

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：54101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15095

研究課題名(和文)機能協奏型W-V-Nb系複合酸化物触媒の設計とアクリル酸ワンステップ合成への展開

研究課題名(英文) Design of W-V-Nb complex oxide catalyst for one-step synthesis of acrylic acid from glycerol

研究代表者

小俣 香織 (Omata, Kaori)

鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科・講師

研究者番号：50734133

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：リン添加W-V-Nb複合酸化物触媒は、グリセロールからアクリル酸を直接合成するための触媒として期待されている。リンの機能を理解し、より優れた触媒を設計するために、W-V-Nb複合酸化物の結晶構造および触媒機能におよぼすリン添加の効果を調べた。水熱合成プロセスへのリン添加は、斜方晶あるいは三方晶W-V-Nb複合酸化物の形成を促進することを明らかにした。斜方晶および三方晶W-V-Nb複合酸化物触媒は、5員環と7員環しか持たない結晶性の乏しい触媒と比較して、グリセロールからアクリル酸への後工程であるアクロレイン選択酸化において高いアクリル酸収率を与えることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リン添加はW-V-Nb複合酸化物触媒の結晶構造を変化させ、アクリル酸収率の向上に寄与することを明らかにした。今後、高い触媒性能を示す結晶を選択的に合成する方法を確立できれば、更なるアクリル酸収率の向上が期待される。BDF市場で大量に副生する安価なグリセロールから高効率にアクリル酸を合成する技術は、カーボンニュートラルでかつ経済性に優れたアクリル酸の供給を実現する。

研究成果の概要(英文)：Phosphorus-doped W-V-Nb complex oxide catalyst is expected to be an efficient catalyst for directly synthesizing acrylic acid from glycerol. In order to understand the function of phosphorus and design a better catalyst, the effect of phosphorus addition on the crystal structure and catalysis of W-V-Nb complex oxide is investigated. The phosphorus addition to the hydrothermal synthesis process promotes the formation of orthorhombic and trigonal W-V-Nb complex oxides. Orthorhombic and trigonal W-V-Nb complex oxide catalysts give higher acrylic acid yields in acrolein selective oxidation, which is a later step in glycerol to acrylic acid, compared to poorly crystalline catalysts that only have 5- and 7-membered rings.

研究分野：触媒化学

キーワード：アクリル酸 グリセロール アクロレイン バイオマス 固体酸 タングステン パナジウム ニオブ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

紙おむつ等に用いられる超吸水性ポリマーはアクリル酸を主原料として製造されている。高齢化や新興国での所得水準向上などに伴って超吸水性ポリマーの需要は年々増加しており、原料アクリル酸の市場規模は2016年の68億6,000万米ドルから2022年には98億8,000万米ドルに拡大すると予測されている(アクリル酸の世界市場予測, MarketsandMarkets, 2017)。現在、アクリル酸は原油由来のプロピレンをアクロレインに酸化し、これをさらに酸化してアクリル酸とする「2段階酸化法」によって製造されている。プロピレンは原油由来であることから、プラスチック製品となるポリプロピレンの製造にも必要とされることから、アクリル酸の安定供給に向けた抜本的な技術革新が強く求められている。この課題を解決する方法として、バイオディーゼル燃料(BDF)製造時の副生物であるグリセロールを原料とし、カーボンニュートラルにアクリル酸を合成するプロセスへの移行がある。通常グリセロールからアクリル酸を得るには、グリセロールを脱水してアクロレインとし、さらに酸化してアクリル酸とする2ステップを要する(図1)。一方で申請者は、W、V、Nbの結晶性複合酸化物(W-V-Nb-O)触媒を用いることにより、グリセロールからアクリル酸をワンステップで合成可能であることを見出した[引用文献]。さらに興味深いことに、W-V-Nb-Oに含浸法でリンを添加するとアクリル酸収率が向上する[引用文献]。リンの機能を明らかにし、ステップ脱水反応とステップ酸化反応を進行させるための2つの触媒機能が協奏し合う条件を見出すことにより、さらなるアクリル酸収率の向上が期待される。

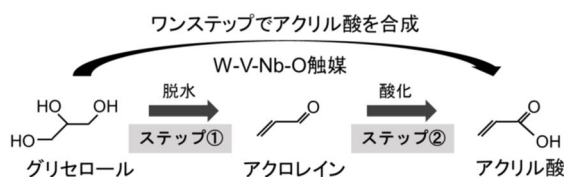


図1 グリセロールからのアクリル酸の生成経路

## 2. 研究の目的

アクリル酸をバイオマス由来グリセロールからカーボンニュートラルにワンステップで高効率合成できる、新規機能協奏型リン添加 W-V-Nb-O 触媒の機能設計が本研究の目的である。この目的を達成するために、リン添加が W-V-Nb-O の結晶構造と触媒機能に及ぼす影響を明らかにし、高効率にアクリル酸を合成する触媒の設計指針を得る。

## 3. 研究の方法

### (1) 触媒調製

水熱合成法によりリン添加 W-V-Nb-O 触媒を調製した。メタタングステン酸アンモニウム、硫酸バナジル、ニオブ酸(NBO)、シュウ酸アンモニウムニオブ(ANO)、およびリン酸を原料として用いた。NBOあるいはANOを50 mLの蒸留水に分散あるいは溶解させた。そこに他の原料を40 mLの蒸留水に溶解して加え、オートクレーブ中175°Cで72時間水熱合成した。生成した固体を、ろ過、蒸留水で洗浄、乾燥させ、400°Cで4時間焼成して触媒とした。NBOおよびANOを原料としたP:W:V:Nb=x:1.35:0.3:1の触媒を、xPWVNb(NBO)およびxPWVNb(ANO)とそれぞれ表記する。

また比較試料として六方晶 WO<sub>3</sub> を調製した。メタタングステン酸アンモニウムの水溶液を175°Cで48時間水熱合成し、得られた固体を、ろ過、洗浄、乾燥した後、400°Cで4時間焼成して得た。

### (2) 触媒解析

X線回折(XRD)、走査型電気顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、および窒素吸着によって触媒の結晶構造、結晶形態、細孔構造等を解析した。

### (3) アクロレイン酸化反応

触媒へのリン酸添加がアクロレイン酸化過程に与える影響を調査するため、固定床流通式反応装置を用いて触媒性能評価を次のように実施した。触媒0.2 gを海砂と混合してパイレックス反応管に詰め、20mol% O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance)流通下、300°Cで30分前処理を行った後、反応に用いた。反応温度を225~325°Cまで25°Cずつ上昇させながら、触媒層にモル比がACRL:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=0.01:0.15:0.58:0.26の反応ガスを供給した。出口ガスをトラップとテドラーバッグに回収し、それぞれガスクロマトグラフ(GC)で分析し、反応物のアクロレインおよび生成物を定性・定量した。

## 4. 研究成果

### (1) W-V-Nb-O の結晶構造におよぼすリン添加の影響

図2にW-V-Nb-OおよびP添加W-V-Nb-OのXRDパターンを示す。すべてのW-V-Nb-OおよびP添加W-V-Nb-Oの回折パターンにおいて22°および46°付近にピークがみられる。これらの

ピークは  $\text{MO}_6$  八面体 ( $M=\text{W}, \text{Nb}, \text{V}$ ) の  $c$  軸方向への積層構造に起因する[引用文献 ]。一方 8、13、27、35°付近に見られる回折パターンは、ブロードであり  $a$ - $b$  面の結晶性は乏しいと理解できる。WVNb(NBO)では、六方晶  $\text{WO}_3$  とよく一致するパターンが観測されるが、リンを添加することによってこのパターンは消失する。

図 3 に W-V-Nb-O および P 添加 W-V-Nb-O の SEM 像を示す。WVNb(NBO)(図 3(a))では断面が数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$ 、長さ数  $\mu\text{m}$  の大きな棒状結晶、および断面 10 ~ 20nm、長さ数百 nm の針状結晶からなる集合体が観察される。一方 0.05PWVNb(NBO)(図 3(b))では大きな棒状結晶は消失し針状結晶の集合体のみが観察される。この結果を図 2 に示す XRD と比較すると、WVNb(NBO)中で、リンの添加によって消失する大きな結晶は六方晶、集合体を形成する針状結晶が 8、13、27、35°付近のブロードなパターンを与えたと考えられる。図 3(c)に示される 0.20PWVNb(NBO)では、針状結晶が長さ数十 nm の短い棒状結晶へと変化する。WVNb(ANO)(図 3(d))では非常に小さな棒状粒子の集合体の中に WVNb(NBO)とよく似た針状結晶が埋まっている。図 3(e)および(f)より、リン添加によって針状結晶はやや短くなるが、微細な棒状結晶は変化しないことがわかる。

W-V-Nb-O および P 添加 W-V-Nb-O の棒状結晶側面の HRTEM 像より、結晶の大きさに違いはあるものの、全ての P 添加 W-V-Nb-O が  $c$  軸方向への積層構造を有していることを確認した。図 4 に W-V-Nb-O および P 添加 W-V-Nb-O の棒状および針状結晶断面の HRTEM 像を示す。図 4(a)は、図 3(a)に示される WVNb(NBO)中の棒状結晶の断面像である。この結晶は  $\text{MO}_6$  八面体が形成する 6 員環が平面上に規則正しく整列した六方晶である。一方、図 4(b)に示すように、針状結晶(図 4(b))の断面には 6 員環に加えて 5 員環や 7 員環が確認できる。5 員環や 7 員環は、アクリレンからのアクリル酸合成に高い選択性を示す斜方晶あるいは三方晶  $\text{Mo-V-O}$ (図 5)に特徴的なユニットである。5、6、7 員環は図 4(a)を除くすべての結晶で確認できる。特に NBO を Nb 源とする試料ではこれらのユニットがある程度の範囲で規則性をもって配列している。一方 ANO を Nb 源とする試料では、5、6、7 員環を有するものの、結晶が小さく秩序構造を形成するには至っていない。

図 6(a)は WVNb(NBO)と斜方晶の断面構造とを重ね合わせた図である。WVNb(NBO)の  $a$ - $b$  面の配列は 1 unit cell 以上の範囲で斜方晶と一致していることがわかる。一方図 6(b)に示される 0.05PWVNb(NBO)では、最大で 2 unit cell 以上の範囲で斜方晶の構造を形成している。加えて 1 つの結晶内に、斜方晶の unit cell が向きを変えて敷き詰められている。一方図 6(c)に示される 0.20PWVNb(NBO)では、斜方晶ではなく三方晶の秩序構造を有しており、一部欠陥はあるものの最大で 5 unit 程度が一致している。0.20PWVNb(NBO)の結晶は WVNb(NBO)の針状結晶と比較してやや太く短い。酸素と四面体構造を形成する P が存在することによって、 $c$  軸方向への急激な成長が抑制され、 $a$ - $b$  面が穏やかに成長する結果として、斜方晶あるいは三方晶の形成が促進されると示唆される。

WVNb(NBO)、0.05PWVNb(NBO)、0.20PWVNb(NBO)への窒素吸着によると、すべての試料で 7 員環が形成するマイクロ孔への吸着に起因する等温線の立ち上がりが見られる。特に 0.20PWVNb(NBO)では WVNb(NBO)および 0.05PWVNb(NBO)の 1.5 倍程度の吸着量を示す。このことから、0.20PWVNb(NBO)ではより高い割合で三方晶の結晶が生成していることが示唆される。

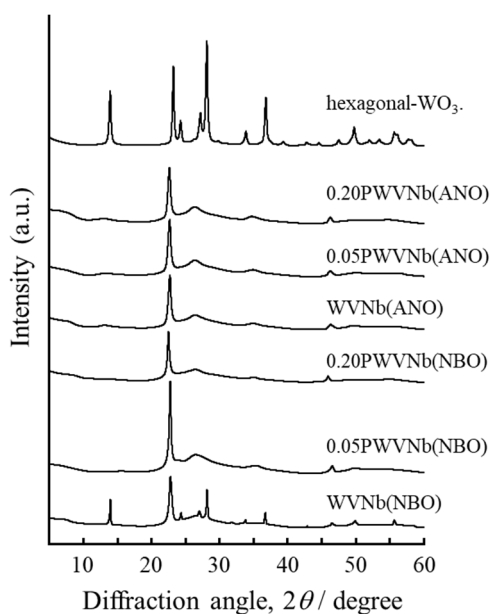


図 2 P 添加 W-V-Nb-O の XRD パターン

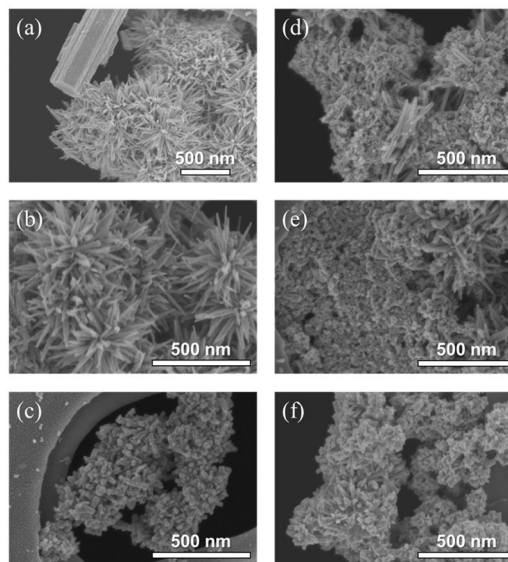


図 3 P 添加 W-V-Nb-O の SEM 像  
(a) WVNb(NBO), (b) 0.05PWVNb(NBO), (c) 0.20PWVNb(NBO), (d) WVNb(ANO), (e) 0.05PWVNb(ANO), (f) 0.20PWVNb(ANO)

以上のように、NBO を Nb 源として調製した WVNb(NBO)は、部分的に斜方晶の配列を有する。0.05PWVNb(NBO)の結果から、水熱合成過程へのリン添加によって、斜方晶の領域が拡大することがわかる。さらにリンの添加量を増やした 0.20PWVNb(NBO)では斜方晶から三方晶へと構造が変化する。一方 ANO を Nb 源とした場合には、結晶が微細であり、*a-b* 面が秩序構造を持つ程十分に成長しない。

## (2) アクロレイン酸化反応に及ぼすリン添加の影響

図 7(a)に WVNb(NBO)、0.05PWVNb(NBO)、および 0.20PWVNb(NBO)を触媒とした際のアクリレン酸化での、アクリレン転化率とアクリル酸収率を示す。WVNb(NBO)では反応温度の上昇に伴ってアクリレン転化率が増大し、300 でほぼ 100%に到達する。アクリル酸収率は 300 で最大の 55%となる。それ以上の温度では完全酸化によって CO<sub>x</sub> が主な生成物となりアクリル酸収率は低下する。WVNb(NBO)へのリン添加によって、転化率およびアクリル酸収率は向上する。0.20PWVNb(NBO)のアクリル酸収率は 250°C で最大の 65%となり、WVNb(NBO)と比較して 50°C低温で 10%高いアクリル酸収率を与える。またリン添加量の増加に伴って、アクリル酸収率の曲線が緩やかになり、高いアクリル酸収率を示す温度範囲が広がる。

図 7(b)に WVNb(ANO)、0.05PWVNb(ANO)、および 0.20PWVNb(ANO)を触媒とした際のアクリレン酸化での、アクリレン転化率とアクリル酸収率を示す。WVNb(ANO)の与える最大のアクリル酸収率は 250°C で 53%である。WVNb(ANO)へのリンの添加効果は、WVNb(NBO)の場合とは異なり、リンを添加すると転化率およびアクリル酸収率がやや低下する傾向がある。

結晶性の Mo-V 複合酸化物は、アクリレンの選択酸化反応に対して高い性能を示すことが良く知られており、その触媒能は結晶構造に強く依存する[引用文献 ~ ]。特に斜方晶あるいは三方晶 Mo-V-O は高い活性とアクリル酸選択性を与え、斜方晶あるいは三方晶 Mo-V-O が共通して有する 7 員環表面が反応に寄与すると報告されている[引用文献 ]。構造解析の結果、0.05PWVNb(NBO)および 0.20PWVNb(NBO)は、それぞれ斜方晶および三方晶の結晶を持つことから、これらの触媒では活性点である V が斜方晶あるいは三方晶 Mo-V-O と類似した環境に置かれ、アクリル酸の収率が

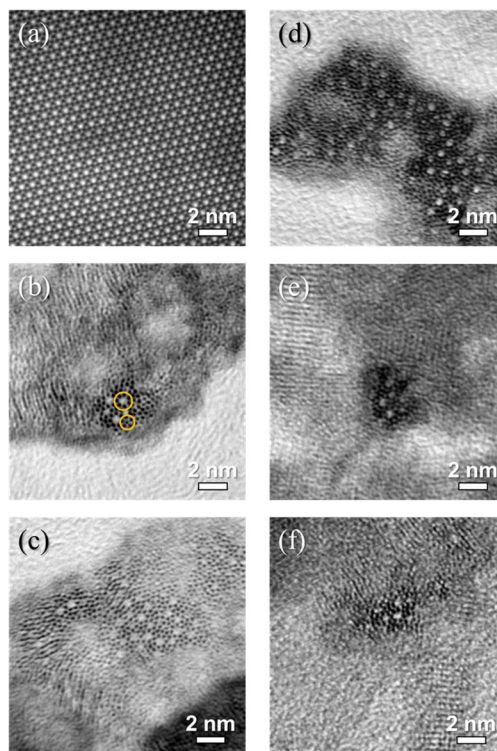


図 4 P 添加 W-V-Nb-O の断面 HRTEM 像

(a) WVNb(NBO)の棒状結晶, (b) WVNb(NBO)の針状結晶, (c) 0.05PWVNb(NBO), (d) 0.20PWVNb(NBO), (e) WVNb(ANO), (f) 0.20PWVNb(ANO)

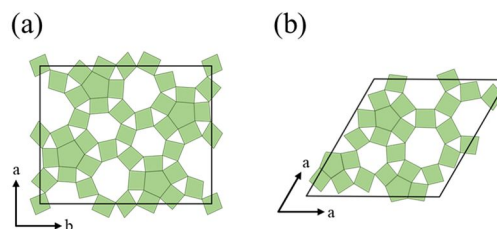


図 5 (a)斜方晶および(b)三方晶 Mo-V-O 結晶の断面構造

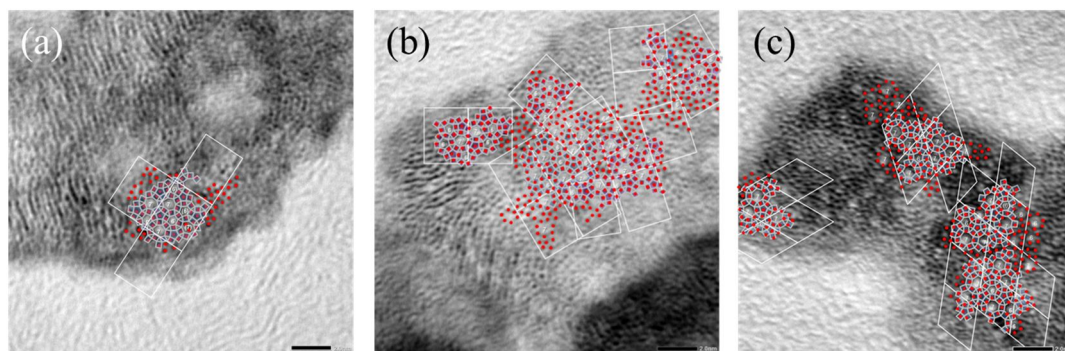


図 6 (a) WVNb(NBO)の針状結晶、(b) 0.05PWVNb(NBO)、および(c) 0.20PWVNb(NBO)の断面 HRTEM 像と、斜方晶および三方晶構造との重ね合わせ

向上すると考えられる。

特に0.20PWVNb(NbO)はWVNb(NbO)や0.05PWVNb(NbO)に比べてより多くの7員環を持ち、三方晶が高い割合で形成されていると理解できる。さらに0.20PWVNb(NbO)は短い棒状結晶のため、ほかの触媒より結晶断面の露出度が高い。アクリレンが7員環表面へアクセスしやすくなるため、活性と選択性が向上すると理解できる。一方 $x$ PWVNb(ANO)では、5員環や7員環等のユニットを有するものの、 $x$ PWVNb(NbO)と比べてアクリル酸収率は低い。高いアクリル酸収率を達成するためには結晶中にユニットを含むだけでなく、一定範囲以上の秩序構造を有する必要があることが示唆される。

WVNb(NbO)にリンを添加することによって斜方晶や三方晶のW系複合酸化物の形成が促進される。その結果としてアクリレン選択酸化でのアクリル酸収率が向上する。W系複合酸化物の場合にも、Mo系の複合酸化物と同様に結晶構造がアクリレン選択酸化の選択性に強く影響すると理解できる。触媒調製条件の最適化によってさらに結晶性を向上させることで、より高いアクリル酸収率を達成できると期待される。

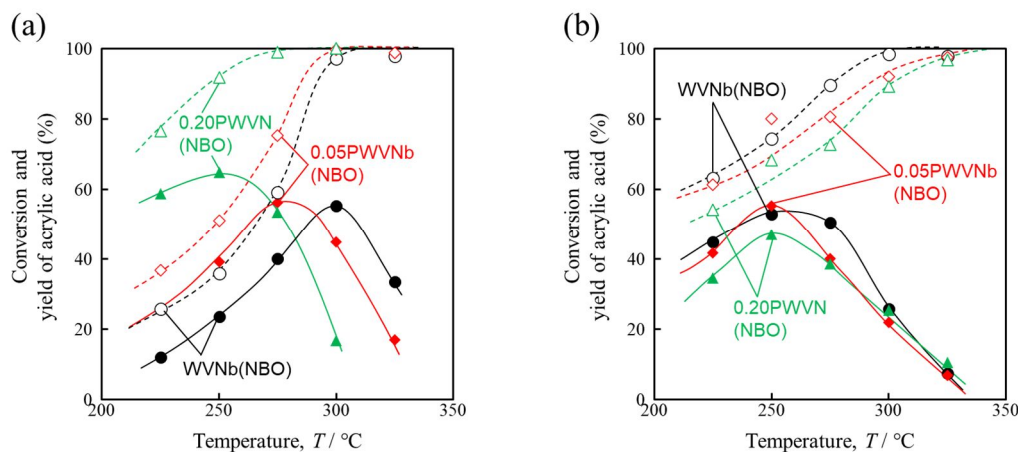


図7 アクリレン酸化反応における(a)  $x$ WVNb(NbO)および(b)  $x$ WVNb(ANO)のアクリレン転化率(破線)とアクリル酸収率(実線)

#### < 引用文献 >

- K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda, Catal. Today 259 (2015) 205.
- K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda, Chem. Lett. 43 (2014) 435.
- M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 1493.
- C. Chen, N. Kosuke, T. Murayama, W. Ueda, ChemCatChem 5 (2013) 2869.
- S. Ishikawa, X. Yi, T. Murayama, W. Ueda, Catal. Today 238 (2014) 35.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Omata Kaori, Nambu Tomonori	4. 巻 607
2. 論文標題 Catalysis of water molecules acting as Bronsted acids at Lewis acid sites on niobium oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117812 ~ 117812
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcata.2020.117812	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉富太一, 小俣香織
2. 発表標題 金属酸化物表面への水吸着によって発現する酸点の定量評価
3. 学会等名 第31回材料フォーラムTOKAI
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小俣香織, 南部智恵
2. 発表標題 グリセロールからのアクリル酸合成におけるW-V-Nb複合酸化物の触媒機能と結晶構造に及ぼすPの添加効果
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------