

Sb-Mo-O系単一相複合酸化物触媒での各種アルコールの酸化的エステル化反応

王, 連馳

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : 中国科学院長春応用科学研究所

津田, 雅之

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻 : ブラザー工業 (株)

江口, 浩一

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

荒井, 弘通

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

他

<https://doi.org/10.15017/17215>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 13 (1), pp. 1-6, 1991-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン :

権利関係 :

Sb-Mo-O 系単一相複合酸化物触媒での 各種アルコールの酸化的エステル化反応

王 連 馳*・津 田 政 之**・江 口 浩 一***
荒 井 弘 通***・清 山 哲 郎†
(平成3年2月28日 受理)

Oxidative Esterification of Lower Alcohols over the Single-Phase Catalysts of the Sb-Mo-O System

Lianchi WANG, Masashi TSUDA, Koichi EGUCHI,
Hiromichi ARAI and Tetsuro SEIYAMA

Oxidative esterification of lower alcohols was tested over the single-phase catalysts of the Sb-Mo-O system, which was known as $Sb_4Mo_{10}O_{31}$ (X phase), $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ (Y phase) and Sb_2MoO_6 (Z phase). In the case of ethanol, X phase and Y phase gave stable activity compared to the Sb_2O_4 - MoO_3 mixed oxide catalyst, where Y phase gave higher yield of ethyl acetate but X phase gave acetaldehyde mainly. In comparison with oxidative esterification of a series of alcohols of C_1 - C_4 , it is concluded that the Sb-Mo-O catalyst is effective only in ethanol oxidation. The reduction experiment of the catalyst suggested that lattice oxygen was used in the stage of ethanol oxidation to acetaldehyde rather than the adsorbed oxygen.

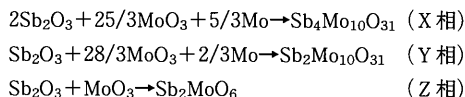
1. 緒 言

Sb-Mo-O 系複合酸化物触媒はエタノールの酸化的エステル化反応による酢酸エチルの合成に高い活性を示す。この反応はエステル的一段合成プロセスとして注目される。前報¹⁾で述べたように、Sb-Mo-O 系触媒によるエタノール接触酸化において反応中に触媒の還元が進行し、反応中に生成した還元相がエステル化反応に有効であると考えられる。また、 Sb_2O_4 と MoO_3 からなる Sb-Mo-O 系の還元により、 $Sb_4Mo_{10}O_{31}$ (X 相) $Sb_2Mo_{10}O_{31}$ (Y 相), Sb_2MoO_6 (Z 相) の 3 種の複合酸化物が生成すると報告されている²⁾。しかし、各相からの回折強度は定量性が低く、結晶性、対称性、粒子径などに強く影響される。還元状態にある各単一相の生成と活性との相関をより明確にするため、本研究では、上記の各単一相を別々に調製し、 C_4 までの飽和アルコールを用いた気相接触酸化によるエステル

化反応について検討した。

2. 実 験

Sb-Mo-O 系単一相の複合酸化物触媒は、市販の MoO_3 (キシダ化学製) と Sb_2O_3 (Merck 社製) および金属モリブデンを原料とし、Bonnet ら³⁾の方法により調製した。下記の 3 式にしたがって、 Sb_2O_3 、 MoO_3 、金属 Mo の各原料をそれぞれ X 相、Y 相、Z 相の組成になるように秤量し、アルミナ乳鉢で 12 時間混合粉碎した。



混合粉体をガラス製のアンブルに入れ、真空排気しながら $350^\circ C$ 1 日仮焼成を行なった。冷却の後、アンブルを真空中で封管し $500^\circ C$ で 3 日間保持し、平衡相を生成させた。各試料の結晶構造は理学電機 4011 を使用し、粉末 X 線回折により確認した。アルコールの酸化用触媒としてはすべて粉末をプレス、粉碎して 10~20 メッシュにふるい分けたものを用いた。

*材料開発工学専攻訪問研究員

(現在中国科学院長春応用化学研究所)

**材料開発工学専攻修士課程 (現在ブラザー工業株)

***材料開発工学専攻

†九州大学名誉教授

還元度の測定は測定のため試料をガラス管内で所定の温度で還元を行ない、還元後 He でバージし、He の中で冷却して反応中の還元状態を維持した。ついで試料管を真空系に接続し、排気ののち酸素中で昇温して再酸化を行なった。酸化にともなう酸素の圧変化から酸素消費量を見積もった。触媒の還元度は、還元された触媒の再酸化における酸素消費量により求められ、実際に、酸化状態の触媒 ($\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$) の中の酸素量に対する還元により消費された酸素量の百分率で表した。

3. 結果及び考察

3.1 Sb-Mo-O 系単一相複合酸化物の物性

われわれの調製した各単一相触媒は、X線回折により確認したうえ、BET法で表面積を測定した (Table 1)。試料の結晶性は非常によく、また、いずれの試料においても表面積は非常に低い値となった。X相は六方晶 Y相は斜方晶で、いずれもブロンズ類似構造であり、Z相は三斜晶蛍石型構造である。各相においてモリブデンの酸化数は、それぞれ5+, 5.5+, (6-x)+とされている⁴⁾。

3.2 各単一相触媒によるエタノールの酸化的エステル化反応

Sb-Mo-O 系の3種の単一相触媒を用い、エタノー

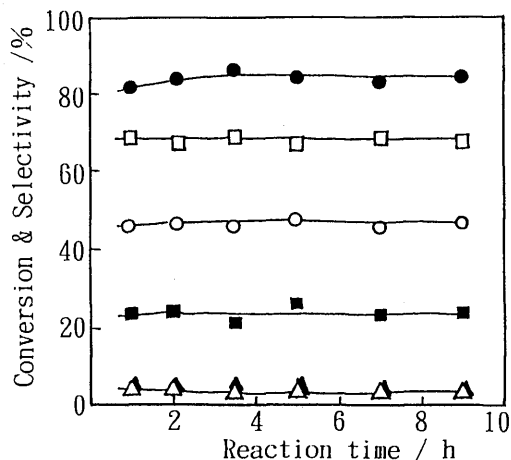


Fig. 1 Time course of the activity and selectivity of ethanol oxidation over $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ catalyst at 300°C

- conversion of ethanol
- conversion of oxygen
- selectivity to ethyl acetate
- △ selectivity to acetic acid
- selectivity to acetaldehyde
- ▲ selectivity to CO+CO₂

ールの酸化反応を行なった。Fig. 1 に Y 相触媒におけるエタノール酸化反応の経時変化を示す。既に報告したように $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-MoO}_3$ 触媒においては反応初期に酢酸エ

Table 1 Crystal structure and specific surface area of the single-phase catalyst of Sb-Mo-O system

phase	$\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (X)	$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (Y)	Sb_2MoO_6 (Z)
system	hexagonal	orthorhombic	triclinic
structure	bronze	bronze	fluorite
oxidation state of Mo	5+	5.5+	(6-x)+
color	black	purple	orange
surface area (m ² /g)	1.4	1.5	0.8

Table 2 Oxidation of ethanol over the Sb-Mo-O single-phase catalysts at 300°C

catalyst	$\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (X)	$\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ (Y)	Sb_2MoO_6 (Z)
conversion (%)	76.6	82.0	6.2
yield (%)			
ethyl acetate	5.0	17.1	0
acetaldehyde	65.4	57.3	6.1
acetic acid	4.5	3.2	0
CO+CO ₂	2.7	3.0	0
ethylene	0.5	1.6	0

チル選択率は低く、時間とともに増加する傾向が見られたことから、触媒が反応中に本反応に適した構造あるいは電子状態に変化すると考えた。Sb₂O₄-MoO₃系触媒の反応の経時変化と比較して非常に特徴的であるのは、Y相触媒においてエタノール酸化活性、各生成物の選択率とも経時変化がなく、反応初期から一定なことである。酢酸エチルは反応初期から生成しているので、Y相がエステル化反応に有効であると考えられる。また、X相でもY相触媒と同様に活性および生成物の選択性に経時変化はほとんど見られなかった。しかしZ相触媒では反応初期の触媒活性は低く、時間とともに増加したのち定常となる。X相、Y相のどちらが酸化的エステル化反応により有効であるかは今後詳しく検討する必要があるが、還元状態にあるこれら3種の試料ともエタノール酸化反応前後でX線回折パターンには変化が見られず、これらの単一相は反応条件下で結晶構造は安定に存在することが明らかになった。

300℃においてSb-Mo-O系各単一相触媒によるエタノール酸化反応活性をTable 2に示す。X相とY相触媒ではエタノールの転化率が80%前後と高いのとは対照的にZ相では非常に低くなった。生成物は、X相ではほとんどアセトアルデヒドであるが、これは前報で述べたように酸化的エステル化反応の中間体と考えられる¹⁾。Y相でも生成物中でアセトアルデヒドの収率がもっとも高いが、ほかに酢酸エチルも収率17%となった。このようにX、Y、Z相の3つの中では、Y相がエタノールの酸化的エステル化反応にもっとも有効である。

3.3 各種アルコールの接触酸化活性の比較

エタノールの接触酸化と比較のため、C₄までの低級アルコールの接触酸化を行なった。目的とする酸化的エステル化反応は次の反応式で表される。

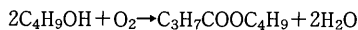
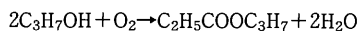
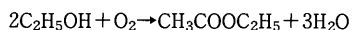
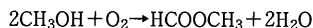


Table 3にY相触媒による各種アルコールの酸化活性を調べた結果を示す。メタノールを除いて各種アルコールとも高い転化率が得られたが、エステル収率はエタノールを基質とした場合のみ高くなった。1-プロパノールと1-ブタノールの場合、アルデヒドの生成は多くなったのに対し、2-プロパノールと2-ブタノールの場合、オレフィンの生成が多くなった。

Table 4にX、Y、Z各相触媒によるメタノール、1-プロパノール、2-プロパノール酸化の結果をまとめて示す。

メタノール酸化活性はX相>Y相>Z相の序列となり、Z相では反応がほとんど進行しなかった。生成物としては、ホルムアルデヒドが高選択的に得られ、これは室温では重合してパラホルムアルデヒドとなる。エステルはほとんど生成せず、酸化的エステル化反応は進行しにくいと考えられる。

1-プロパノールの酸化では、活性はY相がもっとも高く、ついでX相、Z相の順になり、この活性序列はエタノールの酸化の場合と同じである。生成物は部分酸化によるプロピオンアルデヒドが多いが、アルデヒドからエステルへの2段階目の反応はほとんど進行しないことがわかった。

2-プロパノールの酸化の場合、転化率は非常に高くX相とY相では、100%に達した。しかし、反応は酸化反応ではなく、アルコールの脱水によりオレフィンが生成する。酸化生成物としては、アセトンの生成量は多くなった。

C₄アルコールの場合も、第1級アルコールの場合

Table 3 Oxidation of various alcohols over the Sb₂Mo₁₀O₃₁ (Y phase) catalyst at 300℃

alcohol	MeOH	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	1-BuOH	2-BuOH
conversion (%)	42.1	82.0	72.2	100	79.2	100
yield (%)						
ester	1.1	17.1	0.2	0	2.9	0
aldehyde	41.0	57.3	64.1	0.3	73.3	1.1
olefin	0	1.6	6.7	85.3	2.9	94.1
CO+CO ₂	0.6	3.0	1.5	0.2	1.4	0.9

Table 4 Oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol over the Sb-Mo-O single-phase catalysts at 300°C

catalyst	Sb ₄ Mo ₁₀ O ₃₁ (X)	Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ (Y)	Sb ₂ MoO ₆ (Z)
oxidation of methanol			
conversion (%)	77.7	42.1	0.1
yield (%)			
methyl formate	1.3	1.1	0
paraformaldehyde	76.1	41.0	0.1
CO+CO ₂	0.3	0	0
oxidation of 1-propanol			
conversion (%)	49.1	72.2	16.1
yield (%)			
propyl propionate	0.2	0.2	0.2
propionaldehyde	44.8	64.1	14.9
acrolein	0.3	0.3	0.4
CO+CO ₂	2.0	1.5	0
propylene	2.6	6.7	0.6
oxidation of 2-propanol			
conversion (%)	100	100	36.6
yield (%)			
propionaldehyde	0.2	0.3	0
propionic acid	0.7	1.0	0
acetone	8.8	13.2	13.2
CO+CO ₂	0.5	0.2	0
propylene	89.8	85.3	23.4

は酸化によりアルデヒドが生成するが、第2級アルコールからは脱水によりオレフィンが生成した。オレフィンの生成は触媒の酸点上で進行すると考えられる。

以上の結果から、アルコールの酸化的エステル化反応はエタノールを原料とした時のみで高エステル収率が得られ、他のアルコールの酸化的エステル化には有効ではないことがわかった。

3.4 2級アルコール酸化の反応温度依存性

Sb₄Mo₁₀O₃₁ 相と Sb₂Mo₁₀O₃₁ 相は反応温度300°Cにおいて、2-プロパノール、2-ブタノールに対して非常に活性が高く、転化率が100%にも達することは既に述べた。そこで、この2種類の第2級アルコールを用いて、X、Y相触媒上での反応温度依存性を調べた。

X相触媒上での2-プロパノールを用いた時の反応温度依存性を例として Fig. 2 に示す。両反応において、アルコールの転化率は150°C付近までは5%以下であるが、その後、反応温度の上昇とともに急激に増加し

250°Cにおいては、2-プロパノールで86%、2-ブタノールで62%にも達した。生成物は、2-プロパノールで主にアセトン、プロピレンであり、2-ブタノールで2-ブタノン（メチルエチルケトン）およびブテン類（1-ブテン、cis-, trans-2-ブテン）であった。

注目されることは、両反応において、低温側では脱水素反応が、高温側では脱水反応が優先して起こることである。一般に酸性を有する酸化物では脱水素反応が塩基性を有する酸化物では脱水素反応が選択的に起こる⁵⁾。同一触媒上で反応温度により、脱水と脱水素反応が起こることは大変興味深い。Y相を用いた結果もまったく同様な傾向が見られるので、本触媒系は反応温度により活性点が異なると考えられる。

3.5 エタノールによる還元反応の検討

エタノールの酸化的エステル化反応におけるSb-Mo-O系酸化物触媒を検討するため、Sb₂Mo₁₀O₃₁相を用いてエタノールによる還元度を調べた。反応が

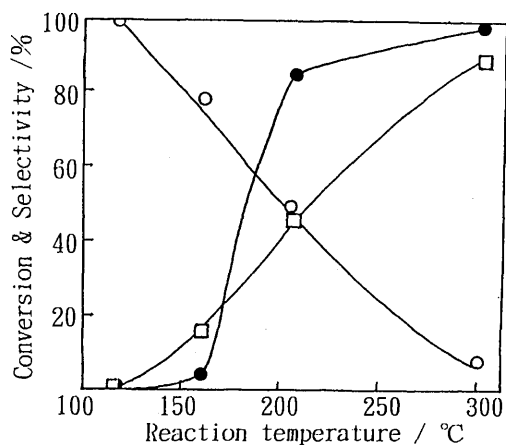


Fig. 2 Temperature dependence of $\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ catalyst for the oxidation of 2-propanol
 ● conversion of 2-propanol
 ○ selectivity to acetone
 □ selectivity to propylene

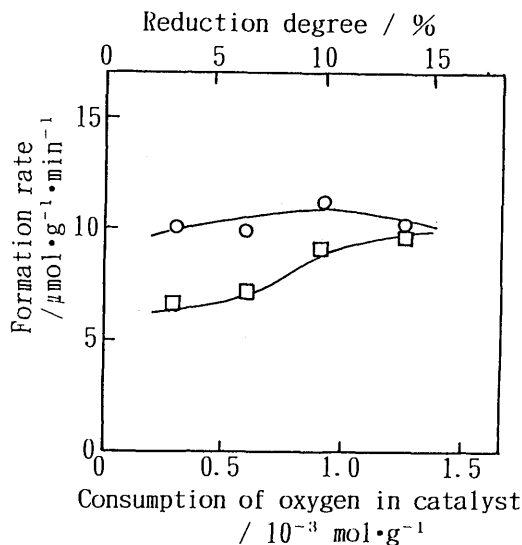


Fig. 3 Relationship between the formation rate of products at 300°C and the reduction of $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ catalyst
 ○ acetaldehyde □ ethylene

スは $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{N}_2 = 1:4$ で、これを $W/F = 13.2 \text{ g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h} / \text{mol}$ で供給し、反応中の生成物の生成速度と還元度を測定した。各還元度におけるアセトアルデヒドおよびエチレンの生成速度を Fig. 3 に示す。高還元度領域（酸素消費量 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、還元度15%）にお

いてもアセトアルデヒドの生成速度は非常に高い。 Sb-Mo 系酸化物触媒がエタノールにより著しく還元を受けることがわかった。

ここで問題となるのはアセトアルデヒド生成に使用された酸素が吸着酸素か格子酸素かということである。触媒の表面すべてに酸素が end-on 型で隙間なく吸着したと仮定すると、酸素のイオン半径 1.40 \AA 、Y 相触媒の表面積 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ により計算した吸着酸素量は $3.67 \times 10^{-5} \text{ O}_2 \cdot \text{mol/g} \cdot \text{cat}$ となる。Fig. 3 に還元反応を行なったのは触媒の酸素消費量が $1.3 \times 10^{-3} \text{ O}_2 \cdot \text{mol/g} \cdot \text{cat}$ のところまでであるが、これは先の吸着酸素量のより極めて多いことがわかった。このことよりアセトアルデヒド生成過程においては吸着酸素ではなく、格子酸素が関与する Mars-van Krevelen⁶⁾ 機構で反応が進行すると考えられる。すなわち、バルク内の格子酸素が表面まで拡散して反応に関与している。

4. ま と め

本研究では Sb-Mo-O 系単一相複合酸化物触媒を別々に調製し、アルコールの気相接触酸化によるエステル化反応について検討した。

$\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-MoO}_3$ 触媒と比較して、Y 相触媒においてエタノール酸化活性、各生成物の選択率とも経時変化がなく、酢酸エチルは反応初期から生成している。X 相触媒でも経時変化はほとんど見られなかったが、Z 相触媒では反応初期の触媒活性は低く、時間とともに増加したのち定常となる。また、これらの単一相は、反応条件下で結晶構造は変化せずに安定に存在することが明らかになった。

300°C において、X、Y 相触媒ではエタノール転化率が80%前後と高くなるが、Z 相では非常に低くなった。生成物はX相ではアセトアルデヒドがほとんどであるが、Y 相でも生成物中でアセトアルデヒドの収率ももっとも高く、ほかに酢酸エチルも収率17%となった。このようにY相がエタノールの酸化的エステル化反応にもっとも有効であると思われる。

Y 相触媒による炭素数4までの低級アルコールの接触酸化において、メタノールを除いて、各種アルコールとも高い転化率が得られた。1-プロパノールの酸化では、生成物は、部分酸化によるプロピオンアルデヒドが多いが、エステルへの2段目の反応はほとんど進行しないことがわかった。2-プロパノール酸化の場合反応は酸化反応ではなく、アルコールの脱水によりオ

レフィンが生成する。C₄ アルコールの場合も、第1級アルコールの場合は酸化によりアルデヒドが生成し、第2級アルコールからは脱水によりオレフィン生成した。オレフィンの生成は触媒の酸点上で進行すると考えられる。このようにアルコールの酸化的エステル化反応はエタノールを原料とした時のみ高いエステル収率が得られ、他のアルコールの酸化的エステル化には有効ではないことがわかった。第2級アルコールを用いて、低温側では脱水素反応が、高温側では脱水反応が優先して起こることであり、これは触媒上の活性点が異なると考えられる。

Sb₂Mo₁₀O₃₁ 相を用いてエタノールによる還元度測定および吸着酸素の計算により、還元反応を行なった触媒の酸素消費量は吸着酸素量より極めて多く、アセトアルデヒド生成過程においては、吸着酸素ではなく、

格子酸素が関与する Mars-van Krevelen 機構で反応が進行すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) L. Wang, K. Eguchi, H. Arai, T. Seiyama, *Appl. Catal.*, **33**, 107 (1987).
- 2) M. Parmentier, C. Gleitzer, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, **31**, 305 (1980).
- 3) A. Bonnet, A. Conan, H. Qulinneq, M. Ganne, M. Dion, *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **36**, 688 (1984).
- 4) A. Laarif, F. R. Throald, H. Vivier, A. W. Hewat, *Z. Kristallogr.*, **167**, 117 (1984).
- 5) 触媒学会編, 触媒工学講座, 他人書館, (1964), 第8巻 p. 230.
- 6) P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci., Suppl.*, **3**, 41 (1954).