

氏名	阪田祐作
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第388号
学位授与の日付	昭和45年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	多孔質固体-気体系反応における物質拡散と固体形状に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 桐栄良三 教授 多羅間公雄 教授 永田進治

論文内容の要旨

多孔質固体と気体の関与する反応操作の総括速度は移動現象に対する種々の要因の影響をうける。本論文はこれらの物理的諸因子、とくに固体細孔内における物質拡散と固体の見かけ形状寸法が総括反応速度に及ぼす効果について、反応工学的な観点から理論的かつ実験的に解明した研究である。

まず総論において、従来の多くの固体-流体系反応操作を、固体（非触媒）反応、固体触媒反応および固体内拡散支配反応の三つに大別し、工業反応装置設計の基礎としての合理的な速度解析表示の確立のためには、従来とかく等閑視されてきた、多孔質固体形状・寸法、細孔物性と物質拡散との相互の関連性を明確にすることが不可欠の問題であることを指摘し、本研究の目的と意義ならびに成果の概要について記述している。

以下、上記の分類に従って、3編にわけ記述を進めている。

第1編では、多孔質固体そのものが気体と接触して反応する系に対し、反応気体の外部物質移動、生成固体層内拡散および界面化学反応が固体中心部に向って、殻状に起こるとした直列抵抗モデルと、固体内における反応と拡散が固体内全域で同時に起こるとした並列抵抗モデルによる等温系総括反応速度式を求めた。酸化鉄の一酸化炭素による還元反応実験を行って、理論と実測結果の良好な適合性を論じている。すなわち両モデルは本質的には相違するが、実測値の速度解析の範囲においては、数値的にはかなり良好な精度で相関されることを明らかにし、さらに固体有効係数なるものを定義・解析し、これによる固体内拡散および界面化学反応の各抵抗の一評価法を、球、円柱、平板の各形状固体に対して提出している。

第2編では、多孔質触媒体による気相反応系に対し、総括反応速度に及ぼす物質移動効果および触媒形状効果の合理的な評価法を確立し、種々の考慮すべき問題点について論じている。すなわち触媒内外における物質移動のみならず、触媒外部表面における反応をも考慮し、実用形状（球、円柱、リング）およびモデル形状（中空球、無限円柱、無限リング、無限平板その他）の等温系触媒有効係数の理論解析式を導き出し、これより各抵抗の評価基準のパラメーターを提出するとともに物質拡散移動現象および触媒形状の

影響度、異径・異型触媒形状間の相関性を定量的に明らかにしている。さらに、上記の単一形状の触媒有効係数論を拡張して、異径・異型触媒体混合系の総括触媒有効係数を定義・解析し、詳細な数値計算を行なって、通常の実用触媒では、その触媒体の代表特性寸法として、(見かけ容積)/(見かけ外部表面面積)なる比を採ることにより、総括触媒有効係数ひいては総括反応速度の合理的な解析・評価が可能になることを提唱している。なお、これらの理論の適用性はシリカ・アルミナ触媒(円柱、リング)によるアルコール類の脱水反応の実験結果の解析に対して、良好であることを示している。

他方、上記の異型触媒によるアルコールの脱水反応速度比から精測した有効係数値から、逆に触媒内有効拡散係数を評価し、これらの値を不活性気体・非反応系での隔膜・相互拡散法などによる実測・推算値と詳細に対比し、当反応系では、細孔内壁面上での吸着反応物の表面拡散が総括有効拡散係数値に大きく影響することを認めた。これらのことから、表面移動機構や移動係数の温度依存性すら明らかでない現況で、種々の細孔分布モデルに基づきしかも細孔内の容積拡散を前提とした推算式で有効拡散係数を算出適用することは、表面移動の役割の大小によって、大きな誤りをもたらす危惧のあることも指摘している。

なお、第2篇の付章では、触媒体内で拡散係数や表面活性に分布のある場合、すなわち、触媒体が非均質である場合に、有効係数ならびに総括反応速度に与える効果を明らかにするために、数種の分布モデルを立てて等温系有効係数の解析式を導出し、各種分布状態による影響度について論じている。すなわち触媒外部表面およびそのごく近傍領域の拡散係数の大小が有効係数を大きく支配することを理論的に指摘するとともに、通常多くの実用成型触媒体で表面近傍の細孔分布が類似の場合には、両分布はいずれも均一と仮定しても、有効係数値に大きな誤差の伴わないことなどを付記している。

第3篇では、多孔質固体内での拡散が支配的と考えられるような系に対し、固体形状寸法の総括速度に及ぼす拡散効果の合理的な評価基準ならびに固体形状の相関因子を明らかにしている。すなわち、多孔質固体内全域での非定常拡散則に基づき、リング、円柱、球、無限系のリング、円柱、平板の各形状の単一多孔質固体内における理論解析式を物質移動率で表わし、第2篇の固体触媒反応系の場合と同じように、任意形状の単一固体間のみならず、異径・異型固体の混合系の代表特性寸法として、(見かけ容積)/(見かけ外部表面)なる比を採ることにより、異径・異型の固体形状相関が良好な精度で成立し、総括速度の合理的な解析・評価のできることを示している。また、この第3篇での理論は第1篇における多孔質固体そのものが反応する場合における並列抵抗モデルの拡散支配の場合に対しても有用な示唆を与えること、あるいはさらに、適用し得る場合のあることを論じている。

論文審査の結果の要旨

本論文は多孔質固体-気体系反応の総括反応速度に対する物質拡散と固体形状・寸法の影響についての基礎的研究を記述したもので、その主な成果の大要は次の通りである。

1. 多孔質固体-気体反応系に対する総括反応速度の解析を行った。すなわち細孔構造の異なる2種の球状酸化鉄の常圧還元実験結果に直列抵抗モデルを適用し、このモデルが有効な一解析法であることを明確にするとともに、本反応系の速度は反応操作条件のみならず、細孔構造に関連する諸物性の相違によって支配過程が変化し、さらに反応進行にしたがい速度表示も変わる場合のあることを示した。ついで並列

抵抗モデルの理論速度解析を、各種形状固体に対して行ない、直列抵抗モデルの解析結果と対比して、両モデルは巨視的には、速度相関のできることを示した、さらに固体粒子内拡散と化学反応の両抵抗の存在する場合、各抵抗を定量的に評価できる固体有効係数を定義して提出した。

2. 多孔質触媒反応系に対する総括反応速度の解析を行った。まず反応面から優れた性能を持つリング状触媒につき等温系有効係数の解析式を導出し、これが従来の円柱状触媒にも適用できることを示した。ついで単一触媒体の触媒有効係数とその代表特性寸法の関係を各種の実用形状触媒について詳細に検討し、(見かけ容積, V_p) / (見かけ外部表面積, S_o) を代表寸法とするアリスの形状相関の精度ならびにその適用限界について明確な指摘を行なった。各種形状の触媒に対して、触媒外部表面における化学反応をも考慮して、等温系有効係数の解析式を導き出し、すべての抵抗の評価パラメーターを提出し、これらの有効係数に及ぼす影響度を定量的に示した。また実用系への適用の立場から混合寸法系の代表特性寸法として、 $\Sigma V_p / \Sigma S_o$ を採り、混合系総括触媒有効係数の精度ある近似表示式を提出した。またシリカ・アルミナ触媒(円柱, リング)によるアルコール類の常圧脱水反応実験を行い、その結果と対比して上述の有効係数および有効拡散係数評価の妥当であることを示した。さらに触媒外部表面およびそのごく近傍領域の細孔物性が、総括速度を大きく支配することを各種触媒形状および非均質性の検討から示した。

以上1.2の結果は、触媒活性試験や反応速度表示の研究における、有効係数による反応速度評価法であるとともに、既存触媒の改善など反応工学的な触媒設計、さらに反応装置設計への基礎的速度データの解析に、有用な示唆・指針を与えている。

3. 多孔質固体内拡散支配反応系に対して、非定常拡散則に基づき、各種形状の多孔質固体内全域における等温系拡散速度の解析解を導き出し、各時間における物質移動率で整理し、その固体形状相関性の検討を行った。さらに混合系の総括物質移動率の経時変化を表わす精度ある近似式を提出した。この結果は多孔質固体内における各種移動現象の基礎を与え、移動速度の支配的な要因を明確に把握しうる有用なるものである。

以上、要するに、本論文は多孔質固体の関与する種々の反応系における合理的な速度評価の方法について系統的に解析した基礎的研究であり、これらの成果は学術上高く評価されるのみならず、触媒設計ならびに化学反応装置設計への基礎的指針を提供し、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。