

L08

マグネシウムバナデートを用いたイソブタンの酸化脱水素反応

(徳島大工) 古川 幸美・(徳島大院先端教育部) 杉本 直登・
(徳島大院 STS 研) (正)中川 敬三・(正)外輪 健一郎・(正)杉山 茂・
(三菱レイヨン)前原 桂子・姫野 嘉之・二宮 航

1. 緒言

現在の高分子産業は石油化学工業を基盤に成り立っており、プラスチックを代表とするアクリル樹脂はナフサ分解で得られるイソブチレンを原料にして得られる。しかし、将来石油は枯渇すると予想されているため石油に依存することなくイソブチレンを得る方法が求められている。そこで、本研究では石油と比較して埋蔵量が多い天然ガス中に多く含まれるイソブタンから酸化脱水素反応によりイソブチレンを効率よく得るためにプロパン酸化脱水素反応において高活性触媒といわれているマグネシウムバナデート触媒¹⁾を用いて研究を行った。また、基準条件に加え酸素分圧や反応温度、接触時間 (W/F) を変化させることによる触媒活性の比較および反応機構の検討を行なった。

2. 実験

2.1 マグネシウムバナデート触媒の調製

蒸留水およびバナジン(V)酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ と水酸化マグネシウム $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ をそれぞれの Mg/V 比になる様に混合し、さらに 1% aq となるよう NH_4OH aq を加えた。次に溶液を蒸発乾固させ、30min 磨砕した後、それぞれ以下に示す条件で焼成した。[MgV_2O_6 : 500 6h, 600 12h], [$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$: 550 6h, 700 10h]

2.2 活性試験条件

触媒活性試験は常圧固定床流通式反応装置を用い、反応基準条件は触媒量 0.5g、反応温度 673K、各分圧は $P(\text{iso-C}_4\text{H}_{10})=14.4\text{kPa}$, $P(\text{O}_2)=4.1\text{kPa}$ で全流量 30ml/min になるよう He で希釈した。基準条件に加え酸素分圧効果の検討は酸素分圧を 2.05kPa, 8.2kPa と変化させ、酸素が占めていた部分は He で補った。接触時間効果は触媒量を 0.25g, 0.5g, 0.75g と変化させ、反応温度効果は 673K と 723K で活性試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 基準条件下における活性試験

Table 1 は基準条件 (673K) における活性試験を示しており、 $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ が最も高活性を示す結果となった。

Table 1. Catalytic activities on Mg-V-O at 6.0h-on-stream

Catalyst	Conv. (%)		Select. (%)			Yield(%)
	$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	O_2	$\text{iso-C}_4\text{H}_8$	C_1	CO_2	$\text{iso-C}_4\text{H}_8$
MgV_2O_6	4.7	97	4.3	45.1	46.1	0.2
$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$	5.4	95	7.0	41.9	47.8	0.4
$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	3.0	61	26.8	21.3	51.9	0.8

(C_1 : $\text{CO}+\text{CH}_4$)

MgV_2O_6 および $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ でイソブタン変化率は $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ と比較して高い値を示した。しかし、イソブチレン選択率は $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ では 27% であるのに対し、 MgV_2O_6 および $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ はそれぞれ 4% と 7% であり大きな差があった。これは脱水素反応よりも燃焼反応が優先されたため二酸化炭素などの副生成物の生成が促進されたと考えられる。また、プロパンの酸化脱水素反応での本触媒の活性は $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 > \text{MgV}_2\text{O}_6 > \text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ と報告されており、イソブタンの酸化脱水素活性とは異なる結果となった。以前、本研究室で行った四重極質量分析計を用いた格子酸素の引き抜き度の結果は $\text{MgV}_2\text{O}_6 > \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 > \text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ である²⁾ことからイソブタン酸化脱水素反応においては酸素移動度が遅い触媒が高活性を示すことが示唆された。

3.2 接触時間効果による活性への影響および反応機構

接触時間効果については基準条件で最も高活性を示した $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ を用いて活性試験を行った (673K)。各接触時間に対する生成物の選択率を Fig. 1 に示した。

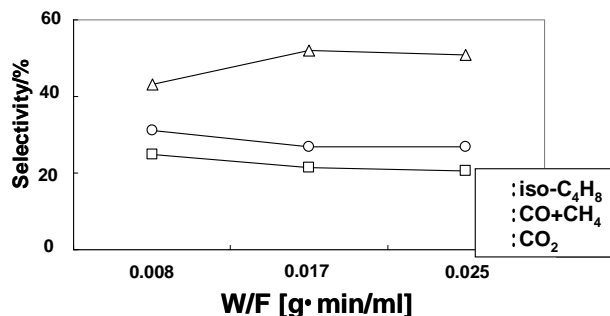


Fig. 1 Catalytic activities on Mg-V-O at various W/F and 6.0h-on-stream

Fig. 1 より接触時間を変化させても生成物の選択率に大きな変化は見られなかった。このことから本反応機構はイソブタンから逐次的に酸化していくのではなくイソブタンからイソブチレンへの酸化脱水素反応や直接 CO_x へ酸化がおこる反応など複数の反応が並行しておけると考えた。また、接触時間が長くなることによってイソブチレンの選択率を維持したままイソブタン変化率が増加したため収率も増加した。

4. 参考文献

- 1) S. Sugiyama, Y. Iizuka, Y. Konishi, H. Hayashi., Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 181 (2002)
- 2) 橋本 拓也, 徳島大学大学院 工学研究科 修士論文, (2005)