

膜触媒反応器による複合反応成績向上に関する研究 —セラミック膜担持銀触媒によるエチレン酸化反応—

馮 臨* 小林 正義**

(平成3年4月22日受理)

The Enhancement of the Selectivity of Complex Reactions by a Catalytic Membrane Reactor

—Ethylene Oxidation Over a Ag Catalyst Supported in a Ceramic Membrane—

Lin FENG*, and Masayoshi KOBAYASHI**

Abstract

This research demonstrated that, using a membrane reactor consisting of a tubular, microporous, glass-ceramic membrane, it is possible to achieve selective oxidation of ethylene to ethylene oxide with an Ag catalyst. In experiments which a reaction temperature range of 115 to 300°C and a contact time of 1.5 to 5 seconds, resulting data illustrated the following characteristics of this membrane reactor: 1) compared with a classic tubular reactor, the selectivity of ethylene oxide is increased 20 %, 2) the distribution of temperature in the reactor can be neglected, and 3) at less than $\Delta P=2\text{mm H}_2\text{O}$, the resistance of fluid flow is very small.

1. 緒 言

周知の様に、工業生産用エチレン酸化反応の主な触媒として、粒状担持銀触媒が使われてきた。その担体として、一般に多孔質粒状アルミナあるいは炭化けい素などが用いられている。更に、その反応器としては多管式のものであり、この場合、球型アルミナ（又は炭化けい素）に銀を含浸した触媒を管に充填している。しかし、この従来の反応器には次の様な弱点のあることが知られている：

- (1) 反応の定常状態でのエチレンオキサイド (EO) への平均選択率は70%以下程度である（これまでの文献によると、助触媒を添加した場合で、選択率は最高値でも80%程度であり、この値を長期に保持することが困難である）。
- (2) 触媒層内温度を均一に保持することが困難である。
- (3) 反応器内流体抵抗が比較的高い。
- (4) 触媒粒子の強度が低く、破かいしやすい。

そこで、この研究では上記の欠点を補う新しい形態の反応器及び触媒担持法開発を目的として

* 北見工業大学工業化学科留学生（中華人民共和国天津理工学院）

** 北見工業大学工業化学科

いる。即ち、担体として薄壁 1mm の $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系多孔質セラミック管を用いた新規な触媒を開発したい。この膜触媒をガラス管に封入し、これを反応器として酸素酸化法によりエチレン酸化反応を行なう。

2. 実 験

2-1 触媒の調製法

一般的に用いられていた触媒の調製方法として、含浸法、沈殿法、イオン交換法、溶融法、展開法、水熱合成法、真空蒸発法³⁾などがある。本研究では銀を出来るだけ反応に有利な結晶状態で担体内に分布させるために、新規な触媒調製方法（触媒担持法）を開発した。本研究に用いた触媒の担体は、伊勢化学工業株式会社製の平均細孔径が $1\mu\text{m}$ 、壁の厚さが 1mm、長さが 160mm の MPG (Microporous glass)-セラミック管である。このセラミック管材の組成は SiO_2 75~80, Al_2O_3 4~6, B_2O_3 10~12% である。D. B. Smith^{1), 2)} により提案された銀触媒調製法を用いた。次式に基づいて：



酢酸銀 (CH_3COOAg , 和光純薬工業株式会社製一級) 5 g をピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 和光特級) 50cc で溶解して溶液(1)を調製する。無水酢酸 ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 和光特級) 20cc をピリジン 30cc と混合して溶液(2)を調製する。溶液(2)を MPG-セラミック管内側に、溶液(1)を外側に設置し、膜細孔中で反応させる。次に12時間後反応液中から膜を引き上げて、常温で24時間乾燥する。更に、 N_2 気流中で12時間処理し、 AcOH などを除去する。こうして得られた明黄色の膜を $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Air}$ (1 : 8) の気流中で、室温からゆっくりと 280°C へ約10時間で昇温加熱すると、銀触媒が担体細孔中に生成し、膜は褐色に変化する。こうして作成した膜触媒を内径 $\phi=17\text{mm}$ の U 字型ガラス管の中に封入した。

2-2 ガス分析法：

全反応ガスはガスクロマトグラフ (FID, TCD) で分析した。 N_2 と O_2 は Molecular Sieve 5A を用いて分離し、 CO_2 は Porlapak Q を用いて分離し、それぞれ TCD により検出した。 C_2H_4 と C_2H_6 は Porlapak Q を用いて分離し、FID により検出した。

使用ガスの純度はエチレン (C_2H_4) 99.5%；水素 (H_2) 99.999%；酸素 (O_2) 99.5%；窒素 (N_2) 99.7%；二酸化炭素 (CO_2) 99.5% であった。

2-3 反応操作法

図1は反応器の模式図であり、図2は本研究で用いた実験装置の模式図である。反応器を調節器で $\pm 1.0^\circ\text{C}$ の精度で調節してある砂浴流動層に浸す。用いたシースサーモカップルは $\phi=1\text{mm}$ であり、触媒層に直接挿入してある。この装置により、反応温度は全実験領域 $\pm 1.0^\circ\text{C}$ の精度で一定に保つことが出来る。

3. 結果及び考察

3-1 エチレンオキシドへの選択率と酸素及びエチレン分圧依存性

図3に反応温度、入口流速とエチレン分圧が一定の時、酸素分圧とエチレンオキシドの選択率の関係を示した。これによりエチレンオキシド生成率の酸素分圧依存性が分かる。反応温度は 125°C の時、酸素分圧対エチレン分圧の比率 (M と表わす) $M=0.36\sim 0.6$ の領域でエチレンオキシドの選択率は80%を超える最大領域を示した。更に、 $M=0.45$ 時には、選択率は最高値87

%を与えた。ここで、酸素流量が $v < 10 \text{ cc/min}$ と小さい時には流量制御がしにくくなり、 $M < 0.36$ 領域における実験データの取得は困難であった。

図4は反応温度、入口流速と酸素分圧が一定の時、エチレン分圧とエチレンオキシドの選択率 (SE_O) の関係を示している。これはエチレンオキシド生成率のエチレン分圧依存性を示している。エチレンの濃度の上昇 (即ち、 M の値は小さくなる) と共にエチレンオキシドへの選択率は向上する。ここで、エチレン流量は $v < 10 \text{ cc/min}$ と比較的小さい時には流量制御が困難と

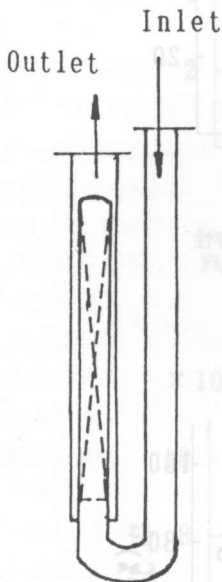


Fig. 1 反応器の模式図

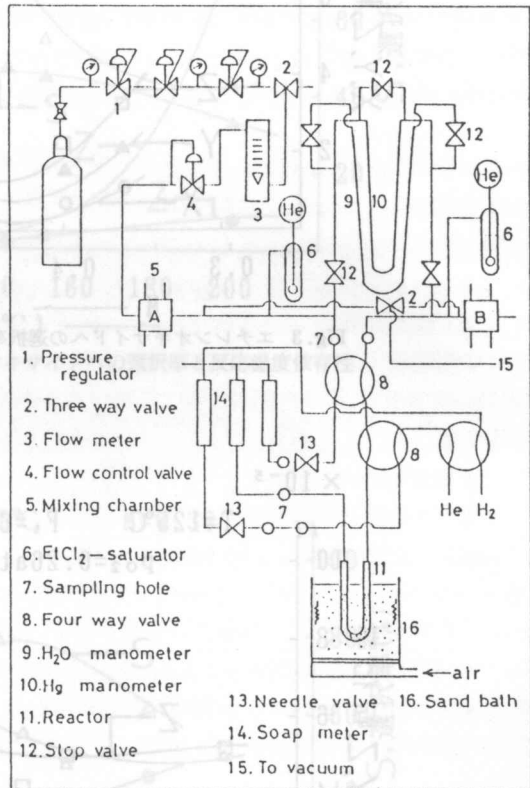


Fig. 2 反応装置

なり、 $M > 1.44$ の領域の実験データの取得は出来なかった。

3-2 エチレンオキシドへの選択率と反応温度依存性

図5は入口流量を一定とし、 M の値が0.45と1.44にある時に反応温度とエチレンオキシドの選択率 (SE_O) の関係を示している。 M 値の全領域において、反応温度上昇と共に、エチレンオキシドへの選択率は低下することが分かる。これは生成EOの再酸化による CO_2 、 H_2O 生成過程の進行が一つの原因である。更に、反応温度 $115 \sim 150^\circ\text{C}$ の領域で、 $M=0.45$ 時の選択率と $M=1.44$ 時の選択率との比較から、両者の挙動に著しい違いのあることが分かる。即ち、反応温度 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の領域で、両者の SE_O は最大10%程度の差であるが、エチレンの全転化率 Z は $T=200^\circ\text{C}$ において、 $M=0.45$ の方が $M=1.44$ より10倍大きい。これはエチレン吸着による反応阻害効果の違いに起因しており、前者では酸素吸着のための有効表面が大きいことを示している。即ち、酸化速度を支配している因子の一つとして、吸着酸量が存在し、更にその酸素種には O_2^- 及び O^-

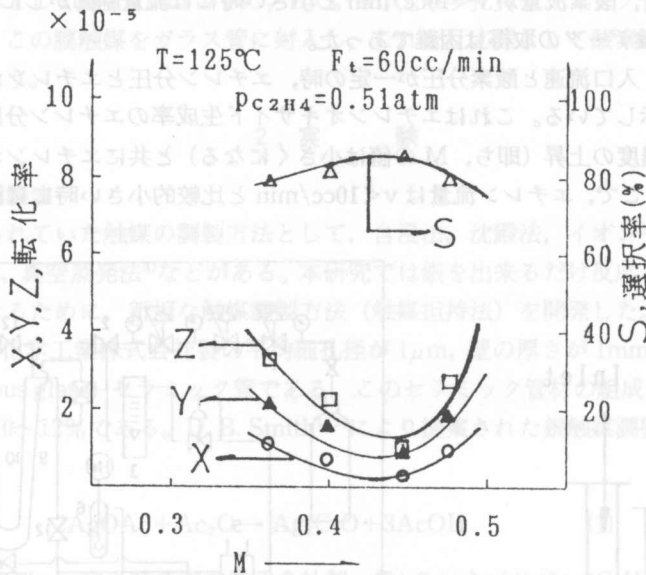


Fig. 3 エチレンオキシドへの選択率と酸素分圧依存性

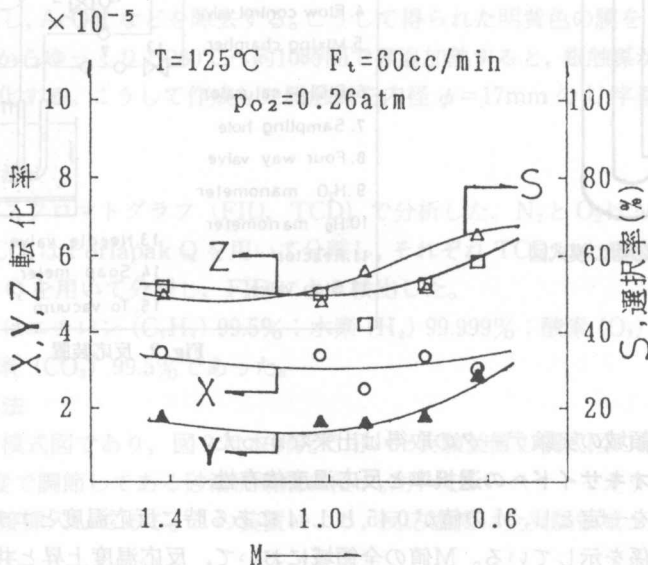


Fig. 4 エチレンオキシドへの選択率とエチレン分圧依存性

と2種類考えられている⁴⁾。一般に O_2^- はEOの生成に、 O^- は CO_2 , H_2O の生成反応に活性であると言われており⁵⁾、それらの表面生成割合は、反応温度、ガス組成などに敏感に依存している。即ち、 M が大きく、温度が高い領域では O^- が多く生成し、完全酸化への速度が促進されていることが予想される。

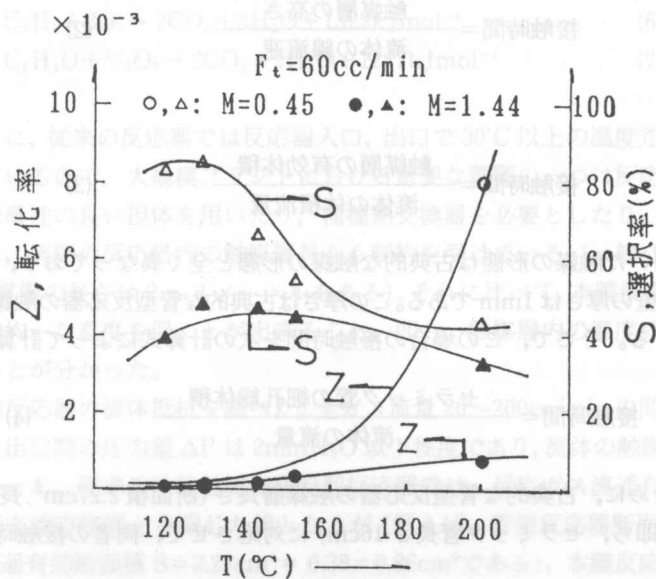


Fig. 5 エチレンオキシドへの選択率と反応温度依存性

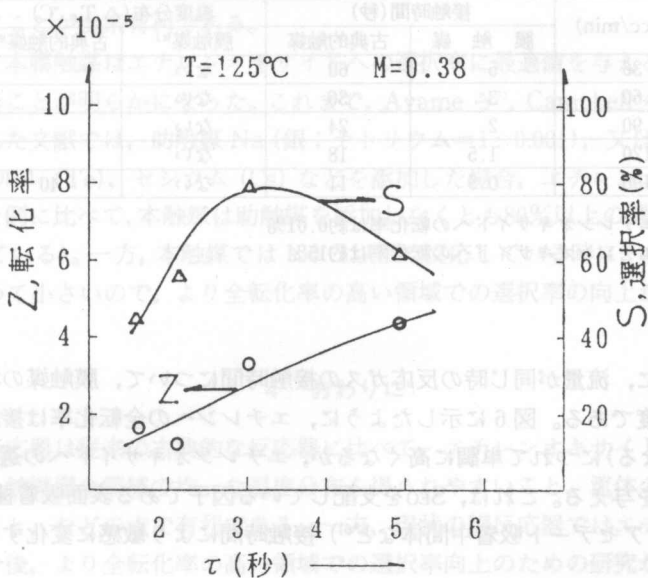


Fig. 6 エチレンオキシドへの選択率と接触時間依存性

3-4 エチレンオキシドへの選択性と接触時間依存性

図6は反応温度、酸素分圧対エチレン分圧の比率が一定時の接触時間と選択率の関係を示している。ここで用いている接触時間の計算方法は古典的な管型反応器の接触時間の計算方法とは異なっている。即ち、古典的な管型反応器の接触時間の計算方法は次の通りである：

$$\text{接触時間} = \frac{\text{触媒層の高さ}}{\text{流体の線流速}} \quad (2)$$

あるいは、

$$\text{接触時間} = \frac{\text{触媒層の有効体積}}{\text{流体の体積流量}} \quad (3)$$

一方、本研究で用いた触媒の形態は古典的な触媒の形態と全く異なっており、反応流体の通過するセラミック管の壁の厚さは1mmである。この厚さは古典的な管型反応器の触媒層長さの何十〜何千分の一に相当する。そこで、この場合の接触時間を次の計算式によって計算した：

$$\text{接触時間} = \frac{\text{セラミック管の細孔総体積}}{\text{流体の流量}} \quad (4)$$

ここで、比較のために、古典的な管型反応器の触媒層長さ(断面積2.27cm²,長さ16cm)を本研究用の触媒層長さ(即ち、セラミック管長さ16cm)に対応させて、両者の接触時間を比較して、表1に示した。

表1 新規膜触媒、古典的触媒充填層における接触時間、温度分布の比較

流量(cc/min)	接触時間(秒)		温度分布(ΔT, °C)	
	膜 触 媒	古典的触媒	膜触媒 ^{注1}	古典的触媒 ^{注2}
36	5	60	ない	
60	3	36	ない	
90	2	24	ない	
120	1.5	18	ない	
196	0.9	11	ない	40

注1：エチレンオキシドへの転化率は約0.01%

注2：エチレンオキシドへの転化率は約15%

表1に示したように、流量が同じ時の反応ガスの接触時間について、膜触媒の場合、古典的な触媒の十二分の一程度である。図6に示したように、エチレンへの全転化率は接触時間の増加(即ち、流量は小さくなる)につれて単調に高くなるが、エチレンオキシドへの選択率はτ=3秒の時に最高の値80%を与える。これは、SEOを支配している因子である表面吸着種の被覆割合(O₂⁻, O⁻, C₂H₄(ads), アセデート吸着中間体など⁶⁾) 接触時間により敏感に変化することを示している。

3-3 膜反応器の温度分布及び流体抵抗

115〜300℃の温度領域で酸素酸化法によりエチレン酸化反応を行なった時、膜触媒層入口、出口の温度差はΔT<0.5℃で、無視出来る程度であった。更に特徴的なことは、300℃における反応では(エチレンが0.13atm及び酸素が0.22atmの場合)、エチレンの全転化率は69%(この時、エチレンオキシドへの選択率は64%である)にまで上昇したにもかかわらず、触媒層温度分布はΔT<0.5℃以下に維持出来た。周知の様にエチレンの接触酸化反応は、次の式で示されるようなすべて発熱反応である。

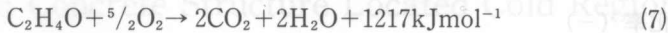
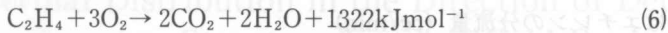


表1に示したように、従来の反応器では反応器入口、出口で30°C以上の温度差がある場合のあることが報告されているので、大規模プラントにおける重要な課題の一つは反応熱の除去である。したがって、熱伝導性の良い担体を用いたり、種種熱交換器を必要としたり、生産プロセスは単純ではない。更に、実際の反応塔内の触媒層長さも制約を受けている（一般に、反応塔の長さは10メートル時、触媒層の長さは2～3メートルもある）。それに比べて、本膜反応器では極めてΔTの小さい触媒層内均一な温度を保ことが出来ること、即ち、触媒層内の温度分布は触媒層の長さに関係になることが分かった。

窒素流により膜反応器の流体抵抗を調べた。全ガス流量20～200cc/minの間で変化させた時、膜反応器の入口と出口間の圧力差ΔPは2mmH₂O以下程度であり、流体の触媒層内抵抗が極めて小さいことが分かった。従来の粒状触媒充填管型反応器では、反応ガス流通有効断面積は管型反応器断面積に触媒充填空隙率εを乗じた値となるが（例えば、管型反応器断面積=2.27cm²、ε=0.38の時、ガス流通有効断面積S=2.27cm²*0.38=0.86cm²である）、本膜反応器では見かけ直径17mmの管型反応器でありながら、実際のガス流通断面積は36cm²となり、古典的な管型反応器の42倍にも達する。反応ガスは触媒層を通過しない限り、膜反応器外に流出出来ない状態にある。こうして、反応ガスの触媒層との接触効率是十分なばかりでなく、反応ガスの反応器中での channeling 現象も防ぐことが出来有利である。

図3～6から、本膜触媒はエチレンオキシドへの選択率に最適値を与える反応温度、ガス流量及び組成があることが明らかになった。これまで、Ayameら⁷⁾、Campbellら⁸⁾、Ostrovskiiら⁹⁾によって発表された文献では、助触媒Na（銀：ナトリウム=1：0.001）、又は、セレン（Se）、バリウム（Ba）、テルル（Te）、セシウム（Cs）などを添加した場合、エチレンオキシドへの選択率は80%を超えた例に比べて、本触媒は助触媒を添加しなくとも80%以上の選択率が得られる（最高87%の値を得ている）。一方、本触媒では150°C以下で反応している時に、エチレンの全転化率は10⁻⁴以下と極めて小さいので、より全転化率の高い領域での選択率の向上が今後の研究課題である。

4. おわりに

新規開発の膜反応器は従来の古典的な反応器に比べて、エチレンオキシドの選択率を一層向上が出来ること、触媒層全領域で均一な温度分布を得られやすいこと、流体の触媒層内流動抵抗が比較的小さいこと、などの点で有利である。一方、現状の膜反応器ではエチレンの全転化率は極めて小さく、今後、より全転化率の高い領域での選択率向上のための研究が必要である。さらに、この新規な膜反応器はほかの複合反応に応用される可能性を秘めている。

最後に、本研究にご協力いただいた菅野 亨氏、箱崎 雅樹氏にお礼の意を表わします。

使用記号

Ft：入口全ガス流量（cc/min）

M：酸素分圧対エチレン分圧の比率（M=P_{O2}/P_{C2H4}）

S, S_{E0}：C₂H₄Oへの選択率（－）

T : 反応温度(°C)

v : 入口酸素又はエチレンの分流量 (cc/min)

X : CO₂への転化率 (-)

Y : C₂H₄O への転化率 (-)

Z : C₂H₄への転化率 (-)

ε : 触媒充填空隙率 (-)

τ : 接触時間 (秒)

φ : ガラス管, セラミック管の内径及びシースサーモカップルの直径 (mm)

参考文献・引用文献

- 1) D. Bryce-Smith : Chem. Ind., 15. 154 (1975)
- 2) E. T. Bluce, D. Bryce-Smith, H. Hirsch and M. J. Simons : Chem. Comm., 699, (1970)
- 3) M. Riassian, D. L. Trimm, and P. M. Williams : Journal of Catalysis **46**, 82-90 (1977)
- 4) M. Kobayashi, and H. Takegami : J. Chem. Soc., Farady Trans. 1, **80**, 1221 (1984)
- 5) M. Kobayashi, "Catalysis Under Transient Conditions", Edited by A. T. Bell and L. L. Hegedus, ACS Symposium Series **170**, 209 (1982)
- 6) M. Kobayashi, Chem. Eng. Sci., **37**, 403 (1982)
- 7) A. Ayame, T. Kimura, M. Yamaguchi, H. Miura, N. Takeno, H. Kanoh : Journal of Catalysis **79**, 233-236 (1983)
- 8) C. T. Campbell and B. E. Koel : Journal of Catalysis **92**, 282-283 (1985)
- 9) V. E. Ostrovskii, N. Y. Kul'kova, V. L. Lopatin, M. I. Temkin, Kinet. Katal., **3**, 189 (1962)