

反応プロセス工学特論

前期木曜1限、144講義室

田川 智彦 教授

●本講座(前半)の目的およびねらい

具体的な化学反応プロセスについて、これを支援する反応工学の新展開について講述し、反応工学の将来的な展開や可能性についての理解を深める

- 達成目標
- 1) 触媒反応工学の体系を理解し応用できる。
 - 2) 反応分離工学の体系を理解し応用できる。
 - 3) 反応装置工学の体系を理解し応用できる。
 - 4) 反応場の工学の体系を理解し応用できる。

反応プロセス工学特論

●授業内容 前半

1. 講義概要の説明

2. プロセス開発と反応工学—

化学工学の進歩29「触媒工学」槇書店

から泉 有亮先生の教材を題材に

3. 触媒分子反応工学と触媒工学の体系

4. 反応分離工学の体系

5. 反応装置工学の体系

6. 反応場の工学とその体系

7. 中間試験

8回目以降（後半）は小林敬幸准教授が担当

プロセス開発と触媒(反応)工学

—I. プロセスから望まれる触媒の化学と工学—

1. プロセス開発と触媒開発

泉 有 亮^{*)}

1.1 はじめに

プロセスを開発する場合、初めにプロセス全体の構成を考えて触媒開発に着手することが大切である。例えば、反応方式として気相、液相のいずれが有利か、連続反応かバッチ反応か、触媒の分離・回収・再生は容易か、環境汚染はないかなどが重要な前提となる。初めに触媒ありきで出発し、その後、触媒の本質から派生する問題をプロセスの工夫で解決する方法は必ずしも賢明なやり方ではない。プロセス開発の歴史をたどると、触媒を開発する上での前提をあらかじめ十分に考慮していたら、より効率的な開発ができたであろうと思われる事例が少なからず見受けられる。この意味で、触媒開発の基本的な前提とその要因を整理することは、プロセス開発の有用な指針となるであろう。

プロセス開発の前提

2

1. プロセス開発と触媒開発

表 1.1 プロセス開発に見る反応工程の変更と原料転換の代表例

製 造	プ ロ セ ス
フェノール	スルホン化法→クロロベンゼン法→グメン法, トルエン法, シクロヘキササン法
スチレン	エチルベンゼン脱水素法→エチルベンゼンヒドロペルオキシド法 (オキシラン法)
プロピレン オキシド	クロロヒドリン法→ヒドロペルオキシド法 (オキシラン法), 過酢酸法
エチレン グリコール	エチレンオキシド法→ホルムアルデヒド法→オキシアセトキシル化法
アセトン	2-プロパノール脱水素法→グメン法
アルコール	オレフィン間接水和法 (硫酸法)→オレフィン直接水和法
アセトアルデヒド, 酢酸	アセチレン法→アルカン酸化法→ワッカー法→メタノールカルボニル化法
酢酸ビニル	アセチレン法→エチレン法 (オキシアセトキシル化法)
塩化ビニル	アセチレン法→エチレン法 (塩素化・脱塩化水素法, オキシ塩素化法) →混合ガス法
テレフタル酸	α -キシレン硫酸酸化法→接触酸化法 (エステル経由)→1段酸化法
アジピン酸	シクロヘキササン2段酸化法→1段酸化法
無水マレイン酸	ベンゼン酸化法→ n -ブテン酸化法
無水フタル酸	ナフタレン酸化法→ α -キシレン酸化法
アクリル酸	エチレンオキシド法, アセチレンカルボニル化法→ β -プロピオラクトン法→アクリロニトリル法→プロピレン酸化法
メタクリル酸	アセトンシアンヒドリン法→イソブテン酸化法
ϵ -カプロラクタム	シクロヘキサノンオキシム法 (シクロヘキササン法, 光ニトロソ化法, ニトロシクロヘキササン法)→トルエン法→カプロラクトン法→ニトロシクロヘキサノン法
ポリオレフィン	溶媒重合→無溶媒重合→気相重合

量論プロセスから触媒プロセス

1.2 プロセス開発の前提

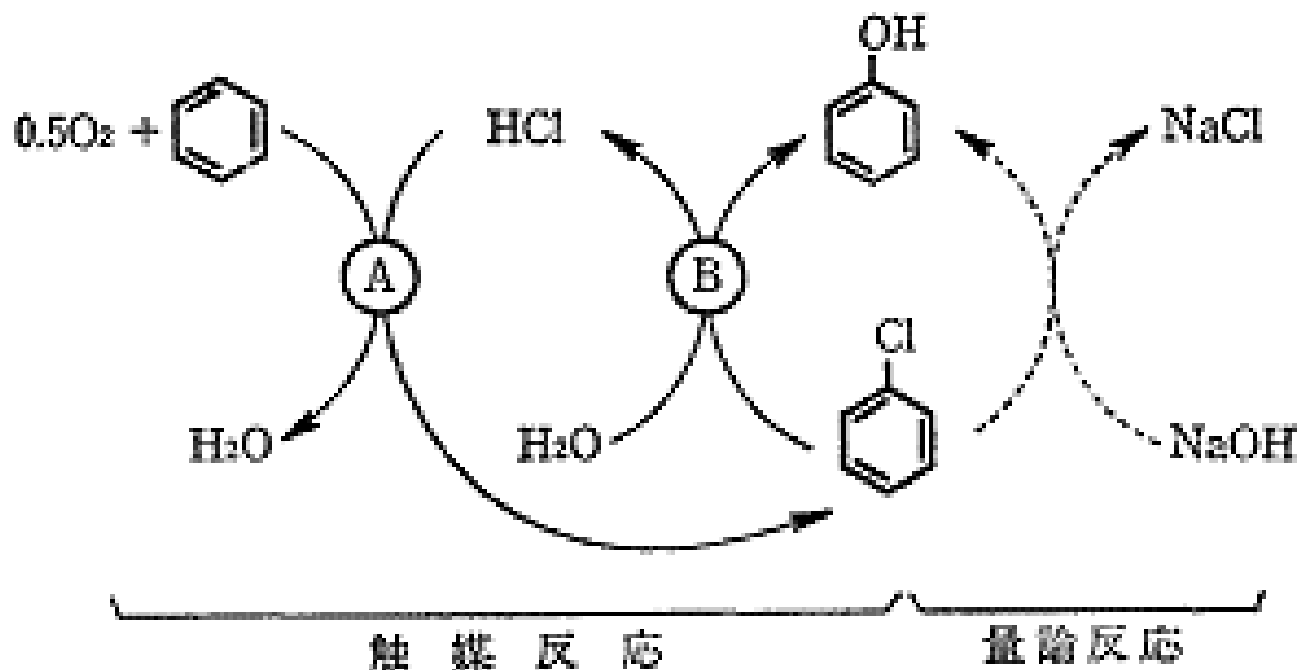


図 1.1 フェノールの製造

触媒：工程 A $\text{CuCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；工程 B リン酸カルシウム

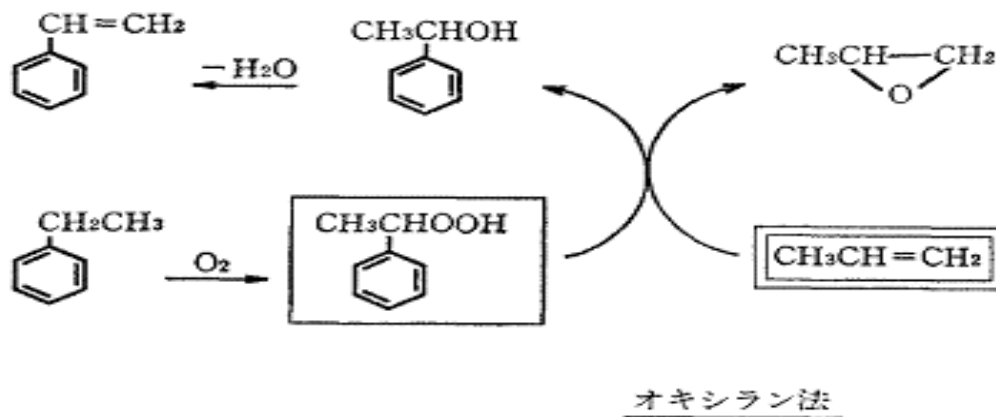
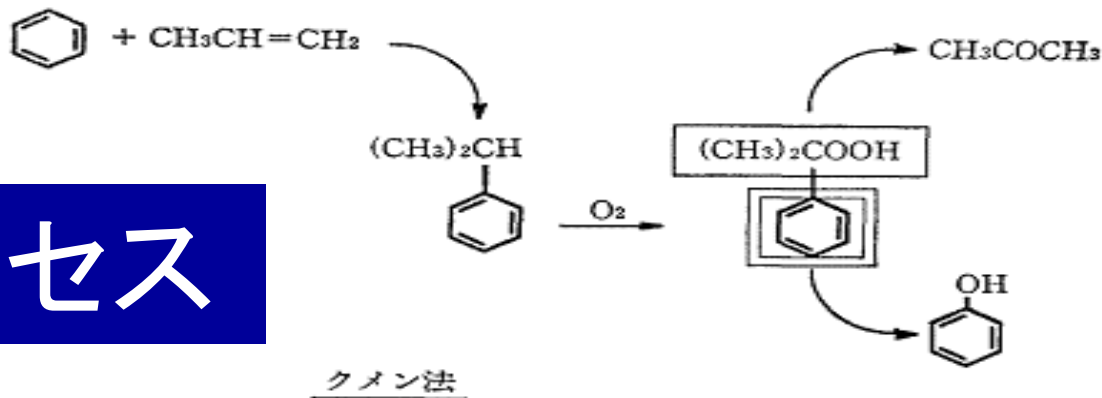
工程短縮

1.2.2 工程短縮と原料転換

収率の向上と用役費，設備費の節減を目的に，出発原料は同じだが，工程を短縮して合理化を図るプロセス開発の例も多い。硫酸エステルを経由するオレフィンの間接水和水和は，副原料の硫酸を循環するから量論反応ではないが，装置の腐食が激しく用役費も大きいいため，触媒による直接水和水和法へ転換している⁹⁾ (1.3.1参照)。*p*-キシレンやシクロヘキサンの液相酸化も数段を要する工程から1段法へ進んだ例である。工程短縮で注意すべきことは，短縮によって収率や製品純度が低下しては意味がないことである。例えば，プロピレンの直接酸化によるアクリル酸の製造は，当初1段酸化法が企画されたが収率が低いため，2段酸化法に戻って成功している⁹⁾。一般に，酸化反応は逐次的に進行し，原料（例えばプロピレン）から中間生成物（アクロレイン）が生成する反応と，中間生成物から最終生成物（アクリル酸）を得る反応では，最適な触媒と反応条件が異なるため，二つの反応を同時に行うと，高い収率が望めない場合が多い。多段法は中間生成物が有用な製品となることもあり，1段法が常に有利とは限らない。

1.2.3 併産プロセス

有用な製品を同時に製造する併産プロセスの開発は石油化学にみる特徴の一つである。フェノールとアセトンを生産するクメン法、プロピレンオキシドとスチレンを生産するオキシランプロセスが代表的である。形式的には、二つの原料が



酸化剤

還元剤

図 1.2 併産プロセスの例

併産プロセス

反応方式選択

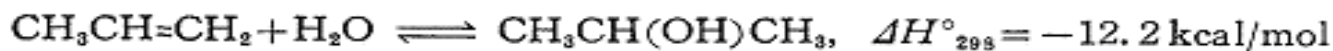
1.3 反応方式の選択

触媒の組成、構造、物性および形態を選定する基本的な触媒開発の要因は触媒の性能（活性、選択性、耐久性、作業性）と反応方式である。プロセス開発では、触媒の選定が主で反応方式の選択が従である場合が多いが、少なくとも触媒の物性と形態については、反応の特性からみてもっとも合理的な反応方式は何かを考えて選ぶべきである。理想的には、作業仮説をたて触媒選定を行うまでの概念設計の段階で、反応の本質に適合する方式を想定しておくことが望ましい。触媒の物性と形態をきめる要因として反応方式を重視するのが本章の主張であり、まず、この問題を詳しく考察したい。反応方式の選択にあたって重要な因子となるのは、反応の熱力学的特性とプロセスの作業性である。

反応方式選択

1.3.1 化学平衡と反応方式

プロピレンの直接水和反応⁹⁾を考えてみよう。この反応は、①化学平衡を考える、②反応方式を想定する、③触媒の形態を選択する、という手順で触媒を開発することの重要性を理解するうえで、もっともよいモデルである。



$$\log_{10}K_p = 1950/T - 6.06 \quad (\text{気相}), \quad \log_{10}K_c = 2040/T - 5.08 \quad (\text{液相})$$

オレフィン水和はカルベニウムイオンを経由する反応であり、酸が触媒となるが、水で分解するルイス酸は使えない。気相反応では、約 50°C で ΔG が負から正に転じ平衡的に不利な反応であるため、プロピレンの単流転化率をいかに上げるかがプロセス開発の要点となる。図 1.3 は、各成分の活量変化を考慮して K_p 値から計算した気相反応の平衡と、実測値⁹⁾ から求めた液相反応の平衡を示したものである。

副反応はプロピレンの重合で、触媒の酸強度が大きいほど、またプロピレン分圧が高いほど重合物が生成しやすい。エーテルも副生するがリサイクルできる。

以上、反応の平衡を考えると、気相水和には高純度プロピレンが必要で、低純度ガスを用いるときには液相水和が好適であることがわかる。気相水和は固定層方式だが、液相水和には固定層、懸濁触媒法、均一触媒法などの反応方式が考えられ、選定すべき酸触媒の物性と形態は反応方式によって限定される。

プロセス安全性

1.2.4 プロセスの作業性と環境保全

触媒開発にあたっては、生成物の分離精製、触媒の回収再生、原料、試剤または触媒による装置の腐食と排出物による環境汚染などに配慮することが大切である。とくに、腐食と汚染の防止はプロセスの成否をきめる重要な前提である。アルコール製造における間接水和法から直接水和法への転換、フェノール製造におけるクロロベンゼン加水分解法からクメン法への移行は硫酸や塩化水素による腐食と廃酸処理の問題が大きな背景になっている。エチレン法酢酸ビニルの製造が液相法から気相法へ転換したのも腐食が動機である（1.4.4 参照）。排出物による汚染を防止するために、原料転換などによって、無公害プロセスへ転換した例は、アセトアルデヒド製造におけるアセチレン法からワッカー法への転換⁷⁾、シアン化水素を用いるアクリル酸製造からプロピレン直接酸化法への移行、などに見ることができる。最近、ホスゲンを用いないイソシアナート類の合成法が注目されている⁸⁾。

プロセス開発の前提

表 1.2 プロセス開発の前提 —チェックリスト—

- 1) 入手しやすく安価な原料を用いる反応になっているか
- 2) 収率と製品純度をおとさずに工程を短縮できないか
- 3) 化学量論反応を触媒反応に変えられないか
- 4) 有用な製品を併産できる反応経路はないか
- 5) 付加価値の低い副生物は出ないか
- 6) 環境汚染のないプロセスに構成されているか
- 7) 腐食がなく分離精製の容易なプロセスに構成できるか
- 8) プロセスを連続化するメリットはあるか

表 1.4 反応方式と触媒

反応方式		反応方式の特徴	望ましい触媒の物性・形態
液相均一		反応の選択性・触媒の利用効率・伝熱性がよい。反応条件が穏和。腐食が起こり易い。高沸点生成物と触媒の分離が困難	液体または固体。溶解性大。安定性大。腐食性小。生成物との沸点差が大きい。
液相懸濁		触媒の利用効率・伝熱性がよい。触媒の分離回収が容易。触媒の損失・装置の摩耗が大きい。	固体。不溶性。安定性大。耐摩耗性大。
固定層	気相	装置の構造が簡単。運転が容易。反応率が高い。反応条件の範囲が広い。触媒の損失が少ない。触媒の再生・交換に難がある。触媒層の温度分布が大きい。触媒層の圧力損失がある。	固体。安定性・伝熱性・成型性がよい。活性成分が揮発しない。自重に耐える機械的強度。
	気液混相 液相	触媒の利用効率が小さい（反応物質の拡散抵抗が大きい）。他は気相に同じ。	活性成分が液相に溶出しない。他は気相に同じ。
流動層		触媒の再生・交換が容易。触媒層の温度分布が小さい。反応物質の拡散抵抗が小さい。触媒の利用効率がよい。触媒の損失大。装置の摩耗大。反応条件の範囲が狭い。	耐摩耗性大。粒子形が球状に近い。粒径分布が適切である。他は気相固定層に同じ。

流動層プロセス

表 1.3 流動層プロセスの例

プロセス	製 品	反 応	反応温度 [°C]	ΔH_{298}^0 [kcal/ mol]
ナフタレン 酸化	無水フタル酸	$C_{10}H_8 + 9/2 O_2 \rightarrow C_8H_4O_3$ $+ 2 H_2O + 2 CO_2$	330~380	-428
ブテン酸化	無水マレイン酸	$C_4H_8 + 3 O_2 \rightarrow C_4H_2O_3 + 3 H_2O$	300~500	-314
オキシ塩素 化	1,2-ジクロロエ タン	$C_2H_4 + 2 HCl + 1/2 O_2 \rightarrow$ $C_2H_4Cl_2 + H_2O$	220~250	-63
アンモ酸化	アクリロニトリ ル	$C_3H_6 + NH_3 + 1/2 O_2 \rightarrow$ $CH_2=CHCN + 3 H_2O$	400~500	-123
ニトロベン ゼン水素化	ア ニ リ ン	$C_6H_5NO_2 + 3 H_2 \rightarrow$ $C_6H_5NH_2 + 2 H_2O$	290~570	-117
接触分解	ガ ソ リ ン	異性化, 重合, アルキル化, 環 化など	450~500	吸熱*

*全体として, 30~60 kcal/kg-oil

表 1.5 プロセス開発に見る反応工程の変更と原料転換の代表例

プロセス	触媒の改良と変更
重質油接触分解	酸性白土→シリカアルミナ→(低アルミナ→高アルミナ)→合成ゼオライト
重質ナフサの改質	$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Pt-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Pt-Re-Al}_2\text{O}_3$
メタノール合成	$\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ (高压法)→ $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ (中低压法)
オキシソ合成	$\text{HCo(CO)}_4 \rightarrow \text{HCo(CO)}_3\text{P}(\text{n-Bu})_3 \rightarrow \text{HRh(CO)(Ph}_3\text{P)}_3$
酢酸ビニル合成	$\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \rightarrow \text{Pd-CH}_3\text{CO}_2\text{K-SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$
アンモ酸化	$\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}\text{-SiO}_2 \rightarrow \text{U-Sb, Fe-Sb 酸化物系} \rightarrow \text{Mo-Bi-P-Fe 酸化物系}$
アルキル化	$\text{AlCl}_3\text{-BF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{シリカアルミナ, 固体りん酸} \rightarrow \text{ゼオライト}$
エチレン中圧重合	$\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Ni-C} \rightarrow \text{CrO}_3\text{-SiO}_2$ (多孔質)
プロピレン低圧重合	$\text{TiCl}_3\text{-有機 Al 化合物} \rightarrow \text{高活性 TiCl}_3 \text{ 系}$ → $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_3\text{-PhCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
塩化水素の酸化 (塩素製造)	$\text{CuCl}_2\text{-KCl, CeCl}_3\text{-SiO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

表 1.6 触媒開発のための基本的要因

要 因	触媒の組成・構造・物性・形態を決める因子
反応方式	<p>反応の熱力学的特性</p> <p>化学平衡：不利な場合は，気相，液相，気液混相すべての方式を考えてみる</p> <p>反 応 熱：熱量の大きい場合は伝熱の良い方式をえらぶ</p> <p>プロセスの作業性</p> <p>生成物の分離・精製，触媒の分離・回収・再生，腐食，環境汚染</p>
触媒性能	<p>活 性 活性種の純化，複合，変更，分散（担体の利用）</p> <p>選択性 活性種の修飾，変更，分散度（担体の物性）</p> <p>作業性 活性種の不溶化・固定化，固体触媒への変更</p>

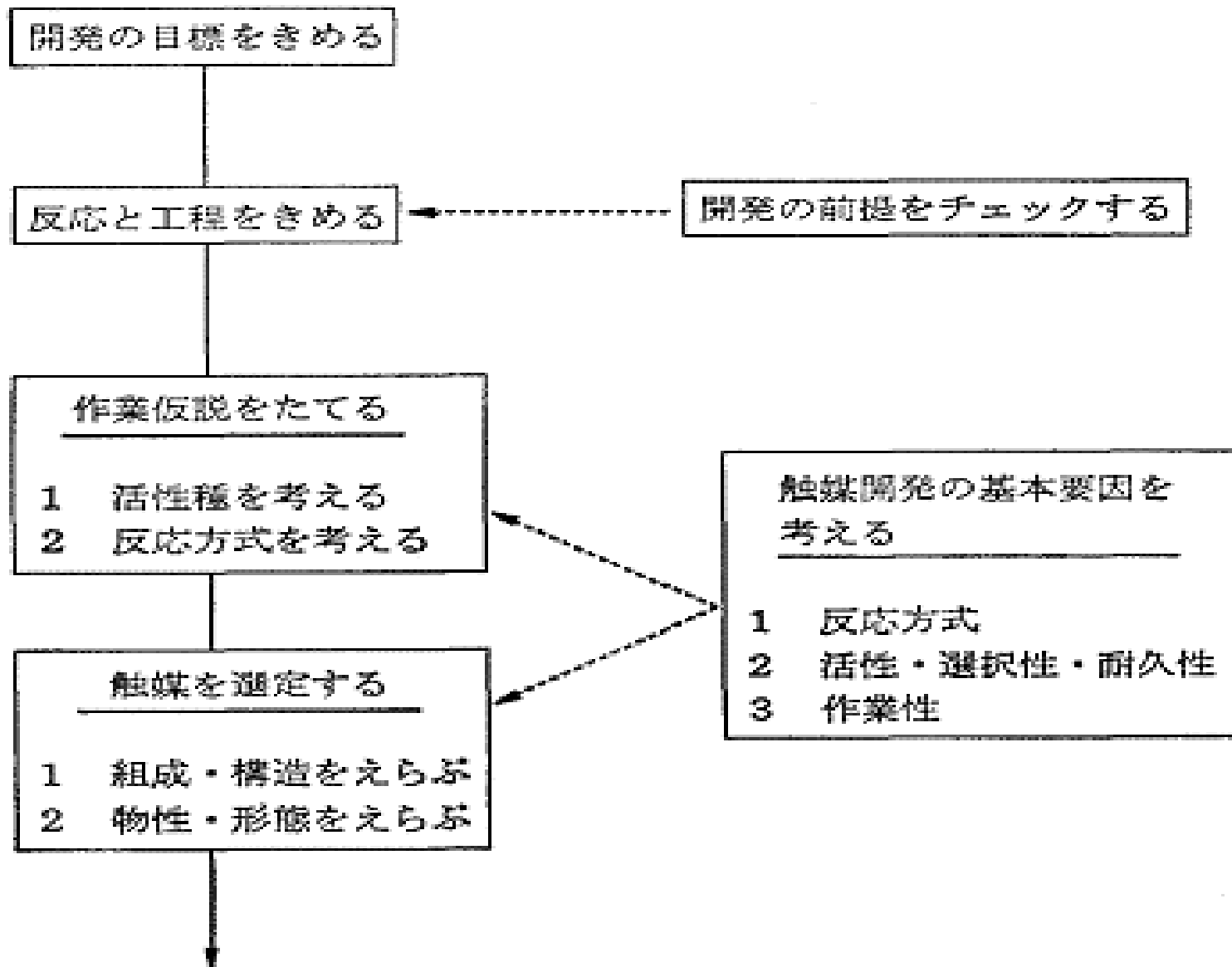


図 1.4 プロセス開発からみた触媒の概念設計