による停止反応を考えることができる。(1)の起こりやすさは M-H 結合エネルギーの大きいほど大きく、鉄では十分早い金と水素の相互作用は小さいから金表面では起こりにくいであろう。一方、停止反応は M-CH₃ の結合エネルギーがあまり大きければ (3) が起こりにくく、また結合エネルギーが小さければ (2) が起こりにくいと考えられる。金の表面は停止反応の触媒として有利な状況にあるものであろう。信頼できる化学吸着エネルギーの値が得られないので、定量的な比較はできない。

なお炭化水素に接触した鉄の表面は徐々に炭素層でおおわれるものと考えられるが、その変化が低温で比較的遅くかつ生成した炭素中に鉄が拡散してくるために¹²⁾、この実験条件下では鉄としての表面特性を保持していたものと推定される。

(昭和 44 年 3 月、日本化学会第 22 年会講演)

本研究の費用を援助された旭硝子工業技術奨励会に厚く感謝する。

- 12) Y. Tamai, Y. Nishiyama, M. Takahashi, *Carbon*, 6, 593 (1968). ただしプロパンから鉄上への炭素析出は報告されていない。

金属酸化物触媒によるプロピレンからのアセトン合成反応^{*1}

(昭和 44 年 4 月 26 日 受理)

小笠原貞夫・高橋茂行・深井 彰・中田泰雄^{*2}

各種金属酸化物を用いてプロピレンを気相接触酸化し、アセトンの直接合成反応を検討した。原料ガスとしてプロピレン、空気および水を用い、反応は常圧流通式固定床反応管を用いて行なった。アルミナに担持させた Mo, Cu, V, Cr, W の各酸化物の順にアセトン合成活性を認めたが、特に、MoO₃-Al₂O₃-触媒は選択的にアセトン合成活性を示すことがわかった。シリカやアルミニウムスポンジに含浸させた酸化モリブデンはアセトン合成活性を示さないが、アルミナに担持させると活性は著しく向上し、この触媒は酸化モリブデンとアルミナの二元機能触媒であることが帰納された。原料ガス中の水は燃焼反応を抑制し、生成物中に微量のイソプロピルアルコールや水素が存在することから、この反応はイソプロピルアルコールを経由する酸化脱水素反応であると考えられる。担体アルミナに対し、酸化モリブデン含量は約 20 wt% 以上ではほぼ一定の活性となる。最適反応温度は約 300°C であり、使用触媒は 500°C で空気により再生が可能であった。

1 緒 言

プロピレンと水よりのアセトン合成反応は次式で示される。

この反応の平衡定数を Stanley¹⁾ と Kelley²⁾ の式から計算してみると次のようになる。

$$\log K_p = -\frac{990}{T} + 2.0 \log T - 5.41 \quad (2)$$

K	300	400	500	600
K _p	1.74×10 ⁻⁴	2.09×10 ⁻⁸	1.0×10 ⁻²	3.16×10 ⁻²

K_p の値は小さく、平衡論的に不利で常圧下ではプロピレンと水のモル比を変えても、大きい平衡転化率の向上は望めない。そこで、生成物の一種である水素を酸化することにより直接、アセトン合成を試みた。総括的な反応式は次式で示され、

この場合の平衡転化率はほぼ 100% に近い。尾崎ら^{3,4)}は白金-アルミナ触媒を用いてプロピレンと水の反応により直接アセトン合成を行ない興味ある結果を得ている。この場合には、プロピレン

が水素化されてプロパンになり、平衡転化率は 100% になる。

本報告においては、まず、プロピレン酸化によるアセトン合成反応に有効な金属酸化物触媒の活性について検討し、ついで最適触媒による合成条件を調べた結果について報告する。

2 実 験

2.1 実験方法

図 1 に示した常圧流通系反応装置により実験を行なった。

触媒はあらかじめ、500°C で 60 ml/min の空気を通し、2 時間焼成した後、反応温度まで下げ、窒素ガスに切換えけるとともに水をマイクロフィーダーより反応管に供給し定常状態を維持しておく。一方、爆発限界を避けた一定割合のプロピレンと空気の混合ガスは三方コックの調節により大気中に放出しておき、反応開始と同時に、窒素ガスを止め、コックの切換えによって反応管に送入する。この操作により反応ガスの混合や水の供給にともなう定常状態に達するに要する時間を短縮することができた。

反応管は内径 40 mmφ の透明石英管で触媒量約 5 g を用い、反応温度は温度コントローラにより調節した。

生成物はいったん、氷浴によって凝縮させ分析に供した。一方、廃ガス中の生成物はガスクロマトグラフにより一定時間ごとに分析した。分析には 20 wt% カーボワックス 1500-アルミナカラム 5 m を用いた。使用温度 100°C、キャリアーガス水素 35 ml/min により、アセトアルデヒド、プロピレンオキシド、プロピオンアルデヒド、アセトン、アクロレイン、イソプロピルアルコールおよび水などの分析が可能であった。

プロピレンは 3% 流パラ付アルミナカラムにより室温で分析

*1 この報文を「低級オレフィンのカルボニル化に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Sadao OGASAWARA, Shigeyuki TAKAHASHI, Akira FUKAI, Yasuo NAKADA 横浜国大工学部応用化学科：横浜市区南大岡町。

1) H. M. Stanley, J. E. Yonell, J. B. Dymock, *J. Soc. Chem. Ind.*, 53, 205 T (1934).

2) K. K. Kelley, *J. Phys. Chem.*, 32, 740 (1928).

3) 大木, 尾崎, 工化, 70, 684 (1967).

4) 山本, 尾崎, 工化, 70, 687 (1967).

図1 反応装置

し、一酸化炭素および炭酸ガスの分析には活性炭 1.5 m, 温度 50°C, 水素キャリアー 50 ml/min で分析した。さらに水素の分析には同じ活性炭カラムにヘリウムをキャリアーガスとして使用した。

反応は定常状態に達するまでの反応開始後約 20 分間とその後の 30 分間に分け、後者の分析値をもって実験結果を評価した。

各生成物の生成率および選択率は次式により求めた。

$$\text{生成率}(\%) = \frac{\text{生成物モル数}}{\text{供給プロピレンモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率}(\%) = \frac{\text{アセトンモル数}}{\text{反応プロピレンモル数}} \times 100$$

ただし、一酸化炭素および炭酸ガスの生成率はそれぞれの生成モル数の 1/3 量を取り、またアセトアルデヒドの場合は生成量の 1/2 量をもって生成率を求めた。

2.2 触媒

実験には主としてアルミナを担体とした各種金属酸化物触媒を用いた。金属酸化物は硝酸塩またはアンモニウム塩（いずれも市販特級または一級品）の一定濃度水溶液を調製し、常法によりアルミナ（住友活性アルミナ）に含浸させた。使用した金属塩は次のとおりである。

I 族	Cu	V 族	V, Bi
II "	Cd, Mg, Cd	VI "	Mo, Cr, W
III "	Th	VII "	Mn
IV "	Pb	VIII "	Co, Ni

2.3 試料および担体

原料ガスプロピレンの純度 94.3%（日石化学製，プロパン 4.7%，エタン 0.9%），空気はボンベガスを使用した。使用した担体の種類は次のとおりである。

アルミナ 住友活性アルミナ（触媒用）8~14 mesh

水沢化学 Neo bead D-5

シリカ・アルミナ 日揮化学製

N-631 (L) N-631 (H)

SiO₂ : Al₂O₃ (%) (86~88) : (12~14) (74~76) : (24~26)

シリカ 和光純薬 5~20 mesh

キセライト 珪藻土耐火煉瓦破砕物 5~20 mesh

アルミニウム スポンジ

3 結果および考察

3.1 各種金属酸化物の触媒活性

各種金属酸化物が担体アルミナに対し、15 wt% になるように触媒を調製し、次の実験条件下で活性の比較を行なった。

反応温度：280~340°C；触媒量 5 g

原料ガスモル比：空気/プロピレン=2.5

水/プロピレン=8.5

担体：住友活性アルミナ；空間速度 2880 hr⁻¹

実験結果を表 1 および図 2 に示した。

図 2 の棒グラフでは、結果の表示を明瞭にするために縦軸左側にはアセトン、右側に炭酸ガス生成率を対数目盛にとって示した。横軸は週期律表の族の順序である。この図において、白棒グラフはアセトン生成率を、斜線棒グラフは炭酸ガス生成率を示す。図からわかるように、IB 族に属する Cu, VA および VIA 族に属

表 1 各種金属酸化物の活性比較

反応温度：280~340°C，担体：住友活性アルミナ，触媒量：5g，空間速度：2880 hr⁻¹，モル比：空気/プロピレン=2.5，水/プロピレン=8.5

族	酸化物	反応温度 (°C)	転化率 (%)	生成率(%)					
				アセトン	アセトアルデヒド	IPA	CO	CO ₂	
I	CuO	337	—	1.8	0	0.6	—	—	
II	MgO	300	0	微	微	微	0	0	
	CaO	300	0.5	0	0	0.5	0	0	
	CdO	300	0	0.1	0	0	0	0	
III	ThO	290	0	微	微	0	0	0	
IV	PbO	310	0	0	微	微	0	微	
V	V ₂ O ₅	300	4.0	1.4	0.3	0.1	0.9	1.2	
	Bi ₂ O ₃	305	1.2	0.2	微	0	0	1.0	
VI	MoO ₃	310	5.4	3.6	0.2	微	0.6	0.9	
	Cr ₂ O ₃	280	—	0.8	0.1	0	—	—	
	WO ₃	295	0.9	0.5	0.1	0.3	—	0	
VII	MnO ₂	300	—	微	—	—	—	—	
VIII	Co ₃ O ₄	290	—	0.2	0.1	0.1	—	—	
	NiO	290	—	0.1	0.1	0	—	—	
	Pt	340	9.6	0.3	微	微	0	9.3	

図2 触媒活性の比較

する V, Cr, Mo, W およびⅧ族の Pt, Co などの酸化物の活性が高い。

Cu, Pt および V などの酸化物は活性が高いが、燃焼反応をともしない、特に酸化銅においては触媒の還元が著しかった。

これらの結果から、アセトン合成の最適触媒として $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒が見出された。

本実験条件下では、いずれの場合も主な有機生成物はアセトンであり、アセトアルデヒドやイソプロピルアルコールの生成は微量であった。また、アクロレインの生成は酸化バナジウムおよび酸化クロム以外の酸化物ではほとんど認められなかった。

Margolis ら⁵⁾はアルミナを担体とする一連の金属酸化物触媒を用いてプロピレンの酸化を研究した。その結果、Cu を別とすれば、V, W, Mo, U などの酸化物は少量のアルデヒドや酸を与えたが、使用した他の酸化物ではほとんど完全燃焼することを認めている。これらの結果は本研究の主な有機酸化生成物が主としてアセトンである点に大きい違いが認められるが、これは反応条件の違いのほか原料ガス中の水の効果に基因するものと考えられる。

3.2 担体の影響

酸化モリブデン触媒に対する担体の影響について検討し、結果を表2に示した。

酸化モリブデンをキセライト、アルミニウム・スポンジおよびシリカなどに担持させた場合には、アセトン合成活性はほとんど認められなかった。すなわち、酸化モリブデン単独では活性は認められない。これに対し、シリカ・アルミナやアルミナに担持させるとアセトン合成活性が発現し、後者では特に高い。これらはいずれも固体酸触媒で、イソプロピルアルコールの合成活性を有することが認められている⁶⁾のは興味深い。したがって、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒におけるアルミナの役割は単なる担体としてではなく、この触媒は酸化モリブデンとアルミナとの複合触媒と考えられよう。

尾崎⁷⁾は $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるプロピレンと水よりのアセトン合成反応において、少量の硫酸を添加することにより活性が増すことを認めている。本研究においては硫酸添加により逆に活性は低下した。これは恐らく、硫酸により酸化モリブデンが汚され

たためと考えられる。また、アルカリによる被毒は硫酸の場合よりも著しい。

3.3 合成条件の選定

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒において、アセトン合成活性に対する反応温度、モリブデン含量、酸素および水などの影響について検討した。いずれの場合もアセトン、一酸化炭素および炭酸ガス以外の生成物は微量であった。なお、原料ガス中のプロパンおよびエタンの影響を検討するために、純度 99.8% のプロピレンを用いて同一条件下で実験し反応成績を比較したが、それらの影響はまったく認められなかった。

3.3.1 反応温度 はじめに、反応温度の影響について検討し、結果を図3に示した。

図3 触媒活性の反応温度依存性

触媒: 15 wt% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, 触媒量 5g, モル比: 空気/プロピレン=2.5, 水/プロピレン=8.5, 空間速度: 2880 hr⁻¹

アセトン合成活性は約 300°C で最高値を示すが、この条件下ではかなりの一酸化炭素および炭酸ガスの生成をともしなう。300°C 以下の温度で微量の水素を確認したが、プロパンの増加はまったく認められなかった。一方、本実験の温度範囲では微量のイソプロピルアルコールの存在も認められる。したがって、これらの生成物から、本反応は次式を経由するアセトン合成の可能性が推測される。

本実験条件下では、上式のうち、(4)式が平衡論的に最も不利である。なお、反応機構については統報で詳しく検討したい。

3.3.2 酸素量の影響 この反応はプロピレンの接触気相酸化であるから、供給酸素量によってアセトン、一酸化炭素および炭酸ガスの生成率は大きい影響を受ける。この実験では減量した酸素のかわりに窒素を送入し、空間速度を一定に保った。結果を図4に示した。

図からわかるように、酸素/プロピレン(モル比)を増すとアセトン生成率は増加するが、同時に一酸化炭素や炭酸ガスの生成量も増し、その結果、選択率が減少することが確認された。一方、酸素のない場合には、初めの選択率は100%と高かったが、活性の劣化が著しく、定常活性は認められなかった。酸化モリブデンは還元雰囲気では還元されて低級酸化物になることが知られている⁷⁾。したがって、この実験の場合にも酸化モリブデンはプロピ

表2 担体の触媒活性に及ぼす影響

反応温度: 300°C, 触媒量: 5g, モル比: 空気/プロピレン=2.5, 水/プロピレン=8, 空間速度: 2900 hr⁻¹

実験番号	触媒	転化率 (%)	生成率 (%)			
			アセトン	アセトアルデヒド	CO	CO ₂
101	15 wt% MoO_3 -キセライト	0	0	0	0	0
102	15 wt% MoO_3 -Al ₂ O ₃ -スポンジ	0	0	0	0	0
103	30 wt% MoO_3 -SiO ₂	0.4	0.2	0	0.1	0.1
104	30 wt% MoO_3 -N ⁶³¹ (L) ^{a)}	1.6	0.8	0.1	0.2	0.5
105	30 wt% MoO_3 -N ⁶³¹ (H) ^{a)}	1.8	0.8	0.1	0.3	0.6
106	30 wt% MoO_3 -Al ₂ O ₃ (水沢)	4.7	3.5	0.1	0.3	0.8
107	30 wt% MoO_3 -Al ₂ O ₃ (住友)	8.7	6.4	0.4	0.6	1.8
108	30 wt% MoO_3 -Al ₂ O ₃ (住友) +2% H ₂ SO ₄	5.1	3.5	0.2	0.7	0.7
109	30 wt% MoO_3 -Al ₂ O ₃ (住友) +3% NaOH	3.1	1.9	0	0.7	0.4

a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

5) L. Ya. Margolis, S. Z. Roginskii, T. A. Gracheva, *Obshchei Khim.*, 26, 1368 (1956); *Chem. Abst.*, 50, 14523 (1956).

6) 斯波, 慶伊, 尾崎, “触媒化学概論”, 共立出版 (1968) p. 264.

図 4 酸素/プロピレンモル比の影響

触媒：30 wt% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，触媒量：5 g，反応温度：300℃，
空間速度：2830 hr^{-1} ，モル比：水/プロピレン=8.5

レンによって還元を受け，活性が変化するものと考えられる。後に述べるように⁸⁾，酸化モリブデンが安定に存在するための平衡酸素分圧は 300℃ でかなり低く，選択的にアセトンを合成するためには過剰の燃焼反応が起こらない程度の酸化雰囲気に適するものと考えられる。本実験においては，酸素/プロピレン(モル比)=0.1 および 0.2 で，それぞれ選択率が 96% および 82% であった。

3・3・3 酸化モリブデン含量 酸化モリブデン含量についてア

図 5 酸化モリブデン含量と触媒活性

反応温度：300℃，触媒量：5 g，モル比：空気/プロピレン=2.5，
水/プロピレン=8.5，空間速度：2400 hr^{-1}

7) 助野，三村，野村，化工，68，1838 (1965)。

8) 統報。

セトン合成活性との関係を求め，結果を図5に示した。

図からわかるように，酸化モリブデン含量は約 20 wt% 以上ではほぼ同じ活性を示す。

3・3・4 水の影響 本反応に対する水の影響について検討し，表3に示した。

本実験においては，プロピレン流量，酸素/プロピレンモル比および空間速度は一定とし，減量した水の量は窒素ガスによって補った。

表 3 水の反応成績に及ぼす影響

触媒：30 wt% $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，触媒量：5 g，反応温度：300℃，空間速度：2500 hr^{-1} ，酸素/プロピレン(モル比)：0.1，プロピレン流量：20 ml/min

実験番号	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{C}_3\text{H}_6}$ (モル比)	転化率 (%)	生成率(%)		
			アセトン	CO	CO ₂
201	0	2.7	0.7	0.8	1.2
202	4.3	5.4	5.2	0.2	0.0
203	8.5	5.3	5.1	0.2	0.0
204	8.5	5.1	5.0	0.1	0.0

原料ガス中に水が含まれない場合には，燃焼反応が優先するが，水を添加することによって，燃焼反応が抑制されることがわかる。また実験 No. 204 は No. 203 による合成実験後，500℃ で空気により触媒を再生し，再び同一条件で合成反応を繰り返した結果であり，この触媒の活性は完全に回復することがわかる。

4 総 括

プロピレンを気相接触酸化することにより，アセトンを直接合成する反応について，触媒ならびに合成条件を検討し，次の結果を得た。

i) アルミナ上に各種金属酸化物を担持させ反応を行なった結果，Mo, Cu, V, Cr, W の順にアセトン合成活性を認めた。特に $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は選択的にアセトン合成活性を有することが見出された。

ii) 酸化モリブデン単独ではアセトン合成活性はないから，この触媒は酸化モリブデンとアルミナの複合触媒と考えられる。

iii) 酸化モリブデン含量はアルミナに対し，約 20 wt% 以上ではほぼ一定のアセトン合成活性を示す。

iv) この触媒は還元雰囲気では酸化モリブデンが還元されて活性を低下するから，適度の酸化雰囲気が望ましく，最適条件下におけるアセトンへの選択率はほぼ 100% であった。

v) 生成物の分布から，この反応はプロピレンと水が反応して生成するイソプロピルアルコールを経由する酸化脱水素反応であると考えられる。また，水はこの反応における燃焼反応を抑制する効果がある。

vi) 最適反応温度は約 300℃ であり，使用触媒は 500℃ で空気により再生が可能であった。

(昭和 43 年 4 月，日本化学会第 21 年会発表)