

助触しない銀触媒によるエチレンの空気酸化の速度に関する研究

その他（別言語等）のタイトル	The Rate of Air Oxidation of Ethylene by the Unpromoted Silver Catalyst
著者	加納 久雄, 金塚 高次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	2
ページ	241-248
発行年	1956-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3072

助触しない銀触媒によるエチレンの 空気酸化の速度に関する研究

加納久雄 金塚高次

The Rate of Air Oxidation of Ethylene by the Unpromoted Silver Catalyst

Hisao Kano and Takatsugu Kanazuka

Abstract

In this report we determined the rate of silver-catalyzed air oxidation of ethylene to ethylene oxide and carbon dioxide and water. Several ten hours of conditioning was necessary for a new catalyst to have a constant activity and selectivity depending upon temperature and flow rate. When the reaction condition was altered from one to another, corresponding stationary yields of ethylene oxide and carbon dioxide were obtained after a few hours. After previous study of these phenomena, we determined the rate of reaction in flow system under $200 \sim 260^\circ\text{C}$., S. V. $31.5 \times 10^3 \sim 252 \times 10^3 \text{ hr}^{-1}$ and atmospheric pressure, assuming simultaneous mechanism.

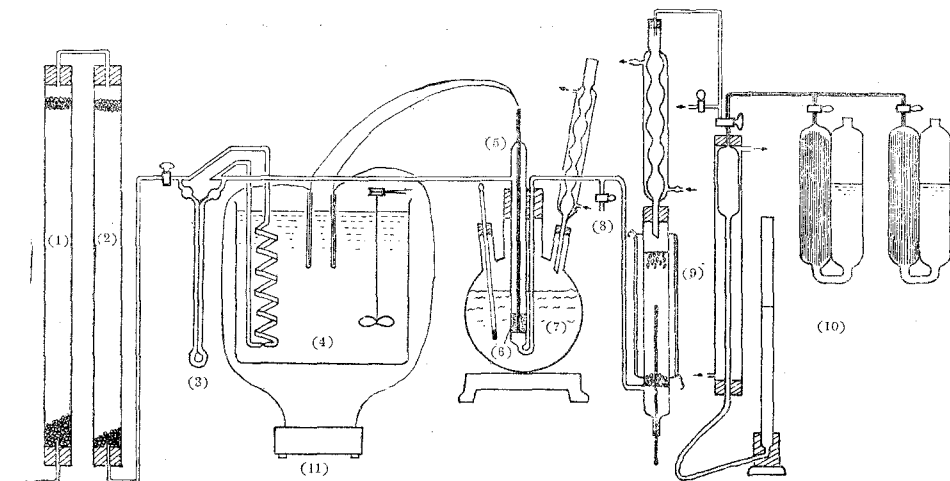
本報に於ては銀によるエチレンの空気酸化によるエチレンオキサイド及び炭酸ガス+水生成反応の速度を決定した。新触媒は使用初期に数十時間に及ぶ不定常状態が続いた後、反応条件(温度及び流速)に対応する定常状態に達する。又、反応条件の変化に対しては2, 3時間後に新条件に対応する定常状態に到達する。かかる初期現象を研究した上で $200 \sim 260^\circ\text{C}$., S. V. $31.5 \times 10^3 \sim 252 \times 10^3 \text{ hr}^{-1}$, 1 atm の条件で並行反応の仮定の下に流通法により反応速度の値を決定した。

I 緒 言

エチレンの接触気相酸化によるエチレンオキサイド合成用触媒としては金属銀を主体とし、これに種々の助触媒を添加して活性と選択性の向上が企てられ、又担体に就いても経験的に種々の物質が試みられている。他方反応速度論的研究としてガラスウールに鍍銀した触媒による

Twigg¹ の研究, $\text{Ag}_2\text{O}-\text{BaO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒による Shen-Wu Wan² の研究及び Ag-Ca 合金から Ca を溶出した Cambron 及び Mc Kim³ の触媒による Orzechowski 及び Mac Cormack⁴ の研究等がある。著者等は銀を主体とする触媒の基礎となる純粋な金属銀について流通法の実験から反応速度値の決定を行つた。

Ⅱ 装 置



第1図 実験装置

- (1) 塩化カルシウム (2) ソーダライム (3) 流量計 (4) 恒温槽 (30°C)
 (5) 反応管 (6) 触媒 (7) エチレングリコール・トリエチレングリコール浴
 (8) 気体試料採取口 (9) エチレンオキシド吸収塔 (10) ガス分析装置
 (11) ミリボルトメーター

実験の装置は第1図の如くである。エチレン4.5%、空気 95.5%の割合で混合したガスホルダーの原料ガスを、塩化カルシウム管及びソーダライム管を通過させて乾燥及び脱炭酸した後流速計で一定流速に調節して反応管に送入する。反応管の加熱は図の(7)で示す如く、エチレングリコール及びトリエチレングリコールを必要な温度で沸騰するような割合で混合し、三口コルベン中で激しく沸騰させその中へ反応管をひたすことによつて行つた。又 290°C 以上の温度の必要な場合は $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ 浴を使用した。温度の測定、生成物の分析法等は前報⁵の通りである。

- 1 Twigg, G.H. : Proc. Roy. Soc. (London), A 188, 92, 105, 123 (1946) ; Trans. Faraday Soc., 42, 284 (1946).
- 2 Shen-Wu Wan : Ind. Eng. Chem., 45, 234 (1953).
- 3 Cambron, A. & McKim, F.L.W. : U.S. Patent No. 2,562,857 (1951) & Can. Patent No. 475,366, (1951).
- 4 Orzechowski, A. & Mac Cormack, K.E. : Can. J. Chem., 32, 388, 415, 432, 443 (1954).
- 5 加納, 金塚 : 室工大研報, 1, 691 (1954).

III 触媒の調製と定常化・ファウリング・デアクチベーション 及びシンターリングに関する予備実験

硝酸銀 (G. R.) 及び水酸化バリウム (G. R.) から製した酸化銀を硝子管に充填し、電気炉で先づ 70°C で空気を 4 時間、100°C で酸素を 10 時間通じた後一旦降温し、次いで電解水素で還元を行つた。先づ 50°C で 10 時間還元した後、徐々に温度を上げ約 20 時間を要して 100°C に達せしめ、此の温度で 10 時間還元を続けた後更に徐々に昇温し、6 時間で 190°C まで上昇させ此の温度で 3 時間還元を行つた。最後に 300°C で 10 時間完全に還元した。この還元銀 1g を用い、温度 260°C、原料ガス流量 5l/hr (N. T. P.) の条件で長時間反応を続け、時間の経過 τ によるエチレンからエチレンオキサイドへの転換率 $x_{O_2H_4O}$ 及び炭酸ガスへの転換率 x_{CO_2} の変化の状況を調べると、第 1 表に示す如く反応の初期では選択率低く 40% 程度であるが、時間の経過と共に増加して一定値に近づく。 τ と $\tau/x_{CO_2H_4O}$ 及び τ と τ/x_{CO_2} の関係が何れも直線的であることから夫々を

$$x_{O_2H_4O} = \frac{\tau}{a\tau + b}$$

及び

$$x_{CO_2} = \frac{\tau}{c\tau + d}$$

で表わし、実測値から a , b , c 及び d を決定すると、

$$x_{O_2H_4O} = \frac{\tau}{0.022258\tau + 0.00439} \times 10^{-2}$$

及び

$$x_{CO_2} = \frac{\tau}{0.031866\tau - 0.06539} \times 10^{-2}$$

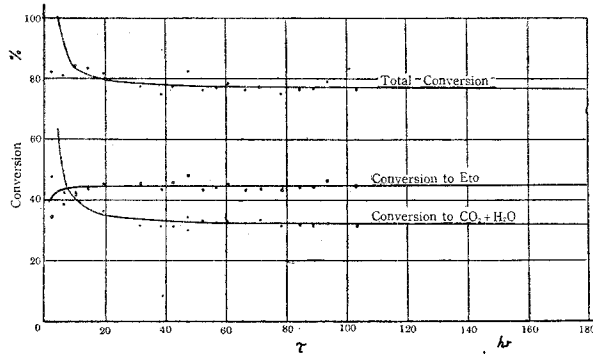
これを画いたのが第 2 図である。図中の点は実測値を示すが τ の小さい範囲では此の関係が成立しないが $\tau=10$ 以上ではよく一致する。又 $\tau=30$ で略々一定の転換率を示すに至る。新調製触媒の初期活性に於けるかゝる現象は、製法を異にする銀触媒でも認められており^{4,5} Orzechowski⁴ はかゝる slow process は反応物質が吸着平衡に達するのにせいぜい 0.1hr しか要しないのに比し極めて長時間に互るので、反応物質が吸着平衡に達しないことでは説明できないとし、安定な毒による触媒の一定の被毒準位が各反応条件に対応して存在し、それに達する速度が遅いためであると説明している。

上記の触媒は大略 Benton⁶ に従う還元銀の製法であつて、還元完了までにやゝ煩雑な昇温方法と時間を要する。水素による酸化銀の還元は既に常温でも徐々に行はれ、電気炉中での操業に

6 Benton, A. F. & Drake, L. C., J. A. C. S., 54, 2186 (1932).

第1表 触媒の定常化(其の1)

Observation	τ hr	$x_{C_2H_4O}$ $\times 100$ %	x_{CO_2} $\times 100$ %	Total Conversion %	Selectivity %
1	2.25	34.3	47.9	82.2	41.8
2	6.42	38.6	42.5	81.1	47.6
3	10.25	42.6	41.9	84.5	50.4
4	14.08	43.3	40.1	83.4	51.9
5	19.50	45.5	36.4	81.9	55.6
6	31.83	45.6	31.8	77.4	59.0
7	38.67	43.4	31.6	75.0	57.9
8	42.58	46.0	31.5	77.5	59.4
9	47.50	48.2	34.3	82.5	58.4
10	52.58	43.2	33.2	76.4	56.6
11	57.00	44.2	32.8	77.0	57.5
12	60.92	45.3	33.4	78.7	57.5
13	66.50	43.4	32.9	76.3	57.0
14	71.25	43.6	33.8	77.4	56.5
15	78.25	43.4	31.7	75.1	57.7
16	84.58	44.4	31.9	76.3	58.1
17	89.00	44.9	31.6	76.5	58.6
18	93.75	46.6	32.4	79.0	59.0
19	103.08	44.6	31.5	76.1	58.6



第2図 触媒の定常化

変えた時、新条件に対応する定常状態に達するにはどの程度の時間を要するか問題となる。

反応条件を温度 263°C, 流量 5l/hr から 241°C, 6l/hr に変化させたとき, 248°C, 24l/hr から 247°C, 3l/hr に変化させたとき, 233°C, 12l/hr から 235°C, 24l/hr に変化させたときの結果を第3表に示した。何れの場合も約2時間を経過すれば新条件に対応する定常状態

於ては初め 50°C 附近の温度では充分注意しないと反応熱の蓄積のため著しく温度が上昇し、触媒としての性能を損うことがある。Benton 等は 30°C から還元を始めてこれを防いでいるが、然る時は一層長時間を要する。我々の観察によれば 50°C においても充分の速さで還元が進むのであつて、50°C の恒温槽内で 30 時間還元した試料、300°C で充分還元した試料及び酸化銀の各々につき X 線廻折を行つて比較すると、前二つの試料は完全に銀の廻折像を示して一致し酸化銀の残存は認められなかつた。50°C で 30 時間還元を行つて得た銀 1g を用いて 262°C, 5l/hr の条件で反応を行わせると第2表の如き経過を示した。即ち約 25 時間経過すればほぼ定常の活性を示すに至る。よつて以下の実験には選択率は僅か劣るがこの触媒を使用した。

次に或る反応条件で作用している触媒を別の反応条件に

第2表 触媒の定常化(其の2)

Observation	τ hr	$x_{C_2H_4O}$ $\times 100$ %	x_{CO_2} $\times 100$ %	Total Conversion %	Selectivity %
1	0.50	34.9	48.1	83.0	42.0
2	6.58	41.4	37.1	78.5	52.6
3	14.50	36.5	38.6	75.1	48.6
4	17.67	37.7	37.5	75.2	50.1
5	22.25	36.3	34.7	71.0	51.7
6	27.33	35.6	34.3	69.9	51.0

第3表 反応条件の変化に対する触媒の定常化

	τ hr	$x_{C_2H_4O}$ $\times 100$ %	x_{CO_2} $\times 100$ %	Total Conversion %	Selectivity %
263°, 5l/hr から 241°, 6l/hr に変 える	0.33	26.6	25.1	51.7	51.4
	1.42	27.8	25.7	53.5	51.9
	2.83	28.4	26.4	54.8	51.9
	4.75	27.8	25.8	53.6	51.9
248°, 24l/hr から 247°, 3l/hr に変 える	2.08	34.2	35.2	69.4	49.4
	3.50	34.8	35.0	69.8	49.9
233°, 12l/hr から 235°, 24l/hr に変 える	2.00	13.9	13.0	26.9	51.7
	3.67	13.6	12.8	26.4	51.4

第4表 銀触媒のシンターリングによる活性低下

エチレン 4.5% : 空気 95.5%
流 量 5l/hr
温 度 262°C

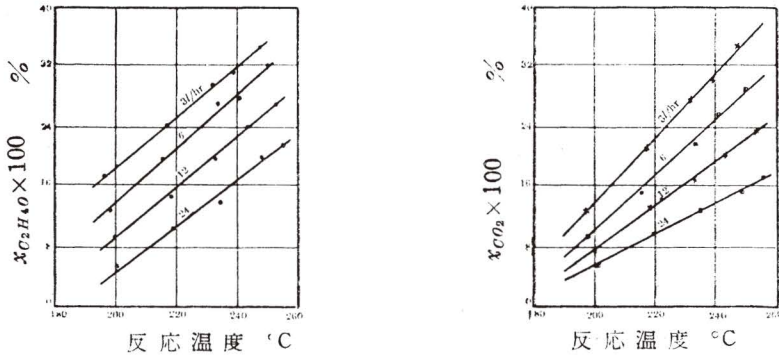
シンターリング 温 度 °C	$x_{C_2H_4O}$ $\times 100$ %	x_{CO_2} $\times 100$ %	全転換率 %	選 択 率 %
310	31.7	32.0	63.7	49.8
330	23.8	23.8	47.6	50.0
360	13.5	11.9	25.4	53.0

に達する。

次に前記の100時間に互る反応の経過を見ると262°Cではフアウリング及びデアクチベーションは起らないと断定できる。シンターリングに関しては、同じ製法で作った触媒を310°, 330°, 360°Cの温度で2時間加熱して活性の変化を調べると第4表に示す如く明らかにシンターリングの起ることがわかった。全転換率をシンターリングしない触媒と比較すると、310°Cでは91%, 330°Cでは68%, 360°Cでは36%まで低下したことになる。従つて反応速度の決定のための実験は触媒温度が290°Cを超えない条件で行うこととした。又触媒内の温度が成るべく均一になるように反応管は細いものを用い、加熱浴は激しく沸騰させて反応熱の除去に努めたが発熱量の大なる反応であるため高流速の条件では温度の均一化がやや困難であつた。従つて触媒内の数ヶ所の温度を測定しその平均値を以て一応反応温度とした。

IV 反 応 速 度

前項の 262°C で定常化を行つた触媒 1g を用い、反応温度及び原料ガス流量を変化させ各反応条件で定常の活性を示すに至つた時のエチレンオキサイド、炭酸ガス及び未反応エチレンの濃度から原料ガス中のエチレンに対するエチレンオキサイド及び炭酸ガスへの転換率を求め第3図の結果を得た。



第3図 温度、流量と転換率の関係

今

F = 単位時間に送つた原料ガス中のエチレンのモル数 (mole)(sec)⁻¹

W = 触媒量 (g)

$r_{C_2H_4O}$ = エチレンオキサイド生成の反応速度 (mole)(g-catalyst)⁻¹(sec)⁻¹

r_{CO_2} = 炭酸ガス生成の反応速度 (mole)(g-catalyst)(sec)⁻¹

$x_{C_2H_4O}$ = エチレンオキサイドへの転換率

x_{CO_2} = 炭酸ガスへの転換率

とすれば次の物質収支が成立つ。

$$F dx_{C_2H_4O} = r_{C_2H_4O} dW$$

及び

$$F dx_{CO_2} = \frac{1}{2} r_{CO_2} dW$$

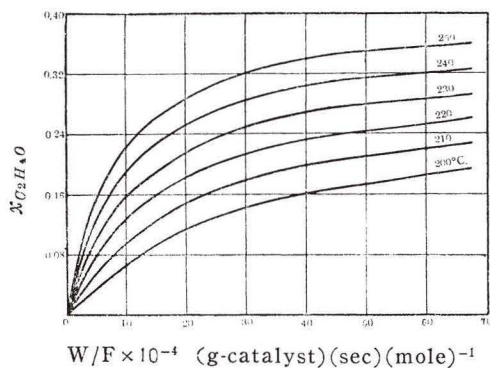
従つて

$$r_{C_2H_4O} = \frac{dx_{C_2H_4O}}{d\left(\frac{W}{F}\right)}$$

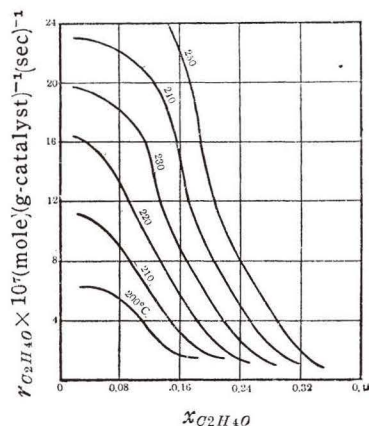
及び

$$r_{CO_2} = \frac{dx_{CO_2}}{d\left(\frac{W}{2F}\right)}$$

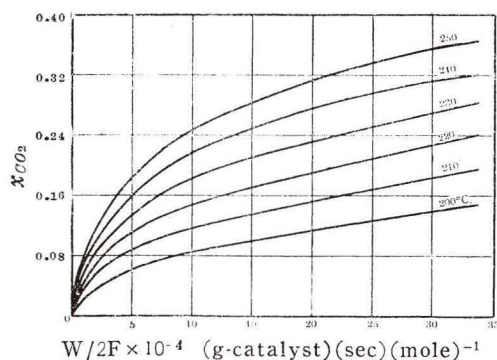
W/F 及び $W/2F$ に対し夫々 $x_{C_2H_4O}$ 及び x_{CO_2} の等温線 (第4図及び第5図) を書き, それの図式微分によつて $r_{C_2H_4O}$ 及び r_{CO_2} を求め第6図及び第7図を得た。



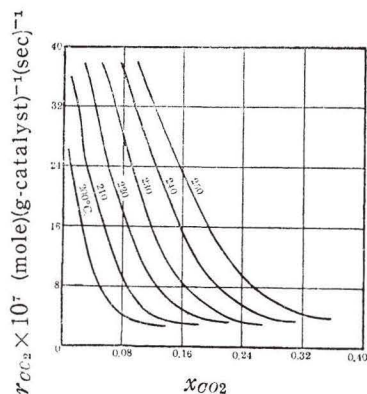
第4図 W/F と $x_{C_2H_4O}$ の関係



第6図 $x_{C_2H_4O}$ と $r_{C_2H_4O}$ の関係



第5図 $W/2F$ と x_{CO_2} の関係



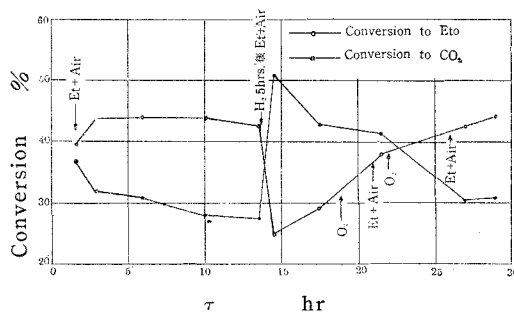
第7図 x_{CO_2} と r_{CO_2} の関係

V 考 察

純還元銀を用いてエチレンの空気酸化を行うと反応開始後約 20 時間はエチレンオキシド及び炭酸ガスの生成反応が定常とはならず, 徐々に一定の値に近づくことが認められる。使用中の触媒に対して途中で水素を通した後再び原料ガスに切換へた場合もエチレンオキシドの生成反応が低下して燃焼反応が優勢となる。但し全転換率は水素処理を行なつても殆んど変化しない。この状況を第8図に示したが, 定常の活性の触媒に対し 300°C で水素を 5 時間通した後, 再び原料ガスに切換へて反応を続けると, エチレンオキシドへの転換率が著しく低下し,

CO₂ への転換率が急増することを示している。時間の経過と共に水素処理の影響が徐々に失はれるが、原料ガスを適当時間酸素に切換へ後再び原料ガスを通すと、酸素が原料ガスを通すと同様に明らかに水素処理の影響を除く作用をなすことが認められる。図に酸素を2時間及び更に4時間通した時の反応の状況を

示した。従つて触媒の初期における異常活性は原料ガス中の酸素によつて除かれるのであろう。且つその平衡準位到達が還元したばかりの新触媒では30時間に近い比較的長時間を必要とする。而して酸素被毒準位達成とは触媒の如何なる状態を意味するかというと、



第8図 触媒の水素処理及酸素処理

水素処理によつて銀に強く吸着又は吸収された水素が触媒の活性と選択性に影響を及ぼし、かかる吸着(吸収)水素の酸素による除去が比較的長時間に亘る過程であることを意味するのであろう。Twigg¹は彼の触媒において水素が吸着されることを認めたが、反応に及ぼす吸着水素の影響はないものとしている点著者等と見界を異にする。一旦一定組成の原料ガスに対応する(主として酸素濃度による)被毒平衡に達すれば反応温度及び流速の変化による影響は比較的少く数時間内で新条件に対応する定常の活性を示すに至る。

温度 200~260°C, 空間速度 $31.5 \times 10^3 \sim 252 \times 10^3 \text{ hr}^{-1}$ の条件で反応速度を測定したが、上記範囲の条件でエチレンオキサイド生成反応と炭酸ガス生成反応とが並行反応であると仮定している。低流速、高温の場合選択率が若干低下するから比の場合はエチレンオキサイドを経て燃焼反応が逐次的に起ると考へられるが、其の他の条件では大体一定に近いから近似的には両反応が独立に起ると見なしてよいであろう。勿論反応機構の如何に拘らず実測した速度値を利用することが可能である。

又担体に担持した触媒(例へば前報のシリカゲル担持触媒⁵)と比較し、純銀触媒は銀の量の多いのに拘らず触媒能が大きくはないから、実際問題としては当然適当な担体に担持させて能率を高めることが必要である。

本稿を草するに当り終始御助言を賜はつた岡本剛博士に感謝の意を表わすと共に、研究費の一部は北海道科学研究補助金によつたことを附記する。

(昭和30年7月 日本化学会北海道地方大会にて発表)

(昭和31年4月30日受理)