

解 説

参照触媒を用いる触媒調製の標準化

松本 英之*¹, 岡本 康昭*², 薩摩 篤*³, 上野 晃史*⁴,
片田 直伸*⁵, 松橋 博美*⁶, 丹羽 幹*⁷

最近参照触媒委員会がおこなった触媒調製の標準化プロジェクトの成果をまとめて報告する。担持金属酸化触媒、ゼオライトのイオン交換、および担持Pt触媒の調製法に関する共同研究の成果である。

1. はじめに

参照触媒委員会の発足は1979年であるから、来年で25年という節目を迎えることになる。その活動については、毎年本誌に委員会活動を報告してきた。学会創立40周年の記念大会となった第81回触媒討論会においては「参照触媒が果たした触媒基盤研究20年の歩み」と題する講演¹⁾を委員長が行ない、総合的な報告を行なった。今回、その後の委員会活動の成果をまとめて報告したい。

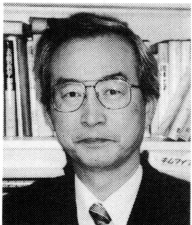
参照触媒委員会は、誰もが気軽に使うことのできる触媒サンプルを保有し、無償でそれを提供することによって、会員の研究活動を支援することを活動の基盤においており、参照触媒の選定・保管・配布が本委員会の重要な役割である。この委員会活動は、委員会メンバーの献身的努力

によって行われているものであることをまずご理解いただきたいと思っている。参照触媒制度が触媒学会の中に深く根づき、これだけ長期にわたり続けられるのも、参照触媒委員会委員の方々の努力とこれを積極的に活用していただいている会員の方々の支持があったためと考えている。

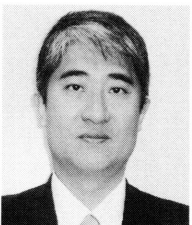
当初は保有する参照触媒の性状等を理解してもらうために、積極的に物性測定に関するプロジェクト研究を組み、その結果いくつかの触媒物性測定マニュアルを制定してきた。その中には以下のような測定マニュアルがあり、今では広く利用されるようになっている。



*¹HIDEYUKI MATSUMOTO
セレス企画代表 (触媒コンサルタント)
〔最終学歴〕東京大学工学系研究科博士課程修了 (工学博士)。〔専門〕触媒化学, エネルギー・環境工学。〔趣味〕園芸と演芸。〔連絡先〕〒194-0031 町田市南大谷1627 Fax: 042-722-1699 E-mail: fwnw2698@mb.infoweb.ne.jp (勤務先)



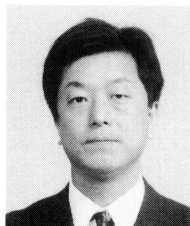
*²YASUAKI OKAMOTO
島根大学総合理工学部教授
〔最終学歴〕1972年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了。工学博士。〔専門〕触媒化学, 表面科学。〔趣味〕囲碁, 園芸。〔連絡先〕〒690-8504 松江市西川津町1060 Fax: 0852-32-6466 E-mail: yokamoto@riko.shimane-u.ac.jp (勤務先)



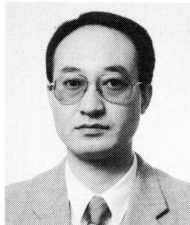
*³ATSUSHI SATSUMA
名古屋大学大学院工学研究科助教授
〔最終学歴〕1989年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。〔専門〕触媒化学。〔趣味〕電化製品の市場価格調査と衝動買い。〔連絡先〕〒464-8603 名古屋市千種区不老町 Fax: 052-789-3193 E-mail: satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp (勤務先)



*⁴AKIFUMI UENO
静岡大学工学部物質工学科教授
〔最終学歴〕東京大学理学系大学院博士課程修了。〔専門〕触媒化学。〔趣味〕野球, ゴルフ, 魚釣り。〔連絡先〕〒432-8561 浜松市城北3-5-1 Fax: 053-478-1154 E-mail: tcaueno@ipc.shizuoka.ac.jp (勤務先)



*⁵NAONOBU KATADA
鳥取大学工学部物質工学科助教授
〔最終学歴〕1990年名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了。博士 (工学)。〔専門〕触媒化学。〔趣味〕料理。〔連絡先〕〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 Fax: 0857-31-5684 E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp (勤務先)



*⁶HIROMI MATSUHASHI
北海道教育大学教育学部函館校助教授
〔最終学歴〕1985年北海道大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。〔専門〕触媒化学。〔趣味〕カメラ。〔連絡先〕〒040-8567 函館市八幡町1-2 Fax: 0138-44-4325 E-mail: matsuhash@cc.hokkyodai.ac.jp (勤務先)



*⁷MIKI NIWA
鳥取大学工学部教授
〔最終学歴〕1973年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。〔専門〕触媒化学。〔趣味〕スポーツ。〔連絡先〕〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 Fax: 0857-31-5256 E-mail: miki niwa@chem.tottori-u.ac.jp (勤務先)

- 「BET 表面積の測定」(アルミナ試料による) (1984)²⁾
 「パルス法による金属表面積測定」(Pt 触媒) (1986)²⁾
 「パルス法による金属表面積測定」(Pd, Rh 触媒) (1989)²⁾
 「細孔分布測定」(シリカ試料による) (1989, 1990)²⁾
 「昇温脱離法による酸性度測定」(ゼオライト試料による) (1991)²⁾
 「酸化チタンの物性と触媒作用」(1996)²⁾

その後は触媒調製の標準化に向けた共同研究がプロジェクト研究のテーマとなり、これまでに以下に示すような活動をこなってきた。

- 「担持モリブデン触媒の調製法」²⁾
 「担持酸化バナジウム触媒の調製法」²⁾
 「担持酸化コバルト触媒の調製法」²⁾
 「ゼオライト触媒のイオン交換」³⁾
 「担持白金触媒の調製法」⁴⁾

この内容を、今回以下にまとめて紹介する。

さらに昨年からは光触媒反応の触媒として注目されている酸化チタンを取上げて、「光触媒の調製・反応・評価の標準化」を立ち上げている。

現代の触媒研究は、あらゆる手段をもちいて、あらゆる角度から得られるデータを集積する事によって、1つの触媒作用を理解しようとするものが多い。しかし、それらのすべてを1研究機関のみで行うことは困難になっている。そこで、プロジェクト研究によってそれぞれの役割を分担し、1人の研究者、研究グループでは困難な総合的な研究を行おうとするものである。プロジェクト研究では、それぞれが得意とする研究をおこなうので、一人だけで研究するよりも総合的で高度な結論を得られると予測される。参照触媒委員会では、1980年以降このプロジェクト研究を企画・実行してきたが、今回はこの5年ほどの間におこなった触媒調製に関する成果をまとめて報告することにした。触媒調製は基礎的で、重要な研究対象であるが、なかなか一人ではやりにくい分野であり、このような共同研究に適している。これからもこのようなプロジェクト研究を積極的に展開していく予定であるので、関心を持たれる会員の方々が積極的に参加されることを期待している。(松本)

2. 触媒調製の標準化

2.1 参照触媒を利用したモリブデナアルミナ触媒の調製⁵⁻⁸⁾

参照触媒の特徴をいかに、調製された触媒をできるだけ多くのキャラクタリゼーション法を用いて検討し、調製法の詳細と比較することにより、調製法の支配的因子を抽出する事を試みた。キャラクタリゼーション法が多ければ、どの因子がどの性能、性質にどの程度影響をもつかを容易に見い出すことができる。また、各グループの最も得意とする手段を利用することにより、高度な検討が可能になる。このアプローチ法に基づき、13 wt% MoO₃/Al₂O₃ 触

媒の調製法を検討した。

まず Mo の分散性に及ぼすアルミナ担体 (160~333 m²/g) の影響を検討した。XRD によって、結晶性 MoO₃ は触媒表面積 170 m²/g 以下で見られ、表面積の減少とともに急にその生成が顕著になることがわかった。BAT 法¹⁾ で求めた Mo の占有面積 S_{Mo} は、触媒表面積に比例して増大し、担体表面積が MoO₃/Al₂O₃ 触媒における Mo の分散性を決定する最大の触媒調製因子になっていることが分かった。また、NO/Mo (mol/mol) 比より求めた Mo 硫化物の分散性は触媒表面積とともに増大し、酸化物の分散性とほぼ比例関係にあることが初めて明らかとなった。分野の異なる研究者間の共同研究の成果と言える。しかし、同一の担体を用いて調製された触媒でも Mo の分散性に約 30%、表面積に約 20% の誤差がみられた。また XPS から推定した Mo/Al 表面原子比や HDS (水素化脱硫) 活性にも差が見られ、担体表面積以外にも重要な調製因子があることが分かった。

担体外表面への Mo の偏析、分散性に影響する調製因子を見い出すため、押し出し成型品 (ALO-4, 0.15 cm ϕ) を共通の担体として用い、さらに調製因子の検討を行った。含浸液量 (V_{imp}) の増大とともに、Mo の外表面への偏析度 (Mo/Al)_{surface}/(Mo/Al)_{bulk} は減少し、結晶性 MoO₃ 量も減少した。すなわち、含浸液量の少ない触媒調製では、調製法の影響を非常に受けやすいことが分かった。この結果、MoO₃/Al₂O₃ 触媒調製で通常用いられる pore volume 含浸法あるいは incipient wetness 法では、調製条件にかなり注意を払う必要のあることが明らかとなった。

粉末触媒と押し出し成型品触媒にかかわらず、減圧乾燥により触媒外表面に Mo が濃縮される傾向が見い出され、乾燥法の重要性が示唆されたため、乾燥法の異なる一連の触媒を調製した (担体: ALO-4 成型品)。LRS および XRD により結晶性 MoO₃ の生成は減圧下での乾燥で著しいことが確認された。昇温速度や空気流通の有無などの条件をかえて乾燥することにより、S_{Mo} で評価した Mo の分散性は 25% 程度変化し、メタノール酸化反応におけるホルムアルデヒド生成の TOF はさらに強く乾燥法に依存することが明らかとなった。Mo の外表面への偏析に及ぼす乾燥時の昇温速度の影響を検討したところ、空気流通無しでは表面偏析が少なく、また昇温速度の影響を受けない。減圧乾燥では昇温速度に関係なく表面偏析は大きく、空気流通下では、昇温速度が大きい方がより均一な Mo の分布をもつ触媒が得られることが分かった。

以上より、空気流通無しの条件下で乾燥 (393 K) した含浸触媒では、Mo の分散性の高い均質な触媒が期待される。これらの触媒について、V_{imp} の効果等いくつかの調製因子の及ぼす効果をさらに検討した。V_{imp} の増加とともに Mo の分散性が向上し、平衡吸着法により調製した触媒に近づくことが分かった。この触媒調製条件では結晶性 MoO₃ の生成はほとんど認められなかった。分散性の

良い $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含浸法で調製するためには Al_2O_3 細孔容積の4-5倍以上の含浸液量が望ましいものと考えられる。含浸液の pH (4.0~8.1), 焼成温度 (673~873 K) は, Mo の分散性, 分布にはほとんど影響を与えないことが分かった。一方, メタノールの部分酸化反応の TOF はこれらの調製法に強く依存し, 3倍近い差のあることが明らかとなった。湿潤空気中で焼成した触媒が高い TOF を示した。

以上, 13 wt% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒調製における実用的な見地からの調製因子について検討した結果, 担体表面積, 乾燥方法, 含浸液量などが Mo の分散性, 分布, 反応活性に大きな影響をもつことが分かった。Mo が表面によく分散し, 成型品中に均一に分布する触媒を調製するためには, 含浸液量を細孔容積の4~5倍以上用い, 空気を流通しないで乾燥を行うことが重要であることが明らかとなった。

種々の触媒調製因子の物性や反応活性に与える影響の度合いが明らかに異なることが分かった。調製因子の与える効果の大きさを定量化するため impact index を提案した。index の大きさは, 調製因子に強く依存し, 担体表面積 > 乾燥方法 > 含浸液量 > 焼成温度, 焼成雰囲気, pH であった。また, 触媒特性の index の大きさは, メタノール酸化反応 > Mo の表面濃縮 > Mo 酸化物の分散性 > Mo 硫化物の分散性 > HDS 活性の順序であることが明らかとなった。(岡本)

2.2 担持酸化バナジウムの調製^{9,10)}

バナジアーチタニア触媒において調製条件と担体チタニア相が触媒構造と触媒作用におよぼす影響について検討した。担体には参照触媒の JRC-TIO-3 (ルチル, 48 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) および JRC-TIO-4 (主としてアナターゼ, 50 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) の2種を用いた。バナジアの担持量は 5 wt% (ほぼ完全被覆モノレイヤー相当量) である。調製は5つの大学の研究室にてそれぞれ独立に行われた。いずれの場合も

(a) NH_3VO_4 水溶液をバナジア源とし, (b) 含浸法により調製した点は同じであるが, (1) NH_3VO_4 溶液の種類 (水溶液, 硝酸水溶液, シュウ酸水溶液), (2) 含浸溶液中の NH_3VO_4 濃度, (3) 乾燥・焼成温度, (4) 整粒のための加圧操作, に条件の違いがある。これらの試料について, XRD, 化学分析, 細孔容積, Raman, IR, XPS, UV-Vis, ピリジン吸着 IR, ESR, TPR, NARP を用いたキャラクタリゼーションにより表面バナジア構造 (分散, 価数, 酸性質等) を中心に評価した。また, 触媒反応として CO 酸化反応, ベンゼン酸化反応を行った。

どの条件においても, バナジアは大部分が表面非晶質層として担持されるが, バナジアの分散と表面種の違いがわずかながら確認された。Table 1 に代表的な結果として NARP 法によりもとめた表面 V=O 種 (活性サイト) の表面濃度を示す。これらの値は NH_3VO_4 のシュウ酸溶液を使った試料で高く, また担体として JRC-TIO-4 を使った場合に高い傾向があった。他のキャラクタリゼーション結果を総合的に検討し, バナジア構造と調製条件の関係について以下の結論がえられた。

(1) 出発原料として NH_3VO_4 のシュウ酸溶液を使った場合, バナジアは層状種として担体表面によく広がる。水溶液, 硝酸水溶液を用いた場合は孤立種や微結晶が形成しやすい。

(2) シュウ酸水溶液中の NH_3VO_4 濃度が高いほどバナジア層がよく広がる。

(3) 調製法によるバナジア構造の差はアナターゼ担体よりもルチル担体で顕著となる。

調製条件の違いはキャラクタリゼーションよりも触媒反応に敏感に現れた。CO 酸化反応における TOF (ターンオーバー数) はシュウ酸溶液を使わない試料ほど, またルチル担体ほど高かった。CO 酸化は触媒表面のあらさに依存する構造敏感反応であり, 分散種や微結晶が比較的多い触媒上で高活性を示したものと解釈される。

Table 1 Preparation conditions and some characterization/reaction data of 5 wt% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts.

support (phase)	starting solution	Conc. NH_4VO_3 /mol dm^{-3}	Surface area / m^2g^{-1}	V=O species / $\mu\text{mol m}^{-2}$	CO Oxidn. ^{a)}		Benzene Oxidn. ^{b)}	
					TF/ s^{-1} ^{c)}	TF/ s^{-1} ^{c)}	TF/ s^{-1} ^{c)}	Select./% ^{d)}
JRC-TIO-3 (rutile)	water	0.0361	39	2.3	14.6	13.7	0.0	
	aq. nitric acid	0.0392	40	2.2	13.7	14.2	0.0	
	aq. oxalic acid	0.735	40	3.5	5.2	13.6	13.1	
	aq. oxalic acid	0.0630	41	3.8	7.8	14.3	10.4	
	aq. oxalic acid	0.0551	36	4.7	10.3	14.0	15.6	
JRC-TIO-4	water	0.0361	42	3.3	5.6	40.9	9.0	
	aq. nitric acid	0.0392	45	2.7	4.4	38.3	3.1	
	aq. oxalic acid	0.735	37	4.6	2.1	37.0	23.4	
	aq. oxalic acid	0.0630	40	4.5	3.2	41.3	13.0	

^{a)}CO oxidation at 723 K ($\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2=2.2\%/20\%/balance$), ^{b)}Benzene oxidation at 593 K ($\text{Benzene}/\text{O}_2/\text{N}_2=2.2\%/20\%/balance$),

^{c)}reaction rate per surface V=O species, ^{d)}selectivity to maleic anhydride.

ベンゼン酸化反応における TOF には、担体の効果は見られたものの、調製条件の影響は見られなかった。一方、無水マレイン酸選択性には調製法の影響が著しく現れた。担体によらず、シュウ酸溶液から調製した触媒ほど高い無水マレイン酸選択性を示した。特にルチル (JRC-TIO-3) 担体では、シュウ酸溶液を出発原料としない触媒上で無水マレイン酸は全く生成しなかった。選択性制御因子は、表面バナジウム種の違いから来る酸化還元性の違いであることが示唆された。(薩摩)

2.3 担持酸化コバルトの調製¹¹⁾

金属や金属酸化物の高分散担持触媒を調製する方法としてゾル・ゲル法がある。ゾル・ゲル法では珪酸エチルやアルミニウムイソプロポキシド (AIP) などの金属アルコキシドを原料とし、これに金属硝酸塩の水溶液 (あるいはエチレングリコール溶液) を添加・混合したのち、酸性あるいは塩基性の条件下で加水分解によりゲル化する。ここではアルミナ担持酸化コバルト触媒を含浸法とゾル・ゲル法で調製し、その構造や物性の違いを明らかにするとともに、プロピレンを用いた NO_x の選択還元に対する触媒作用の違いについても述べる。

(1) 2 wt%酸化コバルト担持アルミナ触媒の調製

含浸法: 80°Cの熱水 (250 ml) 中に AIP (25 g) を投入すると白濁した溶液になるが、ここに少量 (1~2 ml) の硝酸を滴下すると半透明の溶液となる。溶液中には直径 10 nm, 長さ 100 nm 程度の小繊維状のペーサイトが生成している。この溶液はクリアゾルと呼ばれるが、これを 80°Cに保ったまま 4~5 時間攪拌を続けると飴状にゲル化するが、ゲルをロータリーエバポレーターに移し減圧乾燥を続けると白色の粉末になる。これを 500°Cで焼成することによりアルミナ粉末が得られる。このようにして得られたアルミナを硝酸コバルトの水溶液中に浸漬し、水分を加熱・蒸発したのち乾燥、500°Cあるいは 800°Cで 3 時間焼成して触媒とした。

酸性ゾル・ゲル法: 上記のクリアゾルは pH 3 程度の溶液であるが、ここに硝酸コバルトの水溶液を添加し攪拌を続けると飴状のゲルになる。これをロータリーエバポレーターに移し上記と同様の手順で操作して、2 wt%酸化コバルト担持アルミナ触媒を調製した。

塩基性ゾル・ゲル法: クリアゾルに硝酸コバルト水溶液を添加・攪拌したのち少量のアンモニア水を滴下し、ゾルを pH 8 程度の塩基性にしてゲル化を促進する方法である。ゲルをロータリーエバポレーターに移し上記と同様の手順で操作して、2 wt%酸化コバルト担持アルミナ触媒を調製した。

(2) 調製法の違いによる触媒の物性・構造の変化

触媒の細孔構造: AIP のクリアゾルを酸性でゲル化して得られた酸性ゾル・ゲル法触媒は、塩基性でゲル化して得られた塩基性ゾル・ゲル法触媒に比べ細孔径が小さく細孔容積も少ない。含浸法で用いたアルミナは酸性でゲル化して得られたので、基本的には酸性ゾル・ゲル法触媒の細

孔構造と同じである。

コバルトの分布状態: 500°Cあるいは 800°Cで焼成後の各触媒について、Ar スパッタリングにより深さ方向におけるコバルトの分布状況をオージェ分光法で観測した。調製法から当然のことではあるが、含浸法触媒では触媒表面部分にコバルトが濃縮分布している。一方、ゾル・ゲル法触媒では酸性法、塩基性法によらず、コバルトは触媒のバルク内に均一に分布している。このような分布状況を考慮すると、含浸法触媒では触媒表面に酸化コバルトの大きな粒子が存在しているが、ゾル・ゲル法触媒では表面のみならず内部にわたって酸化コバルト微粒子が高分散しているものと結論できる。

酸化コバルトの構造: 各触媒中における酸化コバルトの結晶構造について、コバルトイオンの周囲構造を EXAFS により観測した。その結果、酸性ゾル・ゲル法触媒も塩基性ゾル・ゲル法触媒も全く同じフーリエパターンであった。500°Cで焼成したゾル・ゲル法触媒中のコバルトイオンは CoAl₂O₄ として存在することが分かった。一方、含浸法触媒中のコバルトイオンは Co₃O₄ と CoAl₂O₄ の混合体であると思われるが、XPS の測定から Co₃O₄ が主成分であることも確認できた。しかし、800°Cで焼成すると含浸法触媒中のコバルトイオンの周囲構造も CoAl₂O₄ となる。

酸性ゾル・ゲル法や塩基性ゾル・ゲル法で調製した触媒では、表面のみならずバルクにおいても酸化コバルト微粒子が高分散している。そのため、500°C焼成で酸化コバルト微粒子がアルミナ担体と反応し CoAl₂O₄ を生成するのであろう。また、含浸法触媒ではコバルトイオンが表面に濃縮しているため、500°C焼成では表面部分に比較的大きな酸化コバルト結晶が析出する。この酸化コバルト結晶も 800°C焼成ではアルミナと反応し CoAl₂O₄ になる。

(3) プロピレンによる NO_x の選択還元

1000 ppm の NO, 300 ppm のプロピレン、10%の酸素を混合したヘリウムを W/F=0.2 g/s/cm³ で触媒層に導入し、NO およびプロピレンの転化率を測定した。500°C焼成の触媒を用いた結果を Fig. 1 に示したが、NO_x 転化率をみるとゾル・ゲル触媒法触媒はいずれもほぼ同様な活性であり、含浸法触媒よりも遙かに優れていることが分かった。しかし、プロピレンの転化率をみると含浸法触媒の方が遙かに優れている。この結果を触媒構造と併せて考慮すると、Co₃O₄ が主成分である含浸法触媒ではプロピレンの酸化が著しく促進されるため、NO_x の還元に必要なプロピレンが不足し NO_x 浄化率が抑制される。一方、CoAl₂O₄ が存在するゾル・ゲル法触媒ではプロピレンの酸化が抑制されるので、その分 NO_x の還元が促進されたと思われる。また、800°C焼成の含浸法触媒では CoAl₂O₄ が生成するため、Fig. 1 に示すようにゾル・ゲル法触媒と同様な NO_x 還元活性を発現する。

(4) まとめ

以上の結果を触媒調製という視点でまとめると、ゾル・

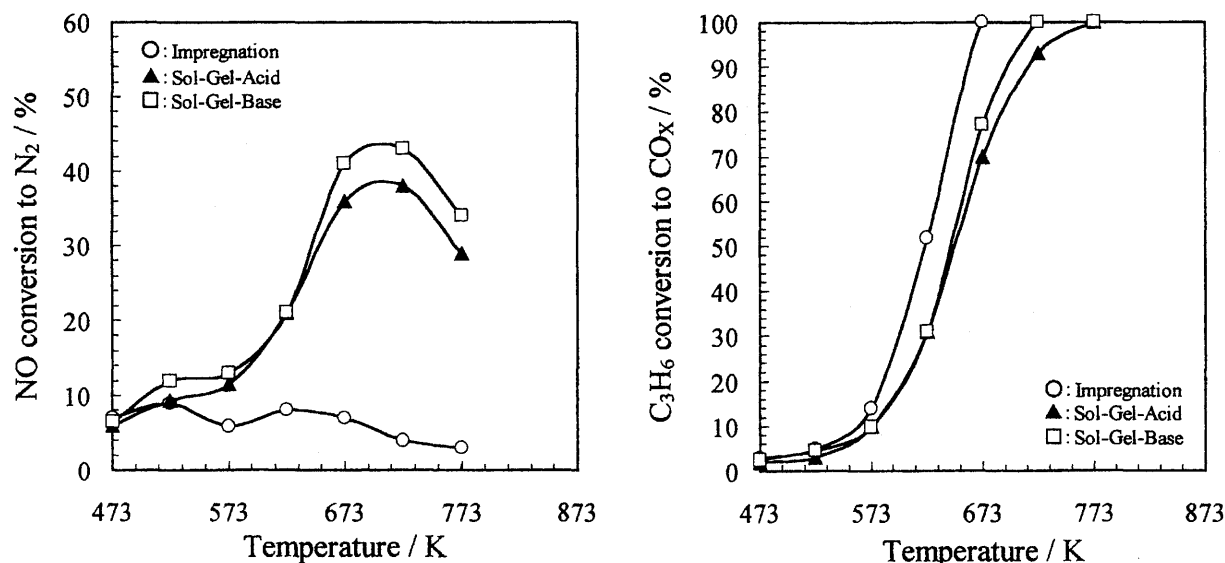


Fig. 1 NO_x and propene conversion on the catalysts calcined at 773 K.

ゲル法で調製した触媒では酸化コバルトが高分散しているため、500°C程度の焼成処理においてもアルミナ担体との固相反応が容易に進行し、コバルトはCoAl₂O₄を生成する。しかし、含浸法で調製するとコバルトの担持量は同じであっても500°C焼成ではCoAl₂O₄を生成せず、Co₃O₄として存在する。触媒調製方法による酸化コバルトの存在状態の違いが触媒作用に大きな影響を与えることを示す一例である。(上野)

2.4 ゼオライトのイオン交換

ゼオライトのイオン交換は簡単な操作と思われており、論文にも詳しく記述されることが少ない。しかし、イオン交換の操作と条件は触媒活性に強く影響し、これが研究者間の食い違いの原因となっている場合も少なくないと考えられる。そこで、モルデナイトとY型の2種類のゼオライトを用い、Na型から酸型へのイオン交換の標準化を目指し、多くの研究者が独自の方法・条件でイオン交換した試料を交換し、幅広いキャラクタリゼーションと触媒活性の評価を行った。

モルデナイトでは、参照触媒Na型(JRC-M-15, Si/Al₂モル比15, 骨格外Alほとんどなし)を共通の原料とし、条件と方法を指定せず多くの研究者が自由にイオン交換を行った。得られた試料の物性は驚くほど異なっていた。多くの試料で脱Al化(骨格内Alが骨格外に移動する)が観察され、これは触媒活性にも大きな影響を与えていた。詳細は既に発表している³⁾。脱Al化が良くないと一概に言えるわけではなく、用途によっては脱Al化によってよい性能が現れる場合もあるが、ここには脱Al化を防ぐ方法を説明する。

Na型モルデナイトのNH₄型へのイオン交換は室温で行えばよい。373 K以上では脱Al化や構造破壊を起こすことがある。イオン交換率はイオン交換等温線に基づくので、完全なNH₄型を得るためには複数回の交換が必要である。つぎが最も重要で、NH₄型ゼオライトから焼成に

よってアンモニアを除去し、完全な酸型にした後で大気に曝すと脱Al化が起きる。これは大気中の水蒸気によるものと推定される。脱Al化を防ぐためには、NH₄⁺を少なくとも3%ほど残すことが必要である。乾燥気流(例えば、液体窒素トラップで脱水したヘリウム)や真空中で813 K程度でアンモニアの除去を行い、その後大気に触れさせることなく触媒反応やキャラクタリゼーションの実験を行うと、本来の酸型ゼオライトの性質が発揮される。室温で数分大気に曝すと脱Al化が始まる。前述のイオン交換温度やその他の条件は重要ではなく、NH₄⁺源をNH₄NO₃からNH₄Clに変えても、また温度を293~353 K、溶液濃度を0.2~2 mol dm⁻³、[溶液中のNH₄⁺]/[ゼオライト中のNa⁺]仕込み比(以下NH₄/Na)を4~60の範囲で変化させても、骨格内Al濃度や他の物性に大きな影響はなかった。

ここまで述べたことの根拠となる実験結果の一部を示す。Table 2のM1~M8は、前述の範囲でNH₄⁺源・溶液濃度・NH₄/Naを変えてイオン交換された試料である。イオン交換を2回以上繰り返すと交換率(1-[Na]/[Al])は99.8%以上となった。M7以外の全ての試料で脱Al化が観測された。つぎに、さまざまな条件でイオン交換した試料をやや低い温度(673 K)で焼成し、少量のNH₄⁺を残した。すべての試料でM7と同じように3%以上のNH₄⁺が残存し、脱Al化は起きなかった(代表例がM8-24)。

Y型でも参照触媒Na型(JRC-Z-Y 5.3, Si/Al₂モル比5.3, 骨格外Alほとんどなし)を用いて実験を行った。Y型では酸型試料の大気中での安定性はモルデナイトより低く、90%程度イオン交換したNH₄型を焼成すると結晶構造の破壊が見られた。本来のHY型ゼオライトの物性や触媒作用を知る方法としては、完全なNH₄型からのアンモニア除去後に大気に触れさせることなく反応・観察を行うことが推奨される。

Table 2 Preparation conditions and composition of mordenite.

Notation	No. of ion-exchange cycle	Ion-exchange temp. / K	Calcination temp. / K	1-[Na]/[Al]	Framework Si/Al ₂ based on ²⁹ Si NMR
M1	2	313	823	>0.998	20
M2	2	353	808	>0.998	19
M3C	3	353	773	>0.998	20
M5	2	383	823	0.998	40
M7	1	343	673	0.964	15
M8	2	353	813	>0.998	20
M8-24	2	353	673	>0.998	15

では、いわゆるHY型ゼオライトはどのように製造されているのかという疑問が湧く。参照触媒HY型(JRC-Z-HY 5.3)の製造過程では、1回目に60%程度のイオン交換を行った後に焼成を行い、このときに脱Al化が観察されている。これによってUSY(超安定化Y, ultra stable Y)の製造と同じ原理で構造が安定化され、その後に再度イオン交換・焼成すると結晶性の高い酸型試料が得られる。この方法で得られる試料の物性は脱Alによって生じた骨格外Alの影響を強く受け、また1回目のイオン交換後の焼成条件に強く依存する。このような試料は本来のHY型ゼオライトとは異なる性質を示すので、注意が必要である。(片田)

2.5 Pt/Al₂O₃ 触媒のPt分散度と活性に対する調製条件の影響

アルミナ担持Pt触媒では、Ptの前駆体や担持方法が分散度や触媒活性・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、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。担体は参照触媒JRC-ALO-6に統一し、Pt源はH₂PtCl₆、Pt(NO₂)₂(NH₃)₂(約6 mmol/L)とし、含浸法で調製した。また、触媒活性は、CO吸着、H₂吸着、H₂-O₂滴定で測定した分散度を基準にTOFで比較した。

JRC-ALO-6について、含浸操作による担体の構造変化を調べたところ、表面積および細孔径、細孔分布に変化は見られず、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(窒素吸着と水銀圧入法)。担体粒子内でのPt分布は、H₂PtCl₆を出発物質とする試料(以下、HCと略す)では表面で濃く、Pt(NO₂)₂(NH₃)₂を出発物質とする試料(以下、DNと略す)では表面、内部とも均一であった(EPMA)。これは、PtCl₆²⁻が酸性溶液中で正に帯電した表面に強く吸着し内部に拡散しにくく、Pt(NO₂)₂(NH₃)₂では吸着が弱いため内部まで拡散したのと考えられる。Ptは比較的均一に担持され、粒子径分布はHCで小さいことが確認された(TEM)。この傾向は分散度の傾向と一致した。

Ptを含浸後、加熱焼成した試料の還元における水素消費量は、ほとんどの触媒で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。673 K以下で焼成したDNでは水素消費量が多く、配位子を起源とするNO_xが分解されずに残留していることが原因であると考えられた(TPR)。Ptは、ほとんどが0価まで還元されていた(XPS)。分散度の高い(微粒子化している)試料ほど、Pt-Pt間の距離が短くなるという特徴が見られた(XAFS)。

Pt分散度について、各測定法による結果を比較したところ、全体的に測定法による差は小さいことが分かった。Pt分散度は、全体に空気中で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、気相の水分の影響が考えられた。DNでは573 Kで焼成した触媒で極端に低く、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た。また、773 Kでは加熱により前駆体が凝集したことが考えられ、HCの場合は、残留している塩素が前駆体の凝集を防いでいることが示唆された。

種々の反応でPt分散度とTOFの関係を調べた。プロパン燃焼反応では分散度とTOFの間には負の相関が見られ、同時に残留塩素の影響のためHCで低活性であった。CO酸化反応でも負の相関が見られたが、出発物質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。エチレンの水素化では出発物質の影響は見られないのに対し、ナフタレンの水素化では顕著な差が見られた。CH₃CCl₃の水素化脱塩化水素では、反応によりHClが副成するため出発物質による差は全く見られなかった。チオフェンの水素化脱硫でも負の相関が見られたが、出発物質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。ヘキサンの水素化分解では両者に明瞭な関係は見られなかった。

まとめとして、Ptはアルミナ担体には比較的容易に高分散で担持されるが、前駆体の分解温度や気相の水分、残留塩素が分散度に影響することが明らかとなった。具体的には、前駆体を担持した後に673 K程度で熱分解を行い、その際には乾燥した空気あるいは希釈酸素を流通させ気相の水分を除くことが望ましい。TOFと分散度には一般に

負の相関があるが, 出発物質の影響, 特に残留塩素の影響が反応の種類によって見られる場合があるため, 一部の悪影響がある反応には $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ など塩素を含まない Pt 源を用いる必要がある。(松橋)

文 献

- 1) 松本英之, 触媒, 40, 132 (1998)
- 2) 参照触媒利用の手引 (第3版) (1998)
- 3) 片田直伸, 竹口竜弥, 触媒, 44, 119 (2002)
- 4) 松橋博美, 三浦 弘, 西山 覚, 触媒, 44, 71 (2002)
- 5) Y. Okamoto, *et al.*, *Appl. Catal. A, General*, 170, 315 (1998)
- 6) Y. Okamoto, *et al.*, *Appl. Catal. A, General*, 170, 329 (1998)
- 7) Y. Okamoto, *et al.*, *Appl. Catal. A, General*, 170, 343 (1998)
- 8) Y. Okamoto, *et al.*, *Appl. Catal. A, General*, 170, 359 (1998)
- 9) A. Satsuma, *et al.*, *Chem. Lett.*, 1115 (1996)
- 10) A. Satsuma, *et al.*, *Appl. Catal., A : General*, 232, 93 (2002)
- 11) T. Nanba, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2331 (1998)

Standardization of Preparation of Catalyst Using Reference Catalyst. Hideyuki MATSUMOTO^{*1}, Yasuaki OKAMOTO^{*2}, Atsushi SATSUMA^{*3}, Akifumi UENO^{*4}, Naonobu KATADA^{*5}, Hiromi MATSUHASHI^{*6} and Miki NIWA^{*7} (^{*1} CERES Planning, 1627 Minamiootani, Machida 194-0031, Japan, ^{*2} Shimane University, Matsue 690-8504, Japan, ^{*3} Graduate School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan, ^{*4} Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432-8561, Japan, ^{*5,*7} Faculty of Engineering, Tottori University, Koyama, Tottori 680-8552, Japan, ^{*6} Hokkaido University of Education, 1-2 Hachiman-cho, Hakodate 040-8567, Japan)

Recent project on standardization of preparation of catalyst using reference catalyst organized by the committee is summarized. Collaboration studies on the preparation method of supported metal oxide, ion exchange of zeolite, and supported platinum catalyst are reviewed.

Key-words : Reference catalyst, Preparation, Zeolite, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

(© 2003 Catalysis Society of Japan)