

ハニカムコート触媒のセル形状と触媒有効係数

常木英昭

昨年末に 40 年勤めた日本触媒を退職し、現在は週 1 回大学でお手伝いをする傍ら技術コンサルタントをしている。とはいっても、まだ元勤務先以外からの依頼はなく、時間だけは十分ある毎日である。

室井氏から原稿を依頼され、昔話以外で何かないかと考えた末、この 1 月に解析を行ったハニカム触媒の触媒有効係数の話にしてみた。

学生時代に触媒有効係数の理論を学んだ際、スマートな理論だと感じたが、企業で実務に適用しようとする、反応速度式も単なる一次反応ではなく、触媒粒子の形も単なる球ではないことが多い、理論の適用は簡単でなく、定量的な解析をすることはあまりなかった。その後プロセス開発において反応速度式の取得が重要であることを思い知らされた事案があって、その後は反応速度式や触媒有効係数に十分留意して反応解析を行い反応器の設計に役立てるようになった。

さて本稿のテーマであるハニカム触媒の触媒有効係数であるが、脱硝触媒のような押出成形ハニカムやウオッシュコート触媒でも薄層に担持した場合は無限平板の近似で十分である。しかし最近のセラミック担体の高密度セル (600~900 CPI cell/in²) では、担持量が少し多くなるとセルの角の部分に担持された触媒は有効に使われない (= 触媒有効係数が小さい) ことも起こり、セルの形状が単純な 4 角セルからコストは高い

ものより効率の良い 6 角セルのハニカム担体が一部で使われるようになってきた。

セルの形状は 4 角より 6 角の方が良いのは定性的には自明であるが、定量的な解析については、自分で解析をする前に既に報告があるだろうと思い種々調査したところ、4 角セルなどの場合について微小区間にスライス分割して Aris の形状因子による相関¹⁾+ 平板近似の触媒有効係数式 ($\eta = \tanh(\phi)$) / ϕ) 適用などの手法による報告例²⁾ などはあるものの、4 角と 6 角について直接比較した定量的な解析の報告が見つからない (探し方が悪いだけかもしれないが)。報告例の手法には精度に疑問もあるため、時間もあるので自分で考えてみることにした。

細かい議論の前に結果を示す。

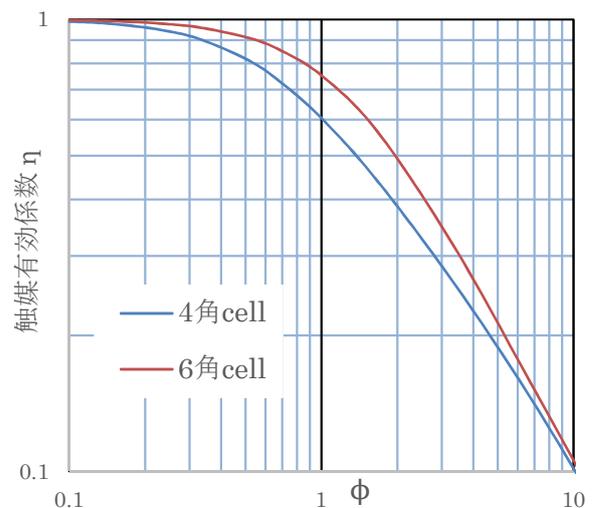


図 1 触媒有効係数セル形状比較

開口率(空間部体積/ハニカム体積(外周部除く))が65%の時のThiele数 ϕ (代表長さは触媒体積/拡散面積: V_p/S_p)と触媒有効係数 η を図示すると図1のようになる。 ϕ の値によっては6角セルの方がかなり触媒有効係数が大きくなる。
以下に解析の手順を示す。

・チューブ状触媒の濃度分布

まず円筒座標系である無限円柱の一次反応の解析解を参考にして、物質収支を立ててチューブ状触媒の濃度分布の解を求めことにした。(この解の形そのものは笠岡ら³⁾によって報告がある。今回は内径基準で導出したので式の形は異なる。)

半径 $r \sim r + dr$ の微小部分についての一次反応の物質収支から

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) - \frac{kC_A}{D_{eA}} = 0$$

C_A :濃度、 D_{eA} :有効拡散係数、 k :反応速度定数

2階微分方程式を解くために定番の変数変換をする。

$$\xi = r \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}}, \quad \Psi = \frac{C_A}{C_{As}}$$

C_{As} :触媒外表面濃度

とし変数を代入して整理すると Ψ の項の係数が1になり

$$\frac{d^2 \Psi}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \left(\frac{d\Psi}{d\xi} \right) - \Psi = 0$$

変形ベッセル微分方程式になる。この微分方程式の解は0次の第1種と第2種の変形ベッセル関数(I_0, K_0)の線形結合になる。

$$\Psi = C_1 I_0(\xi) + C_2 K_0(\xi)$$

境界条件を入れて係数 C_1, C_2 を求める。
ハニカムのセルを模した内径 R_1 、外径 R_2 のチューブ状触媒を考え。チューブの中から拡散するとする。

境界条件は

$$\begin{aligned} r = R_1 \text{ の時 } & C_A = C_{As} \quad , \\ r = R_2 \text{ の時 } & dC_A/dr = 0 \quad , \end{aligned}$$

⇒

$$\xi = \xi_1 = R_1 \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \rightarrow \Psi = 1$$

$$\xi = \xi_2 = R_2 \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \rightarrow \frac{d\Psi}{d\xi} = 0$$

から係数を求めると

$$C_1 = \frac{K_1(\xi_2)}{I_0(\xi_1)K_1(\xi_2) + K_0(\xi_1)I_1(\xi_2)}$$

$$C_2 = \frac{I_1(\xi_2)}{I_0(\xi_1)K_1(\xi_2) + K_0(\xi_1)I_1(\xi_2)}$$

になる。 (I_1, K_1) は1次の第1種と第2種変形ベッセル関数。 $dI_0(\xi)/d\xi = I_1(\xi)$, $dK_0(\xi)/d\xi = -K_1(\xi)$ の関係がある。

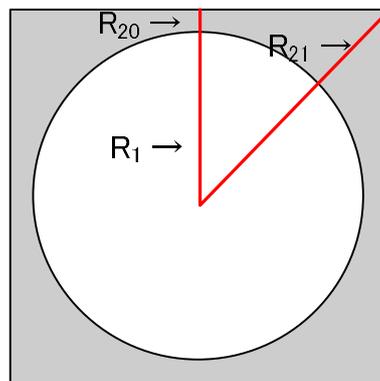
従って r の位置のAの濃度は

$$\frac{C_A}{C_{As}} = C_1 I_0 \left(r \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \right) + C_2 K_0 \left(r \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \right)$$

となる。

・4角セルの触媒有効係数

ハニカム触媒はチューブ形状触媒において場所によってチューブの厚みが違くと近似して考えることができそうである。各部の寸法を求めると、セル密度を600CPI、壁の厚みを3mil(=0.076mm)とすると、セルの1辺/2= R_{20} =0.48mm、対角線/2= R_{21} =0.649mm、開口率を65%とすると開口部の半径 R_1 =0.4717mmとなる。1セル当たりの触媒の占める面積 S_c (下図のグレーの部分)は $S_c = 4R_{20}^2 - \pi R_1^2 = 0.2241 \text{ mm}^2$ となる。



$r(\theta)$:ある角度 θ の時の中心からセル壁までの距離とすると

$$r(\theta) = R_{20}\sqrt{\tan(\theta)^2 + 1}$$

触媒表面での濃度分布の微分×面積×拡散係数→物質移動速度→A の消費速度である

$$\frac{dC_A}{dr} = \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \left(-C_1 I_1 \left(r \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \right) + C_2 K_1 \left(r \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}} \right) \right)$$

対称性を考えて $0 \sim 45^\circ$ の部分だけ計算する。

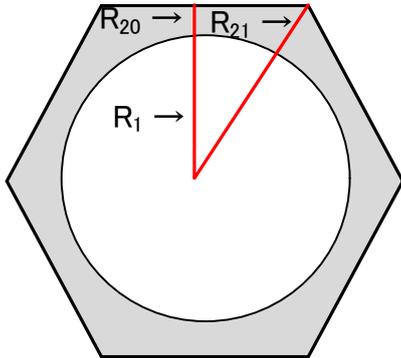
$$\Sigma \frac{dC_A}{dr} = \int_0^{\frac{\pi}{4}} \frac{dC_A}{dr} R_1 d\theta$$

とすると触媒有効係数は

$$\eta = \frac{D_{eA} \Sigma \frac{dC_A}{dr}}{\frac{S_c}{8} k C_{As}} = \frac{8 \Sigma \frac{dC_A}{dr}}{S_c \frac{k C_{As}}{D_{eA}}}$$

となる。

・ 6 角セルの触媒有効係数



6 角セルも同様に導出する。6 角の場合は壁の部分がわずかに減少するため、4 角の時と同じ触媒量をコートする (S_c が同じ) と内部の空間部分の半径 R_1 はわずかに大きくなり (0.4751 mm)、開口率もわずかに大きくなる (65.9%)。また積分範囲は対称性から $0 \sim 30^\circ$ でよい。

$$\Sigma \frac{dC_A}{dr} = \int_0^{\frac{\pi}{6}} \frac{dC_A}{dr} R_1 d\theta$$

とすると触媒有効係数は

$$\eta = \frac{D_{eA} \Sigma \frac{dC_A}{dr}}{\frac{S_c}{12} k C_{As}} = \frac{12 \Sigma \frac{dC_A}{dr}}{S_c \frac{k C_{As}}{D_{eA}}}$$

となる。

四角セルの時の触媒体積 (V_p) / 拡散面積 (S_p) を代表長さ (L_h) として Thiele 数 ϕ を

$$\phi = L_h \sqrt{\frac{k}{D_{eA}}}, L_h = \frac{S_c}{2\pi R_1}$$

と定義して、 ϕ を変化させて η を求めると先に示した図のようになる。表 1 に触媒有効係数の値と 6 角と 4 角の値の比を示す。

表 1 触媒有効係数 セル形状の比較

ϕ	4 角 cell	6 角 cell	6 角/4 角
0.10	0.999	1.000	1.001
0.52	0.972	0.989	1.018
1.04	0.902	0.959	1.063
2.08	0.737	0.862	1.169
3.12	0.605	0.752	1.243
5.20	0.439	0.565	1.287
10.41	0.262	0.316	1.207
20.82	0.147	0.159	1.082

ϕ が小さい場合は角の方まで有効に使えようになるので、 $\eta \approx 1$ となり 4 角セルと 6 角セルの差はほとんどない。逆に ϕ が大きくなるとコート層のごく表面しか使われないので $\eta \approx 1/\phi$ となり、これまた差はほとんどなくなる。 ϕ が 0.5~3 程度の時に 4 角セルと 6 角セルの差が大きく現れ最大 29%ほどになる。

触媒のコート量が増えて開口率が小さくなると、触媒コート層が厚くなるため 4 角セルと 6 角セルの差は小さくなり、例えば開口率 60% になると、その差は最大で 17% 程度になる。

このようにハニカムコート触媒のセル形状が触媒有効係数に与える影響を定量的に評価することができた。セル形状の影響は実用的な触媒有効係数の範囲では無視できない大きさであり、コストが上がっても 6 角セルにする意味はあることが分かる (6 角

セルにするメリットは触媒有効係数だけではないが)。

Thiele らによる触媒有効係数の理論の確立は 80 年程前で、いろいろな派生的な検討もかなり前に行われているが、古くて該当する文献を探すのが難しい。総説や成書もそれらを網羅的にまとめ漏れのない良いものが見当たらない。1 年ほど前にリング形状触媒の触媒有効係数を導出した論文がパブリッシュされたが、50 年以上前に同じような内容の論文が化学工学誌に掲載されていた⁴⁾。日本語の文献と言うこともあってか査読者も見逃したものと思われる。本稿のケースもおそらく先人が解析をしていると思われ、車輪の再発明みたいなものかもしれないが、もし、既に検討結果が報告済みである、あるいはこの解析には誤りがあるという場合はご一報いただければ幸いである。
連絡先 htsuneki@outlook.com

(2019.2.9)

参考文献

- 1) Aris, R.: Chem. Eng. Sci., 6, p262(1957)
- 2) Hayes, R.E. ら : Chem. Eng. Sci., 60, p2037(2005)
- Lopes, J.P. ら : Chem. Eng. Sci., 71, p46(2012)
- 3) 笠岡ら: 化学工学 30, p650 (1966)
- 4) 笠岡ら: 化学工学 30, p73 (1966)