

平成9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19回参照触媒討論会資料

——担持金属酸化物触媒の調製（その5）——

平成9年9月16日

信州大学繊維学部

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

- バナジアーチタニア触媒の調製とキャラクタリゼーション . . . . . 1  
(名大工) 薩摩篤

### Part 2

- 触媒調製の標準化：アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製と  
NO<sub>x</sub> 除去特性 . . . . . 8  
(物質研) 浜田秀昭、(埼玉大) 三浦弘、(豊橋技科大) 角田範義、  
(静岡大) 上野晃史

### Part 3

- Preparation of a Molybdena-Alumina Catalyst . . . . . 18  
Part 1. Surface Area of Alumina  
Part 2. Volume of an Impregnation Solution  
Part 3. Drying Process  
Part 4. Preparation Parameters and Impact Index  
触媒内部のモリブデン濃度に及ぼす乾燥条件の影響：  
シミュレーション結果 . . . . . 27  
(鹿児島大工) 片岡太一、甲斐敬美、高橋武重  
参照触媒 MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比表面積と表面分析 . . . . . 35  
(出光石化) 梅野聡、河野伸一、白木安司、斎藤昌男  
Preparation Method, Characterization and Catalytic Properties  
of a Molybdena-Alumina Catalyst . . . . . 37  
(触媒化成工業) 萩尾道恭、有馬悠策  
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 . . . 39  
(名大工) 吉田寿雄、清水研一、高松幹生、西宏二、赤堀龍吾、  
神谷祐一、薩摩篤、服部忠

モリブデンアルミナグループに関する再考察 (コスモ総研) 千代田修、藤木和幸、山崎初太郎	41
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒の報告 (東京学芸大) 長谷川貞夫	43
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 参照触媒の NH <sub>3</sub> -TPD、TPR による評価、検討 (北大エネルギー先端研セ) 宍戸哲也、服部英	46
Benzaldehyde-Ammonia Titration and Oxidation of Methanol into Formaldehyde (鳥取大工) 丹羽幹、片田直伸	50
MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒の調製因子が及ぼす Mo 種分散性と脱硫性能への影響 (出光興産中研) 内川啓、稲村和浩、赤井芳夫	58
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 (上智大理工) 瀬川幸一	63
参照 MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒を用いたジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応 (東京農工大工) 加部利明、石原篤	65
NO 吸着による 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 (東北大工) 山田宗慶	67

Part 1

$V_2O_5/TiO_2$  Group

## バナジアーチタニア触媒の調製とキャラクタリゼーション

バナジア・グループでは5wt%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒について調製法と触媒の構造、触媒反応との関連について検討を行った。中でも以下の項目を主なテーマとした。

- (1) 含浸溶液の種類および溶液濃度の効果 (平成5年度)
- (2) 担体TiO<sub>2</sub>の結晶相の効果 (平成6年度)
- (3) 含浸溶液のpHの効果 (平成8年度)

このうち、(1)と(2)については平成7年度の討論会にてまとめを行った。なかでも、ベンゼン酸化反応における無水マレイン酸選択性は担体結晶相、含浸溶液の種類に対して敏感であった。水溶液あるいは硝酸溶液を用いてバナジアをルチル担体に担持すると無水マレイン酸が全く生成しなくなることを報告し[1]、各種のキャラクタリゼーションの結果とあわせて議論した[2]。

今回の報告では平成7年度に紹介した分は省略し、新たに行った

1. 調製条件によりベンゼン酸化反応の選択率に著しい差が現れた原因と、
2. 調製溶液のpHの効果

について、平成8年度討論会およびそれ以後の結果をあわせて報告する。

### 1. VTn-Xシリーズの追加キャラクタリゼーション

～調製条件によりベンゼン酸化反応の選択率に著しい差が現れた原因

Table 1にVTn-Xシリーズの調製条件一覧を示した[1,2]。触媒は含浸溶液にシュウ酸を用いないT, Kと、シュウ酸を用いたM, S, Nとに分類される。

Table 1. Preparation Conditions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts.

Catalyst	Support	Method	Starting Solution		Treatments		
			Solution Concentration	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> /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

#### 1-1. ベンゼン酸化反応 [1,2]

Fig. 1にベンゼン酸化反応における無水マレイン酸選択率を転化率に対してプロットした[2]。担体がTIO-4(主に anatase)であるVT4-Xシリーズにおいて、選択率は

M > S > T > K の序列となった。一方、担体が TiO-3(rutile)である VT3-X シリーズにおいては、M, S, N の調製法が同じ選択率を示したのに対して、T, K では無水マレイン酸が全く生成しなかった。

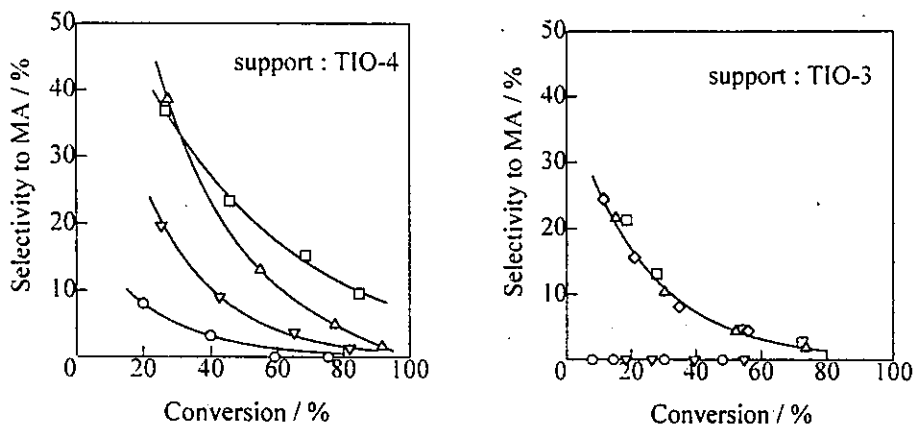


Fig. 1 Selectivity to maleic anhydride (MA) with the conversion of benzene oxidation over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts prepared by method ( $\nabla$ )T, ( $\circ$ )K, ( $\square$ )M, ( $\triangle$ )S and ( $\diamond$ )N.

### 1-2. UV-vis スペクトル [3,4]

試料を酸素酸化後、in-situ で UV-vis スペクトルを測定したところ、全ての触媒において 300nm 付近に吸収が見られ、その強度はいずれの触媒も大差なかった。この吸収はチタニア上の 4 配位バナジウム種に帰属される。Fig. 2 に 400nm 以上の領域を拡大して比較した。TiO-3 を担体とした場合、VT3-M, S, N では 400nm より長波長の領域（可視光領域）にピークが見られるが、一方 VT3-K, T ではこの吸収は確認されなかった。TiO-4 を担体とした場合は全ての触媒においてこの吸収が観察された。これらの違いは、ベンゼン酸化反応における選択性と対応し、無水マレイン酸を生成しない触媒上では 400nm 以上の吸収が観察されなかった。

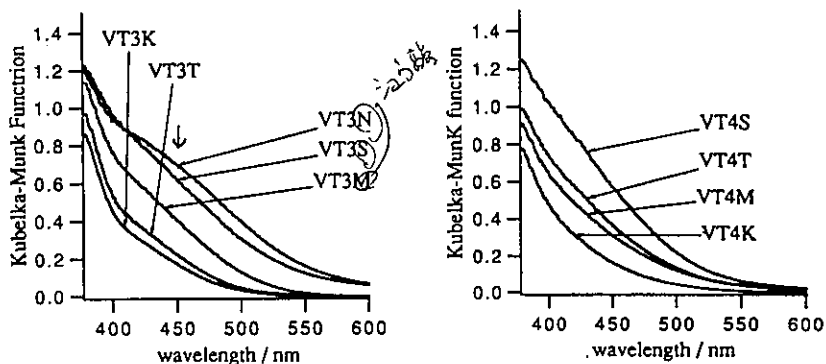


Fig. 2 Diffuse reflectance UV-vis spectra of VT3-X and VT4-X catalysts.

400nm のピークの帰属についてはまだ統一的な解釈が与えられていない。例えば、5 配位(square pyramidal)の 2 次元に広がったバナジウム酸化物種によるもの[5]、バナジウムイオンが存在することにより安定化されるチタニア表面上の peroxide-like species[6]、あるいは 6 配位のバナジウム酸化物種[7]に帰属されている例が挙げられる。いずれにして単核の 4 配位バナジウム種とは異なる表面バナジウム種、例えば 2 次元に広がった複核の表面バナジウム種、が存在していると予想され、これらの表面種が選択性に関与していると推測される。

### 1-3. TPR(昇温還元)スペクトル [8]

Fig. 3 に 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。VT3-X 触媒間で比較すると、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。VT4-X シリーズの TPR スペクトルを比較した場合、VT3-X シリーズと異なり、還元ピークの極大値は pH より 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。VT3-T, K はベンゼン酸化反応において無水マレイン酸のへ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と推測さ

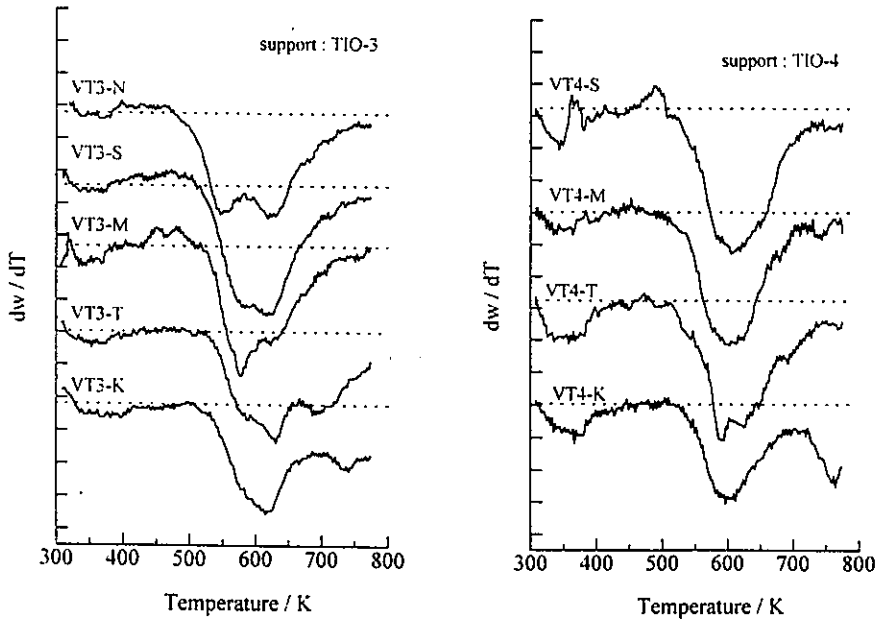


Fig. 3 TPR spectra of VT3-X and VT4-X catalysts.

れる 以上から大まかではあるが、ベンゼン還元反応において、無水マレイン酸が生成しな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。この違いは、酸化反応において選択性を支配する表面バナジアの酸化還元性を反映しているものと推測される。

## 2. VTn-Km シリーズのキャラクタリゼーション [9,10]

～調製時の pH の効果

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 の効果を検討した。Table 2 に調製した触媒の一覧を示した[11]。

Table 2 List of VTn-Km catalysts.

support \ pH of solution	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

### 2-1. ベンゼン酸化反応[8]

Fig. 4 にはベンゼン酸化反応における無水マレイン酸(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 > K6 > K4 となった。K4 を例外として除くと 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。なお K4 の例外的な挙動は、調製時のその他の要因によるものである。

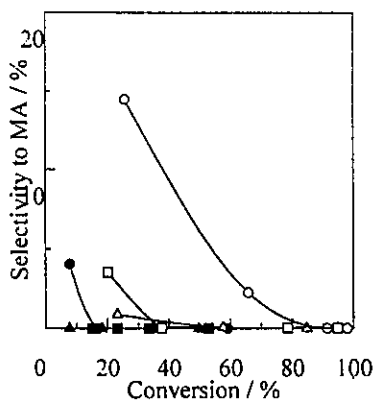


Fig. 4 Selectivity to MA as a function of conversion of benzene over  
 ●VT3-K2, ▲VT3-K4, ■VT3-K6, ○VT4-K2, △VT4-K4 and □VT4-K6.



## 2-2. XPS スペクトル [9,10]

Fig. 4に XPS スペクトルを示した。また、各ピークの結合エネルギーを Table 3 にまとめた。各ピークの結合エネルギー位置におおきな差は見られない。しかしながら、V2p3/2 のピークの半値幅に僅かな違いが見られた。

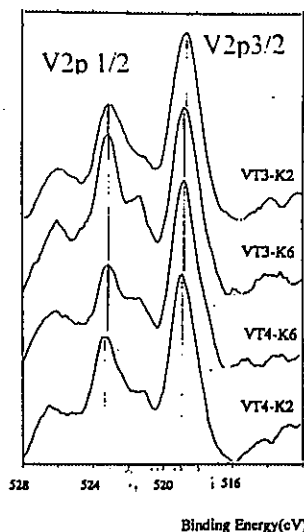


Fig. 5 XPS spectra of VT3-Km and VT4-Km.

Table 3 XPS parameters in VTn-Km catalysts.

sample	Binding Energy / eV					Half line wifh / eV	
	V2p3/2	V2p 1/2	Ti2p3/2	Ti2p1/2	O1s	V2p3/2	Ti2p3/2
VT3-K2	518.6	523.1	460.2	466.1	531.6	2.00	1.58
VT3-K6	518.8	523.1	460.4	466.1	531.6	1.89	1.50
VT4-K2	518.7	523.1	460.2	466.0	531.5	1.76	1.45
VT4-K6	518.9	223.3	460.4	466.1	531.7	1.90	1.56

C1s = 285.0eV.

## 2-3. ESR スペクトル [9,10]

VT3-K2, K6 および VT4-K2, K6 の ESR スペクトルを室温および加熱真空排気後に測定した。Mn(II)マーカに対する強度を Table 4 に、シミュレーション法から求めた ESR パラメータを Table 5 に示した。担体の違いによりシグナルに僅かな差が見られたが、pH による違いはほとんど認められなかった。また、573 K で加熱処理した後も、それぞれのスペクトルは大きく変わらなかった。

Table 4 Intensity of ESR signals in VTn-Km catalysts.

sample	Intensity {[V(IV)]/[Mn(II)]}	
	at room temp.	after evac. at 573K, 1h
VT3-K2	5.9	1.58
VT3-K6	5.3	1.50
VT4-K2	3.0	1.45
VT4-K6	2.2	1.56

Table 5 ESR parameters in VTn-Km catalysts.

sample	gxx	gyy	gzz	Axx	Ayy	Azz
VT3-K6	1.982	1.972	1.955	5.4	5.8	16.4
VT4-K6	1.980	1.970	1.946	5.2	5.8	16.4

## 2-4. メタノール酸化活性 [9.10]

Table 6にメタノール酸化反応の結果をまとめた。いずれも転化率 100%で生成物は大部分が CO であった。担体および pH による活性の差はほとんど見られない。

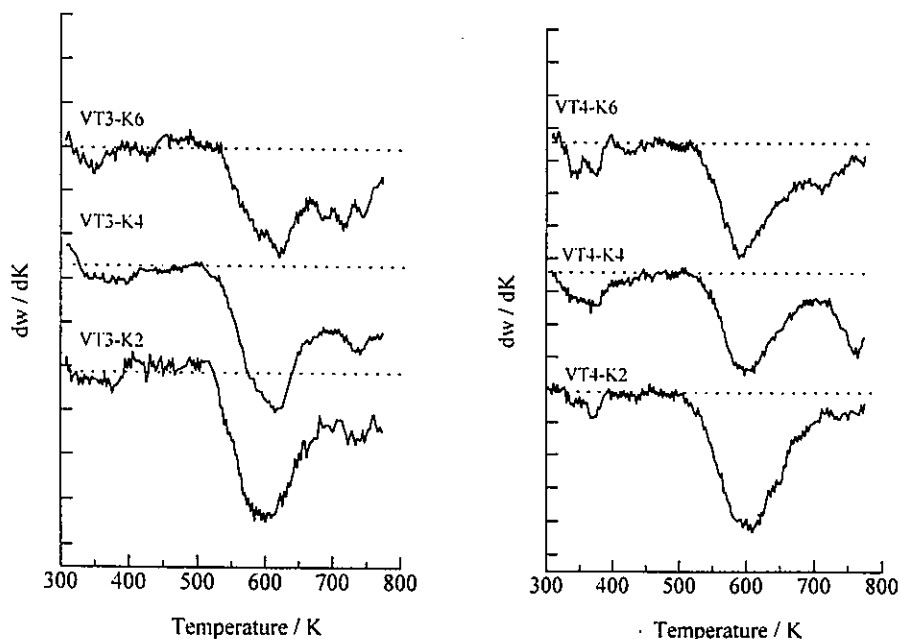
**Table 6** Oxidation of methanol over VT3-Km and VT4-Km catalysts.

Catalyst	Temp. / K	Conv. / %	Selectivity / %			
			HCOOH	HCOOCH <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
VT3-K2	523	100	0	0	92.5	7.1
	573	100	0	0	85.9	14.1
VT3-K6	523	100	2.4	0	91.0	6.6
	573	100	0	0	84.1	15.9
VT4-K6	523	100	2.8	0	95.6	1.6
	573	100	0	0	95.9	4.0

N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OH = 0.698:0.174:0.128, flow rate=35 ml/min, catalyst = 40mg.

## 2-5. TPR スペクトル [8]

Fig. 6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. 6** TPR spectra of VT3-Km (left) and VT4-Km (right) catalysts.

## 2-6. まとめ

Fig.7 に示したようにバナジウムイオンは水溶液中の濃度と pH によりその存在形式が大きく変化する[12,13]。1 の課題で見られた酸化反応における選択性の違いを支配する因子が、含浸溶液の pH の違いから起因する蒸発乾固の時点でのバナジウムイオンの会合状態の違いであることを予想した。しかし、一連のキャラクタリゼーションと触媒反応を見る限り、調製溶液の pH の影響は明確には見られない。これは (1)焼成時におけるバナジウムイオンの再配列の効果が大きく溶液中でのバナジウムイオンの吸着形態の効果が打ち消される、(2)担体  $\text{TiO}_2$  とバナジウムとの相互作用が大きくバナジウムイオンの溶液中での形態が吸着形態に依存しない、ことが原因であると推測される。

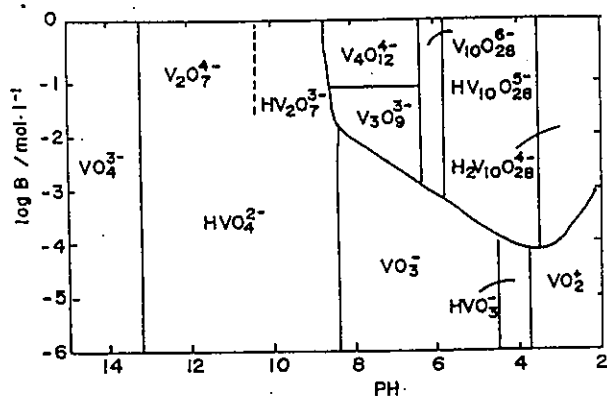


Fig. 7 Equilibrium states of oxyvanadium ions in an aqueous solution under various concentrations and pH; after Kepart [12].

(名大工 薩摩 篤)

## 文献

- [1] 参照触媒討論会資料, 15, 21-37 (1993); 16, 33-51 (1994).
- [2] A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojiri, Y. Kera, and H. Miyata, Chem. Lett., 1115 (1996).
- [3] 竹中壯、田中庸裕、参照触媒討論会資料, 18, 49 (1996).
- [4] 竹中壯、田中庸裕、参照触媒調製プロジェクト資料 (私信)。
- [5] U. Schart, M. Schraml-Marth, A. Wokaun, and A. Baiker, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, 3299 (1991).
- [6] M. Del Arco, M. J. Martin, and V. Rives, Spectrosc. Lett., 20, 201 (1987).
- [7] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, and A. Baiker, J. Catal., 124, 86 (1990).
- [8] 薩摩篤、鈴木憲次、高木信之、神谷裕一、服部忠、参照触媒討論会資料, 18, 56 (1996).
- [9] 計良善也、松尾健太郎、大山欣伸、県亮、小南博、参照触媒討論会資料, 18, 52 (1996); 16, 41 (1994).
- [10] 計良善也、松尾健太郎、大山欣伸、県亮、小南博、参照触媒調製プロジェクト資料 (私信)。
- [11] 参照触媒討論会資料, 18, 43 (1996).
- [12] D. L. Kepart, "Comprehensive Inorganic Chemistry, IV", p. 607 (1973).
- [13] Y. Kera, T. Inoue, and Y. Matsukaze, Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 761 (1988).

Part 2

CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Group

触媒調製の標準化：アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製と NO<sub>x</sub> 除去特性  
 (物質妍) 浜田秀昭、(埼玉大) 三浦弘、  
 (豊橋技科大) 角田範義、(静岡大) 上野晃史

1 はじめに

担持触媒の物理的な構造、すなわち比表面積や細孔径、細孔容積は使用する担体の構造に依存する。また担持成分の物理的な構造、すなわち分散性や粒子径なども担体の構造に依存することが多い。ゼオライトのように、その物理的構造が触媒活性や生成物選択性に直接、影響を及ぼすこともある。しかし、担体の物理的な構造が担持成分の化学的性質に微妙な変化を与え、その触媒作用を変えることが多い。

本研究では異なる方法でアルミナ担持酸化コバルト触媒を調製し、その物理的な構造を明らかにするとともに、それがプロペンによる NO<sub>x</sub> 還元除去反応にどのように影響するかについて検討した。

2 アルミナ担持酸化コバルト触媒の調製

いずれもアルミニウムイソプロポキシドと硝酸コバルトを出発原料にして、図 1 に示すような 3 種類の異なる方法で触媒を調製した。

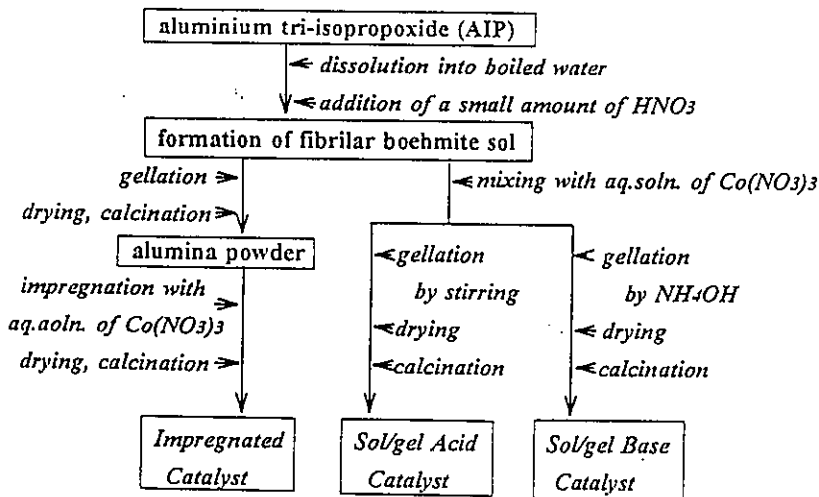


図 1 3 種類のアルミナ担持酸化コバルト触媒の調製手順

AIP から作製したアルミナを用い含浸法により調製したもの、酸性溶液のままゲル化したもの、およびアンモニア水の滴下によりゲル化したものである。以下では、これらをそれぞれ、「含浸法触媒」、「ゾル・ゲル(酸)触媒」、「ゾル・ゲル(塩基)触媒」と呼ぶことにする。

3 アルミナ担持酸化コバルト触媒の物理的構造

上記の 3 種類の触媒について、比表面積や細孔容積などを測定した結果を表 1 2 に示し

た。いずれの触媒においても焼成条件は空气中、773 Kで4時間とし、酸化コバルトの担持量は2～10 wt %とした。

表 1 各触媒の比表面積および細孔容積

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

この結果より、「含浸法触媒」と「ゾル・ゲル（酸）触媒」はよく似た物性値を示すが、「ゾル・ゲル（塩基）触媒」はこれらの触媒より比表面積も細孔容積も大きい値であった。

また、図2には2 wt %担持の触媒について細孔分布曲線を示したが、細孔径分布についても「ゾル・ゲル（塩基）触媒」だけが異なった様相を呈した。この触媒では細孔径の分布も広く約4 nm付近にピークを有するが、他の二つでは約2 nm付近にシャープなピークを有する細孔径分布が観測された。以上のことから、触媒の物理的構造としては「含浸法触媒」とゾル・ゲル（酸）触媒は非常によく似ており、「ゾル・ゲル（塩基）触媒」はこれらとはかなり異なっていることが明らかとなった。

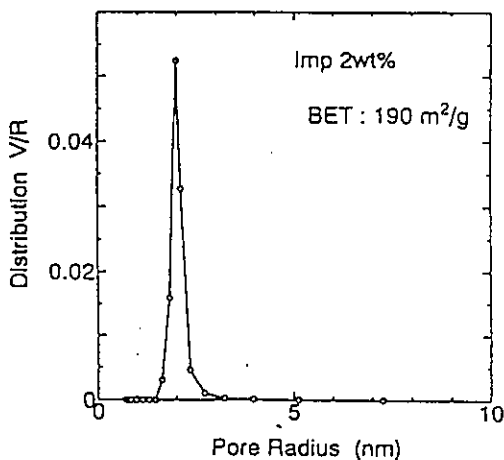


図 2-1 含浸法触媒の細孔径分布

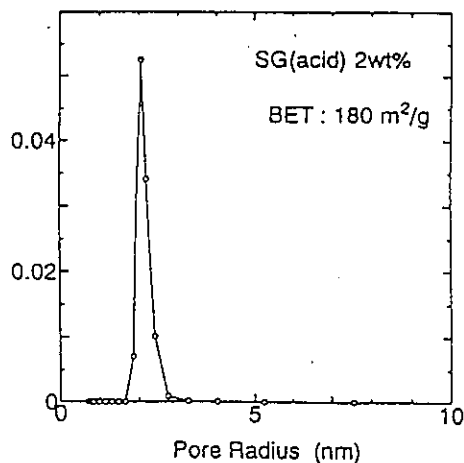


図 2-2 ゾル・ゲル（酸）触媒の細孔径分布

次に、アルミナ担体中におけるコバルトイオンの分布状態を Auger 分析により測定した。図 3 に Auger スペクトルの一例を示すが 650 ~ 800eV に Co の LMM 遷移に帰属される 3 本のピークが、また 1400eV 付近には Al の KLL 遷移によるピークが観測される。このピーク強度比は触媒表面におけるコバルトとアルミニウムの存在割合を反映している。また 9kV で加速した Ar イオンを用いて触媒表面をスパッタし同様の測定をすることにより、触媒内部方向における存在割合の変化を知ることができる。図 4 には 30 秒および 60 秒スパッタ後に観測したピーク強度比の変化の様子を示した。

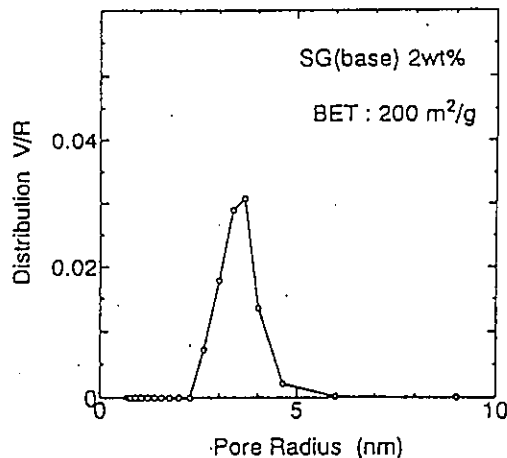


図 2-3 ソル・ゲル (塩基) 触媒の細孔分布

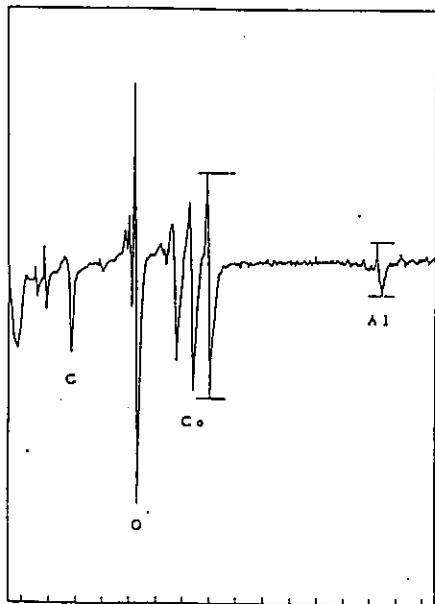


図 3  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の Auger スペクトル

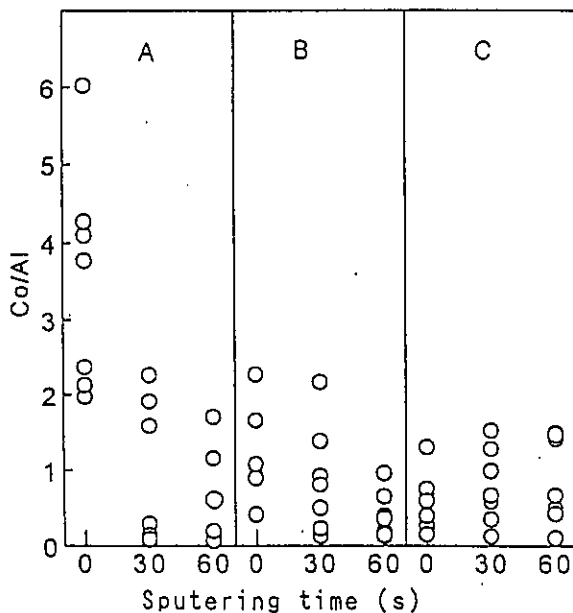
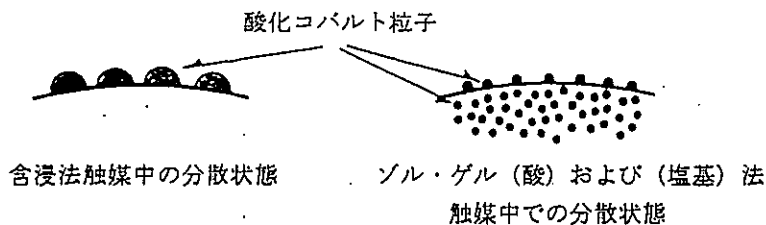


図 4 触媒内部でのコバルトの分布状態  
A: 含浸法触媒、B: ソル・ゲル (酸) 触媒  
C: ソル・ゲル (塩基) 触媒

図 4 の結果から含浸法触媒では触媒表面部分にコバルトイオンが多く存在し、内部にゆくとつれてその存在量が著しく減少することが確認できた。また、ソル・ゲル法で調製した触媒では、酸法、塩基法とも、触媒表面から内部にかけてコバルトイオンの存在割合はほぼ一定となっていることも確認できた。

一般に、含浸法触媒に比べ、ゾル・ゲル法触媒では担持成分の分散度が向上する。<sup>1)</sup> これと Auger 分析の結果を併せて考慮すると含浸法およびゾル・ゲル(酸)法、(塩基)法で調製した触媒中での酸化コバルトの分散状態は下図のようであると推察できる。



#### 4 プロペンによる NO<sub>x</sub> の還元除去特性

773 K で5時間焼成した触媒を用い、過剰酸素雰囲気下で NO<sub>x</sub> の還元除去特性を検討した。反応には NO(1000 ppm)、プロペン(300 ppm)、および酸素(1%)の混合ガスを He で希釈し、W/F=0.2 g·s·cm<sup>-3</sup>、反応温度 473 ~ 873 K の条件で行った。NO 転化率は NO<sub>x</sub> 計およびガスクロで行ったが、本実験で用いた触媒では N<sub>2</sub>O の生成はなく、還元された NO は全て N<sub>2</sub> として検出された。また、還元剤であるプロペンの転化率についてもガスクロにより併せて観測した。

##### (1) 含浸法触媒の NO<sub>x</sub> 除去特性

図 5-1 および 2 に各種濃度の酸化コバルトを担持した含浸法触媒の、NO<sub>x</sub> 除去特性とプロペンの転化率を示した。図 5-1 より 2 wt % の触媒は若干の除去活性を示すが、これより担持量の大きい触媒ではほとんど活性がなかった。また、図 5-2 より NO<sub>x</sub> 除去特性のない触媒ではプロペンの酸化活性が高く、623 K ではほとんど 100 % の活性を示すことが分かった。

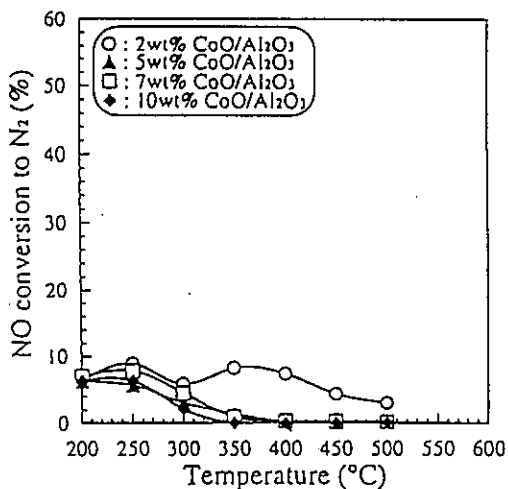


図 5-1 含浸法触媒による NO<sub>x</sub> 除去特性

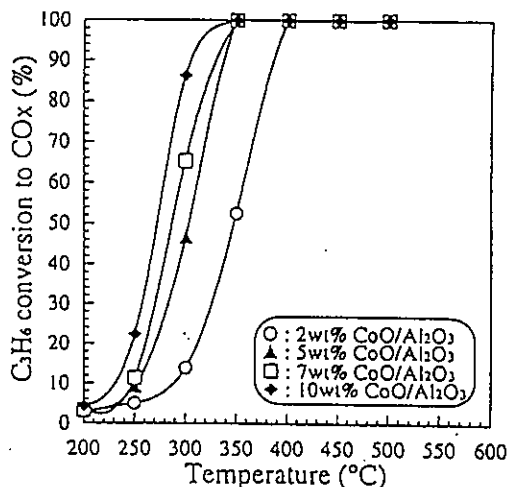


図 5-2 含浸法触媒によるプロペン酸化特性



(2) ゾル・ゲル (酸) 触媒の NOx 除去特性

ゾル・ゲル (酸) 法で調製し 773 K で焼成した触媒についても同様の実験を行った。NOx の浄化率やプロペンの転化率については図 6-1 および 2 に示した。この触媒の場合も酸化コバルトの担持量が 2 wt % の時が NOx 浄化率が最も高く、これ以上の担持量になると浄化率は著しく低減した。また、2 wt % 担持のものでは 673 ~ 723 K で NOx 浄化率が最も大きくなり、約 40 % の浄化率が得られた。一方、プロペンの転化率についてみると、NOx 除去特性が最も高かった 2 wt % 担持の触媒ではプロペンの酸化活性が低く、逆に NOx 除去活性の低い触媒ではプロペンの酸化活性が高くなることを確認した。

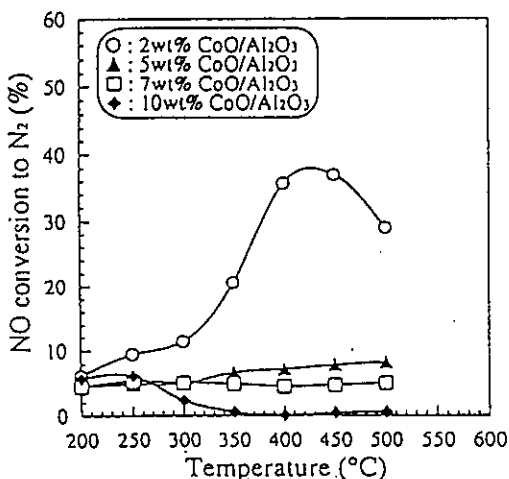


図 6-1 ゾル・ゲル (酸) 触媒による NOx の除去特性

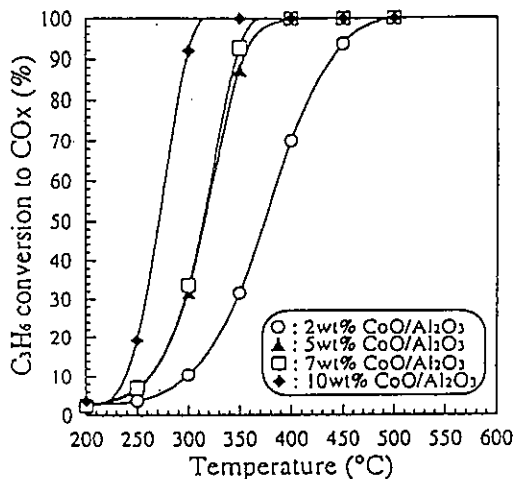


図 6-2 ゾル・ゲル (酸) 触媒によるプロペン酸化特性

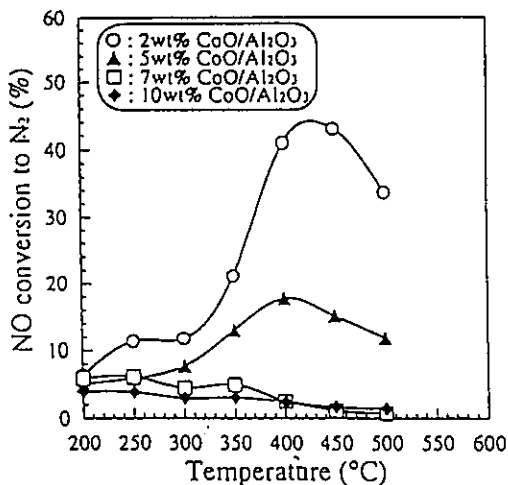


図 7-1 ゾル・ゲル (塩基) 触媒による NOx 除去特性

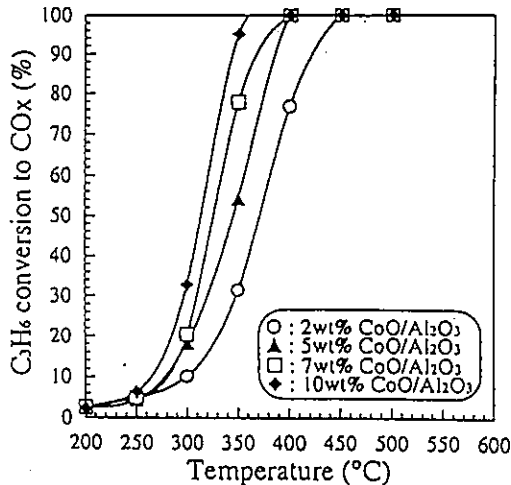


図 7-2 ゾル・ゲル (塩基) 触媒によるプロペン酸化特性

### (3) ゾル・ゲル（塩基）触媒の NO<sub>x</sub> 除去特性

ゾル・ゲル（塩基）触媒についても同様の実験を行ったが、図 7-1 および 2 に示すようにゾル・ゲル（酸）触媒の場合とよく似た結果が得られた。すなわち、酸化コバルトの担持量が 2 wt % の時に最大の NO<sub>x</sub> 浄化率を示し、これ以上の担持量では NO<sub>x</sub> 浄化率は減少する。また、反応温度が 673 ~ 723 K の時に浄化率は最大となり、約 45 % の NO<sub>x</sub> が還元除去された。一方、プロペンの酸化活性についても、NO<sub>x</sub> 除去特性の大きな触媒ほどプロペンの酸化活性は低くなるという結果が得られた。

以上まとめると、アルミナ担持酸化コバルト触媒では調製方法によらず、酸化コバルトの担持量が 2 wt % の時、反応温度 673 ~ 723 K で最大の NO<sub>x</sub> 除去特性を示すことが確認できた。これ以上の担持量ではプロペンの酸化反応のみが促進され、NO<sub>x</sub> の還元反応に必要なプロペンの量が不足するため NO<sub>x</sub> 浄化率が低減する。

### (4) 触媒の物理的構造と NO<sub>x</sub> 除去特性

NO<sub>x</sub> 除去特性の高かった 2 wt % 担持の触媒について、その物理的構造と NO<sub>x</sub> 除去特性の相関性を検討した。図 8-1 および 2 には各調製方法で作製した触媒の NO<sub>x</sub> 除去特性とプロペン酸化活性を示した。

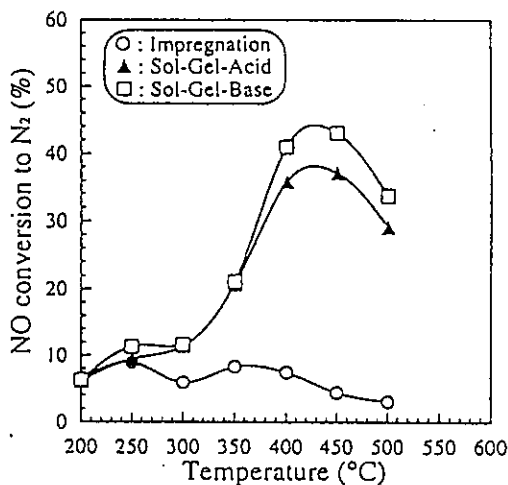


図 8-1 各種触媒の NO<sub>x</sub> 除去特性  
(酸化コバルト担持量 2 wt %)

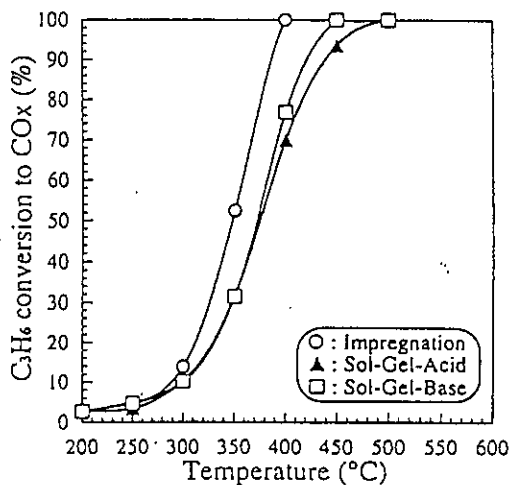


図 8-2 各種触媒のプロペン酸化活性  
(酸化コバルト担持量 2 wt %)

表 1 や図 2 に示した結果では含浸法触媒とゾル・ゲル（酸）触媒の比表面積や細孔容積、平均細孔径は非常によく似ている。また、ゾル・ゲル（塩基）触媒ではこれらの値がいずれもより大きなものになっている。もし、触媒作用がこれらの物性に支配されるとすれば、含浸法触媒とゾル・ゲル（酸）法の NO<sub>x</sub> 除去特性はほぼ同等になる。一方、Auger 分析から酸化コバルト粒子の分散性を推測すると、ゾル・ゲル（酸）触媒と（塩基）触媒では高分散状態であり、含浸法触媒では分散性は低い。したがって、もし酸化コバルト粒子の分散性が反応に大きな影響を持っているとすると、ゾル・ゲル（酸）触媒と（塩基）触媒

が同じような NOx 浄化特性を示すはずである。

さて、図 8 の結果を見るとゾル・ゲル（酸）触媒と（塩基）触媒では NOx 除去特性もプロペン酸化活性もほぼ同じようである。このことから、アルミナ担持酸化コバルト触媒では比表面積や細孔容積、平均細孔径などの物性値より、酸化コバルト粒子の分散性が触媒作用の発現に重要な因子となっている、と結論できる。酸化コバルト粒子の分散性がどのようにして NOx 除去特性に影響するのか、について以下に検討した。

### 5 高温焼成による触媒構造の変化と NOx 除去特性

XRD 測定によると 773 K で 5 時間焼成した触媒では、酸化コバルトの結晶構造はいずれも Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であった。しかし、酸化コバルトは 1073 K 以上では CoO が安定形であるといわれているので、<sup>2)</sup> 本研究で調製した触媒を 1073 K で 5 時間焼成し酸化コバルトの構造変化と、それによる NOx 除去特性への影響について検討した。

#### (1) 高温焼成による NOx 除去特性の向上

図 9 に 773 K および 1073 K で焼成した触媒の NOx 除去特性を示した。いずれの触媒でも酸化コバルトの担持量は 2 wt % のものを使用した。ゾル・ゲル（酸）や（塩基）触媒の NOx 除去活性も若干向上したが、含浸法触媒では著しい活性の向上が観測された。そこで、酸化コバルトを 7 wt % 担持した含浸法触媒についても高温焼成による NOx 除去活性の変化について観測し、その結果を図 10 に示した。図 10 より、773 K の焼成ではほとんど NOx 除去活性のなかった触媒も 1073 K での焼成により著しい活性を発現することを確認した。また、NOx 除去活性が向上すると同時に、プロペンの酸化活性が大きく低減することも確認した。このことは、高温焼成した触媒ではプロペンの酸化活性が抑制され、結果的に NOx の還元反応が促進された、ということを示唆している。高温焼成ではどのような構造変化が生じ、プロペンの酸化を抑制しているのであろうか。つぎに、酸化コバルトの構造変化について検討した。

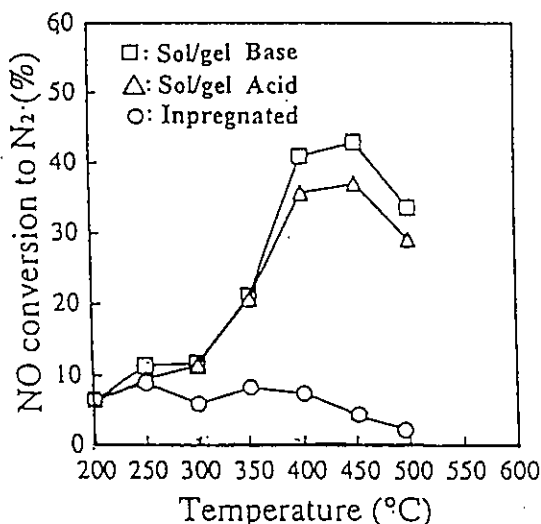


図 9-1 773 K 焼成触媒の NOx 除去特性

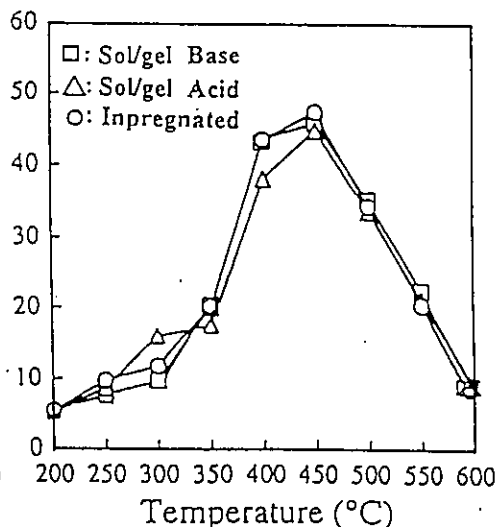


図 9-2 1073 K 焼成触媒の NOx 除去特性

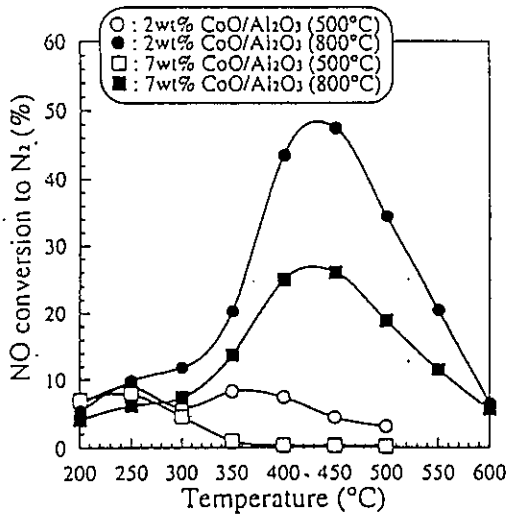


図 10-1 高温焼成触媒の NOx 除去活性  
(含浸法 2 および 7 wt % 触媒)

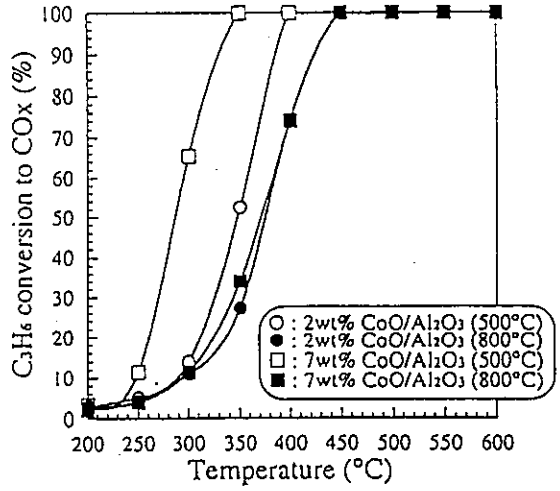


図 10-2 高温焼成触媒のプロペン酸化活性  
(含浸法 2 および 7 wt % 触媒)

## (2) 高温焼成触媒の構造変化

高温焼成で生成する CoO は担体であるアルミナと反応して  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  を生成することが予想される。しかし、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  の格子定数がよく似ているため、XRD ではほとんど区別ができない。そこで、XPS 分析により両者の識別を試みた。図 11 には 773 K および 1073 K で焼成した各触媒のコバルトイオンに関する XPS スペクトルを示した。また比較のため、標準物質として  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  のスペクトルも示した。これらのスペクトルは  $\text{C}1s$  を基準として補正したものである。<sup>3)</sup>  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のコバルトイオンは 780.0 と 795.3 eV に、また  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  のコバルトイオンは 781.0 と 796.5 eV に特有のピークを有する。

図のスペクトルを比較すると 773 K で焼成した触媒では  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が<sup>5)</sup>、1073 K で焼成した触媒では  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  が主成分であると推定できる。このことを確認するため 1073 K で焼成後の触媒について EXAFS の測定を行った。<sup>4)</sup>

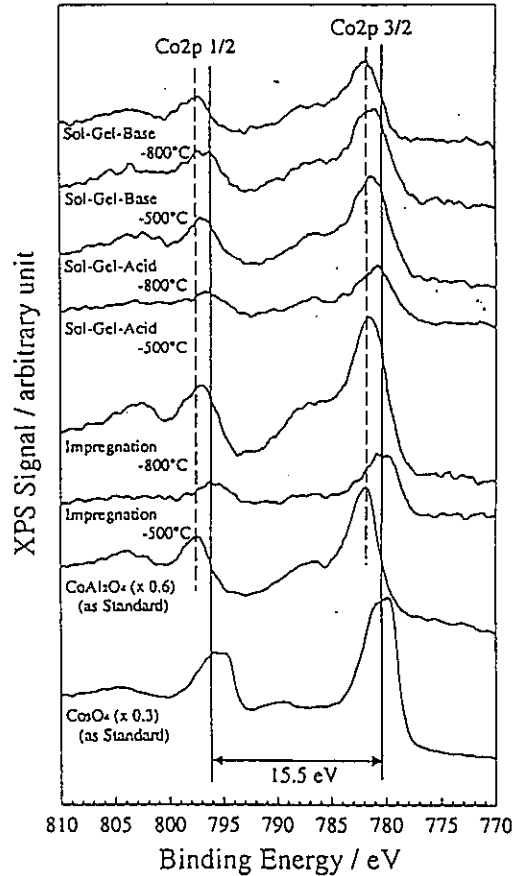


図 11 高温焼成触媒の XPS スペクトル

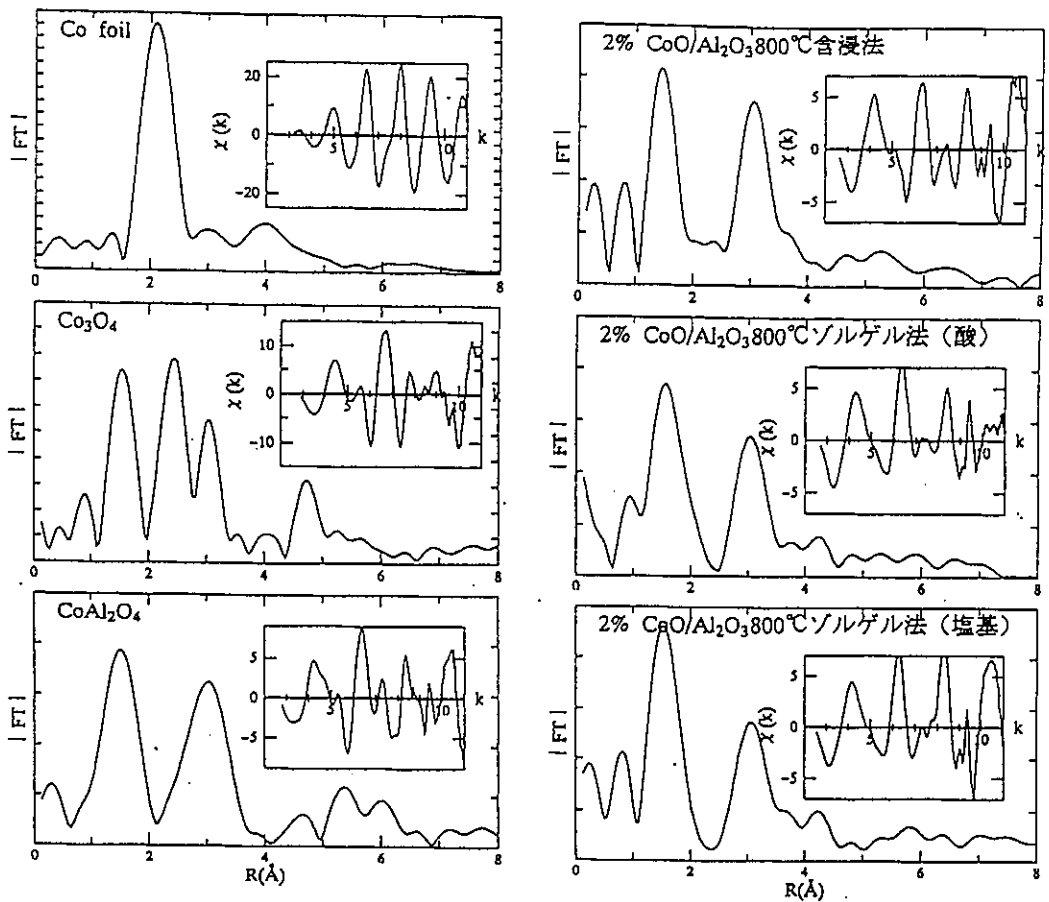


図 12-1 標準物質の EXAFS スペクトル 図 12-2 高温焼成触媒の EXAFS スペクトル。

標準物質の EXAFS スペクトルから、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  では 1.6 Å と 2.6 Å に Co-O に帰属される二本のピークと 3.0 Å に Co-Co に帰属される一本のピークを観測した。また、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  では 1.6 Å に Co-O に帰属されるピークと 3.0 Å に Co-Co に帰属されるピークを観測した。したがって、高温焼成後の触媒で生成されるコバルト種が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  か  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  かを識別するには、2～3 Å の範囲に出現するピークを調べれば良い。

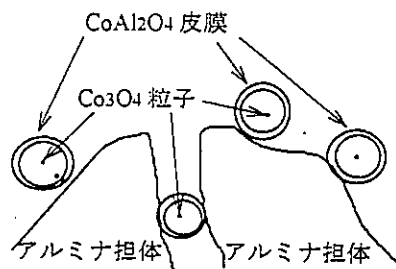
図 12-2 のスペクトルをみるといずれの触媒においても 1.6 Å と 3.0 Å に二本のピークが観測される。これは 1073 K で焼成後の触媒では、酸化コバルトは  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  として存在することを示している。すなわち、高温焼成による  $\text{NO}_x$  除去活性の向上、あるいはプロペン酸化反応の抑制は、コバルトアルミネート ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) の生成によるものと結論した。

### (3) 酸化コバルトの分散性と $\text{NO}_x$ 除去活性

ところで前節で記述したように、773 K で焼成したゾル・ゲル (酸) および (塩基) 触媒については酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) として存在しているにもかかわらず、 $\text{NO}_x$  除去活性が高く、1073 K で焼成しても活性の向上はごくわずかであった。この原因を触媒の色と酸化コバルト粒子の分散性の面から考察した。

ゾル・ゲル法で調製した触媒では Auger 分析で示したように、酸化コバルトの微粒子が細孔を通じてアルミナの内部にまで分布している。微粒子は表面エネルギーが高く反応性に富んでいるので 773 K の焼成においても容易に CoO を生成し、周囲のアルミナと反応して  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  となりうる。<sup>5)</sup> 一方、含浸法触媒においては酸化コバルト粒子は大きく反応性に乏しい上、アルミナ担体の表面にのみ存在するので  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  を生成するにはかなりの高温焼成を必要とする。

実際、773 K で焼成した含浸法触媒は灰緑色で  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の存在を示唆しているのに対し、ゾル・ゲル法の触媒は（酸）法でも（塩基）法でも青色を呈し  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  の生成を示唆していた。しかし、XRD の測定では 773 K 焼成のゾル・ゲル法触媒でも  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のみが観測されたので、おそらく酸化コバルト微粒子の表面部分にコバルトアルミネートが生成し、微粒子をコートしているものと考えている。（右図参照）



CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> でコートされた Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子

## 6 結論

アルミナ担持酸化コバルト触媒を用いて、触媒構造と NO<sub>x</sub> 除去特性について研究した。NO<sub>x</sub> 除去活性は触媒の比表面積や細孔容積、平均細孔径などの物性に依存せず、むしろ酸化コバルト粒子の分散性に大きく依存することを確認した。NO<sub>x</sub> の除去活性は還元剤であるプロペンの酸化活性と表裏の関係にあり、プロペン酸化活性の低いコバルトアルミネートの生成が NO<sub>x</sub> 除去活性を向上させる要因であることを結論した。

酸化コバルト粒子の分散性が高い触媒では、773 K の焼成でコバルトアルミネートを生成するが、分散性の低い触媒では 1073 K という高温焼成を必要とする。しかし、どのような調製方法であっても、コバルトアルミネートが生成すればプロペンの酸化反応が抑制され、結果として NO<sub>x</sub> 除去活性が向上する。ただし、バルクのコバルトアルミネートでは NO<sub>x</sub> 除去活性がほとんど発現しないことから、コバルトアルミネート粒子自体の高分散性が要求される。

## 文献

- 1) M.Haneda, T.Mizushima, N.Kakuta, A.Ueno, Y.Sato, S.Matsuura, K.Kasahara, and M.Sato, Bull.Chem.Soc.Jpn., 66, 1279 (1993).
- 2) K.Tohji, Y.Udagawa, S.Tanabe, T.Ida, and A.Ueno, J.Am.Chem.Soc., 106, 5172 (1984).
- 3) T.Hashimoto, H.Hayashi, Y.Udagawa, and A.Ueno, Physica B, 208&209, 683 (1995).
- 4) H.Hamada, Y.Kintaichi, M.Inaba, M.Tabata, T.Yoshinari, and H.Tsuchiya, Catalysis Today, 29, 53 (1996).
- 5) 岡崎文保、津田普哉、岩本正和、多田旭男、触媒、38, 446 (1996).

Part 3

$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  Group

A Study on the Preparation of Supported Metal Oxide Catalysts  
using JRC-Reference Catalysts

I. Preparation of a Molybdena-Alumina Catalyst

Part 1. Surface Area of Alumina

This is the first report of a group study on the preparation of a  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst to find predominant preparation parameters for better and reproducible catalyst preparations. Various prepared  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts possessing 13 wt%  $\text{MoO}_3$  were subjected to multiprong characterizations and catalytic tests. It was found that the surface area of the support was the most predominant parameter for the dispersion of Mo oxide species; the dispersion increased as the surface area of the support increased. The formation of crystalline  $\text{MoO}_3$  was observed at a surface Mo concentration higher than  $3.2 \text{ Mo nm}^{-2}$ . With sulfided  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , it was established that the dispersion of Mo sulfide species increased with increasing surface area of the support and was in proportion to that of Mo oxide precursor species. The hydrodesulfurization activity of sulfided  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  was correlated with the NO adsorption capacity. It is suggested that a homogeneous distribution of Mo oxide species is attained by an equilibrium adsorption technique. In addition, it was revealed that the surface area of the catalyst and Mo distribution were considerably modified by preparation parameters other than the surface area.



## Part 2. Volume of an Impregnation Solution

Ten types of 13 wt%  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts were prepared by a conventional impregnation or equilibrium adsorption method using a common extrudate support. These catalysts were subjected to a comprehensive characterization and catalytic reactions to find important preparation parameters in practical preparations. It was demonstrated in the present group study that the formation of crystalline  $\text{MoO}_3$  was strongly correlated with the Mo segregation on the outer surface of the extrudate. When the amount of the impregnation solution was large (ca.  $10 \text{ cm}^3 \text{ g-Al}_2\text{O}_3^{-1}$ ), a considerably homogeneous distribution and high dispersion of Mo oxide species were attained irrespective of the other preparation parameters. It is suggested that when a pore volume impregnation or incipient wetness technique is employed, drying processes strongly affect the dispersion and distribution of Mo oxide species. Drying at a reduced pressure is suggested to result in a segregation of Mo oxides on the outer surface of the extrudate and, accordingly, a formation of crystalline  $\text{MoO}_3$ .

### Part 3. Drying Process

In the present part of the group study on the preparation of 13 wt%  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , the effects of drying processes were investigated on the physicochemical and catalytic properties. Two series of catalysts were prepared by a conventional impregnation technique and by an equilibrium adsorption method using a common extrudate support. XPS and EPMA results demonstrated that the distribution of Mo oxide species in extrudates was strongly affected by drying processes. A rapid drying, in particular at a reduced pressure, was found to induce a strong segregation of Mo oxides on the outer surface of the extrudates, forming a sharp egg shell type distribution of Mo. On the other hand, dryings under static conditions produced a moderate egg shell type distribution, suggesting that a slow drying rate is favorable for a homogeneous distribution of Mo. The equilibrium adsorption technique was found to provide flat Mo profiles inside the extrudate except for the utmost surfaces where Mo concentrations increased steeply.

#### Part 4. Preparation Parameters and Impact Index

The effects of the volume and pH of the impregnation solution and of the calcination conditions were examined on the physicochemical and catalytic properties of a 13 wt%  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  extrudate catalyst. The surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and drying procedures (static conditions without flowing air) were fixed in the preparations. In the present series of the catalysts, the amount of crystalline  $\text{MoO}_3$  was marginally small. It was found that the dispersion of Mo oxide species increased as the volume of the impregnation solution increased, gradually approaching a maximum value. The increase in pH (2-8) of the impregnation solution was found to reduce the dispersion of Mo oxide species. The Mo dispersion slightly increased for the impregnation catalysts as the calcination temperature increased (673-873 K), whereas it decreased for the equilibrium adsorption catalysts. The effects of the calcination atmosphere (with or without flowing air or with flowing humid air) were very small on the dispersion of Mo oxide species under the present preparation conditions. On the other hand, the methanol oxidation activity of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  was found to be very sensitive to the preparation parameters examined here. It was demonstrated by means of EPMA and XPS that a considerable migration of Mo took place during the calcination.

In the present study on the preparation of a 13 wt%  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst, an impact index is proposed to measure the magnitude of the

effects of the respective parameter(s) on the physicochemical and catalytic properties. With the Mo dispersion, the effects of the preparation parameter decreased in the order, surface area of the support >> drying process > volume of the impregnation solution > pH, calcination temperature and atmosphere. The size of the impact index for the dispersion of Mo sulfide species is 70-75 % of that for the Mo oxide species. The preparation parameters affected the segregation of Mo on the outer surface of extrudates in a decreasing order, drying process > volume of the impregnation solution > pH, calcination conditions. It was found that the oxidation of methanol was affected most intensely by the drying procedures. The volume of the impregnation solution, calcination conditions and pH of the impregnation solution also strongly affected the oxidation activity. The impact index suggests that the sensitivity to the preparation variables of the physicochemical and catalytic properties of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  decreases in the order, methanol oxidation activity > surface Mo segregation > Mo oxide dispersion > Mo sulfide dispersion.

Table 7 Impact Index<sup>a)</sup> of the preparation parameter of 13 wt% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the dispersion of Mo oxide species as determined by a BAT technique

Part <sup>b)</sup>	(S <sub>Mo</sub> ) <sub>min</sub>	(S <sub>Mo</sub> ) <sub>max</sub>	Impact Index	Surface area	Drying process	V <sub>imp</sub> <sup>c)</sup>	Calc. temp.	Calc. atmos.	pH
1	0.182	0.417	0.39	○ <sup>d)</sup>	○	○	○	○	○
2	0.219	0.290	0.14	fixed <sup>d)</sup>	○	○	fixed	fixed	○
3	0.209	0.271	0.13	fixed	○	○	fixed	fixed	○
	0.209	0.271	0.13 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
	0.238	0.238	0.0 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
4	0.238	0.279	0.08	fixed	fixed	○	○	○	○
	0.238	0.262	0.05 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	○	○
	0.249	0.276	0.05	fixed	fixed	○	fixed	fixed	○
	0.249	0.271	0.04 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	○	fixed	fixed	fixed
	0.249	0.261	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.267	0.279	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.238	0.249	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	○	fixed
	0.249	0.262	0.03 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	○

a) Impact Index is defined here as  $[(S_{Mo})_{max} - (S_{Mo})_{min}] / [(S_{Mo})_{max} + (S_{Mo})_{min}]$ .

b) Part in the present series of study

c) Volume of the impregnation solution

d) ○; varied parameter and Fixed; fixed parameter

e) Only equilibrium adsorption catalysts are concerned

f) Only impregnation catalysts are included

Table 8 Impact Index<sup>a)</sup> of the preparation parameter of 13 wt% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the surface segregation of Mo on extrudates as determined by XPS techniques

Part <sup>b)</sup>	R <sub>min</sub>	R <sub>max</sub>	Impact Index	Surface area	Drying process	V <sub>imp</sub> <sup>c)</sup>	Calc. temp.	Calc. atmos.	pH
2	1.14	3.03	0.45	fixed <sup>d)</sup>	○ <sup>d)</sup>	○	fixed	fixed	○
3	1.35	3.63	0.46	fixed	○	○	fixed	fixed	○
	1.35	3.63	0.46 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
	1.75	1.83	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
4	1.29	1.63	0.12	fixed	fixed	○	○	○	○
	1.32	1.42	0.04 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	○	○
	1.30	1.63	0.11	fixed	fixed	○	fixed	fixed	○
	1.33	1.63	0.10 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	○	fixed	fixed	fixed
	1.32	1.41	0.03 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	1.29	1.33	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	1.33	1.42	0.03 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	○	fixed
1.33	1.36	0.01 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	○	

a) Impact Index is defined here as  $(R_{max} - R_{min}) / (R_{max} + R_{min})$ ,

where  $R = (Mo/Al)_s / (Mo/Al)_b$ .

b) Part in the present series of study.

c) Volume of the impregnation solution.

d) ○, varied parameter and Fixed, fixed parameter.

e) Only equilibrium adsorption catalysts are concerned.

f) Only impregnation catalysts are included.

Table 9 Impact Index<sup>a)</sup> of the preparation parameter of 13 wt% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the dispersion of Mo sulfide species as determined by an NO adsorption technique

Part <sup>b)</sup>	(NO/Mo) <sub>min</sub>	(NO/Mo) <sub>max</sub>	Impact Index	Surface area	Drying process	V <sub>imp</sub> <sup>c)</sup>	Calc. temp.	Calc. atmos.	pH
1	0.089	0.157	0.28	○ <sup>d)</sup>	○	○	○	○	○
2	0.119	0.146	0.10	fixed <sup>d)</sup>	○	○	fixed	fixed	○
3	0.124	0.152	0.10	fixed	○	○	fixed	fixed	○
	0.124	0.152	0.10 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
	0.132	0.141	0.03 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
4	0.131	0.170	0.13	fixed	fixed	○	○	○	○
	0.131	0.141	0.04 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	○	○
	0.131	0.156	0.09	fixed	fixed	○	fixed	fixed	○
	0.131	0.142	0.04 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	○	fixed	fixed	fixed
	0.131	0.137	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.140	0.170	0.10 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.131	0.140	0.03 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	○	fixed
	0.131	0.136	0.02 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	○

a) Impact Index is defined here as

$$\frac{[(NO/Mo)_{max} - (NO/Mo)_{min}]}{[(NO/Mo)_{max} + (NO/Mo)_{min}]}$$

b) Part in the present series of study

c) Volume of the impregnation solution

d) ○; varied parameter and Fixed; fixed parameter

e) Only equilibrium adsorption catalysts are concerned

f) Only impregnation catalysts are included

Table 10 Impact Index<sup>a)</sup> of the preparation parameter of 13 wt% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the oxidation of methanol to formaldehyde at 498 K

Part <sup>b)</sup>	TOF <sub>min</sub>	TOF <sub>max</sub>	Impact Index	Surface area	Drying process	V <sub>imp</sub> <sup>c)</sup>	Calc. temp.	Calc. atmos.	pH
3	0.32	1.36	0.62	fixed <sup>d)</sup>	○ <sup>d)</sup>	○	fixed	fixed	○
	0.32	1.36	0.62 <sup>o)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
	0.76	0.83	0.04 <sup>e)</sup>	fixed	○	fixed	fixed	fixed	fixed
4	0.84	2.12	0.43	fixed	fixed	○	○	○	○
	1.02	2.12	0.35 <sup>o)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	○	○
	1.03	1.82	0.28	fixed	fixed	○	fixed	fixed	○
	1.22	1.82	0.20 <sup>o)</sup>	fixed	fixed	○	fixed	fixed	fixed
	1.02	1.78	0.27 <sup>o)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	0.84	1.72	0.34 <sup>e)</sup>	fixed	fixed	fixed	○	fixed	fixed
	1.45	2.12	0.19 <sup>o)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	○	fixed
	1.03	1.78	0.27 <sup>o)</sup>	fixed	fixed	fixed	fixed	fixed	○

a) Impact Index is defined here as

$(TOF_{max} - TOF_{min}) / (TOF_{max} + TOF_{min})$ , where TOF; turnover frequency of formaldehyde formation ( $10^{-3} s^{-1}$ ).

b) Part in the present series of study

c) Volume of the impregnation solution

d) ○; varied parameter and Fixed; fixed parameter

e) Only equilibrium adsorption catalysts are concerned

f) Only impregnation catalysts are included



# 触媒内部のモリブデン濃度に及ぼす乾燥条件の影響 ～シミュレーション結果～

(鹿児島大・工) 片岡 太一・甲斐 敬美・高橋 武重

## 1. はじめに

含浸法は金属触媒調製のもっともポピュラーな方法である。参照触媒委員会では、アルミナにモリブデン酸アンモニウムをいくつかの条件で含浸させ、その濃度分布に及ぼす含浸条件の影響を調べている。モリブデンの濃度分布に及ぼす乾燥条件の影響については報告されていないが、アルミナに塩化ニッケルを含浸させた既往の研究がある<sup>1, 2)</sup>ので、これを参考にして簡単なモデルを用いてシミュレーションを行った。

## 2. 溶質移動モデル

第17回参照触媒討論会資料にもあるように、含浸後の乾燥速度が大きくなれば、活性成分の前駆体の分布は触媒の外表面に偏っている。上村らは、次のようなモデルを使用してシミュレーションを行った<sup>1)</sup>。Fig. 1に示すように、乾燥開始直後、外表面に面したすべての細孔内の溶液から蒸発が始まるが、蒸気圧の差からマクロポアの液がメソポアの液より後退する。次の段階で起こるメソポア内液からの優先的な蒸発により、マクロポアからメソポアへと溶液が供給される。供給された液は、メソポア内において、粒子内部から外表面への流れをひきおこす (Fig. 1(b))。この状態がさらに発達すると、Fig. 1(c)の状態となる。Fig. 1(b)および(c)では恒率乾燥条件になる。さらに乾燥が進むとマクロポア内の液の枯渇により、メソポア内に存在していた索状液の切断が起こる

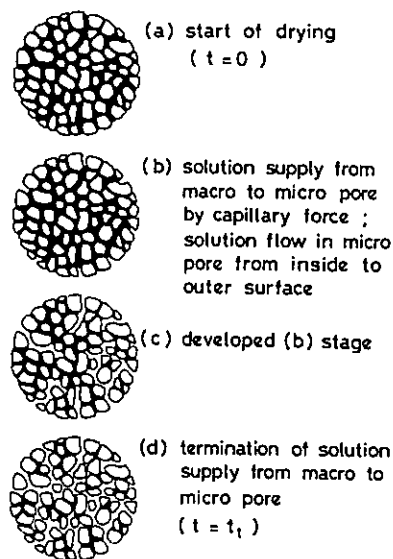


Fig. 1 乾燥過程の物質移動モデル概念図<sup>1)</sup>

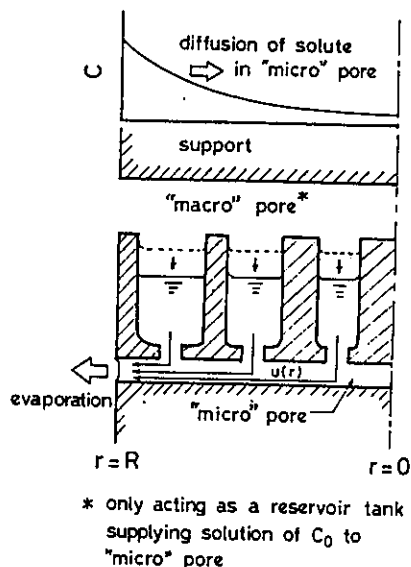


Fig. 2 乾燥過程の溶質移動モデル<sup>1)</sup>

(Fig. 1(d))、同時に粒子径のオーダーでのメソポア内での溶液の移動は終了する。

Fig. 2に恒率乾燥時 (Fig. 1 (b)及び(c)に対応)における担体内溶液移動のモデル図を示した。このモデルを使用してシミュレーションを行うため、次のような仮定を設定して問題を簡単化した。

- (1) 担体は球状である。
- (2) 担体内部は外表面近傍のごく薄い表層を除いて均一な温度である。
- (3) 水分の蒸発は、粒子外表面に面したメソポアのみから起こる。
- (4) 溶液の密度はその濃度によらず一定で、調製したモリブデン酸アンモニウムに等しいとする。
- (5) マクロポアは、メソポアに含浸液濃度に等しい濃度の溶液を供給するリザーバタンクとしてのみ働く。
- (6) 溶液の供給速度はその半径方向距離 ( $r$ ) における球殻素片の容積 ( $4\pi r^2 dr$ ) に比例する。

担体の外表面における溶媒の物質収支から外表面におけるメソポア内流流速 ( $u_R$ ) は、(1)式のように求められる。

$$u_R = \frac{R^* c}{\varepsilon_e \cdot \rho_s} \quad (1)$$

ここで、 $R^* c$ は外表面での恒率乾燥速度、 $\varepsilon_e$ はアルミナの空隙率、 $\rho_s$ は溶液密度である。粒子内部でのメソポア内流速 ( $u$ ) は、半径方向の位置によって変化するので、(2)式のように表される。

$$u = u_R \frac{r}{R} \quad (2)$$

マクロポア内の液がメソポアへ供給されることからよって、枯渇する時間 ( $t_c$ ) は、

$$t_c = \frac{\varepsilon_a R}{3 \varepsilon_e u_R} \quad (3)$$

担体内の溶質は、先に述べた溶液の流れとともに外表面からの溶媒の蒸発によって生じる濃度差によって移動する。この対流と拡散を考慮したメソポア内の溶質の物質収支は次のようになる。

$$D_e \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\varepsilon_e u_R}{R} \left\{ r \frac{\partial C}{\partial r} + 3(C - C_0) \right\} = \varepsilon_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

境界条件は、次式で与えられる。

$$t = 0; \quad C = C_0 \quad (5)$$

$$r = 0; \quad \partial C / \partial r = 0 \quad (6)$$

$$r = R; \quad D_e (\partial C / \partial r) = \varepsilon_e u_R C \quad (7)$$

ここで示した(4)~(7)式を(8)式の変数を用いて無次元化すると、(9)~(12)式となる。

$$x = r/R, \quad c = C/C_0, \quad \theta = t D_e / (\varepsilon_e \cdot R^2), \quad (8)$$

$$u_0 = R^* c \cdot R / (\rho_s \cdot D_e)$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial c}{\partial x} - u_0 \left\{ x \frac{\partial c}{\partial x} + 3(c-1) \right\} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (9)$$

$$\theta = 0; \quad c = 1 \quad (10)$$

$$x = 0; \quad \partial c / \partial x = 0 \quad (11)$$

$$x = 1; \quad \partial c / \partial x = u_0 c \quad (12)$$

また、無次元化枯渇時間は、

$$\theta_e = \varepsilon_e / (3 \cdot \varepsilon_e \cdot u_0) \quad (13)$$

となる。(9)~(12)式は、 $u_0$ だけをパラメータとする式になっている。 $u_0$ は、(8)式の定義から分かるように、蒸発によって引き起こされる溶液の外表面への対流と、外表面から中心に向かっての溶質の拡散との比を表している。Fig. 1(b)及び(c)に示している間、メソポア内の溶質は、(9)~(12)式によって移動し、無次元化枯渇時間 $\theta_e$ において、移動が完了すると同時に濃度分布が確定することになる。

### 3. シミュレーション結果

このモデル計算を行うにあたって、使用したパラメータについて簡単に説明する。

- a) 触媒半径 ( $R$ ) は、使用したJRC-AL0-4が円筒形(1.5mm $\phi$ ×10mmH)であったので、これと同体積の球として次の式から計算した。

$$1.0 \times 10^{-3} \times \pi \times (1.5 \times 10^{-3} / 2)^2 = (4/3) \times \pi \times R^3$$

これより、 $R = 1.62 \times 10^{-3}$  m が求まる。

- b) 恒率乾燥速度 ( $R^* c$ ) は、実験値から求めるのであるが、予備計算を行って検討した結果、添加した水の量 ( $W$ ) が昇温時間を含めて乾燥時間内に一定速度で乾燥すると考えて計算した。また、簡単のために減圧系においてもメソポア細孔内の液の流速は変化しないと仮定した。

- c) 溶質の分子拡散係数 ( $D$ ) は、湿球温度におけるNernst-Haskell式から推算を試みたが、モリブデン酸アンモニウムを出すことができなかったため、ニッケルの値 ( $1.4 \times 10^{-9} \sim 4.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) を使用した。

- d) 屈曲係数 ( $\tau_e$ ) は、一般に用いられている値である6を使用した。

- e) メソポアの空隙率 ( $\varepsilon_e$ ) は、触媒学会参照触媒委員会発行の“参照触媒利用の手引き” p. 2に記載された細孔容積=0.66cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>を採用し、これと実測した見かけ密度1.04 g·cm<sup>-3</sup>よりメソポアとマクロポアの合計の値を下の式で計算した。

$$\varepsilon_e = 0.66 / (1.0 / 1.04) = 0.686$$

ここで、メソポアとマクロポアの空隙率が同一 ( $\varepsilon_e = \varepsilon_a$ ) であると仮定して、上の値の1/2を $\varepsilon_e$ とした。

- f) 溶質の有効拡散係数 ( $D_e$ ) は、 $D_e = D(\varepsilon_e / \tau_e)$  の関係を用いて計算した。その結果は、 $D_e = 8.0 \times 10^{-11} \sim 2.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  となる。

g) 溶液の密度 ( $\rho_s$ ) は、Table 1の一番高濃度のモリブデン酸アンモニウムの溶液を作り、測定したが  $1.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であったので、ここではモデルを作成するときの仮定に従い、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  とした。

シミュレーションに使用する(9)式は、非線形の偏微分方程式であるので、常法に従い差分式に直して、 $\theta=0$ より $\theta_r$ までを500分割、 $r=0$ より $R$ までを16分割して計算を行った。

#### 4. 実験結果との比較

触媒の調製条件は、第17回参照触媒討論会資料のp.2に要約されているので、これを使用した。これをTable 1として再掲した。

Table 1 触媒の調製条件

試料名	モリ安(g)	水(cc)	AL04(g)	乾燥温度	乾燥時間	乾燥時昇温	備考
1-IRS	7.332	52.1	40.01	393K	126min	18K/min(393K $\sim$ )	空気流通無し乾燥
2-ISS	7.332	51.5	40.00	393K	62min	0.7K/min(393K $\sim$ )	空気流通無し乾燥
3-IRA	7.331	52.4	40.00	393K	53min	18K/min(393K $\sim$ )	空気流乾燥
4-ISA	7.332	52.2	40.00	393K	52min	0.7K/min(393K $\sim$ )	空気流乾燥
5-IRV	7.332	51.7	40.01	393K	55min	18K/min(393K $\sim$ )	減圧乾燥
6-ISV	7.331	51.2	40.01	393K	32min	0.7K/min(393K $\sim$ )	減圧乾燥
9-IRS	6.963	75.2	38.00	393K	506min	18K/min(393K $\sim$ )	外部攪拌乾燥
10-ISV	5.497	39.3	30.01	356K	35min	1K/min(356K $\sim$ )	減圧乾燥
11-ISV	7.331	51.0	40.00	393K	32min	0.7K/min(393K $\sim$ )	減圧乾燥

ただし、平衡吸着法では初期のモリブデン酸アンモニウム及び水の質量が不明であったので、これについてはシミュレーションを行わなかった。半径方向のモリブデンの濃度分布として、同報告書のp.19にあるEPMAの結果を使用した。EPMAの測定結果を滑らかな曲線で表し、これを図上で半径方向に10分割してその高さを読み取った。EPMAのグラフの下の面積は全体の濃度になるので、台形則を使用して面積を求めた。これを分母としてそれぞれの区画の面積で割ると、モリブデンの規格化濃度が求まり、これはシミュレーションの結果における

$$P(x) = \frac{w(x)}{\int_0^1 w(x) \cdot x^2 dx} \quad (14)$$

に相当する。

Fig. 3からFig. 11にシミュレーションの結果を示した。図中の記号は、Table 1に示す記号に相当する。シミュレーションは、3-IRAの結果を除いて実験結果とよく一致していることが分かる。ここでシミュレーションに使用したパラメータ $u_0$ の値をTable 2に示す。(8)式で定義された $u_0$ から分かるように、本実験条件では $R^*$ の値だけが変化する。そのため、昇温速度が小さい時には、小さくなる。

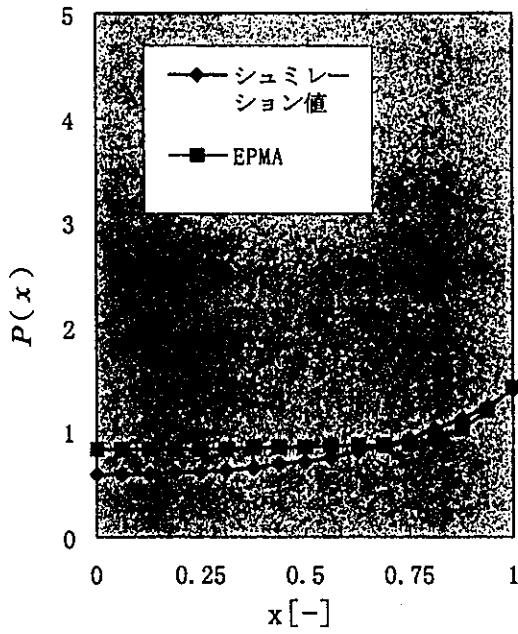


Fig. 3 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (1-IRS)

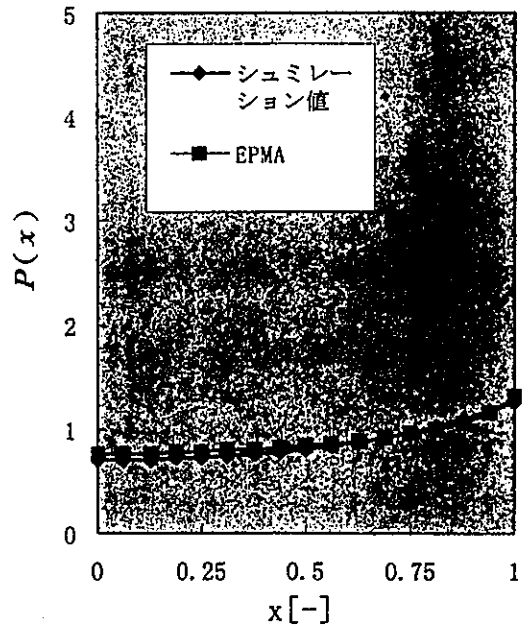


Fig. 4 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (2-ISS)

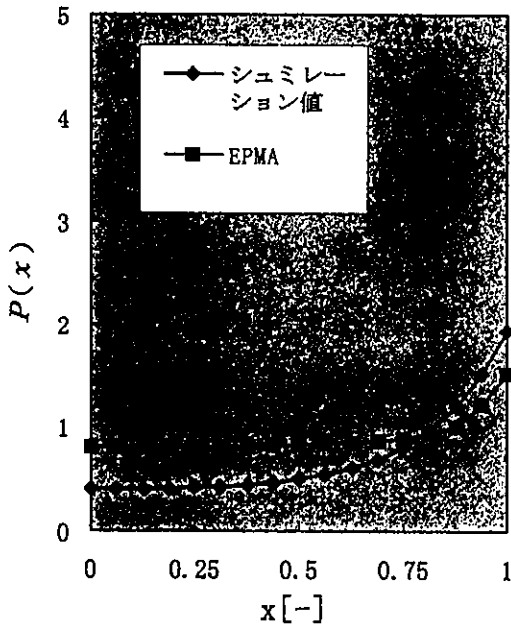


Fig. 5 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (3-IRA)

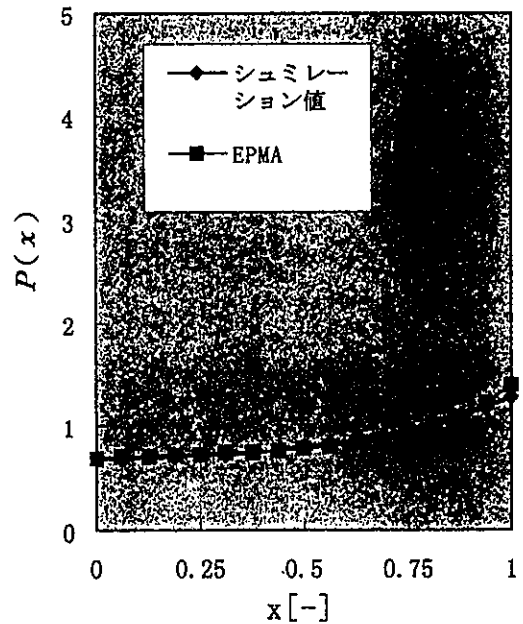


Fig. 6 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (4-ISA)

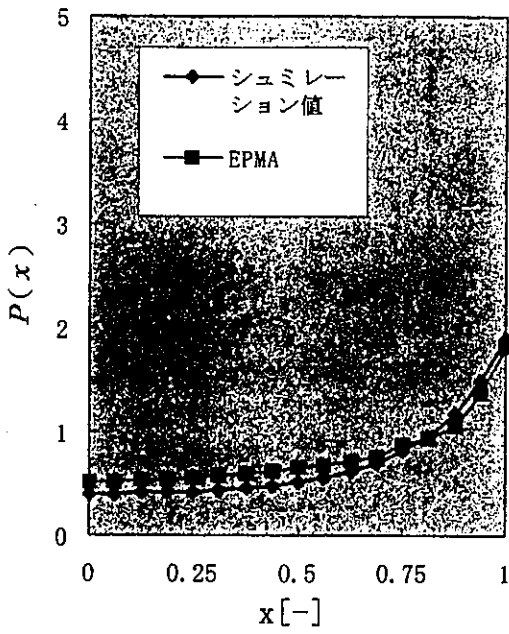


Fig. 7 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (5-IRV)

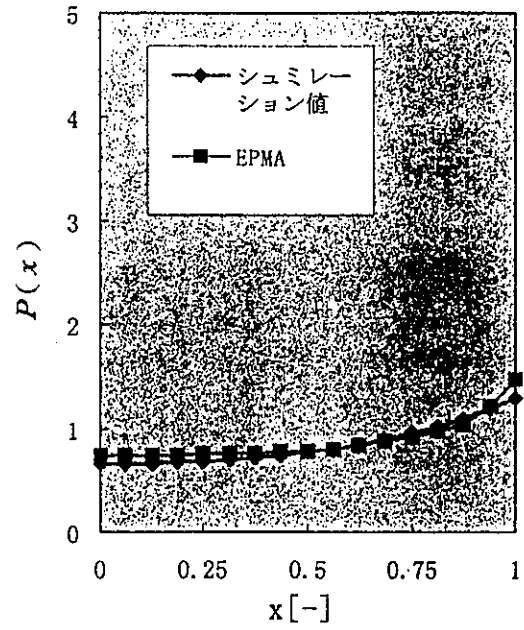


Fig. 8 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (6-ISV)

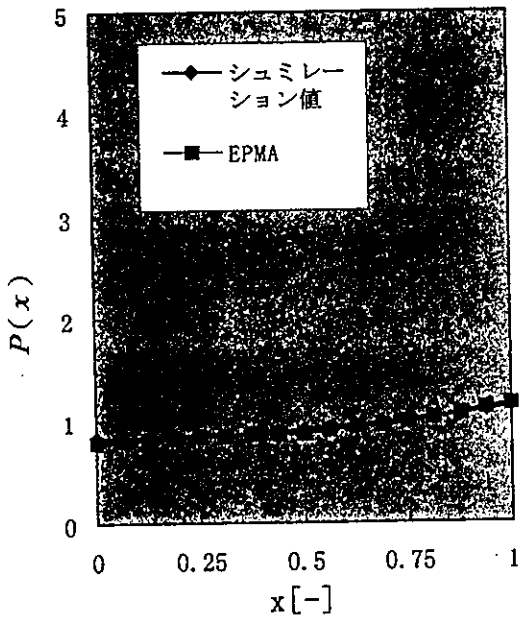


Fig. 9 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (9-IRS)

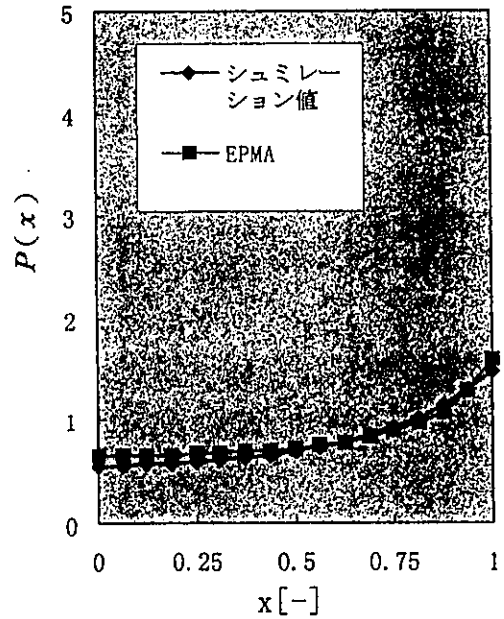


Fig. 10 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (10-ISV)

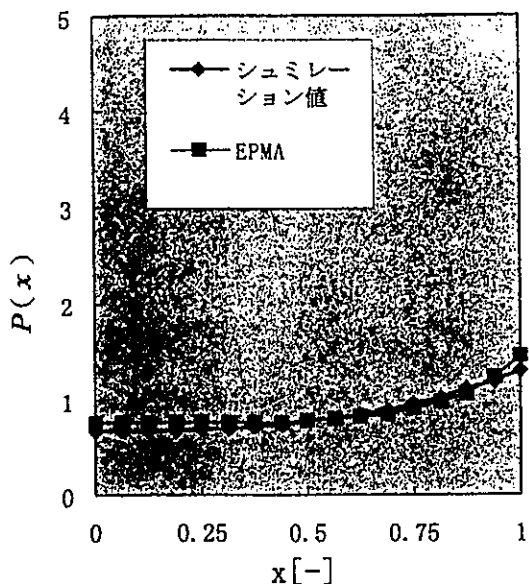


Table 2 使用した  $\alpha_0$

試料名	$\alpha_0[-]$
1-IRS	1.755
2-ISS	1.148
3-IRA	3.987
4-ISA	1.219
5-IRV	3.802
6-ISV	1.345
9-IRS	0.649
10-ISV	2.059
11-ISV	1.340

Fig. 11 モリブデンの濃度分布の実験値と計算値との比較 (11-ISV)

シミュレーションの結果から、含浸法でモリブデンを担持する際の半径方向の濃度分布は、モリブデン酸アンモニウム溶液を除去するときの速度だけで決定することが推定された。そして、窒素の供給あるいは減圧にするかはほとんど関係なく、完全に溶媒がなくなる時間だけが分布に影響を与える。

### 謝 辞

本シミュレーションを行うにあたり、鹿児島大学工学部助教授 上村芳三氏に丁寧なご指導を受けた。ここに心から感謝の意を表する。

### 使用記号表

$C$	= 溶質の濃度	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$C_0$	= 含浸液の溶質の濃度	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$c$	= 溶質の無次元濃度 $C/C_0$	$[-]$
$D$	= 溶質の分子拡散係数	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$D_e$	= 溶質の有効拡散係数	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$P(x)$	= (14)式で定義される規格化濃度	$[-]$
$R$	= 触媒粒子の半径	$[\text{m}]$
$R^*$	= 恒率乾燥速度	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$r$	= 触媒粒子の中心からの位置	$[\text{m}]$
$t$	= 乾燥時間	$[\text{s}]$
$u$	= メソポア内の溶液の線速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
$u_R$	= $r=R$ におけるメソポア内の溶液の線速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
$u_0$	= (8)式で定義される無次元パラメータ	$[-]$
$x$	= 無次元半径方向の位置 $r/R$	$[-]$
$w(x)$	= $x$ の関数で表される局所的な活性成分の濃度	$[\text{wt}\%]$

<ギリシャ文字>

$\varepsilon$	= 空隙率	[-]
$\theta$	= $t \cdot D_e$ ( $\varepsilon_e \cdot R^2$ )で定義される無次元時間	[-]
$\rho_s$	= 溶液の密度	[kg·m <sup>-3</sup> ]
$\tau$	= 屈曲係数	[-]

<下添え字>

$a$	= マクロポア
$e$	= メソポア
$t$	= 溶液の枯渇による乾燥終了

引用文献

- 1) Uemura, Y., Y. Hatate and A. Ikari, J. Chem. Eng. Japan, 20, 117(1987)
- 2) 上村 芳三, 東京工業大学博士論文 第2章 pp.73-98(1990)



参照触媒  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の比表面積と表面分析

梅野 聡、河野伸一、白木安司、斎藤昌男

1. 要旨

含浸法または平衡吸着法で調製された  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  の比表面積、細孔分布、及び表面分析を行った。含浸法で調製した触媒では、乾燥条件によって表面  $\text{MoO}_3$  濃度が異なり、調製時の含浸溶液量によって担持領域が不均一な触媒となることが判った。

2. 実験

2-1 触媒調製

触媒調製は主に含浸法で行った。Mo 前駆体として  $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  7.33g を 26~130ml の蒸留水に溶解させ、フラスコに入れた担体7ル汁40g に滴下した。担体は参照触媒委員会から提供された  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ALO-4) を使用した。エバポレータ中で空気流通有り、無し、および減圧下で 120°C、0.5~24Hrs 乾燥させた。その後、マッフル炉で空気流通、空気流通無し、および湿った空気流通下で 400~600°C、5Hrs 焼成し、触媒を調製した。調製した触媒一覧を表-1 に示す。

また、上智大・瀬川研において平衡吸着法で調製された触媒も含浸法と同様に焼成処理を行った。

表-1. 触媒調製一覧

サンプル	調製条件			雰囲気	乾燥条件			焼成条件	
	モリ安 (g)	水 (cc)	ALO-4		昇温速度 (k/min)	温度 (°C)	時間 (min)	温度*時間 ((°C)*Hr)	雰囲気
IRS-1	7.332	52.1	40.0	Air流通無し	18	200	66	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ISS-2	7.332	51.5	40.0	Air流通無し	0.7	200	62	500*5	50cc/min(乾燥空気)
IRA-3	7.331	52.4	40.0	Air10l/min	18	200	53	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ISA-4	7.332	52.2	40.0	Air10l/min	0.7	200	52	500*5	50cc/min(乾燥空気)
IRV-5	7.332	51.7	40.0	減圧 35Torr	18	200	55	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ISV-6	7.331	51.2	40.0	減圧 35Torr	0.7	200	32	500*5	50cc/min(乾燥空気)
IRS-7	7.33	52	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)
IRS-8	7.33	26	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)
IRS-9	7.33	130	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)
IRS-10	7.33	52	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	400*5	50cc/min(乾燥空気)
IRS-11	7.33	52	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	600*5	50cc/min(乾燥空気)
IRS-12	7.33	52	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	500*8	5lcc/min(湿気空気)
IRS-13	7.33	52	40.0	Air流通無し	18	200	≤30	500*9	空気を流さなかった
ESA-1	平衡吸着法			Air10l/min	0.7	200	37	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ESV-2	平衡吸着法			減圧 35Torr	0.7	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ERS-3	平衡吸着法			Air流通無し	18	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ERS-4	平衡吸着法			Air流通無し	18	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)
ERS-5	平衡吸着法			Air流通無し	18	200	≤30	500*5	50cc/min(乾燥空気)

2-2 分析

比表面積を窒素吸着法にて測定した。測定機器として、日本ベル(株)製 BELSORP36 を使用した。試料は約 0.2g で、300°C×2Hrs 脱気処理して測定した。

細孔分布を水銀圧入法にて測定した。測定機器として、カロエルバ(株)製ポロソメーターを使用した。試料は約0.5gで、水銀で封入し、常圧～2000atmの範囲で測定した。

触媒表面をESCAにて分析した。測定機器として、アルバック・ファイ(株)製ESCA5-100を使用した。X線Mg $\alpha$ ノード、400W(26.7mA\*15kV)、測定時圧力 $\leq 10^{-7}$ Torr、 $\gamma$ -アルミのAl 2pのEbを71.3eVとした。触媒は前処理せずにそのまま、スリム銅テープに固定して測定した。

### 3. 結果

#### 比表面積及び細孔容積

比表面積、細孔分布の結果を図-1に示す。含浸法で調製された触媒に関しては乾燥条件、焼成条件を変化させても比表面積は153～165m<sup>2</sup>/g、細孔容積は0.56～0.62cc/g、平均細孔半径は70～80Åと大差はなかった。ただし、平衡吸着法で担持させた触媒は含浸法で調製した触媒に比べて、比表面積が大きくなり、しかも細孔容積も大きくなる傾向にある。

図-2に乾燥条件と表面と内部のMo/Al比のグラフを示す。Mo/Al比が大きい程、表面にMoが濃縮されている。空気気流中の乾燥を除いて、乾燥時の昇温速度の影響はなかった。

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。

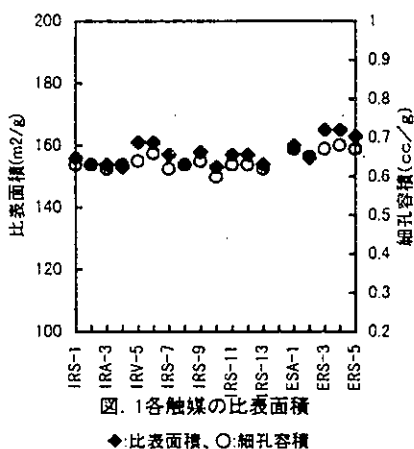


図. 1 各触媒の比表面積  
◆比表面積、○細孔容積

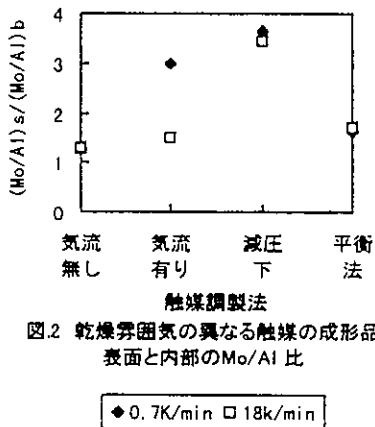


図. 2 乾燥雰囲気の異なる触媒の成形品  
表面と内部のMo/Al比

◆0.7K/min □18k/min

### 4. 考察

種々の方法で調製した触媒について、比表面積、細孔分布等の物理性状と表面分析を行ったが、比表面積や細孔容積等の物理性状は調製法により若干の差は見られたものの、大きな有意差は見られなかった。

表面分析でMoの濃縮を検討した結果、表面濃縮は乾燥時の乾燥雰囲気により異なり、表面を更新するような、空気気流中や減圧下で表面濃縮が見られたことから、乾燥速度が速くなると、もともとエッグシェルタイプのMo担持触媒は、そのままMoが残り、表面にMoが濃縮され、乾燥速度が遅いと、Moが内部へ移動すると考えられる。

Preparation Method, Characterization and Catalytic Properties of a Molybdena-Alumina Catalyst (tentative)

Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.  
MITIYASU HAGIO, YUSAKU ARIMA

1、モリブデン-アルミナ触媒の化学分析

(1) 平成7年度サンプルの化学分析値

料名	MoO <sub>3</sub> wt%	試料名	MoO <sub>3</sub> wt%	試料名	MoO <sub>3</sub> wt%	試料名	MoO <sub>3</sub> wt%
1-IRS	13.6	4-ISA	11.0	7-ESA	13.0	10-ISV	11.9
2-ISS	13.2	5-IVA	11.3	8-ESV	13.2	11-ISV	11.2
3-IRA	12.9	6-ISV	11.2	9-IRS	13.2		

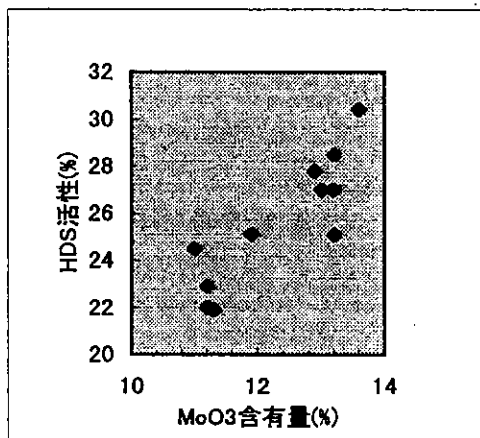


図1 MoO<sub>3</sub>含有量とHDS活性

これらの値はかなりバラツキの多い値である。これらの値と「モリブデン-アルミナ参照触媒の調製法と触媒活性」の MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (16~28mesh) の HDS 活性とをグラフ化すると図 1 の結果が得られる。これから、大まかな HDS 活性は MoO<sub>3</sub> の含量に従うということが出来る。さらに細かく見ると、乾燥時に Air なしの場合が最も高く、減圧乾燥したものが最も活性が低いといえる。

(2) 平成8年度サンプルの化学分析値

試料名	MoO <sub>3</sub> wt%	試料名	MoO <sub>3</sub> wt%	試料名	MoO <sub>3</sub> wt%
IRS-1	13.3	IRS-6	12.9	ERS-10	11.2
IRS-2	13.0	IRS-7	12.7	ERS-11	11.1
IRS-3	12.4	IRS-7 未焼成	12.4	ERS-12	11.2
IRS-4	12.6	IRS-8	12.7		
IRS-5	12.8	IRS-9	12.5		

平衡吸着の ERS-10,11,12 を別にすれば担持量は 12.4~13.3% の範囲であり、非常に良く担持されて

いるといえる。今回は「モリブデンアルミ参照触媒の脱硫及び水素化活性」に述べられている活性と関係づけることが出来なかった。

## 2、X線回折

### (1) 試料 1-IRS~11-ISV の X線回折

MoO<sub>3</sub> のピークが発生した 5,6,7,8-IRS について考えると、5,6 は減圧乾燥であり、7, 8 は平衡吸着である。しかし、「モリブデンアルミ参照触媒の調製法と触媒活性」の触媒活性は 5,6 は低く、7,8 は高い値を示している。従って MoO<sub>3</sub> のピークが発生したものに活性の高いものと低いものがあるが、確実に高いものは MoO<sub>3</sub> のピークはないものであるといえる。なお 9,10,11-IRS についても MoO<sub>3</sub> のピークが見られる。

### (2) 試料 IRS-1~ERS-12 の X線回折

ごく微量の MoO<sub>3</sub> のピークが発生したものしかなく議論が出来ない。

図 2 には参考までに第 3 回、4 回で最も MoO<sub>3</sub> のピークの大きかったものを示した。

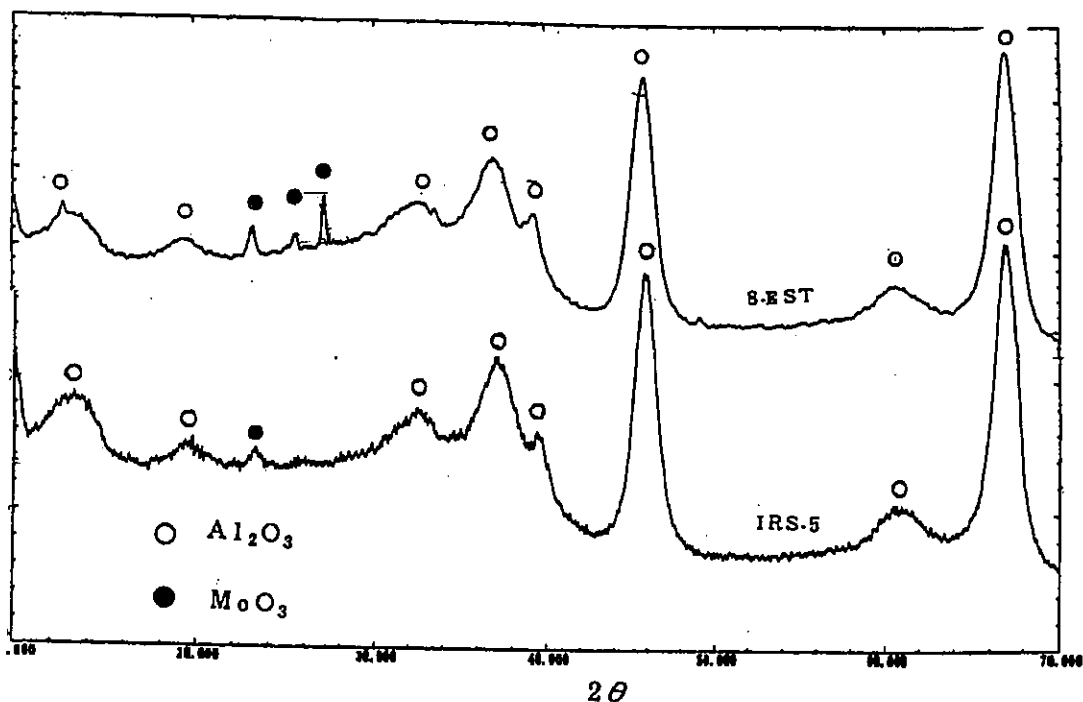


図 2 第3,4回のMoO<sub>3</sub>の分散が悪かった例

謝辞：「モリブデンアルミ参照触媒の調製法と触媒活性」の論文を一部つかわせていただいた。  
西嶋昭生先生他の方に感謝の意を表します。

## 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、西 宏二、  
赤堀龍吾、神谷裕一、薩摩 篤、服部 忠

提供された試料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[1,2]。

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<sup>+</sup> 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 μm であった。

代表的なスペクトルを 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<sub>3</sub> 単味(a)では3つの鋭いスペクトル (1008, 829, 678 cm<sup>-1</sup>) が見られた。970, 850 cm<sup>-1</sup> にピークをもつブロードなスペクトル(b)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[5]。すべての触媒試料にこのスペクトルが認められたが、中にはバルクの MoO<sub>3</sub> が混在したようなスペクトル(c)を示すものも多かった。これらの結果をXRDの結果[3,4]と併せてTable 1 にまとめた。

バルク酸化物がラマン、XRDの双方で見られないのは、2-ISS、IRS-1、3、10、11、12 の6試料であった。調整法[6,7]と比較することにより、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) 空気気流なし乾燥が必要である。(IRS, ISSとその他、ERSとESA, ESVとの比較)
- (2) 含浸時の水溶液量 (IRS-1, 2, 3) は26 cc では少ない。
- (3) 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。
- (4) 焼成温度 (IRS-1, 6, 7) に関しては蒸発乾固で調製し400℃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。
- (5) 焼成時は空気を流した方が高分散になる (IRS-1, 8, 9)。
- (6) 平衡吸着法で調製した場合、空気流中あるいは減圧下での乾燥ではバルクが多く生成した(7-ERS, 8-ERS)が、空気流通なしで乾燥すると(ERS-10, 11, 12)高分散種のみが生成した。

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。従って、触媒調製法の記述においてこれらを省略することは出来ない。

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、伏谷一成氏に感謝いたします。

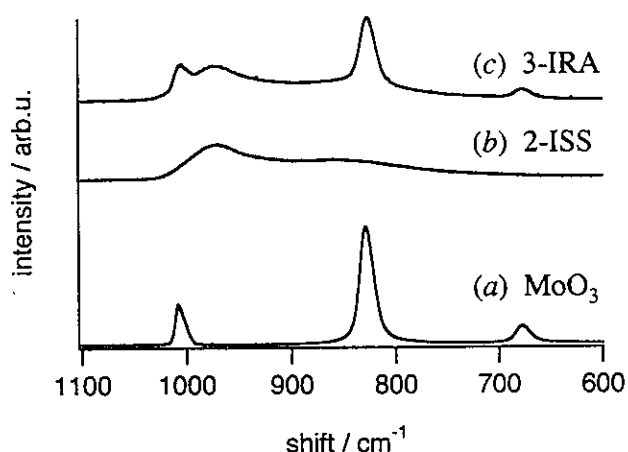


Fig. 1 MoO<sub>3</sub> および代表的な触媒試料のラマンスペクトル

Table 1 バルクの存在を示すラマンピーク(829 cm<sup>-1</sup>)とXRD回折線(23°~27°)

試料	ラマン	XRD	試料	ラマン	XRD
1-IRS	small	none	IRS-1	none	none
2-ISS	none	none	IRS-2	small	none
3-IRA	large	small	IRS-3	none	none
4-ISA	medium	small	IRS-4	small	none
5-IRV	large	medium	IRS-5	small	very small
6-ISV	large	medium	IRS-6	small	none
7-ESA	large	large	IRS-7	none	very small
8-ESV	large	large	IRS-8	small	very small
9-IRS	none	small	IRS-9	medium	none
10-ISV	large	medium	ERS-10	none	none
11-ISV	large	medium	ERS-11	none	none
			ERS-12	none	none

#### 参考文献

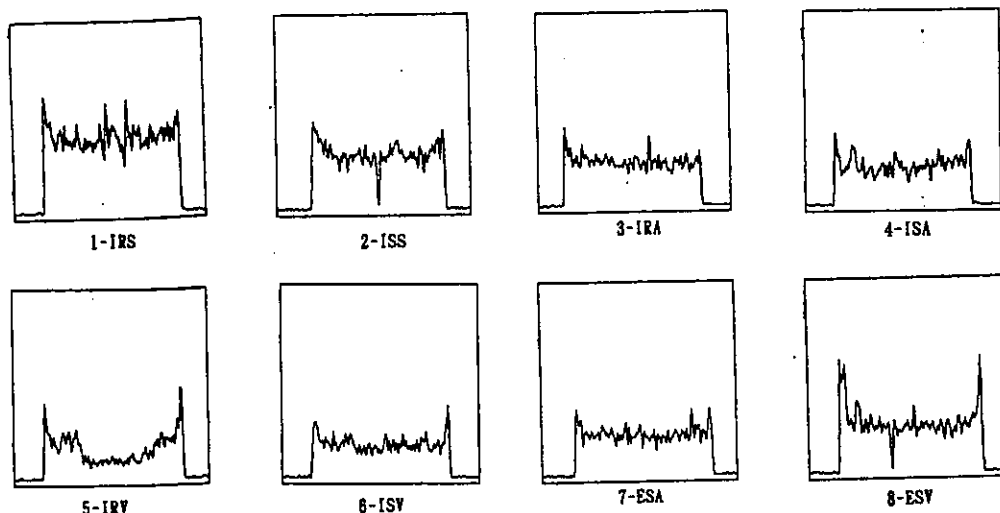
- [1] 吉田, 西, 赤堀, 神谷, 高松, 薩摩, 服部, 第17回参照触媒討論会資料, 1995, p. 28.
- [2] 吉田, 清水, 高松, 服部, 第18回参照触媒討論会資料, 1996, p. 18.
- [3] 有馬, 第17回参照触媒討論会資料, 1995, p. 4.
- [4] 有馬, 第18回参照触媒討論会資料, 1996, p. 4.
- [5] D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 1980, 84, 2898.
- [6] 梅野, 河野, 第17回参照触媒討論会資料, 1995, p. 1.
- [7] 梅野, 白木, 第18回参照触媒討論会資料, 1996, p. 1.

EPMA (電子プローブマイクロアナライザー) により各種条件によって調製された触媒の分析を行った結果、下記の傾向が確認された。

○乾燥条件

乾燥を促進させる要因となる減圧雰囲気は調製法に関係なく、触媒粒子内における活性金属の分布をエッグシェル型にする。逆に乾燥を遅らせる要因となる空気流通無しの雰囲気では分布はユニフォーム型になる。

同様に乾燥時の昇温速度も、乾燥を促進させる速い昇温では分布はエッグシェルになる。しかしその影響は雰囲気条件よりも弱い。



迅速な乾燥を行うことでエッグシェル型となった原因として考えられる仮説は2つある。

1つ目はもともと含浸時にはエッグシェル型であった分布が、ゆっくりとした乾燥によりユニフォーム型になったという考えである。水分の蒸発は触媒粒子の表面から生じると考えると、乾燥の進行によって表面付近の含浸液の金属濃度が高くなり、触媒粒子内における含浸液に濃度勾配が発生する。ゆっくりとした乾燥ではその発生した濃度勾配によりドライビングフォースを得た表面付近の金属イオンが粒子内部へ拡散するのに十分な時間があるため、結果としてユニフォーム型に担持される。この仮説はあくまでも含浸時にエッグシェルで分布しているという前提が必要である。しかしながら触媒担体を押し出し成型する際、圧力の伝達度から粒子表面部では比較的小さい細孔が形成され、その結果含浸時に表面付近では含浸液を内部よりも多く含むことは予想される。

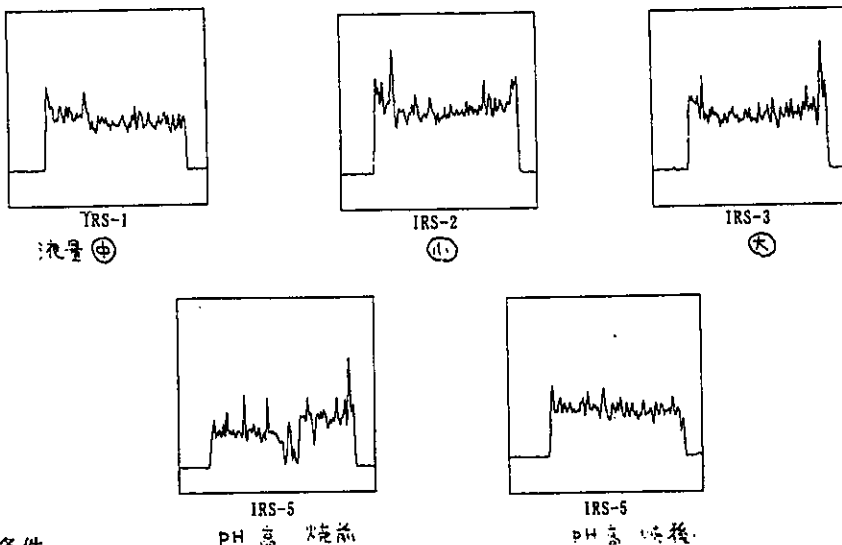
2つ目は、含浸時間が不十分で内部まで浸透しきらないうちに乾燥を開始したためで無いかという考えである。10分という含浸時間で乾燥を始めたので、比較的ゆっくりとした乾燥では乾燥開始後でも内部へ拡散する余裕があったが、急速な乾燥ではその分布状態のまま固定化されてしまいこのような分析結果となったと予想される。

XPSの結果でも同様な検討を行っている。すなわち触媒粒子表面部での強度比 ( $I_{Mo}/I_{Al}$ ) と粉体とした触媒での強度比を比較している。この結果では乾燥雰囲気及び影響はEPMAの結果と同様な傾向を示しているが、昇温速度の影響はあまり関係は無い。更にもう一つ、触媒調製を平衡吸着法で行った触媒に関しては、乾燥雰囲気の影響はみられていない。この原因としては2つ考えられる。まず一つは対象としている表面深度である。EPMAはあくまでも肉眼で確認するレベルであるため、エッグシェルを形成している層を約 $50\mu m$ としているのに対して、XPSではエッチングを行っていたとしてもせいぜい $50\text{\AA}$ である。それともう一つはXPSでは原子レベルでの結合状態をファクターとしている点である。同じモリブデン種であっても担体であるアルミナとの結合状態によって検出感度が異なることが予想される。平衡吸着法による触媒で分析結果が異なったのはこれが原因であると思われる。

#### ○含浸液

含浸液の量を変化させて調製した触媒では、少量で含浸を行った触媒でエッグシェル型分布を示し、なおかつ分布にムラが発生した。逆に多量の含浸液を使用した場合でも同様な傾向がみられたが少量の時と比べるとその影響は少なかった。含浸液の量が少ないと、粒子内部の細孔を十分に満たすだけの溶媒が存在しないために、活性金属が均一に担持されないことが原因と思われる。この傾向はXPSの分析でも見受けられた。

また含浸液のpHを変化させて調製した触媒では、高いpH溶液による含浸で調製された触媒は焼成前の段階ではかなりのムラが見受けられたが、焼成後ではほぼフラットな分布となった。モリブデンの含浸に際しては出発原料としてモリブデン酸アンモニウムを使用した。この溶液中ではモリブデンは $Mo_7O_{24}^{6-}$ の形で溶解している。担体であるアルミナの表面はpHの低い領域(酸性)では+に帯電し、pHの高い領域(塩基性)では-に帯電する。モリブデンがアニオン中に存在している事を考慮すると、アルミナの表面が-に帯電する高いpHにおいて均一に担持されにくい事が予想される。しかし焼成後にこのようなムラが消滅したのは原因が分からない。



#### ○焼成条件

今回の種々な焼成条件下では、EPMAレベルにおいて顕著な違いはみられなかった。



我々は、排気処理における熱的な還元によって生成するMo<sup>5+</sup>の変化をESRにより追跡した。その結果、Mo<sup>5+</sup>の還元され易さは、触媒表面の吸着水（特に、乾燥雰囲気、含浸時の水溶液量）と関連があるといえる。以下に、第17、18回討論会において報告したことを述べる。

### 乾燥条件の違いによる MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒

#### ○昇温速度および乾燥雰囲気による影響

調製時の昇温速度及び乾燥雰囲気による影響について、次の6つの触媒（1-IRS、2-ISS、3-IRA、4-ISA、5-IRV、6-ISV）に着目した（Table.1）。昇温速度別にみるとシグナル強度は1-IRS>3-IRA>5-IRVおよび2-ISS>4-ISA>6-ISVとなり、どの排気温度においてもシグナル強度は、空気流無し乾燥（S）>空気流乾燥（A）>減圧乾燥（V）の順で小さくなった。

ところで、ムラが少ないようにペレットの選択をおこなった試料に対し、選択をしなかった試料はシグナル強度の増大が認められた。これより、ムラのある触媒の方が還元されやすく、ムラの大きい1-IRS、2-ISSのシグナル強度が、他の4つのムラの少ない触媒に比べ大きくなったことは理解できる。また、ペレット選択を行わない場合、空気流無し乾燥（S）>空気流乾燥（A）≒減圧乾燥（V）となり違いが認められた。この理由として、一つはMoO<sub>3</sub>の担持量の違いにあると思われる。もう一つに、触媒の水分含有量の違いにあると思われる。特に、水分含有量の違いは、還元の度合いが変化すると考えられる。

また、昇温速度による影響に注目してみると、昇温速度が遅い0.7K/minの触媒（S）の方がシグナル強度が小さくなる傾向にあるといえる。この理由は明らかではないが、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。

#### ○乾燥方法および乾燥時間による影響

9-IRS以外の触媒では、Mo<sup>5+</sup>のシグナル強度は排気温度の上昇に伴い直線的に増加したのに対し、9-IRSは、排気温度673Kまでシグナル強度は緩やかに、773Kで急激に増加し、非直線的になった。よって、9-IRSは、1-IRSより熱的に還元されにくいと考えられる。しかし、両触媒は含浸水溶液量が異なっており、この場合、乾燥方法および乾燥時間によるものなのか、含浸水溶液量によるものなのか、不明である。この含浸水溶液量については、第18回討論会でも議論されている。

### 焼成条件の違いによる MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒

#### ○含浸水溶液量による影響（IRS-1、2、3）

500℃で排気処理したときのMo<sup>5+</sup>のシグナル強度は、調製段階での含浸水溶液量が少ないほど大きくなった。一方、DPPH法による水素を与える点（HRD量）は、IRS-2が少なかった（Fig.1）。第6回討論会において、調製法の異なる参照触媒は、焼成後に水分含有量が大きく異なると報告されているが、以上の結果を併せ考えると、含浸時の水溶液量は触媒表面の吸着水と関係を持つといえる。また、この吸着水がMoサイトにありとすれば、その量がMo<sup>5+</sup>の還元と関連しているといえる。

さらに、第18回討論会において、含浸水溶液量と分散性について、IRS-2の分散性が悪く、外表面に凝集していると報告されており、このことからMo<sup>5+</sup>のシグナル強度は、IRS-2の方が大きいと考えられる。

○調製法による影響 (IRS-1、6、7、ERS-10、11、12)

含浸法により調製されたIRS触媒と平衡吸着法により調製されたERS触媒を比較すると、シグナル強度はIRS触媒の方が大きくなった (Table.2)。200℃と400℃のシグナル強度の比から、平衡吸着法の触媒の方が還元されやすいと考えられる。この還元され易さは、乾燥条件を変えた第17回討論会のときと一致する。これは、一つに、 $\text{MoO}_3$ の担持量の違いによるものである。また、平衡吸着法による触媒は、より分散性はいいと報告されているが、Mo原子が表面付近に多いため、シグナル強度は大きいと考えられる。

Table.1  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の排気処理温度による $\text{Mo}^{5+}$ のESRシグナル強度

触媒	排気処理温度 / °C				
	200	300	400	500	
1-IRS	7.9	17.2	25.2	31.2	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	7.3	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
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

Table.2  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の排気処理温度による $\text{Mo}^{5+}$ 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

シケ  
ら、  
まえ  
面付

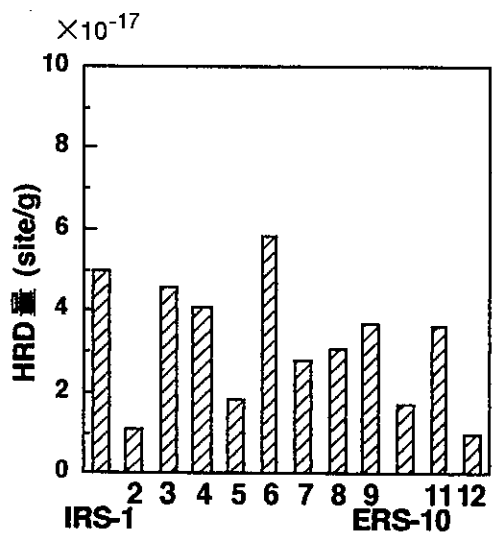


Fig.2 触媒とDPPHとの反応による  
水素ラジカルドナー (HRD) 量

## 1. 緒言

参照触媒委員会から提供された JRC ALO-4 を担体としたモリブデンアルミナ触媒について吸着 NH<sub>3</sub>-TPD および TPR にてキャラクタリゼーションを行った。

## 2. 実験

吸着 NH<sub>3</sub>-TPD 触媒 (200mg) を、ヘリウム気流中で室温から 400℃まで 10℃/分で昇温し、400℃で 1.5 時間保持した。100℃まで放冷した後、NH<sub>3</sub> 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℃/分とした。

TPR 触媒 (200mg) を、前処理としてヘリウム気流中で室温から 300℃まで 10℃/分で昇温し、300℃で 2 時間脱水した。ヘリウム気流中で室温まで放冷した後、還元ガスである H<sub>2</sub>/He 混合ガス (H<sub>2</sub> 5vol%) に切り替えた。室温から 1000℃まで TPR の測定を行った。昇温速度は、15℃/分とした。

吸着 NH<sub>3</sub>-TPD、TPR の測定は日本ベル社製 TPD-1-AT を用いて行った。

## 3. 結果

Fig.1 に吸着 NH<sub>3</sub>-TPD の結果 (m/e=16) を示す。また Table 1 にアンモニアの相対的な脱離量を示す。脱離ピークの形状は試料によってほとんど差がみられない。MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は、ALO-4 と比較して、脱離量は触媒重量あたりで増加した。脱離温度は脱離ピークがブロードなために明確でないが MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒と ALO-4 で差が認められない。担体である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の露出表面積は、Mo 酸化物の添加によって減少していることから、Mo 酸化物の添加によって形成された酸点は、担体である ALO-4 の酸点と強度が変わらない比較的弱い酸点であると考えられる。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から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からの脱離量が多いことがわかる。また、乾燥時の雰囲気 (空気流通 A, 空気流通なし S, 減圧乾燥 V) の影響はほとんど認められなかった。Fig.2 に吸着 NH<sub>3</sub>-TPD の際の水 (m/e=18) の脱離の様子を示す。4-ISA,9-IRS について 500℃付近に水の脱離が認められるが、乾燥時の昇温速度や乾燥時の雰囲気の相関が認められない。

Fig.3 に TPR の結果を示す。ALO-4 については水素の消費は認められなかった。どの試料も 500℃付近と 930℃付近に二つの水素消費ピークが観測された。二つの水素消費ピークがあることから、担持された Mo (酸化物) には大きく分けて二種類あると考えられる。乾燥時の空気流通のない 1-IRS,2-ISS,9-IRS についてピーク温度がわずかに高温側にシフトし、低温側の水素消費ピークが大きくなっており、他の試料と異なっていることが分かる。従って担持された Mo (酸化物) の還元のされ易さは乾燥時の雰囲気に影響を受けるといえる。しかしながら、空気流通と減圧乾燥で差が認められないことから、乾燥時の水分量の影響かどうかは明確には分からない。

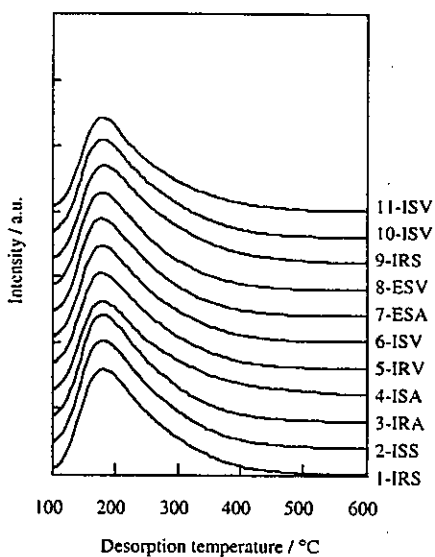


Fig.1 NH<sub>3</sub>-TPD

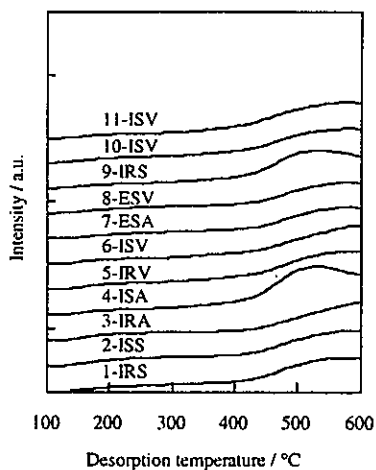


Fig.2 NH<sub>3</sub>-TPDの際の水の脱離

Table 1 NH<sub>3</sub>の脱離量

触媒	MoO <sub>3</sub> 担持量 /wt% <sup>a)</sup>	表面積 /mg <sup>-1</sup> <sup>b)</sup>	重量当たりの脱離量/a.u.	MoO <sub>3</sub> 当たりの脱離量/a.u.
1-IRS	13.6	160	1149	88.4
2-ISS	13.2	157	1166	88.3
3-IRA	12.9	154	1123	87.1
4-ISA	11.0	159	1086	98.7
5-ISA	11.3	165	1024	90.6
6-ISV	11.2	163	1026	91.6
7-ERS	13.0	171	1461	112.4
8-ESV	13.2	168	1373	104.0
9-IRS	13.2	160	1136	86.1
10-ISV	11.9	163	1073	90.2
11-ISV	11.2	174	1035	92.4

a) 触媒化成工業 XRF法

b) 日本ベル株式会社 BET比表面積

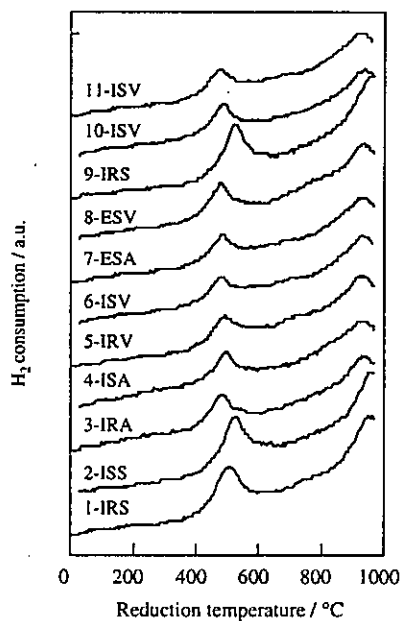


Fig.3 TPR プロファイル

### 1. 緒言

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 NH<sub>3</sub>-TPD, TPR の測定を行った。

### 2. 実験

実験は昨年度（平成 7 年度）と同様に行った。装置は日本ベル社製 TPD-1-AT を使用した。

### 3. 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。触媒重量当たりの脱離量は Mo の担持によって増加した。脱離ピーク温度は、ピークがブロードなために明確でないが ALO-4 と差が認められない。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 (IRS-6、IRS-11) 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を示す。試料重量当たりの脱離量は Mo の担持によって明らかに増加している。含浸時の溶液の量と脱離量の間には明確な相関が無いようである。含浸時の溶液の pH の影響については pH 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) について脱離量が多いことがわかる。含浸法と平衡吸着法を比較すると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。焼成時の雰囲気の影響について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℃ 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。

Fig.3 に TPR の結果を示す。ALO-4 については水素の消費は認められなかった。どの試料も 500℃ 付近と 930℃ 付近に二つの水素消費ピークが観測された。ピーク温度、形状ともに大きな違いは認められない。したがって、担持された Mo (酸化物) の還元の際の容易さは今回の調製条件に大きく影響されていないと考えられる。二つの水素消費ピークが

あることから、担持された Mo (酸化物) には大きく分けて二種類あると考えられるが今回の結果からだけでは、どのような状態かは決定できない。

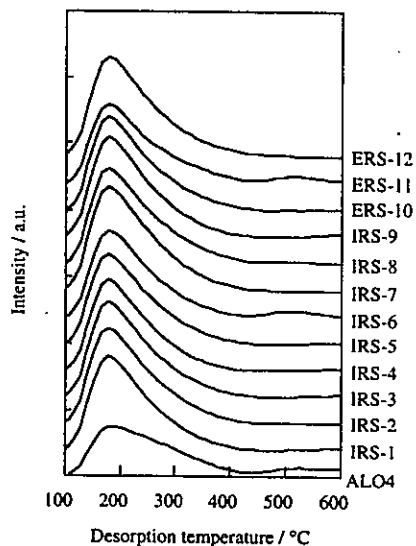


Fig.1 NH<sub>3</sub>-TPD

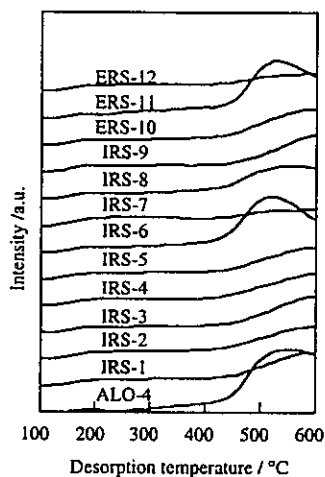


Fig.2 NH<sub>3</sub>-TPDの際の水の脱離

Table 1 NH<sub>3</sub>の脱離量

触媒	MoO <sub>3</sub> 担持量 /wt%	表面積 /mg <sup>-1</sup>	重量当たりの脱離量/a.u.	MoO <sub>3</sub> 当たりの脱離量/a.u.
ALO-4	0.0	174	733	-
IRS-1	13.3	159	922	69.3
IRS-2	13.0	154	960	70.9
IRS-3	12.4	161	942	77.4
IRS-4	12.6	161	860	74.8
IRS-5	12.8	156	886	69.2
IRS-6	12.9	157	905	70.2
IRS-7	12.7	156	1050	82.7
IRS-8	12.7	155	984	77.5
IRS-9	12.5	158	972	77.8
ERS-10	11.2	166	914	81.6
ERS-11	11.1	161	855	77.0
ERS-12	11.2	166	1021	91.2

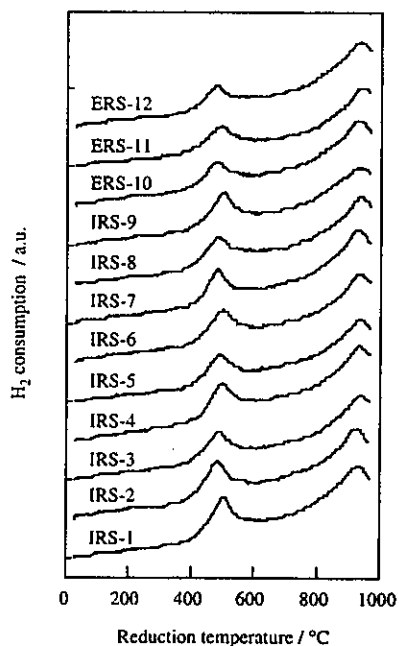


Fig.3 TPR プロファイル

# Benzaldehyde-Ammonia Titration and Oxidation of Methanol into Formaldehyde

Miki Niwa and Naonobu Katada

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University

4-101, Koyama-cho Minami, Tottori 680, Japan

## Introduction

The spreading of the loaded molybdenum species is one of the important and basic information. A method of benzaldehyde-ammonia titration (BAT) has been developed by utilizing the preferential chemisorption of benzoate anion on the surface of such a basic oxide as alumina in order to measure the area of surface covered by such an acidic oxide as molybdena<sup>1, 2)</sup>. The present study will apply this method to the molybdena / alumina catalysts prepared under various conditions.

Oxidation of methanol will be examined, because the oxidation of alcohol is usually carried out as a test reaction of molybdena-containing catalyst<sup>3- 8)</sup>.

## Experimental

The principle of benzaldehyde-ammonia titration (BAT) method was described in the previous papers<sup>1, 2)</sup>. Sample (20 to 50 mg) was set in a Pyrex tube (4 mm i.d.) and pretreated in flowing oxygen (*ca.* 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) at 673 K for 1 hour. Helium (*ca.* 40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) purified by passing a liquid nitrogen trap was then fed, and benzaldehyde (1 mm<sup>3</sup>) was injected from the septum installed before the reactor. The eluted aldehyde was detected by a gas chromatography (GC) with a flame ionization detector (FID) connected to the outlet of reactor. The aldehyde was repeatedly fed until the adsorption was saturated, *i.e.*, a constant amount of aldehyde was detected by the GC. Gaseous ammonia (10 cm<sup>3</sup>) was then injected at 673 K to react with the adsorbed benzoate species and to desorb it as benzonitrile. Until no product was detected, the injections of ammonia were

Katada *et. al*



repeated, and the total amount of the produced nitrile was quantified by the GC. Since the adsorption amount of the benzoate species was high on alumina (about 1.8 molecules  $\text{nm}^{-2}$ , corresponds to the maximum estimated from the molecule size) but almost zero on molybdena ( $0.003 \text{ nm}^{-2}$ )<sup>2)</sup>, the area of surface covered by molybdena was calculated as follows:

Exposed surface area (ESA) = amount of formed benzonitrile (BN) on the sample / BN on alumina ( $0.48 \text{ mmol g}^{-1}$ )  $\times$  BET surface area of alumina ( $161 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Covered surface area (CSA) = BET surface area of sample - ESA.

Surface area occupied by molybdenum atom ( $\text{nm}^2 \text{ Mo-atom}^{-1}$ ) = CSA ( $\text{m}^2 \text{ g-cat}^{-1}$ )  $\times 10^{18}$  / number of loaded molybdenum atom ( $\text{Mo-atom g-cat}^{-1}$ ).

In order to investigate the oxidation activity, oxidation of methanol was carried out at 498 K by a continuous-flow method without any pretreatment of the catalyst<sup>2)</sup>. A reactant mixture of 3.4 % methanol / 15.2 % oxygen / 81.4 % nitrogen was fed with  $98.3 \text{ cm}^3\text{-STP min}^{-1}$  of the total flow rate into a catalyst bed (0.1 g) set in a Pyrex glass reactor. Product analysis was performed using a GC with thermal conductivity detectors. The product was first made to flow into a Porapak T column (2 m length) at 313 K for the separation of the inorganic gas mixture, formaldehyde, dimethylether, methanol, methylformate and dimethoxymethane, in this sequence, and the inorganic gas was then made to flow into a Porapak T column (60 cm length) for carbon dioxide and finally into a molecular sieve 13X column operating at room temperature for oxygen, nitrogen and carbon monoxide. Formaldehyde and dimethylether were the main products, and almost no other product was detected. Among these two products, the latter is probably formed on the acid sites on alumina, and hence the activity for formation of formaldehyde will be shown.

## Results and Discussion

The area of surface covered by molybdena is measured by the BAT method as shown in

Table 1. All of these samples showed *ca.* 110 - 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> of the covered surface area, which corresponded to 70 - 90 % of the total (BET) surface area (150 - 165 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The area occupied by one molybdenum atom was *ca.* 0.2 - 0.3 nm<sup>2</sup>, which was close to the area occupied by the MoO<sub>4</sub> species proposed as 0.252 nm<sup>2</sup> <sup>9)</sup>. It is pointed out that the loaded molybdena commonly spreads on the surface with a high coverage to form a mono-atomic layer.

We will next deal with the detail. From the sample 1-IRS to 6-ISV, the drying conditions were varied. However, it is hard to find out any relationship between the surface area occupied by molybdenum atom and the drying conditions, *i.e.*, heating rate and atmosphere. On the other hand, the volume and pH of the molybdenum salt solution affected the occupied area. The small volume (26 cm<sup>3</sup>) caused the small occupied area (IRS-2, 0.224 nm<sup>2</sup>), while more than 52 cm<sup>3</sup> of the volume made the area larger (IRS-1 and IRS-3, *ca.* 0.25 nm<sup>2</sup>). As shown in Fig. 1, the occupied area decreased with increasing the pH from 4 to 8 by the impregnation method (○: IRS-4, IRS-1 and IRS-5). This relationship seems to explain that the high occupied area obtained with the equilibrium adsorption method (●) is owing to the low pH of the adsorption medium.

The conditions of calcination, *i.e.*, the calcination temperature and atmosphere, also affected the structure. The occupied area of the impregnated samples (Fig. 2 ○: IRS-6, IRS-1, IRS-7) gradually increased with increasing the calcination temperature. This suggests the re-dispersion of the loaded molybdena on the surface at the high temperature. On the contrary, the high occupied area obtained by the equilibrium adsorption method (●) was lost by the high temperature calcination. At 873 K of the calcination temperature, both methods gave the similar occupied areas. These findings show that the low pH of the solution forms an isolated molybdenum species, which must occupy the large surface, but it is unstable at the high temperature; the high pH causes some degrees of aggregation of the molybdenum species, but the aggregated species is also unstable; both of these species are converted into a common and more stable species by the high temperature calcination.

The species finally formed is supposed to have an atomic thickness and be oligomerized. Even at the constant calcination temperature, the addition of water vapor seems to enhance the spreading of the aggregated molybdenum species, because the sample IRS-8 (calcined in the presence of water vapor,  $0.27 \text{ nm}^2 \text{ Mo-atom}^{-1}$ ) showed the higher occupied area than that of IRS-1 (calcined in dried air,  $0.25 \text{ nm}^2 \text{ Mo-atom}^{-1}$ ).

The catalytic activity for oxidation of methanol into formaldehyde was also shown in Table 1. The turnover frequency (TOF) seems to be affected by the drying atmosphere as *in vacuo* (5-IRV and 6-ISV,  $0.3 - 0.4 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ ) < in flowing air (3-IRA and 4-ISA,  $0.7 - 0.9$ ) < static (1-IRS, 2-ISS and IRS-9,  $1.0 - 1.5$ ). The humid atmosphere seems to form the active species. This difference in the activity could not be related with the Mo-occupied area measured by the BAT method.

On the other hand, the influence of the volume and pH of solution, and the calcination temperature and atmosphere could be related with the occupied area. As shown in Fig. 3, the TOF of samples dried in the static atmosphere followed by the calcination under various conditions (1-IRS and from IRS-1 to IRS-9:  $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\nabla$ ,  $\bullet$ , and  $\odot$ ) showed one relationship against the occupied area. The higher occupied area corresponded to the higher activity, presumably because the well-spread molybdena was efficiently exposed to the surface.

The samples prepared by the equilibrium adsorption method and calcined at the low temperature (673 and 773 K, *i.e.*, ERS-11 and ERS-10,  $\blacktriangle$  and  $\bullet$ ) showed the activity lower than that predicted from the relationship observed on the impregnated samples. This suggests the inactivity of isolated molybdenum species formed in the low pH medium. The calcination at 873 K presumably converted it into the active species, because the sample ERS-12 showed the activity ( $\blacktriangledown$ ) similar to the impregnated samples.

---

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

- 2) Y. Matsuoka, M. Niwa and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1477 (1990).
- 3) M. Niwa, M. Mizutani, M. Takahashi and Y. Murakami, *J. Catal.*, **70**, 14 (1981).
- 4) Y. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan and I. E. Wachs, *J. Catal.*, **84**, 108 (1985).
- 5) T. Ono, M. Anpo and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4780 (1986).
- 6) E. M. McCarron and A. W. Sleight, *Polyhedron*, **5**, 129 (1986).
- 7) T.-J. Yang and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **103**, 55 (1987).
- 8) C. Louis, J.-M. Tatibouet and M. Che, *J. Catal.*, **109**, 354 (1988).
- 9) J. H. Ashley and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 2730.

Table 1: Molybdena-covered surface area measured by BAT method and catalytic activity for oxidation of methanol.

Catalyst	MoO <sub>3</sub> loading / wt%	Surface area covered by molybdena		Activity* / 10 <sup>-6</sup> mol g-cat <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	TOF** / 10 <sup>-3</sup> sec <sup>-1</sup>
		/ m <sup>2</sup> g-cat <sup>-1</sup>	/ nm <sup>2</sup> Mo-atom <sup>-1</sup>		
1-IRS	13.6	114	0.201	0.95	1.01
2-ISS	13.2	108	0.196	1.25	1.36
3-IRA	12.9	113	0.210	0.60	0.67
4-ISA	11.0	125	0.272	0.70	0.92
5-IRV	11.3	116	0.245	0.30	0.38
6-ISV	11.2	107	0.228	0.25	0.32
7-ESA	13.0	119	0.219	0.75	0.83
8-ESV	13.2	129	0.233	0.70	0.76
9-IRS	13.2	113	0.205	0.80	0.87
10-ISV	11.9	115	0.232	0.55	0.67
11-ISV	11.2	120	0.257	0.50	0.64
IRS-1	13.3	137	0.247	1.65	1.78
IRS-2	13.0	122	0.224	1.10	1.22
IRS-3	12.4	131	0.253	1.57	1.82
IRS-4	12.6	145	0.274	1.43	1.63
IRS-5	12.8	121	0.225	0.91	1.03
IRS-6	12.9	132	0.244	0.91	1.02
IRS-7	12.7	142	0.267	1.50	1.70
IRS-8	12.7	146	0.276	1.87	2.12
IRS-9	12.5	138	0.263	1.26	1.45
ERS-10	11.2	147	0.314	1.34	1.72
ERS-11	11.1	150	0.324	0.65	0.84
ERS-12	11.2	126	0.270	1.17	1.50

\*: Reaction rate from methanol into formaldehyde. \*\*: Turnover frequency defined as number of the yielded formaldehyde molecules per a second / number of the loaded Mo atoms.

### Figure captions

- Fig. 1 Relationship between Mo-occupied surface area and pH of solution. For the impregnated samples, the volume of solution was 52 cm<sup>3</sup>. The drying was carried out in the static atmosphere, 18 K min<sup>-1</sup>, 393 K. The calcination was done at 773 K in flowing air.
- Fig. 2 Relationship between Mo-occupied surface area and calcination temperature. For the impregnated samples, the pH and volume of solution were 5.1 and 52 cm<sup>3</sup>, respectively. The drying was carried out in the static atmosphere, 18 K min<sup>-1</sup>, 393 K. The calcination was done in flowing air.
- Fig. 3 Plot of turnover frequency (TOF) of oxidation of methanol against Mo-occupied surface area. The samples were prepared by the impregnation ( $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\nabla$ ,  $\bullet$  and  $\odot$ ) and equilibrium adsorption ( $\blacktriangle$ ,  $\bullet$  and  $\blacktriangledown$ ) methods, and then calcined at 673 ( $\Delta$  and  $\blacktriangle$ ), 773 ( $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\bullet$  and  $\odot$ ) and 873 ( $\nabla$  and  $\blacktriangledown$ ) K in flowing air ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\nabla$  and  $\blacktriangledown$ ), static atmosphere ( $\bullet$ ) and humid air ( $\odot$ ). For the impregnated samples, the pH and volume of solution were fixed as 5.1 and 52 cm<sup>3</sup>, respectively, but various pH and volumes of solution were used for the samples shown by  $\circ$ .

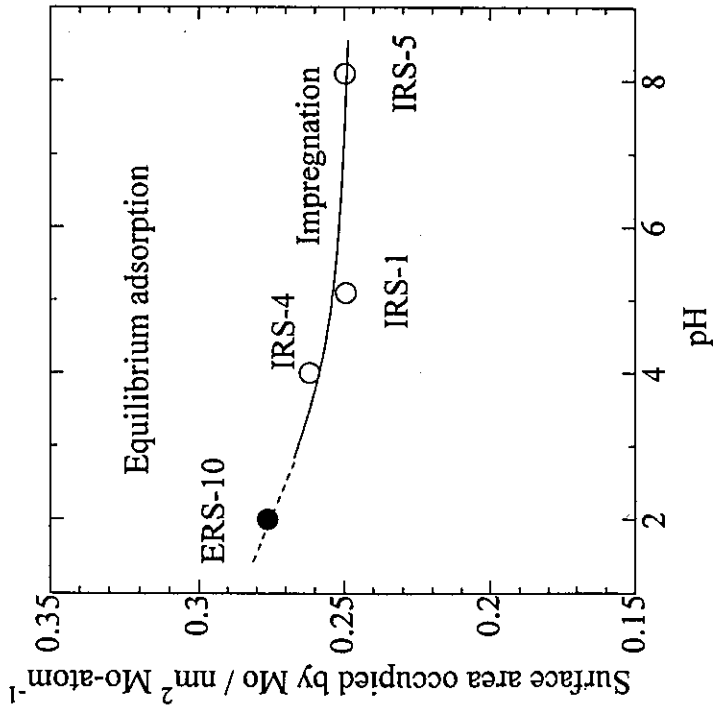


Fig. 1

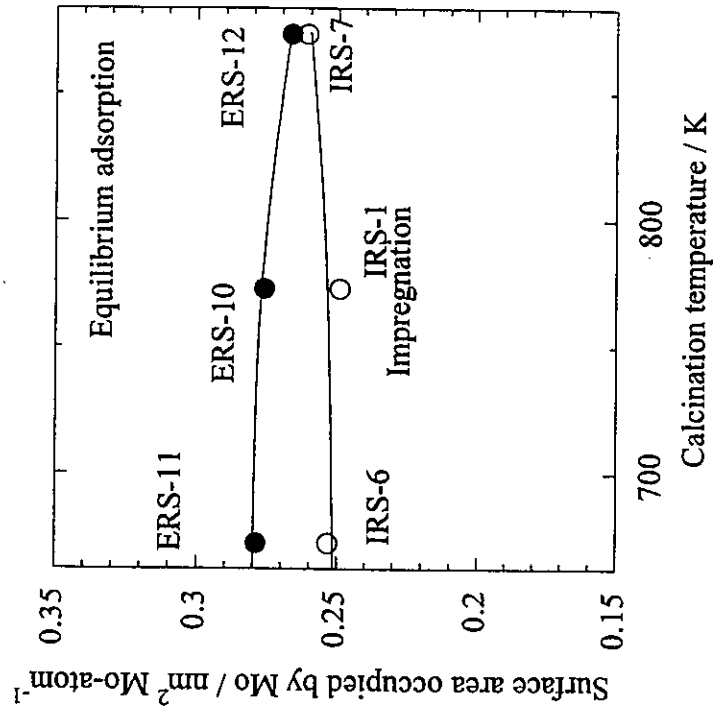


Fig. 2

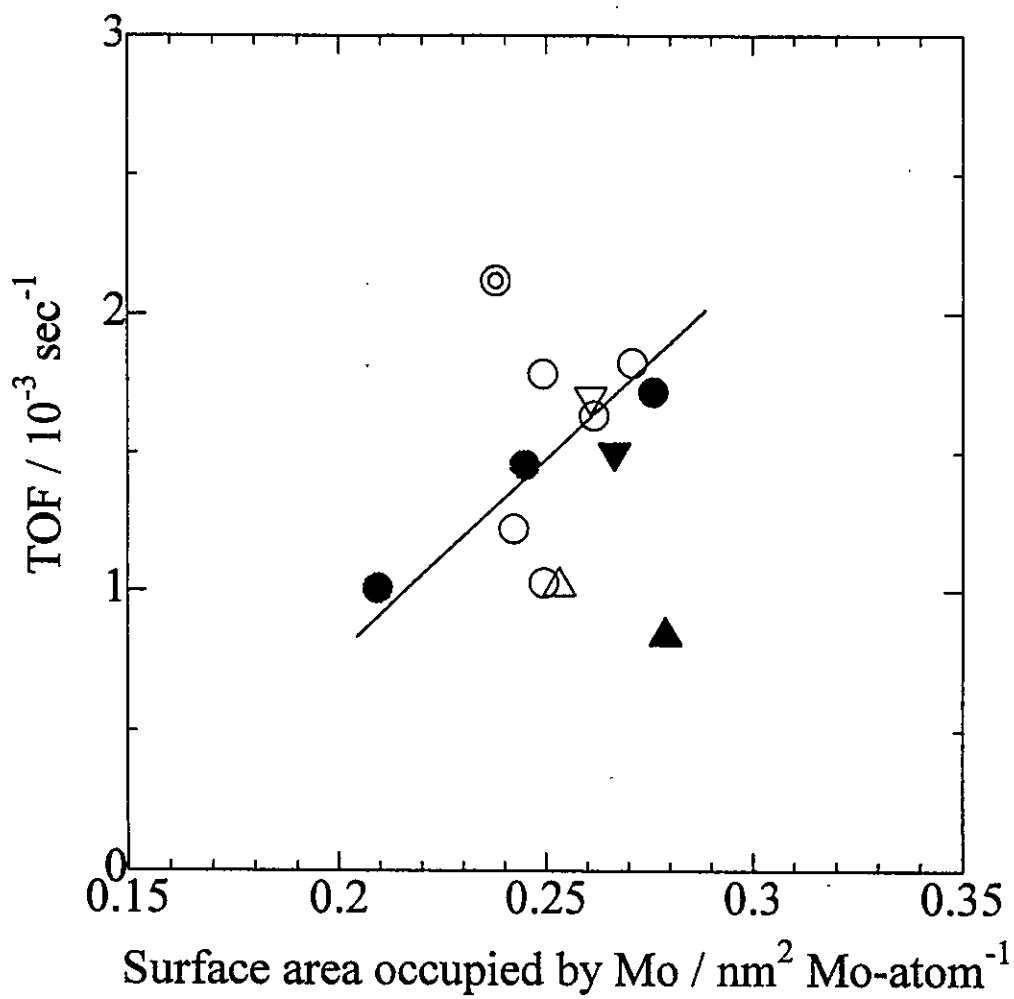


Fig. 3

MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の調製因子が及ぼす Mo 種分散性と脱硫性能への影響

平成9年2月18日

出光興産(株)中央研究所 内川 啓、稲村和浩、赤井芳夫

## 1. このまとめの目的

触媒学会参照触媒委員会が、平成5年より行ってきた「担持金属酸化物触媒の調製」に関する討論の内、平成7年(第3回)および平成8年(第4回)の結果に関して、既に報告しているレポートを補足する形で、出光が担当した「XPS による分散性評価」結果と他の参加メンバーからの結果を比較して考察を行った。

## 2. 平成7年(第3回)の結果に関する考察

参考資料:「第17回参照触媒討論会資料」

## (1)触媒の主な調製因子と特徴

表1. 触媒の主な調製因子と特徴

触媒名	乾燥条件	変動因子	結晶質の存在 (a)	XPS による 成型体/粉末比 (b)
1-IRS	空気流通無し	昇温 18K/min	—	1.3
2-ISS	空気流通無し	昇温 0.7K/min	—	1.4
3-IRA	空気流通	昇温 18K/min	Weak	1.7
4-ISA	空気流通	昇温 0.7K/min	Weak	3.0
5-IRV	減圧	昇温 18K/min	Medium	3.5
6-ISV	減圧	昇温 0.7K/min	Medium	3.6
7-ESA	平衡+空気流通	昇温 0.7K/min	Strong	1.8
8-ESV	平衡+減圧	昇温 0.7K/min	Strong	1.8
9-IRS	空気流通無し	昇温 18K/min 乾燥 506min	Weak	1.4
10-ISV	減圧	昇温 1K/min 乾燥 35min	Medium	3.6
11-ISV	減圧	昇温 0.7K/min 乾燥 32min	Medium	4.2

(a) 結晶質の存在は、触媒化成工業(株)有馬氏の報告(p. 4 - 6)の XRD パターンから判断した。

記号の説明: 「—」: 結晶質無し、その他は結晶質の存在量の順に W<M<S

この傾向は、名大工吉田らの LRS による結果(p. 28 - 31)とほぼ一致する。

(b) XPS 値は、出光石油化学梅野らの結果(p. 11 - 12)を用いた。

$(I_{Mo}/I_{Al})_{成型体}/(I_{Mo}/I_{Al})_{粉末体}$  の値

既に報告されているように、表1から、乾燥方法としては、空気流通無しく空気流通<減圧の順に MoO<sub>3</sub> の結晶が析出しやすくなっている。一方、平衡吸着法で担持した触媒は、最も多くの結晶質が



見られたが、XPS からは担体外表面への偏析割合は少なく、含浸法の結果とは異なる傾向を示す。いずれの乾燥法も、昇温速度の影響はほとんどないと言える。

## (2) 表面分散性と触媒性能への影響

表2. XPS による表面分散性と脱硫活性

触媒名	MoO <sub>3</sub> 量 (a)	I <sub>Mo3d</sub> /I <sub>Al2s</sub> (b)	DBT (%) (c)	DBT (%) (d)
1-IRS	13.6	0.71 (77%)	87.7	30.4
2-ISS	13.2	0.71 (80%)	89.1	27.0
3-IRA	12.9	0.73 (85%)	83.1	27.8
4-ISA	11.0	0.61 (85%)	88.8	24.8
5-IRV	11.3	0.70 (95%)	79.1	21.9
6-ISV	11.2	0.66 (90%)	82.4	22.9
7-ESA	13.0	0.79 (91%)	95.1	27.0
8-ESV	13.2	0.74 (83%)	95.9	28.5
9-IRS	13.2	0.67 (75%)	84.5	25.1
10-ISV	11.9	0.69 (87%)	82.1	25.1
11-ISV	11.2	0.65 (88%)		22.0

(a) 触媒化成工業の報告 (p. 4)

(b) 出光興産・中研の報告値、カッコ内は Kerkhof-Moulijn 値からの相対値 (p. 13 - 16)

(c) 上智大理工学部の報告値。DBT の転化率 (%) (p. 34, 35)

(d) 物質研の報告値、メッシュ粉碎品、反応温度 370°C (p. 38 - 40)

上記表の結果を図に示す (Fig. 1.1 - 1.5)。当然ながら XPS 強度比が Mo 量に相関して高くなる (Fig. 1.1)。そのため、一般的には Mo 量に対する補正が必要であり、我々は Kerkhof-Moulijn 式から求めた Mo 単分散の理論値に対する割合を用いている。今回の場合、比較する活性データ (DBT: 上智大および物質研) として単位 Mo 当たりの反応速度定数で表されるべきであるが、転化率で算出されており、簡易的に転化率を MoO<sub>3</sub> 量で除した値で参考値とした (Fig. 1.4)。

その結果、XPS 強度比対 DBT 転化率 (Fig. 1.3) および XPS (K-M 式による割合 (%)) 対転化率 / MoO<sub>3</sub> 量 (Fig. 1.4) のどちらにも明確な相関はみられなかった。単に Mo 量と DBT 転化率の相関がみられるにとどまった (Fig. 1.5)。

我々の結果によると、同一の組成で種々の調製条件を変化させた一連の CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では、XPS 評価による Mo 分散性は高分散ではほぼ一定なのに対し、Co 分散性が向上するとチオフェンの脱硫活性 (Mo 当たりの反応速度定数) も向上する結果 (Fig. 1.6) を得ている。しかし、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では一般的に Mo はアルミナに分散し易く、Mo 分散性は差がみられにくいといえる。これらから、Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系では XRD や EPMA (または XPS の成型体 / 粉末体の比) などのマクロ的な (つまり Mo の分布に関する) 評価が有効と考えられる。

## 3. 平成8年(第4回)の結果に関する考察

参考資料:「第18回参照触媒討論会資料」

表. XPS による表面分散性と脱硫活性

触媒名	MoO <sub>3</sub> (%) (a)	結晶質の 存在 (b)	I <sub>Mo3d</sub> /I <sub>Al2s</sub> (c)	DBT (%) (d)	DBT (%) (e)
IRS-1	13.3	—	0.79 (89%)	82.1	53
IRS-2	13.0	—	0.83 (96%)	82.8	51
IRS-3	12.4	—	0.79 (95%)	85.9	64
IRS-4	12.6	—	0.80 (95%)	81.3	54
IRS-5	12.8	Very Weak	0.77 (89%)	80.4	56
IRS-6	12.9	—	0.80 (93%)	83.9	55
IRS-7	12.7	Very Weak	0.82 (97%)	84.0	66
IRS-8	12.7	Very Weak	0.76 (89%)	87.4	67
IRS-9	12.5	—	0.79 (94%)	85.5	58
ERS-10	11.2	—	0.69 (94%)	78.5	66
ERS-11	11.1	—	0.69 (95%)	81.3	62
ERS-12	11.2	—	0.69 (94%)	83.8	62

(a, b) 触媒化成工業の報告 (p. 4 - 6)

(c) 出光興産中研の報告、カッコ内は Kerkhof-Moulijn 値からの相対値 (p. 20 - 22)

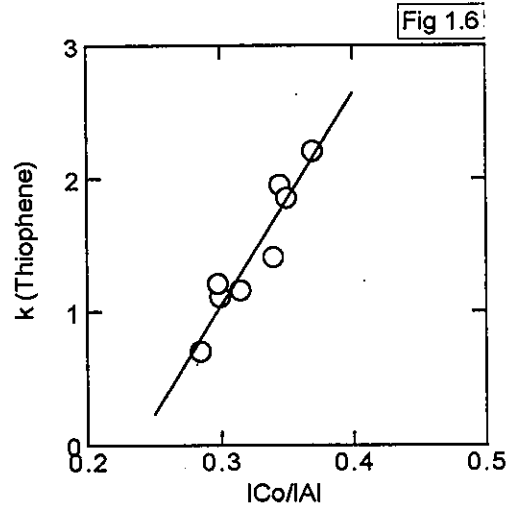
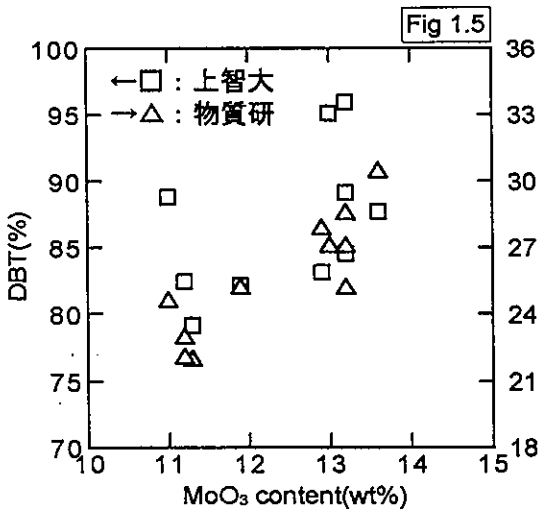
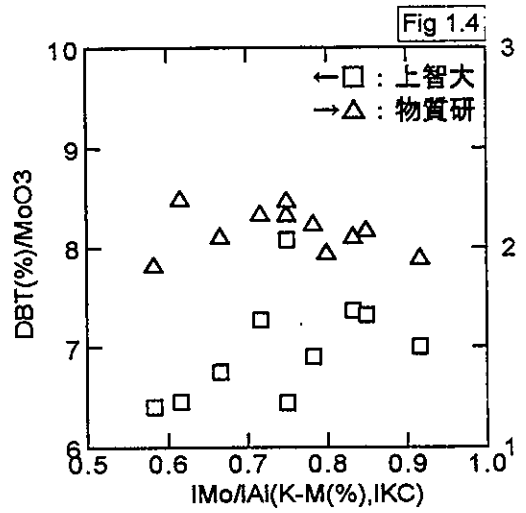
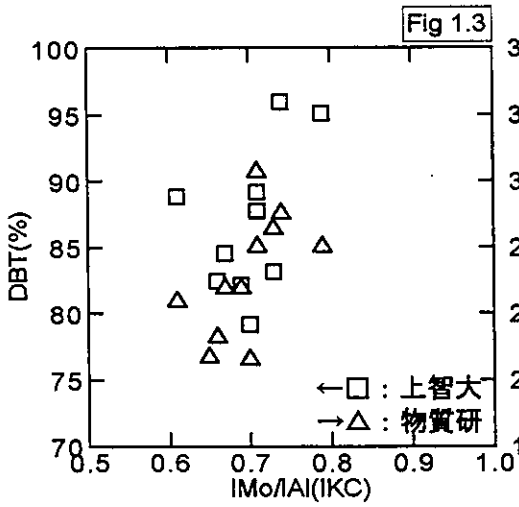
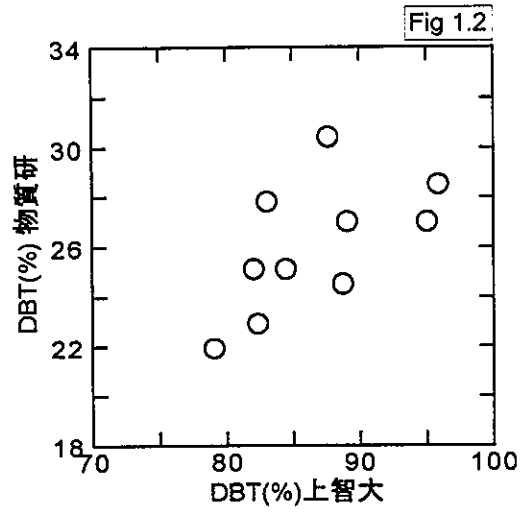
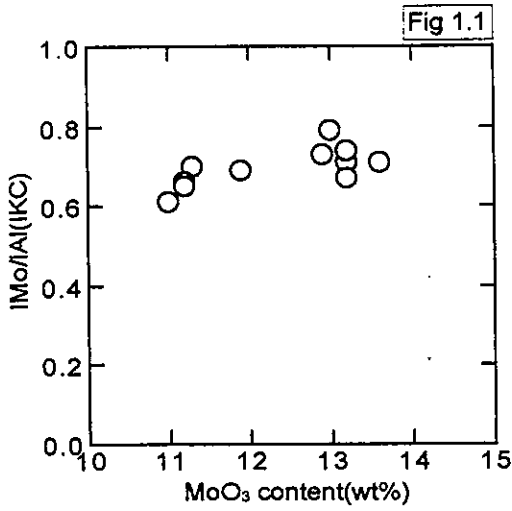
(d) 上智大理工学部の報告値。DBT の転化率 (%) (p. 32, 33)

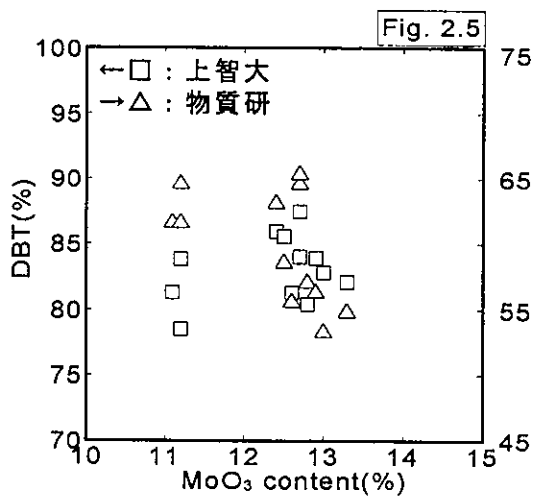
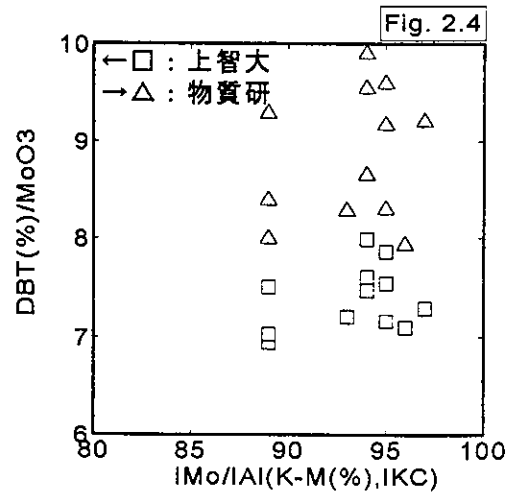
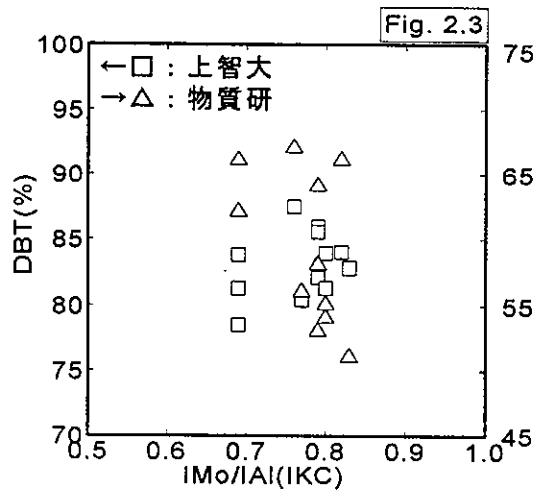
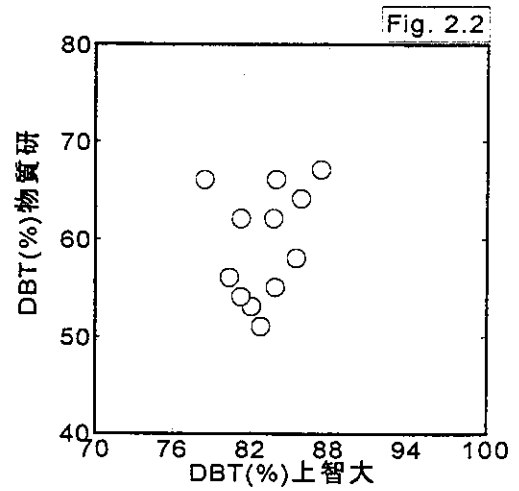
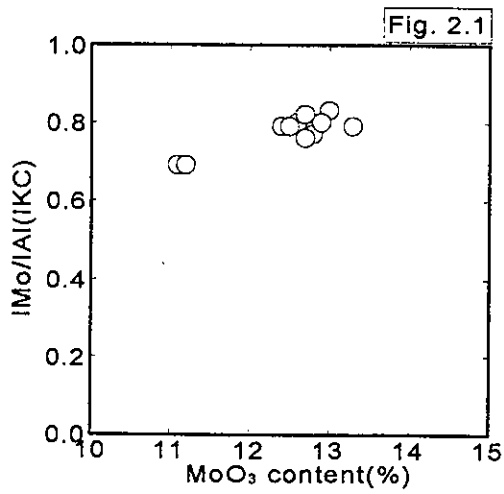
(e) 物質研の報告値、メッシュ粉碎品、反応温度380℃ (p. 72 - 74)

平成8年度の試料は、乾燥条件を平成7年度に成績のよかった空気流通無しに統一し、その後の焼成条件を変更したものである。全体的に、Mo種の偏析は少なく、XRDで結晶質はほとんど検出されない。EPMAも同様であるが、XPSで成型体/粉末の比をとるとIRS-2のみが著しく表面にMoが偏析していることを示唆する(p. 22, 図1)。

XPSで評価した表面分散性と脱硫活性との関係をFig. 2.1 - 2.5に示す。上記の通り、分散性の差異はほとんどみられない。したがって、分散性を示す値と脱硫活性との相関性も、分散性の絶対値あるいは相対値のいずれかを横軸にして比較しても、ほとんど無いことが分かる。

これは上智大の活性評価と物質研の活性評価との相関性が少ないことから、評価する研究室および条件の違いによって得られる値の絶対値はもちろん相対的な順序さえも変化するという問題点を含んでいることを示唆する。さらに微妙な活性差を議論するためには、活性評価法の標準化等が必要かもしれない。





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

様々な条件により調製した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(AIK 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)285.0eVにより補正を行った。また表面組成は、各元素の感度係数を用いて測定結果から換算した相対面積の比より求めた。

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、高压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250~400mg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;7.6~12.1h<sup>-1</sup>である。反応原料として、DBT:4-MDBT:4,6-DMDBT=1:1:1のn-ドアカン溶液(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 値を求めた結果、O(1s);531.1~531.6eV, Al(2p);74.6~74.8eV, Mo(3d<sub>3/2</sub>);235.6~236.5eV, Mo(3d<sub>5/2</sub>);232.9~233.3eVの間で変化しており触媒間で大きな違いはなかった。これは他のXPSによる結果(H7,p11,13, H8,p20)と一致した。一方、各触媒の表面組成をMo/Al比から評価した(Table 1,2)。その結果、乾燥時に空気気流無し(1-IRS,2-ISS vs.3-IRA,4-ISA vs.5-IRV,6-ISV)で、昇温速度が遅い(1-IRS vs.2-ISS, 3-IRV vs.4-ISA, 5-IRV vs.6-ISV) ほうがMo原子の表面濃度が高いことがわかった。他のXPSの結果(H7,p11,13)からも同様な傾向が見られた。またXRD(H7,p4), LRS(H7,p28)の結果から、バルクのMoO<sub>3</sub>の形成が少ないことも関係していると考えられる。含浸時の液量やpH、焼成時の温度や条件については、BAT法による表面積測定(H8,p30)等で触媒間による違いが見られてたものの、本実験では明確な傾向が見られなかった。

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 1,2 に示した。含浸法にて調製したサンプルにおいては、乾燥時に空気気流無し(1-IRS,2-ISS vs.3-IRA,4-ISA vs.5-IRV,6-ISV)で、昇温速度が遅い(1-IRS vs.2-ISS, 3-IRV vs.4-ISA, 5-IRV vs.6-ISV)ほうがわずかに高い活性を示した。これは、Moの表面濃度が高く、バルクのMoO<sub>3</sub>の形成が少ないためと考えられる。また、含浸時については、液量が少ないものが低活性であった(IRS-2 vs. IRS-1,IRS-3)。これは、内川らのXPSの結果(H8,p20)やEPMA(H8,p13)の結果から、含浸液量が少ないとMoの分散性が低くなるためと考えられる。含浸時のpH、焼成時の温度や条件については、脱硫活性に明確な違いが見られなかった。

平衡吸着法については、XPS(H7,p13), EPMA(H8,p13),BAT法による表面積測定(H8,p30),NOプローブ法(H8,p34)等の結果から、Moの分散性の高い触媒が調製可能であると考えられる。これは、調製条件において最も触媒に影響を及ぼす乾燥過程が無いためと考えられる。脱硫活性については、含浸法に比べMoの担持量が異なるため明確には比較できない。また、脱硫触媒は硫化処理を行ってから反応に供するため、メタノールの酸化反応(H7,p32, H8,p28)等に比べ、Moの構造の違いが反応に反映されにくいと考えられる。

【結論】

- 1) 乾燥過程において、空気流通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。
- 2) 含浸時において、液量が少ないと脱硫活性が低い触媒となる。
- 3) 平衡吸着法は、含浸法に比べMoの分散性が高い触媒の調製が可能である。

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

Table 1 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 (Mo/Al)	転化率 %		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
1-IRS (0.084)	87.7	69.1	25.7
2-ISS (0.083)	89.1	72.2	28.1
3-IRA (0.077)	83.1	63.4	24.7
4-ISA (0.081)	88.8	65.3	25.7
5-IRV (0.075)	79.1	60.6	25.2
6-ISV (0.079)	82.4	61.1	26.5
7-ESA (0.080)	95.1	74.2	32.3
8-ESV (0.085)	95.9	76.3	33.4
9-IRS (0.077)	84.5	68.7	25.3
10-ISV (0.075)	82.1	54.8	19.9

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 (Mo/Al)	転化率 %		
	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
IRS-1 (0.080)	82.1	53.7	42.6
IRS-2 (0.080)	82.8	50.7	32.9
IRS-3 (0.078)	85.9	56.8	43.4
IRS-4 (0.079)	81.3	52.4	40.0
IRS-5 (0.076)	80.4	55.0	40.1
IRS-6 (0.079)	83.9	50.2	35.5
IRS-7 (0.079)	84.0	51.6	32.5
IRS-8 (0.079)	87.4	56.6	37.1
IRS-9 (0.082)	85.5	55.6	41.2
ERS-10 (0.071)	78.5	46.2	32.1
ERS-11 (0.073)	81.3	46.2	30.8
ERS-12 (0.073)	83.8	47.9	28.0

本研究を進めるにあたって、亀田史生、星野和宏、芳仲聰、志村忠にご協力頂きました。

## 参照 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いたジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

(東農工大工) 加部利明・石原 篤

### 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、ジベンゾチオフェン(DBT)の水素化脱硫反応(HDS)を行い、触媒活性及び生成物選択性を比較した。

### 2. 実験

脱硫反応には固定床流通式反応装置を用い、0.42-0.84mmの大きさにふるった各参照触媒0.2gを石英砂で3ccに希釈して用いた。触媒を反応前に $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ( $\text{H}_2\text{S}$  3%)の混合ガスで400℃で3時間予備硫化した後、反応温度260-340℃、反応ガス全圧50 kg/cm<sup>2</sup>、水素流量18l/h、WHSV70h<sup>-1</sup>、DBT1.0wt%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。

### 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。表1に各触媒の各温度におけるDBTの転化率、担持量当りの転化率及びBPへの選択率を示す。DBTの転化率は260℃、300℃及び340℃の何れの温度でも含浸法で調製したIRS-1及びIRS-6が高活性であったが、担持量当りの転化率を比べた場合、340℃での活性はIRS-6>ERS-10>IRS-1>ERS-11の順で低下したが、活性の差は小さいものであった。各触媒の $\text{MoO}_3$ の担持量はIRS-1、IRS-6、ERS-10及びERS-11でそれぞれ13.3、12.9、11.2及び11.1wt%として計算した。含浸法で調製し、焼成温度を400℃にしたIRS-6で、DBTのHDS活性が最も高く、焼成温度が400℃でも高活性が得られることが明らかとなった。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。BPへの選択率を比べた場合、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、アルミナ担持酸化モリブデンを予備硫化して硫化物の状態で使用した場合、DBTのHDSにおいて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た。

表1 参照触媒の各温度におけるDBTの転化率、担持量当りの転化率及びBPへの選択率

Catalyst	Temperature	Conv. of DBT (%)	Conv./担持量	Select for BP (%)
IRS-1	260 °C	0.7	0.05	87
IRS-1	300 °C	6.1	0.46	93
IRS-1	340 °C	16.0	1.20	90
IRS-6	260 °C	0.9	0.07	89
IRS-6	300 °C	6.6	0.51	92
IRS-6	340 °C	18.2	1.41	89
ERS-10	260 °C	0.8	0.07	88
ERS-10	300 °C	6.1	0.55	94
ERS-10	340 °C	14.2	1.27	90
ERS-11	260 °C	0.7	0.06	85
ERS-11	300 °C	4.1	0.37	95
ERS-11	340 °C	12.8	1.15	91



# NOをプローブ分子に用いたMo硫化物構造のMorphologyの検討

(平成7年度発表)

東北大学大学院工学研究科  
山田 宗慶

## 1. 緒言

平成7年度は、乾燥方法を系統的に変化させた触媒に硫化処理を施し、このもののNO吸着量を測定した。これらの結果に基づき、硫化処理後のMoの分散度と前駆体である $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の乾燥方法と構造との関係を考察した。

## 2. 実験

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。

## 3. 結果及び考察

### 3.1. Moの分散度と乾燥方法との関係

提供された $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ に硫化処理を施し、このもののNO吸着量を測定することにより、硫化 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のMoの分散度を評価した。先ず有馬らの蛍光X線分析による $\text{MoO}_3$ 担持量をもとに2Mo/NOを改めて算出し、硫化Moの分散度を再評価した。その結果を表2に示す。配位不飽和なMoにNOが2分子吸着すると仮定すれば、2Mo/NOは配位不飽和なMoを1つ形成するのに必要なMo原子数を示す。つまり、この値が大きいほど $\text{MoS}_2$ のクラスターサイズが大きいと考えることができる。2-ISS、4-ISA及び6-ISVについて再現性を確認した(括弧内の値)。

先ず含浸法で調製した触媒に関して、乾燥時の昇温速度は硫化物のMo/2NOに影響を及ぼさないが、乾燥時の雰囲気はMo/2NOに影響を及ぼすことが分かる。つまり空気流通無しで乾燥した触媒(1-IRS、2-ISS及び9-IRS)では $16 \leq 2\text{Mo}/\text{NO} \leq 17$ であるが、減圧乾燥した触媒(5-IRV、6-ISV及び10-ISV)では $13 \leq 2\text{Mo}/\text{NO} \leq 14$ であり、後者の触媒のMoの分散度は平均で約20%高い。なお空気流通下で乾燥した触媒(3-IRA及び4-ISA)では $14 \leq 2\text{Mo}/\text{NO} \leq 15$ であり、上記二者の触媒との序列は明確ではない。

一方平衡吸着法で調製した触媒に関して、乾燥時の雰囲気(空気流通下或いは減圧乾燥)

は硫化Moの分散度に影響を及ぼさない。

### 3.2. 硫化Moの分散度と水素化脱硫活性及び水素化活性との関係

筆者らがNO吸着量から推定した硫化後のMo分散度と、各含硫黄有機化合物(DBT、4-MDBT、4,6-DMDBT)及びナフタレンの転化率の関係をそれぞれ図2-1~2-6に示す。ただし転化率の値は、有馬らの蛍光X線分析によるMoO<sub>3</sub>担持量をもとにMoO<sub>3</sub> 13wt%の値に換算してある。西嶋らのHDS活性試験によるDBTの転化率や、持田らの水素化活性試験によるナフタレンの転化率は2Mo/NOの値にかかわらずほぼ同じ値を示した。このことはMoS<sub>2</sub>クラスターサイズが小さい触媒が必ずしも高い活性を示すわけではないことを示している。また、瀬川らによる基質としてDBT、4-MDBTを用いたHDS活性試験や、持田らによる基質として4,6-DMDBTを用いたHDS活性試験での各基質の転化率の触媒間でのばらつきは、西嶋らのHDS活性試験によるDBTの転化率や、持田らの水素化活性試験によるナフタレンの転化率の触媒間でのばらつきに比べて大きいようである。瀬川らや持田らによるHDS活性試験での各基質の転化率と2Mo/NOとの間の関係は明確ではない。

### 3.3. 硫化Moの分散度とMoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造との関係

3.1で述べた硫化Moの分散度に及ぼす乾燥方法の影響に関して、MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のキャラクターゼーションの結果をまとめると以下のようになる。

まず、丹羽らのメタノール酸化反応の結果から、空気流通無しで乾燥した触媒と減圧乾燥した触媒とで違いがあることが見て取れる。つまり、メタノール酸化反応ではHCHO生成活性は空気流通無しで乾燥した触媒で高い。またBAT法(片田)の結果から、予稿集に記載のMoO<sub>3</sub>表面積を各触媒のMoO<sub>3</sub>担持量で規格化した場合、空気流通無しで乾燥した触媒と減圧乾燥した触媒とでは後者でMoの占有面積が大きいと判断できる。さらに空気流通無しで乾燥した触媒では、バルクのMoO<sub>3</sub>の生成が少ないことがXRD(有馬)及びLRS(吉田)測定から示されている。以上に述べた結果は、筆者らの空気流通無しで乾燥した触媒と減圧乾燥した触媒とで硫化後のMo/2NOが異なるという結果と符合する。しかしLRS測定の結果は、以下の点で筆者らの結果と符合しない。つまり平衡吸着法で調製した触媒の硫化後の2Mo/NOは乾燥雰囲気に影響を受けないのに対して、LRS測定による半定量的な見積もりでは両者でバルク状MoO<sub>3</sub>の生成量が著しく異なる。このため、メタノール酸化反応及びBAT法の結果との対応に注目した。

丹羽らは、HCHOの生成にはtwin型のMoサイトが必要であること及び水溶液中でのMo種の化学平衡から、HCHO生成活性の違いを以下の様に考察している。つまり空気流通無しで乾燥した場合には、減圧(及び空気流通)で乾燥した場合と比較してMoがモノマー構造(MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)よりもポリマー構造(Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>)で表面に担持されやすいため、HCHO生成活性が高いと考察している。この場合、空気流通無しで乾燥した触媒でMoの占有面積が大きいと予想されるが、これはBAT法の結果から支持される。

硫化後のNO吸着量測定と $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のHCHO生成活性との対応から、乾燥過程でMoがモノマー構造で担持されやすい場合には硫化後のMoの分散度が高く、ポリマー構造で担持されやすい場合には硫化後のMoの分散度が低いことになる。硫化によりMoの配位構造は大きく変化するため、両者の対応にどの程度必然性を認めるかは問題が残る。ここで両者の対応に関連を挙げると、Moがモノマー構造で担持される場合には、個々のMo原子が $\text{Al}_2\text{O}_3$ と結合するため硫化過程でMoのシタリングが起りにくいことが考えられる。

#### 4. 結論

含浸法で調製した場合、空気流通無しで乾燥した触媒と減圧乾燥した触媒とで硫化後の2Mo/NOに違いが見られる。後者の触媒では、前者の触媒と比較してMoの分散度が20%程度高い。上記のNO吸着量測定の結果は、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のメタノール酸化反応及びBAT法の結果と符合する。

**Table 2 Amount of NO adsorbed on catalysts**

	NO uptake [ml/g-cat.]	2Mo/ NO [mol/mol]
1-IRS	2.89	16.1
2-ISS	2.97 (2.85)	15.2 (15.8)
3-IRA	3.01	14.7
4-ISA	2.73 (2.79)	13.8 (13.5)
5-IRV	2.88	13.4
6-ISV	2.91 (2.92)	13.2 (13.1)
9-IRS	2.74	16.5
10-ISV	2.82	14.4
11-ISV	2.79	13.7
7-ESA	3.14	14.2
8-ESV	2.97	15.2

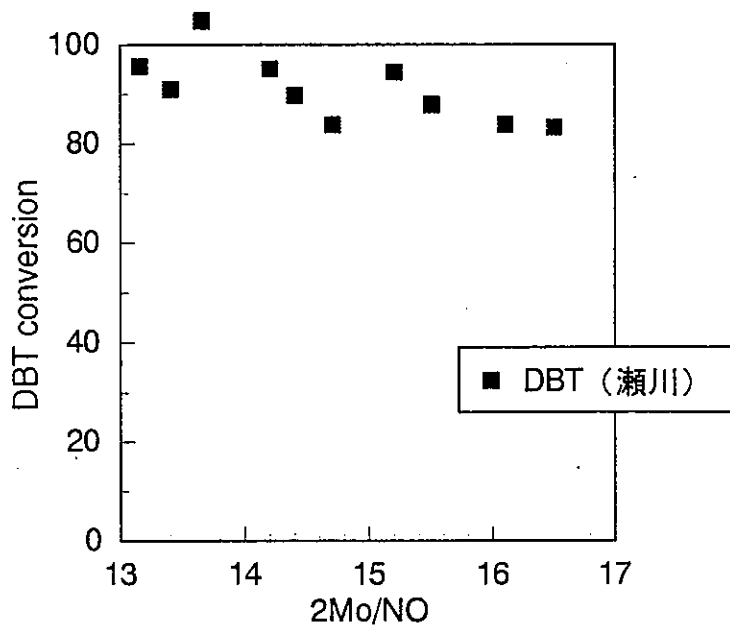


Fig.2-1 DBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

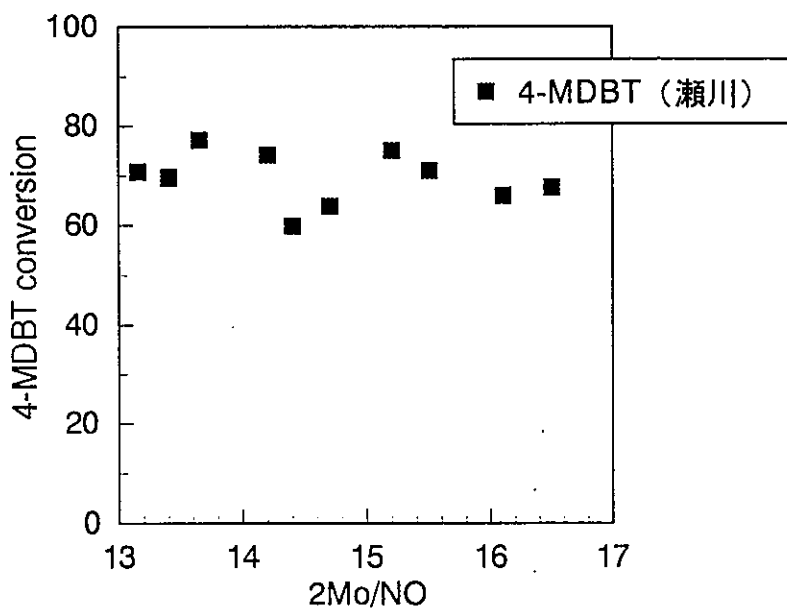


Fig.2-2 4-MDBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

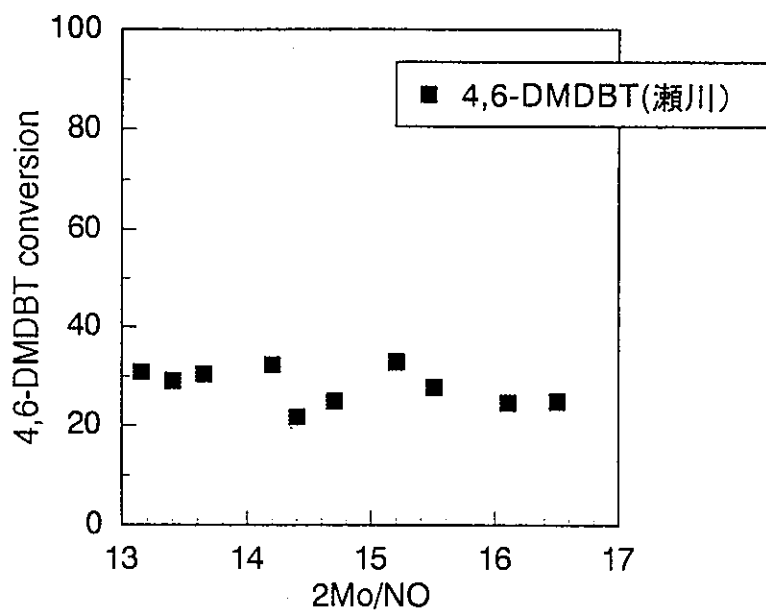


Fig.2-3 4,6-DMDBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

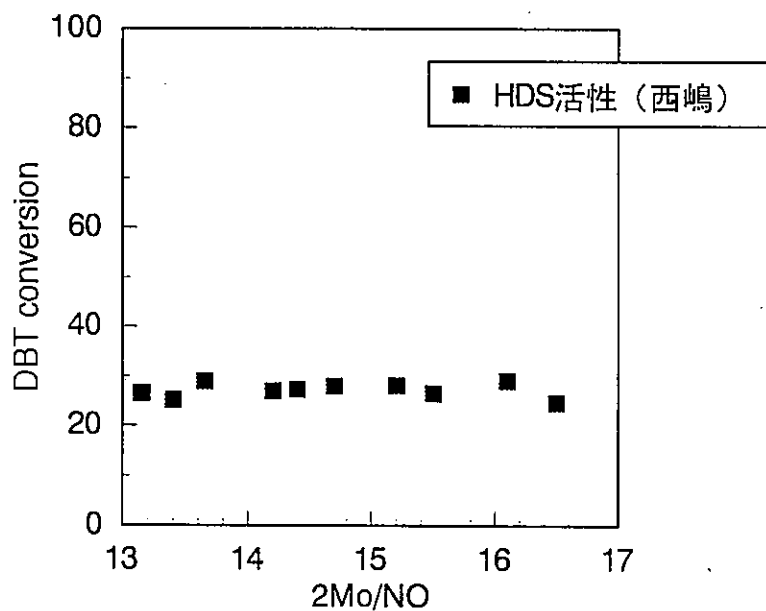


Fig.2-4 DBT conversion at 643K on sulfided catalysts.

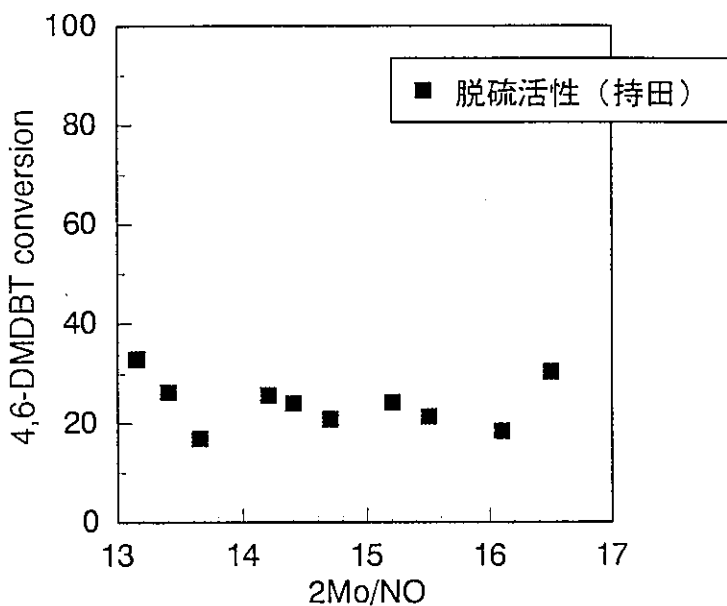


Fig.2-5 4,6-DMDBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

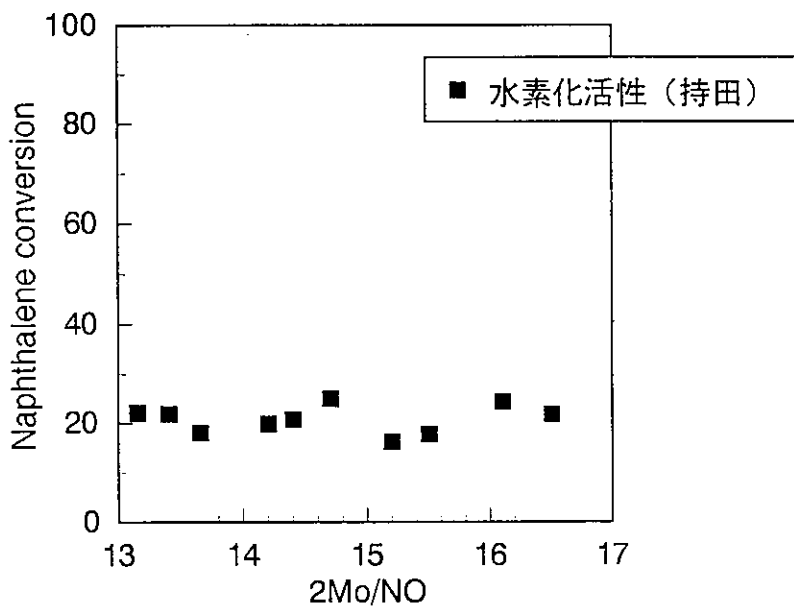


Fig.2-6 Naphthalene conversion at 573K on sulfided catalysts.

# NOプローブ法によるMoの分散性の評価(平成8年度発表)

## 1. 緒言

平成8年度は、焼成方法を系統的に変化させた触媒に硫化処理を施し、このもののNO吸着量を測定した。これらの結果に基づき、硫化処理後のMoの分散度と前駆体である $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼成方法と構造との関係を考察した。

## 2. 実験

各触媒を乳鉢で均一に粉砕した後、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。

## 3. 結果及び考察

### 3.1. Moの分散度と焼成方法との関係

提供された $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ に硫化処理を施し、このもののNO吸着量を測定することにより、硫化 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のMoの分散度を評価した。触媒間で $\text{MoO}_3$ 担持量が異なるため、NO吸着量と $\text{MoO}_3$ 担持量から算出した $2\text{Mo}/\text{NO}$ を硫化Moの $\text{MoS}_2$ クラスターサイズの指標とした。配位不飽和なMoにNOが2分子吸着すると仮定すれば、 $2\text{Mo}/\text{NO}$ は配位不飽和なMoを1つ形成するのに必要なMo原子数を示す。つまり、この値が大きいほど $\text{MoS}_2$ のクラスターサイズが大きいと考えることができる。得られた結果を表1に示す。IRS-1、IRS-8及びERS-11については再現性を確認した(括弧内の値)。

含浸法で調製した触媒と平衡吸着法で調製した触媒との比較から、両者で以下の様な違いがあることが分かる。つまり、含浸法で調製した触媒では $14 \leq 2\text{Mo}/\text{NO} \leq 15$ であるが、平衡吸着法で調製した触媒では $12 \leq 2\text{Mo}/\text{NO} \leq 14$ であり、後者の触媒で $2\text{Mo}/\text{NO}$ が小さく、かつその変化の幅が大きい。つまり含浸法で調製した触媒より平衡吸着法で調製した触媒の方がMoの分散度は高く、しかも焼成方法(焼成温度)の影響を受け易い。後者の触媒では、873Kで焼成した触媒(ERS-12)と比較して673Kで焼成した触媒(ERS-11)でMoの分散度が約20%高い。またERS-11は含浸法で調製した触媒と比較しても、Moの分散度が高いと言える。

### 3.2. 硫化Moの分散度と水素化脱硫活性及び水素化活性との関係

筆者らがNO吸着量から推定した硫化後のMo分散度と、各含硫黄有機化合物(DBT、4-MDBT、4,6-DMDBT)及び1-メチルナフタレンの転化率の関係をそれぞれ図1-1~1-5に示す。ただし転化率の値は、有馬らの蛍光X線分析による $\text{MoO}_3$ 担持量をもとに $\text{MoO}_3$  13wt%の値に換算してある。どの物質を基質として用いた場合も、2Mo/NOの値にかかわらず転化率はほぼ同じ値を示した。このことは $\text{MoS}_2$ クラスターサイズが小さい触媒が必ずしも高い活性を示すわけではないことを示している。

### 3.3. 硫化Moの分散度と $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造との関係

筆者らのNO吸着量測定から、平衡吸着法で調製した触媒の方がMoの分散度は焼成方法の影響を受け易いことが分かった。この点に関して、硫化前の $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ のキャラクター化の結果をまとめると以下の様になる。

先ず千代田らは、EPMA測定からいずれの調製法でも成型体内でのMoの分布は焼成方法の影響を受けないことを示した。内川らも、XPS測定からいずれの調製法でもMoの分散度は焼成方法の影響を受けないと推定している。これに対して、五十嵐ら(メタノールの酸化反応)及び片田(BAT法)は、いずれの調製法でもMoの分散度(Moの占有面積)は焼成方法の影響を受けると推定している。さらに吉田ら(LRS)及び瀬川ら(XPS)の結果を見ると、含浸法で調製した触媒ではMoの分散度は焼成方法の影響を受けるが、平衡吸着法で調製した触媒ではほとんど影響を受けないと判断できる。この様に筆者らの硫化処理後の上記の推測と単純に対応する酸化状態のキャラクター化の結果は見あたらない上に、測定手法により $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造に対する評価が異なるため、硫化Moの分散度を規定する前駆体 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の構造因子を明確にすることは困難である。

筆者らは、ERS-11で硫化Moの分散度が最も高いと推定したが、この触媒に限定して他のキャラクター化と比較してみた。EPMA、XPS及びLRS測定の結果から、ERS-11が特異な触媒であると判断することはできなかった。これに対してメタノールの酸化反応の結果から、ERS-11はHCHO生成活性が最も低いことが示された。またBAT法の結果から、ERS-11でMoの占有面積が最も大きいことが示された。これらの事実は昨年度の丹羽らの考察にもとづけば、ERS-11ではモノマー構造のMoが多いことを意味する。従って、昨年度の報告でも触れた様に、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ でのモノマー構造の形成と硫化後のMoの高い分散度との間に何らかの関連がある。

## 4. 結論

含浸法で調製した場合、焼成方法の違いが硫化後の2Mo/NO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、分散度がやや高く、しかも焼成方法を変えると硫化後の2Mo/NOの値が2程度変化し、焼成方法の違いが硫化後のMoの分散度に反映されている。平衡吸着法で調製した触媒では、焼成温度を変えることにより硫化Moの分散度が20%程度変化している。

含浸法で調製した触媒と平衡吸着法で調製した触媒との違いに関して、前駆体酸化物のキャラクタリゼーションの結果との対応は明確ではない。これに対して、硫化Mo/2NOの最も小さい触媒はメタノール酸化活性(HCHO生成活性)が最も低く、またMoの占有面積が最も大きいことがBAT法から示された。

**Table 1 Amount of NO adsorbed on catalysts**

	NO uptake [ml/g-cat.]	2Mo/ NO [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

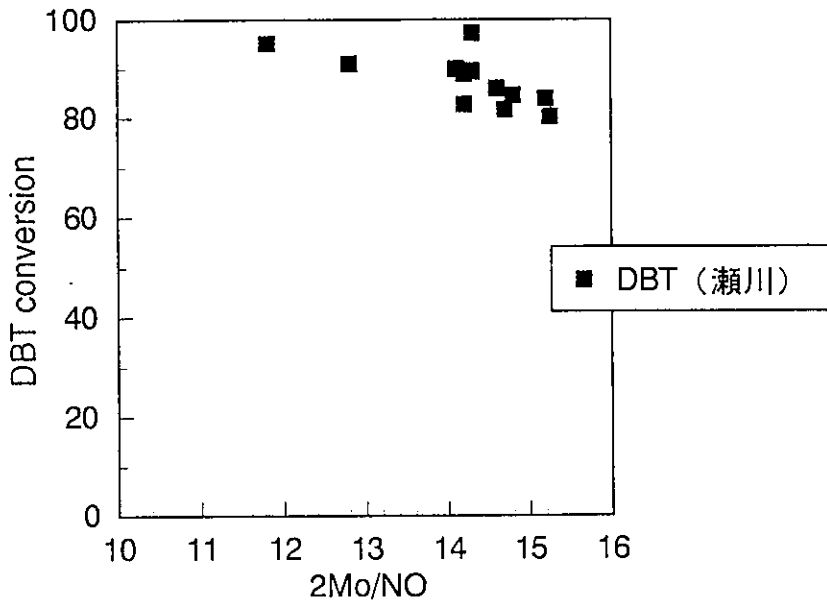


Fig.1-1 DBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

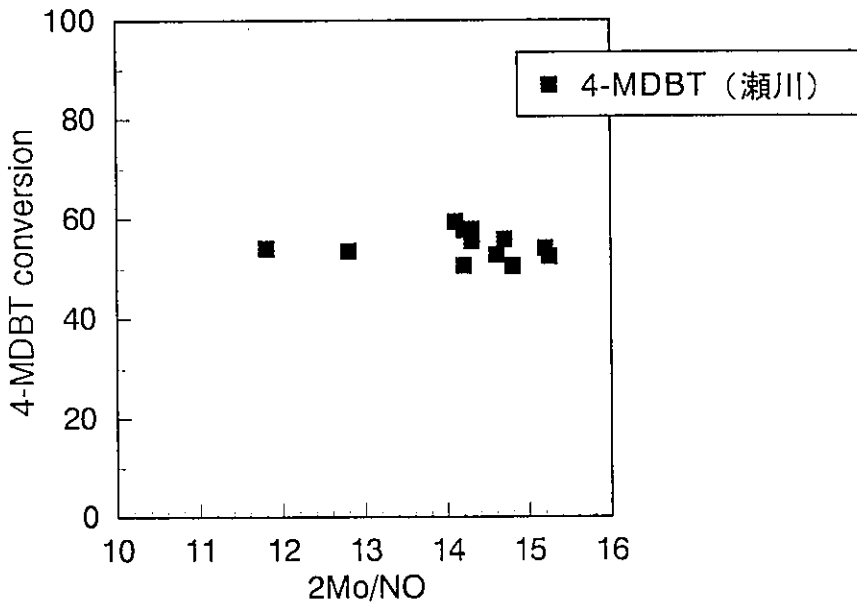


Fig.1-2 4-MDBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

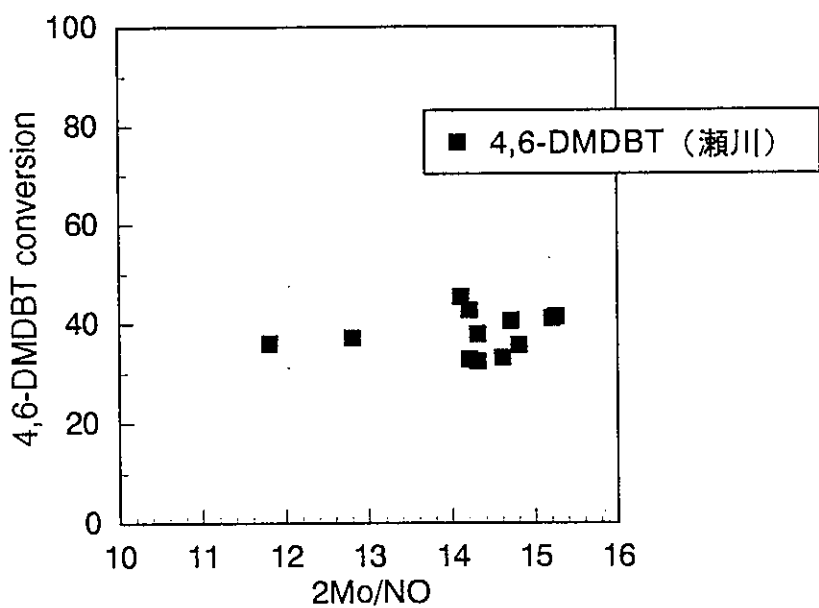


Fig.1-3 4,6-DMDBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

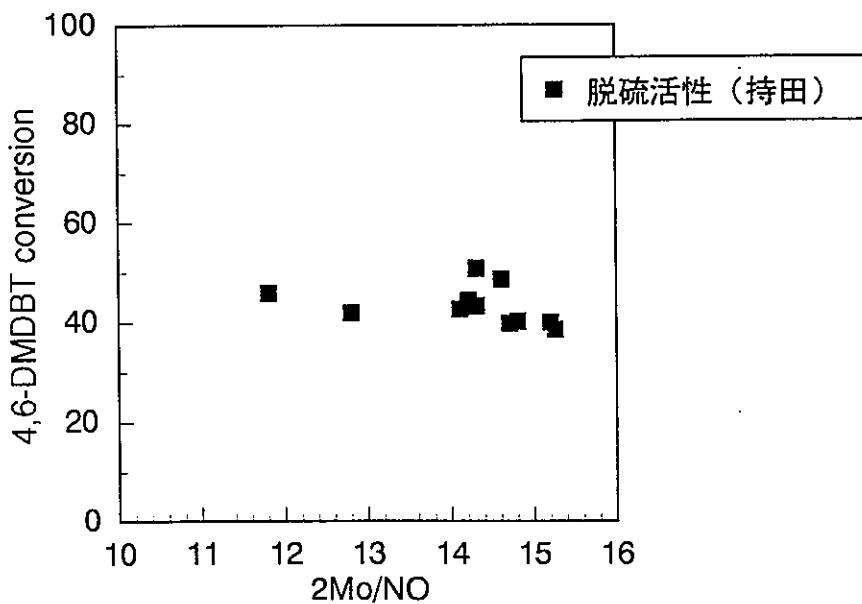


Fig.1-4 4,6-DMDBT conversion at 573K on sulfided catalysts.

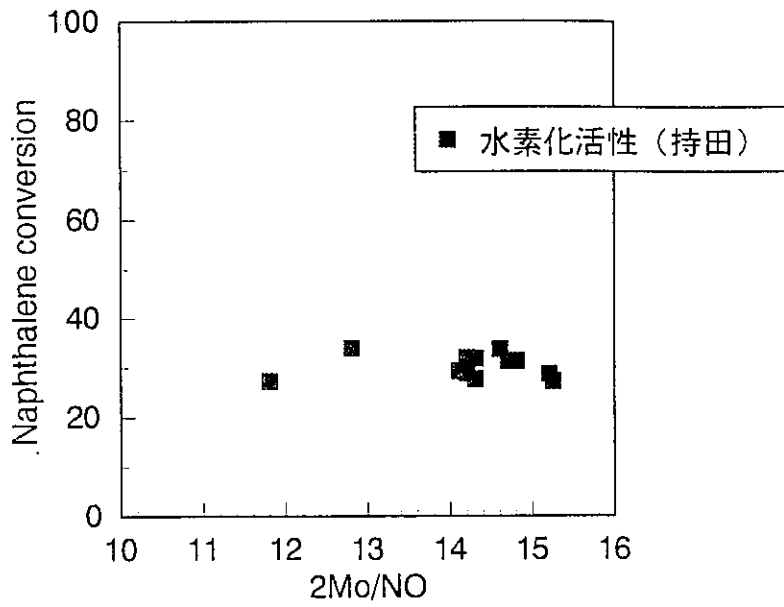


Fig.1-5 1-Metylnaphthalene conversion at 573K on sulfided catalysts.