

# Cs-Ag-セラミック膜反応器によるエチレン酸化反応特性

中原 孝浩\*<sup>1</sup>・菅野 亨\*<sup>2</sup>・小林 正義\*<sup>2</sup>

(平成10年4月30日受理)

## Ethylene Oxidation Properties of Cs-Ag-loaded Ceramic Membrane Reactors

Takahiro NAKAHARA, Tohru KANNO, and Masayoshi KOBAYASHI

### Abstract

Cs-Ag-loaded ceramic membrane reactors were tested for improvement of ethylene oxide (EO) yield by ethylene oxidation. Three reaction systems of membrane reactors were employed; a separate-diffusion membrane reactor (*s.d.m.r.*) in which an O<sub>2</sub> stream was introduced inside the membrane and a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> stream outside separately; a mixing-diffusion (*m.d.*) *m.r.* in which a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture was introduced inside and an N<sub>2</sub> stream outside; and a forced-flow (*f.f.*) *m.r.* in which all gases were passed through the pores of the membrane.

EO yield was the highest in *m.d.m.r.*, indicating the advantage of this system: reaction equilibrium may have shifted to the products by sweeping them more quickly out of the reactor than in the cases of the other two reactors.

Dependency of EO selectivity on the gas flow rate was different in the three membrane reactors. There was little dependency in any side of *s.d.m.r.*, while selectivity was at its maximum at 80 ml/min in the sweep-gas side of *m.d.m.r.*. In the case of *f.f. m.r.*, selectivity had a positive correlation with the gas flow rate, which was considered to be connected with the ratio of convection/diffusion flow in the membrane.

### 1. 緒 言

エタノールアミン、アクリロニトリルなどの工業用原料として多く用いられているエチレンオキシドは、古く1859年に Wurtz によって均一系反応における工業的エチレングリコールの合成過程の反応中間体として発見された<sup>1)</sup>。一方不均一系反応として1931年に Leford が、銀がエチレンからエチレンオキシドを直接生成することを発見した<sup>2)</sup>。この系の反応選択性を向上させるためにこれまで助触媒として Na, K, Rb, Cs, Ba, を銀に添加する方法が開発されてきた。これらの

\*<sup>1</sup> 北見工業大学大学院工学研究科博士前期課程化学システム工学専攻

\*<sup>2</sup> 北見工業大学工学部化学システム工学科

元素は酸化状態で存在し、銀上への酸素付着確率を増大させ分子状酸素の生成を選択的に助長していると報告されている<sup>3)~5)</sup>。近年、Re、Csの添加は高活性、高選択性を導くことが見出されている。

エチレン酸化反応にはアルミナなどに担持した銀粒子を充填した反応器が使用されている。しかし、この従来の充填層反応器には以下のような欠点があることが知られている。並発的に進行する完全酸化反応(発熱反応)により、触媒層に hot spot などが生じることによって反応器の熱暴走、触媒活性の低下が起り、触媒層に温度分布が生じやすいことから反応の制御が困難となる。これらの欠点のない反応システムの開発が望まれてきたが、未だ新しい方法は確立されていない。

一方膜反応器は触媒層を比較的薄くすることができるため、反応熱の除去が容易で触媒層内の温度を均一に保つことが可能である。また膜を介して生成物を選択的に反応系外に除去し、見かけの平衡転化率を生成系にシフトさせることによる反応収率の向上が期待される。さらに反応ガスを混合ガス、あるいは膜の両側にそれぞれ単独で導入し、ガス拡散速度を制御することにより粒子充填層反応器とは異なる反応特性が期待できる<sup>6)~8)</sup>。

そこで、本研究ではエチレンオキシド生成選択率および収率の向上を目的として、 $\alpha$ -アルミナ多孔性セラミック管内に銀を導入した3種類の膜反応器を構築し、これらの膜反応器を用いたエチレン酸化反応特性を比較した。

## 2. 実験方法

### 2.1 膜触媒調製法

使用した多孔性セラミック(マルチポアロン TD-1:三井研削砥石社製)管の組成は、アルミナ質( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )92%、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )8%であり、気孔率45~33%、標準外径10mm、内径8mm、平均細孔径4.6 $\mu\text{m}$ である。

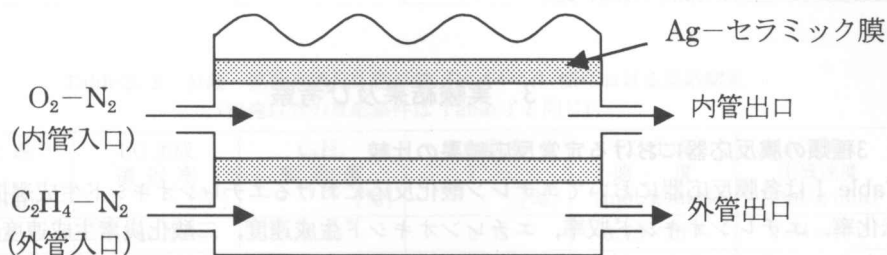
銀触媒層の有効長さは全セラミック管長25cmのうち約7.0cmであった。触媒層以外の部分の細孔は陶器用の釉薬を塗布して閉塞した。銀の膜への導入は以下の手順で行った。硝酸銀2gと硝酸セシウム0.1gを30mlの超純水に溶解し攪拌しながら10wt%水酸化ナトリウム水溶液をピペットで一滴添加した。それから2%水酸化アンモニウム水溶液を攪拌下沈殿が消失するまで添加することにより生成したトレンス溶液を40~50°Cに加熱しながら膜の内管側にロータリーポンプを用いて、循環速度毎分60ml程度で循環させた。トレンス溶液のグルコース溶液に対する浸透圧を利用して膜細孔内にも銀を担持させる目的で膜の外管側はグルコース2M水溶液で浸した。24時間後、膜を超純水によって洗浄し、窒素気流中において昇温速度毎時100°Cで350°Cまで加熱後、同温度で3時間保持し、その後1時間水素還元を行った<sup>10)</sup>。

上記の操作により得られたCs-Ag-セラミック膜反応器を内径16mm、長さ39cmのSUS管内にOリングを用いて装填し、二重管膜反応器を構築した。

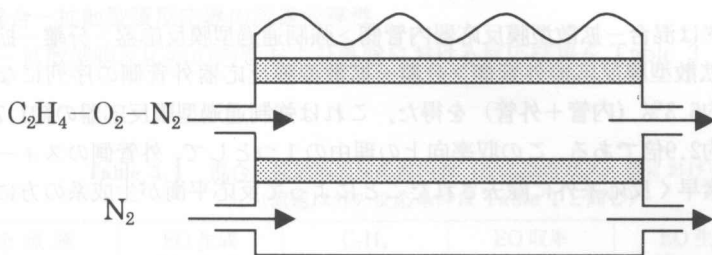
### 2.2 実験装置及び操作法

反応ガスを膜の両側から別々に導入した(a)分離-拡散型膜反応器、反応混合ガスを膜の片側に、もう一方にスweepガスを導入した(b)混合-拡散型膜反応器、反応ガスが必ず膜細孔内を通過する(c)強制通過型膜反応器の3種類の膜反応器を使用した。各膜反応器システムの模式図をFig. 1の(a), (b), (c)に示す。分離-拡散型膜反応器においては内管側に酸素-窒素混合気流、外管側

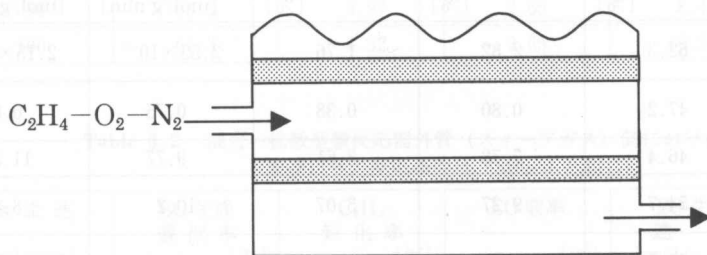
にエチレン-窒素混合気流を導入した。混合-拡散型膜反応器においては内管側にエチレン-酸素-窒素混合気流，外管側にスweepガスとして純窒素ガスを導入した。反応器導入口に取り付けたオイルマンオメータおよびストップバルブにより内管側と外管側の差圧を0に調整した。強制通過型膜反応器においては内管側にエチレン-酸素-窒素混合気流を導入し，膜反応器内管出口と外管入口をストップバルブで止めることによって反応を行った。



(a) 分離-拡散型膜反応器



(b) 混合-拡散型膜反応器



(c) 強制通過型膜反応器

Fig. 1 3種類の膜反応器システムの模式図

### 2.3 エチレン酸化反応実験

反応ガス組成は全流速に対してエチレン分圧0.3atm，酸素分圧0.1atmとし，反応温度は200°Cで行った。全流速はそれぞれ30，50，80，100ml/minとした。

全反応ガスはガスクロマトグラフ(FID：島津製 GC-3BF，TCD：日立製164)で分析した。N<sub>2</sub>

と  $O_2$  はMolecular Sieve 5A を用いて分離し,  $CO_2$  はPorapak Q を用いて分離しそれぞれ TCD により検出した.  $C_2H_4$  と  $C_2H_4O$  はPorapak 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%, 酸素 ( $O_2$ ) 99.5%, 窒素 ( $N_2$ ) 99.7%であった. エチレンオキシド生成選択率は膜反応器内管側および外管側出口のエチレンオキシド分圧と二酸化炭素分圧によって以下の式により算出した.

$$S_{EO} = \frac{P_{C_2H_4O}}{P_{C_2H_4O} + 1/2P_{CO_2}}$$

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 3種類の膜反応器における定常反応結果の比較

Table 1 は各膜反応器においてエチレン酸化反応におけるエチレンオキシド生成選択率, エチレン転化率, エチレンオキシド収率, エチレンオキシド生成速度, 二酸化炭素生成速度を示したものである. エチレンオキシド生成選択率は分離-拡散型膜反応器内管側>混合-拡散型膜反応器外管側>混合-拡散型膜反応器内管側>分離-拡散型膜反応器外管側>強制通過型膜反応器の序列になり, 分離-拡散型膜反応器内管(酸素)側で約62.3%を得た. この結果に関しては現在考察中である.

エチレンオキシド収率は混合-拡散型膜反応器内管側>強制通過型膜反応器>分離-拡散型膜反応器内管側>混合-拡散型膜反応器外管側>分離-拡散型膜反応器外管側の序列になり, 混合-拡散型膜反応器で約6.3% (内管+外管)を得た. これは強制通過型膜反応器の約1.7倍, 分離-拡散型膜反応器の約2.9倍である. この収率向上の理由の1つとして, 外管側のスweepガスによって反応生成物が素早く反応系外に除去されたことによって反応平衡が生成系の方にシフトしたことが考えられる.

Table 1 各膜反応器における定常反応結果  
エチレン分圧0.3atm, 酸素分圧0.1atm, 全流速50ml/min, 反応温度200°C

	EO 生成 選択率 [%]	$C_2H_4$ 転化率 [%]	EO 収率 [%]	EO 生成 速度 [mol/g min]	$1/2CO_2$ 生成速度 [mol/g min]
分離型内管側 (酸素側)	62.3	2.82	1.76	$3.55 \times 10^{-5}$	$2.15 \times 10^{-5}$
分離型外管側 (エチレン側)	47.2	0.80	0.38	0.75	0.84
強制通過型	46.4	7.78	3.61	9.77	11.3
混合型内管側 (反応ガス側)	54.7	9.27	5.07	10.2	8.46
混合型外管側 (窒素のみ)	61.2	1.96	1.20	2.43	1.54

#### 3.2 分離-拡散型膜反応器の流速依存性

分離-拡散型膜反応器の内管および外管における反応結果を Table 2.1 および 2.2 にそれぞれ示す. エチレンオキシド収率は内管(酸素)側のほうが外管(エチレン)側より3~4倍高くなった. エチレンオキシド生成選択率も内管側の方が外管側よりも高い値となり, 流速にはほとんど依存しなかった.

**Table 2.1** 分離—拡散型膜反応器内管（酸素）側における反応結果  
(流速以外の反応条件は Table 1 と同じ)

全流速 [ml/min]	EO生成 選択率 [%]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 転化率 [%]	EO収率 [%]	EO生成 速度 [mol/g min]	1/2CO <sub>2</sub> 生成速度 [mol/g min]
50	62.3	2.82	1.76	3.55×10 <sup>-5</sup>	2.15×10 <sup>-5</sup>
80	62.5	1.47	0.92	2.98	1.79
100	60.6	1.33	0.81	3.27	2.12

**Table 2.2** 分離—拡散型膜反応器外管（エチレン）側における反応結果  
(流速以外の反応条件は Table 1 と同じ)

全流速 [ml/min]	EO生成 選択率 [%]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 転化率 [%]	EO収率 [%]	EO生成 速度 [mol/g min]	1/2CO <sub>2</sub> 生成速度 [mol/g min]
50	47.2	0.80	0.38	0.75×10 <sup>-5</sup>	0.84×10 <sup>-5</sup>
80	55.7	0.48	0.27	0.85	0.68
100	56.0	0.45	0.25	1.01	0.79

### 3.3 混合—拡散型膜反応器の流速依存性

混合—拡散型膜反応器の内管および外管における反応結果を Table 3.1および3.2にそれぞれ示す。

**Table 3.1** 混合—拡散型膜反応器内管（反応混合ガス）側における反応結果  
(流速以外の反応条件は Table 1 と同じ)

全流速 [ml/min]	EO生成 選択率 [%]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 転化率 [%]	EO収率 [%]	EO生成 速度 [mol/g min]	1/2CO <sub>2</sub> 生成速度 [mol/g min]
30	36.8	12.6	4.63	5.34×10 <sup>-5</sup>	9.15×10 <sup>-5</sup>
50	54.7	9.27	5.07	10.2	8.46
80	53.3	4.97	2.65	8.49	7.43
100	61.3	4.32	2.65	10.5	6.63

**Table 3.2** 混合—拡散型膜反応器外管（スィープガス）側における反応結果  
(流速以外の反応条件は Table 1 と同じ)

全流速 [ml/min]	EO生成 選択率 [%]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 転化率 [%]	EO収率 [%]	EO生成 速度 [mol/g min]	1/2CO <sub>2</sub> 生成速度 [mol/g min]
30	52.1	4.48	2.34	2.94×10 <sup>-5</sup>	2.59×10 <sup>-5</sup>
50	61.2	1.96	1.20	2.43	1.54
80	70.3	0.76	0.54	1.72	0.73
100	65.3	0.73	0.48	1.92	1.02

エチレンオキシド生成選択率は外管（スィープガス）側において80ml/minの時の70.3%を最大として流速に対して山型の依存性を示し、分離—拡散型膜反応器とは異なる傾向となった。また

この時の生成選択率 (70.3%) は、3つの膜反応器中で最大であった。更にどの流速においても外管 (スweepガス) 側が、内管 (反応混合ガス) 側より4~17%高くなった。この理由としてスweepガスによって膜反応器外管側の反応ガスの濃度が希釈されたことにより反応熱が抑制されこと、また膜内細孔中でエチレンと酸素の拡散速度の違いによりエチレンオキシド生成に有利な膜内の反応物組成になったことが考えられる。

### 3.4 強制通過型膜反応器の流速依存性

強制通過型膜反応器における反応結果を以下に示す。

**Table 4** 強制通過型膜反応器における反応結果  
(流速以外の反応条件は Table 1 と同じ)

全流速 [ml/min]	EO生成 選択率 [%]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 転化率 [%]	EO収率 [%]	EO生成 速度 [mol/g min]	1/2CO <sub>2</sub> 生成速度 [mol/g min]
30	38.5	6.81	2.62	2.81×10 <sup>-5</sup>	4.49×10 <sup>-5</sup>
50	46.4	7.78	3.61	9.77	11.3
80	55.9	3.72	2.21	8.67	6.84
100	60.3	3.67	2.08	11.1	7.33

エチレンオキシド収率は50ml/minで最大になった。またエチレンオキシド生成選択率は流速の増加にともなって増大した。Golmanら<sup>11)</sup>は、プロピレン酸化によるプロピレンオキシドの生成選択率が対流/拡散流比を大きくする(流速を上げる)ことによって向上するというシミュレーション結果を得ている。本実験結果も同様に、供給ガス流速の上昇に伴う対流/拡散流比の増加によりエチレンオキシド生成選択率が向上したと考えられる。

## 4. 結 言

- (1) 同じガス組成の場合分離-拡散型膜反応器、強制通過型膜反応器、混合-拡散型膜反応器の中で、混合-拡散型膜反応器がエチレンオキシド収率およびエチレンオキシド生成選択率が最も高かった。この要因としてスweepガスにより見かけの平衡定数が生成系へシフトしたこと、反応ガス希釈効果によって反応熱が抑制されたことが考えられる。
- (2) エチレンオキシド生成選択率は、分離-拡散型膜反応器では、反応ガス流速に対してほぼ一定になったのに対し、混合-拡散型膜反応器は外管 (スweepガス) 側で山型の流速依存性を示した。また強制通過型膜反応器は反応ガス流速の増加に伴い上昇し、3種類の膜反応器はそれぞれ異なる反応ガス流速依存性と示した。

## 参考文献

- 1) A. Wurtz, Ann., 110, 126 (1859); 113, 255 (1860)
- 2) T. E. Lefort, U. S. Pat. 1, 998, 878 (1935)
- 3) 触媒講座7「基本工業触媒反応」, 講談社, p170
- 4) 服部英, 多田旭男, 菊地英一, 瀬川幸一, 射水雄三, 「新しい触媒化学」, 三共出版, 1990

- 5) 菖蒲明己, 「エチレンオキsid合成用銀触媒の表面特性に関する最近の研究」, 表面, Vol.30, No.9, 66-75, 1992
- 6) 国眼孝雄, 「反応分離における無機分離膜の応用」, 新版膜分離技術の応用, 化学工学社, 16-23
- 7) 伊藤直次, 「メンブレンリアクターによる脱水素反応プロセス」, 新版膜分離技術の応用, 化学工学社, 200-204
- 8) 大久保達也, 草壁克己, 諸岡成治, 「水素分離膜を組み込んだメンブレンリアクター」, 新版膜分離技術の応用, 化学工学社, 210-215
- 9) 伊藤直次, 「触媒反応への分離膜の利用」, 触媒, Vol.36, No.4, 1994
- 10) 松森慶, 「多孔質セラミック膜反応器による複合反応の選択性と拡散評価」, 北見工業大学大学院修士課程学位論文, 1996
- 11) BORIS GOLMAN, KUNIO SHINOHARA, MASAYOSHI KOBAYASHI, Selectivity and Yield of Exothermic Consecutive Membrane Reactions in Catalytically Active Porous Membrane Reactor, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 30, No. 3, 507-513, (1997)

## 1. Introduction

Concrete structures constructed in cold region suffer from severe effects of freeze-thaw in winter. Especially concrete structures which were constructed before 1970s and which did not contain air entrained (AE) agent suffer tragically from frost damage due to freeze-thawing. Some of these structures are of good designs and cooperate well with the surrounding environment as shown in Figure 1 and Photo 2. So repair campaigns to preserve the structures are in progress, for example, in Kushiro-city, Sapporo and so on in Hokkaido. Furthermore, the maintenance and management for long term service of these structures is important for efficient public transportation.

\*1 Parts of this report were presented in a half-day symposium on concrete structure in Hokkaido (Bunkyo, 20th-21st January 1997) and symposium on concrete with bridges of former Kushiro-city Japan National University in July 1996.

\*2 Kushiro-city, Hokkaido.

\*3 Hokkaido Univ. \*4 IIR Hokkaido.