

[Regular Paper]

Oxidation of Isobutane to Methacrolein over Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ CatalystsYoshiaki OBANA^{†1)}, Kouji YASHIKI^{†1)}, Masami ITO^{†2)}, Hiroyasu NISHIGUCHI^{†1)},
Tatsumi ISHIHARA^{†1)}, and Yusaku TAKITA^{†1)*}^{†1)} Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University, Dannoharu 700, Oita 870-1192, JAPAN^{†2)} Research and Development Center, Oita University, Dannoharu 700, Oita 870-1192, JAPAN

(Received July 22, 2002)

Catalytic performance and the surface character of the Ga₂O₃ supported Bi–Mo complex oxides were studied to achieve direct formation of methacrolein from isobutane.

Bi₂Mo₃O₁₂ (α phase) and Bi₂Mo₁O₆ (γ phase) showed higher catalytic activity than Bi₂Mo₂O₉ (β phase) for isobutane partial oxidation. Supporting Ga₂O₃, which is an active catalyst for dehydrogenation of hydrocarbons, onto the oxides, enhanced the catalytic activity.

The optimum amount of supported Ga₂O₃ on Bi₂Mo₃O₁₂ was about 3 wt% for methacrolein formation. In the presence of oxygen, a remarkable amounts of hydrogen over Ga₂O₃ during the isobutane oxidation but no hydrogen was formed over Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂. It is confirmed from TPR that Ga₂O₃ and Bi₂Mo₃O₁₂ were not reduced until 550°C but the reduction of Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ started at 350–380°C. The on-set temperature in TPR of the Bi–Mo complex oxides decreased to 350–380°C from 500°C by the supporting Ga₂O₃ onto the oxides, and the catalysts after TPR measurement are composed of BiO, Bi, and MoO₂ in addition to Bi₂Mo₃O₁₂. These results suggest that the hydrogen spillover took place over supported catalyst.

Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ catalyst showed higher activity and high selectivity for methacrolein at 450°C. The improvement in the selectivity for methacrolein of the Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ may be explained as following. Isobutane is adsorbed on the surface of Ga₂O₃ to form hydrogen atom and *t*-butyl fragment and both formed species migrates to Bi₂Mo₃O₁₂ surface. Migrated hydrogen may modify the Bi₂Mo₃O₁₂ surface property by the reaction with oxide ions, which is active for the deep oxidation resulting in high selectivity for methacrolein.

In the non-aerobic oxidation of isobutane over the Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ catalyst, the formation rate of CO_x significantly reduced, and methacrolein and isobutene were selectively obtained when the reduction degree of the catalyst was lower than 0.3% at 450°C.

Keywords

Isobutane oxidation, Methacrolein synthesis, Bismuth molybdate catalyst, Gallium oxide, Hydrogen spillover, Nonaerobic oxidation

1. 緒 言

メタクロレインは、機能性ポリマーであるポリメタクリレートビルディングブロックであるメタクリル酸メチルの重要な中間体である。従来、メタクロレインは、Bi–Mo 酸化物触媒系を用いてイソブテンおよび*t*-ブチルアルコールを原料とした製造方法が多く研究され、工業的合成が実施されている。工業的に用いられる Bi–Mo 酸化物系触媒は、Bi–Mo 酸化物に Fe, Ni, Cu 等の添加物を添加し、活性、選択性を向上させており、反応は 300–450°C で行われている¹⁾。得られたメタクロレインは、ヘテロポリ酸でメタクリル酸に酸化した後、さらにエステル化する方法²⁾や、Pd 触媒によるメタノールの直接付加によってメタクリル酸メチルへと変換される³⁾。メタクロレイン、メタクリル酸メチルは、今後も旺盛な需要が見込まれる化合物

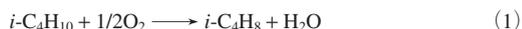
であり、より安価な合成プロセスの開発を目指して触媒の改良および触媒反応プロセスの改良研究が行われている。

資源として豊富で、イソブテンや*t*-ブチルアルコールよりも安価なイソブタンを原料とするイソブテンの合成、あるいはイソブテンからの含酸素化合物の直接合成は学術的にも工業的にもチャレンジングな分野であり、最近活発な研究が行われている。たとえば Sb–Re–O⁴⁾、ヘテロポリ酸^{5–7)}、K, Ca, and P-doped Ni–Mo–O⁸⁾、Pt–Sb–O⁹⁾、Bi–Mo–oxide with Nb₂O₅¹⁰⁾、Mo–V–X–O¹¹⁾などの触媒系があげられる。著者らもこれまでにイソブタンの酸化的脱水素反応に有効な触媒について研究し、Ni₂P₂O₇やLaPO₄、CePO₄などの希土類リン酸塩を触媒として、イソブタンリッチ (75 mol%) で酸素の少ない (5 mol%) 反応ガスを導入すると、供給した酸素は全て消費され、450–550°C の反応温度でイソブテンが 85 mol% もの高い選択率で生成することを報告した^{12)–14)}。この触媒を用いて酸化的脱水素反応によりイソブテンを合成し、イソブテンからメタクロレイン合成を

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: takita@cc.oita-u.ac.jp

既存の工業プロセスで行うと、イソブタンからメタクリル酸の合成は次のように3段のプロセスとなってしまう。



しかし、これは工程上複雑であり、コストもかかるので、反応(1)と反応(2)を一つの反応器で行うことができれば、合計2段の反応プロセスでイソブタンからメタクリル酸を合成することができる。そこで、著者らはイソブタンの酸化脱水素反応に有効な $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒と Bi-Mo 系酸化物触媒 ($\text{Bi}_1\text{-Mo}_{12}\text{-Fe}_1\text{-Co}_6\text{-Ni}_2\text{-Cs}_{0.14}\text{-O}_x$, NK-1 触媒と略) を一つの反応器にシリーズに充填し、まず $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒床でイソブタンの酸化脱水素反応を行い、ここでの生成ガスに少量の酸素を添加して、次の NK-1 触媒床でアリル型の酸化反応を行うと、60% もの高い選択率でメタクロレインを合成できることを報告した¹⁵⁾。また、この二つの触媒をシリーズに充填するのではなく、粉体混合あるいは粒状混合して一つの触媒層で反応したところ、粒状混合では全く相乗効果は見られないが、粉体混合した場合は CO_2 の生成が抑制されたものの、イソブテンとメタクロレインの生成速度は成分酸化物の活性の和にしかならなかった。

アリル型酸化触媒である Bi-Mo 酸化物は、イソブテンの酸化には大変有効であるが、イソブタンの反応性は低い。アルカンの酸化は、最初の C-H 引き抜き過程が律速と考えられており、Bi-Mo 酸化物はその性質が低いためと考えられる。そこで我々は、先に、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ に酸化活性の高い Rh, Au, Pt, Pd, Ru, Ir 等の貴金属を極めて少量担持した時の効果について検討し、極少量の貴金属の担持は、イソブテン、メタクロレインの選択率を変化させずに、イソブタンの転化率だけを上昇させることを明らかにした¹⁶⁾。

ところで、 Ga_2O_3 は脱水素能が高く、Ga-ZSM-5 は低級パラフィンや低級オレフィンからの芳香族炭化水素合成^{17),18)} や、自動車排ガス処理用に用いられる DeNO_x 反応に優れた特性を示すことが報告されている¹⁹⁾。また、ブタンの Dehydroisomerization²⁰⁾ や、Ga-FAU, FER, MFI 等によるプロパンの酸化脱水素反応用触媒^{21),22)} 等にも応用されている。そこで、本報告では脱水素能の高い Ga_2O_3 をオレフィンのアリル型酸化反応に有効な Bi-Mo 酸化物に担持した触媒によるイソブタンの選択酸化反応について検討した。

2. 実験

Bi-Mo 酸化物である α 相 ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)、 β 相 ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)、 γ 相 ($\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$) は、それぞれ等量の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の硝酸水溶液と $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を混合した後、蒸発乾固し、 550°C で 5 h 空気焼成した。 Ga_2O_3 担持触媒は硝酸ガリウムの水溶液にそれぞれ α 相、 β 相、 γ 相を加え、蒸発乾固した。これを 600°C 5 h 空気焼成した後、14~32 mesh に整粒した。

Ga_2O_3 は $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を蒸発乾固した。次いで 600°C で、10 h 焼成した後、14~32 mesh に整粒した。

$\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ は、等量の $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の硝酸水溶液、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液および $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を混合した後、蒸発乾固した。次いで、 700°C で 10 h 焼成した後、14~32 mesh に整粒した²³⁾。

XRD (X-ray diffraction) 測定は、X 線粉末解析装置 (Rigaku 製 RINT-2000, Cu $\text{K}\alpha$ 線, Ni フィルター使用) を用いて行った。得られた結晶パターンは、JCPDS データファイル²⁴⁾ と比較し、それぞれの Bi-Mo 酸化物および $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ について結晶相が一致することを確認した。

反応は通常の固定床流通型反応装置を用いた。触媒量は 4 cm^3 とし、反応ガス組成は $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10 : 12 : 78$ で流量を $40\text{ cm}^3/\text{min}$ として行った。分析にはガスクロマトグラフと MS を用いた。非エアロビック酸化反応は反応ガス組成を $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10 : 0 : 90$ で流量を $40\text{ cm}^3/\text{min}$ として行った。

TPR (temperature programmed reduction) 測定では、試料 1 g を 550°C で真空排気した後、酸素を 100 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) で導入し 30 min 加熱した。その後、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで降温し、水素 5% を含む窒素を $20\text{ cm}^3/\text{min}$ で流通させた。昇温還元は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 550°C まで昇温した。

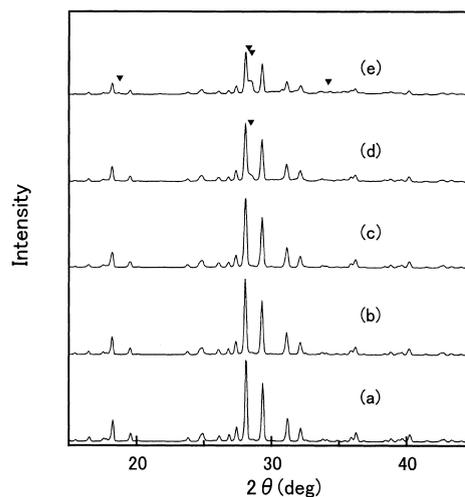
NH_3 -TPD (temperature programmed desorption) 測定は、試料 500 mg を He 気流中で 550°C で 1 h 加熱した後、 100°C に降温し、 10^{-7} Torr 以下になるまで真空排気した。その後、 100°C で NH_3 を 100 Torr になるように導入し 10 min 保持した。余剰の NH_3 を真空排気した後、 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ の He 気流中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 600°C まで昇温した。

ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) 測定は、X 線光電子分光装置 (KRATOS ANALYTICAL 製 AXIS 165, Al $\text{K}\alpha$ 線) を用いて行った。

3. 実験結果と考察

3.1. 触媒の構造

Bi-Mo 酸化物には組成、構造の異なる α ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$)、 β ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)、 γ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$) の 3 相が存在する。Fig. 1 に、無担持の $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ と Ga_2O_3 を担持した $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の XRD パタ



(a) $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) Ga_2O_3 (5 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (c) Ga_2O_3 (10 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (d) Ga_2O_3 (30 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (e) Ga_2O_3 (50 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, ▼ $\text{Bi}_3\text{GaMo}_2\text{O}_{12}$.

Fig. 1 XRD Patterns of $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalysts

ーンを示した。Ga 担持量は、酸化物 (Ga_2O_3) の Bi-Mo 酸化物に対する重量% で表している。 Ga_2O_3 担持量が 1~10 wt% の範囲では、 α 相の回折ピークしか認められなかった。Ga 担持量が低い領域では、 Ga_2O_3 が高分散していると考えられる。ところが、 Ga_2O_3 を 30 wt%, 50 wt% 担持した試料では、 α 相以外に小さなピークが現れた。これは $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ の回折ピークに帰属できた。 α 相を硝酸ガリウムの水溶液に投入し、蒸発乾固していくと濃縮された時に α 相の一部と反応して $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ が生じることが分かった。この化合物の Bi と Mo のモル比は α 相のそれとは異なる。しかしながら、Bi と Mo のモル比の異なる β 相や γ 相に由来する回折ピークの確認はできなかった。

3.2. Bi-Mo 酸化物触媒, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi-Mo}$ 酸化物触媒を用いたイソブタン酸化反応

α ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), β ($\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$), γ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$) の 3 相の化合物とこれらに Ga_2O_3 を担持した触媒のイソブタン酸化特性について検討した (Table 1)。低い反応温度では α 相の活性が高く、 β 相と γ 相は非常に反応活性に乏しかった。 β 相では 550°C でもイソブタンはわずかに 1.6% が転化したただけであった。この転化率レベルでの選択率を他の触媒と比べると反応温度が 50°C も高いにもかかわらず、メタクロレインの選択率が高かった。 γ 相の 450°C, 500°C での転化率は高くなかったが、550°C では急激に上昇した。しかし、極端に転化率の低い 450°C を除いて CO_2 への酸化分解反応が促進された。一方、 α 相ではメタクロレイン選択率が約 23~40% と高く、イソブテンとプロピレンの選択率の合計は反応温度にかかわらず約 60% となり、 CO_x 選択率は非常に小さかった。このように総合的な酸化反応活性は $\alpha, \gamma > \beta$ であり、 γ 相は完全酸化活性が高く、 β 相は活性が低く、イソブタンの部分酸化には α 相が適していることが分かった。

次に、これら 3 種類の Bi-Mo 酸化物に Ga_2O_3 を 5 wt% 担持した触媒を用いてイソブタンの酸化反応を行った。Table 1 から分かるように Ga_2O_3 を担持することにより α, β 相では反応活性が向上し、 γ 相では活性が低下した。 α 相に担持した触媒は活性が最も高く、450°C で転化率は 4.1% になった。しかし、 Ga_2O_3 を担持することにより、メタクロレインやイソブタンの選択率は大きく低下し、 CO_x への酸化分解が促進された。 β 相に担持した触媒の反応では、転化率の向上はそう大きくなかった。この触媒では 550°C でも転化率は 4.0% 程度で CO_x の選択率が 65% にも達した。 γ 相に担持した触媒の活性は非常に低下したが、酸化分解されやすい γ 相の特性はそのまま保たれた。そしてメタクロレインの生成はほとんど見られなかった。

以上の結果から活性、選択性を総合的に評価すると Ga_2O_3 の担体としては α 相が最も適していることが分かった。また α, β 相では Ga_2O_3 を担持すると反応活性が向上することから、 Ga_2O_3 上で反応が開始していることが示唆された。

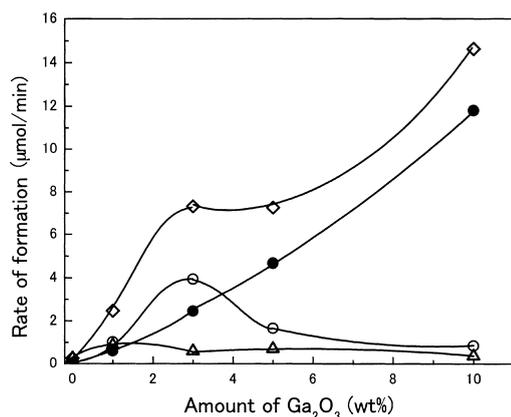
3.3. $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 触媒の反応特性に及ぼす Ga_2O_3 担持量の影響

前項で Ga_2O_3 の担体としてはそれ自身がイソブタンの酸化分解活性の低い α 相が適していると考えられることから、 α 相への Ga_2O_3 の担持量がイソブタン酸化反応に与える影響を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。イソブテン、メタクロレインの生成速度は Ga_2O_3 担持量の増加に従って増大したが、イソブテン、メタクロレインは 3 wt% あたりで極大を示し、その後は減少した。一方、 CO_x の生成速度は、 Ga_2O_3 担持量 5 wt% まで担持量の増大とともに急激に増大し、その後は緩やかに増大した。これより Ga_2O_3 の 3 wt% までの添加はイソブタンの転化活性を増大させるが、それ以上の担持は生成したイソブテン、メタクロレインの逐次酸化を促進させることが分かった。反応前の α 相化合物の比表面積は 1.0 m^2/g であった。ところが反応後には 3.0 m^2/g に上昇した。 Ga_2O_3 の六方晶の c 軸に垂

Table 1 Isobutane Oxidation over $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (α), $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (β), and $\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$ (γ) Phases and Ga_2O_3 (5 wt%) Supported Catalysts

Catalyst	Temp. [°C]	Conv. [%]	Selectivity [%]								
			CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	CO	CO_2	ATN	ACL	MAL
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	450	0.2			4.7	55.8					39.5
	500	1.8	3.1		18.2	39.3					39.4
	550	10.9	6.1	0.8	29.0	29.7	5.9	3.6		2.0	22.9
$\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	450	0.01<									
	500	0.2	3.7		14.8	3.7					77.8
	550	1.6	6.4	0.4	7.1	0.4		16.9		18.0	50.8
$\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$	450	0.02			25.0	75.0					
	500	1.7	2.2	1.1	6.9	1.1		74.3		5.8	8.7
	550	22.1	6.2	4.8	9.3	0.1	9.0	57.9	0.7	7.1	3.9
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	450	4.1		0.4	0.8	10.2	24.2	40.4		2.3	21.6
	500	11.3		0.6	0.3	3.2	30.1	49.0	0.8	1.9	11.7
	550	21.9	0.3	1.3	0.1	0.5	35.2	52.5	0.9	2.4	6.2
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	450	0.2			5.1	12.8					82.1
	500	1.0			1.7	2.3	20.3	22.1		7.7	45.9
	550	4.0	1.1	0.5	0.7	1.1	26.3	38.8		7.4	23.1
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$	450	0.04		25.0	12.5	62.5					
	500	1.0		4.0	4.0	3.4		88.7			
	550	2.4	3.0	7.7	9.5	2.8		77.0			

Feed gas concentration (mol%) 10.0 C_4H_{10} , 12.0 O_2 , balance N_2 ; Feed rate: 40 cm^3/min ; ATN: CH_3COCH_3 , ACL: $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$, MAL: $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{CHO}$.



Catalyst: 7.50 g; Feed gas concentration: isobutane 10 mol%, O₂ 12 mol%, balance N₂; Feed rate: 40 cm³/min; Temperature 450°C; ◇ Total, △ isobutene, ○ CH₂=C(CH₃)CHO, ● CO_x.

Fig. 2 Effect of Ga₂O₃ Loading on Isobutane Oxidation over Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ Catalysts

直な面を考えると、3 wt% の Ga₂O₃ が 3.0 m²/g の α 相化合物の表面に均一に担持されたとすると約 40 層と計算される。もちろん均一に被覆する部分もあるであろうし、担体の α 相が露出している部分もあるであろう。その結果として 3 wt% が最も適していることになる。前項で γ 相に担持した場合は反応活性が低下したが、Ga₂O₃ を担持した γ 相の比表面積は 1 m²/g しかなかった。そこで、Ga₂O₃ を 5 wt% 担持した γ 相触媒の表面組成を XPS で測定したところ、Ga 33.2%, Bi 44.9%, Mo 21.9% であった。α 相担持触媒のそれと比較すると、Ga の表面組成が 3.5% 上昇していた。この結果は α 相上よりも γ 相上の方が担持された Ga₂O₃ 粒子が大きく、また α 相上よりも少し多くの担体表面を Ga₂O₃ が被覆していることを示している。これらが活性低下の原因であるかもしれない。Table 3 に XPS で測定して求めた Ga₂O₃ 担持触媒の表面組成を示した。Ga₂O₃ の表面組成は、Ga₂O₃ 担持量 5 wt% 程度まで担持量に比例して増大したが、Ga₂O₃ 担持量 10 wt% では少し減少した。標準サンプルを混合した試料による検量線は作成していないので測定値は誤差を含んでいるが、5 wt% までの担持ではいずれの触媒も Bi と Mo の比を見るときはほぼ 2:3 となっている。しかしながら、Ga₂O₃ 担持量 10 wt% の試料はやや Bi の組成が小さいように見える。これは担持量が大きくなると担持された Ga₂O₃ の粒子が大きくなるとすると変化を説明することができる。

Table 2 Composition of the Elements at the Surface of Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂

Composition [atomic %]	Ga ₂ O ₃ loading [wt %]			
	0	3.0	5.0	10.0
Ga	0	21.8	29.7	24.8
Bi	41.9	32.5 (41.6)	29.8 (42.4)	29.0 (38.6)
Mo	58.1	45.7 (58.4)	40.5 (57.6)	46.2 (61.4)

XPS: Al K_α anode, 15 kV-10 mA, Ga(2p), Bi(4p), Mo(3d), calibrated by Au 83.8 eV. Percentage of Bi or Mo of total (Bi and Mo) is shown in parentheses.

る。イソブタンの酸化反応で、Ga₂O₃ 担持量 3 wt% がイソブテン、メタクロレインの生成速度が最も大きくなったが、これは担持された Ga₂O₃ の粒子が小さく、過度に酸化されずに中間体が α 相に移動するためと推定することができる。

3.4. Ga₂O₃ 触媒, Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ 触媒によるイソブタン酸化への酸素濃度の影響

これまでは反応ガス中の酸素の濃度を 12 mol% に固定して検討してきた。気相酸素の濃度は酸化反応の活性、選択性に影響を与えると考えられる。そこで、反応ガス中の酸素濃度のイソブタン酸化生成物に及ぼす影響について調べた。Table 3 に Ga₂O₃ (5 wt%)/Bi₂Mo₃O₁₂ 触媒によるイソブタン酸化の結果を示した。転化率は酸素濃度の増大につれて上昇したが、直線的ではなく次第に頭打ちとなった。酸素濃度が 1 mol% の時、メタクロレインと CO_x の選択率は 40% 程度であり、イソブテンのそれは約 7% であった。酸素濃度が増大するとイソブテンと CO_x 選択率が上昇し、メタクロレイン選択率が減少した。しかしながら、この触媒による反応では水素の生成は認められなかった。したがって、この触媒上では反応 (1) の酸化的脱水素反応、(2) のメタクロレイン生成反応とメタクロレインの逐次酸化反応が進行するものと思われる。そして、酸素濃度が増大するといずれの反応速度も上昇するが、(4) 式の逐次酸化の速度が特に酸素濃度に対する依存性が大きいものと思われる。



Table 3 に無担持の Ga₂O₃ 触媒によるイソブタン酸化に対する酸素濃度の影響を調べた結果を示した。担持触媒に対して触媒量を約 1/2 で行った。酸素を供給しないとイソブタンの転化率は大きく 14.8% にも達した。この場合の生成物はプロピレンがごくわずかに生成した以外はイソブテンと水素が生成した。これにより、無担持の Ga₂O₃ 触媒上では単純な脱水素反応が進行することが分かる。ところが、反応ガスに 2.4 mol% の酸素ガスを共存させると、イソブテンと水素の生成速度は急激に低下し、CO₂ が 60% もの選択率で生成するようになった。この時の転化率は W/F が小さいにもかかわらず、Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ 触媒によるイソブタン酸化の転化率よりやや大きい。酸素共存によるイソブタン転化率の低下は O₂、あるいは酸化的脱水素反応により生成した H₂O の吸着が促進され、イソブタン反応を阻害したものと考えられる。

酸素濃度をさらに増大させると転化率は緩やかに増大し、イソブテンの選択率は低下し、CO の選択率が増大した。CO₂ の選択率は約 60% でほとんど変化しなかった。水素の生成速度を見てみると、酸素非共存下、2.4 mol% 共存下では反応したイソブタンの物質量とほぼ等モルの水素が生成した。ところが

Table 3 Effects of Oxygen Concentration on the Reaction of Isobutane over Ga₂O₃(5 wt%)/Bi₂Mo₃O₁₂ and Ga₂O₃ Catalysts

Catalyst	O ₂ conc. [mol%]	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ conv. [%]	Selectivity [%]						Rate of H ₂ formation [μmol/min]			
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	<i>i</i> -C ₄ H ₈	CO	CO ₂	MAL	Calc. ^{a)}	Obs. ^{b)}	
Ga ₂ O ₃ (5 wt%)/ Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ (8.0 g)	1.0	1.8		1.9		7.1			43.9	38.4	0.0	
	5.0	3.3		0.4	0.4	11.5	17.5	41.2	26.5		0.0	
	12.0	4.1		0.4	0.8	10.2	24.2	40.4	21.6		0.0	
Ga ₂ O ₃ (4.184 g)	0.0	14.8	t	t	0.4	99.6					24.0	20.5
	2.4	4.0	0.2	1.6	1.7	36.3	t	60.3			6.5	6.0
	4.9	6.7	0.2	1.0	4.0	22.8	10.2	61.4			10.9	16.0
	8.0	9.2	0.3	1.2	4.4	18.8	11.1	61.9			14.9	23.8
	11.6	10.8	0.3	1.3	4.5	15.9	14.5	63.6			17.5	33.3

Feed gas concentration (mol%): 10.0 C₄H₁₀, balance N₂; Feed rate: 40 cm³/min; Reaction temperature: 450°C; Products: MAL CH₂ = CCH₃CHO.

a) on the assumption that simple dehydrogenation of isobutane into isobutene proceeds. b) Observed.

Table 4 Effects of Oxygen Concentration on the Reaction of Isobutene over Ga₂O₃ Catalyst

Catalyst	O ₂ conc. [mol%]	<i>i</i> -C ₄ H ₈ conv. [%]	Selectivity [%]					Rate of H ₂ formation [μmol/min]	
			CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	CO	CO ₂		
Ga ₂ O ₃ (4.184 g)	0.0	0.9	3.2	1.0	1.0	0.0	0.0		6.4
	2.38	17.6	1.0	3.0		10.9	80.3		6.7
	11.9	69.9	0.2	1.2		15.4	81.1		35.9

Feed gas concentration (mol%): 1.77 C₄H₈, balance N₂; Feed rate: 40 cm³/min; Reaction temperature: 450°C.

興味あることに、共存酸素濃度の増大につれて水素の生成速度は単純脱水素反応が進行したと仮定した生成速度よりも大きな値を示した。酸素濃度 4.9 mol%, 11.6 mol% ではそれぞれ 50%, 90% も過剰に生成した。この二つの条件における酸素の転化率はそれぞれ 78.8% と 58.8% であり、反応後のガスにはまだ酸素が残存していた。このように酸素が存在するのに生成ガス中に水素が残存することは Ga₂O₃ の酸化活性がそれほど大きくないことを示している。これらの結果は、イソブタンの単純脱水素反応およびイソブタン以外の炭化水素から水素が生成していることを示している。イソブタン酸化における炭化水素の主生成物はイソブテンであるので、イソブテン酸化からの水素の生成について検討した。その結果を Table 4 に示した。供給イソブテンの濃度はイソブタンの酸化反応におけるイソブタンの反応速度に近い 1.77 mol% (約 28 μmol/min) とした。酸素を供給しないとイソブテンの消費速度は非常に小さく、事実上反応は進行しなかった。系に酸素を供給すると反応が進行し、ほとんど全てが CO, CO₂ へと酸化分解された。酸素濃度 2.4% の時、イソブテン酸化の CO + CO₂ 生成速度 (0.54 + 4.0 μmol/min) はイソブタン酸化の時の CO₂ 生成速度 (3.9 μmol/min) とほぼ等しかった。酸素濃度約 12 mol% の時を比較すると、イソブタン酸化の時の方が CO, CO₂ 生成速度は大きかった。イソブテン酸化の時は雰囲気中にイソブタンが存在しないという条件の相違はあるが、イソブテンの方がイソブタンよりも酸化されやすいことが分かった。そして、酸素濃度約 12 mol% の時の水素生成速度はイソブタン、イソブテン酸化ともにほぼ等しい生成速度で生成し、反応した原料中に含まれる水

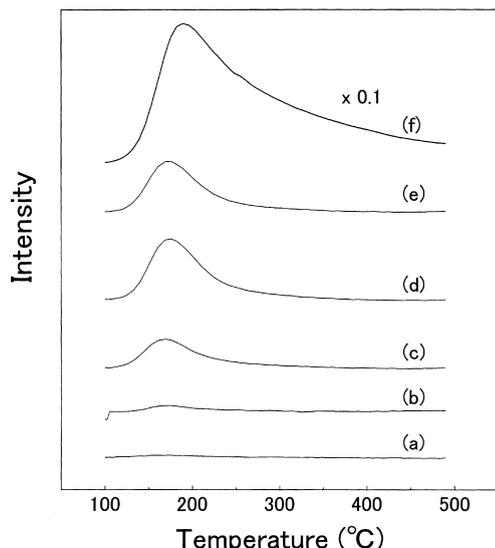
素の 40~45% が酸化されずに水素として生成した。

これらの結果より、次のことが結論できる。(1) Ga₂O₃ 上では酸素が共存しない時、イソブタンの単純脱水素反応が進行し、イソブテンが生じる。生じたイソブテンは酸化されない。(2) 酸素が共存する時、イソブタンの単純脱水素反応が進行し、イソブテンを生じる。生成したイソブテンは Ga₂O₃ 上で分解されるが、炭素の部分は CO, CO₂ へと酸化され、水素は 40~45% が酸化されずに水素ガスとなって気相に脱離する。

さて、次に α 相に担持された Ga₂O₃ 触媒上であるが、α 相だけではイソブタンの酸化反応速度は非常に小さいのに、Ga₂O₃ を担持すると転化率が 4.1% になることから、イソブタンは Ga₂O₃ 上でまず脱水素されると考えられる。無担持の Ga₂O₃ に比べて転化率が低いのは 5 wt% 担持で露出した Ga₂O₃ の少ないことが理由であろう。選択率を見ると CO, CO₂ への酸化分解が約 60% と高く、メタクロレインが 20% 強であることから担持触媒では、Ga₂O₃ 触媒上で単純脱水素反応が進行し、生成したイソブテンは Ga₂O₃ 上で分解されるが、一部は α 相上に移動してメタクロレインに酸化されるものと思われる。脱水素反応およびイソブテンの分解によって生成した水素は α 相の高い酸化活性により酸化されたものと思われる。

3.5. Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ の酸性質と酸化還元特性

アルカンの選択酸化には触媒の酸性質が必要であるとする報告がある。そこで、Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ の酸性質を NH₃-TPD 測定により調べた (Fig. 3)。Ga₂O₃ を担持していない Bi₂Mo₃O₁₂ は、表面積が小さいこともあり、170°C に頂点を持つ極めて小さい脱離ピークを持つスペクトルが得られた。脱離量はかなり小さ



(a) $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) Ga_2O_3 (1 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (c) Ga_2O_3 (3 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (d) Ga_2O_3 (5 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (e) Ga_2O_3 (10 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (f) Ga_2O_3 .

Fig. 3 NH_3 -TPD Spectra of Ga_2O_3 and $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalysts

かった。この α 相に Ga_2O_3 を担持した触媒では、 170°C の脱離ピークが大きくなった。 Ga_2O_3 の担持量を増大させると、担持量に比例して酸量は増加した。一方、 Ga_2O_3 は大きなアンモニアの脱離ピークを与えた。 Ga_2O_3 は中性の酸化物で塩基性、酸性ともに弱いと言われている²⁵⁾。ゼオライトの場合、低温で脱離するアンモニアは酸点上に吸着したアンモニアではなく Na^+ あるいは NH_4^+ 上に吸着したものであると報告されている^{26),27)}。これはゼオライトに固有であって、メソポーラス物質や酸化物にはあてはまらないといわれている。金属酸化物をかなり高い 550°C くらいの温度で真空排気し、表面の水酸基がかなり脱離した状態の表面に吸着し、 100°C で真空排気しても脱離しないアンモニアは弱い酸点上に吸着したものと考えることができる。 α 相に吸着したアンモニアが 170°C という同じ温度に脱離ピークを持っているが、 Ga_2O_3 担持触媒のアンモニアの脱離ピーク位置は単独 Ga_2O_3 表面からの脱離ピーク位置と一致していること、 Ga_2O_3 担持量の増大とともに増大していることから、担持触媒では α 相に担持された Ga_2O_3 上に吸着したアンモニアが脱離したものと考えられる。スペクトルの形がよく類似していることから Ga_2O_3 と α 相との界面に強い酸点が生じているような状況ではないことが分かった。イソブタンの消費速度あるいは CO_2 以外の生成物の生成速度と酸量との間には単純な直線関係は見られないが、この担持された Ga_2O_3 上の酸点がイソブタンの脱水素反応に直接関与していると考えるのが自然であろう。

ついで、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 触媒の酸化還元特性について TPR を用いて検討した (Fig. 4)。 α 、 β 、 γ の各相単独触媒は水素により還元されにくく、 $400\sim 450^\circ\text{C}$ で還元が開始した。ところが、 α 相および γ 相に Ga_2O_3 を担持した触媒の格子酸素は還

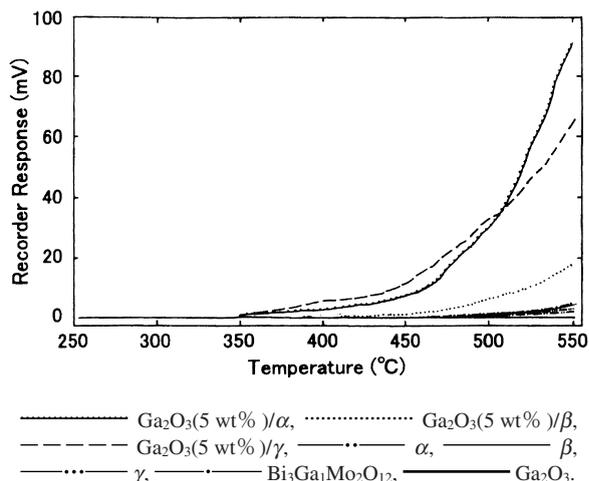
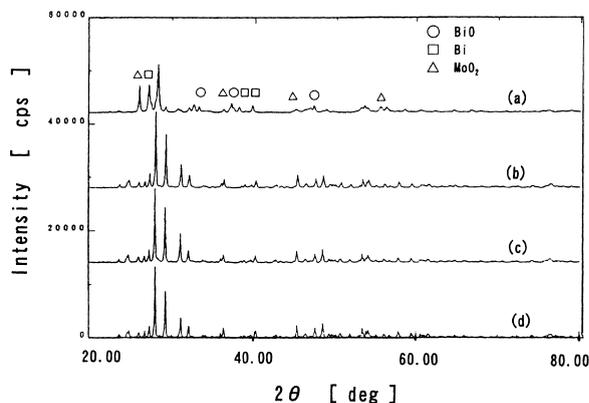


Fig. 4 TPR Spectra of Bi-Mo Oxides, $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi-Mo}$ Oxides and $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ Catalysts

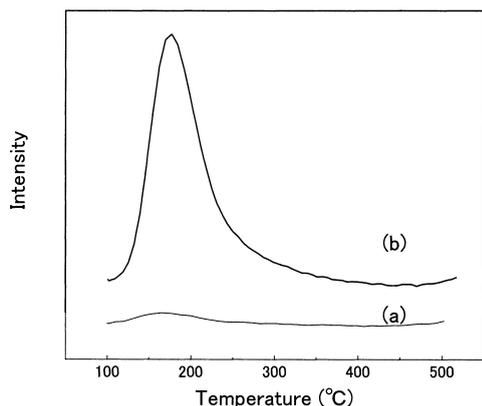


Ga_2O_3 (5 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (a) after and (b) before TPR; $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (c) after and (d) before TPR.

Fig. 5 XRD Patterns of $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and Ga_2O_3 (5 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalysts before and after TPR

元されやすく、 $320\sim 330^\circ\text{C}$ あたりで還元が開始した。 β 相に Ga_2O_3 を担持した触媒もやや還元されやすくなり、 380°C くらいから還元が始まった。これらの触媒はいずれも $1\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ の小さな比表面積を有していた。そこで、硝酸ガリウムを 600°C で焼成分解して $32\text{ m}^2/\text{g}$ の大きな比表面積を持つ Ga_2O_3 を調製し水素還元を行ってみたが、 550°C まで還元は進行しなかった。Fig. 5 の (a) に TPR 後の、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の XRD パターンを示した。 α 相に帰属される回折ピークは非常に減少し、 BiO 、 Bi 、 MoO_2 に帰属されるピークが観察された。これより、自身は還元されない Ga_2O_3 を Bi-Mo 酸化物に担持すると α 相および γ 相が還元されやすく、 β 相はやや還元されやすくなったことが分かる。すなわち、 Ga_2O_3 の上に吸着した水素は担体である α 、 β 、 γ 相に移動しそれを還元しており、 Ga_2O_3 が $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ へ水素をスプルーオーバーさせていることが分かる。

XRD 分析の結果、 Ga_2O_3 担持触媒に $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ の生成が



(a) $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$, (b) $\text{Ga}_2\text{O}_3(5 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

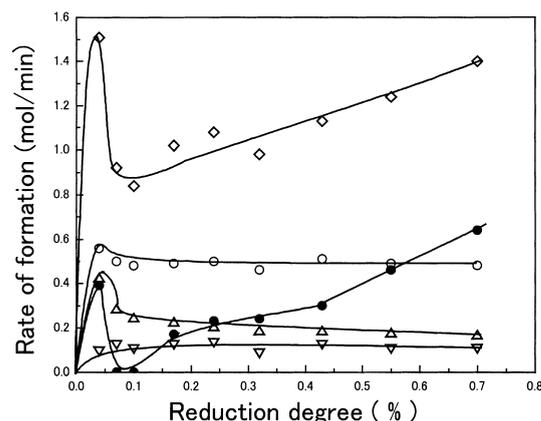
Fig. 6 NH_3 -TPD Spectra from $\text{Ga}_2\text{O}_3(5 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ Catalysts

確認されている。そこで、この化合物を蒸発乾固法で合成した。700°C で空気焼成した試料は $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ の強い回折ピークを与えた。この試料を用いてイソブタンの反応を行ってみたが、活性は非常に低く、500°C、550°C で転化率はそれぞれ1.2%、3.6% にしか達しなかった。そして主生成物は CO と CO_2 であった。Fig. 6 は $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ の NH_3 -TPD の結果である。 $\text{Ga}_2\text{O}_3(5 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ と比べて酸点は非常に少量であることが分かった。また、TPR の結果によれば還元性も低い (Fig. 4)。この化合物の活性が低いのは酸性が低いことが原因であると思われる。これらの結果より、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 触媒の高い活性の源は副生した $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ が原因ではないことが分かった。

これまでの結果を総合して考えると、 α 、 β 相への Ga_2O_3 の担持による反応活性の向上は、担持されることによって Ga_2O_3 から担体への水素のスピルオーバーが可能になったことによる Ga_2O_3 上での脱水素反応の促進によるものであろう。また、担体単独ではイソブテンの酸化活性が高いのに対し、 Ga_2O_3 担持されると水素がスピルオーバーしてきて担体表面の活性酸素を消費することによって酸化分解が抑制される効果が相乗的に働いて、イソブテンのメタクロレインへの選択性が向上したものと考えられる。

3.6. $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の格子酸素を利用したイソブタンの酸化反応

前節の TPR の結果より、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ は 350°C 程度の低い温度から格子酸素が還元され始めることがわかった。すなわち、格子酸素の反応性が増大した。格子酸素の反応性が向上した時に気相に酸素分子が存在すると酸素の供給が速やかに行われ、酸化分解が進行しやすい。そこで、気相に酸素ガスを存在させない条件 (非エアロビック) で、固体酸化物の格子酸素を用いてイソブタンの酸化反応を行った。気相酸素非共存下では、 Ga_2O_3 を担持していない $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 上では 450°C ではイソブタンは全く反応しなかった。一方、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 触媒上ではイソブタンの非エアロビック酸化反応が進行した。イソブタンの酸化反応が進行すると格子酸素が消費され酸化物は還元



Catalyst: 7.50 g; Feed gas concentration: isobutane 10 mol%, balance N_2 ; Feed rate: 40 cm^3/min ; Temperature 450°C; \diamond Total, \triangle isobutene, ∇ $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, \circ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, \bullet CO_2 .

Fig. 7 Non-aerobic Oxidation of Isobutane over $\text{Ga}_2\text{O}_3(5 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalyst

される。酸化物の還元率は各生成物を生成するのに必要な酸素の化学量論量を触媒の全酸素量で除して算出した。

$$\text{還元率} = \frac{\text{各生成物の生成に必要な酸素量}}{\text{触媒の全酸素量}}$$

$\text{Ga}_2\text{O}_3(5 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ によるイソブタンの非エアロビック酸化の結果を Fig. 7 に示した。ここで用いた試料は 7.5 g であり、全格子酸素量は 0.0506 mol と計算された。還元率 0.15% 付近まではイソブタンはやや激しく反応したが、その後反応速度は低下した。生成物はイソブテン、メタクロレインおよび CO_2 で、反応初期のピークの後はメタクロレイン、イソブテンの生成速度は還元率に依存せず一定であったが、 CO_2 は還元率 0.2% あたりから再び緩やかに上昇した。これより、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 系酸化物では還元された状態の方が酸化分解活性が上昇することが分かる。この反応結果から、触媒の還元率が 0.15% から 0.40% までを繰り返し反応させれば、メタクロレインを約 60% の高い選択率で合成できることが分かる。

6 時間後の触媒の還元度は、 Ga_2O_3 の酸素を含めた場合に 5.1% であり、 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の酸素だけを基に計算すると 5.42% になった。この還元反応後の触媒の結晶相を調べたところ、反応後の触媒には α 相のほかに、 γ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$) 相と MoO_2 に起因する回折ピークの存在が認められた (Fig. 8)。したがって、 α ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) 相中の一定の位置の酸素が抜けて、 γ ($\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$) 相と MoO_2 が生成していることが分かった。

ついで、ガリウムの担持量を変化させた触媒を用いて、イソブタンの非エアロビック酸化反応を行った (Figs. 9, 10)。 Ga_2O_3 担持量を増大させるとイソブタンの転化率は増大した。メタクロレインの生成速度は還元度 0.20% までの初期のピークを除くとほぼ等しくなった。ところが、 CO_2 の生成速度は Ga_2O_3 の担持量に大きく依存し、 Ga_2O_3 担持量 3 wt% の触媒では還元率が 0.25% まで生成しないのに対し、10 wt% 担持した触媒では反応開始直後からメタクロレインのそれより大きな生

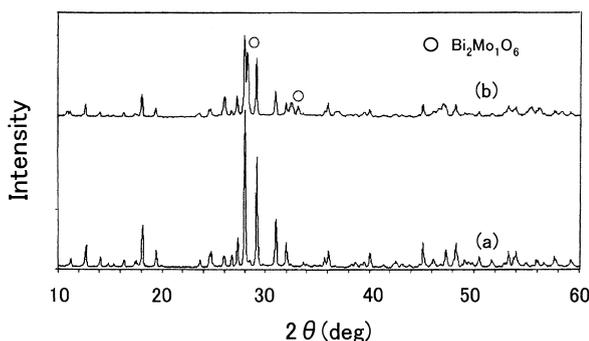
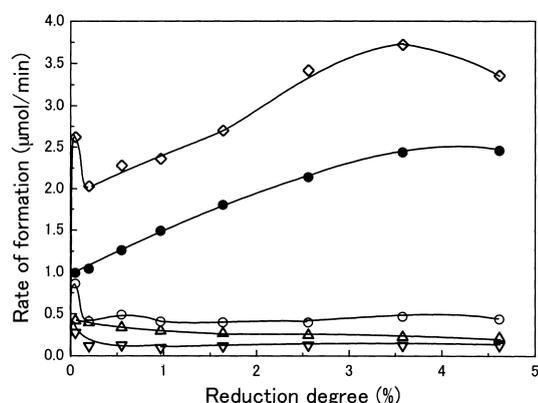


Fig. 8 XRD Patterns of $\text{Ga}_2\text{O}_3(5 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalysts before and after Non-aerobic Oxidation of Isobutane for 6 h



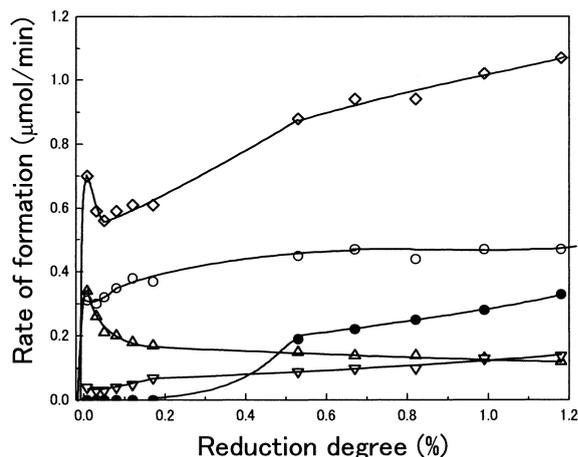
Catalyst: 7.50 g; Feed gas concentration: isobutane 10 mol%, balance N_2 ; Feed rate: $40 \text{ cm}^3/\text{min}$; Temperature 450°C ; \diamond Total, \triangle isobutene, ∇ $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$, \circ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, \bullet CO_x .

Fig. 9 Non-aerobic Oxidation of Isobutane over $\text{Ga}_2\text{O}_3(10 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalyst

成速度を示し、さらに反応時間の経過とともに増大した。したがって、 Ga_2O_3 を 3 wt% 担持した触媒を用いて還元率 0% から 0.30% までを繰り返し反応に使用すれば、イソブテンとメタクロレインを高選択的に合成することができることが明らかとなった。

4. 結 論

- (1) イソブテンのアリル型酸化に有効な 3 種の Bi-Mo 酸化化合物のイソブタンに対する酸化活性序列は $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (α 相), $\text{Bi}_2\text{Mo}_1\text{O}_6$ (γ 相) $>$ $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (β 相) となり、 γ 相は完全酸化活性が高く、 β 相は活性が低く、イソブタンの部分酸化には α 相が適している。
- (2) Ga_2O_3 を担持すると 450°C のような低温でも反応が進行し、いずれの相でも活性は上昇した。その中で、 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\alpha$ 相はイソブテン、メタクロレインの選択率が高く、 Ga_2O_3 の担体としては α 相が最も適している。
- (3) α 相に硝酸ガリウム水溶液から蒸発乾固法で Ga_2O_3 を担持



Catalyst: 7.50 g; Feed gas concentration: isobutane 10 mol%, balance N_2 ; Feed rate: $40 \text{ cm}^3/\text{min}$; Temperature 450°C ; \diamond Total, \triangle isobutene, ∇ $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$, \circ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, \bullet CO_x .

Fig. 10 Non-aerobic Oxidation of Isobutane over $\text{Ga}_2\text{O}_3(3 \text{ wt}\%)/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ Catalyst

すると $\text{Bi}_3\text{Ga}_1\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ が生成する。

- (4) $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 触媒上では Ga_2O_3 触媒上で単純脱水素反応が進行し、生成したイソブテンは Ga_2O_3 上で分解されるが、一部は α 相上に移動してメタクロレインに酸化される。イソブタンの脱水素反応およびイソブテンの分解によって生成した水素は α 相の酸素イオンにより酸化されたものと思われる。
- (5) Ga_2O_3 , α , β , γ 相は 500°C で還元され始めるが、 Ga_2O_3 を担持した α 相, γ 相は 350°C 付近から、 β 相は 380°C から還元されるようになり、 Ga_2O_3 担持により α , β , γ 相の格子酸素の反応性が上昇する。これは担持により生成した第 2 相が還元されやすいのではなく、 Ga_2O_3 からの水素のスピルオーバーによって反応性が向上したものと思われる。
- (6) α , β 相では Ga_2O_3 を担持すると反応活性が向上することから、 Ga_2O_3 上で反応が開始していると思われる。
- (7) α , β 相への Ga_2O_3 の担持による反応活性の向上は、 Ga_2O_3 から担体への水素のスピルオーバーによる Ga_2O_3 上での脱水素反応の促進によるものであろう。脱水素反応の促進によるイソブテン収率の増大と、水素がスピルオーバーしてきて担体表面の活性酸素を消費して酸化分解が抑制される効果が相乗的に働いてメタクロレインの選択性が向上したものと考えられる。
- (8) Ga_2O_3 (3 wt%)/ $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 触媒を用いて気相酸素の存在なしに、触媒の格子酸素とイソブタンの反応を 450°C で触媒の還元率 0~0.3% まで行わせると、メタクロレインとイソブテンのみを高選択的に合成できる。

References

- 1) Misono, M., *Catal. Rev.*, **29**, 269 (1987).
- 2) For example, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP57-50765 (1982), U.S. Pat. 4001317 (1977), U.S. Pat. 4012449 (1977), E.P. Pat. 43100 (1983).
- 3) For example, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP09-57101 (1997), E.P. Pat. 972759 (2000).
- 4) Liu, H., Gaigneaux, E.-M., Imoto, H., Shido, T., Iwasawa, Y.,

- Appl. Catal. A: General*, **202**, 251 (2000).
- 5) Ueda, W., Suzuki, Y., *Chem. Lett.*, **1995**, 541.
 - 6) Mizuno, N., Tateishi, M., Iwamoto, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1411.
 - 7) Cavani, F., Commuzi, C., Dolcetti, G., Giuliano, E., Etnine, E., Finke, R.-G., Sella, G., Trifiro, F., Trovarelli, A., *J. Catal.*, **160**, 317 (1996).
 - 8) Kaddouri, A., Mazzocchia, M., Tempesti, E., *Appl. Catal. A: General*, **169**, L3 (1998).
 - 9) Inoue, T., Oyama, S. T., Imoto, H., Asakura, K., Iwasawa, Y., *Appl. Catal. A: General*, **191**, 131 (2000).
 - 10) Matuura, I., Oda, H., Oshida, K., *Catal. Today*, **16**, 547 (1993).
 - 11) For example, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP06-279351 (1994), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP07-10801 (1995).
 - 12) Takita, Y., Kurosaki, K., Mizuhara, Y., Ishihara, T., *Chem. Lett.*, **1993**, 335.
 - 13) Takita, Y., Sano, K., Kurosaki, K., Kawata, N., Nishiguchi, H., Ito, M., Ishihara, T., *Appl. Catal. A: General*, **167**, 49 (1998).
 - 14) Takita, Y., Sano, K., Muraya, K. T., Nishiguchi, H., Kawata, N., Ito, M., Akbay, T., Ishihara, T., *Appl. Catal. A: General*, **170**, 23 (1998).
 - 15) Obana, Y., Eto, K., Qing, X., Nishiguchi, H., Ishihara, T., Takita, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (6), 375 (2002).
 - 16) Takita, Y., Yoshida, Y., Usami, K., Sato, T., Obana, Y., Ito, I., Ogura, M., Nishiguchi, H., Ishihara, T., *Appl. Catal. A: General*, **225**, 215 (2002).
 - 17) Inui, T., Makino, Y., Okazumi, F., Nagano, S., Miyamoto, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 647 (1987).
 - 18) Inui, T., Nagata, H., Matusda, H., Kim, J.-B., Ishihara, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 995 (1992).
 - 19) Vieira, A., Tovar, M. A., Pfaff, C., Betancourt, P., Mendez, B., Lopez, C. M., Maachado, F. J., Goldwasser, J., De Agudelo, M. M. Ramirez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130A**, 269 (2000).
 - 20) Kubacka, A., Wloch, E., Sulikowasiki, B., Valenzuela, R. X., Cortes Carberan, V., *Catal. Today*, **61**, 345 (2000).
 - 21) Corberan, V. C., Valenzuela, R. X., Sulikowski, B., Derewinski, M., Olejniczak, Z., Krysiak, J., *Catal. Today*, **32**, 193 (1996).
 - 22) Kubacka, A., Wloch, E., Sulikowski, B., Valenzuela, R. X., Corberan, V. C., *Catal. Today*, **61**, 343 (2000).
 - 23) Jeitschko, W., Sleight, A. W., McClellan, W. R., Weiher, J. F., *Acta Cryst.*, **B32**, 1163 (1976).
 - 24) "JCPDS Mineral Powder Diffraction Data Files," Park Lane, Pennsylvania.
 - 25) Sanderson, R. T., translated by Fujiwara, S., "INORGANIC CHEMISTRY," Hirokawa Publishing, Tokyo (1967), p. 266. サンダーソン著, 藤原鎮男監訳, "無機化学," 廣川書店, 東京 (1967), p. 266.
 - 26) Niwa, M., Iwamoto, M., Segawa, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
 - 27) Katada, N., Niwa, M., *Shokubai*, **42**, 218 (2000).

要 旨

Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ 触媒を用いたイソブタン酸化によるメタクロレインの合成

尾花良哲^{†1)}, 屋舗拓嗣^{†1)}, 伊藤正実^{†2)}, 西口宏泰^{†1)}, 石原達己^{†1)}, 滝田祐作^{†1)}

^{†1)} 大分大学工学部応用化学科, 870-1192 大分市旦野原 700

^{†2)} 大分大学地域共同研究センター, 870-1192 大分市旦野原 700

イソブタンから直接メタクロレインを合成することを目的として, 脱水素能を持つ Ga₂O₃ を Bi-Mo 酸化物に担持した触媒を調製し, その反応特性, 酸性質および還元的性質を調べた。

Bi₂Mo₃O₁₂ (α phase) と Bi₂Mo₁O₆ (γ phase) は Bi₂Mo₂O₉ (β phase) より活性が高かった。450℃ における Bi-Mo 酸化物のイソブタンの酸化活性は低かったが, Ga₂O₃ を担持するといずれも活性は向上した。Bi₂Mo₃O₁₂ ではメタクロレイン生成に対する最適担持量は 3 wt% であった。Ga₂O₃ のみを触媒に用いたイソブタン酸化では, 酸素共存下でも H₂ が生成したが, Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ では生成しなかった。TPR により触媒の還元特性を調べたところ, Bi₂Mo₃O₁₂, Ga₂O₃ は 550℃ までほとんど還元されなかったのに対し, Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ は 350~380℃ 付近から還元された。そして, TPR 後の触媒には Bi₂Mo₃O₁₂ 以外に,

BiO, Bi, MoO₂ が存在した。これは担持触媒上で水素のスピルオーバーが進行していることを示している。したがって, Ga₂O₃/Bi₂Mo₃O₁₂ 触媒でメタクロレインの生成速度が向上するのは, 最初に Ga₂O₃ 上で脱水素反応が進行し, 生じた水素や t-ブチル基が Bi₂Mo₃O₁₂ 表面に移動し, 水素が活性の強い表面酸化物イオンを消費して, ブチル基または吸着イソブテンが過度に酸化されるのを抑制し, 選択的にメタクロレインが生成するような穏和な酸化表面を生じるためと推定した。

反応ガスに酸素を共存させないと CO₂ の生成速度は著しく低下した。Ga₂O₃ (3 wt%)/Bi₂Mo₃O₁₂ では, 触媒の還元率 0~0.3% の範囲でイソブタン酸化を行うと高選択的にメタクロレイン, イソブテンが得られた。