α -シクロヘキシルフェノールの脱水素反応における Pt-アルカリ/ γ -アルミナ触媒の寿命

清水 一男*, 三木 康朗, 城 康弥†, 西川 勝也†
 石橋 重盛†, 今村 寿一

化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

† 三光化学(株), 253-01 神奈川県高座郡寒川町一の宮 1636

(昭和 58 年 5 月 24 日受理)

α -シクロヘキシルフェノールから α -フェニルフェノールを合成する触媒を探索し, Pt-アルカリ- γ -アルミナが良いことを見出した。触媒の活性や寿命はアルミナ種・触媒組成・触媒調製法により著しく異なる。また, 本反応に適した γ -アルミナでも長期間空气中に保存した後調製した触媒の寿命は短く, その主因は吸湿による γ -アルミナの変質と推定した。変質アルミナの使用方法を探索し, 焼成法, 電気透析法, 同時吸着法でほぼ目的を達成できたが, 触媒寿命の延命法はアルミナ種で全く異なるほど微妙であった。活性低下触媒の再生法についても検討し, 空気酸化-水素還元法ではほぼ完全に再生できた。

1. 緒 言

Pt 触媒を用いる炭化水素の脱水素芳香族化反応は良く知られているが, 含酸素化合物の脱水素芳香族化の文献は少ない。本反応はフェノール類の製造方法として有用であり, UCC が α -ナフトールを本法で製造している¹⁾ほか, シクロヘキサノール (CHL) 脱水素法フェノール合成もあり²⁾, さらに最近では, 三光化学が α -フェニルフェノール (OPP) を本法で製造している³⁾。著者らは先に, シクロヘキサノンのアルドール縮合により 2-(1-シクロヘキセン-1-イル) シクロヘキサンを合成し, 次に, これを Pt-アルカリ- γ -アルミナ触媒を用いて脱水素すると, 高収率で OPP が得られ, しかも, 触媒寿命も長いことを見出したので報告した⁴⁾。その際, α -シクロヘキシルフェノール (OCHP) が反応中間体と考えられたので, OCHP が安価に入手できればこれを原料とする方法も考えられ⁴⁾, OCHP 脱水素法 OPP 合成を検討し, 前記 Pt 触媒が優れていることを見出した⁵⁾。しかし, 本触媒は γ -アルミナ種や触媒調製法により触媒の寿命が著しく異なるので, それらについて検討し, 得られた結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試薬および触媒調製法

触媒は, 市販 γ -アルミナと市販特級貴金属塩化物または硝酸塩を用いて調製した。担体に用いたアルミナの物性値および微量不純物を Table 1 に示す。OCHP は三光化学製 (純度 97~98%), CHL は市販品をそのまま使用した。

Table 2 の触媒の組成 および 調製法は以下の通りである。組成 a, Pt(1 wt%)-KOH(5 wt%) (担体に対する wt%, 以下同じ); b, Pt(1 wt%)-Ir(0.2 wt%)-KOH(5 wt%); c, Pt(2 wt%)- Na_2CO_3 (6 wt%); d, Pt(2 wt%)-KOH(5 wt%); ♯,

KOH(3 wt%)。調製法 I, H_2PtCl_6 含浸後, 350°C で 24 hr 水素還元, その後, アルカリ含浸; II, I の後, 580°C で 24 hr 焼成; III, I の還元後に電気透析を加える I 法; IV, III の電気透析の代わりに 30 日間水洗; V, H_2PtCl_6 含浸後, 直ちにアルカリ含浸, 420°C で 24 hr 焼成後, 420°C で 24 hr 還元; VI, III の後, 580°C で 24 hr 焼成; VII, I で H_2PtCl_6 の代わりに $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ を使用; *, あらかじめ 580°C で焼成した担体使用。

2.2 反応装置, 操作法および分析

反応は通常の常圧固定床流通反応装置(縦型)で行い, OCHP の脱水素反応には 30 ml, 比較のために行った CHL の脱水素反応には 15 ml の触媒を用いた。反応は前報の知見⁴⁾を基に, 1~3 l/hr の水素流通下, 300~450°C, LHSV 0.2~1.0 で昼夜連続で行い, 1~24 hr ごとにガスクロマトグラフ(シリコン XE, 2 m×3 mm, 100~230°C, 内部標準 α -ジクロルベンゼン)で分析定量した。触媒活性の低下に伴い, 前記範囲内で昇温したり, LHSV を下げて活性を維持させながら, OCHP の脱水素反応では OPP 収率 85% 以上, CHL 脱水素反応ではフェノール収率 55% 以上で, かつ, 脱酸素化合物がフェノールの 5% 以下を保つ間反応を続け, 反応温度や LHSV を調節してもこれらの反応成績を示さなくなった時間をもって, その触媒の寿命とした。

3. 結果および考察

3.1 各種 γ -アルミナと触媒寿命

種々の γ -アルミナを用い, 調製法 I で作った組成 a, b の触媒を用い, OCHP 脱水素反応を行った場合のアルミナ種と触媒活性経時変化の関係を Fig. 1 に示す。すなわち, 触媒化成 Lot 21520, 21530 等を担体として調製した触媒が OPP 収率が高く, 長時間活性を維持したが, 長時間活性を維持した触媒の担体の物性値や微量成分の間には明らかな相関性は認めら

* 連絡先

Table 1 Physical Properties and Impurities Contained in γ - Al_2O_3

γ - Al_2O_3	Surface Area	Pore Volume	Impurity (wt%)			
	(m^2/g)	(ml/g)	SiO_2	Na_2O	SO_4	Fe_2O_3
Shokubai Kasei, Lot 21520	267	0.7	0.41	0.036	1.28	0.02
Lot 21530	226	0.85	0.26	0.02	1.70	0.037
Lot 21599	279	0.71	2.29	0.03	1.83	0.092
Lot 21986	320	0.68	1.91	0.03	1.61	0.03
Lot 211099	291	0.68	1.99	0.06	2.33	—
Lot 21952	289	0.75	2.06	0.045	1.49	0.058
Mizusawa Kagaku, Neobead C-4	197	0.35	0.18	—	1.69	0.61
Nishio Kogyo, KHA-24	150~180	0.5~0.6	0.03	0.2~0.3	—	0.03
Tokai Konetsu, TK-1	160~180	—	<0.1	<0.01	trace	<0.1

Table 2 Effects of Carrier, Composition and Preparation of Pt-Alkali- γ - Al_2O_3 on the Life of Catalyst in the Dehydrogenation of *o*-Cyclohexylphenol

Catalyst (γ -Al ₂ O ₃ - Composition- Preparation)	Life† (hr)	Data after 3 hr					Data near the End of Life					
		LHSV	React. Temp. (°C)	Product (wt%)			Process Time (hr)	LHSV	React. Temp. (°C)	Product (wt%)		
				OPP	DBF	BP				OPP	DBF	BP
[1]-a-I	<30	0.32	349	95.6	3.2	0.6	30	0.21	418	71.9	4.4	0.3
[1]-a-II	<3	0.2	418	3.0	1.5	0.6						
[1]-a-III	>1,500	0.52	353	85.3	12.7	1.4	1,500	0.27	413	86.6	7.5	0.7
[1]-b-I	<30	0.35	336	76.6	18.8	3.4	30	0.27	365	73.1	12.5	1.6
[1]-b-III	>300	0.64	332	83.4	12.6	1.7	300	0.34	398	89.6	4.9	0.7
[2]-a-II	<3	0.37	364	58.9	19.7	1.0						
[2]-a-III	<30	0.41	345	75.1	13.9	1.0	30	0.27	399	64.8	15.9	1.1
[2]-b-I	<30	0.45	343	73.9	21.5	3.0	30	0.30	353	59.0	14.2	1.0
[2]-b-II	>1,500	0.36	344	76.3	16.8	2.9	1,500	0.21	420	88.7	7.0	0.4
[2]-c-IV	>300	0.28	345	88.2	4.1	6.7	300	0.28	350	90.6	3.6	3.1
[2]-d-V	>3,000	0.25	345	78.9	13.5	2.6	3,000	0.25	345	87.5	4.5	0.5
[3]-a-I	<3	0.33	390	38.5	9.1	0.3						
[3]-a-II	>30	0.54	354	71.8	21.1	2.4	30	0.25	415	89.3	6.1	0.7
[3]-a-III	>1,500	0.61	339	79.1	16.5	2.2	1,500	0.30	385	89.7	6.8	0.6
[3]-a-III	>1,500	0.45	333	81.0	12.9	3.8	1,500	0.32	365	91.8	3.6	0.9
[3]-a-VI	<30	0.52	347	66.4	20.1	1.2	30	0.28	423	68.1	9.4	0.7
[3]-a-VII	<30	0.38	343	78.5	18.0	2.7	30	0.41	369	75.8	13.8	1.4
[3]-b-II	>3,000	0.47	332	80.5	15.1	3.2	3,000	0.29	382	91.3	5.0	0.4
[4]-a-I	>300	0.48	347	95.7	2.6	0.6	300	0.24	405	90.6	6.8	0.5
[4]-a-II	<300	0.56	345	73.2	19.2	3.0	300	0.20	422	83.1	6.7	0.5
[4]-a-III	>3,000	0.67	354	96.9	1.8	0.7	3,000	0.38	376	90.1	4.7	0.6
[5]-a-I	>300	0.44	351	95.0	3.0	1.6	300	0.29	399	89.4	5.8	1.0
[5]-a-I*	>1,500	0.48	335	74.4	15.2	8.2	1,500	0.38	353	91.7	3.8	1.7
[5]-a-III	>300	0.83	336	90.2	5.5	4.0	300	0.29	405	89.2	5.6	0.7
[5]-a-III*	>3,000	0.63	345	97.4	1.4	0.8	3,000	0.28	401	86.8	6.0	0.8
[5]-d-V	>1,500	0.35	350	79.0	5.5	10.3	1,500	0.35	350	85.5	5.0	3.8
[6]-a-I*	>1,500	0.54	345	95.8	2.4	1.2	1,500	0.32	372	91.5	5.1	0.8
[6]-d-#-V	>300	0.28	350	85.0	2.7	10.2	300	0.28	350	90.5	3.2	3.5
[7]-a-I	<30	0.40	348	84.6	11.2	1.6	30	0.31	377	67.5	13.4	2.0
[8]-a-I	>30	0.37	357	91.5	1.5	1.0	30	0.30	376	87.5	4.3	0.8

†) Life is defined as the time during which the yields of OPP exceeding 85% could be maintained.

[1] Shokubai Kasei Lot 21520 allowed to stand for a long period of time; [2] Lot 21530, stored in a layer near the top of the open package; [3] Lot 21530, stored in the inner part of the open package; [4] Lot 21530, stored in a tightly stoppered bottle; [5] Lot 21986; [6] Lot 211099; [7] Tokai Konetsu, TK-1; [8] Ketjen, 001-1.5E. Composition: a, Pt(1 wt%)-KOH(5 wt%); b, Pt(1 wt%)-Ir(0.2 wt%)-KOH(5 wt%); c, Pt(2 wt%)- Na_2CO_3 (6 wt%); d, Pt(2 wt%)-KOH(5 wt%); #, KOH (3 wt%). Preparation: I, Impregnation technique with H_2PtCl_6 and then hydrogenation at 350°C for 24 hr followed by impregnation with alkali; II, Calcination at 580°C for 24 hr after I; III, Electrodialysis after hydrogenation in I; IV, Wash with running water for 30 days instead of electrodialysis in III; V, Impregnation with alkali immediately after impregnation with H_2PtCl_6 and then calcination at 420°C for 24 hr followed by hydrogenation at 420°C for 24 hr; VI, Calcination at 580°C for 24 hr after III; VII, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ was used instead of H_2PtCl_6 in I; *, γ - Al_2O_3 was previously calcined at 580°C.

れなかった (Fig. 1 と Table 1 の比較)。このうち、触媒化成 Lot 21530 (新品)-a-I 触媒は結果の再現性が悪く、寿命も短い、触媒組成や担体の前処理が触媒の活性維持に著しく影響し、Ir 添加 (b-I) や H_2O_2 処理 (85~90°C に保った 3% H_2O_2 水溶液中に 10 時間浸漬) で寿命、再現性とも著しく増

加し、三光化学は H_2O_2 処理 Lot 21530-c-I 触媒 (Fig. 2 参照) で本反応を工業化した³⁾。

3.2 γ -アルミナの変質と使用法の探索

新品では長寿命の触媒を調製し得た γ -アルミナ (21530 や 21520) を、クラフト包装のまま、または、開封して一部使用し

— : Catalyst of a-I type (refer to the footnote in Table 2), --- : Catalyst of b-I type. ○ : Shokubai Kasei, Lot 21520, ⊙ : Lot 21530, ● : Lot 21599, ⊖ : Lot 211099 (calcined), ⊕ : Lot 21986 (calcined), • : Mizusawa Kagaku, Neobead c-4, ◦ : Nishio Kogyo, KHA-24.

Reaction conditions : 30 ml of catalyst was used, reaction temperature was elevated from 330 to 430°C with decreased activity of catalyst, LHSV was between 0.2 and 1.0, and velocity of hydrogen supply was between 1 and 3 l/hr.

Fig. 1 Relation between γ - Al_2O_3 and Change in OPP Yield with Reaction Time in the Dehydrogenation of *o*-Cyclohexylphenol over Pt-KOH- γ - Al_2O_3 Catalyst

た包装のまま、空気中に約3年間保存した。その後、この γ -アルミナを担体として新たに調製した触媒を反応に供した結果を、新品担体の場合の結果と共に Fig. 2 に示す。すなわち、長期間保存された γ -アルミナを担体とした触媒は、反応時間と共に OPP 生成活性が急激に低下し、副生成物のビフェニル (BP) の生成活性の変化は少なかったが、ジベンゾフラン (DBF) の生成活性が増大した。保存中に γ -アルミナが変質したためと思われる。

変質担体の使用法を探索する目的で、変質担体 (Table 2 の [1], [2], [3], [4]) を用い、種々の組成、調製法で触媒を調製し、さらに、他の新品の γ -アルミナ (Table 2 の [5], [6], [7], [8]) を用い、種々の組成、調製法で触媒を調製し、寿命との関係性を調べた結果を Table 2 に示した。すなわち、アルミナ種、組成、調製法により寿命に著しい差が認められたが、大略以下の通りまとめられる。

①変質担体 ([1]~[4]) では、調製法 I を用いる限り、組成を変えても、長寿命の触媒は得られなかった。

②調製法 II (焼成) では、[1]-a-II のように寿命を短縮する場合もあったが、一般的には寿命増加に寄与し、特に、組成 b (Ir 添加) の場合に有効であり、[3]-b-II では 3,000 時間以上の寿命が得られた。

③調製法 III (電気透析) は、全般的に寿命増加に有効であり、特に、[4]-a-III では 3,000 時間以上の寿命が得られた。

④新品担体 ([5], [6], [7], [8]) の場合、a-I 法では長い寿命が得られなかったが、担体の予備焼成により、1,500 時間程度まで延命できた ([5], [6]-a-I)。

⑤担体の予備焼成は、担体中に有機質を含む場合 (γ -アルミ

— : Lot 21530 ([2] in Table 2), --- : Lot 21520 ([1] in Table 2). New alumina : ○, *o*-phenylphenol (OPP); ⊖, dibenzofuran (DBF); ●, biphenyl (BP). Old alumina : ○, OPP; ⊖, DBF; ●, BP.

Reaction conditions : Catalyst was c-I type (refer to the footnote in Table 2). Shokubai Kasei γ - Al_2O_3 (Lot 21530) was treated with aq. H_2O_2 beforehand. LHSV 0.28 and reaction temperature was elevated from 350 to 380°C with decreased activity of catalyst.

Fig. 2 Effect of New and Old γ - Al_2O_3 on the Change in Catalytic Activity with Reaction Time in the Dehydrogenation of *o*-Cyclohexylphenol over Pt-KOH- γ - Al_2O_3 Catalyst

Table 3 Total Amounts*1) of Products Obtained during the Life-time of Catalyst in the Dehydrogenations of *o*-Cyclohexylphenol and Cyclohexanol over Pt-Alkali- γ - Al_2O_3

Catalyst*2)	OPP (kg)	Phenol (kg)
Shokubai Kasei, Lot 21530-b-I	105	98
[1]-a-II	0	0
[1]-a-III	84	180
[2]-a-I	0	160
[2]-b-I	0	100
[3]-a-III	98	31
[3]-b-II	253	3
[4]-a-I	39	98
[4]-a-III	261	12
[7]-a-I	0	70

*1) Per 1 g of Pt supported.

*2) The same as in Table 2.

ナのバインダーとして加えられ、残存すると薄い灰色を呈す。焼成により純白となる) に有効であり、[5]-a-III* では、3,000 時間程度の寿命が得られた。

⑥その他、組成 c, d, 調製法 IV~VII についても検討したが、d-V の組み合わせ以外には顕著な効果は認められなかった。

ちなみに、OCHP と比較のために行った CHL の脱水素反応について、前記寿命測定条件内における担持金属 1 g 当たりの生成量を Table 3 に示す。すなわち、OCHP 脱水素反応に有効な触媒と CHL のそれとはあまり一致しなかった。

3.3 γ -アルミナ変質の原因

変質の原因を探る目的で、変質した Lot 21530 について、担体およびこれを用いて調製した触媒の BET 表面積を新品担体

—: Old alumina (Shokubai Kasei Lot 21530, [3] in Table 2, stored in the inner part of the open package). ---: New Lot 21952. Steamed alumina: ○, OPP; ●, DBF. Untreated alumina: ○, OPP; ●, DBF.

Reaction conditions were the same as in Fig. 2.

Fig. 3 Effect of Steamed γ - Al_2O_3 on the Change in Catalytic Activity with Reaction Time in the Dehydrogenation of *o*-Cyclohexylphenol over Pt-KOH- γ - Al_2O_3 Catalyst

のそれらと比較したが有意の差は認められず、さらに、ESCAやIMAでも差は認められなかった。しかし、 γ -アルミナは吸湿性が強いいため、変質担体は吸水している可能性が考えられ、事実、Table 2で吸水量が多いと考えられる保存包装の表面部分(担体[2])は内部([3])より変質が著しい([2]と[3]を用い、同一組成、調製法の触媒の寿命の比較)。吸水による γ -アルミナの不可逆変化⁶⁾や γ -アルミナへの H_2PtCl_6 の吸着に関する報告⁷⁾からも、吸水によりPt- γ -アルミナ触媒の活性が変化し、これが触媒寿命に影響する可能性が考えられる。そこで、Lot 21530の変質品(Table 2の[3])とLot 21952(新品)について、担体180 ml当たり水439 ml/hrの速度で、300°Cで2時間、次いで、200°Cで3時間スチーミングしたものと、無処理のものを用い、c-I型触媒を調製して活性経時変化を調べた結果をFig. 3に示す。すなわち、スチーミング処理担体と[3]を用いて調製した触媒は、反応温度、LHSVを調節しても、触媒寿命の定義のOPP収率85%に達しないか、または、それ以上の活性を長時間維持できず、さらに、活性低下触媒に共通的に見られるDBF生成活性の増大(Table 2で、活性がほぼ安定した300時間以降の比較)が認められ、これらのことから、 γ -アルミナの吸水による長時間をかけた微細な変質が寿命短縮の原因と推定した。分子レベルでみたアルミナ表面の構造が吸水により不可逆的に変化すること⁶⁾は十分考え得るが、それと触媒寿命との関係については明らかではない。なお、 γ -アルミナの保存状態から、空気中の炭酸ガスの影響も考え得るが、炭酸ガスによる γ -アルミナの変質に関する報告はなく、水に比べて炭酸ガスによる変質の可能性は少ないと考えて、その影響は検討しなかった。

*1) New catalyst: ○, OPP; ●, DBF; —, reaction temperature (°C); ---, velocity of OCHP supply (g/hr). *2) Regenerated catalyst: ●, OPP; ●, DBF; —, reaction temperature (°C); ---, velocity of OCHP supply (g/hr). *3) Shokubai Kasei, Lot 21530.

Fig. 4 Relation between Yields of Products and Reaction Time in the Dehydrogenation of OCHP over the New*1) and Regenerated*2) Pt (1 wt%) - Ir (0.2 wt%) - KOH (5 wt%) - γ - Al_2O_3 *3)

3.4 触媒の再生

長寿命の触媒も長時間反応に用いると徐々に活性の低下が認められ、DBF生成活性が増大する。活性低下の原因は副生高沸点物(または、炭素質)の触媒表面への付着と考えられたので、触媒の空気酸化-水素還元法により再生を試みた。一例として、3,500時間反応に用いたPt(1 wt%) - Ir(0.2 wt%) - KOH(5 wt%) - γ -アルミナ(Lot 21530)の例を示す。方法は、OCHPと水素の反応器への供給を停止後、炉温を250°Cに下げ、空気を3 l/hrで、触媒層出口の温度の燃焼による上昇がおさまるまで3時間流し、次に、炉温を350°Cに上げて同じく2時間流した後、炉温を400°Cに上げ3時間流した。400°Cに上げてからはほとんど燃焼による温度上昇は認められなかった。次に、窒素を3 l/hrで1時間流した後、炉温を350°Cに下げ、水素を3 l/hrで24時間流して還元した。

この再生触媒を用いた反応結果を、再生前の結果と共にFig. 4に示す。すなわち、空気酸化-水素還元法ではほぼ再生できた。

References

- 1) Imamura, J., *Kagaku Kogyo Shiryo* (化学工業資料), **9**, (4), 12 (1974).
- 2) Chitwood, H. C., Fitzpatrick, J. T., Fowler, C. W., Freure, B. T., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, (7), 1696 (1952).
- 3) Private communication.
- 4) Shimizu, K., Ando, M., Imamura, J., *J. Japan Petrol. Inst.*, **27**, (1), 45 (1984).
- 5) Japan. 804,485 (1976), U. S. 4,080,390.
- 6) Parera, J. M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**, 234 (1976).
- 7) Santacesaria, E., Carra, S., Adami, I., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**, 41 (1977).

Summary**Life of Pt-Alkali/ γ -Al₂O₃ Catalyst for Dehydrogenation of *o*-Cyclohexylphenol**

Kazuo SHIMIZU, Yasuo MIKI, Yasuya JOH[†], Katsuya NISHIKAWA[†],
Shigemori ISHIBASHI[†] and Juichi IMAMURA

National Chemical Laboratory for Industry, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

[†] Sanko Kagaku Co., Ltd., Samukawa-machi, Kōza-gun, Kanagawa 253-01

Pt-alkali- γ -Al₂O₃ was found to be the most suitable catalyst for dehydrogenation of *o*-cyclohexylphenol to *o*-phenylphenol (**Fig. 1**). The activity and durability of the catalyst were affected considerably by the type of γ -Al₂O₃, composition, and catalyst preparation (**Table 2**). The γ -Al₂O₃ stored in air for a long period of time lost its effectiveness (**Fig. 2**). It was probably due to the change in its quality caused by absorption of moisture from the air (**Fig. 3**). γ -Al₂O₃ which had

changed but a little in quality could be regenerated and used for catalyst preparation by such means as calcination, electro-dialysis and simultaneous impregnation. The suitable method for the prolongation of longevity of the catalyst depended on the type of γ -Al₂O₃. A catalyst inactivated by long usage could substantially be regenerated by air oxidation-hydrogen reduction (**Fig. 4**).

.....

Keywords

Alumina support, *o*-Cyclohexylphenol, Dehydrogenation, Life, Platinum alkali catalyst