

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

アリル酸化触媒-Mo 系複合酸化物触媒の歩み

丁野 昌純

1. Mo 系複合酸化物について¹⁾

酸化モリブデン自体は、単独では酸素分子の活性化能が低いため酸化活性は低く、結晶化し易いことや、他の酸化物に比べて揮発し易いこと等の理由から単独で触媒に用いられることはない。工業用多元系モリブデン触媒の構成成分は多様で、Mo 或いは Mo と Bi を必須成分に多種類の元素の酸化物或いは複合酸化物が不均一な相で粒子を形成している。更に実用的には成形性、強度を付与するために SiO₂ や Al₂O₃ を加えたり、これに担持するなどして使用されている。反応によって構成成分には幾分差があるが、その基本骨格は共通で、次式のように表される。



M^{II} : Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺,
Cu²⁺, Pb²⁺のうち 1~3 種

M^{III} : Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺のうち特に Fe³⁺

M^I : K⁺, Na⁺, Cs⁺, Tl⁺

X : P, B,

Moは主要成分で含有量も多く全金属成分の50%近くを占め、Bi 以下の成分はほとんど Mo との複合酸化物として存在する。M^{II}とM^{III}が残りの大部分であり、Mは微量成分である。Biは必須成分であることが多いが、添加量は少なく5%以下である。確認される微量成分以外の主な結晶相は次の通りである。
M^{II}MoO₄・M^{III}(MoO₄)₃・遊離の MoO₃

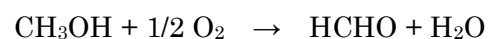
2. Mo 系複合酸化物触媒の変遷

これまで開発に係わってきた主にアリル型酸化反応の Mo 系複合酸化物触媒の変遷について概説する。

(1) メタノール酸化触媒-Mo 系複合酸化物触媒の先駆け

最初に係わったメタノール酸化触媒はアリル酸化触媒ではないが、Mo 系複合酸化物として歴史的には極めて古い触媒であり1931年 Adkins によって提案されたものである。メタノール酸化プロセスの発展に大きく寄与しただけでなく、その後の Mo 系複合酸化物触媒の発端となったといわれている。

2)



酸化モリブデン系触媒であるメタノール酸化触媒は、次の3種の結晶相から成り、触媒である $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ の安定化のため遊離の MoO_3 が過剰に含有されている。

MoO_3 : 25~30%

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{FeMoO}_4$: 70~75%

Mo/Fe 比: ~3

触媒の Mo/Fe 比が 1.7 のとき触媒表面上の主触媒である $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ が最も多くなり高活性を示す。Mo/Fe 比が 1.7 以上になると MoO_3 が表面を被い主触媒が安定化して還元されにくくなり触媒組成の最適値になるという結果が報告されている。³⁾⁴⁾

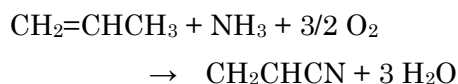
1980 年に入ってホルマリンの需要構造の変化—合板用接着剤からポリアセタール原料へ—が契機となり高濃度ホルマリンの製造プロセスが要望され、ホルマリン製造プロセスが見直された時期があった。

この要請に対して、高濃度ホルマリン製造プロセスに関し触媒、プロセスの改良及び新規開発が行われたが、新規プロセスとして、高濃度ホルマリン（理論濃度 76%）が取得できるメチラール酸化プロセスが工業化されている。⁵⁾

(2) アリル酸化触媒-アリル型酸化/アンモ酸化用触媒⁶⁾⁷⁾

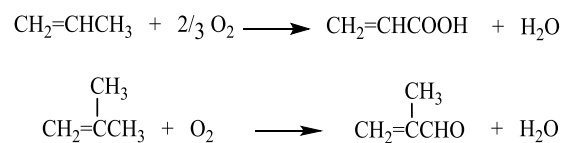
1957 年、旧 Sohio 社からプロピレンのアンモ酸化触媒として Mo-Bi 系複合酸化物が提案され、1960 年この触媒を用いて流動層反応によるアクリロニトリル製造プロセスが工業化された。この Sohio 法は従来のアセチレン、エチレンオキシドと青酸を原料としていたプロセスに対し、プロピレン、 NH_3 を原料するプロセスで、プロセス技術、コスト競争力が大幅に優位性があることから世界中で工業化され、現在稼働されている。

る。



その後、この Sohio 社の工業化に端を発して Mo-Bi 系触媒は、各企業にて活発な研究開発が進められアリル型酸化反応の複合酸化物触媒として登場してきた。

1960 年代に入って Knapsak, 日本化薬, 旭化成等が Mo-Bi-M の多元系触媒によるアクリル酸, アクリロニトリルの合成反応をそれぞれ提案するに及んで多元系の複合酸化物触媒として益々注目されるようになった。更に 1970 年に入って、この Mo-Bi-M 系触媒によるプロピレンの酸化によるアクリル酸及び MMA 直酸, 直メタ法の前段工程であるイソブテンの酸化によるメタクロレインの製造触媒が日本化薬, 三菱レーヨン, 日本メタアクリルモノマー, 旭化成等より提案された。その後、各社によって改良が加えられた後、アクリル酸, MMA の前段工程であるメタクロレインの合成触媒として工業化されている。



日本の石油化学産業は 1960 年初期の勃興期に端を発し、1970 年から 1980 年にかけてアクリル酸, アクリロニトリル, MMA 等が主要な化学製品として伸長してきたが、このような時代の背景もあって、この Mo-Bi-M 系のアリル酸化触媒は一躍クローズアップされることになった。

一方、これらの背景のもと、この Mo-Bi 系触媒の基礎的な触媒機構の研究が、産/学挙げて進められたが、その中での顕著な成果と

して、Mo-Bi系においてBiが負っていたアリル中間体からの水素引き抜き能と酸素の活性化能（酸化/還元）の内、酸素の活性化能をBiより易還元性である遷移金属のFeに受け持たせることにより、BiとFeの機能分担を明確にしたMo-Bi-Fe系触媒の触媒機構が解明されたことであった。即ち、本触媒系へのFeの導入により、酸素分子の活性化及び格子内への取り込みの機能が付与され、活性化された酸素はバルク内拡散により主触媒(Mo)の活性点に運ばれるという酸素の活性化機構が提案され、本触媒のアリル酸化能が飛躍的に向上するという触媒機構が理論的に解明され、実証されるという大きな成果がもたらされた。⁸⁾⁹⁾

その後、このMo系複合酸化物触媒は、プロピレンのアンモ酸化プロセスが大きな契機となり、Mo-Bi-M^{I~III}系触媒において、M^{II}、M^{III}の遷移金属、M^Iのアルカリ金属の添加による結晶の安定性、表面酸点の制御等の研究開発が進められ、工業触媒としての性能が向上していった。

以上、Mo系複合酸化物触媒の変遷は、まずメタノール酸化触媒に端を発し、その後プロピレンの酸化及びアンモ酸化反応において、Mo-Bi系触媒のBiが気相から取り入れた分子状酸素を選択的な酸化を引き起こす格子酸素に取り入れる役割を負うことにより、選択的な酸化活性を有する触媒として実証された。引き続きプロピレンのアンモ酸化反応及びプロピレン、イソブテンの酸化反応においてMo-Bi-Me系のFeが、前記したように選択性のある格子酸素の活性化を図る役割を負うことにより、高活性化（高収率）が実証されることにより、アリル酸化触媒として確立され現在に至っている。

このように、アリル酸化触媒であるMo系複

合酸化物触媒が20世紀後半の日本の石油化学工業において、気相酸化反応の固体触媒のルーツとなると共に主流となっていったのは一つの歴史の流れであった。

(3) プロパンのアンモ酸化触媒

アルカンを原料に用いる新規プロセスの開発は、最近の石化原料事情の大きな環境変化、特に天然ガスの台頭に伴い重要な課題になってきている。

近年、C3のプロパンを原料としてアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造プロセスが注目されている。2013年当初に旭化成が独自の技術によりPTTとの合弁でタイにプラントを建設し稼働を開始したことが公表されている。

1) プロパンのアンモ酸化触媒と

その反応機構

2000年当初、このプロパンのアンモ酸化反応に用いられる触媒の一つとして、Mo-V系複合酸化物触媒が三菱化学より提案されている。¹⁰⁾ プロパンの酸化のメカニズムとしては、プロピレン経由のルートが確認されており、触媒としてはプロパンの酸化脱水素能とアリル型（アンモ）酸化能の2種類の活性点を併せ持つことが要求されることになる。

即ち、本触媒は二元機能を有する触媒でありMo-V-Nb-Oがプロパンの脱水素能を発現し、Mo-Te(Sb)-Oがアンモ酸化能を発現するという役割分担となっている。

しかしながら、問題となるのはプロパンのアンモ酸化反応の場合、アクリロニトリル（AN）のC-H結合エネルギーとプロパンのC-Hの結合エネルギーが比較的近いためにプロパンの脱水素活性点上でAA、ANの逐次酸化分解反応が起こってしまう可能性が高いことである。¹⁰⁾

要は、アンモ酸化活性点で生成したANが酸化脱水素活性点で逐次酸化分解するのをいかに抑制するかが大きなポイントとなる。このように、アルカン酸化触媒の設計、調製の難しさは、一つの触媒に酸化脱水素能とアリル酸化能とを併せ持つ必要があり、中間種の逐次酸化分解を抑制するためには両活性点に係わる結晶構造が特定される必要があるという結晶構造依存性の重要性が提案されている。¹¹⁾

2) プロパンアンモ酸化触媒の課題

ところで、プロピレン触媒とプロパン触媒との基本的な違いは何か。前者がプロピレンのアンモ酸化能を有する触媒であるのに対し、後者は前述したように二元機能を有する触媒であり、その上前述したように、生成したANがプロパンの脱水素活性点上で逐次分解され易い等の問題を抱えていることである。

これらの課題に対し、詳細は省略するが触媒調製法の視点から取り組むべき課題を挙げてみた。

従来、流動層プロセスで使用されているプロピレン法 AN 触媒は触媒各成分とシリカゾルを含むスラリーを調合した後、このスラリーをスプレードライヤーにより噴霧乾燥して球形粒子とし、次いで焼成処理して調製されている。¹⁰⁾ しかしながらプロパン触媒は前述したようにプロピレン触媒とは異なった問題を抱えており、これを解決するには新たな視点による触媒調製法の検討が必要なるのではないかということである。即ち、このような相反する二元機能を持つ活性種をうまく機能させるためには、各結晶相の組成、構造及びその純度、分布等の制御技術・モルホロジーをコントロールすることが必要になってくのではないか。これまで体験した各種アリル酸化触媒（プロピレン/プロパンのアンモ酸化、イ

ソブテン/メタクロレインの酸化)の開発での知見を基にして、その方策を挙げてみた。

(1) 先ずは、この二つの活性点を有する結晶相をいかに均質で高純度に調製することができるか。副反応を誘発する各結晶相の前駆体、非晶体等が不純物として残存していないか。例えば水熱合成法により精緻に調製した触媒結晶構造との違いを厳密に把握することが肝要となる。

(2) 流動層はその特性上必ず触媒粒子同士の衝突や摩耗による触媒粒子表面の結晶構造の崩壊や乱れが起こること、反応ガスの逆混合（バックミキシング）が起こること等により生成した AN の逐次分解、未反応 NH₃ の分解が起こり、特に酸化反応においては選択率を低下させる原因となることが考えられる。

これらの課題に対して、触媒調製時における触媒粒子内の触媒組成の分布を制御することが重要になってくると思われる。^{12) 13) 14)}

1) 通常流動層反応に用いられる触媒は数 10 μ の粒子であるが、触媒成分を触媒担体表層からわずかに内部に移動させ、粒子表層を担体層にすることによりこれらの逐次分解を軽減できないか。

2) 次に、粒子内部で担体表層よりの担持深さを制御したスキン構造（コアシェル型）にすることにより粒子コアでの逐次分解の抑制、酸素の有効活用ができないか。これにより逐次分解を抑制すること、酸素分圧を下げること等によって選択率の向上が図れないか。

要は、この組み合わせの良くない活性点をうまく機能させるためには触媒調製時の触媒粒子内部における触媒成分のモルホロジーからの視点による触媒調製技術が必要に

なってくるのではないかと思われる。

***引用文献**

- 1) 上田, 触媒の事典 (朝倉書店) 261, 361 (2000)
- 2) H. Adkins, et al., J. Am. Chem. Soc., 53,1512 (1931)
- 3) G. K. Boreskov, et al., Kinetics & Catalysis, 7, 144 (1966)
- 4) Y. Okamoto, et al., J. Chem. Soc.SCC, 1081 (1981)
- 5) 丁野, 他, 化学工学, Vol. 52, No.6, 411 (1968)
- 6) 上田, 触媒, Vol. 45, No.1, 23 (2003)
- 7) 谷本, 触媒, Vol. 45, No.5, 360, (2003)
- 8) Y. Moro-oka, W. Ueda, Adv. Catal., 40, 233 (1994)
- 9) 諸岡, 化学, Vol. 44, No.9, 606 (1991)
- 10) 渡辺, 触媒, Vol. 45, No.7, 568 (2003)
- 11) 上田, 触媒, Vol. 46, No.1, 2 (2004)
- 12) 青島, 丁野, 他, 触媒, Vol. 44, No.2, 63 (2002)
- 13) 山松, 触媒, Vol. 43, No.7, 549(2001)
- 14) K. Suzuki, et al., ACS Catal. 3, 1845 (2013)