500°C 以上に焼成した時, Sb-Bi 酸化物系の化合物が生成することを X 線回折によって確かめた実験事実とも一致する。

著者らの実験および阿部⁹⁾, 千谷¹⁰⁾の実験が示すように, 三酸化アンチモン (Sb_2O_3) および五酸化アンチモン (Sb_2O_5) は高温処理によって $\text{Sb}_2\text{O}_4 = \text{Sb}(\text{SbO}_4)$ となる。

すなわち, SbO_4^{3-} が生成し, このものは高温においても安定であることを示唆する。

さらに, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ で表わされる化合物に三酸化モリブデンを加えて, 高温 (500°C 以上) で処理すると, 一般に知られている $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ^{*5}, すなわちモリブデン酸ビスマス^{*}の生成が認め

*5 一般にモリブデン酸塩は M_2MoO_4 (M: 1 価の金属) のように報告されており, とくにモリブデン酸ビスマスは Schuit {*J. Catalysis*, 4, 581 (1965)} によると $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3 = \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ としているので, ここでも $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ を $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ として記載した。

られること, およびモリブデン酸ビスマス $\{\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3\}$ ^{*5} に三酸化アンチモンを加えて加熱処理すると, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ で表わされる化合物の生成があることが, X 線回折および赤外吸収スペクトルの測定から認められた。このことは, モリブデン酸 (MoO_4^{2-}) とアンチモン酸 (SbO_4^{3-}) の置換が一部起こったことを示し, SbO_4^{3-} の存在を裏付けている。

したがって, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ および $3 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ で示される Sb-Bi 酸化物系化合物 (アンチモン酸ビスマス) は BiSbO_4 および $(\text{BiO})_3\text{SbO}_4$ によって表わされるものと考えられる。

以上のことから, ビスマスとアンチモンの塩およびそれらの酸化物を混合し, 500°C 以上の温度で焼成するとビスマスとアンチモンの原子比が 1:1 と 3:1 のもの, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 = \text{BiSbO}_4$ と $3 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 = (\text{BiO})_3\text{SbO}_4$ の構造をとる 2 種のアンチモン酸ビスマスの生成が推定された。

本研究の発表の許可された会社当局, ならびに終始ご指導をいただいた長井繁喜主任研究員に深く感謝致します。

Mo-Bi-Sb 三元系酸化触媒の有効成分^{*1}

(昭和 44 年 1 月 14 日 受理)

大 段 恭 二・梅 村 純 郎・山 田 慶 昭^{*2}

プロピレンのアンモ酸化および酸化反応に対して優れた活性および選択性を示す Mo-Bi-Sb 系触媒の成分を明らかにするため研究を行なった。その結果, 触媒中にはモリブデン酸ビスマス ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ および $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$) とアンチモン酸ビスマス ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ および $3 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$) が含まれていることが推察された。しかし, Mo-Sb 系の化合物, およびモリブデン, ビスマス, アンチモンの酸化物は認められなかった。

また, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{MoO}_3$ で表わされるモリブデン酸ビスマスと $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ で表わされるアンチモン酸ビスマスを組合わせた場合に, すぐれたプロピレンのアンモ酸化, および酸化の活性ならびに選択性を示す触媒が得られることが認められた。

1 緒 言

プロピレンのアンモ酸化用触媒として, リンモリブデン酸ビスマス¹⁾が優れていることが知られているが, 著者らは, モリブデン, ビスマス, アンチモンからなる触媒がさらに優秀な活性および選択性を持つことを見出した。

この Mo-Bi-Sb 系^{*3}触媒がなぜ極めて高い選択性を発揮するのか, その原因を明らかにすることは, まことに興味あることである。そのために, 第一段階として, この触媒の組成を明らかにしようとした。すなわち, この触媒が Mo, Bi, Sb のおのおの酸化物の混合物であるのか, あるいは Mo, Bi, Sb のなかの 2 者あるいは 3 者からできた新しい化合物を含むのかをまず明らかにしようとした。

一般に, 数種の重金属と酸素からなる系は, ヘテロポリ酸塩の混合物などを生成し, 場合によっては無定形物質となっているこ

とも考えられる。

したがって, 触媒を構成している化合物の含有量を決定することは困難がともなうものと予想される。しかし, 定性的に構成化合物を確認することは X 線回折, 赤外吸収スペクトルあるいは示差熱分析などを併用すれば, ある程度まで可能である。

このようにして触媒中に存在している化合物がわかれば, 何がプロピレンのアンモ酸化および酸化反応に有効であるかを知ることでもできると考えられる。

2 実 験

2.1 触媒調製法

Mo-Bi-Sb 系触媒を調製するには, 次のような方法によった。まず所定量の三塩化アンチモンを少量の濃塩酸に溶解し, 水を加えて加水分解させると白色の沈殿が生成する³⁾。この沈殿物の傾瀉をくり返して水で洗浄した後, 6N のアンモニア水を加えて煮沸し, これをろ過し, 塩素イオンの認められなくなるまで洗浄した。次に, この沈殿物を蒸発皿に移し, これに所定量のモリブデン酸ビスマスを加え, かきまぜながら砂浴上で加熱した。このものがペースト状となったところで, さらに所定量の硝酸ビスマスを 60~62% 硝酸に溶解した液を加え, 酸化窒素の発生がなくな

*1 この報文を「アンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスからなる触媒によるプロピレンのアンモ酸化に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 Kyoji OHDAN, Sumio UMEMURA, Keisho YAMADA 宇都宮産株式会社中央研究所: 山口県宇部市小串。

*3 Mo-Bi-Sb 三元系酸化触媒を示す。

1) 日特公, 昭 36-5870。

2) 千谷利三, “無機化学, 中巻”, 産業図書 (1959) p. 787。

るまで蒸発乾固した。さらに、このものを 540°C で 16 時間焼成した。

なお、Mo-Bi 酸化物系^{*4}触媒は第 1 報³⁾に、Sb-Bi 酸化物系^{*4}触媒は第 2 報⁴⁾に、Mo-Sb 酸化物系^{*4}触媒は上記三成分系触媒の調製法に準じて行なった。

これら触媒の調製に使用した試薬は次のものであった。

三塩化アンチモン (SbCl_3)：和光純薬工業株製試薬 1 級

硝酸ビスマス $\{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ ：関東化学(株)製試薬 1 級

モリブデン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ ：キシダ化学(株)製試薬 1 級

2.2 触媒の物性および活性の測定方法

2.2.1 物性測定 使用した測定機器を次に示す。

X線回折：理学電機製 D-2 F 型, Target Cu, Filter Ni

赤外吸収スペクトル：日立製作所製 EPIC-2 型

2.2.2 活性試験

1) アンモ酸化活性試験 活性試験装置は第 1 報³⁾に記載したものを使用し、触媒は 14~20 メッシュにそろえた後、その 10 ml を内径 16 mm のステンレススチール製 U 字型反応管に充填した。反応管はナイターバスによって外部より加熱され、触媒層の温度は熱電対を触媒層内に直接に挿入して測定し、470°C に保った。

反応ガスの組成はプロピレン：アンモニア：水蒸気：空気 = 12.5 : 12.5 : 12.5 : 62.5 の容積比で、流速は 80 ml (STP)/min であり、これは接触時間 7.5 sec に相当する。

未反応のプロピレン、生成アクリロニトリル、アセトニトリル、アクロレインは DOP (セライト担体) の分離剤を充填したがガスクロマトグラフによって分析し、未反応の酸素、一酸化炭素および二酸化炭素の分析はモレキュラーシーブ 5 A および DMS の分離剤を充填したガスクロマトグラフにより、未反応のアンモニアおよびシアン化水素は化学分析によった。

2) 酸化活性試験 アンモ酸化に使用した活性試験装置と類似のものを使用し、反応管は内径 3 mm の U 字型のもので、触媒を 1 ml 充填した。

反応温度はナイター浴温度とし、450°C に保った。原料ガスの流速、組成は 20 ml (STP)/min で、プロピレン：酸素：窒素の容積比は 3.82 : 6.18 : 90.0 であった。

3 実験結果と考察

3.1 Mo-Bi-Sb 系触媒の組成

モリブデン、ビスマス、アンチモンの酸化物ならびに Mo-Bi-Sb 系触媒の X 線回折ならびに赤外吸収スペクトルを図 1, 2 に示す。

これによると、Mo-Bi-Sb 系触媒には、酸化モリブデン、酸化ビスマス、酸化アンチモンの X 線回折における特殊回折線および赤外吸収スペクトルにおける特殊吸収はみられず、新しい回折線と 900~1000 cm^{-1} の間のまったく新しい赤外吸収が出現している。これらのことから、Mo-Bi-Sb 系触媒は、モリブデン、ビスマスおよびアンチモンの各酸化物の混合物ではなく、新しい化合

^{*4} Mo-Bi 酸化物系, Sb-Bi 酸化物系, Mo-Sb 酸化物系は以後それぞれ、Mo-Bi 系, Sb-Bi 系, Mo-Sb 系と記す。

3) 大段恭二, 梅村純郎, 山田慶照, 工化, 72, 2368 (1969).

4) 大段恭二, 梅村純郎, 山田慶照, 工化, 72, 2373 (1969).

図 1 Mo-Bi-Sb 系触媒と各酸化物の X 線回折図

MoO₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃(A), Mo-Bi-Sb 系は 540°C, 16 hr 焼成物, Sb₂O₃ は市販品 (未焼成)

Mo-Bi-Sb 系は Mo : Bi : Sb = 4 : 5 : 1 (原子比)

図 2 Mo-Bi-Sb 系触媒と各酸化物の赤外吸収スペクトル図

焼成条件は図 1 と同一

No. 1: MoO₃, 2: Bi₂O₃, 3: Sb₂O₃(A), 4: Sb₂O₃, 5: Mo-Bi-Sb 系物の存在が推測できる。

そこで、先に報告したモリブデン酸ビスマスとアンチモン酸ビスマス、および Mellor⁴⁾によって報告されている 5 (NH₄)₂O · 4 Sb₂O₃ · 7 MoO₃ · 12 H₂O⁴⁾ に対応して、アンモニアのかわりにビスマスの入った 5 BiO · 4 Sb₂O₃ · 7 MoO₃ · xH₂O のような Mo, Bi および Sb の 3 者からなる化合物が、この 3 成分系触媒中に存在するか否かを X 線回折によって検討した。その結果を図 3 に示す。

図 3 モリブデン酸ビスマスおよびアンチモン酸ビスマスと Mo-Bi-Sb 系触媒の X 線回折図

No. 1, 2, 3 のモリブデン酸ビスマスは第 1 報³⁾より, No. 4, 5 のアンチモン酸ビスマスは第 2 報⁴⁾より

No. 6 の Mo-Bi-Sb 系は Mo, Bi および Sb の原子比が 4 : 5 : 1 になるように調製 (540°C, 16 hr), No. 7 の Mo-Bi-Sb 系は Mo, Bi および Sb の原子比が 7 : 8 : 5 になるように調製 (540°C, 16 hr) Bi/Mo = 原子比を表す

4) J. W. Mellor, "Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry", IX (1930) p. 459.

図3から明らかなように、Mo-Bi-Sb 系触媒にみられる 25~35° の範囲^{*5}の回折角は $2\theta=27.2^\circ, 27.6^\circ, 28.3^\circ, 28.7^\circ, 29.3^\circ, 30.6^\circ, 31.1^\circ, 31.5^\circ, 32.6^\circ, 33.2^\circ$ である。これらの回折角にはモリブデン酸ビスマスの $\text{Bi}/\text{Mo}=2/3$ ($2\theta=27.6^\circ, 29.3^\circ, 31.1^\circ$)^{*6}, $\text{Bi}/\text{Mo}=2/1$ ($2\theta=28.3^\circ, 32.6^\circ, 33.2^\circ$)^{*6} の特殊回折角およびアンチモン酸ビスマスの $\text{Bi}/\text{Sb}=1/1$ ($2\theta=27.2^\circ, 30.7^\circ, 33.4^\circ$)^{*7}, $\text{Bi}/\text{Sb}=3/1$ ($3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) ($2\theta=28.0^\circ, 28.7^\circ, 31.5^\circ$) の特殊回折角の含有が認められるが、 $\text{Bi}/\text{Mo}=6/1$ のモリブデン酸ビスマスの特殊回折角である $2\theta=26.5^\circ, 27.0^\circ, 30.2^\circ$ は認められなかった。

したがって、Mo-Bi-Sb 系触媒には、結晶性のモリブデン酸ビスマスの $\text{Bi}/\text{Mo}=2/3$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$) と $\text{Bi}/\text{Mo}=2/1$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$)、およびアンチモン酸ビスマスの $\text{Bi}/\text{Sb}=1/1$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) と $\text{Bi}/\text{Sb}=3/1$ のものが含有されていることが予想される。

また、 $5\text{BiO} \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ になるような組成に調べられたもの(図3, No.7)は、Mo-Bi-Sb 系のものの回折角とほとんど一致し、この3成分からなる結晶性の化合物は認められず、上記のモリブデン酸ビスマスおよびアンチモン酸ビスマスの生成を示唆した。

以上のことは、図4の赤外吸収スペクトルによっても明らかにされた。

すなわち、No.6 の Mo-Bi-Sb 系の $800 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に現われる吸収はモリブデン酸ビスマスの $\text{Bi}/\text{Mo}=2/3$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$) の

図4 モリブデン酸ビスマスおよびアンチモン酸ビスマスと Mo-Bi-Sb 系触媒の赤外吸収スペクトル図

No.1: $\text{Bi}/\text{Mo}=2/3$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$), 2: $\text{Bi}/\text{Mo}=2/1$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$), 4: $\text{Bi}/\text{Sb}=1/1$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$), 5: $\text{Bi}/\text{Sb}=3/1$ ($3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$), 6: Mo-Bi-Sb 系

*5 25~35° 範囲は oxygen-oxygen spacings in the lattice に関連する。

*6 これらの回折角は G. C. A. Schuit ら, *J. Catalysis*, 4, 581 (1965) の結果と一致する。

*7 ASTM カード中 SbBiO_4 として表わされるものと一致する。

910, 940, 955 cm^{-1} ^{*8} と $\text{Bi}/\text{Mo}=2/1$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$) の 860 cm^{-1} ^{*7} の吸収が、また 600~700 cm^{-1} に現われる吸収はアンチモン酸ビスマスの $\text{Bi}/\text{Sb}=1/1$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) の 670 cm^{-1} ^{*9} と $\text{Bi}/\text{Sb}=3/1$ ($3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) の 650 cm^{-1} ^{*8} の吸収が含有されていることを示している。

これら X 線回折および赤外吸収スペクトルの測定結果から、Mo-Bi-Sb 系触媒にはモリブデン酸ビスマスの $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ 、およびアンチモン酸ビスマスの $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ と $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ が含有されているものと考えられる。

また、モリブデン酸アンチモンがオレフィンのアンモ酸化に有効であるとの記載もある¹⁾。しかし、このモリブデン酸アンチモンなる化合物についての報文は見あたらず、したがって、その組成も明らかでない。

そこで、このモリブデン酸アンチモンが実際に存在するか否かを X 線回折で詳細に検討した。その結果を図5に示す。

図5 Mo-Sb 系の X 線回折図

焼成温度 470°C, 16 hr

図5にみられるように、Mo と Sb の原子比を変えて調製された Mo-Sb 系の焼成物の X 線回折図はすべて酸化アンチモンと酸化モリブデンの回折角ピークのみを示した。このことは Mo-Sb 系のものが X 線的にはおのおのの酸化物の混合物であることを示し、モリブデン酸アンチモンという結晶性の化合物の生成が認められなかったことを示す。

最近、Levy⁵⁾ は 525°C に 40 時間焼成しても、 $\text{Sb}_2\text{Mo}_3\text{O}_x$ および SbMoO_x という化合物が生成しないであろうことを簡単に述べているが、著者らの詳細な研究によっても、それが支持できることが示唆された。

以上のことから、Mo-Bi-Sb 系触媒には、おのおのの酸化物、またモリブデン酸アンチモンという結晶性の化合物、さらに Mo, Bi および Sb からなる化合物の存在は認められず、X 線および赤外吸収による所見からすれば、主としてモリブデン酸ビスマスの $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ならびにアンチモン酸ビスマスの $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ (BiSbO_4) と $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ ($\{\text{BiO}\}_3\text{SbO}_4$) によって構成されているものと考えられる。

*8 第1報による。

*9 第2報による。

3.2 Mo-Bi-Sb 系触媒中における モリブデン酸ビスマスおよびアンチモン酸ビスマスの役割

以上に推定された化合物の含有量、およびどの化合物がアンモ酸化および酸化反応に有効であるかは明らかでない。

そこで、おのおのの化合物を別々に調製し、それらの混合割合を種々変えることによって作られた触媒について、プロピレンのアンモ酸化反応の活性がどのように変わるか調べた。その結果を表1に示す。

なお、各成分物質に相当するアンチモン酸ビスマスおよびモリブデン酸ビスマスは2・1に記載の方法によって調製し、アンチモン酸ビスマスは700°C、16時間、モリブデン酸ビスマスは540°C、16時間焼成した。これら焼成した各成分物質を種々の割合に混合し、水を加えて約3時間練り合わせた。その後、120°C、16時間乾燥し、さらに粒度を揃えて触媒とした。ただし、各成分物質を混合した後は高温焼成は行なわなかった。

この混合触媒のX線回折図によると、各成分物質の回折角ピークは認められた。

表1で明らかなように、プロピレンのアンモ酸化におけるプロピレンの反応率とMoの含有量との間にはほぼ直線的関連がみられたが、BiおよびSbとの間の関連はまったくみられなかった。

表1 アンチモン酸ビスマスとモリブデン酸ビスマスの混合触媒上でのプロピレンのアンモ酸化活性

実験番号	調合時の組成 (mol%)				原子比			プロピレンの反応率 (%)	アクリロニトリルへの選択率 ^{a)} (%)
	Bi ₂ O ₃ ・3MoO ₃	Bi ₂ O ₃ ・MoO ₃	Bi ₂ O ₃ ・Sb ₂ O ₅	3Bi ₂ O ₃ ・Sb ₂ O ₅	Mo	Bi	Sb		
1	40.0	60.0	—	—	47.3	52.7	—	66.7	65.8
2	—	21.5	78.5	—	9.8	54.5	35.7	14.6	27.0
3	—	29.8	48.2	22.0	10.9	63.5	25.6	16.4	16.3
4	29.0	40.8	—	30.2	32.0	60.0	8.0	43.8	73.0
5	21.2	30.0	48.6	—	32.1	51.4	16.5	41.2	82.0
6	33.0	32.7	34.3	—	39.7	50.0	10.3	53.4	88.9
7	23.2	—	52.7	24.1	22.0	54.0	24.0	40.5	84.0
8	10.1	14.3	23.2	52.4	12.8	65.4	21.8	16.7	40.9
9	16.4	23.3	37.6	32.7	26.5	55.5	18.0	30.6	41.4
10	30.0	—	70.0	—	31.1	43.7	25.2	48.8	89.2
11	23.0	—	—	77.0	16.4	65.3	18.3	22.7	61.2
12	Mo-Bi-Sb 系触媒				40	50	10	34.2	86.0

a) プロピレン基準による。

b) Bi₂O₃・Sb₂O₅ および 3Bi₂O₃・Sb₂O₅ の分子量をそれぞれ 394.8, 860.8 として計算した。

反応条件 C₃H₆: 15 ml(STP)/min, NH₃: 15 ml(STP)/min, H₂O(g): 15 ml(STP)/min, AIR: 75 ml(STP)/min, 触媒量: 10 ml, 反応温度: 450°C

た。また、これらの金属原子の含有量とアクリロニトリルへの選択率との間にも関連はみられなかった。

しかし、アクリロニトリルへの選択率の高い(80%以上)ものは、Bi₂O₃・3MoO₃ と Bi₂O₃・Sb₂O₅ の含有があるもので、しかも調合時の組成 (mol%) が Bi₂O₃・3MoO₃ 20% 以上、Bi₂O₃・Sb₂O₅ 30% 以上のものである。一方、これら選択性の良い触媒中にも、一部 Bi₂O₃・MoO₃ および 3Bi₂O₃・Sb₂O₅ を含むものがあるが、表1の実験番号1, 2, 3からも明らかなように、Bi₂O₃・MoO₃ はBi₂O₃・3MoO₃ との組合わせ、Bi₂O₃・Sb₂O₅ との組合わせ、あるいはBi₂O₃・Sb₂O₅ と 3Bi₂O₃・Sb₂O₅ との組合わせにおいて、Mo-Bi-Sb 系触媒が持つような高い選択性を示さなかった。また実験番号11から、かなり選択性の良いBi₂O₃・3MoO₃ に3Bi₂O₃・Sb₂O₅

*9 Mo-Bi-Sb 系触媒との比較のために、アンチモン酸ビスマスの一種とモリブデン酸ビスマスの一種の組合わせを行なった。ただし、3Bi₂O₃・Sb₂O₅-Bi₂O₃・MoO₃ の組合わせはBi₂O₃・Sb₂O₅-Bi₂O₃・MoO₃ の組合わせと同様な結果が得られたので省略した。

図6 Bi₂O₃・Sb₂O₅-Bi₂O₃・3MoO₃ 系触媒におけるプロピレンの酸化反応

○: プロピレンの反応率, ●: アクリロニトリルへの選択率

分子量: $1/2(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5) = \text{BiSbO}_4 = 394.8 \text{ g}$
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 = 898 \text{ g}$ とする。

反応条件: 反応温度 450°C, 触媒 1 ml (20~28 mesh), 原料ガス組成および流速: C₃H₆: O₂: N₂ = 3.82: 6.18: 90.0 (vol%), 20 ml (STP)/min

Mo-Bi-Sb 系 (Mo: Bi: Sb = 4: 5: 1) 触媒は上記条件でプロピレンの反応率 30.2%, アクリロニトリルへの選択率 84.1%

を加えても選択性の向上がみられなかった。これらのことは、Bi₂O₃・MoO₃ および 3Bi₂O₃・Sb₂O₅ は酸化反応の選択性を向上させる作用を持ち得ないように推定される。

そこで、さらにこれらのことを明らかにするために、Bi₂O₃・3MoO₃-Bi₂O₃・Sb₂O₅, Bi₂O₃・MoO₃-Bi₂O₃・Sb₂O₅, および Bi₂O₃・3MoO₃-3Bi₂O₃・Sb₂O₅ の各組合わせ^{*10}の触媒について、その成分物質の組成比を変えて、プロピレンの酸化反応を行なった。その結果を図6, 7, 8に示す。

ただし、各単一成分も、混合触媒を調製する場合と同様に、水を加えて、約3時間練り合わせ、120°C、16時間乾燥し、

粒度を揃えて触媒とした。

図7 Bi₂O₃・Sb₂O₅-Bi₂O₃・MoO₃ 系触媒におけるプロピレンの酸化反応

記号および反応条件は図6と同様

図 8 $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒におけるプロピレンの酸化反応

記号および反応条件は図 6 と同様

図 6 にみられるように, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 混合触媒^{*11} は, 各成分単一触媒あるいは Mo-Bi-Sb 系触媒よりもプロピレンの反応率およびアクロレインへの選択率がともに高い値を示した。特に選択率においては $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ ^{*12} との混合比 (モル比) が 23 : 77 から 64 : 36 の範囲にあるものが好ましいことがわかった。

しかし, 図 7 の $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ 系触媒は各成分単一触媒自体の活性および選択性がかなり低いうえに, 混合系では, さらに選択率が低くなり, 反応率においても両者の相加平均的な値しか示さなかった。

また, 図 8 の $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒は活性および選択性の良い $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ に $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ を加えるにつれて, 活性, 選択性は漸次低下し, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ の促進作用は認められなかった。

以上のように, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒は両成分を混合することによって, 酸化反応の選択性向上の点で優れた効果を示したが, この一成分と $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ あるいは $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ との混合触媒はまったく上記の効果を示さなかった。これらのことは, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ が主として Mo-Bi-Sb 系触媒の優れた活性および選択性に寄与していることを示すものと考えられる。

なお, プロピレンの酸化反応で優れた選択性を示した $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒をプロピレンのアンモ酸化反応に使用しても, 酸化反応の場合とはほとんど同様な結果が得られた。

さらに, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒を上記酸化反応に使用する前後の X 線回折および赤外吸収スペクトルを図 9, 10 に示す。

図 9, 10 にみられるように, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒の X 線回折図および赤外吸収スペクトル図は, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ の混合した回折図およびスペクトル図を示した。

また, プロピレンの酸化反応に使用する前と使用後では, X 線回折および赤外吸収スペクトル上変化がみられなかった。

これらのことから, この系の触媒はプロピレンの酸化反応温度

*11 最高活性を示すもの。

*12 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5=2\text{BiSbO}_4$ とし, モル比に換算する場合は $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ が一分子として計算した。

図 9 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒の X 線回折図

(A) : 700°C, 16 hr 焼成した $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ と 540°C, 16 hr 焼成した $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ とを混合し, さらに水によって練和して 120°C, 16 hr 乾燥したもの。

(B) : (A) をつぎの反応条件で, 約 30 分間使用したもの。反応温度 : 450°C, 原料ガス流速 : 20 ml(STP)/min (組成 (vol%) $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 3.82 : 6.18 : 90.0$)

No. 1 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ (A), 2 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ (B), 3 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 60%, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 40% (A), 4 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 60%, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 40% (B), 5 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 40%, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 60% (A), 6 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 40%, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 60% (B), 7 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ (A), 8 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ (B)

図 10 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 系触媒の赤外吸収スペクトル図

反応条件は図 9 と同様

No. 1 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 80%, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 20%, 2 : 1 の反応後, 3 : $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ 20%, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ 80%, 4 : 3 の反応後

程度の温度処理を行なっても, 構造上大きな変化が起こらないものと考えられる。

4 結 言

以上述べたように, Mo-Bi-Sb 系触媒はモリブデン酸ビスマスの $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ とアンチモン酸ビスマスの $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ を含有するが, その中で特に $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ が, プロピレンの酸化反応あるいはアンモ酸化反応の活性および選択性を高めるのに, 重要な役割をはたしてい

るものと思われた。その含有量としては、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ が 20~70 mol%, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ (BiSbO_4 として) が 30~80 mol% 含有されている場合に優れた活性および選択性が発揮されることも明らかとなった。

今後、このモリブデン酸ビスマスとアンチモン酸ビスマスからなる触媒について、その特徴を調べ、さらになぜ、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$

と $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ の混合物が優れた選択性を発揮し得るのかについても検討してゆきたい。

本研究の発表を許可された会社当局、御懇切な御指導をいただいた山口大学工学部島 敏史助教授、長井繁喜主任研究員、ならびに実験に協力された日高幹雄、中村靖夫両氏に深く感謝致します。

シクロヘキサノール、シクロヘキサノン混合物の液相酸化における 反応生成物に対する諸反応因子の影響^{*1,*2}

(昭和 44 年 5 月 28 日 受理)

増 田 浩^{*3}・太 田 暢 人^{*4}

シクロヘキサノール(Ⅰ)-シクロヘキサノン(Ⅱ)混合物を酢酸溶媒中で酢酸コバルト、酢酸マンガン触媒存在下 60~100°C にて酸素酸化した場合の反応生成物に対する反応因子の影響について考察を行なった。三種の二塩基酸、すなわち、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸は主として併発的に生成する。過酸化物が相当多く生じるが、これには 2 種あり反応初期に多い主としてアジピン酸の中間体と考えられるものとそうでないものがある。ペルオキシドもその一成分であるが、常に相当量の高沸点物(二塩基酸以外の)が生成する。その生成は反応温度が高いとき、盛となる。Ⅱ単独系にくらべ、アジピン酸の選択率は高く、高沸点物の生成は少なくない。コバルト-マンガン系触媒におけるコバルト/マンガン比は上記 3 種の二塩基酸選択率に大きな影響を与えない。

1 緒 言

シクロヘキサノール(以下 nol と略す)、シクロヘキサノン(以下 anon と略す)の液相酸化について研究し、その大要は 1966 年、有機合成化学協会-日本化学会共催の酸化反応討論会で報告した。その後、小川、北島ら^{1,2)}はマンガン触媒を用い、著者らと近似の反応条件で anon 単独および nol, anon 混合系の酸化反応を行ない、アジピン酸を好収率で得るための工業的条件を検討し、反応機構に関しても若干の考察を行なっている。著者らの研究のうち、反応速度に対する諸反応因子の影響はすでに第 1 報で述べた。本報は反応生成物に対する諸反応因子の影響について研究し得た知見について報告するものである。

2 実 験

酸化反応装置および実験法は第 1 報で述べたガス流通式の場合と同じである。反応液は次のコースにしたがって分析する^{*5~*8}。

^{*1} この報文を「シクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンの液相酸化(第 2 報)」とする。

^{*2} 前報(第 1 報)、増田 浩、小林浩治、太田暢人、工化、71, 994 (1968)。

^{*3} Hiroshi MASUDA セントラル硝子(株)東京研究室：川崎市今宿中台。

^{*4} Nobuto OHTA 工業技術院 東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

^{*5} HPO, TPO はそれぞれヒドロペルオキシド、全過酸化物の略。

^{*6} GC はガスクロマトグラフィーの略。

^{*7} A の記号は未反応物 {nol, anon, CHA (シクロヘキシルアセテートの略)} の分析を意味する。

^{*8} C の記号は 3 種の二塩基酸 {AA (アジピン酸の略), GA (グルタル酸の略), SA (コハク酸の略)} の分析を意味する。

1) 小川正郎、楠木正澄、北島道俊、工化、70, 1670 (1967)。

2) 小川正郎、工化、71, 147 (1968)。

(1)と(2)はおおの NaI 法³⁾、HI 法⁴⁾によるヒドロペルオキシド、全過酸化物分析であり、このサンプリングは反応終了後冷却によって生成した二塩基酸類の結晶が析出する前に行なった。(10)も HI 法による全過酸化物分析であるが、これは減圧蒸留残分中のものである。(3)、(4)、(5)、(6)は未反応 nol, anon と nol の酢酸エステル(以下 CHA と略す)であり、その分析はガスクロマトグラフィー(PEG-6000, 3 m, 100°C, H_2)で行なった。内部標準物質にはモノクロルベンゼンまたは *p*-ジク

3) C. D. Wagner, R. H. Smith, E. D. Peters, *Anal. Chem.*, 19, 976 (1947)。

4) C. E. Barnes, R. M. Eloffson, G. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 210 (1950)。