MoO₃-V₂O₅-As₂O₅ 触媒によるアクロレイン酸化反応の速度論的検討^{*1}

(昭和 45 年 11 月 18 日 受理)

井上 英武^{*2}・伊藤 博夫^{*2}・北原 雅夫^{*3}

モリブデン-バナジウム-ヒ素/シリカ担体 (比表面積 26.5 m²/g) 触媒を用いてアクロレインの接触気相酸化によるアクリル酸の合成を行ない、この反応における速度論的解析を行なった。その結果、本反応が見かけ上アクロレイン濃度に関して一次、酸素濃度には無関係であり、得られた速度式から見かけの活性化エネルギーとして 16.6 kcal/mol の値が求められた。

律速過程に関する前報¹⁾ (MoO₃-V₂O₅-Al₂O₃/アルミニウムスポンジ担体触媒、比表面積 2.7 m²/g) の結果と本報において得られたものとの相異は使用した担体の差によるものとして説明された。

さらに本反応の目的生成物アクリル酸の二次的分解反応を検討し、アクリル酸の分解量は接触物質の比表面積の増加とともに増大することがわかった。

1 緒 言

前報¹⁾においてモリブデン-バナジウム-アルミニウム/アルミニウムスポンジ担体触媒を用いたアクロレイン (Ac) の接触気相酸化反応の速度論的解析を行なった結果、反応種の触媒粒外からの触媒表面上への外部拡散が律速であることを示した。

さらに、若干量のヒ素成分を添加しアクリル酸 (AA) の生成活性を改良し、しかも担体を変えたモリブデン-バナジウム-ヒ素/シリカ担体触媒²⁾について、担体の相違が反応結果におよぼす影響につき検討したのでその結果につき報告する。

2 実 験

反応に供した原料、反応装置および分析方法は前報¹⁾に従った。使用された触媒はつぎのように作成した。

デカモリブドヒ酸³⁾ {H₅[AsO₄·(Mo₂O₅)₅] 12.9 g, 市販試薬特紙メタバナジウム酸アンモニウム 1.44 g, 28% アンモニア水 17 ml および水 200 ml を加え、加熱かきまぜて均一溶液とする。この中へ 1/8φ シリカ T-869 担体 (米国 Chemetron 社製) 50 g を浸漬し、さらに加熱を行ない揮発成分を除去する。その後乾燥器中 150°C で 3 時間乾燥する。得られた触媒の金属組成は Mo/V/As 原子比≒19.8/3/2、担体に対する付着量は酸化物として 21 wt% である。触媒粒度は 6~8 メッシュに相当する。

3 実験結果および考察

固体触媒を用いた接触酸化反応の解析を容易にするため、前報¹⁾に示したように塩浴カキマゼ方式を用いて触媒層温度分布の均一化をはかり、反応管に内径 16 mmφ (中心に 6 mmφ の熱電対用保護管を挿入) ステンレス管を使用し、半径方向および軸方向の温度分布を解析上無視できる範囲の反応条件を選び解析を試みた。

3.1 律速過程の検討

本触媒を用いた Ac の接触酸化反応を流通系において行ない、本反応の律速過程を検討した。触媒量 W (触媒成分がすべて MoO₃-V₂O₅-As₂O₅ と仮定し、担体重量を含まない触媒成分を kg で示した。ただし触媒の見かけ比重は 0.7 である) および Ac の供給速度 F (Ac-mol/hr) を同時に変化しながら、 W/F (cat-kg/Ac-mol/hr) および 仕込原料ガス組成を一定に保ちつつ反応器出口反応物の測定を行ない、反応温度 320, 340°C における Ac 反応率および AA 選択率を F に対してプロットした。その結果図 1 に示されるように測定範囲内で Ac 反応率および AA 選択率とも F に関してほとんど無関係に一定であることが認められた。もし外部拡散が律速であるならば F の減少につれて単位触媒量あたりの総括反応速度は小さくなるはずである。したがってこの結果は外部拡散以外に律速過程のあることを意味するものである。

著者らは前報¹⁾においてモリブデン-バナジウム-アルミニウム/アルミニウム担体触媒で本実験とほぼ同一測定範囲において Ac 酸化反応を行ない、外部拡散律速であることを報告した。

そこで前報¹⁾で使用された触媒担体および触媒の比表面積を BET 法で測定したところそれぞれ 1.7, 2.7 m²/g なる値を得、一方本報でのシリカ担体および触媒は 43.4, 26.5 m²/g であった。

つぎに触媒粒度の影響を検討した。すなわち本報および前報¹⁾で使用された触媒粒度を 6~8 メッシュおよび 20~32 メッシュ

図 1 Ac 反応率および AA 選択率におよぼす F の影響

—○—: 反応温度 340°C, —●—: 320°C

反応条件 Ac=4.7~5.1, O₂=7.5, N₂=37.5~45.7, H₂O=41.7~52.3 各 mol%, $W/F=7.1\sim7.5\times10^{-2}$

*1 この報文を「プロピレンよりアクリル酸およびそのエステルの合成 (第 3 報)」とする。

*2 Hidemu INOUE, Hiroo ITO 東亜合成化学工業 (株) 研究所: 名古屋市港区船見町。

*3 Masao KITAHARA 理化学研究所: 埼玉県和光市。

1) 井上英武, 伊藤博夫, 北原雅夫, 工化, 71, 849 (1968)。

2) 柳田正也, 北原雅夫, 鈴木重成, 伊藤博夫, 井上英武, 日特公, 509834。

3) 井上英武, 伊藤博夫, 日化, 90, 193 (1969)。

で変化させて Ac 酸化反応を行ない、触媒粒度の差が Ac 反応速度および AA 生成速度にどのような影響をおよぼすかにつき検討した。その結果アルミニウム担体触媒では図 2 に示されるように粒度間の影響がほとんど認められないにもかかわらず、シリカ担体触媒では粒度を 6~8 メッシュから 20~32 メッシュに細かくすると Ac 反応速度および AA 生成速度とも明らかに増加していることが図 3 に示される。このようなシリカ担体触媒で粒度を小さくすると反応速度の増加する傾向は本触媒において細孔内拡散による影響を無視できないことを意味している。一方、比表面積値はシリカ担体触媒が大きく、しかも用いた担体のそれとそれぞれたいに対応関係にある。いずれの触媒も含浸法で作成しているので触媒調製過程での比表面積の変化割合がほぼ同じとすれば、図 2, 3 の実験結果における粒度の影響は主に用いた担体に起因すると考えられる。

そこで前報¹⁾と本報で用いられた触媒は担体および触媒成分が異なる。担体については前報¹⁾で細孔を有しない金属アルミニウムが使用されたのに対し、本報では多孔質なシリカ担体を用いられた。一方、触媒成分についてはモリブデン-バナジウム成分に第三成分として前報¹⁾において微量の酸化アルミニウムを、本報で

は酸化ヒ素を添加した触媒が用いられた。本報と前報¹⁾で得られた律速過程の相違は両者で使用された担体および触媒の比表面積値の比較、および触媒粒度の反応速度におよぼす影響を考慮すれば、担体の差が支配的とするのが妥当である。

3.2 速度論的検討

以上 3.1 で検討したように粒子外拡散はほぼ無視できることおよび本反応で AA への選択性が F にほとんど無関係であること等を考慮すれば (1) 式で示される反応のみを考えれば良いことになる。

つぎに反応条件として酸素過剰量 ($\text{O}_2/\text{Ac mol 比} \approx 1.5$, 理論量の約 3 倍) を選び、完全な押し出し流れであることを仮定し、本反応が Ac 濃度に関して一次、酸素濃度に関係ないとすれば反応速度式は (2) 式で与えられる。

$$-dn_{\text{Ac}}/d(W/F) = kn_{\text{Ac}} \quad (2)$$

ただし n_{Ac} : 反応系混合ガス中 Ac 濃度 (mol%)

k : 反応速度定数 ($\text{mol} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{kg}^{-1}$)

(2) 式において $n_{\text{Ac}} = n_{\text{Ac}0}$ (Ac 初濃度) の場合 $W/F=0$ とすれば (2) 式は (3) 式に変形できる。

$$-2.3 \log(1-x) = k(W/F) \quad (3)$$

ただし $x = (n_{\text{Ac}0} - n_{\text{Ac}})/n_{\text{Ac}0}$

そこで W を 10.0 g (触媒成分重量で担体を含めた全触媒重量は 36.8 g) および 6.0 g (" 22.1 g) とそれぞれ一定にし、反応温度を 360~300°C, GHSV を 2600~600 の範囲で変化させて実験を行ない、得られた W/F と $-2.3 \log(1-x)$ の関係をプロットしたのが図 4, 5 である。この結果から W/F が大でかつ反応温度が高い領域以外はこのプロットは直線性を示し、ほぼ (3) 式を満足することがわかった。直線性からはずれる部分は Ac の完全燃焼その他の並発反応および AA の二次的酸化分解反応等の逐次反応を無視できないことを意味していると思われる。そこで図 4, 5 での直線部分から (3) 式を用いて反応速度定数 k を求め、(4) 式で与えられるアレニウス式での $\log k$ と絶対温度の

$$\log k = \log A - (E/2.3RT) \quad (4)$$

逆数との関係をプロットし図 6 を得た。各触媒重量における見かけの活性化エネルギー E を求めると、そのいずれの場合も 16.6 kcal/mol の値が得られた。これらの実験事実から本反応が細孔

図 2 アルミニウムスポンジ担体触媒粒度の影響

—○—: (20~32 メッシュ), —●—: (6~8 メッシュ) Ac 反応速度,
—○—: (20~32 メッシュ), —○—: (6~8 メッシュ) AA 生成速度
反応条件: Ac=5.0, O₂=6.0, N₂=44.0, H₂O=50.0 各 mol%,
W=12 g (担体を含め 59.6 g), GHSV=1200

図 3 T-869 担体触媒粒度の影響

—○—: (20~32 メッシュ), —●—: (6~8 メッシュ) Ac 反応速度,
—○—: (20~32 メッシュ), —○—: (6~8 メッシュ) AA 生成速度
反応条件: Ac=5.0, O₂=7.5, N₂=34.8~37.5, H₂O=50~52.6 各 mol%,
W=10 g (担体を含め 36.8 g), GHSV=1200

図 4 W/F と Ac 反応率との関係 (その 1)

反応温度: ●: 360°C, ○: 340°C, △: 320°C, ×: 300°C
反応条件: W=10 g (担体を含め 36.8 g), Ac=4.9~5.2, O₂=7.5,
N₂=35.0~45.3, H₂O=42.0~52.6 各 mol%

図 5 W/F と Ac 反応率との関係 (その 2)

反応温度 ●: 360°C, ○: 340°C, △: 320°C, ×: 300°C
 反応条件: $W=6.0$ g (担体を含め 22.1 g), $Ac=4.9\sim 5.1$, $O_2=7.5$,
 $N_2=39.7\sim 46.0$, $H_2O=48.0\sim 41.4$ 各 mol%

図 6 アレニウスプロット

○: $W=6.0$ g, ●: $W=10.0$ g

内拡散も含む反応律速であることが支持されよう。図 6 において反応温度 360°C のプロットが直線からはずれているが、これはこの温度では Ac の完全燃焼、AA の二次的酸化分解反応以外に拡散抵抗についてもかなり考慮しなければならないことを意味するものと思われる。

3.3 各種反応条件の検討

すでに北原⁴⁾は $MoO_3-V_2O_5-Al_2O_3$ /アルミニウム スポンジ担体触媒を用いて Ac の気相酸化による AA の合成研究を行ない、各種反応条件について検討している。本報告では多孔性シリカ担体触媒を使用しているので、これが種々の反応条件において反応成績にどのように影響するかについて検討した。

3.3.1 酸素濃度の影響 3.2 における速度論的解析に使用した実験は、Ac 5 mol%, 酸素 7.5 mol% (O_2/Ac mol 比=1.5) の原料混合ガスを使用した酸素過剰の条件下で行なったものである。その結果、本反応が Ac 濃度に関して一次、酸素濃度には依存しないことを明らかにした。つぎに O_2/Ac mol 比を 2.0~0.8 の範囲内で変えて酸素濃度による反応成績への影響を検討してみた。その結果 (図 7), O_2/Ac mol 比が 1.3 以下になると O_2/Ac mol 比の低下とともに Ac 反応率が減少する。しかし AA 選択率はほぼ一定であると認められた。

3.3.2 水蒸気の影響 つぎに水蒸気の影響を検討するため、Ac を 5 mol%, 酸素を 6 mol% (O_2/Ac mol 比=1.2) の一定条

図 7 酸素濃度の影響

反応温度 ○: 340°C, △: 320°C
 反応条件: $W=10.0$ g (担体を含め 36.8 g), $Ac=5.0\sim 5.1$, $O_2=10.0\sim 4.0$ ($O_2/Ac=2.0\sim 0.8$ mol 比), $N_2=37.5\sim 51.0$, $H_2O=40.0\sim 40.1$ 各 mol%, GHSV=1200

図 8 水蒸気の影響

反応温度 ○: 340°C, △: 320°C
 反応条件: $W=10.0$ g (担体を含め 36.8 g), $Ac=5.0\sim 5.1$, $O_2=6.0$,
 $N_2=29.9\sim 69.0$, $H_2O=20.0\sim 59.1$ 各 mol%, GHSV=1200

件下において、水蒸気濃度を 20~59 mol% と変化させて実験を行なった。その結果 (図 8), 水蒸気 30 mol% 以上では水蒸気使用量による AA 選択率、Ac 反応率への影響はほとんど認められないが、それ以下になると両者とも低下するが、その程度は AA 選択率で著しかった。水蒸気濃度が減少するにつれて触媒層に反応熱による局部的温度差を生じ温度制御が困難となり、そのために生成 AA の酸化分解および Ac の完全燃焼等が増大し、AA 選択率が低下したものであろう。北原⁴⁾が水蒸気を添加せずに Ac 酸化反応を行なった場合、Ac 反応率、AA 選択率ともに水蒸気存在下よりもかなり低い結果を得ていることも合わせ、水蒸気は単なる熱容量の大きい不活性物質としてのみでなく、接触酸化反応に有効な作用をしているものと思われる。このような作用は水蒸気が触媒との相互作用により Brönsted 酸性発現に寄与したことによるものとして著者⁵⁾は説明した。

3.4 AA の酸化分解

北原⁴⁾は Ac の接触酸化により生成した AA は反応条件によっては触媒表面上でさらに二次的に酸化分解され、酢酸、二酸化炭素および一酸化炭素等を生成するが、この二次的酸化分解反

4) 北原雅夫, 坪山薫, 工化, 70, 895 (1967).

5) 井上英武, 水谷邦彦, 伊藤博夫, 触媒, 12, 32 (1970).

応は反応温度が上昇するにしたがって急激に増加すると報告している。著者らはこの酸化分解を担体との関連において検討するため、MoO₃-V₂O₅-As₂O₅/シリカ担体触媒を用い、AA の酸化実験を行ない、反応成績に対する水蒸気および酸素濃度の影響を検討した。その結果を表1に示す。

表1 AA 分解率におよぼす水蒸気および酸素濃度の影響

反 応 条 件	接 触 条 件			AA分解率 ^{a)} 酢酸生成率 (CO ₂ +CO)		
	H ₂ O (mol%)	O ₂ /AA (mol比)	温 度 (°C)	(%)	(mol%)	(mol%)×1/3
W=10.0 g (担体を含めて 34.6 g), AA=3.5, O ₂ =5.6, H ₂ O=30~57, その他 N ₂ 各 mol%, GHSV=1200	30	1.5	400	49.0	6.1	44.8
	45	"	"	47.9	7.3	43.8
	57	"	"	45.7	9.9	37.3
W=10.0 g (担体を含めて 34.6 g), AA=3.5, O ₂ =1.4~10.5, H ₂ O= 45, その他 N ₂ 各 mol%, GHSV=1200	33.6	3.0	380	51.7	16.3	37.1
	47.4	2.2	"	37.5	13.7	27.5
	57.0	1.6	"	27.0	10.0	16.1
	74.8	0.4	"	17.6	6.6	12.5

a) AA 分解率(%)=[1-(未変化 AA/仕込 AA)]×100

AA の二次的酸化分解反応については Gorshkov ら⁶⁾ により Bi-Mo 触媒上 (5) 式に従って起こることがすでに確かめられている。

表1の結果から、AA 分解率は水蒸気濃度にほとんど影響されないが、酸素濃度には著しく依存しており、見かけ上酸素濃度が増大するにしたがってほぼ直線的に増加していることがわかる。すでに 3・1 で Ac の接触酸化反応の律速段階が使用した触媒担体により主に影響されることを指摘した。そこでこのような AA の二次的酸化分解につき、さらに Ac 酸化反応に用いた担体および触媒の影響を検討するため、比表面積の異なるアルミニウムスポンジ (比表面積 1.7 m²/g)、T-869 シリカ担体 (43.4 m²/g) および MoO₃-V₂O₅-As₂O₅/T-869 担体触媒 (26.5 m²/g) の各接触物質に対する AA の酸化分解傾向を検討した。その結果、図9に示されるように比表面積が大きくなるにしたがって AA 分解率が增大し、接触温度が高くなるほどこの現象は顕著になる。これは AA 分解反応が担体に担持された触媒成分に余り影響されない上記担体および触媒との接触作用にもとづくものと考えられる。

4 結 語

モリブデン-バナジウム-ヒ素/シリカ担体触媒を用いた Ac 酸化反応の速度論的解析の結果、本反応が見かけ上反応律速に近似

図9 AA 分解率に対する充填物の影響

●：アルミニウムスポンジ (43 g), ○：触媒 (35 g), ×：T-869 (23 g)
接触条件：充填量 45~47 ml, AA=3.5, O₂=5.5, N₂=34.0, H₂O=57.0 各 mol%, GHSV=1200, () 内は充填物重量

でき Ac 濃度に一次、酸素濃度に関係であり、速度式から求めた反応速度定数のアレニウスプロットより見かけの活性化エネルギー 16.6 kcal/mol を得た。さらに AA の二次的分解反応についても検討した結果、本反応が Ac 酸化反応で用いられた各種担体および触媒により影響を受け AA 分解率はこれら物質の比表面積が増大するにしたがって大きくなる傾向が認められた。

本研究の実施にあたり、種々貴重なご指導を賜った理化学研究所主任研究員柳田正也博士に深謝するとともに、本研究の発表を許可された東亜合成化学工業株式会社に感謝する。

6) A. P. Gorshkov, I. K. Kolchin, A. M. Gribov, L. Ya. Margolis, *Kinetics and Catalysis*, 9, 894 (1968).