金属-固体酸触媒によるプロピレンと水よりのアセトン直接合成反応^{*1}

(昭和 41 年 8 月 17 日 受理)

大木 楠雄^{*2}・尾崎 萃^{*3}

常圧気相流通系でプロピレンと水よりアセトンを直接合成する触媒として、金属-固体酸からなる二元触媒を検討した。金属としてはニッケル、パラジウムおよび白金を、固体酸としてはシリカ-アルミナとアルミナを使用し、反応温度 200~400°C、水対プロピレン供給モル比 2 で実験を行なった。その結果、ニッケル系触媒を除きアセトンの生成がみられた。しかし、シリカ-アルミナ系二元触媒は重合物を生成した。白金-アルミナによる液状生成物はアセトンのみであったが、多量のプロパンの副生がみられた。アセトン生成率はアルミナの種類により異なるが良い場合でも 350°C、SV 375 hr⁻¹、H₂O/C₃H₆ モル比 2 で 4.6% であった。これに対し、白金-アルミナ触媒に硫酸を添加すると活性は著しく増大し、1 wt% 添加により最大生成率 8.5% を得た。白金-アルミナ触媒によりアセトンが生成するのは触媒の二元機能によることがわかった。

1 緒 論

プロピレンを原料とするアセトン製造法の主なるものとして、

1. 硫酸法、2. クメン法、3. ヘキストワッカー法が知られており、いずれも工業化されたものであるが、1 は反応工程が多段にわたり、2 はフェノール併産方式のため不利な場合があり、3 は反応液の酸性による装置の腐蝕が問題とされている。

著者らはプロピレンを原料とするアセトン合成反応を一段法でしかも装置の腐蝕問題が起こらないプロセスとして行なうため、プロピレンと水からのアセトン直接合成反応を取り上げ有効な触媒の探索を行なった。この反応がプロピレンの水和とイソプロパノールの脱水素の 2 段階からなるものとして、本報では触媒として、水和活性をもつ固体酸と脱水素活性をもつ金属からなる二元触媒について検討した。

プロピレンと水よりアセトンの生成する反応式はつぎのように書ける。

(1) 式は約 1.1 kcal/mol の吸熱反応で平衡定数は温度変化が小さく 350°C における平衡転化率は 14% である。しかし、(1) 式で生成する水素がプロピレンと反応する場合には (2) 式の反応になる。

この反応の平衡転化率は 300~400°C において 100% 近い。

2 実 験

2.1 実験法

実験は常圧流通式で行なった。図 1 にフローシートを示す。液体原料は注射筒を低速回転モーターで押し定期的に蒸発層に供給した。反応管出口より吸収器まではニクロム線を巻いて約 150°C に加熱し、液状生成物の凝縮を防いだ。反応生成ガス中のアセトン、水、イソプロパノールなどの液状物は -15~-10°C に冷却した正プロパノールに吸収して捕集し、排出ガスの流量はガス分析用試料採取後石ケン膜流量計で測定した。

反応管は内径 20 mm の石英管を使用し、触媒層の上下に石英

図 1 実験装置

(1): 石英反応管, (2), (7): 加熱用ニクロム線, (3): 熱電対 (調節用), (4): 熱電対 (測定用), (5): 電気炉, (6): 注射器, (8): 吸収器 (9): 冷却器, (10): ガス試料採取口, (11): 石ケン膜流量計, (12), (13), (14), (15): 流量計, (16): ブロー

片を充てんし温度の均一性を保った。反応温度は触媒層中央に挿入した内径 4 mm のパイレックス管に熱電対を入れて測定し、反応管外側の温度を温度調節計により調節した。分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。分析条件は、液状物のときは PEG-6000-キセライト 2.5 m, 温度 97°C, 水素キャリアー 100 ml/min, ガス状物のときはスクワラン-アルミナ 1.5 m, 温度 40°C, 水素キャリアー 100 ml/min とした。

2.2 触 媒

固体酸としてつぎの 4 種類を使用した。

- シリカアルミナ (日揮化学製) 16~24 メッシュ
- アルミナ A: 活性アルミナ高度乾燥用 (和光純薬製) 6 mmφ × 2 mm
- アルミナ B: 活性アルミナ触媒用 (和光純薬製) 6 mmφ × 2 mm
- アルミナ C: 活性アルミナネオビード C-5 (水沢化学製) 4 mmφ

ニッケル、パラジウムおよび白金担持触媒はそれぞれ硝酸ニッケル、塩化パラジウムおよび塩化白金酸の水溶液 (パラジウム、白金のときは塩酸溶液) に固体酸を投入し、蒸発乾固後、450°C で 2 時間焼成して調製した。金属の担持量はすべて 1 wt% とした。還元処理は反応器中で使用直前に 450°C で 2 時間水素ガスを通じて行なった。白金-アルミナ触媒への酸添加は所定量の酸を含む水溶液に触媒を一夜浸漬し蒸発乾固後 500°C で 30 分焼成して行なった。

*1 本報を「プロピレンと水よりのアセトン直接合成反応 (第 1 報)」とする。

*2 Kusuo OHKI 大協和石油化学株式会社: 三重県四日市市大協町。

*3 Atsumu OZAKI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

2.3 試料

プロピレン（純度 99% 以上）と水素および窒素は市販ボンベ詰のものをそのまま使用した。吸収剤の正プロパノールは和光純薬試薬特級を使用した。

3 結果および考察

3.1 金属触媒のイソプロパノール脱水素活性

ニッケル、パラジウムおよび白金触媒がイソプロパノールの脱水素反応に活性があるかどうかを反応温度 200~300°C で調べた。触媒はシリカゲルに 1 wt% の金属を常法にしたがい担持したもので、結果を図 2 に示す。図 2 よりいずれの触媒も高い脱水素活性をもつことがわかる。しかし、ニッケル触媒はパラジウムや白金触媒と異なり 250~300°C で徐々に活性が変化し、275°C 以上になると生成ガス中にプロピレンと水素が検出され、水素化活性の低下していることがわかった。

図 2 イソプロパノールの脱水素反応

$\text{N}_2/\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ モル比 2 SV 235 hr^{-1}

○：パラジウム-シリカ，●：ニッケル-シリカ，◐：白金-シリカ

3.2 金属-固体酸触媒によるアセトン合成

まず、シリカ-アルミナを固体酸成分とする二元触媒について検討した。活性は経時変化し徐々に低下するが反応 15 分後の結果を表 1 に示す。表 1 は $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ モル比 2 におけるパラジウム-シリカ-アルミナ触媒の結果であるが、白金のときも傾向において同じであった。表よりイソプロパノールは 300°C になると検出されなくなり、アセトン生成率は温度とともに増加するが 350°C 以上では分析不能に近いほど副反応が多く、アセトンへの選択性は低かった。

表 1 パラジウム-シリカ-アルミナ触媒によるアセトン合成反応^{a)}

反応温度 (°C)	$\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比	生成物中の $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ モル比	C_3H_6 反応率 (%)
200	0.25×10^{-2}	0.41×10^{-2}	—
253	0.53 //	trace	3.65
300	1.10 //	0	7.30
350	—	—	17.45
400	—	—	12.00

a) 反応条件 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ モル比 2, SV 375 hr^{-1}

つぎに、アルミナを固体酸成分とする触媒について検討した。白金-アルミナ触媒では 200°C で痕跡程度のイソプロパノールが検出され、それ以上の高温になるとアセトンのみが生成し、シリカ-アルミナ系のような副反応は認められなかった。ガス状生成物は主にプロパンで、他に C_1 , C_2 の炭化水素も少量検出された。

図 3 白金-アルミナ A によるアセトン合成反応

$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ モル比 2, SV 375 hr^{-1} , ○：アセトン，●：プロパン

図 4 アセトン合成に対するアルミナ担体の影響

$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ モル比 2 SV 375 hr^{-1}

○：アルミナ C，●：アルミナ B，◐：アルミナ A

アルミナ A を固体酸成分としたときのアセトン生成率と反応温度の関係を図 3 に示す。また図 4 は 3 種類のアルミナに白金を担持した触媒による結果であり、これよりアルミナの種類によりアセトン生成率が著しく異なることがわかる。アルミナ B は他の 2 種のアルミナにくらべアセトン生成率が高く、350°C 付近に極大を生じ 4.6% のアセトン生成率が得られた。プロパン生成率は、図 3 にもみられるように、どの触媒を用いてもアセトン生成率より大きく、プロピレンの自己水素化反応が、併発しているものと推定される。プロパン生成率とアセトン生成率の差は温度が高く、アセトン合成活性の低い触媒ほど大きくなる傾向がみられる。

図 5 パラジウム-アルミナ B によるアセトン合成反応

$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ モル比 2, SV 375 hr^{-1}
○：アセトン，●：プロパン，◐：メタン

ニッケル触媒は同一条件下においてまったくアセトンを生成しなかった。そこで反応ガス中に水素を加えてみた

ころ、プロピレンの水素化反応も起こらないことがわかった。すなわち、水のコ存する本反応条件下ではニッケル触媒の水素化および脱水素活性が失われて、アセトンが生成しなかったものと考えられる。

パラジウム-アルミナ触媒の結果は図5に示すとおり、白金-アルミナ触媒にくらべ、アセトン生成率は低く、メタン発生量が多い。

3.3 白金-アルミナ B 触媒への酸添加効果

アルミナの酸性を高め水和活性を増加させる目的で白金-アルミナ B 触媒に対し、各種無機酸の添加効果を調べた。触媒は白金担持のさい、塩酸溶液を用いているため、すでに塩酸の添加を受けていることになるが、ここではこのようにして得られた触媒に対し、さらに他の酸の添加効果を調べた。すなわち、硫酸、フッ化水素、およびリン酸をそれぞれ 3 wt% 含浸法により添加しアセトン合成反応を行なった。結果を図6に示す。酸添加すると触媒は低温活性となる傾向がみられ、特に硫酸には著しく大きな添加効果がある。硫酸添加した触媒についてアセトン生成率とブ

図6 白金-アルミナ B に対する酸添加効果

H_2O/C_3H_6 モル比 2 SV 577 hr⁻¹

○: 酸添加なし, ●: 硫酸, ◐: フッ化水素, ⊙: リン酸

図7 硫酸添加した白金-アルミナ B によるアセトン合成反応

H_2O/C_3H_6 モル比 2, SV 577 hr⁻¹, ○: アセトン, ●: プロパン

ロパン生成率の関係をみると、図7よりあきらかなように 300°C より低温側では両者はほとんど一致し、酸添加によりプロピレンの自己水素化は抑制されるものと考えられる。硫酸添加量の影響は図8に示すとおり少量の硫酸で大きな効果があり、1 wt% 添加でアセトン生成率が 8.5% と著しく増加する。しかしさらに添加量を増すと、かえって生成率は減少する。

3.4 白金-アルミナ触媒の二元機能

アルミナ触媒および白金を 1 wt% シリカに担持した触媒はそれぞれ単独で使用すると、アセトンの合成活性を示さなかった。そこで両触媒を 115 メッシュ以下に粉碎し、等量を機械的に混合してから成型し、 H_2O/C_3H_6 モル比 2, SV 375 hr⁻¹, 350°C の条件で反応を行なった結果、アセトン生成率は 0.05% で微量ではあるがアセトンが生成した。すなわち、アセトン合成には白金とアルミナの両方が必要とされるが、必ずしも同一表面上に存在する必要がなく、したがって両者により新しい活性点が生成されたのではないと推定される。これらの事実より本反応はつぎのとおりイソプロパノールを中間体として進むものと考えられる。

アルミナは (3) 式の、白金は (4) 式の反応の触媒となり、全体としていわゆる二元機能触媒として働くものと考えられる。

このような二元機能触媒は炭化水素の異性化、芳香族化反応について Mills ら¹⁾、Weisz ら²⁾ により発見され確立されたものであるが、本報の結果はこの考え方が水和-脱水素を経る反応系にも適用しうることを示すものである。しかし本反応が炭化水素の異性化などと異なるところは第一段の反応の平衡定数が著しく低いことである。プロピレンの水和反応の平衡定数 (K_1) は 350°C において $\log K_1 = -4.72$ であるが、異性化の第一段反応と考えられるパラフィンの脱水素過程の平衡定数 (K_2) は例えば正ヘプタンの場合 450°C で $\log K_2 = 0.43$ で異性化の場合のほうが有利である。この相違は中間体であるイソプロパノールの平衡分圧を低くし、水和活性点から脱水素活性点への移動をより遅くしているものと考えられる。本報の物理混合成型触媒の低活性はこの平衡分圧の低いことによるものであろう。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会発表)

- 1) S. G. Hindin, S. W. Weller, G. A. Mills, *J. Phys. Chem.*, 62, 244 (1958).
- 2) P. B. Weisz, Preprint No. 41, 2nd Int. Cong. on Catalysis, Paris (1960).

図8 白金-アルミナ B への硫酸添加量の影響

H_2O/C_3H_6 モル比 2, SV 577 hr⁻¹, 反応温度 300°C, ○: アセトン, ●: プロパン