ナフタリンのアンモ酸化

(昭和40年4月24日受理)

小方 芳郎・坂西 勝正・沢木 泰彦*

ナフタリンをアンモニアの存在下で酸素により酸化して、フタロニトリルを主生成物として得ることに成功し、アンモニア量、酸素量、反応温度、ガス空間速度、触媒組成の効果を検討した。この反応条件下で(フタロニトリル+水)と(フタルイミド+アンモニア)の間に平衡が存在することを確認した。フタロニトリル生成の若干の条件と収率は5% V_2O_5 - Al_2O_3 触媒で鉛浴温度 $410^\circ C$ 、ガス空間速度 2600 hr^{-1} 、 $[O_2]:[NH_3]:[C_{10}H_8]$ モル比 $10:50:1$ 、ナフタリン濃度 $0.6\text{ vol}\%$ でナフタリン反応率 91.7% 、フタロニトリル収率 $33.8\text{ mol}\%$ 、フタロニトリル選択率 $36.8\text{ mol}\%$ 、フタルイミド選択率 $2.9\text{ mol}\%$ をえた。5% (V_2O_5 - MoO_3 4:1)- Al_2O_3 触媒では $400^\circ C$ 、 6000 hr^{-1} でそれぞれ 56.8% 、 $29.1\text{ mol}\%$ 、 $52.0\text{ mol}\%$ 、 $0.2\text{ mol}\%$ をえ、また5% V_2O_5 - 9.56% K_2SO_4 - Al_2O_3 触媒では $420^\circ C$ 、 3400 hr^{-1} でそれぞれ 49.2% 、 $28.0\text{ mol}\%$ 、 $57.0\text{ mol}\%$ 、 $0.1\text{ mol}\%$ をえた。

1 緒 言

近年ニトリル類の安価な製造法として、炭化水素からニトリル類を直接に合成するアンモ酸化 (ammoxidation)¹⁾ が注目されている。アンモ酸化はパラフィン、オレフィン、アルキル芳香族などの炭化水素をアンモニアの存在下で接触酸化してニトリル類を直接に得る方法で、化学量論式は式(1)である。

前報²⁾ のトルエンのアンモ酸化の応用としてナフタリンのアンモ酸化、式(2)を試みた。

アンモ酸化により *o*-フタロニトリルを得る方法の原料としては *o*-キシレンまたはナフタリンなどを用いる。しかしいずれの場合も *o*-フタロニトリルの生成率が低く、フタルイミドが主生成物としてえられていた³⁾ が、最近の研究⁴⁾ によると *o*-キシレンのアンモ酸化により *o*-フタロニトリルを主生成物として得ることができる。しかし、おそらくその反応条件が高温 ($480^\circ C$) で低空間速度 (790 hr^{-1}) のためかフタルイミドの副生量が多い。また別のアンモ酸化の研究⁵⁾ によると、*o*-キシレンからフタロニトリル、フタルイミドの他に *o*-トルニトリル、ベンゾニトリルをえている。しかしナフタリンから *o*-フタロニトリルを主生成物として得たという報告はない。

そこで本実験ではナフタリンのアンモ酸化で主生成物として *o*-フタロニトリルを得ることを試み、*o*-フタロニトリルの生成率に及ぼすアンモニア量、酸素量、反応温度と空間速度の影響を調べ、さらに触媒組成の影響についても検討した。

2 実 験

2.1 試 料

ナフタリンは市販1級品をメタノール-水溶媒から3回再結晶したものを用いた ($mp\ 80.5^\circ C$)。アンモニア、酸素、窒素はボンベづめのものを用いた。メタバナジン酸アンモニウムは市販特級品を、活性アルミナは和光純薬製品の8~14メッシュのものを用いた。

2.2 触媒の製法

2.2.1 5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒 前報²⁾ で、トルエンのアンモ酸化で使用したものと同様の製法である。

2.2.2 五酸化バナジウム-各種添加物-アルミナ触媒 五酸化バナジウムに添加物として酸化モリブデン、酸化ビスマス、酸化スズ、硫酸カリウムを添加した2元触媒である。すなわち、メタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、硝酸ビスマス、四塩化スズ、硫酸カリウムの計算量を熱水 ($80^\circ C$) に溶解し、8~14メッシュの活性アルミナを加え、湯浴上で加熱し、ときどきかきまぜながら水を蒸発して、担体に付着させる。ついで $150^\circ C$ で2時間乾燥し、 $400^\circ C$ で3~4時間空気流通のもとで焼成する。

2.2.3 五酸化バナジウム-シリカゲル触媒 メタバナジン酸アンモニウム 6.5 g を $80^\circ C$ の熱水 200 ml に溶解し、この液へあらかじめ水蒸気で湿らした6メッシュのシリカゲル 95 g を浸し、湯浴上で加熱して水を蒸発する。 $150^\circ C$ で5時間乾燥し、空気流通下に $450^\circ C$ で3時間焼成して5% 五酸化バナジウム-シリカゲル触媒をうる。

2.2.4 酸化モリブデン-アルミナ触媒 モリブデン酸アンモニウム 3.06 g を $80^\circ C$ の熱水 80 ml に溶解し、8~14メッシュの活性アルミナ 47.5 g を加え、湯浴上で加熱して水を蒸発する。 $150^\circ C$ で3時間乾燥し、空気流通下 $400^\circ C$ で3時間焼成して5% 酸化モリブデン-アルミナ触媒をうる。

2.3 実験装置および実験法

通常の常圧流通法を採用した(図1参照)。すなわち内径 16 mm の超硬質ガラス製U字型反応管を用い、反応管前部にガラス綿をつめて予熱部とし、後部に触媒を入れた。外径 5 mm の熱電対保護管内に熱電対を入れ、熱電対の位置を上下に変えて、触媒層の温度を測定した。このU字型反応管を溶融鉛浴に浸し、鉛浴の上

* Yoshiro OGATA, Katsumasa SAKANISHI, Yasuhiko SAWAKI 名古屋大学工学部応用化学科: 名古屋市千種区不老町。

- 1) アンモ酸化の総説: a) D. J. Hadley, *Chem. Ind.* 238 (1961); b) 小森, 阿河, 有機合成化学 21, 848 (1963); c) 小方, 坂西, 化学工場 8, No. 4, 70 (1964).
- 2) 小方, 沢木, 坂西, 工化 67, 1542 (1964).
- 3) 斎藤, 太田, 有機合成化学 22, 732 (1964).
- 4) 斎藤, 岩崎, 太田, 有機合成化学 22, 828 (1964).
- 5) 内田, 浅岡, 松田, 工化 68, 300 (1965).

図1 ナフタリンのアンモ酸化の実験装置

に出てくる部分はチューブヒーターで加熱保温し、原料および生成物の付着を防いだ。

原料炭化水素などは窒素による気化同伴方式により供給した。原料炭化水素などの供給量は気化用フラスコの反応前後の重量差から求めた。アンモニア、酸素、窒素の流量はオリフィス型流量計により測定し、微調節コックつき圧力計により流量調節を行なった。

反応生成物の捕集は空気冷却トラップ・水冷却トラップにガラス綿をつめ、これに反応ガスを通し、ガラス綿に固体生成物を付着させた。つぎに氷-食塩寒剤で冷却したトラップ2〜3個に反応ガスを通し、液体生成物を捕集した。水などの液体生成物がガラス綿に付着したときには赤外線ランプで照射してガラス綿への液体生成物の付着を防いだ。ガラス綿に付着させた固体生成物はジエチルエーテル 200 ml を用い、ソックスレー抽出器で抽出した。また空・水冷却トラップのアンモニア水および氷-食塩寒剤で冷却したトラップの生成物(少量のナフタリンとアンモニア水)をエーテルで抽出し、その抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥してから前記固体生成物を含んだエーテル抽出液と合し、エーテルを 50〜60°C の水浴上で蒸留して除き、固体生成物(未反応ナフタリン、フタロニトリル、フタルイミド、マレインイミドなど)を得た。

2.4 分析法

固体生成物は紫外分光光度法または溶剤抽出法で分析定量した。またフタロニトリルの反応生成物(3.1 参照)は紫外分光光度法で分析定量した。

2.4.1 紫外分光光度法による定量 エーテル抽出して得た固体生成物をメタノールに溶かし、紫外吸収スペクトルをとり、266, 290.5 と 298 mμ の波長での吸光度からナフタリン、フタルイミド、フタロニトリルの含有量を求めた。この方法による分析値はナフタリン反応率が約 60% 以上では次に述べる溶剤抽出法による分析値と一致する。フタロニトリルの反応生成物(ベンゾニトリル、フタルイミド、フタロニトリル)はメタノールに溶かし、紫外吸収スペクトルをとり、290.5 と 298 mμ の波長での吸光度からフタロニトリルとフタルイミドの量を求め、さらに 270 と 277.3 mμ の波長での吸光度からベンゾニトリルの量を求めた。

2.4.2 溶剤抽出法による定量 固体生成物をガラスフィルターにとり、次の溶剤を順次用いて固体生成物を抽出しその時の減量から各成分を定量した。すなわち石油エーテルで未反応のナフタリンを(この操作を2回行なって完全に抽出したことを確かめた)、冷ベンゼンでフタロニトリルを(この操作を2回行なった)、

冷水でマレインイミドを、最後に 1N 水酸化ナトリウム水溶液でフタルイミドを抽出した。純品について同じ操作でブランクテストを行なった結果、誤差は 1% 以下であった。

2.4.3 生成物の確認

フタルイミド：溶剤抽出法(2.4.2 参照)における水抽出後の残分について紫外吸収スペクトルをとり、フタルイミドの吸収スペクトル※1と一致することおよび標品との混融により確かめた。mp 236°C, mmp 236°C。

フタロニトリル：溶剤抽出法(2.4.2 参照)におけるベンゼン抽出液を蒸留してベンゼンを除き、残分の紫外吸収スペクトル※2をとり確認した。また水-メタノールから再結晶した生成物は mp 140.3〜141.0°C で、標品との混融は mmp 140.5〜141.0°C である。

3 結果および考察

3.1 アンモニア量の影響

5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒上でのナフタリンのアンモ酸化におけるフタロニトリルとフタルイミドの生成におよぼすアンモニア量の影響を表1に示す。

表1 5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒上でのナフタリンのアンモ酸化におけるアンモニア量の影響

触媒使用量 15 g, ガス空間速度※3 2600 hr⁻¹, [酸素]/[ナフタリン] モル比 10, ナフタリン濃度約 0.6 vol%

No.	[NH ₃] [C ₁₀ H ₈] モル比	アンモニア 濃度(A) (vol%)	ナフタリン 反応率(B) (%)	フタロニ トリル収 率(b) (mol%)	フタロニ トリル選 択率(B) (mol%)	フタルイ ミド選 択率(C) (mol%)	$\frac{B}{A \cdot C} \times 10^3$
22	10	5.52	86.2	18.7	21.3	8.3	47
21	20	11.1	81.2	25.3	31.2	5.4	52
13	50	27.6	90.4	28.3	31.3	2.5	45
20	80	44.2	85.4	24.1	28.2	1.5	43

a) ナフタリン反応率(%) = $\frac{\text{供給ナフタリン(g)} - \text{回収ナフタリン(g)}}{\text{供給ナフタリン(g)}} \times 100$

b) フタロニトリル収率(mol%) = $\frac{\text{生成フタロニトリル(mol)}}{\text{供給ナフタリン(mol)}} \times 100$

c) フタロニトリル選択率(mol%) = $\frac{\text{生成フタロニトリル(mol)}}{\text{供給ナフタリン(mol)} - \text{回収ナフタリン(mol)}} \times 100$

d) フタルイミド選択率(mol%) = $\frac{\text{生成フタルイミド(mol)}}{\text{供給ナフタリン(mol)} - \text{回収ナフタリン(mol)}} \times 100$

アンモニア量の影響はフタロニトリル選択率とフタルイミド選択率に現われ、[アンモニア]/[ナフタリン] モル比が増大すると、フタロニトリル選択率は増し、モル比 20 以上ではほぼ一定値となるが、一方フタルイミド選択率は低下する。

触媒上でフタルイミドとフタロニトリル間に次の平衡、式(3)が存在すると仮定すると、

平衡定数 K は次式で示される。

$$K = \frac{[\text{PhN}][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{PhI}][\text{NH}_3]} = \frac{\frac{[\text{PhN}]}{[\text{RN}]} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}{\frac{[\text{PhI}]}{[\text{RN}]} \cdot [\text{NH}_3]} \quad (4)$$

※1 フタルイミドの λ_{max} と $\log \epsilon$ (メタノール中) : 229 mμ, 4.14; 237, 3.93; 291, 3.153

※2 フタロニトリルの λ_{max} と $\log \epsilon$ (メタノール中) : 233 mμ, 3.95; 237, 3.97; 243.5, 3.85; 281, 3.204; 290.5, 3.300

※3 ガス空間速度(hr⁻¹) = 反応混合ガス供給速度(ml/hr)/触媒容積(ml)

ただし、PhN：フタロニトリル，PhI：フタルイミド，RN：反応したナフタリンである。ナフタリン反応率がほぼ一定で水の濃度がほぼ一定であるとみなされるとき，式(4)は次のようになる。

$$K = K' \frac{(\text{フタロニトリル選択率})}{(\text{フタルイミド選択率}) \times (\text{アンモニア濃度})} = K' \frac{B}{A \cdot C} \quad (5)$$

ただし K' は定数で， A ：アンモニア濃度， B ：フタロニトリル選択率， C ：フタルイミド選択率である。 $B/A \cdot C$ の値は表1に示したように，ほぼ一定の値となる。これは式(3)の平衡が存在することを示す。

次にフタルイミドとフタロニトリル間の可逆性を確かめるために，フタロニトリルと水の反応を同じ触媒上で行なってみたところ，未反応のフタロニトリルの他にフタルイミド，ベンゾニトリル，アンモニアと二酸化炭素が得られた(表2参照)。

表2 5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒上でのフタロニトリルの反応

触媒使用量 10 g, 鉛浴温度 400°C, 窒素ガス希釈

No.	フタロニトリル濃度 (vol%)	水濃度 (vol%)	空間速度 (hr ⁻¹)	フタロニトリル回収率 (%)	フタルイミド収率 (mol%)	ベンゾニトリル収率 (mol%)
01	0.55	11.4	1900	2.3	7.1	37.2
02	0.29	13.8	3000	3.4	9.3	12.3以上
03	0.49	0	1900	64.5	0	0
04	0.32	0	2600	67.6	0	0

フタロニトリル単独の分解を調べた結果，空間速度が小的时候に相当分解するが，水が存在しないとフタルイミドとベンゾニトリルは生成せず，未反応のフタロニトリル，アンモニア，靑酸とエーテル不溶の固体が得られるだけである。このことからフタロニトリルと水との反応でフタルイミドが生じ，生じたフタルイミドは水が大過剰のときフタロニトリルへ脱水されずに，接触分解をうけてベンゾニトリルになるものと思われる⁶⁾。したがって本触媒上ではフタロニトリルとフタルイミドの間には平衡が存在することが確かめられた。

3.2 酸素量の影響

5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒を用い，反応温度(触媒層最高温度)を 400, 450°C で，[アンモニア]/[ナフタリン] mol 比約 50 のときの酸素量の影響を図2，図3に示す。

それによると化学量論量付近の酸素量ではナフタリンの反応率は低く，約 50% である。化学量論量の2倍以上の酸素を用いるとナフタリン反応率は各反応温度についてほぼ一定した値となる。反応温度が比較的低温の 400°C (鉛浴温度 360~370°C) ではフタロニトリル収率は酸素量の増加につれわずかに増し，またナフタリン反応率が上がるが，反応温度が低いため生成したフタロニトリルの分解が少なく，フタロニトリル選択率はほぼ一定で，約 40% である。反応温度が 450°C では酸素量が多くなると，生成したフタロニトリルの分解が促進され，またナフタリンの完全燃焼が多くなり，フタロニトリル選択率が低下する。ナフタリンの完全燃焼などで系内の水の濃度が増すと，アンモニア量の影響の項で述べたように，フタルイミド-フタロニトリル間の平衡の存在のため，フタルイミド選択率が増す。

3.3 反応温度の影響

- 6) フタルイミドは管中 480°C に加熱するとベンゾニトリルを生ずる。“Beilsteins Handbuch” 21, Hw. I, 362,

図2 ナフタリンのアンモ酸化における酸素量の影響 (触媒層最高温度 400°C)

5% $V_2O_5-Al_2O_3$ 15 g, [アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 50, ガス空間速度 2400~2600 hr⁻¹

○：ナフタリン反応率，●：フタロニトリル選択率，◐：フタロニトリル収率，⊙：フタルイミド選択率

図3 ナフタリンのアンモ酸化における酸素量の影響 (触媒層最高温度 450°C)

5% $V_2O_5-Al_2O_3$ 15 g, [アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 50, ガス空間速度 2400~2600 hr⁻¹

○：ナフタリン反応率，●：フタロニトリル選択率，◐：フタロニトリル収率，⊙：フタルイミド選択率

5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒を用い，酸素量が[酸素]/[ナフタリン] モル比 10 と 20 の場合について反応温度(触媒層最高温度)の影響を調べ，表3に結果を示す。

表3 5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒上でのナフタリンのアンモ酸化における反応温度の影響

触媒使用量 15.0 g, ガス空間速度約 2600 hr⁻¹, [アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 50, ナフタリン濃度約 0.6 vol%

No.	反応温度 (°C)	鉛浴温度 (°C)	ナフタリン反応率 (%)	フタロニトリル収率 (mol%)	フタロニトリル選択率 (mol%)	フタルイミド選択率 (mol%)
[酸素]/[ナフタリン] モル比 10 の場合						
15	400	363	67.5	21.9	32.4	1.9
13	450	390~400	90.4	28.3	31.3	2.5
14	500	410	91.7	33.8	36.8	2.9
19	530	445	74.1	13.0	17.5	0
[酸素]/[ナフタリン] モル比 20 の場合						
11	350	340	41.7	12.7	30.1	1.0
9	400	364	64.0	25.3	39.6	1.4
10	430	380	87.1	25.4	29.1	1.6
8	470	370	83.7	16.7	19.9	9.5
12	525	390~420	98.8	17.5	17.8	3.5

[酸素]/[ナフタリン] モル比 10 の場合 500℃ 以上では生成フタロニトリルの分解やナフタリンの完全酸化などにより酸素が消費されるためナフタリンの反応率は低下し、同時にフタロニトリル選択率が低下する。500℃ 以下では温度が上昇するにともないフタロニトリル収率が増す。

[酸素]/[ナフタリン] モル比 20 の場合、反応温度が 450℃ 以上では過剰酸素の供給によりナフタリンの酸化が促進されるため、ナフタリンはほとんど完全に消費される（ナフタリン反応率 84～99%）。しかし、ナフタリン、アンモニアなどの酸化分解から生じた水により系内の水の濃度が増し、フタルイミド選択率が増す。その際少量のベンゾニトリルが生成する。これらのことと生成フタロニトリルの分解によりフタロニトリル選択率は非常に低下する。反応温度 450℃ 以下ではフタロニトリル収率は温度の上昇に伴い増加する。

3.4 ガス空間速度の影響

5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒を用い、混合ガス流量を一定にして触媒量を変えることによってガス空間速度の影響を調べた。

表 4 5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒上でのナフタリンのアンモ酸化におけるガス空間速度の影響

触媒層最高温度 450℃（鉛浴温度 375～395℃）、ナフタリン濃度 0.6vol%、
[酸素]/[ナフタリン] モル比約 10、[アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 50

No.	ガス空間速度 (hr ⁻¹)	ナフタリン反応率 (%)	フタロニトリル収率 (mol%)	フタロニトリル選択率 (mol%)	フタルイミド選択率 (mol%)
22	2500	86.2	18.7	21.3	8.3
23	3700	52.2	25.8	49.3	0.8
24	7400	53.5	27.0	50.5	0.1
25	12300	29.4	19.1	64.9	0.5

ガス空間速度が増すと、接触時間の不足によりナフタリン反応率が低下する。しかし生成フタロニトリルの分解などの副反応がおこりにくくなるためフタロニトリル選択率は増す。これらのことは五酸化バナジウム触媒の過度の酸化活性により生成したフタロニトリルが酸化分解されることを示している。

3.5 各種触媒上におけるナフタリンのアンモ酸化

3.5.1 五酸化バナジウム触媒 五酸化バナジウム-アルミナ触媒を用いたガス空間速度の影響の項に述べたように、アルミナ担体の五酸化バナジウム単独触媒は酸化活性が強すぎるため、フタロニトリル選択率は一般に低い。ただしガス空間速度が非常に大（10000 hr⁻¹ 以上）であるときには、生成したフタロニトリルはすぐ系外に出るため余り分解せず、選択率は非常に良い（実験 25 参照）。また五酸化バナジウム触媒の酸化活性は反応開始時から次第に低下し、フタロニトリル選択率は上昇する（実験 38, 47 参照）。

担体にシリカゲルを用いた場合（実験 48）、ナフタリン反応率

表 5 五酸化バナジウム触媒上でのナフタリンのアンモ酸化

触媒使用量 5 g、鉛浴温度 400℃、ナフタリン濃度 0.76～0.82 vol%、
ガス空間速度 6000 hr⁻¹、[酸素]/[ナフタリン] モル比 9、[アンモニア]/
[ナフタリン] モル比 45

No.	触媒	ナフタリン反応率 (%)	フタロニトリル収率 (mol%)	フタロニトリル選択率 (mol%)	フタルイミド選択率 (mol%)
38 ^{a)}	5% V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	74.2	23.4	31.4	0.1
47 ^{b)}	5% V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	53.7	22.2	41.5	0.5
48	5% V ₂ O ₅ -SiO ₂	14.8	8.9	60.1	0.5
51	10% V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	15.8	1.6	11.9	0.3

a) 生成物採取時間は反応開始後 12～132 min

b) 生成物採取時間は反応開始後 72～252 min

が非常に低く触媒の酸化活性が著しく低下した。そのため生成フタロニトリルの分解があまりおこらず、フタロニトリルの選択率は 60 mol% を示した。また活性アルミナ上に 10% の五酸化バナジウムを担持させた場合も触媒の酸化活性が著しく低下した。

これは五酸化バナジウムのナフタリン酸化活性に活性アルミナが単なる担体としてではなく助触媒的に作用しているものか、あるいは多量（10%）の五酸化バナジウムを多孔性の活性アルミナに担持させたことにより、五酸化バナジウムの活性表面積が小となることによるものと思われる。通常は担体に 10～30% の五酸化バナジウムを担持させているが、このように 5% の五酸化バナジウムを活性アルミナに担持させた場合の方がずっと触媒活性が優れていることは興味あることである。

3.5.2 バナジン酸塩触媒 バナジン酸塩触媒はメタバナジン酸アンモニウム水溶液に硝酸ビスマスまたは四塩化スズの水溶液を加え、生じたバナジン酸塩を含んだ溶液へ活性アルミナ担体を浸し、水を蒸発し担体上に付着させ、乾燥、焼成したものである。

この触媒を [酸素]/[ナフタリン] モル比約 9、[アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 45、ナフタリン濃度 0.8～0.9 vol%、空間速度 6000 hr⁻¹ の条件で行なった結果を表 6 に示す。

表 6 バナジン酸塩触媒上でのナフタリンのアンモ酸化

No.	触媒	鉛浴温度 (℃)	ナフタリン反応率 (%)	フタロニトリル収率 (mol%)	フタロニトリル選択率 (mol%)	フタルイミド選択率 (mol%)
29	5% Sn(VO ₃) ₄ -Al ₂ O ₃	370	42.0	14.6	34.7	0.5
32	5% Sn(VO ₃) ₄ -Al ₂ O ₃	400	43.0	17.3	40.2	0.1
33	5% Bi(VO ₃) ₃ -Al ₂ O ₃	370	13.8	5.9	37.7	0
34	5% Bi(VO ₃) ₃ -Al ₂ O ₃	400	26.3	9.9	42.3	0

バナジン酸スズ触媒とバナジン酸ビスマス触媒は五酸化バナジウム触媒に比してあまりフタロニトリル選択率は向上されていない。バナジン酸スズ触媒は 3 時間以上用いるとナフタリン酸化活性が急激に低下し、ナフタリン反応率 27.5%、フタロニトリル選択率 26.4 mol% となる。反応後この触媒を酸素気流で処理してから反応を行なっても触媒のナフタリン酸化活性はもとに戻らず、ナフタリン反応率 20.6%、フタロニトリル選択率 4.5 mol% であった。またバナジン酸ビスマス触媒の場合のナフタリン反応率は温度の上昇により増すが、まだ低すぎる（400℃ で 26%）。このようにこれらバナジン酸塩触媒のナフタリン反応率が低いのは接触時間の不足も一因と考えられるが、接触時間をこれより大にしても、生成フタロニトリルの分解やナフタリンの完全酸化などの副反応によりフタロニトリル選択率が低下するため、本条件下ではあまり良好な触媒ではない。

3.5.3 五酸化バナジウム-酸化モリブデン触媒 五酸化バナジウムと三酸化モリブデンの混合割合をいろいろ変えた二元触媒を

表 7 5%（五酸化バナジウム-酸化モリブデン）-アルミナ触媒上でのナフタリンのアンモ酸化

触媒使用量 5 g、鉛浴温度 400℃、ナフタリン濃度 0.5～0.8 vol%、
ガス空間速度 6000 hr⁻¹

No.	触媒の V ₂ O ₅ :MoO ₃ 重量比	ナフタリン反応率 (%)	フタロニトリル収率 (mol%)	フタロニトリル選択率 (mol%)	フタルイミド選択率 (mol%)
36	6 : 1	64.3	29.2	45.4	0.1
41	4 : 1	56.8	29.1	52.0	0.2
42	2 : 1	35.1	19.4	55.3	0.1
40	1 : 1	19.5	12.0	60.8	0.2
46	1 : 3	5.8	5.8	98.5	0

表8 五酸化バナジウム-酸化モリブデン-アルミナ触媒
上でのナフタリンのアンモ酸化

No.	触 媒	触媒使用量 5 g				
		鉛浴温度 (°C)	ナフタリン 反応率 (%)	フタロニ トリル収 率 (mol%)	フタロニ トリル選 択率 (mol%)	フタルイ ミド選 択率 (mol%)
35	5%(V ₂ O ₅ -MoO ₃ 6:1)-Al ₂ O ₃	370	38.7	18.6	48.1	0
36	5%(V ₂ O ₅ -MoO ₃ 6:1)-Al ₂ O ₃	400	64.3	29.2	45.4	0.1
45	5.13%V ₂ O ₅ - 0.27%MoO ₃ -Al ₂ O ₃	400	66.3	29.2	44.0	0.1
50	10%V ₂ O ₅ - 1%MoO ₃ -Al ₂ O ₃	400	24.2	1.7	7.0	0
43	5% MoO ₃ -Al ₂ O ₃	400	2.8	2.8	定量的	0

用い、[酸素]/[ナフタリン] モル比約 10, [アンモニア]/[ナフタリン] モル比 50 の条件でナフタリンのアンモ酸化を行なった結果を表7と表8に示す。

5% (五酸化バナジウム-酸化モリブデン)-アルミナ触媒では、表7に示されるように、酸化モリブデンの割合が増し、五酸化バナジウムの割合を減じてゆくと、ナフタリンの反応率が減ってゆき、五酸化バナジウムの含量がナフタリンの反応率に大きな影響を及ぼす。しかし、10% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒(実験51)と 10% 五酸化バナジウム-1% 酸化モリブデン触媒(実験50)では五酸化バナジウム含量が 10% と多いにもかかわらず、ナフタリン反応率は低く(それぞれ 15.8%, 24.2%), ナフタリン酸化の活性は五酸化バナジウムの含量が多いほど高いとはかぎらない。

約 5% の五酸化バナジウムに少量の酸化モリブデン(約 1% 以下)を添加した触媒(実験 36, 41, 45)は 400°C でフタロニトリル収率 29 mol%, フタロニトリル選択率 45 mol% 以上で、5% 五酸化バナジウム-アルミナ触媒(実験 38, 47 参照)よりも良好な結果を示す。また表7に示されるように五酸化バナジウムの割合を減じ酸化モリブデンの割合を増すと、フタロニトリル選択率が増してゆき、さらに 5% 三酸化モリブデン-アルミナ触媒(実験 43)はナフタリンの反応率は低い、定量的にフタロニトリルを与えている。以上のことからナフタリンの酸化はおもに五酸化バナジウムが接触し、また五酸化バナジウムの酸化活性が強すぎるためナフタリンや中間生成物を完全酸化し、さらに生成フタロニトリルを分解する傾向があるが、酸化モリブデンの添加によりナフタリンの完全酸化および生成フタロニトリルの分解が抑制されることがわかる。

3・5・4 五酸化バナジウム-硫酸カリウム触媒 5% 五酸化バナジウムに硫酸カリウムを添加した触媒上でのナフタリンのアンモ酸化で、硫酸カリウム添加量の効果を表9に示す。

[硫酸カリウム]/[五酸化バナジウム] モル比1までは、おそらく五酸化バナジウムと硫酸カリウムを担体に同時に担持するための希釈効果によりナフタリン反応率が低下するが、モル比1以上では単なる希釈効果ではない硫酸カリウム独自の触媒効果があら

表9 5% 五酸化バナジウム-硫酸カリウム触媒上でのナフタリンのアンモ酸化における硫酸カリウム添加量の効果

触媒使用量 5 g, 鉛浴温度 420°C, ガス空間速度 3400 hr⁻¹, ナフタリン濃度 1.1~1.3 vol%, [酸素]/[ナフタリン] モル比約 8, [アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 40

No.	硫酸カリウム添加量		ナフタリン 反応率 (%)	フタロニ トリル収 率 (mol%)	フタロニ トリル選 択率 (mol%)	フタルイ ミド選 択率 (mol%)
	Wt%	[K ₂ SO ₄]/ [V ₂ O ₅]				
67	2.39	0.5	63.9	20.1	31.4	0.3
65	4.78	1	18.4	3.7	20.1	0
63	9.56	2	32.2	18.5	57.5	0
66	14.34	3	28.2	19.6	69.5	0

われる。すなわちフタロニトリル選択率が著しく向上し、ナフタリン反応率も増す。

次に 5% 五酸化バナジウム-9.56% 硫酸カリウム-アルミナ触媒(V₂O₅:K₂SO₄ モル比 1:2) 上でのナフタリンのアンモ酸化においてガス空間速度 3400 hr⁻¹, ナフタリン濃度 1.17~1.27 vol%, [アンモニア]/[ナフタリン] モル比約 40, [酸素]/[ナフタリン] モル比約 8 の同一条件で鉛浴温度を変えて行なった結果を表 10 に示す。

表10 5% 五酸化バナジウム-9.56% 硫酸カリウム-アルミナ触媒上でのナフタリンのアンモ酸化における温度の影響

No.	触媒使用量 5 g				
	鉛浴温度 (°C)	ナフタリン 反 応 率 (%)	フタロニ トリル 収 率 (mol%)	フタロニ トリル選 択 率 (mol%)	フタルイ ミド 選 択 率 (mol%)
62	400	34.4	18.9	55.0	1.7
63	420	32.2	18.5	57.5	0
61	440	37.9	23.4	61.4	0

フタロニトリル選択率は 55 mol% 以上で、鉛浴温度の上昇につれ少し増す傾向を示す。また同じ触媒上における別の実験で、鉛浴温度 420°C でナフタリン濃度を 0.79 vol% に下げてもナフタリン反応率 49.2%, フタロニトリル収率 28.0 mol%, フタロニトリル選択率 57.0 mol% がえられ、フタロニトリル選択率はほとんど変わらない。鉛浴温度 400°C, ガス空間速度を 4800 hr⁻¹ として行なうとナフタリン反応率は低下する(25.2%)が、フタロニトリル選択率は 56.2 mol% でほとんど変化がない。実験 63 は鉛浴温度 420°C で使用した触媒を再生使用した結果であるが、フタロニトリル生成率にはほとんど変化がない。以上要するに硫酸カリウムの添加によって、反応温度が変わってもフタロニトリル選択率は高く保たれる。また本触媒上への炭素の付着はない。

五酸化バナジウム-硫酸カリウム触媒に酸化モリブデンを添加すると、ナフタリン酸化活性が大となり、ナフタリン反応率が増し、フタロニトリル選択率は低下する。たとえば 5% 五酸化バナジウム-9.56% 硫酸カリウム-0.5% 酸化モリブデン-アルミナ触媒では 420°C で、ナフタリン反応率 56%, フタロニトリル収率 24.7 mol%, フタロニトリル選択率 44.1 mol% がえられた。