

部分酸化反応用触媒としてのリン酸鉄の特徴

相 衛*

(平成10年10月31日 受理)

Characteristics of Iron Phosphate as a Catalyst for Partial Oxidation Reactions

Mamoru AI*

Gas phase contact oxidation of various organic compounds was carried out using an iron phosphate catalyst with a P/Fe atomic ratio of 1.2 consisting of a mixture of quartz-type- FePO_4 and tridymite-type- FePO_4 . The obtained selectivities were compared with those obtained from catalysts consisting of vanadium phosphate or molybdenum phosphate. The characteristics of iron phosphate as a selective oxidation catalyst were elucidated.

1. 緒言

気相接触酸化反応用の触媒にとって、Redox [酸化-還元] 機能を持つことが必要なことは、すでに広く理解されている¹⁾。しかし、このRedox機能は、触媒の酸化機能を示すものであり、この機能によって、部分 [選択的] 酸化反応における触媒の選択性を理解しようとするのは、無理である。そこで、酸化触媒の選択性を理解するために、いろいろな試みが、これまでになされている。

その一つとして、以下のような考えが、筆者によって、提案されている²⁻⁶⁾。酸化触媒は、ある特定の反応物質を選択的に活性化し、活性化された反応物質だけが酸化される。ここで、反応物質の活性化は、触媒と反応物質との酸・塩基的な親和性に基づくとする。

触媒のRedox機能、すなわち酸化機能が十分に強い場合には、触媒による反応物質の活性化が無くても、十分に酸化が起こる。この場合、無差別に反応が進行するので、反応に選択性は見られない。この場合の反応は、完全 [行き過ぎ] 酸化反応である。したがって、酸化反応において、触媒が選択性を持つための第一の条件は、“酸化機能が強過ぎないこと”である。このことは既に Sachtler と De Boer らによって、示されている⁷⁾。

触媒と反応物質との酸・塩基的な親和性、すなわち、触媒の酸点では、塩基性すなわち電子供与性の反応物質 [あるいは反応物質の部分] が活性化され、酸化される。しかし、カルボン酸のような酸性物質は活性化されないで、酸化されず気相に出てしまう。

*物質生物システム工学科 教授

一方、塩基点では、酸性物質だけが活性化され、酸化される。

したがって、カルボン酸や酸無水物の生成を目的とする部分酸化反応では、触媒が強い酸性を持つことが好ましく、塩基性を持つことは、生成物の逐次酸化を促進するため、好ましくないということになる。

しかし、実際はそう簡単ではない。なぜならば、触媒の Redox 機能、すなわち酸化機能は触媒の塩基性と密接な関係にあるからである。したがって、酸生成反応の場合でも、触媒は、酸と塩基という相反する性質の両方を持たなければならない。この酸—塩基のバランスが、触媒の選択性を支配する鍵と考えられる。触媒に求められる酸—塩基のバランスは、反応物質と生成物の性質、すなわち、反応によって異なるものであろう。

顕著な酸性と Redox 性の両方をもつものの代表として、 V_2O_5 と MoO_3 が挙げられる。これらは、多くの部分酸化反応用触媒の主要な成分となっている。触媒性能をさらに向上させるために、第二、第三成分を加え、触媒の酸性と Redox 性（あるいは塩基性）の両方を、コントロールすると解釈される。

酸生成反応用の触媒としては、Redox 性を犠牲にしても、塩基性を極力抑え、酸性を増大させるのが、多くの場合に求められる。このための添加物としては、Redox 性を持たず、イオンの電気陰性度の高い元素の酸化物である SO_3 、 P_2O_5 などが考えられる。しかし、 SO_3 は揮発性であるので好ましくないため、多くの場合に、 P_2O_5 が選ばれるのではなかろうか。実際、V-P、Mo-P 系触媒は、酸生成反応用の触媒として、多くの反応で良好な成績を発揮している。この V-P、Mo-P 系触媒については、すでにかなり多くの研究されている。

われわれは、V や Mo 系以外の触媒として、リン酸鉄（以後 Fe-P と略す）に注目した。酸化鉄は、酸性の面では、 V_2O_5 や MoO_3 に比べ低い方が知られている。そこで、鉄にリンを複合することによって、その酸性をある程度補強でき、酸生成反応用の触媒としても優れた性能を示すのではないかと推測される。ところがこれまで、Fe-P は、部分酸化反応用の触媒として、あまり用いられておらず、ほとんど調べられていない。本研究の目的は、Fe-P の部分酸化用触媒としての特徴を明らかにするとともに、それがなぜなのかということについて考えてみることである。

2. 実験

使用した触媒は、以下の3つで、いずれも、以前の研究⁸⁻¹⁰⁾で使用したものと同一のものである。(1) Fe-P 触媒：P/Fe 原子比が 1.2 で、400°C で 12 h 焼成したものである。これは、Quartz 型 $FePO_4$ と Tridymite 型 $FePO_4$ の混合物で、表面積はおおよそ 15 m^2/g である。(2) V-P 触媒：P/V 原子比が 1.06 で、構造は $(VO)_2P_2O_7$ で、表面積はおおよそ 20 m^2/g である。(3) Mo-P 触媒： $H_3PMo_{12}O_{40}$ を同じ重量の軽石に担持させたもので、表面積はおおよそ 1~2 m^2/g である。

反応は、通常の常圧固定床流通式反応装置を用いた。反応管は、内径 1.8 cm、長さ 50 cm のステンレス鋼管で、垂直に置かれ、鉛浴で加熱されたものである。酸素—窒素の混合ガスを反応管の上部から 350-500 mmol/h で導入し、さらに、所定量の反応物質を含む

水溶液をマイクロフィダーで導入する。反応物質および水の供給速度は、それぞれ、10-20 および 500 - 1000 mmol/h である。反応器から出るガスは、4つの冷水の入ったトラップに通し、生成物を水に溶かし捕集した。分析は、ガスクロおよび液クロで行なった。

3. 結果

3.1 触媒性能の比較

種々の部分酸化反応(特に酸生成反応)に対する、Fe-P 触媒の活性を、V-P、および Mo-P 触媒のものと比較した。その結果、Fe-P 触媒の酸化活性は、V-P、および Mo-P 触媒に比べ、著しく低いことがわかった。したがって、同一の反応率を達成するのに、Fe-P 触媒では、はるかに過酷な反応条件を必要とする。

種々の部分酸化反応に対する、Fe-P 触媒の選択性を、V-P および Mo-P 触媒のものと比較したものを表 1 に示す^{8,9)}。イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸生成反応が例外で、他の全ての反応において、Fe-P 触媒の選択性は、V-P および Mo-P 触媒のものと比較して、著しく低い。

Table 1 Comparison of the selectivities for different oxidation reactions

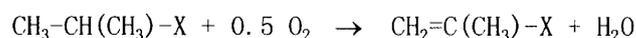
Reactant	Reaction		Conv %	Selectivity (mol%)		
	→	Product		V-P	Mo-P	Fe-P
Propane	→	Acrylic acid	20	45	10	0
n-Butane	→	Maleic anhydride	30	60	32	0
Propene	→	Acrylic acid	80	32	18	2
n-Butene	→	Maleic anhydride	99	49	33	3
Isobutene	→	Methacryl ald+acid	99	25	26	1
Methacrolein	→	Methacrylic acid	80	53	50	29
Propionic acid	→	Acrylic acid	50	17	24	5
Isobutyric acid	→	Methacrylic acid	80	55	62	80

V-P = vanadium phosphate with a P/V atomic ratio of 1.06 consisting of (VO)₂P₂O₇;
Mo-P = H₃PMo₁₂O₄₀ supported on an equal weight of natural pumice; Fe-P = iron phosphate with a P/Fe atomic ratio of 1.2.

3.2 イソ酪酸類似物質の酸化脱水素反応

Fe-P 触媒が、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸生成反応にのみ優れた選択性を示すことが、前節の結果からわかった。そこで、イソ酪酸に似た物質の酸化脱水素反応に対する Fe-P 触媒の選択性を調べた。

イソ酪酸類似物質としては、電子吸引性の基、X (X = COOH, CHO, CN)、に対してα位の炭素原子が第三級である物質を選んだ：すなわち、



結果を表 2 に示す^{11,12)}。Fe-P 触媒は、これら全ての酸化脱水素に高い選択性を示す。

Table 2. Performance of iron phosphate catalyst in the oxidative dehydrogenation of compounds similar to isobutyric acid

Reactant	Reaction		Conversion %	Selectivity mol%	
	→	Product			
Isobutyric acid	→	Methacrylic acid	83	81	
			96	77	
Isobutyraldehyde	→	Methacrolein	75	80	
Isobutyronitrile	→	Methacrylonitrile	75	70	
			86	70	

3.3 Fe-P 触媒によってのみ選択的に促進される反応

次に、V-P や Mo-P 触媒では良好な成績が得られず、Fe-P 触媒によってのみ選択的に促進される部分酸化反応の探索を行なった。その結果、表 3 に示すような 3 つの反応がこれまでに確認された^{10, 13, 14)}。これらの反応に共通するのは、(1) 反応物質が、きわめて引き抜かれ易いと考えられる水素をもち、反応し易い物質であること、(2) 反応は、酸化的脱水素反応であることである。

Table 3. Oxidative dehydrogenation promoted uniquely by iron phosphate catalyst

Reactant	Reaction		Conversion %	Selectivity mol%	
	→	Product		Fe-P	V-P
Lactic acid CH ₃ -CH(OH)-COOH	→	Pyruvic acid	50	78	
		CH ₃ -CO-COOH	75	76	
Glycolic acid HOCH ₂ -COOH	→	Glyoxylic acid	53	77	
		OHC-COOH	70	76	
Hydroxy acetone CH ₃ -CO-CH ₂ OH	→	Methyl glyoxal	98	78	
		CH ₃ -CO-CHO		42	

これらの反応に V-P や Mo-P 触媒を用いると、酸化的脱水素よりも、C-C 結合の切断による副反応が、主として促進される。

Table 4. Formation of citraconic anhydride from pyruvic acid

Fe-P		V-P	
Conversion %	Selectivity mol%	Conversion %	Selectivity mol%
50	71	23	22
98	71	72	7

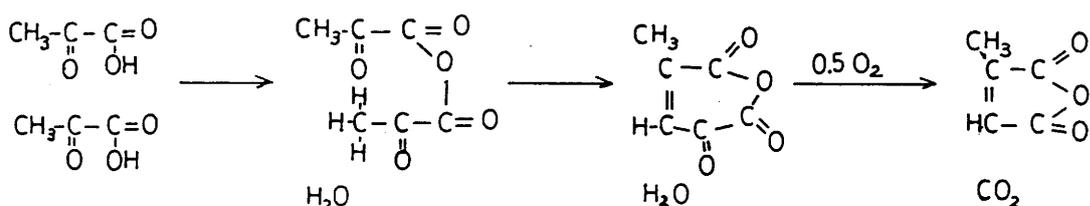
3.4 ピルビン酸の酸化的脱炭酸・二量化による無水シトラコン酸の合成

Fe-P の特異な触媒機能として、ピルビン酸の酸化的脱炭酸・二量化による無水シトラ

コン酸の合成がある¹⁵⁾。表4にFe-P触媒とV-P触媒の結果を示す。

ピルビン酸は、下記のような、かなり複雑な経路をたどって、無水シトラコン酸になると考えられるが、この反応全体の選択性を律するのは、最後の段階である酸化的脱炭酸以外のところでは、酸素の挿入によるC-C結合の切断が起こらないということではなからうか。

ピルビン酸は、下記のような、かなり複雑な経路をたどって、無水シトラコン酸になると考えられるが、この反応全体の選択性を律するのは、最後の段階である酸化的脱炭酸以外のところでは、酸素の挿入によるC-C結合の切断が起こらないということではなからうか。



4. 考察

Fe-Pの酸化触媒としての特徴は、次の2点である。

(1) V-PやMo-Pに比べ、酸化活性が著しく低い。これは主として、Fe-Pの酸性が、V-PやMo-Pのに比べ低いためと考えられる。Fe³⁺の電気陰性度が、V⁵⁺やMo⁶⁺のに比べ著しく低いため、Pを複合しても、強い酸性が得られないと推定される。したがって、Fe-Pは、反応性の高くない物質の酸化反応には、反応条件が過酷になるために適さない。言い換えると、Fe-Pは、引き抜かれやすい水素を持つ化合物の酸化のみに有効といえる。

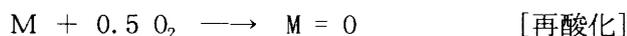
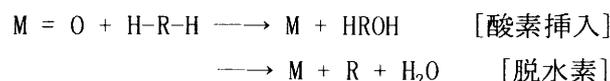
(2) Fe-Pは、酸化的脱水素反応を促進するが、酸素挿入反応は促進しない。したがって、酸化脱水素によってC=C二重結合を形成したり、アルコールからアルデヒドやケトンを得る反応の触媒としては適するが、酸素挿入によって炭化水素やアルデヒドからカルボン酸や酸無水物を得る反応の触媒としては適さない。

特に、この第二の性質は、Fe-Pの特異なものである。一般に、V₂O₅やMoO₃を主体とする酸化触媒は、酸素挿入機能と酸化的脱水素機能の両方を持ち、反応によって酸素挿入を促進したり、酸化的脱水素を促進したりしている。たとえば、Bi-Mo触媒では、n-ブテンは酸化的脱

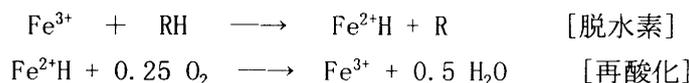
水素でブタジエンに、プロピレンは酸化的脱水素と酸素挿入でアクロレインになる。また、V-P触媒では、n-ブタンは、酸化的脱水素でブタジエンになり、さらに酸素挿入で無水マレイン酸になる。

Fe-PとV-PやMo-Pの触媒機能の差は、何によるものであろうか。われわれは、金属-酸素の二重結合の有無の違いによるのではないかと、推定した。よく知られているように、バナジウムやモリブデンを主体とするV₂O₅、MoO₃、V-P、Mo-Pなどには、二重結合性の酸素種(M=O)存在し、この酸素種がRedoxを担うと一般に、考えられている。

たとえば,



一方, Fe-P は, 鉄と酸素の二重結合性の酸素種 ($M = O$) を持たない. したがって, 酸素原子が鉄から離れるとは考えにくい. そこで, Redox は, 異なった別の仕方で行われるのであろう. たとえば,



このように, Fe-P では, 酸素原子が鉄から離れられないので, 酸素挿入機能が無いのだと推定される.

ここで, 注目したいことは, 酸化脱水素反応に対する副反応は, C-C結合の切断によるもので, これは, 酸素の挿入によってなされる. したがって, 触媒が酸素挿入機能をもつことは, 酸化脱水素反応を選択的に行うために, 有害なことである.

このように考えると, Fe-P は, 酸素挿入機能を持たないために, 優れた酸化脱水素選択性を示すことができるのであろう.

References

- 1) P. Mars, D.W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.*, 3, 41 (1954)
- 2) M. Ai, T. Ikawa, *J. Catal.*, 40, 203 (1975)
- 3) M. Ai, *J. Catal.*, 40, 318 (1975)
- 4) 相 衛, 触媒, 18, 17 (1976)
- 5) 相 衛, 有機合成化学協会誌, 35, 201 (1977)
- 6) M. Ai, "Proc. 7th Intern. Congr. Catal.," Tokyo, 1980, Kodansha-Elsevier, 1981, p. 1060
- 7) W.M.H. Sachtler, N.H. De Boer, "Proc. Intern. Congr. Catal.," Amsterdam, 1965, North-Holland, 1965, Vol. 1, p. 252
- 8) M. Ai, E. Muneyama, A. Kunishige, K. Ohdan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 551 (1994)
- 9) M. Ai, *J. Mol. Catal.*, 114, 3 (1996)
- 10) M. Ai, K. Ohdan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 1995 (1997)
- 11) E. Muneyama, A. Kunishige, K. Ohdan, M. Ai, *J. Mol. Catal.*, 89, 371 (1994)
- 12) E. Muneyama, A. Kunishige, K. Ohdan, M. Ai, *Appl. Catal. A*, 116, 165 (1994)
- 13) M. Ai, K. Ohdan, *Appl. Catal. A*, 150, 13 (1997)
- 14) M. Ai, K. Ohdan, "Proc. 3rd World Congr. Oxidation Catal.," San Diego, 1997, Elsevier, 1997, p. 527
- 15) M. Ai, K. Ohdan, "Proc. 11th Intern. Congr. Catal.," Baltimore, 1996, Elsevier, 1996, p. 201.