モリブデンを含む二成分触媒によるアクロレインの接触気相酸化

(昭和 45 年 6 月 27 日 受理)

井上 英武・水谷 邦彦・伊藤 博夫*

Mo-X 二成分触媒 (他成分系と比較しアクリル酸生成活性が最も高い群), とくに既知化合物である各種モリブデン酸塩をアクロレイン気相酸化触媒として使用した結果,

1) 混合法によって調製された Mo-X 触媒で確認されたアクロレイン反応速度と添加 X 酸化物の酸素 1 グラム原子あたりの生成熱 (ΔH_0) との間に $\Delta H_0 = 60 \text{ kcal}$ を反応速度が頂点とするほぼ火山型の関係¹⁾ が各種モリブデン酸塩触媒を使用した場合も観測された。

2) 触媒として使用された各種モリブデン酸塩の結晶性を X 線分析により検討し, いくつかの Mo-X 触媒ではその触媒が混合しただけか, もしくは既知方法で合成されたモリブデン酸塩かに関係なく, 触媒の焼成操作によってモリブデン酸塩の結晶化が進行することが明らかにされた。

しかも触媒物性値, アクロレイン反応速度およびアクリル酸選択率も, 触媒中の結晶化モリブデン酸塩純度にかかなり重要な影響をおよぼすと考えられる焼成操作を除けば, 触媒製造法の差違 (モリブデン酸塩法とドライアップ法) はほとんど認められない。以上が明らかにされた。

1 緒 言

今まで多成分系触媒の検討を目的とした研究についてはその例が非常に少ない。その理由は触媒系がより複雑となるため, 触媒活性と関連づけることが容易でなくなるからである。

著者らは前報¹⁾において各種の多成分系触媒とアクロレイン (Ac) の酸化活性との関連につき検討した結果を報告した。これら触媒はいずれも 2 種類もしくはそれ以上の成分元素化合物を混合し均一溶液から調製されるか, もしくは適当な条件に溶液を調製して成分元素の適当な原子比に共沈されることがよく実施される。しかしながらこれらの方法はいずれも添加成分元素の触媒活性におよぼす影響を正確に知ることができない。それは一定の金属組成の触媒がえられず, しかもできなかった触媒は物質として純度が一定なものでないなどの理由による。

そこで多成分系での触媒研究の一環として触媒に化学的構造のよく知られているモリブデン酸塩を選び, Mo-X 系 2 成分触媒での X 成分の Ac 酸化反応におよぼす影響を検討した結果につき本報で報告する。

2 実験方法

2.1 触媒の合成

触媒は焼成温度を除き文献にしたがって合成し, X 線により確認したモリブデン酸塩を使用した。モリブデン酸塩の合成方法については表 1 に示す。なお比較のために使用したドライアップ法による触媒とは前報¹⁾にしたがって合成したものである。これらはいずれも表記焼成温

度で 16 時間空気中で焼成した後 20~30 メッシュ (標準タイラー篩) に篩分けして使用した。また $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ についてはそれぞれ山田薬品工業 (株) およびキンダ化学 (株) (いずれも大阪) 製試薬特級品を使用し, これをいったん温水中に溶解し, 20~30 メッシュ T-869 (米国ケメトロン社製シリカ担体) と Na_2MoO_4 もしくは K_2MoO_4 としての重量割合を 2 対 1 になるように加えてスチームバス上にて乾固し, 前記触媒と同様 450°C にて空气中 16 時間焼成してえた。

2.2 触媒物性値の測定

触媒物性値である表面積は 2.1 でえた各モリブデン酸塩を, それぞれ真空中 200°C, 16 時間脱ガス処理したものを BET 法により窒素の等温吸着曲線を測定し求めた値である。

表 1 モリブデン酸塩製造条件および同定結果
各モリブデン酸塩主回折線上段: 実測値, 下段: 文献値 (製造条件の文献と同一)

モリブデン酸塩	製造条件		X 線 (CuK α 使用) 主回折線						X 線文献
	文 献	焼成温度 (°C)	d_1 (Å)	相対強度	d_2 (Å)	相対強度	d_3 (Å)	相対強度	
CoMoO_4	2), 4) 15-439	450	6.32 6.33	100 80	3.14 3.15	100 100	3.53 3.54	69 100	2) 4), 14-587
$\text{MnMoO}_4 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$ 焼成物	"	450	3.48 3.47	100 vs	3.92 3.91	17 s	2.87 2.86	17 m	2)*1
$\text{NiMoO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 焼成物	3) 4), 13-128	450	3.10 3.09	100 vs	6.23 6.16	91 vs	2.75 2.74	81 vs	3)*2
CdMoO_4	4) 7-209	450	3.05 3.05	100 100	1.90 1.90	41 30	1.57 1.57	32 25	4)
PbMoO_4	2) と同様	450	3.25 3.24	100 100	2.02 2.02	38 30	1.65 1.65	34 25	4) 8-475
Ag_2MoO_4	2) と同様	450	2.81 2.81	100 100	3.29 3.29	34 30	1.79 1.79	30 30	4) 8-473
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$	5)	500	3.16 3.15	100 100	1.65 1.65	25 19	2.75 2.74	35 18	5)
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$	5)	600	3.17 3.19	100 100	3.05 3.06	73 90	2.87 2.88	33 87	5)
K_2MoO_4	市販試薬	450	3.16 3.17	100 100	3.03 3.03	67 50	2.26 2.26	56 63	4) 1-0766
Na_2MoO_4	市販試薬	450	2.74 2.75	100 100	3.21 3.22	97 85	5.24 5.26	67 65	4) 12-773

vs: very strong, s: strong, m: medium

*1 文献 2) で $\text{MnMoO}_4 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$ を空气中 800°C で焼成してえたものと一致するが, 文献 4) (15-791) の高温高圧下 (900°C, 30 kb) で調製したものと一致しない。水和状態が異なるのではないかと考えられる。

*2 文献 2) で $\text{NiMoO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ を空气中 900°C で焼成してえられたものと一致するが, 文献 4) (13-128) の高温高圧下 (900°C, 30 kb) で調製したものと一致しない。水和状態の差にもとづくものと考えられる。

*1 Hidemu INOUE, Kunihiro MIZUTANI, Hiroo ITO 東亜合成化学工業 (株) 研究所: 名古屋港区船見町。

1) 井上英武, 水谷邦彦, 伊藤博夫, 触媒, 12, 32 (1970).
2) F. Corbet, Ch. Eyraud, *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 571 (1911).

3) F. Corbet, R. Stefani, J. C. Merlin, Ch. Eyraud, *Compt. Rend.*, 246, 1096 (1958).

4) ASTM, 「ASTM X-ray Powder Data File」.

5) K. Aykan, *J. Catal.*, 12, 281~290 (1968).

2.3 Ac 酸化反応方法

反応はすべて常圧流通法により行なった。反応は内径 6 mm の硬質ガラス製 U 字型反応管に触媒 2 ml を同容量、同メッシュの T-869 シリカで希釈して充填した。分析は反応管の入口と出口にコックを置き、ガスクロマトグラフィーと直結して行なった。

酸化反応条件は特記しない限り Ac 濃度 5 mol%， O_2 /Ac mol 比=1.5，スチーム濃度 50 mol%， $GHSV=1200$ で行なった。

なお K_2MoO_4 ， Na_2MoO_4 触媒については T-869 シリカで希釈せず触媒をそのまま使用した。

2.4 X 線 回 折

東芝 ADX-103 型自記 X 線回折装置を用いていずれも粉末法により測定した。試料は 2・1 でえられた各種モリブデン酸塩を一部とり、これをメノウ乳鉢中で 20 分間よく混合粉碎して作成した。

3 実験結果および考察

3.1 各種モリブデン酸塩結晶化度の測定

著者らは Mo-X 系触媒の Ac 酸化反応におよぼす影響を検討するため、各種モリブデン酸塩を表 1 に示したように合成した。これらのモリブデン酸塩は一応 X 線的に確認を行なった。しかしながらこれら試料の X 線の純度、すなわち結晶化部分と無定形部分との割合については不明確である。

Boutry ら⁶⁾ はモリブデン酸ビスマスについて結晶化度と結晶粒子の大きさとの間に相関関係の認められることを指摘した。そこで著者らはこれをモリブデン酸塩相互間にまで拡張することが可能かどうかを検討した結果が表 2 に示される。表 2 から各種モリブデン酸塩およびドライアップ法による各混合物の処理条件を変えると、製造条件のいかにかわらず対応モリブデン酸塩が生成されることがわかる。またそのさい各モリブデン酸塩の結晶粒子（粒子径 D ）の成長の度合はその処理条件によっていろいろ変化し、またそれにつれて結晶化純度も変化するが、 D が大きくなると結晶化純度も増加するという相関関係にあることもわかる。

表 2 結晶化度と結晶粒子の相関関係

触 媒 (原子比)	沈殿生成時の pH	処 理 条 件	D^{*3} ($\times 10^2 \text{ \AA}$)	結晶化度 ^{*4}
NiMoO ₄	5	450°C 空气中 16 hr	4.1	0.41
ドライアップ法				
Mo-Ni (1-1)	3	300°C " 12 hr	非結晶	—
"	3	450°C " 16 hr	8.2	0.47
"	3	400°C 反応 ^{*5} 6 hr	6.7	0.33
PbMoO ₄	5	450°C 空气中 16 hr	36.6	4.82
ドライアップ法				
Mo-Pb (1-1)	1	450°C 空气中 16 hr	24.8	—
"	1	300°C " 12 hr	21.4	4.03
"	1	400°C 反応 ^{*5} 6 hr	13.4	2.58
CdMoO ₄	5	450°C 空气中 16 hr	44.7	2.30
ドライアップ法				
Mo-Cd (1-1)	4	" " "	>100	4.73
Mo-Ag (1-2)	7	450°C 空气中 16 hr	9.1	4.26
Ag ₂ MoO ₄	2	" " "	16.9	3.35

*3 $D=K\lambda/\beta \cos \theta$ にしたがって求めた。ただし λ : 対陰極として CuK_{α} を使用したので $1.542 \text{ \AA}$ ， β : 純粋な結晶子にもとづく回折線の拡がり， K : 形状因子 (=0.9)， θ : 回折角，なお内部標準物質として NaCl または KCl (試薬 1 級品) を 20 wt% 試料に添加しメノウ乳鉢にて細粉した。

*4 結晶化度 = $\frac{\text{X線回折チャートにおける試料にもとづく最大ピーク強度}}{\text{X線回折チャートにおける内部標準物質にもとづく最大ピーク強度}} \times \text{試料比重}$

*5 Ac 酸化反応を標準ガス組成で行なった。

6) P. Boutry, R. Montanal, J. Wezyszc, *J. Catal.*, 13, 75 ~82 (1969).

そこでさらに各種モリブデン酸塩相互の結晶化度についても定性的な知見を与えるため、表 1 でえられた各種モリブデン酸塩の D を求めた結果が表 3 に示される。この結果からわかるように各種モリブデン酸塩は Bi, Pb, Cd, Ag のように D が比較的大きいグループと Ni, Co, Mn のようにかなり小さいグループとに大別できる。したがって表 2 でえられた知見をそのまま表 3 にも適用すれば、このグループ分けにしたがって結晶化度も異なるであろう。

表 3 各種モリブデン酸塩の結晶粒子の大きさ

触 媒	$2\theta(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	D ($\times 10^2 \text{ \AA}$)
CoMoO ₄	28.6	0.133	6.17
MnMoO ₄	25.9	0.115	7.10
NiMoO ₄	28.9	0.200	4.11
CdMoO ₄	29.3	0.0184	44.7
PbMoO ₄	27.5	0.0155	52.8
Bi ₂ O ₃ ・3MoO ₃	28.0	0	>100 ^{*6}
Bi ₂ O ₃ ・MoO ₃	28.4	0.0388	21.2
CdMoO ₄	29.4	0.0374	22.0 ^{*7}
PbMoO ₄	27.6	0.0582	14.1 ^{*7}
Ag ₂ MoO ₄	31.8	0.0490	16.9 ^{*7}

*6 結晶粒子の大きさにもとづく回折線の拡がりが無視できるほど結晶粒子が大きい。

*7 内部標準物質として KCl を使用した。記載のないものは NaCl を使用。

3.2 モリブデン酸塩触媒による Ac 酸化反応

表 1 でえられた各種モリブデン酸塩を触媒として Ac 酸化反応をマイクロ反応器により反応温度 340~400°C の範囲で行ない、反応温度 380°C における Ac 変化率、単位触媒表面積あたりの Ac 反応速度 r_1 および単位触媒重量あたりの Ac 反応速度 r_2 を、また測定温度範囲の各反応結果から Ac 反応率 20% を与える反応温度およびそのさいの全酸選択率（その約 8 割以上がアクリル酸）を整理した結果が表 4 に示される。

これをさらにモリブデン酸塩の陽イオン金属酸化物の酸素 1 原子あたりの酸化生成熱 ΔH_0 について r_1, r_2 をそれぞれ整理した結果が図 1, 2 に示される。この結果から ΔH_0 に関して図 1 ではモリブデン酸ビスマスを、図 2 ではモリブデン酸ニッケルを頂点としたいずれもほぼ山形を示しているといえる。これは Mo-X 系触媒において前報¹⁾ でえられた結果と図 2 の結果とはよく一致している。しかしながら図 1 でえられた触媒表面積あたりで整理した結果で Co, Ni が山形曲線から大きくはずれているのは Co, Ni 各モリブデン酸塩の 1 g あたりの表面積がそれぞれ 25.3, 57.6 m² と他陽イオン金属と比較し大きく、したがって r_1 が小

表 4 各種モリブデン酸塩による Ac 酸化反応

触 媒	名 称	表面積 (m ² /g)	充填量 (g)	Ac 酸化反応結果			
				反応温度 380°C における		Ac 反応率 20% における	
				Ac 反 応 率 (%)	r_1 (mmol/ m ² ・hr)	r_2 (mmol/ g・hr)	反応温度 (°C)
CoMoO ₄	25.3	1.61	51.2	0.134	3.39	342	6.0
MnMoO ₄	4.9	1.09	20.7	0.419	2.05	378	3.1
NiMoO ₄	57.6	0.62	51.7	0.156	8.99	349	10.0
CdMoO ₄	1.1	2.58	27.3	1.03	1.13	371	2.7
PbMoO ₄	0.33	6.33	24.1	1.24	0.408	364	1.5
Ag ₂ MoO ₄	0.42	2.09	12.2	1.51	0.627	389	3.2
Bi ₂ O ₃ ・MoO ₃	0.31	2.76	46.6	5.90	1.81	340	6.1
Bi ₂ O ₃ ・ 3MoO ₃	0.33	6.20	21.0	1.10	0.363	377	4.0
K ₂ MoO ₄	3.19	10.9	—	—	1.10	392	0
Na ₂ MoO ₄	2.41	17.1	—	—	2.28	377	0
Bi ₂ O ₃ ・MoO ₃ -Bi ₂ O ₃ ・ 3MoO ₃	7.1	1.27	42.9	0.511	3.61	338	8.5

さい値を示したことによるものと思われる。このような表面積の大きくなった原因は 3・1 で示したように結晶化純度が比較的悪いことによるものと考えてよいであろう。

非晶質部分は活性と無関係ではないが、それにも増して表面積を増加させる要因になるためと思われる。

一方、Ac 反応率 20% における全酸選択率についても、前報¹⁾と同様、陽イ

表 5 Ac 酸化反応におよぼす触媒製造法の比較

製造法	種類	表面積 (m ² /g)	充填量 (g)	反 応 結 果			
				反応温度 380°C における			Ac 反応率 20% における
				Ac 反応率 (%)	r ₁ (mmol /m ² ・hr)	r ₂ (mmol /g・hr)	全酸選択率 (%)
モリブデン 酸塩合成法 (表 1 参照)	NiMoO ₄	57.6	0.62	51.7	0.16	8.99	349
	CdMoO ₄	1.1	2.58	27.3	1.03	1.13	371
	Ag ₂ MoO ₄	0.42	2.09	12.2	1.51	0.63	389
ドライアップ 法 ^{a)}	Mo-Ni(1-1)	12.5	2.22	92.9	0.36	4.49	301
	Mo-Cd(1-1)	0.48	3.02	26.2	1.93	0.93	372
	Mo-Ag(1-2)	0.005 ^{b)}	3.17	31.9	省略	1.08	350

a) 焼成温度は空气中 300°C, 12 hr 焼成後, Ac 酸化反応ガスで 400°C, 3 hr 処理。

b) 数値に信頼度が薄い。

図 1 Ac 酸化反応速度と ΔH_0 の関係 (触媒表面積あたり)

図 2 Ac 酸化反応速度と ΔH_0 の関係 (触媒重量あたり)

オン金属の電気陰性度 χ_i について整理を試みたが、予想された傾向を示さなかった。また前報¹⁾の Mo-X 系触媒において X の陽イオン金属の電気陰性度 χ_i と一定の Ac 反応率を与える反応温度での全酸選択率もやはり V-X 系で認められたような χ_i と選択率の相関関係は認められなかった。これららのことから考えて Mo 系触媒の場合には V 系と同様 Ac からアクリル酸、酢酸を経て完全燃焼に到達するという逐次反応が支配的ではあるが、V 系と異なる点は Ac の酸化活性が比較的低く、したがって第 2 成分である陽イオン金属により (1) 式での過程 A までも変化させることが考えられる。このような理由が相関関係の認められな $(\text{CH}_2:\text{CHCO})_{\text{ads}}$

い原因と思われる。したがってこの場合、相関関係をえるには触媒の酸性度測定が必要となるであろう。

3・3 Ac 酸化反応におよぼす触媒製造法

3・2 で各種モリブデン酸塩相互間の Ac 酸化反応におよぼす影響につき検討した。さらに既知の方法によりえられたモリブデン酸塩触媒と対応する原料化合物を同一組成で混合し、水溶液からドライアップ法により作成した触媒が Ac 酸化反応にどのように影響するかをいくつかの触媒について検討した結果が表 5 に示される。

すでに表 2 で検討したようにドライアップ法でも原料の分量比その他表記した条件においては処理条件を適当に選ぶことにより、既知モリブデン酸塩と同一化合物のえられることが X 線的に確認された。さらに表 5 の結果から触媒製造法の異なる対応触媒間で r_2 および全酸選択率が相対的に傾向が一致していることがわかる。しかしながら数値がかなりバラツキているのはおそらく触媒の結晶化度が Ac 酸化反応に影響をおよぼしているものと思われる。一方、 r_1 では傾向が異なるのは Ni の場合表面積があまりにも大きく、またドライアップ法による Ag の場合は著しく小さく、数値に信頼度がうすいためと思われる。