

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

過酸化水素の直接合成反応シミュレーション

元住友化学(株) 出口 隆

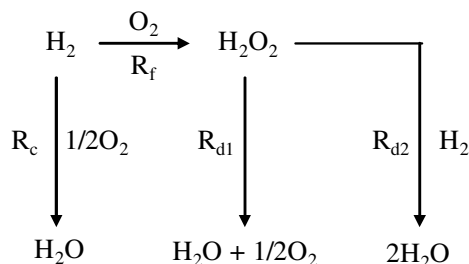
1. はじめに

H_2 と O_2 からの直接 H_2O_2 合成は、シンプルケミストリーの立場から二重に興味深いテーマである。第一に H_2O_2 がクリーンな酸化剤として有用であり、第二にはその合成反応式が極めてシンプルであるからである。他方、 H_2 と O_2 の反応(通常、 H_2O が生成)は最も基本的な反応のひとつであり、触媒反応の理論的観点からも興味深い。

定年を迎え、もう一度実験をして見たいと思ったときに選んだのはこのテーマであった。2001年当時、多くの特許が出ていたが工業化に成功した例がなかった。何が問題なのか非常に興味を引いたのである。それを解決すれば工業化できるかもしれない・・・、このような期待もあった。東工大資源化学研究所の岩本先生の下で研究を始めた。

2. 動力学的困難性

特許からの技術評価は不可能であった。動力学が皆無であったためである。この合成反応では Fig. 1 に示すように併発および逐次の副反応により H_2O が副生する。特許の実施例では多くの場合 H_2 の反応率と得られた H_2O_2 の選択率が記載されるだけで

Fig. 1. 直接 H_2O_2 合成関連反応。

併発および逐次反応が分離されていない。この分離がないと反応の進行とともに H_2O_2 選択率がどのように変化するか予測がつかない。両副反応の生成物が同じということが解析を難しくしている。

もう一つの困難は、反応系が気-液-固の3相で、ガスの物質移動の制約を受けることである。このために学術文献でも動力学の検討が難しいとされていた。

3. 触媒の概要

主反応は O_2 の選択的水素化ともいうべきもので、有効な触媒は Pd が中心となっている。反応の原理は1世紀も前に特許として現れているが、企業の研究開発が特に盛んになったのは du Pont 社の特許[1]で Pd 触媒に酸と Br^- イオンを組み合わせた系が有効であることが公表された1988年以降である。その後、学術的研究も盛んになり、Pd-Au 合金系が有効であることが見出されている[2]。ところで、Pd は H_2O_2 分解反応($\rightarrow H_2O + 1/2O_2$)の触媒としても高活性であり、添加物がない場合にはよほど触媒量を少なくしないと反応の追跡が難しいくらい分解が速く進む。このような触媒が合成触媒として有効であるというのは触媒化学の不思議といってもよい。

4. ガスの物質移動を考慮した動力学

ガスの物質移動を含む反応の動力学は反応工学の教科書的知識の応用である。通常、 O_2 大過剰の条件で反応を行うので、 H_2 の物質移動のみを考慮した。Fig. 2 に示すとおり、気相の H_2 分圧を p_{H_2} 、これに平衡な液相 H_2 濃度を c^* ($= p_{H_2}/H$; H はヘンリー定数)

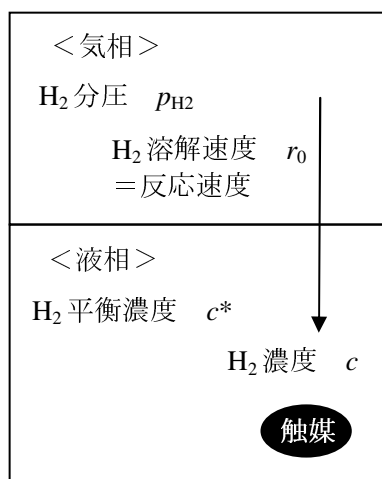


Fig. 2. H₂の溶解現象.

とおき、H₂の反応速度 r_0 が液中の H₂ 濃度 c の 1 次比例すると仮定すれば、次式が得られる。ここに、 $k_1 a$ は H₂ の物質移動係数、 k は反応速度定数である。

$$r_0 = k_1 a (c^* - c) = k c [\text{Cat}] \quad (1)$$

一方、見かけの反応速度定数を k_{0a} とすれば、

$$r_0 = k_{0a} p_{\text{H}_2} [\text{Cat}] \quad (2)$$

であり、これらの式を整理すると(3)式が導かれ、また液中 H₂ 濃度は(4)式で計算される。ここに $k_0 (= k/H)$ は真の速度定数である。

$$1/k_{0a} = 1/k_0 + [\text{Cat}]/(k_1 a/H) \quad (3)$$

$$c = p_{\text{H}_2}/H - r_0/k_1 a \quad (4)$$

Fig. 3 には 5%-Pd/C 触媒による H₂O₂ の水素化反応 (p_{H_2} の 1 次、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の 0 次反応) における $1/k_{0a}$ と $[\text{Cat}]$ の関係を示す。図によると、 k_0 は攪拌速度によらず一定となり、 $k_1 a$ は攪拌速度とともに大きくなるのが判る。 $k_1 a$ は流体の性状と反応器の形状、攪拌速度など装置特性によって決まる定数であるから、この値をあらかじめ求めておけば(3)式から k_0 を求めることができる。また(4)式を用いて、反応緒元と液中水素濃度の関係を知ることができる。反応実験は 300ml フラスコを用い、マグネティックスターラーの回転速度を 1350 rpm としたが、このときの $k_1 a$ は 560 h^{-1} であった。

5. 併発および逐次の副反応の分離

H₂O₂ の損失速度は $[\text{H}_2\text{O}_2]$ と $[\text{Cat}]$ に比例すると仮定すれば(5)式が得られる。ここに S_f は H₂O₂ の生成選択率、 k_d は H₂O₂

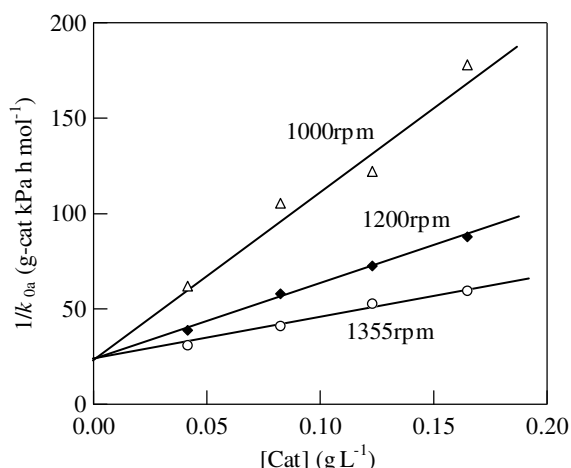


Fig. 3. H₂O₂ 水素化における触媒濃度と $1/k_{0a}$ の関係. 触媒 5%-Pd/C, HBr 0.001 N, H₂O₂ 10-30 mmol L⁻¹, p_{H_2} 7-10 kPa, 30 °C.

の損失速度定数である。反応の経時変化から(5)式に基づいて S_f と k_d を求めることができる。Fig. 4 に 5%-Pd/C 触媒による反応の経時変化の一例を示す。

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = r_0 S_f - k_d [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Cat}] \quad (5)$$

5%-Pd/C を触媒として反応の H₂ および O₂ の分圧依存性を調べたところ、反応は H₂ の活性化律速であり、 S_f は両方の分圧に依存せず、 k_d は H₂ 濃度に比例、O₂ 分圧に反比例することが判った。

6. 実用反応条件での反応シミュレーション

この反応の実用化に当たって最も重要なことは爆発の防止である。H₂-O₂ の混合系の爆発範囲は H₂ が 4~75 % であるから気相

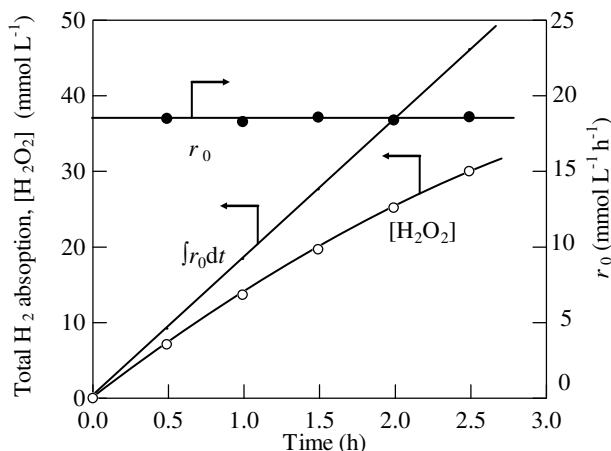


Fig. 4. H₂-O₂ 反応経時変化の典型例. 5%-Pd/C 0.166 g L⁻¹ at HBr 0.001 N, p_{H_2} 7.6 kPa, p_{O_2} 15.7 kPa, 30 °C, and 1355 rpm.

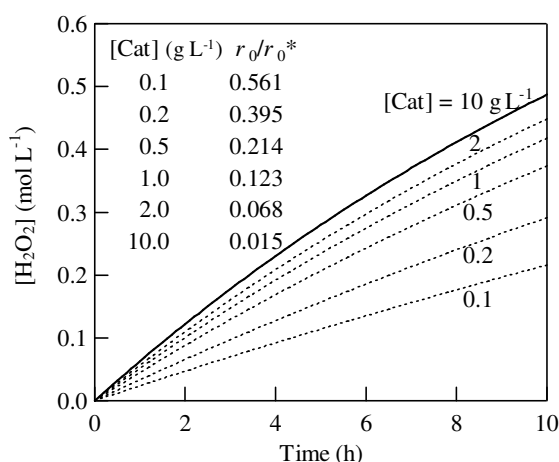


Fig. 5. 触媒濃度の影響(ラボ攪拌条件). k_{La} 560 h⁻¹, p_{H_2} 20 kPa, and p_{O_2} 200 kPa.

の H₂ 濃度を 2 % に設定し、O₂ 分圧を 200 kPa とした。全圧を 1 MPa とすれば p_{H_2} は 20 kPa である。まずこの条件で、反応実験で得られた k_{La} の値を用いて反応のシミュレーションを行った。結果を Fig. 5 に示すが、触媒濃度を高くしてもその効果が小さくなり、満足な反応速度が得られないことが判った。図中に示すとおり、触媒の効率 r_0/r_0^* (r_0^* は反応律速の場合の反応速度) が極端に小さくなっていく。これは実験で得られた k_{La} が小さすぎるため、気液接触を格段に改良する必要があることを示す。

そこで仮に $k_{La} = \infty$ としたときの反応経時変化を計算した。Fig. 6 に示すとおり、触媒濃度の増加に伴って反応速度が大きくなるが、H₂O₂ の生成量が約 3.5 % までしか上がらずに頭を打った。これは k_d が大きすぎるためであり、実用化のためにはその改善が重要であることが判った。

7. 実用化性能の目標

濃縮コストを考えると実用化のためには到達 H₂O₂ 濃度が 10 wt% は必要であろう。また S_f は 100 % に近い成績が得られているので、生成した H₂O₂ の保持率を 80 % 以上にすることを目標とした。また生産性を考えると数時間内で反応を終える必要がある。 k_{La} と k_d を変えてケーススタディーを行った結果、Table 1 のような改善目標が得られた[3]。 p_{H_2} は 50 kPa が必要で全圧は 2.5 MPa となる。炭化水素のリフォーミングで製造される H₂ の圧力は 1~3 MPa が普通であるので実用的に可能な範囲である。その上で

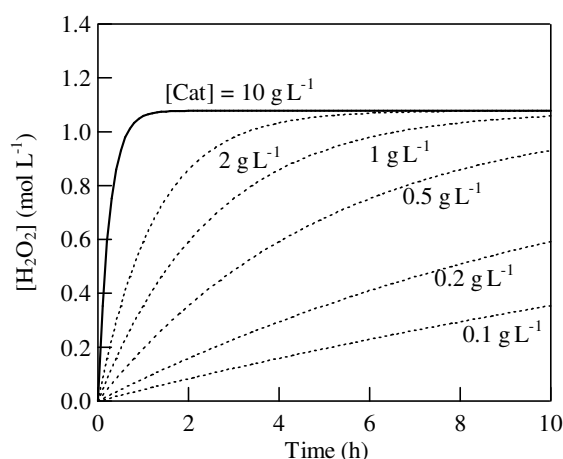


Fig. 6. $k_{La} = \infty$ における触媒濃度の影響. p_{H_2} 20 kPa and p_{O_2} 200 kPa.

k_{La} を実験室条件の 1 桁大きく、 k_d を 1 桁小さくする必要があることが判った。この k_{La} の値は工学的には不可能でないようだ。しかしそれだけ設備が複雑になり、エネルギーも多く必要とするから重要なコスト要因にはなるだろう。なお、この条件でも触媒の効率が 10 % 程度に過ぎないことは、H₂ の溶解抵抗の大きさを如実に示す。触媒的にはいかに H₂O₂ の分解(水素化)活性を低減させるかが重要な課題である。

Table 1. k_{La} , k_d の目標例とそれによるプロセス性能(5%-Pd/C 触媒基準).

[Cat] 10 g L⁻¹, 全圧 2.5 MPa,
ガス組成 H₂ 2 vol%, O₂ 8 vol%.

因子	現状	目標	プロセス性能
k_{La} (h ⁻¹)	560	5,000	H ₂ O ₂ 濃度 10 wt%
k_{d0}^*	100	14	所用反応時間 2.8 h
			STY 35 kg m ⁻³ h ⁻¹
			$r_0/r_0^* = 0.097$

* 相対値 ; $k_d = k_{d0}/p_{O_2}$

8. おわりに

直接法による H₂O₂ の合成は残念ながらまだ工業的に実施されていない。触媒と工学の両方からのブレークスルーが必要と思われるが、以上の検討結果が触媒とプロセスの評価の一助になればよいと思っている。

[1] L.W. Gosser, et al. (du Pont), US Patent 4,772,458 (1988).

[2] 例えば T. Ishihara, et al., Chem. Lett. 36 (2007) 878.

[3] T. Deguchi, M. Iwamoto, Ind. Eng. Chem. Res., 50 (2011) 4351.