気相接触酸化におけるメタクロレインおよび メタクリル酸の安定性*

池田 正**, 水上 茂**, 中山幸雄**, 高山雄二**

Stability of Methacrolein and Methacrylic Acid* in Vapour Phase Catalytic Oxidation of Methacrolein

by Masashi Ikeda**, Shigeru Mizukami**, Yukio Nakayama** and Yuji Takayama**

Summary: Stability of methacrolein and methacrylic acid was studied prior to inquiry into new effective catalysts for synthesis of methacrylic acid by the vapour phase catalytic oxidation of methacrolein. It is necessary to use a reactor designed to avoid mixing of methacrolein with oxygen before catalyst zone, because autoxidation of methacrolein occurs remarkably at the reaction temperature of above 320°C in the empty tube.

More than 29% of methacrylic acid was cracked over the Mo-Co catalyst at the temperature of above 350°C in the presence of oxygen, forming acetone and carbon dioxide as by products. It was found that the lower selectivity of methacrylic acid in the catalytic oxidation of methacrolein was attributable to successive oxidation as affected by the forming method of catalyst, reaction temperature, contact time and concentration of oxygen and methacrylic acid in feed gas.

1 緒 言

イソブチレンを出発原料とする2段の気相接触酸化によりメタクリル酸を合成する際に、第1段のメタクロレイン合成はかなり容易に進行するが、メタクロレインからメタクリル酸を合成する第2段階に多くの問題が残されている。このメタクリル酸合成の触媒としては、りんモリブデン酸シリカ¹⁾、モリブデンと多価金属酸化物（コバルトを除く）の組合せ²⁾、コバルトのほう素モリブデン酸³⁾、すずモリブデン酸コバルトとテルル⁴⁾、などの触媒が報告されているが、いずれもメタクリル酸の収率は悪い。一方アクロレインからアクリル酸を合成する触媒は多数報告されているが、大部分は Distillers 社の Mo-X 系でその中でも Mo-Co 触媒⁵⁾ がすぐれているにすぎず、本法によるメタクリル酸合成の困難さがうかがえる。メタクロレインの気相接触酸化においてメタクリル酸の選択率の低いのは、メタクロレインの副反応、生成メタクリル酸の触媒上での逐次酸化など種々考えられる。

本報では主にメタクロレインの自動酸化と生成メタクリル酸の接触的逐次酸化に注目して、メタクリル酸合成用触媒の探索研究に先だて、1) 空管およびアランダム担体上、Mo-Co 触媒上でのメタクロレインの酸化、2) アランダム担体上および Mo-Co 触媒 (Distillers 社の特許⁶⁾ にしたがって調製) 上でのメタクリル酸の酸化について、触媒成型法および各種反応条件の影響について検討して、従来のメタクロレインの気相接触酸化においてメタクリル酸の選択率の低い理由、および触媒探索の実験条件について検討することにした。

2 実験方法

2.1 実験装置および操作

実験装置のフローシートを Fig. 1 に示す。メタクロレインは 40°C に制御された恒温水そうに浸せきしたメタクロレイン供給びん（びん中の温度は 39.5~40°C）にバブルさせた窒素に同伴させて供給した。反応管に導入されるメタクロレインの量は測定前後のメタクロレイン供給びんの重量変化によって算出した。メタクリル酸の注入は微量定量注入ポンプを用い、蒸発させた後窒素気流に同伴させた。水蒸気は反応管の予熱部に微量定量注入ポンプで注入し、蒸発させて空気流に同伴させた。

反応管としては2種類のものを用意したが、ともに内径 14 mm、長さ 500 mm のパイレックス製で、その構造は Fig. 2-I, II に示すように予熱部と反応部からなり、反応部の中心に触媒層温度を測定するため外径 4 mm、長さ 450 mm の熱電対用保護管がそう入してある。Type I の予熱部は二重管になっており、窒素気流に同伴されたメタクロレインまたはメタクリル酸は中心の細管を通り、予熱部の末端 (a) でガラスウールにより予熱部の外側を流れてきた水蒸気を含む空気流と混合し反応部にはいるようにしてあるが、Type II の予熱部ではその先端で被酸化物と空気が混合する。使用した横型電気炉は発熱部を前後2段に分け、それぞれ独立に制御できるようにした。予熱部は常時 250°C、反応部の温度制御は反応管内の熱電対により電子管式自動温度調節器で行なった。反応部の温度測定点は3点で、本報告中反応温度と称するのは触媒層の最高温度である。

水溶性反応生成物、未反応メタクロレインおよび未反応メタクリル酸は反応管の後に4本の吸収トラップを置き、各トラップにそれぞれ 50 ml の蒸留水を入れ、ここで捕集する。その

* 昭和41年12月1日受理

** 三菱レイヨン株式会社研究所（大竹市小方町 2130） Mitsubishi Rayon Co., Ltd. (Otake, Hiroshima)

Fig. 1 Apparatus for the Catalytic Oxidation of Methacrolein to Methacrylic Acid

Fig. 2-I Reactor Type I

Fig. 2-II Reactor Type II

後に 1N かせいソーダ溶液 50 ml を入れた吸収トラップを 2 本置いて二酸化炭素を吸収させる。二酸化炭素の生成量はこのかせいソーダ溶液を中和滴定して求めた。

2.2 試料

メタクロレイン: Shell Chemical 社製で, 反応直前に単蒸留し, その 67~69°C の留分を使用した。純度は臭素付加法⁹⁾による二重結合の定量で 98% であった。不純分はガスクロマ

トグラフィーによると主に水で, その他少量のプロピオンアルデヒドであった。

メタクリル酸: 当社製品, 純度 99.8%

担体アラランダム: Norton 社製の SA 5209 で, その組成は Al_2O_3 87%, SiO_2 11.6%, これを 30% 塩酸水溶液に室温で一昼夜浸せし, pH 試験紙で酸性を示さなくなるまで十分に水洗し, 800°C で 8 時間焼成して使用した。

2.3 Mo-Co 触媒調製法

硝酸コバルト 247 g を水 100 ml にとかした水溶液を、モリブデン酸アンモニウム 177 g を水 520 ml にとかした水溶液中にかくはんしながら 60°C で加え、さらに pH が 6.5 になるまでアンモニア水 (1:1) を加え、生じた沈殿をろ別、水洗後、110°C の空気浴で乾燥し、600°C で 16 時間焼成後粉碎して粉末触媒を得た。そのときの仕込み原子比は Mo/Co=1/0.85 である。

触媒の成型には 2 種類の方法を試みた。一つは加圧成型法で上記粉末触媒を 150 kg/cm² で加圧成型してペレットにし、次

A: Methacrolein & oxo-compound B: Acetic acid
C: Acrylic acid D: Methacrylic acid
E: *n*-Valeric acid (internal standard)
column: 40 cm Diasolid L
10% Di-propylene glycol sebacate and sabacic acid
Bath temp.: 100°C, Evaporator temp.: 240°C
N₂: 70 ml/min, H₂: 55 ml/min, Air: 0.4 l/min

Fig. 3 Gas chromatogram of a Reaction Product

A: Acetone B: Acrolein
C: Methacrolein D: Methyl ethyl ketone (internal standard)
Colume: 2 m Diasolid M
15% Dioctyl sebacate
Bath temp.: 68°C, Evaporator temp.: 220°C, N₂: 80 ml/min,
H₂: 60 ml/min, Air: 0.55 l/min

Fig. 4 Gas chromatogram of a Reaction Product

にこれを粗く粉碎して、その 10~16 メッシュの部分を実験に使用した。これを触媒 A と名付ける。他は湿式成型法で前記粉末触媒を水で練り、110°C の空気浴で乾燥しケーキ状にした後粉碎し、10~16 メッシュの部分を使用した。これを触媒 B と名付ける。

2.4 分析法

4 本の吸収トラップに捕集された生成物を合して全体を蒸留水で 250 ml に希釈してから、メタクリル酸および酢酸は *n*-吉草酸を内部標準としてプロピレングリコールセバケートのカラムを用いて水素炎ガスクロマトグラフィーで分析した。メタクロレインおよびアセトンはメチルエチルケトンに内部標準として、ジオクチルセバケートのカラムを用いて水素炎ガスクロマトグラフィーで分析した。上記クロマトグラムの例をそれぞれ Fig. 3, 4 に示した。

2.5 転化率および選択率の算出

Fig. 1 のフローシートに示したように生成物の捕集系統は測定回路とバイパスに分かれていて、実験の初期段階はバイパスを通じて行ない、反応系内が定常に達してから測定回路に切り替え、一定時間の実験後再びバイパスに切り替える。

a) メタクロレインの供給量 M_F (mmol/hr)

実験後の供給器 (Fig. 1 の 9) 中のメタクロレイン純度は実験前のものとはほぼ同一であったので、便宜的に供給器の重量減少に純度を補正してメタクロレイン供給量とした。

b) 未反応メタクロレインの量 M_c (mmol/hr)

吸収試料溶液に含まれる二重結合の量を臭素付加法⁶⁾によって測定し、ガスクロマトグラフィーから求められるメタクリル酸の量を差し引いて算出した。

この方法で算出したメタクロレインの未反応量はガスクロマトグラフィーによる分析結果と $\pm 1.5\%$ の精度で一致した。

c) メタクリル酸、酢酸、アセトンの生成量

前述のガスクロマトグラフィーにより単位時間当りの生成量 M_i (mmol/hr) を算出した。

$$\text{メタクロレイン転化率 (\%)} = \left(1 - \frac{M_c}{M_F}\right) \times 100$$

$$\text{生成物 (i) の選択率 (\%)} = \frac{M_i}{M_F - M_c} \times 100$$

3 実験結果と考察

3.1 空管でのメタクロレインの酸化

Type I, Type II の反応管をそれぞれ空管のまま使用し、メタクロレイン 8.5~9.5%, 酸素 10~11%, 水蒸気 30~35%, 窒素 51.5~44.5% なる組成のガスを滞留時間約 3 秒で通し、温度 320~420°C の範囲でメタクロレインの空管中での酸化の様子を検討したのが Fig. 5 である。これより空管内では温度 320°C 以上でメタクロレインの転化率が急激に増加し、自動酸化がすみやかに進行していることがわかる。またその酸化生成物はホルムアルデヒド、一酸化炭素が主であった。滞留時間が長い Type II によると Type I によるよりもメタクロレインの自動酸化による消耗が大きい。すなわち無触媒でも混合ガスの滞留時間が長いほどメタクロレインの自動酸化によってかなり消耗が激しいことがわかったので、触媒の性能を正しく評価するため Type I の反応管のように予熱部でメタクロレイン

Fig. 5 Oxidation of Methacrolein in the Empty Reactor

Fig. 6 Stability of Methacrolein over Alundum Carrier vs. Contact Time

Fig. 7 Stability of Methacrolein over Alundum Carrier vs. Temperature

と酸素を別々に熱するようにし、また混合部にはガラスウールを充てんして混合ガスの滞留時間を短くするようにした。

3.2 アランダム担体上でのメタクロレインの酸化

反応管 (Type I) に担体用アランダムを充てんし、メタクロレイン 8.5~9.5%, 酸素 10~11%, 水蒸気 27~35%, 窒素 44.5~51.5% の組成のガスを通し、温度および接触時間を変えてメタクロレインの転化率を検討した。

実験結果は接触時間に関しては Fig. 6, 温度に関しては Fig. 7 に示すとおりで、400°C において接触時間 3.8 秒以上ではメ

タクロレイン転化率は 2.0% 以上になり、また接触時間が 3.9 秒においては温度が 420°C を越えるとメタクロレイン転化率は 2.0% 以上である。したがって温度 420°C 以下、接触時間約 4 秒以下に実験条件を選べば、触媒性能の試験において触媒の付いていないアランダム上におけるメタクロレインの消耗を 2.0% 以下に抑えることができる。

3.3 Mo-Co 触媒上でのメタクロレインの反応

反応管 (Type I) に触媒 A を 10 ml 充てんし、メタクロレイン 5%, 酸素 12%, 水蒸気 30% および窒素 53% なる組成

Fig. 8 Oxidation of methacrolein over Catalyst A vs. Contact Time

Fig. 9 Oxidation of Methacrolein over Catalyst A vs. Reaction Temperature

の混合ガスを通し、温度および接触時間を変えてメタクロレインの触媒A上での酸化の様子を検討した。

実験結果は接触時間に関しては Fig. 8, 温度に関しては Fig. 9 にそれぞれ示すとおりで、温度 400°C において接触時間が 1.1 秒以上、また接触時間 1.1 秒において温度が 390°C 以上になるとメタクリル酸の選択率が急激に減少する。それとともにアセトン、炭酸ガスの生成が増加する。前項 3.2 で明らかにしたように実験条件はメタクロレインの自動酸化による消耗を 2.0% 以下に抑えることができる範囲であるから、メタクリル酸の選択率の減少は主として触媒A上での生成メタクリル酸の逐次酸化によったものと考えられる。

3.4 アランダム担体上でのメタクリル酸の酸化

反応管 (Type I) に担体用アランダムを充てんし、メタクリル酸 5%, 酸素 10~11%, 水蒸気 30%, 窒素 54~55% なる組成の混合ガスを接触時間 3.4 秒で通し、反応温度 350~410°C の範囲でメタクリル酸のアランダム上における酸化の様子を検討した。温度 350°C, 380°C, 410°C の3点について実験を行なった結果、いずれの温度においてもメタクリル酸の消耗は認められなかった。

3.5 Mo-Co 触媒上でのメタクリル酸の安定性

(1) メタクリル酸の熱安定性

反応管 (Type I) に触媒Aを 10 ml 充てんし、メタクリル酸 5%, 窒素 54.5%, 水蒸気 40.5% なる組成のガスを接触時間 3.0 秒、反応温度 350°C および 400°C で通した結果、メタクリル酸の転化率は両温度とも 1.6% 程度であった。

(2) 触媒A上でのメタクリル酸の酸化

i) 反応温度の影響

反応管 (Type I) に触媒Aを 13 ml (22.8 g) 充てんし、メタクリル酸 5%, 酸素 5%, 水蒸気 40%, 窒素 50% なる組成のガスを接触時間 1.2 秒、反応温度 350, 380, 420, 450°C で通した実験結果を Fig. 10 に示した。これより触媒Aによるメタクリル酸の酸化はきわめて顕著なことがわかる。また主な酸化

Fig. 10 Oxidation of Methacrylic Acid over Catalyst A

Table 1 Oxidation of Methacrylic Acid over Mo-Co Catalysts Reactor; Type I
Feed gas composition; Methacrylic Acid 5%, Oxygen 5%
H₂O 40%, N₂ 50%

Catalyst	Run No.	Temperature (°C)	Contact Time (sec)	Conversion of Methacrylic Acid (%)	Conversion of Methacrylic Acid (%) Catalyst (g)
Catalyst A	23	355	1.2	28.2	1.23
	24	386	1.2	56.2	2.46
	25	458	1.2	89.6	3.93
Catalyst B	20	350	1.7	14.0	0.83
	21	384	1.7	25.0	1.48
	22	424	1.7	44.8	2.65

生成物はアセトン、二酸化炭素、一酸化炭素であった。

ii) 触媒成型法の影響

触媒 A 13 ml (22.8 g) または触媒 B 17 ml (16.9 g) を反応管 (Type I) に充てんして前項 i) とほぼ同様の実験を行なった結果を Table 1 に示した。加圧成型した触媒Aでは湿式成型した触媒Bよりもメタクリル酸の消耗が激しい。見かけ比重は触媒Aが 1.76 g/ml, 触媒Bが 1.0 g/ml であり、またその表面積は触媒Aが約 10 m²/g, 触媒Bが約 5 m²/g であった。加圧成型することにより表面積が増大したことに関しては成型圧力が高くなったためか、触媒調製条件の相違^{脚注1)}によるものか疑問があり、その理由は明確でない。単位重量当りのメタクリル酸の酸化活性は触媒Aが触媒Bよりもかなり大きくなっており、触媒の調製法 (成型法) がメタクリル酸の酸化活性に対してきわめて重要な因子であることを示すものであろう。

(3) 接触時間の影響

反応管 (Type I) に触媒A 13 ml (22.8 g) 充てんし、前項 (2) と同一組成の混合ガスを反応温度 350°C, 接触時間 0.3~2.0 秒で通した実験結果を Fig. 11 に示す。接触時間が長くなるにつれてメタクリル酸、酸素の転化率は急激に増加する。したがってメタクロレインの気相接触酸化によってメタクリル酸を合成する際、接触時間をできるだけ短くとることが、生成

Fig. 11 Oxidation of Methacrylic Acid over Catalyst A

脚注 1) 湿式成型した触媒Bは 600°C で 16 時間焼成後粉碎して得た粉末を水で練り、110°C の空気浴で 2 時間乾燥しケーキ状にしたものであるため触媒中の吸着水分が十分に除去されない状態で表面積 (B.E.T. 法) を測定したものとも考えられる。一方触媒Aは 600°C で 16 時間焼成後粉碎して得た粉末触媒を 150 kg/cm² に加圧成型したものである。

Fig. 12 Oxidation of Methacrylic Acid over Catalyst A vs. Concentration of Methacrylic Acid in Feed Gas

Fig. 13 Oxidation of Methacrylic Acid over Catalyst A vs. Concentration of Oxygen in Feed Gas

メタクリル酸の逐次的な酸化を抑制する意味で好ましい。

(4) 原料ガス中のメタクリル酸および酸素の濃度の影響
触媒A 13 ml (22.8 g) を用い, メタクリル酸 1.1~6.5%, 酸素 1.3~7.5%, 水蒸気 40%, 窒素 57.6~46.0% なる組成のガスを接触時間 1.2 秒で通し, 反応温度 350°C でメタクリル酸および酸素の濃度とメタクリル酸の酸化の関係を検討した。Fig. 12 は酸素濃度を 5.1% に固定し, メタクリル酸の濃度を変えた場合, Fig. 13 はメタクリル酸を 2.55% に固定し, 酸素の濃度を変えた場合の反応成績を示したものである。Fig. 12

によるとメタクリル酸の濃度が増加するにつれてメタクリル酸の転化率は減少することがわかる。また Fig. 13 によると酸素の濃度が増加するにつれてメタクリル酸の転化率は増加する。したがって逐次的なメタクリル酸の酸化を抑制するためメタクロレイン対酸素の比率を大にする必要がある。

メタクリル酸の酸化生成物としては二酸化炭素, 一酸化炭素, アセトン, ホルムアルデヒド, および酢酸が確認されており, とくにアセトン, 二酸化炭素の生成が多い。メタクリル酸 5.0%, 酸素 5.0%, および水蒸気 40%, 接触時間 1.2 秒, 反応温度 380°C の条件ではメタクリル酸の転化率は 48% であり, そのうち炭素基準のアセトンの選択率は 42%, 二酸化炭素の選択率は 29% であった。

以上の結果からメタクリル酸の選択率の悪い理由は触媒A上での生成メタクリル酸の逐次酸化反応によるものであり, その逐次酸化反応では次式のような酸化的な脱炭酸反応がかなり行なわれるものと考えられる。

4 総 括

メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸合成用触媒の探索研究に先だて, メタクロレインの自動酸化と生成メタクリル酸の接触的逐次酸化について研究した。

1) メタクロレインの酸化に際しては, 空管中では温度 320°C 以上になると自動酸化が急激に起り, ホルムアルデヒドや一酸化炭素を生成する。触媒の性能を正しく評価するためにはメタクロレインと酸素との混合原料ガスの予熱部での滞留時間をできるだけ短くすることが望ましく, このようにして触媒の付いていないアランダム上では温度 420°C 以下, 接触時間 4 秒以下でメタクロレインの酸化は 2.0% 以下であった。

2) メタクリル酸は酸素が共存すると Mo-Co 触媒上では 350°C においてすでに 29% 分解し, それは温度の上昇とともに激しくなる。メタクリル酸の酸化生成物の主なものはアセトン, 二酸化炭素であった。メタクロレインの気相接触酸化に際し, メタクリル酸の選択率の悪い理由は, メタクリル酸の逐次酸化によるものと考えられる。

本論文の発表を許可された渡辺正雄研究部長, 磯島敏三研究所長に感謝の意を表する。

文 献

- 1) Sohio, U.S. 2,881,212 (1959).
- 2) Distillers, Brit. 903,034 (1962).
- 3) Du Pont, U.S. 3,065,264 (1962); 日特公 昭 37-4,209.
- 4) 日本触媒, 日特公 昭 40-21,329.
- 5) Distillers, Brit. 915,799~915,800 (1963); 日特公 昭 39-211.
- 6) Critchfield, F.E., *Anal. Chem.*, 31, 1406~8 (1959).