

## 珪藻土担持銀触媒を使用するエチレンの直接酸化反応管型式について

その他（別言語等）のタイトル	On the Most Suitable Reactor Type for the Direct Oxidation of Ethylene Catalyzed with Silver Supported on Kieselguhr
著者	加納 久雄, 金塚 高次, 平野 晴望
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	4
ページ	579-585
発行年	1961-07-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3145">http://hdl.handle.net/10258/3145</a>

# 珪藻土担持銀触媒を使用するエチレンの 直接酸化反応管型式について

加納久雄・金塚高次・平野晴望

## On the Most Suitable Reactor Type for the Direct Oxidation of Ethylene Catalyzed with Silver Supported on Kieselguhr

Hisao Kano, Takatsugu Kanazuka, Harumochi Hirano

### Abstract

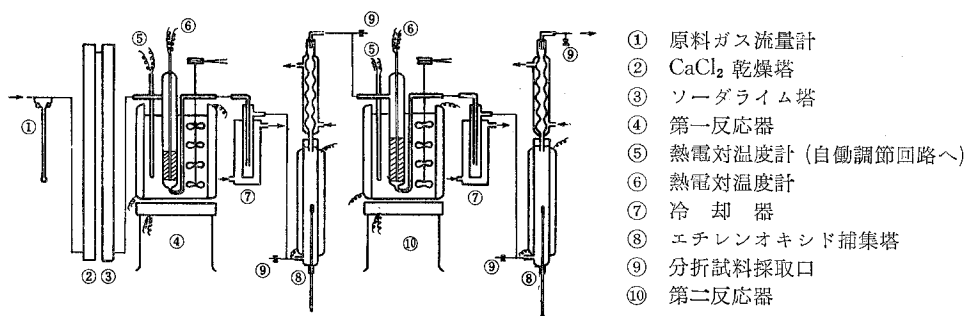
The discovery of highly active and selective catalyst and the design of a reactor suitable for catalytic character of such a catalyst are of the greatest importance to be considered for us to bring the direct oxidation of ethylene to industrially practical success. First, the authors measured the rate of the above-mentioned reaction by flow method, using the catalyst developed by them. An important conclusion has been reached from kinetic data that a good yield of ethylene oxide will be obtained in case they use two series reactors connected with ethylene oxide absorber between them. This conclusion was verified experimentally, and the conversion of ethylene per pass proved to be above 88 per cent, selectivity 60 per cent.

### 緒 言

著者ら<sup>1)</sup>はさきに珪藻土を担体とする銀触媒がエチレンの直接部分酸化によるエチレンオキシド合成触媒として満足できる性能を有することを示した。しかし珪藻土自身は熱伝導性に乏しい物質であるから、殊に触媒が苛酷な負荷を負う場合（加圧条件下で使用せられる場合のごとき）を考慮すれば、この点に改良を加えて活性物質の過熱防止をはかることが必要と考えられる。このため珪藻土を担体とする銀触媒の製造法として新らたな方法を創案した<sup>2)</sup>。本報では先ず第一にこのようにして得られた触媒を使用して、エチレンの酸化反応速度の測定を行ない、反応管設計の基礎資料を得た。次にエチレンの直接酸化において最も重要な点は、並行反応と逐次反応の混成した複雑な反応系を制御して、エチレンオキシドの生成のために最も有利な条件のもとで反応を行なわせることにある。そのためには性能の高い触媒を使用すべきことは言うまでもないが、同時に触媒の性能を最高度に発揮させるような反応管型式を採用することが必要である。これによつてはじめて選択率を低下させることなしに、高い反応率を達成することが可能となる。そこで第二の目的を最適反応管型式の決定において研究を行なった。

## 実験方法

原料エチレンの製造法および精製法，反応生成物の分析法ならびに反応速度の測定法はすべて前報<sup>1)</sup>に準じた。又本報後段の実験に使用した直列二基の反応管の配置を第1図に示した。



第1図 直列二基の反応管配置図

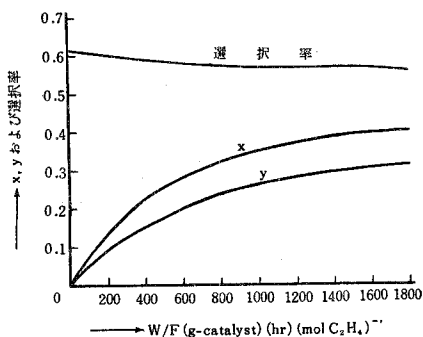
## 実験結果と考察

温度 245, 255 および 265°C で触媒充填量 ( $W$ ) を種々変化させて，4.5% の  $C_2H_4$  を含む一定流量の空気- $C_2H_4$  混合気体を送入し，反応管出口におけるエチレンオキシド (以下 EtO で表わす) および  $CO_2$  への転換率 (それぞれ  $x$  および  $y$ ) を測定し，転換率対  $W/F$  曲線の図上微分によって反応速度を求めた。 $x, y$  対  $W/F$  の関係を第2, 3 および 4 図に，また  $y$  対  $x, r_1$  対  $x$  および  $r_2$  対  $y$  の関係を第5, 6 および 7 図に示した。ただし

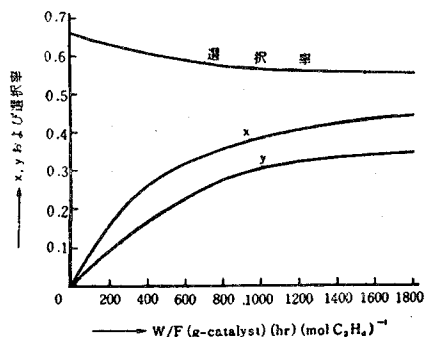
$F$ : 単位時間に供給される  $C_2H_4$  のモル数,  $mol C_2H_4 \cdot hr^{-1}$

$r_1$ :  $C_2H_4$  の消失速度で表わした EtO 生成反応速度,  $mol C_2H_4 \cdot hr^{-1} \cdot g\text{-catalyst}^{-1}$

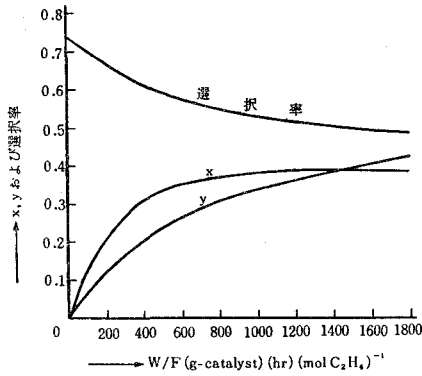
$r_2$ : 同じく  $C_2H_4$  の消失速度で表わした  $CO_2$  生成反応速度,  $mol C_2H_4 \cdot hr^{-1} \cdot g\text{-catalyst}^{-1}$



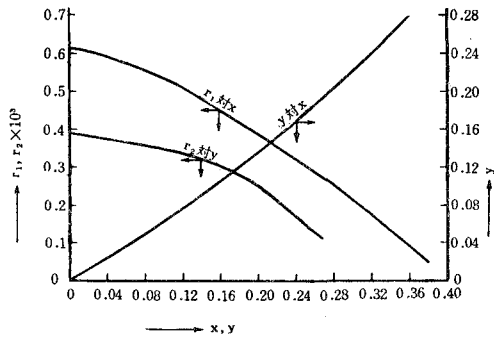
第2図  $W/F$  と  $x, y$  および選択率との関係 (245°C)



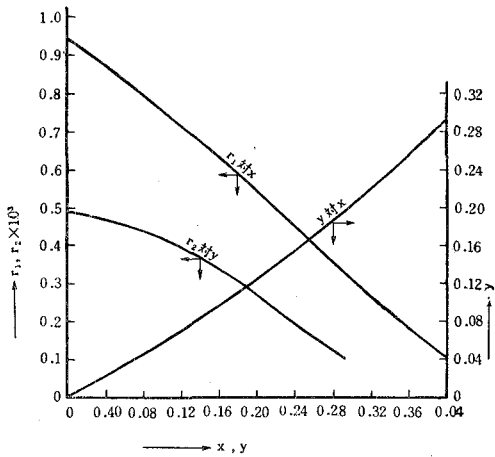
第3図  $W/F$  と  $x, y$  および選択率との関係 (255°C)



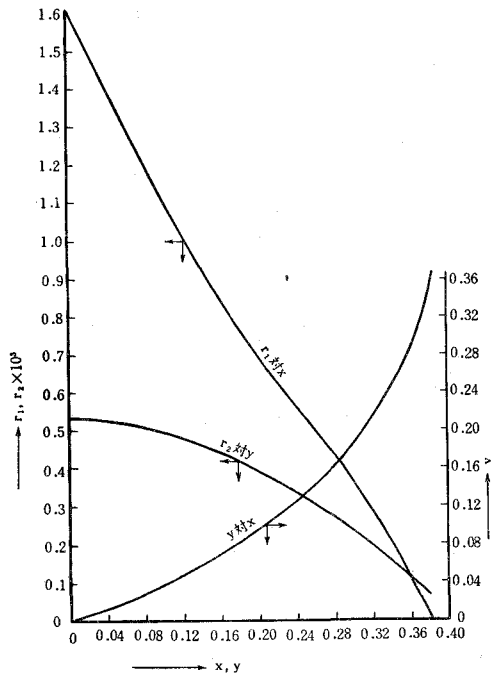
第4図 W/Fとx, yおよび選択率との関係



第5図 y対x, r<sub>1</sub>対xおよびr<sub>2</sub>対y (245°C)



第6図 y対x, r<sub>1</sub>対xおよびr<sub>2</sub>対y (255°C)



第7図 y対x, r<sub>1</sub>対xおよびr<sub>2</sub>対y (265°C)

前報で決定した反応機構にもとづき実験結果の解析を行なった結果, 反応速度式として次の表式が得られた。

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= 3.7807 \times 10^{-2} p_1 p_2^{1/2} - 0.5123 \times 10^{-2} p_3 \\ r_2 &= 0.5123 \times 10^{-2} p_3 + 4.4180 \times 10^{-2} p_1 p_2 \end{aligned} \right\} 245^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= 4.6941 \times 10^{-2} p_1 p_2^{1/2} - 0.7400 \times 10^{-2} p_3 \\ r_2 &= 0.7400 \times 10^{-2} p_3 + 5.5952 \times 10^{-2} p_1 p_2 \end{aligned} \right\} 255^\circ\text{C} \quad (2)$$

(3)

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= 7.7774 \times 10^{-2} p_1 p_2^{1/2} - 2.3277 \times 10^{-2} p_3 \\ r_2 &= 2.3277 \times 10^{-2} p_3 + 6.0115 \times 10^{-2} p_1 p_2 \end{aligned} \right\} 265^\circ\text{C} \quad (3)$$

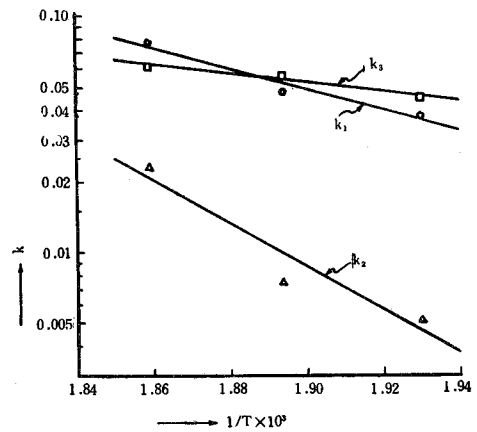
ここに  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  はそれぞれ  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$  および  $\text{EtO}$  の分圧 (atm) を表わす。  $1/T$  に対して  $\log k_1$ ,  $\log k_2$  および  $\log k_3$  ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  はそれぞれ  $\text{EtO}$  の生成,  $\text{EtO}$  の燃焼および  $\text{C}_2\text{H}_4$  の完全燃焼反応の速度定数) を点綴すれば, 第8図に示すようにほぼ直線を与える故, 活性化エネルギーを求めそれぞれ次の値を得た。

$$\begin{aligned} \text{EtO の生成に対して} \quad E_1 &= 19.71 \text{ kcal} \cdot \text{mol C}_2\text{H}_4^{-1} \\ \text{EtO の燃焼に対して} \quad E_2 &= 41.48 \text{ kcal} \cdot \text{mol EtO}^{-1} \\ \text{CO}_2 \text{ の生成に対して} \quad E_3 &= 8.62 \text{ kcal} \cdot \text{mol C}_2\text{H}_4^{-1} \end{aligned}$$

したがって反応速度式として下記の各式を得た。

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= 7.499 \times 10^6 \exp(-9920/T) p_1 p_2^{1/2} - 1.43 \times 10^{15} \exp(-20874/T) p_3 \\ r_2 &= 1.43 \times 10^{15} \exp(-20874/T) p_3 + 1.971 \times 10^2 \exp(-4340/T) p_1 p_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

以上の実験結果によれば, 一基の反応管を用いて高転換率を得るためには  $W/F$  を大にすることが必要であることがわかるが, しかる時は附随的に選択率の低下をまねがれることができない。これは生成した  $\text{EtO}$  の二次的燃焼反応によるものであるから, 選択率を低下させることなしに  $\text{C}_2\text{H}_4$  の反応率を高める方法として, 次の三つの方法が考えられる。第一は反応ガス中の  $\text{EtO}$  を捕集分離した後, 残余のガスに  $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{O}_2$  を捕給して循環反応させる方法, 第二は第一法同様に  $\text{EtO}$  の捕集を行なった上で



第8図  $\log k$  対  $1/T$

更に未反応  $\text{C}_2\text{H}_4$  の回収を行ない, これを再使用方法, 第三は二基 (またはそれ以上の個数) の反応管を直列に使用し, 第一反応管で生成した  $\text{EtO}$  を捕集分離した後, 残余のガスを第二反応管に通じて  $\text{C}_2\text{H}_4$  の反応率を可及的に高めるという方法である。第一法については既に直接酸化によって得られる反応ガス中の  $\text{EtO}$  の捕集に関する研究として発表した<sup>3)</sup>。しかしこの方法による時は反応系内の  $\text{CO}_2$  の蓄積を避けるために比較的濃度の高い  $\text{C}_2\text{H}_4$  を含む反応ガスの一部をパーヅすることが必要であり, さもなければ  $\text{CO}_2$  を除くため別に吸収塔を設けることが必要である。第二法は  $\text{C}_2\text{H}_4$  に対する強力な吸収剤の使用が可能な場合, 有効な方法である<sup>3,4)</sup>。本報では第三法について検討を行ない好結果を得たので次にこれについて記述する。

今, 第一反応管の操作条件を温度  $255^\circ\text{C}$ ,  $W/F=662$  に選べば, 第3図から反応管出口における転換率は  $\alpha=0.345$ ,  $y=0.243$ , 選択率  $59.1\%$  となり, 供給された  $\text{C}_2\text{H}_4$  の中  $41.2\%$  が未

反応のまま排出される。4.5%の $C_2H_4$ を含む原料ガス100モルを基準にとれば、第一反応管から流出する未反応 $C_2H_4$ は1.854モルとなるから、第二反応管出口ガスの成分分圧はそれぞれ次の各式で表わすことができる。ただし次式中 $x'$ 、 $y'$ は第二反応管で得られるEtOおよび $CO_2$ への転換率である。

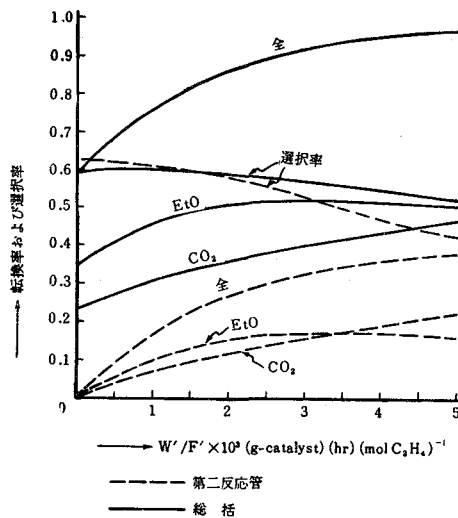
$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{1.854(1-x'-y')}{95.4842-0.927x'} \text{ atm} \\ p_2 &= \frac{16.0032-0.927x'-5.562y'}{95.4842-0.927x'} \text{ atm} \\ p_3 &= \frac{1.854x'}{95.4842-0.927x'} \text{ atm} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここに第一反応管で生成するEtOおよび $H_2O$ は第二反応管に入る前に分離するものとする。

第一反応管へ供給せられる原料ガス流量が3 l/hrのとき、第二反応管へ供給せられる $C_2H_4$ のモル数 $F'$ は

$$F' = 3 \times 0.045 (1 - 0.588) / 22.4 = 2.483 \times 10^{-3} \text{ mol/hr}$$

となる。 $W'/F'$  ( $W'$ は第二反応管の触媒量)を変え、速度式(2)を用いて反応速度( $r_1$ 、 $r_2$ )および転換率( $x'$ 、 $y'$ )を算出し第1表の結果を得た。第1表には第一反応管入口の $C_2H_4$ に対する第二反応管の転換率および総括収率をも併記した。又、第9図は $W'/F'$ に対する転換率および選択率の関係を示したものである。



第9図 第二反応管の収率および総括収率

第1表 第二反応管における反応速度と転換率ならびに総括収率 (計算値)

$W'/F'$ (g-catalyst) (hr) (mol C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>-1</sup>	$r_1' \times 10^4$ (mol C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) (hr) <sup>-1</sup> (g-catalyst) <sup>-1</sup>	$r_2' \times 10^4$ (mol C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) (hr) <sup>-1</sup> (g-catalyst) <sup>-1</sup>	$x'$	$y'$	選 択 率 (%)	第一反応管入口の C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> に対する第 二反応管の転換率		総括転換率		総 括 選 択 率 (%)
						EtO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	EtO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	
1000	1.6383	1.3423	0.2685	0.1582	60.6	11.06	6.52	45.56	30.82	59.8
2000	0.6601	1.0981	0.3834	0.2802	57.8	15.80	11.54	50.30	35.84	58.4
3000	0.0513	0.9131	0.4190	0.3807	52.4	17.26	15.69	51.76	39.99	56.4
4000	-0.1747	0.7780	0.4128	0.4653	47.0	17.01	19.17	51.51	43.47	54.3
5000	-0.3196	0.6674	0.3881	0.5376	42.0	15.99	22.15	50.49	46.45	52.1

他方第1図に示した直列二基の反応管により実験を行ない、第2表に示す結果を得た。

第2表 直列二基の反応管による実験結果

No.	第一 反 応 管							第二 反 応 管							総 括 収 率			
	$W$ (g)	$W/F$ (g-catalyst) (hr) (mol C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>-1</sup>	温度 (°C)	転換率			選 択 率 (%)	$W$ (g)	温度 (°C)	転換率			選 択 率 (%)	転換率			選 択 率 (%)	
			EtO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	全 (%)				EtO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	全 (%)		EtO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	全 (%)			
1	2.0	332	255	21.7	14.4	36.1	60.2	2.0	255	33.7	21.3	55.0	61.3	43.2	28.0	71.2	60.6	
2	3.99	662	255	37.0	23.9	60.9	60.9	16.36	255	40.5	29.3	69.8	58.0	52.9	35.3	88.2	60.0	
3	6.03	1000	255	42.0	29.3	71.3	59.0	14.33	255	34.6	16.9	51.5	67.2	52.0	34.2	86.2	60.4	
4	10.05	1669	255	44.9	33.6	78.5	57.1	10.01	255	34.0	11.8	45.8	74.3	52.2	36.1	88.3	59.2	

第9図は第二反応管に送入されるガス中の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (F') が  $2.483 \times 10^{-3}$  mol/hr の場合について示したものであって、広く F' の異なる場合を含んでいないが、第2表の実験 No. 2 は上記の F' に相当している。この場合  $W'/F' = 6590$  ( $W' = 16.36$  g) の条件では、第二反応管で実際に得られる全転換率は第9図の外挿によって予想せられる値よりも小さく、選択率は高くなっている。したがって総括転換率および総括選択率もまた同じ傾向を示す。その理由は第1表の数値の算出に当って用いた速度式は CO<sub>2</sub> (他の化学種の含まれる可能性もある) の吸着による反応速度の低下を無視しているが、実際には第一反応管で生成した CO<sub>2</sub> を含むガスが供給せられ、更にこれに第二反応管で生成する CO<sub>2</sub> も加わり、その濃度がかなり高くなる (CO<sub>2</sub> の分圧は  $[3.708 y' + 2.187]/[95.4842 - 0.927 x']$  atm である) ために反応速度が低下することによると考えられる。

## 結 言

以上の研究によって得られた結果とその意義について要約すれば次の通りである。

- (1) 著者らが開発した珪藻土担持銀触媒を用いて行なったエチレンの直接酸化反応のデータの解析によって工業反応速度の値を求め、反応管設計の基礎資料を得た。
- (2) エチレンの接触酸化反応の特徴は並行反応と逐次反応の混成した複雑な反応系をなす

ことである。反応速度に関して得られた資料にもとづき、選択率を低下させることなしに触媒の性能を最高度に発揮せしめるためには、直列に配置した二基(以上)の反応管を用い、それらの中間にエチレンオキシドの吸収塔を設けることが必要であるという重要な結論を得た。

(3) 中間吸収塔を設置した直列二基の反応管を用いて実験を行なった結果、エチレンの単流転換率88%以上、選択率60%という成績を取めることができた。

本研究の実施に当って懇切な御指導、御討論をいただいた北海道大学工学部岡本剛博士に厚く謝意を表わす。

(昭和35年7月日本化学会北海道大会にて講演) (昭和36年4月28日受理)

#### 文 献

- 1) 加納・金塚：工化 **61**, 1157 (1958)
- 2) 加納・金塚：日本特許 昭35-16426
- 3) 三谷・加納：北大工紀要 **8**, 75 (1947)
- 4) Gilliland, E. R. and Seebold, J. E.: Ind. Eng. Chem. **33**, 1143 (1941)