石油炭化水素から芳香族炭化水素の生成 (2)

触媒酸性度と芳香族化選択性について*

吉田 浩**, 富田 裕**, 富士原 広**, 鈴木 基**

The Formation of Aromatics from Petroleum Hydrocarbons (2)
On the Acidity and the Aromatization Selectivity of the Catalysts*

by Hiroshi Yoshida**, Yutaka Tomita**, Hiroshi Fujiwara** and Hajime Suzumura**

Summary : A correlation between the surface acidity and the aromatization selectivity of the chromia-alumina and molybdena-alumina catalysts has been investigated.

The acid sites existing on the surface not only on the alumina, but also on the chromia (or on the molybdena) work as a catalyzer to induce the side reactions such as carbonaceous deposition, cracking and so on, which tend to lower the selectivity of the aromatization of *n*-heptane.

The addition of alkali metal ions or alkaline earth metal ions to these catalysts neutralizes the acid sites, thereby suppressing the side reactions and hence increasing the dehydrocyclization selectivity.

Alkali metal ions were more effective promoters per ion than alkaline earth metal ions, and, in general, larger metal ions were observed to have a greater promotional effect than smaller ions among the same group on the aromatization selectivity.

The aromatization selectivity of the catalyst increased as the surface acidity decreased.

1 緒 言

クロミア-アルミナ触媒は脱水素反応および脱水素環化反応にばかりでなく、他の反応にも広範囲に使用されているため数多くの研究がなされている。触媒の物性の面からの研究としては、Selwood, Eischens²⁾ による磁化率ならびに X 線回折によるクロミア-アルミナ触媒の表面状態の研究、Cossee, Van Reijen³⁾ による ESR による同様な研究、Owen⁴⁾ の触媒表面積と脱水素活性の関係についての研究、Weisz, Prater, Rittenhouse ら⁵⁾ の触媒の電導度と脱水素活性についての研究、Voltz, Weller⁶⁾ および Gremillion, Knox ら⁷⁾ のクロミア-アルミナの表面酸化状態に関する研究などがある。一方、モリブデナ-アルミナ触媒に関しての物性の面での研究は数少なく、Russel, Stokes ら⁸⁾ による触媒表面積と活性および熱安定性に関する研究、Webb, Smith, Ehrhardt ら⁹⁾ の電子顕微鏡による活性状態の研究などがある。

筆者らはクロミア-アルミナおよびモリブデナ-アルミナ触媒の表面酸性度がパラフィンの芳香族化反応に与える影響について実験を行なった。パラフィンの芳香族化反応に際しては、主反応の脱水素環化反応のほかに分解、炭素質化、異性化、不均化などの反応が併発する。このことから考えて、これら触媒上にはいわゆる“酸性点”が存在することが容易に推察される¹⁰⁾。これらの副反応を抑制して主反応の選択性を向上させるためにア

ルカリ金属、またはアルカリ土類金属を添加する試みがなされているが^{11)~17)}、これら金属の添加による触媒酸性度の変化と芳香族化反応選択性との間の相関性についての研究はほとんど報告されていない。そこで筆者らは、触媒担体(γ -アルミナ)および触媒(クロミア-アルミナおよびモリブデナ-アルミナ)の酸性度と *n*-ヘプタンの芳香族化反応における選択性の関係ならびにこれらの触媒に対するアルカリ金属、アルカリ土類金属の添加効果について実験した結果を報告する。

なお触媒表面の酸性度の測定法に関しては各種提案されているが^{10), 18), 19)}、反応条件に近い条件下で測定できるという利点のある気相塩基吸着法²⁰⁾を用いた。

2 実 験 法

2.1 実験装置および操作

2.1.1 触媒酸性度の測定法

塩基としてピリジンを選択した。理由は測定条件下で安定なことと、分子の大きさが芳香族化反応により生成するベンゼン環の大きさに近いことからである。

測定は Mills らの方法²⁰⁾ に準じて行なったが、すべての操作を水素気流中で行なった点のみが異なる。すなわちガラス製バスケットの中に試料(あらかじめ空気中で 500°C で 2 時間焼成したもの)を 10~15 g 入れ、ガラス製ロッドで分析用直示天秤に連結し重量変化を直接測定する。試料を水素気流中で約 40 分を要して 500°C まで上げ 30 分間この温度に保ち吸着測定開始前に 300°C に温度を下げ試料の重量が恒量になって

* 昭和 40 年 5 月 17 日受理

** 八幡化学工業株式会社 東京研究所 (川崎市井田)
Tokyo Laboratory of Research Center, Yawata Chemical Industry Co., Ltd. (Ida, Kawasaki)

いることを確かめてからピリジン飽和器を通した水素を 120 ml/min の流速で導入して, 300°C におけるピリジン蒸気の吸着量を測定する。吸着を 100 分続けるとほぼ平衡状態となるのでピリジンの導入を止めて, 水素のみを 120 ml/min の流速で通して物理吸着分のピリジンを脱着させる。脱着時間はすべて 200 分とした。ピリジンは市販特級品を酸化バリウム存在下に蒸留して水分を除いてからカセイカリ上で貯えたものを用い, 水素はボンベ水素 (純度 99.99%) を Deoxo 装置, シリカゲルカラム, モレキュラーシーブ 3A カラムに順次通したものをを用いた。なお吸着装置を出てトラップされた油には着色はなく, ガスクロマトグラフィー分析ではピリジン以外の成分は検出されなかったため, この測定条件ではピリジンの分解, 水素等の反応は起らなかったと考える。

2.1.2 触媒表面積, 細孔分布等の測定法²¹⁾

触媒の比表面積は Nelsen, Eggertsen ら²²⁾ が提案したガスクロマトグラフィーを用いる方法により, また細孔分布, 全細孔容積, 平均細孔直径は Haley²³⁾ が考案した方法で測定し, BJH 法²⁴⁾ により計算した。

2.1.3 芳香族化反応実験

触媒の芳香族化反応に対する活性試験には, 原料として *n*-ヘプタン (Phillips 社 Pure Grade, 純度 99.5 mol% 以上) を用いた。装置は第 1 報²⁵⁾に記載したものと同様である。すなわち内径 25 mm φ の石英製反応管に触媒 40 ml を充テンした常圧流通式装置である。操作ならびに生成物の分析法も第 1 報のとおりである。

以下に記載する反応結果は特にことわらない限りは, 反応開始後 60~120 分の 1 時間の成績で示した。

2.2 触媒調製法

触媒はすべて含浸法 (Impregnation 法) により調製し, 用いた試薬はすべて市販特級品である。

クロミア-アルミナ触媒 (13.8 wt% Cr₂O₃-86.2 Al₂O₃)

500°C で 2 時間空気中で焼成した担体アルミナを所定量容器に採り, 湯浴上で 1 時間真空ポンプで吸引して細孔中の気ホウを除いた後に所定量の無水クロム酸水溶液 (ちょうど含浸させるのに十分な量) を滴下してアルミナに含浸させる。そのまま 1 時間放置後湯浴上で減圧乾燥し, ついで空気中で 500°C, 2 時間焼成した。

助触媒付きクロミア-アルミナ触媒

上記のクロミア-アルミナ触媒に同じ方法で所定量のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩の水溶液を含浸させ, 乾燥後再び空気中で 500°C 2 時間焼成した。

モリブデン-アルミナ触媒 (10 wt% MoO₃-90 Al₂O₃)

所定量のモリブデン酸アンモニウム ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O) 水溶液を上記触媒と同様にアルミナに含浸させて乾燥, 焼成したものである。

助触媒付きモリブデン-アルミナ触媒

上記のモリブデン-アルミナ触媒に, 同様な方法により所定量のアルカリまたはアルカリ土類金属硝酸塩の水溶液を含浸させて乾燥, 焼成した。

これらの触媒はいずれも反応開始前に水素気流中で 500°C 2 時間還元してから反応を行なった。

3 実験結果および考察

3.1 クロミア-アルミナ触媒における担体アルミナの影響

アルミナはそれ自身に固有酸性度があり, その酸性度, 酸強度分布は調製法, 乾燥条件などにより異なることが知られている²⁶⁾。また異なった酸性度を有するアルミナを担体として用いたクロミア-アルミナ²⁷⁾およびモリブデン-アルミナ触媒²⁸⁾上での各種炭化水素の反応も報告されている。筆者らは 6 種の市販アルミナ担体を使用してクロミア-アルミナ触媒を調製し, それらの酸性度と *n*-ヘプタンの芳香族化選択性, 炭素質析出量等の間の関係につき検討した。表 1 に使用した担体アルミナの性状について, また表 2 にこれらの担体を使用したクロミア-アルミナ触媒の酸性度と芳香族化反応の結果を示した。ピリジン吸着量から求めた 6 種のアルミナの単位表面積あたりの酸性点の数 (一つの酸性点に対して一つの分子が吸着すると仮定して) は $1.3\sim 2.8\times 10^{13}$ sites/cm² となり, Pines, Haag ら²⁹⁾ のトリエチルアミンの気相吸着よりの測定値 $0.3\sim 2.6\times 10^{13}$ と良く一致しているが, アンモニア化学吸着法³⁰⁾ (1×10^{14}), ジオキサン滴定法³¹⁾ (2×10^{14}) の値よりはかなり小さい。この理由は明らかでないが用いた化合物の塩基性の相異と立体的な要因が関与していると思われる。

酸性度の異なったアルミナ担体にそれぞれ 13.8 wt% の Cr₂O₃ を担持させた触媒の酸性度は 0.016~0.033 Meq/g の範囲で元の担体より増加し, 表 2 からわかるようにその順序は担体のそれとよく一致している。このことはクロミア側にも酸性点があることを示している。ちなみに無水クロム酸を他の触媒と同一条件で焼成して調製した Cr₂O₃ の酸性度は 0.049 Meq/g であった。

500°C における *n*-ヘプタンからの芳香族収率, 選択率はともに表 2 に示すごとく酸性度の増加とともに減少し, 炭素質析出量は逆に増大している。このことは酸性度の大きい触媒は小

表 1 担体アルミナの性状

担体アルミナ ^{a)}	比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (Å)	酸性度 ^{b)} (Meq/g)	SiO ₂ 含有量 (wt%)	形 状
A (アメリカ A 社)	253	0.152	30	0.056	0.26	8~10 メッシュ 粒状
B (同 上)	203	0.259	51	0.083	0.04	1/8 in 球状
C (国内 A 社)	205	0.260	53	0.089	0.10	8~10 メッシュ 球状
D (国内 B 社)	261	0.326	59	0.096	8.0	8~10 メッシュ 球状
E (アメリカ A 社)	366	0.322	39	0.110	5.2	1/8 in 球状
F (国内 B 社)	279	0.347	57	0.129	8.9	8~10 メッシュ 球状

注: a) 試料はすべて 500°C, 2 時間, 空気中で焼成したもの。

b) 300°C におけるピリジンの化学吸着量として求めた。Meq/g は mmol/g と同じ。

表2 クロミア-アルミナ触媒における担体の影響 (n -ヘプタンの脱水素環化反応)
(500°C, LHSV=0.5 hr⁻¹)

触 媒	酸 性 度 ^{a)} (Meq/g)	対原料液収率 (wt%)	液中芳香族含有量 (wt%)	全芳香族収率 (mol%)	全芳香族選択率 (mol%)	炭素質析出量 ^{d)} (wt%)	生成ガス量 (l _{NTP})
13.8 wt % Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ (A)	0.089	85.0	1.7 ^{a)} 55.5 ^{b)} 57.3 0.1 ^{c)}	53.1	78.0	1.92	7.32
・ -Al ₂ O ₃ (B)	0.112	82.3	1.5 44.1 45.8 0.2	41.1	68.7	2.26	6.37
・ -Al ₂ O ₃ (C)	0.116	80.6	1.6 42.4 44.3 0.3	35.3	61.1	3.95	6.58
・ -Al ₂ O ₃ (D)	0.121	75.8	2.2 41.4 43.9 0.3	36.5	60.1	4.25	7.15
・ -Al ₂ O ₃ (E)	0.126	82.5	1.2 32.8 34.2 0.2	30.8	62.5	2.20	4.86
・ -Al ₂ O ₃ (F)	0.159	77.5	1.8 31.1 33.2 0.3	28.2	54.2	6.13	5.93

注: a) ベンゼン
 b) トルエン
 c) キシレン
 d) 炭素質析出量は反応前後の触媒重量の差から求めた。対原料 wt % である。
 e) Cr₂O₃ (無水クロム酸を焼成したもの) の酸性度は 0.049 Meq/g であった。

表3 クロミア-アルミナ触媒に対するアルカリ金属、アルカリ土類金属の添加作用 (n -ヘプタンの脱水素環化反応)
(500°C, LHSV=0.5 hr⁻¹)

触 媒 ^{a)}	酸 性 度 (Meq/g)	対原料液収率 (wt%)	液中芳香族含有量 (wt%)	全芳香族収率 (mol%)	全芳香族選択率 (mol%)	炭素質析出量 (wt%)	生 成 ガ ス 量 (l _{NTP})
13.8 wt% Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	0.116	80.6	1.6 ^{c)} 42.4 ^{d)} 0.3 ^{e)} 44.3	39.0	61.5	3.95	6.58
(K : Cr=1 : 10) ^{b)} K ₂ O-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	0.071	84.6	1.8 63.7 — 65.5	60.8	79.6	1.38	8.43
(K : Cr=2 : 10) K ₂ O- "	0.048	84.2	2.1 70.1 — 72.2	66.3	83.8	0.33	8.93
(K : Cr=4 : 10) K ₂ O- "	0.040	85.8	3.9 78.6 — 82.5	77.2	88.3	0.42	10.51
(K : Cr=6 : 10) K ₂ O- "	0.047	81.9	3.7 61.4 — 65.1	58.5	80.4	0.24	8.41
(Li : Cr=2 : 10) Li ₂ O- "	0.095	80.3	1.7 45.2 — 46.9	41.1	65.3	2.04	6.27
(Na : Cr=2 : 10) Na ₂ O- "	0.069	83.0	1.7 64.2 — 65.9	59.6	78.6	0.90	8.49
(Cs : Cr=2 : 10) Cs ₂ O- "	0.050	82.8	2.5 61.2 — 63.7	57.7	78.9	1.05	8.22
(Mg : Cr=2 : 10) MgO- "	0.107	81.6	1.5 42.6 — 44.1	39.4	63.7	2.59	6.57
(Ca : Cr=2 : 10) CaO- "	0.115	82.2	1.5 63.4 — 64.9	58.2	77.2	1.83	8.27
(Ba : Cr=2 : 10) BaO- "	0.091	82.9	1.6 42.8 — 44.4	39.9	66.4	2.17	6.45

注: a) ここに用いた触媒はすべて同一バッチの 13.8 wt % Cr₂O₃-86.2% Al₂O₃ (担体はC) から含浸法により調製したもので、すべて硝酸塩を
 含浸させ、500°C, 2 hr 空气中で焼成した。
 b) 原子比
 c) ベンゼン, d) トルエン, e) キシレン

さい触媒よりも酸性点の関与する副反応を起しやすいことを示している。

3.2 クロミア-アルミナ触媒に対するアルカリおよびアルカリ土類の添加効果

3.1 でクロミア-アルミナ触媒上には担体アルミナ側のみでなく、クロミア側にも酸性点が存在することを示した。これら

の酸性点の関与する副反応を抑えることにより主反応である脱水素環化反応の選択性を向上し、かつ触媒寿命も長くできることが推察される。

そこでクロミア-アルミナ触媒に対するアルカリおよびアルカリ土類の添加による酸性度の変化と芳香族化反応に対する影響について実験した。表3, 図1, 2に示すように触媒酸性度は

図1 クロミア-アルミナ触媒に対するカリウムの添加作用

図2 クロミア-アルミナ系触媒の酸性度と芳香族化反応 (表3よりプロット)

カリウムの添加量の増加とともに減少するが、添加量が多くなる場合には逆にわずかながら上昇する傾向がみられる。芳香族収率および選択率は酸性度の変化とよく対応し酸性度の減少につれて上昇するがカリウム添加量が多い場合には逆に低下する。この原因としては過剰のカリウムが後記するようにクロミアと重クロム酸カリウムのごとき化合物を形成すること、クロミア表面の脱水素活性点を物理的にブロックすること、クロ

ミアのシタリングやクラスター化を誘起する¹⁷⁾ことなどが考えられる。また、カリウム添加量が多い場合には図3に示すように反応開始後に活性の上昇がみられるが、これは Voltz, Weller ら¹⁸⁾が推測しているように触媒焼成時の触媒上でクロム酸カリウムまたは重クロム酸

カリウムが形成されて還元されにくくなっていることが原因として考えられる。そこでアルミナ担体に K_2CrO_4 または $K_2Cr_2O_7$ を添加した触媒 (Cr_2O_3 として 13.8 wt% 添加した) を他の触媒と同一条件で反応に用いたところ、表4、図3に示すように $K_2CrO_4-Al_2O_3$ ではほとんど活性はないが、 $K_2Cr_2O_7-Al_2O_3$ ではかなりの活性があり、かつ経時活性上昇が大きく、これはクロミア-アルミナにカリウムを多量に付けた触媒の場合と傾向がよく似ている。このことより過剰のカリウムが触媒上で重クロム酸カリウムのごときものを形成していると考えられる。カリウムの添加方法としては表4に示すように、アルミナ担体に硝酸カリウムを含浸させて焼成した後にはクロミアを担持させた触媒では、芳香族化活性、選択率は改良されるが、その添加効果はクロミア-アルミナにあとから硝酸カリウムを添加した場合よりも劣っている。このことより触媒の芳香族化選択性を向上させるためには担体アルミナばかりでなくクロミアの酸性点をも抑えなければならないことがわかる。触媒上への炭素質析出量は図2に示すように酸性度とよく対応している。酸性点で生成した炭素質はクロミア上の脱水素活性点を覆ったり触媒細孔を閉ソクしたりして活性低下の原因となるが、アルカリの添加により上の現象が抑えられるため芳香族化選択率のみなら

図3 触媒活性の経時変化

表4 クロミア-アルミナ触媒に対するカリウムの添加方法による比較 (n -ヘプタンの脱水素反応) (500°C, LHSV=0.5 hr⁻¹)

触媒 ^{a)}	酸性度 (Meq/g)	対原料液収率 (wt%)	液中芳香族含有量 (wt%)	全芳香族収率 (mol%)	全芳香族選択率 (mol%)	対原料炭素質析出量 (wt%)	経時活性変化 ^{b)} (4時間目/1時間目 (収率))
13.8 wt% $Cr_2O_3-Al_2O_3$	0.116	80.6	44.3	39.0	61.5	3.95	0.86
$K_2O-(Cr_2O_3-Al_2O_3)^{b)}$ (K:Cr=2:10)	0.048	84.2	72.2	66.3	83.8	0.33	1.07
$Cr_2O_3-(K_2O-Al_2O_3)^{c)}$ (K:Cr=2:10)	0.069	83.5	67.7	61.6	80.3	1.12	0.92
$K_2Cr_2O_7-Al_2O_3^{d)}$ (K:Cr=1:1)	0.045	83.8	48.6	44.7	74.7	0.36	1.50
$K_2Cr_2O_7-Al_2O_3^{e)}$ (K:Cr=2:1)	0.040	83.6	7.2	7.4	40.4	0.15	1.45

注: a) 担体アルミナはC。

b) クロミア-アルミナに硝酸カリウムを添加してから焼成した。

c) 担体に硝酸カリウムを添加して焼成してからクロミアを担持させた。 $K_2O-Al_2O_3$ の酸性度は 0.042 Meq/g であった。

d) Cr_2O_3 として 13.8 wt% になるように $K_2Cr_2O_7$ を添加した。

e) Cr_2O_3 として 13.8 wt% になるように K_2CrO_4 を添加した。

f) 1時間目に対する4時間目の芳香族収率を示した。

ず収率をも向上させているものと考えられる。図4に反応前後の触媒の細孔分布を示したが、反応後の触媒の細孔（ことに径の小さなもの）は炭素質の析出により一部閉ソクされているが、カリウムを添加した触媒では閉ソクが抑制されていることがわかる。カリウム以外のアルカリ、アルカリ土類でも表3、図5に示すごとく同様な添加効果を持っているが、その芳香族化選択性の向上に対する効果の

	比表面積 (m²/g)	全細孔容積 (cc/g)	炭素質 析出量 (wt%)
13.8 wt% Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	128 (109) ^{b)}	0.230 (0.174)	3.95
K ₂ O-Cr ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ ^{a)}	125 (120)	0.220 (0.202)	0.33

a) K:Cr=2:10 原子比

b) カッコ内の数字はすべて4時間反応後の測定

図4 反応前後の触媒の細孔径分布の変化

図5 アルカリ金属の添加による酸性度の変化
(CrまたはMo 10原子に対して原子比添加)

順序は $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+$; $\text{Mg}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Ca}^{++}$ であった。

3.3 モリブデン-アルミナ触媒に対するアルカリおよびアルカリ土類の添加効果

表5に示すごとくモリブデン-アルミナ触媒はクロミア-アルミナよりも担持量が少ないにもかかわらず酸性度が大きい、これは MoO_3 (測定条件下では Mo は4価になっていると考える) のほうが Cr_2O_3 よりも酸性度が大きいことに基づくものであろう。アルカリおよびアルカリ土類の添加効果はクロミア-アルミナの場合に類似するが、図6および図7に示すごとくモリブデンの場合にはカリウムの添加とともにほぼ直線的に酸性度が減少し、それに伴い炭素質析出量が減少して芳香族収率、選択率は向上する。また各種アルカリの添加は図5に示す

図6 モリブデン-アルミナ触媒に対するカリウムの添加作用

表5 モリブデン-アルミナ触媒に対するアルカリ金属、アルカリ土類金属の添加作用 (n -ヘプタンの脱水素環化反応) (500°C , $\text{LHSV}=0.5\text{ hr}^{-1}$)

触媒 ^{a)}	酸性度 (Meq/g)	対原料液収率 (wt%)	液中芳香族含有量 (wt%)	全芳香族収率 (mol%)	全芳香族選択率 (mol%)	対原料炭素質析出量 (wt%)	生成ガス量 $I_{\text{NTP}}(\text{H}_2\%)$
10 wt% $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.130	82.5	$\begin{matrix} 1.5^{c)} \\ 26.6^{d)} \\ 1.6^{e)} \end{matrix}$ 29.7	26.6	58.2	4.47	5.41 (91.0) ^{f)}
(K : Mo=1 : 10) ^{b)} $\text{K}_2\text{O-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.093	82.0	$\begin{matrix} 1.9 \\ 34.9 \\ 1.4 \end{matrix}$ 38.2	34.2	66.4	3.24	5.65 (94.7)
K_2O (K : Mo=2 : 10)	0.074	82.9	$\begin{matrix} 2.5 \\ 38.0 \\ 1.7 \end{matrix}$ 42.2	38.3	69.7	2.09	5.95 (93.5)
K_2O (K : Mo=4 : 10)	0.040	83.6	$\begin{matrix} 2.9 \\ 40.3 \\ 1.1 \end{matrix}$ 44.3	40.6	73.1	1.18	5.82 (93.6)
K_2O (K : Mo=6 : 10)	0.026	86.6	$\begin{matrix} 3.3 \\ 37.9 \\ 0.7 \end{matrix}$ 41.9	39.9	75.8	0.58	5.68 (94.2)
Li_2O (Li : Mo=2 : 10)	0.118	84.0	$\begin{matrix} 1.9 \\ 30.0 \\ 0.9 \end{matrix}$ 32.8	30.1	63.7	4.27	5.45 (92.1)
Na_2O (Na : Mo=2 : 10)	0.081	81.3	$\begin{matrix} 2.7 \\ 38.4 \\ 1.9 \end{matrix}$ 43.0	38.2	67.1	2.74	5.92 (92.0)
Cs_2O (Cs : Mo=2 : 10)	0.066	82.9	$\begin{matrix} 2.5 \\ 40.5 \\ 1.1 \end{matrix}$ 44.1	40.1	70.9	1.64	5.86 (92.2)
MgO (Mg : Mo=2 : 10)	0.110	84.7	$\begin{matrix} 1.8 \\ 30.3 \\ 1.6 \end{matrix}$ 33.7	31.1	64.8	4.41	5.38
CaO (Ca : Mo=2 : 10)	0.103	82.2	$\begin{matrix} 2.7 \\ 37.2 \\ 1.3 \end{matrix}$ 41.2	37.1	67.5	3.04	6.01
BaO (Ba : Mo=2 : 10)	0.090	84.1	$\begin{matrix} 2.2 \\ 33.8 \\ 1.5 \end{matrix}$ 37.5	34.4	68.5	2.91	5.30 (92.1)

注: a) ここに用いた触媒は、すべて同一バッチの 10 wt% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (担体はC) から含浸法により調製したもので、すべて硝酸塩を含浸させ、 500°C , 2時間焼成した。

b) 原子比, c) ベンゼン, d) トルエン, e) キシレン

f) 生成ガス中の水素の vol%。

図7 モリブデン-アルミナ系触媒の酸性度と芳香族化反応
(表5よりプロット)

ごとく、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ の順にすなわちイオン半径の大きくなるほど酸性度抑制効果が大きくなり、それに伴い炭素質析出量が減少し芳香族化選択性は向上する。これは反応は異にするが Danforth³¹⁾ のシリカ-アルミナ触媒によるセタンのクラッキング活性に対するアルカリの抑制効果がイオン半径の大きさの順になるという報告と一致している。アルカリ土類も同様な効果を有し、その順序は $\text{Mg}^{++} < \text{Ca}^{++} < \text{Ba}^{++}$ とやはりイオン半径の順になっているが、その効果はアルカリの場合よりも小さい。またモリブデン-アルミナ触媒はクロミア-アルミナの場合と異なり図3に示すごとくカリウムの添加の有無にかかわらず経時活性上昇は見られない。

4 総 括

n -ヘプタンの芳香族化反応の触媒およびこれに用いた担体アルミナの酸性度をピリジンの気相吸着法により測定し、これと芳香族化の選択性の関係について検討し次の結果を得た。

(1) 酸性度に差のある6種のアルミナにクロミアを担持させた触媒の酸性度は担体アルミナの酸性度の大きさの順序と同じになる。またこれらの酸性度と n -ヘプタンの芳香族化選択性、炭素質析出量などとの間に良い相関性がみられた。

(2) クロミア-アルミナおよびモリブデン-アルミナ触媒に対するアルカリおよびアルカリ土類の添加効果を検討した。これらの添加によりクロミア(あるいはモリブデン)および担体アルミナの双方に存在する酸性点が被毒され、酸性点上で起る副反応(主として炭素質析出)が抑制されることにより芳香族化の選択性を向上させた。添加効果はアルカリのほうが大きく、またイオン半径の大きなものほど大きい傾向がある。

終りに本研究を行なうにあたり、種々指導を賜わるとともに発表を許可された会社上司の方々、ならびに実験に熱心なる協力をいただいた田尻忠士、府川規育、大田正昭の三君に厚く謝

意を表する。

文 献

- 芳香族化反応の総説としては
a) Steiner, A.H., "Catalytic Cyclization and Aromatization of Hydrocarbons", in *Catalysis*, Vol. IV, 529-560, edited by Emmett, P.H. (1956) Reinhold, New York.
b) Ciapetta, F.G., Dobres, R.M., Baker, R.W., "Catalytic Reforming of Pure Hydrocarbons and Petroleum Naphthas", in *Catalysis*, Vol. VI, 495-692 (1958).
c) Hansch, C., *Chem. Revs.*, 353 (1953).
- Selwood, P.W., Eischens, R.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1590 (1947); **69**, 2698 (1947); **70**, 2271 (1948).
- Cossee, P., Van Reijen, L.L., *Proceedings from the Second International Congress in Catalysis*, Paris, 1960, pp. 1679, Technip, Paris, 1961.
- Owen, J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2559 (1947).
- Weisz, P.B., Prater, C.D., Rittenhouse, K.D., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2236 (1953).
- Voltz, S.E., Weller, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5227 (1953); **76**, 4701 (1954).
- Gremillion, A.F., Knox, W.R., *J. Catalysis*, **1**, 216 (1962).
- Russel, A.S., Stokes, J.J., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1071 (1946); **40**, 520 (1948).
- Webb, G.M., Smith, M.A., Ehrhardt, R.P., *Petrol. Processing*, **1**, 835 (1947).
- 斯波忠夫, 池辺清, 尾崎草, 化学, 増刊第2号, **82**, (1957)化学同人社.
- Archibald, R.C., Greensfelder, B.S., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 356 (1945).
- Rozengart, M.I., Kazanskii, B.A., *Doklady Akad. Nauk*, **118**, 716 (1958).
- Shuikin, N.I. et al., *Izvest. Akad. Nauk, Otdel. Khim. Nauk*, 567 (1955).
- Rhoobia, S., Steiner, R.O., *Fr.* 1,333,360 (1963).
- Voltz, S.E., Weller, S.W., *J. Phys. Chem.*, **59**, 569 (1955).
- Voltz, S.E., Hirschler, A.E., Smith, A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1594 (1960).
- Bridges, T.M., Rymer, G.T., MacIver, D.S., *J. Phys. Chem.*, **66**, 871 (1962).
- 田部浩三, 触媒工学講座4巻, 161 (1964) 地人書館.
- 服部英, 石油誌, **7**, (10), 694 (1964).
- Mills, G.A., Boedeker, E.R., Oblad, A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1554 (1950).
- 中野文雄, 分析機器, **2**, (7), 30 (1964).
- Nelsen, F.M., Eggertsen, F.T., *Anal. Chem.*, **30**, 1387 (1958).
- Chem. Eng. News*, Jan. 29, Part 1, 40 (1962).
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- 鈴木基, 吉田浩, 富田裕, 富士原広, 石油誌, **8**, (4), 249 (1965).
- Pines, H., Haag, W.O., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2471 (1960).
- Pines, H., Chen, C.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3562 (1960).
- Pines, H., Benoy, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2483 (1960).
- Webb, A.N., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 261 (1957).
- Trambouze, Y., *Compt. rend.*, **236**, 1261 (1953).
- Danforth, J.D., *J. Phys. Chem.*, **58**, 1030 (1954).