有機接触酸化用酸化バナジウム触媒

Vanadium Oxide—the Catalyst for Oxidation
of Organic Compound in Vapour Phase

太 田 暢 人*

Nobuto OHTA

ナフタリンから無水フタル酸、アントラセンからアントラキノン、ベンゼンあるいはクロトンアルデヒド等からマレイン酸の製造などの接触空気酸化の触媒としてもつばら酸化バナジウム触媒が用いられていることはよく知られているところである。この触媒上での反応機構についてはまだ知られない点が少ないが、最近触媒の物性論あるいは構造論的研究や反応速度論的研究が内外において進められ、しだいにいろいろのことが明らかにされつつある。この様な角度を異にした方面からの研究結果はお互いに十分統一された結論には達していないけれども、それらをそのままの姿で紹介することも、有機合成の面から触媒を探索される方になんらかのご参考になるであろうと考え、あえてその解説を試みることにした。

I. 酸化バナジウム触媒の酸化還元性

接触酸化に用いられる酸化バナジウム触媒は、製造にあたって常にバナジウムを5価の形で与えられている。この酸化バナジウム触媒は普通 300~500°C において有機化合物の空気酸化の触媒として用いられ、この際発生する反応熱によつて触媒の局部的温度上昇が起るのを防ぐため理論量よりはるかに多い（たとえば数十倍の）空気が使用される。同じ温度で V_2O_5 触媒上に被酸化物である有機化合物のみを短時間通じると被酸化物は空気酸化の時と同じ酸化生成物（たとえば、アントラセン → アントラキノン、ナフタリン → ナフトキノン、無水フタル酸）を高収率で生成すると同時に、 V_2O_5 は低級酸化物になることは、酸化バナジウムがバナジウムの原子価の変化により色調を著しく異にするという手がかりになりやすい事実（ V_2O かつ色、 V_2O_2 灰色、 V_2O_3 黒色、 V_2O_4 青色、 V_2O_5 赤味がかつた黄色）があるために30年以上前から知られている¹⁾。また接触空気酸化中、触媒中のバナジウムは主として5価を保っているが、一部は

4価の形になつていることも、ナフタリン²⁾やベンゼン³⁾の酸化について同じころから認められている。それゆえ、反応中触媒は、高級酸化バナジウム ⇌ 低級酸化バナジウム + 酸素 なる反応をくり返すことにより、活性化された酸素の供給体として働くという考え、すなわち酸化反応の行程は次の（1）および（2）の反応のくり返しよりなるという考えが一般に受け入れられてきた。そしてこの考えは現在においてもごく定性的な意味において正しいと見なされている。

有機被酸化物 + V_2O_5

→ 有機酸化生成物 + 低級酸化バナジウム (1)

低級酸化バナジウム + 酸素 → V_2O_5 (2)

酸化バナジウムの解離平衡

ネルンストの式 $\log P_{O_2} = -\frac{Q}{4.571 T} + 1.75 \log T + C$

(C は定数=2.8, T 絶対温度, Q 生成熱)

を用い $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ の各段階の解離圧 P_{O_2} を求めると第1表³⁾のとおりである。

第 1 表

温 度 (°C)	$P_{O_2}(V_2O_5 \rightarrow V_2O_4)$	$P_{O_2}(V_2O_4 \rightarrow V_2O_3)$
0	10^{-15}	10^{-10}
400	0.038	10^{-11}
525	1.00	10^{-9}
1260	—	1.0

(解離圧の単位は atm) (V_2O_4 から V_2O_5 , V_2O_3 から V_2O_4 の生成熱はおのおの 28,200 および 59,600 cal とする)

すなわち、温度が高いほど低級酸化物生成に有利となるが、400~500°C においては V_2O_3 の生成は、 V_2O_4 のそれに比べ無視しうるほど小さいことがわかる。第1段の $V_2O_5 \rightleftharpoons V_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$ の平衡定数 Kp は第1図¹⁶⁾に示すとおりである。

それゆえ、反応温度、酸素分圧が一定であれば触媒中

* 東京工業試験所 (渋谷区幡ヶ谷本町)

第1図 $V_2O_5 = V_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$ 系の平衡定数 Kp

の酸化バナジウムの組成は一定となり、したがって空気中でこの触媒を加熱する時の触媒中の酸化バナジウムの組成も温度により一定となるわけであるが、この関係は有機被酸化物が共存すれば乱されることは当然であり、被酸化物の還元力の強弱と、空気中の濃度によつて平衡値は支配されるはずである。400°C でベンゼン-空気混合ガスを通じるときの触媒中の酸化バナジウムの組成の平衡値と混合ガスの組成の関係は第2図³⁾のとおりである。同図の実験範囲では触媒は常に V_2O_5 と V_2O_4 よりなり、空気/ベンゼンの重量比が $\frac{2}{1}$ よりはるかに低い点において初めて V_2O_5 が消失するとともに V_2O_3 が生成した。第2図の平衡関係は、触媒中の酸化バナジウムを初めに3価にしておこうと、4価、5価にしておこうと、またそれらの任意の割合の混合物にしておこうと、それには全く影響を受けないことは言うまでもない。

$V_2O_{4.34}$ の生成および酸化バナジウムの形と活性の関

第2図

一定条件で反応させた後触媒層各部の酸化バナジウムの組成がどのように変化するかを調べた。

第3, 4図とも上半には触媒層の位置(ガス進行方向

係 上述の平衡に達するには時間がかかるわけであるが、Simard⁴⁾らは最近実際の酸化反応中触媒中の酸化バナジウムの組成がどのように変つていくかについて興味ある研究を行つた。すなわち、6~8メッシュのシリコンカーバイドに5% V_2O_5 をつけた触媒を用い、 α -キシレンの空気酸化を固定触媒方式で行い、

第3図 1.1 mole % α -キシレン-空気混合ガスを通じた後の触媒層各部の組成 (浴温 460°C, 接触時間 0.26 sec)

第4図 1.1 mole % α -キシレン-空気混合ガス 41 hr を通じた後の触媒層各部の組成 (浴温 460°C, 接触時間 0.26 sec)

への深さで示してある)と反応中の温度上昇状況および V_2O_5 の平均還元率の関係が併載してある。平均還元率 20 および 13.2 % の点はおのおの V_2O_4 および $V_2O_{4.34}$ に相当する。酸化バナジウムの組成は、化学分析とX線分析により追究された。これをみると触媒の還元が反応時間とともに、またガスの進行方向にしたいに進んでい

くこと、さらにその還元は $V_2O_5 \rightarrow V_2O_{4.34} \rightarrow V_2O_4$ と進むことが認められる。

多羅間ら⁵⁾はこれよりききトルエン酸化に用いた酸化バナジウム触媒をX線で調べ、平均組成が $V_2O_5 \cdot 2V_2O_4$ なる組成に近いほど、 V_2O_5 、 V_2O_4 以外の中間生成物の線が強く認められ、これは Aebi⁶⁾が V_2O_5 を SO_2 で還元して得た $V_2O_{4.34}$ ($V_2O_5 \cdot 2V_2O_4$ または $V_{12}O_{26}$) と同一物であろうと述べている。古い論文における酸化バナジウムの組成は化学分析法によつて調べられているにすぎないので、このような中間生成物の存在は気付かれなかつた。

接触酸化反応で被酸化原料の濃度を増大させると、第2図に示したように V_2O_5 % は減じ、活性は低下する傾向にあること、一度低下した活性は長く空気中にて加熱することにより初めて回復されることは一般によく知られ、従来触媒の活性は V_2O_4 、 V_2O_5 に基因し、 V_2O_3 になるともはや酸化活性はなくなると考えられてきた。これに対し Simard ら⁴⁾は、 α -キシレン $\rightarrow$ 無水フタル酸の反応において V_2O_4 、 V_2O_3 は不活性であり、活性は V_2O_5 と $V_2O_{4.34}$ に限定されると考えた。 V_2O_3 、 V_2O_4 が不活性であることは次のような観察によつても支持される。空気に 3.3mole % α -キシレンを含ませた条件(これは無水フタル酸生成に必要な O_2 量の2倍に相当する、浴温 $460^\circ C$ 、接触時間 0.26 sec)での反応を行わせるところ、触媒層に鋭い温度極大点が生じ、これが速かに触媒層中をガス進行方向に進み、活性はきわめて小さいものとなつてしまつたが、その時の触媒はほとんど V_2O_4 と V_2O_3 よりなることが認められた。そして $V_2O_5 \cdot V_2O_{4.34}$ 活性説を後述するような構造論的仮説により説明した。

V_2O_4 、不活性 $-V_2O_{4.34}$ 活性説には多少疑問の点があるので、ここではいちおう4~5価のVの酸化物が活性の場を提供すると考えておく。今新しくつくつた V_2O_5 触媒上にてベンゼンの空気酸化を行うと第5図⁷⁾のように

第5図 ベンゼンの空気酸化

- (1) V_2O_5 - M_2O_3 -軽石
(2) V_2O_3 - H_3BO_3 -軽石
(3) V_2O_5 - M_2O_3 - TiO_2 -軽石

反応時間とともに徐々に活性が上りついに一定の安定な最高活性に達する。このような現象はバナジウム触媒による空気酸化ではしばしば認められるところである。このことは、酸化反応中に5価のVの1部が4価に還元されることから考えて、触媒の活性が高くある

第2表 ナフタリンの接触酸化速度

温度 °C	原 料 組 成					
	$C_{10}H_8$ 0.02 atm		$C_{10}H_8$ 0.02 atm		$C_{10}H_8$ 0.10 atm	
	O_2 0.20 "	N_2 0.78 "	O_2 0.05 "	N_2 0.93 "	O_2 0.05 "	N_2 0.85 "
310	(1) 6.8	(2) 3.90	(1) 1.78	(2) 1.00	(1) 1.80	(2) 1.02
340	19.27	11.80	5.10	3.13	5.30	3.10
360	46.40	23.90	12.20	6.26	12.00	6.30

註 表中

(1): ナフトキノンに変化したナフタリン (mole) $\times 10^8$ / g (触媒) $\cdot$ sec
(2): 無水フタル酸 " " " "

ためには V_2O_5 と V_2O_4 が適度に共存した状態が好ましいということを暗示するものではあるまいか。

II. 動力学的考察

Calderbank⁸⁾は普通の V_2O_5 触媒を用い、 $310 \sim 60^\circ C$ にて等温的に、流通法でナフタリン酸化(変化率は10%以内にとどめるようにした)の研究を行つた。その結果、第2表のごとく、ナフタリンが無水フタル酸およびナフトキノンになる各反応速度 ($\dot{n}_1$, $\dot{n}_2$) はナフタリン分圧に無関係で、酸素分圧に比例すること ($\dot{n}_1$ または $\dot{n}_2 = k P_{O_2}^{0.96}$) がわかつた。

それゆえ律速段階としては a) O_2 の化学吸着の段階、あるいは b) ナフタリンが強く吸着され、酸素が弱く吸着されるということであれば、両者間の反応の段階の2者が考えられる。

a) の場合は化学吸着に対する Langmuir 式 $r = \mu P_{O_2} / (1 + \theta) - \nu \theta$ (ただし r : 吸着速度, μ , ν : 定数, θ : すでに酸素を吸着している触媒表面の割合) において θ が小さいから $r \approx k_1 P_{O_2}$ となり、実験結果と一致する。

しかし b) の方は次の実験事実から否定される。すなわち、実験によると α -ナフトキノン/無水フタル酸の生成速度の比は同一温度ではナフタリン、 O_2 の分圧に無関係に一定であり、併発的に進行する同型反応と考えられ、ともにその生成反応の活性化エネルギーは 26 kcal である。それゆえ両反応の律速段階は共通で、しかも酸化反応段階に先行するものであろうと考えることはきわめて妥当である。b) 段階が律速段階であることはこのことと矛盾するが、a) を律速とすることは矛盾しない。それゆえ結局本条件下でのナフタリン酸化の律速段階は O_2 の化学吸着であると考えた。

Mars, van Krevelen⁹⁾は流動触媒法でもつと広い範囲 (O_2 圧 8~760 mm Hg, 芳香族炭化水素分圧 1~30 mm Hg) にわたり酸化実験を行つている。反応速度と反応物質の分圧および O_2 分圧の影響を第6-1, 6-2 図

第6-1図 被酸化物の分圧と反応速度の関係

第6-2図 O₂ 分圧と反応速度の関係

に示す。反応速度は両者の分圧により左右されることがわかる。反応速度論的考察から、本反応は触媒表面への芳香族炭化水素の外部拡散や細孔への拡散によつて律速されていないことは明らかである（たとえば炭化水素成分の外部拡散が律速的であるならば、全反応速度は実測値の100倍ぐらい大きいはずである）ので、芳香族炭化水素成分と触媒表面上の酸素との反応が律速であると考え、さらに簡単のため第1節の(1)式は被酸化物（炭化水素）分圧、 P_R に関し1次であり、(2)式は酸素分圧 P_{O_2} の n 乗に比例するとすると

$$\text{第1節(1)式の反応速度} \quad \dot{n}_R = k_1 P_R \theta \quad \text{i)}$$

$$\text{第2節(2)式の} \quad \dot{n}_{O_2} = k_2 P_{O_2}^n (1-\theta) \quad \text{ii)}$$

(ただし θ : 酸素が吸着されている触媒表面の割合)

i) ii) が成立する。

炭化水素1分子の酸化に β 分子の酸素が必要であるとすると定常状態では iii) が成立する。

$$\dot{n}_R = (1/\beta) \dot{n}_{O_2} \quad \text{iii)}$$

$$\text{ゆえに} \quad \beta k_1 P_R \theta = k_2 P_{O_2}^n (1-\theta) \quad \text{iv)}$$

$$\text{したがつて} \quad \theta = k_2 P_{O_2}^n / (\beta k_1 P_R + k_2 P_{O_2}^n) \quad \text{v)}$$

i) v) より

$$\dot{n}_R = 1/[1/k_1 P_R + \beta/k_2 P_{O_2}^n] \quad \text{vi)}$$

実験データは vi) 式が正しいことを支持している。

しかし工業的反応条件では多くの場合 $1/k_1 P_R \ll \beta/k_2 P_{O_2}^n$ であるため、 $\dot{n}_R \propto k_2 P_{O_2}^n$ となる。上述の Calderbank の用いた反応条件(第2表)は、このような場合に属しているのである。

さらに Mars らは k_2 と $1/T$ の関係図より反応(2)すなわち触媒(低級酸化物)の再酸化の活性化エネルギーとして、いろいろの芳香族炭化水素の酸化の場合常に 22 kcal/mole となる一定値を得た。これは Calderbank が全酸化反応の活性化エネルギーとして得た 26 kcal とかなりよく一致している。このことは Calderbank の実験で律速段階は O_2 の化学吸着の段階であると考えたことが正しかつたことを裏付ける。

一方, Ioffe, Sherman¹⁰⁾ は V_2O_5 - K_2SO_4 触媒を用い、260~400°C の範囲にわたり、接触時間 0.05~0.5 sec の条件においてナフタリン酸化反応を行い

$$-d[\text{ナフタリン}]/dt = k_2 [O_2]/(1+k_2[P]^*)$$

(ただし P は反応生成物)

なる実験式を得、律速因子は、触媒表面の酸化の速度と反応生成物の脱着速度であろうと述べている。

III. 物性論的考察

酸化物触媒は、電気伝導性により半導体触媒 (NiO , Cu_2O , ZnO 等)、不導体触媒 (シリカ、アルミナ、マグネシア等) に分けることができ、酸化バナジウムは前者に属する。

半導体では結晶構造の不完全性すなわち結晶格子内に正または負の欠陥孔があり、これが半導性の原因となるのであるが、欠陥孔が金属イオンがぬけて生じた正孔であるか、あるいは酸素イオンがぬけて生じた負孔であるかにより、それぞれ p 型あるいは n 型半導体と呼ぶ。 V_2O_5 は n 型半導体の一種であり、この触媒上での接触酸化反応の機構を半導体論の立場から取扱うことは最近 SO_2 酸化において盛んに論議されている^{11,12)}。

n 型半導体における電気伝導は、過剰な金属原子による電子伝導とか、酸素原子の欠陥孔 (O_v^{++}) に付随する捕獲電子による伝導が考えられ、このような電気伝導

に關与する電子を準自由電子と呼ぶが、この電子が触媒活性と密接な關係をもつと考えられる。 V_2O_5 では $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4 + 1/2 O_2$ とか、 $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3 + O_2$ 、特に前者による V^{4+} の生成、いかえれば O_v^{++} の生成が考えられる。したがって第1節の終りのところで述べたように、純 V_2O_5 触媒より多少 V_2O_4 が生成したものが触媒活性が大きい事実はこれによつて説明できる。

V_2O_5 は400°C、酸素圧170mm Hgでは酸素を吸着もせず脱着もしないが、 V_2O_4 を3.7%含むものは急速に酸素を吸着する。また、Simard¹⁴⁾によれば電気伝導性は $V_2O_{4.34} > 0.5\% V^{4+}$ を含む $V_2O_5 \gg V_2O_4$ の順であり、電子伝導は V^{4+} の混在により著しく容易となるという。Carmerson¹⁵⁾は V_2O_5 -アランダム担体触媒上の酸素交換反応を研究し、普通の担体つき酸化バナジウム触媒や無定形 V_2O_5 では、 V_2O_5 bulkへの酸素の拡散の方が表面反応よりはるかに速であることを認め、これは他のイオンの存在等によつて招かれた V_2O_5 格子の不完全性に基くものであろうと述べている。これらの実験事実はいずれも上述の混在 V^{4+} による触媒活性促進の意味についての見解を支持する。

n 型半導体触媒上での酸化機構を説明するため、最も簡単な SO_2 酸化反応¹²⁾を例にとつてみよう。今もし酸素が化学吸着され、それが SO_2 と反応するとすれば次式で示すことができる。

($n \ominus O_v^{++}$ は O_v^{++} の捕獲電子； $O^{-(n-1)} \ominus O_v^{++}$ は触媒上に吸着された酸素原子)

さらに酸素分子が O_v^{++} にはいつていく様子について多羅間ら¹³⁾は次のように考えている。まず酸素分子が表面に物理吸着され、ついで解離して1個の酸素原子は O_v^{++} に入り、比較的安定な格子点の酸素となり、もう1個の酸素原子は O_v^{++} 附近にゆるく吸着された状態になる。

O_v^{++} の準自由電子によつて、酸素のみならず有機の被酸化物分子も吸着されうることはいうまでもなく、オレフィン類とか芳香族炭化水素^{14,15)}の場合には π 軌道により結合が行われよう。どちらが吸着されやすいかは被酸化物の種類等の因子により決り、一般的に言えば吸着熱の大きい方が吸着されるはずであるが、これに関するデータは見当らない。さきに述べたようにMarsらは芳香族炭化水素の接触酸化にて気相にある被酸化物が直接触媒上の酸素と反応するとして実験データを説明したが、触媒に吸着された後触媒上の酸素と反応する場合も当然考えられよう。

工業触媒では、 V_2O_5 にバナジウム以外の成分を酸化物として加える場合が多いが、もしそれが5価以外の原子価をもつ時は V_2O_5 格子における O_v^{++} の生成または消失に關係することによりひいては酸化活性に影響を与えることは当然考えねばならぬ。 n 型半導体においては一般に、それに加える酸化物のカチオンの原子価が母体の半導体のそれより高いか、低い、あるいは等しいかにより、 O_v^{++} の数は増大し、あるいは減少し、あるいは変化を受けないことが知られているからである²⁵⁾。

ベンゼンあるいはクロトンアルデヒドからマレイン酸の製造においてしばしば V_2O_5 に MoO_3 をかなり多量(0.5~1.5 mole 倍)に加えた触媒が実用されている。この触媒を800°Cに加熱すると化学分析的に V_2O_5 は一部還元されることが認められる。これは O_v^{++} の生成を意味し、この欠陥部は比較的安定であり、上述したところと同様酸素吸着に対し、あるいは触媒内部の酸素イオンの拡散に対し有効に働くことが物性論的研究により明らかにされている¹⁷⁾。このような酸素欠陥部が高温処理しない場合の MoO_3 - V_2O_5 触媒にもある程度期待されよう。これに反し、アルミナを少量加えた V_2O_5 では酸素欠陥部が多少減少しているらしく思われるといわれ¹³⁾、 V_2O_5 触媒への配合成分としてアルミナは普通好ましくないと考えられていることと矛盾しない。これらの事実はいずれも n 型半導体における一般則に一致するが、 SnO_2 - V_2O_5 触媒が有機接触酸化活性が強いというよく知られた事実はこの一般則に反する。しかし、 ZnO のような典型的 n 型半導体においても、上記一般則は添加酸化物量が多くなると成立しなくなるといわれているから、 V_2O_5 触媒におけるように多量の他種酸化物を添加する場合の添加物の効果は一般則に準じない場合も多くあつて不思議はないとも考えられる。有機接触酸化反応用 V_2O_5 触媒においていろいろの添加剤(酸化物)を混じ活性の変化を調べた研究は少なくないが、ほとんどの場合が有用な中間生成物収率に重点がおかれ、未反応物の量とか、酸素反応量が測定されていないので、触媒の活性に対し、それらの添加剤がどのような役割をするか少しつつこんだ考察をするためのデータとなりえないのは残念である。実用されている酸化物系添加剤の効果において酸素欠陥部生成効果がどの程度のウエイトを占めているかは今後の研究にまたねばならない。

河口¹⁶⁾は V_2O_5 の結晶成長速度($dl/dt = k/l^2$ 、ただし l :結晶の長さ(mm))に対する微量添加剤の効果を調べ第3表を得た。

この表を見ると、添加物の混入により V_2O_5 の結晶成長が著しく妨げられていることがわかる。結晶微粒子の

第3表 V_2O_5 の結晶成長速度定数 k

試料	温度 $^{\circ}C$	645	650	655	660	665
V_2O_5 のみ		3.9×10^{-2}	3.36	7.30	4.10	2.04×10^{-1}
$\eta + 1/1000\% K_2SO_4$		1.6×10^{-2}	1.03	3.53	1.31	7.43×10^{-2}
$\eta + 1/100\% P_2O_5$		2.4×10^{-3}	6.0×10^{-1}	7.2×10^{-1}	3.0×10^{-1}	1.6×10^{-2}
$\eta + 1/100\% K_2SO_4$		1.3×10^{-4}	3.3×10^{-1}	3.4×10^{-1}	3.9×10^{-2}	6.0×10^{-4}
$\eta + 1/1000\% As_2O_5$		6.0×10^{-7}	7.4×10^{-2}	1.2×10^{-2}	4.7×10^{-3}	4.7×10^{-6}

成長は、高温にさらした時、あるいは経時的におこる触媒活性の劣化と一般的には関連する因子であることを考えると興味がある。

IV. 構造論的考察

Simard ら⁴⁾は前述のように酸化バナジウム触媒の活性体は V_2O_5 と $V_2O_{4.34}$ であると考えるのであるが、 V_2O_5 と $V_2O_{4.34}$ の結晶模型の比較から酸素の脱着吸着に伴う両者間の相互移行がエネルギー的に容易に行われることを推定し、そのことが酸化触媒としてすぐれていることの原因であるとした。Simard の説を紹介する。

V_2O_5 , $V_2O_{4.34}$ とともに結晶学的には複雑な構造をもつが、定性的に考えると次のとおりである。まず V_2O_5 の結晶は斜方晶系に属し、V 原子は変形した四面体の中心にあり4個の O 原子にかこまれ、その内の3個は2個の四面体に共有されており、残りの1個の O 原子は1個の四面体にのみ属している。この四面体が2次元的につながり層状をなし、その層が積み重つて結晶構造が完成する。(層間の結合は層内結合より弱くヘキ開性が認

(1) ab 面

(2) ac 面

第7図 V_2O_5 の結晶構造
($\bullet$: V 原子, $\circ$: 酸素原子)

められる)。そしてその四面体の積み重なり方は本質的には八面体的配列をとっている。第8図における(a)の V-O 層と (b) の O 層が交互に重なったものが V_2O_5 の結晶構造に等しい。第7図参照。

(a) V-O 層

(b) O 層

第8図 の結晶構造 $V_2O_{4.34}$
註 (a) の ab 面の V はすべて V^{5+} であるか、 V^{4+} であるかである。

一方 V_2O_4 では V は八面体の中心にあり、6個の O 原子にとりかこまれている (第8図における、a) の V-O 層が、c) に示す(3)(4)層のごとくかさなつたものが V_2O_4 である)。

$V_2O_{4.34}$ は第8図のように V^{5+} -O 層と V^{4+} -O 層のまじつた構造をとる。

この図において、第(1)、(2)層がとれて第(3)層の V^{4+} -O 層が露出したとする。酸素分子が到達するとそれは第(3)層に吸着解離され O 原子になり第(2)層の位置をうめる。この新しい系では第(1)層に V^{4+} イオンがないから構造の電氣的バランスがくずれ、第(3)、(4)層の V^{4+} 間に反発が起る。その結果第(3)層の全 V^{4+} と1個の O イオンが酸素吸着層に移行し、 V^{5+} -O イオンの層をつくる。この移行の様子を第9図に示す。移行後の配置は第10図のとおりであり、結局第11図のように V_2O_5 と同じ構造が完成する。ちょうどこの逆の移行により $V_2O_{4.34} \rightarrow V_2O_5$ の構造変化が行われることとなる。このように V_2O_5 グループの移行により他の構造を動かす必要なく、容易にいいかえるとエネルギー的に無理なく $V_2O_{4.34} \xrightleftharpoons[O_2]{O_2} V_2O_5$ の反応が起ると考えるのである。

この $V_2O_5 \rightleftharpoons V_2O_{4.34}$ の変形にともない、酸素は活性化されて被酸化物に供給されるわけである。

一方被酸化分子が触媒に吸着される様子については構造論的には次のように考えられる。 V_2O_5 の O 原子のうちで1個の四面体にしか属さなかつた O 原子では、V-O 結合は $1.57 \text{ \AA}$ であつて、他の V-O 結合の $1.76 \text{ \AA}$ より短く著しく分極され、いわゆる二重結合性を帯びている (第7図参照)。この O 原子上で吸着されるというのである。

第9図 V_2O_5 対の移動 第10図 V_2O_5 対移動後の配置 第11図 O_2 吸収, VO_2 移動完了後の配置

(註) 番号は第8図(C)と同じ

放散が不十分であるため局所的な温度上昇がより強く起る。このため内部はしだいに不活性な V_2O_5 まで還元されてしまう。

物性論の立場と構造論の立場から説かれていた活性構造のいずれが実際の触媒においてより重要な役割を占めているかは現在のところまだよくわからない。

無水フタル酸製造用ドイツ触媒 ナフタリンから無水フタル酸の製造用触媒として有名なドイツ触媒¹⁸⁾は、カリ水ガラスと硫酸からシリカゲルをつくり、水洗を行わないでこれに硫酸バナジルをしみこませてつくられる $V_2O_5-K_2SO_4$ -シリカゲル触媒 ($V_2O_5: K_2SO_4 = 1:2$ (モル比) ; 触媒 1 l 中に V_2O_5 45g 含有) であり、その特徴は寿命がきわめて長く (10 年以上)、反応温度は低く (360~400°C : 触媒が古くなるにつれ温度をあげる)、無水フタル酸の収率がきわめて高い (約 100 wt %) 点である。普通用いられている V_2O_5 抗火石系触媒では反応温度 400~500°C 寿命 1 年ぐらい、収率 80~90 wt % 程度であるからその優秀性はきわ立っている。ドイツ触媒の成績はきわめて厳密に保持された反応条件——たとえば

多管式反応管への触媒の詰め方の慎重さ (各管の通気抵抗の均一性の保持)、反応温度を約 10°C の幅に押えている—において得られているのであるから、その成績のいくばくかは反応条件の厳格な保持に基くものであろうが、触媒自身の優秀性も疑いないところである。

この触媒中の K_2SO_4 の効果は相当多量に加えた時最もよく現われ、完全燃焼性を低下せしめるものであると云われているが、嶋田ら¹⁹⁾もドイツ触媒より K_2SO_4 を除いた触媒をつくり実験を行い、この触媒では 350~80°C においてナフタリンの完全酸化が強く行われることを見出し、ドイツ触媒において反応温度を低下せしめる (すなわち活性を増大せしめる) のはシリカの効果であり、 K_2SO_4 は反応を適度に抑制し無水フタル酸への選択的酸化を助長するものであることを報告している。ドイツではアントラセンを空気酸化しアントラキノンに製造する際に $V_2O_5-Fe_2O_3-K_2SO_4$ 触媒を用いている²⁰⁾が、この場合も K_2SO_4 は同様の役目をはたしているものと思われる。嶋田ら²¹⁾は同じ反応について適度の酸化防止剤としてのアルカリおよびアルカリ土類の効果を比較検討し、 KCl , K_2SO_4 等のカリ塩が最もよく目的にかなうことを報告している。

結局、ドイツ触媒の優秀性は、広い表面積をもつシリカゲルに V_2O_5 を十分によく分散担持²¹⁾させ、さらに過度酸化防止剤として K_2SO_4 を添加したことによるといおう解釈してよいのではないであろうか。今後の研究にまたねばならぬ点が少ない。

SO_2 酸化用バナジウム触媒における融液構造論

ドイツ触媒の組成を見ると工業用 SO_2 酸化用バナジウム触媒²²⁾のそれ ($V_2O_5 \cdot 1 \sim 3 K_2SO_4 \cdot 40 SiO_2$) ときわめてよくにており、 SO_2 酸化触媒の方も高収率 (96~88%) と半永久的の寿命 (10~15 年) のために有名である。 SO_2 酸化触媒の活性体の構造については 2~3 の詳しい研究が行われている。

特に注目されるのは Frazer 氏²²⁾の $V_2O_5-K_2S_2O_7-SiO_2$ 系融液構造触媒説と清浦²³⁾の $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 系融液構造説である。前者は $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 触媒に SO_2

註 1) シリカゲルは普通担体として用いられる抗火石、軽石、アルミスポンジ等に比べはるかに大きい表面積をもち、さらに従来の担体では V_2O_5 は見かけ上の外部表面に不均一にまぶしつけられ、あるいは融かしつけられているにすぎないが、ドイツ触媒では V_2O_5 は担体粒子と均一によく混じ合っている。したがって触媒の有効表面積は従来の V_2O_5 触媒よりはるかに大きい。このことは従来の触媒では常に V_2O_5 はアンモニウム塩の形で加えられているが、アンモニウム塩は担体に対する付着力が弱く、蒸発乾燥中担体表面に移動しそこに集積する欠点があり、これに対しドイツ触媒の製法ではバナジウムは硫酸バナジルの形で加えられ上の欠点が認められないということも密接な関係がある。

註 2) この触媒製法の一例: ケイソウ土にバナジン酸カリウム、硫酸カリウムを所定の割合に水溶液として加え、蒸発、乾燥、成型。400°C で焼成、ついで同温で 3% SO_2 -空気混合ガスを通じ活性化化する。

が反応して $V_2O_5-K_2S_2O_7-SiO_2$ が生じこれが反応温度 (450~600°C) では融液として触媒上に存在し活性体として働くという考えであり、後者は $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ 触媒では活性体である $V_2O_5-K_2SO_4$ 自身が 440°C 以上では融液として存在するという見解である註3)。

有機接触酸化用 $K_2SO_4-V_2O_5$ -シリカ触媒の活性体の構造については清浦氏の融液構造説を考慮して見る必要もあるように思われるので次にこの説について少しく述べよう。

SO_2 酸化用工業触媒を1個とり、純白色の精製ケイソウ土焼成担体と端面をふれさせ 500~600°C の炉内におくと触媒の色はしだいに白色担体の方に移り、その様子は有色液体の毛管浸潤の現象によく似ている。そしてついに両者の色は同じくなり、 V_2O_5 と K_2SO_4 の濃度もほぼ同じになる。また $V_2O_5-K_2SO_4$ 2成分系においては $V_2O_5-K_2SO_4 = 1:1$ の時共融液をつくりその共融点は 440°C である註4)。ところが実際の触媒の示差熱分析を行うと 400~50°C にわたり吸熱反応が認められ、その吸熱突起の尖端は上の共融点と一致する。

その他いろいろの実験的観察はすべて、この触媒において 440°C 以上では $V_2O_5-K_2SO_4$ が融液として存在すると考えることによって合理的に解釈することができ、担体に対し $V_2O_5-K_2SO_4$ の量は少ないので、担体の細孔はこの融液でうめられるのではなく、細孔壁が融液でぬらされているような状態が考えられる。

このようにこの触媒では反応中 (500~600°C) 活性体は表面上に融液として存在しているから、普通の固体触媒とは全く様子がちがう。普通の固体触媒であれば多くの場合 Taylor の活性中心説に従うような、大部分の活性成分の構造とは異つた局部的な、不安定な活性点が存在し、この活性点は温度を上げたり、長く用いたりすると半融し不活性化しやすく、毒物質により活性を害されがちである。ところが融液構造の時は活性はこのようなデリケートな局部的活性点によつていないのであるから、半融による不活性化ということは考えられないし、被毒もしにくく、したがって長い寿命を持つことになる。これが融液構造説である註5)。

有機接触酸化は SO_2 酸化の場合より反応温度は低いですが、それでも 400°C 近辺であるから mp 400°C の V_2O_5-

K_2SO_4 成分系は当然相当強い半融状態にあるはずである。したがって、ドイツ触媒が普通の V_2O_5 -担体 (軽石、アランダム等触媒より活性である理由としてドイツ触媒の方がより高い活性中心をもっているといった活性中心説的説明はつけられない。結局ドイツ触媒のすぐれた性能は前項にのべたような理由によつて生れるものと一応考えられる。

さらに普通の V_2O_5 -軽石触媒等でも V_2O_5 の融点は 658.5°C のごとく低いのであるから有機接触酸化の常用反応温度 400~50°C 前後では、活性中心説で考慮されるような局部的な不安定な微細構造は半融により多く消失していると考え、この種の触媒は製造条件にあまり厳密な注意を払わなくてもかなり簡単に再現性よくつくられる理由とが、400~600°C ぐらいにあらかじめ加熱しても活性が少なくとも低下するようなことはないといったことがしばしば認められる理由は容易にうなずかれる。

文 献

- 1) Sensimane, Nelson : *Ind. Eng. Chem.* **15**, 521 (1923)
- 2) Krügen : "Grenzflächen Katalyse" p 293 (1933)
- 3) Weiss, Downs, Burns : *Ind. Eng. Chem.* **15**, 965 (1923)
- 4) Simard, Steger et al : *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1424 (1955)
- 5) 多羅間, 寺西 : 工化 **56**, 302 (昭 28)
- 6) Aebi : *Helv. Acta.* **31**, 8 (1948)
- 7) 滝川 : 工化 **48**, 37 (昭 20)
- 8) Calderbank : *Industrial Chemist* **28**, 291 (1952)
- 9) Mars, van Krevelen : "Conference on Oxidation Processes." *Chem. Eng. Science, Special Supplement*. 1954 年) p 41,
- 10) Ioffe, Sherman : *Zhur. Fiz. Khim.* **28**, 2095 (1954)
- 11) Calderbank : *J. Appl. Chem.* **2** (8) 482 (1952)
- 12) 河口 : 硫酸 **7**, 403 (1954) 日化 **75**, 835 (1954)
- 13) 多羅間ら : 触媒化学討論会講演集 (日化), 昭 31 p 52
- 14) Hepmer : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1333, 1338 (1952)
- 15) Carmeron, Farkas et al : *J. Phys. Chem.*, **57**, 229 (1953)
- 16) 河口 : 硫酸 **5**, 79 (1952)
- 17) 多羅間ら : 硫酸 **7**, 9 (昭 29)
- 18) "ドイツ有機合成技術" (PB リポート集録) II, p 201 等
- 19) 嶋田ら : 日化第 7 年会 (昭 29, 4)
- 20) "ドイツ有機合成技術" II, p 275 等
- 21) 嶋田ら : 日化第 5 年会 (昭 27, 4)
- 22) Frazer, Partrick, et al. : *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1659 (1940)
- 23) 清浦 : 日化 **61**, 72 (昭 15) 硫酸 **1**. No. 10, p 1 (昭 23) 以後同誌に多数の報文が発表されている。
- 24) 清浦 : 工化 **42**, 188, 480, 804 (昭 14)
- 25) 佐藤, 高石 : 化学の領域 **9**, No. 1. p 46

註 3) この SO_2 酸化触媒における K-成分の意義は、V 成分を担体シリカゲルに均一分散付着させること、予備高温処理段階で V 塩が集合大結晶化するのを妨げる点にあり、 SO_3 による予備活性化処理後の触媒中の K_2SO_4 は活性にならぬ影響も与えないと云われる²¹⁾。

註 4) V_2O_5 の融点は 658.5°C。

註 5) 融液構造説は、半導体論あるいは構造論からの上述の活性点についての見解と互いに矛盾するものではない。半導体論あるいは構造論に基づく見解は活性体が固体であろうと液体であろうと本質的には影響をうけない。