酸化モリブデン-アルミナ触媒によるプロピレンの不均化反応

—触媒の還元性状と Co, Fe の助触媒効果—

越後谷悦郎*, 野沢 勲, 藤谷 忠博

千葉工業大学工学部工業化学科, 275 習志野市津田沼 2-17-1

(昭和 61 年 11 月 25 日受理)

アルミナ担持モリブデン触媒上でプロピレンの不均化反応を行い、前処理の還元温度と活性との関係を明らかにし活性点について考察した。また有効な触媒の探索を目的として第三成分の添加により還元性状、活性におよぼす影響を検討した。原子比の異なる $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の不均化反応活性は前処理の還元温度が 550°C 、原子比組成 $\text{Mo/Al}=5/95$ において最高値を示した。さらに還元温度を上昇すると活性は低下し、還元温度と活性点の生成の間に密接な関係があることが推察された。この触媒に第三成分として CoO , Fe_2O_3 などを添加すると触媒の還元性状、不均化活性に大きな影響が現れ活性点の生成に重要な働きをすることが認められた。

1. 緒 言

オレフィンの不均化反応は、Banks および Bailey によって報告¹⁾されて以来多くの研究者により触媒の研究が行われてきた。

担体としては、アルミナ、シリカなどが有効とされ、越後谷、中村らのモリブデン系^{2)~5)}、レニウム系^{6),7)}、高橋のタングステン系^{8)~10)}等の報告がある。また第三成分として酸化コバルトを添加した $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒もプロピレンの不均化反応に有効¹¹⁾とされているが、第三成分の種類、添加量、添加効果に関する詳細な報告は少ない。本報では、水素還元による前処理を行った $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上でプロピレンの不均化反応を行い、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の還元性状と活性との関係を検討し、活性点の生成について考察した。さらに第三成分を添加し添加量と還元性状および不均化活性におよぼす影響を検討し第三成分の添加効果を考察した。なお広義ではこの反応をメタセシスというが本報では不均化反応という語を用いた。

2. 実 験

2.1 反応装置および反応操作

反応は通常の常圧流通系反応装置を用いた。反応のキャリアガスまたは前処理ガスとして用いた窒素および水素はドライアイス-メタノール温度に冷却したシリカゲルで脱水精製したものを用いた。触媒の前処理は水素および窒素を用いて次のように行った。乾燥窒素で系内を十分に置換した後、水素気流中で所定温度まで昇温しその温度で 3 時間処理した後、処理ガスを窒素に切り替えさらに 1.5 時間保った後、反応温度まで温度を下げ所定の流量および分圧の原料ガスを通じ反応を開始する。

2.2 分 析

反応の生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。分析カラムはテトラエチレングリコールジメチルエーテルを 10 wt%, Neopack 1A に担持したものと、ベンジルアナイド- AgNO_3 を Neopack 1A に担持したものを、内径 4 mm、長さ 6 m のステンレスパイプに充てんし直列につないだものでエチレン、プロピレン、ブテン類の分析を同時に行った。

X 線回折は、理学電機(株)製粉末 X 線回折装置(対陰極: $\text{Cu-K}\alpha$, モノクロメーター付)を用い、加速電圧 40 kV, 電流 20 mA の条件で行った。

2.3 還元性状の測定

還元性状の測定は閉鎖型循環反応装置を用いて行った。まず室温で系内を 10^{-4} mmHg 以下に真空排気したのち、水素留より約 760 mmHg の水素を充てんし 100 ml/min の流速で循環させながら、 1.0°C/min で昇温し水素の消費量をマンメーターの圧力差により 10 分ごとに測定した。また還元率 (R) は 1 g 当たりの金属酸化物の還元に必要な量論的水素量を V ($\text{m}^3/\text{g-cat}$) とし、金属酸化物の還元でマンメーターの差圧により測定された水素消費量を V' ($\text{m}^3/\text{g-cat}$) とすれば次式によって求めることができる。

$$R = V'/V \times 100 \quad (\%)$$

2.4 触媒の調製

担体としたアルミナは日産化学製のアルミナゾル 200 (Al_2O_3 含有量 10%) を湯浴上で蒸発乾固後、空気気流中で 11 時間焼成し 32~60 mesh にふるい分けしたものをを用いた。

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は担体アルミナに所定濃度のモリブデン酸アンモニウム溶液を含浸し、これを蒸発乾固し、乾燥後 530°C で 3 時間空気気流中焼成後、デシケータ中に保存した。また第三成分添加触媒は担体アルミナに所定濃度のモリブデン酸アンモニウム溶液と第三成分である鉄、コバルト等の硝酸塩溶液を同時に含浸し、上記の方法により調製した。

* 連絡先

3. 結果と考察

3・1 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒

Fig. 1 は水素処理を行った原子比の異なる $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用い、プロピレンの不均化反応を 160°C で行った結果を示す。

Mo/Al 原子比が $1/99$ では全く不均化活性を示さないが MoO_3 の含有量が増すに伴い徐々に活性は上昇し $\text{Mo}/\text{Al}=5/95$ において最高活性を示した。またこれ以上の MoO_3 の含有量を増加すると活性は減少することが認められた。次に前処理還元温度を変化した場合、活性は 550°C 還元で最高となり、さらに還元温度を上昇すると活性の低下を示した。この結果はすでに報告されている結果³⁾と比較すると最高活性を示す Mo/Al の原子比が $10/90$ から $5/95$ に変化しているがこれは本研究での還元温度が文献の 415°C に比べ 550°C とかなり高温で還元したためと思われる。

MoO_3 単味および原子比の異なる $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の還元性状を試料 1g 当たりの水素消費量に換算し **Fig. 2** に示した。単味の酸化モリブデンでは、 550°C と 650°C に還元ピークが認められ 2 段階で還元が進むのに対し、アルミナに担持されたモリブデンでは、 $350\cdot 550\cdot 650^\circ\text{C}$ で顕著な還元ピークが認められた。アルミナに担持することによって酸化モリブデンは、 350°C 付近の低温からアルミナとの相互作用により還元が促進される効果が認められた。 Mo/Al 比が $3/97\cdot 5/95$ ではほぼ同様の還元性状を示し 350°C 付近のモリブデンとアルミナの相互作用による還元ピークが大きい。これに比べモリブデンの含有量が多い $\text{Mo}/\text{Al}=10/90$ では低温側での還元量が減少し、モリブデン単味の還元ピークと対応する $550, 650^\circ\text{C}$ の還元量が増加している。このことは $\text{Mo}/\text{Al}=10/90$ の触媒ではアルミナ上に塊状となった遊離モリブデンが多く存在していることを示している。以上のことより活性成分であるモリブデンは担体であるアルミナと相互作用を持つことで活性を示すものと思われる。したがって $\text{Mo}/\text{Al}=5/95$ で最高活性を示したのは担体アルミナ表面上に活性成分であるモリブデンが最も高分散した状態にあるためと考えられる。また MoO_3 1g が化学量論的

に還元したときの面積を 100 とした場合、最高活性を示した $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}/\text{Al}=5/95$) 触媒の 550°C までのピーク面積は $30\sim 35\%$ を示し、 $\text{MoO}_3\rightarrow\text{MoO}_2$ と還元が進んだことが認められ活性点となっているモリブデンはある程度の還元状態にあることが考えられる。不均化反応の活性点に関して古川¹²⁾によれば水素処理により活性は増加するが高温の処理では減少することより 4 価と 6 価の間の原子価が活性点となるものと推察している。また Mortreux¹³⁾ は ESR の測定で Mo^{5+} と活性の相関関係を調べた結果、活性点は Mo^{5+} であると報告している。さらに中村ら¹⁴⁾ は反応中の Mo^{5+} について調べ Mo^{5+} が減少しても活性は低下しないことより、5 価以下に還元された状態の Mo が活性点となっていると推定し

1 : $\text{Mo}/\text{Al}=4/96$, 2 : $\text{Mo}/\text{Al}=5/95$,
3 : $\text{Mo}/\text{Al}=10/90$, 4 : MoO_3

Fig. 2 TPR Pattern of $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Reaction temp., 160°C , $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2=2/3$, $\text{W}/\text{F}=18.0$
 $\text{g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$

Fig. 1 The Effects of Ratio of Mo to Al on the Catalytic Activity and Reduction Temperatures

Reaction temp., 160°C , $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2=2/3$, $\text{W}/\text{F}=18.0$
 $\text{g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$

Fig. 3 The Addition Effects of CoO to $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the Catalytic Activity and Reduction Temperatures

ていることなどから、550°C還元で生成される4価付近のモリブデンが活性点となっているものと推定される。このため前処理温度が600°Cで活性低下を示したのはモリブデンの還元が4価以下まで進み活性点が減少するためと考えられる。

3・2 CoO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒

Fig. 3 は二成分点で最高活性を示した MoO₃-Al₂O₃ (Mo/Al=5/95) 触媒に対し第三成分として酸化コバルトを添加した CoO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒の Co/Mo 原子比と還元温度による活性について示したものである。第三成分として酸化コバルトを添加すると還元温度と活性の係に大きな変化が認められた。500°C還元ではコバルト無添加の場合より活性の低下が認められ助触媒作用は認められない。

550°C還元ではコバルトの添加により著しい活性の上昇が認められ、特に Co/Mo=1/8 で最高活性46%を示した。600°C還元では500°C還元の場合と同様にコバルト無添加触媒よりも活性低下を示し、その割合は非常に大きい。Fig. 4 に CoO-MoO₃-Al₂O₃ 触媒の還元性状を示した。Co/Mo=1/16 ではコバルト無添加触媒とはほぼ同様な還元性状を示し添加効果は認められない。Co/Mo=1/8 では350°C付近のモリブデンとアルミナの相互作用による還元ピークが著しく高くなっており、コバルト添加により酸化モリブデンの還元が促進されていることが認められる。Co/Mo=1/4 では350°C付近の還元ピークが低くなり450°C付近に新たな還元ピークが現れる。またこの還元ピークはコバルトの添加量にともない高くなっていくことが認められた。Fig. 5 のX線回折の結果より Co/Mo=1/4以上の触媒では530°C焼成時で CoMoO₄ の回折線が確認され550°Cで還元すると、CoMoO₄ が確認された。このことよりコバルトの添加量に応じて高くなる還元ピークはコバルトとモリブデンの化合物 CoMoO₄ の還元によるものと推定される。以上のことよりコバルトの添加が少量の場合、アルミナとモリ

1 : Co/Mo = 1/16, 2 : Co/Mo = 1/8, 3 : Co/Mo = 1/4

Fig. 4 TPR Pattern of CoO-MoO₃-Al₂O₃

ブデンの結合間にコバルトが入り込みモリブデンの還元を促進するため550°C還元で活性の上昇があるものと考えられる。しかし酸化コバルトの添加量が多いとモリブデンとの相互作用により CoMoO₄ が生成し、酸化モリブデンの還元量が減少するため活性の低下が起こるものと考えられる。

3・3 Fe₂O₃-MoO₃-Al₂O₃ 触媒

Fig. 6 はコバルト同様第三成分として鉄を添加した Fe₂O₃-MoO₃-Al₂O₃ 触媒の Fe/Mo 原子比と還元温度による活性の変化について示した。鉄添加触媒では550°C還元処理しても活性の上昇は認められず添加効果は現れていない。しかし600°C還元の場合、活性は著しく上昇し特に Fe/Mo=1/4において最高活性48%を示し鉄の添加効果が認められた。650°C還元でもわずかに活性は増加し還元温度の上昇による活性の低下は

A : MoO₃-Al₂O₃, calcined temp., 530°C, Mo/Al=5/95
B : CoO-MoO₃-Al₂O₃, calcined temp., 530°C, Mo/Al=5/95, Co/Mo=1/4
C : CoO-MoO₃-Al₂O₃, reduction temp., 550°C, Mo/Al=5/95, Co/Mo=1/4
○ : γ-Al₂O₃, ● : Co₃O₄, △ : CoMoO₄, ▲ : CoMoO₃

Fig. 5 X-ray Diffraction Patterns of MoO₃-Al₂O₃ and CoO-MoO₃-Al₂O₃

Reaction temp., 160°C, C₃H₆/N₂=2/3, W/F=18.0 g·hr/mol

Fig. 6 The Effects of Adding Fe₂O₃ to MoO₃-Al₂O₃ on the Catalytic Activity and Reduction Temperatures

1 : Fe/Mo=1/8, 2 : Fe/Mo=1/4, 3 : Fe/Mo=1/2

Fig. 7 TPR Pattern of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Reaction temp., 160°C, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2=2/3$, $\text{W/F}=18.0$ g·hr/mol

Fig. 8 The Changes in Activity of Various Oxides Supported on Alumina with the Process Time

ほとんど認められなかった。**Fig. 7** は鉄添加触媒の還元性状を示す。Fe/Mo=1/8 では無添加触媒同様な性状を示し添加効果は現れていない。Fe/Mo=1/4 では 350°C 付近のモリブデンとアルミナの相互作用による還元ピークは減少し 500°C 付近の還元ピークが増加しており主に高温側で還元が促進されていることが認められる。Fe/Mo=1/2 の触媒では全体の還元量が減少し難還元性になっていることが認められる。以上のことから鉄を添加することによってモリブデンの還元は高温側で起こるため最高活性を示す還元温度は 50°C 高くなるが還元温度の上昇による活性の低下は非常に少ない。鉄の添加により活性点である Mo^{4+} が安定に保たれ、その上触媒の作用温度範囲を広くする添加効果が認められた。

3.4 各触媒の経時変化

Fig. 8 はそれぞれ最高活性を示した触媒の経時変化を示す。 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は初期活性は高いが反応時間とともに急激な

活性低下が起こり 120 分後にはほとんど活性を示さなくなる。この活性低下は原料および生成物が重合し活性点を被毒することが原因と報告されている。¹⁵⁾ 実際活性を示さなくなった $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を 530°C, 3 hr 焼成および水素処理を行うと **Fig. 8** に示した活性とはほぼ同じ値を示す。このことから活性低下の原因は炭素質の析出によるものと考えられる。 $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Co/Mo=1/8) 触媒では 15 分後に最高活性を示すがそれ以後無添加触媒同様徐々に活性は低下する。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fe/Mo=1/4) 触媒では初期活性も高くほとんど定常であり経時変化は非常に少ない。以上のことから鉄を添加すると触媒の前処理温度が高くなり活性点である Mo^{4+} が高温で安定に保たれるため活性低下も少なく高活性を示すものと考えられるが、その理由については不明である。

4. 結 言

プロピレンの不均化反応に対する有効な触媒の探索を目的として、第三成分としコバルト、鉄等を添加し還元性状と活性の関係により、以下の諸点を明らかにした。

(1) $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は Mo/Al=5/95 で最高活性を示す。これは担体アルミナ表面上に活性成分である MoO_3 が高分散しているためである。また活性点は還元量より Mo^{4+} 付近であることが推定される。

(2) $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に第三成分としてコバルトを添加すると、Co/Mo=1/8 において MoO_3 の還元を促進し著しい活性の上昇が認められた。

(3) 同じく第三成分として鉄を添加すると高温の還元により生成された活性点は非常に安定であり高活性を示す。その効果は特に Fe/Mo=1/4 において顕著に認められた。

References

- 1) Banks, R. L., Bailey, G. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **3**, 170 (1964).
- 2) Echigoya, E., Nakamura, R., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1972**, 500.
- 3) Nakamura, R., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1972**, 2276.
- 4) Nakamura, R., Morita, Y., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1973**, 224.
- 5) Nakamura, R., Morita, Y., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1974**, 420.
- 6) Nakamura, R., Iida, H., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, 1669.
- 7) Nakamura, R., Iida, H., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1976**, 221.
- 8) Takahashi, T., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, 1058.
- 9) Takahashi, T., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, 2183.
- 10) Takahashi, T., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1976**, 1454.
- 11) Lewis, M. J., Wills, G. B., *J. Catal.*, **20**, 182 (1971).
- 12) Furukawa, S., Kamiya, Y., Ohta, N., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 2471 (1971).
- 13) Mortreux, A., Degny, E., Dy-Nyranth, Blanchard, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 241 (1974).
- 14) Nakamura, R., Echigoya, E., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **24**, 187 (1972).
- 15) Ogata, E., Kamiyama, Y., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**, 226 (1974).

Summary

Disproportionation of Propylene over Molybdenum Oxides Supported on Alumina —Reduction Behavior of the Catalyst and Promoter Effects of Co or Fe—

Etsuro ECHIGOYA, Isao NOZAWA, and Tadahiro FUJITANI

Chiba Institute of Technology, Tsudanuma, Narashino, Chiba 275

The disproportionation of propylene over molybdenum oxide supported on alumina was investigated on the effects of adding ternary metal oxide to increase catalytic activities. The reaction was carried out by means of an usual continuous flow type micro reactor. The reaction products were analyzed by gas chromatography, while the catalysts were prepared by impregnation method. The catalytic activity of molybdenum alumina was found to increase by addition of a small amount of ternary metal oxide such as Co or Fe (**Figs. 3 and 6**). It was found from the results of TPR (Temperature programmed reduction) behavior and X-ray diffraction pattern of

the catalyst that the reduction of MoO_3 was promoted by the addition of a small amount of Co ions existing in the vicinity of Mo atoms, in the case of low content of Co ($\text{Co/Mo}=1/8$), but the formation of CoMoO_4 (**Fig. 5**) resulted in a lowering of the catalytic activity, in the case of high content of Co ($\text{Co/Mo}=1/4$). In the case of Fe, the reduction of MoO_3 was found to be accelerated by addition of a small amount of Fe ions at high temperature (**Fig. 7**), and, the catalyst obtained revealed high initial and constant activities, as shown in the pattern of changes in catalytic activity on the process time (**Fig. 8**).

Keywords

Disproportionation, Molybdenum catalyst, Promoter, Propylene