

課題番号： 2010I004
 研究責任者： 水谷 浩一、三菱レイヨン株式会社
 利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A、12C
 利用期間： 2010年6月～2011年3月

課題名[リンモリブデン酸触媒の XAFS 法による酸化還元機構解]
[Redox mechanism analysis for Molybdophosphoric acid catalysts using XAFS-method]

水谷 浩一¹、藤田 勉¹、田川 雄一¹、加藤 裕樹¹、川邊 徳道¹、渡辺 巖²、西野 潤一³
 Koichi Mizutani¹, Tsutomu Fujita¹, Yuuichi Tagawa¹, Yuuki Kato¹, Norimichi Kawabe¹, Iwao Watanabe²,
 Junichi Nishino³

¹三菱レイヨン株式会社、²立命館大学、³高エネルギー加速器研究機構
¹MRC, ²Rits, ³KEK

アブストラクト：

リンモリブデン酸系酸化物触媒はメタクリル酸メチルの工業生産に重要である。反応機構解明と触媒寿命要因を検討する目的で、主要元素の化学状態や周辺構造を調べた。測定は ex-situ と反応温度反応雰囲気での in-situ で XAFS 分析を行った。その結果、反応雰囲気の V 周辺構造について詳細な情報を得ることができた。また、長期間使用品の P の周辺構造または価数の変化を見出すことができた。

The molybdophosphoric catalysts are important for industrial production of the methyl methacrylate. For the elucidation of reaction mechanism and catalytic life, we studied chemical information and the local structure around the metals in the catalyst with ex-situ and in-situ XAFS measurement. The result, showed new information of the local structure around vanadium under the reaction, and about the local structure and the valency of phosphorus atoms of used catalyst.

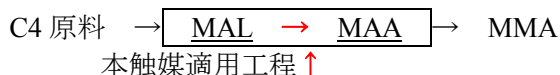
キーワード： リンモリブデン酸、XAFS、モリブデン、バナジウム、リン、in-situ

1. はじめに：

【背景】

MMA (メタクリル酸メチル) は光学関連や自動車部材・看板/照明器具・建材等の幅広い分野で使われる樹脂の原料である。特に近年では、透明性など優れた光学特性を持つことから、液晶ディスプレイ等の光学部材向けに需要拡大が続いている。

MMA の有力工業製造プロセスである C4 直酸法に使用される触媒は、リンモリブデン酸系酸化物である。このプロセスは三菱レイヨンが初めて工業化したもので、現在ではアジアを中心とした国内外でプラントが稼動しており、年間約百万トンの MMA が製造されている。本触媒は MAL (メタクロレイン) を部分酸化し MAA (メタクリル酸) とする工程で使用される。



工業触媒ではリンモリブデン酸の Mo の一部を V に置き換え、アニオンの対イオンとしてアルカリ金属等を結合させるなどして、MAA への活性・選択率を向上させている。触媒のマイクロ～マクロの構造の概略を図 1 に示す。

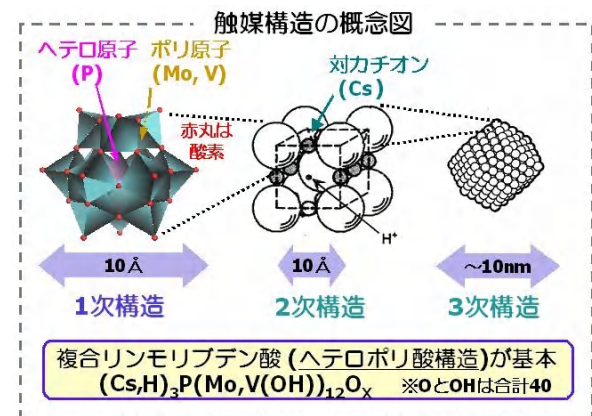


図1 触媒構造の概念図

【目的】

本研究の目的は、MAA が効率よく得られ、かつ長く性能を維持する触媒の開発である。その目的達成のために必要なことは、①リンモリブデン酸系触媒の MAL 部分酸化における反応機構の理解と、②触媒劣化の要因の理解である。

<①反応機構の理解>

MAL 部分酸化における反応機構は、これまで計算化学により徐々に解明が進んできた。モデル的な系を対象に第一原理計算を行い、この反応機構の解明に取り組み、V が酸化還元反応の中心的な役割を担うとの結論を得ている[1]。その反応機構を図2に示す。

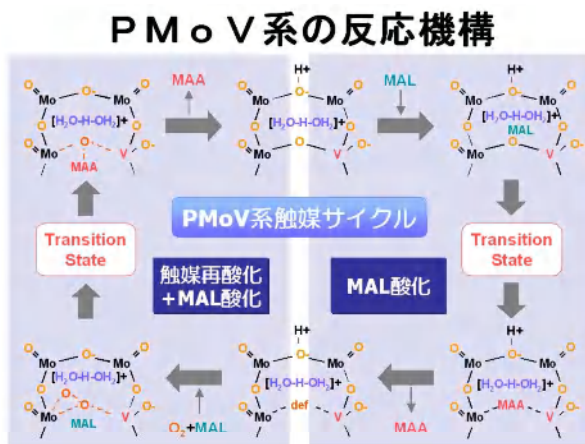


図2 MALの部分酸化の反応機構

計算化学における成果を検証するために、SPring-8 でV周りの構造についてXAFSを用いた解析検討を実施し、Vが酸化還元反応の中心的な役割を実際に担うことを実証するデータを得た[2]。さらにアルカリ金属等の役割についてもXAFSを用いて解析しており、計算化学の大規模系拡張における基礎データとする。将来的には、XAFSを用いて対象元素の役割を明確に解明し、実測定情報と計算化学の成果を併せ、実用触媒の開発に応用する。

<②触媒劣化の要因の理解>

触媒性能を長期間維持するための要因の解明も、重要である。MAL部分酸化における反応機構のなかで、リンモリブデン酸系触媒は図2の酸化還元サイクルを繰り返す。MAAの工業製造場面では、効率的な生産を目指して原料MALを高濃度で導入するため、触媒は還元側の履歴を受けている。従って、短期的には正常に機能する酸化還元サイクルも、長期的にはサイクルエラーが少しずつ生じて非可逆な劣化部分が発生・蓄積して、劣化が進行すると考えられる。この機構を解明して抑止するためには、まず反

応推移による各元素の酸化還元情報や構造変化の情報を得ることが重要と考えている。

【目標】

本研究の目標は、現在の工業触媒より高収率かつ長寿命の触媒の開発～さらには使用エネルギー量削減・CO₂削減など環境負荷の低いプロセスの開発につなげていきたい～である。

その目標の達成のために本研究で必要なことは、リンモリブデン酸系触媒のMAL部分酸化における反応機構の解明と、性能を長期間維持するために望まれる元素の化学状態や周辺構造の解明である。反応気体存在下のin-situ XAFS測定は、自動車用触媒の例などに代表されるように、近年多くの成果が得られている手法であるが、本研究でも触媒開発に有力な情報を与えるものと期待している。

2. 実験:

【全体の研究計画】

本研究は、①MAL部分酸化における反応機構の解明と、②触媒劣化の要因解明のための実験で構成される。

①反応機構の解明

XAFSから得られる結果は対称元素の平均情報であるといわれる。リンモリブデン酸系触媒のMoは存在位置が複数存在するため、個々の化学状態や周辺構造がわかり難くなる懸念がある。実際、SPring-8で反応温度や酸化雰囲気やMAL存在雰囲気でのin-situ XAFS測定(Mo K吸収端)したが変化は小さかった。今回は、K吸収端より電子情報変化に敏感なL吸収端を使用してin-situ XAFS測定を行い、Moの化学状態等に関する情報を取得し、計算化学における成果を検証する。

また図2から推察されるように、活性サイト構成には水分子が関わると考えられるため、Mo・Vについては水分を添加した測定も行う。

②触媒劣化の要因解明

新品触媒とラボ反応使用品の使用期間の異なる数種を用意する。ex-situ測定や、反応温度・酸化雰囲気・MAL存在雰囲気でのin-situ測定を行い、対象元素の化学状態等に関する情報を取得し、触媒寿命について考察する。

【実験の方法】

①反応機構の解明

基本的にin-situ XAFS測定を行う。

対象元素は、Mo (L吸収端)とV, P (K吸収端)である。図3の加熱測定用ガラスセルを使

用し、蛍光法で測定する。

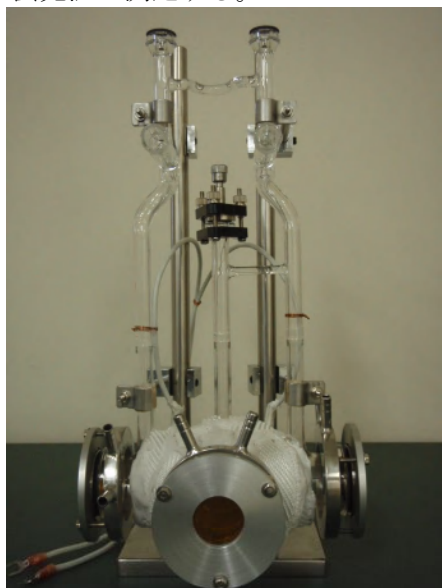


図3 加熱測定用ガラスセル

以下に、in-situ XAFS測定の手順を示す。

- ・ 常温にてHe置換し測定
- ・ 空気中で300℃に昇温しHe置換し測定
- ・ 300℃でMALを添加し測定
- ・ 300℃でHe→空気→He再置換し測定

②触媒劣化の要因解明

ex-situ XAFS測定、in-situ XAFS測定を行う。
対象元素は、V、P（何れもK吸収端）である。

測定に使用した各元素の測定情報を示す。

Mo L3 吸収端：2.5keV 蛍光法

V K 吸収端：5.5keV 蛍光法

P K 吸収端：2.2keV 蛍光法

用途にあわせてSSD検出器・ライトル検出器・転換電子収量法の検出器を選択した。

【試料】

①反応機構の解明

リンバナドモリブデン酸 $H_4PVMo_{11}VO_{40}$

リンバナドモリブデン酸アンモニウム焼成品

$H_{4-x}(NH_4)_xPVMo_{11}O_{40}$

リンバナドモリブデン酸セシウム

$H_{4-x}Cs_xPMo_{11}VO_{40}$

上記試薬組成で自社ラボで調製した試料

②触媒劣化の要因解明

ラボで調製した新品触媒とラボ反応使用品の使用期間の異なる数種である。

3. 結果および考察：

3-1. Mo

Mo については、①反応機構の解明研究の課題を実施した。ビームラインはBL-9Aである。

Mo の吸収強度減少を抑えるために、PF 各位のご提案により、試料を極力薄くし、カプトン膜厚さを $12.5\mu m$ から PF 手持ち最薄の $8.5\mu m$ に変更し、放射光路から空気雰囲気等を極力排除するように調整した。スペクトルは観測されたものの、in-situ 測定の各手順のスペクトルに変化はみられなかった。試料を極力薄くするために、サブミクロンに粉碎した試料を有機溶媒に分散させてガラスプレートに塗布・乾燥したが、触媒機能発現のために必要な構成単位を損なってしまった懸念があると考えた。そこで今度はあえて試料を無希釈で測定した。さらに、活性サイト構成には水分子が関わると考えられるため、水分を添加する測定も加えた。

これら変更により得られた結果を記載する。

in-situ測定用の試料は、リンバナドモリブデン酸セシウム組成でラボで調製したものである。

以下に、in-situ XAFS測定の手順を示す。

- 1 常温にてHe置換し測定
- 2 空気中で300℃に昇温しHe置換し測定
- 3 300℃でMAL添加しHe置換し測定
- 4 300℃でHe→空気→He再置換し測定
- 5 300℃でH₂Oを添加し測定
- 6 300℃でHe→MALとH₂Oを添加し測定
- 7 300℃でHe→空気→He再置換し測定

XANES測定結果を図4と図5(図4から手順1と6の抽出)に示す。

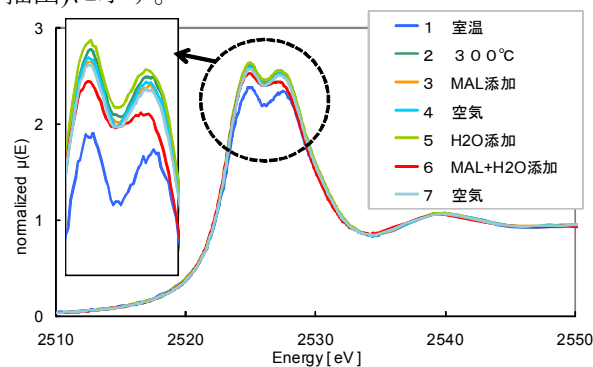


図4 Mo-L3 吸収端XANESスペクトル

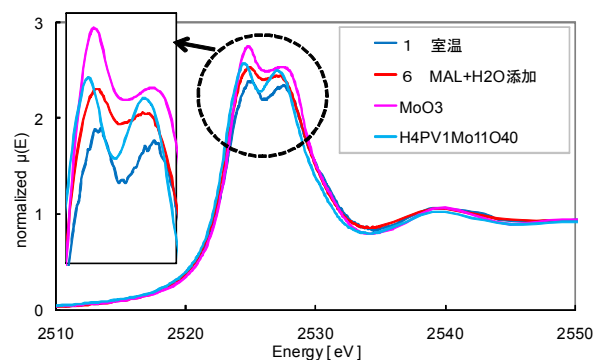


図5 図4から1と6のスペクトル抽出

以下に各操作における結果を記す。

- 2~4 の He 置換した測定データは変化なし。
- 5 の H₂O 添加後の測定データは変化なし。
- 6 で MAL+H₂O 添加後そのまま He 置換せずに測定すると 2524eV(I_{p→eg})と 2527eV(I_{p→l2g})の強度比変化が認められ、構造変化が示唆された。MoO₃のスペクトル形状に類似のプロファイルである。
- 7 の操作によりスペクトルは戻った。

以上、反応時に MoO₃ 類似構造の形成が示唆されるなど、構造変化の一端を掴む事ができた。

3-2. V

① 反応機構の解明

Mo の場合と同様に MAL と共に H₂O を導入する検討を行った。V の場合も MAL のみを導入した検討は SPring-8 で行っており [2]、今回はより好ましい反応雰囲気を確認する目的で実験を行った。その結果を記載する。

ビームラインは BL-12C、BL-9A である。

以下に in situ XAFS 測定の手順を示す。

- 1 常温にてHe置換し測定
- 2 空气中で300℃に昇温しHe置換し測定
- 3 300℃でMALとH₂Oを添加し測定
- 4 300℃でHe→空気→He再置換し測定
- 5 300℃でMALとH₂Oを添加し測定
- 6 300℃でHe→空気→He再置換し測定

MAL 酸化反応と触媒の再酸化を交互に行い、触媒の酸化還元挙動や構造変化を追跡した。

リンバナドモリブデン酸セシウムの自社ラボ調製品の XANES 測定結果を図 6 に記す。

- 1(室温)では鋭いプレエッジが存在し、V 周辺は四角錐構造に近い状態と考えられる。
- 1 から 2 の移行(300℃昇温)で、V の K 吸収端のシフトは殆どみられなかった。
- 2 から 3 の移行(MAL+H₂O 添加)で、V が還元される事がエッジのシフトから判断される。また、プレエッジも低エネルギー側へシフトし面積も低下していることから、1 や 2 と比較して V が四角錐構造から歪んだ八面体構造に近い構造に変化したものと考えられる [3]。
- また今回は SPring-8 のデータよりも解像度良好で、プレエッジピークは 2 種類のピークが重なっていることが示唆された。
- 3 から 4(再酸化)の移行ではエッジの高エネルギー側へのシフトがみられ、V が酸化されたと考えられる。プレエッジの形状から

対称性が低下した。4 では可逆的な変化をしていると考えられるが、2 の状態までには戻りきらなかった。

- 5 では再度 MAL+H₂O 雰囲気とした。2 から 3 の場合と同様の変化であり、V は還元された。
- 5 から 6(再々酸化)の移行で、V は酸化され、対称性も 4 と同程度まで戻った。

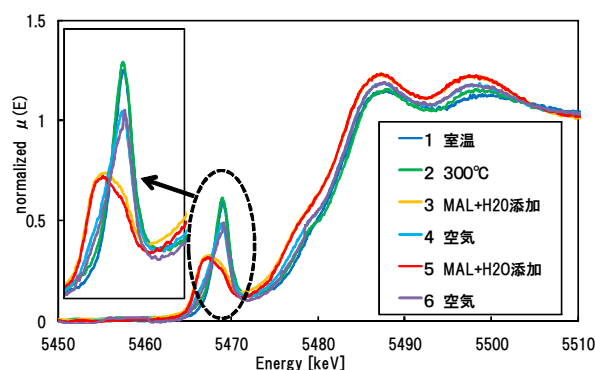


図 6 V-K 吸収端 XANES スペクトル

上記試料の E₀ とプレエッジピークの数値データを表 1 に示す。

手順	E ₀ [keV]	Pre-edge peak top [keV]	Peak [keV]	shift
1	5479.63	5468.98	---	
2	5479.93	5468.83	STD	
3	5477.83	5467.33	2.10	
4	5478.73	5468.83	1.20	
5	5477.98	5467.18	1.95	
6	5478.88	5468.98	1.05	

表1 E₀とプレエッジピークデータ

(リンバナドモリブデン酸セシウムラボ調製品)

同様に、リンバナドモリブデン酸の自社ラボ調製品について、E₀とプレエッジピークの数値データを表2に示す。

手順	E ₀ [keV]	Pre-edge peak top [keV]	Peak [keV]	shift
1	5479.48	5468.90	---	
2	5480.08	5468.79	STD	
3	5478.28	5468.38	1.80	
4	5478.73	5468.83	1.35	
5	5478.43	5468.53	1.65	
6	5479.03	5468.83	1.05	

表2 E₀とプレエッジピークデータ

(リンバナドモリブデン酸ラボ調製品)

表1, 2に示すように、MAL+H₂O雰囲気での還元状態になったときのプレエッジのピークシフト

トの大きさは、表1（セシウム塩）の方が大きかった。一方、再酸化により酸化状態になったとき、プレエッジのピークはどちらも同じエネルギーレベルまで戻った。この傾向は、SPring-8 でH₂Oを添加せずMALのみを添加したin-situ XAFS 測定の結果と同様であり、従来の結果の妥当性を確認することができた。

② 触媒劣化の要因解明

反応経時による試料間の違いを in-situ により測定したが、違いは殆どみられなかった。V 周辺には(MoO₄)構造が取り巻いているが、経時的に、この周辺構造はあまり変わらないことが示唆された。

詳細は省略する。

以上、従来のSPring-8 でH₂Oを添加せずMALのみを添加したin-situ XAFS 測定した結果について、今回のMAL+H₂O添加による実験と傾向は一致しており、その妥当性を確認することができた。

また今回、MAL+H₂O雰囲気とした時のプレエッジピークは2種類のピークが重なっていることが明確になった。それぞれのピークに由来する特徴的な構造を特定できれば、経時変化の構造解析が進展するものと期待される。

経時的には、V周辺構造はあまり変わらないことが示唆された。

3-3. P

リンモリブデン酸系触媒の劣化の1つとしてヘテロポリ酸構造の変化が考えられ [4]、P周辺構造の変化が観測できる可能性があると考えた。またXAFS関係者の話から、ヘテロポリ酸のP-XAFS測定事例が殆どないことがわかった。

経時変化の把握と共に、学術的にも意義があると判断して、P-XAFSで適用を検討した。

①反応機構の解明

BL-9AにおいてPのXAFS測定を実施した。蛍光法でデータ取得を行い、in-situによってMAL酸化反応における構造変化挙動の解析を実施した。

MAL酸化サイクルにおける構造変化を解析するため、in situ XAFS測定を実施した。

以下にその手順を示す。

- 1 常温にてHe置換し測定
- 2 空気中で300℃に昇温しHe置換し測定
- 3 300℃でMALを添加し測定
- 4 300℃でHe→空気→He再置換し測定

PのK吸収端は低エネルギーであるため、信号強度減の懸念があった。しかし実際に測定すると、ノイズがやや多いもののスペクトルを得ることができた。リンモリブデン酸系触媒の場合、PとPの間に重元素Moが存在するために、強度減が起こりにくいのではないかと考えられる。

試料H_{4-x}(NH₄)_xPVMO₁₁O₄₀の各手順でのXENESスペクトルを図7に示す。

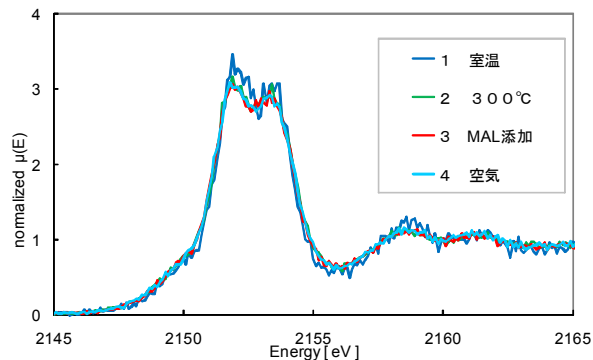


図7 P K吸収端XANESスペクトル

MAL添加時含めて各手順においてPのスペクトル変化は殆どみられなかった。

この結果から、MAL酸化反応中のP周辺構造の変化は小さいと推測される。

②触媒劣化の要因解明

経時安定性の本質解明を目指して、使用期間の異なるラボ反応使用品のXAFS測定を実施した。

試料はカーボンテープに極薄く擦り付けて、室温で測定した。

図10に(a)Fresh品、反応中期品、反応後期品のスペクトル比較と(b)HPAのV置換体のスペクトルを示す。

経時的な変化は反応中期までみられないが、後期品については2152eV付近と2154eV付近のスペクトル強度比の変化が観測された。リンモリブデン酸の標準試料と比較してみると、劣化が進むとV2置換体に似たスペクトルを示した。

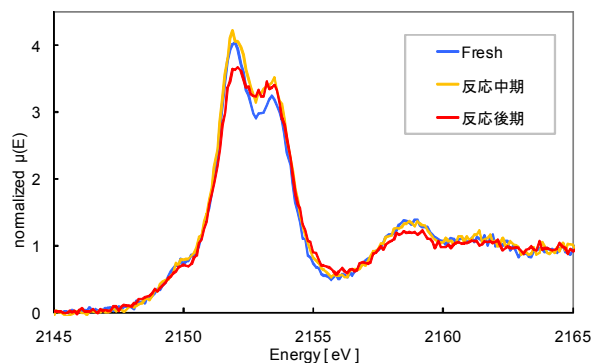


図10(a) P K-XANES反応使用の経時

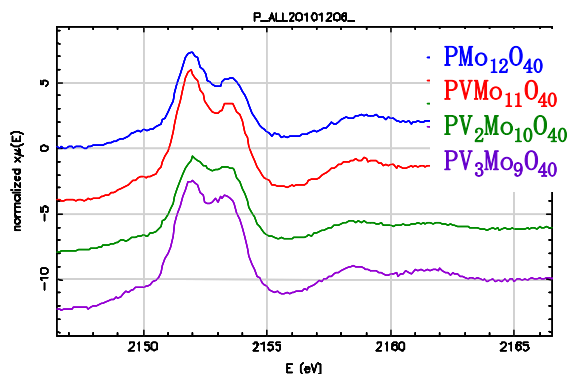


図10(b)P K-XANES V置換体のスペクトル

以上、P K-XANESスペクトルを得ることができ、下記の情報を得ることができた。

MAL酸化反応中のP周辺構造の変化は小さいと推測される。

触媒の経時的な変化の情報が得られた。

4. まとめ：

4-1. 得られた結果の総括

高収率かつ長寿命の触媒の開発が本研究の目標である。本研究ではリンモリブデン酸系触媒のMAL部分酸化における反応機構の解明と、性能を長期間維持するために望まれる元素の化学状態や周辺構造の検討（今回はV、Pについて）を行った。

以上のように、複数元素を対象に複数の目標～高収率と長寿命～を見据えた検討であったので、目標への進捗途上である現在は、下表のように各論的な成果にとどまっている。今後は、必要なキャラクタリゼーションを行い、反応機構と触媒劣化要因の総合的な解明に繋げる。

Mo	①反応雰囲気のスเปクトルはMoO ₃ 類似
V	①反応雰囲気のプリエッジは2種の構造または状態由来ピークの混在 ②経時変化とV周辺構造挙動は相関低い
P	①P周辺構造はMAL酸化反応の影響小 ②経時変化の構造情報が得られた

※①は機構解明検討、②は劣化要因検討に対応

4-2. 当初計画の達成度

高収率かつ長寿命の触媒の開発という目標の達成にむけて、本研究の課題は、リンモリブデン酸系触媒のMAL部分酸化反応機構の解明と、性能を長期間維持のために望まれる元素の化学状態や周辺構造の解明である。

当初計画の達成度として、V、Pについて当初期待レベルを得ることができた。一方、MoについてはL吸収端測定条件探索が難航して、限定的な成果にとどまった。

Mo	①解明の手掛りを一部取得
V	①プリエッジピーク情報がより明確化 ②当初の達成レベルの成果が得られた
P	当初の計画外であるが、①②共に達成レベル相当の成果が得られた

※①は機構解明検討、②は劣化要因検討に対応

4-3. 得られた成果の意義

<社会的ニーズ>

本研究の成果をもとにしてリンモリブデン酸系触媒のMAL部分酸化における収率向上と寿命延長を達成することによって、環境負荷低減（エネルギー削減）あるいは地球温暖化抑制（CO₂削減）に貢献する。

<産業技術上の意義>

高難度酸化プロセスにヘテロポリ酸系触媒を適用検討する事例をよくみかける。それらの検討に対して、XAFS測定手法の考え方や有効性を提供する。それにより、ヘテロポリ酸系触媒の開発手法や考え方がレベルアップされ、課題のブレークスルーとか固体酸触媒の設計高度化を達成することに貢献する。

<弊社事業上の意義>

MMA系事業は弊社のコア事業であり更なる拡大を重要課題と位置づけている。本研究の成果は、社会的ニーズにこたえつつ、MMA系事業のモノマー系事業の収益性向上と規模拡大に貢献する。社会への貢献を通じて弊社事業の価値を認めていただく。

4-4. 残された課題と今後の展開

Moについては、今回の測定方法をもとに検討を継続する。また各種キャラクタリゼーションと共に反応結果等も集約して、反応機構と触媒劣化要因を統合的に解明する。

21011004の本課題は検討が多岐にわたったので、西野様はじめPF各位のご指導なしにはとても成果に繋がらなかったことを実感する。多大なご指導を頂き、大変感謝いたします。

参考文献

- [1]渡部 洋子、近藤 正英、*ファインケミカル*, 2009年1月. Vol38[1](2009年1月), p.39-48
- [2]例えば、SPring-8 課題番号 2009A1277
- [3]山本, *ゼオライト*, 26(2009)19
- [4]G.Mestl, et.al., *Appl. Cat. A*210(2001)13

成果発表状況： 現況なし