

第16回参照触媒討論会資料

－担持金属酸化物触媒の調製(その2)－

平成6年10月4日

鹿児島大学工学部

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触媒調製法一覧表

| | |
|--|----|
| 1. モリブデン-アルミナ触媒のキャラクタリゼーション (XRD、化学分析による) | 5 |
| (触媒化成) 有馬悠策、○萩尾道恭 | |
| 2. モリブデン-アルミナ参照触媒 (A2-L2) の比表面積・細孔分布 | 8 |
| (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細孔分布 . . (出光石油化学) ○梅野 聡、河野伸一 | 10 |
| 4. Mo/アルミナ触媒のTPRとXPS測定 . (出光興産) ○赤井芳夫、内川 啓、稲村和浩 | 11 |
| 5. 参照触媒MoO ₃ (13t%)-Al ₂ O ₃ のEPMAによる観察結果 | 14 |
| (三菱化学) 池田宏隆、河野由紀、中村友久、牛窪 孝 | |
| 6. BAT法によるMoO ₃ のモノレイヤー構造の推定 . . . (鳥取大工) ○片田直伸、丹羽 幹 | 16 |
| 7. MoO ₃ /Al ₂ O ₃ 触媒のキャラクタリゼーション | 17 |
| (東学芸大) ○曾田将人、中村健太郎、吉永裕介、長谷川貞夫 | |
| 8. アルミナ担持酸化モリブデン参照触媒上でのメタセシス反応 | 19 |
| (京大工) ○吉田寿雄、田中庸裕 | |
| 9. モリブデン・アルミナ参照触媒の4,6ジメチルジベンゾチオフェンによるHDS活性評価 . . | 22 |
| (九大機能研) ○磯田隆聡、長尾伸一、持田 勲 | |
| 10. MoO ₃ /Al ₂ O ₃ 触媒のキャラクタリゼーション | 26 |
| (上智大理工) 瀬川幸一、○亀田史生、星野和宏 | |
| 11. モリブデン-アルミナ参照触媒の調製法と触媒活性 | 28 |
| (物質研、芝浦工大*) 西嶋昭生、佐藤利夫、肥後 学*、南良和正*、吉富末彦* | |
| 12. NO吸着によるMoO ₃ /Al ₂ O ₃ 触媒のキャラクタリゼーション | 31 |
| (東北大工) 笠原清司、ピヤラットパンヤー、○山田宗慶 | |

②V₂O₅(5wt%)-TiO₂(95wt%)*

V₂O₅(5wt%)-TiO₂(95wt%)調製法一覧

13. TiO₂担持V₂O₅触媒のキャラクタリゼーションとベンゼンおよびCO酸化反応・・・・・・・・
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（名大工）○薩摩 篤、服部 忠、村上雄一 37
14. V₂O₅/TiO₂ (VT3K-T) のキャラクタリゼーション・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（近畿大理工）計良善也、鎌田正彦、花田義久、古南 博 41
15. 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 45
16. 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）○野島 繁、今井哲也 49
17. チタニア担持酸化バナジウム参照触媒上におけるプロパン酸化・・・・・・・・・・・・・・・・
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（京大工）○竹中 壮、田中庸裕 51

③CoO(2wt%)-Al₂O₃(98wt%)*

18. コバルトアルミナのNO選択還元活性・・・（物質研）○浜田秀昭、稲葉 仁、金田一嘉昭 52
19. CoO-Al₂O₃触媒の細孔分布変化に伴う炭化水素酸化活性の変化・・・・・・・・・・・・・・・・
・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（埼玉大工）三浦 弘、伊藤高志 55
20. アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製と評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（豊橋技大）角田範義 59

*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。

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

モリブデナーアルミナ触媒調製法一覽表

| 触媒 | 調製法 | Al ₂ O ₃ 前処理 | Mo溶液 | | | 乾燥法 | | |
|-----|--------------|--|-----------------------|---|-------------|----------------------------------|---|---------------------------------------|
| | | | AHM濃度 (/M) | 溶液量/ Al ₂ O ₃ (ml/g) | 含浸時間 | pH | 水分除去 | 乾燥 |
| A 2 | 含浸法 | — | (0.236) | 10.7/19.05 | — | — | エバポレーター 50°C/3h | 乾燥器 120°C/16h |
| B 2 | 平衡吸着法 | — | 6.99x10 ⁻³ | 500/10 | 50°C/48h | 2.0 | 濾過、吸引 | 電気炉 2K/minで昇温 100°C/2h |
| D 2 | 含浸法 | — | 0.292 | 10/20 | 3h | — | 乾燥器中 110°C, 30min 間隔で攪拌 | 乾燥器 110°C/20h |
| G 2 | 含浸法 | 40ml/20g Al ₂ O ₃ 水溶液 | 1.66x10 ⁻² | 160/20.00 | — | NH ₃ 水 10ml に溶解 | ホットプレート 2h | 乾燥器 120°C/12h |
| H 2 | 含浸法 | マッフル炉 150°C/18h 乾燥 | 0.221 | 12/17.85 | — | — | 減圧下(60Torr) rt--120°C/2h 120°C/2h | マッフル炉 150°C/15h --250°C/10h |
| I 2 | 含浸法 (超音波) | — | 1.72x10 ⁻² | 150/19.47 (超音波) | — | — | ウォーターバス 80°C/3h (超音波) | 乾燥器 120°C/24h |
| J 2 | 含浸法 | — | 0.258 | 10/19.5 | 2h (ラップ) | — | 乾燥管 50°C/24h | 乾燥管 160°C/2h (空気気流中) |
| K 2 | 含浸法 | エバポレータ ーで十分脱気 | 0.181 | 16.4/20 | 20min | 25%NH ₃ 水に溶解 | — | 乾燥器 (空気流中) 120°C/3h |
| L 2 | 含浸法 (真空) | 120°C/18h 乾燥 | 0.190 | 14/17.97 | — | 5.4 | 減圧下振とう | マッフル炉 120°C/12h (30分で 120°C) |

触媒焼成法：各試料を磁性坩堝2個に分け、電気炉中4 K/minで500°Cまで昇温し、500°Cで5時間焼成。焼成中空気などの流通は行っていない。炉の大きさ；20 X 20 X 50 cm³。

MoO₃/Al₂O₃(MoO₃:13wt%)触媒調製法

Sample:A-2

調製者：東北大学工学部 山田研究室

調製法：含浸法

調製手順

1. (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。
2. ALO-4 19.05g(Al₂O₃ 17.03g)に上記のMo水溶液10.7mlを一滴ずつ滴下した。
3. エバポレーターを用いて水分を除去した(50℃, 25-30rpm, 3時間)。
4. 触媒を乾燥器に入れ、120℃で16時間乾燥させた。

Sample:B-2

調製者：上智大学理工学部 瀬川研究室

調製法：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(ALO-4)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に調整した後、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に再調整して、さらに323Kで24時間平衡吸着させた。
4. その後、プフナー漏斗を用いて吸引ろ過し、電気炉で乾燥した。(2K/minで373Kまで昇温し、373Kで2h乾燥した。)
5. 1~4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法のためMoO₃の含有量が13wt%多少ずれていることもありうる。

Sample:D-2

調製者：大阪大学基礎工学部 勝山裕大

調製法：含浸法

調製手順

1. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (半井化学薬品, 試薬特級)約3.6gを精秤し、10mlの蒸留水に溶解させた。
2. ペレット状の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JRC-ALO-4)約20gに滴下し、ガラス棒を用いて均一になるまでかき混ぜた(10分程度)。その後、時々かき混ぜながら室温で約3時間放置した。
3. 乾燥器で110℃, 30分乾燥させた。
4. 乾燥器から取り出し、室温で10分程度かき混ぜた。
5. 3,4の操作を計4回繰り返した。
6. さらに乾燥器で110℃, 20時間乾燥させた。

注) 調製者の手違いにより、 MoO_3 担持量が約14.4wt%になっていると思われる。

Sample:G-2

調製者：鳥取大学工学部 片田直伸

調製法：含浸法

調製手順

1. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ナカライテスク(株)製)3.2776g100ml三角フラスコに採り、イオン交換水を加え攪拌して40mlの溶液とした。
 2. この溶液はほぼ中性だったが、 NH_3 水を約10ml加えると、 $\text{pH}=10$ (試験紙による)となった。(文献¹⁾によると溶液の pH が物性に影響するので、いつもこの操作で pH を揃えているが、意味があるかどうかは疑問である。)
 3. アルミナ20.0017g²⁾を500mlビーカーに採り、イオン交換水を加え、約40mlの混合液にした。これに2の溶液を加え、攪拌した。イオン交換水で洗い込んだので、溶液の容積は160mlに増えた。
 4. ホットプレート上で加熱・乾燥した。2hr後に水がほぼなくなったので、乾燥器に入れ、密栓した。
- 1) L. Wang and W. K. Hall, J.Catal., 66,251 (1980); M. Houalla, C. L. Kibby, L. Petrakis and D. M. Hercules, J. Catal., 83,50 (1983)
- 2) JRC-ALO-4を塩化アンモニウムの飽和水溶液を共存させた容器内で吸湿させたもの。参加者に配布したものと同一状態にするため、配

布サンプルをビンに小分けした際に同種のビンに入れ、室内で密栓して保管したものをを用いた。重量の10.6%は水であることがわかっている。

Sample:H-2

調製者：出光石油化学(株) 化成品研究所 梅野 聡

調製法：含浸法

調製手順

1. JRC-ALO-4(プロジェクト供給品、細孔容積=0.66cc/g)をマッフル炉にて、150℃、18時間乾燥した。150℃での恒量は、確認した(150℃で十分脱水するかは、未確認)。昇温パターン；rt—1h→100℃—1h→150℃
2. モリブデン酸アンモニウム4水和物(和光純薬工業、精密分析用、結晶)3.217gを蒸留水(イオン交換水を蒸留したもの)12ccに溶かした。溶けにくかったので、50℃程度に加熱し完全に溶解させ、室温まで冷却した。
3. JRC-ALO-4 17.85gをビーカーに入れ、モリブデン酸アンモニウム水溶液を10分で滴下した。滴下中はガラス棒でJRC-ALO4を攪拌した。
4. 滴下終了後すぐ、アスピレーターで減圧(～60Torr)した。室温から20分かけて、120℃まで加熱した。120℃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℃*15h)、分解(250℃*10h)した。昇温パターン；rt—1h→100℃—0.5h→150℃—15h→150℃—1h→250℃

Sample:I-2

調製者：東京学芸大学 化学科 長谷川研究室

調製法：含浸法

調製手順

1. 3.19gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製)を精秤し、150mlの蒸留水に溶解させた。
2. 1.に Al_2O_3 (JRC-ALO-4)19.47gを含浸させた。この時超音波を用いた。
3. 80℃のウォーターバス中で攪拌しながら3時間かけて蒸発させた。
4. ほとんど水分を蒸発させた段階で、均一に含浸させるため超音波を用いた。
5. 乾燥器で120℃、24時間乾燥させた。

Sample:J-2

調製者：九州大学総合理工学研究科 持田研究室

調製法：含浸法

調製手順

1. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬、試薬特級)3.19gを10mlの蒸留水に溶解させた。(10ml：最適吸水量の約1.2倍量)
2. 提供された参照触媒JRC-ALO-4(含水率10.6%： Al_2O_3 89.4)19.5gにMo水溶液を一滴ずつ滴下して、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 全体が湿った状態になるように含浸しラップをかけ、2時間放置した。
3. 乾燥器(焼成管)に入れ、50℃、24時間乾燥(水分がなくなるまで)し、その後空気流通、160℃で2時間乾燥させた。(昇温5時間、降温50℃まで40分)

Sample:K-2

調製者：物質工学工業技術研究所 西嶋研究室

調製法：含浸法

調製手順

1. エバポレーターで担体(JRC-ALO-4)を十分脱気後、担体の吸水量分のMo水溶液(モリブデン酸アンモニウムをアンモニア水(濃度25%)に溶解して得られたもの)に含浸担持した。
2. 乾燥器で120℃、3時間乾燥させた。

Sample:L-2

調製者：出光興産株式会社中央研究所 赤井芳夫

調製法：含浸法

調製手順

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成形担体(JRC-ALO-4,New Lot)を120℃で18時間乾燥させた。
2. 11.75gの $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製)をイオン交換水に加えて加熱溶解させ、溶液冷却後イオン交換水で50mlとした(Mo含浸液、pH=5.4)。
3. 乾燥後の担体17.97gにMo含浸液14mlを真空含浸法にて含浸した。この時、よく振とうし十分に液を担体になじませた。
4. 磁性皿に移してマッフル炉で、120℃、12時間乾燥させた(30分で120℃に昇温した)。

モリブデン-アルミナ触媒のキャラクタリゼーション (XRD, 化学分析による)

触媒化成工業(株)触媒研究所 有馬悠策 ^{はぎお} ○萩尾道泰

1. 緒言

触媒学会参照触媒委員会の委託を受け、担持方法の異なるサンプル番号A2~L2の9種触媒についてXRD、化学分析の方法で分析し、担持法による触媒性状の違いについて検討した。

2. 結果

表1はMoの担持方法の概略を、表2は570℃灼熱減量法による水分含有量と蛍光X線法による MoO_3 の定量結果を示す。図1にXRD測定結果を示す。

水分 : J2が最も多く、B2, K2がこれに続き、他は1%以下である。最終的に焼成したにもかかわらず含有量差が大きい理由はその後の試料の吸水の問題もあり明らかではない。

Mo量 : B2が最も少ない。B2は平衡吸着法であり担持量のコントロールが難しいのに比較して他の触媒は強制的な担持法であるためと思われる。

XRD : 結果を図1に示す。多くの触媒に MoO_3 および/または $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ のピークが検出された。また $2\theta=23.2^\circ$ のピーク強度より MoO_3 の分散状態を比較すると表3の結果となる。

触媒観察 : 多くの触媒に"色むら"が観察され、 MoO_3 の担持状態が不均一であることを伺わせる。

3. 討論

図2には表3の結果を軸にしてカーブを描き、それに乾燥法・焼成法を記入した。 MoO_3 の結晶の発生する最大の原因は溶解担持時の濃度にあると言える。また、溶解液の濃度は記録されていないが、溶解時にアンモニアを共存させることで良好な分散の触媒が得られることを示している。

溶解時の濃度が高い場合の分散状態にはバラツキが大きい。この場合に乾燥速度、乾燥時の減圧の有無、乾燥温度・時間、攪拌の有無などの操作条件が影響すると思われるが、明確な傾向を得ることは出来なかった。

表-1 モリブデン-アモルミナ添加炭素担担法—実験要

| 触媒 調製法 | Al ₂ O ₃ 前処理 | Mo ₂ 溶液 | | pH | 各液時間 | 乾燥法 |
|------------------|--|-----------------------|---|-------------|----------------------------------|---|
| | | AHM濃度 (M) | 溶液量/ Al ₂ O ₃ (ml/g) | | | |
| A 2 含浸法 | - | (0.236) | 10.7/19.05 0.56 | - | - | エバポレーター 乾燥器 50°C/2h 120°C/16h |
| B 2 平衡吸着法 | - | 6.99x10 ⁻³ | 500/10 50.0 | 50°C/48h | 2.0 浮遊、吸引 | 電気炉 2K/Ainで昇温 100°C/2h |
| D 2 含浸法 | - | 0.292 | 10/20 0.50 | 3h | - | 乾燥器中 110°C, 30min 同槽で洗浄 |
| G 2 含浸法 | 40ml/20g Al ₂ O ₃ 水溶液 | 1.66x10 ⁻³ | 160/20.00 8.0 | - | NH ₃ 水 10ml に溶解 | ホットプレート 乾燥器 120°C/12h |
| H 2 含浸法 | マップル炉 150°C/18h 乾燥 | 0.221 | 12/17.85 0.67 | - | - | 減圧下(60Torr) マップル炉 rt→120°C/2h 150°C/15h 120°C/2h →250°C/10h |
| I 2 含浸法 (超音波) | - | 1.72x10 ⁻³ | 150/19.47 (超音波) 0.7 | - | - | ウオウターバス 乾燥器 80°C/3h 120°C/2h (超音波) |
| J 2 含浸法 | - | 0.258 | 10/10.5 0.7 | 2h (ラップ) | - | 乾燥管 乾燥器 50°C/2h 160°C/2h (空気が流中) |
| K 2 含浸法 | エバポレーター 一で十分脱気 | - | - | - | 28xNH ₃ 水に溶解 | 乾燥器 120°C/3h |
| L 2 含浸法 (真空) | 120°C/18h 乾燥 | 0.190 | 14/17.97 0.70 | - | 5.4 | 減圧下乾燥 マップル炉 120°C/12h (30分 120°C) |

乾燥法: 各触媒を炭担担担2個に分け、電気炉中4 K/minで500°Cまで升温し、500°Cで5時間焼成。焼

表-2 分析結果 (9件)

| 試料名 | LOI (wt% wet basis) | MoO3 (wt% dry basis) |
|-----|---------------------|----------------------|
| A-2 | 0.48 | 13.28 |
| B-2 | 1.40 | 11.13 |
| D-2 | 0.56 | 13.17 |
| G-2 | 0.26 | 12.04 |
| H-2 | 0.79 | 12.20 |
| I-2 | 0.55 | 12.15 |
| J-2 | 5.28 | 12.29 |
| K2 | 1.33 | 12.40 |
| L2 | 0.17 | 12.15 |

表-3 溶液濃度とMoO₃の結晶化

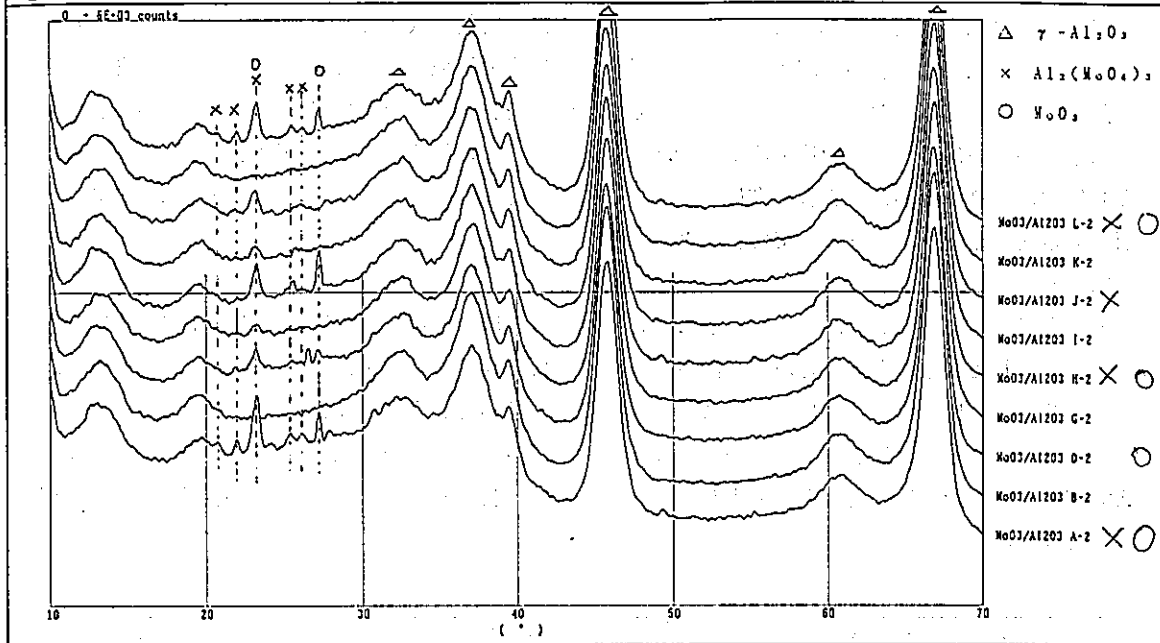
| 試料No | 溶液量/A l ₂ O ₃ (ml/g) | ビニク強度 (MPa) |
|---------|---|----------------|
| I 群 | 50.0 | 0 |
| B 2 K 2 | 50.0 | 不明 |
| II 群 | 8.0 | 7.7 |
| G 2 I 2 | 0.56 | 0.50 |
| A 2 D 2 | 0.67 | 0.51 |
| H 2 J 2 | 0.78 | 3.83 |
| L 2 | 0.78 | 3.83 |

多重記録

サンプル名 : MoO₃/Al₂O₃ A-2
 フォルム名 : S-3
 コント : 94-07-07
 管球 : Cu
 管電圧 : 54 KV
 管電流 : 200 mA

ゴニオメータ : 広角ゴニオメータ
 サンプル径 : 0.020"
 走査速度 : 2.000°/min
 発散角 : 1°
 散乱角 : 1°
 受光スリット : 0.15 mm

7チャンネル : 標準試料測定
 回転速度 :
 フィルター : Ni
 測定者 : K. IMAGAWA
 測定日 : 94-07-07



94-08-31 13:55:57 Page : 1

図-1 XRD分析

焼成法: 各試料を磁性相隔 2 個に分け、炉中で 4 K/min で 500°C まで昇温し、500°C で 5 時間焼成。焼

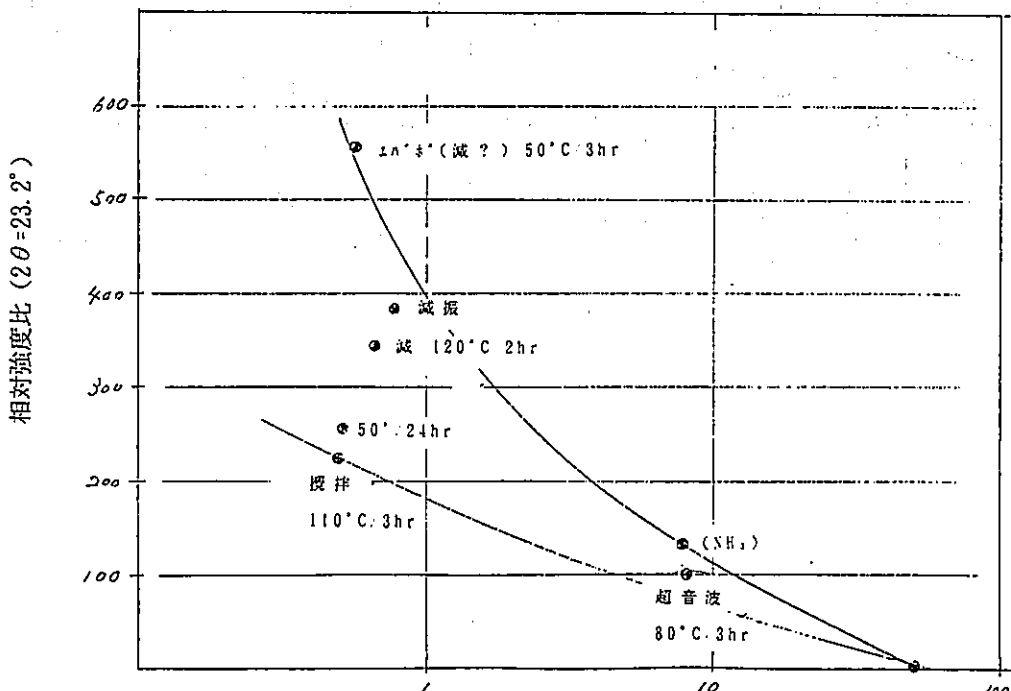


図-2 調製法とMoO₃の分散

溶液量 / Al₂O₃ (ml/g)

モリブデン-アルミナ参照触媒 (A 2-L 2) 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 4.0×10^{-3} 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。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 - Heal 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黒色に変化した。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。測定結果を表 1 に細孔分布を図 1, 2 (吸着側) にまとめた。今回のサンプルは前回とは違いほぼ同じ吸脱着等温線を示した。全てのサンプルがメソ孔 (約 8 ~ 11 nm) を有し, 比表面積 $154 \sim 163 \text{ m}^2/\text{g}$ である事が判明した。またアルミナ担体 (JRC-ALO-4N) との比較では, 比表面積で $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$, 細孔分布では $1 \sim 2 \text{ nm}$ の減少があることが表 1 より判る。

| 試料名称 | ALO-4(N) | A 2 | B 2 | D 2 | G 2 | H 2 | I 2 | J 2 | K 2 | L 2 |
|--|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 乾燥重量/処理前重量 | 0.9573 | 0.9531 | 0.9887 | 0.9744 | 0.9916 | 0.9887 | 0.9784 | 0.9880 | 0.9915 | 0.9889 |
| BET比表面積/ m^2g^{-1} | 174.3 | 154.6 | 163.1 | 161.7 | 164.8 | 160.0 | 164.9 | 160.4 | 156.5 | 155.2 |
| c 定数 | 107 | 115 | 101 | 100 | 107 | 106 | 100 | 106 | 101 | 97 |
| 細孔分布 (吸着側) | | | | | | | | | | |
| 細孔半径 t^*/nm | 12.0 | 10.7 | 10.7 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 9.4 | 9.4 |
| 細孔容積/ $\text{ml}(\text{liq})\text{g}^{-1}$ | 0.755 | 0.644 | 0.678 | 0.613 | 0.636 | 0.677 | 0.620 | 0.628 | 0.610 | 0.630 |
| 細孔分布 (脱着側) | | | | | | | | | | |
| 細孔半径 t^*/nm | 6.9 | 6.1 | 6.9 | 6.1 | 6.9 | 6.1 | 6.9 | 6.1 | 6.1 | 6.9 |
| 細孔容積/ $\text{ml}(\text{liq})\text{g}^{-1}$ | 0.811 | 0.669 | 0.709 | 0.635 | 0.661 | 0.693 | 0.641 | 0.656 | 0.638 | 0.653 |

表 1. 数値データ

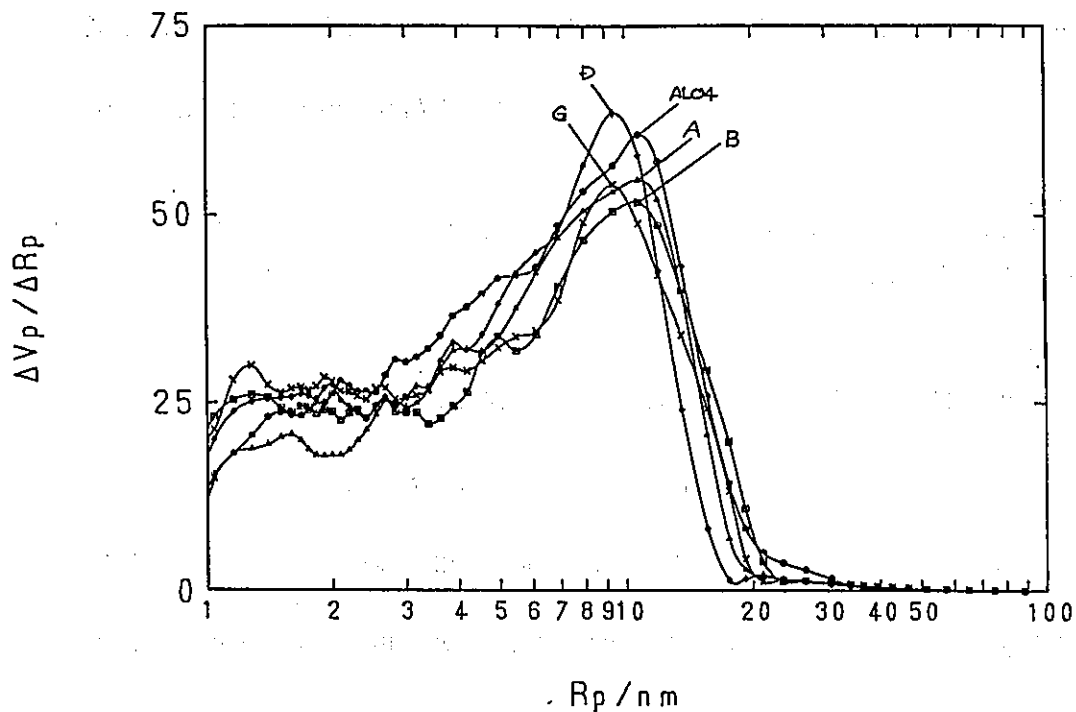


図 1. 細孔分布 (ALO-4, A2, B2, D2, G2, 吸着側)

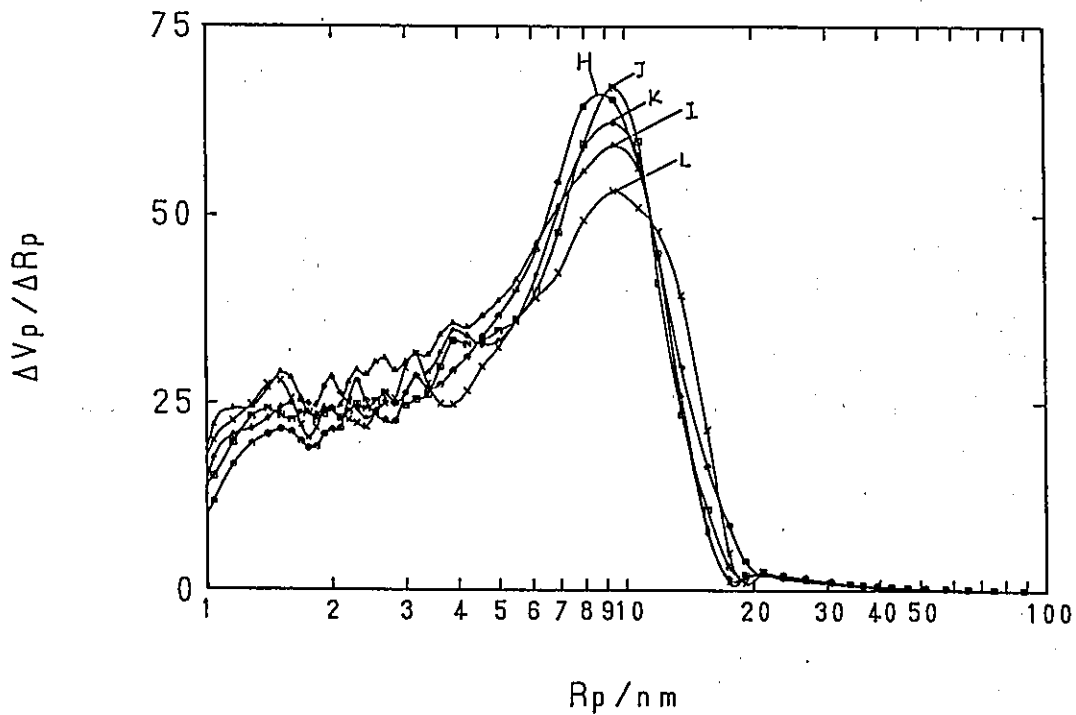


図 2. 細孔分布 (H2, I2, J2, K2, L2, 脱着側)

モリブデン-アルミナ触媒の表面積と細孔分布

(出光石油化学(株) 化成品研究所) ○梅野聡、河野伸一

1. 要旨

9種類のモリブデン-アルミナ触媒の比表面積、細孔分布測定を行った。触媒D2とJ2が他の触媒より低い表面積を与えた。

2. 結果

300°C、2h脱気処理した各触媒のBET表面積、細孔分布をを表1に示す。

表1 各触媒の比表面積と細孔分布結果

| 触 媒 | A2 | B2 | D2 | G2 | H2 | I2 | J2 | K2 | L2 | AL04 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------|
| 比表面積 (m ² /g) | 160 | 163 | 152 | 159 | 157 | 159 | 152 | 155 | 156 | 165±3 ^{a)} |
| 細孔半径ピーク(nm) ^{b)} | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| 細孔容積 (ml/g) ^{c)} | 0.68 | 0.69 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.62 | 0.75±0.01 ^{a)} |

a) 標準偏差 (サンプル数=3) b) R_p c) V_p

3. 考察

測定のはらつきを考えれば、D2とJ2の表面積が、他の触媒より必ずしも小さいとは言えないが、図1に示すように、細孔分布には違いが認められた。7nm以下の細孔が閉塞したためではなく、7nm以上の細孔が触媒の担持により狭窄したため、D2とJ2の表面積が低下したと推測された。

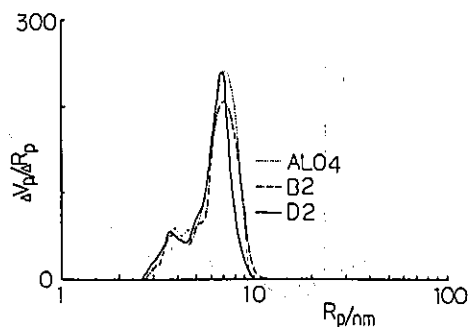


図1 担体と触媒B2、D2の細孔分布

4. 実験

- ①日本ベル(株)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°C*2h 脱気処理した。室温→300°C昇温は約12h。
- ③比表面積はBET法により、細孔分布は脱着等温線をDollimore-Heal法により解析した。

Mo/アルミナ触媒のTPRとXPS測定

出光興産(株)中央研究所・物性構造センター

○ 赤井芳夫、内川啓、稲村和浩

本誌

1. 実験

(1) 試料：参照触媒委員会配布のMo/アルミナ触媒（9試料）

(2) TPR測定

- ・装置 : 大倉理研製、ID-200
- ・試料 : 約120mg、ペレットのまま使用
- ・前処理 : ①乾燥処理（空気20cc/min、昇温速度6℃/minで377℃まで昇温し、2時間保持した後に室温まで降温）
②Arパージ（室温にてAr20cc/minで1時間パージ）
- ・還元ガス：6.5% H_2 /Ar, 20cc/min
- ・昇温条件：室温から1077℃まで10℃/minで昇温して30分間保持。その後、17.5℃/minで500℃まで降温。

(3) XPS測定

- ・装置 : 日本電子製 JPS-9000MC
- ・試料 : 乳鉢で粉碎後、110℃で12時間乾燥
- ・測定条件：X線源Al, 10kV, 15mA, パスエネルギー50eV

2. 結果

図1に全触媒のTPRパターンを示す。表1にはTPRとXPSの結果を示す。

表1 TPRとXPSの結果

| 触媒 | TPR | | | | XPS 強度比*3 (Mo/Al) | |
|----|----------|-----|----------------|------------------|-------------------------|--------------------|
| | ピーク温度(℃) | | 強度(%) 低温側*1 | 全水素消費 量(%) *2 | | 低温側ピーク ショルダーの有無 |
| | 低温側 | 高温側 | | | | |
| A2 | 399 | 779 | 31 | 95 | 有 | 0.69 |
| B2 | 397 | 781 | 26 | 77 | 無 | 0.63 |
| D2 | 407 | 780 | 29 | 93 | ? | 0.74 |
| G2 | 401 | 786 | 25 | 82 | ? | 0.71 |
| H2 | 404 | 784 | 27 | 86 | 有 | 0.72 |
| I2 | 401 | 767 | 26 | 83 | ? | 0.71 |
| J2 | 407 | 783 | 28 | 85 | 有 | 0.70 |
| K2 | 399 | 770 | 27 | 92 | 無 | 0.77 |
| L2 | 401 | 774 | 27 | 84 | 有 | 0.73 |

*1 : (低温側ピーク強度)/(全ピーク強度)×100

*2 : (全ピーク強度)/(MoO₃13wt%の還元として計算から求めた強度)×100

*3 : Mo3d/Al2s

3. まとめ

- (1) TPRパターンに極端な差はなし。
- (2) 低温側ピークのショルダーは結晶性のMo酸化物に由来すると考えられる。
(XRD結果と比較する必要がある。) --触媒化成物XRD結果と比較

・MoO₃やAl₂(MoO₄)₃のピークが認められる触媒は
TPRにおいてもショルダーピークが認められる。

- (3) 全水素消費量はMo酸化物の還元度というよりもMo含有量に依存すると思われる。
(元素分析結果と比較する必要がある。) -- 触媒化成物元素分析結果と比較

・図2に全水素消費量とMoO₃含有量の関係を示す。良い相関認められる。

- (4) XPS測定結果でのMo/Al強度比はMo分散性の尺度になる。
・触媒化成物元素分析結果を用い、K-Mモデルに基づき理論強度比を計算し、測定値との比を求めた。その結果を表2に示す。

表2 XPS強度比

| 触媒 | A | B | A/B | XRD結果(触媒化成) | |
|----|----------------|-----------|------|------------------|--|
| | 強度比 (Mo/Al) | 理論 強度比 | | Mo化合物の有無 | |
| | | | | MoO ₃ | Al ₂ (MoO ₄) ₃ |
| A2 | 0.69 | 0.86 | 0.80 | 有 | 有 |
| B2 | 0.63 | 0.72 | 0.88 | | |
| D2 | 0.74 | 0.85 | 0.87 | 有 | ? |
| G2 | 0.71 | 0.78 | 0.91 | 有 | |
| H2 | 0.72 | 0.79 | 0.91 | 有 | ? |
| I2 | 0.71 | 0.79 | 0.90 | 有 | |
| J2 | 0.70 | 0.80 | 0.88 | 有 | ? |
| K2 | 0.77 | 0.80 | 0.96 | | |
| L2 | 0.73 | 0.79 | 0.92 | 有 | 有 |

K2触媒のMo分散性は0.96と最も高い。A2触媒のそれは0.80と低くなっている。その他の触媒は0.87-0.92の範囲にある。
(反応活性評価結果との比較が必要である。)

以上

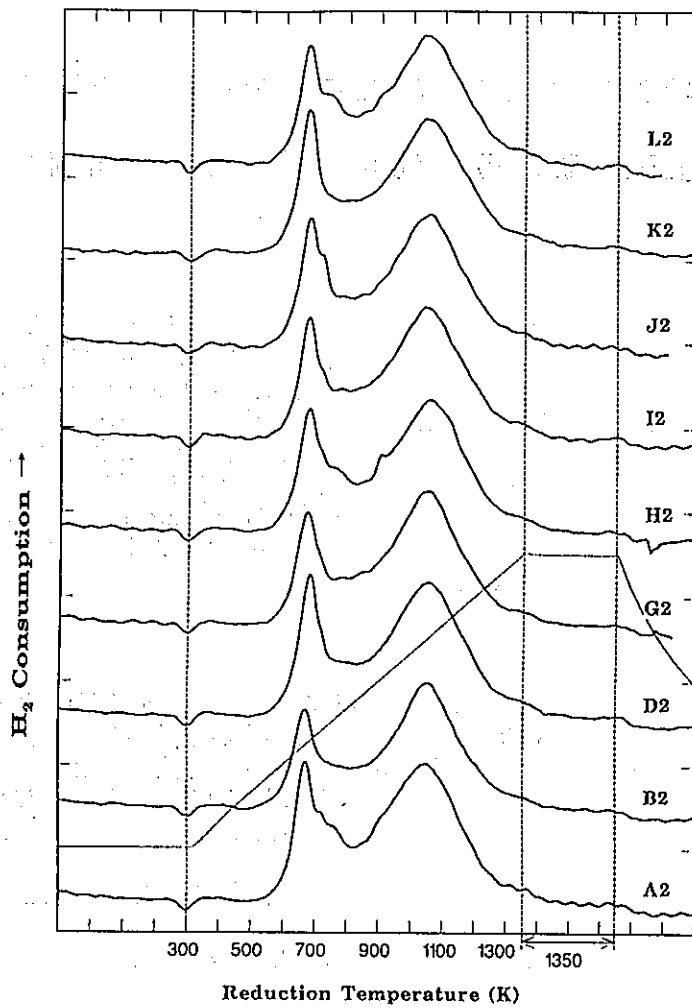


図1. Mo/Al₂O₃のTPRパターン

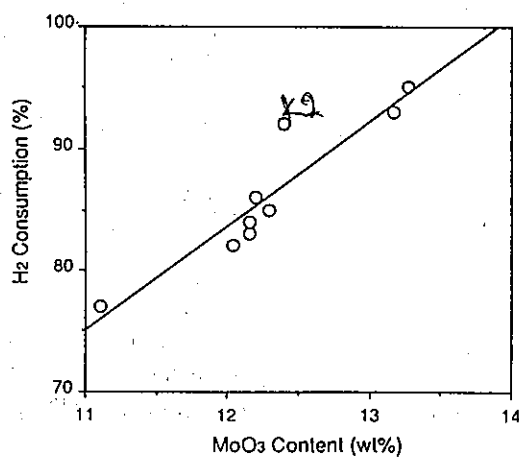


図2. 全水素消費量とMoO₃含有量の関係

参照触媒MoO₃ (13wt%)-Al₂O₃のEPMAによる観察結果

(三菱化学横浜総合研究所) 池田宏隆・河野由紀・中村友久・牛窪 孝
酸化化成 岡本先生が代理で読んだ

1. 緒言

EPMA (電子プローブ微小部分分析法: Electron Probe Micro-Analysis) は、数10Å~数100μmに絞られた数~数keVの電子ビームを試料に照射し、発生する特性X線を検出して、どのような元素が、どこに(μmオーダー)、どれだけ(0.001~100wt%)存在しているかを明らかにする分析手法である。また、同時に発生する電子や光信号を解析して、幾何学的形状や結晶状態、電気・磁気特性、発光特性、機械特性に関する情報を得ることも可能である。複数の元素からなる固体触媒の解析手法としてEPMAを適用し、注目元素のマッピングを行なうことにより、μmオーダーでその分布状態を観察することが可能である。ここでは、9種の参照触媒(MoO₃ (13wt%)-Al₂O₃)を対象にEPMAによる観察を行ない、調製方法・条件の効果についてしらべた。

2. 実験方法

EPMA測定は、JEOL JXA-8600Mにより行なった。試料の機械的強度が小さく、また、試料を固定し平滑平面を得る際にエタノールを使用すると試料が還元を受けることが予備測定段階で判明したため、ここでは以下の3種の測定方法を採用した。

- 測定-1: 試料を接着剤で固定し、水の存在するもとの研磨後、測定面にカーボンを蒸着
測定-2: 試料を導電性テープで包み接着剤で固定し、水の存在するもとの研磨後、測定面にカーボンを蒸着
測定-3: 試料破断面を直接観察; 導電性テープで試料台に固定し、測定面にカーボンを蒸着

なお、9種の測定試料を目視観察し、同じような色調のものを選びだして分析に供したため、各試料内の粒子ごとのバラツキについては不明である。

3. 結果と考察

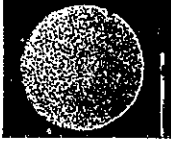
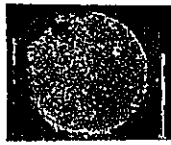
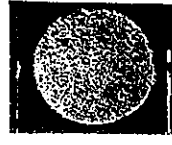


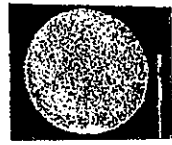
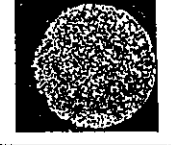

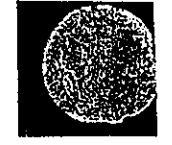
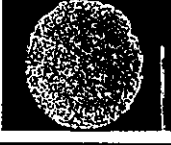
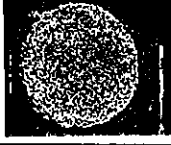






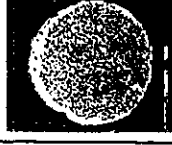
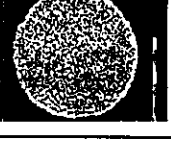

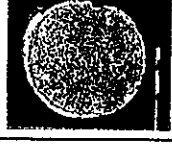

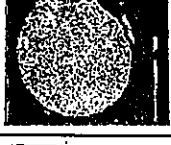
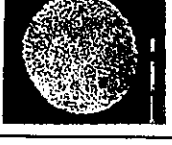
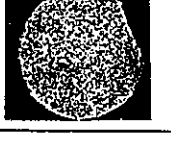
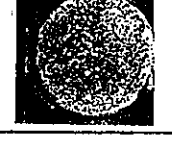
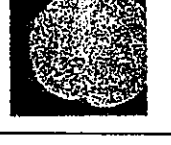
触媒試料の断面におけるモリブデンの分布(マッピング)を表-1にまとめて示した。測定結果について調製方法・条件との関係を把握することは困難なように思われたが、ここでは、すべての試料について明らかとなっているAHN((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)水溶液の濃度、およびAHM溶液量/Al₂O₃量比について注目して整理した。

表-1より以下のことがわかる。

- 平衡吸着法による試料は粒子内部までMoが均一に分布している。
 - 含浸法では、粒子内部に対して表面のMoの濃度が高いものが多い(G2, L2, H2, A2)。
 - 希薄なAHM水溶液をアルミナに対し多量に使用して調製しても粒子内部のMoの分布が均一になるとは限らない。希薄なAHM水溶液を使用して調製されたI2と濃厚なAHM水溶液を使用して調製されたD2を比較すると、Moの分布はほぼ同様である。
 - 粒子内部のMoの分布に偏りがみられる試料がある(I2, D2, J2)。これらについて、含浸操作、水分除去・乾燥工程に特徴は見いだされない。
 - 含浸法による試料のうち、K2はMoが最も均一に分布しているように見えるが(測定-1および2)、測定-3によると表面のMoが高いように観察された。
- なお、一部の試料について表面付近と内部におけるMoの酸化状態の比較を行なったが、違いは認められなかった。

いけだひろたか・こうの ゆき・なかむらともひさ・うしくぼたかし

表-1 参照触媒MoO₃ (13wt%)-Al₂O₃のEPMA測定結果：Moのマッピング

| 試料 No | 調製方法 | 調製条件 | | 測定-1 | 測定-2 | 測定-3 |
|----------|-------|----------------------------|--|---|--|---|
| | | AHM 水溶液 濃度 /M | 溶液量 / Al ₂ O ₃ /ml · g ⁻¹ | | | |
| B2 | 平衡吸着法 | 6.99 x 10 ⁻³ | 50 |  |  |  |
| G2 | 含浸法 | 1.66 x 10 ⁻² | 8 |  |  |  |
| I2 | | 1.72 x 10 ⁻² | 7.704 |  |  |  |
| K2 | | 0.181 | 1.64 |  |  |  |
| L2 | | 0.190 | 0.779 |  |  |  |
| H2 | | 0.221 | 0.672 |  |  |  |
| A2 | | 0.236 | 0.562 |  |  |  |
| J2 | | 0.258 | 0.513 |  |  |  |
| D2 | | 0.292 | 0.5 |  |  |  |

BAT法によるMoO₃のモノレイヤー構造の推定

(鳥取大工) ○片田直伸・丹羽 幹

1. 緒言: ベンズアルデヒドはアルミナ上には化学吸着するが、MoO₃上にはしない。これを利用して、複合酸化物上のアルミナ露出表面積をBAT(ベンズアルデヒド-アンモニア滴定)法¹⁾で決定した。

2. 実験: 相対湿度80%を保つためNH₄Clの飽和水溶液を共存させた容器中で、あらかじめ吸湿させたペレット状の触媒約40mgを秤り取ってセルに入れ、N₂流中673Kで1hr前処理し、その後N₂/He混合ガス中で77K、N₂圧0.3atmのN₂吸着量を測定した。この吸着量から、BET式によって全表面積を算出した。比表面積を、吸湿重量基準で表した。

同様の触媒約20mgを内径4mmのピアレックス管に入れ、O₂流中673Kで1hr焼成した。その後、約50cm³min⁻¹のHe流中523Kでベンズアルデヒドをパルスした。出口に接続したGCによって吸着が見られなくなるまで、パルスを繰り返した。最後に673KでNH₃をパルスし、生成したベンゾニトリル(BN)を定量した。アルミナ露出表面積はつぎの式から求めた。

$$\text{アルミナ露出表面積(m}^2\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{\text{BN生成量(mmolg}^{-1}\text{)} \times \text{ALO}_4\text{の全表面積(161m}^2\text{g}^{-1}\text{)}}{\text{ALO}_4\text{上のBN生成量(0.48mmolg}^{-1}\text{)}}$$

3. 結果と考察: 表1に、BET法から求めた全表面積、BAT法から求めたAl₂O₃露出表面積、およびこれらの差から求めたMoO₃被覆表面積を示した。

全表面積はほとんど同じであった。アルミナ露出表面積については、これが28-32m²g⁻¹程度の低い試料(A2,B2,D2,K2,L2)と、37-38m²g⁻¹の高い試料(G2,H2,I2,J2)の2グループに分かれた。露出表面積の低い試料上ではMoO₃がよく広がり、薄い層となっているが、高い試料上ではMoO₃の広がりの程度が相対的に低く、一部が微粒子や厚い層となっていると考えられる。

MoO₃被覆表面積は110-130m²g⁻¹前後であった。試料によって少し違いがあるが、全表面積のわずかな違いの影響を大きく受けているためと考えられる。被覆表面積をMo原子1個あたりの占有面積に換算すると0.22-0.26nm²で、MoO₄四面体の断面積(0.252nm²)²⁾に近かったことから、どの試料でもMoO₃のほとんどがモノレイヤーを形成していると考えられる。モノレイヤーよりも薄い層は考えられないことから、どの試料でも同じMoO₃モノレイヤーが生成したと結論される。アルミナ露出表面積の違いから、試料によってはMoO₃のごく一部が微粒子や厚い層となっていると考えられる。この構造の若干の違いと、調製法との明確な関連は見られなかった。

表1: MoO₃/Al₂O₃の表面積

| 試料 | 表面積 | | MoO ₃ (Mo1個あたりnm ²) |
|----|-----|--|--|
| | 全 | m ² g-cat ⁻¹ Al ₂ O ₃ | |
| A2 | 150 | 32.8 | (117) (0.24) ×○ |
| B2 | 151 | 28.3 | (122) (0.25) |
| D2 | 147 | 31.2 | (116) (0.24) ○ |
| G2 | 154 | 37.1 | 117 (0.24) |
| H2 | 146 | 38.1 | 108 (0.22) ×○ |
| I2 | 151 | 37.3 | 114 (0.23) |
| J2 | 153 | 38.1 | 115 (0.23) × |
| K2 | 147 | 30.3 | (116) (0.24) |
| L2 | 155 | 28.2 | (127) (0.26) ×○ |

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

MoO₃/Al₂O₃触媒のキャラクタリゼーション

(東学芸大) ○會田 将人・中村 健太郎・吉永 裕介・長谷川 貞夫

緒言 MoO₃/Al₂O₃系参照触媒について、ESRによるMo⁵⁺の配位状態、DPPHラジカルの触媒表面への反応量(表面トラップ量:STと略称)さらに1-ブテンの異性化およびメタセシスに対する反応性を追跡し、調製法による表面反応性の差異を比較した。また、CO₂-TPD結果についても述べる。

実験

1 ESRおよびCO₂-TPD

50mgの参照触媒を500°Cで1時間加温排気し、室温でESR測定を行った。この試料にCO₂を吸着させ、TPD測定を行い、測定後に再び室温でESR測定を行った。

2 ST量

触媒50mgとDPPHとのベンゼン溶液中での反応により消滅したDPPHラジカル量からST量を算出した。

3 異性化とメタセシス

1-ブテンの異性化あるいはメタセシスは、触媒100mgを用い反応温度100°Cで通常のガラス製閉鎖循環系で行った。

結果

1 調製法の異なるAからLまでの9種の触媒には、Table 1 に示すように、いずれも6配位のMo⁵⁺が認められるがCO₂-TPD後の触媒では5配位のMo⁵⁺の生成が認められた。

Table 1 ESR signal intensity due to Mo⁵⁺

| | A-2 | B-2 | D-2 | G-2 | H-2 | I-2 | J-2 | K-2 | L-2 |
|---------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 6c /before CO ₂ -TPD | 45 | 33 | 95 | 36 | 54 | 34 | 46 | 62 | 38 |
| 5c /before CO ₂ -TPD | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6c /after CO ₂ -TPD | 1180 | 722 | 788 | 86 | 560 | 725 | 775 | 825 | 579 |
| 5c /after CO ₂ -TPD | 600 | 505 | 400 | 31 | 296 | 410 | 420 | 568 | 511 |

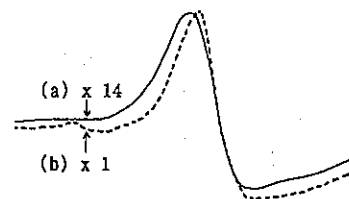


Fig. 1 ESR signal
(a) after and (b) before
CO₂-TPD.

調製法にかかわらず6配位の5価Moの存在量に大きな差異がないことを示している。また、CO₂により5配位5価Moが生成することが分かったがこの生成機構については明確ではない。一方、5価Mo量はCO₂処理により飛躍的に増大したが、その効果はG-2で小さかった。

しかし、Mo⁵⁺によるESRシグナル強度の5配位/6配位値は、A~Lまで0.51, 0.70, 0.51,

0.35, 0.53, 0.57, 0.55, 0.69, 0.88となり調製法による特色は認められなかった。

CO₂-TPD結果は、70~95℃の脱離極大がJ-2を除く全ての触媒に認められ極めて弱い塩基点の存在を示唆した。

2 触媒表面とDPPHラジカルとの全反応量であるST量はTable 2に示すように大きな差異は認められなかったが、G-2のみ比較的小きな値を示した。ST種としては酸性点、表面金属イオンなどが考えられる。G-2触媒はCO₂処理により5価Mo生成が他の触媒に比べ小さいことと一致する。

Table 2 Surface trap measured by reaction between surface of catalysts and DPPH

| | A-2 | B-2 | D-2 | G-2 | H-2 | I-2 | J-2 | K-2 | L-2 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ST x 10 ⁻¹⁹ sites/g | 6.6 | 6.5 | 7.4 | 5.0 | 7.2 | 7.3 | 7.8 | 6.8 | 5.6 |
| ST x 10 ⁻¹⁸ sites/m ² (*) | 2.0 | 2.3 | 2.4 | 1.4 | 1.9 | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 2.0 |

3 1ブテンに対する各触媒の100℃における反応性を調べた結果をTable 3に示す。I-2触媒について反応温度を25℃とすると5分後の生成物は転化率5%でcis-およびtrans-2ブテンのみであり、cis/trans値は6.0となり、塩基触媒であるといえる。反応温度を50℃とすると5分後で既にメタセシス生成物も確認されるが、生成した2ブテンのcis/trans値は3.0であった。

Table 3 Conversion/% (Reaction temp.: 100℃, Reaction time: 60 min.)

| | 1-C ₄ | C ₂ | C ₃ | C ₅ | C ₆ | 2-C ₄ | | cis/trans |
|-----|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------|-----------|
| | | | | | | trans | cis | |
| A-2 | 28.3 | 1.3 | 15.6 | 10.4 | 3.2 | 18.6 | 22.6 | 1.2 |
| B-2 | 6.4 | 1.0 | 19.5 | 12.6 | 4.3 | 33.2 | 23.0 | 0.7 |
| D-2 | 7.3 | 0.9 | 17.8 | 13.0 | 4.4 | 33.0 | 23.6 | 0.7 |
| G-2 | 24.0 | 0.8 | 9.7 | 8.3 | 2.8 | 24.8 | 29.6 | 1.2 |
| H-2 | 6.3 | 0.9 | 17.5 | 12.8 | 5.3 | 34.0 | 23.2 | 0.7 |
| I-2 | 6.9 | 1.3 | 20.4 | 15.9 | 5.5 | 29.9 | 20.1 | 0.7 |
| J-2 | 10.4 | 1.3 | 19.0 | 15.0 | 6.3 | 26.4 | 21.6 | 0.8 |
| K-2 | 7.1 | 0.4 | 14.0 | 11.6 | 3.4 | 37.2 | 26.3 | 0.7 |
| L-2 | 7.7 | 0.7 | 17.0 | 13.0 | 4.7 | 34.2 | 22.7 | 0.7 |

Table 3 はA-2, G-2がやや反応性が低いことを示し、生成した2-ブテンのcis/trans値も1.2となり他の触媒との相違点となった。また、メタセシス活性を調べるため (C₂ + C₃ + C₅ + C₆) / (C₂ + C₃ + C₅ + C₆ + 2-C₄) 値を算出すると、I-2(0.46), J-2(0.46) > A-2(0.43), B-2(0.40), D-2(0.39), H-2(0.39), L-2(0.38) > G-2(0.28), K-2(0.32)となった。

*表面積は本予稿集にある鳥取大工学部丹羽研究室の測定データを利用した。

アルミナ担持酸化モリブデン参照触媒上でのプロピレンのメタセシス反応

(京大工) ○吉田寿雄・田中庸裕

提供された $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒及び JRC-ALO-4 を用いてプロピレンのメタセシス反応を行なった。



実験

反応はプロピレン 30 μmol を導入し、ガラス製閉鎖静止系 (38 cm^3) において反応温度 423 K で 1 時間行なった。触媒は 100 mg を用い、反応前処理として 673 K で 2 時間の真空排気 (10^3 torr) を行なった。反応後の気相成分を GC で内部標準法により定量した。ただしエチレンとエタンの分離同定は行っていない。プロピレンの転化率は失われたプロピレンの量から求めた。

結果

1 時間の反応後、反応生成物として、エチレン (C_2)、トランス-2-ブテン ($t\text{-C}_4$)、シス-2-ブテン ($c\text{-C}_4$) が得られ、メタセシス反応が進行したことが示された。また、2-ブテンからの異性化反応によって生成したと考えられる 1-ブテン (1-C_4) も得られた。表 1 に反応の結果を示す。プロピレンの転化率は試料によって若干異なった (25 ~ 30 %)。本条件下では、転化したプロピレンのうち生成物 (C_2 , C_4) への選択性は低かった (32 ~ 59 %)。反応後に触媒が黒色に変化していることから、反応活性種と考えられているモリブデンカルベン種となったためか、あるいは単に表面へのコーキングのためであると考えられる。担体のアルミナ (JRC-ALO-4) は不活性であった。

どの試料においても C_2 と C_4 (1-C_4 , $t\text{-C}_4$, $c\text{-C}_4$ の合計) の比は 1.3 ~ 1.5 の間でほぼ同じ値を示した。本来この比は 1 となるべきであるが、ブテンが分解したか、あるいはブテンがより触媒表面に吸着しやすいか等の理由が考えられる。

C_4 生成物中の各成分の比はどの試料でもほぼ一定であった ($1\text{-C}_4 : t\text{-C}_4 : c\text{-C}_4 = 11 : 59 : 30$)。これはブテン間の異性化反応が速く、平衡組成に達しているものと考えられる (473 K におけるブテン中の各成分の比は 13 : 55 : 32 である [1])。

試料によって差異が見られたのは転化率、 $\text{C}_2 + \text{C}_4$ への選択率、及び $\text{C}_2 + \text{C}_4$ の収量であったのでこれらを図 1 にプロットした。 $\text{C}_2 + \text{C}_4$ への選択率が 50 % を越えたのは、B-2、H-2、I-2 であった。K-2 は選択率、収率共に低く、反応時間を 2 時間としても他の試料の 1 時間での結果に匹敵する程度であった。今回行なった反応の再現性は試料 A-2 で確認した。

[1] 小野武彦、日指英雄、安保重一、窪川裕、触媒、29, 1987, 122.

表 1 反応結果

| 試料 | 転化率 /% | 選択率 / % | | | | | C ₂ /C ₄ | C ₂ +C ₄ の収量 / % |
|-------------------|-----------|----------------|----------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| | | C ₂ | 1-C ₄ | t-C ₄ | c-C ₄ | C ₂ +C ₄ | | |
| A-2 ¹⁾ | 28.6 | 25.1 | 1.9 | 9.6 | 5.0 | 41.6 | 1.5 | 11.9 |
| | | | (11.5 : 58.2 : 30.3) | | | | | |
| B-2 | 26.5 | 33.1 | 2.6 | 14.9 | 7.6 | 58.5 | 1.3 | 15.5 |
| | | | (10.3 : 59.4 : 30.2) | | | | | |
| D-2 | 28.8 | 24.3 | 1.7 | 10.1 | 5.2 | 41.3 | 1.4 | 11.9 |
| | | | (10.0 : 59.4 : 30.2) | | | | | |
| G-2 | 30.1 | 25.8 | 2.0 | 11.0 | 5.8 | 44.6 | 1.4 | 13.4 |
| | | | (10.6 : 58.5 : 30.9) | | | | | |
| H-2 | 23.1 | 29.7 | 2.3 | 12.7 | 6.6 | 51.2 | 1.4 | 11.9 |
| | | | (10.6 : 58.8 : 30.6) | | | | | |
| I-2 | 27.5 | 32.1 | 2.4 | 13.2 | 7.0 | 54.7 | 1.4 | 15.0 |
| | | | (10.6 : 58.4 : 30.9) | | | | | |
| J-2 | 26.5 | 25.3 | 2.0 | 11.0 | 5.7 | 43.9 | 1.4 | 11.6 |
| | | | (10.7 : 58.8 : 30.5) | | | | | |
| K-2 | 25.4 | 19.6 | 1.4 | 7.5 | 4.0 | 32.4 | 1.5 | 8.2 |
| | | | (10.9 : 58.1 : 31.0) | | | | | |
| L-2 | 26.8 | 24.7 | 2.0 | 10.8 | 5.8 | 43.4 | 1.3 | 11.6 |
| | | | (10.8 : 58.1 : 31.2) | | | | | |
| ALO4 | 3.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| | | | (0.0 : 0.0 : 0.0) | | | | | |
| A-2 ¹⁾ | 28.4 | 23.7 | 2.0 | 10.0 | 5.2 | 40.9 | 1.4 | 11.6 |
| | | | (11.6 : 58.1 : 30.2) | | | | | |
| K-2 ²⁾ | 32.5 | 21.9 | 1.5 | 8.2 | 4.3 | 36.0 | 1.6 | 11.7 |
| | | | (10.7 : 58.6 : 30.7) | | | | | |

1) 再現性の確認、2) 反応時間 2 時間

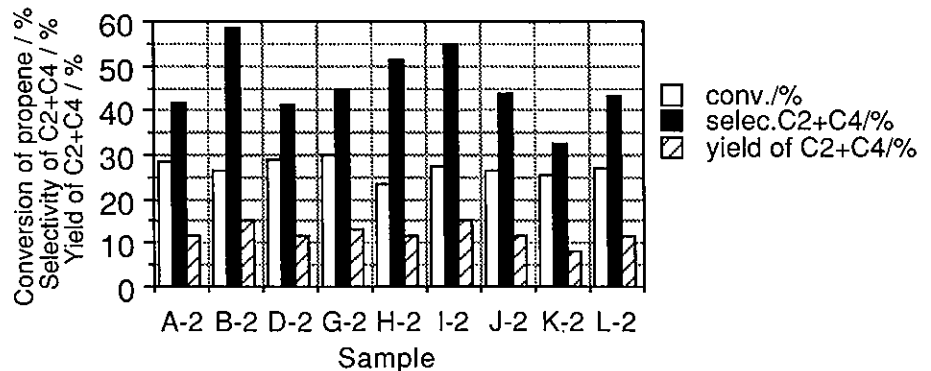


図 1 プロピレンの転化率、C₂, C₄ への選択率、および C₂, C₄ の収率

前回の一酸化炭素の酸化反応に対する追加データ

前回上記の反応によって Mo/Al₂O₃ のキャラクタリゼーションを行い報告した際に、担体である Al₂O₃ においても上記反応が進行するはずであるとの御指摘を受けたため、Al₂O₃ として JRC-ALO-4 を用い、同一条件で実験を行なった。

結果

Al₂O₃ 上においても Mo/Al₂O₃ と同程度反応した。反応速度の順位は、

A > C ~ B > F > (ALO-4) > D > E > G > H

となった。モリブデンを担持することで、新たな活性点が生じると共にアルミナ上の活性点が失われ、このような結果となったと考えられる。現象は複雑であり、本触媒系のキャラクタリゼーションの手法としては適当ではなかったと考えられる。

モリブデン-アルミナ参照触媒の4,6-ジメチルジベンチオフェンによるHDS活性評価

(九州大学 機能研) ○磯田隆聡, 長尾伸一, 持田 勲

触媒学会参照触媒委員会から提供されたモリブデン-アルミナ触媒9種類の脱硫活性を、モデルテスト反応により評価した。脱硫触媒の活性は、従来チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンを用いた脱硫活性の評価、1-メチルナフタレンを用いた水素化活性の評価が主に行われているが¹⁾、本研究では芳香環の水素化とそれに引き続くC-S結合の開裂の2段階で脱硫が進行する難脱硫性硫黄化合物、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)を用いて、触媒の水素化活性と脱硫活性の評価を試みた。

1.実験

HDS反応には50mlのマイクロオートクレーブを用いた。モデル化合物として4,6-DMDBTを別途合成し⁵⁾、n-デカン溶媒10g中、4,6-DMDBT0.01g(0.1wt%)をオートクレーブ中に仕込んだ。触媒1.0gは、Fig.1に示す硫化装置に仕込み、これにオートクレーブを装着した。硫化装置は全経路をN₂置換後、オートクレーブ側のコックを閉鎖し、H₂S/H₂ = 5/95 vol %気流中、360°C・2hで予備硫化処理を行った。触媒硫化後、オートクレーブ側のコックを開き、Fig.1に示す手順で触媒を外気に接触させることなく試料溶液中に添加した。これを反応温度300°C、初期水素圧4.0MPa、反応時間0.5hの条件で活性試験を行った。反応後の各種生成物はGC-FID, GC-FPD(Yanaco G3800), GC-MSにより定性及び定量を行った。また市販のNiMo/Al₂O₃触媒(KF-842, NiO:MoO₃=3:15 wt%, 日本ケッチェン社製)についても、比較のため同様に活性試験を行った。

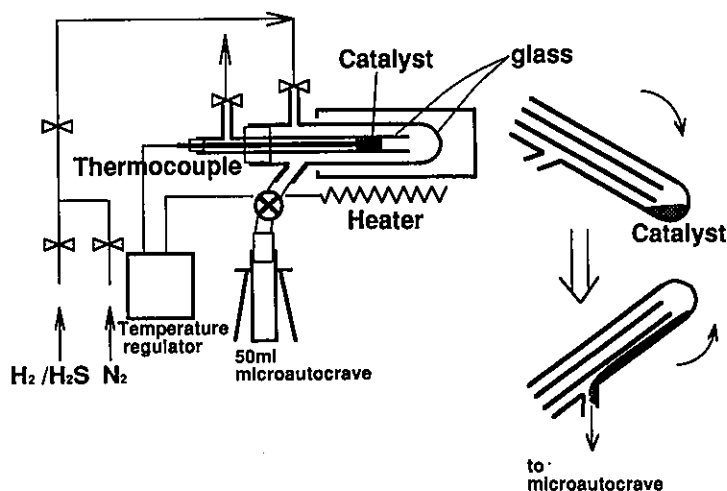


Fig.1 触媒硫化装置

2.結果及び考察

Table1にモデルテスト反応の結果を示す。またFig.2には、4,6-DMDBTの脱硫反応ルートを示す。Fig.2に示すように、NiMo及びCoMo触媒による4,6-DMDBTの脱硫反応ルートは、分子内の環が水素化されてから硫黄原子が脱硫される反応経路(水素化脱硫)と、硫黄原子が直接脱硫される反応経路(直接脱硫)の2つであり、硫黄原子近傍のメチル基の立体障害を緩和するために、水素化脱硫ルートが優先することが明らかになっている²⁾。

Table1 参照触媒の脱硫活性テスト結果

| 触媒 | 生成物収率(%) | | | | | Total conv.(%) |
|------|----------|------|------|----|----|----------------|
| | A4.6 | B4.6 | C4.6 | H2 | H1 | |
| A-2 | 5 | 8 | 1 | 5 | 17 | 36 |
| B-2 | 11 | 10 | 1 | 6 | 18 | 46 |
| D-2 | 14 | 10 | 1 | 7 | 19 | 51 |
| G-2 | 8 | 7 | 1 | 5 | 17 | 38 |
| H-2 | 11 | 8 | 1 | 7 | 18 | 45 |
| I-2 | 9 | 7 | 1 | 5 | 17 | 39 |
| J-2 | 10 | 8 | 1 | 6 | 17 | 42 |
| K-2 | 10 | 11 | 1 | 6 | 19 | 47 |
| L-2 | 10 | 7 | 1 | 6 | 19 | 43 |
| 平均値 | 10 | 8 | 1 | 6 | 18 | 43 |
| NiMo | 24 | 53 | 2 | 0 | 2 | 81 |

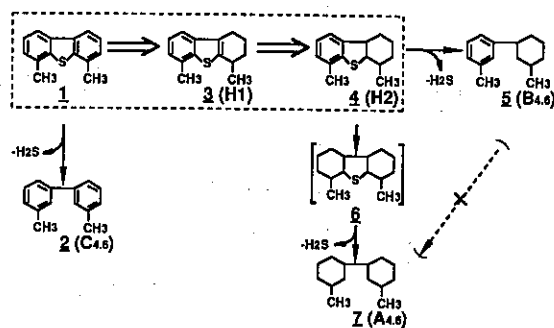


Fig.2 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの脱硫反応ルート

Table1の結果から、モリブデン-アルミナ触媒では4,6-DMDBTの転化率は36~50%の活性であり、参照触媒9つの活性の平均値は43%である。一方で、市販のNiMo/Al₂O₃触媒では81%の転化率を示しており、助触媒を添加していないモリブデン-アルミナ触媒の活性はいずれも低い。

4,6-DMDBTの脱硫生成物の収率は、直接脱硫生成物(C_{4,6})についてはメチル基の立体障害のため、NiMo/Al₂O₃触媒、モリブデン-アルミナ触媒のいずれも約1%で、このルートで脱硫反応はほとんど進行しない。主生成物である片側環水素化脱硫生成物(B_{4,6})については、NiMo/Al₂O₃触媒で53%の収率であるのに対し、モリブデン-アルミナ触媒では8~11%(平均8%)と約1/7の収率である。両側環水素化脱硫生成物(A_{4,6})についても、NiMo/Al₂O₃触媒で24%の収率であるのに対し、モリブデン-アルミナ触媒では、5~14%(平均10%)と1/2~1/3の収率である。一方、片側環が水素化されて硫黄原子が脱硫されていない水素化中間体H1、H2の収率については、NiMo/Al₂O₃触媒では2%及び0%と、脱硫されて反応系内にはほとんど残存していないのに対し、モリブデン-アルミナ触媒では、H1が17~19%(平均18%)、H2が5~7%(平均6%)も反応系内に脱硫されずに残存している。つまり、モリブデン-アルミナ触媒は、NiMo/Al₂O₃触媒と比較して脱硫能が著しく低く、4,6-DMDBTの主反応経路はFig.2中、点線で囲んだルートである。

Table2には、比較的活性の高かった触媒D-2、K-2について、C-S結合の開裂を受けた4,6-DMDBTの反応mol数、及び環の水素化を受けた4,6-DMDBTの反応mol数を、NiMo/Al₂O₃触媒と比較したものを示す。また表中には、NiMo/Al₂O₃触媒と比較した場合の相対活性を()で示した。NiMo/Al₂O₃触媒では、脱硫活性点でC-S結合の開裂を受けた4,6-DMDBTは 3.75×10^5 molであるが、モリブデン-アルミナ触媒D-2、K-2ではそれぞれ 1.80×10^5 mol、 1.04×10^5 molと約70%減少している。一方で環水素化を受けた4,6-DMDBTは、NiMo/Al₂O₃触媒で 3.75×10^5 molであるが、D-2で 2.36×10^5 mol、K-2で 2.17×10^5 molであり、減少率はそれぞれ36%及び41%と、前者と比較して小さい。即ち、モリブデン-アルミナ触媒表面上ではNiMo/Al₂O₃触媒と比較して、反応に関与する水素化活性サイトは、2/3~1/2程度存在しているものの、脱硫活性サイトが少ない表面状態であることが示唆される。

Table2 C-S結合の開裂、及び環の水素化を受けた4,6-DMDBTの反応mol数

| 触媒 | C-S結合の開裂を受けた4,6-DMDBTの反応mol数 ^{a)} | 環水素化を受けた4,6-DMDBTの反応mol数 ^{b)} |
|------|--|---|
| D-2 | 1.08×10^5 (-70%) ^{c)} | 2.36×10^5 (-36%) ^{c)} |
| K-2 | 1.04×10^5 (-72%) ^{c)} | 2.17×10^5 (-41%) ^{c)} |
| NiMo | 3.73×10^5 --- | 3.73×10^5 --- |

a) 硫黄原子が脱硫されている生成物(C_{4,6}, A_{4,6}, B_{4,6})のモル数の総和

b) 水素化中間体(H1, H2)と、これを經由した脱硫生成物(A_{4,6}, B_{4,6})のモル数の総和

c) NiMoと比較した場合の減少率

脱硫活性については、調製法(水分除去、乾燥方法の温度や時間)が統一されていないために、触媒調製のどのような因子が直接影響しているのか議論することが困難である。

G-2のように含浸前に水溶液で Al_2O_3 を前処理した触媒は4,6-DMDBT転化率が38%なのに対して、H-2、K-2、L-2のように含浸前に120~150°Cで長時間の乾燥、あるいはエバポレーターによる脱気を行った触媒は、45%、47%、43%と若干活性が高い。今後調製法の影響を調べるためには、水分除去や乾燥法の実験条件の詳細な統一(例えば乾燥段階では温度を統一するなど)が必要となろう。

参考文献

- 1) Kameoka, T., et al, Syokubai, 34, (2), 83 (1992).
- 2) 磯田隆聡, 馬 篠良, 持田 勲, 石油学会誌, 37, (4), 368(1994).

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、○亀田史生、星野和宏

提供された9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_a: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用いた。得られた各元素のBinding Energy値は、C(1s)284.0eV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;7.6h⁻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により行い、反応開始から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値を求め、表面組成をTable.1に示した。触媒によってBinding Energy値はO (1s);530.14~530.50eV, Al (2p);73.45~73.71eV, Mo (3d3/2);234.64~235.35eV, Mo (3d5/2);231.98~232.29eVの間で変化しており各元素とも値はほとんど変わらなかった。一方、Moの表面組成は2.53から2.82の間で変化しており、Mo/Al比からもわかるように各触媒ともMo原子の担持量に若干の差が観察された。

Table.1 表面組成/atom%

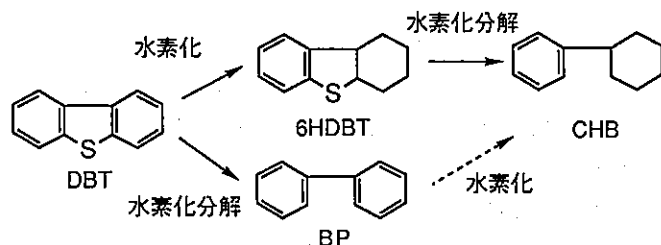
| | A | B | D | G | H | I | J | K | L |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O | 62.67 | 60.84 | 62.91 | 61.59 | 61.34 | 61.71 | 62.73 | 61.53 | 61.85 |
| Mo | 2.82 | 2.53 | 2.75 | 2.69 | 2.67 | 2.69 | 2.68 | 2.74 | 2.70 |
| Al | 34.51 | 36.63 | 34.33 | 35.71 | 35.99 | 35.60 | 34.59 | 35.73 | 35.45 |
| Mo/Al /10 ⁻² | 8.17 | 6.91 | 8.01 | 7.53 | 7.42 | 7.56 | 7.74 | 7.67 | 7.60 |

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Scheme1のように進行し、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

類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Table.2に示した。

ジベンゾチフェンの転化率は触媒によって大きく異なり、Iを用いたときに最高活性を示した。続いてD,A,B,J,L,G,Kの順番で活性は低くなった。さらにMo/Al比と転化率を比較したところ、Iについてはその相関性は確認されなかったが、その他の触媒についてはMo原子の量に比例して脱硫活性が増大していることがわかった。



Scheme 1 ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応経路

Table.2 ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

| | A | B | D | G | H | I | J | K | L | |
|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 転化率/% | 80.2 | 76.6 | 86.6 | 65.4 | 82.9 | 87.6 | 71.3 | 61.2 | 65.0 | |
| 選択率 /% | BP | 76.1 | 78.2 | 78.0 | 74.0 | 79.1 | 74.6 | 77.3 | 83.1 | 78.0 |
| | CHB | 23.6 | 21.5 | 21.8 | 25.5 | 20.1 | 25.2 | 22.1 | 16.1 | 21.3 |
| | 6HDBT | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.5 | 0.8 | 0.2 | 0.7 | 0.8 | 0.7 |

反応生成物としては、本反応においてもBP,CHB,6HDBTの3種類が観察され、いずれの触媒を用いた際にもBPが優先的に生成された。ジベンゾチオフェンの転化率、及びそれぞれの生成物の収率とMo/Al比との関係をFig.1に示した。その結果、触媒表面上のMo原子の存在量に関係なく選択率はほぼ一定の値を示していることがわかった。

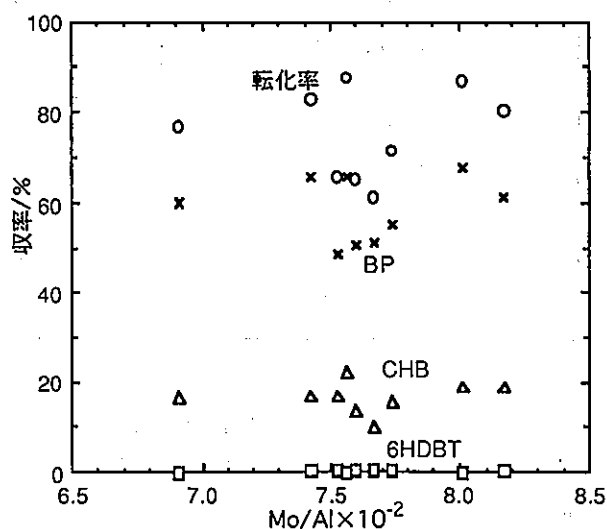


Fig.1 Mo/Al比と各生成物の収率との関係

モリブデン-アルミナ参照触媒の調製法と触媒活性

物質研、芝浦工大*、西嶋昭生、佐藤利夫、肥後学*、南良和正*、吉富末彦*

はじめに： 触媒学会参照触媒委員会の Mo / アルミナ触媒の水素化 (HY) および水素化脱硫 (HDS) 活性を 2 種類のモデルテスト反応により評価した。HY および HDS 活性の評価に用いた触媒は、Cat. A2 から Cat. L2 までの 9 種類の 13 wt% MoO₃/Al₂O₃ 触媒である。

実験： 9 種類の触媒は予備硫化を行い 4 連のオートクレーブ (50 cm³) を用いモデルテスト反応により HY および HDS 活性を評価した。触媒の予備硫化は、5 vol% H₂S/H₂ (200 ml/m) の硫化水素雰囲気を用い、400 °C、2 h の条件下で行った。水素化活性の評価に用いた反応条件は、モデル化合物としての 1-メチルナフタレン、10 ml；触媒、0.3 g；H₂ 初圧、70 Kg/cm²；反応温度、375 °C；反応時間、1 h である。また、HDS 活性の評価には 5 wt% ジベンゾチオフェン/デカリン溶液、10 ml、反応温度 370 °C の反応条件を用いた。

Table 1. MoO₃/Al₂O₃ 触媒の水素化活性

| Catalyst | HY Activity* ¹ (%) (1/32 inch) | HY Activity* ² (%) (16~28 mesh) |
|----------|--|---|
| A 2 | 31.7 | 26.7 |
| B 2 | 30.4 | 28.8 |
| D 2 | 30.8 | 29.5 |
| G 2 | 31.8 | 27.7 |
| H 2 | 30.7 | 29.3 |
| I 2 | 30.7 | 29.8 |
| J 2 | 30.8 | 29.0 |
| K 2 | 31.9 | 33.9 |
| L 2 | 30.0 | 28.7 |

1-メチルナフタレンを用いたモデルテスト反応により HY 活性を評価した。

*1: HY 活性；1 および 5-メチルテトラリンの収率

*2: 16 ~ 28 mesh に粉碎した触媒の HY 活性

Table 2. 硫化物触媒の水素化および HDS 活性

| Catalyst | HY Activity* ¹ (%) | HDS Activity* ² (%) |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Mo/Al ₂ O ₃ | 2.5 | 9 |
| Co-Mo/Al ₂ O ₃ | 9 | 80 |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | 26 | 82 |

活性金属のトータルの担持量は同じ (約 2.5×10^{14} atoms/cm²)

*1: 反応温度(310 °C)を除き Table 1 と同じ条件

*2: 反応温度(340 °C)を除き Table 3 と同じ条件

反応後、生成物をオートクレーブより取り出しガスクロマトグラフにより各留分の分析を行い触媒の活性を評価した。

結果および考察: モデルテスト反応により得られた各触媒の水素化活性を Table 1 にまとめて示す。比較のため各触媒を 16~28 mesh に粉碎し、硫化後、触媒の HY 活性を調べた。Mo / アルミナ触媒の HY 活性は、Ni-Mo あるいは Co-Mo / アルミナ触媒と比べ極めて活性が低く (Table 2 に示したように、トータルの活性金属担持量が同じ Mo および Ni-Mo 触媒で HY 活性はそれぞれ 2.5 % と 26 %)、各触媒はほぼ同じ程度の HY 活性を示した。得られた HY 活性の序列は $K2 \geq G2 \geq A2 > D2, J2 \geq H2, I2 > B2 > L2$ であった。一方、16~28 mesh に粉碎した触媒の HY 活性の序列は $K2 > I2 > D2 \geq H2 > J2 \geq B2, L2 > G2 > A2$ であった。K2 触媒を除いて粉碎後、触媒の HY 活性はむしろ低下しており (通常、小粒子になると有効係数が上がるため得られる触媒の活性は向上する)、触媒粒内部では Mo の担持量がかかなり低下していることが反応結果から示唆された。

また、Table 3 に示した HDS 活性の試験結果も、Ni-Mo あるいは Co-Mo 触媒と比べ極めて低く (Table 2 に示したように、Mo および Ni-Mo 触媒で HDS 活性はそれぞれ 9 % と 82 %)、各触媒はほぼ同様な HDS 活性を示した。HDS 活性の序列は $D2 > I2 > J2 > G2 > H2 > A2, L2 > B2 > K2$ であり、この結果は、粒子外表面に Mo が濃縮した触媒で相対的に高い HDS 活性が得られたものと予想される。いずれにしても、調製された多くの触媒で Mo が粒子外表面へ析出しており、(触媒も着色しており粒子外表面は白い粉で覆われている)。Mo の分散状態が粒子外表面近傍と粒子内部で大きく異なっていると思われる。

Table 3. MoO₃/Al₂O₃ 触媒の HDS 活性

| Catalyst | CHB* ¹ (%) | Biphenyl (%) | HDS Activity(%) | CHB/ Biphenyl* ² |
|----------|--------------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|
| A 2 | 17.82 | 8.04 | 25.9 | 2.21 |
| B 2 | 17.09 | 8.38 | 25.5 | 2.04 |
| D 2 | 19.86 | 9.24 | 29.1 | 2.15 |
| G 2 | 18.20 | 9.19 | 27.4 | 1.98 |
| H 2 | 18.50 | 8.27 | 26.8 | 2.24 |
| I 2 | 19.54 | 9.01 | 28.5 | 2.17 |
| J 2 | 19.57 | 8.12 | 28.2 | 2.27 |
| K 2 | 17.73 | 7.11 | 24.8 | 2.50 |
| L 2 | 17.61 | 8.07 | 25.7 | 2.14 |

*1: cyclohexybenzene

*2: 水素化生成物 (cyclohexylbenzene) と Biphenyl の生成割合

このため、触媒反応も異なることが予想され、高担持の Mo 触媒あるいは高活性な Co-Mo、Ni-Mo 触媒を用いた場合、この傾向がより顕著になると考えられる。事実、Table 3 でも明らかなように HDS 反応のシクロヘキシルベンゼンとビフェニルの生成比は触媒によって異なっている。

以上、Mo の担持量が同じという仮定の下に、各触媒の調製条件と触媒活性の評価を行ったが、多くの触媒が含浸過程および乾燥過程に解決すべき問題点を残しているように思われる。

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・ピヤラット パンヤー・○山田 宗慶

【緒言】

触媒表面の配位不飽和サイト(CUS)が各種の反応において活性点として機能していると考えられるため、触媒のCUS量を把握することは触媒特性を評価する上で非常に重要である。CUSに関する情報を得るためには一般的にNO、CO、O₂などがプローブ分子として用いられ、MoO₃/Al₂O₃触媒でも、重量測定¹⁾や還元に伴うH₂Oの生成量²⁾から定量したCUS量が、NO吸着量あるいはO₂吸着量と比例関係にあることが知られている。また、Mo系触媒を用いた水素化反応³⁾⁻⁵⁾や水素化脱硫反応⁶⁾⁻⁸⁾などに対する活性とNOやO₂の吸着量とが比較的よい相関にあることも報告されている。しかし、すべてのCUSが活性点として機能しているとは考えにくく、CUS周辺の構造も重要であると推測されるが、プローブ分子の吸着量は活性点の数を示す目安であると思われる。本実験では、MoO₃/Al₂O₃触媒の活性化(CUSの形成)処理の一つである硫化処理を施したときのCUS量を調べるために、パルス法によるNO吸着量を測定した。

【実験】

まず、各触媒を乳鉢で均一に粉砕した後、0.1gをガラスビーズで希釈してPYREX製の反応器に詰めた。室温においてHeでパージしてから流通ガスを5%H₂S/H₂に切り換え、ガス流量30ml/min、昇温速度20°C/minで400°Cまで昇温し、そのまま400°Cで2時間硫化を施した。2時間経過後、室温まで降温してから流通ガスを5%H₂S/H₂からHeに切り換え、そのまま、10%NO/Heをパルス状(2.1ml/pulse)で触媒層に導入した。触媒層を通過したNOの量をTCDによって定量して吸着量を求めた。

【結果と考察】

硫化した各触媒のNO吸着量を表に示す。B2、D2、K2については再現性をチェックした。9つの触媒のうち、吸着量が最も多いのはB2で、最も少ないのはK2であると判断できるが、その差はわずかである。今回のプロジェクトでは同じ担体(ALO-4)を用い、焼成過程も同じ条件で行っており、この結果は、調製方法が異なっても硫化処理後におけるCUS量やMoの分散度にはほとんど差がない

Table Amount of NO adsorbed on sulfided catalysts.

| Catalyst | NO uptake (ml/g-cat.) |
|----------|-----------------------|
| A 2 | 2.68 |
| B 2 | 2.72 2.76 |
| D 2 | 2.70 2.70 |
| G 2 | 2.71 |
| H 2 | 2.68 |
| I 2 | 2.69 |
| J 2 | 2.62 |
| K 2 | 2.59 2.56 |
| L 2 | 2.71 |

ことを示している。同様に硫化処理後のNO吸着量を測定した昨年度の報告¹⁵⁾でも、同じ種類の担体(ALO-4)を用いたときの吸着量はいずれもほぼ等しい値を示した。

吸着量からMo原子当たりのNO吸着量を求めると、例えば、NO吸着量が2.7ml/g-cat.のときはNO/Mo=0.13(mol/mol)となる。MoのCUSへのNOの吸着形態については、吸着NOの赤外吸収が1800cm⁻¹と1700cm⁻¹付近に見られ、また、吸着および脱離におけるこの2つのピークの挙動が類似していることから、NOはdinitrosyl型⁹⁾⁻¹²⁾あるいはdimer型^{13),14)}で吸着していると推定されている。どちらの吸着形態であるかはまだはっきりしていないが、いずれにせよ、Mo原子1個に対してNOが2個吸着しているとすると、NO/Mo=0.13(mol/mol)の半分の値が実際にNOが吸着したMoの割合と見積もることができる。また、正六角形のMoS₂ monolayerを仮定し、MoS₂の化学量論(Mo:S=1:2)を保った場合のCUSの数からNO/Mo比がおよそ0.13となるようなMoS₂ monolayerのサイズを推定すると約200 Åとなる。TEMによる観察では硫化Mo/Al₂O₃上のMoS₂ monolayerのサイズは約30-40 Å¹⁶⁾、約30-60 Å¹⁷⁾と報告されていることから、実際には、上記の単純なモデルを仮定したときよりも、MoS₂ monolayerのサイズに対するNOが吸着可能なCUSの数は少ないと推測される。

【引用文献】

- 1) Segawa, K., Hall, W. K., *J. Catal.*, **77**, 221 (1982).
- 2) Valyon, J., Hall, W. K., *J. Catal.*, **84**, 216 (1983).
- 3) Millman W. S., Hall, W. K., *J. Catal.*, **59**, 311 (1979).
- 4) Lombardo, E. A., Jacono, M. L., Hall, W. K., *J. Catal.*, **64**, 150 (1980).
- 5) Liu, H. -C., Weller S. W., *J. Catal.*, **66**, 65 (1980).
- 6) Tauster, S. J., Pecoraro, T. A., Chianelli, R. R., *J. Catal.*, **63**, 515 (1980).
- 7) Bodrero, T. A., Bartholomew, C. H., Pratt, K. C., *J. Catal.*, **78**, 253 (1982).
- 8) Topsøe, N. -Y., Topsøe, H., *J. Catal.*, **84**, 386 (1983).
- 9) Howe, R. F., Kemball, C., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1*, **70**, 1153 (1974).
- 10) Millman, W. S., Hall, W. K., *J. Phys. Chem.*, **83**, 427 (1979).
- 11) Kazusaka, A., Howe, R. F., *J. Catal.*, **63**, 447 (1980).
- 12) Okamoto, Y., Katoh, Y., Mori, Y., Imanaka, T., Teranishi, S., *J. Catal.*, **70**, 445 (1981).
- 13) Peri, J. B., *J. Phys. Chem.*, **86**, 1615 (1982).
- 14) Yao H. C., Rothschild W. G., "Proc. 4th Intern. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum", Barry, H. F., Mitchell, P. C. H. Ed., Climax Molybdenum Company, Michigan (1982), p.31-34.
- 15) 笠原清司, 宮部慎介, 山田宗慶, 第15回参照触媒討論会資料, (1993), p.14.
- 16) Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Matsubayashi, N., Kameoka, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **32**, 35 (1989).
- 17) Pratt, K. C., Sanders, J. V., Christov, V., *J. Catal.*, **124**, 416 (1990).

$V_2O_5-TiO_2$

V₂O₅/TiO₂触媒調製法

(近畿大理工) 計良 善也

(1994. 6. 14)

[調製手順]

1. 500mlビーカーに蒸留水150ml, NH₄VO₃ 1.607g (約0.107mol/l) を入れ加熱溶解させる。
2. 溶液にconc. HNO₃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, TiO₂-3 25gを入れ懸濁液を調製する。
4. 上記2. のNH₄VO₃溶液を3. のTiO₂-3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]

バナジン酸アンモニウム

関東化学 特級

硝酸

関東化学 特級

TiO₂

触媒学会参照触媒 (JRC-Ti0-3)

5wt% V_2O_5/TiO_2 触媒調製法

(大阪府立大学工学部) 宮田 壽

小西祥一郎

A. 試薬溶液の準備

1. $H_2C_2O_4$ 9.0040 g をイオン交換水に溶かし 1 mol/dm^3 $H_2C_2O_4$ 水溶液をつくる (A-1)。

2. NH_4VO_3 1.3761 g を精秤し、100 ml 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 13~14 ml)。

B. 触媒の調製

1. TiO_2 (JRC-TIO-3) 20 g を 300 ml ビーカーに入れ、電気炉で大気中、 300°C で 4 hr 焼成 (30分で 110°C 、同温度で 30分間保つ、さらに 30分で 300°C)。

所定時間後デシケータ中で室温に冷却。

2. 200 ml ビーカーに TiO_2 20.3201 g 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 2~3 ml の A-1 の溶液で洗い、200 ml 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°C 、12 hr 乾燥。

4. 乾燥後の試料をメノウ乳鉢でよく粉碎する。300 ml のビーカーに入れ電気炉で大気中 450°C 、12 hr 焼成する (30分で 450°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-3 |
| NH_4VO_3 | キシダ化学 特級 |
| $H_2C_2O_4$ | キシダ化学 1級 |

V T 3 - X 調製法一覽表

| 試料名 | V T 3 - K | V T 3 - M | V T 3 - S | V T 3 - T |
|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 調製法 | 含浸法 | 含浸法 | 含浸法 | 含浸法 |
| TiO ₂ 担体 | TiO-3 | TiO-3 | TiO-3 | TiO-3 |
| 仕込量(g) | 25.0 | 20.3201 | 38.0 | 23.7 |
| V ₂ O ₅ 源 | NH ₃ VO ₄ | NH ₃ VO ₄ | NH ₃ VO ₄ | NH ₃ VO ₄ |
| 仕込量(g) | 1.607 | 1.3761 | 2.58 | 1.605 |
| V ₂ O ₅ のwt% | 4.7595 | 5.0015 | 5.0137 | 5.0016 |
| 溶媒 | 硝酸水溶液 | 砒酸水溶液 | 砒酸水溶液 | 水溶液 |
| 溶媒量(ml) | 150 | 13-14 | 150 | 200 |
| 追加溶媒(ml) | 200 | 2-3 | 200 | 180 |
| NH ₄ VO ₃ 濃度(mol/l) | 0.0916 | 0.8714 | 0.1470 | 0.0686 |
| NH ₄ VO ₃ 濃度(mol/l)* | 0.0392 | 0.7352 | 0.0630 | 0.0361 |
| H ₂ C ₂ O ₄ 仕込量(g) | - | (9.0040) | 8.36 | - |
| H ₂ C ₂ O ₄ /NH ₄ VO ₃ 比 | - | (1.3601) | 2.9917 | - |
| H ₂ C ₂ O ₄ 濃度(mol/l) | - | 1.0000 | 0.4399 | - |
| TiO ₂ 前処理 | 300°C, 3h | | | |
| 蒸発乾固 | 湯浴 | | エハ*ホ*レーター | 湯浴 |
| 温度 | | | 50-70°C | 75°C |
| 時間 | | | 2時間 | 5時間 |
| 乾燥 | 125°C, 12h | 110°C, 12h | 110°C, 18h | |
| 雰囲気 | 大気中 | 大気中 | 大気中 | |
| 熱分解 | 400°C, 2h | 400°C, 3h | | |
| 雰囲気 | 大気中 | 酸素気流 | | |
| 昇温 | | 1 h | | |
| 焼成 | 500°C, 3h | 450°C, 12h | 500°C, 3h | 500°C, 5h |
| 雰囲気 | 大気中 | 大気中 | 酸素気流 | 空気気流 |
| 昇温 | | 30min | 5°C/min | 20°C/min |
| 降温 | | | 1.5 h | 5 h |
| 形状 | 粉末 | 粉末 | 24-48mesh | 粉末 |

*溶媒 + 追加溶媒ベースでの計算

VT3-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、 $150\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱したホットプレート上で加熱する。
2. 溶液に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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°C から開始し、徐々に温度を上げ、最終的には 70°C 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、石英ガラスボートにのせる。これを 35mm ϕ 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 ($150\text{ml}/\text{min}$)、 400°C ($\pm 10^\circ\text{C}$)、3時間、熱分解。
昇温：約1時間で室温から 400°C まで昇温 (昇温プログラムは無)
降温： 400°C 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 (25mm ϕ) に充填し、砂流動層電気炉にセットする。
3. O_2 気流中 ($150\text{ml}/\text{min}$) 中、 500°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) で焼成。
時間は 500°C に達した後、3時間。
昇温：昇温プログラムを使い、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温から 500°C まで昇温
降温： O_2 を流通したまま、電気炉中で $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温

[試薬リスト]

| | |
|--|-----------|
| TiO_2 | JRC-TIO-3 |
| 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 |

5 wt% V₂O₅/TiO₂触媒調製法

(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NH₄VO₃ 1.605 gを溶解させる。
2. TiO₂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

NH₄VO₃TiO₂ナカライ, ^{GR}EP

JRC-TIO-3

TiO₂担持V₂O₅触媒のキャラクタリゼーションとベンゼンおよびCO酸化反応 (名大工) ○薩摩 篤・服部 忠・村上雄一¹

1. はじめに

VT3-K,M,S,T,NおよびVT4-K,M,S,T触媒についてキャラクタリゼーションとして表面積および表面V=O数の測定、触媒反応としてベンゼン酸化反応およびCO酸化反応を行い、調製法および担体TiO₂の結晶相の効果について検討した。

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℃、30min酸素気流中で前処理し、280-310℃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℃、30min酸素気流中で前処理後、一点法により測定した。ベンゼン酸化反応およびCO酸化反応は固定床常圧流通反応装置を用いて行い、生成物をガスクロで分析した。実験条件を以下に示す。ベンゼン酸化反応：供給ガス流速100ml/min、ガス組成Benzene/O₂/N₂=2.2%/20%/77.8%、触媒量0.1g (2gのα-アルミナで希釈)。CO酸化反応：供給ガス流速100ml/min、ガス組成CO/O₂/N₂=4.5%/20%/75.5%、触媒量0.3g (3gのα-アルミナで希釈)、反応温度450℃。

3. 結果と考察

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。TIO-3を担体に用いた場合、VT3-Nを除き表面積にはほとんど差がない。活性サイトである表面V=O数の表面積あたりの密度は、TIO-4を担体とした場合に若干高く、また調製法の違いによりTIO-3,TIO-4担体共にN>M,S>K,Tの傾向を示した。表面V=O密度の高い試料M,N,Sはいずれの場合も調製時に硝酸を用いており、その影響が示唆される。

表1 VT3-XおよびVT4-X触媒のBET表面積および表面V=O数とCO酸化反応結果

| Catalysts | Characterization | | | | CO oxidation | | | | |
|-----------|--|--|-----|--|----------------|-----------------|--|------|-----------------------|
| | S _{BET} m ² g ⁻¹ | Number of V=O μ mol g ⁻¹ μ mol m ⁻² | | S ₍₀₁₀₎ m ² g ⁻¹ | Exposure* % | Conversion % | Rate mmol g ⁻¹ s ⁻¹ μ mol m ⁻² s ⁻¹ | | TF s ⁻¹ |
| VT3-K | 42 | 93 | 2.2 | 12 | 29 | 13.9 | 1.35 | 32.5 | 14.6 |
| VT3-M | 42 | 148 | 3.5 | 19 | 45 | 7.8 | 0.78 | 18.6 | 5.2 |
| VT3-S | 40 | 150 | 3.8 | 19 | 48 | 12.1 | 1.16 | 29.3 | 7.8 |
| VT3-T | 43 | 100 | 2.3 | 13 | 30 | 3.9 | 1.37 | 32.0 | 13.7 |
| VT3-N | 33 | 156 | 4.7 | 20 | 60 | 17.1 | 1.61 | 48.6 | 10.3 |
| VT4-K | 46 | 125 | 2.7 | 16 | 35 | 7.1 | 0.70 | 15.2 | 5.6 |
| VT4-M | 37 | 172 | 4.6 | 22 | 59 | 3.8 | 0.37 | 10.0 | 2.1 |
| VT4-S | 38 | 170 | 4.5 | 22 | 57 | 5.4 | 0.54 | 14.3 | 3.2 |
| VT4-T | 42 | 139 | 3.3 | 18 | 42 | 6.2 | 0.61 | 14.6 | 4.4 |

*S₍₀₁₀₎/S_{BET}

¹現在、愛知工業大学

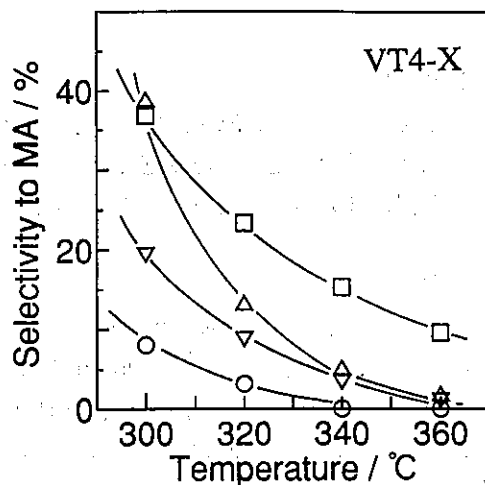
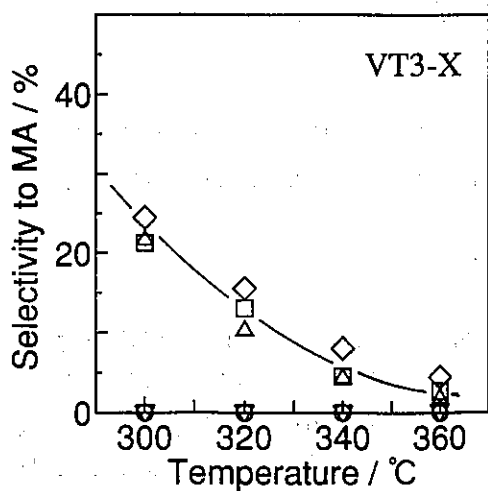


図4 反応温度に対するMA選択率。 K○, M□, S△, T▽, N◇

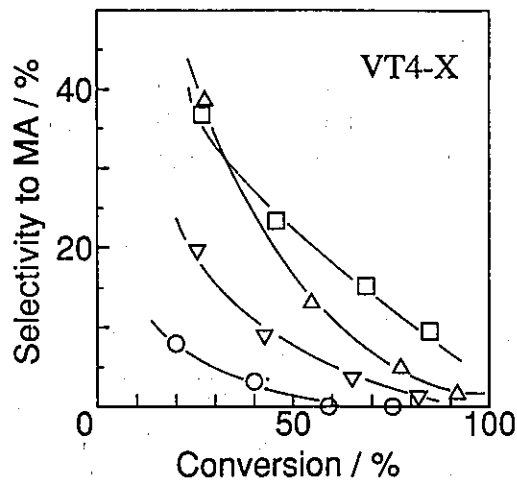
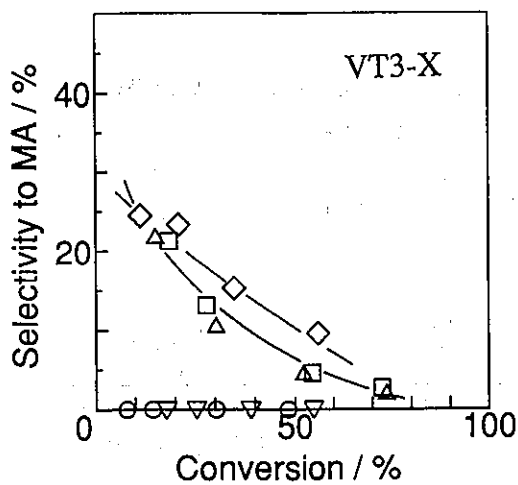


図5 転化率に対するMA選択率。 K○, M□, S△, T▽, N◇

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

[2] G. Centi et al., *J. Catal.*, **130**, 220, 238 (1991).

[3] K. Mori et al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 2735 (1984).

3.2 CO酸化反応

表1にはまたCO酸化反応の結果を示した。表面V=O種あたりの活性をTurnover Frequency (TF)として比較すると、TIO-3担体のものはTIO-4担体に比べて活性が高く、同じ調製法で比較すると2~3倍の活性を示している。調製法による比較では、蓚酸を使わない調製法による触媒が高い活性を示しており、その差はTIO-3担体で顕著である。

担持V₂O₅の分散はルチル担体よりアナターゼ担体の方が、また調製に蓚酸を用いた方が高くなる傾向がある[2]。またCO酸化反応は構造敏感反応であることから[3]、CO酸化活性は担持V₂O₅の分散に依存していると予想される。ただしTIO-3を担体として蓚酸を使った触媒グループの活性はVT3-N>>VT3-S>VT3-Mとなっていたことから、整粒の際のプレス操作の影響は少ないと考えられる。

3.3 ベンゼン酸化反応

図1-3にVT3-XおよびVT4-X上でのベンゼン酸化反応における活性を示した。転化率、表面積あたりの反応速度にばらつきは見られるが、図3に示した表面V=O種あたりの活性(Turnover Frequency : TF)を比較すると、調製法による活性の違いはない。また、VT3-XはVT3-Xに比べて高い活性を示しており、活性に関しては担体の効果のみが現れている。

図4,5には無水マレイン酸(MA)選択率を反応温度および転化率に対して示した。TIO-3担体の場合、蓚酸を用いて調製したVT3-M,N,SにはMAの生成が見られ、これらの場合反応温度、転化率に対してほぼ同一のMA選択率が得られた。一方、蓚酸を用いないVT3-K,TではMA生成が全く見られず、違いは非常に顕著である。VT4-X上では調製法による違いはVT3-Xの場合ほどではないが、VT4-M,Sで高く、VT4-T,Kで低くなる傾向は一致している。以上の、MA選択性に現れた調製法依存性は、表1に示した表面V=O種の密度と相関性が見られたことから、担持V₂O₅の分散が関与していると考えられる。

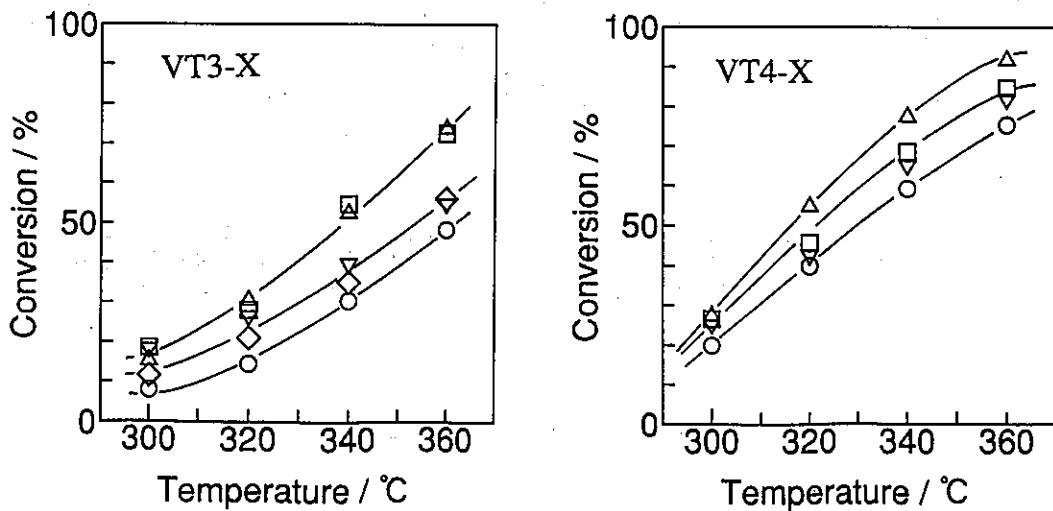


図1 ベンゼン転化率K○, M□, S△, T▽, N◇

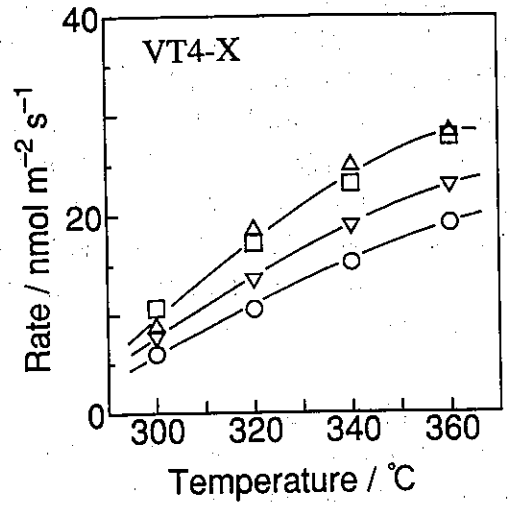
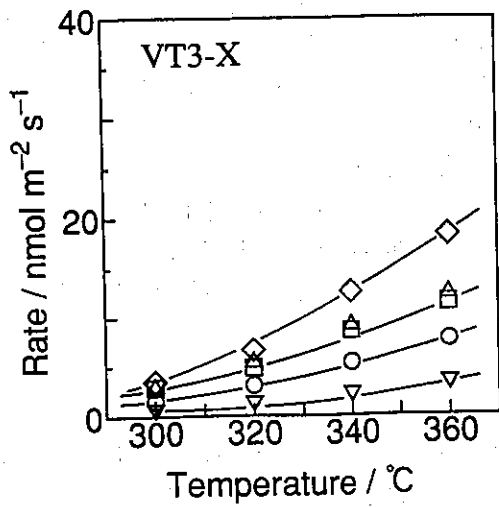


図2 表面積あたりの反応速度. K○, M□, S△, T▽, N◇

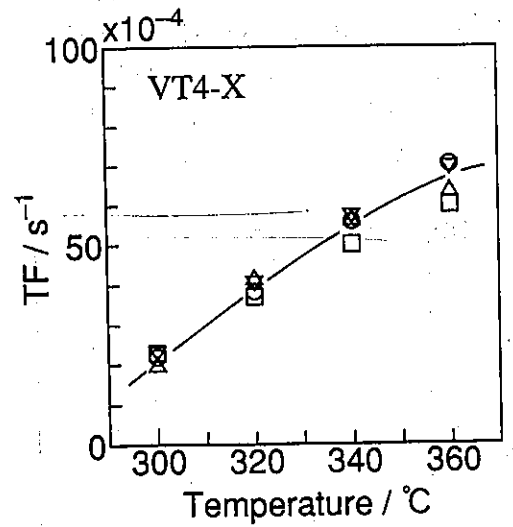
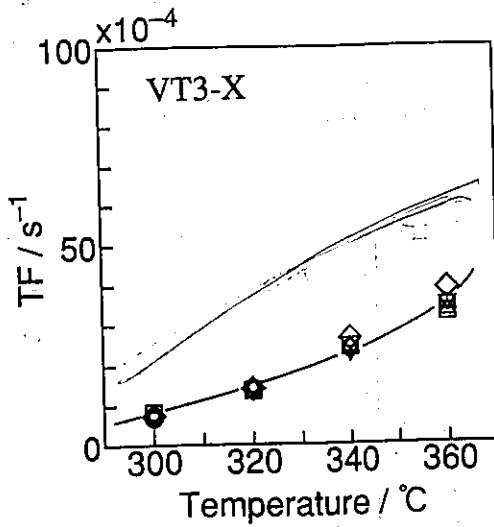


図3 Turnover Frequency (TF). K○, M□, S△, T▽, N◇

担体の効果のみ

V₂O₅/TiO₂ (VT3K~T) のキャラクタリゼーション

(近畿大学理工) 計良善也, 鎌田正彦, 花田義久, 古南博

[測定条件]

IR装置はPerkin Elmer社FT-IR 1760X型にSpectra-Tec社の拡散反射承知を取り付けた。試料をKBr10w/w%濃度に希釈し50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、10⁻⁸Pa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を行った。得られたスペクトルの帯電補正はC1s (285.0eV)で行った。

[測定結果]

1. FT-IR: 試料VT3-K~Tおよび担体(TiO₂)のFT-IRスペクトルを4000-450 cm⁻¹で測定した結果をFig. 1(A)にそれらの差スペクトルをFig. 1(B)に示す。どの試料においてもTiO₂と比較して1000cm⁻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。また、差スペクトルは1100-950cm⁻¹に広く分散しており、結晶状態での単一なV-O伸縮振動に特定できるバンドは認められない。

2. XPS: 試料VT3-K~Tについて主元素のスペクトルの領域を測定した。V2p, O1s, Ti2pのスペクトルをFig. 2, 3, 4に示す。これらの結果をもとにV2p_{3/2}ピークの半値幅、およびV(2p_{2/3})とTi(2p_{2/3})のピーク強度比を求めTable. 1に示した。

V(2p_{3/2})ピークの線幅を比較するとVT3-K, SおよびTではほぼ等しく、VT3-Mでは異常に高い数値となっている。また、ピーク位置もVT3-Mでは高B. E. 側にずれている。これはVO_x種がV(V)を中心に低B. E. のV(IV)から高B. E. のV(VI)に相当する高原子価まで広い原子価状態で分散されていることを示す。このことは、更に、VT3-MのみにTi(2p_{3/2})およびO(1s_{1/2})スペクトルに低B. E. ピーク(Ti:456.5, O:527eV)が認められたことと関係するものであろう。即ち、VT3-Mでは担持VO_x種

とTiO₂担体表面と相互作用が極めて強いために、表面Tiの一部は低原子価Ti(II)に変わり、一方(Ti-O-V)架橋部分の酸素イオンの中にO²⁻より更に電子リッチな部分が存在することを示す。従って、他のものとの触媒特性の差異に興味をもたれる。

V(2p_{3/2})の線形を見ると、どの試料でもVT4-XシリーズでみられたV(IV)にもとづく低B.E.ピーク(V(IV))の共存がわずかに認められる。VT3-Sではそれ以外に高B.E.側のふくらみも見られ、V(V)より高原子価のパナジウム種の存在が示唆される。XPSで測定される表面V_x種の濃度についてはVT3-XとVT4-Xで、また、触媒間で大きな差異は認められない。

Table.1 XPS data for VT3-K~S

| Sample | Peak Position/eV | | | V2p _{3/2} | I(V2p)/ |
|--------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------|
| | V2p _{3/2} | O1s _{1/2} | Ti2p _{3/2} | Half. Width | I(Ti2p) |
| VT3-K | 517.2 | 530.3 | 459.1 | 2.14 | 0.298 |
| VT3-M | 517.2 | 530.3 + 527.5 | 459.1 + 456.5 | 3.30 | 0.342 |
| VT3-S | 517.4 | 530.4 + 527.5 | 459.0 + 456.5 | 2.32 | 0.342 |
| VT3-T | 517.2 | 530.3 | 559.0 | 2.14 | 0.334 |

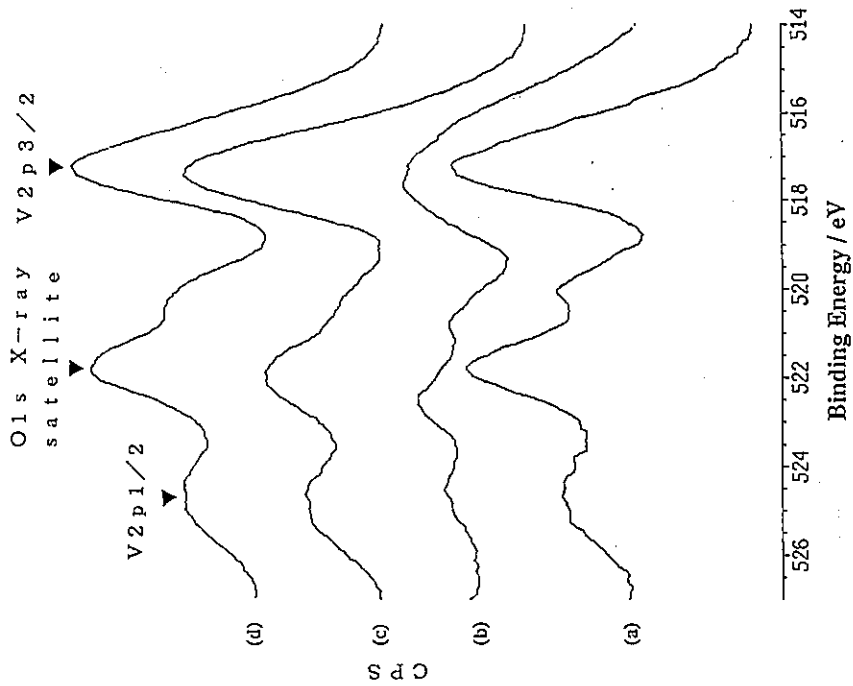


Figure 2 V2p XP-spectra of $Y_{0.5}TiO_2$ samples. (a) VT3-K, (b) VT3-M, (c) VT3-S, (d) VT3-T.

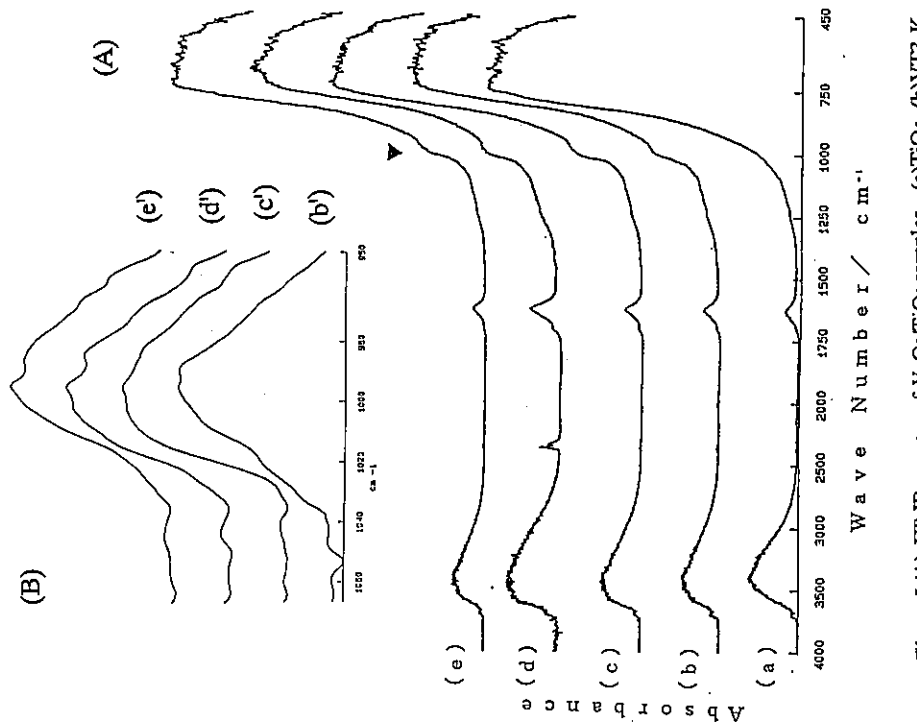


Figure 1 (A) FT-IR spectra of $V_{1.05}TiO_2$ samples. (a) TiO_2 , (b) VT3-K, (c) VT3-M, (d) VT3-S, (e) VT3-T. (B) Subtraction spectra

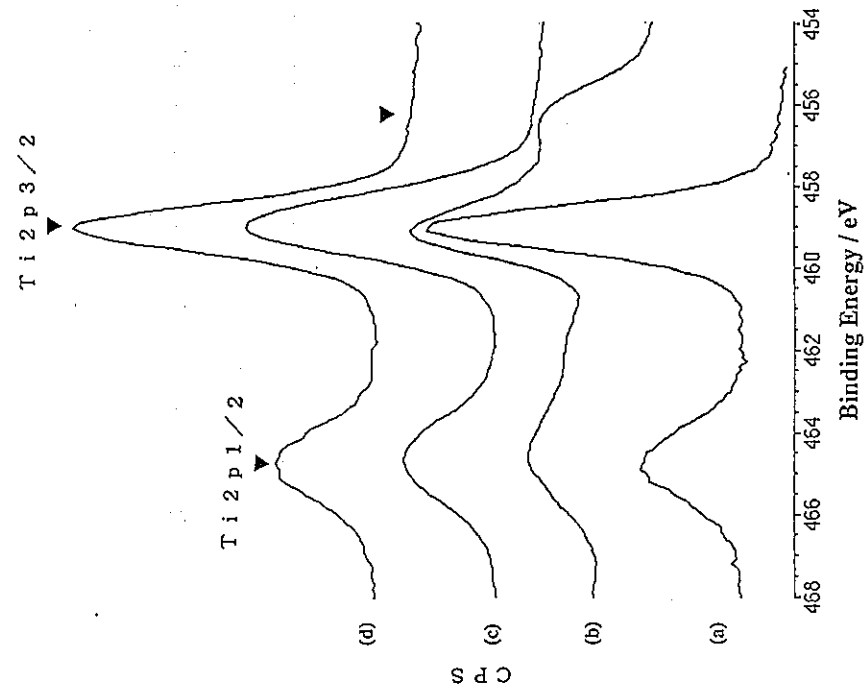


Figure 4 Ti2p XP-spectra of V_2O_5/TiO_2 samples. (a) VT3-K, (b) VT3-M, (c) VT3-S, (d) VT3-T.

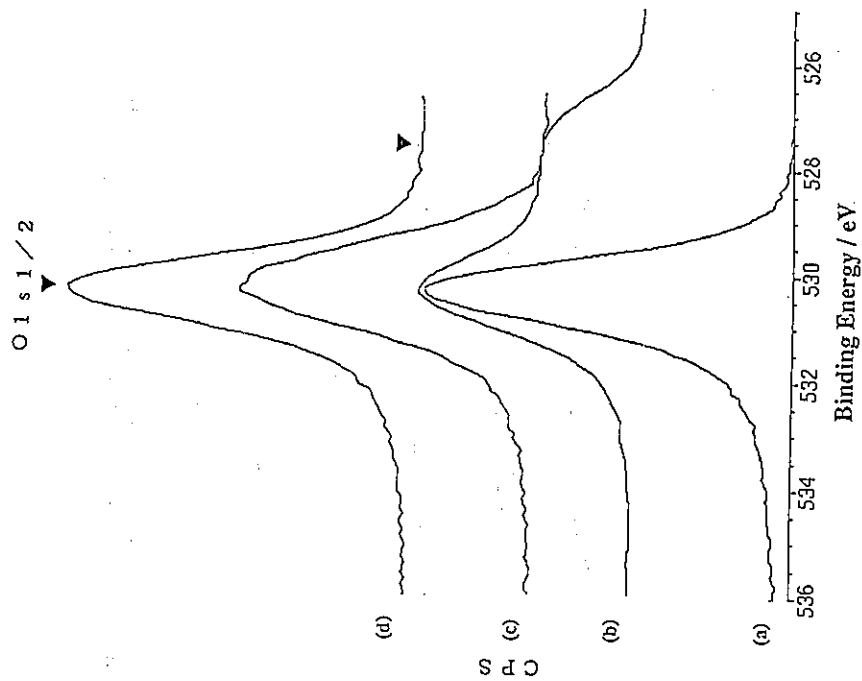


Figure 3 O1s XP-spectra of V_2O_5/TiO_2 samples. (a) VT3-K, (b) VT3-M, (c) VT3-S, (d) VT3-T.

V₂O₅/TiO₂触媒の表面構造と酸性質

(府立工業高専) 〇戸田与志雄

(阪府大工) 小西祥一郎・宮田 壽

1. 緒言

本研究では、調製法および担体の異なるVT3-K, M, S, T, NとVT4-K, M, S, T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514.5 nmで出力は100~200 mW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85~120 mg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、720 Kで酸素処理後、室温で水を少量吸着させ、473 Kで排気した、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

それぞれの試料のラマンスペクトルを図1に示した。VT3を担体にした場合いずれの試料も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、酸化チタンのルチルによ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。VT3担体の場合、VT3-Kの試料のみに結晶性の酸化バナジウムによる1002 cm⁻¹にピークが見られた。その他の試料ではV酸化物による明瞭なピークは見られなかった。VT4担体ではVT4-K, VT4-S, VT4-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。VT4-Mでは非晶質によるピークのみが観察された。

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および担体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723 K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。

とだ よしお・こにし しょういちろう・みやた ひさし

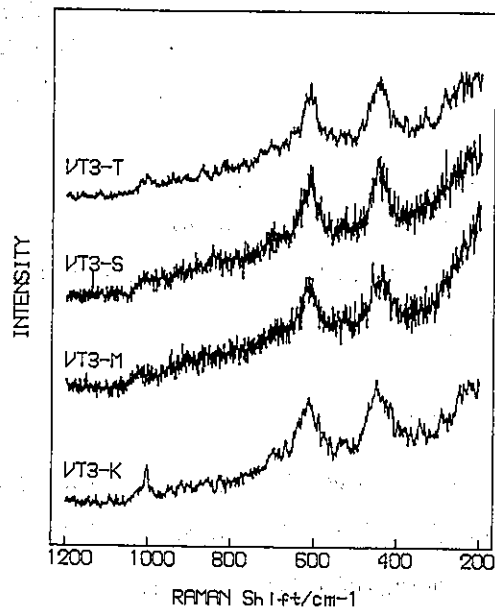
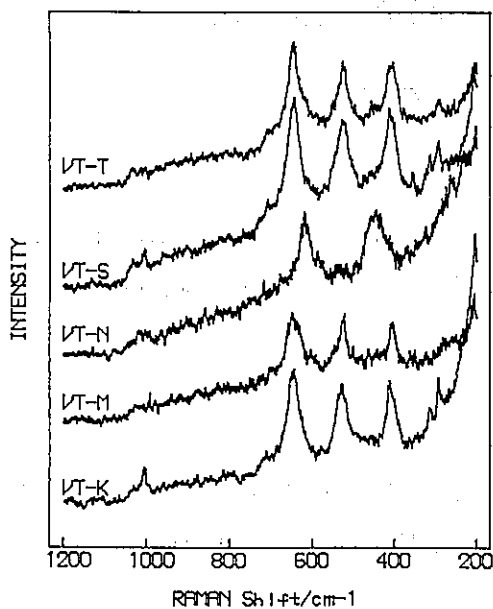


図1 ラマンスペクトル

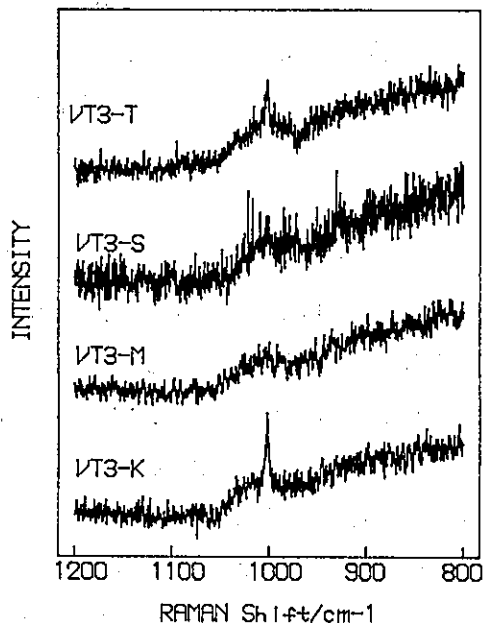
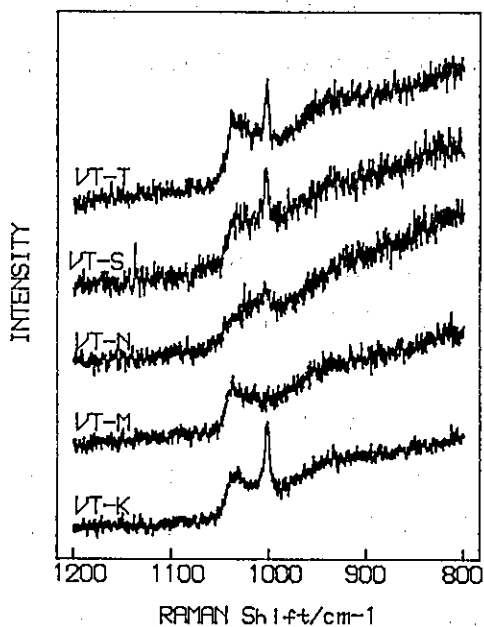


図2 V=O領域のラマンスペクトル

VT3担体の場合、VT4担体の場合と同様 $1610, 1578, 1488, 1449 \text{ cm}^{-1}$ 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 523 K でも両酸点のピークは残っていた。

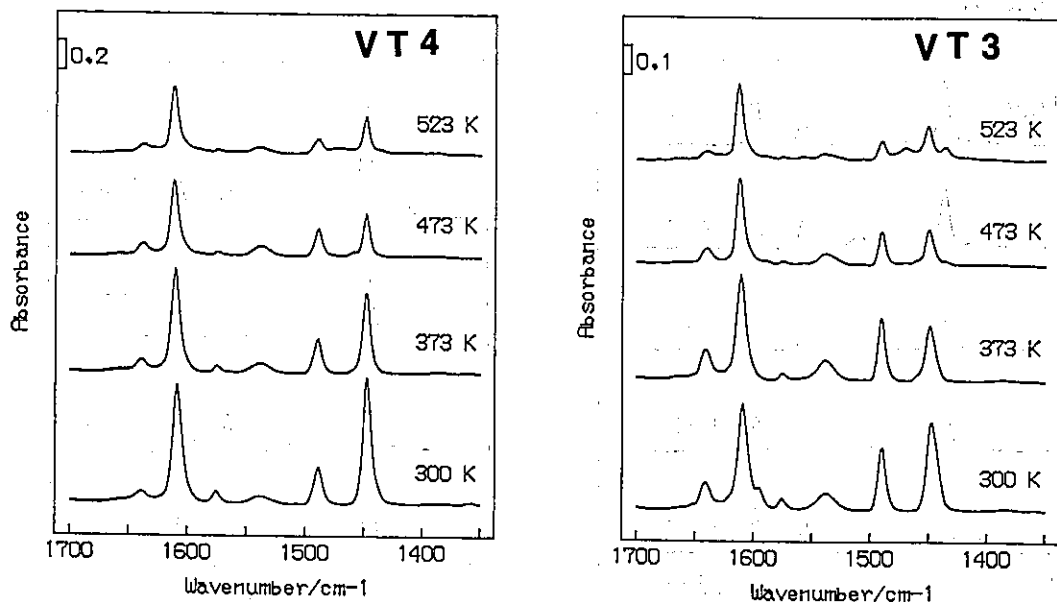


図3 VT-Kに吸着したピリジンのFTIRスペクトル

図4に723 K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。

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。

それぞれの試料表面の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。 V_{2O_5}/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単位表面積当たりとグラム当たりの濃度を表に示した。

VT-Kでは、VT3担体の場合、ブレンステッド酸点がVT4の場合と比較して増加している。VT-Mでは、VT3担体の場合ルイス酸点が増加している。VT-Sでは担体による差異は余り認められなかった。VT-Tでは、VT3担体の場合ブレンステッド酸点がわずかに増加している。VT-K、Tでは担体がVT3の場合、ブレンステッド酸点が多いのが特徴といえる。ラマンではいずれの担体でも、結晶性バナ

ジアが見られず、バナジウムは高分散していることから、触媒の調製法や担体が酸点の濃度に与える影響が少ないといえよう。

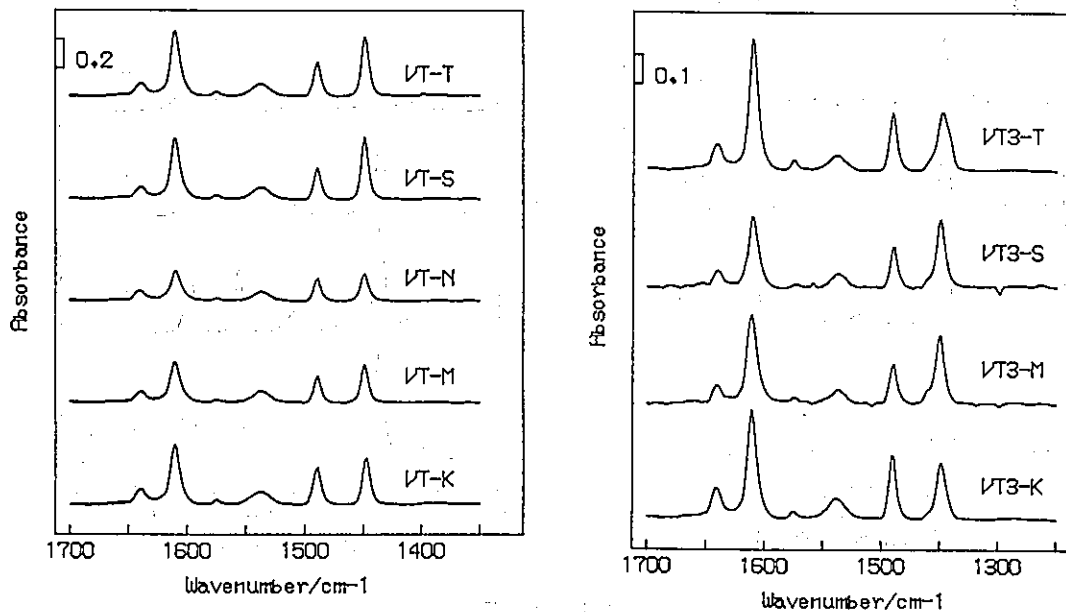


図4 VT-Xに吸着したピリジンのFT-IRスペクトル

表 VT-X上のL, B酸点/VT3担体 (VT4担体)

| 触媒 | 酸点数/ $10^{17} m^{-2}$ | | 酸点数/ $10^{19} g^{-1}$ | |
|------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | ルイス | ブレンステッド | ルイス | ブレンステッド |
| VT-K | 4.2(3.9) | 4.1(2.7) | 1.8(1.8) | 1.7(1.2) |
| VT-M | 5.2(3.9) | 2.4(2.5) | 2.2(1.4) | 1.0(0.9) |
| VT-N | 3.2(3.1) | 2.4(2.4) | 1.1(2.2) | 0.8(1.1) |
| VT-S | 5.6(5.9) | 2.6(3.2) | 2.2(2.2) | 1.1(1.2) |
| VT-T | 5.4(5.4) | 3.1(2.6) | 2.3(2.3) | 1.4(1.1) |

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 VT3-K、M、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(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~1μm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スープ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4種5wt%V₂O₅/TiO₂試料及びTIO-3担体の測定結果を表-1、図-1、図-2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、4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、試料VT3-KはV₂O₅に相当するピークが検出され、他は全てTiO₂のみの結晶種である。なお、4種試料のTiO₂の結晶性は、TIO-3担体と同一のルチル型構造である。
- (3) 比表面積は4種試料とも約40m²/gであり、TIO-3担体(=48m²/g)よりやや低い値である。
- (4) 4種試料の平均細孔径はTIO-3担体に比べ大きく、V₂O₅の担持処理により、二次粒子が凝集したと考えられる。

表-1 5 wt% V₂O₅/TiO₂触媒物性値

| 試料名 | TIO-3 | VT3-K | VT3-M | VT3-S | VT3-T |
|---|-------|---|------------------|------------------|------------------|
| TiO ₂ 担体 ^{*)} | | TIO-3 | TIO-3 | TIO-3 | TIO-3 |
| 調製法 | | 含浸法 | 含浸法 | 含浸法 | 含浸法 |
| 溶媒 | | 硝酸水溶液 | 硝酸水溶液 | 硝酸水溶液 | 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 | | 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 | |
| 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、5h 空気気流 |
| 形状 | 粉末 | 粉末 | 粉末 | 24-48 mesh | 粉末 |
| V ₂ O ₅ 担持量 (wt%) 仕込値 分析値 | | 4.7595 4.79 | 5.0015 5.01 | 5.0137 4.98 | 5.0016 5.48 |
| 細孔容積 (cc/g) | 0.64 | 0.49 | 0.50 | 0.21 | 0.50 |
| 平均細孔径 (Å) (モード径) | 310 | 630 | 730 | 440 | 640 |
| 比表面積 (m ² /g) | 48 | 40 | 40 | 41 | 39 |
| 結晶形態 | ルチル | 主として ルチル V ₂ O ₅ の回折ピークが認められる | ルチル | ルチル | ルチル |

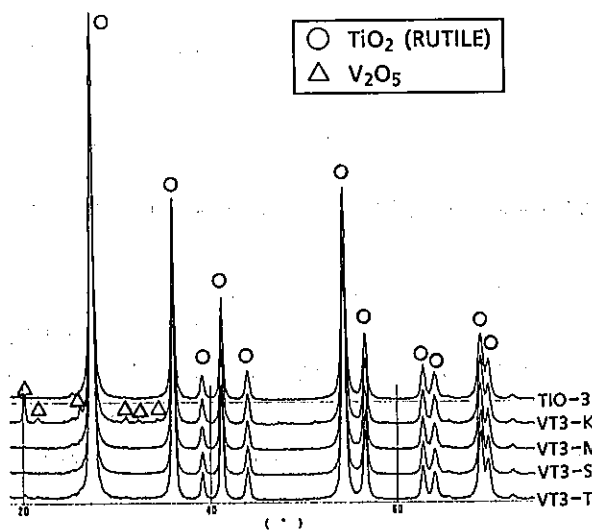


図-1 5種試料のX線回折パターン

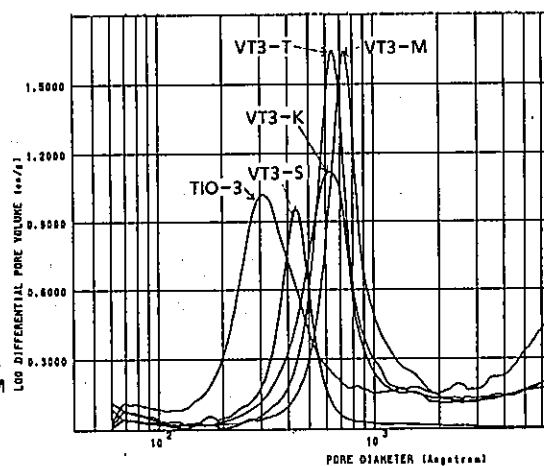


図-2 5種試料の細孔分布測定

チタニア担持酸化バナジウム参照触媒上におけるプロパン酸化

(京大工) ○竹中 壮、田中庸裕

サンプル VT3-K, VT3-T, VT3-S, VT3-M を用いてプロパンの酸化反応を行った。

実験 反応は、閉鎖型循環系反応装置を用いて行った。50 mg の触媒を 400 °C で 1 時間真空排気した後、同温で 60 Torr の酸素処理を 1 時間行い、さらに同温で 10 分間の真空排気を行い反応に供した。系にプロパン 70 μmol 、酸素 35 μmol 、希釈ガス(窒素) 100 μmol を導入し 400 °C で 10 分間反応させた。反応後、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、*n*-ブタンを用い GLC で分析した。

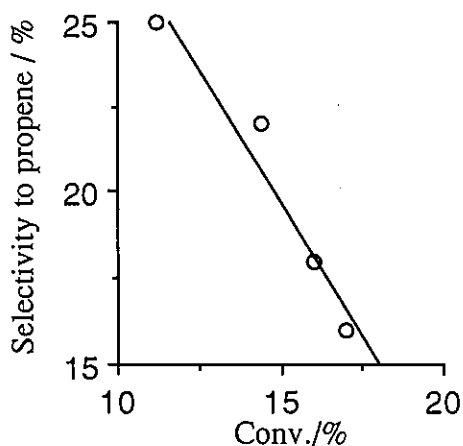


図1. プロピレン選択性の触媒活性に対する相関性

触媒でも同じであることが予想される。また、表1には各触媒のV=O数に対するターンオーバー数も記載したが、反応活性や、選択性、収率などに相関性はなく、活性点がかならずしもV=Oに関係していないのかもしれない。

結果 表. 1 にプロパンの酸化反応の結果を示した。担体であるTiO₂ (TiO₃) を触媒に用いた場合、反応はほとんど進行しない。また、どの触媒を用いても得られる部分酸化生成物はプロピレンと痕跡量のエチレンのみで含酸素化合物の生成は見られなかった。活性の順は S > T > M > K であり、触媒調製法に依存していない。プロピレンへの選択率は活性の高い触媒ほど低く、CO, CO₂ の生成が顕著になる。これは、プロピレン収率がいずれの触媒でも同じであったことに対応している。図. 1 にプロパンの転化率 に対し プロピレンの選択率をプロットした。すべての点が同一直線上に並ぶことがわかる。プロパンからプロピレンを生成する触媒上の反応経路はいずれの触

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パン酸化

| Sample | Conv. / % ^{a)} | TN ^{b)} | Products Selectivity ^{c)} / % | |
|----------------------|-------------------------|------------------|--|-------------------------------|
| | | | C ₃ H ₆ (Yield / μmol) | C ₂ H ₄ |
| VT3-K | 11.2 | 1.7 | 25 (2.0) | 0.6 |
| VT3-T | 16.0 | 2.2 | 18 (2.0) | tr. |
| VT3-S | 17.0 | 1.6 | 16 (2.0) | tr. |
| VT3-M | 14.4 | 1.4 | 22 (2.2) | 0.5 |
| JRC-TiO ₃ | 0.1 | | tr. | tr. |

a) プロパンに基づく。b) ターンオーバー数。薩摩らの結果を用いて算出した。c) プロパン転化量に基づく。他生成物はCO、CO₂

CoO-Al₂O₃

コバルトアルミナのNO選択還元活性

(物質研) ○浜田秀昭、稲葉仁、金田一嘉昭

1. 緒言

種々の方法で調製し、種々の温度で焼成した2%CoO/Al₂O₃サンプルについて、酸素過剰条件下における炭化水素(プロピレン)によるNO選択還元活性を測定し、調製法と焼成温度の影響及びこれに伴う細孔分布変化の影響を検討した。

2. 実験

NO選択還元活性の測定は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。反応ガスはHe希釈のNO=1000ppm, C₃H₆=330ppm, O₂=10%の混合ガスである。反応条件は、触媒量0.2g、ガス流速62cm³min⁻¹で、温度は高温から(ただし焼成温度以下)下げ、各温度における定常活性を測定した。触媒層から流出したガスはガスクロマトグラフ(MS-5Aカラム: N₂、CO、Porapak-Qカラム: N₂O、CO)で分析した。なお、本反応ではCOとCO₂以外の生成物はほとんど認められなかった。

3. 結果と考察

各サンプルの活性評価データのうち、NO→N₂転化率とC₃H₆→CO₂転化率を後の図に示す(C₃H₆→CO転化率は示していない)。昨年度既に報告したが、調製法の違いによるNO選択還元活性の違いをまとめると下記ようになる(焼成温度は400-500°C)。

- ①アルコキシド法で調製したものは(千葉大A、静岡大B、豊橋大2)一般的に高いNO還元活性を有しており、これらの触媒は青っぽい色を呈している。ただし、千葉大B、豊橋大3の活性はそれほど高くない。
- ②沈殿法で調製したものは(大阪大、埼玉大B)灰色あるいは灰緑色であり、NO還元活性が低く、プロピレン酸化活性が高い。
- ③含浸法で調製したものは、コバルト原料塩が硝酸塩の場合(静岡大A、豊橋大1)灰または灰緑色でNO還元活性が低くプロピレン酸化活性が高いが、原料塩が酢酸コバルトの場合(埼玉大A、物質研)ある程度高いNO還元活性を示し、色も青色に近い。

これらのサンプルのうちいくつかについて、改めて高温で焼成した場合のNO還元活性の変化を調べたところ、下記のような結果が得られた。

- 1) 千葉大A: 焼成温度を500°C、600°C、800°Cと変化させても、NO還元活性、プロピレン酸化活性にほとんど変化が認められなかった。焼成温度による物理的変化もほとんどない。
- 2) 大阪大: 焼成温度500°C、600°CのサンプルはNO還元活性が低く、250°C付近でわずかなN₂生成が認められるのみであった。また、プロピレンの酸化活性が高く、酸化生成物はほとんどCO₂であった。800°Cで焼成するとNO還元活性が大幅に上昇した。これに伴って、色は青色に変化し、プロピレン酸化活性は低下しCOが生成するようになった。
- 3) 埼玉大B: 焼成温度が400°Cと500°CのものはNO還元活性が低く、プロピレンの酸化活性が高かった。しかし、600°C、800°Cと焼成温度が上がるにつれてNO還元活性の向上、プロピレン酸化活性の低下が認められた。ただし、活性変化は大阪大ほど急激ではない。
- 4) 静岡大A: 400°C、500°C焼成サンプルはプロピレン酸化活性があまり高くなくかつNO還元活性も低いという特徴があった。焼成温度を上げるとNO還元活性が大きく向上した。しかしこれに伴うプロピレン酸化活性の低下はそれほど大きくなかった。焼成温度が高く

なるにつれて表面積は大きく減少したが、細孔容積は変化せず細孔径の変化も小さい。

5) 静岡大B: 400°Cと500°C焼成物は比較的高いNO還元活性があった。焼成温度が高くなるとある程度還元活性の向上が認められたが、その差はあまり顕著なものではない。プロピレン酸化活性の変化も少い。焼成温度による細孔構造変化は静岡大Aと酷似している。

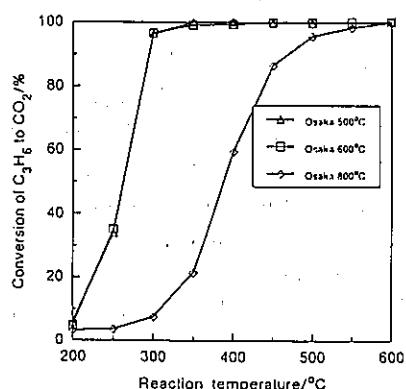
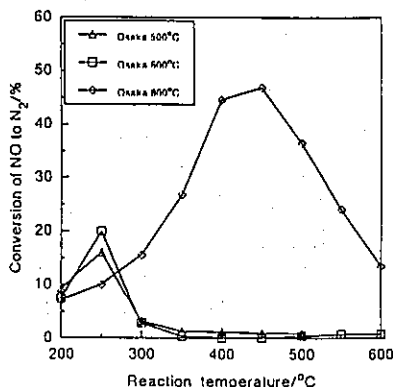
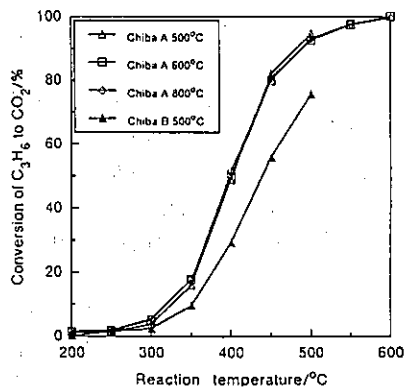
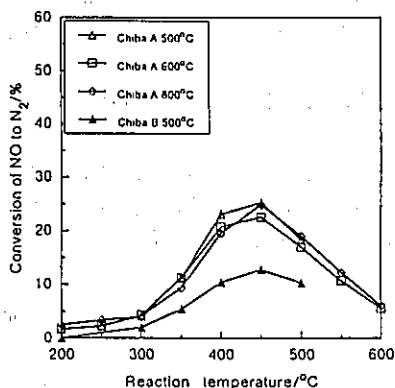
6) 豊橋大1: 600°C焼成のものはNO還元活性が低く、プロピレン酸化活性が高かったが、800°Cで焼成することによってある程度のNO還元活性が発現し、これに伴ってプロピレン酸化活性が低下した。600°Cと800°C焼成物間のプロピレン酸化活性の違いは大きい。

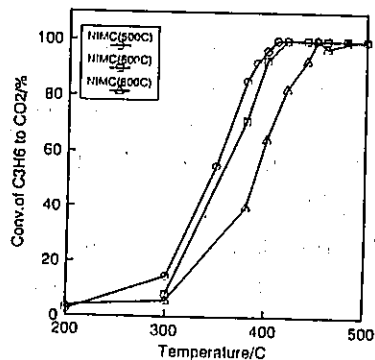
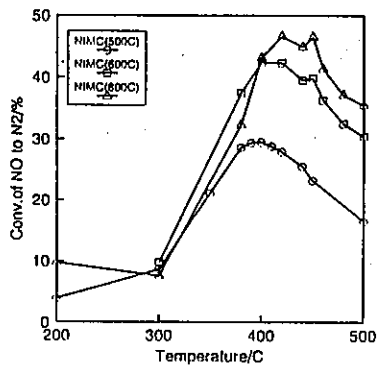
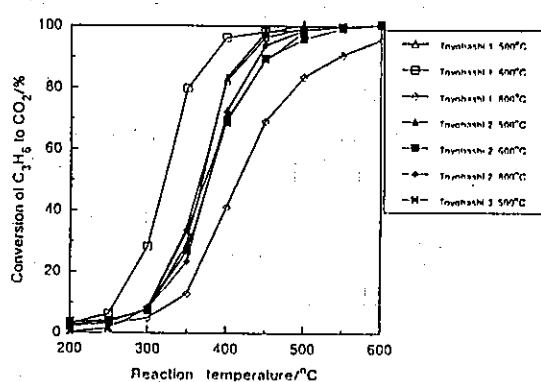
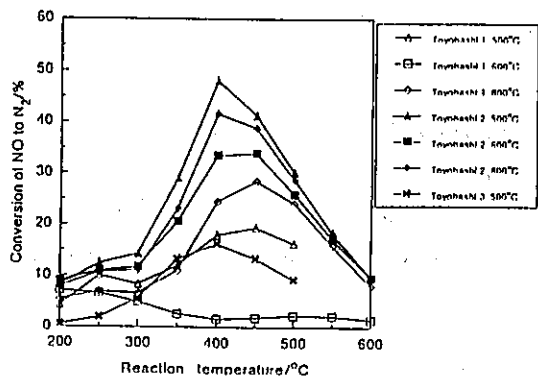
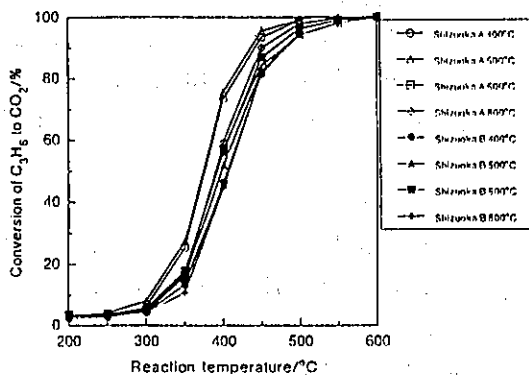
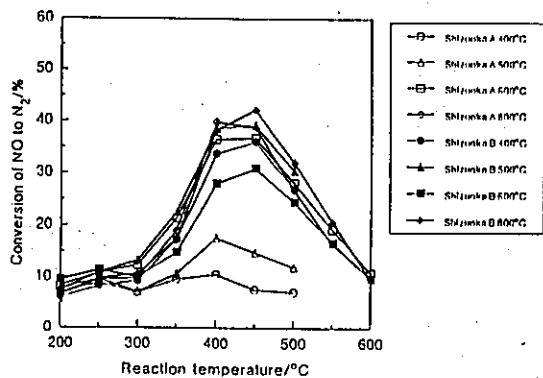
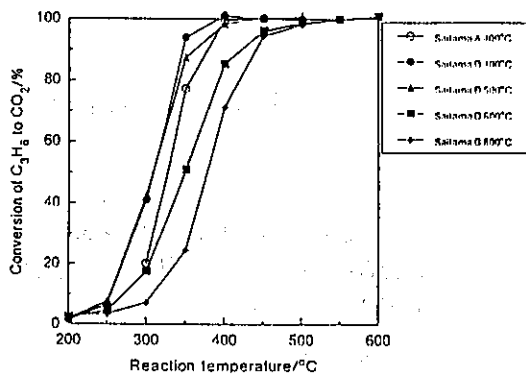
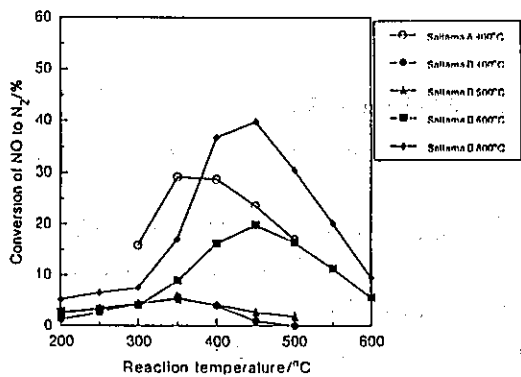
7) 豊橋大2: 静岡大Bとほとんど同じ反応結果を与えた。すなわち、低温焼成体も高いNO還元活性を有し、かつ焼成温度を高くしても活性の変化は大きくなかった。

8) 物質研: 500°C焼成体もある程度NO還元活性があったが、高温で焼成することにより、この活性が向上した。

以上の結果をまとめると、NO選択還元活性に与える焼成温度の影響としては、一般的に高温で焼成することによってNO選択還元活性が向上し同時にプロピレン酸化活性が低下するが、低温焼成ですでに還元活性を有しているものは高温焼成の影響は少ないといえる。

高温で焼成すると表面積の低下や細孔分布の変化が認められている。しかし、細孔分布の変化と活性の間に関連はあまりないように見える。また、細孔分布と活性との間の直接的な関係もないようである。例えば、静岡大Bと豊橋大2はほとんど同じ活性を与えるが、細孔容積や細孔分布は異なっている。NO選択還元活性はむしろサンプルの色と大きな関係がある。NO選択還元にはコバルトの存在が重要な因子であると思われる、今後コバルトの存在状態を詳しく調べることが是非とも必要であろう。





CoO-Al₂O₃ 触媒の細孔分布変化に伴う炭化水素酸化活性の変化

(埼玉大・工) 三浦 弘, 伊藤高志

昨年度から開始したプロジェクトの一環として、各研究機関が独自の方法で調製したCoO-Al₂O₃触媒を用い、焼成温度と1-ブテンの酸化反応との関係を検討した。

反応はパルス反応装置を用いて行った。反応管に触媒0.1gを充填し、30ml/minのHeを流しながら反応温度(300または400℃)まで昇温し、温度が安定したら1-ブテン0.1ml, 空気0.7mlからなる混合ガスをガスタイトシリンジで注入した。反応生成物として、異性化反応によるcisおよびtrans-2-ブテン, 酸化脱水素生成物(部分酸化反応)として1,3-ブタジエン, 完全酸化生成物としてCO₂を定量した。

反応温度300℃では酸化反応はわずかで、異性化反応で触媒の特徴がでた。反応温度400℃では異性化反応はほぼ平衡であり、酸化反応の活性に試料の特性が現れた。

[千葉大A]

・反応温度 300℃: 500℃焼成(昨年度データ), 600℃焼成とも異性化反応はあまり進行せず、生成物はc/t比が3.6~3.8とcisが多かった。800℃焼成で異性化活性が高くなり、c/t比は1.3となった。部分酸化反応も、焼成温度の高い試料ほど高活性だった。完全酸化反応は、どの試料でもほとんど見られなかった。

・反応温度 400℃: 異性化反応はほぼ平衡に達していた。部分酸化によるブタジエンの生成は焼成温度とともに増加した。しかしCO₂の生成は、逆に焼成温度とともに減少した。

[静岡大A]

・反応温度 300℃: c/t比1.7-1.4で異性化反応が進んだ。2-ブテン収率は焼成温度により若干増加する程度で、c/t比は少し低下した。

・反応温度 400℃: 部分酸化活性は、焼成温度とともに減少した。これは400℃焼成を除いて表面積の減少にほぼ対応する。CO₂生成は、400℃焼成のみが非常に高い活性を示した。

[静岡大B]

・反応温度 300℃: c/t比が2-1.4の間に分布した。

・反応温度 400℃: データにばらつきが目立ち、一定の傾向は見られなかった。

[豊橋大1]

・反応温度 300℃: 異性化活性は焼成温度に対して安定していた。c/t比も、1.9~1.5の範囲に分布した。

・反応温度 400℃: 部分酸化活性は焼成温度に対してほとんど変化しなかった。CO₂生成は、500℃焼成のみが高活性だった。

[豊橋大2]

・反応温度 300℃: 異性化反応に対する活性は[大阪大]について高かった。

・反応温度 400℃: 豊橋1と同様の結果だった。

[大阪大]

・反応温度 300°C: 異性化活性は他の試料に比べて著しく高く、300°Cでは本試料のみが $c/t < 1$ となった。

・反応温度 400°C: 酸化活性は焼成温度とともに低下した。CO₂生成はもっとも高活性であった。焼成温度とともに部分酸化に有利になった。

[物質研]

・反応温度 300°C: c/t 比が3.5または3.14であり、もっとも大きな値となった。しかし異性化活性は[千葉大A]とともにもっとも低活性になった。焼成温度とともに活性は低下した。

・反応温度 400°C: 酸化活性はもっとも低かった。部分酸化・完全酸化とも、焼成温度とともに若干活性が上昇した。

本反応では、細孔径・表面積などの物理構造と触媒活性との明確な対応は見いだせなかった。焼成温度とともに活性が低下する[豊橋2]の酸化活性のような例もあるが、逆に高温焼成ほど高活性になる[千葉A]の異性化活性もあった。このような活性変化と、表面積(千葉A: 焼成温度であまり変化しない)、細孔分布(同: 800°C焼成で細孔径が拡大)との関係はあまりなさそうである。むしろ高温焼成による表面OHの脱離による活性点の生成と関係するのではないか。

豊橋2や千葉A-800°Cなど、細孔径の大きな触媒で異性化活性の高いものが見られた。豊橋1、豊橋2は細孔径の分布のピークに差があったが、触媒活性の上には明確には反映されなかった。

Table 1 反応温度300°Cにおける各生成物収率

| 試料 | 収率(%) | | | |
|-----------|-------|----------|----------|----------|
| | CO2 | t-2-C4H8 | c-2-C4H8 | 1,3-C4H6 |
| 静 A 400°C | 6.3 | 9.2 | 15.7 | 6.8 |
| 静 A 500°C | 0.0 | 10.8 | 20.0 | 0.4 |
| 静 A 600°C | 0.0 | 10.1 | 18.0 | 0.2 |
| 静 A 800°C | 0.0 | 13.3 | 19.0 | 0.4 |
| 静 B 400°C | 2.8 | 10.2 | 17.3 | 1.2 |
| 静 B 500°C | 0.0 | 9.6 | 19.4 | 1.0 |
| 静 B 600°C | 0.0 | 16.7 | 31.2 | 0.0 |
| 静 B 800°C | 0.0 | 19.5 | 29.9 | 0.5 |
| 豊 1 500°C | 0.1 | 11.1 | 20.9 | 0.4 |
| 豊 1 600°C | 0.0 | 13.9 | 21.2 | 0.2 |
| 豊 1 800°C | 0.0 | 13.7 | 22.7 | 0.5 |
| 豊 2 500°C | 0.2 | 30.3 | 35.8 | 0.7 |
| 豊 2 600°C | 0.0 | 26.9 | 35.3 | 0.7 |
| 豊 2 800°C | 0.0 | 20.8 | 27.6 | 0.3 |
| 干 A 500°C | 0.03 | 2.2 | 8.5 | 0.1 |
| 干 A 600°C | 0.0 | 3.3 | 11.8 | 0.2 |
| 干 A 800°C | 0.0 | 21.3 | 28.8 | 0.5 |
| 大 500°C | 5.2 | 41.2 | 30.8 | 3.2 |
| 大 600°C | 0.0 | 26.9 | 36.7 | 0.7 |
| 大 800°C | 0.0 | 41.6 | 34.2 | 0.6 |
| 物 600°C | 0.0 | 3.7 | 13.4 | 0.0 |
| 物 800°C | 0.0 | 1.7 | 5.4 | 0.0 |

試料量:0.1g

前処理:なし

反応原料:1-ブテン 0.1ml+AIR 0.7ml

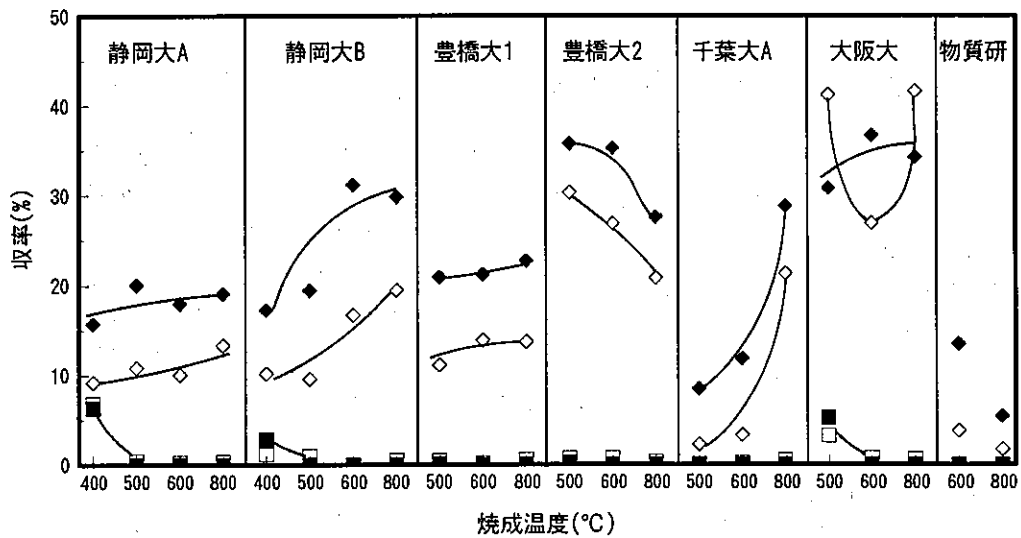
Table 2 反応温度400°Cにおける各生成物収率

| 試料 | 収率(%) | | | |
|-----------|-------|----------|----------|----------|
| | CO2 | t-2-C4H8 | c-2-C4H8 | 1,3-C4H6 |
| 静 A 400°C | 20.6 | 28.7 | 21.9 | 10.0 |
| 静 A 500°C | 1.0 | 35.2 | 30.1 | 6.2 |
| 静 A 600°C | 1.1 | 38.0 | 31.1 | 2.2 |
| 静 A 800°C | 1.4 | 39.1 | 30.8 | 3.3 |
| 静 B 400°C | 4.8 | 34.8 | 27.1 | 4.9 |
| 静 B 500°C | 1.4 | 35.0 | 28.6 | 2.8 |
| 静 B 600°C | 0.5 | 40.5 | 29.2 | 7.5 |
| 静 B 800°C | 1.4 | 39.8 | 30.1 | 4.4 |
| 豊 1 500°C | 6.5 | 37.9 | 28.0 | 3.1 |
| 豊 1 600°C | 1.1 | 36.6 | 30.7 | 3.6 |
| 豊 1 800°C | 1.7 | 38.8 | 30.3 | 3.3 |
| 豊 2 500°C | 3.8 | 37.9 | 28.4 | 5.3 |
| 豊 2 600°C | 1.8 | 40.0 | 30.3 | 3.8 |
| 豊 2 800°C | 1.7 | 39.3 | 30.3 | 3.7 |
| 干 A 500°C | 1.2 | 35.8 | 30.0 | 3.2 |
| 干 A 600°C | 0.8 | 34.3 | 31.3 | 3.3 |
| 干 A 800°C | 0.8 | 33.6 | 27.4 | 4.4 |
| 大 500°C | 26.1 | 30.9 | 22.2 | 1.2 |
| 大 600°C | 6.9 | 38.1 | 29.1 | 3.2 |
| 大 800°C | 1.3 | 40.6 | 31.3 | 2.0 |
| 物 600°C | 0.3 | 26.0 | 27.5 | 1.7 |
| 物 800°C | 0.3 | 24.4 | 23.9 | 2.0 |

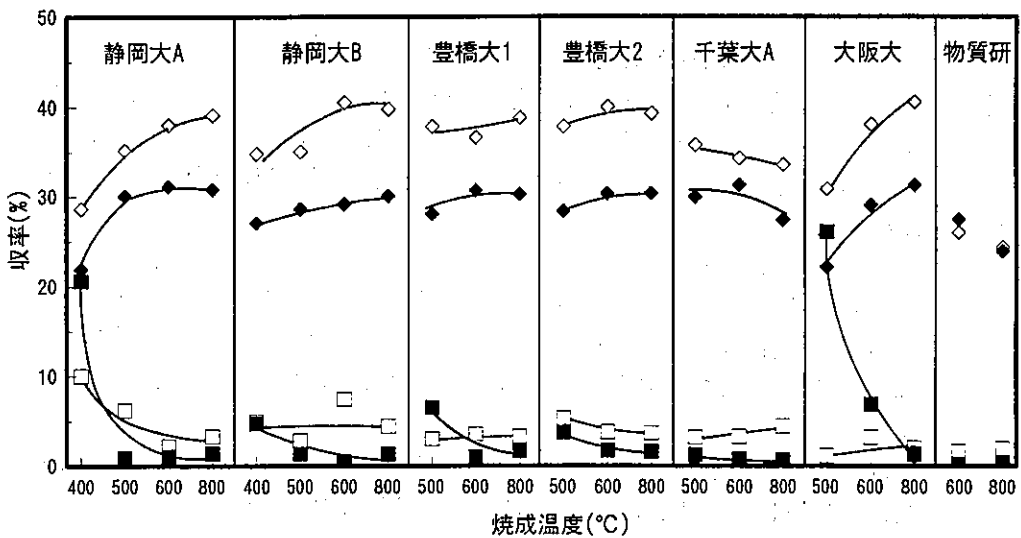
試料量:0.1g

前処理:なし

反応原料:1-ブテン 0.1ml+AIR 0.7ml



反応温度300°Cにおける各生成物収率と焼成温度



反応温度400°Cにおける各生成物収率と焼成温度

◆ c-2-ブテン ◇ t-2-ブテン ■ CO2 □ 1,3-ブタジエン

アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製と評価

《焼成温度による細孔分布の変化》

豊橋技科大 角田範義

前回は、各々の異なる調製法で触媒を作製、焼成した試料についての評価を行った。ここで明らかになったことは、調製法によってそれぞれの試料の焼成条件が異なることであった。そのため、種々の物性の比較が困難であると思われるため、それぞれの触媒を1つの研究室で同じ条件で焼成処理を行い、その後の評価を行うこととなった。焼成は静岡大学が担当し、細孔径分布測定を豊橋技科大、反応活性を物質研と埼玉大学で行った。焼成は、空气中、電気炉で500℃、600℃、800℃の各温度で3時間行った。

「X線回折測定」

測定の対象とした触媒は、物質研(600℃)を除き、800℃で焼成したものである。理学電機製(RINT)X線回折装置を用い、30KV、20mAで測定した。走査速度は、2deg/minとしステップ角度は、0.01deg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。ほとんどの試料が γ -Al₂O₃に対応する回折ピークを与えた。しかし、市販のアルミナを担体とする埼玉大B、物質研の触媒では、結晶相に δ -、 θ -アルミナに相当するピークが観測された。結晶化度は、埼玉大Bが大きかった。結果は、図1に示している。

「細孔径分布測定」

約0.3gの試料をあらかじめ300℃で1.5時間真空排気したのち、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プロットして比表面積の値を算出した。また、脱離曲線をC1法により解析し、細孔径分布と全細孔容積を求めた。結果を、図2に600℃での各触媒の結果を示す。

まず、豊橋技科大のペーマイト含浸法(1)とアルコキシド法(ペーマイト法)(2)では、焼成温度とともに細孔径の増加それに伴う比表面積の減少が見られるが、細孔容積に変化は見られず、細孔の連結による細孔径の拡大と考えられる。高温焼成による細孔径の増加の割合は、(2)の触媒で多少大きい傾向が見られた。

同様な方法で調製した、静岡大A、Bでも豊橋技科大の2触媒と同じ傾向が見られた。しかし、細孔径の増加割合に顕著な違いは見られなかった。

沈殿法で作製した埼玉大Bでは、細孔径が焼成温度とともにブロードな分

布からシャープな分布に変化した。そして、細孔容積は、前の触媒と同様変化が見られなかったが、大きな値を維持していた。

アルコキシド法（均一法）で調製した千葉大Aでは、焼成温度に伴う、細孔径の変化は見られなかったが、800°C焼成で、2種類の細孔の存在を示すピークが見られたが、第一ピークの細孔径は前と同じ値を示し、他の触媒と比べ、高温でも細孔径を維持していることを示した。そして、第二ピークの細孔径の増加割合は、豊橋技科大2、静岡大A、Bと同じであった。

吸着法による物質研の触媒は、試料が少なく600°Cまでしか行っていない。この試料も傾向として他の触媒と顕著な違いが見られなかった。

傾向として市販の触媒の細孔分布が高温処理によりシャープになっていくのが見られる。（埼玉大Bと物質研）

各触媒の物性評価

| 調製法 | グループ | 焼成温度 (°C) 3h | 細孔径 半径 (Å) | 細孔容積 ml/g | 比表面積 m ² /g |
|-------------------------|--------|-----------------|---------------|--------------|---------------------------|
| 含浸法 | 豊橋技科大1 | 500 (4h) | 25 | 0.18 | 200 |
| | | 600 | 24 | 0.18 | 111 |
| | | 800 | 29 | 0.18 | 101 |
| | 静岡大A | 500 | 23 | 0.28 | 203 |
| | | 600 | 28 | 0.27 | 163 |
| | | 800 | 32 | 0.27 | 137 |
| 吸着法 | 物質研 | 500 | 50 | 0.48 | 159 |
| | | 600 | 40 | 0.49 | 150 |
| 沈殿法 | 埼玉大B | 500 | 165 | 0.63 | 92 |
| | | 600 | 147 | 0.66 | 87 |
| | | 800 | 133 | 0.68 | 82 |
| アルコキシド 法（均一法） | 千葉大A | 500 (2h) | 20 | 0.21 | 165 |
| | | 600 | 21 | 0.21 | 153 |
| | | 800 | 21、27 | 0.21 | 141 |
| アルコキシド 法（ペーマイ ト法） | 豊橋技科大2 | 500 (4h) | 35 | 0.42 | 216 |
| | | 600 | 41 | 0.42 | 183 |
| | | 800 | 47 | 0.42 | 148 |
| | 静岡大B | 500 | 26 | 0.26 | 180 |
| | | 600 | 28 | 0.28 | 177 |
| | | 800 | 33 | 0.25 | 119 |

図1 各触媒のX線回折パターン

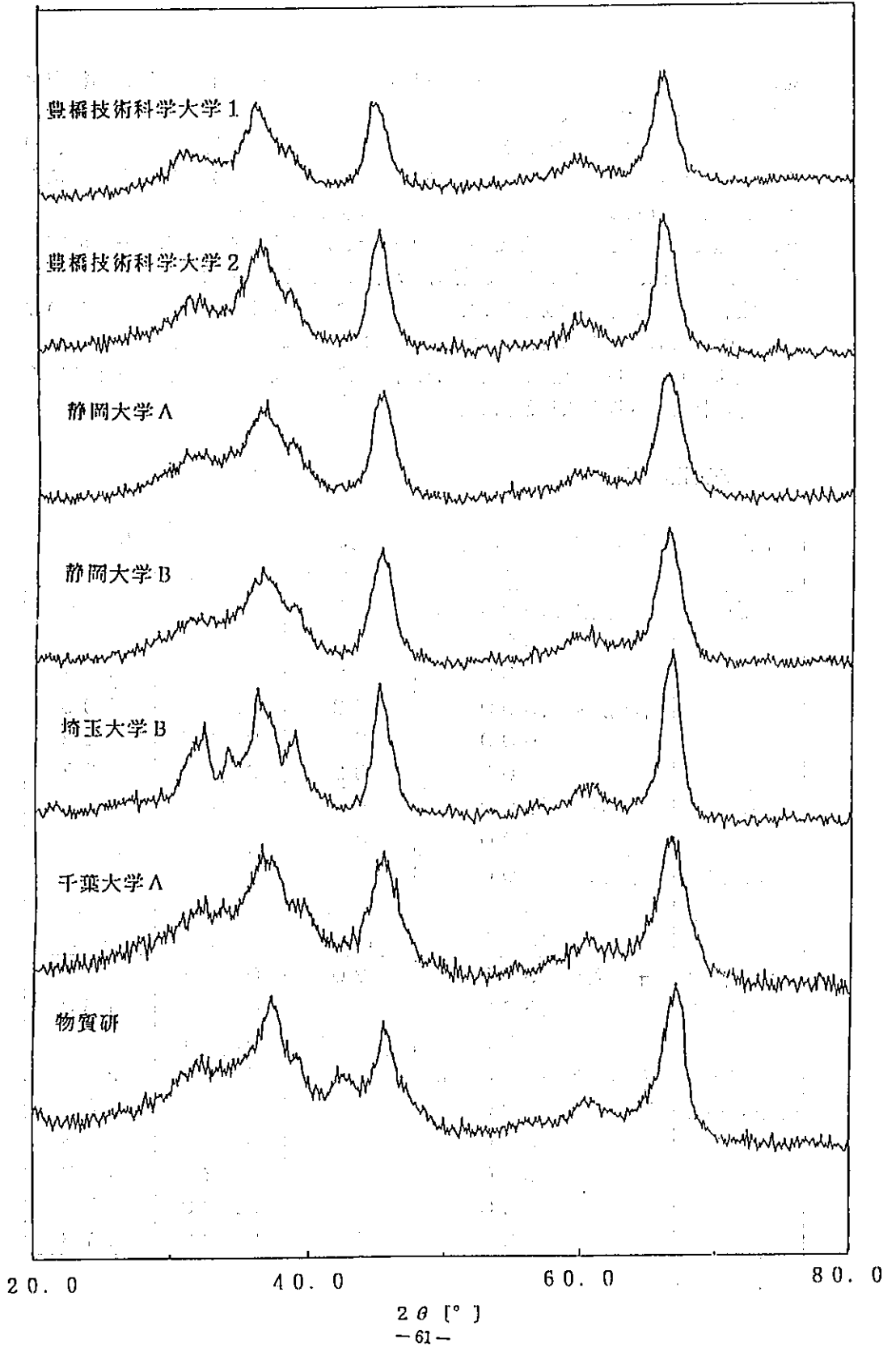
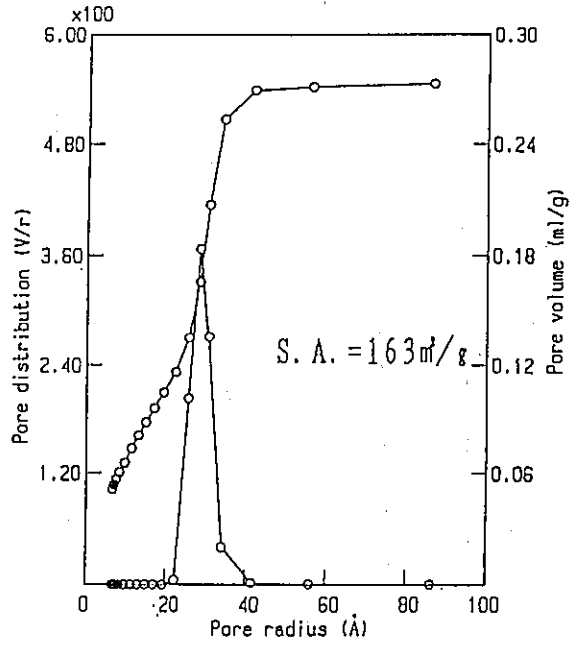
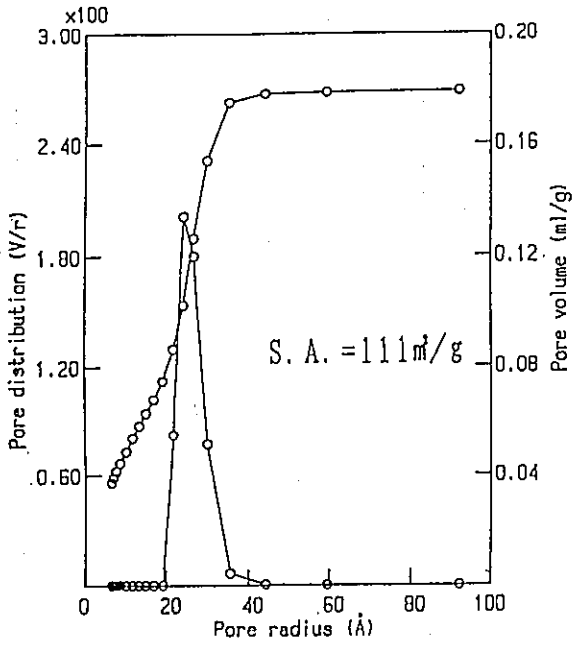


図2 細孔分布の測定 (その1)

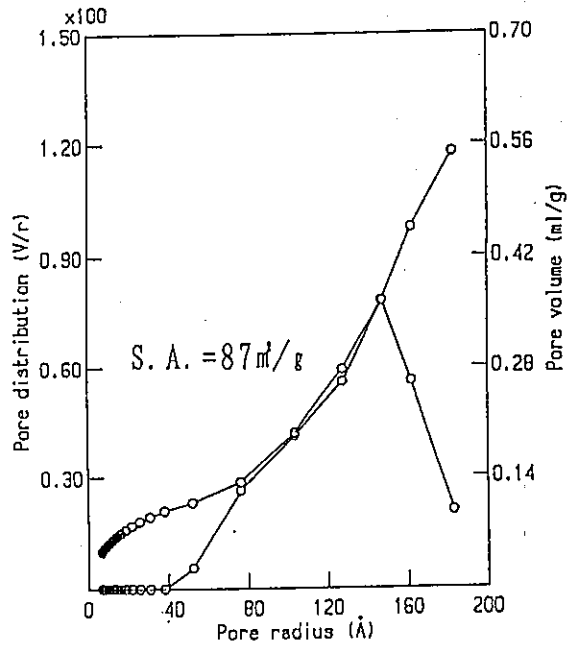
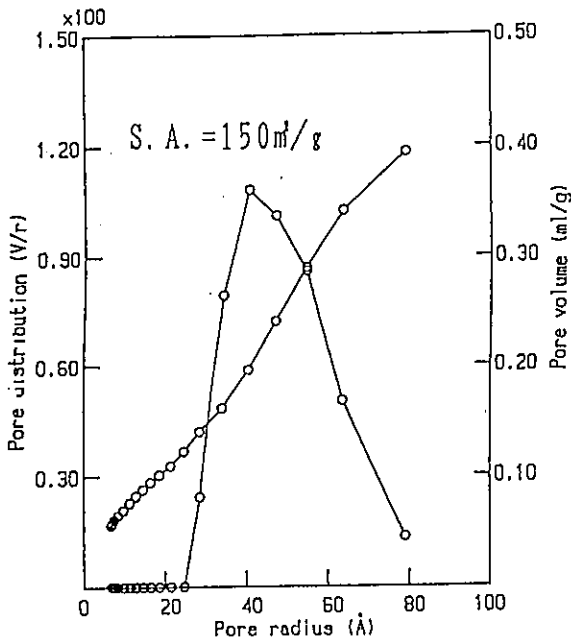
豊橋技術科学大学 1 600°C

静岡大学 A 600°C



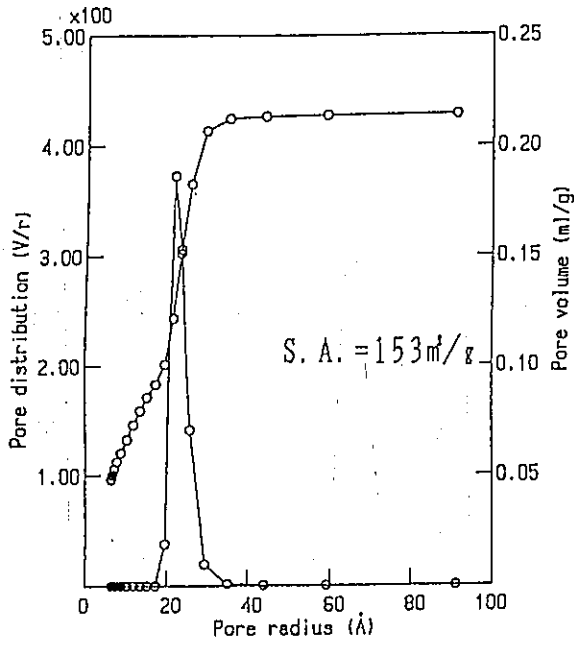
物質研 600°C

埼玉大学 B 600°C

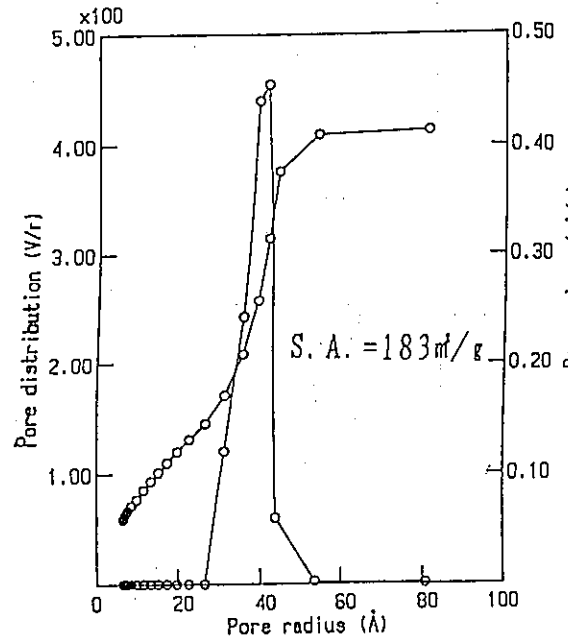


細孔分布の測定 (その2)

千葉大学 A 600°C



豊橋技術科学大学 2 600°C



静岡大学 B 600°C

