p -エチルフェノールの脱水素による p -ビニルフェノールの合成(第2報)

触媒寿命と速度論

俵 欣也*, 藤原 寛, 松本 孝二, 関谷 正明, 佐藤 幹雄

コスモ石油(株)中央研究所, 340-01 埼玉県北葛飾郡幸手町権現堂 1134-2

(昭和60年12月19日受理)

p -エチルフェノールの脱水素反応に見出された, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 3成分系触媒の寿命を調べた。脱水素反応を8時間, 燃焼再生を16時間とする単位を90回繰返す連続反応を行った。数回の繰返しのうちに活性がやや低下するものの, その後は安定に使用できることがわかった。反応速度論的に調べた結果, p -エチルフェノールの脱水素反応は主反応副反応とも, エチルベンゼンの脱水素反応と同様に1次式で表現できることがわかった。また, この3成分に K_2O を添加した Standard 1707 触媒では, フェノールと p -クレゾールの副生反応の活性化エネルギーが 500°C から急上昇し, 新しい副生機構の発現が認められた。

1. 緒言

p -エチルフェノール (p -EP) の脱水素反応により p -ビニルフェノール (p -VP) を合成する触媒の開発を目的として, エチルベンゼンの脱水素反応用の工業触媒を試験した。 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ 4成分からなる Standard 1707 触媒は比較的良好な結果を示したが, フェノールおよび p -クレゾールの副生反応ははげしく起こった。この副生反応は Standard 1707 触媒中の K_2O により引き起こされることが判明し, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ 3成分よりなる試作触媒 EP-1 では高い p -VP 選択率であることを見出して前報¹⁾に報告した。

エチルベンゼンの脱水素反応では, 触媒表面上へのカーボンのたい積による反応活性の劣化を防止する目的で, 脱水素反応に並行して, 生成してくるカーボンを水性ガス化反応により除去しながら, 脱水素反応を長期に継続させている。 p -EP を原料とした脱水素反応において, カーボンのたい積による触媒活性の劣化がどの程度起こるかを調べるために, Standard 1707 触媒と p -EP の脱水素用に改良した EP-1 触媒とを比較検討した。また EP-1 触媒の長期寿命を試験し, 実用触媒として使用し得るか否かを調べた。

Wenner ら²⁾はエチルベンゼンの脱水素反応で, スチレンとベンゼン, トルエンの生成反応速度がそれぞれ1次式で表現できることを明らかにしているが, p -EP の脱水素反応において, 対応する p -VP とフェノール, p -クレゾールの生成反応速度がそれぞれ同様に1次式で表現できるか否かを調べた。また EP-1 触媒と Standard 1707 触媒ではフェノールと p -クレゾールの副生する量に大きな差があるので, その違いを速度論的に調べた。

2. 実験

2.1 触媒および反応原料

EP-1 触媒および Standard 1707 触媒は前報¹⁾のものをそのまま使用した。

触媒の寿命試験においては反応原料として前報の p -EP をそのまま使用したが, 反応速度解析実験用には, 分析精度を向上させる目的で, 精密蒸留して, フェノール 0.0001 wt% 以下, o -エチルフェノール 0.008 wt%, p -EP 99.99 wt% としたものを使用した。

2.2 脱水素反応の実験方法

反応装置は前報のものをそのまま使用した。反応実験方法も前報と同じであるが, 触媒にたい積したカーボンを燃焼除去する場合には, 触媒床への反応原料の供給を停止し, 水蒸気はそのまま約15分間供給し続けてバージする。触媒床温度を 540°C ~ 550°C にし, 水蒸気の供給をそのまま続けながら, 触媒床のカーボン燃焼による発熱最高温度帯が 600°C を越えないように調節しつつ空気を導入した。燃焼の発熱帯が触媒床の入口部分から全部分を移動し終わったのち, 排ガスを水酸化カルシウム水溶液に吹込み炭酸ガスが検出されなくなるまで再生を続けた。

脱水素反応と再生を繰返して行う触媒の長期寿命試験には, 反応管としてマイクロリアクターと同型であるが, 内径を 20 mm ϕ , 触媒床の長さを 92 mm とした石英製のものを使用し, 8~16 メッシュの粉粒触媒を使用した。反応生成物はリービッヒ冷却器を通して 500 ml の三角フラスコに8時間分をまとめて捕集した。反応原料および水の供給管も内径 36 mm ϕ とし, 内径 0.2 mm ϕ の長さ 2 m のステンレス製毛細管を抵抗管とした以外は, 実験方法および計算方法共にマイクロリアクターの場合と同様に行った。

* 連絡先

Catalyst : 1.0 ml, LHSV (*p*-Ethylphenol) : 0.33 hr⁻¹,
p-Ethylphenol/H₂O/Benzene=1/15.4/0.84 molar ratio

Fig. 1 Activity Tests of Standard 1707 Catalyst

3. 結果および考察

3.1 触媒の再生と長期寿命

Standard 1707 触媒および EP-1 触媒による *p*-EP の脱水素反応転化率は **Figs. 1, 2** のごとく時間の経過と共に著しく低下する。高温での反応ほどこの傾向が強い。カリウムを含む 1707 触媒を用いて、**Fig. 1** のような反応条件下で、エチルベンゼンの脱水素反応を行った場合には、カーボンの生成と水性ガス化反応によるカーボンの消失速度がバランスして、自己再生型の触媒となって反応活性が一定のレベルに保たれるために、長期の連続反応が可能となる。しかし **Fig. 1** から明らかなように *p*-EP を反応原料とした場合にはこの自己再生作用がバランスせずに反応活性が時間と共に低下し、Standard 1707 触媒中のカリウムが役立っていないことがわかる。しかし *p*-EP の転化率が低下しても、*p*-VP の生成選択率は不変で、正常に脱水素機能が維持されていることがわかる。

530°C で 166 時間連続反応させた Standard 1707 触媒を燃焼再生した。空気を導入する前に触媒層の温度を 540~550

°C に調節しておいたが空気の量が多すぎると燃焼帯の最高温度が 600°C を越えそうになり、カーボンたけの多いことがうかがえた。また、再生排ガスから水酸化カルシウム水溶液でのテストで多量の炭酸ガスが検出された。再生後の触媒を用いて反応させたところ、**Fig. 1** に示したごとく元の活性が確認された。

EP-1 触媒についても反応活性が低下したのち、燃焼再生して再び反応させたところ、**Fig. 2** に示したごとく元の反応活性にもどっていることが確認された。

以上の実験から、MgO-Fe₂O₃-CuO を主成分とする触媒において *p*-EP の転化率を 30~40% の実用レベルを保って連続的に反応させるためには、500~600°C の中低温域のほか 600°C 以上の高温域においても、エチルベンゼン脱水素反応の Standard 1707 触媒のごとくカリウム添加による自動再生機能にたよることは不可能であり、一定の時間脱水素反応させたのち、たい積したカーボンを燃焼除去する操作を繰り返す必要がある。

したがって、触媒の寿命を論ずるためにはこの脱水素反応と再生の繰返しによる触媒活性の変化を調べる必要がある。30~40% レベルの実用的な転化率を保つための EP-1 触媒の使用最低温度は 500°C 位と考えられる。この反応温度で、*p*-EP の液空間速度 0.33 hr⁻¹、*p*-EP/H₂O=1/16 モル比、脱水素反応 24 時間、再生 24 時間の条件で、総運転時間 1,600 時間の予備実験を行った結果、触媒活性の低下はほとんど認められなかった。しかし実用的な大型の断熱型の反応器では、吸熱反応であるために、入口部分を若干高温に保持する必要がある、またより長期の運転、および平均反応転化率をもっと高レベルに保つためには、触媒層の温度を高める必要がある。そこで、以下の長期寿命試験においては、脱水素反応を 600°C で 8 時間、*p*-EP の液空間速度 0.62 hr⁻¹、*p*-EP/H₂O/ベンゼン=1/10/0.8 モル比の条件で行い、再生を 16 時間行う、1 サイクル 24 時間の長期寿命試験を 90 回行った。

試験の初期に触媒の体積変化が起り、3~4 サイクルの試験で触媒層の見かけ体積が 25% 程度減少した。初期の反応結果は **Fig. 3** のごとく転化率が、各サイクルの開始直後と再生直前で 70~40% の変動であったのが、60~40% の変動へと低下し安定化してくる。寿命試験の期間中に任意の運転を選

Catalyst : 1.0 ml,
 LHSV (*p*-Ethylphenol) : 0.33 hr⁻¹,
p-Ethylphenol/H₂O/Benzene=1/15.4/0.84 molar ratio,
 Reaction temperature : 530°C

Fig. 2 Activity Tests of EP-1 Catalyst

Catalyst : 28.9 ml, LHSV (*p*-Ethylphenol) : 0.62 hr⁻¹,
p-Ethylphenol/H₂O/Benzene=1/15.4/0.84 molar ratio, Reaction temperature : 530°C

Fig. 3 Cycle Activity Tests of EP-1 Catalyst

Table 1 Yields and Selectivities of Cycle Activity Tests of EP-1 Catalyst

No. of Cycle Time	20		42		63		72		90	
Component	Yield (mol%)	Selectivity (mol%)	Yield (mol%)	Selectivity (mol%)	Yield (mol%)	Selectivity (mol%)	Yield (mol%)	Selectivity (mol%)	Yield (mol%)	Selectivity (mol%)
<i>p</i> -Ethylphenol*	42.1	—	41.4	—	43.6	—	44.1	—	42.6	—
Phenol	1.14	2.94	0.59	1.62	1.65	3.85	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>p</i> -Cresol	1.54	3.98	0.75	2.03	0.90	2.10	0.35	0.82	0.25	0.61
<i>p</i> -Vinylphenol	35.5	91.7	35.1	95.5	38.5	89.5	42.3	97.9	40.5	98.1
Unknown peak	0.54	1.38	0.32	0.88	1.94	4.51	0.56	1.30	0.53	1.30

Reaction temperature : 600°C, Reaction period : 8 hr, Regeneration period : 16 hr, Catalyst : 28.9 ml, LHSV (*p*-Ethylphenol) : 0.62 hr⁻¹, *p*-Ethylphenol/H₂O/Benzene=1/10/0.80 molar ratio, * : Conversion of *p*-Ethylphenol

で、*p*-第3級ブチルフェノールを内部標準物質として精秤し1サイクル分の反応生成物受器に投入し油層に溶解させ、油層のGC分析から収率計算を行い、Table 1の結果を得た。触媒の安定期に入ってから、1サイクルの平均転化率が43%、*p*-VPの選択率が90~98%の値となり、EP-1触媒は長期に安定的に使える見通しが得られた。

反応生成物を10倍量のベンゼンで希釈して、ポリマーを析出させ、ろ過・洗浄・乾燥させた後秤量した。触媒が十分に安定化した時点では、生成物中に固体状のポリマーはなく、約2wt%の反応選択率に相当するポリマーが溶解している程度であった。しかし、触媒が新しい時には、固体状のポリマーが析出し、10~15wt%の反応選択率に相当するポリマーが生成する。ドライアイスで急冷するとポリマーが減少し、また触媒安定化後の生成物に、新触媒時の水層を添加すると*p*-VPの重合が促進されることから、重合を促進させる化合物が初期には生成することがわかった。触媒の安定化後も、反応管の出口部分に極く少量の水アメ状のポリマーが付着してつまる傾向があるので、実装置設計時には何らかの対策が必要である。

3.2 反応速度

EP-1触媒およびStandard 1707触媒による*p*-EPの脱水素反応で、以下の3種の反応が主に起こっていると考えられる。

Wennerら²⁾はエチルベンゼンの脱水素反応の反応速度論的研究において、上記の(1)~(3)に相当するスチレン、ベンゼン、トルエンの生成速度が1次式で表せることを明らかにしている。本報告において、同様に1次式で表現し得るか否かを調べ、以下の式に従って計算して、 k_1 , k_2 , k_3 が一定の値になることをたしかめた。

p-VPの生成速度 [kg·mol·m⁻³·hr⁻¹] は

$$v_{\text{PVP}} = k_1 (P_{\text{PEP}} - \frac{1}{K} P_{\text{PVP}} \cdot P_{\text{H}_2}) \quad (4)$$

フェノールの生成速度 [kg·mol·m⁻³·hr⁻¹] は

$$v_{\text{PH}} = k_2 P_{\text{PEP}} \quad (5)$$

p-クレゾールの生成速度 [kg·mol·m⁻³·hr⁻¹] は

$$v_{\text{PC}} = k_3 P_{\text{PEP}} \cdot P_{\text{H}_2}^n \quad (6)$$

ここで、 P_{PEP} , P_{PVP} , P_{H_2} はそれぞれ、*p*-EP, *p*-VP, 水素の分圧を[atm]単位で表し、 K は*p*-VP生成の反応平衡定数[atm]を表す。

前項に述べたごとく、これらの触媒は、反応の進行にともなって触媒上にカーボンがたい積してきて、反応速度が徐々に小さくなり、再生により元の反応速度にもどる非定常サイクルを繰返している。今回の速度的検討は、カーボンがあまりたい積していない初期活性状態でいった。反応温度としては、Figs.

1~2 から明らかなように、活性が比較的長く一定に保たれる 510°C を選び、触媒量 1 ml のマイクロリアクターに *p*-EP と水を所定量の供給速度にして 10 分間反応を安定化させたの

ち、次の 10 分間サンプリングし、そのうち V/F を変えて次々に同様の操作を合計 4 点行った。Table 2 に Standard 1707 触媒を用いた場合の実験結果を、Table 3 に EP-1 触媒を用

Table 2 Conversion vs. V/F on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (1707 Catalyst)

Run No.	PEP Feed Rate (kg-mol/hr)	H ₂ O Feed Rate (kg-mol/hr)	V/F (m ³ ·hr·kg-mol ⁻¹)	Conversion (-)			Partial Pressure (atm)			
				PVP	PH	PC	PEP	PVP	PH	PC
1-1	1.73×10^{-6}	3.12×10^{-5}	0.578	0.275	1.08×10^{-2}	2.39×10^{-3}	3.54×10^{-2}	1.35×10^{-2}	5.36×10^{-4}	1.19×10^{-4}
1-2	1.50×10^{-6}	4.51×10^{-5}	0.400	0.255	8.93×10^{-3}	1.67×10^{-3}	3.64×10^{-2}	1.27×10^{-2}	4.44×10^{-4}	8.32×10^{-5}
1-3	3.52×10^{-6}	6.33×10^{-5}	0.284	0.234	5.24×10^{-3}	1.32×10^{-3}	3.78×10^{-2}	1.17×10^{-2}	2.61×10^{-4}	6.57×10^{-5}
1-4	7.58×10^{-6}	1.36×10^{-4}	0.132	0.154	2.60×10^{-3}	5.97×10^{-4}	4.21×10^{-2}	7.70×10^{-3}	1.30×10^{-4}	2.98×10^{-5}

Reaction temperature : 510°C, Catalyst : 1.0 ml, PEP/H₂O/Benzene = 1/18/0.84 molar ratio, PVP : *p*-Vinylphenol, PH : Phenol, PC : *p*-Cresol

Table 3 Conversion vs. V/F on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (EP-1 Catalyst)

Run No.	PEP Feed Rate (kg-mol/hr)	H ₂ O Feed Rate (kg-mol/hr)	V/F (m ³ ·hr·kg-mol ⁻¹)	Conversion (-)			Partial Pressure (atm)			
				PVP	PH	PC	PEP	PVP	PH	PC
2-1	1.72×10^{-6}	3.08×10^{-5}	0.581	0.276	1.83×10^{-3}	2.67×10^{-3}	3.59×10^{-2}	1.38×10^{-2}	9.20×10^{-5}	1.33×10^{-4}
2-2	2.51×10^{-6}	4.48×10^{-5}	0.399	0.266	1.34×10^{-3}	1.93×10^{-3}	3.66×10^{-2}	1.33×10^{-2}	6.73×10^{-5}	9.64×10^{-5}
2-3	3.53×10^{-6}	6.33×10^{-5}	0.283	0.244	9.89×10^{-4}	1.28×10^{-3}	3.76×10^{-2}	1.22×10^{-2}	4.94×10^{-5}	6.46×10^{-5}
2-4	7.46×10^{-6}	1.33×10^{-5}	0.134	0.180	4.57×10^{-4}	6.46×10^{-4}	4.12×10^{-2}	9.03×10^{-3}	2.30×10^{-5}	3.25×10^{-5}

Reaction conditions were the same as those of 1707 Catalyst

Fig. 4 Conversion vs. V/F on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (1707 Catalyst)

Fig. 5 Conversion vs. V/F on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (EP-1 Catalyst)

Table 4 Rate of Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (1707 Catalyst)

Run	Rate of Formation (kg·mol·m ⁻³ ·hr ⁻¹)			Equilibrium Constant <i>K</i> (atm)	Specific Reaction Rate (kg·mol·m ⁻³ ·hr ⁻¹ ·atm ⁻¹)		
	<i>v</i> _{PVP}	<i>v</i> _{PH}	<i>v</i> _{PC}		<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₃
1-1	0.055	0.017	0.0033	5.5×10 ⁻³	23.9	0.48	0.093
1-2	0.17	0.018	0.0039	5.5×10 ⁻³	24.0	0.50	0.11
1-3	0.31	0.019	0.0041	5.5×10 ⁻³	23.9	0.50	0.11
1-4	0.75	0.021	0.0048			0.50	0.11

Table 5 Rate of Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (EP-1 Catalyst)

Run	Rate of Formation (kg·mol·m ⁻³ ·hr ⁻¹)			Equilibrium Constant <i>K</i> (atm)	Specific Reaction Rate (kg·mol·m ⁻³ ·hr ⁻¹ ·atm ⁻¹)		
	<i>v</i> _{PVP}	<i>v</i> _{PH}	<i>v</i> _{PC}		<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₃
2-1	0.050	0.0031	0.0043	5.6×10 ⁻³	25.7	0.086	0.12
2-2	0.13	0.0032	0.0044	5.6×10 ⁻³	25.1	0.087	0.12
2-3	0.28	0.0033	0.0045	5.6×10 ⁻³	25.6	0.088	0.12
2-4	0.68	0.0035	0.0049			0.085	0.12

いた場合の実験結果をそれぞれ示した。Fig. 4 に Standard 1707 触媒を用いた場合の *V/F* に対する *p*-EP のそれぞれの生成物への転化率変化を示した。Fig. 5 に EP-1 触媒を用いた場合について同様に示した。Figs. 4 および 5 の転化率・*V/F* 曲線の傾斜から図上微分し、それぞれの反応速度 *v* を求め、Tables 4 および 5 に示した。

Runs 1-1~1-4 で求められた *p*-VP の生成速度と、その時の *p*-EP と *p*-VP の分圧を Eq. (4) に代入すると以下の 4 式が得られる。Eq. (4) の *P*_{H₂} は *P*_{PVP} で代用した。

$$0.055 = k_1(0.0354 - 0.0135^2/K) \quad (7)$$

$$0.17 = k_1(0.0364 - 0.0127^2/K) \quad (8)$$

$$0.31 = k_1(0.0378 - 0.0117^2/K) \quad (9)$$

$$0.75 = k_1(0.0421 - 0.0077^2/K) \quad (10)$$

Eqs. (7) (8), Eqs. (8) (9), Eqs. (9) (10) の組合せから、それぞれ *k*₁ と *K* の値を求めたところ、Table 4 に示すごとく 3 組の値がよい一致を示した。Runs 1-1~1-4 のフェノールおよび *p*-クレゾールの生成反応に対しても、それぞれの *v*_{PH}、*v*_{PC} の値と対応する *P*_{PEP} の値を Eqs. (5) および (6) に代入して *k*₂ および *k*₃ を求めたところ Table 4 に示したごとく、各 Run でよい一致を示した。したがって Standard 1707 触媒に関して Eqs. (4)~(6) で反応速度を表現してもよいこと

が分った。ただし Eq. (6) で *n*=0 となり、エチル基の C-C 結合解離過程が律速であることがうかがえる。

EP-1 触媒に関しても Runs 2-1~2-4 から同様に各反応の速度定数を計算して Table 5 に示したが、*k*₁、*k*₂、*k*₃ の値はそれぞれよい一致を示した。EP-1 触媒および Standard 1707 触媒の 510°C における *k*₁、*k*₃ 値がほぼ同じ値であったのに対して、*k*₂ の値において、両触媒で大差が見られた。すなわち、EP-1 触媒ではフェノールの生成速度が小さくなることが認められた。

反応温度を高くした場合には、Fig. 1 に示したごとく、活性の劣化が速いため、約 80 分を要するこのような実験ができない。そこで、短時間のうちに、温度を変えながら手早く反応速度を求める目的で、触媒層の長さを 3 mm とし、触媒充てん量を 0.11 ml とした微分反応管を用いた。

触媒層入口と出口の分圧変化 Δ*P*_{PEP} をなるべく小さくし、実質的に入口の *P*_{PEP} 分圧で反応が起こるとすると、*p*-EP のそれぞれへの微小転化率が Δ*q* であるときに、反応速度は Eq. (11) によりただちに求められる。

$$v = kP_{\text{PEP}} = \Delta q / (V/F) \quad (11)$$

脱水素反応の極く初期においては、*P*_{PEP} ≫ *P*_{PVP} であるから *p*-VP の生成速度は、Eq. (4) の第 2 項目は無視して *v*_{PVP} =

Table 6 Conversion and Specific Reaction Rate vs. Reaction Temperature on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (1707 Catalyst)

Reaction Temperature (°C)	400	455	510	530	600	Activation Energy (kcal/mol)
Conversion (mol%)						
<i>p</i> -Vinylphenol	0.41	1.86	6.15	7.32	23.5	
Phenol	0.03	0.05	0.12	0.26	5.6	
<i>p</i> -Cresol	0.02	0.02	0.03	0.11	2.0	
Specific Reaction Rate (kg·mol·m ⁻³ ·hr ⁻¹ ·atm ⁻¹)						
<i>k</i> ₁ , <i>p</i> -Vinylphenol	1.7	7.8	25.7	30.6	98.3	26
<i>k</i> ₂ , Phenol	—	—	0.50	1.1	23	58
<i>k</i> ₃ , <i>p</i> -Cresol	—	—	0.13	0.44	8.3	63

Catalyst : 0.11 ml, *p*-Ethylphenol/H₂O/Benzene = 1/18/0.84 molar ratio, *p*-Ethylphenol feed rate : 2.34 × 10⁻⁶ (kg·mol·hr⁻¹)

Table 7 Conversion and Specific Reaction Rate vs. Reaction Temperature on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (EP-1 Catalyst)

Reaction Temperature (°C)	400	455	510	530	600	Activation Energy (kcal/mol)
Conversion (mol%)						
<i>p</i> -Vinylphenol	0.40	1.80	6.24	9.31	28.2	
Phenol	—	—	0.019	0.027	0.072	
<i>p</i> -Cresol	—	—	0.030	0.044	0.17	
Specific Reaction Rate (kg·mol·m ⁻³ ·hr ⁻¹ ·atm ⁻¹)						
<i>k</i> ₁ , <i>p</i> -Vinylphenol	1.7	7.5	26.1	38.9	118	26
<i>k</i> ₂ , Phenol	—	—	0.078	0.11	0.30	20
<i>k</i> ₃ , <i>p</i> -Cresol	—	—	0.13	0.18	0.71	26

Reaction conditions were the same as those of 1707 Catalyst

Fig. 6 Arrhenius Plots of Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (1707 Catalyst) Fig. 7 Arrhenius Plots of Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (EP-1 Catalyst)

$k_1 P_{\text{PEP}}$ と表すことができる。またフェノール、*p*-クレゾールの生成速度 Eqs. (5), (6) がそのまま使える。反応温度を 400°C として 10 分間反応させながら安定化させ、次の 10 分間でサンプリングを行い、さらに 455°C, 510°C, 530°C, 600°C と徐々に昇温しながら同様の実験を行うことによって、各温度での反応速度が求められる。 $V=1.1 \times 10^{-7}$ [m³], *p*-EP の供給速度 $F=2.34 \times 10^{-6}$ [kg·mol·hr⁻¹], *p*-EP/H₂O/ベンゼン=1/18/0.8 モル比, $P_{\text{PEP}}=0.0509$ [atm] の反応条件下で, Standard 1707 触媒, EP-1 触媒を用いてそれぞれ Tables 6, 7 の結果を得た。 $k=Ae^{-\frac{E}{RT}}$ を Eq. (11) に代入すると Eq. (12)

$$\ln \Delta q = -\frac{E}{RT} + \text{constant} \quad (12)$$

となり、 $\ln \Delta q$ と $1/T$ をプロットした Figs. 6, 7 よりそれぞれの反応の活性化エネルギーが求められ、その結果を Tables 6, 7 にそれぞれ示した。Tables 6, 7 の 510°C における k_1 , k_2 , k_3 の値は Tables 4, 5 のそれぞれの値とほぼ一致する。

Fig. 6 において、フェノールと *p*-クレゾールの活性化エネルギーが 450~500°C で変化していることがうかがえる。これは、これらの副生成物の生成機構が 2 種組合されて、この温度域から活性化エネルギーの高い方の生成機構が発現してくることによって考えられる。すなわち、この生成機構とは、カリウムの添加効果による水性ガス化反応の中間過程としての *p*-EP のエチル基の切断反応によるフェノールおよび *p*-クレゾール

Table 8 Specific Reaction Rates of Formation on Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol

Product	EP-1 Catalyst	1707 Catalyst
<i>p</i> -Vinylphenol	$\ln k_1 = -13,100/T + 20.0$	$\ln k_1 = -13,000/T + 19.8$
Phenol	$\ln k_2 = -10,200/T + 10.5$	$\ln k_2 = -29,100/T + 36.5$
<i>p</i> -Cresol	$\ln k_3 = -12,900/T + 14.4$	$\ln k_3 = -31,600/T + 38.3$

 T : (K), $k_1 \sim k_3$ (kg·mol·m⁻³·hr⁻¹·atm⁻¹)

の生成反応と推定される。

Table 8 に **Figs. 6** および **7** より求めた反応速度定数をまとめて示した。ただしフェノールと *p*-クレゾールについては 500°C 以上とする。

4. 結 言

(1) *p*-ビニルフェノールの生成を目的として *p*-エチルフェノールの脱水素反応に見出された $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$ の 3 成分系触媒 (EP-1) および、これに K_2O を添加した Standard 1707 触媒は反応と共に反応活性が低下するため、燃焼による再生が必要になる。したがってエチルベンゼンの脱水素反応の場合のように、 K_2O の添加による自動再生型長期連続型の反応は実施できない。

(2) EP-1 触媒を用いて、脱水素反応を 8 時間、燃焼再生を 16 時間とする単位を 90 回繰返す触媒寿命試験を実施した。その結果、*p*-エチルフェノールの転化率と、*p*-ビニルフェノールの高選択率が安定的に続き、EP-1 触媒は実用的に使用

できることが認められた。

(3) *p*-ビニルフェノールの生成反応、フェノールと *p*-クレゾールの副生反応共に、エチルベンゼンの脱水素反応におけるスチレン、ベンゼン、トルエンの生成反応と同様に、1 次反応として取り扱えることがわかった。

(4) EP-1 触媒と Standard 1707 触媒を用いた *p*-エチルフェノール脱水素反応の速度論の比較から、フェノールと *p*-クレゾールの副生する反応機構として、脱水素反応にともなうものと、 K_2O の共存による第 2 の反応機構が混在し、第 2 の機構は活性化エネルギーが高く、500°C 以上の高温で発現してくることがわかった。

References

- 1) Tawara, K., Fujiwara, H., Akaho, M., Matsumoto, K., Sekiya, M., Satoh, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, 384 (1986).
- 2) Wenner, R. R., Dybdal, E. C., *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 275 (1948).

Summary

Preparation of *p*-Vinylphenol by the Dehydrogenation of *p*-Ethylphenol (Part 2) Life and Kinetics of the Catalyst

Kinya TAWARA, Hiroshi FUJIWARA, Kohji MATSUMOTO,
Masaaki SEKIYA, and Mikio SATOH

Cosmo Oil Co., Ltd., Gongendo, Satte, Kitakatsushika-gun, Saitama 340-01

Longevity and kinetic studies of the improved dehydrogenation catalyst EP-1 ($\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$) for production of *p*-vinylphenol (*p*-VP) from *p*-ethylphenol (*p*-EP) were carried out.

Carbonaceous deposits on the standard 1707 catalyst ($\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO-K}_2\text{O}$) reacted with H_2O , and the catalyst was automatically regenerated in the dehydrogenation of ethylbenzene aided by K_2O . But in the dehydrogenation of *p*-EP, 1707 and EP-1 catalysts could not be automatically regenerated. In the temperature range of $530\sim 670^\circ\text{C}$, the conversion decreased steadily and reached lower values at all temperatures (Figs. 1, 2); K_2O in the Standard 1707 catalyst was not effective for dehydrogenation of *p*-EP.

Then the deactivated EP-1 catalyst was carefully heat-treated in a flow of air, maintaining the highest temperature at 600°C . The activity of the regenerated EP-1 catalyst was the same as that of fresh catalyst (Fig. 2).

A set of runs consisting of 8-hr reaction and 16-hr regeneration were made. Ninety cycles of runs were tested. Within the initial cycles the reactivities dropped a little (Fig. 3), but it remained constant thereafter. For each run, *p*-EP conversion and selectivity for *p*-VP formation were $45\sim 50\%$ and $90\sim 95\%$, respectively (Table 1). The EP-1 catalyst proved to be a practical dehydrogenation catalyst for production of *p*-VP from *p*-EP.

First order rate equations for formation of *p*-VP, phenol (PH), *p*-cresol (PC), (Eqs. (4), (5), (6)), were examined at 510°C (Tables 2, 3, Figs. 4, 5). where P_{pEP} , P_{pVP} , and P_{H_2} are the partial pressures of *p*-EP, *p*-VP and H_2 , respectively; k_1 is the specific reaction rate of *p*-VP formation, and K is the equilibrium constant. Then rates

of formation were calculated from the slopes of the curves in Figs. 4 and 5 (Tables 4, 5).

Eqs. (7)~(10) were obtained from Eq. (4) and Table 4; and from the combination of (7)(8), (8)(9), and (9)(10), three sets of k_1 and K values in Table 4 were calculated. These values were in good agreement with each other; hence the first order rate equation of *p*-VP formation was validated. Analogously first order rate equations of formation of PH and PC were also validated (Tables 4, 5).

At higher temperatures, the catalyst activity decreased rapidly; so a differential reactor that permitted a shorter period of observation was used. The reaction rate v can be expressed by Eq. (11) and calculated rapidly from the results of a single run. In Eq. (11) Δq , v , and F are the conversion of *p*-EP to each product, catalyst volume and feed rate of *p*-EP, respectively. In an early stages of the reaction ($P_{\text{pEP}} \gg P_{\text{pVP}}$) the second term of Eq. (4) can be neglected, giving $V_{\text{pVP}} = k_1 P_{\text{pEP}}$. A set of runs consisting of 10-minute stabilization and 10-minute sampling was made at each temperature, which was changed rapidly in steps. The results of the runs using standard 1707 catalyst and EP-1 catalyst are shown in Tables 6 and 7, respectively. By Arrhenius equation, it is possible to write Eq. (11) as Eq. (12).

Plots of $\log q$ versus $1/T$ are shown in Figs. 6 and 7. Activation energies, specific reaction rates (Tables 6, 7), and reaction rates versus temperature are calculated (Table 8). In Fig. 6, Arrhenius plots of PH and PC formations break at 500°C at which subreactions begin. The subreactions are presumed to involve intermediate steps of cracking of *p*-EP by the water gas reaction which is catalyzed by the standard 1707 catalyst aided by K_2O .

Keywords

Catalyst life, Dehydrogenation, *p*-Ethylphenol, Kinetics, Mixed oxide catalyst, *p*-Vinylphenol