

1. 目的

触媒の機能は適切な反応装置と操作法により発揮される。本実験では、流通式管型反応器を用いて、イソプロパノール(IPA) をシリカアルミナ触媒により高温で脱水反応させた。そこで、速度論的考察を行うとともに、反応操作および装置の取り扱いについて学んだ。

2. 理論

2.1 イソプロパノールの脱水反応

イソプロパノールの脱水反応により、プロピレンと水が生成する。



この反応は、低温域におけるエーテルの生成量が少ないために、生成するプロピレンの量を測定すればイソプロパノールの転化率を算出することができる。

2.2 設計方程式

さて、流通層は管内を押し出し流れで流れていると仮定する。触媒層の体積を V_r とし、下付き 0, 1 でそれぞれ入口、出口での値を表す。成分 A についての物質収支をとり反応器入口から出口の間で積分すると、設計方程式を得る。

$$\frac{V_r}{F_0} = y_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2)$$

ここで、 F_0 は反応器入口での全成分モル流速、 y_A は成分 A のモル比、 X_A は成分 A の転化率、 r_A は成分 A の反応速度である。(2)式の左辺の逆数は、空間速度 SV 呼ばれ、時間の逆数の次元をもつ。いま、原料成分 A について一次であるような反応を考える。このとき、

$$r_A = -k' P_A \quad (3)$$

ここで、 P_A は成分 A の分圧、 k' は反応速度定数 [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$] である。反応前後における体積変化を原料成分 A が 1 mol 反応したときの全モル数変化 δ_A で示す。すると、 X_A と δ_A の関係は、

$$X_A = \frac{P_{A0} - P_A}{y_{A0}(P + \delta_A P_A)} \quad (4)$$

ここで、 P は系の全圧である。したがって、(4)式を P_A について解いて(3)式に代入して、さら(3)式を(2)式に代入すると次式を得る。

$$\frac{V_r}{F_0} = \left(\frac{1}{k' P} \right) \int_0^{X_{A1}} \left(\frac{1 + \delta_A y_{A0} X_A}{1 - X_A} \right) dX_A \quad (5)$$

2.3 微分反応操作

微分反応操作は、触媒層前後で濃度変化が小さく、どの位置を取っても反応速度が一定であると見なせる場合に相当する。このとき設計方程式は、

$$\frac{V_r}{F_0} = \frac{y_{A0} X_{A1}}{-r_A} \quad (6)$$

2.4 積分反応操作

積分反応操作は、触媒層の入口と出口で濃度差が大きく、触媒層内の位置により反応速度が異なる場合に相当する。このとき温度分布が生じることがある。設計方程式は、(5)式の積分を実行して、

$$\frac{RT}{P} \frac{1}{S_V} = \frac{V_r}{F_0} = \frac{\delta_A y_{A0} \left[\left(1 + \frac{1}{\delta_A y_{A0}} \right) \ln \left(\frac{1}{1 - X_{A1}} \right) - X_{A1} \right]}{k' P} \quad (7)$$

3. 実験方法

3.1 実験装置

流通式反応実験装置の概略図を示した。装置全体は、気化器(250W)、反応管(100 V, 500W)、冷却器、気液分離器、流量計などで構成されている。

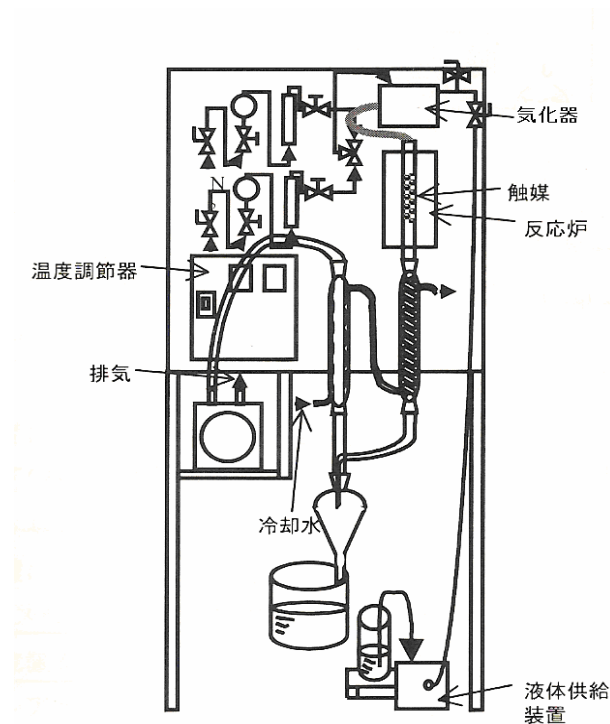


図 1 流通式管型反応器装置の概略図

3.2 試料および触媒

表 1 に実験で使用した試料および触媒を示した。

表 1 試料および触媒

物質	用途
イソプロパノール	反応物
ネオビート	触媒
アルミナボール	充填物
窒素	パージ、ガス漏れ試験

3.3 実験手順

3.3.1 イソプロパノールの準備

- (1) イソプロパノールを適量 IPA 容器に注いだ。

3.3.2 反応ラインの窒素パージ

- (1) 窒素ボンベの元栓を開け、ゲージ圧を 0.04 MPa に設定した。
- (2) ラインを開けて反応路に窒素を通した。このときおよそ 100 ml/min に調節した。
- (3) 窒素を流して約 10 分で窒素供給ラインを閉じた。

3.3.3 昇温開始

- (1) 配電盤メインスイッチ ON
- (2) 気化器温度および反応路温度をそれぞれのコントローラで設定した。
- (3) 設定値に安定するのを待った。

3.3.4 ガス生成量の測定

触媒層温度が一定であることを確認して、プロピレン発生量を流量計で測定した。

3.3.5 反応終了・停止

- (1) ポンプを停止してイソプロパノールの供給を止めた。
- (2) 供給バルブを閉じた。
- (3) 窒素パージをした。

4. 結果

4.1 見かけの活性化エネルギー

実験 1 日目の室温は実験開始時午後 2 時で 18.0℃、1006.4 hPa であった。実験はおおよそ午後 5 時に終えた。まず、イソプロピルアルコール(IPA)を容器に適量注ぎ装置に設置した。ついで、

窒素ポンプの元栓を開けリトルバルブを調整して、ゲージ圧を約 0.04 MPa に設定して窒素パージを行った。

ポンプの電源を入れて、イソプロピルアルコールの供給流量が 0.654 g/min になるように各測定温度に対して調製した。ただし、1 日目 330℃のときには供給流量の測定および調節を行わなかった。供給流量は、イソプロピルアルコール容器を電子天秤の上に載せ、単位時間あたりに減少する質量を測定した。反応路の温度が設定値の前後 2.5℃に安定した後に、各測定温度に対する測定値を行った。それらの測定値を次の表にまとめた。ただし、300℃の初めの測定について供給モル流速 F_0 の計算は、イソプロピルアルコールの分子量を 60.10 g/mol として次のように行った。他の測定についても同様に計算した。

$$F_0 = (1.30 \text{ g} / 2 \text{ min}) (2 \text{ min} / 120 \text{ s}) / (60.10 \text{ g} / \text{mol}) = 1.80 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{s}$$

表 2 供給流量の測定値

設定温度 [°C]	測定番号	減少質量 [g/2 min]	供給モル流速 [$\times 10^4$ mol/sec]
300	1	1.30	1.80
	2	1.30	1.80
	3	1.30	1.80
360	1	1.31	1.82
	2	1.28	1.77
	3	1.28	1.77
390	1	1.30	1.80
	2	1.31	1.82
	3	1.32	1.83

各設定温度に対する、出口流量を求めるため出口における 1 L の気体が流出する時間をストップウォッチで測定した。出口流量の測定値から、圧縮係数を 1 として理想気体の状態方程式から、出口モル流速 F_1 に変換した。反応路温度の設定値 300℃における出口モル流速 F_1 は、初めの測定について、出口温度および大気圧をそれぞれ 18.3℃, $1.006 \times 10^5 \text{ Pa}$ として、

$$F_1 = \frac{(1.006 \times 10^5 \text{ Pa}) (1 / 298 \text{ L} / \text{s}) (10^{-3} \text{ m}^3 / \text{L})}{(8.314 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}) (18.3 + 273.2 \text{ K})} = 1.39 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{s}$$

他の出口流速の測定値についても同様にモル流速に変換した。

表 3 出口流量の測定値

測定温度 [°C]	測定番号	測定時間 [s/L]	出口流量 [L/s]	出口温度 [°C]	出口モル流速 [×10 ⁴ mol/sec]
300	1	298	0.00336	18.3	1.39
	2	285	0.00351	18.4	1.46
	3	296	0.00338	18.8	1.40
330	1	270	0.00370	19.7	1.53
	2	257	0.00389	19.7	1.61
	3	263	0.00380	19.8	1.57
360	1	248	0.00403	19.8	1.67
	2	250	0.00400	20.0	1.66
	3	250	0.00400	20.0	1.66
390	1	248	0.00403	20.9	1.66
	2	240	0.00417	20.9	1.72
	3	238	0.00420	20.9	1.73

反応路に充填した触媒ネオビートの質量および密度はそれぞれ 3.31 g, 0.790 g/ml であった。
よって、触媒体積 V_r は

$$V_r = (3.31 \times 10^{-3} \text{ kg}) / (0.790 \times 10^3 \text{ kg} / \text{m}^3) = 4.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

よって、標準状態での空間速度 SV^0 は、反応路温度の設定値 300°Cでの供給流速の平均値から、

$$SV^0 = \frac{F_0}{V_r} \frac{RT^0}{P^0} = \frac{(1.80 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{s}) (8.314 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}) (273.2 \text{ K})}{(4.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3) (1.013 \times 10^5 \text{ Pa})}$$

$$= 0.963 \text{ s}^{-1}$$

さらに、イソプロパノールからエーテルは生成されないでプロピレンだけが生成されるとして、
各測定について供給モル流速の平均値と出口モル流速の平均値から転化率 X を求めた。反応路
温度の設定値 300°Cにおける最初の測定で、

$$X = \frac{1.42 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{s}}{1.80 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{s}} = 0.789$$

他の測定についても同様に反応路の各設定温度に対する空間速度 SV_0 と転化率を求めた。し
たがって、反応路温度の各設定値に対する空間速度と転化率の計算値をまとめると、次のよう
になった。ただし、反応路温度 330°Cのときには供給流量の測定を行わなかったが、ポンプ
の流量の設定値は 300°Cの時と同じであったので、反応路温度 330°Cにおける供給流量は 300°C
の時の流量と同じであると仮定した。

表 4 各反応器温度に対する空間速度と転化率

測定温度 [°C]	供給モル流速平均値 $F_0[\times 10^4 \text{ mol/sec}]$	出口モル流速平均値 $F_1[\times 10^4 \text{ mol/sec}]$	空間速度 $SV^0 [\text{s}^{-1}]$	転化率 $X [-]$
300	1.80	1.42	0.963	0.789
330	1.80	1.57	0.963	0.872
360	1.79	1.66	0.958	0.927
390	1.82	1.70	0.974	0.934

ところで、反応速度がイソプロパノールについて一次であるとする、反応の積分表示式(7)から、反応速度定数が次式で表される。すなわち、

$$k = \left(\frac{T/T^0}{P/P^0} \right) \cdot SV^0 \cdot \left[2 \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) - X \right]$$

これより、求めた空間速度と転化率より反応速度定数が求まる。反応温度 300°C について実際に計算すると、

$$k = \left(\frac{573.2 \text{ K} / 273.2 \text{ K}}{1.006 \times 10^5 \text{ Pa} / 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} \right) (0.963 \text{ s}^{-1}) \left[2 \ln \left(\frac{1}{1-0.789} \right) - 0.789 \right]$$

$$= 4.69 \text{ s}^{-1}$$

他の反応温度についても同様に計算した。その結果を次の表にまとめた。

表 5 反応温度と反応速度定数の関係

測定温度 [°C]	反応速度定数 $k [\text{s}^{-1}]$
300	4.73
330	6.94
360	9.63
390	10.7

この表の値から、アレニウスプロットをしたグラフを次の図に示した。ここで、最小自乗法により直線を引いた。その直線の傾きから、見かけの活性化エネルギー E をもとめた。

$$-\frac{E}{R} = -3.60 \times 10^3 \text{ K}, \quad E = (3.60 \times 10^3 \text{ K})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 29.9 \text{ kJ/mol}$$

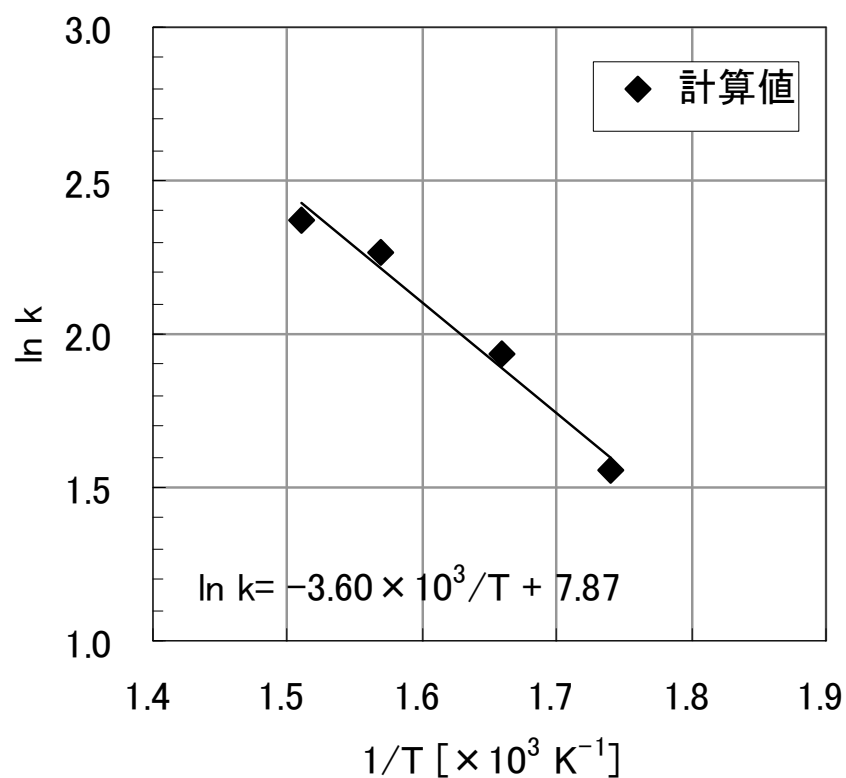


図 2 アレニウスプロット

4.2 反応速度式の検証

2 日目の実験ではこの反応が一次反応とすることの妥当性を検討した。そのため、供給流量 F_0 を変えて、アルコールの転化率 X と空間速度 SV^0 の関係から、反応速度定数 k が一定になるかどうかを確かめた。

実験室の室温および大気圧は実験を開始した時間に近い午後 1 時半に測定すると、それぞれ 15.9°C 、 1012.4 hPa であった。実験はおよそ午後 4 時半に終えた。ただし、実験前後で室温は約 4°C 上昇した。

反応温度の設定値を 360°C に固定して、アルコールの供給速度 $20, 50, 80, 110 \text{ ml/hr}$ の 4 点に対して測定を行った。ただし、 50 ml/hr のときは 1 日目のデータを用いた。1 日目と同様に供給流量の測定を行って、各設定供給速度に対するモル速度を求めた。その結果を以下の表にまとめた。

表 6 供給流速

設定供給速度 [ml/hr]	測定番号	減少質量	供給モル流速 [$\times 10^4$ mol/sec]
20	1	0.52 g/2 min	0.72
	2	0.51 g/2 min	0.71
	3	0.52 g/2 min	0.72
80	1	2.10 g/2 min	2.91
	2	2.09 g/2 min	2.90
	3	2.13 g/2 min	2.95
110	1	1.43 g/min	3.97
	2	1.31 g/min	3.99
	3	1.32 g/min	4.05

各設定供給流量に対する出口流量を求めるため、出口において 1 L の気体が流出する時間をストップウォッチで測定した。出口流量の測定値から、圧縮係数を 1 として理想気体の状態方程式から、出口モル流速 F_1 に変換した。ここで、実験室の大気圧として 1.012×10^5 Pa とした。また、80 ml/hr における測定時間は 2L 分であると判断した。

表 7 出口流量および出口温度の測定値

設定供給量 [ml/hr]	測定番号	測定時間 [s/L]	出口流量 [L/s]	出口温度 [°C]	出口モル流速 [$\times 10^4$ mol/sec]
20	1	630	0.00159	18.1	1.39
	2	630	0.00159	18.8	1.46
	3	638	0.00157	19.1	1.40
80	1	332 s/2 L	0.00602	20.2	1.53
	2	325 s/2 L	0.00615	20.5	1.61
	3	326 s/2 L	0.00613	20.7	1.57
110	1	130	0.00769	21.4	1.67
	2	130	0.00769	21.4	1.65
	3	130	0.00769	21.4	1.65

さらに、イソプロパノールからエーテルは生成されないでプロピレンだけが生成されるとして、各測定について供給モル流速の平均値と出口モル流速の平均値から転化率 X を求めた。各測定に対するそれらの計算値を次の表にまとめた。

表 8 供給流速に対する空間速度および転化率 (360℃)

供給モル流速 $F_0[\times 10^4 \text{ mol/sec}]$	出口モル流速 $F_1[\times 10^4 \text{ mol/sec}]$	空間速度 $SV^0 [\text{s}^{-1}]$	転化率 $X [-]$
0.72	0.652	0.385	0.906
1.79	1.66	0.960	0.927
2.92	2.52	1.56	0.863
4.00	3.19	2.14	0.798

これより、求めた空間速度と転化率より反応速度定数が求めた。その結果を以下の表にまとめた。

表 9 空間速度と転化率に対する反応速度定数

空間速度 $SV^0 [\text{s}^{-1}]$	転化率 $X [-]$	反応速度定数 $k [\text{s}^{-1}]$
0.385	0.906	3.51
0.960	0.927	9.47
1.56	0.863	11.4
2.14	0.798	12.0

表 9 に示した計算値から、反応速度定数 k 対空間速度 SV^0 のプロットをして次の図に示した。

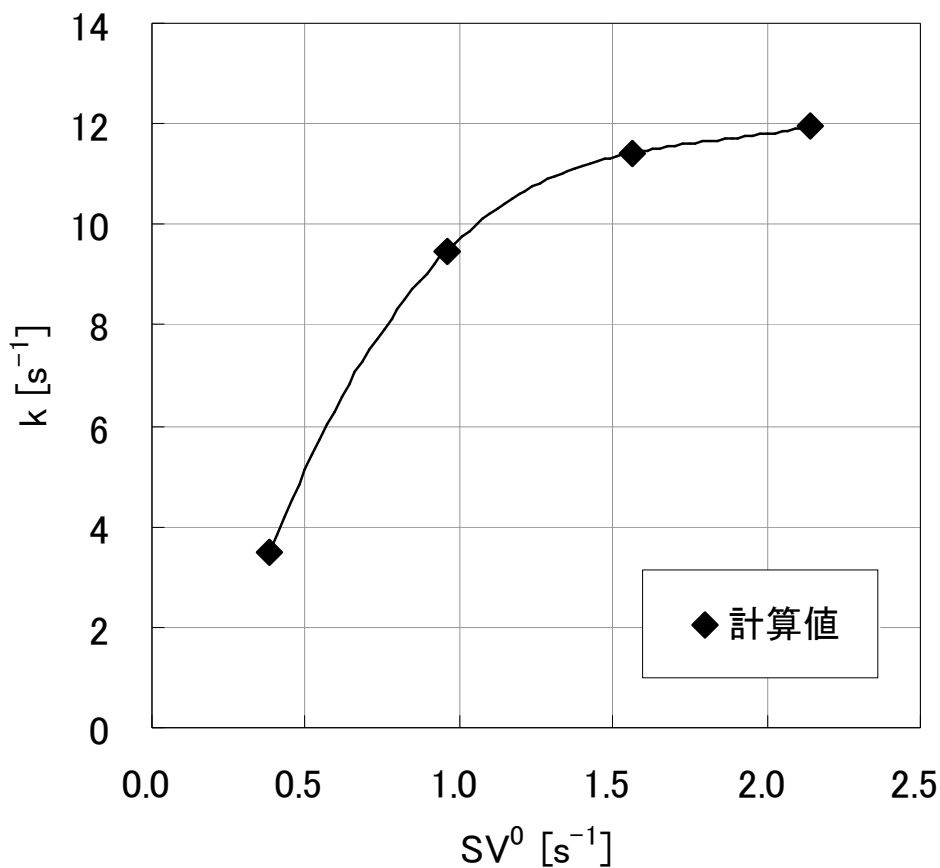


図 3 反応速度定数 k 対空間速度 SV グラフ

5. 考察

5.1 拡散律速

図 3 に示したように、空間速度が小さいとき見掛けの反応速度 k が落ちた。空間速度 SV とは、単位時間に反応器の有効容積に対して反応ガスがどれだけ供給されるかを意味する。よって、このとき反応速度が落ちたのは、反応容器内の反応物が長く留まったために、律速段階が生じたになったためだと予想した。

いま触媒内部拡散の物質移動現象を考察するため、一次反応を仮定して、球状触媒について、微小半径要素 dr について物質収支をとった。触媒内部拡散速度を N [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]、触媒の半径および見かけの密度をそれぞれ R [m]、 ρ_p [kg m^{-3}]、質量基準反応速度およびその定数を r_m [$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$]、 k_m [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$] と定義すると、

$$\left(4\pi r^2 N\right)_r - \left(4\pi r^2 N\right)_{r+dr} + 4\pi r^2 dr \rho_p r_m = 0$$

有効分子拡散係数を D_e [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]、反応物濃度を C [mol m^{-3}] で表して、上の式を整理すると、

$$\frac{1}{r^2} \frac{1}{dr} \left[\left(r^2 D_e \frac{dC}{dr} \right)_{r+dr} - \left(r^2 D_e \frac{dC}{dr} \right)_r \right] - \rho_p k_{m1} C = 0$$

$dr \rightarrow 0$ として極限をとると、

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) - \frac{\rho_p k_{m1}}{D_e} C = 0$$

ここで、 $\xi = r/R$, $X = C/C_s$ とおき式を無次元に変換する。ここで、 R は触媒半径、 C_s は触媒表面における反応ガスの濃度である。また、変形 Thiele 数 m を次のように定義した。

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{dX}{d\xi} \right) - (3m)^2 X = 0 \quad m = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{\rho_p k_{m1}}{D_e}}$$

さらに、 $\psi = \xi X$ とおけば次のように簡単になる。

$$\frac{d\psi}{d\xi} = (3m)^2 \psi$$

よって、 A, B を定数として、一般解を次のようにおける。

$$\psi = Ae^{m\xi} + Be^{-m\xi} \quad X = (Ae^{m\xi} + Be^{-m\xi})/\xi$$

ここで、境界条件は、

$$r = R, C = C_s; \quad r = 0, dC/dr = 0$$

であるから、

$$\xi = 1, X = 1; \quad \xi = 0, dX/d\xi = 0$$

これより、

$$X = \frac{e^{3m\xi} - e^{-3m\xi}}{\xi(e^{3m} - e^{-3m})} = \frac{\sinh(3m\xi)}{\xi \sinh(3m)}$$

ところで、Thiele 数 m の定義には反応速度定数 k_{m1} と有効分子拡散係数 D_m が入っている。ゆえに、反応が、反応律速で起こるか拡散律速で起こるかの指標になる。そこで、いくつかの変形 Thiele 数について、濃度と半径位置の関係をグラフに表した。有効分子拡散係数 D_m が一定で反応速度が大きいとき m の値が大きくなり、反応は触媒表面付近で完了するため濃度分布が大きい。一方、反応速度が小さくなると m の値が小さくなり、触媒内部濃度分布は均一になる。ゆえに、触媒粒子 1 つについて触媒粒子径 R が小さくなると、反応が有利になる。ゆえに、拡散律速になるため反応速度が落ちる現象が生じやすくなると推測した。

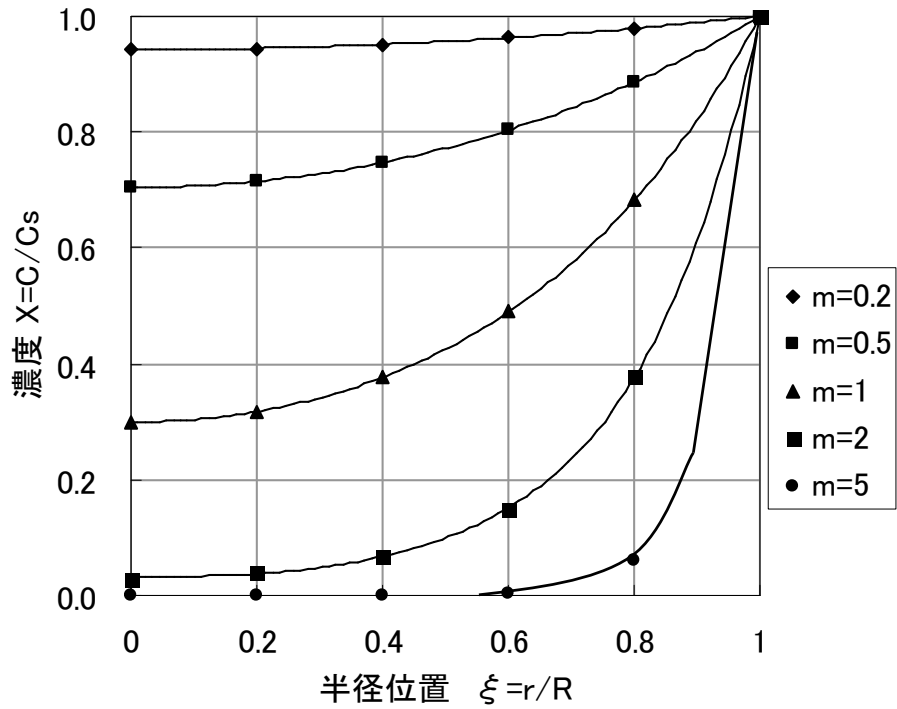


図 4 球形触媒内の濃度分布に対する Thiele 数の影響

ここで、見かけの反応速度と拡散の影響がない理想的な反応速度の比として触媒有効係数 η を定義する。すると、拡散律速下で触媒有効係数 η

$$\eta = \frac{4\pi R^2 (dC/dr)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{m1} C_s} = \frac{1}{3m^2} \left(\frac{dX}{d\xi} \right)_{\xi=1}$$

ここで、

$$X = \frac{\sinh(3m\xi)}{\xi \sinh(3m)}$$

であるから、

$$\frac{dX}{d\xi} = \frac{1}{\sinh(3m)} \frac{3m \cosh(3m \cdot \xi) \cdot \xi - \sinh(3m \cdot \xi)}{\xi^2}$$

$$\left(\frac{dX}{d\xi} \right)_{\xi=1} = \frac{3m}{\tanh(3m)} - 1$$

よって、触媒有効係数 η は

$$\eta = \frac{1}{3m^2} \left[\frac{3m}{\tanh(3m)} - 1 \right] = \frac{1}{m} \left[\frac{1}{\tanh(3m)} - \frac{1}{3m} \right]$$

拡散律速下で $m \gg 1$ とすると、

$$\eta = \frac{1}{m} \left[\frac{(1 + 3 + 3^2 + \dots) + (1 - 3 + 3^2 - \dots)}{(1 + 3 + 3^2 + \dots) - (1 - 3 + 3^2 - \dots)} - \frac{1}{3m} \right]$$

$$= \frac{1}{m} \left[\frac{2(1 + 3^2 + 3^4 + \dots)}{2(3 + 3^3 + 3^5 \dots)} \right] - \frac{1}{m^2} \approx \frac{1}{3m}$$

したがって、拡散律速条件下にある触媒の総括反応速度 r_m は、

$$r_m = -k_{m1} C_S \eta = -k_{m1} C_S / 3m \propto 1/R$$

ゆえに、触媒半径が大きくなるにつれて拡散律速条件下の総括反応速度は小さくなる。

表面積が一定の場合、粒子径を小さくすると触媒有効係数が 1 に近づく。なぜなら、粒子径の大きい場合と比べて、触媒の奥まですぐに拡散できるため、触媒内部の反応ガスの濃度分布が生じにくいからである。

5.2 温度制御などによる誤差

反応器の温度を設定したが、測定値は設定値から 2°C ほどずれている時があった。反応温度の設定値が 300°C のとき、測定値が 298°C だったとすると、アレニウスプロットにおける $1/T$ の相対誤差は、

$$\frac{|1/(573.2\text{K}) - 1/(571.2\text{K})|}{1/(573.2\text{K})} = 0.00350$$

そして、ポンプによるイソプロパノールの供給流量の設定と電子天秤による質量減少量の測定を考えた。実験 1 日目、反応温度 300°C の時の始めの測定の直前に流量を調節したところ、ポンプの設定値は 0.88 ml/min で流量の測定値が 1.30 g/2 min であったが、反応温度 300 、 360°C で何回かの測定を行った後、 360°C のときの直前にポンプの設定値 0.88 ml/min で流量の測定値を行ったところ 0.99 g/2 min であった。イソプロパノール容器は大気圧下に置いたので、密度の変化はほとんどない。よって、その供給流量の測定値は 30% 以上の誤差を生じさせたので、ポンプの供給流量を一定に保つ性能が低いと考えた。よって、この実験の再現性を確保するためには、より良いポンプに変えて測定を行う必要がある。

6. 危険予測

実験 2 日目の始めに危険予測を行った。各自から挙げた項目を列挙した。

- (1) 気化器近くのバルブを開閉するときにやけどをする
- (2) IPA が目に入らないようにゴーグルをする
- (3) ボンベの一次バルブを間違えて開くと高圧になりガス経路が破裂する
- (4) 装置の周りでふざけると、装置のガラスを割ったり IPA 容器を倒したりする

- (5) IPA が漏れた場合、引火爆発の可能性がある
- (6) 反応温度制御装置が暴走したら、直ちに電源を落とす

7. 結論

イソプロパノールをシリカアルミナ触媒により高温で脱水反応させた。反応温度を変えて反応速度定数を求めてアレニウスプロットをして見かけの活性化エネルギーを求めることができた。さらに、供給反応ガス流速を変えることにより、空間速度に対する見かけの反応速度定数を求めた。触媒内部拡散現象をモデル化して拡散律速過程についても検討した。

参考文献

- 1) 橋本健治、反応工学、倍風館（1993）