

プロピレンの接触酸化(第2報) : ハロゲン化ナトリウム添加による銀触媒の修飾

その他(別言語等)のタイトル	The Catalytic Oxidation of Propylene (Part 2) : The Modification of Silver Catalyst by the Addition of Sodium Halides
著者	山本 哲夫, 菖蒲 明己, 加納 久雄
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	9
号	1
ページ	229-235
発行年	1976-12-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/3646

プロピレンの接触酸化

第2報 ハロゲン化ナトリウム添加による銀触媒の修飾

山本哲夫・菖蒲明己・加納久雄

The Catalytic Oxidation of Propylene

Part 2 The Modification of Silver Catalyst by the Addition of Sodium Halides

Tetsuô Yamamoto, Akimi Ayame and Hisao Kano

Propylene undergoes deep oxidation over metallic silver. When silver was modified by the addition of sodium halides such as chloride or bromide, it was found that the conversion was lowered and the selectivity for propylene oxide formation was increased. When sodium carbonate, one of the constituents of these catalysts, was removed from them, the original activity and selectivity varied in different manner depending upon the kind of halide contained in the original catalyst. The order of activation energies for both partial and complete oxidation reactions were interpreted in terms of the heat of formation of silver halides, which is assumed to be a measure of the stability of halide, and consequently of the interaction of that halide ion with metallic silver.

概 要

金属銀の上でプロピレンは完全酸化反応を起こす。銀に対して塩化物や臭化物などのハロゲン化ナトリウムを添加して、これを修飾すると変化率が低下する一方、プロピレンオキシド生成選択率の上昇が見られた。このような方法で調製した触媒から構成成分のひとつであるところの炭酸ナトリウムを除去すると、活性及び選択性は除去前とは変わり、その変化の程度は元の触媒に含れていたハロゲン化物の種類に依存した。部分酸化反応および完全酸化反応に対する活性化エネルギーの順位をハロゲン化物の安定性の尺度、したがってハロゲンイオンと金属銀との間の相互作用の尺度と見なすことのできるハロゲン化銀の生成熱と関連づけて説明した。

I. 緒 言

プロピレンの部分酸化生成物として重要な用途を有する物質のひとつにプロピレンオキシドがある。これまでプロピレンオキシドはクロルヒドリン法によって工業的生産が行われてきたが、最近 Escambia 法¹⁾、Monsanto 法²⁾、液相接触酸化法³⁾⁴⁾、共酸化法⁵⁾⁶⁾、過酸酸化法など、液相における直接酸化法の発表があり、特にエチルベンゼン、クメン、*o*-ペンチル等のハイドロパーオキサイドを使用する液相酸化によるいわゆる Halcon 法⁷⁾は液相直接酸化法の工業化を大きく進展させた。

しかし気相法は、エチレンの酸化によるエチレンオキシド合成触媒として顕著な効力を示す銀上でも、一般的には数パーセントの選択率が得られるにすぎず、プロピレンの変化率を極めて低くした場合でも 10 パーセント程度にすぎない⁸⁾。プロピレンオキシドが生成し難い理由と

して、銀上におけるエポキシドの生成に必要な酸素種と考えられる O_2^- がプロピレンの2重結合と反応するよりも陽性基である $-CH_3$ と反応しやすいためと考えられる⁹⁾。また銀以外の金属および金属酸化物上でプロピレンオキシドは生成しない。これは銀以外の金属の超酸化物が反応温度で適度の安定性を有しないためと説明されている¹⁰⁾。

われわれは前報¹¹⁾で、酸化銀 (Ag_2O) に $NaCl + Na_2SO_4$ の水溶液を加えて得られる反応生成物を乾燥後、円柱状に成型した固体混合物を触媒として、最高 20 パーセントの選択率を得、反応速度の解析を行なった。前述のように銀単独ではプロピレンオキシドの生成が極めて僅かであり、われわれの結果では 240~300°C における選択率 0~3% にすぎず、残りはすべて二酸化炭素と水に変化した。 $NaCl$ の添加によって選択性が銀のみでは達し得ない程度の値まで上昇したのである (無論、実用の域には遠い値ではあるが)。 Na_2SO_4 は触媒活性の安定化、すなわち長時間反応を続けても活性を低下させないという効果をもつ。種々の塩類の添加によって生ずる銀のプロピレン酸化活性および選択性への影響を比較研究することは、プロピレン酸化の触媒作用の解明上はなほだ興味深いと同時に、触媒探索の点からも必要なこと、考えられる。本研究はハロゲン化ナトリウムで修飾した触媒上でプロピレンの空気酸化を行なう場合、ハロゲンの種類によって触媒性能にどのような変化が顕われるかについて比較考究する目的で実施したものである。

II. 実験方法

1. 触媒調製

$AgNO_3$ と KOH (いずれも市販特級試薬) から前報¹¹⁾の方法で Ag_2O を調製し、 Ag_2O の半当量に相当するハロゲン化ナトリウム (NaX) の水溶液 (Ag_2O の約 7 倍量の水に溶解したもの) に投入、水溶上でかきまぜながら蒸発乾固した後、更に 110°C で乾燥した。これを $Ag_2O-NaX-a$ と記すことにする。

次に $Ag_2O-NaX-a$ を純水で洗滌して可溶性物質を溶出させ、不溶解残渣を分別し乾燥した。これを $Ag_2O-NaX-b$ と記すことにする。

以上の2系別の試料を触媒として用いた。

2. プロピレンの酸化反応

固定床流通反応法を用いた。反応管は内径 15 mm のパイレックスガラス管で、中心軸上に設けた外径 4 mm のガラス管に熱電対を挿入して触媒層温度を測定した。

各触媒はその約 1.7g を反応管に充填し、プロピレン 2.0% を含む空気との混合ガスを 2.0 l/h の流速で、300°C の触媒層に通じて約 10 h 反応を続け反応率が定常値に達した後、反応温度を変えて変化率を測定した。

3. 反応ガスの分析

ガスクロマトグラフィーにより、反応ガス成分の定量を行なった。プロピレンおよび二酸化炭素はポラパックQ (3 m), プロピレンオキシドはD. O. P. (2 m) によって分離した。カラム温度は80°C, キャリヤーガスに水素 (18.3 ml/min) を使用した。

III. 結果および考察

Ag₂OにNaX (X : F, Cl, Br, I)を添加した a 系列の触媒による反応の結果を Table 1 に示した。記号を下記のように定義する。

W : 触媒量 (g)

F : 単位時間あたりのプロピレン送分量 (mol h⁻¹)

x : プロピレン変化率, x に下つきの添字 PO または CO₂ を附したものをそれぞれプロピレンオキシドおよび CO₂ への変化率, また x_T = x_{PO} + x_{CO2} とする。

r : 反応速度 (mol h⁻¹ g-cat⁻¹)

E : 活性化エネルギー (kcal mol⁻¹), 下つきの添字については x の場合と同様である。

S : 選択率

反応速度 r は

$$r = dx/d(W/F) = kf(x) \quad (1)$$

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

であるが, 今

$$R = x/(W/F) \quad (3)$$

によって R を定義し, かつ次のように仮定することができるものとする。

(1) R は変化率 x における反応速度に比例する。すなわち

$$R = c r, \quad c : \text{定数} \quad (4)$$

(2) f(x) は温度および触媒の種類に関係なく関数形が等しく, かつほぼ等しい数値をもつ。すなわち, 温度および触媒の種類の効果は f(x) に対するよりも k に対して大きい。

きわめてあらい近似であるが, 以上のように仮定すると(1)から

$$\ln r = \ln k + \ln f(x) \quad (5)$$

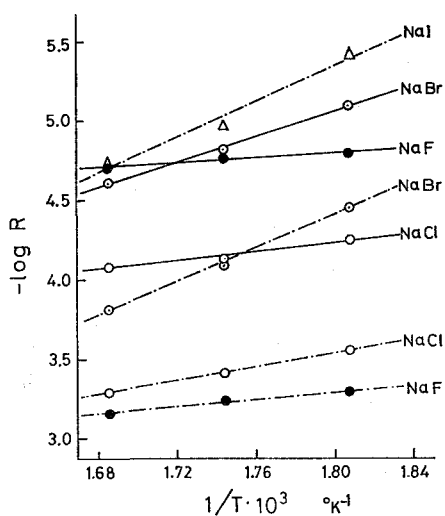
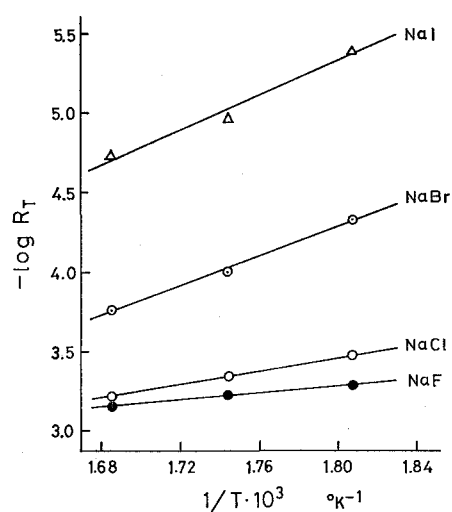
(4), (5) および (2) から

$$\begin{aligned} d \ln R / dT &= d \ln r / dT \approx d \ln k / dT = E / RT^2 \\ d \ln R / d(1/T) &= -E/R \\ d \log R / d(1/T) &= -E/2.3R \end{aligned} \quad (6)$$

Table 1 の結果から log R を算出して 1/T に対して点綴したところ, Fig. 1 および 2 に示すようにいずれもほぼ直線となった。式(6)によって E を求めた結果を Table 1 に示した。

Table 1 Experimental Results

Catalyst	W/F g-catal. h mol C ₃ H ₆ ⁻¹	Reaction Temperature °C	x _{pp} · 10 ²	x _{co₂} · 10 ²	x _r · 10 ²	S · 10 ²	R _{pp} · 10 ⁵	R _{co₂} · 10 ⁵	R _r · 10 ⁵	E _{pp}	E _{co₂}	E _r
										kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹
Ag ₂ O-NaF-a	1184	280	1.86	58.78	60.64	3.07	1.57	49.65	51.22	3.63	3.57	5.13
		300	2.03	67.86	69.89	2.90	1.72	57.31	59.03			
		320	2.40	80.56	82.96	2.89	2.03	68.04	70.06			
Ag ₂ O-NaF-b	1089	280	2.23	69.07	71.30	3.63	2.05	63.43	65.47	2.98	4.05	4.11
		300	2.44	82.29	84.73	2.88	2.24	75.57	77.81			
		320	2.65	88.62	91.27	2.90	2.43	81.38	83.81			
Ag ₂ O-NaCl-a	1117	280	5.99	30.44	36.43	16.44	5.36	27.25	32.61	7.05	10.60	10.14
		300	8.24	42.59	50.83	16.21	7.38	38.13	45.51			
		320	9.28	58.04	67.32	13.78	8.31	51.96	60.27			
Ag ₂ O-NaCl-b	1041	280	2.48	12.50	14.98	16.56	2.38	12.01	14.39	12.60	13.56	13.54
		300	4.22	19.24	22.46	17.99	4.05	18.48	21.58			
		320	5.43	28.67	34.10	15.62	5.22	27.54	32.76			
Ag ₂ O-NaBr-a	916	280	0.74	3.56	4.30	17.21	0.81	3.89	4.69	18.68	22.14	21.59
		300	1.48	7.27	8.75	16.91	1.62	7.94	9.55			
		320	2.25	13.84	16.09	13.98	2.46	15.11	17.57			
Ag ₂ O-NaBr-b	877	280	0.69	1.05	1.74	39.66	0.79	1.20	1.98	13.80	25.82	22.03
		300	0.45	2.33	2.78	16.19	0.51	2.66	3.17			
		320	1.68	5.09	6.77	24.82	1.92	5.80	7.72			
Ag ₂ O-NaI-a	1241	280	0.00	0.55	0.55	0.00	0.00	0.44	0.44	∞	25.62	25.62
		300	0.00	1.42	1.42	0.00	0.00	1.14	1.14			
		320	0.00	2.31	2.31	0.00	0.00	1.86	1.86			
Ag ₂ O-NaI-b	1158	280	0.00	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.00	∞	∞	∞
		300	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.04	0.04			
		320	0.00	0.09	0.09	0.00	0.00	0.08	0.08			

Fig. 1 Log R vs 1/T plots for propylene oxidation over Ag₂O-NaX-a catalysts— PO - - - - CO₂Fig. 2 Log R_T vs 1/T plots for propylene oxidation over Ag₂O-NaX-a catalysts

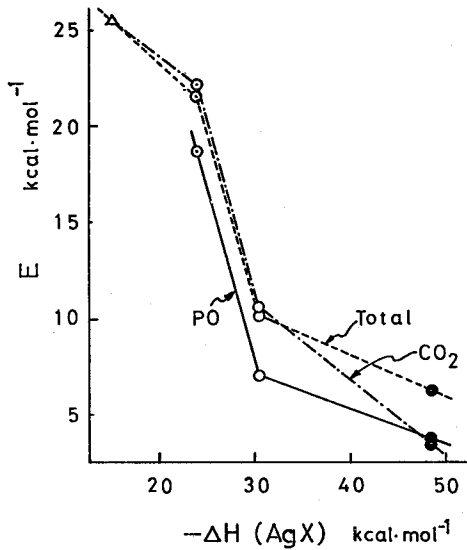


Fig. 3 The relation between activation energy of propylene oxidation over $\text{Ag}_2\text{O}-\text{NaX}-\text{a}$ and heat of formation of AgX
 ● NaF ○ NaCl ○ NaBr △ NaI

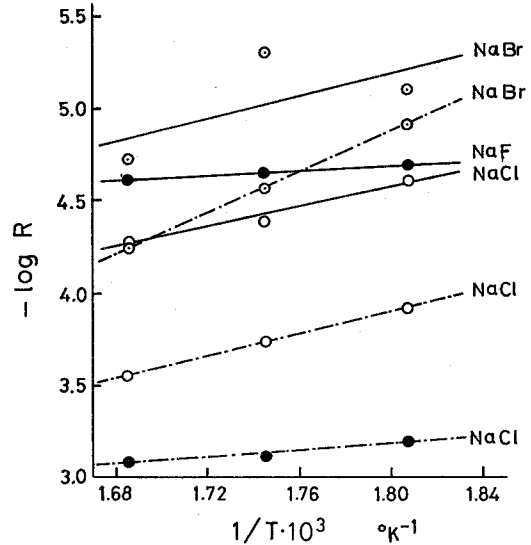
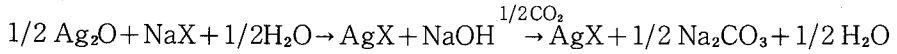


Fig. 4 Log R vs $1/T$ plots for propylene oxidation over $\text{Ag}_2\text{O}-\text{NaX}-\text{b}$ catalysts
 — PO - - - - CO_2

a 系列の触媒活性 (x_T または R_T) は銀よりも低く、その順位は $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{NaI}$ で、NaI 添加の場合の活性はほとんど皆無に近い。選択率の序列は活性と逆の順である。

触媒調製時の反応は



である。化合物 AgX を形成している X が遊離の活性金属銀と弱く結合することによって、銀上で酸素の吸着に始まるプロピレン酸化活性を低下させ、かつ 2 重結合への酸素附加を増加させるものと考えられる。この場合、 AgX の安定性の大きいものほど金属銀の活性に対する影響が小さいことが予期される。安定度の尺度として AgX の生成熱 (ΔH) を用い、活性化エネルギーとの関係を点綴すると Fig. 3 が得られ、予期したように両者の対応が見られた。ただし前述の触媒調製法では AgF は生成しないから AgF の代わりに NaF の生成熱 ($-136.0 \text{ kcal. mol}^{-1}$) を用いるべきであろう。

さて、a 系列の触媒は調製時に生成する Na_2CO_3 を含んでいるので、 AgX の影響のほか Na_2CO_3 の効果も加わる可能性がある (右図)。先に触媒調製の項で述べた b 系列の触媒は、 Na_2CO_3 を溶出して AgX の効果だけを比較する目的で調製したものであって、この系列の触媒による実験結果を

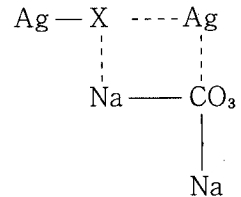


Table 1 に示してある。 $1/T$ に対する $\log R$ の関係を Fig. 4 および 5 に示した。また活性化エネルギーと AgX の生成熱の関係を点綴し、Fig. 6 を得た。

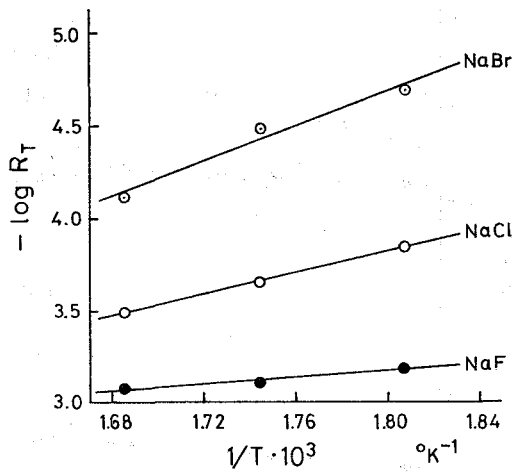


Fig. 5 Log R_T vs $1/T$ plots for propylene oxidation over $Ag_2O-NaX-b$ catalysts

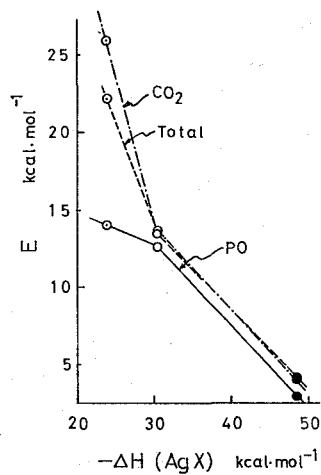


Fig. 6 The relation between activation energy of propylene oxidation over $Ag_2O-NaX-b$ and heat of formation of AgX

● NaF ○ NaCl ⊙ NaBr

Fig. 3 と Fig. 6 とを比較すると、 $Ag_2O-NaCl-a$ および $Ag_2O-NaBr-a$ はそれぞれ対応する b 系列の触媒に比較して、明らかに活性化エネルギーが低いから、前二者において Ag の活性に対する Cl の抑制作用が共存する Na によって弱められていることがわかる。 $Ag_2O-NaI-b$ では測定温度の範囲で反応は全く起きなかった ($E = \infty$)。しかるに $Ag_2O-NaF-b$ は $Ag_2O-NaF-a$ よりも E が低い。その理由は水洗によって NaF が溶出し、触媒が単独の Ag に近い状態で存在するために他の 3 種類の b 系列の試料と異なる挙動を示したものと考えられる。

(1975 年 7 月, 日本化学会・日本分析化学会・窯業協会・触媒学会北海道支部研究発表会にて講演)

(昭和 51 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) Escambia : U. S. 2,780,634 ; 2,780,635 ; 2,784,202 (1957)
- 2) Monsanto : 日特公 昭 39-17,908 ; 19,144 ; 27,229
- 3) 今村寿一, 平田道正, 河瀬巖, 太田鴨人 : 有合誌, **25**, 421 (1967)
- 4) Rouchaud, J., de Pauw, M. : J. Catal., **14**, 114 (1969) ; *ibid.*, **19**, 172 (1970) ; Rouchaud, J., Makawa, J. : Bull. Soc. Chim. France, 85 (1969) ; *ibid.*, 2294 (1969) ; *ibid.*, 2905, 2909, 2912, 2914 (1970)
- 5) 例えば日東化学 : 日特公 昭 39-12,912
- 6) 今村寿一, 太田鴨人, 永戸伸幸, 佐藤章八 : 東工試報告, **65**, 291 (1970) ; 今村寿一, 太田鴨人, 永戸伸幸, 佐藤章八 : 同, **65**, 301 (1970) ; 今村寿一, 太田鴨人, 平田道正, 河瀬巖 : 同, **65**, 309 (1970)
- 7) Landau, R., 7th World Petroleum Congress, P. D. No. 18, (8), (1967) Mexico ; Hydrocarbon Processing, **46**, 141 (1967)
- 8) Vaabel, A. S., Kuvakina, P. R., Kaliberdo, L. M. : Kinetics and Catalysis, **8**, 463 (1967) ; *ibid.*, **9**, 1053 (1968)

- 9) 諸岡良彦：触媒, **11**, 131 (1969)
- 10) 清山哲郎：化学と工業, **21**, 1004 (1968)
- 11) 加納久雄, 杉岡正敏：室工大研報, **6**, 555 (1968)