— 一 般 論 文 —

脱水素用亜クロム酸銅系工業触媒の活性

— エタノールの脱水素反応による検討 —

(昭和44年9月1日受理)

笠岡 成光^{*1}・柏原 良平^{*2}・岩壺 晴彦^{*3}

脱水素用亜クロム酸銅系触媒の活性究明の一助とするために、純エタノールの脱水素反応に対して、細孔内拡散の影響度を考慮した速度評価を行なった。すなわち、工業用円柱触媒 [A, (CuO—Cr₂[CuO₄])系; 径: 0.490~0.495 cm, 高さ: 0.217~0.407 cm と G-13, (Cr₂[CuO₄])系; 径: 0.476~0.479 cm, 高さ: 0.215~0.285 cm] のそれぞれ、代表寸法 ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$; ΣV_{pi} : 見かけ容積の和, ΣS_{0i} : 見かけ外表面積の和) の異なるものに対して、触媒 A は 200~300°C で、触媒 G-13 は 200~350°C で、常圧・等温流通系操作によって、触媒見かけ単位容積当りおよび単位質量当りの、外部抵抗の無視できる場合の定常速度 (r_a および $r_a' = r_a/\rho_a$; ρ_a : 見かけ密度) を測定し、それぞれの速度差から総括有効係数 (η_0) を評価した。さらに、 η_0 による補正を加えて、固有速度値 ($r_t = r_a/\eta_0$, $r_t' = r_t/\rho_a$) を下式のように求め、また、同一寸法 ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$) における見かけ速度 (r_a , r_a') を推算し、定量的な活性対比を行なった。

$$\begin{aligned} \text{A: } r_t &= 1.07 \times 10^5 \exp(-10,400/R_g T), \quad r_t' = 5.16 \times 10^4 \exp(-10,400/R_g T) \\ \text{G-13: } r_t &= 6.92 \times 10^5 \exp(-11,600/R_g T), \quad r_t' = 2.68 \times 10^5 \exp(-11,600/R_g T) \end{aligned}$$

1 緒 言

従来、パラフィン、オレフィン、アルキル芳香族などの炭化水素類およびアルコール類の脱水素反応プロセスが工業的に行なわれ、各反応系に対応する触媒についても、種々、検討・開発されている。そしてこれら触媒の中でも、亜クロム酸銅 (Cr₂[CuO₄]) が、高温で安定で、優れた選択活性を示すことがよく知られている^{1,2)}。

そこで本報では、亜クロム酸銅系工業触媒の明確な活性評価の一助とするために、巨視的ではあるが、従来あまり併慮されなかった細孔内拡散の影響度に主眼を置いて、米国・Girdler 触媒 (G-13) と本邦・A社製触媒のそれぞれ円柱状成型触媒によるエタノールの脱水素反応 [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$; $\Delta H = +16,480 \text{ cal/mol (25°C)}$] に対して検討を加えた。すなわち、触媒の有効係数のみならず形状寸法の相違による補正を加えるなどして、固有速度値や、同一形状寸法における見かけ速度値などを求め、定量的な活性評価を行なった。これらの検討・考察結果について報告する。

2 理論的解析法

まず、エタノールの気相脱水素反応の平衡関係を知るために、平衡定数 K_p の温度依存性を、熱力学的数値³⁾ から定義式にした

*1 Shigeaki KASAOKA 岡山大学工学部合成化学科:岡山市津島。

*2 Ryohei KASHIHARA 大阪府立大学工学部化学工学科, 現在, 大梅製作所。

*3 Haruhiko IWATSUBO 大阪府立大学工学部化学工学科, 現在, 製鉄化学工業株式会社。

1) 川崎京市, 小滝信行, 原田哲弥, “石油化学における脱水素 (石油化学プロセス 3)”, 石油学会編, 朝倉書店 (1963) p. 211.

2) 斯波忠夫, 慶伊富長, 尾崎 萃, “触媒化学概論 (新版)”, 共立出版 (1968) p. 212.

3) O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, “Thermodynamics (Chemical Process Principles Part II)”, John Wiley (1959).

がって、次式のように導出した。

$$\log K_p = -2.3404 - 3332.5 T^{-1} + 3.2167 \log T - 2.063 \times 10^{-3} T + 7.502 \times 10^{-7} T^2 - 1.602 \times 10^{-10} T^3 \quad (1)$$

すなわち、(1) 式によって K_p を推算した値を図 1 に示したが、200~350°C では $K_p = 0.025 \sim 1.854$ となり、一致的には可逆系として考慮すべきことが示唆される。しかし、後述の本実験解析手法におけるような純反応物を用い、触媒外部移動現象 (反応物の供給線速度) の影響の無視できる微小反応率域では非可逆系として見なすことができる。

さて、等温 1 次非可逆反応系で、外部物質移動抵抗や外部表面反応を無視できる場合には、直径 $2R_i$, 高さ $2L_i$ なる等質・異径・異高⁴⁾ の円柱状触媒粒子の混合系総括有効係数 η_0 の理論解析式は

$$\eta_0 = \frac{\sum_{i=1}^N (f_{vi} \cdot \eta_i)}{\sum_{i=1}^N V_{pi}}, \quad f_{vi} = V_{pi} / \sum_{i=1}^N V_{pi} \quad (2)^4$$

図 1 エタノールの脱水素反応の平衡定数: (1) 式

*4 粒子の代表寸法 V_{pi}/S_{0i} だけが異なり、速度係数 kaK および総括有効拡散係数 D_0 が各粒子において、それぞれ同一であることを意味する。

4) 笠岡成光, 阪田祐作, 工化, 69, 2029 (1966)。

$$\eta_i = 1 - 8 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{j_m^2 \cdot k_n^2} \cdot \frac{1}{[(2+\gamma_i)\phi_i]^2 + j_m^2 + k_n^2 \gamma_i^2} \quad (3)^5$$

$$\phi_i = \left(\frac{V_{pi}}{S_{0i}} \right) \sqrt{\frac{kaK}{D_e}}, \quad D_0 = D_{ov} + KD_{os} \quad (4)^6$$

$$V_{pi}/S_{0i} = R_i/(2+\gamma_i), \quad \gamma_i = R_i/L_i \quad (5)$$

$$J_0(j_m) = 0, \quad m=1, 2, 3, \dots, \quad k_n = (2n-1)\pi/2, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

ここで、(4)式は触媒の細孔空間における容積拡散(係数： D_{ov})のほかに、吸着した反応物が吸着平衡(定数： K)を保ちながら細孔内壁面上を拡散(表面拡散係数： D_{os})とした場合の修正 Thiele⁷⁾ モジュラスである⁸⁾。

そこで、触媒の形状寸法の相違による総括反応速度 $r_a (= \eta_0 \cdot kaKC)$ の変動や、工学上の固有速度値 $r_t (= r_a/\eta_0)$ あるいは $r_t' (= r_t/\rho_a)$ を定量的に知るには、(2)式で定義される η_0 、すなわち、各粒子の有効係数 η_i [(3)式] と容積分率 f_{vi} を求める必要があり、異径・異高粒子の混在数が多くなればなるほど、これら各粒子の η_i や f_{vi} を求めることはますます厄介になる。しかし、混在粒子の個数がいかに多くても、各粒子の V_{pi}/S_{0i} の最大値が最小値のおよそ 1.5 倍以内にあれば、 γ_i や f_{vi} の各値に無関係に(2)式は球に対する解析式で、 ϕ_i のかわりに ϕ_m を採用することによる(7)式で、極めて精度よく近似適用できる^{4), *5)}。

$$\eta_0 = \frac{1}{\phi_m} \left[\coth(3\phi_m) - \frac{1}{(3\phi_m)} \right] \quad (7)$$

$$\phi_m = \frac{\sum_{i=1}^v V_{pi}}{\sum_{i=1}^v S_{0i}} \sqrt{\frac{kaK}{D_e}}, \quad \frac{\sum_{i=1}^v V_{pi}}{\sum_{i=1}^v S_{0i}} = \frac{R_{11}}{2+\gamma_m} \quad (8)^{*5}$$

したがって、 $(\sum V_{pi}/\sum S_{0i})_1 > (\sum V_{pi}/\sum S_{0i})_2$ の $\sum V_{pi}/\sum S_{0i}$ だけが異なる二組の粒子群について、 $\phi_{m2}/\phi_{m1} = (\sum V_{pi}/\sum S_{0i})_2/(\sum V_{pi}/\sum S_{0i})_1 = \beta < 1$ の関係が得られるから、 $\phi_{m2} = \beta\phi_{m1}$ として、(7)式と組合わせると、外部物質移動抵抗の無視できる条件下での見かけ反応速度 (r_{a1} , r_{a2}) の比 α は既報^{4-6, 8)} と同様に次式で表わされる。

$$\alpha = \frac{r_{a2}}{r_{a1}} = \frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} = \frac{(3\beta\phi_{m1}) \coth(3\beta\phi_{m1}) - 1}{\beta^2[(3\phi_{m1}) \coth(3\phi_{m1}) - 1]} \geq 1, \quad \beta = \phi_{m2}/\phi_{m1} \quad (9)$$

すなわち、実測 α 値に対応する ϕ_{m1} 値を図2の α - β - ϕ_m ノモグラフ [(9)式] から、この ϕ_{m1} 値に対応する η_{01} 値を図3の η_0 - ϕ_m ノモグラフ [(7)式] から読み取り、それぞれ評価できる。 η_{01} 値が求まれば、(9)式の $\eta_{02} = \alpha\eta_{01}$ の関係から η_{02} 値が評価される。

なお、本実験反応系は容積変化 [反応物 (1 mol) $\rightarrow$ 生成物

5) 笠岡成光, 阪田祐作, 三崎一男, 化学工学, 30, 153(1966).

6) 笠岡成光, 阪田祐作, 乙野正浩, 化学工学, 31, 710(1967).

7) E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939).

*5 (3)式に ϕ_i の代りに(8)式の ϕ_m を γ_i の代りに、下記の γ_m を使っても、(2)式の η_0 を精度よく近似評価できる⁸⁾ が、粒子混在数が多くなり、しかも γ_i の異なるごとに、そのつど(3)式を計算しなければならず、あまり実用的でない。

$$\gamma_m = \left(\frac{\sum_{i=1}^v \alpha_i^2}{\sum_{i=1}^v \alpha_i^3 \gamma_i} \right), \quad \alpha_i = R_i/R_{11}, \quad \gamma_i = R_i/L_i$$

8) 笠岡成光, 粉体工学, 4, 411 (1967).

表 1 活性試験触媒の形状寸法

触 媒	$2R_i$ (cm)	$2L_i$ (cm)	γ_i (-)	γ_m^{*5} (-)	$\sum V_{pi}/\sum S_{0i}$ (cm)	β (-)	ρ_a (g/cm ³)	θ (-)	V_g (cm ³ /g)
A ; CuO-Cr ₂ [CuO ₄] 系	1	{ 0.495 0.493	{ 1.216 1.232	1.226	0.0766	0.766	2.070	0.559	0.267
	2	{ 0.490 0.492	{ 2.258 2.112	2.187	0.0587				
		{ 0.490 0.492	{ 2.258 2.112	2.187	0.0587				
G-13 ; Cr ₂ [CuO ₄] 系	1	{ 0.477 0.479	{ 1.674 2.005	1.674	0.0649	0.861	2.580	0.523	0.203
	2	{ 0.479 0.476	{ 2.337 2.214	2.282	0.0559				
		{ 0.479 0.476	{ 2.337 2.214	2.282	0.0559				

θ , V_g は 350°C, 3 時間煅焼後の試料, 15 個に対し, 水置換法 (約 15 時間浸漬) によって求めた値である。

図 2 α - β - ϕ_m ノモグラフ : (9) 式
(1) : $\beta=0.766$ (触媒A), (2) : $\beta=0.861$ (触媒 G-13)

図 3 η_0 - ϕ_m ノモグラフ : (7) 式

(計 2 mol)] を伴うので、一次反応関係は次式で表わされる^{*6)}。

$$-x - 2 \ln(1-x) = \eta_0 kaK [(\sum V_{pi})/F] \quad (10)$$

3 実験方法

活性評価には、ガードラー触媒 (G-13 ; Cr₂[CuO₄]系) と本邦・A 社製触媒 (A ; CuO-Cr₂[CuO₄]系) のいずれも亜クロム酸銅系のもを用いた。すなわち、もとの円柱状のもの (表1中, A₁ と G₁-13) と、これらの両断面を水平に削って γ_i 値を大きくし、 $\sum V_{pi}/\sum S_{0i}$ 値を変えたもの (表1中, A₂ と G₂-13) を、それぞれ 350°C で3時間、精製・乾燥空気流中で再煅焼したものを実験に供した。表1には代表触媒の煅焼後の形状寸法^{*7)}などを総括して示した。

実験装置の大略は既報^{6, 9)}のものと同じ型式である (エタノールの供給装置としては、東京科学精機(株)製のピストン式

*6 反応率 (x) が $x < 0.1$ の微小反応率の範囲では、 x 値と $-\ln(1-x)$ 値はほぼ等しく、したがって、 $-x - 2 \ln(1-x) \approx x \approx -\ln(1-x)$ として近似することができる。

*7 脱水素反応後の触媒形状寸法はほとんど変化を認めなかった。

9) 笠岡成光, 中島光男, 前田尚利, 畑山義男, 化工, 68, 49 (1965).

定速微量注入器を使用)。触媒はそれぞれ 2 個*⁸ (G₁-13 は 1 個) を硬質ガラス製反応管 (内径: 8.0 mm) の中央部に充填し、まず系内の空気を窒素で置換、続いて窒素を水素で置換した後、反応をはじめた。すなわち、反応温度 (触媒 A に対しては 200~300±3°C, 触媒 G-13 に対しては 200~350±3°C) および純エタノールガス流速 [4.53 N·cm³/sec (9.0 cm/sec) ~ 10.22 N·cm³/sec (20.33 cm/sec)] を変えて、微小反応率における外部物質移動抵抗の無視できる場合の常圧定常速度 $r_a^{*8,9}$ を、未反応エタノール、アセトアルデヒドなど分離⁶⁾ (冷却器など使用) 後の生成水素量をオリフィス流量計で連続的に測定して求めた。

4 実験解析結果ならびにその考察

(10) 式にしたがい、1 次反応点綴の代表例を図 4 に示した。ま

図 4 1 次反応点綴: (10) 式

(1): G₁-13, 275°C, (2): A₁, 300°C, (3): G₁-13, 250°C,
(4): A₁, 250°C, (5): G₁-13, 200°C, (6): A₁, 200°C

図 5 見かけ速度 (r_a) の実測値: 表 2

(1): G₁-13 ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{oi}=0.0559$ cm), (2): G₁-13 ($V_{pi}/S_{oi}=0.0649$ cm), (3): A₂ ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{oi}=0.0587$ cm), (4): A₁ ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{oi}=0.0766$ cm)

*⁸ 各触媒について、見かけ密度 (ρ_a), 速度値 (r_a) など許容誤差内での再現性を検討確認している。

*⁹ 本実験条件下では、ガス流速にほとんど関係なく一定の r_a が得られた。

表 2 総括有効係数 (η_0) および固有速度値 (r_t , r'_t) の解析結果

触 媒	A; CuO-Cr ₂ [CuO ₄] 系					G-13; Cr ₂ [CuO ₄] 系							
$(\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{oi})_1$ (cm)	0.0766					0.0649							
$(\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{oi})_2$ (cm)	0.0587					0.0559							
β (-)	0.766					0.861							
t (°C)	200	225	250	275	300	200	225	250	275	300	325	350	
$r_{a1} \times 10^5$ (mol/cm ³ ·sec)	1.49	2.33	3.43	4.80	6.40	2.34	4.05	6.19	9.08	12.34	15.84	19.80	
$r_{a2} \times 10^5$ (mol/cm ³ ·sec)	1.60	2.51	3.80	5.49	7.61	2.45	4.32	6.72	9.93	13.71	17.75	22.48	
α (-)	1.074	1.077	1.108	1.144	1.189	1.047	1.067	1.086	1.094	1.111	1.121	1.135	
ϕ_{m1} (-)	0.630	0.650	0.815	1.030	1.430	0.645	0.850	1.090	1.220	1.550	1.900	2.700	
ϕ_{m2} (-)	0.489	0.504	0.632	0.799	1.110	0.555	0.732	0.938	1.050	1.330	1.640	2.320	
η_{01} (-)	0.821	0.813	0.745	0.664	0.538	0.818	0.730	0.640	0.599	0.508	0.433	0.323	
η_{02} (-)	0.882	0.876	0.825	0.760	0.640	0.856	0.779	0.695	0.655	0.564	0.485	0.367	
$r_t (=r_a/\eta_0) \times 10^5$	1.82	2.87	4.60	7.23	11.90	2.86	5.55	9.67	15.16	24.29	36.58	61.30	
$r'_t (=r_a/\eta_0 \cdot \rho_a) \times 10^5$	0.88	1.39	2.22	3.49	5.75	1.11	2.15	3.75	5.88	9.42	14.18	23.76	

た、表 2 に r_a 値と既述 (2) の手順にしたがって解析した ϕ_m , η_0 , $r_t (=r_a/\eta_0)$ および $r'_t (=r_t/\rho_a)$ の各評価値を総括して示した。そして、これらの r_a , r_t および r'_t の各値と温度との関係それぞれ図 5~7 に示した。すなわち、触媒 A と G-13 とでは、もとの寸法がそれぞれ異なるので、見かけ活性対比も r_a によっては厳密にできないが、G-13 の方が寸法が小さく (触媒 1 では A の 0.85 倍, 2 では 0.95 倍), しかも η_0 値もわずかではあるが小さい。これは後述のように、G-13 が固有活性の大なることや見かけ密度の大 (D_0 の小) なることなど (表 1) が起因しているものと思われる。ともかく r_a 値は 200°C で 1.53~1.57 倍,

図 6 固有速度 (r_t) の評価値: 表 2, (11), (12) 式
(1): G-13, (2): A

図 7 固有速度 (r'_t) の評価値: 表 2, (11), (12) 式
(1): G-13, (2): A

表 3 同一形状寸法 ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$) における両触媒活性対比のための η_0 , r_a および r_a' の推算値

触 媒	t (°C)	A ; CuO-Cr ₂ [CuO ₄] 系					G-13 ; Cr ₂ [CuO ₄] 系						
		200	225	250	275	300	200	225	250	275	300	325	350
$\sqrt{kaK/D_e}$ (1/cm)		8.23*	8.49*	10.64*	13.45*	18.67*	9.94*	13.10*	16.80*	18.80*	23.88*	29.28*	41.60*
ϕ_m ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}=0.0766$ cm) (-)		0.630*	0.650*	0.815*	1.030*	1.430*	0.761	1.000	1.290	1.440	1.829	2.240	3.190
η_0 (") (-)		0.821*	0.813*	0.745*	0.664*	0.538*	0.767	0.672	0.577	0.533	0.449	0.379	0.280
$r_a \times 10^5$ (") (mol/cm ³ ·sec)		1.49*	2.33*	3.43*	4.80*	6.40*	2.19	3.73	5.58	8.08	10.91	13.86	17.16
$r_a' \times 10^5$ (") (mol/g·sec)		0.72*	1.13*	1.66*	2.32*	3.09*	0.85	1.45	2.16	3.13	4.23	5.37	6.65
ϕ_m ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}=0.0649$ cm) (-)		0.534	0.551	0.691	0.873	1.210	0.645*	0.850*	1.090*	1.220*	1.550*	1.900*	2.700*
η_0 (") (-)		0.863	0.857	0.797	0.722	0.602	0.818*	0.730*	0.640*	0.599*	0.508*	0.433*	0.323*
$r_a \times 10^5$ (") (mol/cm ³ ·sec)		1.57	2.46	3.67	5.22	6.07	2.34*	4.05*	6.19*	9.08*	12.34*	15.84*	19.80*
$r_a' \times 10^5$ (") (mol/g·sec)		0.76	1.19	1.77	2.52	2.93	0.91*	1.57*	2.40*	3.52*	4.78*	6.14*	7.67*

* 本実験試料 (表 1) による実験・解析値 (表 2) であり、その他はこれらの数値 (*) に基づいて、それぞれ算出した推算値である。

300°C で 1.80~1.93 倍と高温域で大となっている。そこで η_0 を考慮に入れ、 r_t 値で対比すると 200°C で 1.57 倍、300°C で 2.04 倍、また、 r_t' 値では 200°C で 1.26 倍、300°C で 1.64 倍と、いずれも G-13 の方が大である。しかし、両触媒の本質的な顕著な活性の差異は認められなかった。

なお、固有速度値 [r_t (図 6), r_t' (図 7)] の温度依存性 $r_t(r_t') = \text{const.} \exp(-E_t/R_g T)$ は次の各実験式で表わされる。

$$\begin{aligned} A: r_t &= 1.07 \times 10^8 \exp(-10,400/R_g T) \\ r_t' &= 5.16 \times 10^4 \exp(-10,400/R_g T) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} G-13: r_t &= 6.92 \times 10^5 \exp(-11,600/R_g T) \\ r_t' &= 2.68 \times 10^5 \exp(-11,600/R_g T) \end{aligned} \quad (12)$$

さて、次に同一形状寸法における見かけ活性 (r_a , r_a') の対比を行なうために、(8) 式に既知の $\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$ 値と、この寸法触媒による実験から得た ϕ_m 値を入れて、 $\sqrt{kaK/D_e}$ 値をまず評価し、この $\sqrt{kaK/D_e}$ 値と任意の $\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$ 値 (対比しようとする同一寸法値) を、ふたたび (8) 式に入れ ϕ_m 値を求め、この ϕ_m 値に対応する η_0 を図 3 から求め、 $r_a = \eta_0 r_t$ ($r_a' = \eta_0 r_t'$) の関係から、それぞれ r_a および r_a' を推算した。もとの触媒寸法 (0.0766, 0.0649 cm) を基準にして、推算対比を示したのが表 3 である。

すなわち、見かけ活性 $r_a(r_a')$ は 0.0766 cm 寸法の場合には 200°C で 1.47 倍 (1.18 倍)、300°C で 1.71 倍 (1.37 倍) と、また、0.0649 cm 寸法の場合には 200°C で 1.49 倍 (1.20 倍)、300°C で 2.03 倍 (1.63 倍) と、いずれも G-13 の方が A よりも大きい結果となり、合理的な対比ができる。なお、図 8 は同一寸法における両触媒の η_0 の対比を温度関係と併せて示したもので、0.0766 cm の場合には 200°C で 0.93 倍、300°C で 0.84 倍、また、0.0649 cm の場合には 200°C で 0.95 倍、300°C で 0.84 倍と G-13 の方が A より小さいことになる。要するに今後、速度係数 (kaK) および総括有効拡散係数 (D_e) を変化させることな

図 8 同一の代表寸法 (V_{pi}/S_{0i} , $\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$) における総括有効係数 (η_0) の対比: 表 3

(1): A (0.0649 cm), (2): A (0.0766 cm), (3): G-13 (0.0649 cm), (4): G-13 (0.0766 cm)

く、寸法 ($\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$) のみ変え得る成型・調製の工業技術が進展すれば、合理的な活性評価のみならず、有効な形状・寸法の設計が可能となろう。

使用記号

- a : 触媒見かけ単位容積当りの内部表面積 [cm²/cm³]
- c : 反応物 (エタノール) 濃度 [mol/cm³]
- c_s : 吸着反応物 (エタノール) 濃度 [mol/cm³]
- coth: 双曲線関数
- D_e : 触媒内部における反応物 (エタノール) の総括有効拡散係数 $= D_{ev} + K D_{es}$ [cm²/sec]
- D_{es} : 吸着反応物 (エタノール) の有効表面拡散係数 [cm²/sec]
- D_{ev} : 反応物 (エタノール) の有効容積拡散係数 [cm²/sec]
- E_t : 固有の反応活性化エネルギー [cal/mol]
- F : 反応物 (エタノール) の容積 (NTP) 供給速度 [cm³/sec]
- f_{vi} : 触媒粒子 (i) の混合・全粒子に対する見かけ容積率 [—]
- J_0 : 第 1 種ベッセル関数
- $J_m: J_0(j_m) = 0$ の根, $m = 1, 2, 3, \dots$
- K : 反応物 (エタノール) の吸着平衡定数 $= c_s/c$ [—]
- K_p : エタノールの脱水素反応平衡定数 [atm]
- k : 表面反応速度定数 [cm/sec]
- kaK : 触媒見かけ単位容積当りの反応速度係数 [1/sec]
- L_1 : 触媒 (円柱) の高さの半分 [cm]
- R_g : ガス定数 [cal/mol·°K]
- R_1 : 触媒 (円柱) の半径 [cm]
- R_{11} : 触媒粒子 (円柱) 混合系の中での最大半径値 [cm]
- r_a : 触媒見かけ単位容積当りの見かけ反応速度 [mol/cm³·sec]
- r_a' : 触媒単位質量当りの見かけ反応速度 [mol/g·sec]
- r_t : 触媒見かけ単位容積当りの固有の反応速度 [mol/cm³·sec]
- r_t' : 触媒単位質量当りの真の反応速度 [mol/g·sec]
- S_{0i} : 触媒 1 個当りの見かけ外部表面積 [cm²/particle]
- T : 温度 [°K]
- t : 温度 [°C]
- V_g : 触媒単位質量当りの細孔容積 [cm³/g]
- V_{pi} : 触媒 1 個当りの見かけ容積 [cm³/particle]
- V_{pi}/S_{0i} : 単一触媒粒子 (i) の特性長さ $= R_i/(2+r_i)$ [cm]
- $\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i}$: 触媒粒子混合系の代表特性長さ $= R_{11}/(2+r_m)$ [cm]
- x : 反応率 [—]
- η_0 : 触媒粒子混合系の総括有効係数 [—]
- η_1 : 各単一触媒粒子 (i) の有効係数 [—]
- ϕ_1 : 単一触媒粒子 (i) の修正 Thiele モジューラス [—]
- ϕ_m : 触媒粒子混合系の総括修正 Thiele モジューラス [—]
- α : 見かけ反応速度の比 $= r_{a2}/r_{a1} = r_{a2}'/r_{a1}' = \eta_{02}/\eta_{01}$ [—]
- β : 形状寸法の比 $= \phi_{m2}/\phi_{m1} = (\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i})_2/(\Sigma V_{pi}/\Sigma S_{0i})_1$ [—]
- r_i : 触媒 (円柱) の径高比 $= R_i/L_1$ [—]
- r_m : 触媒 (円柱) 粒子混合系の総括径高比 [—]
- ν : 触媒内部空隙率 [—]
- ρ : 混合系触媒粒子の混在個数 [—]
- ρ_a : 触媒見かけ密度 [g/cm³]