

# モリブデン—錫系触媒によるナフタリンの酸化について

篠 山 博

## 1. 緒 言

著者は曩にヴァナジン酸錫及び  $V_2O_5$  を触媒とせる場合のナフタレンの接触的空気酸化に関し報告<sup>1)</sup>したが、之迄の経験に徴するに、ヴァナジン酸錫と称するは実際使用時に於ては、酸化錫と酸化ヴァナジウムとの混合物の如く作用するものと考えられる。そして之等触媒の活性度を比較すると、ヴァナジン酸錫、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$  の順序にその活性度を低下するようである。従来芳香族炭化水素の酸化解媒として種々な混合触媒が提案せられたが、そのいづれもヴァナジウムを主体としたものである。然るに著者はモリブデン—錫系の触媒を使用するならば、ヴァナジウムを使用すること無しにナフタリンより無水フタル酸を製造し得るであろうとの予想で実験した所略その目的を達したので茲に報告する。

## 2. 試料, 実験装置および実験法

試料, 実験装置等は前報<sup>1)</sup>と同様であるが、触媒は、モリブデン酸アンモンと塩化第一錫とを所要の割合に混合し少量の水を用いて混捏し担体である軽石に附着せしめた後 $600^{\circ}C$ 前後に焼成したものをを用いた。実験法も前報<sup>1)</sup>と略同様である。

## 3. 実験結果と其考察

実験結果の一部を第一表に示す。本表に於て  $Mo$  はモリブデン酸アンモンを意味し、 $Sn$  は塩化第一錫を意味し其混合割合を示す。

第 一 表 モリブデン—錫系触媒によるナフタレンの酸化成績

触 媒	反応温度 ( $^{\circ}C$ )	空気倍率	無水フタル 酸収率(%)	マレイン 酸収率(%)	両者合計 収率(%)
Mo 5 } Sn 1 }	380	7.6	48	17	65
同上	390	9.7	51	18	69
Mo 2 } Sn 1 }	380	7.2	53	17	70
同上	400	5.8	45	20	65
同上	420	5.4	58	16	74
Mo 1 } Sn 1 }	380	4.8	43	19	62
同上	420	7.5	75	10	85
同上	430	5.8	72	11	83
Mo 1 } Sn 2 }	380	4.5	53	17	70
Mo 1 } Sn 5 }	360	4.4	17	10	27
同上	380	1.1	15	19	34
同上	400	8.7	20	12	32
同上	410	8.0	15	18	33

上記以外にモリブデン単味の場合、錫単味の場合等も試験したがモリブデン単味の場合は反応温度 450 °C に達するも尙ナフトキノンの生成が多くて純白な無水フタル酸を得られなかった。又錫単味の場合は殆ど完全燃焼して極僅かの無水フタル酸を得たのみである。そして上表を通観すると、モリブデンの量錫に比して五分之一以下の場合は無水フタル酸の生成量著しく少く、マレイン酸の生成量はモリブデンの量多き場合と略同様であるが其総計は30%前後であって工業的に稼行の見込はない。之錫はその反応激烈であって完全燃焼するもの多きを示すものと考えられ、其故に 360 °C の低温にても純白な無水フタル酸が得られる。又錫に対しモリブデンの量二分之一以上の場合は概ね50%前後の無水フタル酸と15%前後のマレイン酸が生成する。又モリブデンと錫との混合割合を一定とし諸種条件の変化による影響を調査したが、其傾向は前報<sup>1)</sup>のヴァナジン酸錫、又は五酸化ヴァナジウムを用いた場合と略同様であって、420 °C 前後の反応温度で可成過剰の空気を使用する時は無水フタル酸70%前後とマレイン酸10%前後総計で80%前後の収率を挙げる事が出来る。以上を要するに、モリブデン—錫系の触媒を使用すると比較的マレイン酸の生成量多く、又空気量を制限するとヴァナジン酸錫の場合と同様に著量の安息香酸を生成する。尙著者が実験の範囲ではモリブデン—錫系触媒は比較的条件の変化による収率の増減が鋭敏であるので、ヴァナジン酸錫  $V_2O_5$ 、等には及ばないが万一の場合ヴァナジウムを含有しない触媒として工業的に使用の可能性を認めた。

#### 4. 総 括

- (i) モリブデン—錫系触媒によりヴァナジウムに代用し得る目安を得た。
- (ii) 錫に対しモリブデンの量二分之一以上の時は概ね50%の無水フタル酸と15%前後のマレイン酸を生成し得る。そしてマレイン酸の生成量は  $V_2O_5$  等の触媒の場合に比し稍大きい。
- (iii) 420 °C 前後の反応温度で、モリブデンと錫との等量混合物を触媒として比較的過剰の空気(倍率10倍以上を可とす)を用いると70%前後の無水フタル酸と10%前後のマレイン酸とを収得することができる。

#### 文 献

- 1) 篠山, 工化, 46, 1255, (1943)