

## 1. 課題番号

2006A0243 (※)

## 2. 課題名

The XAFS measurement of novel catalysts used for selective oxidation of propane to acrylic acid

## 3. 実験責任者所属機関及び氏名

所属機関： 東亜合成株式会社  
氏名： 屠 新林

## 4. 使用ビームライン

BL19B2

## 5. 実験結果

### 5-1. 要旨

プロパン選択酸化によるアクリル酸合成のための触媒として知られている  $\text{MoVNbTe}$  複合酸化物について、XRD と XAFS により、その活性相の形成過程を調査した。活性相形成の焼成過程を追跡したところ、低温域(室温 $\sim$ 300 $^{\circ}\text{C}$ )を主とした平面層の形成と、高温域( $>500^{\circ}\text{C}$ )における層間の連結という二段階を経由することが推測された。また、触媒原料として用いられる金属  $\text{Te}$  が、他成分との混合時点でおおむね反応して、局所構造が大きく変化していることが観測された。一方、性能が異なる触媒間での構造の違いを調べたが、有意差が確認できず、構造以外に触媒性能を支配する要因があることが示唆された。

### 5-2. 背景

アクリル酸は吸水性樹脂、光硬化樹脂、凝集剤などに用いられる他、塗料や接着剤に用いられるアクリル酸エステルの原料になることから、非常に有用な化学品の一つである。現在、そのアクリル酸は、プロピレンを原料として、二段階の反応によって製造されており、90%前後の高い収率を誇る。しかし、プロピレンはナフサから作られるため、昨今のナフサ価格高騰のあおりを受けており、ナフサ依存の製法が問題視されている。

その問題を解決すべく新規製造プロセスの開発が急務とされる中、プロピレンに比べ安価なプロパンを原料とするアクリル酸への選択的酸化は、魅力的な製造ルートとして注目されている。この反応ルートにおける有望な触媒系として  $\text{MoVTe(or Sb)NbO}_x$  系触媒が見出された<sup>1,2)</sup>が、収率不足や寿命の問題で、いまだ工業化には至っていない。

当社では、これまで  $\text{Te}$  系触媒が溶液経由でしか調製されてきていない点に着目し、鋭意検討の結果、超微粒子金属  $\text{Te}$  を用いる製造方法を開発し、触媒性能の向上に成功した<sup>3)</sup>。しかし、多成分系の複雑さから、活性相の形成について不明な点が多く、それらの解明が望まれている。

なお、触媒の活性相は  $\text{M1}$  相と言われている斜方晶構造の結晶体であり、その構造に各成分が特定で異なる位置に存在し、三種類の環状構造を有するという複雑なものである<sup>4,5)</sup>。この構造はスラリ前駆体の調製及び焼成によって形成されるが、結晶成長の詳細は知られていない。

この研究では特に本調製法で鍵を握ると考えられる  $\text{Nb}$  と  $\text{Te}$  二つの元素に着目した。両者とも

結晶相中では特徴的な位置に配置されるとの報告があり、また前者は、蓚酸 Nb 水溶液として、後者は不溶性である微粒子金属 Te として、どの段階でいかに他成分と交わりあい、原子レベルで活性相に取り込まれていくのかという点の解明を試みた。

### 5-3. 実験条件

#### 5-3-1. 触媒調製<sup>3)</sup>

触媒は、モリブデン酸アンモニウムおよびバナジン酸アンモニウムの水溶液に金属 Te と蓚酸ニオブ水溶液を攪拌下に加え、得られたスラリを乾燥機にて 120°C で 3 時間乾燥させた後、さらに空气中 300°C で 1.5 時間の予備焼成、590°C で 1.5 時間の焼成を経て調製した。各段階の測定サンプルに加え、スラリを室温で乾燥させたサンプルと、焼成に伴う結晶成長の過程を見るために 400°C、500°C、590°C の昇温途中のサンプルを採取し、測定に用いた。触媒原料の金属 Te は、二酸化テルルをヒドラジン水溶液中で加熱還元することによって調製した。なお、加熱は 80°C で 6 時間。加熱後は十分な量の水で洗浄して用いた。

#### 5-3-2. 分析

触媒の組成は、蛍光 X 線分析により測定した。焼成完了後の最終組成は  $\text{Mo}:\text{Te}:\text{V}:\text{Nb}:\text{O}=1.0:0.14:0.3:0.16:x$  ( $x$  は各成分の電化状態により決定) であった。粉末 X 線回折は各サンプルを大気下で測定した。XAFS 測定は、SPring-8 (BL19B2) にて、V, Nb, Te それぞれの元素における K 殻を、透過法により測定した。

### 5-4. 結果

#### 5-4-1. V K-edge

XANES において、昇温するに従い吸収端のシフトが見られた。300°C までは高エネルギー側、つまりは酸化側へシフトし、それ以降は還元側へシフトし、最終的には  $\text{VO}_2$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  のほぼ中間あたりとなった。この酸化還元の変化と、サンプル調製時の雰囲気変化とが良く一致している。このことから、V 元素はサンプル調製時の雰囲気による影響を強く受けるものと考えられる。

また昇温するにつれ、特に 500°C 以上で、酸化物特有の吸収端に強いピーク (5483eV) が見られた。一方、昇温するにしたがって、pre-edge peak 強度低下の傾向が見られ、最終的には八面体型 6 配位の  $\text{VO}_2$  とほぼ同程度の強度となった。

EXAFS において、昇温により概ね振幅が増加するようが見られたが、フーリエ変換操作に熟練度が足りなかったためか、特徴的な傾向は確認できなかった。

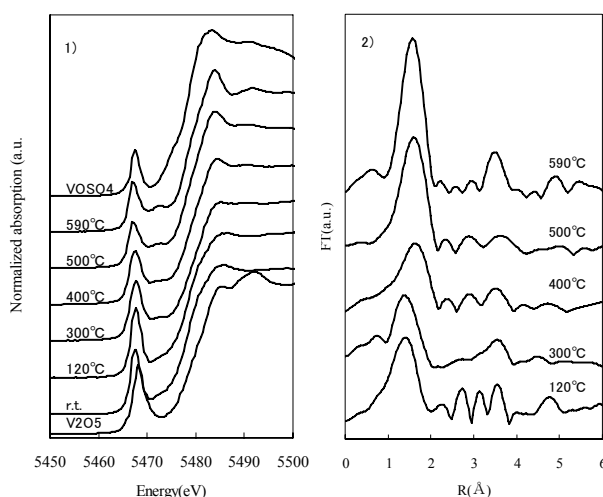


Fig. 1 V K-edge XAFS スペクトル  
1) XANES 2) EXAFS-FT

### 5-4-2. Nb K-edge

XANES において、温度による吸収端のシフトがほとんど見られず、また、温度によらず  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と類似したプロファイルを示すことから、Nb の難還元性の強さが良く表れている。

EXAFS において、第一近接の Nb-O に帰属されるピークが  $1.6\text{\AA}$  あたりに見られるが、その難還元性の強さのためか、温度によらず振幅がほぼ一定である。一方、第二近接 ( $2.9\text{\AA}$ ) の Nb-O-M1(metal) が室温段階から存在し、温度と共に強度が増していることが分かる。

しかし、第三近接 ( $3.5\text{\AA}$ ) の Nb-O-M2(metal)

は  $590^\circ\text{C}$  で突如強度が増加する。ここで、Nb は結晶相中 5 員環の中央に位置すると報告<sup>4,5)</sup>されていることを考えると、乾燥段階から 5 員環が形成されており、 $590^\circ\text{C}$  あたりで、Nb 成分を介して、層と層の間での連結が起きていると推測できる。

### 5-4-3. Te K-edge

昇温過程における各サンプルの XANES 測定により、その原子価の変化を調べたが、触媒サンプルのみならず、参照サンプルである金属 Te と  $\text{TeO}_2$  の間ですら吸収端シフトが見られなかったことから、原子価を見積もることができなかった。よって、Te の分散と酸化還元の間に関わりについては議論できない。

ただ、室温の段階でも、金属 Te とはプロファイルが異なっていることから、この段階で既に他成分との反応が開始していると考えられる。そして、 $300^\circ\text{C}$  の焼成を経て、さらに大きく吸収端の強度が増している。

EXAFS において、室温のスペクトルでも金属 Te に帰属されるピークがほとんど見られないことは、XANES での結果と一致する。そして、室温から  $120^\circ\text{C}$  へのプロファイルの変化が大きいことから、加熱による Te の局所構造変化も大きいといえる。また、 $400^\circ\text{C}$  以降、昇温に伴い第一近接 ( $1.6\text{\AA}$ ) のピーク強度

が弱まるのが特徴的だが、概ね Nb の変化と同様に、第二近接ピーク ( $2.9\text{\AA}$ ) は温度に伴い増加し、第三近接ピーク ( $3.5\text{\AA}$ ) は  $590^\circ\text{C}$  あたりで急激に強度が増加する。なお、第二第三近接のピーク強度が弱いのが、このことは、結晶内での Te がフレキシブルな位置にあるためと考えられる。

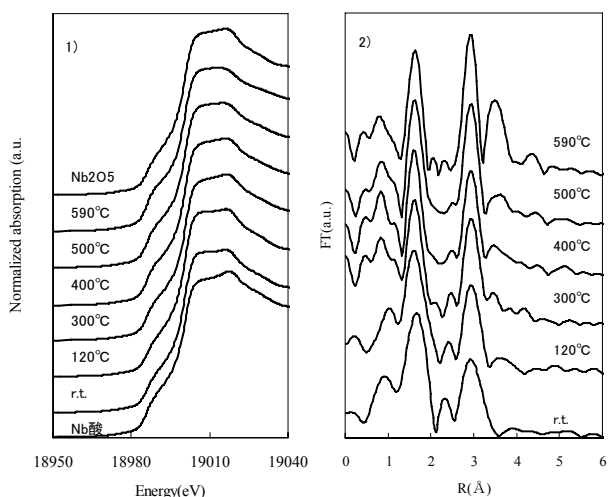


Fig. 2 Nb K-edge XAFS スペクトル  
1) XANES 2) EXAFS-FT

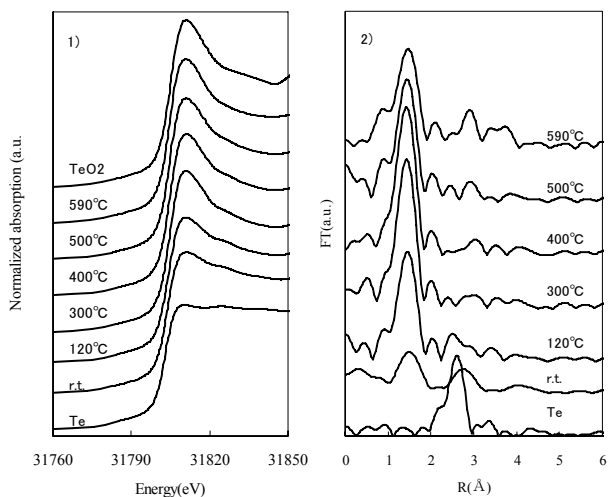


Fig. 3 Te K-edge XAFS スペクトル  
1) XANES 2) EXAFS-FT

## 5-5. 考察

### 5-5-1. 結晶系の形成機構について

Fig.4 に昇温に伴う XRD パターンの変化を示す。このパターン変化から乾燥物がアモルファスの固体から 590°C 付近で急速に結晶化が進むことが分かる。これに対し、EXAFS(Fig. 2-2, 3-2)では、400°C 以下の温度域から Mo-O-M(M=Te, Nb)と思われる第二近接ピーク(2.9Å)と、590°C 付近から M-O-M(M=Nb, Mo, Te)と思われる第三近接ピーク(3.5Å)が見られた。なお、Mo-O-M の位置にはエッジシェアの成分が、M-O-M の位置にはコーナーシェアの成分が表れると考えられる。そのため、Mo-O-M 結合が同じ平面に、M-O-M(M=Nb, Mo, Te)結合が平面層と垂直にある位置関係であると推察できることから、結晶の成長は、低温域における層の形成と、高温域における層と層の連結の二つのステップを経由すると解釈できる。また、層間の連結による結晶成長により、XRD でも観測可能な結晶面が形成されると考えられる。

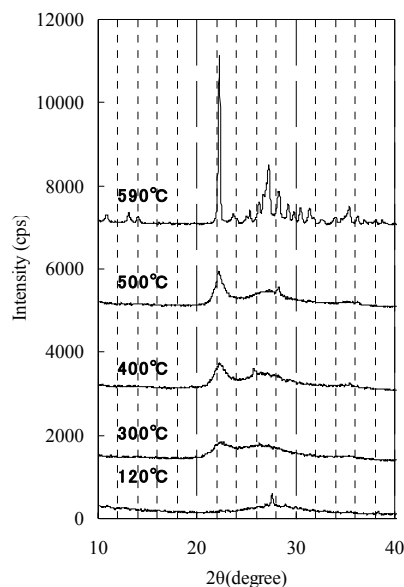


Fig. 4 粉末 XRD パターン

### 5-5-2. Te の分散機構

XANES, EXAFS (Fig. 3)ともに、金属テルルから触媒の室温サンプルへのプロファイル変化が非常に大きいことから、金属テルルは他成分(Mo, V)との混合により、概ね反応して、ある程度分散した状態になっていると考えられる。原料の金属テルルは不溶性であるが、酸化力のある酸には可溶との報告もあることから、この現象は理解できる。ただし、EXAFS (Fig. 3-2)において、室温と 120°C 以降のプロファイル差を考慮すると、室温の段階では、Te 成分の電荷状態が、部分的な酸化と分散に留まっていると考えられ、Te の原子レベルでの分散と結晶への取り込みは、高温での昇華などの気・固相機構を伴うものと推定される。

### 5-5-3. 触媒の性能差の識別

性能の異なる触媒を EXAFS や XANES により比較した。しかし、残念ながら、EXAFS や XANES の測定結果に有意差は見られず、構造以外の性質(たとえば表面酸性質)変化によって触媒性能が影響を受けることが示唆された。

## 5-6. 参考文献

- (1) T.Ushikubo, and H.Nakamura, JP Patent 94,279351 (1994).
- (2) X.Tu, M. Takahashi, and M.Ishii, JP Patent 97,316,023 (1997).
- (3) X.Tu, M. Takahashi, and H. Niiduma, JP Patent 2003,103168 (2003).
- (4) J.M.M.Millet, H.Roussel, A.Pigamo, J.L.Dubois, and J.C.Jumas, Appl. Catal. A 232 (2002) 77.
- (5) M.M.Lin, Appl.Catal. A 250 (2003) 287.