エチルベンゼン酸化における MoO₃-SnO₂触媒の構造と活性*

荒木道郎**, 西村 功**, 早川 孝**, 石川敏夫**

Structure and Activity of MoO₃-SnO₂ Catalyst for Oxidation of Ethylbenzene*

by Michio Araki**, Tsutomu Nishimura**, Takashi Hayakawa** and Toshio Ishikawa**

Summary : The relationship between the activity of molybdenum-rich MoO₃-SnO₂ catalyst for the oxidation of ethylbenzene and its structure was studied. It was found that the binary catalyst containing small amount of SnO₂ (Sn/Mo=0.025~0.2, atomic ratio) showed higher activity than MoO₃ or SnO₂ catalyst. No solid solution or chemical compound other than molybdenum trioxide or stannic oxide was observed in the binary catalyst by means of X-ray diffraction, DTA or IR spectroscopy. On the other hand, according to the results of X-ray diffraction, it was considered that the smaller crystallites of stannic oxide, which are almost the same size with the different composition of the catalysts, are dispersed on the surface of the larger crystallites of molybdenum trioxide. ESR spectra of the binary catalyst showed that the amount of Mo⁴⁺ are proportional to that of SnO₂ in the catalyst. From these points, it is considered to be reasonable that the Mo⁴⁺ ions exist along the boundaries of two kinds of oxide and Mo⁴⁺ ions near the surface worked as the active centre for ethylbenzene oxidation.

1 緒 言

Mo-Sn 触媒を用いる プロピレン酸化に関する研究は最近いくつか発表されており、活性中心や反応機構について論じられている。例えば、Lazukin ら¹⁾は Mo 量の多い Mo-Sn 触媒では SnO₂・2MoO₃ と MoO₃ との混合物が、Mo 量の少ない触媒では MoO₃ の SnO₂ への固溶体が、それぞれプロピレン酸化の活性中心となり、後者がより高活性であると述べている。Buiten²⁾は吸着法により調整した微量の Mo を含む Mo-Sn 触媒を用いて水蒸気存在下でプロピレン酸化を行い、SnO₂ 表面に生成した MoO₃ との表面化合物が酢酸、アセトン生成に寄与していると考えた。Malgolis³⁾は Mo-Sn 触媒表面の Mo⁴⁺ が活性中心で、Sn は酸素キャリアーとして働いていると述べている。Takita ら⁴⁾は Mo-Sn 触媒のブレンステッド酸点がプロピレンの酸化的水和反応の活性中心であることを見いだした。

この報告では、Mo 量の多い Mo-Sn 触媒をこれまで検討されていないエチルベンゼン酸化に適用し、さらに触媒構造を検討し、それと酸化活性との関係を調べた。

2 実 験

2.1 反 応

不銹鋼製反応管(内径 10 mm, 長さ 200 mm)をもつ固定床流通式反応装置を用いてエチルベンゼン空気酸化を行った。反応条件は、酸素/エチルベンゼン=0.9 (モル比), GH SV=4,000 hr⁻¹, 反応温度は 330 から 390°C の範囲とした。

* 昭和 49 年 1 月 14 日受理

** 東京工業試験所第 6 部 (153 東京都目黒区三田 2-19-19)

National Chemical Laboratory for Industry, 6th Div. (19-19, 2-chome, Mita, Meguro-ku, Tokyo 153)

反応管出口ガスを食塩-氷系寒剤(約-5°C)で冷却して気液分離した後、ガスクロマトグラフを用いてそれぞれの組成を分析し、式(1)、(2)を用いて酸素転化率 $X(\%)$ と、生成物(P)の収率、 $Y_P(\%)$ を算出した。

$$X(\%) = \left(1 - \frac{\text{反応管出口における酸素流速}}{\text{反応管入口における酸素流速}}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$Y_P(\%) = \frac{\text{生成物(P)の生成速度}}{\text{エチルベンゼンの供給速度}} \times \frac{f_P}{8} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 f_P は各生成物一分子中に含まれる炭素数を表す。

一部の反応では液状生成物を 0.1N 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、エチルベンゼンから当モルの安息香酸が生成すると考え^{脚注1)}、式(2)を用いて酸収率を算出した。

X および Y_P の値を低温より高温へと順次測定したが、最後に低温側におけるそれらの値を再び測定し、最初に低温側で得られた値と一致することを確かめた。

2.2 触媒および反応原料

塩化第二すず水溶液と炭酸アンモニウム水溶液から得られた水酸化すず沈殿を十分洗浄した後、所定量のモリブデン酸懸濁液と混合し、さらに水を加えて約 70°C に加温しながら攪拌機で数時間よく練った。得られたペースト状物質を 110°C で乾燥、450°C で 5 時間焼成したものを破碎し、そのうちの 30 から 40 メッシュ分を触媒として用いた。単一組成の酸化モリブデン触媒と酸化すず触媒は、それぞれ、モリブデン酸と前述の水酸化すずを出発原料として、Mo-Sn 触媒と同じ条件で調製した。反応に用いた触媒とその組成(触媒中の Sn 量と Mo 量の原子比)を後述する反応結果と共に Table 1 に示した。なお Cat-6 は前述の水酸化すずを 450°C で 5 時間焼成して得た酸化すずとモリブデン酸を原料として前述の方法にならって、

脚注1) 赤外吸収スペクトルとガスクロマトグラムより生成物中に安息香酸が含まれていることを確認した。

Table 1 Oxidation of Ethylbenzene on Mo-Sn Catalyst

Catalyst No.	Composition of Catalyst Sn/Mo (atomic ratio)	Conversion of Oxygen (%)	Yield of Product (%)						Remarks
			Styrene	Benzaldehyde	Benzene	Carbon Dioxide	Carbon Monoxide	Acid	
1	0	5	2.2	0.2	0.0	0.3	0.1	0.7	
2	0.025	58	4.3	1.0	0.1	2.8	1.6	5.4	
3	0.05	87	5.1	1.0	0.0	3.8	2.3	—	
4	0.1	78	4.8	1.1	0.0	4.0	2.3	—	
5	0.2	89	4.6	1.3	0.4	3.6	2.5	8.6	
"	"	64	3.7	0.9	0.2	2.6	1.8	6.0	at 370°C.
"	"	38	2.7	0.6	0.1	1.6	1.0	3.4	at 350°C.
"	"	12	1.7	0.3	0.0	1.2	0.6	0.8	at 330°C.
6 ^{a)}	0.2	72	3.7	0.7	0.0	3.5	1.9	—	^{a)} prepared from stannic oxide and molybdic acid.
7	0.4	74	3.9	1.1	0.0	3.8	2.4	—	
8	0.7	19	1.6	0.2	0.0	1.0	0.6	1.6	
9 ^{b)}	0.7	38	2.3	0.4	0.1	2.1	1.1	—	^{b)} calcined at 550°C for 5 hr.
10	1	14	1.4	0.1	0.0	0.6	0.3	—	
11 ^{c)}	(∞)	31	1.2	0.0	0.3	2.0	0.4	—	^{c)} treated with aqua ammonia GHSV=8,000hr ⁻¹ .
12	10	53	4.3	0.0	0.6	2.8	0.4	—	
13	40	21	5.9	0.0	0.3	1.4	0.3	0.3	
14	∞	21	2.6	0.0	0.3	1.9	0.2	0.0	

These reactions were carried out under the conditions of GHSV=4,000 hr⁻¹, Oxygen/Ethylbenzene=0.9 (mole ratio) and reaction temperature=390°C.

Cat-9 は Cat-8 をさらに 550°C で 5 時間焼成して, Cat-11 は Cat-10 を 6 N-アンモニア水で処理し, それに可溶性酸化モリブデンを溶解除去し, 乾燥, 成型, 焼成して, それぞれ調製された。触媒調製に用いた試薬はいずれも国産化学製の特級 (塩化第二すず五水塩のみ一級) であった。

触媒構造は Cu-K α 線による粉末法 X 線回折 (理学電機製, D-3 F 型), 熱分析 (理学電機製, 卓上標準示差熱天びん装置), エレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザー (島津 ARL 製, EMX-2 型), 臭化カリウム錠剤法による赤外吸収スペクトル (日本分光製, DS-403 G 型), および ESR (日本電子製) により測定された。

触媒の比表面積の測定は窒素吸着による BET 法により行い, その結果を Table 2 に示した。

エチルベンゼンは米山化学工業製の試薬を蒸留し, その 137.3 から 137.5°C の留分を反応に供した。空気はボンベ入りのものをシリカゲル乾燥管を通してそのまま用いた。

Table 2 Specific Surface Area and Activity of Mo-Sn Catalyst

Catalyst No.	Specific Surface Area	Specific Activity at 390°C ($\mu\text{mol/m}^2\text{-cat}\cdot\text{min}$)	
		Ethyl benzene Consumption	Styrene Production
1	5.7	18.8	12.1
2	10.8	42.0	11.2
3	17.4	—	8.6
4	17.1	—	6.4
5	12.2	40.2	8.0
6	10.0	—	11.7
7	8.0	—	7.4
8	2.1	34.7	10.8
9	9.0	—	3.7
10	2.1	—	8.5
11	26.1	—	2.2
12	10.6	—	7.4
13	52.7	3.2	2.2
14	49.3	1.6	0.8

3 結 果

3.1 反応結果

Mo 量の多い Mo-Sn 触媒を用いるエチルベンゼン酸化では スチレン, 酸, ベンズアルデヒド, ベンゼン, 二酸化炭素, 一酸化炭素等が生成した。ベンズアルデヒド生成は Mo-Bi 触媒⁹⁾ や Mo-Cr-Si, Mo-Mn-Si 触媒⁶⁾ によっても観測され, 酸化モリブデンを含む触媒におけるエチルベンゼン酸化の特徴の一つと考えられる。

Cat-4 (Sn/Mo=0.1) 上での 350°C における酸素転化率および前述の生成物の収率は, 反応 5 時間以内ではほぼ一定であった。

各種組成の Mo-Sn 触媒による 390°C における反応結果を Table 1 に示した。酸化モリブデン単独の Cat-1 の活性は低く, 350°C 以下では酸素およびエチルベンゼンはほとんど反応しなかった。Mo-Sn 触媒では, Sn 量の増加とともにスチレン収率は急に増加し, Sn/Mo=0.025~0.2 間 (Cat-2, 3, 4, 5) で極大値を示した。Sn 量がさらに増加するとスチレン収率は減少し, Cat-10 (Sn/Mo=1) で極小値を示したが, Cat-13 (Sn/Mo=40) では再び極大値を示した。酸素転化率や二酸化炭素, 一酸化炭素およびベンゼン収率もスチレン収率と同様の傾向を示した。この傾向は 390°C 以外の温度範囲でも同様であった。

酸化すず単独の Cat-14 や Sn 量の多い Cat-12 および Cat-13 では, 酸化モリブデン単独の Cat-1 や Mo 量の多い Mo-Sn 触媒と比較すると, 酸収率が低く, ベンズアルデヒドが副生せず, 酸素転化率の割にスチレン収率が高く, 二酸化炭素収率の割に一酸化炭素収率が極めて低い等の特徴が認められた。

Cat-11 は Cat-10 (Sn/Mo=1) よりアンモニア水で酸化モリブデンを溶解除去した触媒であるが, 酸化すず単独の Cat-14 と類似の反応結果を示した。

Cat-6 は Sn 原料として酸化すずを用いて調製した触媒であ

る。同じ組成をもつ Cat-5 の結果と比べ、酸素転化率や各生成物収率はいずれも低くなっているが、選択率にはほとんど変化がなかった。

反応使用後の触媒の BET 比表面積を Table 2 に示した。酸化モリブデン単独の Cat-1 の比表面積は小さいが、Sn 量が増加すると Mo-Sn 触媒の比表面積は大きくなり、Cat-3 (Sn/Mo=0.05) で極大値 (17.4 m²/g) を示した。この傾向は活性の傾向と非常によく似ている。酸化すず単独の Cat-14 の比表面積は 49.4 m²/g であった。

これまで酸化ウラニウム系触媒⁷⁾においてエチルベンゼンの酸化反応速度式が検討され、エチルベンゼン消費速度はエチルベンゼン分圧に比例し、酸素分圧には無関係であることが明らかにされている。Mo-Sn 触媒の場合も同様な関係が成立するものとして、エチルベンゼン消費およびスチレン生成比活性を算出した。Fig. 1 および Table 2 に示したように、エチルベンゼン消費比活性は Cat-2 から Cat-5 の間で極大を示し、Sn 量の増加と共に小さくなった。スチレン生成比活性は Cat-1 から Cat-12 の間では多少のばらつきはあるが徐々に減少し、Cat-13 と Cat-14 においてはさらに減少した。

Cat-5 (Sn/Mo=0.2) におけるエチルベンゼン消費比活性の温度依存性から、330°C から 390°C の温度範囲でみかけの活性化エネルギーは 20 kcal/mol であった。

Cat-8 より 100°C 高い 550°C で焼成された同じ組成の Cat-9 では、Cat-8 における結果と比べて単位触媒容積あたりのスチレン収率は増加したが、それ以上に触媒比表面積が増大するのでスチレン生成比活性は小さくなる。Cat-10 をアンモニア水で処理してそれに可溶な酸化モリブデンを除いた Cat-11 の比表面積は Cat-10 のその約 13 倍の大きさをもつが、酸化すず単独の Cat-14 のその約半分であり、スチレン生成比活性はその逆の順となった。

3.2 触媒構造

粉末法により Mo-Sn 触媒の X 線解析を行い次の結果を得た。MoO₃ に基づくシャープな回折ピークと SnO₂ に基づくブロードな回折ピークのみが認められた。Cat-5 (Sn/Mo=0.2) を

Fig. 1 Catalytic Activity of Mo-Sn Catalyst

ふた付きのつぼ中で5時間しゃく熟して得た試料のX線回折図にもMoO₃とSnO₂の回折ピークのみが観測され、他の化合物の存在は認められなかった。

触媒組成変化により回折ピーク強度は変動した。すなわち、Sn量の増加と共にMoO₃の回折ピーク強度は急速に弱まり、Cat-10, 11, 12, 13 および 14 ではSnO₂の回折ピークのみとなった。あらかじめ別個に焼成しておいたMoO₃とSnO₂を種々の割合で混合して調製した較正用標準試料のX線回折図ではSnO₂の(110)面に基づく回折ピーク強度とMoO₃の(040)面に基づく回折ピーク強度の比(以下、 $I_{Sn/Mo}$ と表示する)はFig. 2に示すように試料中のSn/Mo(原子比)と比例関係にあった(line-1)。一方Mo-Sn触媒における $I_{Sn/Mo}$ はline-1より大幅に上方に偏った(line-2)。550°C焼成の触媒ではMoO₃回折ピーク強度の増大によりその $I_{Sn/Mo}$ は多少小さくなった(line-3)。

SnO₂の(110)面およびMoO₃の(040)面に基づく回折ピークの半値幅より、それらの結晶面に垂直方向の結晶子の大きさをScherrerの式を用いて算出し、Table 3に示した。触媒組成が大きく変化してもSnO₂やMoO₃結晶子の大きさはほとんど変化せず、それぞれ、約20 Å、約400 Åであった。

MoO₃の回折ピーク位置(ブラッグ角)の詳細な検討の結果、そのシフトは観測されず、MoO₃はSnO₂と固溶体を形

Fig. 2 Relationships between $I_{Sn/Mo}$ and Composition of Catalyst

Table 3 Crystallite Size of MoO₃ and SnO₂ in Mo-Sn Catalyst

Catalyst No.	Crystallite Size		Remarks
	MoO ₃ (Å)	SnO ₂ (Å)	
1	470		
2	480	19	
3	450	23	
4	430	25	
5	420	19 ^{a)}	a) 20 Å : after treatment with aqua ammonia.
7	430	19	
8	450	20	
9	340	34 ^{b)}	b) calcined at 550°C for 5 hr.
10	—	19 ^{a)}	c) 20 Å : after treatment with aqua ammonia.
12	—	24	
13	—	41	
14	—	58 ^{d)}	d) 195 Å : after heating strongly in crucible for 30 min.

成していないと考えられる。

触媒は通常 450°C で 5 時間焼成処理を受けた後反応に用いられたが、焼成中における触媒構造変化を知るために未焼成試料の熱分析を行った。その結果、付着水の離脱による吸熱ピークと重量減少およびモリブデン酸の分解脱水による吸熱ピークと重量減少が観測された。これら以外には吸発熱ピークおよび重量変化は認められなかった。

エレクトロンマイクロプローブ X 線アナライザー (以下 EMX と略称する) を用いて、 Mo-Sn 触媒の同一視野における反射電子線像、 Mo および Sn の L_α 特性 X 線像 (以下、それぞれ、BSE 像、 Mo 像および Sn 像と略称する) を撮影した^{脚注 2)}。Cat-8 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.7$) の BSE 像、 Mo 像および Sn 像にはほぼ同じ形の像が観測され、 Mo 像と Sn 像における粒子像の濃淡は互いによく対応したので、 MoO_3 と SnO_2 は触媒中で均一に混在していると考えられる。Cat-5 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.2$) の BSE 像では Fig. 3 に示したように、数百 μ 大の粒子と約 10μ 大の粒子が混在しているのが認められた。大きい粒子の Mo 像および Sn 像はほぼ同じ形をしており、それらの像の濃淡が互いによく対応したので、 MoO_3 と SnO_2 は均一に混在しているといえる。一方約 10μ 大の粒子群については Mo 像のみが観察され、 Sn 像は認められなかった。この結果、 Sn 量の比較的少ない Cat-5 では MoO_3 と SnO_2 が均一に存在する部分と、 MoO_3 のみの部分が混在して触媒を構成していると考えられる。

各種組成の Mo-Sn 触媒の臭化カリウム錠剤法による赤外吸収スペクトル (測定波長範囲は 1100 から 350 cm^{-1}) を Fig. 4 に示した。Cat-1 のスペクトルには $985, 370\text{ cm}^{-1}$ にシャープな吸収と $880, 580\text{ cm}^{-1}$ にブロードな吸収が観測された。 Sn 量の増加により、これらの吸収強度は減少した。それとともに $880, 370\text{ cm}^{-1}$ の吸収は低波数側へ、 580 cm^{-1} の吸収は高波数側へシフトしたが、 985 cm^{-1} の吸収にはシフトが認められなかった。Fig. 4 に示した Cat-14 のスペクトルではあまりはっきりしないが、 SnO_2 には、 $600, 296$ と 252 cm^{-1} に強い吸収が存在し、 850 から $1,350\text{ cm}^{-1}$ には全く吸収が現れない⁴⁾。このため、 880 cm^{-1} における吸収シフトは Sn 量変化による MoO_3 と SnO_2 との相互作用の一つのあらわれであり、 370 と 580 cm^{-1} における吸収シフトは単に MoO_3 と SnO_2 の対応す

る吸収の合成により生じたものと考えられる。

室温で Mo-Sn 触媒の ESR を測定した結果、 $g=1.90$ の値をもつ非対称なスペクトルが得られた。 g 値とその形状から考えて、このスペクトルは Peacock ら⁵⁾ が Bi-Mo 系触媒において観測した Mo^{3+} に帰属できよう。 Mn^{2+} を基準として測定した Mo^{3+} の相対量は Fig. 5 に示したように $\text{Sn}/\text{Mo} \leq 0.7$ では触媒中の Sn 量とほぼ比例関係にあったが、 Sn 量がさらに増加すると一定値に近づいた。Cat-8 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.7$) を水素-窒素気流中で $250\sim 300^\circ\text{C}$ で還元すると Mo^{3+} の相対量は増大した。

4 考 察

まず触媒構造の面から考える。X 線回折や熱分析の結果によると、本研究に用いられた触媒には MoO_3 と SnO_2 以外の化

Fig. 4 Infrared Spectra of Mo-Sn Catalyst

Fig. 5 Relative Intensity of Mo^{3+} in Mo-Sn Catalyst

Fig. 3 EMX Images of Cat-5 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.2$)

脚注 2) Mo 像、 Sn 像はそれぞれ Mo 原子、 Sn 原子に対応するが、本研究では触媒中に MoO_3 、 SnO_2 以外の化合物が見いだせないことから、それぞれ、 MoO_3 、 SnO_2 に対応すると考えられる。

化合物は見いだせない。またそれらによる固溶体も生成していないものと思われる。

Lazukin ら¹⁾は水酸化第一すずとモリブデン酸とを原料とし 600°C で焼成して調製した組成の異なる 9 種の Mo-Sn 触媒の構造を解析し、前述のように Mo 量の多い触媒 ($\text{Sn}/\text{Mo} \leq 1$) では MoO_3 と $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ との混合物よりなり、Mo 量の少ない触媒 ($\text{Sn}/\text{Mo} > 1.9$) では SnO_2 に MoO_3 が固溶しており、プロピレン酸化に用いた場合、固溶体の方が $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ よりも高い活性を示した、と述べている。しかし Doyle ら¹⁰⁾は 700°C で 24 時間焼成した各種組成の十数種の MoO_3 - SnO_2 混合物について可視部反射スペクトル測定と X 線回折を行い、両酸化物以外の化合物の存在を否定している。Buiten¹⁾は調製法の異なる Mo-Sn 触媒を 900°C で焼成した後、X 線回折を行ったが新しいバルクの化合物を見いだせなかった。

このように一般に MoO_3 と SnO_2 は互いに化合物をつくらないといわれている。本研究でも Cat-5 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.2$) をさらに 5 時間ふた付きるつぼ中でしゃく熱した試料の X 線回折図には結晶性のいい MoO_3 、 SnO_2 以外の化合物や固溶体は観察されなかった。しかしさらに詳細に調べてみると、Fig. 2 に示したように触媒中における SnO_2 と MoO_3 の X 線回折ピークの強度比が標準試料のそれより著しく偏っていること、触媒の比表面積に加成性がないこと等から両酸化物が単純に混合しているとは考えられない。EMX 像の結果は巨視的なものであるが、Fig. 3 に示したように、比活性の高い Cat-5 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.2$) では MoO_3 のみが存在している部分と、 SnO_2 と MoO_3 が均一に分布している部分が観察され、均一な混合物でないことが明らかにされた。

Mo-Sn 触媒中の MoO_3 結晶と SnO_2 結晶のみかけの大きさの比較では、全組成を通じて MoO_3 は約 450 Å、 SnO_2 は約 20 Å でありほぼ一定であった。しかし酸化すず単独の Cat-14 や Mo 量の少ない Cat-13 ($\text{Sn}/\text{Mo}=40$) では SnO_2 はそれぞれ 58 Å、41 Å の大きさを示し、他の触媒の場合に比べて大きいので、Mo 量の多い触媒では MoO_3 の存在により SnO_2 の結晶成長が阻害されていると解釈される。この場合、 SnO_2 結晶と MoO_3 結晶は互いに接触して存在していると考えられる。換言すれば Mo 量の多い触媒では大きい MoO_3 結晶の表面に細かい SnO_2 結晶が分散しているモデルが考えられる。

Fig. 4 に示した Mo-Sn 触媒の赤外吸収スペクトルには、985 と 880 cm^{-1} に MoO_3 固有の吸収が認められている。これらは Mitchell ら¹¹⁾により、それぞれ、八面体構造の MoO_3 の末端の Mo-O およびブリッジ型の Mo-O-Mo の伸縮振動に基づくものと同定されている。Sn 量の増加によりこれらの吸収強度は減少し、それとともに 880 cm^{-1} の吸収は低波数側へシフトした。このシフトは Sn が Mo-O-Mo 結合に影響を与えていることを示すものであろう。Cat-1 から Cat-9 までは $[\text{Mo}-\text{O}]_n$ の八面体構造は保たれており、X 線回折の結果からも MoO_3 の存在が示された。

Fig. 5 に示したように、 $\text{Sn}/\text{Mo} \leq 0.7$ の組織範囲では Mo-Sn 触媒中の Mo^{5+} 量は Sn 量と比例関係にあり、 SnO_2 が Mo^{5+} の生成に直接関与していると考えられる。Mo-Sn 触媒における SnO_2 結晶の大きさは Cat-13 および Cat-14 をのぞいてほぼ一定であるので、触媒に含まれる SnO_2 の結晶の個数

は触媒の Sn 量に比例する。また Mo^{5+} 量は Sn 量に比例しているので触媒中で単位量の SnO_2 結晶が生成させうる Mo^{5+} 量は一定であることになる。このことと前述の MoO_3 上に細かい SnO_2 が分散しているモデルとをあわせると、 Mo^{5+} は MoO_3 結晶と SnO_2 結晶との接触面に生成していると考えられる。

Cat-8 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.7$) を 250~300°C で水素還元すると Mo^{4+} が増加することは前に述べたが、その際触媒を構成する MoO_3 の一部は MoO_2 にまで還元された。しかし SnO_2 には変化が見られなかった。酸素転化率が 90% を超える条件で使用した触媒の X 線回折図には MoO_3 、 SnO_2 のほかに MoO_2 に基づく弱い回折ピークが出現した。Mo-Sn 触媒は MoO_3 触媒と比較すると還元を受けやすい¹²⁾ことが知られているので、触媒中で SnO_2 は MoO_3 の還元を促進する作用をもち、還元度合の相違によって Mo^{4+} ないし Mo^{3+} を生成するものと思われる。

反応の結果をまとめると、Fig. 1 に示したように Mo 量の多い Mo-Sn 触媒のエチルベンゼン酸化比活性は酸化モリブデン触媒 (Cat-1) および酸化すず触媒 (Cat-14) のそれのいずれよりも高い。特に $\text{Sn}/\text{Mo}=0.025 \sim 0.2$ の組成を持つ触媒で比活性の極大が存在する。これは酸化モリブデンと酸化すずの比活性が加成的に現れたものではなく、両酸化物の組合せにより新たに酸化活性中心が増加したものと考えられる。

Lazukin ら¹⁾は SnO_2 と MoO_3 の固溶体や化合物が活性中心になると述べているが、本研究での触媒構造検討の結果この考えは否定された。

Buiten¹⁾は $\text{MoO}_3(\text{OH})_2$ を比表面積の異なる数種の SnO_2 に吸着させて調製した触媒が比較的多量の水蒸気存在する反応条件下¹³⁾で高いプロピレン酸化活性をもつことを見だし、 SnO_2 上に MoO_3 との表面化合物が生成し、これが活性中心であることを明らかにした。しかしこの表面化合物の存在は X 線回折や電子顕微鏡では確認されていない。本研究のエチルベンゼン酸化は副生する水のほかには水蒸気のない条件で行われており、Buiten の主張する Mo-Sn 表面化合物の存在は考えにくい。

エチルベンゼン転化率のほぼ等しい Cat-1 の 390°C における反応結果と Cat-5 の 330°C および Cat-14 の 390°C における反応結果を比較した。前二者においてはスチレン、ベンズアルデヒドおよび酸収率は互いにほぼ等しく、二酸化炭素や一酸化炭素収率は異なった。390°C における Cat-14 の結果ではスチレンと二酸化炭素収率が高く、ベンズアルデヒドと酸が生成しないのが特徴であった。このためこの研究で問題にしている Sn 量の少ない Mo-Sn 触媒ではエチルベンゼン部分酸化の活性中心は、酸化モリブデンを主体としているものと考えられる。

Fig. 1 より明らかなように Mo-Sn 触媒の Sn 量が少ない範囲 ($\text{Sn}/\text{Mo} \leq 0.025$) では、エチルベンゼン酸化比活性は SnO_2 を添加することにより増大した。これは Fig. 5 に示す Sn 量の増加による Mo^{5+} の増加と対応する。このため Mo^{5+} はエチルベンゼン酸化活性中心となると考えられる。Malgolis も Mo-Sn 触媒中の Mo^{5+} がプロピレン酸化の活性中心になっていることを示した。ESR で測定される Mo^{5+} は触媒表面脚注 3) プロピレン：空気：水蒸気=1：10：5 (モル比)

に存在する Mo^{5+} と触媒内部に存在する Mo^{5+} とにわけられるが、活性中心になりうる Mo^{5+} は前者のみであろう。

Mo^{5+} 量は Sn 量が増加すると増大するにもかかわらず、酸化比活性は Cat-5 ($\text{Sn}/\text{Mo}=0.2$) で極大値となった後、急激に減少する。この事実は前述の、 Mo^{5+} が酸化活性中心であるとする議論と一致しないが、これは次のように考えることにより解決される。すなわち、 Mo-Sn 触媒中の SnO_2 結晶は MoO_3 結晶上に分散しているが、 Sn 量が少ない組成範囲では SnO_2 個々の結晶は互いに接触することなく MoO_3 結晶上に存在し、両酸化物の接触面に Mo^{5+} が生成し、触媒表面の Mo^{5+} が活性中心として働く。 Sn 量が増加するにつれて、 MoO_3 結晶上の SnO_2 結晶は一定の大きさを保ったままその個数を増しそれに比例して Mo^{5+} が増え、活性が高くなる。さらに Sn 量が増えると MoO_3 結晶上で SnO_2 結晶は互いに接触しはじめさらには SnO_2 結晶の上に SnO_2 結晶が重なり、 Mo^{5+} は MoO_3 結晶と SnO_2 結晶の境界面に存在するにもかかわらず、触媒表面には存在するとはいえない状態になり、活性がさがる。 Sn/Mo が非常に大きくなると MoO_3 結晶は SnO_2 結晶群によってつつみこまれた状態となり、 Mo^{5+} は触媒内部に閉じこめられて活性に関与せず、最終的には SnO_2 触媒固有の活性に

近づくものと考えられる。

本研究の実験の一部を担当した伊沢雄一君（当時明治大学学生）に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Lazukin, V. I., Rubanik, M. Ya., Zhigailo, Ya. V., Kurganov, A. A., Buteiko, Zh. F., *Chem. Abst.*, **68**, 75620 y (1967); *Katal. Katal., Akad. Nauk. Ukr. SSR, Respub. Mezhdome. Sb. NO. 2*, 50 (1966).
- 2) Buiten, J., *J. Catalysis*, **10**, 188 (1968).
- 3) Malgolis, L. Ya., *ibid.*, **21**, 93 (1971).
- 4) Takita, Y., Ozaki, A., Moro-oka, Y., *ibid.*, **27**, 185 (1972).
- 5) Adams, C. R., *ibid.*, **10**, 355 (1968).
- 6) 荒木道郎, 西村 功, 早川 孝, 竹平勝臣, 石川敏夫, 日本化学会第28春季年会予稿集 (1973).
- 7) 野崎文男, 市川文雄, 日化, 1973, 254.
- 8) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆, 分析化学, **16**, 1050 (1967).
- 9) Peacock, J. M., Sharp, M. J., Parker, A. J., Ashmore, P. G., Hockey, J. A., *J. Catalysis*, **15**, 379 (1969).
- 10) Doyle, W. P., Forbes, F., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1271 (1965).
- 11) Mitchell, P. C. H., Trifiro, F., *J. Chem. Soc., (A)* **1970**, 3183.
- 12) 西村 功, 早川 孝, 荒木道郎, 竹平勝臣, 石川敏夫, 触媒研究発表会講演予稿集, 59 (1971).