室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

Al2O3-Ag-K2SO4系触媒によるエチレンの酸化について : 修正速度式による解析

メタデータ	言語: jpn
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-06-02
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 加納, 久雄, 菖蒲, 明己
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3222

Al_2O_3–Ag–K_2SO_4 系触媒による エチレンの酸化について

—修正速度式による解析—

加納久雄・菖蒲明巳

Direct Oxidation of Ethylene over Al_2O_3–Ag–K_2SO_4 Catalyst

Hisao Kano and Akemi Ayame

Abstract

One of the authors reported on the rates of air oxidation of ethylene to ethylene oxide on kieselguhr-silver catalyst, in which case it was possible to oxidize ethylene by more than 60 per cent by selectivity in the stationary state. But owing to comparatively low selectivity at the early stages of catalyst use, the control of conditions was necessary in order to suppress great heat evolution and save ethylene.

Experiments were carried out to find promotors to modify the silver catalyst so as to raise the early stage selectivity, and it was found that the addition of such alkali metal sulfates as lithium-, sodium-, and potassium sulfates to silver oxide was considerably effective for the above-mentioned purpose, and selectivity in the stationary state was also higher.

Measurements were made about the rates of ethylene oxidation on the promoted catalyst and the rate data obtained were analyzed to develop rate equations. The rates could be expressed as follows:

$$r = k_1 p_{C_2H_4} p_{O_2}^{1/2} - k_2 p_{C_2H_4O} p_{CO_2}^{-1/2}$$
$$v = k_3 p_{C_2H_4} p_{O_2}$$

where r is the change rate of ethylene to ethylene oxide, and v is that to carbon dioxide.

I. 緒　　論

著者の一人はさきにケイソウ土–Ag 系触媒によるエチレンの直接酸化反応速度を測定し，その結果から反応の機構を論じ，更に最適反応管の形式に関して検討を行なった[1),2)]。本触媒は定常状態（使用初期段階における異常活性による比較的選択性の低い期間を過ぎて一定の性能を示すに至った状態を意味する）においては，工業触媒として十分な活性，選択性，強度および寿命を有するものであった。しかし上述のごとく比較的選択性の低い初めの期間においては，殊に多量の原料ガスを供給する際に多量の反応熱が生じ触媒層内に局部的温度上昇をきたし易いため，原料供給速度または原料組成を調整することによって温度上昇を抑制しつつ定常化を行なわなければならないという欠点があった。それ故使用の初期において可及的に定常状

態に近い選択性を有するように触媒性能を改良することが望まれた。

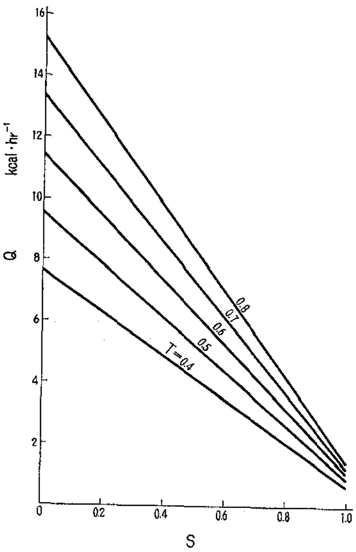
また上記の触媒は工業上妥当な反応条件と反応率において60%を下らない選択率でエチレンをオキシドへ転換することができたが，尚これを多少でも上昇させることができるならばエチレンの損失を低下させうるばかりでなく，反応の制御が一層容易となる筈である。

今熱化学方程式を

$$C_2H_4+1/2\,O_2=C_2H_4O+28.6\ \mathrm{Kcal}$$

$$C_2H_4+3\,O_2=2\,CO_2+2\,H_2O+316.2\ \mathrm{Kcal}$$

で表わし，全転換率 (T) をパラメーターとし選択率 (S) と発生熱量 (Q) との関係を示したのが第1図である。例えば $T=0.6\sim0.8$, $S=0.6\sim0.8$ の範囲では，S が 10% 増加することにより Q は約 20% 低下し，また S が 20% 増加すれば Q は 28% 低下することとなる。



第1図　選択率 (S) と反応熱 (Q) との関係 ($F'=30\,\ell\cdot hr^{-1}$, C_2H_4 4.5% の場合)

上述のごとく初期段階ならびに定常状態における選択性の向上を目的として触媒性能の改良を試みた。その結果 Ag に対して Li, Na, K のごときアルカリ金属の硫酸塩を助触媒として添加することが上の目的を達成するために極めて効果があることを見出した。

しかるにアルカリ金属硫酸塩で助触した触媒を製するに当り，担体としてケイソウ土を用いると，既報のケイソウ土-Ag 系触媒とは異なって活性の時間的低下が著しいことがわかった。そのため助触した銀触媒の担体としてケイソウ土に代るべき物質を求める必要が附随して生じた。この点に関しても種々検索した結果，熔融アルミナ系の担体が良好な性能を示すことがわかった。このようにして前述の目的に適合する触媒の製法を確立することができた。本報はアルカリ金属硫酸塩により助触した担持銀触媒を使用したエチレンの空気酸化速度の測定実験とその解析結果に関する記述である。

II. 実　　験

II-1　触媒および反応装置

触媒の調製：　一定量の Ag_2O に対し一定濃度のアルカリ金属硫酸塩溶液を一定量加え蒸発乾固する。100°C で乾燥した後エタノールを加えてペースト状とし，この中へ一定量の担体を投入し，かきまぜながらアルコールを自然蒸発させると担体表面に活性物質が一様に展着する。これを乾燥後 50°C で水素還元を行なって触媒とした。

反応装置：　従来エチレンの酸化反応に使用したと同じく流通式反応器を用いた[2)]。

II-2 実験結果

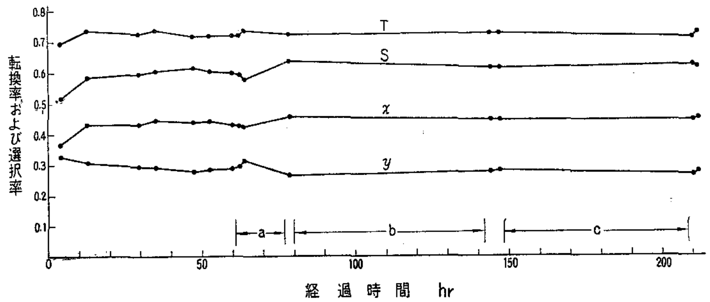
II-2-1 触媒の定常化

(1) 多孔性熔融アルミナ Al_2O_3 (I) を担体とする触媒

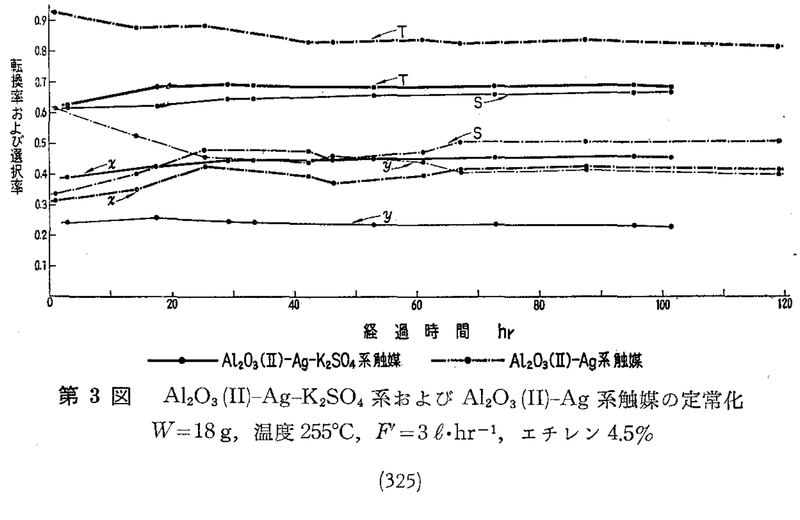
直径 5～6 mm，嵩比重 1.06 の球形多孔性熔融アルミナ (Norton 社製) 50 g, Ag_2O 15 g および K_2SO_4 75 mg から成る触媒を調製した。還元後の重量で 34 g の触媒を使用し塩浴温度 250°C, 原料ガス流速 (F') 3 ℓ/hr, エチレン-空気混合比 4.5 : 95.5 の条件で 200 hr にわたって反応をつづけ，途中反応率を測定した結果を第 2 図に示した。転換率および選択率は当然 W/F′ に依存して変りうるが，本実験のごとく単流転換率が 70～72% という高い場合においても初期選択率 52%，定常化後に 62% という良好な結果がえられた。しかも定常状態への到達時間が 10 数時間という極めて短時間で足ることが明らかである。

(2) 熔融アルミナ Al_2O_3 (II) を担体とする触媒

直径約 4 mm，嵩比重 1.78 の球形熔融アルミナを担体とした。このものは表面がやや平滑



第 2 図　Al_2O_3 (I)-Ag-K_2SO_4 系触媒の定常化
W=34 g，温度 250°C，F'=3 $\ell \cdot hr^{-1}$，エチレン 4.5%，x=オキシドへの転換率，y=CO_2 への転換率，T=全転換率，S=選択率



第 3 図　Al_2O_3 (II)-Ag-K_2SO_4 系および Al_2O_3 (II)-Ag 系触媒の定常化
W=18 g，温度 255°C，F'=3 $\ell \cdot hr^{-1}$，エチレン 4.5%

なため，そのままでは Ag の固定がよくない。そこで予め担体量の 1/30 に相当する Ag_2O を附着させ，加熱昇温して Ag_2O を分解させたところ，担体表面に強く融着した Ag の粗しような面が形成され，以後の Ag_2O の展着ならびに還元の操作が非常に容易となった。即ち Al_2O_3 (II) 336 g に Ag_2O 12 g を附着させ，550°C まで加熱昇温して分解した後，Ag_2O 60 g，K_2SO_4 150 mg を Al_2O_3 (I) の場合と同様に展着し還元後その 18 g を用い，塩浴温度 255°C, F′=3 ℓ/hr, エチレン–空気比 4.5 : 95.5 の条件で反応させた結果を第 3 図に示した。Al_2O_3 (I)–Ag–K_2SO_4 の場合と同様に定常状態への到達時間の短縮，初期ならびに定常時における選択率の向上が顕著である。第 3 図に比較のため K_2SO_4 を加えない Al_2O_3–Ag 系触媒の定常化の経過をも示したが，如上の事実が極めて明らかに見られる。

II–2–2 反応速度の測定

Al_2O_3 (I)–Ag–K_2SO_4 系触媒を用い，反応温度および W/F′ を変えてエチレンオキシドおよび炭酸ガスえの転換率の測定を行ない第 1 表の結果をえた。同一反応条件で測定を二度宛行ないその平均値をとって W/F (g・hr・mol $C_2H_4{}^{-1}$) に対して x, y, T, S を点綴すると第 4–1 図，第 4–2 図および第 4–3 図に示した点線（実測値）の曲線がえられた。これら一連の測定は第 2 図中に註記した時間 a, b, c (a は W/F 5650, b は 1458, 2820 および 4250, c は 728 および

第 1 表 測定結果

W/F g・hr・mol $C_2H_4{}^{-1}$	温度 °C	x	x 平均値	y	y 平均値	$x+y$	$\frac{x}{x+y}$	W/F g・hr・mol $C_2H_4{}^{-1}$	温度 °C	x	x 平均値	y	y 平均値	$x+y$	$\frac{x}{x+y}$
5650	236.5	0.389	0.389	0.212	0.208	0.597	0.652	1458	236.5	0.212	0.212	0.080	0.080	0.292	0.726
〃	〃	0.388		0.204				〃	〃	0.212		0.079			
〃	250.0	0.426	0.427	0.293	0.291	0.718	0.596	〃	250.0	0.280	0.282	0.129	0.131	0.412	0.684
〃	〃	0.428		0.288				〃	〃	0.283		0.132			
〃	265.0	0.426	0.428	0.401	0.399	0.827	0.517	〃	265.0	0.337	0.335	0.164	0.168	0.502	0.666
〃	〃	0.430		0.397				〃	〃	0.332		0.171			
4250	236.5	0.372	0.375	0.209	0.211	0.586	0.640	728	236.5	0.149	0.151	0.069	0.069	0.220	0.686
〃	〃	0.378		0.212				〃	〃	0.153		0.068			
〃	250.0	0.432	0.428	0.251	0.246	0.673	0.635	〃	250.0	0.202	0.201	0.109	0.105	0.306	0.657
〃	〃	0.423		0.240				〃	〃	0.200		0.101			
〃	265.0	0.426	0.425	0.313	0.313	0.738	0.575	〃	265.0	0.225	0.219	0.125	0.118	0.337	0.650
〃	〃	0.423		0.313				〃	〃	0.214		0.111			
2820	236.5	0.271	0.271	0.119	0.121	0.392	0.691	734	236.5	0.121	0.127	0.075	0.068	0.195	0.652
〃	〃	0.270		0.125				〃	〃	0.133		0.060			
〃	250.0	0.364	0.365	0.204	0.199	0.564	0.648	〃	250.0	0.194	0.195	0.098	0.093	0.288	0.676
〃	〃	0.366		0.194				〃	〃	0.195		0.088			
〃	265.0	0.402	0.402	0.252	0.254	0.656	0.613	〃	265.0	0.238	0.240	0.127	0.121	0.361	0.665
〃	〃	0.402		0.255				〃	〃	0.242		0.114			

734 の実験を行なった期間を示す）内に実施したものであり，測定の前後および途中において触媒性能に変化を生じていないことが第 2 図から明らかである。常法により第 4 図の実測値の曲線の図式微分により反応速度を求め，また対応する気相成分分圧を算出して第 2–1 表，第 2–2 表および第 2–3 表に示した。ただし p_1, p_2, p_3, p_4 はそれぞれエチレン，酸素，エチレンオキシドおよび炭酸ガスの分圧，r, v はそれぞれオキシドおよび炭酸ガスえ変化したエチレンのモル数（mol $C_2H_4 \cdot hr^{-1} \cdot g \cdot catalyst^{-1}$）である。

第 2—1 表　反応速度　236.5°C

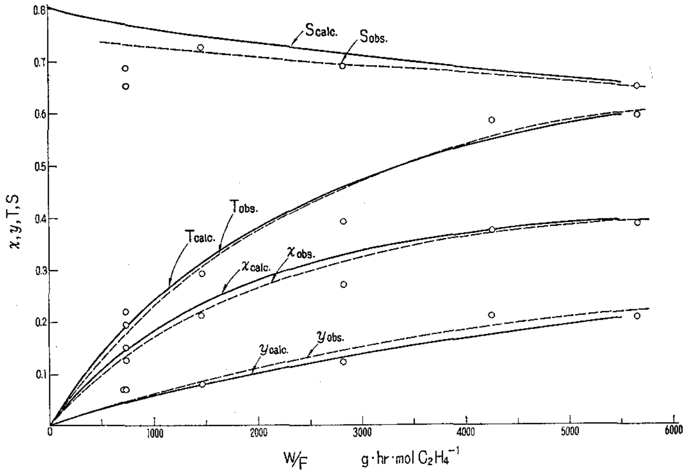
W/F g·hr·mol $C_2H_4^{-1}$	x	y	p_1 atm	p_2 atm	p_3 atm	p_4 atm	$r\times10^4$ mol $C_2H_4\cdot hr^{-1}\cdot g^{-1}$	$v\times10^4$ mol $C_2H_4\cdot hr^{-1}\cdot g^{-1}$
500	0.1075	0.0365	0.0386	0.1937	0.0049	0.0033	1.790	0.649
1000	0.1840	0.0655	0.0339	0.1884	0.0083	0.0059	1.270	0.527
1500	0.2380	0.0900	0.0304	0.1841	0.0108	0.0081	0.928	0.439
2000	0.2790	0.1105	0.0276	0.1805	0·0126	0.0100	0.710	0.382
2500	0.3100	0.1290	0.0254	0.1774	0.0141	0.0117	0.544	0.339
3000	0.3335	0.1450	0.0236	0.1749	0.0151	0.0131	0.411	0.302
3500	0.3520	0.1595	0.0222	0.1725	0.0160	0.0145	0.302	0.270
4000	0.3640	0.1725	0.0210	0.1705	0.0165	0.0157	0.219	0.244
4500	0.3735	0.1840	0.0201	0.1688	0.0170	0.0167	0.150	0.219
5000	0.3800	0.1950	0.0193	0.1671	0.0172	0.0177	0.096	0.208
5500	0.3840	0.2050	0.0187	0.1657	0.0174	0.0186	0.066	0.196
6000	0.3870	0.2145	0.0181	0.1644	0.0176	0.0195	0.053	0.188

第 2—2 表　反応速度　250°C

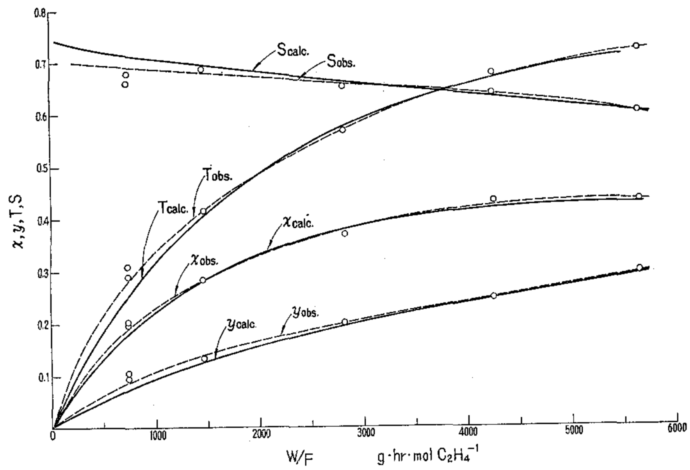
W/F g·hr·mol $C_2H_4^{-1}$	x	y	p_1 atm	p_2 atm	p_3 atm	p_4 atm	$r\times10^4$ mol $C_2H_4\cdot hr^{-1}\cdot g^{-1}$	$v\times10^4$ mol $C_2H_4\cdot hr^{-1}\cdot g^{-1}$
500	0.145	0.058	0.0361	0.1904	0.0065	0.0051	2.028	1.010
1000	0.227	0.102	0.0304	0.1826	0.0103	0.0092	1.340	0.752
1500	0.282	0.135	0.0264	0.1771	0.0128	0.0122	0.960	0.590
2000	0.324	0.162	0.0233	0.1727	0.0148	0.0147	0.741	0.494
2500	0.357	0.185	0.0208	0.1689	0.0162	0.0168	0.582	0.433
3000	0.383	0.206	0.0187	0.1659	0.0174	0.0187	0.462	0.382
3500	0.403	0.224	0.0169	0.1628	0.0183	0.0203	0.345	0.340
4000	0.417	0.240	0.0156	0.1603	0.0189	0.0218	0.226	0.311
4500	0.426	0.255	0.0145	0.1581	0.0193	0.0232	0.129	0.283
5000	0.430	0.269	0.0137	0.1561	0.0195	0.0245	0.039	0.270
5500	0.430	0.282	0.0131	0.1544	0.0195	0.0256	−0.030	0.253
6000	0.427	0.295	0.0126	0.1526	0.0194	0.0268	−0.070	0.242

第2—3表　反応速度　265°C

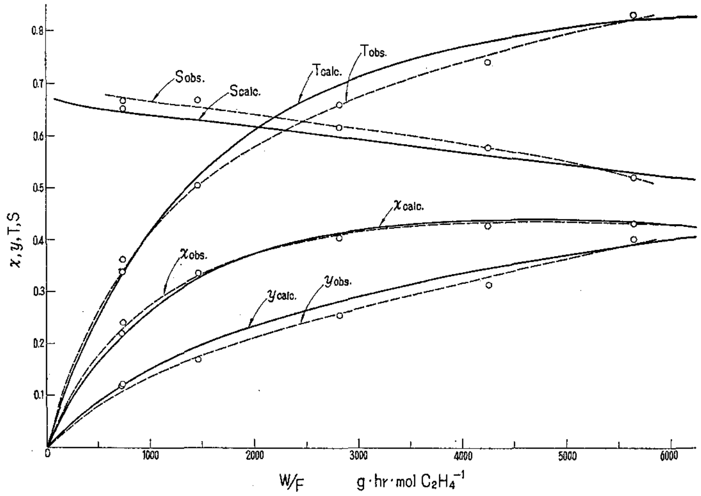
W/F g・hr・mol $C_2H_4^{-1}$	x	y	p_1 atm	p_2 atm	p_3 atm	p_4 atm	$r\times10^4$ mol C_2H_4・hr^{-1}・g^{-1}	$v\times10^4$ mol C_2H_4・hr^{-1}・g^{-1}
500	0.182	0.085	0.0331	0.1857	0.0082	0.0077	2.500	1.289
1000	0.274	0.144	0.0264	0.1761	0.0124	0.0130	1.386	0.947
1500	0.329	0.187	0.0219	0.1692	0.0149	0.0170	0.932	0.778
2000	0.368	0.222	0.0186	0.1637	0.0167	0.0201	0.661	0.665
2500	0.397	0.253	0.0159	0.1589	0.0180	0.0230	0.460	0.587
3000	0.415	0.281	0.0139	0.1548	0.0189	0.0255	0.280	0.521
3500	0.425	0.306	0.0122	0.1512	0.0193	0.0278	0.150	0.467
4000	0.430	0.328	0.0110	0.1481	0.0195	0.0298	0.054	0.420
4500	0.430	0.348	0.0101	0.1453	0.0195	0.0316	−0.016	0.388
5000	0.428	0.367	0.0093	0.1427	0.0194	0.0333	−0.058	0.370
5500	0.425	0.385	0.0086	0.1404	0.0193	0.0350	−0.090	0.354
6000	0.420	0.403	0.0081	0.1381	0.0191	0.0365	−0.113	0.342



第4—1図　W/F に対する x, y, T および S のプロット (236.5°C)



第4—2図　W/F に対する x, y, T および S のプロット (250°C)



第 4—3 図 W/F に対する x, y, T および S のプロット (265°C)

III. 修正速度式による反応速度の表示

前節の測定値について先にケイソウ土-Ag 系触媒に対してえた速度式にもとづいて解析を行なってみると適合性がよくないことがわかった。そこで両者の不一致の傾向から推定して旧速度式に対して若干の修正を行なったところ，著しく適合性の改善された下記の表式がえられた。

$$r = k_1 p_1 p_2^{1/2} - k_2 p_3 p_4^{-1/2} \tag{1}$$

$$v = k_3 p_1 p_2 \tag{2}$$

実測値から各反応温度に対する k_1, k_2 および k_3 の値を決定し，各々を T の関係として表わすと，

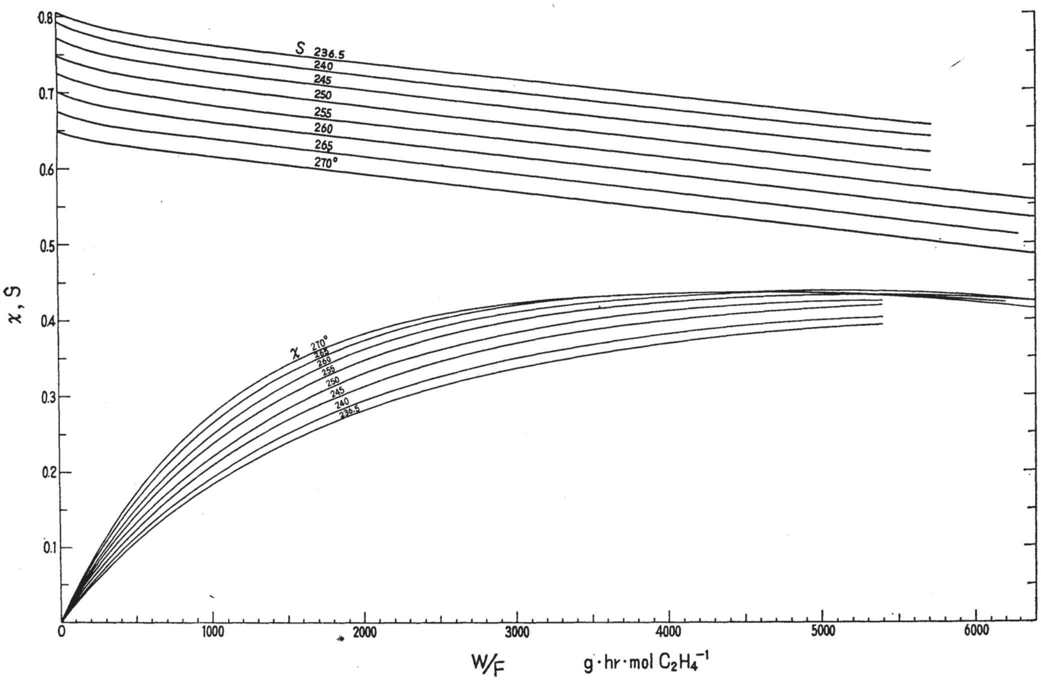
$$\left.\begin{aligned} k_1 &= 31.093 \exp(-3922/T) \\ k_2 &= 8.854\times10^{-4} \exp(-83.83/T) \\ k_3 &= 9.929\times10^{6} \exp(-10706/T) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

したがって，

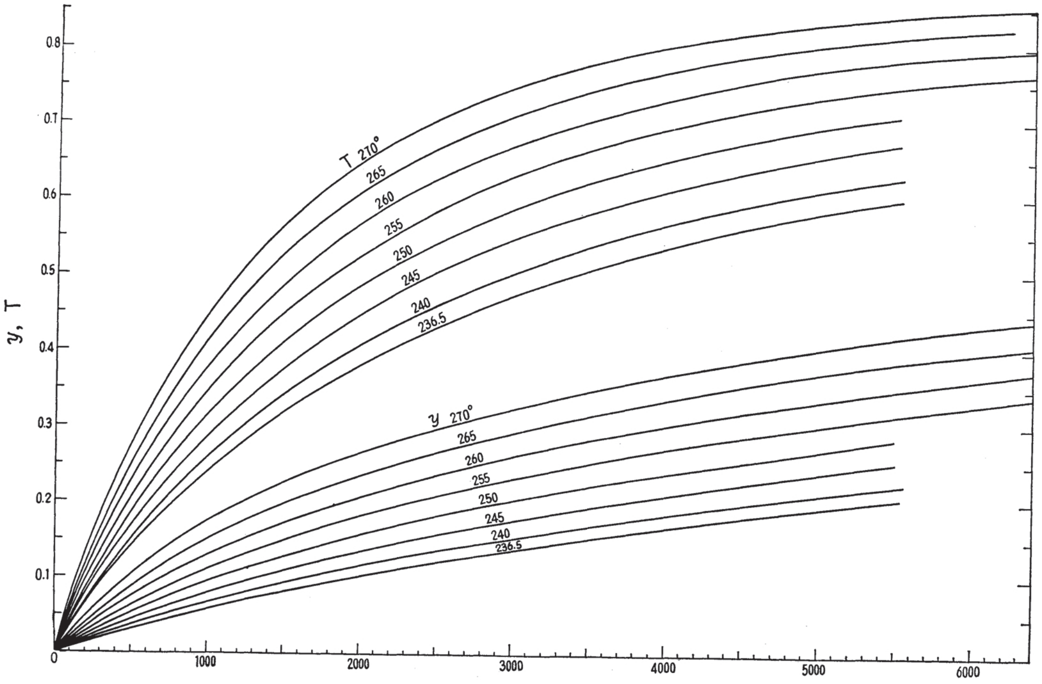
$$\begin{aligned} r = {} & 31.093 \exp(-3922/T) \left[\frac{4.5(1-x--y)}{100-2.25x}\right] \left[\frac{20.06-2.25x-13.5y}{100-2.25x}\right]^{1/2} \\ & -8.854\times10^{-4} \exp(-83.83/T) \left[\frac{4.5x}{100-2.25x}\right] \left[\frac{9y}{100-2.25x}\right]^{-1/2} \end{aligned} \tag{4}$$

$$v = 9.929\times10^{6} \exp(-10706/T) \left[\frac{4.5(1-x-y)}{100-2.25x}\right] \left[\frac{20.06-2.25x-13.5y}{100-2.25x}\right] \tag{5}$$

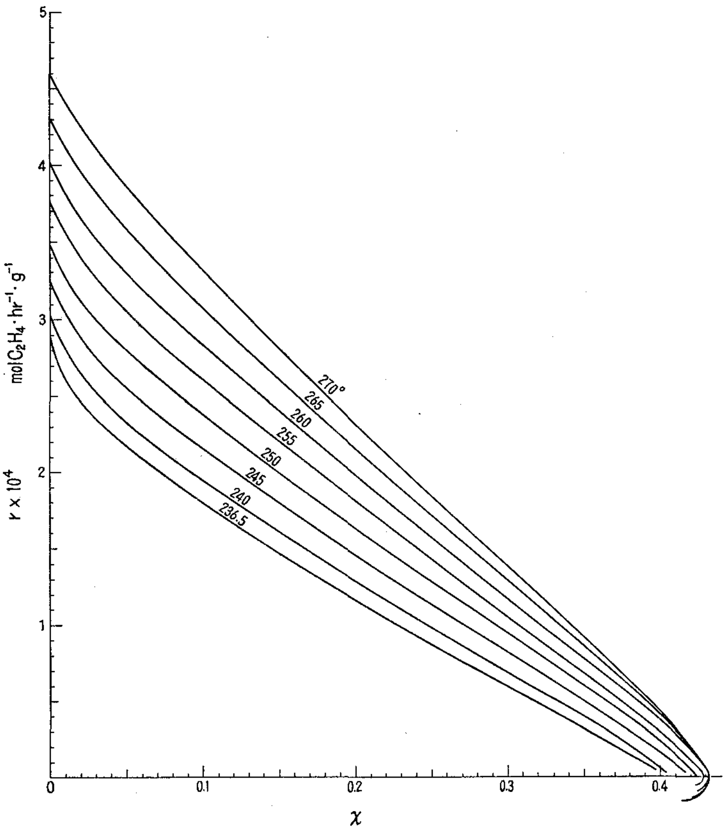
第 4-1 図，第 4-2 図および第 4-3 図の実線で示した曲線は W/F に対する x, y の値を速度式



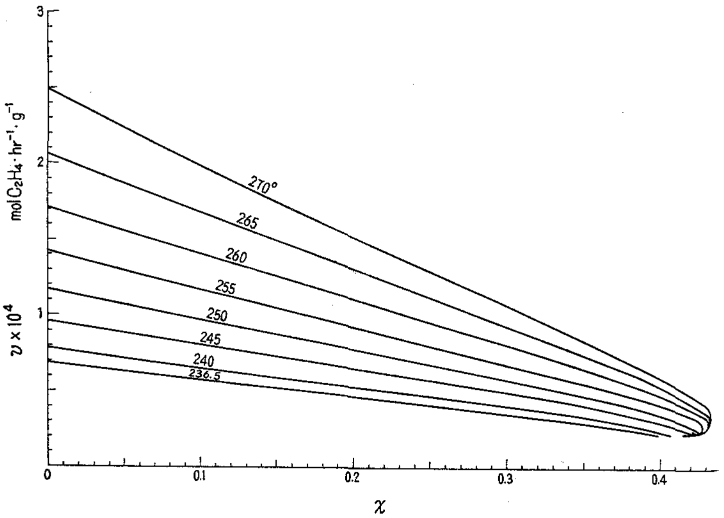
第5—1図 W/F に対する x および S のプロット



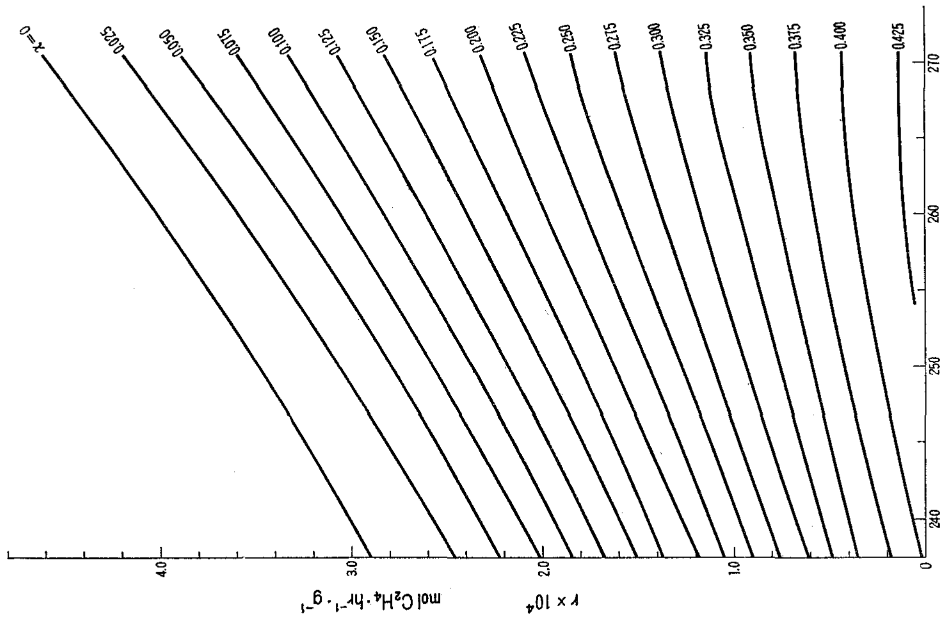
第5—2図 W/F に対する y および T のプロット



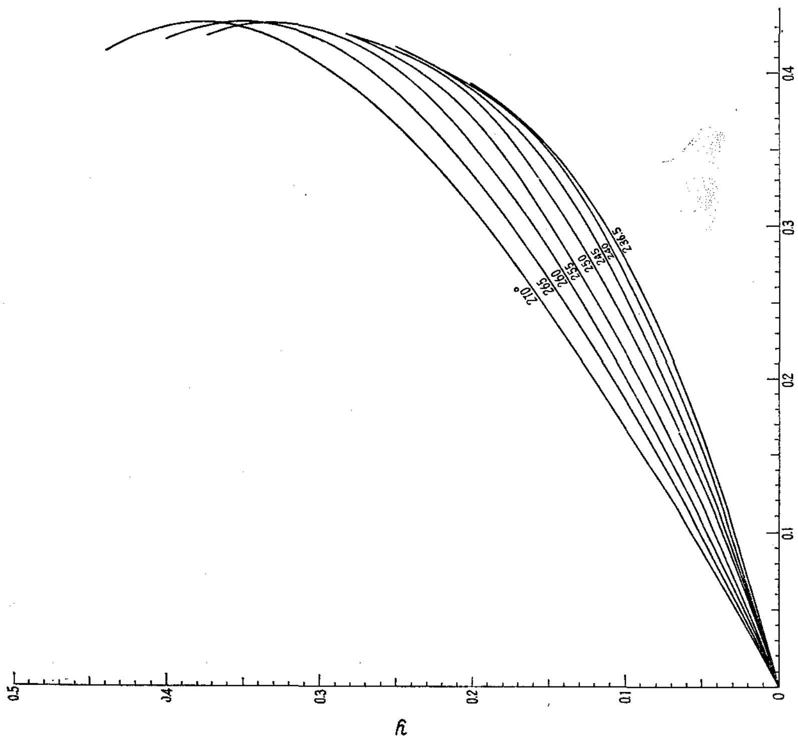
第6—1図　r 対 x のプロット



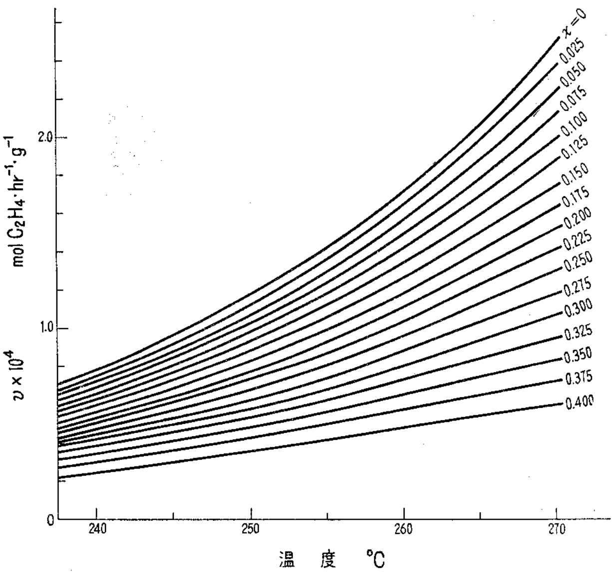
第6—2図　v 対 x のプロット



第7—1図　エチレンオキシド生成速度



第6—3図　y 対 x のプロット



第7—2図　CO_2+H_2O 生成速度

にもとづいて算出し，x, y, T および S を点綴したものである。

次に反応管設計の基礎資料として 236.5～270°C の範囲で上記速度式により x, y, T および S 対 W/F; r, v 対 x; y 対 x; r, v 対温度の関係を求め，これらを図示したものが第 5-1 および 5-2 図；第 6-1, 6-2 および 6-3 図；第 7-1 および 7-2 図である。

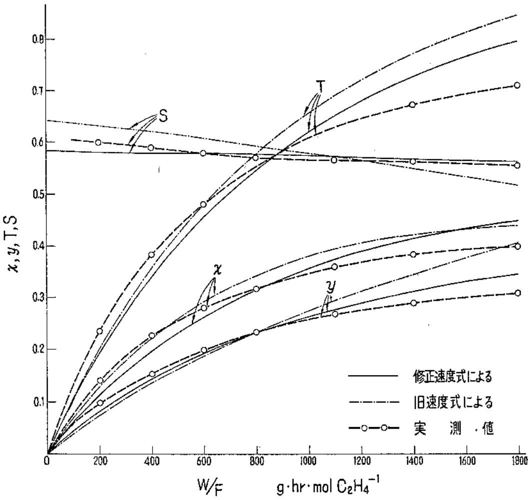
IV. 修正速度式によるケイソウ土-Ag 系触媒上のエチレン酸化反応の解析

著者はさきのケイソウ土-Ag 系触媒によるエチレンの酸化反応速度に関する報告において，決定された速度式がエチレンの全転換率 60% 以下の場合は比較的よく実測値を満足するが，高転換率領域になると恐らく反応生成物 (CO_2, H_2O など) の触媒えの吸着による反応の阻害が原因となって計算値と実測値との一致が悪くなることを指摘しておいた[2]。そこで Al_2O_3-Ag-K_2SO_4 系触媒による反応に対して良好な結果を与えた修正速度式を用いて，ケイソウ土-Ag 系触媒についてさきにえた実験結果の再検討を行なってみた。

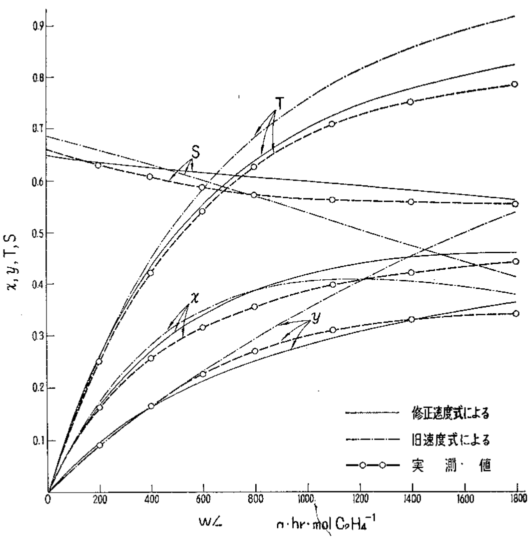
この場合において (1), (2) 式の定数の値としてそれぞれ次の数値がえられた。

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= 5.5165\times10^{9}\exp(-13409/T) \\ k_2 &= 1.7763\times10^{23}\exp(-31746/T) \\ k_3 &= 3.3255\times10^{3}\exp(-5743/T) \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

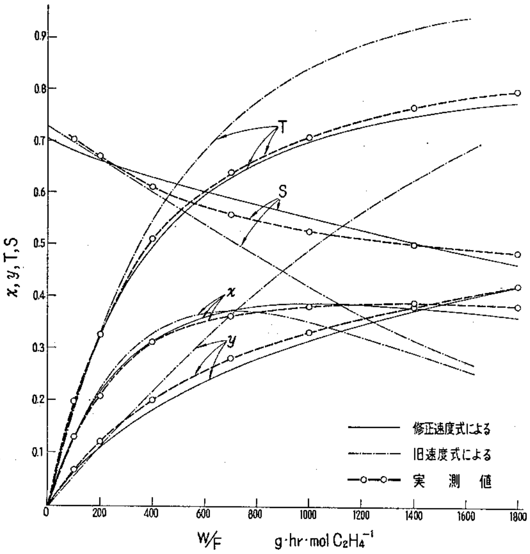
旧速度式および修正速度式を用い温度 245, 255 および 265°C における W/F に対する x, y 等の値を求め，これらを第 8-1, 8-2 および 8-3 図に示した。点線で示した曲線は実測値で



第8—1図 ケイソウ土担持銀触媒について修正速度式および旧速度式による x, y, T, S 対 W/F の計算値と実測値との比較 (245°C)



第8—2図 ケイソウ土担持銀触媒について修正速度式および旧速度式による x, y, T, S 対 W/F の計算値と実測値との比較 (255°C)



第8—3図 ケイソウ土担持銀触媒について修正速度式および旧速度式による x, y, T, S 対 W/F の計算値と実測値との比較 (265°C)

ある。旧速度式に比較して修正式の方がはるかによく実測値を満足することが明らかである。

V. 考　察

II に記述した実験から還元銀によるエチレンの部分酸化に対する選択性の向上に対し，硫酸カリが顕著な効果を有することが明らかとなった。カリ以外のアルカリ金属硫酸塩については本報告では触れなかったが，ナトリウムおよびリチウムについてはカリと殆んど全く同一の効果があった。しかも硫酸アルカリの添加量の多少は上記の効果に対してあまり影響がないという特異の性質があることも確めえた。これに反して，硫酸基を他の酸基もしくはハロゲンで置換したアルカリ塩，あるいはアルカリ金属以外の金属または土金属の硫酸塩の多くはこれまで実験を行なった限りでは，これらを微量添加しただけで銀の触媒能を失なわしめ，エチレンの酸化に対して接触作用を示さなかった。現在，種々の添加物を加えた銀触媒の電気的性質に関して興味ある測定結果をえつつあり，これから上述のごとき硫酸アルカリの特異な助触作用を説明するための資料がえられるやも知れないが，これは今後の課題として目下追求の途上にある。

次にエチレンの酸化反応のごとく並行反応と逐次反応を主反応とする複合反応系の速度を簡単な速度表式で表わすことは本来無理なことかも知れない。また反応ガス中からの吸着は単一気体の吸着とは著しく様相を異にすることが他の接触反応系について観察せられているところであり[3),4),5)]，更に吸着に対し Langmuir-Hinshelwood の仮定が厳密に成立すると考えることには無理があろう。これらの種々の原因によりさきにケイソウ土–銀系触媒に対してえたエチレンの酸化反応速度式は高転換率領域では適合性に欠けるところがあったものと思考される。しかるに，測定値の傾向からこれに対して経験的な修正を加えることにより，今回開発した Al_2O_3–Ag–K_2SO_4 系触媒に対しても，また旧来型触媒に対しても比較的適合性のよい修正速度式を得ることができた。もとより本修正式は炭酸ガスの生成にオキシドの酸化による項を含まないという一見奇妙な形となっているが，もともと旧速度式自身酸素その他の分子の吸着による阻害作用を一定として簡略化したものであるから，これら近似的取扱いの相殺により上記の経験的修正式でもよく実測値と一致する結果を与えたものと考えられる。

終りに実験に協力された工学士木内吾朗，藤本和紘，清水崇および中島啓二の諸君に感謝の意を表する。

(昭和 38 年 8 月日本化学会北海道大会にて講演)

文　献

1) 加納久雄・金塚高次： 工業化学雑誌, **61**, 1157 (1958).
2) 同　上： 同　上, **65**, 1 (1962).
3) K. Tamaru: Bull. Chem. Soc., Japan **31**, 666 (1958).
4) K. Tamaru: Trans. Faraday Soc. **55**, 824, 1191 (1959).
5) 田丸謙二： 第二回国際触媒学会 (1960).