

エチレン接触酸化反応における生成物質の反応阻害

その他（別言語等） のタイトル	Retardation of Reaction Products on Catalytic Oxidation of Ethylene
著者	菖蒲 明己, 伊東 良将, 金塚 高次, 加納 久雄
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	3
ページ	767-776
発行年	1972-09-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3551

エチレン接触酸化反応における 生成物質の反応阻害

菖蒲明己・伊東良将
金塚高次・加納久雄

Retardation of Reaction Products on Catalytic Oxidation of Ethylene

Akimi Ayame, Yoshimasa Ito, Takatsugu Kanazuka
and Hisao Kano

Abstract

The retardation of the reaction products on the catalytic oxidation of ethylene and the adsorption of oxygen, ethylene, ethylene oxide, carbon dioxide and water were studied by means of the pulse technique at 160–280°C.

The magnitude of the retardation was in order of ethylene oxide \gg carbon dioxide \gg water, and the lower the temperature, the larger was the extent of the retardation in each case.

Oxygen and water were adsorbed both on a deoxygenated and an oxygenated catalysts, but they were adsorbed more strongly on the latter one.

Although carbon dioxide was adsorbed only on the oxygenated catalyst, the two types of the adsorbed species were found on it as was the case with oxygen. Ethylene oxide was adsorbed on the deoxygenated one.

From these results, it is assumed that the rates of the ethylene oxidation over the silver catalysts are retarded by the adsorption of carbon dioxide, water and ethylene oxide. For anomalous behavior of ethylene oxide in the retardation there are two possible explanations.

I. 緒 言

エチレン酸化反応の速度式について今日まで多数の報告があり、反応機構に関しても多くの論議がなされてきた^{1)~3)}。しかしながら相互の一致点に欠けるところが少なくなく、特に銀触媒表面上の各種気体の挙動についての知見不足は否定できない。また速度式の中に生成ガスの吸着による阻害項を考慮した報告もあるが^{4)~7)}、反応阻害効果と吸着を同時に測定し対比させた報告は見当たらない。そこで著者らはこの反応の最適温度近傍に焦点を定め、エチレンオキド (以下 E_2O と略記)、炭酸ガス、水の反応阻害効果を測定し比較した。

更にこれ等生成ガスと酸素、エチレンの銀触媒上への吸着を定性的に調べ、反応阻害率 (効果) と吸着の関係を検討した。

II. 実 験

実験は通常のパルス法で行なった¹⁰⁾。即ち、脱酸素塔(活性化銅)を経て乾燥塔(シリカゲル)を出たキャリアーガス(H₂)は二方に分かれ、一方は直接検出器の参照側へ、もう一方は反応管を経て分離カラム、検出器試料側へ入るようにガスクロマトグラフを改良した。分離カラムとしてはエチレン、炭酸ガス分析用に活性炭を充填した6 mmφ×60 cmのカラム、E₁O分析用にジオクチルフタレート¹¹⁾を充填した6 mmφ×200 cmのカラムを用いた。キャリアー流速は25 ml/minで、分離カラムおよび検出器温度は100±0.2°Cであった。

一方吸着測定の場合は上記分離カラムの代りに、内径4 mmφ、長さ600 cmのステンレス管に触媒を充填したカラム(反応管に相当)を用いた。この時のキャリアー流速は10.4 ml/minであった。ステンレス管は酸洗、加熱処理(500°C)し、エチレン酸化反応に不活性であることを確認した。反応管はガスクロマトグラフの外部で反応炉にて加熱した。

触媒は硝酸銀水溶液から調製したAg₂Oを60°Cで30時間水素還元した粉末触媒(反応阻害率測定の場合)0.45 gを用いた。吸着測定の場合は30~60メッシュのケイ砂250 gを担体とし12.0 gのAg₂Oを既報¹¹⁾の方法で付着させ、水素還元した触媒の全量を用いた*)。いずれの場合も反応管に充填後再び300°Cで3~5時間水素還元した。

H₂はCanadian Helium Co.の製品(99.998%)を上記のように精製して用い、空気、窒素、酸素、エチレン、水素および炭酸ガスは市販製品をそのまま用いた。E₁Oは日本曹達KKの製品を2回気化凝集させ精製して用いた。

III. 実験結果と考察

III-1 生成物質添加による反応阻害率

ステンレス反応管(内径4 mmφ×10 cm)に銀粉末触媒0.45 gを充填し、300°Cで3時間水素還元した後、直ちにH₂置換した。この還元処理は各温度水準における測定前に毎行なつた。測定温度は180~280°Cの範囲で行ない、反応ガス中のエチレン濃度は2.2~3.0%**で残りは空気である。添加気体は炭酸ガス(2.7~20%)、水(2.6%)、E₁O(0.17~0.39%)でそれぞれ単独で添加した。1パルスの試料量は4.0 mlである。

反応阻害率は次式で定義した。

$$\text{反応阻害率} = 1.0 - \frac{(E_2 - E_2')/E_2}{(E_1 - E_1')/E_1} \quad (1)$$

ここで、E₁およびE₁'は生成物質無添加時の反応ガスおよび生成ガス中のエチレン濃度、

*) B.E.T. 表面積は粉末触媒で0.62 m²/g、ケイ砂担持触媒は0.03 m²/g以下であった。

**) 体積百分率である。(以下同様)

E_2 および E_2' は生成物質添加時の反応ガス, 生成ガス中のエチレン濃度である。

尚, この触媒はパルス反応法に於いても経時的変化が起きたので, 各測定温度にて繰り返し反応ガス (生成物質無添加) パルスを送り活性の安定化をはかった。

一定濃度のエチレンと空気からなる反応ガスに添加ガスを加えると必然的に酸素およびエチレンの濃度が減少する (酸素源として空気を用いたため)。そこで最初に反応ガスに窒素を添加して酸素濃度減少に伴う反応率の減少を測定した。その結果を図-1 に示した*)。

添加率が7% (酸素濃度は約2% 減少) 以上では酸素濃度変化の影響を無視できない。

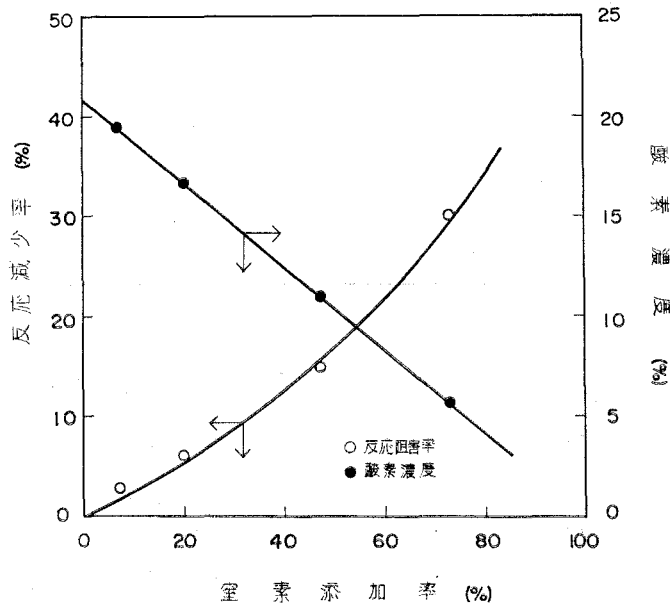


図-1 窒素添加による反応阻害 (180°C) と酸素濃度減少 (エチレン濃度 2.42%)

表-1 水の添加による反応阻害 (A: 前歴のある触媒, B: 新しい触媒)

温度 (°C)	A. (C ₂ H ₄ 2.68%, H ₂ O 2.6%)			B. (C ₂ H ₄ 2.42%, H ₂ O 2.6%)		
	無添加時の未反応 C ₂ H ₄	水添加時の未反応 C ₂ H ₄	反応阻害率 (%)	無添加時の未反応 C ₂ H ₄	水添加時の未反応 C ₂ H ₄	反応阻害率 (%)
180	2.05	2.13	12.7	—	—	—
200	1.46	1.60	11.5	1.54	1.66	13.6
220	0.93	1.04	6.28	0.92	1.11	8.67
240	0.48	0.61	5.91	0.54	0.65	5.86
260	0.21	0.28	2.84	0.24	0.28	1.84
280	0.10	0.13	1.16	0.11	0.13	0.86

*) 180°C で測定した理由はガス組成の影響が低温域の方に大きく現われることにあった。

一方、従来の結果からエチレン濃度減少による影響は2~3%の範囲内では無視できることがわかっている。

次に炭酸ガス添加による反応阻害率を図-2に示した。添加量は2.7~20%であるので酸素濃度減少に伴う補正が必要である。図-1の結果から180°Cの反応阻害率曲線を補正すると図-2の点線のようになる。この結果、酸素濃度減少による効果は炭酸ガス添加効果に比べあまり大きくない。即ち炭酸ガスの反応阻害効果はかなり大きいことが指摘される。

表-1は水を添加した時の結果を示している。水2.6%添加に伴う酸素濃度減少は0.54%で無視できる。従ってこの結果は水添加による反応阻害効果を示す。表-1のAは図-2の測定を終えたあとの媒触、Bは新しく調製した触媒を用いて測定した結果である。

両者の結果には差異はなく、予想より小さい阻害率を示した。

図-3はE₂Oを添加した時の結果である。E₂Oは極めて大きい阻害効果を示したので、添加量を小さくして測定した。図-3によれば前二者に比べ添加量が小さいにもかかわらず著るしく大きい反応阻害率を示していることがわかる。

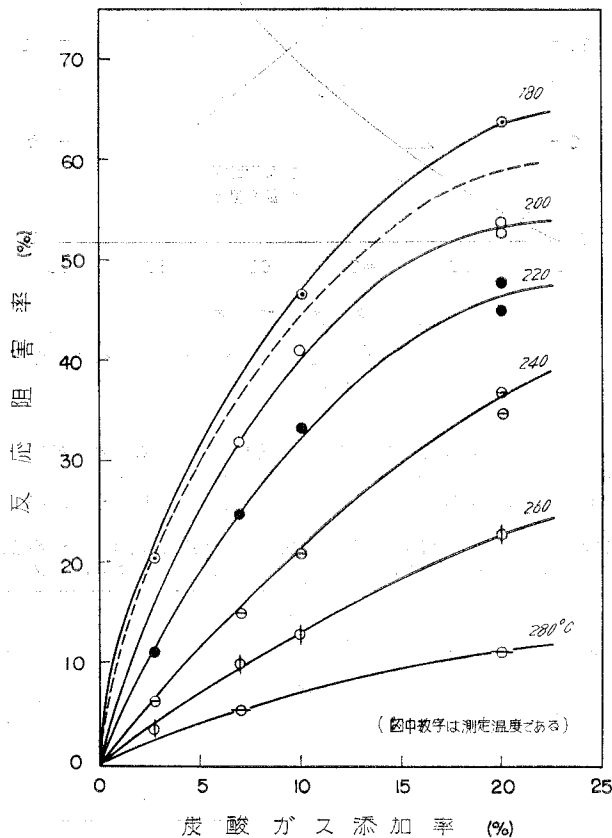


図-2 炭酸ガス添加による反応阻害(エチレン濃度2.62%)

ここで 200°C における 2 点の測定を終えたあとの触媒活性はその測定前の活性に比し約 20% 低かった。この現象は E_tO による触媒被毒であり、 E_tO が不可逆的に触媒上に吸着するためであると考えられる¹²⁾。これについては別途研究中である。しかし、パルス法の場合(本実験)では反応ガス(生成物質無添加)を繰り返えし注入反応させると徐々に回復した。更にこの触媒に前述の 300°C における水素還元を行なうと活性はほぼもとの状態に復した。一方、炭酸ガス、水の場合は測定前後の活性に変化はなかった。

以上の結果より反応阻害率対温度をプロットしたのが図-4 である。阻害効果の差異は一層明らかで、水<炭酸ガス<< E_tO の順に大きい。この結果は Kurilenko ら¹³⁾ が循環系反応器でえた動力学データの解析から導いた結果と一致する。

水の阻害効果が小さいことは流通反応器で同様の測定をした図-5 の結果からも示される。この時の炭酸ガス 4.3% 添加時の反応阻害率は 19.6% であり、同濃度時の流通反応器で得られた反応阻害率においてもやはり水の方が小さい値を示した。

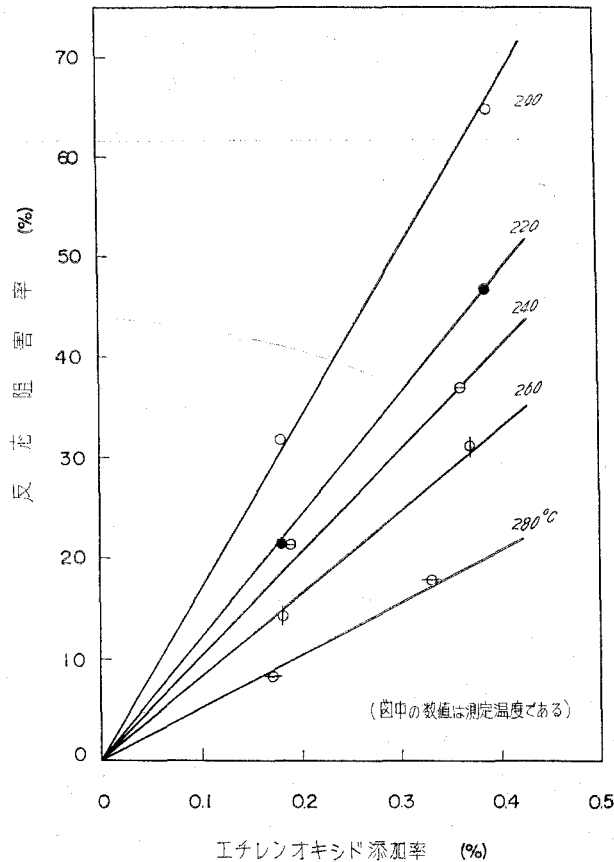


図-3 エチレンオキシド添加による反応阻害
(エチレン濃度 2.31%)

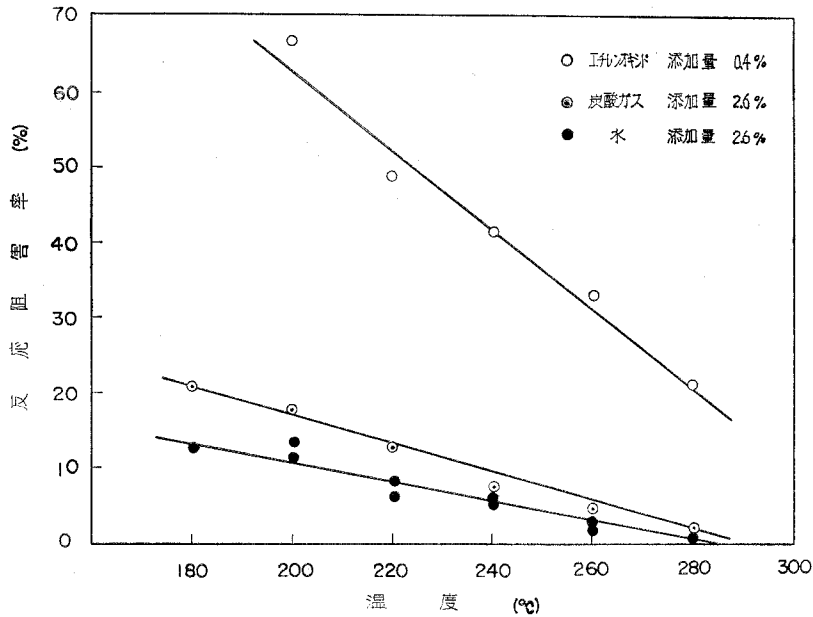


図-4 反応阻害率と温度の関係

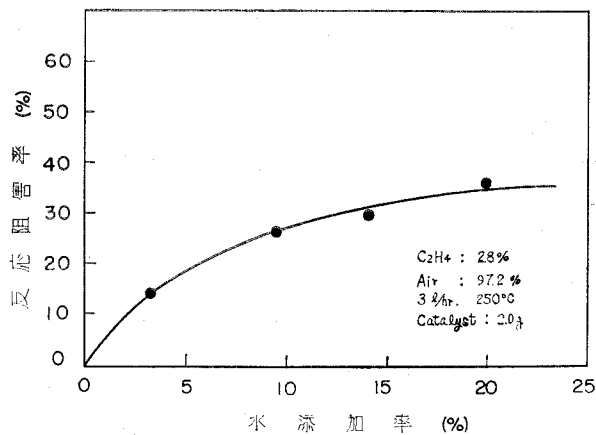


図-5 流通系における水の反応阻害

III-2 各種気体の吸着測定

酸洗，加熱処理したステンレスカラム（内径 4 mmφ×600 cm）にケイ砂担持銀触媒（261 g）を充填し，ガスクロマトグラフ外部の反応炉内にセットした。キャリアー流速は 10.4 ml/min であった。試料注入量は 0.77 ml とし，ガラス製サンプラーロックを用いた。試料は表-1 に記載した 6 種である。水の場合は 50°C の水分飽和器に H₂ を流し，これをガラスサンプラーに導いた。測定は 160, 240, 280°C で行ない，一試料につき 2~3 回測定してその平均値（保持時間）を採用した。ここで還元性銀触媒，酸化性銀触媒とは次のようなものである。

還元性銀触媒——300°Cで3時間水素還元した触媒である。酸素、E₁Oの吸着の場合は各測定温度毎にこの水素処理を行なった。

酸化性銀触媒——各測定温度において充分酸素を注入し不可逆的に吸着する酸素を銀触媒表面上に吸着残留させた触媒である。

吸着測定結果を表-2に示した。銀触媒には吸着しない窒素の各条件(温度、触媒の状態)下における保持時間(t_R^0)を基準とし、他の気体は保持時間比(T_R)で表わした。

$$T_R = \frac{t_R}{t_R^0}$$

但し t_R は窒素以外の気体の保持時間である。

酸化性銀触媒と還元性銀触媒とで t_R^0 の値が若干異なっているがその理由は明らかではない。しかし両者の t_R^0 の比は 160, 240, 280°C でそれぞれ 1.007, 1.008, 1.010 となり差は 1% 以下である。また T_R が 1.00 に比べ ±1% 以下の場合には実験誤差と考えられ、吸着しないものとみなした。

表-2 定性的吸着測定における保持時間

		160°C		240°C		280°C	
保持時間	気体	還元性触媒	酸化性触媒	還元性触媒	酸化性触媒	還元性触媒	酸化性触媒
t_R^0 (sec)	N ₂	237.0	238.8	205.8	207.6	192.0	193.8
T_R ($=t_R/t_R^0$)	C ₂ H ₄	1.004	—	1.002	—	0.998	—
	O ₂	— (1.192)	1.001 2.265	1.002 1.060	1.004 1.523	1.003 1.081	0.998 1.269
	C ₂ H ₄ O	1.035	—	1.010	—	1.002	—
	CO ₂	1.008	1.003 1.615	1.028	1.002 1.485	1.033	0.995 1.075
	H ₂ O	1.360	1.930	1.306	1.768	1.222	1.470

担体については別途測定した結果、水、E₁O以外の気体の保持時間比は 0.997~1.007 の値であった。水は 160, 240, 280°C でそれぞれ 1.207, 1.124, 1.186 であった。これはケイ砂の吸水性による影響と考えられる。また E₁O は付着性があるためわずかに保持時間の遅れ (1.024, 1.018, 1.031) を示した。よってこれらについては表-2中の T_R とこの値との比較により吸着の有無を判断した。

還元性銀触媒の場合 T_R の大きい気体は還元性銀触媒に吸着すると考えられる。

酸素、水は明らかに吸着する。酸素の場合、160°C の $T_R=1.192$ のピークは酸素パルスを

20 数回注入して始めて現われたものである。しかしこの時でも $T_R=1.000$ にピークは現われなかった。この初回から 20 数回注入した酸素は触媒上に不可逆的に吸着残留したものと考えられる¹⁴⁾。240°C の $T_R=1.060$, 280°C の $T_R=1.081$ のピークはテーリングがはげしく、その面積は $T_R=1.000$ 附近のピークに比べ著しく大であった。テーリングの大きい理由は強く吸着した酸素の一部が徐々に脱離してきたことにあると思われる。この 2 つのピークが共に酸素であることはモレキュラシーブ 5 A カラムで確認した。酸素吸着測定で得られた代表的なクロマトグラムを 図-6 に示した。

水の T_R はケイ砂のみの時に比べ大きく、非常に長いテーリングを伴っていた。注入量を小さくしても同じであった。E₁O の場合は高温度程 T_R は 1 に近づいたが長いテーリングがみられた。240°C での流出ガスを分析した結果から注入量の約 60% がエチレンに変化していた。これは E₁O が還元銀上に酸素を足として吸着し、脱着の際に酸素原子は銀上に捕捉された結果と考えられる。一方、エチレン、炭酸ガスのピークは対称性をもつきれいなクロマトグラムであった。 T_R の値も実験誤差範囲にあって吸着しないと判断される。故に上記の E₁O は還元銀上に吸着することは疑いない。

酸化性銀触媒の場合 酸素のクロマトグラムは 図-6 と同様で 2 つのピークが現われ、高温度程 T_R の大きい方のピーク面積は大きくなった。更にこのピークの T_R が高温度程小さくなるのは酸素の吸着力が小さくなることに対応すると考えられる。

炭酸ガスのクロマトグラムは還元性銀触媒の場合とは異なり 2 つのピークが現われた^{*)}。

$T_R=1.00$ 附近のピークは高温度程大きく、280°C での $T_R=1.075$ のピークは極端に小であった。

またクロマトグラム (160°C の場合) の全面積は注入量全部が流出した時の面積に比し明らかに小であった。このことから流出しない炭酸ガス即ち不可逆的に吸着残留する炭酸ガスの存在が示唆される。

水の場合は、単一ピークで長いテーリングを伴い、注入量を変えてもこの傾向は変らなかった。

エチレン、E₁O に関しては吸着酸素と反応するので測定できない。E₁O は還元性銀触媒に吸着する故に、酸素の吸着していない吸着活性座があればそこに吸着することが考えられる。

以上の結果、水および酸素は還元性銀触媒、酸化性銀触媒双方に吸着し、炭酸ガスは酸化性銀触媒のみに吸着し、E₁O は還元性銀触媒に吸着することが明らかとなった。前報¹²⁾において、銀触媒上で E₁O の酸化反応を行なうとエチレン酸化反応に対する活性が消滅する事実を報告したが、この場合は E₁O と酸素の競走吸着であるから E₁O の酸化反応によって還元された酸素吸着活性座に E₁O が吸着し被毒が進行して行くものと考えられる。

*) 2 つのピークが共に炭酸ガスであることは活性炭分離カラムで確認した。

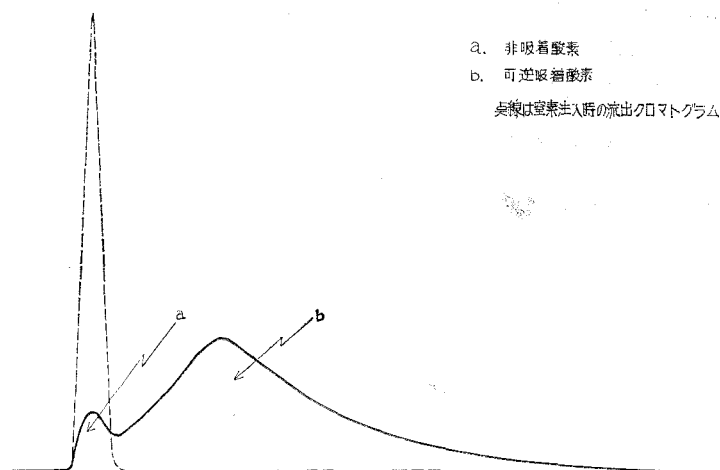


図-6 酸化性銀触媒上における酸素注入時の流出クロマトグラム (240°C)

ここでエチレン酸化反応に対する反応阻害作用を考えてみる。炭酸ガスは上記の結果から吸着酸素原子と結合して CO_3^- あるいは $\text{Ag}_2\text{CO}_3^{15), 16)}$ を形成して酸素吸着能を減少させることにある。水は双方に吸着するので直接吸着活性座上に吸着する場合と吸着酸素との結合により OH^- を形成する可能性が考えられ、いずれの場合もエチレン酸化反応を阻害する。

一方 Et_2O の反応阻害作用は単なる酸素吸着活性座への吸着以外に前報¹²⁾ で指摘した被毒作用と Et_2O の吸着酸素との反応で吸着酸素が消費されることによる影響が考えられる。本実験の結果から、これらの作用の中でどれが主要な反応阻害作用であるかは不明であるが、異常に大きな反応阻害率からみてこれら三者は同時に触媒表面上で起きているものと考えられる。

[昭和43年8月日本化学会北海道支部大会にて講演] (昭和47年5月20日受理)

引用文献

- 1) G. H. Twigg: Proc. Roy. Soc. (London), **A188**, 92 (1946).
- 2) A. Orzechowsky and K. E. MacCormack: Can. J. Chem., **32**, 388 (1954).
- 3) L. Y. Margolis: "Advances in Catalysis", vol. 14, Acad. Press., New York, p. 429 (1963).
鹿川修一・河野健一・二田穂積・清山哲郎: 工化, **74**, 819 (1971).
- 4) A. I. Kurilenok, N. V. Kul'kova, L. P. Baranova and M. I. Temkim: Kinetika i Kataliz, **3**, 208 (1962).
- 5) 小林晴夫・荒井 深・小林正義・三上純司・星隈徹夫: 工化, **69**, 597 (1966).
- 6) L. G. Nault, O. W. Bolme and L. N. Johanson: I & EC, Proc. Des. & Dev., **1**, 285 (1962).
- 7) 平佐勝義・平山利治: 工化, **69**, 36-55 (1966).
- 8) 加納久雄・金塚高次: 工化, **61**, 1157 (1958).
- 9) E. Echigoya and G. L. Osberg: Can. J. Chem. Eng., **38**, 108 (1960).
- 10) 村上雄一: 触媒, **12**, 1 (1970).
- 11) 加納久雄・葛蒲明己: 室工大研報, **4**, 871 (1964).
- 12) 葛蒲明己・加納久雄・金塚高次: 室工大研報, **7**, 55 (1970).

- 13) A. I. Kurilenko, N. V. Kul'kova, N. A. Rybakova and M. I. Temkin: Zh. Fiz. Khimii, **32**, 797 (1958), **32**, 1043 (1958).
- 14) 佐藤教男・瀬尾真浩: 電気化学, **38**, 649 (1970).
安盛岩雄・田積隆義・笹本 忠: 触媒, **10**, 174 p (1968).
葛蒲明己・伊東良将・金塚高次・加納久雄: 未発表.
- 15) J. A. Allen and P. H. Scaife: Aust. J. Chem., **19**, 715 (1966).
- 16) J. Mikami, S. Satoh and H. Kobayashi: J. Catalysis, **18**, 265 (1970).