



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



直接酸化法による酸化エチレン合成用銀触媒の担体に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 加納, 久雄, 金塚, 高次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3101

直接酸化法による酸化エチレン合成用 銀触媒の担体に関する研究

加納久雄・金塚高次

Studies on Catalyst Carriers of Silver for Ethylene Oxide Production by Direct Oxidation of Ethylene

Hisao Kano and Takatsugu Kanazuka

Abstract

It is desired from industrial standpoint that silver catalyst which is used for the production of ethylene oxide by direct air-oxidation of ethylene is supported on proper carriers and the catalytic activity and selectivity are increased as possible. Although several literatures and many patents have described about carried silver catalysts as far, not only their methods of preparation and physical or chemical properties are obscure, but the catalytic character, such as selectivity, is also unsatisfactory. According to our experiments, silver carried on γ - and α -alumina, silica-alumina or magnesia was found active only for the combustion of ethylene, and carborundum is not effective as catalyst carrier. Calcium carbonate, barium carbonate and particularly calcined diatomaceous earth (kieselguhr), on the other hand, were found to be very suitable carriers, preparation of which together with catalysts, crystal structures, surface areas and catalytic activities were studied and discussed in this paper.

I. 緒 論

純銀及びこれに少量の他の金属を促進剤として添加した触媒による、エチレンの空気酸化に関しては既に2, 3の著者による報告がありわれわれの以前の報文¹⁾中に引用しておいた。銀又は助触した銀を単独で用いる代りに、担体として適当な性質をもつ物質を見出すことができ銀の単位量当りの接触能を増進させ得るならば、工業的見地から甚だ都合がよいこととなる。Mc Bee等²⁾はコランダムを担体として種々の反応条件で実験を行なつた。P.B. レポートによると、ドイツにおける中規模試験では軽石や炭酸カルシウムが用いられたようである。特許に見られるものとしては、シリカゲル、 α -シリカ+ α -アルミナ、活性アルミナ、酸化マグ

1) 加納・金塚：室工大研報，2, 241 (1956).

2) Mc Bee, E. T., Hass, H. S. and Wiseman, P. A.: Ind. Eng. Chem., 37, 432 (1945).

ネシウム、尖晶石、マグネシア-酸化バリウム、マグネタイト、酸化ベリリウム、酸化ジルコニウム-無水珪酸、珪素、カーボランダム、メタ珪酸ソーダ-アルミナ-珪酸熔融物等であつて、寺田氏³⁾の総説に詳述されている。一般に熱伝導の良好なアルミナ系の物質がよいと称せられている。しかし上記の文献にあらわれた所では担体の製法及び物理的・化学的性質が全く不明であり、又純銀の触媒能と比較して必ずしも満足できない。もちろん本法の性格上秘密にせられている点も多いと想像されるのであるが、わが国において未だ直接酸化法が工業化を見るに至っていない現在、適当な担体を見出して触媒の製法を確立し、その性能の研究を行なうことが緊急を要することからであると考え、種々の合成物質及び天然物について比較した結果を報告する。

II. 実験の方法

1. 試料物質の調製

(a) 酸化銀：既報¹⁾した如く硝酸銀(特級)と水酸化バリウム(特級)とから製造し、真空デジケーター中に保存した。

(b) 水素：苛性ソーダの20%水溶液をニッケル鍍金した鉄を両極として電解を行なつて製造し、300°Cに加熱した還元銅及び銀線に通じた後P₂O₅で乾燥した。

(c) アルミナ：製法を異にする3種のアルミナを用いた。

第1法：99.7%のアルミニウム塊を削つたチップと、イソプロピルアルコールとからアルミニウムイソプロピオネートを合成し、減圧蒸溜により分溜精製を行なつた後加水分解して水酸化アルミニウムゲルを生成させ、濾過水洗後110°Cで乾燥し後に実験結果の項で記す温度で焼成した。

第2法：Al(NO₃)₃ 20 gを水1.5 lに溶解し、HCl_{conc} 50 mlを加える。更に(NH₄)₂CO₃ 93 gを水1 lに溶解した液を加え弱アルカリ性を呈するに至らしめて生ずる水酸化アルミニウムゲルを濾過する。精製の目的で再びNaOH水に溶解し、HClを加えてpH 5となし、次いでNH₃水を加えpHを8として生成するゲルを濾過水洗後乾燥し焼成を行なつた。

第3法：市販の水酸化アルミニウム75 gを50% NaOHに溶解し一旦濾過して固形不純物を除いた濾液に1 N-HClを加えて生ずるゲルを濾過、水洗、乾燥後焼成を行なつた。

(d) シリカ-アルミナ：3 N-Al(NO₃)₃ 20 ccを攪拌しつつこの中へ3 N-NH₄OHをpH 6.5になるまで滴下して水酸化アルミニウムゲルを生成させ、更にこれに3 N-水ガラス液80 ccを加え激しく攪拌しつつ3 N-HClを加えてpH 6.5としてシリカゲルを生成せしめる。1.5 hr攪拌をつづけて熟成した後濾過し、0.01 M-Al(NO₃)₃で充分洗滌後最後に蒸留水で洗滌して100

3) 寺田：大工試季報, 6, 126 (1955).

~110°C で乾燥した。

(e) カーボランダム：市販の 150 メッシュのカーボランダムを HCl_{conc} と共に繰返し 3 回煮沸を行ない水洗乾燥した。

(f) マグネシア： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 g を 10% 水溶液とし、これに 10% NaOH を加えて pH を 10 とする。生ずる $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈澱を濾過乾燥後粉碎水洗し、300°C で 10 hr 焼成を行なった。

(g) 炭酸バリウム： $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.1 g と Na_2CO_3 2.7 g をそれぞれ 75 cc の水に溶解し攪拌しつつ混合して BaCO_3 を沈澱させ濾過、水洗、乾燥後 300°C で 10 hr 焼成を行なった。

(h) 炭酸カルシウム： $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 14.7 g と Na_2CO_3 10.6 g を何れも 300 cc の水溶液とし攪拌しつつ混合して生ずる CaCO_3 を濾過、水洗、乾燥後、後記の種々の温度で焼成を行なった。

(i) 珪藻土：北海道産珪藻土を 10% HCl と共に数時間煮沸し、濾過後 Cl^- を認めなくなるまで水洗を行ない、乾燥後、後記の種々の温度で焼成を行なった。

2. 触媒の調製

所定の量の担体と酸化銀とを粉碎混合した後、硝子容器に入れ 50°C で 30 hr 水素還元を行なった。

3. 結晶構造の判定

担体及び触媒の結晶化の進行状況と結晶構造を判定するため、粉末法による X 線廻折を行なった。Cu 対陰極を用い、Ni で $K\beta$ 線を濾過した $K\alpha$ 線を 1.5 hr 照射し、円壩型カメラでフィルムに撮影した。電圧 50 kV、電流 20 mA を用いた。又直交ニコルを通して顕微鏡観察を行ない結晶化の程度を推定した。

4. 表面積の測定

珪藻土の焼成に伴う表面積の変化を知るため CO_2 の吸着量から B.E.T. 式によつて算出した。

5. 触媒能の試験

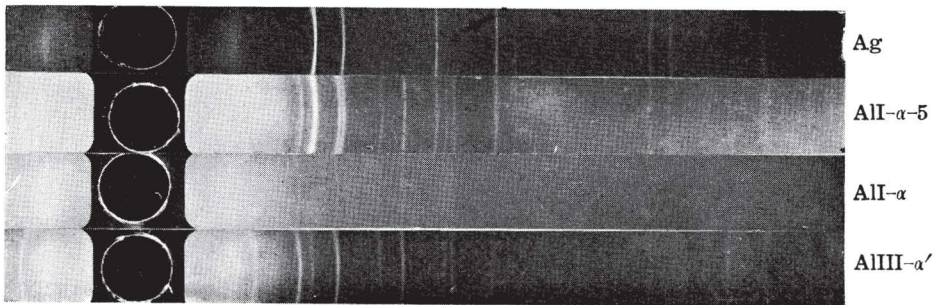
還元を行なった触媒 0.5 g を内径 12 mm で中心部に外径 4 mm の硝子管（熱電対挿入用）を通した硝子製反応管に充填し、沸騰状態のエチレングリコール-トリエチレングリコール浴で加熱し、固定床、流通法で反応を行ないその性能を試験した。各種触媒の比較のため反応条件を次の如く一定とした。すなわち加熱用沸騰液温度 255°C、原料空気-エチレン混合ガス流量 3 l/hr、エチレン濃度 4.5% とした。装置及び分析法は既報¹⁾の通りである。なお、純銀触媒の場合と同様に、何れの担体を用いて製した触媒も活性が定常となるまでに 30 時間前後の時間を必要としたので、定常となつた時の活性を比較することとした。

III. 実験結果

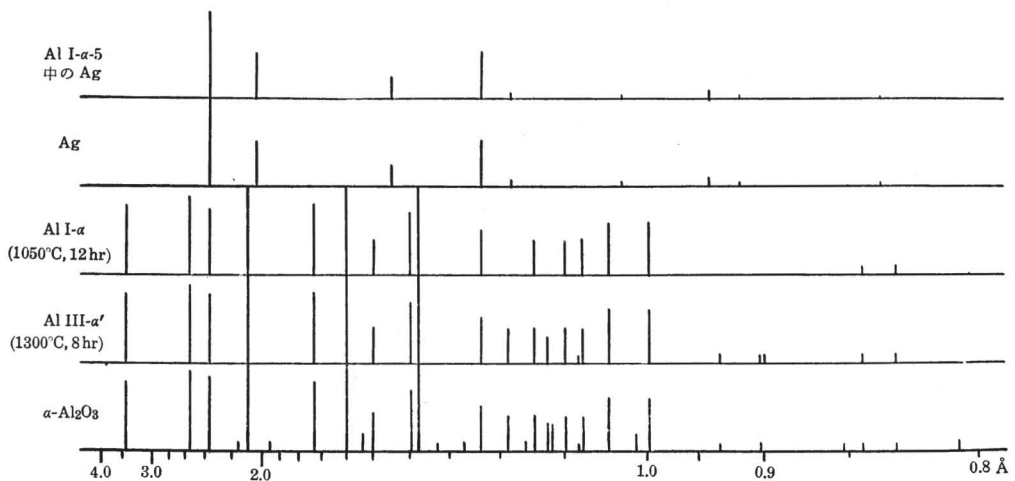
1. アルミナ

第1法によるアルミナを350°Cで3hr焼成したものはX線廻折によるとほとんど無定型に近く、僅かに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在が認められた。このアルミナを担体とした触媒について前記の条件で反応を行なうと第1表の如く、活性、選択性共に劣り満足すべきものでなかつた(第1表 AII- γ)。

次に1050°Cで12hrの焼成を行なうと第1図に見る如く α -アルミナへの転移が著しいが、これを用いて調製した触媒は第1表に示すように酸化エチレンをほとんど生成することなく、反応したエチレンのすべてが炭酸ガスと水に変化し、燃焼反応に対する活性が著しく高かつた。銀の重量百分率を変えてもこの傾向には変化がなかつた(第1表 AII- α -1~AII- α -6)。X線図からアルミナと銀とは単に混合物として存在することが確認された。



第1図 a アルミナ及びアルミナ担持銀触媒の X 線廻折写真



第1図 b アルミナ及びアルミナ担持銀触媒の X 線廻折データ

第2法によつて製したアルミナを 1050°C で 12 hr 焼成を行なつたもの (Al II-a) も Al I-a と同様に燃焼反応に対してのみ高い活性を示した (第1表 Al II-a)。又第3法によるアルミナについて

Al III-r : 300°C で 5 hr 焼成

Al III-a : 1050°C で 18 hr 焼成

Al III-a' : 1300°C で 8 hr 焼成

の三種の担体を作り、これを用いて調製した触媒も前の二つの場合と同様の傾向を示した (第1表)。

第1表 アルミナ担持銀触媒の性能

触媒番号	Agの重量百分率 (%)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
Al I-r	3.40	1.46	6.84	8.30	17.6
Al I-a-1	0.42	0.93	6.35	7.28	12.8
-2	1.25	0.37	43.00	43.37	0.9
-3	3.16	1.29	71.80	73.09	1.8
-4	8.94	0.81	74.60	75.41	1.1
-5	22.60	1.56	72.80	74.36	1.4
-6	61.90	0.19	74.00	74.19	0.3
Al II-a	22.60	0.00	73.00	73.00	0.0
Al III-r	22.60	0.00	45.90	45.90	0.0
Al III-a	22.60	0.00	72.05	72.05	0.0
Al III-a'	22.60	0.33	74.15	74.48	0.4

2. シリカ-アルミナ

前記の方法で調製したシリカ-アルミナ (SA) を 500°C (SA 1) 及び 1,200°C (SA 2) で焼成して得た二種類の担体を用いて製した触媒はアルミナの場合と同様に焼成温度の高い方が活性が高いが酸化エチレンは生成せず、エチレンの燃焼だけが起こつた (第2表)。

3. カーボランダム

カーボランダムは硬度が高いため粉砕混合法は行なわずに、湿式法でその表面に酸化銀を

第2表 シリカ-アルミナ担持銀触媒の性能

触媒番号	Agの重量百分率 (%)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
SA 1	22.6	0.00	23.63	23.63	0.0
SA 2	22.6	0.00	46.40	46.40	0.0

第3表 カーボランダム担持銀触媒の性能

触媒番号	酸化エチレン への転換率 (%)	炭酸ガスへの 転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
Carb-1	15.28	10.18	25.46	60.0
Carb-2	31.20	20.90	52.10	60.0

附着させて還元した。Carb-1は担体1に対し重量で酸化銀0.1257の割合で混合し、銀として0.174gを含む触媒を使用した。Carb-2は担体1に対し酸化銀0.3580の割合で混合し、銀として0.500gを含む触媒を使用した。その結果は第3表の如くであつて、カーボランダムは選択性に影響を与えないが単なる増容剤にすぎず、銀単独の場合よりもむしろ活性は低い傾向を示した。

4. マグネシア

前記の方法で製造したマグネシアを用い22.6%の銀を含む触媒を調製し、その0.5gを用いて反応を行なつた結果定常化後に酸化エチレンへの転換率1.30%、CO₂へのそれは68.0%であつてエチレンの酸化に対してアルミナとほぼ同様の性質を示した。

5. 炭酸バリウム

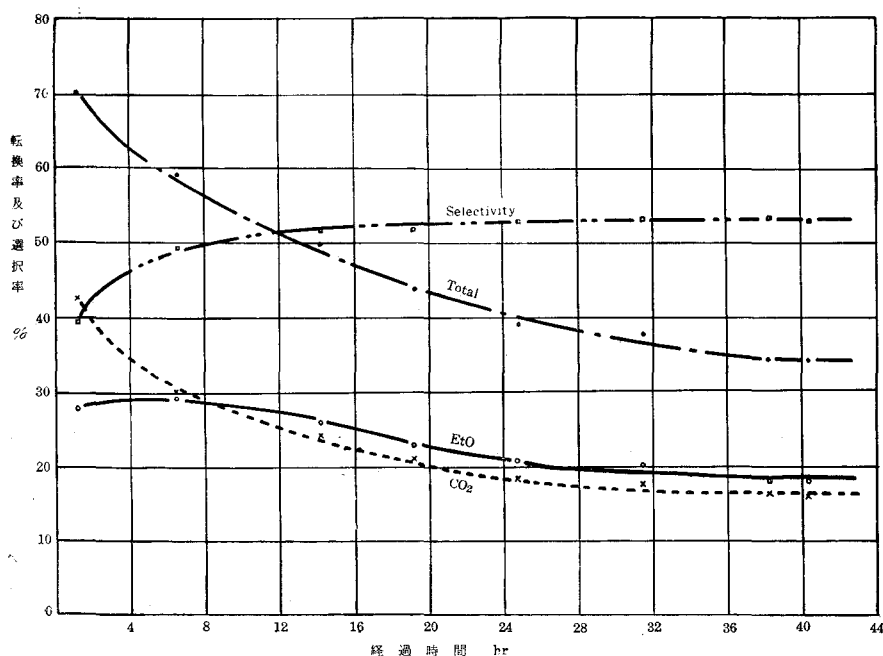
銀22.6%を含む炭酸バリウム担持触媒0.5gは48時間の定常化後に酸化エチレンへの転換率24.98%、CO₂へのそれは21.18%、全転換率46.16%、選択率54.1%にして、比較的良好的な性能を示した。

6. 炭酸カルシウム

前記の方法で製造した炭酸カルシウムを種々の温度で焼成を行ない、各々について銀含量の等しい触媒を作つて比較すると、選択率は大差ないが高温処理のもの程、全転換率が增大する(第4表)。又300°C焼成の担体に対し銀の含量を変化させると銀量の多い程、選択性が多少増加する傾向を示したが著しい差異は認められなかつた。なお反応経過時間による活性の変化状況を示す一例としてCaCO₃-3の場合を図示したのが第2図である。

第4表 炭酸カルシウム担持銀触媒の性能

触媒番号	担体焼成条件	Agの重量 百分率 (%)	酸化エチレン への転換率 (%)	炭酸ガス への転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
CaCO ₃ -1	110°C, 3 hr	22.6	6.10	5.06	11.16	54.7
-2	300°C, 10 hr	5.0	15.05	17.85	32.90	45.8
-3	"	10.0	17.93	16.34	34.27	52.4
-4	"	22.6	20.65	18.40	39.05	52.9
-5	"	50.0	19.25	14.27	33.52	57.5
-6	950°C, 15 hr	22.6	30.20	26.65	56.85	53.1



第 2 図 CaCO₃ 担持銀触媒の活性の定常化の経過

7. 珪藻土

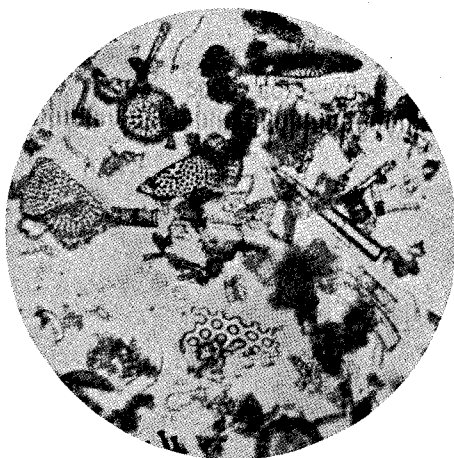
北海道産珪藻土の 150 メッシュ以下の粉末を 10% HCl と共に約 10 時間煮沸し、濾過、水洗後 110°C で乾燥し、種々の温度で焼成を行なつて担体とした。試料の顕微鏡写真を第 3 図に示した。HCl 処理後乾燥した試料の化学分析値は

灼熱減量	5.01%	Fe ₂ O ₃	1.21
SiO ₂	91.23	CaO	0.72
Al ₂ O ₃	2.25	MgO	0.23
合計	100.65%		

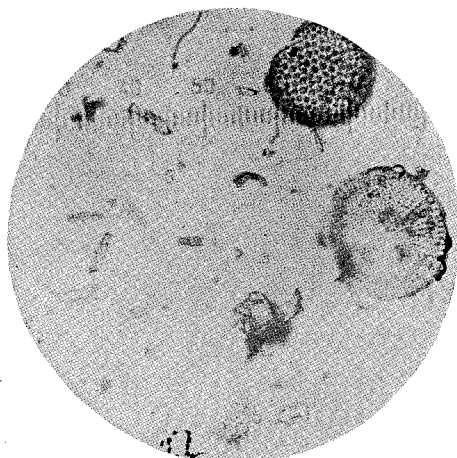
であり、灼熱減量を除いたものを基準にとればその 95.39% が SiO₂ である。X 線廻折を行なうと第 4 図に示すように石英に相当する微弱な線が認められ、又直交ニコルを通して観察すると微かではあるが結晶化していることが確認できた。これを 750°C 及び 1050°C で加熱処理を行なうと表面積は減少するが結晶化の進行及び結晶型の変化は認められない。1200°C に加熱すると始めて著しい結晶化が起り、図示した如く α-グリストバライトであることが確認され、僅かの不純物による線が混在している。1400°C で焼成すると極めて強い α-グリストバライトの廻折線が現われた。又 1200°C 焼成の珪藻土に銀付けした触媒の X 線図から、担体と銀とは混合物をなしていることがわかつた。加熱処理による表面積の変化は第 5 表中に示した通りで



未焼成 ×300



1050°C, 8 hr 焼成 ×300

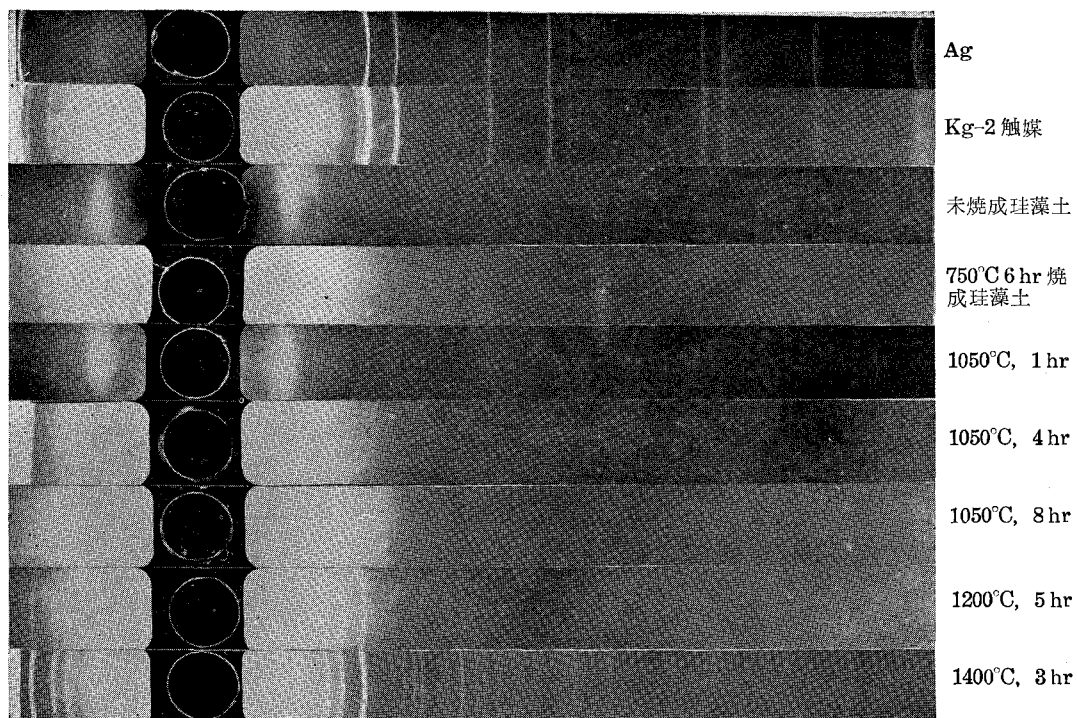


1200°C, 5 hr 焼成 ×300

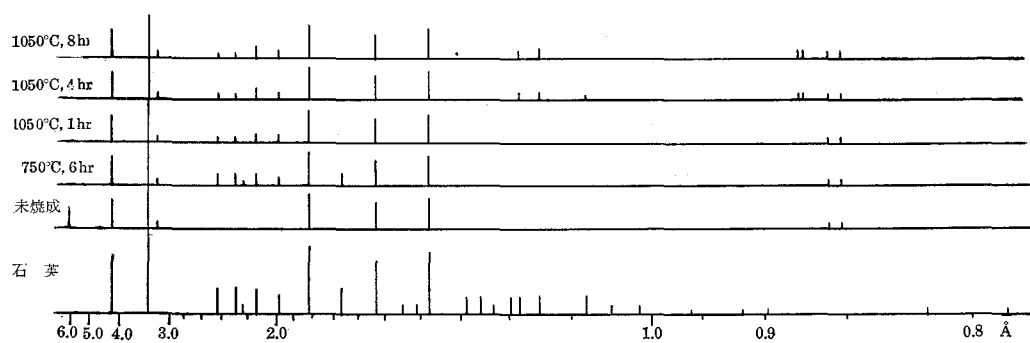


Kg-2 触媒 ×300

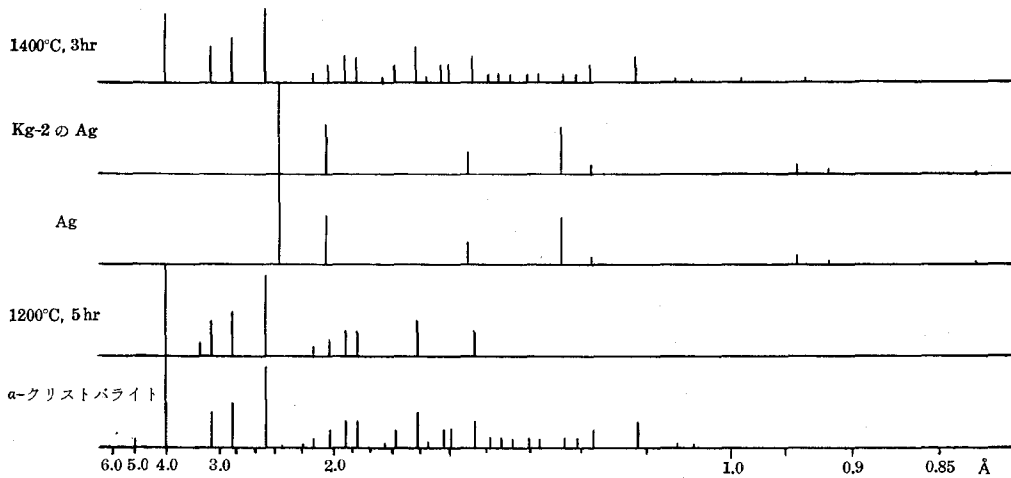
第3図 珪藻土の顕微鏡写真



第 4 図 a 珪藻土及び珪藻土担持銀触媒の X 線廻折写真



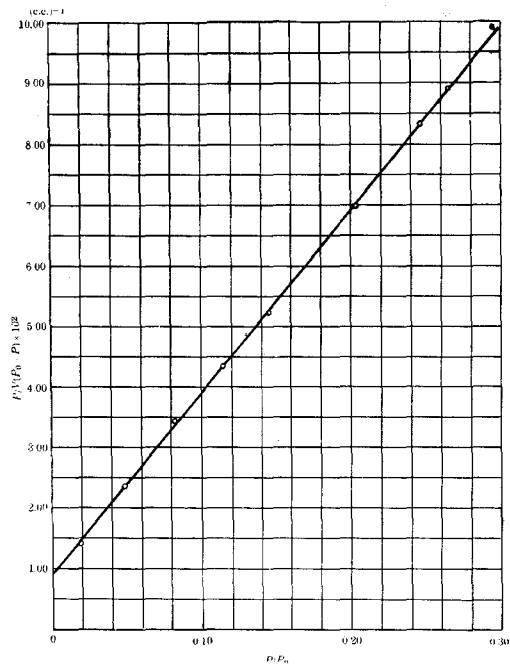
第 4 図 b 珪藻土の X 線廻折データ

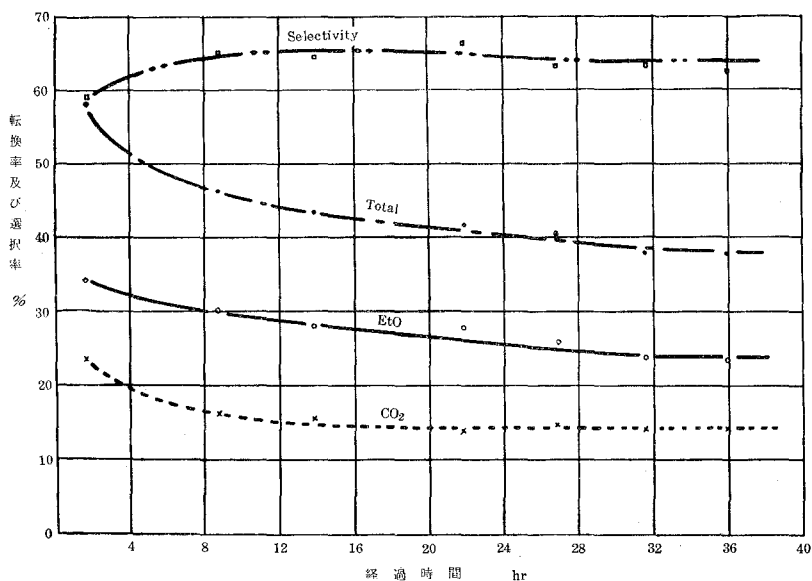


第4図 b' 珪藻土及び珪藻土担持銀触媒の X 線廻折データ

ある。これは -78°C における CO_2 の吸着量から相対圧0.3付近までの測定値にB.E.T.式を適用して算出したものであつて第5図に示すように $P/P_0=0.3$ 付近までB.E.T.式がよく適合する。珪藻土-銀系触媒の反応経過時間による活性の変化は炭酸カルシウムその他を担体とした触媒同様30数時間ではほぼ不変となる。1200°Cで5hr焼成し、銀22.6%を含む触媒の定常化実験を第6図に示した。

珪藻土を110°, 750°, 1050°, 1200°及び1400°Cの各温度で焼成し、各々に22.6%の銀をつけ、活性定常化後の性能を比較した結果を第5表に示した。未焼成及び750°C焼成珪藻土は活性及び選択率共に低いが、これを1050~1200°Cに加熱を行なつて担体とすれば十分の活性を示すに至り、選択性も亦満足すべきものとなる。1050°C焼成珪藻土が未だ原珪藻土と同様ほとんど無定型で僅かに石英の結晶の存在を示すにすぎないが1200°Cの焼成によつて α -クリストバライトに変化することは前記した如くであるが、結晶化及び結晶の転移によつて触媒の性質には著しい変化が生じなかつた。

第5図 珪藻土(未焼成)による CO_2 の吸着(-78°C)



第6図 珪藻土担持銀触媒の活性の定常化の経過

第5表 珪藻土担持銀触媒の性能

触媒番号	担体焼成条件	結晶型	表面積 (m ² /g)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
Kg-0	110°C 乾燥	殆んど無定型で石英を含む	14.72	9.40	14.97	24.37	38.6
-5	750°C, 6 hr	同上	7.49	10.34	17.75	28.09	36.8
-1	1050°C, 2 hr	同上	1.07	19.52	10.50	30.02	65.0
-6	1050°C, 8 hr	同上	0.93	21.67	17.10	38.77	56.0
-2	1200°C, 5 hr	α-クリストパライ	0.60	23.41	14.20	37.61	62.2
-4	1400°C, 3 hr	同上		20.72	17.19	37.91	54.6

IV. 考 察

現在までにエチレンの直接酸化用銀触媒の担体として報告され、又は特許となつている物質中アルミナ、マグネシア、カーボランダム及び炭酸カルシウムについての著者等の実験結果は、炭酸カルシウムのみが比較的良好な性能を示し、カーボランダムは副反応を促進しないという要求のみ満足するが担体としては不適當であり、アルミナ及びマグネシアは燃焼反応のみを生じ酸化エチレンは生成しない。アルミナ熔融物については試みることができなかつたが、かかる高温度焼成物になればあるいは燃焼反応に対する接触作用を失い、銀だけの触媒作用を呈するかも知れられるが、他方では表面積が低下する結果カーボランダムと類似してくるのではないかと考えられる。炭酸バリウムはほぼ満足すべき性能を示した。炭酸カルシウム及び

炭酸バリウムは助触媒的な効果はないが安定な担体と見ることができよう。最後に記述した珪藻土は試みた担体中で最も優れた性質を示した。珪藻土は 1050° ないし 1200°C に加熱処理を行なつて始めて十分な活性と優れた選択性をもつ触媒を作ることができる。1050 から 1200°C に至る間に無定型シリカ及び石英から α -クリストバライトへの転移が生ずるけれども、結晶型の相異による影響は認められなかつた。これは焼成に伴う表面積の減少が一つのあらわれであるように焼成によつて細孔直径が小さくなるか、又はその個数が減少し、酸化銀の還元によつて生成する金属銀が細孔を閉塞する結果、細孔内部へのガスの拡散が困難となり、反応ガスの好ましからざる細孔内部の停滞によつて起る、酸化エチレンの逐次的二次酸化が行なわれ難くなり選択性が向上するが、ある程度以上焼成を進めると却つて表面積の縮小によつて活性が漸減するに至るものと考えられる。

なお本実験では担体と銀との相互作用のある場合を考慮し、十分にその影響を現出させるため粉末状の触媒を用いたが、この形態は実用上流動層反応の場合はよいが固定触媒として用いる時は成型しなければならない。成型触媒とした時の影響は当然出てくるので、これについては後に報告する。

V. 総 括

直接酸化法による酸化エチレン製造用銀触媒の担体として、炭酸カルシウム、炭酸バリウム及び珪藻土が有効であること、特に珪藻土が簡単な処理によつて使用できる状態となし得てかつ優秀であることを見出した。すなわち原珪藻土を 10% HCl と共に煮沸して可溶性成分を除いた後、1050~1200°C の焼成により活性及び選択性の良好な触媒の担体となし得ることを明らかとした。又焼成珪藻土の結晶構造及び珪藻土担持銀触媒における銀の存在状況を X 線廻折によつて確認し、珪藻土自体の結晶型が活性と選択性に及ぼす影響は少なく、むしろ焼成による表面積の適度の縮小が好ましい効果を及ぼすものとしてその理由を考察した。

稿を終るに当り終始御懇切な御指導を賜つた北海道大学工学部岡本剛博士に感謝の意を表す。又 X 線写真撮影に当つて金属工学研究室西田、田中両教官及び中川氏に多大の御協力をいただいた。なお研究費の一部は北海道科学研究補助金によつたことを附記する。

(日本化学会第 10 年会講演)

(昭和 32 年 4 月 30 日受理)