

平成7年度科学研究費補助金総合研究(A)資料

「参照触媒を用いる触媒調製の標準化」

研究代表者 筑波大学教授 内島俊雄

第17回参照触媒討論会資料

——担持金属酸化物触媒の調製（その3）——

平成7年10月4日

室蘭工業大学工学部

主 催

触媒学会参照触媒委員会

共 催

触 媒 工 業 協 会

目次

MoO₃ (13wt%) - Al₂O₃ (87wt%)

1. MoO₃/Al₂O₃触媒の調製 (出光石化・化成品研) ○梅野聡・河野伸一 1
2. モリブデン-アルミナ触媒のXRD、化学分析 (触媒化成・触媒研) 有馬悠策 4
3. モリブデン-アルミナ触媒の表面積・細孔分布
(日本ベル) 仲井和之・○其田穰次・竹中あき恵 7
kazu-bel@po.ijinet.or.jp
4. モリブデン-アルミナ参照触媒の比表面積測定
(鹿児島大工) ○高橋武重・加世田浩史・甲斐敬美 9
5. モリブデン-アルミナ触媒の表面積測定と表面分析
(出光石化・化成品研) ○梅野聡・河野伸一 11
6. モリブデン-アルミナ触媒のXPSおよびUV-VIS測定
(出光興産・中研) ○松田聡・内川啓・稲村和浩・赤井芳夫 13
7. 各種触媒調製条件によるモリブデン-アルミナ触媒のEPMA分析
(コスモ総研) ○千代田修・藤木和幸・山崎初太郎 17
8. BAT法によるMoO₃のモノレイヤー構造の推定(2)
(鳥取大工) ○片田直伸・丹羽幹 21
9. MoO₃/Al₂O₃参照触媒のNH₃-TPD、TPRによる評価
(北大エネルギー) 宍戸哲也・服部英 23
10. MoO₃/Al₂O₃参照触媒のESRによるキャラクタリゼーション
(東京学芸大化) ○吉永祐介・曾田将人・長谷川貞夫 25
11. モリブデン-アルミナ触媒のキャラクタリゼーション: LRS、FT-IR、
Propen Conversion
(名大工) ○吉田寿雄・西宏二・赤堀龍吾・神谷裕一・高松幹生・薩摩篤・服部忠 28

12. メタノールの酸化反応・・・	(鳥取大工) ○丹羽幹・手島勝つ太郎・金鐘稿	32
13. MoO ₃ /Al ₂ O ₃ 触媒のキャラクタリゼーション・・・	(上智大理工) 瀬川幸一・○亀田史生・星野和宏・芳中聡	34
14. NOをプローブ分子に用いたMo硫化物構造のMorphologyの検討・・・	(東北大院工) ○小泉直人・飯島稔・西島達二・山田宗慶	36
15. 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・若林貴文*・佐藤利夫・奈良和正・肥後学*・吉富末彦*	38
16. ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応におけるMoO ₃ /Al ₂ O ₃ 触媒の比較・・・	(東農工大工) 加部利明・○石原篤・張慶	41
17. モリブデン-アルミナ参照触媒の脱硫および水素化活性・・・	(九大総合理工) ○江口誠一郎・磯田隆聡・持田勲・光来要三	44
<u>V₂O₅ (5 wt %) - TiO₂ (95 wt %)</u>		
18. 担持バナジウム触媒の調製とキャラクタリゼーション：平成5年度、平成6年度の成果報告	(名大工) 薩摩篤	47
<u>CoO (2 wt %) - Al₂O₃ (98 wt %)</u>		
19. CoO/Al ₂ O ₃ 触媒による1-ブテン酸化脱水素反応と還元度、XRD測定・・・	(埼玉大工) 安藤知栄・伊藤高志・市岡和之・三浦弘	53
20. コバルトアルミナ触媒の調製とその評価・・・	(物質研) 浜田秀昭・羽田政明(静岡大) 上野晃史(豊橋技科大) 角田範義	57

MoO₃ (13wt%) - Al₂O₃ (87wt%)



M₂O₃ / Al₂O₃ 触媒の調製

(出光石化・化成品研) ○梅野聡、河野伸一

1. 調製手順

(1) JRC-AL04 をマッフル炉にて、150°C、24時間乾燥した。

150°Cでの恒量は、確認した。

(2) エリデン酸アンモニウム 4水和物 7.33g を蒸留水 53cc (細孔容積の2倍) に溶かした。

溶けにくかったので、50°C程度に加熱し完全に溶解させ、室温まで冷却した。

(3) JRC-AL04 40g をフラスコに入れ、エリデン酸アンモニウム水溶液を10秒で滴下した。

水溶液量は、担体表面が濡れる程度の量であった。滴下後はフラスコを良く振り混ぜた。

(4) 発熱がみられたので、室温まで冷却してから、乾燥処理を行った。

含浸後、乾燥処理までの振とう、冷却に要した時間は、約10分であった。

ロータリーエバポレータ、オイルバス、アスピレータ、乾燥空気を使った乾燥した。

乾燥条件は、

(a) 空気流通下 (10ℓ/min) で、120°Cまで0.7K/minと18K/minの2条件。

(b) 空気流通無しで、120°Cまで120°Cまで0.7K/minと18K/minの2条件。

(c) アスピレータ減圧 (35Torr) で、120°Cまで0.7K/minと18K/minの2条件。

18K/minの昇温は、オイルバスにヒータを追加して行った。

目視で乾燥を確認してから、それぞれの条件で、さらに30分以上、乾燥を継続した。

(5) 乾燥終了後、マッフル炉にて分解 (250°C*1h)、焼成 (500°C*5h) をした。

(6) 表1の試料 7-ESA、8-ESV、9-IRSと10-ISVは他と調製法が異なる。

7-ESAと8-ESVは、平衡吸着法により調製された。9-IRSはロータリーエバポレータは使わず、外部攪拌方式によった。10-ISVは、ロータリーエバポレータによる減圧乾燥ではあるが、乾燥最終温度は83°Cであった。

2. 昇温パターン

(a) γ -アルミナ乾燥 ; rt \rightarrow 150°C \rightarrow 150°C
1 h 24 h

(b) 触媒焼成 ; rt \rightarrow 250°C \rightarrow 250°C \rightarrow 450°C \rightarrow 500°C \rightarrow 500°C
1 h 1 h 2 h 1 h 5 h

3. 使用器具、薬品

(a) エリ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

(b) JRC-AL04 ; プロジェクト供給品 (細孔容積 0.66cc/g)

(c) マッフル炉 ; W300mm* Φ D400mm*H250mm

(d) 磁製平皿 ; 210mm 径

表 1. 調整角由效果一覽

試料名	刊安(g)	水(cc)	AL04(g)	乾燥雰囲気	乾燥時昇温	定温乾燥時間	焼成	備考
1-IRS	7.332	52.1	40.01	空気流通無し	18K/min (120°C~)	125 66min(120°Cで)	500°C*5h	空気流無し乾燥
2-ISS	7.332	51.5	40.00	空気流通無し	0.7K/min(120°C~)	62min(120°Cで)	500°C*5h	空気流無し乾燥
3-IRA	7.331	52.4	40.00	Air 10ℓ/min	18K/min (120°C~)	53min(120°Cで)	500°C*5h	空気流乾燥
4-ISA	7.332	52.2	40.00	Air 10ℓ/min	0.7K/min(120°C~)	52min(120°Cで)	500°C*5h	空気流乾燥
5-IRV	7.332	51.7	40.01	減圧 35Torr	18K/min (120°C~)	55min(120°Cで)	500°C*5h	減圧乾燥
6-ISV	7.331	51.2	40.01	減圧 35Torr	0.7K/min(120°C~)	32min(120°Cで)	500°C*5h	減圧乾燥
7-BSA	平衡吸着法	(乾燥前重量31.8g)	Air 10ℓ/min	0.7K/min(120°C~)	37min(120°Cで)	500°C*5h	空気流乾燥	
8-BSV	平衡吸着法	(乾燥前重量31.8g)	減圧 35Torr	0.7K/min(120°C~)	26min(120°Cで)	500°C*5h	減圧乾燥	
9-IRS	6.963	75.2	38.00	空気流通無し	18K/min (120°C~)	506min(120°Cで)	500°C*5h	外部攪拌乾燥
10-ISV	5.497	39.3	30.01	減圧 35Torr	1K/min (83°C~)	35min(83°Cで)	500°C*5h	減圧乾燥
11-ISV	7.331	51.0	40.00	減圧 35Torr	0.7K/min(120°C~)	32min(120°Cで)	500°C*5h	減圧乾燥

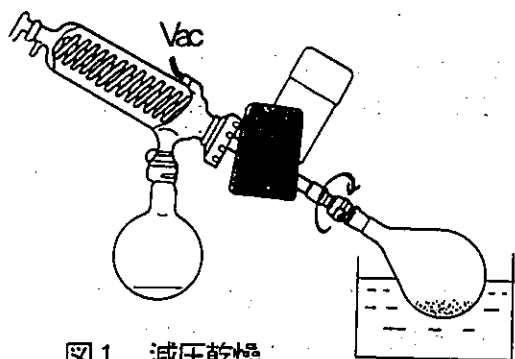


图 1. 減圧乾燥

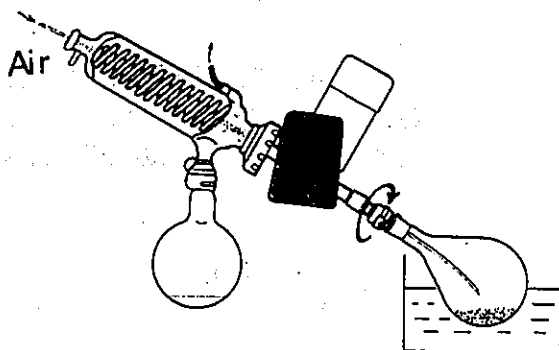


图 2. 空気流乾燥

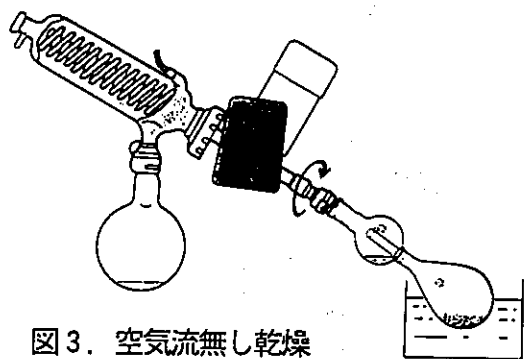


图 3. 空気流無し乾燥

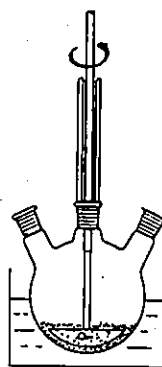


图 4. 外部攪拌方式

1. 目的

触媒学会参照触媒委員会より送付されたモリブデン-アルミナ触媒11種の MoO_3 担持量及び担持状態をそれぞれ蛍光X線法及びXRDにより測定し、触媒調製条件とモリブデン担持状態の関係を調べた。

2. 実験

1) モリブデンの定量

前処理(メノウ乳鉢粉碎、570°C-1時間)済み試料0.4gと特級ホウ酸リチウム4.0gを混合、溶融(1300°C-15分)、ガラスビード(35mmφ)化し、蛍光X線(検量線法)にて MoO_3 として定量した。

2) XRD

Cu-K α 線を用い、 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ で測定した。

3. 結果と考察

1) モリブデンの定量

モリブデンの担持量を表-1に示した。

✓, Aが15W?
飛来してない

表-1 MoO_3 担持量分析結果

Sample No.	MoO_3 (wt%)	Sample No.	MoO_3 (wt%)
1-IRS	13.6	7-ESA	13.0
2-ISS	13.2	8-ESV	13.2
3-IRA	12.9	9-IRS	13.2
4-ISA	11.0	10-ISV	11.9
5-IRV	11.3	11-ISV	11.2
6-ISV	11.2		

2) XRD

全触媒のXRD測定結果を図-1に、またモリブデン凝集物のピークが最大であった8-ESVの定性分析を図-2に示した。 MoO_3 を示すピークは空気流無し乾燥を施した試料のみ出現せず、真空乾燥及び空気流有り乾燥を施したものは含浸方法及び乾燥速度に依らず MoO_3 を示すピークが出現した。各試料は、含浸方法、乾燥速度及び乾燥時の雰囲気パラメーターとして調製されているが、乾燥時の雰囲気がモリブデンの凝集に支配的な因子であることを示唆する結果となった。

多重記録

試料名 : 1-IRS
 分析名 : 7444
 コント : 95-07-11 S-3
 管球 : Cu
 管電圧 : 54 KV
 管電流 : 200 mA

コニータ : 広角コンテナ
 物片幅 : 0.020°
 走査速度 : 2.000°/min
 積分速度 : 1°
 散乱角 : 1°
 受光管 : 0.15 mm

7444アウト : 標準試料用
 回転速度 : NI
 7444 : NI
 測定者 : K. IMAGAWA
 測定日 : 95-07-12

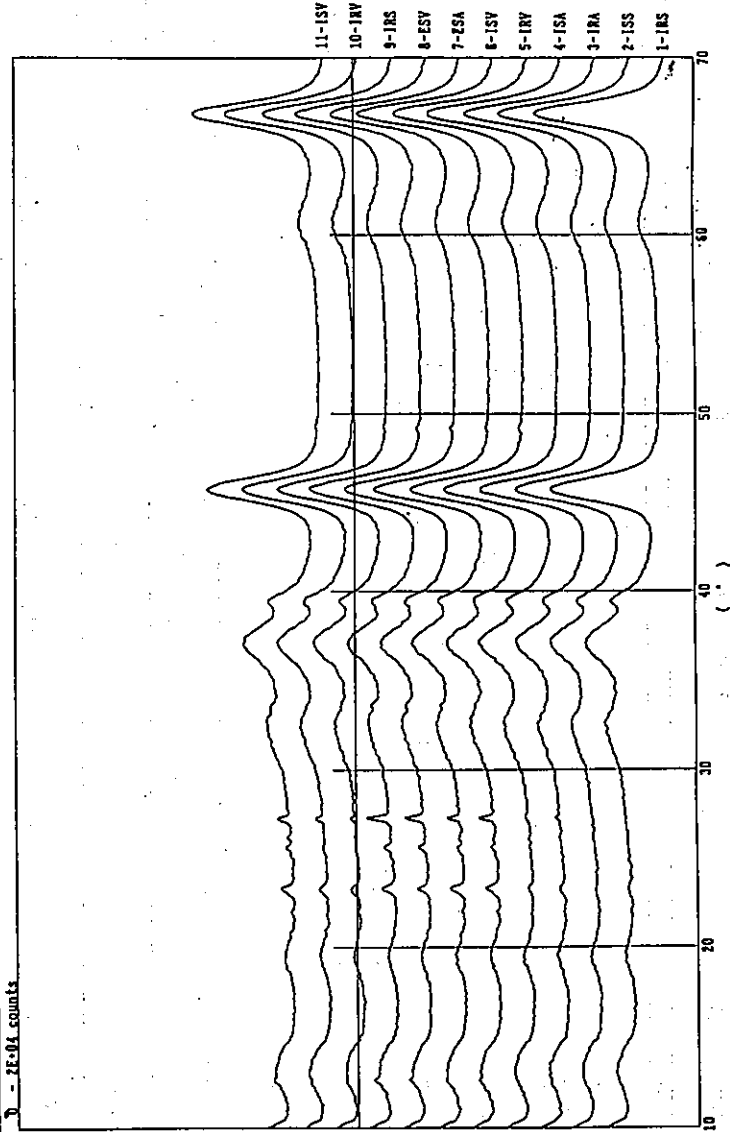


図 - 1 X R D 分析結果

定性分析 (二次検索)

プログラム名 : 8-ESV
 ファイル名 : 7161
 コント : 95-07-13 S-3
 平滑化点数 : 19
 パッケージソフト除去 :
 K α 2除去 :
 系統誤差補正 :

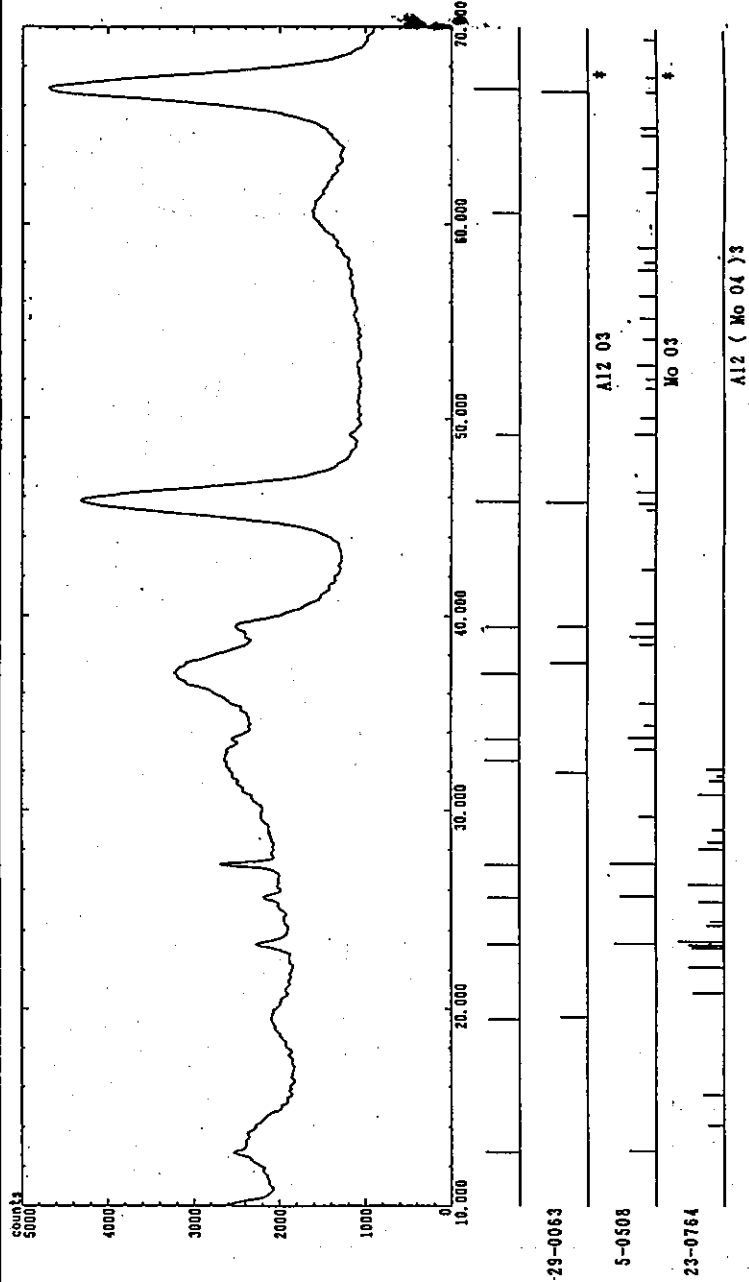


図 - 2 8 - E S V 定性分析結果

モリブデン-アルミナ触媒の表面積・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]

モリブデン-アルミナ参照触媒 11 種類の窒素ガス吸着等温線を測定し、比表面積・細孔分布をもとめた。測定に先立って、サンプルを 300°C, 4 時間真空中で焼成し、そのサンプル重量を測定し、吸着量の算出に用いた。窒素ガス吸着等温線は、容量型全自動ガス吸着装置-BELSORP 36 (日本ベル(株)社製)を使用して液体窒素温度で行った。相対圧 0.99 まで吸着測定を行い、その後脱着等温線を測定した。得られた等温線に、BET法を適用して比表面積を、Dollimore & Heal法より細孔分布曲線を求めた。

[結果]

前処理後のサンプルは、前回同様黒色に変化した。等温線はすべてIV型となり、すべてのサンプルがメソ孔を有していることを示している。得られた結果を表 1 にまとめた。参考までに参照触媒 ALO-4(N)の測定結果(前回のもの)も併記する。結果比表面積は、156~171 m²・g⁻¹であった。またメソ孔(吸着側等温線より計算)は図 1, 2 に示すように、7~12 nm 付近に多く分布しており、ピーク位置にも差は見られない。

試料名	1-IRS	2-ISS	3-IRA	4-ISA	5-IRV	6-ISV	7-ESA	8-ESV	9-IRV	10-IRV	11-ISV	ALO-4
乾燥重量/処理前重量	0.9817	0.9911	0.9933	0.9972	0.9349	0.9792	0.9850	0.9777	0.9828	0.9793	0.9763	0.9573
BET比表面積/m ² g ⁻¹	159.8	156.8	154.4	159.3	164.8	162.6	170.5	167.5	159.6	158.4	163.1	174.3
c 定数	105	101	103	121	113	113	107	107	106	109	107	107
細孔分布(吸着側)												
細孔半径ピーク/nm	10.7	9.4	9.4	10.7	10.7	9.4	9.4	10.7	9.4	10.7	10.7	12.0
細孔容積/ml(liq)g ⁻¹	0.626	0.664	0.628	0.613	0.682	0.589	0.686	0.678	0.610	0.642	0.663	0.755

表 1. 数値データ

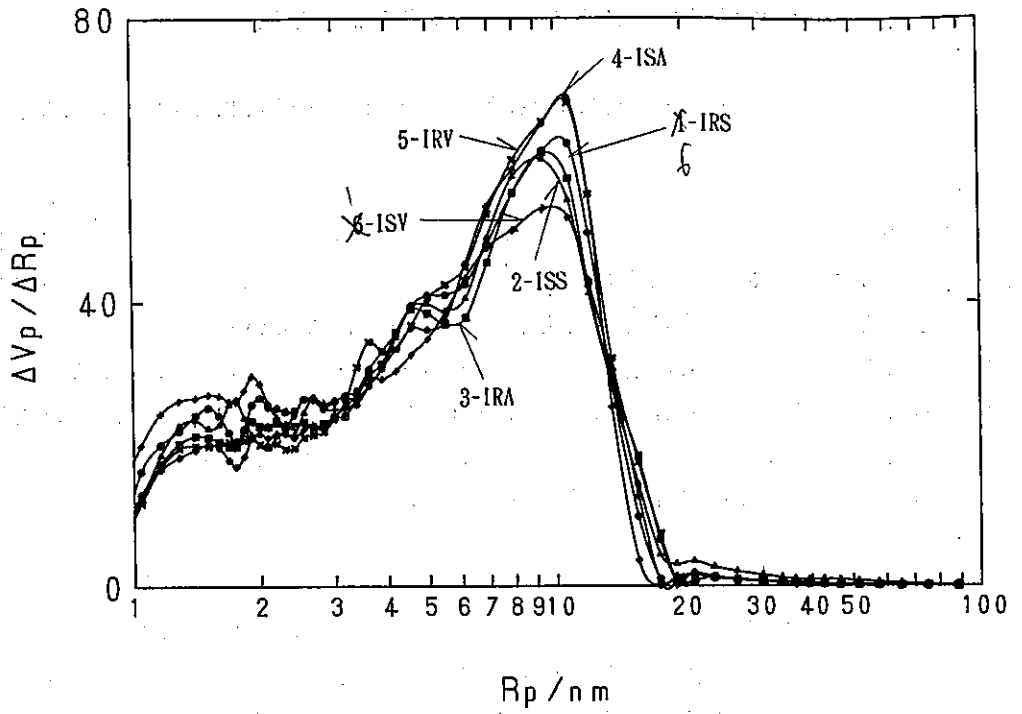


図 1. 細孔分布曲線 (1-IRS~6-ISV)

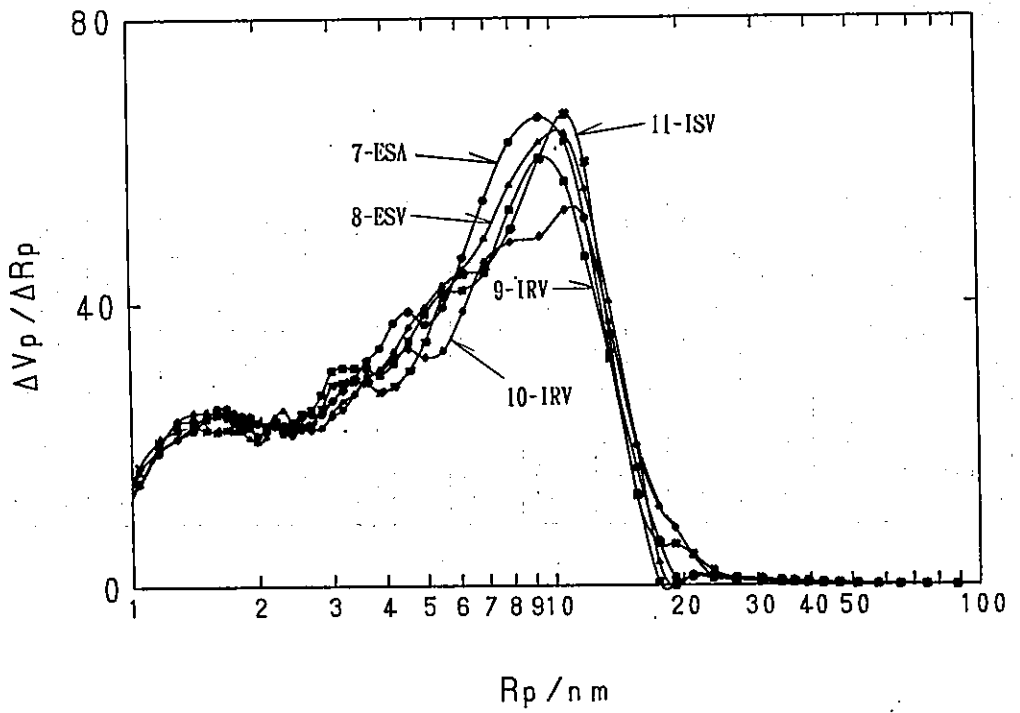


図 2. 細孔分布曲線 (7-ESA~11-ISV)

モリブデン-アルミナ参照触媒の比表面積測定

(鹿児島大工) ○高橋 武重・加世田 浩史・甲斐 敬美

提供されたモリブデン-アルミナ参照触媒のキャラクタリゼーションの一環として比表面積測定を行った。いかに測定方法等について詳述する。

1. 測定方法

- 配布された触媒約0.2gを測定管内に精秤し、表面積測定装置（アキュソープ2100-02型）に装着し、0.1torr以下の圧力で、200°C、5時間脱気及び乾燥を行う。
- セルを液体窒素で十分冷却して、30min真空脱気を行った後、ヘリウムを使用して、試料容器のデッドスペース測定を行う。このとき、低温サーミスターを使用して、液体窒素温度を測定し、測定温度を記録する。
- 窒素圧力（ P_1 ）を変化させながら、安定した窒素圧力（ P_2 ）を測定し、これを P_2 が150 torrになるまで、5点以上測定する。
- 測定が終了した段階で、液体窒素浴から抜き出し、常温に戻した後、セルを取り外し、専用のキャップを取り付けて再び精秤する。

2. 表面積の計算方法

これらのデータから比表面積の計算には、(1)式に示すBET式を使用した。

$$x/[v(1-x)] = 1/(v_m c) + (c-1)/(v_m c) \cdot x \quad (1)$$

ここで、 $x = P_2/P_s$ で表される相対圧、 v は平行吸着量、 v_m は単分子層形成に要する吸着量、 c は定数である。実験データをBET式に代入して、左辺と x をプロットし、その勾配と切片から c と v_m を求めた。これを(2)式に代入して、比表面積 Σ を求めた。

$$\Sigma = s \times (v_m/22,400) \times 6.023 \times 10^{23} \quad (2)$$

ここで、 s は吸着分子の断面積で、 $16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ を使用した。

3. 表面積測定結果

測定結果は、パソコンに取り込んで自動的に処理できるようになっている。ただし、(1)式の直線性が悪いときにはブザーが鳴り、測定をやり直すように勧告書が現れる。今回提供された試料を使って行った測定結果の一例を表1及び図1に示す。

表1 測定結果の一例

試料名：1-IRS, 試料質量=0.1584 g, $P_s=758.15\text{mmHg}$, 測定温度=77.32K

測定回数	P_1 [mmHg]	P_2 [mmHg]	$x = [P_2/P_s]$	$x/[v(1-x)]$
1	200.21	8.748	0.0115	0.00036
2	210.05	34.622	0.0457	0.00118
3	225.38	63.23	0.0834	0.00213
4	241.20	89.22	0.1177	0.00292
5	260.52	114.26	0.1507	0.00368
6	286.36	140.01	0.1847	0.00454
7	310.29	164.72	0.2173	0.00526

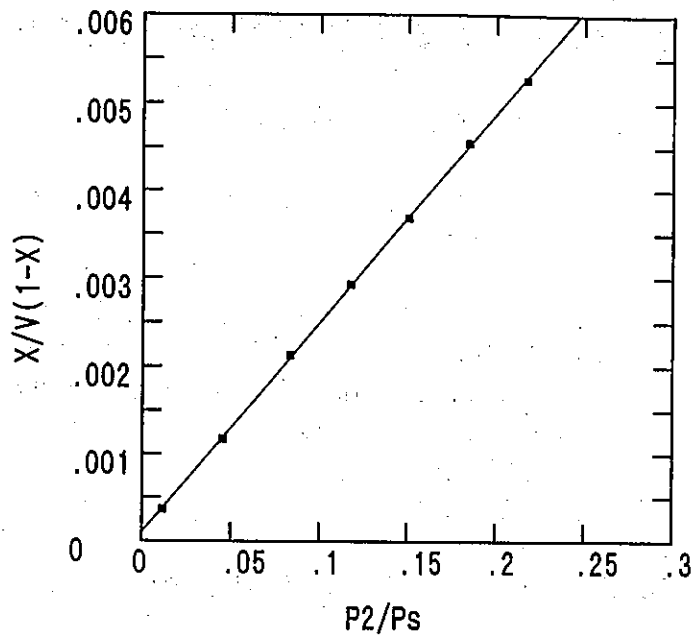


図1 $x/[v(1-x)]$ 対 P_2/P_s のプロット

図1及び(2)式から求めた比表面積は、 $181.46=181 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。同様な測定を提供されたすべての試料について行った。この結果をまとめて表2に示した。なお、筆者らの研究室で測定したアルミナ(ALO-4)の比表面積は $174 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、これは参照触媒委員会報告書に報告された値と同一であった。

表2 モリブデン-アルミナ触媒の比表面積

試料番号	比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$	備考記載事項
1-IRS	181	空気流無し乾燥
2-IRS	187	空気流無し乾燥
3-IRA	164	空気流乾燥
4-ISA	179	空気流乾燥
5-IRV	200	減圧乾燥
6-ISV	197	減圧乾燥
7-ESA	186	空気流乾燥
8-ESV	175	減圧乾燥
9-IRS	193	外部攪拌乾燥
10-ISV	191	減圧乾燥
11-ISV	201	減圧乾燥
ALO-4	186	

4. まとめ

11種類のモリブデン-アルミナ触媒の比表面積を測定したが、調製法による大きな差は観測されなかった。気になるのは、今回の測定値が担体であるJRC-ALO-4よりも大きくなったことである。これは、焼成条件の差であるとも考えられるが今後細孔分布から検討してみたい。

モリブデン-アルミナ触媒の 表面積測定と表面分析

(出光石化・化成品研) ○梅野聡、河野伸一

1. 要旨

調製工程および乾燥工程が異なる、11種類のモリブデン-アルミナ触媒の比表面積と細孔分布測定および表面分析を行った。平衡吸着法で調製した触媒は、乾燥工程の影響を受けにくい事がわかった。また含浸法による調製は、乾燥工程の影響を受けやすく、減圧下で乾燥すると、モリブデンが担体表面に濃縮される事がわかった。

2. 結果

11種類のモリブデン-アルミナ触媒の比表面積と細孔分布測定および、成形品をそのまま、あるいは粉末にしてXPSで測定した結果を表1に示す。

表1 各触媒の測定結果

触 媒	押出し成形品		粉 末		比表面積 (m^2/g)	$R_p^{b)}$	$V_p^{c)}$
	Mo3d _{5/2} /eV	100*(Mo/Al)	Mo3d _{5/2} /eV	100*(Mo/Al)			
1-IRS	232.8 (2.0) ^{a)}	11.2	232.8 (2.3)	8.3	156	7.0	0.63
2-ISS	232.8 (2.1)	10.8	232.6 (2.4)	8.0	154	7.0	0.63
3-IRA	232.8 (2.0)	13.6	232.8 (2.3)	8.1	154	7.0	0.62
4-ISA	232.6 (1.9)	21.1	232.8 (2.4)	7.0	153	7.0	0.63
5-IRV	232.6 (1.9)	23.2	232.7 (2.1)	6.7	161	7.0	0.64
6-ISV	232.6 (1.9)	26.1	232.8 (2.4)	7.2	161	7.0	0.66
7-BSA	232.6 (2.0)	12.8	232.7 (2.5)	7.3	160	7.0	0.67
8-BSV	232.7 (2.0)	13.9	232.7 (2.3)	7.6	156	7.0	0.65
9-IRS	232.8 (2.1)	11.1	232.8 (2.3)	8.2	156	7.0	0.62
10-ISV	232.6 (1.9)	26.2	232.8 (2.4)	7.2	155	7.0	0.64
11-ISV	232.7 (1.9)	27.2	232.7 (2.2)	6.5	163	7.0	0.64

a)括弧数字は半値幅/eV, b) R_p は細孔半径 μm , c) V_p は細孔容積

3. 考察

比表面積、細孔分布には、触媒間の差は認められなかった。

表面分析に関しては、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、O1sは530.8±0.1eVの範囲に入り、触媒による違いは無かった。

乾燥雰囲気ごとに分けた、各触媒の成形品表面のMo/Al比と内部のMo/Al比の比を図1に示した。この比が大きい程、Moが成形品表面に濃縮されている。

空気気流中の乾燥を除いて、乾燥時の昇温速度の影響は無かった。また、表面濃縮は、減圧下、空気気流中、気流無しの順に大きかった。

調製方法の異なる平衡吸着法で調製した触媒は、乾燥雰囲気の影響を受けず、減圧下でも空気気流下でも、表面濃縮の違いは認められなかった。

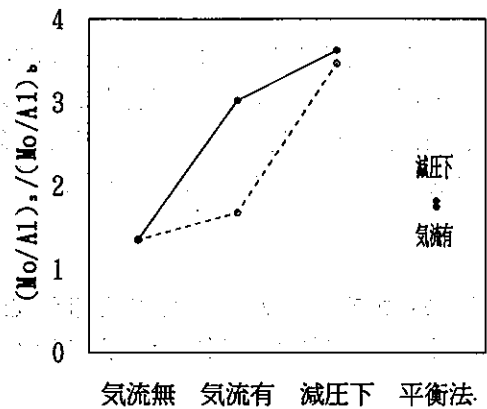


図1. 乾燥雰囲気の違いによる触媒の成形品表面のMo/Al比 $(Mo/Al)_s$ と内部Mo/Al比 $(Mo/Al)_i$ の比
0.7K/min昇温 (—●—)
18K/min昇温 (---●---)

4. 実験

(1) 表面分析

- XPS - 0.2um(C5V) 0.4mm
- ① 70VAC・77V(株) ESCA 5400を使用。X線Mg71p、400W(26.7mA*15kV)。測定時圧力 $\leq 10^{-8}$ Torr。γ-Al₂O₃のAl 2pのE_bを74.3eVとした。これが、C 1sを284.6eVとした時と一致する事は、Al単体、触媒で確認した。
 - ② 感度係数はWagner(Surf. Interface Anal., 3, 211 ('81))のデータを使用した。
 - ③ 触媒は前処理(例えば乾燥、成型)せずにそのまま、Al-M銅テープに固定して測定した。

(2) 比表面積と細孔分布

- ① 日本ベル(株)製 BLSORP36 (容量法、77KでのN₂ガス吸着)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。

1. はじめに

参照触媒委員会配布の $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MoO}_3=13\text{wt}\%$) について、その調製法の違いによるMoの状態および分散性について検討するために、XPSおよびUV-VIS測定を行った。

2. 実験

(1) XPS測定

測定は日本電子製X線光電子分光装置 (JPS-9000MC) を使用し、X線源にはAl (加速電圧10kV、エミッション電流15mA、パスエネルギー50eV) を用いた。

試料は乳鉢で十分粉碎し、250℃で12時間乾燥したものをXPS測定に供した。

(2) UV-VIS測定

測定は島津製自記分光光度計 (UV-3100PC) の積分球を用いて行った。波長範囲は200-500nmとし、参照試料には触媒調製に使用した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALO4) を用いた。

試料は粉碎後、特に乾燥せずにUV-VIS測定に供した。

3. 結果、まとめ

(1) Moの存在状態

XPS測定でのMoの結合エネルギーを調べて、Moの存在状態を比較した (図1)。Moの結合エネルギーはいずれの試料も236.8-237.3eV (Al(2p)=78.5eVで補正) にあり、明確な違いはみられない。

また拡散反射 (UV-VIS) スペクトルを測定しMoの配位状態を比較したが (図2)、いずれもTdサイトのMo(VI)に由来するピーク (240nm) がブロードに出現し、明確な相違はみられない。

(2) Moの分散性

XPS測定によるMo/Al強度比 (XPS強度比) はMoの表面分散性の指標となる。そこで、調製法の違いによるXPS強度比の変化を比較した (表1, 図3)。

まず11と6の試料を比較することにより、XPS強度比の再現性は±0.1程度であると言える。

調製法の影響に関しては、平衡吸着法による試料 (7および8) のXPS強度比は含浸法による試料よりも明らかに大きい。また、乾燥雰囲気の違いによるXPS強度比 (3, 1, 5, 4, 2, 6, 7, 8の比較) は明確な特徴はみられず、乾燥時の昇温速度の違いによるXPS強度比 (1と2, 3と4, 5と6の比較) は0.7K/minの方が18K/minよりも大きい傾向を示す。

乾燥時間をさらに長くすると (9と1の比較)、XPS強度比はやや低くなる。乾燥温度が低い場合には (10と6の比較)、XPS強度比はやや高くなる。

表1 XPS強度比

試料	XPS強度比 (Mo/Al)	試料	XPS強度比 (Mo/Al)
1 IRS	0.71	7 ESA	0.79
2 ISS	0.71	8 ESV	0.74
3 IRA	0.73	9 IRS	0.67
4 ISA	0.61	10 ISV	0.69
5 IRV	0.70	11 ISV	0.65
6 ISV	0.66		

* XPS測定 of Mo(3d) と Al(2s) のピーク面積の比を示す。

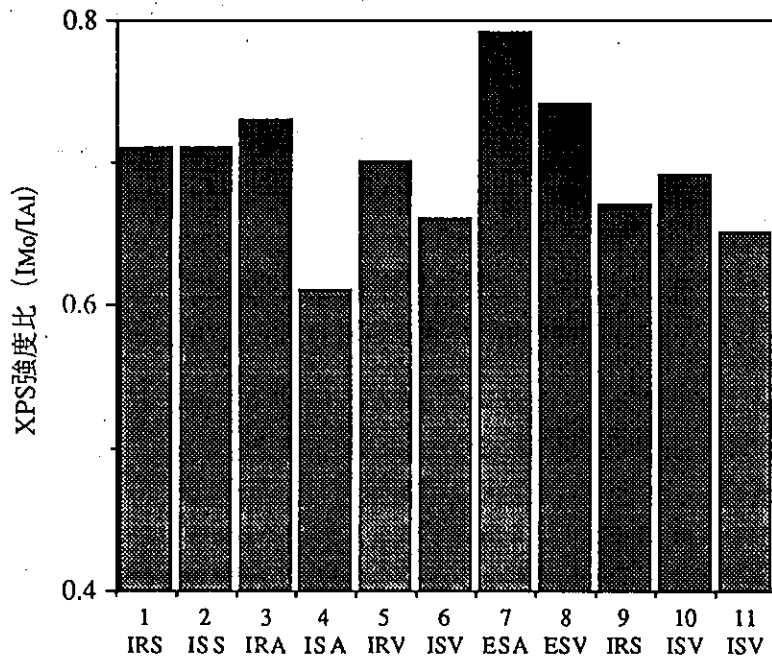


図3 Mo/Al₂O₃触媒のXPS強度比 (I_{Mo}/I_{Al})

以上

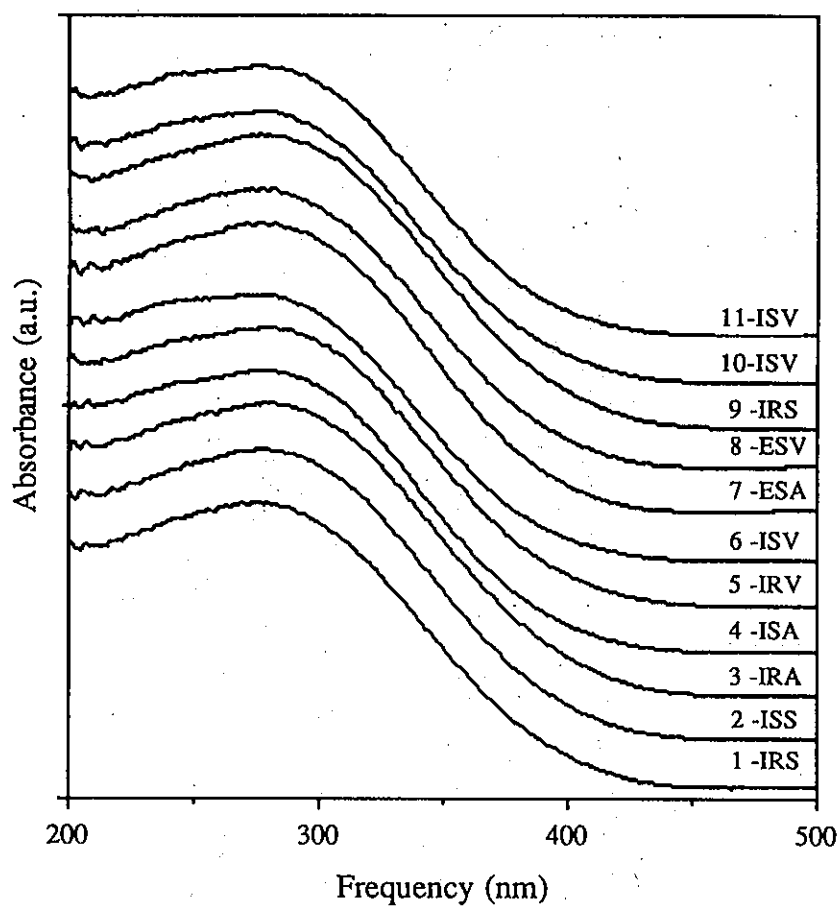


図2 Mo/Al₂O₃触媒のUV-VISスペクトル

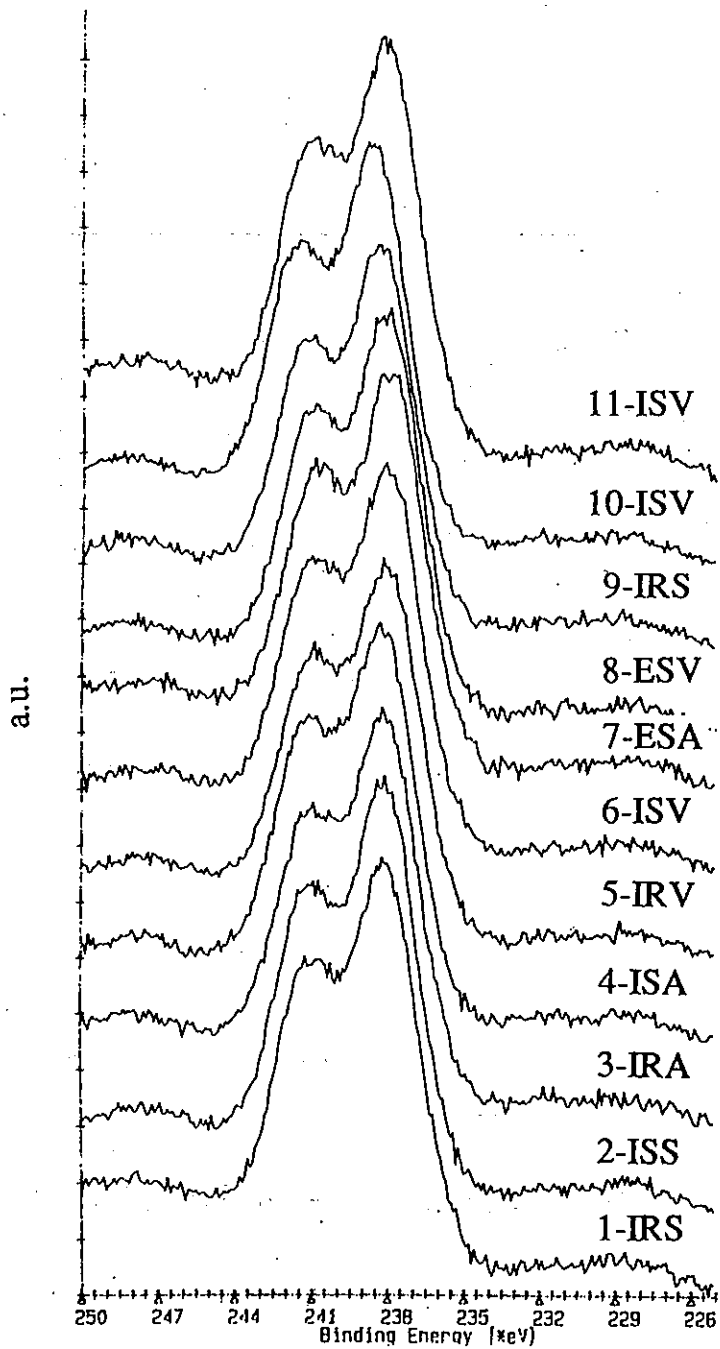


図1 Mo/Al₂O₃触媒のXPスペクトル

各種触媒調製条件によるモリブデン-アルミナ触媒のEPMA分析

(コスモ総合研究所) ○千代田修、藤木和幸、山崎初太郎

1. 目的

同じ構成成分比で表される触媒であっても触媒調製における諸条件の違いによりそれらの物理的、および化学的性質は著しく異なる。その中でも含浸法における乾燥工程は工業触媒製造にも広く利用されており、その時の温度、雰囲気等が最終的な触媒の活性に及ぼす影響を考慮することは重要である。

乾燥工程が触媒活性に影響する原因の一つとして、触媒粒子内の活性物質濃度分布が挙げられる。通常の工業触媒は数mm～1cm程度の径を有する粒子状で使用されているが、この粒子内での活性金属分布の研究は、古くはNaatmanの分布制御に関する論文^{1), 2)}に見られるように長い間行われてきている。

このような背景から、参照触媒委員会の一環として11種の基本的脱硫触媒モリブデン-アルミナの乾燥条件の影響についてEPMA分析を行い、他のキャラクターゼーションや活性評価の結果との相関について検討を行う一助とした。

2. 実験

○樹脂包埋

サンプルを所定のケースの中で両面テープによって固定し、液体MMA樹脂原料および硬化剤を注入した。樹脂内の気泡の発生を防ぐためケースを加圧装置に入れ、10～15分かけて樹脂を硬化させ、サンプルを包埋させた。

○前処理

上述の樹脂をケースより取り出し、研磨を行った。使用した研磨紙は#400、1000、1500、フェルト紙で、その時発生する発熱対策としてエタノールを滴下しながら研磨を行った。一方フェルト紙による研磨の時にはエタノールに少量のアルミナ(0.3 μ m)を添加した。

その後導電性付与のため、樹脂の壁面にカーボンドータイトを塗布し、その後露出した試料面にカーボン蒸着を行った。

○測定

装置は日本電子社製JXA-8600MXを使用し、測定条件は加速電圧20kV、照射電流量 1×10^{-7} Aで行った。

モリブデンに関してはマッピング図とライン分析を、担体であるアルミニウムに関してはマッピング図の分析を行った。

3. 結果と考察

今回E P M A分析を行った11種のモリブデン-アルミナ触媒のモリブデンに関する線分布状態をFig. 1に示す。その中で乾燥条件との相関性が見られた現象を挙げると、

- 減圧乾燥を行うと調製法に関係なく触媒粒子表面部においてリッチな分布（以下エッグシェル型）になる。(Sample No. 5, 6, 8, 10, 11 vs. the others)
- その時昇温速度が遅いとエッグシェル型が緩和される。(Sample No. 5 vs. 6, 11) しかし、常圧下では昇温速度に関係なくフラットである。(Sample No. 3 vs. 4)
- 空気流通が行われない状態での乾燥では全体的に分布にムラが生じる。(sample No. 1, 2 vs. the others)
- その時外部攪拌を行うと、分布のムラが発生しない。(Sample No. 1 vs. 9)

以上の現象を総合すると乾燥速度の速い方（迅速乾燥）がエッグシェル型となる。また迅速乾燥においては通常の乾燥に比べ、触媒の含浸状態でのモリブデンイオンの分布が反映されていることが予想される。即ち含浸状態において（平衡吸着法にかかわらず）すでにエッグシェル型のモリブデン分布をしていると考えられる。

この原因としてアルミナの成型により触媒表面吸着活性サイトの数がより多く存在するか、また新山らの推察³⁾による触媒表面近傍にマイクロポアが分布することによると考えられる。

一方、本触媒において均一なモリブデン分布を形成しようとすれば空気の流通および攪拌等により触媒に外的要因を与えながらゆっくりと乾燥することによって達成される。これは含浸モリブデンの内部への拡散（含むイオン拡散）が乾燥速度に追従している結果と考えられる。

4. 結論

本触媒は含浸状態ですでにモリブデンイオンの分布はエッグシェル型である。そのため乾燥速度の調節および攪拌などの外的要因を与えることにより触媒のモリブデンの内部分布を調節できる。

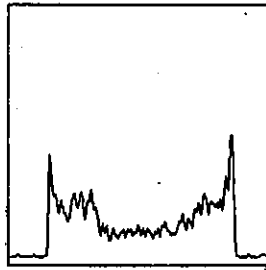
1) R. W. Maatman, C. D. Prater, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 253(1957)

2) R. W. Maatman, *ibid.*, 51, 913(1959)

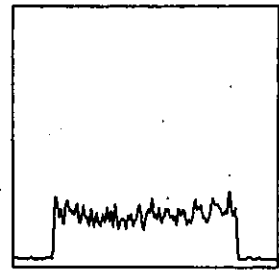
3) 新山, 触媒, 24, 1, 3(1982)



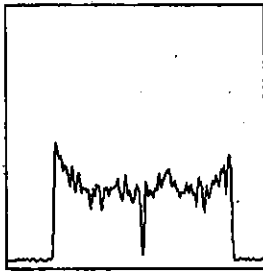
1-IRS



5-IRV



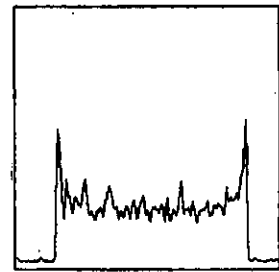
9-IRS



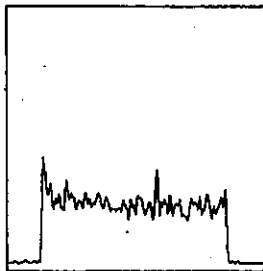
2-ISS



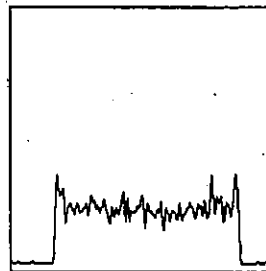
6-ISV



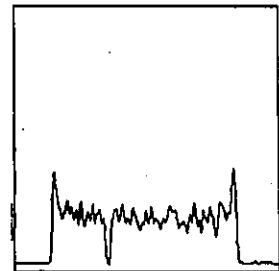
10-ISV



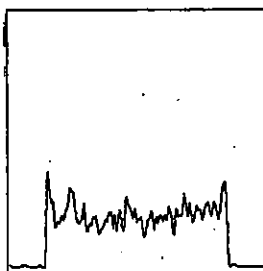
3-IRA



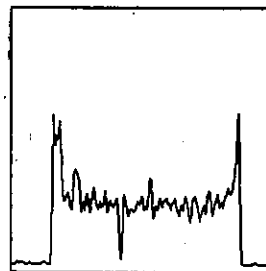
7-ESA



11-ISV

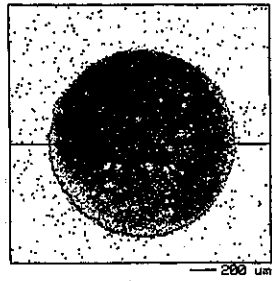


4-ISA

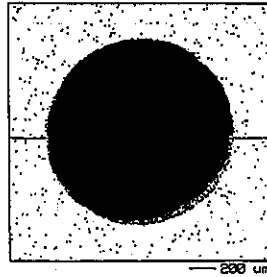


8-ESV

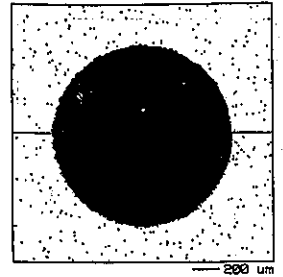
Fig.1 モリブデンのライン分析結果



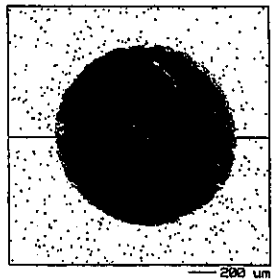
1-IRS



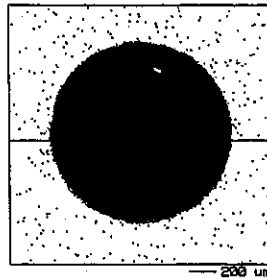
5-IRV



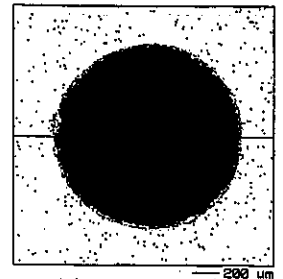
9-IRS



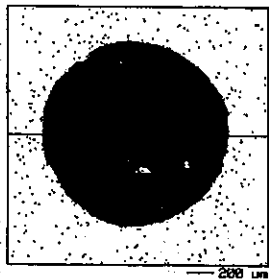
2-ISS



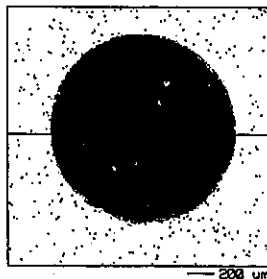
6-ISV



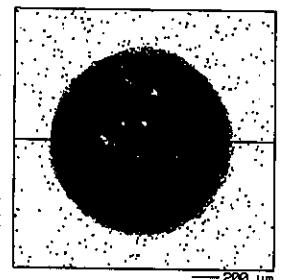
10-ISV



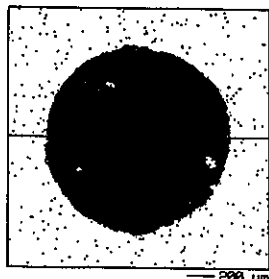
3-IRA



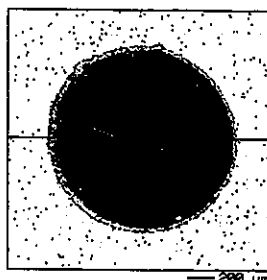
7-ESA



11-ISV



4-ISA



8-ESV

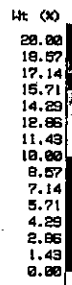


Fig. モリブデンのマッピング分析結果

BAT法によるMoO₃のモノレイヤー構造の推定(2)

(鳥取大工) ○片田直伸・丹羽 幹

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、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。

実験: 実験方法は前回と同じである。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20 - 50mgを内径4mmのパイレックス管に入れ、O₂流中673Kで1hr焼成した。その後、約50 cm³ min⁻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、生成したベンズニトリル(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。

$$\text{アルミナ露出表面積} = \frac{\text{BN生成量}(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \times \text{アルミナのBET表面積}(161\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})}{\text{アルミナ上のBN生成量}(0.48\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})}$$

結果と考察: 表1に、BET法から求めた全表面積、BAT法から求めたアルミナ露出表面積、およびこれらの差から求めたモリブデナ被覆表面積を示した。○内は被覆表面積をMo原子の数で割った、Mo原子1個を含むクラスターの占有面積を示す。図1はこれらを棒グラフにしたものである。昨年度(A2~L2)と今回(1-IRS~11-ISV)のデータをあわせて示す。

全表面積はバラバラしているが、調製法との関連はなさそうである。モリブデナ面積は若干差があるように見えるが、全表面積の違いを反映しているにすぎないと思われる。重要なことは、いずれの試料でも表面のうちおよそ3/4がMoO₃に覆われており、この被覆表面積をMo1個あたりに換算すると0.22 - 0.27 nm²となり、MoO₄四面体の断面積(0.252 nm²)に近いことである。つまり、担持したMoO₃の大部分が、2層以上に重なることなく、モノレイヤーを形成して表面の大部分を覆っている。

断っておくと、このキャラクタリゼーションは担持量には敏感である。したがって、鈍感な実験方法を選んでいるから差が出ないわけではなく、被覆面積という観点からは違いが見られないということである。

アルミナ露出表面、すなわち覆い残した部分の面積には少し差が見られる。今回の試料のなかでは乾燥時の雰囲気によってV > S > Aに並んでいるようである(例外も多いが)。Vによって低温で溶媒が除去されるとモリブデン酸イオンが十分に表面全体に拡散しないままに酸化物となって固定化されるのではないだろうか。逆にSでは最も高温まで水が残っているはずだが、高温で水が存在するといったん高分散に担持されたMoクラスターの凝集が起きるのではないか。Aでは中程度の温度まで水が存在してイオンが拡散でき、表面のすみずみまでが覆われたと考えられる。ただし、7

表1: MoO₃/Al₂O₃の各成分の表面積

試料	表面積(m ² g ⁻¹)			全(BET)
	アルミナ	モリブデナ	○内はMo1原子あたり(nm ²)	
A2	32.8	117	(0.24)	150
B2	28.3	122	(0.25)	151
D2	31.2	116	(0.24)	147
G2	37.1	117	(0.24)	154
H2	38.1	108	(0.22)	146
I2	37.3	114	(0.24)	151
J2	38.1	115	(0.24)	153
K2	30.3	116	(0.24)	147
L2	28.2	127	(0.26)	155
1-IRS	40.7	114	(0.24)	155
2-ISS	37.5	108	(0.22)	145
3-IRA	34.8	113	(0.23)	148
4-ISA	34.7	125	(0.26)	160
5-IRV	42.6	116	(0.24)	158
6-ISV	42.7	107	(0.22)	149
7-ESA	40.9	119	(0.25)	160
8-ESV	36.2	129	(0.27)	165
9-IRS	42.1	113	(0.24)	155
10-ISV	40.0	115	(0.24)	156
11-ISV	37.2	120	(0.25)	158

表面積 / m² g⁻¹

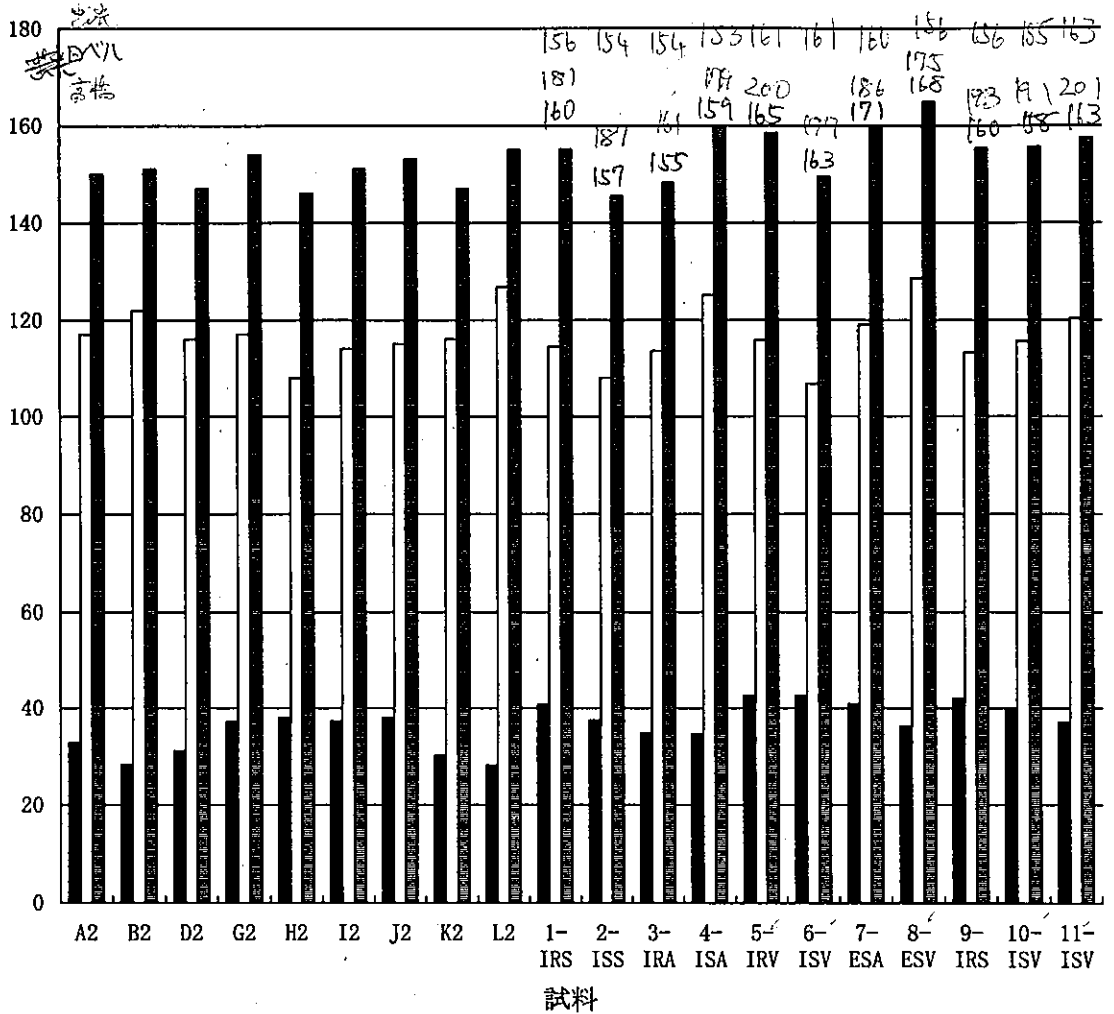


図1 : ■アルミナ □モリブデナ ■全(BET)表面積

と8の平衡吸着法の試料についてはA > Vと逆である。この場合は、平衡吸着処理後にすでにMoはよく分散しており、そのまま凍結されたVでは表面がよく覆われているのに、Aで少し水を残したまま昇温することで一部が凝集するのではないかと考えられる。昨年度の試料には系統性がないが、水の蒸発と昇温速度のバランスが実験方法（実験者）によって微妙に異なることを反映していると考えられる。

1) M. Niwa, S. Inagaki and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3869 (1985).

MoO₃/Al₂O₃ 参照触媒の NH₃-TPD、TPR による評価

北大 エネルギー先端工学研究センター

○穴戸 哲也・服部 英

参照触媒委員会より提供された担持法、乾燥法が異なる 9 種類の MoO₃/Al₂O₃ 触媒及び参照触媒 ALO-4 を用いて吸着アンモニアの昇温脱離 (TPD) 及び昇温還元 (TPR) の測定を行った。

【実験】

吸着アンモニア TPD

触媒 (200mg) を、前処理として水素気流中で室温から 400℃まで 5℃/min で昇温し、400℃で 1.5 時間還元処理を行った。その後、500℃で 0.5 時間真空排気を行った。室温まで放冷した後、アンモニアを 30torr 導入し 0.5 時間触媒表面に吸着させた。その後、100℃で 0.5 時間真空排気を行い、室温から 600℃まで TPD の測定を行った。昇温速度は、10℃/min とし、脱離物の分析は質量分析計 (ANELVA 社製、AQA-100R) で行った。

TPR

触媒 (100mg) を、前処理として窒素気流中で室温から 300℃まで 10℃/min で昇温し、300℃で 2 時間脱水した。窒素気流中で室温まで放冷した後、還元ガスである H₂/N₂ ガスに切り替えた。還元ガスは、銅金属、13X モレキュラシーブで精製し使用した。室温から 900℃まで昇温速度 15℃/min で TPR の測定を行った。水素の消費量及び脱離量は TCD でモニターした。還元の際に生成した水は、5A モレキュラシーブで除去した。

【結果】

図 1 に吸着アンモニアの TPD の結果を示す。また表 1 にアンモニアの相対的な脱離量及び脱離のピークの温度を示す。還元処理後の試料は、ALO-4 を除いてすべての触媒で均一に黒く変色しており色むらは確認できなかった。アンモニアの脱離ピークの形状は試料によってほとんど差異がみられず、担体の ALO-4 によく似ていることがわかる。MoO₃/Al₂O₃ 触媒は、ALO-4 と比較して、脱離のピーク温度は低温側に 20℃程度シフトしている。脱離量は、触媒重量あたりで比較してもわずかに増加している。

含浸法(I: 1-IRS~6-ISV)と平衡吸着法(E: 7-ESA,8-ESV)とを比較すると平衡吸着法で調製した試料の脱離量が多いことがわかる。乾燥時の昇温速度の速い試料(R)と遅い試料(S)を比較すると昇温速度の遅い試料の脱離量が多いことがわかる。また乾燥時

の雰囲気（空気気流中：A, 空気気流なし：S, 減圧下：V）の影響は脱離量に対しての関連は認められなかった。

図1 TPD プロファイル

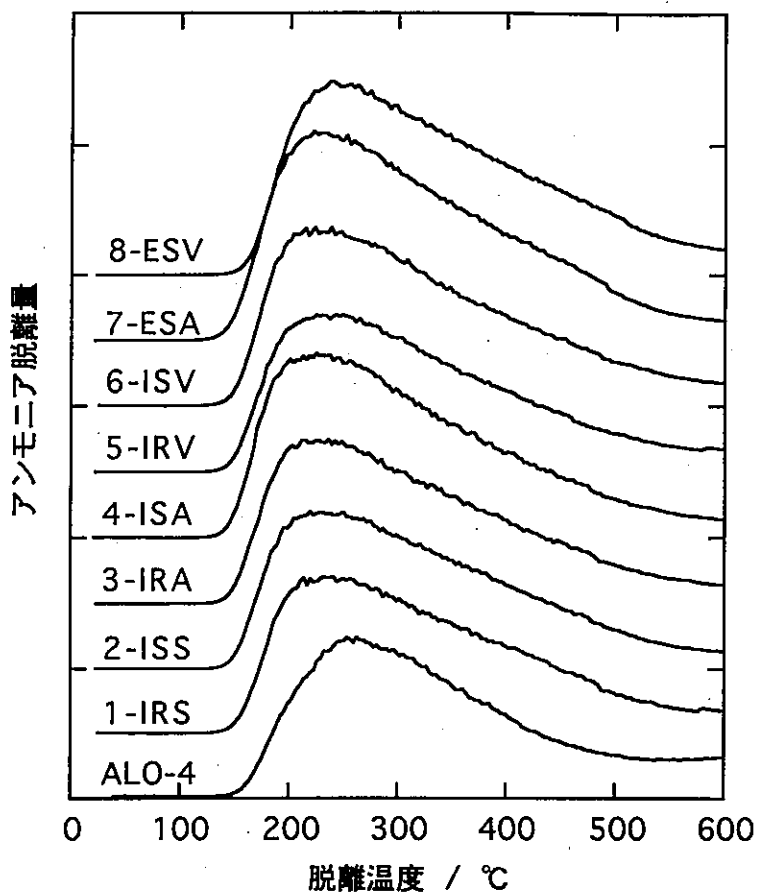


表1 脱離量、脱離ピーク温度

試料名	1gあたりの脱離量/a.u.	脱離ピーク温度/°C
1-IRS	60.02	241
2-ISS	59.24	220
3-IRA	59.95	236
4-ISA	65.64	225
5-IRV	58.44	243
6-ISV	65.74	223
7-ESA	76.32	222
8-ESV	71.73	237
ALO-4	58.48	262

TPR
 他温
 re-dox
 4/11

5.6 5.1-7.1

MoO₃/Al₂O₃参照触媒のESRによるキャラクタリゼーション

(東京学芸大化) ○吉永裕介 會田将人 長谷川貞夫

1. 要旨

提供された11種のMoO₃/Al₂O₃触媒をESRにより測定した。排気処理における熱的な還元により生成するMo⁵⁺の変化を追跡することにより、触媒調製時の昇温速度および乾燥雰囲気の影響を検討した。

2. 実験

ESRスペクトルは、JEOL JES-ME3Xを用い、9.16GHz (Xband) にて、100KHz amplitudeにおいて6.3Gのmodulation-amplitudeを使用して測定した。測定方法は、外径5mmの石英試料管に150mgの触媒を取り入れ、常温排気後種々の温度で0.5時間加温排気を行い室温で測定を行った。シグナル強度およびg値の計算には標準マンガニ試料を用いた。測定に用いた触媒は、1-IRS,2-ISSについては非常に色にムラがあった為、ペレットの選択を行わなかった。その他の触媒についてはムラの少ないペレットを選択した。また、幾つかの触媒については比較の為ペレットの選択をしな場合についても測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 ESRシグナル

図1に500℃で排気処理を行った際の1-IRSのESRシグナルを示した。得られたMo⁵⁺のシグナルは、非常にブロードであった。200-500℃の間の排気処理温度では、排気温度の上昇に伴いシグナル強度が増大した。増大の仕方は9-IRSを除きほぼ直線的であった。波形に関しては、いずれの温度でも大きな違いは見られなかったが、表1に示すように、排気処理温度の上昇に伴いg値の低磁場側へのシフトが観測された。このことは、異なる配位数Mo⁵⁺が生成したことを示している。これらの傾向はいずれの触媒でも観測された。

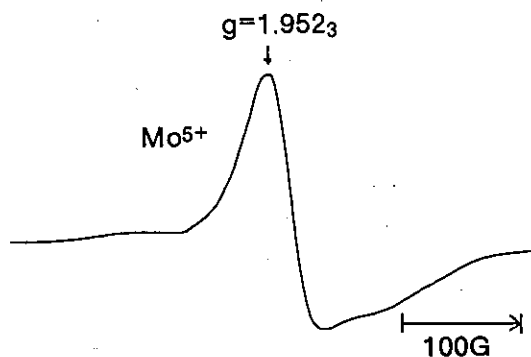


図1 500℃排気後の1-IRSのESRシグナル

表1 排気処理温度によるMo⁵⁺のg値の変化 (触媒:1-IRS)

排気処理温度/℃	g値
200	1.947 ₅
300	1.951 ₁
400	1.951 ₆
500	1.952 ₃

3.2 昇温速度および乾燥雰囲気による影響

表2に各排気処理温度におけるMo⁵⁺のESRシグナル強度を示した。調製時の乾燥段

階での昇温速度および乾燥雰囲気それぞれ異なる1-IRS,2-ISS,3-IRA,4-ISA,5-IRV,6-ISVの6つの触媒について見ると、いずれの排気温度においても昇温速度に関わらずシグナル強度の大小は、空気流無し乾燥>空気流乾燥>減圧乾燥の順になった。3-IRA,4-ISA,5-IRV,6-ISVについてペレットを無差別に選び測定を行ったところ、4つの触媒全てでMo⁵⁺のシグナル強度は増大した。この結果は、ムラのある触媒は還元されやすいことを示している。したがって、ムラの大きい1-IRS,2-ISSのシグナル強度が最も大きくなったと考えられるが、ペレットの選択を行わない場合でも、空気流乾燥と減圧乾燥を行った触媒間の差は明確で無くなったものの、空気流無し乾燥を行った1-IRS,2-ISSのシグナル強度が最も大きかった。この理由としてはいくつか考えられるが、空気流中および減圧乾燥した触媒、3-IRA,4-ISA,5-IRV,6-ISVは、触媒表面に1-IRS,2-ISSに比べ粉体が観察され、試料瓶にも粉体が付着していることからMoO₃の担持量が少ないためにシグナル強度が小さくなる(1-IRS,2-ISSは色にムラがあるが粉体は見られない)。また、触媒に吸着した水は触媒表面の還元に影響を与えると考えられるが、前回、焼成後の触媒の水分の含有量が大きく異なることが報告されており、吸着水の量が異なることにより還元の度合いが変化する等が考えられる。

また、ムラの多い1-IRS,2-ISSは明確ではなかったが、3-IRA,4-ISA,5-IRV,6-ISVでは、ペレットの選択の有無に関わらず昇温速度が遅い0.7K/minの触媒の方がシグナル強度が小さくなる傾向を示した。この理由は明らかでないが、昇温速度が遅い方が乾燥雰囲気の影響をより受けるのではないかと思われる。

表1 MoO₃/Al₂O₃触媒の各排気処理温度におけるMo⁵⁺のESRシグナル強度

触媒	排気処理温度/°C				備考
	200	300	400	500	
1-IRS	7.9	17.2	25.2	31.2	ペレット選択なし
2-ISS	8.4	14.8	21.6	31.6	同上
3-IRA	5.4	9.1	14.3	20.6	選択あり
4-ISA	4.7	7.2	10.8	18.0	同上
5-IRV	4.0	7.8	11.7	15.6	同上
6-ISV	3.7	6.8	9.6	13.3	同上
7-ESA	9.5	18.2	25.6	33.2	同上
8-ESV	6.1	11.6	18.0	24.8	同上
9-IRS	3.0	6.3	12.4	26.4	同上
10-ISV	3.9	7.1	11.2	17.2	同上
11-ISV	3.4	6.1	9.9	13.0	同上
3-IRA	8.8	11.9	18.0	26.4	選択なし
4-ISA	8.0	11.4	14.0	-	同上
5-IRV	7.4	13.3	19.2	27.2	同上
6-ISV	6.5	10.5	14.4	20.4	同上

3.3 触媒調製法による変化

平衡吸着法により調製された7-ESAおよび8-ESVを比較すると、Mo⁵⁺のシグナル強度は大きく異なり、触媒調製法による共通の特徴は見られない。しかしながら、調

製法のみが異なり乾燥方法が同じである4-ISAおよび6-ISVとそれぞれ比較すると、いずれも平衡吸着法により調製された触媒の方が Mo^{5+} のシグナル強度は大きいことが分かる。したがって、平衡吸着法により調製された触媒の方がより熱的に還元されやすいと考えられる。

3.4 乾燥方法および乾燥時間による変化

図2に示すように1-IRSを含め他の触媒では、 Mo^{5+} のシグナル強度は排気温度の上昇につれ直線的に増加するのに対し、乾燥方法の異なる9-IRSでは、400℃までの排気温度では緩やかに増加し、500℃排気によって急激に増加した。したがって、9-IRSは、1-IRSより熱的に還元されにくいと考えられるが、9-IRSは定温乾燥時間が他の触媒に比べ非常に長く、乾燥時間の影響も考えられることから、単に触媒調製法の違いによるものかは不明である。

3.5 乾燥温度による変化

表2中の、6-ISVおよび10-ISVの Mo^{5+} のシグナル強度は、両者とも11種の触媒中では小さい部類に属する。この二つを比較すると乾燥温度が83℃であった10-ISVのシグナル強度は乾燥温度のみが異なる6-ISVのシグナル強度より大きかったが、その差は小さく乾燥温度による違いであるかははっきりしない。

3.6 再現性について

表2に示したように、6-ISVと11-ISVの Mo^{5+} のシグナル強度は、各排気温度においてほぼ等しく、触媒調製の再現性が確認された。

まとめ

- 乾燥時の雰囲気、昇温速度、温度、方法、時間の条件により Mo^{5+} のシグナルの強度に違いが僅かに観測された。
- 測定に用いるペレットの選択により結果は変化し、ムラのある触媒の方が熱的な還元により生成する Mo^{5+} の量は多かった。この原因としては、 MoO_3 の濃度の差、吸着水の量等が考えられた。
- 含浸法に比べ、平衡吸着法により調製された触媒のほうが熱処理により還元を受け易かった。
- 触媒調製の再現性が確認された。

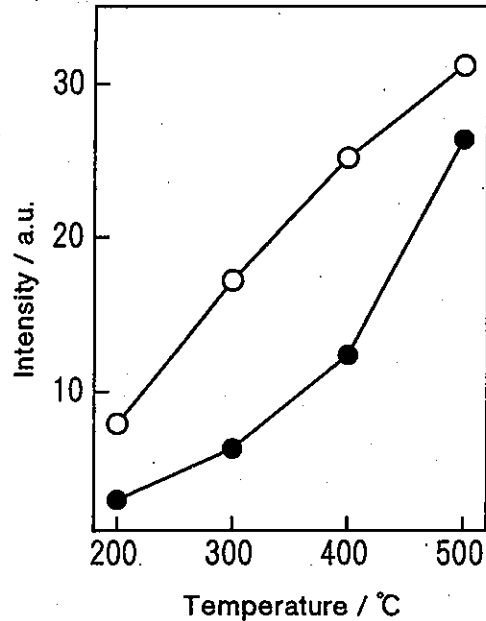


図2 排気処理温度による Mo^{5+} のg値の変化
○:1-IRS ●:9-IRS

モリブデン-アルミナ触媒のキャラクタリゼーション ～ LRS, FT-IR, propen conversion

(名大工) ○吉田寿雄、西宏二、赤堀龍吾、神谷裕一、高松幹生、薩摩篤、服部忠

提供された $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒について、レーザーラマンスペクトル、FT-IRスペクトルによりキャラクタリゼーションを行った。また、プロピレン転化反応に対する触媒活性も検討した。

1. レーザーラマンスペクトル

測定は日本分光 NR-1800 レーザーラマン分光光度計、光検出器には CCD(charge coupled device)、光源には Ar^+ レーザー (514.5 nm、20 mW) を使用し、ambient condition で行った。提供された試料をメノウ乳鉢で粉碎した後、プレパラート上へのせ、測定に供した。レーザーのスポットはおよそ 50 μm であった。

結果を Fig. 1 に示した。測定した範囲ではアルミナによるラマン散乱はなかった。 MoO_3 単味では3つの鋭いスペクトル (1008, 829, 678 cm^{-1}) が見られた。9-IRS や 2-ISS では 970, 850 cm^{-1} にピークをもつブロードなスペクトルが見られた。このブロードなスペクトルは、アルミナ上によく分散したモリブデン酸化物種と考えられる[1]。その他の試料は、これら二種類のスペクトルの重ね合わせたようなスペクトルであると言える。そこでバルクとなったモリブデン種を半定量的に見積るために、(A) 1008 cm^{-1} 、(B) 970 cm^{-1} のそれぞれのピーク強度をよみとり、その比を Fig. 2 に示した。A/B の値が大きい方がバルクの MoO_3 が多いと見なすことができる。A/B 比だけから言えば、調製法としては平衡吸着法 (7,8) よりも通常の場合の方 (7,8 以外) がバルクの MoO_3 が少ないことになる。乾燥時の昇温速度は遅い方 (1 vs. 2, 3 vs. 4, 減圧乾燥時は逆転 5 vs. 6) が、乾燥雰囲気は「空気気流なし」(1,2,9) が、それぞれバルクの MoO_3 が少ない。

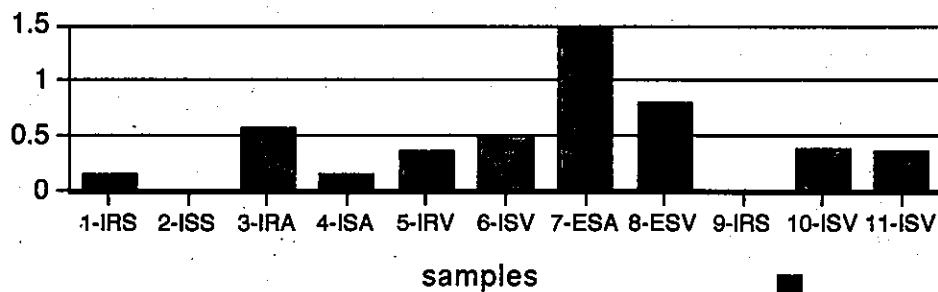


Fig. 2 The ratio of A/B.

[1] D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown and D. M. Hercules, J. Phys. Chem., 1980, 84, 2898.

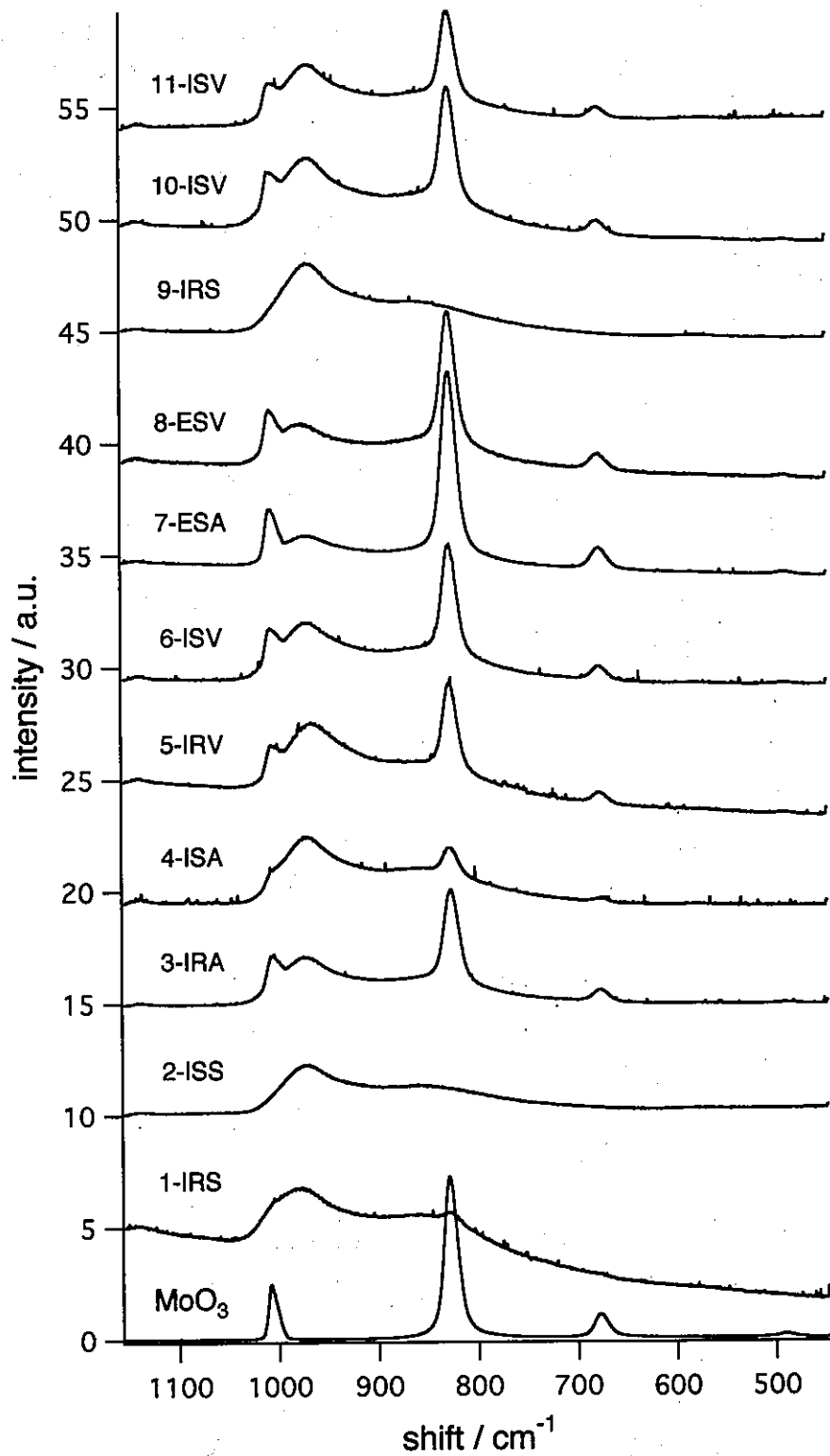


Fig. 1 Laser Raman spectra of MoO₃ and MoO₃/Al₂O₃ samples.

2. FT-IR スペクトル

試料はメノウ乳鉢で粉碎し、粉碎した KBr で希釈し(2wt%)、20分間攪拌した後、ディスクに成型した (200 Kg/cm^2 で 3 分間)。測定は ambient condition で、シングルビーム、透過法にて行った (日本分光 FT/IR-5)。

赤外線吸収スペクトルにおいてモリブデン酸化物の吸収は、担体であるアルミナの強い吸収と領域が重なるため、直接的な観測は困難であった。アルミナとの差スペクトルを Fig. 3 に示したが、差し引きの過程にかなりの任意性があり、細かい議論をするのは難しいと判断された。

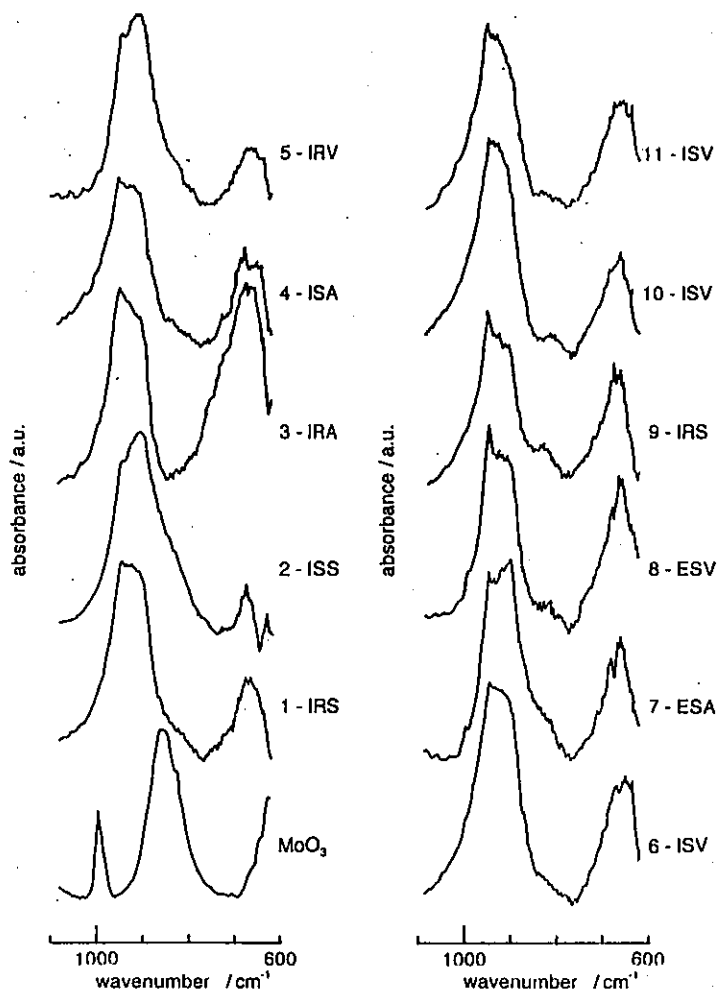


Fig. 3 FT-IR spectra of MoO_3 and $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples.

3. プロピレン転化反応

固定床流通系でプロピレンの転化反応を試みた。試料 0.500 g を秤量し粉碎せずそのまま使用し、窒素酸素流通下 ($\text{N}_2/\text{O}_2=4$, 1.1 ml/sec), 750 K にて 1 時間、窒素流通下同温で 1 時間の前処理を行った。反応はプロピレンを 730 K, 20 ml/min で流通し、30 分後

と60分後にサンプリングし、生成物をGCで分析した。その後、窒素流通下で冷却し、373 Kで再びプロピレンを流通させ、30分後に生成物を分析した。結果をTable 1に示した。

750 Kではメタン、エタン、エチレン、プロパン、ブテンが生成し、生成量も触媒試料間で若干の差が見られたが、ラマンスペクトルで得られた結果とは直接の関連性はないように見える。373 Kではメタセシス反応が進行したが、触媒試料による差異は測定誤差範囲内であった。

Table 1 プロピレンの転化反応

試料	転化率 %	収率% (750 K)					
		メタン	エタン	エテン	プロパン	ブテン	エテン/ブテン
1-IRS	7.7	1.6	0.2	0.9	4.1	0.9	0.9
2-ISS	6.9	1.4	0.2	0.7	3.8	0.8	0.9
3-IRA	8.2	1.8	0.2	1.0	4.2	1.0	1.0
4-ISA	7.0	1.4	0.2	0.8	3.6	1.0	0.8
5-IRV	7.1	1.5	0.2	0.8	3.6	1.0	0.9
6-ISV	7.1	1.5	0.2	0.8	3.6	1.0	0.9
7-ESA	8.0	1.7	0.2	0.9	4.2	1.0	0.9
8-ESV	7.8	1.7	0.2	0.8	4.1	1.0	0.9
9-IRS	7.3	1.5	0.2	0.8	3.9	0.9	0.8
(9-再実験)	7.2	1.5	0.2	0.8	3.8	0.9	0.9
10-ISV	6.5	1.3	0.2	0.7	3.4	0.9	0.8
11-ISV	6.4	1.2	0.1	0.8	3.3	1.0	0.8
ALO-4	2.9	0.2	0.0	0.5	0.2	2.0	0.3

試料	転化率 %	収率% (373 K)		
		エテン	ブテン	エテン/ブテン
1-IRS	0.50	0.26	0.24	1.1
2-ISS	0.33	0.17	0.16	1.1
3-IRA	0.43	0.24	0.19	1.2
5-IRV	0.49	0.26	0.23	1.1
6-ISV	0.42	0.23	0.19	1.2
7-ESA	0.42	0.23	0.19	1.2
8-ESV	0.31	0.17	0.14	1.2
9-IRS	0.30	0.16	0.14	1.1
(9-再実験)	0.47	0.24	0.23	1.1
10-ISV	0.45	0.24	0.21	1.1
11-ISV	0.56	0.29	0.27	1.1
ALO-4	0.00	0.0	0.0	0.0

謝辞

レーザーラマンスペクトルの測定にご協力いただきました、名古屋大学工学部高温エネルギー変換研究センター、北川邦行助教授、大学院生伏谷一成氏に感謝いたします。

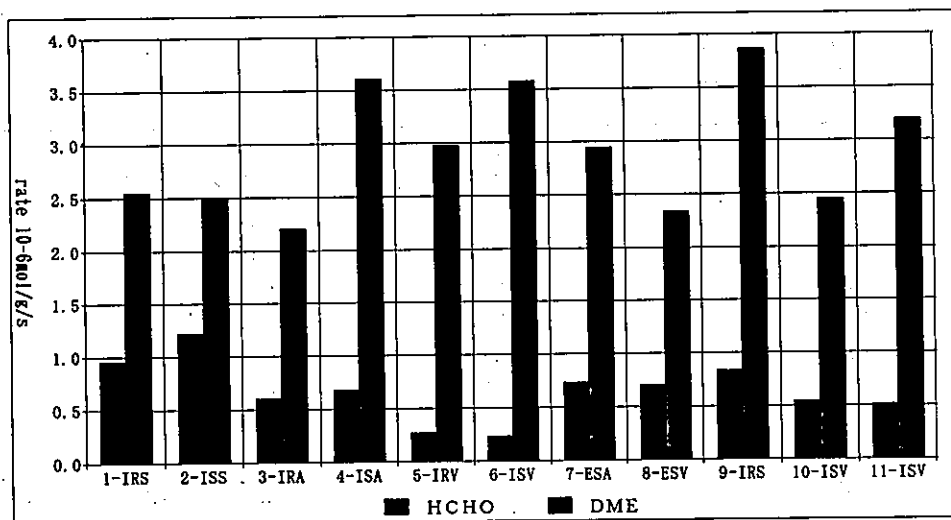
メタノールの酸化反応

(鳥取大工) ○丹羽 幹、手島勝太郎、金 鍾鎭

この反応は担持酸化モリブデンのテスト反応としてよく用いられており、担持 MoO_3 をキャラクタリゼーションすることができる。

実験 流通反応法で触媒量0.1gを用い、3.3ml/min CH_3OH 、15ml/min O_2 、80ml/min N_2 の混合ガスを流して225°Cで反応させ、開始1時間後の触媒活性を記録した。前処理は何もしていない。

結果 生成物は HCHO と $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [DME] で、これ以外の生成物はわずかである。このうち、DMEはアルミナ担体のみで多量に生成し、アルミナ上のL酸点による生成物である。今回の測定では、どの場合でもDMEが生成するが、調製法による顕著な傾向は指摘できない。これに対して、 HCHO はモリブデン上で生成し、調製法による生成量の差が顕著である。

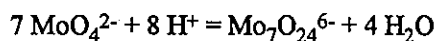


HCHO は乾燥時の雰囲気によって差があり、昇温速度による差はあまりない。つまり、1から6までを見ると、だいたい $S > A > V$ である。また平衡吸着法Eの結果 ESA 、 ESV も似ている。ただし、10, 11の ISV は6 ISV と比べて少し差がある。これに対し、9 IRS は1 IRS と似た結果を与えた。空気を多量に流したり、減圧の条件とすると、

初めから乾燥される可能性がある。したがって、水をともなったまま昇温乾燥するISSおよびIRSがもっとも高い値を示したことになる。

考察 以前の研究で、HCHO生成速度が(Mo)²に比例することから、HCHOの生成にはtwin型のサイトが必要であると考えた¹⁴⁾。今回の結果をこの従来の結果から考察する。

初めに、乾燥過程では水が除かれるが、このことを考察するためにはMo種の水における次の平衡を考慮する必要がある。



この平衡によれば、水をのこしたまま昇温すると、平衡は右に移行するであろう。しかし、水を低温で急速に除けば、平衡はそのままで凍結されることになるであろう。さらにMo₇O₂₄⁶⁻は、MoO₄²⁻よりもtwin型の種となりやすく、高活性種を与えるはずである。

このような考察と実験結果から、水をともなったまま乾燥させると、平衡が式の右に移行し、Mo₇O₂₄⁶⁻がポリマー構造で表面に担持されるためにHCHO生成に高い活性が得られるのではないかと考えられる。ゆっくりと昇温したISSがもっとも高活性なことも説明できる。空気を多量に流したり、減圧下におくと、低温から水が除かれ、平衡が凍結されたのではないかと考えた。平衡吸着法でpH2であれば、Mo₇O₂₄⁶⁻が元々多い。そうなる、今回の実験では試されていないESSは高い活性を示すのではないかと予想する。

9IRSはわれわれが以前から行っている方法にもっとも近い。蒸発乾固では、水がなくなるにつれてゆっくりと乾燥されることになるので、9IRSに近くなると予想される。最後に、昨年用いた試料G-2の触媒活性を測定したところ、HCHO、DMEそれぞれ0.89, 3.61 (μmol/g/s)で、9IRSに近かった。この調製法は、結果的に本反応にとって都合がよいことになる。

(1) Y.Matsuoka, M.Niwa, Y.Murakami, *J. Phys. Chem.*, 94, 1477-1482 (1990).

(2) M.Niwa, H.Yamada, Y.Murakami, *J. Catal.*, 134, 331-339 (1992).

(3) H.Yamada, M.Niwa, Y.Murakami, *Appl. Catal.*, 96, 113-123 (1993).

(4) M.Niwa, M.Sano, H.Yamada, Y.Murakami, *J. Catal.*, 151, 285-291 (1995).

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、芳中聰

提供された11種類のMoO₃/Al₂O₃触媒について、XPSの測定とアルキル置換ジベンゾチオフェン類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、アルキル置換ジベンゾチオフェン類の水素化脱硫反応

アルキル置換ジベンゾチオフェン類を文献記載の方法*)に準じて合成し、これらの水素化脱硫反応を行った。反応管に充填した400mgの触媒を酸素気流下、773Kで2時間前処理した後、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。反応条件は反応温度;573K,水素圧;3MPa,水素流量;200cm³min⁻¹,LHSV;7.6h⁻¹である。反応原料として、DBT:4MDBT:4,6-DMDBT=1:1:1のn-ドデカン溶液を用いた(硫黄濃度として0.15wt%)。反応生成物の液体成分をガスクロマトグラフィーにより分析し、定常状態に達した値を触媒活性として評価した。

【結果と考察】

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に示した。触媒によってBinding Energy値はO(1s);530.14~530.40eV, Al(2p);73.55~73.71eV, Mo(3d3/2);234.64~235.45eV, 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、各触媒の表面組成をMo/Al比(Table)から評価した。その結果、表面組成に若干の差が観察された。つまり乾燥時の昇温速度は遅く、空気を流通させないほうがMo原子の表面濃度が高いことがわかった。

2、アルキル置換ジベンゾチオフェン類の水素化脱硫反応

各触媒を用いた反応結果をTable、及びFigureに示した。含浸法にて調製したサンプル(No.1~6)において空気気流中、空気気流無し、減圧下の3つの方法を比較すると、大きな差は見られないものの、空気気流無しで乾燥させた触媒がわずかに高い脱硫活性を示した。また乾燥時の昇温速度は遅い方が脱硫活性が高くなることがわかった。一方、含浸法で調製した触媒と平衡吸着法で調製した触媒とを比較すると、若干ではあるが各硫黄化合物において平衡吸着法で調製した触媒の脱硫活性が向上している。また平衡吸着法にて調製したサンプル(No.7,8)を比較すると両者に大きな差は見られなかった。さらに他とは異なる乾燥過程によって調製された触媒(No.9,10)については、ほとんど活性の相違はみられなかった。

【結論】

- 1) 含浸法と平衡吸着法では、後者で調製した触媒の方が脱硫活性が高い。
- 2) 乾燥過程において、空気気流無しで昇温速度が遅いほうが脱硫活性の高い触媒の調製が可能になる。

Table アルキル置換ジベンゾチオフェン類の水素化脱硫反応

試料No. (Mo/Al)	転化率/%		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
1 (8.36)	87.7	69.1	25.7
2 (8.31)	89.1	72.2	28.1
3 (7.69)	83.1	63.4	24.7
4 (8.11)	88.8	65.3	25.7
5 (7.53)	79.1	60.6	25.2
6 (7.87)	82.4	61.1	26.5
7 (7.99)	95.1	74.2	32.3
8 (8.45)	95.9	76.3	33.4
9 (7.69)	84.5	68.7	25.3
10 (7.45)	82.1	54.8	19.9

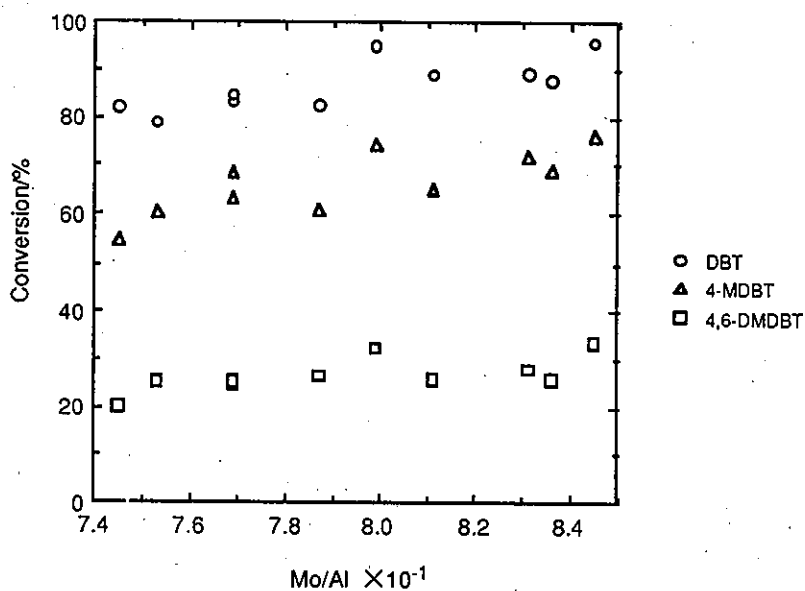


Figure Mo/Al比と各生成物の収率との関係

【参考文献】

*) Gerdil, R., and Lucken, E.A.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 87(2), 213(1965)

NOをプローブ分子に用いたMo硫化物構造のMorphologyの検討

(東北大院工) ○小泉 直人・飯島 稔・西島 達二・山田 宗慶

【緒言】

Mo系硫化物触媒の活性或いは機能は、担体上に高分散したMoS₂構造のMorphology(分散度及び積層数)とも深く関連していると考えられる¹⁾⁻²⁾。このためMo系硫化物触媒を調製するうえで、MoS₂構造のMorphologyの制御といった観点も重要になると考えられる。

MoS₂構造のMorphologyを制御するためには、第1に前駆体であるMo酸化物の構造との相関を明らかにする必要がある。これまでに酸化物触媒の表面構造³⁾⁻⁴⁾及び酸化物触媒から硫化物触媒への変換のメカニズム⁵⁾⁻⁶⁾の解明に関して多くの研究がなされているが、両者の相関は十分に解明されているとはいえない。

昨年度の「触媒調製討論会」ではMoO₃/Al₂O₃触媒調製時の乾燥過程によってMo酸化物の分散度に差が出る可能性が指摘されたが、このものに硫化を施した場合にNO吸着量には大きな差がないことが示された⁷⁾。本研究ではNO吸着量及び吸着NOのFT-IRの測定から、乾燥方法を系統的に変えて調製したMoO₃/Al₂O₃触媒に硫化を施した時のMoS₂構造のMorphologyについて検討した。

【実験】

NO吸着量の測定 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。5%H₂S/H₂気流中室温から673K或いは573Kまで昇温し、各温度で2時間硫化を施した。5%H₂S/H₂流量を30ml/min、圧力を0.25MPaとした。2時間経過後、室温まで降温してから流通ガスをHeに切り換え、そのまま10%NO/Heをパルス法で触媒層に導入した。触媒層を通過したNOをTCDにより定量し、吸着量を求めた。

吸着NOのFT-IRの測定 吸着NOのFT-IRを拡散反射法で測定した。各触媒を乳鉢で均一に粉砕した後、これをステンレス製のin-situセルに充填した。NO吸着量の測定の時と同じ条件で触媒に硫化を施し、室温まで降温してから10%NO/Heをパルス法でin-situセルに導入した。このNO吸着の操作に引き続いてIRスペクトルを測定した。

【結果と考察】

NOはMoS₂構造の配位不飽和サイトに吸着すると考えられるため、NO吸着量の測定から近似的にMoS₂構造の分散度を推定することができる。そこで、はじめに各触媒に硫化を施した時のNO吸着量を測定した。表に673Kで硫化を施した触媒のNO吸着量を示す。2-ISS、4-ISA及び6-ISVについて再現性を確認した。触媒間でのNO吸着量の差は最大で0.3 ml/g-cat.程度であり、また乾燥時の昇温速度或いは雰囲気とNO吸着量との間に明確な相関は見られない。このことから673Kで硫化を施した時に形成するMoS₂構造の分散度は、乾燥時の昇温速度や雰囲気に大きく依存しないと推測される。しかし

Table Amount of NO adsorbed on sulfided catalysts

	NO uptake /ml/g-cat.	
	673/K *	573/K *
1-IRS	2.89	
2-ISS	2.97 (2.85)	3.27
3-IRA	3.01	
4-ISA	2.73 (2.79)	3.15
5-IRV	2.88	
6-ISV	2.91 (2.92)	3.06
7-ESA	3.14	
8-ESV	2.97	
9-IRS	2.74	
10-ISV	2.82	
11-ISV	2.79	

* Sulfidation temperature

673Kで硫化を施した場合には、硫化温度が十分に高いため、いずれの触媒でも熱力学的に非常に安定なMorphologyを有するMoS₂構造が形成してしまう可能性もある。

そこで次に触媒に573Kで硫化を施した時のNO吸着量を測定した(表)。測定の対象として、673Kで硫化を施した時のNO吸着量が最も少ない4-ISA及びこれと乾燥時の雰囲気異なる2-ISS、6-ISVを選んだ。673Kで硫化を施した触媒と比較して、各触媒のNO吸着量は多いことがわかる。このことから573Kで硫化した時に形成するMoS₂構造は、673Kで硫化を施した時に形成するそれとは異なり、やや分散度が高いと推測される。しかしこの場合でも触媒間でのNO吸着量の差は0.2ml/g-cat.程度であり、673Kで硫化を施した時と同程度である。従って573Kで硫化を施した場合でも、形成するMoS₂構造の分散度は乾燥時の雰囲気に大きく依存しないと推測される。

MoS₂構造の配位不飽和サイトに吸着したNOの状態(結合角や結合次数)は、配位不飽和サイト周辺の構造を反映すると考えられる。従ってNOの吸着状態から、NOの吸着量の測定とは別の観点で、MoS₂構造のMorphologyを検討できる可能性がある。そこで2-ISS、4-ISA及び6-ISVに673Kで硫化を施した時の吸着NOのFT-IRを測定した(図1)。スペクトルの強度は触媒間で若干の差があるが、スペクトル全体の形状及びピークが現れる波数は各触媒でほぼ等しい。従って触媒間でNOの吸着状態に大きな差はないと言える。つまり吸着NOのFT-IR測定からも、673Kで硫化を施した時に形成するMoS₂構造のMorphologyは乾燥時の雰囲気に大きく依存しないと推測される。

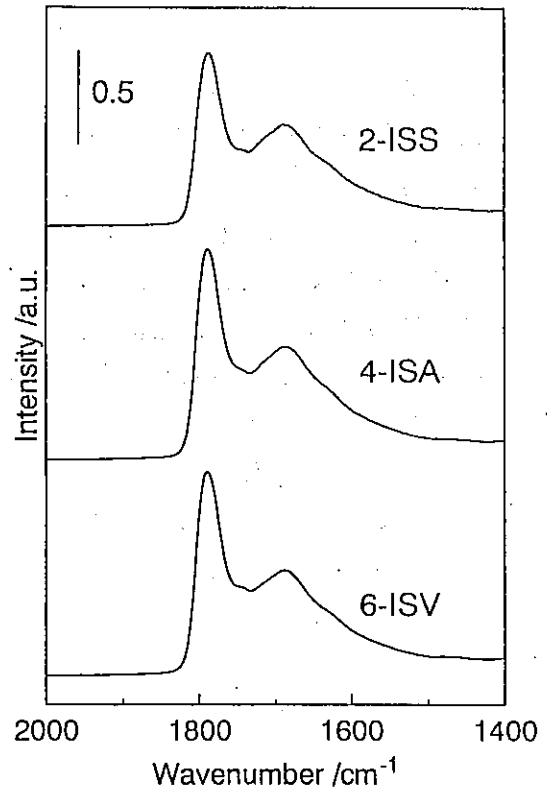


Fig. FT-IR spectra of NO adsorbed on sulfided catalysts.

【引用文献】

- 1)Kasahara, S., Miyabe, S., Shimizu, T., Takase, H., Yamada, M., *Sekiyu Gakkaishi*, 38, 81 (1995)
- 2)Kameoka, T., Sato, T., Yoshimura, Y., Shimada, H., Matsubayashi, N., Nishijima, A., *Sekiyu Gakkaishi*, 37, 467 (1994)
- 3)Chang, S. -C., Leugers, M. A., Bare, S. R., *J. Phys.Chem.*, 96, 10358 (1992)
- 4)Bare, S. R., Mitchell, G. E., Maj, J. J., Vrieland, G. E., Gland, J. L., *J. Phys. Chem.*, 97,6048 (1993)
- 5)Arnoldy, J. A. M., de Bok, G. D., Mouljin, J. A., *J. Catal.*, 92, 35 (1985)
- 6)de Boer, M., van Dillen, A. J., Koningsberger, D. C., Geus, J. W., *J. Phys. Chem.*, 98, 7862 (1992)
- 7)笠原 清司, ピヤラットパンヤ, 山田 宗慶, 第16回参照触媒討論会資料, (1994), p.31

モリブデン-アルミナ参照触媒の調整法と触媒活性

物質研、芝浦工大* 西嶋昭生、若林貴文*、佐藤利夫、奈良和正*、肥後学*、
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脱硫（HDS）活性をモデルテスト反応により評価した。HDS活性の評価に用いた触媒は、通し番号1から11までの11種類の13wt% MoO₃/Al₂O₃である。

実験： 11種類の触媒は予備硫化を行い、4連のオートクレーブ(50cm³)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、5vol%H₂S/H₂S(200ml/m)の硫化水素雰囲気を用い、400℃、2hの条件下で行った。HDS活性の評価に用いた反応条件は、モデル化合物として 5wt% ジベンゾチオフェン/デカリン溶液 10 ml；触媒 0.3 g；H₂初圧 70 kg/cm²；反応温度 370℃；反応時間 1 h の反応条件を用いた。また、各触媒を 16~28mesh に粉碎し、同一条件下で予備硫化、モデルテスト反応を行った。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。

表-1 MoO₃/Al₂O₃触媒のHDS活性

Catalyst	CHB* ¹ (%)	Biphenyl (%)	HDS活性 (%)	CHB/ Biphenyl* ²
1-IRS	19.3	10.8	30.2	1.78
2-ISS	20.9	10.9	31.9	1.90
3-IRA	16.3	10.4	26.8	1.55
4-ISA	13.9	9.90	23.8	1.41
5-IRV	20.5	9.13	29.6	2.24
6-ISV	17.2	8.30	25.5	2.07
7-ESA	20.7	8.82	29.5	2.35
8-ESV	20.6	8.32	28.9	2.47
9-IRS	18.0	7.78	29.7	2.31
10-IRV	20.4	8.95	29.4	2.28
11-ISV	14.7	7.18	21.9	2.05

*1: Cyclohexylbenzene

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

表-2 MoO₃/Al₂O₃触媒(16~28mesh)のHDS活性

Catalyst (16~28mesh)	CHB ^{*1} (%)	Biphenyl (%)	HDS活性 (%)	CHB/ Biphenyl ^{*2}
1-IRS	18.7	11.7	30.4	1.59
2-ISS	16.5	10.4	27.0	1.59
3-IRA	18.2	9.00	27.8	2.03
4-ISA	14.1	10.4	24.5	1.35
5-IRV	12.6	9.35	21.9	1.34
6-ISV	13.3	9.57	22.9	1.39
7-ESA	17.3	9.68	27.0	1.79
8-ESV	17.6	10.8	28.5	1.62
9-IRS	16.6	8.52	25.1	1.95
10-IRV	16.6	8.54	25.1	1.94
11-ISV	14.8	7.28	22.0	2.03

*1: Cyclohexylbenzene

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

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HDS活性を表-1に示す。触媒により、HDS活性の差が認められた。しかしながら、調製手法との相関は必ずしもはっきりとせず、触媒により活性金属の担持量および状態が異なるものと予想される。次に、触媒を16~28 meshに粉碎し、再度HDS活性を測った結果を表-2に示す。表-2の結果は表-1の結果に比べ、図-1に示すように多くの触媒で有効表面積の増加にもかかわらず、活性が低下している。これらの結果から、触媒粒表面層に活性金属が濃縮されており、触媒上に活性金属が均一に分散されていないことがわかる。図-2は参照実験として、活性金属の担持量の異なるCo-Mo, Ni-Mo, Ni-Co-Moおよび、Mo触媒を調製し、硫化後のHDS活性を示したものである(反応温度340℃)。この図から、Mo触媒のHDS活性は極めて低いことがわかる。また、金属担持量13wt%(MoO₃として)の領域は活性が変化する領域であり、金属担持量が異なるとHDS活性も変化する事がわかる。

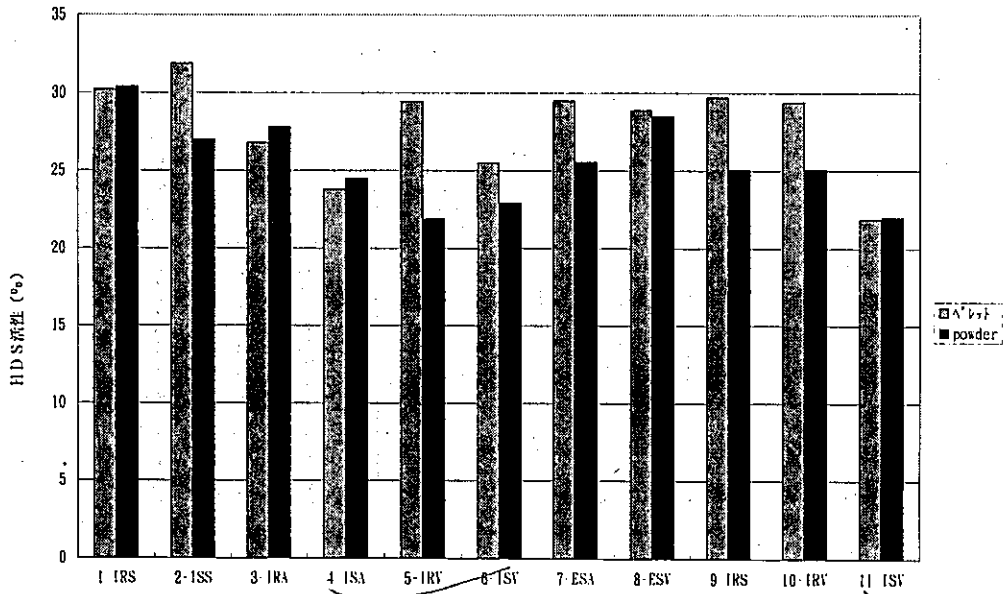
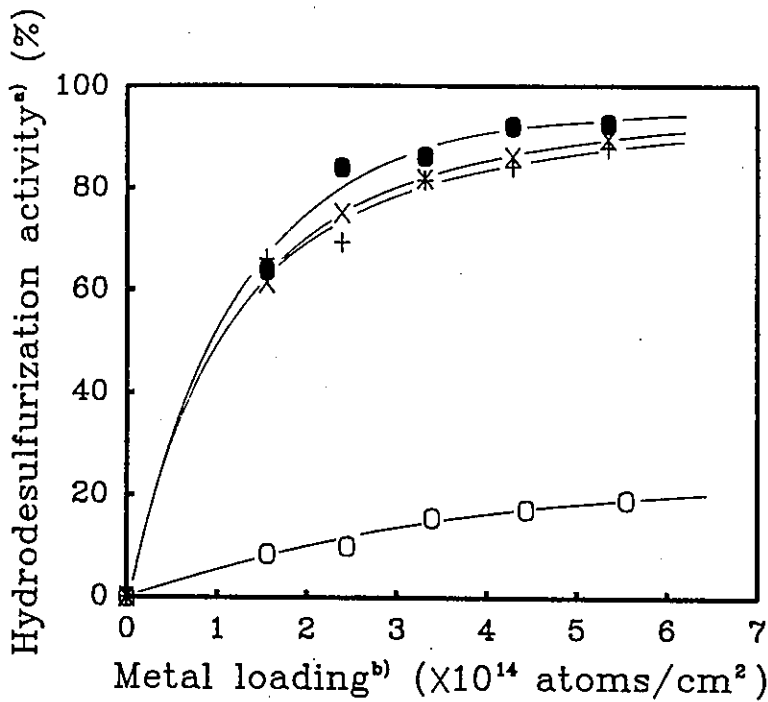


図 - 1 Mo O₃ Al₂O₃ 触媒の HDS 活性

low loading

low loading



○ Mo, ○ Ni-Mo, + Co-Mo, × Ni-Co-Mo.

図 - 2 Hydrodesulfurization Activities of Molybdenum Sulfide Catalysts

ジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応における $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の比較

(東農工大) 加部利明○石原 篤・張 慶

1. 緒言

参照触媒委員会より提供された11種類の $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のうち2種類(1-IRS及び7-ESA)を選び、当研究室でこれまで検討してきた $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒とジベンゾチオフェン(DBT)の水素化脱硫反応(HDS)における触媒活性及び生成物選択性を比較検討した。

2. 実験

$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒調製において、表面積 $256\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.647\text{ml}/\text{g}$ の Al_2O_3 を用いて、基本的に3-IRAと同じ方法で MoO_3 が6、12、16及び20wt%の触媒を調製した。脱硫反応には固定床流通式反応装置を用い、 $0.42\text{-}0.84\text{ mm}$ の大きさにふるった各触媒 0.2 g を石英砂で 3cc に希釈して用いた。触媒を反応前に $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (H_2S 3%)の混合ガスで 400°C で3時間予備硫化した後、反応温度 $260\text{-}340^\circ\text{C}$ 、反応ガス全圧 $50\text{ kg}/\text{cm}^2$ 、水素流量 $18\text{ l}/\text{h}$ 、 $\text{WHSV}70\text{ h}^{-1}$ 、 $\text{DBT}1.0\text{ wt}\%$ 濃度(溶媒:テトラリン)の条件下で反応を行った。反応生成物は島津GC-9A F.I.D ガスクロマトグラフィーで分析した。

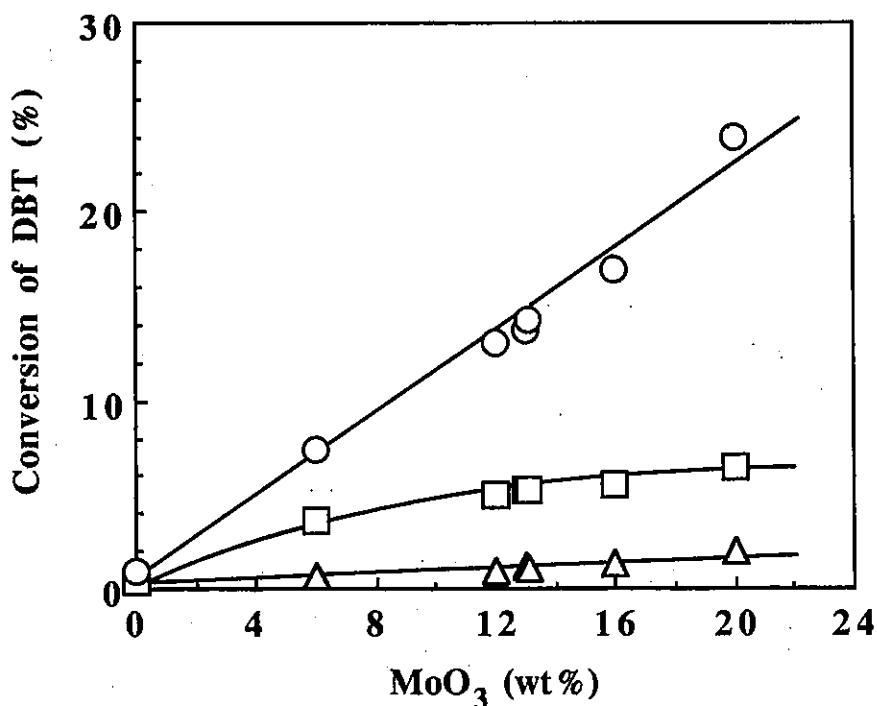


図1 モリブデン担持量のDBTの全転化率に及ぼす影響
○: 340°C , □: 300°C , △: 260°C ; MoO_3 13wt%: 左1-IRS, 右7-ESA

3. 結果と考察

何れの触媒もDBTのHDSに活性を示し、生成物はビフェニル(BP)及びシクロヘキシルベンゼン(CHB)であった。図1に MoO_3 の担持量に対してDBTの全転化率をプロットした。何れの温度でも担持量の増加に伴い、少なくとも20wt%まではDBTの転化率が向上しており、特に340℃では直線的に増加している。 MoO_3 13wt%の参照触媒も各温度の線上に正確に乗っていることが分かる。図2に MoO_3 の担持量に対してDBTのBPへの転化率を、図3に MoO_3 の担持量に対してDBTのCHBへの転化率をそれぞれプロットした。図2の結果は、ほとんど図1の結果と同じであった。図3において、340℃の参照触媒のプロットが線上から逸脱しているように見えるが、この差は0.1%に過ぎず誤差範囲に入ってくる。表1に各触媒の各温度における生成物のBPへの選択率を示す。何れの場合もほぼ90%に近い値を示し、これらの結果からは生成物選択率について触媒間の有意な差があるとは思われない。以上の結果は、DBTのHDSにおいて、当研究室で調製した触媒、1-IRS及び7-ESAの間に調製法による差がほとんどないことを示している。また、JRC-ALO4の表面積が $174\text{m}^2/\text{g}$ であり、我々の用いたものが $256\text{m}^2/\text{g}$ であることを考慮すると、 MoO_3 の担持量が12-13wt%では、表面積の差が活性や選択性にあまり影響しないことを示している。

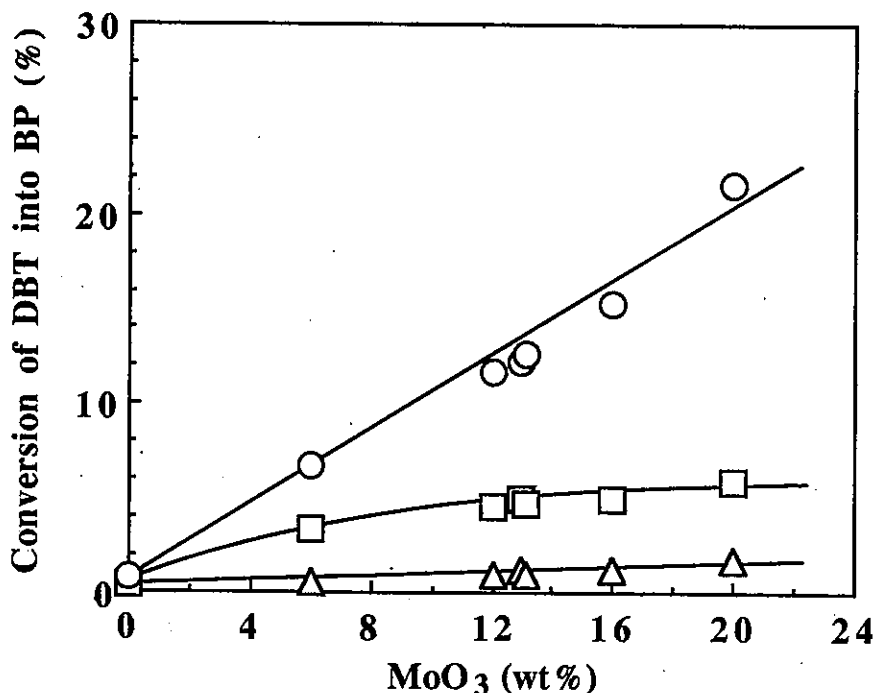


図2 モリブデン担持量のDBTのBPへの転化率に及ぼす影響
 ○: 340℃, □: 300℃, △: 260℃; MoO_3 13wt%: 左1-IRS, 右7-ESA

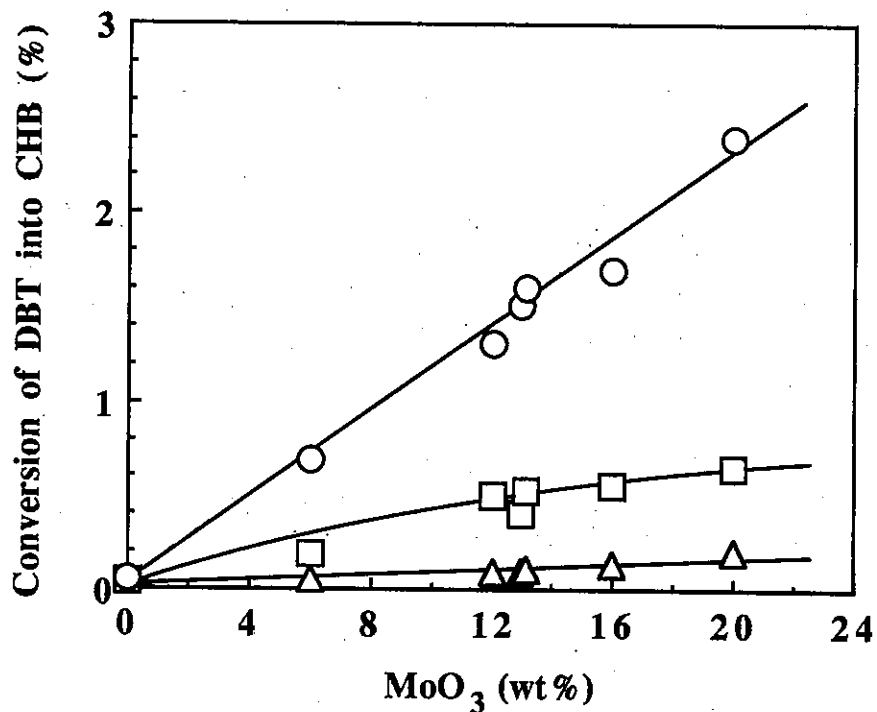


図3 モリブデン担持量のDBTのCHBへの転化率に及ぼす影響
 ○: 340°C, □: 300°C, △: 260°C; MoO₃ 13wt%: 左1-IRS, 右7-ESA

表1 MoO₃/Al₂O₃触媒の各温度におけるBP選択率

温度 (°C)	12wt% (%)	16wt% (%)	20wt% (%)	1-IRS (%)	7-ESA (%)
260	90	88	90	92	90
300	90	90	90	92	90
340	90	90	90	89	88

モリブデン-アルミナ参照触媒の脱硫及び水素化活性

(九大総理工、機能研) ○江口 誠一郎、磯田 隆聡、光来 要三、持田 勲

1. 緒言

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($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)触媒11種類の脱硫及び水素化活性を、モデル反応により評価した。脱硫活性には、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、また水素化活性にはナフタレンを用いた。

2. 実験

反応には50mlのマイクロオートクレーブを用いた。脱硫活性試験では、モデル化合物として4,6-DMDBTを別途合成し¹⁾、n-デカン溶媒10g、4,6-DMDBT 0.01gをオートクレーブ中に仕込んだ。また水素化活性試験では、n-デカン溶媒9g、ナフタレン1gをオートクレーブ中に仕込んだ。触媒1.0gは、硫化装置に仕込み、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 5/95$ vol %気流中、 360°C -2hで予備硫化処理を行った後、試料溶液中に添加した。活性試験は、反応温度 300°C 、初期水素圧2.5MPa、反応時間60minの条件で行った。反応後の各種生成物の定量はFID-GC (Yanaco G3800)により行った。また市販の $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒(KF-842, $\text{NiO}:\text{MoO}_3=3:15$ 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。

3. 結果及び考察

4,6-DMDBTの脱硫反応ルートをFigure 1に示す。 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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)の二つであり、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⁾。

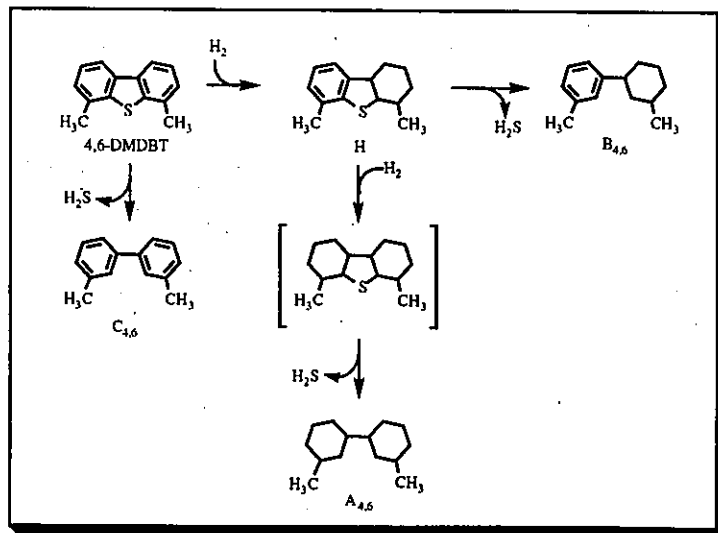


Figure 1 4,6-DMDBTの脱硫反応ルート

MoO₃/Al₂O₃触媒の脱硫及び水素化活性をTable 1に示す。

Table 1 MoO₃/Al₂O₃触媒の脱硫及び水素化活性

触媒	脱硫活性				転化率(%)	水素化活性 転化率(%)
	生成物収率(%)					
	A _{4,6}	B _{4,6}	C _{4,6}	H		
1-IRS	1.9	2.6	0.8	13.9	19.2	25.5
2-ISS	3.2	3.4	1.0	14.1	21.7	18.1
3-IRA	2.9	3.2	0.9	13.7	20.7	24.8
4-ISA	1.0	1.0	0.4	12.0	14.4	15.3
5-IRV	2.7	4.8	0.9	14.5	22.9	19.0
6-ISV	5.0	5.6	1.0	16.8	28.4	19.1
7-ESA	4.1	5.3	1.0	15.3	25.7	19.9
8-ESV	4.0	5.0	1.0	14.7	24.7	16.5
9-IRS	5.6	8.7	1.7	14.9	30.9	22.1
10-ISV	2.7	4.5	0.7	14.2	22.1	19.0
11-ISV	3.0	3.3	0.8	14.2	21.3	16.3
平均値	3.3	4.3	0.9	14.4	22.9	19.6
NiMo	15.5	52.1	3.7	2.5	73.8	76.1

MoO₃/Al₂O₃触媒では、4,6-DMDBTの転化率は14.4-30.9%(平均値22.9%)の活性である。これに対して市販のNiMo/Al₂O₃触媒では76.1%の転化率を示し、助触媒の有無の差が顕著に表れている。生成物収率を見ると、MoO₃/Al₂O₃触媒を用いた場合、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(H)は14.4%と生成物の大部分を占めているが、両側環水素化脱硫生成物(A_{4,6})、片側環水素化脱硫生成物(B_{4,6})は少なく、直接脱硫生成物(C_{4,6})にいたってはメチル基による立体障害のため反応が進行せず、ほとんど存在していない。一方、NiMo/Al₂O₃触媒を用いた場合、Hは2.5%とほとんど残存せず、主生成物はHが脱硫されたB_{4,6}で、52.1%とMoO₃/Al₂O₃触媒を用いた場合の約12倍の収率であり、A_{4,6}についても、15.5%とMoO₃/Al₂O₃触媒を用いた場合の約5倍の収率である。C_{4,6}については、MoO₃/Al₂O₃触媒を用いた場合と同様、低収率である。このように、NiMo/Al₂O₃触媒を用いた場合、Niが添加されたことにより、4,6-DMDBTは環の水素化を経て脱硫されるが、MoO₃/Al₂O₃触媒を用いた場合、脱硫活性が著しく低いため、4,6-DMDBTは環が水素化されただけにとどまっている。ナフタレンの転化率についても、NiMo/Al₂O₃触媒では水素化活性が著しく高いのに対して、MoO₃/Al₂O₃触媒では15.3-25.5%(平均値19.6%)といずれも水素化活性は低くなっている。

本研究の結果からは、平衡吸着法で調製した触媒の方が、含浸法で調製した触媒よりも若干高活性である。しかし、乾燥雰囲気の違いによる活性の変化は特に見られない。同様に乾燥時の昇温速度の違いによる活性の系統的な変化も見られない。MoO₃/Al₂O₃触媒の脱

硫及び水素化活性と触媒の乾燥時間との関係をFigure 2に示す。昇温速度が速い場合、定温乾燥時間が長くなるにしたがって活性はわずかに高くなる傾向が見られる。

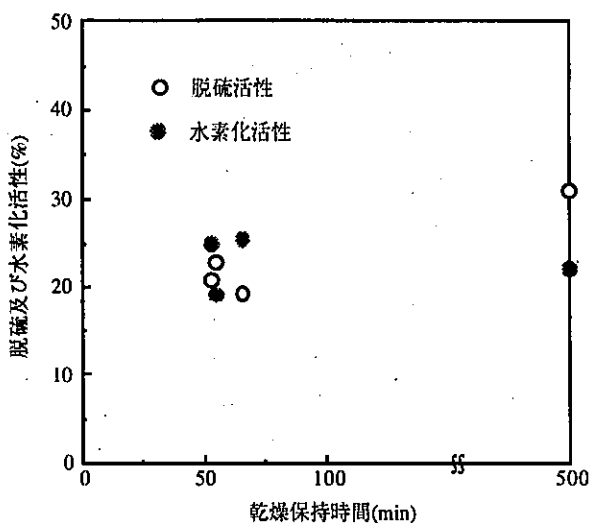


Figure 2 脱硫及び水素化活性と触媒の乾燥時間との関係

調製法の違いにより活性に若干の差異があるものの、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性著しい変化は見られず、触媒調製法が活性に直接影響を及ぼしているのかを厳密に議論することは困難である。

4. 参考文献

- 1) G. Lucken et al, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 213 (1965).
- 2) 磯田隆聡, 馬 篠良, 持田 勲, 石油学会誌 37, 368 (1994).

V₂O₅ (5wt%) - TiO₂ (95wt%)



担持バナジウム触媒の調製とキャラクターゼーション 平成5年度、平成6年度の成果報告

バナジウム・グループでは平成5年度、6年度にわたり含浸法により調製した5wt%V₂O₅/TiO₂触媒の調製法と触媒の構造、触媒反応について検討を行った。平成5年度は担体に主としてJRC-TIO-4を、続く平成6年度にはJRC-TIO-3を担体に用いて、調製法の相違および担体の結晶相の違いによる担持バナジウムの構造と触媒反応について検討した[1-7]。以下に結果を要約した。

1. 調製

Fig. 1調製のフローチャートを、Table 1に詳細を示した[1-7]。それぞれの試料はVTn-X(nは担体TiO₂の番号、Xは調製グループの記号)と表記した。これらの試料の調製における手続きはほぼ共通しているが、含浸操作の際の溶媒の種類、量、蒸発乾固の操作、焼成雰囲気、整粒のためのプレス操作を相違点とする。

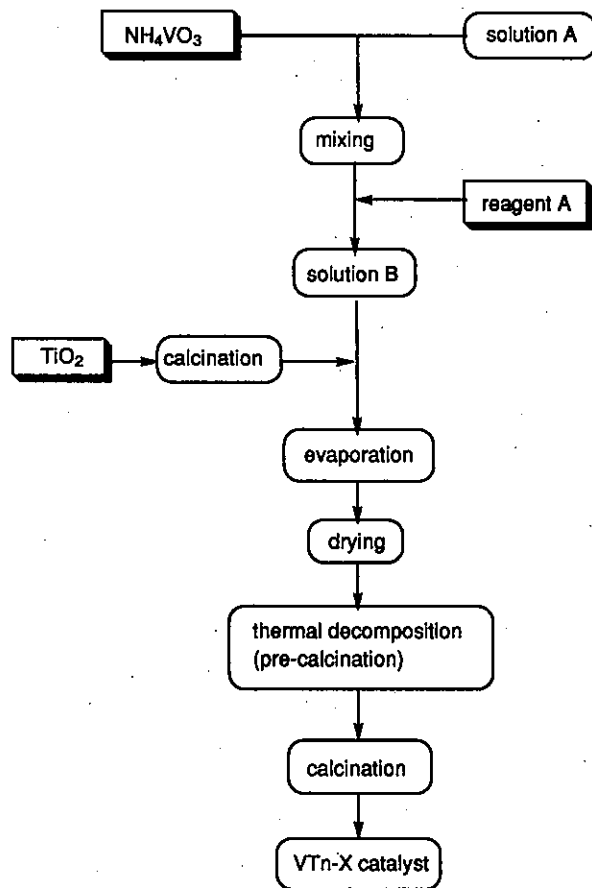


Fig. 1 Procedure for preparation of VTn-X catalysts.

Table 1 Preparation conditions of VTn-X catalysts.

sample name	VTn-K	VTn-M	VTn-S	VTn-T	VTn-N
amount of NH_4VO_3 /g	1.607	1.3761	2.58	1.605	1.29
amount of TiO_2 /g	25.0	20.3201	38.0	23.7	19.0
solution A	H_2O	2N aq. soln. oxalic acid	H_2O	H_2O	H_2O
conc. NH_4VO_3 /mol dm ⁻³	0.0916	0.871	0.147	0.0686	0.110
reagent A	HNO_3	-	oxalic acid	H_2O	oxalic acid
solution B	150	13-14	150	200	100
conc. /mol dm ⁻³	0.0392	0.735	0.0630	0.0361	-
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NH}_4\text{VO}_3$ mol/mol	-	1.360	2.992	-	2.992
calcination of TiO_2	none	573K, 3h, air	none	none	none
evaporation		water bath 3h	evaporator 323-343K, 2h	water bath 348K, 5h	water bath 3h
drying	398K, 12h air	383K, 12h air	(evaporator)	383K, 18h air	373K, 24h air
thermal decomposition (pre-calcination)	673K, 2h air	-	673K, 3h O_2 flow	-	673K, 3h O_2 flow
calcination	773K, 3h air	723K, 12h air	773K, 3h O_2 flow	773K, 5h dry-air flow	773K, 3h O_2 flow
sieving	powder	powder	24-48mesh	powder	24-48mesh

2. キャラクターゼーション

Table 2にICP, BET表面積, 細孔分布, 平均粒子径測定の結果を示した[4,7]。ICPにより分析した組成は仕込み値とほぼ一致していた。BET表面積は2研究室で測定され、その誤差は最大9.8%, 平均で4.2%であった。調製法による表面積のばらつきはあるが調製条件との関連は明確でない。また、担体 TiO_2 に比べ平均粒子径が大きくなっており、二次粒子が凝集したと考えられる。なお、プレス処理をしたVTn-S, VT3-Nでは細孔容積が小さく、その効果が示唆された。また、XRDでは大部分の試料は TiO_2 の回折線のみ観察されたが、VT3-Kには V_2O_5 結晶の回折線がわずかに見られた。

Table 2 Profiles of VTn-X catalysts.

Catalysts	V_2O_5 content / wt%		Surface area /m ² g ⁻¹		Pore volume /cm ³ g ⁻¹	Mean diameter / nm
	loaded	measured	lab.1	lab.2		
VT3-K	4.76	4.79	40.0	42.0	0.49	63.0
VT3-M	5.00	5.01	40.0	42.0	0.50	73.0
VT3-S	5.01	4.98	41.0	40.0	0.21	44.0
VT3-T	5.00	5.48	39.0	43.0	0.50	64.0
VT3-N	5.01	5.07	36.0	33.0	0.18	42.0
VT4-K	4.76	4.77	45.0	46.0	0.27	58.0
VT4-M	5.00	4.69	37.0	37.0	0.79	100.0
VT4-S	5.01	4.94	40.0	38.0	0.25	43.0
VT4-T	5.00	5.00	42.0	42.0	0.31	58.0
JRC-TIO-3			48			30-50
JRC-TIO-4			50			21.0

Fig. 2にはラマンスペクトルを示した[3]。いずれの試料も 1034cm^{-1} 付近に非晶質のバナジアに帰属されるブロードなピークが観察され、バナジアは大部分が高分散に担持されていることを示している。担持バナジアが高分散であることはFT-IRからも確かめられている[2]。しかしながら、VT3-KおよびVT4-K, VT4-S, VT4-Tには 1002cm^{-1} に結晶性のバナジアに帰属される鋭いピークが見られ、調製法による分散性の違いが見られた。ピリジン吸着IRからは触媒表面にL酸,B酸の両酸点の存在が示され、これらの比は担体、調製法の違いによりわずかに異なった[3]。

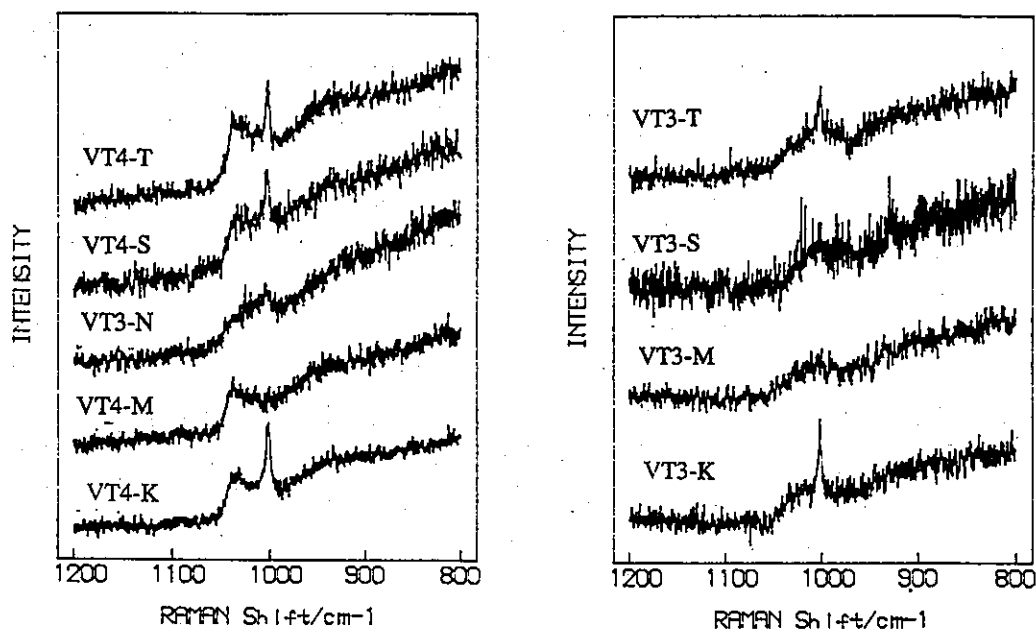


Fig. 2 Raman spectra of VTn-X catalysts.

Table 3にXPS測定の結果を示した[2]。いずれのスペクトルにおいてもV2pに帰属される $517.2\text{-}517.6\text{eV}$ のピークは、単味 V_2O_5 に比べてブロードであり、 V^{5+} 以外にも V^{4+} が表面V種として共存していることを示している。特にVT3-MではV2p $_{1/2}$ は著しくブロードであり担体 TiO_2 との強い相互作用を示している。また、V2p/Ti2p強度比の低いVTn-K, VTn-T, VT4-Sはラマンスペクトルにおいて結晶性バナジアのピークが見られており、分散度の傾向がXPSとラマンで対応している。表中に示した表面積当たりの表面 $\text{V}=\text{O}$ 数もVTn-M,N,SがVTn-K,Tに比べて高く、例外はあるものの、XPS、ラマンの結果と同様の傾向にあった。すなわち、担体の違いに関わらず、触媒調製に稀酸水溶液を用いた場合に、表面バナジアは高い分散性を示した。

Table 3 Results of XPS and NARP.

Catalysts	Peak position			V2p _{3/2} Half width	I(V2p)/I(Ti2p)	V=O species	
	V2p _{3/2}	O1s _{1/2}	Ti2p _{3/2}			μmol g ⁻¹	μmol m ⁻²
VT3-K	517.2	530.3	459.1	2.14	0.298	93	2.2
VT3-M	517.2	530.3	459.1	3.30	0.342	148	3.5
VT3-S	517.4	530.4	459.0	2.32	0.342	150	3.8
VT3-T	517.2	530.3	459.0	2.14	0.334	100	2.3
VT3-N	517.6	530.4	459.1	2.35	0.314	156	4.7
VT4-K	517.4	530.4	459.1	2.24	0.207	125	2.7
VT4-M	517.5	530.5	459.1	2.22	0.360	172	4.6
VT4-S	517.5	4.9	459.1	2.02	0.269	170	4.5
VT4-T	517.5	530.5	459.1	2.18	0.270	139	3.3
V ₂ O ₅	517.5	530.4	-	1.4	-	22	3.8

3. 触媒反応

触媒反応としてはベンゼン、プロピレン、プロパン、COの酸化反応を行った。Table 4にCOおよびプロパン酸化反応の結果を示した[4,5]。プロパンの酸化反応における転化率は11~17%であったが、活性の序列は上記のキャラクタリゼーションと特に相関性はなく、またプロピレン選択率は転化率の関数となっており、この反応においては担持バナジアに質的な違いは見られなかった。これはプロピレン酸化反応の場合も同様であった[5]。CO酸化反応はプレス操作による細孔分布の変化が構造敏感反応である本反応に反映されることを予想して行われたが[4]、細孔分布との相関性は明らかでない。しかしながら、活性の序列はN>M,S>K,Tであり、これは先のキャラクタリゼーションで明らかとなったバナジアの分散性と対応した。

Table 4 Results of oxidation reaction of CO and propane over VTn-X catalysts.

Catalysts	CO oxidation				Propane oxidation			
	Conv. %	Reaction rate mmol g ⁻¹ s ⁻¹	rate μmol m ⁻² s ⁻¹	T. F.* s ⁻¹	Conv. %	T. F.* s ⁻¹	Select. / % C ₃ H ₆ C ₂ H ₄	Conv. %
VT3-K	13.9	1.35	32.5	14.6	11.2	1.7	25 0.6	-
VT3-M	7.8	0.78	18.6	5.2	14.4	1.4	22 0.5	-
VT3-S	12.1	1.16	29.3	7.8	17.0	1.6	16 tr.	-
VT3-T	3.9	1.37	32.0	13.7	16.0	2.2	18 tr.	-
VT3-N	17.1	1.61	48.6	10.3	-	-	-	54.9
VT4-K	7.1	0.70	15.2	5.6	-	-	-	57.7
VT4-M	3.8	0.37	10.0	2.1	-	-	-	53.9
VT4-S	5.4	0.54	14.3	3.2	-	-	-	50.7
VT4-T	6.2	0.61	14.6	4.4	-	-	-	48.9

* (Reaction rate)/(surface V=O species).

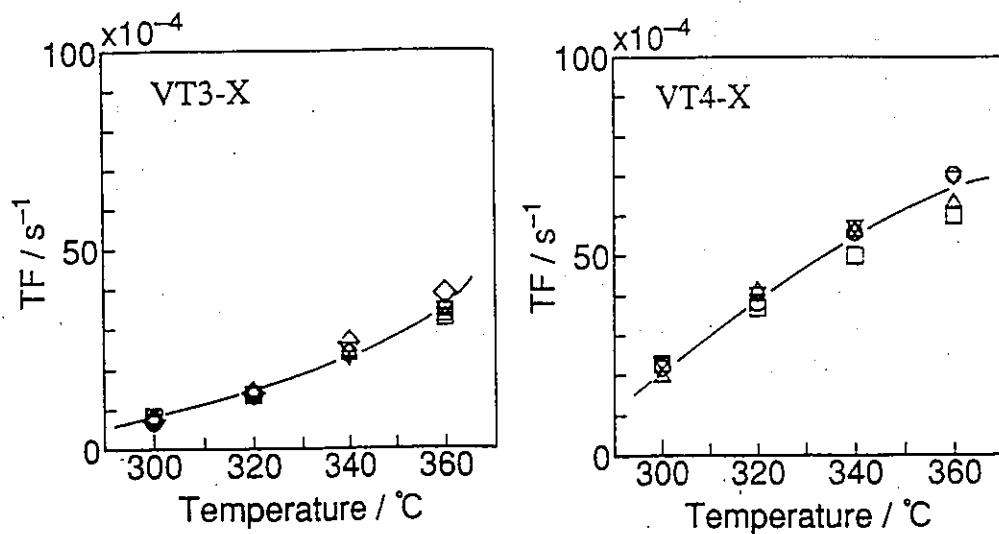


Fig. 3 Turnover frequency over VTn-K(○), M(□), S(△), T(▽) and N(◇).

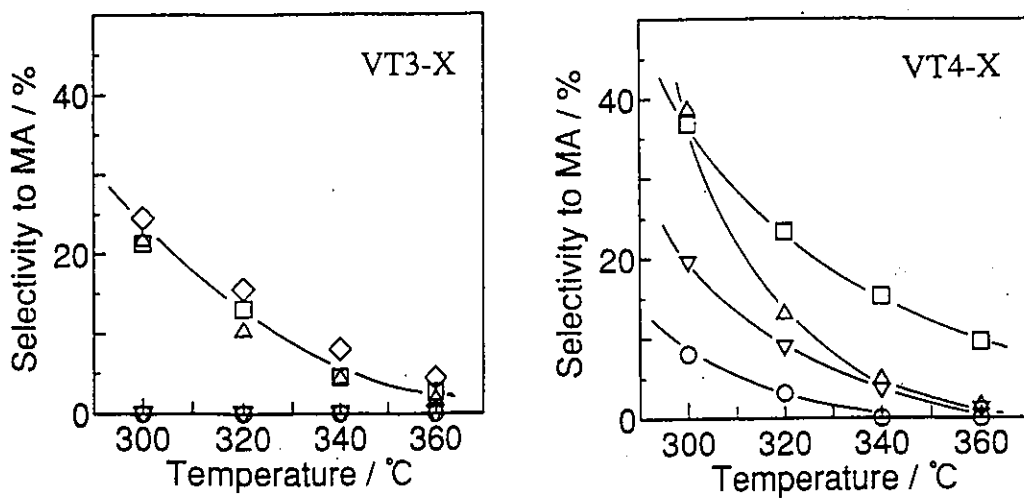


Fig. 4 Selectivity to maleic anhydride (MA) over VTn-K(○), M(□), S(△), T(▽) and N(◇).

Fig. 3にベンゼン酸化反応における表面V=O種当たりの活性(Turnover Frequency, TF)を、Fig. 4に無水マレイン酸(MA)選択性を示した[4]。表面V=O種当たりの活性はTIO-3担体とTIO-4担体を用いた試料でそれぞれ同一線上にのり、調製法に関わらず担体の種類に依存した。また、MA選択性において、TIO-4担体では全ての試料で部分酸化による無水マレイン酸の生成が見られたのに対して、TIO-3担体では無水マレイン酸が生成するものと、完全酸化しかおこらないものの2つに明確に区別された。前者は蓚酸水溶液から調製されているが、後者は硝酸水溶液および水溶液から調製された触媒である。キャラクタリゼーションの結果では、蓚酸水溶液を用いた場合、バナジアが高分散になる傾向があり、MA選択性の違いがバナジアの分散性、あるいは非晶質と結晶性バナジアの割合の違いに依存すると推測される。

以上のように、触媒反応によっては活性・選択性が調製法、担体の種類に著しく依存する例が見られた。

(名大工 薩摩 篤)

文献

- [1] 参照触媒討論会資料, 15, 21 (1993); 16, 33 (1994).
- [2] 計良善也, 鎌田正彦, 花田義久, 小南 博, 参照触媒討論会資料, 15, 29 (1993); 16, 41 (1994).
- [3] 戸田与志雄, 小西祥一郎, 宮田壽, 参照触媒討論会資料, 15, 32 (1993); 16, 45 (1994).
- [4] 薩摩篤, 服部忠, 村上雄一, 参照触媒討論会資料, 15, 26 (1993); 16, 37 (1994).
- [5] 田中庸裕, 竹中壮, 船引卓三, 吉田郷弘, 参照触媒討論会資料, 15, 37 (1993); 16, 51 (1994).
- [6] 新山浩雄, 百目木礼子, 石川聡, 参照触媒討論会資料, 15, 23 (1993).
- [7] 野島繁, 今井哲也, 参照触媒討論会資料, 15, 35 (1993); 16, 49 (1994).

.. Propertyもある.

CoO(2wt%) - Al₂O₃(98wt%)



CoO/Al₂O₃触媒による1-ブテン酸化脱水素反応と還元度、XRD測定

(埼玉大・工)安藤知栄, 伊藤高志, 市岡和之, 三浦 弘

1 1-ブテンの酸化反応

[実験]

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 ガスを流しながら反応温度(300°Cまたは 400°C)まで昇温し、温度が安定したら原料ガス(1-ブテン/空気=0.1ml/0.7ml)をガスタイトシリンジで注入した。

異性化生成物として 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をそれぞれ反応生成物として定量した。

[結果]

どの触媒でも異性化反応において、平衡より cis が多く生成した。反応温度 400°C では trans が若干増加した(c/t 比:0.7~0.9)。反応温度 300°C では活性が低く、酸化反応はほとんど起こらなかったが、反応温度 400°C では試料によって酸化反応活性に特徴が現れた。CoO の担持量が 2.0wt% のものは 7.0wt% より異性化反応活性が高かった。500°C 焼成に比べて 800°C 焼成では異性化反応活性が向上した。異性化反応は、CoO 担持量が増えると活性が低下することと高温焼成により活性が向上することから、主に担体上で進行すると思われる。以下に、焼成温度と調製法別に結果をまとめた。

—焼成温度—

(1)500°C焼成触媒

- ・2.0wt%CoO/Al₂O₃ : 含浸法は他の2つの触媒に比べて、完全酸化反応に高活性であった。ゾル・ゲル法(塩基)の反応温度 300°C は、特に活性が低かった。
- ・7.0wt%CoO/Al₂O₃ : 完全酸化反応の活性向上がみられた。ゾル・ゲル法(酸)の反応温度 300°C を除いて、転化率が向上した。また、ゾル・ゲル法(酸)では反応温度 400°C で、部分酸化反応の収率が最も高かった。

(2)800°C焼成触媒

全体に酸化反応の抑制がみられたが、部分酸化反応の活性の低下は完全酸化反応に比べてわずかであった。

- ・2.0wt%CoO/Al₂O₃ : 500°C 焼成触媒と比較して、含浸法とゾル・ゲル法(酸)では、特に完全酸化反応において活性の低下が見られた。ゾル・ゲル法(塩基)では酸化反応活性に若干の向上が見られた。
- ・7.0wt%CoO/Al₂O₃ : 500°C 焼成では CoO 担持量の増加に伴って完全酸化反応の活性が向上したが、800°C では担持量を増やしても完全酸化反応活性は向上しなかった。ゾル・ゲル法(酸)では反応温度 300°C で活性低下が顕著であった。

—調製法—

(3)含浸法

500°C 焼成触媒は、最も高い完全酸化反応活性が得られた。800°C で焼成すると、完全酸化反応の活性が大幅に低下した。

(4)ゾル・ゲル法(酸)

500℃焼成触媒は、担持量の増加に伴って完全酸化反応の活性が大幅に向上したが、焼成温度を高くすると酸化反応の活性が低下した。7.0wt%反応温度300℃はどちらの焼成温度でも活性は低かったが、800℃焼成触媒の活性低下が顕著であった。

(5)ゾル・ゲル法(塩基)

他の調製法とは異なり、CoO 担持量 2.0wt%は 800℃で焼成すると若干酸化反応の活性が向上した。また、7.0wt%において 800℃で焼成しても酸化反応活性は他の調製法ほど低下しなかった。

—NO 選択還元活性との比較—

NO 選択還元活性の向上に伴って、1-ブテンの酸化脱水素反応において完全酸化・部分酸化反応の活性が低下した。500℃焼成物では、含浸法—ゾル・ゲル(酸)—ゾル・ゲル(塩基)の順に酸化反応活性の低下がみられたが、800℃焼成物では逆に増加した。この傾向は、プロピレン酸化活性にもみられた。

2. 還元度測定

[実験]

10wt%CoO/Al₂O₃ 触媒(500℃、3h 焼成)0.2g を入れた還元管を循環系装置に装着し、脱気しながら 127℃まで加熱し 1h 恒温とした。装置の内部を水素で満たして閉鎖した後、循環ポンプを作動させながら 500℃まで 6℃/min で昇温し、3h 恒温とする。系内の水素圧変化をデジタルマノメータで読み取り、酸化コバルトは Co₃O₄ として減少した水素のモル数から還元度を算出した。

[結果]

含浸法はゆっくりと還元が進行した。含浸法に比べて、ゾル・ゲル法は還元度が低かった。担体との相互作用が大きいためと考えられる。

3. 10wt%CoO/Al₂O₃ 触媒(500℃、3h 焼成)の XRD 測定

[実験]

理化学電気社製 RAD-B を使用。測定条件を以下に示す。

X線源:Cu K α線 管電圧:40kV 管電流:30mA 走査速度:4deg/min

[結果]

どの調製法でも酸化コバルトは、Co₃O₄ として存在していた。

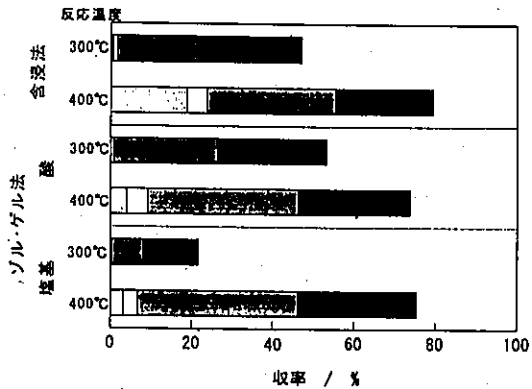


Fig. a 500°C焼成CoO/Al₂O₃ (CoO: 2.0wt%) 触媒

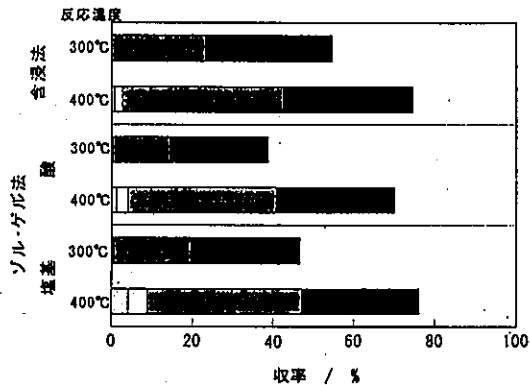


Fig. c 800°C焼成CoO/Al₂O₃ (CoO: 2.0wt%) 触媒

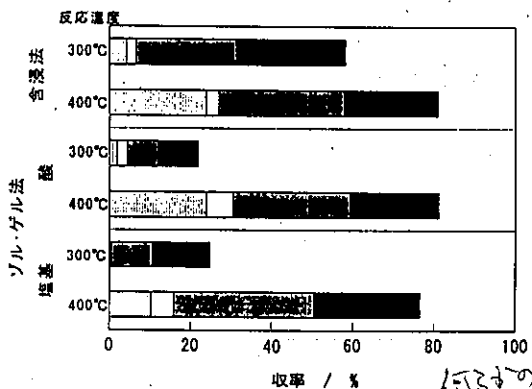


Fig. b 500°C焼成CoO/Al₂O₃ (CoO: 7.0wt%) 触媒

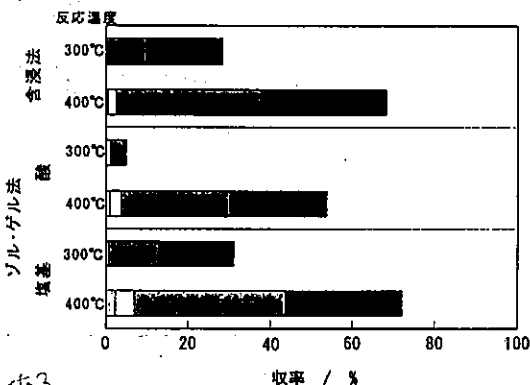
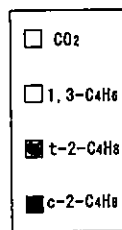


Fig. d 800°C焼成CoO/Al₂O₃ (CoO: 7.0wt%) 触媒

Fig. 1 CoO/Al₂O₃ 触媒による 1-ブテンの酸化脱水素反応

試料供給比: 1-ブテン/Air=0.1/0.7ml/ml
 触媒量: CoO/Al₂O₃=0.1g



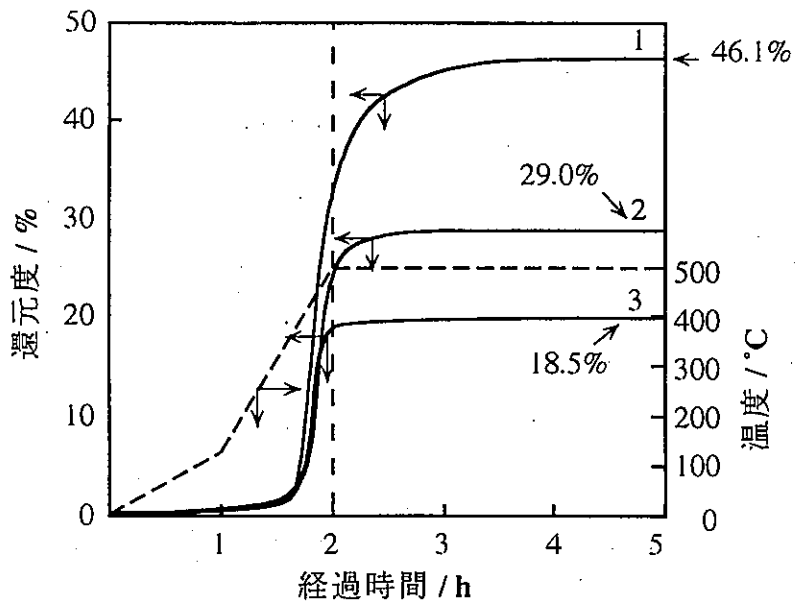


Fig.2 CoO/Al₂O₃(10wt%)触媒の還元度曲線

1.含浸法, 2.ゾル・ゲル法(塩基), 3.ゾル・ゲル法(酸)

触媒量:0.2g

前処理:127,1h 脱気

水素還元:500°Cまで6°C/minで昇温、その後3h保持

各還元度は、酸化コバルトをCoO/Al₂O₃として算出した。

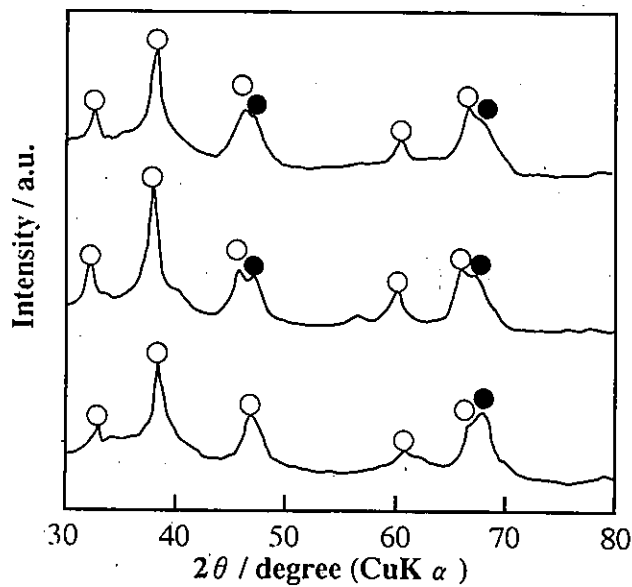


Fig.3 CoO/Al₂O₃(10wt%)触媒の粉末X線回折図

1.含浸法, 2.ゾル・ゲル法(塩基), 3.ゾル・ゲル法(酸)

○:Co₃O₄, ●:Al₂O₃

X線源:Cu K α線

管電圧:40kV

管電流:30mA

査速度:4deg/min

コバルトアルミナ触媒の調製とその評価

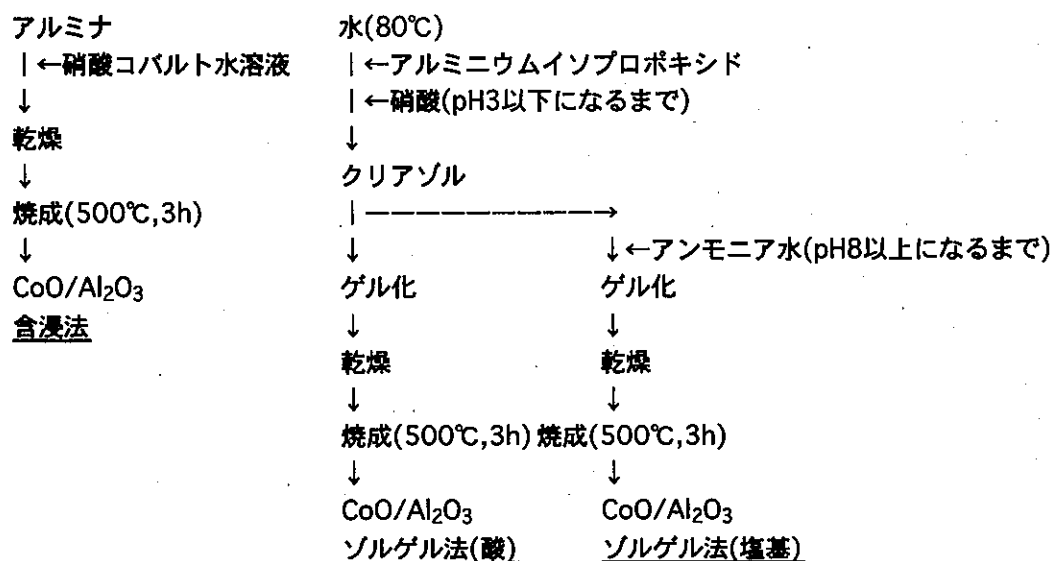
(物質研) 浜田秀昭、羽田政明 (静岡大) 上野晃史 (豊橋技科大) 角田範義

1. 緒言

当グループでは、一昨年度、触媒の評価に関する総合的な指針を得ることを目的とし、種々のアルミナ担体を用い種々の方法でコバルトアルミナ触媒 ($\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を調製し、比表面積や細孔分布などの物性値やX線回折測定を行うとともに、NO選択還元反応と1-ブテン酸化反応に対する活性を評価した。昨年度は、そのうち特に細孔分布の影響を重点的に調べたが、NO選択還元と1-ブテン酸化触媒活性との間に特に高い相関関係は認められなかった。そこで、本年度は、アルミナ担体と調製条件を絞ってサンプルを調製し、同様の測定を行うことによってさらに詳細に物性と触媒活性の関係を検討したのでその結果を報告する。なお、埼玉大分担のX線回折測定、ブテンの酸化反応活性の評価、還元度測定の結果は別稿に記述した。

2. サンプル調製 (静岡大)

$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、Scheme1の方法に従って、含浸法、ソルゲル法(酸)、ソルゲル法(塩基)の三種の方法で粉末状のサンプルを調製した。含浸法における担体アルミナは、ソルゲル法(酸)により調製したものである。コバルト担持量は、2%、5%、7%、10%とし、計12個のサンプルを調製した。これらのサンプルは最終的に500℃、3h空気焼成して評価したが、一部のものはさらに800℃で焼成し、その影響を調べた。



Scheme 1 コバルトアルミナ触媒サンプルの調製

3. 細孔径分布・比表面積測定 (豊橋技科大)

調製法の異なる触媒 (2, 5, 7, 10 wt%) について窒素吸着法により細孔径分布、比表面積の測定を行った。結果をFig.1とTable1に示す。

含浸法による触媒は、コバルトの担持量に関わらず半径2nm付近に鋭いピークが観測され、担持コバルトの影響が見られなかった。しかし、表面積、細孔容積はコバルトの担持量の増加とともに徐々に減少していく傾向がみられた。

ゾルゲル法 (酸) で調製した触媒は、コバルトの担持量7wt%までは含浸法で得られた触媒とほとんど同じであった。しかし、コバルトの担持量を10wt%にすると、表面積の減少、同じ位置にピークを持つが分布が広がる (細孔容積の増加) がみられ、ゲル化過程でコバルトイオンが作用しているものと考えられる。

ゾルゲル法 (塩基) で調製した触媒は上記2種類と全く異なった挙動を示し、調製法におけるゲル化過程が強く反映した触媒となっている。この方法で調製した触媒は、上記2種類の触媒と比較して、表面積が大きいという特徴を持っている。同時に細孔容積も大きく多孔性であることを示している。その細孔径の分布はブロードで、2wt%の触媒が半径3.5nmにピークを、コバルトの量が増すにつれてピーク位置が2nm付近にシフトする特異な挙動を示し、細孔の制御が不十分であった。

これらの結果から次のことがわかった。酸により調製した場合、アルミナ担体の細孔径がかなり制御される。しかし、10wt%のコバルト添加ではアルミナゾルに影響を与え、それが表面積、細孔径分布に反映する。塩基で調製した触媒では、酸の場合と比べ細孔径の制御のない多孔性触媒となる。しかし、5wt%のコバルト添加により細孔径が小さくなり、その分布も酸によって調製した触媒に近くなってくることから、コバルトが細孔径分布制御に影響している。

4. NO選択還元活性の評価 (物質研)

4. 1 実験

NO選択還元活性は、プロペンを還元剤とし、常圧流通式反応装置を用いて測定した。0.2gの触媒を石英製反応管にセットし、ヘリウムバランスの反応ガス (NO=960ppm, C₃H₆=300ppm, O₂=10%) を流速 62 cm³min⁻¹ で流通させて反応を行った。W/Fは 0.19gscm⁻³である。触媒層から流出したガスはガスクロマトグラフィーで分析した。分析カラムは、Molecular Sieve 5A (N₂, CO) とPorapak Q (N₂O, CO₂) を用いた。

4. 2 結果

活性測定を行ったのは、三種の方法で調製した担持量2%と7%で焼成温度500℃と800℃の総計12サンプルである。結果の概要を以下に示す。

4. 2. 1 焼成温度別の結果

(1) 500℃焼成サンプル (Fig.2)

・2%CoO/Al₂O₃ : 含浸法はNO還元活性が低く、高いプロペン酸化活性を示した。これに対しゾルゲル法は酸、塩基両法とも高いNO還元活性を示し、プロペン酸化率は含浸法よりも低かった。

・7%CoO/Al₂O₃ : いずれのサンプルもNO還元活性はきわめて低く、プロペン酸化率は2%担持物よりも高かった。図中破線で示したものは、ゾルゲル法 (酸) の7%CoO/Al₂O₃ で調製時に何らかの不都合があったと想像されるものである。本予稿においてはNO還元活性以外のすべてのデータはこのサンプルについて測定しているので注意されたい。

(2) 800℃焼成物 (Fig.3)

・2%CoO/Al₂O₃ : 含浸法は500℃焼成物に比較してNO還元活性が大幅に向上した。ゾルゲル法(酸及び塩基)は500℃とほとんど同じ高いNO還元活性を示した。その結果、NO還元率、プロペン酸化率ともに三つの調製法の違いの影響はほとんど認められなくなった。

・7%CoO/Al₂O₃ : 500℃焼成に比べてNO還元活性が大きく向上し、プロペン酸化活性は低下した。しかし、2%担持物に比べては活性が若干低い。破線で示した上記ゾルゲル法(酸)の7%CoO/Al₂O₃ サンプルは800℃で焼成するとプロペン酸化活性は低下したものの、NO還元率の向上はなかった。

4. 2. 2 調製法別の結果

以上の結果を調製法別にまとめると下記のようなになる。

(1) 含浸法

500℃焼成物はNO還元活性は低いが、800℃焼成で向上し、また、プロペン酸化率は800℃焼成で低下することがわかる。800℃焼成物で、2%と7%でプロペンのCO_xへの酸化率が同じであるが(ただし、CO、CO₂別では異なる)、NO還元率には差が認められる。

(2) ゾルゲル法(酸)

2%では焼成温度の影響はほとんどなく、500℃、800℃ともに高いNO還元活性を示す。また、7%では500℃でNO還元活性が低いが800℃焼成で向上する。しかし、破線で示した調製時に不都合があった7%のサンプルでは800℃焼成でNO還元活性の向上が認められず、特殊な性質を示した。

(3) ゾルゲル法(塩基)

2%では、ゾルゲル法(酸)と同様に焼成温度の影響が小さく、高いNO還元活性を示す。7%では、500℃のNO還元率が低く、高温焼成でNO還元活性発現しプロペン酸化率が低下する。この結果は、ゾルゲル法(酸)の場合とほぼ同様である。

4. 3 まとめ

NO選択還元活性に対する調製法、コバルト担持量、焼成温度の影響をまとめると以下のようなになる。

(1) 含浸法はゾルゲル法に比べてNO還元活性は低く、プロペン酸化活性は高い。ゾルゲル法(酸)とゾルゲル法(塩基)の差はあまり大きくない。

(2) 担持量を上げると、NO還元活性は低く、プロペン酸化活性が高くなる。

(3) 焼成温度を上げると、NO還元活性は高く、プロペン酸化活性は低くなる。

これらの結果は、コバルトとアルミナの混合程度が高いとNO還元活性が高く、コバルトがアルミナから分離して単独の酸化物になるとプロペンの高い酸化活性が発現してNO還元活性が低くなることを示唆している。

5. XPS測定(物質研)

V G社のESCA-5500を使用し、線源は酸素のAugerピークとの重なりを避けるためAlK α (単色化)を用い、Co2p領域のXPS測定を行った。結合エネルギーはC1sを284.6eVとして補正した。

2%CoO/Al₂O₃についての測定結果をFig.4に示す。500℃焼成の含浸法触媒は一応スペクトルが測定できたが、800℃焼成の含浸法触媒及びゾルゲル法調製のもは強度が低くて良いデータが得られなかった。含浸法500℃焼成のサンプルは、コバルトは酸化コバルト(Co₃O₄)に近い形となっていると推察される。これを800℃で焼成すると強度が減少し、高

高温焼成でコバルトがアルミナ中へ拡散していくものと考えられる。

次に7%CoO/Al₂O₃についての測定結果をFig.5に示す。2%のサンプルに比べて良いスペクトルが得られた。いずれの調製法に関しても、800℃で焼成するとピークが高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。これらは、酸化コバルトから、2価コバルト（コバルトアルミネートなど）への変化に対応していると考えられる。ピーク強度に関しては、含浸法では800℃で焼成すると強度は増大した。ゾルゲル法（酸）では、500℃焼成物の強度が異常に大きく、800℃焼成で減少している。ただ、このサンプルは調製時に問題がある可能性があるものである。これらの強度変化についての詳細な解釈はまだ完全には明らかではない。

以上の結果から、XPS測定の結果とNO選択還元活性との関係については、NO還元活性が低いものはコバルトがCo₃O₄に近い形であり、還元活性が高いものはCo²⁺イオンとなっているものと考えられる。

6. NO化学吸着量測定（物質研）

これまでの報告で、NOは表面の遷移金属イオンに化学吸着するが、アルミナには吸着しないことが知られている。そこで表面におけるコバルトイオンの量に関する情報を得るためにNO化学吸着量測定を行った。

測定はパルス式の装置を用いて行った。触媒をHe気流中、400℃で1h前処理したのち、50℃に冷却し、同温度でNOガスをパルスしTCD検出器によりその減少量を測定して吸着量を測定した。結果をTable2に示す。

500℃焼成の2%CoO/Al₂O₃においては、含浸法触媒の吸着量がゾルゲル法（酸、塩基）よりも多く、ゾルゲル法ではコバルトがアルミナ中に包含されていることを示している。これを800℃で焼成すると含浸法では吸着量が大きく減少したが、これは恐らくコバルトがアルミナ中に拡散していくためであろう。ゾルゲル法の場合は、NO吸着量が若干増加した。

500℃焼成の7%CoO/Al₂O₃においては、逆に含浸法触媒の吸着量がゾルゲル法（酸、塩基）よりも少なく、含浸法の場合800℃焼成で吸着量が増加した。この理由はよくわからないが、担持量が多いと酸化コバルトの大きな粒子が形成しているために吸着量が少ないが、高温焼成でアルミナ中へ拡散することによって表面上にコバルトが広がり、濃度が増加することが考えられる。この結果はXPSの強度変化とよく一致している。

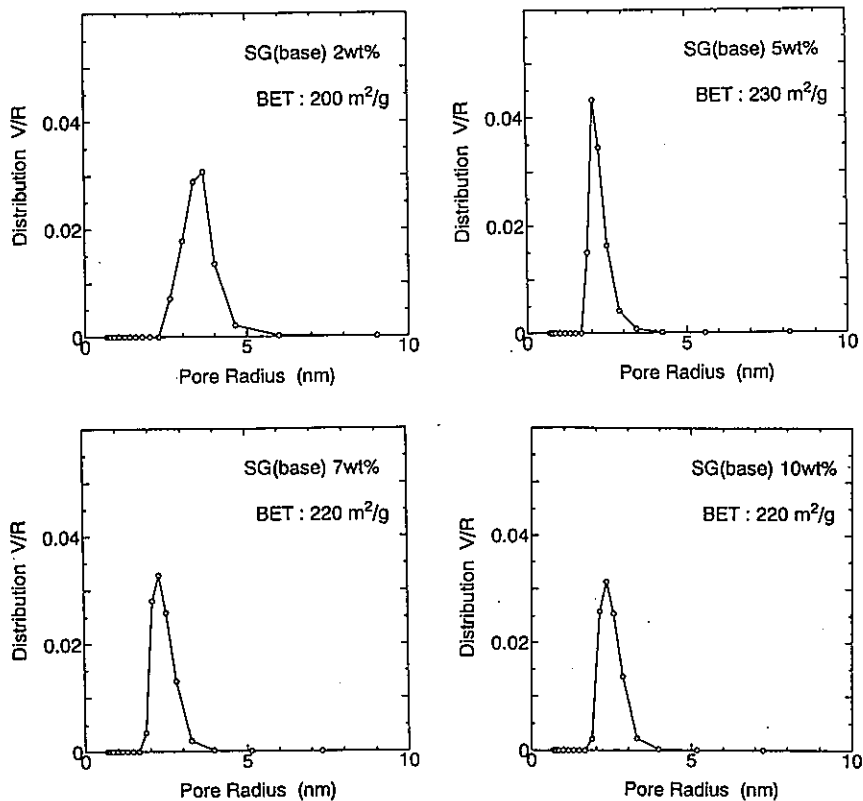


Fig.1 (その2) 細孔分布測定結果

Table 1 比表面積と細孔容積

Prepn. method	CoO loading (%)	Caln. temp. (°C)	Surf. area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)
Impregnation	2	500	190	0.21
	5	500	180	0.19
	7	500	170	0.18
	10	500	160	0.17
Sol-gel(acid)	2	500	180	0.21
	5	500	180	0.19
	7	500	180	0.21
	10	500	150	0.23
Sol-gel(base)	2	500	200	0.42
	5	500	230	0.29
	7	500	220	0.30
	10	500	220	0.29

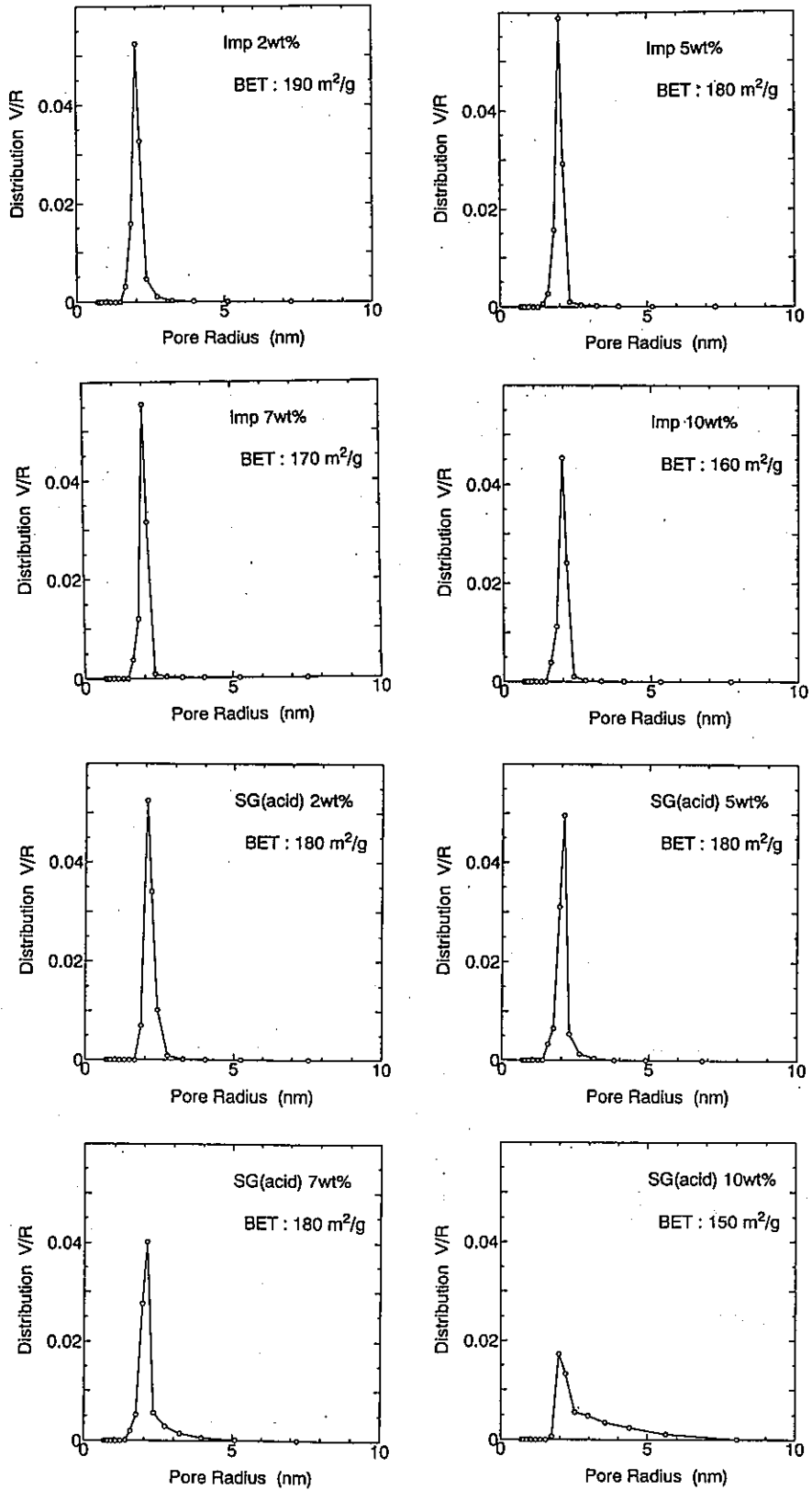


Fig.1 (その1) 細孔分布測定結果

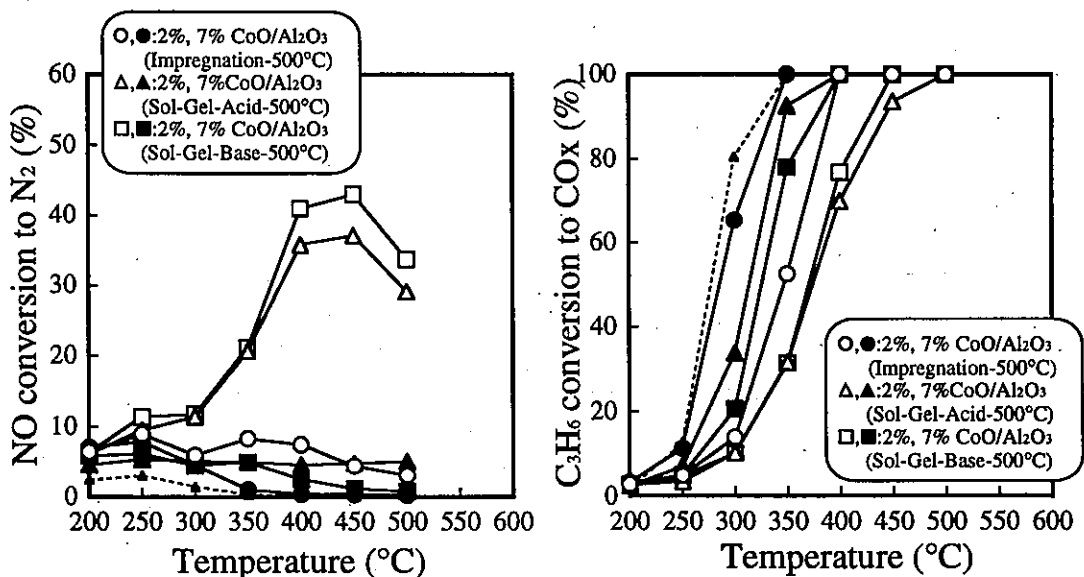


Fig. 2 Catalytic activity of 2%,7% CoO/Al₂O₃ Catalysts (500°C, Calcn.) for NO reduction.

<Reaction Conditions>

NO:958ppm, O₂:10%, C₃H₆:305ppm, Contact Time:0.19g·s·cm⁻³

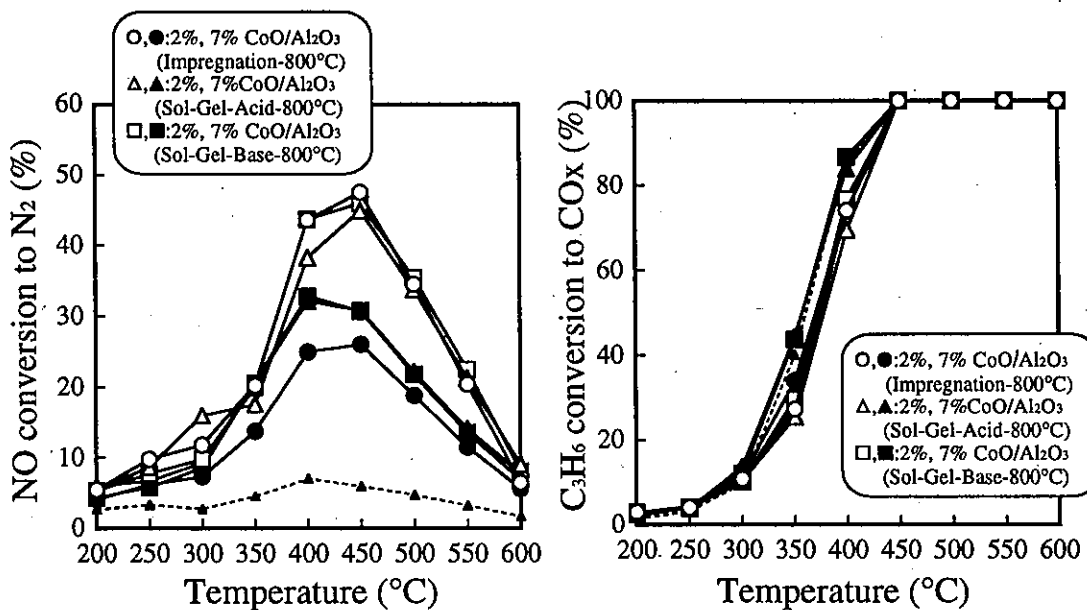


Fig. 3 Catalytic activity of 2%,7% CoO/Al₂O₃ Catalysts (800°C, Calcn.) for NO reduction.

<Reaction Conditions>

NO:958ppm, O₂:10%, C₃H₆:305ppm, Contact Time:0.19g·s·cm⁻³

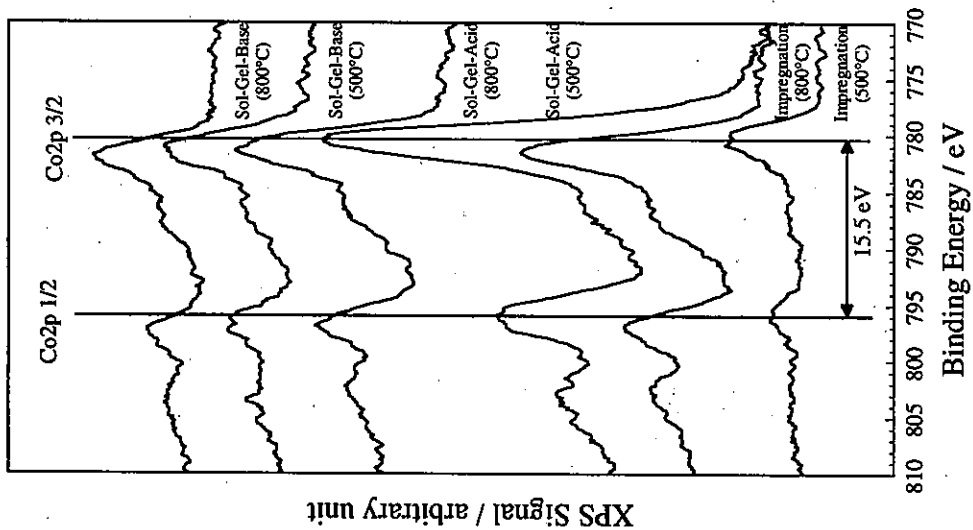


Fig.5 XPS spectra of 7wt% CoO/Al₂O₃ catalysts.

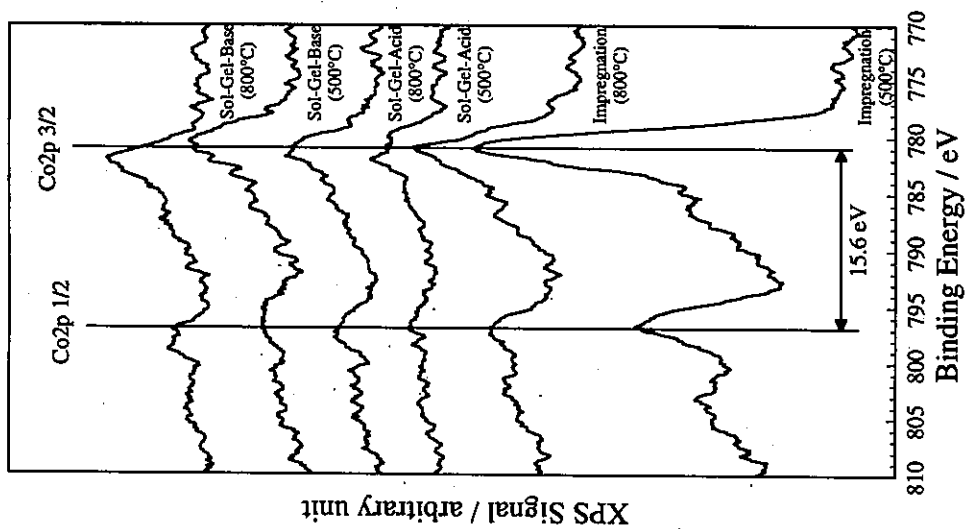


Fig.4 XPS spectra of 2wt% CoO/Al₂O₃ catalysts.

Table 2 NO化学吸着量測定

Prepn. method	CoO loading (%)	Caln. temp. (°C)	Amount of chem. NO (cm ³ g ⁻¹)
Impregnation	2	500	0.146
Sol-gel(acid)	2	500	0.049
Sol-gel(base)	2	500	0.047
Impregnation	2	800	0.067
Sol-gel(acid)	2	800	0.054
Sol-gel(base)	2	800	0.075
Impregnation	7	500	0.054
Sol-gel(acid)	7	500	0.144
Sol-gel(base)	7	500	0.148
Impregnation	7	800	0.125
Sol-gel(acid)	7	800	0.067
Sol-gel(base)	7	800	0.114