

金属酸化物触媒による酸化剤として二酸化炭素を利用する シクロヘキサンの酸化脱水素

上村 芳三・木山 博彦・幡手 泰雄

(受理 平成4年5月31日)

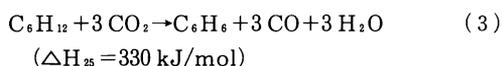
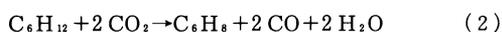
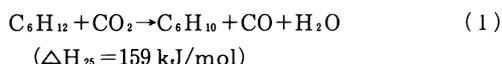
Oxidative Dehydrogenation of Cyclohexane on Metal Oxide Catalyst by Using Carbon Dioxide as an Oxidizing Agent

Yoshimitsu UEMURA, Hirohiko KIYAMA, and Yasuo HATATE

Various metal oxides were used to investigate their catalytic behavior for oxidative dehydrogenation of cyclohexane by using carbon dioxide as an oxidizing agent. In most of the metal oxides used, benzene and cyclohexene (dehydrogenation products) were detected. Carbon monoxide also was formed. Carbon dioxide promoted cyclohexane conversion except for MoO₃ and WO₃ catalysts.

緒 言

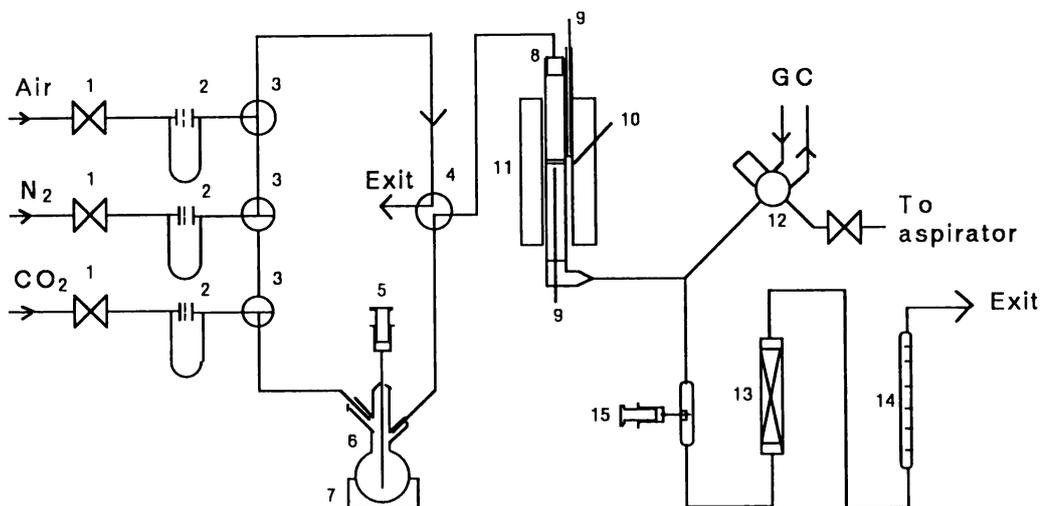
二酸化炭素の炭素源としての有効利用は今や時代の要請である。二酸化炭素を水素により部分還元して一酸化炭素を製造することはⅧ族金属触媒を用いれば容易であるが、これでは、エネルギー的に有利とは言えない。実用的な脱水素反応と組み合わせて実施できればより有利である。このための触媒反応として、二酸化炭素によるメタンの酸化カップリング反応¹⁾、炭化水素の二酸化炭素によるリフォーミング²⁾、C₃炭化水素による二酸化炭素の接触還元³⁾などが研究されている。本研究では、(1)式のようにシクロヘキサンにより二酸化炭素を一酸化炭素まで還元しつつ、通常ベンゼンの部分水素化法で製造されているシクロヘキセンを併産する可能性を検討した。



1. 実 験

触媒としては、主として市販の酸化物試薬を焼成したものをを用いた。その他に、アンモニウム塩を分解後

焼成したもの、あるいは工業用の改質触媒を焼成したものも用いた。何れの触媒の場合も焼成及びふるい分けは、以下に述べる手順に統一した。それぞれ1073 Kで5時間空気焼成し、加圧成形した後28/42 meshにふるい分けて反応に使用した。これらは、反応直前にも反応管中で空気気流中1073 Kで1時間前処理して使用した。反応は、窒素をキャリアーガスとする通常の固定床常圧流通型反応装置(図1)で行なった。反応管としては、内径12.4mm、外径17.5mmの高純度アルミナチューブ(Nikkato(株)製SSA-Sチューブ)を使用した。標準的な反応実験において、入口ガスは、シクロヘキサン2 kPa、二酸化炭素50 kPa、窒素バランスで、200 N·cm³/minの流量で反応器に供給した。二酸化炭素の効果の有無を確認するために二酸化炭素を供給しない実験(シクロヘキサン2 kPa、窒素バランスで、200 N·cm³/min)も行なった。反応温度は、以下に具体的に示すように熱力学的平衡と均一反応(主としてシクロヘキサンのクラッキングと推定される)を考慮して913 Kとした。図2に示す平衡定数の温度依存性より830 K程度以上で反応を実施する必要がある(833 Kにおいて(1)式の反応の圧平衡定数K_Pが1)と考えられる。また、図3の結果より、930 K以上では均一反応によりシクロヘキサンの転化反応が起こっているため、触媒を使用して実験を



- | | | | |
|-------------------|-----------|--------------------------------|----------------------|
| 1 needle valve | 5 feeder | 9 temp. recorder | 13 silica gel column |
| 2 orifice meter | 6 buffer | 10 temp. controller | 14 flow meter |
| 3 three-way valve | 7 heater | 11 heater | 15 gas syringe |
| 4 four-way valve | 8 reactor | 12 gas sampler (six-way valve) | |

図1 実験装置図

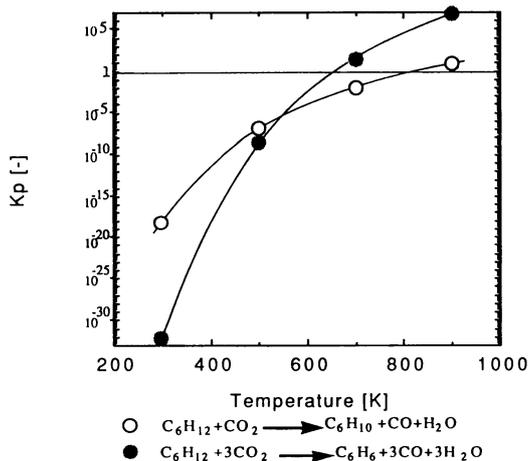


図2 平衡定数の温度依存性

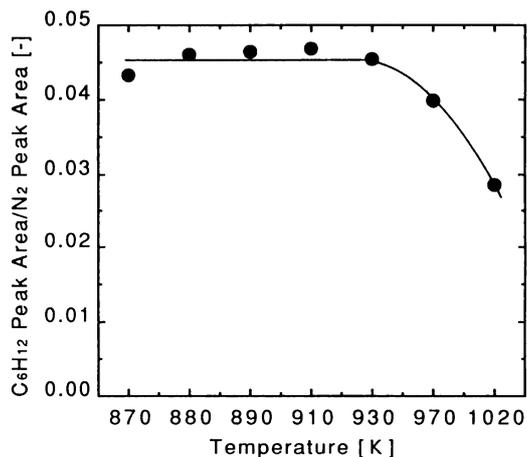


図3 シクロヘキサンの気相均一分解の温度依存性

行なうには不適である。

2. 結果と考察

図4にGa₂O₃触媒を使用した場合のシクロヘキサン転化率、シクロヘキセン収率及びベンゼン収率の経時変化を示す。二酸化炭素を供給した場合（黒キー）と二酸化炭素を使用しない場合（白抜きキー）の両方の結果を併せて示している。二酸化炭素の有無にかかわらずシクロヘキサン転化率は、経時的に劣化した。

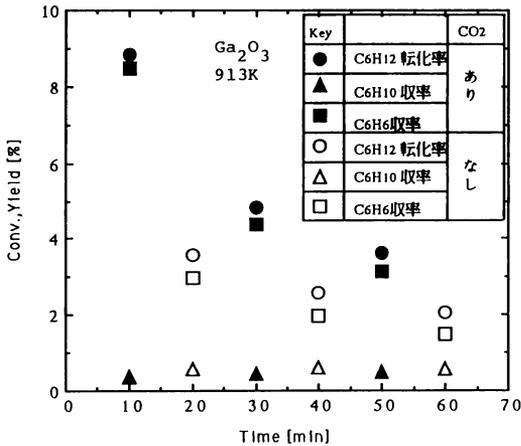


図4 Ga₂O₃上でのC₆H₁₂脱水素反応の経時変化

また、二酸化炭素を供給した場合の方が大きな転化率を示すことから、二酸化炭素はシクロヘキサン脱水素に効果があるといえる。他の触媒についても経時変化パターンはこの結果と大差なかった。表1に30分後の反応結果のまとめを示す。すべての触媒について二酸化炭素供給は、シクロヘキサン転化率に効果があることがわかる。MgO及びSnO₂触媒については二酸化炭素を使用しない場合、反応が起こらないことが特徴的である。Ga₂O₃、工業用の銅系触媒については比較的高いシクロヘキサン転化率が見られた。またIn₂O₃の場合についてのみシクロヘキサジエンが生成(収率0.05%)した。COの生成は、すべての触媒について確認できた。即ち、(1)-(3)式の反応による二酸化炭素の還元が進行したことを示唆している。表1の最右列に示すように一酸化炭素生成量は、脱水素化物の生成速度を(1)から(3)式の量論で一酸化炭素量に換算した値の0.5-1.5倍であった。

図5及び6に、種々の触媒上でのシクロヘキサン転化率対シクロヘキセン収率及びシクロヘキサン転化率対ベンゼン収率をそれぞれ示す。シクロヘキセンが逐次反応における中間生成物的なパターンを、ベンゼンが最終生成物的なパターンを示している。即ち、以下のような逐次反応が示唆される。

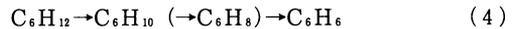


表1 反応実験結果のまとめ

触 媒	CO ₂ あり*1			CO ₂ なし*2			C ₆ H ₁₂ 転化率 (CO ₂ なし) / C ₆ H ₁₂ 転化率 (CO ₂ あり)	CO実生成量 / 脱水素収率と (1)-(3) 式の量論から算出したCO生成量
	C ₆ H ₁₂ 転化率 [%]	C ₆ H ₁₀ 収率 [%]	C ₆ H ₆ 収率 [%]	C ₆ H ₁₂ 転化率 [%]	C ₆ H ₁₀ 収率 [%]	C ₆ H ₆ 収率 [%]		
MgO	0.61	0.47	0.14	0	0	0	0	1.00
Cr ₂ O ₃	2.04	0.81	1.23	0.46	0.46	0	0.23	0.65
ZnO	0.69	0.19	0.50	0.08	0.08	0	0.12	0.63
Ga ₂ O ₃	4.83	0.46	4.37	2.57	0.60	1.97	0.53	0.52
In ₂ O ₃	2.40	0.97	1.38	2.10	1.16	0.89	0.88	0.50
SnO ₂	0.42	0.12	0.30	0	0	0	0	0.63
La ₂ O ₃	0.34	0.34	0	0.19	0.19	0	0.56	1.53
MoO ₃	0.20	0.20	0	0.24	0.24	0	1.20	2.40
WO ₃	0.46	0.46	0	0.56	0.56	0	1.21	0.58
WO ₃ *3	0	0	0	-	-	-	-	-
Cu/Zn**4	3.13	1.65	1.48	2.98	1.67	1.31	0.95	0.71
Cu/Zn/Cr**4	6.36	0.78	5.58	2.32	1.45	0.87	0.36	1.70

転化率及び収率は反応開始後30分後の値

反応条件：反応温度913 K, 総流量200 N-cm³/min, W/F=175kg · s/mol

*1: CO₂分圧=50.7 kPa, C₆H₁₂分圧=1.93 kPa, N₂バランス

*2: CO₂分圧=0 kPa, C₆H₁₂分圧=1.93 kPa, N₂バランス

*3: タングステン酸アンモニウムを673 Kで2時間分解後、1073 Kで5時間空気焼成

*4: メタノール改質反応用の工業触媒

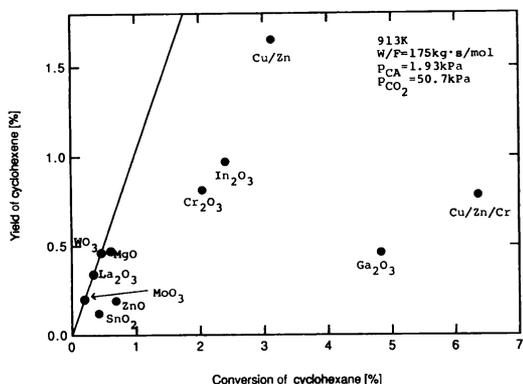


図5 種々の触媒上でのシクロヘキサン転化率対シクロヘキセン収率

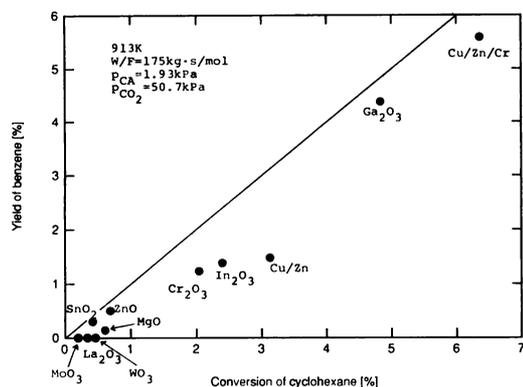


図6 種々の触媒上でのシクロヘキサン転化率対ベンゼン収率

結 言

種々の金属酸化物を用いて酸化剤として二酸化炭素を用いた場合のシクロヘキサンの酸化脱水素挙動を検討し、以下の知見を得た。

- 1) 大部分の金属酸化物上でベンゼンとシクロヘキセン(脱水素生成物)が生成した。一酸化炭素の生成も認められた。
- 2) 二酸化炭素は酸化モリブデンと酸化タングステンを用いた場合を除いてシクロヘキサンの転化を促進した。
- 3) 以上の実験事実から、二酸化炭素を酸化剤とする酸化脱水素が進行したことが確認された。

引用文献

- 1) Nishiyama, T. and K. Aika : *J. Catal.*, 122, 346 (1990)
- 2) Sakai, Y., H. Saito, T. Sodesawa and F. Nozaki : *React. Kinet. Catal. Lett.*, 24, 253 (1984)
- 3) Hattori, T., M. Komatuki, A. Satsuma and Y. Murakami : *Nippon Kagakukai-shi.*, 648, 5 (1991)