

## Ag-K<sub>2</sub>S<sub>04</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒によるエチレンオキシドの酸化反応について

その他（別言語等）のタイトル	The Catalytic Oxidation of Ethylene Oxide over Ag-K <sub>2</sub> S <sub>04</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst
著者	菖蒲 明己, 加納 久雄, 金塚 高次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	1
ページ	55-65
発行年	1970-07-15
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3487">http://hdl.handle.net/10258/3487</a>

# Ag-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒によるエチレン オキシドの酸化反応について

菖蒲明巳・加納久雄・金塚高次

## The Catalytic Oxidation of Ethylene Oxide over Ag-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

Akimi Ayame, Hisao Kano and Takatsugu Kanazuka

### Abstract

The catalyst used in the present investigation was the same about its preparation as that used previously by the same authors for the oxidation of ethylene.

It was Ag-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyst with or without alumina support ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). It was observed that the catalyst suffers selective poisoning remarkably with ethylene oxide during ethylene oxide oxidation. It was assumed that some adsorbed species is formed on the catalyst by the combination of ethylene oxide with oxygen adatom, and this prevents the adsorption of oxygen, and therefore its reaction with ethylene.

On the other hand, the catalyst which has lost the catalytic activity for ethylene oxidation by the treatment with the mixture containing ethylene oxide and oxygen was proved to catalyze ethylene oxide oxidation. It was suggested, therefore, that sites capable of adsorbing ethylene oxide are also present on the same catalyst.

The catalyst treated with ethylene oxide in an oxygenative atmosphere was used for kinetic experiments. Apparent activation energy 18.4 kcal/g-mole-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O was obtained for ethylene oxide oxidation.

Isomerization of ethylene oxide was also studied. Even in the presence of excess oxygen, acetaldehyde was formed with 5-9 per cent conversion over the catalyst which was pretreated in the mixture of ethylene oxide and oxygen.

Carbon dioxide was also formed. These results suggest that acetaldehyde is the intermediate compound in the oxidation of ethylene oxide.

### I. 緒 言

エチレンの酸化反応については多くの研究者により報告がなされているが、その反応機構については不明な点が多い。殊にエチレンオキシドの二次的酸化反応を認めている研究者は多いが、これを考慮して全反応系を速度論的に取り扱っている報告は少ない。エチレンの酸化反応の機構を論ずる上でエチレンオキシドの触媒表面上における挙動がはっきりしていないことも大きな問題点となっている。Twigg<sup>1)</sup>, Orzechowsky ら<sup>2)</sup>, 新宮ら<sup>8)</sup>はエチレンオキシドはエチレンの酸化反応に対し被毒作用をもっていることを指摘しており、この被毒作用は不揮発

層を形成するため (Twig<sup>1)</sup>), アセトアルデヒドあるいは他の表面残留物が表面に残るため (Orzechowsky ら<sup>2)</sup>) 及び酸素 2 原子を含む酸素化合物が表面に形成されるため (新宮ら<sup>8)</sup>) に起因するとしている。

エチレンオキドが銀触媒上で酸化されること, 異性化反応が起ること等は Twig, Orzechowsky ら, 慶伊<sup>7)</sup> らによって実験的に確かめられているが, エチレンオキドのエチレンの酸化反応に対する被毒作用がかなり安定な形で起りかつ選択的であること, また過剰の酸素が存在する場合においても異性化反応が起ることにはふれていない。更に同一触媒を用いた場合のエチレンの酸化反応に対する活性とエチレンオキドの酸化反応に対する活性の比較も十分ではない。

エチレンの酸化反応の全反応系の反応速度式とその反応機構を明らかにする場合, 中間生成物であるエチレンオキドの二次的酸化反応の詳細なデータを集積して解析することには大きな意義があると考えられる。またエチレンオキドの被毒作用を明らかにすることはエチレンの酸化反応の定常状態を規定する上で重要視されねばならない。

## II. 実験方法

(i) 触 媒: エチレンの酸化反応に用いた Ag-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒<sup>4)</sup> を用いた。熔融アルミナ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は粒径 1~2 mm $\phi$  のものを用いた。

(ii) 原料ガス:

a) エチレンオキドは日本ソーダ KK の製品を用い, 気化凝縮させて精製したものを使用した。

b) 酸素源として戸外の空気を用い, 2N-KOH 水溶液で洗滌したあと塩化カルシウムで脱水し, シリカゲルで不純ガスを除去して使用した。

c) エチレンオキドを空气中に添加するために気化器を用いた (図-1)。この気化器を氷と水の溶液中に浸めて 0~0.5°C に保持し, キャピラリーを通して空气中に気化拡散させて添加した。エチレンオキドの濃度を変える場合はキャピラリーの径を変えて行なった。

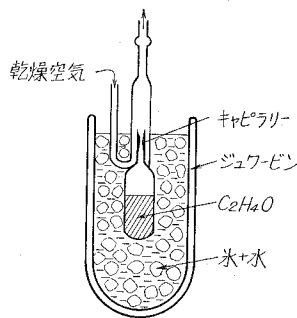


図-1 気化装置

d) エチレン原料は所定の濃度になるように空気で希釈してポンベにつめ, この混合ガスを b) の方法で処理して使用した。

(iii) 分 析: 原料及び生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを用い, カラムはポラパック Q を充填した外径 4 mm $\phi$ , 長さ 4 m のものを用いた。キャリアーガスは水素で流速は 18 ml/min であった。アセトアルデヒドの確認には赤外分光光度計を併用した。

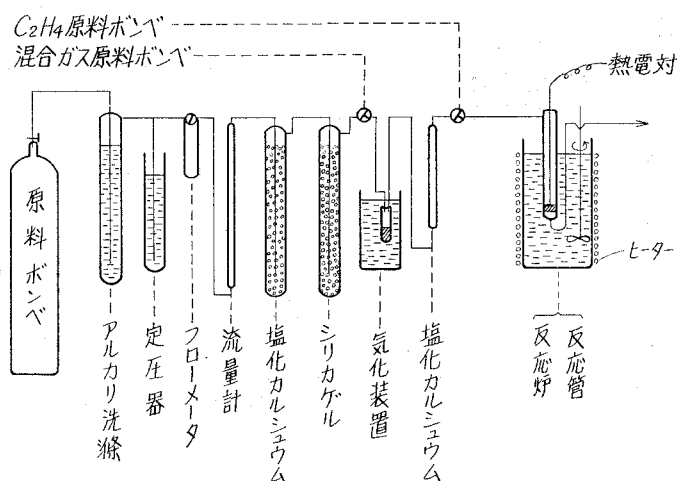


図-2 実験装置

(iv) 実験： 実験は固定床常圧流通法で行ない (図-2)，反応温度 270～320°C，エチレンオキシド濃度 0.3～4.7 vol%，酸素濃度 0～25 vol% (残りは窒素) の条件で行なった。またエチレンの酸化反応の場合はエチレン濃度 2.1～7.3 vol% で他は空気であった。触媒層の軸方向の温度分布がいずれの場合にも認められたので，反応温度として触媒層平均温度を採用した。

### III. 実験結果

#### 1. エチレンオキシドのエチレン酸化反応におよぼす影響

反応管に一定量の触媒を入れ，エチレン原料を通して反応させほぼ定常状態になったあと，反応管を炉からあげて空冷し触媒層温度が 200°C になったとき残ったエチレンを乾燥空気で置換し，次にエチレンオキシド原料を通して反応させた。エチレンオキシドを一定時間反応させたあと上と同様に反応管を炉からあげて空冷し 200°C になった時乾燥空気で気相のエチレンオキシドを完全に追い出した。このあと再びエチレン原料を通して反応させその活性を調べた。この実験結果が図-3-(A)，(B) である。EO-3 は Ag-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を熔融アルミナに担持させたものであるが，EO-4 は Ag-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の粉末触媒である。

図-3-(B) の場合は反応初期に 290°C で反応させて短時間に定常活性になるようにした。エチレンオキシドの酸化反応を行なわせた時のエチレンオキシドの炭酸ガスへの転換率は EO-3 の場合 17.5% (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O: 0.25%，2.12 l/hr で 0.5 hr の時) 及び 15.3% (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O: 0.25%，2.12 l/hr で 1.0 hr の時)，EO-4 の場合 35.9% (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O: 2.83%，2.34 l/hr で 1.0 hr の時) であったが若干転換率の低下の傾向がみられた。

この図から明らかなように，エチレンオキシド原料を通して反応させた前と後のエチレン酸化反応に対する活性を比較すると後者の方が転換率は低く，選択率は上昇しているのがわか

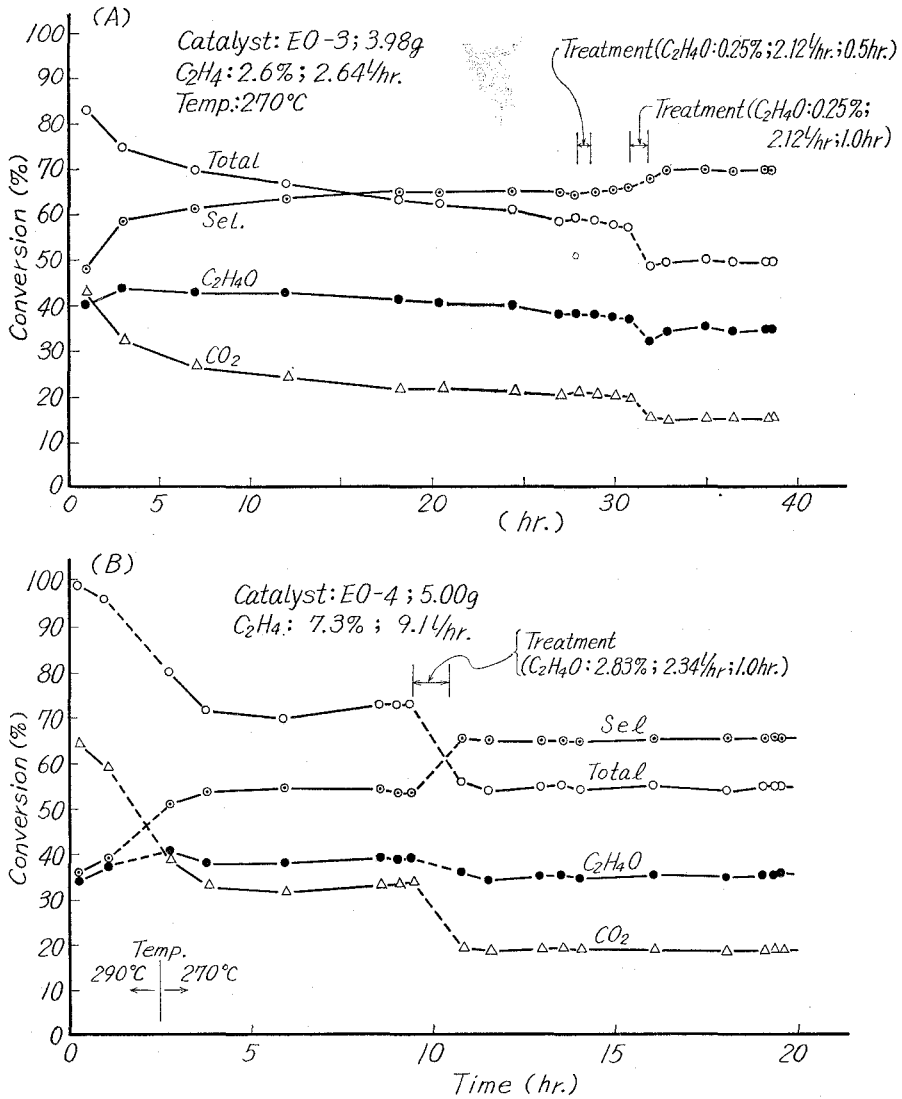


図-3 酸素雰囲気中における  $C_2H_4O$  処理による影響

る。しかしその活性は安定していて活性の回復する傾向はみられず、新たな定常状態に移行したとみられる。このようにエチレンオキシドの酸化反応の前後でエチレン酸化反応の活性に違いがみられるが、エチレンが反応している場合の触媒表面とエチレンオキシドが反応している場合の触媒表面とは後にのべるようにエチレンオキシドによる被毒は起きているけれども根本的には変質を起していないとみることができよう。更に上記の実験結果からエチレンの酸化触媒上においてエチレンオキシドの酸化反応がかなり大きな転換率で起ることが明らかとなった。

表-1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O の酸化反応に対する活性の比較

Catalyst	Oxidation of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		Oxidation of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		
	Reaction condition	Conversion	Pre-treatment	Reaction condition	Conversion
Đ-5 2.5 g	2.1% 290°C 2.0 l/hr	T 52.7% S 64.3%	0.8% 290°C 8.0 l/hr 2 hr	1.0% 290°C 6.25 l/hr	5.28%
Đ-12 2.5 g	2.8% 290°C 2.0 l/hr	T 95.1% S 43.3%	0.8% 290°C 8.0 l/hr 2 hr	0.9% 290°C 6.25 l/hr	2.74%
Đ-5' 2.5 g	2.6% 270°C 1.9 l/hr	T 28.5% S 65.2%	0.9% 300°C 7.4 l/hr 2 hr	0.59% 270°C 2.12 l/hr	6.64%
Đ-14 2.5 g	2.6% 270°C 1.9 l/hr	T 37.5% S 51.3%	0.9% 300°C 7.4 l/hr 1 hr	0.59% 270°C 2.12 l/hr	5.73%
EO-1 4.00 g	2.8% 270°C 2.64 l/hr	T 48.8% S 64.5%	none	0.59% 270°C 2.12 l/hr	8.32%
EO-2 4.00 g	2.5% 270°C 2.64 l/hr	T 37.8% S 68.3%	none	0.59% 270°C 2.12 l/hr	9.48%

T: total conversion, S: selectivity.

また、エチレンオキシドの酸化反応を同様の方法で定常化温度より高い温度で反応させるか、エチレンの酸化反応の場合に生成するエチレンオキシド濃度より濃い濃度で反応させたあとの触媒はエチレン原料を通して活性を示さないことが確かめられた\*).

## 2. エチレン及びエチレンオキシドの酸化反応に対する活性

数種の触媒を用いて実験を行なった結果を表-1に示した。E-5, E-5', Đ-14, EO-1は同一組成の触媒であるが、Đ-14の選択率が低いのは水素還元を十分に行なっていないためであ

\*) 図-3-(A)のEO-3と同じ触媒2.5gを用いて、320°C, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O 0.39%, 2.12 l/hrで30分反応させた後、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 2.7%, 2.64 l/hr, 270°Cで反応させた場合C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の全転換率は0.3%以下であった。また濃い濃度でC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Oを反応させた場合は表-1のĐ-5(次章参照)を一例としてあげる。

る。D-12 は Ag のみを熔融アルミナに担持させたもので、EO-2 は  $K_2SO_4$  の添加量を EO-1 に比べ 2 倍にしたものである。

この表の転換率はすべて定常状態における数値であるが D-12 は短時間で定常状態に達しないので、反応開始後 13 時間後の値で表わしておいた。

エチレンオキシドの酸化反応の場合の Pre-treatment は反応初期に活性の低下がみられるので、短時間で定常活性に到達させるために及びエチレンの酸化反応に対する活性を失わせるために行なったものである。D-5、D-5'、D-12 及び D-14 は 2 本の反応管を用いて一方にはエチレン原料を、もう一方にはエチレンオキシド原料を通して別個に反応させて得られたデータである。EO-1 と EO-2 は初めエチレン原料を通して定常活性になるまで反応させた後、エチレンオキシドによる前処理を行なわずに直接エチレンオキシド原料を通して反応させた場合である。EO-1 を例として図-4 に示したが、エチレンオキシド原料に変えてからの活性は最初から非常によく安定していることがわかる。ほぼ同一条件下での D-5 と D-12 及び D-5' と D-14 のエチレンの酸化反応に対する活性とエチレンオキシドの酸化反応に対する活性を比較してみると定性的にはエチレンオキシド選択率の高い触媒程エチレンオキシドの酸化反応において炭酸ガスへの転換率が高い傾向を示しており、全転換率の高い方が後者の転換率は低い傾向を示しているといえるであろうが、定量的意味において次の 2 点を指摘することができる。

- (i) エチレン酸化活性座(酸素吸着活性座)を失っても、エチレンオキシド酸化活性座(エ

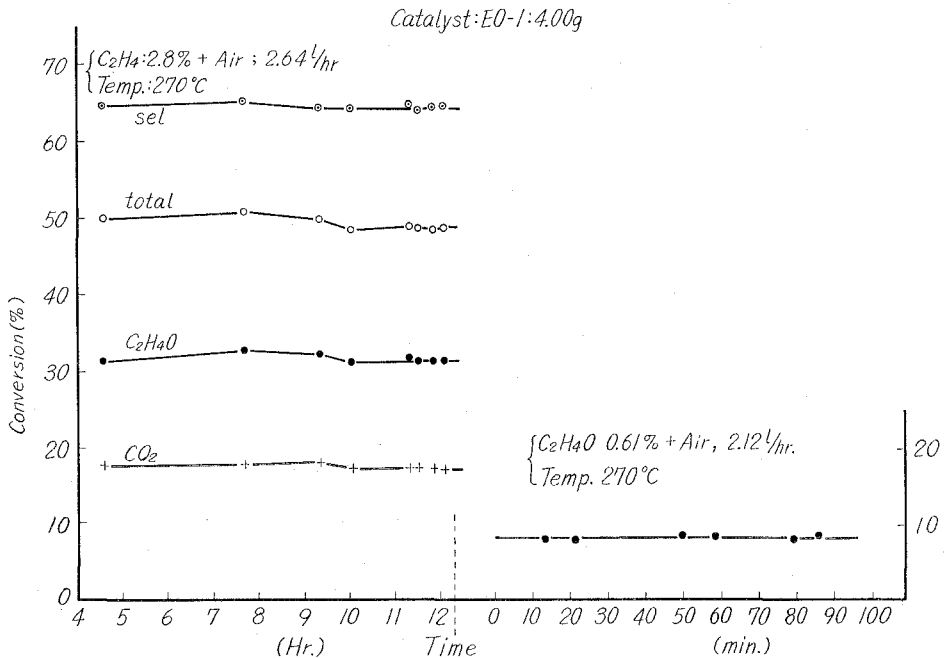


図-4  $C_2H_4$  及び  $C_2H_4O$  の酸化反応による活性の比較

チレンオキシド吸着あるいは異性化活性座)は残っている。

(ii) 全転換率が高い触媒、即ちエチレン酸化の活性座(酸素吸着座)の多い触媒はエチレンオキシド酸化活性座が少なくなっている。

以上 1, 2 の結果から、エチレンオキシドは銀触媒上で自ら酸化作用を受けると共にエチレン酸化反応に対してかなり強い不可逆的の被毒作用をもっており、しかも選択的に被毒していることが推察される。

このことを今迄の多くの研究者によって指摘されている「気相のエチレンが吸着酸素と反応してエチレンオキシド、炭酸ガス及び水になる」とする反応過程と合わせ考えることにより次のことが言える。エチレンオキシドの選択的の被毒は吸着酸素とエチレンオキシドが触媒表面上で結合して含酸素化合物を形成し、それが比較的安定な形で表面上に残るためと考えられる。更にエチレンの酸化活性を失った触媒においてもエチレンオキシドの酸化反応が進行することから、含酸素化合物で覆われるのは酸素吸着活性座であって、エチレンオキシドの吸着し得る活性座(エチレンオキシド酸化活性座あるいは異性化活性座)は別に存在し、エチレンオキシドが可逆的に吸脱着をくりかえす(あるいは異性化反応がくりかえし起る)ために上記のような被毒作用は受けないものと考えられる。このように銀触媒上には酸素の吸着し得る酸素吸着活性座とエチレンオキシドが吸着し得るエチレンオキシド吸着活性座の2つの活性座が存在するものと考えることにより上記の実験事実をうまく説明することができる。

### 3. エチレンオキシドの酸化反応速度

表-1 中の EO-2 と同一の新触媒 4.00 g を用いて、エチレンオキシド 0.5~1.3 vol%, 酸素 20.7~20.8 vol%, 流速 1.2~6.6 l/hr (N.T.P), 反応温度 270, 290, 310°C の 3 水準からなる条件で速度データを取り活性化エネルギーを求めた。触媒はまずエチレンの酸化反応を行なわせて

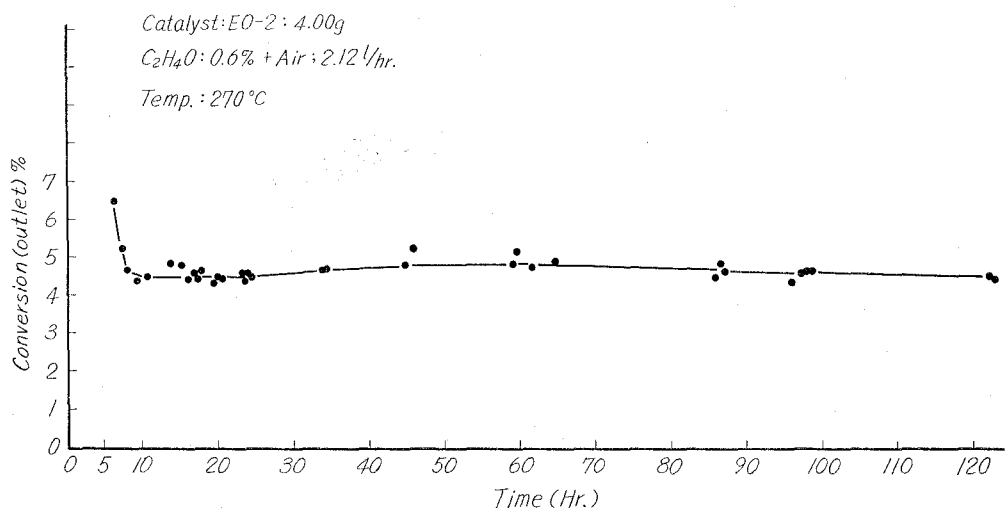


図-5 定常化プロットとチェックデータ



活性を検したあと、320°Cの反応温度でエチレンオキシド 0.8 vol%，流速 7.4 l/hr で2時間及び 4.7 vol%，1.0 l/hr で更に2時間反応処理したものを定常化させて本実験に供した。処理後の定常化とチェックデータを図-5に示す。

ただし、横軸の時間はエチレンオキシド原料を通し始めた時点からの積算時間で表わしてある。実験は図の23時間から120時間までの間で行なった。その結果を図-6に図示した。図-6中の1つの点は少なくても2、多くても21の実測値の平均値である。出口転換率対接触時間のプロットから微分型反応解析法を適用し得ることがわかったので、触媒層における平均転換率と平均接触時間でまとめた。この結果、各温度において直線で近似することができ、この実験条件の範囲内では反応速度は各温度でほぼ一定とみることが出来る。直線の勾配から平均反応速度( $v$ )を求めると270、290、310°Cでそれぞれ  $0.68 \times 10^{-5}$ 、 $1.11 \times 10^{-5}$ 、 $2.1 \times 10^{-5}$  (g-mole- $C_2H_4O$ )(g-cat) $^{-1}$ (hr) $^{-1}$ となった。この対数値と  $1/T$  のプロットから 18.4 Kcal-(g-mole- $C_2H_4O$ ) $^{-1}$ のみかけの活性化エネルギーが求められた。

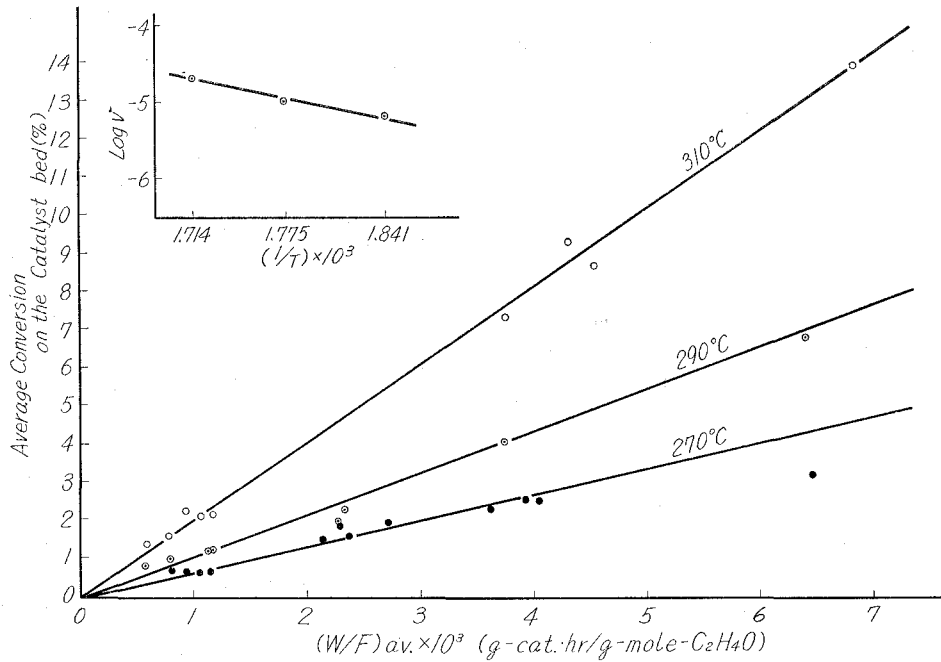


図-6 転換率対接触時間のプロットとアーレニュームプロット

#### 4. エチレンオキシドの異性化反応

酸素濃度 20.8 vol% の場合には認められなかったアセトアルデヒドが酸素濃度を下げると生成ガス中にかなりの量で生成していることが確認された(表-2)。アセトアルデヒドの数値は定常値ではないが、この異性化実験の前後におけるエチレンオキシドの酸化反応に対する活性には変化がなかった。

表-2 CH<sub>3</sub>CHO が生成した場合のデータ

Cat.	EO-1 (4.00 g)		EO-2 (4.00 g)	
	Reaction condition	Conversion	Reaction condition	Conversion
Oxidation of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.56% O <sub>2</sub> 20.8% 290°C 2.12 l/hr	C 8.34%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.57% O <sub>2</sub> 20.8% 290°C 2.12 l/hr	C 8.70%
	—	—	( <i>u</i> ) 310°C	C 14.8%
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 1.03% O <sub>2</sub> 7.24% 290°C 1.21 l/hr	C 3.06% A 5.7%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.61% O <sub>2</sub> 13.0% 290°C 2.12 l/hr	C 3.26% A 5.7%
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.52% O <sub>2</sub> 0% 290°C 2.12 l/hr	C 0% A 7.1%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.35% O <sub>2</sub> 13.0% 290°C 2.12 l/hr	C 6.00% A 5.0%
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 1.07% O <sub>2</sub> 0% 290°C 1.03 l/hr	C 0% A 9.0%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.61% O <sub>2</sub> 13.0% 310°C 2.12 l/hr	C 6.50% A 8.6%
	—	—	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O 0.36% O <sub>2</sub> 13.0% 310°C 2.12 l/hr	C 11.1% A 9.4%

T: total conversion      C: conversion to CO<sub>2</sub>  
S: selectivity            A: conversion to CH<sub>3</sub>CHO

触媒 EO-1 は 2 の実験を行なったあと、エチレンオキシド 0.8 vol%, 流速 7.4 l/hr, 反応温度 300°C で 1 時間処理したもので、EO-2 は 3 で用いたものをそのまま使用した。

表には比較のためにエチレンオキシドの酸化反応における定常転換率の値をのせておいた。エチレンオキシドの燃焼に必要な酸素量よりもはるかに多い酸素を含む雰囲気にもかかわらず異性化反応が起きていることは注目に値する。また反応温度および流速が同じ条件で酸素濃度が 20.8% の時のエチレンオキシドの炭酸ガスへの転換率が濃度 13.0, 7.24, 0 vol%\*) の時の炭酸ガスへの転換率とアセトアルデヒドへの転換率の和にほぼ等しい。このことはエチレ

\*) 微量の酸素をピロカロール液と活性化銅でとり除いた窒素ガスを使用した。

ンオキシドが吸着し異性を起してアセトアルデヒドになりこれが酸素と反応して炭酸ガスと水になる。また一部のアセトアルデヒドは脱離して気相中にでてきたものとして解釈できる。即ち、先に述べたように銀触媒上の吸着酸素はエチレンオキシドとの反応で比較的安定な含酸素化合物を生成し、そのため酸素吸着活性座が被覆されるために触媒表面上には吸着酸素がないので過剰の酸素の存在下でも緩慢な異性化反応が起り得ることを示していると思われる。この結果はエチレンの酸化反応におけるエチレンオキシドの二次的酸化反応がアセトアルデヒドを経由して進行するものと考えられることを可能にしている。

#### IV. 考 察

エチレンの酸化反応に対するエチレンオキシドの被毒作用は非常に大きく、エチレンオキシドの酸化反応を行なった銀触媒のエチレンの酸化反応に対する活性は一部もしくは全部が失われ回復する傾向を示さなかった。このことは Bolme ら<sup>3)</sup>の結果とは異なる所であるが、還元性雰囲気中で処理した場合 (Bolme ら<sup>3)</sup>) と酸化性雰囲気中で処理した場合 (本研究) の差異と考えられる。Orzechowsky ら<sup>2)</sup>は酸化性雰囲気中で処理した触媒でも活性の回復することを報告しているが、このような傾向は本実験の中では室温で処理した場合以外は認められなかった。エチレンオキシドの酸化反応を行なわせた結果、エチレンの酸化がほとんど進行しなくなった触媒上でもエチレンオキシドは反応することから、この被毒作用は選択的である。銀触媒上に酸素の吸着し得る活性座とエチレンオキシドの吸着し得る活性座とが存在し、エチレンオキシドは酸化性雰囲気中で吸着酸素と結合して含酸素化合物を形成して触媒表面上に残るために被毒作用が起るものとするれば実験事実を説明できる。

この考え方は最近新宮ら<sup>8)</sup>が報告している2個の酸素原子をもつ含酸素化合物が触媒表面上にグリコール型で吸着するために被毒作用が起きるとする考え方と結果を一にするものである。

本実験で得られたエチレンオキシドの酸化反応のみかけの活性化エネルギーは  $18.4 \text{ kcal} \cdot (\text{g} \cdot \text{mole} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O})^{-1}$  であった。この値はエチレン酸化反応の場合のエチレンオキシドの二次的酸化反応の活性化エネルギーとして桐生ら<sup>5)</sup>の報告している  $16.8 \text{ kcal}$ 、小林ら<sup>6)</sup>の報告している  $20.4 \text{ kcal}$  と同程度である。これは、本研究のエチレンオキシドの酸化反応が積分型のエチレン酸化反応の場合におけるエチレンオキシドの二次的酸化反応と同じ反応機構で進行していることを示唆するものであろう。

エチレンオキシドの異性化反応については、吸着エチレンオキシドが異性を起して吸着アセトアルデヒドを生成し、これが気相中の酸素と反応して炭酸ガスと水になり、一部の吸着アルデヒドは酸化されずに脱離して気相中に遊離したものと考えられる。

しかしながら、エチレンの酸化反応が起きている場合には、触媒表面上に吸着酸素が存在

するので生成したエチレンオキシドあるいはアセトアルデヒドが本実験で求められた反応速度よりも大きい速度で酸化されるであろうことは推察できることである。

最後に本実験に協力された秋田雅君, 川辺正美君に感謝の意を表する。

(昭和45年4月 日本化学会第23年会で講演) (昭和45年5月20日受理)

#### 文 献

- 1) G. H. Twigg: Proc. Roy. Soc. London, A 188, 92-141 (1946).
- 2) A. Orzechowsky and K. E. MacCormack: Can J. Chem. **32**, 388-451 (1954).
- 3) L. G. Nault, D. W. Bolme and L. N. Johanson: I & EC. Proc. Des. & Dev. **1**, 285 (1962).
- 4) 加納・菖蒲: 室工大研報, **4**, 871 (1964).
- 5) 多畑・吉田・桐生: 工化, **63**, 268 (1960).
- 6) 小林・荒井・小林・星隈・三上: 工化, **69**, 597 (1966).
- 7) 井手・高木・慶伊: 日本化学会18年会要旨集, 29 (1965).
- 8) 林・乾・新宮: 触媒, **12**, 36, p. (1970).