

第82回 触媒討論会に参加して

建設・機械系（応用化学科） 小林 隆 夫

1. 研修日時・場所

日 時 1998年9月16日（水）～19日（土）

場 所 愛媛大学城北キャンパス

2. 研修目的

触媒は化学工業に欠くことのできないものであり、近年では化学工場内だけでなく、例えば大気汚染防止や各種民生機器などにも使用され、その重要性はますます高くなってきている。触媒討論会は今回で82回を数えるが、触媒科学・触媒反応などに関する最新の研究やその成果について発表・討論する場となっており、それらの動向や情報に接するために参加してきた。発表内容と数は多岐・多数に及ぶが、ここでは関心のあった触媒反応に関わる3例の発表の概要あるいは抜粋を紹介することで研修報告とする。

3. 研修内容

3.1 固体酸としてのFSM-16の触媒特性

山本孝、田中庸裕、船引卓三、吉田郷弘（京都大学大学院工学研究科）

近年、均一なメソ孔、高表面積をもつシリカMCM-41、FSM-16にAl, Ti等を担持、骨格内導入した触媒の示す固体酸性について活発に研究されている。一般的にシリカは不活性で、水酸基の酸強度は極めて弱いとされているため、シリカのみからなるメソ多孔体自身の酸塩基性質については着目されていなかった。我々は水ガラスのみを原料として合成したFSM-16が固体酸性質を示すことを見いだした。本研究においてはアルミニウム無添加のFSM-16が示す固体酸性をモデル反応に対する触媒特性、表面性質、構造について検討を行った。

Fig. 1に1-ブテン異性化反応の前処理温度に対する反応初速度と触媒の表面積の変化を示す。反応活性は前処理温度に大きく依存し、673 Kで最高活性を示した。活性低下に対する表面積減少の割合は遥かに小さく、高温で前処理を行うと表面性質が変化したことを示している。

Fig. 2にFSM-16の水の昇温脱離プロ

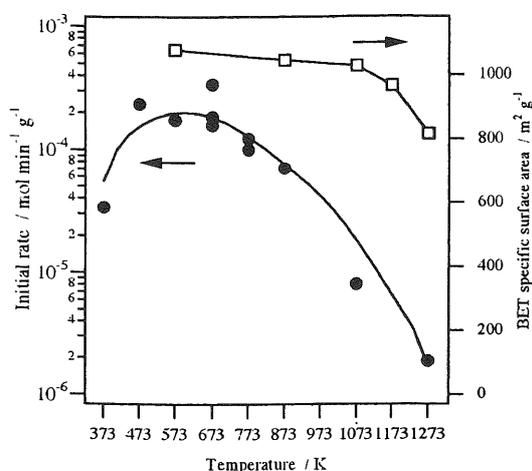


Fig. 1 Plots of initial rates for but-1-ene isomerization over FSM-16 and BET specific surface area vs pretreatment temperatures. Dead volume, 200 cm³; catalyst, 50 mg; but-1-ene, 400 μmol; reaction temperature, 323 K.

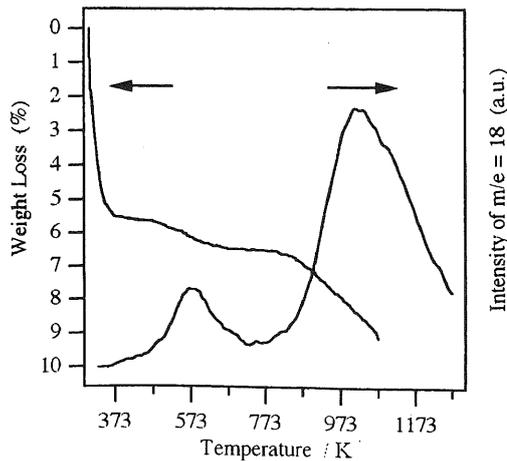


Fig. 2 Thermogravimetric analysis and H₂O-TPD profile of FSM-16. Prior to TPD measurement, 20 mg of FSM-16 was evacuated at 373 K for 1 h.

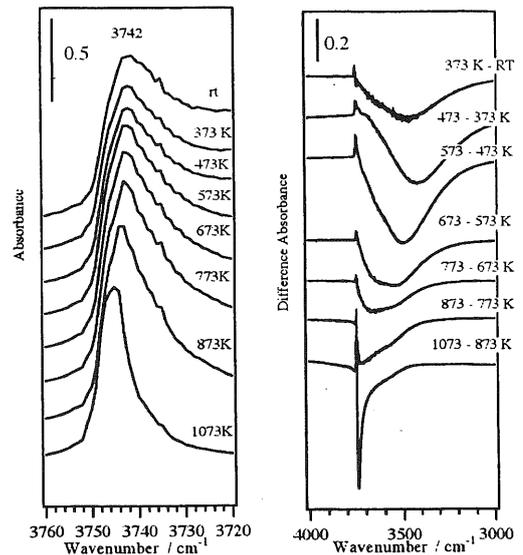


Fig. 3 IR spectra of FSM-16 evacuated at various temperatures.

ファイルならびに熱重量変化を示す。水の昇温脱離プロファイルには、573 Kに小さな極大が存在し、873 K以降に大きなピークが認められた。加熱排気に伴うFSM-16の水酸基の変化を赤外分光法で検討した結果を、差スペクトルと併せてFig. 3に示す。FSM-16の孤立水酸基に帰属されるピークは3742 cm⁻¹に現れ、873 K以上の排気で高波数側へシフトし、1073 K排気では3745 cm⁻¹となった。各々の差スペクトルから、活性が最大となる673 KまではFSM-16表面へ水素結合した吸着水が脱離しており、それより高温では孤立水酸基の脱離が進行していることが示される。TG-TPDより示される2段階目の脱水は、上述した加熱による孤立水酸基のピークのシフト、触媒活性低下と密接に対応していた。

Fig. 5に423 Kでピリジン吸着させたIRスペクトルを示す。SiO₂ gel上には水素結合するサイトのみ観察されたのに対し、最高活性を示した673 K前処理FSM-16上にはLewis、Brønsted両酸点に帰属されるピークが観察された。1073 K前処理のFSM-16では、L-ピリジンに帰属される1455、1624 cm⁻¹のピーク強度がわずかに増加し、B-ピリジンに帰属される1545 cm⁻¹のピークは消失した。1455、1490 cm⁻¹のピーク面積より算出したFSM-16上のLewis、Brønsted酸点の濃度比は、前処理温度673、1073 Kにおいてそれぞれ2.6、5.6であった。触媒活性が完全に回復しているFSM-

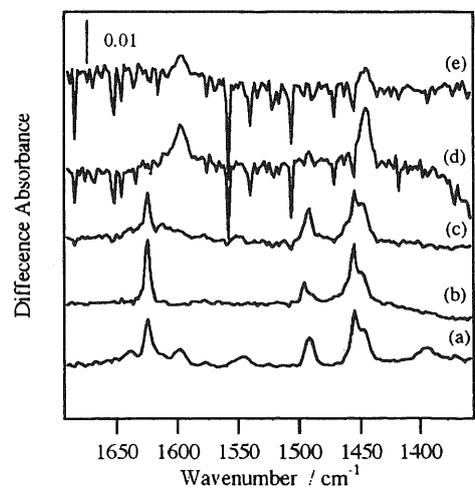


Fig. 5 FTIR spectra of adsorbed pyridine at 423 K: fresh FSM-16 (21 mg) (a), FSM-16 1073pre (20 mg) (b), FSM-1173H (30 mg) (c), FSM-1373H (80 mg), and SiO₂ gel (80 mg) (e)

1173H上にはB-ピリジンに帰属されるピークが再び確認され、Lewis、Brönsted酸点の濃度比も2.6であった。この結果は、オレフィン異性化反応にはLewis酸点は関与せず、Brönsted酸点が活性種であることを示している。

以上から次のことがいえる。FSM-16は不純物元素に依存しない固体酸性質を示し、オレフィン異性化反応に673Kで最高活性を示す。活性種は、隣接基間で弱く水素結合した孤立水酸基に由来するBrönsted酸点である。高温処理により失活したFSM-16の固体酸性質は水和処理により回復し、酸性質発現にはFSM-16結晶構造保持が必須である。

3. 2 CVD法による固体酸触媒の調製

佐藤智司（千葉大学工学部）

Chemical Vapor Deposition (CVD)法は、気相から活性成分を担体上に蒸着させるため、活性成分の均一かつ高分散な担持が可能であり、その表面構造の解析も比較的容易である。これまでに、B, P, Siなどの酸化物をシリカ、アルミナ、シリカアルミナなどの担体上に蒸着させた触媒について、その触媒活性および構造・物性を検討してきた。塩化アルミニウムをシリカなどに固定化した触媒が強酸性を示し、パラフィン類の骨格異性化反応に活性を示すことは知られている。しかし、固定化された塩化アルミニウムの担体表面での構造については解明されていない。ここでは、シリカ担体上に塩化アルミニウム蒸着固定化した触媒の固体NMR測定による表面構造とアルキル化反応に対する触媒活性の相関について報告する。

塩化アルミニウムの蒸気とシリカ担体を接触させて固定化した塩化アルミニウム触媒では、塩化アルミニウムは塩化水素を発生しながら固定化される。塩化アルミニウム蒸気がシリカ担体と反応して発生した塩化水素量と触媒中に残った塩素量の比から固定化された塩化アルミニウムの量と組成を計算した (Table 1)。塩化アルミニウムの固定化量は調製温度に依存し、150℃での固定化量は400℃での固定化量の約2倍である。また、これらの固定化触媒は触媒活性も異なり、150℃で固定化した試料はベンゼンのアルキル化反応に対して触媒活性を示すのに対して、300℃以上で固定化した試料は触媒作用を示さない。

固定化塩化アルミニウム触媒の²⁷Al-MAS NMRスペクトルにおいて、300℃で調製したAlCl₃種からなる触媒には、2、36、65 ppmにピークが観測された (Fig. 1-a)。この試料を空気中で湿気にさらすと、36、65 ppmのピークが消失し2 ppmのピークのみをもつスペクトルに変化した (b)。この変化は水の吸着により6配位のAlに変

Table 1. Contents of Cl and Al in the catalysts prepared under different conditions and their catalytic performance (TOF).

Treatment ℃	Deposition ℃	X value in Al ₂ Cl _x ^a	Loading of Al mmol/g	TOF ^b
400	400	3.9	1.35	0.4
300	300	3.9	1.90	0.5
150	150	4.4	2.38	30
300	150	4.7	2.20	30
400	150	5.0	1.91	29

^aThe value was calculated from chlorine contents both of remaining chlorine on the silica support and of produced HCl during deposition. ^b Turnover frequency.

化したことを示している。さらに、サンプル b を 500℃ で加水分解するとスペクトルが変化し、2、33、54 ppm にピークが観測された (c)。これらはそれぞれ 6、5、4 配位のアルミニウムに帰属される。サンプル a の 36、65 ppm のピークが低波数側の 33、54 ppm にシフトしていることは、加水分解の過程で Al に結合した塩素が酸素または水酸基に置換されたことを示している。つまり、a の 36、65 ppm のピークはそれぞれ 2 個の塩素と 3 個または 2 個の酸素と結合した 5、4 配位のアルミニウムに帰属される。また、2 ppm の 6 配位のピークは 2 個の塩素と 4 個の酸素と結合した Al であるが、すべての酸素がシリカ表面の水酸基とは限らず、少なくとも 1 個は水分子であると考えられる。

一方、150℃ で調製した Al_2Cl_5 種からなる触媒では、5 配位のピークが 42 ppm にシフトし、85 ppm に新たにピークが現れた (Fig. 1-d)。溶液中で 4 配位をとる Al_2Cl_6 のケミカルシフトが 83 から 91 ppm であることから 150℃ で調製した触媒に現れた 85 ppm ピークは塩素が 4 つ配位した Al (以下 $AlCl_4$) によるものと考えられる。また、42 ppm にシフトした 5 配位のピークは 36 ppm の Al 種より結合している塩素の数が多いと推測される。さらに、150℃ で調製した (d) の試料を 500℃ で排気したところ、スペクトルが (a) スペクトルと一致したことから Al_2Cl_5 種が $AlCl_3$ を放出して $AlCl_2$ 種に変化したことがわかる。

以上の結果から、シリカ担体上に蒸着した塩化アルミニウム種の表面構造を Fig. 2 のように結論した。高温で調製すると単量体の $AlCl_2$ 種が表面水酸基に結合して 4 または 5 配位で固定化された構造 (b, c) となり、低温で調製するとこの $AlCl_2$ 種に $AlCl_3$ が配位した 2 量体として固定化された Al_2Cl_5 構造 (a) となる。これらの構造中のプロトンの数は固定化時に発生した塩化水素の量から計算して求めた値であって、 Al_2Cl_5 種は $AlCl_2$ 種に $AlCl_3$ が配位することによって $AlCl_2$ 種よりも求電子性が高く、 Al_2Cl_5 種が配位したシリカ表面の水酸基が解離してプロトンを放出し、強酸性を示すものと考えられる。

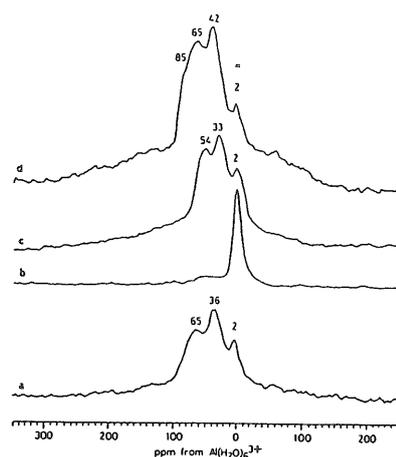


Fig. 1. ^{27}Al -MAS NMR spectra of silica-supported aluminium chloride. a. prepared at 300℃ ($AlCl_3$); b. sample a was exposed to atmosphere for 48 h; c. sample b was hydrolyzed at 500℃; d. prepared at 150℃ (Al_2Cl_5)

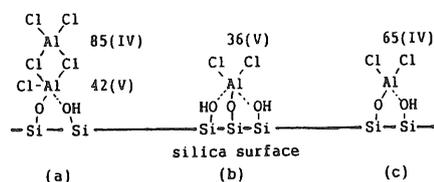


Fig. 2. Probable structures of grafted aluminium chloride. a. Al_2Cl_5 ; b, c. $AlCl_2$. The number denotes the chemical shift of ^{27}Al , and the number in parenthesis denotes the coordination number.

3. 3 水素化脱硫反応におけるモリブデン窒化物触媒の劣化機構の解析

清優、尾見信三、永井正敏（東農工大院BASE）

石油留分の水素化精製における脱硫触媒の活性低下の要因には、コーク堆積、メタル被毒、活性点劣化等がある。773K窒化アルミナ担持モリブデン触媒によるジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応において、触媒活性は大きく低下し、触媒の表面上で反応初期にOとS、中期以降にNとSが交換されていた。そこで本研究では水素化脱硫反応中のモリブデン窒化物触媒の劣化機構を検討した。

各触媒毎に触媒表面に形成されるモリブデン種が異なり、活性とその挙動がそれぞれ異なるのがわかる（Fig. 1）。窒化温度773K、973K、1173Kで形成されるモリブデン種は、XRDからそれぞれ MoO_2 、 Mo_2N 、Mo金属であり、硫化触媒では MoO_2 となった。各触媒のHDS速度の経時変化を見ると、反応開始から2時間までに触媒活性は急激に低下し、その後12時間まで徐々に低下している。このことから、触媒上に存在する活性種には、急激に失活する活性点と徐々に劣化する活性点が存在すると考え、反応初期（2時間以内）を領域I、反応中期以降（2時間以降）を領域IIとして、各領域での劣化を解析した。各領域での劣化速度を擬1次として仮定し、各領域の速度式を算出し、二つの領域の速度式を連立1次速度式として表した（Fig. 2）。各触媒の劣化関数は、その劣化度 ϕ は異なるが、各触媒は類似した関数を示し、触媒活性の挙動を正確に表現できた。特に窒化温度773K、973Kの触媒と硫化触媒は反応後期の劣化定数 α_B が類似した値を示した（Table 1）。したがって、これら触媒上に形成されるモリブデン種は同じと考えられる。さらに、領域IIでは領域Iで観測されなかった水素化生成物が徐々に観測されはじめたことから、反応中にある種の活性種が形成された

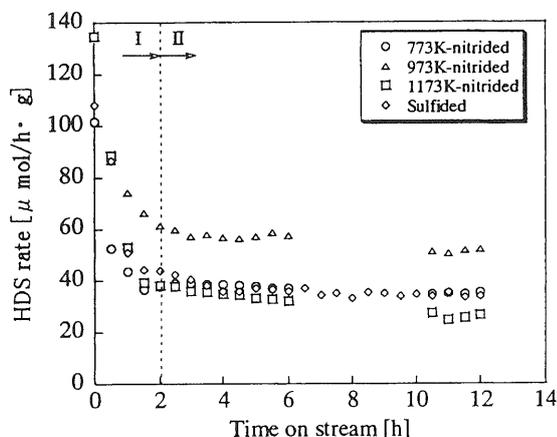


Fig.1 The rate for HDS of DBT on 97.1% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

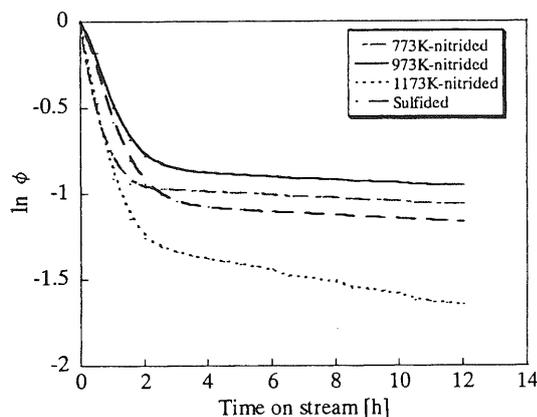


Fig.2 Deactivation mechanism analysis for 97.1% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts during HDS reaction.

Table1 Parameters of calculated deactivation function.

Catalyst	α_I	α_{II}
773K	3.0	0.0085
973K	1.6	0.008
1173K	2.0	0.030
Sulfided	1.5	0.010

- 1). 入澤,永井,尾見,第80回触媒討論会,4D10,(1997)
- 2). J.B.Butt,Activation,Deactivation & Poisoning of Catalysts, P49,Academic Press, (1988)

と考えられる。XPSによる触媒表面上のS濃度は、反応後に増加していた。

以上のことから反応領域Ⅰでは、触媒上の活性点をSが被毒し、領域Ⅱでは触媒上にSが堆積し、劣化速度が徐々に低下したと考えられる。

4. 所 感

メソポーラスシリカであるFSM-16の製造法等は、本学技術部報告集3号の研修報告に紹介済みである。当初、ほとんどシリカのみからなるメソ多孔体は酸性質をもたない、あるいは仮に酸性質があるとしても極弱い性質のものであろうと考えられていた。今回この研究グループが合成したFSM-16も原料として水ガラス($\text{Na}_2\text{O}:15.37$, $\text{SiO}_2:31.93$, $\text{Fe}:0.0028$, $\text{Al}:0.0098$ wt%)のみを用いており、合成されたFSM-16には極微量のAlやFeなどが含まれている。一般的にゼオライト等のハイシリカ多孔体に酸点が発現するのは、基本骨格である SiO_4 四面体のSi部分にAlが配位するために電荷の不均衡が生ずることによるためである。この理屈からするならばここで合成されたFSM-16はAlを極微量しか含まないため固体酸触媒としての活性はあまりないはずである。しかしながら、前述の報告文書では一部省いてあるが、このグループはAl含有量の異なるFSM-16で1-ブテンや α -ピネンの異性化反応を行った結果、活性とAl濃度との間の相関が認められなかったこと、反応活性がAl濃度から予想される活性値を遥かに凌駕していることから、固体酸性質発現はFSM-16自身に由来するものであると考察しているのである。そして、種々の手法でIRやXRD、TPDなどによるキャラクタリゼーションの結果、活性種はFSM-16表面上に存在する隣接した水酸基同士が弱く水素結合した孤立水酸基がブレンステッド酸点として作用していることによるとの結論を導き出しているのである。近年、FSM-16等を合成する際へテロポリ酸や金属錯体の包接化、あるいは表面シラノールへの酸化チタンのグラフト化などによって、触媒の活性部位を細孔内に導入する試みも行われてきている。これらの研究成果の相乗効果によるより高活性な実用触媒の開発が現実となる日も近いかもしれない。

固体酸塩基触媒の調製法には、共沈法、含浸法、イオン交換法、CVD法などその目的とする反応等によって種々の方法がある。化学工業プロセスその他で実際に使用される触媒は、活性・選択性が高いだけでなく、機械的強度が大きいことや劣化しにくく触媒寿命が長いこと、あるいは再生可能であることなどが要求される。このため触媒調製法を含め触媒の構造や表面状態、反応機構の解明などが重要になってくる。近年、触媒研究は物理的解析手法の進歩と進展により質的に新しい理解を得て著しく発展してきているといわれる。比較的早くから行われてきた熱(重)量法(TG)、X線回折法(XRD)、昇温脱離法(TPD)、昇温還元法(TPR)、紫外分光法(UV)、赤外分光法(IR/FT-IR)、核磁気共鳴法(NMR)、高分解能電子顕微鏡(TEM/SEM)などの改良に加え、触媒表面の組成や物性、微細構造の解析を目的とするX線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、広域X線吸収微細構造解析法(EXAFS)などの登場

は触媒のキャラクタリゼーションを飛躍的に発展させ、触媒反応機構の解明とそれによる新たな触媒開発や触媒調製法の工夫などを進展させている。前述した2番目の発表内容は種々の触媒調製法と触媒反応およびそれらのキャラクタリゼーションを系統的に追求することによって種々の成果をあげ、97年度触媒学会奨励賞を受賞している。CVD法が多くの方で含浸法などより優れているかどうかは別にして、触媒調製法の違いによる活性の向上、表面構造の変化や活性種などの詳細な解析などが受賞理由となっている。

石油消費に伴って発生する NO_x や SO_x は、大気中の水と結合して硝酸や硫酸となり、いわゆる酸性雨として地上に降りそそぐことになる。21世紀にむけて、この酸性雨問題の解決をはかることが、地球環境の保全上緊急の課題となっている。その意味で、工場や発電所、車などで燃料として大量に消費されている重質油や軽油からの脱硝(NO_x 除去)や脱硫(SO_x 除去)技術のよりいっそうの進展が求められている。我国の軽油中の硫黄分規制は、1992年にそれまでの0.5%から0.2%になり、1997年にはさらに0.05%へと強化された。これは脱硫率で50%から95%への変化に相当するといわれる。しかしながら、地球環境保全のためにはさらなる深度脱硫いわゆる超深度脱硫が求められており、21世紀初頭には脱硫率を0.005%まで高めるよう国際的規制が強化されるであろうといわれている。脱硫は私の所属する研究室のメインテーマの1つでもあるが、前述の3番目の発表内容はまさしく脱硫技術の開発に関連する研究についてであり、興味深く拝聴した。軽油や重質油に含まれる硫黄分にはチオフェンやベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンなどがあるが、超深度脱硫達成のためにはチオフェンよりも難脱硫性の高いベンゾチオフェンやジベンゾチオフェンの脱硫技術の開発にかかっているといわれている。現在、工業的に使用されている実用触媒としてはCoMo/ Al_2O_3 系触媒があり、そのチオフェンの水素化脱硫(HDS)での定常活性は60%前後である。しかし、超深度脱硫のためには、この実用触媒の定常活性を大きく上回る触媒を開発することが求められている。現在までのところ、初期活性が実用触媒を上回る触媒や定常活性も実用触媒を上回る触媒が見いだされてはいる。しかし、コスト面などから実用触媒足りえない欠点をもっているのが現状である。発表者らは、Mo窒化物を触媒に用いて、初期活性が高いにも関わらず定常活性が低くなる原因を解明することによって、より高活性なHDS触媒の開発をめざそうとしている。21世紀は目前であり、研究の早急ないっそうの進展が求められている。

先にも記したように、討論会で発表された研究内容は多種・多様・多数あり、今回私が紹介したものは、そのなかで私自身が興味をもち、他分野の人でも比較的わかりやすいものを選んだつもりである。また、この報告を書きはじめたときは、報告の終わりで可能な限り専門用語の解説なども記そうかと考えていたが、文書全体が長くなったことや時間的制約から省くこととした。書いてある内容の意味がまったく理解できないという人には、ここでお詫びすることでご容赦願いたい。