論文

C₄ 留分の接触部分酸化反応

—— V₂O₅-P₂O₅ 触媒に対するアルカリ添加効果について* ——

相

衛**

Catalytic Partial Oxidation of Petroleum C₄ Fraction
—— Effect of Alkali Addition to V₂O₅-P₂O₅ Catalyst* ——

by Mamoru Ai**

Summary : The vapor phase oxidation of butadiene and *cis*-2-butene to maleic anhydride over a series of V₂O₅-P₂O₅ catalysts, containing various quantities of Li, Na or K, was investigated in a flow system between 350°C and 500°C, with contact time of 1.6 sec, and at the concentration of 0.67% in the air, in order to clarify the effect of the alkali addition to the V₂O₅-P₂O₅ (P/V=1) catalyst on the activity and maleic anhydride formation. With addition of less than 0.1 atoms of Li per atom of V, oxidation activity did not change remarkably, but with the further addition of Li the oxidation activity decreased gradually. While in the case of Na or K addition, the activity decreased remarkably with their presence in even very small quantities (Na, K/V=0.02). The formation of maleic anhydride was not affected by the addition of the alkali, when the quantities were not so great (Li/V < 0.6, Na, K/V < 0.02). It is considered that with the addition of alkali, the active species of the catalyst did not change appreciably and the number of the active sites was decreased.

1 緒 言

無水マレイン酸は現在、主に合成樹脂等の原料として広く用いられている。無水マレイン酸製造の研究は古く 30 年前から、ベンゼンを主原料に、あるいはフタル酸製造の副生成物として行なわれてきた。しかしこの反応は炭素 6 個のベンゼンから、2 個の炭素を必然的に浪費することになり、技術的損失を意味している。近年石油精製の際、多量にしかも安価に得られるナフサ分解ガス中の B-B 留分等を原料とした無水マレイン酸の製造に関する研究が盛んである。

ブテンの気相接触酸化によって無水マレイン酸を得るには、炭化水素の部分酸化用触媒として従来より用いられている V₂O₅, V₂O₅-MoO₃, V₂O₅-K₂SO₄ 系などの触媒は不適当であり、V₂O₅ に高濃度のりんを添加した V₂O₅-P₂O₅ 系触媒が良好である^{1),2)}。この V₂O₅-P₂O₅ 系触媒の酸化活性は前者に比べ、著しく穏和である³⁾。著者らのこれまでの研究から、この反応は、触媒表面上で、C₄H₆ → C₄H₆ ads. → C₄H₆ ads. → C₄H₄O ads. → C₄H₂O₃ と逐次的に進行し⁴⁾、V₂O₅ 触媒にりんを添加すると、ブテンからフランまでの段階の選択性が著しく高くなるが、フラン以後の段階で、重合反応の併発を助長するため、この段階での選択性が低下することがわかった^{3),4)}。そこでこの V₂O₅-P₂O₅ 触媒に少量のアルカリを添加すると、触

媒の酸化活性はさらに穏和になり、かつフランの重合反応が抑制され、無水マレイン酸の収率が上がることも可能ではなからうかと推測される。実際、この V₂O₅-P₂O₅ 触媒に少量の Li を添加すると、無水マレイン酸の収率が向上することが特許⁵⁾で報告されているが、詳細はまだ不明である。

ここでは、V₂O₅-P₂O₅ 系触媒に、Li, Na, K などのアルカリを少量添加した触媒で、ブテン、ブタジエンの接触酸化を行ない、触媒の酸化活性、無水マレイン酸への選択性に及ぼすこれら添加剤の影響を検討した。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

実験は、前報³⁾⁻⁵⁾と同様に通常の流通法を用いた。反応管は 19 mmφ(内径) × 500 mm の鋼管で、外部に 90 mmφ × 400 mm の鉛浴を備えている。使用触媒量は 40 ml であり、触媒層中の温度分布を均一にするため、ガイシ(外径 3 mm, 長さ 3 mm)で適当にうずめる。さらに予熱のため上記ガイシを反応管上端まで一杯につめる。シス-2-ブテンあるいはブタジエンを 0.67% 含む空気を、1.5 l/min の流速で、反応管の上部より通す。反応管の下部より排出される生成ガスを 5 本の温水トラップに通し、無水マレイン酸等を温水に吸収させ捕集する。

分析は前報³⁾⁻⁵⁾と同様で、無水マレイン酸の定量は pH メーターを用いて求めた滴定曲線から、その他のものはガスクロマトグラフにより行なった。

2.2 触媒調製法

バナジウムに対するりんの比 [P/V=1(原子比)] を一定に

* 昭和 46 年 1 月 9 日受理

本論文を「炭化水素の接触部分酸化に関する研究(第 10 報)」とする。

** 東京工業大学資源化学研究所(東京都目黒区大岡山) Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro-ku, Tokyo)

し、アルカリ添加量を変化させた。メタバナジン酸アンモン (NH_4VO_3)、オルトリン酸 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 85 \text{ wt}\%$)、りん酸三リチウム ($\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$)、りん酸三ナトリウム ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$)、りん酸三カリウム (K_3PO_4) を所定量とり、約 50°C の蒸留水に完全に溶解させる。りん酸アルカリの添加量が多い場合には、 NH_4VO_3 が溶解するまで修酸を加えた。次に、10~20 メッシュに砕いた軽石をバナジウム 1 グラム原子につき 1,000 ml の割合になるように、この溶液に加え、水分を蒸発乾固し、 110°C で 2~3 時間乾燥させ、空気気流中で約 500°C で 10 時間焼成した。

3 実験結果

3.1 酸化活性

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ (P/V=1) 触媒に、Li/V (原子比)=0, 0.005, 0.05, 0.1, 0.2, 0.6, 1.0, 2.0, Na/V=0.02, 0.05, 0.1, 0.2, K/V=0.02, 0.05, 0.1, 0.2 の割合でアルカリを添加した各触媒について、接触時間 1.6 sec (触媒 40 ml, 空気流通 1.5 l/min), C_4 濃度 0.67% の一定条件で、ブタジエンおよび *cis*-2-ブテンの酸化を行なった。酸化反応率-反応温度の関係を Fig. 1~3 に示す。触媒の酸化活性を表わす目安として、 400°C におけるブタジエン、ブテンの酸化反応率をとり、アルカリ添加量の関数として示した (Fig. 4)。

ブタジエンとブテン酸化の反応性はこの場合、大差がない。

Fig. 1 Effect of Li Content on the Butadiene Conversion

Fig. 2 Effect of Na and K Content on the Butadiene Conversion

Fig. 3 Effect of Li, Na and K Content on the Butene Conversion

Fig. 4 Effect of Li, Na and K Content on the Catalytic Activity

Li はその添加量が $\text{Li/V}=0.1$ 以下では、触媒の酸化活性にはほとんど影響を及ぼさないが、 $\text{Li/V}=0.1$ 以上では、添加量の増加につれ徐々に活性を低下させる。 $\text{Li/V}=2.0$ の触媒により、Li 無添加の触媒と同程度の反応率を得るには、反応温度を 100°C 以上も上げる必要がある。これに反して、Na, K の場合は、添加量がきわめて微量でも、触媒の酸化活性は著しく低下する。しかし、これらの添加量が、 Na/V , $\text{K/V}=0.05 \sim 0.2$ の範囲では、大きな変化は認められない。

3.2 ブテンの異性化活性

ブテンの酸化反応は常にブテンの異性化反応を伴う。この異性化反応には酸化反応と同様に酸素が関与している²⁾。*cis*-2

Fig. 5 Effect of Li, Na and K Content on the Isomerization

-ブテンを原料とすると, *trans*-2-ブテンおよび 1-ブテンが生成する。この異性体 (*trans*-2-ブテン+1-ブテン) の生成量を Fig. 5 に示す。

ブテンの異性化反応は, 酸化反応に比べかなり低い温度でも生起し, 反応温度の上昇とともに異性体の量も増加し, 平衡値に近づく。しかし, 350°C 近くからは, 異性体の酸化も起こるため, その量は減少する。各触媒の異性化活性を示す一つの目安として, 300°C におけるブテンの異性化反応率をとり, アルカリ添加による変化を Fig. 4 に示す。異性化活性は, アルカリ添加により酸化活性とほぼ同じ傾向で, 変化することがわかる。

3.3 無水マレイン酸生成

アルカリを添加した各触媒について, 無水マレイン酸の生成量を調べ, 無水マレイン酸生成に及ぼすアルカリ添加効果を検討した。部分酸化反応の生成物は, 逐次反応の中間体であるので, その生成量は, 原料の反応率の関数として表わすのが妥当である。この場合, 原点からの直線のこう配は, その反応率における平均の選択率を示し, 各点におけるこう配はその点における微分選択率を示すことになる。無水マレイン酸の生成率を, 原料ブタジエンあるいはブテンの反応率の関数として, Fig. 6, 7 に示す。無水マレイン酸の生成は, 原料がブタジエンの場合でも, ブテンでも, Li をかなりの量 ($\text{Li}/\text{V}=0\sim0.6$)

Reaction conditions and notation as in Fig. 1, 2

Fig. 6 Effect of Li, Na and K Content on the Formation of Maleic Anhydride from Butadiene

Reaction conditions and notation as in Fig. 3

Fig. 7 Effect of Li, Na and K Content on the Formation of Maleic Anhydride from Butene

添加しても, ほとんど変わらない。一方, Na, K 添加の場合は, 添加量が Na/V, Na/K=0.02 以下と少ない場合には, 無水マレイン酸生成量に変化はないが, 添加量がそれ以上に多くなると, 高反応率での無水マレイン酸生成率が低下する。

3.4 中間生成物の生成

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系触媒によるブテンの酸化反応は, 触媒表面上で, ブテン→ブタジエン→フラン→無水マレイン酸と逐次的に進行すると考えられる¹⁾。したがって, ブタジエン, ブテンから無水マレイン酸に至る酸化反応の第1次中間体として, それぞれフラン, ブタジエンがあげられる。これら中間体の生成量は, 中間体自身の反応性の

ほかに, 触媒の吸着力すなわち, 触媒の酸化活性に関連する²⁾。そこでこれらの中間体の生成量に対するアルカリ添加の影響をみることにし, アルカリ添加に基づく触媒の吸着力(活性点の強さ)への効果について推定できる。Fig. 8, 9 に, アルカリを添加した各触媒を用い, 原料をそれぞれブタジエン, ブテンとした場合の第1次中間体の生成量を, 原料反応率の関数として示す。これら中間体の生成量はそれぞれ原料反応率 40% および 50% 付近に最大値をもつ山型を示し, 特にアルカリ添加の効果はみられない。

4 考 察

アルカリ添加によって, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系触媒の酸化活性は低下する。この理由として, 触媒表面積の減少ということも考えられるので, 各触媒の BET 表面積を窒素ガス吸着法で測定したところ, Table 1 の結果を得た。各触媒の表面積は約 0.6~0.8 m^2/g であり, アルカリの添加によってほとんど変わらない。これは $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 触媒の表面積はすでに小さく, アルカリを加えてもはや変化しないからと解釈される。したがって, 活性の低下は触媒の表面積の変化ということでは説明できない。

アルカリを多量に添加した場合, 高反応率において, 無水マレイン酸の生成が減少するのは, 触媒活性が低いので高反応率

Reaction conditions and notation as in Fig. 1, 2.

Fig. 8 Effect of Li, Na and K Content on the Formation of Furan

Reaction conditions and notation as in Fig. 3.

Fig. 9 Effect of Li, Na and K Content on the Formation of Butadiene

を得るため反応温度を高くしなければならず、そのために生成無水マレイン酸の分解が助長されるためではないかと考えられる。添加量があり多くない範囲 (Li/V<1, Na, K/V<0.02) において、アルカリ添加により酸化活性が大きく変化するにもかかわらず、無水マレイン酸への選択率はあまり大きく変らない。また、中間体の生成率も変らないことから、この範囲ではアルカリ添加によって触媒の活性点の性質は変わらないと推定される。

この反応は、ブテン、ブタジエン等の

原料濃度にほぼ1次反応と近似できるので^{3), 4)}, Fig. 1, 2 のブタジエンの転化率からブタジエン酸化反応速度定数 (k_t) を求めた。反応率の高いところでは、発熱により触媒表面の温度が上がるため、実際より k_t は大きな値を示す疑いもあるが、 $\log k_t$ と $1/T$ との関係は Fig. 10 に示すように、各触媒ともほぼ一直線上に載った。アレニウス式によって、見かけの活性化熱を求めると 35~50 kcal/mol であり、アルカリ添加量の増加につれ低くなる傾向にさえある。これは反応率の増加につれ、反応熱の除去が不十分となり、触媒層、特に入口近くの触媒表面の真の温度が実測反応温度に比べ高くなり、高反応率での k_t は大きく示されるため、活性化熱は実際より大きな値となる。この過熱現象は、活性の高い触媒ほど顕著となるため、アルカリ添加量の少ない活性の高い触媒では、活性化熱が実際より大きくなったのであろう。したがって、アルカリ添加量の増加による活性の低下は、ひん度因子の減少に少なくとも起因するものであろう。このことから、V₂O₅-P₂O₅ にアルカリを添加すると、触媒は非選択的に被毒され、V₂O₅ に GeO₂ を添加した触媒によるベンゼン酸化の場合⁷⁾ と同様に、この場合も触媒の活性点の数が減少するものと解釈される。

酸化活性とブテン異性化活性とがアルカリ添加によって、ほぼ同じ傾向で変化することは、この酸化反応の律速段階が C.R.

Table 1 Effect of Li, Na and K Addition to V₂O₅-P₂O₅ on the Surface Area

Catalyst	m ² /g
V-P only	0.69
Li/V; 0.1	0.72
0.2	0.70
0.6	0.77
2.0	0.67
Na/V; 0.05	0.66
0.2	0.64
K/V; 0.05	0.65
0.2	0.62

k_t ; Rate constant for butadiene oxidation (sec⁻¹), Notation as in Fig. 1, 2.

Fig. 10 Arrhenius Plot

Adams ら⁹⁾ の説のように、最初の水素の引抜きによる吸着段階であるとすれば、説明がつく。

Cr₂O₃-Al₂O₃ にアルカリを添加した触媒によるブテンの脱水素反応の場合でも、触媒活性に対して、本実験結果と類似のアルカリ添加効果が得られており、S. Carra らは半導体論でこの説明を行なっているが⁹⁾, V₂O₅-P₂O₅ への Li, Na, K の添加による触媒活性、無水マレイン酸への選択性に対する効果についての解釈は、簡単な半導体論のみでは十分に行なえるものではなく、より広範な物性の研究が必要である。

この V₂O₅-P₂O₅ 触媒は、X 線的に無定形であり、KMnO₄ による酸化滴定、示差熱分析から、V₂O₅ をあまり含まず、4 価のパナジウムのりん酸塩とメタりん酸重合体との混合物であると考えられる¹⁰⁾。これにアルカリを添加すると、V₂O₅-P₂O₅ に多量に存在する酸性点の一部が失われ、触媒活性が変化するのであろう。またアルカリの種類によって作用が異なるのは、各金属によって形成される構造が異なるためであらう。

5 結 論

V₂O₅-P₂O₅ 触媒に Li を添加する場合、添加量が Li/V=0.1 以下では、酸化活性にはほとんど影響しないが、それ以上では活性が徐々に低下する。ブテンあるいはブタジエンから無水マレイン酸への選択性は Li/V=0~0.6 の範囲ではほとんど変わらない。Li を添加しても無水マレイン酸の収率は良くならない。

Na, K は少量 (K, Na/V=0.02) の添加でも、V₂O₅-P₂O₅ 触媒の活性を著しく低下させる。Na, K/V=0.05 以上では、無水マレイン酸への選択率も低下する。したがって、Na, K は添加物としてきわめて不良である。

アルカリの添加によって、ブテン異性化に対する触媒活性は、酸化活性と同じ傾向の変化を示す。

アルカリ添加によって、触媒の活性種は変わらず、活性点の数が減少すると解釈される。

(昭和 45 年 11 月 19 日、石油学会第 1 回石油化学討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Tipper, C.F.H., "Oxidation and Combustion Reviews", Vol. 1, 272 (1965) Elsevier.
- 2) Ai, M., Boutry, P., Montarnal, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, (8-9), 2775, 2783 (1970).
- 3) 相 衛, 新国時生, 鈴木貞雄, 工化, 73, 165 (1970).
- 4) 相 衛, 原田勝利, 鈴木貞雄, 工化, 73, 524 (1970).
- 5) Ai, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3490 (1970).
- 6) *Fr.* 1, 291, 659.
- 7) Butler, J.D., Weston, B.G., *J. Catalysis*, 2, 8 (1963).
- 8) Voge, H.H., Adams, C.R., "Advance in Catalysis", Vol. 17, 151 (1967).
- 9) Carra, S., Forni, L., Vintani, C., *J. Catalysis*, 9, 154 (1967).
- 10) 原田勝利ら, 未発表.