

氏 名	乾 いぬい	智 とも	行 ゆき
学 位 の 種 類	工	学	博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 426 号		
学位授与の日付	昭 和 46 年 5 月 24 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当		
学 位 論 文 題 目	オレフィン炭化水素の気相接触酸化に関する触媒反応工学的研究		
論文調査委員	(主 査) 教 授 新 宮 春 男 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 永 田 進 治		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はオレフィン炭化水素の気相接触酸化とくにエチレンおよびプロピレンのいわゆる直接酸化法によるエチレンオキシドおよびプロペンオキシドの製造に関する触媒反応を中心として、石油化学合成における技術革新の中核をなす固定床流通系触媒反応工学の基本問題を実験的に究明したところを述べたもので、序章と終章をふくみ12章よりなっている。

序章は序論として本研究の動機を述べ、戦後日本における石油化学工業の発足と期を同じくして着手された本研究が、石油化学に要求される工業触媒の開発技術の立遅れを克服することを目的として、まず、触媒工学そのものの体系的な把握による再定義から出発し、触媒製造工学および反応工学とこれに対応する触媒構造論および触媒反応論との工学的ならびに理学的基礎の総合に立脚する方法論にもとづいて系統的に首尾一貫して実施されたことを明らかにし、本研究による触媒開発の経過がこの方法論の正当性を実証したことを述べている。

第1章は緒論であって、まず、本論文の主題とする触媒反応工学の目標が触媒反応を支配する諸原理を明かにするとともにこれにもとづいて工学的制御の手段を確立し、最終的に触媒性能を発揮させるために最適の反応装置および操作条件を設定するにあるとして、この目標の実現にむかって反応工学の進歩がどの程度になされているかを歴史的に考察している。その結果、最近年まで電算機の発達とともに反応工学専門分野において集中的に追究されてきた *a priori design*, すなわち、触媒反応装置の動特性を表わす偏微分方程式を解いて限界条件を求める演繹設計の方法に集約される研究方向では、基本的に触媒表面固有の反応機構にもとづく速度項を組入れることが困難であるため、Damköhler (1936) による均一速度論の速度項を用いた次元解析法の取扱いの時点から反応工学的にはさほど進歩していないことを結論し、同時にこの演繹設計の方法は *a posteriori design*, すなわち経験的な帰納設計の方法との調和融合の方向においてのみ発展の道のあるべきことを指摘した。一方、後者の帰納設計の経験的手段の方向においても、反応モデル選択法あるいは触媒有効係数の理論など数多くの研究にもかかわらず、いずれも同じく表面反

応機構の実体が無視されているため触媒反応工学の目標に適合せず未だ学問体系もしくは工学的方法論としての基本原則が成立していないことを考証している。

かくして、本研究は、この触媒反応工学の歴史上の盲点となっている基本問題、すなわち、触媒表面過程の反応機構ならびに反応工学特性そのものを、触媒構造論ならびに触媒製造工学との関連において、実験的に追究し、触媒工学本来の立場において系統的に実施したものであることを述べ、また、その結果として、還元金属触媒によるオレフィン酸化の触媒反応工学的研究において、工学的基础としては固定床流通系の成型固体触媒について表面反応過程をふくむ物質ならびに熱の移動に関する分子的輸送現象を中心として取扱うマイクロ速度論 (micro kinetics), また、理学的基礎としては触媒表面に固有の吸脱着過程と表面接触反応過程とを包含する不均一速度論 (heterogen kinetics) をそれぞれ実験の根拠に立って新しく定義の上導入するにいたったこと、およびこの両者の基礎の上に接触酸化における工業触媒ならびに反応装置における実際の反応機構を解明するとともに反応工学的制御の実績を確立し、固定床流通系触媒反応に関する *a posteriori design* の基本原理を明かにしたことを述べている。すなわち、本研究を合目的に実施するにあたっては、まず、実際の反応結果について触媒性能を支配するマクロおよびマイクロ速度因子を識別ならびに制御することが必要であり、このための基本前提として、固体触媒の作動状態あるいは表面構造に関して

- (1) 定常反応状態 (Stationary Reacting Condition) の安定性
- (2) 触媒機能純度 (Purity of Catalytic Function) の均一性
- (3) 触媒表面反応条件 (Catalytic Surface Condition) の定義

の三つの要件をそれぞれ実験的に明確にしておくことが不可欠であったことを述べ、従来の研究に見られる各種の矛盾撞着がこれらの基本要件のいずれかを欠いたためであることを論証している。

さらに、本研究における触媒反応工学の基本的な立場を明かにする意味において積分反応器による実験結果の解析の意義を強調し、在来の流通系触媒反応研究においてあいまいな定義のまましばしば用いられている微分反応器の分類は観念論的な誤りであり、現実には、固体触媒の本質的な定義を「反応する装置」(Reacting Apparatus) とするところに一致して、個々の触媒粒子に帰せられる最小単位反応器またはマイクロ積分反応器としてのみ反応工学的意義を有するものであることを結論している。

第2章は本研究に用いた還元金属触媒の調製法と性能とについて述べたものである。とくに本研究における触媒製造工学の研究はマイクロ積分反応器としての成型触媒の骨格となる触媒担体の製造研究から基本的に行われ、その結果オレフィン酸化用銀触媒について9系統に分類される高性能の各種の触媒を再現性よく製造したことを記述している。

第3章は緒論に論じた本研究の基本前提をなす触媒反応工学的要件の第1である定常反応状態を実験的に実現し制御するための手段について述べたもので、とくに固定床流通系管型反応器による触媒反応の作動条件の制御と検知手段との対応を詳細に検討している。その結果、実測の系における伝熱特性から、管壁および充填層の径方向の伝熱抵抗が支配的で、触媒のマクロ表面温度と流体温度との差は問題とならないことを示し、また、触媒反応の動特性に関する非定常反応経過の測定解析について、触媒層温度分布の測定法およびガスクロマトグラフによる反応ガスの短周期迅速定量分析法を開発したことを記述している。

第4章は本研究におけるいま一つの基本要件である触媒表面反応条件の定義について述べたものである。とくに、固体触媒を用いる接触酸化反応全般に共通の問題として、酸素と炭化水素との分圧ならびにその比率による定常反応速度についての反応次数の可変性の検討にもとずき、酸素についての反応次数(0.5 または 1.0) を基準として、定常反応状態において酸素が解離吸着平衡にあるとき、すなわち、吸着酸素が Arrhenius 中間体と見なされるとき酸化性接触条件、酸素の吸着が律速となり吸着酸素が Vant Hoff 中間体と見なされるときを還元性接触条件と定義し、作動状態にある酸化触媒の表面接触反応状態を速度論的に明確に区分する触媒反応機構にとって重要な基準を見出し、さらに、この両接触条件の区分を識別することが触媒性能の開発研究に対して基本的に重要な意義を有することを述べている。

第5章は触媒機能純度の実験的な判定ならびにその触媒反応器内での均一性の確認について述べたもので、固定床流通系管型積分反応器においてマクロ速度因子についての均一化制御がなされる条件の下に反応数値の空時表現(空時収量または空時変化量)の逆数(STY^{-1} または STC^{-1})と接触時間(あるいは空間速度の逆数 SV^{-1})との間に直線関係が変化率の高い条件範囲まで成立することを各種の触媒反応例について見出し、この逆数直線関係によって逆に反応系を支配するマクロおよびミクロ速度因子が反応結果によって識別されること、およびこの直線関係の接触時間 0 への外挿により触媒機能純度の確認と同時にこの反応条件にて触媒の発揮する固有活性(Specific Activity)を明確な化学反応速度表示として定義できることを明らかにし、さらに逆数直線関係の反応工学的意義を考察している。

第6章は固定床流通系気固接触反応における律速段階を決定する反応工学因子を総括的に検討したものであって、とくに本研究に用いた銀触媒の実験条件においては触媒粒子内外の拡散抵抗の無視できることを実証し、吸着または表面反応過程に律速段階があることを示し、ことに反応生成物の脱着過程が一般に炭化水素の接触酸化において重要で脱着促進の手段が反応工学制御の主要な課題の一つであることを結論している。

第7章は、以上の各章にわたる基本的な触媒反応工学的要件の検討の上に立って、オレフィンの気相接触酸化に関する銀触媒表面上の定常反応状態における吸着と反応をふくむ速度特性について実験的に研究し、結果として気固接触反応論の本体をなす不均一速度論の内容をはじめて明かにするとともに本研究の主題とする触媒反応工学的研究に対する理学的基礎としての触媒反応機構論に関する知見をまとめたもので、緒論とそれぞれ独立した6節の論文からなっている。本章において総括的に結論されたところはつぎのようである。

まず、反応機構の基本として反応はすべて吸着を前提として触媒表面の不均一系反応相でのみ進行することが、Rideal-Twigg 機構を否定するいくつかの事実とくにブチレン異性体の銀触媒による定常酸化にともなく二重結合移動の異性化速度の同時測定実験にもとずいて結論され、さらにオレフィント酸素は酸化反応にともない定常的に再生される還元銀表面(吸着座)に対して競合的に吸着してそれぞれ相互独立に吸着相を形成し、この吸着相において吸着オレフィンと吸着酸素の間の相互作用によって反応相への遷移がおこることにより表面酸化が進行するが、酸化燃焼に至る反応は不可逆、連鎖的であり、エポキシドの生成は可逆、非連鎖的であることが示された。また、この触媒表面の定常反応状態においては反応成分および生成物のすべてにラングミュア吸着式の成立することが実証され、この範囲内で表面吸着体を均一

速度論 (homogenkinetics) 的な不安定中間体として取りあつかうラングミュアーヒンシェルウッド型式の反応機構の均一速度論的近似が成立する。しかし、酸化燃焼の表面反応中間体は脱着することなく表面吸着相にあって吸着酸素と不可逆連鎖的に速かに反応し二酸化炭素と水となつてはじめて脱着して還元銀表面を再生するまで酸素吸着座を占有する形で表面酸化反応を抑制する。著者はオレフィン酸化に対する各種の成分の添加による反応抑制の定常ならびに非定常経過を抑制ならびに解除の反応サイクル法のプログラムに従い定量的に追跡することにより、添加成分の吸着濃度と抑制効果の化学量論的な相関関係を明かにすることに成功し、この酸化燃焼に関する抑制現象においてもっとも顕著にあらわれる表面過程の不均一速度論に固有の連鎖反応特性の実体をはじめて明かにした。その結果、抑制現象はラングミュア吸着に従う吸着体表面濃度に 1 次比例的に作用する均一速度論近似の成立するラングミュア吸着抑制と、この近似の成立しない質量作用則から外れた連鎖禁止に類する不均一速度論的抑制との二つに大別されることが示された。とくにアセトアルデヒドによるオレフィン酸化抑制についての詳細な測定の結果、この二種の抑制機構の移行をふくむ表面反応過程の不均一速度論的特性の全貌が示され同時にエチレン酸化において酸化燃焼中間体がアセトアルデヒドであるとする **Twigg** の説は完全に否定された。また、エポキシド生成に関してオレフィン二重結合を有する添加成分の質量作用則を外れた特異な抑制効果が測定され、オレフィンオキシドの生成が還元銀吸着座に二重結合によって吸着したオレフィンと吸着酸素との間の二分子的表面反応によっておこるとする前述の反応機構をさらに支持するとともにエポキシド生成の選択性に関して重要な不均一速度論的論拠が得られている。

第 8 章は銀触媒を用いるオレフィン酸化によるエポキシド合成研究に関する工学的基礎として、触媒性能に関する活性 (生産性) 選択性 (機能純度) 安定性 (寿命) の三基本特性を支配するマイクロ速度論的因子の解明とその触媒反応工学的制御に関する研究をまとめたもので、緒言と 6 節の論文からなっている。

まず、エチレンの常圧酸化に関し、各種の銀触媒について、それぞれエチレン・酸素・窒素の三成分組成を爆発限界組成をふくみ広範囲に変化させて反応試験を系統的に実施し、最終的に全反応応答を三成分分圧を座標として触媒性能分布を表示する三角図表にまとめることによって、酸化性・還元性接触条件域の区分を明かにするとともに触媒性能に関する選択性、活性および反応応答の安定性について最適の領域をそれぞれ定めさらにこれを総合することにより、とくに選択性を中心とする触媒性能が最高度に発揮される組成領域はエチレン高濃度、還元性接触条件における酸素吸着飽和 (反応次数 0.5~0) に達する分圧域にあることを結論した。なお、この際、気相爆発組成と接触酸化反応応答との間に極めて鮮明かつ密接な相関のあることを実証し、触媒表面酸化の不均一速度論に固有の連鎖反応特性がここに反映されていることを指摘した。

また、プロピレン酸化に関してもプロピレン・酸素・水・窒素の四成分系組成について同様な研究を実施した結果、触媒の最高性能の得られる組成領域はエチレン酸化の場合より相当に限定されるが、原理的には同様であってプロピレン過剰かつ酸素十数%の条件域にあることが結論された。

つぎに、オレフィン酸化の反応工学制御の手段の一つとして二酸化炭素の共存による定常反応抑制ならびに銀触媒表面の可逆的および不可逆的活性変化の現象について詳細に研究し、二酸化炭素の作用が銀表面の酸素吸着部分を吸着座とする共吸着による定常活性低下 (抑制) のみならず、酸化反応進行にともな

う銀表面上の微視的な発熱状態と関連して吸着二酸化炭素から炭酸銀微細結晶の形成と分解による活性変化にまで発展することを明かにした。

また同様に反応工学制御の手段を求める目的において水蒸気の添加効果を研究し、水の共存が通常の酸化反応条件下にはエチレンに対し反応抑制プロピレンに対しては反応促進という見かけ上正反対の効果を与えることを見出したが、この水の作用が酸素吸着座の共吸着による占有とオレフィンおよびエポキシドの脱着促進との複合効果によって矛盾なく説明されることを明かにし、とくに後者の効果を活用してエポキシドの選択率を格段に向上せしめる方法を開発した。

なおまた、オレフィン酸化に対して微量の添加によって銀触媒の活性と選択性に著しい影響を与えるいわゆる *moderator* の添加効果に関してとくにハロゲン化合物および二重結合を有する化合物について研究し、この場合の効果が表面酸化の不均一速度論に固有の連鎖分岐または縮退に関連する連鎖開始または停止の要因を変更するにあることを実証し、これを反応工学制御に適用することは触媒機能純度を改善する正道でないことを結論している。

最後に、以上の反応工学制御の手段を総合し機能純度の高い触媒系を用いて定常反応操作を行いエポキシド選択率 100%を実現した場合に、その定常反応条件たとえば温度あるいは接触時間を変化させると、ある領域からの選択率が定常性を保ちながら急落する *Jump* 応答と名づける現象が観測されたが、これが本質的にマイクロ速度因子に支配されるもので触媒の個々の粒子にあてはまる触媒工学的に一般的な現象であって触媒表面反応の不均一速度論固有の連鎖機構にもとづいて解釈されることを明かとし、この *Jump* 現象に対する温度、成分分圧および触媒充填長などの条件変更の影響を系統的に調査した結果、最終的にこの触媒系の最高選択率を安定にかつ高変化率において維持する最適条件領域を求める反応工学制御の結論を得たことを述べている。

第9章は前章までの基礎研究を拡張し工業生産条件の反応工学数値を求めるため、工業装置と同等の単位反応管の規模のパイロット試験装置を設計建設し、これによって工業化基礎試験研究を行った結果、エチレンオキシドについては選択率 100%にて空時収量 8 (モル/L, hr), プロピレンオキシドについては選択率 71%にて空時収量 2 (モル/L, hr) の数値が確立されたことを記述している。

さらにこの試験研究において、管型積分反応装置の軸方向反応数値分布の解析により、触媒反応操作におけるマイクロ速度因子の制御の触媒工学的評価の基準は、諸種の不均一速度論的因子の発展を抑制排除した上で結局するところの、均一速度論近似の成立する条件範囲にあるという触媒設計 *a posteriori design* の基本原理を結論している。

第10章は銀触媒によるオレフィン酸化の反応機構について知見を総括し、とくに上述の均一速度論近似の成立する定常反応条件における総括反応速度式を導き実測値との適合を検証したものである。

終章は総括である。

論文審査の結果の要旨

石油化学における技術革新の一つの主流をなす触媒技術の開発において、固定床流通系気・固接触反応に関する触媒工学の研究はその代表的な課題ということができる。近年、この方面での研究目標とされる

触媒反応装置の最適設計に関して、*a priori design*（演繹設計）と *a posteriori design*（帰納設計）の二つの方向に多くの研究がなされたが、従来いずれも基本的な問題となる触媒表面過程に関する反応機構ならびに反応工学特性の実体が明かにされていないために、前者の研究は電算機の発達にもかかわらず Damköhler (1936) の時点から実質的に進歩がなく、また、後者の経験的手段による研究は、反応モデル選択法や触媒有効係数法などの多くの試みにかかわらず、実効がなく工学的方法論としての基本原則が成立していない現状である。

本研究はこの触媒反応工学の歴史上の盲点となっている基本問題を、オレフィン炭化水素の気相接触酸化とくに銀触媒を用いるエチレンおよびプロピレン酸化によるエポキシド合成の触媒反応について、実験的研究したものであって、主要な成果を要約すると次のようである。

まず、本研究の目的とする固定床流通系の成型固体触媒についての反応工学研究において、触媒表面過程の反応機構ならびに反応工学特性そのものを究明するためには、工学的基礎として個々の触媒粒子について表面反応過程をふくむ物質ならびに熱移動に関する分子的輸送現象を中心として取扱うマイクロ速度論 (*microkinetics*)、また、理学的基礎として触媒表面に固有の吸着および反応の過程を包含する不均一速度論 (*heterogenkinetics*) の見地を導入することが絶対必要であることを認め、この両者についての実験的知見の総合によってはじめて、固体触媒の作動状態あるいは表面構造の反応特性を解析し反応工学制御の手段を見出し得ることを明かにしている。

つぎに、このような反応工学的実験研究を行うための基本前提として、管型積分反応器において流通反応系の定常反応状態を安定確実に実現し触媒反応の作動条件の調節とその応答検知を同期的に行いうる方法を確立したが、また同時に、この定常反応状態の反応器内分布の均一性を保証しうる機能純度の均一性と安定性を有する触媒系の調製法を達成している。

さらに、この前提条件に適合した触媒反応系の積分反応器において、マクロ速度因子について均一化制御がなされている条件では一般に触媒表面過程が律速段階となることを示し、この条件の下に反応数値の空時表現の逆数と空間速度の逆数としての接触時間との間に直線関係が広範囲に成立することを見出し、この逆数直線関係によって触媒機能純度を確認すると同時にこの反応条件にて触媒の発揮しうる固有活性を空時収量による反応速度表示として反応工学的に定義している。

また、このように触媒表面過程の律速性を保証する反応工学的前提のもとに、炭化水素の気相接触酸化の定常反応状態において酸素と炭化水素の分圧による反応次数の可変性を検討した結果、吸着酸素が Arrhenius 中間体または van't Hoff 中間体と見なされるのに応じて酸化性または還元性の接触条件を定義し、これによって酸化触媒の作動状態における表面反応条件を速度論的に明確に区分する触媒反応機構にとって重要な基準を見出している。

本研究の主要な成果の一つは、以上の触媒反応工学的研究の基本要件を明かにした上で、銀触媒表面上の定常反応状態におけるオレフィン酸化の反応成分の吸着と反応に関する速度特性について数多くの系統的な測定実験を行い、反応成分の吸着機構と表面反応機構のそれぞれに対する知見を求め両者の関連においてこれを総合した触媒反応機構をはじめて実証的に究明したことである。とくに表面酸化反応については目的とするエポキシ化だけでなく完全酸化燃焼の反応特性を詳細に追求し、さらにアセトアルデヒドを

はじめ各種の添加剤の酸化抑制効果を定常ならびに非定常の抑制経過について、添加成分の吸着濃度との量論的相関において究明することによって、気・固接触反応論の本体をなす不均一速度論に固有の連鎖反応特性の実体をはじめて明かにしたのである。

本研究による銀触媒のオレフィン酸化機構の基本的な特徴はつぎのようである。すなわち、酸化反応はすべて吸着を前提として触媒表面の不均一系反応相でのみ進行するが (Redeal 機構の否定)、オレフィンと酸素は酸化反応にともない定常的に再生される還元銀表面 (吸着座) に対し競合的に吸着しそれぞれ相互独立に吸着相を形成し、この吸着相において吸着オレフィンと吸着酸素の間の相互作用として反応相への遷移がおこることにより表面酸化が進行するとするもので、酸化燃焼にいたる反応は不可逆連鎖的であり、エポキシド生成は可逆非連鎖的である。また、触媒表面の定常反応状態においては反応成分および生成物のすべてにラングミュア吸着式が成立し、この範囲内で表面吸着体を不安定中間体として取りあつかう均一速度論近似の反応機構が成立するものである。

本研究の主要な成果の第二は、銀触媒オレフィン酸化によるエポキシドの合成に関する触媒反応工学の基礎研究として、数多くの系統的な反応工学条件変更による反応試験を行い、その数値を前記の触媒反応機構に関する理学的基礎にもとづき解析することによって、触媒性能を支配するマイクロ速度因子を解明し最適反応操作に向っての反応工学制御の手段を結論しえたことである。その結果、エチレン酸化においては触媒性態とくに選択性を最高度に発揮しうる反応組成領域はエチレン高濃度、還元性接触条件における酸素吸着飽和に達する分圧域であり、プロピレン酸化についても原理的に同様でさらに限定された条件域が結論された。また、二酸化炭素、水、微量添加成分 (Moderator) についても、それぞれその作用機構が解明され、反応工学制御に対する査定が明確になされた。とくに水はプロピレン酸化の触媒性能の向上に対し有益な手段を与えることが見されている。さらに、以上の反応工学制御の手段を総合し機能純度の高い触媒系を用いて定常反応操作を行いエポキシド選択率 100% を実現した場合に、その定常反応条件を変化せしめるときある領域から選択率が定常性を保ちながら急落する Jump 現象を見出したが、この本質的にマイクロ速度因子に支配される現象に対する温度、成分分圧および触媒充填などの条件変更の影響を系統的に調査し、最終的にこの触媒系の最高選択率を安定にかつ高変化率において維持せしめる最適条件域を求める反応工学制御の結論を得ている。

最後に、本研究は、以上の基礎研究を拡張し、工業装置と同等の単位反応管を用いたパイロット試験装置によって工業化基礎試験を行った結果、エチレンオキシドについては選択率 100% にて空時収量 8 (モル/L, hr)、プロピレンオキシドについては選択率 71% にて空時収量 2 (モル/L, hr) の数値を確立している。さらに、この試験研究において、管型積分反応器の軸方向反応数値分布の解析を行い、触媒反応操作におけるマイクロ速度因子の制御に対する触媒工学的評価の基準は、諸種の不均一速度論的因子の発展を抑制排除した上で結局するところの、均一速度論近似の成立する条件範囲にあるという触媒設計の基本原則を結論している。

これを要するに、本論文はオレフィン炭化水素の気相接触酸化に関する固定床流通系の触媒反応工学について広汎な系統の実験研究を行い、触媒表面過程の反応機構ならびに反応工学特性を、理学的には不均一速度論、工学的にはマイクロ速度論のそれぞれ新しい見地に立って明かにし、これにもとづいて反応工学

制御の手段を見出すとともに触媒設計の基本原理を確立したものであり、またその結果として直接酸化法によるエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの高効率生産の触媒技術を完成したものであって、学術上、工業上寄与するところ少くない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。