

プロピレンの接触酸化(第1報)

その他(別言語等) のタイトル	Catalytic Oxidation of Propylene (Part 1)
著者	加納 久雄, 杉岡 正敏
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	6
号	2
ページ	555-567
発行年	1968-07-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3440

プロピレンの接触酸化 (第1報)

加納久雄・杉岡正敏

Catalytic Oxidation of Propylene (Part I)

Hisao Kano and Masatoshi Sugioka

Abstract

In the course of the study on the catalytic oxidation of propylene it was found that the mixed catalyst composed of silver oxide, sodium chloride and sodium sulfate has the catalytic activity for the formation of propylene oxide. At the same time considerable complete oxidation of propylene to carbon dioxide and water was found to occur simultaneously. Reaction rates over the catalyst can be expressed as follows:

$$r = k_1 p_{C_3H_6} p_{O_2}^{1/2} - k_2 p_{C_3H_6} p_{CO_2}^{-1/2}$$

$$v = k_3 p_{C_3H_6} p_{O_2} p_{CO_2}^{-n}$$

where r and v are the rates of propylene oxidized to propylene oxide and carbon dioxide, respectively; n being zero when oxygen is in excess as compared with propylene, or unity when propylene is in excess as compared with oxygen in the feed gas mixture.

1. 緒 言

エチレンの部分酸化によってエチレンオキシドを製造するための触媒として銀だけがその能力を有することはよく知られた事実である。銀系触媒を使用する気固系接触反応によるエチレンオキシドの工業的製造技術は今日では一応完成された技術と称することが可能であって、ただ触媒の選択性の改善等の問題点を残すだけとなっている。しかし銀が部分酸化触媒として有する特異な機能の本質に関しては未だ不明な点が多い。

他方プロピレンオキシドは近時その需要が急速に伸びつつあるが、現在工業的に実施されている製造方法はクロルヒドリン法だけである。プロピレンの直接酸化によるプロピレンオキシドの合成を目的とした研究や特許に関する文献は若干あり、気相法と液相法とに大別できるが、実用化せられているものは皆無である。プロピレンがエチレンと異なる点は分子内にメチル基を有することである。これが高温で活性化されて酸化し易く、プロピレンオキシド生成に対する妥当な選択率をうるものがきわめて困難であると考えられている。したがって直接酸化法の成否はなるべく低温でプロピレンを選択的にプロピレンオキシドに変化させることのできるような触媒の発見にかかっていると言えるのである。本研究はプロピレンの気相部分酸化によるプロピレンオキシド合成触媒の発見を目的として実施した。その結果未だ実用的段階に

達したとは言い難いが、ある程度プロピレンオキンド生成に対して選択性を有する触媒を調製することができた。

次にプロピレンの接触酸化反応がどのような経路を経て進行するのであろうか。またプロピレンオキンドの生成速度に対し、原系および生成系成分がどのような影響を与えるであろうか。このような機構論あるいは速度論的な研究は従来ほとんど行なわれていない。その唯一の理由はプロピレンオキンドを反応生成物中に見出しうるような触媒をこれまでに発見できなかったことにあると思われる。上述のように著者らはプロピレンオキンド生成活性を有する触媒を調製することができたので、本触媒上でのプロピレンの酸化速度の測定を行ない、その解析によって実験的速度式を求めた。

2. 実験方法

2-1 反応装置

反応は固定床流通反応装置で行なった。反応管は内径 30 mm のガラス製で、中心部に触媒層内任意の位置の温度を測定できるように外径 3 mm の内薄ガラス管が通してある。反応管の加熱は温度調節器と攪拌装置を有する硝酸ソーダ・硝酸カリの溶触塩浴によって行なった。

原料ガスは触媒の探索の目的に対してはプロピレン約 3%，空気約 97% となるようにあらかじめ容器に配合した混合ガスを毛細管流量計、ソーダライム管および塩化カルシウム管を経て反応管に送入了。反応速度の測定の目的に対してはプロピレン 3.0, 6.0 および 33.0%，酸素はそれぞれ 20.31, 50.0 および 14.03% の混合ガスを用いた。使用したプロピレンは丸善石油製で純度 95% (残りはプロパン) である。

2-2 触媒の調製

酸化銀を主体としてこれに湿式法または乾式法によって種々の添加物を加えた触媒を調製し、それらの助触媒効果を調べた。添加物として用いた物質は Al_2O_3 , Au_2O , CeO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , NiO , BaO_2 , 等の酸化物, LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , AgCl , SnCl_2 , NaBr , KBr , NaF , HCl 等のハロゲン化物, Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , Li_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 等の硫酸塩, その他 NaOH , H_2SO_4 , CH_3COONa , NaH_2PO_4 , Na_2S 等である。

反応速度の測定は上記触媒試料中最も性能の良好であった $\text{Ag}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 系触媒に対して触媒の安定性を高める目的で Na_2SO_4 を添加後, 3×3 mm の円柱状に成型し, 更に熱処理を行なった触媒を用いて行なった。

2-3 操作および分析法

反応速度は反応温度 280, 300 および 320°C の 3 水準, 原料ガス流量 1.5~12.0 ℓ/hr (N.T.P) の範囲内の 5 水準で, プロピレンオキンドおよび炭酸ガスへの転化率を測定し, W/F 対転化率曲線の図式微分によって求めた。

分析はガスクロマトグラフ (柳本製作所製 GCG 220 型) によった。プロピレンオキシドは D.O.P., プロピレンおよび炭酸ガスはシリカゲルにより, 水素をキャリアーガスとして分離定量を行なった。反応生成物はプロピレンオキシド, 炭酸ガスおよび水だけであってその他の生成物は認められなかった。

3. 実験結果

3-1 酸化銀に対する種々の化合物の助触媒効果

AgNO_3 と KOH とから Ag_2O を調製し, その 1.073 g (Ag として 1.000 g) を用いて反応を行なったところ, プロピレンオキシド (P.O.) の生成はきわめてわずかにすぎず, 反応した C_3H_6 のほとんどすべてが CO_2 と H_2O に変化した (表-1)。

次に Ag_2O に対して 2-2 に記載した種々の物質を添加して燃焼反応を抑制するとともに, P.O. の生成に対する触媒能を賦与させるかどうかを検討した。その結果 NaCl がそのような効果を示すことがわかった (NaCl よりも劣るが LiCl も有効であった) (表-1)。しかし Ag_2O - NaCl 系触媒の活性の時間的变化は 図-1 に示すように比較的速やかであった。しかるに第 3 物質として Na_2SO_4 または NaHSO_4 を添加すると活性低下はかなりゆるやかとなった。

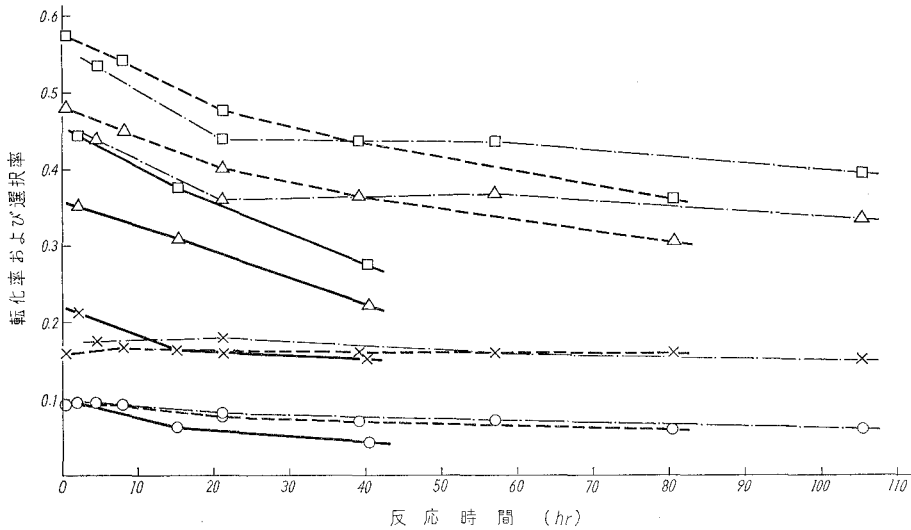


図-1 Ag_2O - NaCl , Ag_2O - NaCl - Na_2SO_4 , Ag_2O - NaCl - NaHSO_4 系各触媒活性の経時変化 (反応温度 290°C)

- Ag_2O - NaCl 系 (重量比 Ag_2O 3 : NaCl 0.9; $W=3.9$ g)
- Ag_2O - NaCl - Na_2SO_4 系 (重量比 Ag_2O 3 : NaCl 0.42 : Na_2SO_4 0.513; $W=2.42$ g)
- · - · - Ag_2O - NaCl - NaHSO_4 系 (重量比 Ag_2O 3 : NaCl 0.42 : NaHSO_4 0.433; $W=2.293$ g)
- PO への転化率 △ CO_2 への転化率 □ 全転化率 × PO 選択率

表-1 Ag₂O に対する NaCl 添加の効果

触媒組成	原料ガス (%)	反応温度 (°C)	P.O. への転化率** (%)	CO ₂ への転化率** (%)	選択率** (%)
Ag ₂ O* 1.073 g	C ₃ H ₆ 2.60 空気 97.40	240	0.0	15.62	0.0
Ag ₂ O* 1.073 g	C ₃ H ₆ 2.60 空気 97.40	294	1.70	70.25	2.37
Ag ₂ O-NaCl* 3 g 0.9 g	C ₃ H ₆ 2.78 空気 97.22	289	9.40	35.20	21.10
Ag ₂ O-NaCl* 1 g 1 g	C ₃ H ₆ 3.21 空気 96.70	303	7.15	25.50	22.00

* 反応開始後 Ag₂O は速やかに Ag に変化した。

** 反応初期の値。

3-2 Ag₂O-NaCl-Na₂SO₄ 系触媒の熱処理

湿式法で調製した Ag₂O-NaCl-Na₂SO₄ 系触媒 (Ag₂O 1, NaCl 0.14, Na₂SO₄ 0.513 の割合) を成型しその 7.2 g を用いて反応温度 320°C, 原料ガス流量 3 l/hr の条件で約 350 hr 反応を続けると、プロピレンの全転化率がしだいに低下することが認められた (図-2)。転化率の時間的低下は CO₂ への転化率が比較的大きく、P.O. へのそれは僅かではあるが上昇した。活性低下の原因が緩慢なシンタリングによるものと推定し、上記の触媒と同一組成の触媒 7.2 g を空气中 400°C で 0.5, 1.0, 3.0, 8.0 hr 加熱処理を行なった後、同一条件で反応に使用したところ活性は図-3の結果を示した。明らかに熱処理によるシンタリングの影響が見られる。次に処理時間を 0.5 hr に一定にして処理温度を変え 図-4 の結果をえた。650°C の加熱処理により完全に失活した。このように処理温度および処理時間によってシンタリングの程度が異なるが、処理時間を 0.5 hr とした場合にプロピレンオキド生成活性を失なわせることのない最も適当な温

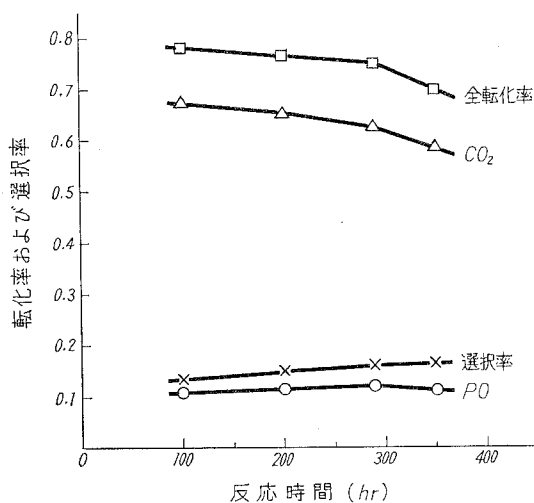


図-2 Ag₂O-NaCl-Na₂SO₄ 系成型触媒活性の経時変化

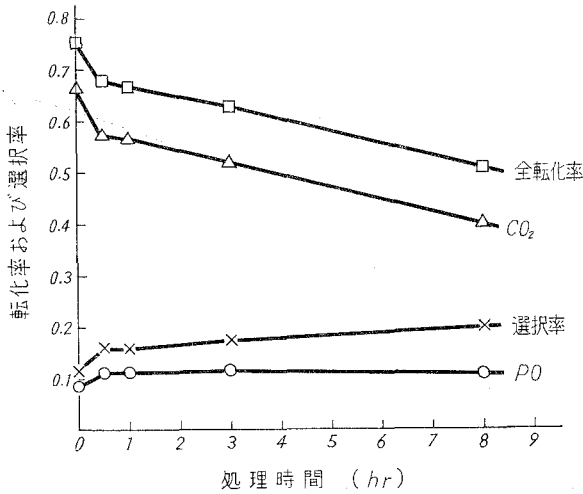


図-3 加熱処理時間の影響 (処理温度 400°C)

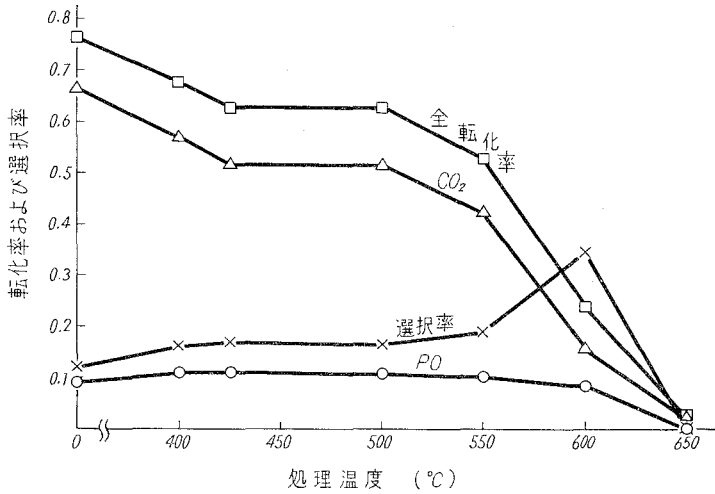


図-4 処理温度の影響 (処理時間 0.5 hr)

度は 400~500°C である。このような前処理を施した触媒は 280~320°C で 500 hr 反応を続けても活性の低下がほとんど起きなかった。

3-3 外部拡散抵抗の影響

反応速度に対する外部拡散抵抗の影響を検討するため触媒を 9.2 g および 14.4 g に分け、反応温度 320°C でガス流速を変化させて転化率を測定した結果を図-5 に示す。W/F の同一値に対する転化率がほぼ等しいことから外部拡散抵抗の影響を無視しうることがわかった。

3-4 反応速度

種々の条件における反応速度を求めるため、一定量 (14.4 g) の触媒を用い、3 種類の組成

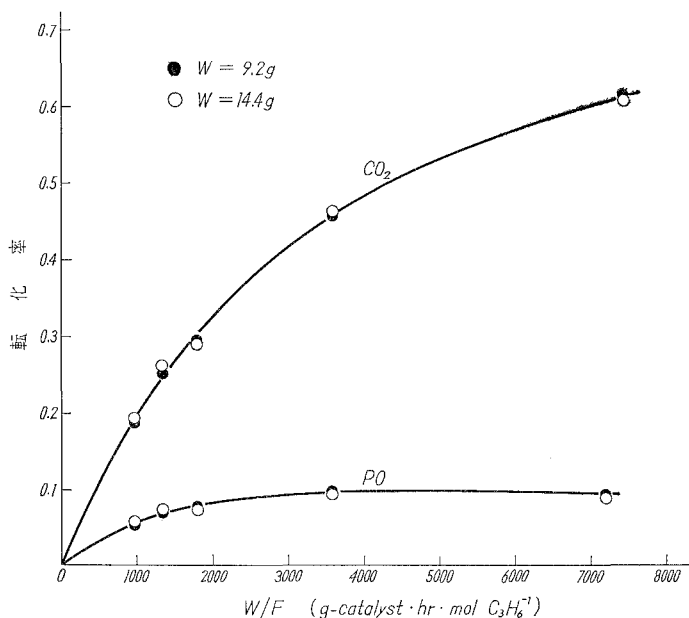


図-5 外部拡散抵抗の検討 (反応温度 320°C)

の原料ガスについて反応温度および原料ガス供給速度を変えて転化率を測定した。結果を図-6 a, 6 b, 7 a, 7 b, 8 a, 8 b に示す。

各曲線上の任意の転化率 x, y に対応する反応速度 r, v の値をその点における曲線のこう配から求め、またその速度に対応する成分分圧を物質収支から誘導した次の各式によって算出した。

$$p_1 = \frac{a[1-(x+y)]}{100-ax/2+ay/2} \quad (1)$$

$$p_2 = \frac{b-ax/2-9ay/2}{100-ax/2+ay/2} \quad (2)$$

$$p_3 = \frac{ax}{100-ax/2+ay/2} \quad (3)$$

$$p_4 = \frac{3ay}{100-ax/2+ay/2} \quad (4)$$

p_1, p_2, p_3, p_4 : それぞれ $C_3H_6, O_2, P.O.$ および CO_2 の分圧 (atm)
 a, b : それぞれ原料ガス中の C_3H_6 および O_2 の容積パーセント
 x, y : それぞれ $P.O.$ および CO_2 への転化率

えられたデータの解析を行なった結果、種々の x, y に対応する反応速度 ($P.O.$ へ変化する C_3H_6 の速度を r , CO_2 へ変化する C_3H_6 の速度を v で表わす、単位は $mol \cdot hr^{-1} \cdot g\text{-catalyst}^{-1}$) と気相成分分圧との間に経験的に次のような関係が成立することがわかった。

C₃H₆ 3.0%, O₂ 20.31% および C₃H₆ 6.0%, O₂ 50.0% の原料ガスを用いた場合

$$\left. \begin{aligned} r &= k_1 p_1 p_2^{1/2} - k_2 p_3 p_4^{-1/2} \\ v &= k_3 p_1 p_2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

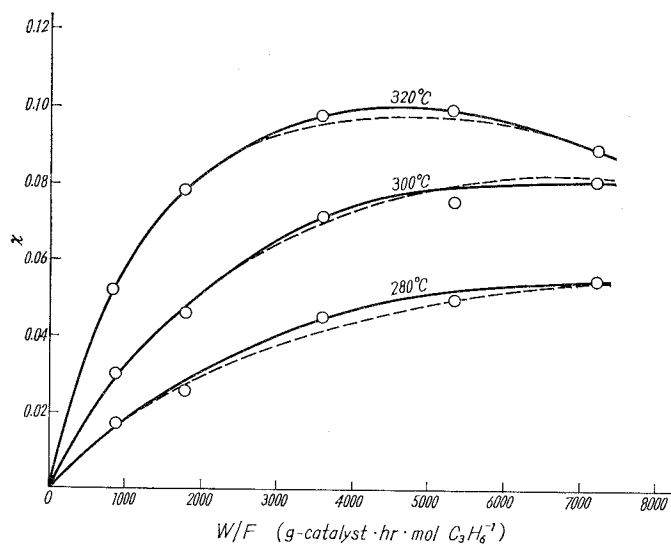


図-6 a W/F 対 PO への転化率 (x)
C₃H₆ 3.0%, O₂ 20.31%

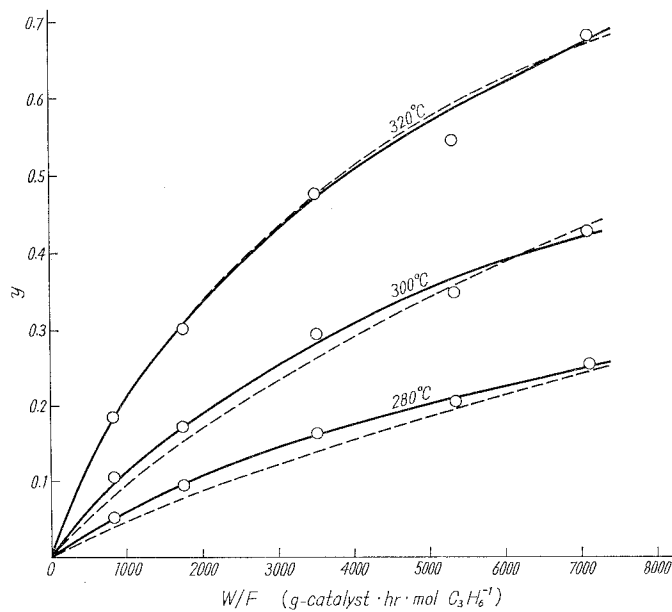


図-6 b W/F 対 CO₂ への転化率 (y)
C₃H₆ 3.0%, O₂ 20.31%

C_3H_6 33.0%, O_2 14.03% の原料ガスを用いた場合

$$\left. \begin{aligned} r &= k_1 p_1 p_2^{1/2} - k_2 p_3 p_4^{-1/2} \\ v &= k_3 p_1 p_2 p_4^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

速度式の適合性は線形に変形してデータをあてはめて直線性があること、および定数が正の値をとることから判定した。しかし C_3H_6 3.0%, O_2 20.31% の場合 $p_1 p_2$ 対 v は直線性から

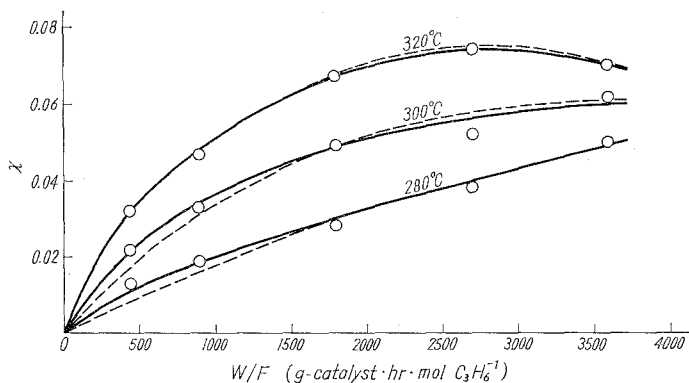


図-7a W/F 対 PO への転化率 (x)
 C_3H_6 6.0%, O_2 50.0%

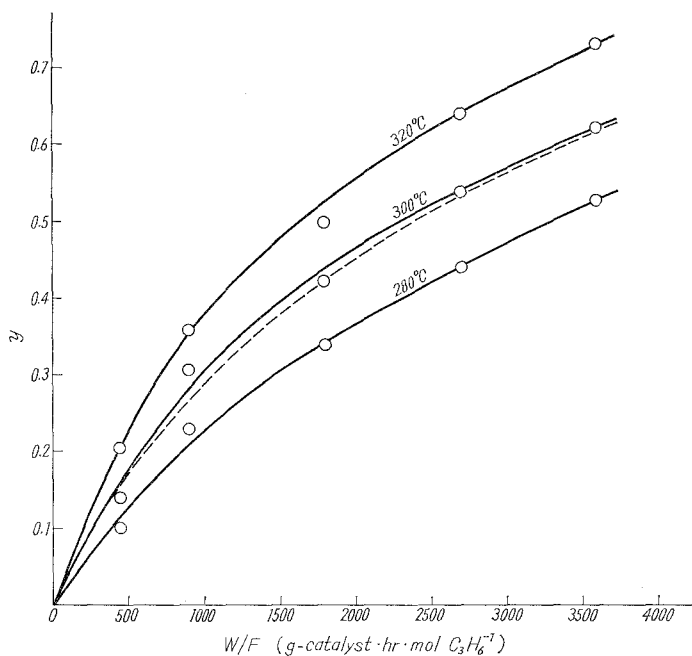


図-7b W/F 対 CO_2 への転化率 (y)
 C_3H_6 6.0%, O_2 50.0%

かなりのずれが認められた (図-9 a, 9 b, 10 a, 10 b, 11 a, 11 b)。各定数を最小自乗法によって求め表-2の値をえた。アレニウスプロットは図-12, 13 および 14 に示すようにいずれも直線を与えた。

図-7 a~図-9 b 中に点線で表わした曲線は上記 (5) および (6) の速度式を用いて反応管入口ガス組成と温度とを実験と同じ値にした場合の W/F 対転化率の関係をオイラー法で計算した結果を点綴したものである。実測値との一致はかなり良好である。

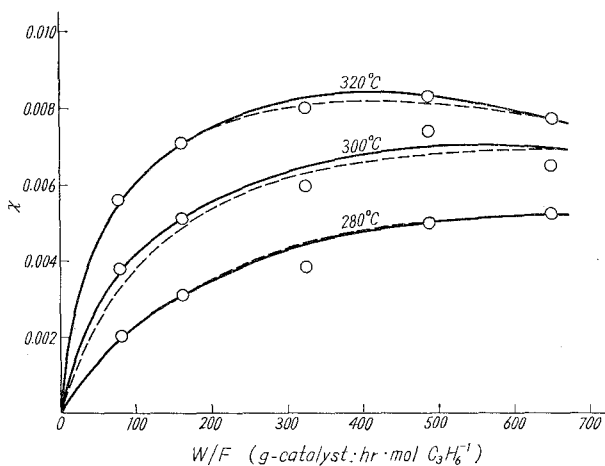


図-8 a W/F 対 PO への転化率 (x)
 C_3H_6 33.0%, O_2 14.03%

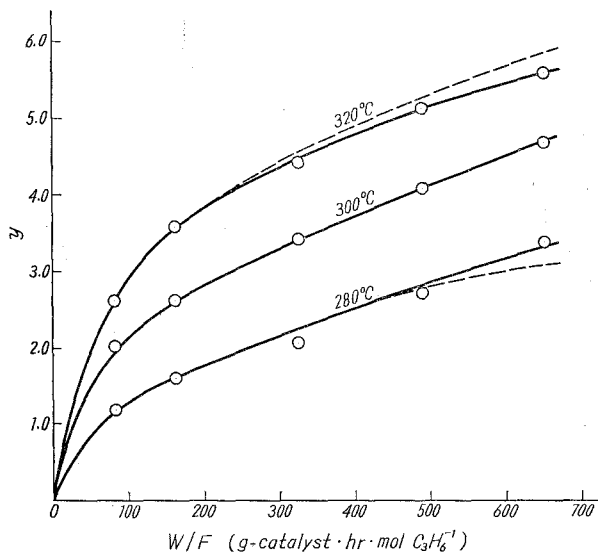


図-8 b W/F 対 CO_2 への転化率 (y)
 C_3H_6 33.0%, O_2 14.03%

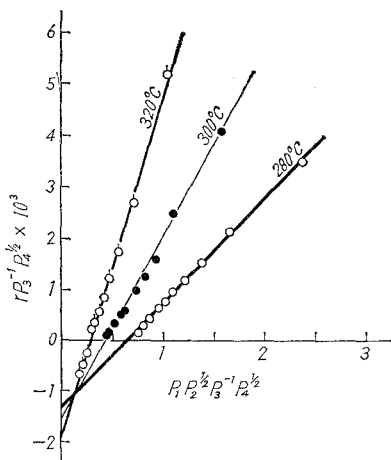


図-9a $p_1 p_2^{1/2} p_3^{-1} p_4^{1/2}$ 対 $r p_3^{-1} p_4^{1/2}$
 C_3H_6 3.0%, O_2 20.31%

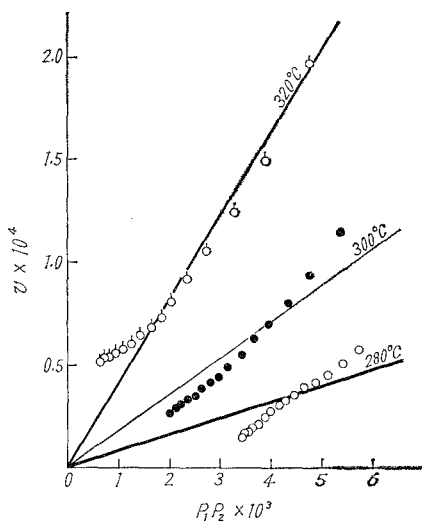


図-9b $p_1 p_2$ 対 v
 C_3H_6 3.0%, O_2 20.31%

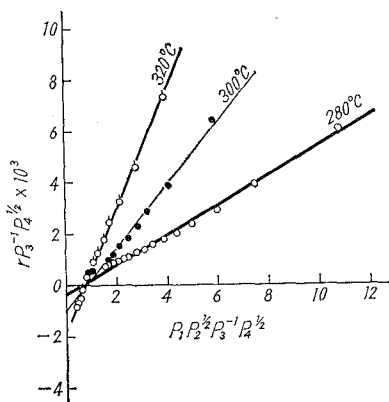


図-10a $p_1 p_2^{1/2} p_3^{-1} p_4^{1/2}$ 対 $r p_3^{-1} p_4^{1/2}$
 C_3H_6 6.0%, O_2 50.0%

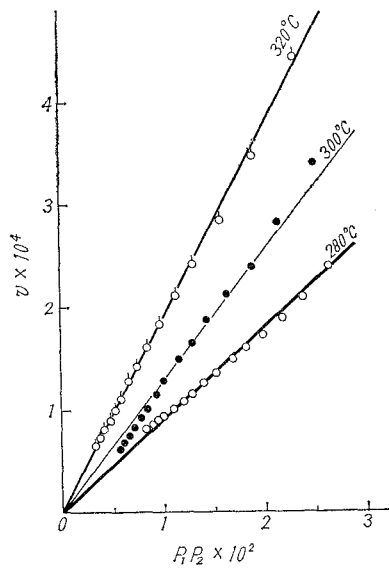


図-10b $p_1 p_2$ 対 v
 C_3H_6 6.0%, O_2 50.0%

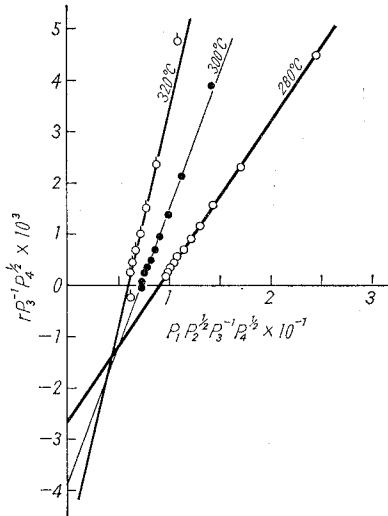


図-11 a $p_1 p_2^{1/2} p_3^{-1} p_4^{1/2}$ 対 $r p_3^{-1} p_4^{1/2}$
 C_3H_6 33.0%, O_2 14.03%

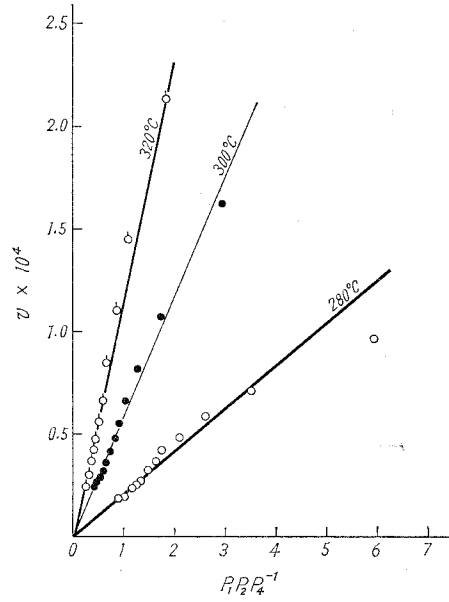


図-11 b $p_1 p_2 p_4^{-1}$ 対 v
 C_3H_6 33.0%, O_2 14.03%

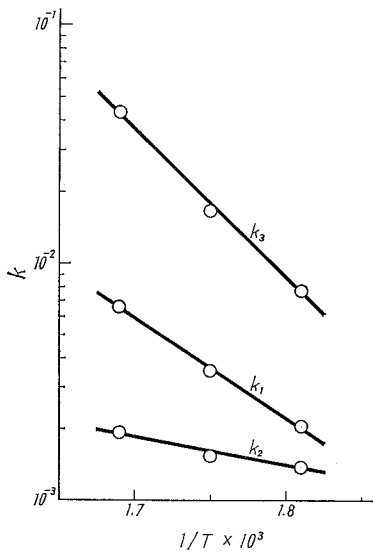


図-12 アレニウスプロット
 C_3H_6 3.0%, O_2 20.31%

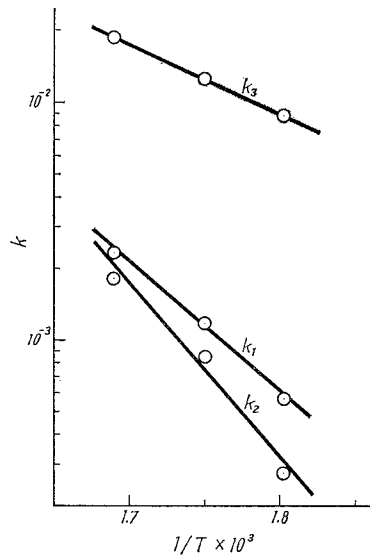


図-13 アレニウスプロット
 C_3H_6 6.0%, O_2 50.0%

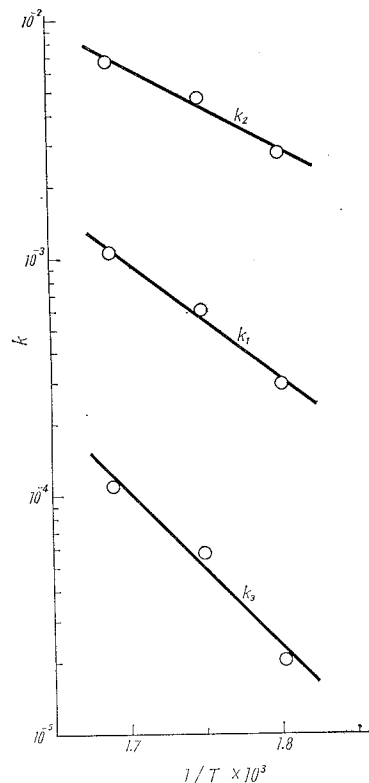
表—2 速度定数

C ₃ H ₆ /O ₂	反応温度 (°C)	k ₁	k ₂	k ₃
3.0/20.31	280	2.069×10 ⁻³	1.390×10 ⁻³	7.381×10 ⁻³
	300	3.507×10 ⁻³	1.528×10 ⁻³	1.667×10 ⁻²
	320	6.601×10 ⁻³	1.945×10 ⁻³	4.329×10 ⁻²
6.0/50.0	280	5.632×15 ⁻⁴	2.747×10 ⁻⁴	8.956×10 ⁻³
	300	1.179×10 ⁻³	8.443×10 ⁻⁴	1.263×10 ⁻²
	320	2.317×10 ⁻³	1.804×10 ⁻⁴	1.877×10 ⁻²
33.0/14.03	280	2.951×10 ⁻⁴	2.733×10 ⁻³	2.035×10 ⁻⁵
	300	6.009×10 ⁻⁴	4.645×10 ⁻³	5.744×10 ⁻⁵
	320	1.038×10 ⁻³	6.647×10 ⁻³	1.102×10 ⁻⁴

4. 考 察

純粋な銀を触媒とするプロピレンの酸化における主生成物は炭酸ガスと水であって、プロピレンオキシドの生成はきわめてわずかにすぎないが、銀に塩化ナトリウムを加えることによって、プロピレンオキシドの生成を促進させることが可能であることが本研究の結果明らかとなった。触媒中に塩化銀が生成していると予想されるので、これを確認するため湿式法で酸化銀 4g に対して塩化ナトリウム 561 mg を加えた触媒を調製し、320°C で 0.5 hr 反応を行なった後、触媒中に含まれる塩化銀の定量を行なってみると、1,390 mg の塩化銀が生成しており、ほぼ理論量に近いことがわかった(理論値は 1,378 mg)。更にこの触媒試料について X 線回折を行なってみると銀と塩化銀だけが検出された。以上の事実から塩化ナトリウムの添加による燃焼反応抑制作用とプロピレンオキシド生成活性の賦与とに対して酸化銀と塩化ナトリウムの反応によって生成する塩化銀が密接な関係を有するものと思われる。

プロピレンの完全酸化反応の速度はプロピレンに対して酸素が過剰な条件では炭酸ガスの阻害作用を考慮する必要がないが、酸素の不足の条件ではこれを考慮にいた速度式が実験データに対する適合性にすぐれている。また酸素過剰の場合でも別々の原料組成に対して速度定数の値が異なってくるが示された。この事実は速度定数が温度だけの関数でなければならぬことと矛盾する。このような不合理を生ずるに至った理由として二つの理由が考えられる。第一は触媒表面上で酸素と炭酸ガスの吸着が考えられるから、完全燃焼反応に対する速度式は元来次のような形で表わすことができるであろう。



図—14 アレニウスプロット
C₃H₆ 33.0%, O₂ 14.03%

$$\begin{aligned}
 v &= k p_1 p_2^m p_4^{-n} \\
 &= k p_2^{m-1} p_1 p_2 \quad (n=0) \\
 &\approx k_3 p_1 p_2
 \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned}
 v &= k p_2^{m-1} p_1 p_2 p_4^{-1} \quad (n=1) \\
 &\approx k_3 p_1 p_2 p_4^{-1}
 \end{aligned}$$

となり前記の表式となる。反応管内の酸素の平均分圧は一定の反応温度および一定組成の原料ガスに対して近似的に一定とみなすことができるから p_2^{m-1} も一定と考えて上式ではこれを速度定数に包含した形となっている。したがってこのような見かけの速度定数が原料組成によって変化するという実験事実を説明することが可能である。

第二の理由は Orzechowski ら¹⁾ および清山ら²⁾ が述べているように、触媒活性が前歴の影響を受けるとすれば、ガス組成が異なると触媒の被毒の程度が異なり、したがって活性座の濃度も変化するので速度定数が変化するという解釈が成り立つ。おそらく両方の理由に基づくものと思われるが、いずれの影響が大であるかということ、およびその他の理由が存在するかどうかということは現在のところ明らかでない。

(昭和43年4月30日受理)

文 献

- 1) A. Orzechowski, K. E. MacCormack: Can. J. Chem., **32**, 388 (1954).
- 2) 清山・鹿川・鞍馬: 工化, **70**, 1137 (1967).