散係数が変化する場合 ($\delta=1-an_c$, $\phi=1$)
 - (3): 拡散係数、触媒活性がともに変化する場合 ($\delta=1-an_c$, $\phi=1-n_c/n_{c\infty}$)
- I: 触媒 (4.85 mmφ×4.45 mm), II: 触媒 (2.85 mmφ×3.20 mm)

図 7 E_f^B と τ との関係

- (1): 拡散係数一定で、触媒活性が変化する場合 ($\delta=1$, $\phi=1-n_c/n_{c\infty}$)
 - (2): 触媒活性一定で、拡散係数が変化する場合 ($\delta=1-an_c$, $\phi=1$)
 - (3): 拡散係数、触媒活性がともに変化する場合 ($\delta=1-an_c$, $\phi=1-n_c/n_{c\infty}$)
- I: 触媒 (4.85 mmφ×4.45 mm), II: 触媒 (2.85 mmφ×3.20 mm)

らの三つの場合を比較すると、図 6, 図 7 からわかるように、反応経過時間とともにかなりの差が生じてきている。(3)の場合には、触媒活性の劣化とともに触媒粒子内への反応ガスの粒子内拡散も抑制され、ますます E_f の値は小さくなるが、(1)の場合には、反応ガスの粒子内拡散の低下がおこらないため、(3)に比較して粒子内部の触媒有効度の低下は小さい。一方、(2)の場合には粒子内拡散係数のコーク付着による補正係数 δ が相当小さく ($\delta \geq 0.4$) ながらもあまり触媒有効係数は小さくならない。これは拡散係数に比べて反応速度定数が相当小さく、コーク付着量がかなり大きく ($n_c \geq 1.39 \times 10^{-2}$ mol/g-cat) なるまでは、影響がでないことを示している。触媒層温度 (555°C), n -ブタンのモル分率 (0.77) 一定として、触媒 I, II についての E_f^A , E_f^B の経時変化を図 6 および図 7 上にプロットした。これらの図から、実験結果はコーク付着によって粒子内拡散、および触媒活性がともに低下する (3) の場合の曲線にかなり良好に一致することがわかった。

5 考 察

触媒粒子内でコークが均一に付着するという仮定は、この反応系では速度定数に比べて有効拡散係数が大きく、モジュラス m_1 の値は 2 程度とかなり小さいので、反応ガスの濃度分布も小さく、したがってコーク付着の濃度分布も少ないことから、十分妥当なものと考えられる。

本研究では、コーク付着による触媒活性の劣化と粒子内拡散の低下を考慮した総括触媒有効係数 E_f を定義し、この経時変化を (14), (15) および (16) 式から算出した。村上ら⁷⁾ は劣化反応が主反応に対して、並発におこる場合について、コーク付着によって触媒活性のみが変化し、粒子内拡散は一定という仮定 (本研究の (1) の場合) にたつて、厳密解を求め、この計算結果とコーク付着が触媒粒子内で均一におこるとした本研究と同様のモデルによる計算結果²⁾、および正宗ら⁹⁾ および竹内ら⁴⁾ の提案した殻状モデルによる計算結果と比較検討をおこなっている。これによれば、粒子内拡散が速度定数にくらべて大きい場合、すなわちモジュラスが小の場合には、コークが均一につくというモデルとよく一致し、モジュラスが大の場合には比較的殻状モデルと一致するという結果をえている。本研究でとりあげた反応では、モジュラスの値は 1.45~2.27 と比較的小さく、実験結果と解析結果がよく一致するのは、上の検討結果からもうなずける。

一方、有効拡散係数のコーク付着による補正係数 $\delta=1-43.2 n_c$ と劣化度 $\phi=1-58.2 n_c$ とは n_c が小さいときにはほぼ等しく、 $\delta/\phi=1$ とすると、(15) 式は

$$E_f^A = \frac{3\phi}{m_1^2} (m_1 \coth m_1 - 1) = E_{f0}^A \phi \quad (22)$$

となり、総括触媒有効係数は近似的に未劣化状態の触媒有効係数と劣化度 ϕ との積であらわされる。したがって前報で報告した、円柱状触媒についての反応速度定数の値は、真の速度定数と E_{f0} の積となる。

6 結 論

アルミナ-クロミア触媒による n -ブタン脱水素反応について、

7) 斎藤弘太郎, 村上雄一, 小林 猛, 服部 忠, 舛田守良, 第 4 回反応工学シンポジウム講演要旨集 (1964) p. 13.

触媒活性の劣化と粒子内拡散とが反応速度におよぼす影響を検討した。

触媒劣化と粒子内拡散とを考慮した総括触媒有効係数の経時変化を解析し、本反応では、コーク付着によって触媒活性が劣化すると同時に、粒子内拡散も低下することを明らかにした。

さらに、このコーク付着による反応速度定数におよぼす影響と有効拡散係数におよぼす影響とがほぼ等しく、総括触媒有効係数は近似的に未劣化状態の触媒有効係数と劣化度の積であらわされ

る。したがって前報で報告した円柱状触媒についての反応速度定数の値は、真の速度定数と未劣化状態の触媒有効係数との積になることがわかった。

(昭和 40 年 10 月 21 日、化学工学協会第 5 回反応工学シンポジウム講演)

終りにのぞみ、本研究の費用の一部は東洋レーヨン科学技術研究助成金および文部省科学研究費(試験研究)によった。ここに記して感謝の意を表する。

銅合金を結合剤とした固形状ラネーニッケル触媒^{*1,2}

(昭和 40 年 7 月 2 日 受理)

吉野 富雄・安村 二郎^{*3}

焼結法によって、ラネーニッケルを固形状触媒にする方法を検討した。結合剤としてシリカ-アルミナを用いた場合についてはすでに報告したが、本報においては銅粉末を使用し、これとラネーニッケル合金粉末とを混合して成型、焼結さらにアルカリ展開の工程を経て触媒を調製した。焼結は水素中 700~800°C の範囲でおこない、焼結体のラネーニッケル合金含有率は 60, 80 wt% の二種類である。調製した触媒の水素化活性はアセトンの気相水素添加反応によって調べた。

その結果、焼結温度が 800°C になると触媒能は著しく低下するが、これは銅とラネーニッケル合金との焼結が促進され、アルカリに溶解し難い Ni-Al-Cu の三元合金の生成量が増し、この合金が触媒能を持たないためであることが判明した。

1 緒 言

Bag ら¹⁾が塊状のラネーニッケル触媒を調製し固定触媒として使用して以来、ラネーニッケル触媒を粒状にする方法は種々研究されており^{2,3)}、最近ではこの触媒を燃料電池の電極に利用する目的で焼結法によって固形体にする研究もおこなわれている⁴⁾。著者らはラネー型触媒を粒状化するのに、シリカおよびアルミナがその結合剤として有効であることを先に報告^{5,6)}したが、本報告では銅合金を結合剤としてラネーニッケル合金を固形体にし、触媒とする方法について検討した。すなわち、焼結法によって作った Ni-Al-Cu から成る焼結体をアルカリ展開して触媒を調製した。この触媒をアセトンの水素化に用いて、銅とラネーニッケルの合金化の状態と接触能の関係を明らかにした。

2 触媒の調製と実験方法

2.1 触媒の調製

予備実験で、結合剤となる銅とラネーニッケル合金にアルミニ

ウムを加えた方が触媒能の向上することが認められたので、これらの 3 種類の金属粉末を所定の割合で加えて混合した。この混合粉の一定量を内径 12 mm の金型に入れ、 6×10^3 kg/cm² の圧力でプレスした後、水素雰囲気中の焼結炉にて 700~800°C の間の一定温度で 1 時間焼結した。この焼結体を 50°C の 20% カセイソーダ水溶液で 5 時間展開した後フェノールフタレイン中性まで水で洗浄して触媒となし、洗液をエタノールで置換して反応管に装入、水素気流中 110°C で乾燥して反応に供した。調製した触媒の組成、焼結温度、気孔率およびアルカリ展開率(展開条件: 97°C × 3 時間。展開は大部分終っており、展開にともなう水素の発生がわずかに認められる程度)を表 1 に示す。

表 1 焼結条件と触媒の特性値

ラネーニッケル合金	組 成 (wt%)		焼結温度 (°C)	焼結体の 気孔率 (%)	アルカリ ^{a)} 展開率 (%)
	銅	アルミニウム			
60	32	8	700	39.2	33.0
			750	38.4	23.8
80	16	4	750	40.9	52.6
			800	43.0	21.6

a) ラネーニッケル合金中のアルミニウムの展開率

2.2 原料および試薬

金属銅; 200 メッシュの電解銅粉、アルミニウム; 200 メッシュの噴霧アルミニウム粉(ともに福田金属箔粉製)を、またラネーニッケル合金粉(日揮化学製)はニッケル含有率 49.5% のものをそれぞれ使用した。アセトンは市販品を生石灰で脱水した後蒸留精製して用いた。

2.3 実験方法

水素添加反応装置は既報⁵⁾のものを、実験および生成物の分析も同じ方法でおこなった。X線回折の X 線源は Co-K_α で 35 kV, 9 mA の条件でおこなった。また顕微鏡試料はエメリー・ペーパーで研摩した後、琢磨器で琢磨仕上して調製し、金属顕微

*1 本報を「ラネー型粒状触媒に関する研究(第 3 報)」とする。

*2 前報(第 2 報)、安村二郎、吉野富雄、工化、69、1868 (1966)。

*3 Tomio YOSHINO, Jiro YASUMURA 徳島大学工学部応用化学科: 徳島市南常三島町。

1) A. A. Bag, T. P. Egupov, D. F. Volokitin, *Masloboino-Zhirovoe Delo*, 10, 10 (1934)。

2) C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 61。

3) I. B. Rapoport, E. I. Silchenko, *J. Appl. Chem. (U. S. S. R.)*, 10, 1427 (1937)。

4) 日本特許、昭 38-26213。

5) 安村二郎、吉野富雄、工化、69、601 (1966)。

6) 安村二郎、吉野富雄、工化、69、1868 (1966)。