陽極酸化アルミナ層を担体とした 白金／アルミナプレート状触媒の触媒有効係数

村 田 究*, 亀 山 秀 雄*

Effectiveness Factor of Pt/Alumina Plate Type Catalysts Using Anodized Alumina Layer as Catalyst Support

Kyu MURATA* and Hideo KAMEYAMA*

The effectiveness factor of Pt/Al₂O₃/Al plate catalyst was studied experimentally. The Pt/Al₂O₃ catalyst layer, prepared by anodic oxidation and hot-water treatment, had a porous structure and a narrow pore-size distribution. Catalyst porosity was about 0.5 and the mean pore radius about 2nm. The rate of cyclohexane dehydrogenation reaction increased with the thickness of Pt/Al₂O₃ catalyst layer to a certain peak, then the effectiveness factor decreased with thickness. This was because reactant diffusion into the catalyst layer was the controlling step. The observed reaction rate per apparent surface area is governed by the effective diffusion coefficient and the reaction rate constant. The reaction rate constant can be improved by augmenting the Pt content and Pt dispersion. The effective diffusion coefficient will be also improved with a large pore radius, which can be realized by controlling the anodized alumina layer pore structure.

Key Words: Plate Type Catalyst, Effectiveness Factor, Anodic Oxidation, Pt/Alumina Catalyst, Pore Structure

1. 緒 言

アルミニウム金属上に形成した陽極酸化アルミナ層を触媒化することでプレート状触媒が調製できる³⁾。このプレート状触媒は伝熱性が高く、反応器と熱交換器の機能をあわせ持つ熱交換型反応器が可能になる。

一方、触媒反応において反応物質は触媒外表面から細孔内部へ拡散し触媒層表面と内部で反応が進行する。触媒層内部では反応による反応物質の消失と拡散抵抗により反応物質濃度が低下するために内部に担持された触媒種は外表面ほど有効に反応に使われない。したがって担持した触媒種が反応にどのくらい有効に使われているのかを示す触媒有効係数は触媒設計の上で重要な因子になり有効係数を大きくするよう触媒担体を設計する必要がある。

理論的には様々な形状を持つ触媒について触媒有効係数が導出できるが、実際には実験によって触媒層の構造や反応速度定数を明らかにする必要がある。

本論文では陽極酸化アルミナ層を触媒担体としたプレート状触媒の触媒有効係数を検討した。シクロヘキサン脱水素反応をモデル反応として有効拡散係数を算出した。触媒活性を上げるためには陽極酸化条件、熱水処理条件による細孔構造の制御が必要であることを示した。

2. プレート状触媒の触媒有効係数の導出

2. 1 触媒有効係数

触媒表面から深さ方向 (l) におけるシクロヘキサン濃度 (C_c) の経時 (t) 変化は以下の式で表わせる。

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C_c}{\partial l^2} \right] - r_v \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで D は有効拡散係数、 r_v は体積あたりの反応速度定数である。触媒層内の温度分布は0.1K以内であると試算されており⁴⁾、触媒層の温度は均一であると考えられる。シクロヘキサン脱水素反応 (r_v) はシクロヘキサンの濃度に比例するので³⁾以下の式が得られる。

$$r_v = k \cdot C_c \quad \dots\dots\dots(2)$$

定常状態ではシクロヘキサン濃度変化はないので式(1)の左辺は0である。式(1)と式(2)より以下の微分式が得られる。

$$D \left[\frac{\partial^2 C_c}{\partial l^2} \right] = k \cdot C_c \quad \dots\dots\dots(3)$$

境界条件は以下の式で表わせられる。

$$l=0: C_c = C_c^0 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$l=L: \frac{dC_c}{dL} = 0 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式(3)の解は

$$\frac{C_c}{C_c^0} = \frac{\cosh \phi (1-l/L)}{\cosh \phi} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\therefore \phi = L \sqrt{\frac{k}{D}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

* 東京農工大学 工学部 (〒184 東京都小金井市中町2-24-16)
Dept. of Chem. Eng., Tokyo Univ. of Agriculture and
Tech. (24-16, Nakamachi 2-chome, Koganei-shi, Tokyo
184)

ここで ϕ はThiele numberである。Thiele numberが小さければ触媒層内の濃度分布変化は小さく触媒有効係数が1に近づくことを表わす。

触媒層がとても薄い場合には、すべての触媒種が反応ガス流体と外表面で接するので有効係数は1になる。この時に見かけ面積当たりの反応速度は最大値(r_{SMAX})を示し以下のように表わせられる。

$$r_{SMAX} = k \cdot C_c^0 \cdot L \quad \cdots \cdots (8)$$

定常状態では見かけ面積当たりの反応速度(r_s)は触媒表面における拡散速度であるので以下の式になる。

$$r_s = -D \cdot \left[\frac{\partial C_c}{\partial l} \right]_{l=0} \quad \cdots \cdots (9)$$

解は、

$$r_s = D \cdot C_c^0 \cdot \sqrt{\frac{k}{D}} \cdot \tanh \phi \quad \cdots \cdots (10)$$

触媒有効係数(η)は式(10)を式(8)で除したものである。

$$\eta = \frac{r_s}{r_{SMAX}} = \frac{\tanh \phi}{\phi} \quad \cdots \cdots (11)$$

2. 2 実験による触媒有効係数の算出

実験で得られる見かけの反応速度定数($\eta \cdot k$)は拡散の影響を含み真の反応速度定数に有効係数をかけた値で表現される。Weisz数は見かけの反応速度定数の項を含む無次元数である。実験結果と式(12)よりWeisz数を算出し式(13)からThiele数を算出し触媒有効係数を求めた。

$$W_s = \phi^2 \cdot \eta = \left[L \cdot \sqrt{\frac{k}{D}} \right]^2 \cdot \eta = (\eta \cdot k) \frac{L^2}{D} \quad \cdots \cdots (12)$$

$$W_s = \phi^2 \cdot \eta = \phi \cdot \tanh \phi \quad \cdots \cdots (13)$$

3. 実験方法

3. 1 プレート状触媒の調製⁵⁾

Pt/Al₂O₃/Al プレート状触媒を調製した。本章で用いた触媒の分析結果を表1に示した。

陽極酸化法

市販のアルミニウム板(JIS A-1050, 純度約99.5%)を用いた。酸とアルカリで洗浄した後に283-298Kの一定温度に保った4 wt%のシュウ酸水溶液にアルミニウムを陽極に、ステンレスを陰極に電流密度50A/m²で通電しアルミナ層を形成した。

熱水処理法

陽極酸化した基盤に熱水処理を施しアルミナ中に白金を担持した。塩化白金酸水溶液(1g-Pt/l)をアンモニア水でpH 11.4に調整し353Kに昇温した中に最大6h含浸した。熱水処理後に塩化カリウム水溶液(0.3wt%)に20分含浸、十分に水洗し乾燥後、焼成(623K, 1h)して触媒とした。

Table 1 Physical properties of prepared catalysts.

Sample	Thickness of catalyst layer [μ m]	Pt contents		Pt dispersion [—]
		[g/m ²]	[wt%]	
A	9	1.1	—	0.51
B	15	1.9	—	0.44
C	27	2.9	7.2	0.47
D	50	5.7	8.9	0.53
E	80	11.1	10.2	0.48
F	175	13.41	7.9	0.59
G	195	15.84	8.0	0.47

Fig. 1 Pore size distribution of the plate type catalyst.

3. 2 分析方法⁵⁾

白金／アルミナ触媒層の細孔分布を窒素吸着法によりDollimore法¹⁾から計算した。触媒層厚みは触媒断面のEPMA分析により測定した。白金担持量は原子吸光法(Shimazu AA-680)により測定した。白金分散度はCOパルス法⁷⁾により求めた。分析結果を表1に示した。

3. 3 触媒活性の測定⁵⁾

調製した触媒の活性評価はシクロヘキサン脱水素反応により行った。反応温度473K, シクロヘキサンを窒素で希釈しシクロヘキサン分圧9 kPaで反応試験を行った。反応管入り口, 出口のガスをFIDガスクロマトグラフ(Shimazu GC-8A)で分析し反応速度を算出した。

4. 結果と考察

4. 1 プレート触媒の有効拡散係数

4. 1. 1 触媒層の細孔径分布

図1はプレート触媒の典型的な細孔分布を測定したものである。本触媒は狭い細孔分布を持ち平均半径は2 nmであった。プレート触媒の細孔分布は熱水処理条件で決定されることが報告されているが⁶⁾本条件では熱水処理条件を353K, 6hと一定にしているためにどの

Fig. 2 EPMA patterns of cross section of the plate type catalysts, C, E and F.

触媒も同じ細孔分布を持つ。

4. 1. 2 細孔内拡散係数

本触媒の細孔半径は2 nmでありシクロヘキサン分圧が9 kPaと小さいことから触媒層へはクヌーセン拡散により反応分子が移動すると考えた⁸⁾。細孔内拡散係数(D_N)は以下の式で表現される。

$$D_N = 3.067 \cdot r_o \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} = 4.60 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$
$$\because T = 473\text{K}, M = 0.084\text{kg/mol}$$
$$r_o = 20 \times 10^{-10}\text{m}$$

.....(14)

4. 1. 3 有効拡散係数

触媒層の有効拡散係数は簡単で実用的な並列細孔モデル²⁾を用いた。このモデルでは均一な半径と長さを持った多数の細孔が並列に配列して細孔群を形成している。ただし細孔は屈曲しており、拡散長さ(Le)は触媒層厚み(L)よりも長いと考える。拡散長さの度合いを屈曲係数(τ)として評価し以下のように表わす。

$$\tau = (Le/L)^2 \text{(15)}$$

通常の触媒は $\tau = 2 \sim 4$ であり⁸⁾本触媒では $\tau = 3$ と仮定した。また本プレート触媒の空隙率は0.4~0.6であり0.5とした。有効拡散係数は以下ようになる。

$$D = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_N = 7.67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$
$$\because \varepsilon = 0.5, \tau = 3$$

.....(16)

4. 2 触媒層厚みと活性

4. 2. 1 触媒層厚み

図2は触媒C, E, Fの触媒層断面のEPMA分析結

Fig. 3 Effect of thickness of the catalyst layer on catalytic activity.

Table 2 The k , k' , W_s , ϕ and η of each prepared catalysts.

Sample	$k' (= \eta \cdot k)$ [1/s]	W_s [—]	ϕ [—]	k [1/s]	η [—]
A	16.15	0.05	0.23	16.5	0.98
B	12.80	0.06	0.24	14.2	0.90
C	12.77	0.13	0.36	14.8	0.86
D	12.59	0.69	0.94	16.1	0.78
E	14.40	1.05	1.24	21.2	0.68
F	7.78	3.04	3.05	23.6	0.33
G	5.92	2.55	2.59	19.7	0.30

果を示している。X軸は触媒担体層底部からの厚み方向を示しY軸はそれぞれの元素の強度を示している。白金／アルミナ触媒層はアルミニウムと白金がともにピークを示す範囲である。表1に触媒層厚みを示した。白金のX線強度はアルミナ層表面から深さ方向ではほぼ等しい強度を示すことから白金はアルミナ層に均一に担持していると考えられる。

4. 2. 2 アルミニウムあたりの白金担持量

アルミナ重量あたりの白金担持量を触媒層厚み、アルミナ密度、面積あたりの白金担持量より計算し表1に示した。どの触媒もアルミナあたりの白金担持量は7~10wt%であった。

4. 2. 3 触媒層厚みと活性

図3には白金／アルミナ触媒層厚みとシクロヘキサン脱水素活性触媒活性との関係を示している。触媒層厚みが80 μmまでは触媒活性は触媒層に比例して向上したがそれ以上の厚みでは触媒活性はほぼ横這いになった。

4. 3 プレート触媒の有効係数

見かけの反応速度定数(k')と式(12)(13)からWeisz数を計算しThiele数を算出した。表2にはそれぞれの触媒の k' , W_s , ϕ , k と η を示した。

図4は触媒層厚みに伴う触媒有効係数の変化を示して

Fig. 4 Relationship between thickness of catalyst layer and effectiveness factor.

Fig. 5 Relationship between depth of catalyst layer and concentration ratio of cyclohexane.

いる。膜厚が厚くなるにしたがい触媒有効係数が小さくなることが示された。

図5には触媒層深さ方向のシクロヘキサン濃度変化を式(6)から計算した結果を示している。触媒層の深さ方向でシクロヘキサン濃度は減少し、触媒層の厚い触媒では反応ガスの触媒層への拡散が律速になっていることを示している。

4. 4 活性の向上

触媒層が厚くなるにしたがってみかけ面積あたりの反応速度は向上する。このときの最大反応速度は式(10)から以下ようになる。

$$L \rightarrow \infty, r_s \rightarrow C_c^* \cdot \sqrt{D \cdot k} \quad \text{.....(11)}$$

このように最大反応速度は有効拡散係数と反応速度定数によって決定される。

4. 4. 1 反応速度定数と活性

図6には各反応速度定数における反応速度の変化を示したものである。有効拡散係数は一定とした。反応速度定数の増加に伴い反応速度は上昇し触媒層が薄い場合にはこの傾向が顕著となった。高活性触媒においては膜厚を厚くする必要がないことを示している。反応速度定数

Fig. 6 Effect of reaction rate constant k on the reaction rate with thickness of the catalyst layer.

Fig. 7 Reaction rate changes with catalyst thickness.

を向上するためには以下のことが考えられる。

- 1) 白金担持量と分散度の向上
- 2) 白金に変わる活性の高い触媒の開発

本触媒の白金担持量はアルミナあたり7～11wt%, 分散度は0.5とともに高い。したがってこれ以上反応速度を上げるためには、触媒担持方法を検討するか、更に活性の高い触媒種を探索する必要があると思われる。

4. 4. 2 有効拡散係数と活性

図7には各拡散係数における反応速度の変化を計算したものを示している。反応速度定数は実験値と同じとした。反応速度は拡散係数の向上に伴い増加した。

陽極酸化では平均細孔径50nmのマクロポアが生成している⁶⁾、熱水処理によりアルミナ層の水和、封孔と白金の担持処理を行った後に焼成することでアルミナ層の細孔径が2nmまで減少する。寺井らはこの封孔処理条件を検討することで50nmから2nmまでの間で二元細孔構造を持つ触媒担体の調製法を提案している⁶⁾。

今後は触媒有効係数の観点から反応にあわせた触媒担体構造を設計し、陽極酸化、熱水処理条件を変化させることによって所望の触媒を調製することが可能になると思われる。

5. 結 言

本報では陽極酸化，熱水処理により調製したプレート状触媒の触媒有効係数を実験により求めた。

(1) シクロヘキサン脱水素反応において見かけ表面積あたりの反応速度は膜厚に伴い向上したが触媒層厚み 150 μm 以上で限界値を示した。

(2) プレート触媒の触媒有効係数の式より実験結果を整理し触媒有効係数を求めた。触媒層が十分に厚い場合に最大反応速度を示し，その反応速度は反応速度定数と有効拡散係数で計算された。

(3) 反応速度は触媒種の選定による反応速度定数の向上，または触媒担体の細孔構造を制御することで更に改善される。陽極酸化，熱水処理条件の検討により反応に適した触媒担体の設計が可能になることが示唆された。

謝 辞

本研究は平成 7 年度文部省科学研究費補助金エネルギー重点領域研究の研究補助を受けて行われたものである。ここに感謝の意を表す。

(Received January 17, 1996; Accepted May 20, 1996)

《使用記号》

C_c ; シクロヘキサン濃度	[mol/m ³]
D ; 有効拡散係数	[m ² /s]
D_w ; 細孔内拡散係数	[m ² /s]
k ; 反応速度定数	[s ⁻¹]
l ; 触媒層深さ	[μm]
L ; 触媒層厚み	[μm]

M ; シクロヘキサン分子量	[kg/mol]
r_s ; 見かけ面積当たりの反応速度	[mol/(h · m ²)]
r_v ; 触媒体積あたりの反応速度	[mol/(h · m ³)]
r_e ; 触媒層の平均細孔半径	[nm]
t ; 時間	[sec], [h]
T ; 反応温度	[K]
W_s ; Weisz 数	[-]
ε ; 触媒層の空隙率	[-]
η ; 触媒有効係数	[-]
ϕ ; Thiele 数	[-]
τ ; 屈曲係数	[-]
<Super script>	
$^{\circ}$; Initial	
<Subscript>	
MAX ; Maximum	

文 献

- 1) D. Dollimore, G. R. Heal ; *J. Appl. Chem.*, **14**, 3, 109 (1964)
- 2) M. F. L. Johnson and W. E. Stewart ; *J. of Catal.*, **4**, 248 (1965)
- 3) 村田 究, 山本協子, 亀山秀雄 ; 化学工学論文集, **19**, 1, 41 (1993)
- 4) 村田 究, 山本協子, 亀山秀雄 ; 化学工学論文集, **19**, 5, 849 (1993)
- 5) 村田 究, 亀山秀雄 ; 表面技術, **47**, 173 (1996)
- 6) 寺井 聡, 村田 究, 山本協子, 亀山秀雄 ; 化学工学論文集, **21**, 6, 1069 (1995)
- 7) 参照触媒委員会 ; 触媒, **31**, 317 (1989)
- 8) C. N. Satterfield ; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* (McGraw-Hill, 1991)
- 9) P. B. Weisz ; *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **11**, 1 (1957)