

触媒有効係数

1. 対象とするプロセス：粒子状触媒の有効性

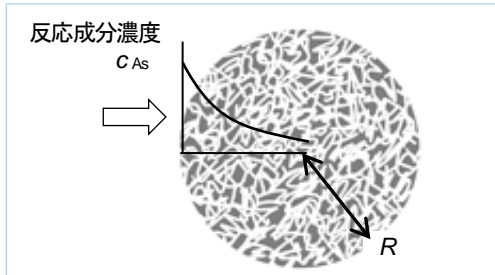


図1 球状触媒内の反応成分濃度分布

触媒は整形された粒子状であり、反応物はその表面から触媒粒子中の細孔内を拡散しながら、反応により消失する。触媒の細孔内の拡散が遅い場合には、反応は触媒表面部分でのみ生じる。すると触媒粒子の表面しか反応に使われておらず、内部は使われていないことになる。このことを考察したのが触媒有効係数のモデルである。

2. 反応を伴う拡散モデルと解

反応成分 A が球状固体触媒の表面から反応を伴いながら内部へ拡散するモデルを考える。(図1) 反応が1次反応として、球座標の拡散の基礎式が次式である。

1次反応を伴う拡散(球座標)：

$$0 = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_A}{dr} \right) - k_1 c_A \quad (1)$$

(拡散項) (消失項)

境界条件は、

$$r = R : c_A = c_{As}, \quad r = 0 : \frac{dc_A}{dr} = 0,$$

である。ここで D_{AB} は触媒粒子を均一材料とみなした仮定の拡散係数、 k_1 は反応速度定数である。

この基礎式(1)の解析解は次式、球状触媒濃度分布：

$$\frac{c_A}{c_{As}} = \left(\frac{R}{r} \right) \frac{\sinh(hr/R)}{\sinh(h)} \quad (h = R\sqrt{k_1/D_{AB}}) \quad (2)$$

で与えられている¹⁾。

【例題 23】1次反応を伴う1次元拡散(球座標)

<cem23.xlsm>

A→B の気相反応を粒子径 $d_p = 3 \text{ mm}$ (半径 $R=0.0015 \text{ m}$) の球状触媒粒子中でおこなう。反応は反応物 A 成分の濃度 $c_A[\text{mol}/\text{m}^3]$ に対して1次反

応である。触媒表面の反応ガス濃度を $c_{As}=0.19 \text{ mol}/\text{m}^3$ 、反応速度定数 $k_1=2.6 \text{ /s}$ 、触媒粒子中の拡散係数 $D_{AB} = 7.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ として、触媒粒子内濃度分布を求めよ。

(解) 基礎式(1)で $g = (r^2 \frac{dc_A}{dr})$ とすると、 c_A, g に

関する r の連立常微分方程式(a)になる。

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dr} = \frac{g}{r^2} \\ \frac{dg}{dr} = \frac{r^2}{D_{AB}} k_1 c_A \end{cases} \quad (a), \quad \begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = -\frac{g}{(R-y)^2} \\ \frac{dg}{dy} = -\frac{(R-y)^2}{D_{AB}} k_1 c_A \end{cases} \quad (b)$$

表面から積分するため、これを球表面からの距離を y として、 $r = (R-y), dr = -dy$ より、連立常微分方程式(b)とする。式(b)を表面濃度 c_{As} から積分して、球中心で条件： $\frac{dc_A}{dy} = 0$ を満足する g の初期値を求める問題となる。

計算シートを図2に、得られた濃度分布 c_A を解析解(式(2))と比較して図3に示す。

1	微分方程式数	2	定数	
2	y=	cA	g	k1= 2.6 /s
3	0.00145	0.061374	7.5297E-09	DAB= 7E-07 m2
4		cA'	g'	R= 0.0015 m
5	微分方程式	-3.01186	-5.70E-04	
6				$=-1*(G4-A3)^2*G2*B3/G3$
7	積分区間y=[a	0		
8	b]	0.00145		
9	積分刻み幅Δ	0.00005	Runge-Kutta	$=-C3/(G4-A3)^2$
10	計算結果			
11	y[m]	cA[mol/m ³]	g	r[m] r'
12	0.00000	0.1900	0.00054342	←初期値 0.00150 3.
13	0.00005	0.1784	0.0004691	0.00145 7.

図2 反応を伴う球内部への拡散計算シート <cem23.xlsm>

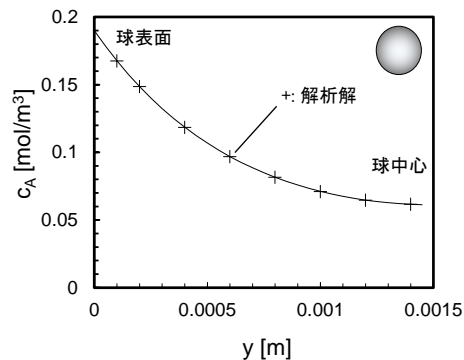


図3 球状触媒粒子内濃度分布(数値解と解析解)

【例題 24】1次反応を伴う1次元拡散(平板, 円筒

座標) <cem24.xlsm><cem24b.xlsm>

例題 23 と同じ問題を同寸法の円柱状触媒, 平板状触媒について解け。

解) 円筒座標における 1 次元拡散の基礎式は(a) である。これを連立常微分方程式(b)として, さらに表面からの距離を y として式(c)とする。これより数値解を得る。

$$0 = \frac{D_{AB}}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dc_A}{dr} \right) - k_1 c_A \quad (a)$$

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dr} = \frac{g}{r} \\ \frac{dg}{dr} = \frac{r}{D_{AB}} k_1 c_A \end{cases} \quad (b), \quad \begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = -\frac{g}{(R-y)} \\ \frac{dg}{dy} = -\frac{(R-y)}{D_{AB}} k_1 c_A \end{cases} \quad (c)$$

なお, 解析解は次式である²⁾。

$$\text{円柱状触媒濃度分布: } \frac{c_A}{c_{As}} = \frac{I_0(r\sqrt{k_1/D_{AB}})}{I_0(R\sqrt{k_1/D_{AB}})}$$

(I_0 は 0 次の修正 Bessel 関数)

次に, 平板における 1 次元拡散の基礎式は(d) で, これを連立常微分方程式(e)として数値解を得る。

$$0 = D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dy^2} - k_1 c_A \quad (d)$$

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dy} = g \\ \frac{dg}{dy} = \frac{1}{D_{AB}} k_1 c_A \end{cases} \quad (e)$$

なお, 解析解は次式である³⁾。

平板状触媒濃度分布:

$$\frac{c_A}{c_{As}} = \frac{\cosh[(L-y)\sqrt{k_1/D_{AB}}]}{\cosh(L\sqrt{k_1/D_{AB}})}$$

計算シートの図は省略するが, 以上の数値計算による濃度分布を球と比較して図 4 に示す。

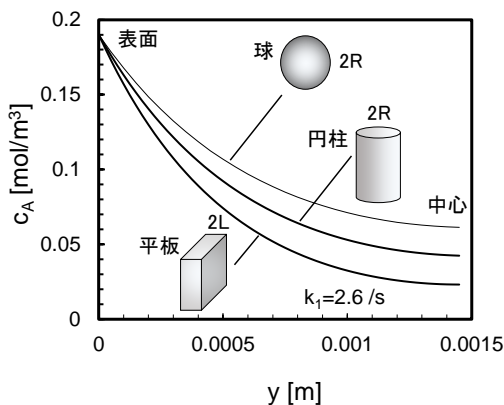


図 4 球, 円柱, 平板状触媒の濃度分布比較

3. 触媒有効係数

先の例題 23 で球状触媒の半径 R を 2 倍 ($R=0.003\text{m}$), $1/2$ 倍 ($R=0.00075\text{m}$) とした場合の濃度分布を図 5 に示す。粒子径が小さいと触媒内部まで反応物濃度が高く, 従って反応速度が大きく, 触媒全体が有効に使われている。逆に粒子径が大きいと触媒表面付近しか反応が生じておらず, 触媒が有効に働いていないことがわかる。

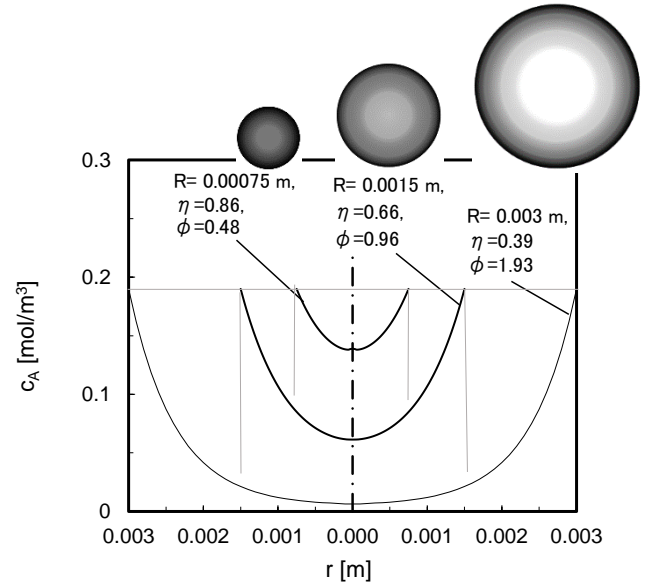


図 5 球状触媒の濃度 - 形状の影響 -

この触媒粒子の「有効性」を次式の有効係数 η で表す。

$$\eta = \frac{\text{(触媒粒子 1 個あたりの実際の反応速度)}}{\text{(粒子全体が表面濃度の場合の理想的反応速度)}}$$

球状触媒粒子について, この有効係数を具体的に求めるには 2 つの方法がある。ひとつは粒子表面の拡散流束から求める方法である。

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_{AB} \left(\frac{dc_A}{dr} \right)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 k_1 c_{As}} \quad (3)$$

これは定常で触媒内で消失する成分量が触媒表面から拡散で入る成分量に等しいことに基づく。数値計算結果から表面濃度勾配を求め, この式で計算した η 値を図 6 中に示す。

もうひとつの方法は粒子内濃度分布を積分して反応成分量を求め, それに速度定数を乗じて反応速度を求める方法:

$$\eta = \frac{k_1 \int_0^R 4\pi r^2 c_A dr}{(4/3)\pi R^3 k_1 c_{As}} \quad (4)$$

である。濃度分布の解析解(式(2))を用いてこの式の値を求めると、

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left\{ \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right\} \quad (5)$$

である¹⁾。ここで ϕ は Thiele 数という反応速度と拡散の比を表す無次元数:

$$\phi \equiv \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}} \quad (6)$$

である。

図 6 に式(6)における Thiele 数と触媒有効係数 η の理論的關係を示す。図中に例題 23 の数値計算(R 変化)による 3 点も比較して示す。

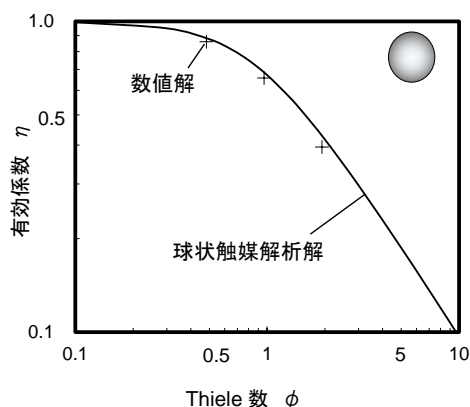


図 6 Thiele 数と触媒有効係数の関係(球状触媒, 1 次反応) また、円柱(半径 R)および平板(厚さ $2L$)の触媒有効係数の理論解は次式である¹⁾。

$$\text{円柱の Thiele 数: } \phi \equiv \frac{R}{2} \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}} \quad (7)$$

$$\text{円柱の触媒有効係数: } \eta = \frac{1}{\phi} \frac{I_1(2\phi)}{I_0(2\phi)} \quad (8)$$

(I_1 は 1 次の修正 Bessel 関数)

$$\text{平板の Thiele 数: } \phi \equiv \frac{L}{2} \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}} \quad (9)$$

$$\text{平板の触媒有効係数: } \eta = \frac{1}{\phi} \tanh \phi \quad (10)$$

これらを図 7 に比較して示す。

この図により、Thiele 数が $\phi=4$ より大きい条件では触媒粒子中の反応成分の拡散(細孔内拡散)が反応率に支配的であり、 $\phi=0.4$ より小さい条件では反応率におよぼす拡散の影響が無視できることがわかる。

以上の触媒有効係数のモデルは数学的解析と実用問題がみごとに結びついた例である。

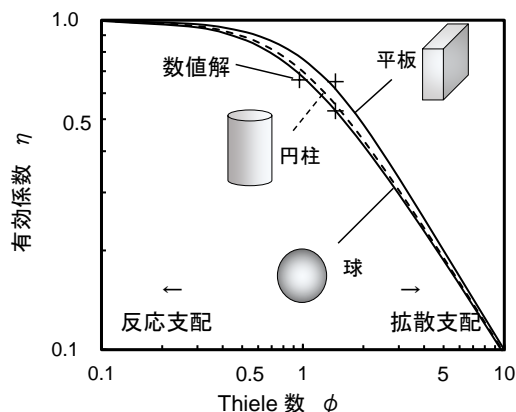


図 7 各種形状における Thiele 数と触媒有効係数の関係(1 次反応)(数値解は例題 23, 24 のもの)

(例題のファイルは化学工学会のホームページに掲載されています。ダウンロードしてお試しください。)

参考文献

- 1) Levenspiel, O. ; Chemical Reaction Engineering, Third Edition, p. 822, John Wiley & Sons (1999).
- 2) Davis, M.E., R.J. Davis (2003); Fundamentals of chemical reaction engineering, p. 201, McGraw-Hill (2003).
- 3) Bird, R.B., W.E. Stewart, E.N. Lightfoot; Transport Phenomena, 2nd ed., p. 555, John Wiley & Sons (2002).
- 4) Thiele, E.W. ; *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939).

化学工学トリビア:チイレとはおれのことかとシール言い

今回の「Thiele 数」の Thiele の日本語読みは「チーレ」, 「チール」, 「ティール」, 「ディーレ」などと教科書によりまちまちである。(化学工学便覧は「チイレ数」。)しかし実はこの Thiele は、蒸留の「McCabe-Thiele 法」の「シール」または「シーレ」と同一人物である。

Ernest W. Thiele (1895-1993)は MIT の大学院生時代に、同じ学生の W.L. McCabe と蒸留塔の段数計算簡易図解法 (1925)を公表した。これはただちに化学工学モデルの代表となる。Thiele は卒業後 Standard Oil に入社し、技術者として活躍する。そして 1939 年の論文⁵⁾で本稿の触媒有効係数の理論を提唱し、このモデルも触媒分野の基礎となる。

このように Thiele の名が別の分野で教科書に載ることになった。このため、同じ人物にもかかわらず、ほとんどの日本の化学工学の教科書では、その中で Thiele 数と McCabe-Thiele 法の日本語読みが異なっている。Thiele が同一人物であることは世界的には化学工学者の常識であるので、日本語でも表記を統一したいものである。なお Transport Phenomena³⁾に Thiele の読み方は「tee-lee」とであるとわざわざ書かれているので、やはり「シーレ」か?