



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



エチレンの酸化反応の平衡論的考察

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 加納, 久雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3124

エチレンの酸化反応の平衡論的考察

加 納 久 雄

Thermodynamics of Vapor-phase Oxidation of Ethylene

Hisao Kano

Abstract

Besides the formation of ethylene oxide, various side reactions are involved in the vapor-phase oxidation of ethylene, among which the following two are important—the direct oxidation of ethylene to carbon dioxide and water, and the deep oxidation of ethylene oxide to form carbon dioxide and water. It is necessary to find conditions more favorable for partial oxidation than the above-mentioned undesirable side reactions. Thermodynamic calculation has shown that each of these reactions proceeds almost to completeness below 600 °K and 1000 atm when equilibrium is established. Therefore, the vital point is to find the catalyst of high selectivity so that the direct oxidation method may prove to be an industrial success.

1. 緒 言

本論文においてエチレンの気相酸化反応工程に含まれる諸種の反応の平衡論的検討を行う。目的とするのはエチレンの部分酸化によるエチレンオキシドの生成反応



であるが、これと並行的及び逐次的にそれぞれ下記副反応がおこる。エチレンオキシドの直



接合成工業を成功に導くためにはその生成を他の副反応よりも有利ならしめる反応条件を選定することにあるから、広範囲な反応条件にわたり理論反応率に対する検討を行い、収率向上のための主要点がどこに存するかを明らかにすることが必要である。

2. $\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$ の平衡

2-1. 平衡定数

定圧分子熱を

$$C_p = a + \beta T + \gamma T^2$$

の形式で表わすと標準反応熱及び標準自由エネルギー変化量はそれぞれ

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta a T + 1/2 \Delta \beta T^2 + 1/3 \Delta \gamma T^3 \quad (4)$$

$$\Delta F_T^\circ = \Delta H_0^\circ - \Delta a T \ln T - 1/2 \Delta \beta T^2 - 1/6 \Delta \gamma T^3 + IT \quad (5)$$

となる。ただし I は定数である。

25°C の標準生成熱 ΔH_f° 、標準生成自由エネルギー ΔF_f° および a 、 β 、 γ の値を第 1 表に示す (本表には第 3 節以下の計算に必要な物質に関する数値をも挙げておいた)。

第 1 表 ΔH_f° 、 ΔF_f° 及び C_p

	ΔH_f° (298.2 °K) ¹⁾ kcal mol ⁻¹	ΔF_f° (298.2 °K) ¹⁾ kcal mol ⁻¹	a cal °K ⁻¹ mol ⁻¹	$\beta \times 10^3$ cal °K ⁻² mol ⁻¹	$\gamma \times 10^5$ cal °K ⁻³ mol ⁻¹
C ₂ H ₄	12.496	16.282	2.706	29.16	-9.059 ²⁾
O ₂	0	0	6.148	3.102	-0.923 ³⁾
C ₂ H ₄ O	-16.1	-6.94	0.626	38.88	-8.395 ⁴⁾
CO ₂	-94.052	-94.260	6.369	10.100	-3.405 ²⁾
H ₂ O	-57.7979	-54.6351	7.219	2.374	0.267 ²⁾
CH ₃ CHO	-39.72	-31.46	7.422	29.029	-8.742 ⁵⁾

先ず第 1 表の ΔH_f° の値を用いて 25°C の標準反応熱を求めると

$$\Delta H_{298.2}^\circ = -28596 \text{ cal}$$

又 $\Delta a = -5.144 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta \beta = 8.169 \times 10^{-3} \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta \gamma = 1.126 \times 10^{-6} \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ となるから (4) より

$$\Delta H_0^\circ = -27435 \text{ cal}$$

次に ΔF_f° の値から

$$\Delta F_{298.2}^\circ = -23222 \text{ cal}$$

以上の諸数値を (5) に代入して I を定めると

$$I = -13.95$$

したがって (5) は次のようになる。

$$\Delta F_T^\circ = -27435 + 11.847 T \log T - 4.085 \times 10^{-3} T^2 - 0.188 \times 10^{-6} T^3 - 13.95 T \quad (6)$$

故に反応の平衡定数を K_1 とすると

$$\log K_1 = -\frac{\Delta F_T^\circ}{2.303 RT}$$

$$= \frac{5996.28}{T} - 2.589 \log T + 0.8927 \times 10^{-3} T + 0.0411 \times 10^{-3} T^2 + 3.05 \quad (7)$$

種々の T に対する $\log K_I$ の値を第 2 表に示す。

第 2 表 種々の T に対する $\log K_I$

$T, ^\circ\text{K}$	298.2	350	400	450	500	600
$\log K_I$	17.02	13.91	11.67	9.92	8.51	6.40

2-2. 反応率におよぼす圧力の影響

今 n_1, ν_1 : 平衡混合物中の C_2H_4 のそれぞれモル数及びフュガシティー係数

n_2, ν_2 : 同じく O_2 のモル数及びフュガシティー係数

n_3, ν_3 : 同じく $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ のモル数及びフュガシティー係数

n_4 : 不活性ガスのモル数

π : 反応系の全圧

とし、 $\nu_3/\nu_1\nu_2^{1/2} = K_{\nu_1}$ とおけば、

$$\left[\frac{n_3}{n_1 n_2^{1/2}} \right] K_{\nu_1} \left[\frac{\pi}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4} \right]^{-1/2} = K_I \quad (8)$$

C_2H_4 4.5%, 空気 95.5% の原料ガスを用いた場合その 100 モルをとれば, C_2H_4 4.5 モル, O_2 20.06 モル, N_2 75.44 モルを含むことになるから C_2H_4 から $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ への転換率を x とすれば平衡混合物の組成は下記のようになる。

$$n_1 = 4.5 - 4.5x \text{ モル}$$

$$n_2 = 20.06 - 2.25x \text{ モル}$$

$$n_3 = 4.5x \text{ モル}$$

$$n_4 = 75.44 \text{ モル}$$

(8) に代入して

$$\frac{x}{(1-x)(20.06-2.25x)^{1/2}(100-2.25x)^{1/2}} = \frac{K_I}{K_{\nu_1}} \pi^{1/2} \quad (9)$$

各気体の臨界定数は次の通りである。

	T_c	P_c
$\text{C}_2\text{H}_4^{(6)}$	282.9°K	50.9 atm
$\text{O}_2^{(6)}$	154.4	49.7
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^{(7)}$	468.4	71

実用温度として 500°K を選び種々の圧力に於ける ν の値を求め第 3 表の結果を得た。これか

第3表 500°K 及び種々の圧力におけるフュガンティー係数

π , atm	ν			
	100	200	500	1000
C ₂ H ₄	0.92	0.87	0.87	1.14
O ₂	1.02	1.10	1.24	1.50
C ₂ H ₄ O	0.62	0.41	0.27	0.27

ら K_{ν_1} が得られるから、したがって $\frac{K_I}{K_{\nu_1}} \pi^{1/2}$ を算出すると第4表の結果を得る。(9)の左辺は $x (\leq 1)$ が大きいほど大である。右辺は第4表に示したように π の大なるほど大となる。したがって圧力を大にした方がエチレンオキサイドへの平衡転換率が高い。しかし π が常圧附近の場合でさへ(9)の右辺はきわめて大であるから、事実上エチレンオキサイドの平衡収率は著く大となる。

第4表 500°K 及び種々の圧力における K_{ν_1} 及び $\frac{K_I}{K_{\nu_1}} \pi^{1/2}$

π , atm	K_{ν_1}	$\frac{K_I}{K_{\nu_1}} \pi^{1/2}$
100	0.67	4.84×10^9
200	0.45	10.20×10^9
500	0.28	16.10×10^9
1000	0.19	53.92×10^9

3. C₂H₄ + 3O₂ = 2CO₂ + 2H₂O(g) の平衡

3-1. 平衡定数

第1表のデータを用いてこの反応の25°Cの標準反応熱を求めると

$$\Delta H_{298.2}^{\circ} = -316100 \text{ cal}$$

又 $\Delta a = 6.026 \text{ cal}^{\circ}\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta \beta = -13.518 \times 10^{-3} \text{ cal}^{\circ}\text{K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta \gamma = 5.552 \times 10^{-6} \text{ cal}^{\circ}\text{K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ となるから(4)により

$$\Delta H_0^{\circ} = -317441 \text{ cal}$$

次に ΔF_f° の値から $\Delta F_{298.2}^{\circ}$ を求め

$$\Delta F_{298.2}^{\circ} = -314072 \text{ cal}$$

以上の数値を(5)に代入して I を求め

$$I = -43.46$$

したがって

$$\Delta F_T^c = -317441 - 13.878 T \log T + 6.759 \times 10^{-3} T^2 + 1.851 \times 10^{-6} T^3 + 43.46 T \quad (10)$$

$$\log K_{II} = \frac{69370.84}{T} + 3.033 \log T - 1.477 \times 10^{-3} T - 0.405 \times 10^{-6} T^2 - 9.50 \quad (11)$$

(11)によつて種々の T に対する $\log K_{II}$ を求め第5表の結果を得た。

第5表 種々の T に対する $\log K_{II}$

$T, ^\circ\text{K}$	298.2	400	500	600
$\log K_{II}$	230.19	171.17	136.59	113.51

3-2. 反応率におよぼす圧力の影響

今 n_1, ν_1 : 平衡混合物中の C_2H_4 のそれぞれモル数及びフュガシティー係数

n_2, ν_2 : 同じく O_2 のモル数及びフュガシティー係数

n_3, ν_3 : 同じく CO_2 のモル数及びフュガシティー係数

n_4, ν_4 : 同じく H_2O のモル数及びフュガシティー係数

n_5 : 不活性ガスのモル数

π : 反応系の全圧

とし、 $\nu_3^2 \nu_4^2 / \nu_1 \nu_2^2 = K_{\nu II}$ とおけば、

$$\left[\frac{n_3^2 n_4^2}{n_1 n_2^2} \right] K_{\nu II} \left[\frac{\pi}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right]^0 = K_{II} \quad (12)$$

2-2 の場合と同じ組成の原料ガス 100 モルをとり、 C_2H_4 から CO_2 への転換率を x とすれば平衡混合物の組成は、

$$n_1 = 4.5 - 4.5x \text{ モル}$$

$$n_2 = 20.06 - 13.5x \text{ モル}$$

$$n_3 = 9x \text{ モル}$$

$$n_4 = 9x \text{ モル}$$

$$n_5 = 75.44 \text{ モル}$$

となるから (12) に代入し、

$$\frac{(9x)^2 (9x)^2}{(4.5 - 4.5x)(20.06 - 13.5x)^2} K_{\nu II} = K_{II}$$

故に

$$\frac{1458 x^4}{(1-x)(20.06 - 13.5x)^2} = \frac{K_{II}}{K_{\nu II}} \quad (13)$$

CO_2 及び H_2O の臨界定数は下記の通りである。

	T_c	P_c
CO ₂ ⁶⁾	304.1 °K	72.9 atm
H ₂ O ⁶⁾	647.3	218.2

2-2 と同様に実用温度として 500 °K を選び、種々の π に対する ν の値を求め第 6 表の結果を得た。第 3 表及び第 6 表の値を用いて $K_{\nu II}$ を求め、ついで $K_{II}/K_{\nu II}$ を算出すると第 7 表の結果が得られる。

第 6 表 500 °K 及び種々の圧力におけるフュガシティー係数

π atm	ν			
	100	200	500	1000
CO ₂	0.93	0.87	0.79	0.90
H ₂ O	0.67	0.44	0.19	0.11

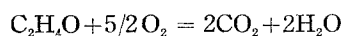
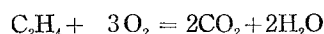
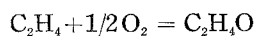
(13) の左辺は $x (\leq 1)$ が大なる程大となる。又右辺の値は第 7 表の結果から π が大なる程大である。したがって加圧によつてエチレンの完全酸化反応を抑制することは不可能である。かつ常圧以下の圧力においても殆んど定量的に反応が完結する。

第 7 表 500 °K 及び種々の圧力における $K_{\nu II}$ 及び $\frac{K_{II}}{K_{\nu II}}$

π , atm	$K_{\nu II}$	$\frac{K_{II}}{K_{\nu II}}$
100	0.40	9.73×10^{136}
200	0.127	30.63×10^{136}
500	0.0136	286.03×10^{136}
1000	0.00255	1525.49×10^{136}

4. C₂H₄O + 5/2 O₂ = 2CO₂ + 2H₂O (g) の平衡

4-1. 平衡定数



上の 3 反応の ΔF° 及び K をそれぞれ ΔF_I° , ΔF_{II}° , ΔF_{III}° 及び K_I , K_{II} , K_{III} とすると、

$$-\Delta F_{III}^\circ = -\Delta F_{II}^\circ + \Delta F_I^\circ$$

したがつて

$$\log K_{III} = \log K_{II} - \log K_I$$

種々の温度における $\log K_{III}$ の値を求めると第 8 表の結果が得られる。

第 8 表 種々の T に対する $\log K_{III}$

$T, ^\circ K$	298.2	400	500	600
$\log K_{III}$	213.17	159.50	128.08	107.11

4-2. 反応率に及ぼす圧力の影響

n_1, ν_1 : 平衡混合物中の C_2H_4O のそれぞれモル数及びフュガシティー係数

n_2, ν_2 : 同じく O_2 のモル数及びフュガシティー係数

n_3, ν_3 : 同じく CO_2 のモル数及びフュガシティー係数

n_4, ν_4 : 同じく H_2O のモル数及びフュガシティー係数

n_5 : 不活性ガスのモル数

π : 反応系の全圧

とすれば

$$\left[\frac{n_3^2 \cdot n_4^2}{n_1 \cdot n_2^{5/2}} \right] K_{\nu_{III}} \left[\frac{\pi}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right]^{1/2} = K_{III} \quad (14)$$

ここに

$$K_{\nu_{III}} = \nu_3^2 \cdot \nu_4^2 / \nu_1 \cdot \nu_2^{5/2}$$

100 モルの原料ガスをとり、 C_2H_4O 4.5 モル、 O_2 20.06 モル、 N_2 75.44 モルから成るとし、反応率を x とすれば平衡混合物の組成は

$$n_1 = 4.5 - 4.5x \text{ モル}$$

$$n_2 = 20.06 - 11.25x \text{ モル}$$

$$n_3 = 9x \text{ モル}$$

$$n_4 = 9x \text{ モル}$$

となるから (14) に代入し

$$\frac{(9x)^2 (9x)^2}{(4.5 - 4.5x)(20.06 - 11.25x)^{5/2}} K_{\nu_{III}} \left[\frac{\pi}{100 + 2.25x} \right]^{1/2} = K_{III}$$

したがって

$$\frac{1458x^3 (100 + 2.25x)^{1/2}}{(1-x)(20.06 - 11.25x)^{5/2} (100/x + 2.25)} = \frac{K_{III}}{K_{\nu_{III}}} \frac{1}{\pi^{1/2}} \quad (15)$$

(15) によれば x が大なる程左辺の値が大きい。2-2 及び 3-2 の場合と同様 $T=500^\circ K$ を選んで種々の π における $K_{\nu_{III}}$ 及び $K_{III}/K_{\nu_{III}} \pi^{1/2}$ の値を求めると第 9 表の結果が得られる。

故にこの反応においても圧力の増加が C_2H_4O の燃焼を有利ならしめることとなる。しかし低圧の場合でも (15) の右辺は極めて大きい値となるから、平衡時には C_2H_4O が殆んど完全に燃焼してしまうことを示している。

第9表 500°K 及び種々の圧力における $K_{\nu\text{III}}$ 及び $K_{\text{III}}/K_{\nu\text{III}}\pi^{1/2}$

π , atm	$K_{\nu\text{III}}$	$\frac{K_{\text{III}}}{K_{\nu\text{III}}} \frac{1}{\pi^{1/2}}$
100	0.596	0.201×10^{128}
200	0.282	0.301×10^{128}
500	0.0487	1.102×10^{128}
1000	0.0132	2.878×10^{128}

5. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO}$ の平衡

Twigg⁹⁾ によればエチレンの部分酸化反応によつて生成したエチレンオキサイドはアセトアルデヒドへ異性化をおこし、かつアルデヒドは容易に燃焼する性質があるから、この異性化反応を抑制できる条件が存在するならばエチレンオキサイドの無益な損失を防ぐことができる筈である。

5-1. 平衡定数

第1表の ΔH_f° の値を用いて 25°C の標準反応熱を求めると、

$$\Delta H_{298.2}^\circ = -23620 \text{ cal}$$

又 $\Delta a = 6.796 \text{ cal}^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta \beta = -9.851 \times 10^{-3} \text{ cal}^\circ\text{K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta \gamma = -0.347 \times 10^{-6} \text{ cal}^\circ\text{K}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ となるから (4) により

$$\Delta H_0^\circ = -25206 \text{ cal}$$

次に ΔF_f° の値から

$$\Delta F_{298.2}^\circ = -24520 \text{ cal}$$

以上の数値を (5) に代入して I を求めると

$$I = 39.56$$

したがつて (5) は

$$\Delta F_f^\circ = -25206 - 15.651 T \log T + 4.926 \times 10^{-3} T^2 + 0.058 \times 10^{-6} T^3 + 39.56 T \quad (16)$$

故に平衡定数を K_{IV} とすると

$$\log K_{\text{IV}} = 5508.3/T + 3.42 \log T - 1.0765 \times 10^{-3} T - 0.0127 \times 10^{-6} T^2 - 8.65 \quad (17)$$

種々の T に対する $\log K_{\text{IV}}$ の値を求め第10表の結果を得た。

第10表 種々の T に対する $\log K_{\nu\text{IV}}$

T , °K	298.2	400	500	600
$\log K_{\text{IV}}$	16.84	13.59	11.06	9.38

5-2. 反応率に及ぼす圧力の影響

n_1, ν_1 : 平衡混合物中の C_2H_4O のそれぞれモル数及びフュガシティー係数

n_2, ν_2 : 同じく CH_3CHO のモル数及びフュガシティー係数

n_3 : 不活性ガスのモル数

π : 全 圧

とし $\nu_2/\nu_1 = K_{\nu IV}$ とおけば,

$$\frac{n_2}{n_1} K_{\nu IV} \left[\frac{\pi}{n_1 + n_2 + n_3} \right]^0 = K_{IV} \quad (18)$$

初めの C_2H_4O のモル数を 1 モルとし, CH_3CHO への転換率を x とすれば

$$n_1 = 1 - x \text{ モル}$$

$$n_2 = x \text{ モル}$$

となり, これを (18) に代入し,

$$\frac{x}{1-x} = \frac{K_{IV}}{K_{\nu IV}} \quad (19)$$

CH_3CHO の臨界定数⁹⁾ は

$$T_c = 454.7^\circ K, P_c = 63.2 \text{ atm}$$

500°K 及び種々の π に対する ν の値を求め第 11 表の結果を得た。

第 3 表及び第 11 表の値を用いて $K_{\nu IV}$ を求め, ついで $K_{IV}/K_{\nu IV}$ を算出すると第 12 表の結果が得られる。即ち $K_{IV}/K_{\nu IV}$ は π が大なる程小となるから (19) によつて π の大なる程 $x (\leq 1)$ は小となり C_2H_4O の異性化が起りにくいことが言へるが, $\pi = 1000 \text{ atm}$ の場合でも $x/1-x$ は

第 11 表 500°K 及び種々の圧力における CH_3CHO のフュガシティー係数

$\pi, \text{ atm}$	100	200	500	1000
ν	0.60	0.43	0.31	0.46

第 12 表 500°K 及び種々の圧力における $K_{\nu IV}$ 及び $K_{IV}/K_{\nu IV}$

$\pi, \text{ atm}$	$K_{\nu IV}$	$\frac{K_{IV}}{K_{\nu IV}}$
100	0.97	1.19×10^{11}
200	1.05	1.09×10^{11}
500	1.11	1.04×10^{11}
1000	1.70	0.68×10^{11}

10^{10} 程度の値となる故 $\alpha \div 1$ となり平衡状態では殆ど定量的に異性化が完結することになる。他方異性化によつて一旦 CH_3CHO が生成すれば O_2 の存在においてその燃焼反応が極めて速かにおこることが認められており⁸⁾、著者も同様の機構の想定のもとに自身の実験結果を解析して満足すべき結果を得た¹⁰⁾。4-1 及び 5-1 で得た結果を用い 500°K における CH_3CHO の燃焼に対する平衡定数として $\log K=117.02$ という大きい値が得られるから、この反応も定量的に完結する。また加圧によつてほとんど影響を受けることがない。

6. 結 論

以上の結果から $300\sim 600^\circ\text{K}$ の実用温度ではエチレンの部分酸化によるエチレンオキシドの生成、エチレンオキシドのアセトアルデヒドへの異性化を経る燃焼及びエチレンの直接完全酸化反応はいずれも大きい平衡定数を有し、又加圧の影響について検討した結果、圧力の増加によつて上記諸反応の平衡の位置を殆ど移動させ得ないことが明かとなつた。したがつて平衡論上目的とする部分酸化反応を有利に行わせる条件は存在しない。故に適当な触媒を使用することによつてエチレンオキシドの生成速度を選択的に大ならしめ、副反応を抑制することが基本的要訣であることが結論される。

(昭和 34 年 4 月 30 日受理)

文 献

- 1) J. H. Perry: "Chem. Engrs' Handbook", 3rd ed. McGraw-Hill, N. Y., 1950, p. 236.
- 2) H. M. Spencer, G. N. Flannagan: J. A. C. S., **64**, 2511 (1942).
- 3) H. M. Spencer: J. A. C. S., **67**, 1859 (1945).
- 4) C. J. Waters, J. M. Smith: Chem. Eng. Progr. **48**, 337 (1952).
- 5) H. M. Spencer: Ind. Eng. Chem., **40**, 2152 (1948).
- 6) J. H. Perry: "Chem. Engrs' Handbook", 3rd ed. McGraw-Hill, N. Y., 1950, p. 204.
- 7) L. G. Hess, V. V. Tilton: Ind. Eng. Chem., **42**, 1251 (1950).
- 8) G. H. Twigg: Proc. Roy. Soc. (London), A **188**, 92 (1946).
- 9) R. E. Kirk, D. F. Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience Inc., N. Y., Vol. 1, p. 34.
- 10) 加納, 金塚: 工化, **61**, 1157 (1958).