酸化クロム-アルミナ触媒による イソペンタンの接触脱水素反応*

瀬川 幸一**, 石井直治郎**

Catalytic Dehydrogenation of Isopentane on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Catalyst*

by Koh-ichi Segawa** and Naojiro Ishii**

Summary : As a basic research for the study of the dehydrogenation of paraffins, the catalytic dehydrogenation of isopentane has been studied on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ catalyst. Catalysts were prepared by impregnation of CrO_3 on Al_2O_3 , and were reduced with hydrogen at 550°C . Nitrogen was used as a diluent. Reaction conditions were as follows; $P_i=0.08\sim0.13$ atm, $t=460\sim540^\circ\text{C}$, $W/F=11.4\sim56.7$ hr·g-cat/mol-feed. Under these conditions, isoamylenes (3 M 1 B, 2 M 1 B, 2 M 2 B) and isoprene were formed as dehydrogenation products, and dehydroisomerization (1-P+2-P) and cracking ($\text{C}_1\sim\text{C}_4$) took place to a small extent as the side reactions. The composition of isoamylenes did not depend on the type of catalyst, P_i and W/F , but showed an isomerization equilibrium. As the contents of Cr_2O_3 increased, the dehydrogenation activity increased, and lowered with the addition of hydrogen, isoprene or pyridine in the reaction system. The initial activity of the oxidized catalyst was higher than that of the reduced catalyst. The effect of addition of alkali metal oxide or alkaline earth metal oxide to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ catalyst was also investigated. The addition of such a metal oxide reduced the acidity ($pK_a \leq +3.3$). It was suggested that the yield of isoprene correlates with the ionic radius of the added metal oxide. The order of the reactivity of isopentane, 2 M 1 B and 2 M 2 B as a feedstock under the same conditions were as follows; 2 M 1 B > 2 M 2 B > Isopentane.

1 緒 言

酸化クロム-アルミナ系触媒の構造および性質と各種の反応の活性に関する研究は多数あり、おもに n -ブタン¹⁾, メチルシクロヘキサン²⁾など骨格構造の変化しない脱水素反応, n -ヘキサン³⁾, n -ヘプタン⁴⁾などの脱水素環化反応がある。そのほか脱アルキル化反応, 不均化反応にも活性があるといわれている。

しかし酸化クロムの性質とイソペンタンの脱水素反応の活性とむすびつけた研究は少なく, その酸性質やアルカリ金属酸化物の添加効果などの詳細な検討はなされていない。またそれらの研究^{5)~8)}はすべて $550\sim630^\circ\text{C}$ 前後の比較的高い温度で反応を行ない, かなり転化率の高い反応条件の結果を報告している。すなわち転化率が高いため, 2次的に分解, 骨格異性化脱水素, 炭素析出などの副反応も盛んに起こり, 触媒の定常活性を保ちにくく, 主反応の脱水素反応と混同し, 反応機構などの考察には必ずしも適当でない。

本研究においては, それらの点を考慮に入れて, 副反応がほとんど起こらない低転化率

領域での, 各種反応条件の影響, 触媒の酸化クロム含有量の影響, アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物の添加効果, 触媒の酸性度などを調べ, これらの結果から酸化クロム-アルミナ触媒のイソペンタンに対する作用機構について若干の考察を行なったので報告する。

2 実験および方法

Fig. 1 Experimental Apparatus

* 昭和47年5月25日受理

この報文を「パラフィン系炭化水素の脱水素反応に関する研究(第1報)」とする。

** 上智大学理工学部化学科(東京都千代田区紀尾井町) Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University (Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo)

2.1 実験装置および操作

反応は気相反応であり、通常の流通式固定床反応装置を用い、その概略図を Fig. 1 に示す。

反応管 (11) は内径 17 mm, 長さ 350 mm の透明石英管で、中心部縦軸方向に外径 3.5 mm の熱電対そう入管が設けてある。反応炉 (13) は上下三等分され、ステンレスブロック (16) を介してそれぞれ自動温度調節を行ない、広い範囲で均一な温度分布を示すようにしてある。試料注入ポンプ (10) は原料イソペンタンの沸点が約 28°C と低い蒸発損失を防ぐため常時 5°C に保たれている。触媒は 12~24 メッシュにふるい別けたものを用い、350°C, 3 時間予備的に還元した触媒を所定量 (1~10 g) とし、温度分布をさらに均一にするために石英チップ (8~12 メッシュ) で希釈混合し反応管に充てんした。反応に先立ち 550°C, 3 時間で水素還元を行ないただちに窒素ガスに切り替え、所定の窒素流速と反応温度に設定後 3 時間たってから反応を行なった。なお文中および図表中の P_i は原料炭化水素初分圧であり、タイムファクターは W/F で示した。

2.2 反応試薬

試料油イソペンタン、2-メチル-1-ブテン (以下 2M1B), 2-メチル-2-ブテン (以下 2M2B), イソブレンは市販特級品を用いた。イソペンタンについてはモレキュラーシープ 5A にて微量の n -ペンタンおよび水を除去して使用した。2M1B, 2M2B, イソブレンは金属ナトリウムにて脱水後そのまま用いた。

窒素, 水素, 酸素ガスは市販ボンベ詰めの物を、モレキュラーシープ 4A 管を通して使用した。

2.3 触媒の調製

担体として用いたアルミナは市販の活性アルミナ (日揮化学社製, N-611) であり、すべて含浸法により触媒を調製した。すなわち 12~24 メッシュに破碎した活性アルミナを所定量容器にとり、40°C の恒温そう中で 1 時間脱気した。含浸液の濃度は酸化クロムの担持量によって異なるが、8~20 wt% の無水クロム酸水溶液を脱気後ただちに滴下し、恒温そう中 40°C, 24 時間で含浸させた。含浸後、余分の無水クロム酸水溶液を、ろ過、分離し、110°C, 24 時間乾燥させ、さらに 350°C, 3 時間で水素還元を行なった。1 段の含浸で得られる酸化クロムの担持量よりさらに高い担持量の触媒を得るには、含浸から水素還元までの一連の操作をくり返した。

調製した酸化クロム-アルミナ触媒のクロム担持量の定量⁹⁾には、触媒をアルミナルツボ中で過酸化ナトリウムで溶融し、硫酸酸性にした後、さらに過硫酸アンモニウム水溶液で酸化し、硫酸第一鉄アンモニウムと過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定により求めた。

なお使用したアルミナは X 線回折で調べたところ、三つのブロードのピークが認められ、それぞれの d 値は 1.98, 1.40, 2.39 であり、これから使用したアルミナはほぼ γ 体であると考えられる。

酸化クロム-アルミナ触媒にアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物を添加する場合は、すべてそれらの硝酸塩水溶液を用い、酸化クロム-アルミナ触媒を恒温そう中で脱気後、所定量の水溶液を滴下し、24 時間で含浸させ、蒸発乾燥後、おのおのの硝酸塩の分解点以上の温度で 24 時間空气中で焼成を

行なった。

調製した触媒は粉末 (100~150 メッシュ) にし、錠剤成型 (20×2 mm, 2,300 kg/cm²) した後さらに破碎し、12~24 メッシュにそろえたものを反応に用いた。

2.4 反応生成物の分析

イソペンタンおよび反応生成物の分析は、ガスクロマトグラフ法 (柳本製 GCG-500 T, TCD) により行ない、キャリアーガスは水素を用いた。分析条件を Table 1 に示す。定量法についてはピーク面積を半値幅法により求め、水素キャリアーガスを使用したときの相対感度¹⁰⁾より補正値を算出してピーク面積にかけてモル比とした。

Table 1 Analytical Conditions of Gas Chromatography

Column	DMS*/Chromosorb	TCP**/C-22	Active Alumina
Column Length (m) × ϕ (mm)	6 × 4	6 × 4	2 × 4
Column Temp. (°C)	10	room temp.	room temp.
Carrier gas Rate (ml/min)	25	25	30
Subjects of Analysis***	C ₃ , C ₄ , C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈	C ₄ , C ₅	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄

* Dimethyl sulfolane

** Tricresyl phosphate

*** C_n: paraffin, C_n^{*}: olefin

2.5 触媒の酸性度の測定

酸性度の測定には n -ブチルアミン滴定法^{11), 12)}によったが、酸化クロム-アルミナ系触媒はそれが還元された時は濃い緑青色であり、酸素あるいは空気中で高温酸化された場合は茶かっ色であるために、直接アミンの滴定終点を確認することはできない。よって酸点の呈色をはっきりと確認できるシリカ-アルミナ触媒 (日揮化学社製, N-631, 酸性度 ≈ 0.8 m mol/g, $pK_a \leq +3.3$) を適当量、すなわち測定する酸化クロム-アルミナ系触媒の重量の約 1/4~1/3 を加えて滴定し、シリカ-アルミナ触媒の酸性の呈色が消えた点を終点とした。使用した指示薬は p -ジメチルアミノアゾベンゼン ($pK_a = +3.3$) である。 n -ブチルアミン滴定法でこの種の触媒の酸性度を測定するのはその精度において疑問視されているむきもあるが、本研究においては求めた酸性度は五つの測定値の平均値であり、その平均値に対して $\pm 10 \sim 13\%$ (90% 信頼限界) の精度であったので改善の方法として採用した。測定に先立ち酸化クロム-アルミナ系触媒を粉末にし、ふるい分けし、100 メッシュ下粒分を磁製ボートに入れ、管状炉中で 500°C, 3 時間水素還元を行ない、加熱終了後室温まで水素気流中で冷却し、ただちにデシケーター中に密せん保管したものを用いた。

触媒の酸性度の算出は次式に従った。

$$A = \frac{1}{W} \left(\frac{fV}{10} - aw \right)$$

ただし、

A : 試料 (酸化クロム-アルミナ) の酸性度 (m mol/g)

W : 試料 (酸化クロム-アルミナ) の重量 (g)

V : N/10 n -ブチルアミン・ベンゼン溶液滴下量 (ml)

f : N/10 n -ブチルアミン・ベンゼン溶液のファクター

a : 加えたシリカ-アルミナの酸性度 (m mol/g)

w : 加えたシリカ-アルミナの重量 (g)

3 結果と考察

3.1 触媒活性の経時変化

イソペンタンおよびイソアミレンの脱水素反応は本質的には吸熱反応であり、定常な活性を示すまでに反応床の温度低下が予想されるが、本実験においては、反応床が比較的微小なため触媒層の温度低下はほとんど認められなかった。各反応温度における反応経過時間の影響を Fig. 2 に示す。比較的低い反応温度においては良好な定常活性を示すが、575°C 以上反応温度が高くなると反応経過時間にしたがって活性が低下する。

またクロムとアルミの原子比で約 4~15 atom% と変化させ

Reaction temperature (°C); (1): 625, (2): 600, (3): 575, (4): 550, (5): 525

Reaction conditions; $P_t = 0.1$ atm, $W/F = 56.7$ hr·g-cat/mol-feed, Cr: 9.18 atom%

Fig. 2 Effect of Reaction Temperature

Cr Content (atom%); (1): 15.3, (2): 13.1, (3): 8.5, (4): 6.6, (5): 4.4, (6): 3.1

Reaction conditions; $P_t = 0.1$ atm, $t = 520^\circ\text{C}$, $W/F = 56.7$ hr·g-cat/mol-feed

Fig. 3 Effect of Cr Content

Table 2 Product Distribution on Conversion and Yield (Cr: 9.18 atom%)

Ex. No.	459	460	477	475	410	511	516	456	451	446
P_t (atm)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08	0.10	0.13
P_{H_2} (atm)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
P_{N_2} (atm)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.00	0.90	0.85	0.92	0.90	0.87
t (°C)	480	540	520	520	520	500	500	520	520	520
W/F^*	34.2	34.2	45.1	11.3	45.4	22.7	22.7	34.2	34.2	34.2
Conversion (%)	2.49	11.10	13.38	4.38	8.55	6.49	5.61	9.25	8.68	7.60
$C_1 \sim C_4$ (%)	—	0.52	0.50	—	0.21	0.08	0.08	0.29	0.20	0.35
$i\text{-C}_3\text{H}_{10}$ (%)	2.10	7.04	9.16	3.37	8.14	5.07	5.06	6.40	6.14	6.12
$i\text{-C}_4\text{H}_8$ (%)	0.39	3.38	3.56	1.01	—	1.34	0.47	2.50	2.30	1.08
$1\text{-P} + 2\text{-P}$ (%)	—	0.16	0.16	—	0.20	—	—	0.06	0.04	0.05
$i\text{-C}_5\text{H}_{12}/i\text{-C}_3\text{H}_{10}$	0.19	0.48	0.39	0.30	—	0.26	0.09	0.39	0.37	0.18

* hr·g-cat/mol-feed

た触媒の活性経時変化を Fig. 3 に示す。酸化クロム含量が多くなるにしたがってイソペンタン添加率が上昇するが、酸化クロム含量の多い触媒は反応経過時間にしたがって活性が低下する傾向にある。活性低下のおもな原因は触媒表面にコークが沈着するためと考えられるが、反応温度 550°C 以下でクロム含量 12 atom% 程度までの触媒を用いた場合、コーク生成による活性低下はほとんどないものと考えられる。

3.2 反応生成物分布

クロム含量 9.18 atom% の触媒により、イソペンタンの接触脱水素反応を種々の反応条件で行ないその代表的な結果を Table 2 に示す。

反応はおもに 3 種類に大別できる。すなわち主反応である脱水素反応と骨格異性化を伴う脱水素反応、および分解反応である。脱水素反応の生成物は 3-メチル-1-ブテン (以下 3 M 1 B), 2 M 1 B, 2 M 2 B およびイソブレンである。骨格異性化脱水素反応の生成物は 1-ペンテン, *trans*-2-ペンテン, *cis*-2-ペンテンである。分解反応はおもにメタンとイソブテンが生成し、反応温度 540°C 以下では両者ともほぼ等モル生成し、その他反応率が十数% 以上大きくなるとエタン, エチレン, プロピレンなども生成する。

これらの反応条件下で反応を行なった場合脱水素生成物の収率の序列は

Reaction conditions;

$P_t = 0.1$ atm, $t = 520^\circ\text{C}$, $W/F = 11.3 \sim 56.7$ hr·g-cat/mol-feed, Cr: 9.18 atom%

Fig. 4 The Relation of Conversion and Yield and the Distribution of Products

となるが、516 番の実験のとおり、反応系中に水素を添加するとイソブレンの生成が極度に阻害される。このことは水素の存在によって脱水素の逆反応が促進されてイソブレンが生成しにくくしているか、水素と炭化水素の競争吸着が起こり水素の吸着力が強いためと考えられる。

脱水素 ($i\text{-C}_3\text{H}_{10} + i\text{-C}_3\text{H}_8$), 分解 ($C_1 \sim C_4$), 骨格異性化脱水素 ($1\text{-P} + 2\text{-P}$) の各

反応生成物の分布を、接触時間をパラメーターとして転化率と収率との関係で示すと Fig. 4 のようになり、反応率が高くなるにしたがって脱水素反応のほか分解、骨格異性化脱水素反応が認められ、これら 3 種類の反応の生成量の量的な関係は次のようになる。

脱水素 $\gg$ 分解 $>$ 骨格異性化脱水素

Reaction conditions;
 $P_t=0.1$ atm, $W/F=22.7$ hr·g-cat/mol-feed,
 Cr: 9.18 atom%

Fig. 5 Composition of Isoamylenes

次に脱水素反応の主生成物である 3M1B, 2M1B, 2M2B の生成比を調べたところ, その組成比は接触時間, 希釈物質, 触媒には依存せず一定となり, 反応温度にのみ依存した。各反応温度における生成したイソアミレンの組成比は反応温度によりわずかわず変化し, 3M1B と 2M1B の組成比は反応温度が上がるにしたがって上昇し, 2M2B は減少する。Fig. 5 にそのイソアミレン分布を示したが, 図中の実線はイソアミレン同志の分子内二重結合異性化反応を想定してイソアミレンそれぞれの Heat of formation (ΔH_f°)⁹ と Free energy function ($F^\circ-H_0^\circ$)/ T^{11} より異性化平衡組成を計算した値である。

また反応系に 2M1B を添加して反応を行なった場合も反応管出口のイソアミレン組成比は 2M1B の添加量にかかわらず一定となり, その結果を Fig. 6 に示す。

以上よりイソアミレン同志の分子内二重結合異性化速度は脱水素反応に比較して非常に速く, その組成比は熱平衡値に近い値をとると考えられる。

3.3 酸化クロム含量の影響

酸化クロム-アルミナ触媒の酸化クロムの含量は触媒の活性

●: Isopentane decomposition
 ○: Isoamylenes formation
 □: Isoprene formation
 △: Acid amount

Reaction conditions; $P_t=0.1$ atm, $t=500^\circ\text{C}$
 $W/F=22.7$ hr·g-cat/mol-feed * $pK_a \leq +3.3$

Fig. 7 Effect of Cr Content

Reaction conditions;
 $P_t=0.1$ atm, $t=500^\circ\text{C}$, $W/F=22.7$
 hr·g-cat/mol-feed, Cr: 9.18 atom%

Fig. 6 Effect of Added 2M1B

に大きな影響を与える。Fig. 7 に BET 法により求めた各クロム含量の触媒の表面積より単位表面積あたりに換算した酸性度とイソペンタン消失速度 r_A , イソアミレン生成速度 r_B , イソプレン生成速度 r_C との関係を示す。クロム含量が増すにしたがって r_A, r_B, r_C も増加し酸性度と比較的良好な対応関係を示す。しかしクロム含量 10 atom% 以上の触媒はそれぞれの上昇が多少頭打ちの傾向にある。この反応においては接触時間 (W/F) とイソペンタン変化率 α より求めた $-\log(1-\alpha)$ との関係が直線になること¹²⁾から反応速度はイソペンタンに関して 1 次で整理でき, それより各クロム含量の見かけの活性化エネルギーを求めると Fig. 8 のようになり, クロム含量が増すにしたがって 26.4~18.5 kcal/mol と変化したが, やはり高いクロム含量で

Reaction conditions;
 $P_t=0.1$ atm, $t=460\sim 500^\circ\text{C}$,
 $W/F=22.7$ hr·g-cat/mol-feed

Fig. 8 Cr Content vs. Apparent Activation Energy (E_a)

は変化がゆるやかになり, ある値に近づく傾向にある。

以上の結果から酸化クロムの性質が顕著に認められるのはクロム含量 10 atom% 前後までであり, それ以上酸化クロムの量を増加させても, 触媒活性も酸性度も大幅には増大しないようである。これはクロム含量が増加すると酸化クロムがアルミナ表面に均一に分散

しにくくなり, 層となってアルミナ表面に担持されるためではないかと考えられる。

3.4 ピリジンの被毒効果と前処理による初期活性変化

クロム含量が増加するにしたがって酸性度も増加し, また触媒活性も増加することから, 反応は何らかの形で酸点と関係していると考え, ピリジンを反応系に添加してその効果を検討した。実験は以下の順序に従い結果を Fig. 9 に示す。

(1) 窒素気流中 550°C まで反応層を升温し, 水素に切り替えて 3 時間還元し, 窒素に切り替え 520°C , 3 時間パージを行ない, そのあとただちに 3 時間反応を行なう。

(2) 水素に切り替え 3 時間パージを行ない, そのまま水素気流中で 3 時間反応を行なう。

(3) 窒素で 3 時間パージを行ない, その後ただちにイソペンタンに対し 3 vol% のピリジンを添加して 3 時間反応を行なう。

(4) 窒素で 10 時間パージを行ない, その後イソペンタンのみを試料油として反応を行なう。

(5) 520°C において酸素, 水素, 窒素の順でそれぞれ 3 時

Reaction conditions; $P_t=0.1$ atm, $t=520^\circ\text{C}$, $W/F=34.0$ hr·g-cat/mol-feed, Cr: 9.18 atom%

Fig. 9 Effect of Diluent and Added Pyridine

間流した後、窒素気流中で3時間反応を行なう。

なお(2)以外の反応はすべて窒素気流中で行ない、 $t=520^\circ\text{C}$, $W/F=34.2$ hr·g-cat/mol-feed, $P_t=0.1$ atm の条件で行なった。触媒はクロム含量 9.18 atom% の酸化クロム-アルミナ触媒を用いた。

(1)~(5)の実験をみるとそれぞれかなり触媒の活性変化がみられる。(1)では良好な定常活性が保たれ、 $i\text{-C}_5\text{H}_8/i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ 比もこの反応中は変化しない。しかし水素気流中で反応を行なった(2)の実験では、イソプレンの生成は極度に阻害されかつ分解生成物の生成は認められない。反応系にピリジン添加した(3)の実験になるとその初期活性に変化が認められ反応経過時間にしたがって活性は低下する。しかしイソプレンの生成量は水素気流中の反応よりも多く、全体的に $i\text{-C}_5\text{H}_8/i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ 比は(1)の実験よりも増加している。(4)の反応を行なう前に10時間窒素でパージを行なったが、活性は大きく回復しなかった。しかし $i\text{-C}_5\text{H}_8/i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ 比は急激に上昇した。(4)の反応が終わってから 520°C で3時間ずつ酸素、水素で処理を行なうと(5)のとおりほぼ(1)の反応の活性に回復することがわかった。これらのことからピリジンで触媒表面を被毒すると活

性は大きく減じられる。またイソアミレン、イソプレンの生成機構はそれぞれ多少異なるのではないと思われる。

高温で酸素処理した酸化クロム-アルミナ触媒は還元状態と異なった挙動を示す。実験に用いた触媒は前と同じクロム含量 9.18 atom% のものであり、ほかにこの触媒にクロムに対して原子比で45 atom% のリチウムを添加した酸化クロム-アルミナ-酸化リチウム触媒も用いた。酸素処理は触媒を反応管に充てんし、あらかじめ 550°C , 5時間で水素還元した後、窒素でパージを行ない、さらに 550°C , 5時間で酸素処理をしてから再度窒素でパージを行ない反応を開始した。

酸化クロム-アルミナ触媒では Fig. 10によると、反応初期においては酸化処理した触媒のほうが還元処理した触媒より2倍

以上活性が強く、反応経過時間にしたがって活性が低下する。この理由は酸化クロムを酸化することにより新しい活性点が形成し、還元された触媒より活性が強くなるが、徐々に活性が低下するのは脱水素反応により生成した水素によってクロム自身が還元され還元状態の触媒の活性に近づくためか、コークが生成し触媒に沈着し活性が低下するためと考えられる。一方還元された触媒の活性は非常に安定であり、反応開始後15分以後は窒素気流中でも水素気流中の反応でもほとんど活性変化は認められない。酸化リチウムを添加した触媒も同様の傾向を示したが、Table 3に反応経過時間60分後の各種の触媒による反応生成物分布と酸性度を示した。

酸化リチウムを添加した触媒は無添加の場合と比較して活性は小さいが、分解および骨格異性化脱水素反応が抑制され脱水素選択率は向上する。 $i\text{-C}_5\text{H}_8/i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ 比は酸化処理をした触媒のほうが大きく、水素気流中で反応ではイソプレンの生成が認められない。

触媒の酸性度は酸化された触媒のほうが還元された触媒より

Table 3 Effect of Pretreatment (oxidized, reduced) of Catalyst
Reaction conditions; $P_t=0.125$ atm, $t=520^\circ\text{C}$, $W/F=34.0$ hr·g-cat/mol-feed

Pretreatment	Oxidized*		Reduced**			
	Nitrogen		Nitrogen		Hydrogen	
Diluent	Al-Cr	Al-Cr-Li	Al-Cr	Al-Cr-Li	Al-Cr	Al-Cr-Li
Catalyst	Al-Cr	Al-Cr-Li	Al-Cr	Al-Cr-Li	Al-Cr	Al-Cr-Li
Conversion (%)***	12.84	5.85	7.14	1.66	5.22	0.98
Yield (%)						
$\text{C}_1\sim\text{C}_4$	0.51	0.20	0.34	0.04	0.02	—
$i\text{-C}_5\text{H}_{10}$	9.79	4.50	5.74	1.52	5.15	0.98
$i\text{-C}_5\text{H}_8$	2.40	1.15	1.00	0.10	—	—
$1\text{-P}+2\text{-P}$	0.14	—	0.06	—	0.05	—
$i\text{-C}_5\text{H}_8/i\text{-C}_5\text{H}_{10}$	0.25	0.26	0.17	0.07	—	—
Acid Amount (mmol/g)	0.89	0.68	0.42	0.30	0.42	0.30

* Treated with O_2 at 550°C , 5 hr

** Treated with H_2 at 550°C , 5 hr

*** Duration 60 min

Reaction conditions;
 $P_t=0.1$ atm, $t=520^\circ\text{C}$, $W/F=34.0$ hr·g-cat/mol-feed,
Cr: 9.18 atom%

Fig. 10 Initial Activity of Reaction on Oxidized and Reduced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

大きく、酸化リチウムを添加すると減少する。高温で酸化された酸化クロム-アルミナ触媒では、3価と6価のクロムの存在が認められ、4価および5価などは100°C ぐらいの低温で酸化された場合に存在するといわれている¹³⁾。いずれにしても3価のクロムが最も安定であるから還元状態の場合は大部分3価の形で酸化クロムは存在するであろう。また酸化状態では3価のクロムの一部が6価に変化していることが予想され、触媒活性と関係があると考えられる。

3.5 アルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物の添加効果

クロムに対して原子比で19.19 atom% のアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) およびアルカリ土類金属 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) の酸化物を添加した場合のイソアミレン、イソプレン収率および触媒の酸性度と添加した金属のイオン半径との関係を Fig. 11, Fig. 12 に示す。なお使用した酸化クロム-アルミナ触媒はクロム含量 9.18 atom% である。

図より酸性度はイオン半径には依存せず、アルカリ金属の場合はナトリウム、カリウム付近に、アルカリ土類金属の場合はマグネシウム、カルシウム付近に最低値があり、イソアミレン収率も同様の傾向がみられる。またイソプレン収率は酸性度には対応せず、添加した金属酸化物のイオン半径と何らかの関連があるようであり、アルカリ金属酸化物の場合は特にその傾向が顕著である。その説明は明らかではないが、イソアミレンとイソプレンの生成機構は多少異なるのではないかと考えられる。

3.6 水素とイソプレンの阻害作用

さきに述べたように反応系中に水素を添加すると、イソプレンの生成が極度に阻害され、窒素気流中の反応に比較してイソペンタン消失速度は減少する。Fig. 13 に示すように同一の反応温度およびイソペンタン初分圧において、水素と窒素の混合比を変化させた場合の効果を検討した。イソペンタン消失速度

Reaction Conditions; $P_i=0.1$ atm, $t=500^\circ\text{C}$,
 $W/F=22.7$ hr·g-cat/mol-feed,
Cr: 9.18 atom%

Fig. 13 Effect of Hydrogen Partial Pressure

r_A およびイソアミレン、イソプレン生成速度 r_B, r_C の対数と水素分圧 P_{H_2} の対数との関係は良好な直線性を示し、直線の傾斜よりおのおの速度の次数を求めると、水素分圧に関しては脱水素反応 (イソペンタン消失) はほぼ -0.12 次であり、イソアミレン生成については -0.06 次、イソプレン生成については -1.0 次となった。このことから水素はイソプレンの生成には非常に影響を与えるが、イソアミレンの生成にはイソプレンほど顕著に影響を与えないと言える。すなわちイソプレンは非常に反応性に富んだ分子であり、添加あるいは脱水素された水素により逆反応が促進され見かけ上イソアミレン生成に関して水素の影響が小さいと言えるのではなかろうかと考えられる。

反応系にイソプレンを添加した場合水素の場合と同様に反応に阻害作用があり、その結果を Table 4 に示す。

3.7 イソペンタンとイソアミレンの反応性

イソペンタンと 2 M 1 B および 2 M

Reaction Conditions;
 $P_i=0.1$ atm,
 $W/F=34.0$ hr·g-cat/mol-feed,
Cr: 9.18 atom%

Fig. 14 Reactivity of Isopentane and Isoamylenes on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Reaction Conditions;
 $P_i=0.1$ atm, $t=520^\circ\text{C}$,
 $W/F=22.7$ hr·g-cat/mol-feed,
Cr: 9.18 atom%

Fig. 11 Effect of Added Alkali Metal Oxide to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Reaction Conditions;
 $P_i=0.1$ atm, $t=520^\circ\text{C}$,
 $W/F=22.7$ hr·g-cat/mol-feed,
Cr: 9.18 atom%

Fig. 12 Effect of Added Alkaline Earth Metal Oxide to $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Table 4 Effect of Added Isoprene and Hydrogen

P_{H_2} (atm)	P_{N_2} (atm)	$P_c \times 10^3$ (atm)*	$r_d \times 10^{3**}$	$\frac{i-C_5H_8}{i-C_5H_{10}}$
0.00	0.90	2.43	2.93	0.33
0.00	0.90	3.21	2.41	0.34
0.00	0.90	4.70	1.90	0.49
0.00	0.90	5.15	1.74	0.52
0.05	0.85	4.68	1.94	0.17
0.10	0.80	4.68	1.73	0.11
0.30	0.60	4.68	1.55	0.03
0.50	0.40	4.68	1.45	—

* Isoprene initial partial pressure

** Decomposition rate of isopentane (mol/hr·g-cat)

Reaction conditions; $P_i + P_c = 0.1$ atm, $t = 500^\circ\text{C}$ $W/F = 22.7$ hr·g-cat/mol-feed,

Cr : 9.18 atom%

 P_i : isopentane initial partial pressure

2B をそれぞれ反応原料として、おのおの炭化水素の酸化クロム-アルミナ触媒に対する反応性を検討した。転化率と反応温度との関係は Fig. 14 によると反応温度が高くなるほど各種炭化水素の反応率は増加し、2M1B は特にその効果が顕著である。また反応温度 500°C 以上における脱水素反応の活性の序列は以下のようになり、2M1B が最も反応性が強い。

2M1B > 2M2B > イソペンタン

なお 2M2B もイソペンタンより反応性が高く、イソブレンが生成するが、その二重結合の位置からそのままイソブレンは生成できない、しかし 2M1B, 2M2B を反応原料とした場合未反応のモノオレフィン は 3.2 で述べたのと同じ平衡混合物を作ることから反応中間体として 2M1B か 3M1B をへてイソブレンが生成するとして説明できる。

4 ま と め

酸化クロム-アルミナ系触媒によるイソペンタンの脱水素反応を行ない、次の結果を得た。

(1) 反応温度 $460 \sim 540^\circ\text{C}$, イソペンタン初分圧 0.08 ~ 0.13 atm, W/F 11.4 ~ 56.7 hr·g-cat/mol-feed の条件下で主反応の脱水素反応生成物は 3M1B, 2M1B, 2M2B, イソブレンであり、反応系に水素あるいはイソブレンを添加すると脱水素反応に阻害作用が認められる。反応率 10% 以上で副反応として骨格異性化脱水素反応(ペンテン類)と分解反応が認め

られる。

(2) 3M1B, 2M1B, 2M2B 同志の組成比は接触時間、希釈物質、触媒には依存せず一定となり、二重結合の異性化平衡値に近い値をとる。

(3) 触媒の酸化クロム含量を増加させるとイソペンタンの脱水素反応の活性は増加し、その酸性度 ($pK_a \leq +3.3$) も増加する傾向にある。触媒を酸化処理すると初期活性に変化が認められ、活性は還元処理した触媒より強く、イソブレン選択率が向上する。またピリジンで触媒表面を被毒すると活性は減じるがイソブレン選択率が変化し、これらのことからイソアミレンとイソブレンの生成機構は多少異なると考えられる。

(4) 酸化クロム-アルミナ触媒にアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物を添加すると、脱水素選択率に変化が認められ、イソブレン収率は添加した金属酸化物のイオン半径と何らかの相関性があるように考えられる。

(5) 2M1B と 2M2B を反応原料として脱水素反応を行ないイソペンタンとの反応性を比較するとその序列は以下のようになる。

2M1B > 2M2B > イソペンタン

参 考 文 献

- たとえば
- (a) Grosse, A.V., Ipatieff, V.N., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 268 (1940).
- (b) Forni, S.C., Vintani, C., *J. Catalysis*, **9**, 154 (1967).
- 2) Pines, H., Chen, C.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3562 (1960).
- 3) Nowak, S., Vieweg, H.G., *Erdöl u. Kohle*, **18**, 618 (1965); **19**, 414 (1966).
- 4) たとえば
- (a) Greensfelder, B.S., Fuller, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2171 (1945).
- (b) 吉田, 富田, 富士原, 鈴木, 石油誌, **8**, (12), 940 (1965).
- 5) Di Giacomo, A.A., Maerker, J.B., Schall, J.W., *Chem. Eng. Prog.*, **57**, 5, 35 (1961).
- 6) Steligov, O.D. et al., *Neftekhimiya*, **5**, 10 (1965); **8**, 166 (1968).
- 7) Usov, Yu. N. et al., *ibid.*, **7**, 341 (1967).
- 8) Honaday, G.F., *Petrol. Engr.*, **26**, 11, C-7 (1954).
- 9) JIS M 8262 (1969).
- 10) 日本化学会編, “実験化学講座-続” Vol. 9, 141 (1965) 丸善.
- 11) API Research Project 44, “Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds” (1970).
- 12) 石井, 瀬川, 石油学会第13回研究発表会要旨集, 104 (1970).
- 13) Burzyk, J. et al., *J. Catalysis*, **2**, 161 (1963).