

触媒有効係数は一定値？

常木英昭

工業触媒における触媒有効係数

ここ 2 回ほど触媒有効係数関連の話題を提供したが、今回も触媒有効係数に関する話である。

大学での触媒研究では粒径の細かい触媒を用い使用量も 100 mg とか言うオーダーなので触媒有効係数を意識することはあまり無かった（というか触媒有効係数が問題にならない条件を設定していることが多い）。

会社に入って最初のテーマは気相酸化反応だったが、ラボの 1 回の活性テストに 5 mm 程度の成形触媒を 50 mL も使った。成形触媒を使うので当然触媒有効係数は問題になるはずだが、議論にはあまりなっていなかった。触媒の形状については場合によってはリング形状にしていたので、拡散のことは考えていないわけではないようだったが、具体的に見積もろうとする人はいなかった。これはスケールアップがベンチスケールのナンバリングアップで行うために触媒性能の実績が取れば問題ないとしていたためであった。

それに対して、このテーマ遂行中に逐次反応では触媒有効係数が小さくなると見かけの活性だけでなく選択性にも影響があることを実感することがあった。その後は触

媒物性の最適化が触媒有効係数を通して触媒の性能向上につながるため、いつも意識して触媒開発に取り組んできた。

触媒有効係数は一定値か？

触媒有効係数は触媒によってある一定値を取ると誤解している人がいる。確かに 1 次反応における Thiele 数 ϕ は

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \quad (1)$$

で触媒有効係数 η (球の場合) は

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad (2)$$

となり Thiele 数だけの関数で一定になる。従って反応器の位置の関数ではないが、それはあくまで等温反応の場合である。

反応器内で温度分布 $T(z)$ がある場合は

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1(T(z))}{D_A(T(z))}} \quad (3)$$

1 次反応速度定数 k_1 も有効拡散係数 D_A も温度の関数であるため、結局触媒層位置 z の関数になり一定ではない。

また等温反応であっても 1 次反応でない場合、例えば n 次反応では Thiele 数は(4)式

であらわされる。

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k_n \cdot C_{As}^{n-1}}{D_A}} \quad (4)$$

これによれば Thiele 数は原料の触媒粒子外表面濃度 C_{As} の関数であって、触媒層入口から出口にかけて変化する。

触媒有効係数について考えるだけましではあるが、単純に一定値にならない場合が多いので、実触媒反応器設計に当たっては、触媒有効係数の取り扱いは一筋縄ではいかないやっかいな問題である。

反応器シミュレーション

さてここからが今回の本題である。昨年のある学会で、大きな発熱反応 (ΔT が 400°C 前後) についての反応器設計に関するポスター発表が複数あった。そのうちの一つは精緻な反応解析による反応速度式を用いた 1 次元モデルによる反応器内部の温度分布を計算したものであった。題目に触媒有効係数の検討とあるので、激しい温度分布のある場合にどういう取り扱いをしているのかが気になったので、発表を聞いてみた。

触媒有効係数を考慮しないとシミュレーションによる温度分布と実測値が合わない。そのため触媒有効係数を検討するというのは全くその通りで、触媒有効係数をどのように見積もるのが問題である。ところが驚いたことに触媒有効係数をパラメータにして、実測値とシミュレーションの温度分布を合わせるというのである。その検討の結論は触媒有効係数を非常に小さく (ただし一定値) にすると温度ピークの高さや位置が概ね合うというものであった。さすがにこれだけ大きな温度分布が付く上、1 次反

応でない場合に触媒有効係数が一定とするのは無理があるのではないかと質問したが、残念ながら明確な答えはなかった。

同じ反応を扱った発表がもう一つあり、そこでは 1 次元モデルではなく CFD を使ったさらに精緻なシミュレーションを行うというものであった。予稿には触媒有効係数に関する記述はなかったので、質問したところ先ほどと同じく触媒有効係数はかなり小さい値と設定している (ただし一定値) というものであった。CFD まで用いながら触媒有効係数を一定にするというのはバランスが悪いと感じた。

1 次元反応モデルでの検討

Thiele 数の一般式は触媒講座にも記載されているが、残念ながらほとんどの教科書には載っていないので、あまり知られていない。

これは次のような式となる。

$$\phi = \frac{V_p}{S_p} \cdot \frac{r(C_{As})}{\sqrt{2 \cdot \int_{C_{Ac}}^{C_{As}} D_A(c) \cdot r(c) dc}} \quad (5)$$

ただし

V_p : 触媒粒子体積

S_p : 触媒粒子の幾何学表面積

C_{Ac} : 平衡濃度

r : 濃度基準の反応速度

この式の導出は北海道大学の増田先生にご教授いただいたがかなり面倒である。また拡散は濃度基準で考えなければならず、気相反応では反応速度は分圧の関数なので濃度と分圧の換算などの必要もあり実際に使う上でも大変面倒な式である。

この (5) 式を用いて同じ反応を扱ってい

るある論文の反応速度式（次数表現+吸着被毒考慮）を用い、触媒物性などはごく一般的な値を入れて1次元モデルで反応温度、転化率分布を計算してみた。一例を示すと

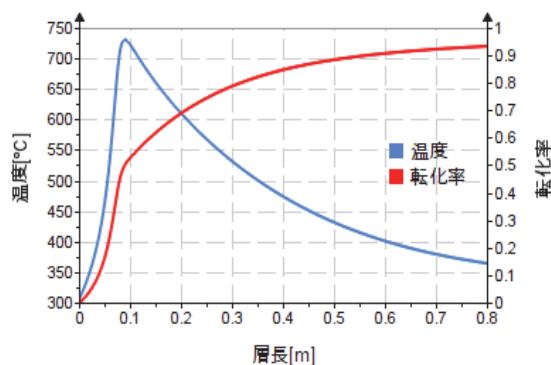


図1 温度・転化率分布 計算例

図1のようになる。

このとき触媒有効係数は

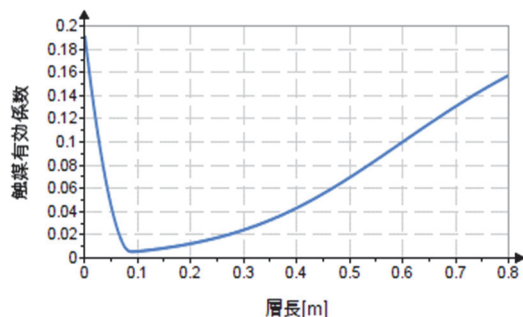


図2 触媒有効係数 計算例

図2のようになり、触媒層位置で大きく変化することが分かる。

触媒有効係数を計算する上で、一番のネックは有効拡散係数の推定である。多成分系での分子拡散係数の推算法には確立したものが無い。また細孔内部で分子数が増加する場合は拡散をどう考えるかも難しい。その上、迷路度 τ をどうするかという問題

もある。(私は $\tau=3$ を採用することが多いが、皆さんはいかがでしょう)

教科書で良く出てくる1次反応の場合の触媒有効係数の理論は洗練されていて美しいものであり、触媒有効係数という概念を理解する上できわめて有用である。しかし、実際の触媒に適用する場合には、課題も多く実務では大変悩ましい。

実務で触媒反応器の設計をされている皆さんはいかががされているのだろうか。

(2021/2/10)