[鉄-モリブデン-リン] 3 元触媒によるトルエンとキシレンのアンモオキシデーション^{*1}

(昭和 44 年 9 月 26 日 受理)

佐藤 喬亮・川上 殷正・太田 暢人^{*2}

[Fe-Mo-P] 3 元触媒系における組成とアンモオキシデーション活性の関係を, *m*-キシレンを原料炭化水素とする酸素過剰の一定反応条件のもとでしらべた。

本触媒系は, $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo}+\text{P})=0.50\sim0.75$ 原子比と $\text{P}/(\text{Fe}+\text{Mo}+\text{P})=0\sim0.05$ 原子比の組成においてすぐれた *m*-トルニトリルおよびイソフタロニトリル生成活性を示した。 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mo}+\text{P})=0.50$ の系列において, $\text{Fe}:\text{Mo}:\text{P}=10:9:1$ 原子比の触媒は, 反応温度 420°C において特異な触媒活性, すなわち, *m*-キシレンに対する極大の酸化活性とアンモニアに対する極小の酸化活性を示した。[Fe-Mo], [Fe-P], および [Mo-P] 2 元触媒による触媒活性実験結果と触媒の表面積, 赤外吸収図, X 線回折図等から得られた知見を併せ検討し, 上述の特異な触媒活性は, 本触媒中に形成された Fe と Mo と P の 3 元結合に起因することを推論した。また本触媒は, 各種キシレンおよびトルエンのアンモオキシデーションに対し, V_2O_5 触媒と近似の活性を示した。

1 緒 言

近年, いわゆる Sohio 型触媒をはじめとするオレフィン類のアンモオキシデーション触媒には少量のリンを含有するものが多い^{1,2)}。著者らは *p*-キシレンのアンモオキシデーションに X-Y 型 2 元触媒が有効なこと^{3,4,5)}, および少量のリンの添加がこれら 2 元触媒の触媒活性を増大させること⁶⁾ をすでに報告した。本報では [Fe-Mo-P] 3 元触媒を用いて, キシレン 3 異性体およびトルエンのアンモオキシデーションをおこない, 触媒組成と触媒活性の関係を検討した結果を報告する。また, 触媒の表面積をはかり, X 線回折図と IR 吸収図をとり, 本 3 元触媒中の触媒成分の結合状態について若干の推定をおこなったので併せて報告する。

2 実 験

2.1 試薬および原料

a) キシレン 3 異性体およびトルエン: 市販の一般品または特級品を前報⁴⁾ に述べた方法またはこれに準じた方法によって精製したものを用いた。精製済みの原料炭化水素はガスクロマトグラフ法によれば, いずれも純度 99.5% 以上であった。

b) 空気およびアンモニア: ポンペ入りのものを前報⁴⁾ に述べた方法により乾燥, 精製したものを用いた。

c) 触媒: 前報^{4,5)} に述べたカ焼法により, 出来上り時ににおいて Fe と Mo と P の和が 2.5×10^{-2} g-atom/50 ml になるように調製した触媒を用いた。なお, 触媒成分を含む水溶液を混合する順序は, P 成分を含む水溶液に Mo 成分を含む水溶液を加え, さらに Fe 成分を含む水溶液を加えることとした。担体には 8~10 メッシュの精製したアランダム⁵⁾を用いた。また, Fe-Mo, Fe-P,

および Mo-P 2 元触媒と V_2O_5 触媒は, 上述のカ焼法に準じた方法により, それぞれ Fe と Mo, Fe と P, または Mo と P の和, および V が, 上記 3 元触媒と同量 (2.5×10^{-2} g-atom/50 ml) 担持されるように調製したものを用いた。

2.2 反応装置, 実験操作法, 反応条件, および分析方法

以下に述べる改良部分を除いて, 前報と同一の装置と方法を用いた。

従来法は生成物回収装置として, エーテルを生成物捕集剤とする U 字型深冷管を用いたが, *p*-キシレン未反応分とアンモニア未反応分の捕集が不十分であった。今回はこれを改め, アセトンを生成物捕集剤とする還流式深冷管を用いた。ここに, 生成捕集物 (原料炭化水素未反応分, アンモニア未反応分, 各種ニトリル類, 少量の生成水等を含むアセトン溶液) を直接ガスクロマトグラフにかけ, 原料炭化水素反応分および各種ニトリル類を分析定量する。またアンモニア未反応分は, 上述の生成捕集物のうちのガスクロマトグラフにかけた残余 (ガスクロマトグラフィーに使用する生成捕集物アセトン溶液は, 極微量であり, この残余は 99.5 vol% 以上となる) とカウンターカレント式アンモニア捕集器に溜ったアンモニア水 (主としてガス状の未反応分が吸収されている) を併せ過剰のカセイソーダを加え, 煮沸して留出してきたアンモニア水を塩酸滴定して求める。本法による捕集分析精度はブランクテストによれば 94 mol% 以上であった。

また反応条件は, 原料ガス組成を空気: アンモニア: 原料炭化水素 = 150: 7: 1 モル比, 接触時間を 1.0 秒, 一回の反応に用いる触媒量を 20 ml, および 2 時間反応とした。

3 結果と考察

全実験結果を通じて, 炭素原子回収率はほぼ 90 atom% 前後であり^{*3}, 燃焼反応が激しく起こっている実験^{*4} を除いて, 触媒床最高反応温度と浴温度との差 (ΔT) は 20°C 以下であった。

7) 太田暢人, 齊藤 茂, 第 116 芳香族化学委員会業績報告 106 (1964).

8) G. K. Borekov, G. D. Kolovertnov, et. al., *Kinetika i Kataliz.*, 7, 144 (1966).

^{*3} ただし反応温度 450°C の実験では構造不明の副生物 (ガスクロマトグラフの保持時間から推定するとマレノニトリルか?) が多く生成し, これを加算しない炭素原子回収率は約 80 atom% であった。また *o*-キシレンを原料に用いた実験では, フタロイミドの副生が見られ, 副生物を加算しない炭素原子回収率は約 60~70 atom% とより低い値であった。

^{*1} この報文を「メチルベンゼン類のアンモオキシデーション (第 3 報)」とする。

^{*2} Kyosuke SATO, Takamasa KAWAKAMI, Nobuto OHTA 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

1) 安原 裕, 日本化学会第 18 年会講演要旨集, p. 37.

2) S. S. Bobkov, *Kinetika i Kataliz.*, 6, 878 (1965).

3) 太田暢人, 佐藤喬亮, 加藤文信, 日本化学会第 18 年会講演要旨集, p. 389.

4) 佐藤喬亮, 加藤文信, 太田暢人, 工化, 70, 1160 (1967).

5) 佐藤喬亮, 白井 潔, 桜井 隆, 太田暢人, 工化, 71, 2012 (1968).

6) 太田暢人, 佐藤喬亮, 日本化学会第 19 年会講演要旨集, p. 227.

生成ガス中の炭酸ガス/一酸化炭素は4モル比以上であった*5。
また、触媒の老化現象は使用した時間内ではほとんど見られなかった。

3・1 Fe 含有率による触媒活性の変化

Mo/P = 9/1, 1/1, および 1/9 原子比の3点に定め、Fe と (Mo+P) の割合を変えて調製した3系統の触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション実験結果を、図 1, 2 および 3 に示す。

これらの図から共通していえることは、(i) Fe 添加率の増大に伴い、*m*-キシレン転化率が增大すること、(ii) 全ニトリル選択率⁵⁾は Fe=50 atom% 付近の組成でその最高値を示すこと、および、(iii) ジニトリル選択率は Fe=75 atom% 付近の組成でその最高値を示すことである。モノニトリル選択率は Fe=25 atom% (Mo/P=9/1, 原子比の場合) または Fe=50 atom% (Mo/P=1/1, 1/9 原子比の場合) の組成にその最高点が見ら

図 1 3 元触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度 450°C, Mo : P = 9 : 1 原子比

—x—: 原料炭化水素転化率   ...x...: アンモニア酸化分解率
—●—: モノニトリル選択率   —○—: ジニトリル選択率
—●—: 全ニトリル選択率   —△—: CO₂ 選択率

図 2 3 元触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=450°C, Mo : P = 1 : 1 原子比, 記号は図1と同じ

*4 燃焼反応が激しく起こっている実験とは炭酸ガス生成率が 25 mol% 以上のものをいう (原料炭化水素換算による。すなわちキシレン 1 モルから 8 モルの炭酸ガスが生成すると仮定して計算した。前報参照)。

*5 以後炭酸ガスと一酸化炭素を併せて CO₂ と表記する。

図 3 3 元触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=450°C, Mo : P = 1 : 9 原子比, 記号は図1と同じ

れた。最高のモノニトリル選択率は図 2 の Fe=50 atom% の組成に、また最高のジニトリル選択率は図 1 の Fe=75 atom% の組成に見られた。

3・2 P 含有率による触媒活性の変化

Fe/(Mo+P)=1 原子比とし、かつ Mo と P の割合の異なる触媒を用いて、*p*-キシレン、*m*-キシレン、*o*-キシレン、およびトルエンを原料炭化水素 (以下原料と略記する) として、反応温度 450°C で起こった実験結果をそれぞれ図 4, 5, 6, および 7 に

図 4 3 元触媒による *p*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=450°C, Fe : (Mo+P) = 1 : 1 原子比, 記号は図1と同じ

図 5 3 元触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=450°C, Fe : (Mo+P) = 1 : 1 原子比, 記号は図1と同じ

図 6 3 元触媒による *o*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=450℃, Fe:(Mo+P)=1:1 原子比, 記号は図1と同じ。

図 7 3 元触媒によるトルエンのアンモオキシデーション

反応温度=450℃, Fe:(Mo+P)=1:1 原子比, 記号は図1と同じ。

示す。

P 含有率の低い触媒組成では, 原料の転化率は, いずれも 100 mol% で頭打ちであり, P 含有率が高くなるにつれて, この転化率は低い値を示す傾向が見られる。CO₂ 選択率は, P 含有率=5 atom% で小さいながら極大値を示しており, またアンモニア酸化分解率^{*6}は同じ触媒組成の点で極小値を示めていることが特徴的である (図 4, 5, および 7)。キシレン 3 異性体を原料とした場合, ジニトリル生成率は P 含有率=0, すなわち, Fe-Mo 2 元触媒 (Fe:Mo=1:1 原子比) でその最高値を示し, モニトリル選択率は全般的に見て, ジニトリル選択率の増減と逆相関性を示めしており, 少量の P 成分の含有によって急激に増え, P 含有率=25 atom% ではぼその最高値を示す。全ニトリル選択率はあまり変わらないが, P 含有率=5 atom% で小さい極小値を示している点の特徴的である。

m-キシレンのアンモオキシデーションを反応温度 420℃ でおこなった実験結果を図 8 に示す。本図によれば, Fe:Mo:P=10:9:1 原子比において, 反応温度 450℃ の実験結果に見られた活性の特異性が同様に認められるのみならず, *m*-キシレン転

図 8 3 元触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=420℃, Fe:(Mo+P)=1:1 原子比, 記号は図1と同じ。

化率が極大値を示すことが認められた。またアンモニアの単独酸化の実験結果を図 8 中に * 印を付して記載したが, やはり P 含有率=5 atom% でアンモニア酸化分解率の極小点が見られた。

m-トルニトリルを原料に用いたアンモオキシデーション結果を図 9 に示す。本図によれば, Fe:Mo:P=10:9:1 原子比の組成の触媒と Fe-Mo 2 元触媒 (Fe:Mo=1:1 原子比) は, イソフタロニトリル選択率, CO₂ 選択率ではほぼ同程度の値を示すのに対し, *m*-トルニトリル転化率, アンモニア酸化分解率では前者より後者が高い値を示している。すなわち, 活性特異点の見られた 3 元触媒は 2 元触媒 (Fe-Mo) と比較して, *m*-キシレンより *m*-トルニトリルおよび CO₂ を生成する活性が強いが, *m*-トルニトリルに対する酸化活性 (イソフタロニトリルおよび CO₂ 生成活性) が弱いといえる。

図 9 *m*-トルニトリルのアンモオキシデーション

反応温度=420℃
Fe:(Mo+P)=1:1 原子比
記号は図1と同じ

図 10 3 元触媒による *m*-キシレンのアンモオキシデーション

反応温度=410℃
Fe:(Mo+P)=3:1 原子比
記号は図1と同じ

Fe/(Mo+P)=3/1 原子比とし, かつ Mo と P の割合を変えた触媒を用いて, 反応温度 410℃ でおこなった *m*-キシレンのアンモオキシデーション実験結果を, 図 10 に示す。P 含有率=2.5 atom% (Mo:P=9:1 原子比) で, *m*-キシレン転化率の極大点とアンモニア酸化分解率の極小点が見られた。

以上の結果より, メチルベンゼン類のアンモオキシデーションにおける Fe-Mo 系触媒の活性は, これに P 成分を添加するとき, 一般的には原料の酸化活性, CO₂ 生成活性, およびニトリル

*6 アンモニア酸化分解率とは送入したアンモニアに対し, ニトリル生成に直接関与せず, NO₂, N₂ 等に酸化分解される率を指す。すなわち, アンモニア酸化分解率=[{送入アンモニア量-回収全アンモニア量(ガス状未反応分, 硝安等に含まれるアンモニア分, ニトリルとしてのアンモニア分等)}/送入アンモニア量]×100

生成活性は弱められるが、反応温度 410~450°C で、P 添加量が少ない P 含有率=5 atom% および 2.5 atom% (いずれも Mo:P=9:1 原子比) 付近の組成において、原料の酸化活性および CO₂ 生成活性の極大点とアンモニア酸化分解活性の極小点という活性の特異性が見られる。

3.3 Fe-Mo-P (10:9:1) と V₂O₅ 触媒の比較

本反応に最も公知の V₂O₅ 触媒を用いて反応温度 420°C でおこなった実験結果を図 11 に、3 元触媒 (Fe:Mo:P=10:9:1 原子比) を用いて反応温度 410°C でおこなった実験結果を図 12 に示す。両図ともに原料の転化率は *p*-キシレン>*m*-キシレン>*o*-キシレン>トルエン、全ニトリル選択率は *p*-キシレン>*m*-キシレン>トルエン>*o*-キシレン、また触媒の燃焼活性を示す CO₂ 選択率は *o*-キシレン>*m*-キシレン>トルエン>*p*-キシレンの順であった。すなわち本 3 元触媒は、V₂O₅ 触媒とぎわめて近似した触媒能をもつことが明らかとなった。さらに両図において、同

図 11 V₂O₅ 触媒による実験結果
反応温度=420°C, 記号は図1と同じ

図 12 3 元触媒による実験結果
反応温度=410°C Fe:Mo:P=10:9:1 原子比, 記号は図1と同じ

程度の原料の転化率と全ニトリル選択率が得られており、反応温度の差を考慮すれば、この 3 元触媒は V₂O₅ 触媒と比較して、やや強い酸化活性とほぼ同程度のニトリル生成活性を有するといえる。

3.4 活性特異点の原因

上述のように、この活性特異点は、Fe:Mo:P=10:9:1 原

子比の組成を中心としてかなり幅広く分布しているものと推定されるが、上記組成の触媒をその代表的なものと想定し、以後の考察をおこなう。

3.4.1 2 元触媒の混在に起因する可能性 Fe, Mo, または P 単一触媒は、すでに報告したように^{4,5)} 完全燃焼が強いがまたはほとんど酸化活性がないかのどちらかであり、これら単一触媒がそれぞれ単独に酸化物の形で本触媒 (Fe:Mo:P=10:9:1 原子比) 中に混在することが、本触媒の活性特異点の原因であるとは考えられない。つぎに考えられるのは、2 元触媒、すなわち、Fe-Mo, Fe-P, または Mo-P 2 元触媒の混在に起因する可能性である。

Mo と P がそれぞれ酸化物の形でヘテロポリ酸を形成することは広く知られて居り、3 元触媒中に Mo と P が 2 元結合を作り混在することが考えられる。Mo と P の割合を変えた各種の Mo-P 2 元触媒を用いて反応温度 450°C で実験をおこなった結果を図 13 に示す。

図 13 Mo-P 2 元触媒による *m*-キシレンの
アンモニア酸化分解
反応温度=450°C, 記号は図1と同じ

前報⁴⁾にも述べたように、Mo 単一触媒は原料に対する酸化活性が弱く、アンモニア酸化活性が強い。またジニトリルは生成せず、モノニトリルが少量生成するのみである。しかるにこれに少量の P 成分を添加することにより、原料の転化率、モノニトリル生成活性、およびアンモニア酸化分解率の極大値が見られる。しかしジニトリルの生成は常に認められなかった。また図中に * 印を付した実験結果 (P 含有率=6 atom%) は、市販のリンモリブデン酸アンモニウムを 2.1 にのべたカ焼法に準じアランダムに、2.5×10⁻² g-atom/50 ml 担持させた触媒を用いた結果であるが、Mo:P=9:1 原子比の Mo-P 2 元触媒を用いた結果とよく近似している。したがって Mo-P 2 元触媒は Mo:P=9:1 原子比の組成で、リンモリブデン酸、あるいは、これに近い形の Mo-P 結合を生じていると思われる。これは、3.4.2 に述べるように、Mo に比較して Mo-P (Mo:P=9:1 原子比) は、表面積がはるかに小さいから、P 成分添加による酸化活性の向上は、Mo 活性点の化学構造変化——リンモリブデン酸形成——に基因すると解される。

しかし、3.2 に述べた 3 元触媒の活性特異点における触媒組成 (Fe:Mo:P=10:9:1 原子比) と Mo-P 2 元触媒の活性特異点における触媒組成 (Mo:P=9:1 原子比) とが、Mo と P の割合において一致しているとはいえ、前者はアンモニア酸化分解

率の極小点を示すのに対し、後者は極大点を示し、また *m*-キシレン酸化活性は前者がはるかに大きく、3・2に述べた3元触媒の活性特異点を、3元触媒中に Mo-P 2元結合が混在することによって説明できない。

さらに以上の Mo-P 2元触媒による実験結果に、すでに報告した Fe-Mo および Fe-P 2元触媒による実験結果^{4,5)}を併せ、3元触媒中に含まれる可能性のある2元触媒の組合せを作り、これらの組合せ触媒の触媒活性の算術平均値を算出し、3元触媒の活性と比較した。しかしいずれの組合せも、3・2に述べた3元触媒の活性特異点を説明できなかった。

したがって、3元触媒の活性特異点を2元触媒の混在によって説明することはできない。

3・4・2 3元系結合構造に起因する可能性 触媒(担体付き、使用前でも使用後でもその形状、色沢、活性はほとんど変わらない)の BET 表面積を N₂ ガス吸着法で測定したところ、表1の結果を得た。すなわち、Mo-P 2元触媒(Mo:P=9:1 原子比)ではP成分のない Mo 単一触媒の約 1/3 の表面積しかないが、3元触媒の活性特異点では Fe-Mo 2元触媒(Fe:Mo=1:1 原子比)よりやや大きい表面積を示しており、P成分添加は、表面積を増大させている。このことは、この3元触媒では Mo と P のみの結合はあまりおこっていないことを意味しよう。

表1 触媒の表面積

触 媒	触媒組成原子比	表面積 cm ² /g
Fe-Mo	1:1	1.68
Fe-Mo-P	10:9:1	2.24
Mo-P	9:1	0.45
Mo	—	1.28

触媒(担体なし)の X 線回折図を図14に、IR 吸収図を図15に示す^{*7}。Fe-Mo 2元触媒(Fe:Mo=1:1 原子比)では、Boreskov の提唱する Fe₂(MoO₄)₃ の回折線($d \text{ Å} = 3.87, 3.47, 4.08, \text{etc.}$, 前報⁴⁾参照)と IR 吸収帯⁸⁾($\nu = 850 \text{ cm}^{-1}$, Boreskov らはこれに該当する吸収として 845 cm^{-1} を得ており、これを、Fe₂(MoO₄)₃ の Mo-O 結合の伸縮振動に帰属させている)が見られる。3元触媒(Fe:Mo:P=10:9:1 原子比)では、回折線は Fe-Mo 2元触媒(Fe:Mo=1:1 原子比)とほとんど同一の pattern を描いているが^{*8}、IR 吸収帯は 842 cm^{-1} とやや低波数側へシフトしている。さらに、P含有率が大きい3元触媒(Fe:Mo:P=2:1:1 原子比)では、回折線の強度は小さくなり、IR 吸収帯は 840 cm^{-1} とより低波数側へシフトしており、また Fe-P 結合に起因すると思われる吸収帯($\nu = 1030 \text{ cm}^{-1}$)が見られ始める。

*7 触媒調製および X 線回折図は前報⁵⁾に述べた手法により、また IR 吸収図は KBr 法によった。

*8 P 成分の添加効果は X 線回折図からは認められなかった。ただし、著者らの用いた機器と手法では、詳細は X 線学的検討は不可能であり、より高精度の機器と手法を用いれば、回折線のシフト等の P 成分の添加効果が見られる可能性もある。

図14 触媒の X 線回折図

a) Fe-Mo (1:1) b) Fe-Mo-P (10:9:1)
c) Fe-Mo-P (2:1:1) d) (Fe-P) (1:1) e) Mo 単独

図15 触媒の IR 吸収図 (KBr 法)

a) Fe-Mo (1:1) b) Fe-Mo-P (10:9:1)
c) Fe-Mo-P (2:1:1) d) Mo 単独

以上の考察より、Fe:Mo:P=10:9:1 原子比の組成の3元触媒では、Fe₂(MoO₄)₃ と近似の構造を持つが、Mo-O の結合間隔が長くなっており、リン酸鉄、酸化鉄、リン酸、酸化モリブデンは存在しない。したがって、表面積データからの結論をこれに併せると、3元触媒(Fe:Mo:P=10:9:1 原子比)では、Fe-Mo-P 3元結合が生成しており、これが3元触媒の特異な活性の原因となっていると考える。

本研究にあたり、触媒物性面からの考察に多くの御教示を頂いた東京工業試験所第4部若林勝彦博士に厚く御礼申し上げます。