

CORRESPONDENCE (3)

担持酸化バナジウム触媒の 表面構造と触媒作用

宮 本 明・村 上 雄 一

名古屋大学工学部合成化学科

〒464 名古屋市千種区不老町

(1984年2月1日 受理)

Catalytic Reactions on well-Characterized Vanadium Oxide on Support

Akira MIYAMOTO and Yuichi MURAKAMI

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of
Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464

(Received February 1, 1984)

担持金属酸化物触媒は、炭化水素の酸化反応、NOのNH₃による還元反応などにおいて、担体の種類、触媒組成、調製法等を工夫することにより興味深い触媒作用の違いを示す¹⁾。しかし、その作用機構を解明した研究はきわめて少ない。担持酸化物触媒の構造、特に活性点数を決定する方法が欠如していたからである。

V₂O₅はFig. 1に示すような層状構造をもつ。V⁵⁺イオンのまわりに6ケのO²⁻イオンが配位しているが、そのうち1ケの酸素イオンはV⁵⁺イオンとの結合距離が他のものより短く二重結合性酸素(V=O)となっている。なお、V=OはV₂O₅の(010)面に存在する。最近、著者らはNO、NH₃混合ガスとV=Oとの選択的反応[(1)式]を利用するNO-NH₃矩形パルス法により、担持酸化バナジウム触媒上での表面V=O数(L)および担体上のV₂O₅層数(N)を決定した²⁾。

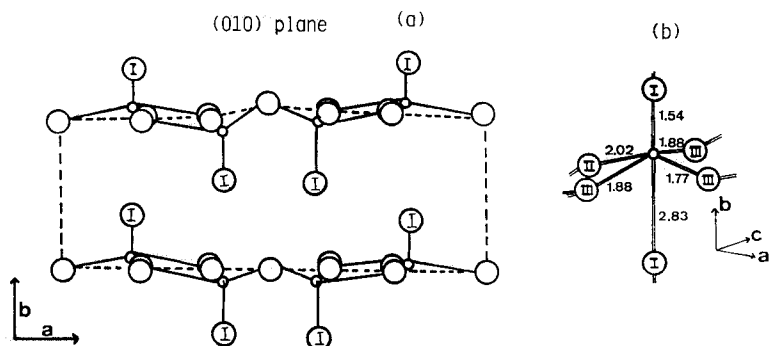
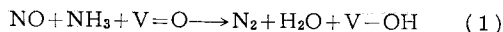
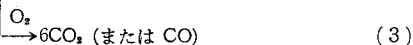
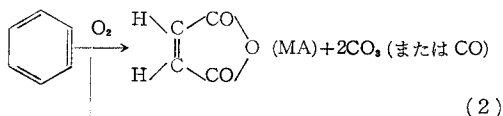


Fig. 1 Crystalline structure of V₂O₅ (a) and coordination of oxygens around V⁵⁺ ion (b)
o, V⁵⁺. ○, O²⁻. ①, double bond oxygen.

さらに、XRD、IR、ESR、UV-VIS、XPS、TEM、SEMなどの物理化学的測定をも行ない担体上のV₂O₅の構造を明らかにした³⁾。Fig. 2はV₂O₅/TiO₂、V₂O₅/Al₂O₃触媒の表面構造の例である。担体の種類やV₂O₅担持率により担体上のV₂O₅の構造はかなり変化する。低V₂O₅担持率のV₂O₅/TiO₂触媒の場合にはTiO₂表面に選択的にV₂O₅の(010)面が拡がる。これはV₂O₅の(010)面がTiO₂表面と結晶学的によく適合するためである。ただし、高担持率V₂O₅/TiO₂ではV₂O₅層が厚くなるので種々の結晶面が露出するようになる。V₂O₅の(010)面と間の適合が期待できないAl₂O₃担体の場合には、V₂O₅の(010)面は担体表面にそれほど拡がらない。

構造のわかった触媒の上で種々の型の反応を行うことは、活性、選択性と触媒構造の関係、すなわち固体触媒における基質特異性発現の機構を知る上で大切なことである。著者らは上述のV₂O₅/TiO₂、V₂O₅/Al₂O₃上での種々の反応分子-H₂、CO、NH₃、ベンゼン、トルエン、1,3-ブタジエンなど—の酸化反応をとりあげ系統的研究を行っている⁴⁾。ここではベンゼン酸化反応を例に、活性、選択性と触媒構造の関係を説明する。V₂O₅触媒上のベンゼン酸化反応は(2)、(3)式であらわされる。



(2)式による無水マレイン酸(MA)生成反応、(3)式による完全酸化反応の他にベンゾキノンの生成もあるが、少量なので無視できる。多羅間らはV=O種の活性点としての重要性を指摘しているが⁵⁾、種々の酸素分圧下での反応速度および触媒構造の測定により、本反応においても表面V=Oが活性点になることがわかった。一般に、触媒反応の速度(R)は活性点数(L)と一活性点当りの反応速度(turnover frequency; TF)の積で与えられる。

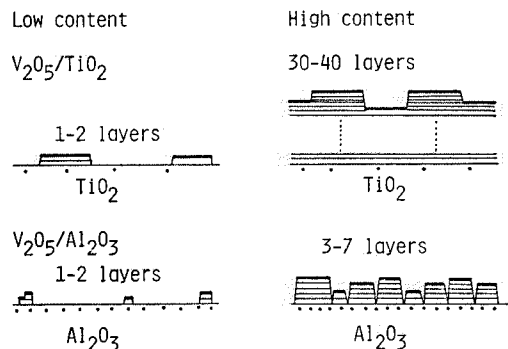


Fig. 2 Examples of structures of V_2O_5/TiO_2 and V_2O_5/Al_2O_3 catalysts

Bold line; the (010) face of V_2O_5 exposed to the surface. Small closed circle; inactive vanadium ion incorporated into support.

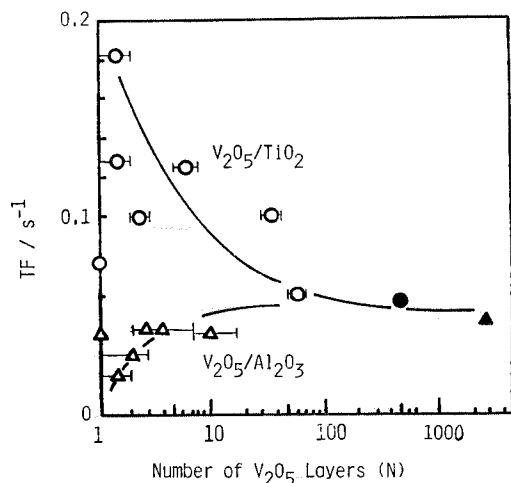


Fig. 3 Relationship between TF and N for benzene oxidation at 662 K.

○; V_2O_5/TiO_2 . △; V_2O_5/Al_2O_3 .
●, ▲; Unsupported V_2O_5 .

$$R = L \cdot TF \quad (4)$$

本研究の場合Lが求まっているので、TFをもとに触媒活性を議論できる。Fig. 3にTFを担体上の V_2O_5 層数(N)の関数として示した。Rは触媒により複雑に変化するが、活性をTFであらわすとかなり単純な関係になる。 V_2O_5/TiO_2 ではNが少なくなるにつれてTFは増加するが、 V_2O_5/Al_2O_3 の場合には逆に減少する。つまり、同じ1個の $V=O$ でも TiO_2 上の $V=O$ は単味 V_2O_5 や V_2O_5/Al_2O_3 上の $V=O$ より高活性である。これまで TiO_2 の担体効果については多くの研究があるが、Fig. 3の結果はTFをもとに TiO_2 の促進効果を証明したはじめての例である。

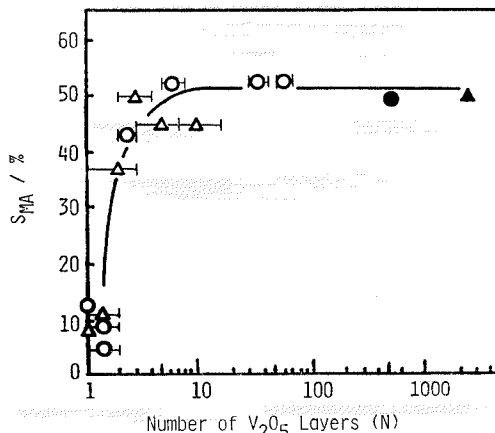


Fig. 4 Relationship between SMA and N for benzene oxidation at 662 K.

ベンゼンは(2)式でMAになるか(3)式で CO_2 (またはCO)になる。Fig. 4にはMAの選択率(SMA)とNの関係を示した。 V_2O_5/TiO_2 と V_2O_5/Al_2O_3 の構造は著しく相違するにもかかわらず(Fig. 2), SMAは触媒によらずNの関数として与えられる。担体上に V_2O_5 層が1, 2層しかない触媒ではSMAは低く CO_2 , COが優先的に生成する。3-5層以上の V_2O_5 層が形成されるとMAへの選択酸化反応が進行する。このように、複雑な固体触媒反応の挙動も触媒の表面構造を明らかにすればかなり単純な形に整理できる。

文 献

- 1) 清山哲郎: 金属酸化物とその触媒作用 (講談社) (1977).
- 2) A. Miyamoto, Y. Yamazaki, M. Inomata, Y. Murakami: J. Phys. Chem. **85** (1981) 2366; M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami: *ibid.* **85** (1981) 2372.
- 3) M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami: J. Phys. Chem. **87** (1983) 754; M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *ibid.* **87** (1983) 761; Y. Murakami, M. Inomata, K. Mori, T. Ui, K. Suzuki, A. Miyamoto, T. Hattori, "Preparation of Catalysts III" (1983) p. 531.
- 4) Y. Murakami, M. Inomata, A. Miyamoto, K. Mori: Proc. 7th Intern. Congr. Catal. (1981) p. 1344; K. Mori, M. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami: J. Phys. Chem. **87** (1983) 4560; K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami: J. Phys. Chem. in press.
- 5) K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tamura, Proc. 3rd Intern. Congr. Catal. (1964) p. 282.