

## 2D108 参照触媒を利用した触媒調製 — バナジァ-チタニアにおける調製条件と担体の効果

(名大院工<sup>\*</sup>, 京大院工<sup>\*\*</sup>, 三菱重工<sup>\*\*\*</sup>, 近畿大学<sup>\*\*\*\*</sup>, 阪府大工<sup>\*\*\*\*\*</sup>)  
 薩摩 篤<sup>\*</sup>・竹中 壮<sup>\*\*</sup>・田中庸裕<sup>\*\*\*</sup>・野島 繁<sup>\*\*\*\*</sup>・計良善也<sup>\*\*\*\*\*</sup>・宮田 壽<sup>\*\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

<sup>\*\*</sup>京都大学大学院工学研究科 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

<sup>\*\*\*</sup>三菱重工(株)広島研究所 〒733-0036 広島市西区観音新町 4-6-22

<sup>\*\*\*\*</sup>近畿大学理工学部 〒577-8502 東大阪市小若江 3-4-1

<sup>\*\*\*\*\*</sup>大阪府立大学工学部 〒599-8531 大阪府堺市百舌鳥梅町 4-804

参照触媒委員会「触媒調製プロジェクト」の一環として、バナジァ-チタニア触媒において調製条件と担体チタニア相が触媒構造と触媒作用におよぼす影響について検討した。担体には参照触媒の JRC-TiO-3(rutile 相)および JRC-TiO-4(主として anatase 相)を用い、含浸法により 5wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を調製した。いずれの触媒においてもバナジァは大部分が表面非晶質層として担持され、結晶性バナジァへの凝集はごく僅かであった。ベンゼン酸化反応において、無水マレイン酸選択率に調製法の影響が著しく現れた。特にルチル担体において、硫酸溶液から調製された触媒は無水マレイン酸選択性を示すものの、硫酸溶液を出発原料としない場合は無水マレイン酸が生成しなかった。選択性の著しい違いは、担持された表面バナジァの配位数、酸化還元性の違いを反映していることが示唆された。

[討論したい事項]

- ① 調製条件と触媒構造との関連      ② 選択性を支配する構造的因子

### 1. 緒言

参照触媒委員会では平成6年度より「触媒調製プロジェクト」を展開した。触媒調製においてはしばしば微妙な条件の違いが触媒作用の相違として大きく現れる。個々の調製条件の重要性や触媒作用への因果関係は、充分把握されていない場合が多い。本プロジェクトは触媒調製における因子の整理、および調製マニュアルの標準化を目指したものである。

本研究では、その一環として、アンモニァ脱硝触媒、選択酸化反応として知られるバナジァ-チタニア触媒をとりあげ、調製条件と担体結晶相がバナジァの担持構造と触媒作用におよぼす影響について検討した。<sup>1)</sup>

### 2. 実験

担体チタニアには触媒学会参照触媒委員会の JRC-TiO-3(rutile, 48m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)と JRC-TiO-4(主として anatase, 50m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)を用いた。バナジァはNH<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>を原料として含浸法により担持した。

Table 1に5wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒の調製条件を示した。これらの触媒の調製手続きはほぼ共通しているが、含浸操作時の溶媒の種類、溶媒量、焼成雰囲気等を相違点とする。以下、触媒名はVTn-X(nはTiO<sub>2</sub>種類, Xは調製条件)と記した。

XRDはRigaku RAD-γA(線源CuKα)を用いた。RamanスペクトルはJASCO NR1000(Ar 514.5nmレーザー)を用いて測定した。FT-IRはPerkin Elmer FT-IR 1760XにSpectra-Tec拡散反射ユニットを装着して測定した。XPS測定はShimadzu ESCA-850Mを用い、B.E.はC1s(285.0eV)で補正した。表面V=O数測定にはNO-NH<sub>3</sub>矩形パルス(NARP)法を用いた。<sup>2)</sup> VU-visスペクトルはPerkin Elmer Lambda19で拡散反射にて、酸素処理(673K, 2h)、真空排気(10min)の後、in-situで測定した。昇温還元(TPR)にはRigaku Thermo Plus TG 8120を用い、試料を酸素気流中773Kで30min酸化した後、室温より水素気流中、5K min<sup>-1</sup>で昇温を行った。

ベンゼン酸化反応は固定床常圧流通反応装置を用いて、供給ガス流速100ml min<sup>-1</sup>、触媒量0.1g、ガス組成Benzene/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2.2%/20%/77.8%、反応温度573-633Kで行った。

Table 1. Preparation conditions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts.<sup>1)</sup>

Catalyst	Support	Method	Starting Solution		Treatments		
			Solution Concentration	NH <sub>3</sub> VO <sub>3</sub> /mol dm <sup>-3</sup>	Evaporation	Drying	Calcination
VT3-A	TiO-3	A	water	0.0361	water bath	383K, 18h	773K, 5h
VT4-A	TiO-4				5h	in air	in air
VT3-B	TiO-3	B	nitric acid	0.0392	water bath	398K, 12h	773K, 3h
VT4-B	TiO-4		pH=4.0		12h	in air	in air
VT3-C	TiO-3	C	oxalic acid	0.735	water bath	383K, 12h	723K, 12h
VT4-C	TiO-4		1.0 mol dm <sup>-3</sup>		3h	in air	in air
VT3-D	TiO-3	D	oxalic acid	0.0630	evaporator	343K, 2h	773K, 3h
VT4-D	TiO-4		0.43 mol dm <sup>-3</sup>		2h	in vacuo	in oxygen
VT3-E	TiO-3	E	oxalic acid	0.0551	water bath	373K, 24h	773K, 3h
-	-		0.32 mol dm <sup>-3</sup>		3h	in air	in oxygen

### 3. 結果と考察

#### 3.1. バナジアの分散性

Table 2に触媒のBET表面積, 細孔容積, 結晶相を示す. バナジアの担持により, 担体チタニアでは約 $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であったBET表面積が約 $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ まで減少した. これは担体粒子の凝集によるものと考えられる. 触媒調製条件, 担体種類による表面積低下の違いはほとんどなかった. また, 整粒のためプレス処理をしたVTn-D, VT3-Eでは細孔容積が大きく減少した. XRDには, VT3-Kにおいて $\text{V}_2\text{O}_5$ 結晶の回折線がわずかに現れた以外は,  $\text{TiO}_2$ の回折線のみが観察された.

**Table 2** Profiles of VTn-X catalysts.

Catalysts	Surface area	Pore volume	Crystal Phase
	$/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	
VT3-A	39	0.50	rutile
VT3-B	40	0.49	rutile, $\text{V}_2\text{O}_5$
VT3-C	40	0.50	rutile
VT3-D	41	0.21	rutile
VT3-E	36	0.18	rutile
VT4-A	42	0.31	anatase, rutile
VT4-B	45	0.27	anatase, rutile
VT4-C	37	0.79	anatase, rutile
VT4-D	40	0.25	anatase, rutile

Fig. 1にRamanスペクトルを示した. いずれの試料も,  $1034\text{cm}^{-1}$ 付近に非晶質のバナジアに帰属されるブロードなバンドが観察された. また, VT3-B, VT4-A, VT4-B, VT4-Dには $1002\text{cm}^{-1}$ に結晶性 $\text{V}_2\text{O}_5$ に帰属される鋭いピークがわずかに見られた. 結晶に起因するRamanバンドは非晶質のそれよりも強度が強いことを考慮すると,<sup>3)</sup> バナジアは大部分が高分散に担持されていると考えられる. FT-IRスペクトルにおいては,  $1020\text{cm}^{-1}$ の結晶性バナジアの $\text{V}=\text{O}$ 伸縮に帰属する吸収がVT4-Sにのみわずかに観察された. また, 全ての触媒においてこれよりも低波数側の $1100\text{-}950\text{cm}^{-1}$ に非晶質バナジアに帰属する幅広い吸収が観察された. XRD, Raman, FT-IRの結果は, いず

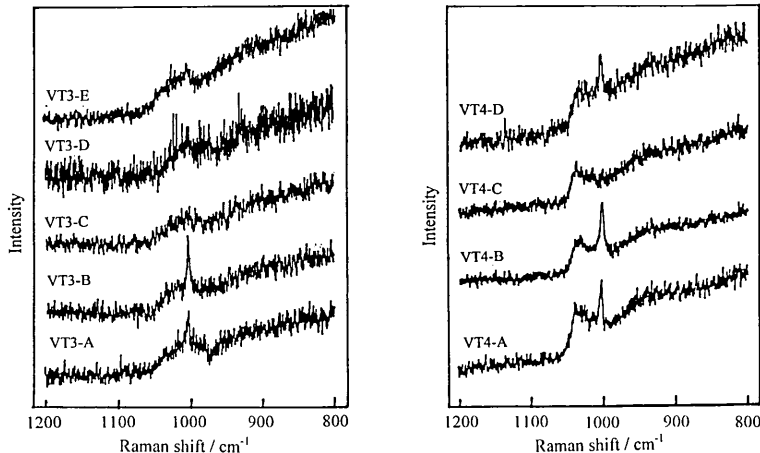
れもバナジアの大部分が非晶質の状態ではチタニア表面に担持されていることを示している.

Table 3にXPSおよびNARP測定の結果を示した.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 単体のXPSスペクトルにおいては $517.5\text{eV}$ に $\text{V}2\text{p}3/2$ のピークが観察され, その半値幅は $1.4\text{eV}$ であった. 担持触媒における $\text{V}2\text{p}3/2$ のピークは,  $517.2\text{-}517.6\text{eV}$ と低エネルギー側にシフトしており, また単体 $\text{V}_2\text{O}_5$ に比べてブロードであった. これは,  $\text{V}^{5+}$ 以外にも $\text{V}^{4+}$ が表面バナジア種として共存していることを示している. 特にVT3-Cの $\text{V}2\text{p}3/2$ ピークはブロードであり, 担体 $\text{TiO}_2$ との強い相互作用を示唆している. また, VTn-A, VTn-B, VT4-Dは $\text{V}2\text{p}/\text{Ti}2\text{p}$ 強度比が比較的低かった. これらはRamanスペクトルにおいて結晶性バナジアのピークが見られており, わずかなバナジアの凝集を反映している.

また, 表面積当たりの表面 $\text{V}=\text{O}$ 数はVTn-C, D, EがVTn-A, Bに比べて高かった. この傾向は, 例外はあるものの, VTn-A, Bにバナジウムの凝集が多く見られたRaman, XPSの結果と対応する. VTn-A, Bは硝酸溶液あるいは水溶液から出発しているが, 一方VTn-C, D, Eは触媒調製に硫酸水溶液を用いている. すなわち, 出発原料として硫酸溶液を使った場合に表面バナジアの分散性が良くなることが示された. また硫酸を用いたグループの中でも, 溶媒量を抑えたVTn-Cにおいてバナジアの分散性がより高かった.

**Table 3** Results on XPS and NARP.

Catalysts	$\text{V}2\text{p}3/2$ in XPS		$\text{V}=\text{O}$ species	
	B.E. / eV	Half width / eV	$I(\text{V}2\text{p})/I(\text{Ti}2\text{p})$	$/\mu\text{mol m}^{-2}$
VT3-A	517.2	2.1	0.33	2.3
VT3-B	517.2	2.1	0.30	2.2
VT3-C	517.2	3.3	0.34	3.5
VT3-D	517.4	2.3	0.34	3.8
VT3-E	517.6	2.4	0.31	4.7
VT4-A	517.5	2.2	0.27	3.3
VT4-B	517.4	2.2	0.21	2.7
VT4-C	517.5	2.2	0.36	4.6
VT4-D	517.5	2.0	0.27	4.5



**Fig. 1** Raman spectra of VT3-X (left) and VT4-X (right) catalysts.

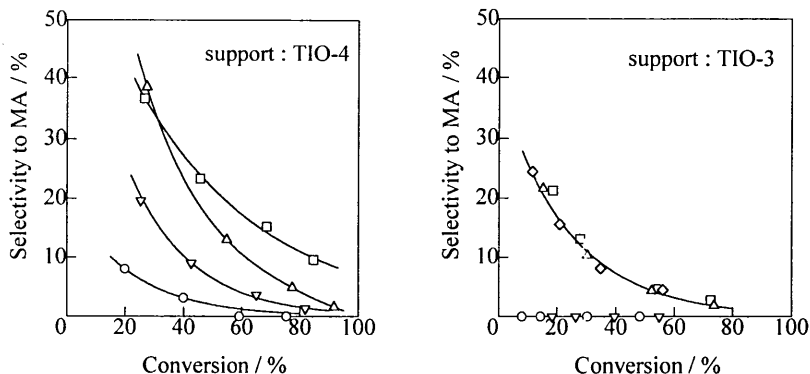


Fig. 2 Selectivity to maleic anhydride (MA) with the conversion of benzene oxidation over VT3-X (left) and VT4-X (right) catalysts prepared by method (▽)A, (○)B, (□)C, (△)D and (◇)E.<sup>1)</sup>

### 3.2.ベンゼン酸化反応

Fig. 2 にベンゼン酸化反応における無水マレイン酸選択率を転化率に対してプロットした。VT4-X の場合は全ての試料で部分酸化による無水マレイン酸の生成が見られ、その序列は C > D > A > B の序列となった。一方、VT3-X では無水マレイン酸が生成するものと、完全酸化しかおこらないものの2つに明確に区別された。すなわち、C, D, E の調製法が同じ選択率を示したのに対して、A, B では無水マレイン酸が全く生成しなかった。なお、表面 V=O 種当たりの反応速度(Turnover Frequency)は、VT4-X が VT3-X に比べて高い値を示したが、調製法の違いは全く見られなかった。

Rutile 担体における選択性の差異は非常に顕著なものであり、無水マレイン酸が生成するものと、完全酸化しかおこらないものの2つに明確に区別された。Table 1 に示した調製法と比較すると、前者は蔞酸溶液から調製されているが、後者は硝酸水溶液および水溶液から調製された触媒であった。キャラクタリゼーションの結果では、蔞酸水溶液を用いた触媒でバナジウムが高分散になる傾向があったが、MA 選択性の違いを説明するにはその差はわずかであった。選択性の違いは表面バナジウム種の化学的な性質に由来するものと予想される。

### 3.3. バナジウムの担持状態

試料を酸素酸化後 in-situ で UV-vis スペクトルを測定したところ、全ての触媒において 300nm 付近にチタニア上の 4 配位バナジウム種に帰属される吸収が見られた。その強度はいずれの触媒も大差なかった。Fig. 3 に 400nm 以上の領域を拡大して比較した。TIO-3 を担体とした場合、VT3-C, D, E では 400nm より長波長の領域(可視光領域)にピークが見られるが、無水マレイン酸を生成しない VT3-A, B ではこの吸収は確認されなかった。TIO-4 を担体とした場合は、全ての触媒においてこの吸収が観察された。

UV-vis の結果から、バナジウム種の配位数の違いが選択性の因子であることが推察される。400nm 付近のピークの帰属については、5 配位(square pyramidal)の 2 次元に広がったバナジウム酸化物種によるもの、<sup>3)</sup> バナジウムイオンが存在することにより安定化されるチタニア表面上の peroxide-like species,<sup>9)</sup>あるいは 6 配位のバナジウム酸化物種<sup>7)</sup>が提案されているが、まだ統一的な解釈が与えられていない。しかしながら、いずれにしる単核の 4 配位バナジウム種とは異なる表面バナジウム種、例えば 2 次元に広がった複核の表面バナジウム種が存在していると予想される。

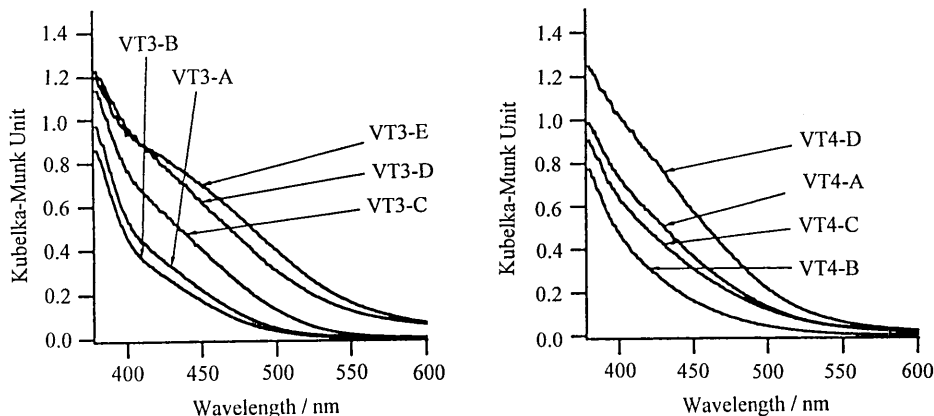


Fig. 3 UV-vis spectra of VT3-X (left) and VT4-X (right) catalysts.

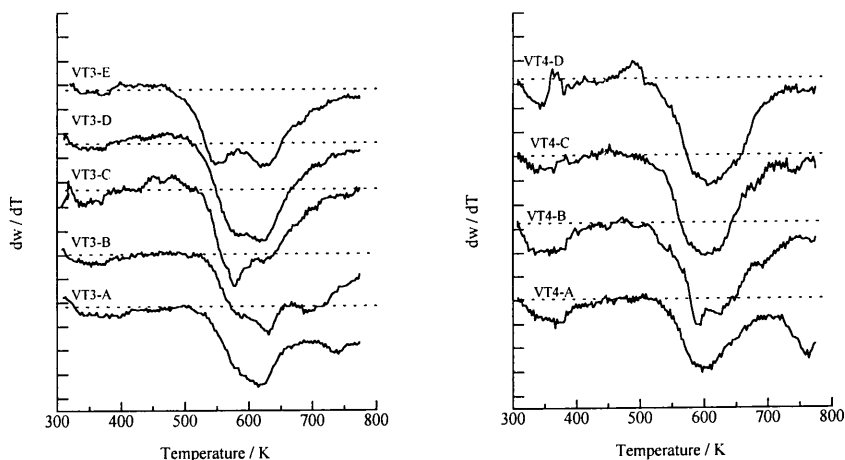


Fig. 4 TPR spectra of VT3-X (left) and VT4-X (right) catalysts.

Fig. 4 に TPR スペクトルを微分曲線で示した。還元開始温度はいずれの触媒も 500K 付近であった。VT3-X 触媒間で比較すると、550-650K 付近に見られる還元ピークの重心は  $C < E < D < B < A$  の順にわずかに高温側へシフトしていた。VT3-C, D, E の場合は 773K で還元がほぼ終了した。しかしながら、VT3-A, VT3-B においては 700K 付近でも相当量の還元ピークが認められ、773K に達した時点でも還元は終了しなかった。VT4-X の TPR スペクトルにおいては、VT3-X と異なり、還元ピークの極大値は調製法によらず 600K 付近に現れた。また、高温側では VT4-A のみが 750K 付近に第 2 の還元ピークを示した。VT3-T, K はベンゼン酸化反応において無水マレイン酸への選択酸化が起きない触媒であり、これら担持バナジウム種の酸化還元性の違いもまた酸化反応における選択性の違いに現れていることを示している。

以上より、ベンゼン酸化反応における無水マレイン酸選択性の著しい違いは、担持された表面バナジウムの配位数、酸化還元性の違いを反映していることが示唆された。

本研究を遂行するに当たり、東京工業大学の新山浩雄教授、府立工業高専の戸田与志雄先生、近畿大学の小南博先生、三菱重工の今井哲也氏をはじめ、多くの方々のご協力が得られましたことを感謝いたします。

- 1) A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojiri, Y. Kera, and H. Miyata, *Chem. Lett.*, 1115 (1996).
- 2) A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomoto, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2366, 2372 (1981).
- 3) H. Miyata, K. Fujii, S. Inui, and Y. Kubokawa, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 522 (1989).
- 4) U. Schart, M. Schraml-Marth, A. Wokan, and A. Baiker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 3299 (1991).
- 5) M. Del Arco, M. J. Martin, and V. Rives, *Spectrosc. Lett.*, **20**, 201 (1987).
- 6) M. Schraml-Marth, A. Wokaun, and A. Baiker, *J. Catal.*, **124**, 86 (1990).

**Catalyst Preparation by using Reference Catalysts – Effect of preparation Conditions and Support on Vanadia-Titania Catalysts,** Atsushi Satsuma\*, Sakae Takenaka\*\*, Tsunehiro Tanaka\*\*, Shigeru Nojima\*\*\*, Yoshiya Kera\*\*\*\*, Hisashi Miyata\*\*\*\*\* (\*Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, \*\*Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, \*\*\*Mitsubishi Heavy Industries, Co. Ltd., Nishi-ku, Hiroshima 733-0036, \*\*\*\*Faculty of Science and Engineering, Kinki University, Higashiosaka, Osaka 577-8502, \*\*\*\*\*University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 599-8531) The influence of preparation conditions and phase of titania on structure and catalysis of vanadia-titania catalysts was investigated. 5wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by impregnation method using JRC-TiO-3 (rutile phase) and JRC-TiO-4 (mainly anatase phase) as supports. For all the catalysts, vanadia was mainly supported as surface amorphous species and aggregation to crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was very small. The selectivity to maleic anhydride on benzene oxidation was significantly influenced by preparation conditions. Especially, in the case of rutile support, although the catalysts prepared from oxalic acid solution produced maleic anhydride, maleic anhydride was not produced over the catalysts prepared from water and nitric acid solution. It was indicated that the big difference in the selectivity to maleic anhydride reflects the difference in the coordination number and redox property of surface vanadia. Key words: Reference catalysts, Vanadia-Titania, Preparation, Starting solution, Benzene oxidation