

# 銀担持膜反応器によるプロピレン酸化反応\*

星 重行\*\*・菅野 亨\*\*\*・小林 正義\*\*\*

(平成9年9月30日受理)

## Heterogeneously Catalysed Propylene Oxidation by a Modified Silver Immobilized Membrane Reactor\*

Shigeyuki HOSHI\*\*, Tohru KANNO\*\*\* and Masayoshi KOBAYASHI\*\*\*

### Abstract

A new membrane reactor in which rhenium was immobilized was developed for the partial oxidation of propylene to produce propylene oxide (PO) using a forced-flow system of reactants in the membrane pores. The short period of schedule reactant residence time allowed higher selectivity of PO (15-50%), even though the total conversion was less than 5% at 493 K. In the total oxidation path, a surprising hysteresis phenomenon was observed, depending on the increase or decrease of the propylene concentration.

### 1. 緒 言

周知のようにプロピレンオキシド(PO)は、高分子材料の原料として需要が高くその工業的重要性が大きい。現在、このPOはクロロヒドリンを経る間接酸化法により生成されているが、間接酸化法だとコストがかかり塩素処理の問題もあるので直接酸化法が理想的である。しかし、直接酸化法によりそれを生成するのは非常に困難である。その理由は、プロピレン(PP)を直接酸化するとアリル共鳴安定化により水素原子の引き抜きが容易となり、二重結合よりも隣接するメチル基上で酸化が進むためである。<sup>1)</sup>一方、エチレンオキシドの合成反応において、用いられているAg触媒へのCs、Reの添加は、高活性、高選択性を導くと報告されている。<sup>2)</sup>ReやCsを添加することによりAg表面に形成される表面酸素量が、それらを添加しない触媒に比べて数倍多いことが知られており、吸着酸素ではないこの準表面層酸素が選択率を向上させると考えられている。<sup>2)-5)</sup>PO合成反応においてもこれら助触媒の同様の効果が期待される。またPP酸化反応の場合、従来の充填層型反応器ではAg<sub>2</sub>O-NaCl-NaHSO<sub>4</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合、PO生成選択率(瞬間的選択率)が最大でも6.0(%)と非常に低い値しか得られていない。<sup>6)</sup>近年では新しい反応器及び触媒の研究が進み、例えばHarutaはPP、O<sub>2</sub>の均一系気相反応中で、プロパンを混ぜることにより、そのラジカル活性剤効果を利用しPO生成選択率30(%)以上を得た。<sup>7)</sup>またSugenは、Ag-Cs触媒膜反応器を作成しPO生成選択率18-35(%)を得た。<sup>8)</sup>本研究では、多孔性セラミック(MPG: Multi Pore

\* 1997年、日本化学会北海道支部、夏季研究発表会で発表した。

\*\* 北見工業大学工学研究科化学環境工学専攻

\*\*\* 北見工業大学工学部化学システム工学科

Glass)膜上に Ag-Re を担持させ膜反応器を作成し、PP 酸化反応を行い PO 選択率の向上を目的としている。この膜反応器を用いることにより反応ガス接触時間の飛躍的縮小、触媒表面吸着成分の濃度分布制御、担体細孔中の触媒分布制御、蓄熱の除去が可能になると思われる。

## 2. 実験方法

### 2-1. 膜触媒調整法

膜触媒調整は、MPG 膜の内側にピリジン50(ml) を溶媒とした無水酢酸3.0(g)溶液 を含浸し、その外側にピリジン50(ml) を溶媒とした酢酸銀3.0(g)溶液 を含浸し、室温で12(hr) 放置した。この操作により細孔内及び膜の表面で反応が起こり、明黄色の銀ケテニド ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> が生成された。その後空气中で24時間自然乾燥、更に窒素気流中36(hr), 280(°C)で乾燥させ Ag 膜触媒を得た。次にこの Ag 担持膜を過レニウム酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) 水溶液0.05(g/ml)に含浸し、12(hr)放置した。その後 Ag 膜の時と同様の手順で乾燥させ、Ag-Re 複合膜触媒を得た。この時の担持触媒量は0.1605(g-Ag), 0.0178(g-Re)/1.45(gMPG)である。また細孔中に形成された触媒層を触媒として安定化させるために、Ag-Re 膜触媒を形成させた後、反応ガス(プロピレン: 空気=1: 8)気流中、280(°C)で24(hr)処理し実験に用いた。

### 2-2. MPG の物性

用いた MPG(Multi Pore Glass: 多孔性ガラス、伊勢化学工業(株)製)管は、二酸化ケイ素75-80(wt%), 酸化アルミナ4-6(wt%), 酸化ホウ素10-12(wt%), その他の成分、4-8(wt%)で形成されている。平均細孔径0.34( $\mu\text{m}$ ), 表面積3.30( $\text{m}^2/\text{g}$ ), 標準外径10(mm), 膜厚1.0(mm), 耐熱温度623(K)である。使用した MPG の触媒層有効長さは約5.0(cm)である。

### 2-3. 膜反応器

使用した膜反応器の構造は、二重管になっており内管に MPG 膜が置かれている。模式図を Fig. 1 に示した。反応器は、耐熱性のガラス管(パイレックス)で形成され、MPG 膜とパイレックスの結合にはコパール管を用いた。反応器の見かけ全長は約30(cm)である。反応混合ガスは、膜の内側から外管側へ膜細孔中を強制的に通過していく形態の強制通過型膜反応器である。

### 2-4. 実験装置及び操作法

通常の常圧流通式の反応装置を使用した。模式図を Fig. 2 に示した。反応混合ガスは、二つの経路を用意して全流速を変えなくてもガス組成を変化させられるように設計されている。反応器は、流動砂浴中に置かれており流動層の下部から空気を送り込み砂をバブリングさせることにより反応器内、膜付近の温度は、反応器長さ方向の温度分布が $\pm 0.5(^{\circ}\text{C})$ 程度と小さく、一定値を常に保つことができる。熱電対は二つ用意し、膜の内部と流動砂浴中に設置し常に両方の温度を温度調節器(CHINO, KP モデル、デジタルプログラム調節計)により測定観視した。入口、出口の反応混合ガスは、サンプリングホールから1ml 採取しガスクロマトグラフ(島津 GC-8A)TCD, FID で分析した。全流速はソーブメーターを用いて調べた。反応混合ガス組成は  $\text{N}_2$  量の調整により変化させた。全反応混合ガス流速は50-150(ml/min)であり、反応温度は453-493(K), PP 分圧 < 0.4(atm)の範囲で反応試験を行った。

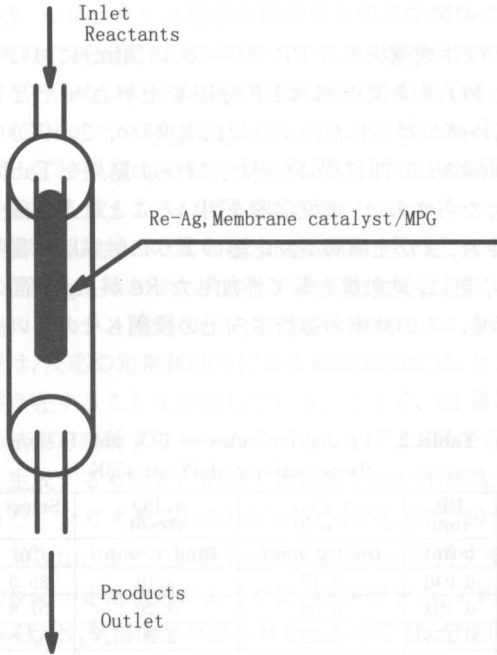


Fig. 1 Schematic drawing of the Re-Ag deposited membrane reactor

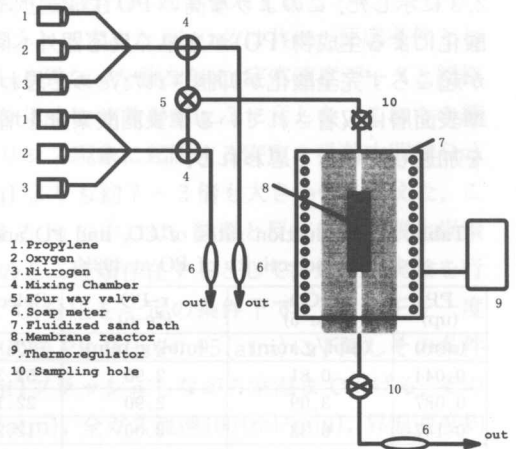


Fig. 2 Schematic drawing of experimental system

### 3. 実験結果及び考察

#### 3-1. 定常反応速度

一つの反応操作条件として PP 分圧を上昇, 下降させた場合の  $\text{CO}_2$ , PO 生成速度を調べた.  $\text{O}_2$  分圧を 0.10(atm) で一定とし PP 分圧を徐々に変化させ, その後全ガス流速が 100 (ml/min) になるように  $\text{N}_2$  分圧を変化させた. この間反応器内はもう一方の経路の  $\text{N}_2$  ガス 80 (ml/min) でフラッシュさせた. 反応温度 220 ( $^{\circ}\text{C}$ ) で反応ガスを導入して約 20 (min) 後, 定常状態に入ったのを確認してから反応器出口生成ガスを分析した. 反応速度は (1) 式より求めた.

$$r_{\text{CO}_2} (\text{mol/g} \cdot \text{min}) = \frac{\Delta X}{\Delta (w/F)} \quad (1)$$

X: 転化率(-), w: 担持触媒量 (g), F: 導入 PP ガス流量 (mol/min)

こうして求めた  $\text{CO}_2$  生成速度 ( $r\text{-CO}_2$ ) を Table. 1 に示した. PP 分圧を上昇又は下降させた場合両者全く異なる挙動を示すヒステリシス現象が出現した. 即ち PP 分圧を上昇させた場合  $r\text{-CO}_2$  は単調増加型の形態を示し, 一方 PP 分圧を下降させた場合には, 低い PP 分圧 (約 PP=0.04 (atm) 近傍) で最大値を与える山型の形態を示した. それに対し, PO 生成速度 ( $r\text{-PO}$ ) にはその現象が出現しなかった. これらの結果は,  $\text{CO}_2$ , PO がそれぞれ異なった反応経路により生成されていることを示唆している.

3-2. PO 生成選択率

上述のPPを上昇又は下降させる反応条件で、PO生成選択率はPP分圧<0.15(atm)において両者著しく異なる結果を与えた(table. 1)。最大PO生成選択率はPP分圧を上昇させたとき52.3(%)を与え、充填層型反応器に比べ極めて高い値が得られた。また反応温度180, 200(°C)で上述と同様の実験を行ったところ、最大PO生成選択率85.5, 73.7(%)を得た。これらの結果をTable. 2, 3に示した。このような高いPO生成選択率をもたらすのは、膜反応器を用いることにより部分酸化による生成物(PO)が素早く反応器外へ除去され、また充填層型反応器のように触媒層に蓄熱が起こらず完全酸化が抑制されたためと思われる。更に、助触媒として添加したReがAg表面の準表面層に収着されている準表面酸素量を増加させ、その酸素の選択率向上の役割もその高い値を加速していると思われる。

Table. 1 Production rates of CO<sub>2</sub> and PO and the selectivity of PO at 493K

PP (up)	r-CO <sub>2</sub> (*e-5)	r-PO (*e-6)	Select.
(atm)	(mol/g. min)	(mol/g. min)	(%)
0.044	0.81	2.90	52.3
0.087	3.09	2.90	22.1
0.147	6.33	3.00	12.2
0.202	6.12	3.20	13.8
0.278	6.12	3.50	13.6
0.317	6.12	3.50	13.6
PP (down)	r-CO <sub>2</sub> (*e-5)	r-PO (*e-6)	Select.
(atm)	(mol/g. min)	(mol/g. min)	(%)
0.046	18.31	3.00	12.1
0.094	10.22	3.00	11.0
0.150	10.22	3.20	10.5
0.214	8.45	3.10	8.8
0.273	6.91	3.30	8.6
0.335	6.33	3.50	5.2

Table. 2 Production rates of CO<sub>2</sub> and PO and the selectivity of PO at 453K

PP (up)	r-CO <sub>2</sub> (*e-5)	r-PO (*e-6)	Select.
(atm)	(mol/g. min)	(mol/g. min)	(%)
0.046	0.15	3.10	85.5
0.103	0.69	3.20	57.8
0.155	0.69	3.20	57.8
0.214	1.08	3.30	47.8
0.273	1.08	3.30	47.8
0.348	1.08	3.40	48.0
PP (down)	r-CO <sub>2</sub> (*e-5)	r-PO (*e-6)	Select.
(atm)	(mol/g. min)	(mol/g. min)	(%)
0.025	1.50	3.20	38.8
0.075	1.29	3.30	42.9
0.150	1.08	3.30	47.4
0.235	1.08	3.40	48.0
0.273	1.08	3.50	48.6
0.323	0.84	3.40	58.4

Table. 3 Production rates of CO<sub>2</sub> and PO and the selectivity of PO at 473K

PP (up)	r-CO <sub>2</sub> (*e-5)	r-PO (*e-6)	Select.
(atm)	(mol/g. min)	(mol/g. min)	(%)
0.040	0.31	3.00	73.7
0.099	1.22	3.10	42.9
0.171	1.84	3.20	34.8
0.202	2.16	3.30	31.1
0.278	2.12	3.40	31.6
0.355	2.05	3.60	35.0
PP (down)	r-CO <sub>2</sub> (*e-5)	r-PO (*e-6)	Select.
(atm)	(mol/g. min)	(mol/g. min)	(%)
0.044	3.42	3.10	21.3
0.103	2.61	3.30	27.1
0.155	2.22	3.30	30.8
0.220	2.21	3.50	31.8
0.305	2.22	3.70	32.9
0.389	2.43	3.50	30.3

### 3-3. ヒステリシス現象に起因する吸着中間体の挙動

CO<sub>2</sub>生成速度に関してヒステリシス現象をもたらす原因は何かを考察するために以下のような実験を行った。反応が定常状態(反応ガス導入後、約20(min))に入った後、反応器内をN<sub>2</sub>で、約10(min)、フラッシュし、O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>流またはH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>流を導入する。この時O<sub>2</sub>分圧、H<sub>2</sub>分圧共に0.10(atm)で一定とし、それぞれ全ガス流速は100(ml/min)とした。O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>流を導入した時明らかな量のCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oが生成した。この量をq<sub>1</sub>(mol/g-Ag-Re)とする。一方、H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>流を導入するとプロパン(PN)が生成した。この量をq<sub>2</sub>(mol/g-Ag-Re)とする。こうして求めたq<sub>1</sub>、q<sub>2</sub>は共に、反応条件としてPPを上昇させた場合と下降させた場合とでは著しく異なった値を与え、定常速度データと同様ヒステリシス現象を示すことが分かった。この結果をTable. 4及びFig. 3に示した。これらの結果は、反応の定常状態下にある触媒表面には、ヒステリシス現象に起因する安定な吸着中間体(In)が存在することを示唆している。ここで、q<sub>2</sub>量は、q<sub>1</sub>よりも約7-3倍も大きい値を与えた。この結果を理解する一つの考え方として、PNを生成するInの中には、酸素と反応して二酸化炭素を生成するものと、酸素とは反応しない不活性なものと二種類存在するとして、以下の実験を行った。全ガス流速100(ml/min)、反応温度220(°C)、O<sub>2</sub>分圧を一定の条件下で、PP分圧を一度0.30(atm)まで上昇後そのまま20(min)保持する。その後PP分圧を0.05(atm)に下降しその条件で反応が定常状態に入った後、触媒層をN<sub>2</sub>で約2(hr)フラッシュしながら室温まで下げる。その後H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>気流中で昇温させた。この時H<sub>2</sub>分圧0.10(atm)、全ガス流速100(ml/min)、昇温速度約2.7(K/min)であった。この水素気流中における昇温反応中に生成したプロパンの脱離スペクトルをFig. 4に示した。明らかに60(°C)付近で鋭いピークを持つ吸着種と、90(°C)付近で非常になだらかなピークを持つ吸着種の二種類が観測された。ここで、なだらかなピークを持つ吸着中間体量を低活性中間体(q-L)とし、これを、q<sub>2</sub>から差し引いた量を高活性中間体(q-H=q<sub>3</sub>)とする。q<sub>1</sub>、q<sub>3</sub>を比較すると、生成PNのq<sub>3</sub>量は、生成CO<sub>2</sub>量q<sub>1</sub>の約1/3であることからq<sub>1</sub>とq<sub>3</sub>は、同じ高活性中間体が反応して生成されたと思われる(Table. 4)。これらの結果からr-CO<sub>2</sub>のヒステリシスはPPを上昇又は下降させる条件によって、高活性中間体量が変化することにより引き起こされると思われる。即ち、PPを上昇させたときには、q-Lが次第に上昇するが、この時には表面被服率が小さく空の吸着座で進行している完全酸化反応は、見かけ上PP及びO<sub>2</sub>それぞれ個有の吸着座への吸着種同志の反応で進行する。ところがPPの高い領域ではq-Lが大きく反応に有効な活性座が少なく、見かけ上PPとO<sub>2</sub>の競争吸着により反応が進行する。こうしてr-CO<sub>2</sub>にヒステリシス現象が現れると理解できる。しかし、その証拠を明らかにする必要がある。

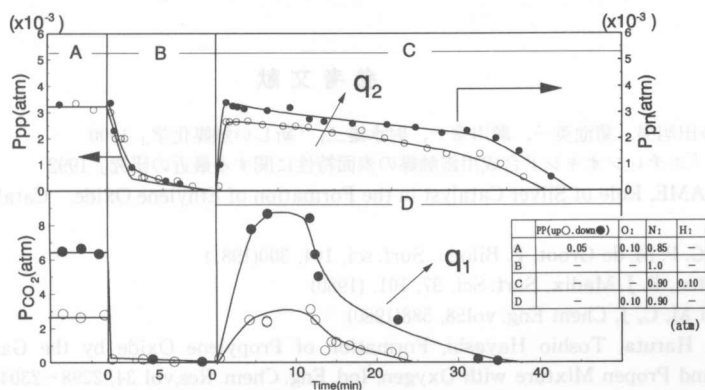


Fig. 3 Evaluation of the amount of intermediates by the transient response method

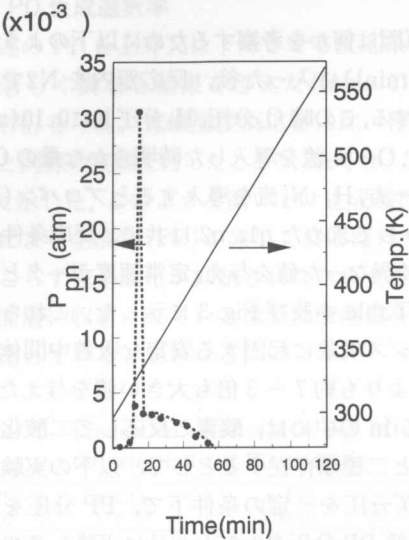


Fig.4 Temperature programmed reaction spectrum of the adsorbed intermediates in the H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> stream

Table. 4 The amounts of adsorbed intermediates

PP (up)	q <sup>1</sup> (*e-4)	PP (up)	q <sup>2</sup> (*e-3)	q <sup>3</sup> (*e-4)
(atm)	(mol/g)	(mol/g)	(mol/g)	(mol/g)
0.04	1.70	0.03	1.28	0.14
0.09	1.80	0.11	1.62	0.60
0.13	2.10	0.20	1.72	0.70
0.21	2.10	0.29	1.92	0.75
0.27	2.20	—	—	—
PP (down)	q <sup>1</sup> (*e-4)	PP (down)	q <sup>2</sup> (*e-3)	q <sup>3</sup> (*e-4)
(atm)	(mol/g)	(mol/g)	(mol/g)	(mol/g)
0.50	7.10	0.03	1.94	2.40
0.10	4.20	0.09	1.84	1.40
0.14	2.70	0.16	1.73	1.10
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

4. 結 言

膜反応器が、複合反応系選択率向上に有効かどうかの検討を、最も困難とされている PP から PO を生成する反応を用いて行い次の結果を得た。

- (1) 新規に調整した Re-Ag 触媒膜反応器によりプロピレン酸化反応の PO 生成選択率を最大50%まで向上させることが出来た。
- (2) 触媒表面には、H<sub>2</sub> との反応で PN 生成活性の異なる二種の吸着種が存在する。その吸着種は、高活性中間体(q-H)と低活性中間体(q-L)である。q-H は、q-L の1/8-1/15程度である。
- (3) CO<sub>2</sub> 生成定常速度のヒステリシス現象は、高活性中間体の単独吸着反応機構から吸着酸素との競争吸着反応機構への移行であろうと推定した。

参 考 文 献

1) 服部英, 多田旭男, 菊池英一, 瀬川幸一, 射水雄三, 「新しい触媒化学」1990  
2) 葛蒲明巳, 「エチレンオキド合成用銀触媒の表面特性に関する最近の研究」1992  
3) AkimiAYAME, Role of Silver Catalyst in the Formation of Ethylene Oxide. Catalysis Society of Japan (1996)  
4) C. backx, C. P. M. de Groot, P. Biloen, Surf. sci, 104, 300(1981)  
5) M, A. Barten, R. J. Madix, Surf. Sci, 97, 101, (1980)  
6) Kobayashi M, C, J, Chem Eng. vol58, 588(1980)  
7) Masatake Haruta, Toshio Hayashi, Formation of Propylene Oxide by the Gas-Phase Reaction of Propane and Propen Mixture with Oxygen, Ind. Eng. Chem. Res, vol 34, 2298-2304(1995)  
8) Sugan, T. 「銀担持膜反応器によるプロピレン酸化反応」修士論文, 1996.

## Abstract 訳文

プロピレンからプロピレンオキシド(PO)を生成する部分酸化のためにレニウムを固定化した新規膜反応器が、膜細孔中での反応物の強制通過システムを用いて開発された。設計した反応器において反応物の触媒層滞留時間の短縮により、全転化率は5(%)以下ではあるが、493Kにおいて、より高いPO 選択率、15-50(%)を得た。完全酸化反応経路において、プロピレン濃度の上昇又は下降によって、ヒステリシス現象が見出された。