媒を 20 mm 径のテレックス製反応管に充填した。充填触媒の重量 57.5 g, 容積 20 ml, 触媒層長 71 mm である。反応条件はエチレン濃度 3.5~4.0% (容積), 空間速度 1000 hr⁻¹ で常圧で行なった。155 日間連続して反応を行なったが, 開始後約 30 日日, および約 40 日目に各 4 日および 10 日間反応を中止した。

7・2 実験結果および考察

本実験に用いた触媒は熱処理はおこなわないで, そのまま反応に供した。反応生成ガスは 1 日 1 回試料を採って分析を行なった。155 日間の性能を示すと図 11 のとおりである。ただし性能は 5 日毎に記入したものである。はじめの 10 日間は同一電気炉中に他の 2 本のガラス製反応管を入れて 3 本同時に反応させた。この時の 3 本の触媒の相互の位置に関するものと思われるが, 入口温度 215°C に対して選択率 66%, 転化率 99% の非常に高活性を示した。しかし 10 日以後 1 本の反応管だけを電気炉に入れることにより転化率は 54% まで下った。19 日以後は触媒層入口温度を 200°C にして約 70 日間反応させた。この間, 性能の変化はほとんどなく選択率 70~75%, 転化率 28~36% であった。90 日以後 155 日までの 65 日間は反応温度 205°C において選択率 66~73%, 転化率 32~47% であったが, 転化率がやや下降の傾向を示した。全期間を通じて選択率の変化は少なく平

図 11 触媒の寿命試験結果

○: 選択率, ●: 転化率

均 70% を示した。転化率はやや下降傾向があるが, 反応温度が 205°C で, 他の触媒に比してかなり低いから, 反応温度を徐々に上昇させることにより, 1 年間以上は十分使用に耐えるものと考えられる。

・銀，アルミニウム混合触媒による酸化エチレン合成^{*1}

(昭和 40 年 7 月 5 日 受理)

平 佐 勝 義^{*2}

活性銀粉末を, 窒素中で吹飛して製造したアルミニウム粉末と混合し, 成形した形式の酸化エチレン合成用銀触媒を開発し, 触媒の調製条件および寿命試験について検討を行ない, 次の結果を得た。

- (1) 使用するアルミニウム粒度は -100+200 メッシュが良好な成績を示し, これより細かいものは選択率が低下する。
- (2) 活性銀含有量は 25~40 wt% の範囲が適当で, 選択率 70% 程度を示す。
- (3) 触媒成形時の圧縮比が大きいくほど, 選択率が良好であることが判明した。
- (4) 触媒性能は反応ガス中で 400~450°C 程度で熱処理を加えることにより, 選択性を向上させ得ることが判明した。
- (5) 約 5 カ月間, 昼夜連続で寿命試験を行なった結果, 5 カ月後においても選択率 65%, 転化率 30% 程度の良い性能を保持することが判明した。

1 緒 言

エチレンの気相直接酸化による酸化エチレンの合成は次の二反応からなり, 通常の酸化反応と同じく大きな発熱をとまうものである。

^{*1} 本報を「エチレンの気相空気酸化による酸化エチレン合成研究 (第 2 報)」とする。

^{*2} Katsuyoshi HIRASA 古河電気工業株式会社中央研究所：東京都品川区二葉 2 丁目。

多くの場合, この反応熱が速やかに除去されず, 触媒層内に蓄積され, いわゆる局部過熱を惹起することとなる。したがって, 炭酸ガスと水への副生反応が優先し, 反応温度の制御が困難となると同時に, 酸化エチレンの収率が激減する。この反応熱の蓄積は適切な反応条件と反応器等の選定によって, あるいは触媒の有効熱伝導率の増加によって改善される。後者はむしろ触媒の本質的改良というべきであり, 著者らはこの着想に基づいてすでに活性銀と電解銀からなる触媒が選択率, 転化率ともにすぐれた触媒であることを報告¹⁾した。

一般に触媒担体として利用されるアルミナ, 軽石, カーボラン

1) 平佐, 野口, 工化, 69, 36 (1966)。

ダム等に比して、金属ははるかに熱伝導率が大きく、金属の中では銀が最も大きく、アルミニウムはこれにつぐものである。それゆえ、活性銀を希釈分散させる不活性金属粉末として電解銀粉末の代りに、エチレンの酸化反応に対して不活性なアルミニウム粉末を用いることが考えられる。

活性銀粉末は比較的低温でも焼結を起し易く、これを造粒した銀単触媒は経時的に活性が急激に低下する傾向がある。これを防ぐために活性銀粉末をアルミニウム粉末で希釈分散することにより、活性銀同志の焼結を防ぎ、かつ適当な温度で熱処理²⁾を加えることにより、強い活性点を弱め抑制剤を使用せずに酸化エチレン生成への選択性を増大せしめ、また活性銀含有量を広範囲に変えられること等が本触媒のおもな特徴である。ただし本触媒の性能は使用するアルミニウム粉末の製法にきわめて鋭敏に影響を受け、窒素気流中でアトマイズ法によって製造したアルミニウム粉末を使用することが不可欠の条件である。空気吹飛ばしにより製造したアルミニウム粉末を使用すると、表面の酸化アルミニウムの膜が厚くなる影響のためか、初期選択率がきわめて悪く、熱処理を加えることによりさらに選択率が低下して行くことが判明している。

本報では本形式の触媒調製条件、および寿命試験について検討を行なった。

2 アルミニウム粉末粒度の影響

2.1 実験方法

(1) 原料ガス エチレン、空気ともに既報¹⁾と同様のものを使用した。

(2) 触媒の調製法 活性銀粉末の調製法は既報¹⁾と同様である。アルミニウム粉末は、99.7% 純度の金属アルミニウムをルツボ中で溶融し、温度 750~780°C の湯口より落下する際、約 7 atm の窒素ガスを吹きつけ粉末化したものを使用した。このように調製した活性銀粉末 25 重量部と、各種粒度のアルミニウム粉末 75 重量部とを混合し、これにアセトンを加え、泥状にして十分混合する。アセトンを蒸発除去した後、造粒機で 11 mmφ×1.5~2.5 mm に成形し、四つに割って実験に使用した。

(3) 実験装置 実験装置は既報¹⁾と同様である。

(4) ガス分析 既報¹⁾の分析法と同様である。

2.2 結果および考察

(a) -60+100 メッシュのアルミニウムを用いた場合 選択率および転化率におよぼす熱処理温度の影響を図 1 に示した。図 1 より明らかなように、本触媒は初期活性はかなり高いが、熱処理をほどこすことにより著しく活性が低下する。熱処理温度を高くしても余り選択性は向上せず、500°C で処理すると選択率は 70% に近くなるが、転化率は 10% 以下に低下する。これは -60+100 メッシュのアルミニウム粉末は粒度が大きすぎて、活性銀粉末の分散が不完全なためと考えられる。

(b) -100+200 メッシュのアルミニウムを用いた場合 選択率および転化率におよぼす熱処理温度の影響を図 2 に示した。本触媒は良好な成績を示している。すなわち、熱処理をほどこすことにより、選択性と活性とを同時に向上させることができる。本触媒の最高性能は選択率 65%、転化率 90% 以上であり、非常

図 1 熱処理温度と触媒性能との関係 (-60+100 メッシュアルミニウム使用)

反応条件
触媒層入口温度: 250°C, エチレン濃度: 約 4%, 空間速度: 1000 hr⁻¹
熱処理条件: 空間速度: 500 hr⁻¹, エチレン濃度: 約 4%, 時間 30 分間
○: 選択率, ●: 転化率

図 2 熱処理温度と触媒性能との関係 (-100+200 メッシュアルミニウム使用)

反応条件
触媒層入口温度: 250°C, エチレン濃度: 約 4%, 空間速度: 1000 hr⁻¹
熱処理条件: 空間速度: 500 hr⁻¹, エチレン濃度: 約 4%, 時間 30 分間
○: 選択率, ●: 転化率

な好成績である。これは使用したアルミニウム粉末の粒度が活性銀を分散させるのに適度であるためと考えられるが、熱処理により転化率が上昇する事実より見て表面の酸化被膜が助触媒的作用をして、活性を増大させるのに関係していると思われる。

(c) -200+300 メッシュのアルミニウムを用いた場合 選択率および転化率におよぼす熱処理温度の影響を図 3 に示した。本触媒は活性が高く、選択性が低い点の特徴であって、熱処理をほどこすことによっても選択率を 40% 以上に向上させることはできない。アルミニウム粉末の粒度が細かくなると、窒素中で吹飛ばしても表面の酸化被覆も増大してくると考えられ、これがため触媒の活性は増大するが、同時に生成した酸化エチレンの異性化が起こりやすくなり、選択性が低下すると思われる。

以上の結果より本形式の触媒には、-100+200 メッシュの範囲の粒度のアルミニウム粉末を用いる必要があることが判明した。

2) 日本特許, 261,115 (1960).

図3 熱処理温度と触媒性能との関係 (—200+300 ムッシュアルミニウム使用)

反応条件
触媒層入口温度: 250°C, エチレン濃度: 約 4%, 空間速度: 1000 hr⁻¹
熱処理条件 空間速度: 500 hr⁻¹, エチレン濃度: 約 4%, 時間 30 分間
○: 選択率, ●: 転化率

3 活性銀含有量の影響

3.1 実験方法

原料ガス, ガス分析法, 実験装置等は前記と同様である。触媒の調製法も大体同じであるが, 触媒中の活性銀含有量をそれぞれ 20, 25, 30, 40, 50 wt% に変化させて調製した。また触媒の成形に際して, 圧縮比=7.0/3.5=2.0 (触媒粉末を深さ 7 mm に充填し, 高さ 3.5 mm となるように圧縮する) となるように造粒し, 各粒を 4 分割して使用した。

3.2 結果および考察

活性銀含有量の異なる各触媒を比較するに際して, それぞれ最適熱処理温度で熱処理を加え, 最適反応条件 (反応温度, 空間速度, 原料ガス中エチレン含量等) 下に得た成績をもって比較するのが最善であるが, 最適反応条件下における最高成績は選択率, 転化率, 共に考慮に入れて判定する必要がある。一般に転化率が低い場合には選択率が高く, 転化率が高くなると選択率が低下するのが普通で, 触媒の良否の判定は困難である。本報告においては, 本形式の触媒の最適熱処理温度は 400°C 近傍にあり, また熱処理

図4 銀含有量と触媒性能との関係
○: 選択率, ●: 転化率

の程度の違いによって, 性能の激減する触媒は選択性と耐熱性の点で問題があると考えて, 400°C 熱処理後の触媒に関して, 反応温度 250°C, 空間速度 1000 hr⁻¹ で得た結果を銀含有量に対して点綴し, 得られた曲線の状態より最適の銀含有量を判定した。これを図4に示した。図4から銀含有量と触媒性能との関係を見ると, 選択性に関して銀含有量 25~40% の範囲では余り変化せず, 選択率 70% 程度を示し, 銀含有量 50% で減少する。転化率に関しては銀含有量が 30% まで増加するにしたがって, かえって減少する。これはアルミニウム粉末に比して銀粉末の割合が大となるため耐熱性が悪くなり焼結しやすくなると考えると理解できる。しかし銀含有量が 40% になると再び転化率が增大するが, これは説明しがたい。以上の結果から銀含有量は 25~40% が好ましいことが判明した。しかし工業用触媒として考えると銀が非常に高価なるゆえ, 銀含有量が少なくなることが経済的に望ましく, 銀含有量は 25 wt% が有利である。

4 触媒成形時の圧縮比^{*3}の影響

4.1 実験方法

原料ガス, ガス分析法, 実験装置等は前記と同じである。触媒の調製法も大体同じであるが, 触媒中の活性銀含有量を 25 wt% に一定にし, 触媒成形の際の圧縮比のみを変化させ, 20 ml を充填し, 各触媒を 400~500°C の範囲の最適の熱処理を加えて後触媒性能を測定した。

4.2 結果および考察

図5に実験結果を示した。図において熱処理後選択率とは転化率 30% 以上での最高選択率をもって図示したもので, 熱処理後転化率とはこの最高選択率における転化率をもって図示した。図から明らかなように, 未処理の場合には選択率と圧縮比は相関がないが, 熱処理後の選択率で比較すると圧縮比が大きいほど, すなわち, 強く圧縮する程選択性は良いことが判明した。転化率に関しては, 未処理の場合圧縮比が大きいほど小である傾向があるが, それほど明白な結果は得られなかった。

図5 触媒成形時圧縮比と触媒性能との関係

反応条件
触媒層入口温度: 250°C, エチレン濃度: 約 4%, 空間速度: 1000 hr⁻¹
○: 熱処理後選択率, □: 熱処理前選択率, ●: 熱処理後転化率, ■: 熱処理前転化率

*3 圧縮比は次式によって表わされる。

$$\text{圧縮比} = \frac{\text{触媒粉末充填時の高さ}}{\text{圧縮時の高さ}}$$

5 寿命試験

5.1 実験方法

(1) 原料ガス エチレン, 空気ともに前記と同じである。

(2) 触媒 触媒の調製法は前記と同様である。活性銀含有量は 25 wt% であり, 圧縮比は 2.0 である。触媒容積は 20 ml, 触媒重量 27.4 g, 触媒層長 63 mm である。応応管へ充填後, 4% エチレン-空気混合ガス(反応ガス)で 475°C, 30 分間熱処理して使用した。

(3) 実験装置, 操作および分析方法 実験装置は前記のものと大体同様である。ガス分析方法も同様である。反応温度の調節は自動温度記録調節器を使用し, 常にこれを記録した。空気およびエチレンの流量調節にはポンプ圧を減圧弁および微小流量調節弁を使用した。反応は昼夜連続運転とし, 1 日に少なくとも 1 回は試料を採取して触媒能の変化を経時的に追跡した。触媒能の変化を認めた時, すなわち経時的に活性の増加あるいは低下の時は, 徐々に設定温度を降下し, 適当なる活性を示すように温度調節をする。また転化率がやや増加し, 同時に選択率がやや降下する傾向があらわれる場合があるが, 選択率が所望の値をわる時は原料ガス中のエチレンの送入を停止し, 空気のみを適当なる処理温度において触媒上に流す空気処理をほどこした。

5.2 結果および考察

銀-アルミニウム粉混合触媒寿命試験結果は, 設定温度, 選択率, 転化率を経過日数に対して点綴して図 6 に示す。当寿命試験開始初期, たとえば試験開始直後より数日の間, 10 日より 20 日までおよび 40 日前後において見られるように, 一定の設定温度に保つても, 次第に活性が上昇してくる現象が起きた。これは銀-アルミニウム粉混合触媒特有の活性の変化と思われる。すなわちアルミニウム粉の表面の酸化被膜が増大する結果, この酸化被膜が銀に助触媒的作用をおよぼすものと考えられる。25 日前後において, 選択率および転化率がいちじるしく低下しているが, これは分析の誤差によるものであると思われる。したがって, 27 日に活性を高めるために, 5 時間エチレンのみを空間速度 1000 hr^{-1} にて流し, エチレン処理および 27 日~28 日の約 18 時間, 選択率を高めるために反応温度において空間速度 1000 hr^{-1} で空気のみを流して空気処理をおこなったが, この結果はあまり信頼できない。

111 日~112 日, 約 18 時間 250°C において空気処理を行なった。空気処理前後における選択率および転化率は, 表 1 のとおりである。

110 日前後において転化率がやや上昇し選択率が 60% を前後するようになったために, 空気処理をほどこしたが, その結果は

図 6 触媒寿命試験結果

空間速度: 約 900 hr^{-1}

○: 選択率, ●: 転化率

表 1

	選択率(%)	転化率(%)
空気処理前	59.6	40.4
同上 後	65.8	33.4

表 1 のように選択率が 7% 上昇し転化率が 10.5% 低下したが, がいて良好なる触媒能を賦与することができたと思われる。これは触媒銀表面の強い活性点が酸素により弱い被毒を受けるためと思われる。この後 132 日~133 日にかけて約 18 時間 260°C において, および 145 日~146 日にかけて約 17 時間 260°C においてそれぞれ空気処理を行なった結果を表 2, 表 3 に示す。いずれの場合も同様の結果を得た。

表 2

	選択率(%)	転化率(%)
空気処理前	59.6	40.4
同上 後	65.8	33.4

表 3

	選択率(%)	転化率(%)
空気処理前	59.1	32.3
同上 後	64.0	31.8

約 6 カ月経過後, その後も適当なる使用条件下においては良好なる触媒能を示すものと思われたため, 当寿命試験を打切った。

触媒は使用前のものと比較し, 外観は顕著な変化はなかったが, 強度がいちじるしく増加しており, 試みに約 2 m の高さからコンクリートの上に自然落下させてみたが損壊せず, 少々の摩耗にも耐えたので当然使用中における破損, 摩耗は皆無に等しく, また取り扱い中における損傷も少ないものと思われる。