酸化亜鉛-酸化クロム触媒の活性および細孔分布におよぼす成形圧力の影響

(昭和44年7月3日受理)

小寺 嘉秀・三木 康朗*

酸化亜鉛-酸化クロム触媒を加圧成形して製造したのち、還元してその細孔分布におよぼす成形圧力の影響を細孔の生成機構と関連させて研究した。さらにこの触媒の細孔分布と一酸化炭素転換活性の関係を Thiele's modulus を用いて検討した。この結果この系の触媒の細孔群は次の三種類に大別できることが示された。すなわち

a 第一のものは酸化亜鉛とクロム酸水溶液より生成したペースト状試料中のヒドロキソクロム酸亜鉛の水和物の結晶に基づく細孔群であって半径 300 Å 付近に分布し成形圧力の影響を受ける。

b 第二のものはヒドロキソクロム酸亜鉛が脱水分解してクロム酸亜鉛と酸化亜鉛になるさいに生ずる細孔群であって、半径 100 Å 付近に分布し成形圧力の影響を受ける。

c 第三のものはクロム酸亜鉛が還元ガスによって亜クロム酸亜鉛スピネルと酸化亜鉛に還元分解されるさいに生ずる細孔群であって、半径 25 Å 付近に分布し成形圧力の影響を受けない。

またこれらの触媒で一酸化炭素転換反応を行なったところ、反応温度が高く、かつ触媒の粒径が大きいと見かけの活性は減少した。この活性減少の程度は成形圧力の大きな触媒の方がやや大きい。これは成形圧力の影響を受けない c の細孔群は細孔半径が小さいため拡散抵抗が大きく、成形圧力の影響を受ける a および b の細孔群が反応に占める割合が増加したためであることが Thiele の式より明らかにされた。

1 緒 言

酸化亜鉛-酸化クロム系触媒はメタノール合成工業に用いられており、この触媒の調製条件と活性との関係についての研究は古くから行なわれている。しかしながら現在でも固体の調製条件とその特性との関係についての一般的な結論を得ることはかなり困難であり、固体触媒の場合にもこの例外ではない。このためこの系の触媒についても調製条件と活性との関係についての従来の研究の一般的な評価はかなり困難である。一方、固体触媒反応において細孔内拡散抵抗が反応活性におよぼす影響の理論的研究は多数報告されているが測定データは比較的少ない。特に反応速度と拡散速度とがほぼ等しい領域での測定データは少ないようである。これは拡散の関与する項のみを変化させることが実験的にむずかしいと思われる。本研究では酸化亜鉛と酸化クロムの2成分系の触媒について成形時の圧力が細孔分布に与える影響について研究し、さらに一酸化炭素転換反応に対する活性の測定を反応速度と拡散速度がほぼ等しい領域で行ない、細孔構造が触媒活性におよぼす影響について検討した。

2 実験方法

2.1 触媒の調製方法

使用した触媒の組成は Zn と Cr のモル比が 2:1 である。酸化亜鉛に無水クロム酸の水溶液を加え、ニーダで約6時間攪拌合わせた後含水量 10% になるまで風乾した。風乾後 0.34~0.42 mm に粉砕した触媒をタブレット成形器を用いて 1.6~10 ton/cm² の圧力で直径 10 mm および 20 mm の円塔状に成形した。各触

表1 試料の調製条件

試料番号 調製条件	I					II		
	1	2	3	4	5	1	2	3
成形圧力 (ton/cm ²)	0	1.6	3.2	4.8	10	0	1.6	4.8
タブレット直径 (mm)	—	20	20	20	10	—	20	20

*Yoshihide KOTERA, Yasuo MIKI 東京工業試験所第6部：
東京都目黒区三田。

媒の調製条件は表1に示した。試料番号 I と II ではバッチが異なり、I は成形圧力と細孔構造の関係の測定に供し、II は細孔構造と触媒活性の関係に供した。

2.2 細孔分布の測定

表1の条件で調製した試料の細孔分布を測定するため系列 I の各試料を 0.59~0.84 mm に粉砕し 5°C/min の昇温速度で空気中 (250°C, 500°C) および水素気流中 (500°C) で加熱処理し、さらに空気中で 500°C に加熱処理した試料 II-1 を再び水素気流中で 5°C/min の昇温速度で加熱処理した。これらの細孔分布を水銀圧入法 (1~2000 kg/cm²) および BJH (窒素吸着) 法によって測定した。

2.3 活性測定法

活性測定に使用した反応装置系統図を図1に示した。原料ガスをその中の鉄カルボニルを除くためにドライアイスで冷却したモレキュラシープDに通した。精製ガスを 85°C に保った水蒸気飽和槽Hを通し、恒温槽Iで水蒸気圧を 0.5 気圧とし、予熱部Kを通した後反応管Mに導いた。反応管は内径 13 mm の硬質ガラス製で直径 1.2 mm のシースしたアルメル-クロメル熱電対を直接触媒層内に取付けた。

活性測定にはあらかじめ還元した触媒約 3 ml を使用した。表2に予備還元条件を示した。すなわち II-1, II-2 および II-3

図1 反応装置系統図

A: バルブ, B: 水銀マンオメータ, C: フローメータ, D: ドライアイストラップ, E: 電気炉 (350±5°C), F: 恒温槽 (85±0.0°C), G: 水, H: 気化器, I: 恒温槽 (82±0.05°C), J: グリセリン水溶液, K: 予熱部, L: 電気炉, M: 反応管, N: クーラ, O: ソーブフィルムメータ, P: リボンヒータ

表 2 試料の予備還元条件

試料番号	昇温速度 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)		ガス流速 (l/hr)		還元粒子の大きさ (mm)	
	0.25	10	3	40	タプレット 3~4	1.2~1.7
II-1	○		○		○	
II-2	○		○		○	
II-3	○		○		○	
II-4		○		○	○	
II-5		○		○		○
II-6		○		○		○

はそれぞれ表 1 に示した系列 II の各触媒 1, 2 および 3 を直径 20 mm のタブレットの状態で一酸化炭素, 水素および水蒸気混合ガス ($\text{H}_2/\text{CO}=7/2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=5/1$) をガス流速 3 l/hr で通しながら昇温速度 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 500°C に昇温, この温度に 6 時間保って還元した試料を表わす。また II-4, II-5 および II-6 はそれぞれ系列 II の触媒 2 を直径 20 mm のタブレットの状態, タブレットを 3~4 mm に破碎した状態およびタブレットを 1.2~1.7 mm に破碎した状態で上記混合ガスをガス流速 40 l/hr で流しながら昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 500°C に昇温し, この温度に 6 時間保って還元した試料を表わす。

表 1 に示した成形圧力の差および表 2 に示した還元条件の差が触媒活性におよぼす影響を求めるため, これら予備還元した各触媒を破碎し, 1.2~1.7 mm の篩分をとって一酸化炭素転換活性を測定した。また活性におよぼす細孔内拡散の影響を求めるため試料 II-1, II-2 および II-3 の粒径をさらに 0.42~0.59 mm および 3~4 mm に変えて活性を測定した。この場合の使用触媒量は重量を一定に保ったので, 粒径によって触媒層の高さが異なるが, 前述の反応管ではこの差は微少であった。これらの活性測定は反応ガス (wet gas) の空間速度: $5300\sim5400 (\text{hr}^{-1})$, 反応温度: $325\sim500^{\circ}\text{C}$ の条件下で行なわれた。

2.4 その他の測定

BET 表面積, X 線回折および示差熱分析は常法にしたがって行なった。

3 実験結果

3.1 タブレットを加熱する間の変化

成形したタブレットを空气中で加熱する間の示差熱分析およびその中間物の X 線回折の結果はすでに川村ら¹⁾が行なった測定結果とはほぼ一致した。ただ以下に示す一部の結果については従来の考え方による説明が困難であり, 今後の検討を必要とする。すなわち

1) $350\sim400^{\circ}\text{C}$ にはヒドロキソクロム酸亜鉛の脱水分解によるクロム酸亜鉛, 酸化亜鉛の生成に対応することが示されている吸熱ピークが認められたが, このピークの形状が成形条件によって若干変化することが明らかにされた。

2) 空气中 500°C 加熱の試料はクロム酸亜鉛 ZnCrO_4 と酸化亜鉛の混合物であるが, 加圧成形した場合にはヒドロキソクロム酸亜鉛 $\text{ZnCrO}_4 \cdot (1\sim2.5) \text{Zn}(\text{OH})_2$ が残存することが X 線的に認められた。

3) 空气中での 500°C までの加熱処理ではすでに発表¹⁾されている還元反応の進行は認められなかった。

3.2 細孔分布

I の系列について空气中で 250°C に加熱したもの, 空气中で 500°C に加熱したもの, 水素気流中で 500°C に加熱したものおよび II の系列について活性測定に供した後のものの 4 者について細孔分布を測定した結果をそれぞれ図 2, 図 3, 図 4 および図 5 に示した。

第一の空气中 250°C 加熱の試料ではヒドロキソクロム酸亜鉛が主体と考えられる。成形せずに乾燥させた場合には $200\sim400 \text{ \AA}$ の細孔を有しているが, 成形圧の増加とともに細孔径は小さい側

図 2 空气中 250°C 加熱処理した試料 I の細孔分布曲線
—: I-1, ---: I-2, ···: I-5

図 3 空气中 500°C 加熱処理した試料 I の細孔分布曲線
—: I-1, ---: I-2, ···: I-4

図 4 水素気流中 500°C 加熱処理した試料 I の細孔分布曲線
—: I-1, ---: I-3, ···: I-4

1) 川村雅男, 入江恒夫, 白石達夫, 徳水勝義, 工化, 60, 162, 166, 696 (1957).

図 5 活性測定使用後の試料Ⅱの細孔分布曲線
— : Ⅱ-1, --- : Ⅱ-2, ··· : Ⅱ-3

に移ってゆく(図2)。

第二の空气中 500°C 加熱の試料でも成形圧の増加とともに細孔分布のピークは小さい側に移るが、第一のものと比較すると 120 ~ 160 Å に分布する細孔群が伴われている点が特長である(図3)。

第三の水素気流中 500°C 加熱の試料は第二のものとは雰囲気だけが変化するにもかかわらず、図4に示す細孔分布にはかなりの変化がある。すなわち成形することなく還元した場合には 25 Å, 80 Å および 240 Å 付近に分布する細孔群を有するが、このうち 25 Å 付近の細孔群は加圧成形してもほとんど変化せず、80 Å 付近の細孔群は成形圧力により細孔容積の変化を受けるが、その細孔半径の大きさはほとんど変わらない。これに対し 240 Å 付近の細孔群は加圧成形するとその細孔径は小さくなり、4.8 ton/cm² の圧力で成形した試料ではその細孔半径は 150 Å 付近にまで縮小した。この処理を行ったものでは亜クロム酸亜鉛 ZnCr₂O₄ スピネルと酸化亜鉛の混合物であることが X 線的に確かめられている。

第四の活性測定使用後の試料は第三の試料と同じく亜クロム酸亜鉛スピネルと酸化亜鉛の混合物である。しかし反応ガス中には水素と一酸化炭素のほかに水蒸気が含まれているため、水素ガスのみによって還元した第三の試料とは異なった細孔構造を示した(図5)。すなわち第四の試料の細孔容積は第三の試料の細孔容積よりも小さい。この現象は細孔径の小さな細孔群ほど著しく、両者の細孔容積の比(第四/第三)は 25 Å 付近の細孔群で約 1/4, 100 Å 付近の細孔群で約 2/3 であるが、200 Å 前後の細孔群では約 1 である。一方、これら細孔群は両者ともほぼ等しい細孔径のところに分布しており、反応ガスの差による影響は認められない。

空气中 500°C 加熱の後、さらに水素気流中で 500°C 加熱処理した試料では 100 Å 以上の細孔群はその細孔容積が若干増加している点を除いては第二の試料と一致し、100 Å 以下の細孔群は第三の試料と一致した。すなわち、空气中 500°C 加熱処理で生じた細孔群に水素処理で新しく生じた 25 Å 付近の細孔群を重ね合わせような細孔構造が得られた。

3.3 触媒活性

活性測定を行なうにあたって触媒の粒径を変えても、その intrinsic な活性が変わらない条件をまず求めた。この触媒は成形後還元して使用するので、表2に示した条件で還元後 1.2~1.7 mm の篩分を用いて測定した各触媒の活性の比較を図6に示し

図 6 一酸化炭素転換反応活性

○ : Ⅱ-1, ● : Ⅱ-2, △ : Ⅱ-3, ▲ : Ⅱ-4, □ : Ⅱ-5, ■ : Ⅱ-6

た。この図からわかるように、この系の触媒においては還元条件が触媒活性におよぼす影響は成形圧力のそれよりも大きい。同一触媒で粒径を変えた場合の活性測定では還元雰囲気の差によってその intrinsic な活性が変化するのを防ぐため、2・3 で述べた前処理を行なった。本処理の結果活性測定使用後の試料の表面積は粒径を変えたものの間でも実験誤差の範囲の差を認めたにすぎない。表3に活性測定使用後の各触媒の表面積の値および見かけ密度の値を示した。

表 3 活性測定後の比表面積および見かけ密度

試料番号	活性測定に使用した試料の大きさ(mm)	見かけ密度(g/ml)	比表面積(m ² /g)
Ⅱ-1-1	1.2~1.7	1.08	34.9
Ⅱ-1-2	3~4	—	35.2
Ⅱ-2-1	1.2~1.7	1.17	37.4
Ⅱ-2-2	3~4	—	37.4
Ⅱ-3-1	0.42~0.59	—	29.3
Ⅱ-3-2	1.2~1.7	1.39	30.1
Ⅱ-3-3	3~4	—	—
Ⅱ-4	1.2~1.7	1.19	11.5
Ⅱ-5	1.2~1.7	1.22	14.4
Ⅱ-6	1.2~1.7	1.19	13.8

予備還元後の触媒について触媒粒径と活性の関係を測定した結果の一部を図7に示した。これは 4.8 ton/cm² の圧力で成形した試料であり、3~4 mm の粒径のものでは高温側において活性の低下が著しい。この傾向は成形圧力の大きな試料ではやや著しい。

各触媒の活性を比較するために、一酸化炭素転換反応に対する Kul'kora-Temkin の式²⁾

$$r = k(P_{\text{CO}}(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})^{1/2} - P_{\text{CO}_2}/K(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}) \quad (1)$$

を数値積分して求めた速度定数 k を表4に示した。この速度定数のアレニウスプロットが図8~図11である。これらの図の勾配より使用触媒粒径が大きくなると、高温側でみかけの活性化エネルギーが減少するのがわかる。各触媒について低温側の直線部分

2) N. V. Kul'kora, M. I. Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, **23**, 695 (1949).

図 7 一酸化炭素転換反応活性

試料 II-3, 3 ml, SV: 5400 (hr⁻¹)

○: 0.42~0.59 mm, ●: 1.2~1.7 mm, △: 3~4 mm

表 4 速度定数 k および活性化エネルギー E

試料番号	$k \times 10^2$ (mol·sec ⁻¹ ·atm ⁻¹ ·ml-bed ⁻¹)					E (kcal/mol)
	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C	
II-1-1	—	4.7	9.0	15.2	23.2	21
II-1-2	—	4.4	7.7	12.4	18.2	—
II-2-1	2.2	4.2	7.6	13.3	22.8	21
II-2-2	—	4.2	7.5	12.1	17.8	—
II-3-1	1.9	4.1	8.2	15.0	27.0	24
II-3-2	—	4.4	7.7	13.9	24.7	—
II-3-3	1.8	3.9	6.9	10.9	15.8	—
II-4	0.7	1.4	2.8	5.7	10.6	25
II-5	1.0	2.0	4.0	7.9	13.7	24
II-6	1.0	2.0	3.9	7.8	13.4	24

図 8 速度定数 (試料 II-1) のアレニウスプロット

○: 1.2~1.7 mm, ●: 3~4 mm

図 9 速度定数 (試料 II-2) のアレニウスプロット

○: 1.2~1.7 mm, ●: 3~4 mm

図 10 速度定数 (試料 II-3) のアレニウスプロット

○: 0.42~0.59 mm, ●: 1.2~1.7 mm, △: 3~4 mm

表 5 400°C における比速度定数の比較

試料番号	$k' (=k/\rho) \times 10^2$ (mol·sec ⁻¹ ·atm ⁻¹ ·g ⁻¹)	$k'' (=k/\rho S) \times 10^3$ (mol·sec ⁻¹ ·atm ⁻¹ ·m ⁻²)
II-1-1	8.3	2.4
II-1-2	7.1	2.0
II-2-1	6.5	2.0
II-2-2	6.5	2.0
II-3-1	5.9	2.8
II-3-2	5.5	2.6
II-3-3	4.9	2.3
II-4	2.4	2.4
II-5	3.3	2.8
II-6	3.3	2.8

 ρ : 見かけ密度 (g/ml-bed), S : 比表面積 (m²/g)

より求めた活性化エネルギーの値を表4に示した。さらに反応温度 400°C, 使用触媒粒径 1.2~1.7 mm の時の各触媒の比速度定数 (触媒単位面積あたりおよび重量あたり) の値を表3, 表4より求めて表5に示した。なお表4および表5で使用了各試料の

図 11 速度定数のアレニウスプロット

○：II-4，●：II-5，△：II-6

名称は表 3 にしたがった。比表面積あたりの比活性は還元条件の異なった触媒も含めると全体的に見て各触媒についてはほぼ等しい(表 5)。

4 考 察

4.1 加熱処理と細孔構造

酸化亜鉛-酸化クロム系触媒の構造等については、Feitknecht³⁾、川村ら⁴⁾、荻野ら^{5,6)}による報告があり、さらに Palek⁴⁾の報告もある。それらの結果から、酸化亜鉛と無水クロム酸溶液とを混合してペーストとしたものを乾燥するとヒドロキソクロム酸亜鉛の水和物が生成し、未反応の酸化亜鉛および酸化クロムが共存することが示されている。またヒドロキソクロム酸亜鉛の水和物を空気中で加熱するとクロム酸亜鉛と酸化亜鉛が生じ、還元気流中で加熱すると亜クロム酸亜鉛スピネルと酸化亜鉛が生成することも認められている(500°C 以下)。このような変化に伴う物性の変化は予想されるが、特にこれらの変化に脱水や還元などの気相の関与する反応が含まれているために、成形物については細孔分布の変化が起こることが期待される。すでにこの系の触媒についても成形時に加える圧力による intrinsic な活性の変化が示されている⁶⁾が、後述のような理由から本研究で用いた触媒においてはむしろ成形圧力が細孔分布に影響を与え、この結果として活性が変化すると考える方が妥当であろう。また、本研究で用いた触媒のように還元時に激しい脱水、結晶構造変化などのある場合には、部分的に格子歪などによる活性の変化が現われたとしてもその特性は成形後試料の脱水・還元などの過程に失われてしまうと考える方が妥当であろう。事実、見かけの活性に対して加圧成形よりも大きな影響を与える還元雰囲気の変化によっても、比表面あたりの比活性はほぼ一定の値が得られている。

酸化亜鉛-酸化クロム系触媒の製造の際に起こる反応については、DTA または X線回折の結果から考えると、すでに発表されたものほとんど同様である。この場合の DTA 曲線の 350～400°C に認められたピークが成形条件によって影響された点は、本報の目的とかなりはずれているのでここにはふれない。

図 12 にこの触媒の細孔の生成機構の想定を示した。すなわち

a 酸化亜鉛とクロム酸亜鉛水溶液をねり合わせてペースト状にし、空气中 250°C で加熱した試料はヒドロキソクロム酸亜鉛の大きな結晶であって、その粒子間の空隙が細孔半径 300 Å 前後の細孔群を形成している。この粒子間隙は 5 ton/cm² 程度の加圧成形によって約 2/3 に圧縮される(図 12-a)。

b ヒドロキソクロム酸亜鉛の結晶を空气中 500°C で加熱すると、酸化亜鉛とクロム酸亜鉛の結晶に脱水分解される。この結晶の間隙は細孔半径 140 Å 付近に分布する新しい細孔群を形成する。この新しい細孔群は初めの粒子間隙(a)が広いほど大きく、この時後者の間隙はさらに広げられる(図 12-b)。

c クロム酸亜鉛を還元ガス中で加熱するとクロム酸亜鉛の結晶はさらに細分化されて酸化亜鉛と亜クロム酸亜鉛スピネルの結晶になる。この結晶間隙はさらに細孔半径 25 Å 付近に分布する新しい細孔群を形成する(図 12-c)。この細孔群は a および b で述べた細孔群の影響を受けないし、また影響を与えない。

d ヒドロキソクロム酸亜鉛を還元雰囲気中で加熱すると、上述の b と c の反応が同時に起こって酸化亜鉛と亜クロム酸亜鉛スピネルになる。この場合にも c の場合と同様に 3 種の細孔群が現われるが、a および b に相当する結晶粒子間の空隙は c の場合よりも狭くなる。内田ら⁷⁾はメタノール合成反応について空气中で焼成してから還元した ZnO-Cr₂O₃ 触媒は直接還元した触媒よりも比表面積は多いが体積当りの活性は低いことを報告している。

図 12-a 空气中 250°C 加熱
 $\text{ZnCrO}_4 \cdot (1 \sim 2.5) \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 $\rightarrow \text{ZnCrO}_4 \cdot (1 \sim 2.5) \text{Zn}(\text{OH})_2 + n\text{H}_2\text{O}$ 図 12-b 空气中 500°C 加熱
 $\text{ZnCrO}_4 \cdot (1 \sim 2.5) \text{Zn}(\text{OH})_2$
 $\rightarrow \text{ZnCrO}_4 + (1 \sim 2.5) \text{ZnO} + (1 \sim 2.5) \text{H}_2\text{O}$
○: ZnCrO₄, ⊗: ZnO 図 12-c 水素気流中 500°C 加熱
 $2 \text{ZnCrO}_4 \rightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} + 3/2 \text{O}_2$
○: ZnCr₂O₄, ⊗: ZnO

- 3) W. Feitknecht, L. Hugh-Carmes, *Helv. Chim. Acta.*, 37, 2093, 2107 (1954).
- 4) M. Palek, *J. Catal.*, 11, 317 (1968).
- 5) 荻野義定, 大場昌明, 内田 熙, 東工試, 56, 136, 143 (1961).
- 6) Y. Ogino, S. Nakajima, *J. Catal.*, 9, 251 (1967).

- 7) H. Uchida, M. Oba, M. Araki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1993 (1965).

このことは本研究の測定で得られた結果、すなわち前者の方が a および b に相当する結晶粒子間の間隙が大きいくと定性的に一致する。なお還元雰囲気中で粒子間の間隙が縮小しやすい理由については明らかでない。また触媒 (ZnO-CuO) が還元によって既存の粒子の形状を保ったままさらに細かい粒子に分裂してゆく状況は内田ら⁸⁾によって電子顕微鏡を用いて観測されている。

4・2 細孔構造と触媒活性

細孔構造の差が触媒反応の見かけの活性におよぼす影響は有効係数として表わされる。Thiele⁹⁾によれば一次反応の有効係数 E_f は

$$E_f = (1/h) \cdot \tanh(h) \quad (2)$$

$$h = (D_p/n) (2k''/\bar{a}D_0)^{1/2} \quad (3)$$

で表わされる。ここに D_p は使用する触媒の粒径に対応するディメンションを持ち球状触媒の場合には半径に相当する。 k'' は比表面積あたりの比速度定数、 $\bar{a}$ は平均細孔半径を表わす。 n は触媒の形状および D_p の選び方によって異なり、球状触媒では $n=2$ である^{10,11)}。本研究では後述するように $n=3$ とした時実測値と計算値はよい一致を示す。

D_0 は有効拡散係数で迷宮度を 1 とすれば (4) および (5) 式で表わされる¹²⁾。

$$1/D_0 = (1/D_{KA}) + (1/D_{Am}) \quad (4)$$

$$D_{KA} = (2\bar{a}/3) (8RT/\pi M_A)^{1/2} \quad (5)$$

A は調べようとする気体を示し、 M は分子量、 T は絶対温度、 R は気体定数、 D_{KA} は気体 A の Knudsen 拡散係数を表わす。 D_{Am} は多成分系での気体 A の分子拡散係数で、この反応系では

$$\frac{1}{D_{Am}} = \frac{\bar{y}_{H_2} + \bar{y}_{CO}}{D_{CO-H_2}} + \frac{\bar{y}_{CO_2} + \bar{y}_{CO}}{D_{CO-CO_2}} + \frac{\bar{y}_{H_2O} - \bar{y}_{CO}}{D_{CO-H_2O}} + \frac{\bar{y}_J}{D_{CO-J}} \quad (6)$$

で表わされる。ここに A としては一酸化炭素を選び、 J は不活性成分である窒素ガス (反応ガス中約 10%)、 $\bar{y}_i$ は成分 i の平均モル分率を表わす。 D_{A-i} は気体 A と i の間の相互拡散係数で、藤田¹³⁾によれば次式で表わされる。

$$D_{Ai} = \frac{0.0067 T^{1.83}}{P((T_0/P_0)_A^{1/3} + (T_0/P_0)_i^{1/3})^3} \cdot (M_A^{-1} + M_i^{-1})^{1/2} \quad (7)$$

ここで T_0 は臨界温度、 P_0 は臨界圧力を表わす。

さて (5), (6), (7) 式に数値を代入すると (4) 式は最終的に次式で表わせる。

$$1/D_0 = 13.6 \times 10^4 P/T^{1.83} + 1/1.6 \times 10^3 \bar{a} T^{1/2} \quad (8)$$

なお (6) 式を求めるにあたっては、この反応のガス組成では反応の進行に伴う D_{Am} の値の変化は小さいことが判明したので原料ガスの組成を用いた。

この反応には前述の Kul'kora-Temkin の式 (1) の他に Padorani ら¹⁴⁾の式 (9)、鍵谷ら¹⁵⁾の式 (10) など数多くの速度式が提出されている。

$$r = k_1(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - K_P \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}) \quad (9)$$

$$r = k_2(P_{CO} - P_{CO_2} \cdot P_{H_2}/P_{H_2O} \cdot K_P) \quad (10)$$

Thiele's modulus h は (10) 式を用いた場合には (3) 式で表わされるが、(1) 式および (9) 式を用いた場合にはそれぞれ

$$h = (D_p/n) (2k''/\bar{a}D_0)^{1/2} (P_{H_2O}/P_{H_2})^{1/4} \quad (3)'$$

$$h = (D_p/n) (2k_2''/\bar{a}D_0)^{1/2} P_{H_2O}^{1/2} \quad (3)''$$

で表わされる。ただしここでは各式の右辺第一項のみを考えた。(3)' 式と (3)'' 式の k'' のディメンションはそれぞれ $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ および $\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、 h は無次元項である。本実験条件では水蒸気分圧が大きく一酸化炭素分圧が小さいので、 h の性質を調べるのにこれらの速度式の中からどれを選んでも大差はないものと思われる。ここでは速度式として (1) 式を用いて解析を行なった。なお (3)' 式の右辺にある $(P_{H_2O}/P_{H_2})^{1/2}$ の値の反応の進行にともなう変化は 1.1~1.3 の範囲内であるので、平均値として 1.2 の値を使用した。

以上の式を用いて 4.8 ton/cm² の圧力で成形した II-3 の触媒における細孔内拡散抵抗の影響を求めよう。この触媒の細孔は平均細孔半径 25 Å (a), 75 Å (b) および 180 Å (c) を有する三種類の細孔群より成り立っているが、これらの細孔群のうちの一つだけから成り立っていると仮定すると、有効係数は表 6 に示した値になる。この表より三種の細孔群の間で活性に寄与する割合が

表 6 細孔半径と有効係数

反応温度 (°C)	細孔半径 (Å)	$D_p=0.07(\text{cm})$			$D_p=0.18(\text{cm})$		
		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
350	25	0.55	0.81	0.91	0.23	0.49	0.63
	75	0.92	0.97	0.98	0.68	0.89	0.94
	180	0.98	0.99	0.99	0.90	0.97	0.98
400	25	0.29	0.58	0.74	0.13	0.25	0.38
	75	0.74	0.92	0.96	0.38	0.65	0.80
	180	0.93	0.98	0.99	0.71	0.91	0.95
450	25	0.21	0.42	0.58	0.08	0.17	0.25
	75	0.57	0.83	0.92	0.25	0.50	0.66
	180	0.87	0.96	0.98	0.55	0.81	0.91

かなり異なることがわかる。一般に細孔に分布を持った試料の細孔半径は平均細孔半径 $\bar{a}$ で代表される。 $\bar{a}$ は細孔分布曲線より

$$\bar{a} = \int (a/V) dv \quad (11)$$

で求められる¹²⁾。ここに v は細孔半径 a を有する細孔の容積である。(11) 式より求めたこの触媒の平均細孔半径 120 Å を用いて有効係数を計算し、図 12~14 に破線で示した。この図から明らかなようにこの式は n の値を変えても測定結果を満足しない。

さてこの三種類の細孔径を有する触媒をそれぞれ単独の細孔群を有する触媒の集合体と考え、かつ反応活性に対して相互の interaction はないと仮定して有効係数を導入すると全反応速度は (1) 式より

$$r = E_f \cdot k(P_{CO}(P_{H_2O}/P_{H_2})^{1/2} - P_{CO_2}/K(P_{H_2}/P_{H_2O})^{1/2}) \quad (1)'$$

$$= \sum E_{fi} \cdot \rho_i \cdot S_i \cdot k_i'' (P_{CO}(P_{H_2O}/P_{H_2})^{1/2} - P_{CO_2}/K(P_{H_2}/P_{H_2O})^{1/2})$$

で表わせる。ここに E_f および k はそれぞれ各種細孔群を含んだ触媒全体の有効係数および単位体積あたりの比活性を表わし、 E_{fi} , ρ_i , S_i および k_i'' はそれぞれ細孔群 i に属する部分の有効係数、密度、比表面積および比表面積あたりの比活性を表わす。また触媒全体のみかけ密度、比表面積、および比表面積あたりの比活性をそれぞれ ρ , S および k'' で表わすと

$$k = \rho \cdot S \cdot k'' \quad (12)$$

$$k_i = \rho_i \cdot S_i \cdot k_i'' \quad (12)'$$

8) 内田 照, 大学昌明, 磯貝宜雄, 長谷川藤二, 日本化学会第 19 年会講演。

9) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916 (1939)。

10) P. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, 6, 262 (1957)。

11) 笠岡成光, 粉体工学, 4, 411 (1967); 笠岡成光, 阪田祐作, 化学工学, 31, 164 (1967)。

12) 若尾法昭, “触媒工学講座” III (1965) 地人書館。

13) 藤田重文, 化学工学, 28, 251 (1964)。

14) C. Padorani, A. Lotteri, *J. Soc. Chem. Ind.*, 56 T, 391 (1937)。

15) 鍵谷 勤, 妹尾収二, 福井謙一, 工化, 67, 1493 (1964)。

$$= \rho \cdot S_1' \cdot k_1'' \quad (12)''$$

ここに S_1' は ρ_1 のかわりに ρ を使用した時の S_1 の換算値であって、前述の細孔分布測定から求められた各種細孔群の比表面積の値に相当する。(1)' 式と (1)'' 式より

$$E_f \cdot k = \sum E_{fi} \cdot \rho_i \cdot S_1 \cdot k_1'' \quad (13)$$

(12) 式および (12)'' 式を (13) 式に代入すると

$$E_f \cdot \rho \cdot S \cdot k'' = \sum E_{fi} \cdot \rho \cdot S_1' \cdot k_1'' \quad (13)'$$

この触媒では比表面積あたりの比活性はほぼ等しいので、これを一定とみなすと

$$k'' = k_1' \quad (14)$$

(14) 式より (13)' 式は

$$E_f = \sum (E_{fi} \cdot S_1' / S) \quad (13)'$$

で表わせる。

$n=1, 2, 3$ について (13)'' 式より求めた E_f の値を図 12~14 に実線で示した。これらの図より $n=3$ とした時の計算値は実測値とよく一致しているのがわかる。粒子径 3~4 mm の触媒を 450°C で反応に使用した場合、平均 25 Å の細孔群 a は全表面積の約 40% を占めているにもかかわらず、活性に寄与する割合は 20% 以下である。一方、平均 180 Å の細孔群 c は表面積では全体の約 20% でありながら活性への寄与は全体の 40% に近く、触媒を加圧成形した際のマクロポアの分布状態が触媒の活性に大きな影響をおよぼしていることがわかる。ただし、実際の細孔構造は各細孔群が連続してつながっているものと思われ、そのつながり方によって種々なモデルが考えられるが、この点に関しては改めて検討したい。

以上の結果から考えるとすでに報告された触媒活性に対する成形圧力の影響については最初に予想したように、細孔分布のマクロポアの分布が成形圧力の影響を受ける結果生ずる現象であり、固体の内部構造に影響を与える、いわゆる圧力効果とは本質的に異なっている。成形物の細孔分布に影響を与える因子は極めて多く、粉体の粒度分布、成形方法、成形時の雰囲気等ははかり大きい影響があり、これらは良く知られている^{16~20)}現象であるが、こ

図 13 使用触媒粒径と有効係数 (350°C)

——: (11)式より計算, ———: (13)''式より計算
○: 測定値

- 16) A. E. R. Westman, H. R. Hugill, *J. Amer. Cer. Soc.*, 13, 767 (1930); 19, 127 (1936).

図 14 使用触媒粒径と有効係数 (400°C)

——: (11)式より計算, ———: (13)'式より計算
○: 測定値

図 15 使用触媒粒径と有効係数 (450°C)

——: (11)式より計算, ———: (13)'式より計算
○: 測定値

の点の解明には今後も検討が必要であらう。本報でとりあげた系についてはその成形時の圧力がその成形物の細孔分布に大きな影響を与えるが、この細孔分布の中で 100 Å 以上のマクロポアの分布の差が触媒活性に影響していることが明らかにされている。この結論はこの系の触媒の成形条件の決定に当って上記のマクロポアの分布について解析を行なうことが不可欠であることを示している。この系以外の触媒についても成形触媒の活性と成形圧力との関係を考える場合に見られる同様な現象の解析にあたっては本報と類似した方法を適用して結論を得る必要が示唆されている。

終りに本研究に御指導、御助言を賜った名古屋大学内田 照教授に厚く御礼申し上げます。

- 17) L. F. Athy, *Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol.*, 14, 1 (1949).
18) A. S. Michaels, V. Puzinaskas, *Chem. Eng. Prog.*, 59, 609 (1954).
19) 宇津木 弘, 日化, 75, 1126 (1954).
20) S. Otani, J. M. Smith, *J. Catal.*, 5, 332 (1966).