

氏 名	中 西 一 弘 なか にし かず ひろ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 814 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 50 年 9 月 23 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	Effect of Intraparticle Diffusion on the Performance of Porous Catalysts in Gaseous Reactions (気固系触媒反応における粒子内拡散の効果)

論文調査委員 (主 査) 教 授 桐 栄 良 三 教 授 橋 本 健 治 教 授 江 口 彌

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は気固系触媒反応における見掛け反応速度を多孔性固体触媒粒子の内部で起る物質移動過程に注目し、主として反応速度論の立場より理論的、実験的に検討したもので6章からなっている。

第1章(緒論)では気固系触媒反応に関する既往の研究を概観し、第2章以降で取扱う諸問題について略述している。

第2章は多孔性固体触媒粒子の粒子内有効拡散係数について考察したものである。成型 ニッケル-珪藻土触媒粒子を用いてエチレンの水素添加反応実験を行ない、その反応時における有効拡散係数 D_e^R を求め、その値が同一粒子について別に行った非吸着ガスを用いた拡散実験から求めた有効拡散係数 D_e^D に比べてかなり小さいことを見出した。この現象を説明するために、まず触媒粒子の破断面の観察により触媒成型時のスキン効果として外表面近傍に内部に比べてより緻密な層が存在することを確めた。さらに既往のパラレルポアーモデルと異なり、拡散方向と直角な方向の連絡を考慮したポアーモデルに基づいた理論的考察を行ない、均質な細孔構造をもつ触媒では本来 D_e^R と D_e^D は一致すべきこと、および触媒粒子外表面に有効拡散係数の小さい殻の存在を想定することによって実験結果を合理的に説明しうることを示した。ついで拡散律速および反応律速に近い反応条件でそれぞれ D_e^R を実測し、前者では D_e^D との差が大きいにもかかわらず、後者ではほとんど一致することより上述の推論の妥当性を検証した。

第3章は多孔性固体触媒を用いた逐次反応における中間生成物の選択性を考察したものである。逐次反応としてニッケル-珪藻土触媒によるアセチレンの水素添加反応を取り上げ、焼成によってマイクロ孔のみを消滅させた触媒を用いて、拡散抵抗が無視しうる反応条件下で初期選択率(反応率が0における選択率)を測定し、この値が1より小さいことより、この場合の初期選択率はマイクロ孔拡散抵抗に基づいた既往の理論では説明されないことを指摘した。ついで表面反応過程とともに、エチレンの触媒表面における吸、脱着過程をも考慮したモデルを提案し、これに基づく反応速度式により見掛け反応速度および初期選択率のアセチレン分圧依存性を良く相関しうることを示した。

第4章はn-ブタン脱水素反応におけるクロミア-アルミナ触媒の劣化過程を速度論的に検討したもので2部よりなっている。第1部は触媒の劣化速度と触媒上に蓄積したコーク量の関係を論じたものである。クロミアおよびアルミナの含有量がそれぞれ異なった数種の触媒を用いて反応律速の条件下で見掛け反応速度とコーク生成速度の関係を実測した。つぎに触媒表面に異なる反応に活性を示す2種類の活性点の存在を仮定し、さらに各活性点上の生成コーク量に比例して活性が低下するものと考え、先きの実験結果を定量的に説明できることを示した。以上の考察に基づいて触媒活性の低下の度合を示す劣化因子と生成コーク量の関係式を提案した。第2部では反応律速条件下で得られた第1部の結果を、粒子内拡散抵抗の存在する場合に拡張適用することを試みている。すなわち先に提案した反応速度および有効拡散係数の実測値を用いて成型触媒粒子の劣化過程を計算し、実験結果と傾向的に一致することを確かめ、第1部のモデルの妥当性を示した。

第5章ではアセチレンの水素添加反応におけるニッケル-珪藻土触媒の劣化に伴う中間生成物であるエチレンの選択率変化を考察している。まず均一劣化、殻状劣化および芯状劣化の三つのモデルについて触媒有効係数と初期選択率の関係を計算し、反応速度定数の低下より粒子内有効拡散係数の低下の方が選択率の減少に対して大きい効果を持つこと、さらに実験結果との対比より本触媒に関しては均一劣化モデルがもっとも良く適合することを示した。

第6章では第2章から第5章までの4章で得た結論を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は気固系触媒反応における見掛け反応速度を支配する主要な要因の一つにあげられる触媒粒子内の複雑な構造を有する細孔内における物質移動過程に着目して、この過程が見掛け反応速度、反応選択率および劣化速度で代表される触媒性能におよぼす効果を定量的に把握、表現することを目的として行った研究をまとめたもので、えられた成果は以下のごとくである。

1. 市販の成型多孔性固体触媒粒子の見掛け反応速度より求められる反応時の粒子内有効拡散係数 D_e^R が、同一粒子の物理拡散時のそれ D_e^D の値よりかなり小さな値となるが、その理由を明らかにした。すなわち著者は成型されたニッケル-珪藻土触媒粒子について、その外表面に成型時のスキン効果と考えられる緻密層の存在を電子顕微鏡観察より確認し、これがその原因となるものと推定した。すなわち触媒に2次元ネットワークを構成するポーラモデルを考え、その理論計算より均質細孔構造の触媒については D_e^R と D_e^D は本来一致すべきものであることを示し、さらに粒子外表面の有効拡散係数の小さい緻密層の存在を想定することにより $D_e^R < D_e^D$ の結果となることを結論した。著者はエチレンの水素添加反応を拡散律速および反応律速の各種条件で行い上述の推論の正しさを立証した。

2. ニッケル-珪藻土触媒によるアセチレンの水素添加反応における中間生成物であるエチレンの選択率についてその機構を解析した。すなわちマイクロ孔を消滅させた触媒による反応実験において、その初期選択率（反応率0における選択率）が1よりも小さいことに着目して、触媒表面における吸、脱着機構を考慮した反応速度式を提案し、見掛け反応速度および初期選択率のアセチレン分圧依存性について良く実験結果を説明できることにより本解析の妥当性を示した。

3. クロミア-アルミナ触媒を用いてn-ブタンの脱水素反応実験を行い、触媒の劣化と生成コーク量の関係を論じた。クロミアとアルミナの含有量を変えた数種の触媒についてその劣化特性を観察し、その結果から本触媒表面に異なった反応に活性を示す2種類の活性点の存在を想定することによって、反応律速下での見掛け反応速度と生成コーク量の実測関係を説明できることを示した。さらにこのモデルを拡散抵抗の存在する場合にも適用し、実験結果の傾向を説明した。

4. アセチレンの水素添加反応におけるニッケル-珪藻土触媒の劣化に伴うエチレン選択率の変化を検討するために、代表的な三つのモデルを挙げて触媒有効係数と初期選択率の関係を計算し、有効拡散係数の低下を伴う均一劣化モデルが実験結果を比較的良好に相関しうることを示した。

以上要するに本論文は気固系触媒反応における多孔性固体触媒粒子内部の物質移動諸過程に対して速度論的検討を加え、触媒の性能におよぼす効果を定量的に評価するのに多くの有用な知見を与えるものであって、学術上、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。