

1. 課題番号

2006B0196

2. 課題名

XAFS 測定によるプロパン酸化アクリル酸合成用 MoVTeNbO_x 系触媒の結晶化過程に関する研究

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

プロパンを選択的酸化してアクリル酸を合成するために有効な MoVTeNbO_x 触媒の結晶化機構を調べた。焼成途中のサンプルの EXAFS と粉末 X 線回折強度の変化傾向の比較から結晶化について固相反応を伴う近距離秩序の形成を経由するモデルを提案した。すなわち、結晶化が実質的に起きる前にまず近距離秩序が形成される。近距離秩序は 400°C 付近での Nb と周りの Mo、V との縮合反応、560°C 付近での縮合体の環化の二段階で形成される。結晶化は近距離秩序の形成が概ね完了する 600°C 付近で急速に進む。

5-2. 背景

プロパンを部分酸化してアクリル酸を合成するために有効な MoVTeNbO_x 触媒系が知られている^{1~5)}。該触媒の活性相は M1 相と言われている斜方晶構造の結晶体で 600°C 付近という物質移動が盛んでない温度域に各成分が特定な位置に配置される構造に結晶化されるため、独特な結晶化機構の存在が考えられるが、詳細は解明されていない。本研究では結晶形成の途中段階のサンプルを EXAFS 測定し、結晶化機構の解明を図った。

5-3. 実験条件

5-3-1. 触媒調製^{2, 5)}

標準の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、アンモニア水、金属 Te と萘酸ニオブ水溶液を攪拌下に加え、得られたスラリーを乾燥機にて 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、スラリー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 300°C~590°C の昇温途中のサンプルを採取し、測定に用いた。比較として共沈条件が不適なサンプルとして、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、アンモニア水を添加せず、標準触媒と同じように調製したものをを用いた。Mo₃VO_x 系触媒調製の記載は参考文献に譲る⁷⁾。

5-3-2. 測定方法

XAFS 測定は、SPring-8 (BL19B2) にて、Mo、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 利用結果と考察

5.4.1 標準触媒の測定結果

標準触媒の Nb、Mo、V および Te の各成分の K 端 EXAFS による動径分布をそれぞれ図 1 に示す。何れの元素も共通で第一、第二及び第三近接において $1.2\sim 1.6\text{\AA}$ の範囲に、 2.9\AA と 3.5\AA 付近で散乱ピークが現れた。主な散乱ピークの強度は焼成温度とともに増加すること、最終の触媒にも含まれることから、結晶の骨格を構成する主要成分の原子間を反映するものと考えられる。類似触媒の構造決定は P. DeSanto Jr.らによって行なわれ、各成分は右図の通り、Mo、V が八面体の中心、Nb が五つの八面体からなる五員環の中心、Te が六つの八面体からなる六員環の中に配置するとされた⁶⁾。

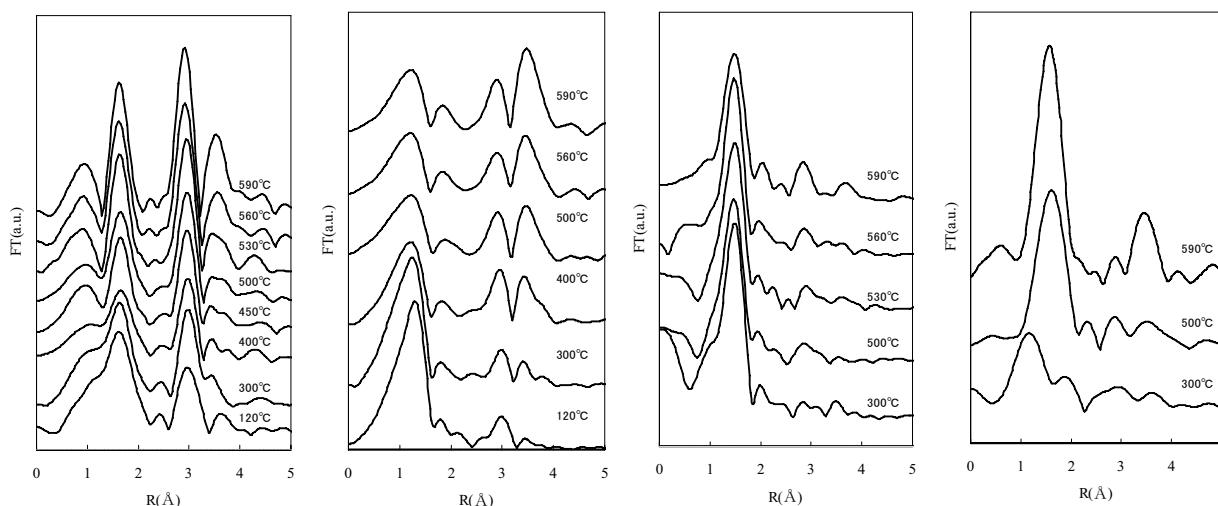
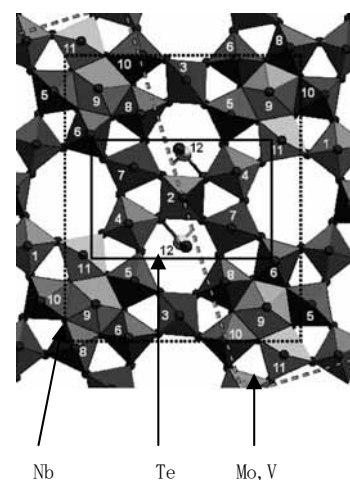


図 1 標準触媒の各成分の EXAFS による動径分布

(左からそれぞれ Nb、Mo、Te、V の K 吸収端に対応)

P. DeSanto Jr.らの構造を参考に、 $1.2\sim 1.6\text{\AA}$ ピークは各元素と酸素、Nb 2.9\AA 付近のピークは五員環中心部の Nb と五員環の周りの Mo、V、Nb と、M 3.5\AA (M=Mo、V、Nb) 付近のピークは五員環や六員環の周りの位置に隣接する Mo、V、Nb の原子間によると帰属した。そこで、結晶化機構を明らかにするために、温度変化に伴う EXAFS の散乱ピークの強度変化及び結晶化度の指標である粉末 XRD による 22° 回折ピーク強度の変化を図 2 及び図 3 で比較した。図 2 において、Nb 2.9\AA 付近の散乱ピークでは、 400°C 付近からはっきりとした増加傾向を示すのに対し、Mo、V 2.9\AA 付近のピークはほとんど変化しなかった。これらの結果から構造の形成に関して加熱中に、Nb の周りに Mo や V が配位子として寄り集まる過程が存在すると推定された。 3.5\AA 付近の散乱ピークも図 3 に示すように Mo、Nb、V は何れもほぼ同じのように 500°C 以上で急増する傾向が見られた。一方、粉末 XRD の 22° の回折ピークも特定な温度で急増する点において共通であるが、温度域がさらに 600°C 付近と高くなる。以上の結果から

秩序の形成に関して下記の Nb、Mo 間の縮合反応経路のモデルを提案する。すなわち、まず、共沈と乾燥によって Nb-O-Mo が形成される。この際に、Nb の周りに Mo 以外に、主に蓚酸やアンモニウムによって配位される。加熱が始まると、Nb と Mo や V との間に官能基の分解または脱離によって縮合反応が進み、Nb の周囲に Mo-O- が配位子として増加する。5 配位に達した時点で下式に表す環化が起き、EXAFS 上、3.5 Å 付近の散乱ピーク (Mo-O-Mo 結合) の強度が急増する。環化はエネルギー障害の大きいステップであって、一旦、環化が終了となると、結晶化が速やかに進むものと考えられる。

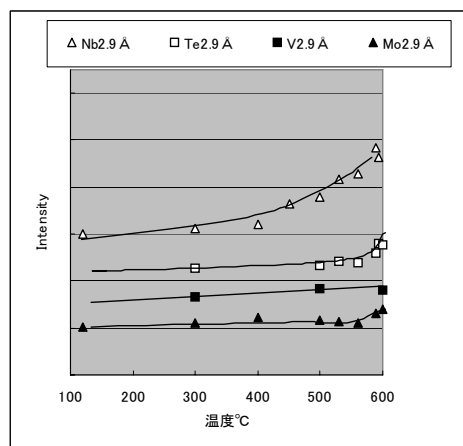
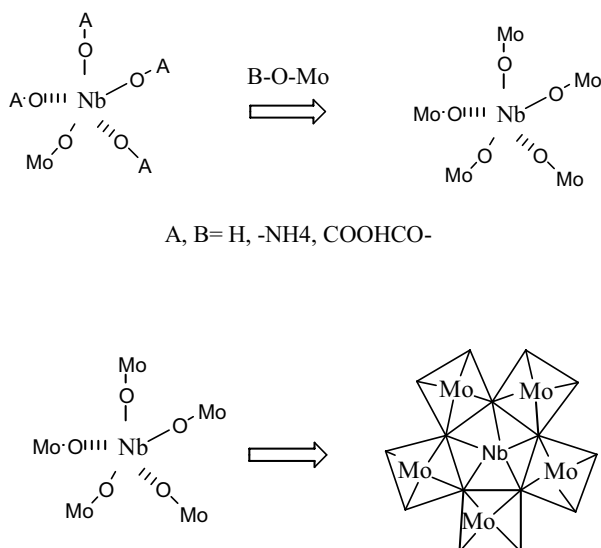


図2 各成分の動径分布の温度依存性

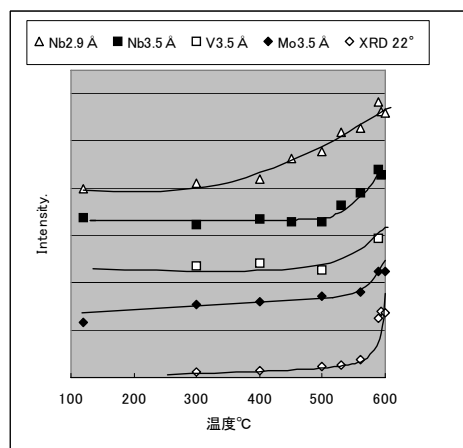


図3 各成分の動径分布及び XRD 強度の温度依存性

5.4.2 共沈条件の異なるサンプル

しかし、なぜ 400°C 以上で Nb を中心とする配位数が増えるような縮合反応が進むかは不明である。推測するならば、共沈の段階で Mo、Nb の間に特定な前駆体が形成され、それが後続の縮合反応の様式を導いたことも考えられる。この推測を確かめるために、Mo、Te、V の液と蓚酸 Nb 液と共沈条件の異なるサンプルを調製した。触媒調製の際に、Mo、V、Te の液にアンモニア添加の有無によって共沈条件が異なり、適切に共沈した場合、純粋に近い斜方晶結晶が得られ (図 4 左)、44% のアクリル酸収率が得られる。不適な場合、斜方晶と六方晶との混晶が得られ (図 4 右)、AA 収率が 33% と低くなる。結晶化途中のサンプルを集め、EXAFS 測定の結果、低温域において予想と相反し、適と不適との決定的な差異は見られなかった (図 1 と図 5)。その理由は共沈条件が不適でも、部分的に標準と同様なサイトが作られ、EXAFS 上、差が出ないためと推定される。

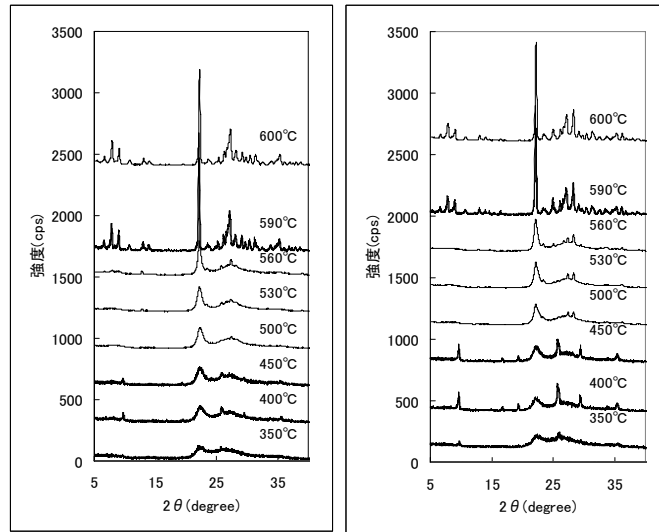


図4 MoVTeNbO_x系触媒の各焼成温度での粉末XRDプロファイル(左 共沈、右 共沈条件不適切)

5.4.3 Mo₃VO_x斜方晶、三方晶のEXAFS測定の結果

前記の構造帰属の確認を目的として、Moを中心とする五員環構造⁷⁾をもつMo₃VO_xの斜方晶、三方晶の測定を行なった。その結果、斜方晶と三方晶と関係なく、酸素以外に、2.9Åと、3.5Å付近に散乱ピークが見られた(図6)。パターンとしては、MoVTeNbO_x系と類似であるが、2.9Å付近のピーク強度が相対的に強く、五員環の中心にMoが存在する上田教授らの構造帰属と矛盾がなく、本報告でNb端2.9Å付近の散乱ピークが五員環の中心にあるNbと周りの原子間に由来する構造帰属とも一致する結果である。

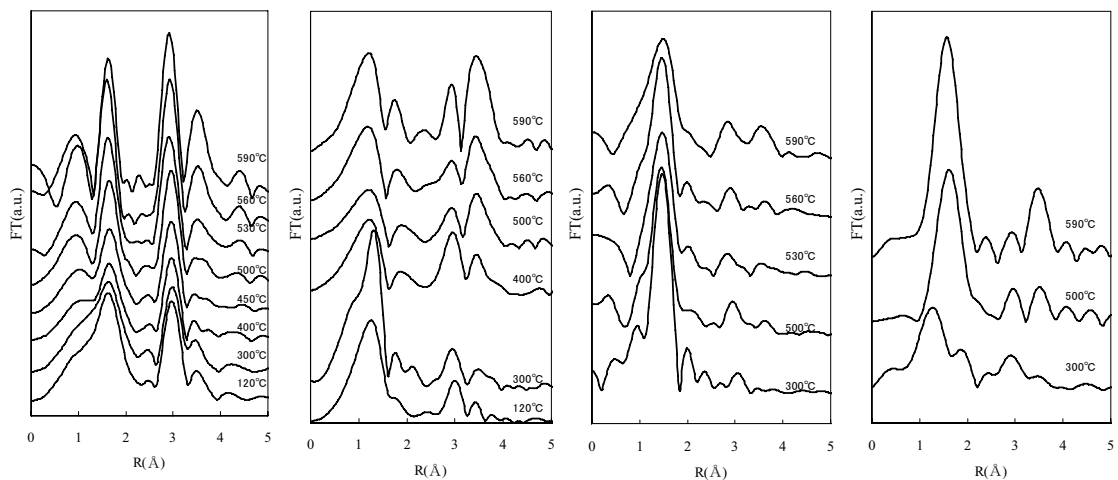


図5 共沈条件が不適の場合の触媒各成分のEXAFSによる動径分布(左からそれぞれNb、Mo、Te、V K端に対応)

6. 結論

MoVTeNbO_x 触媒の結晶化は、固相反応によって形成される近距離秩序形成の上で起きる。近距離秩序は 400°C 付近での Nb と周りの Mo、V との縮合反応、560°C 付近での縮合体の環化の二段階で形成される。結晶化は近距離秩序の形成が概ね完了する 600°C 付近で急速に進む。

7. 参考文献

- (1) T.Ushikubo, and H.Nakamura, JP Patent 94,279351 (1994).
- (2) X.Tu, M. Takahashi, and H.Niiduma, JP Patent 2003,103168 (2003).
- (3) J.M.M.Millet, H.Roussel, A.Pigamo, J.L.Dubois, and J.C.Jumas, Appl. Catal. A 232(2002) 77.
- (4) M.M.Lin, Appl.Catal. A 250 (2003) 287.
- (5) X.Tu, N. Furuta, Y. Sumida, M. Takahashi, H. Niiduma, Catalysis Today 117(2006)259.
- (6) P. DeSanto Jr., D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, B.H. Toby, and T. Vogt, Top. Catal. 23 (2003) 23.
- (7) 上田、第 39 回酸化反応討論会予稿集、(2006) 221.

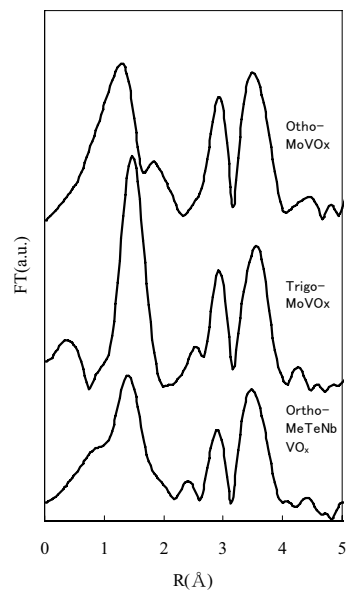


図 6 Mo₃VO_x や MoVTeNbO_x 触媒の MoK EXAFS による動径分布