

異金属元素導入した結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物による エタンから酢酸への気相選択酸化反応

(神奈川大) 〇田中 良裕・大山 泰輝・石川 理史・上田 渉

1. 緒言

酢酸は有機基幹製品の前駆体として用いられている。現在はメタノールのカルボニル化により高収率で酢酸が製造されている。しかし、毒性の高いCOの使用することやメタノール価格によって酢酸価格が変動することなどがデメリットとなっている。シェールガス革命によって天然ガス生産量が増加したことを背景として、エタン選択酸化反応による酢酸製造プロセスが近年注目を集めている。当研究室では斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物 (Orth-MoVO) がエタンから酢酸への選択酸化に高い触媒活性を示すことを報告している。Orth-MoVO は $\{\text{Mo}_6\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) と5員環ユニット $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ の配列で構成され、5, 6 および 7 員環組織を構造中に形成する (Figure 1.)。これらの組織中には様々な元素を導入することができ、その触媒機能の制御が可能である。本研究は酢酸収率の向上を目的とし、MoVO への異金属元素の導入とエタン選択酸化反応を行った。

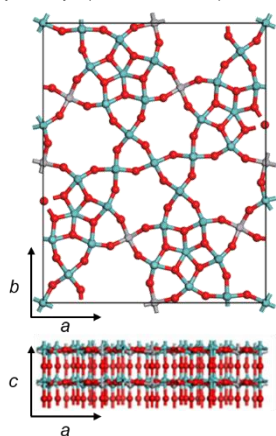


Figure 1. Orth-MoVO の結晶構造モデル

2. 実験

適量の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ または $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、各種金属源を超純水に溶解し、これを水熱合成することで MoVMO ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Te}$) を得た。既報に従い¹⁾合成した Orth-MoVO に対し、10 wt% の P, W を担持することで、MoVO-M (MoVO-P, MoVO-W) を得た。Orth-MoVO に対し担持量を変えて PW を含浸担持することで、MoVO-PW-x ($x = 10, 30, 50, 100$) を得た。MoVBiO, MoVTenbO は既報に従い^{2), 3)}合成した。エタン選択酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い、反応ガス $\text{C}_2\text{H}_6/(\text{N}_2+\text{He})/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 2.0/14.0/2.0/6.0 \text{ mL min}^{-1}$ 、触媒量 2.0 g、反応温度 270 °C で行った。

3. 実験結果および考察

XRD からいずれの触媒も Orth-MoVO の結晶構造を有しており、反応後においても結晶構造を保持していることが分かった。

ICP、XRD シミュレーション、 N_2 吸着測定、各種

分光測定により、Cu, Ga は構造中の 7 員環部位に、Mn, Fe, Co は骨格金属中の V 部位および 7 員環部位に、Te, Bi は構造中の 6 員環部位に、Te の一部は 7 員環部位に、Nb は 5 員環中心の Mo 部位に、P, W は触媒表面に専ら存在すると結論した。

Figure 2. に各触媒のエタン転化率に対する各生成物選択率の関係を示す。Orth-MoVO のエタン転化率変化に対するエチレン選択率および酢酸選択率変化を実線および破線で示す。Mn, Fe, Co, Cu および Ga を導入した触媒ではエタン転化率が低下した。我々は 7 員環組織内部でエタンの反応が進行していることを報告している。これらの金属が構造中の 7 員環に位置することでエタンのアクセスが阻害され転化率減少を招いたと考えた。Te および Nb を導入した触媒ではエタン転化率が減少した。Bi を導入した触媒はエタン転化率を維持したまま、酢酸選択率が大きく減少した。Bi の強塩基性によってエチレンの触媒表面からの脱離が促進されたと推察される。P および W を含浸担持した触媒はエタン転化率が減少した。一方で Keggin 構造の PW を含浸担持することでエタン転化率を維持したまま、酢酸選択率が微増した。触媒表面上に B 酸点が増加し、逐次酸化が促進された結果と考える。

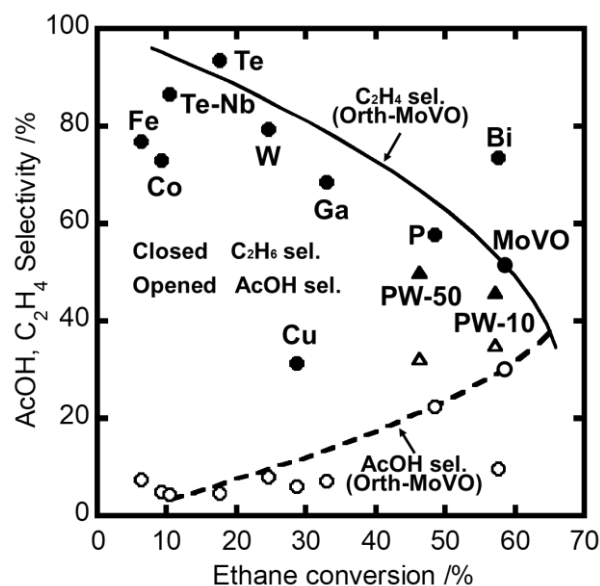


Figure 2. 各触媒のエタン転化率とエチレンおよび酢酸選択率の関係

- 1) S. Ishikawa, W. Ueda, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13 (2015)
- 2) S. Ishikawa, W. Ueda, *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 7 (2017)
- 3) Daniel Melzer, Johannes A. Lercher, *et al.*, *Nat Commun.*, **10**, 4012 (2019)