これは、A, B-3 いずれの触媒調製のさいにも、金属 Al の溶出にともなって液色が無色から紫色に変化することとあわせ考え、水溶液中において原料モリブデンおよびバナジウム化合物が還元され、それにともなつて Al が触媒構成成分を形成するために、得られた触媒の AA 生成活性が高くなったものと思われる。

終りに、本研究の遂行にあたり種々助言を賜った理化学研究所柳田正也主任研究員、電気伝導度を測定して頂いた名古屋大学山本 治博士、触媒成分の分析を行なって頂いた東亜合成化学大石和彦主任研究員、および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致します。

アクロレインの気相酸化によるアクリル酸の合成

V. Mo-V-As 酸化物触媒調製時における各種還元剤の効果^{*1}

(昭和 46 年 3 月 22 日 受理)

井上 英武^{*2}・伊藤 博夫^{*2}・北原 雅夫^{*3}

アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の合成に有効なモリブデン-バナジウム-ヒ素触媒調製時における各種還元剤の添加効果について検討した。

その結果つぎのことがわかった。

1. 触媒の調製時において適当な弱還元剤、たとえば含窒素塩基を添加すると、ある一定の添加量の範囲において触媒の初期活性およびアクリル酸の生成活性に極大が得られる。
2. 触媒調製後適当な還元ガス、たとえばプロピレンまたは水素ガスと触媒を高温で接触させると、同じく触媒活性を改良できる。これらのことから本接触反応の触媒活性種は低原子価金属酸化状態であることが示唆される。

1 緒 言

モリブデン-バナジウム系触媒がアクロレイン(Ac)からアクリル酸(AA)の合成に有効であることは、すでに著者らにより報告¹⁻³⁾されている。Butler ら⁴⁾および Munch ら⁵⁾はモリブデン-バナジウム酸化物を 600°C 以上の固溶体生成可能な温度領域で焼成し、これを X 線その他により検討し、従来の V_2O_5 または MoO_3 のみの存在を否定し、 V_2O_5 および $Mo_6V_9O_{40}$ 、ないしは $Mo_4V_6O_{25}$ が生成していることを確認した。

しかしながら、これらの研究で扱われた触媒はベンゼンもしくはナフタリンの酸化触媒であり、モリブデンとバナジウム組成がほぼ当量もしくは若干バナジウムの過剰の範囲で検討されているが、Ac から AA の合成に使用される触媒はモリブデンがきわめて過剰な範囲において良好な活性を示すこと等、その挙動がかなり異なる。そこで、本触媒の活性におよぼす調製法の影響を検討し、その相関関係から本触媒の最適触媒調製法および作用機構について若干の考察を行なったので、その結果について報告する。

2 実験方法

2.1 原料

メタン、プロピレン (C_3) は高千穂製 (純度 99% 以上)、Ac

は市販品 (Shell Co, Ltd. 製) を窒素気流中にて単蒸留 (留分 51.0~52.0°C) したものを使用した。水素、窒素および空気はボンベ充てんしたものを使用した。

2.2 デカモリブドヒ酸バナジウム触媒

デカモリブドヒ酸⁶⁾ ($H_5[AsO_4 \cdot (MoO_3)_5]$) 12.86 g および試薬特級 (以下触媒製造に供した試薬はすべて同様) メタバナジン酸アンモニウム 1.44 g または五酸化バナジウム 1.11 g をはかりとり、これに各種含窒素塩基を添加し、これに約 200 ml の水を加えて十分混練し懸たく状態にするかまたは均一水溶液にする。これに 6~8 メッシュ T-869 シリカ担体^{*4} 50 g を浸漬させ、湯煎上にてかきまぜながら徐々に揮発成分を除去する。その後乾燥器中 (空気雰囲気) で 150°C、3 時間乾燥後、前半前処理として適当なガス雰囲気 (ガス流通状態で) 中高温にて処理した。さらに触媒活性を安定化するためつぎのような後半前処理を行なった後反応に供した。前半前処理で得た 34.6 g (50 ml) を反応管 (活性試験と同一) に充てんし、これに Ac=5.1, O_2 =7.7 (O_2 /Ac mol 比=1.5)、窒素=35.7、水蒸気=51.5 各 mol% からなる混合ガスを $GHSV=1180$ 、反応温度=400°C において 3 時間酸化反応を行ないながら活性化して触媒を得た。

かくして得られた触媒の組成は Mo/V/As=19.8/3.0/2.0 原子比であり、担体 100 重量部に対して触媒成分付着量は MoO_3 - V_2O_5 -As₂O₅ として計算し約 27 重量部である。

2.3 実験方法および操作

前報⁷⁾にしたがった。

2.4 Ac 酸化反応条件および分析法

Ac 酸化活性試験は 2.2 で示した後半前処理に引続いて行なわれた。活性試験での反応条件は後半前処理と同一条件で行ない、反応温度は 400°C から 300°C の範囲において 20°C 間隔で降温

*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 5 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：埼玉県和光市広沢。

1) 北原雅夫、坪山 薫、工化、70, 895 (1967)。

2) 柳田正也、北原雅夫、坪山 薫、三井 隆、日特公、昭 44-11647。

3) 柳田正也、北原雅夫、鈴木重成、伊藤博夫、井上英武、日本特許、509834。

4) J. D. Butler, B. G. Weston, *J. Catal.*, 2, 8 (1963)。

5) R. L. Munch, E. D. Pierron, *ibid.*, 3, 406 (1964)。

6) 井上英武、伊藤博夫、日化、90, 193 (1969)。

*4 米国 Chemetron 社製、1/8" 押出し成型品。

7) 井上英武、伊藤博夫、北原雅夫、工化、71, 849 (1968)。

させ、各温度で 30 分間定常状態を保ち、この間で得られた試料を前報⁷⁾にしたがって分析した。

2・5 熱天秤分析

熱重量分析は島津製 TB-10 型により窒素、空気およびプロピレン気流中において室温から 600°C の範囲で行なった。昇温速度は毎分 2~3°C で、ガス流速は毎分 50 ml であった。プロピレンは高千穂製 99% 純度のものを使用した。

3 実験結果

3・1 触媒処理法の検討⁸⁾

触媒調製過程の最終段階において原料金属塩を分解し、金属酸化物とするために分解温度以上で処理することは固体酸化物触媒の調製法として一般に行なわれていることである。しかしながらこの過程は触媒の構造を最終的に決定する過程であるため、その処理条件の選択は重要であり、目的とする反応および触媒の種類等に応じて決定されねばならない。すでに著者の一人北原⁹⁾は V_2O_5 - MoO_3 - Al_2O_3 /アルミニウムスポンジ担体触媒を用いて Ac 酸化反応を行ない、そのさい触媒処理法として前半前処理（空气中、300°C、20 時間焼成）および後半前処理（原料ガス中、400°C、3 時間）を行なうことを提案した。我々は本処理法をさらに詳細に検討するため、後半前処理条件を固定して前半前処理条件を空気、プロピレンその他の雰囲気中において高温処理を行ないその影響を検討した。その結果、表 1 に示されるように処理雰囲気条件により触媒の初期活性にかなりの差のあることが認められた。空気雰囲気の場合 400°C では明らかに触媒活性が低下しているにもかかわらず、300°C では還元性ガスとくらべそれ程大きな差は認められなかった。加藤⁹⁾は NH_4VO_3 の熱分解機構を詳細に検討し、過剰の空気雰囲気中で 300°C 以上に加熱すると NH_4VO_3 が V_2O_5 に完全に変化することを報告している。著者らは NH_4VO_3 の熱重量分析をプロピレン気流中で行ない、得られた重量減少曲線と空気雰囲気中で行なった場合と比較したところ、図 1 で示されるようにプロピレン中では V_2O_4 まで還元されることがわかった。この場合さらに高温にまで加熱すると重量増加が認められるが、これは試料上への炭素の沈着にもとづくものと思われる。

本実験で使用したデカモリブドヒ酸の熱分解曲線は図 2 で示される。これによると空气中で 300°C までに 1.6 wt%、300°C より 490°C までに 5.6 wt% の重量減少がみられる。1.6 wt% の重量減少はデカモリブドヒ酸 1 mol に対して 1.5 mol の水の脱

図 1 NH_4VO_3 の熱分解曲線

図 2 デカモリブドヒ酸の熱分解曲線

離に相当するものと思われ、つぎの 5.6 wt% は As_2O_5 が一旦 As_2O_3 と分子状酸素に解離しながら徐々に昇華してゆく現象にもとづくものと思われる。一方、プロピレン気流中では 490°C までは空气中と到達重量減少率は余り変らないが、さらに昇温させると低原子価にまで還元される傾向が認められる。

つぎにデカモリブドヒ酸と V_2O_5 とを 2・2 で示した触媒成分と同一原子比 ($Mo/V/As=19.8/3/2$) に混合した試料の熱分解曲線が図 3 に示される。この結果、窒素もしくはプロピレン気流中、

図 3 デカモリブドヒ酸- V_2O_5 混合物の熱分解曲線
試料組成: $Mo/V/As=19.8/3/2$ (atomic ratio)

表 1 処理雰囲気の検討

Mo, As 源はデカモリブドヒ酸, V源は NH_4VO_3 , 窒素塩基は 28% アンモニア水 17 ml を使用し、水 50 ml で均一溶液とした後、T-869 担体に付着させた。後半前処理はいずれも原料ガス処理。AA 生成率 (Ac 反応率 × AA 選択率) の最高値を与える反応温度での反応結果を表 1 に示した。

Run	ガスの種類	処理条件			反応温度 (°C)	反応成績	
		温度 (°C)	流速 (l/min)	時間 (hr)		Ac 反応率 (%)	AA 選択率 (%)
1	空気	400	1	20	340	43.3	88.1
2	"	300	1	"	"	95.3	85.6
3	プロピレン	400	0.2	"	"	97.7	88.0
4	水素	"	"	"	341	94.4	88.2
5	メタン	"	"	"	340	89.2	86.8

8) 鈴木重成, 伊藤 博夫, 井上 英武, 日特公, 昭 43-28711, 28712.

9) 加藤誠軌, 谷口雅男, 久保輝一郎, 工化, 69, 2102 (1966).

いずれの場合にも V_2O_5 を混合したことにより、より低温から重量減少が認められ、とくにプロピレン気流中では 400°C まで 10 wt% (MoO_3 - As_2O_5 - V_2O_5 としての重量減少率 1.6 wt%) 減少する。したがって図 2 の結果および V_2O_5 がプロピレン気流中で 300°C までに 10 wt% の重量減少のあることを考慮しても、図 3 において 400°C までに 11 wt% の重量減少が認められることは、 400°C 以下で触媒成分酸化物が還元されていると考えなければならない。

そこでさらにプロピレンによる触媒の還元処理条件と Ac 酸化反応活性との関連を検討した。プロピレン処理の温度の影響を検討したのが図 4 であり、処理時間を検討したのが図 5 である。図 4, 5 の結果から、処理条件によって触媒活性は影響され、ある一定範囲の処理条件で処理することにより高い AA 生成活性を有する触媒の得られることがわかる。さらに表 1, Run 1 で空気処理を行なった低活性の触媒をプロピレン気流中 (流速 0.2 l/min)、温度 400°C で 20 時間処理し、それを用いて Ac 酸化反応を行なったところ、反応温度 360°C において Ac 反応率 95.2%, AA 選択率 82.8% の反応成績が得られた。したがってプロピレン雰囲気中において触媒を高温処理することは本反応に有効なものであることがわかる。

3.2 含窒素塩基添加の影響

つぎに触媒調製のさい各種含窒素塩基を添加した場合、触媒の Ac 酸化反応性がどのように影響されるかについて検討した。

3.2.1 アンモニアの影響 触媒調製のさい使用されるデカモリブドヒ酸の性質は前報⁶⁾で示したように水にほとんど不溶であり、これに水酸化ナトリウムを加えると 1 g あたり約 12 mmol を消費し水に可溶となる。したがって本触媒の調製にあたりアンモニアが不十分であれば、デカモリブドヒ酸が一部溶解せず担体への付着操作がうまくいかない。本触媒を均一溶液で担体へ付着させるには 28% アンモニア水約 4 ml 以上を使用しなければならない。

そこでアンモニアの使用量を 0~15 ml の範囲で種々変えた触媒を調製し、得られた触媒を使用して Ac 酸化反応を行なった結果を表 2 に示す。アンモニア水を全然使用しない Run 6 で AA

図 4 接触温度の影響

●: Ac 反応率 (%), ○: AA 生成率 (%)
接触条件: C_3 流速 0.2 l/min , 処理時間 20 hr, 使用触媒: 表 1 と同一
後半前処理: 400°C , 3 時間原料ガス処理

図 5 処理時間の影響

●: Ac 反応率 (%), ○: AA 生成率 (%)
接触条件: C_3 流速 0.2 l/min , 接触温度 400°C , 使用触媒: 表 1 と同一
後半前処理: 400°C , 3 時間原料ガス処理

表 2 アンモニア添加の影響

触媒調製: 2:2 にしたがい、 NH_3 添加量を除き表 1, Run 3 と同一条件

Run	28%アンモニア水添加量 (ml)	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	Ac 反応率 (%)	AA 選択率 (%)
6	0	340	44.2	81.2
7	5.0	320	69.1	92.4
8	10.0	320	96.9	87.3
9	15.0	320	93.2	86.2

生成活性が低いのは、触媒成分を不均一系で担体に含浸させたことによるもので付着操作がうまくいかなかったものと考えられる。しかし Run 7, 8 および 9 では均一溶液から調製した触媒を使用して反応を行なったものであるが、いずれも反応率は上昇し、さらにアンモニア添加量の多い Run 8, 9 では Run 7 の場合にくらべて Ac 反応率で約 28% の増加が認められる。

3.2.2 含窒素塩基の影響 まず含窒素塩基として沸点の高いトリエタノールアミン (TEA) (bp $277\sim 279^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$) を選び、アンモニア添加触媒の場合と同様な実験を行なった。この場合、TEA の粘性によって担体への付着操作が容易であるので、TEA 使用量を広範囲に変えた触媒を調製し、その添加効果を反応温度 320°C において比較した結果を図 6 に示す。横軸は便宜上バナジウム原子に対す含窒素塩基中の N 量 (N/V) をプロットした。この結果、TEA の添加量の増加とともに Ac 反応率、AA 生成率ともに増大するが、N/V 値が 5 で極大となり、それ以上添加すると両者とも減少する傾向が認められた。この場合の触媒

図 6 Mo-V-As 触媒に対する TEA 添加効果

触媒: 2:2 参照 (V_2O_5 使用), 含窒素塩基 TEA, 前後半前処理なし, 酸化反応温度: 320°C

●: Ac 反応率, ○: AA 生成率 (Ac 反応率 $\times$ AA 選択率)

図 7 Ac 酸化の最適反応温度におよぼす TEA 添加量の影響

触媒: V_2O_5 使用, 含窒素塩基 TEA, プロピレン処理 (表 1, Run 3)

は前半および後半前処理を行なうことなく、窒素気流中で所望温度に昇温後3時間程度放置し、ただちに反応を行なっても十分な触媒活性を示すことも認められた。つぎに TEA 添加量と一定の AA 生成率を与える反応温度との関係を、図6で Ac 反応率, AA 生成率を与える N/V = 5.8 までプロットしたところ図7を得た。図7は TEA 添加量の増加とともに一定の AA 生成率を与える反応温度は漸次低くなり、TEA 添加効果のあることを示している。

さらに塩基の種類を拡張し種々の含窒素有機塩基を加えた触媒を調製し、得られた触媒の Ac 酸化活性を検討したところ、表3の結果が得られた。表3から、いずれの塩基を添加した場合も Ac 酸化反応に有効であることが認められた。

4 考 察

Mo-V-As 触媒の調製過程における含窒素塩基の添加、還元性ガスによる処理等と Ac 酸化反応活性の関係につき検討した。その結果、調製過程において触媒に含窒素塩基を添加するか、もしくは(および)プロピレン等の還元性ガスと原料混合ガスによる後半前処理の併用が Ac 酸化反応のさいの触媒活性の安定化に有効であることが明らかとなった。プロピレンによる処理については触媒原料化合物の熱重量分析結果から、原料化合物の分解温度における還元度を詳細に検討した。その結果、Mo-V-As 酸化物触媒の Ac 酸化反応における最適作用状態は各金属成分の最高原子価化合物よりかなり低原子価状態にあるべきことが示唆された。また触媒原料化合物のプロピレン雰囲気中における重量分析結果から、デカモリブドヒ酸にバナジウム成分が加わると全体の還元温度が低下することも明らかとなった。

バナジウムの酸化物を NH_3 、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、赤リンおよび亜硝酸等の還元性物質と加熱処理すると低原子価化合物が得られることはすでに文献¹⁰⁾に記載されている。たとえば

表 3 Mo-V-As 触媒への各種有機塩基添加の影響

触媒: 2.2 参照 (V_2O_5), C_3A 処理 (表 1, Run 3) 後 400°C で 3 時間原料ガス処理

Run	有機含窒素塩基 添 加 塩 基	沸 点 (°C/mmHg)	添加量(N/ V原子比)	反応温度 (°C)	反 応 成 績		備 考
					Ac 反応 率 (%)	AA 選択 率 (%)	
10	ヒドラジンヒドラート	119/740	2.9	361	97.1	82.8	添加時激しく発熱
11	ピ リ ジ ン	116/760	5.8	362	96.5	79.6	
12	ア ニ リ ン	185/ //	//	403	73.2	73.5	メタノールを加え調製
13	ジエタノールアミン	268/ //	//	321	94.9	87.5	
14	エチレンジアミン	117/ //	//	320	96.6	87.5	
15	ジエチレントリアミン	109/20	1.9	380	88.0	79.9	
16	アセトアミド	221/760	5.8	402	87.8	72.2	
17	ピペラジン	145/ //	5.8	400	94.4	70.0	
18	ヘキサメチレンジアミン	205/ //	2.9	320	89.9	88.1	

Epel'baum ら¹¹⁾は、 NH_4VO_3 を NH_3 気流中で分解するとバナジウムの低級酸化物が得られることを報告し、多羅間ら¹²⁾は V_2O_5 を同じく NH_3 気流中で 300~500°C で処理し V_2O_4 が生成することを認めている。また高沸点塩基はバナジウムまたはモリブデン等と錯塩^{13,14)}を作ることも知られており、これら金属との親和性はかなり強いと考えられる。以上のように考えると、本触媒調製過程における各種還元性ガス、アンモニアおよび含窒素塩基の役割はいずれも同一で、熱処理過程において触媒の原子価制御を行なうものと認められる。アンモニアおよび含窒素塩基は一旦酸素酸塩もしくは錯塩を形成するが、熱分解過程において金属酸化物を適当な還元度に調節する作用を有するものと思われる。

終りに、本研究の実施にあたり終始ご指導を賜った理化学研究所柳田正也博士、および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深謝します。

- 10) J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic Chemistry, IX", Longmans, Green and Co. (1929) p. 754.
- 11) V. A. Epel'baum, *J. Phys. Chem.*, (U. R. S. S.), 21, 3 (1947).
- 12) 多羅間公雄, 寺西士一郎, 宮崎輝久, 工化, 55, 68 (1952).
- 13) S. M. F. Rehman, A. V. Malik, *Naturwissenschaften*, 50, 472 (1953).
- 14) W. F. Marzluff, *Inorg. Chem.*, 3, 395 (1964).