五酸化バナジウム触媒をもちいたアクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の合成

(昭和 40 年 8 月 23 日受理)

小 南 直 也・中 島 齊*

五酸化バナジウム触媒をもちいたアクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸合成反応において、アクリル酸の収率を増加させる効果のある改質剤、ならびに触媒調製条件の探索をパルス法でおこなった。一部の触媒について流通法実験をおこない、パルス法と流通法との対応を調べた。改質剤の電気陰性度と改質剤としての効力の有無とのあいだに関連が認められた。すなわち、電気陰性度の大きいリン酸、硫酸、酸化モリブデン、ホウ酸、二酸化テルルおよび酸化タングステンがこの順序で改質剤としての効力をもつことがわかった。電気陰性度の小さい硫酸カリウムには改質剤としての効力がなく、電気陰性度が中程度である酸化クロム、酸化チタンおよび酸化スズには効力がなかった。酸化スズには別に反応温度を引下げる効力があった。五酸化バナジウム-リン酸触媒は前処理温度が高くなるにしたがって活性が低下するが、アクリル酸選択収率は前処理温度 500°C の触媒がもっとも高く 72% であった。パルス法を触媒の改質剤の探索あるいは触媒調製条件の検討に適用した場合、その結果は流通法と傾向がよく一致した。しかし担体の探索では両法の間に対応は認められなかった。

1 緒 論

五酸化バナジウムがアクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸合成反応の触媒になることはすでに報告した¹⁾。今回はアクリル酸の収率を増加させる効力のある改質剤ならびに触媒調製法の探索をパルス法と流通法を併用しておこなった。

2 実 験

パルス法の装置は既報¹⁾の方法と同じである。流通法の装置は、反応管として外径 12 mm のテレックスガラス製 U 字管を用い、これをカキマゼ機付の溶融塩浴中に保持した。触媒は同量の石英砂と混合して反応管につめた。供給原料は水浴中に保持したアクロレイン槽 2 基を直列につないだものに気泡状で通した窒素と酸素および希釈剤としての窒素とである。これらをプレミキサーで混合し、石英砂のつまった予熱管を通して触媒層に送入した。流通法での分析は反応管出入口のガスを注射器で採取し、ガスクロマトグラフで分析した。流通気体の反応管出入口間の体積変化は窒素を標準として補正した。アクロレインの供給量は反応前後のアクロレイン槽の重量を測定して求めた。ガスクロマトグラフの分離カラムとして下記のカラムをもちいた。

充 填 剤	長 さ (m)	温 度 (°C)	分 析 物 質
ジオクチルセバケート +セバシン酸 (4:1)	1	105	アクリル酸、酢酸
ポリエチレングリコー ル-1500	3	105	アクロレイン
シリカゲル	2	80	二酸化炭素
モルキュラーシーブ 5A	3	80	酸素、窒素、一酸化炭素

触媒の調製：無担体の触媒および混合法で調製した触媒は、各成分をらいかい器で少量の水を加えて混合し、110°C で一夜乾燥、粉碎後、電気炉で、大気中で、加熱処理した。各成分は市販の試薬をそのまま用いた。混合法で担持した触媒の担体はシリカゲル²⁾である。含浸法で調製した触媒は、バナジン酸アンモニウムを熱リン酸水溶液に溶かし、担体を加えて湯浴上で蒸発乾燥し、さらに 110°C で一夜乾燥後、電気炉で大気中で、加熱処理した。

*1 Naoya KOMINAMI, Hitoshi NAKAJIMA, 旭化成工業(株) 技術研究所：東京都板橋区中台 3 丁目。

1) 小南直也，中島齊，工化，69，233 (1966)。

*2 関東化学のクロマト用シリカゲルを 1000°C で 20 時間加熱処理した。

溶融アルミナ（ノートン社，アランダム SA-103）およびシリカゲル（西尾工業，ガスクロマトグラフ充填剤用）を担体として用いた。

アクロレインは市販品（工業用）に水を加えて単蒸留後，精留，無水硫酸マグネシウムで脱水したものに重合防止剤を加えて用いた。

3 結 果

3・1 触媒改質剤の探索

改質剤の探索をパルス法をもちいておこなった。方法は既報¹⁾の方法と同じで、触媒 1 ml を石英砂 3 ml と混合して反応管に充填し、キャリアーガス（窒素，流量 30 ml/min）を流しながら加熱した。所定温度に達したら、窒素の代わりに空気を 3 分間、同じ流量で流し、その 3 分後にアクロレイン（液状で 17 μ l）を

表 1 五酸化バナジウムへの改質剤の効果（パルス法）

改 質 剤	含 有 率 (mol%)	前処理温度 (°C)	アクリル酸 単流収率 ^{a)} (%)	反応温度 ^{a)} (°C)	改質剤の電気 陰性度 ^{b)}
—	0	300	6.8	307	2.96 ^{c)}
TeO ₂	5	〃	13.7	313	3.03
〃	20	〃	15.7	350	
〃	50	〃	14.1	375	
〃	100	〃	0.9	250	
—	0	400	8.6	325	3.25
H ₂ SO ₄	1.5	400	13.9	338	
〃	5	〃	15.5	340	
〃	50	〃	21.6	375	
H ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄	20	〃	2.2	440	2.73
〃	40	〃	1.5	427	
K ₂ SO ₄	33	〃	10.2	325	
H ₃ BO ₃	3	〃	16.6	363	
〃	9.5	〃	9.1	438	2.90
〃	66.7	〃	25.5	356	
H ₃ PO ₄	13	500	8.0	350	
—	0	〃	20.5	375	
MoO ₃	25	〃	10.6	375	3.08
〃	50	〃	6.1	475	
〃	100	〃	10.0	375	
WO ₃	25	〃	4.4	375	
〃	50	〃	0.5	185	3.03
CrO ₃	50	200	8.0	330	
Cr ₂ O ₃	14	500	6.7	338	
〃	33	〃	5.3	350	
TiO ₂	50	〃	7.0	290	2.93
SnO ₂	15	〃			

a) 数点の温度で得られた値のうちの最大値とその際の温度

b) 構成原子の電気陰性度の相加平均値¹⁾，酸の場合は無水物（SO₃，B₂O₃，P₂O₅）として求めた。

c) 五酸化バナジウムの電気陰性度

注入した。触媒はいずれも無担体で、同一触媒で低い温度から始めて数点の温度でおこなった。表 1 に探索の結果を、アクリル酸収率の最高値とその際の温度で表示した。

表 1 からつぎのことがらわかる。二酸化テルルが加わると、アクリル酸単流収率の最高値は増加し、二酸化テルルの含有量が多くなるにしたがい、アクリル酸収率の最高値を与える温度も高くなる。硫酸も改質剤として有効である。硫酸カリウムは単独あるいは硫酸が共存してもアクリル酸の収率を減少させる。ホウ酸も改質剤として有効であるが、添加量が多過ぎるとその効果はかえって小さくなる。酸化モリブデンは単独でも五酸化バナジウムと同程度のアクリル酸収率を与えるが、五酸化バナジウム-酸化モリブデン二元系は両者をおのおの単独で用いたいずれの場合よりも高いアクリル酸収率を与える。酸化タングステンは添加量が 25mol% の場合、改質剤として若干の効果があるが、添加量が 50 mol% になるとアクリル酸の収率は逆に減少する。三酸化クロムが添加されると低温で活性が現われるが、アクリル酸収率の最高値は著しく低下する。酸化クロムおよび酸化チタンは活性に影響を与えない。酸化スズを添加してもアクリル酸の収率の最高値は変わらないが、同じ収率を与える温度が 50~60°C 低くなる。すなわち酸化スズには低温活性化作用がある。以上をまとめると、五酸化バナジウム触媒に添加してアクリル酸の収率を向上させる改質剤としては、リン酸、硫酸、酸化モリブデン、ホウ酸、二酸化テルルおよび酸化タングステンがおおむねこの順序で有効である。そこで改質効果の有無と改質剤の電気陰性度との関係をもとめると、明らかに関連が認められた。すなわち、改質剤として有効であるリン酸等の電気陰性度は大きく、添加すると負の効果を示す硫酸カリウムの電気陰性度は小さく、添加してもアクリル酸収率の最高値に影響を与えない酸化チタン等の電気陰性度は前二者の中間にある。しかし、有効な改質剤の中では、電気陰性度と改質剤の有効性の度合いのあいだには関連が認められない。三酸化クロムが改質剤として負の効果を示すのは、三酸化クロムは融点が高いので、五酸化バナジウムの表面をおおい、そのため五酸化バナジウムの活性が現われないためであろう。

パルス法の実験で改質剤として特徴の認められたリン酸、二酸化テルルおよび酸化スズについて、それらの効果を流通法でも調べた。触媒はパルス法の場合と同一方法で調製した。結果を図 1 に示した。パルス法ではリン酸あるいは二酸化テルルを加えた触媒でのアクリル酸の収率の最高値はそれぞれ 25.5% および 15.7% であり、流通法ではそれぞれ 37% および 10% で、両法とも二酸化テルルよりリン酸を加えた触媒の方がアクリル酸収率が高いが、流通法の方が両者の差異が大きく現われている。アクリル酸収率の最高値を与える温度はパルス法および流通法とも大体一致しており、リン酸を加えた触媒では 350°C、二酸化テルルを加えた触媒では 360°C 前後である。酸化スズの低温活性化効果は図 1 に示したように流通法でも現われており、同じアクリル酸収率を与える温度を約 20°C 引下げている。しかし、パルス法の場合と異なって、同時にアクリル酸収率の最高値が 37% から 24% に減少している。

3.2 触媒調製法の探索

五酸化バナジウム-リン酸触媒について、担体、前処理温度等の調製条件の探索をおこなった。担体の効果を下記の触媒について流通法で調べ、結果を図 2 に示した。

図 1 五酸化バナジウムへの改質剤の効果 (流通法)

原料ガス組成 アクロレイン: O_2 : N_2 = 1: 6.8: 26, SV 1100 hr⁻¹
触媒 ○: V_2O_5 - TeO_2 (1: 1/4), ●: V_2O_5 - H_3PO_4 (1: 2/9),
●: V_2O_5 - H_3PO_4 - SnO_2 (1: 2/9: 3/7)

図 2 担体の影響 (流通法)

原料ガス組成 アクロレイン: O_2 : N_2 = 1: 6.8: 26, SV 1100 hr⁻¹

No.	担 体 (前処理温度°C)	調 製 法	V_2O_5 (wt%)	H_3PO_4 ^{a)} (wt%)	触媒前処 理温度 (°C)
1	担 体 な し	V_2O_5	91	9	500
2	担 体 な し	NH_4VO_3 の熱分解	91	9	"
3	シリカゲル (1000°C)	混 合 法	64	6	"
4	熔融アルミナ	含 浸 法	9	0.9	"
5	シリカゲル (700°C)	"	7	0.5	"
6	シリカゲル	"	7	1.7	400

a) P_2O_5 換算

図 2 に示したように無担体触媒 (No. 1) がもっとも高い収率でアクリル酸を生成し、以下混合法担持触媒、含浸法担持触媒の順にアクリル酸収率が低下する。しかしアクリル酸収率を五酸化バナジウム重量当りに割付けると順序は逆になり、含浸法担持触媒 (熔融アルミナ担体) がもっとも高く、以下混合法担持触媒、無

担体触媒 (No. 1) の順に低下する。含浸法で調製した触媒の中で担体の効果を比較すると、アクリル酸単流収率は溶融アルミナがもっとも高く、700°C で前処理したシリカゲル、前処理のないシリカゲルの順に低下する。同一温度でのアクロレイン変化率の順序は逆で、前処理しないシリカゲルがもっとも高い。

五酸化バナジウム触媒について前処理温度の影響を調べた。図3は無担体の五酸化バナジウム触媒についてパルス法で前処理温度の影響を調べたものである。前処理温度 300°C と 400°C の触媒の活性はあまり変わらないが、前者の方が高温側でのアクリル酸の収率の低下が若干急である。前処理温度が 500°C になると活性は明らかに低くなっている。すなわち、前処理温度 400°C の触媒と比較して、アクリル酸の等収率を示す温度で比較して、約 33°C 活性が低い。しかし、アクリル酸収率の最大値は前処理温度を変えても影響されず、約 8% と一定である。図4は無担体の五酸化バナジウム-リン酸触媒について流通法で前処理温度の影響を調べたものである。縦軸はアクリル酸単流収率 20% を与える反応温度およびその温度でのアクリル酸選択率である。前処理温度が高くなるほど触媒の活性が低くなることはパルス法の結果と一致する。前処理温度 400°C と 500°C の触媒の活性の違いは、反応

温度で表現して、35°C でパルス法の結果とほぼ一致している。さらに前処理温度を 550°C に上げると、活性低下は著しい。アクリル酸選択率は前処理温度 500°C の触媒がもっとも高く、72% であった。触媒の外観は、前処理温度が 500°C 以下の触媒の色がおおむね黄土色であるのに対し、前処理温度 550°C の触媒の色は黒色に近かった。

4 考 察

4.1 改質剤

表1に示したように、改質剤としてアクリル酸の収率増加に有効な物質はその電気陰性度は大きい。著者らは別報¹⁾で単独でアクリル酸合成活性を持つ触媒の電気陰性度は必ず 2.96 よりも大きいことを報告した。その際、電気陰性度の大きい酸化物はいわゆる酸性酸化物であることに注目して、酸性酸化物ではアクリル酸の吸着が弱いため、それがさらに逐次酸化されずに脱着し得るであろう、そのためにアクリル酸合成活性が現われるのでであろうと説明した。五酸化バナジウム触媒とその改質剤との間の上述の関係も、単一触媒の場合と同様に説明できる。すなわち、電気陰性度の大きい酸化物を加えると触媒の酸性度が強くなり、生成したアクリル酸が容易に脱着してくると考えられる。

4.2 パルス法と流通法との対応について

パルス法と流通法の間の対応関係について実験結果を整理すると次のようになる。(1) 酸化スズの低温活性化作用はパルス法および流通法の両法で認められている。しかし酸化スズ添加によるアクリル酸収率の最大値の低下は流通法では認められているが、パルス法では認められていない (表1, 図1)。(2) リン酸あるいは二酸化テルルの効果に関しては、両法ともリン酸の方がアクリル酸収率が高いが、流通法の方が両者の差異が大きく現われている (表1, 図1)。(3) パルス法で担体の探索を試みたが、結果は図2とまったく異なるばかりか、系統的に解析できなかった。パルス法では、強吸着量および触媒の還元がかなり影響し、パルスの大きさ/触媒量の選び方が重要であることはすでに報告したが¹⁾、担持触媒ではパルスの大きさ/触媒量が大き過ぎたと考えられる^{*3)}、さらに担体へのアクロレイン等の強吸着が考えられ、これらが原因となって流通法との対応を失わせたのであろう。(4) 触媒の前処理温度の影響を両法で調べたが、結果は相互によく一致していた (図3, 図4)。以上を総括すると、パルス法を触媒の改質剤の探索あるいは前処理温度等の触媒調製条件の検討に適用した場合、得られた結果は半定量的に、すなわち大体の傾向として、流通法に適用できる。しかし、収率の絶対値はそのまま流通法には適用できない。担体の効果を比較するような触媒量あるいは強吸着量が大きく変わる場合にはパルス法の適用は難しい。

(昭和 39 年 4 月 1 日, 日本化学会第 17 年会講演)

発表を許可された会社当局に深謝します。

*3) 用いた触媒は図2の No.4~6 の触媒で、この触媒 1g にアクロレインを 5 μ l 注入した。これらの触媒の五酸化バナジウム含量は 8% 前後であるから、既報¹⁾の図3に示した結果と比較するとパルスの大きさ/触媒量は大き過ぎたと考えられる。

図3 前処理温度の効果 (パルス法)

触媒: V_2O_5 1 ml, パルスの大きさ 17 μ l
触媒前処理温度 ○: 300°C, 2時間, ○: 400°C, 2時間,
●: 500°C, 3時間, ●: 500°C, 20時間

図4 前処理温度の効果 (流通法)

触媒: $V_2O_5-H_3PO_4$ (1:9/91), SV: 1100 hr⁻¹
原料ガス組成 アクロレイン: $O_2:N_2=1:6.8:26$