

イソブチレンの接触空気酸化による メタクロレインの合成

小 野 勲
溝 口 順 造

Catalytic Vapour-Phase Oxidation of Isobutylene to Methacrolein

Isao Ono

Junzo Mizoguchi

A study has been made of the production of methacrolein by air-oxidation of isobutylene using various catalyst combinations of mixed oxides which comprised MoO_3 as main component. Among the catalyst combinations tested, the three ones, i.e., $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, and $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, showed good activity for this reaction. Above all, the catalyst combination, $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, exhibited the highest selectivity of methacrolein at higher conversion of isobutylene.

Then, we studied the effects on activity of catalyst compositions, preparation methods, catalyst supports used and reaction temperature about the catalyst combination, $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$.

The results were as follows:

- 1) Optimum composition of catalyst was MoO_3 30 wt%, Bi_2O_3 60 wt% and V_2O_5 10 wt%.
- 2) Suitable calcination temperature was 500–600°C, and the catalysts calcined above 700°C displayed markedly lower activity.
- 3) The catalyst which used $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC, pumice or Al-sponge as catalyst support had good activity of the same degree.
- 4) Optimum content of active species of catalyst supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ was 20–30 wt%.
- 5) Suitable reaction temperatures of the oxidation of isobutylene to methacrolein with this catalyst were 400–550°C.
- 6) Under proper condition of reaction, a selectivity to methacrolein of about 70 mole% was obtained at conversion of isobutylene of about 85%, with side reactions resulting in carbon monoxide, carbon dioxide, acetone, acrolein, acetaldehyde, acetic acid, etc.

1. ま え が き

イソブチレンの接触気相空気酸化によるメタクロレインの合成法として、多数の報告および特許が発表されているが、この方法の最重要点は触媒の選択にあると考えられる。今までに公表されている方法を使用する触媒によって分類すると、次の5つに大別される。

- 1 シェル社法¹⁾ Cu 系触媒 オレフィン過剰
- 2 ディスティラアズ社法(I)²⁾
Cu-Se 系触媒 空気過剰
- 3 ディスティラアズ社法(II)³⁾

	Mo-Te 系触媒	空気過剰
4 ソハイオ社法 ⁴⁾	Mo-Bi 系触媒	〃
5 理研法 ⁵⁾	Mo-V 系触媒	〃

Cu 系, Cu-Se 系および Mo-Te 系触媒は 400°C 以下の低温で活性を示すが, Mo-Bi 系および Mo-V 系触媒は 400°C 以上の高温で活性を示す。

R. S. Mann らの報告⁶⁾によると, Cu 触媒を用いた場合のメタクロレインの選択率は低く, 高反応率では 20 mole% であり, 又 P-Mo-V 触媒を用いた北原らの報告⁵⁾でもメタクロレインの選択率は最高 50 mole% 程度である。

著者らは、イソブチレンの高価なことおよびこのような気相接触酸化反応では原料ガスの回収は非常に困難なことから、まずイソブチレン反応率の高い点でも高いメタクロレイン選択率を示す触媒の探索が重要であると考えた。この目的にかなう触媒系としては MoO_3 を基体とした触媒系が適当と考え、この MoO_3 に諸金属酸化物を組み合わせた二元系および三元系酸化物触媒を用いて実験した結果、Mo-Bi-V 系、Mo-Sb-V 系および Mo-Sb-Fe 系触媒がこの反応にすぐれた性能をもつことを見出した。

本報では、有効触媒系の探索、Mo-Bi-V 系触媒の組成および調製条件と触媒活性等の関係を検討した。

2. 実験方法

〔1〕試料

原料イソブチレンには高千穂化学製純イソブチレンをそのまま用いた。ガスクロマトグラフィーおよび硫酸吸

収法による分析によると純度は99%以上であった。

イソプロピルアルコールおよびメチルエチルケトンは試薬特級品をそのまま用いた。

触媒調製に用いた諸金属の塩類としては、主に硝酸塩を用い、これがない場合には酢酸塩、塩化物等を用いた。またこれらの試薬としては特級または1級品をそのまま使用した。

〔2〕実験装置および操作法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応器として電気管状炉で加熱した石英管を用い、これに触媒を見かけ容積で 10ml 充てんし、イソブチレン、5%、空気 45% および水蒸気 50% の組成をもつ原料ガスを、空間速度 (SV), 約 3600hr^{-1} , 反応温度 $250\sim 550^\circ\text{C}$ で触媒層を通して反応させ、原料ガス、排ガスおよび液状生成物の分析から、イソブチレンの反応量およびメタクロレイン等の生成物の量を測定した。

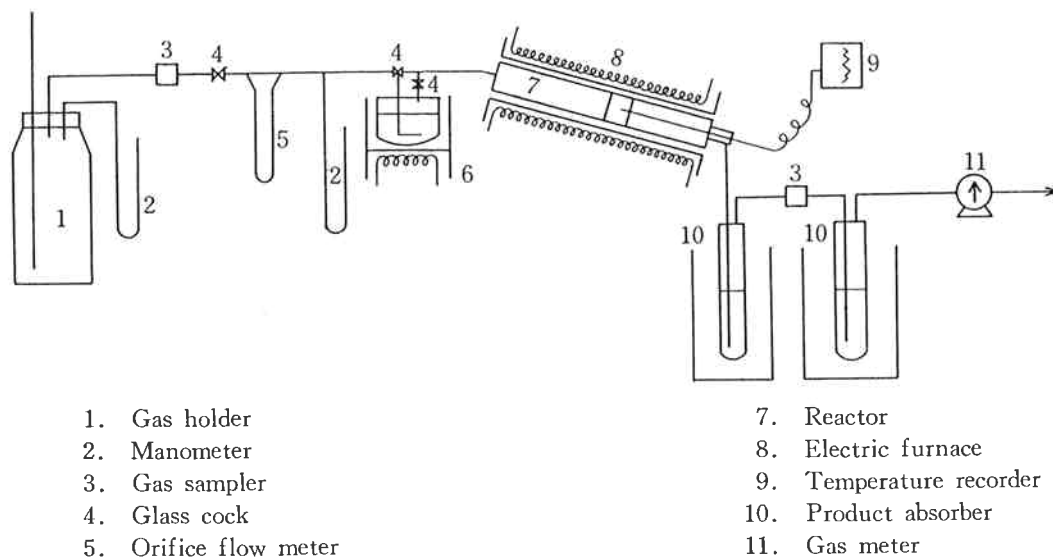


Fig. 1 Experimental Apparatus

まずイソブチレンと空気とを所定の割合にガスホルダー内で混合し、このガスをオリフィス流量計で計量後、一定温度に保った水中にバブルさせて飽和蒸気圧に相当する水蒸気を同伴させ、原料ガスとして反応管に供給した。

反応管は内径 21mm, 長さ 630mm の石英製で、中心に外径 7mm, 長さ 500mm の熱電対用石英製保護管が挿入してある。この反応管に触媒を見かけ容積で 10ml 充てんし、その前後に支持体として破製ラシヒリングを破碎したものを充てんした。

反応生成物の捕集は、反応後のガスを反応管出口に直

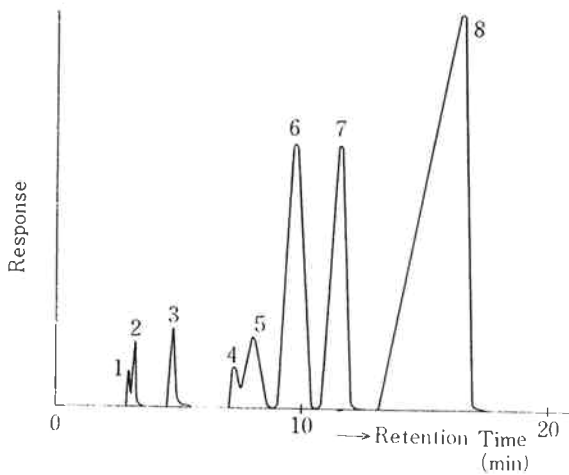
結した、約 -10°C に冷却した第1段トラップに導き捕集溶媒イソプロピルアルコールと接触させ、さらに -78°C に冷却した第2段トラップに導いてイソプロピルアルコールと接触させて行った。この方法で CO , CO_2 を除く生成物はすべてイソプロピルアルコールに吸収捕集することができた。

反応開始後、反応温度および排ガス分析により定常状態を確かめた後、所定時間反応させ、その間の物質収支からイソブチレンの反応率および反応したイソブチレンに対するメタクロレイン、炭酸ガス等の生成物の選択率を算出した。

〔3〕 分 析

原料ガス中のイソブチレンと空気および排ガス中のイソブチレン、炭酸ガスおよび空気の分析はアセトニルアセトンSカラムを用いるガスクロマトグラフィー (5m, 室温 H₂; 30ml/min) で行なった。また必要に応じてモレキュラーシーブ5Aカラムを用いるガスクロマトグラフィー (2m, 60°C, H₂; 30ml/min) によって排ガス中の一酸化炭素の定量を行なった。

一方、液状生成物は、上記のようにすべてイソプロピルアルコール溶液としてえられ、その成分はアセトアルデヒド、アセトン、アクロレイン、メタクロレイン、イソプロピルアルコールおよび水等であった。従って通常の官能基分析では各成分の定量はむずかしく、主目的の生成物であるメタクロレインの定量は、メトキシP.E.G. 550カラムを用いるガスクロマトグラフィーによりメチルエチルケトンを用いて行なった。Fig. 2 にイソブチレン酸化生成物のガスクロマトグラムを示す。



column; methoxy PEG 550 2.5m

condition; 60°C, H₂: 30ml/min

- | | |
|-----------------|------------------------|
| 1. air | 5. acrolein |
| 2. isobutylene | 6. methacrolein |
| 3. acetaldehyde | 7. methyl ethyl ketone |
| 4. acetone | 8. isopropyl alcohol |

Fig. 2 Typical Gaschromatogram of Liquid Products

その他全酸分を中和滴定で求めた。別にガスクロマトグラフィーによって分析した結果、生成酸はほとんど酢酸で、ギ酸、プロピオン酸、アクリル酸およびメタクリル酸を少量含んでいた。

〔4〕 触媒調製法

触媒の調製は通常の担体を用いる含浸付着法によって

行なった。すなわち、所定量の使用金属の塩を蒸発皿の中で水とのかすか懸濁させ水浴上で濃縮し、これに担体を所定量加えてかきまぜながら蒸発乾固し、塩を担体に含浸もしくは付着させる。つぎにこれを磁製ビーカーに移し電気ルツボ炉で空気中にて 500°C で 5 時間焼成し、放冷後分級して触媒とした。

金属を二種以上組み合わせて用いる場合には水に溶解するものより先にかし、とけにくいものを後に加えた。触媒担持率の計算は調製した触媒量と用いた担体量とよりその重量増加量を担持した純触媒金属酸化物の量として行なった。

シリカゲル、軽石等は塩酸処理して鉄分を除去したものを担体として使用した。

3. 実験結果と考察

〔1〕 触媒の探索

実験に使用した触媒の組成とそれを用いた反応結果を Table 1 に示す。またメタクロレインの選択性を比較するために表中のデータを用い、反応条件を無視してイソブチレン反応率に対しメタクロレイン選択率をプロットすると Fig. 3 がえられた。図中の数字は実験番号である。

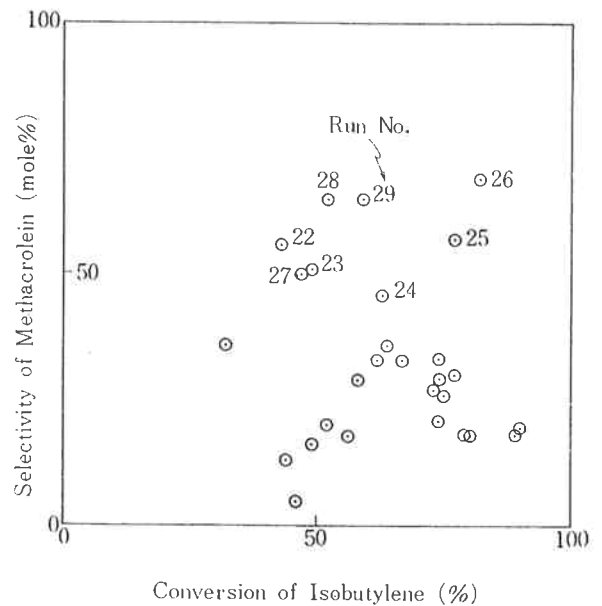


Fig. 3 Conversion vs. Selectivity Relation with Various Catalysts

まず、P₂O₅-MoO₃系基体に金属酸化物を組み合わせた三元系触媒を調製し、イソブチレンの空気酸化反応に対する諸金属酸化物の効果をしらべた。その結果、Table 1 に示したように、Bi₂O₃、SnO₂ および Sb₂O₃ が比較的良好なメタクロレイン選択率を示したが、しかしその値は

最高で 35mole% と非常に低いことが分った。またこの反応条件でイソブチレンの酸化反応は十分進行するが主に燃焼反応等の副反応が起っている。従ってメタクロレインの選択率を向上させるために、触媒14~17では担体としてシリカゲルのような比表面積の大きいものを避け、比表面積の小さい α -アルミナ*1を使用した。また触媒成分としては $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ および $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 基体に V_2O_5 および Fe_2O_3 を組み合わせて用いた。その結果、Table 1 および Fig. 3 に示したように $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ および $\text{MoO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 触媒がイソブチレン反応率は若干低いメタクロレイン選択率の高い性能をもつことがわかった。なかでも $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 触媒は反応性および選択性が共に高くすぐれた性能をもっていた。一方 Sb_2O_3 含有触媒は Bi_2O_3 含有触媒に比べて、このような高温での使用には不安定と考えられるので以下では $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 触媒について検討した。

また反応温度によるイソブチレン反応率およびメタク

ロレイン選択率の変化については、触媒 2, 4, 5, 14, 16 を用いた実験結果から、反応温度 450~550°C では高温程反応率は高くなるがメタクロレイン選択率はあまり変化しないことがみとめられた。

[2] $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系触媒の組成と活性

原料塩としてメタバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウムおよび硝酸ビスマスを用い、担体にはノートン社製のマクロポート SA-5215*2 を乳鉢で碎いて 20-42メッシュの大きさとしたものを用いて、前記した方法で所定組成をもつ担持率約 20 wt% の触媒を調製し、そのうち 16-42メッシュの大きさのものを反応に使用した。反応条件を、反応温度 500°C, SV 3600hr⁻¹ と一定とし、いろいろな組成の $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系触媒の活性をテストした結果を Table 2 に示した。

Table 2 に示したように、 V_2O_5 含有量をかえた場合および MoO_3 と Bi_2O_3 含有量をかえた場合の触媒性能の変化からみて、触媒 23 近似の組成をもつ触媒が最もすぐれた性能をもつと考えられる。

Table 2 Activity of $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Catalyst with Various Compositions

Run No.	Cat. No.	Cat. Composition (wt%)			Isobutylene Conversion (%)	Products Selectivity (mole%)		
		MoO_3	Bi_2O_3	V_2O_5		Methacrolein	CO_2	T-Acid
41	21	28.8	67.2	4.0	83.1	69.1	29.1	5.2
42	22	28.2	65.8	6.0	91.2	69.3	36.3	5.9
43	23	26.3	61.9	11.7	92.9	68.6	44.9	6.5
44	24	24.7	58.2	17.1	88.1	71.3	44.6	5.9
45	25	21.0	48.6	30.4	51.8	59.1	38.1	19.5
46	26	15.0	35.7	49.4	67.8	45.9	47.6	6.0
47	27	70.0	20.0	10.0	51.8	51.6	54.8	25.2
48	28	50.0	40.0	10.0	88.7	59.5	53.9	6.0
49	29	10.0	80.0	10.0	77.6	67.0	70.2	3.0
50	30	5.0	85.0	10.0	30.8	24.2	157.	27.0

*Reaction Conditions; temp. 500°C SV. 3600hr⁻¹

さらにこれらの触媒を用いて、組成変化に伴う結晶性の変化を X 線回折法で追跡した。しかし触媒組成の変化に伴って回折線は変化するが、この変化と触媒活性との

対応はみとめられなかった。 MoO_3 30 wt%, Bi_2O_3 60 wt%, V_2O_5 10wt% の組成をもつ触媒の Cu-K α 線を用いた場合の回折図を Fig. 4 に示した。この触媒の結晶

*1 不二見研材製, 熔融アルミナ担体, 4A-S51. 組成 Al_2O_3 90.0% SiO_2 9.2% その他 0.8% 気孔率 45.0%, 嵩密度 1.9g/cc 比表面積 1m²/g 以下

*2 組成 Al_2O_3 83.0%, SiO_2 14.0%, その他 3.0%, 気孔率 44-48%, 嵩密度 1.8~2.0g/cc, 比表面積 1m²/g 以下

Table 1 Activity of Various Supported Catalysts for Isobutylene Air Oxidation

Run No.	Cat. No.	Catalyst*		Composition (wt%)		Feed Gas Composition (vol %)			Reaction Conditions		i-C ₄ H ₈ Conversion (%)	Methacrolein Selectivity (mole%)
		Components		i-C ₄ H ₈	air	Steam	Temp.(°C)	SV. (hr ⁻¹)				
1	1	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · V ₂ O ₅	50 40 10	9	91	0	430	3600	45.5	5.0		
2	2	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · Bi ₂ O ₃	10 80 10	4	46	50	410	"	72.6	27.3		
3	"			5	45	"	500	"	79.3	17.9		
4	"			"	"	"	550	"	79.6	18.0		
5	3	"	9 71 20	4	46	"	450	"	89.4	18.3		
6	"			"	"	"	500	"	89.9	18.7		
7	4	"	8 62 30	"	"	"	450	"	74.2	29.0		
8	"			"	"	"	500	"	75.2	26.4		
9	"			"	"	"	540	"	76.5	29.8		
10	5	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · SnO ₂	6 44 50	5	45	"	470	"	58.4	28.5		
11	"			"	"	"	500	"	61.9	33.1		
12	"			"	"	"	550	"	73.4	27.4		
13	6	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · Sb ₂ O ₃	10 80 10	"	"	"	415	"	66.6	33.0		
14				"	"	"	500	"	73.9	33.4		
15	7	"	6 44 50	7	43	"	"	"	64.2	36.0		
16	8	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · MnO ₂	10 80 10	5	45	"	"	"	31.8	36.1		
17	9	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · Co ₂ O ₃	10 80 10	"	"	"	"	"	73.5	20.5		
18	10	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · CeO ₂	10 80 10	"	"	"	510	"	51.5	19.7		
19	11	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · Ti ₂ O ₃	10 80 10	6	44	"	500	"	55.6	17.9		
20	12	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · Fe ₂ O ₃	10 80 10	5	45	"	"	"	48.6	15.5		
21	13	P ₂ O ₅ · MoO ₃ · Cr ₂ O ₃	10 80 10	"	"	"	"	"	44.4	13.4		
22	14	MoO ₃ · V ₂ O ₅ · Sb ₂ O ₃	30 10 60	"	"	"	450	"	43.0	56.3		
23	"			"	"	"	500	"	48.6	50.6		
24	"			"	"	"	550	"	62.7	46.2		
25	15	MoO ₃ · V ₂ O ₅ · Bi ₂ O ₃	30 10 60	"	"	"	510	"	76.7	57.2		
26	"			"	"	"	"	"	82.3	69.0		
27	16	MoO ₃ · Sb ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	28 57 15	6	44	50	450	"	47.4	49.6		
28	"			"	"	"	500	"	52.3	64.8		
29	"			5	45	"	550	"	59.4	65.4		
30	17	Bi ₂ O ₃ · SnO ₂	76 24	"	"	"	500	"	—	trace		

*Cat. No. 1~13; Support: Silica gel for chromatography sold by Kanto Chemical Co. Active species content; about 16 wt%; 60~80 mesh
 Cat. No. 14~17; Support: Fused alumina for support sold by Fujimi Kenzai Co. Active species content; about 20 wt%; 20~42 mesh

性は悪く、またその回折線は構成成分である、 MoO_3 、 Bi_2O_3 、および V_2O_5 のいずれのものともまったく異っている。

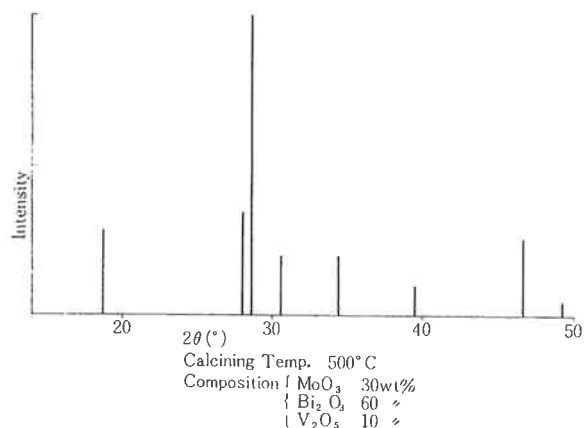


Fig. 4 X-Ray Diffraction Pattern of $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Catalyst

[3] 触媒焼成条件の影響

触媒組成を MoO_3 30 wt%, Bi_2O_3 60wt% および V_2O_5 10wt% に固定し、担体として α アルミナ担体 4S-51 を 14-20 メッシュに砕いたものを用いて、触媒焼成条件の触媒活性におよぼす影響を検討した。

触媒の焼成条件としては焼成温度、焼成時間、焼成速度および焼成雰囲気の諸点が重要と考えられる。使用温度以下の温度で焼成した場合、触媒活性化の時点が焼成した時か、それとも使用温度での前実験中か不明確となるが、ここでは触媒焼成時に許容される温度範囲を決める目的で焼成温度の影響をしらべた。300~800°C で5時間焼成した触媒について、反応温度 500°C, SV 3600hr⁻¹ の反応条件で実験した結果を Fig. 5 に示した。300~600°C で焼成した触媒の活性は、イソブチレン反応率、メタクロレイン選択率共にほぼ一定であるが、700°C で焼成した触媒の活性は著しく低下し、800°C で焼成した触媒はほとんど活性を消失した。従って使用温度を500°C とすれば、焼成が初期活性を消失させる点からみて、使用温度より若干高い 550~600°C で焼成することが適

当と考えられる。

300, 500 および 700°C で焼成した触媒の X 線回折図には、焼成温度に伴う結晶性の変化はみとめられず、500°C 焼成触媒では $2\theta=28^\circ$ および 49.2° の回折線が発生し、700°C 焼成触媒の場合には $2\theta=39.6^\circ$ の回折線が消滅し、 $2\theta=46.6^\circ$ の回折線が2本に分かれた。

また 700 および 800°C 焼成触媒の活性低下の主な原因は、焼成温度による結晶性の変化がみとめられないこと、熱天秤分析の結果 Fig. 10 に示すように300~800°C で重量変化がないこと、および 700°C 以上で焼成した触媒は橙色をおび表面が焼結し堅牢となっていたこと、の諸点から、触媒の焼結と思われる。

触媒の焼成、すなわち触媒が無機複塩から混合酸化物へ分解酸化される過程は触媒活性に重要な影響をもつと考えられるが、Table 3 に示すように、焼成速度および焼成時の雰囲気の影響は認められな

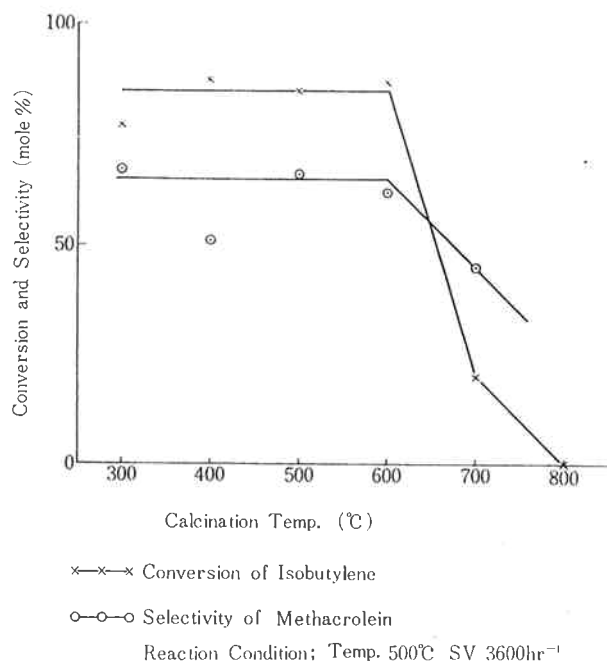


Fig. 5. Effect of Calcination Temperature with $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Catalyst.

Table 3 Effect of Calcining Rate and Atmosphere

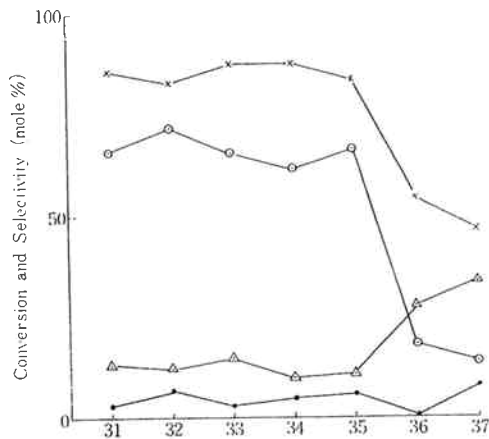
Run No.	Catalyst $\text{MoO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	Calcining		Isobutylene Conversion (%)	Methacrolein Selectivity (mole%)
		Rate	Atmosphere		
51	30 60 10	rapid	air	91.1	65.4
52	//	slow	air	84.8	66.1
53	//	slow	nitrogen	87.1	60.6

Reaction condition; temp. 500°C SV 3600hr⁻¹

かった。ただし、チッ素気流中で焼成した触媒は若干低いメタクロレイン選択率を示した。

[4] 担体の影響

触媒を担持させる担体の適否は触媒性能を大きく左右する。ソハイオ触媒におけるシリカゲル、北原のP-Mo-V触媒におけるAl-スポンジは単なる担体というよりも触媒の一成分として取り扱われている。そこで利用可能な2・3の触媒担体について $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 触媒に使用した場合の触媒性能を Fig. 6 に示した。使用した担体は、 α -アルミナ 4AS51, マクロポート, Al-スポンジ, シリコンカーバイド*3 軽石 (抗火石), シリカゲル (和光試薬大粒) およびシリカゾル (スノーテックス) でシリコンカーバイド, 軽石およびシリカゲルは塩酸処理して使用した。



cat.No.	Catalyst Support	Active Species Content	Size
31	α - Al_2O_3 (4A-S51)	28.8wt%	12-20mesh
32	Macroport (SA-5215)	27.5	//
33	Al-Sponge	20.8	//
34	Silicon Carbide	30.8	//
35	Pumice	28.0	//
36	Silica Sol	28.6	//
37	Silica Gel	—	//

x-x Conversion of Isobutylene
 o-o Selectivity of Methacrolein
 Δ-Δ Selectivity of Carbon Dioxide
 ◁ Selectivity of Total Acid Calculated as Acetic Acid

Fig. 6 Effect of Catalyst Supports

Fig. 6 からわかるように、 α -アルミナ、マクロポート、Al-スポンジ、シリコンカーバイドおよび軽石を用いた触媒がすぐれた活性を示すのに対し、シリカゲルおよびシリカゾルを用いた触媒はイソブチレン反応率およびメタクロレイン選択率共に低い結果を与えた。これよりみて、この触媒の担体としては比表面積の比較的小さ

い、細孔容積の大きい担体が適すると考えられる。この傾向は Cu 触媒を用いた A. G. Polkovnikova らの報告⁷⁾ および $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 触媒を用いた北原らの報告⁵⁾ で担体として活性アルミナ、シリカゲルよりコランダム、カーボランダムおよび Al-スポンジがすぐれていたことと一致した。

ソハイオ触媒におけるシリカゲル、 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 触媒における Al-スポンジのように担体の触媒成分としての反応促進効果は、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、軽石および Al-スポンジの異種の担体を用いた触媒が同等の活性を示すことから、考えられない。

Al-スポンジは高い熱伝導性を有するなどの担体としての特長をもっているが、融点が低いので、反応熱が大きく局部過熱を伴いやすい酸化反応には実用上利用することはむずかしい。その他、触媒の担持性、機械的強度等を考慮すると、 $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 触媒の担体としては α -アルミナ、マクロポートおよびシリコンカーバイドが適当である。

触媒の担持性については α -アルミナの場合、担持率 50wt% 以下では使用した活性酸化物の約 80% が担体に担持した (Fig. 7)。担持率と触媒活性の関係を Fig. 8 に示した。メタクロレイン選択率は担持率に関係なくほぼ一定値を示したが、反応率は担持率 50wt% 以下では急激に低下した。また単位時間 (hr) 当り、単位触媒量 (kg) 当りのメタクロレイン生成量 (mole) すなわちメタクロ

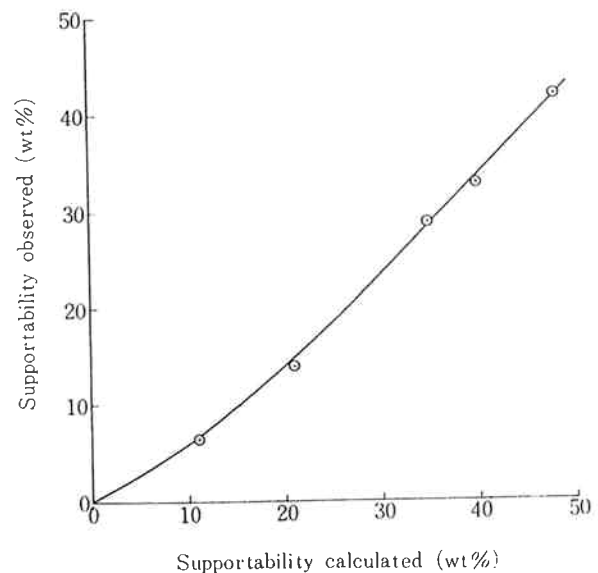


Fig. 7 Supportability of α -Alumina Catalyst Support

*3 不二見研材製、炭化珪素担体、4C-S51 組成 SiC 84.0%, SiO_2 12.0%, その他 4.0%, 気孔率 45.0%, 嵩密度 1.8g/cc, 比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

レインの空時収量 (STY) は担持率 15~35wt% で一定値を示し、その前後で低下した。これは低担持率では担体に対して担持活性酸化物が少ないため、および高担持率では担体に対し活性酸化物が多すぎてその利用度が低下するためと考えられる。勿論、触媒活性酸化物当りの S, T, Y, すなわちその利用度は、上記 STY を担持率で割った値に相当し、担持率が低い程高くなる。

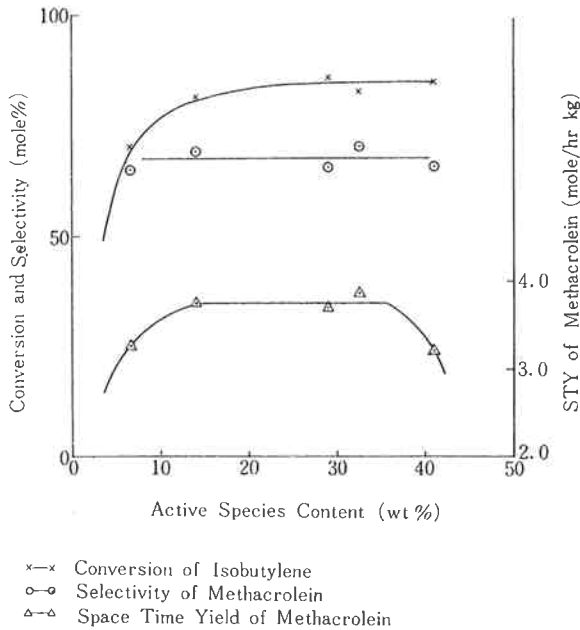


Fig. 8 Effect of Active Species Content of $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ Catalyst supported on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

なお、この結果から担持率20~30wt%がが適当と考えられるが、脱落、揮散による触媒の損失や触媒寿命等を考慮して決めなければならない。

〔5〕 反応温度の影響

Fig. 9 に反応温度と触媒活性の関係を示した。反応は MoO_3 30, Bi_2O_3 60, V_2O_5 10wt% の活性酸化物を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に約30%担持させた触媒(12-20メッシュ)を用い、SV. 約 3600hr^{-1} で行なった。Fig. 9 に示したように、反応温度 400~550°C では生成物の選択率は温度に関係なくほぼ一定値を示し、イソブチレン反応率は反応温度の上昇と共に増加した。反応率と選択率の関係から低温程同一反応率ではメタクロレイン選択率は低下すると考えられる。この傾向はこの触媒を用いたプロピレンの空気酸化反応でも認められ、プロピレンの燃焼反応の活性化エネルギーよりプロピレンのアクロレインへの酸化反応のそのの方が大きいことが確かめられている⁸⁾。

〔6〕 熱天秤分析による触媒調製過程の検討

触媒活性体が生ずる触媒調製過程としては①水溶液中

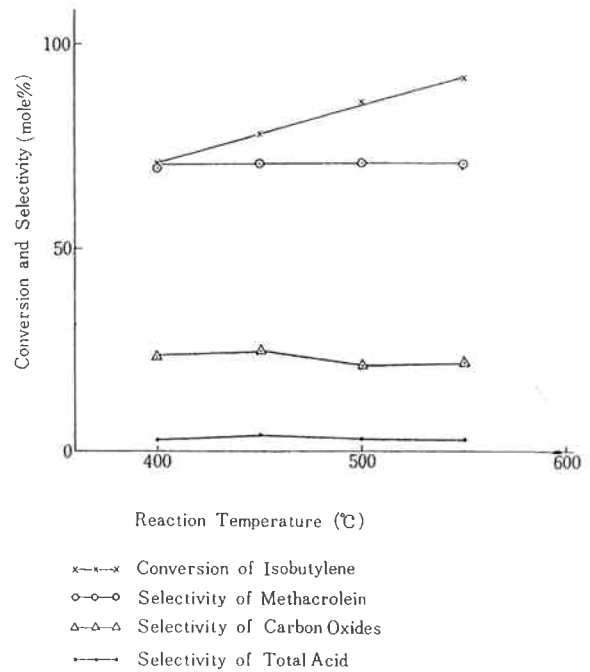


Fig. 9 Effect of Reaction Temperature with Catalyst $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

での三塩間の反応および②焼成反応とが考えられる。そこで熱天秤を用い、原料塩 $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_2)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 および触媒混合塩の加熱による重量変化を測定し相互間の比較を行なった。

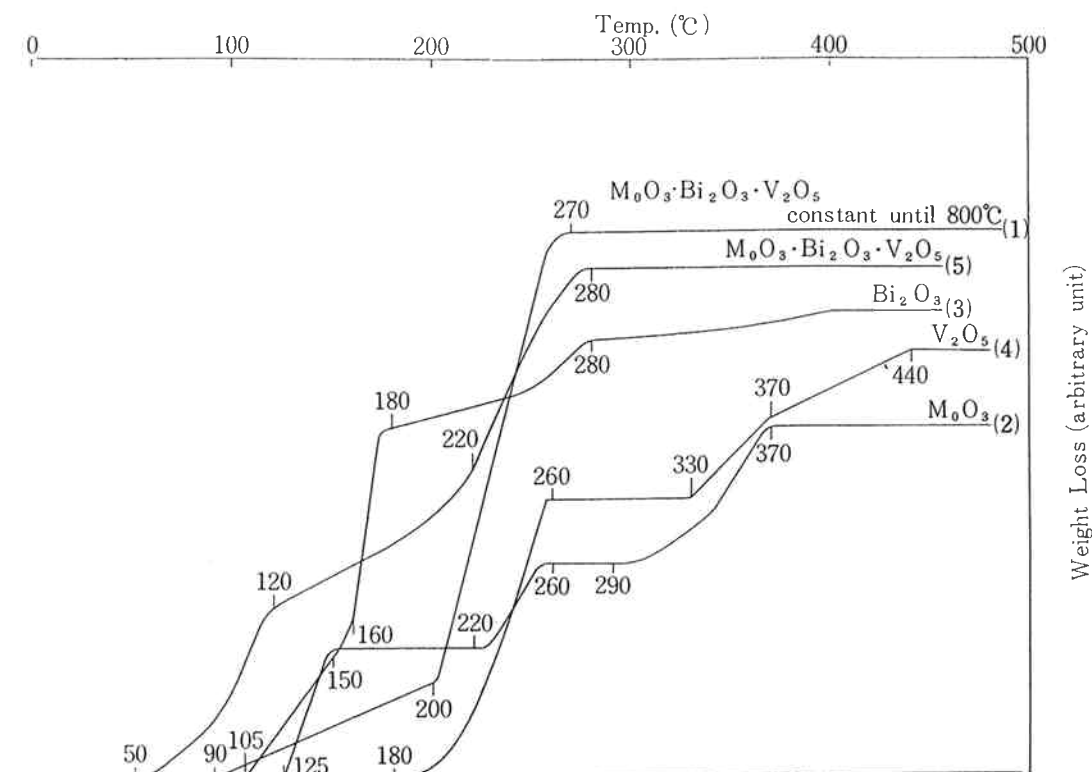
使用した熱天秤は応用理化学工業製自動記録式で、試料約 0.5g を用い昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し加熱減量を測定した。

触媒混合塩試料には触媒組成が MoO_3 30, Bi_2O_3 60, V_2O_5 10wt% になるように各原料塩を水中で混合し水浴上で乾燥したものおよび各塩の粉末混合物に若干水を加えてねり合せた赤褐色ペーストを用いた。これら5試料の加熱重量変化を Fig. 10 に示した。

Mo, Bi, V 各塩の加熱減量曲線は舟木ら⁹⁾, 李¹⁰⁾ および谷口¹¹⁾ の報告と一致した。

これに対し混合塩の加熱減量曲線は分解開始および終了温度、減量傾向共各単独塩のそれとは全く異った。このことは焼成前の触媒がもはや原料塩の単なる混合物ではなく、新しい化合物を形成していることを示している。このことは触媒活性が焼成条件によらない実験事実ともよく一致する。

図中の曲線(1)(5)を比較すると減量開始温度および低温部の減量傾向が異っている。しかし曲線(5)に現われた 120°C 付近の屈折点は Bi 塩の加水分解によって発生する硝酸や水の揮散によるものと考えられ、曲線(1)では試料調製時に水浴上で乾燥中にこの減量は起ってしまい、図中には現われなかったと考えられる。



- (1) Dry Mixture of Mo, Bi and V Salts
 (2) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ G.R. Reagent
 (3) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ G.R. Reagent
 (4) NH_4VO_3 G.R. Reagent
 (5) Wet Mixture of Mo, Bi and V Salts

Fig. 10 Thermal Balance Analysis of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 and Their Mixtures

また、200°C 付近の屈折点は塩間反応で生成する硝酸アンモニウムの熱分解による減量と考えられる。Mo, V 塩の場合にみられる300°C 以上の分解反応が混合塩でみられないのは、混合塩中には化学量論的に NO_3^- が NH_4^+ に比べて過剰に存在するため、Mo, V はアンモニウム塩として存在しえないためであろう。

Fig. 5 に示したように 300°C 焼成触媒が十分活性を示すことから280°C の分解終了温度までに触媒活性体は形成されていると考えられる。300~800°C で減量がみとめられない故昇華等による高温での触媒の損失はないものと推察できる。

従って触媒調製段階では、常温で水の共存下に Mo, Bi, V 各塩が反応し活性複塩を形成する過程が最も重要と考えられ、さらに焼成過程での50~200°C での脱水、脱硝酸反応および200~230°C の硝酸アンモニウムの分解反応による表面積の増加も触媒活性に寄与すると考えられる。

4. ま と め

イソブチレンの接触空気酸化によるメタクロレインの

合成反応に有効な触媒を探索した結果 $\text{MoO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{MoO}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ および $\text{MoO}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系触媒がすぐれた性能をもつことを見出した。中でもすぐれていた $\text{MoO}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ 系触媒について、触媒組成、調製法、担体、使用温度等の触媒活性におよぼす影響を検討した。

(1) 有効組成範囲はかなり広いが最適組成は MoO_3 30 Bi_2O_3 60 V_2O_5 10wt%である。

(2) 焼成速度および焼成雰囲気は触媒活性に大きな影響を示さないが、焼成温度は500~600°C が適当で700°C 以上で焼成すると活性が低下する。

(3) 担体として α -アルミナ、シリコンカーバイド、軽石、Al-スポンジを用いた触媒はほぼ同程度の良好な活性を示す。

(4) 担体に α -アルミナを用いた触媒の担持率は20~30wt%が適当である。

(5) この触媒は反応温度400~550°C で良好な活性を示し、その性能はイソブチレン5%, 空気45%, 水蒸気50%の混合ガスをSV約3600hr⁻¹で反応させると、イソブ

チレン反応率は70~90%で高温程高く、メタクロレイン選択率は70mole%であった。炭酸ガスおよび一酸化炭素を合せた選択率は20~25mole%で、その他に、アセトアルデヒド、アクロレイン、アセトン、酢酸等が少量副生した。

最後に本研究にあたっていろいろと御協力をいただいた飯国鉄男研究員に感謝いたします。

文 献

- 1) U. S. P. 2,606,932, '52.
- 2) 小南; "工化誌", 65, 1514, (1962).
- 3) B. P. 878,802; 日本特許公告; 昭39—21,348.
- 4) 日本特許公告, 昭36—3,563.
- 5) 北原等; "理研報告", 38,45, 51, 57, (1962).
- 6) R. S. Mann et al; *I. E. C. Prod. Res. Develop.*, 3, 94, (1964).
- 7) A. G. Polkovnikova et al; *Pet. Chem. USSR*, 3, 103, (1964).
- 8) 未発表
- 9) 舟木等; "電化", 18,152, (1950).
- 10) 李; "日化誌", 52,229, (1931).
- 11) 谷口; "触媒", 6,187, (1964).