

第15回参照触媒討論会資料

担持金属酸化物触媒の調製

平成5年9月26日

大阪大学基礎工学部

主 催

触媒学会参照触媒委員会

共 催

触 媒 工 業 協 会

目次

①MoO₃(13wt%)-Al₂O₃(87wt%)*

MoO₃-Al₂O₃触媒調製法一覽表

1. 参照触媒のキャラクタリゼーション(XRD、化学組成分析) (触媒化成) 有馬悠策 5
2. モリブデン-アルミナ参照触媒(A-H)の比表面積・細孔分布 7
. (日本ベル株式会社) ○仲井和之、其田穰次、竹中あき恵
3. モリブデン-アルミナ触媒の表面積と表面分析(出光石油化学) ○梅野 聡、河野伸一、金重和彦 9
4. B A T法によるアルミナ上のMoO₃の広がり の推算 (鳥取大工) ○片田直伸、丹羽 幹 11
5. アルミナ担持酸化モリブデン参照触媒上の一酸化炭素の酸化反応 13
. (京大工) ○吉田寿雄、田中庸裕、船引卓三、吉田郷弘
6. NO吸着によるMoO₃/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーション 14
. (東北大工) 笠原清司、宮部慎介、○山田宗慶
7. モリブデン-アルミナ触媒のTPR測定とチオフェンHDS活性評価 15
. (出光興産) ○赤井芳夫、松田 聡
8. MoO₃/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーション (上智大理工) ○瀬川幸一、勝田 誠 17
9. モリブデン-アルミナ触媒の脱硫活性 19
. (物質研、芝浦工大*) 西嶋昭生、佐藤利夫、南良和正*、肥後 学*、吉富末彦*

②V₂O₅(5wt%)-TiO₂(95wt%)*

V₂O₅(5wt%)-TiO₂(95wt%)調製法一覽

10. TiO₂担持V₂O₅触媒のキャラクタリゼーションとベンゼン酸化反応 26
. (名大工) ○薩摩 篤、服部 忠、村上雄一
11. (近畿大理工) ○計良善也、鎌田正彦、花田義久、古南 博 29
12. V₂O₅/TiO₂触媒の表面構造と酸性質 32
. (府立工業高専) ○戸田与志雄、(阪府大工) 小西祥一郎、宮田 壽
13. 担持酸化バナジウム触媒のキャラクタリゼーション 35
. (三菱重工業) ○野島 繁、今井哲也
14. チタニア担持酸化バナジウム参照触媒上におけるプロピレン酸化反応 37
. (京大工) ○田中庸裕、竹中 壯、船引卓三、吉田郷弘

③CoO(2wt%)-Al₂O₃(98wt%)*

15. アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製と評価 . . (物質研) 浜田秀昭、(埼玉大) 三浦 弘、(千葉大) 袖沢利昭、(阪大基礎工) 岡本康昭、新田百合子、(豊橋技大) 角田範義、(静岡大) 上野晃史 39

*触媒の組成は調製前にあらかじめ指定したもので、実際に調製されたものには若干の誤差が含まれます。

$\text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

MoO₃/Al₂O₃触媒調製法一覧表

触媒	調製方法	Al ₂ O ₃ 担体		Al ₂ O ₃ 担体 種類	Al ₂ O ₃ 担体 粒径	Al ₂ O ₃ 溶液量/ Al ₂ O ₃ 量(ml/g)	乾燥・焼成温度/時間 (°C/h)	備 項
A	含浸				60-100 mesh	19/25	70/3, 120/16 200/1, 300/1, 400/1, 500/1, 520/12	エバポレーターで水分除 去(70°C)、磁性皿で乾 燥、マッフル炉
B	平衡吸着 (50°C)	ALO-1			12-24 mesh	(500/10)	100/2 500/4	溶液pH: 2.0
C	含浸	ALO-4			powder	250/19	80/8, 100/24 rt-500/0.3, 500/5	80°C ウォーターバス/3 攪拌、トロッケナーで乾燥 焼成後粉碎
D	含浸	ALO-4			powder	25/18	rt/0.2, 110/20 rt-550/0.7, 550/5	電気炉、焼成後粉碎
E	含浸	ALO-4			powder	50/18	rt/0.2, 110/20 rt-550/0.7, 550/5	電気炉、焼成後粉碎
F	含浸				powder	50.6/25	rt/12, 120/24 rt-500/2, 500/3	Al ₂ O ₃ を1 N HNO ₃ (15 ml) H ₂ O (16ml)に浸した後Al ₂ O ₃ 添加しpH = 3.8に調整、焼 成後粉碎
G	含浸	ALO-4			30-50 mesh	200/24.4	120/12 500/3	ホットプレート上で加熱・ 乾燥、4 h後に乾燥器で乾燥 酸素気流中(200ml/min)
H	含浸	三菱化成 DC-2197			powder 40-80 μm	25/50	120/2, rt-100/1, 100-150/0.5, 150/15, 150-250/1, 250/10, 250-450/2, 450-500/1, 500/6	減圧乾燥 マッフル炉

MoO₃/Al₂O₃ (MoO₃:13wt%) 触媒調製法

Sample: A

調製者：東北大学工学部 山田研究室

調製方法：含浸法

incipient wetness

調製手順

1. 60-100meshの γ -Al₂O₃ (市販品)を120°Cで12時間乾燥させた。
2. (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (和光純薬工業製)を二回蒸留水に溶解し、所定濃度のMo水溶液(25ml)をつくった。
3. γ -Al₂O₃ 25gにMo水溶液19mlを一滴ずつ滴下した (γ -Al₂O₃全体が湿った状態になる)。
4. エバポレーターを用いて水分を除去した(70°C, 25-30rpm, 3時間)。
5. 磁製皿に移して120°Cで16時間乾燥させた。
6. マッフル炉を用いて200°C, 300°C, 400°C, 500°Cでそれぞれ1時間保った後、520°Cで12時間焼成した。

Sample: B

調製者：上智大学理工学部 瀬川研究室

調製方法：平衡吸着法¹⁾²⁾

調製手順

1. 4.32gの(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂Oを蒸留水500cm³に溶解させ、Al₂O₃ (JRC-ALO-1, 12-24 mesh)10gを懸濁させた。
2. 硝酸、アンモニウム水溶液を用いて溶液のpHを2.0に調製した後、恒温槽を用いて323Kで24時間平衡吸着させた。
3. 溶液のpHを2.0に再調製して、さらに323Kで24時間平衡吸着させた。
4. 1-3の操作を2回行い、MoO₃/Al₂O₃ 触媒を20g調製した。

参考文献 1) Li Wang, and W. Keith Hall, J. Catal. 77, 232-241 (1982)

2) D. S. Kim, and K. Segawa, J. Catal. 120, 325-336 (1989)

注) 平衡吸着法による調製のためMoO₃の含有量が13wt%から多少ずれていることも有り得る

表面積の低下少い

Sample:C

調製者：京都大学工学部 田中庸裕

調製方法：含浸法

調製手順

1. 3.5008gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (半井化学薬品製)を250mlの蒸留水に溶解し、80℃のウォーターバス中で、あらかじめ乳鉢で粉碎しておいた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-4) 19.1416gを含浸させ、250mlを保ちながら3時間攪拌した。
2. 8時間かけて蒸発、乾固させ、トロッケナー(100℃)で24時間乾燥させた。
3. 乾燥空気流中で500℃、5時間焼成した(昇温20分、降温250℃まで2時間)。
4. その後、もう一度乳鉢で粉碎し、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

Sample:D

調製者：大阪大学基礎工学部 今中研究室

調製法：含浸法

1. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (半井化学薬品, 試薬特級)約3.4g秤量し、25mlの蒸留水に溶解させた(25ml;pore volumeの約2倍)。
2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-4)の粉末約18gに滴下し、その後ガラス棒を用いて均一になるまでかき混ぜた(10分程度)。
3. 乾燥機で110℃、20時間乾燥させた。
4. 電気炉で550℃、5時間焼成した(昇温時間40分)。
5. その後、もう一度乳鉢で粉碎し、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

Sample:E

調製者：大阪大学 基礎工学部 今中研究室

調製法：含浸法

1. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (半井化学薬品, 試薬特級)約3.4gを秤量し、50mlの蒸留水に溶解させた(50ml;pore volumeの約4倍)。
2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-4)の粉末約18gに滴下し、その後ガラス棒を用いて均一になるまでかき混ぜた(10分程度)。

3. 乾燥機で110℃, 20時間乾燥させた。
4. 電気炉で550℃, 5時間焼成した(昇温時間40分)。
5. その後、もう一度乳鉢で粉碎し、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

Sample: F

調製者：東京農工大学工学部 永井正敏

調製方法：含浸法

調製手順

1. 粉末状の Al_2O_3 (25g)に1N- HNO_3 (15ml)と H_2O (16ml)を加え攪拌した。
2. 続いて $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (19.6g)に H_2O (25.3ml)を加え、pH3.8に調節してよく攪拌し、Mo溶液を調製した。
3. Mo溶液をpH3.8に保ち、練りながら Al_2O_3 (25g)を徐々に加えペースト状にし1時間攪拌した。
4. 室温で12時間、120℃で24時間乾燥した後、500℃で3時間焼成した。(昇温時間2時間)
5. その後、もう一度乳鉢で粉碎し、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

Sample: G

調製者：鳥取大学工学部 片田直伸

調製方法：含浸法

調製手順

1. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (カラテス社 製特級) 3.9871gにイオン交換水を加え、攪拌して50mlの溶液とした。さらに NH_3 水約10mlを加え、pH10(試験紙)にした。^量
2. あらかじめ相対湿度100%の溶液中で飽和吸湿させた30-50meshの Al_2O_3 24.4373g(溶液の11%は水)にイオン交換水を加え、約50mlの混合溶液とし、これに上の溶液を加えて攪拌した。溶液の容積は200mlとなった。^器
3. ホットプレート上で4時間加熱・乾燥し(水がほぼなくなる)、乾燥機に入れて120℃, 12時間乾燥した。
4. その後内径22mmのパイレックス管に移し200ml/minの O_2 流中で500℃で3時間焼成し、 O_2 流中で50℃まで冷えてから取り出した。

Sample:H

調製者：出光石油化学株式会社化成品研究所 梅野聡

調製方法：含浸法

調製手順

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (三菱化成製造 DC-2197, 40-80 μm 粉末, 細孔容積=0.4~0.5ml/g) をマッフル炉にて150°C, 10時間乾燥させた。
2. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業、精密分析用、結晶) 9.165g をイオン交換水25mlに溶かした。
3. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 50.01g をビーカーに入れ、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を25分で滴下した。滴下中はガラス棒で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉を攪拌した。
4. 滴下終了後すぐ、アスピレーターで減圧(~ 60 Torr)した。室温から20分かけて、120°Cまで加熱した。120°Cで2時間減圧乾燥した。
5. 減圧乾燥終了後、マッフル炉にて乾燥(150°C·15h)、分解(250°C·10h)、焼成(500°C·6h)した。
6. 焼成終了後、デシゲータ内で冷却して、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

昇温パターン

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 乾燥 ; rt → 100°C → 150°C → 150°C

1h 10h 1h

2. 触媒焼成 ; rt → 100°C → 150°C → 150°C → 250°C → 250°C

1h 0.5h 15h 1h 10h

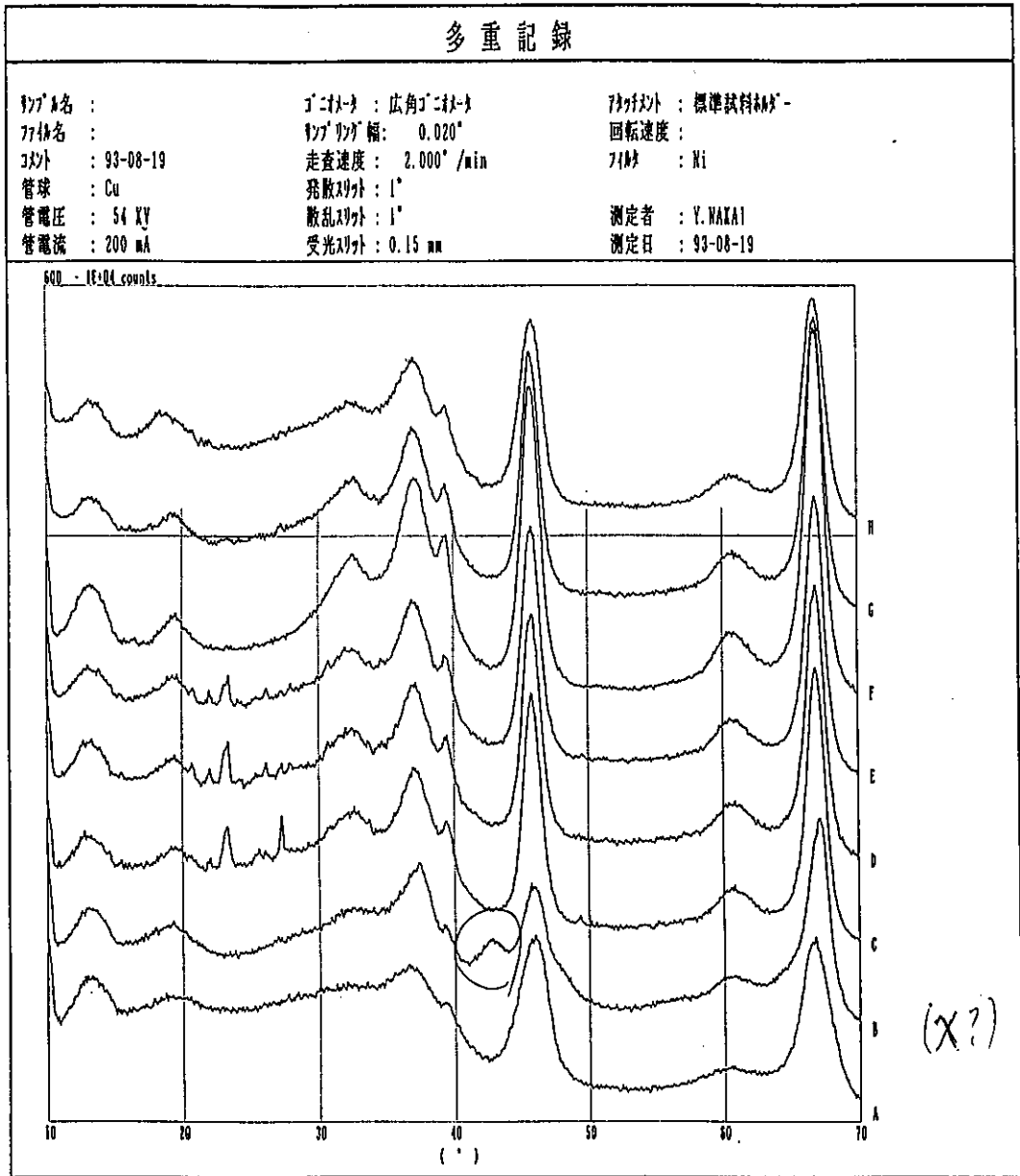
→ 450°C → 500°C → 500°C

2h 1h 6h

参照触媒のキャラクタリゼーション (XRD, 化学組成分析)

触媒化成工業株式会社
触媒研究所長 有馬悠策

入手したサンプルA~HについてXRDと化学組成分析を行った。XRDの結果を図1に、化学組成分析の結果を表1に示す。



93-08-03 10:48:27 Page : 1

図1 サンプルA~HのXRD分析結果

サンプルA, F, G, Hは γ -アルミナから成るX線回折パターンを示し、その回折ピーク高さはA < H < G < Fの序列で高く、この順序で γ -アルミナ結晶度が向上していると推測される。

サンプルC, D, Eには同様の γ -アルミナ回折パターンが見られ、その結晶度は3種とも同じで上記サンプルGと同程度であるが $2\theta = 23, 27^\circ$ 付近にモリブデン酸化物によると思われる回折パターンが存在し、担体上での MoO_3 の凝集が示唆される。

サンプルBは他サンプルの γ -アルミナによる回折パターンと多少異なり $2\theta = 43^\circ$ に回折ピークが存在する。また $2\theta = 37, 46$ および 67° のピーク強度比が異なる。この回折パターンは α -アルミナのそれに近い。

化学組成分析結果から見た場合、サンプルFのモリブデン含有量が他サンプルと異なり極めて少ないこと、サンプルAの Na_2O , SO_4 含有量が多いことが特徴として上げられる。

以上

表1 サンプルA~Hの化学組成分析結果

	LOI(wt%)	Na_2O (wt%)	SO_4 (wt%)	MoO_3 (wt%)
A	2.77	0.09	1.49	13.10
B	8.55	0.03	0.09	12.22
C	4.63	0.01	0.04	14.08
D	6.17	0.00	0.05	13.76
E	6.31	0.01	0.04	13.42
F	6.55	0.01	0.09	2.43
G	0.96	0.00	0.07	11.15
H	3.08	0.00	0.08	12.87

1000℃
水分

dry換算

モリブデン-アルミナ参照触媒 (A-H) の比表面積・細孔分布

(日本ベル株式会社) ○仲井和之・其田穰次・竹中あき恵

〔実験〕

参照触媒の比表面積・細孔分布を定容量型全自動ガス吸着装置 (BELSORP 36, 日本ベル(株)製) を用い測定した。前処理は, 300°C, 4 h 真空中で焼成し 5.0×10^{-4} Torr 以下になるまで真空排気した。前処理後, サンプル重量減を測定しこの質量を乾燥重量として以下の計算に用いた。また同時にサンプルの形態観察を目視により行った。窒素ガス吸着等温線は液体窒素温度で相対圧 0.99 迄測定し, その後脱着等温線を測定した。比表面積は BET 法により解析した。細孔分布は吸着および脱着等温線をそれぞれ Dollimore - Heald 法により面積分布 (Y 軸: dV/dr) で解析した。

〔結果〕

前処理後, 全てのサンプルの色が変化した。これは, 真空中前処理のため還元雰囲気になり酸素が脱離している事が示唆される。今回の報告では, この効果による比表面積・細孔分布への影響はないものとする。測定結果を表 1 に細孔分布を図 1 (吸着側), 図 2 (脱着側) にまとめた。全てのサンプルがメソ孔を有し, 比表面積 $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ (A は約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$) である事が判明した。また同じアルミナ担体 (JRC-ALO-4) の比較では C, D, E のサンプルは比表面積・細孔容積の差はあるが, 細孔径ピークおよび分布の形はほとんど同じである。しかし, G のサンプルは細孔半径ピークが 3.9 nm と小さくなっているにも関わらず, 比表面積は出発物質である JRC-ALO-4 の $177 \text{ m}^2/\text{g}$ とほとんど差がない事より, 単に酸化モリブデン粒子が担体に担持しているのではなく, ①担体のアルミナが変化した, ②担持した酸化モリブデンが新たな粒子を形成したなどの要因が考えられる。

試料名称	A	B	C	D	E	F	G	H
アルミナ担体		ALO-1	ALO-4	ALO-4	ALO-4		ALO-4	DC-2197
乾燥重量/処理前重量	0.9402	0.9396	0.8961	0.9860	0.9720	0.9778	0.7190	0.9714
外観の変化 (処理前)	白色	白色	白色	白色	白色	白色	灰褐色	薄い灰色
(処理後)	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	粉状	細粒状	粉状
	薄い灰色	灰褐色	灰色	薄い灰色	灰色	白色	黒色	灰色
	細粒状	粒状	細粒状	細粒状	粉状	粉状	細粒状	粉状
BET法								
BET 多点法/ m^2g^{-1}	290.6	165.1	144.5	130.8	152.8	171.5	175.3	176.5
単分子層吸着量	66.78	37.93	33.21	30.06	35.11	39.42	40.29	40.55
C 定数	87.6	115.1	92.2	116.5	138.9	124.6	91.6	95.7
細孔分布 (吸着側)								
細孔半径 $t^* - \text{Å}/\text{nm}$	3.4	5.5	9.4	9.4	9.4	10.7	3.9	3.9
細孔容積/ $\text{ml}(\text{liq})\text{g}^{-1}$	0.6732	0.5756	0.5662	0.5160	0.6064	0.7085	0.4467	0.4346
細孔分布 (脱着側)								
細孔半径 $t^* - \text{Å}/\text{nm}$	3.4	3.9	6.9	6.9	6.9	6.9	3.9	3.6
細孔容積/ $\text{ml}(\text{liq})\text{g}^{-1}$	0.7088	0.6003	0.5713	0.5198	0.6349	0.7226	0.4515	0.4486

表 1. 数値データ

前処理温度 表面積
H | 100 | 168
| 400 | 176

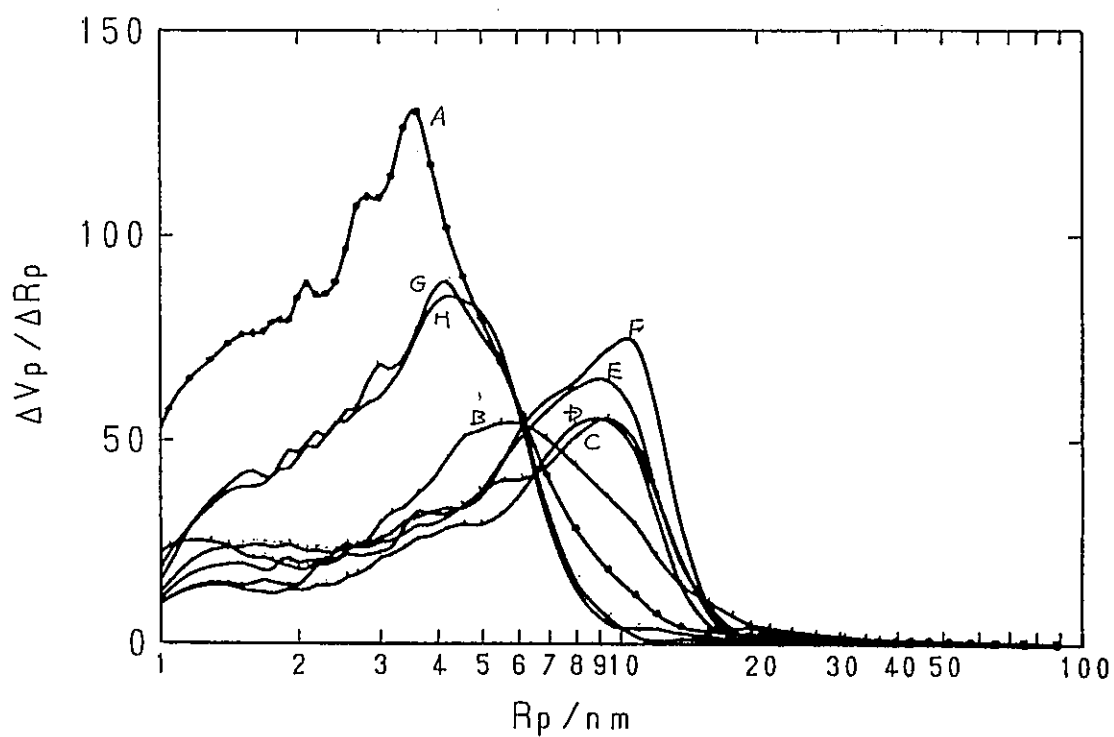


図1. 細孔分布 (吸着側)

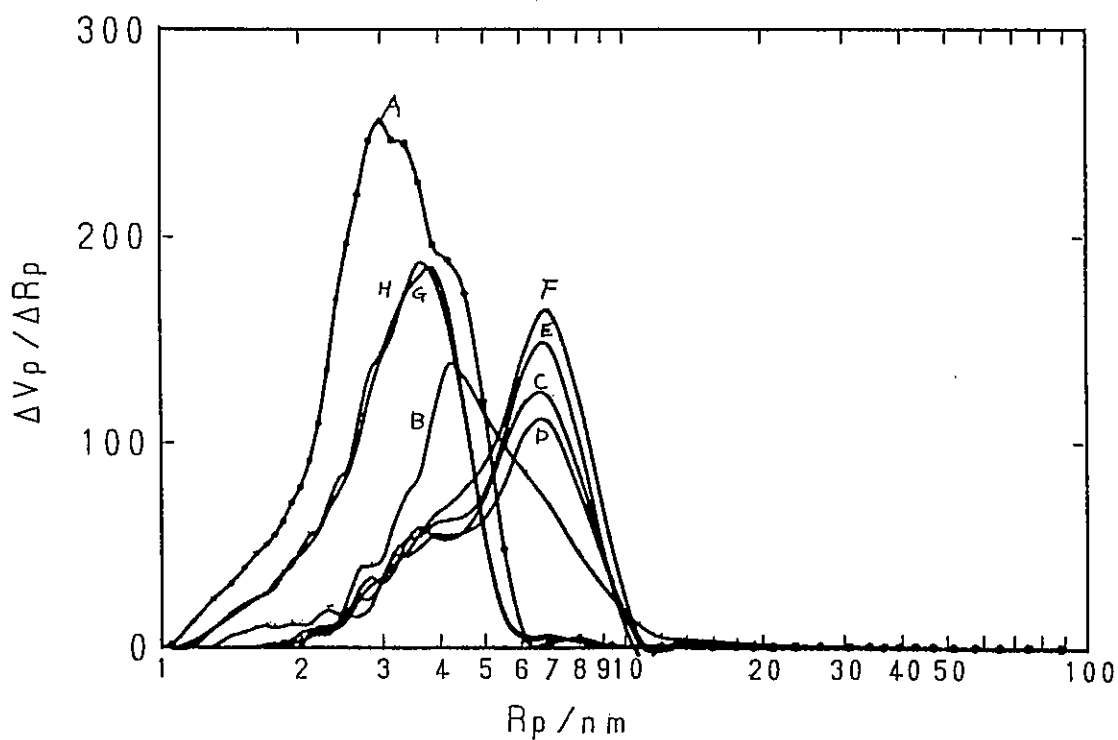


図2. 細孔分布 (脱着側)

モリブデン-アルミナ触媒の表面積と表面分析

(出光石油化学(株) 化成品研究所) ○梅野聡、河野伸一、金重和彦

1. 要旨

8種類のモリブデン-アルミナ触媒の比表面積測定、表面分析を行った。比表面積はアルミナの種類、焼成温度で決まった。Mo 3dの結合エネルギーは全ての触媒について同じであったが、表面Mo濃度はアルミナの種類により異なる事が、XPSによる表面分析からわかった。

2. 結果

(1) 比表面積

300℃、2h脱気処理した各触媒のBET比表面積を表1に示す。

(2) XPS測定

粉末触媒をそのままXPSで測定した結果を表1に示す。

表1 各触媒の比表面積と表面分析結果

触媒	触媒調製		比表面積 (m ² /g)	XPS 表面分析		
	アルミナ	焼成温度		Mo 3d _{5/2} /eV	Al/Mo ^{c)}	FWHM(Al)/eV
A	?	520C*12h	287	232.8 (2.3) ^{b)}	9.4	2.21
B	ALO-4 ^{a)}	500C*4h	156	232.7 (2.5)	13.5	2.34
C	ALO-4	500C*5h	153	232.7 (2.5)	12.3	2.32
D	ALO-4	550C*5h	130	232.7 (2.4)	12.8	2.33
E	ALO-4	550C*5h	127	232.7 (2.4)	12.6	2.33
F	?	500C*3h	127	232.8 (2.6)	61.0	2.54
G	ALO-4	500C*3h	131	232.7 (2.3)	11.1	2.19
H	OC-2197	500C*6h	126	232.7 (2.1)	8.7	2.14
MoO ₃ (試薬) ^{d)}		500C*15h	-	232.8 (1.4)	-	-
アルミナ(OC-2197) ^{e)}		500C*16h	180~200	-	-	2.43

a) 比表面積 177m²/g, b) 括弧数字は半値幅/eV, c) 感度係数はWagner (Surf. Interface Anal., 3, 211 ('81))のデータを使用, d) O 1sのE_bは530.6eV, e) O 1sのE_bは531.0eV

3. 考察

(1) 比表面積

JRC-ALO-4を用いた場合、焼成温度500℃では表面積は約150m²/g、550℃では約130m²/gになった(触媒B、CとD、E)。触媒A、FとHはアルミナの種類が異なる。

(2) XPS分析

Al 2pの結合エネルギーを基準(74.3eV)とした時、Mo 3d_{5/2}のE_bは、全ての触媒で

232.7±0.1eV、O 1s は 531.0±0.1eVの範囲に入り、触媒による違いは無かった。Mo 3d_{5/2}、Al 2p およびO 1s すべてのピークの半値幅について、触媒Fは最も大きく、Hは最も小さかった。Al 2pの半値幅を図1に示す。

AlとMoの表面組成の比も、半値幅と同じ挙動を示し、触媒Fが最も大きく、Hが最も小さかった。表面Al/Mo比を図1に示す。

表面Al/Mo比が小さい事は、(a)実際にMoが表面に濃縮されているか、(b)Moの分散度が高いと考えられる。Zingg¹⁾らはMoO₃担持量が増えるに従い、半値幅が小さくなる事を報告している。図1に示すように、表面Al/Mo比と半値幅の動きが一致する事から、(a)の可能性が高い。

Moの表面濃度はアルミナ種で

決まり (F, HとA)、アルミナが同一であれば、焼成温度によらず一定になる (B~E)。

4. 実験

(1) 比表面積測定

- ① 日本ベル種製 BELSORP36 (容量法、77KでのN₂ガスの吸着) を使用。
- ② 試料は約0.2g取り、300℃*2h 脱気処理した。室温→300℃昇温は約12h。

(2) XPS測定

- ① アルバック・ファイ種 ESCA 5400を使用。X線Mgアノード、400W(26.7mA*15kV)。測定時圧力≤10⁻⁹Torr。アルミナのAl 2pのE_bを74.3eVとした。これが、コンタミC 1sを284.6eVとした時と一致する事は、アルミナ単味、触媒で確認した。
- ② 触媒は前処理 (例えば乾燥、成型) せずにそのまま、シリ-M銅テープに固定して測定した。レット状に圧縮成形した触媒でも、ほぼ同様な結果を与える事は確認した。

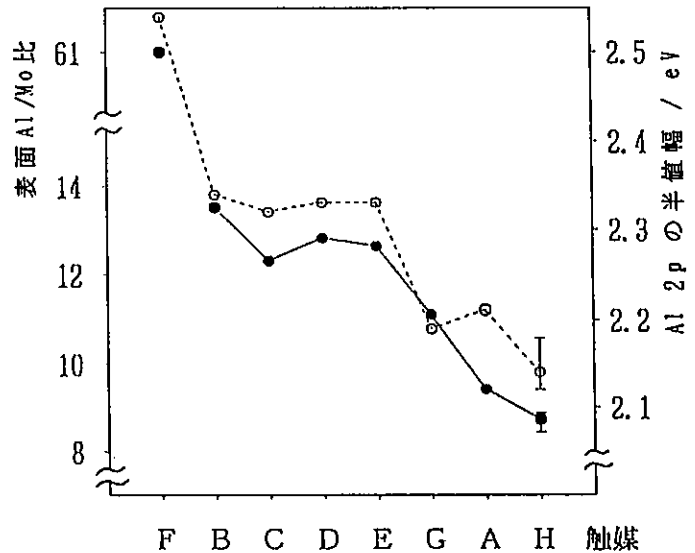


図1. 各触媒の表面Al/Mo比 (●) と Al 2p ピークの半値幅 (○). エラーは標準偏差を示す。

B A T法によるアルミナ上のMoO₃の広がり の推算

(鳥取大工) ○片田直伸・丹羽 幹

緒言. 複合酸化物触媒の研究において、2種の酸化物の表面を区別し、定量的に扱うことは重要である。いろいろな方法が想定されるが、原子のオーダーの薄い層の形成や混合がなされている場合、化学的な性質の違いを利用するのが有利と考えられる。そこで、適当なプローブを用いてMoO₃/Al₂O₃触媒上の吸着密度を測定し、単体Al₂O₃上の値と比較すれば、表面のうちのアルミナの露出表面積が算出でき、これをB E T表面積と比較すれば、MoO₃が覆った面積がわかるはずである。この目的でB A T (ベンズアルデヒド-アンモニア滴定)¹⁾法を行ない、ベンズアルデヒドの吸着密度を測定した。この方法が他の吸着量測定と比べて有利な点は以下のとおりである。

- (1) ベンズアルデヒドはアルミナ上で、ベンゾエートアニオンとなって安定に化学吸着する。吸着密度は高く、分子の大きさから見積もられる飽和値に近い。一方、MoO₃にはほとんど吸着しない(表1)。それゆえ、吸着密度はアルミナ露出表面積を正確に反映すると考えられる。
- (2) ベンゾエートアニオンはアンモニアと定量的に反応してベンズニトリルとなって脱離する。これを利用して、生成量から吸着密度を定量すれば、吸着物の消費量からの定量に比べて誤差が小さい。
- (3) ベンズニトリルはF I Dで感度よく検出できる。

実験. 吸着に先立ち、O₂焼成を行なった。Moが還元された状態では、ベンズアルデヒドを吸着してしまう(表1)ので、これを避けるためである。触媒50mgを内径4mmのパイレックス管に入れ、O₂60~200ml/minを673Kで1hr流通させた。つぎに、液体窒素トラップを用いて脱水・脱酸素したHe、45ml/minを流し、523Kまで降温し、ベンズアルデヒドを吸着させた。この温度は、MoO₃の還元を防ぎ、かつベンズアルデヒドが高い密度で吸着する、適当な温度である。直結したGCで未吸着量を定量しながら、ベンズアルデヒドを1μlずつ、吸着しなくなるまで(未吸着ピークが一定値に達するまで)数回パルスした。その後、673KでNH₃を10mlずつパルスし、生成したベンズニトリルを検出した。生成が見られなくなるまで数回パルスした。最後に、既知量のベンズニトリルをGCに注入し、生成量を決定した。

計算. MoO₃表面積をつぎの式から求めた。

$$\text{MoO}_3\text{表面積} = \text{B E T表面積} - \text{アルミナ露出表面積}$$

ただし、

$$\begin{aligned} \text{アルミナ露出表面積}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) &= \frac{\text{吸着ベンゾエート密度}(\text{nm}^{-2}) \times \text{B E T表面積}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})}{\text{アルミナ単味での吸着密度}(1.8\text{nm}^{-2})} \\ \text{吸着ベンゾエート密度}(\text{nm}^{-2}) &= \frac{\text{ベンズニトリル生成量}(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}) \times \text{アボガドロ数}(6.02 \cdot 10^{23})}{\text{B E T表面積}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \times 10^{18}} \end{aligned}$$

アルミナ単味での吸着ベンゾエート密度は、アルミナの種類によって若干異なる¹⁾が、今回はJRC-AL04での値(表1)を使用した。B E T表面積は仲井の値²⁾を引用した。

結果と考察. 結果を表2に示した。

試料B, C, D, E, G, Hでは、MoO₃面積は120m²・g⁻¹前後で同じ程度だったことから、広がりという観点か

らはMoO₃の構造は同じとみることができる。調製条件の違いはMoO₃の構造に影響しなかった。これらのMoO₃表面積をMoの原子数(MoO₃担持量13wt%として算出)で割ると、0.19~0.24nm²となった。この値は[MoO₄]²⁻の断面積(0.252nm²³⁾に近いことから、MoのほとんどはMo酸化物のモノレイヤーとなって広がっていると考えられる。

一方、試料FではMoO₃面積が65m²・g⁻¹にすぎず、あまり広がらなかったことがわかった。この試料は硝酸処理したアルミナにMoを担持して調製したものである。このことから、硝酸処理によってアルミナ表面にNO₃⁻が結合したため、モリブデン酸アニオンの吸着が阻害され、Mo同士が凝集したと推定される。

試料Aでは、吸着ベンゾエート密度が極めて低かったため、MoO₃面積を算出すると229m²・g⁻¹、Mo原子あたりでは0.42nm²という高い値となった。通常のMo酸化物では有り得ない値である。この理由はいくつか考えられる。例えば、Al₂(MoO₄)₃のような、吸着ベンゾエート密度が低い相(表1)が表面を覆った、あるいは、アルミナ自身に硫黄などの不純物があり、吸着が妨害されているなどの可能性がある。担体単味のB A T測定を行えば、原因を推定できる。

結論. 1) 試料B, C, D, E, G, H上ではMoO₃は同じ面積で広がっている。MoO₃のほとんどはモノレイヤーとなって広がっている。2) 試料F上ではMoO₃が凝集している。3) 試料Aでは吸着ベンゾエート密度が極めて低かった。通常のMo酸化物が広がったとしては説明できない。

参照. 1) M. Niwa, S. Inagaki and Y. Murakami, J. Phys. Chem., **89**, 3869(1985) 2) 本討論会
3) J. H. Asley and P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc., A, 2730(1969)

表1: AlとMoの酸化物上の吸着ベンゾエート密度

物質	吸着密度/nm ⁻²
Al ₂ O ₃ JRC-AL04	1.8
MoO ₃	0.003
MoO ₂	2.30
Al ₂ (MoO ₄) ₃	0.005

表 2 : MoO₃の広がり

試料	B E T 表面積 m ² g ⁻¹	吸着 BA密度 nm ⁻²	Al ₂ O ₃ 面積 m ² g ⁻¹	MoO ₃ 面積	
				触媒重量あたり m ² g ⁻¹	担持Moあたり nm ² /Mo
A	291	0.38	62.1	228.5	0.420
B	165	0.40	36.5	128.6	0.237
C	145	0.39	31.0	113.5	0.209
D	131	0.36	26.1	104.7	0.193
E	153	0.34	28.9	123.9	0.228
F	172	1.11	106.0	65.5	0.120
G	175	0.57	55.5	119.8	0.220
H	177	0.45	43.7	132.8	0.244

アルミナ担持酸化モリブデン参照触媒上での一酸化炭素の酸化反応

(京大工) ○吉田寿雄・田中庸裕・船引卓三・吉田郷弘

参照触媒試料(A~H) を用いて一酸化炭素の酸化反応を行なった。

100mg in wet

実験 反応装置は死体積270 mlのガラス製閉鎖循環系を用いた。循環系の一部に液化窒素トラップを入れ、生成する二酸化炭素を固化し系から除去した。転化率は圧力減少により求めた。参照触媒を100 mg とり、前処理として酸素 50 Torr 雰囲気下 400 °C 1 時間の加熱を行ない続いて同温 1 時間で加熱排気を行なった。反応温度は 300 °C で一酸化炭素、酸素各々 200 μmol 導入した。上記反応条件はサンプルAを用いて決定した。サンプルA、Cに関しては再現性を確かめた。

結果 二酸化炭素をトラップ除去して反応をチェックする際には、誘導期が見られるケースが多く、これは、二酸化炭素の脱離、あるいは、中間体生成が律速になるためである。図1に示すようにしかし本系においては、誘導期が見られなかった。反応はいずれもほぼ直線的に進み、反応速度は、A > B ~ C > D ~ F > E > G ~ H という順となった。下表は、反応終了後の触媒の色である。いずれの触媒も部分的に還元されていた。

表1 2時間反応後の触媒の色

A	B	C	D	E	F	G	H
灰色	灰色 (黒点)	黒褐色	灰色	緑灰色	白色	緑色 (黒点)	緑灰色

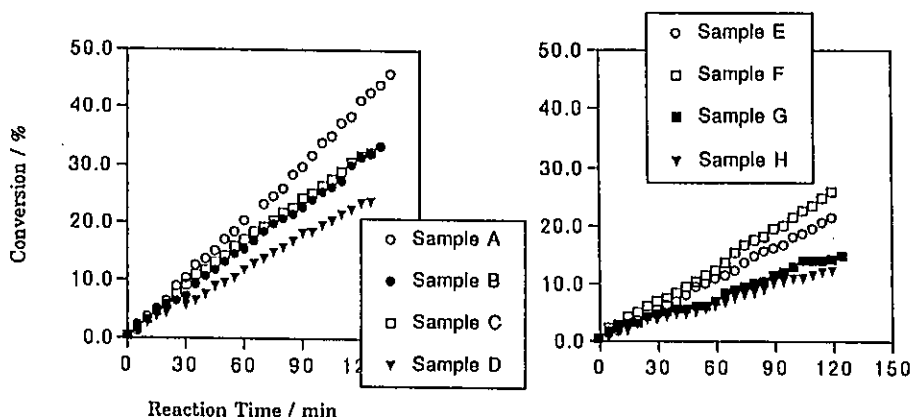


図1 参照触媒上における一酸化炭素の酸化反応

反応温度：300 °C、触媒量：100 mg、CO, O₂：各々 200 μmol

NO吸着によるMoO₃/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーション

(東北大工) 笠原 清司・宮部 慎介・○山田 宗慶

【緒言】

アルミナ上のMoの分散度、あるいは配位不飽和状態に関する情報を得るために、プローブ分子としてNOを用いた研究が広く行われている^{1)~3)}。触媒活性とNOの吸着量や吸着NOのIRスペクトルの吸光度との関係が検討されており、水素化脱硫反応においても脱硫活性と吸着量や吸光度との相関が報告されている³⁾。Moに助触媒として少量のCoやNiを添加した場合には、このような相関がみられないという問題点もあるが²⁾、NO吸着が硫化物触媒表面の配位不飽和サイトの量を反映する有力な分析手法であることに変わりない。本実験では、各種の手法で調製した参照MoO₃/Al₂O₃触媒(MoO₃:13wt%)の硫化処理後におけるMoの分散度を比較することを目的に、各触媒に硫化処理を施してからパルス法でNOを吸着させ、その吸着量を測定した。

【実験】

各参照触媒0.1gをパイレックス製の反応器に詰めて5% H₂S/H₂気流(30ml/min)で室温から400℃まで昇温し、400℃のまま2時間硫化を施した。その後室温まで降温してからH₂又はHe気流に変え、そのまま10% NO/Heをパルス状(2.1ml)に触媒層に導入した。NOの定量にはTCD法を用いた。

【結果と考察】

表に各参照触媒の硫化後のNO吸着量を示す。表中には単位Mo原子当たりのNO吸着量(NO/Mo)も示した。もし、Mo原子1個にNO分子1個が吸着するならば、この値が全Mo原子のうちでNOが吸着したMo原子の割合に相当することになるが、NOがdinitrosyl型で吸着しているならば、この値の半分が実際にNOが吸着したMoの割合となる。触媒によって使用しているAl₂O₃の種類が異なるため、調製方法の違いによる硫化後のMoの分散度を単純に比較することはできないが、Cat. AがMoの分散度が最も高く、逆にCat. Fは分散度が特に低いと推測される。同じ参照触媒のAl₂O₃(ALO-4)を用いたうちでは(Cat. B, C, D, E, G)、NO吸着量にほとんど差は見られず、調製方法の違いによって硫化後のMo分散度が大きく異なるとは考えにくい。

Table Amount of NO adsorbed on sulfided catalysts

Cat.	NO uptake (ml/g-cat.)	NO/Mo (atom/atom)
A	3.4	0.16
	3.6	0.17
B	2.3	0.11
C	2.5	0.12
	2.4	0.12
D	2.1	0.10
E	2.3	0.11
F	1.2	0.06
	1.2	0.06
G	2.6	0.12
H	2.4	0.12

【引用文献】

- 1) Y. Okamoto, Y. Katoh, Y. Mori, T. Imanaka and T. Teranishi, *J. Catal.*, **70**, 445(1981).
- 2) N.-Y. Topsøe and H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386(1983).
- 3) H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe and E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25(1986).

モリブデン-アルミナ触媒のTPR測定とチオフェンHDS活性評価

出光興産(株)中央研究所・物性構造センター

○ 赤井芳夫、松田聡

1. はじめに

モリブデン-アルミナ触媒のキャラクタリゼーションとして昇温反応法(TPR, TPS)、XPS、およびチオフェンHDS活性などの評価を予定している。

今回はTPR測定とチオフェンHDS活性評価の結果を報告する。

2. 実験

(1) 試料：参照触媒委員会配布のモリブデン-アルミナ触媒 (A~H；8試料)

(2) 測定条件：

① TPR測定：大倉理研製 ID-200 (最近、TP-2000と名称変更)

- ・試料：約100mg (A触媒は80.5mg)、32-60メッシュ
- ・前処理：乾燥処理 (空気30cc/min、昇温速度6℃/minで377℃まで昇温し、2hr保持後に室温まで降温。) Ar パージ (室温にてAr 20cc/minで1hrパージ)
- ・還元ガス：65% H₂/Ar, 20cc/min
- ・昇温条件：室温から1077℃まで10℃/minで昇温し、30min保持。その後、17.5℃/minで500℃付近まで降温。

② チオフェンHDS活性評価：常圧流通式反応装置

- ・反応管：石英ガラス管 (内径8mm, 外径10mm)
- ・試料重量：約200mg (乾燥処理後に測定)、32-60メッシュ
- ・前処理：乾燥処理 (マッフル炉中、250℃、12hr)
予備硫化：10% H₂S/H₂, 50cc/min、昇温速度6℃/minで400℃まで昇温後、2hr保持。
- ・反応条件：6%チオフェン/H₂, 50cc/min、350℃

3. 結果

(1) TPR結果

図1にTPRパターンを示す。F触媒以外は類似のTPRパターンであり、400℃付近と750~770℃に2つの大きなピークを示す。F触媒の場合には846℃にピークを持つものの、ピーク強度が小さく(水素消費量は低い)、他の触媒と比較してMo担持量が極端に低い事が予想される。

(2) チオフェンHDS活性評価結果

表1にチオフェンHDS活性評価結果を示す。F触媒の転化率(1時間後)は1.5%と他の触媒よりも大幅に低い。他の触媒の転化率(1時間後)は8~9%とほぼ同等であるが経時変化が異なる。

触媒活性劣化は以下の順序で大きくなる。

$$C \approx B < A, D, E < H < G$$

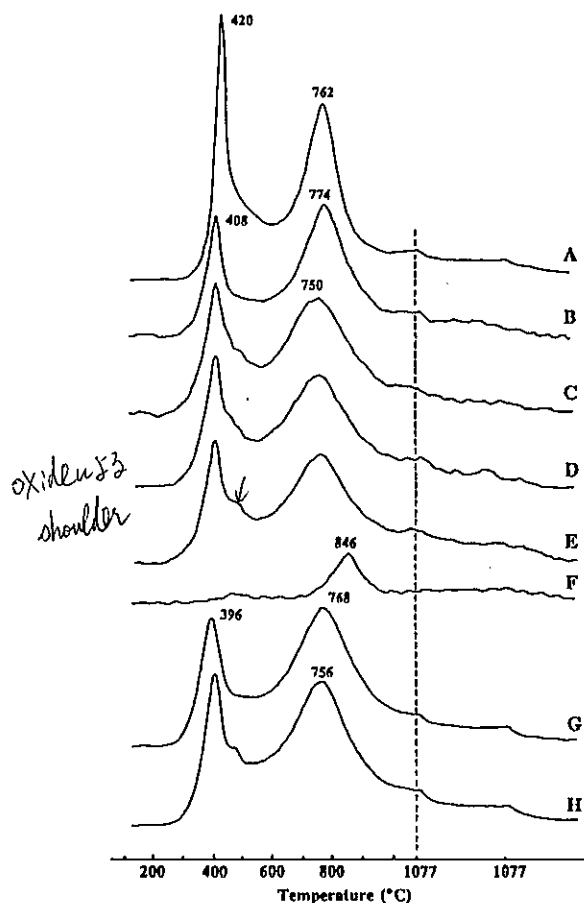


図1 TPRパターン

A触媒の試料重量は80.5mg, その他の触媒は約100mg

表1 チオフェンHDS活性評価結果

触媒	チオフェン転化率 (%)			経時変化	
	①	②	③	①-③	(①-③)/①x100
	1時間後	2時間後	3時間後	△転化率(%)	劣化度(%)
A	8.6	6.0	5.7	2.9	33.7
B	8.7	7.2	6.8	1.9	21.8
C	9.1	7.3	7.2	1.9	20.9
D	9.1	6.6	5.6	3.5	38.5
E	8.3	6.4	5.1	3.2	38.6
F	1.5	0.9	0.2	1.3	86.7
G	8.0	3.5	2.5	5.5	68.8
H	7.9	4.8	3.7	4.2	53.2

以上

通算は1%
劣化は約5%

MoO₃/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーション

(上智大学 理工学部)

○瀬川幸一、勝田誠

提供された8種類のMoO₃/Al₂O₃触媒について、XPSの測定とジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応を行った。XPSの測定により各元素のBinding Energy値と表面組成を求め、更に反応結果から各触媒の脱硫活性について評価した。

【実験】

1. XPSによる触媒表面の測定

XPSの測定は、Surface Science Laboratory, SSX-100 (Al K α : 1486.6eV)により行った。測定サンプルには、試料をカバーガラス上に両面テープを用いて接着したものをを用いた。得られた各元素のBinding Energy値は、C(1s) 285.0eVにより補正を行った。また表面組成は、各元素の感度係数を用いて測定結果から換算した相対面積の比より求めた。

(感度係数, O(1s); 2.494, Al (2p); 0.602, Mo(3d); 9.816)

2. ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

反応管に充填した400mgの触媒を酸素気流下773Kで前処理した後、5% H₂S / 95% H₂ ガスを用いて573Kにおいて2時間硫化還元処理を行った。そしてジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応を高圧流通系反応装置を用いて、以下の条件で行った。(反応温度; 573K, 水素圧; 3MPa, 水素流量; 200cm³min⁻¹, LHSV; 9.0h⁻¹) 反応原料としては、2.87wt%ジベンゾチオフェンのドデカン溶液(S濃度として0.5wt%)を用いた。生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行い、反応開始30分後から30分ごとに生成物を採取し、定常活性に達した値をそれぞれの触媒活性とした。

【結果】

1. XPS

各触媒における O(1s), Al (2p), Mo(3d) のBinding Energy 値をFig.1に示した。触媒によって各元素とも値は、ほとんど異ならなかった。しかしFig.2に示したようにMoの表面組成においては大きな違いがみられた。サンプルA~E及びGでは2.2~2.8 atom%とほぼ同様な値を示したのに対し、Fでは0.5 atom%, Hでは4.5 atom%という結果であった。

Fig.1 各元素のBinding Energy / eV

	A	B	C	D	E	F	G	H
O (1s)	531.6	531.5	531.4	531.4	531.2	531.4	531.2	531.2
Al (2p)	74.5	74.8	74.7	74.5	74.6	74.5	74.5	74.5
Mo (3d3/2)	236.1	236.6	236.2	235.9	236.1	236.1	235.9	236.0
Mo (3d5/2)	233.0	233.2	233.0	232.9	233.0	233.0	232.9	232.9

Fig.2 表面組成 / atom%

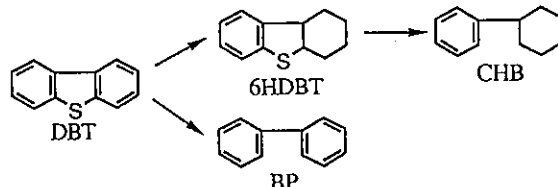
	A	B	C	D	E	F	G	H
O	63.7	60.9	60.2	60.5	62.0	60.3	62.9	63.5
Mo	2.2	2.5	2.5	2.8	2.7	0.5	2.5	4.5
Al	34.1	36.6	37.3	36.7	35.3	39.2	34.6	32.0

2. ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応はスキーム1の様に進行し、ビフェニル(BP),シクロヘキシルベンゼン(CHB),ヘキサヒドロジベンゾチオフェン(6HDBT)といった3種が生成することが知られている。各触媒を用いた反応結果をFig.3に示した。

ジベンゾチオフェンの転化率は触媒によって大きく異なり、Hを用いたときに最高活性を示した。続いてC,B,A,E,G,D,Fの順で低くなり、特にFの転化率は35.6%であり、他の触媒に比べてFの脱硫活性が低いことがわかった。HではMoの表面組成が高く、Fでは極端に低かったことから、触媒表面におけるMoの割合がその触媒の脱硫活性に大きな影響を及ぼしているものといえる。

反応生成物としては、本反応においてもBP,CHB,6HDBTの3種がみられ、いずれの触媒を用いた際にもBPが優先的に生じた。それぞれの選択率は触媒により多少異なったが、これは生成物の選択率が、ジベンゾチオフェンの転化率に依存して変化するためと考えられる。



スキーム1 ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応機構

Fig.3 ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

	A	B	C	D	E	F	G	H
Al ₂ O ₃ の種類		ALO-1	ALO-4	ALO-4	ALO-4		ALO 4	三菱化成 DC-2197
転化率 / %	75.7	80.9	82.9	73.1	75.5	35.6	73.3	86.6
選択率 / %								
BP	64.6	68.8	62.8	69.9	64.7	77.4	63.9	61.7
CHB	34.8	30.8	36.7	29.7	34.5	20.5	35.4	38.0
6HDBT	0.6	0.4	0.5	0.4	0.8	2.1	0.7	0.3

モリブデン-アルミナ触媒の脱硫活性

物質研、芝浦工大* 西嶋昭生、佐藤利夫、南良和正*、肥後学*、吉雷末彦*

はじめに： 触媒学会参照触媒委員会のモリブデン-アルミナ触媒の脱硫 (HDS) 活性をモデルテスト反応により評価した。活性評価に用いた触媒は Cat A から Cat H までの 8 種類の 13wt%MoO₃/Al₂O₃ 触媒である。

実験： 8 種類の触媒は予備硫化を行い 50ml のオートクレーブを用いモデルテスト反応により HDS 活性を評価した。触媒の予備硫化は 5 vol% H₂S / H₂ (200 ml / m) の雰囲気を用い、400℃、2 h の条件下で行った。モデルテスト反応の反応条件は： 出発原料； 5wt%ジベンゾチオフェン/デカリン (10ml)、触媒； 0.3g、H₂ 初圧； 7.0 kg/cm²、反応温度； 370℃、反応時間； 1 h である。反応後、生成物を取り出しガスクロマトグラフにより分析を行った。

結果および考察： モデルテスト反応の結果を Table 1 に示す。通常、コバルト・モリブデン-アルミナおよびニッケル・モリブデン-アルミナ触媒では同様のモデルテスト反応

Table 1. HDS activities of MoO₃/Al₂O₃ catalysts.

Catalyst	Decalin	BCH*1	CHB*2	Biphenyl	THDBT*3	DBT*4	HDS activity(%)
A	94.8	0	0.653	0.464	0.206	2.94	26.2
B	95.2	0	0.751	0.354	0.266	2.50	28.5
C	95.0	0	0.714	0.456	0.214	2.84	27.7
D	94.9	0	0.741	0.395	0.271	2.72	27.5
E	95.0	0	0.730	0.395	0.263	2.89	26.3
F	94.9	0	0.060	0.188	0.081	4.00	5.7
F*5	94.7	0	0.066	0.190	0.095	4.11	5.7
G	95.3	0	0.695	0.394	0.214	2.62	27.7
H	95.0	0	0.694	0.491	0.209	2.76	28.6
I*6	95.0	0	0.773	0.363	0.216	2.76	27.6
I*7	95.0	0	0.829	0.389	0.264	2.55	30.2
I*8	95.0	0	0.876	0.473	0.224	2.49	33.2

キャピラリータイプのガスクロマトグラフにより、HDS 活性を評価した。

*1 bicyclohexyl

*2 cyclohexylbenzene

*3 tetrahydrodibenzothiophene or hexahydrodibenzothiophene

*4 dibenzothiophene

*5 Cat F については、再度実験を行った。

*6 円柱状 (1/8 2 インチ) の粒子をそのまま用いた。

*7 Cat I を約 20 mesh に粉砕後、硫化して用いた。

*8 Cat I をメノウ乳鉢を用い粉砕後、硫化して用いた。

I. 準備
 2. 反応
 3. 生成

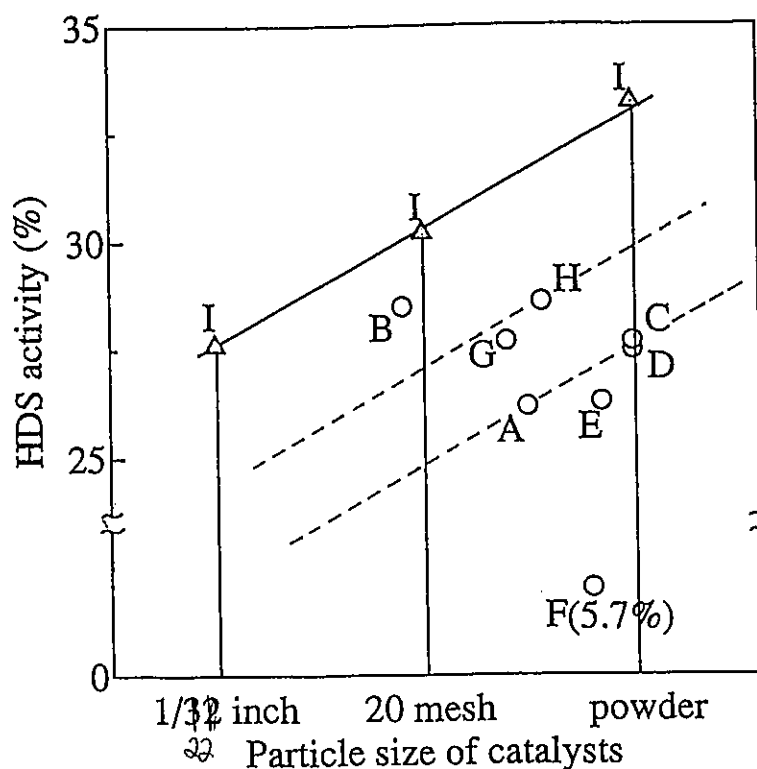


Fig.1 HDS activities of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

を行った場合、 340°C 程度の反応で50%前後のHDS活性が得られており、これらの触媒と比較してモリブデン-アルミナ触媒のHDS活性はかなり低いといえる。モデルテスト反応では極端に活性の低いCat F (2度活性測定を行った)を除いてほぼ同じような活性が得られた。Cat Fは予備硫化後も他の触媒と比べ色相が異なっておりMoの担持量が少ないか、あるいは、アルミナと複合酸化物を形成し硫化されにくくなったことによるものと考えられる(焼成温度が 500°C であることから前者の可能性大)。また、Cat Aでは生成物中に白濁状物質が認められ触媒の安定化が十分でないと思われる。

一方、テスト反応に用いた触媒の粒子径はそれぞれ異なっており、単純に触媒のHDS活性を比較してもあまり意味がないと考えられる。そこで著者が調製した13wt% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒(Cat I, 1/32インチ)を粉碎し粒子径がHDS活性に与える影響を調べた。この結果、HDS活性は27%から33%まで変化した(Fig. 1)。8種類の触媒の粒子径の序列は、ほぼB>G>A>H>E, F>C, Dであった。細孔径などの触媒物性が同じと仮定し、上記粒子径の影響を調べた実験結果を用い推測すると、HDS活性の序列はB>H>G>A, C, D>E>Fのような順になるとも考えられる。触媒活性は活性金属の担持量により大きな影響を受け、Cat A-HのMo担持量は異なることが予想される。このため、いずれにしても今回の限られたデータから何らかの結論を得ることはほとんど不可能といえる。

$V_2O_5 - TiO_2$

V₂O₅ (5wt%) - TiO₂ (95wt%) 調製法一覽

試料名	VT-K	VT-M	VT-N	VT-S	VT-T
調製法	含浸法	含浸法	含浸法	含浸法	含浸法
TiO ₂ 担体	TiO-4	TiO-4	TiO-3	TiO-4	TiO-4
仕込量(g)	25.0	19.3586	19.0	38.0	23.7
V ₂ O ₅ 源	NH ₄ VO ₃	NH ₃ VO ₄	NH ₃ VO ₄	NH ₃ VO ₄	NH ₃ VO ₄
仕込量(g)	1.607	1.3104	1.29	2.58	1.605
V ₂ O ₅ のwt%	4.7595	4.9994	5.0137	5.0137	5.0016
溶媒	硝酸水溶液	砒酸水溶液	砒酸水溶液	砒酸水溶液	水溶液
溶媒量(ml)	150	13-14	100	150	200
追加溶媒(ml)	200	2-3		200	180
NH ₄ VO ₃ 濃度(mol/l)	0.0916	0.8298	0.1103	0.1470	0.0686
NH ₄ VO ₃ 濃度(mol/l)*	0.0392	0.7001		0.0630	0.0361
H ₂ C ₂ O ₄ 仕込量(g)	-	(9.0040)	4.18	8.36	-
H ₂ C ₂ O ₄ /NH ₄ VO ₃ 比	-	1.4283	2.9917	2.9917	-
H ₂ C ₂ O ₄ 濃度(mol/l)	-	1.0000	0.3299	0.4399	-
TiO ₂ 前処理	300°C, 3h				
蒸発乾固		湯浴	湯浴	IH*ホーレータ-	湯浴
温度				50-70°C	75°C
時間			3時間	2時間	5時間
乾燥 温度,時間	125°C, 12h	110°C, 12h	100°C, 24h		110°C, 18h
雰囲気	大気中	大気中	大気中		大気中
熱分解 温度,時間	400°C, 2h		400°C, 3h	400°C, 3h	
雰囲気	大気中		酸素気流	酸素気流	
昇温			10min	1h	
焼成 温度,時間	500°C, 3h	450°C, 12h	500°C, 3h	500°C, 3h	500°C, 5h
雰囲気	大気中	大気中	酸素気流	酸素気流	空気気流
昇温		30min	10min	5°C/min	20°C/min
降温				1.5h	5h
形状	粉末	粉末	24-42mesh	24-48mesh	粉末

*溶媒 + 追加溶媒ベースでの計算

V T - K 調製法

(近畿大理工) 計良 善也

[調製手順]

I

1. 500mlビーカーに蒸留水150ml, NH_4VO_3 1.607g (約0.107mol/l) を入れ加熱溶解させる。
2. 溶液にconc. HNO_3 を加えてpHを4.0に調整する。
3. 別の500mlビーカーに蒸留水200ml, TiO_2-4 25gを入れ懸濁液を調製する。
4. 上記2. の NH_4VO_3 溶液を3. の TiO_2-4 懸濁液に攪拌しながら加える。
5. ガラス棒で攪拌しながらペースト状になるまで蒸発乾固する。
6. 乾燥器中で125℃, 12hr. 乾燥。
7. 固体を乳鉢で粉碎後, 蒸発皿に移し大気雰囲気下で電気炉で400℃にして2hr. 熱分解, 引続き500℃にして3hr. 焼成。

[使用試薬]

バナジン酸ナトリウム

関東化学 特級

硝酸

関東化学 特級

TiO_2

触媒学会参照触媒 (JRC-Ti0-4)

V T - M 調製法

(大阪府立大学工学部) 宮田 壽

A. 試薬溶液の準備

1. $H_2C_2O_4 \cdot 9H_2O$ 9.0040g をイオン交換水に溶かし 2N- $H_2C_2O_4$ 水溶液をつくる (A-1)。
2. NH_4VO_3 1.3104g を精秤し、100ml ビーカーに入れる。これに、室温で A-1 の溶液を攪拌しながら完全に溶解するまで少量づつ加える (A-2) (液量 13~14ml)。

B. 触媒の調製

1. TiO_2 (JRC-TIO-4) 20g を 300ml ビーカーに入れ、電気炉で大気中、 $300^\circ C$ で 12hr 焼成 (30分で $110^\circ C$, 同温度で 30分間保つ、さらに 30分で $300^\circ C$)。
所定時間後デシケータ中で室温に冷却。
2. 500ml ビーカーに TiO_2 19.3586g を精秤する。湯浴上に移し、A-2 の溶液を少量づつ滴下する。その間、滴下した V 溶液がビーカーの器壁につかないようガラス棒で激しくかき混ぜる。
A-2 の溶液を加え終わったら、V 溶液の入っていたビーカーを 2~3ml の A-1 の溶液で洗い、500ml ビーカーに加える。加えた溶液の水がほぼ蒸発し、触媒が均一な粉末状になるまで攪拌を続ける。
3. 乾燥器中で、大気中 $110^\circ C$, 12hr 乾燥。
4. 乾燥後の試料をメノウ乳鉢でよく粉碎する。300ml のビーカーに入れ電気炉で大気中 $450^\circ C$, 12hr 焼成する (30分で $450^\circ C$ に)。所定時間後ビーカーを取りだし、デシケータ中で放冷。

C. 試薬リスト

TiO_2	触媒学会	JRC-TIO-4
NH_4VO_3	キシダ化学	特級
$H_2C_2O_4$	キシダ化学	1級

V T - N 調製法

東工大 新山 浩雄
百目木 礼子
石川 聡

[前駆体調製手順]

- 1、500 mlビーカーに蒸留水100 ml、 NH_4VO_5 1.29gをいれ、湯浴中で加熱する。
- 2、溶液に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 4.18gをくわえる。
- 3、溶液がV (IV) の青色を示すまで、湯浴上で加熱する。
- 4、500 mlビーカーを別に用意し、 TiO_2 19.0gを蒸留水100mlに浸しておく。
- 5、バナジウム錯体溶液を TiO_2 を用意したビーカーにうつす。
- 6、ガラス棒で攪拌しながら、ペースト状になるまで蒸発乾固する。
蒸発乾固の所用時間は約3時間
- 7、乾燥器中で100℃、24 h乾燥

[熱分解 (仮焼成)]

- 1、乾燥後の固体を乳鉢で粉碎後、反応管に入れる。これを筒型縦置き電気炉にセットする。
- 2、 O_2 気流中 (150ml/min)、400℃、3時間で熱分解
昇温：約10分で室温から400℃まで昇温 (昇温プログラムは無)
降温：400℃より反応管を電気炉より取り出し、 O_2 を流通したまま空気中で放冷

[焼成]

- 1、仮焼成後、乳鉢で粉碎。24-42meshに整粒。IR用成型器で成型/粉碎を繰り返す。
- 2、縦型の反応管に充填し、筒型縦置き電気炉にセットする。
- 3、 O_2 気流 (150ml/min)中、500℃で焼成。
時間は500℃に達した後、3時間。
昇温：約10分で室温から500℃まで昇温 (昇温プログラムは無)
降温： O_2 を流通したまま、電気炉中で放冷
焼成器の容量から2回に分けて焼成。

[試薬リスト]

TiO_2	n.w.=79.8988	東邦チタニウム社	JRC TIO-3
V_2O_5	n.w.=181.888	和光純薬工業	特級
NH_4VO_3	n.w.=116.98	関東化学	特級
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	n.w.=126.7	和光純薬工業	特級

V T - S 調製法

(名大工) 薩摩 篤

[前駆体調製手順] (40g調製の場合)

1. 500mlビーカーに蒸留水150ml、 NH_4VO_3 2.58gを入れ、150~200℃に加熱したホットプレート上で加熱する。
2. 溶液に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 8.36gを加える。この量はモル比でVの6倍、すなわち $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 錯体を形成するための3倍量である。
3. 溶液がV(IV)の青色を示すまでホットプレート上で加熱する。
4. 1000mlのセパラブル・フラスコ中に TiO_2 38.0gを入れ、200mlの蒸留水に浸す。
5. バナジウム錯体溶液を TiO_2 を用意したフラスコに移す。
6. フラスコをロータリー・エバポレータにセットし、減圧下で蒸発乾固する。系内はアスピレーターで減圧。フラスコはウォーターバスで加熱。50℃から開始し、徐々に温度を上げ、最終的には70℃で加熱。前駆体が充分乾燥し、フラスコの壁からはがれ落ちるまで続ける。蒸発乾固の所用時間は約2時間。

[熱分解(仮焼成)]

1. 乾燥後の固体を乳鉢で粉碎後、石英ガラスポートにのせる。これを35mmφの石英管に入れ、筒型横置き電気炉にセットする。
2. O_2 気流中(150ml/min)、400℃(±10℃)、3時間、熱分解。
昇温：約1時間で室温から400℃まで昇温(昇温プログラムは無)
降温：400℃より石英管を電気炉より取り出し、 O_2 を流通したまま空気中で放冷

[焼成]

1. 仮焼成後、乳鉢で粉碎。28-48meshに整粒。
2. 縦型の石英管(25mmφ)に充填し、砂流動層電気炉にセットする。
3. O_2 気流中(150ml/min)中、500℃(±2℃)で焼成。
時間は500℃に達した後、3時間。
昇温：昇温プログラムを使い、5℃/minで室温から500℃まで昇温
降温： O_2 を流通したまま、電気炉中で5℃/minで降温

[試薬リスト]

TiO_2	JRC-TIO-4
NH_4VO_3	キシダ化学、特級
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	キシダ化学、特級

V T - T 調製法

(京大工) 田中庸裕

含 浸

1. 75 °Cに保ったウォーターバスを用い, 500 mlビーカー中の蒸留水 200 mlに NH_4VO_3 1.605 gを溶解させる。
2. TiO_2 粉末23.7 gを加えたあと, 更に蒸留水を加え, 380 mlとする。
3. 75 °Cの温度で, 2時間攪拌する。
4. 攪拌しながら, ペースト状になるまで蒸発乾固させる。蒸発乾固に要する時間は約5時間
5. 乾燥器(100 °C)中で18時間乾燥

焼成

1. アルミナボートに触媒試料を入れ, 乾燥気流中にて500 °C焼成。昇温速度は20 °C/minで500 °Cに達してから5時間。降温には5時間を要した。
2. 焼成後乳鉢で粉碎。メッシュは揃えていない。

試薬リスト

NH_4VO_3
 TiO_2

ナカライ, EP
JRC-TIO-4

TiO₂担持V₂O₅触媒のキャラクタリゼーションとベンゼン酸化反応
(名大工)○薩摩 篤・服部 忠・村上雄一

1. 緒言

触媒の構造および触媒作用は調製法の違いに依存するところが大きい。参照触媒TiO₂を担体としたV₂O₅触媒について調製法の異なる5種の触媒(VT-K, M, N, SおよびT)を用いて、表面積、表面V=O数およびベンゼン酸化反応における活性・選択性を比較した。

2. 実験

表面V=O数測定にはNO-NH₃矩形パルス(NARP)法を用いた。[1] 30mgの触媒を450°C、30min酸素気流中で前処理し、280-310°Cの範囲でNO-NH₃矩形パルス反応を行った。測定は3点行い、その平均をとった。BET表面積は流通装置を用い、450°C、30min酸素気流中で前処理後、一点法により測定した。ベンゼン酸化反応は固定床常圧流通反応装置を用いて行った。供給ガス流速は100ml/min、組成はBenzene/O₂/N₂=2.2%/20%/77.8%である。触媒量は0.1gであり、2gのα-アルミナで希釈した。生成物はガスクロで分析し、無水マレイン酸(以下MA)、CO、CO₂および微量のベンゾキノンが検出された。

3. 結果

3.1 キャラクタリゼーション

表1にNARP法およびBET表面積測定の結果を示した。表面積はVT-K, Tで若干高い。また、表面V=O数はこの2つの触媒では低めである。結果として表面V=O種の密度はVT-K, Tで低く、VT-M, N, Sでは高い。これら表面V=O密度の高い試料は、いずれの場合も調製時に酢酸を用いており、その影響が示唆される。

表1 NARP法, BET表面積の測定結果

触媒名	BET表面積 m ² /g	表面V=O数 μmol/g	表面V=O密度 μmol/m ²	(010)表面積 m ² /g	(010)面露出率 %
VT-K	46	125	2.7	16	35
VT-M	37	172	4.6	22	59
VT-N	33	156	4.7	20	60
VT-S	38	170	4.5	22	57
VT-T	42	139	3.3	18	42

3. 2 ベンゼン酸化反応

図1～3にベンゼン酸化反応における活性を反応温度に対して示した。転化率、表面積あたりの反応速度は $S > M > T > K > N$ の順となった。活性サイト当たりの活性の比較のためTurnover Frequency ($TF = \text{Rate} / \text{表面}V=O\text{数}$)を図3に示した。VT-Nを除き、TFは反応温度に対して全く同じであった。すなわち、図1, 2で見られた触媒間の違いは、主に表面 $V=O$ 数の違いが原因である。また、VT-Nが例外的な挙動を示したのは、担体の違いであると考えられる。

図4, 5にMA選択率を反応温度、ベンゼン転化率に対してそれぞれ示した。図5よりMA選択率は $M > S > T > N > K$ の序列となっている。担体の異なるVT-Nを除けば、このMA選択率の序列は表面 $V=O$ 密度の序列と一致する。

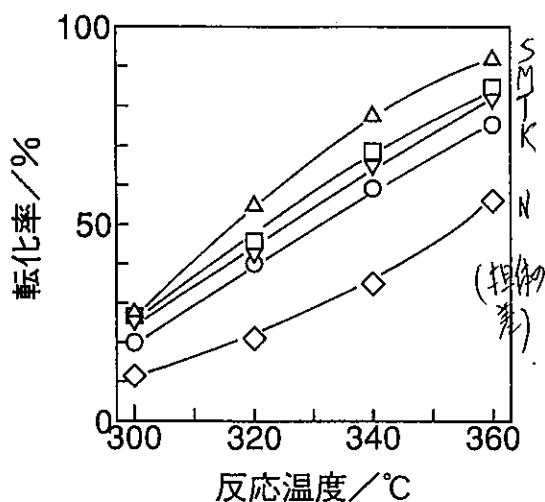


図1 ベンゼン転化率

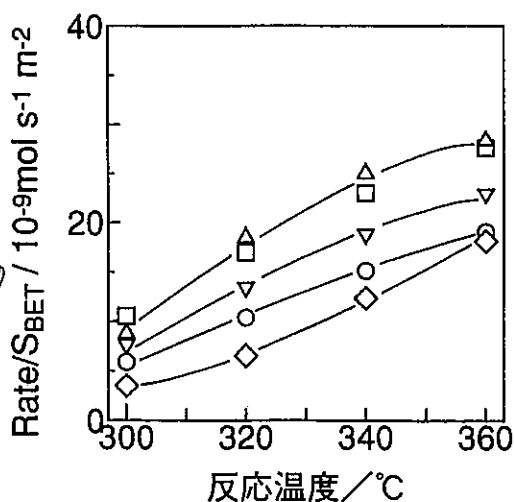


図2 表面積あたりの反応速度
($\text{Rate} / S_{\text{BET}}$)

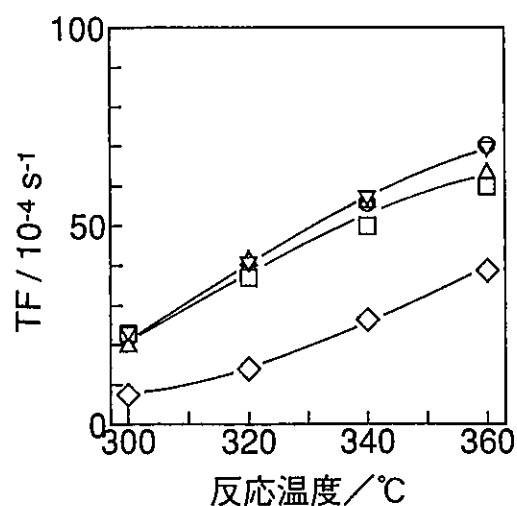


図3 Turnover Frequency (TF)

○ VT-K, □ VT-M
◇ VT-N, △ VT-S
▽ VT-T

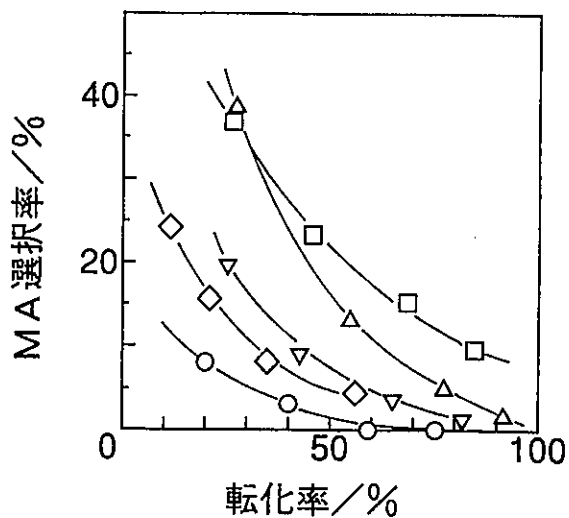
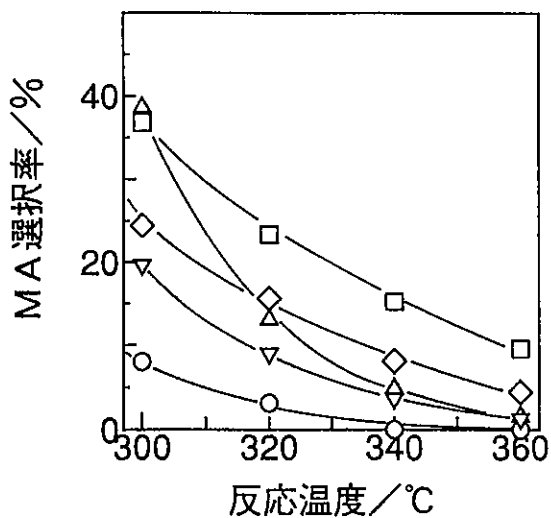


図4 反応温度に対するMA選択率

図5 転化率に対するMA選択率

○ VT-K, □ VT-M, ◇ VT-N, △ VT-S, ▽ VT-T

[1] Miyamoto et al., J.Phys.Chem., 85, 2366,2372(1981).

[測定条件] <IR>装置はPerkin Elmer社FT-IR 1760X型にSpectra-Tec社の拡散反射装置を取り付けた。試料をKBr粉末に10 w/w%濃度に希釈し, 100回積算を行い測定した。得られたスペクトルはKubelka-Munk補正を行い, 吸光度で表示している。<XPS>装置は島津製作所ESCA-850M型を用いた。試料を加圧して成形したペレットを, 10^{-6} Paオーダーの真空度で測定した。スパッタリングは行っていない。C1s, V2p, V3p, O1s, O2s, およびTi2pを対象としてNarrow Scanで行った。得られたスペクトルの帯電補正はC1s (285.0 eV)で行った。

[測定結果]

1. FT-IR: 試料VT-K~S及び担体(TiO-4)のFT-IRスペクトルを4000 - 450 cm^{-1} で測定した結果をFig.1にまとめて示す。どの試料においてもTiO-4と比較して1000 cm^{-1} 付近に担持酸化バナジウム種に基づく吸収帯が見られる。1100 - 850 cm^{-1} の範囲で試料と担体の差スペクトルを求めた。その結果をFig.2に示す。いずれも1050 cm^{-1} 付近からブロードなスペクトルになっており, V_2O_5 に特徴的なスペクトルは認められない。ただしVT-Sには1014 cm^{-1} にV=O stretchingに対応すると思われるシャープなピークが見られる。

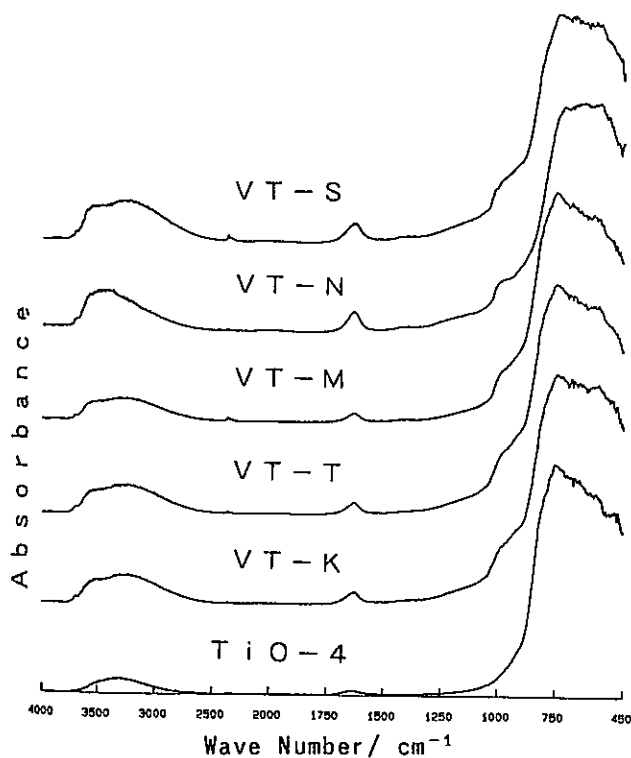


Fig.1 FT-IR diffuse reflectance spectra

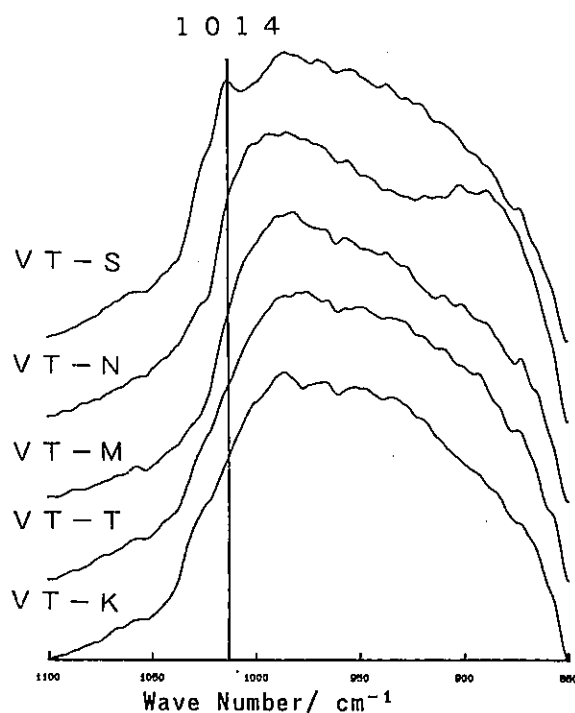


Fig.2 Subtraction spectra

2. XPS: 試料VT-K~S, V_2O_5 , 及びTiO-4について, 主元素のスペクトルのPeak Positionを測定した. また, $V 2p_{3/2}$ スペクトルの半値幅, 及び $V 2p_{3/2}$ と $Ti 2p_{3/2}$ のピーク強度比を測定した. その結果をTable.1にまとめて示す. $O 1s_{1/2}$ と $Ti 2p_{3/2}$ のPeak PositionにはVT-K~Sの試料間, 及び担体で違いは見られなかった. 酸化バナジウム種に基づく $O 1s$ は $Ti O_2$ に基づく $O 1s$ とPeak Positionがほぼ同じ為観察できない. $V 2p$ についてはVT-K~Sの試料間, 及びreferenceとして用いた V_2O_5 単体とでPeak Positionに違いは見られなかった. しかしVT-K~Sの $V 2p_{3/2}$ ピークの半値幅は V_2O_5 に対し広がっている. また各試料ごとにその値は異なっている [2.35(VT-N)~2.02(VT-S); 1.41(V_2O_5)].

Table.1 XPS data for VT-K - S

sample	Peak Position/eV						$V 2p_{3/2}$	$I V 2p_{3/2} / I Ti 2p_{3/2}$
	$V 2p_{1/2}$	$V 2p_{3/2}$	$O 1s_{1/2}$	$V 3p$	$O 2s_{1/2}$	$Ti 2p_{3/2}$	Half.Width	
VT-K	-	517.4	530.4	37.1	21.7	459.1	2.24	0.207
VT-T	524.6	517.5	530.5	37.3	22.3	459.1	2.18	0.270
VT-M	524.5	517.5	530.5	37.3	22.1	459.1	2.22	0.360
VT-N	-	517.6	530.4	37.4	22.2	459.1	2.35	0.304
VT-S	524.6	517.5	530.4	37.2	22.0	459.1	2.02	0.269
V_2O_5	524.9	517.5	530.4	41.8	21.8	459.1	1.41	-
TiO_2	-	-	530.4	-	-	459.1	-	-

Fig.3に $V 2p$ スペクトルを示す. これを見ると半値幅の増大は低Binding Energy側に対して起こっている. これより担持試料では $V(V)$ だけでなく $V(IV)$ も存在する事が示唆される. 試料VT-Kの $V 2p$ スペクトルを例にとり $V O_2$ の文献値 (516.4 eV) を用いて $V(V)$ と $V(IV)$ の混合スペクトルの波形分離を試みた. その結果をFig.4に示す. 他の試料についても同様な解析を行い $V(IV)/V(V)$ の割合を求める事ができる. その値はTable.1の半値幅と関係づけられる事が解る.

$V 2p_{3/2}$ ピークの半値幅はVT-Sが最も小さくなっており, V_2O_5 種の割合が最も多い事が解る. これはIRスペクトルにおいてVT-Sのみ末端酸素 ($V=O$) に基づく吸収が確認された事とも一致する.

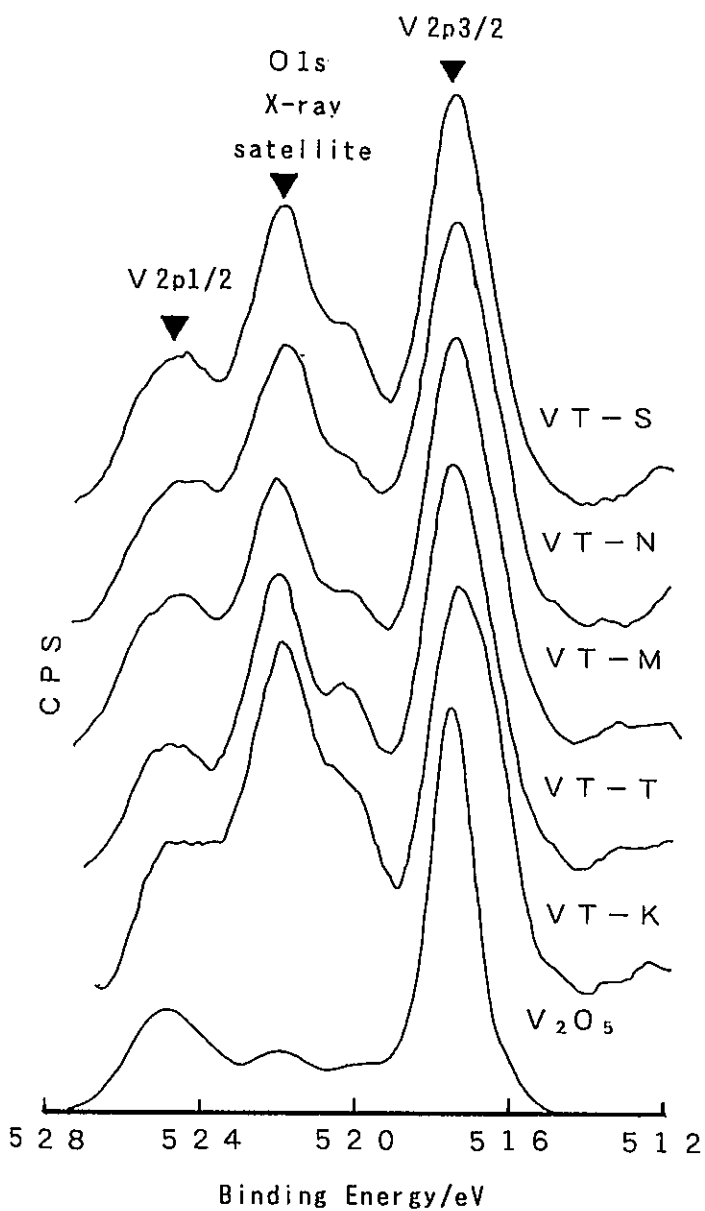


Fig. 3 XP-spectra of V 2p

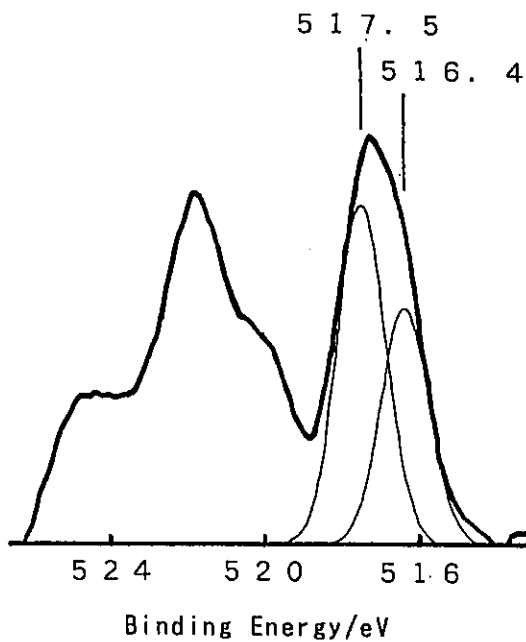


Fig. 4 V 2p-spectrum of VT-K

線中9/10

V₂O₅/TiO₂触媒の表面構造と酸性質

(府立工業高専) ○戸田与志雄

(阪府大工) 小西祥一郎・宮田 壽

1. 緒言

本研究では、調製法の異なる5つの触媒について、ラマンスペクトルから触媒の構造を、ピリジン吸着のFT-IRスペクトルから表面酸性質を検討し定量した。

2. 実験方法

ラマンスペクトルの測定：試料を薄いディスクに成型した後、大気下でスペクトルを測定した。シグナルの弱い場合は、繰り返し積算し、S/Nを改良した。用いた分光器は日本分光NR1000で、光源は514.5nmで出力は100~200mWであった。

FT-IRスペクトルの測定：フーリエ変換赤外分光器（島津FTIR8000）を用いて透過法で測定した。試料110~180mgを成型して薄いディスクにした後、加熱排気可能な透過型赤外セル内で、720Kで酸素処理した。その後、既知量のピリジン蒸気を赤外セルに導入し、種々の温度でFT-IRスペクトルを測定した。

3. 結果と考察

5つの試料のラマンスペクトルを図1に示した。いずれの試料もV酸化物によるピークは弱く、強いピークとして観察されるのは、酸化チタンのアナターセあるいはルチルによ

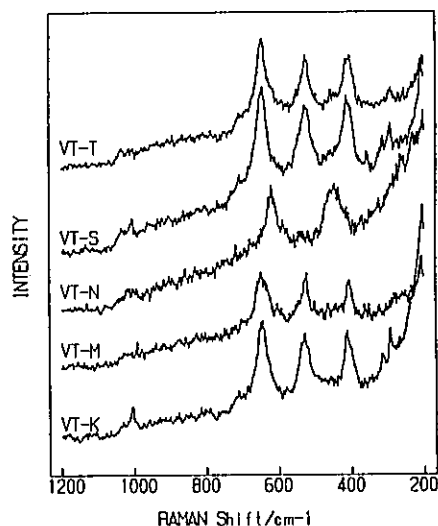


図1 ラマンスペクトル

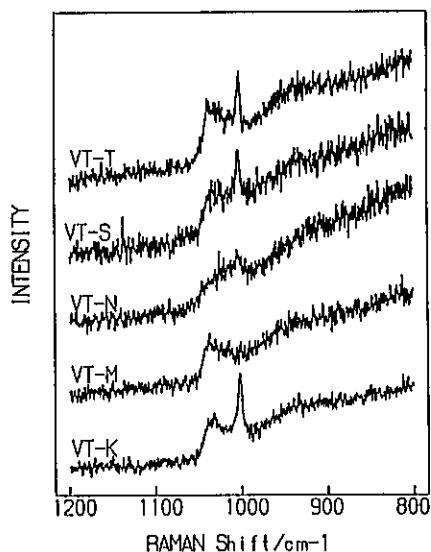


図2 V=O領域のラマンスペクトル

とだ よしお・こにし しょういちろう・みやた ひさし

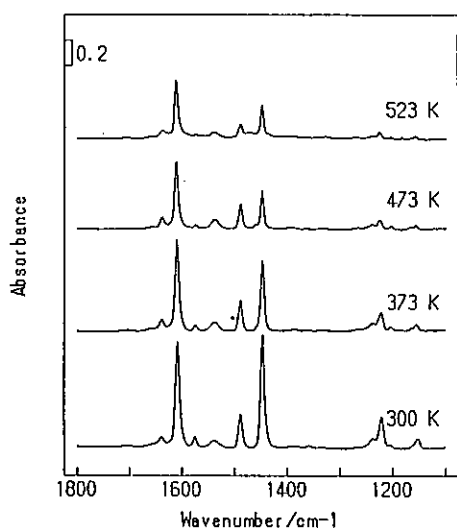


図3 VT-Kに吸着したピリジンのFTIRスペクトル

るピークのみであった。シグナルを積算してV酸化物の領域を詳しく測定したスペクトルを図2に示した。VT-K, VT-S, VT-Tの試料では、結晶性の酸化バナジウムによる 1002 と非晶質のV酸化物による 1034 cm^{-1} にピークが見られたが、VT-Mでは非晶質によるピークのみが観察された。ルチルタイプのVT-Nの場合も結晶性のバナジウム酸化物が存在する。

結晶に起因するラマンバンドは、非晶質のそれよりも強度が強い。¹⁾ラマンスペクトルから結晶と非晶質を定量するのは困難であるが、測定した試料では調製法により多少の違いはあるが、いずれの試料も大部分は非晶質酸化バナジウムであり、結晶性のそれは少ないと結論できる。

図3に723Kで酸素処理後、排気処理したVT-K試料に吸着したピリジンのIRスペクトルを示した。 $1610, 1578, 1$

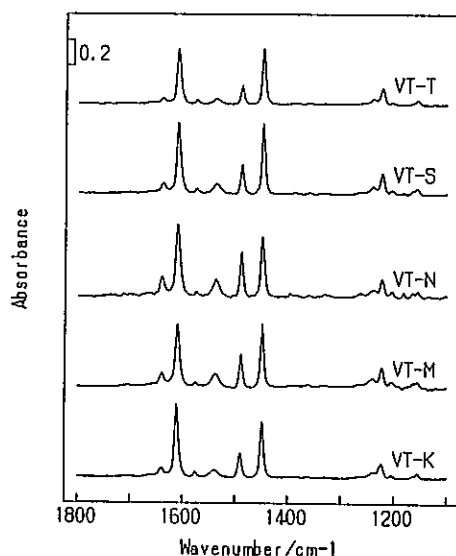


図4 VT-Xに吸着したピリジンのFTIRスペクトル

$488, 1449\text{ cm}^{-1}$ にルイス酸点に吸着したピリジン(LPy)による吸収が見られる。ブレンステッド酸点上のピリジン(BPy)に特徴的なピークが 1636 と 1538 cm^{-1} に現れた。試料の温度を上昇させたとき、強度は減少したが523Kでも両酸点のピークは残っていた。

図4に723K酸素処理後、排気処理した5種類の試料に吸着したピリジンのIRスペクトルを示した。いずれの試料も 1449 と 1538 cm^{-1} にLPyとBPyのバンドが見られ、L, Bの両酸点が存在することがわかる。

あらかじめピリジンを吸着した触媒に少量の水を導入すると、LPyの 1449 のバンドは減少し、BPyの 1538 のバンドが増加した(図5)。この変化は、酸化チタン単独では見られないことから、試料表面の酸化

バナジウム上で起こっていることを示している。

担体の酸化チタン上のLPyの8aモードは 1603 cm^{-1} に、酸化バナジウム上の8aモードは 1610 cm^{-1} にある。図3・4

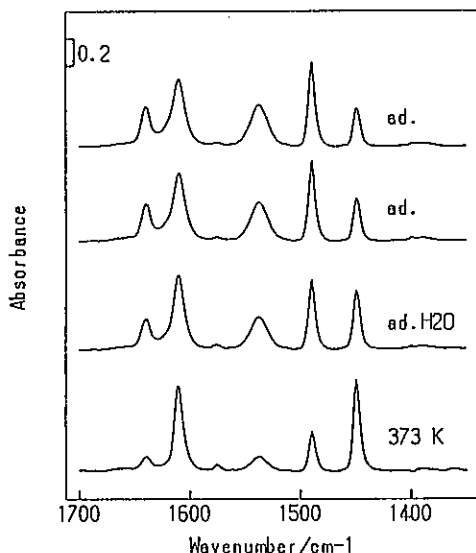


図5 ピリジンを吸着したVT-Mへ水を導入したときのFT-IRスペクトル

表 VT-X上のL, B酸点

触媒	酸点数/ 10^{17} m^{-2}	
	ルイス	ブレンステッド
VT-K	4.5	1.4
VT-M	4.3	1.8
VT-N	3.5	1.6
VT-S	5.5	1.5
VT-T	4.9	0.7

の 1610 cm^{-1} のバンドには 1603 cm^{-1} の成分は見られず、5つの試料中で酸化バナジウムは極めて高分散しており、露出しているチタニア上のルイス酸点の割合は小さいといえる。

5つの試料表面のL酸点とB酸点の濃度が、調製法によりどのように異なるか検討するため酸点の定量を試みた。LおよびB酸点を定量するためには、 1538 と 1449 cm^{-1} のバンドの吸収係数がわかればよい。これらの絶対値を測定するのは困難であるが、相対値は容易に求めることができる。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 上でのBPyの 1538 のバンドの吸収係数に対するLPyの 1449 のバンドの吸収係数の比は約1.0である。²⁾この値から求めた表面酸点の濃度を表に示した。

ルイス酸点の濃度は、ルチル型のチタニアを除きほぼ4.5以上存在している。ブレンステッド酸点については、VT-Tの場合、他の試料の約1/2以下であった。ラマンでは、結晶性バナジウムが見られず、最も高分散と見られるVT-Mの試料でも酸点の濃度は他とあまり変わらないということは、触媒の調製法が酸点に与える影響は少ないといえよう。

1) H.Miyata et al., Appl. Spectrosc. 43, 522 (1989).

2) F.Hatayama et al., JCS Faraday Trans. 87, 2629 (1991).

担持酸化バナジウム触媒のキャラクタリゼーション

(三菱重工業 広島研究所) ○野島 繁、今井 哲也

1. 対象試料 VT-K、M、N、S、T …… 全て5wt%V₂O₅/TiO₂触媒

2. 実験装置及び方法

2.1 ICP測定

ICP法によるV₂O₅担持量測定を下記手順により実施した。

- (1) 試料にホウ酸リチウム及び臭化リチウムを添加し、攪拌混合した後、溶融炉にて溶融
- (2) 試料を塩酸溶液で溶解
- (3) 島津製作所製プラズマ発光分析装置ICPS-2000にて分析

2.2 細孔分布測定

水銀圧入法による細孔分布測定には、マイクロメリテックス製オートポア-9200を用いた。試料は、粉末(K、M、T)、粒状(N、S)のものを約0.5g秤量し、107°Cで4時間脱気した後、試料セル中に充填した。なお、細孔容積は細孔径30Å~10μmの累計で行った。

2.3 比表面積測定

BET吸着法による比表面積測定には、マイクロメリテックス製フローシーブ2300を用いた。試料は約0.15g秤量し、脱気後、試料セル中に充填した。

2.4 X線回折測定

試料の結晶構造を把握するため、理学電機製RAD-γA(X線源:Cu K_α)を用いてX線回折測定を行った。

3. 実験結果

分析した5種5wt%V₂O₅/TiO₂試料の測定結果を表-1、図-1に示す。以上の結果より、下記結論を得た。

- (1) ICP法によるV₂O₅分析値は、5種試料のV₂O₅仕込み値と、ほぼ一致した。
- (2) X線回折の結果より、5種試料ともV₂O₅に相当するピークは検出されず、全てTiO₂の結晶種が認められた。なお、5種試料のTiO₂の結晶性は、TiO₂担体のみとほぼ同一である。
- (3) 比表面積は5種触媒とも約40m²/gであり、TiO₂担体のみ(約50m²/g)より、やや低い値である。
- (4) 試料VT-Mの細孔容積は、他の試料より大きく、10³~10⁵Åのマクロポアが多く認められ、凝集した二次粒子が多く存在していると考えられる。

表-1 5 wt% V₂O₅/TiO₂触媒物性値

試料名	VT-K	VT-M	VT-N	VT-S	VT-T
TiO ₂ 担体 ^{*)}	TIO-4	TIO-4	TIO-3	TIO-4	TIO-4
調製法	含浸法	含浸法	含浸法	含浸法	含浸法
溶媒	硝酸水溶液	硫酸水溶液	硫酸水溶液	硫酸水溶液	水溶液
TiO ₂ 前処理		300°C、3h			
乾燥温度、時間 雰囲気	125°C、12h 大気中	110°C、12h 大気中	100°C、24h 大気中		110°C、18h 大気中
熱分解温度、時間 雰囲気	400°C、2h 大気中		400°C、3h 酸素気流	400°C、3h 酸素気流	
焼成温度、時間 雰囲気	500°C、3h 大気中	450°C、12h 大気中	500°C、3h 酸素気流	500°C、3h 酸素気流	500°C、6h 空気気流
形状	粉末	粉末	24-42 mesh	24-48 mesh	粉末
V ₂ O ₅ 担持量 (wt%)					
仕込値	4.7595	4.9994	5.0137	5.0137	5.0016
分析値	4.77	4.69	5.07	4.94	5.00
細孔容積 (cc/g)	0.27	0.79	0.18	0.25	0.31
平均細孔径 (Å) (モード径)	700	1,100	500	500	800
比表面積 (m ² /g)	45	37	36	40	42
結晶形態	主として アナターゼ 一部 ルチル	主として アナターゼ 一部 ルチル	ルチル	主として アナターゼ 一部 ルチル	主として アナターゼ 一部 ルチル

*1) TiO₂担体の物性
(参照触媒物性値引用
但し、比表面積は測定値)

試料	TIO-3 (=JRC-TIO-3)	TIO-4 (=JRC-TIO-4)
製造法	液相法	気相法
結晶構造	ルチル	主としてアナターゼ
粒子径	0.03~0.05μ	~21nm(一次粒子平均径)
比表面積	48m ² /g	50m ² /g

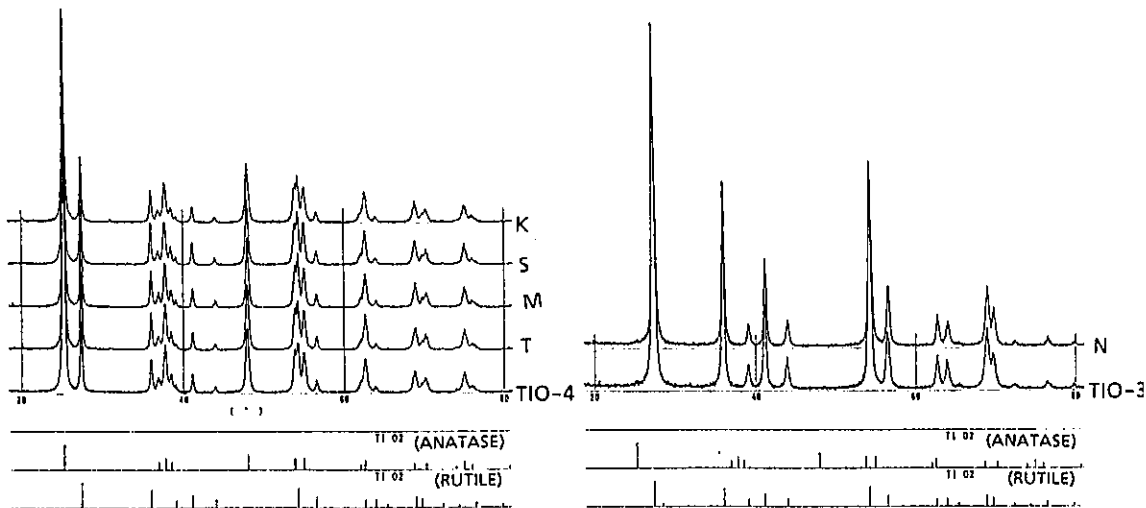


図-1 5種試料のX線回折パターン

チタニア担持酸化バナジウム参照触媒上におけるプロピレン酸化反応

(京大工) ○田中庸裕・竹中 壮・船引卓三・吉田郷弘

サンプルT、N、S、M、Kを用いてプロピレンの酸化反応を行なった。

実 験 反応は、45mlのガラス製閉鎖型静止系を用いて行なった。100mgの触媒を400℃で1時間加熱排気した後、同温60Torrの酸素処理を1時間行ない、更に同温で10分間の排気を行ない反応に供した。系にプロピレン、酸素をいずれも60μmol導入し300℃で1時間反応させた。生成物を液化窒素温度でトラップした後、内部標準ガスとして、3-ペンタノン（ジエチルケトン）を用いGLCで分析した。

結 果 結果を表1に示す。生成物は表1に示した含酸素化合物、C₆化合物以外は水、一酸化炭素、微量の二酸化炭素であり、これらの定量は行なっていない。全触媒に共通する特徴的なことは、C₄化合物であるメチルエチルケトン(MEK)、C₆化合物であるヘキサンが生成していることである!。2次的生成物であるMEKやヘキサンを除いて、アセトンの生成量から判断するとサンプルT、N、SとサンプルM、Kの2グループに分けることができる。転化率はサンプルTを除いていずれにも大きな変化はない。

表 1 チタニア担持酸化バナジウム参照触媒上におけるプロピレン酸化反応^{a)}

Sample	Conv./% ^{b)}	Product yield/μmol			
		CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COC ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₄
T	48.9	0.03	0.31	0.05	0.24
N	54.9	0.05	0.23	0.02	0.17
S	50.7	tr.	0.21	tr.	0.06
M	53.9	0.02	0.16	0.04	0.05
K	57.7	0.00	0.15	0.03	0.04

a) 触媒量 100mg、プロピレン 60μmol、酸素 60μmol、反応温度 300℃、反応時間 1時間 b) プロピレンに基づく c) 検出限界 0.001μmol

CoO – Al₂O₃

アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製と評価

浜田秀昭 (物質研)、三浦 弘 (埼玉大)、袖沢利昭 (千葉大)、
岡本康昭 (阪大基礎工)、新田百合子 (阪大基礎工)、
角田範義 (豊橋技大)、上野晃史 (静岡大)

11種類の異なる製法で調製したアルミナ担持酸化コバルト触媒について、その比表面積や細孔分布などの物性値、コバルトの分散状態、あるいは酸化窒素の選択還元活性やブテンの酸化活性などについて観測した。今回は、各調製方法の特徴と細孔分布などの物性値、ブテンの酸化特性、および酸化窒素の選択還元特性について報告する。

1: 各種調製法

今回調製した触媒は11種類であるが、大別すると表1に示すように、含浸法、吸着法、沈澱法、アルコキシド法に分類できる。いずれの触媒も酸化コバルトの担持量を2.0 wt% にしてあるが調製手順などは各研究者の自由としてあるので、同じ含浸法でも市販のアルミナを用いた触媒もあれば、自作のアルミナを用いた触媒もある。また、アルコキシド法でも酸を用いてゲル化した場合もあれば、塩基を用いた場合もある。さらに、均一ゲル化による方法で調製したものもあれば、Yoldas¹⁾の方法に従い微細なペーマイトゾルにしたのち、ゲル化したものもある。乾燥や焼成の温度・時間も各研究者により異なっている。

表1 各触媒の調製法法の分類

含浸法	埼玉大A、豊橋1、静大A
吸着法	物質研
沈澱法	大阪大、埼玉大B
アルコ (均一)	千葉大A、千葉大B、豊橋3
アルコ (ペーマイト)	豊橋2、静大B

2: 細孔分布の測定 (豊橋)

約0.3gの試料を用い、液体窒素温度での窒素の吸着量を、相対圧0.01~0.98の領域で測定した。これをBETプロットし比表面積の値を算出した。また、脱離曲線をCI法により解析し、細孔分布と全細孔容積を求めた。まだ測定件数が充分ではないが、アルコキシド法で調製した触媒、あるいはアルコキシドから調製したアルミナを用いた触媒では、細孔径が20~30Åでシャープな分布をしているが、細孔容積は(豊橋2を除けば)必ずしも大きくない。物質研の触媒は50Å以上のブロードな細孔分布を有するが細孔容積の値は大きい。

3: 酸化窒素の選択還元 (物質研)

NO(975 ppm)、プロペン(326 ppm)、酸素(9.72%)、Heの混合ガスを744 mlh/gで0.2gの触媒上に流通し、500~200°Cの温度範囲で(NO→N₂)の還元活性および(プロペン→CO₂, CO)の酸化活性を測定した。豊橋2の触媒はNOの還元活性には優れていたが、プロペンの酸化活性は低い。一方、大阪大の触媒はプロペンの酸化には高活性を示したが、NOの還元活性は低い結果となった。このように、今回の実験では、概して、プロペンの酸化活性とNOの還元活性は逆相関の様相を示していた。また、NO還元活性の高い触媒では、NO還元活性が最高となる温度が、プロペン酸化活性が最高となる温度よりも高温側にずれていた。

4 : X線回折測定 (埼玉大)

理学電機製(RAD-β, CuKα) X線回折装置を用い、40 kV 30 mA で測定した。走査速度は 4 deg/min としステップ角度は 0.01 deg とした。測定の結果、いずれの試料からも酸化コバルトに同定される回折線は観測されなかった。また、測定試料 11 種のうち 8 種 (埼玉大A、B、大阪大、豊橋技大1、2、物質研、静岡大A、および千葉大A) では、γ-アルミナに同定される回折線が検出された。豊橋技大3、および千葉大Bの2種は回折線が全く観測されず、これらのアルミナは無定形であると判断される。静岡大Bではγ-アルミナとともにペーサイト (γ-Al₂O₃) 相の存在も確認できたが、同定できない回折線もあった。

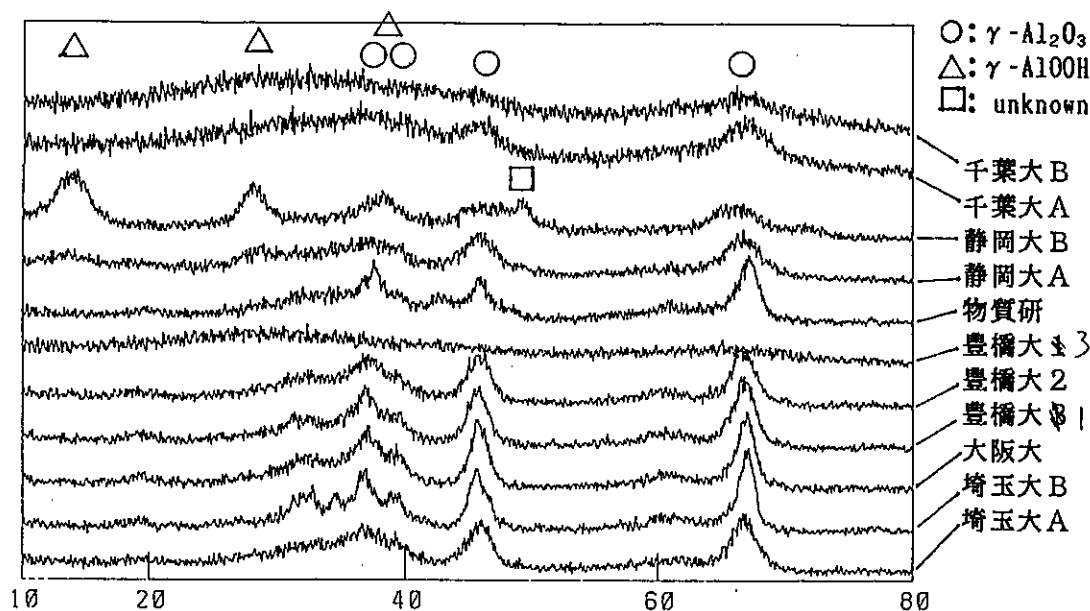
回折線の線幅から推測すると、γ-アルミナのうち、静岡大A、Bの結晶化度が最も低い、これは焼成温度が低いことによるものであろう。埼玉大Bと大阪大のアルミナの結晶化度が最も高い。

5 : 1-ブテンの酸化 (埼玉大)

触媒試料 0.1 g を反応管に充填しキャリアーガスとしてHeを流通させながらパルス反応により測定した。触媒層が所定の温度に到達してから、1-ブテン 0.1 ml 空気 0.7 ml からなるパルス注入した。反応生成物は異性化によるシスおよびトランス-2-ブテン、酸化脱水素によるブタジエン、および完全酸化による炭酸ガスであった。300℃では主として異性化が進行し、大阪大や豊橋技大3が高活性を示したが、豊橋技大3や千葉大Bでは殆ど活性が観測できなかった。また、400℃では酸化反応が進行し、大阪大、静岡大A、および埼玉大Bの活性が高く、特に静岡大Aと埼玉大Bではブタジエンへの選択性も高かった。大阪大の触媒は炭酸ガスへの完全酸化活性に優れていた。

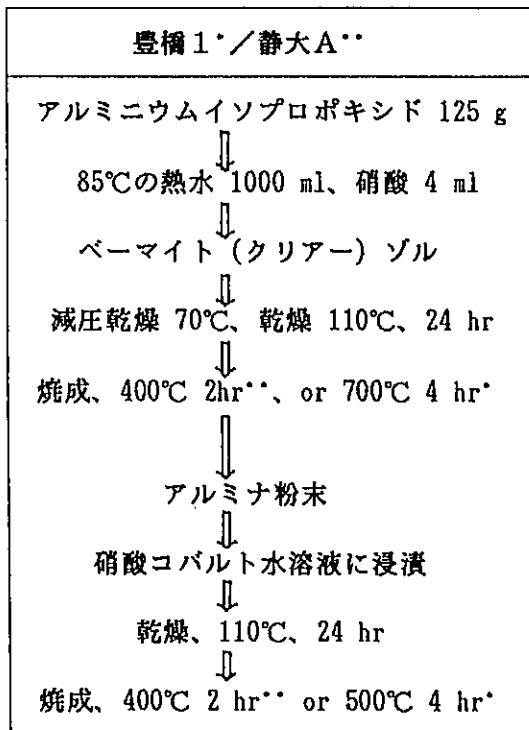
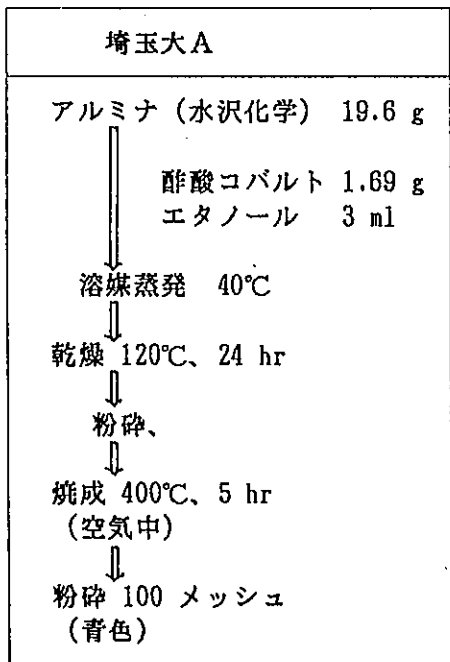
また、部分酸化選択性を示す指標としてブタジエン/炭酸ガスの比を比べると、豊橋技大2と千葉大A、Bが優れている。

各種触媒のX線回折パターン

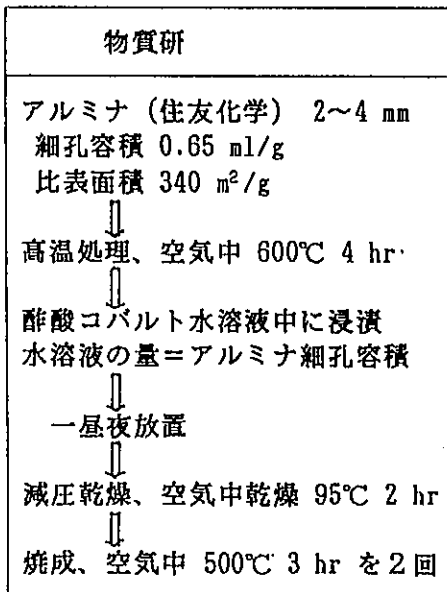


触媒調製手順の詳細

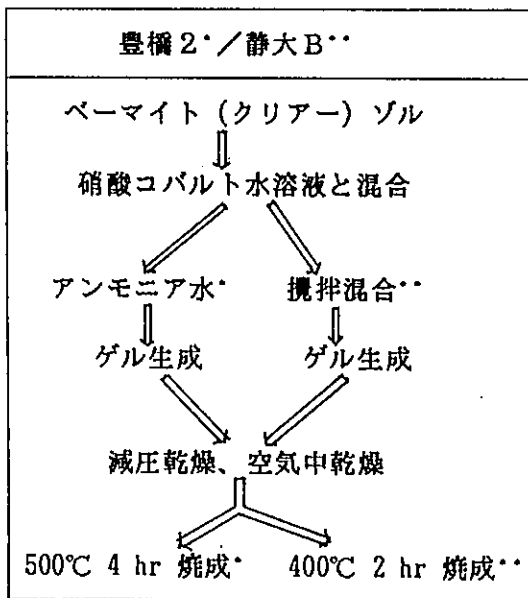
1: 含浸法



2: 吸着法



3: アルコキシド (ペーマイト) 法



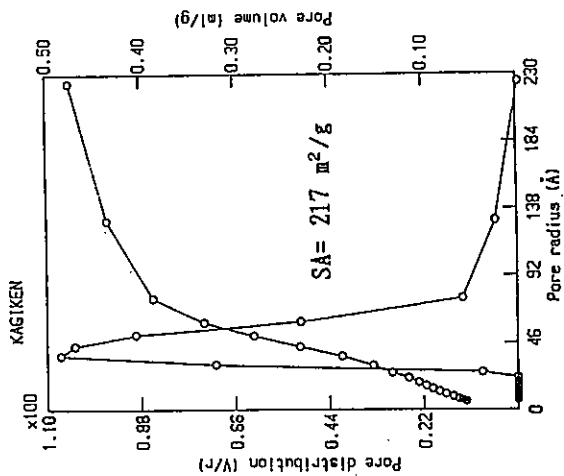
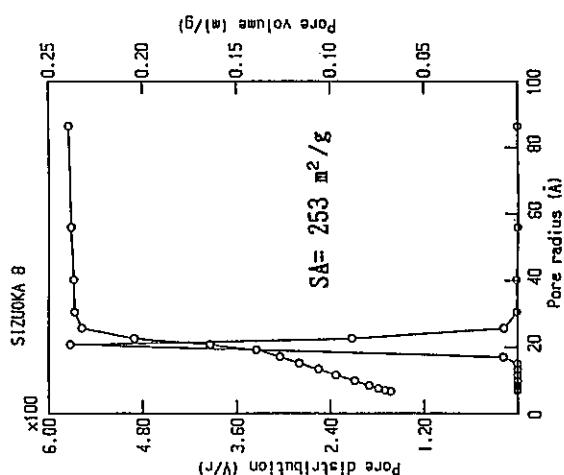
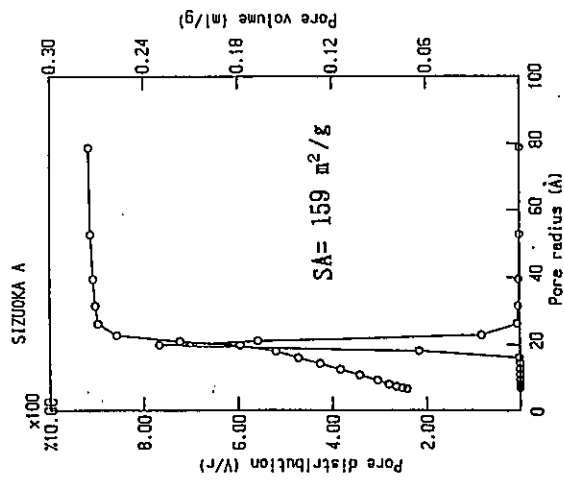
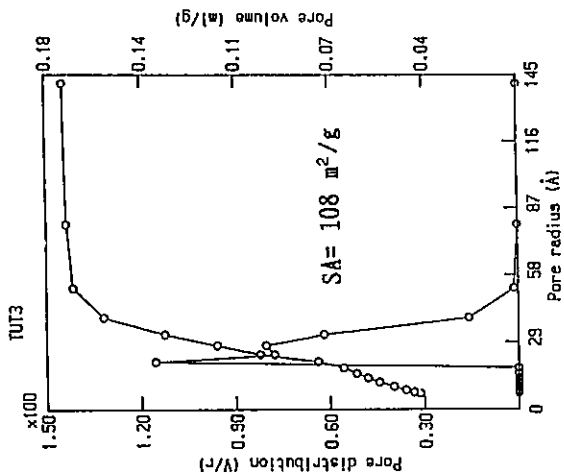
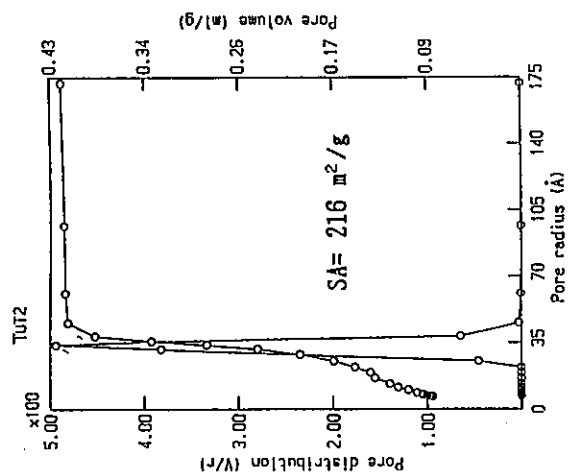
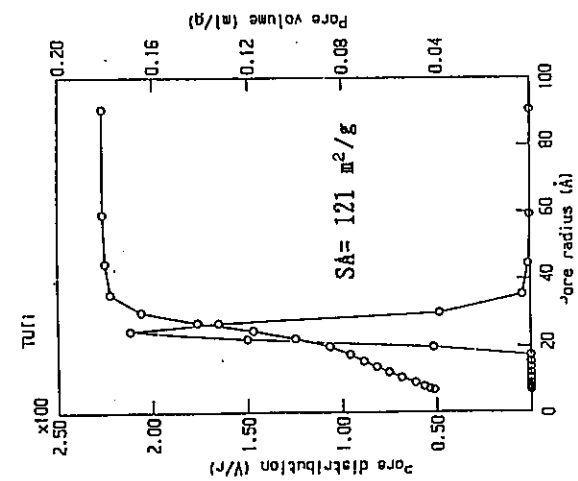
4：沈澱法

大阪大	埼玉大B
<p>アルミナ(JRC-AL0-4) 29.4 g</p> <p>↓</p> <p>硝酸コバルト 2.33 g 蒸留水 150 ml</p> <p>↓</p> <p>室温、攪拌 10 min</p> <p>↓</p> <p>75°Cの湯浴で攪拌 10 min</p> <p>↓</p> <p>Na₂CO₃ (8.8 mol) の 水溶液 15 ml を滴下</p> <p>↓</p> <p>弱攪拌しながら熟成 15 min</p> <p>↓</p> <p>pH=8.15 の湯(75°C)を濾過 3回</p> <p>↓</p> <p>乾燥、110°C 40 hr</p> <p>↓</p> <p>焼成、500°C 3 hr (収量、27.4 g)</p>	<p>アルミナ (AEROSIL) 19.6 g</p> <p>↓</p> <p>塩化コバルト (和光純薬) 1.63 g 蒸留水 100 ml</p> <p>↓</p> <p>100°Cの油浴上で攪拌</p> <p>↓</p> <p>KOH (0.81 g) の 水溶液 25 ml を滴下</p> <p>↓</p> <p>沈澱の熟成 100°C 2 hr</p> <p>↓</p> <p>吸引濾過、熱水洗浄、3~4回</p> <p>↓</p> <p>乾燥 120°C 24 hr</p> <p>↓</p> <p>焼成 400°C 4 hr</p> <p>↓</p> <p>粉碎、100 メッシュ (緑色)</p>

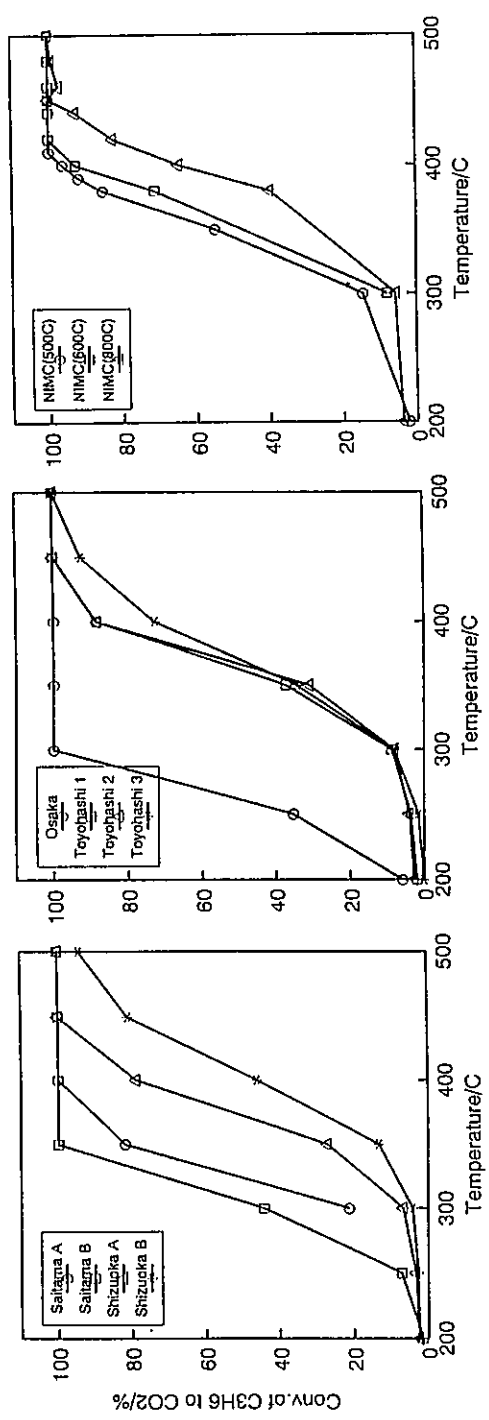
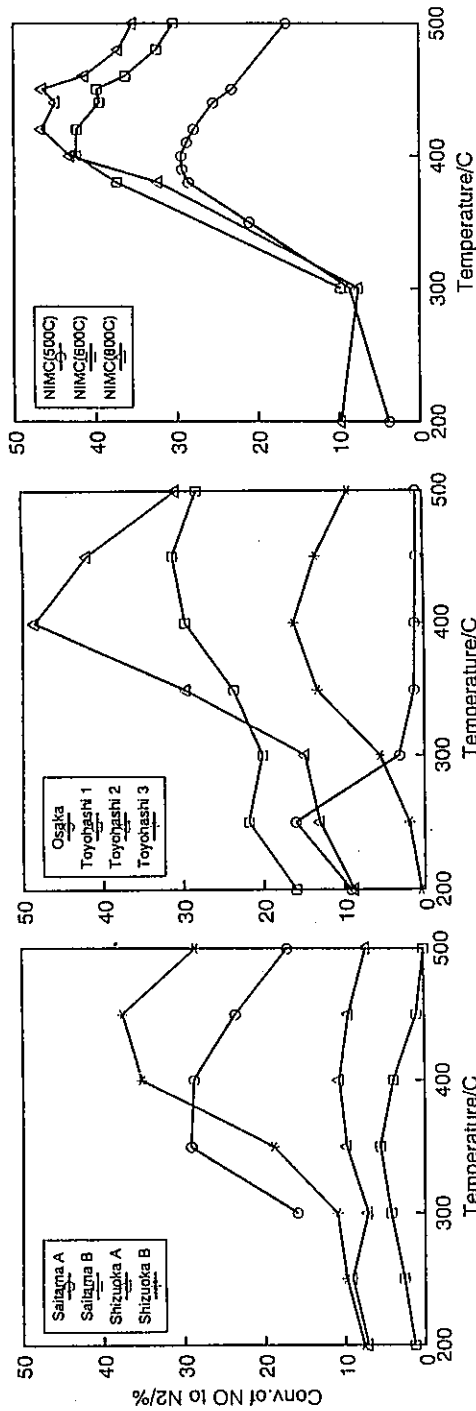
5：アルコキシド (均一ゲル) 法

千葉大A*/B**	豊橋3
<p>硝酸コバルト 0.8078 g エチレングリコール 100 ml</p> <p>↓</p> <p>攪拌、80°C 3 hr</p> <p>↓</p> <p>AIP 40.85 g イソプロパノール 100 ml* (エチレングリコール 100 ml**)</p> <p>↓</p> <p>攪拌、80°C 3 hr 蒸留水 100 ml、硝酸 13.5 ml</p> <p>↓</p> <p>溶媒蒸発 120°C、ゾル、ゲルの生成</p> <p>↓</p> <p>空气中、焼成 300°C 1hr、 さらに 500°C 2 hr</p>	<p>AIP 30 g を 80°Cで 200 ml のブタノールに溶解</p> <p>↓</p> <p>硝酸コバルトをブタンジオールに 溶解、ブタンジオールはAIPの 9倍モル</p> <p>↓</p> <p>攪拌</p> <p>↓</p> <p>ゲル生成、3時間熟成</p> <p>↓</p> <p>減圧乾燥</p> <p>↓</p> <p>乾燥 110°C 24 hr</p> <p>↓</p> <p>焼成 500°C 4 hr</p>

細孔分布の測定



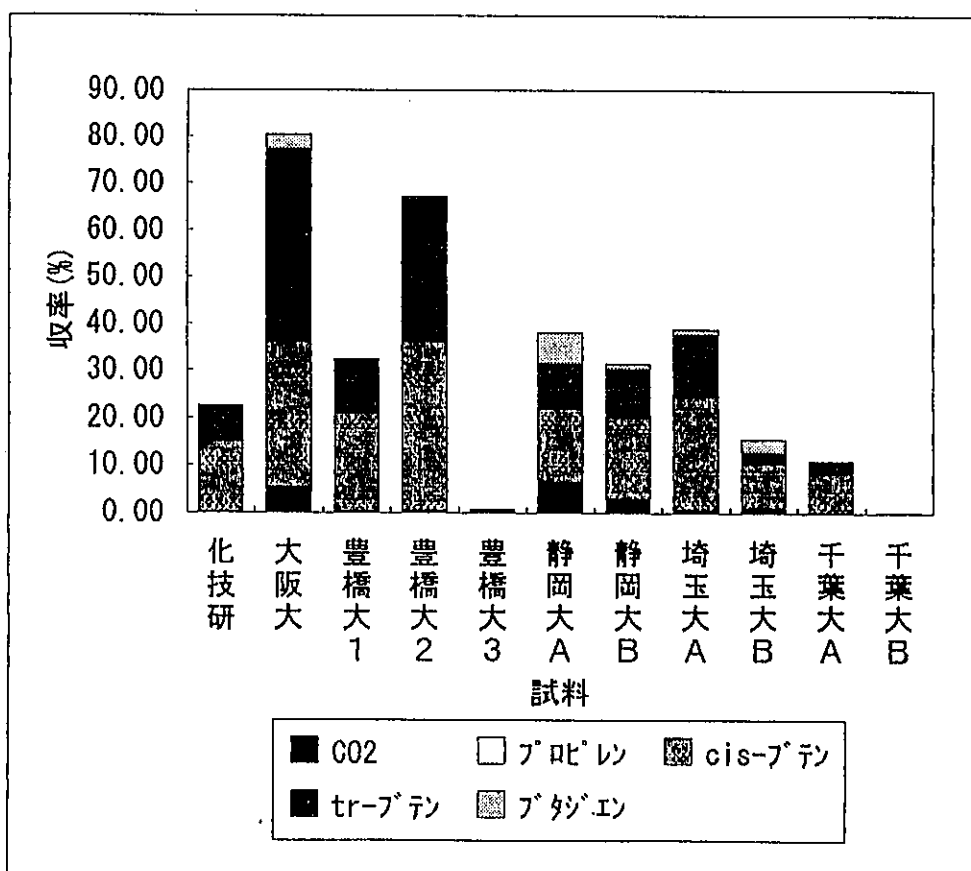
酸化窒素の選択還元



1-ブテンの酸化

試料	収率(%)				
	CO2	プロピレン	cis-ブテン	tr-ブテン	ブタジエン
化技研	0.04	0.00	14.98	7.31	0.24
大阪大	5.23	0.00	30.80	41.18	3.23
豊橋大1	0.08	0.00	20.90	11.12	0.40
豊橋大2	0.21	0.06	35.76	30.33	0.68
豊橋大3	0.07	0.00	0.68	0.00	0.00
静岡大A	6.31	0.00	15.71	9.21	6.83
静岡大B	2.83	0.00	17.26	10.17	1.17
埼玉大A	0.51	0.06	23.97	13.00	1.28
埼玉大B	1.06	0.00	9.31	2.17	3.01
千葉大A	0.03	0.00	8.45	2.24	0.06
千葉大B	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00

試料量 : 0.10g
 前処理 : なし
 反応原料 : 1-ブテン 0.10ml + Air 0.70ml
 Reac. Temp. 300°C



1-ブテンの酸化

試料	収率(%)				
	CO ₂	プロピレン	cis-ブテン	tr-ブテン	ブタジエン
化技研	1.82	0.42	26.69	29.63	7.02
大阪大	26.09	0.83	22.15	30.88	1.17
豊橋大1	6.49	0.57	28.04	37.86	3.05
豊橋大2	3.75	1.27	28.36	37.86	5.29
豊橋大3	1.4	0.11	17.59	12.74	2.89
静岡大A	20.63	0	21.86	28.65	10.02
静岡大B	4.75	2.88	27.06	34.79	4.94
埼玉大A	7.3	0.57	26.91	36.16	6.72
埼玉大B	19.92	0	22.2	26.87	11.47
千葉大A	1.24	0.29	29.96	35.79	3.2
千葉大B	0.82	0	7.86	3.82	1.26

試料量：0.10g

前処理：なし

反応原料：1-ブテン 0.10ml + Air 0.70ml

Reac. Temp. 400°C

