— 一般論文 —

多孔質触媒への表面拡散を伴う気相吸着速度

— 非定常拡散機構による検討 —

(昭和43年7月4日受理)

笠岡 成光^{*1}・的場 幸雄^{*2}

表面拡散を伴う場合の多孔質固体（触媒）による気相吸着速度機構を簡明に検討するために、純吸着速度がきわめて大で、かつ固体内の各位置で吸着平衡が成立し、並列に起こる細孔内容積拡散（係数： D_{ov} ）と表面拡散（係数： D_{os} ）が総括速度を支配するものとして解析を行なった。すなわち、円柱状シリカ・アルミナ触媒（平均径：2.92 mm，平均高さ：3.39 mm）の固定微分層への常圧・空気-エタノールの混合気流（エタノール分圧：1.10~2.50 mmHg）中のエタノールの総括吸着速度（180~240°C）を追測し、かなり巨視的ではあるが、非定常拡散則で、おおよそ説明できることを示した。他方、表面拡散を付随する場合の非反応系総括有効拡散係数（ D_0 ）を $(D_{ov} + KD_{os})/(1+K)$ （ K ：吸着平衡定数）で定義・評価し、 K の値によって、 D_0 値は著しく変動することを明らかにした。すなわち、当操作系では、 10^8 程度の K 値が得られ、表面拡散の寄与が比較的大きいような場合でも D_0 評価値は $7.1 \times 10^{-7} \sim 11.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となり、見かけ上、小さく評価される場合のあることを指摘した。

1 緒 言

多孔質固体を基体とする触媒反応操作ばかりでなく、吸着などのいろいろな非反応系物質移動操作においては、固体内での流体物質の総括的な有効拡散係数の大小がその移動速度を大きく支配する場合が多いので、有効拡散係数の評価が特に重要となり、その検討と併せ、これに関連する表面拡散の影響も指摘されつつあり^{1,2)}、著者らもさきに多孔質固体（触媒）に包含された酸水溶液の純水流通操作による抽出速度を実測し、固体内液相成分の有効拡散係数の妥当な一評価法を Fick の非定常拡散則に基づいて提出³⁾する一方、シリカ・アルミナ触媒による n -ブタノールの気相脱水反応操作で、表面拡散が有効拡散係数ひいては総括速度に大きく寄与する結果⁴⁾も得た。しかし、物質移動過程を併慮した多孔質触媒への吸着速度に関する報告はあまり見当たらない^{5,6)}。そこで、本報では、表面拡散を伴う場合の非反応系吸着速度機構を検討するために、シリカ・アルミナ触媒への、精製空気と微量混合されたエタノールの気相流通系吸着速度を反応の併起しない条件下で実測し、既報³⁾と同様に、非定常拡散則で解析を行ない、併せて、表面拡散を付随する場合の総括有効拡散係数を定義・評価した。これらの検討・考察結果について報告する。

2 理論解析式

着目流体物質が多孔質固体に吸着する過程としては、一般的には、つぎの過程が考えられる。

- i 物質の流体本体から固体外部表面（細孔入口）への境界内物質移動

- ii 物質の外部表面（細孔入口）から固体内部（細孔内）空間での容積拡散

- iii 物質の内部表面（細孔内壁）への吸着

- iv 吸着した物質の表面拡散

ここで、iiiの吸着速度が迅速で、Henry 則〔後記(3)式〕にしたがい、すなわち、固体内各位置で吸着平衡が成立し、iに直列に、ii~ivが並列に起こる場合を考える。そこで、細孔内容積有効拡散係数（ D_{ov} ）および細孔内壁表面有効拡散係数（ D_{os} ）が濃度・位置に無関係に一定であるものとし^{*3}、かつ、Fickの非定常拡散則が適用されるものとする、任意形状の単一多孔質固体（見かけ体積： V_p ，見かけ外部表面積： S_0 ）の微小容積素（ dV_p ）内における等温・物質収支式は

$$\partial c / \partial \theta = D_{ov} \nabla^2 c \quad (1)$$

$$\partial c_s / \partial \theta = D_{os} \nabla^2 c_s \quad (2)$$

$$c_s / c = K \quad (3)$$

(1)~(3)式を組合わせると、

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{D_{ov} + KD_{os}}{1+K} \nabla^2 c \quad (4)$$

ここで、次式で総括有効拡散係数（ D_0 ）を定義すると、

$$D_0 = \frac{D_{ov} + KD_{os}}{1+K} \quad (5)$$

(4)式は、

$$\partial c / \partial \theta = D_0 \nabla^2 c \quad (6)$$

また、初期境界条件は、それぞれ(7)~(9)式で与えられる。

$$\theta = 0, \text{ 固体内部で, } c = 0 \quad (7)$$

$$\theta > 0, \text{ 固体外部表面で, } k_f(c_f - c) = D_0 \nabla c \quad (8)$$

$$\theta > 0, \text{ 固体中心部で, } \nabla c = 0 \quad (9)$$

なお、吸着率（ f_a ）を次式で定義する^{*4}。

*1 Shigeaki KASAOKA 岡山大学工学部：岡山市津島。

*2 Yukio MATOBA 大阪府立大学工学部，現在，大塚化学薬品株式会社。

1) 河添邦太郎，化学工学，29，404（1965）。

2) 河添邦太郎，化学工学，31，354（1967）。

3) 笠岡成光，笹岡英司，工化，71，315（1968）。

4) 笠岡成光，阪田祐作，乙野正浩，化学工学，31，710（1967）。

5) S. Masamune, J. M. Smith, A. I. Ch. E. Journal, 11, 34（1965）。

6) 須藤義孝，井上博愛，矢木 栄，化学工学，29，386（1965）。

*3 表面拡散係数も濃度すなわち吸着量の関数である⁷⁾が、後述の操作条件のように小さい分圧下では、吸着量の変動も僅少であり、解析を容易にすることも併せて一定と近似した。

*4 正味の吸着率は f_a から細孔内空間に存在する着目物質の占める割合をさしひかなければならないが、一般に気相成分では、この量は吸着量に比べて無視できる。唯、濃度の高い液相成分の場合には、吸着量によって上述のことを考慮する必要がある。

7) E. R. Gilliland, R. F. Baddour, J. L. Russel, A. I. Ch. E. Journal, 4, 90（1958）。

$$f_a = \bar{c}/c_0; \quad \bar{c} = \frac{1}{V_p} \iiint_{V_p} c dV_p \quad (10)$$

そこで、半径 R の単一球状多孔質固体の場合に対して、既報⁸⁾と同じようにして、(6) 式を (7)~(9) 式の条件で解くと、濃度分布式として、次式が導かれる。

$$\frac{c-c_f}{c_f} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 N_m \cos(k_n)}{(N_m-1) \cos^2(k_n)} \cdot \frac{\sin(k_n r/R)}{(k_n r/R)} \cdot \exp[-k_n^2(D\theta)] \quad (11)$$

$$k_n: k_n \cot(k_n) + N_m - 1 = 0, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

$$N_m = k_f R/D_0 \quad (13)$$

$$D = D_0/R^2 \quad (14)$$

つぎに、(11) 式を (10) 式に入れて整理すると、

$$f_a = 1 - \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} \cdot \frac{1}{1+(N_m+1) \sec^2(k_n)} \cdot \exp[-k_n^2(D\theta)]}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} \cdot \frac{1}{1+(N_m+1) \sec^2(k_n)}} \quad (15)$$

さらに、外部物質移動抵抗の存在しない ($N_m = \infty$) 場合には、(15) 式は、次式のように単純化される。

$$f_a = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} \cdot \exp[-k_n^2(D\theta)]; \quad k_n = n\pi, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

そこで、固体の代表特性長さ、 V_p/S_0 (球の場合: $V_p/S_0 = R/3$) を採用すると、(16) 式は

$$f_a = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} \cdot \exp[-(k_n/3)^2(D^*\theta)] \quad (17)$$

$$D^* = D_0/(V_p/S_0)^2 \quad (18)$$

同様に、外径 $2R$ 、高さ $2L$ の単一円柱状多孔質固体 [$V_p/S_0 = R/(2+r)$; r (径高比) $= R/L$] における吸着率 (f_a) は、 $N_m = \infty$ の場合には、(18) 式の D^* の関係を用いて、次式が得られる⁹⁾。

$$f_a = 1 - 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 \cdot k_n^2} \cdot \exp\left\{-\left[(j_m^2 + k_n^2 r^2)/(2+r)^2\right](D^*\theta)\right\} \quad (19)$$

$$j_m: J_0(j_m) = 0, \quad m=1, 2, 3, \dots \quad (20)$$

$$k_n: k_n = (2n-1)\pi/2, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

なお、外部物質移動を併慮する場合の (15) 式に対しては、

$$f_a = 1 - \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} \cdot \frac{1}{1+(3N_m^*+1) \sec^2(k_n)} \cdot \exp[-(k_n/3)^2(D^*\theta)]}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} \cdot \frac{1}{1+(3N_m^*+1) \sec^2(k_n)}} \quad (22)$$

$$N_m^* = k_f(V_p/S_0)/D_0 \quad (23)$$

さて、(17) 式と (19) 式の f_a 対 $D^*\theta$ の関係は、円柱の径高比、 r の任意の値に対しても、数値的にきわめて精度よく合致する⁹⁾ので、実用上は任意形状の円柱状固体に対しても、簡便な球に対する解析式、(17) 式を用いることができ、さらに、外部物質移動抵抗も存在するような場合に対しては、球、円柱を問わず、さらに良好な精度で (22) 式を採用することができる。

つぎに、 V_p/S_0 だけが相違する ($D_0 = \text{一定}$) 一連の球あるいは円柱状多孔質固体が複数個 (a)、混在している通常の操作での総括吸着率 (F_A) は次式で定義される⁹⁾。

$$F_A = \sum_{j=1}^a (f_{vj} \cdot f_{sj}); \quad f_{vj} = V_{pj} / \sum_{j=1}^a V_{pj} \quad (24)$$

しかも、混在固体中の V_{pj}/S_0 の最大値が最小値のおよそ 1.5 倍以内にあれば、(17) 式の D^* のかわりに、次式の D_m^* を入れれば、(24) 式の F_A は精度よく近似相関される⁹⁾。

$$D_m^* = D_0 / \left(\sum_{j=1}^a V_{pj} / \sum_{j=1}^a S_{0j} \right)^2 \quad (25)$$

また、(22) 式に対しては、(25) 式のほかに、 N_m^* のかわりに、次式の N_m^{**} を入れれば、 F_A は精度よく評価される。

$$N_m^{**} = k_f \left(\sum_{j=1}^a V_{pj} / \sum_{j=1}^a S_{0j} \right) / D_0 \quad (26)$$

3 実験方法

固体触媒試料は日揮化学(株)製の円柱状シリカ・アルミナ触媒を 300°C で 3 時間、真空乾燥したもの (平均径: 2.92 mm, 平均高さ: 3.39 mm, 平均見かけ密度: 1.06 g/cm³, 水置換による平均細孔容積: 0.364 cm³/g) を 10 個 (0.2373~0.2506 g, $\Sigma V_p / \Sigma S_0 = 0.511 \sim 0.513$ mm) をガラス製吸着管 (内径: 12.3 mm) に充てんし (層高: 5 mm), これを恒温槽内で所定の 180~240°C $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の定温に保ち、これまでの操作中に、試料に吸蔵した空気中の水分を脱離させるために、1 時間、真空に引き、その後、吸着管内を乾燥精製空気のみたしておく (図 1)。他方、表 1 に示した条件⁵⁾で、微量エタノールを包含する空気混合ガスをそれぞれ、約 30 分間、ガス予熱熱混合管内を吸着管を通さずに、定常流を保つまで流通させておく (図 1)。その後、吸着管内に常圧下、定速で流速せしめた時を吸着開始時 ($\theta=0$) とし、以後、連続的に未吸着エタノールを活性炭、塩化カルシウム、過塩素酸マグネシウムを順につめた U 字管⁶⁾で吸収させ、吸着平衡時まで追

図 1 実験装置

(1): 空気ブロワー, (2): 乾燥塔 (塩化カルシウム), (3): 乾燥塔 (ソーダ石灰, 塩化カルシウム, 活性炭, シリカゲル), (4): 空気流速オリフィスメーター, (5): 純エタノール液, (6): エタノール定速輸送器, (7): 混合・予熱器, (8): 真空ポンプ, (9): アンメータ, (10): スライダック, (11): 系外バイパス, (12): 恒温油槽, (13): 温度計, (14): 固体触媒試料, (15): レギュレータ (温度計), (16): ヒータ, (17): リレー, (18): 吸着量測定用 U 字管

表 1 吸着実験条件

温度 (°C)	エタノール分圧 (mmHg)	空気流量 (Ncm ³ /sec)	混合ガス空塔速度 (cm/sec·NTP)
180	2.5	9.8	8.0
200	2.0	10.7	8.7
220	1.6	11.7	9.5
240	1.1	14.3	11.7

*5 外部物質移動抵抗 (流速) の影響のない条件である。

*6 空実験の結果、直列に連結した 2 本の U 字管で、当操作系では定量的にエタノールを吸収することを確認した。

8) 笠岡成光, 阪田祐作, 化学工学, 30, 50 (1966)。

9) S. Kasaoka, Y. Sakata, K. Nitta, *J. Chem. Eng. Japan*, 1, 32 (1968)。

測し、その刻々の増量から、総括吸着率 (F_A) を算出した。

4 実験解析結果ならびにその考察

外部物質移動抵抗の存在しない条件下で得たエタノールの各分圧 (1.1, 1.6, 2.0 および 2.5 mmHg) および各温度 (180, 200, 220 および 240°C) における吸着速度曲線 (F_A 対 θ) をそれぞれ、図 2~5 に示し、これらの実測値 F_A に相当する $D_m^*\theta$ 値を図 6 [(17)式] のノモグラムから読み取り、 $D_m^*\theta$ 対実測時間 θ の関係を示したのが図 7~10 である。すなわち、 $D_m^*\theta$ 対 θ が原点を通る直線性を示せば、総括有効拡散係数 (D_0) 一定の Fick 非定常拡散則が成立することになるわけであるが、図 7~10 はかなりのばらつきがあり、ことに操作初期では、原点を通る直線からのずれが大きく現われた*7。しかし、一般的には巨視的ではあ

るが、非定常総括拡散機構で近似表示できる傾向が認められた。

そこで、これらの直線の勾配から D_m^* 値を求め、(25) 式から D_0 の大略値を算出した*3, *7。これらの D_0 評価値をエタノールの平衡吸着量 (g エタノール/g 触媒) と併せて、表 2 に総括して

図 2 シリカ・アルミナ触媒へのエタノールの吸着速度
曲線：エタノール分圧 1.1 mmHg の場合
(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 3 シリカ・アルミナ触媒へのエタノールの吸着速度
曲線：エタノール分圧 1.6 mmHg の場合
(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 4 シリカ・アルミナ触媒へのエタノールの吸着速度
曲線：エタノール分圧 2.0 mmHg の場合
(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 5 シリカ・アルミナ触媒へのエタノールの吸着速度
曲線：エタノール分圧 2.5 mmHg の場合
(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 6 吸着率 (f_A , F_A) 対無次元操作時間 ($D^*\theta$, $D_m^*\theta$),
(17) 式：球

*7 非定常物質移動操作では、一般に最も重要である初期における速度測定が操作的に困難で、しかも、固・気系の特性や条件によって、かなりの誤差をもたらす場合が多い。当吸着操作では吸着管内の空気を所定の分圧になるまでの置換に要する時間のおくれが、主に誤差を与えていると思われる。しかしこの時間のおくれを、推定、補正して解析を行なっても、 D_0 の評価値には大きな変動は認められなかった。

図 7 吸着速度曲線 (図 2) の解析線: エタノール分圧 1.1 mmHg の場合

(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 8 吸着速度曲線 (図 3) の解析線: エタノール分圧 1.6 mmHg の場合

(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 9 吸着速度曲線 (図 4) の解析線: エタノール分圧 2.0 mmHg の場合

(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

図 10 吸着速度曲線 (図 5) の解析線: エタノール分圧 2.5 mmHg の場合

(1): 180°C, (2): 200°C, (3): 220°C, (4): 240°C

表 2 総括有効拡散係数 (D_0) および平衡吸着量の評価値
エタノール分圧 (mmHg) 吸着温度 (°C) $D_0 \times 10^7$ (cm²/sec) 平衡吸着量 (g/g)

エタノール分圧 (mmHg)	吸着温度 (°C)	$D_0 \times 10^7$ (cm ² /sec)	平衡吸着量 (g/g)
1.1	180	7.1	0.227
	200	8.2	0.194
	220	9.4	0.166
	240	11.3	0.118
1.6	180	8.5	0.192
	200	9.4	0.187
	220	10.6	0.185
	240	11.4	0.181
2.0	180	8.5	0.230
	200	9.2	0.215
	220	10.1	0.214
	240	11.6	0.206
2.5	180	8.4	0.252
	200	9.7	0.234
	220	10.7	0.221
	240	11.6	0.215

察されるように、 D_0 は吸着平衡定数 K の大小によってかなり変動することが知られる。そこで、 $K (=c_0/c_f)$ を概算すると、当吸着系では $1.10 \times 10^5 \sim 0.90 \times 10^5$ (180~240°C) の程度のかかなり大きな値が得られ、したがって、(5) 式は $D_0 = (D_{ev}/K) + D_{es}$ となり、 D_0 の評価値は見かけ上小さくなることが背かれる。このことは、触媒 1 次反応系での表面拡散を包括した総括有効拡散係数⁴⁾ ($D_{ev} + KD_{es}$) が、かなり大きく評価される場合のあることと対比すれば興味ある結果と思われる。

なお、容積拡散と表面拡散のいずれが総括速度に大きく影響するかは、固・気系の特性や操作条件などによって、相違することが当然であるから、一概には言えないが、当固気系での D_{ev} は既報⁴⁾ の結果から検討すると 10^{-8} 程度であり、したがって、表 2 の D_0 の評価値から併せ考えると、 D_{es} 値もさほど大きくはないことが推定される。

つぎに、ちなみに D_0 の評価値の温度依存性を検討するために、 $D_0 = \text{const.} \exp(-E_d/R_g T)$ の関係を図 11 に、 $D_0 = \text{const.} T^\alpha$ の関係を図 12 に、また、総括拡散の見かけ活性化エネルギー E_d と温度指数 α の評価値を表 3 に示した。エタノール分圧が 1.1 mmHg の場合を除いては、当操作条件下では D_0 は分圧にほとんど無関係に近似しており^{*8}、温度依存性は K のそれも含めて

*8 1.1 mmHg の場合は特に分圧が小さいため、吸着速度も比較的小さく、既述 (*7) の誤差が操作時間の後期まで影響しているのではないと思われる。

示した。

さて、ここで注目されることは、 D_0 の評価値が通常概念からすると小さ過ぎることである。しかし、(5) 式の定義式から推

図 11 エタノールの総括有効拡散係数 (D_e) の温度依存性: $D_e = \text{const.} \exp(-E_d/R_g T)$

—△—: エタノール分圧 1.1 mmHg, —○—: エタノール分圧 1.6 mmHg,
—⊗—: エタノール分圧 2.0 mmHg, —□—: エタノール分圧 2.5 mmHg

図 12 エタノールの総括有効拡散係数 (D_e) の温度依存性: $D_e = \text{const.} T^\alpha$

—△—: エタノール分圧 1.1 mmHg, —○—: エタノール分圧 1.6 mmHg,
—⊗—: エタノール分圧 2.0 mmHg, —□—: エタノール分圧 2.5 mmHg

いるので、正しくは考察できないが、通常の分子拡散の場合 ($\alpha = 1.75 \sim 2.0$) よりはかなり大きく、表面拡散の寄与がうかがわれる。

今後、吸着種の表面移動機構ならびに微視的な吸着速度機構の

表 3 総括有効拡散係数評価値の温度依存性

エタノール分圧 (mmHg)	E_d (kcal/mol)	α [—]
1.1	3.1	3.3
1.6	2.3	2.6
2.0	2.7	3.0
2.5	2.3	2.9
平均	2.6	2.9

解明を反応系、非反応系の両面にわたってなされることが望まれる。

主な使用記号

c : 吸着種 (エタノール) の局所濃度	[mol/cm ³]
$\bar{c}$: 吸着種の固体内平均濃度	[mol/cm ³ (固体)]
c_e : 吸着種の平衡濃度	[mol/cm ³ (固体)]
c_f : 吸着種の流体本体濃度	[mol/cm ³]
c_s : 吸着種の局所吸着表面濃度	[mol/cm ³ (固体)]
D : 拡散パラメータ $= D_e/R^2$	[1/sec]
D^* : 単一固体系形状・拡散相関パラメータ $= D_e/(V_p/S_0)^2$	[1/sec]
D_m^* : 固体混合系形状・拡散相関パラメータ $= D_e/(\Sigma V_p/\Sigma S_0)^2$	[1/sec]
D_e : 吸着種の総括有効拡散係数 $= (D_{ev} + KD_{es})/(1+K)$	[cm ² /sec]
D_{es} : 吸着種の表面拡散係数	[cm ² /sec]
D_{ev} : 固体内空間での吸着種の容積拡散係数	[cm ² /sec]
E_d : 吸着種の固体内拡散の見かけ活性化エネルギー	[kcal/mol]
F_A : 固体混合系における吸着種の総括吸着率	[—]
f_a : 単一固体系における吸着種の吸着率	[—]
J_0, J_1 : 第 1 種ベッセル関数	[—]
K : 吸着種の吸着平衡定数	[—]
k_f : 吸着種の外部物質移動係数	[cm/sec]
L : 円柱状固体の高さの半分	[cm]
N_m, N_m^*, N_m^{**} : 外部物質移動抵抗パラメータ	[—]
R : 球および円柱の半径	[cm]
R_g : ガス定数	[kcal/mol·°K]
r : 半径方向座標	[cm]
S_0 : 固体 1 個当りの見かけの外部表面積	[cm ² /pellet]
T : 温度	[°K]
V_p : 固体 1 個当りの見かけの体積	[cm ³ /pellet]
z : 軸方向座標	[cm]
τ : 円柱状固体の径高比 $= R/L$	[—]
θ : 吸着時間	[sec]

$$\nabla^2 c: \partial c / \partial r, \partial c / \partial z$$

$$\nabla^2 c: \text{球: } \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \text{円柱: } \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$