プロピレンの接触酸化(第2報) : ハロゲン化ナトリウム添加による銀触媒の修飾

プロピレンの接触酸化
第2報　ハロゲン化ナトリウム添加による銀触媒の修飾

山本哲夫・菖蒲明己・加納久雄

The Catalytic Oxidation of Propylene
Part 2　The Modification of Silver Catalyst by the Addition of Sodium Halides

Tetsuô Yamamoto, Akimi Ayame and Hisao Kano

Propylene undergoes deep oxidation over metallic silver. When silver was modified by the addition of sodium halides such as chloride or bromide, it was found that the conversion was lowered and the selectivity for propylene oxide formation was increased. When sodium carbonate, one of the constituents of these catalysts, was removed from them, the original activity and selectivity varied in different manner depending upon the kind of halide contained in the original catalyst. The order of activition energies for both partial and complete oxidation reactions were interpreted in terms of the heat of formation of silver halides, which is assumed to be a measure of the stability of halide, and consequently of the interaction of that halide ion with metallic silver.

概　　要

金属銀の上でプロピレンは完全酸化反応を起こす。銀に対して塩化物や臭化物などのハロゲン化ナトリウムを添加して、これを修飾すると変化率が低下する一方，プロピレンオキシド生成選択率の上昇が見られた。このような方法で調製した触媒から構成成分のひとつであるところの炭酸ナトリウムを除去すると，活性及び選択性は除去前とは変わり，その変化の程度は元の触媒に含れていたハロゲン化物の種類に依存した。部分酸化反応および完全酸化反応に対する活性化エネルギーの順位をハロゲン化物の安定性の尺度，したがってハロゲンイオンと金属銀との間の相互作用の尺度と見なすことのできるハロゲン化銀の生成熱と関連づけて説明した。

I．緒　　言

プロピレンの部分酸化生成物として重要な用途を有する物質のひとつにプロピレンオキシドがある。これまでプロピレンオキシドはクロルヒドリン法によって工業的生産が行われてきたが，最近 Escambia 法[1]，Monsanto 法[2]，液相接触酸化法[3)4]，共酸化法[5)6]，過酸酸化法など，液相における直接酸化法の発表があり，特にエチルベンゼン，クメン，t－ペンチル等のハイドロパーオキサイドを使用する液相酸化によるいわゆる Halcon 法[7]は液相直接酸化法の工業化を大きく進展させた。

しかし気相法は，エチレンの酸化によるエチレンオキシド合成触媒として顕著な効力を示す銀上でも，一般的には数パーセントの選択率が得られるにすぎず，プロピレンの変化率を極めて低くした場合でも 10 パーセント程度にすぎない[8]。プロピレンオキシドが生成し難い理由と

して，銀上におけるエポキシドの生成に必要な酸素種と考えられるO_2^-がプロピレンの２重結合と反応するよりも陽性基である$-CH_3$と反応しやすいためと考えられる[9)]。また銀以外の金属および金属酸化物上でプロピレンオキシドは生成しない。これは銀以外の金属の超酸化物が反応温度で適度の安定性を有しないためと説明されている[10)]。

われわれは前報[11)]で，酸化銀（Ag_2O）に$NaCl+Na_2SO_4$の水溶液を加えて得られる反応生成物を乾燥後，円柱状に成型した固体混合物を触媒として，最高20パーセントの選択率を得，反応速度の解析を行なった。前述のように銀単独ではプロピレンオキシドの生成が極めて僅かであり，われわれの結果では240～300℃における選択率０～３％にすぎず，残りはすべて二酸化炭素と水に変化した。NaClの添加によって選択性が銀のみでは達し得ない程度の値まで上昇したのである（無論，実用の域には遠い値ではあるが）。Na_2SO_4は触媒活性の安定化，すなわち長時間反応を続けても活性を低下させないという効果をもつ。種々の塩類の添加によって生ずる銀のプロピレン酸化活性および選択性への影響を比較研究することは，プロピレン酸化の触媒作用の解明上はなはだ興味深いと同時に，触媒探索の点からも必要なこと丶考えられる。本研究はハロゲン化ナトリウムで修飾した触媒上でプロピレンの空気酸化を行なう場合，ハロゲンの種類によって触媒性能にどのような変化が顕われるかについて比較考究する目的で実施したものである。

II．実 験 方 法

１．触媒調製

$AgNO_3$とKOH（いずれも市販特級試薬）から前報[11)]の方法でAg_2Oを調製し，Ag_2Oの⅕当量に相当するハロゲン化ナトリウム（NaX)の水溶液（Ag_2Oの約７倍量の水に溶解したもの）に投入，水溶上でかきまぜながら蒸発乾固した後，更に110℃で乾燥した。これをAg_2O－NaX－aと記すことにする。

次にAg_2O－NaX－aを純水で洗滌して可溶性物質を溶出させ，不溶解残渣を沾別し乾燥した。これをAg_2O－NaX－bと記すことにする。

以上の２系別の試料を触媒として用いた。

２．プロピレンの酸化反応

固定床流通反応法を用いた。反応管は内径15mmのパイレックスガラス管で，中心軸上に設けた外径4mmのガラス管に熱電対を挿入して触媒層温度を測定した。

各触媒はその約1.7gを反応管に充塡し，プロピレン2.0％を含む空気との混合ガスを2.0 ℓ/hの流速で，300℃の触媒層に通じて約10 h反応を続け反応率が定常値に達した後，反応温度を変えて変化率を測定した。

３．反応ガスの分析

ガスクロマトグラフィーにより，反応ガス成分の定量を行なった。プロピレンおよび二酸化炭素はポラパックQ（3m），プロピレンオキシドはD. O. P.（2m）によって分離した。カラム温度は80℃，キャリヤーガスに水素（18.3 ml/min）を使用した。

III．結果および考察

Ag_2O にNaX（X：F, Cl, Br, I)を添加したa系列の触媒による反応の結果をTable 1に示した。

記号を下記のように定義する。

W：触媒量（g）

F：単位時間あたりのプロピレン送入量（mol h^{-1}）

x：プロピレン変化率，xに下つきの添字POまたはCO_2を附したものをそれぞれプロピレンオキシドおよびCO_2への変化率，また$x_T = x_{po} + x_{co2}$とする。

r：反応速度（mol h^{-1} g-cat^{-1}）

E：活性化エネルギー（kcal mol^{-1}），下つきの添字についてはxの場合と同様である。

S：選択率

反応速度rは

$$r = dx/d(W/F) = kf(x) \quad (1)$$

$$k = A\,exp(-E/RT) \quad (2)$$

であるが，今

$$R = x/(W/F) \quad (3)$$

によってRを定義し，かつ次のように仮定することができるものとする。

(1)　Rは変化率xにおける反応速度に比例する。すなわち

$$R = c\,r, \qquad c：定数 \quad (4)$$

(2)　f(x)は温度および触媒の種類に関係なく関数形が等しく，かつほぼ等しい数値をもつ。すなわち，温度および触媒の種類の効果はf(x)に対するよりもkに対して大きい。

きわめてあらい近似であるが，以上のように仮定すると(1)から

$$\ln r = \ln k + \ln f(x) \quad (5)$$

(4)，(5)および(2)から

$$d \ln R/dT = d \ln r/dT \approx d \ln k/dT = E/RT^2$$

$$d \ln R/d(1/T) = -E/R$$

$$d \log R/d(1/T) = -E/2.3R \quad (6)$$

Table 1の結果からlog Rを算出して1/Tに対して点綴したところ，Fig. 1および2に示すようにいずれもほぼ直線となった。式(6)によってEを求めた結果をTable 1に示した。

Table 1 Experimental Results

Catalyst	W/F g-catal. h mol $C_3H_6^{-1}$	Reaction Temperature °C	$x_{po}\cdot10^2$	$x_{CO_2}\cdot10^2$	$x_T\cdot10^2$	$S\cdot10^2$	$R_{po}\cdot10^5$	$R_{CO_2}\cdot10^5$	$R_T\cdot10^5$	E_{po} kcal mol^{-1}	E_{CO_2} kcal mol^{-1}	E_T kcal mol^{-1}
	1184	280	1.86	58.78	60.64	3.07	1.57	49.65	51.22			
Ag_2O-NaF-a	1184	300	2.03	67.86	69.89	2.90	1.72	57.31	59.03	3.63	3.57	5.13
	1184	320	2.40	80.56	82.96	2.89	2.03	68.04	70.06			
	1089	280	2.23	69.07	71.30	3.63	2.05	63.43	65.47			
Ag_2O-NaF-b	1089	300	2.44	82.29	84.73	2.88	2.24	75.57	77.81	2.98	4.05	4.11
	1089	320	2.65	88.62	91.27	2.90	2.43	81.38	83.81			
	1117	280	5.99	30.44	36.43	16.44	5.36	27.25	32.61			
Ag_2O-NaCl-a	1117	300	8.24	42.59	50.83	16.21	7.38	38.13	45.51	7.05	10.60	10.14
	1117	320	9.28	58.04	67.32	13.78	8.31	51.96	60.27			
	1041	280	2.48	12.50	14.98	16.56	2.38	12.01	14.39			
Ag_2O-NaCl-b	1041	300	4.22	19.24	22.46	17.99	4.05	18.48	21.58	12.60	13.56	13.54
	1041	320	5.43	28.67	34.10	15.62	5.22	27.54	32.76			
	916	280	0.74	3.56	4.30	17.21	0.81	3.89	4.69			
Ag_2O-NaBr-a	916	300	1.48	7.27	8.75	16.91	1.62	7.94	9.55	18.68	22.14	21.59
	916	320	2.25	13.84	16,09	13.98	2.46	15.11	17.57			
	877	280	0.69	1.05	1.74	39.66	0.79	1.20	1.98			
Ag_2O-NaBr-b	877	300	0.45	2.33	2.78	16.19	0.51	2.66	3.17	13.80	25.82	22.03
	877	320	1.68	5.09	6.77	24.82	1.92	5.80	7.72			
	1241	280	0.00	0.55	0.55	0.00	0.00	0.44	0.44			
Ag_2O-NaI-a	1241	300	0.00	1.42	1.42	0.00	0.00	1.14	1.14	∞	25.62	25.62
	1241	320	0.00	2.31	2.31	0.00	0.00	1.86	1.86			
	1158	280	0.00	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00			
Ag_2O-NaI-b	1158	300	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.04	0.04	∞	∞	∞
	1158	320	0.00	0.09	0.09	0.00	0.00	0.08	0.08			

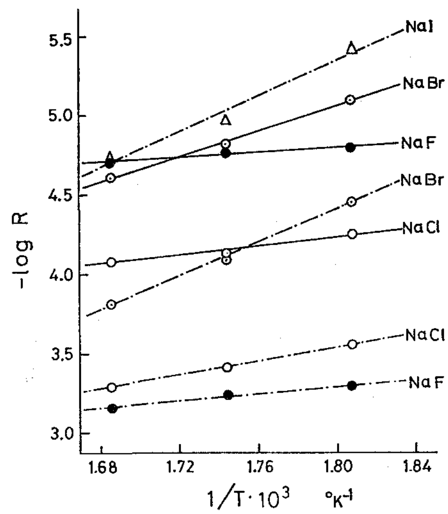


Fig. 1 Log R vs 1/T plots for propylene oxidation over Ag_2O−NaX−a catalysts
——— PO　　— · — · — CO_2

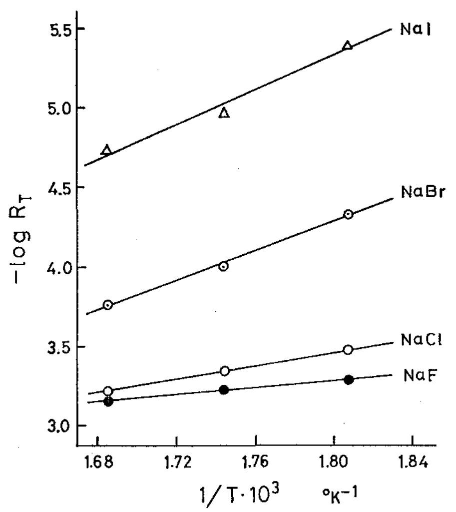


Fig. 2 Log R_T vs 1/T plots for propylene oxidation over Ag_2O−NaX−a catalysts

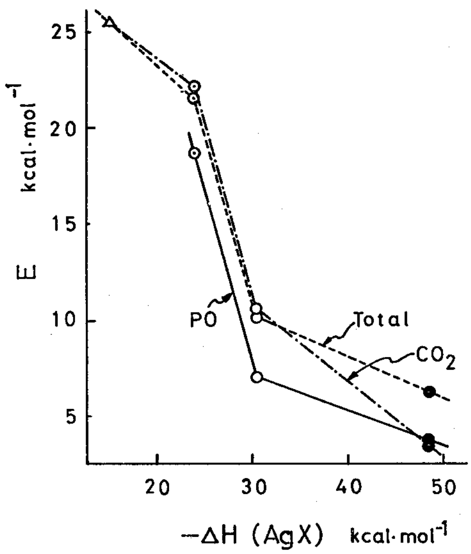


Fig. 3 The relation between activation energy of propylene oxidation over $Ag_2O-NaX-a$ and heat of formation of AgX
● NaF ○NaCl ⊙ NaBr △ NaI

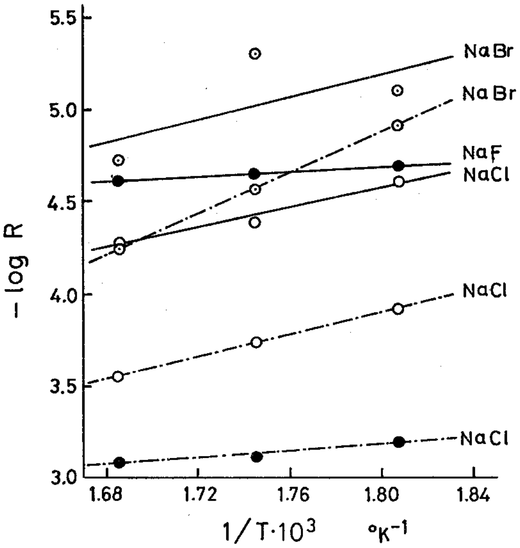


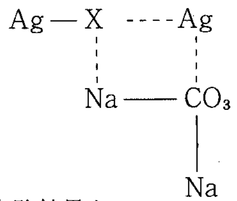
Fig. 4 Log R vs 1/T plots for propylene oxidation over $Ag_2O-NaX-b$ catalysts
――― PO　―・―・― CO_2

a 系列の触媒活性(x_T または R_T)は銀よりも低く，その順位は NaF>NaCl>NaBr>NaI で，NaI 添加の場合の活性はほとんど皆無に近い。選択率の序列は活性と逆の順である。

触媒調製時の反応は

$$1/2\,Ag_2O+NaX+1/2H_2O \rightarrow AgX+NaOH \xrightarrow{1/2CO_2} AgX+1/2\,Na_2CO_3+1/2\,H_2O$$

である。化合物 AgX を形成している X が遊離の活性金属銀と弱く結合することによって，銀上で酸素の吸着に始まるプロピレン酸化活性を低下させ，かつ2重結合への酸素附加を増加させるものと考えられる。この場合，AgX の安定性の大きいものほど金属銀の活性に対する影響が小さいことが予期される。安定度の尺度として AgX の生成熱 (ΔH) を用い，活性化エネルギーとの関係を点綴すると Fig. 3 が得られ，予期したように両者の対応が見られた。たゞし前述の触媒調製法では AgF は生成しないから AgF の代りに NaF の生成熱 (-136.0 kcal. mol^{-1}) を用いるべきであろう。



さて，a 系列の触媒は調製時に生成する Na_2CO_3 を含んでいるので，AgX の影響のほかに Na_2CO_3 の効果も加わる可能性がある（右図)。先に触媒調製の項で述べた b 系列の触媒は，Na_2CO_3 を溶出して AgX の効果だけを比較する目的で調製したものであって，この系列の触媒による実験結果を Table 1 に示してある。1/T に対する log R の関係を Fig. 4 および5に示した。また活性化エネルギーと AgX の生成熱の関係を点綴し，Fig. 6 を得た。

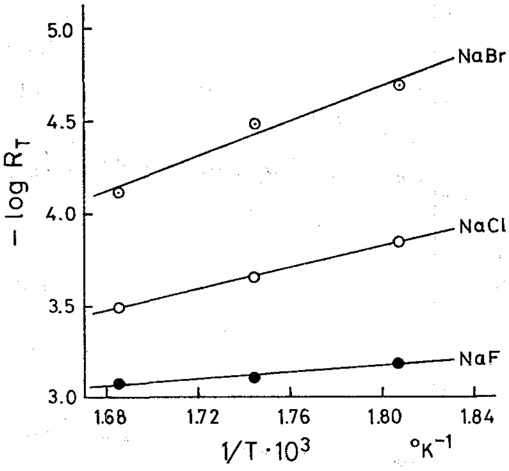


Fig. 5 Log R_T vs 1/T plots for propylene oxidation over $Ag_2O-NaX-b$ catalysts

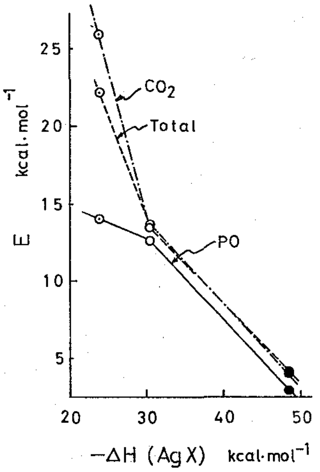


Fig. 6 The relation between activation energy of propylene oxidation over $Ag_2O-NaX-b$ and heat of formation of AgX
● NaF ○ NaCl ⊙ NaBr

Fig. 3 とFig. 6 とを比較すると，$Ag_2O-NaCl-a$ および $Ag_2O-NaBr-a$ はそれぞれ対応するｂ系列の触媒に比較して，明らかに活性化エネルギーが低いから，前二者において Ag の活性に対する Cl の抑制作用が共存する Na によって弱められていることがわかる。$Ag_2O-NaI-b$ では測定温度の範囲で反応は全く起きなかった（E＝∞)。しかるに $Ag_2O-NaF-b$ は$Ag_2O-NaF-a$ よりもＥが低い。その理由は水洗によって NaF が溶出し，触媒が単独の Ag に近い状態で存在するために他の３種類のｂ系列の試料と異なる挙動を示したものと考えられる。

（1975 年 7 月，日本化学会・日本分析化学会・窯業協会・触媒学会北海道支部研究発表会にて講演）

（昭和 51 年 5 月 20 日受理）

文　　献

1）Escambia : U. S. 2,780,634 ; 2,780,635 ; 2,784,202 (1957)
2）Monsanto : 日特公　昭 39−17,908 ; 19,144 ; 27,229
3）今村寿一，平田道正，河瀬巖，太田鴨人：有合化誌，**25**，421（1967）
4）Rouchaud, J., de Pauw, M. : J. Catal., **14**, 114 (1969) ; ibid., **19**, 172 (1970) ; Rouchaud, J., Makawa, J. : Bull. Soc. Chim. France, 85 (1969) ; ibid., 2294 (1969) ; ibid.,2905, 2909, 2912, 2914 (1970)
5）例えば日東化学：日特公　昭 39−12,912
6）今村寿一，太田鴨人，永戸伸幸，佐藤章八：東工試報告，**65**，291（1970）；今村寿一，太田鴨人，永戸伸幸，佐藤幸八：同，**65**，301（1970）；今村寿一，太田鴨人，平田道正，河瀬巖：同，**65**，309（1970）
7）Landau, R., 7th World Petroleum Congress, P. D. No. 18, (8), (1967) Mexico ; Hydrocarbon Processing, **46**, 141 (1967)
8）Vaabel, A. S., Kuvakina, P. R., Kaliberdo, L. M. : Kinetics and Catalysis, **8**, 463 (1967) ; ibid., **9**, 1053 (1968)

9）諸岡良彦：触媒，**11**，131（1969）
10）清山哲郎：化学と工業，**21**，1004（1968）
11）加納久雄，杉岡正敏：室工大研報，**6**，555（1968）