

Box-Wilson法による酸化エチレン合成最適反応条件の検討

その他（別言語等）のタイトル	Investigation of Optimum Reaction Conditions for Ethylene Oxide Production by the Box-Wilson Technique
著者	金塚 高次, 加納 久雄, 平野 晴望
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	4
号	3
ページ	855-861
発行年	1964-06-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/3221

Box-Wilson 法による酸化エチレン合成 最適反応条件の検討

金塚高次・加納久雄・平野晴望*

Investigation of Optimum Reaction Conditions for Ethylene Oxide Production by the Box-Wilson Technique

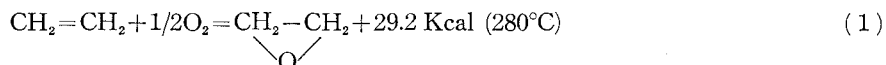
Takazi Kanazuka, Hisao Kano and Harumochi Hirano

Abstract

The optimum reaction conditions for ethylene oxide production by the direct oxidation of ethylene have been investigated by applying the Box-Wilson technique. Both time factor and bath temperature are considered and the other factors are kept constant in this paper. A central composite rotatable design in two variables has been carried out in the steady state, and equations have been derived so as to predict conversion to ethylene oxide, selectivity, space time yield, and heat release. The condition for maximum conversion to ethylene oxide and that at fixed selectivity are estimated in this treatise.

1. 緒 言

エチレンの直接部分酸化による酸化エチレンの製造法は、旧来のクロルヒドリン法に代る優れた新しい方法として第2次大戦の頃から実用化されてきた。周知の如く銀触媒を使用しエチレンの空気酸化を行なえば酸化エチレンと同時に炭酸ガスおよび水が生成する。



エチレンの直接酸化における問題点は、その酸化を部分酸化の段階で停止させることが極めて難事であって容易に完全酸化の段階まで進む可能性が強いために、反応工程の安定な操作が著しく困難となるおそれがあることである。この困難を克服して本法を工業的に成功させるためには、先ず可及的に部分酸化反応に対して高活性を有する触媒を発見し、これを選択性の高い反応条件のもとで使用することが必要となる。触媒の製造法に関しては今日までに多数の特許が提出されている。著者らも数年来触媒に関する研究を実施した結果、工業的に使用可能な触媒を発見しえた。

* 北海道大学工学部合成化学工学科

一方触媒反応における最適反応条件に関しては、従来収率を規定するいくつかの条件を任意に変えて実験を行ない、試行的に最適条件を求めるという方法がとられているが、反応の様相を広範囲の条件にわたって把握理解するためには都合がよいが、できるだけ少ない実験回数で最適条件を決定するという点からは無益な労が多い。偶々近年 Box, Wilson により最適条件の決定を目的とする統計的方法が提案された。本報では著者らの発見した触媒について酸化エチレン合成の最適反応条件の検討を目的として計画した実験とその解析結果につき報告する。

2. 実験方法および解析方法

2.1 触 媒

著者らの発見した好適な熱伝導性、強度、活性および選択性と長い寿命を持つ円柱状成型銀触媒¹⁾を使用した。

2.2 原料ガス

エチルアルコールをアルミナ触媒で脱水して製造したエチレンを常法により精製し、これに空気を混合してエチレン濃度 4.45~4.55% とし、塩化カルシウム塔にて乾燥し、更にソーダ石灰塔を通し炭酸ガスを除去して使用した。

2.3 反応装置

流通式反応装置を用いたが²⁾、燃焼による反応熱を速かに除去してなるべく均一な温度分布をうるために、加熱はカキマゼ翼と温度調節器を備えた硝酸ソーダ-硝酸カリの溶融塩浴によって行なった。反応管は内径 20 mm のガラス管で、中心に熱電対挿入のため外径 4 mm の肉薄ガラス管を通した。

2.4 分析法

エチレンおよび炭酸ガスはオルザット式装置で、酸化エチレンは既報³⁾の方法により定量した。測定誤差は変動係数で 1% 程度である。酸化エチレン、炭酸ガス、未反応エチレンの分析値より酸化エチレンおよび炭酸ガスへの転換率を求め、酸化エチレンへの転換率と全転換率の比を選択率とした。

2.5 Box-Wilson 法による最適条件の決定

最適条件決定の新しい統計的方法である Box-Wilson 法^{4)~6)}によると、問題としている特性が k 個の制御因子の影響を受ける場合その水準をそれぞれ x_1, x_2, \dots, x_k にて表わすと、特性値の期待値 η は x_1, x_2, \dots, x_k の関数として表わされる。

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (3)$$

いま x_1, x_2, \dots, x_k の値をある組合せにとった場合の実測値を y , 誤差を ϵ ととすると

$$y = \eta + \epsilon \quad (4)$$

で表わされる故、問題は η が最大になるような k 個の因子の組合せを求めることであり、(3) 式の函数 f の形は未知であるが、因子の水準 x_1, x_2, \dots, x_k についてのあまり広くない範囲を考えれば、 η は多項式をもって表わすことができる。 $k=2$ の場合には

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + (3 \text{ 次以上の項}) \quad (5)$$

と表わされる。まず第一次計画として一次係数を求めて最も急な傾斜に向って進み頂上附近に達したならば、第二次計画として二次係数を推定し、(5) 式の β をその推定値 b で置換した式に座標の変換を施し、次式の形とする。

$$Y - Y_0 = B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 \quad (2)$$

ここで X_1, X_2 は x_1, x_2 の直交変換座標、 Y は η に対する推定値、 Y_0 は停留点における Y の値を表わす。このような形に変形されれば、 B_{11}, B_{22} の符号を調べることによって応答曲面の形を察知することができる。Box らは 2 次応答曲面をあてはめるための有効な新しい実計計画を提案した。

さて本報告では因子として time factor W/F と浴温度 $t^\circ\text{C}$ との 2 因子をとり、他の条件は一定にし、又過去の実験結果から最適傍領域がある程度わかっているので、最大傾斜上昇法は行なわず直ちに最適傍領域の調査を行なった。

新触媒は使用初期に数十時間におよぶ不定常状態が続いた後、反応条件に対応する定常状態に達する。又、反応条件の変化に対しては 2, 3 時間後に新条件に対応する定常状態に到達する⁹⁾。よって定常状態に到達した後、実験範囲を time factor $0.500 \sim 2.500 \text{ g-catalyst} \cdot \text{hr} \cdot \ell^{-1}$ 、浴温度 $240 \sim 290^\circ\text{C}$ とし、圧力 1 atm の条件で、表-1 のような中心複合回転可能計画⁹⁾⁻¹⁰⁾ による実験を行なった。各因子の水準は処理の都合上次のように変換した。

$$x_1 = \sqrt{2} \{(W/F) - 1.500\} \quad (7)$$

$$x_2 = \sqrt{2} (t - 265.0) / 25 \quad (8)$$

特性値としては

$y_{\text{Et}_2\text{O}}$; 酸化エチレンへの転換率 (%)

y_{CO_2} ; 炭酸ガスへの転換率 (%)

y_{Sel} ; 選択率 (%)

をとった。これらはいずれも各条件で 2 回の実験を行ないその平均値を採用した。又実験順序は乱数表によりランダムな順で行なった。

3. 結 果

各水準の組合せにおける実験結果を表-1 に示す。

表—1 実験配置と実験結果

W/F ($g \cdot hr \cdot \ell^{-1}$)	x_1	t ($^{\circ}C$)	x_2	$y_{Et.o}$ (%)	y_{CO_2} (%)	$y_{Sel.}$ (%)
0.793	-1	247.3	-1	30.6	17.2	64.0
2.207	1	247.3	-1	41.2	23.3	63.9
0.793	-1	282.7	1	41.1	28.4	59.1
2.207	1	282.7	1	43.2	35.0	55.3
0.500	-1.414	265.0	0	30.8	18.6	62.4
2.500	1.414	265.0	0	43.3	30.0	59.1
1.500	0	240.0	-1.414	31.0	16.4	65.5
1.500	0	290.0	1.414	43.4	34.4	55.9
1.500	0	265.0	0	42.8	28.5	60.0
1.500	0	265.0	0	42.8	26.2	62.1
1.500	0	265.0	0	41.0	27.0	60.3
1.500	0	265.0	0	42.6	27.0	61.2

それぞれの特性値は本実験範囲内では次のような2次式で表わされると仮定し、

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (9)$$

得られたデータを最小2乗法で上式にあてはめ、2次式で妥当であるか否かを分散分析により検定した。

3.1 酸化エチレンの応答曲面

酸化エチレンへの転換率の回帰式として次式を得た。

$$Y_{Et.o} = 42.30 + 3.79x_1 + 3.76x_2 - 2.15x_1^2 - 2.08x_2^2 - 2.12x_1x_2 \quad (10)$$

分散分析表を表-2に示す。

検定の結果あてはめの欠除に対する平均2乗は、誤差平均2乗に比べて有意でないから、2次曲面は適切であるように思われる。

式(10)の形からは応答曲面がどのような形状になっているかを知ることが困難なので、(6)式のような標準形とすると

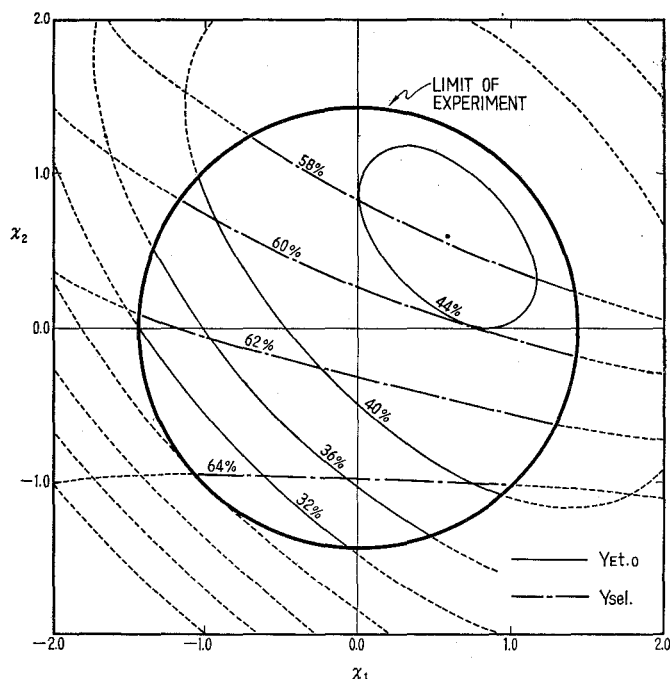
$$Y_{Et.o} - 44.55 = -3.18X_1^2 - 1.06X_2^2 \quad (11)$$

となる。よって X_1^2 、 X_2^2 の符号と絶対値の相対的大きさおよび停留点の位置から曲面の形が明らかとなる。すなわち、停留点は $Y_{Et.o}$ の最大値を与え、等高線図は X_2 軸に沿って細長い楕円となっていることがわかる。

以上の計算結果より、 $Y_{Et.o}$ の等高線図を描くと図-1のようになる。

表—2 分散分析表

	s. s.	d. f.	m. s.
1次項	228.01	2	
2次項	64.13	3	
あてはめの欠除	15.16	3	5.05
誤差	2.28	3	0.76
計	309.58	11	

図-1 $Y_{Et.o}$, $Y_{sel.}$ の等高線図

3.2 炭酸ガスおよび選択率の回帰式

前節と同様な計算を y_{CO_2} , $y_{sel.}$ について行ない、それぞれ次式を得た。

$$Y_{CO_2} = 27.18 + 3.60x_1 + 6.04x_2 - 1.16x_1^2 - 0.61x_2^2 + 0.12x_1x_2 \quad (12)$$

$$Y_{sel.} = 60.90 - 1.06x_1 - 3.39x_2 - 0.11x_1^2 - 0.14x_2^2 - 0.92x_1x_2 \quad (13)$$

分散分析表は省略するが、検定の結果はいずれも 2 次式で充分適合できることが確かめられた。(12), (13) 式の残差分散の推定値はそれぞれ $\hat{\sigma}_{CO_2}^2 = 1.38$, $\hat{\sigma}_{sel.}^2 = 0.46$ である。図-1 に $Y_{sel.}$ の等高線も併記した。

4. 反応条件の検討

4.1 酸化エチレンへの転換率を最大にする反応条件

本実験範囲内に $Y_{Et.o}$ の最大値を与える反応条件が存在することは図-1 より明らかである。その座標は $\partial Y_{Et.o} / \partial x_1 = 0$, $\partial Y_{Et.o} / \partial x_2 = 0$ を解いて $x_1 = 0.58$, $x_2 = 0.61$ 。この座標値は (7), (8) 式から $W/F = 1.91 \text{ g-catalyst} \cdot \text{hr} \cdot \ell^{-1}$, $t = 275.8^\circ\text{C}$ に対応する。又 $Y_{Et.o}$ の最大値の推定値として $Y_{Et.o} = 44.5\%$ が得られる。なおこのときの炭酸ガスへの転換率は (12) 式より $Y_{CO_2} = 32.4\%$ であり、又選択率は (13) 式より $Y_{sel.} = 57.8\%$ であることも推定できる。

4.2 選択率を指定し酸化エチレンへの転換率を最大にする反応条件

いま選択率 60.0% が要求され、このような制限下で酸化エチレンへの転換率を最大にする反応条件を知りたいものとする。まず (13) 式から $Y_{\text{sel.}}=60.0(\%)$ なる等高線を求め (図-1 に記入した) この線上で $Y_{\text{Et.o}}$ が最大となる点を試行法によって求めると $x_1=0.74$, $x_2=0.02$ (すなわち $W/F=2.02$, $t=265.4$) で $Y_{\text{Et.o}}=44.0\%$ を得る。このようにして $Y_{\text{sel.}}=58.0, 60.0, 62.0, 64.0\%$ を指定しそれぞれの $Y_{\text{Et.o}}$ の最大値を求めた結果を図示すると 図-2 のようである。そのときの反応条件 x_1, x_2 も併記した (実験範囲外での推定値を使用する際は当然追加実験が必要であろう)。

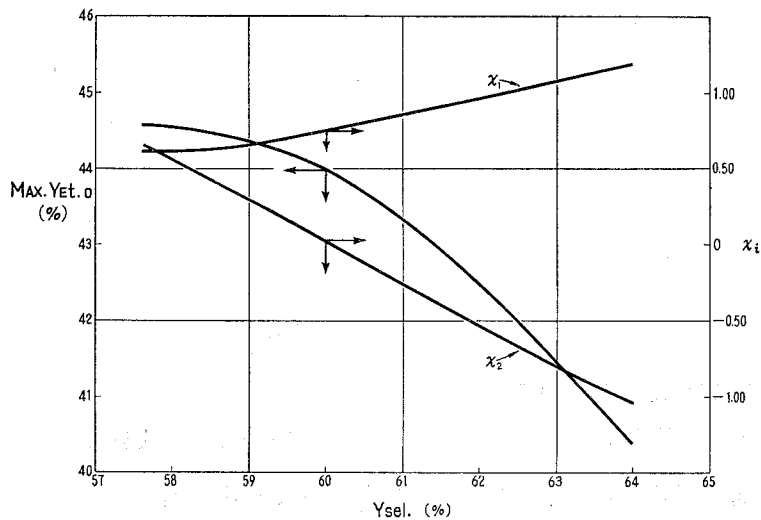


図-2 $Y_{\text{sel.}}$ と $Y_{\text{Ax.}}, Y_{\text{Et.o}}$ の関係

4.3 空時得率の回帰式

表-1の実験結果より各条件における酸化エチレンの空時得率を計算し、その回帰式を求めると

$$Y_{\text{S.T.Y.}} = 28.18 - 14.32x_1 + 3.22x_2 + 5.64x_1^2 - 1.68x_2^2 - 3.10x_1x_2 \quad (14)$$

但し $Y_{\text{S.T.Y.}}$; 酸化エチレンの空時得率 ($\% \cdot \ell \cdot g \cdot \text{catalyst}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$) の推定値
 検定の結果は2次式での適合は無理で更に高次の項が必要であるが、一応推定には役立つであろう。(14)の解析を行なった結果、本実験範囲内に空時得率の最大値を与える x_1, x_2 は存在したいことがわかった。したがって更に空時得率の増加を望むならば、(14)に基づき峰つたい解析法¹¹⁾、あるいは最大傾斜上昇法によって実験を行なうことが必要となる。なお、この際ある限度以上に温度を上昇させる事は触媒を失活させるおそれがあるから注意⁷⁾が必要である。

4.4 反応熱の計算式

エチレンの接触酸化反応が (1), (2) 式から成るものとする、両式を用いて各反応条件に

おける反応熱の計算式が導かれる。いま計算の基礎として1時間当りの原料エチレン1モルを考えると、 $Y_{Et.o}$ 、 Y_{CO_2} はモルパーセントで表わされているので、転換率を与える式 (10), (12) にそれぞれの反応熱の1/100 を乗じて、両式を加算することにより、本実験範囲での反応熱を与える式として次式を得る。

$$Y_H = 98.5 + 12.5x_1 + 20.2x_2 - 4.3x_1^2 - 2.5x_2^2 - 0.2x_1x_2 \quad (15)$$

但し Y_H ; 原料エチレン1モル当りの反応熱の推定値 (Kcal-hr⁻¹)

5. 結 言

エチレンの接触部分酸化につき Box-Wilson 法を応用して反応条件の検討を行ない、この方法が反応条件の決定に非常に有効な方法であることを明らかにした。すなわち、従来の試行法に比べ僅かな実験回数で、生成物曲面の形状に関する情報が得られ、実験範囲内での任意の反応条件における転換率、選択率を予想できるのみならず、希望する選択率、転換率あるいは空時得率を得るために採用すべき反応条件の決定も可能である。さらに、操作条件が指定されると反応熱の予想ができるから、反応熱除去の基礎資料が得られる。

終りに、統計的手法につき御懇切な御指導を賜った東京工業大学水野滋教授、名古屋工業大学草場郁郎教授に感謝の意を表す。(昭和36年10月2日 日本化学会北海道支部北見大会講演)

文 献

- 1) 加納・金塚：日本特許，昭35-16426.
- 2) 加納・金塚：室工大研報，1, 697 (1954).
- 3) 加納・金塚：工業化学雑誌，61, 1157 (1958).
- 4) Box, G. E. P. and Wilson, K. B.: J. R. Stat. Soc., B, 13, 1 (1951).
- 5) Davies, O. L. (Editor): The Design and Analysis of Industrial Experiments, p. 495 (Oliver and Boyd, 1956).
- 6) 島田：品質管理，7, 219 (1956), 7, 293 (1956).
- 7) 加納・金塚：室工大研報，2, 241 (1956).
- 8) Box, G. E. P. and Hunter, J. S.: Ann. Math. Stat., 28, 195 (1957).
- 9) Cochran, W. G. and Cox, G. M.: Experimental Design, p. 346 (JohnWiley & Sons, Inc., 1957).
- 10) Hunter, J. S.: Industrial Quality Control, 15, No. 8, 6 (1959).
- 11) Hoerl, A. E.: Chem. Eng. Progr. 55, No. 11, 69 (1959).