

クロマト法による触媒層内の速度過程の解析

Analysis of characteristics of a packed catalytic bed by chromatography

鈴木 基 之*

Motoyuki SUZUKI

クロマト法を用いたモーメント解析による触媒層内や触媒表面における速度過程の解析法を示した。例として微粒子充填層内の混合拡散，触媒上の化学吸着水素と気相中の水素との交換等についての測定例を示した。また表面反応を伴う場合に吸着と表面反応の分離が可能であることを理論解より明らかにした。

1. はじめに

化学反応装置の特性を記述するためには各装置内で生ずる実際の現象を有効に把握することが第一に必要となる。これにより初めて正確な収率の予測，希望する性能を得るための操作条件の設定および制御，より基本的には装置の設計が可能となる。

この装置特性を知る上での一つの有効な方法は入口に導入された各種の変動に対する出口の応答を追跡することにより主たる因子を抽出する，いわゆる動的応答法である。ここで述べるクロマト法はパルス応答とも言われるが化学工学においても古くからたとえば均相系装置内の混合拡散特性の測定等に用いられ，きわめてポピュラーなものの一つであり，分析においては，固定相と流体相間の分配平衡の各成分による差異を利用した分離法として頻繁に用いられているのは周知のごとくである。

近年このクロマト法は理論的に多くの発展を見，平衡特性のみならず種々の速度過程の測定に有効な方法の一つであることが確認され，より複雑な系の特性測定への応用や，工業的にも触媒反応操作へ応用することにより定常法で得られる平衡反応率以上に収率をあげる試みがなされたり，大容量の分離操作としても用いられきたりするようになってきた。

著者はこのクロマト法を用いて異相系特に固気系触媒反応操作の解析を目的とした研究を継続している。本稿においては最近得られたいくつかの結果を簡単に紹介したい。

2. モーメント法

出口応答の解析法は，いろいろな方法が試みられており，河添・杉山¹⁾ は正規分布近似を用いる方法等について紹介している。ここでは著者の用いたモーメント解析の考え方を簡単に示そう。

入口で導入された変数（濃度，温度 etc）のインパルスに対する応答は解析的には，変換された基礎方程式のラプラス域における解——伝達関数——の逆変換として

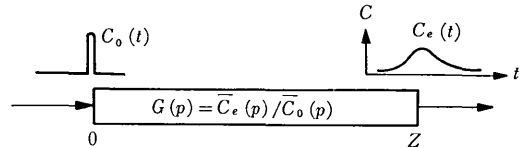


図1 クロマト法の原理

求められる。インパルス応答の実測と理論解の比較に際しては，測定された出口ピーク（図1）のモーメントを用いるのが便利である。すなわち出口応答 $C_e(t)$ の n 次モーメント m_n は次のように定義され

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C_e(t) dt \quad (1)$$

これはラプラス域における解 $\bar{C}_e(p)$ との間に

$$m_n = (-1)^n \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{d}{dp} \right)^n \bar{C}_e(p) \quad (2)$$

なる関係を有するので，ラプラス域における基礎方程式の解 $\bar{C}_e(p)$ が得られれば，逆変換することなく直接にモーメントの理論解が得られる。

均相系の混合拡散については古くからモーメントを用いた動特性の議論がなされてきたが，異相系すなわち二種以上の相を含む系については最近活発に應用されるようになり，可能性の検討がなされているが体系化には到っていない。

一例として表面における吸着を伴う多孔質粒子の充填層においては，濃度を記述する基礎式は

$$E_s \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{3(1-\alpha)k_f}{\alpha R} (C - C_{iR}) = \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (3)$$

$$k_f (C - C_{iR}) = D_s \frac{\partial C_i}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (4)$$

$$D_s \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = N_i + \beta \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5)$$

$$N_i = \rho_p k_a \left(C_i - \frac{n}{K_a} \right) = \rho_p \frac{\partial n}{\partial t} \quad (6)$$

と与えられる。上式中 (3)，(4) および (5) 式はそれぞれ充填層粒子間隙中，粒子外表面・流体間，多孔質粒子内の物質収支式を表し， E_s は軸方向混合拡散係数，

* 東京大学生産技術研究所 第4部

u は層内の流速, k_f は粒子・流体間の物質移動係数, D_e は粒子内拡散係数であり, α, β はそれぞれ粒子間および粒子内の空隙率を表す. また N_i は粒子内表面上における吸着の速度を意味している. k_a は吸着速度定数, K_a は吸着平衡定数, C_i, n は触媒粒子内の気相中および吸着相の濃度である.

上式をラプラス変換してインパルス入力に対して解くことにより $\bar{C}_e(p)$ は²⁾

$$\bar{C}_e(p) = M \exp \left\{ -\frac{uz}{2E_s} \left[\sqrt{1 + \frac{4E_s}{u^2} g(p)} - 1 \right] \right\} \quad (7)$$

$$g(p) = p + \frac{3(1-\alpha)B_i}{\alpha R^2/D_e} \left[1 - \frac{B_i}{A_0(p) + B_i} \right] \quad (8)$$

$$A_0(p) = \phi(p) \coth \phi(p) - 1 \quad (9)$$

$$\phi(p) = R \sqrt{\left(\beta p + \frac{\rho_p k_a K_a p}{k_a + p K_a} \right) / D_e} \quad (10)$$

これから (2) 式を用いてもモーメント解式は, 1 次モーメント μ_1 , 2 次中央モーメント μ_2' に対して

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_0} = \frac{z}{u} \left\{ 1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \beta \left(1 + \frac{\rho_p K_a}{\beta} \right) \right\} \quad (11)$$

$$\mu_2' = \frac{m_2}{m_0} - \left(\frac{m_1}{m_0} \right)^2 = \frac{2z}{u} \left\{ \frac{E_s}{u^2} \left[1 + \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \beta \left(1 + \frac{\rho_p K_a}{\beta} \right) \right]^2 \right\}$$

$$+ \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \left[\rho_p \frac{K_a^2}{k_a} + \frac{R^2 \beta^2 \left(1 + \frac{\rho_p K_a}{\beta} \right)^2 \left(\frac{1}{D_e} + \frac{5}{k_f R} \right) \right] \quad (12)$$

のように得られる. 中央モーメントは時間軸の原点を μ_1 の点にとったときのモーメントを意味する.

上式は反応を伴わぬ場合の解式として一般的なものであり, 3, 4 節では上式をそれぞれ拡散過程, 表面過程の解析に応用した例を示す.

3. 拡散過程の検討

—微粒子充填層内の混合拡散—

クロマト法を用いた固定層内の軸方向拡散, 粒子内拡散の測定は数多く行なわれるようになった¹⁾.

微粒子 (粒子径 1 mm 以下) の充填層を用いた粒子・流体間の接触操作においては, 接触効率の異常な低下が認められており, 著者ら³⁾ は一つの可能性として, 粒径が小さい場合に粒子の充填の不均一性が生じ, これによるチャネリング (吹抜け) の存在を仮定することによって従来測定されている粒子・流体間の伝熱係数, 物質移動係数の低下を説明することを試みた. チャネリングが存在する場合は, 当然軸方向の混合拡散にも影響が現わ

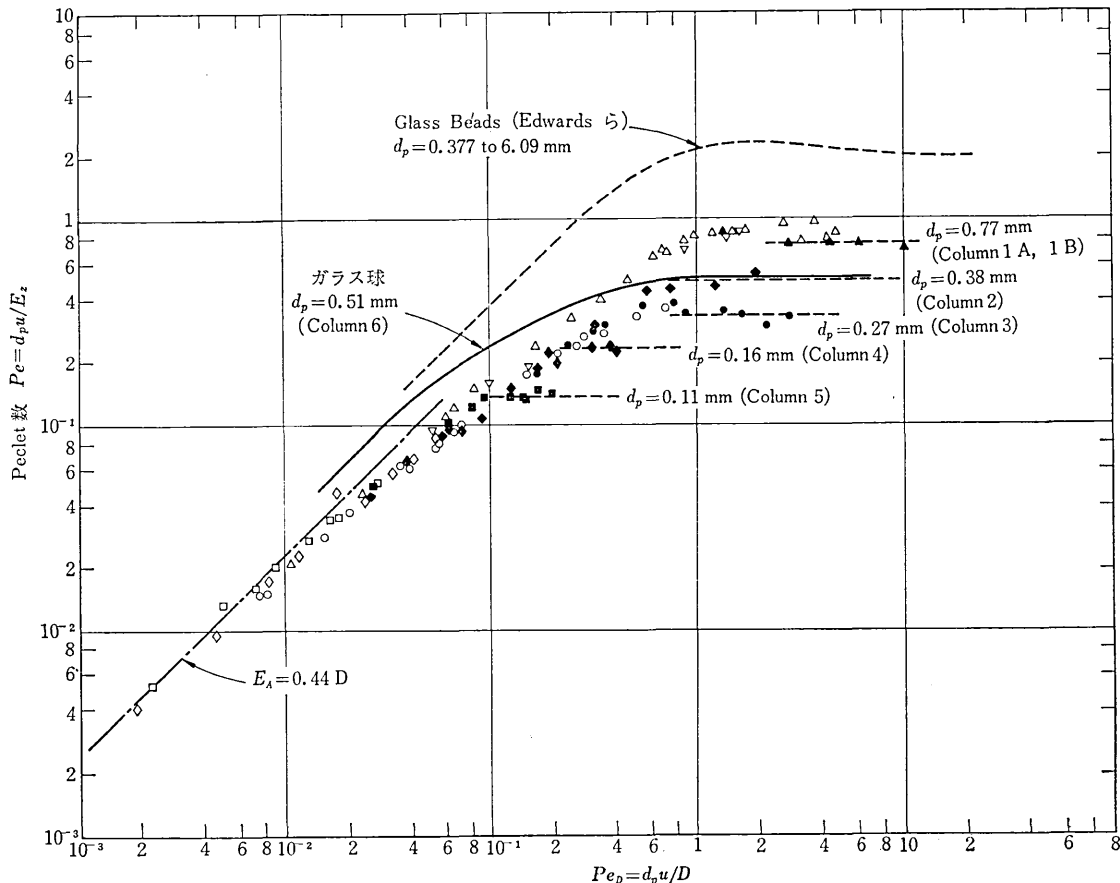


図 2 Peclet 数と流速の関係⁴⁾

れるはずであるが、微粒子系で軸方向の混合拡散を測定した例は少ない⁴⁾。

著者ら⁵⁾は粒径 0.114~0.767 mm の多孔性粒子および 0.51 mm のガラス球によってクロマト法により He-H₂, O₂-N₂ 系における軸方向混合拡散の測定を行ない、 $u_0/D=10^{-2}\sim 10(\text{mm}^{-1})$ の範囲で (u_0 : 空塔基準層内流速, D : 分子拡散係数)

$$\frac{E_z}{D} = \eta + l \cdot \frac{u_0}{D} \quad (13)$$

ただし、 $\eta=0.44$ 多孔質粒子 (0.114~0.767 mm ϕ , $\beta=0.556$)
 0.30 ガラス球 (0.51 mm ϕ)
 $l=0.83$ mm (d_p によらぬ)

なる相関式を得た。(13) 式第一項は分子拡散の寄与を表わし、第二項は混合拡散の寄与を示すが、通常、ガス系の場合大粒子 (粒径 1 mm 以上) では $l=d_p/2$ とすることにより実測が良く説明されている。 $l=0.83$ mm ということは微粒子充填層においてほぼ 0.8 mm のオーダーのスケールの不均一性が存在する事を示すと思われる。測定された混合拡散係数を通常良く用いられる $Pe = d_p u_0 / E_z$ 対 $Pe_D = d_p u_0 / D$ のプロットで示すと図 2 の如くなり、明らかに各粒子共流速の大きい範囲で一定となる Pe 数は、粒径にはほぼ比例している結果を与えている。この Pe 数を粒径に対して plot したものを図 3 に示すが、図中には $l=0.83$ mm に相当する直線を示している。

本測定副産物は低流速域、すなわち分子拡散支配域

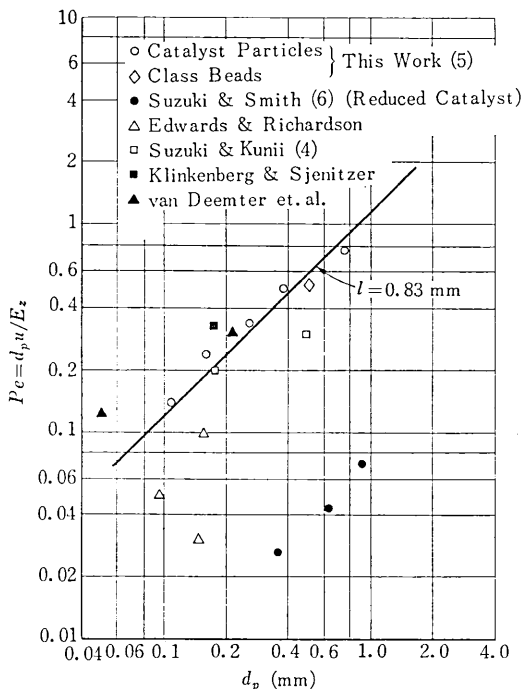


図 3 高流量域における Peclet 数と粒径⁴⁾

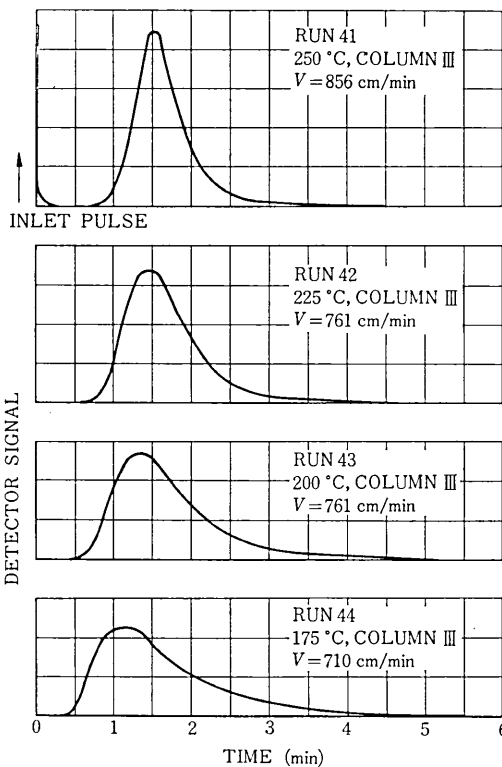


図 4 重水素流出ピークの例 (Cu-ZuO 触媒, $\rho_n = 760$ mmHg)

において多孔質粒子とガラス粒子の間に、あきらかに diffusibility η に差があることであり、これは多孔質粒子においては、粒子内の拡散が軸方向の拡散にも寄与していることを示すと考えられる。

4. 表面過程の検討

—化学吸着水素の交換機構—

化学吸着の速度に関する化学工学的研究はほとんどなされておらず、また他方従来の触媒研究においては基礎的な現象に関してきわめて単純化した系を用いるか、または拡散過程を無視する形で行なわれている。クロマト法により触媒の内部表面における化学吸着の速度の測定が可能か否かは速度過程を線型に表示できるか否かによって決まる。

著者ら^{6,7)}は水素の気相と吸着相の間の変換に注目し、クロマト法を用いた交換速度の測定を試みた。化学吸着のように濃度と吸着量の関係が極度に非線型な系においての一つの有力な線型化の手段としては同位体を用いるのが便利である。すなわち、触媒層に一定分圧の水素を送り吸着が平衡に達した後に、水素に対して重水素のパルスを代入し、全水素濃度が一定の条件、したがって全水素に関しては交換平衡が成立している状態で重水素の流出パルスのモーメント解析を行なった。Cu-ZuO 触媒の場合の流出パルスの温度による変化を図 4 に示す。

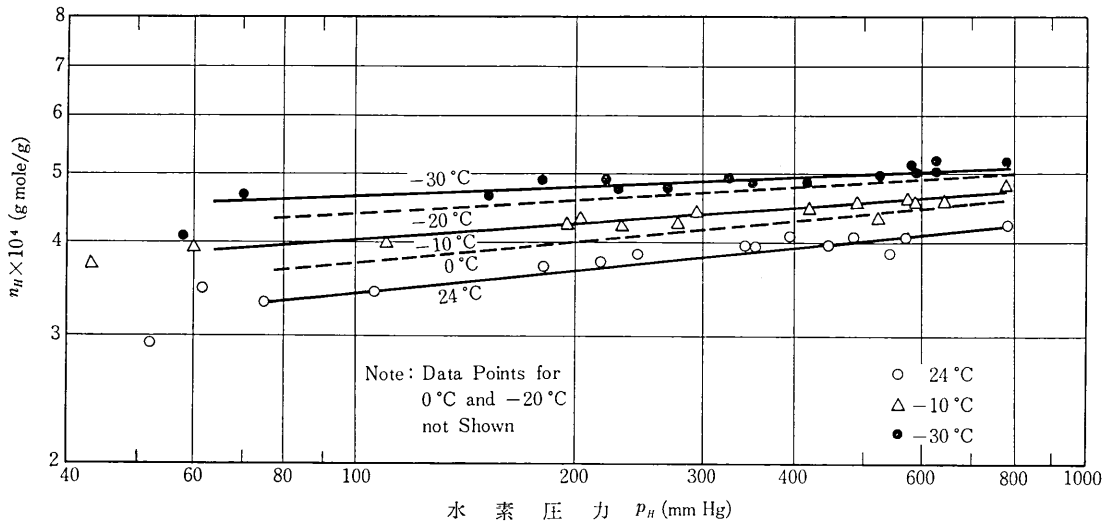


図5 Ni 触媒上の水素吸着等温線⁷⁾

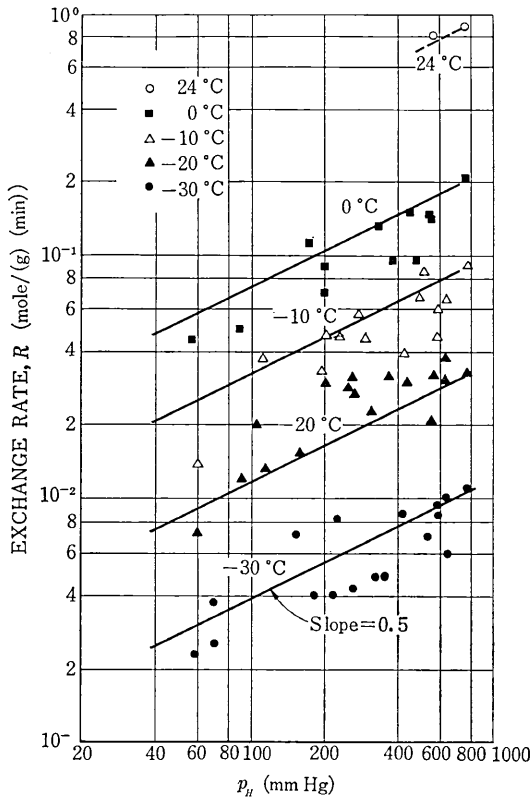


図6 水素交換速度に対する水素圧力の影響 (Ni-珪藻土触媒)⁷⁾

この場合内部表面における重水素の交換については

$$Ni = \rho_p k_a^* \left(C_D - \frac{n_D}{K_a^*} \right) = \rho_p \frac{dn_D}{dt} \quad (14)$$

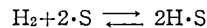
$$k_a^* = \frac{R}{C_H}, \quad K_a^* = \frac{n_H}{C_H} \quad (15)$$

C_H, n_H は全水素の気相, 吸着相の濃度
 R は全水素の気相・吸着相間の交換速度

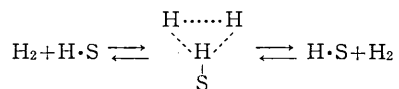
のようにみかけの吸着速度定数 k_a^* , みかけの平衡定数 K_a^* を用いて, 線型の関係で表すことができる. C_H, n_H, R は実験条件下で一定となる. 上記 (14) 式を前述の (6) 式の代りに用いることにより, モーメント解式を用いて各条件下で k_a^*, K_a^* が算出され, (15) 式の関係から目的とする水素吸着量 n_H , 交換速度 R がそれぞれ算出されることになる. この際あらかじめ測定しやすい水素分圧 1 の場合に各拡散過程の影響を十分に検討し, なるべく吸着速度が正確に決定できる条件を選択することが重要である. このようにして求めた水素吸着量 n_H と水素交換速度 R を水素圧力 p_H に対して示すと, Ni-珪藻土触媒については図5, 図6のようになる. これより実験条件下では触媒表面はほぼ水素で飽和しており, 交換速度は水素濃度 (気相) の 1/2 乗に比例しているということが理解される.

水素の気相・吸着相間の交換は三種の機構が提案されており, 略記すると

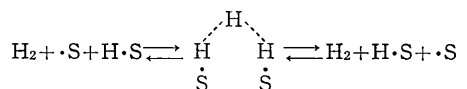
(I) Bonhoeffer-Farkas 機構



(II) Rideal-Eley-single site 機構



(III) Rideal-Eley-dual site 機構



ここで $\cdot S$ は触媒上の活性点を示す. 以上の三種の機構はそれぞれ交換速度の水素圧力依存性が異なっている. すなわち機構 (I) に基づくと吸着および脱着の速度は

$$R_a = k_a p_H (1 - \theta) \quad (16)$$

$$R_d = k_d \theta^2 \quad (17)$$

ただし θ は活性点総数中に水素原子の占有する割合を示すものである。機構 (II), (III) による水素交換速度はそれぞれ

$$R = k_{11} p_H \theta \quad (18)$$

$$R = k_{111} p_H \theta (1 - \theta) \quad (19)$$

のように表される。吸着等温度関係は Langmuir 型を仮定することにより (16), (17) 式より

$$\frac{k_a}{k_d} p_H (1 - \theta)^2 = \theta^2 \quad (20)$$

本実験範囲のようにほぼ飽和している範囲 ($\theta \approx 1$) では上式は簡略化され次のようになる。

$$1 - \theta = \left(\frac{k_a}{k_d} p_H \right)^{-1/2} \quad (21)$$

この関係を前述の機構 (I), (II) および (III) の速度表示に代入すると, θ が消去され

$$(I) \quad R = R_a = R_d = k_d \quad (22)$$

$$(II) \quad R = k_{11} p_H \quad (23)$$

$$(III) \quad R = \frac{k_{111}}{(K_a)^{1/2}} p_H^{1/2} \quad (24)$$

のように, それぞれ水素圧力の 0 次, 1 次および 1/2 次に比例して交換速度が変化することがわかる。実測との比較から機構 (III) が支配的となっているであろうと思われる。同時に複数の機構による交換が存在しその合成として水素分圧に 1/2 次の依存をしている可能性もあるが, 一応機構 (III) を仮定し, (24) 式に基づいて k_{111} の活性化エネルギーを求めると約 7 kcal/mole が得られ, 活性化交換であることが推論される。

同様に Cu-ZnO 触媒においても水素圧力のほぼ 1/2 次に比例して交換速度が変化している⁹⁾。

以上のようにクロマト法は表面過程の検討にも有力な手段となり得ることがわかる。

5. 表面反応を伴う場合

—各拡散過程の収率に及ぼす影響およびクロマト法の可能性の検討—

触媒内部において吸着と表面反応が共存する場合について著者ら⁹⁾ は軸方向拡散, 粒子, 流体間質移動, 粒子内拡散をすべて考慮した一般的なモーメント解式を得た。基礎式は前記 (3), (5) 式を用い, (6) 式の代りに表面吸着量 n に一次の反応項を加えた次式を用いる。

$$N_i = \rho_p k_a \left(C_i = \frac{n}{K_a} \right) = \rho_p \frac{\partial n}{\partial t} + \rho_p k_r n \quad (25)$$

この場合パルスの大きさ (0 次モーメント) 自身層内で変化するため一次, 二次モーメントの一般式はきわめて複雑となる⁹⁾。

0 次モーメントを入口のパルス強度で基準化した 0 次比モーメントは一次反応の場合については定常法の反応率を x とすると $(1-x)$ に相当すると考えて良い。 μ^0

の解式は

$$1 - x = \mu^0 = \exp \left[-\frac{u z}{2 E_s} (\gamma^{1/2} - 1) \right] \quad (26)$$

$$\gamma = 1 + \frac{4 E_s k_f}{u^2} \cdot \frac{3(1-\alpha)}{\alpha} \left\{ 1 + \frac{k_f R / D_s}{\coth(R \sqrt{\rho_p k / D_s}) - 1 + k_f R / D_s} \right\} \quad (27)$$

これを無次元数を用いて, 各拡散過程と表面反応過程 ($k = (1/k_a + 1/k_r K_a)^{-1}$) の階層的な効き方をはっきりさせるために, 次のように書き直すことができる⁹⁾。

$$1 - x = e^{-A_0 z} \quad (28)$$

$$A_3 = \frac{N_{P_e}}{2} (\sqrt{1 + 4 A_2 / N_{P_e}} - 1) \quad (29)$$

$$A_2 = \frac{1}{\frac{1}{A_1} + \frac{1}{S}} \quad (30)$$

$$A_1 = \frac{3}{F} (\sqrt{A_0 F} \coth(\sqrt{A_0 F}) - 1) \quad (31)$$

ただし

$$A_0 = (1 - \alpha) k_B \rho_B (R_e T / p) (R / u) \quad (k_B : g \text{ mol/sec. } g \text{ cat})$$

$$F = u R / D_s (1 - \alpha)$$

$$S = 3(1 - \alpha) (k_f / u)$$

$$N_{P_e} = R u / E_s$$

$$\omega = z / R \quad (z : \text{層高})$$

A_0 は無次元の表面反応速度を表し, F, S, N_{P_e} はそれぞれ粒子内拡散, 粒子・流体内物質移動, 層内混合拡散の影響を与えすパラメーターである。したがって A_1 は粒子全体の見かけの反応速度, A_2, A_3 はそれぞれ粒子外表面, 層内の拡散を次々に加味した総括的な反応速度を示すパラメーターとなる。(28)~(31)の関係を便宜的に線図を用いて表すと図7となるが, 図中 CO-oxidation で示される点線は Otani らの実験室規模の CO 酸化反応例におけるデータより各パラメーターを推定し $A_0 \sim A_3$ の関係を示したもので, O-xylene oxidation とあるのは Froment が示す工業的規模での o-xylene の酸化反応の条件から各パラメーターを求めたものである。図より明らかかなことは前者の例では $A_3/A_2 = 0.59$ となり軸方向の混合拡散の効果が現れており, 後者の例では $A_1/A_0 = 0.021$ からわかるように粒子内拡散が全体の速度に大きく影響している。図7を用いることにより簡便に各拡散過程の影響を検討することができる⁹⁾。

一次および二次モーメントは前述のごとく一般形は複雑となるが, たとえば大粒子, 高流量域の場合のように粒子内拡散に比して軸方向拡散や粒子・流体間の物質移動の影響が小さく無視できる場合は比較的簡単になり各モーメントは

$$\mu^0 = \exp \left\{ -\frac{z}{R} \left(\frac{D_s}{u R} \right) \frac{3(1-\alpha)}{\alpha} A_0 \right\} \quad (32)$$

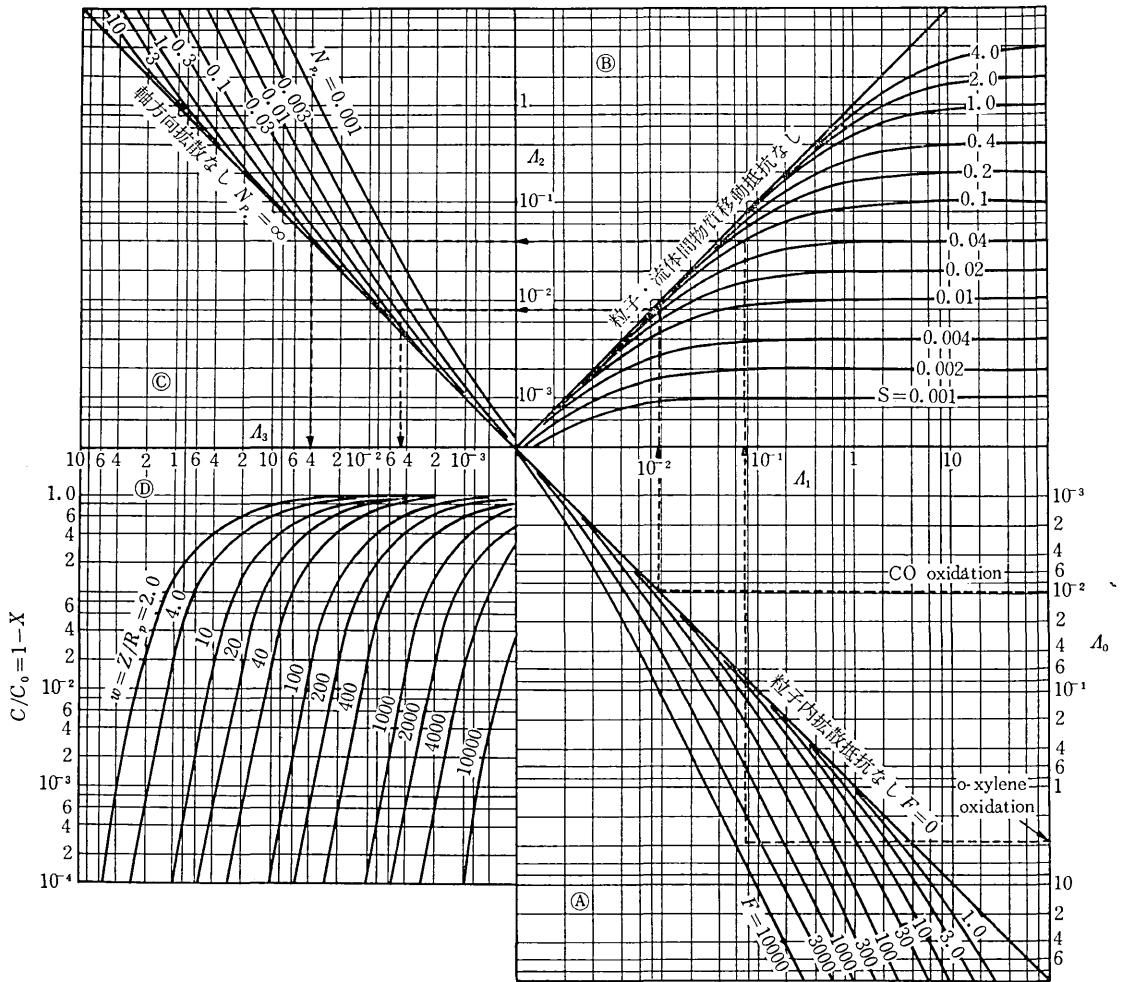


図 7 各種移動過程の収率に対する影響*

$$\mu_1/(z/u) = 1 + \frac{3(1-\alpha)\beta}{2\alpha} A_1 \cdot \kappa' \quad (33)$$

$$\mu_2'/(z/u) = \frac{3(1-\alpha)\beta}{2\alpha} \left[\frac{R^2\beta}{2D_e} A_2(\kappa')^2 - A_1 \cdot \kappa'' \right] \quad (34)$$

A_0, A_1 および A_2 は $\phi_0 = RV(\rho_p/D_e)/(1/k_a + k_r K_a)$ の関数で

$$A_0 = \phi_0 \coth \phi_0 - 1 \quad (35)$$

$$A_1 = \frac{1}{\phi_0} \coth \phi_0 - \operatorname{cosech}^2 \phi_0 \quad (36)$$

$$A_2 = \frac{1}{\phi_0} \left\{ \frac{\coth \phi_0}{\phi_0^2} + \frac{\operatorname{cosech}^2 \phi_0}{\phi_0} - 2 \operatorname{cosech}^2 \phi_0 \coth \phi_0 \right\} \quad (37)$$

さらに

$$\kappa' = 1 + \frac{k_a^2 K_a}{(k_a + k_r K_a)^2} \quad (38)$$

$$\kappa'' = \frac{2(k_a K_a)^2}{(k_a + k_r K_a)^2} \cdot \frac{\beta}{\rho_p} \quad (39)$$

一例として、吸着平衡定数 $K_a=10$ 、吸着速度定数 $k_a=100 \text{ sec}^{-1}$ の場合について一次および二次モーメントの R^2/D_e (粒子内拡散の時定数) に対する変化を k_r をパラメータとして示すと図8のようになる⁹⁾。これらの関係を適当に用いることにより定常的な測定では分離が不可能である吸着量および速度と反応速度との関係に対してある程度の情報を得ることが可能であるものと考えられ、目下検討を進めている。

6. その他への応用および問題点

触媒粒子内の拡散と吸着等の動特性を明らかにするために、単一粒子を用いて、その一方の面を気流中に置き他の面に閉じた濃度測定セルを取付け、気流中に導入された濃度パルスに対する応答を測定する方法により、より直接的に粒子内部の挙動を観測した例¹⁰⁾もあるが、この場合は比較的大きい粒子を成型して用いるため、二次モーメントにおける粒子内拡散の影響が支配的となり吸着速度等の議論には不適當であることがわかった。しかし一方一次モーメントから直接粒子内拡散の時定数が測

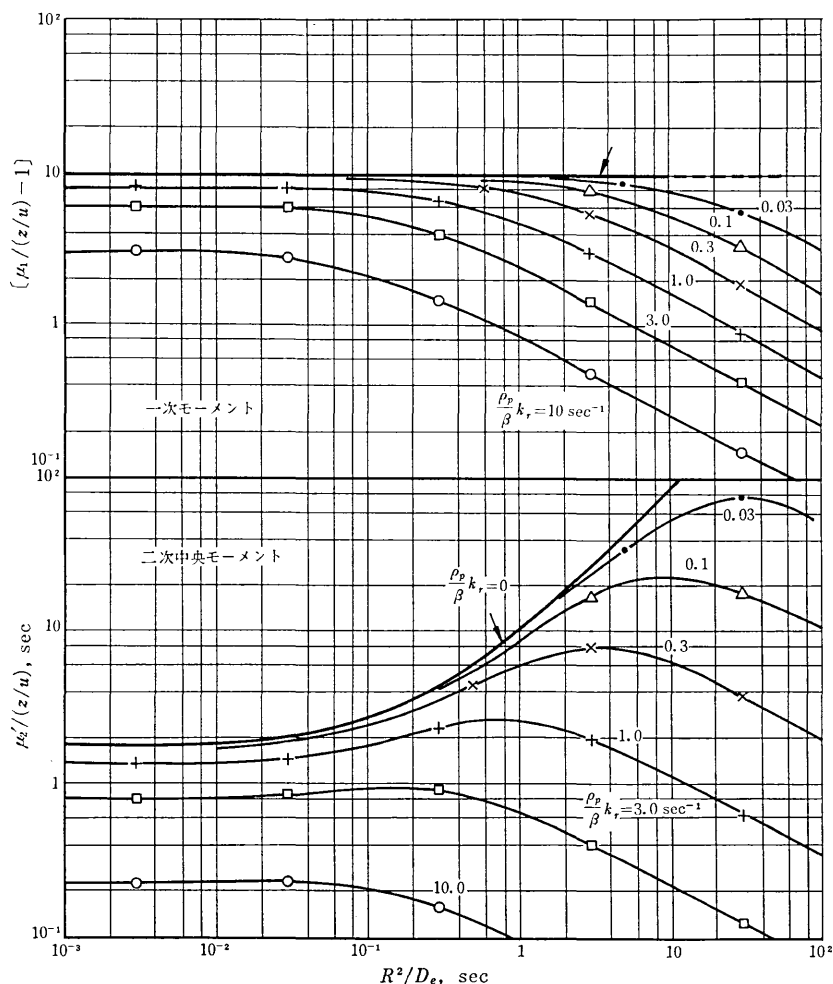


図 8 モーメントに対する反応速度定数の影響²⁾

$$\left(\frac{\rho_e}{\beta} k_a = 100 \text{ sec}^{-1}, \frac{\rho_e}{\beta} K_a = 100 \text{ の場合} \right)$$

定できる利点のもの。

クロマト法は迅速な測定が可能であり、複雑な系に対する応用はこれから多く行なわれるようになると思われる。その際には種々のモデルに対して迅速にモーメント解式を求めることが必要となってくる。著者¹⁾はラプラス変換された基礎微分方程式の係数を $p=0$ の近辺で展開し、その展開係数からモーメントを算出する方法を提案している。

実測からのモーメントの算出における問題は (1) 式から予想されるように高次のモーメントはの大きい範囲で誤差を拾いやすい点で、特に異相系においては流出ピークの尾が長くなることがあるため実験条件の適当な選択が重要となってくる。一方ではこの問題に対し適当な重みをつけたモーメントを用いることも提案され、この分野の研究は目下進展中である。

以上きわめて雑帛ではあるが、クロマト法のモーメント解析を用いた触媒層の化学工学的な研究について現在

までの結果を簡単にご紹介したつもりである。お読み頂いた皆様にわずかも興味をお持ち頂ければこの小文目的は果たされたものである。(1972年3月2日受理)

参考文献

- 1) 河添・杉山: 生産研究 23, No. 2, 25 (1971)
- 2) Kubin, M.: Coll. Czechos. Chem. Comm., 30, 1104 (1965)
- 3) Kunii, D. and Suzuki, M., Int. J. Heat Mass Transfer, 10, 845 (1967)
- 4) 鈴木・国井: 化工協会第 34 年会 B106 (1969)
- 5) Suzuki, M. and Smith, J.M.: to be published in Chem. Eng. Journal (1972)
- 6) Suzuki, M. and Smith, J.M.: J. Catalysis, 21, 336 (1971)
- 7) Suzuki, M. and Smith, J.M.: J. Catalysis, 23, 321 (1971)
- 8) Suzuki, M. and Smith, J.M.: Chem. Eng. Sci., 26, 221 (1971)
- 9) Suzuki, M. and Smith, J.M.: A.I. Ch. E. JI., 16, 882 (1970)
- 10) Suzuki, M. and Smith, J.M.: to be published in A. I. Ch. E. JI (1972)
- 11) 鈴木: 化工協会第 37 年会 E210 (1972)