酸化モリブデン-アルミナ触媒によるアセトン合成反応機構^{*1}

(昭和45年4月25日受理)

小笠原 貞夫・佐藤 裕之・岩田 有三^{*2}

MoO₃-Al₂O₃ 触媒を用いて、プロピレン、水および酸素より直接アセトン合成する場合の反応機構について検討した。この反応はつぎの過程を経て進行する。

反応には二種の活性点が必要であり、それぞれ過程(1)および(2)に対応する。前者はこの触媒の酸性点であり、後者は酸化モリブデンに属する活性点であることが帰納された。

反応速度(r)は200°C以上において、次式で整理できる。

$$r = \frac{k K_p p_p}{1 + K_A p_A} \quad (3)$$

(k :速度定数, p_p, p_A :プロピレンおよびアセトン分圧, K_p, K_A :プロピレンおよびアセトンの吸着平衡定数)

反応の活性化エネルギーは200°Cを境にして異なり、低温側では約30 kcal/mol, 高温側では約10 kcal/molであった。前者の値はIPA生成反応の活性化エネルギーに一致することから、低温側のアセトン合成反応の律速段階は気相プロピレンと吸着水とのIPA生成反応であると推定され、一方、高温側の律速段階は吸着IPAの或る種の表面拡散律速として説明できる。

1 緒 言

前報において、酸化モリブデン-アルミナ(MoO₃-Al₂O₃)触媒を用いて過剰の水蒸気存在下にプロピレンを酸化すると選択的にアセトンが合成され¹⁾、この触媒の活性はMoO₃-Al₂O₃触媒の酸性と遊離酸化モリブデンに起因することが帰納された²⁾。

本報はこの反応系における動力学的検討から、この反応の機構について推定することを目的とする。

2 実 験

2.1 実験方法

実験方法は前報と同様に流通系反応装置を用い、有機物のガスクロマトグラフ分析には20 wt% カーボワックス 1500-セライトカラム5mを使用した。

実験条件はつぎのとおりである。

反応温度: 150~250°C, 触媒: 30 wt% MoO₃-Al₂O₃

モル比: H₂O/C₃H₆=5~9, O₂/C₃H₆=0.04~0.10

各生成物の生成率および選択率は次式により算出した。

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

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

2.2 触 媒

触媒に対し、30 wt% MoO₃になるようにモリブデン酸アンモニウム水溶液を調製し、常法によりアルミナに含浸させた。このほかに、所定量の酸化モリブデンとγ-アルミナを機械的に混合した触媒を調製して実験に用いた。何れの場合も反応前に500~550°C, 2時間空気により焼成して活性化した。この反応の成績は担体アルミナの種類にも依存し、前報までは住友活性アルミナ-I(触媒用)を使用した¹⁾が、本実験では住友活性アルミナ-II

(乾燥用)も使用した。この担体を使用することにより、反応成績を向上できるとともに最適反応温度を前触媒より50°C低下することができた。

2.3 試 料

原料ガスパロピレンは純度99.9%および94.3%^{*3}(日石化学製, プロパン4.7%, エタン0.9%), 空気は市販ボンベガスを使用した。

2.4 X線回折

装置: 理学電機製ガイガーフレックスD-9C型, CuK_α線(Niフィルター), 管電流14 mA, 管電圧30 KVP, 走査速度2°/min, 受けスリット0.3 mm, 時定数2 sec。

3 結 果

3.1 触媒経時変化

動力学的検討をおこなうため、この触媒の経時変化をしらべ、結果を図1に示した。

図1 MoO₃-Al₂O₃ 触媒の活性経時変化

触媒量: 5 g, SV: 1740 hr⁻¹, 反応温度: 250°C
ガス組成 (vol %): C₃H₆: H₂O: air=10.3: 84.7: 5.0

^{*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3報)」とする。

^{*2} Sadao OGASAWARA, Hiroyuki SATO, Yuzo IWATA 横浜国立大学工学部応用化学科: 横浜南区大岡 2-31-1.

1) 小笠原, 高橋, 深井, 中田, 工化, 72, 2244 (1969).

2) 小笠原, 中田, 岩田, 佐藤, 工化, 73, 509 (1970).

^{*3} プロピレン中の不純物(プロパン, エタン)は反応に影響を与えないことを実験的に確かめた。

住友アルミナ-Iは住友アルミナ-IIに比べて活性が低く、両者とも活性に経時変化が認められた。両者の本質的な活性のちがいについては明かではない。以後の実験は活性の高い住友アルミナ-IIを用いておこなった。劣化の原因を明かにするために、IPA生成量の経時変化も図示した。

前報で示したように²⁾、この反応は IPA の生成を経て進行し、本触媒の二元機能によって促進されるものと考えられる。したがって、IPA 合成活性は時間的に変化しないことから、劣化は主として IPA 分解活性点の機能低下に起因し、後述するように、これは生成物アセトンの被毒効果によるものと考えられる。

3.2 境膜拡散の影響

境膜拡散の影響を検討するため、一定条件下でおこなった実験結果と計算に用いた実験条件および計算結果³⁾を表1に示した。

表1 境膜拡散の影響
(触媒粒径: 0.19 cm; 触媒外表面積: 41.4 cm²/cm³)

実験番号	1	2
平均分子量 ($\bar{M}$)	19.4	19.9
ガス密度 (ρ)	4.53×10^{-4}	4.64×10^{-4}
流速 (ml/sec)	2.34	1.39
ガス粘度 (g/cm ² sec)	181×10^{-6}	180×10^{-6}
k_{fA} (物質移動係数) (cm/sec)	8.20	7.35
C_{A0} (プロピレン初濃度) (mol/ml)	1.17×10^{-6}	1.68×10^{-6}
r (mol/sec ² ml)	3.17×10^{-8}	4.30×10^{-8}
$(C_{A0}-C_{AS})$ (mol/ml)	9.35×10^{-11}	14.1×10^{-11}
$C_{A0}-C_{AS}/C_{A0}$ (%)	8.0×10^{-3}	8.4×10^{-3}

これらの結果から、本実験の範囲内では境膜拡散の影響は無視することができ、また、細孔内拡散の影響についてもできるだけ少くするため触媒を粉碎して約 2 mmφ の小粒な触媒として使用した。この点については後に改めて検討する。

3.3 接触時間の影響

触媒活性に経時変化が認められたので、約 30 時間合成実験をおこなって触媒活性を定常化し、動力学的検討をおこなった。

はじめに、一定温度において、反応速度に対する接触時間の影響について実験した。

図2 接触時間の影響

触媒: 30 wt % MoO₃-Al₂O₃, 触媒量: 5 g
反応温度: 250°C, SV: 1580~2910 hr⁻¹
 P_{p^0} (atm), Δ : 0.043, $\circ$: 0.071, $\square$: 0.103

図3 原料ガス反応次数

触媒: 30 wt % MoO₃-Al₂O₃, 触媒量: 5 g
反応温度: 250°C, SV: 1580~2910 hr⁻¹

図2はプロピレン分圧をパラメーターとした接触時間とアセトン生成率との関係である。したがって、この図の原点における各曲線の接線から流通系における初期速度が求められ、転化率の小さいことから、プロピレン初期分圧と反応速度から反応次数が求められる。同様に、分離法によりこの反応に対する酸素および水の反応次数を求め、結果を図3-1、3-2、3-3に示した。

これらの結果から、つぎの速度式(初期)が得られる。

$$r_0 = k p_p^1 p_w^0 p_{O_2}^0 \quad (1)$$

(r_0 : 初期反応速度, k : 速度定数, $p_p \cdot p_w \cdot p_{O_2}$: プロピレン, 水および酸素の分圧)

なお、図2の実線は後に述べる速度式を積分して得られた理論曲線である。

3.4 アセトンの抑制効果

生成物アセトンの反応成績に及ぼす影響について検討した。図4はプロピレン分圧をパラメーターとした反応成績に対するアセトンの抑制効果を示す。

アセトン生成速度はアセトン生成量が小さいにもかかわらず、生成量に対し、ほぼ直線的に低下し、生成アセトンがこの反応に対し抑制作用をもつことがわかった。

3.5 速度式の検討

以上の実験結果から、定常活性触媒を用いたこの反応の速度式として次式を得た。

図4 アセトンの反応抑制効果

反応条件: 図2に同じ

3) 例えば、若尾, “触媒工学講座”, 3 卷, 11 頁, 地人書館。

図5 速度式の検討

反応条件：図2に同じ

$$r_1 = \frac{k p_p}{1 + K_A p_A} \quad (2)$$

(r_1 ：プロピレン消費速度， k ， K_A ：定数， p_p ， p_A ：プロピレンおよびアセトン分圧)

本実験条件下ではプロピレンの変化量小さく，誤差が入り易いので，アセトンの生成速度で表わすと次式が得られる。ただし，この式には副反応を考慮して選択率を導入した。

$$\frac{r_2}{S} = \frac{k p_{p0}(1-x/S)}{1 + K_A p_{p0} x} \quad (3)$$

(r_2 ：アセトン生成速度， p_{p0} ：アセトン初期分圧， x ：アセトン生成率， S ：アセトン選択率)

(3) 式を書きかえて

$$\frac{1-(x/S)}{r_2} = \frac{1}{S k p_{p0}} + \frac{K_A}{k} (x/S) \quad (4)$$

一定温度における実験結果から，上式の左辺とプロピレン変化率 (x/S) との直線性を検討し，図5に示した。解析結果はプロピレン初期分圧に無関係にほぼ直線となり，縦軸の切片と傾斜から，見掛けの反応速度定数およびアセトン吸着平衡定数に相当する定数 k および K_A が求められる。

3.6 反応温度の影響

定数 k および K_A の温度依存性を検討するため，この反応に対する反応温度の影響をしらべ，結果を図6に示した。

図6 接触時間-反応温度

触媒：30 wt % $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，触媒量：5 g
SV：1660~2910 hr^{-1} ， p_{p0} ：0.071 気圧

図7 速度式の検討

図8 アレニウスプロット

図6の結果から(4)式の左辺を計算し，反応温度をパラメータとしてプロピレン変化率との関係性を求め図7に示した。ほぼ良好な直線性が得られ，縦軸の切片と傾斜から k および K_A の温度依存性を求め，これらと $1/T$ との関係を図8に示した。

図8の結果から，それぞれ見掛けの活性化エネルギーとアセトンの吸着熱が求められる。

見掛け活性化エネルギー 9.6 kcal/mol
アセトン吸着熱 14.3 kcal/mol

$$\ln k = 10.18 - \frac{9.6 \times 10^3}{RT} \quad (5)$$

$$\ln K_A = -7.46 + \frac{14.3 \times 10^3}{RT} \quad (6)$$

以上の解析から，(2)式または(3)式は本実験結果を良く説明し得ることがわかる。そこでこの式を流通系の物質収支式に代入して積分すると次式が得られる。

$$\frac{W}{yF} = \frac{1}{k S p_{p0}} \left[x + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{S} + K_A p_{p0} \right) x^2 \right] \quad (7)$$

(W ：触媒量， F ：全流量， y ：プロピレンモル分率)

(7) 式において，実験条件から W/yF を与えて x を算出し，計算結果を図2の実線で示した。実験結果との一致はほぼ良好である。

4 考 察

以上の実験結果および解析結果に基づいて反応機構を推定する。

速度式には酸素次数は含まれないから，前報で述べたように，この反応はつぎの過程を経て進行するものと考えられる。

図 9 反応速度の温度依存性

触媒: 30 wt % $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (含浸), 触媒量: 5 g, $SV: 1740 \text{ hr}^{-1}$
 ガス組成 (vol %): $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{H}_2\text{O} : \text{air} = 10.3 : 84.7 : 5.0$

4.1 活性化エネルギー

アセトン生成反応の律速段階の知見を得るために、一定条件下で $150\sim 250^\circ\text{C}$ の反応温度域において、IPA 生成反応およびアセトン生成反応の活性化エネルギーを比較し、結果を図9に示した。図には、高温域での実験結果の再現性を検討するために、前節の結果を黒丸印で示した。

この実験結果には二つの著しい特徴が認められる。

i) アセトン生成反応には、おおよそ 200°C を境にして低温側と高温側では明かに活性化エネルギーのちがいが認められる。

低温側活性化エネルギー 31.6 kcal/mol

高温側活性化エネルギー 9.6 kcal/mol

このような現象は表面反応律速から拡散律速に移行する場合によく認められる現象である。一般に、一次反応において表面反応律速から細孔内拡散が律速となる場合には、活性化エネルギー値は、丁度 $1/2$ に減少することが理論的に知られている⁴⁾。

細孔内拡散の影響は Thiele modulus を計算することによって知ることができ、次式が満足されればその影響を無視できる⁵⁾。

$$1 \geq R^2 \cdot \frac{r}{C_{A0}} \cdot \frac{1}{D_{\text{eff}}} \quad (9)$$

(R : 触媒粒径, r : 反応速度, C_{A0} : プロピレン初濃度, D_{eff} : 有効拡散係数)

r および C_{A0} は表1の数値を用い、 D_{eff} は Knudsen 拡散 (拡散定数: D_K) を仮定して、 $D_{\text{eff}} = D_K \epsilon / 3$ (ϵ : 触媒空間率) より modulus を概算することができる。

この触媒の細孔容積 0.62 ml/g , 粒子密度 1.34 g/ml , 平均細孔半径 $30 \text{ \AA}$ であるから、(9) 式右辺を計算すると約 0.1 となり、(9) 式の条件が成立していることから、本実験条件下では細孔内拡散は無視できるものと考えられる。また、境膜拡散の影響も既に検討したように本実験条件下では無視できる。したがって、この現象は単なる境膜や細孔内拡散律速とは考え難く、後に述べるように、吸着 IPA の表面拡散律速として説明される。

ii) 低温側における IPA 生成およびアセトン生成反応速度は同じ実験において同時に測定した値である。これから求められる両者の活性化エネルギーは、それぞれ 30.8 kcal/mol および 31.6 kcal/mol でほぼ一致している。このことは低温側ではアセトン生成反応が IPA 生成反応に依存していることを示唆するものと考えられる。

4.2 反応機構の推定

前報において、この触媒の活性は酸性と酸化モリブデンの二元機能に起因することを帰納した。これらの実験事実および以上の解析結果をもとにして、次の反応機構を推定した。

ここで S_1 および S_2 は、それぞれ二種の活性点を示す。

(10) は触媒上のサイト S_1 への水の吸着過程であり、(11) は吸着水とプロピレンとのリディール機作による反応である。(12) は吸着 IPA の別のサイト S_2 へのある種の表面拡散過程である。(13) は同じ吸着 IPA の気相への脱離過程である。(14) は吸着 IPA のアセトンへの分解過程、(15) は吸着アセトンの脱離過程、(16) は水素の酸化過程で、恐らくこの反応も触媒上で進行し、酸素は、前報で述べたように MoO_3 の還元防止にも役立っていると考えられる。(17) は副反応としての吸着種の酸化による炭酸ガス等の生成反応であるが、酸素分圧を増さない限りその量は僅少である。

これらの素反応のうち、(12) を律速段階とし、 S_2 に対するプロピレンや水の吸着はアセトンの吸着に比べて弱いものとするれば、実験的に求められた (2) 式と同形の速度式が得られる。

$$r = k_{12} K_{r11} \frac{p_p}{1 + K_A p_A} \quad (18)$$

ただし、 k_{12} は (12) 式の速度定数、 K_{r11} は (11) 式の反応の平衡定数である。

他の段階を律速と考えると (2) 式の関係は得られず、また、

4) P. B. Weisz, C. O. Prater, "Advances in Catalysis", Vol. VI, p. 179 (1956), Academic Press Inc., New York.

5) P. B. Weisz, C. D. Prater, "Advances in Catalysis", Vol. VI, p. 167 (1956), Academic Press Inc., New York.

表 2 混合触媒の活性比較

触媒量：5g, SV: 1740 hr⁻¹ガス組成 (vol %) : C₃H₆ : H₂O : air = 10.3 : 84.7 : 5.0

No.	触 媒	温 度 (°C)	アセトン生成率 (%)	IPA 生成率 (%)
11	30 wt % MoO ₃ -Al ₂ O ₃	250	6.6	0.21
12	20 wt % MoO ₃ -Al ₂ (SO ₄) ₃	250	0.9	—
13	20 wt % MoO ₃ -Fe ₂ (SO ₄) ₃	124	0.0	2.03
14	〃	215	0.1	0.70

(12) 式の表面拡散を考慮せず、一たん S₁ より脱離した気相 IPA の S₂ への再吸着を考える別の機構では水およびプロピレンにそれぞれ一次となって (2) 式を満足に説明し得ない。

表面拡散の知見を深めるために、IPA 合成活性を有する硫酸アルミニウムおよび硫酸鉄と MoO₃ の機械的混合触媒を調製し、一定条件下で MoO₃-Al₂O₃ 混合触媒の活性と比較し、第 2 表に示した。

MoO₃-硫酸塩触媒は反応温度 (150~300°C) 以上で処理していないから、硫酸塩の分解はなく、また、この程度の温度では MoO₃ と硫酸塩の反応も考えられない。したがって、この触媒は MoO₃ と硫酸塩の単なる混合物と考えられる。これに対し、MoO₃-Al₂O₃ 混合触媒 (500°C 処理) はアンモニア水で抽出すると添加 MoO₃ の約 75% が抽出され、残りの 25% が触媒上に未抽出のまま残留することを実験的に確かめた。前報で述べたように、MoO₃-Al₂O₃ 触媒においては一部の MoO₃ と Al₂O₃ は反応して新しく酸性を発現し、この酸性点と遊離の MoO₃ は相互に接近して分布していると考えられる。

表 2 の実験結果にみられる両者の触媒活性のちがいは、このような触媒状態のちがによって説明されよう。すなわち、MoO₃-硫酸塩触媒は硫酸塩による IPA 合成活性を示すが、さらに IPA が分解してアセトンを生ずるには、いったん、硫酸塩から気相に脱離して MoO₃ に再吸着しなければならない。このように、気相に脱離した IPA 濃度は極めて小さいから、MoO₃-硫酸塩触媒のアセトン生成量は低下するものと考えられる。

これに対し、MoO₃-Al₂O₃ 触媒においては新しい酸性点で生成した IPA は気相に脱離することなくある種の表面拡散により容易に MoO₃ 上へ移動できるから、アセトン合成活性は前者よりも大きくなるものと考えられる。

このような実験結果の解釈は前述の機構とも矛盾しない。

低級オレフィンの接触酸化反応は水素の引き抜きによるアリル基の生成を経て進行することが Adams ら⁶⁾ によって提案され、最近、清山ら⁸⁾ も金属酸化物によるオレフィンの酸化脱水素による芳香族化反応をアリル中間体機構によって説明している。このように、オレフィンの接触酸化はアリル中間体機構によって進行することが一般的に認められている。

これに対し、尾崎、諸岡ら⁷⁾ は Co-Mo 系および Mo-Sn 系酸化触媒によるプロピレンよりのアセトン合成反応の経路として、低温ではオレフィンが水和してアルコール様の中間体を生成

し、このものの酸化脱水素によりケトンを生ずる機構、高温ではアリル中間体機構が優先することを提案している。

尾崎らの結果と本研究結果とを比較すると、前者の生成物中にはアセトンの外に各種低級脂肪酸が含まれ、速度式に水の次数が認められるのに対し、本研究の生成物が主としてアセトンであり、水の次数が 0 次である点にちがいが認められる。

高温域での反応の知見をさらに深めるため、アセトン合成条件と同じ条件下 (250°C) で IPA の分解反応をおこなった結果、アセトンへの分解は数%に過ぎず、大部分は脱水されてプロピレンと水が得られた。ここで、プロピレン、水および IPA 間の平衡転化率を荻野らのデータ⁹⁾ より外挿して計算すると、IPA 残存量は計算値にほぼ一致する。この実験事実も高温側での律速段階は S₂ 側にあり、S₁ 側の反応は予備平衡に達していることを示すものとして説明される。

条 件	mol %
IPA 分解平衡定数 2.954 × 10 ²	計算値 0.17
反応温度 250°C, 1 気圧, 触媒量 1.5g	実験値 0.19

これに対し、低温側での律速段階はアセトン合成反応と IPA 合成反応の見掛けの活性化エネルギーがほぼ一致することから、活性点 S₁ 上での反応 (11) と推定される。

この反応の見掛けの速度式が水に対して 0 次であることは、この種の活性点 S₁ は水によって飽和されていて、この吸着水と気相プロピレンがリディール機作によって反応するものと考えられる。この触媒に対する水の吸着能については後節で検討する。

以上、この反応の律速段階は低温側での IPA 生成反応律速から、高温側では吸着 IPA の表面拡散律速に移行するものとして説明できよう。

4.3 MoO₃ の構造変化

触媒上の MoO₃ の形態変化が活性に及ぼす影響を検討するために、30 wt % MoO₃-Al₂O₃ 機械的混合触媒と MoO₃ をあらかじめ 500°C で 10 時間水素還元し、これとアルミナとの機械的混合触媒を調製し、同一条件下でアセトン合成反応をおこなって実験結果を比較した。後者の X 線回折図からこの触媒は明かに MoO₃ に富んでいたが、MoO₃ も一部残存していることを認めた⁴⁾。図 10

図 10 触媒活性経時変化

触媒量：5g, 反応温度：250°C, SV: 1740 hr⁻¹ガス組成 (vol %) : C₃H₆ : H₂O : air = 10.3 : 84.7 : 5.0○ : 30 wt % MoO₃-Al₂O₃, □ : 30 wt % MoO₃*-Al₂O₃* 未還元 MoO₃ を含む

6) C.R. Adams, T.J. Jennings, *J. Catalysis*, 2, 63 (1963); C.R. Adams, Proc. 3rd. Int. Cong. Catalysis (Amsterdam) (1964).

7) 丹, 滝田, 諸岡, 尾崎, 第 24 回触媒討論会予稿, 20 p (1969); 第 25 回触媒討論会, 172 p (1969); *J. Catalysis*, 12, 291 (1968).

8) 江頭, 坂本, 清山, 日化第 23 年会講演予稿集 I, 103, 104 (1970).

9) 荻野, 触媒, 3, 191 (1961); Y. Ogino, *J. Catalysis*, 8, 64 (1967).

*4 MoO₃ 還元率：64.2%.

図 11 X 線回折図

には、これら両触媒による合成実験の経時変化を示した。

この結果によれば、 MoO_3 混合触媒の活性は漸次低下し、初めから活性の低い MoO_3 還元触媒の活性とはほぼ一致する。この結果は一見、アセトン合成活性の低下が MoO_3 の MoO_2 への還元に基づくことを示唆している。この点をさらに明らかにするために、30 wt % $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 機械的混合触媒を用いて^{*5}、一定条件下でアセトン合成を 10 時間継続して活性低下した触媒と反応前触媒の X 線回折測定をおこなった。図 11 に反応前後における触媒の X 線回折図を示した。得られた両者の回折線はまったく一致し、 MoO_2 にもとづく回折線は認められなかった。一方、10 時間合成触媒の遊離 MoO_3 をアンモニア水で抽出したが、触媒重量当りの抽出量は反応前触媒のそれと同じであった。

一方、IPA 生成について、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒とその還元触媒の活性を比較すると、ほぼ同じである。しかしながら、この結果は IPA 生成率が低いうえに、還元触媒とはいえ未還元 MoO_3 を含有していることから、両触媒の IPA 合成活性の差異は明らかでない。

これらのことから、触媒上の MoO_3 の形態は合成反応を通じて著しい変化を受けないものと考えられる。したがって、本研究の合成条件下における活性劣化は MoO_3 の MoO_2 への構造変化と考えるよりは、 MoO_3 に属する活性点の劣化に起因し、これは恐らく、吸着アセトンより生成した酸化物質による被毒と考えられる。

4.4 吸着点

図 1 における触媒活性の経時変化から、アセトン合成活性は著

しく劣化するのに対し、IPA 合成活性点は反応を通じてほとんど被毒を受けない。また、前報で示したように、この触媒から遊離酸化モリブデンを抽出するとアセトン合成活性は著しく低下する。

これらの実験事実はこの反応におけるアセトン合成活性点と IPA 合成活性点が相異なることを示唆するものである。

つぎに、プロピレン、水およびアセトンなどの $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対する吸着の知見を得るために、ガスクロマトグラフ装置を利用したマイクロリアクターにより吸着実験をおこなった。

使用触媒は (0.20~0.37 g) あらかじめ 500°C、1 時間空気で焼成し、さらに同温度で He を流しながら 1 時間焼成し、合成反応温度に相当する 250°C まで低下した後、所定量の吸着物質をパルスとして He キャリヤー (30 ml/min) 中に入力する。触媒に対する吸着量は送入パルス量と未吸着ガス量から算出し、得られた結果を表 3 に示した。

表 3 パルス法による吸着量の測定 (吸着温度 250°C)

No.	触 媒	吸 着 物 質	吸 着 量 ($\mu\text{mol/g}$)
101	30 wt % $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	H_2O	142
102	"	H_2O +アセトン	280
103	"	アセトン	286
104	Al_2O_3	H_2O	530
105	MoO_3	H_2O	0

水はこの吸着温度でアルミナに相当量吸着するが、酸化モリブデンには吸着しない。一方、両者に対するプロピレンの吸着はこの温度ではほとんど認められなかった。アルミナに酸化モリブデンを添加すると水の吸着量は初めの約 1/4 に低下した。これはアルミナ表面の性状が酸化モリブデンの添加によって改質されたかあるいは、アルミナ表面が酸化モリブデンによって被われたことによるものと考えられる。

No. 102 は No. 101 で水を飽和吸着させた後に、さらにアセトンを吸着させた場合で、水のない場合のアセトン吸着量 (No. 103) とほぼ同量である。すなわち、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対するアセトン吸着は水によって影響を受けない。これらの実験事実は水とアセトンの吸着点が相違することを示唆し、両者の吸着点は相異なることと推定した前述の反応機構とも矛盾しない。

ここで、反応機構における S_1 および S_2 は、それぞれ相異なる二種の活性点であり、IPA 合成反応は一般に酸性点で促進される¹⁰⁾ことから、 S_1 は $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の酸性に関連し、 S_2 は MoO_3 上の IPA 分解活性点に対応する。

(昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会において一部発表)

本研究の X 線回折実験に御協力いただいた横浜国大工学部電気化学科友成研究室の方々および原料ガスを提供していただいた日本石油化学株式会社に対し、深く感謝致します。

- 10) 斯波、慶伊、尾崎、"触媒化学概論"、共立出版 (1968), p. 264.

*5 含浸触媒の MoO_3 は X 線的に無定形である。