ブテンの酸化脱水素反応における触媒活性*

西川瑛一郎**, 植木 徹**, 渋谷 敬一**, 森田 義郎**

Catalyst Activity for Oxidative Dehydrogenation Reaction of Butene*

by Eiichiro Nishikawa**, Toru Ueki**, Keiichi Shibuya** and Yoshiro Morita**

Summary : Changes in catalyst activity with time for oxidative dehydrogenation of butene were studied in a flow system at the atmospheric pressure. All the data were obtained by using the feed of constant partial pressure of butene.

It was observed that there was no activity change at high partial pressures of oxygen, but at low partial pressures of oxygen the activity declined with time in early stages. The initial activity, however, seemed to be independent of partial pressures of oxygen.

The catalyst activity was completely regenerated with air. The amount of coke formation on the catalyst after each reaction with various feed compositions was measured, but it was difficult to relate the coke formation with the decline in activity.

From the measurement of the reduction state of catalysts in the reaction conditions and from the experiment of inhibitive action of products, it was assumed that the decline in activity at high temperatures was mainly due to reduction of catalysts in the reaction conditions, while at low temperatures inhibitive action of products causes initial activity changes.

1 緒 言

著者らは既報¹⁾において U-Sb 触媒によるブテンの酸化脱水素反応をとり上げ、その中で酸素分圧が高い場合には反応の経時変化は認められないが、酸素分圧が低い場合には反応初期において経時変化が認められることを報告した。

そこで本報告においてはこの初期における経時変化について詳しく検討を行ないその原因を明らかにしようと試みた。

2 実験方法

反応装置、原料ブテンの調製法および生成物分析法は既報¹⁾と同様である。U-Sb 触媒は既報¹⁾に示したような沈着法で調製し、900°C 12時間焼成したもので、U/Sb=1/2 (原子比) のものを使用した。Bi-Mo 触媒は共沈法²⁾にて調製し、500°C 4時間焼成したもので Bi/Mo=1.2 (原子比) である。

反応は窒素で反応系内を置換した後に開始した。

3 実験結果および考察

3.1 U-Sb 触媒における反応の経時変化

U-Sb 触媒を用いて反応温度 400°C、時間因子 W/F (g-cat/mol/min) 4870、ブテン分圧 0.1 atm 一定の条件において酸素分圧を変化させた場合の経時変化を Fig. 1 に示した。高酸素分圧においては反応の経時変化はみられないが、低酸素分圧においては反応初期において著しい活性低下が観測された。しかし初期活性は酸素分圧によらずほぼ一定値を与えることが見いだされた。

Fig. 2 に空気再生の影響を示した。反応温度 400°C、酸素分圧 0.45 atm の条件で 40 分反応後、反応温度に保ったまま触媒層に空気を約 100 cc/min の流速で 1 時間送った後、窒素置換し同様の条件で再び反応を行なった。Fig. 2 から空気再生

Fig. 1 Butene Conversion v.s. Duration Time of Reaction (U-Sb catalyst, Reaction temp. 400°C, $P_{C_4H_8}=0.1$ atm, $W/F=4870$ g-cat/mol/min)

Fig. 2 Regeneration of Catalyst by Air Blow (U-Sb catalyst, Reaction temp. 400°C, $P_{C_4H_8}=0.1$ atm, $P_{O_2}=0.045$ atm)

* 昭和44年7月30日受理

** 早稲田大学大学院理工学研究科 (東京都新宿区西大久保 4-170) Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University (Shinjuku-ku, Tokyo)

により触媒活性は元にもどることがわかる。このことは低酸素分圧における経時変化が反応気流中における活性点の永久変化をとまうものではなく酸素により再生される性質のものであることを示している。したがって酸化脱水素反応の経時変化の原因については次の2点が考えられよう。(1) 炭素析出に基づく活性低下。(2) 吸着した酸素(または構造酸素)の表面濃度の減少。このうち、(1)の原因は通常の脱水素反応やクラッキングにおける活性低下の主要因として知られるものである。また、(2)の原因は一般の酸化反応における触媒の酸化還元のかえしにより反応が進行するという考え方にしたがえば、低酸素分圧の場合は触媒表面の酸化状態を維持することができないため、すなわち触媒表面の還元にとまうものと解釈することができよう。また反応条件によってはこれら以外に生成物の反応阻害作用も初期経時変化の原因となるかもしれない^{脚注1)}。

3.2 反応中における炭素析出

前節にみられた反応の経時変化が炭素析出に関連するかどうかを知るために、各酸素分圧における反応後の析出炭素量を測定した。本反応においては炭素析出量が少ないために、通常のKOH吸収液を用いた重量測定による方法では誤差が大きいためガスクロマトグラフィーを用いて分析を行なった。すなわち反応後系内を窒素で置換した後、500°Cにおいて酸素を送り生成したCO₂量をガスクロマトグラフィーにより求めた(この場合COの生成は認められなかった)。Table 1に結果を示す。400°Cにおいても350°Cにおいても、実験範囲内において酸素分圧の高いほうがやや炭素析出量が多いという結果が得られた。すなわち炭素析出が本反応におけるFig. 1に見られるような経時変化の主要因であるとは考え難いことがわかる。析出炭素は量的に少なく、これに関する詳しい研究は困難であるが、本実験結果のように測定範囲内で酸素分圧の高いほうが析出量が多いということは、測定された炭素が重合や分解反応により原料ブテンから直接生成するのではなく、主として酸素による水素原子の引抜き反応を経由して生成するのではないかとと思われる。

Table 1 Amount of CO₂ Produced by Combustion of Carbonaceous Products

Catalyst: U-Sb catalyst, 2g

Reaction conditions: $P_{C_4H_8}=0.1$ atm,
 $W/F=4870$ g-cat/ C_4H_8 mol/min

Reaction time: 60 min

Reaction Temp. (°C)	P_{O_2} (atm)	CO ₂ (cc. at STP) ^{a)}
400	0.108	8.9
400	0.055	7.6
400	0.037	7.0
400	0.022	5.9
350	0.110	4.5
350	0.023	3.1

a) Total amount of CO₂ produced by combustion of carbonaceous products on catalyst.

3.3 経時変化の初期速度の温度依存性

Fig. 1に示したような経時変化の結果をもとに、各酸素分圧における経時変化の初速度を求め反応温度をパラメーターとしてFig. 3に示した。反応温度400°Cと450°Cにおける初

期経時変化速度を同一酸素分圧で比較すると、高温のほうが初期活性低下の速度が大であるが、350°Cと400°Cの結果を比較すると逆に低温のほうが活性低下の速度が大きいことがわかる。活性低下の原因を原料ブテンによる触媒表面の活性酸素の還元とすれば、還元速度は高温のほうが大であるから活性低下の速度も大になるものと思われ、これが高温における経時変化の主要因であると思われる。しかし350°Cの結果はこのよう

Fig. 3 Initial Rate of Deactivation at Various Feed Composition (U-Sb catalyst, $P_{C_4H_8}=0.1$ atm, $W/F=4870$ g-cat/mol/min)

3.4 生成物の反応阻害作用

酸化脱水素反応における生成物の阻害作用についてはBi-Mo触媒を用いてAdamsらにより検討されており、ブテンの酸化脱水素反応では生成物の阻害作用は認められないがペンテンの酸化脱水素反応ではペンタジエンが強い阻害作用を示し、また不飽和アルデヒドの阻害作用はジェンの約100倍の強さであることを報告している³⁾。また著者らはイソペンテンの酸化脱水素反応の研究においてイソブレンの阻害作用について検討し、それが触媒および反応温度により著しい影響をうけることを報告した²⁾。

そこでまずブテンに本反応の主反応生成物であるブタジエンを0.01 atm添加して反応温度350°Cにて実験を行なったところブタジエン未添加の場合と比較して差異が認められなかった。ところで、既報¹⁾で述べたごとく本反応においては低温で含酸素化合物としてメチルビニルケトンやアセトアルデヒドの生成が顕著に認められるので、一例としてメチルビニルケトンを約0.01 atm添加して未添加の場合と比較してみた^{脚注2)}。Fig. 4に示すごとく明らかにメチルビニルケトンを添加した場合のほうが、未添加の場合に比較して活性低下の速度が大きくなっていることがわかる。このように低温における初期活性の低下は生成物の阻害作用が一因となっていることが推測された。

3.5 反応気流中における触媒の還元状態

前節までの実験結果より、高温における初期活性低下の主要因は触媒の還元に伴うものであることが推定された。そこで本節においては種々の酸素分圧を用いた反応気流中における触媒の還元状態を調べてみた。

前節までに用いたU-Sb触媒は塩酸に不溶であり、取扱いが

脚注2) メチルビニルケトンは-18°Cの蒸気圧で送入した。

脚注1) 通常条件におけるBi-Mo触媒上でのブテンの酸化脱水素では生成物の阻害作用はないことが知られている³⁾。

Fig. 4 Inhibitive Effect of Methyl-Vinyl-Ketone (U-Sb catalyst, Reaction temp.=350°C, $P_{C_4H_8}=0.1$ atm, $P_{O_2}=0.09$ atm)

困難であるため同一系統の Sohio 触媒である Bi-Mo 触媒を用いて実験を行なった。

Fig. 5 に 450°C おける経時変化の様子を示した。高酸素分圧で反応を行なった後、低酸素分圧に原料を切りかえると活性が低下しすみやかに定常状態に達する。その後また高酸素分圧にもどすと元の活性にもどっている。このように酸素分圧の変化による活性の変化は可逆的であることがわかる。また 3.2 と同様の方法で各酸素分圧における 1 時間反応後の炭素析出量を調べたところ、U-Sb 触媒同様実験の範囲内では酸素分圧の高いほうが析出量がやや大きいことを認めた。

Fig. 5 Butene Conversion v.s. Duration Time of Reaction (Bi-Mo catalyst, Reaction temp.=450°C $P_{C_4H_8}=0.1$ atm, $W/F=1680$ g-cat/mol/min)

各酸素分圧の原料を用いて 1 時間反応を行ない定常活性になったことを確かめた後反応をやめ窒素封入して常温まで急冷して触媒をとり出し、Table 2 の方法にしたがって触媒のイオン分析を行なった。

その結果本反応条件においては塩酸不溶のイオンはこん跡程度であり、反応気流中において認められる還元状態のイオンは過マンガン酸カリ滴定により求まる塩酸可溶の還元モリブデンイオンのみであった。

Fig. 6 に 450°C における各酸素分圧を用いた定常状態の反応結果と $KMnO_4$ 滴定により求めた触媒の還元状態 (触媒グラム当りの還元された酸素量 mg) をプロットした。Fig. 6 から明かなように定常活性と触媒の還元状態の間には相関関係が認められた。

このような方法で求めた触媒の還元状態は必ずしも触媒表面の状態をそのまま示すものではないので明かなことはわからないが、低酸素分圧における活性低下の原因が触媒の還元に基づくものであることを支持する結果といえよう。

Table 2 Analysis of Catalyst

Fig. 6 Reduced State of Catalyst vs Butene Conversion at Stationally State (Bi-Mo catalyst, Reaction temp. 450°C, $P_{C_4H_8}=0.1$ atm, $W/F=1680$ g-cat/mol/min)

4 結 論

1) 種々の酸素分圧の原料を用いてブテンの接触酸化脱水素反応を行なうと、高酸素分圧においては反応の経時変化はみられないが、低酸素分圧においては反応初期において触媒活性の低下が認められた。しかし初期活性は酸素分圧によらずほぼ一定値を与えることが見いだされた。

2) 触媒活性は空気により完全に再生される。

3) 炭素析出量は測定範囲内 ($P_{O_2}=0.11\sim0.02$ atm) において酸素分圧の高いほうがやや多く、これを初期活性低下の原因と考えるのは困難であった。

4) 高温における初期触媒活性低下の主要因は触媒の還元にとまうものであり、低温においては他に生成物の阻害作用も一因となっていることが推定された。

文 献

- 1) 西川, 木口, 森田, 工化, **72**, 1278 (1969).
- 2) 西川, 植木, 森, 森田, 工化, 印刷中.
- 3) Adams, C.R., Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, Vol. 1, p. 240 (1964).