

博 士 論 文

貴金属担持触媒の C-C 結合形成に対する触媒特性

2014 年 3 月
坂 上 寛 敏

目 次

第 1 章 研究背景	1
1-1 触媒概論	1
1-2 C-C 結合形成反応	2
1-2-1 ロジウム担持触媒上でのオレフィンヒドロホルミル化	3
1-2-2 ロジウム担持触媒上での エチレンとアンモニアからのプロピオニトリルの生成	4
1-2-3 白金担持触媒上での直鎖アルカン異性化	5
1-3 研究目的	9
参考文献	12
第 2 章 Rh/AC のオレフィンヒドロホルミル化 に対する触媒特性	19
2-1 Rh/活性炭触媒上でのエチレンヒドロホルミル化に伴う 3-ペンタノン生成に寄与する活性点の位置	19
2-1-1 緒言	19
2-1-2 実験	21
2-1-3 結果と考察	22
参考文献	32
2-2 CH ₄ と D ₂ 間の H/D 交換反応に対する Rh/活性炭触媒の触媒挙動に及ぼすロジウム分散度の影響	35
2-2-1 緒言	35
2-2-2 実験	36
2-2-3 結果と考察	37
参考文献	51

第 3 章	Rh/Y-zeolite 上での エチレンとアンモニアの反応による プロピオニトリルの生成に対する触媒特性	53
3-1	Rh/Y-zeolite 上での エチレンとアンモニアからのプロピオニトリル生成	53
3-1-1	緒言	53
3-1-2	実験	54
3-1-3	結果と考察	54
	参考文献	61
第 4 章	Pt/MoO ₃ のアルカン異性化に対する触媒特性	63
4-1	多孔質酸化モリブデンへの水素モリブデンプロソの H ₂ 還元とペンタンおよびプロパン-2-オール の転化に対するその触媒特性	63
4-1-1	緒言	63
4-1-2	実験	65
4-1-3	結果	66
4-1-4	考察	79
4-1-5	結論	81
	参考文献	83
4-2	高表面積モリブデン酸化物への 水素の量が異なる H _x MoO ₃ の還元	87
4-2-1	緒言	87
4-2-2	実験	89
4-2-3	結果と考察	90
4-2-4	結論	108
	参考文献	110

4-3	ヘプタン異性化に対する H_2 還元 Pt/MoO_3 の 触媒特性に及ぼす Na 担持の影響	113
4-3-1	緒言	113
4-3-2	実験	115
4-3-3	結果と考察	117
4-3-4	結論	133
	参考文献	135
4-4	異なる H_2 流量で還元した Pt/MoO_3 の 物理的および触媒特性	139
4-4-1	緒言	139
4-4-2	実験	142
4-4-3	結果と考察	144
4-4-4	結論	158
	参考文献	159
第 5 章	総括	163
	公表論文リスト	167
	謝辞	169

第 1 章 研究背景

1-1 触媒概論

触媒は、我々の日常生活における様々なところで用いられている。プラスチック製品や繊維・衣料品の原料となる種々のポリマーは、触媒を用いて石油から合成され、自動車から排出される排気ガスは触媒によって浄化されている。この触媒とは、一般的に「化学反応を促進させるが、自らは変化しない物質」と定義されている。この触媒は、20 世紀における化学工業の勃興と発展のもととなった。世紀初頭の F. Haber による鉄触媒を用いた窒素と水素の高圧反応によるアンモニア合成は、肥料の大量製造を可能にし、食料の危機を救った。20 世紀前半には、石炭のガス化から得られる合成ガス (CO と H₂) を原料として、銅触媒によるメタノール、コバルト触媒によるガソリンの製造プロセスが生まれ、石炭化学が発展した。20 世紀中頃からは石油化学の時代となり、Co-Mo 系硫化物、ゼオライト、ロジウム、パラジウム、白金などを主成分とする触媒の開発がすすみ、石油精製や化成品合成のために新しいプロセスを生み出してきた。20 世紀後半では、エネルギー・資源の節約、再生資源の活用、大気や水質の汚染問題から環境保全にも触媒が用いられるようになってきた。したがって、今後も触媒は、ますます重要な技術の一つとして発展していくことが期待される。

この触媒は大別すると、2 つに分けることができる。一つは、反応物が液体で、触媒も溶けて同一の相にある場合で、この触媒を均一系触媒と呼ぶ。高活性で高選択性が得られるため魅力的な触媒系である。一方、触媒が固体で、反応物が液相または気相にある、つまり触媒と反応物が異なる相である場合には、その触媒を不均一系触媒とよぶ。固体の触媒は、石油精製、化成品合成、自動車の排ガス浄化などに大量に使われていて、最も一般的な形態であって、固体触媒とも呼ばれる。この固体触媒の一つに貴金属担持触媒がある。

貴金属担持触媒の例としてよく知られているものは、自動車の排気ガス浄化

用の三元触媒であろう。貴金属成分としては、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) の3種が用いられている。これらの貴金属は、その他にも各種担体との組合せにより、水素化用触媒、有機合成用触媒など様々な分野で用いられていて、今後もその需要は拡大しつつある。

これらの触媒の特性を理解する上で、各種分光法を用いた触媒のキャラクタリゼーションは、非常に重要である。触媒調製に用いる化合物の違い、前処理の条件等も活性、あるいは、選択性といった触媒特性に影響を与える場合がある。表面に存在する活性種が異なることに起因することがある。

1-2 C-C 結合形成反応

先に述べたように、貴金属担持触媒は様々な分野で用いられている。これまでの研究において、ロジウム担持触媒とパラジウム担持触媒は、オレフィン類のヒドロホルミル化に対し活性を示し、また、エチレンとアンモニアの反応からのプロピオニトリル生成に対して活性を示すことが知られている。さらに、白金担持触媒は、直鎖アルカン類の異性化に対し活性を示すことが知られている。オレフィンのヒドロホルミル化は、CO 挿入による C-C 結合形成反応を含み、エチレンとアンモニアからのプロピオニトリルの生成は、C-C 結合切断と C-C 結合形成の両方を含む。また、直鎖アルカン類の異性化では、炭素骨格の異性化による C-C 結合形成を含む。以下に、これまでの研究結果を述べる。

1-2-1 ロジウム担持活性炭触媒上でのオレフィンヒドロホルミル化

オレフィンヒドロホルミル化は、オレフィンと一酸化炭素と水素から、もとのオレフィンより炭素数の1つ多いアルデヒドを生成する反応である。C₃ 以上のオレフィンでは、*n* 体と *iso* 体が生成する。均一系触媒を使用する最も大きなプロセス1つで、優れた触媒特性を有するロジウム系錯体が、触媒として使用されている。工業的には、オレフィンからアルデヒドを合成し、水素化してア

ルコールを得ている。

この反応には、均一系触媒が使用されている。均一系触媒は、高活性・高選択性であることから非常に魅力ある触媒であるが、触媒成分の反応物や生成物との分離と回収において不均一系に比べて不利な点も指摘されている。この両者の優れた点を兼ね備えた固定化触媒の調製も試みられている。また、触媒活性の向上はもちろんであるが、*n*-*iso*-選択性の高い触媒の開発も行われている。

一方、ゼオライトや活性炭のような非常に細孔構造の発達した担体を用いた、高活性・高選択性を有する触媒の調製も検討されている。これまでの研究で、エチレンヒドロホルミル化において、担体としてゼオライトやシリカゲルを用いて調製したロジウム担持触媒では、プロパナール（プロピオンアルデヒド）が生成する。活性炭を担体としたロジウム担持活性炭触媒も、他の担体を用いたロジウム触媒と同じようにエチレンヒドロホルミル化に触媒作用を示す[1:1-4]。しかしながら、前者の触媒上の反応では、エチレンからの通常のヒドロホルミル化生成物である、プロパナールに加えて 3-ペンタノンが生成する。以下の結果は、これまでの研究から得られている。

(i) 触媒の水素前処理温度の上昇により、3-ペンタノン生成活性 (r_{3-P}) は減少し、一方、プロパナール生成活性 (r_{PA}) は向上した。

(ii) r_{3-P} は、413 K 以上の反応温度で流通時間と共に急速に減少したが、 r_{PA} は 453 K であってもゆっくりと減少した。

(iii) 一酸化炭素分圧の増加に伴い、 r_{PA} は減少したが、一方、 r_{3-P} は増加した。

(iv) 触媒を 433 K 以上で一酸化炭素に接触させると、 r_{3-P} は減少したが、 r_{PA} は、この処理によって向上した。

(v) 3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトの形成には、塩素の存在が必要であったが、プロパナール生成に寄与する活性サイトの形成には、関係なかった。これらの結果は、3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトが、プロパナール生成に寄与する活性サイトとは異なることを示している。プロパナール生成は、ロジウム金属粒子の存在によって促進されることがすでに報告されている[1:5, 6]。Chuang らは、Rh/SiO₂ 上でのプロパナール生成に寄与する活性サイ

トとして、担持されたロジウム金属粒子の表面の Rh^+ サイトを考えている[1:7-9]。3-ペンタノン生成に対して高い活性を示した Rh /活性炭触媒は、かなりの量の一酸化炭素を吸着し、そして、Y 型ゼオライト上に形成された $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 類似種とほぼ同じ位置に一酸化炭素脱離ピークを示した[1:10]。また、この試料の EXAFS 分析から、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 類似種の存在が示唆された。[1:11]。得られた結果から、3-ペンタノン生成に寄与する活性種の形成に、 Rh-CO 種の役割が重要であることが示唆された。

Takahashi らは、三塩化ロジウムから調製した活性炭担持ロジウム($\text{Rh}(\text{C})/\text{AC}$ と示す)は、硝酸ロジウムから調製したもの($\text{Rh}(\text{N})/\text{AC}$ と示す)と比較して、非常に多量の CO を吸着することを報告している[2:4-6]。このように、 Rh/AC 触媒の調製に用いる Rh 化合物が、 Rh 分散度に強く影響を与えた。しかしながら、二種の Rh 化合物、 RhCl_3 および $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ に関しての分散度に及ぼす Rh 担持量の影響については、明らかにされていない。

1-2-2 ロジウム担持 Y 型ゼオライト触媒上でのエチレンとアンモニアからのプロピオニトリルの生成

50 年以上前に、オレフィン（特にプロピレン）とアンモニア (NH_3) との間の反応は、広く研究された[3:1-4]。反応物としてエチレン (C_2H_4) が用いられた場合には、アセトニトリル (CH_3CN) が、通常、主生成物として観察された。 Al_2O_3 が、 C_2H_4 と NH_3 からの CH_3CN 生成に効果的であったことが報告された[3:5]。最近、我々は、 Zn^{2+} と Cd^{2+} を交換した Y-zeolite は、 Al_2O_3 よりも、この反応に対してより効果的であることを報告している[3:6, 7]。一方、Yamauchi と Matsuda は、ニッケルまたはコバルト/珪藻土触媒上で、プロピオニトリル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$) は、 CH_3CN に加え C_2H_4 と NH_3 から生成したことを報告している[3:8]。 C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ の形成は、 C_2H_4 において C-C 結合切断と C-C 結合形成の両方が、この反応に必要とされることから、興味深い。しかしながら、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する反応経路は、現在まで解明されていない。本研

究では、Rh/Y-zeolite が、 C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して非常に活性であり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ が優位なニトリル生成物であることを見出した。

1-2-3 白金担持酸化モリブデン触媒上での直鎖アルカン異性化

直鎖アルカンの対応する分岐異性体への異性化は、ガソリン留分のオクタン価を向上させる重要な反応である。酸性酸化物と貴金属からなる二元機能触媒は、アルカンの異性化に高い性能を示す。実際、 C_4 - C_6 炭化水素の異性化が、Pt/chlorinated Al_2O_3 , Pt/zeolite と $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ 触媒を使って工業スケールで行われている。酸素修飾されたタングステンカーバイド、モリブデンオキシカーバイドと部分還元された三酸化モリブデンが、代替の異性化触媒となりうるということが報告されている。Iglesia らは[4:1-4]、酸素修飾されたタングステンカーバイドが、金属的サイト (WC_x) と、酸性のサイト (WO_x) を有し、前者において進行する脱水素化-水素化ステップと、後者において進行する C-C 結合の再配列ステップからなる二元機能機構によって、アルカン異性化に触媒作用を示すことを示唆した。一方、メタロシクロ中間体が関与している結合-シフト機構が、モリブデンオキシカーバイドについて提案されている[4:5-10]。

Matsuda らは、623K で H_2 還元した MoO_3 が、ヘプタン異性化に活性で選択的な触媒を与えること、そして、その活性は還元の程度に依存していたことを、これまでの論文[4:11-14]で示した。部分的に還元された MoO_3 (以下、部分還元 MoO_3 と記す) が、propan-2-ol の脱水素と脱水の両方の反応に触媒作用を示したことから、部分還元 MoO_3 上のヘプタンの異性化が、従来の二元機能メカニズムによって進行すると考えている。また、 MoO_3 への貴金属の担持が、ヘプタン異性化活性の向に効果的であった[4:15-18]。この現象は、通常、貴金属による脱水素-水素化ステップの促進によると説明される。しかしながら、貴金属の存在により部分還元に際して MoO_3 の表面積が増加し、propan-2-ol の脱水活性も増加した。Pt/ MoO_3 については、還元にあたって水素モリブデンブロンズ (H_xMoO_3) が生成する場合について、部分還元 Pt/ MoO_3 は、大きい表面積と

高い触媒活性を示した[4:19]。また、貴金属を有する部分還元 MoO_3 の物理的特性および触媒特性は、 H_xMoO_3 の生成を促進する貴金属の能力に依存した[4:20]。Matsuda らは、これらの結果から H_xMoO_3 の還元が、表面積と異性化活性の増加に関係すると考えている。さらに、 MoO_3 、Zn と HCl 溶液の混合物から調製した H_xMoO_3 の表面積とペンタン異性化活性が、 H_2 還元によって増加することを、先に報告した[4:21]。しかし、 H_xMoO_3 の還元プロセスと部分的に還元した H_xMoO_3 の酸触媒の能力は、まだ検討中である。

また、高い比表面積を有する無機材料は、触媒や吸着剤として優れた有用性を有する。高比表面積を有する Mo および W 系材料の合成と特性が、報告されている。Volpe と Boudart は[5:1]、 MoO_3 または WO_3 と NH_3 との間に昇温反応が、それぞれ 220 と 91 m^2/g の高い表面積を有する、 Mo_2N と W_2N 粉末を調製するための新しい方法を報告した。 Mo_2N と W_2N は、 CH_4 と H_2 の混合物中での昇温炭化によって、それぞれ 185 および 55 m^2/g の表面積を有する MoC_x と WC_x へ変化した[5:2, 3]。 CH_4 - H_2 混合物中での MoO_3 の昇温炭化も、高表面積を有する MoC_x の生成をもたらした[5:4]。Ledoux らは、 H_2 と炭化水素の混合物と MoO_3 の 350 °C での反応において、約 150 m^2/g 表面積を有する、モリブデンオキシカーバイドである MoO_xC_y を与えたことを示している[5:5-7]。

Matsuda らは、350 °C での MoO_3 の H_2 還元において、表面積の大きな増加を伴っていたことを、先に報告した[5:8, 9]。還元した MoO_3 は、その Mo の平均価数が 2.5~3.5 の範囲であって、180 m^2 の表面積であった。表面積の増加は、0.6 – 3.0 nm の直径を有する細孔の形成に起因することが判明した。350 °C において H_2 還元した MoO_3 は、ヘプタン異性化に対して活性かつ選択的な触媒であった[5:10, 11]。さらに、還元した MoO_3 は、プロパン-2-オール脱水素化と脱水の両方に触媒作用を示した[5:11, 12]。これらの結果から、350 °C において還元した MoO_3 は、2 元機能特性を有する多孔性遷移金属酸化物であると考えている。

H_2 還元した MoO_3 の物理的特性および触媒特性は、還元温度に強く依存していた[5:13, 14]。異なる温度で還元した試料を、特定の Mo の平均価数で比較し

たところ、350 °Cで還元した MoO_3 は、400 °C以上で還元した MoO_3 よりもはるかに高い表面積を有していた。同様の結果が、ヘプタン異性化で得られた。水素モリブデンブロンズ、 H_xMoO_3 、の生成は、350 °Cでの還元中に観察されたが、400 °Cでは観察されなかったことから、還元が H_xMoO_3 の生成を伴う場合、表面積と異性化活性が向上すると考えている。Wehrer らは、ヘキサンに対する異性化特性に MoO_3 の還元条件の強い影響を報告し、そして、 H_xMoO_3 が、アルカン異性化に寄与する活性相の前駆体となることを提案した[5:15-17]。 H_xMoO_3 の重要な役割は、モリブデンオキシカーバイドの調製においても観察された。すなわち、 MoO_xC_y は、 H_xMoO_3 から出発することによって MoO_2 が存在しない純粋な相として生成したが、一方、 MoO_3 の炭化は、 MoO_xC_y と MoO_2 の混合物を与えた[5:18]。

MoO_3 の昇温還元を、例えば、Pt や Pd などの貴金属の存在下で行った場合、還元温度に対する表面積の依存性は観察されなかった[5:19-21]。貴金属が共存する MoO_3 は、当量の水の生成をせずに、室温で原子状水素を多量に吸収することが、よく知られている[5:22-24]。この現象は次のように理解される。即ち、 H_2 分子は、貴金属上に解離吸着し、そして、解離種は MoO_3 上に移動し、その後、 MoO_3 格子に挿入し、 H_xMoO_3 の生成につながる。 N_2 気流中で加熱した後、400 °Cにおいて Pt/ MoO_3 の還元を行った場合、 H_xMoO_3 が生成することなく還元が進行した。この場合には、表面積が全く変化しなかった[5:25]。先に、 MoO_3 、Zn と HCl 溶液の混合物から調製した、 H_xMoO_3 の表面積に及ぼす H_2 還元の影響は、Pt/ MoO_3 の表面積に及ぼす H_2 還元の影響と同様であったが、しかし、 MoO_3 表面積に及ぼす H_2 還元の影響とは異なっていたことを報告した[5:26, 27]。これらの結果から、表面積の増加は、 H_xMoO_3 の還元に起因することを示唆した。しかしながら、表面積の増加における H_xMoO_3 の役割は、現在検討中である。

ガガソリン留分のオクタン価向上のために、石油精製工業では、実際に、アルキレートやイソマレートのような、パラフィン系のいくつかのハイ-オクタンコンポーネントを使用しています。これらのコンポーネントは、高度に分岐し

た異性体で構成され、相対的に環境負荷が少ない。市販の異性化触媒は、例えば、Pt/chlorinated Al_2O_3 、Pt/ゼオライト、および、Pt/ SO_4^{2-} - ZrO_2 などは、原料に炭素数 7 以上の炭化水素を含有する場合、高いクラッキング速度を示し、通常、この留分は、改質装置で芳香族炭化水素に転化される。しかしながら、環境保護の観点から、ガソリン燃料の芳香族炭化水素類（特にベンゼン）を低減すべきである。

Boudart らが[6:1-4]、酸素修飾した WC が、アルカン異性化に対する非常に効率的な触媒として作用することを報告した後、W 系、および、Mo 系異性化触媒の研究は、工業的異性化プロセスにおいて使用される Pt 触媒より効率的かつ安価な代替品を見出すことを目的に開発されてきた。Ledoux らは[6:5-10]、ヘプタン異性化は、酸素修飾された Mo_2C と炭素修飾された MoO_3 上で選択的に進行したことを報告した。これらの触媒では、酸化モリブデン格子に炭素原子が組み込まれることにより形成した、モリブデンオキシカーバイド(MoO_xC_y)が、アルカン異性化に対する活性相と考えられてきた。ヘプタン異性化における MoO_xC_y の触媒挙動が、Pt/H β の触媒挙動とは異なっていたので、彼らは、 MoO_xC_y 上でのメタロシクロ中間体を經由した結合シフト機構を提案した。しかしながら、酸素修飾された WC の場合には、金属特性(WC_x)を有するサイト上での脱水素化—水素化ステップと、酸点(WO_x)上での C-C 結合再配置ステップを有する、二元能機構が提案されている[6:1-4]。

MoO_3 が、純粋な H_2 と不完全還元後、異性化に対し活性で選択的な触媒と報告されて以来、Mo 金属と MoO_2 [6:11]、 MoO_2 単独[6:12-14]、 MoO [6:15, 16]、モリブデンオキシヒドريد(MoO_xH_y)[6:17-23]もまた、アルカン異性化に対する活性相として作用することが提案されている。これらの相上でのアルカンの異性化反応は、従来の二元能機構を經由して進行すると考えられてきた。見て分かるように、機構と同様に活性相も著者によって異なり、議論は続いている。

二元機能触媒上でのアルカンの異性化では、水素化—脱水素化機能と酸機能のバランスが、極めて重要である。なぜならそれは活性、安定性、および生成物の選択性を決定するためである。Matsuda らは[6:19-23]、ヘプタン異性化に対

する H_2 還元 Pt/MoO_3 の触媒活性は、還元の程度に依存することを示した。その依存性は、2-プロパノール脱水活性の依存性と類似であったが、一方、脱水素活性は、異性化活性とは異なる観点で、還元の程度によって変化した。これらの結果は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 の異性化活性は、酸触媒として作用する触媒能によって制御できることを示している。いくつかの実験的な事実に基づいて、Meunier も、二元機能機構は、 H_2 還元 MoO_3 上のブタンの異性化で進行すること、および、律速段階は、 n -ブテン中間体の iso -ブテンへの異性化であることを示唆した[6:24]。 H_2 還元した MoO_3 と Pt/MoO_3 は、ペンタンおよびヘプタン異性化において、水素に対して負の反応次数を示すことが報告されている[6:25, 26]。この挙動は、例えば $\text{Pt}/\text{zeolite}$ などの二元機能触媒上のアルカン異性化の特徴である。

1-3 研究目的

本研究の目的は、各貴金属担持触媒の C-C 結合形成反応に対する触媒特性を明らかにすることにある。そのためには、触媒活性、選択性、寿命といった触媒機能に影響を与える活性点や活性種などについて各触媒において評価する必要がある。以下に、本研究の目的をまとめて述べる。

第2章のロジウム担持触媒上でのオレフィンヒドロホルミル化では、 Rh/AC が、プロピレンヒドロホルミル化にも触媒作用を示す場合、 n -ブタナールとイソブタナールの生成が予想される。さらに、3種類のケトン（4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、および2,4-ジメチル-3-ペンタノン）の生成が期待される。活性炭は、細孔構造を有する代表的な材料の一つである。ケトン生成に寄与する活性サイトが細い細孔に位置していた場合、ケトン中間体がアルデヒド中間体よりも嵩高いために、(ケトン) / (アルデヒド) の比は、エチレンヒドロホルミル化と比べてプロピレンヒドロホルミル化では小さくなる。イソブタナールの中間体が、 n -ブタナールの中間体よりも嵩高いため、(n -ブタナール) / (イソブタナール) の比も、アルデヒド生成に寄与する活性サイトの位置を反

映する可能性がある。本研究では、3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトの位置を明らかにするために、Rh/ACのプロピレンヒドロホルミル化に対する触媒挙動とエチレンヒドロホルミル化に対する触媒挙動を比較した。

また、2種のRh化合物、 RhCl_3 および $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ の分散度に対するRh担持量の影響は、明らかにされていない。担体上に担持された貴金属の分散度の評価については、一酸化炭素(CO)の化学吸着が頻繁に利用されている。この時、各表面金属原子上に1つのCO分子が吸着すると仮定している。例えば1:1の様な化学量論は、貴金属の高分散状態の場合には、疑問の余地があることが指摘されてきたが[2:1-3]、吸着したCOの量は、強く分散度を反映する。Kemballらは、広範囲に様々な種類の単一成分の金属触媒、および、バイメタル合金触媒上のメタン(CH_4)と D_2 間のH/D交換反応を検討した[2:8]。文献から、 CD_4 は、Rh箔上における反応の初期に主生成物であることが分かった。一方、 CH_3D は、Rh/ SiO_2 触媒における反応の主生成物であった[2:9, 10]。また、例えばPt/ Al_2O_3 のように高分散に担持された貴金属触媒の場合には、 CH_3D が、反応の初期段階において優位な生成物であることが報告されている[2:3]。多重および段階的交換プロセスは、それぞれ CD_4 および CH_3D 生成に対する反応経路であることが報告されている[2:8]。したがって、 CH_4 と D_2 間の交換反応における触媒挙動は、Rh/AC触媒上のRh分散度の相違を反映する可能性がある。CO化学吸着、および、X線光電子分光法(XPS)により活性炭担体上のRhの分散度について検討した。また、Rh(C)/ACおよびRh(N)/ACの二種の触媒について、 CH_4 と D_2 間のH/D交換反応に対する触媒挙動を調べた。

第3章のロジウム担持触媒上でのエチレンとアンモニアからのプロピオニトリルの生成では、エチレンとアンモニアからの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する反応経路が、解明されていない。また、 C_2H_4 および NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に関する、他の研究例が報告されていない。本研究では、Rh/Y-zeoliteが、 C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して非常に活性であり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ が優位なニトリル生成物であることを見出したことから、その詳細について検討した。

第4章のPt/ MoO_3 のアルカン類の異性化では、 H_2 還元Pt/ MoO_3 の異性化活

性は、還元処理における H_2 流量によって影響を受けたことを報告した[7:32]。しかし、この現象の理由は、よく理解されていない。本研究の主な目的は、 Pt/MoO_3 の還元生成物の物理的特性、および、触媒特性に及ぼす Pt/MoO_3 還元過程における H_2 流量の影響を明らかにすることである。さらに、 H_xMoO_3 の還元プロセスと酸触媒の働きをする部分還元 H_xMoO_3 の触媒能については、まだ研究中である。本研究の主な目的は、 Pt の存在無しで調製した H_xMoO_3 の、物理的特性および触媒特性におよぼす H_2 還元の影響を明らかにすることである。また、これまでの研究から、 MoO_3 表面積の増大は、 H_xMoO_3 の還元に由来することが示唆されたが、 H_xMoO_3 の役割については、まだ検討中である。本研究の主な目的は、 H_xMoO_3 の還元生成物の表面積に及ぼす H_xMoO_3 内の水素量の影響を明らかにすることである。さらに、固体酸触媒の酸性度が、アルカリ金属を担持することによって、強く修正されることは、よく知られている。本研究の目的は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 のヘプタンの異性化に対する触媒活性に及ぼす Na 担持の影響を説明すること、および、2-プロパノール脱水およびシクロヘキセン水素化に対するそれらの影響を比較することである。

参考文献

1:

- [1] Takahashi, N., Arakawa, H., Kano, A., Fukagawa, Y., and Asao, K., *Chem. Lett.* 205 (1990).
- [2] Takahashi, N., Takeyama, T., Yanagibashi, T., and Takada, Y., *J. Catal.* 136, 531 (1992).
- [3] Takahashi, N., Sato, Y., Uchiumi, T., and Ogawa, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 1273 (1993).
- [4] Takahashi, N., Takabatake, Y., Sakagami, H., Imizu, Y., Okazaki, N., and Tada, A., *J. Catal.* 159, 491 (1996).
- [5] Takahashi, N., and Kobayashi, M., *J. Catal.* 85, 89 (1984).
- [6] Takahashi, N., Mijin, A., Suematsu, H., Shinohara, S., and Matsuoka, H., *J. Catal.* 117, 348 (1989).
- [7] Chuang, S. S. C., and Pien, S. J., *J. Catal.* 135, 618 (1992).
- [8] Chuang, S. S. C., Srinivas, G., and Mukherjee, A., *J. Catal.* 139, 490 (1993).
- [9] Srinivas, G., and Chuang, S. S. C., *J. Phys. Chem.* 98, 3024 (1994).
- [10] Takahashi, N., Mijin, A., Ishikawa, T., Nebuka, K., and Suematsu, H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 83, 2605 (1987).
- [11] Takahashi, N., Takeyama, T., Fujimoto, T., Fukuoka, A., and Ichikawa, M., *Chem. Lett.* 1441 (1992).

2:

- [1] Z. Zhang, H. Chen, and W.M.H. Sachtler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 1413.
- [2] Z. Zhang, H. Chen, L-L. Sheu, and W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 1991, **127**, 213.
- [3] A. Khodakov, N. Barbouth, Y. Berthier, J. Oudar, and P. Schulz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 569.
- [4] N. Takahashi, T. Takeyama, T. Fujimoto, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *Chem. Lett.*

1992, 1441.

[5] N.Takahashi, Y. Sato, T. Uchiumi, and K. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 1273.

[6] N.Takahashi, Y. Takabatake, H. Sakagami, Y. Imizu, N. Okazaki, and A.Tada, *J. Catal.* 1996, **159**, 491.

[7] H. Sakagami, N. Ohta, S. Endo, T. Harada, N.Takahashi, and T. Matsuda, *J. Catal.* 1997, **171**, 449.

[8] C. Kemball, *Catal. Rev.*, 1971, **5**, 33.

[9] T. C. Wong, L. F. Brown, G. L. Haller, and C. Kemball, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, **71**, 519.

[10] A. C. Faro Jr. and C. Kemball, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, **91**, 741.

3:

[1] J.W. Tetor and LE. Olson, US Patent 2,658,041 (1953).

[2] W.I. Denton and R.B. Bishop, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 282.

[3] N. Kominami and H. Hod, *Kogyo Kagaku Zasshi* 61 (1958) 1312.

[4] A.F. Plate and M.E. Volpin, *Dokl. Akad. Nauk* 89 (1953) 491.

[5] A. Ozaki, Y. Miyazaki, Y. Sato and K. Ohki, *Kogyo Kagaku Zasshi* 69 (1966) 59.

[6] N. Takahashi and H. Minoshima, *Chem. Iett.* (1994) 1323.

[7] N. Takahashi, H. Sakagami, N. Okabe, Y. Sekimura, H. Minami, N. Okazaki, T. Matsuda, Y. Imizu, *Appl. Catal. A: Gen.* 164 (1997) 281.

[8] T. Yamauchi and S. Matsuda, *Sekiyu Gakkaishi* 3 (1960) 111.

4:

[1] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J.E. Baumgartner, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 86.

[2] F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla Betta, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 498.

[3] E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 131 (1991) 523.

- [4] E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catal. Today* 15 (1992) 307.
- [5] E.A. Blekkam, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1657.
- [6] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E.A. Blekkam, A.P.E. York, E.G. Derouane, A. Fonseca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92 (1994) 81.
- [7] C. Pham-Huu, P.D. Gallo, E. Peschiera, M.J. Ledoux, *Appl. Catal.* 132 (1995) 77.
- [8] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P.D. Gallo, E.A. Blekkam, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 672.
- [9] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251.
- [10] C. Pham-Huu, A.P.E. York, M. Benaissa, P.D. Gallo, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1107.
- [11] T. Matsuda, H. Shiro, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Lett.* 47 (1997) 99.
- [12] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami, N. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2000) 337.
- [13] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2000) 345.
- [14] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 193 (2000) 185.
- [15] T. Matsuda, F. Uchijima, S. Endo, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 91.
- [16] F. Uchijima, T. Takagi, H. Itoh, T. Matsuda, N. Takahashi, *Phys.*
- [17] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4430.
- [18] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Today* 81 (2003) 31.
- [19] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 51 (2002) 155.
- [20] T. Matsuda, S. Uozumi, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 665.
- [21] T. Matsuda, Y. Asano, H. Sakagami, N. Takahashi, *Chem. Lett.* 32 (2003) 556.

5:

- [1] L. Volpe, M. Boudart, J. Solid State Chem. 59 (1985) 332.
- [2] L. Volpe, M. Boudart, J. Solid State Chem. 29 (1985) 348.
- [3] J.S. Lee, L. Volpe, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J. Catal. 112 (1988) 44.
- [4] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, J. Catal. 106 (1987) 125.
- [5] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E.A. Blekkam, A.P.E. York, E.G. Derouane, A. Fonseca, Stud. Surf. Sci. Catal. 92 (1994) 81.
- [6] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, Catal. Today 23 (1995) 251.
- [7] E.A. Blekkam, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 1657.
- [8] T. Matsuda, Y. Hirata, M. Suzuki, H. Sakagami, N. Takahashi, Chem. Lett. 9 (1999) 873.
- [9] T. Matsuda, Y. Hirata, F. Uchijima, H. Itoh, N. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73 (2000) 1029.
- [10] T. Matsuda, H. Shiro, H. Sakagami, N. Takahashi, Catal. Lett. 47 (1997) 99.
- [11] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A: Gen. 193 (2000) 185.
- [12] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, Chem. Lett. 12 (1997) 1261.
- [13] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami, N. Takahashi, Microporous Mesoporous Mater. 42 (2000) 337.
- [14] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, Microporous Mesoporous Mater. 42 (2000) 345.
- [15] P. Wehrer, S. Libs, L. Hilaire, Appl. Catal. A: Gen. 238 (2003) 69.
- [16] P. Wehrer, C. Bigey, L. Hilaire, Appl. Catal. A: Gen. 243 (2003) 109.
- [17] P. Wehrer, L. Hilaire, E. Petit, Appl. Catal. A: Gen. 273 (2004) 249.
- [18] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, C. Chaumont, M.L. Ledoux, J. Catal. 190

(2000) 92.

[19] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4430.

[20] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Today* 81 (2003) 31.

[21] T. Matsuda, N. Takahashi, *Catal. Surveys Asia* 8 (2004) 275.

[22] P.A. Sermon, G.C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72 (1976) 933.

[23] G.C. Bond, J.B. Tropathi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72 (1982) 575.

[24] P.G. Dickens, R.H. Jarman, R.C.T. Slade, C.J. Wright, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 575.

[25] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 155.

[26] T. Matsuda, Y. Asano, H. Sakagami, N. Takahashi, *Chem. Lett.* 32 (2003) 556.

[27] H. Sakagami, Y. Asano, N. Takahashi, T. Matsuda, *Appl. Catal. A: Gen.* 284 (2005) 123.

6:

[1] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J.E. Baumgartner, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 86.

[2] F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla Betta, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 498.

[3] E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 131 (1991) 523.

[4] E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catal. Today* 15 (1992) 307.

[5] E.A. Blekkam, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1657.

[6] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E.A. Blekkam, A.P.E. York, E.G. Derouane, A. Fonseca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92 (1994) 81.

[7] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251.

[8] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P.D. Gallo, E.A. Blekkam, M.J. Ledoux, *Ind. Eng.*

Chem. Res. 35 (1996) 672.

[9] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, C. Chaumont, M.J. Ledoux, J. Catal. 190 (2000) 92.

[10] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, E.G. Derouane, S.B. Derouane-Abd Hamid, M.J. Ledoux, Appl. Catal. A 215 (2001) 175.

[11] R. Burch, P.C.H. Mitchell, J. Less-Common Metals 54 (1977) 363.

[12] A. Ktrib, P. Leflaive, L. Hilaire, G. Maire, Catal. Lett. 38 (1996) 95.

[13] A. Ktrib, A. Benadda, J.W. Sobczak, G. Maire, Appl. Catal. A 242 (2003) 31.

[14] A. Benadda, A. Ktrib, A. Barama, Appl. Catal. A 251 (2003) 93.

[15] P. Wehrer, S. Libs, L. Hilaire, Appl. Catal. A 238 (2003) 69.

[16] P. Wehrer, L. Hilaire, E. Petit, Appl. Catal. A 273 (2004) 249.

[17] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, Microporous Mesoporous Mater. 42 (2000) 345.

[18] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A 193 (2000) 185.

[19] F. Uchijima, T. Takagi, H. Itoh, T. Matsuda, N. Takahashi, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 1077.

[20] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 4430.

[21] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, Catal. Today 81 (2003) 31.

[22] T. Matsuda, S. Uozumi, N. Takahashi, Phys. Chem. Chem. Phys. 6 (2004) 665.

[23] T. Matsuda, Y. Asano, H. Sakagami, N. Takahashi, Chem. Lett. 32 (2003) 556.

[24] F.C. Meunier, Chem. Commun. 15 (2003) 1954.

[25] T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A 242 (2003) 267.

[26] T. Matsuda, H. Kodama, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A 248 (2003) 269.

7:

[32] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75 (2002) 1165-1171.

第2章

Rh/AC のオレフィンヒドロホルミル化

に対する触媒特性

2-1 Rh/活性炭触媒上でのエチレンヒドロホルミル化に伴う 3-ペンタノン生成に寄与する活性点の位置

RhCl₃ から調製した Rh/活性炭上でのエチレンヒドロホルミル化では、反応における通常の生成物であるプロパナールに加えて 3-ペンタノンが生成した。しかしながら、プロピレンヒドロホルミル化の場合には、ブタナールが主に生成し、ケトンの生成は観察されなかった。473 K で一酸化炭素 (CO) 処理した触媒で、プロパナールおよびブタナール生成に対する両方の活性は、未処理の触媒の活性より高いことがわかった。プロパナール生成活性とブタナール生成活性の間には、ほぼ直線関係が観察されたことから、アルデヒド生成に寄与する活性サイトが、エチレンとプロピレンの両方の反応に対して触媒作用を示すことが示唆された。一方、3-ペンタノン生成活性は、CO 処理によって低下した。これらの結果は、CO 処理によって、3-ペンタノン生成に寄与する活性種がアルデヒド生成に寄与する活性種へ変化、したことを示唆している。CO 処理した触媒における生成したブタナールの n/iso 比の値は、未処理の触媒上における値よりも高い値が得られた。これらの結果は、狭い細孔内における新しい活性 Rh 粒子の形成を示唆する。得られた結果に基づいて、3-ペンタノン生成に寄与する活性種が、3-ペンタノンの反応中間体と比較して、その嵩高い構造のため、プロピレンからの C7-ケトンの反応中間体の生成が強く抑制される狭い細孔内に位置すると考えている。

2-1-1 緒言

ロジウム担持活性炭 (以下, Rh/AC) は、他の担持ロジウム触媒と同様にエ

チレンヒドロホルミル化に触媒作用を示す[1-4]。しかしながら、Rh/AC 触媒上の反応では、エチレンからの通常のヒドロホルミル化生成物であるプロパナールに加えて、3-ペンタノンが生成する。以下の結果は、これまでの研究から得られている：(i) 触媒の水素前処理温度の上昇により、3-ペンタノン生成活性 (r_{3-P}) は減少し、一方、プロパナール生成活性 (r_{PA}) は向上した；(ii) r_{3-P} は、413 K 以上の反応温度で流通時間と共に急速に減少したが、 r_{PA} は 453 K であってもゆっくりと減少した；(iii) 一酸化炭素分圧の増加に伴い、 r_{PA} は減少したが、一方、 r_{3-P} は増加した；(iv) 触媒を 433 K 以上で一酸化炭素に接触させると、 r_{3-P} は減少したが、 r_{PA} は、この処理によって向上した；(v) 3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトの形成には、塩素の存在が必要であったが、プロパナール生成に寄与する活性サイトの形成には、関係なかった。これらの結果は、3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトが、プロパナール生成に寄与する活性サイトとは異なることを示している。プロパナール生成は、ロジウム金属粒子の存在によって促進されることがすでに報告されている[5, 6]。Chuang らは、Rh/SiO₂ 上でのプロパナール生成に寄与する活性サイトとして、担持されたロジウム金属粒子の表面の Rh⁺サイトを考えている[7-9]。3-ペンタノン生成に対して高い活性を示した Rh/AC は、多量の一酸化炭素を吸着し、そして、Y 型ゼオライト上に形成された Rh₆(CO)₁₆ 類似種とほぼ同じ位置に一酸化炭素脱離ピークを示した[10]。また、この試料の EXAFS 分析から、Rh₆(CO)₁₆ 類似種の存在が示唆された。得られた結果から、3-ペンタノン生成に寄与する活性種の形成に、Rh-CO 種の役割が重要であることが示唆された。

Rode らは、Rh 担持 Y-ゼオライト触媒上でのプロピレンヒドロホルミル化において、C₇-ケトンの生成を報告している[12]。もし、Rh/AC が、プロピレンヒドロホルミル化にも触媒作用を示す場合、*n*-ブタナールとイソブタナールの生成が予想される。さらに、3種類のケトン（4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、および 2,4-ジメチル-3-ペンタノン）の生成が期待される。活性炭は、細孔構造を有する代表的な材料の一つである。ケトン生成に寄与する活性サイトが細い細孔に位置していた場合、ケトン中間体がアルデヒド中間体よりも嵩高

いために、(ケトン) / (アルデヒド) の比は、エチレンヒドロホルミル化と比べてプロピレンヒドロホルミル化では小さくなる。イソブタナールの中間体が、*n*-ブタナールの中間体よりも嵩高いため、(*n*-ブタナール) / (イソブタナール) の比も、アルデヒド生成に寄与する活性サイトの位置を反映する可能性がある。本研究では、3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトの位置を明らかにするために、Rh/AC のプロピレンヒドロホルミル化に対する触媒挙動とエチレンヒドロホルミル化に対する触媒挙動を比較した。

2-1-2 実験

担体の活性炭(和光純薬工業株式会社製, 比表面積 $930 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均細孔径 (d_{av}) 4 nm) は, $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ の塩酸溶液で洗浄し, 十分にイオン交換水で洗浄した。Rh 担持量 2.0wt% の Rh/AC は, 三塩化ロジウム・三水和物 ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), または, 硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) をそれらの水溶液から担体上に堆積させる, 通常の含浸法により調製した。得られた固体をオーブン内で 383 K で 12 時間乾燥した。同様に, Rh/モレキュラーシーブカーボン 3\AA ($d_{\text{av}} < 0.5 \text{ nm}$, 武田薬品工業株式会社製) を調製した。Rh/ SiO_2 触媒は, 異なる細孔径の SiO_2 (A, 西尾工業株式会社製; B-E, 富士シリシア化学株式会社製 CARIACT No.10, 15, 30, および 50) を使用して, 同じ方法で調製した。用いた SiO_2 の平均細孔径の値を Carlo Erba Sorptmatic1900 により測定した。

エチレン, またはプロピレンヒドロホルミル化は, 常圧固定床流通式反応装置を使用し, H_2 気流中において 573 K で 3 時間の触媒の前処理後に, 反応ガス組成 $\text{He} - \text{C}_2\text{H}_4$ (または C_3H_6) (20%) - CO (20%) - H_2 (20%) (Total $100 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$), 反応温度 393 K で行った。必要があれば, H_2 前処理後に, 反応に先立ち, 一酸化炭素処理を 473 K で 1 時間行った。

触媒への H_2 または CO の吸着量を, 通常のカラス製真空装置を用いて, 従来の手順により 296 K で測定した。Rh 金属表面を単層被覆するために必要な H_2 または CO の量を見積もるために, H_2 または CO 等温線の 1 つを用いた。すな

わち、単層被覆の値を、吸着等温線の平坦部分を平衡吸着圧力ゼロに外挿することによって見積もった。活性炭担体自体に吸着した H_2 および CO の量 ($< 1 \times 10^{-6} \text{ mol g-cat}^{-1}$) は、 Rh/AC の吸着量よりもはるかに少ないことがわかった。各表面ロジウム原子には、1 つの H 原子、または 1 つの CO 分子が吸着できると仮定して、ロジウムの分散度を単層被覆の値から評価した。

試料の透過型電子顕微鏡写真は、JEOL 社と協力して、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を備えた JEOL JEM-2010F 型電子顕微鏡 (200 kV, 直接倍率 400,000) を用いて得られた。TEM 測定のための試料は、空気中において微粒子に粉碎した。

2-1-3 結果と考察

ロジウム/活性炭 (Rh/AC と示す) 上でのエチレンヒドロホルミル化では、プロパナール、3-ペンタノン、およびエタンが生成した[1-4]。触媒活性の評価のために、 H_2 または CO 化学吸着法を用いて、触媒上の表面ロジウム原子数の決定を試みた。調製したロジウム触媒の H_2 と CO の吸着量を Table 2-1-1 に示す。 SiO_2 担体の場合には、 H_2 の吸着量と CO の吸着量の比の値が、2.0 程度であったことから、 H_2 および CO の表面ロジウム原子への通常の吸着 (各表面ロジウム原子に一つの H 原子、または一つの CO 分子が吸着できる) が、 Rh/SiO_2 触

Table 2-1-1 Adsorption of Hydrogen and Carbon Monoxide on the Catalysts Used

Catalyst	Rh loading		H_2 adsorbed ($10^{-6} \text{ mol g(cat)}^{-1}$)	CO adsorbed ($10^{-6} \text{ mol g(cat)}^{-1}$)	CO/H_2	Rh dispersion (%)	
	(wt%)	($10^{-6} \text{ mol g(cat)}^{-1}$)				H_2	CO
Rh(C)/AC	1.0	97	15.0	139.4	9.3	31	144
Rh(C)/AC	2.0	194	31.6	267.5	8.5	33	138
Rh(C)/AC	3.0	292	46.4	384.0	8.3	32	132
Rh(C)/AC	4.0	389	54.7	488.8	8.9	28	126
Rh(N)/AC	2.0	194	15.5	48.8	3.1	16	25
Rh(N)/AC	4.0	389	45.3	189.3	4.2	23	49
$\text{Rh/SiO}_2(\text{A})$	4.0	389	66.9	141.8	2.1	34	36
$\text{Rh/SiO}_2(\text{B})$	4.0	389	69.0	137.0	2.0	35	35
$\text{Rh/SiO}_2(\text{C})$	4.0	389	53.0	90.9	1.7	27	23
$\text{Rh/SiO}_2(\text{D})$	4.0	389	36.2	63.8	1.8	19	16
$\text{Rh/SiO}_2(\text{E})$	4.0	389	28.8	54.4	1.9	15	14
Rh(C)/MSC	2.0	194	6.9	19.5	2.8	7	10

媒上で支配的であることが示唆された。一方, Rh/AC 触媒における CO/H_2 の値は, 2.0 よりもはるかに高い値が得られ, 特に RhCl_3 から調製した $\text{Rh}(\text{C})/\text{AC}$ において観察された。Rh/AC 触媒上の Rh 原子上に吸着した過剰量の CO は, 既に昇温脱離法 (TPD) を用いて観測されている[3, 4, 11]。CO/H₂ の高い値は, 高分散状態の Rh の存在を示唆する。本研究では, 表面ロジウム原子数は, 単層被覆に必要な H₂ の量を用いて評価した。

393 K でのエチレンヒドロホルミル化では, プロパナールとエタンの生成速度は流通時間とともに徐々に減少した。その一方で, 3-ペンタノン生成速度は, 約 8 時間の反応の初期段階で流通時間とともに増加し, それから, 徐々に減少

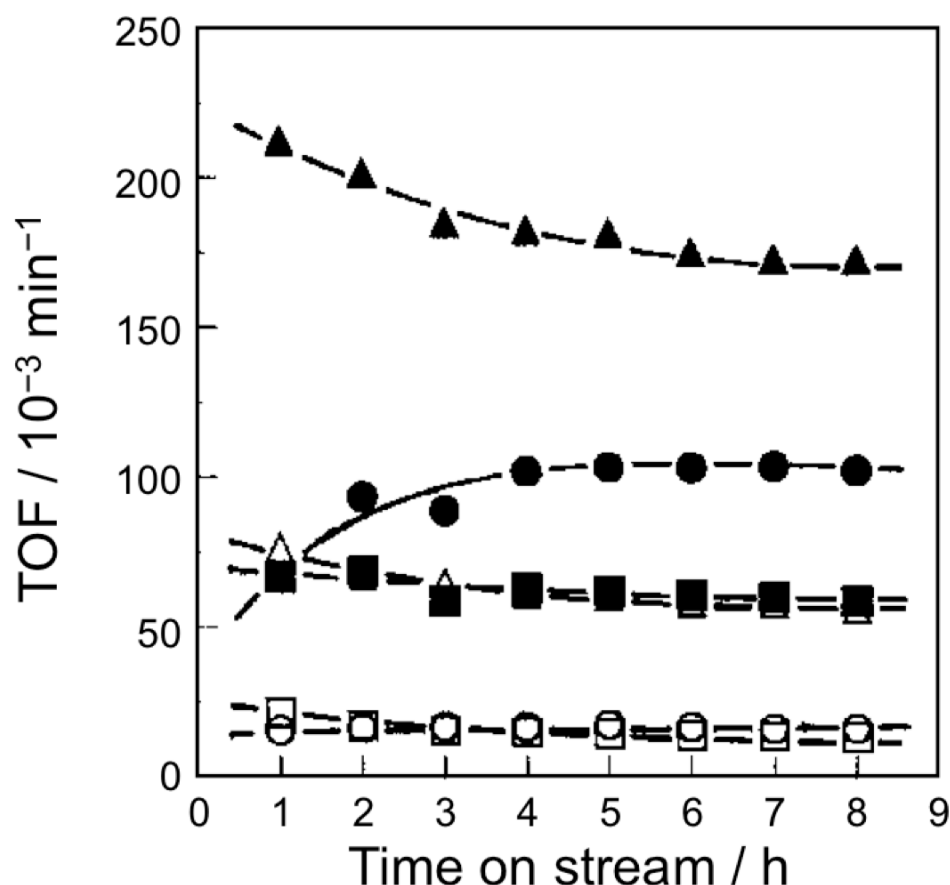


Fig. 2-1-1. Propene hydroformylation over Rh(C)/AC (2 wt%) with H₂ pretreatment at 573 K (○, □, △) and with CO treatment at 473 K after the H₂ treatment (●, ■, ▲). (○, ●, n-butanol; □, ■, isobutanol; △, ▲, propane).

した。Fig. 2-1-1 に示すように、Rh(C)/AC(2.0wt%)上のプロピレンヒドロホルミル化の生成物として *n*-ブタナール、イソブタナール、そしてプロパンが、得られた。3つの生成物の生成速度を、それぞれ、 $r_{n\text{-BA}}$ 、 $r_{i\text{-BA}}$ 、および r_{P} と示す。しかし、C₇-ケトンの生成は、観察されなかった。本研究では、触媒活性を流通時間 8 時間の生成速度によって評価した。

Table 2-1-2 に、プロピレンヒドロホルミル化に対する Rh/AC の触媒挙動と、エチレンヒドロホルミル化に対する触媒挙動を比較して示す。両方の Rh/AC 触媒、Rh(C)/AC および Rh(N)/AC (Rh(NO₃)₃ から調製) において、プロピレンヒドロホルミル化におけるブタナール生成に対する活性 ($r_{\text{BA}} = r_{n\text{-BA}} + r_{i\text{-BA}}$) は、Rh 担持量の増加に伴い増加した。Fig. 2-1-2 に Rh(C)/AC を白丸で、Rh(N)/AC を白四角で示したように、 r_{BA} と r_{PA} の間でほぼ直線関係が得られた。すなわち、アルデヒド生成に寄与する活性サイトは、エチレンとプロピレンの両方のオレフィンの反応に対して触媒作用を示す。Rh(N)/AC の場合には、 $r_{3\text{-P}}$ は、既に報告されているように、非常に低いことが分かった[4]。Rh(C)/AC 及び Rh(N)/AC の両触媒において、C₃H₆ から C₇-ケトンの生成は見られなかった。Rh(C)/AC 上でのプロピレンとの反応終了後、反応ガス混合物中のオレフィンをプロピレンからエチレンに置換した。この場合には、3-ペンタノンの生成が観察されたこ

Table 2-1-2 Comparison of C₃H₆ Hydroformylation with C₂H₄ Hydroformylation over Rh/AC

Run	Catalyst	Rh loading (%)	Treatment with CO ^a	Reaction of C ₂ H ₄ (TOF, 10 ⁻³ min ⁻¹)			Reaction of C ₃ H ₆ (TOF, 10 ⁻³ min ⁻¹)				
				r_{PA}	$r_{3\text{-P}}$	r_{E}	$r_{n\text{-BA}}$	$r_{i\text{-BA}}$	r_{BA}^b	r_{P}	<i>n</i> -BA/ <i>i</i> -BA
1	Rh(C)/AC	1.0	No	32	19	67	11	10	21	66	1.1
2	Rh(C)/AC	1.0	Yes	252	6	265	80	48	128	186	1.7
3	Rh(C)/AC	2.0	No	66	9	114	16	13	28	55	1.2
4	Rh(C)/AC	2.0	Yes	357	5	376	102	59	160	172	1.7
5	Rh(C)/AC	3.0	No	87	5	147	19	14	33	52	1.3
6	Rh(C)/AC	3.0	Yes	383	3	405	115	65	180	175	1.8
7	Rh(C)/AC	4.0	No	100	3	142	26	18	44	52	1.4
8	Rh(C)/AC	4.0	Yes	407	2	311	116	63	178	127	1.8
9	Rh(N)/AC	2.0	No	85	0	114	15	10	25	60	1.5
10	Rh(N)/AC	2.0	Yes	80	0	107	15	10	25	59	1.5
11	Rh(N)/AC	4.0	No	113	1	139	25	16	41	50	1.6
12	Rh(N)/AC	4.0	Yes	132	0	139	36	21	57	63	1.7

Note. Catalytic activities, rates of formation at time-on-stream of 8 h.

^a Pretreatment of the catalyst with H₂ was followed by the treatment with CO at 473 K for 1 h.

^b $r_{\text{BA}} = r_{n\text{-BA}} + r_{i\text{-BA}}$.

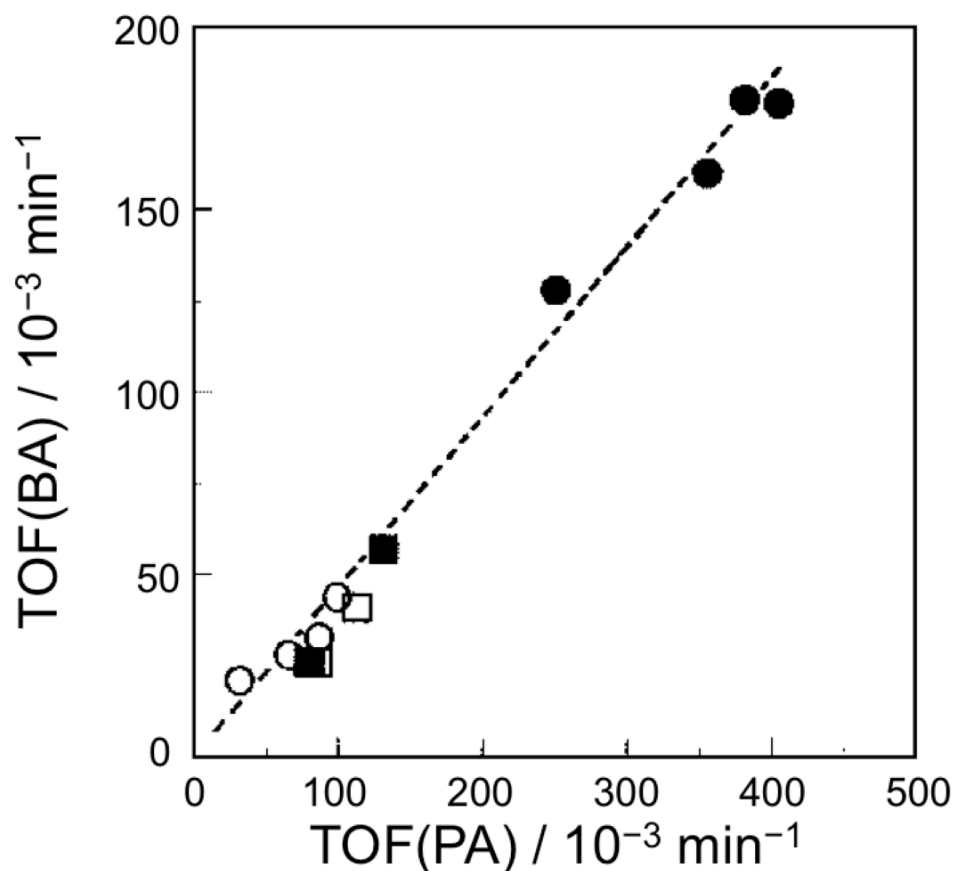


Fig. 2-1-2. Plots for r_{PA} vs r_{BA} on Rh(C)/AC (○, ●) and on Rh(N)/AC (□, ■). (○ and □, with H₂ pretreatment at 573 K; ● and ■, with CO treatment at 473 K after the H₂ treatment).

とから、3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトが、プロピレンとの反応中にその活性を保持していることが示唆された。したがって、3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトは、プロピレンからの C₇-ケトン生成に寄与できなかった。

これまでの研究において、RhCl₃ から調製した触媒の r_{PA} が、433 K 以上の温度において触媒を CO 処理することにより向上し、一方、 r_{3-P} は低下することが報告されている[3, 4]。Table 2-1-2 に示すように、CO 処理の影響は Rh(C)/AC で確認された。プロピレンヒドロホルミル化では、 r_{BA} も Rh(C)/AC の CO 処理により向上した。2.0wt%Rh 触媒について代表的な例を Fig. 2-1-1 に示す。しかしながら、Rh(N)/AC の場合は、CO 処理によるいかなる重要な効果も、 r_{PA} と

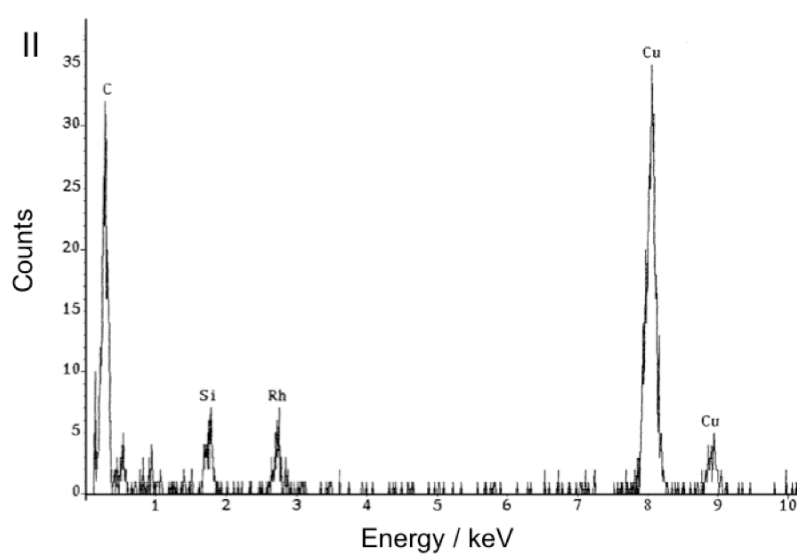
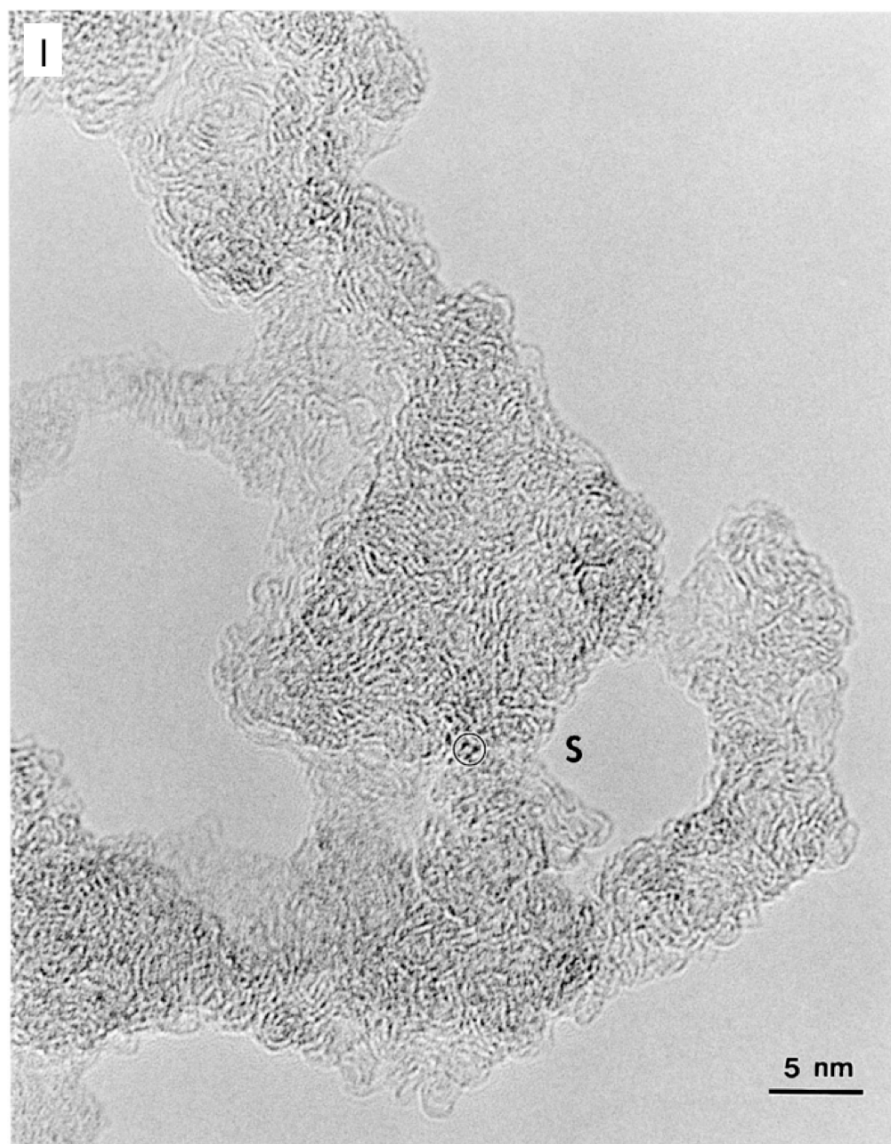


Fig. 2-1-3. (I) A TEM photograph on Rh(C)/AC (2 wt%) with H₂ pretreatment at 573 K; (II) an energy-dispersive X-ray spectrum on the spot shown in (I).

r_{BA} の両方で観察されなかった。Fig. 2-1-2 に CO 処理した触媒での r_{PA} 対 r_{BA} のプロットを Rh(C)/AC について黒丸で、Rh(N)/AC について黒四角で示した。それらは CO 処理なしの触媒とほぼ同一線上に並ぶ。これは、CO 処理によって新しく形成されたプロパナール生成に寄与する活性サイトは、ブタナール生成に触媒作用を示すことを示唆している。新たに形成された活性サイトは、3-ペンタノン生成に寄与する Rh-CO 種から形成された。微細な Rh クラスターの Rh 金属粒子への転化は、Rh/無機担体のいくつかの場合で報告され、423 K より高い温度で CO 処理によって起こった、[13-19]。また、Takahashi らは、EXAFS そして TPD 法による結果に基づいて、活性炭担体上の Rh 種の微細な Rh クラスターの Rh 金属粒子への構造変化を示唆した[11]。この点をより明確にするために、透過型電子顕微鏡 (TEM) による未処理および CO 処理の両方の Rh(C)/AC 上のロジウム粒子の観測を試みた。H₂ 気流中において 573 K で処理した Rh(C)/AC の TEM 写真を Fig. 2-1-3-I に示す。Rh の粒子は観察されなかったが、EDS 測定は、代表的なものを Fig.2-1-3-II に示すように、非常に小さな凝集体の Rh、および/または、カチオン性 Rh 種が、拡散相に存在することを示した。その結果は、Rh-O 結合が主に観察された EXAFS による結果と一致している[11]。一方、Fig. 2-1-4a および Fig. 2-1-4b に示すように、473 K で CO 処理した Rh(C)/AC の場合には、微細な Rh 粒子 (約 2 nm) の存在が明確に観察された。これらの結果は、Rh-CO 種の Rh 金属微粒子への転化が、 r_{PA} の向上と $r_{\text{3-P}}$ の減少の原因であることを支持する。H₂ および CO 吸着に及ぼす CO 処理の影響を Table 2-1-3 に示す。CO 処理後においても、CO/H₂ 比の値が 2.0 より高いことから、高分散状態の Rh の存在が示唆される。

Table 2-1-3 Effects of CO Treatment of Rh/AC at 473 K on H₂ and CO Adsorption

Catalyst	Rh loading		H ₂ adsorbed (10 ⁻⁶ mol g(cat) ⁻¹)	CO adsorbed (10 ⁻⁶ mol g(cat) ⁻¹)	CO/H ₂	Rh dispersion (%)	
	(wt%)	(10 ⁻⁶ mol g(cat) ⁻¹)				H ₂	CO
Rh(C)/AC	1.0	97	7.5	35.5	4.7	15	37
Rh(C)/AC	2.0	194	13.7	64.3	4.7	14	33
Rh(C)/AC	3.0	292	19.2	113.1	5.9	13	39
Rh(C)/AC	4.0	389	22.9	134.5	5.9	12	35
Rh(N)/AC	2.0	194	15.5	51.5	3.3	16	27
Rh(N)/AC	4.0	389	34.4	109.8	3.2	18	28

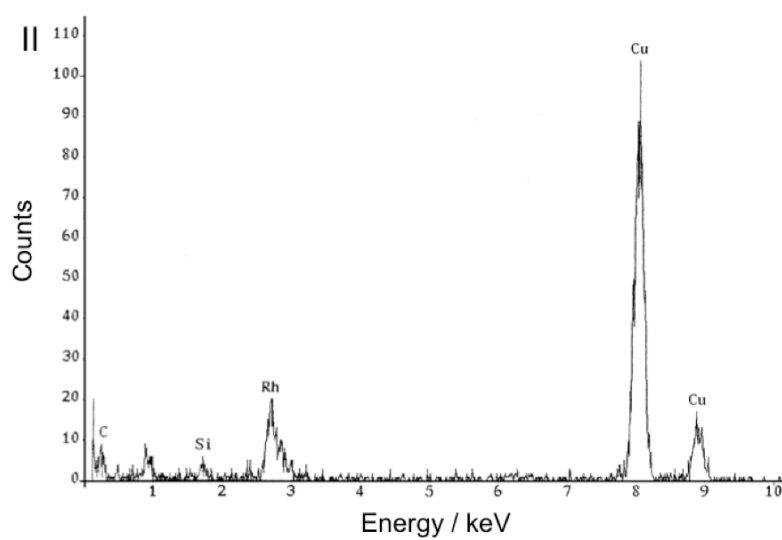


Fig. 2-1-4. (I) ATEM photograph on Rh(C)/AC (2 wt%) with CO treatment at 473 K after the H₂ treatment; (II) an energy-dispersive X-ray spectrum on the spot shown in (I).

Rh/AC 触媒とは対照的に、Rh/SiO₂ 上でのエチレンヒドロホルミル化の間に 3-ペンタノンの生成は認められなかった。Rh/SiO₂ 上でのプロピレンヒドロホルミル化において、ブタナールの生成は観察されたが、一方、C₇-ケトンの生成は無かった。Fig. 2-1-5 に、Rh/SiO₂(D) 上でのヒドロホルミル化生成物の代表的な経時変化を Rh/SiO₂(A) 上の経時変化と比較する。前者($d_{av} = 30$ nm)では、 r_{i-BA} は、 r_{n-BA} よりもはるかに高いことが判明した($n/iso=0.4$)。後者($d_{av} = 6$ nm)では、 r_{i-BA} は、反応の初期段階で r_{n-BA} よりも高かった。しかしながら、 r_{i-BA} は、 r_{n-BA} よりも急速に減少し、 r_{n-BA} は、流通時間 2 時間後に r_{i-BA} を超えた。流通時間 8 時間でのブタナール生成の n/iso -比の値は約 1.4 であることがわかった。異なる平均細孔径の SiO₂ を用いて調製した Rh/SiO₂ 触媒上でのプロピレンヒド

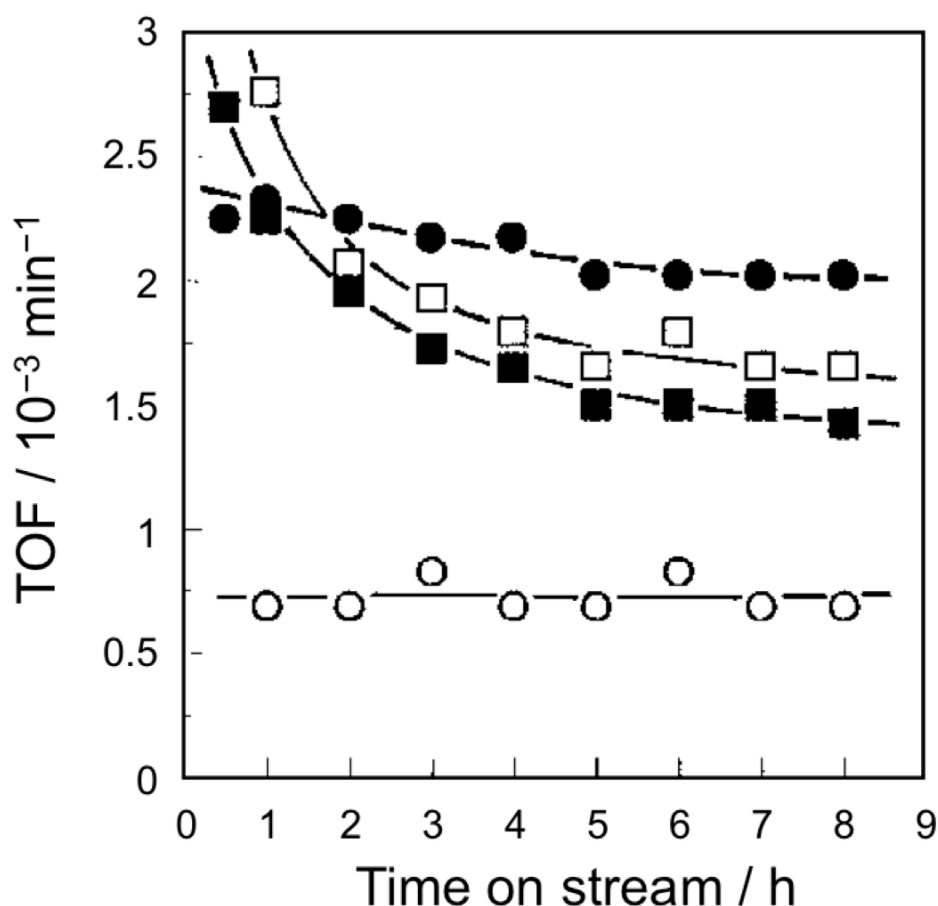


Fig. 2-1-5 Propene hydroformylation over Rh/SiO₂(A) (4 wt%, ●, ■) and Rh/SiO₂(D) (4 wt%, ○, □). (○, ●, n-butanol; □, ■, isobutanol).

ロホルミル化の結果を Table 2-1-4 にまとめた。狭い細孔を有する SiO₂ (A および B) の *n*/iso-比の値は、広い細孔を有する SiO₂(C, D, E)の値より高くなることがわかった。後者の値のおよそ 0.4 は、Table 2-1-4 の run 6 に示した、Rh(C)/モレキュラーシーブカーボン (MSC で示す) の値に近い。MSC の場合、C₂H₄ 分子さえ MSC の細い細孔に入ることができなかつたため、MSC の外表面に存在する活性ロジウムサイトで反応は進行した。このように、広い空間の活性サイト上でのプロピレンヒドロホルミル化が、生成ブタナールのより低い *n*/iso-比によって特徴付けられる。Table 2-1-2 に示すように、CO 処理なしの Rh/AC 触媒での *n*/iso-比が 1.1~1.4 であることがわかった。Rh/AC でプロパナール生成に対する活性サイトは、SiO₂(A)の場合のように比較的狭い細孔内に配置されている。Fig. 2-1-1 および Table 2-1-2 からわかるように、*n*/iso-比は、CO 処理した Rh/AC の場合には 1.7~1.8 であり、これらの値は、未処理の Rh/AC に比べて高かった。これはおそらく、狭い細孔内における新しい活性 Rh 粒子の形成に起因している。この新しく形成された活性種の起源は、3-ペンタノン生成に寄与する活性種である。したがって、3-ペンタノン生成に寄与する活性種が、嵩高い構造のため C₃H₆ からケトンの中間体の形成が強く抑制される場所である、狭い細孔内に配置されている。

Table 2-1-4 Comparison of C₃H₆ Hydroformylation with C₂H₄ Hydroformylation over Rh/SiO₂

Run		Support			Rh loading (%)	Reaction of C ₂ H ₄ (TOF, 10 ⁻³ min ⁻¹)		Reaction of C ₃ H ₆ (TOF, 10 ⁻³ min ⁻¹)				
		A ^a (m ² g ⁻¹)	d _{av} ^b (nm)	d _{av} ^c (nm)		r _{PA}	r _E	r _{n-BA}	r _{i-BA}	r _{BA} ^d	r _P	<i>n</i> -BA/ <i>i</i> -BA
1	SiO ₂ (A)	380		6	4.0	17.9	28.6	2.0	1.4	3.4	11.8	1.4
2	SiO ₂ (B)	300	10	9	4.0	21.6	37.9	1.5	1.6	3.1	11.0	0.9
3	SiO ₂ (C)	190	15	14	4.0	13.1	34.2	0.8	1.6	2.4	12.9	0.5
4	SiO ₂ (D)	100	30	40	4.0	8.8	26.5	0.7	1.6	2.3	16.5	0.4
5	SiO ₂ (E)	90	50		4.0	9.9	27.7	0.6	1.7	2.2	19.3	0.3
6	MSC ^e				2.0	3.0	7.1	0.3	0.6	0.9	6.2	0.5

Note. *r*, catalytic activities, rates of formation at time-on-stream of 8 h.

^a BET surface area.

^b $r_{BA} = r_{n-BA} + r_{i-BA}$.

^c Average pore diameter by N₂ adsorption-desorption method with Carlo Erba Sorptmatic 1900.

^d $r_{BA} = r_{n-BA} + r_{i-BA}$.

^e Average pore diameter is <0.5 nm (reported by Takeda Chemical Industries, Ltd.).

したがって、以下の結果が本研究で得られている。(i) プロピレンヒドロホルミル化で C₇-ケトンの生成は、観察することができなかったが、Rh/AC 触媒上のブタナール生成は、プロパナール生成と同様に触媒作用を受けていること。(ii) 473 K での CO 処理した触媒上で、アルデヒド生成の活性サイトは、未処理触媒上と比較してブタナール生成の n/iso-比がより高い値を示すこと。得られた結果に基づいて、エチレンヒドロホルミル化における 3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトの位置は、活性炭担体上の狭い細孔内であることが示唆された。

参考文献

- [1] Takahashi, N., Arakawa, H., Kano, A., Fukagawa, Y., and Asao, K., Chem. Lett. 205 (1990).
- [2] Takahashi, N., Takeyama, T., Yanagibashi, T., and Takada, Y., J. Catal. 136, 531 (1992).
- [3] Takahashi, N., Sato, Y., Uchiumi, T., and Ogawa, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. 66, 1273 (1993).
- [4] Takahashi, N., Takabatake, Y., Sakagami, H., Imizu, Y., Okazaki, N., and Tada, A., J. Catal. 159, 491 (1996).
- [5] Takahashi, N., and Kobayashi, M., J. Catal. 85, 89 (1984).
- [6] Takahashi, N., Mijin, A., Suematsu, H., Shinohara, S., and Matsuoka, H., J. Catal. 117, 348 (1989).
- [7] Chuang, S. S. C., and Pien, S. J., J. Catal. 135, 618 (1992).
- [8] Chuang, S. S. C., Srinivas, G., and Mukherjee, A., J. Catal. 139, 490 (1993).
- [9] Srinivas, G., and Chuang, S. S. C., J. Phys. Chem. 98, 3024 (1994).
- [10] Takahashi, N., Mijin, A., Ishikawa, T., Nebuka, K., and Suematsu, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 83, 2605 (1987).
- [11] Takahashi, N., Takeyama, T., Fujimoto, T., Fukuoka, A., and Ichikawa, M., Chem. Lett. 1441 (1992).
- [12] Rode, E., Davis, M. E., and Hanson, B. E., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 716 (1985).
- [13] Solymosi, F., and Pasztor, M., J. Phys. Chem. 89, 4789 (1985).
- [14] Zaki, M. I., Kunzman, G., Gates, B. C., and Knozinger, H., J. Phys. Chem. 91, 1486 (1987).
- [15] Solymosi, F., and Knozinger, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 389 (1990).
- [16] Buchanan, D. A., Hernandez, M. E., Solymosi, F., and White, J. M., J. Catal. 125, 456 (1990).
- [17] Solymosi, F., and Bansagi, T., J. Phys. Chem. 97, 10133 (1993).

- [18] Kraus, K. R., Schabes-Retchkiman, P., and Schmidt, L. D., J. Catal. 134, 204 (1992).
- [19] Berko, A., Menesi, G., and Solymosi, F., J. Phys. Chem. 100, 17732 (1996).

2-2 CH₄ と D₂ 間の H/D 交換反応に対する Rh/活性炭触媒の触媒挙動に及ぼすロジウム分散度の影響

RhCl₃ 及び Rh(NO₃)₃ から調製した Rh/活性炭触媒上で CH₄ と D₂ 間の H/D 交換反応を行った。RhCl₃ から調製した触媒の場合には、Rh 種が担体の外表面から細孔の内部に均一に分散していた。Rh(NO₃)₃ から調製した触媒の場合には、2wt%以下の低 Rh 担持量領域において、Rh 金属粒子が優勢種であることがわかり、一方、2wt%以上の領域においては、Rh 担持量の増加に伴い、高分散 Rh 種の数が著しく増加していることが分かった。触媒単位グラム当たりの反応速度、および、メタンの生成物分布は、触媒の Rh 分散度を反映していた。優勢種として高分散 Rh 種を含有する触媒は、比較的大きな Rh 金属粒子を有する触媒よりも、H/D 交換反応に対しより活性であることがわかった。高分散 Rh 種を含有する触媒における CH₃D/CD₄ 比の値は、比較的大きな Rh 金属粒子を有する触媒における比の値よりもはるかに高い値が得られた。

2-2-1 緒言

担体上の貴金属分散度の評価については、一酸化炭素 (CO) の化学吸着が頻繁に使用されていて、この場合、各表面金属原子上に 1 つの CO 分子が吸着すると仮定している。例えば 1:1 の様な化学量論は、貴金属の高分散状態の場合には、疑問の余地があることが指摘されてきたが[1-3]、CO の吸着量は、強く分散度を反映する。Takahashi らは、三塩化ロジウムから調製した活性炭担持ロジウム(Rh(C)/AC と示す)は、硝酸ロジウムから調製したもの(Rh(N)/AC と示す)と比較して、非常に多量の CO を吸着することを報告している[4-6]。透過型電子顕微鏡 (TEM) の測定は、Rh(C)/AC 上の Rh 種の分散度が、Rh(N)/AC と比較して非常に高いことを示した[7]。一方、金属 Rh 種が Rh(N)/AC 上の主要種であることがわかった。このように、Rh/AC 触媒の調製に用いる Rh 化合物が、Rh 分散度に強く影響を与えた。しかしながら、二種の Rh 化合物、RhCl₃ およ

び $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ に関する分散度に及ぼす Rh 担持量の影響については、明らかにされていない。

Kemball らは、広範囲に様々な種類の単一成分の金属触媒、および、バイメタル合金触媒上のメタン (CH_4) と D_2 間の H/D 交換反応を検討した[8]。文献から、 CD_4 は、Rh 箔上における反応の初期に主生成物であることが分かった。一方、 CH_3D は、Rh/ SiO_2 触媒における反応の主生成物であった[9, 10]。また、例えば Pt/ Al_2O_3 のように高分散に担持された貴金属触媒の場合には、 CH_3D が、反応の初期段階において優位な生成物であることが報告されている[3]。多重および段階的交換プロセスは、それぞれ CD_4 および CH_3D 生成に対する反応経路であることが報告されている[8]。したがって、 CH_4 と D_2 間の交換反応における触媒挙動は、Rh/AC 触媒上の Rh 分散度の相違を反映する可能性がある。

本研究では、CO 化学吸着、および、X 線光電子分光法 (XPS) により活性炭担体上の Rh の分散度について検討した。また、Rh(C)/AC および Rh(N)/AC の二種の触媒について、 CH_4 と D_2 間の H/D 交換反応に対する触媒挙動を調べた。

2-2-2 実験

活性炭担体(和光純薬工業株式会社製, 比表面積 = $930 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均細孔径 (d_{av}) = 4 nm) を、 $0.1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ の塩酸溶液に浸漬し、十分にイオン交換水で洗浄した。Rh 担持量 1.0wt% ($97 \times 10^{-6} \text{ mol g-cat}^{-1}$) から 4.0wt% ($389 \times 10^{-6} \text{ mol g-cat}^{-1}$) の Rh/AC 触媒は、三塩化ロジウム・三水和物 ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) または、硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) をそれらの水溶液から担体上に堆積させ、通常の場合によって調製した。固体をオーブン内で 383 K で 12 時間乾燥した。

CO 化学吸着測定のための試料を以下のように調製した。通常の流通系において H_2 気流中において 573 K で 3 時間の前処理をした固体をガラスセルに移し、そして、化学吸着測定前に、 H_2 中において 573 K で 1 時間再処理した。触媒の CO 吸着量は、通常の場合ガラス製真空装置を用いて、通常の手法により 296 K で測定した。1 回目の CO 吸着実験に続けて、室温で 10 分間サンプルを排気して、

2 回目の実験を行った。物理的および化学的吸着量の和を、1 回目の吸着等温線の平坦部を平衡吸着圧力ゼロに外挿することによって見積もった。CO の物理吸着量は、全吸着を見積もるのと同様の方法で2 回目の等温線から見積もった。CO の化学吸着量 (q_{CO} と示す) は、全吸着から物理吸着を減算することによって見積もった。活性炭担体自体の q_{CO} の値 ($< 1 \times 10^{-6} \text{ mol g-cat}^{-1}$) は、Rh/AC 触媒の q_{CO} の値に比べてはるかに少ないことがわかった。

CH_4 と D_2 の間の H/D 交換反応は、ガラス製閉鎖循環系反応装置 (350 cm^3) を用いて行った。触媒 (0.100 g , 流通系装置を使用し, H_2 気流中において 573 K で 3 時間前処理したもの) を反応装置内に配置し, H_2 気流中 573 K で 1 時間処理し, 反応温度まで冷却した。それぞれ $0.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の CH_4 , D_2 及び Ar (希釈剤) を系内に導入して反応を行った。反応ガス混合物の少量を一定時間ごとに反応系から取り出し, 質量分析法によってメタン中の D-分布を分析した。測定には, ULVAC-STANDOM-200R 分光計を用いた。

X 線光電子スペクトルの測定は, Al K α の X 線を使用した Rigaku XPS-7000 分光計を用いて行った。測定にあたって, 微粉末状にした Rh/AC 試料をサンプルホルダー上に固定するために, 粘着テープを使用した。結合エネルギーの値は, C 1s に対して 285.0 eV のピークを基準としています。XPS により Rh 濃度を評価するために, サンプル上の C 1s の強度を毎秒 10 万カウント (CPS) ととして, Rh 3d のピーク強度を標準化した。

2-2-3 結果と考察

Rh(C)/AC および Rh(N)/AC についての CO 吸着測定の結果を,, それぞれ, Fig. 2-2-1 および Fig. 2-2-2 に示す。Rh(C)/AC の場合, Fig. 2-2-1 に白丸で示すように, 触媒の単位グラム当たりの CO 化学吸着量(q_{CO})は, Rh 担持量の増加に伴って, ほぼ直線的に増加した。(q_{CO})/(Rh 担持量)の値が, 約 1.3 であったことから, Rh(C)/AC 上の Rh 分散度が非常に高いことが示唆された。実際に, X 線回折 (XRD), および, TEM 測定からも, H_2 前処理後において, Rh(C)/AC

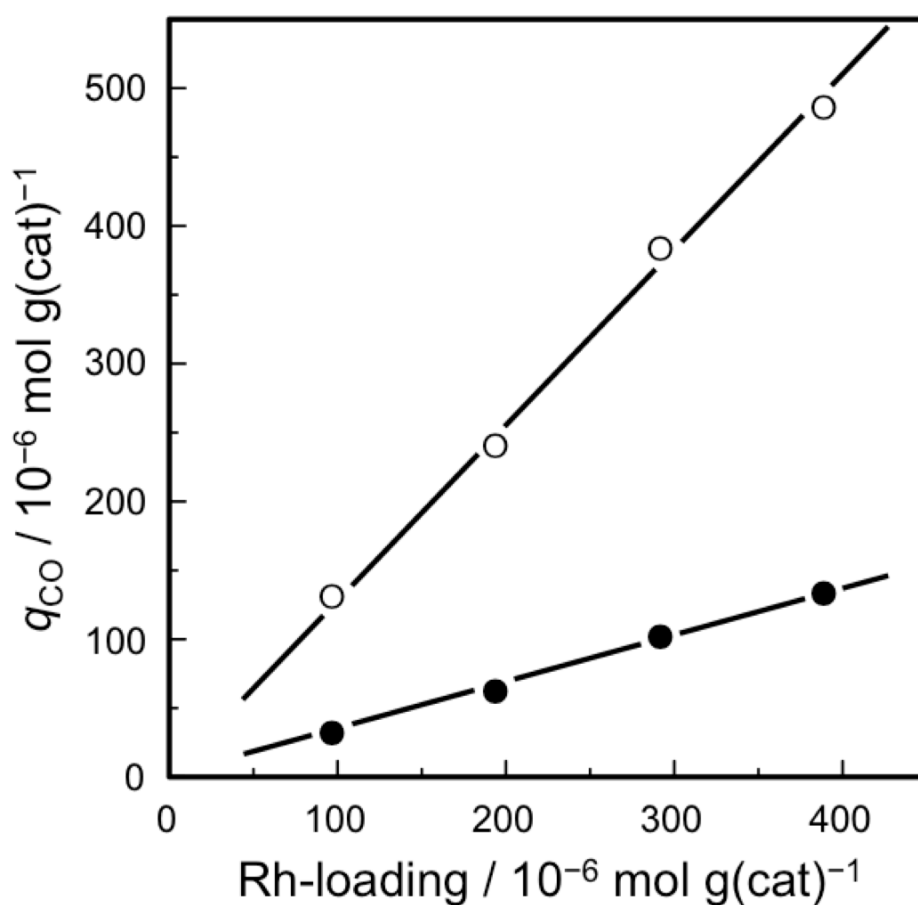


Fig. 2-2-1. Effects of Rh-loading on the CO adsorption on Rh(C)/AC (○, reduced; ●, treated with CO after reduction with H_2).

上に Rh 金属粒子の形成は、観察されなかった[7]。Rh(N)/AC の場合には、1, および、2wt%Rh のサンプル上の q_{CO} は、対応する Rh(C)/AC のサンプルと比べて、はるかに少ないことがわかった。Rh(N)/AC サンプルについては、Rh 金属粒子の形成が観察された。しかしながら、Fig. 2-2-2 の白三角で示したように、 q_{CO} は、高い Rh 担持量の領域で大幅に増加した。このことは、Rh(N)/AC サンプルにおいて、高い Rh 担持量の領域で、高分散の Rh 種が増加したことを示している。

XPS 強度 (Rh に起因するピーク面積) におよぼす Rh 担持量の影響を Fig. 2-2-3 に示す。すべてのサンプルは、 H_2 で前処理をしたが、試料管からサンプル

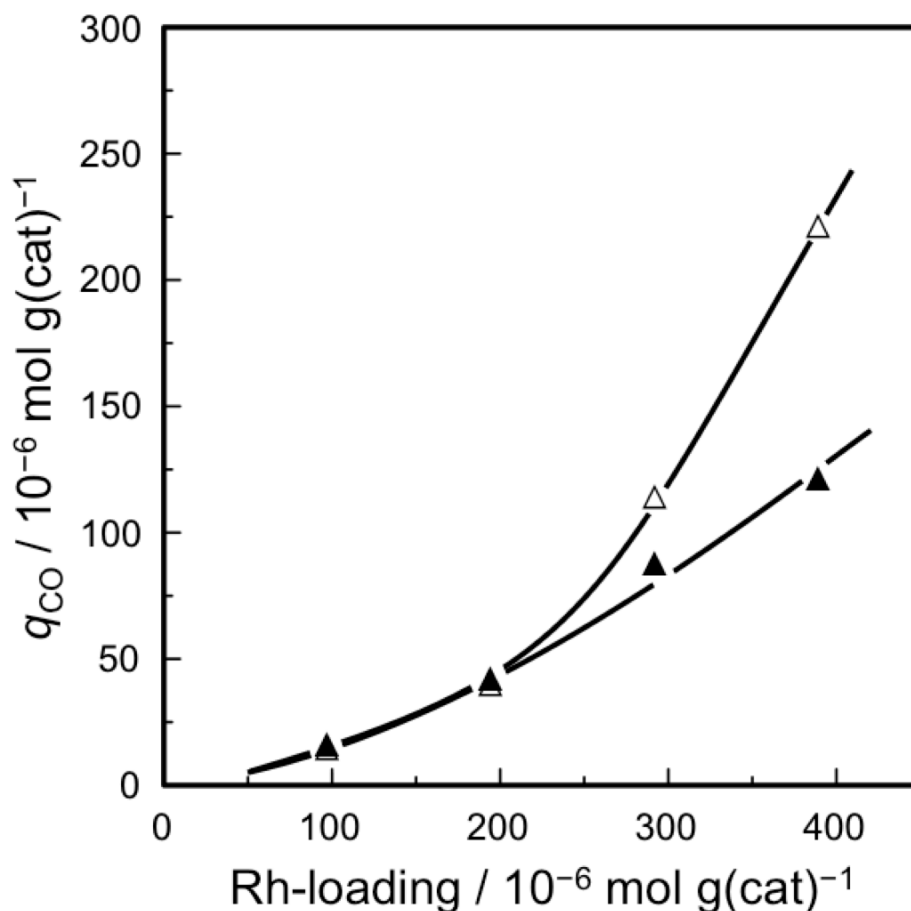


Fig. 2-2-2. Effects of Rh-loading on the CO adsorption on Rh(N)/AC (Δ , reduced; \blacktriangle , treated with CO after reduction with H_2).

ルホルダーへ移す際に、空気と接触した。そこで、試料について XPS による Rh の濃度に焦点を当てるが、Rh の酸化数には焦点を当てない。Rh(C)/AC 試料の場合には、強度は、Rh 担持量の増加とともに増加した。しかしながら、Rh(N)/AC の場合には、1~4wt%Rh までの領域において、ピーク強度の増加は、非常に小さかった。Rh(C)/AC(1wt%) の XPS による Rh 濃度は、Rh(N)/AC(1wt%) のそれよりはるかに低いことがわかった。このことは、Rh(C)/AC(1wt%) 上の Rh 種の分散度が、活性炭担体全体、すなわち、外部表面から細孔の内部のどの部分も非常に高いことを示す。一方、Rh(N)/AC(1wt%) 上の Rh 種は、低 Rh 含有量では、主に外部表面に、および/または、細孔の入り口付近に存在する。し

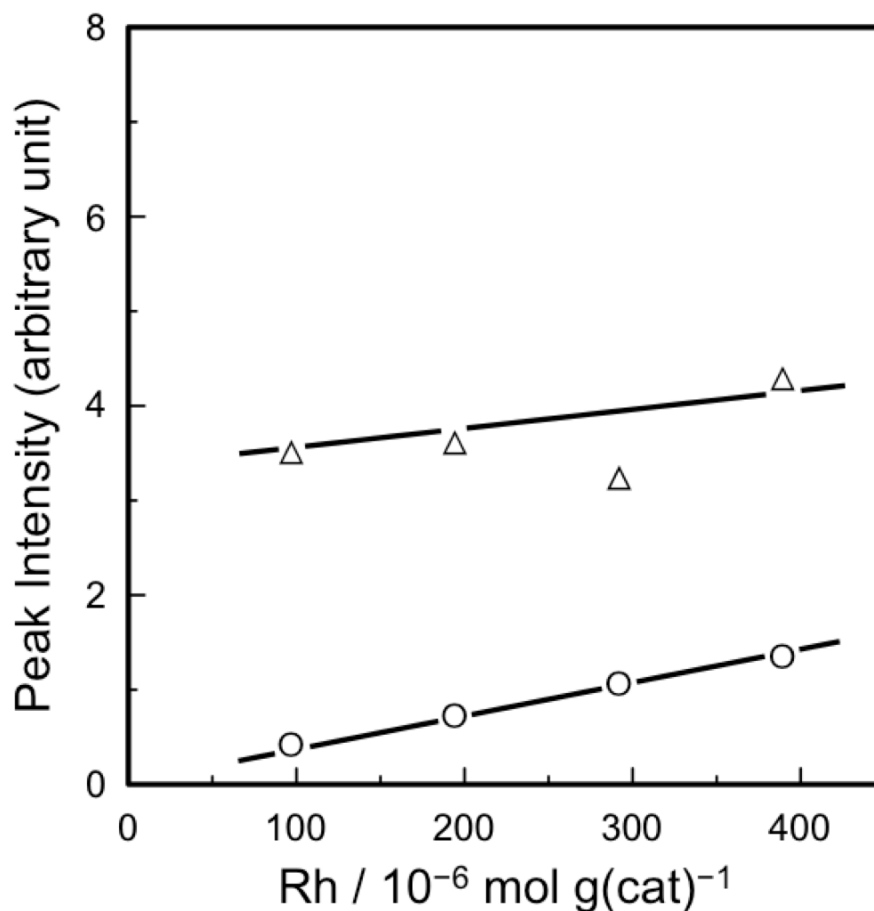


Fig. 2-2-3. Effects of Rh-loading on the XPS intensity of Rh(C)/AC(○) and Rh(N)/AC(Δ).

かしながら，Fig. 2-2-2 に示すように，Rh 担持量の増加に伴って CO 化学吸着量が著しく増加したことから，高 Rh 担持量の Rh(N)/AC において，細孔内に高分散状態の Rh 種が増加したことが示唆された。

CH₄ と D₂ 間の H/D 交換反応を 2 種の Rh/AC 触媒について行った。Rh(C)/AC(2wt%)，および，Rh(N)/AC(2wt%)上での交換反応の代表的な経時変化を Fig. 2-2-4，および，Fig. 2-2-5 にそれぞれ示す。反応の初期段階における主生成物は，CH₃D であることがわかった。このことは，段階的な交換プロセスが，これらの触媒上で支配的であることを示す。しかしながら，Rh(N)/AC は，CD₄ の量が CH₂D₂ と CHD₃ の量よりも多く，それは，Kemball らによって報告されている Rh/SiO₂ 上の結果[9, 10]と同様であり，このことは，多重交換プロ

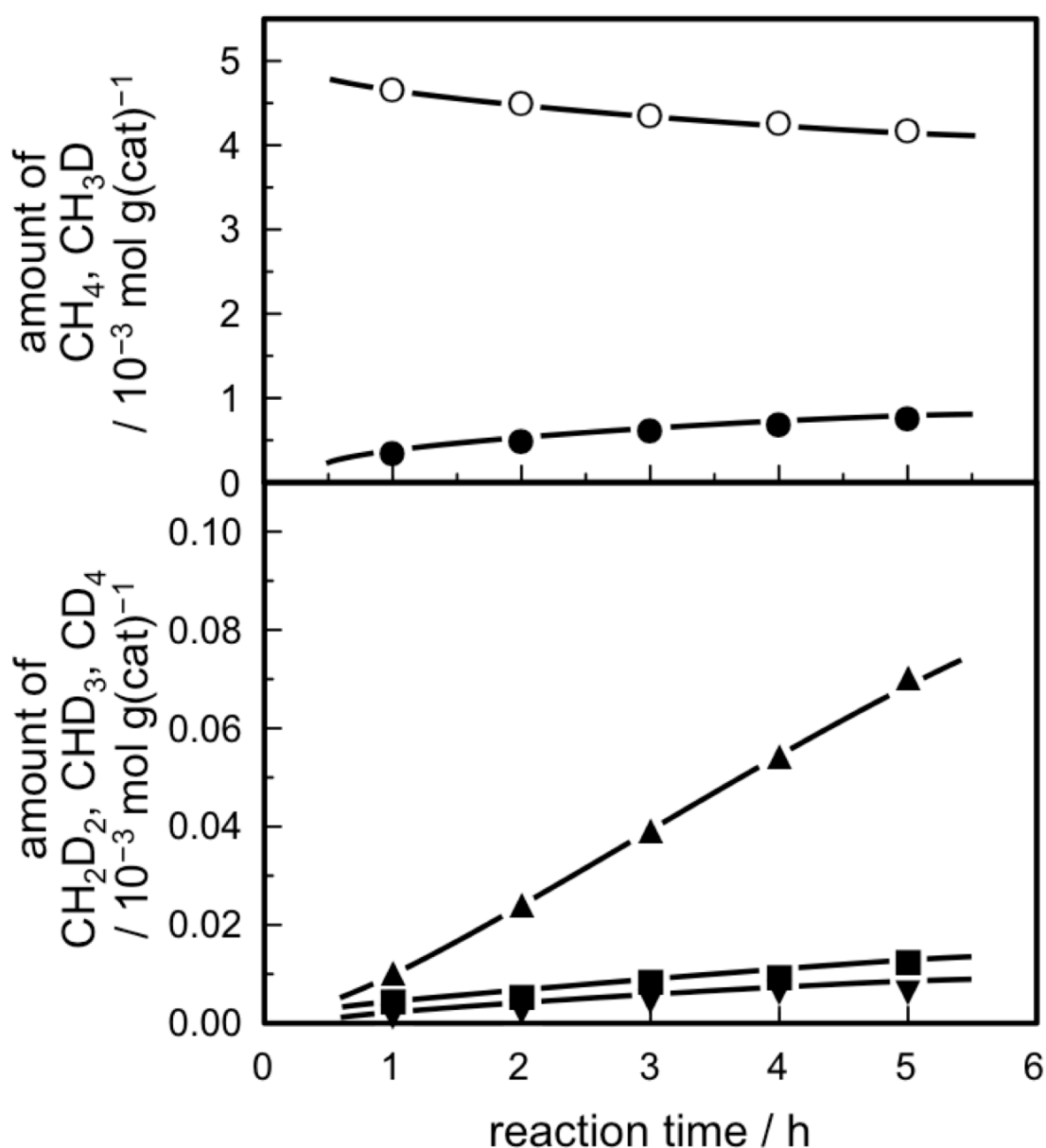


Fig. 2-2-4. Exchange reaction between CH₄ and D₂ over Rh(C)/AC(2.0wt%) at 413 K(○, CH₄; ●, CH₃D; ▲, CH₂D₂; ▼, CHD₃; ■, CD₄).

セスに寄与する Rh サイトが存在することを示唆する。Rh(C)/AC 上での CD₄ の生成が、CH₂D₂ よりもはるかに少なかったことは、注目すべき点である。つまり、CD₄ 生成のための多重交換プロセスに寄与する比較的大きな金属粒子の量は、Rh(C)/AC 上には極めて少ないものであった。これらの結果は、CO 化学

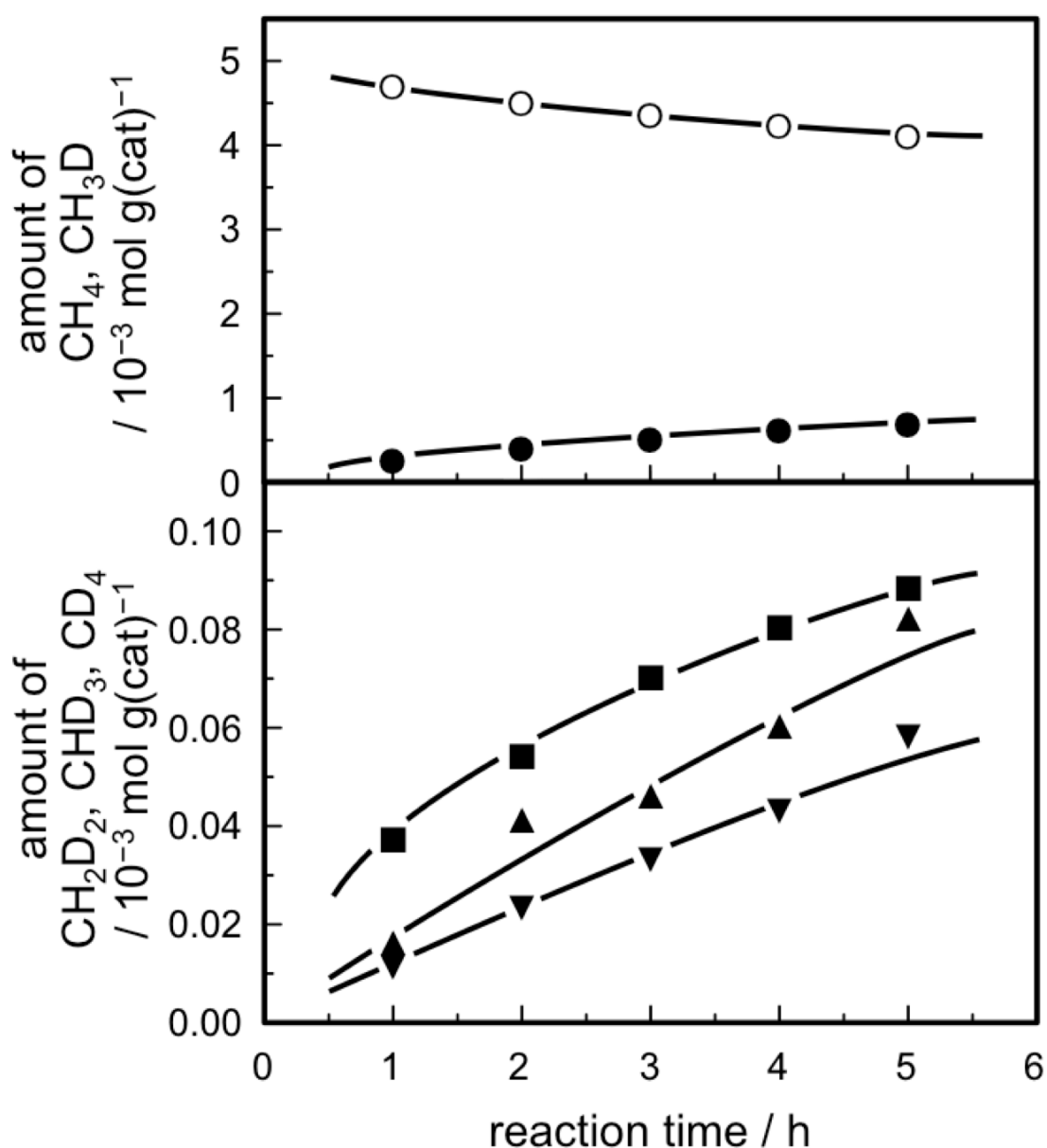


Fig. 2-2-5 Exchange reaction between CH₄ and D₂ over Rh(N)/AC(2.0wt%) at 453 K(○, CH₄; ●, CH₃D; ▲, CH₂D₂; ▼, CHD₃; ■, CD₄).

吸着、および、XPS による結果とよく対応している。本研究では、CH₄ と D₂ 間の交換反応に対する触媒の単位グラム当りの速度(r で示す)は、 $\sum i\text{CH}_4-i\text{D}_i$ の式を用いて、反応時間 1 時間の間に生成した生成物のデータから見積もった。

Rh/AC(2wt%)触媒上での r に及ぼす反応温度の影響を Fig. 2-2-6 に示す。

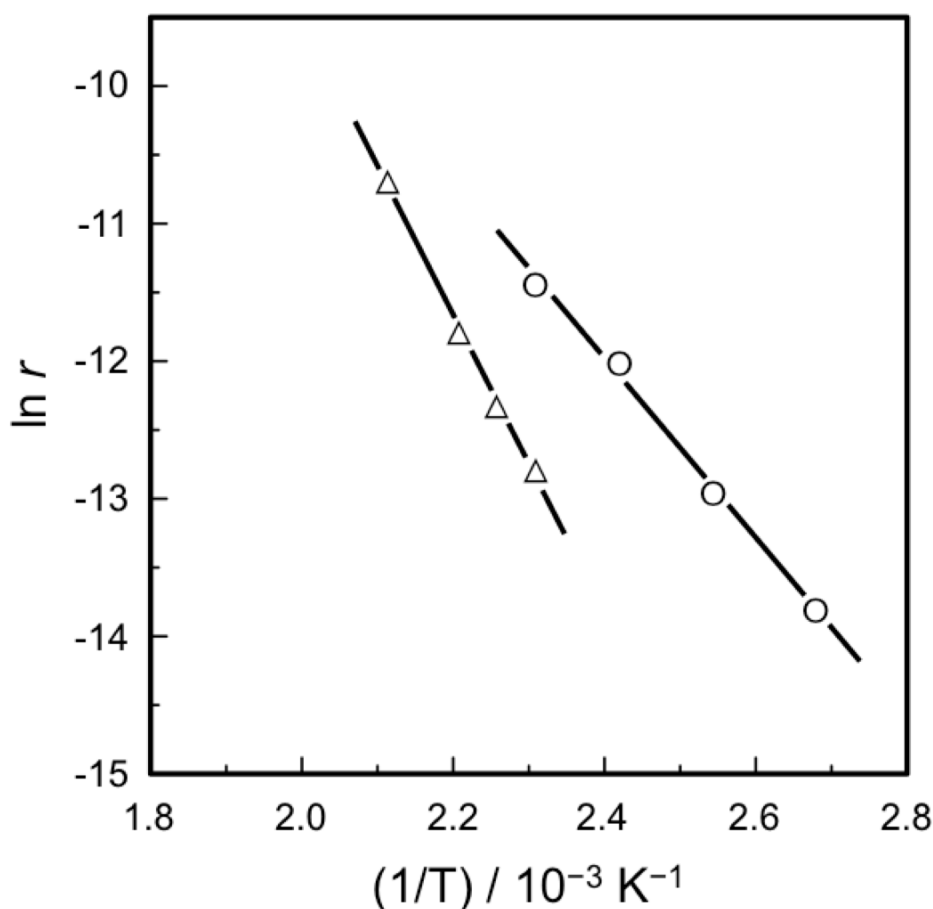


Fig. 2-2-6. Effects of reaction temperature on the rate of exchange reaction between CH_4 and D_2 (○, Rh(C)/AC; △, Rh(N)/AC).

Rh(C)/AC 上の 433 K における反応速度($r = 9.8 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ g-cat}^{-1}$)は, Rh(N)/AC(2wt%)に比べて非常に高いことがわかった($r = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ g-cat}^{-1}$)。Rh(N)/AC の見かけの活性化エネルギー (E で示す) の値を計算して 90 kJ mol^{-1} を得た。この値は, 103 kJ mol^{-1} とすでに報告されている Rh/SiO₂ 上の値に近い[10]。一方, Rh(C)/AC 上の E の値(51 kJ mol^{-1})が, Rh(N)/AC のそれよりはるかに低いことがわかった。Table 2-2-1 に示すように, Rh(C)/AC において CH_4 , および, D_2 について r の分圧依存性が, それぞれ約 0.6, および, -0.3 であることがわかった。Rh(N)/AC において, 453 K における D_2 分圧依存性は, -0.4 であった。この値は, 413 K における Rh(C)/AC 上のそれと比

Table 2-2-1. Comparison of kinetic behavior of Rh/AC catalysts for the exchange reactions between CH_4 and D_2

Catalyst	Reaction temp. / K	Partial pressure dependency		
		CH_4	D_2	$E / \text{kJ mol}^{-1}$
Rh(C)/AC(2.0 wt.%)	413	0.6	-0.3	51
Rh(N)/AC(2.0 wt.%)	453	0.6	-0.4	90

較して僅かにマイナスであった。このことは、Rh(N)/ACにおいて、より強力な D_2 の吸着を示唆している。これらの結果は、Rh(C)/AC 上の活性サイトの特性が、Rh(N)/AC 上の特性とは異なることを示唆している。高分散 Rh 種の数だけでなく、金属粒子の表面 Rh 原子数を決定していないが、433 K でのターンオー

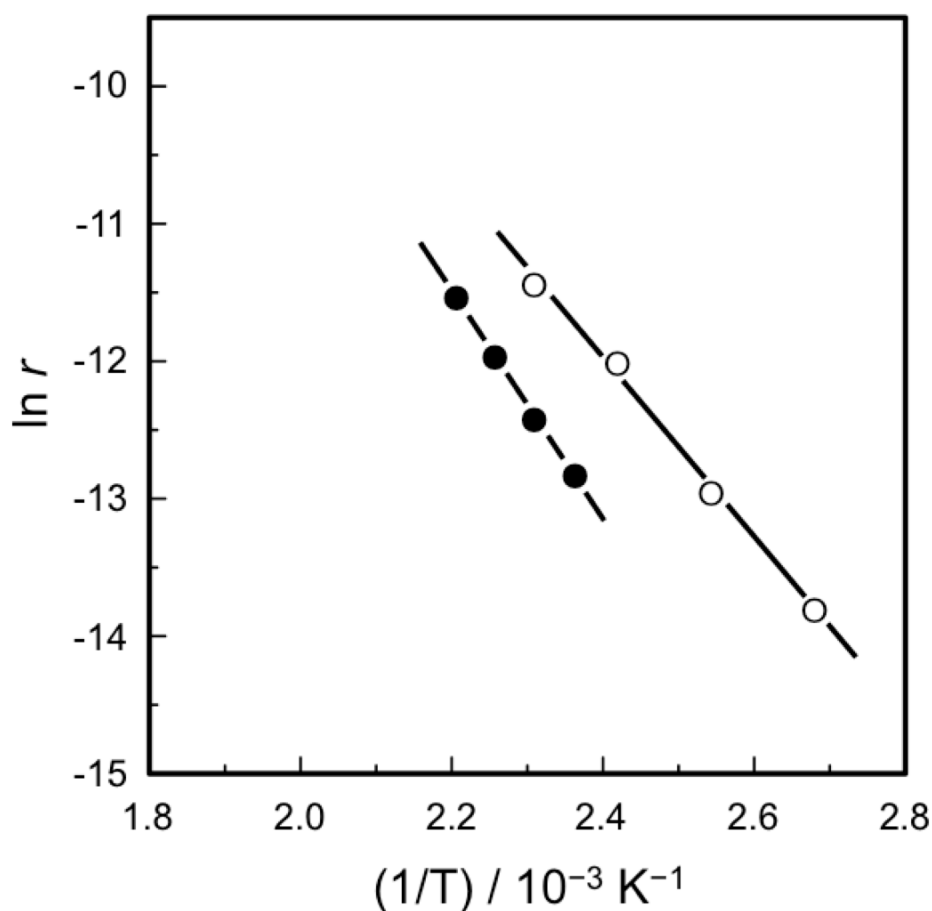


Fig. 2-2-7. Effects of the CO-treatment of Rh(C)/AC on the rate for the exchange reaction between CH_4 and D_2 (○, Rh(C)/AC reduced; ●, Rh(C)/AC treated with CO at 473 K).

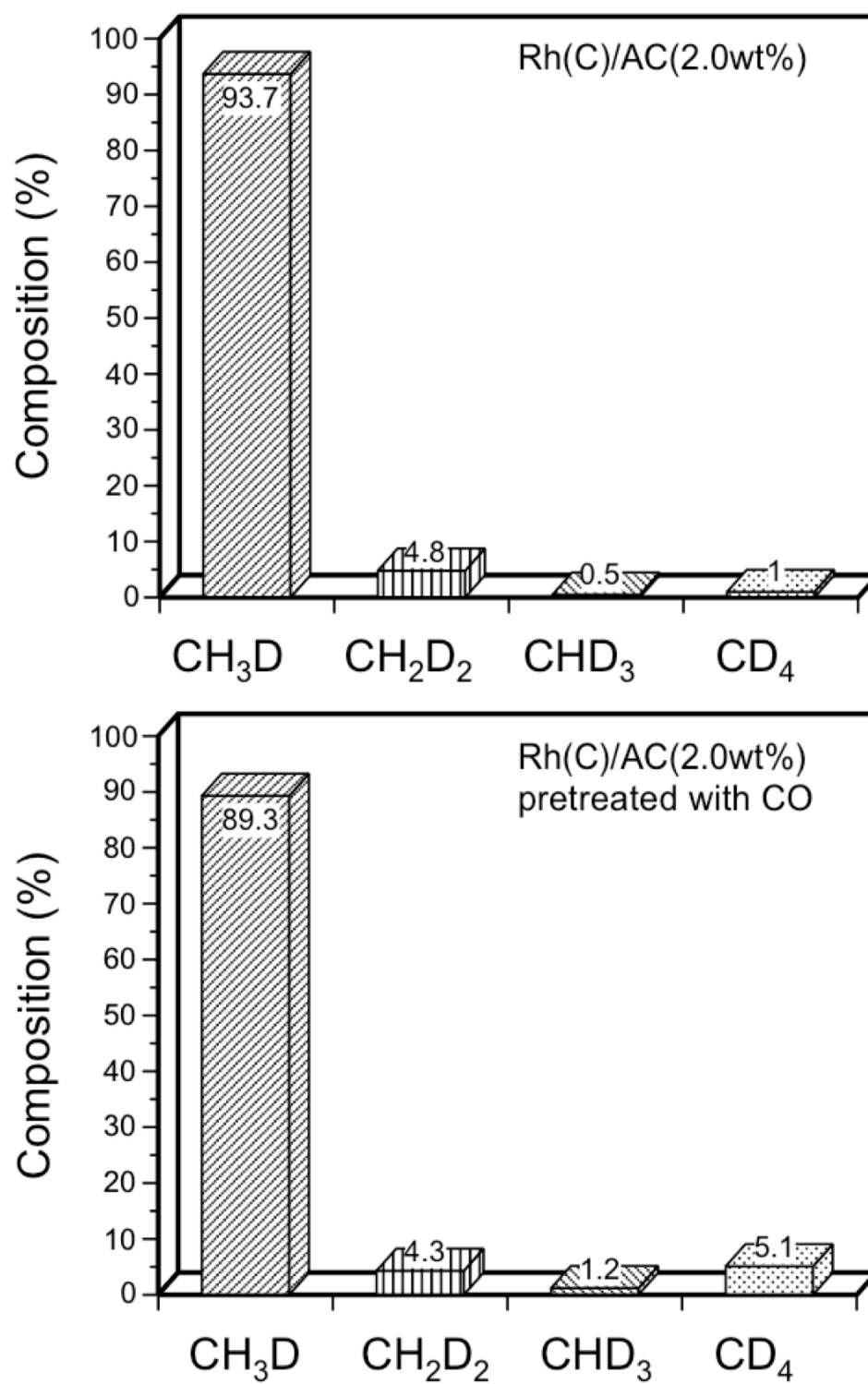


Fig. 2-2-8. Product distribution in methane formed during the exchange reaction on Rh(C)/AC (reaction temperature = 413 K, CH_4 conversion = 10.1%) and on Rh(C)/AC treated with CO at 473 K (433 K, 7.1%).

バー頻度 (TOF) の値を以下のように、おおよそ推定することができる。Rh の % -exposed の値を 100% としたときに、TOF は、高分散 Rh 種について $5.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ と算出された。Rh(N)/AC(2wt%) の場合には、Rh の % -exposed の値は、各表面 Rh 原子に 1 分子の CO 分子が吸着できると仮定して、20% と推定された。金属粒子の Rh サイトにおいて、% -exposed の値を用いて、TOF は、 $4.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ であると推定された。このように、2 種の活性サイト間の TOF 値の違いは大きくなかったことは、433 K 付近の反応温度での活性(r)の違いは、主に活性サイトの数の違いに相当することを示唆する。

前述したように、Rh(C)/AC に吸着した CO の量が非常に大きいことがわかった。しかしながら、一度、433 K 以上の温度で CO 処理した触媒は、CO 吸着のための高い能力を示さなかった[5, 7]。Rh/Al₂O₃ と Rh/SiO₂ 触媒において、試料を一酸化炭素に曝露した場合、分散性の Rh 種の凝集が起こり金属粒子に変化することが報告されている[11-15]。また、473 K における試料の CO 処理によって、分散性 Rh 種の Rh 金属粒子への転化を TEM 法によって示した[7]。Fig. 2-2-1 から分かるように、CO 処理した Rh(C)/AC 上の CO 化学吸着量は、CO 処理なしの対応するサンプルの吸着量よりはるかに低いことがわかった。 r に及ぼす CO 処理の影響を Fig. 2-2-7 に示す。473 K における CO と Rh(C)/AC の処理は著しく r を減少させたことは、注目すべき点である。また、CO 処理した Rh(C)/AC の見かけの活性化エネルギー(68 kJ mol^{-1})は、CO 処理をしていない触媒の値(51 kJ mol^{-1})よりも高かった。Fig. 2-2-8 に示すように、CO 処理した Rh(C)/AC 触媒上での CD₄ の量は、CH₂D₂ と CHD₃ の量を超えることがわかった。これらの結果は、分散状態の Rh 種の一部は、CO 処理により Rh の比較的大きな金属粒子に変換されたことを示す。

r に対する Rh 担持量の影響を Fig. 2-2-9 に示す。Rh(C)/AC 上の反応速度は、Rh 担持の量にほぼ比例した。2.0wt%Rh の Rh(N)/AC の反応速度は、同じ Rh 担持の Rh(C)/AC と比べて、はるかに低いものであった。しかしながら、Fig. 2-2-9 に示すように、Rh(N)/AC の速度は、Rh 担持量の増加と共に顕著に増加した。Fig. 2-2-10 に示すように、4.0wt%Rh の Rh(N)/AC 上の見かけの活性化

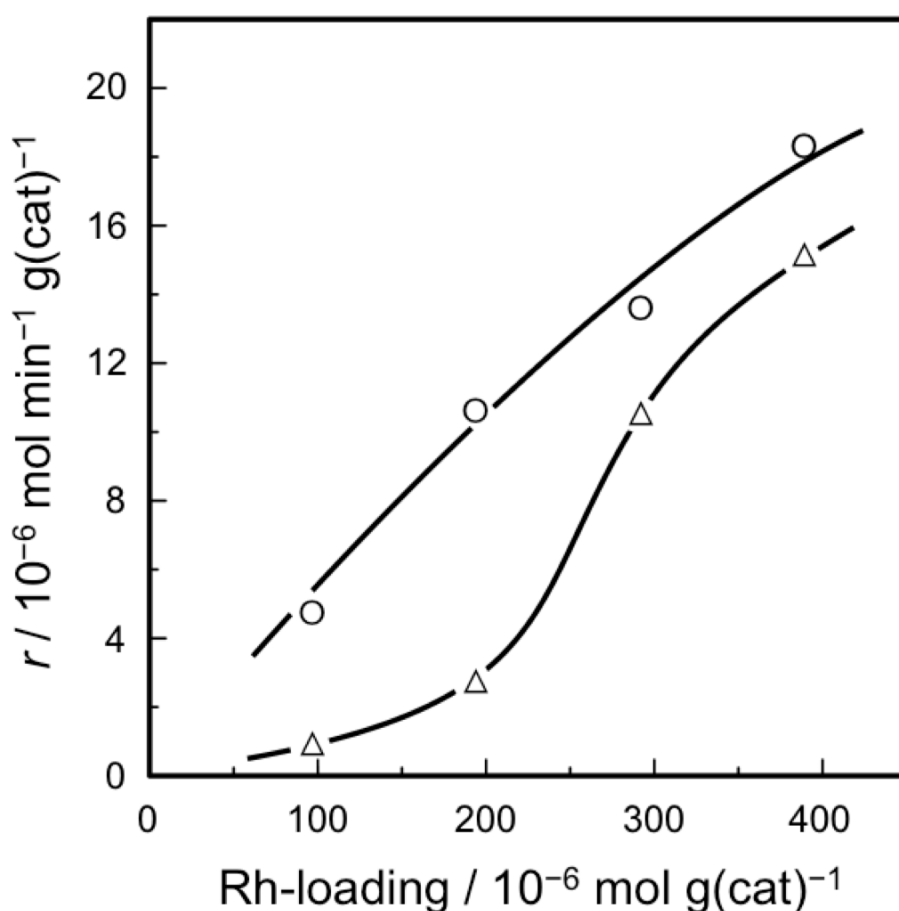


Fig. 2-2-9. Effects of Rh-loading on the rate for exchange reaction between CH_4 and D_2 at 433 K (\circ , on Rh(C)/AC; Δ , on Rh(N)/AC).

エネルギーは、 70 kJ mol^{-1} と算出された。この値は、2.0wt%Rh の Rh(N)の E の値 (90 kJ mol^{-1}) よりもはるかに低い値であり、このことは、高分散の Rh 種が存在することを示唆している。Rh(N)/AC 上の CO 化学吸着および XPS の結果は、高い Rh 担持量で活性炭担体の細孔内に、高分散 Rh 種が存在することを示している (Fig. 2 参照)。加えて、Fig. 2-2-2 に示すように、CO の化学吸着量の減少は、Rh(N)/AC(4wt%)を CO で処理することにより起因し、それは、高分散 Rh 種が金属粒子へ転化したことによるものである。Fig. 2-2-11 に、Rh(N)/AC(4wt%)上のメタンの生成物分布と Rh(N)/AC(2wt%)上のメタンの生成物分布を比較する。Rh(N)/AC(4wt%)上の CD_4 の含有量は、Rh(N)/AC(2wt%)

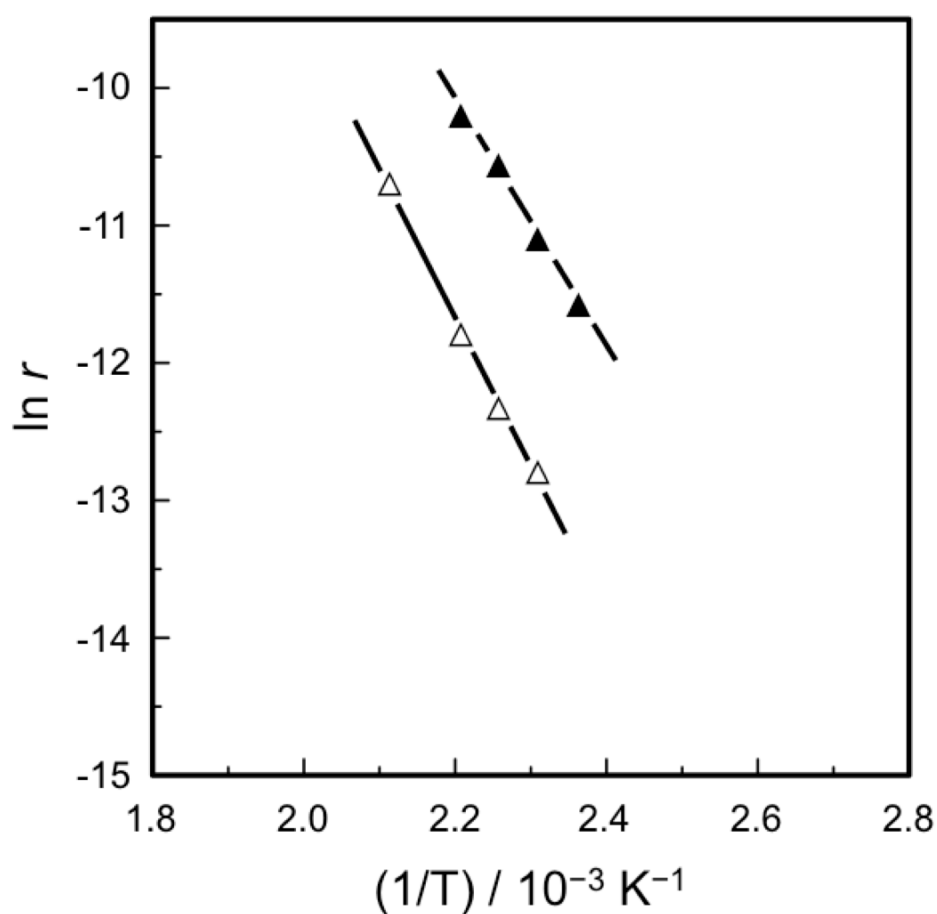


Fig. 2-2-10. Comparison of catalytic behavior of Rh(N)/AC(2.0wt%) (Δ) with Rh(N)/AC(4.0wt%) (\blacktriangle) for the exchange reaction between CH_4 and D_2 .

上の CD_4 の含有量より少ないことがわかった。このことは、Rh の比較的大きな粒子に対して、高分散の Rh 種の割合が高いことを示している。したがって、Rh(N)/AC 上での CH_4 と D_2 間の H/D 交換反応に対する活性の著しい増加(r)は、細孔内の高分散 Rh 種の形成とよい対応を示した。

結論として、ロジウム担持量の変化に対する Rh(C)/AC 上の Rh 種の分散度プロファイルは、CO 吸着および XPS 法によって Rh(N)/AC 上のそれとは非常に異なることがわかった。Rh(C)/AC では、Rh 種は活性炭担体の細孔全体に高分散な形態で主に存在している。しかしながら、Rh(N)/AC では、優勢 Rh 種は、低 Rh 担持量の領域において、比較的大きな Rh 金属粒子であることがわかり、

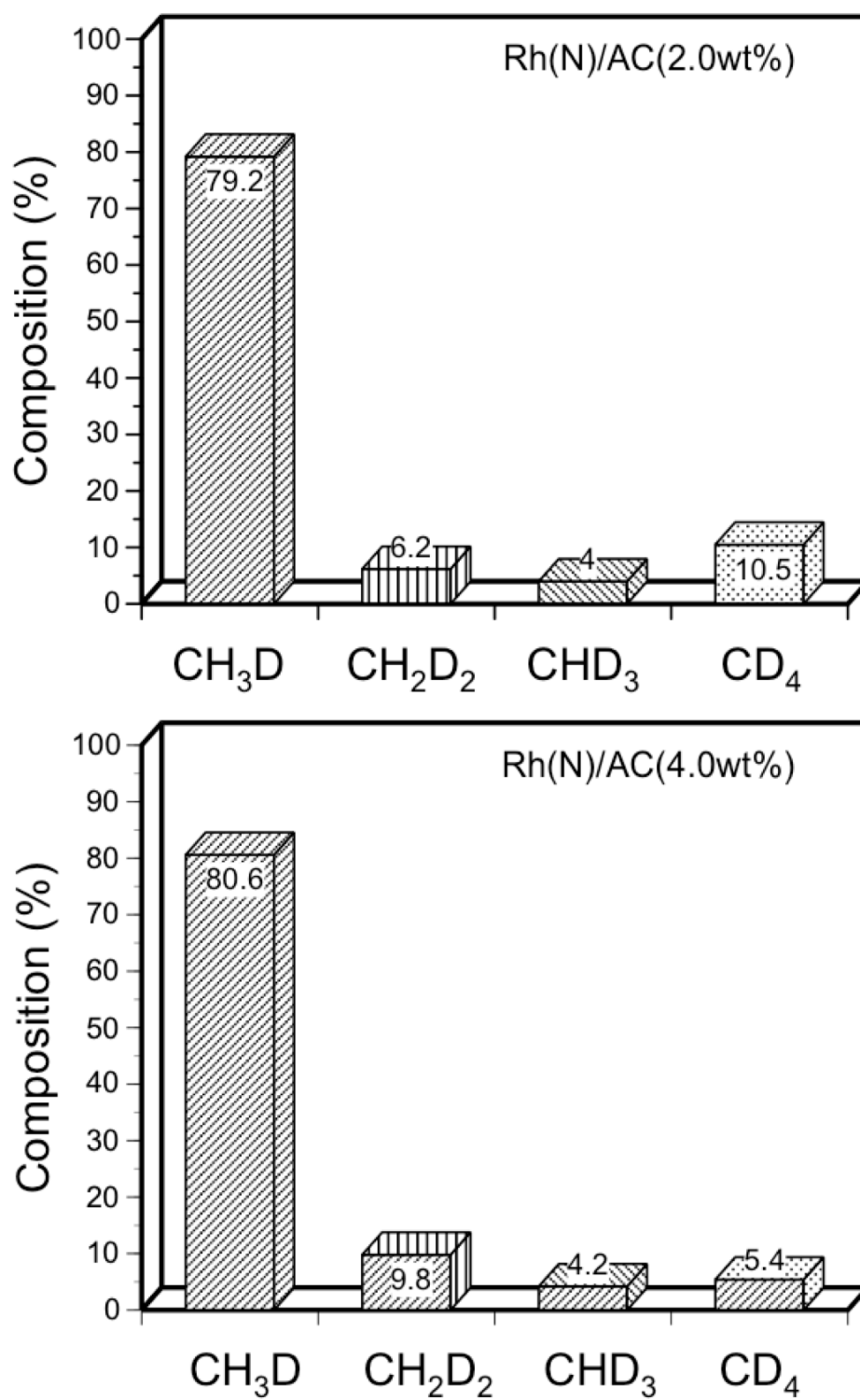


Fig. 2-2-11. Product distribution in methane formed during the exchange reaction on Rh(N)/AC(2.0wt%) (reaction temperature = 443 K, CH₄ conversion = 10.1%) and on Rh(N)/AC(4.0wt%) (443 K, 23.1%).

これに対して、高分散 Rh 種の形成は、Rh 担持量の増加に伴って増加した。 CH_4 と D_2 間の交換反応における触媒挙動は、触媒上の Rh 分散度の違いをよく反映していた。高分散相をより高い濃度で含有する触媒が、より高い見かけの活性化エネルギーと、 $\text{CH}_3\text{D}/\text{CD}_4$ の生成比率がより高い値を示した。

参考文献

- [1] Z. Zhang, H. Chen, and W.M.H. Sachtler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, **87**, 1413.
- [2] Z. Zhang, H. Chen, L-L. Sheu, and W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 1991, **127**, 213.
- [3] A. Khodakov, N. Barbouth, Y. Berthier, J. Oudar, and P. Schulz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, **91**, 569.
- [4] N. Takahashi, T. Takeyama, T. Fujimoto, A. Fukuoka, and M. Ichikawa, *Chem. Lett.* 1992, 1441.
- [5] N. Takahashi, Y. Sato, T. Uchiumi, and K. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 1273.
- [6] N. Takahashi, Y. Takabatake, H. Sakagami, Y. Imizu, N. Okazaki, and A. Tada, *J. Catal.* 1996, **159**, 491.
- [7] H. Sakagami, N. Ohta, S. Endo, T. Harada, N. Takahashi, and T. Matsuda, *J. Catal.* 1997, **171**, 449.
- [8] C. Kemball, *Catal. Rev.*, 1971, **5**, 33.
- [9] T. C. Wong, L. F. Brown, G. L. Haller, and C. Kemball, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, **71**, 519.
- [10] A. C. Faro Jr. and C. Kemball, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, **91**, 741.
- [11] F. Solymosi and M. Pasztor, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4789.
- [12] M. I. Zaki, G. Kunzman, B. C. Gates, and H. Knozinger, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1486.
- [13] F. Solymosi and H. Knozinger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, **86**, 389.
- [14] D. A. Buchanan, M. E. Hernandez, F. Solymosi, and J. M. White, *J. Catal.* 1990, **125**, 456.
- [15] F. Solymosi and T. Bansagi, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10133.

第3章

Rh/Y-zeolite 上でのエチレンとアンモニアの反応 によるプロピオニトリルの生成に対する触媒特性

3-1 Rh/Y-zeolite 上でのエチレンとアンモニアからの

プロピオニトリル生成

Rh/Y-zeolite は、他の遷移金属担持 Y-zeolite よりも、エチレンとアンモニアからのプロピオニトリル生成に対して、より活性で選択的であることが見出された。エチレンとシアン化水素との反応は、プロピオニトリル生成に対する反応経路と考えている。

3-1-1 緒言

50 年以上前に、オレフィン（特にプロピレン）とアンモニア（ NH_3 ）との間の反応は、広く研究された[1-4]。反応物としてエチレン（ C_2H_4 ）を用いた場合には、アセトニトリル（ CH_3CN ）が、通常、主生成物として得られた。 Al_2O_3 が、 C_2H_4 と NH_3 からの CH_3CN 生成に効果的であることが報告された[5]。最近、Takahashi らは、 Zn^{2+} と Cd^{2+} をイオン交換した Y-zeolite が、 Al_2O_3 よりもこの反応に対してより効果的であることを報告した[6, 7]。一方、Yamauchi と Matsuda は、ニッケル、または、コバルト/珪藻土触媒上で、プロピオニトリル（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ ）が、 CH_3CN に加え C_2H_4 と NH_3 から生成したことを報告した[8]。 C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ の生成は、この反応において、 C_2H_4 における C-C 結合切断と C-C 結合形成の両方が必要であることから興味深い。しかしながら、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する反応経路は、現在まで解明されていない。また、 C_2H_4 、および NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に関する、他の研究例が報告されていない。本研究では、Rh/Y-zeolite が、 C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して非常に活性であり、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ が主要なニトリル生成物であることを見出した。

3-1-2 実験

Rh/Y-zeolite は、三塩化ロジウム三水和物 ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の水溶液と NaY-zeolite (Si/Al= 2.8) (東ソー株式会社から入手) から調製した。NaY-zeolite を、 RhCl_3 水溶液に懸濁させた後、混合物を 323 K で 12 時間攪拌した。他の遷移金属を含有するゼオライトは、同様の手順で、対応する遷移金属塩化物の水溶液 (Ni, Co), または、アンモニア水溶液 (Cu, Pd) から調製した。このようにして得られた粉末状のゼオライトを、蒸留水で洗浄し、383 K のオーブン内で一晩乾燥させ、その後、室温で飽和塩化アンモニウム水溶液の水蒸気にさらしながら密閉容器内で保存した。粉末は、加圧、粉碎し、その後 20—42 メッシュに篩い分けした。反応には、常圧固定床流通式反応装置 (石英ガラス管, i. d. = 10 mm) を使用した。触媒 (1.000 g) を反応器に入れて、水素中において 773 K で 3 時間の前処理をした (触媒重量は、前処理後 0.764 g であった)。反応は、反応ガス混合物 $\text{C}_2\text{H}_4(20\%)$ – $\text{NH}_3(20\%)$ – $\text{He}(60\%)$ (total = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) を用いて行った。生成物の同定のために、反応混合物をコールドトラップに捕集し、GC-質量分析計で分析した。ブテン (1—ブテン, または, トランス, および, シス-2-ブテン混合物) とアンモニアとの反応は、エチレンとアンモニアの反応と同様の反応条件下において、同じ反応系で行った。エチレンとシアン化水素の反応は、ガラス製閉鎖循環系反応装置を用いて行った (反応容積 = 320 cm^3)。反応ガス混合物中の生成物の濃度は、ガスクロマトグラフィーによって決定した。

3-1-3 結果と考察

Rh/Y-zeolite 上での C_2H_4 と NH_3 との反応において、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ が主生成物として得られた。 CH_3CN の生成も観察されたが、その量は、非常に少なかった ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} : \text{CH}_3\text{CN} = 94 : 6$)。 C_3 ニトリルより高い分子量を有するニトリルの生成は、観察されなかった。Rh/Y-zeolite(1.0wt%)についての $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ の生成速度 (r_{PN} と示す) の代表的な経時変化の例を Fig. 3-1-1 に示す。 r_{PN} は、流通

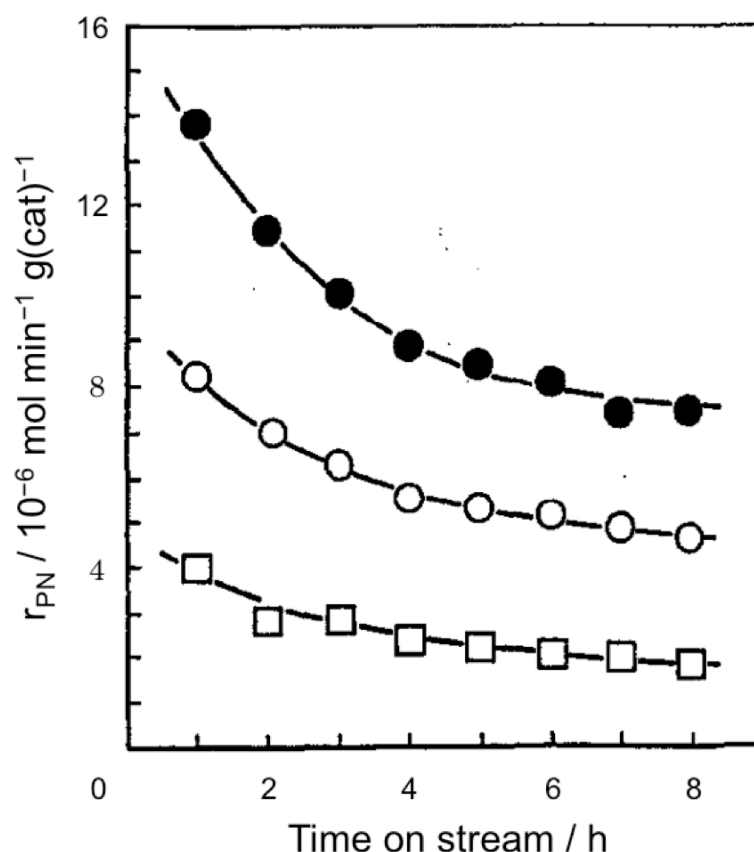


Fig. 3-1-1. Propionitrile formation from C_2H_4 and NH_3 over Rh/Y-zeolites (1.0 wt% Rh). (□) At 623 K; (○) at 673 K; (●) at 723 K.

時間と共に減少した。 CH_3CN の生成速度 (r_{AN} と示す) は, r_{PN} とほぼ同じ減衰パターンで, 流通時間とともに減少した。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ への選択率をこの式($2 \times \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成量)/(3 × C_2H_4 消費量)により見積もったところ, 約 80%であった。触媒の色は, H_2 で前処理した後に灰色だった。反応後, 触媒重量が, わずかに増加し (0.764 g → 0.804 g), そして色が黒色になった。このことは, 反応中に触媒上でのコークの生成を示す。反応に一度用いた触媒の触媒活性は, H_2 気流中において 773 K で 3 時間の触媒の前処理によってある程度回復した。しかしながら, (O_2 , 673 K, 3 h) → (H_2 , 773 K, 3 h) の再処理は, 更に活性を低下させた。本研究では, 触媒活性を, 流通時間 5 時間での生成速度を用いて比較した。

Table 3-1-1. Reaction between C_2H_4 and NH_3 over various transition metal supported Y-zeolites

Run No.	Catalyst	Metal loading (wt%)	Activity ^a ($10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)	
			CH_3CN	C_2H_5CN
1	Na/Y	—	— ^b	—
2	H/Y	—	0.03	—
3	Rh/Y	1.0	0.38	5.28
4	Rh/Y	2.0	0.50	9.54
5	Co/Y	2.0	0.36	0.05
6	Ni/Y	2.0	2.47	0.31
7	Cu/Y	3.0	0.08	0.03
8	Pd/Y	2.0	0.91	0.17

^a Rates of formation at time-on-stream of 5 h.^b Formation of nitrile was not observed.

Table 3-1-1 に、他の触媒上での C_2H_5CN および CH_3CN 生成に対する活性と、Rh/Y-zeolite 上のそれらの活性と比較した。Run 1 および 2 に示すように、Na/Y-、および H/Y-zeolite は、 C_2H_4 と NH_3 からの C_2H_5CN 生成に対して不活性であったが、後方で CH_3CN 生成が僅かに観察された。Run 3 と 4 に示すように、Rh/Y-zeolite 上の C_2H_5CN 生成に対する活性は、Rh 担持量の増加に伴って増加した。このことは、Rh/Y-ゼオライト上の C_2H_5CN の生成は、活性 Rh サイトで進行することを示す。Co/Y-、Ni/Y-と Cu/Y-zeolite 上では、両方のニトリルの生成が観察されたが、 r_{PN} の値は、Rh/Y-zeolite 上の値と比べて、はるかに低い値であった（Ni/Y-zeolite の場合、 CH_3CN 生成に対して、高い活性が観察された）。Pd/Y-zeolite も C_2H_5CN 生成に対して活性であることが見出されたが、この触媒上の r_{PN} は、 r_{AN} よりも低かった（ $C_2H_5CN:CH_3CN=17:91$ ）。Pd/Y-zeolite 上の r_{PN} は、Rh/Y-zeolite 上の r_{PN} より、はるかに低かった。触媒試験から、Rh/Y-zeolite は、 C_2H_4 と NH_3 から C_2H_5CN を選択的に生成するために、非常に効果的であることがわかった。

Rh/Y-zeolite の触媒活性に及ぼす反応温度の影響が、Fig. 3-1-1 から分かる。623 から 723 K の反応温度の範囲において、 r_{PN} は、流通時間とともにほぼ同じように低下し、 r_{PN} は、反応温度の上昇と共に増加した。 C_2H_5CN 生成に対する、見かけの活性化エネルギーは、約 50 kJ/mol と見積もられた。 C_2H_4 、または NH_3 分圧の r_{PN} に及ぼす影響を、Fig. 3-1-2 に示す。 r_{PN} は、白丸で示したように C_2H_4

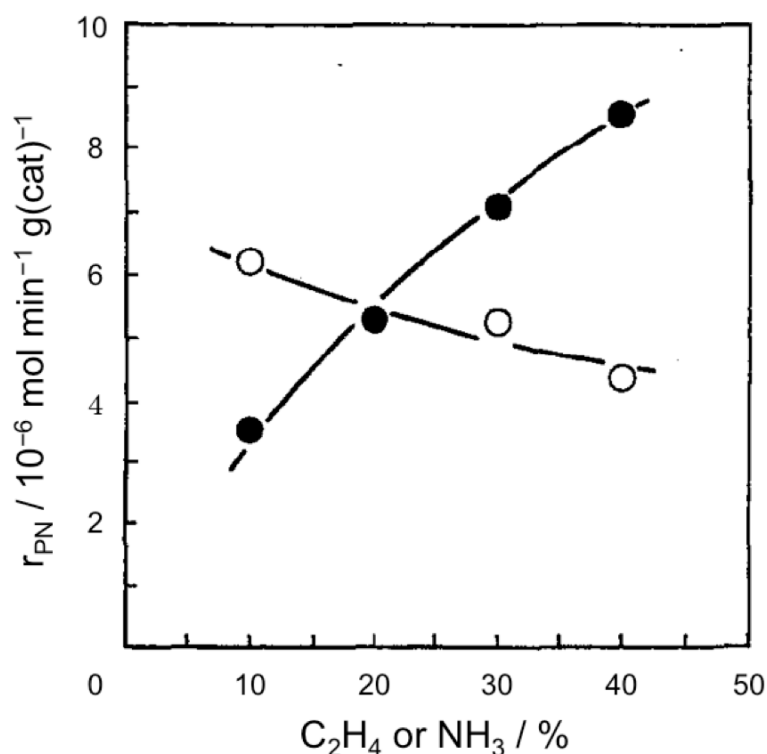


Fig. 3-1-2. Effects of partial pressure of C₂H₄ or NH₃ on the catalytic activity of C₂H₅CN formation over Rh/Y-zeolites (1.0 wt% Rh, at 673 K). (○) C₂H₄; (●) NH₃.

分圧の増加とともに減少し、一方、黒丸で示したように NH₃ 分圧の増加と共に増加した。反応速度を $r_{PN} = kP_{C_2H_4}^m P_{NH_3}^n$ としてべき乗則形式で表したとき、 m と n は、それぞれ、 -0.2 と 0.6 と得られた。調製した Rh/Y-zeolite の X 線回折測定は、ゼオライト骨格構造が塩化ロジウムの担持によって破壊されなかったことを示した。しかし、Rh/Al₂O₃ 触媒もまた、C₂H₅CN/CH₃CN の比率が高く、C₂H₅CN 生成に対して高い触媒活性を示したことは (1.0wt%Rh, $r_{PN} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, C₂H₅CN : CH₃CN = 96 : 4), ゼオライト構造自体が、触媒作用を及ぼす反応に必要ではないことを示している。

C₂H₄ および NH₃ からの C₂H₅CN の生成に対して、C-C 結合の切断が必要であり、同様に C-C 結合の形成も必要である。プロピレン (C₃H₆) と NH₃ との反応の場合には、CH₃CN が、主生成物として得られ、以下の反応経路が、提案

されている[2-4]：



Rh/Y[9, 10], および Pd/Y-zeolite[11]は, C_2H_4 二量化に対して活性な触媒であることが知られている。また, ニッケルも二量化に対する活性成分であることが報告されている[12, 13]。実際に, C_2H_4 と NH_3 の反応において, ブテン(C_4H_8) が生成している, しかし, その量は, 生成した $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ の量よりはるかに少なかった ($r_{\text{C}_4\text{H}_8} < 1 \times 10^{-9} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)。したがって, C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ の生成のための可能な反応経路の一つは, NH_3 とエチレンの二量化により生成した C_4H_8 との反応であってもよい。この場合, 反応は次のようになる：



しかしながら, C_2H_4 と NH_3 との反応で生成した CH_4 の量 ($< 1 \times 10^{-7} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, at 673 K) は, 生成した $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ の量よりもはるかに少なかった ($9.4 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, at 673 K)。

ブテンと NH_3 の反応を C_2H_4 と NH_3 の反応の場合と同様の反応条件下において, 同一の流通装置で行った。以下の結果を得た：(1) r_{PN} (1-ブテンと 2-ブテンそれぞれ, $r_{\text{PN}} \approx 3.4$ と $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, 673 K) は, C_2H_4 と NH_3 の反応に対する速度よりもはるかに低かった, (2) ニトリル生成物分布は, C_2H_4 と NH_3 の反応と非常に異なっていた (1-ブテンおよび 2-ブテンそれぞれ, $\text{CH}_3\text{CN} : \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} = 2 : 3$ および $4 : 1$) , そして, (3) C_2H_4 と NH_3 の反応で観察されなかった副生成物のいくつかは, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ に匹敵する量で生成した。また, Rh/Y-zeolite 上での C_2H_4 二量化を行った。しかし, C_2H_4 二量化に対して Rh/Y-zeolite の触媒活性 ($r_{\text{C}_4\text{H}_8} \approx 1 \times 10^{-9} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) は, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する触媒活性よりもはるかに低かった (反応条件：He- C_2H_4 (20%), 50 cm^3/min , 673 K)。また, C_2H_4 二量化に対する活性は, すでに報告されている

Table 3-1-2. Reaction between C_2H_4 and HCN over various transition metal supported Y-zeolites ^a

Run No.	Catalyst	Reduction temperature (K)	Product ^b (10^{-3} mol)	
			CH_3CN	C_2H_5CN
1	Zn/Y	553	— ^c	—
2	Cd/Y	553	0.03	—
3	Cu/Y	553	0.38	5.28
4	Ni/Y	553	0.50	9.54
5	Rh/Y	513	0.36	0.05
6	Rh/Y	553	2.47	0.31
7	Pd/Y	513	0.08	0.03
8	Pd/Y	553	0.91	0.17

^a Reaction conditions: catalyst = 0.100 g, $C_2H_4 = 1.7 \times 10^{-3}$ mol, and HCN = 1.7×10^{-3} mol.

^b After 2 h of reaction.

^c Formation of nitrile was not observed.

ように、反応温度の上昇とともに減少した[9, 10]。これらの結果は、 C_2H_5CN は、主に C_4H_8 と NH_3 の反応以外の反応経路を介して、生成したことを示している。

別の可能な反応経路は、シアン化水素 (HCN) と C_2H_4 との間の反応であってもよい。なぜなら、少量の HCN が、反応中に生成したからである。我々は、ガラス製閉鎖循環系反応装置を用いて、 C_2H_4 と HCN との反応を行った。得られた結果を Table 3-1-2 に示す。ここでは、活性を 2 時間の反応の間に生成したニトリルの量によって評価した。Run 1 と 2 に示すように、 C_2H_4 と NH_3 からの CH_3CN 生成に対して高い活性を示した Zn/Y-と Cd/Y-zeolite は、 C_2H_4 と HCN からの C_2H_5CN 生成に対して目立った活性を示さなかった。Cu/Y-zeolite は、Run 3 に示すように、 C_2H_5CN 生成に対して不活性であることがわかった。Run 4 に示すように、少量の C_2H_5CN が、Ni/Y-zeolite で生成した。しかしながら、Rh/Y-zeolite は、Run 5 (513 K) および 6 (553 K) から分かるように、 C_2H_5CN 生成に対して優れた活性を示し、 CH_3CN の目立った生成は観察されなかった。これらの結果は、 C_2H_5CN が、 C_2H_4 と NH_3 との反応により生成する HCN と C_2H_4 との反応によって生成していることを強く支持する。Pd/Y-zeolite は、Rh/Y-zeolite より C_2H_4 と NH_3 からの C_2H_5CN 生成に対してはるかに低い活性であったが、Run 7 (513 K) と 8 (553 K) に示したように、 C_2H_4 と HCN

からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して高い活性を示したことから、注目すべきである。これらの結果は、 C_2H_4 と HCN からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成の Rh/Y-zeolite の役割に加えて、 C_2H_4 と NH_3 からの HCN 生成における Rh/Y-zeolite の重要な役割を示している。 C_2H_4 と NH_3 からの CH_3CN 生成の場合には、 C_2H_4 と NH_3 からのエチルアミンの生成、そして、その後続く、 CH_3CN へのエチルアミンの分解が、反応経路として提案されている[2, 3, 5-7]。 CH_3CN 生成 (Table 3-1-1 の Run 6) に対して、高い活性を示した Ni/Y-zeolite の場合でも、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ は、 C_2H_4 と HCN との間の反応の主生成物として得たことから、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する反応機構は、 CH_3CN 生成に対する機構と異なることを示している。

Rh/Y-zeolite は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して非常に高い選択性を有し、 C_2H_4 と NH_3 からの $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対して非常に効果的であることがわかった。現時点で、 C_2H_4 と NH_3 からの HCN 生成に対する反応機構を、明らかにしていないが、 C_2H_4 と HCN との間の反応が、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 生成に対する反応経路であると考えている。

参考文献

- [1] J.W. Tetor and L.E. Olson, US Patent 2,658,041 (1953).
- [2] W.I. Denton and R.B. Bishop, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 282.
- [3] N. Kominami and H. Hod, Kogyo Kagaku Zasshi 61 (1958) 1312.
- [4] A.F. Plate and M.E. Volpin, Dokl. Akad. Nauk 89 (1953) 491.
- [5] A. Ozaki, Y. Miyazaki, Y. Sato and K. Ohki, Kogyo Kagaku Zasshi 69 (1966) 59.
- [6] N. Takahashi and H. Minoshima, Chem. Lett. (1994) 1323.
- [7] N. Takahashi, H. Sakagami, N. Okabe, Y. Sekimura, H. Minami, N. Okazaki, T. Matsuda, Y. Imizu, Appl. Catal. A: Gen. 164 (1997) 281.
- [8] T. Yamauchi and S. Matsuda, Sekiyu Gakkaishi 3 (1960) 111.
- [9] T. Yashima, Y. Ushida, M. Ebisawa and N. Hara, J. Catal. 36 (1975) 20.
- [10] N. Takahashi, Y. Fujiwara and A. Mijin, Zeolites 5 (1985) 363.
- [11] J. Machalik, H. Lee and L. Kevan, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4282.
- [12] K. Morikawa, N.R. Trenner and H.S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 59(1937) 1103.
- [13] K. Kimura, M.A. and A. Ozaki, J. Catal. 18 (1970) 271.

第4章

Pt/MoO₃のアルカン異性化に対する触媒特性

4-1 多孔質酸化モリブデンへの水素モリブデンプロンの H₂還元およびペンタンとプロパン-2-オールの転化に対するその触媒特性

水素モリブデンプロンの1つのタイプである H_{1.55}MoO₃の物理的, および, 触媒特性に及ぼす H₂還元の影響を検討した。H₂還元は, H_{1.55}MoO₃と Pt/MoO₃の表面積を増加させるが, 酸化モリブデン (MoO₃) については, 表面積の増加に寄与しない。H_{1.55}MoO₃は, H₂還元後, ペンタン異性化, および, プロパン-2-オールの脱水に対し活性な触媒となる。H₂還元 H_{1.55}MoO₃の触媒活性は, H₂還元 Pt/MoO₃と同程度であり, H₂還元 MoO₃の活性に比べてはるかに高かった。H_{1.55}MoO₃と Pt/MoO₃の還元においては, モリブデンオキシヒドライドである MoO_xH_yが, 水素モリブデンプロン相の分解後に生成した。それに対して, MoO₃は, 水素プロンを生成することなく MoO₂に還元された。これらの結果から, 水素モリブデンプロンの H₂還元により, ペンタン, および, プロパン-2-オールの転化反応に対し, 活性相として機能する MoO_xH_y相が生成すると考えている。

4-1-1 緒言

直鎖アルカンの対応する分岐異性体への異性化は, ガソリン留分のオクタン価を向上させる重要な反応である。酸性酸化物と貴金属からなる二元機能触媒は, アルカンの異性化に高い性能を示す。実際, C₄-C₆炭化水素の異性化が, Pt/chlorinated Al₂O₃, Pt/zeolite と Pt/SO₄²⁻-ZrO₂触媒を使って工業スケールで行われている。酸素修飾されたタングステンカーバイド, モリブデンオキシカーバイドと部分還元された三酸化モリブデンが, 代替の異性化触媒となりうるということが報告されている。Iglesia らは[1-4], 酸素修飾されたタングステンカー

バイドが、金属的サイト (WC_x) と、酸性のサイト (WO_x) を有し、前者において進行する脱水素化-水素化ステップと、後者において進行する C-C 結合の再配列ステップからなる二元機能機構によって、アルカン異性化に触媒作用を示すことを示唆した。一方、金属環化中間体を伴う結合-シフト機構が、モリブデンオキシカーバイドについて提案されている[5-10]。

Matsuda らは、623K における MoO_3 の H_2 還元が、ヘプタン異性化に対して活性で選択的な触媒を与えること、そして、その活性は還元の程度に依存することをこれまでの論文[11-14]で示した。部分的に還元された MoO_3 (以下、部分還元 MoO_3 と記す) が、propan-2-ol の脱水素と脱水の両方の反応に触媒作用を示したことから、部分還元 MoO_3 上のヘプタンの異性化が、従来の二元機能メカニズムによって進行すると考えている。また、 MoO_3 への貴金属の担持が、ヘプタン異性化活性の向に効果的であった[15-18]。この現象は、通常、貴金属による脱水素-水素化ステップの促進によると説明される。しかしながら、貴金属の存在により部分還元に際して MoO_3 の表面積が増加し、propan-2-ol の脱水活性も増加した。Pt/ MoO_3 については、還元にあたって水素モリブデンプロンズ (H_xMoO_3) が生成する場合について、部分還元 Pt/ MoO_3 は、大きい表面積と高い触媒活性を示した[19]。また、貴金属を有する部分還元 MoO_3 の物理的特性および触媒特性は、 H_xMoO_3 の生成を促進する貴金属の能力に依存した[20]。これらの結果から H_xMoO_3 の還元が、表面積と異性化活性の増加に関係すると考えている。さらに、 MoO_3 , Zn と HCl 溶液の混合物から調製した H_xMoO_3 の表面積とペンタン異性化活性が、 H_2 還元によって増加することを、先に報告した[21]。しかし、 H_xMoO_3 の還元プロセスと酸触媒の働きをする部分還元 H_xMoO_3 の触媒能については、まだ研究中である。本研究の主な目的は、Pt の存在無しで調製した H_xMoO_3 の、物理的特性および触媒特性におよぼす H_2 還元の影響を明らかにすることである。

4-1-2 実験

4-1-2-1 材料

H₂ と He は、モレキュラーシーブと Mn/SiO₂ の酸素トラップに通して精製した。H₂MoO₄ は、純度 98% のものを関東化学株式会社から購入した。Pentane と propan-2-ol は、それぞれ純度 99.3 と 99.5% のものを用い、使用前にモレキュラーシーブを用いて乾燥した。この研究において用いる MoO₃ は、H₂MoO₄ を 673 K において 3 h 焼成することにより調製した。水素モリブデンブロンズ (H_xMoO₃) は、Glemser と Lutz によって解説されている方法にしがって、室温で調製した[22]。MoO₃ (20g) を Zn (18g) と混合し、そして、140mL の 4M HCl 溶液を加えた。スラリーは、ZnCl₂ と HCl を除去するために、水で多数回洗浄した。濾過後、生成物を真空下で乾燥した後、Ar 雰囲気下で保存した。0.01 mol% Pt/MoO₃ は、[Pt(NH₃)₄]Cl₂ の水溶液を用いた従来の含浸法により調製した。

4-1-2-2 還元とキャラクタリゼーション方法

0.2 g に秤量したサンプルを、H₂ 気流 (120 mL/min) 中で 5 K/min の昇温速度で 523–773 K まで加熱し、所定時間、一般的に 12 h 保持した。還元し、室温で排気した後、表面積を決定するために、従来の高真空システムを使用して、77 K において N₂ の吸着等温線を測定した。細孔径分布曲線は、Horvath–Kawazoe 方法を使用して吸着データを解析することにより得た。

Mo の平均原子価は、MoO₃ への再酸化で消費される O₂ の量から算出した。サンプルは、H₂ 気流中で所定の条件下で還元し、そして、0.5 時間排気した。真空中で 773 K へ加熱した後、還元したサンプルは、所定量の O₂ を導入することにより酸化した。

H₂ 還元サンプルの結晶相は、Ni フィルタを通した Cu Kα 放射線 (Rigaku, RINT-1200) を用いた X 線回折で決定した。XRD 測定のためのサンプルは、以

下の通りに得た：サンプルを 573–773 K の温度範囲で所定時間 H_2 還元し，そして，同じ温度で 0.5 時間 N_2 の流通を続けた。 N_2 流通下で室温に冷却した後に，還元したサンプルを空気への暴露なしでグローブ・ボックスへ移し，任意のバルク酸化を回避するために，ヘプタン溶液に分散した。

昇温還元 (TPR) は，還元プロセスを検討するために実施した。0.4 g に秤量したサンプルを 20% H_2 -Ar (20 mL/min) 気流中において 5 K/min の昇温速度で 298 から 1095 K まで加熱した。 H_2 と H_2O の濃度を 413 K において Porapak N 分離カラムを用いた TCD ガスクロマトグラフィーでモニターした。

4-1-2-3 触媒試験

ペンタンの反応は，ガスクロマトグラフ分析のためのサンプリングバルブを備えた，通常の固定床流通式反応装置で大気圧下，523 K において行った。 H_2 還元し， H_2 気流中で反応温度まで冷却した後，ペンタンを，大気圧を補完する H_2 とともに，9 kPa の分圧で触媒床に導入した。プロパン-2-オールの反応は，398 K において He/propan-2-ol のモル比を 20 で行った。流出ガスの組成は，TC-1 ガラスキャピラリー分離カラムと，ポラパック Q 分離カラムを用いた，FID ガスクロマトグラフィーで分析した。

4-1-3 結果

4-1-3-1 H_xMoO_3 の特性

Fig. 4-1-1 は，Zn 金属と塩酸の水溶液を用いて調製した MoO_3 ，および H_xMoO_3 の XRD パターンを示している。本研究で用いた H_xMoO_3 は， MoO_3 相に帰属できる回折線を与えなかった；線は， $2\theta = 12.3^\circ$ ， 12.7° ， 24.4° で観察された。 $2\theta = 12.7^\circ$ と 24.4° に現れる線は， $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相の回折の $d(2\ 0\ 0)$ と $d(1\ 1\ 0)$ に帰属される。文献で報告された水素モリブデンブロンズのタイプは， $2\theta =$

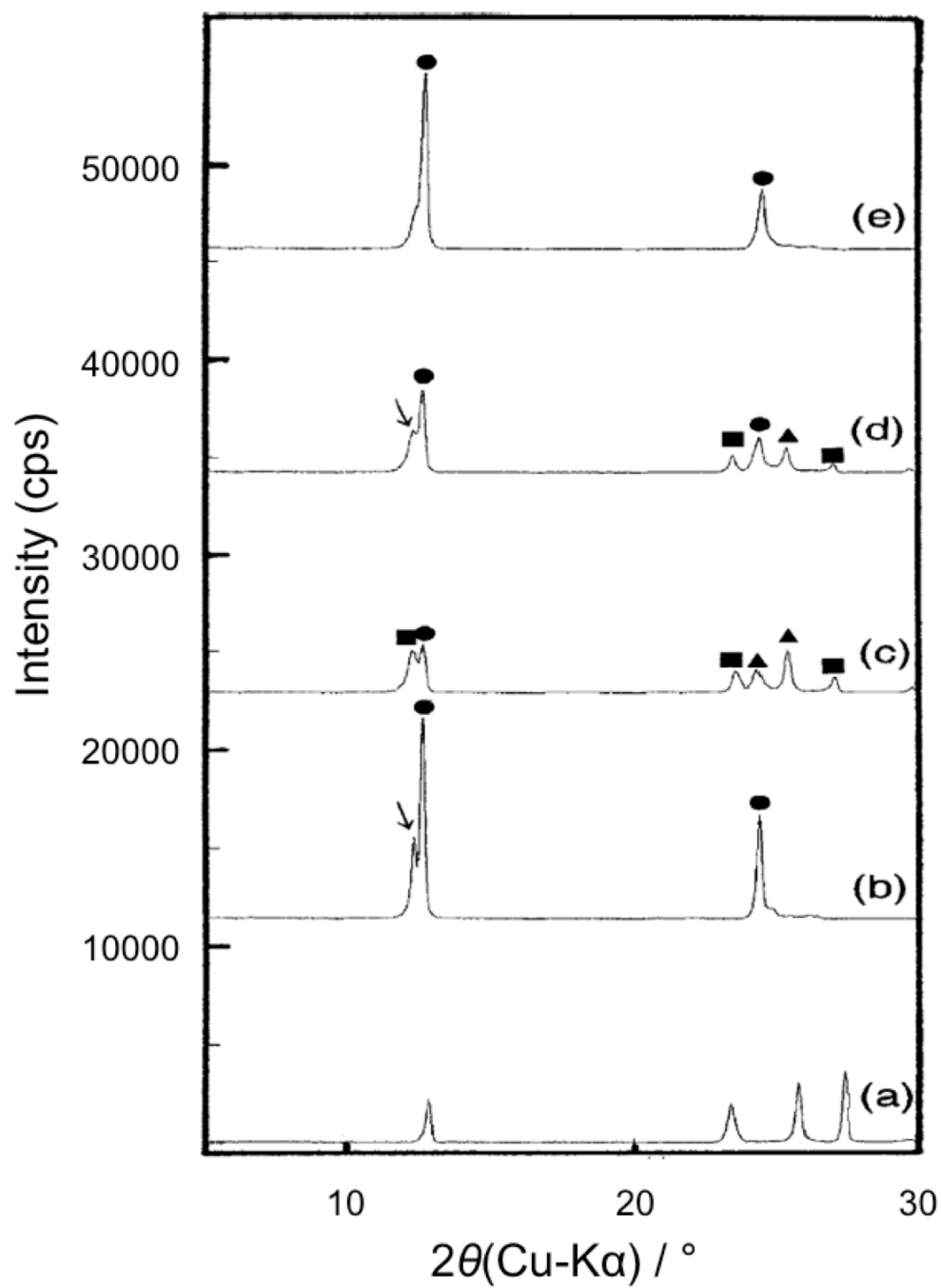


Fig. 4-1-1. XRD patterns of MoO_3 (a), H_xMoO_3 (b), and Pt/MoO_3 with an H/Mo ratio of 0.93 (c), 1.20 (d), and 1.69 (e). $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ (■), $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ (▲), $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ (●).

12.3°に全く回折線を与えない。この回折線を帰属するために、所定量の H_2 を反応させた、0.01 mol% Pt/MoO_3 の XRD パターンを測定した。 Pt/MoO_3 と H_2

との反応は、通常の高真空静的システムを用いて、353 K において行った。反応させた H_2 の量は、 H/Mo のモル比で表される。Fig. 4-1-1(c)に示すように、 H/Mo 比が 0.93 の Pt/MoO_3 は、 $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ 相、 $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ 相、および $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相の混合物であった。 $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ の回折線が拡大し、 H/Mo の比が 1.20 に上昇したとき、 $2\theta = 12.3^\circ$ にラインが現れた。 Pt/MoO_3 は、 H/Mo の比が 1.69 で、完全に $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ に変換された。このように、 $2\theta = 12.3^\circ$ のラインは、 x の値が 1.0 と 1.6 の間となっている H_xMoO_3 の生成を反映していると考えられる。

Ar 気流流中における H_xMoO_3 の昇温加熱により H_2O が生成した。298–773 K において発生した H_2O の量は、 $8.7 \times 10^{-2} \text{ g/g MoO}_3$ であって、 H_xMoO_3 の x 値が 1.40 と決定された。 H_xMoO_3 を真空中で 773 K に加熱した後、所定量の O_2 を導入することにより、 MoO_3 を再酸化した。 H_xMoO_3 の x 値は、再酸化で消費した O_2 の量から、1.55 と算出された。本研究で使用した H_xMoO_3 は、以下のセクションで $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と示す。

4-1-3-2 表面積

Fig. 4-1-2 には、 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ 、 MoO_3 と 0.01 mol% Pt/MoO_3 の表面積を、還元温度の関数として示している。これらの物質は、還元前に 5–10 m^2/g の表面積を有していた。表面積は、還元温度に応じて著しく変化した。623K において還元した MoO_3 は、180 m^2/g の表面積を示したが、より高い温度での還元では、表面積の拡大は非常に小さかった。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と Pt/MoO_3 の場合、表面積は、還元温度に比例して増加し、最大の表面積が、673K における還元後に得られた。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と Pt/MoO_3 は、673 K 以上の還元温度で、 MoO_3 よりもはるかに大きい表面積を示した。

Matsuda らは、先に[17, 18], H_2 還元 Pt/MoO_3 の表面積が、還元の程度に強く依存していることを示した。したがって、Fig. 4-1-2 に示した表面積を、再酸化で消費した O_2 量から算出した Mo の平均価数の関数として再整理した。代表的な結果を Fig. 4-1-3 に表示する。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の表面積は、Mo の平均価数の

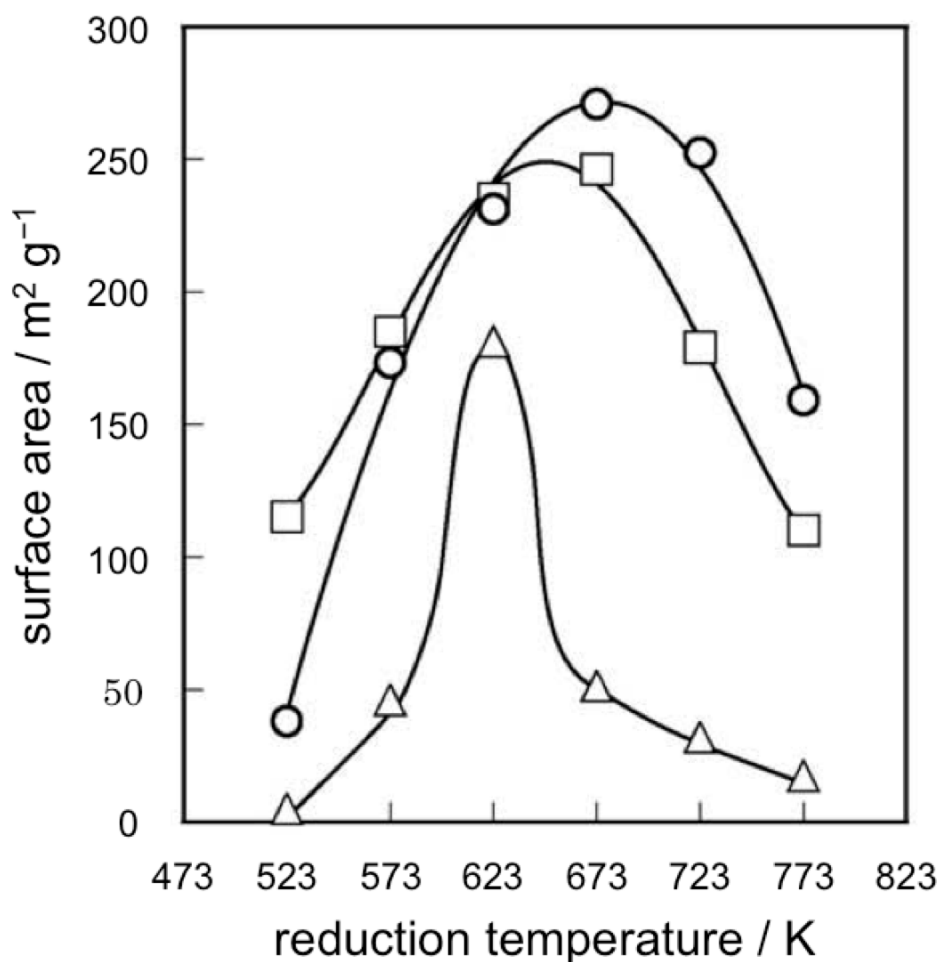


Fig. 4-1-2. Effect of reduction temperature on the surface areas of H_{1.55}MoO₃ (○), MoO₃ (△), and Pt/MoO₃ (□). Reduction period: 12 h.

減少により増加し、価数 2.68 で 270 m²/g の最大値に達した。さらに還元すると、表面積は減少した。同じ傾向は、Pt/MoO₃ でも観察された。対照的に、MoO₃ は、Mo の平均価数が 3 以下であっても、H_{1.55}MoO₃ と Pt/MoO₃ よりもはるかに小さい表面積であった。

Fig. 4-1-4 には、573, 673, および 773 K において還元した H_{1.55}MoO₃ の細孔径分布を示していて、それらの Mo の価数は、それぞれ 3.97, 2.68, 0.85 であった。これらの還元試料の表面積は、それぞれ 173, 271, 159 m²/g であった。H_{1.55}MoO₃ は、還元前に細孔は無かった。6 – 30 Å の直径を有する細孔の形成

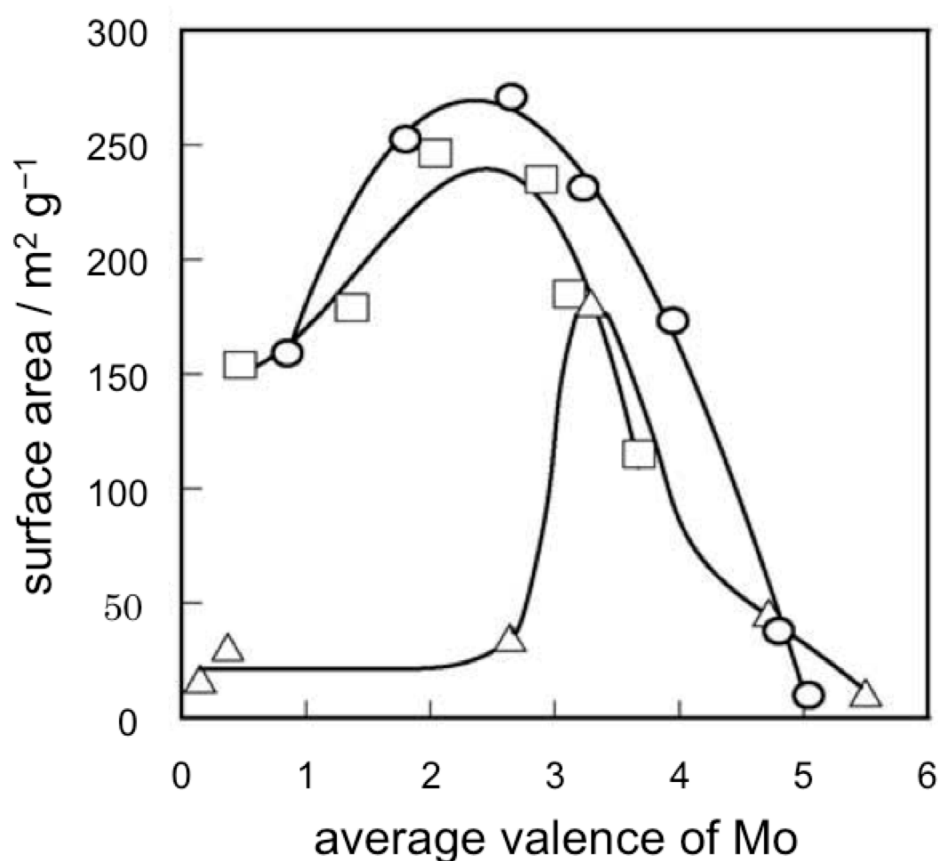


Fig. 4-1-3. The surface areas of $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ (○), MoO_3 (△), and Pt/MoO_3 (□) as a function of the average valence of Mo.

が、573 K 以上での還元後に観察された。試験した試料の間で、細孔径分布に目立った違いは現れてなかった。しかし、細孔容積は、還元温度によって、すなわち、Mo の平均価数によって変化した。573, 673, および 773 K において還元した $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の細孔容積の測定値は、それぞれ 0.09, 0.15, 0.11 cm^3/g であった。

4-1-3-3 触媒特性

ペンタンの転化は、大気圧下で 523 K において行った。Fig. 4-1-5 に $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の触媒活性に及ぼす還元温度の影響を示す。比較のために MoO_3 と Pt/MoO_3 の

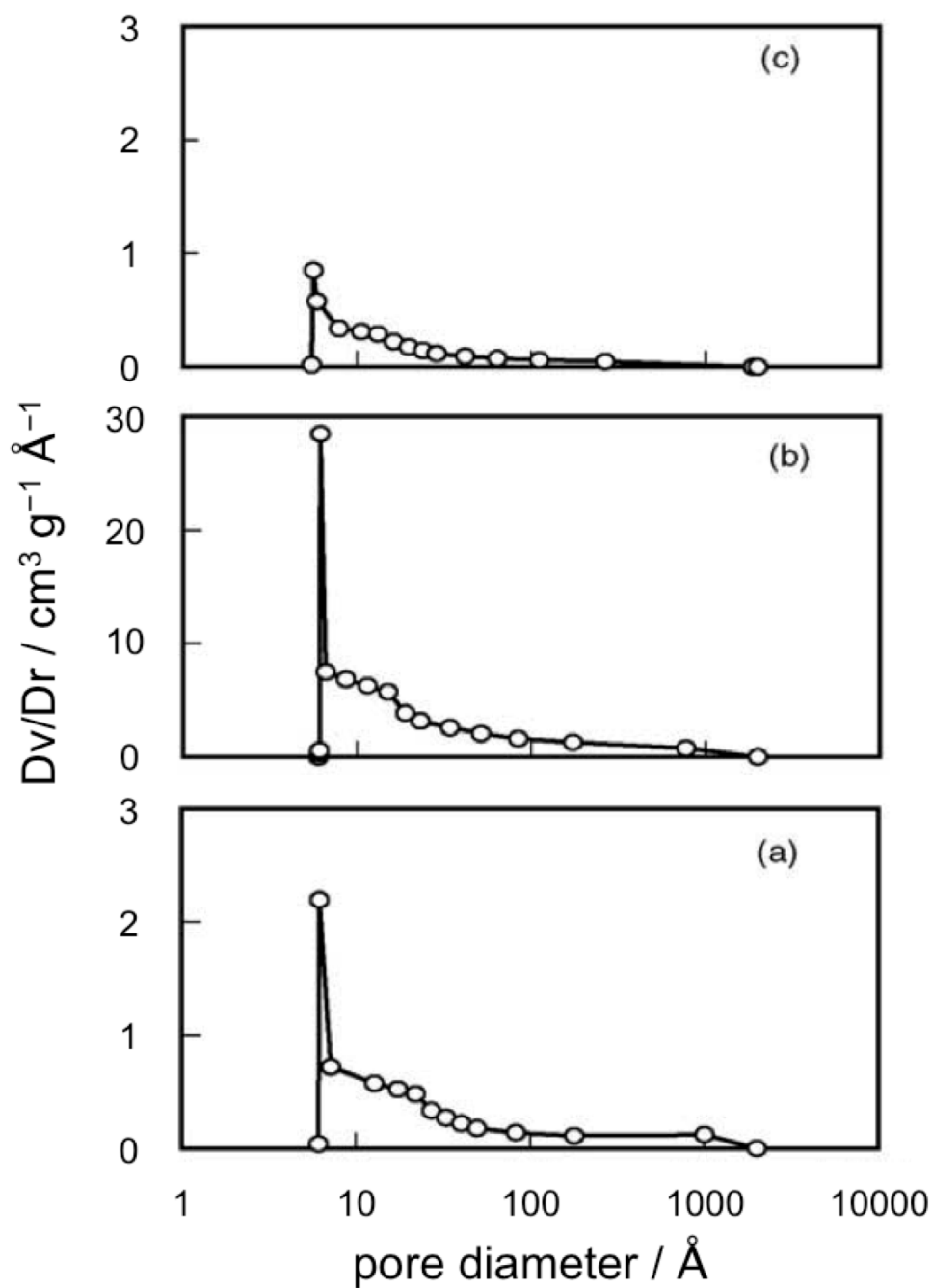


Fig. 4-1-4. Pore size distribution curves for $H_{1.55}MoO_3$ reduced at 573 K (a), 673 K (b), and 773 K (c) for 12 h.

触媒活性も合わせて示す。テストした触媒のすべてが、ペンタンの転化にほぼ安定した活性を示した。 MoO_3 は、623 K においての還元後においてのみ、活性な触媒となった。しかしながら、 Pt/MoO_3 と $H_{1.55}MoO_3$ の場合、触媒活性は、

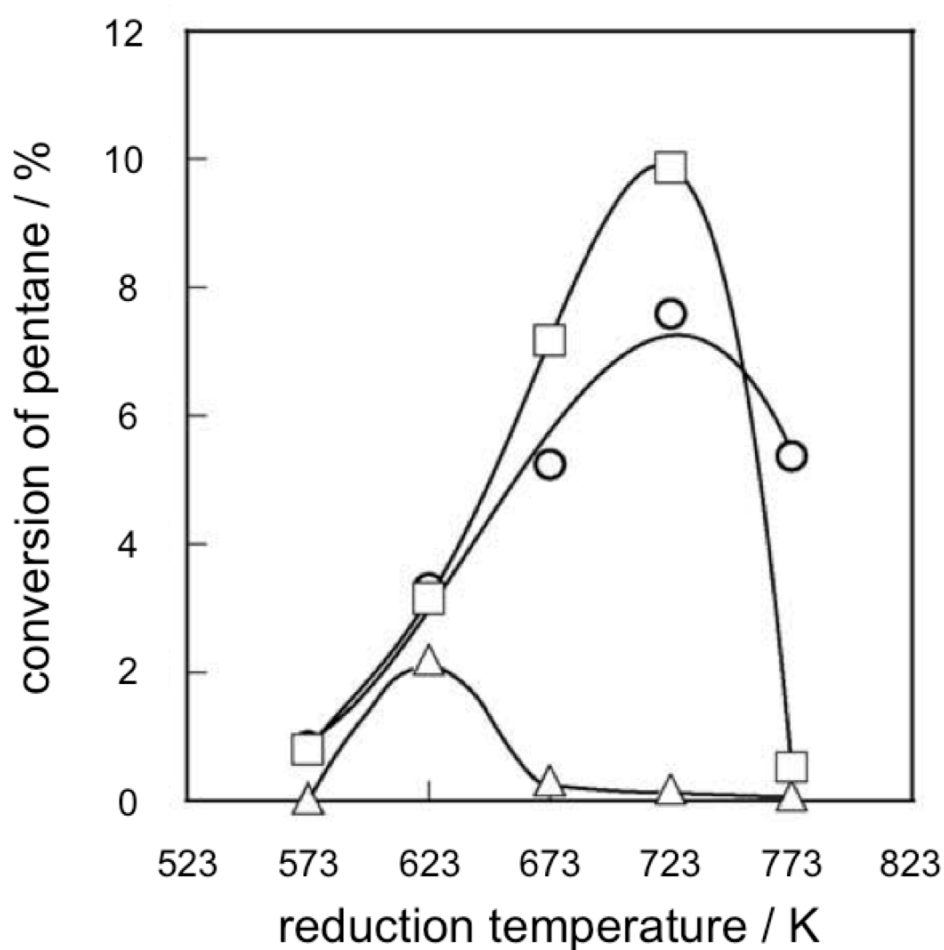


Fig. 4-1-5. Effect of reduction temperature on the catalytic activities of $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ (○), MoO_3 (Δ), and Pt/MoO_3 (□) for the conversion of pentane. Reduction period, 12 h. Reaction conditions: temperature, 523 K; catalyst weight, 0.2 g; flow rate of pentane, 2.0×10^{-2} mol/h; H_2/C_5 , 10.

還元温度の上昇によって向上し、723 Kにおいて最も高い活性が得られた。

ペンタンは、すべての触媒において、2-メチルブタンに選択的に異性化された。したがって、異性化活性は、2-メチルブタンの生成速度を用いて評価した。Fig. 4-1-6 に異性化活性と Mo の平均価数の関係を示した。ここでは、触媒間で表面積が著しく異なっているため、異性化活性を表面積を考慮して評価した。テストした触媒の Mo の価数が 3~5 の範囲であったときに、それらの触媒の中で異性化活性に目立った違いは現れなかった。 MoO_3 の異性化活性は、さらなる還元の進行によって低下した。これとは対照的に、 Pt/MoO_3 の異性化活性は、Mo

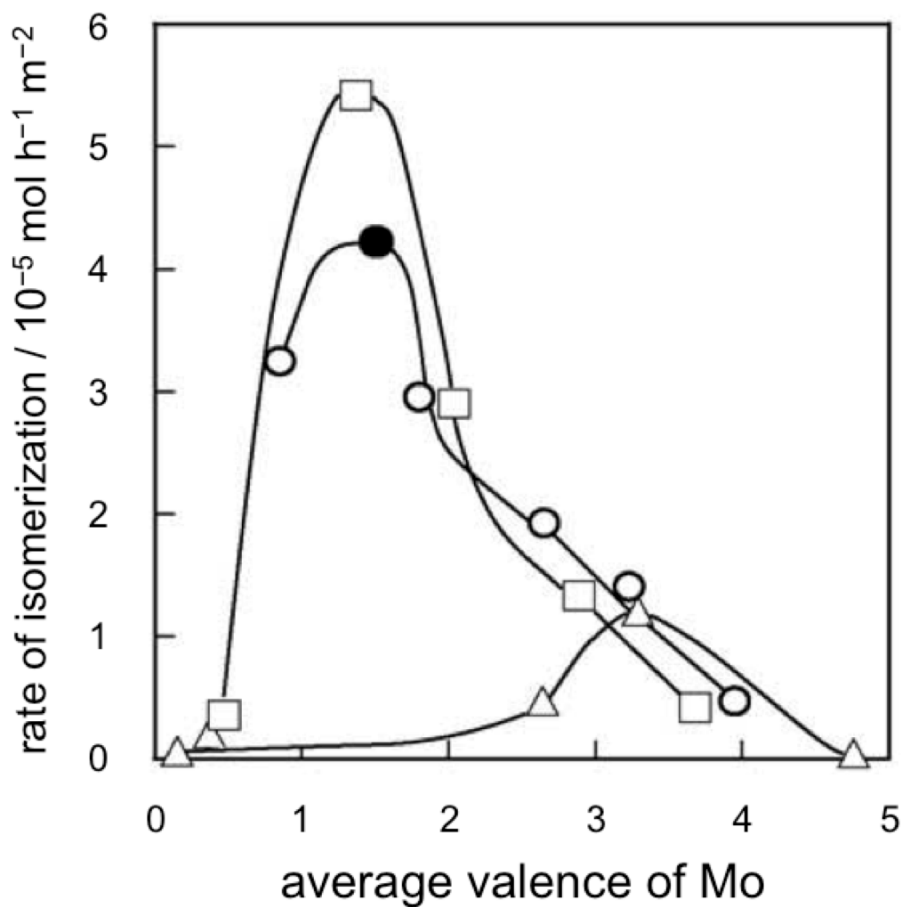


Fig. 4-1-6. The isomerization activities of H_{1.55}MoO₃ (○●), MoO₃ (△), and Pt/MoO₃ (□) as a function of the average valence of Mo. Reduction conditions: open symbols, 573–773 K for 12 h; solid symbol, 773 K for 6 h.

の平均価数の減少により向上し、最高の活性は、価数 1.4 で発現した。H_{1.55}MoO₃ の異性化活性も、Pt/MoO₃ の異性化活性と同様に、Mo の価数に依存していた。773 K において 6 時間還元した H_{1.55}MoO₃ は、その Mo 価数は 1.5 で、価数 1.4 である H₂ 還元 Pt/MoO₃ よりも、わずかに低い異性化活性を示した。しかしながら、H_{1.55}MoO₃ と Pt/MoO₃ 間の活性の違いは、非常に小さかった。

H₂ 還元した触媒の 2 元機能特性を調べるために、プロパン-2-オールとの反応を 398 K において行った。プロパン-2-オールの転化において、触媒活性は、流通

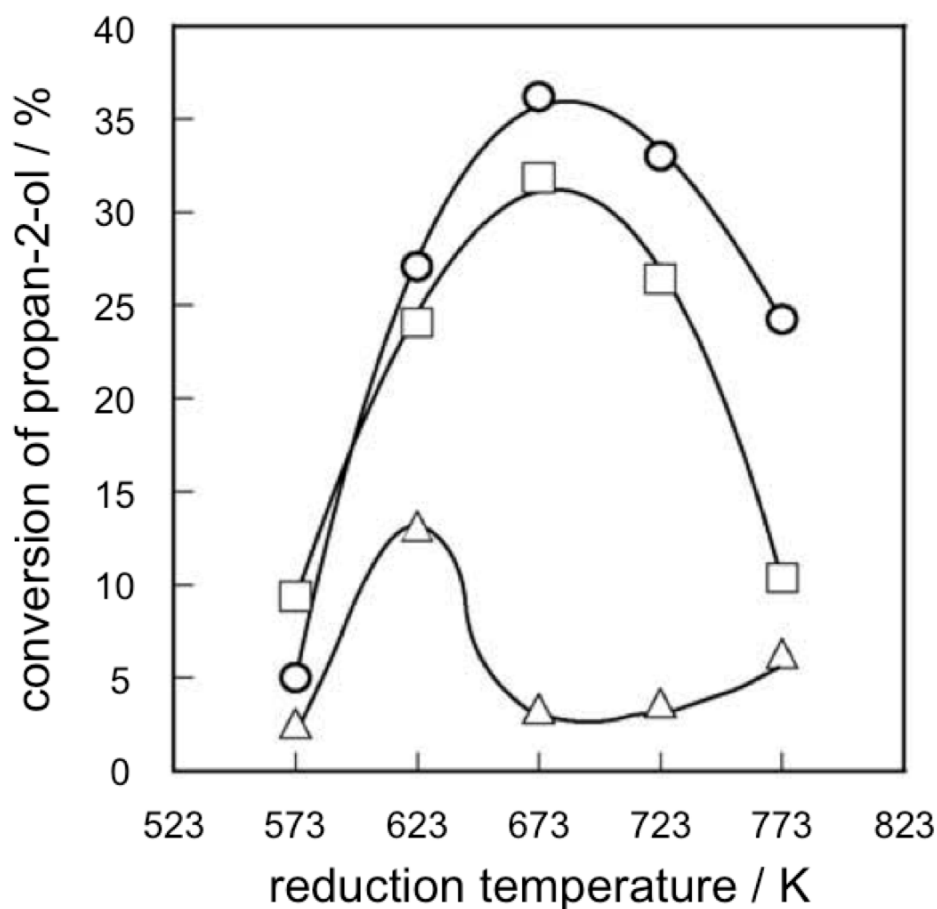


Fig. 4-1-7. Effect of reduction temperature on the catalytic activities of $H_{1.55}MoO_3$ (○), MoO_3 (△), and Pt/MoO_3 (□) for the conversion of propan-2-ol. Reduction period, 12 h. Reaction conditions: temperature, 398 K; catalyst weight, 0.1 g; flow rate of propan-2-ol, 1.0×10^{-2} mol/h; He/propan-2-ol, 20.

時間とともにわずかに減少しているので、1時間後のデータを用いた。 $H_{1.55}MoO_3$, MoO_3 , および Pt/MoO_3 の触媒活性に及ぼす還元温度の影響を Fig. 4-1-7 に示す。623 K において還元した MoO_3 は、プロパン-2-オールの変換に対して活性であったが、より高い温度において還元した MoO_3 の活性は低下した。対照的に、 $H_{1.55}MoO_3$ および Pt/MoO_3 の触媒活性は、還元温度に比例して増加し、最も高い活性が 673 K において得られた。活性を還元温度 673 K において比較したところ、 $H_{1.55}MoO_3$ および Pt/MoO_3 は、 MoO_3 よりプロパン-2-オールの変換に対

Table 4-1-1. Catalytic activities of H₂-reduced H_{1.55}MoO₃, Pt/MoO₃ and MoO₃ for the conversion of propan-2-ol

Catalyst ^a	Surface area (m ² /g)	Valence of Mo	Conversion (%)	Propene (mol/h g)	DIPE (mol/h g)	Acetone (mol/h g)
H _{1.55} MoO ₃	271	2.68	27.0	2.2×10^{-2}	2.4×10^{-3}	9.6×10^{-5}
0.01 mol% Pt/MoO ₃	246	2.04	30.3	2.4×10^{-2}	2.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}
MoO ₃	51	2.64	2.9	9.8×10^{-4}	6.4×10^{-4}	6.3×10^{-4}

a Catalysts were reduced at 673 K for 12 h. Reaction conditions: see Fig. 4-1-7.

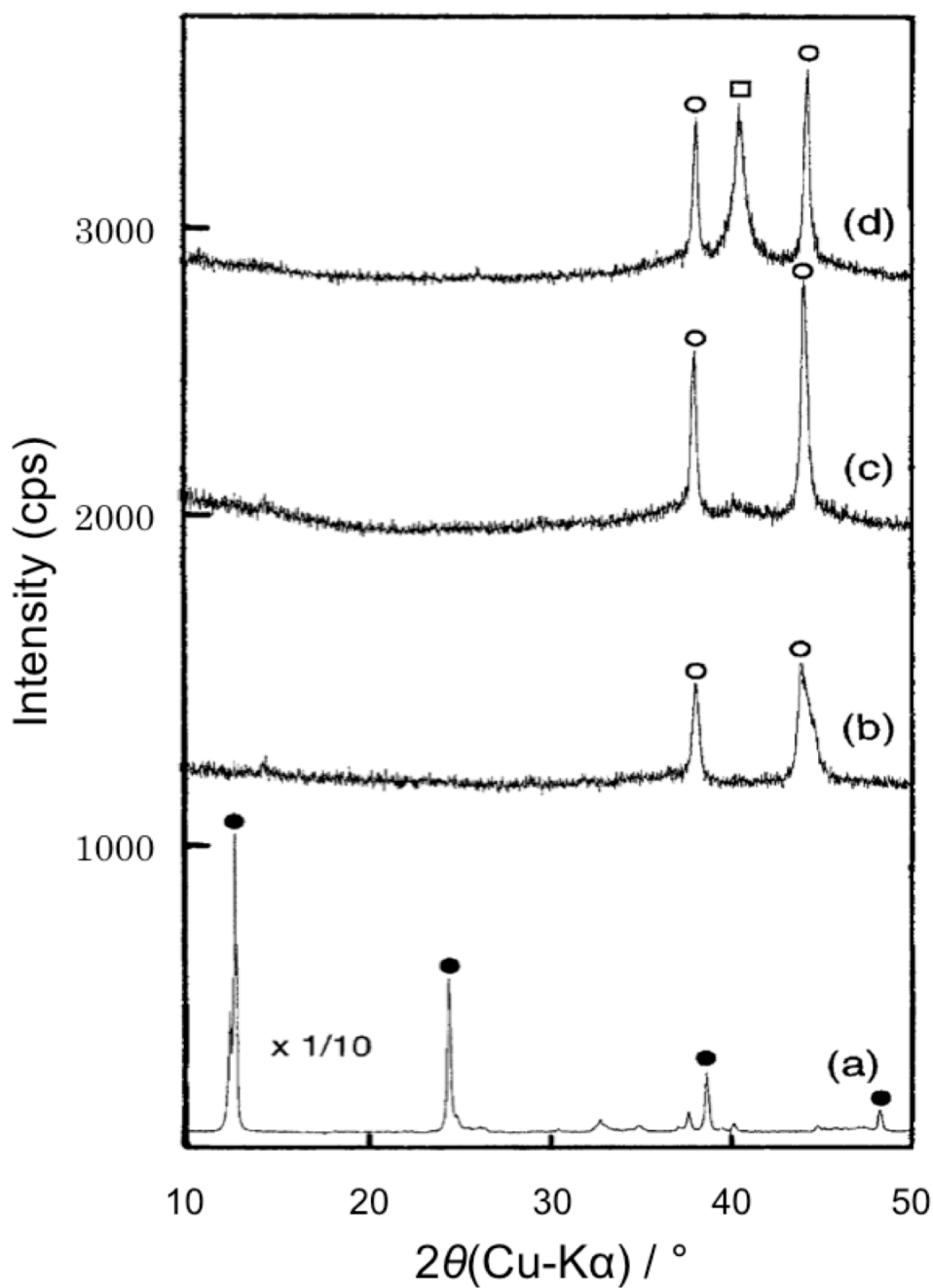


Fig. 4-1-8. XRD patterns of parent H_{1.55}MoO₃ (a) and H_{1.55}MoO₃ reduced at 573 K (b), 673 K (c), and 773 K (d) for 12 h. H_{1.68}MoO₃ (●), MoO_xH_y (○), Mo metal (□).

して、はるかに高い活性であった。

使用された反応条件下で、プロパン・2-オールは脱水によりプロペンとジイソプロピルエーテル (DIPE) に転化し、脱水素によりアセトンに転化した。673 K において 12 時間還元した触媒の、脱水および脱水素活性を Table 4-1-1 にまとめた。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と Pt/MoO_3 間の脱水活性には、目立った違いは現れておらず、それらの活性は、 MoO_3 の活性よりもはるかに高かった。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ が最も低い脱水素活性を示し、最も高いものを Pt/MoO_3 で得た。

4-1-3-4 還元過程

H_2 還元での $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の XRD パターンの変化を Fig. 4-1-8 に示す。573 K において 12 時間還元した $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ は、Mo の平均価数は 3.97 であって、 $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相に起因する回折線を与えませんが、 $2\theta = 38.1^\circ$ と 44.1° に回折線が発現した。これらの線は、モリブデンオキシカーバイド相である MoO_xC_y に類似している、モリブデンオキシヒドリド相である MoO_xH_y の形成を反映する可能性がある。673 K における還元は、これらの回折線の強度をより強くしました。Mo 金属相に起因する回折線が、773 K における還元後に $2\theta = 40.6^\circ$ に検出された。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の H_2 還元では、 MoO_2 相が全く検出されなかった。Fig. 4-1-9 は、673 K において 12 時間還元した Pt/MoO_3 、 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ 、および MoO_3 の XRD のパターンを示している。これらの還元した試料中の Mo の平均価数は、それぞれ 2.68、2.04、および 2.64 だった。 Pt/MoO_3 の回折線は、 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ のそれらに比べてよりブロードであったが、 H_2 還元 Pt/MoO_3 は、 H_2 還元 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と同様の XRD パターンを与えた。673 K において H_2 還元した MoO_3 は、 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ および Pt/MoO_3 のものとは著しく異なった生成物を与えた： H_2 還元した MoO_3 は、 MoO_2 と Mo 金属相から成り立っていた。

昇温還元 (TPR) は、 MoO_3 、 Pt/MoO_3 、および $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の還元過程を検討するために実施した。Fig. 4-1-10 は、20% H_2 -Ar ガス混合物中での TPR 中の H_2 消費および H_2O 生成のプロファイルを示す。 MoO_3 の場合、 H_2 の消費が 752

Kにおいて始まり、H₂消費速度は1023 Kにおいて最大となった。消費したH₂の量は、生成したH₂Oの量と一致していた。752–1050 Kの温度範囲でのH₂の消費量は、MoO₂へMoO₃を還元するために必要なH₂の量と同程度である 6.4×10^{-3} mol/g MoO₃だった。295–395 Kの範囲でPt/MoO₃は、生成した水の量

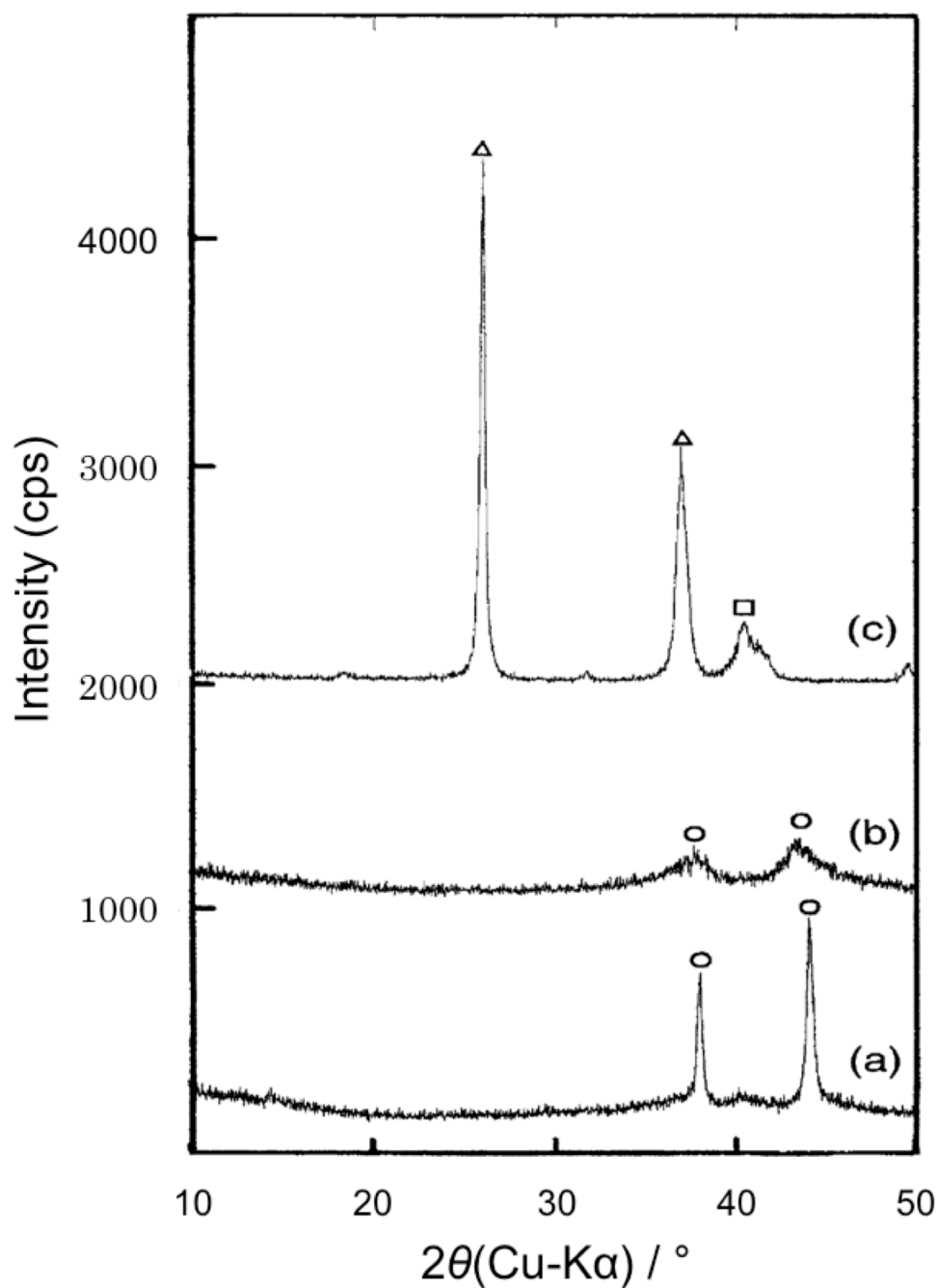


Fig. 4-1-9. XRD patterns of H_{1.55}MoO₃ (a), Pt/MoO₃ (b), and MoO₃ (c), reduced at 673 K for 12 h. MoO₂ (Δ), MoO_xH_y (○), Mo metal (□).

と等量ではない H_2 と反応した。このことは、水素ブロンズである H_xMoO_3 の形成を示す。この温度範囲において Pt/MoO_3 と反応した H_2 の量は、TPR スペクトルから、 $6.2 \times 10^{-3} \text{ mol/g MoO}_3$ と算出した。 H_xMoO_3 における x の値をこの量から 1.78 と算出した。495–650 K の中間温度範囲で、消費した H_2 量と比較

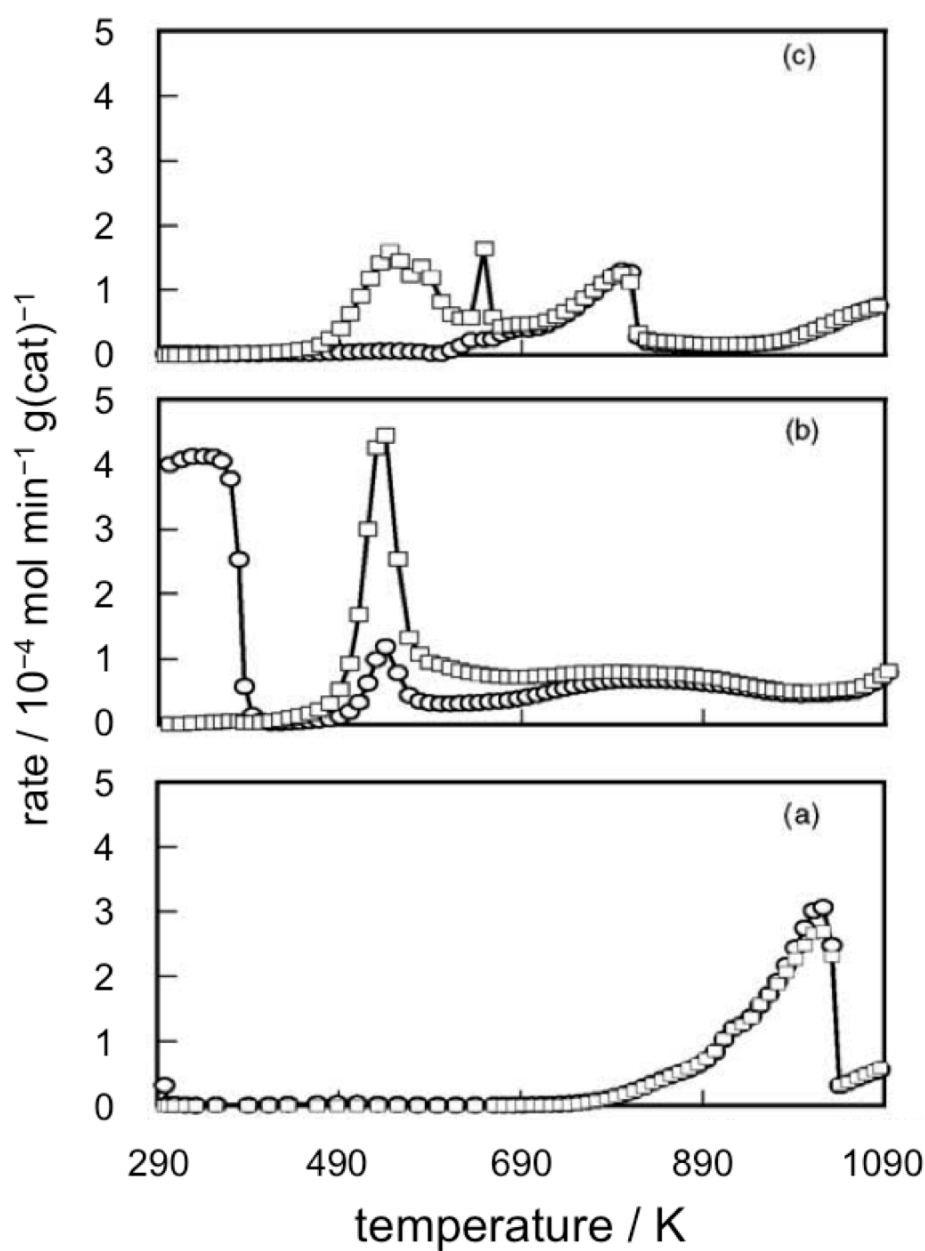


Fig. 4-1-10. TPR spectra of MoO_3 (a), Pt/MoO_3 (b), and $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ (c). H_2 (\circ), H_2O (\square). Conditions: sample weight, 0.4 g; gas 20% H_2 -Ar; flow rate, 20 mL/min; heating rate, 5 K/min.

して、多量の H₂O が放出した。これは、この温度範囲で、H_xMoO₃の分解が起こったことを意味する。795 K 以上の温度で生成した H₂O の量と消費した H₂ の量の間に、目立った違いは現われていない。H_{1.55}MoO₃ の TPR で、495–650 K の領域で消費されている H₂ と等量ではない H₂O が生成したことは、ブロンズ相の分解を示す。650 K 以上の温度で、消費した H₂ の量は、生成した H₂O の量と一致していた。

4-1-4 考察

623K における MoO₃ の還元は、表面積の増加を伴ったが、より高い温度での還元では、表面積の増加は僅かであった。対照的に、Pt/MoO₃ と H_{1.55}MoO₃ は、673 K 以上の温度での還元後でも大きな表面積を示した。Matsuda らは、623 K における MoO₃ の還元は、H_xMoO₃ の生成を伴っていて、その後に MoO_xH_y 相が形成されることを先に報告した[12, 14]。これとは対照的に、673K における還元は、H_xMoO₃ および MoO_xH_y 相が得られず、MoO₃ は、直接 MoO₂ に還元された。Ledoux らも、還元温度が、MoO₃ から MoO_xH_y 相の形成にあたって最も重要であることを報告した[23]。N₂ 雰囲気下で加熱後に、673K において還元を行ったとき、Pt/MoO₃ の表面積はわずかに変化したことを、先に示した[19]。TPR の結果は、Pt/MoO₃ は、還元温度まで加熱中に H_xMoO₃ に転化されたことを示したことから、還元は、還元温度にかかわらず、H_xMoO₃ の生成によって進行した。Pt/MoO₃ から生成した H_xMoO₃ は、495–650 K の温度範囲で分解した。Fig. 4-1-10(c)に示したように、H_{1.55}MoO₃ の分解は、同じ温度範囲で起こった。これらの結果は、H_xMoO₃ の熱安定性により、650 K 以上の温度において MoO₃ が H_xMoO₃ へ転化できないことを示している。

H₂還元後の H_{1.55}MoO₃ と Pt/MoO₃ の表面積に目立った差は認められなかった。これは、水素モリブデンブロンズを出発物質として使用した場合、Pt の非存在下であっても、表面積が増加することを示している。Pt/MoO₃ の表面積の増加における Pt の役割は、H_xMoO₃ の形成を促進することが考えられる。6 – 30 Å

の直径を有する細孔が、 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の還元で形成した。同じ現象が、 Pt/MoO_3 において観察された[17]。 673 K における $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と Pt/MoO_3 の H_2 還元は、 MoO_xH_y 相を与えた、一方、 673 K において還元した MoO_3 は、 MoO_2 と金属 Mo 相の混合物を与えた (Fig. 4-1-9)。これらの結果から、 H_xMoO_3 の MoO_xH_y への H_2 還元は、細孔の形成を伴っていて、それにより表面積が増加していると考えられている。

Fig. 4-1-5 に示すように、ペンタン異性化に対する $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の触媒活性に及ぼす還元温度の影響は、 Pt/MoO_3 の影響と同様であったが、 MoO_3 の影響とは異なっていた。したがって、 MoO_xH_y への H_xMoO_3 の H_2 還元は、ペンタン異性化のための活性サイトを生成する可能性がある。Ledoux らは[5-7]、モリブデンオキシカーバイド上での、アルカンの異性化が、メタロシクロブタン・結合-シフト機構を介して進行したことを提案した。 H_2 還元した MoO_3 と Pt/MoO_3 は、ペンタンおよびヘプタン異性化において、 H_2 に対して負の反応次数を与えた[24, 25]。この挙動は、例えば $\text{Pt}/\text{zeolite}$ などの、2 元機能触媒上でのアルカン異性化の特徴である。Meunier は、 H_2 還元 MoO_3 上でのブタンの異性化が 2 元機能機構で進行することと、律速段階が、 iso -ブテンへの n -ブテン中間体の異性化であり得ることを報告した[26]。Matsuda らは、 H_2 還元 MoO_3 と Pt/MoO_3 のヘプタン異性化活性が、プロパン-2-オール脱水に対するそれらの活性と密接に関連していたことを先に報告した[13-17]。同様の結果を $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ で得た。即ち、還元温度に対する異性化活性の依存性が、プロパン-2-オール脱水活性と同様であった。 H_2 還元後の $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と Pt/MoO_3 の脱水活性に、目立った差はなかったが、活性は、 MoO_3 に比べてはるかに高かった (Table 4-1-1)。上述したように、 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ と Pt/MoO_3 は、 MoO_xH_y 相に還元されたが、一方で、 673 K における MoO_3 の還元は、 MoO_2 と Mo 金属相の混合物を与えた。これらの結果から MoO_xH_y への H_xMoO_3 の H_2 還元によって、酸点が発現したと考えている。

$\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の異性化活性は、 Pt/MoO_3 の活性とほぼ同じであった。また、 Mo の価数が 3-5 の範囲であったときに、反応に使用した触媒間で異性化活性に目立った違いは、現れていない。Katrib ら[27, 28]と Keller ら[29, 30]は、分光

法と触媒反応を合わせて行った体系的な研究の結果から、Mo⁴⁺と Mo²⁺などの配位不飽和部位が、アルカン異性化における脱水素化および水素化ステップに関与していることを提案した。この考えは、我々の結果を理解するために役立つ。脱水素化と水素化ステップは、Pt の存在下であっても、Mo サイト上で進行するようである。

Katrib ら[31, 32]は、MoO₂相が、2 元機能機構を通じて、アルカン異性化に触媒作用を示すことが可能であったことを報告している。これとは対照的に、Wehrer ら[33]は、MoO₂単独でも Mo 金属に関連した MoO₂も、アルカン異性化に対し非常に効率の悪い触媒であることを示した。本研究で得られた結果は、Wehrer らによって報告された結果と一致している。MoO₂と Mo 金属の混合物は、ペンタン異性化に対し非常に低い活性を示した (Fig. 4-1-5, Fig. 4-1-9)。Mo 平均価数 1.5 の H₂還元 H_{1.55}MoO₃は、Mo の同程度の価数の H₂還元 Pt/MoO₃より、わずかに低い異性化活性を示した。Fig. 4-1-10 に示したように、H₂の消費と H₂O 生成のピークが、H_{1.55}MoO₃の TPR の間に約 800 K において発現したが、Pt/MoO₃は、この温度領域で明確なピークを与えなかった。595–800 K における H_{1.55}MoO₃の TPR スペクトルの形状は、MoO₃と同様であった。Pt/MoO₃から生成した H_xMoO₃中の水素の量は、TPR スペクトルから 6.2×10^{-3} mol/gMoO₃と算出され、この量は H_{1.55}MoO₃の量よりも多い。これらの結果から、MoO₂相が XRD により検出されなかったが、おそらく水素の量が少ないために、H_{1.55}MoO₃で MoO₂への還元が進行したことが推察される。またこのことは、H_{1.55}MoO₃の異性化活性が僅かに低い原因である可能性が高い。

4-1-5 結論

水素モリブデンブロンズの 1 つのタイプである H_{1.55}MoO₃の物理的特性および触媒特性は、H₂還元により著しく変化した。H_{1.55}MoO₃の特性に対する H₂還元の影響は、Pt/MoO₃での H₂還元の影響と類似していたが、MoO₃での H₂還元の影響とは異なっていた。ペンタン異性化、およびプロパン-2-オールの脱

水に対する H_2 還元 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ の触媒活性は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 と同程度であったが、 H_2 還元 MoO_3 の活性よりはるかに高かった。 $\text{H}_{1.55}\text{MoO}_3$ および Pt/MoO_3 の還元では、 MoO_xH_y 相が H_xMoO_3 の分解後に形成した。対照的に、 H_xMoO_3 および MoO_xH_y が生成しなかった、そして、還元を 673 K 以上で行ったとき、 MoO_3 から MoO_2 と Mo 金属との混合物を得た。これらの結果から、モリブデンの水素ブロンズである H_xMoO_3 が、活性な MoO_xH_y 相の前駆体になると結論した。

参考文献

- [1] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J.E. Baumgartner, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 86.
- [2] F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla Betta, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 498.
- [3] E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 131 (1991) 523.
- [4] E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catal. Today* 15 (1992) 307.
- [5] E.A. Blekkam, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1657.
- [6] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E.A. Blekkam, A.P.E. York, E.G. Derouane, A. Fonseca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92 (1994) 81.
- [7] C. Pham-Huu, P.D. Gallo, E. Peschiera, M.J. Ledoux, *Appl. Catal.* 132 (1995) 77.
- [8] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P.D. Gallo, E.A. Blekkam, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 672.
- [9] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251.
- [10] C. Pham-Huu, A.P.E. York, M. Benaissa, P.D. Gallo, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1107.
- [11] T. Matsuda, H. Shiro, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Lett.* 47 (1997) 99.
- [12] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami, N. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2000) 337.
- [13] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2000) 345.
- [14] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal.*

A 193 (2000) 185.

[15] T. Matsuda, F. Uchijima, S. Endo, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 91.

[16] F. Uchijima, T. Takagi, H. Itoh, T. Matsuda, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1077.

[17] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4430.

[18] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Today* 81 (2003) 31.

[19] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 51 (2002) 155.

[20] T. Matsuda, S. Uozumi, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 665.

[21] T. Matsuda, Y. Asano, H. Sakagami, N. Takahashi, *Chem. Lett.* 32 (2003) 556.

[22] O. Glemser, G. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 264 (1951) 17.

[23] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, E.G. Derouane, S.B.

Derouane-Abd Hamid, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 175.

[24] T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 242 (2003) 267.

[25] T. Matsuda, H. Kodama, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 269.

[26] F.C. Meunier, *Chem. Commun.* 15 (2003) 1954.

[27] A. Katrib, P. Leflaive, L. Hilaire, G. Maire, *Catal. Lett.* 38 (1996) 95.

[28] A. Katrib, V. Logie, N. Saurel, P. Wehrer, L. Hilaire, G. Maire, *Surf. Sci.* 377–379 (1997) 754.

[29] F. Barath, M. Turki, V. Keller, G. Maire, *J. Catal.* 185 (1999) 1.

[30] V. Keller, F. Barath, G. Maire, *J. Catal.* 189 (2000) 269.

[31] A. Katrib, A. Benadda, J.W. Sobczak, G. Maire, *Appl. Catal. A* 242

(2003) 31.

[32] A. Benadda, A. Katrib, A. Barama, Appl. Catal. A 251 (2003) 93.

[33] P. Wehrer, C. Bigey, L. Hilaire, Appl. Catal. A 243 (2003) 109.

4-2 高表面積モリブデン酸化物への水素の量が異なる H_xMoO₃の還元

モリブデンブロンズの還元生成物の表面積に及ぼす、モリブデンブロンズ内の水素量の影響を検討した。モリブデンブロンズは、H₂還元により表面積が増大した。水素量が多いモリブデンブロンズは、H₂還元後により高い表面積を示した。還元処理は、モリブデンブロンズ内の水素の量を変化させた。水素量の増加によって、MoO₂の生成は抑制され、モリブデンオキシヒドライドである MoO_xH_yの生成は、促進された。モリブデンブロンズは、N₂気流中において 400 °C での熱処理で Mo₄O₁₁と MoO₂に分解した。熱処理したブロンズの表面積は、H₂還元で僅かに変化した。これらの結果から、モリブデンブロンズ中の水素の量によってその生成が影響を受ける、MoO_xH_yへのモリブデンブロンズの還元が、表面積の増加に関与したと結論する。

4-2-1 緒言

高い比表面積を有する無機材料は、触媒や吸着剤として優れた有用性を有する。高比表面積を有する Mo および W 系材料の合成と特性が、報告されている。Volpe と Boudart は[1], MoO₃または WO₃と NH₃との間の昇温反応において、それぞれ 220 と 91 m²/g の高い表面積を有する Mo₂N と W₂N 粉末を調製するための新しい方法を報告した。Mo₂N と W₂N は、CH₄と H₂の混合物中での昇温炭化において、それぞれ 185 および 55 m²/g の表面積を有する MoC_xと WC_xへ変化した[2, 3]。CH₄—H₂混合物中での MoO₃の昇温炭化も、高表面積を有する MoC_xの生成をもたらした[4]。Ledoux らは、H₂と炭化水素の混合物と MoO₃の 350 °C での反応において、約 150 m²/g 表面積を有する、モリブデンオキシカーバイドである MoO_xC_yを与えたことを示している[5-7]。

Matsuda らは、350 °C での MoO₃の H₂還元において、表面積の大きな増加を伴っていたことを、先に報告した[8, 9]。還元した MoO₃は、その Mo の平均価数が 2.5~3.5 の範囲であって、180 m²の表面積であった。表面積の増加は、

0.6 – 3.0 nm の直径を有する細孔の形成に起因することが判明した。350 °C において H_2 還元した MoO_3 は、ヘプタン異性化に対して活性かつ選択的な触媒であった[10, 11]。さらに、還元した MoO_3 は、プロパン-2-オール脱水素化と脱水の両方に触媒作用を示した[11, 12]。これらの結果から、350 °C において還元した MoO_3 は、2 元機能特性を有する多孔性遷移金属酸化物であると考えている。

H_2 還元した MoO_3 の物理的および触媒特性は、還元温度に強く依存していた[13,14]。異なる温度で還元したサンプルを、特定の Mo の平均価数で比較したところ、350 °C において還元した MoO_3 は、400 °C 以上で還元した MoO_3 よりもはるかに高い表面積を有していた。同様の結果が、ヘプタン異性化で得られた。水素モリブデンブロンズである H_xMoO_3 の生成は、350 °C での還元において観察されたが、400 °C においての還元では観察されなかったことから、還元が H_xMoO_3 の生成を伴う場合、表面積が増加すると共に、異性化活性が向上し得ると考えている。Wehrer らは、ヘキサンに対する異性化特性に MoO_3 の還元条件の強い影響を報告し、そして、 H_xMoO_3 が、アルカン異性化に寄与する活性相の前駆体となることを提案した[15-17]。 H_xMoO_3 の重要な役割は、モリブデンオキシカーバイドの調製においても観察された。即ち、 MoO_xC_y は、 H_xMoO_3 から出発することによって MoO_2 が存在しない純粋な相として生成したが、一方、 MoO_3 の炭化は、 MoO_xC_y と MoO_2 の混合物を与えた[18]。

MoO_3 の昇温還元を、例えば、Pt や Pd などの貴金属の存在下で行った場合、還元温度に対する表面積の依存性は観察されなかった[19-21]。貴金属が共存する MoO_3 は、当量の水の生成をせずに、室温で原子状水素を多量に吸収することが、よく知られている[22-24]。この現象は次のように理解される。即ち、 H_2 分子は、貴金属上に解離吸着し、そして、解離種は MoO_3 上に移動し、その後、 MoO_3 格子に挿入し、 H_xMoO_3 の生成につながる。 N_2 気流中で加熱した後、400 °C において Pt/ MoO_3 の還元を行った場合、 H_xMoO_3 が生成することなく還元が進行した。この場合には、表面積が全く変化しなかった[25]。先に、 MoO_3 、Zn と HCl 溶液の混合物から調製した、 H_xMoO_3 の表面積に及ぼす H_2 還元の影響

は、Pt/MoO₃の表面積に及ぼすH₂還元の影響と同様であったが、しかし、MoO₃表面積に及ぼすH₂還元の影響とは異なっていたことを報告した[26, 27]。これらの結果から、表面積の増加は、H_xMoO₃の還元に由来することを示唆した。しかしながら、表面積の増加におけるH_xMoO₃の役割は、現在調査中である。本研究の主な目的は、H_xMoO₃の還元生成物の表面積に及ぼすH_xMoO₃内の水素量の影響を明らかにすることである。

4-2-2 実験

4-2-2-1 材料

H₂, N₂, および Ar は、モレキュラーシーブと Mn/SiO₂ 酸素トラップを通して精製した。H₂MoO₄ は、純度 98% で、関東化学株式会社から購入した。本研究において用いた MoO₃ は、H₂MoO₄ を 673 K (400 °C) で 3 h 焼成して調製した。水素モリブデンブロンズ (H_xMoO₃) は、Glemser と Lutz によって解説されている方法にしがって、室温で調製した[28]。MoO₃ 粉末 (10g) と Zn チップ混合し、そして、4M の HCl 溶液を加えた。水素の量が異なる H_xMoO₃ は、Zn および HCl 溶液の量、即ち、MoO₃ と、Zn と HCl との反応から生成した H₂ のモル比を変化させることにより得た。H_xMoO₃ サンプルは 0.5, 1.0, および 2.0 の H₂/Mo 比で調製した。反応混合物を濾過し、ZnCl₂ および HCl を除去するために水で多数回洗浄した。濾過後、生成物を真空下で乾燥した後、Ar 雰囲気下で保存した。

4-2-2-2 還元とキャラクタリゼーション方法

0.1 g に秤量した試料を、H₂ 気流中 (60 mL/min) において、昇温速度 5 °C /min で、200~500 °C に加熱して、そして 12 時間保持した。比較のために、還元前に N₂ 気流中において 200-400 °C において 2 時間処理した H_xMoO₃ について、

400 °C において所定時間、通常は 12 時間の H_2 還元を行った。還元して室温で排気した後、表面積を決定するために、通常の高真空静止系を使用して、 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K) で N_2 の吸着等温線を測定した。吸着測定後、試料を 500 °C まで真空中で加熱した後、所定量の O_2 を導入することにより酸化した。Mo の平均価数は、 MoO_3 への再酸化で消費された O_2 の量から算出した。細孔径分布および細孔容積は、Horvath–Kawazoe 法を用いて自動ガス吸着装置 (Sorpmatic1990, Carlo Erba) により決定した。

X 線回折分析は、Ni フィルタを通した $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた、Rigaku モデル RINT1200 回折計で行った。XRD 測定のための H_2 還元サンプルは、以下のようにして得た：サンプルを 200–500 °C (473–773 K) の範囲の温度で所定時間 H_2 還元し、そして、同じ温度で 0.5h N_2 の流通を続けた。 N_2 流通下で室温まで冷却した後に、還元したサンプルを空気への暴露なしでグローブボックスへ移し、任意のバルク酸化を回避するためにヘプタン溶液に分散した。

昇温還元 (TPR) は、 H_xMoO_3 の還元過程を検討するために実施された。0.4 g に秤量したサンプルを、20% H_2 -Ar (20 mL/min) 気流中において 5 °C /min の昇温速度で 25 から 900 °C まで加熱した。 H_2 と H_2O の濃度を、140 °C において Porapak N 分離コラムを用いた、TCD ガスクロマトグラフィーでモニターした。昇温分解 (TPD) は H_xMoO_3 試料中の水素の量を決定するために、キャリアガスとしてアルゴン (Ar) を用いて行った。

4-2-3 結果と考察

4-2-3-1 H_xMoO_3 の特徴

Fig. 4-2-1 に、Zn 金属と塩酸の水溶液を用いて調製した、 H_xMoO_3 試料の XRD パターンを示した。 H_2/Mo モル比 0.5 で調製した H_xMoO_3 は、 MoO_3 相に起因する回折線が観測されなかった。即ち、 $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ 相に対応する回折線が、 $2\theta =$

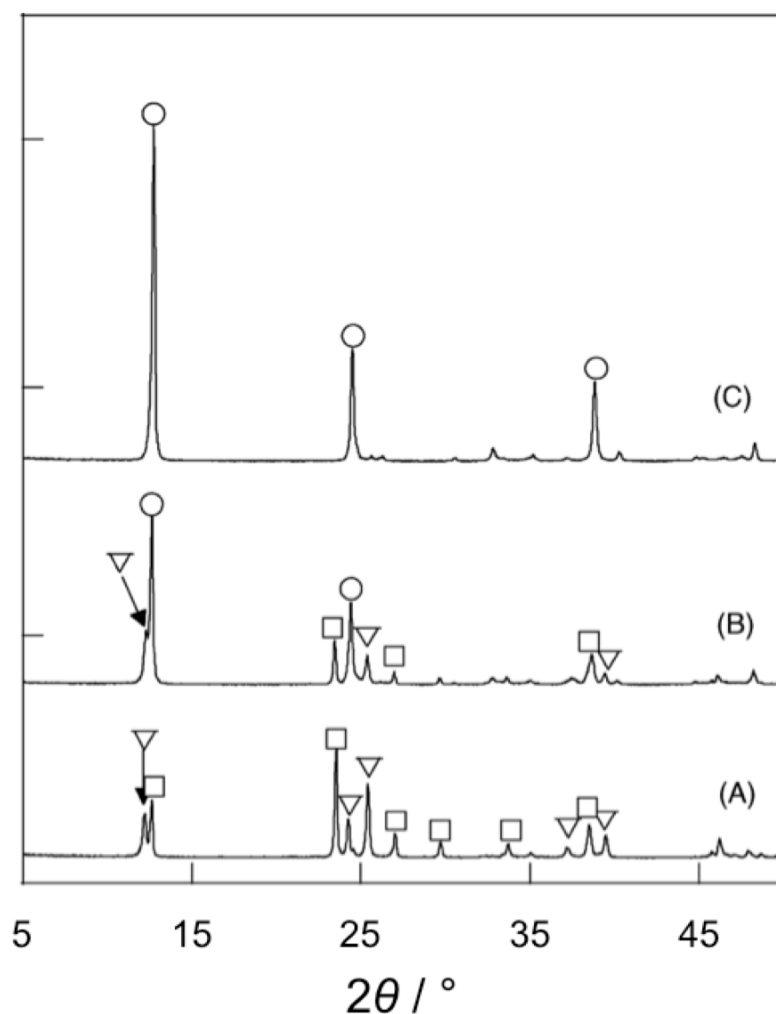


Fig. 4-2-1. XRD patterns of $H_x\text{MoO}_3$ prepared at H_2/Mo ratios of 0.5 (A), 1.0 (B), and 2.0 (C). $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ (□), $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ (▽), and $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ (○).

12.6°, 23.7°, 27.0°, 29.8°, 33.8°, および 38.5°で観察され, そして, $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ 相に対応する回折線は, $2\theta = 12.2^\circ$, 24.2° , 25.5° , 37.2° , および 39.1° に現れた。 $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$, $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$, と $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相の混合物は, H_2/Mo 比 1.0 で得られた。 H_2/Mo 比 2.0 で調製した H_xMoO_3 は, $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ と $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ 相に起因する回折線を与えなかった。即ち, 回折線は, $2\theta = 12.7^\circ$, 24.4° , 38.7° に観察され, これらは, $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相の回折の $d(2\ 0\ 0)$, $d(1\ 1\ 0)$, および $d(6\ 0\ 0)$ に帰属された。

Table 4-2-1. Characteristics of H_xMoO_3 used in this study

H ₂ /Mo molar ratio In preparation	x in H_xMoO_3		XRD
	TPD	Oxidation	
0.5	0.9	0.8	$H_{0.34}MoO_3$ $H_{0.93}MoO_3$
1.0	1.1	1.1	$H_{0.34}MoO_3$ $H_{0.93}MoO_3$ $H_{1.68}MoO_3$
2.0	1.5	1.6	$H_{1.68}MoO_3$

昇温分解 (TPD) と H_xMoO_3 の再酸化を H_xMoO_3 の x 値を決定するために行った。結果を Table 4-2-1 に示す。Ar 気流中での H_xMoO_3 の TPD は、 H_2O のみ与えた。25～500 °C の温度において、 H_2/Mo 比 0.5, 1.0, および 2.0 で調製した H_xMoO_3 から発生した H_2O の量は、それぞれ 5.63×10^{-2} , 6.88×10^{-2} , および 9.34×10^{-2} g/g H_xMoO_3 であり, そこから H_xMoO_3 サンプルの x の値は, それぞれ 0.9, 1.1, および 1.5 と決定した。 H_xMoO_3 を真空中で 500 °C に加熱し, その後, 再酸化を 500 °C において所定量の O_2 を導入することにより行った。XRD 測定により, 500 °C における再酸化で H_xMoO_3 が MoO_3 に転化したことを確認した。表 1 から分かるように, 再酸化で消費した O_2 量から計算した H_xMoO_3 サンプルの x の値は, TPD 測定から決定された x 値とほぼ同じであった。 H_2/Mo 比 0.5, 1.0, および 2.0 で調製した H_xMoO_3 サンプルは, 以下のセクションで, それぞれ $H_{0.8}MoO_3$, $H_{1.1}MoO_3$, および $H_{1.6}MoO_3$ と記す。

4-2-3-2 H_xMoO_3 の H_2 還元

Fig. 4-2-2 に, $H_{0.8}MoO_3$, $H_{1.1}MoO_3$, と $H_{1.6}MoO_3$ の表面積と還元温度の関係を示す。これらの材料の還元前の表面積は, 10～15 m²/g であった。表面積は, 還元温度の増加とともに増加し, 最も高い表面積を H_xMoO_3 内の水素の量によらず, 400 °C における還元後に得た。表面積を還元温度 400 °C において比較したとき, $H_{1.6}MoO_3$ が最も高い表面積を示し, $H_{0.8}MoO_3$ が最も低い表面積であった。

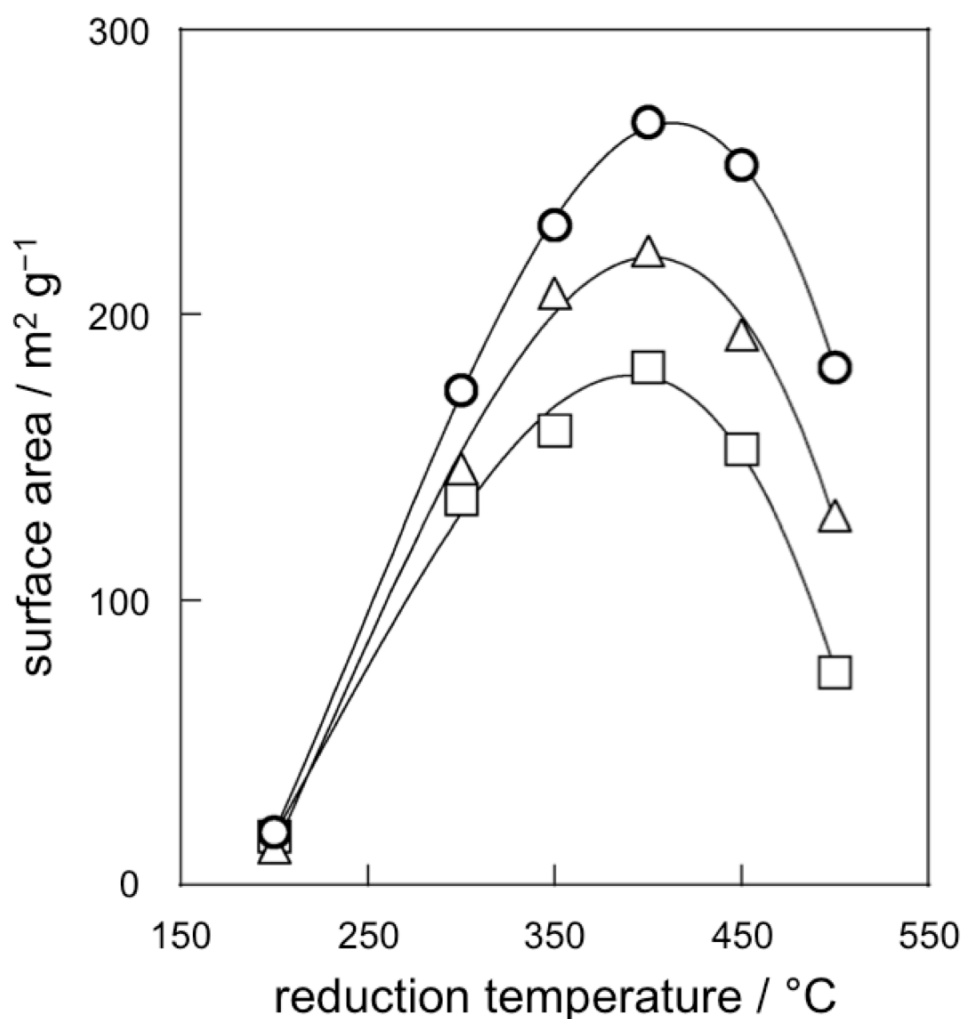


Fig. 4-2-2. Surface areas of H_{0.8}MoO₃ (□), H_{1.1}MoO₃ (△), and H_{1.6}MoO₃ (○) as a function of reduction temperature. Reduction period, 12 h.

先に[19, 20], H₂還元 Pt/MoO₃の表面積が、還元の程度に強く依存していることを示した。そこで、Fig. 4-2-2 に示す表面積を、再酸化で消費した O₂ 量から算出した、Mo の平均価数の関数として表した。代表的な結果を Fig. 4-2-3 に示す。表面積は、Mo の平均価数の減少によって増加し、そして、Mo 価数 2 ~ 2.5 で最大値を示した。さらに還元すると表面積は減少した。この依存関係は、Pt/MoO₃で観察された依存関係と同一であった[19]。試験した試料のうち、価数約 4 で、表面積に目立った違いは現れなかった。水素の量が多い H_xMoO₃は、

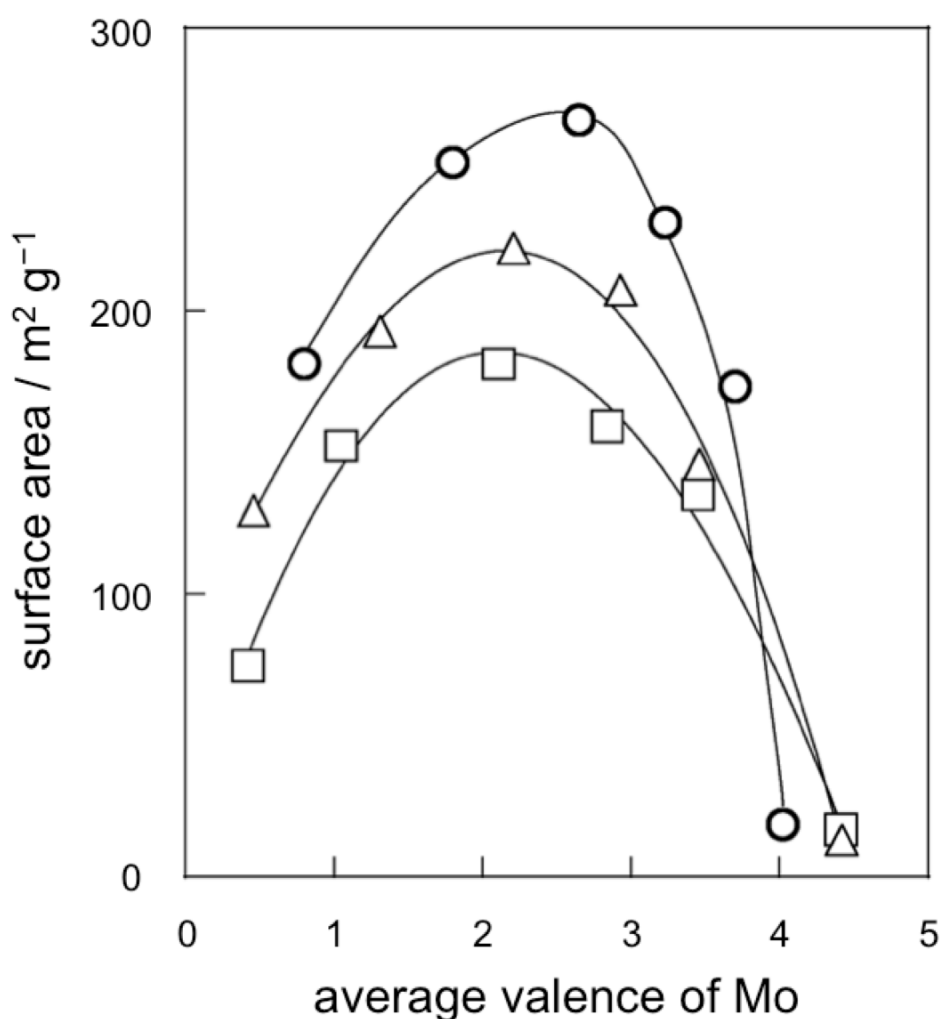


Fig. 4-2-3. Relationship between the average valence of Mo and the surface area in H₂-reduced H_{0.8}MoO₃ (□), H_{1.1}MoO₃ (△), and H_{1.6}MoO₃ (○).

Mo の平均価数が 4 未満で、より高い表面積を示した。これらの結果は、明らかに H₂還元した H_xMoO₃ の表面積が、H_xMoO₃ 中の水素量の影響を受けることを示した。Fig. 4-2-4 は、400 °C において 12 時間還元した H_xMoO₃ の細孔径分布を示す。試験した試料の間で、目立った違いは分布に現れなかった。しかしながら、細孔容積と D_v/D_r 値は、H_xMoO₃ 中の水素量の増加に伴い増加した。このことから、多孔質構造の発達に、水素量に依存していることが示唆される。

H₂ 還元の影響を H_{1.6}MoO₃ の XRD パターンの変化を、Fig. 4-2-5 に示した。

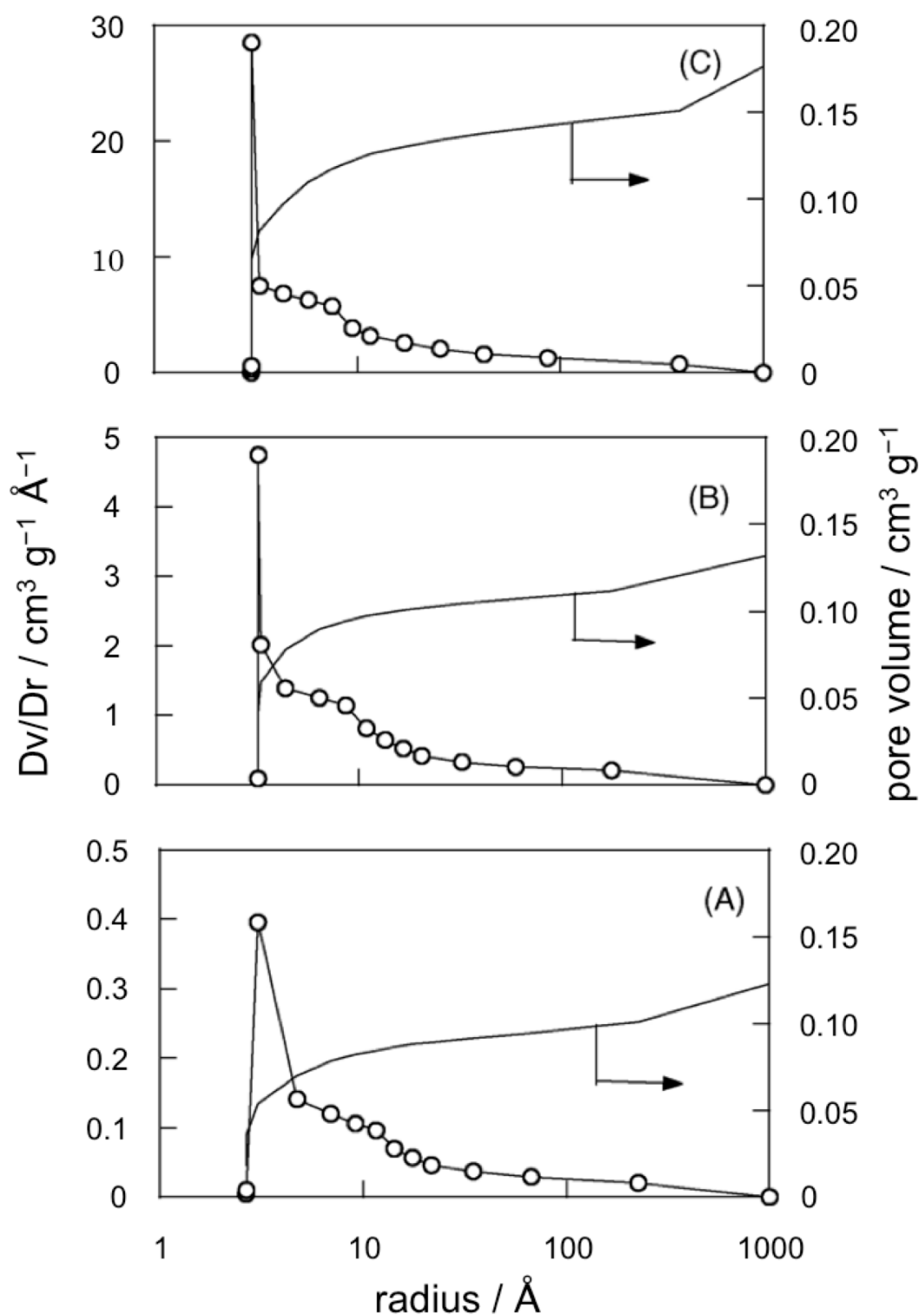


Fig. 4-2-4. Pore-size distributions for H_{0.8}MoO₃ (A), H_{1.1}MoO₃ (B), and H_{1.6}MoO₃ (C) reduced at 400 °C for 12 h.

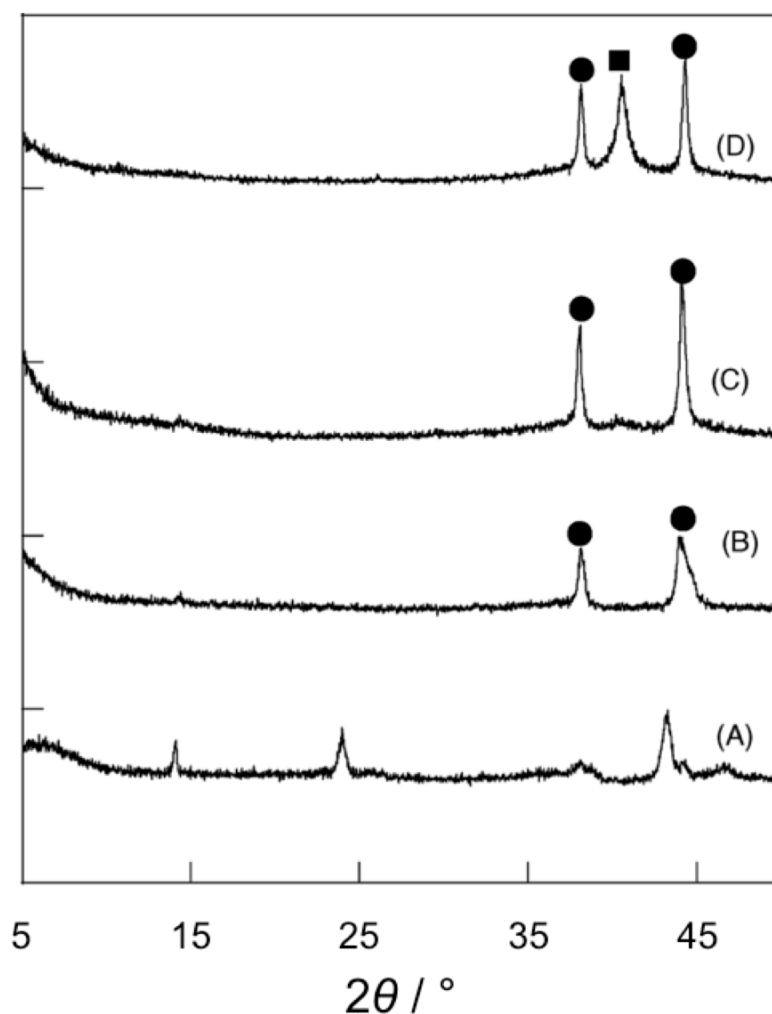


Fig. 4-2-5. XRD patterns of $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ reduced at 200 °C (A), 300 °C (B), 400 °C (C), and 500 °C (D) for 12 h. MoOxHy (●) and Mo metal (■).

200 °Cにおいて12時間還元した $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ は, Mo の平均価数は 4.0 であって, $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相に帰属できる回折線を与えないが, 回折線が $2\theta = 14.1^\circ$, 24.0° , および 43.3° に現れた。文献に報告された水素モリブデンブロンズのタイプは, これらの位置に回折線を与えない。これらの線は, 部分的に分解された $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相に対応していると考えている。なぜなら, $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ 相の分解が, 200—400 °C 程度の温度で進行するためである。このことについては, 後のセクションで説明する。300 °Cにおいて12時間還元した $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ は, Mo の平

均価数は 3.7 であって、 $2\theta = 38.1^\circ$ と 44.3° に回折線を与えた。400 °C においての還元で、これらの回折線の強度がより強くなった。500 °C において還元後、Mo 金属相による回折線が、 $2\theta = 40.6^\circ$ に検出された。H_{1.6}MoO₃の還元において、MoO₂相は、XRD では検出されなかった。H₂還元による H_{1.1}MoO₃の XRD パターンの変化は、H_{1.6}MoO₃と同様である。

中程度の温度での MoO₃の還元は、約 38° と 44° に回折線が現れた未同定の化合物と、MoO₂を与えることが報告されている。Hawkins と Worrel は、Mo₂O 酸化物にこれらの回折線を割り当てた[29]。面心立方格子の MoO も XRD パタ

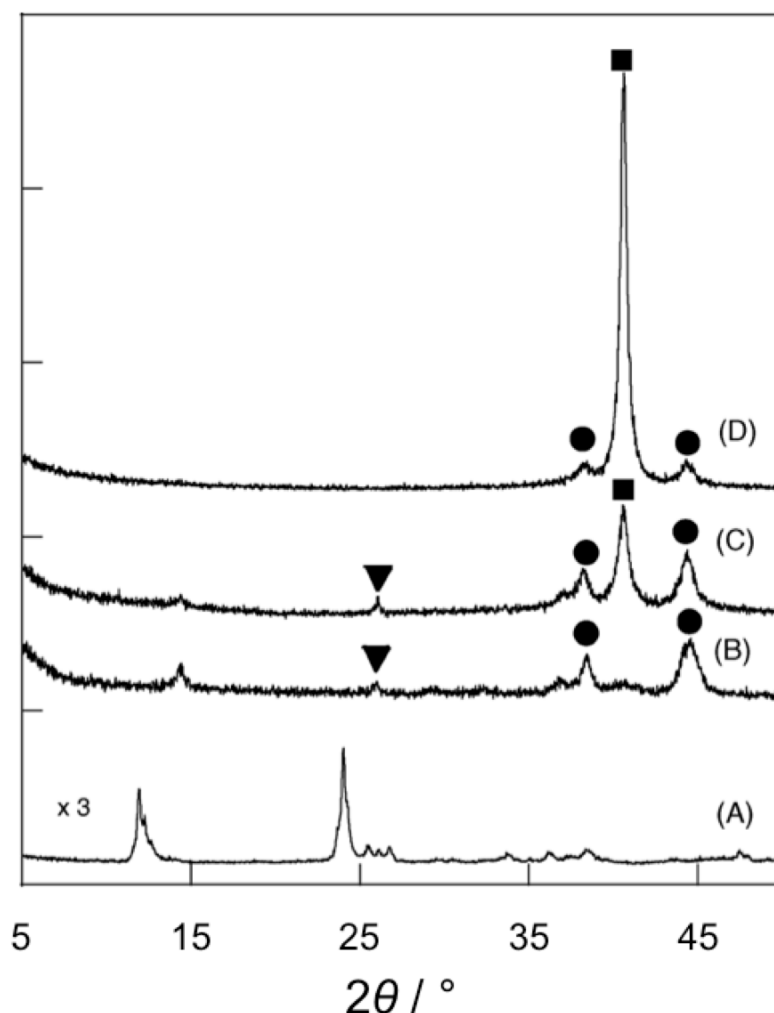


Fig. 4-2-5. XRD patterns of H_{1.6}MoO₃ reduced at 200 °C (A), 300 °C (B), 400 °C (C), and 500 °C (D) for 12 h. MoO_xHy (●) and Mo metal (■).

ーンを説明するために提案された[30]。Ledoux らは[6]、モリブデンオキシヒド
リド MoO_xH_y 相にそれらを帰属し、これは、モリブデンオキシカーバイド相
 MoO_xC_y に類似している。また、 MoO_xH_y の生成が、常にプロパン-2-オール
脱水触媒活性の増加と関連していたので、これらの回折線が MoO_xH_y の生成を
反映している可能性があると考えている[14, 19, 20]。最近、Wehrer らは[16,
17]、He 気流中における 700 °C の熱処理で XRD パターンが変化しなかったの
で、この化合物中の水素の存在はほとんど認められなかったことを報告した。
先に[11, 31]、350 °C において還元した MoO_3 の熱処理の間に水が発生したが、
XRD パターンに変化が観察されなかったことを報告した。この事実は、還元生
成物内の水素の存在を示す。したがって、本研究ではこの化合物を MoO_xH_y と
表すことにするが、この化合物の性質は、まだ検討中である。

Fig. 4-2-6 に、 H_2 還元した $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ の XRD パターンを示す。200 °C におい
て 12 時間還元後、 $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ と $\text{H}_{0.93}\text{MoO}_3$ 相に帰属できる回折線が消失し $2\theta =$
11.9°と 24.0°に回折線が現れた。これらの回折線は、部分的に分解したブロン
ズ相に起因すると考えている。300 °C において 12 時間還元した $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ は、
その Mo の価数は 3.45 で、 MoO_2 と MoO_xH_y 相から構成されていた。 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$
は 400 °C において 12 時間還元した後、 MoO_2 、 MoO_xH_y と Mo 金属との混合物
とに転化された。

$\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ 、 $\text{H}_{1.1}\text{MoO}_3$ 、および $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の還元過程を検討するために昇温還
元 (TPR) を実施した。Fig. 4-2-7 は、20% H_2 -Ar ガス混合物中における TPR
中の H_2 消費量と H_2O 生成のプロファイルを示す。 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ の TPR で、
200–400 °C の範囲で消費した H_2 と等量ではない H_2O が生成したことから、ブ
ロンズ相の分解が示唆された。 $\text{H}_{1.1}\text{MoO}_3$ と $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ についても、同じ温度領
域で分解したが、生成した H_2O の量は、 H_xMoO_3 中の水素の量に依存していた。
 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ の場合、 H_2 の消費速度は、温度の上昇に伴い増加し、その後 554 °C
において最大に達した。 H_2 との反応は、600 °C 以上で再び開始した。400 °C
を超える温度で生成した H_2O の量は、 H_2 の消費量と一致していた。 $\text{H}_{1.1}\text{MoO}_3$
の TPR プロファイルは、 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ のプロファイルに類似していたが、最大ピ

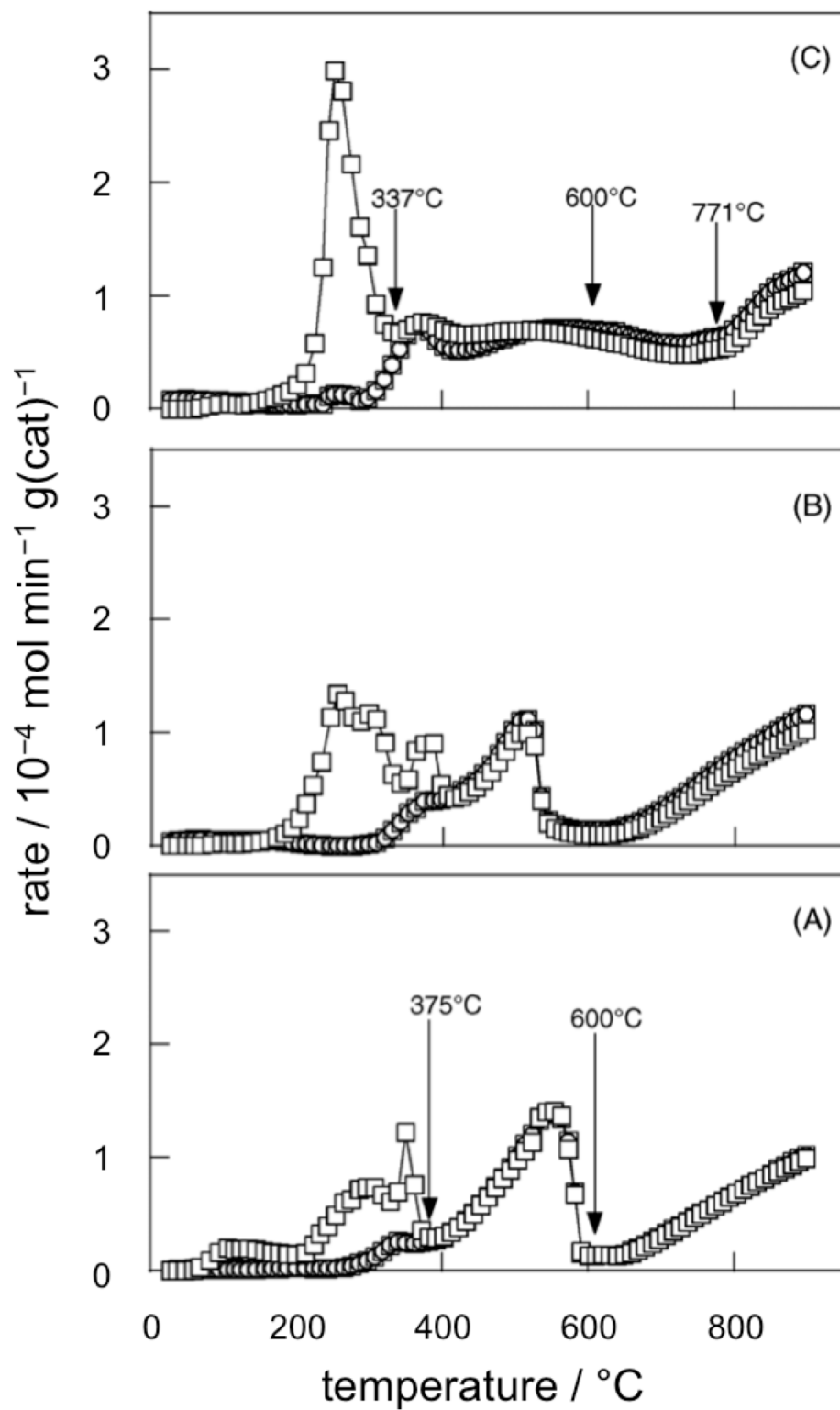


Fig. 4-2-7. TPR spectra of $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ (A), $\text{H}_{1.1}\text{MoO}_3$ (B), and $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ (C). H_2 (\circ) and H_2O (\square). Conditions: weight, 0.4 g; gas, 20% H_2 -Ar; flow rate, 20 mL/min; heating rate, 5 $^{\circ}\text{C}$ /min.

ークが $517\text{ }^{\circ}\text{C}$ に現れ、このピークの面積は、 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ に比べて小さかった。一方、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ は、 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ と $\text{H}_{1.1}\text{MoO}_3$ とは、異なる TPR プロファイルを与えた。 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の TPR では、 $400\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ に非常にブロードなピークが現れたが、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度において生成した H_2O と等量の H_2 が消費された。

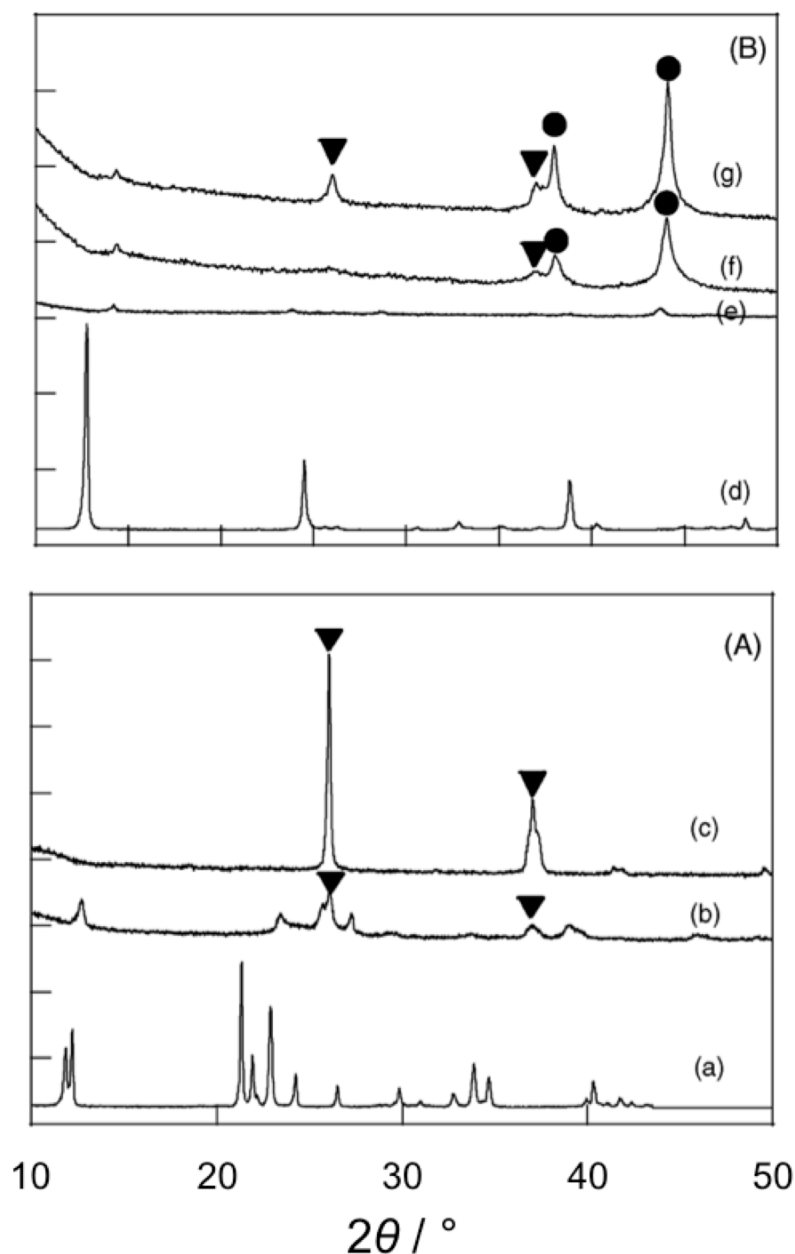


Fig. 4-2-8. XRD patterns of H_xMoO_3 used for TPR. (A) $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$: (a) fresh; (b) $375\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Fig. 7(A). (B) $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$: (d) fresh; (e) $337\text{ }^{\circ}\text{C}$; (f) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; (g) $771\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Fig. 7(C). MoO_2 (▼) and MoO_xH_y (●).

Fig. 4-2-8 は、TPR 測定に用いた、H_{0.8}MoO₃ と H_{1.6}MoO₃ の XRD パターンを示している。これらのサンプルは、別々の実験から得られた。375 °C に加熱した H_{0.8}MoO₃ は、未使用のサンプルで観察された回折ピークを与えない、そして、MoO₂ 相に相当するラインが、部分的に分解したブロンズ相から生じた可能性のあるラインと共に現れた。H_{0.8}MoO₃ は、600 °C において完全に MoO₂ に転化した。このことから、554 °C における TPR ピークが、MoO₂ への還元を反映していることが示唆された。337 °C に加熱した H_{1.6}MoO₃ は、XRD に関して、ほとんどアモルファスであった。同じ現象は、Pt 担持 MoO₃ の H₂ 還元の際に観察された[19]。MoO_xH_y と MoO₂ 相の生成は、600 °C において検出され、これらの線の強度は、771 °C において増加した。これらの結果から、400–800 °C のブロードなピークの発現が、MoO_xH_y の生成に起因すると考えている。どちらの場合においても、MoO₂ と Mo 金属との混合物は、900 °C において得られた。H_xMoO₃ の還元過程が、H_xMoO₃ 中の水素の量によって変化したことは、XRD および TPR の結果から明らかである。即ち、水素量の増加によって、MoO₂ の生成は抑制され、MoO_xH_y の生成は促進された。これらの結果から、H₂ 還元した H_{1.6}MoO₃ の高い表面積は、MoO_xH_y への選択還元に起因すると考えている。H_xMoO₃ の TPR は、純水素での定温の還元とは、異なる生成物を与えた (Fig. 4-2-5, Fig. 4-2-6)。これらの結果は、H_xMoO₃ の還元過程は、H₂ 分圧の影響を受けることを示す。即ち、MoO_xH_y は、高い H₂ 分圧下において優先的に生成する。

4-2-3-3 熱処理した H_xMoO₃ の H₂ 還元

TPR の検討は、H_xMoO₃ 相の分解が、H_xMoO₃ の還元の最初の段階であったことを示している。したがって、N₂ 気流中において 200–400 °C において 2 時間処理した、H_{1.6}MoO₃ の表面積に及ぼす H₂ 還元の影響を検討した。熱処理した H_{1.6}MoO₃ は、H_{1.6}MoO₃(400)、H_{1.6}MoO₃(200)、などと表記する。括弧内の値は、熱処理の温度を表す。Fig. 4-2-9 は、熱処理した H_{1.6}MoO₃ の昇温分解

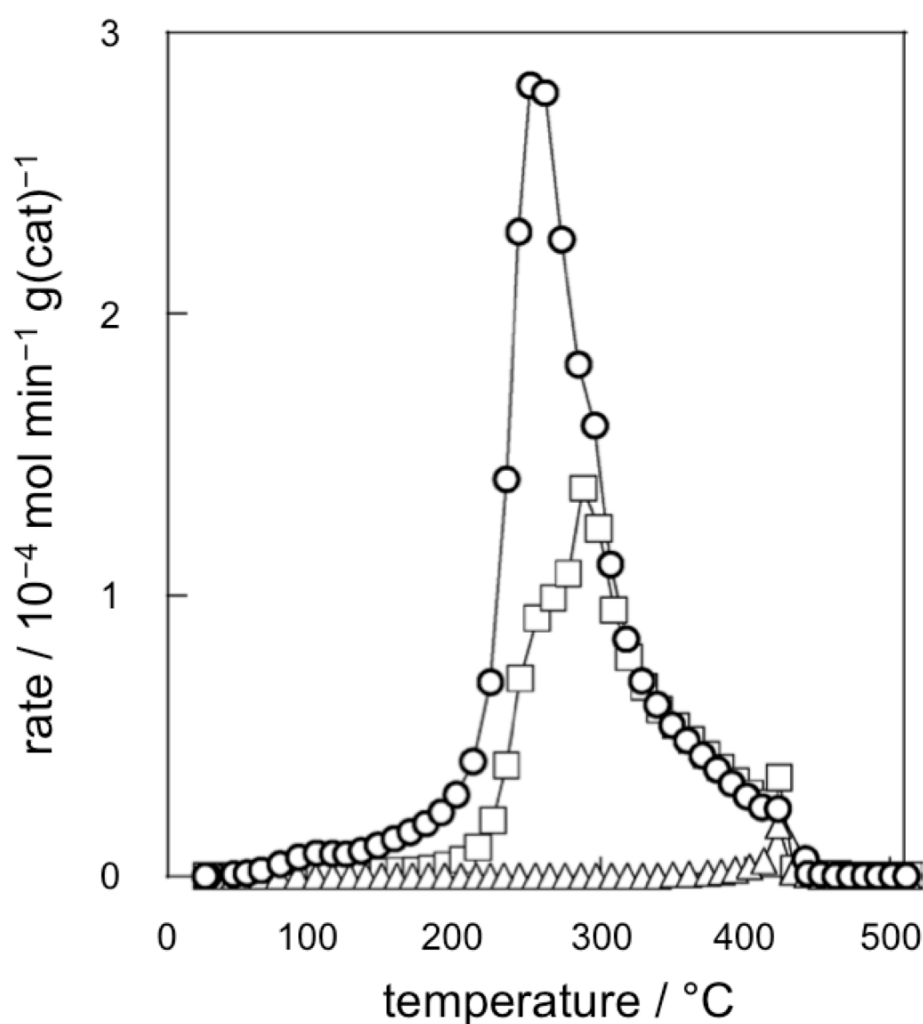


Fig. 4-2-9. TPD spectra of fresh $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ (○), $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ treated at 200 °C (□), and at 350 °C (△). Conditions: weight, 0.4 g; gas, Ar; flow rate, 20 mL/min; heating rate, 5 °C/min.

(TPD) スペクトルを示す。未使用の $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の TPD では、100–400 °C までの温度において、 H_2O の生成が観察された。発生する H_2O の量は、熱処理によって著しく変化した。熱処理した $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の H/Mo のモル比を、生成した H_2O の量から算出した。その結果を Fig. 4-2-10 にまとめる。 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(200)$ は、0.77 の H/Mo 比を有していた。H/Mo 比は、処理温度の増加とともに減少し、そしてほとんどすべての水素は、350°C 以上の処理により $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ から除去された。Fig. 4-2-10 に示すように、熱処理は、表面積のわずかな増加を伴った。

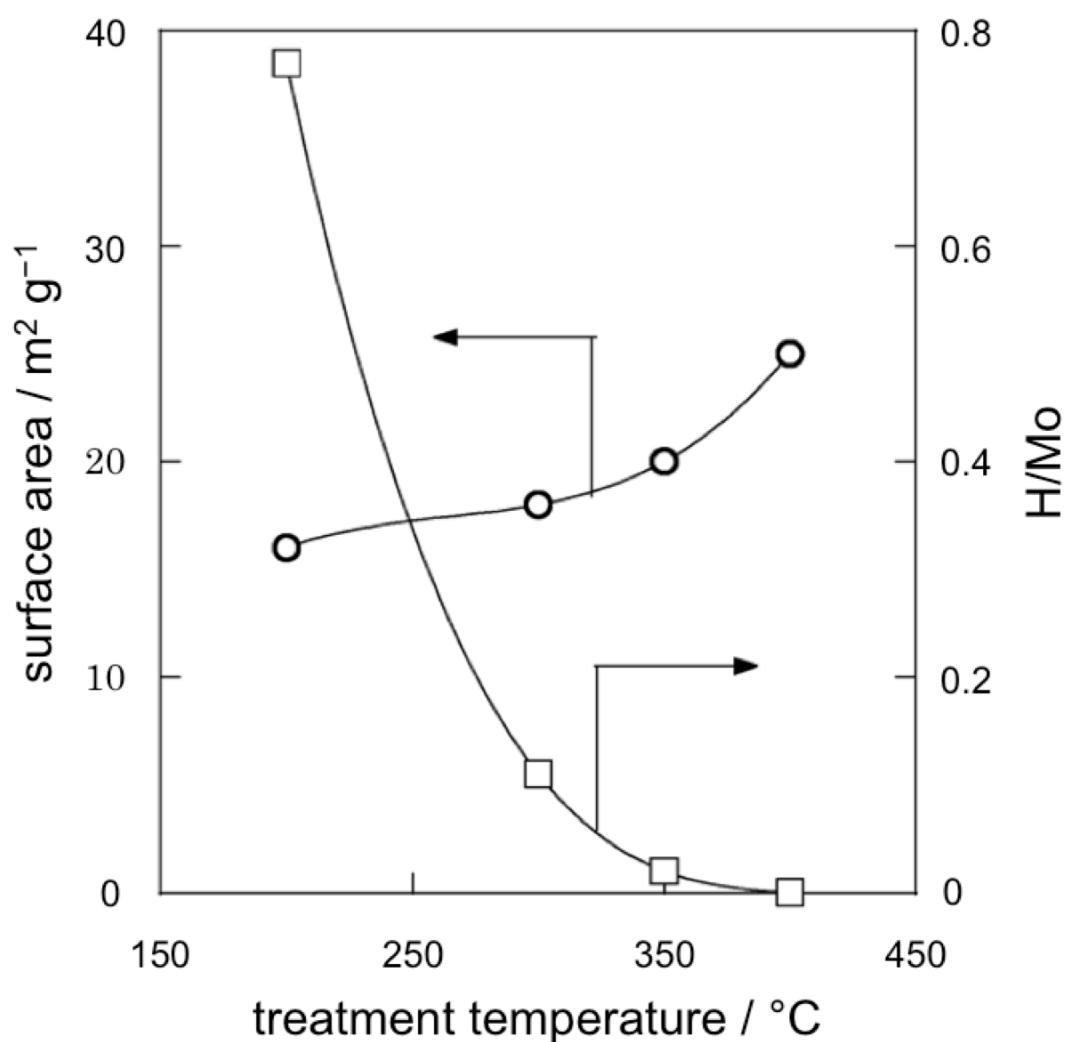


Fig. 4-2-10. Effect of thermal treatment on the surface area (○) and the H/Mo ratio (□) of H_{1.6}MoO₃; treatment period, 2 h.

しかし、この影響は、Fig. 4-2-2 に示した H₂ 還元の影響と比較して、非常に小さかった。

Fig. 4-2-11 に熱処理した H_{1.6}MoO₃ の XRD パターンを示す。H_{1.6}MoO₃(200) は、H_{1.68}MoO₃ 相に起因する回折線を与えないが、回折線が、 $2\theta = 24.1^\circ$ に現れる。文献に報告された水素モリブデンブロンズの種類は、この位置に回折線を与えない。このラインは、H_{1.6}MoO₃(200)は、0.77 の H/Mo 比を有した、部分的に分解された H_{1.68}MoO₃ 相に対応しているようである。H_{1.6}MoO₃(300)は、

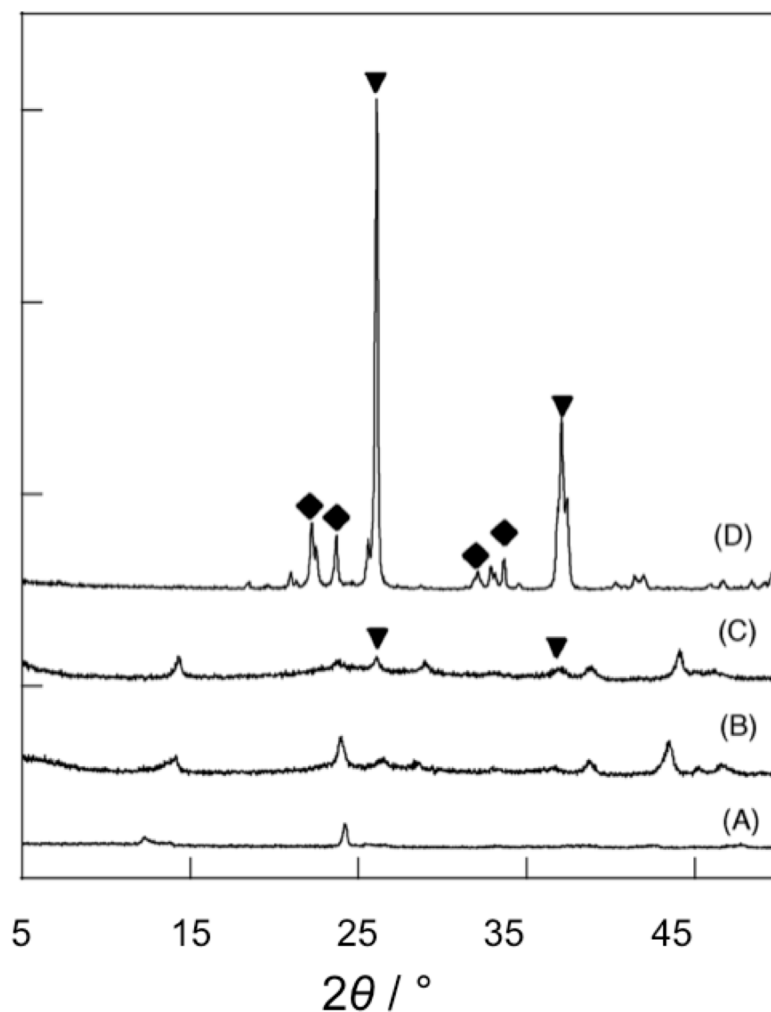


Fig. 4-2-11. XRD patterns of $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ treated at 200 °C (A), 300 °C (B), 350 °C (C), and 400 °C (D) for 2 h in a flow of N_2 . MoO_2 (▼) and Mo_4O_{11} (◆).

H/Mo 比が 0.10 であり、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(200)$ とは異なる XRD パターンを示した、おそらく、低い H/Mo 比に起因する。350 °C においての処理後、 MoO_2 相に起因する回折線は、それらの強度は非常に弱いものであったが、検出された。400 °C においての処理は、これらのピークの強度を増大し、 MoO_2 と Mo_4O_{11} との混合物を与えた。

熱処理した $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の表面積に及ぼす H_2 還元の影響を検討した。ここでは、還元は、400 °C において 12 時間行った。その結果を Fig. 4-2-12 に示す。熱処理は、350 °C 未満で熱処理を行ったとき、還元した試料の表面積に多少影響を

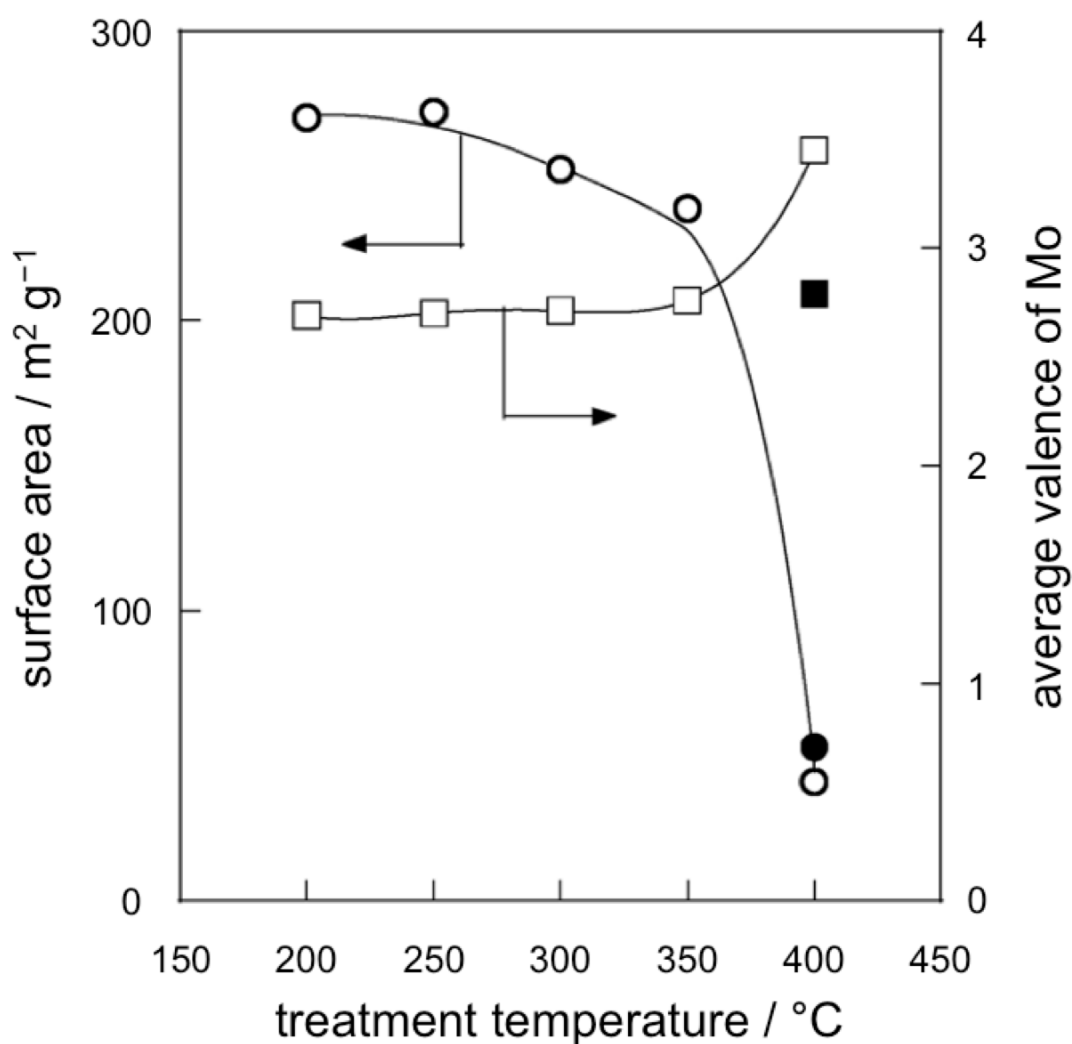


Fig. 4-2-12. Effect of H₂ reduction on the surface area (○, ●) and the Mo valence (□, ■) of thermally treated H_{1.6}MoO₃. Reduction conditions: open symbols, 400 °C 12 h; solid symbols, 400 °C 21 h.

与えた。対照的に、H_{1.6}MoO₃(400)の表面積は、H₂の還元で、全く変化しなかった。H₂還元したH_{1.6}MoO₃(400)は、他より大きいMoの平均価数を有していた。上述したように、表面積は、Moの価数に強く依存する。したがって、表面積をMoの特定の価数で比較した。Fig. 4-2-12から分かるように、400 °Cにおいて21時間還元したH_{1.6}MoO₃(400)は、Moの価数が2.8であって、他のものよりはるかに小さい表面積を示した。Mo₄O₁₁およびMoO₂の還元は、表面積の増加を伴わないことが、これらの結果から明らかである。

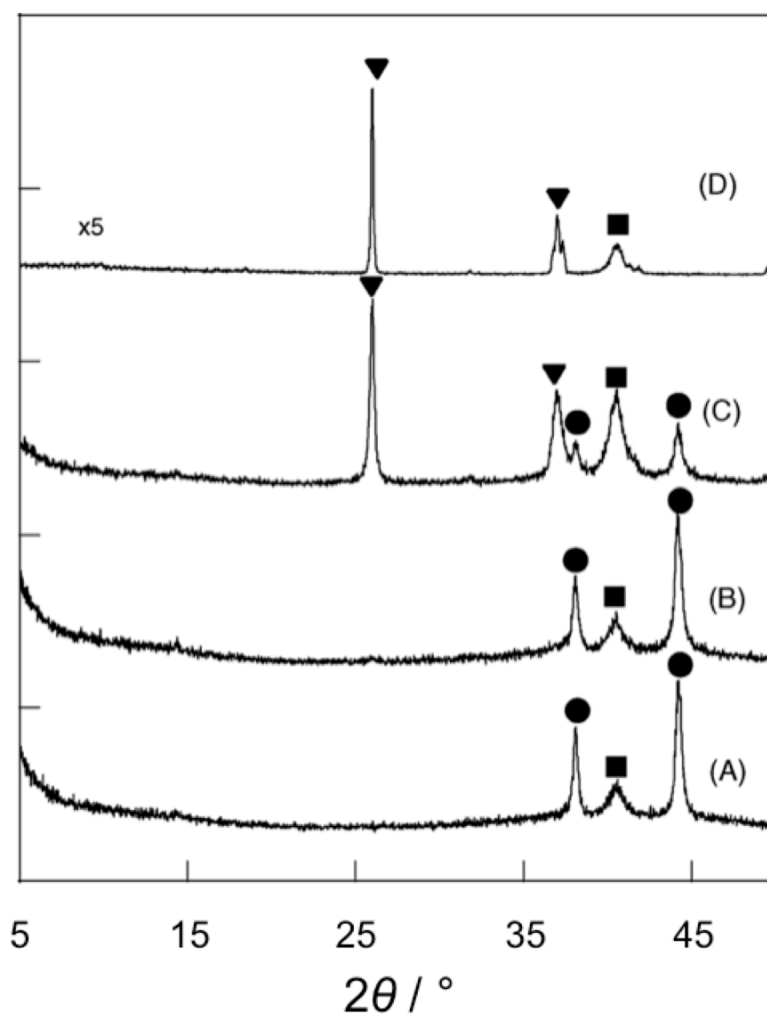


Fig. 4-2-13. XRD patterns of $H_{1.6}MoO_3$ treated at 200 °C (A), 300 °C (B), 350 °C (C), and 400 °C (D) after H_2 reduction at 400 °C. Reduction period: (A–C) 12 h and (D) 21 h. MoO_2 (▼), MoO_xH_y (●), and Mo metal (■).

熱処理した $H_{1.6}MoO_3$ を H_2 還元した XRD パターンの変化を Fig. 4-2-13 に示す。 $H_{1.6}MoO_3(200)$ と $H_{1.6}MoO_3(300)$ は、400 °C において 12 時間還元した後、 $H_{1.6}MoO_3$ と同様の XRD パターンを示した； $H_{1.6}MoO_3(200)$ と $H_{1.6}MoO_3(300)$ は、 MoO_xH_y と Mo 金属の混合物に還元された。 $H_{1.6}MoO_3(350)$ の場合には、 MoO_2 の生成、ならびに、 MoO_xH_y と Mo 金属の生成が観察された。 $H_{1.6}MoO(400)$ の H_2 還元は、 MoO_xH_y を与えず、その還元生成物は、 MoO_2 と Mo 金属の混合物であった。

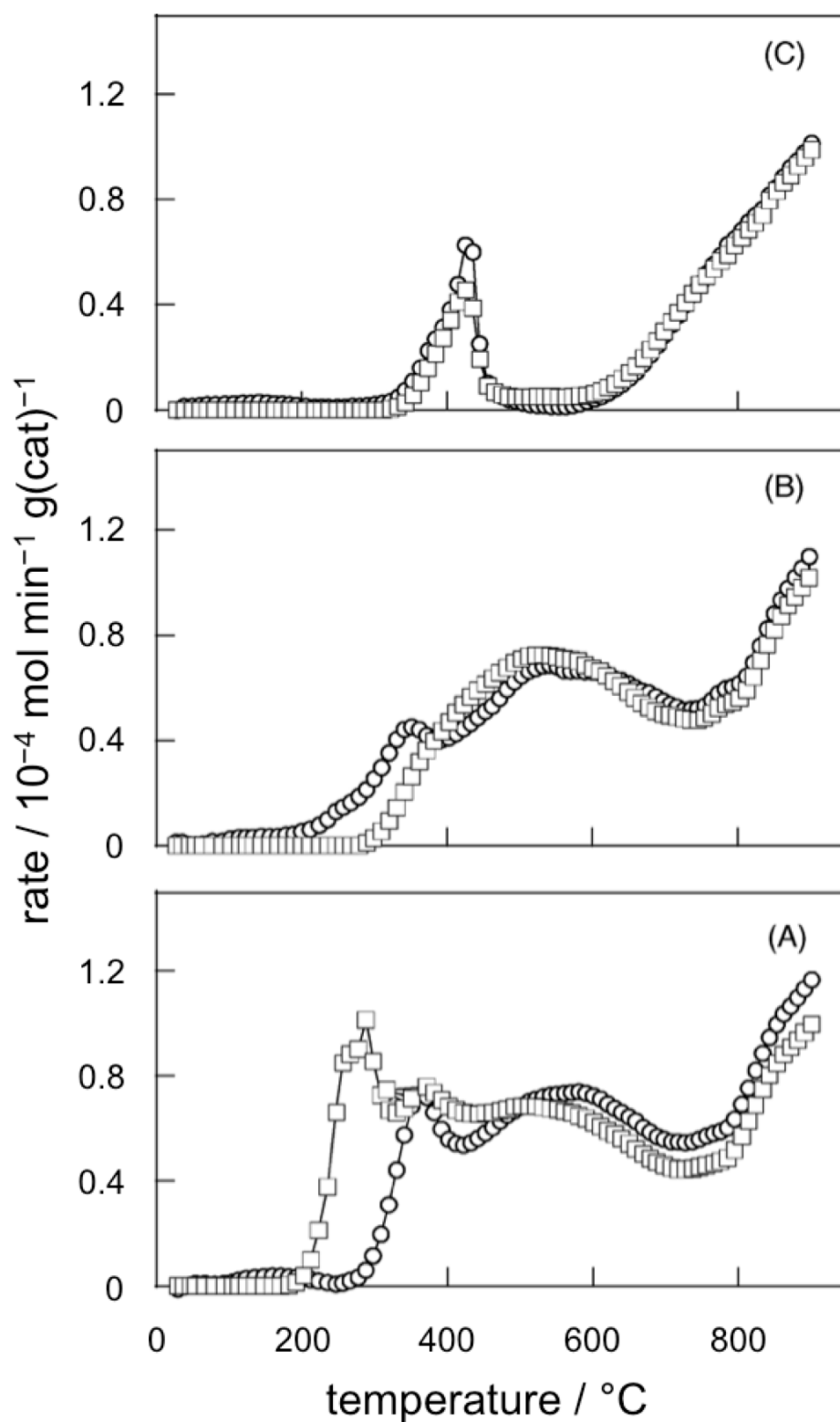


Fig. 4-2-14. TPR spectra of $H_{1.6}MoO_3$ treated at 200 °C (A), 350 °C (B) and 400 °C (C). H_2 (\circ), H_2O (\square). Conditions: weight, 0.4 g; gas, 20% H_2 -Ar; flow rate, 20 mL/min; heating rate, 5 °C/min.

TPR は、熱処理した $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の還元過程を検討するために実施した。Fig. 4-2-14 に、20% H_2 -Ar ガス混合物中での TPR 中の H_2 消費量と H_2O 生成のプロファイルを示す。400 °C 以上の温度での $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(200)$ と $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(350)$ の TPR プロファイルは、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ とほぼ同様であった。対照的に、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(400)$ は、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ と著しく異なる TPR プロファイルを示した。 H_2 消費と H_2O 生成の速度は、450 °C において最大となった。 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(400)$ は、 Mo_4O_{11} 相が含まれているので、このピークは、 Mo_4O_{11} の MoO_2 への還元を反映する。600 °C 以上の温度での H_2 との反応は、 MoO_2 の Mo 金属への還元が起こる可能性がある。 MoO_2 への Mo_4O_{11} の還元と Mo 金属への MoO_2 の還元は、表面積の増大を伴わないことが、XRD および TPR の結果から明らかである。表面積は、 MoO_xH_y への還元が進行した後に、ブロンズ相の分解として拡大した。 MoO_2 の生成を伴わない MoO_xH_y への H_xMoO_3 の還元は、表面積の増大を伴っていたと結論している。 MoO_2 相は、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(350)$ 、および、その還元生成物中に検出された。しかしながら、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(350)$ の表面積が H_2 還元によって拡大したこと、および、その TPR プロファイルが、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ とほぼ類似していたことから、 MoO_xH_y への還元は、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3(350)$ の主還元ルートと考えている。

4-2-4 結論

3 つのタイプの水素モリブデンブロンズ、 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ 、 $\text{H}_{1.1}\text{MoO}_3$ 、および $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ 、の表面積に及ぼす H_2 還元の影響を検討した。表面積は、Mo の平均価数が減少すると増加し、2~2.5 の Mo 原子価で最大に達した。 H_2 還元試料の表面積は、特定の Mo 価数で比較したところ、水素量が多いとブロンズは、より高い表面積を示した。 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ は、 MoO_2 を生成することなく、モリブデンオキシヒドريد、 MoO_xH_y 、に還元された。対照的に、 $\text{H}_{0.8}\text{MoO}_3$ は、還元の過程で、 MoO_xH_y と MoO_2 の混合物に転換した。XRD と TPR の研究は、 $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ がアモルファス化合物に分解し、そして MoO_xH_y に順次還元されることを示した。 Mo_4O_{11} と MoO_2 相が、 N_2 気流中において $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ の熱処理によって生成

した場合には、表面積は、H₂還元によって多少変化し、MoO_xH_yの生成は、観察されなかった。MoO₂の生成を伴わないMoO_xH_yへのH_xMoO₃の還元は、表面積の増加を伴い、MoO_xH_yの生成は、H_xMoO₃中の水素の量によって支配されたことをこれらの結果から結論する。

参考文献

- [1] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 332.
- [2] L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* 29 (1985) 348.
- [3] J.S. Lee, L. Volpe, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 112 (1988) 44.
- [4] J.S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 106 (1987) 125.
- [5] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E.A. Blekkam, A.P.E. York, E.G. Derouane, A. Fonseca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92 (1994) 81.
- [6] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251.
- [7] E.A. Blekkam, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1657.
- [8] T. Matsuda, Y. Hirata, M. Suzuki, H. Sakagami, N. Takahashi, *Chem. Lett.* 9 (1999) 873.
- [9] T. Matsuda, Y. Hirata, F. Uchijima, H. Itoh, N. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 1029.
- [10] T. Matsuda, H. Shiro, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Lett.* 47 (1997) 99.
- [11] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A: Gen.* 193 (2000) 185.
- [12] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, *Chem. Lett.* 12 (1997) 1261.
- [13] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami, N. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2000) 337.
- [14] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2000) 345.
- [15] P. Wehrer, S. Libs, L. Hilaire, *Appl. Catal. A: Gen.* 238 (2003) 69.
- [16] P. Wehrer, C. Bigey, L. Hilaire, *Appl. Catal. A: Gen.* 243 (2003) 109.
- [17] P. Wehrer, L. Hilaire, E. Petit, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 249.

- [18] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, C. Chaumont, M.L. Ledoux, J. Catal. 190 (2000) 92.
- [19] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 4430.
- [20] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, Catal. Today 81 (2003) 31.
- [21] T. Matsuda, N. Takahashi, Catal. Surveys Asia 8 (2004) 275.
- [22] P.A. Sermon, G.C. Bond, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72 (1976) 933.
- [23] G.C. Bond, J.B. Tropathi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 72 (1982) 575.
- [24] P.G. Dickens, R.H. Jarman, R.C.T. Slade, C.J. Wright, J. Chem. Phys. 77 (1982) 575.
- [25] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, Microporous Mesoporous Mater. 51 (2002) 155.
- [26] T. Matsuda, Y. Asano, H. Sakagami, N. Takahashi, Chem. Lett. 32 (2003) 556.
- [27] H. Sakagami, Y. Asano, N. Takahashi, T. Matsuda, Appl. Catal. A: Gen. 284 (2005) 123.
- [28] O. Glemser, G. Lutz, Z. Anorg. Allg. Chem. 264 (1951) 17.
- [29] D.T. Hawkins, W.L. Worrel, Met. Trans. 1 (1970) 271.
- [30] M. Saito, R.B. Anderson, J. Catal. 63 (1980) 438.
- [31] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A: Gen. 213 (2001) 83.

4-3 ヘプタン異性化に対する H₂還元 Pt/MoO₃の触媒特性に及ぼす Na 担持の影響

Na 担持 MoO₃を Pt 存在下、H₂気流中において還元し、ヘプタン異性化に対する触媒活性を調べた。異性化活性は、担持した Na の増加に伴って急に減少した。同様の傾向は、2-プロパノールの脱水において観察された。対照的に、シクロヘキセン水素化触媒活性は、Na 量の増加に伴って向上した。H₂還元した触媒の表面積、および、Mo 価数のような、物理的特性は、Na 含有量によって僅かに変化した。異性化活性と脱水活性は、NH₃-TPD から決定した酸点の濃度と相関があった。したがって、H₂還元 Pt/MoO₃上でのヘプタンの異性化反応は、酸点が存在するために進行すると結論した。

4-3-1 緒言

ガソリン留分のオクタン価向上のために、石油精製工業では、実際に、アルキレートやイソマレートのような、パラフィン系のいくつかのハイ-オクタンコンポーネントを使用しています。これらのコンポーネントは、高度に分岐した異性体で構成され、相対的に環境負荷が少ない。市販の異性化触媒は、例えば、Pt/chlorinated Al₂O₃、Pt/ゼオライト、および、Pt/SO₄²⁻-ZrO₂などは、原料に炭素数 7 以上の炭化水素を含有する場合、高いクラッキング速度を示し、通常、この留分は、改質装置で芳香族炭化水素に転化される。しかしながら、環境保護の観点から、ガソリン燃料の芳香族炭化水素類（特にベンゼン）を低減すべきである。

Boudart らが[1-4]、酸素修飾した WC が、アルカン異性化に対する非常に効率的な触媒として作用することを報告した後、W 系、および、Mo 系異性化触媒の研究は、工業的異性化プロセスにおいて使用される Pt 触媒より効率的かつ安価な代替品を見出すことを目的に開発されてきた。Ledoux らは[5-10]、ヘプタン異性化は、酸素修飾された Mo₂C と炭素修飾された MoO₃上で選択的に進

行したことを報告した。これらの触媒では、酸化モリブデン格子に炭素原子が組み込まれることにより形成した、モリブデンオキシカーバイド(MoO_xC_y)が、アルカン異性化に対する活性相と考えられてきた。ヘプタン異性化における MoO_xC_y の触媒挙動が、 $\text{Pt/H}\beta$ の触媒挙動とは異なっていたので、彼らは、 MoO_xC_y 上でのメタロシクロ中間体を經由した結合シフト機構を提案した。しかしながら、酸素修飾された WC の場合には、金属特性(WC_x)を有するサイト上での脱水素化—水素化ステップと、酸点(WO_x)上での C-C 結合再配置ステップを有する、二元能機構が提案されている[1-4]。

MoO_3 が、純粋な H_2 で不完全還元後に異性化に対し活性で選択的な触媒と報告されて以来、Mo 金属と MoO_2 [11], MoO_2 単独[12—14], MoO [15, 16], モリブデンオキシヒドريد(MoO_xH_y)[17—23]もまた、アルカン異性化に対する活性相として作用することが提案されている。これらの相上でのアルカンの異性化反応は、従来の二元能機構を經由して進行すると考えられてきた。見て分かるように、機構と同様に活性相も著者によって異なり、議論は続いている。

二元能触媒上でのアルカンの異性化では、水素化—脱水素化機能と酸機能のバランスが極めて重要である。なぜなら、それは活性、安定性、および生成物の選択性を決定するためである。Matsuda らは[19-23], ヘプタン異性化に対する H_2 還元 Pt/MoO_3 の触媒活性は、還元の程度に依存することを示した。その依存性は、2-プロパノール脱水活性の依存性と類似であったが、一方、脱水素活性は、異性化活性とは異なる観点で、還元の程度によって変化した。これらの結果は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 の異性化活性は、酸触媒として作用する触媒能によって制御できることを示している。いくつかの実験的な事実に基づいて、Meunier も、二元機能機構は、 H_2 還元 MoO_3 上のブタンの異性化で進行すること、および、律速段階は、 n -ブテン中間体の iso-ブテンへの異性化であることを示唆した[24]。 H_2 還元した MoO_3 と Pt/MoO_3 は、ペンタンおよびヘプタン異性化において、水素に対して負の反応次数を示すことが報告されている[25, 26]。この挙動は、例えば Pt/zeolite などの二元機能触媒上のアルカン異性化の特徴である。固体酸触媒の酸性度が、アルカリ金属を担持することによって、強く修

正されることは、よく知られている。本研究の目的は、H₂還元 Pt/MoO₃のヘプタン異性化に対する触媒活性に及ぼすNa担持の影響を説明すること、および、H₂還元 Pt/MoO₃の2-プロパノール脱水とシクロヘキセン水素化に対する触媒活性に及ぼすNa担持の影響を比較することである。

4-3-2 実験

4-3-2-1 材料

H₂, N₂, He および Ar は、モレキュラーシーブと Mn/SiO₂の酸素トラップに通して精製した。H₂MoO₄(純度 98%)は、関東化学株式会社から購入した。市販の[Pt(NH₃)₄]Cl₂は、さらに精製することなく使用した。ヘプタン、2-プロパノール、および、シクロヘキサン(CHE)は、使用前にモレキュラーシーブを用いて乾燥した。この研究において使用する MoO₃は、H₂MoO₄を 673 Kにおいて 3 h 焼成することにより調製した。Na 担持 MoO₃は、NaCl 水溶液を用いて通常の含浸法によって調製した。Na 担持 MoO₃は、Na(1)-MoO₃, Na(5)-MoO₃等と表記し、括弧内の値は、Na のモルパーセントを表す。773 Kにおいて 6 時間焼成後、[Pt(NH₃)₄]Cl₂の水溶液を用いて含浸法により、Pt を Na-MoO₃に担持した。Pt 担持量は、全てのサンプルにおいて 0.01wt%となるように調整した。Pt 担持サンプルは、393 Kで一晩乾燥し、次いで、773 Kにおいて 2 時間焼成した。触媒粉末は、薄片状に圧縮した後、破碎し、篩い分け(30—60 メッシュ)をした。

4-3-2-2 触媒試験

ヘプタンの反応は、ガスクロマトグラフ分析用のサンプリングバルブを備えた通常の固定床流通式反応装置を用いて、大気圧下で 523–623 K (一般的には 523 K)で行った。0.1 g の Pt/Na-MoO₃サンプルを、内径 8 mm のパイレック

スガラス管製のセルの中心位置に充填した。サンプルは、 H_2 気流中(60 mL/min), 5 K/min の昇温速度で 773 K まで加熱し、その温度で 1 時間保持した。 H_2 還元し、 H_2 気流中において反応温度まで冷却した後、大気圧を補完する H_2 とともに、ヘプタンを 9.2 kPa の分圧で触媒床に導入した。2-プロパノールの反応は、398 K において He/2-P モル比 20 で行った。シクロヘキセンの反応条件は、次の通りである：反応温度 = 423 K; H_2 /CHE 比 = 20。流出ガスの組成は、TC-1 ガラスキャピラリー分離カラムと、ポラパック Q 分離カラムを使用した、FID ガスクロマトグラフィーにより分析した。

4-3-2-3 キャラクタリゼーション方法

表面積は、空気に曝すことなくサンプルについて得られた N_2 の吸着等温線から決定した。サンプルは、 H_2 気流中において 773 K で 1 時間還元し、その後、室温まで冷却して室温において 0.5 時間の真空排気を続けた。 N_2 の吸着等温線は、通常ガラス製真空装置を用いて 77 K で測定した。吸着測定後、還元試料を真空中において 773 K まで加熱し、次いで、所定量の O_2 を導入して MoO_3 に酸化した。Mo の平均価数は、再酸化で消費された O_2 量から算出した。

H_2 還元試料の結晶相は、Ni フィルタを通した Cu-K α 線 (PANalytical, X'Pert PRO) を用いて X 線回折 (XRD) によって決定した。XRD 測定のためのサンプルは、以下の通りに得た： Pt/Na-MoO_3 を 773K において 1 時間の H_2 還元し、そして、0.5 時間の N_2 の流通を続けた。 N_2 流通下で室温に冷却した後、還元したサンプルを大気への暴露なしでグローブボックスへ移し、任意のバルク酸化を回避するためにヘプタン溶液中に分散した。

Pt/Na-MoO_3 の還元性を調べるために昇温還元を実施した。0.4 g の試料を Ar 気流中において 673 K で 1 時間処理し、次いで室温まで冷却した。Ar を 20% H_2 -Ar 混合ガス (20 mL/min) で置換し、続けて、5 K/min の昇温速度で 1173 K まで加熱した。 H_2 と H_2O の濃度を 413K で Porapak N 分離カラムを用いた TCD ガスクロマトグラフィーで追跡した。 Pt/Na-MoO_3 の酸性度は、 NH_3 の昇

温脱離によって決定した。0.1 g の試料を石英管に詰め、H₂ 気流中において 773 K で 1 時間還元した。373 K まで冷却および 0.5 時間真空排気した後、サンプルをアンモニアガスで飽和し、0.5 時間真空排気を続けた。試料の温度は、He(50 mL/min, 20 kPa)気流中において 973 K まで 10 K/min の速度で昇温した。気相中の NH₃ 濃度の変化は、 $m/e = 16$ に一本化された質量分析計を用いてモニターした。

4-3-3 結果と考察

ヘプタンの転化は、大気圧下で 523 K において行った。H₂還元 Pt/MoO₃の触媒活性は、流通時間とともにわずかに減少した。すなわち、ここで用いられる反応条件下で H₂還元 Pt/MoO₃のヘプタン転化率レベルは、1 時間の実行後で 26%であり、6 時間の実行後で 21%まで低下した。673 K における酸化、それに続けて 773 K における還元により、触媒活性が再生していることから、コークスの形成は、触媒失活に対する理由となり得る。Pt/Na-MoO₃の触媒活性もまた、流通時間とともに減少した。すなわち、Pt/Na(0.5)-MoO₃の転化率レベルは、1 時間後の 7%から、6 時間後の 5%に減少した。触媒失活の程度は、Na 担持とともに僅かに変化した。したがって、触媒活性は、1 時間の実行後に得られたデータを用いて比較した。

Fig. 4-3-1 に、H₂還元 Pt/Na-MoO₃の触媒活性を Na 担持量の関数として示す。触媒活性は、Na 含有量の増加とともに急激に減少した。5 mol%以上の Na 含有量の触媒は、ヘプタンの転化に対し、ほぼ不活性であった。ヘプタン転化に及ぼす反応温度の影響を Fig. 4-3-2 に示す。H₂還元 Pt/MoO₃について、反応温度と共に、転化率レベルも増加し、548—573 K で最大値に達した。598 K 以上における反応では、触媒の失活が促進するために、転化率レベルが減少した。H₂還元 Pt/Na(1)-MoO₃については、最も高い転化率レベルは、598 K で得られたが、その活性は、H₂還元 Pt/MoO₃と比較して低かった。これとは対照的に、H₂還元 Pt/Na(5)-MoO₃上でのヘプタンの反応は、623 K の時でさえほと

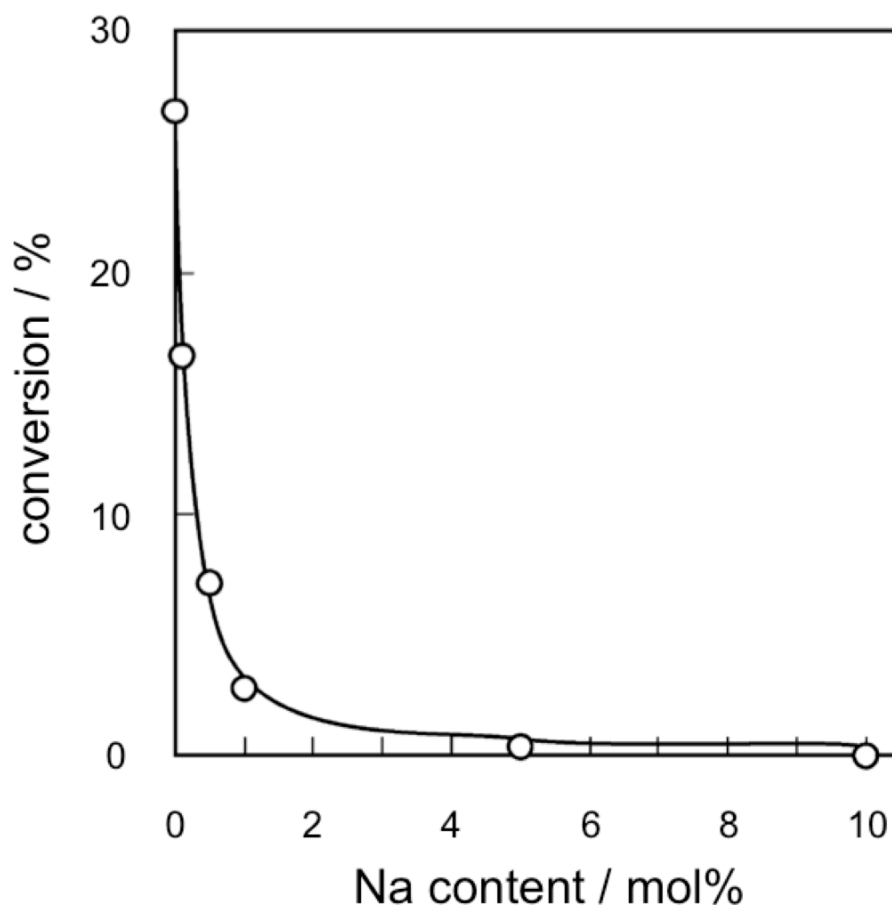


Fig. 4-3-1. Catalytic activity of H_2 -reduced Pt/Na-MoO_3 for the conversion of heptane as a function of the content of Na. Reaction conditions: temperature, 523 K; H_2/C_7 , 10; W/F , 5 $\text{g}_{\text{cat}} \text{h}/\text{C}_7 \text{ mol}$.

んど進行していない。これらの結果は、 MoO_3 上への Na の担持が、著しく触媒活性を低下させたことを示している。

転化率レベルを約 50% になるように調整したヘプタンの転化における生成物分布を、Table 4-3-1 にまとめて示す。 H_2 還元 Pt/MoO_3 は、523 K において非常に選択的にヘプタン異性化に対して触媒作用を示した。 H_2 還元 Pt/MoO_3 の異性化選択率は、573 K において 91% に減少した。573 K における異性化選択率に関して、 H_2 還元 Pt/Na(1)-MoO_3 は、おそらくそのより低い酸性度のために、 H_2 還元 Pt/MoO_3 より高い選択性を示した。これについては、あとで説明する。テストした触媒間で異性化生成物に目立った違いが見られないが、クラッキング

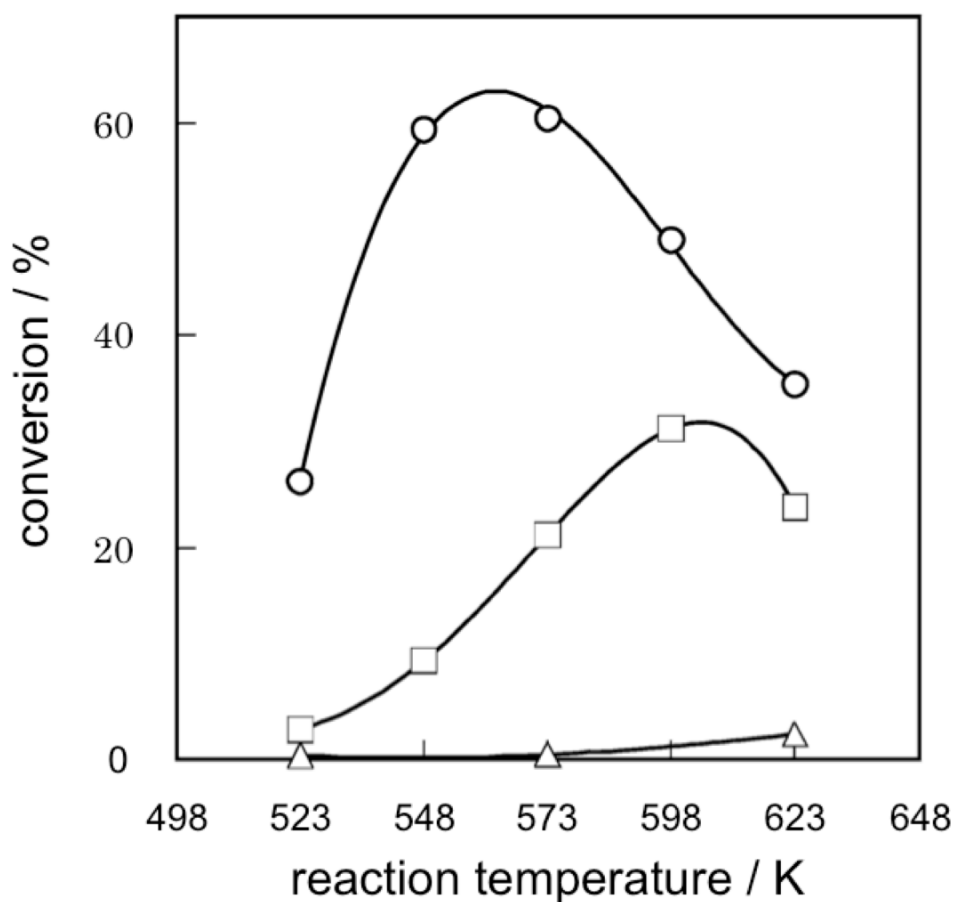


Fig. 4-3-2. Effect of reaction temperature on the conversion level of heptane over H₂-reduced Pt/MoO₃ (○), Pt/Na(1)-MoO₃ (□) and Pt/Na(5)-MoO₃ (△). Reaction conditions: H₂/C₇, 10; W/F, 5 g_{cat} h/mol.

グ生成物の分布は、Na 担持で変化した。ヘプタンは、主にほぼ等量の 2-および 3-メチルヘキサンに転化した。C₃ と C₄ 炭化水素は、H₂ 還元 Pt/MoO₃ 上の主要なクラッキング生成物として生成した。Na の存在で C₃ と C₄ に対する選択率が低下し、C₁, C₂, C₅, および C₆ の選択率は増加した。H₂ 還元 Pt/Na(1)-MoO₃ もヘプタン、および/または、その異性化生成物の水素化分解に触媒作用を示す可能性がある。

先行研究[19—23]において、H₂ 還元 Pt/MoO₃ は、表面積の増大を伴っていたこと、および、ヘプタン異性化に対する触媒活性は、還元の程度に強く依存し

Table 4-3-1. Product distributions in the conversion of heptane

Catalyst	Pt/MoO ₃	Pt/MoO ₃	Pt/Na(1)-MoO ₃
Reaction temp. (K)	523	573	573
Conversion (%)	54.2	53.1	50.3
Isomerization Selectivity (%)	97.2	90.9	94.6
Distribution (%)			
Cracking products			
C ₁	4.1	1.2	11.8
C ₂	1.4	1.3	5.4
C ₃	45.1	47.3	35.9
C ₄	46.1	47.4	36.3
C ₅	1.7	1.6	5.0
C ₆	1.6	1.2	5.6
Isomerization products			
2-MH	38.4	39.3	37.6
3-MH	39.8	39.7	41.0
DMP	18.0	18.1	17.6
TMB	3.8	2.9	3.8

ていたことを報告した。したがって、H₂還元した Pt/Na-MoO₃の表面積、および、還元の程度を測定した。Fig. 4-3-3 に示すように、表面積は、Na 含有量とともに若干変化した。Pt/Na-MoO₃は、773 Kにおける1時間のH₂還元後、Pt/MoO₃より大きいMoの平均価数を示した。このことは、Naの存在でMoO₃の還元性が減少したことを示唆する。しかしながら、Na担持は、ヘプタン異性化活性の影響と比較して、これらの特性に多少の影響を有した。

二元機能触媒上でのアルカンの異性化では、水素化-脱水素化機能と酸機能とのバランスが極めて重要であり、それは活性、安定性、および生成物の選択性を決定するためである。H₂還元 Pt/Na-MoO₃の二元機能能特性に及ぼすNa担持の影響を検討するため、2-プロパノール脱水とシクロヘキセン(CHE)水素化反応を行った。2-プロパノールの反応における触媒失活は、ヘプタン異性化における触媒失活とほぼ同様であった。そこで、触媒活性は、1時間の反応後に得られたデータを用いて比較した。Fig. 4-3-4 に、2-プロパノールの転化の触媒特性に及ぼすNa担持の影響を示す。転化率レベルは、Na含有量の増加とともに顕著に減少した。5 mol%以上のNaを有する触媒は、2-プロパノールの転化に

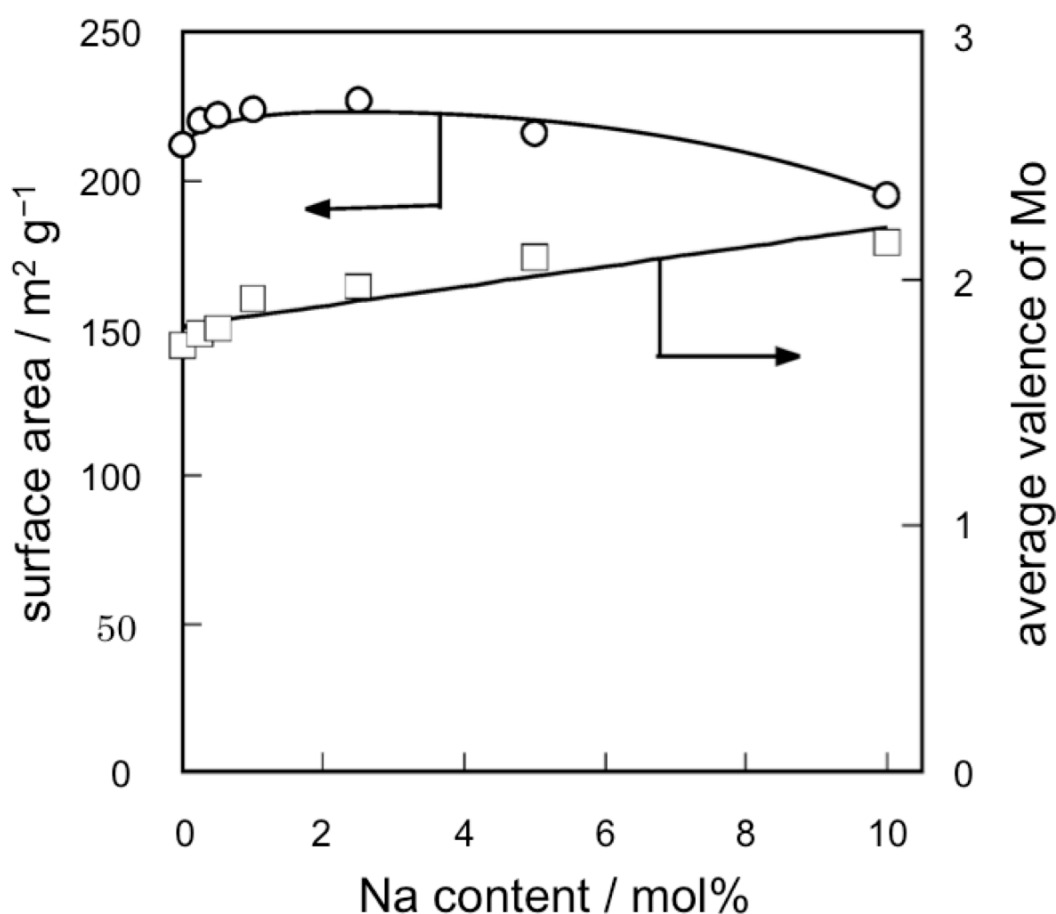


Fig. 4-3-3. Effect of the content of Na on the surface area (○) and the valence of Mo (□) in H₂-reduced Pt/Na-MoO₃.

対してほとんど不活性であった。ここで用いられる反応条件下で、2-プロパノールは、脱水によってプロペンとジイソプロピルエーテルに、脱水素化によってアセトンに転化した。Fig. 4-3-4 に示すように、2.5mol%以下 (\leq) の Na を有する触媒上では、2-プロパノールは、選択的に脱水された。脱水活性に及ぼす Na 担持の効果は、異性化活性に及ぼす効果と非常に類似している。

CHE の反応の結果を Fig. 4-3-5 に示す。H₂還元 Pt/Na-MoO₃は、CHE の転化において著しく失活した。触媒活性は、Na 担持により増加し、最大の活性が、Pt/Na(5)-MoO₃において得られた。シクロヘキサン(CHA)とメチルシクロペンタン (MCP) の生成が、CHE の転化において観察された。Fig. 4-3-6 に示すよ

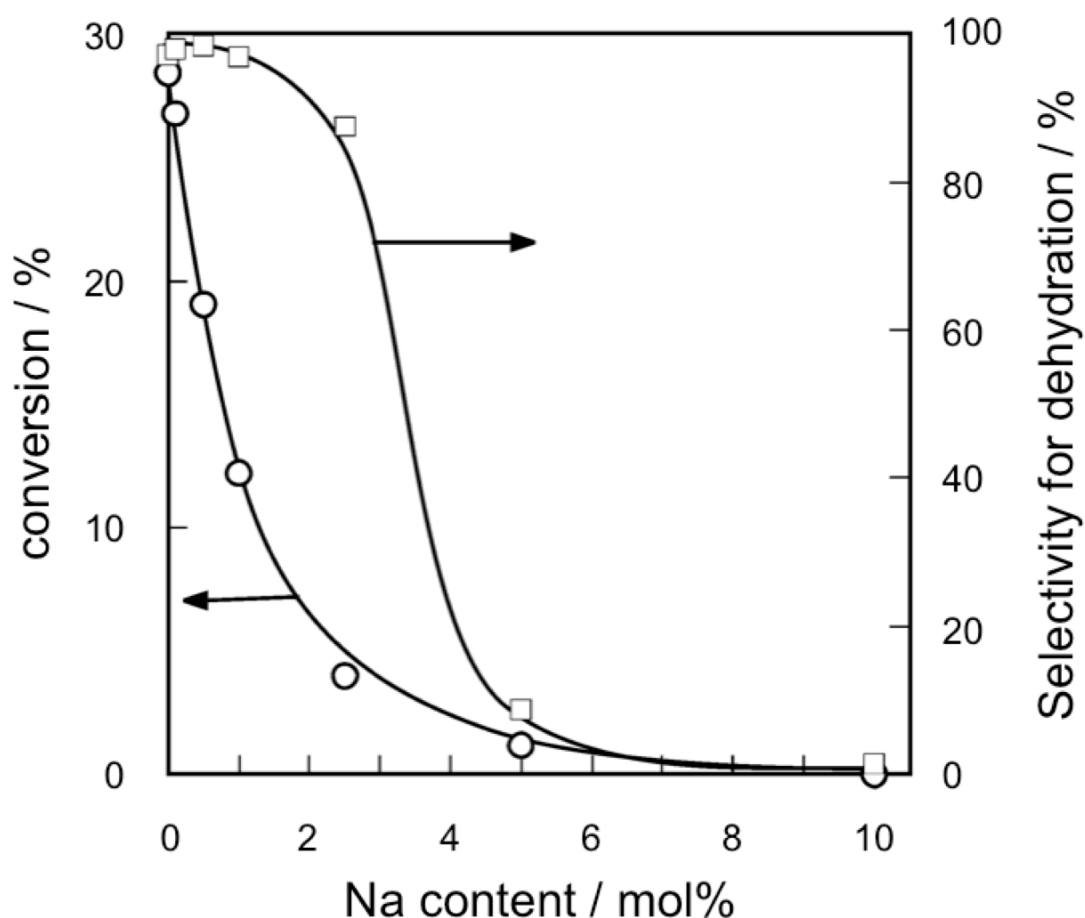


Fig. 4-3-4. Catalytic activity of H_2 -reduced Pt/Na-MoO_3 for the conversion of 2-propanol as a function of the content of Na. Reaction conditions: temperature, 398 K; He/2-P , 20; W/F , 5 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h/mol}$.

うに、 H_2 還元 Pt/MoO_3 は、低い転化率レベルにおいて選択的に CHA を与え、高い転化率レベルにおいて CHA と MCP の混合物を与えた。このことは、 CHA の MCP への異性化を示す。対照的に、高い転化率レベルであっても、 H_2 還元 Pt/Na(5)-MoO_3 上の生成物中に MCP は、検出されなかった。金属機能と酸機能の両方が、 MCP への CHA 転化に必要とされることがよく知られている。したがって、これらの結果は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 は、酸および金属的性質の両方を有していたのに対して、 H_2 還元 Pt/Na(5)-MoO_3 は、 CHA を MCP へ転化する酸性度がなかったことを示唆している。2-プロパノールおよび CHE の反応で得られた結果から、 Pt/Na-MoO_3 のヘプタン異性化に対する低い触媒活性は、

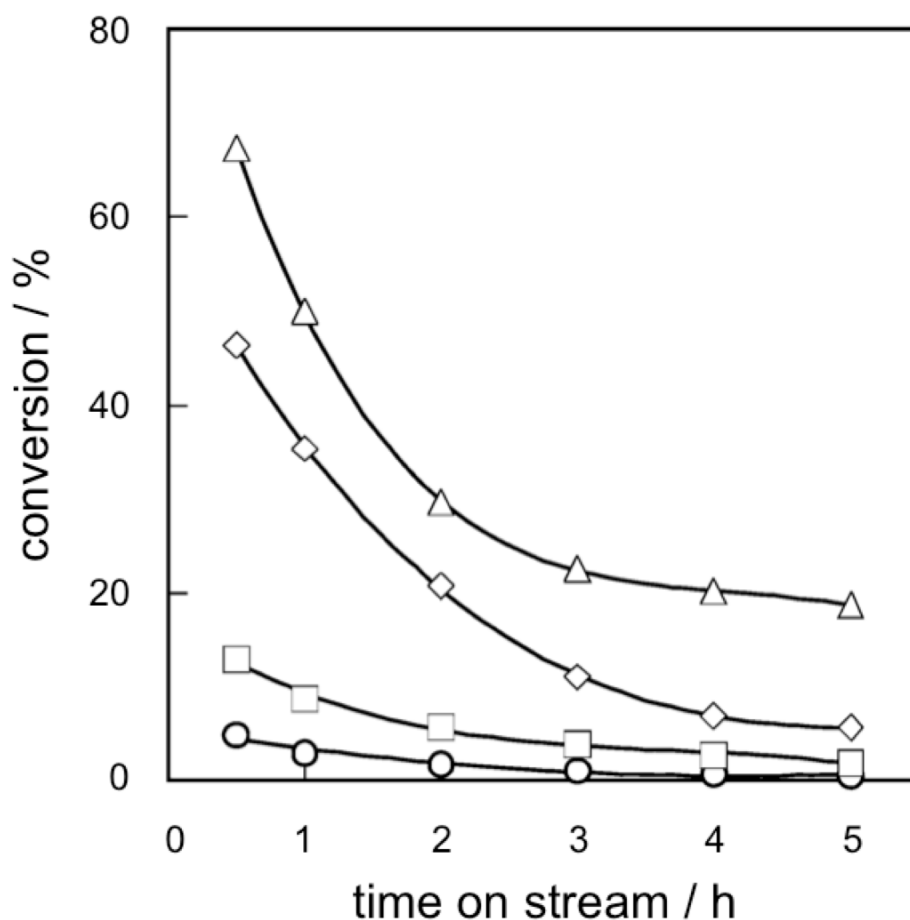


Fig. 4-3-5. Effect of the content of Na on the catalytic activity of H₂-reduced Pt/Na-MoO₃ for the conversion of cyclohexene. Na content (mol%): (○) 0; (□) 1; (△) 5; (◇) 10. Reaction conditions: temperature, 423 K; H₂/CHE, 20; W/F, 5 g_{cat} h/mol.

触媒の酸性度に関係すると考えられる。

H₂還元触媒の酸性度を検討するために、NH₃の昇温脱離(NH₃-TPD)を実施した。典型的な結果を Fig. 4-3-7 に示す。H₂還元をしていない触媒から NH₃ の脱離は、なかった。NH₃ は、試験したすべての触媒から、373–673 K の温度範囲において脱離したが、脱離した NH₃ 量は、Na の含有量に依存した。酸点の濃度を NH₃-TPD スペクトルから求めた。Fig. 4-3-8 に示すように、酸点の濃度と Na 含有量との間に良好な関係があった。このことは、H₂還元による酸点の発現は、Na の存在下で抑制されたことを示している。

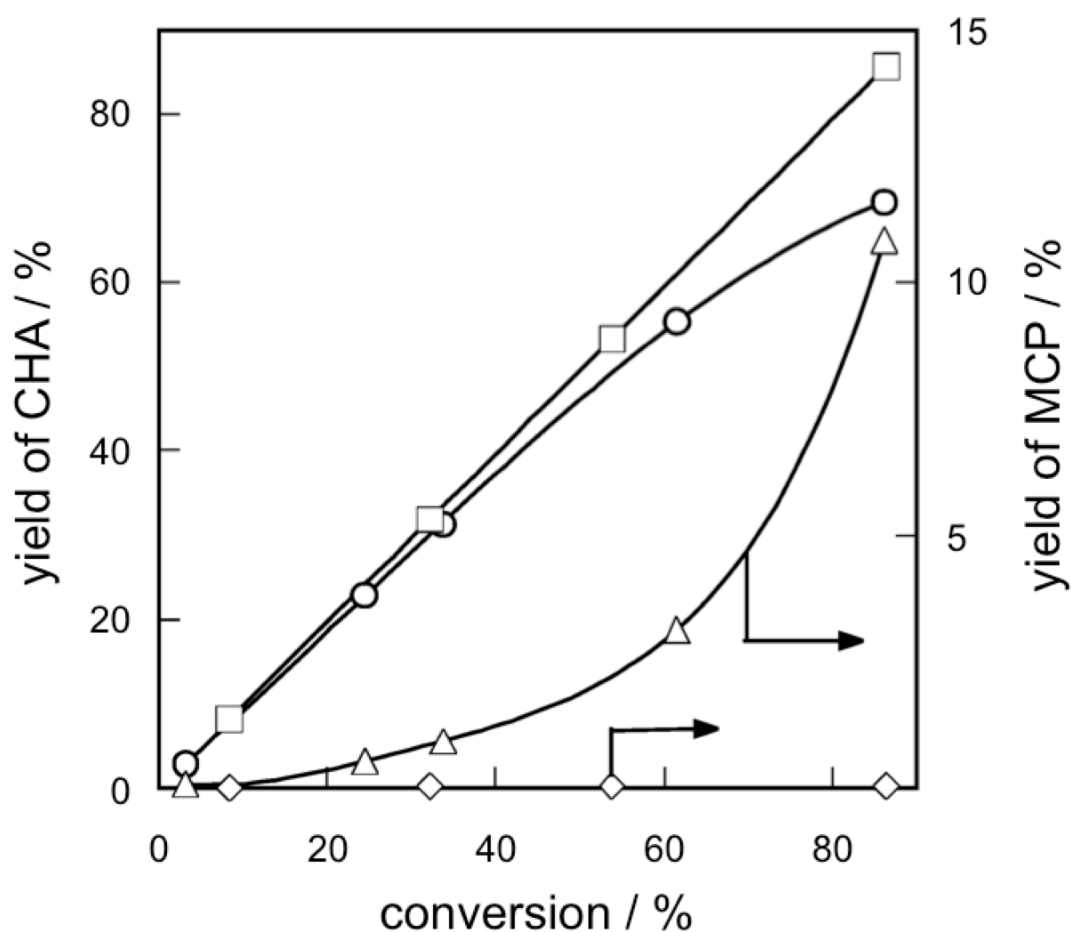


Fig. 4-3-6. Variation in the yields of CHA (\circ , \square) and MCP (Δ , \diamond) with the conversion level of CHE on H_2 -reduced Pt/MoO_3 (\circ , Δ) and $\text{Pt}/\text{Na}(5)\text{-MoO}_3$ (\square , \diamond). Reaction conditions: temperature, 423 K; H_2/CHE , 20.

Fig. 4-3-1 および Fig. 4-3-4 に示した触媒の結果を酸点の濃度の関数として表現した。代表的な結果を Fig. 4-3-9 に示す。0.1 mmol/g 以下 (\leq) の酸点を有する触媒は、ヘプタン異性化、および、2-プロパノール脱水の両方に対して不活性であった。この値以上の酸量において、2-プロパノール脱水速度は、酸量の増加により直線的に上昇した。ヘプタン異性化の場合は、反応速度は、酸性点の増加により若干増加し、そして、異性化速度の急激な増加は、約 0.2 mmol/g の酸点において現れた。Matsuda らは、0.001—0.1%の範囲における Pt 担持量は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 上でのペンタン、および、ヘプタン異性化の速度に影響を

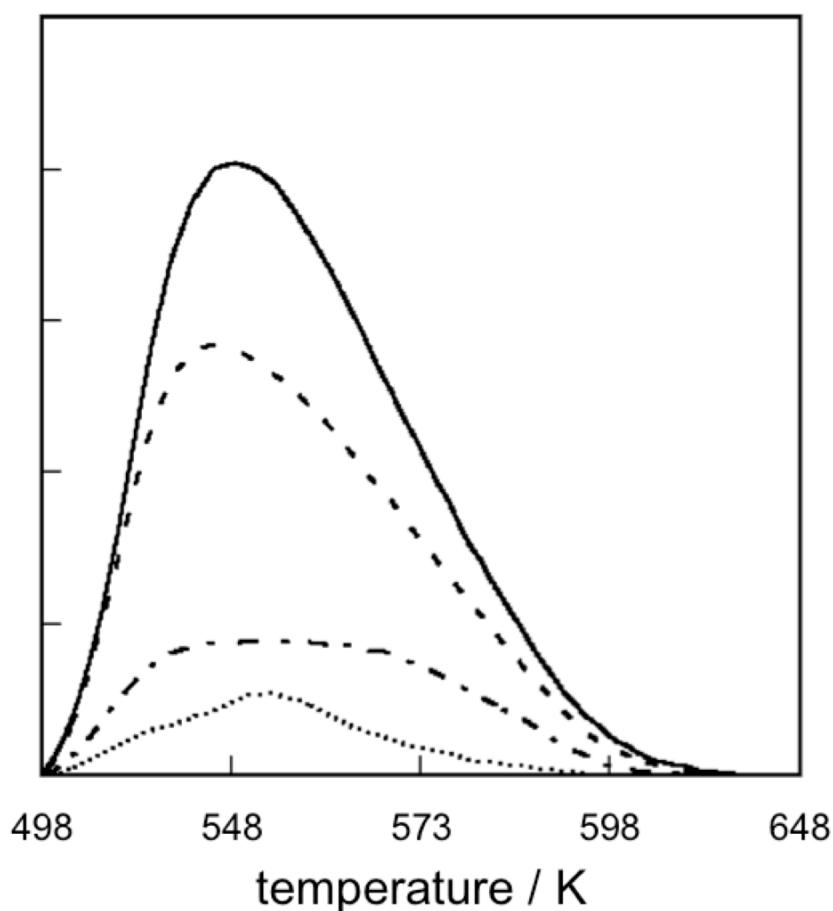


Fig. 4-3-7. NH₃-TPD spectra of H₂-reduced Pt/MoO₃ (—), Pt/Na(1)-MoO₃ (- - -), Pt/Na(5)-MoO₃ (- · - ·), and Pt/Na(10)-MoO₃ (- · · -).

及ぼさなかったが、一方、ベンゼン水素化、および、2-プロパノール脱水素化に対する触媒活性は、Pt含有量の増加によって向上したことを示した[22, 26]。これらの結果は、脱水素化／水素化過程は、異性化速度を制御しないことを示している。これらの結果に基づいて、酸性度と異性化活性の間に直線関係は観察されなかったけれども、H₂還元 Pt/Na-MoO₃の低い酸性度が、ヘプタン異性化に対して低い活性を示す原因であると考えている。一般的には、酸触媒反応の速度は、酸量と同様に、酸点の種類(ブレンステッド、または、ルイス点)によっても影響を受ける。したがって、酸点の種類は、Naの含有量によって変化するようで、異性化反応は、脱水反応よりも酸種に対して、より敏感なようであ

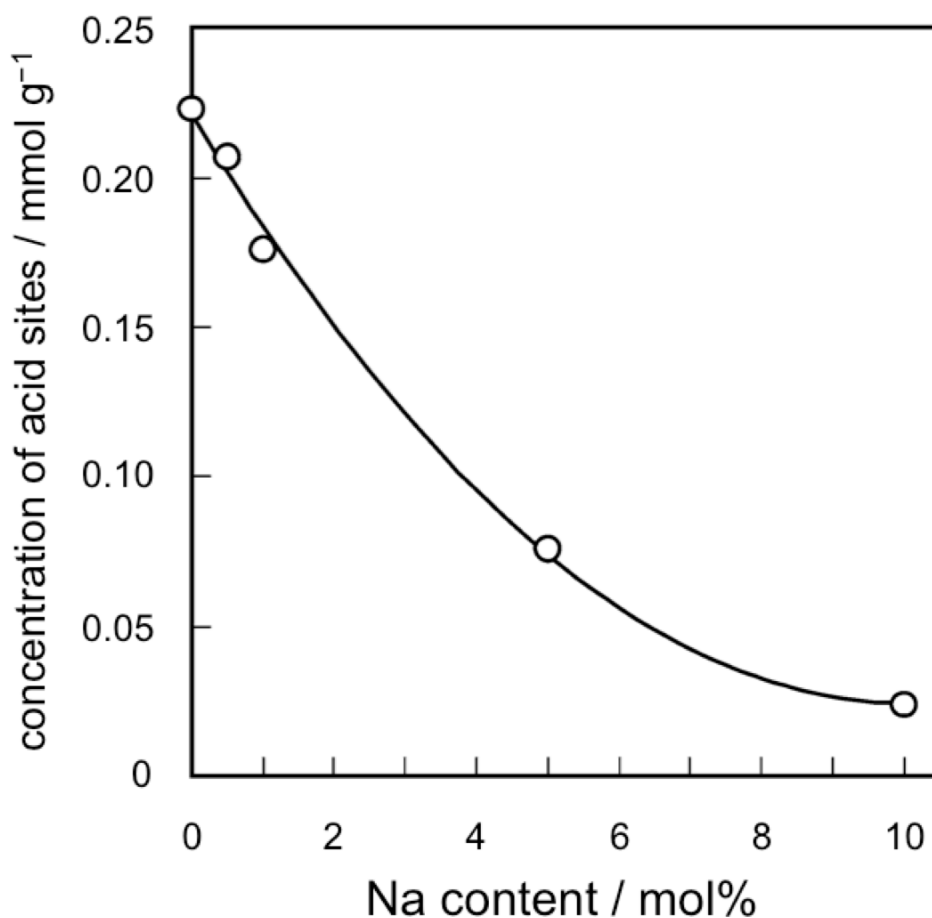


Fig. 4-3-8. The concentration of acid sites over H₂-reduced Pt/Na-MoO₃ as a function of the content of Na.

る。これについては、将来の論文において説明されるであろう。

Fig. 4-3-10 には、773 K において 1 時間 H₂ 還元した触媒の XRD の図を示した。H₂ 還元 Pt/MoO₃ は、 $2\theta = 38.1^\circ$, 40.5° , および 44.3° に、回折線を示した。 $2\theta = 40.1^\circ$ のラインは、Mo 金属相の $d(0\ 0\ 1)$ 回折に帰属される。 38° および 44° の辺りに現れる回折線を有する未同定の化合物の生成が、MoO₃ および Pt/MoO₃ の還元生成物において観察された。Hawkins と Worrel は、Mo₂O 酸化物に、これらの回折線を帰属した[27]。面心立方格子を有する MoO も、XRD パターンを説明するために提案された[28, 29]。Ledoux ら[7]は、モリブデンオキシカーバイド(MoO_xC_y)に類似している、モリブデンオキシヒドリド(MoO_xH_y)相にそ

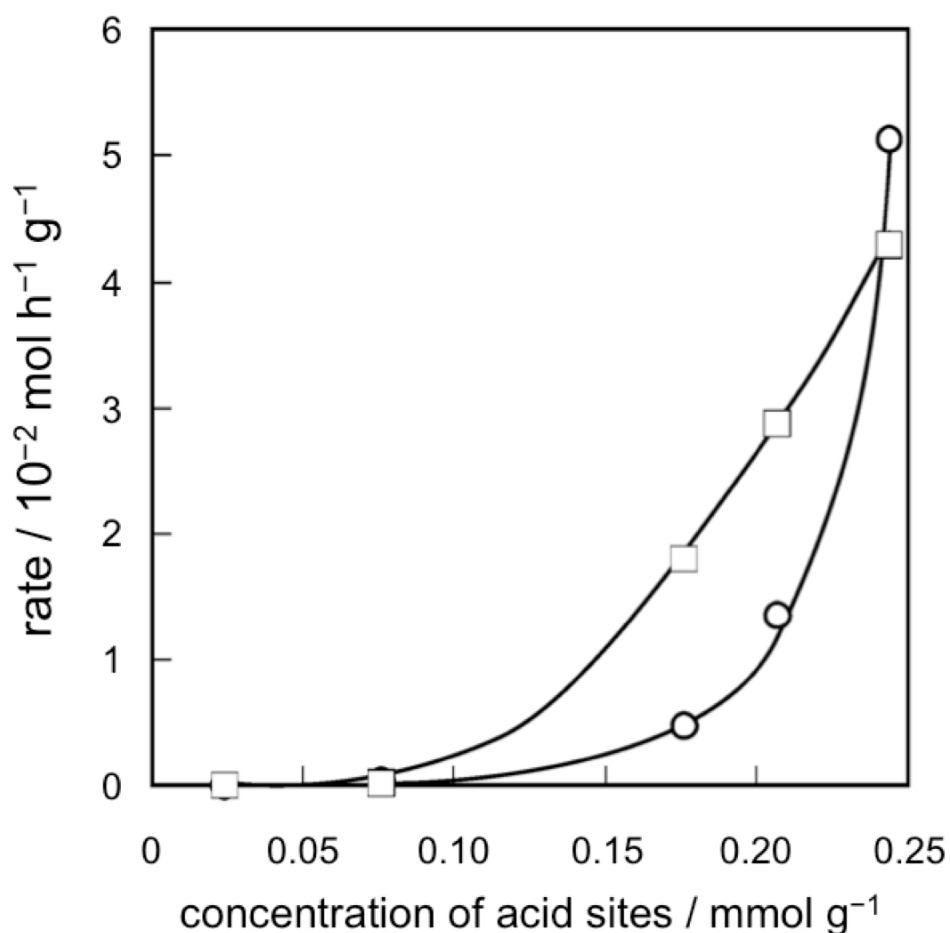


Fig. 4-3-9. Effect of the concentration of acid sites on the rates of heptane isomerization (○) and 2-propanol dehydration (□) over H₂-reduced Pt/Na-MoO₃.

れらを帰属した。この相を含む H₂還元 MoO₃, および, Pt/MoO₃は, 2-プロパノール脱水に対して活性であったので, これらのラインは, MoO_xH_yの生成を反映している可能性があると考えている[17, 20-22]。対照的に, Wehrerらは[15, 16], He気流中における 973 Kでの熱処理は, XRDパターンを変えなかったもので, この化合物中の水素の存在はほとんど認められなかったことを指摘し,,そして, MoOに近い組成を有する, 還元された酸化モリブデンの存在を提案した。Matsudaら[30]は, XRDパターンは, 僅かに変化したけれども, 2-プロパノール脱水に対して活性である H₂還元 MoO₃の熱処理中に H₂Oの生

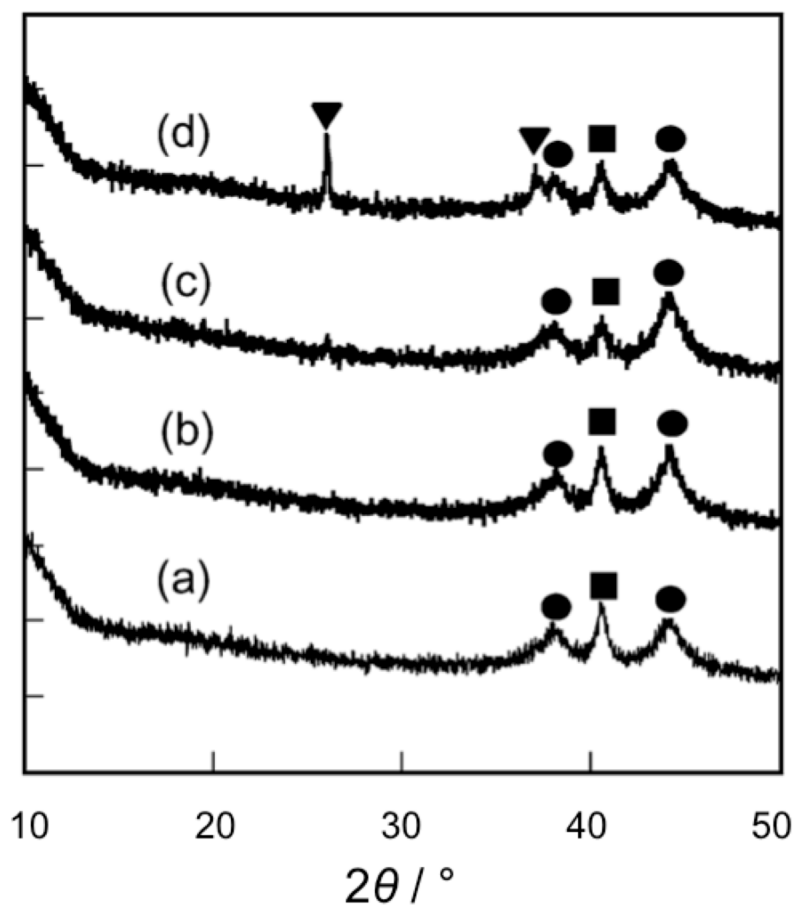


Fig. 4-3-10. XRD patterns of Pt/Na-MoO₃ reduced at 773 K for 1 h. Na content (mol%): (a) 0; (b) 1; (c) 5; (d) 10. MoO₂ (▼), MoO_xH_y (●), Mo metal (■).

成が見られたことを報告している。このことは、還元生成物中の水素の存在を示す。このように、この化合物の性質は、異なる著者間で変化し、まだ検討中であるが、この化合物は、本研究では MoO_xH_y として示す。H₂ 還元 Pt/Na(1)-MoO₃、および、Pt/Na(5)-MoO₃ は、H₂ 還元 Pt/MoO₃ と同様の XRD パターンを示した。対照的に、MoO_xH_y と Mo 金属相に対応する回折線同様、MoO₂ 相に対応する回折線も、H₂ 還元 Pt/Na(10)-MoO₃ に現れた。

Pt/MoO₃、Pt/Na(5)-MoO₃、および、Pt/Na(10)-MoO₃ の還元過程を検討するために TPR を行った。Fig. 4-3-11 は、20% H₂-Ar 混合ガス中での、TPR 中

の H₂消費量と H₂O 生成のプロファイルを示す。Pt/MoO₃は、低温域において、当量の H₂O が発生することなく H₂と反応した。これは、水素モリブデンブロンズである H_xMoO₃の生成を示唆する。この現象は、水素のスピルオーバーを考慮することにより、理解できる。400—600 K の範囲内で反応した H₂の量と比較して、多量の H₂O が発生した。これは、H_xMoO₃の分解が、この温度範囲で進行することを意味する。より高い温度において、非常にブロードなピークが現れ、反応した H₂の量は、生成した水の量と一致した。Pt/Na(5)-MoO₃および Pt/Na(10)-MoO₃の 598 K 以下の TPR プロファイルは、Pt/MoO₃の TPR プロファイルに類似していたが、しかし、この温度域で反応した H₂の量は、Na 担持量によって変化した。即ち、Pt/MoO₃、Pt/Na(5)—MoO₃、および、Pt/Na(10)—MoO₃と反応した H₂の量は、TPR スペクトルからそれぞれ、 6.0×10^{-3} 、 4.3×10^{-3} 、および、 3.4×10^{-3} mol/gMoO₃と算出された。Pt/Na(5)-MoO₃は、約 645 K に小さなピークを与えた。Pt/Na(10)-MoO₃では、このピークは、より大きくなり、698 K 付近に現れた。

Fig. 4-3-12 には、TPR 測定に用いた、Pt/MoO₃と Pt/Na(10)-MoO₃の XRD パターンを示す。これらのサンプルは、別々の実験から得られた。400 K に加熱した Pt/MoO₃は、MoO₃相に起因する回折ピークを与えず、そして、H_{1.68}MoO₃相に対応するラインが現れた。この結果は、TPR の結果から 1.72 と決定された H_xMoO₃の x の値を有する、TPR の結果 (Fig. 4-3-11) に一致する。598 K において、H_{1.68}MoO₃相は、完全に消失し、MoO_xH_y相が検出された。これらの回折線の強度は、還元温度を 598 から 998 K まで高くすると、増大した。この知見に基づき、598K に加熱した後に MoO_xH_y相に対応する小さなピークが現れたけれども、MoO_xH_yへの還元が、この温度域の TPR で主に起こったことを示唆する。Fig. 4-3-12B に示すように、H_{1.68}MoO₃相は、400 K に加熱した後の Pt/Na(10)-MoO₃でも生成した。598 K に加熱した Pt/Na(10)-MoO₃は、未同定の回折線とともに、MoO₂、MoO_xH_y、および、MoOCl₃相に起因する回折線を与えた。MoO₂の生成は、598 から 848 K への還元温度の上昇によって促進され、このことは、TPR で 698 K 付近で観察されるブロードなピークが、MoO₂の還

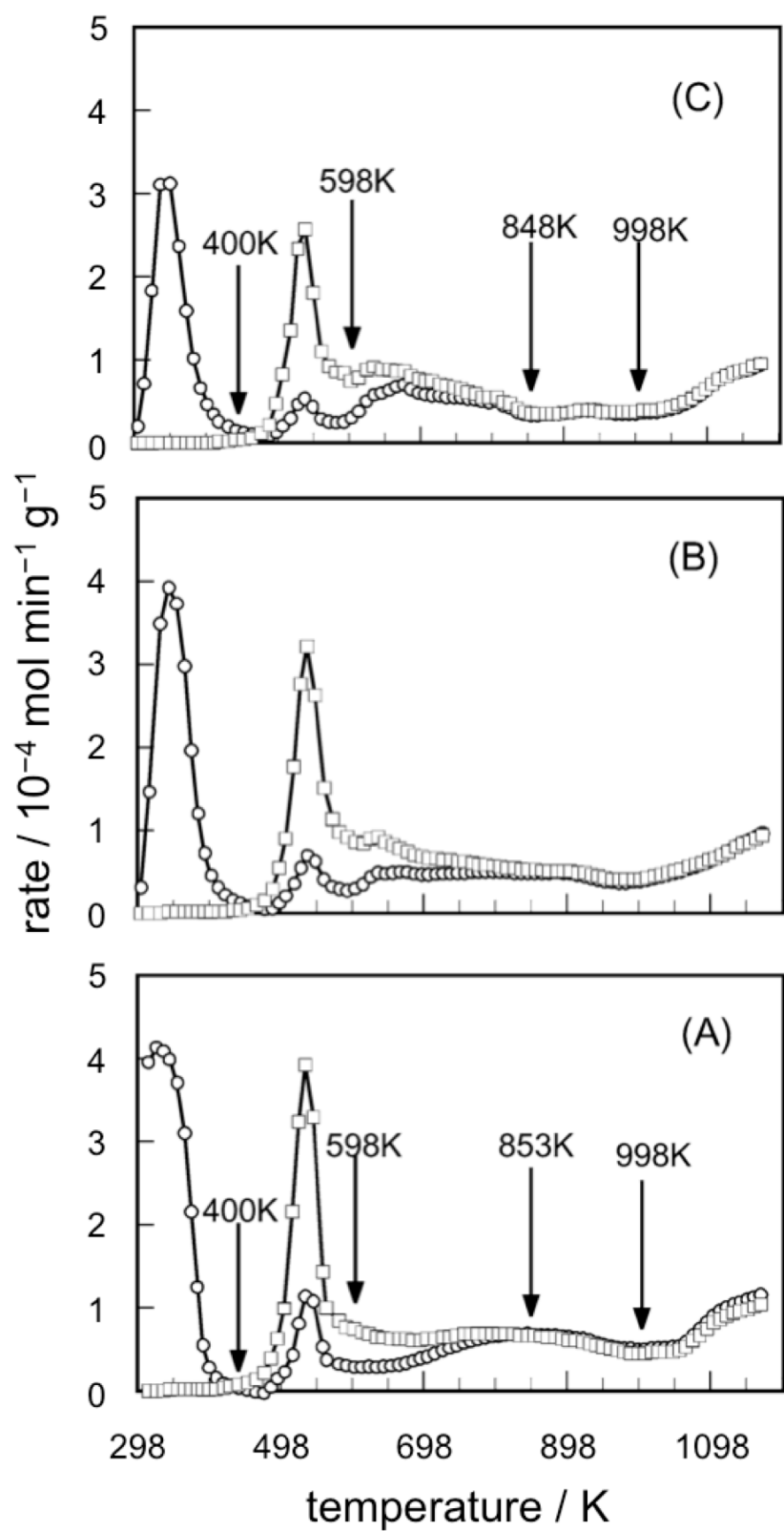


Fig. 4-3-11. TPR spectra of Pt/MoO₃ (A), Pt/Na(5)-MoO₃ (B), and Pt/Na(10)-MoO₃ (C). H₂ (○), H₂O (□). Conditions: sample weight, 0.4 g; gas, 20% H₂-Ar; flow rate, 20 mL/min; heating rate, 5 K/min.

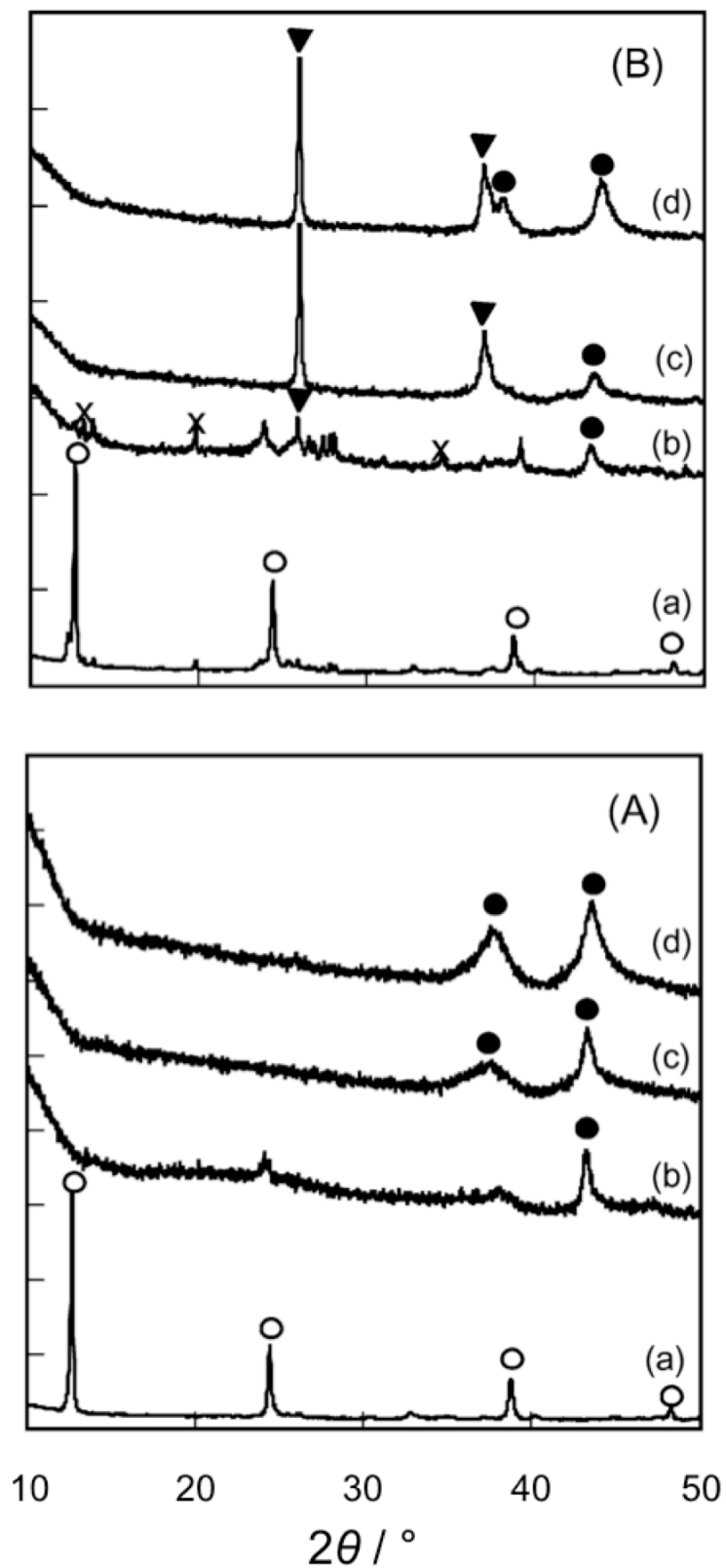


Fig. 4-3-12. XRD patterns of Pt/MoO₃ (A) and Pt/Na(10)-MoO₃ (B) used for TPR. (a) 400 K; (b) 598 K; (c) 853 K in (A) and 848 K in (B); (d) 998 K. $H_{1.68}MoO_3$ (○), MoO_2 (▼), MoO_xH_y (●), $MoOCl_3$ (×).

元に起因することを示している。 MoO_xH_y による回折線は、998K に加熱した後、強度が増大した。 $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ と MoO_2 の生成は、TPR に使用された Pt/Na(5)—MoO_3 でも観察された、けれども、773 K で 1 時間の純粋な H_2 との還元では、 MoO_2 相を得なかった (Fig. 4-3-10)。Na 担持が、還元過程に影響を与えたことは、XRD の結果から明らかである。 Pt/MoO_3 は、 MoO_2 がなくて $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ の生成を経て還元されるが、 Pt/Na—MoO_3 の還元は、 MoO_2 の生成が関与した。

TPR で 1173K まで加熱した、 Pt/MoO_3 、 Pt/Na(5)—MoO_3 、および Pt/Na(10)—MoO_3 の Mo の平均価数は、それぞれ、2.4, 2.8, および 3.0 と、消費された H_2 の量に基づいて決定された。この結果は、 Pt/MoO_3 と Pt/Na—MoO_3 の還元は、純粋な H_2 気流下に比べ TPR 条件下でよりゆっくり進行したことを示す (Fig. 4-3-3)。Matsuda ら [34, 35] は、還元反応によって生成した水蒸気は、それ自身が、モリブデン酸化物の還元を抑制したため、 MoO_3 は、より高い H_2 流量で、より深く還元されたことを報告している。Wehrer らも、同じ結果を報告した [16]。純粋な H_2 下での還元と TPR における、 H_2 流量と触媒重量の比は、それぞれ、600 mL/g と 10 mL/g であった。したがって、TPR で水の分圧は、はるかに大きい値となり、還元反応の抑制につながった。

TPR において、 $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ は、すべての触媒で生成したが (Fig. 4-3-12)、低温域で反応した H_2 の量は、Na の含有量とともに変化した。これは、 $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ への MoO_3 の転化の程度が、Na 含有量に依存していたことを意味する。TPR の結果は、 Pt/MoO_3 における MoO_3 の $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ への完全な転化を示している。 Pt/Na(5)—MoO_3 および Pt/Na(10)—MoO_3 で、 MoO_3 の $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ への転化率は、TPR の結果から、それぞれ、74 および 58% と算出された。Ledoux らは [9]、 MoO_3 、Zn 金属および HCl 水溶液を用いて調製した水素モリブデンプロイズ、 $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ 、の H_2 および炭化水素の混合ガス用いた処理は、純粋な相のモリブデンオキシカーバイド (MoO_xC_y) を与え、一方、 MoO_xC_y と MoO_2 の混合物は、 MoO_3 から得られたことを報告している。同様の結果が、モリブデンオキシヒドريدで得られた (MoO_xH_y) [23, 31]。Matsuda らは、 MoO_3 相が、完全に $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$

相に変換されたときに、4.0 から 1.0 の Mo 原子価の H₂還元 Pt/MoO₃において MoO₂相の生成は、XRD によって検出されなかったことを示している[20]。したがって、Pt/Na(5)-MoO₃と Pt/Na(10)-MoO₃における MoO₂の生成は、MoO₃の H_{1.68}MoO₃への不完全な転化に起因する可能性が高い。

Matsuda ら[21, 32]は、N₂気流中における加熱後に、673 K 以上において還元が、行われたとき、Pt/MoO₃は、H_{1.68}MoO₃を生成することなく MoO₂に変換されたことを報告している。Fig. 4-3-11 と Fig. 4-3-12 に示すように、H_{1.68}MoO₃は、400-598 K で分解した。このことは、H_{1.68}MoO₃は、598K 以上の温度で不安定であったことを示している。Bond と Tripathi もまた、モリブデンの水素ブロンズが、473 K 以上で脱水し始めることを報告している[33]。これらの結果は、H_{1.68}MoO₃は、その低い熱安定性のため、673 K 以上の温度で MoO₃から生成できないことを示している。還元が MoO₂の生成を伴う場合、H₂還元 Pt/MoO₃は、ヘプタン異性化と 2-プロパノール脱水に対して非常に低い活性を示した。Wehrer らは[15, 16], MoO₂単独も、Mo 金属に関連する MoO₂も、アルカンとアルケンの骨格異性化に対して非常に非効率な触媒であったことを報告している。本研究で得られた結果は、報告された結果と一致していた。H₂還元 Pt/Na(10)-MoO₃は、MoO₂相を含有し、そして、ヘプタン異性化および 2-プロパノール脱水に対する活性は、非常に低かった。これらの結果に基づいて、MoO₂の生成を伴う還元が、H₂還元 Pt/Na-MoO₃の低い酸性度の原因となる可能性があるとして、そして、酸点の発現は、H_{1.68}MoO₃の MoO_xH_yへの還元に関連すると考えている。Fig. 4-3-5 に示すように、水素化活性は、Na の含有量によって、大きく変化した、このことは、金属的特徴と同様に酸性度も Na 担持量の影響を受けたことを示す。H₂還元 Pt/MoO₃の金属の機能に及ぼす Na 担持の影響は、今後の論文で述べられるであろう。

4-3-4 結論

ヘプタン、2-プロパノール、シクロヘキセンの反応に対する H₂還元 Pt/MoO₃

の触媒活性に及ぼす Na 担持の影響を検討した。ヘプタン異性化と 2-プロパノール脱水に対する触媒活性は, Na 担持量の増加に伴い急激に減少したが, 一方, シクロヘキセンに対する水素化活性は, Na 含有量の増加によって向上した。NH₃-TPD 結果は, H₂還元による酸点の生成は, Na の存在下で抑制されたこと, そして, H₂還元 Pt/Na-MoO₃ の低い酸性度が, ヘプタン異性化と 2-プロパノール脱水に対する低活性の原因であることを示した。TPR と XRD の研究は, モリブデンの水素ブロンズである H_{1.68}MoO₃ の生成は, Na の存在下で抑制されたこと, および, Pt/Na-MoO₃ の還元が, MoO₂ の生成に関与することを示した。これらの結果から, H₂還元 Pt/Na-MoO₃ の低い酸性度は, MoO₂ 生成を含む還元プロセスに起因すること, および, MoO_xH_y への H_{1.68}MoO₃ の還元は, 酸点の生成を伴うと考えている。

参考文献

- [1] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, M. Boudart, J.E. Baumgartner, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 86.
- [2] F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla Betta, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 498.
- [3] E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 131 (1991) 523.
- [4] E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catal. Today* 15 (1992) 307.
- [5] E.A. Blekkam, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1657.
- [6] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, P. Delporte, E.A. Blekkam, A.P.E. York, E.G. Derouane, A. Fonseca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 92 (1994) 81.
- [7] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251.
- [8] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P.D. Gallo, E.A. Blekkam, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 672.
- [9] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, C. Chaumont, M.J. Ledoux, *J. Catal.* 190 (2000) 92.
- [10] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, E.G. Derouane, S.B. Derouane-Abd Hamid, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 175.
- [11] R. Burch, P.C.H. Mitchell, *J. Less-Common Metals* 54 (1977) 363.
- [12] A. Katrib, P. Leflaive, L. Hilaire, G. Maire, *Catal. Lett.* 38 (1996) 95.
- [13] A. Katrib, A. Benadda, J.W. Sobczak, G. Maire, *Appl. Catal. A* 242 (2003) 31.
- [14] A. Benadda, A. Katrib, A. Barama, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 93.
- [15] P. Wehrer, S. Libs, L. Hilaire, *Appl. Catal. A* 238 (2003) 69.
- [16] P. Wehrer, L. Hilaire, E. Petit, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 249.

- [17] T. Matsuda, Y. Hirata, H. Sakagami, N. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2000) 345.
- [18] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 193 (2000) 185.
- [19] F. Uchijima, T. Takagi, H. Itoh, T. Matsuda, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1077.
- [20] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4430.
- [21] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Today* 81 (2003) 31.
- [22] T. Matsuda, S. Uozumi, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 665.
- [23] T. Matsuda, Y. Asano, H. Sakagami, N. Takahashi, *Chem. Lett.* 32 (2003) 556.
- [24] F.C. Meunier, *Chem. Commun.* 15 (2003) 1954.
- [25] T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 242 (2003) 267.
- [26] T. Matsuda, H. Kodama, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 269.
- [27] D.T. Hawkins, W.L. Worrel, *Metall. Trans.* 1 (1970) 271.
- [28] M. Saito, R.B. Anderson, *J. Catal.* 63 (1980) 438.
- [29] D. Wang, D.S. Su, R.Z. Schlogl, *Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 1007.
- [30] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A: Gen.* 213 (2001) 83.
- [31] H. Sakagami, Y. Asano, N. Takahashi, T. Matsuda, *Appl. Catal. A: Gen.* 284 (2005) 123.
- [32] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 155.
- [33] G.C. Bond, J.B. Tripathi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 72 (1976) 933.

- [34] T. Matsuda, Y. Hirata, F. Uchijima, H. Itoh, N. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 73 (2000) 1029.
- [35] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 75 (2002) 1165.

4-4 異なる H₂ 流量で還元した Pt/MoO₃ の物理的特性および触媒特性

773 Kにおいて還元した0.01 mol% Pt/MoO₃のヘプタン異性化に対する触媒特性を検討した。触媒活性は、還元時間だけではなく、還元過程における H₂ の流量にも影響を受けた。60 mL/min の H₂ 流量において、異性化活性は、還元時間の増加とともに減少したが、一方、15 および 30 mL/min の H₂ 流量において、活性は、最大値を有した。Pt/MoO₃は、大流量の H₂ での還元と同様に、長い還元時間によってもより深く還元された。Pt/MoO₃の表面積は、H₂還元によって増加し、その表面積は還元条件で変化した。15 mL/min の H₂ 流量において、340 m²/g の最大の表面積を得た。異性化活性および表面積は、Mo の平均価数に依存していた。表面積および異性化活性をある Mo 価数で比較したところ、より小さい H₂ 流量における還元によって、より大きい表面積とより高い異性化活性を有する触媒が得られた。

4-4-1 緒言

モリブデンは重要な触媒成分であり、その物理的特性および触媒特性は、詳細に調べられている。実際に、アルケンの選択的酸化や石油供給原料の水素化脱硫は、それぞれ酸化モリブデンと硫化物系触媒を用いて行われる。多くの研究者は、例えば、モリブデンやタングステンなどのいくつかの遷移金属炭化物が、一般的には貴金属上で起こる多くの化学反応に触媒作用を示すことを報告している[1-3]。タングステンカーバイド上でのアルカン異性化の挙動は、Pt の挙動に類似であることが報告され[1]、モリブデンカーバイドは、Ru 上と同様のターンオーバー率でアルカンの水素化分解に触媒作用を示すことが報告された[2]。これらの結果は、貴金属触媒の代替触媒の可能性のある材料としてこれらの材料を用いることを目的とした多くの研究を引き起こした。

Iglesia らは[4-6]、アルカン異性化に対するタングステンカーバイドの触媒挙動に関して化学吸着酸素のユニークな効果を報告している。CH₄ と H₂ の混合物

と WO_3 の昇温反応によって得られるタングステンカーバイドは、 H_2 による表面処理後に、アルカンの水素化分解に対して活性であった。タングステンカーバイド表面上に制御された量の O_2 の導入によって、水素化分解反応を抑制して、アルカン異性化に対する選択性が向上した。速度論、化学吸着および同位体トレーサー研究から得られたデータに基づいて、Iglesia のグループは、金属 WC_x サイトでの脱水素-水素化ステップと酸性 WO_x サイトでの C-C 結合の転位ステップを有する従来の二元機能型の反応機構を提案した。Ledoux らも[7-9]、酸素修飾したモリブデンカーバイドが、アルカン異性化に対して効果的な触媒であったことを示した。しかしながら、彼らは、メタロシクロ中間体を伴う結合シフト機構を介して、アルカンの異性化に触媒作用を示したモリブデンカーバイドの酸素での表面修飾によるモリブデンオキシカーバイド MoO_xC_y の生成を示唆した。アルカンおよび H_2 の混合物との MoO_3 の処理においても、アルカン異性化に対して活性な MoO_xC_y を与えることが報告された。

純粋な H_2 で還元した MoO_3 は、アルカン導入時に直ちに異性化に対して活性であったので、 MoO_x または MoO_xH_y 相が、アルカン異性化に対する活性相であり得ることを提案した研究者もいる。炭素質沈着物は、反応条件下で瞬時に生成しており、そして、炭素が部分還元 MoO_3 に容易に取り込まれるので、部分還元 MoO_3 を活性化するために、炭素が必要か否かを答えることは困難である。Goguet らは[10]、*n*-ブタンの異性化中の生成物の時間的解析と昇温酸化法による部分還元 MoO_3 の統合したキャラクタリゼーションを行い、部分還元 MoO_3 の異性化活性が、オキシカーバイドの炭素含有量に関連しないことを示した。部分還元 MoO_3 上の 2 元機能特性は、2-プロパノールの転化反応で確認された。即ち、脱水素化と脱水反応の両方の反応が進行した[11, 12]。Meunier らは、部分還元した MoO_3 上での *n*-ブタンの異性化の律速段階は、*n*-ブテンのイソブテンへの転位である可能性を示唆している[13-14]。これらの研究をもとに、 MoO_x 系相は、二元機能機構を介してアルカンの異性化に触媒作用を示すと考えられてきた。

異なる活性相が、部分還元した MoO_3 について提案された。Katrib らは[15,

16], MoO₂の二元機能特性を報告した。すなわち、金属機能は、変形したルチル型構造のMoO₂のC軸に沿って配置されたMo原子の上方に非局在化した π 電子から生じ、酸機能は、MoO₂の表面酸素に結合した活性水素原子を生成する金属機能による水素の解離により発現した。対照的に、Wehrerと同僚らは[17, 18], 単独のMoO₂もMo金属に関連付けられたMoO₂もアルカン異性化に対して非効率な触媒であったこと、および、異性化活性は、MoOに近い組成の酸化モリブデンの形成に直接関連していることを指摘した。Torres-Graciaら[19, 20]とSchlöglら[21, 22]は、X線回折、電子エネルギー損失分光法、および、高分解能透過電子顕微鏡法によって、MoO_xマトリックス内に岩塩構造とMoOの存在を確認した。

Matsudaらは、貴金属とMoO₃の昇温還元が、酸化モリブデンのそれよりもヘプタン異性化に対して、はるかに高活性な触媒を与えたことを報告している[23–26]。二元機能機構では、このような現象は、通常、貴金属による脱水素–水素化過程の促進によって説明することができる。しかし、2-プロパノールの脱水反応は、貴金属共存下の部分還元MoO₃でも促進された。貴金属の存在下では、水素モリブデンブロンズであるH_xMoO₃の生成は、水素スピルオーバーのため還元の初期段階で完了し、その後MoO₂の生成なしでMoO_x系相への還元が続いた。一方、MoO₃の一部がH_xMoO₃に転化した後、MoO_xとMoO₂相の混合物が生成した。これらの結果から、H_xMoO₃が異性化に対する活性相であるMoO_xの前駆体と考えている。Wehrerらは[17], H_xMoO₃の生成および分解が、低い還元温度と高いH₂分圧の条件下で進行しているため、低い還元温度と高いH₂分圧の還元条件が、MoO₃から効果的な異性化触媒を得るために適していたことを指摘した。また、H_xMoO₃の重要な役割は、出発材料としてMoO₃, 亜鉛とHCl溶液の混合物から調製したH_xMoO₃を用いて確認した。すなわち、H₂還元H_xMoO₃は、H₂還元Pt/MoO₃と同等の異性化活性を有していた[28–30]。

Pt/MoO₃の昇温還元は、H_xMoO₃の生成を伴っているが、異性化活性は、温度や時間のような条件にかかわらず、どの還元条件においても著しく変化した。還元温度と還元時間の影響を詳細に検討し、その還元の程度は、異性化活性を

決定するために重要であることを明らかにした[31]。また、 H_2 還元 Pt/MoO_3 の異性化活性は、還元処理における H_2 流量によって影響を受けたことを報告した[32]。しかし、この現象の理由は、よく理解されていない。本研究の主な目的は、 Pt/MoO_3 の還元生成物の物理的特性および触媒特性に及ぼす Pt/MoO_3 還元過程における H_2 流量の影響を明らかにすることである。

4-4-2 実験

4-4-2-1 材料

本研究で使用するガスは、モレキュラーシーブと Mn/SiO_2 の酸素トラップを通すことにより精製した。 H_2MoO_4 (純度 98%)は、関東化学株式会社から購入した。 Heptane は、使用の前にモレキュラーシーブを用いて乾燥した。本研究において使用する MoO_3 は、 H_2MoO_4 を 673 K において 3 h 焼成することにより調製した。0.01 mol.% Pt/MoO_3 は、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ の水溶液を用いて通常の含浸法により調製した。 Pt/MoO_3 は、393 K において一晩乾燥し、空气中で 673 K において 3 時間焼成した。触媒粉末は、薄片状に圧縮した後、破碎して、0.25–0.5 mm のサイズの範囲内の粒子に篩い分けした。

4-4-2-2 キャラクタリゼーション方法

ケイ砂 (0.5 g) で希釈した触媒 (0.1 g) を流量 15, 30, または 60 mL/min の H_2 気流中下で、5 K/min の温度勾配で 773 K に加熱し、所望時間保持した。これらの H_2 流量で所望の時間還元した Pt/MoO_3 触媒をそれぞれ、 $\text{Pt}/\text{MoO}_3(15-12)$, $\text{Pt}/\text{MoO}_3(30-2)$, と $\text{Pt}/\text{MoO}_3(60)$ と示す。括弧内の値は、 H_2 流量、および/または、還元時間を表す。室温まで冷却して排気した後、表面積を決定するために、通常ガラス製真空装置を用いて 77 K において N_2 の吸着等温線を測定した。吸着測定後、触媒を真空下で 813 K まで加熱し、所定量の

O₂を導入することによりこの温度において MoO₃に酸化した。還元 Pt/MoO₃の Mo の平均価数を酸化するときに消費される O₂の量から決定し、還元試料の質量は、Mo の平均原子価データを用いて計算した。本研究では、表面積を還元試料の質量と、ラングミュア等温線が、BET よりもテストした触媒のすべてについて N₂吸着データのより良いフィットを与えたので、ラングミュア式を用いて計算した。細孔径分布を決定するために、N₂の吸脱着等温線を自動ガス吸着装置 (Sorpomatic1900, Carlo Erba)を用いて測定した。細孔径分布曲線は、Horvath-Kawazoe 法を用いて吸着データを解析することにより得た。

部分還元触媒の結晶組成は、Ni フィルタを通した Cu-K α 線 (PANalytical, X'Pert PRO) を用いて X 線回折 (XRD) によって調べた。XRD 測定のためのサンプルは、以下の通りに得た：所望の条件で触媒の H₂還元を行った。N₂流通下で室温まで冷却した後、還元した触媒を空気への暴露なしでグローブボックスへ移し、任意のバルク酸化を回避するためにオクタン溶液中に分散した。

4-4-2-3 触媒試験

ヘプタンの反応は、ガスクロマトグラフ分析のためのサンプリングバルブを備えた、通常の固定床流通式反応装置を用いて大気圧下で 523 K において行った。ケイ砂 (0.5 g) で希釈した触媒 (0.1 g) を管状反応器に充填し、流量 15, 30, または 60 mL/min の H₂気流中で 773 K において所望時間還元を行った。H₂気流中で反応温度まで冷却した後、ヘプタンを大気圧を補完する H₂とともに、流量 2.0×10^{-2} mol/h と分圧 9 kPa で触媒床に導入した。ヘプタン転化における反応生成物は、TC-1 ガラスキャピラリー分離カラムを用いた、FID ガスクロマトグラフィーで分析した。

4-4-3 結果と考察

4-4-3-1 ヘプタン異性化に対する触媒特性

ヘプタンの反応は、大気圧下で 523 K において行った。Fig. 4-4-1 に、それぞれ、15, 30, および 60 mL/min の H_2 流量で 773 K において 12 時間還元した Pt/MoO₃ 触媒上でのヘプタン転化の経時変化を示す。用いた反応条件下において、約 40% のヘプタンが Pt/MoO₃(15-12) 上で反応した。触媒活性は、 H_2 流量の増加によって低下し、そして、60 mL/min の H_2 流量での還元は、ほとんど活性のない触媒を与えた。Fig. 4-4-2 に、これらの触媒の XRD パターンを示す。

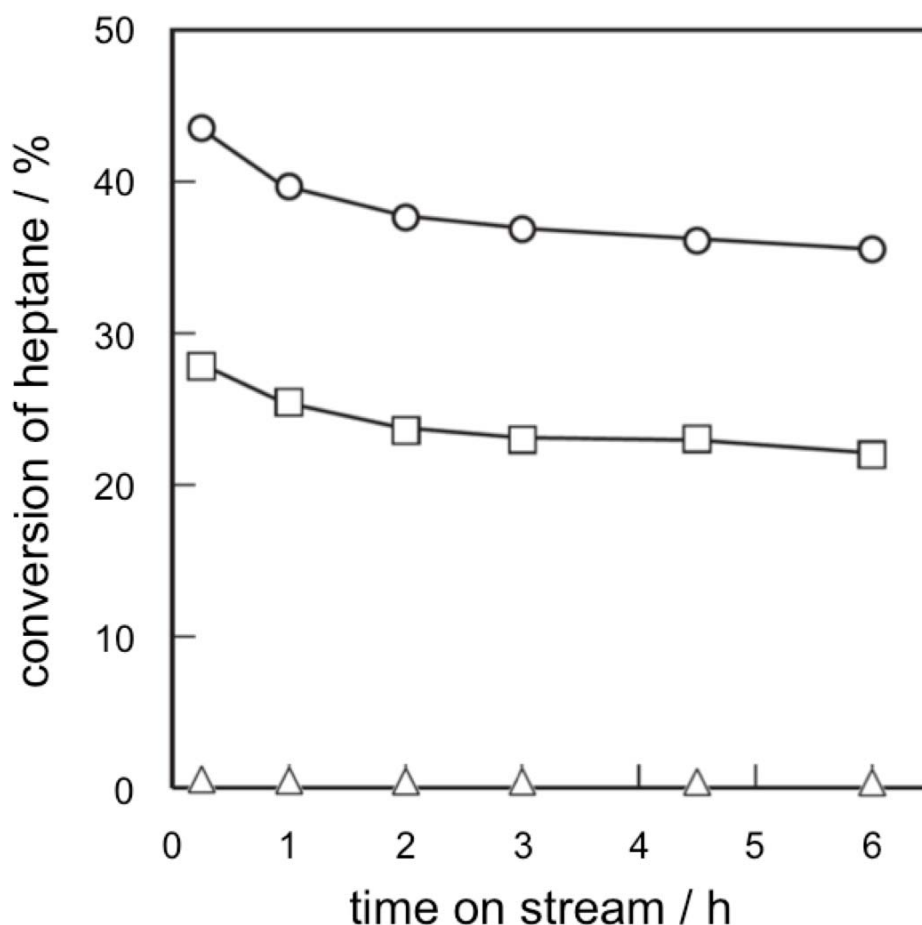


Fig. 4-4-1. Catalytic activity of Pt/MoO₃ reduced at 773 K for 12 h for the conversion of heptane. H_2 flow rate: ○, 15 mL/min; □, 30 mL/min; △, 60 mL/min. Reaction conditions: temperature, 523 K; catalyst weight, 0.1 g; flow rate of heptane, 2.0×10^{-2} mol/h; molar H_2 /heptane ratio, 10.

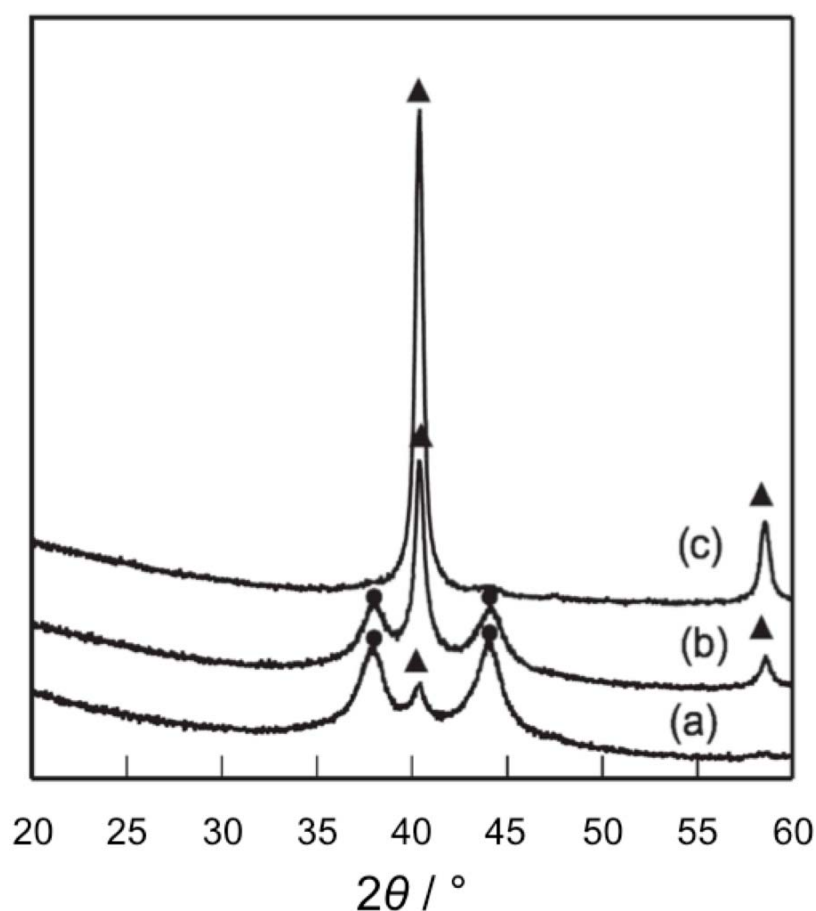


Fig. 4-4-2. XRD patterns of Pt/MoO₃ reduced at 773 K for 12 h at H₂ flow rates of 15 ml/min (a), 30 ml/min (b), and 60 ml/min (c). ●, MoO_xH_y; ▲, Mo metal.

回折線が、 $2\theta = 40.5^\circ$, 58.6° に、H₂流量に関係なく現れた。これらの回折線は、Mo 金属の $d(001)$ と $d(200)$ の回折に帰属される。Pt/MoO₃(15-2) と Pt/MoO₃(30-12)は、Mo 金属の回折線に加えて $2\theta = 38.1^\circ$ と 44.3° に回折線を与えた。これらの回折線は、Delporte ら[8]による、モリブデンオキシカーバイドである MoO_xCy と、Wehrer ら[27]による、MoO に類似したモリブデンオキシヒドリドである MoO_xH_y に帰属された。以前、Matsuda らは [33], XRD パターンにおいて $2\theta = 38.1^\circ$ と 44.3° に回折線を有する H₂還元 MoO₃の熱処理において、H₂O が発生したことは、還元生成物中に水素の存在を示唆することを報告した。この結果から、これらの回折線は、MoO_xH_y 相に相当すると考えてい

るが、この化合物の正確な性質は、まだ検討中である。

XRD の結果は、Pt/MoO₃(15-2)と Pt/MoO₃(30-12)は、MoO_xH_y と Mo 金属の混合物であったこと、Pt/MoO₃(60-12)は、Mo 金属から構成されていることを示している。Pt/MoO₃(30-12)は、MoO_xH_y の回折線に対して Mo 金属の強い回折線を与え、一方、Pt/MoO₃(15-2)においては、反対の結果が得られた。これらの結果は、異なる触媒の間で、還元程度が異なっていたことを意味している。このことを確認するために、還元触媒の再酸化を Mo の平均価数を決定するために行った。Pt/MoO₃(15-12)、Pt/MoO₃(30-12)と Pt/MoO₃(60-12)の Mo の平均価数は、再酸化で消費された O₂ 量からそれぞれ、2.1, 1.5 と 0.7 と計算された。これらの結果は、XRD のものと一致した：H₂ 流量が増加すると、Mo 金属相に

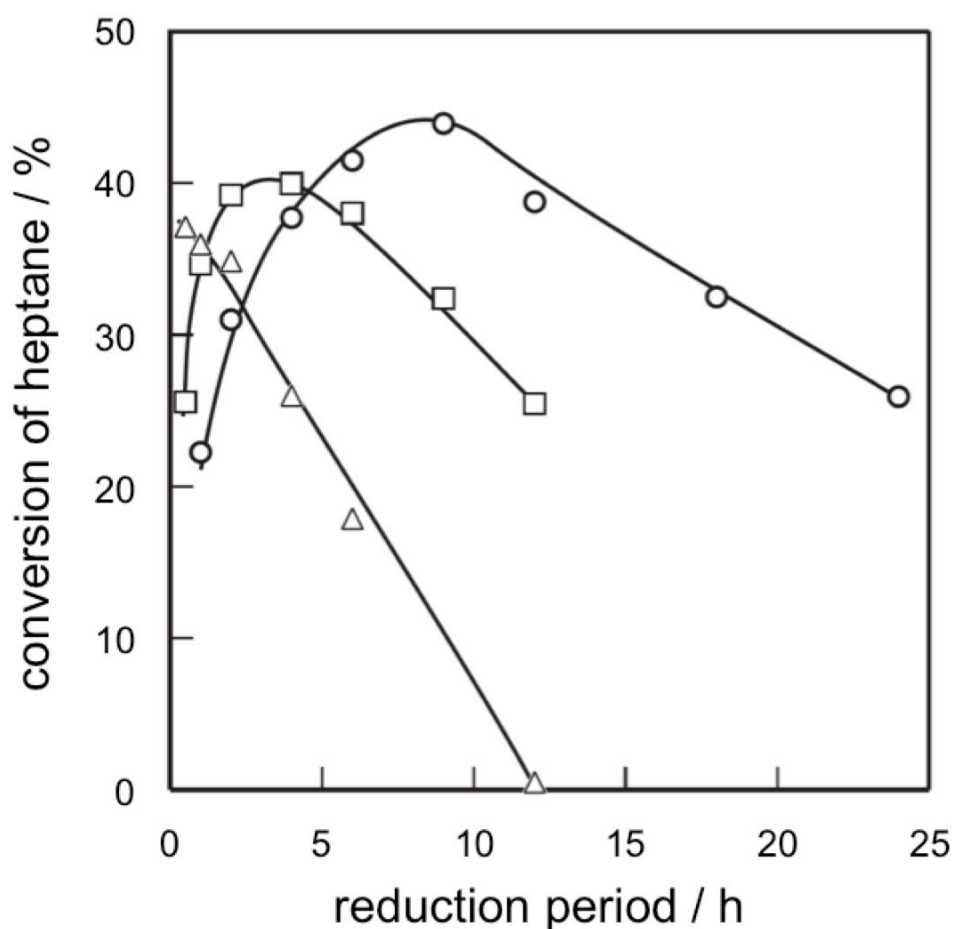


Fig. 4-4-3. Dependency of the catalytic activity of Pt/MoO₃ reduced at H₂ flow rates of 15 ml/min (○), 30 ml/min (□), and 60 ml/min (△) on the reduction period.

起因するより強い回折線が現れた。

Matsuda らは、先の論文において[23], H₂還元 Pt/MoO₃の異性化活性が, Moの平均価数によって著しく変化することを示した。そこで, H₂還元 Pt/MoO₃の触媒活性に及ぼす還元時間の影響を調べた。典型的な触媒の結果について, 1時間の反応実施後に得られたデータを用いて Fig. 4-4-3 にまとめた。Pt/MoO₃(60)の触媒活性は, 還元時間に比例して減少し, 一方, Pt/MoO₃(15)とPt/MoO₃(30)の活性は, それぞれ, 9時間と4時間の還元後に最大値に達している。最大活性を比較したところ, Pt/MoO₃(15)は, 最も活性な触媒であり, 最も低い活性の触媒はPt/MoO₃(60)であった。

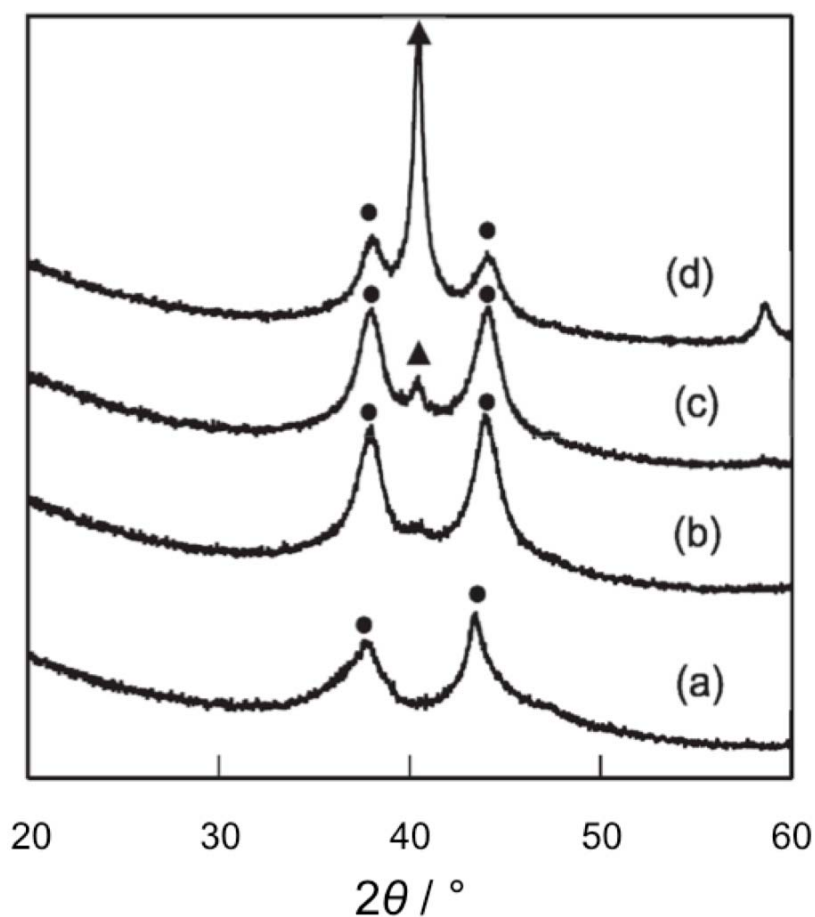


Fig. 4-4-4. XRD patterns of H₂-reduced Pt/MoO₃(15). Reduction period; (a), 1 h; (b), 6 h; (c), 9 h, (d), 24 h. ●, MoO_xH_y; ▲, Mo metal.

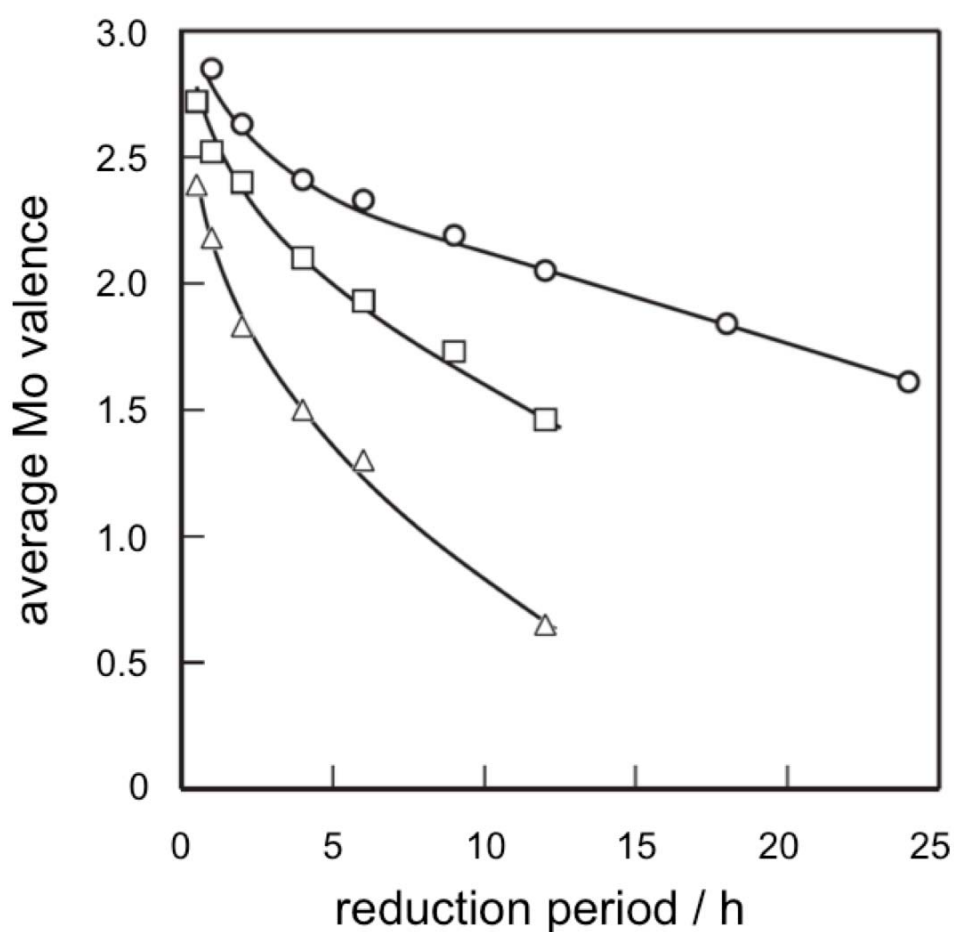


Fig. 4-4-5. Variation in the average Mo valence of Pt/MoO₃ reduced at H₂ flow rates of 15 ml/min (○), 30 ml/min (□), and 60 ml/min (△) with the reduction period.

773 K での H₂ 還元による Pt/MoO₃(15) の XRD パターンの変化を Fig. 4-4-4 に示す。1 時間の還元後に $2\theta = 38.1^\circ$ と 44.3° に回折線が現れ、これは、MoO_xH_y の形成を示す。Pt/MoO₃(15) は、9 時間の還元後に MoO_xH_y と Mo 金属の混合物に変換された。Mo 金属相に相当する回折線の強度は、さらなる還元時間によってより強くなった。Pt/MoO₃(30) と Pt/MoO₃(60) の還元は、Pt/MoO₃(15) と同様にして進行した。しかしながら、Pt/MoO₃(30) と Pt/MoO₃(60) の場合は、Mo 金属の形成は、それぞれ 2 時間と 0.5 時間の還元後に検出された。Fig. 4-4-5 は、還元時間の関数として H₂ 還元 Pt/MoO₃ の Mo 平均価数を示している。Pt/MoO₃(15) は、1 時間の還元後に 2.9 の Mo 平均価数を有していた。長時間の

還元は、徐々に Mo の平均価数を低下させ、そして、24 時間還元は Mo の平均価数 1.6 の H₂ 還元 Pt/MoO₃(15)を与えた。同様の傾向が Pt/MoO₃(30)と Pt/MoO₃(60)で観察されたが、より大きな H₂ 流量で還元した Pt/MoO₃の平均価数は、還元時間とともにより急速に減少した。これらの結果は、Fig. 4-4-2 に示した XRD の結果と一致している。これらの結果に基づいて、Pt/MoO₃の還元速度が、還元過程における H₂ 流量に依存すると、すなわち、より深く還元した Pt/MoO₃は、より大きな H₂ 流量で還元することにより、ならびに、より長い時間還元することによって生成されると結論する。

Mo の平均価数に対する異性化活性の関数依存性を Fig. 4-4-6 に示す。ここでは、異性化速度は、ヘプタン異性体の生成速度から決定した。Pt/MoO₃(15)の異

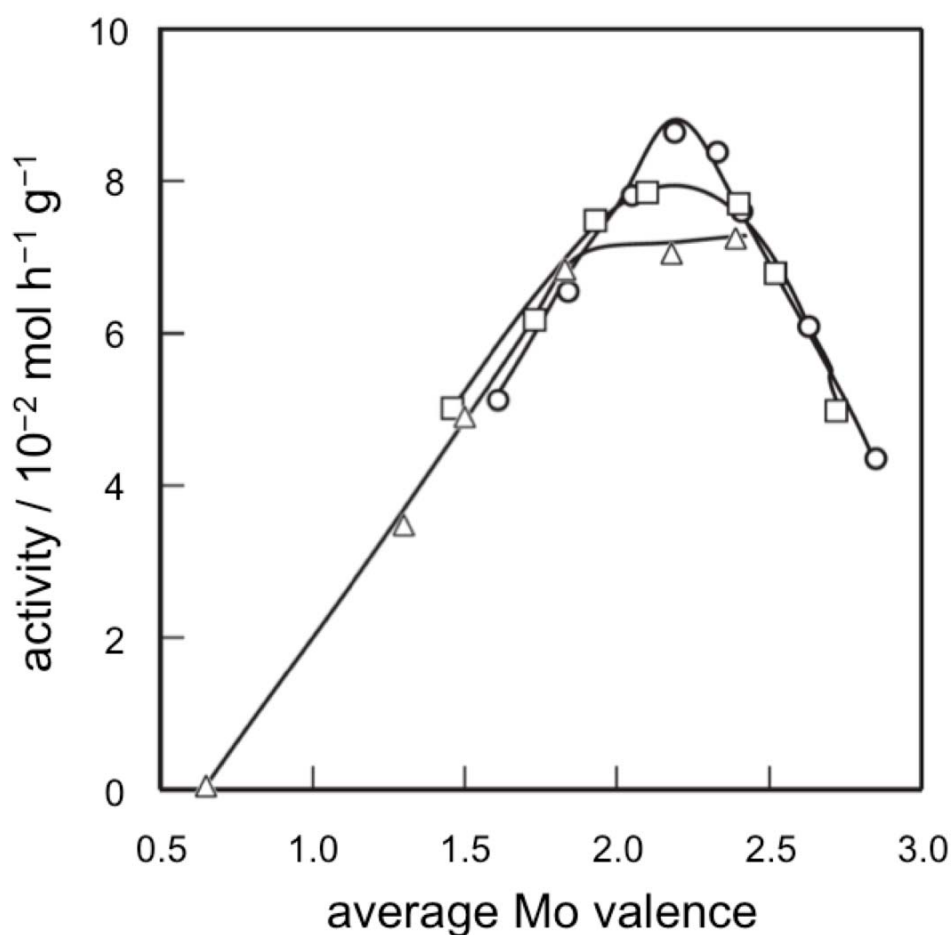


Fig. 4-4-6. Dependency of the catalytic activity of Pt/MoO₃ reduced at H₂ flow rates of 15 ml/min (○), 30 ml/min (□), and 60 ml/min (△) on average Mo valence.

性化活性は、Mo の平均価数の減少により増加し、最大活性は、約 2.2 の Mo の平均価数において得られた。Pt/MoO₃(15)と Pt/MoO₃(30)の 2 つの触媒間で最大活性は異なっているが、同様の傾向が、Pt/MoO₃(30)で観察された。Pt/MoO₃(60)の場合には、異性化活性は Pt/MoO₃(15)と Pt/MoO₃(30)のものとは若干異なる様式で Mo の平均価数に依存した。すなわち、2.4 から 1.8 までの Mo の平均価数の触媒間で異性化活性に目立った差は見られなかった。これらの結果は、H₂還元 Pt/MoO₃の Mo の平均価数は、H₂流量にかかわらず異性化活性の決定に重要であるが、H₂還元 Pt/MoO₃の異性化活性の H₂流量に対する依存性は、Mo の平均価数の差だけでは説明できないことを意味している。

ヘプタンの転化における生成物分布を反応後 1 時間のデータを用いて、Table 4-4-1 にまとめる。ここで、H₂還元 Pt/MoO₃(15-9)と Pt/MoO₃(60-1)触媒は、比較のために用いられる。転化率レベルは、W(触媒の重量)/F(ヘプタンの流量)比

Table 4-4-1. Product distributions on H₂-reduced Pt/MoO₃ in the conversion of heptane.

H ₂ flow rate (mL/min)	15		60	
Reduction period (h)	9		1	
Conversion (%)	42.2	83.1	30.3	83.5
Isomerization Selectivity (mol.%)	98.0	91.9	97.0	88.6
Distribution (c-mol%)				
Cracking products				
C ₁	0	1.0	0	1.5
C ₂	0	0.8	0	0.9
C ₃	49.6	47.7	49.8	47.0
i-C ₄	44.6	42.8	45.0	42.4
C ₄	5.8	5.4	5.2	5.2
i-C ₅	0	0.8	0	0.9
C ₅	0	0.4	0	0.4
i-C ₆	0	0.8	0	1.2
C ₆	0	0.3	0	0.5
Isomerization products				
2,2,3-TMB	3.2	8.7	2.4	8.0
2,2-DMP	5.0	8.4	5.1	8.4
2,4-DMP	1.1	4.5	0.7	4.6
2,3-DMP	7.5	11.0	7.2	10.9
3,3-DMP	2.7	2.4	2.5	2.4
2-MH	39.5	32.0	41.2	32.0
3-MH	41.0	33.0	40.9	33.0

を変えることにより、約40%と80%になるように制御した。用いた反応条件下において、クラッキングと異性化反応は同時に進行した。ただし、ヘプタンは、試験した触媒において選択的に異性化された。異性化選択率は、高い転化率レベルにおいて低下したが、高い選択率は維持された。主な異性化生成物は、2及び3-メチルヘキサンであった。高い転化率レベルにおいてジメチルペンタン類とトリメチルブタンの選択率は、メチルヘキサン類の選択率を抑制して増加した。C₃および*i*-C₄炭化水素は、転化率レベルに関係なく、主要なクラッキング生成物として生成した。Pt/MoO₃(15)とPt/MoO₃(60)の触媒間の異性化選択率と生成物の分布に目立った差異が観察されなかったことは、H₂流量が生成物選択率に影響を及ぼさなかったことを示している。

4-4-3-2 表面積

Pt/MoO₃のH₂還元は、表面積の増加を伴ったことが報告された[23-26]。そこで、H₂還元Pt/MoO₃の表面積に及ぼすH₂流量の影響を検討した。Fig. 4-4-7に、H₂還元Pt/MoO₃触媒の表面積を還元時間の関数として示している。元のPt/MoO₃は、10 m²/g以下の表面積であった。773 Kにおける還元は、還元条件にかかわらず、Pt/MoO₃の表面積を著しく増大した。しかし、表面積の還元時間における依存性は、3つの触媒の間で異なっていた。H₂還元Pt/MoO₃(15)は、1時間還元した後、300 m²/gの表面積を有していた。表面積は、還元時間とともにわずかに増加し、12時間還元した後、340 m²/gの最大値に達した。H₂還元Pt/MoO₃(30)の表面積は、2時間の還元後において最も大きい表面積300 m²/gを得たが、H₂還元Pt/MoO₃(15)と同様に還元時間に依存した。一方、H₂還元Pt/MoO₃(60)の表面積は、還元時間の増加に伴い減少した。

上述したように、Moの平均価数は、H₂流量と還元時間で変化する。そこで、Fig. 4-4-7に示した表面積をMoの平均価数の関数として表した。結果をFig. 4-4-8に示す。H₂還元Pt/MoO₃(15)とH₂還元Pt/MoO₃(30)の表面積は、それぞれ、2.2および2.4のMoの平均価数で最大に達した。しかしながら、H₂還元

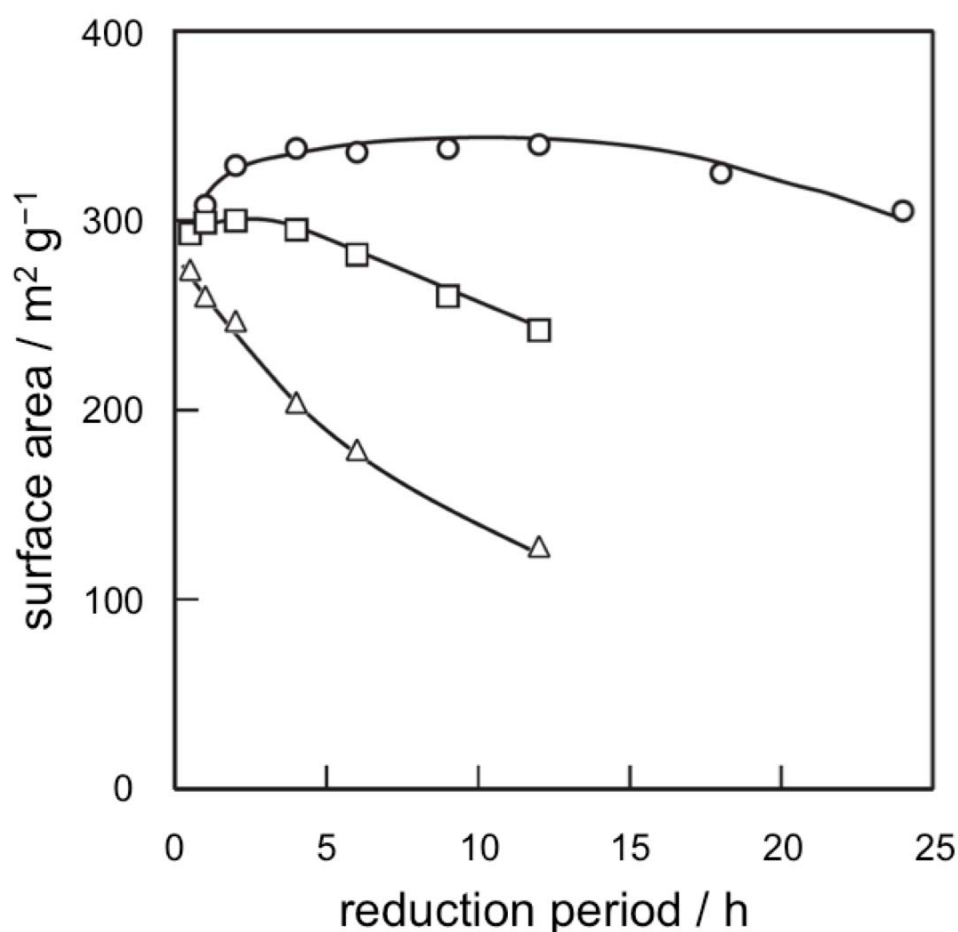


Fig. 4-4-7. Variation in the surface area of Pt/MoO₃ reduced at H₂ flow rates of 15 ml/min (○), 30 ml/min (□), and 60 ml/min (△) with the reduction period.

Pt/MoO₃(60)の場合には, Mo の平均価数の減少に伴い表面積も単調に減少した。表面積を同一の平均価数で比較したところ, Pt/MoO₃(60) < Pt/MoO₃(30) < Pt/MoO₃(15)の順序を得た。Oyama らは[34], ガス組成と昇温速度などのパラメータに加えて, 空間速度が Mo₂N と MO₂C の昇温合成における重要なパラメータであることを報告した。すなわち, より大きな表面積を有する Mo₂N と MO₂C をより高い空間速度で調製した。彼らは, 水蒸気が低濃度でも水熱焼結を引き起こす可能性があるため, 生成物の表面積に及ぼす流量のプラスの効果のために最も可能性が高い理由は, 反応固体からの水蒸気の迅速な除去であると述べた。H₂還元 Pt/MoO₃の表面積における流量の影響は, Mo₂N と MO₂C

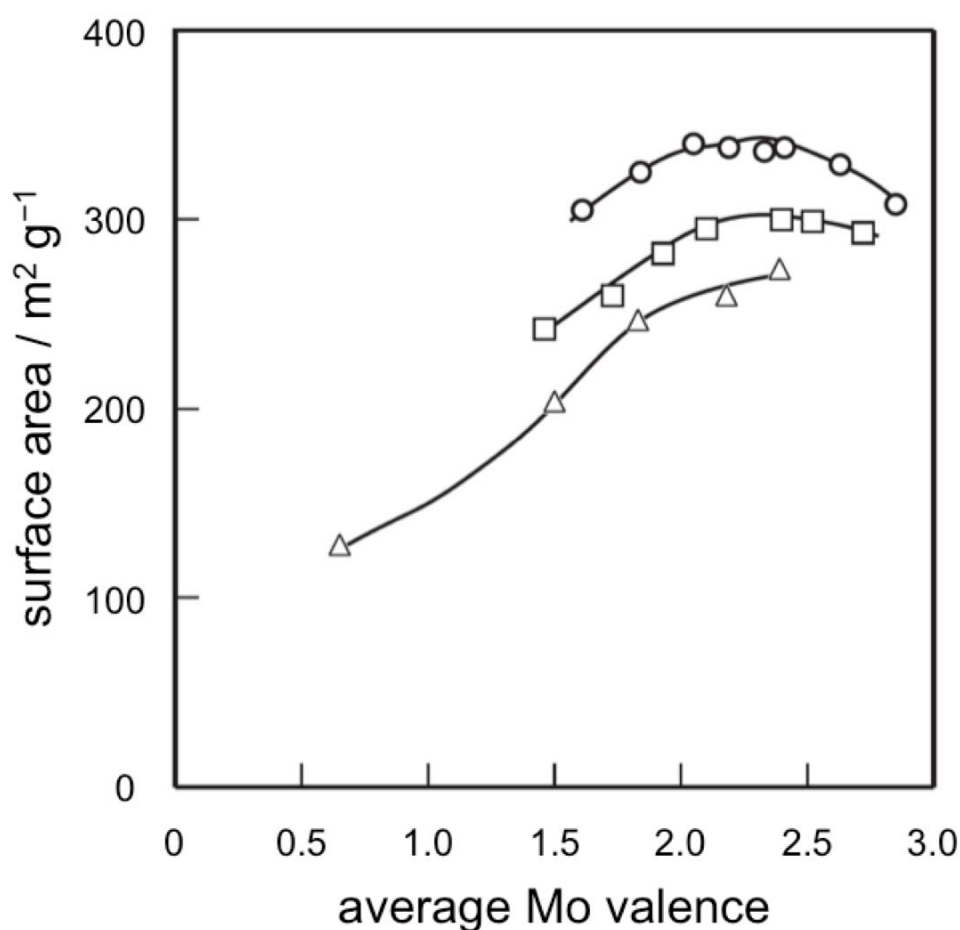


Fig. 4-4-8. Dependency of the surface area of Pt/MoO₃ reduced at H₂ flow rates of 15 ml/min (\circ), 30 ml/min (\square), and 60 ml/min (\triangle) on average Mo valence.

の表面積における流量の影響と逆である。Fig. 4-4-5 に示すように、還元速度は、H₂ 流量に影響される。したがって、H₂ 還元 Pt/MoO₃ の表面積が還元速度に依存すると思われる。すなわち、小さい速度は、大きな表面積の Pt/MoO_x を与える。

Fig. 4-4-9 は、Mo の平均価数が 2.2 に近い H₂ 還元した Pt/MoO₃(15-9), Pt/MoO₃(30-4) と Pt/MoO₃(60-1) 触媒の XRD パターンを示している。すべての触媒は、MoO_xH_y と Mo 金属相で構成されていたものの、H₂ 流量が 15 から 60 mL/min まで増加すると、MoO_xH_y の回折線に対して Mo 金属による回折線の強度が強くなった。これらの結果は、Mo 金属の生成が、より小さな H₂ の速度で

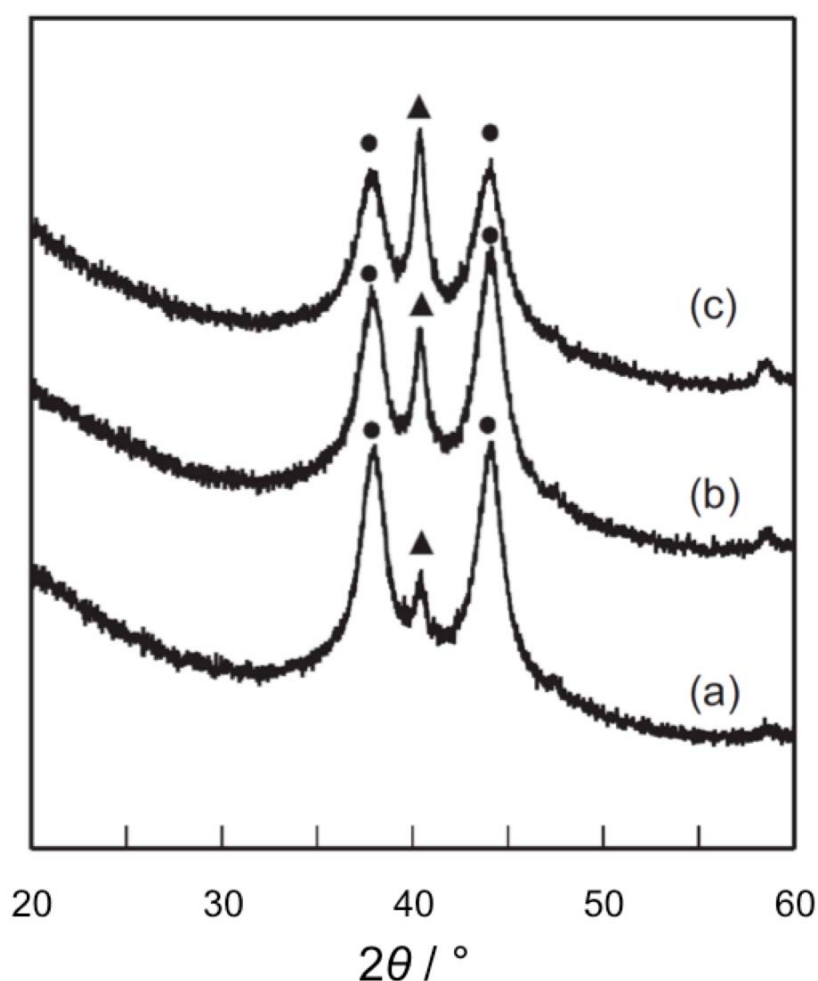


Fig. 4-4-9. XRD patterns of H_2 -reduced Pt/MoO_3 with average Mo valences of about 2.2. H_2 flow rate: (a), 15 ml/min; (b), 30 ml/min; (c), 60 ml/min. ●, MoO_xH_y ; ▲, Mo metal.

抑制されたことと、これらの触媒の組成が、同程度の平均価数にもかかわらず異なっていたことを示唆している。より小さい H_2 流量で還元した Pt/MoO_3 の大きな表面積は、現時点では還元生成物の正確な組成は決定できないが、Mo 金属の含有量が少ないことに起因している可能性がある。

H_2 還元 Pt/MoO_3 上の N_2 吸着データは、BET 等温線よりラングミュア等温線により良く一致した。このことは、得られた試料に細孔が存在することを示唆する。細孔の形成を確認するために、細孔径分布曲線を Horvath-Kawazoe 法を用いて得た。 H_2 還元 $Pt/MoO_3(15)$ の結果を Fig. 4-4-10 に示す。2.9 の Mo の

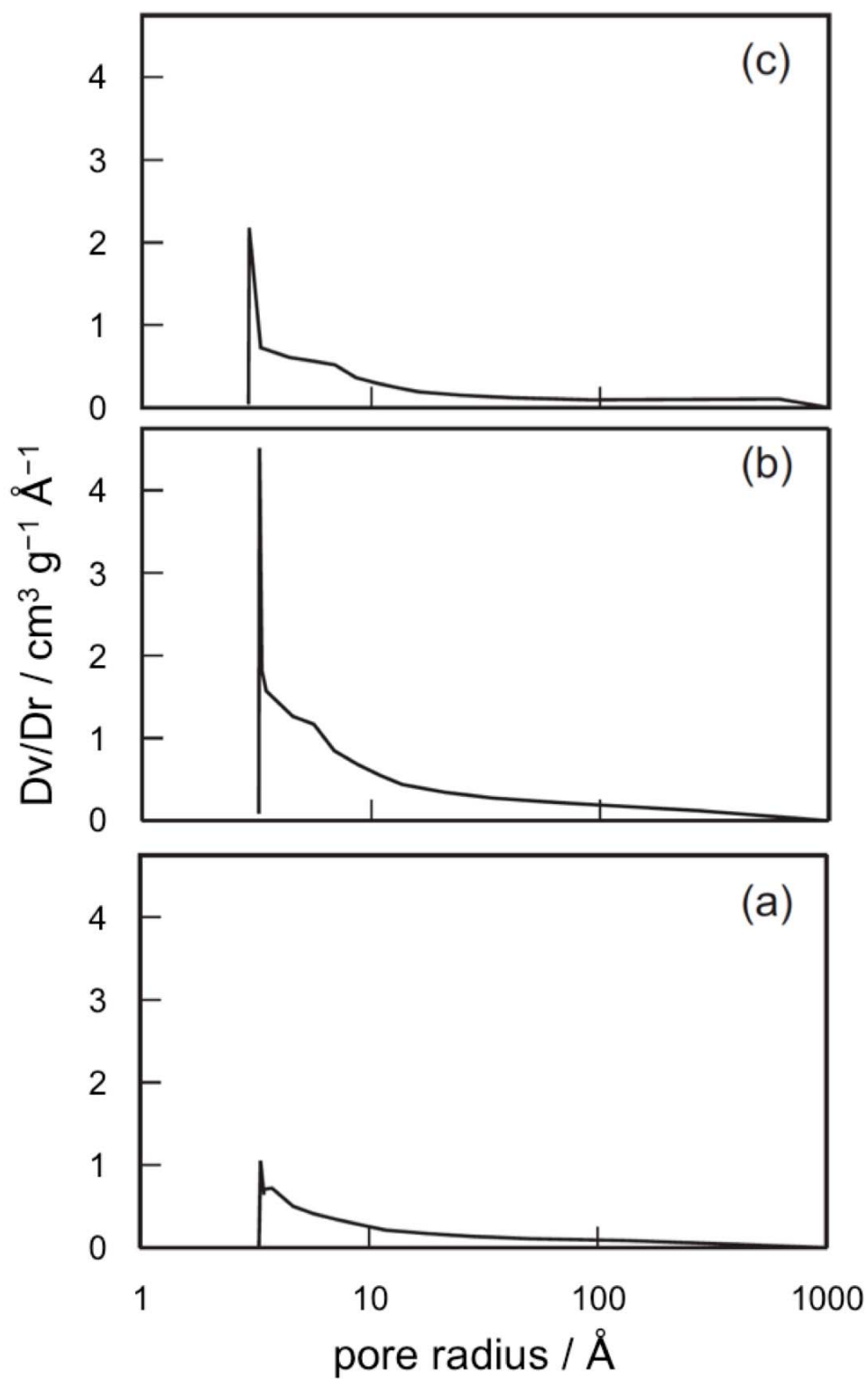


Fig. 4-4-10. Pore size distribution curves of H₂-reduced Pt/MoO₃(15) with average valences of (a) 2.9, (b) 2.1, and (c) 1.6.

平均価数の H_2 還元 $\text{Pt}/\text{MoO}_3(15)$ は、 $3\sim 50\text{ \AA}$ の細孔径を有することが分かった。異なる Mo 価数を有する触媒間において、細孔径分布に目立った違いは、現れなかった。しかし、 D_v/D_r 値は、Mo の平均価数に依存していた。細孔構造は、約 2.0 の平均価数まで発達する可能性がある。さらに還元すると D_v/D_r 値が低下し、細孔の破壊が示唆された。 H_2 還元 $\text{Pt}/\text{MoO}_3(30)$ と H_2 還元 $\text{Pt}/\text{MoO}_3(60)$ の細孔径分布測定結果は、 H_2 還元 $\text{Pt}/\text{MoO}_3(15)$ と同様の孔径分布測定結果であった。表面積と細孔容積との関係を Fig. 4-4-11 に示す。 H_2 流量に関わらず、表面積と細孔容積の間に良好な相関関係が見られた。これらの結果は明らかに、 Pt/MoO_3 の H_2 還元は、表面積の増大をもたらす細孔の形成を伴っていたこと、

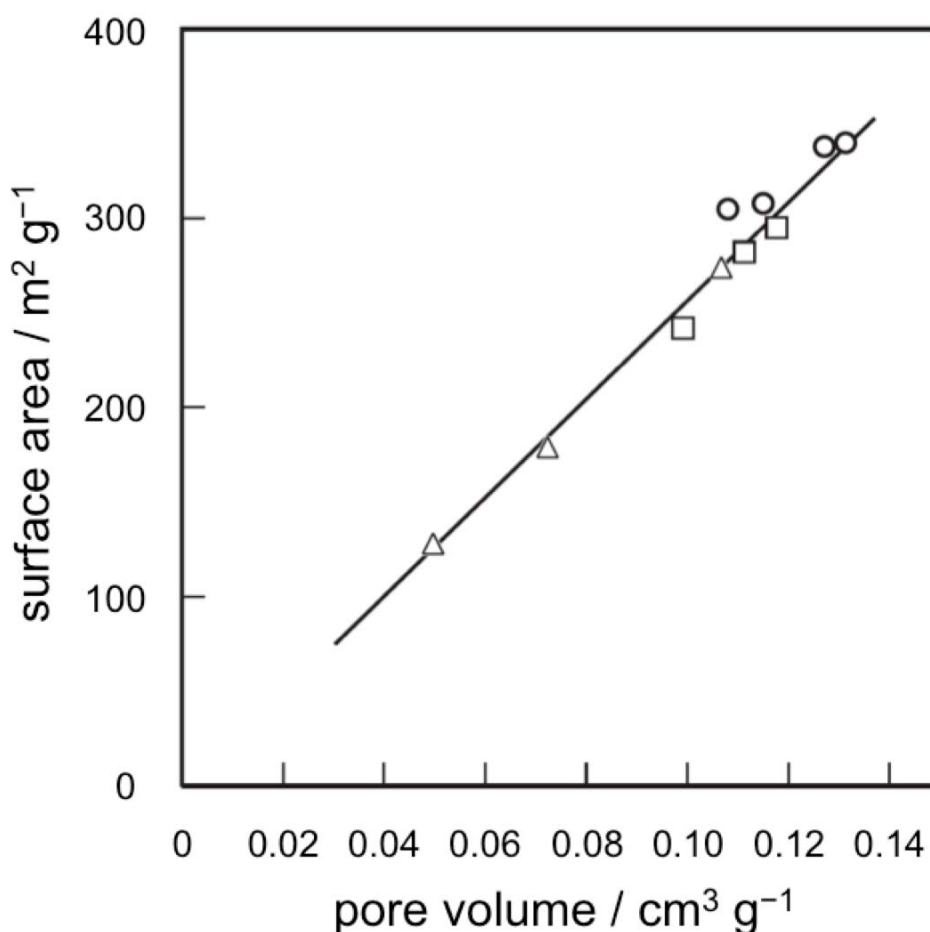


Fig. 4-4-11. Relationship between the surface area and the pore volume. Catalyst: ○, $\text{Pt}/\text{MoO}_3(15)$; □, $\text{Pt}/\text{MoO}_3(30)$; △, $\text{Pt}/\text{MoO}_3(60)$.

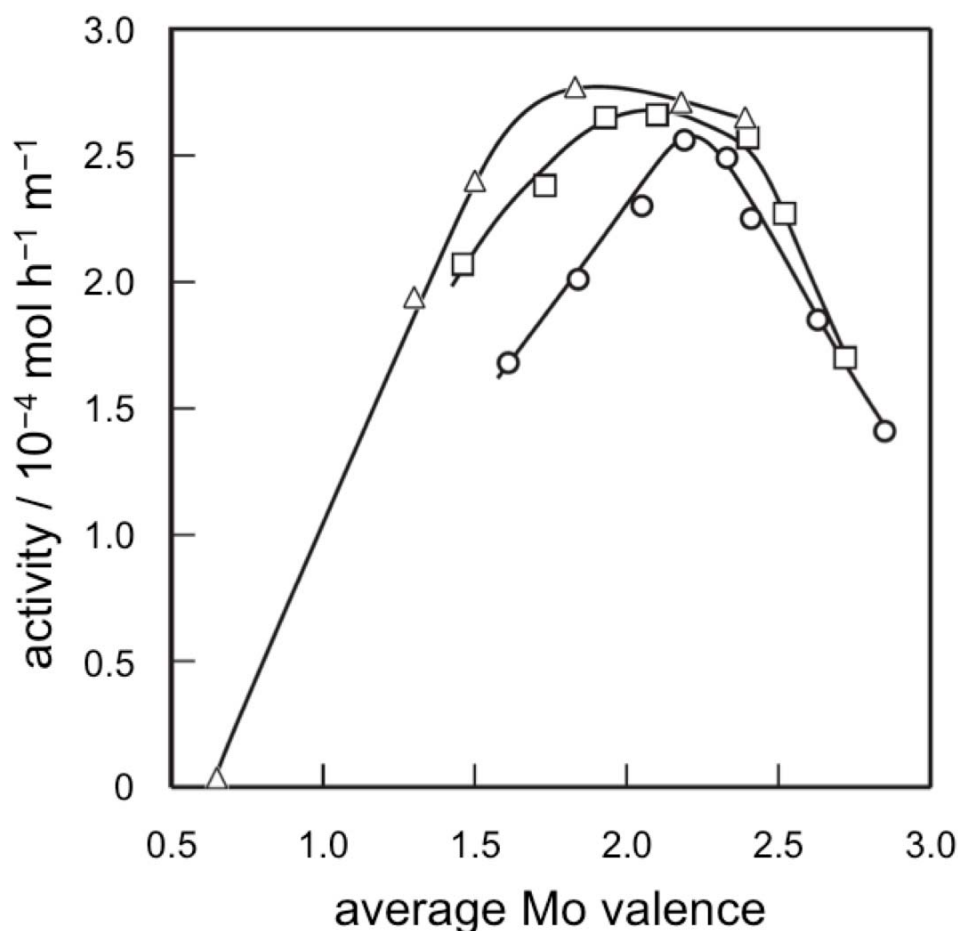


Fig. 4-4-12. The isomerization activity of Pt/MoO₃ reduced at H₂ flow rates of 15 ml/min (○), 30 ml/min (□), and 60 ml/min (△) as a function of average Mo valence.

および、還元が遅い速度で行われた際に、おそらく Mo 金属の形成の遅延に起因して、低い Mo の平均価数においても、細孔構造が保持されていたことを示している。

表面積が還元条件によって著しく変化するため、Fig. 4-4-6 に示した異性化活性を表面積を考慮して再評価する。Fig. 4-4-12 に、Mo の平均価数に対する単位面積当たりの異性化活性の依存性を示す。Mo の平均価数が 2.2 以下の時、異なる H₂ 流量で還元した触媒間において、異性化活性に目立った違いは見られなかった。2.2 より低い Mo の平均価数において、Pt/MoO₃(60)は、最も活性な触媒であり、最も低い活性の触媒は Pt/MoO₃(15)であった。さらに、H₂ 流量が

増大すると、最大活性が低い Mo の平均価数に現れた。これらの現象は、現在のところ実験的証拠はないが、触媒組成物に関連すると考えている。これについては、さらなる論文で説明する。

4-4-4 結論

H₂還元 Pt/MoO₃ のヘプタン異性化活性は、還元過程における還元時間と H₂ の流量で著しく変化した。H₂還元 Pt/MoO₃ の Mo の平均価数は、H₂ 流量にかかわらず、異性化活性を決定するために重要であったが、15 mL/min の H₂ 流量での還元は、最も活性な触媒を与えた。

Pt/MoO₃ の表面積は、還元条件に応じて、773 K における還元後に著しく増大した。還元時間に加えて、H₂ 流量が表面積を決定するために重要なパラメータであった。還元速度は、H₂ 流量の影響を受け、遅い速度での還元の進行により、より大きな表面積を有する還元生成物が生成した。これらの結果に基づいて、大きな表面積と高い異性化活性は、還元速度を減速することにより得ることが可能であると結論する。還元生成物は、MoO_xH_y と Mo 金属相から構成されるが、その組成は還元速度によって異なっていた。すなわち、還元が遅い速度で行われたとき、低い Mo の平均価数においてさえも MoO_xH_y は保持された。H₂還元 Pt/MoO₃ は、3-50 Å の直径の細孔を有し、表面積と細孔容積との間に良好な相関関係が見られた。

参考文献

- [1] M. Boudart, R. Levy, *Science* 181 (1973) 547-549
- [2] J.S. Lee, S. Locatelli, S.T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 125 (1990) 157-170.
- [3] H.C. Woo, K.Y. Park, Y.G. Kim, I. Nam, J.S. Chung, J.S. Lee, *Appl. Catal.* 75 (1991) 267-280.
- [4] F.H. Ribeiro, M. Boudart, R.A. Dalla Betta, E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 498-513.
- [5] E. Iglesia, J.E. Baumgartner, F.H. Ribeiro, M. Boudart, *J. Catal.* 131 (1991) 523-544.
- [6] E. Iglesia, F.H. Ribeiro, M. Boudart, J.E. Baumgartner, *Catal. Today* 15 (1992) 307-337.
- [7] E.A. Blekkan, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, J. Guille, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1657-1664.
- [8] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M.J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251-267.
- [9] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, E.G. Derouane, S. B. Derouane-Abd Hamid, M. J. Ledoux, *Appl. Catal. A* 215 (2001) 175-184.
- [10] A. Goguet, S. Shekhtman, F. Cavallaro, C. Hardacre, F.C. Meunier, *Appl. Catal. A* 344 (2008) 30-35.
- [11] T. Matsuda, Y. Hirata, M. Suzuki, H. Sakagami, N Takahashi, *Chem. Lett.* (1999) 873-874.
- [12] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami, N Takahashi, *Appl. Catal. A* 193 (2000) 185-193.
- [13] F.C. Meunier, *Chem. Comm.* 15 (2003) 1954-1955.
- [14] F.C. Meunier, F. Cavallaro, T. Le Goaziou, A. Goguet, C. Rioche, *Catal. Today* 112 (2006) 64-67.
- [15] H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, A. Katrib, *Appl. Catal. A* 383 (2010) 141-148.
- [16] H. Al-Kandari, A.M. Mohamed, S.Al.-Kandari, F. Al-Kharafi, G.A. Mekhemer, M.I. Zaki, A. Katrib, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 368-369 (2013) 1-8.

- [17] P. Wehrer, S. Libs, L. Hilaire, *Appl. Catal. A* 238 (2003) 69-84.
- [18] P. Wehrer, C. Bigey, L. Hilaire, *Appl. Catal. A* 243 (2003) 109-119.
- [19] E. Torres-Gracia, G. Rodriguez- Rodriguez-Gattorno, J. A. Ascencio, L.O.Aleman-Vazquez, J.L. Cano-Dominguez, A. Martinez-Hernandez, P. Santiago-Jacinto, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17518-17525.
- [20] G. Rodriguez-Gattorno, M. Martines-Hernandez, L.O. Aleman-Vazquez, E. Torres-Gracia, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 117-124.
- [21] D. Wang, D.S. Su, R. Schlögl, *Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 1007-1014.
- [22] T. Cotter, B. Frank, W. Zhang, R. Schlögl, A. Trunschke, *Chem. Matter.* 25 (2013) 3124-3136.
- [23] F. Uchijima, T. Takagi, H. Itoh, T. Matsuda, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1077-1083.
- [24] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 155-164.
- [25] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, *Catal. Today* 81 (2003) 31-42.
- [26] T. Matsuda, S. Uozumi, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 665-672.
- [27] P. Wehrer, L. Hilaire, E. Petit, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 249-258.
- [28] H. Sakagami, Y. Asano, N. Takahashi, T. Matsuda, *Appl. Catal. A* 284 (2005) 123-130.
- [29] H. Sakagami, Y. Asano, T. Ohno, N. Takahashi, H. Itoh, T. Matsuda, *Appl. Catal. A* 297 (2006) 189-197.
- [30] T. Ohno, Z. Li, N. Sakai, H. Sakagami, N. Takahashi, T. Matsuda, *Appl. Catal. A* 389 (2010) 52-59.
- [31] T. Matsuda, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4430-4436.
- [32] T. Matsuda, A. Hanai, F. Uchijima, H. Sakagami, N. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2002) 1165-1171.

- [33] T. Matsuda, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A 213 (1999) 83-90.
- [34] S.T Oyama, J.C. Schlatter, J.E. Metcalfe, J. M. Lambert, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1639-1648.

第5章 総括

本研究では、貴金属担持触媒の金属成分と活性が関与する触媒系（Rh/AC, Rh/Y）と、担持した金属成分が前処理において活性点の形成に重要となる触媒系（Pt/MoO₃）の触媒特性について検討した。各章で得られた結果を要約して述べ、総括とする。

第2章の1では、以下の結果が得られている。(i) プロピレンヒドロホルミル化で C₇-ケトン生成は、観察することができなかったが、Rh/AC 触媒上のブタナール生成は、プロパナール生成と同様に触媒作用を受けていること。(ii) 473 K において CO 処理した触媒上でのアルデヒド生成の活性サイトは、未処理触媒上と比較して、ブタナール生成の n/iso-比がより高い比を示すこと。得られた結果に基づいて、エチレンヒドロホルミル化における 3-ペンタノン生成に寄与する活性サイトの位置は、活性炭担体上の狭い細孔内であることが示唆された。

第2章の2では、結論として、ロジウム担持量の変化に対する Rh(C)/AC 上の Rh 種の分散度プロファイルは、CO 吸着および XPS 法によって Rh(N)/AC 上の Rh 種の分散度プロファイルとは非常に異なることがわかった。Rh(C)/AC では、Rh 種は活性炭担体の細孔全体に高分散な形態で主に存在している。しかしながら、Rh(N)/AC では、優勢 Rh 種は、低 Rh 担持の領域において、比較的大きな金属粒子であることがわかり、これに対して、高分散 Rh 種の形成は、Rh 担持量の増加に伴って増加した。CH₄ と D₂ 間の交換反応における触媒挙動は、触媒上の Rh 分散度の違いをよく反映していた。高分散相をより高い濃度で含有する触媒が、より高い見かけの活性化エネルギーと、CH₃D/CD₄ の生成比率がより高い値を示した。

第3章では、Rh/Y-zeolite は、C₂H₅CN 生成に対して非常に高い選択性を有し、C₂H₄ と NH₃ からの C₂H₅CN 生成に対して非常に効果的であることがわか

った。現時点において、 C_2H_4 と NH_3 からの HCN 生成に対する反応機構を、明らかにしていないが、 C_2H_4 と HCN との間の反応が、 C_2H_5CN 生成に対する反応経路であると考えている。

第4章の1では、水素モリブデンブロンズの1つのタイプである $H_{1.55}MoO_3$ の物理的特性および触媒特性について検討した。 $H_{1.55}MoO_3$ の物理的特性および触媒特性は、 H_2 還元により著しく変化した。 $H_{1.55}MoO_3$ の特性に対する H_2 還元の影響は、 Pt/MoO_3 での H_2 還元の影響と類似していたが、 MoO_3 での H_2 還元の影響とは異なっていた。ペンタン異性化およびプロパン-2-オール脱水に対する H_2 還元 $H_{1.55}MoO_3$ の触媒活性は、 H_2 還元 Pt/MoO_3 と同程度であったが、 H_2 還元 MoO_3 の活性よりはるかに高かった。 $H_{1.55}MoO_3$ および Pt/MoO_3 の還元では、 MoO_xH_y 相が H_xMoO_3 の分解後に形成した。対照的に、 H_xMoO_3 および MoO_xH_y が生成しなかった、そして、還元を 673 K 以上で行ったとき、 MoO_3 から MoO_2 と Mo 金属との混合物を得た。これらの結果から、モリブデンの水素ブロンズである H_xMoO_3 が、活性な MoO_xH_y 相の前駆体になると結論した。

第4章の2では、3つのタイプの水素モリブデンブロンズ、 $H_{0.8}MoO_3$ 、 $H_{1.1}MoO_3$ 、および $H_{1.6}MoO_3$ の表面積に及ぼす H_2 還元の影響を検討した。表面積は、 Mo の平均価数が減少すると増加し、2~2.5の Mo 原子価で最大に達した。 H_2 還元試料の表面積は、特定の Mo 価数で比較したところ、水素量が多いとブロンズは、より高い表面積を示した。 $H_{1.6}MoO_3$ は、 MoO_2 を生成することなく、モリブデンオキシヒドリド、 MoO_xH_y 、に還元された。対照的に、 $H_{0.8}MoO_3$ は、還元の過程で、 MoO_xH_y と MoO_2 の混合物に転換した。XRD と TPR の研究は、 $H_{1.6}MoO_3$ がアモルファス化合物に分解し、そして MoO_xH_y に順次還元されることを示した。 Mo_4O_{11} と MoO_2 相が、 N_2 気流中において $H_{1.6}MoO_3$ の熱処理によって生成した場合には、表面積は、 H_2 還元によって多少変化し、 MoO_xH_y の生成は、観察されなかった。 MoO_2 の生成を伴わない MoO_xH_y への H_xMoO_3 の還元は、表面積の増加を伴い、 MoO_xH_y の生成は、 H_xMoO_3 中の水素の量によって支配されたことをこれらの結果から結論する。

第4章の3では、ヘプタン、2-プロパノール、シクロヘキセンの反応に対す

る H_2 還元 Pt/MoO_3 の触媒活性に及ぼす Na 担持の影響を検討した。ヘプタン異性化と 2-プロパノール脱水に対する触媒活性は、Na 担持量の増加に伴い急激に減少したが、一方、シクロヘキセンに対する水素化活性は、Na 含有量の増加によって向上した。 NH_3 -TPD の結果は、 H_2 還元による酸点の生成は、Na の存在下で抑制されたこと、そして、 H_2 還元 $\text{Pt}/\text{Na-MoO}_3$ の低い酸性度が、ヘプタン異性化と 2-プロパノール脱水に対する低活性の原因であることを示した。TPR と XRD の研究は、モリブデンの水素ブロンズである $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ の生成は、Na の存在下で抑制されたこと、および、 $\text{Pt}/\text{Na-MoO}_3$ の還元が、 MoO_2 の生成に関与することを示した。これらの結果から、 H_2 還元 $\text{Pt}/\text{Na-MoO}_3$ の低い酸性度は、 MoO_2 生成を含む還元プロセスに起因すること、および、 MoO_xH_y への $\text{H}_{1.68}\text{MoO}_3$ の還元は、酸点の生成を伴うと考えている。

第4章の4では、 Pt/MoO_3 の還元生成物の物理的特性および触媒特性に及ぼす Pt/MoO_3 還元過程における H_2 流量の影響について検討した。 H_2 還元 Pt/MoO_3 のヘプタン異性化活性は、還元過程における還元時間と H_2 の流量で著しく変化した。 H_2 還元 Pt/MoO_3 の Mo の平均価数は、 H_2 流量にかかわらず、異性化活性を決定するために重要であったが、15 mL/min の H_2 流量での還元は、最も活性な触媒を与えた。

Pt/MoO_3 の表面積は、還元条件に応じて、773 K における還元後に著しく増大した。還元時間に加えて、 H_2 流量が表面積を決定するために重要なパラメータであった。還元速度は、 H_2 流量の影響を受け、遅い速度での還元の進行により、より大きな表面積を有する還元生成物が生成した。これらの結果に基づいて、大きな表面積と高い異性化活性は、還元速度を減速することにより得ることが可能であると結論する。還元生成物は、 MoO_xH_y と Mo 金属相から構成されるが、その組成は還元速度によって異なっていた。すなわち、還元が遅い速度で行われたとき、低い Mo の平均価数においてさえも MoO_xH_y は保持された。 H_2 還元 Pt/MoO_3 は、3–50 Å の直径の細孔を有し、表面積と細孔容積との間に良好な相関関係が見られた。

以上の結果より、Rh/AC 上のエチレンヒドロホルミル化において、C=C 結合

への CO の挿入で考えると、C-C-CO のように 1 つの 2 重結合に対して 1 つの CO が挿入される場合は、触媒上の Rh 金属粒子、高分散 Rh 種で反応が進行する。しかし、C-C-(CO)-C-C のように CO が 2 つの 2 重結合に挿入される場合は、高分散 Rh 種上で進行することを明らかにした。

また、Rh/Y 上でのエチレンとアンモニアからのプロピオニトリルの生成では、C-C 結合の切断と C-C 結合の形成の両方が必要である。本研究で考えている反応経路でプロピオニトリルが生成する場合 (C=C 結合に CN が挿入して C-C-CN を形成), Rh/Y 上に存在す Rh 種が関与していることが分かった。また, C=C からの CN 生成にも Rh 種が関与していることが示唆された。

Pt/MoO₃ のアルカン異性化では、活性相と考えている MoO_xH_y 相の生成に Pt が関与していて、水素処理条件の還元時間および水素流量の影響から、高い異性化活性と高表面積を有する触媒は、還元速度を遅くすることにより得られることを明らかにした。

本研究で得られた結果は、貴金属担持触媒が関与する反応である、オレフィンヒドロホルミル化、オレフィンとアンモニアの反応、アルカン類の骨格異性化に用いられる触媒の触媒設計に重要な知見を与えると考えられる。また、他の分野においても使用されている、貴金属担持触媒の今後も益々重要性が増すとともに、その取り組みがさらに活発になる「触媒設計」において重要な知見を与えるものと考えられる。

公表論文リスト

第2章

H. Sakagami, N. Ohta, S. Endo, T. Harada, N. Takahashi, T. Matsuda: Location of Active Sites for 3-Pentanone Formation during Ethene Hydroformylation on Rh/Active-carbon Catalyst, *J. Catal.*, Vol. **171**, Issue 2, pp. 449-456 (1997).

H. Sakagami, S. Ogata, N. Takahashi, T. Matsuda: Effects of rhodium dispersion on catalytic behavior of Rh/active carbon catalysts for H/D exchange reaction between CH₄ and D₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. **3**, No. 10, pp. 1930-1934 (2001).

第3章

N. Takahashi, H. Sakagami, T. Kamishima, S. Azuma, T. Matsuda: Propionitrile Formation from Ethene and Ammonia over Rh/Y-zeolite, *Catal. Lett.*, Vol. **36**, Nos. 3-4, pp. 241-244 (1996)

第4章

H. Sakagami, Y. Asano, N. Takahashi and T. Matsuda: H₂ reduction of hydrogen molybdenum bronze to porous molybdenum oxide and its catalytic properties for the conversions of pentane and propan-2-ol, *Appl. Catal. A: General*, Vol. **284**, Issues 1-2, pp. 123-130 (2005).

H. Sakagami, Y. Asano, T. Ohno, N. Takahashi, H. Itoh and T. Matsuda: Reduction of H_xMoO₃ with different amounts of hydrogen to high surface area molybdenum oxides, *Appl. Catal. A: General*, Vol. **297**, Issues 2, pp. 189-197 (2006).

H. Sakagami, T. Ohno, N. Takahashi, H. Itoh and T. Matsuda: The effects of Na loading on catalytic properties of H₂-reduced Pt/MoO₃ for Heptane isomerization, *J. Catal.*, Vol. **241**, Issue 2, pp. 263-303 (2006).

H. Sakagami, T. Ohno, H. Itoh, Z. Li, N. Takahashi, T. Matsuda: Physical and catalytic properties of Pt/MoO₃ reduced at different H₂ flow rates, *Appl. Cataly. A: General*, Vol. **470**, pp. 8-14 (2014).

謝辞

本論文を結ぶにあたり，本研究の遂行ならびに本論文作成において，ご指導，ご協力頂いた方々に深く感謝の意を表します。

まず，北見工業大学マテリアル工学科 高橋信夫教授には，本学に着任し研究をはじめるにあたり，研究の方向性を示して頂き，今日に至るまで，終始ご指導と多くのご助言を賜り，心より深く感謝いたします。

また，北見工業大学マテリアル工学科 松田剛教授には，日頃より多くのご助言を賜り，また，研究者としての姿勢も学ばせていただき，心より感謝いたします。

さらに，本論文を審査して頂きました北見工業大学マテリアル工学科 南尚嗣教授，村田美樹教授，同大学バイオ環境化学科 岡崎文保准教授，菅野亨准教授には，有益なご助言を賜り心より感謝いたします。

北見工業大学マテリアル工学科 伊藤英信准教授，大野智也准教授には，実験のご協力や有益なご助言を賜り，深く感謝いたします。

北見工業大学環境・エネルギー研究推進センター 庄子仁教授には，本論文作成にあたり貴重なご助言を賜り，深く感謝いたします。

太田直樹氏，東忍氏，上島拓生氏，原田照幸氏，遠藤俊輔氏，内島典子氏，尾方進吾氏，木田真人氏，浅野陽子氏，李稚鷗氏をはじめとする触媒機能材料研究室の卒業生の皆さんに感謝いたします。

故千葉俊郎先生，ならびに，故高橋行雄先生には，本学大学院在学中に熱心なご指導を賜り，研究の基礎を学ばせていただき，心より感謝申し上げます。

最後に，日頃から温かく見守り，励まし，支えてくれた妻と子供達に改めて感謝します。

2014 年 3 月 坂上 寛敏

