(日本化学会誌, 1975, (10), p. 1669~1674)

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上におけるオレフィンの不均化反応ならびに吸着について¹⁾²⁾

(1975 年 1 月 18 日 受理)

中村 隆一・飯田 博・越後谷悦郎*

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上でのプロピレン, ブテン類の不均化反応を行ない, 各オレフィン類の反応性ならびに吸着序列などを調べた。また原子比 Mo/Al および還元状態の異なる触媒上へのエチレンまたは一酸化炭素の吸着特性を調べ, 活性点の性質ならびに活性点とオレフィンの相互作用について考察した。

種々のオレフィンの反応性の序列は プロピレン>*trans*-2-ブテン~1-ブテン>2-メチルプロペンの順であり, 競争反応法によるプロピレンの不均化反応におよぼす各オレフィンの吸着阻害の大きさは *cis*-2-ブテン>1-ブテン>2-メチルプロペン $\geq$ *trans*-2-ブテン>エチレン の順であった。パルス法によるエチレンの吸着量は窒素処理触媒の場合は Mo/Al の増加とともに減少するが, 水素処理触媒では逆に増加する傾向を示した。吸着おくれは両処理ともプロピレンの不均化反応の活性とよい相関性が認められた。

還元状態の異なる $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上でのプロピレンの不均化反応は同じ状態の触媒上への一酸化炭素の吸着量とよい相関性が認められた。

以上の結果から不均化反応に関するオレフィンの吸着は, 通常酸点への吸着とは異なり, 活性点の低原子価 Mo イオンとオレフィンとの相互作用は, Ag^+ とオレフィンの相互作用と類似しておりオレフィンの立体的な要因が重要な役割を演じていることなどが推察された。

1 緒 言

Banks ら⁸⁾のオレフィンのメタセシスの発見以来, 均一系, 不均一系触媒反応の両分野において多くの研究者により種々のオレフィンのメタセシスが報告されてきた^{9)~11)}。しかしながら, それらのオレフィンの反応性あるいは吸着に関する知見はほとんど得られていない。そこで著者らはおもに担体付 MoO_3 触媒を用いてプロピレンの不均化反応などの研究を報告^{10)~15)}してきたが, これらの研究の一環として $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒上でのプロピレン, ブテンなどの低級オレフィンのメタセシスを行ない, これらのオレフィンの反応性ならびに触媒への吸着を検討し, さらに還元状態の異なる触媒へのエチレンおよび一酸化炭素などの吸着を調べ, 活性点の性質および活性点とオレフィンの相互作用に関して定性的な考察を行なった。

2 実 験

2.1 反応装置および反応操作法

反応は通常の固定層流通系反応装置ならびに既報¹⁰⁾で示したパルス反応装置を用いて行なった。

2.1.1 各オレフィンの吸着阻害効果の測定法

(1) 反応方法: 水素処理 (500°C 20分間) により活性化された $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (8 g) にプロピレン圧 0.4 atm, 窒素圧 0.6 atm の組成 (標準組成) の原料ガスを通して反応を行ない, 活性が一定になったとき, 阻害効果を知りたい別のオレフィンを 0.15 atm, または 0.4 atm の分圧で連続的に添加し (このとき窒素分圧はそれぞれ 0.6 atm から 0.45 atm または 0.2 atm に下げる), 生成するエチレンからヘキセンの各成分をガスクロマトグラフに

- 1) この報文を“オレフィンのメタセシス(第6報)”とする。
- 2) 前報(第5報), 中村隆一, 森田好則, 飯田 博, 越後谷悦郎, 日化, 1975, 1138.
- * 東京工業大学工学部, 152 東京都目黒区大岡山
- 3) R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 3, 170(1964).
- 4) G. C. Bailey, "Catalysis Reviews", Marcel Dekker Inc. (1969) 3(1), p. 37.
- 5) R. L. Banks, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 25, 39(1972).
- 6) W. B. Hughes, *Organometal. Chem. Syn.*, 1, 341(1972).
- 7) 神谷佳男, [総説], 石油学会誌, 16, 540(1973).

- 8) R. L. Banks, R. B. Reigier, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 10, 46(1971).
- 9) R. Nakamura, H. Iida, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1972, 273.
- 10) 越後谷悦郎, 中村隆一, 日化, 1972, 500.
- 11) 中村隆一, 越後谷悦郎, 日化, 1972, 2276.
- 12) 中村隆一, 森田好則, 越後谷悦郎, 日化, 1973, 244.
- 13) 中村隆一, 森田好則, 越後谷悦郎, 日化, 1974, 420.
- 14) 中村隆一, 森田好則, 堀 雅一, 越後谷悦郎, 触媒, 13(4), 130(1971).
- 15) R. Nakamura, E. Echigoya, *Bull. Jap. Petroleum Institute*, 14(2), 187(1972).

よって測定し、上記の標準組成の原料ガスの反応結果（プロピレンの不均化反応活性）とつぎに示す方法により比較し、添加したオレフィンのプロピレンの不均化反応におよぼす阻害効果を定性的に検討した。

(2) 解析方法：阻害オレフィンがないとき（標準組成）のプロピレンの不均化活性（エチレンの収率あるいはブテン類の収率で代表できる）を X_0 とし、阻害オレフィンを添加した場合のそれを X とし、以下に阻害オレフィンがつぎの (i)~(iv) の場合について、それぞれ解析法を示す。なお (v) にはブテン異性体の場合、ブテン間の異性化反応に起因する効果を補正するさいの近似法を示した。

(i) エチレンの添加：プロピレンの不均化反応によりエチレンとブテンがほぼ等量生成する。したがってエチレンを添加したときは添加前および添加後の 2-ブテンの収率の比でエチレンの吸着阻害度 (X_0/X) を近似的に求めた（図 1 では (X_0/X) = (X_0/X)_i とする）。

(ii) 2-メチルプロペン：2-メチルプロペンの骨格異性化は、この条件では無視できるので、(i) と同様の方法によって解析した。

(iii) 1-ブテン：異性化反応により 2-ブテンが生成するので (i), (ii) とは逆にエチレンの生成率の変化により (X_0/X)^j を求めた。エチレンは 1-ブテンの不均化反応、プロピレンと 1-ブテンのメタセシスによっても生成するが、前者はヘキセンの収率と同じであるのでこれによって補正したが、後者は 1-ブテンと異性化して生じた 2-ブテンのメタセシスによっても 2-ペンテンが生成するため、2-ペンテンの生成量からのエチレンの生成量の補正はむずかしかったので考慮しなかった。したがって 1-ブテンの阻害度はいくぶん過少評価されていることになる。

(iv) *trans*-2-ブテン、*cis*-ブテン：双方ともエチレンの収率の変化から (X_0/X)^j を求めた。

(v) 直鎖ブテン添加の場合の阻害度の補正について：添加（阻害）オレフィンが直鎖ブテンの場合 (X_0/X)^j は、ブテン同志の異性化反応のため触媒層縦方向で組成が異なるので添加した各ブテン固有の阻害効果を表わしていない。それゆえ、測定値は出口のブテン組成と入口の組成（単一）との平均組成の混合ブテンの阻害効果に近い値となると考え、単一ブテンの固有の阻害度を近似的に逆算した。すなわち求める単一ブテン [i] ($i=1, 2, 3$ はそれぞれ 1-ブテン、*trans*-ブテン、*cis*-2-ブテンを表わす) による固有の阻害度を (X_0/X)_i とし、ブテン j を添加したときのブテン [i] の触媒層入口と出口のブテン中の平均モル分率（算術平均）を C_i^j ($j=1, 2, 3$ はそれぞれ 1-ブテン、*trans*-2-ブテンおよび *cis*-2-ブテンを表わす) とする。そのときの見かけの阻害度を (X_0/X)^j とすると (1) 式がなり立つ。

$$\sum_{i=1}^3 (X_0/X)_i C_i^j = (X_0/X)^j \quad (j=1, 2, 3) \quad (1)$$

(1) 式から (X_0/X)^j、 C_i^j を測定し (X_0/X)_i を逆算した。たとえば 1-ブテンを添加したときは $j=1$ で次式が成立し、(X_0/X)₁、

$$(X_0/X)_1 C_1^1 + (X_0/X)_2 C_2^1 + (X_0/X)_3 C_3^1 = (X_0/X)^1$$

C_1^1 、 C_2^1 、 C_3^1 を測定し、*trans*-、*cis*-2-ブテンについても同様の測定を行ない、求める (X_0/X)₁、(X_0/X)₂、(X_0/X)₃ を計算した。

なお各オレフィンの阻害度の大きさはこの補正によってほとんど

ど変わらずまた序列も入れ替わらなかった。したがって本報の目的が定性的傾向を調べることからすると (v) は結果として重要な意味をもっていなかったといえる。

2.1.2 触媒の前処理方法：触媒はすべて下記の方法により活性化して用いた。(1) 窒素処理 (N_2 -treatment)：500°C で所定の時間高純度窒素気流中で処理する。(2) 水素処理 (H_2 -treatment)：500°C で所定の時間高純度窒素および水素気流中で処理して用いる。

2.2 触媒の調製法

用いた $MoO_3-Al_2O_3$ 触媒は日産化学製アルミナゾル 200 とモリブデン酸アンモニウムから混捏法によって調製した。焼成は 550°C、4 時間空気気流中で行なった（詳細は既報¹²⁾を参照）。

2.3 分析

反応生成物および吸着量、吸着おくれの測定はすべてガスクロマトグラフにより行なった。分析カラムは 12 m のテトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDE 10wt%) を Neopack 1 A に担持したもの、および同カラム 6 m と 6 m の 10wt% ベンジルシアニド硝酸銀を Neopack 1 A に担持したものとを直列に結合したカラムを使用した。吸着測定には上記のカラムのかわりに所定の量の触媒を充テンして用いた。

3 結果および考察

3.1 種々のオレフィンの不均化反応の反応性および吸着序列

3.1.1 バルス法による α -オレフィンの反応：既報に示した方法でプロピレン、2-メチルプロペンおよび 1-ブテンの不均化反応を比較した。その結果を表 1 に示す。表 1 で不均化反応活性を比較すると（エチレンの収率から）プロピレン > 1-ブテン > 2-メチルプロペンが得られ 1-ブテンの場合、異性化反応後のメタセシス反応を考慮しても同様の序列が得られる。しかしながらこの序列は、それぞれのオレフィンに関して選択率が異なっているため（重合反応などと不均化反応の選択率）選択率を含めた反応序列に近いと思われる。さらにこの序列には、つぎの (2), (3) 式の速度比の差違、すなわち中間体のビスオレフィン錯体のオレフィンの配向性の差異を本質的に含むことが予想される。

3.1.2 プロピレン、2-ブテンと 2-メチルプロペンの反応：バルス法では物質収支の関係などで 2-メチルプロペン、2-ブテンなどの反応性が比較しにくいので流通法により混合オレフィンのメタセシスの生成物分布から反応性を調べた。その結果を表 2 に示す。反応性はつぎに示す (4), (5) 式を単に統計的な因子で補正¹⁶⁾し、(6), (7) 式で近似し定性的に比較した。

16) $\times 1/2$ は統計的な補正：2-メチルプロペンとプロピレンの反応では式 (2) に相等する反応が 1/2 の統計的な確率で存在するが、2-メチルプロペンと 2-ブテンの場合は (2), (3) 式の中間体の両方の配向性によって必ず生成物を与える。

Table 1 Disproportionation of 1-alkene over the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst using a pulse reactor technique

Feed gas	Products or recovery (%)				
	Ethylene	Propylene	Butenes	Pentenes	Hexenes
Propylene	7.5	81.0	6.0	0.5	<0.2
2-Methylpropene	1.2	—	35.0	tr.	1.0
1-Butene	1.5	5.5	74.0	4.5	<0.5

Reaction temp.: 150°C, Catalyst: $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.5 g)

The catalyst was reduced at 500°C with hydrogen for 2 hr, and then activated with nitrogen for 5 min.

Carrier gas: Helium, Pulse size: 0.5 ml

Table 2 Metathesis of 2-methylpropene with propylene or *trans*-butene on the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Composition of feed gas (atm)			Products or recovery (mol% yield)		
Propylene	2-Methylpropene	<i>trans</i> -2-Butene	<i>n</i> -Butenes	Isoamylene	Isohexylenes
0.20	0.20	—	4.9	2.4	1.1
—	0.20	0.20	82 ^{a)}	3.2	1.0

a) Recovery of butenes.

Reaction temp.: 185°C, Catalyst: $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 g)

The catalyst was reduced with hydrogen for 2 hr at 420°C and then activated with nitrogen for 2 hr at 500°C.

[*trans*-2-ブテンの反応性]/[プロピレンの反応性]=[式(4)で生成したイソアミレンの収率]×(1/2)/[式(5)で生成したイソアミレンの収率]=3.2×(1/2)/2.4=0.71¹⁷⁾ (6)

[2-メチルプロペンの反応性]/[プロピレンの反応性]=[式(4)で生成した(ヘキセンの収率×2+イソアミレンの収率)]/[式(5)で生成した(ブテンの収率×2+イソアミレンの収率)]=(1.0×2+2.4)/(4.9×2+2.4)=0.55 (7)

すなわち見かけの反応性の序列は プロピレン(1.0)>*trans*-2-ブテン(0.71)>2-メチルプロペン(0.55)であった。この結果も3.1.1で示した中間体のビスオレフィン錯体のオレフィンの配向性の差異を考慮してない結果である。この点を厳密に知るには、つぎのような同位元素を二つ以上含むオレフィンと含まないオレフィンとのメタセシスを行ない、たとえばプロピレンでは、つぎに示す、(8)、(9)式の収率を比較する方法がよい方法と思われるが¹⁷⁾、本報ではつぎの3.2に示す方法を用い、配向性の問題を避けて反応性を吸着阻害効果の面から間接的に予測することを試みた。

3.2 プロピレンの不均化反応におよぼすオレフィンの阻害効果

オレフィンの不均化反応を決定する因子としては、前に述べた

Fig. 1 The inhibiting effect of various olefins on disproportionation of propylene over the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}/\text{Al}=1/9$) catalystReaction temperature: 150°C, Pressure of propylene: 0.6 atm, $W/F=50$ g-cat·hr/mol□: *cis*-2-Butene, ●: 1-Butene, ▲: 2-Methylpropene, △: *trans*-2-Butene, ○: Ethylene

ビスオレフィン錯体の配向性、立体障害的因子あるいは電子の相互作用の問題などのほかにいくつかが考えられ複雑である。本研究では反応性の考察を一步譲って2.1に示したプロピレンの不均化反応に対する種々のオレフィンの阻害効果を調べる方法によって活性点とオレフィンの相互作用についての考察を行なった。本法は、阻害の程度からオレフィンと活性点との親和性を予測するため、前に述べたビスオレフィン錯体の配向性の因子が現われてこないという特徴を有しており、また触媒表面の雰囲気もおののオレフィンの不均化反応を行なう場合に比較して異なる度合が小さいという長所をもっている。一方、その反面反応性というよりもむしろ吸着の大きさを調べる結果となるため、反応座標に無関係な吸着も同時に測定するという欠点を有している。

図1には上に述べたプロピレンの不均化反応に対する種々のオレフィンの阻害効果[阻害度(X_0/X_1)]を示す。阻害の強さは *cis*-2-ブテン>1-ブテン>2-メチルプロペン>*trans*-2-ブテン>エチレンの順になっている¹⁸⁾。この結果は一見不規則のように見受けられるが、これはガスクロマトグラフでカラム充テン剤にベンジルシアニド- AgNO_3 -Neopack 1 Aを用いたときの上記オレフィンの保持時間の序列と一致することがわかった。オレフィンと Ag^+ の相互作用の研究はもっともさかんに行なわれてきているが、吸着のさい Ag^+ からオレフィンへの逆配位があるとされてきた¹⁹⁾。この点については最近反論も見られ不確定な点が多いが、いずれの場合もオレフィンの吸着のさいの立体因子は重要といわれている²⁰⁾。また上に述べた Ag^+ のカラムでエタンよりプロパン、プロパンよりブタン、ブタンよりペンタンの保持時間の方が長いことを考えて、この序列には二重結合の性質にはよらない溶解力、van der Waals 力、などの物理吸着力よりの寄与を含んでいることは明

17) C^* は ^{14}C , ^{13}C を表わす: $\text{C}^*\text{H}_5\text{CH=C}^*\text{H}_2$ のかわりに $\text{CD}_5\text{CD=CD}_2$ を用いてもよい。

18) 2.1.1で述べた補正前の阻害の大きさの序列もこれと変わらない。

19) R. J. Cvetanović, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1827(1969).20) H. Basch, *J. Chem. Phys.*, 56, 441(1972).

Fig. 2 Relative retention time of ethylene^{a)} versus atomic ratio (Mo/Al)

a) The ethylene was eluted over the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with helium gas.

Figures in () or [] are the number of pulse of ethylene.

Adsorption (elution) temperature: 22°C , Pulse size: 0.5 ml, Catalyst: $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1 g)

○: N_2 -treatment: Catalysts were activated with nitrogen at 500°C for 35 minutes.

●: H_2 -treatment: Catalysts were activated with hydrogen for 25 minutes and then with nitrogen for 10 minutes at 500°C .

らかである²¹⁾。以上の結果から Mo^{2+} に関しても同様のことが考えられる。したがって吸着の序列は全体としては $\text{C}_4 > \text{C}_3$ ではあるが、いわゆるオレフィンの電子密度、イオン化ポテンシャルの序列から予想されるオレフィンから固体への電子供与だけを考えた吸着序列^{23)~24)} (たとえば 1,3,5-トリニトロベンゼン (TNB), NiO , 酸点への吸着序列など) とは異なっている。また 2-メチルプロペンは二量化しやすいにもかかわらず阻害度は小さく、不均化反応の反応性の低さが単に二重結合の分極によるビス(2-メチルプロペン)錯体の配向性が不利になっているためではないことが推察される。なお $\text{KOH-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{K/Mo} \approx 1/8$) 触媒についても同様の序列が得られている。以上の点よりオレフィンの不均化反応の活性点 (Mo イオン) へのオレフィンの吸着は、オレフィンから固体への電子供与による吸着^{23)~24)} (TNB, NiO , 酸点など-オレフィン系) および金属または金属イオンからオレフィンへの電子の逆供与が重要と思われる吸着 (Pd , Rh -オレフィン系)²⁵⁾ のいずれとも異なり、その中間的な性質の吸着力によるものと推察される。

Fig. 3 Amount of ethylene adsorbed versus atomic ratio Mo/Al

○: N_2 -treatment, ●: H_2 -treatment

Experimental conditions: See Fig. 2.

3.3 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ へのエチレンおよび一酸化炭素の吸着

パルス法を用いて原子比 (Mo/Al) あるいは還元状態の異なる $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ へのエチレンおよび一酸化炭素の吸着を行ない、触媒の活性点の性質を検討した。

3.3.1 エチレンの吸着: 図 2 には原子比 (Mo/Al) の異なる各種の触媒に対するエチレンパルスの出力ピークの頂点の遅れ (吸着遅れ) の変化を示す。図中 [] および () 内の数字はエチレンパルスの回数を示すが、最初の番号以前のパルスはすべて吸着されたため記入されていない。この図から吸着遅れは、(1) 窒素処理では $\text{Mo/Al} = 5/95$ のとき最大で、 $20/80$ ではアルミナだけのときよりも小さい。(2) 水素還元により $\text{Mo/Al} = 20/80$ の場合は極端に大きくなることなどがわかる。これらは流通系のプロピレンの不均化反応の結果とそれぞれ対応している (Al_2O_3 rich の場合は吸着遅れに対して活性点以外からの寄与があるが)。図 3 には上記の図 2 に対応する不可逆吸着量を同じく原子比 (Mo/Al) に対して示す。窒素処理の場合は一般に収着量が小さく、またその傾向はアルミナの量が多いほど [Mo/Al] が小さいほど] 吸着量が多いが、水素処理により極端に吸着量が増加しその傾向が逆になることが注目される。これは両触媒の場合でもな不可逆吸着点が異なっており、前者ではアルミナの Al^{3+} がかなり寄与し、後者では還元状態にある Mo^{2+} が圧倒的であることを示している。さらに上記の吸着実験を通常プロピレンの不均化反応がすみやかに起こる温度 (150°C) で行なったところエチレンはほとんど可逆的に吸着し (ただし、 $\text{Mo/Al} = 20/80$ の触媒では不可逆吸着がわずかながら起こっている)、吸着遅れも原子比による顕著な差は認められなかった (小さすぎて測定不能であった)。したがって以上の結果から触媒表面には、室温におけるエチレンの可逆吸着点²⁶⁾ と不可逆吸着点の少なくとも 2 種類²⁷⁾ の Mo イオンが存在することがわかった。またプロピレンの 150°C

21) $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 触媒上でのプロピレンの不均化反応中プロペンが反応を阻害するという報告がある。J. W. Begley, R. T. Wilson, *J. Catal.*, 9, 375 (1967).

22) S. Sato, R. J. Cvetanović, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 3223 (1959).

23) R. J. Cvetanović, F. J. Duncan, W. E. Falconer, *Can. J. Chem.*, 42, 2410 (1964).

24) Y. Morooka, A. Ozaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 5124 (1967).

25) P. M. Henry, *ibid.*, 88, 1595 (1966).

26) ここでいう可逆吸着とは吸着遅れに貢献している site への吸着をいい、したがって吸着遅れの大きさと代表される。

27) 既報¹³⁾の速度論的考察から考えると種々の分散状態のものが存在すると思われるが、ここではエチレンの吸着の面から 2 種類という言葉を使用した。

Fig. 4 Activity and amount of CO adsorbed on the supported MoO_3 catalysts

Catalyst (0.5 g)

○: $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Mo/Al=10/90),

●: $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ (Mo/Ti=5/95),

■: $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ (Mo/Si=10/90),

▲: $\text{MoO}_3\text{-MgO}$ (Mo/Mg=10/90),

◆: $\text{MoO}_3\text{-ThO}_2$ (Mo/Th=10/90)

Figures in () show the time (minutes) of reduction of the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with hydrogen at 500°C .

における不可逆吸着量は表1から計算すると $0.02\sim 0.03\text{ ml/g-catalyst}$ (ただし、プロピレンとして吸着しているとはかぎらない) ときわめて小さいことから、ほとんどの Mo イオンが可逆吸着点として作用していることがわかる。以上の結果はプロピレンの不均化の活性点には少なくとも2種類の Mo イオンがあるという既報の結論と関連があるものと思われるが、不可逆吸着点のどの程度が 150°C 付近でのプロピレンの不均化反応に貢献しているかについては明らかでない。著者らは既報において、原子比(Mo/Al)のプロピレンの不均化活性の経時変化におよぼす影響を検討し、Mo/Al が大きい場合は水素処理により活性がいちじるしく

向上するが活性低下が認められるということを示した¹²⁾¹⁵⁾。神谷ら²⁸⁾²⁹⁾はこの活性低下の原因として副生する重合体が活性点をおおってということを示している。したがって上に述べた比較的強い吸着点(不可逆吸着点)とオレフィンの重合能、すなわち活性劣化との間になんらかの関係が期待されるがこの点はいまのところ明らかでない。

3.3.2 CO の吸着: 著者らはすでに $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外の担体付 MoO_3 触媒の還元状態と CO の吸着量、およびプロピレンの不均化反応活性との間により相関性があることを示した¹⁴⁾¹⁵⁾。本報では $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の還元による CO の吸着量の変化とプロピレンの不均化反応活性の関係を調べた。図4に結果を示す。CO の吸着(室温)は窒素処理の場合はほとんど見られず、水素還元によって急激に増加する。これは既報¹²⁾で示した低原子価 Mo の表面層の形成と関連深い。一方、反応活性は還元状態にしたがって徐々に増加したが、注目すべき点は活性が他の種々の担体群の直線上に漸近して行くことで、これはアルミナ担体の場合でも基本的に一元機構と考えてよいことを示している(窒素処理では、担体がアルミナの場合のみ活性を示すが、これがアルミナの活性点への参加によるものではなく、活性点の生成にのみ寄与しているということ)。しかしながらアルミナ担体の酸化モリブデンへの CO の吸着は一度 CO を飽和吸着させた触媒に窒素、ヘリウムなどの不活性ガスを数時間流すことにより徐々に CO が脱離し、そこへ CO を流すことにより、ふたたび CO の吸着が起こるようになるという点で他の担体の場合と異なっている。この原因はアルミナの誘引効果により Mo が通常の平均原子価よりいくらかカチオン性が増加しているためと推察され、前報²⁾のアルカリ添加効果の結果と関連して興味深い。いまのところ詳細は不明である。なお不均化反応の活性が CO の吸着量とよい相関性があることから活性点は比較的低原子価の Mo イオンと思われるが、3.3.1 の吸着実験、既報¹⁵⁾の速度論的考察、前報²⁾のアルカリ添加効果などを考え合わせると、これらの表面上の低原子価の Mo イオンは必ずしも均一ではなく、分散状態、カチオン性などにおいて種々の異なった状態をとっていると考えられる。これらの状態の異なる Mo イオンをなんらかの方法により評価し、不均化反応、二量体反応との関係を明らかにすることは今後の問題の一つと考える。

Disproportionation and Adsorption of Various Olefins over $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts

Ryuichi NAKAMURA, Hiroshi IIDA and Etsuro ECHIGOYA

Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

Disproportionation of propylene and butenes over the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were investigated by means of both flow and pulse reactor technique and the reactivity and inhibiting effects of these olefins were compared. Adsorption of ethylene and carbon monoxide on variously reduced $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were also studied using pulse reactor technique.

The apparent reactivities of these olefins, which were estimated by disproportionation of propylene, 1-butene or 2-methylpropene and metathesis of 2-methylpropene with propylene or *trans*-2-butene, decreased in the following order; propylene > *trans*-2-butene > 1-butene > 2-methylpropene. Inhibiting effects of various olefins on the disproportionation of propylene determined by a competitive reaction technique decreased in the following order: *cis*-2-butene > 1-butene > 2-methylpropene > *trans*-2-butene > ethylene. This order agreed with that of the gas chroma-

28) E. Ogata, Y. Kamiya, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 13(4), 226(1974).

29) 小方英輔, 袖沢利昭, 神谷佳男, 総合研究発表会(石油炭化水素およびその誘導体の化学: 石油学会)講演要旨集, p. 1 (1974).

tographic retention times of these olefins separated on a column of benzyl cyanide- AgNO_3 on Neopack 1 A. The characteristics of the adsorption of ethylene remarkably depended both on the atomic ratio of Mo to Al and on the reducing state of the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. The activity of the variously reduced $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the disproportionation of propylene well correlated with the amount of CO adsorbed, as in the cases of other supported MoO_3 catalysts.

It was concluded that the type of adsorption of olefins on the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst differed from that of adsorption on ordinary acid-site, and that the steric factor of substrate played an important role in the adsorption of the olefins on the active center of the catalyst which probably was Mo ions in low valence state.