担持酸化タングステン触媒によるプロピレンの 不均化反応：前処理の影響

藤谷 忠博*, 越後谷悦郎

千葉工業大学工学部工業化学科, 275 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

(昭和 62 年 7 月 28 日受理)

WO₃-Al₂O₃ および WO₃-SiO₂ 触媒上でプロピレンの不均化反応を行い、触媒担体と前処理ガスの影響について調べた。アルミナ担体の場合、水素処理では低温でも活性を示しかつ初期活性も高いが著しい経時変化を示した。また窒素処理では低温では活性を示さず、高温で活性を示したがその活性は低かった。シリカ担体の場合、水素処理ではアルミナ担体で得られたような低温活性の効果はまったく認められない。しかし窒素処理の場合では高い反応温度で高収率、高選択性を示した。このように活性は担体の種類および前処理ガスによって大きく異なることが認められた。担体上の酸化タングステンの還元性状、ならびに分散度は担体の相違により影響されることが X 線回折ならびに TPR の結果から認められた。また WO₃-Al₂O₃ 触媒には、2 種類の活性点があり、一つは水素還元によって生成する低原子価の WO_x で低温でも高活性を示し、他の一つは原料ガスであるオレフィンによって還元生成する活性点であると推察された。一方 WO₃-SiO₂ 触媒では、水素還元による活性点とプロピレンにより還元生成される活性点は同種類であることが推定された。

1. 緒 言

プロピレンの不均化反応触媒である Re₂O₇ 系触媒は室温で反応を促進し、また MoO₃ 系触媒は 160°C 付近で WO₃ 系触媒では 400°C 以上の高温で反応に有効であることが知られている。さらに MoO₃ 系触媒の活性は、担体の種類や不活性ガスによる前処理、少量のアルカリ金属の添加により強く影響を受けることが報告されている。^{1)~4)} WO₃ 系触媒では担体にシリカを用いたものが特に有効であることが Banks らによって報告されている。⁵⁾ しかし WO₃ 系触媒の活性と担体、触媒の物性および前処理ガスとの関連性についてはほとんど明らかにされていない。この関連性を明らかにするため、アルミナおよびシリカ担体を用いて調製した WO₃ 系触媒上でプロピレンの不均化を行い、担体の種類と前処理ガスが触媒活性にいかなる影響を与えるかを調べ、X 線回折および電子顕微鏡観察、還元性状の結果とを考え合わせ活性点について考察を行った。

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。反応のキャリアー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。

水素処理：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。続いて処理ガスを窒素に切り換え、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。

窒素処理：乾燥窒素で系内を十分に置換した後、所定温度まで昇温しその温度で 1.5 時間処理した後、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、ベンジルシアナイド-AgNO₃ 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、粉末 X 線回折装置（対陰極：Cu-K α , 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。

電子顕微鏡観察は、走査型電子顕微鏡装置を用い、加速電圧 20 kV, フィラメント電流 1×10^{-10} mA, 倍率 1 万倍の条件で行った。

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、水素溜より約 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ロ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 (m³/g-cat) とし、金属酸化物の還元でマンローターの差圧により測定された水素消費量を V' (m³/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 およびスノテックス 0 を湯浴上で蒸発乾固後、空気気流中で 600°C, 11 時間焼成し 32~60 mesh にふるい分けしたものをを用いた。

* 連絡先

WO₃-Al₂O₃ 触媒および WO₃-SiO₂ 触媒は各担体に所定濃度のタングステン酸アンモニウム水溶液を含浸し、これを蒸発乾燥して調製した。反応には、530°C で 3 時間空気気流中焼成したものをを用いた。

3. 結果と考察

3・1 WO₃-Al₂O₃ 触媒のプロピレンの不均化活性に対する W/Al の原子比と前処理ガスの影響

原子比の異なる WO₃-Al₂O₃ 触媒を用いて N₂ および H₂ 気流による前処理の影響について調べた。Fig. 1 に W/Al 原子比と活性の関係を示す。前処理として 600°C、3 時間水素還元を行った触媒では、WO₃ 含量が少ない場合活性は極めて低いですが、WO₃ 含量の増加に伴い急激に不均化活性は増大した。W/Al=5/95 でエチレンとブテンの収率は最高値を示し、そのモル比は約 1 : 1 であった。WO₃ 含量の多い場合でも高活性を示すが、プロパンや油状成分の生成が起こりエチレンとブテン類の収率は若干減少する傾向が認められた。600°C、1.5 時間窒素で処理した場合、最高活性を示す W/Al 原子比は、水素処理の場合と同様であるが全ての原子比の触媒に対しエチレンとブテンの収率は 20% 程度低いことが認められた。

Fig. 2 には最高活性を示した WO₃-Al₂O₃(W/Al=5/95) 触媒を 600°C で水素または窒素により前処理した場合の不均化生成物収率と反応温度との関係を示した。水素処理では、反応温度 200°C 付近から活性を示し、300°C 付近で収率は最大値を示した。反応温度の上昇に伴い 300°C 以上では、油状成分増加などで選択率が減少し、エチレンおよびブテン類の収率の低下が起こる。一方窒素処理では低温側ではほとんど活性を示さず 400°C から活性が現れ、600°C 付近で収率は最大値を示

Catalyst: WO₃-Al₂O₃, W/F = 18.0 g-hr/mol, C₃H₆/N₂ = 2/3.
 —●—▲— N₂-treatment at 600°C for 1.5 hr, Reaction temp. 600°C, Process time 90 min.
 —○—△— H₂-treatment at 600°C for 3 hr, Reaction temp. 300°C, Process time 15 min.

Fig. 1 The Effects of an Atomic Ratio of W to Al and the Pretreatment Method of the Catalyst on the Catalytic Activity

した。

Fig. 3 は前処理ガスの異なる 2 種の触媒についての触媒活性の経時変化を示した。水素処理の触媒は初期活性は高いが、急激な活性低下が起き反応後 90 分でほとんど活性は消失した。窒素処理の場合には、活性は反応後 60 分まで徐々に増加し、のちに一定となりその後はまったく活性の変化は見られな

Catalyst: WO₃-Al₂O₃(W/Al = 5/95), W/F = 18.0 g-hr/mol, C₃H₆/N₂=2/3.

—●— N₂-treatment at 600°C for 1.5 hr, Process time 90 min.
 —○— H₂-treatment at 600°C for 3 hr, Process time 15 min.

Fig. 2 The Effects of the Reaction Temperature and the Pretreatment Method on the Catalytic Activity

Catalyst: WO₃-Al₂O₃(W/Al = 5/95), W/F = 18.0 g-hr/mol, C₃H₆/N₂=2/3.

—●— N₂-treatment at 600°C for 1.5 hr, Reaction temp. 600°C.
 —○— H₂-treatment at 600°C for 3 hr, Reaction temp. 300°C.

Fig. 3 The Activity Change of the Catalyst with the Process Time

Table 1 Relationship between the Reduction Temperature and the Catalytic Activity

Reduction temp. (°C)	Yield (%) ethylene + butene
500	12.0
550	32.0
600	41.6
650	34.2

Catalyst: $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (W/Al = 5/95), W/F = 18.0 g·hr/mol, Reduction time 3hr, Reaction temp, 300°C, Process time 15 min.

かった。 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒では比較的高温での水素還元による処理は、触媒の活性に大きな影響をおよぼすこと³⁾ はよく知られている。

$\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒についても水素処理することにより低温での高活性という効果が認められた。しかし還元によって生成された活性点は非常に不安定であるため著しい活性劣化を生じる。この原因として水素処理を行った $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は反応中かなり多くの副生油の生成が認められることから、原料および生成物の重合反応がかなり進行し、生成した炭素質化合物による活性点の被毒が起きているものと考えられる。同様な結果は $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒による神谷らの研究でも認められている。⁶⁾ Table 1 に $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (W/Al = 5/95) 触媒の還元温度と活性との関係を示した。活性は 600°C 還元で最高値を示し、それ以上還元温度を上昇させると活性低下を示した。このことから $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の水素処理による活性点は、ある程度水素により還元された低原子価のタングステンであり、この活性点は不均化のはかに重合、異性化等の反応を促進するものと考えられる。一方窒素処理での活性点は高温の反応温度において吸着した反応分子により還元生成されるものと推定され、この活性点は不均化反応にのみ有効で Fig. 3 に示したように経時変化を示さない。また水素処理における反応温度 500°C 以上では、反応初期に活性劣化が認められるだけでその後は窒素処理触媒と同様に一定した収率を示す。このことから水素処理の場合には水素還元で生成する低原子価タングステン (WO_x) で低温でも高活性を示す活性点と、プロピレンとの作用により高い反応温度で始めて活性を示す活性点の 2 種類が存在することが推察される。一方窒素処理では低原子価 (WO_x) の活性点は生成されず、プロピレンによる直接還元で生成される活性点のみであることが考えられる。同様に前処理ガスの相違により 2 種類の活性点が生成することは $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒について中村らにより見い出されている。⁷⁾

3・2 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒のプロピレンの不均化活性に対する W/Si の原子比と前処理ガスの影響

600°C で窒素処理を行った $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒のプロピレン不均化活性に対する W/Si 原子比の影響を調べた。Fig. 4 に示したように、 WO_3 量が少ない場合にも高活性が現れ、W/Si = 5/95 において最高活性が得られた。 WO_3 量が多い場合にも 40% 以上の高活性を示し、プロピレンの不均化活性に対する W/Si 比の影響は少ないことがわかる。 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒は広範囲の W/Si 比で高活性、高選択率を示し、活性の経時変化も示さない高性能の触媒であることが認められた。

Catalyst: $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$, W/F = 18.0 g·hr/mol, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2 = 2/3$.

N_2 -treatment at 600°C for 1.5 hr, Reaction temp. 600°C, Process time 90 min.

Fig. 4 The Effects of an Atomic Ratio of W to Si on the Catalytic Activity

Catalyst: $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ (W/Si = 5/95), W/F = 18.0 g·hr/mol, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2 = 2/3$.

—●— N_2 -treatment at 600°C for 1.5 hr, Process time 90 min.

—○— H_2 -treatment at 600°C for 3 hr, Process time 15 min.

Fig. 5 The Effects of the Reaction Temperature and the Pretreatment Method on the Catalytic Activity

Luckner によれば水素還元により活性は増加すると報告されているが⁸⁾、水素処理の場合 300°C 付近の反応温度ではまったく活性を示さず、Fig. 5 に示したように、窒素処理の場合と同様な反応温度が必要であり、水素還元処理の効果は得られなかった。

このようにシリカ担持触媒は、前処理として窒素処理は有効であるが、水素処理を行っても $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の場合のよう

Fig. 6 X-ray Diffraction Pattern of $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

A

B

C

D

Fig. 7 SEM Photographs of $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ Catalysts
A; SiO_2 , B; $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ (W/Si=2/98), C; $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ (W/Si=5/95),
D; $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ (W/Si=10/90)

な水素還元による低温活性は認められなかった。

3・3 X線回折, 電子顕微鏡観察および還元性状

触媒の粉末 X 線回折図を Fig. 6 に示した。シリカ担持触媒での WO_3 の回折線は W/Si 比に比例しその強度が増すことがわかる。

W/Si 比が 2/98 から弱い WO_3 の回折線が認められ, W/Si = 5/95 では明らかに現れてくる。アルミナ担体では, W/Al 比が 10/90 でも弱い WO_3 の回折線が認められるだけである。Fig. 7, Fig. 8 に SEM 写真の一例を示した。Fig. 7 の A は担体である SiO_2 , B~D は, W/Si 原子比の異なる触媒について示した。これによると SiO_2 担体の場合低 W/Si 比の場合にも SiO_2 表面上に WO_3 粒子が白い塊となって存在することが認められる。Fig. 8 の A は担体である Al_2O_3 , B~D に W/Al 原子比の異なる触媒を示した。 Al_2O_3 上の WO_3 粒子は, W/Al = 10/90 においても確認されず, 明らかに SiO_2 担体とは分散度が異なっていることがわかる。このような結果からシリカ担体では WO_3 の含有量が少ない場合でもシリカ担体上にほとんど分散せず凝集し, 遊離あるいは塊状 WO_3 となって存在しているのに対し, アルミナ担体では遊離の WO_3 はほとんど存在せず, 担体上に高分散していることを示しており, 担体との相互作用が担体により大きく異なっていることが推定される。Fig. 9 に各触媒の還元性状を示した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および SiO_2 担持 WO_3 触媒の水素による還元性状については Biloen および Pott らが XPS を用いて検討している。⁹⁾ 550°C で水素

Fig. 8 SEM Photographs of $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts
 A; Al_2O_3 , B; $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{W}/\text{Al}=2/98)$, C; $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{W}/\text{Al}=5/95)$,
 D; $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{W}/\text{Al}=10/90)$

Fig. 9 TPR Pattern of WO_3 , $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

還元を行った場合、 γ -アルミナ担体ではまったく還元が起これず、シリカ担体では低原子価の W に還元されることが認められている。本研究の還元性状の実験からは、 WO_3 単味では 525°C 付近に 1 本の還元ピークだけが認められた。シリカ担持では単味とはほぼ同様に 1 段階で金属のタングステンまで還元が進むことが認められた。しかし還元率が 100% となる還

元温度は 650°C 付近で単味の場合に比べ約 50°C 程度高い。アルミナ担体の場合 600°C, 675°C に還元ピークが現れ、アルミナに担持することにより 2 段階で還元が起こっていることがわかる。さらに WO_3 は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に分散すると安定な化合物 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ を作り、還元しにくくなると報告されているが⁹⁾、この場合も還元率は約 60% を示し WO_3 単味および SiO_2 担持触媒に比べ還元は起こり難くなっていることが認められた。

上述のように $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の水素前処理における不均化反応の活性点は水素還元によって生成する低原子価のタングステン (WO_x) であると考えられる。しかしシリカ担持の WO_3 は容易に金属のタングステンまで還元が進むため、アルミナ担体の場合に見られる水素還元により生成し、低温活性を示す低原子価の活性点は得られないものと推定される。水素処理の場合、高温で活性点が生成すると考えると、低温にした場合 Fig. 2 に示したアルミナ担持のように低温でもかなりの活性を示すことが予想される。しかし、この場合低温では活性を示さず窒素処理の場合とまったく同じ活性を示すことが確かめられた。これはオレフィンと還元されたタングステンとが反応して例えばカルベンのような分子種を生成し、これが活性点として作用するためと解釈される。一方窒素処理の場合には、プロピレンと反応し還元されたタングステン上に同様にカルベンのような分子種が生成しこれが活性点になると解釈すれば、窒素処理と水素処理の活性点は、同じもので金属に近い原子価を持つタングステンであることが考えられる。

4. 結 言

プロピレンの不均化反応に対する WO_3 系触媒の触媒活性と物性の関連性を調べ次の諸点を明らかにした。

(1) $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は前処理として水素還元を行うと低温でも高活性を示す。しかしその活性点は重合反応も促進し非常に不安定である。

(2) $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒は前処理として水素還元を行っても $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒のような低温活性の効果はないが、窒素処理を行うと高い反応温度で高選択性を示し、かつ高活性を持続した。

(3) 担体の相違は WO_3 の還元性状や分散度に大きな影響を及ぼし、活性点の生成に差異を生ずる。

References

- 1) Bradshaw, C. P. C., Howman, E. J., Turner, L., *J. Catal.*, **7**, 269 (1967).
- 2) Kobyliski, T. P., Swift, H. E., *J. Catal.*, **26**, 416 (1972).
- 3) Nakamura, R., Echigoya, E., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **14**, 187 (1972).
- 4) Echigoya, E., Nozawa, I., Fujitani, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, (5), 343 (1986).
- 5) Heckelsberg, L. F., Banks, R. L., Bailey, G. C., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **7**, 29 (1968).
- 6) Ogata, E., Kamiya, Y., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **13**, (4), 226 (1974).
- 7) Nakamura, R., Echigoya, E., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1973**, 2276.
- 8) Luckner, R. C., McConchie, G. E., Wills, G. B., *J. Catal.*, **28**, 63 (1973).
- 9) Biloen, P., Pott, G. T., *J. Catal.*, **30**, 169 (1973).

Summary

Disproportionation of Propylene over Supported Tungsten Oxide Catalysts: Effects of Pretreatment

Tadahiro FUJITANI and Etsuro ECHIGOYA

Chiba Institute of Technology, Tsudanuma, Narashino 275

The effects of the pretreatment of $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ catalysts with various gases and their physical properties on the disproportionation of propylene have been investigated with a flow type micro-reactor. The reaction was carried out in the temperature range from 300 to 600°C. Each catalyst was activated previously with dry nitrogen gas or dry hydrogen gas at 600°C, after preparing the catalysts by an impregnation method. The catalytic activity of $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pretreated with hydrogen was very high at the beginning of the reaction time, but the activity decreased rapidly with the process time. Further, when the catalyst was pretreated with nitrogen, no catalytic activity was revealed at low reaction temperatures (Figs. 1,2,3). On the other hand, the activity of $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ catalyst pretreated with nitrogen was very high and remained constant at above 500°C of the reaction temperature. No promotional effects of hydrogen reduction of the catalyst on the reaction was observed at low reaction temperatures (Figs. 4,5). It was found from the TPR (Temperature programmed reduction) be-

havior of the catalyst that the SiO_2 supported WO_3 was completely reduced to tungsten metal with hydrogen at 650°C, whereas the Al_2O_3 supported WO_3 was partially reduced to low valence state of tungsten under the same condition (Fig. 6). The results of X-ray diffraction pattern and also SEM indicated that large tungsten oxide crystallites were present over the silica support, although they were highly dispersed over the alumina support (Figs. 7,8). From these results, it seems reasonable to assume that the $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst has two kinds of active centers for propylene disproportionation. One is the low valence state tungsten (WO_x) produced by the hydrogen reduction of tungsten oxide and it shows high activity at low reaction temperature. The other is the lower valent tungsten such as produced by the adsorbed propylene at high reaction temperatures. On the other hand, the active centers of tungsten oxide supported on silica are produced by reduction with adsorbed propylene and they can be assumed to be identical with the active centers produced by the hydrogen reduction.

Keywords

Disproportionation, Propylene, Supported tungsten catalyst