

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

失敗から学ぶ触媒反応工学の真価：温度分布、有効係数、濃度か分圧か

常木英昭

【はじめに】

これまで何度か寄稿してきたが、おおむね反応工学が関わる話題を取り上げてきた。企業における触媒プロセス開発では、触媒化学だけでは解決できない課題が頻繁に生じる。

それにもかかわらず、反応工学への関心が十分とは言えない状況を長年懸念している。本稿では、私自身が実際に直面した事例を取り上げ、触媒開発において

「反応工学的な視点が欠けると何が起こるのか」

「反応工学の理解があるとどう問題が整理できるのか」
を背景説明や技術的補足を加えながら詳述する。

1. 活性が高いって本当？（温度分布が評価をゆがめる）

入社後の最初のテーマは、メタクロレンをさらに酸化してメタクリル酸を製造するヘテロポリ酸系触媒の開発であった。大学時代の研究と非常に近いテーマだったため、触媒自体への理解には速く馴染めた。しかし、大学（100～200 mg 粉末触媒、細管）と企業ラボ（1インチ反応管、50 mL 成形触媒）とでは試験スケールが大きく異なっ

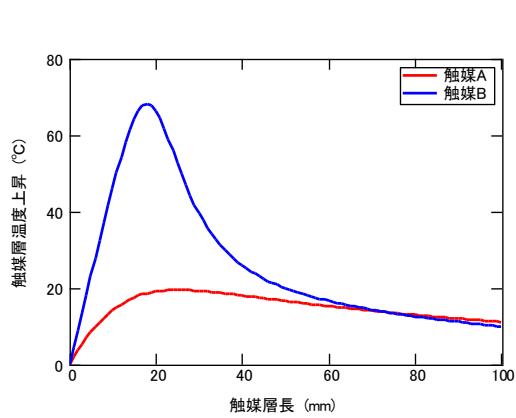
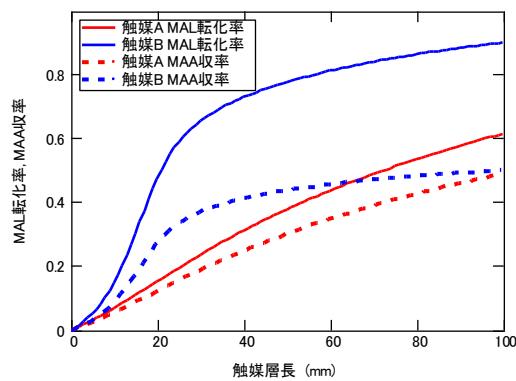
た。特に企業ラボでは、低原料濃度（2 vol%）でも除熱が不十分で、触媒層内部で顕著な温度分布（ホットスポット）が生じる。反応が発熱性であれば、活性を高く見せる方向に作用するため注意が必要である。数ヶ月後、グループ内で A 触媒（活性低い・選択性良い）と B 触媒（選択性低い・活性高い）のどちらをベースに開発すべきか議論があった。この議論は一概にどちらが良いと結論できるものではないが、私は B 触媒の温度上昇 (ΔT) が顕著であった点が気になった。

「本当に B は活性が高いのか、それとも温度上昇による“見かけの活性”ではないのか」この温度分布の効果をシミュレーションしようとしたが当時研究所にあった SEIKO S500（カード式 LSI コンピュータ）を用いてシミュレーションを試みたが、高級言語が使えず、ステップ数やメモリの制限から計算には大変苦労した。現代のような高度なコンピュータがない時代だからこそ、簡略化したモデルで現象の本質（物理化学的な意味）を必死に考え抜く習慣がついた。当時の計算結果はかなり粗いものだったがこの計算では反応速度定数 $k_A > k_B$ で B の触媒は選択性が低いばかりでなく活性も低い可能性があることを示した。見かけの転

化率のみに基づいた評価は、触媒の本質的な活性を見誤る危険があることを示している。



<http://www.hardoff.net/opc/siries/sonota/s500.html>



この事例は、温度分布を無視した活性評価がいかに危険かを強く示している。

読者にイメージしてもらうために最近再計算した結果を上図に示す。

2. 成形触媒での評価（粒径・有効係数の重要性）

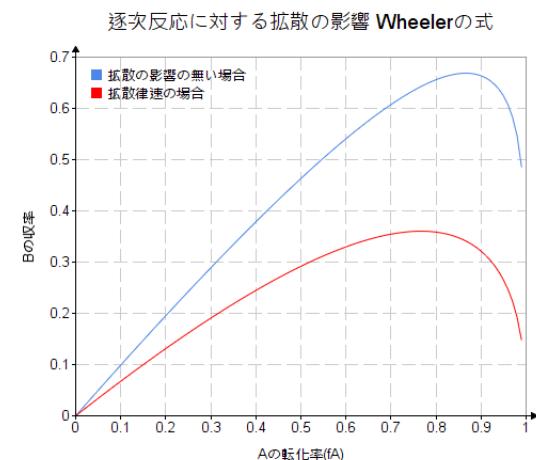
ラボの性能評価でも成形体を使うことに意味がある。

①成形操作そのもので触媒の性能が変わること可能性があること

②実用の粒径が大きい触媒では触媒有効係数の影響が現れること

である。

同じメタクロレイン酸化触媒開発中に、ある研究員が開発中の系で触媒がよく割れたりして粒径が小さくなってしまうことがあったが、そのまま性能評価をしたところ活性・選択性とも良い結果が得られた。本当にこの触媒の性能が良いのかが問題である。原因はこの触媒の粒径が小さいことにある。酸化反応のような逐次反応である完全酸化が起こる場合、粒径が小さいと触媒有効係数が大きくなり、活性が高くなるだけでなく選択性も良くなるのである。

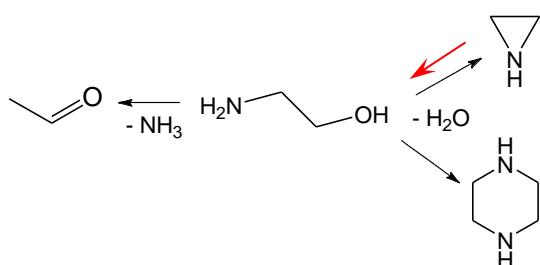


これは逐次反応における粒径効果の基本事項である有名な Wheeler の式¹⁾で拡散律速の場合の逐次反応の選択性の変化が示されている。

図 (Wheeler の式) が示すように、拡散律速下では主反応の収率曲線全体が低下し、いかに粒径が本質的な性能評価を歪めるかが一目瞭然である。

3. 平衡反応での選択性

モノエタノールアミン(MEA)を分子内脱水してエチレンイミン(EI)を製造する触媒の開発の際の出来事である。

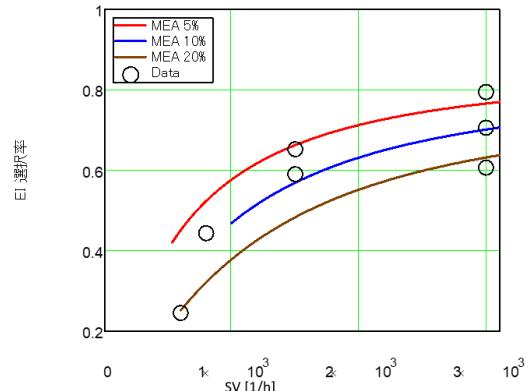
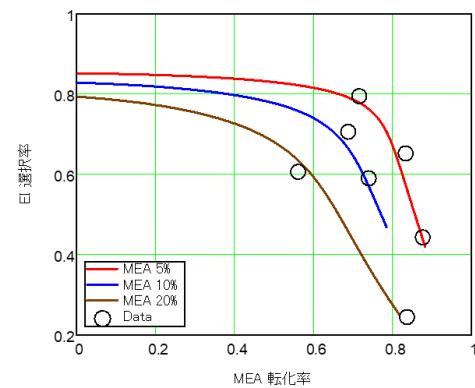


MEA 脱水反応：主反応と副反応

ある程度活性・選択性に優れた触媒ができたので次の段階へ進むことになった。ラボの評価条件は MEA 5vol% (バランス N₂) と濃度が小さかったので、反応器効率を上げるために濃度アップの検討を始めた。濃度を 10%→20%→30% と上げるに従い転化率が顕著に低下していった。これは見かけの次数が 1 次より小さいと起こる現象である。そこで転化率を上げようと SV を小さくしていったが、思うように転化率が上がらない。この原因はこの反応が平衡反応であり、平衡の制約を受けて反応が進まなくなったことが原因であった。平衡反応において、SV を小さくし転化率を上げようとす

ると、平衡組成に近づき、反応速度がゼロに近づく。この領域で接触する触媒が増えることは、反応速度が小さい副反応(脱アンモニア反応)が起こる触媒との接触を増やしてしまうことになる。当初、平衡定数の見積もりが甘く、実用濃度域においてこれほど早期に平衡制約が顕在化するとは予想できなかった。さらに問題なのは SV をさらに小さくしていくと選択性が激減することであった。この時副反応としては並発反応である脱アンモニア反応が激しく起こっていた²⁾。

次図のプロットがそのデータであり、実線が後に整備した反応速度式による計算値である。



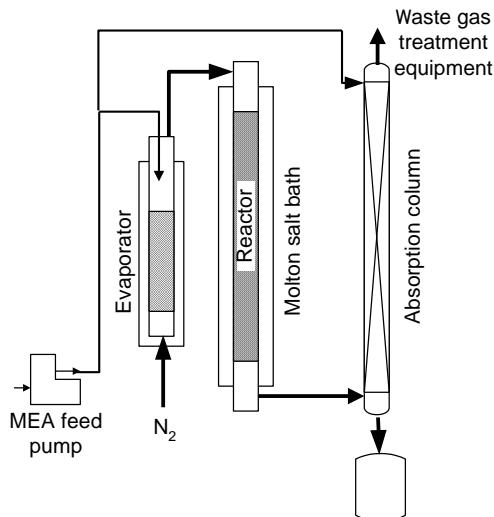
反応工学的に平衡を考慮した速度解析をすれば、一見すると不思議な挙動も理解でき

る。濃度を上げた場合は原理的に転化率を抑える必要があることが分かり、その条件でベンチ反応を設計して進めることになった。

4. 濃度か分圧か？（キャリアーガスの落とし穴）

EI 製造プロセスの検討は川崎製造所にベンチ設備を建設して進めていた。検討開始後半年ほどして、触媒の反応成績だけでなく精製系との連結の検討のため、生成ガスの捕集実験を開始した。キャリアーガスとしての N_2 が多いため、かなり大きな充填塔で塔頂から原料の MEA を流下させて捕集する構想であった。ここで大きな問題が起こった。 N_2 に同伴してミスト化した MEA が大量に失われ、実質的な選択率が大幅に低下したのである。

キャリアーガス法

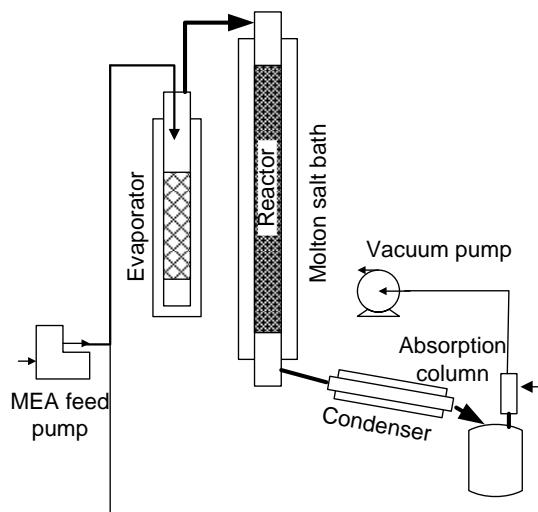


この不具合の解決にいろいろ試してみたものの、うまくいかず、製造所との協議で問題

の解決の目処が立つまで一旦ベンチでの検討を中止する事態になった。

吹田に戻るために荷物をまとめていたときに、「問題はキャリアーガスを大量に使うことにあり、そのキャリアーガスの役割は原料濃度の調整にあること、必要なのは濃度を合わせるのではなく分圧を合わせることだ」とひらめいた。EI の合成反応速度は MEA の分圧に依存しており、キャリアーガスは速度式に寄与しないからである。キャリアーガスを使わないと原料ガス組成は MEA100%になってしまふが、反応圧 자체を下げれば分圧は調整できる。帰りの新幹線の中で実験計画をまとめ、翌週上司の承認を得て、反応装置を改造した。反応系を減圧することでほぼ同じ反応成績が得られることを示した。

減圧法



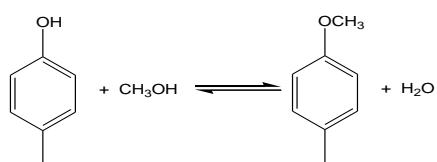
直ちに川崎のベンチに戻り、装置を改造し、減圧法で触媒反応に問題が無いこと、捕集も概ね冷却のみで対応できることを実証し、プロセスの実用化を達成することができた。反応工学的に考えれば反応速度は原料ガス

組成ではなく原料分圧で決まる。「速度式を正しく理解していれば、問題はより単純な方法で解決できる」ことを示している。

5. 何のための減圧法か（本質理解の欠如が招く誤応用）

EI の企業化のため川崎に異動し、商用プラントの立ち上げが終わって数年後、川崎の研究所の廃止に伴いしばらくぶりで吹田の研究所に戻った。

エチレンイミンの研究グループの一員であった研究員が p-クレゾール+メタノールで p-メトキシトルエンを製造する触媒プロセスで減圧法を検討していた。



当時吹田のベンチ・試作設備を管理していたベテランの社員が、私に「なあ常さん、あれは減圧する意味あるの？」と聞いてきた。何かおかしいと感じていたらしい。

EI プロセスで減圧する意味は、原料の分圧を下げるためである。なぜ分圧を下げるかというと、分子数が増える反応なので圧が低い方が平衡論的に有利であるからである。このように反応工学的に減圧反応する意味を理解していれば、この反応で減圧することが有利かどうかはすぐ分かる。この反応は分子数が変わらない反応なので、減圧することによる明確なメリットはないのである。しかし、前例を表面的な理解で流用したために無駄な検討が行われてしまった。

【おわりに】

触媒開発では、触媒の性能向上だけではなく、「どのような評価条件で測定し、結果をどのように読み解くか」が極めて重要である。

触媒開発を単なる『試行錯誤の化学』ではなく、『現象を定量的に理解し、課題を体系的に解決する工学』へと昇華させるのが反応工学の役割である。特に若い読者には、複雑な現象に直面したとき、まず『これは反応工学のどの基礎に立ち返るべきか』と問いかけてほしい。そうすれば、無駄な検討を避け、開発を成功に導くことができる。

退職してから触媒や化学プロセスに関するコンサルタントをしている。結構大手の企業でも反応工学を理解している方は必ずしも多くない。元の勤め先のことを顧みても部署や個人によってかなりのレベルの差があったことを考えれば当たり前かもしれない。そのおかげで現在のコンサルタントとしての需要があるともいえる。

本稿が触媒研究に携わる読者にとって、反応工学の重要性を認識する一助となれば幸いである。

【参考文献】

- 1) Wheeler, Advan. Catal., III, p249(1951)
- 2) 常木ら,日本化学会誌,1993,p1209(1993)

(日付 2026/1/1)