コーク析出を伴う酸化エチレン異性化反応の挙動

高 寄 裕 圭*, 館 川 憲 雄†

宇都宮大学工学部工業化学科, 321 宇都宮市石井町 2753

† 電気化学工業(株) 青海工場, 949-03 新潟県西頸城郡青海町

(昭和 60 年 6 月 24 日受理)

シリカ-アルミナ触媒である塩酸処理こう質土上で、酸化エチレンの異性化反応を行い、析出したコークの主反応とコーク生成反応に対する影響を検討し、反応機構の推測を行った。選択率はコーク重量と変化率によって変わらず、反応温度と酸化エチレン供給濃度によって変化した。収率はコーク重量によって減少し、変化率によって増加した。触媒細孔がコークによって閉そくされると、反応温度を上昇させても主反応は減少した。主反応は吸着した酸化エチレンが、吸着したアセトアルデヒドになる。コークはこれら吸着分子に気相中の酸化エチレン、またはアセトアルデヒドが重合して析出した。その律速段階は前駆体生成反応であると推測した。

1. 緒 言

シリカ-アルミナ系触媒やゼオライト、あるいは他のアルミノケイ酸塩触媒上での炭化水素の反応は、流通時間の経過とともに反応速度が減少し、同時に触媒の表面上にコークの析出を伴う特徴を持っている。今まで接触分解反応におけるコーク生成の速度論は Voorhies⁷⁾ 以来 Pachovsky ら¹⁰⁾、Beeckman と Froment¹⁾、Ozawa と Bischoff ら⁹⁾によって示されてきたけれども、失活の機構はいまだよく知られていない。また速度論的見地からのコーク生成現象の推察は、アレニウスプロットを用いた Dadyburjor⁴⁾の研究や Corella³⁾の研究に見られる。Eisenbach と Gallei ら⁶⁾は IR スペクトル測定により、失活が触媒における活性ヒドロキシシグループの分解によるものらしいとしている。また、コークとコーク前駆体が触媒細孔に析出し、さらに細孔入口を閉そくすると、反応成分の活性点上への拡散は減少させられる。Butt²⁾は失活がこの触媒の輸送特性の変化に起因するものであるとしている。さらに、Poutsma¹¹⁾は接触分解においてほとんどの反応がオレフィン中間体を経て進行することを示した。このようにコーク生成を伴う反応については、まだ反応の挙動がよく知られているとは言えない。

一方、酸化エチレンはポリエステル素原料であり、重合反応の領域で液相重合の研究が多数ある。⁸⁾ 動力学的検討に対しては、一連の酒井ら¹³⁾の研究のほか少しある。⁷⁾ しかし、気相での研究特に異性化反応については、越後谷の研究⁵⁾があるのみで、コークの析出しない条件下での反応解析を行っているが、1964 年以降ほとんど行われていない。そこで本報は、こう質土触媒と呼ばれるシリカ-アルミナ系触媒上で酸化エチレンの気相異性化反応を行い、析出するコークによる主反応速度の影響、コーク生成機構を含む反応機構の推測を行った。コーク生成挙動の反応操作因子による定量的解析はすでに報告¹⁴⁾した。コークの分析については投稿中¹⁵⁾である。

2. 実 験

2.1 触媒、実験装置および方法

触媒、実験装置および方法は前の報告¹⁴⁾と同じである。酸強

* 連絡先

度依存性の検討については、693 K で 2 時間脱気したのち室温で 6 時間アンモニアを吸着させ、物理吸着したアンモニアを室温で 1 時間脱気して除去し、ついで所定温度まで昇温脱離（昇温速度 10 K/min）した触媒を用いて、反応温度 323 K、入口原料モル分率 0.35 で反応させた。

3. 結果と考察

3.1 主反応速度の特異性

塩酸処理こう質土上での酸化エチレン異性化反応はアセトアルデヒドを生成し、触媒上にコークを析出した。コークには、酸化エチレンから生成するコーク（以下 E.O. コークと称する）と、アセトアルデヒドから生成しはじめるコーク（以下 AcA. コークと称する）があった。

Fig. 1 に供給原料である酸化エチレンの入口モル分率 0.35、反応温度 493 K、W/F 0.372 kg-cat·hr/kmol の標準操

Fig. 1 Relationship between Rate of Ethylene Oxide (E.O.) Consumption (□), Rate of Acetaldehyde (AcA.) Formation (△), Coke Weight (○) and Time on Stream [Experimental conditions were E. O. mole fraction of 0.35, reaction temperature of 493K, catalyst weight of 0.402 g and W/F of 0.372 g-cat.hr/g-mol]

作条件において、流通時間にともなう酸化エチレン消費速度、アセトアルデヒド生成速度、コーク生成量の変化を示した。反応速度は流通時間に関係なく一定となるはずであるが、触媒劣化の影響をうけて両速度とも流通時間とともに減少した。これら両反応速度に対する障害物であるコークの影響を、入口酸化エチレン濃度を变化させて示したのが **Fig. 2** である。反応速度はコーク量に対して指数関数的に減少している。**Fig. 2** においてコーク量ゼロに外挿した値をこの反応の初速度⁷とし、**Fig. 3** は各原料濃度における初速度と反応温度との相関関係を表したものである。入口酸化エチレンモル分率の比較的低い 0.2 と 0.35 の場合、反応温度上昇とともに増加していた反応速度は、533 K 以上において減少しはじめた。これはコーク析出に起因していると考えられ、反応開始と同時に析出していた

Fig. 2 Relationship between Rate of E.O. Consumption (solid line), Rate of AcA. Formation (dotted line) and Coke Weight with E. O. Mole Fraction ($\square$: 0.20, $\circ$: 0.35, $\triangle$: 0.50) [Experimental conditions were similar to Fig. 1 except mole fraction]

Fig. 3 Relationship between Initial Rate of E.O. Consumption (solid line), AcA. Formation (dotted line) and Reaction Temperature for Various E.O. Mole Fraction ($\square$: 0.20, $\circ$: 0.35, $\triangle$: 0.50) [Experimental conditions were similar to Fig. 1 except mole fraction]

コークが、主反応に影響を与える量まで達し、細孔がコークで満たされたものと思われる。つぎにモル分率 0.5 の場合、反応速度は温度上昇とともに減少している。原料濃度が高いと、反応開始後短時間のうちに多量のコークが作られる¹⁴⁾ことから、これはコークが細孔入口を閉そくし、細孔内部の活性点は生きているが、使えない状態になっていることによると思われる。これら反応速度の傾向は、コーク析出量の傾向¹⁴⁾と一致している。**Fig. 3** はコーク量ゼロに外挿した時のものであるが、コーク量が一定ならば縦軸の値が変わるのみで、これらの相対的關係は保持されていた。

Fig. 4 には選択率に対する原料濃度の影響を示した。反応時間の経過とともにコークが析出し、酸化エチレン消費速度、アセトアルデヒド生成速度が減少するにもかかわらず、選択率は変動係数 1.04% 以内で変化することなく、コーク生成量と変化率とに無関係であった。このことは、コーク析出と主反応とに使われる活性点の数の相対値が、反応時間の経過とともにほとんど変化しないこと、すなわち、主反応とコーク析出反応とは、反応時間の経過とともに析出するコークによって、同じ様に阻害されることを示していると思われる。また、493 K で入口酸化エチレンモル分率 0.2 のとき、濃度が低いので反応速度は小さかったが選択率は良かった。濃度の増加とともに酸化エチレン消費速度が非常に増加し、それにともなうアセトアルデヒド生成速度は増加したが、コーク生長によって酸化エチレン消費速度ほど増加しなかったため、結果的に選択率は悪くなった。モル分率 0.2 で 493 K から温度上昇すると、酸化エチレンを消費する程アセトアルデヒドが生成されないで、やはり選択率は悪くなった。比較的高温の 533 K と 573 K のとき、モル分率 0.2 から 0.35、さらに 0.5 へ濃度を増加すると、アセトアルデヒド生成速度は一時的に濃度の効果によって酸化エチレン消費速度に近づくが、コークによる劣化の度合いが大きくなって、選択率は悪くなった。

つぎに、主反応の収率に対する変化率とコーク量の影響をそれぞれ **Figs. 5, 6** に示した。コークの析出を伴っても変化率

Fig. 4 Dependence of Selectivity on Ethylene Oxide Mole Fraction with Reaction Temperature ($\circ$: 493K, $\triangle$: 533K, $\square$: 573K) [Experimental conditions were similar to Fig. 1 except reaction temperature]

Fig. 5 Effect of Conversion on E.O. Yield at Various Reaction Temperature (○: 493K, △: 533K, □: 573K) and Ethylene Oxide Mole Fraction (●: 0.20, ●: 0.35, ○: 0.50)

Fig. 6 Effect of Coke Weight on E.O. Yield at Various Reaction Temperature (○: 493K, △: 533K, □: 573K) and Ethylene Oxide Mole Fraction (●: 0.20, ●: 0.35, ○: 0.50)

が大きくなれば、収率も大きくなった。同じ変化率ならば、収率は選択率に対応して大きくなった。しかし、コーク生成量の増加とともに、収率は減少する傾向にあった。入口酸化エチレン濃度は、収率がコーク重量増加によって減少する割合 (Fig. 6 のこう配) に影響を与えた。モル分率 0.2 より 0.35 となると、同じコーク量でも劣化の割合が増加するので、収率はより減少した。モル分率 0.5 となると、高濃度であるため初めの収率は良いが、コーク量増加とともに急速に悪くなった。しかし同じモル分率において、コーク量増加による収率の減少の割合は、反応温度に関係なく、ほとんど同じであった。そして同じコーク量のとき、反応温度の収率に対する影響は、アセトアルデヒド生成速度に対応した。例えばモル分率 0.5 のとき、反応温度が高くなるにしたがって、細孔入口閉そくのため¹⁴⁾収率は減少した。

3.2 反応機構の推定

コーク析出を伴う酸化エチレン異性化反応では、酸化エチレンがアセトアルデヒドになると同時に、コークが酸化エチレンとアセトアルデヒドから生成した。熱力学計算により 493 K における反応平衡定数が 2.68×10^{13} と非常に大きな値であるので、主反応は不可逆反応であるとみなせる。また、分析の結果¹⁵⁾から、E.O. コークと AcA. コークは異なる高分子物質であり、E.O. コークはポリエチレングリコールを主成分とすることがわかったので、コーク生成機構を含めた反応機構の検討を行った。

Fig. 7 の点線は流通時間 1 時間ごとに供給原料を換えてコーク生成量を調べた結果である。はじめフレッシュな触媒に酸化エチレンを流し、触媒上にコークを生長させる。つづいて 1 時間後に原料をアセトアルデヒドに換えた。するとコークは生長しなかった。つづいて再び 1 時間後に原料を酸化エチレンに換えた。するとコークは再び生長し、その挙動ははじめのコーク生長挙動の延長であることがわかった。つぎに実線は点線とは逆に、アセトアルデヒド、酸化エチレンの順に、供給原料をくり返し変化させた結果である。流通時間 1 時間まで AcA. コークが生長した。そして酸化エチレンに切り換えると、E.O. コークは AcA. コークの存在に関係なく生長し、その後点線と同じ挙動を示した。

一方、アンモニアを触媒に吸着させて 637 K で脱気し、強酸点のみを被毒した触媒を用いて、E.O. コークおよび AcA. コークを生長させた結果を Table 1 に示した。E.O. コークは強酸点を被毒しても影響をまったく受けなかった。逆に AcA. コークは強酸点被毒により影響を受け、生成コーク量が半減した。したがって、E.O. コークは AcA. コークより弱い酸点でも生長し、AcA. コークは比較的強い酸点で生長することがわかった。これらの結果から、Fig. 7 の実線においてははじめにできる AcA. コークは、比較的強い酸点でのみ生長している。つづいて酸化エチレンを流すと、酸化エチレンは空いている中酸点から弱酸点にも生長すると説明できる。さらにその生長の挙動は点線とほとんど一致していることから、酸化エチレンは比較的強い酸点に生長している AcA. コークにも、重合してゆくものと考えられる。一般に、酸化エチレンのカチオン重合では、生長末端はカルボニウムイオンより安定な環状オキシニウ

Fig. 7 Variation of E.O. Coke and AcA. Coke Formation with Different Feed Stream [Feed was supplied at E.O. 35% and AcA. 15%]

Table 1 Dependence of Strong Acidic Site on the Coke Formation

Type of Coke	Catalyst	Coke Weight at 120 min (g/kg-cat)
Coke from E.O. Isomerization	fresh	833
	deactivated	848
AcA. Coke	fresh	83
	deactivated	44

ムイオンになっており、これをモノマーの酸素（ルイス塩基）が求核攻撃するとされている。¹²⁾ 酸化エチレンより強酸点を必要とするアセトアルデヒドは、比較的安定な環状オキソニウムイオンの炭素を攻撃しきれないので、E.O. コークに重合できないのではないかとと思われる。

つぎに、用いた触媒の活性点のうち、どの程度の酸強度がこの反応系で必要であるかを検討した。Fig. 8 は最終脱アンモニア温度（酸強度に相当）変化に伴って、10 分におけるアセトアルデヒド生成量と、120 分後のコーク生成量の変化を表している。脱アンモニア温度 593 K 以上に相当する酸強度を持つ活性点でなければ、主反応が起こらないことがわかった。一方、コークは主反応が起こらなくても生長し、573 K 以上の酸強度を持つ活性点で急激に生長した。この結果、コーキング反応は主反応に比べて起こりやすく、主反応はコーク成長より強い活性点が必要であることを示す。また、T.P.D. による酸強度測定によると、触媒に比較的弱い酸点の数が多いこともわかっている。しかるに、脱アンモニア温度の低いところで、吸着している反応分子数が多いにもかかわらず、コーク生長が少ないということは、コーク生長が表面吸着種間の重合反応とすると、矛盾した結果になる。ところが、コーク生長が触媒活性点の強さにより、表面吸着種と気相中の反応分子との重合反応であるという考えでは、この結果に矛盾しない。そして、環状オキソニウムイオンになっている吸着酸化エチレンの炭素が、気相中の酸化エチレンの酸素によって求核攻撃されて、吸着酸化

Fig. 8 Relationship between Quantity of AcA. Formation at 10 min (□) or Coke Weight at 120 min (○) and Final Deammoniation Temperature [Experimental condition was similar to Fig. 1 except reaction temperature of 323K]

Fig. 9 Isomerization Reaction Scheme of Ethylene Oxide Accompanied with Coke Deposit

エチレンは開環し、攻撃した酸化エチレンは環状オキソニウムイオンになる。すなわち、吸着した酸化エチレンがそのまま重合の開始剤になるのではなく、この酸化エチレンのダイマーがコーク前駆体であり、開始剤になるのではないかとと思われる。さらに開始剤生成反応が主反応に比較して遅いから、弱酸点でよいコーキング反応に比べ、強酸点を必要とする主反応が優勢となり、その結果選択性が良いのではないかと考えられる。

AcA. コークも同じような機構をとるものと思われる。

以上のことから、この反応の機構は Fig. 9 のように考えられる。主反応は吸着した酸化エチレンのオキソニウムイオンにおいて、水素の分子内転移によって進行し、吸着したアセトアルデヒドになる。その際吸着した酸化エチレンに、気相中の酸化エチレンが重合して E.O. コーク前駆体 $C_1\sigma$ ができ、さらに気相中の酸化エチレンが重合してコークに生長する。吸着アセトアルデヒドに気相中のアセトアルデヒドか、あるいは気相中の酸化エチレンが重合して AcA. コーク前駆体 $C'_1\sigma$ ができ、さらに気相中のいずれかの成分が重合してコークになると考えられる。そのとき AcA. コーク前駆体に酸化エチレンが重合したならば、アセトアルデヒドはもはや重合できなくなり、反応時間の経過した時点では、酸化エチレンの重合によりコークが生長してゆくものと考えられる。この考察は、コークはその大部分がポリエチレングリコールであるという分析結果¹⁵⁾と、さらに E.O. コークが AcA. コークの約 10 倍生長しやすいという測定結果とによく一致する。そして、コーク析出と主反応に使われる活性点の数の割合は、コーク生長によってほとんど変化しないという 3・1 の考察からも、コーク析出の律速段階は、共に前駆体の生成反応、すなわち重合の開始反応であると考えられる。

4. 結 言

塩酸処理こう質土触媒上で酸化エチレン気相異性化反応を行い、析出するコークによる主反応速度の影響、コーク生成機構を含む反応機構の推測を行った。

入口酸化エチレン濃度の低い場合は、細孔がコークで満たされた時、濃度の高い場合は、細孔入口が閉そくされた時、ともに反応温度の上昇にもかかわらず、反応速度は減少した。主反応とコーク析出反応が、反応時間の経過とともに析出するコークによって同じように阻害されるので、選択率はコーク生成量と変化率の影響を受けず一定であった。しかし、反応温度を上昇するか、入口酸化エチレン濃度を増加すると、主反応よりコーク析出反応が優勢となり、選択率は悪化した。また、コーク

の析出を伴っても変化率が大きくなれば、収率は増加し、同じ変化率ならば選択率に対応して、収率は増加した。しかし、コーク生成量が増加すると、収率は減少した。

つぎに、AcA. コークは比較的強い酸点で生成し、E.O. コークは酸強度に関係なく生成した。主反応はコーク生長反応より起こりにくく、強い酸点を必要とした等の検討から、この反応の機構は Fig. 9 のように推測された。主反応は吸着した酸化エチレンのオキシニウムイオンにおいて、水素の分子内転移によって進行し、吸着したアセトアルデヒドになる。E.O. コークは吸着した酸化エチレンに、気相中の酸化エチレンが重合しながら析出した。AcA. コークも同様であったが、酸化エチレンが重合した場合、アセトアルデヒドはもはや AcA. コークに重合できなくなった。そしてコーク析出の律速段階は、ダイマーである前駆体生成反応であったと思われる。

本報告をまとめるにあたり、高分子化学面からの有益なご助言をいただいた宇都宮大学工学部、芳賀一雄助教授に深く感謝の意を表します。

Nomenclature

C_n : coke formed from ethylene-oxide only
 C_n' : coke formed from acetoaldehyde and ethylene-oxide
 F : feed rate [mol/hr]
 r : reaction rate [kmol/kg-cat. hr]
 S_{EA} : selectivity [—]
 T : reaction temperature [K]
 W : catalyst weight [kg]
 X_E : conversion of ethylene-oxide [—]
 Y_{EA} : yield [—]
 σ : active site
 Suffix
 0 : initial

E.O. : ethylene-oxide

AcA. : acetoaldehyde

References

- 1) Beeckman, J. W., Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem. Fund.* **18**, 245 (1979).
- 2) Butt, J. B., *Adv. Chem. Ser.* **109**, 259 (1972).
- 3) Corella, J., Asua, J. M., *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 506 (1981).
- 4) Dadyburjor, D. B., *J. Cat.*, **79**, 222 (1983).
- 5) Echigoya, E., Nemoto, Y., Morikawa, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **7**, 406 (1964).
- 6) Eisenbach, G., Gallei, E., *J. Cat.*, **56**, 377 (1979).
- 7) Merrall, G. T., Latremouille, G. A., Eastham, A. M., *Can. J. Chem.*, **38**, 1967 (1960).
- 8) Murahashi, S., Imoto, M., Tani, H., "Synthetic Polymer IV", p. 329, Asakura Syoten, Tokyo (1975).
- 9) Ozawa, Y., Bischoff, K., *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **7**, 67 (1968).
 Ozawa, Y., Bischoff, K., *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **7**, 72 (1968).
- 10) Pachovsky, R. A., *Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev.*, **12**, 254 (1973).
- 11) Poutsma, M. L., *ACS Monogr.* No 171 (1976).
- 12) Saegusa, T., "Kaikan Juugo I", p. 146 (1971), Kagaku Dojin, Kyoto.
 Okamura, S., "Koobunshi Kagaku Joron", p. 266 (1980), Kagaku Dojin, Kyoto.
- 13) Sakai, T., Ishii, Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 413 (1959).
- 14) Takasaki, Y., Tachikawa, N., Sakuma, N., *Sekiyu Gakkaishi*, **28**, 335 (1985).
- 15) Takasaki, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, to be submitted.
- 16) Tanaka, H., Dr. thesis (Waseda Univ.) (1970).
- 17) Voorhies, A., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 318 (1945).

Summary

Role of Coke Deposites in Isomerization Reaction of Ethylene Oxide Accompanied with Coke Deposition

Yuukei TAKASAKI and Norio TACHIKAWA[†]

Department of Industrial Chemistry, Utsunomiya University Ishiicho, Utsunomiya 321

[†] Present address : Denkikagaku Kogyo Co. Ltd., Oomicho, Nishikubiki-gun, Niigata 949-03

The isomerization reaction of ethylene oxide was carried out on a catalyst obtained by pretreatment of Japanese colloidal earth with hydrochloric acid. It was examined how the main reaction would be influenced by the coke deposit (**Fig. 1**). Further, the reaction mechanism including the deposition of coke was assumed from the study.

In spite of raising the reaction temperature, the reaction rates began to decrease, when a uniform coating of the pores resulted from coke deposition for lower feed concentration of ethylene oxide, or when the direct clogging of the open ends of pores resulted with higher concentrations (**Fig. 3**). The selectivity was not affected by the weight of coke and the conversion, because the main reaction and the coking were similarly impeded by the coke deposited with the elapse of time (**Fig. 2**). The selectivity, however, decreased by raising the reaction temperature or increasing the feed concentration of ethylene oxide, because the coking reaction was more

predominant than the main reaction (**Fig. 4**). The yield increased with rise in conversion rate, and corresponding to the selectivity at the same conversion rate (**Fig. 5**), but decreased with accumulation of weight of coke (**Fig. 6**).

Acid strength at active sites was closely related to the formation of coke from acetaldehyde, but were unrelated to the coke from ethylene oxide (**Fig. 7**). Furthermore, the main reaction was less predominant than the coking reaction and required active sites having high acid strength (**Fig. 8, Table 1**). From the above reason, the mechanism of this reaction system was presumed as follows (**Fig. 9**) : In the main reaction adsorbed ethylene oxide produces adsorbed acetaldehyde. The coke deposits on these adsorbed molecules are due to the polymerization of ethylene oxide or acetaldehyde in the gas phase. Further, its rate determining step was regarded to be the formation reaction of precursor.

Keywords

Allophane, Coke, Deactivation, Ethylene oxide, Isomerization, Silica alumina catalyst