— 一般論文 —

液相水素化反応における物質移動

—液固物質移動係数と反応速度定数との相関関係—

(昭和43年5月23日受理)

藤原 昇一・今中 利信・寺西 士一郎^{*1}

微粉末状の活性炭にパラジウムを担持させた触媒を用いて、気液系攪拌槽により、スチレンおよびメンチルオキシドの液相水素化反応を行なった。この系における液固物質移動係数に対する操作変数の影響、および反応速度定数との相関関係を研究した。

その結果、液固物質移動過程が律速の場合、物質移動係数は液相水素化反応における反応物質の種類に関係なく、攪拌に対する修正レイノルズ数の0.73~0.75乗に比例した。また物質移動係数の温度変化は、あまりみられなかった。しかし、スチレン、メンチルオキシドのいずれの液相水素化反応においても、律速段階が液固物質移動過程から反応過程に移行するにしたがい、物質移動係数に対する修正レイノルズ数の影響は、急激に著しくなり、温度の影響も大きくなった。

また反応速度定数と液固物質移動係数との比を求め、総括反応速度が最大となる有効な修正レイノルズ数と、温度との関係を明らかにした。

1 緒 言

気液固系かきまぜ槽における総括反応速度の工学的な研究については、斎藤、森田らの α -メチルスチレンの液相水素化反応¹⁾、水-水素間同位体交換反応^{2,3)}などがある。 α -メチルスチレンの液相水素化反応においては、その反応速度は非常に速いため、総括反応抵抗が、気液間の液境膜抵抗と液固間の液境膜抵抗よりなるとの仮定のもとに、総括容量係数^{*2}が操作変数の無次元式であらわされている。また、水-水素間同位体交換反応においても、同様の相関式を使って気相と触媒表面との間の物質移動抵抗の評価を行なっている。それによると、水素圧が高くなるに従い、反応過程の速度が支配的となるが、低圧の範囲では、完全に拡散律速になることを報告している。

しかし、水素圧の低い範囲で、操作変数、とくにかきまぜの回転数によって総括反応速度が、拡散律速から反応律速に近づく場合の研究は、あまりみあたらない。

そこで本研究では、総括反応速度に拡散過程、反応過程の両者の影響があらわれる場合について、液固物質移動係数に対する修正レイノルズ数 ($D^2N\rho/\mu$)^{*3}、および温度の影響を調べた。反応系としては、パラジウム-活性炭触媒によるスチレンおよびメンチルオキシドの常圧液相水素化反応をとりあげ、かきまぜ反応槽で研究した。

2 理 論

懸濁触媒を用いる気液接触反応は、境膜説に準拠した場合、主としてつぎの諸過程が直列に組み合わさって起こると考えられる。

- 1) 気体成分の気体境膜を通しての拡散
- 2) 気体成分の液体境膜を通しての拡散 (気液境膜拡散)
- 3) 液本体中の乱流拡散による、溶解気体の触媒近傍への移動
- 4) 触媒近傍の液境膜を通しての拡散 (液固境膜拡散)
- 5) 触媒細孔内への拡散
- 6) 触媒表面上での化学反応
- 7) 生成物の脱離、拡散による液本体中への物質移動

しかしながら、気体成分の液中への溶解度が小さい時には、液体成分に比較して気体成分の拡散量が少ないから、物質移動抵抗として、気体成分のみに注目すればよい。また気体成分が一成分の時には、気体境膜の存在は無視できる。つぎに、かきまぜを十分に行なった時には、液本体中の乱流拡散抵抗も一般に無視できる。また細孔内の拡散、および生成物の脱離拡散は、無視できると仮定すれば、各過程の速度式は、つぎのようになる。

- i) 気液境膜内の物質移動速度

$$r_1 = k_L a (c_H^* - c_{H_1}) \quad (1)$$

- ii) 液固境膜内の物質移動速度

$$r_2 = k_s S (c_{H_1} - c_{H_3}) \quad (2)$$

- iii) 触媒表面上での化学反応速度

$$r_3 = k S f(c_{H_3}, c_{R_3}, c_{P_3}) \quad (3)$$

ここで、 k_L , k_s は、それぞれ気液、液固境膜物質移動係数 [cm/min], a , S はそれぞれ気液、液固界面積 [cm²], k は単位界面積当りの反応速度定数, c_H^* , c_{H_1} , c_{H_3} は、それぞれ気体成分の気液界面、液本体、触媒表面^{*4}での濃度 [mol/cm³], c_{R_3} , c_{P_3} はそれぞれ液体反応成分、生成物の触媒表面^{*4}における濃度 [mol/cm³] をあらわす。

さて、iii) の過程において、反応速度が気体成分の触媒表面濃度 c_{H_3} の1次に比例し、かつ他の成分の濃度の影響を受けないと

*4 触媒表面近傍における濃度を意味する。

*1 Shoichi FUJIWARA, Toshinobu IMANAKA, Shiichiro TERANISHI 大阪大学基礎工学部化学工学科：豊中市待兼山町。

1) D. L. Johnson, H. Saito, J. D. Polejes, O. A. Hougen, *A. I. Ch. E. J.*, 3, 411 (1957).

2) 斎藤, 化学工学, 26, 621 (1962).

3) 斎藤, 森田, 佐高, 化学工学, 23, 450 (1959).

*2 総括容量係数は、気液容量係数と液固容量係数との関数である。

*3 攪拌翼先端の攪拌回転数に関する無次元レイノルズ数である。 D =攪拌翼径 (cm), N =攪拌回転数 (rpm), ρ =溶液密度 (g/cm³), μ =溶液粘度 (g/cm³·min)。

仮定すると、(3)式は

$$r_3 = k S c_{H_2} \quad (4)$$

であらわされ、このときの k の単位は $[\text{cm}/\text{min}]$ となる。

以上の諸過程が定常状態で進行しているものとする、 $r_1 = r_2 = r_3 (=r)$ の関係より、次式が導かれる。

$$c_H^*/r = 1/k_L a + (1/k_s + 1/k)/S \quad (5)$$

(5)式の左辺は、総括反応速度の逆数項をあらわし、右辺の第1項は、気液物質移動速度の逆数項に、第2項は、固液物質移動速度および反応速度の逆数項に対応する。 c_H^*/r と液固界面積の逆数 $(1/S)$ とを点綴すると、その切片より気液容量係数 $k_{L,a}$ が得られ、また、その直線の勾配より、液固物質移動係数 k_s と反応速度定数 k との和が求まる。したがって、 k_s 、 k のどちらか一方の値が求まれば、(5)式を使うことにより、 k_s と k との相関関係が得られる。

3 実験装置および実験法

反応槽の大きさは、内径 111 mm、高さ 145 mm であり、幅 11 mm の 4 枚ないしは 6 枚の邪魔板を、触媒が反応槽の底に沈降しないように、槽底から約 10 mm 上部に取付けた。かきまぜ翼は、2 枚羽根翼型 (翼径 45 mm) のものを使用し、回転数は無段変速機により 0~1500 rpm の範囲で連続的にかえた。水素ガスは槽底より約 15 mm のところから下向きに、ガラスフィルター (No. 1、直径 27 mm) により気泡として吹き出させた。空塔基準の水素ガスの通気速度 (V_g) は 32.2~53.4 cm/min で行ない、水素の分圧は窒素ガスで 0.25~1.0 気圧に調節した。混合ガスの通気速度 (V_g') は、スチレンの水素化反応の場合、36.7 cm/min とし、メシチルオキシドの場合 46.0 cm/min とした。

スチレンおよびメシチルオキシドの転化率は、反応槽内に挿入したオリフィス管から少量の反応液をサンプリングし、それをガスクロマトグラフィー (充填剤、PEG 20 M) で分析定量することにより求めた。

固体触媒としては、パラジウム-活性炭 (パラジウム 5 wt%, 活性炭 95 wt%, 川研ファインケミカル(株)製) を用いた。スチレン水素化反応の場合は 0.8~1.6 g を、メシチルオキシドでは 1.6~4.0 g を使用した。また担体上の金属パラジウムのみの表面積⁴⁾は、触媒を 200°C、20 時間排気したのち、25°C で一酸化炭素ガスの化学吸着量を BET 装置で測定することにより求めた。

溶媒は n -ヘキサン (市販特級) を使用し、スチレンおよびメシチルオキシド水素化反応の初濃度は、それぞれ 1.74、4.38 mol/l にした。

反応は、一定温度に保った反応槽に触媒と反応液の 1 l を充填し、かきまぜながら水素ガスを流通させるところの、かきまぜ槽半回分方式を用いた。反応温度 0~40°C、全圧約 1.01 気圧の条件で測定した。

反応槽、かきまぜ翼、ガス分散板、サンプラー、邪魔板などはすべてガラス製である。

実験装置の概要は図 1 に示す。

4 結果および考察

スチレンの液相水素化反応は、つぎの化学量論式によって定量

図 1 実験装置

A: 水素ガス, B: ガス流量調節弁, C: 乾燥器, D: オリフィス流量計, E: 圧力計, F: 反応槽, G: 恒温槽, H: 攪拌翼, I: ガス分散板, J: 邪魔板, K: サンプラー, L: コンデンサー

的に進行し、

本実験条件下では、生成物としてエチルベンゼンのみであることをたしかめた。またメシチルオキシドの液相水素化反応は、つぎの反応式によって進行し、

この実験では、イソブチルメチルケトンのみが、生成することを確認した。

4.1 反応速度式の決定

4.1.1 スチレンおよびメシチルオキシドの濃度依存性 総括反応速度において、反応過程が律速となる実験条件を選び、反応物スチレンの濃度およびメシチルオキシドの濃度を、それぞれ変化させた結果、図 2 のようになった。従って、反応速度はこの実験条件下ではスチレンの濃度に関して零次であること、またメシチルオキシドの場合には、25% 以上の濃度範囲で零次であることを確認した。

4.1.2 水素濃度依存性 水素化速度に対する水素濃度 (液中) の依存性を調べるために、水素化反応において、反応過程が律速となる実験条件を選び、窒素ガスにより、水素ガスの分圧を変化させて測定した。また液中の水素濃度は常圧の実験であるため、

図 2 スチレン、メシチルオキシド濃度依存性

○: スチレン濃度依存性
反応温度: 0°C, 触媒量: 1.6 g, 水素線速度: 36.7, 46.0 cm/min, 回転数: 1200, 1500 rpm
●: メシチルオキシド濃度依存性
反応温度: 10°C, 触媒量: 1.6 g, 回転数: 1500 rpm

4) J. J. F. Scholten, A. Van Montfoort, *J. Catalysis*, 1, 85 (1962).

図3 水素濃度依存性

○：スチレン水素化反応

反応温度： $T=20^{\circ}\text{C}$ ，触媒量： $W=1.6\text{ g}$ ，通気速度： $V_g'=36.7\text{ cm/min}$ ，
回転数： $N=1500\text{ rpm}$ ，スチレン濃度： $c_S=1.74\times 10^{-3}\text{ mol/cm}^3$

●：メンチルオキシド水素化反応

反応温度： $T=0^{\circ}\text{C}$ ，触媒量： $W=2.4\text{ g}$ ，通気速度： $V_g'=46.0\text{ cm/min}$ ，
回転数： $N=1500\text{ rpm}$ ，メンチルオキシド濃度： $c_{MO}=4.38\times 10^{-3}\text{ mol/cm}^3$

ヘンリーの法則が成立するとして算出した。その結果，図3に示すように，反応速度が水素濃度の増加とともに，直線的に増加した。したがって，反応速度は水素濃度に関して1次である。

4.1.3 反応速度定数および活性化エネルギー 4.1.1, 4.1.2の結果より，反応速度式はスチレンおよびメンチルオキシドの水素化反応のいずれの場合でも， $r=k c_{\text{H}_2} S$ が成立することは明らかであり，これは(4)式に相当する。

この速度式により，反応温度 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲で活性化エネルギー (E) を求めた。スチレンの水素化反応については， $E=7.5\text{ kcal/mol}$ ，メンチルオキシドについては， $E=12.3\text{ kcal/mol}$ が得られた。また，これらの反応速度定数 (k) は表1に一括して示した。

表1 反応温度と反応速度定数

反応温度 $T [^{\circ}\text{C}]$	10	20	30	40
$k [\text{cm/min}]$ (スチレン水素化反応)	0.0185	0.0288	0.0455	0.0660
$k [\text{cm/min}]$ (メンチルオキシド水素化反応)	0.0282	0.0465	0.0557	

4.2 律速段階の決定

スチレンの液相水素化反応の場合，水素ガスの通気速度 (V_g) が $32.2\sim 42.4\text{ cm/min}$ について，修正レイノルズ数 (R_o) に対する総括反応速度 (r) を求めた。

その結果，図4のように，修正レイノルズ数が約 6×10^4 以下

図4 スチレン水素化速度と修正レイノルズ数の関係

反応温度： 35°C ，触媒量： 1.6 g ，スチレン濃度： $1.74\times 10^{-3}\text{ mol/cm}^3$ ，
通気速度；●： 32.2 cm/min ，○： 36.7 cm/min ，⊕： 42.4 cm/min

では，総括反応速度は修正レイノルズ数の増加とともに増加し，かつ通気速度によって変化しなかった。したがって，本実験条件下では液固物質移動過程が律速となる。また修正レイノルズ数が 6×10^4 以上の場合には，かきまぜの回転数および通気速度の変化に対して，総括反応速度は一定で反応律速とみなせる。これはさらに次の結果からも裏付けされる。 R_o が図4に示した 6×10^4 以上の範囲で，見掛けの活性化エネルギー (E) を求めたところ，本実験温度範囲において 7.5 kcal/mol の値が得られた。一方， 250 ml のフラスコを使用し，回分方式でさらに回転数を増した実験を行なった結果，図5に示したように，低温側と高温側とで E はそれぞれ 7.5 ， 1.3 kcal/mol となった。低温側の値は反応の，高温側の値は拡散の活性化エネルギーを与えるものと考えられる。したがって，本実験においては，反応槽に邪魔板を取り付けているため，触媒と液との混合が比較的良好にこなわれること，および，見掛けの活性化エネルギーが回分方式による低温側の値と一致したことにより反応律速とみなせる。

図5 $\ln(r/c_{\text{H}}^*)$ と $1/T$ との関係触媒量： 0.06 g ，スチレン濃度： $1.74\times 10^{-3}\text{ mol/cm}^3$ ，
攪拌回転数： 2500 rpm

メンチルオキシドの場合は，スチレンの場合とほぼ同様の傾向がみとめられた。

4.3 液固物質移動係数の決定

液固物質移動係数 (k_s) を決定するには，まず液固容量係数 ($k_s S$)^{*5} より液固界面積 (S) を分離し，つづいて，(5)式における $1/k_s$ と $1/k$ との和の値より k_s を分離する。

4.3.1 液固界面積の決定 液固容量係数より液固物質移動係数を分離するには，液固界面積をあらかじめ独立に測定する必要がある。パラジウムの表面積は，実験に使用したパラジウム-活性炭触媒について，一酸化炭素ガスのパラジウム上への化学吸着量より求め，その表面積は $2.04\times 10^6\text{ cm}^2/\text{g}$ ^{*6} であった。そして液固界面積は，担体上の金属パラジウムのみの表面積測定値で代用した。

4.3.2 液固物質移動係数と反応速度定数との分離 上記より求めた液固界面積 S を変化^{*7}させて，総括反応速度 r を実測した。そしてスチレンの液相水素化反応の場合について，修正レイ

*5 液固容量係数は，液固物質移動係数と液固界面積との積である。

*6 1 g のパラジウムを意味する。

*7 本実験においては，パラジウムの担持量は $5\text{ wt}\%$ で一定にし，触媒の量のみを変化させて調節した。

図6 総括反応速度と液固界面積との関係

反応温度: 20°C, スチレン濃度: 1.74 mol/cm³, 修正レイノルズ数: ●: 1 × 10⁴, ○: 2 × 10⁴, ●: 3 × 10⁴, ⊕: 5 × 10⁴

ノルズ数 R_0 を助変数とし, c_H^*/r と $1/S$ との関係の一例を点綴したのが図6である。

ここで気液界面での水素濃度 c_H^* は, 反応液中への飽和溶解度^{*8}でもって近似した。この図で明かなように, 水素化反応における c_H^*/r と $1/S$ との関係が直線になることより, 本実験条件下では(5)式が成立していることがわかる。

またメシチルオキシド水素化反応の場合も, 同様に(5)式が適用される。

これにより, 各修正レイノルズ数に対する直線の勾配は $(1/k_s + 1/k)$ を与え, c_H^*/r の切片は $1/k_L a$ を与えるが, 本実験条件下では $1/k_L a$ はほぼ零に近い値が得られ, したがって, 気液物質移動過程は律速になっていないことは明らかである。そこで, 表1に示した k の値を用いて, 各修正レイノルズ数に対する k_s の値を求めた。その結果は下記のとおりである。

4.4 液固物質移動係数と修正レイノルズ数との関係

スチレンおよびメシチルオキシドの液相水素化反応について, 上記4.3.2で求めた k_s の値と, 修正レイノルズ数との関係を点綴したのが図7および図8である。

助変数は温度であるが, 図7によれば, 修正レイノルズ数が約 2×10^4 以下では温度変化に関係なく, $k_s \propto R_0^{0.73}$ の結果が得られた。これは斉藤^らが行なった α -メチルスチレンの液相水素化反応における結果の $k_s \propto R_0^{0.75}$ とほぼ一致した。

また図8によれば, 修正レイノルズ数が約 3×10^4 以下では温度変化に関係なく, $k_s \propto R_0^{0.73-0.75}$ の結果が得られた。この場合も斉藤^らの結果とほぼ一致した。

一方, 図7, 図8で明かなように, 修正レイノルズ数が 2×10^4 以上 (スチレン水素化反応の場合), 3×10^4 以上 (メシチル

図7 液固物質移動係数と修正レイノルズ数との関係 (スチレン水素化反応の場合)

反応温度 ●: 20°C, ○: 30°C, ⊕: 40°C

図8 液固物質移動係数と修正レイノルズ数との関係 (メシチルオキシド水素化反応の場合)

反応温度 ○: 10°C, ●: 20°C, ○: 30°C

オキシドの場合) では, k_s の値は温度によって大きく変化している。 k_s が無限大の値をとるとき修正レイノルズ数は, 温度が低いほど小さい。これは温度が低いほど, 低いかきまぜの回転数で反応律速になることを示している。

4.5 有効な攪拌速度

k/k_s と R_0 との関係は, 物質移動過程と反応過程との関係を評価するための一つの指針となる。そこで, この関係をスチレンの液相水素化反応の場合について図9に示した。

この図によれば, 修正レイノルズ数が増加すると k/k_s は減少している。 k/k_s が零になるときの修正レイノルズ数は, k_s が無限大になることであり, 水素化速度は反応律速になったことを示す。したがって, k/k_s が零になれば, それ以上かきまぜの回転数を増しても総括反応速度は増加しない。すなわち, $k/k_s = 0$ となるかきまぜの回転数が, 総括反応速度を最大にする有効なかきまぜ速度となる。またメシチルオキシドの場合も同様の傾向が得られた。

そこで, $k/k_s = 0$ における修正レイノルズ数と温度 (T) とを

*8 水素ガスのメシチルオキシドに対する飽和溶解度は, 「低温における液中への気体溶解度測定装置」を使用して求めた。また, n -ヘキサンに対する飽和溶解度は, "Landolt-Börnstein", II Band, Teil 2-b (1962) p.1. より推算した。

図 9 k/k_s と修正レイノルズ数との関係

反応温度 ●: 20℃, ○: 30℃, ⊕: 40℃

点綴したのが図 10 で、同図には、メシチルオキシドの液相水素化反応の結果をも示した。この図より、懸濁触媒の液相水素化反応においては、 $R_0 \propto 2.5 \times 10^8 T$ の実験式が得られた。しかし、反応、溶媒、触媒などを変えた場合の有効なかきまぜ速度の定量的表現は検討中である。

5 総 括

懸濁パラジウム-活性炭触媒を用いて、スチレンおよびメシチルオキシドの液相水素化反応を、常圧下の気液系かきまぜ槽で行なった。液固拡散律速から反応律速にいたる過程での物質移動係数が、操作変数（修正レイノルズ数、温度、および触媒量）によ

図 10 有効レイノルズ数と反応温度との関係

⊕: メシチルオキシド水素化反応の場合, ○: スチレン水素化反応の場合

り受ける影響を実験的に検討した。その結果、液固物質移動過程が完全に律速の場合には、齊藤ら^{1,2)}の研究した結果とほぼ一致したが、反応律速に近づくにしたがい、液固物質移動係数は修正レイノルズ数および温度により大きな影響を受けることがわかった。

また、反応速度定数と液固物質移動係数との比が、零となるかきまぜの回転数を求めた。これは、総括反応速度が最大となる有効な修正レイノルズ数と反応温度との関係を明らかにしたもので、装置設計上、重要な条件を与えるものである。