

1 A 01 Pt/Al₂O₃ 触媒の Pt 分散度と活性に対する調製条件の影響 (B1)

松橋博美*・三浦 弘**・西山 覚***

*北海道教育大学函館校 〒040-8567 函館市八幡町 1-2

**埼玉大学工学部 〒338-8570 さいたま市下大久保 255

***神戸大学工学部 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1

Pt/Al₂O₃ 触媒を、アルミナ (参照触媒 JRC-AL0-6), Pt 源 (H₂PtCl₆, Pt(NO₂)₂(NH₃)₂), Pt 担持量を 1wt%として、含浸法で調製し、前駆体や焼成方法が Pt の分散度や触媒活性・選択性に及ぼす影響を調べた。粒子内での Pt の分布の均一性は Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ を出発物質とするもので高く、空気流通下での焼成が有効であった。分散度は H₂PtCl₆ で高く、残留塩素の影響が示唆された。分散度と TOF の関係では、全体に負の相関が見られたが、Pt 源が影響しないもの (CH₃CCl₃ の水素化脱塩化水素, エチレンの水素化), Pt 源が影響するもの (チオフェンの水素化脱硫, プロパンの燃焼反応, ナフタレンの水素化), 明瞭な関係のないもの (ヘキサンの水素化分解) があつた。

[主張したい事項] (1) Pt 原料, 焼成条件と Pt 分散度の関係, (2) 各種反応における TOF に対する Pt 原料と分散度の影響

1. 緒言

アルミナ担持 Pt 触媒では、Pt の前駆体や担持方法が Pt の分散度や触媒活性・選択性に強く影響することは良く知られているが、反応の種類によってその効果は異なることが予想される。そこで本研究では、Pt/Al₂O₃ 触媒の調製法の標準化を目指し、Pt 触媒の調製法と Pt の分散度、活性選択性に及ぼすその効果について統一的理解を得ることを目的とし、同一の試料について多様な分析と多種の反応に対する触媒活性の測定を行った。このため担体の効果を避ける目的で、アルミナは参照触媒 JRC-AL0-6 に統一し、Pt 源は H₂PtCl₆, Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ とし、含浸法で調製することとした。また、触媒活性は、CO 吸着 (パルス法, 静止吸着法), H₂ 吸着, H₂-O₂ 滴定で測定した分散度を基準に TOF で比較することとした。

2. 実験

Pt/Al₂O₃ 触媒は、アルミナ (JRC-AL0-6, 球状 1.6 mm), Pt 源 (H₂PtCl₆, Pt(NO₂)₂(NH₃)₂), Pt 担持量を 1 wt%と統一して、含浸法で調製した。以下に調製法の詳細を示す。

- (1) JRC-AL0-6 を 110°C で 1 日乾燥。
- (2) Pt: Al₂O₃=1:99 (1 wt%) とし、必要量の Pt 原料をアルミナの 10 倍量の水に溶解。
- (3) Pt 源水溶液 (Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ の場合は硝酸水溶液) にアルミナを入れ、1 日放置。
- (4) ホットプレート上で加熱, あるいはロータリーエバポレーターを用い排気しながら約 80°C で加熱し水分を除去。
- (5) 110°C で 1 日乾燥。
- (6) 空气中, 乾燥空気あるいは希釈酸素流通下, 300, 400, 500°C で 3 時間加熱。温度は, 室温より 10°C/min で昇温。ガス流量は, GHSV で 500 あるいは 600。
- (7) 室温より 10°C/min で 400°C まで昇温し, 1 時間水素により還元。水素流量は GHSV で 100 あるいは 300。

試料数は焼成温度を変えて, 9 種類用意した。H₂PtCl₆ を出発物質とするものを HC, Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ を出発物質とするものを DN, 次に焼成温度, 空气中焼成は A, 空気 (ある

いは希釈酸素) 流通下は F として表す。試料は, HCx00A, HCx00F, DNx00F の各々 3 種類である。

アルミナのキャラクタリゼーションは, 酸性質を NH₃-TPD および吸着熱測定, 表面積と細孔分布の測定を窒素吸着で行った。Pt/Al₂O₃ については, 細孔分布を窒素吸着法, 水銀圧入法で, 分散度を CO および H₂ 吸着, H₂-O₂ 滴定, TEM で測定した。還元過程は未還元処理の試料について H₂ による TPR で調べた。アルミナ粒子内の Pt の分布を EPMA で, Pt の状態を XAFS, XPS で調べた。

触媒の活性を比較するため, 酸化反応としてプロパンの燃焼, CO 酸化, 還元反応としてエチレンの水素化, ナフタレンの水素化, 水素化分解反応として CH₃CCl₃ の水素化脱塩化水素, チオフェンの水素化脱硫, ヘキサンの水素化分解を行った。

3. 結果と考察

3.1 JRC-AL0-6 の表面性質

担体である JRC-AL0-6 について, NH₃-TPD および吸着熱測定で表面の酸性質を, 窒素吸着法で細孔分布を測定した。その結果, アルミナ表面には NH₃ 吸着熱 150 kJ/mol 程度の酸点が存在し, その量は 0.050 mmol/g 程度であった。吸着熱 80 kJ/mol/g 以上を化学吸着とすると, 酸量は 0.331 mmol/g であった。細孔はすべて 20 nm 以下に分布していた。表面積は, 156 m²/g とカタログ値 (180 m²/g) より若干低い値であった。

3.2 Pt/Al₂O₃ のキャラクタリゼーション

Pt 源を溶解した水溶液はいずれも強酸性であるため, 含浸操作時に担体のアルミナの溶解や構造変化が危惧された。そこで担体の Pt 担持後の試料について, 窒素吸着と水銀圧入法で担体の構造変化を調べたところ, 表面積はカタログ値 (180 m²/g) に近い値 (165-173 m²/g) であり, 細孔径, 細孔分布にも変化は見られず, Pt の含浸による細孔の閉塞は見られず, 調製過程は担体物性に影響しないことが明らかとなった。また, Pt 含量も所定の値であった。

EPMA で担体粒子内での Pt 分布を調べたところ, HC 試料では表面で濃く DN 試料では表面内部とも均一であった。こ

Table 1. Pt dispersion on JRC-AL0-6.

Sample	Pt dispersion/%							Average	Deviation
	CO ^{a)}	CO ^{b)}	CO ^{a)}	CO ^{a)}	H ₂ ^{a)}	H ₂ ^{a)}	H ₂ -O ₂		
HC300A	82	63	59.3	55.3	-	32.3	60.3	58.7	17.8
HC400A	49	51	49.5	46.9	-	53.2	57.5	51.2	3.6
HC500A	71	66	56.8	52.5	-	54.6	66.7	61.3	7.3
HC300F	85	72	72.0	63.2	70	77.0	59.5	71.2	8.5
HC400F	73	75	63.6	66.8	66	74.8	65.9	69.3	5.7
HC500F	47	83	73.0	65.4	68	74.1	64.5	67.9	12.2
DN300F	42	37	40.3	31.9	42	40.8	40.6	39.2	2.3
DN400F	62	-	68.2	40.9	64	70.3	68.2	62.3	8.3
DN500F	53	62	63.1	43.2	70	50.4	58.3	57.1	7.6

a) Static adsorption method, b) pulse method.

れは、PtCl₆²⁻が酸性溶液中で正に帯電した表面に強く吸着するためアルミナ粒子内部にまでは拡散しにくく、Pt(NO₂)₂(NH₃)₂では比較的吸着が弱い内部まで拡散したものと考えられる。同時に残留塩素が確認されたが、その量は塩素を含まないPt(NO₂)₂(NH₃)₂をPt源とした場合で0.13% (カタログ値0.2%)であった。H₂PtCl₆を用いて1wt%で調製した試料では確認していないが、H₂PtCl₆を用いて5wt%のPtを担持した試料では、1%以上の塩素が残留していた。

TEMでPt粒子の様子を観察したところ、Ptは比較的均一な粒子で担持され、粒子径分布はHCx00Fで小さいことが確認された。この傾向は後に述べる吸着によって求めた分散度の傾向と一致した。

Pt含侵後の試料に焼成のみを施し、未還元の状態での還元における水素消費量をH₂によるTPRで測定した。水素消費量は、DN300FとDN400F以外はPtが4価から0価まで還元されると仮定して求めた消費量とほぼ一致した。DN300FとDN400Fでは水素消費量が多く、特にDN300Fでは8~10倍以上の水素を消費するという結果が得られた。これは、Pt(NO₂)₂(NH₃)₂をPt源とする試料では、400℃以下の焼成で

はNO_xの分解が不十分であることが原因であり、水素がNO_xの還元消費されるためと考えられる。

XPS, XAFSの測定により水素還元後の試料では担持されたPtは、ほとんどが0価まで還元されていることが明らかとなった。XPSでは、HCx00AとFでPt 4d_{5/2}のピークがPt粒子径の影響で高エネルギー側にシフトしていた。EXAFSでも、Fig. 1に示すようにPtはほとんど金属と同定でき¹⁾、分散度の高い(微粒子化している)試料ほど、Pt-Pt距離に収縮が生じるという特徴が見られた。

Table 1に種々の実験方法で測定したPt分散度を示す。一部の測定は参照触媒委員会推奨の条件^{2,3)}で行っている。標準偏差を見ると全体に測定方法による測定値の差は少ないことが分かるが、一部には値が大きく異なる試料もあった。Pt分散度は、H₂PtCl₆をPt源とする試料ではHCx00Aで低くHCx00Fで高い。また両者においてPt担持後の前駆体の分解における温度の影響は小さかった。全体に空気中の焼成よりも乾燥空気あるいは希釈酸素流通下の方が高分散となることから気相の水分の影響⁴⁾が考えられ、気相の水分は充分に除く必要があることが分かる。DNx00FではDN300Fで極端に低く、DN500Fで低下していた。DN300Fは前述のTPRで明かなように、前駆体の分解が不十分であるため低分散度となったものと考えられる。また、DN500Fでは加熱により前駆体が凝集したことが考えられ、HCx00FおよびAと比較すると、H₂PtCl₆をPt源とする試料では残留している塩素がPt粒子の凝集を防いでいることが示唆された⁵⁾。

このように、全体としてPt分散度の測定値は比較的一致していたが、これ以外の試料では一致しないものが見られた。Pt上には吸着エネルギーの異なる数種のCO吸着種が存在し⁶⁾、また試料の前処理条件が大きく測定値の影響することから、特に還元後の排気処理を十分行う必要があると考えられる。

3.3 分散度とTOFの関係

Ptの分散度と触媒活性(TOF)を比較するため、酸化反応としてプロパンの燃焼、CO酸化、水素化反応としてエチレンの水素化、ナフタレンの水素化、水素化分解反応としてCH₃CCl₃の水素化脱塩化水素、チオフェンの水素化脱硫、

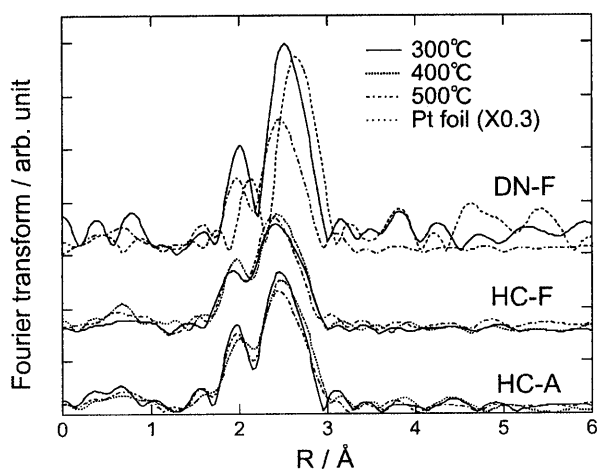


Fig. 1. Fourier transforms of Pt L_{III}-edge EXAFS spectra of Pt/Al₂O₃.

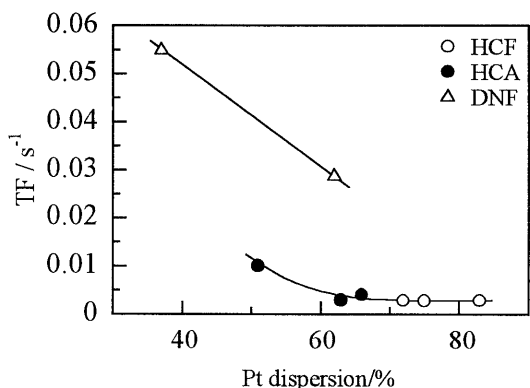


Fig. 2. TOF of propane combustion as a function of Pt dispersion.

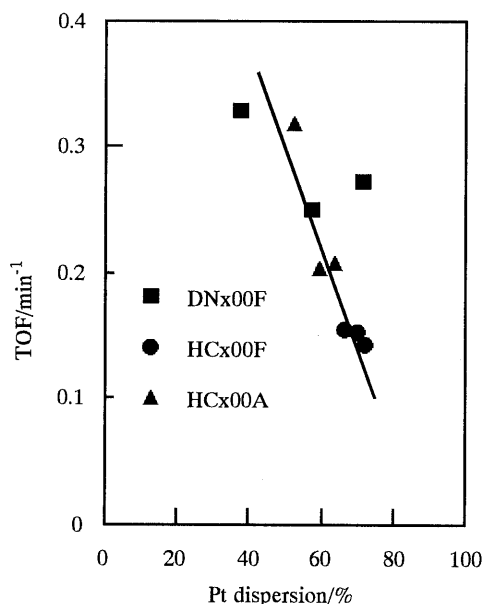


Fig. 3. TOF of ethylene hydrogenation as a function of Pt dispersion.

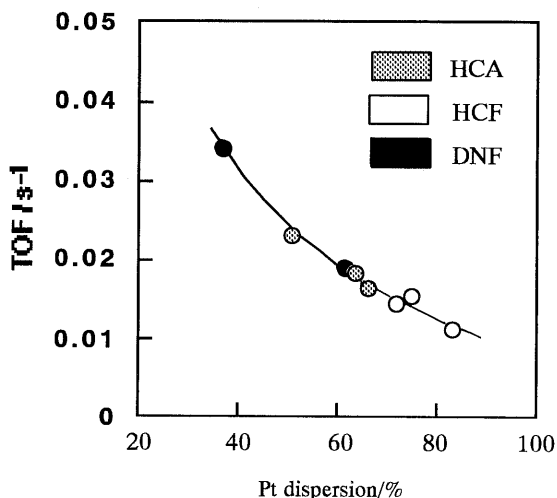


Fig. 4. TOF of dehydrochlorination of CH_3CCl_3 as a function of Pt dispersion.

ヘキサンの水素化分解を行った。このうち、プロパンの燃焼、エチレンの水素化、 CH_3CCl_3 の水素化脱塩化水素、ヘキサンの水素化分解は流通系で、 CO 酸化は閉鎖循環系で、ナフタレンの水素化はオートクレーブを用いたバッチ式で、チオフェンの水素化脱硫は、流通系と閉鎖循環系の両者で行った。

プロパン燃焼反応における分散度と TOF の関係を Fig. 2 に示す。これらの間には負の相関が見られ、Pt 源による差も同時に見られた。Pt 源に塩素を含む HCx00F および A で低活性であるのは、残留塩素がこの反応を強く阻害する⁷⁾ことから、その影響と考えられる。

CO 酸化反応の活性は、Pt の粒子径に強く依存することが考えられ、この反応でも負の相関が見られるが、この反応には Pt 源の影響は見られなかった。

エチレンの水素化とナフタレンの水素化でも、分散度と TOF の間には負の相関が見られた。Fig. 3 は、エチレンの水素化の初期活性と Pt 分散度の関係を示したものであるが、Pt 源の影響は見られない。この反応は流通系で行っているが、経時変化としては H_2PtCl_6 を Pt 源とするものは活性低下が見られるのに対し、 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ を Pt 源とするものは増加する傾向が見られた。

ナフタレンの水素化では、活性、TOF とも H_2PtCl_6 を Pt 源とする試料で高く、Pt 源の影響が顕著に見られた。また、 HCx00F の方が HCx00A より高活性であるが、TOF で比較するとその差は明瞭ではなかった。

CH_3CCl_3 の水素化脱塩化水素では、Pt 源による差は全く見られず、Fig. 4 に示すように分散度と TOF の関係はすべて一つの曲線の上に分布した。これは、反応により副成した HCl が反応中の Pt の再分散に影響するためと考えられる。

チオフェンの水素化脱硫でも Pt 分散度と TOF の間には負の相関が見られたが、Pt 源の影響は閉鎖循環系では見られず流通系では見られるという結果が得られた。流通系では、 H_2PtCl_6 を Pt 源とする HCx00F が高い TOF を示した。ヘキサンの水素化分解では、分解生成物の他に異性体でありメチルペンタン類が生成した。異性化も同一活性点で進行⁸⁾すると考えこれらも含めてみたが、Pt 分散度との間に明瞭な関係は見られなかった。これは、ヘキサンの水素化分解が構造敏感型の反応であるため、Pt 分散度より表面に露出している結晶面に影響されるためと考えられる。

本研究は、参照触媒委員会 1999-2001 年度プロジェクトとして実施された。参加者の皆さんに感謝したい。

4. 文献

- 1) Y. Yazawa, H. Yishida, and T. Hattori, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 560 (2001).
- 2) 参照触媒委員会, *触媒*, **28**, 41 (1986).
- 3) 参照触媒委員会, *触媒*, **31**, 317 (1986).
- 4) S. E. Wanke and P. C. Flynn, *Catal. Rev.*, **12**, 92 (1975).
- 5) K. Foger and H. Jaeger, *Appl. Catal.*, **56**, 137 (1989).
- 6) A. Bourane, O. Dulaurent, and D. Bianchi, *J. Catal.*, **196**, 115 (2000).
- 7) P. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Prigent, and J. Barbier, *Appl. Catal. B*, **3**, 283 (1994).
- 8) K.-C. Park and S.-K. Ihm, *Appl. Catal. A*, **203**, 201 (2000).