

平成8年度科学研究費補助金基盤研究(B)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18回参照触媒討論会資料

——担持金属酸化物触媒の調製（その4）——

平成8年10月7日

九州大学工学部

主 催

触媒学会参照触媒委員会

共 催

触 媒 工 業 協 会

# 目次

## Part 1 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1. MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製 . . . . . 1  
(出光石化・化成品研) 梅野聡、白木安司
2. モリブデン/アルミナ触媒の分析結果 . . . . . 4  
(触媒化成工業) 有馬悠策
3. モリブデン/アルミナ参照触媒の比表面積、細孔分布測定 . . . . . 7  
(出光石化・化成品研) 梅野聡、河野伸一、斎藤昌男、白木安司
4. モリブデン/アルミナ参照触媒の比表面積、細孔分布 . . . . . 9  
(日本ペル) 仲井和之、其田讓次
5. 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 . . . . . 13  
(コスモ総研) 千代田修、藤木和幸、山崎初太郎
6. モリブデン/アルミナ触媒のLRSによるキャラクタリゼーション . . . . . 18  
(名大工) 吉田寿雄、清水研一、高松幹生、服部忠
7. MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のXPS測定 . . . . . 20  
(出光興産・中研) 内川啓、稲村和浩、赤井芳夫
8. MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒のESRによるキャラクタリゼーション . . . . . 23  
(東京学芸大化) 大成努、長谷川貞夫
9. MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒のNH<sub>3</sub>-TPDによる検討 . . . . . 26  
(北大エネルギー先端工学研究セ) 宍戸哲也、服部英
10. メタノールの酸化反応 . . . . . 28  
(鳥取大工) 五十嵐淳也、丹羽幹
11. BAT法によるMoO<sub>3</sub>のモノレイヤー構造の推定 (3) . . . . . 30  
(鳥取大工) 片田直伸、小鷹狩暢明、丹羽幹
12. MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のキャラクタリゼーション . . . . . 32  
(上智大理工) 瀬川幸一、星野和宏、芳仲聡、志村忠
13. NOプローブ法によるMoの分散性の評価 . . . . . 34  
(東北大院工) 飯島稔、山崎正人、小泉直人、山田宗慶
14. モリブデン-アルミナ参照触媒の脱硫及び水素化活性 . . . . . 36  
(九大総理工機能研) 永松友重、江口誠一郎、坂西欣也、  
光来要三、持田勲

15. 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(2) . . . . 39  
 (東農工大) 石原篤、宮崎浩、張慶、加部利明

Part 2  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

16. 平成8年度バナジウム・グループ検討項目 . . . . 42
17.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (VTn-Km) 調製法 . . . . 43  
 (近畿大理工) 計良善也、松尾健太郎、大山欣伸、懸亮、古南博
18. 担持酸化バナジウム触媒のキャラクタリゼーション . . . . 44  
 (三菱重工業・広島研究所) 野島繁、飯田耕三
19.  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (VT3-K, VT4-K)触媒の表面構造と酸性質 . . . . 46  
 (広島県立大) 宮田寿 (大阪府立高専) 戸田与志雄
20. チタニア担持バナジウム酸化触媒の拡散反射UV-visスペクトルによるキャラクタリゼーション . . . . 49  
 (京大工) 竹中壮、田中庸裕
21. 参照触媒 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (VT3-K2, K6, VT4-K2, K6)のキャラクタリゼーションおよび触媒特性 . . . . 52  
 (近畿大理工) 計良善也、松尾健太郎、大山欣伸、懸亮、古南博
22.  $\text{TiO}_2$ 担持 $\text{V}_2\text{O}_5$ 触媒の昇温還元(TPR)とベンゼン酸化反応 . . . . 56  
 (名大工) 薩摩篤、鈴木憲次、高木信之、神谷裕一、木村光彦

Part 3  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

23. 炭化水素を用いたNO選択還元反応(30) 種々の市販アルミナを用いたコバルト添加アルミナ触媒の特性 . . . . 60  
 (北見工大) 岡崎文保、多田旭男
24. 窒素酸化物浄化用酸化コバルト触媒の担体効果 . . . . 64  
 (物質研、埼玉大工、豊橋技科大、静岡大) 浜田秀明、三浦弘、角田範義、盛岡良雄、上野晃史
25. 異なる調製法による $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の還元度と反応性 . . . . 68  
 (埼玉大工) 河崎健一、小西章、池西美穂、安藤知栄、生本綾、三浦弘
26. モリブデン-アルミナ参照触媒の脱硫活性 . . . . 72  
 (物質研、触媒化成) 佐藤利夫、亀岡隆、西嶋昭生

## Part 1

*MoO<sub>3</sub>(13wt%)*  
*/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(87wt%)*

## M O O<sub>3</sub> / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 触媒の調製

(出光石化・化成品研) 梅野聡、白木安司

### 1. 調製手順

- (1) JRC-AL04をマッフル炉にて、150℃、24時間乾燥した。  
150℃での恒量は、確認した。
- (2) エリデン酸アモニウム 4水和物 7.33gを所定量の蒸留水に溶かした。  
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-AL04 40gをフラスコに入れ、エリデン酸アモニウム水溶液を10秒で滴下した。  
滴下後はフラスコを良く振り混ぜた。  
水溶液量が52ccの時は、担体表面が濡れる程度の量であった。  
水溶液量が26ccの時は、担体表面はもはや均一には濡れなかった。  
水溶液量が130ccの時は、担体が水溶液に漬かった状態であった。
- (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、オイルバスを使った乾燥した。  
乾燥は、空気流通無しで、120℃まで18K/minの条件で行った。  
目視で乾燥を確認してから、さらに30分以上、乾燥を継続した。
- (5) 乾燥終了後、所定の条件でマッフル炉にて分解と焼成を行った。
- (6) 表1の試料ERS-10からERS-12は、平衡吸着法により調製された。

### 2. 昇温パターン

- (1)  $\gamma$ -7ルミナ乾燥 ; rt  $\rightarrow$  150℃  $\rightarrow$  150℃  
1 h                      24 h
- (2) 触媒焼成 ① 500℃焼成 ; rt  $\rightarrow$  250℃  $\rightarrow$  250℃  $\rightarrow$  450℃  $\rightarrow$  500℃  $\rightarrow$  500℃  
1 h                      1 h                      2 h                      1 h                      5 h
- ② 400℃焼成 ; rt  $\rightarrow$  250℃  $\rightarrow$  250℃  $\rightarrow$  350℃  $\rightarrow$  400℃  $\rightarrow$  400℃  
1 h                      1 h                      1 h                      1 h                      5 h
- ③ 600℃焼成 ; rt  $\rightarrow$  250℃  $\rightarrow$  250℃  $\rightarrow$  550℃  $\rightarrow$  600℃  $\rightarrow$  600℃  
1 h                      1 h                      3 h                      1 h                      5 h

### 3. 使用器具、薬品

- (a) エリデン酸アモニウム 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\*D400mm\*H250mm
- (d) 磁製平皿 ; 210mm 径

表 1 . 調製触媒一覽

試料名	含浸水溶液量	pH	焼成温度	焼成条件
IRS-1	52cc	5.1	500°C*5h	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-2	26cc	5.1	500°C*5h	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-3	130cc	5.1	500°C*5h	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-4	52cc	4.0(硝酸で調製)	500°C*5h	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-5	52cc	8.1(7%エー7水で調製)	500°C*5h	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-6	52cc	5.1	400°C*5h(b)	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-7	52cc	5.1	600°C*5h(c)	乾燥空気を50cc/min流し
IRS-8	52cc	5.1	500°C*5h	湿った空気を50cc/min流し (水分~25torr)
IRS-9	52cc	5.1	500°C*5h	マッフル炉に投入は流さなかった
ERS-10	平衡吸着法	(上智大・瀬川研)	500°C*5h	乾燥空気を50cc/min流し
ERS-11	平衡吸着法	(上智大・瀬川研)	400°C*5h(b)	乾燥空気を50cc/min流し
ERS-12	平衡吸着法	(上智大・瀬川研)	600°C*5h(c)	乾燥空気を50cc/min流し

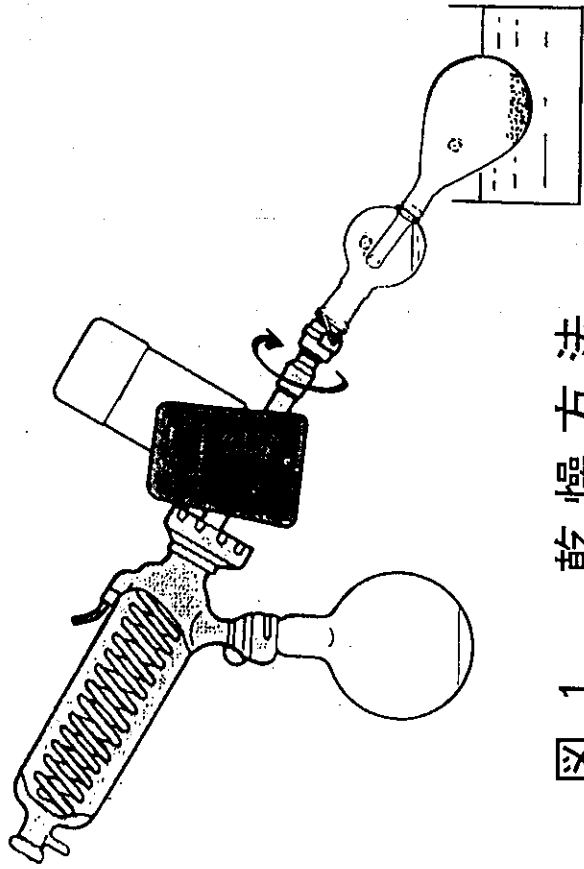


图 1. 乾燥方法

(平成8年)

モリブデン/アルミナ触媒の分析結果

触媒化成工業(株)

有馬悠策

1、分析法

前処理(メノウ乳鉢粉碎 570℃-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℃-15分)、ガラスビード(35mmφ)化し、蛍光X線(検量線法)にて $\text{MoO}_3$ として定量した。

分析結果

NO	$\text{MoO}_3$	
IRS-1	13.3	Dry Basis wt%
-2	13.0	
-3	12.4	
-4	12.6	
-5	12.8	
-6	12.9	
-7	12.7	
-7 未焼成	12.4	
-8	12.7	
-9	12.5	
ERS-10	11.2	
-11	11.1	
-12	11.2	

本法で得られる $\text{MoO}_3$ の計算値が12.95%に比較して、含浸法のものはいずれも良い結果が得られている。平衡吸着法のERS-10~12はいくぶん低めの値となっている。

2、X線回折結果

IRS-1 ~ ERS-12のX線回折結果を図1に示す。おおまかにみれば、どのX線回折図も $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶しか出ていないように見える。しかし、より精密に観察するとIRS-5, 7, 8にわずかに $\text{MoO}_3$ と思われる結晶がみられる。図2には最も大きいIRS-5のX線回折図を示す。



81

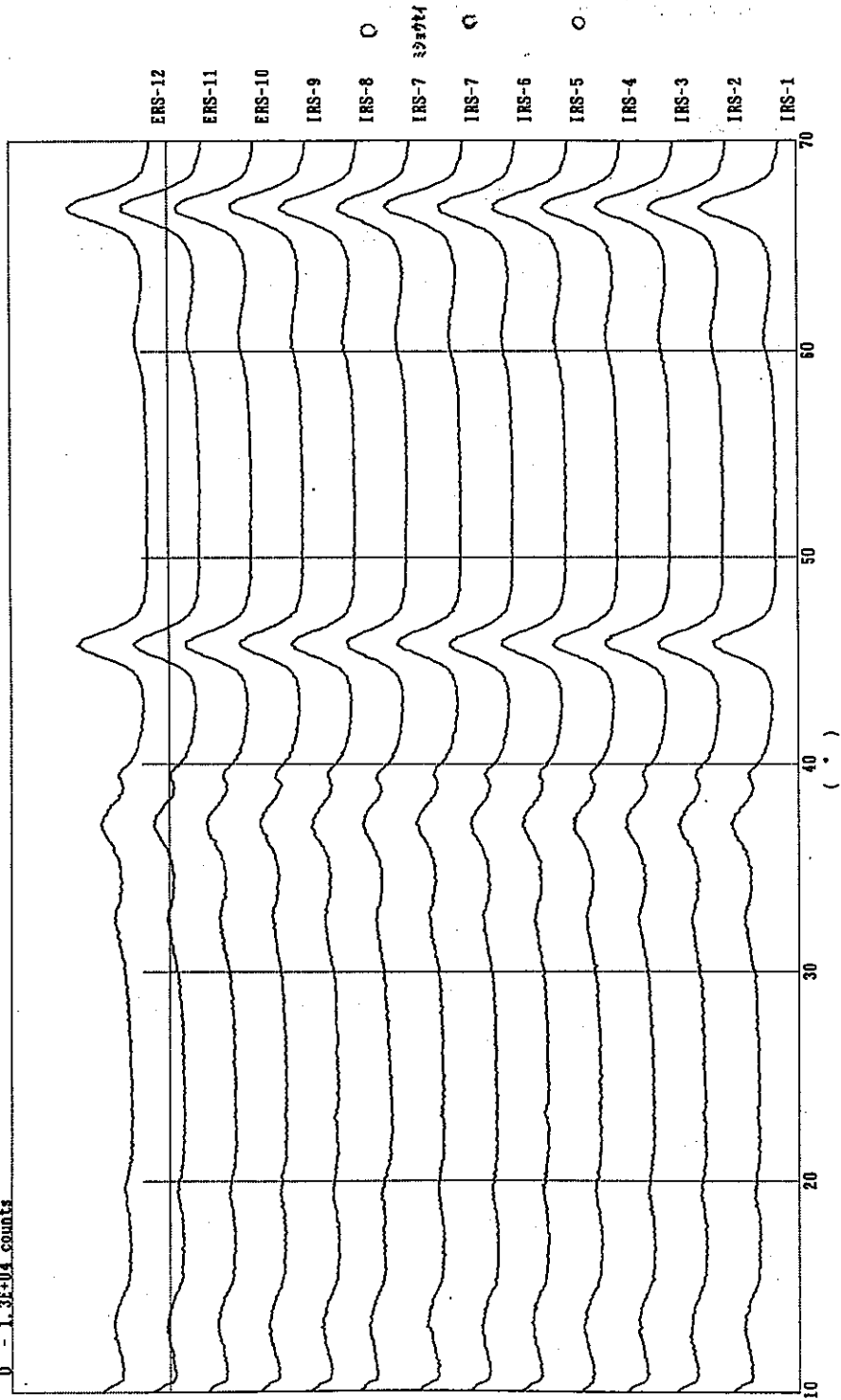
多重記録

サンプル名 : IRS-1  
 ファイル名 : 7444  
 コント : 96-06-19  
 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  
 サプリング幅 : 0.010°  
 走査速度 : 2.000°/min  
 相散スリット : 1°  
 散乱スリット : 1°  
 受光スリット : 0.15 mm

プラットフォーム : 標準試料用  
 回転速度 : Ni  
 プラットフォーム : Ni  
 測定者 : ユウハク  
 測定日 : 96-06-19

0 - 1.3E+04 counts



ERS-12  
 ERS-11  
 ERS-10  
 IRS-9  
 IRS-8  
 IRS-7 33374  
 IRS-7  
 IRS-6  
 IRS-5  
 IRS-4  
 IRS-3  
 IRS-2  
 IRS-1

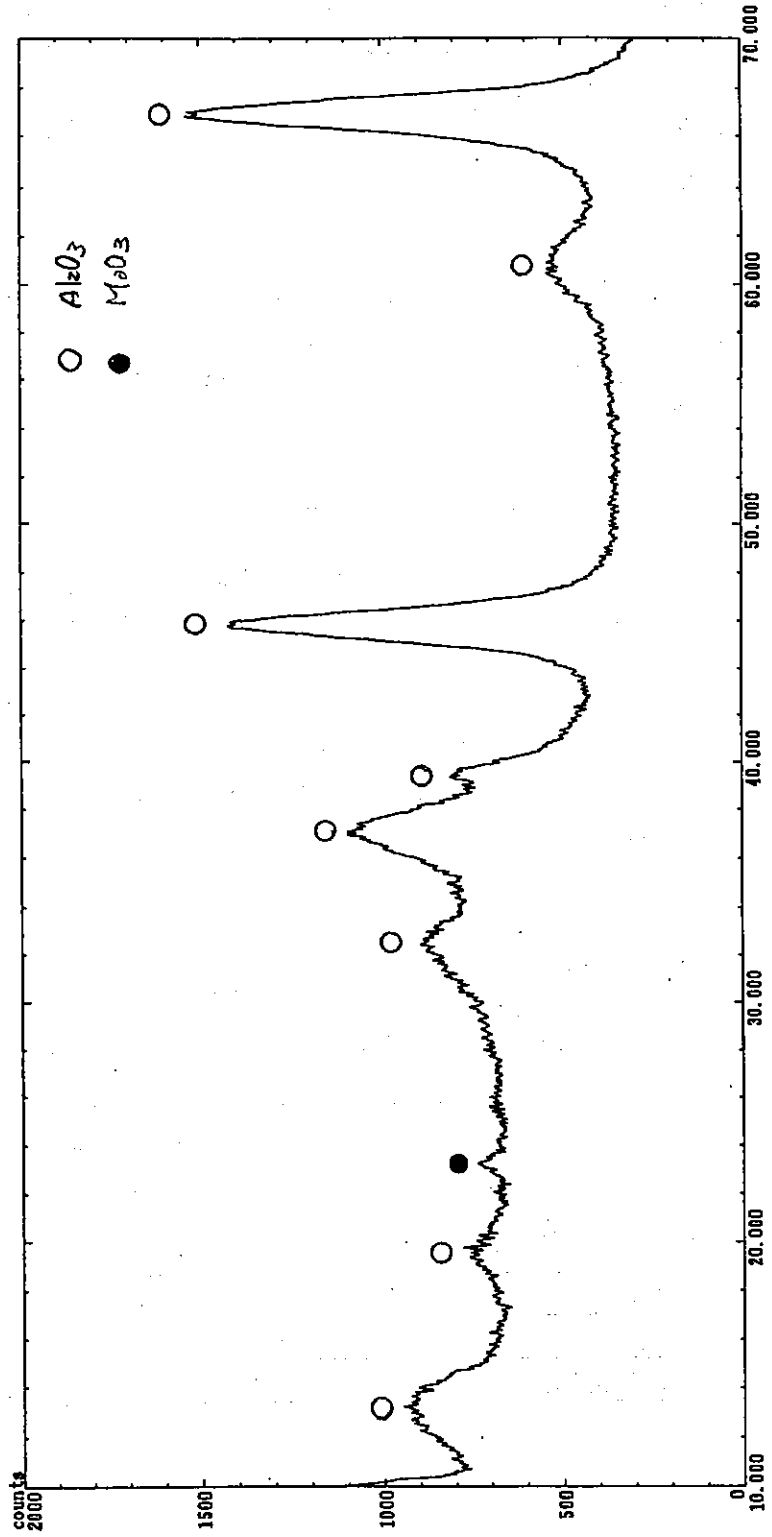
定性分析 (平滑化)

サンプル名 : IRS-5  
 ファイル名 : 7414  
 コメント : 96-06-19  
 管球 : Cu  
 管電圧 : 54 KV  
 管電流 : 200 mA  
 走査幅 : 2 θ / θ

ジェネレータ : 広角ジェネレータ  
 サンプル幅 : 0.010°  
 走査速度 : 2.000° / min  
 発散角 : 1°  
 散乱角 : 1°  
 受光径 : 0.15 mm  
 θ 対称角 : 0.000°

サンプル : 標準試料材料 -  
 回転速度 : Ni  
 測定者 : ヨシノ  
 測定日 : 96-06-19

波長 : 1.54056 Å  
 平滑化点数 : 19  
 Kα2除去 :  
 系統誤差補正 :



# モリブデン-アルミナ参照触媒の比表面積、細孔分布測定

(出光石化、化成品研) 梅野聡、河野伸一、齋藤昌男、白木安司

## 1. 要旨

調製方法及び焼成温度の異なる12種類のモリブデン-アルミナ触媒の比表面積と細孔分布の測定を窒素吸着法と水銀圧入法を用いて行った。

## 2. 結果

12種類の触媒の比表面積と細孔分布を、窒素吸着法と水銀ポロシメーターで測定した。

使用機器: 窒素吸着法(日本ベル(株)製 ベルソープ36)

水銀圧入法(カルロエルバ(株)製 ポロシメーター200)

測定方法: 窒素吸着法はサンプル量を0.2gとし、真空下、300℃、2時間前処理し、定容量法で測定した。

水銀圧入法はサンプル量を0.5gとし、水銀で封入し、常圧~2000atmの範囲で測定した。

窒素吸着法の測定結果を表-1に、水銀圧入法の測定結果を表-2に各々示した。

又、サンプル IPS-1,4,8,10 の窒素吸着法と水銀圧入法の細孔分布測定結果を図-1に示した。

- 窒素吸着法から測定対象サンプルの比表面積は150~160m<sup>2</sup>/g、細孔容量は0.60~0.68 cc/gで、平均細孔半径はいPS-8(81Å)の他は全て70Åであった。(表-1)
- 両法の測定結果、IPS-10~12のサンプルは比表面積が大きく、細孔容量も大きかった。(表-1、2)
- 窒素吸着法と水銀圧入法では、主びくくに10~20Åのズレがあった。(表-1、2、図-1)
- IPS-8は両法で平均細孔半径が最も大きくなった。(表-1、2、図-1)

表-1 窒素吸着法測定結果

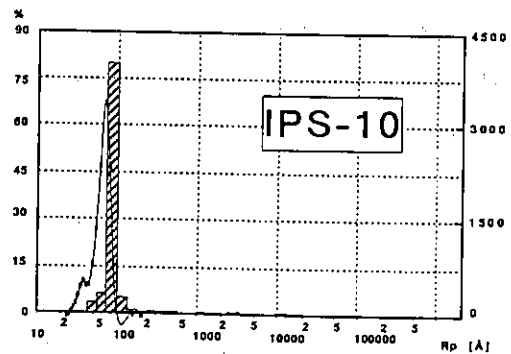
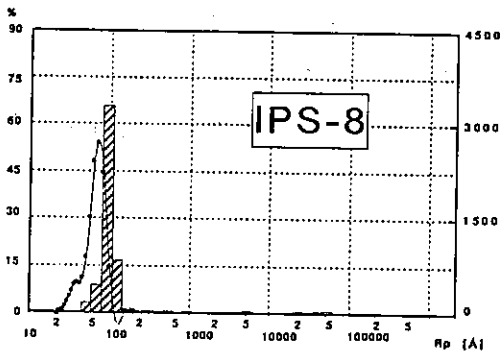
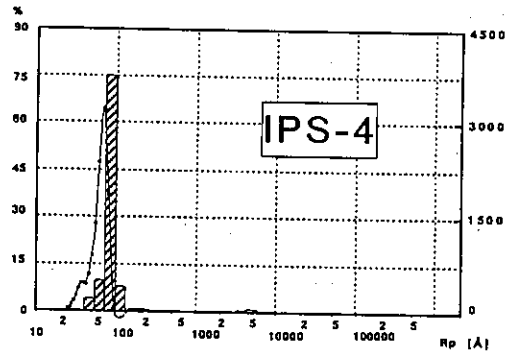
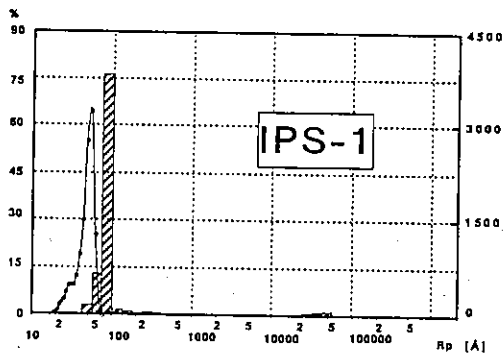
項目	試料					
	IPS-1	IPS-2	IPS-3	IPS-4	IPS-5	IPS-6
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	157	154	158	156	149	153
細孔容量(cc/g)	0.624	0.634	0.638	0.619	0.609	0.597
平均細孔半径(Å)	70	70	70	70	70	70

項目	試料					
	IPS-7	IPS-8	IPS-9	IPS-10	IPS-11	IPS-12
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	157	157	154	165	165	163
細孔容量(cc/g)	0.626	0.627	0.624	0.669	0.680	0.670
平均細孔半径(Å)	70	81	70	70	70	70

表-2 水銀圧入法測定結果

試料 項目	IPS-1	IPS-2	IPS-3	IPS-4	IPS-5	IPS-6
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	130	126	137	134	132	129
細孔容量(cc/g)	0.558	0.565	0.608	0.577	0.597	0.583
平均細孔半径(Å)	86	90	89	86	91	90

試料 項目	IPS-7	IPS-8	IPS-9	IPS-10	IPS-11	IPS-12
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	141	132	128	145	141	147
細孔容量(cc/g)	0.576	0.598	0.577	0.636	0.614	0.639
平均細孔半径(Å)	82	91	90	88	87	87



— ● — 窒素吸収法、▨ 水銀圧入法

図-1 細孔分布測定結果

## モリブデン-アルミナ参照触媒の比表面積・細孔分布

(日本ベル株式会社) ○仲井 和之・其田 穰次

参照触媒委員会より提供のあった、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比表面積、細孔分布を求めるため、窒素ガス吸脱着等温線を測定した。

### [実 験]

サンプルを  $300^\circ\text{C}$ 、4時間真空中で加熱処理した。吸脱着等温線の測定は、定容量型全自動ガス吸着装置 BELSORP 36 を用いて、液体窒素温度で測定した。相対圧 0.99 まで吸着測定を、その後、相対圧 0.1 まで脱着測定を行った。吸着量は、加熱処理後の乾燥重量をもとにして計算した。得られた等温線に、BET理論を適用して比表面積値を、Dollimore & Healの理論から細孔容積、細孔分布曲線を求めた。

### [結 果]

吸脱着等温線は、全てIV型を示し、メソ孔を有している事を表している。解析結果を表1に示す。表面積値は、 $154 \sim 166 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と大きな差異はない。しかし、平衡吸着法により調製された、ERS-10, -11, -12 は他のサンプルよりも、表面積、細孔容積とも、僅かに大きいようである。平成7年度の結果も、そのような傾向を示していた。図1、図2は、吸着等温線より、図3、図4は、脱着等温線より得られた細孔分布曲線である。分布の様子には有意な差はみられなかった。

サンプル	IRS-1	IRS-2	IRS-3	IRS-4	IRS-5	IRS-6	IRS-7	IRS-8	IRS-9	ERS-10	ERS-11	ERS-12	AL0-4
乾燥重量/処理前重量	0.9784	0.9771	0.9806	0.9871	0.9848	0.9814	0.9937	0.9819	0.9859	0.9734	0.9594	0.9764	0.9573
BET比表面積/ $m^2 g^{-1}$	158.9	154.4	161.2	160.9	155.7	157.1	156.4	155.4	158.4	165.7	161.4	165.9	174.3
c 定数	118	119	137	138	131	138	172	174	118	118	160	115	107
細孔分布 (吸着側)													
細孔半径ビーク/ $nm$	9.4	10.7	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	12.0
細孔容積/ $ml(liq)g^{-1}$	0.625	0.629	0.662	0.638	0.666	0.669	0.626	0.590	0.639	0.669	0.685	0.689	0.755
細孔分布 (脱着側)													
細孔半径ビーク/ $nm$	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.1	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
細孔容積/ $ml(liq)g^{-1}$	0.646	0.641	0.665	0.654	0.665	0.666	0.646	0.610	0.657	0.694	0.691	0.700	0.811

表1. 数値データ

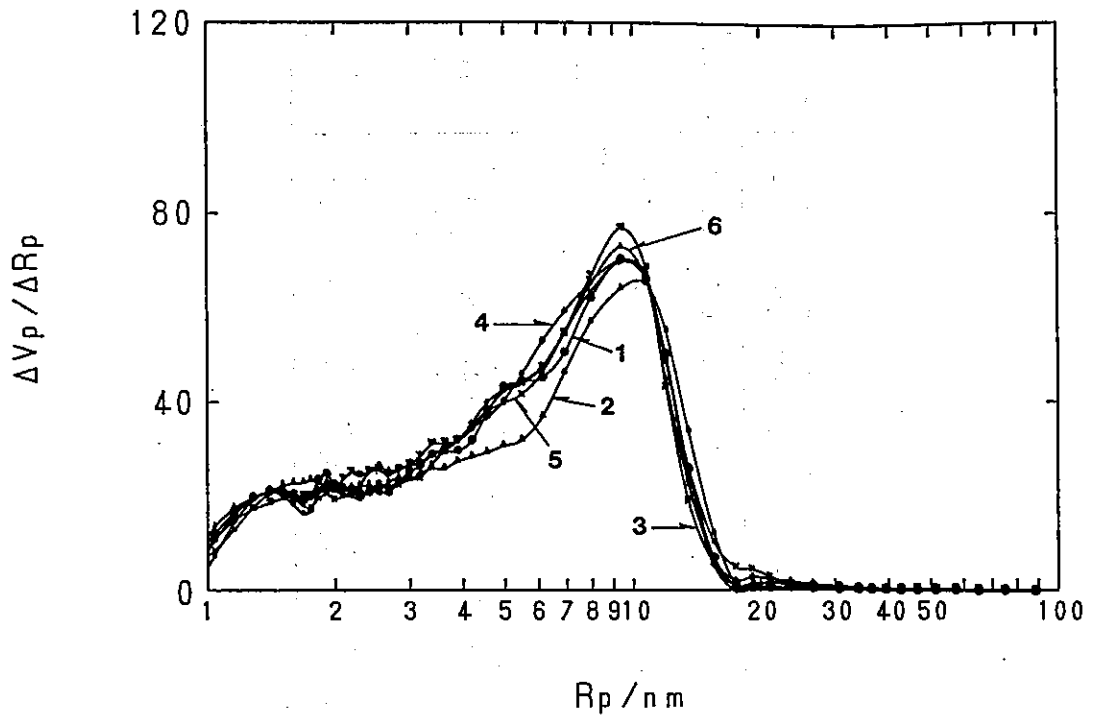


圖1. 細孔分布曲線—吸着側 (IRS-1 ~ IRS-6)

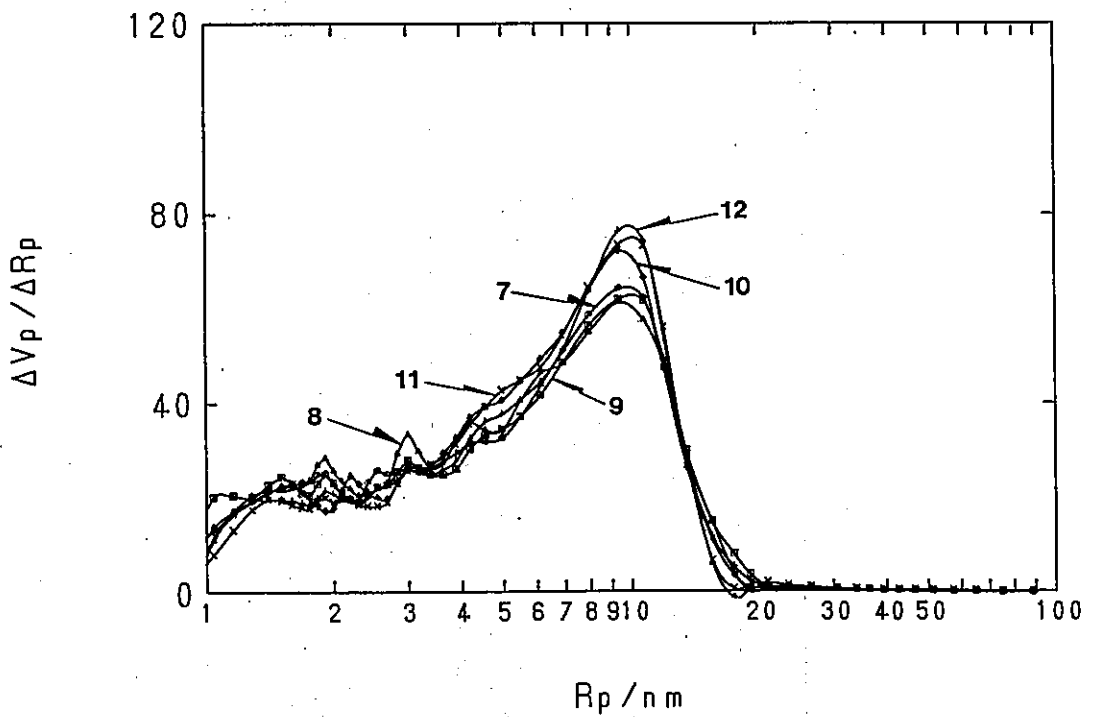


圖2. 細孔分布曲線—吸着側 (IRS-7 ~ ERS-12)

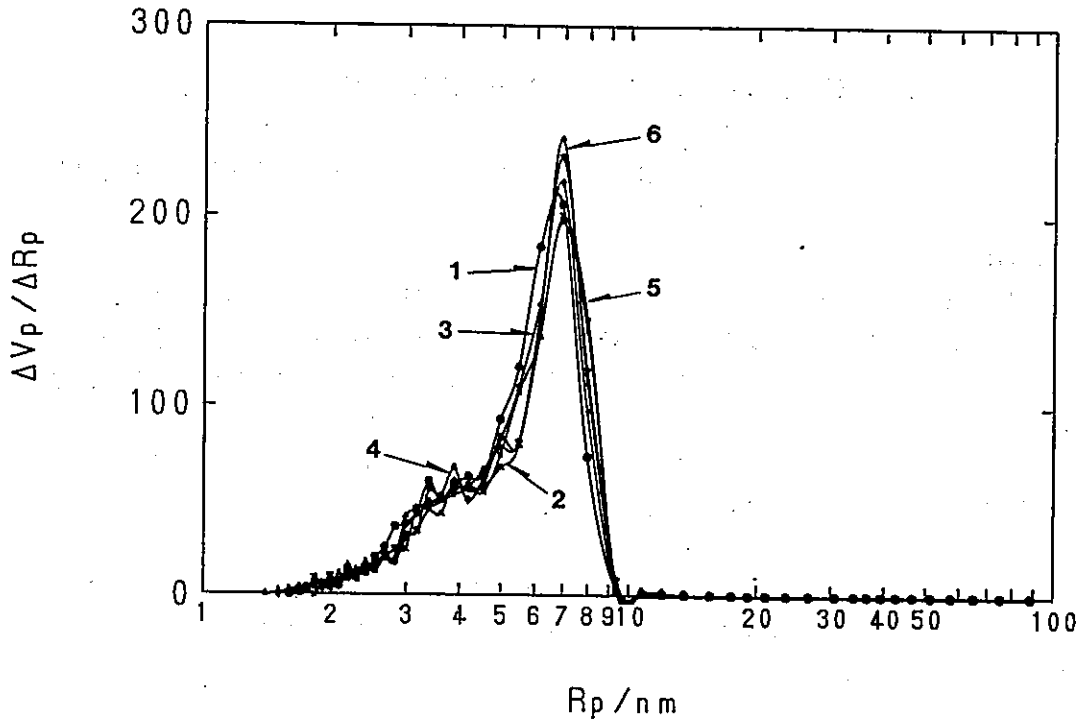


図3. 細孔分布曲線—脱着側 (IRS-1 ~ IRS-6)

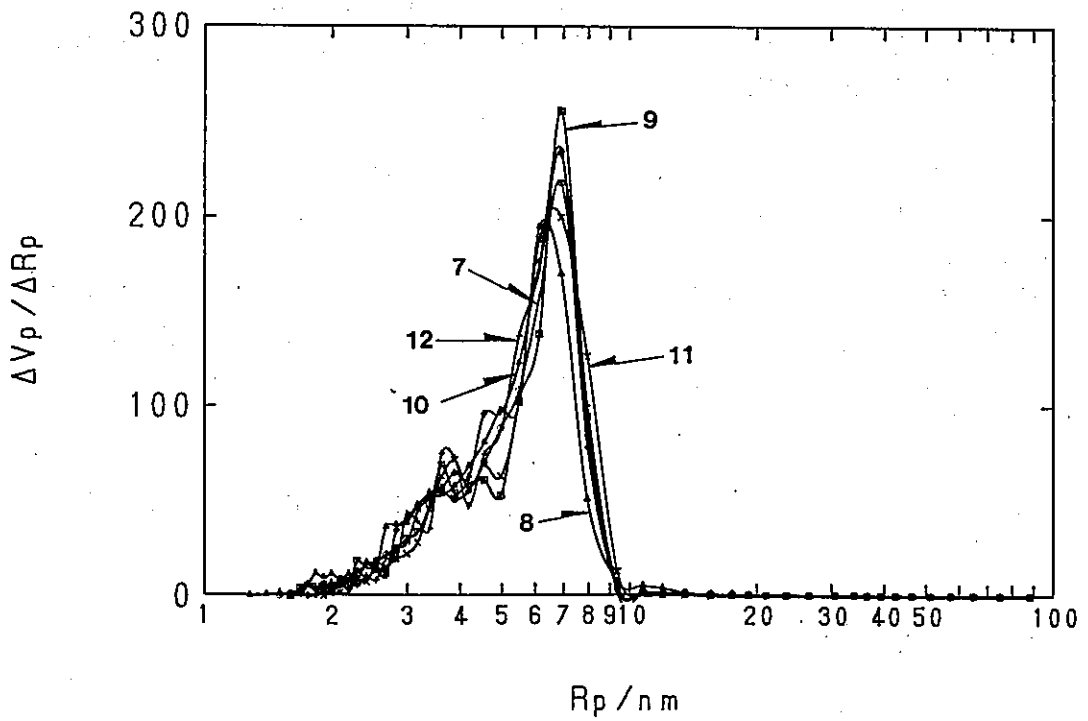


図4. 細孔分布曲線—脱着側 (IRS-7 ~ ERS-12)



## 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。その中で金属担持時に付着した不純物の除去を目的とした焼成の行程は必ずと言っていいほど触媒調製には用いられている。当然その時の温度、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。

焼成行程が最も大きく影響するのは、触媒の物理的な性状（比表面積など）と活性金属の分散、凝集である。しかしながら成形された担体に金属を担持した触媒を使用するにあたって、もっとマクロ的な観点から焼成の影響を確認することも必要である。

このような背景から、参照触媒委員会の一環として12種の基本的脱硫触媒モリブデン-アルミナの焼成条件の影響についてEPMA分析を行い、他のキャラクタリ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樹脂原料および固化剤を注入した。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。（湿式処理）

その一方、未焼成サンプルに関しては滴下したエタノールによって分布に変化が起こることが予想されたため、エタノール無添加による前処理のサンプルも調製した。（乾式処理）

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 $1 \times 10^{-7}$ 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EPMA分析を行った12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. 1~3に示す。Fig. 1は未焼成サンプルをエタノールを用いずに処理したもの（乾式処理）を、Fig. 2は未焼成サンプルをエタノールを用いて処理したもの（湿式処理）を、さらにFig. 3は焼成済みのサンプルに関するもの（湿式処理）をそれぞれ示している。結果としては、

○全体的な傾向としては、焼成条件による顕著な違いは現れていない。

(IRS-1 vs. IRS-6, 7, 8, 9      IRS-10 vs. 11, 12)

ただし、含浸条件を種々変更したサンプル間においては差異が見られたので下記に示す。

○焼成前（乾燥のみ）のサンプルにおいて、含浸水溶液が少ない（IRS-2）、逆に多い（IRS-3）あるいはpHが高い（IRS-5）条件で調製した触媒は粒子内の分布にムラが生じている。（Fig. 1）

○この傾向は焼成を行った後でもほぼ同様である。（Fig. 3）

○しかしながら、分析時における前処理でエタノールを使用すると、焼成前の分布状態に影響をおよぼす。（Fig. 2）

○平衡吸着法で調製した触媒は全体的に均一に担持されている。

このような結果となった原因としては、含浸時の水分量は最適でないと、担体の一部で凝集したり、逆に全く担持されていない部分が存在してしまうことが考えられる。同様に含浸時のpHの影響は、出発原料である $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ が水溶液中で $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ という形のイオンを形成するため、アルミナ表面が+に帯電しきらないような高いpHの条件では、均一に担持されることが困難であることが予想される。

### 4. 結論

- ・EPMAレベルでの金属分布状態に、焼成の条件は影響をおよぼさない。
- ・含浸条件（含浸液の量、pH）は分布状態に影響を与え、焼成後もその状態を反映する。

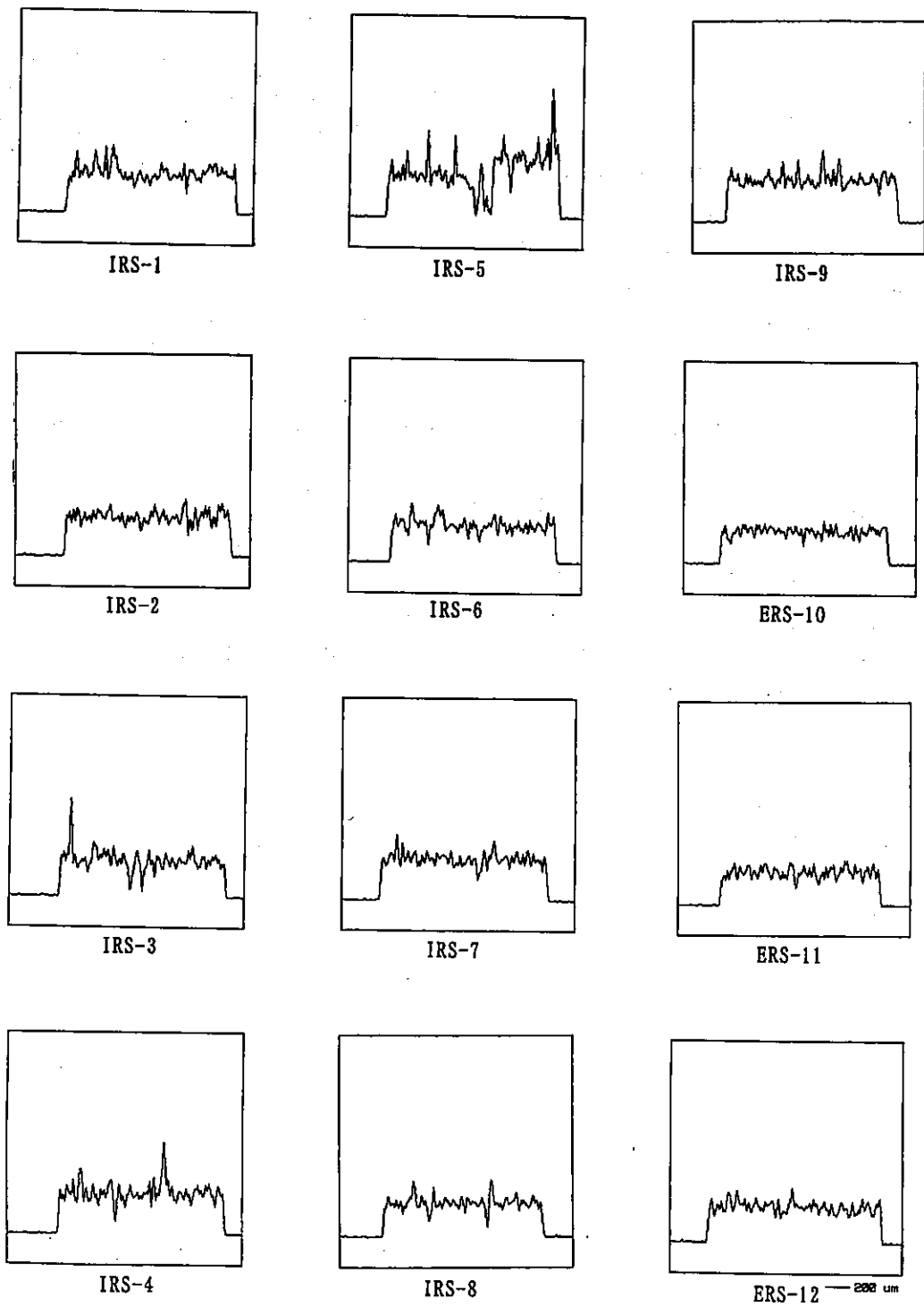


Fig. 1 モリブデンのライン分析結果 (未焼成・乾式処理)

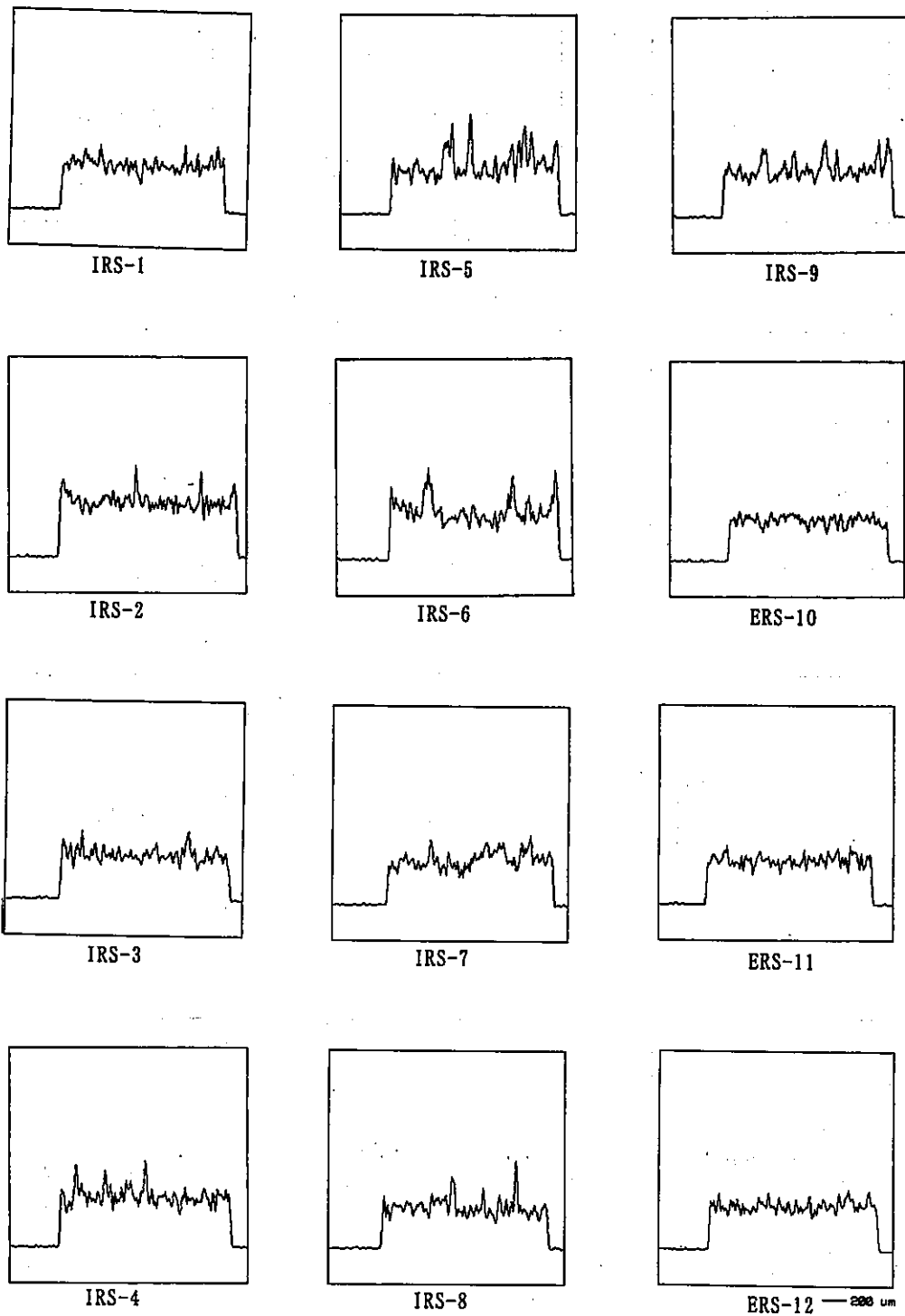


Fig. 2 モリブデンのライン分析結果 (未焼成・湿式処理)

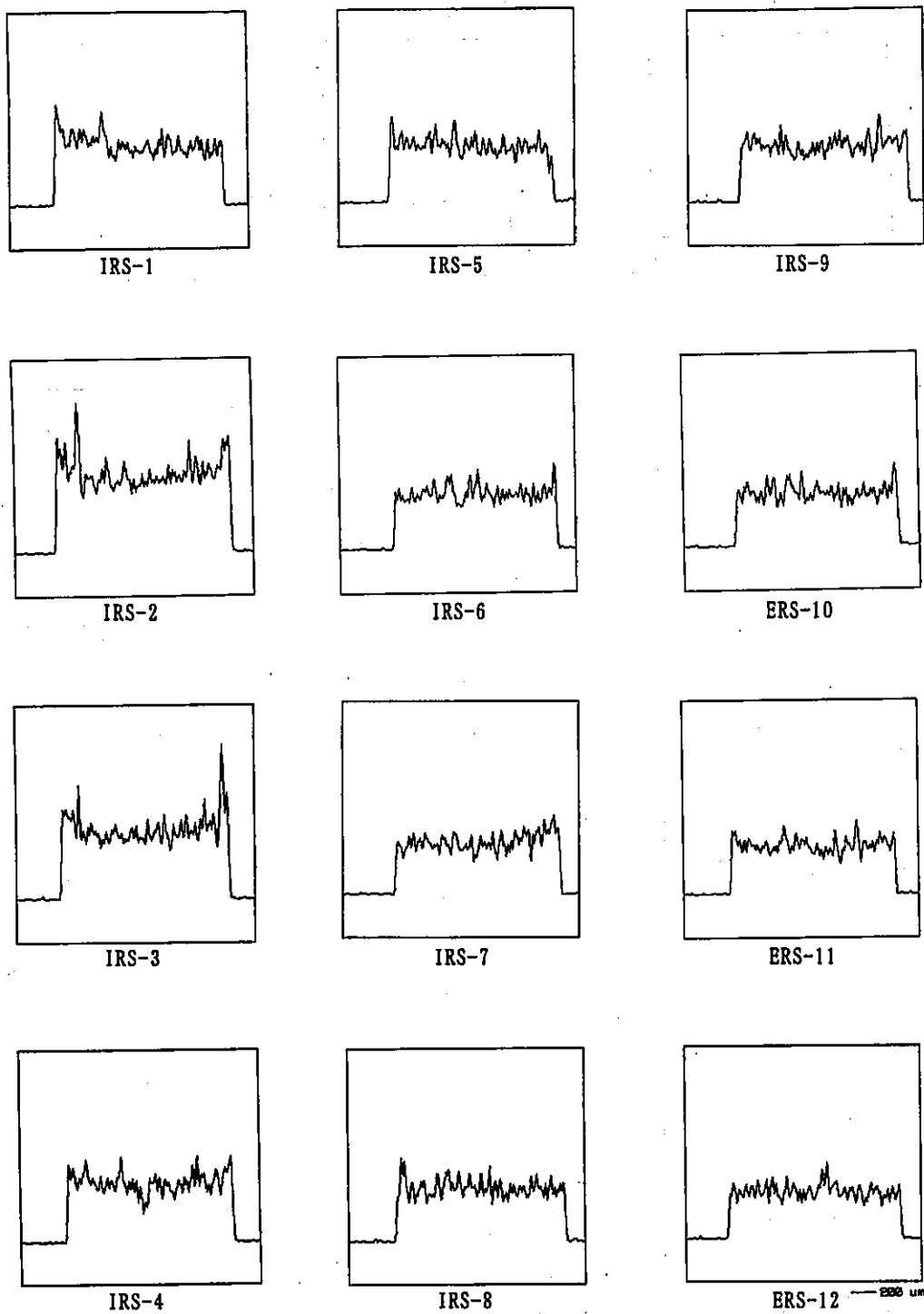


Fig. 3 モリブデンのライン分析結果 (焼成済・湿式処理)

## モリブデン-アルミナ触媒のLRSによるキャラクタリゼーション

(名大工) ○吉田寿雄、清水研一、高松幹生、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によりキャラクタリゼーションを行った。

測定は前回<sup>1)</sup>同様、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  $\text{Ar}^+$  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、プレパラート上にのせ、測定に供した。レーザーのスポットはおよそ 50  $\mu\text{m}$  であった。

結果を Fig. 1 に示した。 $\text{MoO}_3$  単味では3つの鋭いスペクトル (1000, 821, 670  $\text{cm}^{-1}$ ) が見られた。IRS-7, 8, ERS-10, 11, 12 に代表されるような高分散なモリブデン種に帰属されるブロードなスペクトル<sup>1,2)</sup>はすべての試料に見られた。今回、840-935  $\text{cm}^{-1}$  付近に新たなピークが見られたが、不純物の可能性を含めて現在帰属を検討中である。以後、これらを見無視してバルク酸化物に帰属されるピークの有無により考察を進める。

バルク酸化物に帰属されるピークが見られないのは、IRS-1, 3, 7, 8, 10, 11, 12 の7試料であった。バルクによるピークは前回より顕著に少ない。前回「空気気流なし乾燥」により高分散になることが示唆され、今回その乾燥法を採用したためであろう。

また、モリブデン種を高分散にするための条件として以下のような知見が得られた。

- (1) 含浸時の水溶液量 (IRS-1, 2, 3) は26 cc では少ない。
- (2) 3種のpH (IRS-1, 4, 5) のうちでは5.1が最も高分散になった。
- (3) 焼成温度 (IRS-1, 6, 7) に関しては蒸発乾固で調製し400  $^{\circ}\text{C}$  焼成の場合 (IRS-6) に若干のバルクが見られた。平衡吸着法で調製した場合は影響が見られない。
- (4) 焼成時は空気を流した方が高分散になる (IRS-1, 8, 9)。
- (5) 平衡吸着法で調製した場合 (ERS-10, 11, 12)、前回バルクが多く生成したが、今回の調製条件では高分散になった。前は空気流中あるいは減圧下での乾燥であったが、今回空気流通なしで乾燥しているためと考えられる。

特に、高分散にするには乾燥時には空気を流通せず、焼成時には流通させることが重要であるということがわかった。

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、北川邦行先生、小林敬幸先生に感謝いたします。

- 1) 吉田, 西, 赤堀, 神谷, 高松, 薩摩, 服部, 第17回参照触媒討論会資料, 1995, p. 28.
- 2) D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 2898.

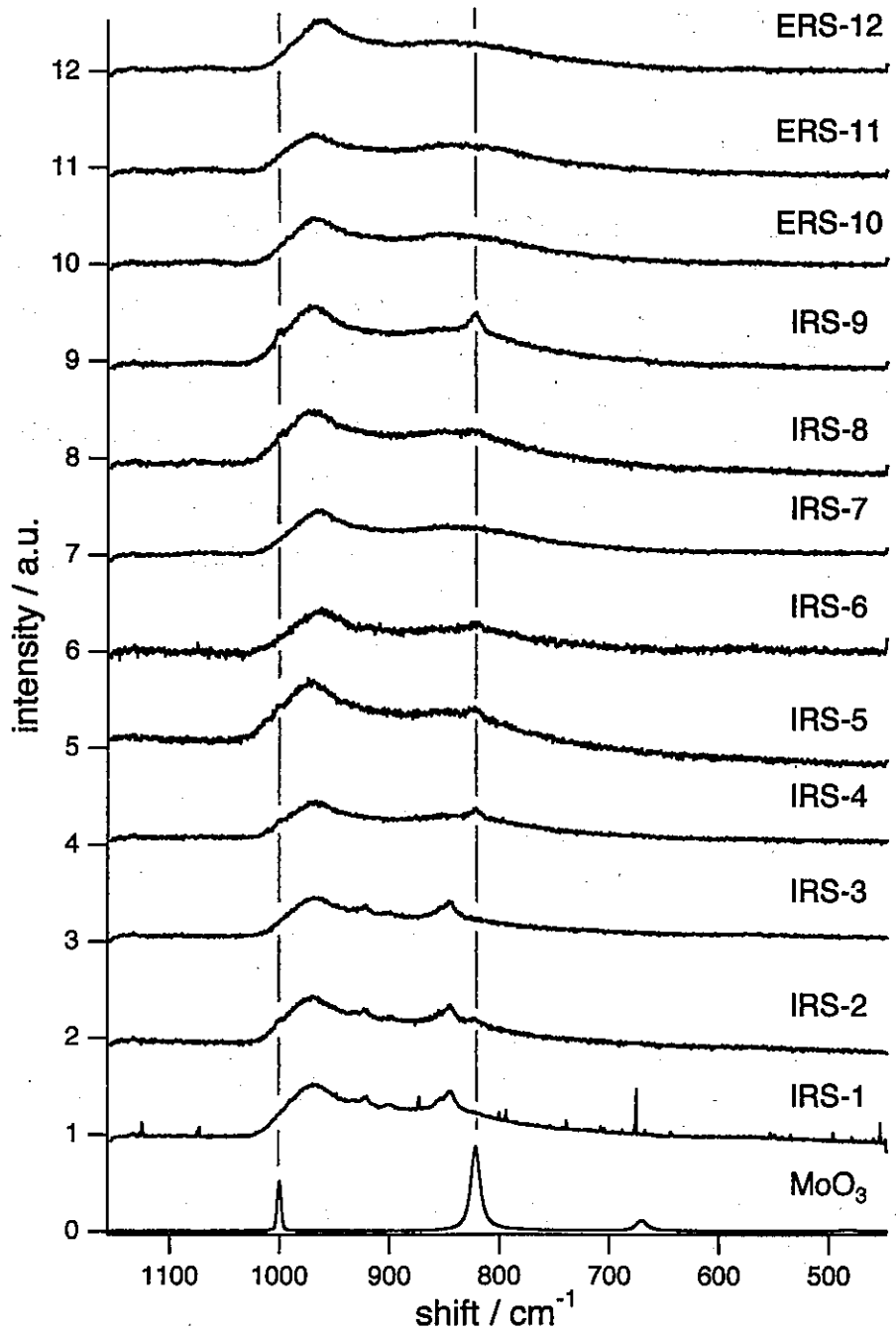


Fig. 1 Laser Raman spectra of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples.

# MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XPS 測定

出光興産 (株) 中央研究所  
○内川 啓、稲村和浩、赤井芳夫

## 1. はじめに

参照触媒委員会配布の MoO<sub>3</sub> (13wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒について、調製条件が Mo の分散性および分布に与える影響を XPS 測定により検討した。

## 2. 実験

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) を用いて測定した。

触媒成型体の外表面、およびバルクの Mo 分散性を把握するために、試料として成型体をそのまま、成型体を乳鉢で充分粉碎した粉末体をそれぞれ測定に供した。前処理として、焼成体には 250℃、12 時間乾燥を、乾燥体には 110℃、12 時間乾燥を施した。

## 3. 結果

XPS 測定した結果を表 1 に示す。焼成粉末体について同一試料を 2 回測定し、XPS 強度比の再現性を確認すると、±0.02 以内であった。

なお、Mo の結合エネルギー値はいずれの試料に関しても 232.8-233.4eV (アルミナの Al(2p)を 74.5eV に補正) にあり、明確な差異はみられなかった。

### (1) 未焼成体の XPS

IRS-1 をベースの調製法の触媒とすると、含浸液の液量を半分量にした場合 (IRS2)、未焼成成型体の XPS 強度比 ( $I_{Mo}/I_{Al}$ ) が大きくなったが、含浸液量を倍量にした場合 (IRS3) には大きな変化はみられなかった。また含浸液の pH による変化も少なかった (IRS4,5)。焼成条件が異なる試料 (IRS6-9) については IRS-1 と同試料であるが、やや値が大きくなるものもあり、バッチ間にばらつきのあることを示している。さらに平衡吸着法で調製した試料については IRS-1 に比べるとやや小さくなったが、これは Mo 量が少ないため、Kerkhof-Moulijn<sup>(1)</sup> の式から計算した Mo 単分散の理論値に対する比率を計算すると (表 1 括弧内)、ほぼ同等といえる。

粉末体に関してはいずれの試料についてもほぼ同等で、明確な傾向はみられない。

### (2) 焼成成型体の XPS

焼成成型体でも未焼成体の傾向と同様で、IRS-2 の XPS 強度比が高く、他の影響は明確ではない。すなわち、含浸液の pH、焼成条件の影響は小さいといえる。

ただ未焼成体に比べると焼成体の XPS 強度比は大きい傾向がある。

### (3) 焼成粉末体の XPS

粉末体に対しては未焼成体と同様、成型体ほど明らかな傾向は現れなかった。すなわち、いずれの試料についても Mo 単分散の理論値は 100%に近い値を示し、差異は明確ではなかった。

また粉末体についても焼成により XPS 強度比が大きくなる傾向はみられた。



表1 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のXPS測定

試料	調製法	MoO <sub>3</sub> (%)	XPS強度比 I <sub>Mo</sub> /I <sub>Al</sub> (*)				成型体/粉末体	
			未焼成 成型体	未焼成 粉末体	焼成 成型体	焼成 粉末体	未焼成	焼成体
IRS-1	Base (含浸液 pH=5.1、 焼成温度 500°C、 乾燥空気流通)	13.3	0.84 (94%)	0.73 (81%)	1.05 (117%)	0.79 (89%)	1.15	1.33
IRS-2	含浸液量 半量	13.0	1.07 (123%)	0.72 (83%)	1.35 (155%)	0.83 (96%)	1.49	1.63
IRS-3	含浸液量 倍量	12.4	0.87 (105%)	0.66 (80%)	1.10 (133%)	0.79 (95%)	1.32	1.39
IRS-4	含浸液 pH=4	12.6	0.79 (94%)	0.63 (75%)	1.09 (129%)	0.80 (95%)	1.25	1.36
IRS-5	含浸液 pH=8.1	12.8	0.83 (97%)	0.73 (86%)	1.03 (120%)	0.77 (89%)	1.14	1.34
IRS-6	焼成温度 400°C	12.9	0.83 (96%)	0.70 (81%)	1.13 (131%)	0.80 (93%)	1.19	1.41
IRS-7	焼成温度 600°C	12.7	0.94 (111%)	0.68 (80%)	1.08 (127%)	0.82 (97%)	1.38	1.32
IRS-8	焼成雰囲気 湿空気流通	12.7	0.91 (107%)	0.70 (82%)	1.08 (127%)	0.76 (89%)	1.30	1.42
IRS-9	焼成雰囲気 流通なし	12.5	0.91 (109%)	0.70 (84%)	1.07 (128%)	0.79 (94%)	1.30	1.35
ERS-10	平衡吸着 焼成 500°C	11.2	0.80 (109%)	0.64 (87%)	0.90 (123%)	0.69 (94%)	1.25	1.30
ERS-11	平衡吸着 焼成 400°C	11.1	0.81 (111%)	0.61 (84%)	0.92 (126%)	0.69 (95%)	1.33	1.33
ERS-12	平衡吸着 焼成 600°C	11.2	0.83 (113%)	0.63 (85%)	0.89 (121%)	0.69 (94%)	1.32	1.29

\* ( ) 内は Kerkhof-Moulijn<sup>(1)</sup> の式から計算した Mo 単分散理論値を 100%とした相対値

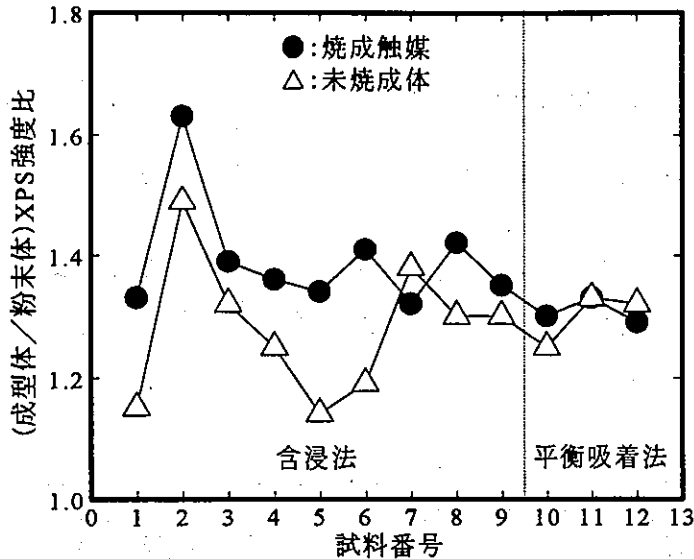


図1 XPS強度比の成型体と粉末体の比

#### 4. 考察

##### (1) 焼成の影響

未焼成の試料と比較して、焼成した試料は粉末体も成型体も XPS 強度比が高かった。これは試料を焼成することにより Mo-Al 間の相互作用が強まり、Mo-Al 表面化学種が形成するために Mo 分散性が向上したと考えられる<sup>(2)</sup>。

##### (2) 成型体と粉末体の比較

いずれの試料についても、粉末体に対し成型体の方が XPS 強度比がかなり大きい。成型体の XPS 強度比は Mo 単分散の理論値よりもかなり大きく、117%から 155%となる。これは分散性が高いというより、触媒の外表面に Mo が偏在（凝集）しているためと解釈できる。またこの傾向は焼成体の方が未焼成体よりもやや大きいことから（図 1）、焼成段階で Mo が外表面に移動する可能性も考えられる。

##### (3) 調製条件の影響

調製条件において、Mo の分散性に大きく影響したのは含浸液量であった。特に含浸液量を半分にした場合が顕著であった。これは担体全体が均一に浸るのに十分な含浸液量ではなかったためと考えられる。また含浸液中の Mo の溶解性が不十分であった可能性も考えられる。

また平衡吸着法で調製すると含浸法に比べ、焼成による XPS 強度比の変化は小さい。これは担持した状態ですでに Mo-Al 間の相互作用が強いといえる。

#### 5. 参考文献

- (1) F.P.J.M. Kerkhof, and J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1612 (1979).
- (2) D.S.Zingg, L.E.Makovsky, R.E.Tischer, F.R.Brown, and D.M.Hercules, *J. Phys. Chem.*, **84**, 2898 (1980).

以上

# MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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) ○大成 努・長谷川 貞夫

## 1. 緒言

参照触媒委員会より提供されたMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒について、ESRによるキャラクタリゼーションを行った。排気処理における熱的な還元により生成するMo<sup>5+</sup>の変化を追跡することにより、触媒調製の条件の影響を検討した。また、触媒表面とDPPHとの反応性の追跡も行った。

## 2. 実験

ESRスペクトルは、JEOL JES-ME3Xを用い、9.36GHz (X-band)、100KHz amplitude、2.0G modulation-amplitudeにて測定した。測定方法は、内径4mmの石英試料管に50mgの触媒を入れ、種々の温度で1時間排気を行い、室温にて測定を行った。シグナル強度およびg値の計算には標準マンガンのhfsによるシグナルを用いた。含浸法で調製した触媒 (IRS) はペレットに色ムラがあったため、比較的ムラの少ないペレットを選択した。

## 3. 結果

### 3.1 ESRシグナル

Fig.1にIRS-1を500°Cで排気処理したときのESRシグナルを示した。g=1.950付近にMo<sup>5+</sup>に起因するESRシグナルが得られた。200~500°Cの間では、排気温度の上昇に伴いMo<sup>5+</sup>によるシグナル強度は増大した。また、Mo<sup>5+</sup>によるESRシグナルの波形は、いずれの排気温度でも大きな違いはみられなかった。しかし、Table.1にIRS-1のg値の変化を示すように、提供されたどの触媒においても排気温度の上昇に伴いg値の低磁場側へのシフトが観測された。

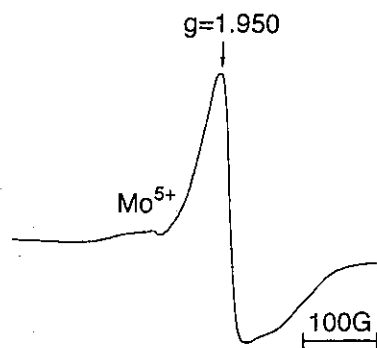


Table.1 排気処理温度によるMo<sup>5+</sup>のg値の変化 (IRS-1).

排気処理温度 / °C	g 値
R.T.	1.946
200	1.946
300	1.947
400	1.949
500	1.950

Fig.1 500°C排気後のIRS-1のESRシグナル

### 3.2 含浸水溶液量による影響

Table.2に示すようにIRS-1、IRS-2、IRS-3の500°Cでの排気処理のMo<sup>5+</sup>に起因するESRシグナルの強度は、調製段階での含浸水溶液量が少ないほど大きくなった。

Table.2 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の排気処理温度によるMo<sup>5+</sup>のESRシグナル強度

触媒	排気処理温度 / °C				
	R.T.	200	300	400	500
IRS-1	0.92	8.0	14.2	21.0	30.6
IRS-2	2.0	1.0	14.6	23.3	34.8
IRS-3	1.0	6.9	14.0	21.6	26.4
IRS-4	0.81	6.8	12.6	18.7	28.0
IRS-5	0.89	5.5	12.2	18.0	22.0
IRS-6	1.5	6.0	13.4	20.5	
IRS-7	1.5	9.2	20.1	22.2	34.9
IRS-8	1.3	9.1	20.6	25.8	36.0
IRS-9	1.1	7.6	14.4	19.0	27.9
ERS-10	0.37	4.7	10.7	18.3	21.7
ERS-11	0.44	3.8	9.8	16.8	
ERS-12	0.44	5.0	13.1	19.4	25.7

### 3.3 含浸水溶液のpHによる変化

Fig.2に示すように、排気処理温度の上昇に伴い、IRS-1、IRS-4、IRS-5のシグナル強度は、いずれの排気温度でもIRS-5が最も小さくなった。

### 3.4 焼成温度および焼成条件による変化

焼成温度を変えて調製したIRS-1、IRS-6、IRS-7の排気処理温度に対するシグナル強度は、どの排気処理温度でもより高温で焼成した触媒の方が大きかった。500°Cの排気処理によって差が明確になったが、400°Cまでの排気処理では大きな差はみられなかった。この傾向は、ERS触媒にも同様に現れ、ERS-12が最も大きかった。また、異なる焼成条件で調製した触媒に排気処理を行った結果、Table.2に示すように、Mo<sup>5+</sup>のシグナル強度は、湿った空気流中焼成 > 乾燥空気流中焼成 > 空気流無し中焼成の順に大きかった。特に、湿った空気を流して焼成したIRS-8は、提供された触媒のなかで最もシグナル強度が大きかった。

### 3.5 調製法による影響

含浸法により調製されたIRS-1と平衡吸着法により調製されたERS-10を比較すると、どちらの触媒でも、室温で排気をしたときのシグナル強度は違わなかった。し

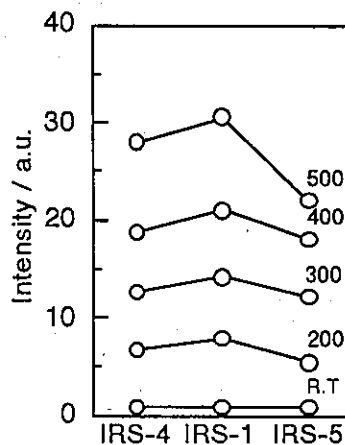


Fig.2 排気処理温度によるMo<sup>5+</sup>のシグナル強度の比較

かし、排気処理温度の上昇に伴い、 $\text{Mo}^{5+}$ のシグナル強度はIRS触媒の方が常に大きくなった。また、それぞれの調製法で焼成温度を変えた触媒（IRS-6とERS-11、IRS-7とERS-12）でも、同様にIRS触媒の方がシグナル強度は大きかった。

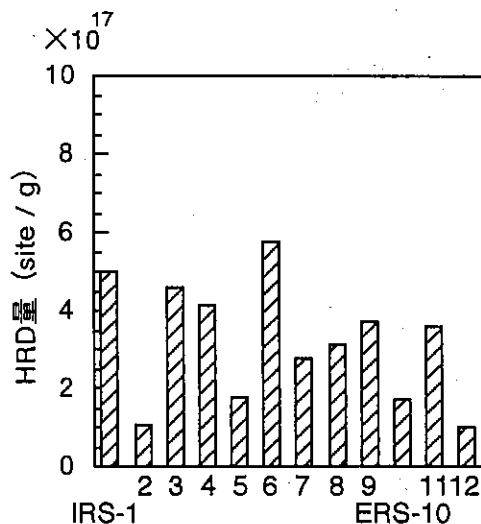
#### 4. 考察

##### 4.1 ESRシグナル

提供された触媒を排気処理して得られたESRシグナルは、非常にブロードなシグナルであった。このシグナルは、 $\text{Mo}^{5+}$ の異方性によるものであって異なる配位数の $\text{Mo}^{5+}$ が生成していると考えられる。また、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認められたが、これは、熱処理によって $\text{Mo}^{5+}$ の配位数の比が変化したことを示している。

##### 4.2 含浸水溶液量による影響

含浸水溶液量は、IRS-3>IRS-1>IRS-2の順であり、排気処理（熱的な還元）による $\text{Mo}^{5+}$ の生成量はIRS-2で多かった。一方、DPPHラジカルに水素を与える点（HRD量）も、IRS-2で少なかった（Fig.3）。以上の結果を併せ考えると、触媒表面の吸着水は含浸時の水溶液量と密接な関係を持つといえる。また、この吸着水は $\text{Mo}$ サイトにあると（たとえば、 $\text{Mo}-\text{OH}$ として）考えれば、吸着水の有無およびその量が $\text{Mo}$ サイトの還元と関連しているといえる。



##### 4.3 含浸水溶液のpHによる変化

含浸水溶液のpHはIRS-5>IRS-1>IRS-4の順であり、 $\text{Mo}^{5+}$ の生成は、塩基領域で少なくHRD量も少なくなった。この原因について現段階では論議できない。

Fig.3 DPPHと参照触媒との反応によるHRD（水素ラジカルドナー）量

##### 4.4 焼成温度および焼成条件による変化

湿った空気流中焼成>乾燥空気流中焼成>空気流無し中焼成の順に、排気処理による $\text{Mo}^{5+}$ の生成量は多いが、DPPHとの反応性には違いがなく、本質的差異はないと考える。

##### 4.5 調製法による影響

含浸法（IRS）と平衡吸着法（ERS）とで、触媒の排気処理による $\text{Mo}^{5+}$ への還元され易さに違いはないといえる。

---

参照触媒委員会より提供された含浸法、平衡吸着法で Mo を担持した 12 種類の MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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) の測定を行った。

---

【実験】

吸着アンモニア TPD

触媒 (200mg) を、前処理としてヘリウム気流中で室温から 400℃まで 10℃/min で昇温し、400℃で 1.5 時間保持した。100℃まで放冷した後、アンモニアを 0.5 時間触媒表面に吸着させた (平衡圧 30Torr)。その後、100℃で 0.5 時間ヘリウム気流中で処理し、100℃から 600℃まで TPD の測定を行った。昇温速度は、10℃/min とした。測定は日本ベル社製 TPD-1-AT を用いて行った。

【結果】

Fig.1 に吸着アンモニア (m/e=16) の TPD の結果を示す。測定後の試料は ALO-4 を除いてすべての試料で黒く変色した。脱離ピーク温度は、ALO-4 と比較して Mo を担持した触媒では 10℃ほど低温側へシフトしているがブロードなピークのためにはっきりしない。脱離ピークの形状は試料によってほとんど差異が認められない。しかしながら、焼成温度が低い試料 (400℃ : IRS-6、IRS-11) については 500℃付近にわずかにアンモニアの脱離が認められた。Fig.2 は、アンモニア TPD の際の水 (m/e=18) の脱離の様子である。500℃付近にアンモニアの脱離が認められる試料については、この領域で顕著な水の脱離が認められた。従って 500℃付近のアンモニア脱離は水の脱離に関係していると推測される。一方、ALO-4 では 500℃付近の水の脱離は認められるがアンモニアの脱離がみとめられない。

Table.1 に各触媒の MoO<sub>3</sub> としての Mo 担持量、アンモニアの相対的な脱離量及び脱離ピークの温度を示す。試料重量あたりの脱離量は Mo の担持によって明らかに増加している。含浸時の溶液の量は明確な相関が無いようである。含浸時の溶液の pH については 5.1 の試料で最も多くの脱離が観測され、それより高い場合、低い場合については脱離量が減少した。焼成温度に注目すると焼成温度の高い試料 (600℃ : IRS-7、ERS-12) について脱離量が大きいことがわかる。含浸法と平衡吸着法では若干平衡吸着法の試料の方が脱離量が少なくなっているが、これらの試料では Mo の担持量が他の試料と比較してかなり小さくなっており、Mo 重量あたりではむしろ平衡吸着法の試料でアンモニア脱離量は大きくなっている。焼成時の雰囲気は水の存在するような条件 (IRS-8、IRS-9) でわずかにアンモニア脱離量が多くなった。今回は乾燥条件がすべての試料で同一のために、含浸溶液の量および

pH、焼成温度、焼成雰囲気、担持法によって担持された Mo (酸化物) の分散度や化学種が異なっていると推測されるが、Mo の凝集が最も起こりやすいと考えられる 600°C 焼成の試料で脱離量が多くなっていることや含浸時の溶液の量に対して相関がないことは表面に露出している Mo (酸化物) の数が直接アンモニアの脱離量に関連が無いことを示唆していると思われる。

現在、さらに TPR について検討を行っている。

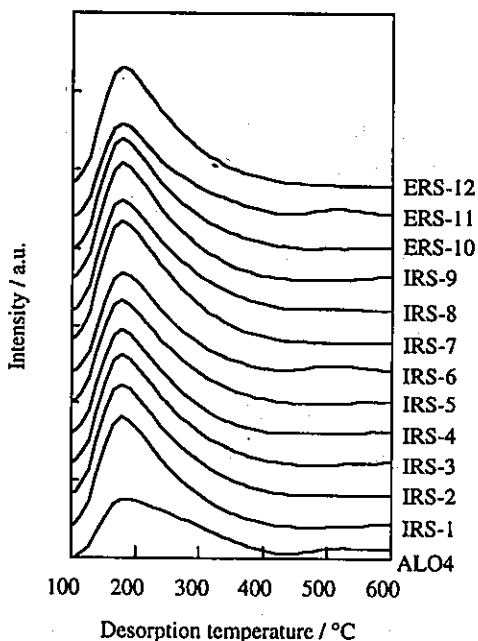


Fig.1 アンモニアTPD

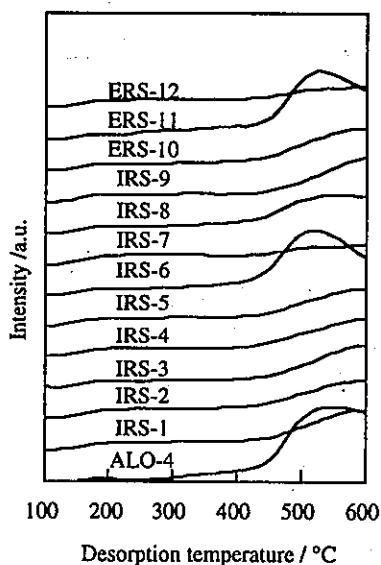


Fig.2 アンモニアTPDの際の水の脱離

Table.1 アンモニア脱離のピーク温度、脱離量

触媒	MoO <sub>3</sub> 担持量 /wt%	脱離ピーク温度/°C	脱離量 /a.u.
ALO-4	0.0	191.7	733
IRS-1	13.3	179.3	922
IRS-2	13.0	179.3	960
IRS-3	12.4	178.9	942
IRS-4	12.6	179.3	860
IRS-5	12.8	180.0	886
IRS-6	12.9	178.6	905
IRS-7	12.7	179.5	1050
IRS-8	12.7	179.7	984
IRS-9	12.5	179.2	972
ERS-10	11.2	179.0	914
ERS-11	11.1	179.5	855
ERS-12	11.2	179.0	1021

# メタノールの酸化反応

(鳥取大工) ○五十嵐 淳也、丹羽 幹

## 1. はじめに

昨年と同様、提供されたモリブデナ-アルミナ参照触媒を用いて、メタノール酸化反応実験を行った。メタノール酸化反応は酸化状態にある酸化モリブデンのキャラクタリゼーションに適した反応である。

## 2. 実験方法

流通反応法で触媒0.1gを用い、3.3ml/min  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 15ml/min  $\text{O}_2$ , 80ml/min  $\text{N}_2$ の混合ガスを流通させ、225℃で反応させた。反応開始から1時間後の活性を測定した。なお、前処理は何もしていない。

## 3. 結果と考察

結果をFig. 1に示した。生成物は $\text{HCHO}$ と $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ でこれ以外の生成物はわずかである。DMEはアルミナ担体上で多量に生成し、これはアルミナ上のルイス酸点による生成物である。今回の実験でもすべての触媒において多量にDMEが生成した。これに対して、 $\text{HCHO}$ はモノレイヤーを形成したモリブデンサイト上で生成すると考えられる。この $\text{HCHO}$ 生成について、触媒調製法の影響がどのように現れるかを以下に考察する。

### ○IRS-1, IRS-2, IRS-3について(含浸水溶液量の影響)

含浸時に水溶液の量が少ないと(IRS-2)、触媒活性が低くなることがわかった。

### ○IRS-4, IRS-5について(pH調節の影響)

硝酸で調製したIRS-4の触媒活性は、pH調節をしていないIRS-1とほぼ同じであったが、アンモニア水で調製したIRS-5では触媒活性が低くなった。この理由はわからない。

### ○IRS-1, 6, 7とERS-10, 11, 12について(焼成温度の影響)

IRSでは6でやや活性が低く、1と7は差が少ない。おなじくERSでも、11<10, 12となった。つまり、400℃で焼成した触媒(IRS-6, ERS-11)の活性は500, 600℃焼成のものよりやや低い。したがって、この触媒は500℃程度で焼成するのが望ましいと思われる。また、400℃焼成の触媒でDMEの生成量が少ないことが顕著である。これは、アルミナ上にルイス酸点が十分に発現していないためと思われる。

### ○IRS-1とIRS-8について(焼成時の水蒸気の影響)

湿った空気を流しながら焼成したもの(IRS-8)が一番高い触媒活性を示した。これは、水分が存在する条件で焼成すると一部のモリブデンがアルミナ上でさらにうまく広がり、モノレイヤー面積がますためと思われる。



○ERS-10, ERS-11, ERS-12について(平衡吸着法)

平衡吸着法で調製した触媒は、含浸法で調製した触媒よりも低活性だった。

#### 4. まとめ

前回と今回の結果をまとめると、モリブデンモノレイヤーを生成させるためには、高い温度で水が存在しているのが望ましい。理由はわからないが、水があると酸化モリブデンが良く分散する特徴があることがわかった。これを十分酸化するためには、500℃焼成がよい。

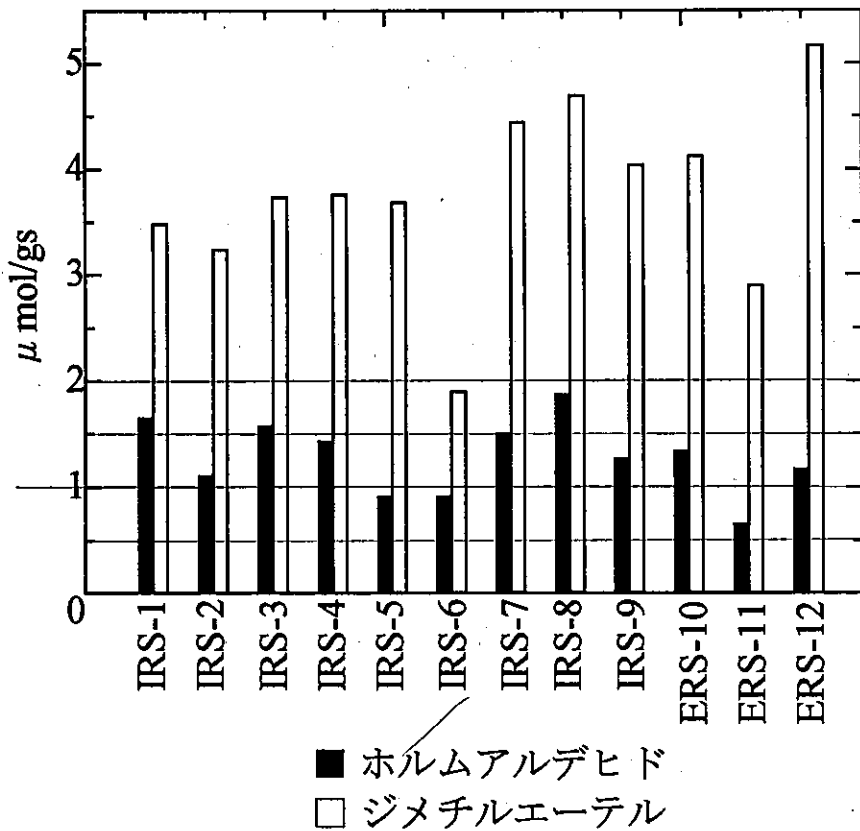


Fig.1 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒によるメタノール酸化反応

### BAT 法による MoO<sub>3</sub> のモノレイヤー構造の推定(3)

(鳥取大工) ○片田直伸・小鷹狩暢明・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、MoO<sub>3</sub>上にはしない。これを利用し、複合酸化物上のアルミナ・モリブデナそれぞれの表面積をBAT(ベンズアルデヒド-アンモニア滴定)法<sup>1)</sup>で決定した。

**実験:** 実験方法は前回まで<sup>2)</sup>と同じである。相対湿度 80%を保つため NH<sub>4</sub>Cl 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 40 mg を秤り取ってセルに入れ、N<sub>2</sub> 流中 673 K で 1 hr 前処理し、その後 N<sub>2</sub>/He 混合ガス中で 77 K、N<sub>2</sub> 圧 0.3 atm の N<sub>2</sub> 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 - 50 mg を内径 4 mm のパイレックス管に入れ、O<sub>2</sub> 流中 673 K で 1 hr 焼成した。その後、約 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> の He 流中 523 K 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 673 K で NH<sub>3</sub> 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。

$$\text{アルミナ表面積} = [\text{BN 生成量}(\text{mmol g}^{-1}) \times \text{アルミナの BET 表面積}(161 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1})] / [\text{アルミナ上の BN 生成量}(0.48 \text{ mmol g}^{-1})]$$

全(BET)表面積からこのアルミナ表面積を引いた残りが MoO<sub>3</sub> 被覆表面積である。MoO<sub>3</sub> 担持量が若干異なる試料も含まれているので、この MoO<sub>3</sub> 被覆表面積を Mo 原子数で割った、Mo 占有面積で MoO<sub>3</sub> の構造の違いを推測した。  
**結果と考察:** 結果を表 1 に示した。前回までと同じく、Mo 原子 1 個あたりの占有面積は、どの試料でも 0.2 - 0.3

表1: MoO<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各成分の表面積

試料	全(BET)表面積 m <sup>2</sup> g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	MoO <sub>3</sub>		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m <sup>2</sup> g-cat <sup>-1</sup>	m <sup>2</sup> g-cat <sup>-1</sup>	nm <sup>2</sup> Mo atom <sup>-1</sup>
1-IRS (1995年)	180	40.7	114	0.201
IRS-1	182	20.3	137	0.247
IRS-2	166	22.7	122	0.224
IRS-3	173	20.5	131	0.253
IRS-4	192	23.0	145	0.274
IRS-5	164	22.1	121	0.225
IRS-6	175	20.5	132	0.244
IRS-7	183	17.8	142	0.267
IRS-8	180	33.3	146	0.276
IRS-9	172	34.7	138	0.263
ERS-10	188	40.9	147	0.314
ERS-11	186	35.9	150	0.324
ERS-12	173	46.2	126	0.270

nm<sup>2</sup> となり、MoO<sub>4</sub> 四面体の占有面積(0.252 nm<sup>2</sup>)に近かったことから、大まかに言うと MoO<sub>3</sub> はモノレイヤーを形成していると考えられる。今回は調製条件を系統的に振っているため、各パラメータと BET 表面積、Mo 占有面積の関係を図示した。

含浸法においては、含浸時に水が多い(図 1)・あるいは焼成温度が高い(図 2 □)ほど、Mo 占有面積が高かった。焼成時に水蒸気を共存させても高くなった(図 3)。以上から、水溶液中で担持された前駆体は一部が積層あるいは塊状の MoO<sub>3</sub> を形成しているが、こ

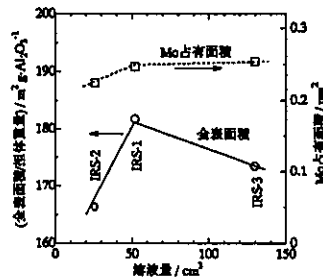


図 1 : 溶液量の影響。pH 5.1, 焼成 : 773 K in air.

れを高温処理すると、表面に広がってより均一な  $\text{MoO}_3$  モノレイヤーを形成するため Mo 占有面積が高くなったと考えられる。またこのとき水蒸気が共存すると Mo 種が動きやすくなり、よりよく広がると考えられる。一方、含浸時の pH は低いほど Mo 占有面積が高かった (図 4)。平衡吸着法では pH=2 とのこと<sup>3)</sup>なので、これも合わせてプロットすると、Mo 占有面積と pH は一つの関係で表され、酸性水溶液中では  $\text{MoO}_3$  がよく広がることがわかった。しかし、酸性水溶液中で平衡吸着させたものでは、はじめ被覆面積が広いが高温で焼成すると占有面積が狭くなり (図 3 ■)、逆に中性で含浸させたものでは高温ほど広がった (図 2 ■) ので、含浸時の pH による構造の違いは高温 (空气中 873K) 焼成によってキャンセルされるといえる。

別に発表するメタノール酸化反応活性<sup>4)</sup>は、Mo 占有面積によって説明できた。占有面積が大きい、すなわちモノレイヤーがよく広がるほど、ホルムアルデヒド生成反応に対する活性 (Mo 原子あたりの TOF) が高かった。ただし、酸性水溶液中で平衡吸着させたものは占有面積が広いにもかかわらず活性は低かった (図 5)。

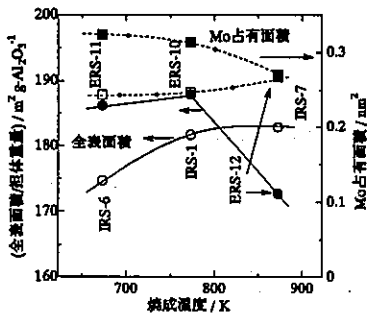


図 2 : 焼成温度の影響。焼成は air 中。○, □含浸法 pH 5.1 溶液量 52 cm<sup>3</sup>。●, ■平衡吸着法 pH 2。

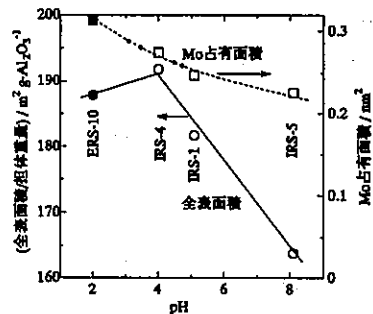


図 4 : pH の影響。焼成 773 K in air。○, □含浸法溶液量 52 cm<sup>3</sup>。●, ■平衡吸着法。

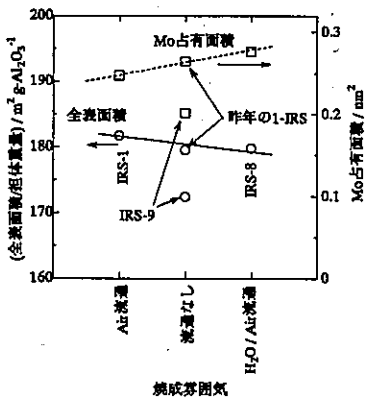


図 3 : 焼成雰囲気の影響。溶液量 52 cm<sup>3</sup>, pH 5.1, 焼成 773 K。

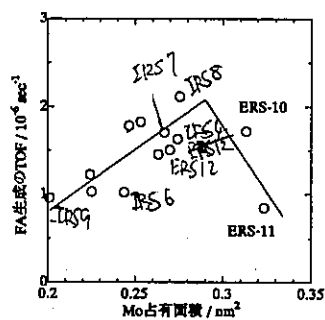


図 5 :  $\text{MoO}_3$  の広がり とメタノール酸化活性の関係。

- 1) M. Niwa *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 89, 3869 (1985) など.
- 2) 片田, 丹羽, 17 参照触媒討論会資料, 21 (1995).
- 3) 瀬川, 16 参照触媒討論会資料, 1 (1994).
- 4) 五十嵐, 丹羽, 18 参照触媒討論会, 発表予定 (1996).

# MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、○星野和宏、芳仲聰、志村忠

提供された12種類のMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 $\alpha$ :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。

### 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、高圧流通系反応装置を用いこれらの水素化脱硫反応を行った。触媒250mgを酸素気流下773Kで2時間前処理した後、5%H<sub>2</sub>S/95%H<sub>2</sub>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;200cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, LHSV;16.08h<sup>-1</sup>である。反応原料として、DBT:4-MDBT:4,6-DMDBT=1:1:1のn-ドデカン溶液(硫黄濃度として0.05wt%)を用いた。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、定常活性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.1に示した。触媒によってBinding Energy値はO(1s);530.4~530.6eV, Al(2p);73.6~73.8eV, Mo(3d<sub>3/2</sub>);234.9~235.1eV, Mo(3d<sub>5/2</sub>);231.9~232.1eVの間で変化しており各元素とも値に大きな違いは見られなかった。一方、各触媒の表面組成はMo/Alより、Moの分散性はMo/Al値をMoO<sub>3</sub>担持量当りにした値によりそれぞれ評価した(Table 1)。Mo/Al比においては、ガスを流さずに焼成したIRS-9が最も高い値を示した。Moの分散性においてもIRS-9及び平衡吸着法にて調製したサンプル(ESR-10~12)が高い値を示した。また、触媒調製条件による影響はpH8.1で調製した触媒(IRS-5)のMoの分散性がわずかに低い値を示したものの、大きな違いは見られなかった。

### 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 2、及びFigureに示した。含浸法にて調製したサンプル(IRS-1~9)においては、pH以外の各条件で若干の差が見られた。各条件において、含浸水溶液量130cc(IRS-3)、焼成温度500℃(IRS-1)、焼成条件ガス流通なし(IRS-9)で調製した触媒がわずかに高い活性を示した。平衡吸着法で調製したサンプル(ERS-10~12)については、焼成温度による活性への影響はほとんど見られなかった。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を比較すると、含浸法で調製した触媒の活性の方が高い値を示しているが、これはMoO<sub>3</sub>担持量の違いによるためと考えられる。また、高いMo/Al比の触媒ほど、高い触媒活性を示す傾向が見られた(Figure)。

## 【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Moの分散性が高い。
- 2)焼成時、ガス流通なしで調製した触媒がわずかに高い脱硫活性を示した。

【参考文献】\*) Gredil,R.,and Lucken,E.A.C.,*J.Am.Chem.Soc.*,87(2),213(1965)

Table 1 Mo/Al比とMoO<sub>3</sub>担持量の関係

試料名	IRS-1	IRS-2	IRS-3	IRS-4	IRS-5	IRS-6	IRS-7	IRS-8	IRS-9	ERS-10	ERS-11	ERS-12
Mo/Al	0.080	0.080	0.078	0.079	0.076	0.079	0.079	0.079	0.082	0.071	0.073	0.073
MoO <sub>3</sub> /wt%	13.3	13.0	12.4	12.6	12.8	12.9	12.7	12.7	12.5	11.2	11.1	11.2
(Mo/Al)/(MoO <sub>3</sub> ) /10 <sup>-3</sup>	6.0	6.2	6.3	6.3	5.9	6.1	6.2	6.2	6.6	6.3	6.6	6.5

Table 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

試料名	転化率 /%		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
IRS-1	82.1	53.7	42.6
IRS-2	82.8	50.7	32.9
IRS-3	85.9	56.8	43.4
IRS-4	81.3	52.4	40.0
IRS-5	80.4	55.0	40.1
IRS-6	83.9	50.2	35.5
IRS-7	84.0	51.6	32.5
IRS-8	87.4	56.6	37.1
IRS-9	85.5	55.6	41.2
ERS-10	78.5	46.2	32.1
ERS-11	81.3	46.2	30.8
ERS-12	83.8	47.9	28.0

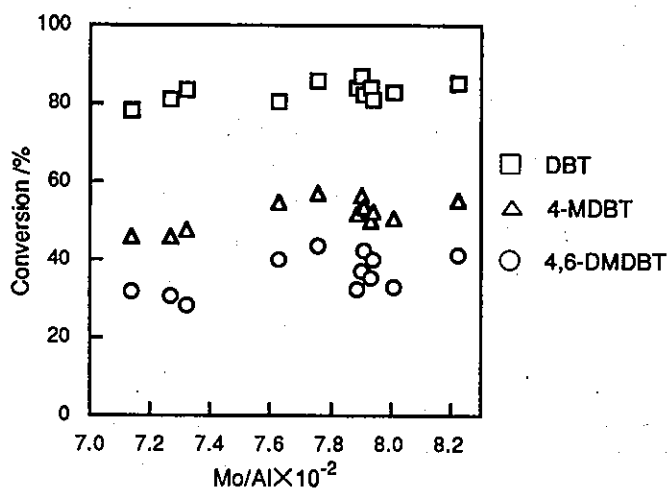


Figure Mo/Al比と各硫黄化合物の転化率との関係

## NOプローブ法によるMoの分散性の評価

(東北大院工)○飯島稔・山崎正人・小泉直人・山田宗慶

### 【緒言】

Mo系硫化物触媒は通常、酸化物状態の触媒に硫化処理を施した後、各種反応に用いられる。硫化処理を施すことにより、Mo種の構造は $\text{MoS}_2$ 類似に変化し、その配位不飽和サイト(Moサイト)が反応に重要な役割を為すと考えられている。従って酸化物状態の触媒を調製する際の各種パラメータを制御することにより、 $\text{MoS}_2$ 類似構造のMoサイトの数、或いは質を制御することができれば、Mo系硫化物触媒の活性、或いは選択性を制御できる可能性がある。

上記の視点から筆者らは、提供された $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に硫化処理を施し、 $\text{MoS}_2$ 類似構造の配位不飽和サイトをNO吸着量測定及び吸着NOのFT-IR測定を併用したキャラクターゼーションにより検討してきた。そして昨年度は、乾燥方法を系統的に変化させた触媒に関して、 $\text{MoS}_2$ 類似構造に大きな差がないことを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、焼成方法を系統的に変化させた触媒の硫化後の表面構造を、NOをプローブ分子として、吸着量やFT-IRスペクトルを測定し、これまでの成果を踏まえて検討した。

### 【実験】

**NO吸着量測定** 各触媒を乳鉢で均一に粉碎した後、0.100gをガラスビーズで希釈してPYREX製の反応器に詰めた。5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 気流中室温から673Kまで昇温し、2時間硫化処理を施した。5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 流量を30ml/min、圧力を0.2MPa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測定** 各触媒を乳鉢で均一に粉碎した後、これをステンレス製のin-situセルに充填した。NO吸着量測定の時と同じ条件で触媒に硫化処理を施し、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FT-IRスペクトルを拡散反射法で測定した。

Table Amount of NO adsorbed on sulfided catalysts

	NO uptake [ml/g-cat.]	Mo/ 2NO [mol/mol]
IRS-1	3.03 (2.94)	15.0 (15.5)
IRS-2	3.13	14.2
IRS-3	3.01	14.1
IRS-4	2.84	15.2
IRS-5	2.98	14.7
IRS-6	2.98	14.8
IRS-7	2.98	14.6
IRS-8	2.97 (3.11)	14.6 (14.0)
IRS-9	3.02	14.2
ERS-10	2.99	12.8
ERS-11	3.27 (3.16)	11.6 (12.0)
ERS-12	2.68	14.3

### 【結果と考察】

NOは $\text{MoS}_2$ 構造のMo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Mo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処理を施した時のNO吸着量を測定した(表)。IRS-1、IRS-8及びERS-11に関して再現性を確認した。各触媒でMo担持量に若干ばらつきがあるため、Mo担持量をNO吸着量で除した値(Mo/2NO)で比較した。Mo/2NOは、NOがMoサイトにジニトロシル型で吸着すると仮定すれば、Moサイ

トを1つ形成するのに必要なMo原子数に等しい。つまりこの値が小さいほど、Moの分散度が高いと考えることができる。いずれの触媒でもMo/2NOは12~15の範囲にあるが、平衡吸着法で調製したERS-11でその値がやや小さいことが分かる。この触媒ではMoの分散度がやや高いと推測される。この様にMoの分散度に差が生じる原因として、ERS-11では、MoS<sub>2</sub>類似構造の2次元方向への広がりがやや抑制されているか、或いはMoS<sub>2</sub>類似構造のS/Mo比がやや小さいことが考えられる。前者の場合、正六角形のMoS<sub>2</sub> monolayerを仮定すると、MoS<sub>2</sub>類似構造の2次元方向への広がりはIRS-1で196Åであるのに対して、ERS-11では152Åと推算できる<sup>2)</sup>。

MoS<sub>2</sub>類似構造のMoサイトに吸着したNOの結合状態(結合角、或いは結合次数)は、Moサイト周辺の局所的な構造の違いを反映できる可能性がある。このため、IRS-1、IRS-8及びERS-11に硫化処理を施した時の吸着NOのFT-IRスペクトルを測定した(図)。本研究では、IRS-8及びERS-11と比較する触媒として、IRS-1を選んだ。吸着NOのFT-IRスペクトルの強度は触媒間で差があるように見えるが、これは各触媒のNO吸着量の差を反映していると推測される。一方、吸着NOのFT-IRスペクトルに現れるピークの波数及び相対強度に関して、触媒間で明確な差はない。このことから、各触媒に吸着したNOの吸着状態には大きな差はないと推測される。MoS<sub>2</sub>類似構造のS/Mo比が触媒間で異なる場合にはMoサイトの原子価、或いはMoサイト周辺の硫黄による立体障害の違いが現れることが予想され、これがNOの結合状態に反映されることが予想される。この考えに基づけば、FT-IRの結果は、Moの分散度の違いがMoS<sub>2</sub>類似構造の2次元方向への広がりの違いに起因することを示すと考えられる。

【まとめ】含浸法で調製した場合、焼成方法の違いがMo/2NOにあまり反映されない。これに対して平衡吸着法で調製した場合、焼成方法を変えるとMo/2NOの値が2程度変化し、焼成方法の違いがMoの分散度に反映されているといえる。一方、昨年の乾燥方法を変えた実験では、含浸法で調製した場合に乾燥方法の違いが反映されていることを報告している<sup>1)</sup>。これらの触媒は平均してMo原子14~15個について1個の割合で配位不飽和サイトを有しており、乾燥方法、焼成方法の違いにより、この値が20%程度変化している。

【引用文献】

- 1) 小泉直人, 飯島稔, 西島達二, 山田宗慶, 第17回参照触媒討論会資料, (1995), p.36
- 2) 笠原清司, ピヤラットパンヤー, 山田宗慶, 第16回参照触媒討論会資料, (1994), p.31

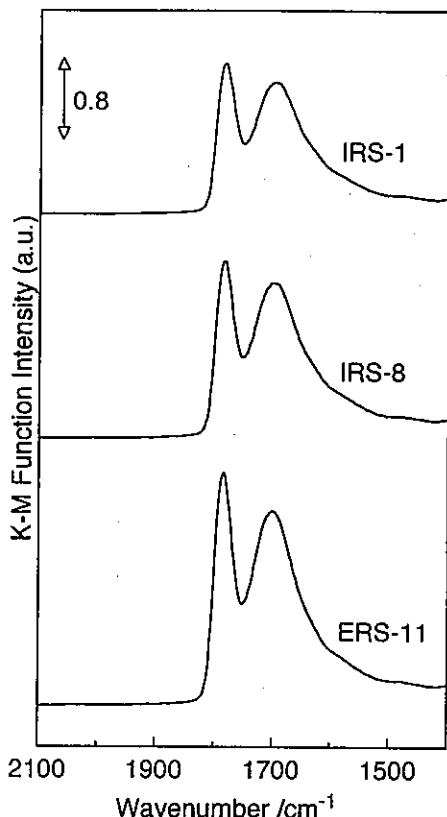


Figure FT-IR spectra of NO adsorbed on sulfided catalysts

# 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) ○永松 友重、江口 誠一郎、坂西 欣也、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12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。脱硫活性には主として、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1-メチル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<sup>1)</sup>、4,6-DMDBT/n-デカン溶液(0.001g/ml)を10ml、オートクレーブ中に仕込んだ。また水素化活性試験では、テトラリン溶媒9g、1-メチルナフタレン1gをオートクレーブ中に仕込んだ。触媒0.5gは、硫化装置に仕込み、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 = 5/95$  vol %気流中、 $360^\circ\text{C}$ -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 $300^\circ\text{C}$ 、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)と $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒(KF-742,  $\text{CoO}:\text{MoO}_3=4:15$ wt%, 同社製)についても、比較のため同様に活性試験を行った。

## 3. 結果と考察

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。

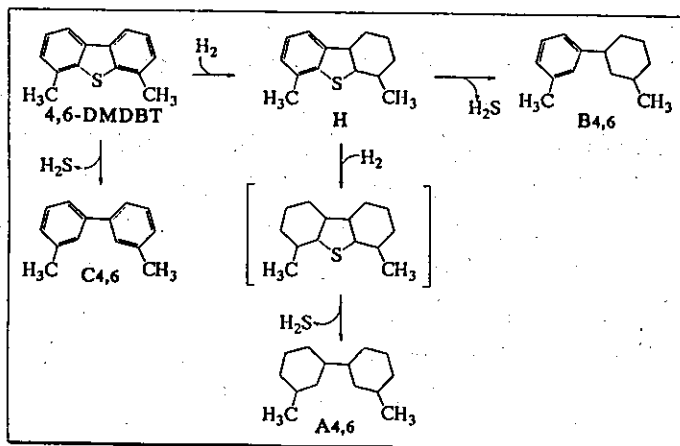


Figure 1 4,6-DMDBTの脱硫反応ルート



MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の脱硫及び水素化活性をTable 1に示す。

Table 1 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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		
	生成物収率(%)					選択性(%)		
	A <sub>4,6</sub>	B <sub>4,6</sub>	C <sub>4,6</sub>	H		1-MT <sup>(a)</sup>	5-MT <sup>(b)</sup>	転化率(%)
IRS-1	8.4	13.7	1.8	15.5	39.4	50.0	50.0	27.9
IRS-2	6.0	20.9	2.9	13.4	43.2	49.5	50.5	32.0
IRS-3	8.7	13.1	1.9	16.9	40.6	50.8	49.2	28.0
IRS-4	6.2	17.0	3.5	12.1	38.8	48.6	51.4	27.9
IRS-5	8.7	11.2	1.5	17.7	39.1	50.8	49.2	30.9
IRS-6	9.0	12.6	1.9	16.4	39.9	49.9	50.1	31.2
IRS-7	12.6	15.2	2.0	17.7	47.5	50.3	49.7	33.0
IRS-8	11.1	12.0	1.6	17.6	42.3	50.5	49.5	27.2
IRS-9	9.9	13.5	2.5	16.8	42.7	52.4	47.6	27.8
ERS-10	7.5	8.6	1.7	18.5	36.2	50.6	49.4	29.3
ERS-11	7.3	9.8	2.8	19.2	39.2	50.6	49.4	23.3
ERS-12	11.8	9.7	4.0	18.3	43.8	51.5	48.5	27.5
平均値	8.0	13.1	2.3	16.7	40.9	50.5	49.5	28.8
NiMo	15.0	55.5	5.1	1.9	77.5	31.5	68.5	56.3
CoMo	0.9	40.7	9.2	1.5	52.3	35.4	64.6	38.3

(a) 1-MT: 1-methyltetralin, (b) 5-MT: 5-methyltetralin

MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では、4,6-DMDBTの転化率は36.2-47.5%(平均値40.9%)である。これに対して市販のNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では77.5%、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では52.3%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、MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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16.7%と生成物の約40%を占め、両側環水素化脱硫生成物(A<sub>4,6</sub>)、片側環水素化脱硫生成物(B<sub>4,6</sub>)は少なく、直接脱硫生成物(C<sub>4,6</sub>)は、ほとんど生成していない。一方、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合、Hはそれぞれ1.9%、1.5%とほとんど残存せず、主生成物はHが脱硫されたB<sub>4,6</sub>で、55.5%、40.7%とMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合の約3-4倍の収率であった。C<sub>4,6</sub>については、MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合と同様、低収率であった。しかし、A<sub>4,6</sub>については、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では15.0%とMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合の2倍よりやや多い収率となったが、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では0.9%とMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合の10分の1程度の収率となった。また、1-メチルナフタレンの水素化活性も、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の56.3%、38.3%に対して、MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は23.3-33.0%(平均値31.2%)と低い。水素化生成物である1-メチルテトラリンと5-メチルテトラリンの生成比がほぼ1:1になり、NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に認められた5-メチルテトラリンの立体選択性がなくなった。

触媒調製法に関しては、平衡吸着法で調製した触媒よりも含浸法で調製した触媒の方が脱硫活性、水素化活性ともに若干高活性であった。触媒調製時のpH、焼成雰囲気の違いによる活性の変化は特に見られなかった。MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の脱硫及び水素化活性と触媒の焼成温度との関係をFigure 2に示す。焼成温度が500℃から600℃と上昇するにつれて脱硫及び水素化活性が上がった。このことに関しては、さらに450℃、550℃、650℃で焼成された触媒で実験する必要があると考える。

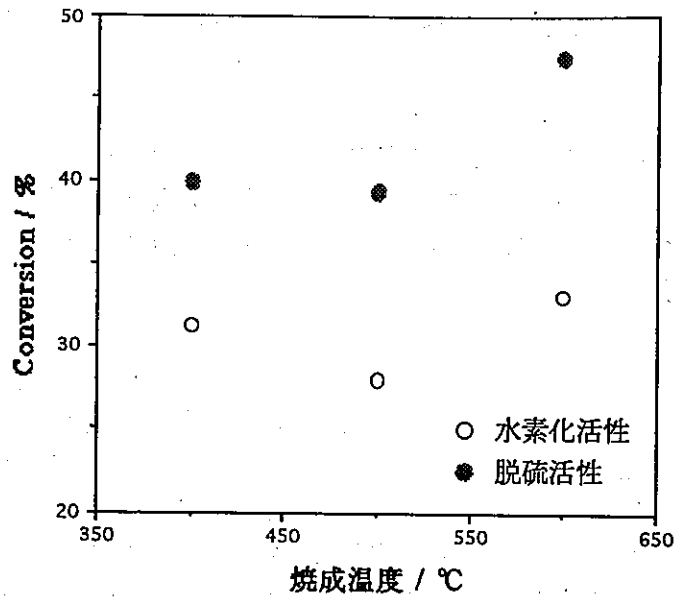


Figure 2 脱硫及び水素化活性と触媒の焼成温度の関係

#### 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).

## 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 (2)

(東農工大工) ○石原 篤・宮崎 浩・張 慶・加部利明

### 1. 緒言

1996年度参照触媒委員会より提供された12種類の $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のうち4種類 (IRS-1、IRS-6、ERS-10及びERS-11) 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて、基本的にIRS-2と同じ方法で $\text{MoO}_3$ 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 $0.2\text{ g}$ を石英砂で $3\text{cc}$ に希釈して用いた。触媒を反応前に $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  ( $\text{H}_2\text{S}$  3%)の混合ガスで $400^\circ\text{C}$ 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 $18\text{l}/\text{h}$ 、WHSV $70\text{h}^{-1}$ 、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

○,●,●,◎,●:  $340^\circ\text{C}$ , □,■,■,■,■:  $300^\circ\text{C}$ , △,▲,▲,▲,▲:  $260^\circ\text{C}$ ;  
 ○,■,▲: IRS-1, ●,■,▲: IRS-6, ◎,■,▲: ERS-10, ●,■,▲: ERS-11

### 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 $\text{MoO}_3$ 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。参照触媒も260℃及び300℃では各温度の線上に正確に乗っていることが分かるが、340℃ではやや高い値を示し、特に含浸法で調製し、焼成温度を400℃にしたIRS-6では、DBTの全転化率は約4%高い値を示した。しかし、平衡吸着法で調製し、焼成温度を400℃にしたERS-11では、やや低い値となった。図2に $\text{MoO}_3$ の担持量に対してDBTのBPへの転化率を、図3に $\text{MoO}_3$ 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、IRS-6を用いた場合やはり340℃で約0.4%高い値を示した。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、IRS-1、IRS-6、ERS-10及びERS-11の間に調製法による大きな差はないが、IRS-6で見られるように400℃の様な低温でも脱硫に必要な活性サイトが得られ、分散度を向上させる場合があることを示している。

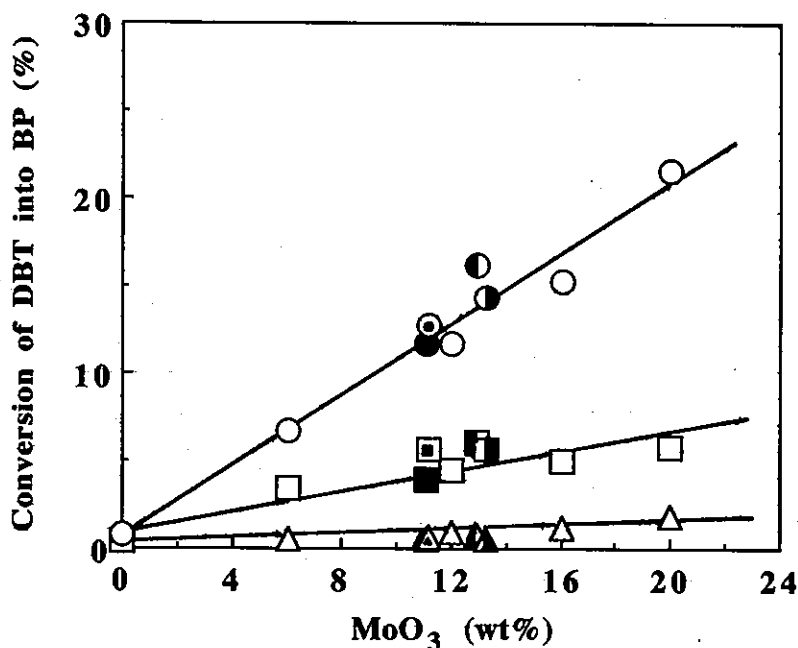


図2 モリブデン担持量のDBTのBPへの転化率に及ぼす影響  
シンボルは図1と同じ

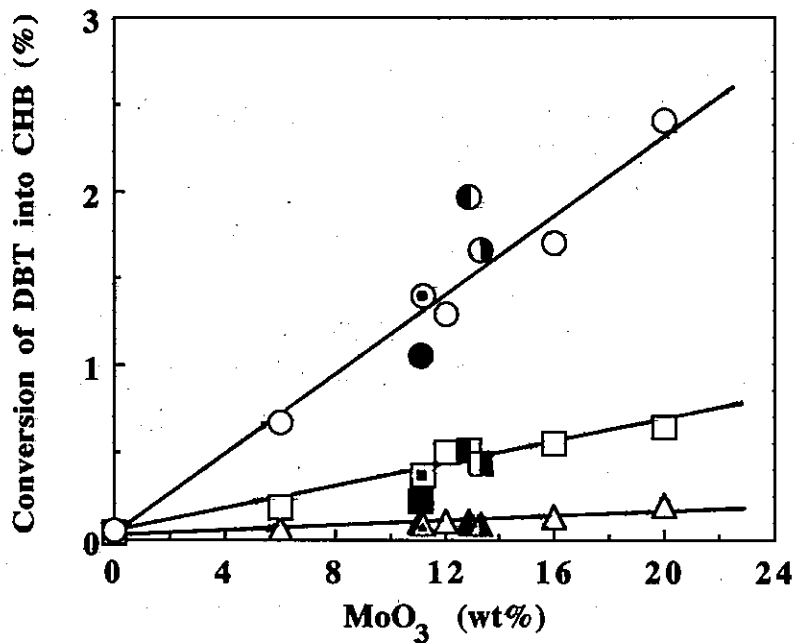


図3 モリブデン担持量のDBTのCHBへの転化率に及ぼす影響  
シンボルは図1に同じ

表1 参照触媒の各温度におけるDBTの転化率及びBPへの選択率

		Conv. of DBT (%)	Conv. of DBT to BP (%)	Conv. of DBT to CHB (%)	Select. for BP (%)
IRS-1	260°C	0.7	0.6	0.1	87
(MoO <sub>3</sub> : 13.3wt%)	300°C	6.1	5.7	0.4	93
	340°C	16.0	14.3	1.7	90
IRS-6	260°C	0.9	0.8	0.1	89
(MoO <sub>3</sub> : 12.9wt%)	300°C	6.6	6.0	0.6	92
	340°C	18.2	16.2	2.0	89
ERS-10	260°C	0.8	0.7	0.1	88
(MoO <sub>3</sub> : 11.2wt%)	300°C	6.1	5.7	0.4	94
	340°C	14.2	12.8	1.4	90
ERS-11	260°C	0.7	0.6	0.1	85
(MoO <sub>3</sub> : 11.1wt%)	300°C	4.1	3.9	0.2	95
	340°C	12.8	11.7	1.1	91

## Part 2

$V_2O_5(5wt\%)$   
 $/TiO_2(95wt\%)$

## 平成 8 年度バナジア・グループ検討項目

今年度は、以下の 2 つのシリーズの触媒について検討し、表面バナジア種の構造、触媒作用と調製法との関係を明らかにする。

### 1. VTn-X シリーズ (追加キャラクタリゼーション)

目的: 昨年度までの検討で、調製法の違いがベンゼン酸化反応の選択性に敏感に現れることを見いだした。この効果は特に TIO-3 担体の場合に顕著であった。選択性の違いはバナジア種の構造的な違いによるものであると予想されるため、キャラクタリゼーションを追加し、固溶体の形成、配位数、酸化還元性について違いを明らかにする。

試料一覧

**Table 1.** Preparation Conditions of  $V_2O_5/TiO_2$  Catalysts.

Catalyst	Support	Method	Starting Solution		Treatments		
			Solution Concentration	$NH_4VO_3$ /mol dm <sup>-3</sup>	Evaporation	Drying	Calcination
VT3-T	TIO-3	T	water	0.0361	water bath	383K, 18h	773K, 5h
VT4-T	TIO-4				5h	in air	in air
VT3-K	TIO-3	K	nitric acid	0.0392	water bath	398K, 12h	773K, 3h
VT4-K	TIO-4		pH=4.0		12h	in air	in air
VT3-M	TIO-3	M	oxalic acid	0.735	water bath	383K, 12h	723K, 12h
VT4-M	TIO-4		1.0 mol dm <sup>-3</sup>		3h	in air	in air
VT3-S	TIO-3	S	oxalic acid	0.0630	evaporator	343K, 2h	773K, 3h
VT4-S	TIO-4		0.43 mol dm <sup>-3</sup>		2h	in vacuo	in oxygen
VT3-N	TIO-3	N	oxalic acid	0.0551	water bath	373K, 24h	773K, 3h
-	-		0.32 mol dm <sup>-3</sup>		3h	in air	in oxygen

### 2. VTn-Km シリーズ (調製時の pH の効果)

目的: 調製時の pH は表面バナジア種構造を決定する重要な因子であると予想される。含浸操作時の pH を変化させた試料についてキャラクタリゼーションと触媒反応を行い、pH の効果を明らかにする。

試料一覧

担体\調製時 pH	pH=2.0	pH=4.0	pH=6.0
TIO-3	VT3-K2	VT3-K4 (= VT3-K)	VT3-K6
TIO-4	VT4-K2	VT4-K4 (= VT4-K)	VT4-K6

以上は、計良研究室 (近畿大学) にて調製された。

## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (VTn-Km)調製法

(近畿大理工) 計良善也、松尾健太郎、大山欣伸、縣亮、古南博

### サンプル一覧 (担持量 : 5wt%)

担体\調製時 pH	pH=2.0	pH=4.0*	pH=6.0
TIO-3	VT3-K2	VT3-K4 (= VT3-K)	VT3-K6
TIO-4	VT4-K2	VT4-K4 (= VT4-K)	VT4-K6

\*本予稿中の VTn-K3.5 は今回新しく pH=3.5 で調製されたものである

### 使用試薬

TiO<sub>2</sub>: 触媒学会参照触媒 JRC-TIO-3 および JRC-TIO-4

NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>: 関東化学社製 FW:116.98

H<sub>2</sub>O: イオン交換水

### 実験操作

1. NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 1.70g(K4 の場合は 1.607g)を秤量し、500ml ビーカーに入れる。
2. そのビーカーに H<sub>2</sub>O 150ml を加え、バーナー加熱により溶解させる。  
3分ぐらいで溶解し、黄色の溶液が得られる。
3. 室温まで放冷後、溶液を攪拌しながら濃硝酸(60%)を加えることにより、溶液の pH を 2.0、4.0 および 6.0 に調整し、pH メーターで確認する。
4. TIO-3 および TIO-4 25.0g をそれぞれ正確に秤量し、300ml ビーカーに入れる。
5. そのビーカーに TiO<sub>2</sub> が浸るまで H<sub>2</sub>O を加える(TIO-3 で約 50ml、TIO-4 約で 100ml)。
6. 溶液を攪拌しながら濃硝酸(60%)を加えることにより、溶液の pH を 2、4 および 6 に調整し、pH 試験紙で確認する。
7. 調製したスラリーに、3 で調整した同じ pH の NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 水溶液をそれぞれ加える。  
再度溶液を攪拌しながら濃硝酸(60%)を加えることにより溶液の pH を 2、4 および 6 に調整し、pH 試験紙で確認する。
8. 約 20 時間攪拌する。溶液の pH を pH メーターで確認する。
9. 80℃湯浴中で蒸発乾固。
10. 乾燥器中で 125℃、12h 乾燥。
11. 乳鉢で粉砕した後、電気炉、大気圧下で焼成。  
室温 →10℃/min→ 400℃、2h 保持。  
400℃ →10℃/min→ 500℃、3h 保持。  
400℃ →→→→→ 室温、放冷。
12. 再度粉砕して試料ビンに重点。

注) 蒸発乾固後、ビーカー壁上方部に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の付着が見られた。その程度は pH=6 でさらに TIO-4 で多いように見えた。従って担持量はその程度に応じて 5wt%より下回るものと予想される。



# 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、飯田 耕三

1. 対象試料  
・VT3-K2、K4、K6 ) ..... 全て5wt%  $V_2O_5/TiO_2$ 触媒  
・VT4-K2、K4、K6 )  
・TIO-3、TIO-4 ..... 上記触媒の担体

## 2. 実験装置及び方法

### 2.1 ICP測定

ICP法による $V_2O_5$ 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、熔融炉にて熔融
- (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。粉末試料を約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~1 $\mu$ m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ソープ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- $\gamma$ A(X線源: Cu  $K_\alpha$ )を用いてX線回折測定を行った。

## 3. 実験結果

分析した6種の5wt% $V_2O_5/TiO_2$ 試料及び2種の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 $V_2O_5$ 分析値は、5種試料の $V_2O_5$ 仕込み値とほぼ一致したが、VT4-K6は仕込み値に比べ小さく、調製時にピーカ壁に $V_2O_5$ が付着したと考えられる。
- (2) X線回折の結果より、試料VT3-Kは $V_2O_5$ に相当するピークが検出され、VT3-K4が最も $V_2O_5$ の結晶成長が大きい。試料VT4-Kは、VT4-K4でわずかに、 $V_2O_5$ のピークが認められるが、他は担体のTIO-4と同一である。
- (3) 比表面積は6種試料とも約40 $m^2/g$ であり、TIO-3担体(=48 $m^2/g$ )、TiO-4担体(=50 $m^2/g$ )よりやや低い値である。
- (4) 6種試料の平均細孔径はTIO-3、TIO-4担体に比べ大きく、 $V_2O_5$ 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 VT3-K、VT4-K 触媒の物性評価結果

試料名	TIO-3	VT3-K2	VT3-K4	VT3-K6	TIO-4	VT4-K2	VT4-K4	VT4-K6
TiO <sub>2</sub> 試料		TIO-3	TIO-3	TIO-3		TIO-4	TIO-4	TIO-4
調整 pH		2	4	6		2	4	6
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 担持量 (wt%) 仕込値		5.00	4.76	5.03		5.02	4.76	5.02
分析値		5.03	4.79	4.46		4.98	4.77	3.88
細孔容積 (cc/g)	0.68	0.52	0.49	0.48	1.19	0.44	0.52	0.50
平均細孔径 (Å) (モード径)	310	790	630	700	400	850	690	680
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	48	39	40	37	50	39	45	42
X線回折 (結晶、形態)	ルチル	主として ルチル わずかに V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の 結晶	主として ルチル わずかに V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の 結晶	主として ルチル わずかに V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の 結晶	主として アナターゼ 一部 ルチル	主として アナターゼ 一部 ルチル	主として アナターゼ 一部 ルチル わずかに V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の 結晶	主として アナターゼ 一部 ルチル

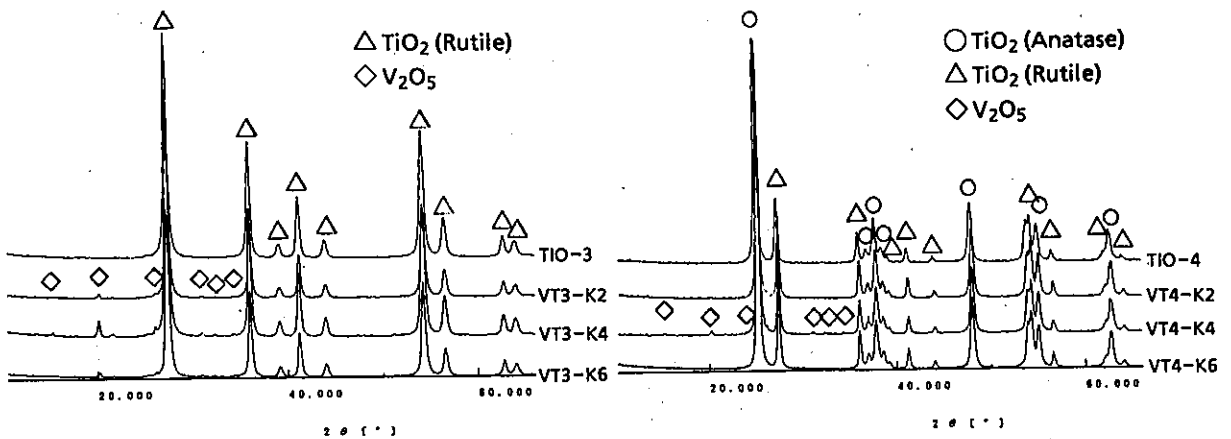


図1 VT3-K、VT4-K 触媒のX線回折パターン

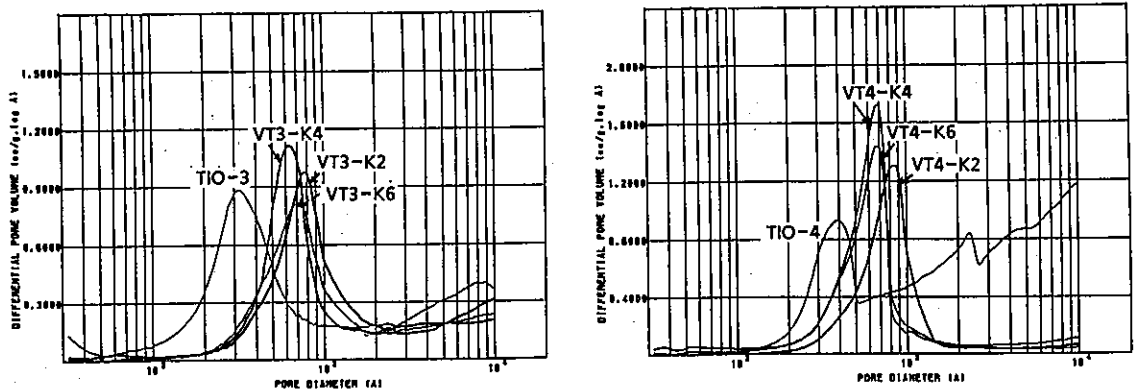


図2 VT3-K、VT4-K 触媒の細孔分布測定

$V_2O_5/TiO_2$  (VT3-K、VT4-K) 触媒の表面構造と酸性質  
(広島県立大学) ○宮田 壽 (大阪府立高専) 戸田 与志雄

1. はじめに

VT3-K2, 4, 6およびVT4-K2, 4, 6触媒について、Ramanスペクトルから表面構造を、ピリジン吸着のFTIR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

Ramanスペクトルの測定: 粉末の試料を試料ホルダーに両面テープで貼りつけて、大気下でスペクトルを測定した。シグナルの弱い場合は、スリット幅を広げ、波数走査速度を大きくして測定した。用いた分光器は日本分光NR1000で、光源は514.5 nm で出力は200 mw であった。

FTIRスペクトルの測定: フーリエ変換赤外分光器(島津FTIR-8200PC、FTIR-8100)を用いて透過法で測定した。試料90~110 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、723 Kで酸素処理後、酸素中で触媒を室温まで放冷した。その後室温で酸素を排気した後、少量の水を吸着させ、473 Kで15 min排気した。ピリジンの吸着は既知量を赤外セルに導入し、種々の温度でFTIRスペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3-1. Ramanスペクトル

それぞれの試料のラマンスペクトルを図1に示した。いずれの試料もV酸化物

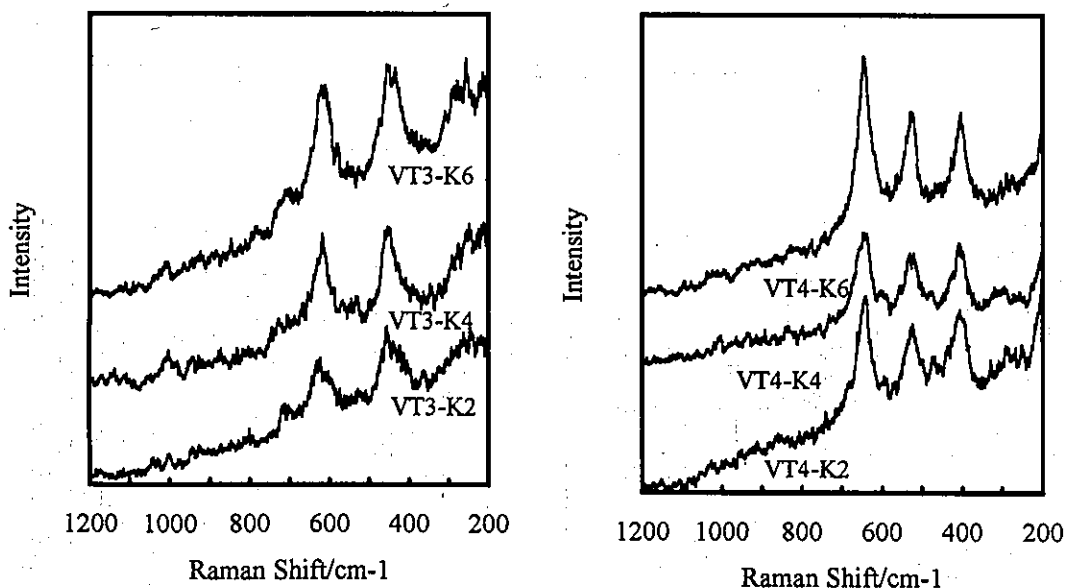


図1 ラマンスペクトル

による吸収は弱く、強いピークとして観察されるのは、酸化チタンのルチル、アナターゼによるピークのみであった。測定条件を変え、V酸化物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、 $1000\text{ cm}^{-1}$ に結晶性の酸化バナジウムによるピークが見られた。VT4担体の場合、 $1030\text{ cm}^{-1}$ 付近に非晶質のV酸化物によるピークが観察された。VT4-K2では $1000\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収はほとんど見られないことから、特に高分散しているものと考えられる。

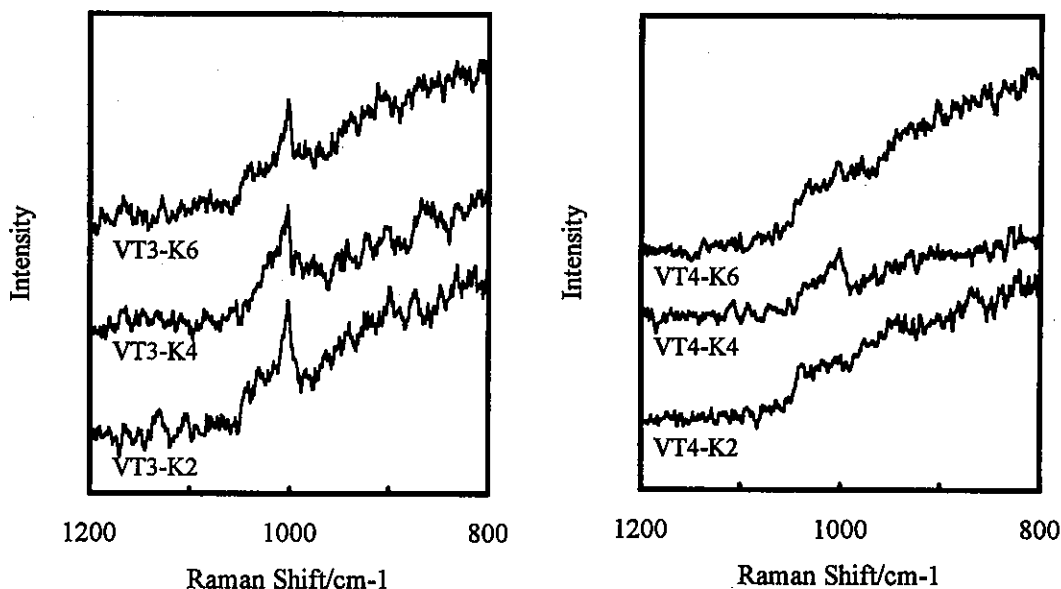


図2 V=O領域のラマンスペクトル

### 3-2. FTIRスペクトル

図3にそれぞれの試料に373 Kで吸着したピリジンのIRスペクトルを示した。いずれの試料にも、 $1610, 1578, 14488, 1449\text{ cm}^{-1}$ にL酸点に吸着したピリジン(Lpy)による吸収と、 $1636, 1538\text{ cm}^{-1}$ にB酸点上のピリジン(Bpy)による吸収が見られた。担体の酸化チタン上ではLpyの8aモードは $1603\text{ cm}^{-1}$ に、酸化バナジウムの8aモードは $1610\text{ cm}^{-1}$ に見られる。図の $1610\text{ cm}^{-1}$ の吸収には $1603\text{ cm}^{-1}$ の成分は見られず、いずれの試料中でも酸化バナジウムは極めて高分散していると結論できる。

触媒上でのBpyの $1537\text{ cm}^{-1}$ のバンドの吸収係数に対するLpyの $1449\text{ cm}^{-1}$ のバンドの吸収係数の比を約1として、この値から求めた表面酸点の単位重量当たりの濃度および濃度の比を表に示した。表よりVT4-K2の場合、B酸点の割合が特に高かった。

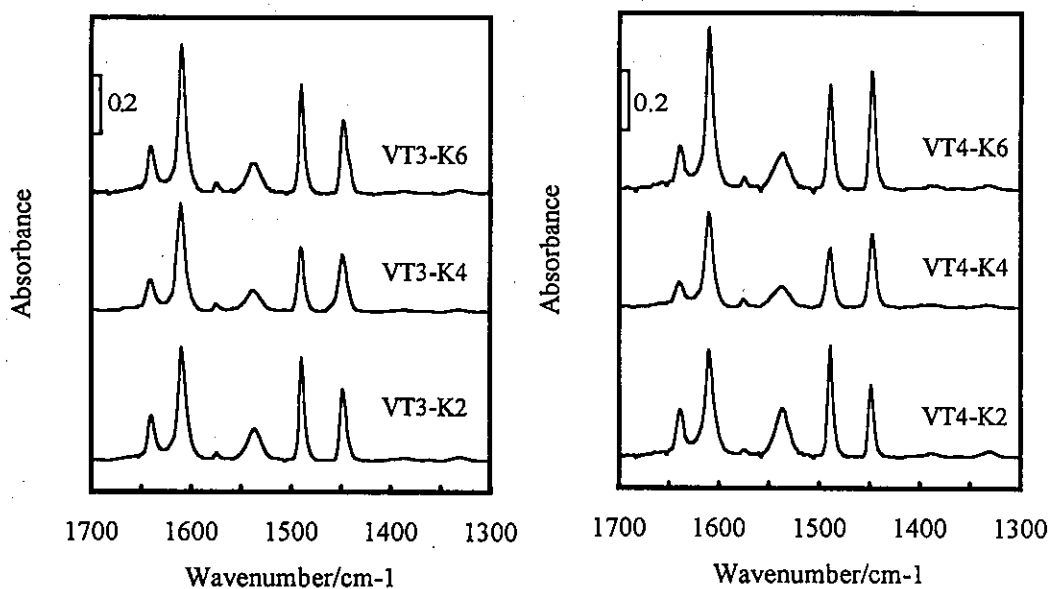


図3 373Kで各触媒に吸着したピリジンのFTIRスペクトル

表 各VT3-K、VT4-K上のL, B酸点

触媒	酸点数 / $10^{19} \text{ g}^{-1}$		
	L p y	B p y	B p y / L p y
VT3-K2	2.3	2.2	0.92
VT3-K4	1.8	1.7	0.94
VT3-K6	2.8	2.1	0.75
VT4-K2	1.9	2.9	1.53
VT4-K6	1.8	1.2	0.67
VT4-K6	3.2	2.6	0.82

チタニア担持バナジウム酸化物触媒の  
拡散反射 UV-vis スペクトルによるキャラクタリゼーション

(京大工) ○竹中 壮・田中庸裕

1. はじめに

JRC-TIO3, JRC-TIO4 を担体に用いたチタニア担持バナジウム酸化物触媒のキャラクタリゼーションを拡散反射 UV-vis スペクトルにより行なった。

2. 実験

スペクトル測定の際には、触媒試料に400℃で真空排気を30分間、酸素処理(60 Torr)2時間、真空排気10分間の前処理を行なった。UV-vis スペクトルはPerkin Elmer 社 Lambda 19 で拡散反射法にて測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に JRC-TIO3 を担体として用いた  $V_2O_5/TiO_2$  触媒の拡散反射 UV-vis スペクトルを示した。すべての試料で、Fig. 1 の VT3K のスペクトルにみられるように、300 nm あたりにピークがみられた。また、このピークの強度はいずれの  $V_2O_5/TiO_2$  触媒でも大きな違いは見られなかった。このピークは、チタニア上に担持された4配位のバナジウム酸化物によるものと考えられる。一方、400 nm より長波長側においてはそれぞれの触媒で違いが見られた。VT3N, VT3S, VT3M では400 nm より長波長の領域(可視光領域)に吸収が見られるのにたいし、VT3K, VT3T ではこの吸収は確認できない。これらの吸収は、(統一的な見解が得られているかどうかは疑問であるが)6配位多核種のバナジウム酸化物であると考えられる。以上の結果より、VT3N, VT3S, VT3M では、4配位のバナジウム酸化物種に加えて、6配位のバナジウム酸化物種がチタニア上に存在するものと考えられる。一方、VT3K, VT3T では、バナジウム酸化物はチタニア上で4配位で存在するものと考えられる。

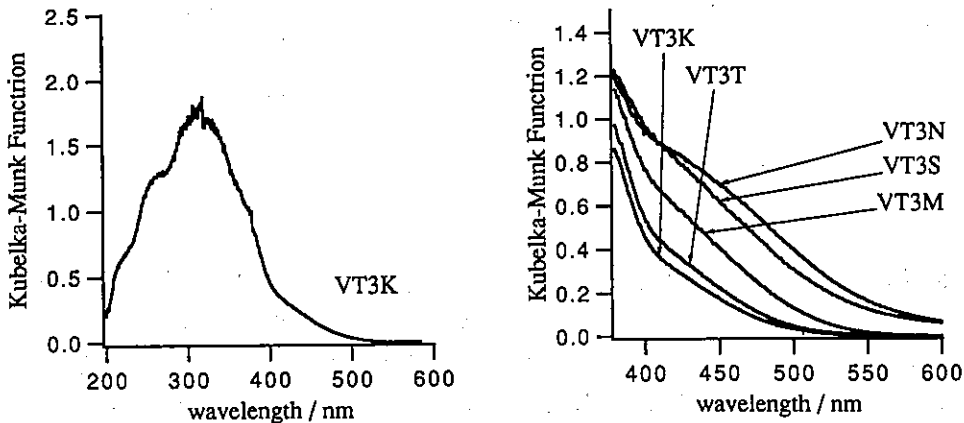


Fig.1 Diffuse reflectance UV-vis spectra of VT3x samples.

名古屋大学薩摩らは、これらの触媒を用いたベンゼンの酸化において、それぞれの触媒で無水マレイン酸の選択率に大きな差異を確認している。VT3N, VT3S, VT3M を用いた場合、無水マレイン酸が生成するが、VT3K, VT3T では無水マレイン酸の生成は見られなかった。この結果と先の拡散反射 UV-vis スペクトルの結果を考え併せると、つぎのような推測ができる。ベンゼンから無水マレイン酸を生成する触媒上の活性種は 6 配位のバナジウム酸化物種であり、VT3K, VT3T ではこのバナジウム酸化物種が触媒上に存在しないため無水マレイン酸が生成しなかったものと考えられる。また、この可視光領域の吸収の強度は、名古屋大学薩摩らの測定による NARP 法により定量した  $V=O$  の数とも対応している。

Fig. 2 に JRC-TiO<sub>4</sub> を担体として用いた V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の拡散反射 UV-vis スペクトルを示した。いずれの触媒のスペクトルにおいても 300 nm あたりにはほぼ同じ強度のピークが確認できた。また、JRC-TiO<sub>3</sub> を担体に用いた場合と異なり、可視光領域の吸収に大きな差異は見られず、またピークも確認できない。これより、いずれの触媒においてもバナジウム酸化物は 4 配位で存在しており、それぞれの触媒でバナジウム酸化物の構造に大きな違いはないものと考えられる。

以上の結果よりいずれの担体を用いてもバナジウム酸化物種は主に 4 配位で存在し、また JRC-TiO<sub>3</sub> を用いた場合 6 配位の多核種も混在する触媒が生成することが考えられる。

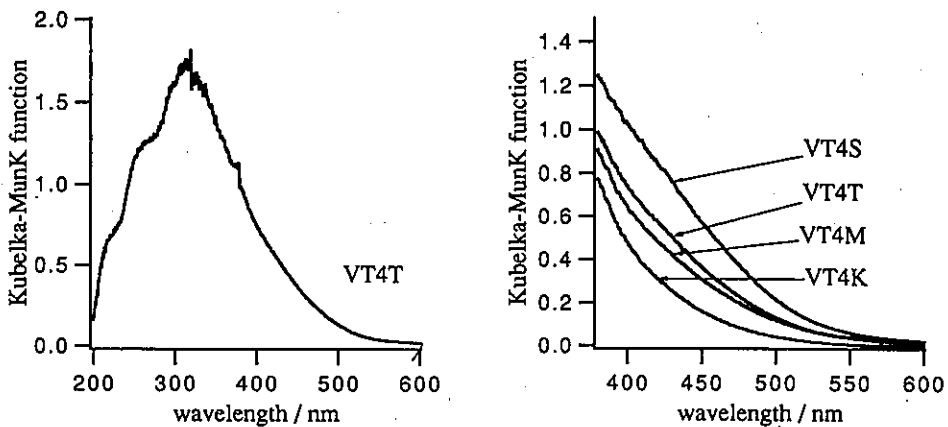


Fig.2 Diffuse reflectance UV-vis spectra of VT4x samples.

Fig. 3 には担体に JRC-TiO<sub>3</sub> を用い、pH の異なる含浸溶液より調製した V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> の拡散反射 UV-vis スペクトルの結果を示した。いずれの触媒でも 300 nm あたりにはほぼ同じ強度のピークが見られた。これより JRC-TiO<sub>3</sub> 上でバナジウム酸化物の大部分は 4 配位で存在すると考えられる。可視光領域に注目すると、pH = 2 の溶液で含浸した VT3K2 のスペクトルで若干吸収が見られるが、大きな違いは確認できない。

Fig. 4にはJRC-TiO4を用い、pHの異なる含浸溶液より調製した $V_2O_5/TiO_2$ の拡散反射UV-visスペクトルの結果を示した。これについてもJRC-TiO3の場合と同様の結果が得られ、担体上でバナジウム酸化物の大部分は4配位で存在していると考えられる。可視光領域の吸収についても、JRC-TiO3を用いた場合と同様の結果が得られ、pH=2の含浸溶液で調製した $V_2O_5/TiO_2$ で他の触媒より若干強い吸収が見られた。

含浸溶液のバナジウム酸化物種はpHの値が小さくなるにつれ、より大きな多核種になる。このため、pH=2の含浸溶液で調製した $V_2O_5/TiO_2$ 触媒については、6配位の多核種のバナジウム酸化物種によるものと思われる可視光領域の吸収が出現したことが予想される。しかしこの含浸溶液のpHの変化に伴うバナジウム酸化物の構造の変化は、拡散反射UV-visスペクトルから見積ったところ、非常に小さい。触媒含浸時にはこのpHの効果が見られたかもしれないが、焼成することによりそれぞれの触媒上のバナジウム酸化物種の構造が変化し、pHの違いを反映しないものになったのではないかと考えられる。これは $V_2O_5/Al_2O_3$ でも同様のことが確認されている。

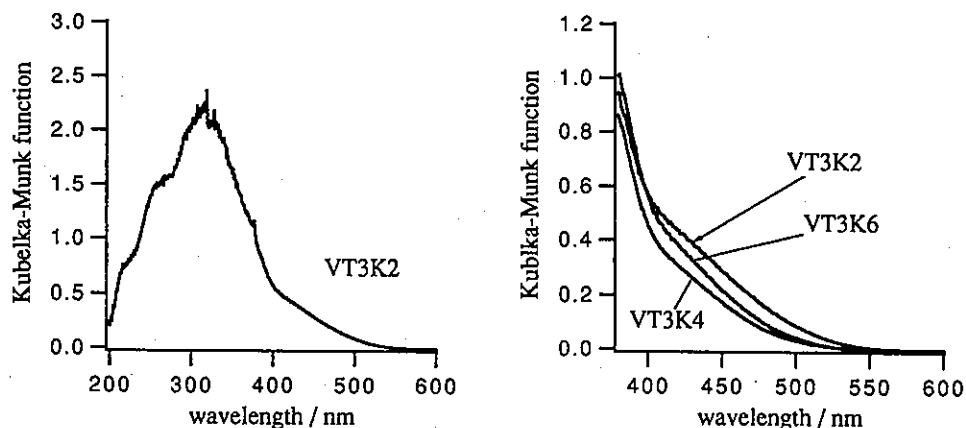


Fig. 3 Diffuse reflectance UV-vis spectra of VT3Km samples.

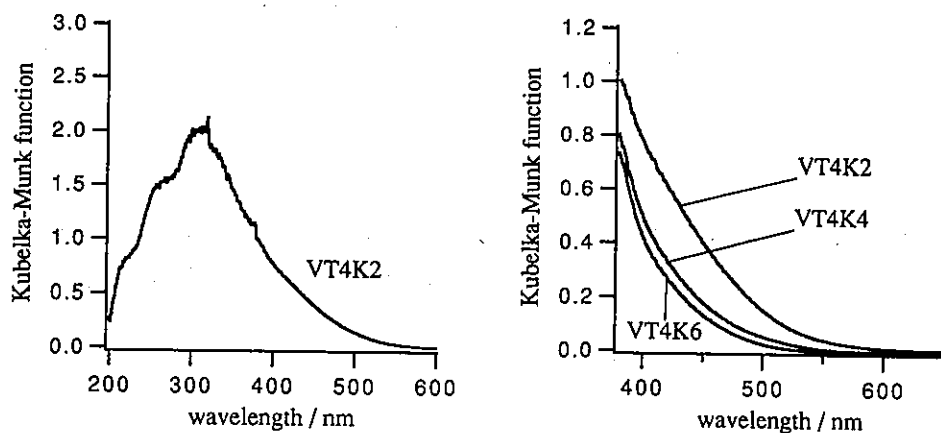


Fig. 4 Diffuse reflectance UV-vis spectra of VT4Km samples.



# 参照触媒V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>(VT3-K2,K6,VT4-K2,K6)の キャラクターゼーションおよび触媒特性

(近畿大理工) ○計良善也、松尾健太郎、大山欣伸、縣亮、古南 博

## 目的

TiO<sub>2</sub>担持バナジウム触媒について、担持状態および触媒活性に対する調製時のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>水溶液のpH効果を検討する。

## 実験

(1) 触媒調製： 既報の触媒VT3-KとVT4-KについてはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>水溶液のpHを硝酸を用いて4.0に調節して、含浸法で調製した。[1] 今回は調製時のpHを2.0および6.0に調節して、4種類の触媒、VT3-K2, 6, およびVT4-K2, K6を調製した。pH調整以外の手続きはすべて前報と同様にした。

(2) 分光分析： FT-IRスペクトルはPerkin-Elmer社FT-IR1760X型装置を用いて、拡散反射法により測定した。試料はKBr粉末で5-10%に希釈して測定した。スペクトルにはKubelka-Munk補正を行い吸光度表示した。XPSスペクトルは島津製作所ESCA-850M型を用いて測定した。試料は加圧成型し、6x10<sup>-6</sup>Paの真空度で測定した。照射X線はMgK $\alpha$ (1253.6eV;8.0kV-30mA)を用い、帯電補正はC1s(285.0eV)で行った。対象ピークC1s, V2p, V3p, O1s, O2sおよびTi2pの領域について、narrow scan スペクトルを得た。ESRは日本電子JES-PX1050型装置を用いて、室温で測定した。試料をサンプル管につめ、十分に排気した後溶封した。その状態で300°Cで1h加熱処理した試料についても測定して、スペクトルの変化をみた。g-, A-値はMn(II)を基準としてシミュレーションにより正確にきめる。

(3) 触媒活性： CO-酸化反応は固定床流通反応装置を用いて、つぎのように行った。触媒100mgを用い、350°Cで、1h(O<sub>2</sub> 2%He気流下)前処理を行った後、その気流にCOを混合(CO:O<sub>2</sub>=1:1)して、そのまま(350°Cで)反応を開始した。流速は30ml min<sup>-1</sup>とした。40-90minで定常活性が得られた。

## 結果

(1) FT-IR:参照触媒VT3-K2,6およびVT4-K2,6のFT-IRスペクトルをFig.1に示す。参考のために別途pH3.5で調製した"VT3-K3.5"と"VT4-K3.5"のスペクトルも示した。いずれにもV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末に特有なピークは認められず、良好な状態で分散担持がなされているように見えるが、PHおよび担体による担持状態の違いはこれらのスペクトルからは分からない。

(2) XPS:参照触媒VT3-K2,6およびVT4-K2,6のXPSスペクトルの各ピーク値をTable1にまとめた。いずれもピーク値に試料間の違いは認められない。V2p<sub>1/2</sub>の半値幅にわず

かの違いがみられる。そのスペクトルをFig.2に示す。

(3) ESR: ESRスペクトルは調製時のpHにはよらない。担体によるわずかな違いは認められた。加熱処理により、スペクトルに大きな変化は見られないが、強度は変化した。Mn(II)マーカーを基準として、それらの相対強度を見積もった。その結果をTable2に示す。V(IV)種のスペクトル強度はいつでもVT3試料が大きい、また、加熱処理による強度変化もVT3試料が大きいことが分かった。例として、加熱後のスペクトルをFig.3に示す。ESR-パラメータはsimulationを行うなかで決める予定である。

(4) CO-Oxidation: VT3-K2,6およびVT4-K2,6触媒について、CO-酸化反応活性を350°Cで測定した。その結果をFig.4にまとめた。参考のため、"VT3-K3.5"および"VT4-K3.5"の結果も加えた。VT3系触媒がVT4系触媒より活性が高い。また、活性はVT3ではpH3.5で最低値を示し、VT4では逆にpH3.5で最高となった。

[1] 計良ら、1993年度、1994年度参照触媒討論会予稿集

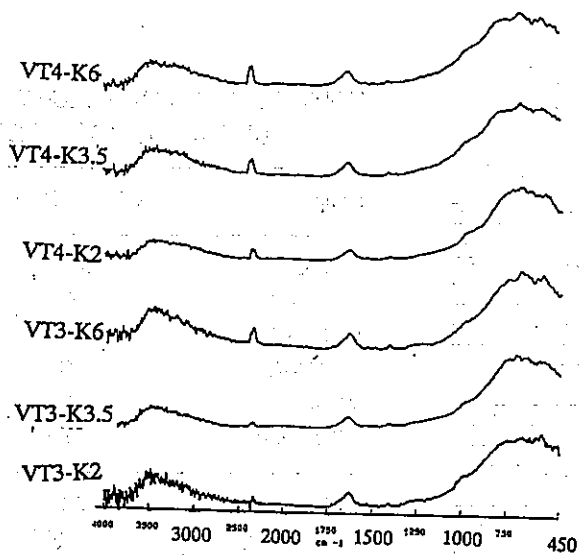


Fig.1 参照触媒VT3-K2-6及びVT4-K2-6のFT-IRスペクトル

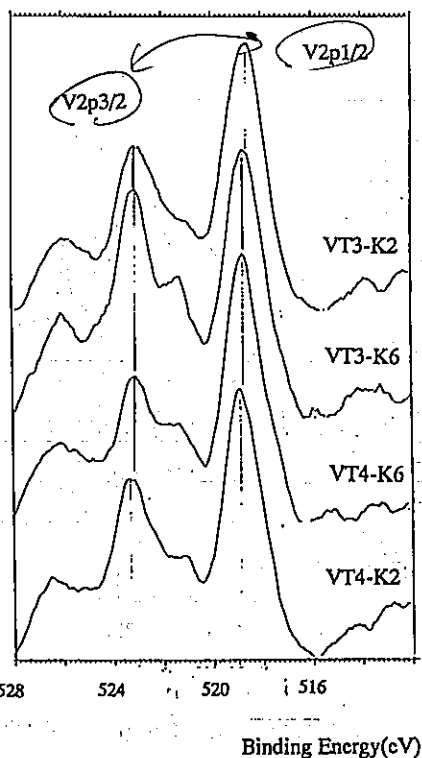


Fig.2 参照触媒VT3-K2-6及びVT4-K2-6のXPSV2pスペクトル

Table1 参照触媒VT3-K2, 6及びVT4-K2, 6のXPSパラメータ

sample	V2p 1/2	V2p 3/2	Ti2p 1/2	Ti2p 3/2	O 1S
TiO3-pH2	518.6 (2.00)	523.1	460.2 (1.58)	466.1	531.6
TiO3-pH6	518.8 (1.89)	523.1	460.4 (1.50)	466.1	531.6
TiO4-pH2	518.7 (1.76)	523.1	460.2 (1.45)	466.0	531.5
TiO4-pH6	518.9 (1.90)	523.3	460.4 (1.56)	466.1	531.7

( ) 内は半値幅 数値はC1s(285.0eV)基準

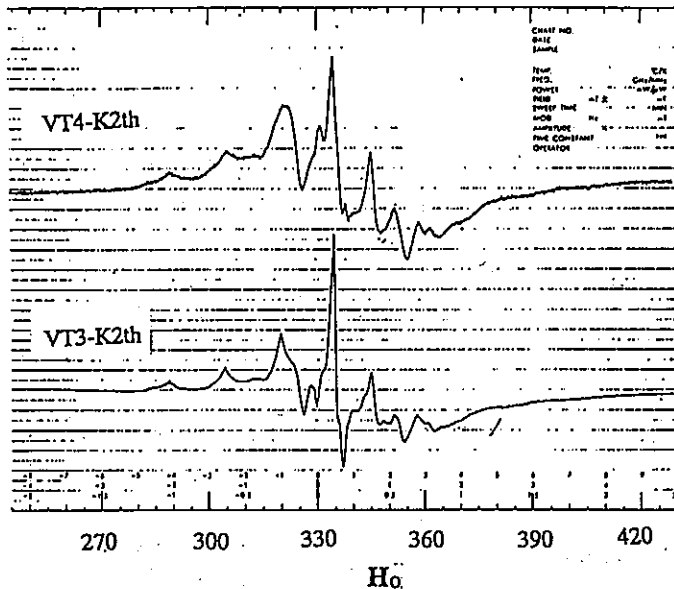


Fig.3 参照触媒VT3-K2th及びVT4-K2thのESRスペクトル

Table2 参照触媒VT3-K2-6及びVT4-K2-6のV(IV) ESR - Signalの相対強度の比較

Sample	I{[V(IV)]/[Mn(II)]}
VT3-K2	5.9
(VT3-K2th)	(13)
VT3-K3.5	5.2
(VT3-K3.5th)	(11)
VT3-K6	5.3
(VT3-K6)	(14)
<hr/>	
VT4-K2	3.0
(VT4-K2th)	(4.3)
VT4-K3.5	1.8
(VT4-K3.5th)	(3.1)
VT4-K6	2.2
(VT4-Kth)	(4.1)

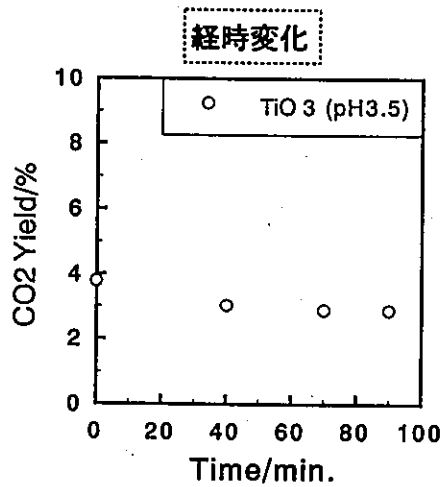
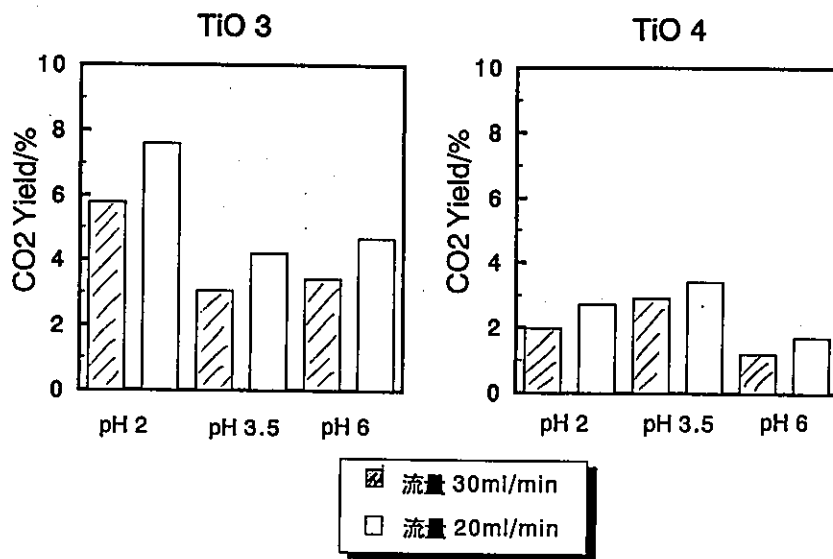


Fig.4 参照触媒VT3-K2-6及びVT4-K2-6のCO-酸化活性

# TiO<sub>2</sub> 担持 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒の昇温還元(TPR)とベンゼン酸化反応 (名大工) ○薩摩 篤・鈴木憲次・高木信之・神谷裕一・木村光孝

## 1. はじめに

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 触媒について TPR 測定およびベンゼン酸化反応を行い、調製法における pH の効果と表面バナジウム種の構造について検討した。

## 2. 実験

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/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=2.2%/20%/77.8%、触媒量 0.1-0.3g (2g の  $\alpha$ -アルミナで希釈)。昇温還元(TPR: Temperature Programmed Reduction)測定には Rigaku Thermo Plus TG8120 を用いた。773K、酸素気流中で 30min 触媒を酸化した後室温まで温度を下げ、乾燥 He でページした後、H<sub>2</sub> 中、昇温速度 5K/min で還元スペクトルを測定した。BET 表面積は流通装置を用い、723K、30min 酸素気流中で前処理後、一点法により測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 TPR(Temperature Programmed Reduction)測定

Fig. 1 に VT3-X シリーズの TPR スペクトルを微分曲線で示した。還元ピークの立ち上がりはいずれの触媒も 500K 付近であった。550-650K 付近に見られる還元ピークの重心は M<N<S<K<T の順にわずかに高温側へシフトしていた。VT3-N, S, M の場合は 773K で還元がほぼ終了した。しかしながら、VT3-T, VT3-K においては 700K 付近でも相当量の還元ピークが認められ、773K に達した時点でも還元は終了しなかった。VT3-T, K はベンゼン酸化反応において無水マレイン酸への選択酸化が起きない触媒であり、これら担持バナジウム種の酸化還元性の違いが酸化反応における選択性の違いに現れているのかもしれない。

Fig. 2 に VT4-X シリーズの TPR スペクトルを示した。Fig. 1 と異なり、還元ピークの極大値は pH よらず 600K 付近に現れた。また、高温側では VT4-K のみが 750K 付近に第 2 の還元ピークを示した。

Fig. 3 および Fig. 4 に VT3-Km, VT4-Km シリーズの TPR スペクトルを示した。TIO-3 担体においては(Fig. 3)還元ピークの極大値は pH により K2<K4<K6 と若干高温側にシフトした。また、700K 以上の高温側でも相当量の還元ピークが見られた。一方、TIO-4 担体では pH によらず還元ピーク極大値が 600K 付近に現れ、高温側では VT4-K4 のみが 760K 付近に還元ピークを示したが、pH との相関ははっきりしない。

Fig. 1-4 の TPR スペクトルを 650K まで、773K まで、773K に保持した場合と 3 分割し、それぞれの領域における重量減少を求め、累計値を Table 1 に示した。室温から 773K までの重量減少は、触媒によらず V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が全て V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に還元された場合の理論値(0.88%)とほぼ一致した。VTn-X シリーズでは VT3-K, VT3-T, VT4-K で、また VTn-Km シリーズでは高い pH で調製した触媒において 673K までの還元量が少ない。

以上から大まかではあるが、ベンゼン還元反応における選択性が悪い触媒ほど還元ピークが高温側に出る傾向が認められた。

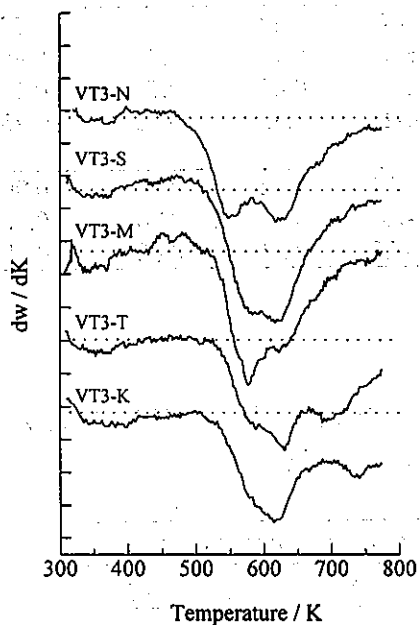


Fig. 1 TPR spectra of VT3-X.

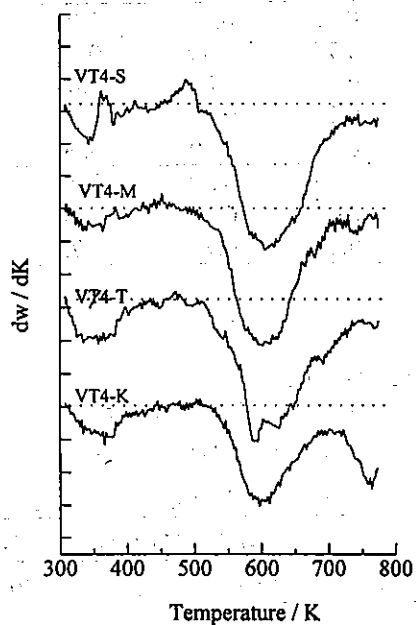


Fig.2 TPR spectra of VT4-X.

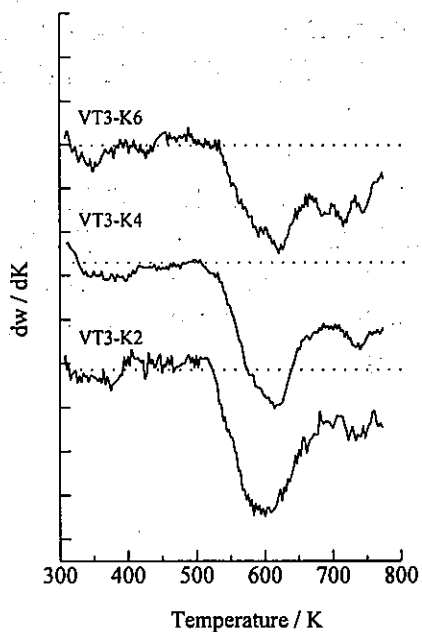


Fig. 3 TPR spectra of VT3-Km.

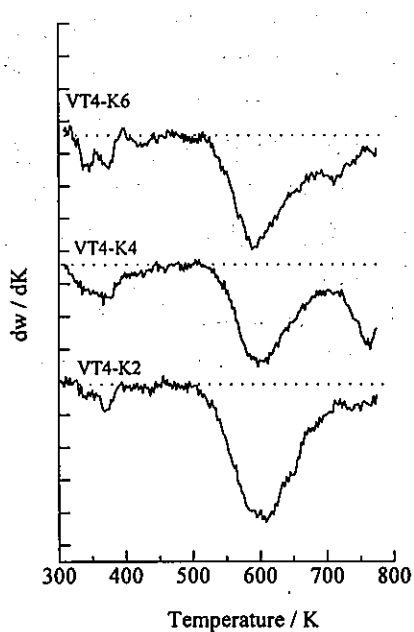


Fig. 4 TPR spectra of VT4-Km.

Table 1 Weight loss in TPR spectra of VTn-Xn catalysts.

Catalyst	weight loss / %			Catalyst	weight loss / %		
	~673K	~773K	773K hold		~673K	~773K	773K hold
TiO-3	0.04	0.08	0.06	-	-	-	-
VT3-K	0.62	0.90	1.00	VT4-K	0.48	0.70	0.78
VT3-M	0.75	0.89	0.91	VT4-M	0.71	0.81	0.85
VT3-S	0.71	0.86	0.88	VT4-S	0.63	0.71	0.69
VT3-T	0.57	0.87	0.94	VT4-T	0.62	0.76	0.75
VT3-N	0.73	0.90	0.90	-	-	-	-
VT3-K2	0.55	0.80	0.82	VT4-K2	0.72	0.86	0.90
VT3-K4	0.62	0.90	1.00	VT4-K4	0.48	0.70	0.78
VT3-K6	0.46	0.74	0.75	VT4-K6	0.54	0.68	0.68

### 3.2 VTn-Km の表面積

Table 2 に BET 表面積測定の結果を示した。担体が TiO-3 の場合、表面積にほとんど差が見られない。TiO-4 担体においては pH=4 以上で表面積が若干高くなった。

Table 2 Surface area of VTX-Kn catalysts.

Catalyst	VT3-K2	VT3-K4	VT3-K6	VT4-K2	VT4-K4	VT4-k6
Surface area/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	39.5	41.7	40.4	41.3	46.4	45.1

### 3.3 VTn-Km 上でのベンゼン酸化反応

Fig. 5 と Fig. 6 にベンゼン酸化反応におけるベンゼン転化率と表面積当たりの反応速度を示した。表面積当たりの反応速度は TiO-4 担体においては K2 > K6 > K4、TiO-3 担体においては K2 = K6 > K4 の序列となった。K4 の活性が低いのは触媒量の違い(0.1g、他は 0.3g)と思われる。この点は現在再検討中である。

Fig. 7 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-4 担体では pH により MA 選択性の序列は K2 > K4 > K6 であり pH が低いほど選択性が高い傾向を示した。TiO-3 担体の場合、pH=2 で僅かに MA の生成が見られたが、その他の場合は CO、CO<sub>2</sub> のみが生成した。すなわち、担体 TiO<sub>2</sub> の結晶相によらず調製時の pH が低い方が MA 選択率は高くなる傾向が現れた。また、従来の知見と同様に rutile 担体(TiO-3) に比べて anatase 担体(TiO-4)における選択性が高いことが確認された。

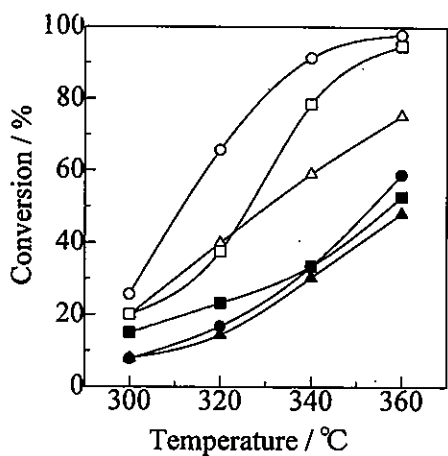


Fig. 5 Conversion of benzene as a function of reaction temperature.

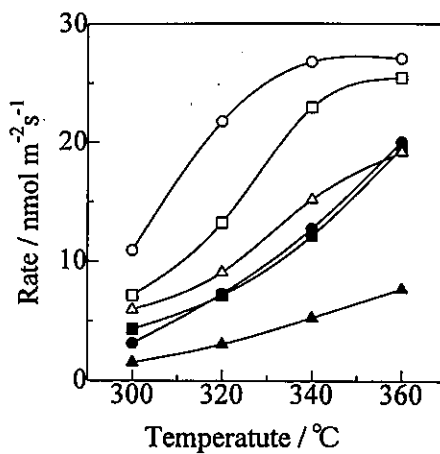


Fig. 6 Reaction rate per surface area as a function of reaction temperature.

●VT3-K2, ▲VT3-K4, ■VT3-K6, ○VT4-K2, △VT4-K4, □VT4-K6

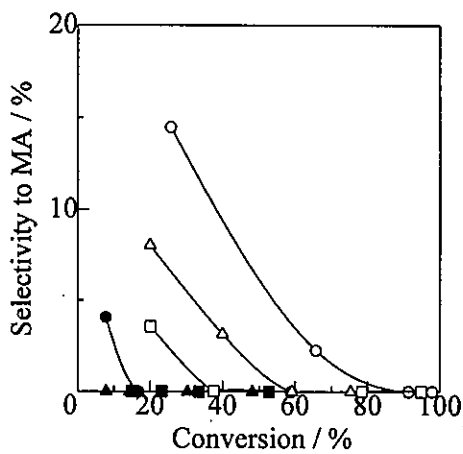


Fig. 7 Selectivity to MA as a function of conversion of benzene over ●VT3-K2, ▲VT3-K4, ■VT3-K6, ○VT4-K2, △VT4-K4 and □VT4-K6.



## Part 3

*CoO(2wt%)*  
*/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(98wt%)*

# 炭化水素を用いたNO選択還元反応(30)

## —種々の市販アルミナを用いたコバルト添加アルミナ触媒の特性—

(北見工大) ○岡崎文保・多田旭男

### 1. 緒言

ゼオライト系、酸化物系などの多くの触媒が、炭化水素を用いたNO選択接触還元反応(以下SCR-NOと略記)に有効である。単独酸化物の中では $Al_2O_3$ が最も高い $N_2$ 収率を示し、さらにCo等の遷移金属を添加することによりそのSCR-NO活性は向上する<sup>1,2)</sup>。 $Al_2O_3$ には使用目的に応じて多くの市販品がある。以前、我々はどのような $Al_2O_3$ がSCR-NOに適するかを検討し報告した<sup>3)</sup>。しかし、遷移金属を添加した系ではどのような $Al_2O_3$ を選べばよいかの研究例はほとんどない。

そこで本研究では、遷移金属として研究例の多いCoを取り上げ、色々な市販 $Al_2O_3$ にCoを添加した触媒(Co/ $Al_2O_3$ )のSCR-NO活性について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料調製

実験にはALO-2~7(触媒学会から提供された参照触媒)および、アルミニウムイソプロポキシド(高純度化学製、純度99.999%)を超純水を用いて加水分解して得た前駆体を973 K, 24 h, 空気中で焼成して調製した純粋なアルミナ(ALO-A)の6種類のアルミナを使用した。NaおよびS添加アルミナ(ALO-Na, ALO-S)はALO-Aにそれぞれ $NaH(CO_3)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液を含浸させて調製した。ALO-2~7, ALO-A, ALO-Na, ALO-SにCoを添加した触媒(Co/ALO-x)は $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 水溶液を用いて含浸法により調製した。

#### 2.2 反応装置

SCR-NOは常圧固定床流通型反応装置を用い、反応温度 573~1073 K, ガス組成 NO 1000 ppm,  $O_2$  2%,  $C_2H_4$  500 ppm, He balance, 触媒重量 0.40 g, W/F 0.18 g·s·cm<sup>-3</sup>の条件で行った。反応管流出ガスの分析にはガスクロを使用した。触媒はすべて反応前に1073 Kで4 h, 空気中で焼成した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 0.2 wt% Co添加 $Al_2O_3$ のSCR-NO活性

Co/ALO-Aを用いてCo添加率とSCR-NO活性の関係を調べた結果、Co添加率0.2 wt%で最も高い $N_2$ 収率を示し、Co添加率5.0 wt%で最大 $N_2$ 収率を与える反応温度(以下Tmaxと略記)が最も低かった<sup>4)</sup>。ここではじめに、Co添加率を0.2 wt%とし種々のCo/ $Al_2O_3$ のSCR-NO活性を検討した(Fig.1)。SCR-NO活性は $Al_2O_3$ の種類によって大きく異なった。最大 $N_2$ 収率の序列はCo(0.2 wt%)/ALO-A > 6, 7 > 2 > 3 > 5となった(Fig.1a)。TmaxはCo(0.2 wt%)/ALO-A, 6, 7では773 Kと最も低く; Co(0.2 wt%)/ALO-2, 3では823 K, Co(0.2 wt%)/ALO-5では873 Kであり、最大 $N_2$ 収率の減少と共に高温側にシフトする傾向を示した。 $C_2H_4$ が $CO_x$ (CO+CO<sub>2</sub>)に転化する反応温度領域( $C_2H_4$ 転化温度領域)はCo(0.2 wt%)/ALO-A, 6, 7が最も低温側にあ

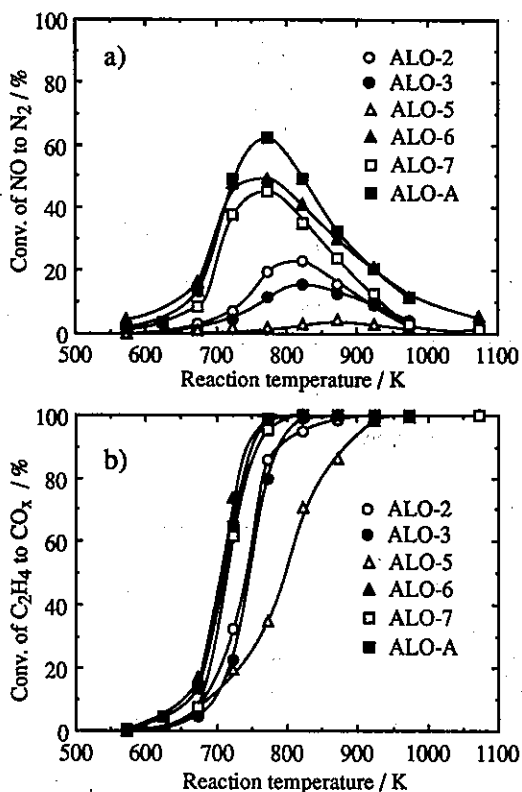


Fig. 1. Temperature dependences of the catalytic activities of various Co(0.2 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

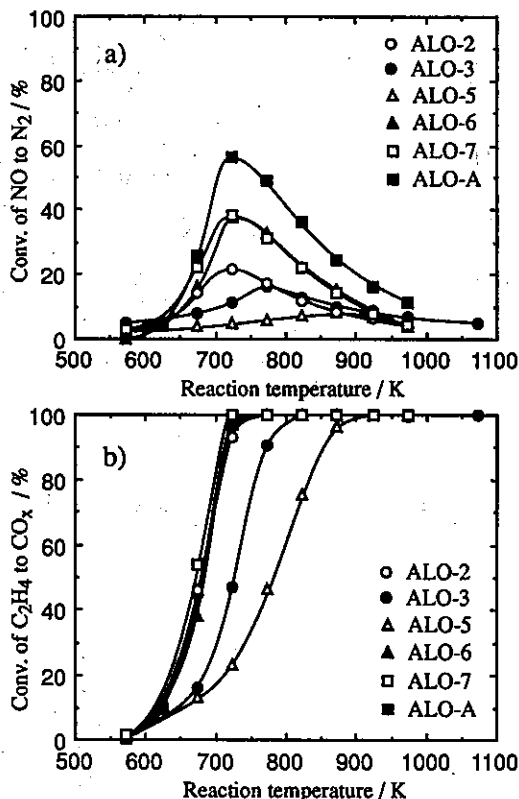


Fig. 2. Temperature dependences of the catalytic activities of various Co(5.0 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

り、Co(0.2 wt%)/ALO-2, 3はそれらよりも高く、Co(0.2 wt%)/ALO-5が最も高温側に位置した(Fig.1b)。

### 3.2 5.0 wt% Co添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSCR-NO活性

つぎにCo添加率を5.0 wt%としSCR-NOを検討した(Fig.2)。最大N<sub>2</sub>収率の序列はCo添加率0.2 wt%の場合と同じであった。Co/ALO-6,7,AではCo添加率を0.2 wt%から5.0 wt%に上げると、それぞれ最大N<sub>2</sub>収率は5%程度減少し、T<sub>max</sub>は50 K低温側にシフトした。Co/ALO-2では最大N<sub>2</sub>収率は少し減少し、T<sub>max</sub>は100 K低温側にシフトした。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>転化温度領域も低温側にシフトし、ほぼCo/ALO-6,7,Aと等しくなった。Co/ALO-3では最大N<sub>2</sub>収率は変わらず、T<sub>max</sub>は50 K低温側にシフトした。Co/ALO-5では最大N<sub>2</sub>収率は5%から10%に向上し、T<sub>max</sub>は変わらなかった。

### 3.3 種々の市販Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSCR-NO活性

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の種類によるSCR-NO活性の違いは以前報告したが<sup>3)</sup>、ここでは新たにALO-6,7を加えた結果について述べる(Fig. 3)。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の種類によってSCR-NO活性は大きく異なった。最大N<sub>2</sub>収率の序列はALO-A>7,6>3>2>5となり、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれとほぼ一致した。したがって、Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSCR-NO活性はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の種類に影響されると言える。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の最大N<sub>2</sub>収率の序列は、表面積の違いに基づくと考え、表面積と最大N<sub>2</sub>収率の関係を検討した。その結果Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面積の序列はALO-2>5>7,A>6>3であり(Table 1)、最大N<sub>2</sub>収率

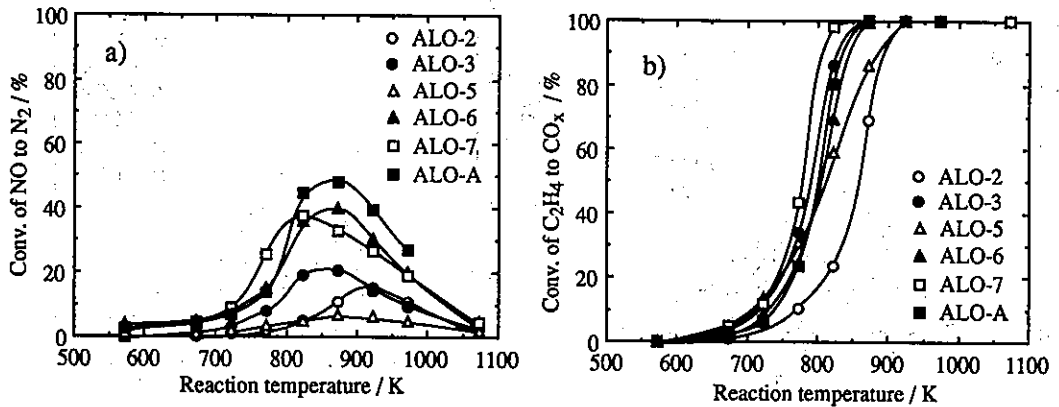


Fig. 3. Temperature dependences of the catalytic activities of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

Table 1 The surface areas and composition of various alumina catalysts

Catalyst	Surface area <sup>a)</sup> / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Composition / wt%				Ref.
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	S	
ALO-2	234	0.03	0.22	0.04	2.00	b
ALO-3	120	0.01	0.01	0.3	n. d.	b
ALO-5	204	0.68		0.02	0.57	b
ALO-6	132	$\geq 0.01$	$\geq 0.1$	$\geq 0.0015$		c
ALO-7	145	$\geq 0.01$	$\geq 0.1$	$\geq 0.0015$		c
ALO-A	144	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	d

a) Surface area was measured by the BET method. Samples were calcined at 1073 K for 4 h in air and evacuated at 573 K for 1 h.

b) Toshio Uchijima, *Catalytic Science and Technology*, 1, 393 (1991).

c) Committee on Reference Catalyst, *Shokubai (Catalyst)*, 37, No. 2, (18) (1995).

d) This work (XRF).

の序列とは一致しないことが分かった。したがって表面積とSCR-NO活性には相関がないと考えられる。

つぎに $\text{Al}_2\text{O}_3$ に含まれる不純物に着目した。ALO-2, 3, 5 は不純物(S, Na等)を多く含むが、ALO-6, 7 は不純物をほとんど含まない(Table 1)。純粋な $\text{Al}_2\text{O}_3$ ほどSCR-NO活性は高いことから(Table 1, Fig. 1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ に含まれる不純物がSCR-NO活性に影響を与えると考えられる<sup>5)</sup>。

### 3.4 Co添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ に含まれる不純物の影響

ALO-NaおよびALO-SにCoを添加した触媒のSCR-NO活性をFig. 4とFig. 5に示す。触媒の表面積はNaおよびSを添加してもあまり変化しなかった。Naが $\text{Al}_2\text{O}_3$ に含まれると最大 $\text{N}_2$ 収率は著しく減少した。TmaxはNaの添加率が増えるにつれ、Co(5.0 wt%)/ALO-Aのそれよりも高温側にシフトした(Fig. 4a)。また、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 転化反応温度域もNaの添加率が増えるにつれ高温側にシフトした。この結果は、Naが添加されることにより酸化活性が抑制されることを示唆する。ALO-AとALO-Naの $\text{C}_2\text{H}_4$ 転化反応温度域はほぼ等しいので<sup>5)</sup>、NaはCo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ のCo種に作用することにより酸化活性に影響を与えると考えられる。

Sが $\text{Al}_2\text{O}_3$ に含まれると最大 $\text{N}_2$ 収率は減少したが、その程度はNa添加の場合よりも小さい(Fig. 5a)。TmaxはS添加率が増すとともにCo(5.0 wt%)/ALO-Aに比べて、50 K高温側にシフ

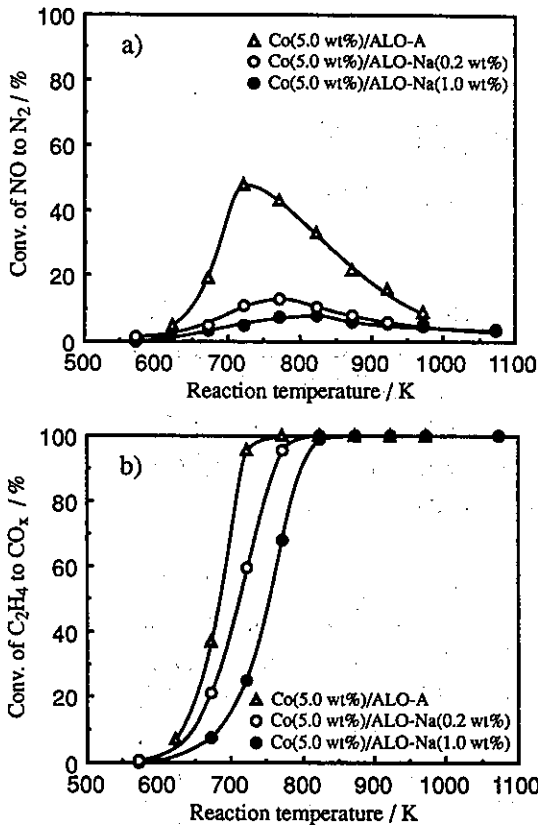


Fig. 4. Temperature dependences of the catalytic activities of Co(5.0 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na catalysts.

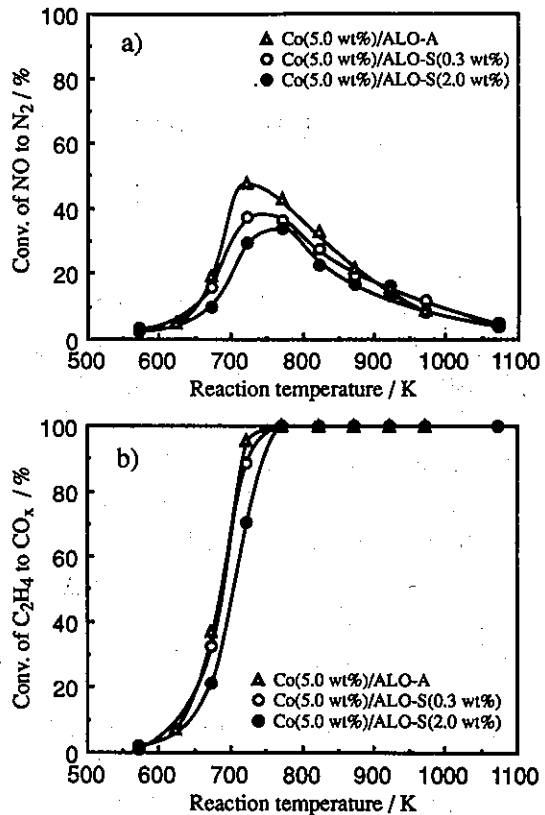


Fig. 5. Temperature dependences of the catalytic activities of Co(5.0 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-S catalysts.

トした。C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>転化温度領域はSを添加することにより少し高温側にシフトした(Fig. 5b)。以上の触媒挙動はCo/ALO-2, 3, 5のそれに似ている。したがってそれらのSCR-NO活性がCo/ALO-Aより低かったのはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に含まれるS, Naが影響したためと考えられる。

#### 4. 結論

Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSCR-NO活性はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の種類によって著しく違うことが分かった。Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が純粋なほど活性は高く、不純物としてNa, Sが含まれると活性は低下した。その程度はNaの方がSより著しかった。

#### 参考文献

- 1) Y. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, and M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **9**, 91 (1991).
- 2) H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, and M. Tabata, *Appl. Catal.*, **75**, L1 (1991).
- 3) 岡崎, 光野, 射水, 多田, 岩本, 日化第63春季年会予稿集, 2C444(1992); N. Okazaki, Y. Kato, T. Araki, Y. Imizu, A. Tada, *Abstracts of "International Forum on Environmental Catalysis '95"*, p. 62 (1995).
- 4) 岡崎, 長田, 多田, 第76回触媒討論会(A)講演予稿集, 4B01 (1995).
- 5) 岡崎, 加藤, 新木, 多田, 日化第69春季年会予稿集, 2A312(1995).

## 窒素酸化物浄化用酸化コバルト触媒の担体効果

浜田秀明、三浦弘、角田範義、盛岡良雄、上野晃史

### これまでの概要

当初は調製方法の異なる8種類のアルミナ担持酸化コバルト触媒を用いて、調製方法による物性値（比表面積や細孔分布）の特性化とNO<sub>x</sub>除去活性との相関性について検討を行った。しかし、広範囲の試料から得られるデータでは整合性のある結論を得ることが困難なため、平成6年度からは以下の3種類の方法に絞って検討することにした。また、アルミナ中に含まれる不純物の効果が現れると解釈が複雑となるので、アルミナ担体はすべてアルミニウムイソプロポキシド由来のものとした。

### (1) 含浸法、(2) ゾル・ゲル(酸)法、(3) ゾル・ゲル(塩基)法

それぞれの調製手順については図1に示した。これら3種の方法で調製した触媒（500℃焼成）の物性値を表1にまとめた。このうち、(1)と(2)で調製したものは比表面積も平均細孔径もほぼ同じであった。それに比べると(3)で調製したものは比表面積は大きく、また細孔径も大きくなっていた。しかし、図2に示すように脱硝活性は(1)と(3)の触媒が高く、(1)と同じ物性値を示した(2)の触媒は非常に低活性であった。このことから、本触媒系では比表面積や細孔径などの物性値で調製方法を標準化することは困難である、と結論した。

当初は触媒の焼成温度を500℃に設定していたが触媒によって色調が異なり、灰緑色のものや淡青色のもの、深青色のものがあったが、概して青色系の触媒では高い脱硝活性を示した。青色系はCo<sup>2+</sup>の存在を示唆していることから、これらの触媒ではCoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成が考えられた。

そこで、触媒の焼成温度を500℃と800℃とし、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成と脱硝活性の相関性について検討した。図3にXPSの測定結果を示したが、いずれの方法で調製したものでも800℃焼成では高エネルギー側にピークがシフトし、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成を示唆している。また、図4には脱硝反応の結果を示したが、いずれの触媒でも500℃焼成のものに比べ、脱硝活性が著しく改善されていた。図2および図4の右側には、同時に測定したプロペン（NOの還元剤として使用）の酸化状況を示してある。これを見比べると、500℃焼成の触媒では低温からプロペンの酸素による燃焼が観測されるが、800℃のものではプロペンの酸素による燃焼が抑制されていることが解る。すなわち、800℃焼成の触媒では低温域でのプロペンと酸素の反応が抑制され、その分がNOの還元利用される。その結果として、脱硝活性の向上が観測されたのであろう。

以上のことから、CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成は還元剤であるプロペンの酸化を抑制し、その結果、NO<sub>x</sub>の脱硝活性が改善された、と結論した。

## 本年度の報告

これまでの研究結果から、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ が脱硝反応の活性種であることが推定されたので、本年度は触媒担体の役割についての検討を始めた。触媒調製では担体種の選定は重要な過程であり、調製方法の標準化においても必要な検討課題である。ここでは3種類の触媒について検討した。

(1) : 上記のゾル・ゲル (酸) 法

(2) : ゾル・ゲル (酸) 法の途中で、珪酸エチルを混合してゲル化

(3) :  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 粉末とシリカ粉末の機械的混合

これにより、(1) では $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ が、

(2) では $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ が、

(3) では $\text{CoAl}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$ が得られる。

いずれも $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ としての担持率は10%とし、800°Cで焼成した。XPSの測定結果より、いずれの触媒においてもコバルトは $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ として存在していることが確認できた。これらの触媒を用い種々の温度で脱硝活性を測定した結果を図5に示した。これより、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ の担体としてはアルミナが必要であることが結論できた。

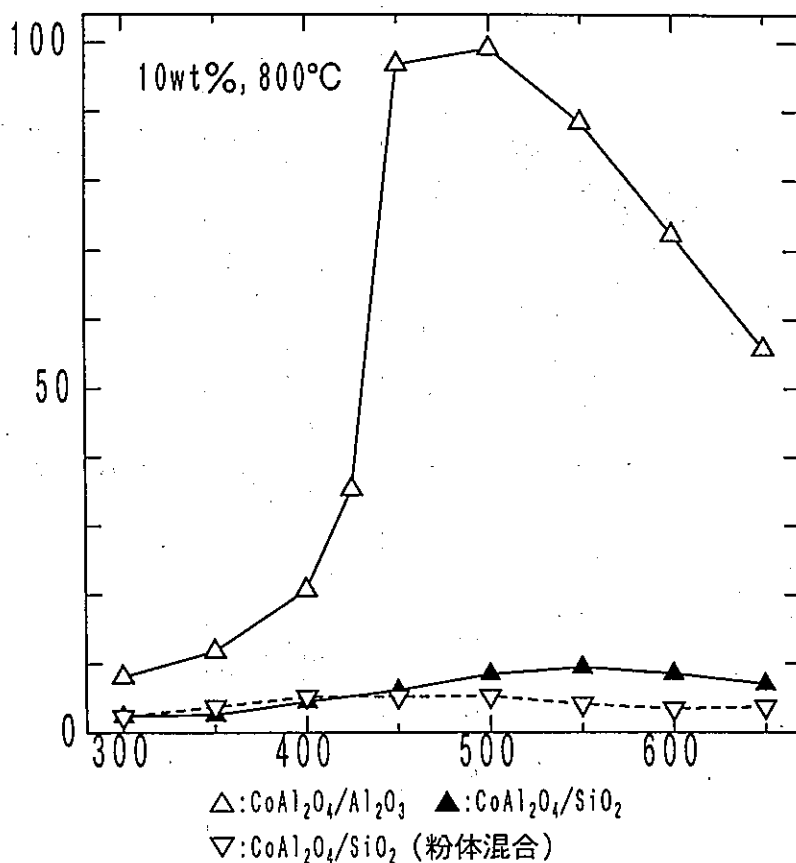


図5 酸化コバルト触媒の担体効果

図1 調製手順について

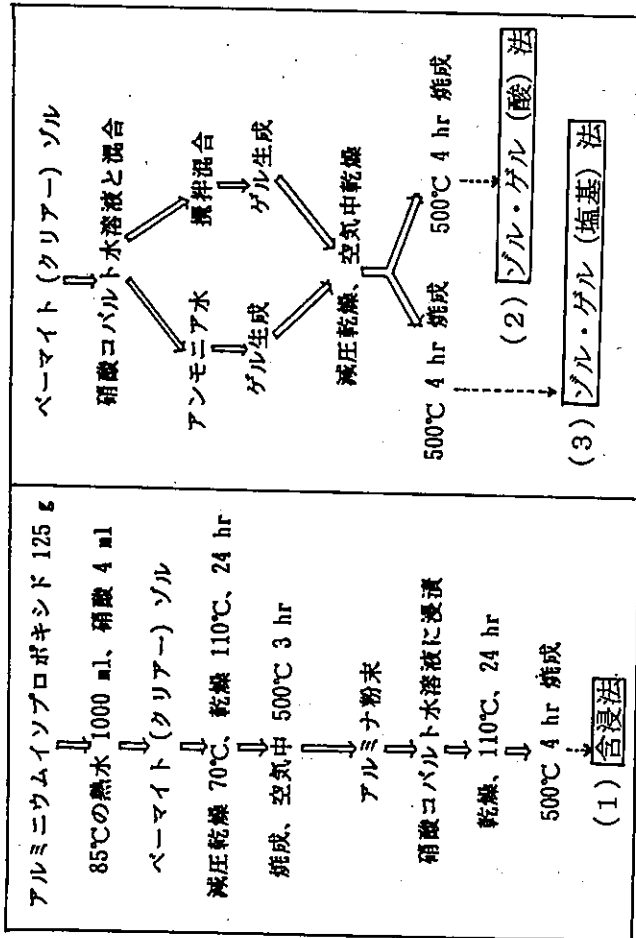
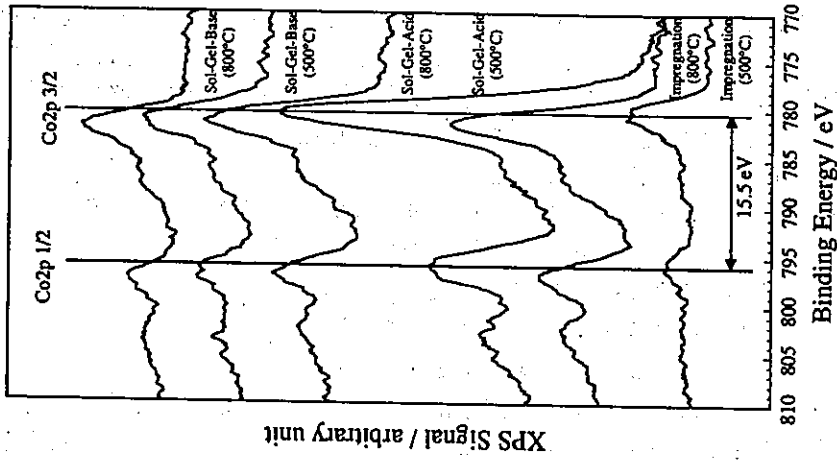


表1 比表面積と平均細孔径

Prepn. method	CoO loading (%)	Calc. temp. (°C)	Surf. area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
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

図3にXPSの測定結果





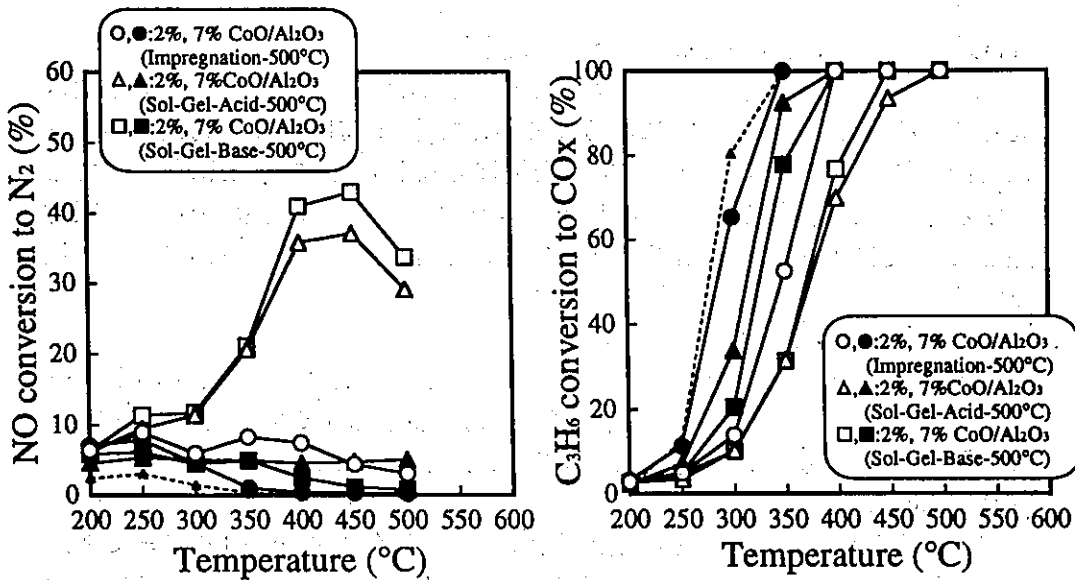


図2 500°C焼成アルミナ担持酸化コバルト触媒の活性

NO:958ppm, O<sub>2</sub>:10%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:305ppm, Contact Time:0.19g·s·cm<sup>-3</sup>

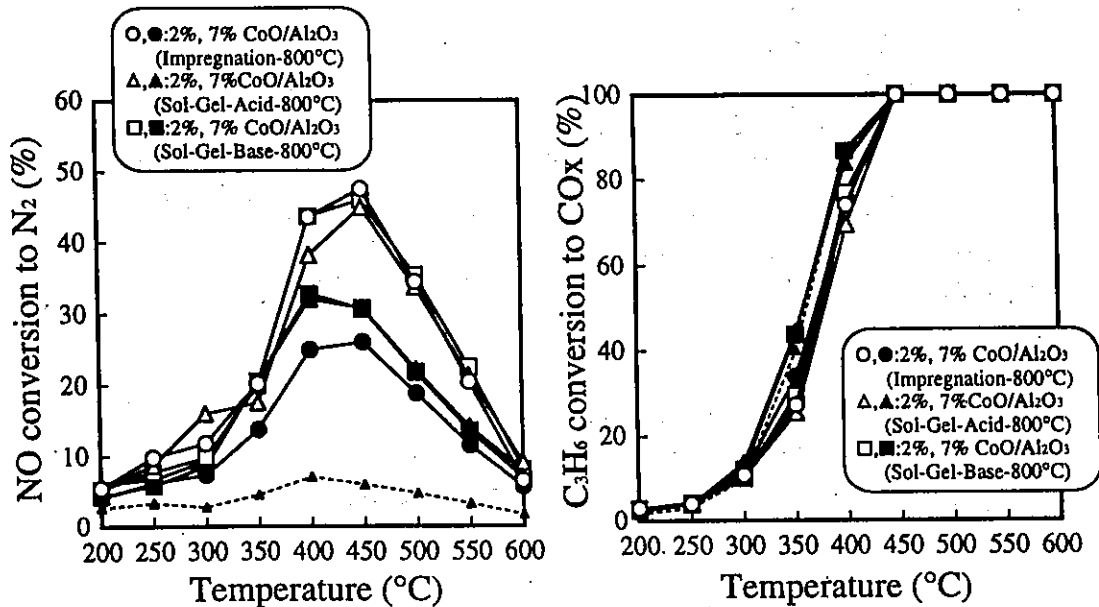


図4 800°C焼成アルミナ担持酸化コバルト触媒の活性

NO:958ppm, O<sub>2</sub>:10%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:305ppm, Contact Time:0.19g·s·cm<sup>-3</sup>

## 異なる調製法による CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の還元度と反応性

(埼玉大・工)河崎健一,小西章,池西美穂,安藤知栄,生本綾,三浦弘

### [実験]

#### (1)ゾル-ゲル法による CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒調製法

80℃の水にアルミニウムイソプロポキシドを加えて,約30分攪拌して分散させる.その後硝酸を pH2 以下になるまで加えて,約1時間攪拌後硝酸コバルト水溶液を加える.そしてアンモニア水を攪拌しながら pH8 以上になるまで添加する.そのまま攪拌してゲル化したらエバポレーターにとり,80℃で減圧乾燥させて,更に110℃で一晩常圧乾燥させる.乾燥させた粉体を500℃,3hで焼成する.

#### (2)含浸法による CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒調製法

アルミナ(AEROSIL)に所定量の硝酸コバルトを加え,混合してエバポレーターで水を除去する.120℃一晩乾燥後,空気流通下500℃で三時間焼成した.さらにその半分を,マッフル炉で800℃,三時間焼成した.

#### (3)還元度測定

触媒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,循環ポンプを動作させながら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ンオメーターで読み取り,酸化コバルトはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>として減少した水素のモル数から還元度を算出した.

比較のため静岡大より提供された CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(ゾル-ゲル塩基)についても同様の評価を行った.

#### (4)1-ブテンの酸化脱水素反応

反応はパルス反応装置を用いて行った.反応管には触媒0.1gを充填し,30ml/minのHeガスを流しながら反応温度(300℃または400℃)まで昇温してから,原料ガス(1-ブテン/Air=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,酸化脱水素生成物として1,3-ブタジエン,完全酸化生成物としてCO<sub>2</sub>をそれぞれ定量した.

#### (5)クロトンアルデヒドの水素化反応

触媒1gをまず水素流通下500℃,3hで還元後,オートクレーブに移して以下の反応条件で水素化反応を行った.

初期水素圧:10kg/cm<sup>2</sup> 原料(クロトンアルデヒド):3ml

溶媒(エタノール):50ml 反応時間:2h

生成物の分析はFIDガスクロマトグラフで行った.

### [結果]

#### <再現性>

ゾル-ゲル法(塩基)で調製した触媒の評価をするため1-ブテンの酸化脱水

素反応及び還元度測定を行った。その結果を Table1 に示す。これより転化率、各生成物の選択率および還元度測定ともに、静岡大学の触媒と比較して同様の値をえることが出来た。これより触媒調製において再現性を得ることが出来たと言える。だが、表面積に関しては静岡大学のほうが  $40\sim 60\text{m}^2/\text{g}$  ほど大きく出た。これが  $400^\circ\text{C}$  における二酸化炭素の収率に影響を与えているものと思われる。

#### <調製条件と還元度>

Table1 よりゾル-ゲル法の方が還元度は進行せず、また担持量が少ないほど還元度は進行しない。前者の原因としては、 $\text{CoO}$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の内部に取り込まれて表面に存在する量が少なくなり、一部スピネルを形成しているためと思われる。そして後者の原因としては、担持量が少ないほど、担体からの相互作用を受けやすいために還元されなかったのではないかと考えられる。また、 $800^\circ\text{C}$  で焼成した含浸法触媒は担持量によらず還元されなかった。これは触媒の色(青)からも、完全にスピネルが形成されているためと思われる。

#### <還元度と活性>

##### (1) 1-ブテンの酸化脱水素反応

1-ブテンの酸化脱水素反応においては、2-ブテンの生成する異性化反応は調製法の違いによる影響はさほど見られなかった。しかしながら二酸化炭素の生成する完全酸化反応においては含浸法で調製した触媒の法がゾル-ゲル法で調製した触媒よりもはるかに増大した。

Fig.1 より  $400^\circ\text{C}$  の反応における還元度と二酸化炭素の収率を比較すると、還元度が増加するにつれてブタジエンの収率に比べ大幅に増加している。これにより二酸化炭素の生成反応は触媒表面上により多く存在すると思われる酸化コバルトによって進行していると考えられる。ブタジエンの収率を考えると還元度の増加に伴い  $5\sim 8\%$  ほどしか変化しておらず、さほど影響は受けていないようである。

##### (2) クロトンアルデヒドの水素化反応

クロトンアルデヒドの水素化反応において  $\text{C}=\text{O}$  のみを選択的に水素化することは困難である。しかし、当研究室の研究結果から  $\text{Co}$  により  $\text{C}=\text{O}$  の水素化反応が進行することが見いだされている。

Fig.2 から含浸法により調製した触媒では、 $500^\circ\text{C}$  焼成触媒でクロチルアルコールの生成が認められ、 $800^\circ\text{C}$  焼成触媒では反応は全く進行しなかった。また、ゾル-ゲル法により調製した触媒では、ほとんど反応が進行せず、若干の  $\text{C}=\text{C}$  水素化がみられた。水素化反応は金属コバルトが活性種となり進行する。触媒はすべて反応前に水素による還元を行っている。ゾル-ゲル法で水素化活性が低かった理由として、触媒還元が充分進行しなかったことが考えられる。

これにより、この結果からもゾル-ゲル法ではCoが一部スピネルを形成しているという考えが支持される。

またこの反応においてアセタールの生成は触媒の酸点により反応が進行することが知られている。今回アセタールの生成がゾル-ゲル法(塩基)では認められなかった。ゾル-ゲル法(塩基)ではこの酸点がほとんど存在しないと推察される。

Table1 各実験結果

調製法	ゾル-ゲル法		ゾル-ゲル法(静岡)		含浸法(500°C)		含浸法(800°C)	
	5wt%	10wt%	5wt%	10wt%	5wt%	10wt%	5wt%	10wt%
Co添加量								
表面積(m <sup>2</sup> /g)	165	176	230	220	97.3	91.5	93.3	84.5
還元度(%)	0	28.6	-	29	57.6	77.5	0	0
転化率(%)	48.3	40.6	-	-	17.2	27.5	24.4	17.8
300°C								
400°C	75.9	76.8	76.3	-	80.2	82.5	74.3	72
CO <sub>2</sub> 収率(%)	0	0	-	-	0	1.44	0	0
300°C								
400°C	1.35	9.24	0.85	-	20.7	22.2	0.12	0.75
ブタジエン選択率(%)	100	100	-	-	100	76	-	-
300°C								
400°C	80	40	86	-	28	27	-	-

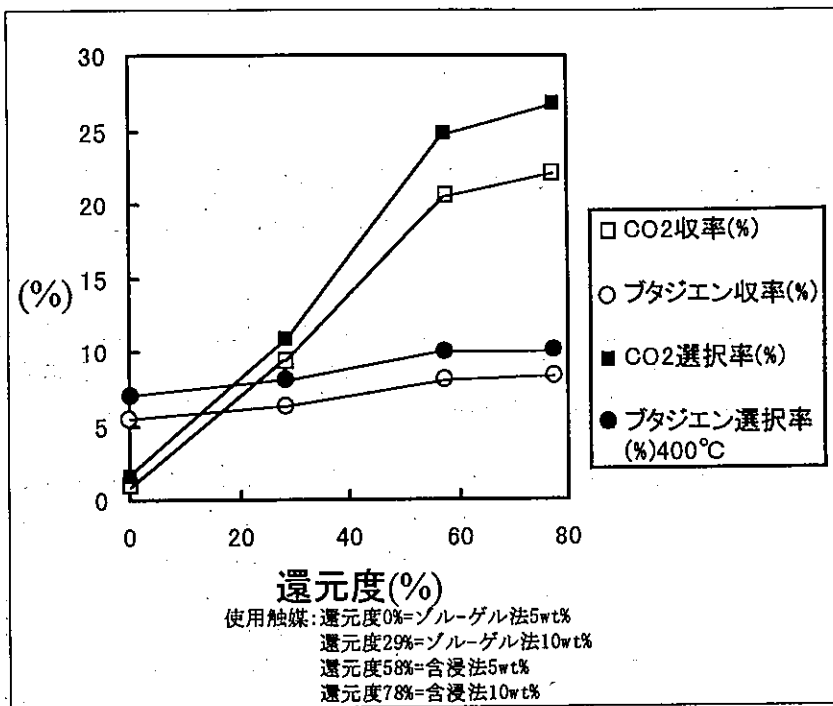
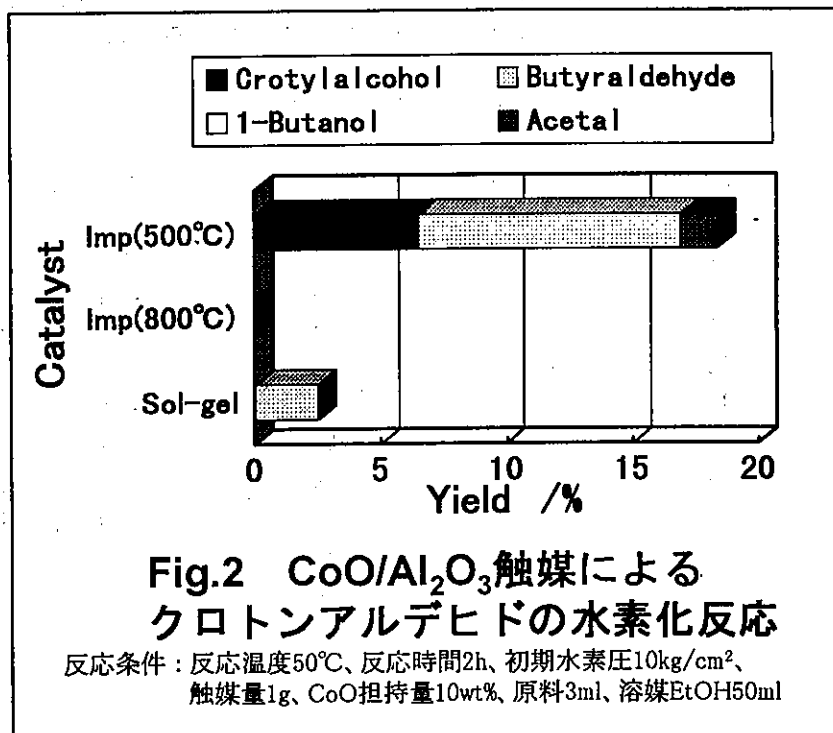


Fig.1 還元度と活性



## モリブデン-アルミナ参照触媒の脱硫活性

(物質研, 触媒化成\*) 佐藤利夫, 亀岡隆\*, 西嶋昭生

はじめに: 参照触媒委員会のMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用い水素化脱硫(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平成8年度に委員会が調製したIRS-1~ERS-12までの12種類の13wt% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒である。

実験: 参照触媒委員会より入手したMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は割れているものも多く、同一反応条件で活性評価を行うため、12~16メッシュに粉碎して反応に用いた。また、比較のために活性金属担持量の異なる4種類のMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(MoO<sub>3</sub>担持量、8~18wt%)を調製し、12~16メッシュに粉碎して反応実験に用いた。

触媒活性の評価は、予備硫化(5 vol% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>, 200 ml/h, 400 °C, 2h)後、4連のオートクレーブ(50 cm<sup>3</sup>)を用いモデルテスト反応によりHDS活性を評価した。反応条件は、モデル化合物として5 wt% ジベンゾチオフェン/デカリン溶液、10 ml; 触媒、0.5 g; H<sub>2</sub>初圧、70 kg/cm<sup>2</sup>; 反応温度、380 °C; 反応時間、1 hである。反応後、生成物を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参照触媒のHDS活性を表1にまとめて示す。参照触媒では触媒により脱硫率が51~67%と異なり、HDS活性にかなりの差が認められた。また、生成物のCHB/Biphenyl比にも違いが認められ、触媒の有する基本機能が12種類の触媒で互いに異なっていることも明らかになった。

表1 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒のHDS活性

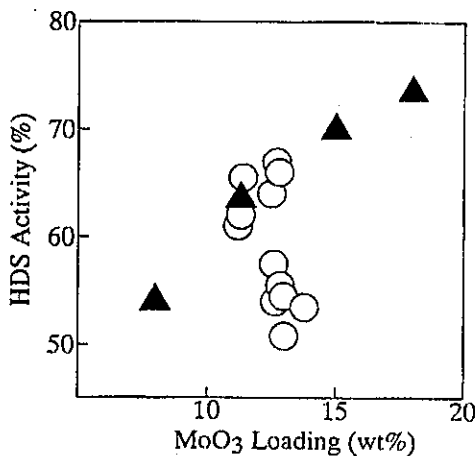
触媒	CHB* <sup>1</sup> (%)	Biphenyl (%)	HDS活性 (%)	CHB/Biphenyl
IRS-1	28	10	53	2.8
IRS-2	31	10	51	3.1
IRS-3	35	12	64	2.9
IRS-4	25	14	54	1.8
IRS-5	31	11	56	2.8
IRS-6	30	11	55	2.7
IRS-7	36	13	66	2.9
IRS-8	36	13	67	2.9
IRS-9	30	11	58	2.7
ERS-10	36	13	66	2.8
ERS-11	34	13	62	2.6
ERS-12	34	12	62	2.8

\*1: Cyclohexylbenzene

図1はMoの担持量とHDS活性の相関を示したもので、参照触媒(○、MoO<sub>3</sub>担持量、11.1~13.3wt%)は同一担体、同一調製条件を用い試作した触媒(△)と比べ、同じMo担持量でも活性が大きく異なることがわかる。すなわち、同一条件で調製した触媒では、活性金属の担持量の増加とともにHDS活性が増加するに比べ、参照触媒の活性は活性金属の担持量がほぼ同じにもかかわらずHDS活性にはかなりの違いが認められた。これらの結果は触媒調製条件が触媒のHDS活性の発現に大きな影響を与えていることを示唆している。

つぎに、調製手法(焼成温度、含浸水溶液のPH等)によっても脱硫活性に大きな差が認められたため、調製手法と脱硫活性の相関について若干検討を行った。

図2は含浸液 52 ml、含浸液のPH、5.1、乾燥空気 50 ml/minの調製条件で焼成温度(400、500、および 600 °C)がHDS活性に与える影響を示す。参照触媒から得られた結果では600 °C焼成で最も高いHDS活性が得られ、500 °C焼成は400 °C焼成より低い活性を示した。一方、筆者らが過去に行った研究では焼成温度の増加とともに触媒活性が増加し、500~550 °Cの焼成温度で最も高い活性を示し、より高温の焼成では活性が低下した(図中に点線で活性の発現挙動を示す)。これらの挙動は触媒調製条件、アルミナ担体の性状によっても異なることが容易に予想されるが、触媒物性に係わる情報が不足し手織、参照触媒から得られた実験結果を理解することができなかった。同じ500 °Cの焼成条件で、乾燥空気、湿った空気、および空気を流さなかった場合に得られる触媒の活性も異なっているが(HDS活性序列 IRS-8 > IRS-9 > IRS-1)、実験結果は上記の焼成温度で得られた結果同様に限られた反応結果からのみの情報では解釈できなかった(含浸、乾燥後の触媒性状が各Runで異なっていることも懸念される)。



○、参照触媒；▲、新しく調製した触媒

図1 Mo担持量と脱硫活性

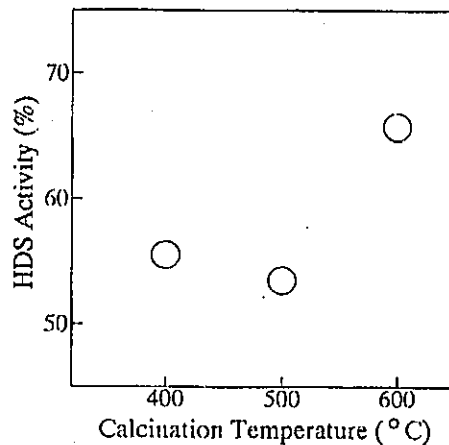


図2 Mo触媒の焼成温度と脱硫活性

触媒調製時の含浸水溶液量（26、52、130 ml）が触媒活性に与える影響では、含浸水溶液量の増加とともに触媒活性が増加した（図3）。これらの結果は参照触媒委員会で得られた以前の結果（触媒化成工業（株）の発表）と一致しており、含浸液量が多いほど均一含浸が容易であることを示唆していると考えられる（一方、乾燥等の新たな問題も生じる）。触媒調製時の含浸水溶液のPHが触媒活性に与える影響では、著者らの以前の実験結果と異なり、参照触媒のHDS活性に有意差は認められなかった。

平行吸着法で調製した触媒は他の触媒と比べ相対的に高い活性を示した。これは他の触媒（IRS系）では活性金属の分散がERS系と比べ制御しにくいことを示唆している。また、ERS系3触媒では、焼成温度が触媒活性に与える影響でも筆者らには比較的理解しやすい結果が得られている。すなわち、IRS系の触媒では平行吸着法（ERS系）と比べ、触媒調製技術により多くの課題を残しており、前述したように含浸、乾燥工程後の触媒物性が各Runで異なっている可能性が懸念される（含浸、乾燥工程までの触媒物性の变化挙動が、後の焼成時の触媒物性の变化挙動より大きい）。IRS系の触媒も以前の触媒と比べ、格段に優れたより均一な触媒が調製されているが、触媒調製の最適化に向けてより多くの課題を残していると思われる。

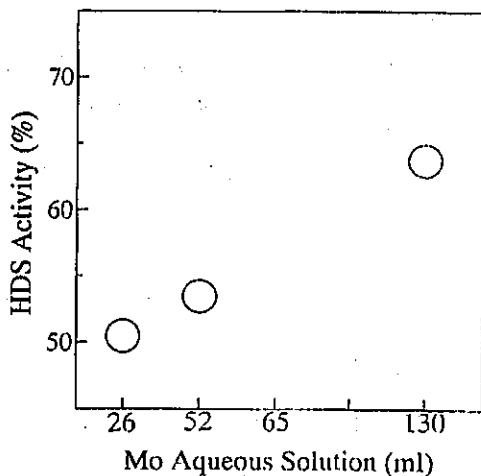


図3 含浸水溶液量と脱硫活性

おわりに： 以上、Mo参照触媒の触媒活性（HDS活性）について、ひとつのモデルテスト反応の結果のみを用いて考察を試みてみたが、触媒物性に係わる情報がほとんど手元になく詳細な考察をすることはできなかった。今後、より多くの反応実験結果および物性測定結果に基づいて議論を深めることが必要不可欠と考えられる。また、Mo参照触媒では着実に議論の積み重ねをおこない、触媒調製における課題を明らかにしてきたが、本参照触媒委員会でMo触媒の中間まとめをどのようにおこない、今後の展開、課題等を明らかにしていくことも併せて重要と思われる。