

メカノケミカル法による Mo-Bi-Fe-Co 複合酸化物触媒の調製

(山形大*・三菱ケミカル**)○木俣 光正*・三上 貴裕*・牛木 涼友**・岡田 篤樹**

1. 緒言

Mo-Bi-Fe-Co 複合酸化物触媒は、オレフィンの合成に利用されている。従来の製造法の沈殿法は沈殿物が生成する際の濃度、中和速度、pH、などが生成する触媒の物性に大きく影響するため、工程が煩雑となり、コストが高いことが問題となっている。

一方、固体物質に機械的エネルギーが加えられることで、固体の形態、結晶構造などの変化や、それに伴う物理化学的な変化を誘起する現象を利用したものがメカノケミカル法である。ファインな複合材料の開発には機械的混合・粉碎・分散等の操作が取り入れられることが多く、複合化過程での材料間の相互作用を理解する上で、メカノケミストリーは有力な手段となる。そこで、本研究では モリブデンやビスマス、鉄、コバルトそれぞれの化合物を粉碎することで、メカノケミカル現象を利用することで、触媒用の複合酸化物を調製することを目的とした。本法を利用すれば複合酸化物触媒の製造工程を粉碎操作のみに簡略化させることができ、大幅なコストダウンと廃棄される有害物質の減少が期待できる。

2. 実験

粉碎は自転公転比が 2:1 の遊星ボールミル Retsch 製、PM100 を用い、回転数 600rpm 一定で行った。粉碎容器はジルコニア製 125 mL 容器を用い、粉碎媒体はφ2 mm イットリア安定化ジルコニアビーズを使用した。粉碎媒体の充填率は粉碎容器容積の 0.5 とし、試料の充填率はビーズの空間体積に対して 0.1 とした。原料は市販の試薬 MoO_3 、 Bi_2O_3 、 FeOOH 、 CoCO_3 を用い、これらの混合物を粉碎試料とした。実験は、まず窒素で満たしたグローブバック内で、粉碎試料、媒体ビーズ、粉碎助剤として 1-BuOH を、それぞれ所定量粉碎容器に入れた。次に、遊星ボールミルに粉碎容器をセットし、粉碎処理を行った。粉碎後、生成物はふるいを用いてビーズと分離させて回収し、焼成を行った。焼成前後の生成物は、BET1 点法による比表面積測定を行うとともに、XRD により結晶構造を解析した。

3. 実験結果および考察

各粉碎時間により得られた生成物およびそれらを所定温度でそれぞれ 2 時間焼成後の比表面積を Fig.1 に示す。図より、粉碎は 2 時間経過したとき比表面積が最も大きくなり、その後は低下と増加を繰り返した。比表面積の減少は、粉碎によって一度生成した表面が、表面エネルギーを小さくしようと凝集傾向を強めるこ

とが原因として考えられる。焼成後の比表面積は、焼成温度の上昇とともに比表面積は小さく、粉碎時間の経過とともに小さくなる傾向が見られた。

Fig.2 に各粉碎時間における粉碎生成物の XRD パターンを示す。なお、比較のために未粉碎物の XRD パターンも図中に示した。図から、0.5 時間から 16 時間までの粉碎では XRD パターンのピーク位置は変わっていないものの、半値幅が広がる傾向が見られた。一方、31 時間の粉碎では、原料の回折ピークは無くなりアモルファス化が確認された。

これらの試料の触媒活性を調査したところ、アモルファス化させたものも含めて、高い触媒特性を示すことが確認された。

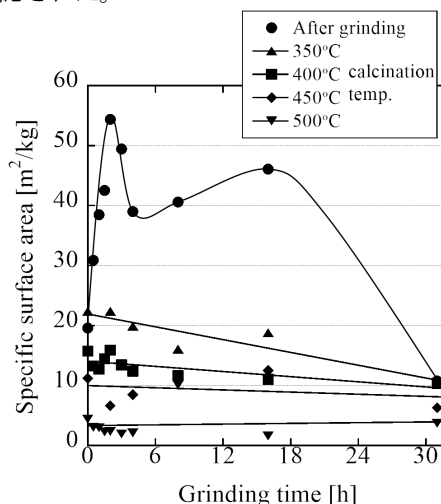


Fig.1 Variation of specific surface area with milling time

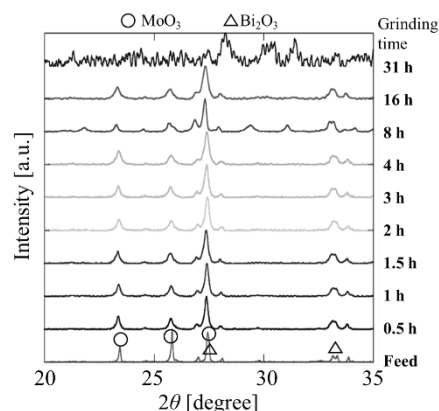


Fig.2 XRD pattern of the grinding samples

4. 結言

メカノケミカル法と焼成により、比較的大きな比表面積で触媒用の Mo-Bi-Fe-Co 複合酸化物を調製することができた。