

第9回参照触媒討論会資料

MgOの物性・触媒能

昭和60年10月3日

富山大学

主 催
触媒学会参照触媒委員会

共 催
触 媒 工 業 協 会

目次

| | |
|---|----|
| はじめに | |
| (世話人代表) 服部 英、服部 忠 | 1 |
| 1. マグネシアの塩基性測定結果について | |
| (埼玉大) 松田常雄、柴田康雅、梶間義弘、三浦 弘、杉山和夫 | 2 |
| 2. ベンズアルデヒド-アンモニア滴定(BAT)法による塩基点量の測定 | |
| (名大) 丹羽 幹 | 5 |
| 3. CO ₂ 吸着のカロリメトリー | |
| (千代田化工) 中田真一、浅岡佐知夫、相馬幹雄 | 6 |
| 4. MgOの塩基強度分布およびプテン異性化活性 | |
| (山口大) 河下哲郎、宮本芳章、今村速夫、土屋 晋 | 8 |
| 5. 酸化マグネシウム触媒上における1,3-ブタジエンの水素化および プテンの異性化反応 | |
| (宇都宮大) 大木昌一、大久保美恵 | 11 |
| 6. MgOのH ₂ -D ₂ 交換および1,3-ブタジエン水素化活性 | |
| (北大) 服部 英 | 15 |
| 7. JRC-MGO-1上でのパルス法によるn-ブテン類の異性化反応 | |
| (東工大) 田川智彦、今井久雄 | 18 |
| 8. 吸着水素のTPDスペクトル | |
| (都立大) 伊藤朋恭、富永信之 | 21 |
| 9. MgOのホトルミネッセンス | |
| (阪府大) 安保重一、山田善章、窪川 裕 | 25 |
| 10. MgO表面のりん光とガス吸着効果 | |
| (奈良教育大) 柳沢保徳 | 28 |

はじめに

第9回参照触媒討論会 世話人代表 服部 英、服部 忠

参照触媒の目的は、端的に言えば、他の測定結果との比較を可能にすることである。同一製造ロットの触媒を用いれば、他の研究者の測定結果との比較ができるので、自己の結果の解釈が容易になり、さらに様々な物性・触媒能の相関関係が明らかになるであろう。また、同一測定法の結果の比較により各自の実験装置・操作をチェックすることが可能になるし、これがさらに発展すれば測定法の標準化も進むであろう。

このような考えから昭和54年1月に参照触媒委員会が発足し、以来6年余りの活動を行なってきた。その間にアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、酸化チタン、ゼオライトを計20種選定し、さらに別シリーズとして31種の担持金属触媒を調製し、配布してきた。また、研究者が測定結果を持ち寄り討論する場として、特別討論会を含め、下記のように10回の参照触媒討論会を開催してきた。

| | | | |
|-----|----------|--------|---------------|
| 第1回 | 昭和54年10月 | 九大 | アルミナ参照触媒の物性測定 |
| 第2回 | 昭和55年9月 | 東北大 | 金属表面積・分散度の測定 |
| 特別 | 昭和56年6月 | 名古屋科学館 | 金属表面積・分散度の測定 |
| 第3回 | 昭和56年10月 | 京大会館 | 担体効果 |
| 第4回 | 昭和57年12月 | 東工大 | 金属表面積の測定 |
| 第5回 | 昭和58年8月 | 北大 | 金属表面積の測定 |
| 第6回 | 昭和59年5月 | 東工大 | 金属表面積の測定 |
| 第7回 | 昭和59年10月 | 静岡大 | ゼオライトの物性測定 |
| 第8回 | 昭和60年7月 | 上智大 | ゼオライトの物性測定 |
| 第9回 | 昭和60年10月 | 富山大 | MgOの物性・触媒能 |

MgO参照触媒のきっかけとなったのは、昭和58年12月に開催された「塩基性触媒」のシンポジウムである。このシンポジウムでは多数のMgOの物性・触媒能が報告されたが、試料が異なるため相互の比較が難しく、共通のMgO触媒を要望する声が高まった。これに応えるべく、高純度でかつ高表面積の試料として右記のJRC-MGO-1が選定され、今回の参照触媒討論会が開催されるに至った。

MgOは変質しやすく、今回の試料の品質保証期間も1年に限られている。そのため、JRC-MGO-1の標準試料としての使命は、今回の討論会をもって終えることになる。それだけに本討論会に報告された結果は貴重なものであり、活発な討論を通じてMgOの触媒作用の解明につながることを期待する。

本討論会の開催にご協力いただいた触媒工業協会、試料を提供していただいたメーカー、および本企画にご協力いただいた方々に世話人を代表して厚くお礼申し上げる。

| 物質名 | | マグネシア |
|------|---------|------------------------|
| 記号 | | JRC-MGO-1 |
| 外観 | | 粉状 |
| 化学組成 | MgO | 99.02% |
| | lg.Loss | 2.19 |
| | Si | 0.042 |
| | Ca | 0.43 |
| | Na | 0.005 |
| | Fe | 0.024 |
| 物性値 | かさ密度 | 0.42 g/cm ³ |
| | 細孔容積 | |
| | 比表面積 | 55 m ² /g |

1 マグネシアの塩基性 測定結果について

(埼玉大・工) 松田常雄 ○柴田康雅 梶間義弘 三浦 弘 杉山和夫

1. 緒言 マグネシアに代表される固体塩基性触媒の塩基性の測定方法には、一般に行われている安息香酸を用いた指示薬滴定法のほか、 BF_3 ¹⁾、 CO_2 ²⁾、フェノール³⁾などの酸性物質による吸着法などさまざまな方法が提案されている。しかし、それらの方法によって得られた塩基性について比較検討した例はほとんど見られない。そこで我々は、参照触媒であるマグネシア(参照触媒JRC-MgO-1)を用いて、その塩基性が種々の温度で脱気処理した場合、どう変化するかを従来の安息香酸による指示薬滴定法により測定し、 BF_3 および CO_2 の不可逆吸着量から求めた塩基性との比較を行い検討した。

2. 実験 表面積測定は、マグネシアを所定の温度(300-800℃)で2時間脱気処理しBET法を用いて行った。触媒の塩基性測定は、以下のように行った。1) 安息香酸による指示薬滴定、所定の温度で処理した試料に脱酸素塔およびモレキュラー・シーブ5Aを通して精製した窒素ガス流通下で、精製ベンゼン5mlと指示薬を加え、0.05Nの安息香酸ベンゼン溶液で滴定した。ただし、指示薬は特級あるいは再結晶したものを使用した。2) BF_3 および CO_2 の不可逆吸着による方法、所定の温度で処理した試料に室温で各々の酸性ガスを吸着させ吸着平衡に達した後、室温脱気後および100℃30分脱気後の不可逆吸着量をそれぞれスプリングバランスによって測定した。

3. 結果と考察 マグネシアを300-800℃まで100℃間隔の温度で2時間脱気処理したときの比表面積の変化を図1に示した。400℃処理のとき比表面積が最大となった。し

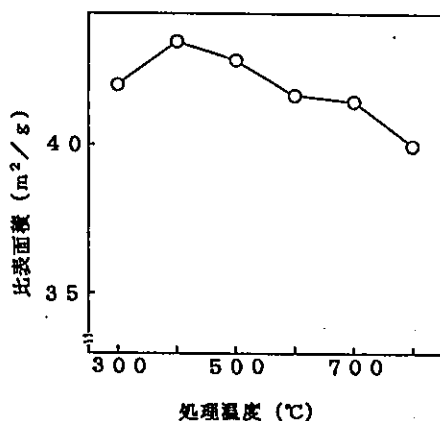


図1 処理温度と比表面積

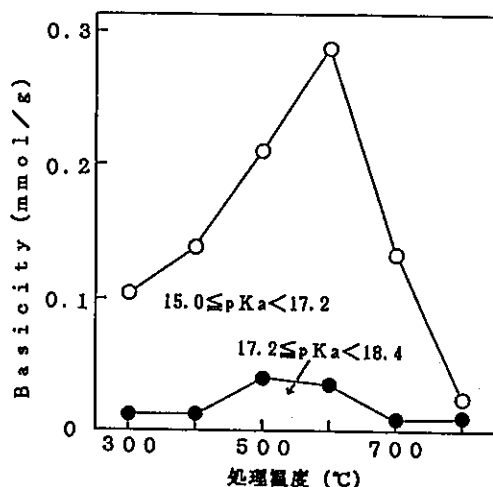


図2 処理温度と指示薬滴定から求めた塩基量および塩基強度

まつだつねお しばたやすまさ かじまよしひろ みうらひろし すぎやまかずお

かし、処理温度による比表面積の変化はそれほど大きくはなかった。先に我々は、硝酸マグネシウムをアンモニア水で沈殿させて作った水酸化マグネシウムを空气中500, 700 および900℃と温度を上昇させて焼成するにつれて、表面積がそれぞれ 188, 93および47m²/gと減少した⁴⁾ことを報告した。このことから考えると、ここで用いたマグネシアはすでにかんりの高温で焼成し結晶性のよいマグネシアであったためと思われる。

塩基強度については、pKa=18.4以上の強い塩基点は見られなかった。参照触媒のマグネシアは海水（塩化マグネシウムが主体であろう）から調製しているので、塩化物からのマグネシアは表面積も小さく、強い塩基も見られない⁵⁾ことと一致しているように思われる。処理温度と滴定で求めた塩基量および強度との関係を図2に示した。pKa値17.2以上の塩基点は500℃-600℃処理のときに、pKa値 15.0 以上の塩基点は 600℃処理のときにそれぞれ最大を示した。これらのことから、600℃あたりの処理温度が、塩基量・塩基強度共に最適温度であると考えられ、それ以上処理温度を上げると強い塩基点は消滅し塩基量も減少した。

次に処理温度とBF₃およびCO₂の不可逆吸着量から求めた塩基量との関係を図3、図4に示した。BF₃の吸着量は 500℃で、CO₂の吸着量は 600℃でそれぞれ最大となった。

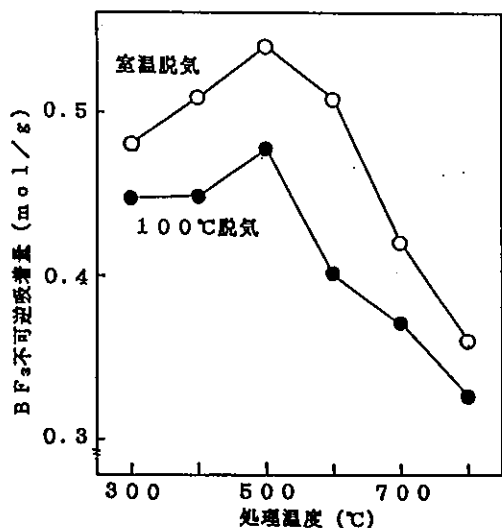


図3 処理温度とBF₃の不可逆吸着量

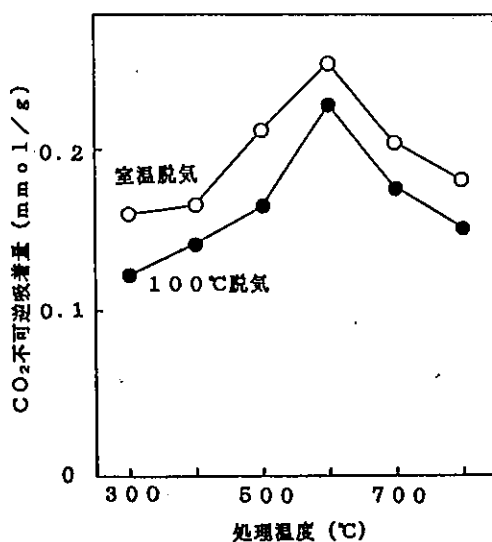


図4 処理温度とCO₂の不可逆吸着量

ここで、BF₃およびCO₂の臨界圧・温度のデータから求めた排除容積を用い、BF₃およびCO₂の分子一個の断面積を算出した。その結果、それぞれ 10.6×10^{-20} m²/molecule, 9.1×10^{-20} m²/molecule となった。これらの値を用いてそれぞれの気体分子の表面占有率を計算した値を表1に示した。BF₃では70-80%であるのに対し、CO₂では20-30%と占有率でも異なった傾向を示した。これらの原因については、BF₃がCO₂より強い酸として働くために、吸着量が多くなったためか、あるいはBF₃は、塩基点以外にも吸着するためなどが考えられる。しかし、詳細は今後の検討課題となる。

表1 処理温度と吸着BF₃およびCO₂の表面占有率

| 処理温度 (°C) | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| BF ₃ 表面占有率 (%) | | | | | | |
| 室温脱気 | 73.0 | 74.6 | 80.3 | 77.7 | 64.8 | 57.4 |
| 100°C脱気 | 68.0 | 65.8 | 71.1 | 61.5 | 57.1 | 52.0 |
| CO ₂ 表面占有率 (%) | | | | | | |
| 室温脱気 | 20.8 | 20.9 | 27.1 | 33.1 | 26.9 | 24.8 |
| 100°C脱気 | 15.9 | 17.7 | 21.1 | 29.8 | 23.2 | 20.7 |

上述のように、図2、図3および図4に示した塩基量測定結果を比較してみると、pKa値15.0以上の塩基量とCO₂の不可逆吸着から求めた塩基量は共に処理温度600°Cで最大値を示し、同じような傾向が見られた。したがって、CO₂は15.0以上の塩基点を測定していると言えよう。一方、BF₃の不可逆吸着量から求めた塩基量は、滴定による塩基量よりも2-3倍程大きい値を示した。

参考文献

- 1) 新山浩雄, 越後谷悦郎, 工業化学雑誌, 74, 560 (1971)
- 2) Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori, and K. Tanabe J. Catal., 57, 1 (1979) etc.
- 3) 慶伊富長編, 触媒化学 東京化学同人 P. 526 (1981)
- 4) T. Matsuda, Y. Sasaki, H. Miura, and K. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1041 (1985)
- 5) T. Matsuda, J. Tanabe, N. Hayashi, Y. Sasaki, H. Miura, and K. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 990 (1982)

2 ベンズアルデヒド-アンモニア滴定 (BAT) 法による塩基点量の測定 (名大工 丹羽 幹)

(実験方法)

1. 所定の温度でヘリウム気流中2時間前処理する。
2. 400℃で、ベンズアルデヒドを1μlずつ飽和するまで注入する。
3. 500℃で、アンモニアを10mlずつベンゾニトリルが生成しなくなるまで注入する。(アンモニアの注入温度はアルミナやチタニアでは400℃を標準としているが[1]、マグネシアでは酸点が非常に弱いためか、500℃とすることが必要であった。)
4. ニトリルの全生成量と比表面積から塩基点の表面密度を求める。

(考察)

1. 前処理温度を上げるにつれて、表面積はやや減るのに対して、ベンゾエート密度から得られる塩基点の密度は大差のない結果となった。
2. 従来の種々の酸化物上での結果、この方法ではかなり弱い塩基点であっても、塩基として測定されることがわかっている。これは、ベンゾエート吸着種が極めて安定であるためである。このように表面の塩基強度に対して鈍感な結果を得られるのがこの方法の特徴であるが、この特徴が反映された結果、処理温度に対する依存性の小さい結果が得られたのであろう。

(測定年月日)

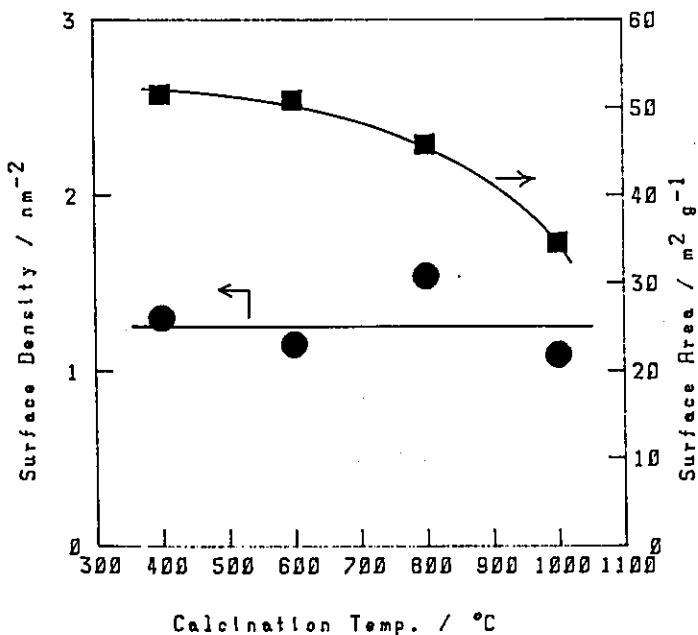
昭和60年 5月23日から 6月10日まで

(実験結果)

| 前処理温度 (℃) | 表面積 ($m^2 g^{-1}$) | 塩基点密度 (nm^{-2}) |
|--------------|-------------------------|------------------------|
| 400 | 51.5 | 1.30 |
| 600 | 50.8 | 1.15 |
| 800 | 45.8 | 1.54 |
| 1000 | 34.5 | 1.09 |

(参考文献)

- (1) M.Niwa, S.Inagaki, Y.Murakami, J.Phys. Chem., 89, 2550 (1985); *ibid.* in press.



3 CO₂ 吸着のカロリメトリー

(千代田化工建設・総合研究所)

○中田真一, 浅岡佐知夫, 相馬幹雄

1. はじめに

MgO の塩基度の測定としてCO₂ 吸着カロリメトリーを行った。

2. 対象試料

MgO(JRC-MgO-1)

3. 実験装置および方法

東京理工(株)製ガス吸着熱測定装置を用いて, 既報告済みの酸測定(カロリメトリー)に準拠して行った。試料は粉体のまま試料セルホルダー中にて, 所定各温度で10⁻⁵ torr下1時間真空排気処理を行い, 熱量計内に設置して全系を10⁻⁵ torrまで真空排気し, 熱量計が熱平衡に達したのち, 25℃にて測定を行った。

4. 結果および考察

4.1 脱気前処理温度と塩基性

CO₂ の吸着カロリメトリーは, Fig.1 に示すように, 脱気前処理温度によって変化した。400℃, 600℃, 800℃の3水準にて脱気前処理を実施した。いずれの温度の場合も110 ~ 120 KJ/molに段差を示す2段分布曲線となっている。高い微分吸着熱部分は強い塩基点に, 低い部分は弱い点に対応するものと考えられる。また塩基量は, Fig.2 に示すようにCO₂ 吸着後, 室温排気で脱離し, 次の吸着点となるものを物理吸着と見なすと85~90 KJ/mol以上の微分吸着熱を示すCO₂吸着量と考えられるので, その量は, 脱気前処理温度に依存せずほぼ同じである。したがって脱気前処理温度は, 塩基量は一定で, 塩基強度を(すなわち高温処理ほど強塩基サイトの比率を増大させる)変化させることがわかる。

4.2 吸着CO₂の脱離

400℃前処理CO₂吸着試料に関し, 排気温度を変化させて処理し, CO₂の脱離を再吸着のカロリメトリーより測定した結果をFig.2に示す。この図より明らかなように, 強塩基点からのCO₂の脱離は300℃以上の排気ではじめて起きる。また弱塩基点からのCO₂の脱離は200℃以下で主に生じている。また200~300℃の範囲で脱離するようなCO₂は多くないことがわかる。

なかたしんいち, あさおかさちお, そうまみきお

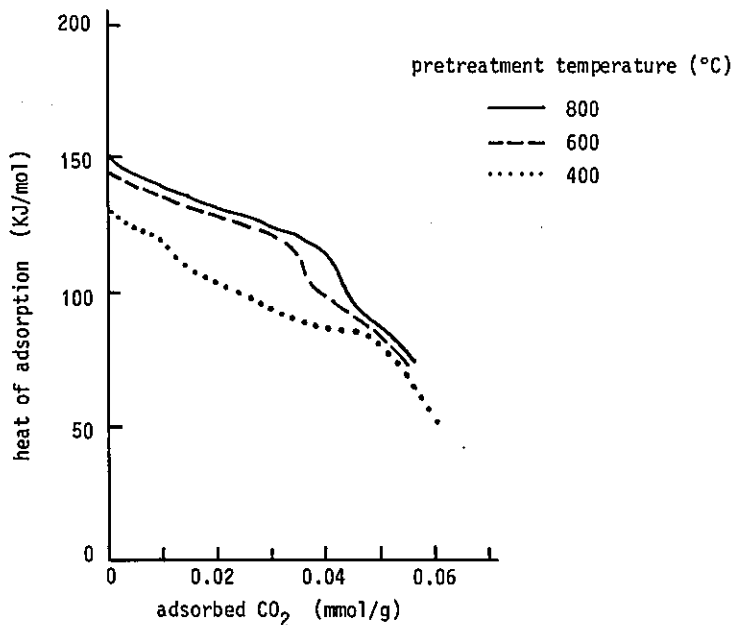


Fig. 1 Heat of CO₂ adsorption on JRC-MgO-1 pretreated at different temperatures.

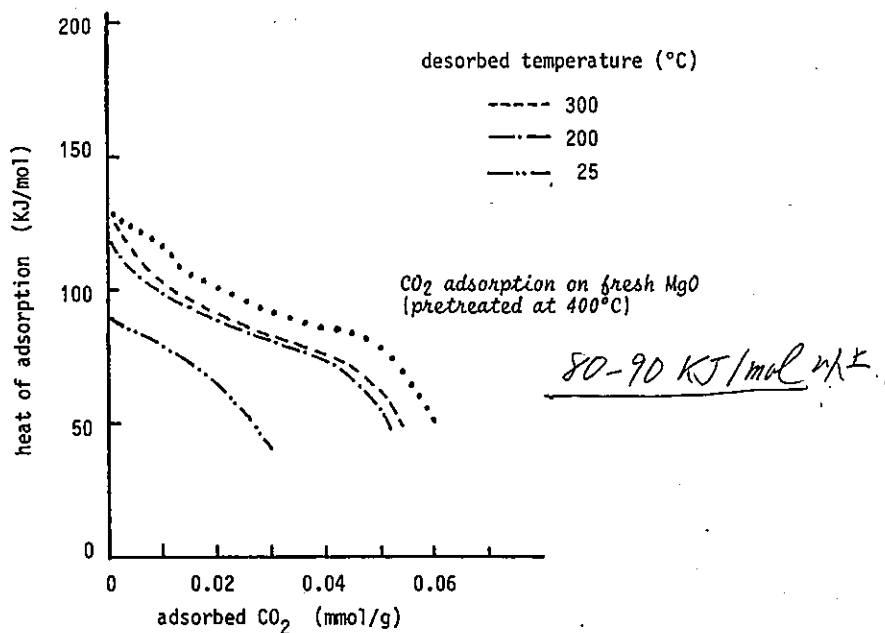


Fig. 2 Heat of CO₂ adsorption on JRC-MgO-1 CO₂-desorbed at different temperatures after CO₂ adsorption.

4 MgOの塩基強度分布およびブテン異性化活性

(山口大)の河下哲郎 宮本孝幸 今村達夫 土屋晋

1. 緒言

酸化マグネシウムは、排気温度の違いや調製方法の違いによる塩基強度、触媒反応活性変化について知見が得られている。¹⁾²⁾³⁾

本実験では、種々の温度で前処理した触媒学会参照触媒の酸化マグネシウム(JRC-MgO-1)を主に、塩基強度分布を測定し、モデル反応としてブテン異性化反応を行って比較してみた。

2. 実験

触媒(JRC-MgO-1)は、排気しながらゆっくりと温度を上げ、所定の温度に達したら2時間排気して、加熱処理した。前処理温度は、400℃、600℃、800℃、1000℃の4種類の温度について行った。また参照触媒以外に、水酸化マグネシウム(関東化学)を500℃、24時間加熱排気して調製したものと炭酸マグネシウム(半井化学)を900℃、1時間加熱排気して調製したものを使用した。

塩基強度及び塩基量は、安息香酸滴定法により測定した。滴定は、次のように行った。Fig. 1に示すようなトの字管付きガラス管(約18cm, 内径6mm)を数本用意した。予め、所定の温度で前処理した触媒を約0.1gずつ、数本のガラス管へ導入した。そしてdry-ベンゼンに0.1wt%の割合で溶かした適当な指示薬を、触媒0.1g当り0.2ml導入した。触媒の塩基量を測定し、その値を中心に少しずつ異なる量の、dry-ベンゼンに溶かした安息香酸を各ガラス管内に導入した。触媒、指示薬、安息香酸の導入は全てアルゴン気流中で行った。ガラス管は液体窒素で冷却した後、真空切りにより封管し、約40℃の恒温槽に約1~2日置いた。塩基性色のものと酸性色のものとの間の安息香酸量を再度分割し間をせはめていき、およそ20%の色の変化を肉眼で確認することにより塩基量を決定した。

ブテンの異性化反応は、閉鎖循環系装置(約370ml)を用い、直結したガスクロマトグラフにより、気相ガスを分析した。

3. 結果と考察

Fig. 2に、異なる温度で前処理した酸化マグネシウムの塩基強度分布を示した。この図の中で、前処理温度を示していない曲線は水酸化マグネシウムから調製したものである。塩基量は累積塩基量を示している。つまり塩基強度H₁について示された塩基量は、そのH₁に等しいかそれより大きいH₂の値

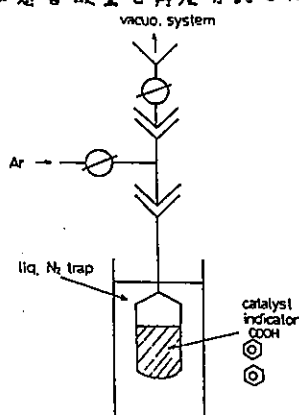


Fig 1 APPARATUS

かわしたてつう、みやもとよしあき、いまむらはやお、つちやすむ

を持つ塩基点の緩和を示している。また、白ぬきの丸はその点について色の変化がなかったこと、その点の塩基強度を有さないことを表している。黒ぬりの丸はその点について色の変化があったが定量できなかったことを表している。

400℃や600℃の温度で前処理した酸化マグネシウムの最も強い塩基強度は、 $H_L < 22.3$ であり、800℃、1000℃で前処理したものと水酸化マグネシウムを調整したものは、 $H_L = 27.0$ であった。田部らの定義によれば、 $H_L > 26$ の塩基強度を持つものを超強塩基と呼んでいる⁹⁾。このことから前者は超強塩基であると言える。

塩基強度の強い領域である $H_L > 22.3$ の塩基量は、どの前処理温度の酸化マグネシウムも0.1 mmol/g以下であり多くなかった。しかし塩基強度の中間領域である $H_L = 15.0 \sim 22.3$ の塩基量は、急激に増加した。そして塩基強度の弱い領域である $H_L < 15.0$ では、ゆるやかに増加した。このことは、酸化マグネシウムの大部分の塩基点が、中間領域の強さを持つ塩基点であることを示している。

塩基強度や塩基量は、400℃、600℃、800℃、1000℃と排気温度が高くなるにつれ増加している。これは触媒表面の塩基点に H_2O 、 CO_2 が覆っているため、強く加熱排気するほど H_2O 、 CO_2 が脱離していき、裸の塩基点が多く現れて塩基強度、塩基量が増えるのだと考えられる。

Fig. 3に、田部、武、松田ら³⁾、さまざまな調整方法で得た酸化マグネシウムの塩基強度分布を、400℃、1000℃で前処理のものも含めて示した。¹¹⁾

1-ブテン、シス-2-ブテンの異性化反応を反応温度300 Kで行い、Fig. 4に1-ブテン間の相対速度定数を示した。1-ブテンの異性化反応においてはシス選択性¹²⁾、2-ブテンの異性化反応においては二重結合移行が優先的に起った。Fig. 5, 6, 7, 8にネットワーク解析を示した。400℃、800℃で前処理した酸化マグネシウムのプロフィールは水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムから調整したものと比較

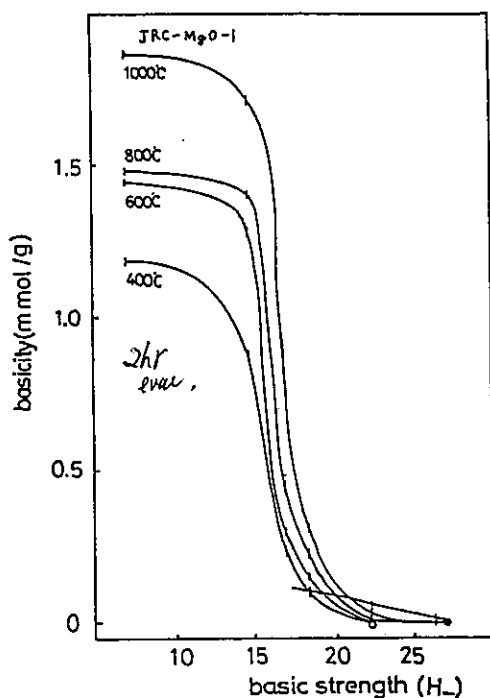


Fig 2 BASICITY vs BASIC STRENGTH OF MgO

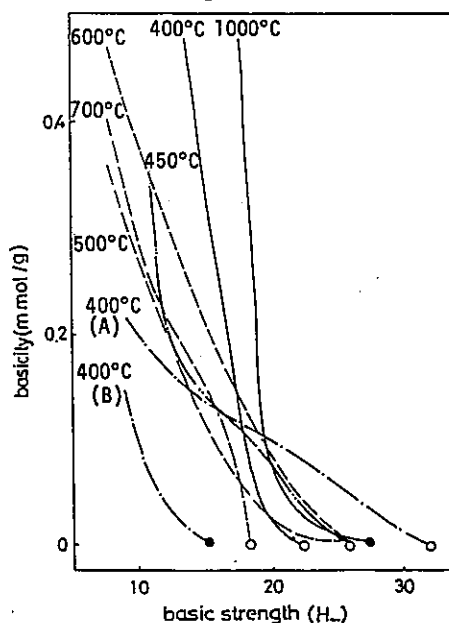
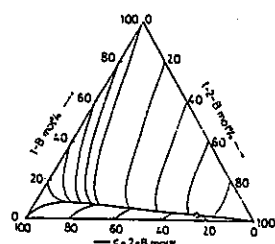
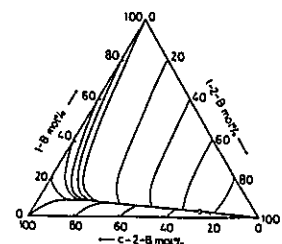
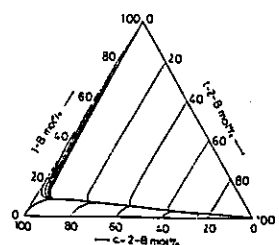
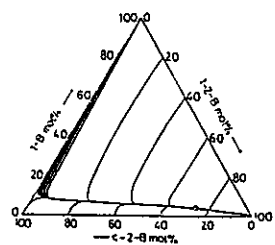
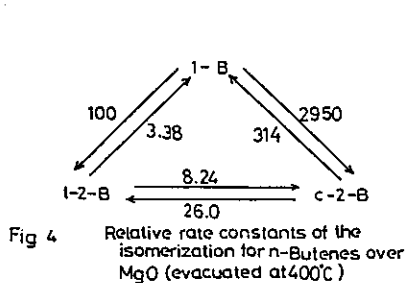


Fig 3. BASICITY vs BASIC STRENGTH OF MgO
 OF MgO --- Tanabe
 --- Matsuda
 --- Take

して左に寄っており、400℃、800℃前処理したものの方がC/t比が大きいことを示している。



参考文献

- 1) J. Take, N. Kikuchi, Y. Yoneda, J. Catal. 21, 164 (1971).
- 2) H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, Proc. 5th Int. Congr. Catal. (Miami), 10, 233 (1973).
- 3) T. Matsuda, J. Tanabe, N. Hayashi, Y. Sasaki, H. Miura, K. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 990 (1982).
- 4) 田部浩三, 野依良治, 「超強酸・超強塩基」, 講談社 (1980).

| 参考文献 | Fig 3 の MgO 処理条件 |
|------------|---|
| 1) Take | MgCO ₃ を調整した MgO を一晩中排気 |
| 2) Tanabe | Mg(OH) ₂ を空气中で3時間 |
| 3) Matsuda | Mg(NO ₃) ₂ (A), MgCl ₂ (B) を調整した MgO を2時間排気 |

5 酸化マグネシウム触媒上における1, 3-ブタジエンの水素化およびブテンの異性化反応
(宇都宮大、教養) O大木昌一、大久保美恵

1、 緒 言

アルカリ土類酸化物、特に酸化マグネシウムの触媒作用については最近数多くの研究が蓄積され、その結果典型的な固体塩基としての特徴を示す事が明らかにされている。宮原等は蓆酸マグネシウムの熱分解によって得た酸化マグネシウムが表記反応に対して極めて高い活性を示すと報告しているし、服部等は触媒の真空排気処理温度により活性や選択性が大きく変化する事を認めている。これら従来の結果を見た時、注目しなければならない事は得られた酸化マグネシウムの出発物質や調整法がそれぞれに異なっている事である。すなわちこの事は、酸化マグネシウムの触媒活性や選択性の問題を議論しようとする時に同じ土俵で議論する事にはならないという欠点がある。

本研究はこのような欠点を取り除くためにJRC-MgO-1(参照触媒)を中心に合せて他の方法で得られた酸化マグネシウムの結果を比較検討するために行なわれたものである。以下、その方法および結果について報告する。

2、 実験方法

本実験に供した酸化マグネシウムは触媒学会より得たJRC-MgO-1(参照触媒)および半井化学薬品の蓆酸マグネシウムの熱分解によって得たものまたは水酸化マグネシウムの熱分解によって得たものである。特にこのうち蓆酸マグネシウムの熱分解によって得た酸化マグネシウムはオレンジイエローを呈したが、これを酸素処理するとただちに白色となる。反応装置は容積約2000ccの閉鎖循環系で、反応器には0.5gのMgOを充填し、これに所定量の反応ガスを導入して室温(25℃)で反応を行なった。反応ガスはすべて高千穂化学のアンブル入り(99.99%)である。反応中系内の圧力は水銀マンオメーターで、また組成変化はVZ-7を充填したガスクロを用いて追跡し、各化学種中の同位体分布はガスクロで分離分取した後HITACHI-RMU-6L型質量分析計で測定した。

3、 実験結果

3-1) 触媒の真空排気処理時間に伴う活性等の変化

触媒を真空排気処理すると、その処理時間と活性等との間に図1に示すような関係が認められた。すなわち、図1は400℃における蓆酸マグネシウムの熱分解処理時間と1, 3-ブタジエンの水素化活性および吸着水素量との関係を示したものであるが、この両者の間により相関性のあることがわかる。このような関係は出発物質が水酸化マグネシウムであってもJRC-MgO-1(参照触媒)であってもほぼ同様な結果であった。本実験ではこの事実から全て反応に先だつ触媒の真空排気処理時間を15時間として実験に供した。

おおきしょういち、おおくぼみえ

3-2) 1, 3-ブタジエンの水素化反応

稀酸マグネシウムから得たMgO(400℃真空排気処理)を用いて行なった1, 3-ブタジエンの水素化反応の一例を図2に示した。図から明らかなように1, 3-ブタジエンが気相から消失すると水素化反応は見かけ上停止し、ブタンの生成はまったく認められなかった。この時生成したブテンに注目すると

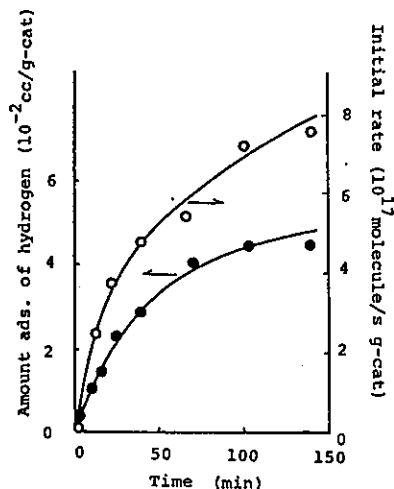


Fig. 1 The treated time effect for catalytic activity.

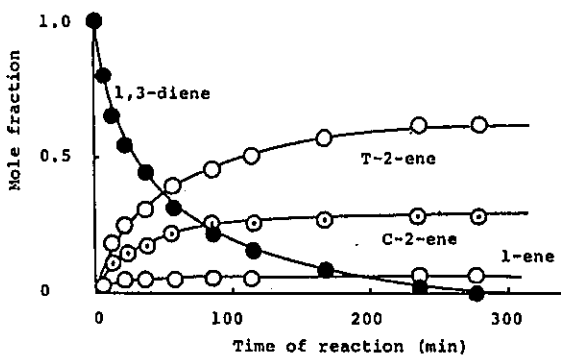


Fig. 2 Hydrogenation of 1,3-diene over MgO-Y.

(2-ブテン) / (1-ブテン) = 1.3、(C-2-ブテン) / (T-2-ブテン) = 0.5の比であった。本来このように水素化活性を持つ触媒はオレンジイエローを呈しているが、これを酸素処理すると室温であっても直ちに触媒は白色に変化する。こうして一度酸素処理した触媒は以後いかなる真空排気処理を行なってもまた水素気流中で加熱処理を行なっても水素化活性は再現せず完全に失活した。

この稀酸マグネシウムから調製したMgO-Oに対し、水酸化マグネシウムから調製したMgO-HおよびJRC-MgO-1(参照触媒)は真空排気処理温度300℃-1000℃の範囲内でほとんど活性を現せず、ただ600℃付近の真空排気処理の時のみ僅かに水素化が認められたが、その活性は前者のそれと比較するとオーダーの大きさから判断して3-4程小さかった。ちなみにここで使用した水酸化マグネシウムは硝酸マグネシウムを水酸化物としておとしたものである。

3-3) ブテンの異性化反応

稀酸マグネシウムから調製したMgO-Oおよびこれを酸素処理したMgO-O0上で行なった1-ブテンの異性化反応(二重結合移行反応)は両触媒間にまったく差違が認められずかつ気相に水素等のガスを共存させてもまったく同様の結果が得られた。このことは1, 3-ブタジエンの水素化を行なった時にMgO-O0がまったく活性を示さなかったことと考え合わせて興味ある現象である。種々の条件下で得られた結果を図3に示した。一方、水酸化マグネシウムから調製したMgO-HおよびJRC-MgO-1(参照触媒)上におけるブテン異性化反応に対する真空排気処理温度と活性および選択性の変化は図4および図5に示した通りである。ここに示した3種のMgOのブテン異性化活性はMgO-O, MgO-O0 > JRC-MgO-1 > MgO-Hの順であることが明白であろう。また選択性について、特に共存ガスのうち酸素および一酸化炭素の影響によりC-2-ブテンが選択的に生成してくる。これはC-2-

ブテンからT-2-ブテンへの異性化(回転異性化)が阻害されるためである。事実、酸素共存下でC-2-ブテンの異性化を行なったところT-2-ブテンへの回転異性化が大きく阻害されることがわかった。

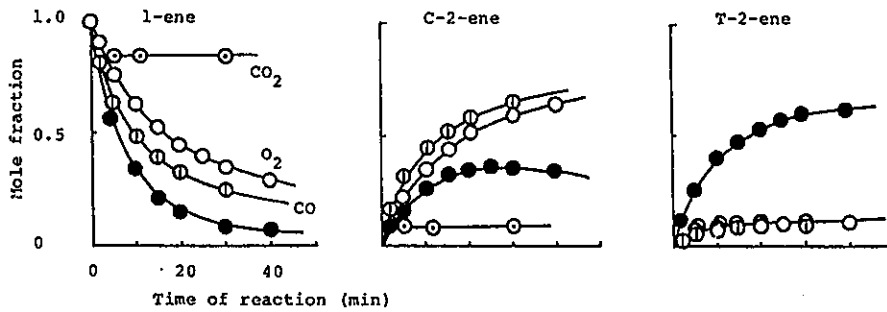


Fig. 3 CO and CO₂ effect for 1-ene isomerization.

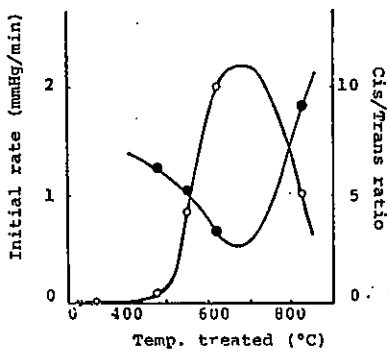


Fig. 4 Evacuation temperature effect for catalytic activity.

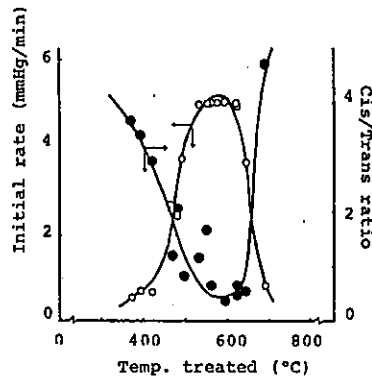


Fig. 5 Evacuation temperature effect for catalytic activity.

4. 実験結果の検討

以上述べた実験結果によれば、MgO表面上に存在する1, 3-ブタジエンの水素化活性点は酸素処理により完全に失活するのに対し1-ブテンの異性化活性点はその影響をうけない。この事実は水素化活性点と異性化活性点が異なることを意味しているものである。また、1-ブテンの異性化反応に対する共存ガス(酸素、一酸化炭素)の影響を調べたところ、1-ブテンから2-ブテンへの異性化はあまり大きな影響を受けないにもかかわらず2-ブテン中の(Cis/Trans)比が大きく変化していることに気づくであろう。すなわち、この事は酸素や一酸化炭素が孤立電子対をもつために酸点に吸着するので二重結合移行反応の起こる塩基点は影響されないことを示しているのだろう。アンモニアを共存させた時にも図6に示すように全く同様の結果が得られたことは上述の推測を支持するものである。酸点が潰れると(Cis/Trans)比が大きくなるが、これは二重結合移行反応によって生成したC-2-ブテンの酸点における回転異性化が共存ガスの吸着によって阻害されるためであろう。事実、C-2-ブテンに酸素を共存させて異性化反応を観測したところ、図7に示すようにT-2-ブテンへの回転異性化が大きく阻害された。これらの推測は酸性ガスである二酸化炭素を共存させた時に塩基点が潰れ二重結合移行反応が全く進行しなくなることと考へ併せて興味深いことと思われる。本実験の結果によれば、二重結合移行反応の活性序列はMgO-O, MgO-OO > ↓RC-MgO-1 > MgO-Hであり、これにとも

なって回転異性化反応の活性序列も全く同じであった。この事実は塩基点の活性が高いもの程酸点の活性も高いということである。ただこれに伴う欠点として塩基点の活性が高い程 *Cis* 選択性は悪くなることを指摘しておく必要がある。

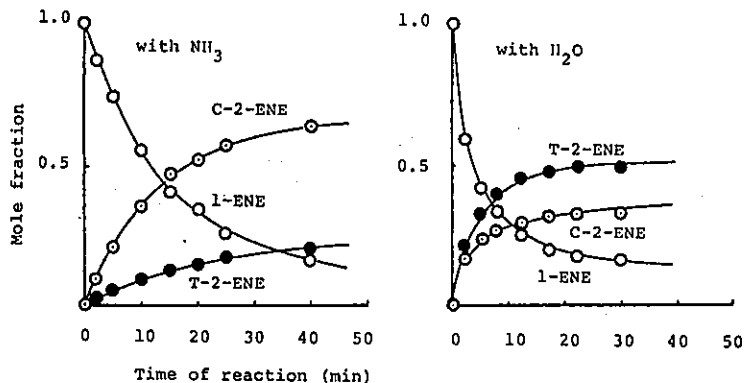


Fig. 6 1-butene isomerization in the presence of NH_3 or H_2O .

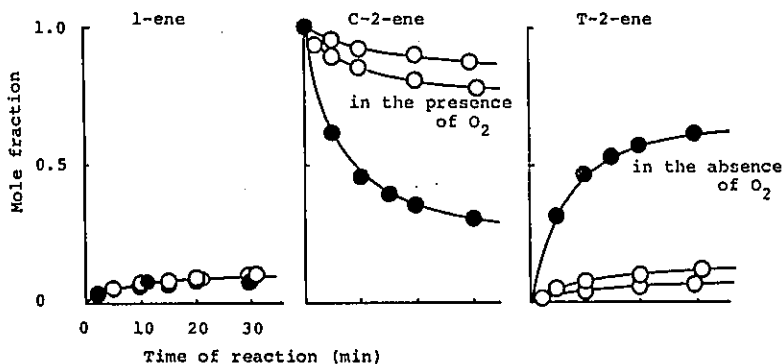


Fig. 7 Oxygen effect for C-2-ene isomerization.

参考文献

- 1) S.Bank, A.Schriesheim and C.A.Rowe, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** 3244 (1965).
- 2) H.Hattori, N.Yoshii and K.Tanabe, *Proc. 5th Intern. Congr. Catal.*, **5** 233 (1973).
- 3) M.Mohri, K.Tanabe and H.Hattori, *J. Catal.*, **32** 144 (1973).
- 4) T.Iizuka, *Hyomen shori kenkyu*, **2** 23 (1984).
- 5) S.Oki, I.Suzuki, C.Miyakawa, A.Shibata and M.Kato, *Hyomen shori kenkyu*, **2** 27 (1984).

6 MgO の H₂-D₂ 交換および1,3-ブタジエン水素化活性

(北大・理) 服部 英

1. はじめに

MgO が触媒となる種々の反応のうち、H₂-D₂ 平衡化反応と1,3-ブタジエンの水素化を、参照触媒 JRC-MgO-1 を用いて行なった。H-D 平衡化反応に対して、MgO を適当な温度 (500-800°C) で処理すると、液体窒素温度でも反応が進行する位の活性を示すことが報告されている¹。1000°C で処理すると、殆ど活性を示さなくなる。1,3-ブタジエンの水素化にたいしては、H₂-D₂ 平衡化反応の活性が消失する1000°C 処理で、活性が最大となる MgO 触媒による1,3-ブタジエンの水素化の特徴は、水素の付加が、1,4 付加であり、生成するブテンの中で、cis-2-ブテンの割合が多いという点である。^{2,3}

2. 実験方法

測定試料: JRC-MgO-1 を、標準前処理 (10°C/min の昇温で400, 600, 800, 1000°C まで排気しながら昇温し、各温度で2h排気を続ける) したものと Mg(OH)₂ 関東化学製を、上記のように前処理したもの

測定方法: H₂-D₂ 平衡化、1,3-ブタジエン水素化とも、内容積 980 ml の閉鎖循環系反応装置を用い、0°C で行なった。触媒量は、いずれも MgO として 0.25 g、H₂-D₂ 平衡化では、H₂ 100 Torr, D₂ 100 Torr、1,3-ブタジエンの水素化では、1,3-ブタジエン 50 Torr, H₂ 100 Torr の混合気体を用いた。

3. 結果

H₂-D₂ 平衡化反応活性の、前処理温度依存性を、Fig. 1 に示す。JRC-MgO-1 は反応温度 -196°C では、活性を示さなかった。

活性は、
$$-\ln \frac{(F_{HD})_e - F_{HD}}{(F_{HD})_e - (F_{HD})_0} = kt$$

の k (上記反応条件下における) で表わした。

JRC-MgO-1 は、400°C, 600°C で前処理すると、活性があらわれたが、800°C 1000°C 前処理では、活性がいちじるしく小さくなった。Mg(OH)₂ から調製した MgO の活性は、400°C 前処理では、非常に小さいが、600°C 前処理すると、JRC-MgO-1 の10倍以上の活性をしめすようになる。

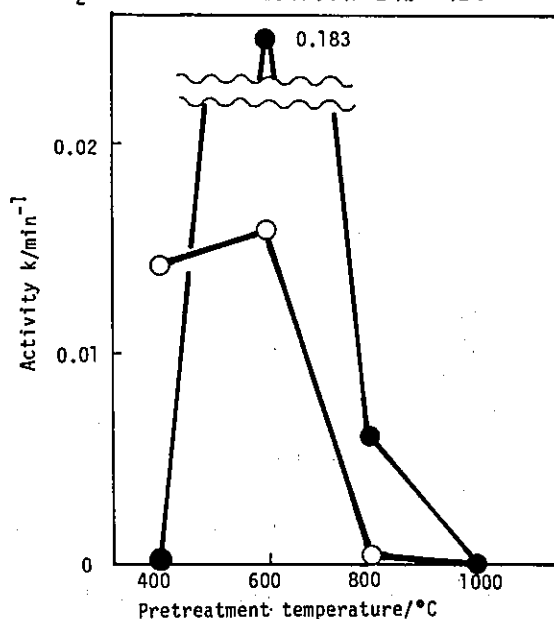


Fig. 1 Variations of the activity for H₂-D₂ equilibrium as a function of pretreatment temperature. ○ JRC-MgO-1; ● MgO from Mg(OH)₂

1,3-ブタジエンの水素化に対する活性の触媒前処理温度依存性をFig. 2に示す。JRC-MgO-1では、前処理温度が高い程、活性が大きかった。しかし、 $MgO(OH)_2$ より調製したMgOの活性よりかなり小さく、1000°C前処理で比較すると、約1/5程度である。

生成するブテン中のcis-2-ブテンの割合を、Table 1に示す。600°C前処理の触媒をのぞいて、いずれもcis-2-ブテンの割合が大きい。600°C前処理の触媒では、trans-2-ブテンの割合が多く、これは、生成したブテン内の異性化が速い為、平衡組成に近づくためと思われる。

JRC-MgO-1を1000°Cで前処理した触媒を用いて、1,3-ブタジエンの重水素化を行なったときの、生成物の同位体対分布をTable 2に示す。生成したブテンは、重水素を2個有する d_2 体が主成分であった。 $Mg(OH)_2$ を1000°Cで前処理した結果と同様である。

以上の結果から、JRC-MgO-1を $Mg(OH)_2$ から調製したMgOと比較してみると次のことがいえるであろう。

1. H_2-D_2 平衡化反応、水素化反応の活性の前処理温度依存性は、類似している。(平衡化は600°C、水素化は1000°C前処理で最大活性になる)。
2. 水素化における特徴は同様にみられ作用機構は同じであることを示唆している。
3. 活性の大きさは、JRC-MgO-1は約1オーダー低い(単位重量当たりにして)。活性点の性質は同じであるが、表面積あるいは活性点の数が1オーダー小さいと推測される。

1. M. Boudart, A. Delbouille, E. G. Derouane, V. Indovina, A. B. Walters, J. Am. Chem. Soc., 94, 6622 (1972).
2. H. Hattori, Y. Tanaka, K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc., 98, 4652 (1976).
3. Y. Tanaka, Y. Imizu, H. Hattori, K. Tanabe, Proc. 7th Intern. Congr. Catal. 1980, Tokyo, p.1254.

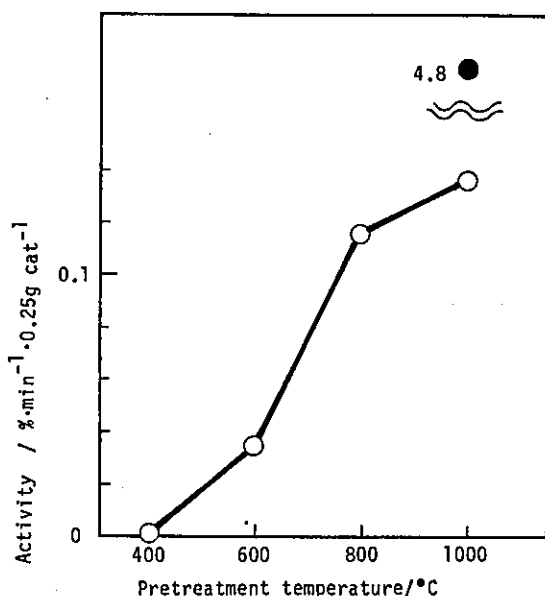


Fig. 2 Variation of the activity for 1,3-butadiene hydrogenation as a function of pretreatment temperature. ○ JRC-MgO-1; ● MgO from $Mg(OH)_2$

TABLE 1 Percentage of cis-2-butene in butenes produced in 1,3-butadiene hydrogenation

| Catalyst | Pretreatment temperature/°C | | | |
|---------------------|-----------------------------|-----|-----|------|
| | 400 | 600 | 800 | 1000 |
| JRC-MgO-1 | - | 26 | 84 | 90 |
| MgO from $Mg(OH)_2$ | - | 17 | - | 67 |

extrapolated to t=0

TABLE 2 Isotopic distribution in 1,3-butadiene deuteration

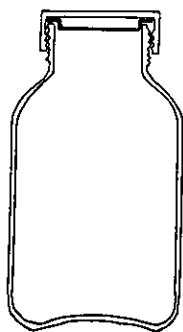
| Product | % each product | Isotopic distribution | | | |
|---------------------------------|----------------|-----------------------|-------|-------|-----------|
| | | d_0 | d_1 | d_2 | d_3-d_8 |
| Hydrogen | - | 0.3 | 1.8 | 97.9 | - |
| 1-C ₄ ⁼ | 0.9 | 9.2 | 3.0 | 87.8 | - |
| t-C ₄ ⁼ | 1.1 | 5.5 | 2.8 | 91.8 | 0 |
| c-C ₄ ⁼ | 8.3 | 2.9 | 2.3 | 94.8 | 0 |
| 1,3-C ₄ ⁼ | 89.7 | 100 | 0 | 0 | 0 |

付記 (参照触媒 JRC-MgO-1 の保存方法と重量変化)

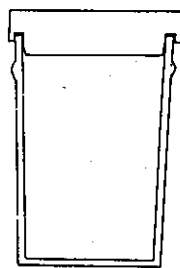
下図の 2種の容器を用い、5つの保存方法を行ない、重量の変化を調べた。保存期間は、9ヶ月半(1984.10.18-1985.9.2) 試料は、送付時のポリエチレン袋に入れたまま容器に入れた。1袋には約200gのMgOが入っている。

| 保存方法 | 重量(容器も含む) | |
|--------------------------------------|------------|----------|
| | 1984.10.18 | 1985.9.2 |
| 1. 容器 1、ビニールテープで密閉 デシケータ(乾燥剤なし)中、 | 682.9 g | 683.0 g |
| 2. 容器 1、ビニールテープで密閉 戸棚中 | 673.9 g | 674.0 g |
| 3. 容器 1、ビニールテープなし 戸棚中 | 689.0 g | 689.1 g |
| 4. 容器 2、ビニールテープなし | 381.0 g | 382.3 g |
| 4. 容器なし、戸棚中 | 231.6 g | 237.1 g |

1,2,3 では差はなく、試料の重量増加は、0.05%程度、天秤は、感度0.1gなので、秤量誤差内、4では0.6%、5では2%の増加が認められた。



容器 1
ガラス 900ml
"H2462844444"
(232-2 W/C)



容器 2
透明プラスチック 500ml
(1127016 W/C)

(東工大工材研) ○田川智彦, 今井久雄

1. 緒言

ブテン異性化反応はその生成物分布が触媒の性質, 特に酸・塩基性を反映するため, テスト反応として広くもちいられている [1-3]。ところで, パルス反応は非定常な条件下での反応が取扱えることから, 表面の初期状態の反応性を知ることもでき, 活性低下の認められるような触媒の検討に適している。したがって, パルス反応の結果と表面物性のかかわり, および, 流通反応の結果との対応を調べることは重要な意味を持っている。本討論会では, 共通の試料 JRC-MgO-1を用いて, 物性, 反応の両面からさまざまな検討結果が報告されているので, ここでは, 同試料上でのブテン異性化反応をパルス反応系で検討した結果を報告し, 特に物性と流通反応結果とのかかわりを考察する一助としたい。

2. 実験

試料は加圧成型の後 32-60 mesh にふるい分け (84/10/17) で反応に供した。前処理は精製空気の流通下, 6°C/min で昇温し, 400, 600, 800°C の各温度で 1.5 h 処理し, その後同温度で He に切替えさらに 1.5 h 処理を行った。反応は触媒 0.220 g に対し 0.5 ml の 1-ブテンまたは cis-2-ブテンパルスを注入し, 反応器出口で一度トラップした後, 6mAgNO₃-BC カラムにて室温で分析した。(85/6-7)

3. 結果と考察

3-1 BET 表面積 空気流通下, 300°C, 20min. 処理したものを BET 一点法で測定した。急速に加熱したものは 29.4 m²/g であり 6°C/min で昇温したものは 49.7 m²/g の値を示した。6°C/min で一度昇温した試料について, 外気に触れさせることなく再度急速に加熱しても 50.1 m²/g であった。これらは, 本試料の表面は前処理時の昇温速度に大きく依存することを示しており, 水の脱離にともなう構造の変化等が原因かと思われる。(84/10/18)

3-2 400°C 処理での反応 図 1 に 100°C および 63°C の 1-ブテンの反応について, パルス回数の影響を示す。63°C での活性は安定しており, cis/trans 比は 5 前後の高い値を示した。一方, 100°C での転化率はパルス回数を追って徐々に減少したが cis/trans 比はほぼ一定していた。図 2 には, 初期状態での反応温度の影響を示す。再処理後, 100°C で 24% の転化率を示したが (No. 1), 200

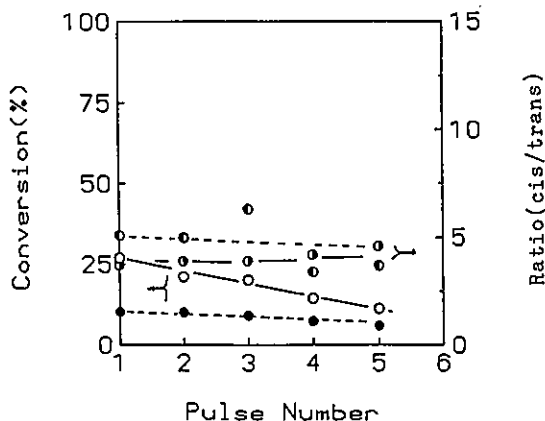


図 1 400°C 処理 MgO-1 上での 1-ブテンの反応

○ ●; 100°C
● ○; 63°C

たがわともひこ, いまいひさお

てでは急激に減少した (No. 2)。300℃での反応では30%前後の安定した転化率を示した (No. 3, 5) が、この時100℃での活性はほとんど消失していた (No. 4, 6)。100℃での活性は再処理によって回復した (No. 7)。図1, 2の結果は、活性点は1-ブテンと高い温度で接触することで被毒されるが、再処理によって活性は回復することを示している。また300℃以上で活性を示す被毒の影響を受けない活性点が認められた。このときの cis/trans比は2.5前後と低下した。

3-3 600℃処理での反応 図3

に100℃の1-ブテンの反応の Puls 回数依存性を示す。初期活性は、400℃処理の試料の2.7倍と高い値を示した。転化率は Puls 回数を追って減少したが、減少率は400℃処理のものと同様であり、cis/trans比も同程度の値を示した。したがって、600℃処理による活性の向上は、活性点数の増加によるものであり、質的なものではないと考えられる。また、再処理を行うことにより、活性は80%以上回復した。cis-2-ブテンの反応性は低く、100℃の反応で約5%の転化率しか示さないが、trans/l比は0.02と小さい。こうした生成物分布はπ-アリルアニオン中間体を示唆するものであり、塩基性の活性点の存在が予想される。300℃での転化率は14.2%で、その cis/trans比は2.7であった。同温度での cis-2-ブテンの反応でもゼロに近い trans/l比を得た。

3-4 800℃処理での反応 図4

に100℃の1-ブテンの反応結果を示す。初期活性は600℃処理に比べ約2/3まで減少した。やはり、転化率の低下が認められたが、これは再処理によっては回復せず次第に減少した。処理温度が高すぎてシタリングが進行するのではないかと考えられる。cis/trans比はここでもあまり変化せず、5前後の値を示した。300℃での活性も認められ、20%程度の転化率と2.6の cis/trans比を得た。このときの trans/l比もやはりゼロに近いものであった。

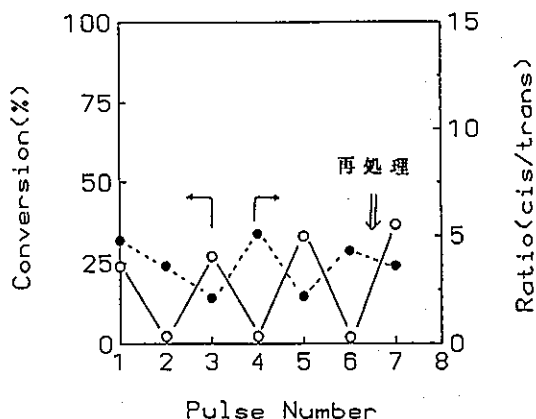


図2 400℃処理 MgO-1上での1-ブテンの反応に対する反応温度の影響
Pulse No. 1 at 100℃, 2 at 200℃, 3 at 300℃, 4 at 100℃, 5 at 300℃, 6 at 100℃, 7 at 100℃ after re-treatment

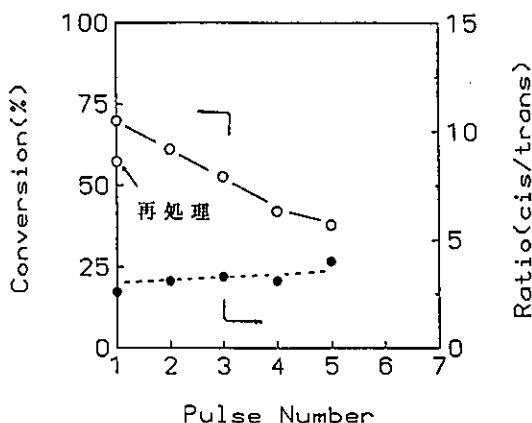


図3 600℃処理 MgO-1上での1-ブテンの反応 (100℃)

3-5 前処理温度の影響 図5に1

00℃での1-ブテンの反応の前処理温度依存性を示す。600℃にピークを持つ山形の転化率を示した。生成物分布にはこれほど顕著な依存性はなかった。各論で述べたとうり、これらの活性点に質的な違いは少ないと考えられることから、こうした活性の増減は活性点の数に依存すると思われる。このような依存性は水酸化マグネシウムの熱処理の際にも観察されている[2]。表面炭酸塩の分解等による表面酸化層の露出[3]と高温処理によるシンタリングという2つの要因により山形の依存性を示すと推定されるが、詳細は物性測定を待ちたい。cis-2-ブテンも反応性は低いものの、同様の依存性をしめし、trans/1比はいずれもゼロに近い小さな値を示した。このことは、図5の結果とあわせて π -アリアルルアニオン型の間媒体を経由するような塩基性活性点の機能を示唆するものである。高温で活性を示す活性点についても同様の機能が推定されるが、そのcis/trans比は2.5とやや小さくなっており、質的に若干異なったものである可能性もある。

文献

- 1) 奥原, 御園生, 触媒, 25 279 (1983).
- 2) J.L.Lemberton, G.Perot and M.Guisnet, J. Catal., 39 69 (1984).
- 3) 服部, 触媒, 26 250 (1984).

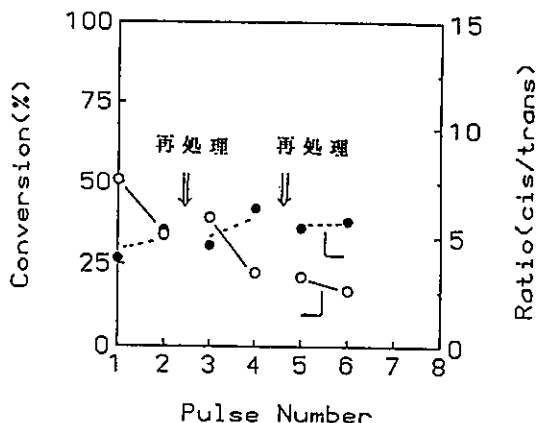


図4 800℃処理 MgO-1上での1-ブテンの反応 (100℃)

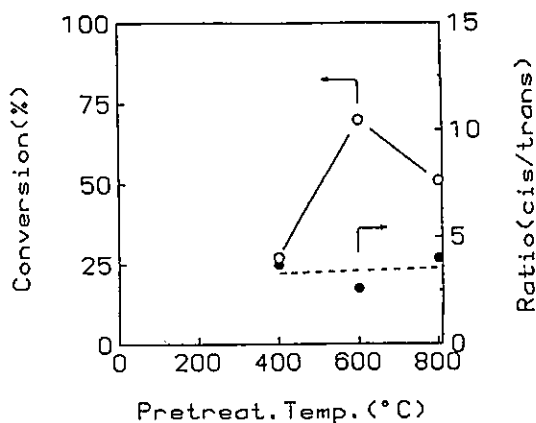


図5 MgO-1上での1-ブテンの反応 (100℃) に対する前処理温度の影響

8 吸着水素のTPDスペクトル

(都立大理) 伊藤朋恭・富永信之

緒言

MgOは適当な温度で排気することによって、水素を化学吸着することが出来るようになる。MgO触媒上で水素の関与する反応には、これらの吸着水素が重要な役割を演じているものが多いと推定される。

我々は、これまで主として水酸化物の熱分解によって得られたMgOを用いて、吸着水素のTPDスペクトルを測定してきた。今回は参照触媒を用いてTPDスペクトルの測定を行い、上記試料との比較検討を行った。

実験

1. TPDの測定は到達真空度 10^{-7} Torr代の高真空系で行った。主要部分は金属コックを用いたグリースレス方式で構成されている。

2. 0.17gの参照触媒 JRC-MgO-1 を石英容器に入れ、約 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で所定温度まで排気しながら加熱し、触媒の前処理を行った。

3. 試料を室温まで放冷し、10Torrの水素ガスを導入した。そのまま試料の温度を -50 、 -110 、 -196°C と順次下げ、すべての吸着活性点に飽和吸着させるようにした(各温度に15分間保持)。

4. -196°C で1時間排気後TPDスペクトルの測定を開始した。昇温速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であり、 -196°C から 450°C の範囲で測定を行った。検知器としてはマスフィルターと電離真空計を併用し、最も脱離速度の大きいところでの圧力は 1×10^{-6} Torr程度である。

5. 我々の用いた試料の前処理方法は標準前処理条件とは大きく異なる。これは用いた装置の特性から生じる制約によるもので、次の3点において異なっている。

(a) 所定温度における前処理時間が2時間よりかなり長時間であり、必要な真空度に到達するには最低1日程度の排気を要する。

(b) 1つの試料を繰り返し使用した。例えば前処理温度 400°C でのデータを取り終えると、その試料をそのまま 600°C での測定に使用した。過去の経験によると低温前処理の試料をそのまま高温前処理して使用しても、水素のTPDスペクトルには低温前処理の影響は特には表れなかった。

(c) 前処理温度の最高温度が 1000°C ではなく 900°C である。

結果および考察

1. 最初に参考のために、以前測定した別の酸化マグネシウム試料 MgO-H (水酸化物の熱分解によって得られた試料、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$) についてのTPDスペクトルを図1に示す。この試料の前処理温度は $400, 550, 700, 850^{\circ}\text{C}$ であり、参照触媒の場合とは少し異なる。

いとうともやす・とみながのぶゆき

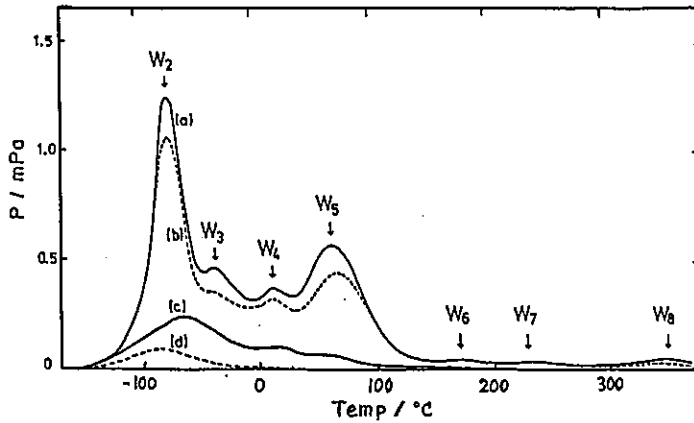


図 1

比較触媒 MgO-H の TPD
前処理温度 (°C)

| | |
|-----|-----|
| (a) | 850 |
| (b) | 700 |
| (c) | 550 |
| (d) | 400 |

る。高温で前処理した場合、 -80°C と 60°C にピーク温度をもつ W_2 と W_5 吸着種を中心として、合計 7 種の吸着種の存在が認められる。

2. 参照触媒については、測定装置、或は測定法に幾分再現性に欠ける面があった。各温度で 2 日間前処理した場合の結果を図 2 に示す。この図からおおまかに次のことが判る。

(a) -80°C に最も強いピーク W_2 が出現する。50- 80°C に 2 番目に強いピーク W_5 が出現する。 W_4 、 W_6 の吸着種もわずかながら認められる (図 4 参照)。

(b) 400°C の前処理では W_2 のみが存在するが、高温前処理では W_5 も観測されるようになる。

(c) W_2 ピークは高温で処理するほど、その半値幅が狭くなる。

——以上の (a)、(b)、(c) の 3 点は比較試料 MgO-H にも共通にみられ、TPD スペクトルの全体的形状は両者で類似していると言える。

3. 活性点の個数は JRC-MgO-1 が非常に小さい。

(a) 正確な比較は行っていないが、 $800-900^{\circ}\text{C}$ 前処理の場合 単位重量 あたりの活性点の数は、JRC-MgO-1 では MgO-H の 20-30 分の 1 と推定される。

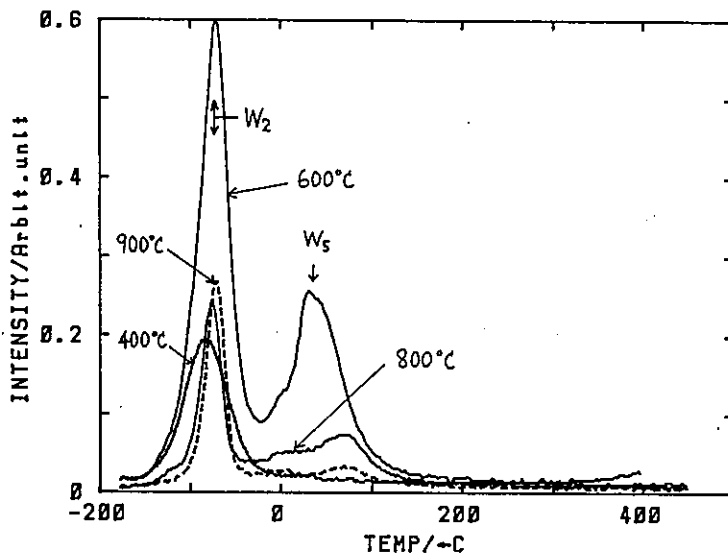


図 2

前処理温度依存性
(時間: 2 日間)
(JRC-MgO-1)

(b) 触媒誌によると JRC-MgO-1の比表面積は $55\text{m}^2/\text{g}$ とのことであり、MgO-Hの約4分の1である。したがって単位表面積あたりの活性点の濃度で比較しても、JRC-MgO-1は5-8分の1である。なお、 850°C で前処理した場合のMgO-H試料の全活性点濃度は $67 \times 10^{15}/\text{m}^2$ である。

4. 両試料間の最も大きな(本質的な)差異は、ピーク強度の前処理温度依存性にある。

(a) 比較に用いたMgO-H試料(図1)では、前処理温度が高くなるほどいずれのピーク強度も増加する。特に 550°C から 700°C へ前処理温度を上げた場合の活性点の増加が顕著である。

(b) 一方 JRC-MgO-1(図2)では、 600°C から 800°C への昇温にともない、活性点が極端に減少する。減少の割合は W_5 吸着種の方が W_2 より顕著である。

5. JRC-MgO-1試料についての、高温前処理にともなうこの活性点の減少はいささか理解しがたいことである。なぜならば

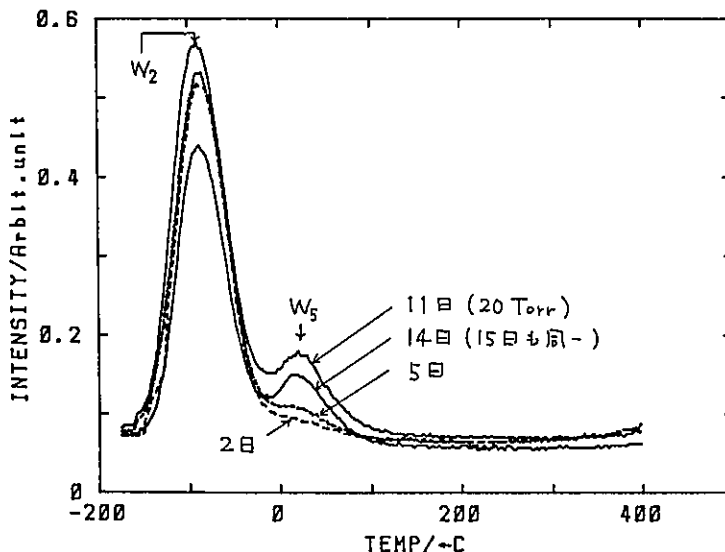
(a) 図1に示されている正常な前処理温度依存性は、すでに数種類の起源の異なるMgOについて観測されている。

(b) W_2 - W_5 の吸着活性点はいずれも表面の配位不飽和イオン対 $\text{O}_{\text{Lc}}^{2-} - \text{Mg}_{\text{Lc}}^{2+}$ から成ると考えられている。これらの配位不飽和イオンの濃度は、 900°C 以下では排気温度とともに増大するとされている。

(c) 高純度MgOは高真空下では 800 - 900°C での加熱によってほとんど焼結しないとされている。

6. JRC-MgO-1についての異常な前処理温度依存性は、この試料が何らかの理由によって非常に焼結し易い状況にあったとするならば、一応理解できる。つまり、 600°C から 800°C への昇温により試料がかなり焼結し、活性点が減少したと考えるのである。次の2つの実験結果は、確かに加熱中に焼結が起きているらしことを示唆している。

(a) 図3は 400°C における前処理時間の影響を示す。 W_2 ピークについては11日目までは微増するが、それ以後減少する。なお、 W_5 ピークについては、その明確な出現には約10日



~0.1%表面は
は測っている。

図3

前処理時間依存性
(温度: 400°C)
(JRC-MgO-1)

間の排気時間を要する。

(b) 図4に示した800°Cにおける前処理時間依存性は、3日間の間にかなり大幅なピーク強度の減少が起きていることを示す。

——しかし、焼結が起きているとしても、その原因が試料自身にあるのか、装置・方法にあるのかは現段階では不明である。

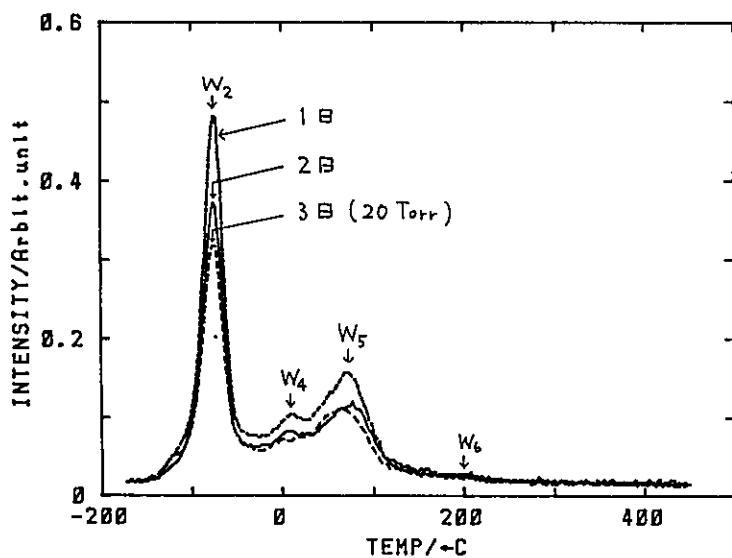


図4

前処理時間依存性
(温度：800°C)
(JRC-MgO-1)

阪府大・工・O安保正一，山田善章，窪川 裕

1. ケイ光，リン光等の発光スペクトルの測定は，従来は有機化合物の励起状態におけるエネルギーや電子状態に関しての知見を得る目的でなされ，有機光化学の発展に多大の寄与をなしてきた。一方，ある種の無機半導体触媒に於いても発光（ホトルミネッセンス）が観測されることは知られていたが，故 T e n c h 等の研究以来¹⁾，発光スペクトルは固体の表面状態に関する情報を与えるものであることが明らかになり^{2,3)}，またそれが高感度な分光法であることと相まって，近年，固体表面の characterization に於ける有用な手段として利用されつつある。⁴⁾ 特に MgO に関しては詳細な研究があり，MgO の触媒活性に重要な役割をなしているであろう表面の配位不飽和イオンと発光サイトの関連性が明らかになりつつある。これらの経緯を踏まえ，ここでは参照 MgO 触媒のホトルミネッセンスとそれに及ぼす各種添加気体の影響に関して検討した。

2. MgO 触媒の排気前処理は，指示に従い，サンプルを排気しながらゆっくりと温度を上げ所定の温度に達した後2時間排気した。前処理温度は，473，673，773，1073，1173，1273 Kであった。到達真空度は約 1×10^{-5} Torr であった。発光は島津 RF-501 ケイ光光度計を用い77と293 Kで測定した。O₂，CO は液体窒素トラップを通して，CO₂，H₂O は高純度のものをそのまま用いた。

3. 排気処理した MgO 触媒を240 nm 付近の光で励起すると，発光スペクトルが観測される。図1には，873 K で排気した MgO の発光スペクトルとその励起スペクトル（吸収）を示した。これらの吸収と発光は，排気処理で生じる表面の配位不飽和イオンの存在と密接に関連した， $(Mg^{2+} - O^{2-}) \xrightarrow{h\nu} (Mg^{+} - O^{-})$ の電荷移動に基づく光吸収とその失活過程に帰属できる。

図2は発光スペクトルの分布が，また図3は発光スペクトルの λ_{max} の波長と強度が，それぞれ MgO の排気前処理温度の上昇によりどのように変化するかを示したものである。1073 K までの排気処理に於いては，MgO の発光サイトはその質と量共に温度の変化と共に変化することがわかる。1073 K 以上の温度に於いては，発光サイトは均質な状態になり，その数は1173 K の処理で最大となり，それ以上の高温での処理で減少していくものと理解できる。このような発光スペクトルの著しい変化に対し

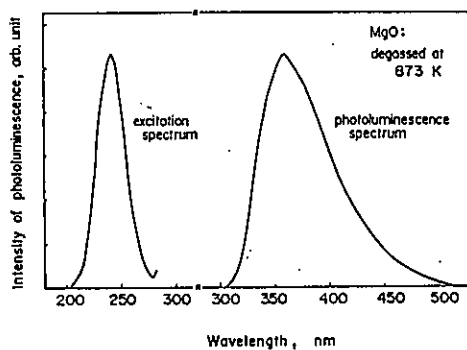


Fig. 1. Photoluminescence and its excitation spectrum of MgO degassed at 873 K (record, 293K)

あんばまさかず，やまだよしあき，くばかわゆたか

励起スペクトル（吸収）には殆ど変化が見られず、上述の電荷移動に基づく吸収と発光はそれぞれ異なったサイト上で起こっており、後者は表面処理によりより敏感に影響を受ける状態にあることを示唆している。

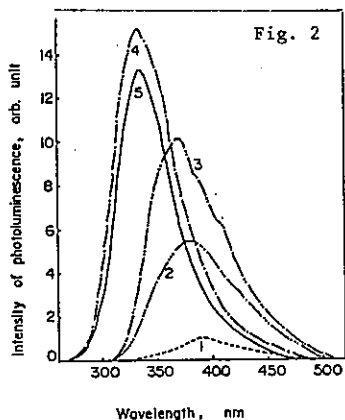


Fig. 2. Photoluminescence spectra of MgO degassed at various temperatures

(1; 473, 2; 673, 3; 773, 4; 1173, 5; 1273 K)

Fig. 3. Effects of the degassing temperatures of MgO upon the yields and λ_{\max} of their photoluminescence

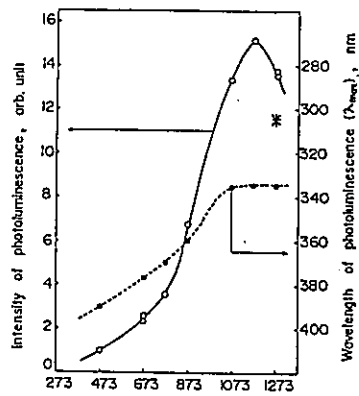


Fig. 3 Degassing temperature, K

次に、発光に及ぼす添加ガスの影響について検討した。図4に示すように、 O_2 を添加すると、発光は容易に消光される。 O_2 で完全に消光された後、同温度（298 K）で排気すると発光の強度は回復するが、完全には元の強度に戻らないことがわかる。この回復しない部分の消光は、 O_2 存在下でのUV光の光照射時間と共に大きくなることなどから、 O が電子をtrapして生成する O_2^- が吸着種として表面に残存することによると考えられる。図5は1273 Kで排気処理したMgOの発光に及ぼす添加 CO_2 の影響を示したものである。 CO_2 を導入すると吸着が進行し圧力の減少が観測されるが、この時発光の消光も起こりやがて完全に消光される。その後、触媒を同温度（293 K）で排気しても発光の回復は見られず、図に示すように、373 Kの脱気でも多少回復し、更に773 Kでの脱気により完全に元の状態に回復することがわかる。この結果は、 CO_2 がMgO上で極めて安定な吸着種を形成することを示すものである。

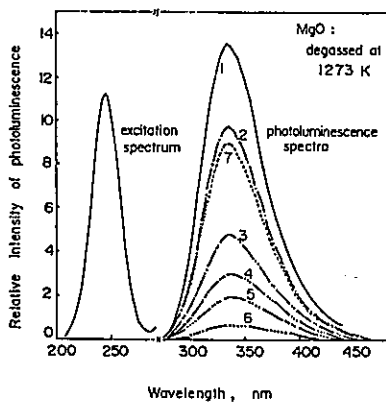


Fig. 4. Effect of the addition of O_2 upon the Photoluminescence of MgO degassed at 1273 K

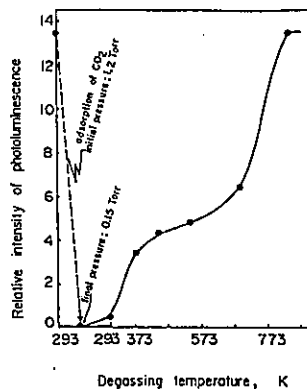


Fig. 5. Effect of the addition and desorption of CO_2 upon the emission

図6は1273 Kで排気処理したMgOの発光に及ぼすH₂の添加効果を調べたものである。H₂を添加しても発光は殆ど消光されないが、H₂存在下773 K付近の温度で加熱すると消光が見られ、973 Kでの加熱により完全に消光されることがわかる。一方、H₂存在下MgOをUV光で照射すると照射と共に発光が消光されることが図7から明ら

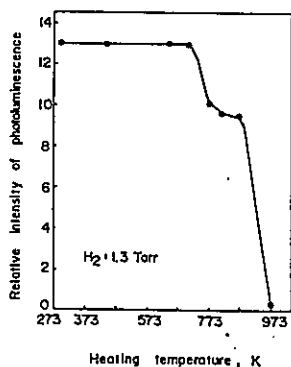


Fig. 6. Effect of the addition of H₂ upon the photoluminescence of MgO degassed at 1273 K

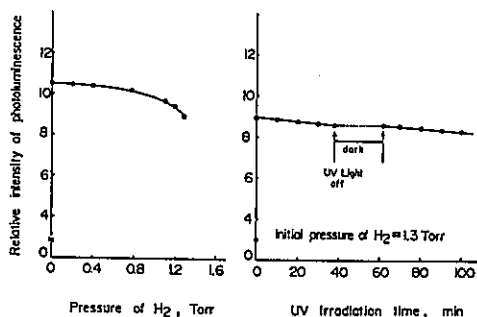


Fig. 7. Effect of the addition of H₂ upon the photoluminescence of MgO degassed at 1273 K

かである。これらの結果は、H₂は773 Kまでの温度領域に於いては、MgO表面と殆ど相互作用がないが、光励起下のMgOや高温で活性化されたMgO表面とは反応し、発光の消光を導くことを示すものである。

図8は、1173 Kで排気処理したMgO上に、293 KでH₂Oを飽和吸着させ、その後の排気温度と発光挙動の関係を示したものである。MgOにH₂Oを吸着させると、発光は完全に消光されるが、その後の排気により上述の発光以外に、320 nm付近に吸収を持つ発光が420 nm付近に見られる。この新しい発光の強度は573 K付近の排気で最大となり、その後排気温度の上昇と共に減少することがわかる。このような挙動は、Tenchらがこの発光を表面OHイオンの励起状態からの失活過程に帰属したことと良い対応を示すものである。^{2,3)}一方、上述の330 nm付近の発光は排気温度の上昇と共に増加し、1173 K付近で最大となり、その後減少する。これは、図3の結果と良い一致を示すもので、MgOの発光は排気処理により主として表面OH基が脱離して生じる表面の配位不飽和イオンの生成と密接に関連していることを示唆するものである。

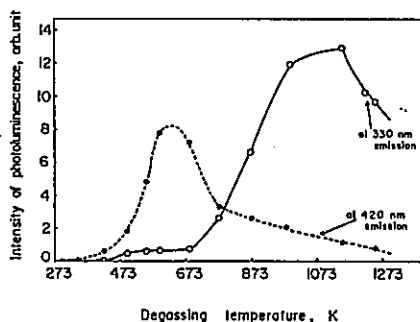


Fig. 8. Effect of degassing temperature of MgO involving H₂O upon the photoluminescence

1. A. J. Tench, G. T. Pott, *Chem. Phys. Letter*, **26**, 590 (1974).
2. S. Coluccia, A. J. Tench, *7th Inter. Cong. Catal.*, (Tokyo) B36 (1980).
3. S. Coluccia, A. J. Tench, *J. C. S. Faraday Trans. 1*, **75**, 1769 (1979).
4. M. Anpo, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5778 (1984), **89**, 3440 (1985), **86**, 1 (1982), **88**, 5556 (1984) and References therein.

10 MgO表面のりん光とガス吸着効果

(奈良教大) 柳沢 保徳

1. はじめに

MgO粉末は結晶内バンドギャップ(約8 eV)より小さいエネルギーの紫外線(UV)励起によって表面に起因するルミネッセンスを示す(1)。このような蛍光やりん光のスペクトル分析や減衰曲線の解析から励起状態に関する知見を得ることができ、またガス露出中のルミネッセンス測定によって吸着の進行のその場観察を行なうことができると期待される。従来、MgO表面の蛍光(寿命<数ms)は配位未飽和なイオン対に局在した電子-正孔対の再結合による発光として説明された。一方、我われは高純度MgO粉末について真空中UV励起後 $1 \sim 10^4$ 秒にわたってりん光を観測し、その発光過程、減衰機構の検討を行なってきた。今回、UV(4.9 eV)励起後のりん光について、真空中での前処理条件をかえて発光スペクトルおよびりん光減衰の測定を行ない、さらに各種ガス(主にD₂,他にCO, O₂)露出の影響を測定したので報告する。

2. 実験

試料はJRC-MgO-1及びJM-MgO(ジョンソンマッセイ社スベックピュア)粉末約10~20mgを用い、スペクトロシル石英管(径4mm)中で標準前処理条件に従がい真空中加熱脱ガスした。真空系は到達真空度 $< 2 \times 10^{-8}$ Torrで、イオンポンプで排気し、四極子型質量分析計(NAG520)を装着している。UV励起は毎回試料を所定温度(400-1000°C)まで昇温加熱した後、室温にて低圧水銀灯(6W, 254nm)により約20分間照射して行なった。

りん光は電子冷却器付き浜松ホトニクス製R375光電子増倍管及びタケダ理研TR8641エレクトロメーターを用いて測定した。りん光(発光)スペクトルは島津製回折格子型モノクロメーター、浜松製R464S光電子増倍管を用いパルス計測法により行なった。D₂ガスはガラスアンプル入り高純度ガス(高千穂化学製)を用い、室温にてUV励起終了200秒後から可変リークバルブを用いて圧力 $0.2 \sim 1 \times 10^{-6}$ Torrの範囲で約100秒間露出した。

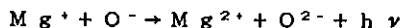
3. 結果と考察

3.1 MgO表面の加熱による清浄化

図1にMgO生試料の初回加熱時における昇温脱離スペクトル(昇温速度 $0.1^\circ\text{C}/\text{秒}$)を示す。JM-MgOの場合、H₂O, CO, CO₂ともほぼ270°C付近に脱離極大を持つ比較的単純な脱離曲線が得られた。一方、JRC-MgOの場合は、各脱離ガスの極大温度はH₂O(250, 730°C), CO(300, 470°C), CO₂(300, 470, 650°C)にあり、やや複雑な脱離曲線を示した。H₂Oの主脱離ピークはMg(OH)₂の分解温度(約350°C)に近く、また、炭素化合物の脱離はJRC-MgOの方が多い。したがって、MgO粉末は表面付近の一部が水酸化物あるいは(塩基性)炭酸塩に変質していると予想される。また、JM-MgOでは800°C以上でO₂の脱離が著しくあらたに酸素空格子点が発現すると考えられる。

3.2 りん光

各温度での前処理後の室温におけるりん光（発光）スペクトルを図2に示す。分光測定は励起終了後約10秒にわたって行なった。いずれの処理温度に対しても、ピーク波長は約400nm（3.1eV、半値幅約1.1eV）である。この発光帯は①清浄化表面固有の発光、②F'中心の励起状態からの発光、③不純物イオンによる発光等の可能性が考えられる。MgO表面の3.2eV付近の蛍光帯は表面励起子の再結合



とされている(1)。これはJRC-MgOのりん光発光帯と類似しているが、りん光のみかけの寿命が後で述べるように10²秒程度とかなり長く、従って励起子の再結合発光とは考えにくい。励起により、MgO単結晶では(F')⁺の発光が3.2eVに見られる(2)。粉末では表面の電子捕獲中心F_s、F_s'あるいは正孔捕獲中心V_s(⁺)の生成が予想されこれらの再結合により発光すると考えられる。一方、JRC-MgOに含まれる不純物としてはESRによりMn²⁺、Cr³⁺などを確認した。Fe³⁺は励起によりFe²⁺となり、V型中心からの正孔と再結合によって青色発光(400nm)を示すことが知られているが(3)、ESRによりFeが検出されなかったことから不純物イオンによる発光の可能性は低い。これらの不純物を含まないJM-MgO(1000°C処理)でも発光スペクトルは400nmにピークを持つことから②の発光過程が強く示唆される。

各温度での前処理後の室温におけるりん光の減衰曲線を両対数でプロットして図2に示す。りん光強度は400°C処理のとき最大となり、600、800°C処理ではしだいに弱くなる。曲線の傾きは10~10²秒の範囲にわたってほぼ-1(400°C処理)~-0.8(800°C処理)となり、いずれも単一の指数関数型減衰では説明できない。このようなt⁻¹型の減衰機構は、多くの蛍りん光体について①ガウス型分布を伴ったトラップ準位による1次反応、②ランダムに分布した電子-正孔対のトンネル型再結合として説明されている(4)。JM-MgOの場合も減衰曲線は同様の傾向を示すことから、V型中心の正孔がF型中心の電子とトンネリング再結合し(F_s')⁺となり(F_s')⁺→F_s+hνにより発光すると推定される。

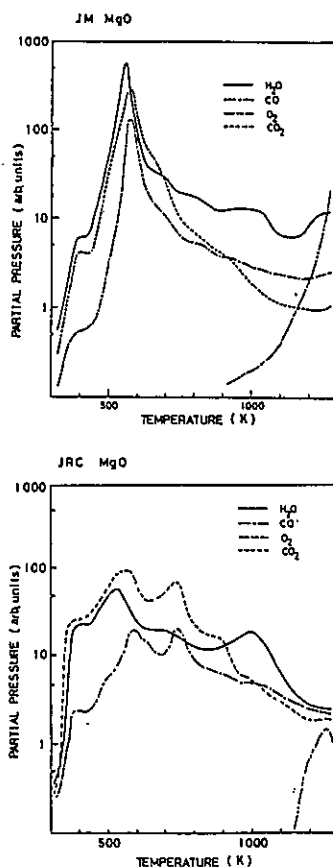


図1. 初回加熱時の昇温脱離スペクトル

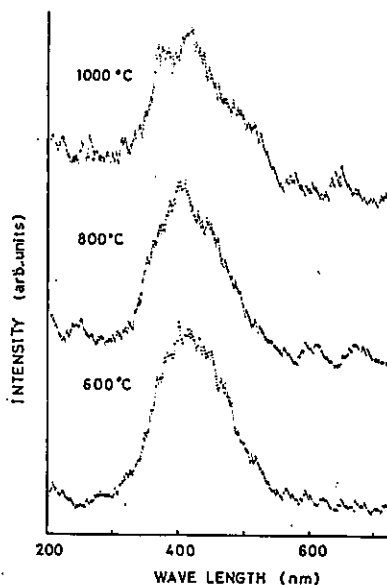


図2. りん光（発光）スペクトル

3. 3 ガス吸着効果

図4にJRC-MgO 1000°C処理試料について室温での一定圧力のD₂露出によるりん光強度変化を示す。縦軸はD₂露出を行わない場合のりん光強度との比をとった。りん光はD₂露出とともに増加し、導入圧が高い場合には露出後約20秒で極大に達しその後減少する。発光増加量はほぼ導入圧に比例する。導入停止・排気後、発光強度はほぼ元のりん光レベルに戻る。また試料温度77KにてD₂露出を行なうと発光増加はほとんど観測されなかった。このような発光増加は600, 800°C処理試料でも見られた(400°C未確認)。同様の傾向はJM-MgO 1000°C処理試料においても観測された(5)。したがって、この発光増加は水素ガスの表面での衝突効果によるのではなく吸着効果によると推定される。水素ガス導入中の分光測定を試みたが、りん光スペクトル(図2)との差は見い出せなかった。水素吸着によりりん光の増加が引き起こされたとすれば、吸着により正孔捕獲中心あるいは自由正孔濃度が増加したか、あるいは電子捕獲中心と直接相互作用した可能性がある。水素分子はMgO表面の配位未飽和イオン上に解離あるいは非解離吸着することが知られており、その際正孔が放出されれば電子トラップ(不純物を含む)との再結合発光は増加すると推定されるが発光増加機構の詳細は明らかではない。

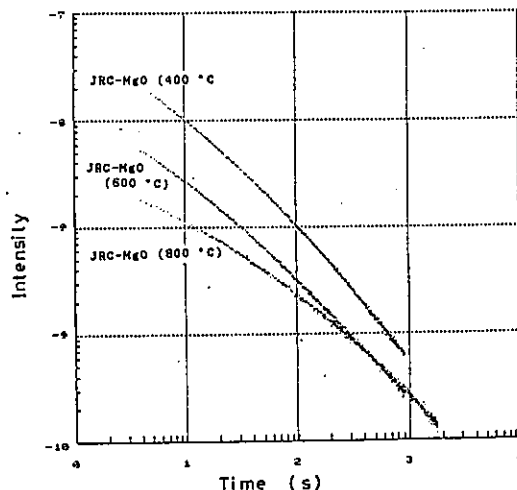


図3. りん光減衰曲線(室温)

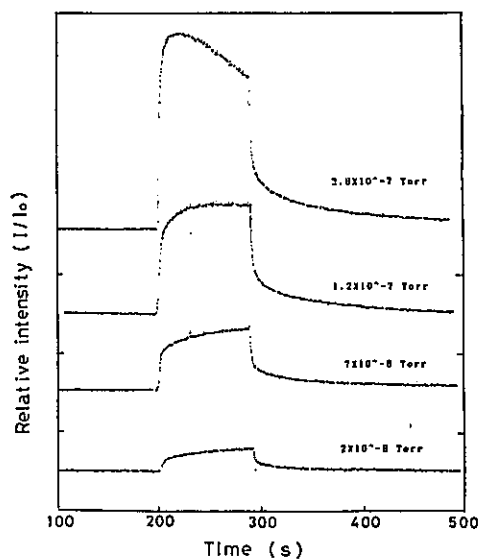


図4. 水素吸着効果

(文献)

- 1) S.Coluccia, A.M.Deane and A.J.Tench: J.C.S. Faraday, I 74 (1978) 2913.
- 2) B.Henderson and J.E.Wertz: Defects in the Alkaline Earth Oxides, (Taylor & Francis, 1977) p93.
- 3) 南戸秀仁ら: 応用物理, 48 (1979) 545.
- 4) P.Avouris and T.N.Morgan: J.Chem.Phys., 74 (1981) 4347.
- 5) Y.Yanagisawa and R.Huzimura: J.Phys.Soc. Jpn., 53 (1984) 66.