

2D107 参照触媒を利用したモリブデナー アルミナ触媒の調製

岡本康昭*・丹羽 幹**・内島俊雄***

*島根大学総合理工学部 690-8504 松江市西川津町 1060

**鳥取大学工学部 680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

***筑波大学物質工学系 305-8573 つくば市天王台 1-1-1

高機能性 13wt% MoO₃/Al₂O₃ 触媒の再現性ある調製に必要な因子を明らかにするため、調製法に関するグループ研究を行った。担体の表面積、含浸過程、乾燥過程を中心に、それぞれの調製因子が、Mo の分散性、分布、触媒活性など触媒の各種特性に与える影響を検討し、影響の大きさを表す 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。Mo の分散性が高く、表面偏析の少ない触媒の調製には、含浸液量を細孔容積の 4-5 倍以上用い、ゆっくりと乾燥する必要があることが分かった。

[討論したい事項]

①調製法と Mo の分散性および分布 ②調製法と表面 Mo 種 ③ impact index の意義

1. 緒言

触媒の活性、選択性、寿命などの性能は、調製法に強く依存する。種々の触媒の基本としてしばしば用いられるモリブデナーアルミナ触媒、MoO₃/Al₂O₃ も例外ではない。通常、MoO₃/Al₂O₃ は含浸法で調製されるが、アルミナ担体の表面積、細孔径分布、結晶形、不純物量、含浸液の量、含浸時間、pH、乾燥時間、乾燥温度、乾燥雰囲気など非常に多くの調製因子により、その性能は多かれ少なかれ影響を受けるであろう。また、調製に用いられる装置によっても変化するかも知れない。調製因子の内、全ての因子が同じように重要な訳ではない。また、問題にする触媒の性能、性質も同じ因子で同じように影響を受けるとは考えにくい。しかし、それらの因子を一つづつ詳細に検討していくのは、随分大変な仕事である。平衡吸着法により調製された MoO₃/Al₂O₃ については、いくつかの研究例が報告されている¹⁻⁴⁾。

実用的見地に立てば、触媒調製因子の研究には別のアプローチの仕方もある。いくつかのグループが、そのグループの手法で触媒を調製し、その性能、性質の違いを、反応を含めた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していく方法である。この方法により、実用触媒調製法における支配的因子を容易に見出すことができると思われる。さらに、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、性質に対して、どの程度影響をもつかも見出すことができよう。再現性ある高機能触媒の調製に必要な因子を明らかにするため、参照触媒委員会の「モリブデナーアルミナ触媒」グループでは、約 20 の研究機関の参加を得、このアプローチに基づき、13wt% MoO₃/Al₂O₃ 触媒の調製法を検討した。

2. 実験

触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、N₂吸着、BAT 法による Mo 酸化物の分散性⁵⁾、NO 吸着による硫化 Mo の分散性⁶⁾、LRS、ESR、EPMA 等を用いて行った。また、メタノール酸化反応、水素化脱硫反応(HDS)、水素化反応活性を検討した。

3. 結果と考察

担体表面積

グループ研究は、MoO₃ の担持量が 13wt% という条件での触媒調製から始めた。触媒はいづれも粉末あるいは小粒子のアルミナを用いて調製した。担体表面積は、160-333 m²/g であり、含浸液量はグループにより 100 倍も異なった。硫化 MoO₃/Al₂O₃ 触媒のジベンゾチオフェンの HDS 活性は、転化率にして 25.5-32.3% の間で変化した。

酸化状態における Mo の分散性は、XRD による結晶性 MoO₃ 量 (ピーク強度) および BAT 法⁵⁾ で求めた Mo の占有面積 S_{Mo} (nm²/Mo-atom) で評価した。結晶性 MoO₃ の生成は、触媒表面積 170m²/g 以下で見られ、触媒表面積の減少とともに急に生成量は増大した。図 1 に S_{Mo} の触媒表面積依存性を示す。S_{Mo} は、触媒表面積に比例して増大する。触媒 C-F は、同じ担体 (参照触媒 ALO-4) を用いて調製されたにもかかわらず Mo の分散性は約 30%、表面積は約 20% 異なっている。しかし、図 1 の関係は、担体の表面積が 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を示している。

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明らかとなった。HDS 活性と NO/Mo 比との間に良い相関が見られた。

XPS から推定した表面の Mo/Al 原子比から触媒 A、G で Mo が触媒表面に濃縮していることが分かった。A、G は含浸後、減圧下で乾燥した触媒である。先にも述べたように、触媒 C-F

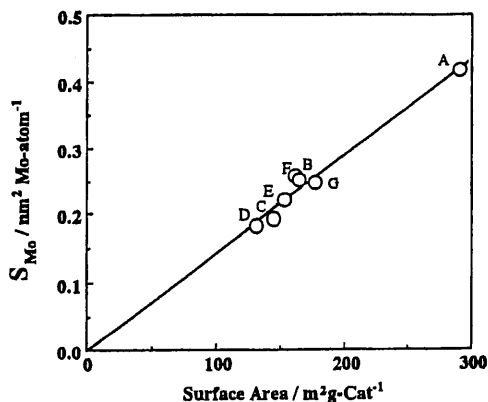


Fig.1 Dependence of S_{Mo} for 13wt% MoO_3/Al_2O_3 on the surface area of the catalyst

は同一担体から出発した触媒であるにも拘わらず、かなり Mo の分散性、反応活性が異なることが明らかとなった。 MoO_3/Al_2O_3 触媒の調製において担体の表面積が最大の調製因子と考えられるが、他にも大きな因子があることを示唆している。平衡吸着法で調製した MoO_3/Al_2O_3 (B)では、Mo が均一に分布していることが XRD, BAT, XPS 等の結果から分かった。

含浸液量の効果

担体表面積以外に、Mo の表面濃縮、分散性に少なからず影響する調製因子が存在することが示唆された。この点を明らかにするため、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。

触媒の表面積、細孔径、細孔分布には 10% 以下程度の差しか認められなかった。しかし、 S_{Mo} は、0.219 (A2)-0.251 (H2)まで約 12% 程度変化した。結晶性 MoO_3 生成量は、 $S_{Mo} < 0.26$ nm^2/Mo -atom の領域で Mo の分散性の低下とともに急激に増加した。

押し出し成型品の外表面への Mo の濃縮により、Mo が半径方向に eggshell 型の濃度分布を持つことは良く知られている。触媒の XPS を成型品粉碎前後で測定することにより、外表面の Mo 濃度($(Mo/Al)_s$)とバルク内の Mo 濃度($(Mo/Al)_b$)を求めた。 $(Mo/Al)_s/(Mo/Al)_b$ は、外表面への Mo の偏析程度を示すパラメータとなる。 $(Mo/Al)_s/(Mo/Al)_b$ は、焼成によりほとんど影響を受けず、Mo の分布は、焼成前にほぼ決定されていることが分かった。Mo の表面濃縮と MoO_3 の XRD 強度の関係より、Mo の成型品外表面への偏析が起こるとともに、Mo の分散性が低下し、 MoO_3 の生成量が增大することが明らかとなった。同一の担体を用いても Mo の分散性、分布に大きな違いが見られた。

図 2 に $(Mo/Al)_s/(Mo/Al)_b$ と、含浸液量 (V_{imp}) との関係を示す。両者の間に一意的な関係は見いだされないが、興味深い傾向が見られる。すなわち、 V_{imp} の増大とともに触媒調製法に関わらず MoO_3 量は減少し、表面濃縮の度合いは減少する。言

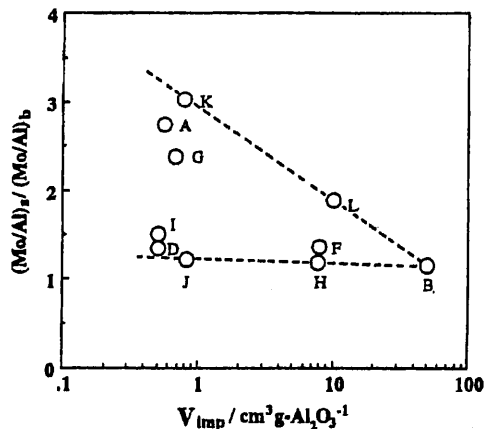


Fig.2 Correlation between the $(Mo/Al)_s/(Mo/Al)_b$ ratio and the volume of the impregnation solution

い換えれば、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を示唆している。図 2 において、触媒 A, G, K は減圧乾燥を行った触媒であり、そのような調製法では MoO_3 の生成、Mo の外表面への濃縮が顕著となることを窺わせる。しかし、 V_{imp} の大きい触媒 L では、同様な減圧乾燥にも拘わらず、比較的その程度は小さいことを示唆している。以上より、通常 MoO_3/Al_2O_3 触媒調製で用いられる 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があることが明らかである。

乾燥過程

上に述べたように、粉末触媒、押し出し成型品触媒に拘わらず、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、乾燥法の重要性を示唆している。ここでは、系統的に乾燥法の異なる触媒を一研究機関で調製し、その触媒物性、反応特性を検討した。触媒は、担体として成型品(ALO-4)をそのまま用いた。含浸触媒では、 $V_{imp} = 1.3$ $cm^3/g-Al_2O_3$ の条件下で含浸を行った後、約 10 分後に乾燥操作を行った。触媒は、乾燥法の違いにより IRS, ISA, ESV のように表す。最初の I は含浸法、E は平衡吸着法を表し、次の R, S は昇温速度を示し、R は 18 K/min, S は 0.7 K/min である。最後の A, S, V は乾燥雰囲気を示し、それぞれ空気流通下(10 L/min)、空気流通無し、減圧下(約 35 Torr)での乾燥を表す。乾燥温度は、393 K であった。焼成は 773 K で行った。

LRS および XRD によると、IRA, IRV, ISV, ESA, ESV で MoO_3 の生成量が多く、ISS ではほとんど見られなかった。 MoO_3 の生成は、減圧下での乾燥で著しいことが分かった。XPS の結果より、ISV, IRV, ISA で Mo の外表面への偏析が特に激しく、ESV がそれに次いだ。EPMA の結果も XPS の結果と一致した。 S_{Mo} で評価した Mo の分散性は、0.209 (IRS)-0.259 (IRV) nm^2/Mo -atom の間で変化した。しかし、ISS では MoO_3 が認められないにもかかわらず、 S_{Mo} は 0.216 nm^2/Mo -atom と小さく、 MoO_3 構造以外の多層構造を持つ Mo 酸化物クラスターの生成を示唆している。

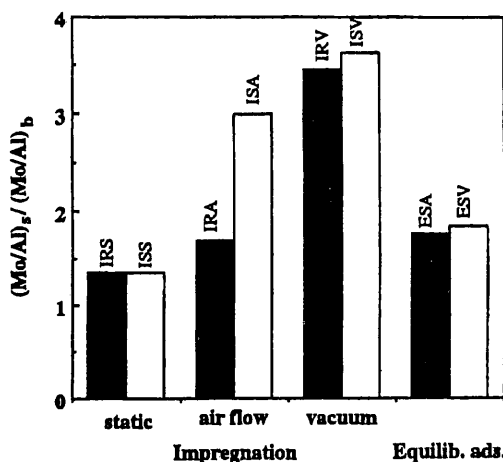


Fig.3 Illustration of Mo segregation on the outer surface of the extrudate for $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ as a function of drying conditions

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 ($\mu\text{ mol/g-Mo/s}$)は触媒調製法に強く依存し,ISS,IRS で高く,IRV,ISV で低いことが明らかとなった。しかし,成型品,小粒子を用いたジベンゾチオフェンの HDS 反応転化率比から,Mo の外表面への偏析が反応結果を大きく支配していることが窺え,硫化 Mo の分散性との間に直接的な関係は見られなかった。

乾燥雰囲気の違いによる昇温速度の与える Mo の外表面への偏析程度への影響を図 3 に比較した。空気流通無しでは,表面濃縮が小さく,また昇温速度の影響を受けないが,減圧乾燥では昇温速度に関係なく表面濃縮は大きい。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。

以上の結果より,空気流通無しでゆっくり乾燥した方が,Mo はより均一に分布し, MoO_3 の生成も少ないと結論される。減圧下,急激に乾燥を行うと Mo の外表面への析出も大きく,また MoO_3 の生成も多い傾向が見られる。

他の触媒調製因子

IRS 触媒では, MoO_3 の生成量も少なく,Mo の成型品半径方向への分布も比較的均質である。以下,IRS 触媒の乾燥条件で調製した触媒について,いくつかの調製因子の触媒物性,触媒作用に及ぼす効果を検討した。XRD 測定の結果,結晶性 MoO_3 の生成はほとんど認められなかった。

S_{Mo} 値の V_{imp} 依存性を検討したが, 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。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 の細孔容積(ALO-4; $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$)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。

メタノールの酸化反応におけるホルムアルデヒド生成の TOF は,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。湿潤空气中で焼成した触媒が高い TOF を示した。

調製因子の impact index

以上,13wt% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。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 の分散性の良い,また Mo が成型品中に比較的均一に分布する触媒の調製には,含浸液量を細孔容積の

Table 1 Impact Index^{a)} of the preparation parameter of 13 wt% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ for the dispersion of Mo oxide species as determined by a BAT technique

Part ^{b)}	$(S_{\text{Mo}})_{\text{min}}$	$(S_{\text{Mo}})_{\text{max}}$	Impact Index	Surface area	Drying process	V_{imp} ^{c)}	Calc. temp.	Calc. atmos.	pH
1	0.182	0.417	0.39	○ ^{d)}	○	○	○	○	○
2	0.219	0.290	0.14	fixed ^{d)}	○	○	fixed	fixed	○
3	0.209	0.271	0.13	fixed	○	○	fixed	fixed	○
	0.209	0.271	0.13 ^{f)}	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
	0.238	0.238	0.0 ^{f)}	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
4	0.238	0.279	0.08	fixed	fixed	○	○	○	○
	0.238	0.262	0.05 ^{f)}	fixed	fixed	fixed	○	○	○
	0.249	0.276	0.05	fixed	fixed	○	fixed	fixed	○
	0.249	0.271	0.04 ^{f)}	fixed	fixed	○	fixed	fixed	fixed
	0.249	0.261	0.02 ^{f)}	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.267	0.279	0.02 ^{f)}	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.238	0.249	0.02 ^{f)}	fixed	fixed	fixed	fixed	○	fixed
	0.249	0.262	0.03 ^{f)}	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	○

a) Impact Index is defined here as $[(S_{\text{Mo}})_{\text{max}} - (S_{\text{Mo}})_{\text{min}}] / [(S_{\text{Mo}})_{\text{max}} + (S_{\text{Mo}})_{\text{min}}]$. b) Part in the present series of study

c) Volume of the impregnation solution d) ○; varied parameter and Fixed; fixed parameter

e) Only equilibrium adsorption catalysts are concerned f) Only impregnation catalysts are included

4-5倍以上用い、乾燥は空気流通など行わないでゆっくりと行うことが重要であることが明らかとなった。

しかし、種々の触媒調製因子の物性、反応活性に与える影響は明らかに異なる。また、問題としている物性、反応によっても、その影響の受け方は大いに異なることも明らかとなった。ここでは、調製因子の与える効果の大きさ、物性などの受ける効果の大きさを定量化するため impact index を提案する。

$$\text{impact index} = (A_{\max} - A_{\min}) / (A_{\max} + A_{\min}) \quad (1)$$

ここで、A は分散性、活性などの触媒特性を表し、max および min はある調製因子を変化させたとき観測されるAの最大および最小値を示す。本研究では、調製因子の変化は、実用的に通常行われる領域に限られている。

AとしてBAT法から求めたMoの分散性を示す S_{Mo} の例を、表1に示す。明らかに、表面積を含め全ての因子を変えたときには、impact indexは0.39と大きい。一方、乾燥方法のimpact indexは0.13程度であるので、担体表面積の S_{Mo} 分散性に与える効果が最大であることは明らかである。含浸液量の S_{Mo} に対する効果は0.04-0.05で、 V_{imp} は乾燥過程の約1/3位の影響を与えることが分かる。焼成温度、焼成雰囲気、pHの効果はさらにその半分程度の効果しか与えない。 S_{Mo} に対して impact indexの大きさは、担体表面積 >> 乾燥方法 > 含浸液量 > 焼成温度 ~ 焼成雰囲気 ~ pHである。NO吸着法により求めたMo硫化物の分散性のimpact indexは S_{Mo} の約70-75%であることが分かった。

Moの成型品外表面への偏析(eggshellの程度)すなわち S_{Mo} の分布に及ぼす調製因子のimpact indexから、Moの偏析は、 S_{Mo} よりも大きなimpact indexをもち、調製法により敏感であることが示唆された。メタノール酸化反応のTOFに対するimpact indexは、Moの分散性、分布など他の物性がさほど大きな影響を受けない乾燥過程、含浸液量のみならず焼成温度、焼成雰囲気、pHに対しても大きな値をもつことが明らかとなった。このように、物性、活性により調製因子の影響の受け易さは非常に異なり、 MoO_3/Al_2O_3 では、メタノール酸化反応 > Mo

の表面濃縮(分布) > Moの分散性 > HDS活性であることが、見出された。

メタノールの酸化反応に対しては、特異なMo種(例えばMoベアサイト)が活性サイトとなることが推定されている。今回検討した触媒調製因子のみでは、それらのMo種の制御が十分にできていないことを示している。今後は、表面Mo種の構造などさらに高度な触媒特性の制御を目指した触媒調製因子の研究が必要である。Mo種の制御ができることは、触媒の分子設計が可能であることを意味する。これらの研究にもグループ研究が大いに有効であろう。

本研究は、参照触媒委員会触媒調製プロジェクトの一つ「モリブデナーアルミナ触媒」グループの共同研究として行われた。参加研究者名、研究機関名、およびその成果は、第15-19回参照触媒討論会予稿集および文献8に纏められている。この共同研究に参加して下さい。全ての研究者の方々および学生の皆様に、この場を借りてお礼申し上げます。

- 1) R.Srinivasan, H.C.Liu, S.W.Weller, J. Catal., **57**, 87 (1979).
- 2) P.R.Dunvombé, S.W.Weller, *AIChE J.*, **31**, 410 (1985).
- 3) J.L.G.Fierro, P.Gränge, B.Delmon, "Preparation of Catalysts IV" Elsevier, Amsterdam, 1987, p.51.
- 4) M.A.Goula, Ch.Kordulis, A.Lydoungiotis, J. Catal., **133**, 486 (1992).
- 5) M.Niwa, S.Inagaki, Y.Murakami, J. Phys. Chem., **89**, 2550, 3869 (1985).
- 6) S.Kasahara, S.Miyabe, T.Shimizu, H.Takase, M.Yamada, *Sekiyu Gakkaishi*, **38**, 81 (1995).
- 7) Y.Matsuoka, M.Niwa, Y.Murakami, J. Phys. Chem., **94**, 1477 (1990).
- 8) *Appl. Catal. A, General*, **170**, 315, 329, 343, 359 (1998).

Preparation of a Molybdena-Alumina Catalyst using Reference Catalysts, Yasuaki Okamoto,* Miki Niwa,** Toshio Uchijima*** (*Department of Materials Science, Shimane University, Matsue 690-8504, **Department of Materials Science, Tottori University, Tottori, 680-8552, ***Department of Materials Engineering, Tsukuba University, Tsukuba, 305-8573) A group study was conducted to establish preparation methods of 13wt% MoO_3/Al_2O_3 with a high dispersion and homogeneous distribution of Mo. The surface area of the support, volume of the impregnation solution, drying process and other preparation variables were examined in practical ranges. An impact index is proposed for quantitative evaluation of the size of the effect of each preparation parameter on the catalyst properties. The impact index is defined as $(A_{\max} - A_{\min}) / (A_{\max} + A_{\min})$, where A represents a catalyst property. The impact index of the preparation variable was found to decrease; surface area > drying process > volume of the impregnation solution > calcination temperature ~ calcination atmosphere ~ pH of the impregnation solution. The impact index strongly depends on the catalyst property; oxidation activity of methanol > surface agglomeration of Mo > Mo oxide dispersion > Mo sulfide dispersion > HDS activity. A 13wt% MoO_3/Al_2O_3 having a high dispersion and homogeneous distribution of Mo is prepared by using an impregnation solution more than 4-5 times of the pore volume of the support and subsequent slow drying. Key Words: MoO_3/Al_2O_3 , Preparation, Mo dispersion, Mo distribution, Impact index