

銀上の酸素と二酸化炭素の吸着に関する一考察

その他（別言語等） のタイトル	Adsorption Behaviors of Oxygen and Carbon Dioxide on Silver
著者	菖蒲 明己, 伊東 良将, 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	8
号	1
ページ	107-114
発行年	1973-10-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3576

銀上の酸素と二酸化炭素の吸着に関する一考察

菖蒲明巳・伊東良将
加納久雄・金塚高次

Adsorption Behaviors of Oxygen and Carbon Dioxide on Silver

Akimi Ayame, Yoshimasa Ito, Hisao Kano
and Takatsugu Kanazuka

Abstract

Adsorption behaviors of oxygen and carbon dioxide on a silver catalyst in the oxidation of ethylene were studied by a pulse technique.

Oxygen was adsorbed reversibly and irreversibly on the catalyst.

The irreversibly adsorbed oxygen was familiar with the formation of carbon dioxide and water, and the existence of the reversibly adsorbed one promoted the formation of ethylene oxide. As, beyond 220°C, the amount of adsorbed oxygens is small and the oxidation of ethylene proceeds with higher conversions, the surface of silver catalyst during this reaction seems to be nearly the deoxygenated one.

Carbon dioxide was adsorbed, only on the oxygenated catalyst reversibly and irreversibly. The irreversibly adsorbed carbon dioxide seems to be remained on silver catalyst with the forming of silver carbonate as one of the catalyst-poison. The reversibly adsorbed one is estimated to retard the rates of the oxidation of ethylene.

緒 言

前報¹⁾において、エチレン酸化反応における反応生成物の反応阻害効果を明らかにしてきた。また著者らは、反応条件の変更にともない、エチレン酸化反応の定常状態が変化する事実を解明し、この定常状態を規定する因子は、Sintering、活性を低下せしめる銀の酸化状態の生成、および反応中に形成される表面残留物の蓄積であることを実証してきた^{2),3),5)}。さらにこの定常状態に与えるエチレンオキシド、水、二酸化炭素および過剰酸素の影響(効果)を実験的にもとめ、そのデータ解析から、二酸化炭素の吸着がZeldovich-Roginsky型のisothermに従うこと、酸素吸着は主として解離吸着、水は解離吸着であること等の結果を得ている⁸⁾。表面残留物に関しては、その酸化脱離手法(パルス法の応用)により定量的に残留物量を測定し、定常化曲線と残留物量間に相関性のあること^{4),6)}、およびこの表面残留物が二酸化炭素(不可逆吸着)と含酸素炭化水素化合物(銀-グリコオキシド型)とその重合物であることを指摘し、¹⁸O濃縮酸素を使用した酸化脱離実験によりこれを実証してきた^{4),7),8)}。その結果、エチレン酸

化反応における銀の定常活性はエチレンオキシドの吸着に起因する活性低下(被毒作用)と水、二酸化炭素、過剰酸素によるエチレンオキシドの吸着抑制作用とによって規定され、エチレン酸化反応の定常状態は両作用の競争下における全平衡状態に相当するとの結論を得た^{2),9)}。よって、この反応系に関する反応速度式はこれらの要因をふまえた上で導かれねばならない。

本報はこれらの研究において重要な役割をはたしてきた銀触媒への酸素、二酸化炭素の吸着に関する実験結果の記述である。

かえりみるに銀触媒によるエチレン酸化反応についての研究は古くから数多く行なわれている。酸素の吸着について Twigg¹⁰⁾ は銀表面上に原子状(解離状)吸着酸素のみが存在するとし、Smeltzer¹¹⁾ は原子状、分子状の2種の吸着酸素が存在すると主張してきた。また Sandler¹²⁾ は溶解酸素の存在を指摘した。近年安盛¹³⁾ は吸着測定(静止系)により、佐藤¹⁴⁾ は電気抵抗変化の測定から不可逆吸着酸素は原子状、可逆吸着酸素は分子状吸着酸素であると報告している。しかし、いずれも低圧下の測定結果であり、実際の反応条件下での酸素吸着と必ずしも一致するとは限らない¹⁵⁾。

二酸化炭素の吸着について、Allen¹⁶⁾ は酸化銀-二酸化炭素系の IR の測定結果より CO^{2-} の存在を指摘し、林¹⁷⁾ の吸脱着サイクルによる研究では不可逆、可逆吸着二酸化炭素の存在を見出ししている。いずれも吸着量と温度の関係については明白ではなく、高温度(エチレン酸化反応の最適温度範囲)のデータに乏しい。

本実験は静止系よりは実際の Working State に近いと考えられるガスクロマトグラフ法により、反応中の各種気体の吸着を測定比較する際の基礎実験として行なったものである。

2. 実 験

2.1 吸着測定

分離カラムの位置に触媒を充填したステンレスカラム(内径 4 mm ϕ ×600 cm)を接続し、これをガスクロマトグラフ外部の電気炉内にセットした。キャリア(He)流速は 10.4 ml/min, 検出器温度 100.0 \pm 0.5 $^{\circ}$ C であった。試料注入には 0.077 ml のガラスサンプラーコックを使用した。

2.2 反応性測定

通常のパルス反応法によった。反応管は不可逆、可逆吸着酸素共存の場合は内径 4 mm, 長さ 20 cm のステンレス製 U 字管(触媒量 0.45 g)を用い、不可逆吸着酸素のみの場合は内径 12 mm, 長さ 5 cm のガララ製 U 字管(触媒量 2.20 g)を用いた。ステンレス管とガラス管で反応率、選択率には変化がなかった。分離カラム、検出器温度は 100.0 \pm 0.5 $^{\circ}$ C, キャリヤー流速は 30 ml/min であった。

2.3 試 料

He は Canadian Helium Co. Ltd. の製品(99.998%)を活性化銅(180 $^{\circ}$ C), シリカゲルで

精製して用いた。酸素、窒素 (共に 99.98%) および水素、二酸化炭素は市販のものをそのまま用いた。エチレンは高千穂化学 KK の製品 (99.99%) を用いた。

2.4 触 媒

既報²⁾の方法で調整した Ag_2O 10.0 g を 30~60 メッシュのケイ砂 250 g に付着させ¹⁸⁾乾燥後、60°C、30 時間水素還元した。カラム充填後、300°C で再度水素還元 (後述) した。BET 表面積は 0.03 m²/g 以下であった。吸着酸素の反応性測定の場合は Ag_2O を 60°C、30 時間水素還元した銀粉末を用いた。300°C の水素還元後の BET 表面積は 0.62 m²/g であった。

3. 実験結果と考察

3.1 酸素吸着

触媒充填カラムは吸着測定前に毎回 300°C で 3 時間水素還元を行なった。この還元銀に酸素パルスを注入した時のクロマトグラムを図 1 に示した。ピーク a と N_2 の保持時間比は 0.998 ~ 1.003 で一致し、ピーク a, b が共に酸素であることは Molecular Sieve 5 A カラムで確認した。これらの結果から a は非吸着酸素、b は可逆吸着酸素、流出しない残留酸素を不可逆吸着

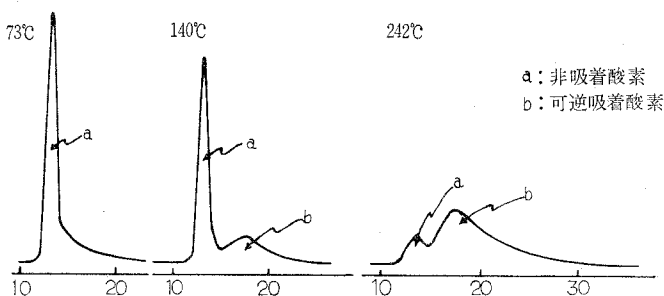


図 1 流出クロマトグラムの形状 (酸素)
(横軸目盛—パルス注入後の時間 (min))

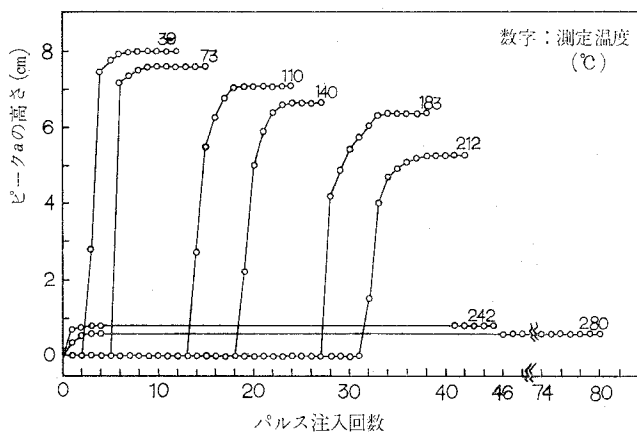


図 2 ピーク a の高さ と パルス回数 (0.077 ml/回)

酸素とした。酸素パルス回数と a のピーク高さの関係を図 2 に示した。212°C 以下では初回のパルスに対応するクロマトグラムは出現せず、これが現われるまでの回数は温度上昇と共に増加した。図 2 より不可逆吸着酸素量を算出し、一方 a の高さの定常時のクロマトグラム全面積と a の面積の差から可逆吸着酸素量をもとめた。その結果を図 3 に示した。不可逆吸着酸素量は 212°C で極大となり、これより高温では急激に減少した。一方可逆吸着酸素量は 200°C 附近から増加しはじめ、280°C では 1 パルスの 95% 以上がこの吸着挙動を示した。Benton ら¹⁹⁾によれば 100~180°C において Ag₂O の生成速度は著しく増加する。また鹿川ら²⁰⁾の熱力学計算の結果によれば銀酸化物の分解温度は 180~190°C に集中している。不可逆吸着酸素量が高温で増加し、極大温度をこえると急激に減少する事実はこれらの理由によると考えられる。また不可逆吸着酸素量の極大温度と可逆吸着酸素量の立ち上がり温度がほぼ対応していることおよび銀酸化物の分解温度以上であることから、強吸着酸素(不可逆吸着酸素)の一部または全部が高温で脱離されやすくなったため図 3 のような結果が得られたものとする。

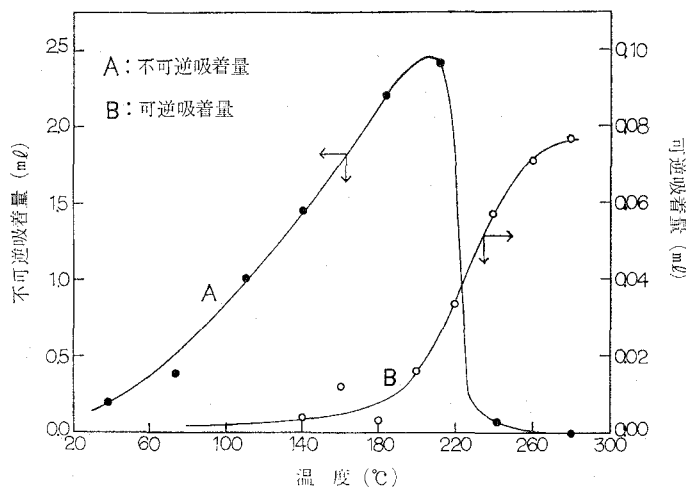


図 3 可逆吸着および不可逆吸着酸素量の温度依存性

つぎにピーク b のテーリングが大きいため正確な吸着熱は elution curves の解析により求めなければならないが、便宜的にみかけの吸着熱を保持時間と温度の関係から次式²¹⁾によって求めてみた。

$$\frac{\mu}{T} = C \left(\frac{R}{v_g} \right) n_{BE} \frac{Q}{RT} = C' e^{\frac{Q}{RT}} \quad (C: \text{定数}) \quad (1)$$

ここで $\mu = (t_R - t_R^0)/t_R^0$, t_R^0 : 吸着媒に対し親和力のない気体の保持時間(窒素), t_R : 保持時間, T : 温度 (°K), R : 気体定数, v_g : カラム中の真の容積 (mℓ), n_{BE} : 吸着媒表面に試料が単分子層を形成するに要するモル数 (mol/g), Q : 吸着熱 (cal/mol), C' : 系によって定まる定数。

表1 保持時間の測定結果(酸素)

Temp. (°C)	t_R^0 (mm)	t_R (mm)
182	93.3	123.3
202	88.5	112.9
223	93.6	113.6
240	90.8	110.9
260	92.7	111.2
280	95.0	115.0

表2 保持時間の測定結果(二酸化炭素)

Temp. (°C)	t_R^0 (mm)	t_R (mm)
39	116.5	217.9
74	118.0	174.8
101	112.4	152.0
142	110.0	143.4
183	108.8	139.7
224	110.0	134.4

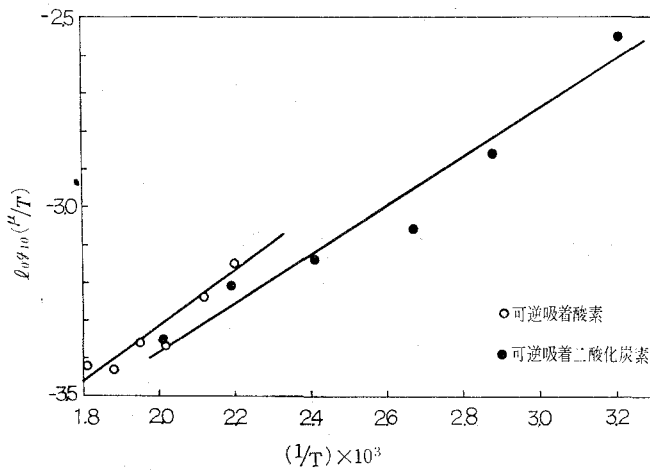


図4 $\log_{10}(\mu/T)$ vs $1/T$

可逆吸着酸素と窒素の保持時間の測定結果(表1)を用いて、 $\log_{10}(\mu/T)$ vs $1/T$ のプロット(図4)を行ない、みかけの吸着熱 3.5 kcal/mol が得られた。これによれば可逆吸着酸素はきわめて弱い吸着種であると推定される。

3.2 二酸化炭素の吸着

前報¹⁾で二酸化炭素は酸化性銀触媒にのみ吸着することを報告した。この事実に基づき以下の実験は所定の測定温度で充分酸素を吸着させた銀触媒上で行なった。得られたクロマトグラムの形状は図5に示した。32°Cでは初回の二酸化炭素パルスに対応するクロマトグラムは2つのピーク(a'とb')をもち、さらにパルス注入を続けるとピークb'は消滅し、テーリングの大きいピークa'のみとなって形状は安定した。130°Cでは形状一定となってもb'は消えず、230°C以上では初回パルスで小さいテーリングをもつピークa'のみの一定形状を示した。一方、初回パルスに対応したクロマトグラム全面積が、形状の一定となった時の全面積(注入二酸化炭素量に等しい)にくらべ、明らかに小さいことから不可逆吸着二酸化炭素の存在が知られた。一方ピークa'、ピークb'はそれぞれ非吸着二酸化炭素、可逆吸着二酸化炭素である(窒

素注入時のピークとピーク a' の保持時間比は 0.995~1.002 で一致しており、a' と b' の両ピークが共に二酸化炭素であることは活性炭カラムで確認した)。クロマトグラムの面積測定から二酸化炭素の不可逆吸着量、可逆吸着量を算出し、温度に対しプロットすると図 6 の A, B となった。不可逆吸着量は 80°C 付近で極大となり、高温程度小さく、220°C 以上ではきわめて微量となった。可逆吸着量は 135°C 付近で極大となり高温程度減少したが、280°C でも存在することが知られた。220°C は大気圧下の炭酸銀の分解温度(218°C)と一致し、吸着酸素の存在しない銀上には吸着しない事実¹⁾から、不可逆吸着二酸化炭素は炭酸銀あるいはそれに近い結合によって吸着残留したものと考えられる。

つぎに可逆吸着二酸化炭素の保持時間の測定結果を表 2 に示した。これを用いて(1)式により吸着熱を求めると(図 4 参照) 3.0 kcal/mol となり、可逆吸着酸素と同様極めて弱い吸着種であると思われる。還元銀上では可逆吸着二酸化炭素を認められないから、これもまた銀—酸素—二酸化炭素の結合に関与していると考えている。

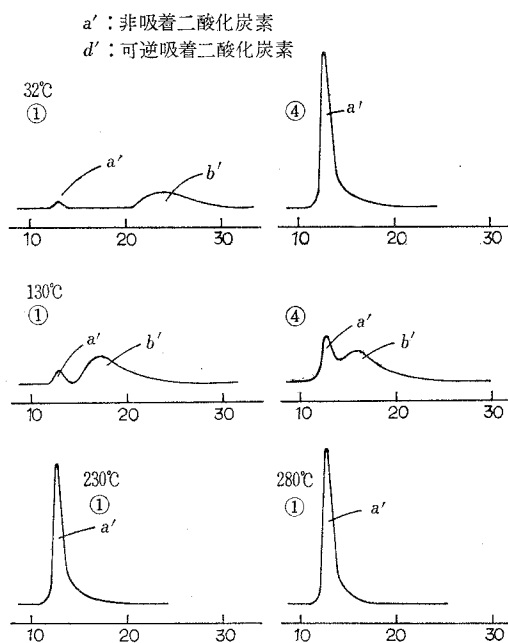


図 5 流出クロマトグラムの形状(二酸化炭素)
(横軸目盛—パルス注入後の時間 (min))
および○内の数字はパルス回数を示す)

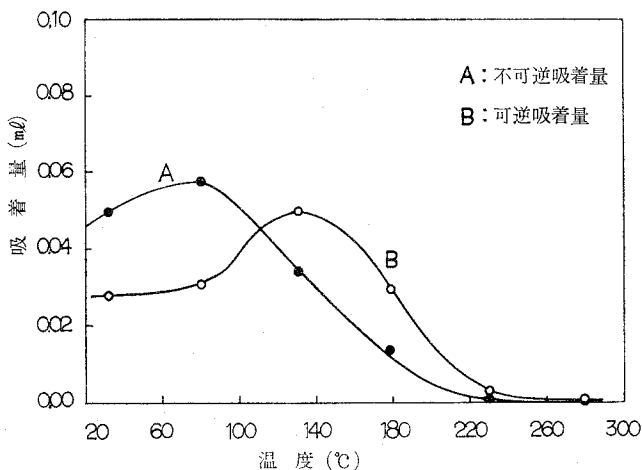


図 6 可逆吸着および不可逆吸着二酸化炭素量の温度依存性

以上の結果、二酸化炭素のエチレン酸化反応における役割に二つあることが推定され、これまでの実験結果^{7),8)}と符合させると、不可逆吸着二酸化炭素は炭酸銀を形成し、触媒毒として作用し、可逆吸着二酸化炭素は原子状吸着酸素イオン（またはラジカル）と結合して CO_3^- を形成し、反応抑制¹⁾に関与していると結論される。

3.3 不可逆吸着酸素と可逆吸着酸素の反応性

不可逆吸着酸素の反応性は、銀触媒に充分不可逆吸着酸素を吸着させたのち、純エチレン 0.5 ml をパルス注入し、2.2の方法で測定した。しかし、生成した二酸化炭素の一部が不可逆吸着するために低温域で物質収支が悪い。このため本項の全測定はあらかじめ不可逆吸着二酸化炭素を吸着残留させて行なった。これまでの結果では^{4),6),8)}、不可逆吸着二酸化炭素の存在は吸着酸素原子を捕捉することになるので、若干選択率の上昇が起る。しかしこの効果はそれほど大きくはないので考慮の対称から除外した。

測定結果を図7に示した。エチレンオキシドへの転換率は160°C附近で、二酸化炭素への転換率は210°C附近で最大となった。選択率は高温程減少した。

一方可逆吸着酸素の反応性は単独では測定できない。したがって不可逆、可逆および気相酸素の共存下で測定し、図7との比較により考察した。試料にはエチレン7.58%を含む空気混合ガスを用い、その5.0 ml をパルス注入した。この測定結果を図8に示した。エチレンオキシドへの転換率は240°C附近で最大となり、二酸化炭素への転換率は高温度程上昇するのみであった。選択率は180~240°Cでほぼ一定で、さらに高温では減少し、図7にくらべ全般的に高い。

図7においてエチレンオキシドへの転換率曲線が二酸化炭素へのそれより図3のAと良い対応を示している。また図7と図8の比較から、可逆吸着酸素が存在すると選択率が高くなっ

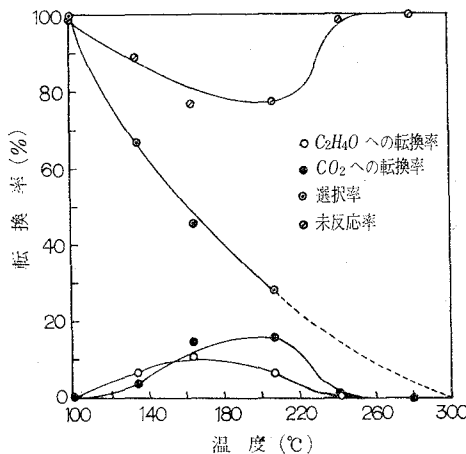


図7 不可逆吸着酸素とエチレンの反応

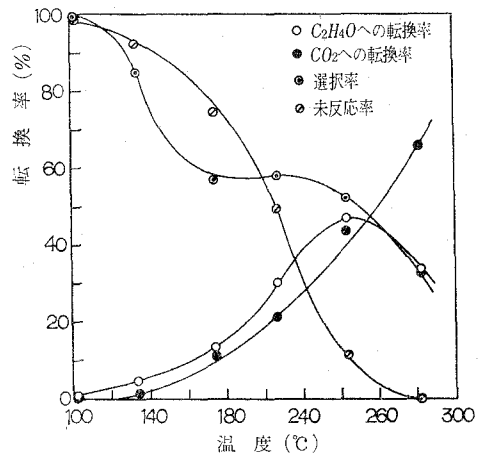


図8 可逆、不可逆、気相酸素共存下のエチレン酸化反応

ている。これらの結果から、強吸着酸素（不可逆吸着酸素）は二酸化炭素生成により大きく寄与し、可逆吸着酸素はエチレンオキド生成により大きく寄与していると考えられる。換言すれば、銀表面上の酸素濃度の高い程エチレンオキドは生成しやすくなると考えられる。パルス反応法による選択率と酸素とエチレンの分圧比の関係（測定結果）からもこの事実は確認されており⁷⁾、流通系による実験においても同様の傾向を認めている²²⁾。

最後に、不可逆吸着酸素量の小さい温度領域でエチレン酸化反応が良く進行することから、220°C 以上における吸着酸素（両吸着種とも）の寿命は短いと推察される。すなわちエチレン酸化反応進行中の銀触媒表面は還元面に近いと考えられる。図3の最大全吸着量をこの触媒の最大吸着能1とすると、230°C、250°C、280°Cにおけるその吸着能はそれぞれ0.08、0.04、0.03となり上記の推定を可能ならしめている。

(昭和48年5月21日受理)

引用文献

- 1) 菖蒲明己・伊東良将・金塚高次・加納久雄：室蘭工大研報，7，767 (1972).
- 2) 菖蒲明己・加納久雄：日化，1819 (1972).
- 3) 菖蒲明己・鈴木祥史・加納久雄：日化，1792 (1973).
- 4) 菖蒲明己・渋谷吉昭・吉田 忠・加納久雄：日化，2063 (1973).
- 5) 加納久雄・鈴木祥史・菖蒲明己：室蘭工大研報，7，713 (1972).
- 6) 菖蒲明己・吉田 忠・加納久雄：触媒，14，1 P (1972).
- 7) 菖蒲明己・沼辺明博・原納淑郎・井本立也・加納久雄：触媒，14，201 P (1972).
- 8) 菖蒲明己・沼辺明博・渡辺雄三・加納久雄：日化，2071 (1973)；日化第27年会特別討論会予稿，377 (1972).
- 9) A. Ayame, A. Numabe, T. Kanazuka, H. Kano: Bull. Japan. Petrol. Inst., 15, 142 (1973)；日化第26年会予稿 I, 1 (1972).
- 10) G. H. Twigg: Trans. Faraday. Soc., 42, 284 (1946).
- 11) W. W. Smeltzer: Can. J. Chem., 34, 1046 (1956).
- 12) Y. L. Sandler, D. D. Durigon: J. Phys. Chem., 69, 4201 (1965).
- 13) 安盛岩雄・田積隆義・笹本 忠：触媒，10，174 P (1968).
- 14) 佐藤教男・瀬尾真浩：電気化学，38，649 (1970).
- 15) K. Tamaru: Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 666 (1958)；Trans. Faraday Soc., 55, 824 (1959).
- 16) J. A. Allen, P. H. Scaife: Aust. J. Chem., 19, 715 (1966).
- 17) 林 弘・乾 智行・新宮春男：日化第22年会 (1969)，06315.
- 18) 加納久雄・菖蒲明己：室蘭工大研報，4，871 (1964).
- 19) A. F. Benton, L. C. Drake: J. Amer. Chem. Soc., 56, 255 (1934).
- 20) 鹿川修一・徳永栄之・清山哲郎：工化，71，775 (1968).
- 21) “実験化学講座(続9)”：丸善 (1965)，p. 520.
- 22) 菖蒲・他：未発表.