

一酸化炭素の水素化用担持鉄-コバルト-ニッケル系 合金触媒に関する研究

石原, 達己

<https://doi.org/10.11501/3054271>

出版情報 : 九州大学, 1990, 工学博士, 論文博士
バージョン :
権利関係 :



一酸化炭素の水素化用担持鉄—コバルト—

ニッケル系合金触媒に関する研究

石 原 達 己

①

一酸化炭素の水素化用担持鉄－コバルト－
ニッケル系合金触媒に関する研究

平成2年12月

石 原 達 己

第1章	緒 論	1
第1節	緒 言	2
第2節	一酸化炭素と水素の触媒表面への吸着と反応性	11
第3節	合金触媒と触媒設計	20
第4節	合金触媒によるCOの水素化反応	27
第5節	本研究の目的と概要	
第2章	鉄-コバルト-ニッケル系合金触媒による一酸化炭素の水素化反応	33
第1節	緒 言	34
第2節	実 験	37
第3節	担持Fe-Co-Ni系合金触媒の合金形成の確認および粒子サイズ分布	40
第4節	TiO ₂ 担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCOの水素化反応	43
第5節	SiO ₂ 担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCOの水素化反応	46
第6節	反応条件の及ぼす影響	47
第7節	本章のまとめ	
第3章	COおよびH ₂ の吸着状態に及ぼす鉄-コバルト-ニッケルの合金効果	50
第1節	緒 言	51
第2節	実 験	53
第3節	合金触媒の電子状態および吸着サイトの検討	59
第4節	H ₂ の吸着状態とCO水素化活性との関係	60
第5節	COの吸着状態とCOの水素化における選択性	63
第6節	COおよびH ₂ の競争吸着に及ぼす合金化効果	65
第7節	H ₂ の反応性に及ぼす合金化効果	67
第8節	本章のまとめ	
第4章	添加物による一酸化炭素の水素化反応における生成物制御	71
第1節	緒 言	72
第2節	実 験	72
第3節	アルカリ金属添加による生成物制御	74
第4節	バナジウム添加による生成物制御	75
第5節	マンガン、クロム、モリブデン添加に	

による生成物制御	
第6節 本節のまとめ	82
第5章 コバルト-ニッケル系合金触媒によるCO水素化に及ぼす担体酸化物の影響	
第1節 緒言	85
第2節 実験	87
第3節 担持Co-Ni合金触媒の結晶状態および粒子サイズ	87
第4節 NOをProbe MoleculeとするIR法による合金-担体間の電子的相互作用の検討	88
第5節 COの水素化に与ぼす担体酸化物の影響	91
第6節 COおよびH ₂ の吸着状態に及ぼす担体酸化物の影響	93
第7節 H ₂ の活性化に及ぼす担体酸化物の影響	96
第8節 本節のまとめ	98
第6章 コバルト-ニッケル系合金触媒における複合酸化物の担体への応用	
第1節 緒言	103
第2節 実験	103
第3節 複合酸化物担持Co-Ni合金触媒によるCO水素化反応	105
第4節 MnO-ZrO ₂ 系複合酸化物の結晶構造	117
第5節 MnO-ZrO ₂ 系複合酸化物担体の組成がCO水素化活性、選択性に及ぼす影響	120
第6節 MnOとZrO ₂ の複合化による新しい酸性点の出現	121
第7節 Co-Ni合金の電子状態と複合酸化物の酸性度の関係	122
第8節 MnO-ZrO ₂ 系複合酸化物担体がCOおよびH ₂ の吸着状態に及ぼす影響	123
第9節 反応条件の検討	125
第10節 本章のまとめ	127
第7章 Co-Ni/MnO-ZrO ₂ 触媒とゼオライト触媒との組合せによる一酸化炭素の水素化反応の生成物制御	
第1節 緒言	130
第2節 実験	131

第3節	Co-ni/MnO-ZrO ₂ とゼオライト触媒との混合方法および混合比の検討	133
第4節	種々のゼオライト触媒との組合せによるCO水素化における生成物の制御	135
第5節	モデル反応による生成物シフトの解析	140
第6節	分枝状パラフィンの生成に及ぼすゼオライト触媒の酸性度の影響	142
第7節	反応条件の検討	144
第8節	本章のまとめ	146
第8章	本研究の総括	151

第 1 節 緒 言

一酸化炭素の水素化反応に関する研究の歴史は古く、1923年にFischerとTropschがアルカリを添加した鉄触媒を用い、炭化水素油の合成を試みたことから始まる¹⁾。触媒の種類およびその状態により、一酸化炭素の水素化反応では生成物は異なるので、一酸化炭素の水素化反応はモデル反応の1つと考えられている²⁾。さらに一酸化炭素を水素化して得られる炭化水素は燃料、化学原料として有用な化合物が多く、エネルギーと資源の観点から最も重要な反応の1つである。従来から非常に多くの研究が行われてきたにもかかわらず、反応機構をはじめとし、多くの課題が残されている。図1-1に一酸化炭素の水素化反応に関する研究の体系と代表的な触媒材料をまとめて示す³⁾。代表的な触媒プロセスとしてFe触媒を用いるF-T合成⁴⁾、Cu-Cr-O系触媒を用いるメタノール合成⁵⁾などが挙げられる。一酸化炭素の水素化反応における最も大きな課題は高い活性を有し、アルコール、ガソリン、オレフィンなど高付加価値な化合物を選択的に合成する触媒材料の開発にある。主に金属間の電子的な相互作用により、合金化は触媒活性、選択性に著しい影響を与える。本論文では一酸化炭素の水素化用触媒として従来から研究されてきた鉄、コバルト、ニッケルの合金化により新しい触媒作用の発現を期待し、一酸化炭素の水素化に及ぼす合金化効果を解明するとともに、合金と担体間の相互作用について検討する。さらに酸化物担持合金触媒と酸性酸化物との組合せにより、高オクタン価ガソリンの直接合成に適する触媒系の開発を目的とする。本章ではCOとH₂の吸着状態とその反応性について述べた後、合金触媒に関する従来の研究をまとめる。さらに一酸化炭素

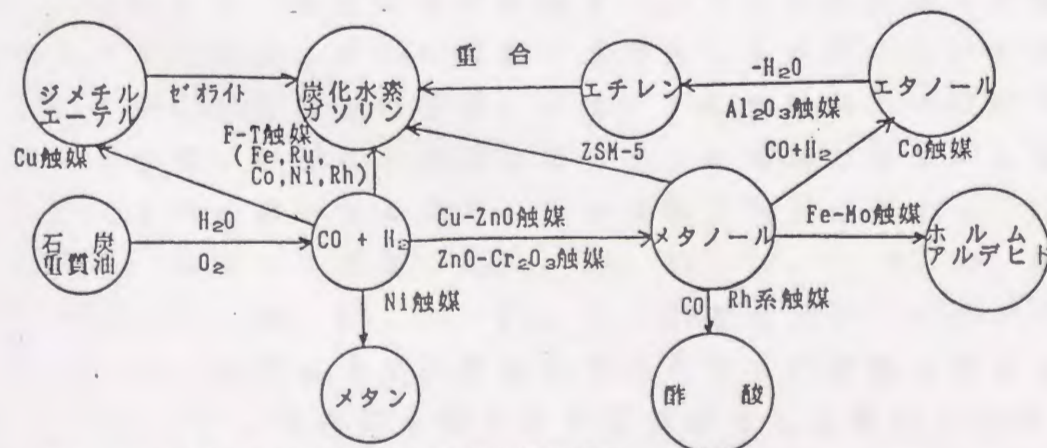


図1-1 合成ガス転化反応と代表的な触媒材料

の水素化における合金触媒の研究状況を述べ、本論文の意義を明確にする。

第2節 一酸化炭素と水素の触媒表面への吸着とその反応性

一酸化炭素の水素化における炭化水素の合成反応の第1段階は触媒表面へのCOとH₂の解離吸着であり、活性、選択性はCOとH₂の吸着状態に強く依存すると考えられている。しかし、COとH₂の吸着状態と触媒活性、選択性の関係は解明されていない。本節では触媒上へのCOとH₂の吸着について触媒表面における水素の挙動を中心にまとめるとともに、一酸化炭素の水素化反応に対し提唱された主な反応機構をまとめ、一酸化炭素の水素化で炭化水素の合成に適した触媒に必要な吸着特性を考察する。

2-1 金属上へのCOとH₂の吸着

金属上への吸着においてCOは最高被占軌道の5σの電子を金属の空軌道に供与し、同時に金属のd軌道からCOの最低空軌道の2π軌道へ電子移行（逆共与）され、金属上に吸着する⁶⁾。一方、H₂は金属表面で容易に解離し、水素原子として吸着すると考えられている⁷⁾。図1-2に遷移d-

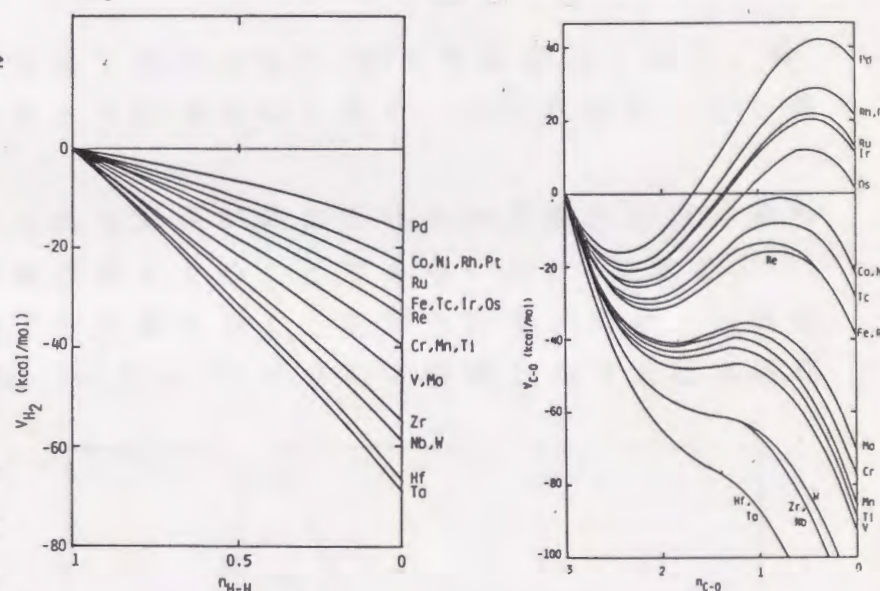


図1-2 H₂およびCO吸着のポテンシャルエネルギー曲線
(E. Miyazaki, J. Catal., 65, 84 (1980))

金属上のH₂およびCO吸着におけるポテンシャルエネルギー曲線を示す⁸⁾。図に示すようにCOおよびH₂の吸着の活性化エネルギーはいずれも負であり、H₂およびCOは金属上に吸着しやすい。H₂の吸着では安定な分子状吸着種は存在せず、いずれの金属においても解離状である。一方、COの吸着ではV_{C-O}に極小値があるので、分子状吸着種が存在する。ポテンシャルエネルギー曲線から室温ではMo, Cr, Mn, Ti, V, W, Zr, Nb, Ta, Hfでは解離型吸着、Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Osでは分子状吸着が安定であり、Co, Ni, Tc, Fe, Reでは分子状吸着種は存在するが解離に要するエネルギー(E_a^{C+O})は小さく温度の上昇とともに解離する比較的不安定な分子状吸着種と考えられる⁹⁾。一酸化炭素の吸着状態としてLinear, Bridge,

twinの3種類の存在が
赤外吸収の研究から明
らかにされている⁹⁾。

しかし、水素の吸着状
態については有効なキ
ャラクタリゼーション
の手法が無いので、殆
ど解明されていない。
表1-1に各金属における

COとH₂の化学吸着状態
をまとめて示す^{8,10)}。
表1-1に示すようにCO,

H₂両原子をとともに吸着、活性化できるのはIV AからVIII族金属であり、特
にVIII族金属はCO, H₂両分子をとともに活性化し易く、COの水素化に対し高
い活性を示す。

水素化用触媒として用いられる元素が備えているべき条件は反応条件
下で水素分子を原子状に解離吸着させることである。表1-1に示すよう
にII～VIII族の金属に水素は化学吸着することが知られているが、VI族の
Ti, ZrではH₂の吸着熱は150 kcal/molと大きく、吸着した水素は水素化
物として安定化し、活性
水素種を与えない。一方、
VIII族の元素では水素の吸
着熱はいずれも約40 kcal
/molとなっており、水素
の活性化に優れる¹¹⁾。

昇温脱離を中心とする
VIII族金属上でのH₂, COの
吸着状態の研究からCOの
水素化反応中におけるCO
とH₂の吸着、活性化状態
が推定されてきた。Ni,
Ru, Rhなどの単結晶にお
ける研究から金属上の水
素の吸着は結晶面による
違いはなく、構造鈍感と

表1-1 金属上におけるCOおよびH₂の吸着

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	IB	IIb	IIIb	IVb
Li											
Na	Hg ⁻								Al ⁻		
K ⁻	Ca ⁺	Sc ⁺							Cu ⁻	Zn ⁻	Ga
Rb	Sr ⁺	Y ⁺							Ag ⁻	Cd ⁻	In ⁻ Sn ⁻
Cs	Ba ⁺	La ⁺							Au ⁻	Hg ⁻	Tl ⁻ Pb ⁻

○ : CO化学吸着する + : H₂化学吸着する - : H₂吸着しない
[] : CO, H₂ともに吸着可能な金属
(Z. Knorr, Catalysis, vol. 3, chap. 5, Academic Press (1982)から引用)

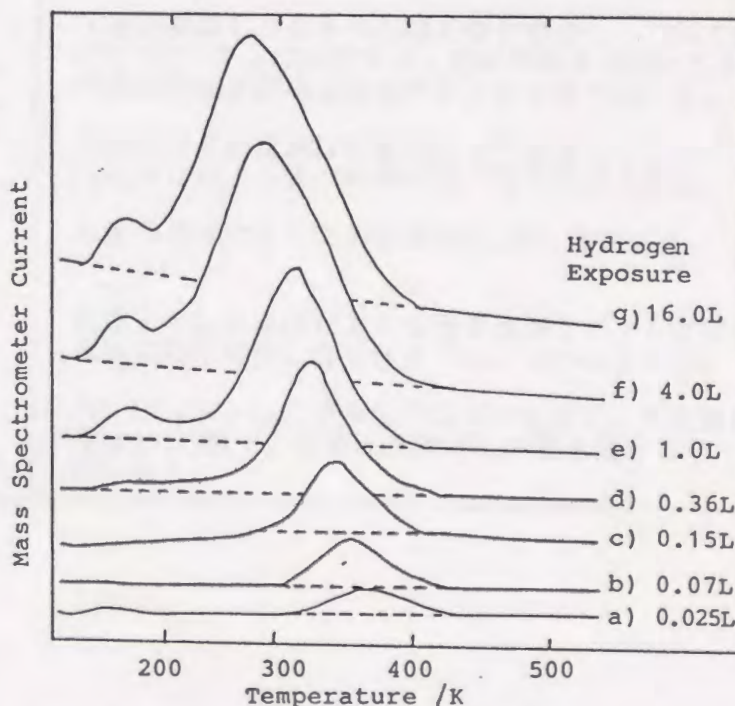


図1-3 Rh(111)上のH₂のTPDスペクトル
(J.T. Yates et al., Surf. Sci., 84, 427 (1979))

表1-2 COが吸着した金属上におけるH₂の吸着に関する研究例

触 媒	研究者	H ₂ の性質	主 な 結 果
Ni	Wedler (1975)	吸着熱	吸着COの存在で吸着水素の吸着熱は増加し、吸着H ₂ の存在で吸着CO量は増加する。
	White (1980)	脱離種	Ni(100)面に低温(～100 K)で水素を吸着させた後、COを吸着させTPDを測定するとΣ状態とよばれる新しいピークが出現する。Σ状態はCO吸着によるCOとH ₂ の共吸着状態と推定。
	White (1983)	脱離温度	Ni(100)面ではCOおよびH ₂ の共吸着によりピークは低温側へシフト。COおよびH ₂ は偏析して吸着。(100)面との違いは吸着サイトの密度の違いによる。
	Craig (1984)	反応性	室温でも吸着H ₂ 、COの親和的な共存状態があり、相互作用が強い。COの吸着はH ₂ の吸着より強い。
Ru	Kraemer (1975)	仕事関数	COで覆われた表面には水素が吸着しにくく、仕事関数の変化はない。H ₂ で覆われた表面はCOの吸着とともに変化し、COの値へ近づく。
	White (1982)	脱離温度	(100)面ではCOの吸着によりH ₂ の脱離ピークは低温側へシフトする反発現象が見られる。
Ni, Ru, Rh	Bell (1985)	吸着量	室温以上でのH ₂ 吸着は吸着サイトの幾何学的構造に依存する。いずれの金属もCO吸着によりH ₂ の吸着は著しく抑制される。
Ni/SiO ₂	Ko (1985)	COのIR吸収波数	赤外分光法からH ₂ の共存によりCOの吸収波数は高波数側へシフトし、吸収強度は増加する。CO間の強いdipole-dipole相互作用が水素の存在で強められる。
	Zagli (1979)	反応性	COを前吸着したのちもH ₂ はかなり吸着し、710Kで吸着COの1/3はメタンに転換する。逆の操作を行なってもCOとH ₂ は親和的相互作用を失わずにメタンを生成する。
Ru/Al ₂ O ₃	Bossi (1980)	反応性	CO同位体交換反応は吸着H ₂ により抑制されるが、これはH ₂ の共存によるCOの吸着が強くなる結果と推定。
Ru/SiO ₂	Miura (1983)	吸着量	水素の共存によりCOの吸着量は3倍に増加する。
	White (1986)	脱離量	担体上のRuにはCOによって置き換わるサイトとCOとH ₂ が親和的に活性化し合うサイトの2つが存在する。
	Bell (1982)	反応性	375 KでのH ₂ -D ₂ 交換反応ではCOの存在により交換反応速度は45%に低下。吸着H ₂ と気相H ₂ が置き換わるサイトが重要である。

考えられている¹²⁾。YatesらはRhの(100)面，(111)面へ吸着したH₂のTPDはともに図1-3に示すようなスペクトルになると報告している¹³⁾。吸着量が少ないとき，390 Kに単一のピークとしてH₂の脱離は起るが，吸着量の増加と共に脱離ピーク幅は広くなるので脱離の過程で再吸着する吸着水素種と推定される。この390 Kのピークの脱離に必要な活性化エネルギーは(100)面で19.1 kcal/mol¹³⁾，(111)面で18.6 kcal/mol¹⁴⁾であり，多結晶Rhでの値18.5~19.1 kcal/mol¹⁵⁾とほとんど同じである。さらにH₂は非常に解離吸着しやすく，室温においても担持された金属上にon-topで吸着すると報告されている¹⁶⁾。この結果，室温の水素吸着量から担持された金属触媒の露出表面積を求めることができる¹⁷⁾。しかし，CO共存下での水素吸着は単純ではなく，数人の研究者によりCO共存下での水素の吸着状態の変化が報告されてきた(表1-2)。表1-3に示すようにNi, Ru, Rh粉末上で水素を吸着させると2種の吸着水素が存在する¹⁸⁾。第1の吸着種は単結晶に吸着した水素吸着種と同じ性質をもち，気相の水素と平衡にあり，COの存在で吸着が強く抑制される吸着種(H_L)である。他の1種は高温に脱離ピークをもち室温でのH₂-D₂反応に不活性で，COの存在によっても吸着は抑制されない吸着種(H_T)である。このH_T種はCOが存在しない場合Ni, Ru, Rhの3種金属ともに全吸着量の約40%を占めるほど多量に存在し，解離したH₂がバルクへ拡散した水素種と帰属されている。一方，高温(523 K)での吸着では室温吸着に比較しH₂の吸着量は減少し，CO共存によりH₂の吸着量は著しく減少する。さらにH₂-D₂交換反応は著しく抑制されるので，吸着温度およびCOの共存により吸着水素の状態は変化すると考えられる。Surface potential法によりNi薄膜上に吸着した水素には $\mu^-: \mu^+: \mu^{H_2} = -1.0: +1.3: +0.57$ の双極子モーメントを有する3種類の水素があり，H⁻, H⁺, H₂に帰属されている¹⁹⁾。また¹HNMR法によりRh/TiO₂上には2種の吸着水素の存在が確認

表1-3 CO吸着前後における重水素被覆率(D/M)の変化

金 属	298 K の 結 果						523 K の 結 果	
	CO 吸 着 前			CO 吸 着 後			CO吸着前	CO吸着後
	H _L	H _T	H _{total}	H _L	H _T	H _{total}	H _T	H _T
Ru	0.71	0.41	1.12	0.06	0.23	0.29	0.53	0.19
Rh	0.68	0.53	1.20	0.0	0.54	0.54	1.01	0.69
Ni	0.98	0.64	1.62	0.04	0.57	0.61	0.24	0.16

(P. Winslow, A.T. Bell, J. Catal., 91, 385 (1985)から引用)

されており，強い吸着種は金属上に吸着した水素種であり，弱い吸着種は担体上に吸着した水素種と考えられている．この弱い吸着水素種は自由に担体上を移動できるので，スピルオーバーした水素種と推定されている²⁰⁾．

表1-2から一般にCOの吸着はH₂の吸着に比べて強いので，吸着水素は気相COにより置き換わり，またCOを飽和吸着した触媒ではH₂の吸着は著しく抑制される．Dumesicらは600K以下においてNi触媒の表面はCOにより覆われており，H₂の吸着は殆ど起らないと報告している²¹⁾．TiO_xはCOの吸着を弱める効果があるので，TiO_xのNi触媒への添加によりメタネーション活性の向上することが明らかになった（図1-4）．H₂SO₄溶液中におけるPt-Rh電極を用いたCOとH₂の競走吸着の研究から，Pt上においてCOの吸着はH₂の吸着に比較し強いのでCO，H₂の共吸着下においてH₂の吸着可能なサイトは全サイトの約5%である

と報告された．Pt-Ru系合金ではRu含有量に依存してH₂吸着量は増加するので，PtとRuの合金化によりCO吸着は弱くなると考えられる²²⁾．COの水素化反応においてCO水素化速度はCO分圧に対し0次もしくは負であり，H₂分圧に対し1次²³⁾であることから水素の吸着，活性化が重要な因子になると考えられる．ChenらはCo/MnO触媒では図1-5に示すような金属と担体酸化物と気相の三相界面にあたるペリメターサイト（Perimeter site）の重要性を指摘している²⁴⁾．

Co/MnO触媒系ではスピルオーバーしたH₂が逆スピルオーバーし，ペリメターサイトで，金属上において解離吸着したCOと反応すると報告している．この結果，ペリメターサイトの増加とともにメタネーション活性は向上することを示した．しかし，スピルオーバーした水素の反応性の解明が今後の課題であろう．

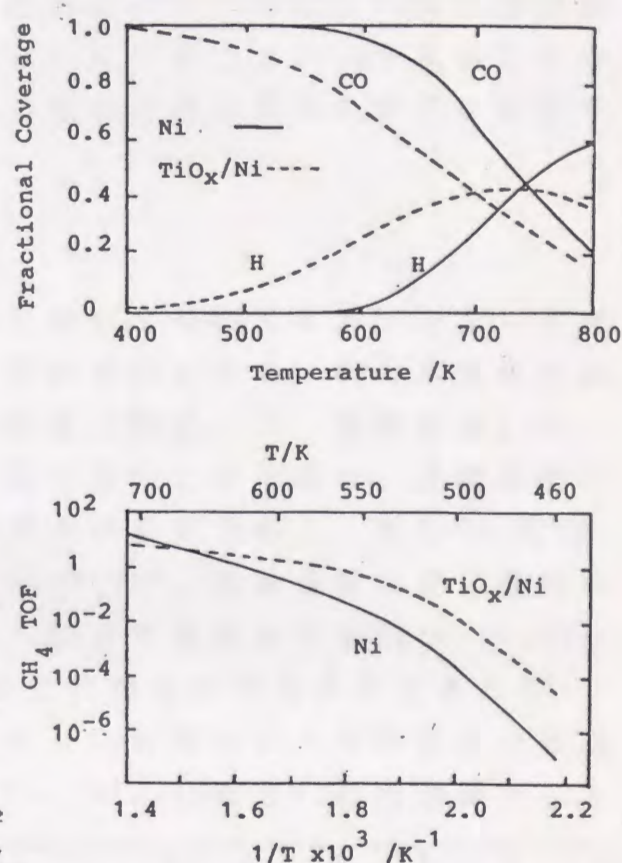


図1-4 Ni触媒においてTiO_xがCOとH₂表面被覆率(A)とメタネーション活性(B)に及ぼす影響 (G. B. Raup, J. A. Dumesic, J. Catal., 95, 587 (1985))

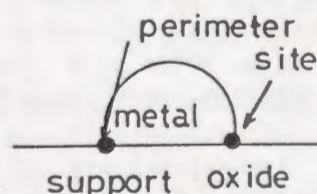


図1-5 担持金属触媒におけるペリメターサイト

以上のように H_2 の吸着状態は非常に複雑であるが，その活性化はCOの水素化反応において重要なステップであり，COと H_2 の吸着状態および金属表面における H_2 とCOの被覆率の変化により触媒の活性，選択性は著しく変化すると考えられる．従って，触媒表面におけるCOと H_2 の吸着状態の変化が水素化反応に及ぼす影響を明らかにすることはCOの水素化反応において高活性，かつ高選択性を有する触媒材料の開発に重要な指針を与えるであろう．

2-2 一酸化炭素水素化の反応機構

反応機構に関する知見は選択性制御において極めて重要であり，また触媒の開発，反応条件の設定に有用な設計指針となる．COの水素化反応において重要な反応段階として1．連鎖成長開始，2．連鎖伝播，3．連鎖停止があり， C_5-C_{11} のガソリン合成を目的とする場合，連鎖伝播の過程，即ち活性な C_1 種の炭素連鎖への挿入が重要である．表1-4に現在まで提唱された反応機構を整理して示す²⁵⁻²⁹⁾．有機金属の反応機構からCOは非解離吸着し，連鎖成長はCO挿入により起るとするPichler, OliveらのCO種の挿入機構説が1978年頃まで圧倒的に支持されてきた³⁰⁾．しかし有機金属化学の最近の進展により，CO解離後の水素化反応が確認され³¹⁾，また図1-2に示すようにFe, Co, Ni, RuなどFT合成触媒として高活性な触媒はCOを解離し易い触媒であることが明らかになった．さらにオレフィンの気相ヒドロホルミル化反応に関する研究から，炭素数が増えれば，CO挿入とアシル基の水素化反応は遅くなることが明らかになり³²⁾，Pettitらが提唱したカルベン種($-CH_2-$)の挿入機構を支持する報告が多い³³⁾．

PettitとBradyはCOと H_2 の混合ガスにジアゾメタン(CH_2N_2)を混合して反応を行ない，コバルト／珪藻土

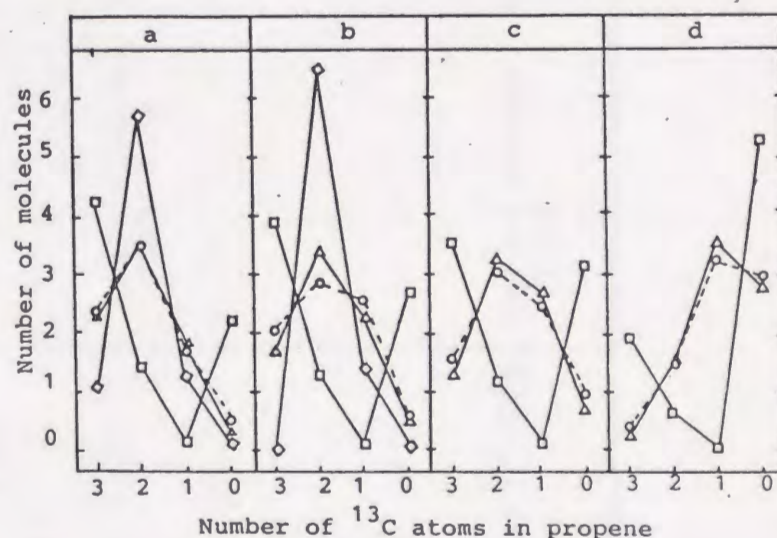


図1-6 Co触媒上で90% ^{13}CO +10% ^{12}CO , H_2 および $^{12}CH_2N_2$ の混合ガスから生成するプロピレン中の ^{13}CO 分布
(a: 65.4% ^{13}C , b: 60.1% ^{13}C , c: 54.9% ^{13}C , d: 30.0% ^{13}C)
(になるように $^{12}CH_2N_2$ を混合した時の反応結果)

----- 実験値 ◇ Pichler-Schultz
□ Anderson-Emmet △ Fischer-Tropsch

(R. C. Brady, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 103, 1288, (1981))

表1-4 現在までに提案されたCO水素化反応機構

	反応機構	提案者	反応式	特徴
CO 解 離 説	表面カーバイト説	Fischer & Tropsch (1926)	$n \text{ C-M} \xrightarrow{2n\text{H-M}} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	金属上のカーバイトがH ₂ と反応して炭化水素を生成
	カルベン種の挿入説	Pettit & Brady (1980)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{M} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{M} & & \text{M} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{M} \end{array} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	連鎖成長は表面カルベン(CH ₂)種の挿入により起こる。
CO 非 解 離 説	脱水説	Edius (1943)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{OH} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{M} \end{array} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{ 2\text{H-M} } \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{M} \end{array} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	ヒドロキシカルベンを生じH ₂ との反応で脱水し、メチレンラジカルの重合で連鎖成長
	CO挿入説	Pichler & Schulz (1970)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CO} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{M} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{M} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{CO}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CO} \\ / & \diagdown \\ \text{C} & \\ \backslash & / \\ \text{M} & \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CO} \\ / & \diagdown \\ \text{C} & \\ \backslash & / \\ \text{M} & \end{array} \downarrow \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{2\text{H-M}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{M} \end{array} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	M-H結合にCOが挿入し、ホルミル基を生成し、オキシメチレン種を生成する。この中間体とH ₂ が反応し、脱水してカルベン種を生成する。カルベン種とH ₂ からメチル基が生成する。連鎖成長はCOが挿入し、アシル中間体を生成することにより進行。
	ヒドロキシカルベン種の脱水縮合説	Storch & Anderson (1951)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{OH} \\ & \diagdown & / & \diagdown & / \\ & \text{C} & & \text{C} & \\ & / & & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{M} & & \text{M} \end{array} \xrightarrow{-n\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & \\ \text{M} & \text{M} & \text{M} \end{array} \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	金属上に生成するヒドロキシカルベン種の脱水縮合により連鎖成長が進行する。

触媒でジアゾメタンおよび $\text{CO} + \text{H}_2$ の反応により生成する C_4 の生成物分布は類似していることを見出した。さらに $^{13}\text{C} + \text{H}_2 + ^{12}\text{CH}_2\text{N}_2$ で反応を行なうと生成するプロピレンに含まれる ^{13}C の分布は図1-6に示すようにFischer-Tropsch機構で進行すると仮定した生成物分布とほぼ等しくなり、また図1-7に示すように $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2$ 反応のほうが $\text{CO} + \text{H}_2$ 反応より生成物分布が高級炭化水素側へシフトすることから CO は解離吸着し、反応すると考えた³⁴⁾。図1-8に示すようにジアゾメタンのみを用いて反応を行なうと Ni , Pd , Fe , Co , Ru , Cu などの金属触媒ではいずれの触媒もエチレンを生成するが、ジアゾメタンの水素化反応を行なうとFT反応に高活性な Ni , Pd , Fe , Co , Rh 触媒では α -オレフィンと n -パラフィンを生成する。しかも α -オレフィンと n -パラフィンの生成物分布は反応温度と水素圧に依存しており、FT反応と類似している²⁵⁾。一方、FT反応に不活性な Cu 触媒では水素存在下でもエチレンしか生成しない(スキームI)。Cu触媒は表1-1に示すように水素吸着能が無く、水素が活性化されにくい。この結果、 CH_3 基が生成しないので触媒表面に多数の CH_2 吸着種があっても次々と重合しないと考えられる。

Pettitらの結果から考えるとFT反応において CO は触媒表面でまず解離吸着した後、吸着酸素と活性な表面カーバイトに解離する。その後、解離吸着した H により $\text{C} \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3$ と水素化される²⁹⁾。さらに CH_3 基が水素化されるとメタンとなり、メチレン基が挿入されると連鎖成長する。アルキル基の β -脱離により連鎖成長は停止する。

近年、多数のカルボニルクラスター化合物が合成され、構造、物性、反応性が調べられ、 CO 水素化の機構を理解する上で貴重な知見が得られた。四面体クラスター $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ は HSO_3CF_3 中で分解し、 CH_4 を生成する。 CH_4 は $[\text{Fe}_3\text{Co}(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ からも生成するが、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ など3核以下の錯体からは生成しない³⁵⁾。

これはプロトンの付加には多数の金属中心を必要とすることを示し、後

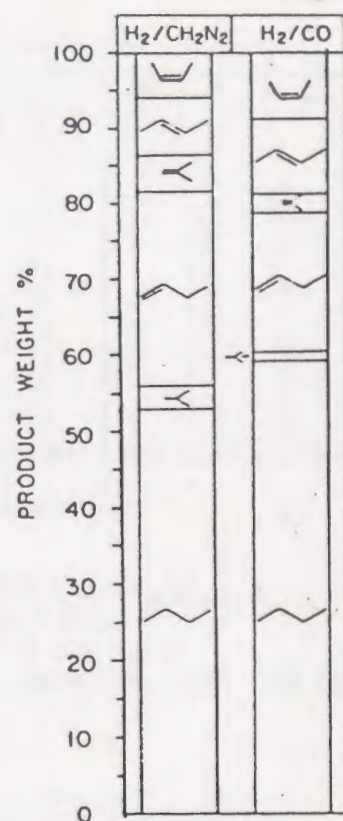
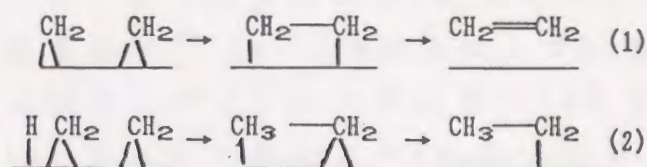


図1-7 $\text{Co}/\text{珪藻土}$ による $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2$ と $\text{CO} + \text{H}_2$ 反応の生成物分布
(R. C. Brady et. al, J. Am. Chem. Soc., 102, 369 (1987))



スキーム I

に述べるCO水素化に必要な金属アンサンプルに関連する。X線解析などからCH₄生成の機構はスキームIIのように考えられている。これら一連のクラスターはCO水素化の中間体モデルを考えられる上に重要である。またクラスターでのC-C結合形成例について

Bradlyらの報告がある(スキームIII)³⁶⁾。[Fe₆(CO)₁₆C]²⁻(7)をメタノール中、C₇H₇Brで酸化すると

[Fe₆(CO)₁₆C]²⁻(7)の酸化により2つのFe原子が取除かれ、[Fe₄(CO)₁₃C](8)を生じる。(8)の転移により形成される

[Fe₄(CO)₁₂CCO](9)とメタノールから[Fe₄(CO)₁₂-CCO₂CH₃]⁻(10)が生成する。(10)を水素化すると酢酸メチルを与えるので、(10)はC₂含酸素化合物の中間体と考えられている。COの水素化反応ではスキームIIIに類似した機構によりC-C結合が生成すると考えられる。

FT反応における1次生

成物はα-オレフィンであるが、α-オレフィンは容易にβ-転位を生じ、最終生成物であるパラフィンへと転化する²⁵⁾。SteinbachらによるNi触媒での分子ビームを用いた研究から表面カーバイトが水素化されCHを生成する反応の速度は著しく速いが、CHがさらに水素化されCH₂を生成する反応の速度は一層遅く、CH→CH₂が表面カーバイトの水素化反応にお

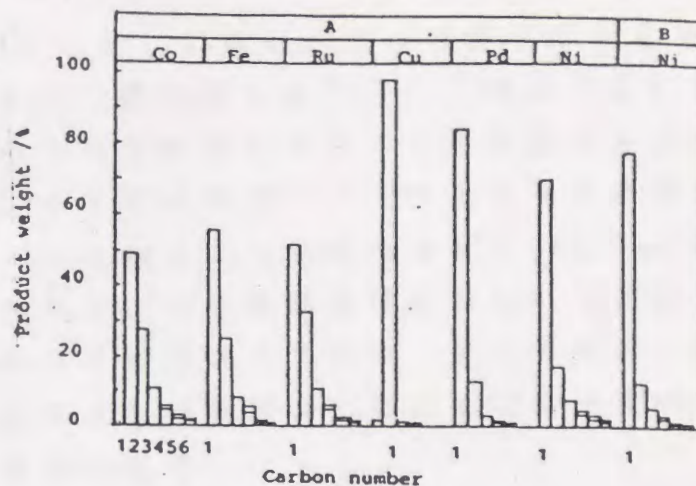
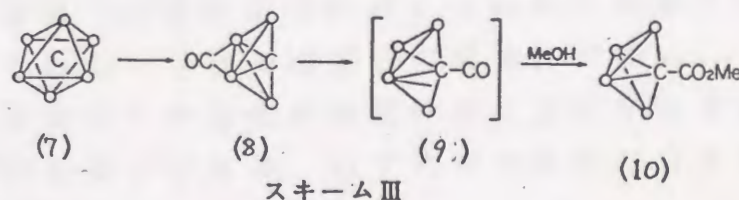
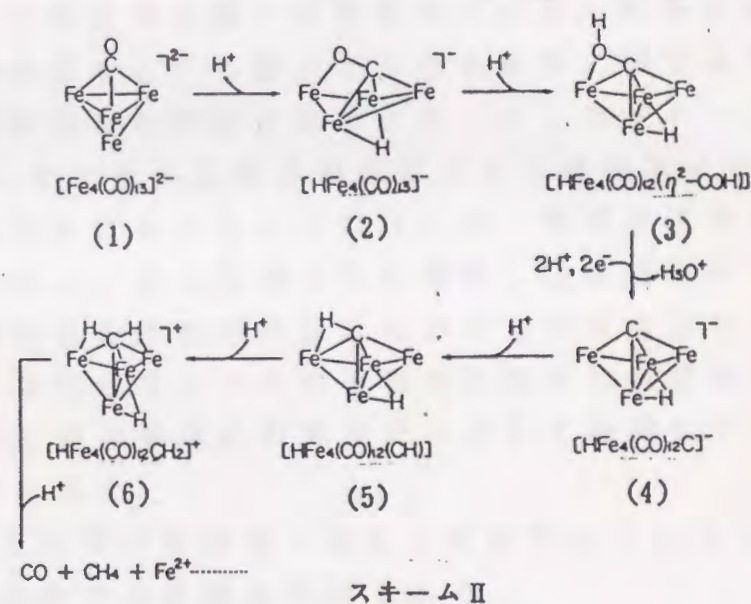


図1-8 種々の担持金属触媒上でのH₂/CH₂N₂とH₂/COの反応における炭化水素分布
A: 1 atm H₂/CH₂N₂ B: 68 atm H₂/CO
(R. C. Brady et. al, J. Am. Chem. Soc., 102, 369 (1987))



ける律速過程と考えられる³⁷⁾。従って、FT反応においてガソリンまたはオレフィンを高選択的に生成する触媒材料の設計として触媒表面において CH_2 基の濃度を高くし、 CH_3 基の水素化を抑えることが重要であり、FT反応における生成物分布を決定するのは表面での活性化された水素の濃度であると考えられる。一方、生成物分布は触媒表面での CO と H_2 の活性化速度の比に依存すると考えられる。 CO の吸着活性化については赤外法をはじめ種々の分光分析からかなり解明されてきた。従って今後、 CO の水素化反応における水素の活性化および触媒表面における吸着水素のキャラクタリゼーションが重要な課題である。

第3節 合金触媒と触媒設計

触媒を改良、開発する手段の一つとして適当な添加物を加え、多成分系触媒とする方法がある。高性能触媒を求めて金属触媒においても幾つかの金属を組合せた担持多成分系金属触媒が開発されている。触媒の活性点の構造を原子レベルで解明するという観点から合金触媒に関する研究はバルク合金について1960年代から研究されてきた。とくにリホーミングプロセスにおけるPt-Reバイメタル触媒の開発により合金触媒に対する基礎および応用研究が活発に行われるようになった。金属を複合化する目的として①触媒活性の向上、②生成物分布の制御、③触媒の寿命の向上などが挙げられ、合金化は金属触媒の設計における重要な指針の一つになっている。しかし、次に示すように合金触媒には単独金属触媒にはない特殊な問題点があり、合金触媒の研究開発において詳細なキャラクタリゼーションが要求される。

- 1) 合金化の確認：調製した触媒が固溶体（合金）を形成していることの確認で、特に担持触媒では重要な課題である。
- 2) 表面組成の決定：合金触媒では表面組成がバルク組成と異なる現象がしばしば報告されている。合金の構造との関連性が強い。
- 3) 触媒作用に及ぼす合金化効果：合金化が触媒作用に及ぼす因子として幾何学因子と電子的な因子がある。いずれが支配的になるかは金属の組合せに強く依存する。

本節では触媒作用に及ぼす合金化効果について従来の研究をまとめるとともに合金の研究において重要な課題である上記の問題点に関するキャラクタリゼーションの方法および結果を整理し、触媒設計の手段としての合金化についてまとめる。

3-1. 触媒作用に及ぼす合金化効果

種々の組成の合金触媒が触媒性能の向上を目的として検討されてきた³⁸⁾。本節では従来の研究において明らかになった触媒作用に及ぼす金属の複合効果についてまとめる。COの水素化反応における合金化効果については第4節で詳しく述べるので本節では省略した。

金属の複合化は触媒作用に著しい効果を示し、とくに水素化反応と脱水素反応が競争的に進行する反応で興味深い結果が得られている。最も代表的な合金触媒であるPt系バイメタル合金触媒(Pt-Ge, Pt-Sn, Pt-Pb, Pt-Re)は1950年代から精力的に研究され1970年代に石油の接触改質反応で実用化された³⁹⁾。このPt系バイメタル合金触媒では第2成分の添加により主にコーク生成が抑制され、耐硫黄性が向上するので触媒寿命は向上する。添加された第2成分の金属はReのように生成したコークを分解する効果⁴⁰⁾とSnのように高級炭化水素の吸着を弱める効果に分類される⁴¹⁾。多くの合金触媒で水素化に活性な金属にCuのように水素活性化能のない金属を添加し、生成物を制御する試みがなされている。

エタンの水素化分解とシクロヘキサンの脱水素反応を行ったSinfeltらの仕事⁴²⁾は合金化による生成物制御に関してパイオニア的であり、多くの論文、総説に引用されている^{38, 67)}。彼の研究ではRu-Cu, Os-Cuというバルクでは合金を作らない金属の組合せを選んだ点でユニークであり、合金触媒の研究に新しい設計指針を与えた。エチレンの水素化分解においてCu-Ni系は最も良く研究の行われた触媒系であり、Cuの添加により水素化分解活性は著しく低下することが良く知られている。SomorajaiらはPt-Au系合金でn-ヘキサンの水素化反応を行い、異性化反応、環化反応、芳香族化反応、水素化分解反応に及ぼす合金化効果について検討した⁴³⁾。図1-9に示すようにAuの表面濃度の増加とともに水素

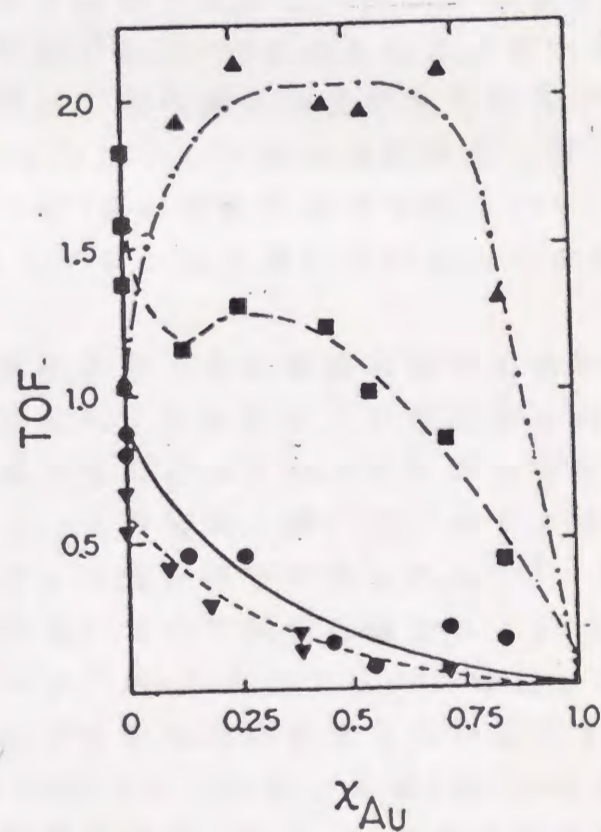


図1-9 Au-Pt系合金触媒におけるn-ヘキサンの水素化反応
 (R. C. Yeates et al., J. Catal., 103, 208 (1987))

化分解と芳香族化反応に対する活性は著しく低下するが，異性化反応に対する活性は変化なく，環化反応の活性は逆に向上した．この結果，Pt: Au=4:6の組成において最も高い選択率でシクロペンタンを得られることがわかった．AuとPtの合金化によりn-ヘキサンの転化率は低下するが，合金化により生成物分布を制御できるので興味深い．

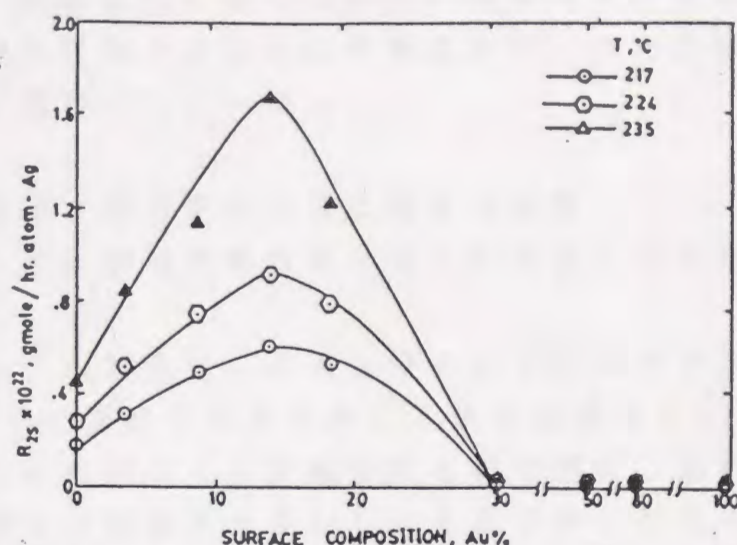


図1-10 Au-Ag系合金触媒によるエチレンの燃焼反応
(N.Tories et al., J. Catal., 108, 161 (1987))

互に触媒活性を有する金属の合金化では活性の著しい向上が報告されている⁴⁴⁾．エチレンの水素化分解反応ではNi-Pdの合金化によりエチレンの転化率は向上し，15Pd85Niにおいて最も高い活性が得られる⁴⁵⁾．一方，Co-Ni系合金触媒では合金化によりエチレンの水素化活性は著しく向上し，90Ni10CoではCo単独に比べ約7倍の高活性が得られる⁴⁶⁾．またFe-Niにおいても合金化効果によるエチレンの水素化活性の向上が報告されている⁴⁷⁾．

金属の複合化により金属状態が安定化され，また触媒表面での吸着酸素の活性化が促進されるので酸化反応に対する活性および触媒寿命の向上が報告されている．エチレンの燃焼反応においてAgはAuとの合金化により表面の活性な酸素吸着量が増加し，この結果，図1-10に示すように10から15 %Au添加触媒で最も高いエチレン燃焼活性が得られる⁴⁷⁾．しかし，Ag-Au触媒はAuの含有量が15%以上において活性は減少し，30 %以上においては燃焼活性はなくなる．一方，Ag-Cd合金ではCdの添加とともにエチレンの酸化活性は低下し，エポキシ化反応が優先的に進行する⁴⁸⁾．自動車の排ガス処理においてNOおよびCOの除去率はRhにSnを添加することにより促進され，10Sn90Rh触媒では300°C，O₂存在下においてNOとCOをほぼ100 %除去できると報告されている⁴⁹⁾．O¹⁶-O¹⁸交換反応の活性化エネルギーはSnとの合金化により低下するので，NO，CO除去におけるSnの促進効果は触媒表面の酸素の解離吸着を促進することに起因すると考えられている⁴⁹⁾．一方，Ag-Zn/Al₂O₃系合金ではZnの添加とともにエチレンの酸化活性は低下し，活性化エネルギーは増加する⁵⁰⁾．

以上のように合金触媒は水素化，酸化反応など種々の反応において優れた特性を示す場合があり，単独金属では得られない触媒作用が発現する．しかし，合金触媒に関する研究では実用性が優先され，合金化効果の発現機構に関しては十分に解明されていない．

3-2. 合金の触媒作用に及ぼす幾何学的効果と電子的效果

金属同志の相互作用に関しては幾何学的効果と電子的效果が考えられている．

1) 幾何学的効果 (アンサンブル効果) : AおよびBから成るバイメタル触媒で活性点が n 個のA原子で構成されるとき，B成分の添加とともに反応に必要な数個のA原子の活性サイトが減少するので活性，選択性が変化する効果である．A原子が触媒活性を有し，B原子が不活性である触媒系において顕著に現れる．アンサンブル効果は吸着COの赤外スペクトルに良く現れる．Pd上に吸着したCOはlinear型とbridge型がある．PdにCO吸着力のないAgを添加すると多重吸着点を必要とするbridge型吸着のピーク強度は急速に減少し，linear型のみが残る⁵¹⁾．同様の現象がPt-Pd/SiO₂で報告されている⁵²⁾．多くの触媒系においてアンサンブル効果は反応速度を著しく低下させるので，触媒設計における実用性は低い．しかし，オレフィンの水素化反応などでは選択性を制御することが可能なので，触媒組成と触媒反応の組合せによっては有用な触媒系が見出される可能性がある．近年，アンサンブル効果により説明されてきた触媒系においてもある程度の電子的效果があることが指摘されている．PedenらはRu(0001)上にCuを島状に析出させたモデル触媒でシクロヘキサンの脱水素反応を行ったところCuの添加とともに脱水素活性は増加し，Cuを単相析出させた時，最も高い活性が得られると報告している⁵³⁾．Cuは脱水素活性がないので，この結果は単なるアンサンブル効果では説明できない．さらにHufnerらはCu-Ni系合金のXPSスペクトルを測定し，合金触媒の組成とともにCuおよびNiの電子束縛エネルギーは直線的にシフトすると報告している⁵⁴⁾．以上のようにアンサンブル効果が支配的と考えられていた合金触媒においても電子的な相互作用は触媒作用に重要な影響を及ぼしていると考えられる．

2) 電子的效果 (リガンド効果) : 活性を有する原子が隣接する原子との結合により電子状態が変化し，分子の吸着状態と触媒作用が変化する効果である．VIII族金属同志の合金のように構成する金属がともに触媒活性を有する金属同志の合金で顕著に現れる．触媒活性に及ぼす合

合金化効果が見出された初期において，合金化効果はバンド理論に基づく電子的な効果により説明された⁵⁵⁾．例えば第Ⅷ族金属に第Ⅰb族金属を添加するとd空孔の数は直線的に減少し，触媒活性は著しく低下すると予想されるが，エタンの水素化分解反応，ベンゼンの水素化反応においてCu-Ni合金はほぼ理論通りの組成で活性がなくなることが実験的に確認された．しかし，その後の研究で多くの矛盾点が指摘されるようになった⁵⁶⁾．特にUPS測定から合金中においても各金属はかなりの割合でそれぞれの固有の電子状態を維持することが明らかにされている⁵⁶⁾．一方近年，数種類の合金について合金組成に依存して電子状態が変化すると報告されている．出現電圧分光分析からFe-Niの合金化によるd軌道の空電子状態が検討された⁵⁷⁾．FeおよびNiのL2，L3出現電圧ポテンシャルは合金組成とともに連続的に低エネルギー側にシフトし，フェルミレベルでの電子の空軌道の状態密度はNiの添加とともに連続的に減少すると考えられている．Burchは触媒作用における合金の効果は主にリガンド効果によると述べ，Pd系合金におけるH₂の吸着エンタルピー変化を近接原子との電子的な相互作用により説明している⁵⁸⁾．Pd系合金触媒における水素の部分モルエンタルピーはリガンド効果により合金の組成に依存して大きく変化する．Cu，Ag，AuおよびPdのような非遷移金属はPdにs電子を供与し，Pd原子附近のフェルミ電子のs性を増加させる．この結果，Pd合金における水素の部分モルエンタルピーはPdの添加量とともに増加し，水素原子との相互作用は強くなる．一方，Rh，Ir，Pt，Niのような遷移金属の添加は逆の傾向を示し，水素との相互作用を弱める．

以上，述べたように触媒活性を有する金属同志の合金化では電子的な相互作用により触媒活性，選択性は変化すると考えられる．しかし，合金化による電子的な変化と触媒作用の関係を検討した研究例は少なく，合金化による金属の電子状態の変化と触媒作用の関係を明確にする必要がある．

3-3. 合金形成の確認

合金触媒の研究において合金形成の確認は添加物効果との区別において最も重要な課題であり，種々の分析方法が併用されてきた．バルク合金についてはX線回折法による格子定数のシフトを測定する方法が最も有効であるが，担持合金触媒や超微粒子触媒においては明確なX線回折ピークが得られず，合金形成の確認は困難な場合が多い．合金形成の確認として化学的な相互作用を明らかにする方法は簡便な方法であり，多

くの研究で反応性もしくは酸化還元挙動の変化から合金形成が推定されている。図1-11に示すようにCo-Rh/SiO₂触媒の酸化還元挙動はCo, Rh単独金属に比べ著しく変化し、両者の和とはまったく異なる挙動を示すのでCo-Rhの合金形成が

推定された⁶⁰⁾。Rh-Co系では酸化還元を繰返すとRhの酸化還元挙動と殆ど同じになるので、Rhが表面に濃縮されRhとCoは相分離すると考えられている⁶³⁾。さらにCo-Rhの合金形成はEXAFSによっても確認された⁶¹⁾。以上のように化学的な相互作用を調べる方法は簡便ではあるが、合金形成の直接的な確認とはならず、電子顕微鏡、EXAFS、Mössbauer法など機器分析との併用が望ましい。

分析電子顕微鏡を用いた担持Fe-Ni系合金の金属粒子の分析が報告されている。Fe-Niの合金粒子は約10nmの大きさで、エネルギー分散型X線分析の結果から金属粒子はFeとNiから構成されており、その比はほぼ調製時の設計値と同じであることが明らかになった⁶²⁾。電子顕微鏡による分析は直接的ではあるが、入射した電子線の回り

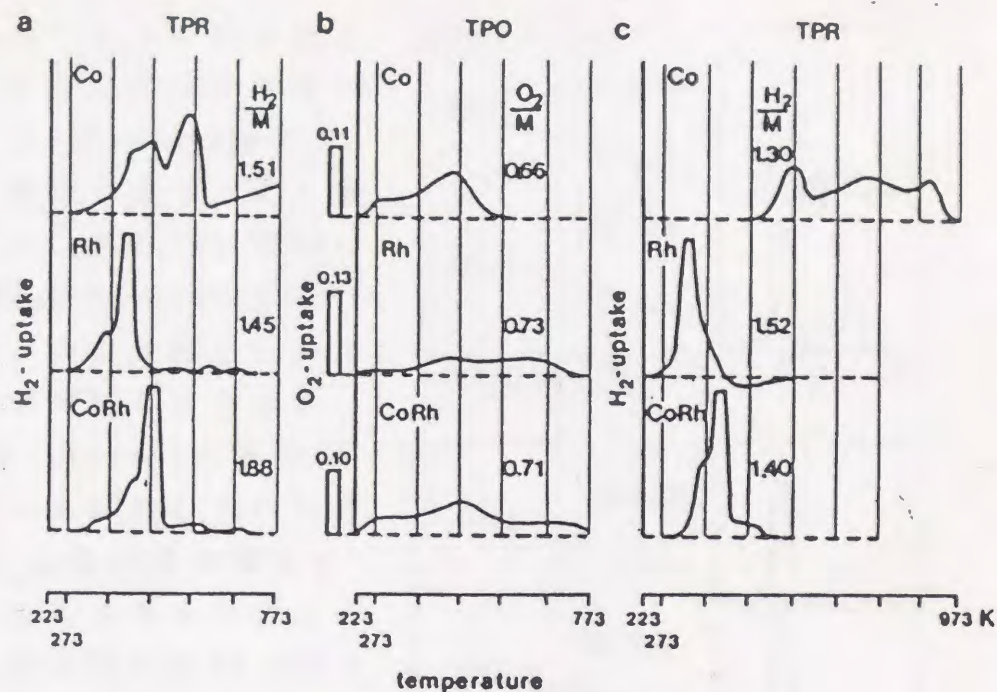


図1-11 Co-Rh/SiO₂触媒の昇温酸化、昇温還元スペクトル (H.F.J. Blik et al., J. Catal., 97, 210 (1986))

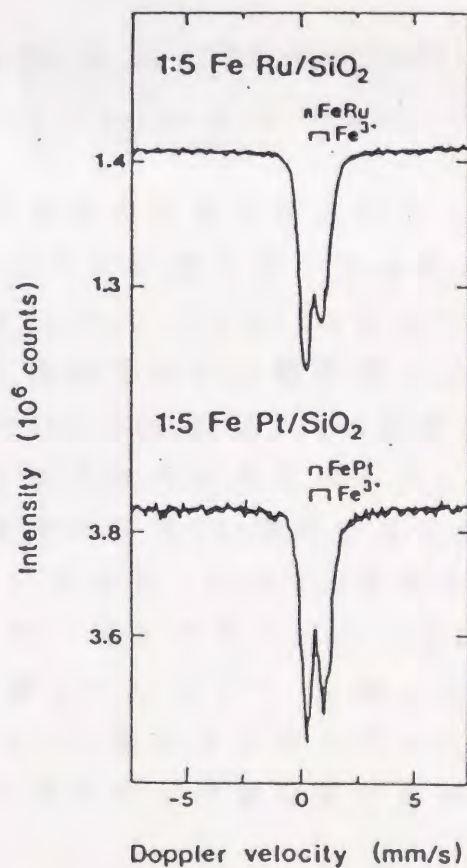


図1-12 Fe-Ru/SiO₂ Fe-Pt/SiO₂触媒のMössbauerスペクトル (J. H. A. Martens, J. Catal. 108, 259 (1987))

込みがあり，分析している範囲を決定するのに注意を要する．これに対しFeを含有する合金ではMössbauer分光分析は非常に有効な手法であり，よく解析に用いられてきた．図1-12にはFe-Ru/SiO₂, Fe-Pt/SiO₂のMössbauerスペクトルを示す．いずれの触媒でもハイスピンFe³⁺のピークが見られるが，

hcp構造のFeRuまたtetragonal構造のFePt規則合金のピークが認められるので，Fe-Ru, Fe-Ptの合金形成が確認された．コンピュータによるカーブフィッティングから合金の割合は80 %以上と推定された⁶³⁾．このようにMössbauer分析は非常に有効な分析方法であるが，分析対象は限定される．これに対し，急速に発展してきたX線吸収スペクトル法により合金の確認が容易に行えるようになった．X線吸収スペ

クトルの中でEXAFSは特定の元素の周囲の構造を決定できるので，担持金属触媒の合金化の確認および結晶構造の解析に最も適した分析方法であろう．担持合金触媒へのEXAFSの応用はLytle, Sinfeltらにより始められ⁶⁴⁾，Ru-Cu系ではCuとRuの後方散乱振幅からCuの隣接原子としてRuが存在することが確認された⁶⁵⁾．図1-13にSiO₂担持Fe-Ni系合金触媒のFeおよびNiのEXAFSスペクトルのフーリエ変換の結果を示した．NiのEXAFSからNiはNi単独金属と同様の結晶構造であるfcc構造であるが，FeのEXAFSではbcc結晶構造のFe箔とは大きく異なり，Feはfcc構造である．従って，Fe-Niはfcc構造の合金を形成していると考えられる．このEXAFSの結果はX線回折の結果とも良く一致している⁶⁶⁾．今後，合金化の確認および結晶構造の解析においてEXAFSは重要な分析方法となろう．他の方法としてFe-Ni系合金では磁化率の変化から合金形成が確認されている⁶²⁾．

3-4. 合金触媒における表面組成とバルク組成

担体上に2種類の金属を担持した合金触媒は図1-14に示すような4種類

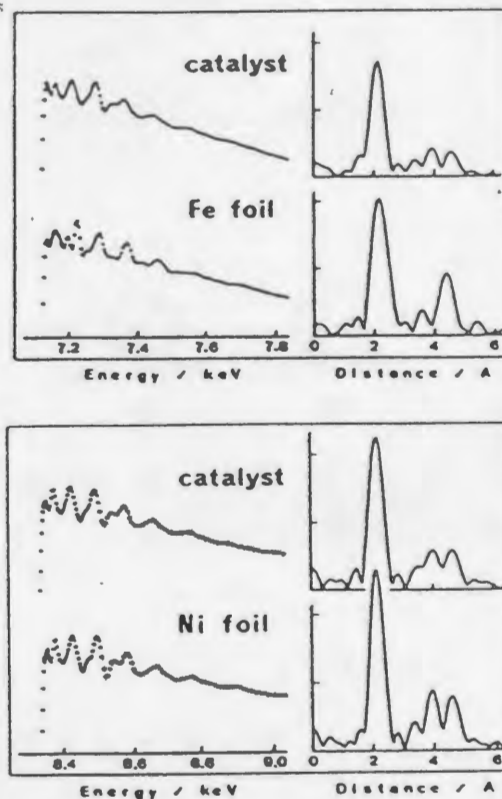


図1-13 Fe-Ni/SiO₂触媒のEXAFSスペクトル
(T. Mizushima et al., J. Catal., 112, 282 (1988))

の構造を取り得る⁶⁷⁾。XPSをはじめとする種々の表面分析の進歩により均一と考えられていた多くの合金触媒系でバルク組成と表面組成が異なることが明らかになった。触媒反応は表面のみで進行するので表面組成の決定は重要であり、種々の機器分析を併用した表面組成の実測および表面組成を予測する理論が研究されている⁶⁸⁾。

Gibbsは合金について(1)式により表面組成が予測できると報告した⁶⁸⁾。

$$X_s - X_b = \frac{-a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (1)$$

但し、 a ：溶質の質量 σ ：合金の表面自由エネルギー， X_b ：バルク組成， X_s ：表面組成

しかし多くの合金において熱力学的な値を得ることは困難なので、上式の適応はごく一部の合金に限定される。その後、表面偏析の予測として原子の揮発性を用いる方法⁶⁹⁾、原子半径を用いる方法⁷⁰⁾が提案されたが、例外が多く一般的ではない。Burtonらは相図を利用する方法を提案し⁷¹⁾、固体の内部と表面の差異が固相と液相の差異と類似していることから融点での液組成と表面組成

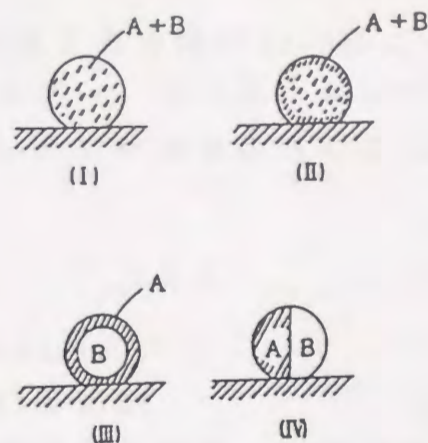


図1-14 合金触媒の構造
I)均一 II)表面濃縮
III)核-殻型 IV)接触した粒子

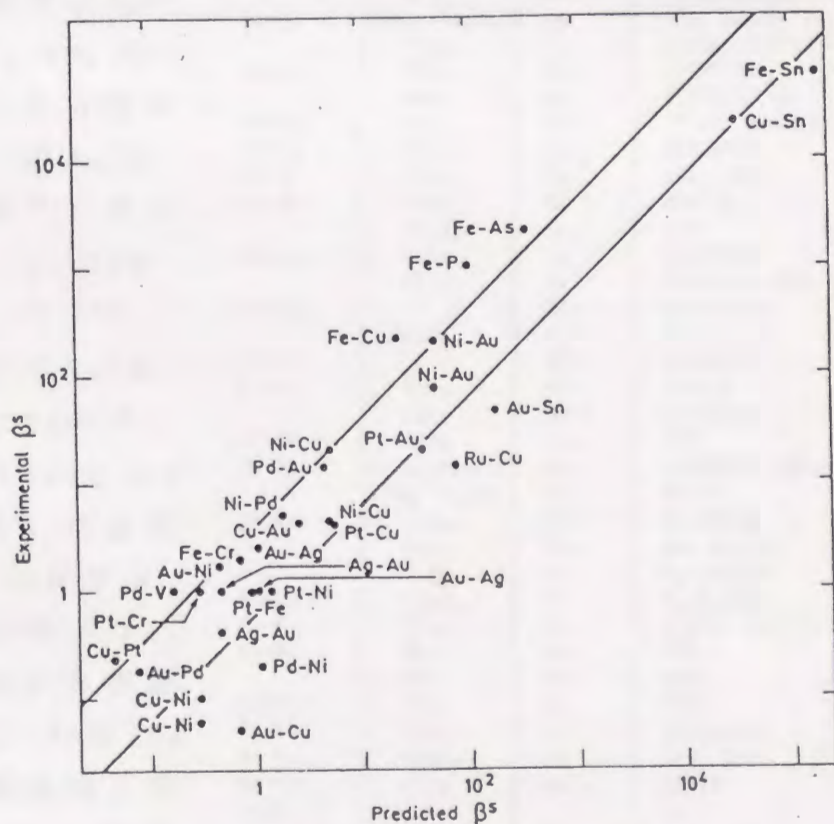


図1-15 合金触媒における表面組成の予測
(P. Seah, J. Catal., 57, 450 (1979))

を関係づけた。さらに進んだ表面濃度を予測する方法が Seah によって提案された⁷²⁾。表面エネルギー，混合エネルギー，格子歪エネルギーを考慮し，(3)式で表される表面濃縮係数 β_A を用い表面組成の予測が可能である。

$$\beta_A = \frac{X_A^s}{1-X_A^s} \frac{1-X_A^b}{X_A^b} \quad (2)$$

$$\ln \beta_A = \{24(T_B^m - T_A^m) + 1.86\Omega + M \cdot 4.64 \times 10^7 a_B(a_A - a_B)^2\} / RT \pm 1.29 \quad (3)$$

但し， X_i^s, X_i^b : 成分 i の表面およびバルクでのモル分率， T_i^m : 成分 i の融点， Ω : 混合のエンタルピー項， a_i : 原子の大きさ図 1-15 に示すように (3) 式から計算した β の値は大部分の合金において実測値と良い一致を示している。

合金の表面組成の測定は 1) 機器分析，2) 化学的な方法に分類できる。表 1-5 に現在までに報告された合金の表面組成に関する研究を整理した。この表に示すように化学的な方法では H_2 - O_2 もしくは O_2 -CO 滴定，NO，CO の吸着力の差を利用した方法が多い。Chen らは Cu と Ni の N_2O の分解反応に必要な金属アンサンブルの違いを利用し，Cu-Ni 合金の表面組成を検討した⁷³⁾。Cu，Ni 単独金属における N_2O の分解反応に必要な Cu と Ni のアンサンブルはそれぞれ 3.3 と 0.6 原子と報告されている。合金化により N_2O の分解反応に対する各金属の活性は影響を受けないと仮定し，生成する N_2 から表面組成を計算したところ TPD 法， H_2 吸着法から求めた表面組成と同じ値が得られ，表面は Cu が偏析すると報告している。合金化に

表 1-5 主な合金の表面組成に関する研究結果

合金組成	担体	偏析金属	分析方法
Ni-Cu	SiO ₂	均一	化学吸着、磁化率
	γ-Al ₂ O ₃	Cu	強磁性共鳴吸収
	SiO ₂	Cu	化学吸着
	無し	Cu	⁶³ Ni
Ru-Cu	無し	Cu	N ₂ O 反応解析
	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Cu	XPS, EXAFS
Ru-Au	SiO ₂	Cu	EXAFS, CO の IR
	SiO ₂	均一	化学吸着
Pd-Au	MgO	Ru	化学吸着, XPS
	SiO ₂	均一	¹⁹⁷ Au, Mössbauer
Pd-Ag	SiO ₂	Ag	反応解析
Pd-Ni	SiO ₂	Pd	AES, XPS
Pt-Cu	SiO ₂	Cu	CO の IR
	Al ₂ O ₃	Cu	XPS
Pt-Au	SiO ₂	Au	化学吸着
	SiO ₂	Pt	化学吸着, XPS
Pt-Fe	C	均一	Mössbauer
	SiO ₂	均一	Mössbauer
Pt-Ni	C	均一	反応解析
Pt-Pd	SiO ₂	均一	CO の IR
	SiO ₂	均一	反応解析
Pt-Rh	SiO ₂	均一	XPS
Pt-Ir	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Pt	反応解析, TPR
	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Pt	EXAFS
Pt-Ru	SiO ₂	均一	化学吸着
	SiO ₂	均一	NO, CO の IR
	SiO ₂	Pt	O ₂ -CO 滴定
Pt-Re	Al ₂ O ₃	Pt	H ₂ -O ₂ 滴定
Ru-Cu	SiO ₂	Cu	EXAFS, CO の IR
Fe-Ni	無し	Fe	⁵⁹ Ni
	無し	Fe	AES
Co-Ni	無し	Co	⁵⁹ Ni
Rh-Fe	SiO ₂	Fe	Mössbauer
Rh-Co	Al ₂ O ₃	Fe	TPO, TPR
Rh-Cu	SiO ₂	Cu	EXAFS
Fe-M			
(M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt)	SiO ₂	Fe	Mössbauer, XPS

より各金属の反応性が変化しないという前提に疑問があるが，表面組成の計算方法として興味深い．化学的方法は簡便なので多くの合金系に適用されている．しかし，得られた組成は誤差が多い．

XPS, AES, EXAFSにより合金の組成および構造が検討されている．XPS, AESでは表面組成はシグナルの強度比から求められる⁷⁴⁾．Fe-Ni系合金における研究がある⁷⁴⁾．研究は一部の合金に限られているが，EXAFSによる合金粒子の構造解析から表面の組成が検討されている．福島らはRh-Fe/SiO₂についてEXAFSによる構造解析を行い，Rh-Rhの結合に比べ，Rh-Feの結合が少ないことから表面はFeで覆われていると報告した⁷⁵⁾．

一方，⁶³Niから放出されるβ線のエネルギーは約50 nmの金属相で減衰するので⁶³Niを混入したNi系合金触媒における表面組成がβ線量から測定された⁴⁶⁾．その結果，Cu-Ni, Fe-Ni, Co-Ni系合金触媒ではいずれも表面相でNi濃度が低下していると報告されている．

触媒作用に及ぼす合金効果を明確にするうえで，合金触媒の表面組成を明らかにすることは重要な課題であり，多くの研究が精力的に行われている．しかし，未だ合金の表面組成を予測する理論は確立しておらず，また同じ組成の合金においても測定された表面組成は研究者により異なる．さらに担持合金触媒では金属粒子サイズが小さく調製法などの影響を受けやすいので，担持触媒での結果にはかなりの誤差を含むと考えられる．今後種々の分析機器の開発によりさらに広範囲の組成の合金触媒について理論的な予想およびその実測が行われると推定される．

第4節 合金触媒によるCOの水素化反応

一酸化炭素の水素化反応では生成した炭化水素の水素化分解などの2次反応が競争的に起るので，合金化により2次反応を制御し，望ましい化合物を選択的に合成するという観点から種々の組成の合金触媒が検討されてきた．一酸化炭素の水素化において検討された合金触媒の組合せとして1)Ⅷ族のような活性金属同志の合金化，2)ⅣA～ⅦA族とⅧ族金属の合金化，3)Ⅷ族とⅠbまたはⅡb族の合金化に分類される．2)の組合せについては均一な合金は得られにくく，またⅣA～ⅦA元素は酸化物として安定化しやすいので，反応中に相分離する例が多く，添加物効果に分類する方が妥当と考えられる．初期の研究では活性点の構造を原子レベルで解明する目的から3)の組合せによる研究が多かったが，近年，Ⅷ族金属同志の合金触媒で優れた結果が得られるので，1)の組合せによる研究が増加している．

現在までに一酸化炭素の水素化用触媒として研究された合金触媒は次の3種類に分類される。

- 1) 含浸法または共沈法により調製された合金触媒
- 2) クラスタ錯体から誘導されるバイメタルクラスタ触媒
- 3) アモルファス合金触媒

本節では一酸化炭素の水素化反应用触媒としての合金触媒について上述した触媒の種類にしたがい従来の研究をまとめる。

4-1. 担持合金触媒

一般的な合金触媒は設計された組成になるように水溶液中でそれぞれの金属塩（主に金属硝酸塩）を混合した後，共沈または含浸させ，焼成，還元処理を行い調製される。この方法は簡便であり，組成のコントロールがし易いので，多くの組合せの担持合金触媒およびバルク合金触媒がこの方法で調製される。しかし，この方法では合金粒子のサイズに分布を生じるので粒子サイズの及ぼす影響を明確にしなければならない。さらに合金の形成を確認することが重要な課題であり，詳細なキャラクタリゼーションが必要となる。近年，金属アルコキシドを用い，殆ど均一な粒子サイズ分布を有するFe-Ni/SiO₂合金触媒が調製できると報告されており，新しい合金触媒の調製法の一つとして興味深い⁶⁶⁾。以下では一般的な合金触媒として担持合金触媒を中心に従来の研究をまとめる。

VIII族とIbまたはIIb族の合金としてCu-Ni合金がPonecらを中心に研究された⁷⁶⁾。Cu-Ni系合金ではCu含有量の増加とともにCO転化率が減少するので，CO解離は数個のNiアンサンブルが必要であると考えられている⁷⁷⁾。この組合せの合金触媒では合金化により常にCO解離に必要な金属アンサンブルが減少するので，CO水素化活性は低下する。しかし，生成物分布は合金化により強い影響を受ける。PonecらはNi-Cuの合金化によりC₂以上の炭化水素の選択率は向上すると報告している⁷⁷⁾。しかし，Luytenの結果ではCuとNiの合金化により高級炭化水素の選択率は逆に減少する⁷⁸⁾。PonecはCo-Cu/SiO₂について反応温度の及ぼす影響を詳細に検討した⁷⁹⁾。C₂以上の炭化水素の選択率は反応温度とともに増加し，540 K以上ではCo/SiO₂のC₂₊選択率はCo-Cuより高いが，反応温度の増加とともにCu-Coの方が高くなることを明らかにし，合金化の検討において反応条件の差に注意を要すると指摘した。Badalらはbond-order-conservationモデルによりCu-Niの合金化効果について検討し，Cu-Niの合金化によりCOの解離吸着のエネルギー障壁が高くなるので触媒表面で

表1-6 VIII族金属からなる合金触媒によるCOの水素化反応に関する研究報告

触 媒	担 体	研 究 者	合 金 化 効 果	そ の 他 の 結 果
Fe-Ru	無	Ott (1980)	1,2-エチン選択率の増加 Feの添加により1-エチンの生成が促進	97Ru3Feが最適組成
	SiO ₂	Garten (1979)	オレフィン選択率の向上 Ruの添加によりFeの還元度は向上	Ru触媒中のFe成分の増加と共に 表面組成は変化
	SiO ₂	Blik (1984)	オレフィン選択率の向上 カーバイト析出の抑制	
	Al ₂ O ₃ SiO ₂	Berry (1986)	活性の向上 (SiO ₂) 連鎖成長確率の増加	Al ₂ O ₃ 担持ではRu(0)に活性は依存
	無	Guczi (1986)	CH ₄ 選択率の減少 オレフィン選択率の増加	
	TiO ₂	Liwu (1987)	活性の向上	Ru少量添加で合金化効果が大きい
Fe-Ni	SiO ₂	Butt (1980)	Feの還元性の向上 カーバイト析出の抑制	4Fe:Ni/SiO ₂ のみコーキング速度が 速い。
	TiO ₂	Arai (1984)	活性の向上	
	TiO ₂ Al ₂ O ₃	Dumesic (1985)	メタメーション活性の向上 活性低下の減少	AESにより合金化を確認 合金の形成は担体に依存し、TiO ₂ 担体で合金形成はし易い。
	SiO ₂	Arai (1986)	活性の向上	
	TiO ₂		パラフィン選択率の向上	
	TiO ₂	Holmen (1988)	CH ₄ 選択率の向上 活性の向上 連鎖成長確率の向上 炭素析出の抑制	0.7%Fe+3.5%Niが最も高活性
Fe-Co	SiO ₂	Butt (1981)	炭素析出を抑制 メタン化活性の著しい向上 オレフィン選択率の向上	CO転化率は1atmではFe/SiO ₂ に、ま た14atmではCo/SiO ₂ とほぼ同じ値 になる。
	SiO ₂	Butt (1984)	14atmでは合金化効果は見られない	
	SiO ₂	Delgass (1984)	Feの還元性の向上 カーバイト析出の抑制	Mössbauerにより合金化を確認
	無	Nakamura (1980)	オレフィン選択率の向上	50Fe50Coが最も高活性 Feの表面濃縮
	HY ZSM-5	Butt (1986)	活性の低下 芳香族炭化水素の選択率が増加	合金の形成しやすさは担体に影響 される
	TiO ₂ SiO ₂	Arai (1986)	活性の向上 オレフィン選択率の向上	金属への還元性は合金化により 向上
Co-Ru	無	Shigematsu (1987)	C ₃ -C ₄ 選択率の増加	反応開始とともに表面でFeの濃縮
	ZnO- Cr ₂ O ₃	Hayes (1986)	C ₇ -C ₈ 炭化水素の選択率が増加	
	SiO ₂	Blik (1986)	Coの還元性の向上	Coの表面濃縮
	TiO ₂	Arai (1984)	著しい活性の向上 高いガソリン選択率	
	MnO- ZrO ₂	Arai (1988)	非常に高い活性 高い連鎖成長確率	活性の向上は担体の複合化で出 現する酸性度と関係がある
	Y type zeolite	Tatsumi (1986)	CO転化率の向上 i/n比の増加	合金粒子径は20~30Å
Ru-Pt	Al ₂ O ₃	Matsusek (1985)	活性は表面Ru濃度に依存 オレフィン選択率の増加	H ₂ の活性化はRu上で起る
	SiO ₂	Saeed (1988)	活性はPtとRuの中間的な値	
	SiO ₂	Chakrabarty (1988)	還元度の向上 活性の低下	合金は非晶質 ensemble効果
Fe-Co- Ni-Ru	無	Nagorny (1987)	Co<Ni<Ruの順にFeの還元度の向上	CO水素化活性は粒子サイズに依存

のCO解離が抑制され，CO水素化活性は低下すると報告している⁸⁰⁾．Ⅷ族とⅠbまたはⅡb族の合金触媒では高活性な触媒の開発に関して望ましい結果が得られず，近年，研究数は減少している．

Ⅷ族金属同志の合金触媒では合金化により活性は向上し，オレフィン選択率は向上するなど著しい合金効果を示すことが明らかになり，研究が精力的に行われている．表1-6にⅧ族金属同志の合金による研究を整理して示す．初期の研究ではMössbauer分光分析の行い易さから殆どの研究はFeを含有する合金触媒に限定されており，Fe-Ni系，Fe-Co系，Fe-Ru系合金について詳細な検討が行われた．その結果，合金化により炭素析出は抑制されるので，触媒寿命が延びるとともに多くの触媒でオレフィン選択率が向上すると報告されている．さらに新しい合金の組合せとしてPt系，Ru系など貴金属を中心とする合金触媒について検討されている．Pt-Ru系合金触媒をHYゼオライトに担持した触媒によりCOの水素化反応を行うとPtとの合金化によりCO転化率および分枝状パラフィンの選択率は向上すると報告されている⁸¹⁾．Pt-Ru/HYでは生成するガソリン留分の選択率は60%以上あり，iso-パラフィン選択率の高い点が特徴的であるが，CO転化率は10%以下と低い．さらに炭素析出によりCO転化率は反応時間の経過とともに低下する．ButtらはFe-Co系合金触媒について詳細な検討を行った．その結果，SiO₂担持触媒では合金化により炭素析出は抑制され，オレフィン選択率は著しく向上することを見出した．しかし14 atmでの反応では合金化効果は殆ど認められず，反応結果はCo/SiO₂に類似していると報告している⁸²⁾．表1-7にはZSM-5およびHYに担持したFe-Co系合金触媒によるCO転化率3%での生成物分布を示した．

表1-7 HY, ZSM-5に担持したFe-Co系合金触媒によるCO水素化反応

生成物分布(%)	Fe/HZSM-5	Fe/HY	Co/HZSM-5	Co/HY	FeZSM-5	FeY	FeCo/ HZSM-5	FeCo/HY
CO ₂	28.7	22.2	10.0	6.4	28.5	16.2	19.5	25.4
H ₂ O	45.2	53.0	57.6	64.4	42.7	55.4	52.6	50.2
CH _n	26.1	24.9	32.4	29.2	28.8	28.4	27.9	24.4
CH _n %								
C ₁	44.9	52.3	52.0	57.1	40.7	52.6	48.7	51.4
C ₂ ⁻	3.3	5.1	3.8	3.6	3.2	7.2	2.7	6.4
C ₂	12.5	9.0	10.8	7.7	11.5	8.6	10.5	11.3
C ₃ ⁻	4.3	3.8	1.4	6.3	3.8	6.5	3.7	5.3
C ₃	5.3	11.2	5.8	4.4	4.8	8.8	5.7	4.4
C ₄ (total)	5.8	8.4	6.8	9.6	5.9	9.7	8.5	6.4
C ₅ ⁺ Aliphatic	9.6	17.5	9.0	11.4	9.7	6.8	9.4	14.9
Aromatic	12.3	0	10.4	----	16.4	----	10.7	----
C ₂ ⁻ /C ₂	0.26	0.53	0.35	0.47	0.28	0.84	0.26	0.56

(J.B. Butt, T.A. Lin, L.H. Schwartz, J. Catal. 97, 261, (1986))

Turnover数により比較した活性は $\text{Fe} > \text{Co} > \text{FeCo}$ であり， Fe ， Co は合金化により活性は低下する⁸³⁾。しかし，表1-7に示すようにHZSM-5に担持した Fe-Co 系合金ではベンゼン，キシレンなど芳香族の選択率が10.7%と高いのは興味深い⁸⁴⁾。Mössbauer分析から SiO_2 担持に比べ HY に担持した Fe-Co 合金では合金形成が起りにくいことが明らかになり，合金形成のし易さおよび触媒作用は担体酸化物に強く影響されることが考えられる。Dumesicらは Fe-Ni 系合金では Al_2O_3 に比べ TiO_2 に担持した触媒で合金は形成されやすく， Fe の還元度は

高いことを明らかにした⁸⁵⁾。さらに合金形成のし易い TiO_2 担持 Fe-Ni 系合金触媒では Al_2O_3 担持に比べ2倍のメタネーション活性を示すことが明らかになった。Dumesicらはこのような TiO_2 担体の効果はSMSI現象に起因すると考えているが， Fe-Ni 系合金におけるSMSI現象発現の報告は他にない。一方，Holmenらは Fe-Ni/TiO_2 では Fe と Ni の合金化により活性は著しく低下すると報告しており⁸⁶⁾， Fe-Ni の合金が形成しやすいほど CO 転化率が

高いと報告したDumesicらの結果と異なる。 Fe ， Co ， Ni を Ir ， Pt ，または Pd と合金化した触媒は図1-16に示すようにメタノール生成に対し，極めて高活性である。メタノール選択率は合金化した Fe の還元度の低下とともに増加するのでメタノール生成は貴金属と Fe カチオンの接するサイトで進行すると考えられている⁸⁷⁾。しかし， Fe の酸化状態および合金触媒の構造など不明な点が多い。 SiO_2 に担持した Ru-Rh 合金では合金化によりメタネーション活性は低下するが， Ru の添加により競争反応である水性シフト反応が抑制され， CO_2 の水素化が促進されるので，温度の増加とともにメタネーション活性は増加し，648Kでは Ru より高い活性を示す⁸⁸⁾。このようにⅧ族金属同志の合金触媒において活性，選択性に優れた触媒の例が多く， CO の水素化反応における高性能触媒の開発において興味深い結果が多い。

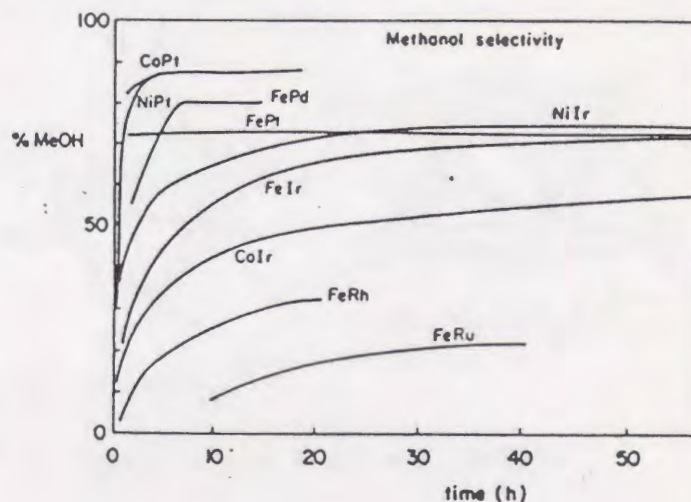


図1-16 $\text{Fe, Co, Ni-Ir, Pt, Pd}$ 系合金触媒によるメタノール合成反応
(J.W. Niewentsverdriet et al., Proc. 9th Int. Cong. on Catal., 1988, p. 674)

4-2. バイメタルクラスター錯体触媒

触媒活性点の解明と合金化による促進効果を解明することを目的として、図1-17に示すようなバイメタルカルボニル錯体を酸化物担体に固定化する試みがある⁸⁹⁾。バイメタルクラスター錯体から誘導された合金触媒では規定された金属中心を固体表面に合成することが可能なので、合金触媒における活性中心の構造を明らかにするとともにアンサンブル効果、リガンド効果を検討するのに適したモデル触媒と考えられており、近年、研究が開始された。

表1-8にSiO₂に担持したRh-FeおよびIrFeバイメタルクラスター触媒によるCO水素化反応の結果を示した⁹⁰⁾。

Rh₄Fe₂, Pd₆Fe₆, Ir₄Feを母核とするカルボニルクラスターから調製した触媒では炭化水素の生成が抑制され、メタノール、エタノールなど含酸

素化合物の選択率が増加した。とくにPdFeおよびIrFeではPd, Irカルボニルに比べそれぞれ100倍および250倍高いメタノール生成速度を示した。Feクラスター錯体は触媒能がないのでバイメタルクラスター錯体における高いアルコール生成速度は表面炭化水素種に対するFeの高いCO挿入活性によると考えられる。高いアルコール生成速度を示したPdFeおよびIrFeはプロピレンのヒドロホルミル化反応にきわめて高い活性を示した。一方、EXAFS, Mössbauer測定の結果から調製されたバイメタルクラスター

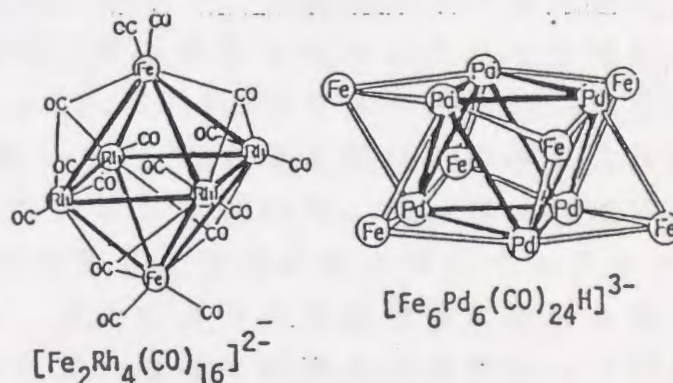


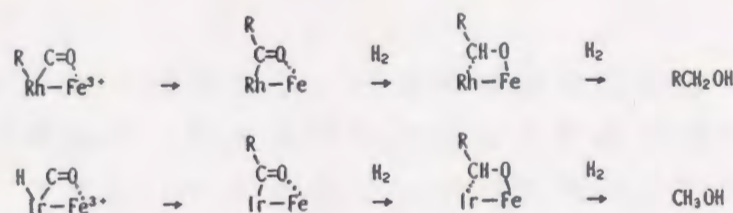
図1-17 バイメタルカルボニル錯体

表1-8 SiO₂担持RhFe, PdFe, IrFeバイメタルクラスター触媒によるCO水素化反応

前駆体/SiO ₂ (担持量 2wt%)	Fe/M	CO		生成速度/x10 ⁻³ min ⁻¹ *				
		conv. /%	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH**	CH ₃ CHO	CH ₄	H.C. (C ₂ *)	CO ₂
Rh ₄ (CO) ₁₂	0	0.48	0.05(0.4)	—	0.18(2.8)	12(97)	—	—
[Fe ₂ Rh ₄ (CO) ₁₆] ²⁻	0.5	2.4	7.0(9)	13(33)	1.3(3)	45(56)	—	—
[Fe ₃ (CO) ₁₁] ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—
RhCl ₃	0	0.14	0.03(0.9)	—	0.18(9)	36(90)	—	—
RhCl ₂ +FeCl ₂	0.5	1.9	11(14)	9.5(25)	—	43(56)	1.9(5)	—
[Fe ₆ Pd ₆ (CO) ₂₄ H] ³⁻	1	0.5	20(79)	—	—	5.4(21)	—	—
[Fe ₄ Pd(CO) ₁₆] ²⁻	4	1.1	1.2(12)	—	—	36(35)	16(32)	21(21)
[Hr ₄ (CO) ₁₁] ⁻	0	0.01	0.2(40)	—	—	0.3(48)	—	—
[FeIr ₄ (CO) ₁₆] ²⁻	0.2	0.66	45(90)	—	—	4.3(8.5)	4.3(8.5)	0.4(1.4)

250 °C, CO/H₂=1.2, 5 kg/cm², SV=1000 h⁻¹ *mmol/mmol Rh, Pd, Ir/min, **CH₃COOEtを含む
(M. Ichikawa, et al., Proc. 9th Int. Cong. Catal. (Calgary), 1988, P.596)

一の活性中心は $M-Fe^{3+}$
 ($M=Pd, Ir, Rh$)である
 ることが明らかになり、
 スキームIVのような機
 構によりCO挿入反応が
 進行し、アルコールが



スキームIV

生成すると考えられている。一方、Rh-Co混合カルボニルクラスター錯体 ($RhCo_3(CO)_{12}$) を La_2O_3 , ZrO_2 に担持して得たバイメタルクラスター触媒はCOの水素化反応で含酸素化合物の選択率を向上させると報告されている⁹¹⁾。Lazerらは $Fe_3(CO)_{12}$ と $Ru_3(CO)_{12}$ クラスターを SiO_2 に担持し、Heまたは H_2 中で熱分解して調製したFe-Ru合金を用いCOの水素化反応を行った。その結果、クラスターを分解する雰囲気、温度により触媒活性は著しく変化し、 H_2 中、770 Kで分解した触媒が最も高いオレフィン選択率を示すことがわかった⁹²⁾。以上のように合金触媒における合金化効果の解明という観点からクラスター触媒を担体上に固定化して調製した触媒は興味深い。しかし、表1-8に示すように通常の合金触媒に比べクラスター錯体触媒は250 °C, 500 kPaにおいてもCO転化率が著しく低く、実用触媒としての応用は望めない。

4-3. アモルファス合金触媒

表面原子の配位不飽和性が触媒作用に重要な役割を果たすと期待される。アモルファス合金は結晶粒界、転位、積層欠陥などを含まない均一な金属であるが、長距離秩序性を持たないので、配位不飽和な原子を多く含み新しい触媒作用の発現が期待される。さらに規則合金を形成しない組成の合金においても固溶が可能であり、新しい組成の合金触媒の開発を目的に研究が行われている。アモルファス $Fe_{20}Ni_{80}-P_{20}$ 合金を中心としたNi-Fe-P-B系アモルファス合金によるCOの水素化反応が検討された⁹³⁾。図1-18に示すようにアモルファス合金は結晶化合金とは異なる触媒作用を示し、アモルファス合金の活性は結晶化合金に比べ、1~2桁大きい。アモルファス合

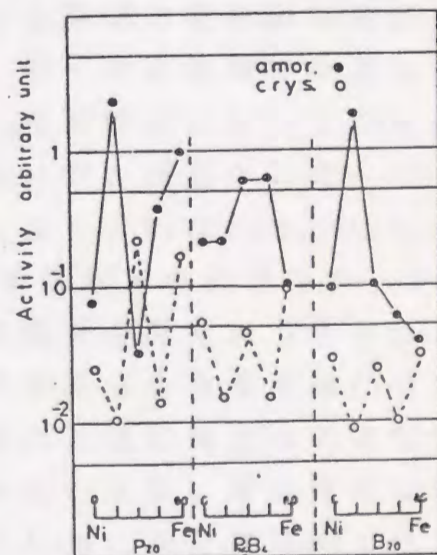


図1-18 Fe-Ni-P, B系アモルファス合金触媒によるCOの水素化反応
 (A.Yokoyama et al., J. Catal., 68, 355, (1981))

金と結晶合金の活性化エネルギーは等しく，CO水素化速度に及ぼす H_2 ，COの分圧依存性は殆ど同じなので，アモルファス合金と結晶合金の活性サイトは類似しているが，アモルファス合金の方が活性点の数が多く，水素化活性は向上すると考えられている．また $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ アモルファス合金のCO水素化活性は水素雰囲気下で熱処理温度の増加とともに低下すると報告されている．XRD，AESの結果からCO水素化反応中に α -Fe粒子が成長し，BとSiが酸化物として α -Fe表面に析出し，CO水素化活性は反応時間の経過とともに低下する⁹⁴⁾．一方， $Pd_{35}Zr_{65}$ 合金ではCO水素化反応中に ZrO_2 とPdに分解し，反応開始とともにCO水素化活性は向上し，Pd単独金属の結果に近づく⁹⁵⁾．他の組成のアモルファス合金としてNi-P-La系，⁹⁶⁾ Cu-Zr系⁹⁷⁾などが検討され，いずれの組成においても1活性点当りのCO転化率が向上すると報告されている．しかし，アモルファス合金はCO水素化反応中に安定な結晶相へと変化し，優れた触媒作用を安定に維持することは困難であり，さらに結晶化温度以下でしか使えないという短所がある．今後，高い活性を安定に維持する方法の開発が課題である．

第5節 本研究の目的と概要

COの水素化反応におけるもっとも重要な課題は高い活性を有し，ガソリン，低級オレフィン，含酸素化合物などの有用な化学物質を高選択的に合成する触媒の開発にある．合金触媒は主に金属間の電子的な相互作用により活性，選択性に著しい影響を及ぼし，単一金属触媒では得られない優れた触媒作用を示す可能性がある． SiO_2 担持触媒においてFeはCoに比べてオレフィンと含酸素化合物を生成し易いが，反応中にカーバイドを生成し，失活し易い．CoはCO転化率が最も高く，NiはCoとFeに比べてメタンを選択的に合成する⁶³⁾．このように触媒作用の異なるFe，Co，Niの合金化により特徴的な性質を示す新しい触媒系の開発が期待される．本研究ではFe，Co，Niから成る2成分もしくは3成分系合金触媒について一酸化炭素の水素化反応を行ない，金属組成比と酸化物担体の種類が活性，選択性に与える影響を明確にするとともに，活性，選択性に及ぼす影響を支配する因子を解明することを目的とした．また実用的な見地から高オクタン価ガソリンを一段で合成する触媒系について検討した．

第2章ではまずFe-Co-Ni系合金触媒について，機器分析を併用し，調製した触媒の合金化を確認するとともに，金属組成比がCO水素化活性，選択性に及ぼす影響を明らかにした．さらに反応条件の及ぼす影響につ

いて検討し，ガソリン合成に最適な反応条件を検討した．第3章では昇温脱離法および赤外分光法を併用し，合金化による金属の電子状態の変化が水素と一酸化炭素の吸着状態に及ぼす影響を検討し，合金化による電子濃度の変化とCOおよびH₂の吸着力の関係を明確にした．またCOおよびH₂の競争吸着においてCO，H₂が占める吸着サイトの割合に及ぼす合金効果を検討した．第4章ではK，Cr，Mo，またはMnを添加した合金触媒について添加物の活性，選択性に及ぼす影響を検討するとともにCOおよびH₂の吸着状態について検討した．第5章では種々の酸化物を担体とするCo-Ni系合金触媒を調製し，酸化物担体が活性，選択性に及ぼす影響を検討するとともに，担体効果を支配する因子についてCOとH₂の吸着挙動に注目して検討した．第6章では従来殆ど検討されていない複合酸化物を担体とするCo-Ni系合金を調製し，高活性，選択的な触媒材料の開発について検討した．さらに酸化物の複合化により発現する酸性度と合金の電子濃度の関係を検討し，COおよびH₂の吸着状態について検討した．第7章では実用触媒への応用から，改質反応に優れた触媒作用を示すゼオライト触媒との機械的に混合した触媒系を用いて，一酸化炭素の水素化反応を行ない，高オクタン価ガソリンを一段階で直接合成する方法について検討した．さらに混合するゼオライト触媒の酸性度と生成物分布の関係について検討し，高い収率で高オクタン価ガソリンを合成可能な触媒系を見出した．以上の結果を第8章でまとめ本研究の総括を行なった．

文 献

- 1) F. Fischer, H. Tropsch, Brennst, Chem., 4, 276 (1923).
- 2) 触媒学会編 "固体酸化物の触媒作用", 講談社 (1985) P.192.
- 3) 荒井弘通, 化学工場, 25, 86 (1981)
- 4) R.B.Anderson "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press (1984), p.140
- 5) 野沢伸吉, 橋本佳法, 化学工業, 46, 507 (1982)
- 6) 荒井弘通, 表面, 2, 18 (1981); G.Borden, T.N.Rhodin, C.Brucker, Sur.Sci., 59, 593 (1976)
- 7) G.C.Bond, Catalysis by Metals, Academic Press (1966) P.66
- 8) 宮崎栄三, 表面, 19, 259 (1981); E. Miyazaki, J. Catal., 65, 84 (1980).
- 9) L.H.Little, "Infared Spectra of Adsorbed Species", Academic

- Press (1966)
- 10) Z. Knor, Catalysis (ed. J. R. Anderson, M. Boudart), vol. 3, chap. 5, Academic Press (1982)
 - 11) I. Toyoshima, G.A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., 19, 105 (1979)
 - 12) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, and M. Nevman, J. Chem. Phys. 60, 4528 (1974); D.W. Goodman, T.E. Madey, M. Ono, and J. T. Yates, J. Catal., 50, 279 (1977)
 - 13) J.T. Yates, D.A. Thiel, W.H. Weinberg, Surf. Sci. 84, 427 (1979)
 - 14) Y. Kim, H.C. Peebles, J.M. White, Surf. Sci. 114, 363 (1982)
 - 15) V.V. Gorodetskii, B.E. Nieuwenhuys, W.M.H. Sachtler, G.K. Boreskov, Surf. Sci., 108, 225 (1981); V.J. Mimeault, R.S. Hansen, J. Chem. Phys., 45, 2240 (1966)
 - 16) B.J. Kip, F.B.M. Duivenvoorden, D.C. Koningberger, R. Prins, J. Catal., 105, 26 (1987); S. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R.J. Cvetanovic, J. Catal., 19, 245 (1970)
 - 17) M.A. Vannice, J. Catal., 37, 449 (1975); R.A. Hermann, S.F. Adler, M.S. Guldstein, R.M. Baun, J. Phys. Chem., 65, 2189 (1961)
 - 18) P. Winslow, A.T. Bell, J. Catal., 94, 385 (1985)
 - 19) B.R. Dus, J. Chem. Soc. Faraday I, 70, 877 (1974)
 - 20) T.M. Apple, J. Catal., 68, 103 (1981)
 - 21) G.B. Raupp, J.A. Dumesic, J. Catal., 95, 587 (1985); J. Catal., 96, 597 (1985)
 - 22) R.J. Reoethlein, J. Electrochem. Soc. 116, 37 (1967)
 - 23) H. Fujitsu, N. Ikeyama, I. Mochida, J. Catal., 100, 279 (1986)
 - 24) Y. Zhao, Y. Chung, J. Catal., 106, 369 (1987)
 - 25) R.C. Brady, R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc., 102, 6182 (1980)
 - 26) R.B. Anderson "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press (1985), p.5
 - 27) H. Pichler, H. Schulz, Chem. Eng. Techn. 42, 1162 (1970)
 - 28) 荒井弘通, 触媒, 28, 2 (1986)
 - 29) 荒井弘通, 有機合成協会誌, 40, 1145 (1982)
 - 30) G.H. Olive, S. Olive, J. Mol. Catal., 3, 443 (1977/1978)
 - 31) M.A. Beno, J.M. Williams, M. Tachikawa, E.E. Mactteries, J. Am. Chem. Soc., 103, 1485 (1981)

- 32) H. Arai, J. Catal., 51, 135 (1978)
- 33) J. Happel, I. Suzuki, P. Kokayeff, V. Fthenakis, J. Catal., 65, 59 (1980); P. Biloen, J.N.Helle, F.G.A.Berg, W.M.H.Sachtler, J. Catal., 81, 450 (1983)
- 34) R.C.Brady, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 103, 1287 (1981)
- 35) M.A.Dredzon, K.H.Whitmire, A.A.Bhattacharyya, W.L.Hsu, C.C.Nagel, S.G.shore, D.F.Shriver, J. Amer. Chem. Soc., 104, 5630 (1982)
- 36) F.S.Bradley, G.B.Ansell, E.W.Hill, J. Amer. Chem. Soc. 101, 7417 (1979)
- 37) F. Steinbach, W.Fohl, Proc. 9th Int. Cong. Catal., Calgary 1988, p.853.
- 38) J.K.A.Clark, Chem. Rev. 75, 291 (1975)
- 39) 触媒学会編 "基本工業触媒反応", 講談社, (1975), p.291.
- 40) R.J.Bertolacini, R.J. Pellet, "Catalyst Deactivation" Elsevier (1980), P.73
- 41) F.M.Dautzenberg, J.N.Helle, P.Biloen, W.H.M.Sachtler, J. Catal., 63, 119 (1980)
- 42) J.H.Sinfelt, J. Catal., 29, 308 (1973)
- 43) R.C.Yeates, G.A.Somorajai, J. Catal., 103, 208 (1987)
- 44) Z.Karpinski, T.Koscielski, J. Catal., 63, 313 (1980)
- 45) R.L.Moss, D. Pope, B.J.Davis, J. Catal., 62, 161 (1980)
- 46) M. Matsuyama, K. Ashida, O.Takayasu, T.Kakeuchi, J. Catal., 102, 309 (1986)
- 47) N.Toreis, X.E.Verykios, J. Catal., 108, 161 (1987).
- 48) B.K.Bonin, X.E.Verykios, J. Catal., 91, 36 (1985).
- 49) M. Masai, K. Nakahara, M. Yabashi, K. Murata, S.Nishiyama, S. Tsuruya, Stud. Surf. Sci. Catal., 17, 89 (1983)
- 50) N. Toris, X.E.Verykios, S.M.Khalid, G.Bunker, Z.R.Korszun, J. Catal., 109, 143 (1988)
- 51) M.Primet, M.V.Mathiew, W.M.H.Sachtler, J. Catal., 44, 324 (1976)
- 52) A.Palazov, C.H.Bonev, G.Kadinov, D.Shopov., J. Catal., 71, 1 (1981)
- 53) C.H.F.Peden, D.W.Goodman, J. Catal., 104, 347 (1987)

- 54) S. Hufner, G.K. Wertheim, R.L. Cohen, J.H. Wernick, Phys. Rev. Lett., 28, 488 (1972)
- 55) R.E. Cunningham, A.T. Gwathmey, Adv. Catal., 9, 25 (1957)
- 56) 慶伊富長”触媒化学”, 化学同人, (1981), p.241
- 57) S. Hufner, G.K. Wertheim, J.H. Wernick, Phys. Rev. B. 8, 4511 (1973)
- 58) K. Wandelt, G. Ertl, J. Phys. F; Metal Phys, 6, 1607 (1976)
- 59) R. Burch, Acc. Chem. Res., 1982, 24, (1982)
- 60) H.F.J. Blik, D.C. Koningdberger, P. Prince, J. Catal., 97, 210 (1986)
- 61) H.F.J. Blik, D.C. Koningdberger, P. Prince, J. Catal., 97, 200 (1986)
- 62) X.Z. Jiang, S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, T.F. Kelly, R.J. Casper, J. Phy. Chem. 88, 6191 (1984).
- 63) J.H.A. Martens, R. Prins, J.W. Niemantsverdriet, J. Catal., 108, 259 (1987)
- 64) J. H. Sinfelt, G.H. Via, F. W. Lytle, J. Chem. Phys., 68, 2009 (1978)
- 65) J. H. Sinfelt, G.H. Via, F.W. Lytle, J. Chem. Phys, 72, 4832 (1980)
- 66) T. Mizushima, K. Tohji, Y. Udagawa, M. Harada, M. Ishikawa, A. Ueno, J. Catal., 112, 282 (1988)
- 67) 三浦 弘, 表面, 20, 187, (1982)
- 68) K. Foger, "Catalysis Science and technology", vol.6, 228
- 69) J.J. Burton, E.S. Machlin, Phy. Rev. Lett., 37, 1433 (1976)
- 70) M.J. Keeley, V. Ponc, Prog. Surf. Sci. , 11, 139 (1984)
- 71) J. J. Barton, E. Hyman, D. G. Fedek, J. Catal., 37, 106 (1975)
- 72) M.P. Seah, J. Catal., 57, 450 (1979)
- 73) M. I. Chen, C.T. Cheng, C.T. Yeh, J. Catal., 95, 346 (1985)
- 74) M. Nakamura, B.J. Wood, P.Y. Hou, and H. Wise, Proc. 7 th Int. Cong. Catal., Tokyo, (1980) p.432
- 75) 横山, 小杉, 黒田, 市川, 福島, W.H. Sachtler, 触媒, 28, 117 (1986)
- 76) J.W.A. Sachtler, J. M. Kool, V. Ponc., J. Catal., 56, 284 (1979)

- 77) M. Araki, V. Ponec., J. Catal., 44, 439 (1976)
- 78) L.J.N. Luyten, V.M.Eck, J.V.Grondelle, J.H.C. Hoff, J. Phys. Chem., 82, 2000 (1978)
- 79) W.A.A.Barneveld, V. Ponec, J. Catal., 89, 542 (1984)
- 80) K.C.Badal, M. Sujata, Chem. Phys. Lett., 143 390 (1988)
- 81) K. Tatsumi, Y.G.Shul, T.Sugiura, H. Tominaga, Appl. Catal., 21, 119 (1986)
- 82) K.B.Arcuri, L.H.Schwartz, R.D.Diotrowski, J.B.Butt, J. Catal., 85, 349 (1984)
- 83) T.A.Lin, L.H.Schwartz, J.B.Butt, J. Catal., 97, 177 (1986)
- 84) J.B.Butt, T.A.Lin, J. Catal., 97, 261 (1986)
- 85) X.Z.Jiang, S.A.Stevenson, J. A. Dumesic, J. Catal., 91, 11 (1985)
- 86) D.Schanke, G. Sundmark, A.Holmen, Proc. 9 th. Int. Cong. Catal. (Calgary) 1988, p. 650
- 87) J. W.Niementsverdriet, S.P.A. Louwers, J. Grondelle, A.M. Kroan, F.W.H.Kamper, D.C.Koningsberger, Proc. 9 th. Int. Cong. Catal. (Calgary) 1988, p.674
- 88) A.Ramachandram, D.K.Chakrabarty, Appl. Catal., 42, 229 (1988)
- 89) 市川, 福島, 触媒, 30, 168 (1988)
- 90) M. Ichikawa, A. Fukushima, T. Kimura, Proc. 9 th. Int. Cong. Catal. (Calgary) 1988, p.569
- 91) M. Ichikawa, D.F.Shriver, W.M.H.Sachtler, J. Amer.Chem. Soc. 107, 7216 (1985).
- 92) K.Lazar, Z.Schay, L.Guczi, J. Mol. Catal. 17, 205 (1982)
- 93) A.Yokoyama, H.Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto, H.Kimura, J. Catal., 68, 355 (1981)
- 94) M.Peuckent, A.Baiker, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 81, 2797 (1985)
- 95) A.Yokoyama, H.Komiyama, H. Inoue, T.Matsumoto, H.Kimura, Chem. Lett., 1983, 195
- 96) H. Yamashita, M. Yoshikawa, T.Funabiki, S. Yoshida, J. Catal., 99, 375 (1986)
- 97) M. Shibata, Y. Ohbayashi, N. Kawata, T.Masumoto, K. Aoki, J. Catal., 96, 296 (1985)

第2章 鉄-コバルト-ニッケル系合金触媒による 一酸化炭素の水素化反応

第1節 緒言

現在，一酸化炭素の水素化反応では高い活性を有し，ガソリン，オレフィンなどの有用な化合物を高選択的に合成する触媒が望まれている．担持合金触媒は主に金属間の電子的な相互作用により触媒活性，選択性に著しい効果を示すので，高活性，かつ高選択的な触媒材料の探索を目的としてFe-Co,¹⁾ Fe-Ru,²⁾ Fe-Ni系³⁾など種々の合金触媒について検討されている．VIII族金属同志の合金化は活性，選択性に著しい効果を示すものが多く，COの水素化反応における新しい触媒材料の開発に関し，興味深い結果が多い．しかし，現在まで3成分系以上の合金触媒に関する報告はなく，より多成分系および新しい組成の合金触媒に関する研究が期待されている．担持合金触媒では粒子サイズ，表面組成とバルク組成の相違など種々の因子が考えられ，COの水素化反応の活性，選択性に及ぼす合金組成の影響に関する詳細な検討が望まれている．

Fe, Co, Niは従来からそれぞれCOの水素化用触媒として多くの研究が報告されており，特徴的な触媒作用を示す．さらに400 °C以上においてFe-Co, Co-Ni, およびNi-Feは全ての組成で，bccおよびfcc構造を有する規則合金を形成する（図2-1）．Fe-Ni系についてはbcc構造の α 相とfcc構造の γ 相が混在するので注意を要する．ButtらはSiO₂担持Fe-Ni系合金はfcc相とbcc相の混晶から成立っていると報告しており⁴⁾，バルク合金に関する知見は担持された金属粒子に拡張できると考えられる．

Fe, Co, Niの2成分系合金によるCOの水素化反応は数人の研究者により研究が行われており，著しい合金効果が報告されている．Fe-Co系では合金化によりオレフィンの選択率が向上するとともに，触媒の失活を抑制する効果があり⁵⁾，Fe-Ni系ではメタン，パラフ

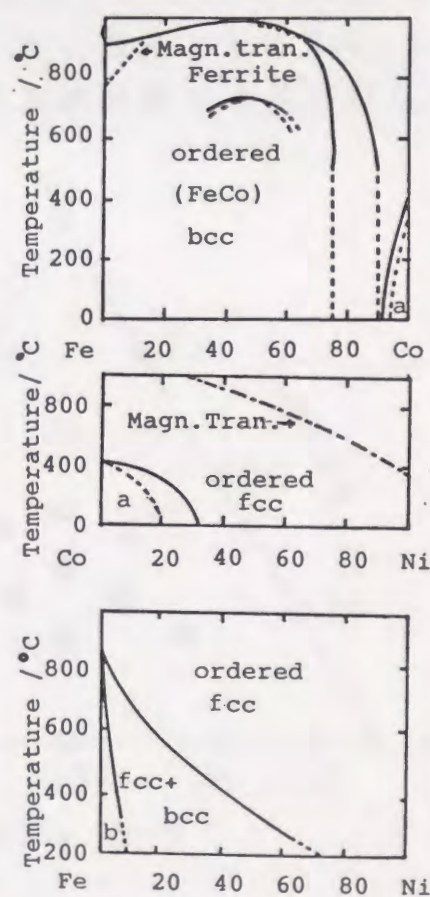


図2-1 Fe、Co、Ni2成分系合金の相図
a:hexiagonal, b:bcc
(西沢泰二"鉄と鋼"から引用)

イン選択率の向上が報告されている⁶⁾。しかし、報告された結果は相違する点もあり、また研究された組成は限定されている。従ってCO水素化反応の活性、選択性に及ぼす合金組成の影響について詳細な研究を行うことは高活性な触媒材料の開発において意義が深い。また、さらに優れた触媒材料の開発を目的として3成分系合金触媒が期待されている。そこで本章では優れた触媒作用を示し、合金を形成しやすく、かつ安価なFe, Co, Niからなる2成分系および3成分系合金をSiO₂またはTiO₂に担持した触媒を調製し、COの水素化反応を行い、活性、選択性に及ぼす合金効果について検討した。またFe, Co, Ni 3成分系合金触媒において合金組成が活性、選択性に及ぼす合金組成の影響を明確にするとともに、調製した触媒の合金形成の確認および粒子サイズについて検討した。

第2節 実験

2-1. 触媒調製

担持Fe-Co-Ni系金属触媒は図2-2に示す金属組成で、全金属担持量が10 wt%になるように、同時沈着法により調製した。担体としてSiO₂ (Aerosil社製; BET表面積 380m²/g)およびTiCl₄の加水分解により調製したTiO₂ (BET表面積 43m²/g)

を使用した⁷⁾。担体を蒸留水中で十分にかくはんし、脱気処理を行った後、所定の組成になるように調製したFe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O水溶液を滴下した。その後、アンモニア水を滴下し、Fe, Co, Niの金属塩を担体上に沈着させた。390Kで12時間乾燥した後、錠剤成型し、10~20メッシュに整粒した。573K, 4時間空気焼成し硝酸塩を分解した後、573 K 3時間、続いて673 K 2時間の水素還元を行った。

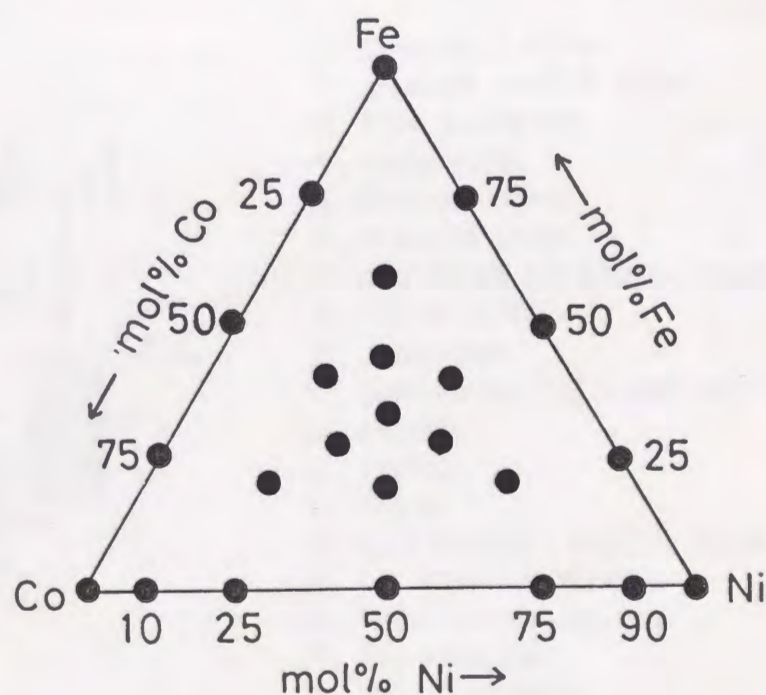


図2-2 検討したFe-Co-Ni3成分系合金触媒の組成

2-2. キャラクターリゼーション

調製した触媒のキャラクターリゼーションは粉末X線回折法，超高压電子顕微鏡による直接観察およびX線光電子分光分析法により行った。粉末X線回折は理学製ミニフレックス2004型を使用し，ターゲットにCo，フィルターにFeを用いて行った。内部標準としてSiを用い，触媒を673 K，2時間H₂還元した後，XRD測定を行った。合金粒子の大きさはScherrenの式から計算して求めた。Scherrenの式では回折ピークの半値幅 β は

$$\beta = k\lambda / d \cos \theta$$

と表される。⁸⁾ 但し λ ：X線の波長， d ：粒子サイズ， θ ：回折角を表す。 k は材料に依存して0.89から1.39の範囲の値となるが，本研究では $k=1$ として計算し，粒子サイズ d を求めた。

担持金属触媒の粒子サイズの直接観察は超高压電子顕微鏡（日本電子製，JEM-1000）を用いて加速電圧1000kV，ビーム径5 μ m ϕ で2軸傾斜ホルダーを使用して行った。触媒を乳鉢で良く粉碎した後，超音波洗浄器を使用しさらに細かく粉碎した。その後，メッシュセメントでマイクログリッド上に触媒を固定して観察用試料を調製した。

X線光電子分光スペクトル(XPS)はVG社製ESCA 3 MKIIを使用して測定

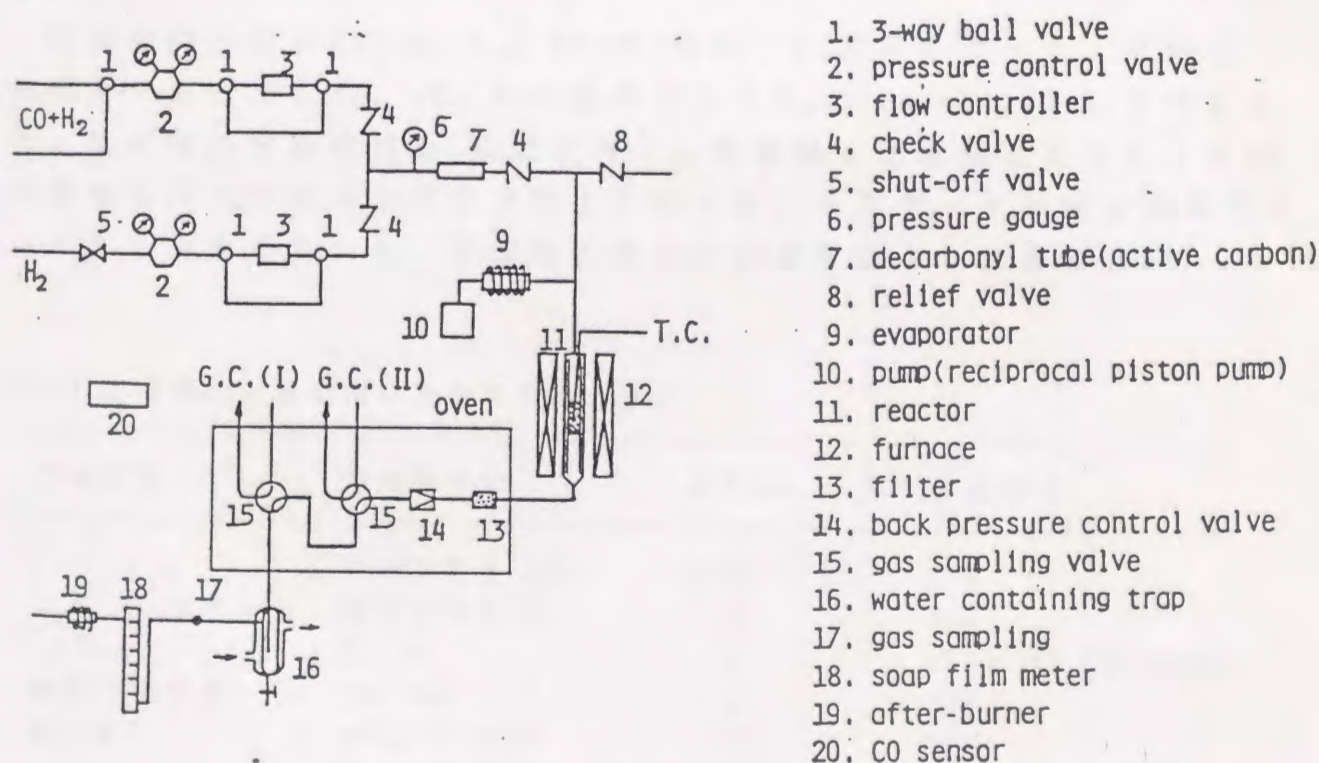


図2-3 高圧固定床流通式反応装置

した。触媒を乳鉢で良く粉碎した後，エタノールに懸濁し，真鍮製のホルダーに塗付した。測定前に還元処理として，Arスパッタを10分間行った。束縛エネルギー(BE値)は測定後，試料上にAuを蒸着し，Au 4f_{7/2}を84.0eVに補正し，求めた。オージェピークの影響を除くためにFeおよびCoの分析にはX線源としてMg K α _{1,2}を使用し，Niの分析にはAl K α _{1,2}を使用した。

2-3. 一酸化炭素の水素化反応

COの水素化反応は図2-3に示すような高圧固定床流通式反応装置を用いて行った。外部がステンレス製，内部はバイレックスガラス管(外径15mm)からなる2重構造の反応管を使用し，反応圧力はガス導入路のレギュレータと反応管の後の背圧弁により制御した。反応ガスの流量は熱電対を用いたセンサーと電磁弁により常に一定になるようにした。生成物の分析はガスクロマトグラフに直結したガスサンプリングバルブを用いて行った。サンプリングバルブと背圧弁は恒温槽中に取り付け，加熱して生成物が液化しないようにした。サンプリングバルブを出たガスは水冷バブラー中でバブリングし，含酸素化合物をトラップした後，排気した。

反応を行う前に523 K，1.0 MPaで1時間，H₂還元を行った。その後，反応ガスとして，H₂，CO，Arの混合ガス(H₂:CO:Ar=64:32:4)を供給した。生成物の分析は表2-1に示すカラムを装備した水素炎型もしくは熱伝導度型ガスクロマトグラフにより行った。またデータ処理は島津製インテグレータを用いた。生成物の分布はCO基準により計算した。

表2-1 生成物の分析に用いたガスクロカラム

分析対象	使用カラム	長さ/m	カラム温度/K
C ₁ -C ₅	セバコニトリル	10	313
エタン、エチレン	活性アルミナ	3	313
C ₆ -C ₁₈	SE-30	3	323→453 (5k/min)
含酸素化合物	PEG-400	2	338
Ar, CO	モレキュラーシーブ5A	2	328
CO ₂	シリカゲル	2	328

第3節 担持Fe-Co-Ni系合金触媒の合金形成の確認および 粒子サイズ分布

3-1. 還元状態および合金形成の確認

粉末X線回折法により本研究で調製した担持合金触媒の合金形成について検討した。いずれの合金触媒においても金属からの最強回折ピークのみ認められ、この回折ピークから求めた合金触媒の格子定数および粒子サイズを表2-2に示した。SiO₂担持触媒ではFeとCo、またTiO₂担持ではFeがそれぞれFe₃O₄、CoOと酸化物であった。しかし、NiまたはCoとの合金化によりFeは還元され易くなり、いずれの合金もFe、Co、Niは金属状態であると考えられる。

合金化によるFeの還元度の向上についてさらにXPSを用いて検討した。図2-4にTiO₂担持合金触媒におけるFe 2p_{3/2}準位のXPSスペクトルを示す。いずれのスペクトルにも707 eVに金属(0価)、710 eVに酸化物(Fe₃O₄)に帰属されるピークが認められた⁹⁾。Fe/TiO₂では707 eVの0価ピークは小さく大部分は酸化物である。しかし、50Fe50Coおよび50Fe50Ni合金では707 eVの0価ピークに比べ710 eVの酸化物ピークは小さく、FeはCoもしくはNiとの合金化により還元度は向上すると考えられる。この結果は先に述べたX線回折の結果と良い一致を示している。FeとCoまたはNiを機械的に混合した試料では大部分のFeは酸化物であり、上述した還元

表2-2 X線回折から求めたFe-Co-Ni系合金触媒の格子定数と平均粒子サイズ

合金組成	TiO ₂ 担持		SiO ₂ 担持	
	格子定数 /nm	平均粒子サイズ /nm	格子定数 /nm	平均粒子サイズ /nm
Co	0.3539	12.7	0.4240 ^a	15.7
75Co25Ni	0.3529	21.8	0.3528	17.7
50Co50Ni	0.3526	17.5	0.3529	17.5
25Co75Ni	0.3526	26.9	0.3528	11.4
Ni	0.3521	16.9	0.3520	20.5
Fe	0.8371 ^b	19.1	0.8339 ^b	6.5
75Fe25Co	0.2857	13.7	0.2855	15.6
50Fe50Co	0.2816	38.2	0.2845	10.2
25Fe75Co	0.2855	22.9	0.2894	14.4
75Ni25Fe	0.3546	13.1	0.3551	13.8
50Ni50Fe	0.3565	13.4	0.3579	6.5
25Ni75Fe	0.3499	30.5	0.3504	16.5

^a CoO ^b Fe₃O₄

度の向上はCoもしくはNiとの合金化の効果と考えられる。酸化物上では水素は活性吸着しにくく¹⁰⁾、またFe, Co, Niは空气中で酸化物を形成し易いので、上述した合金化による還元性の向上はCOの水素化に重要な影響を与えると考えられる。金属の還元性に及ぼす複合効果が数人の研究者により報告されている¹¹⁾。CuOの還元速度はPdまたはPtの添加により著しく促進される。CuOの還元に必要な活性化エネルギーは変化しないので、CuOの還元にあつたPdまたはPtの添加効果はPdまたはPt上において水素の活性化の促進に起因すると考えられている。Niは水素化活性に優れる金属なので、本研究におけるFeまたはCoとNiの合金化による還元性の向上はNi上において活性化された水素によりCoまたはFeの還元が促進されることが考えられる¹²⁾。

同様な還元性の向上がRh-Co/SiO₂において報告されている¹³⁾。一方、金属の還元性は担体によっても強い影響を受け、TiO₂担持触媒はSiO₂担持触媒に比べ還元度が高い。金属の還元性に及ぼす担体効果はSantosらによりFe/TiO₂, Fe/SiO₂, Fe/Al₂O₃においてはじめて明らかにされた¹⁴⁾。700 Kでの還元後、SiO₂またはAl₂O₃に担持されたFeの大部分は酸化物であるが、TiO₂担持Feは金属状態まで還元されると報告されている^{15, 16)}。金属の還元度に及ぼす担体酸化物の同様な促進効果はNb₂O₅担体においても報告されている¹⁷⁾。一般的に還元性酸化物は金属と強く相互作用するので、担持された金属の還元は促進されることが考えられるが、その機構については未だ明らかではない。

表2-2に示すようにX線回折から求めた合金触媒の格子定数は合金化に

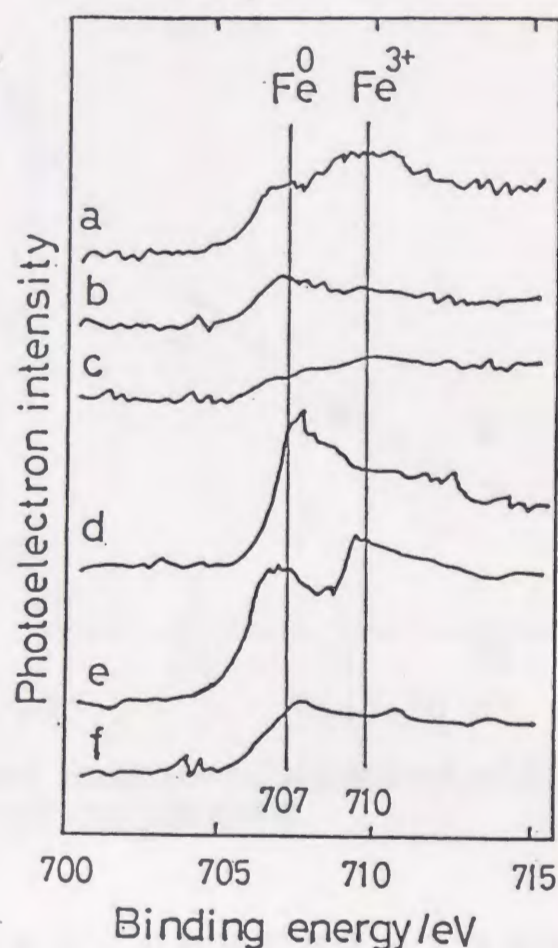


図2-4 TiO₂担持合金触媒のFe 2p_{3/2}準位のXPSスペクトル
a: Fe(1) b: 50Fe50Co(1)
c: 50Fe50Ni(1) d: 50Fe50Co(2)
e: 50Fe50Ni(2) f: 33Fe33Co33Ni(2)
担持量 1: 10 wt%, 2: 50 wt%

よりFe, Co, Ni単独金属の格子定数からシフトする。図2-5にTiO₂担持Co-Ni系触媒における格子定数とNi含有量の関係を示す。合金の格子定数はNi成分が多くなるに従いCoの格子定数からNiの格子定数へとシフトすることがわかる。ベガードの規則から2種の固体が固溶体を形成する場合、固溶体の格子定数は組成に依存して変化し、固溶体を構成する固体の格子定数に対し加成性が成立する。表2-2から合金触媒の格子定数はいずれの合金触媒でもFe, Co, Niの組成に依存して変化し、単独金属の中間的な値になるので、本研究で調製した触媒はいずれの組成においてもfcc規則構造を有する固溶体（合金）を形成していると考えられる。

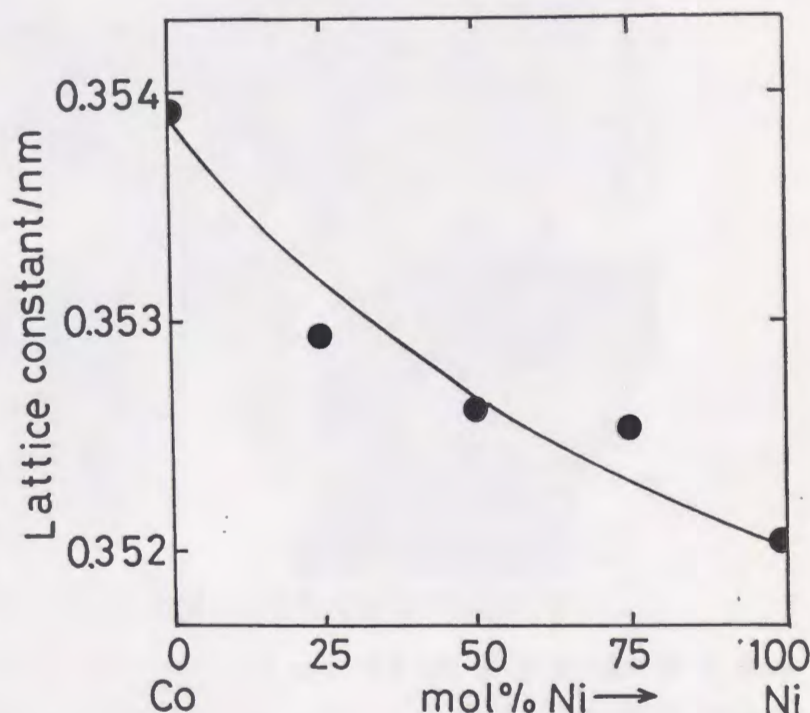


図2-5 TiO₂担持Co-Ni系合金触媒におけるNi含有量と格子定数の関係

3-2. 担持Fe-Co-Ni系合金触媒の粒径サイズ分布

担持金属触媒によるCOの水素化反応において粒子サイズは活性、選択性に著しい影響を与える^{18,19)}。担持合金触媒における粒子サイズを正確に測定することは活性、選択性に及ぼす合金効果を明確にする上で、重要な課題である。そこで担持合金触媒の粒子サイズ分布を超高圧電子顕微鏡による直接観察およびX線回折から求めた。図2-6にSiO₂担持Co, Ni, 50Fe50Co, および 50Fe50Niの電子顕微鏡による観察結果を示す。写真中の黒点が合金粒子である。他の組成のSiO₂担持合金触媒についても観察を試みた結果、担持された金属の粒径は3~20nmの範囲に分布しており、平均粒子サイズはいずれの組成の合金においても10~15 nmであった。一方、表2-2にまとめて示すようにX線回折におけるline broadening法で求めたSiO₂担持合金触媒の平均金属粒子サイズはいずれの組成の触媒においても約13 nmであり、電子顕微鏡による観察結果と良

い一致を示した。
これはX線回折から求めた平均粒子サイズは実際の粒子サイズを正しく測定していることを示す。
 SiO_2 担持触媒に比べ TiO_2 担持触媒の平均金属粒子サイズは大きく、 SiO_2 担持触媒の方が金属の分散度は高いこ

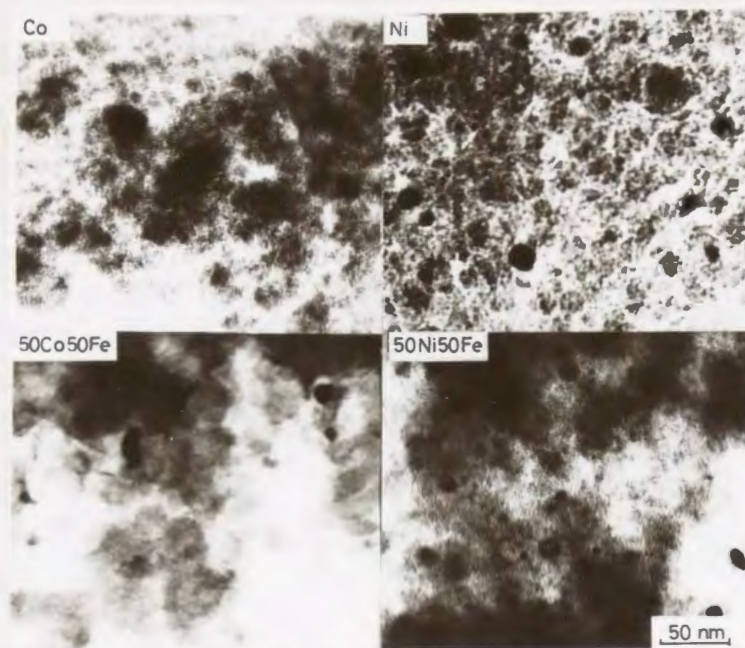


図2-6 電子顕微鏡による合金粒子の観察結果

とがわかる。これは SiO_2 の方が TiO_2 に比べ、BET表面積が約7倍大きいためと考えられる。しかし同一の担体において、いずれの組成の合金触媒もほぼ同じ平均粒子サイズであり、金属粒子の大きさの違いによる反応への影響は殆どないと考えられる。

第4節 TiO_2 担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCOの水素化反応

本研究ではCOの水素化反応における生成物を CH_4 、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ オレフィン、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ パラフィン、 C_5 以上の高級炭化水素（ガソリン留分、以後 C_{5+} と略記）に分類して考察を加えた。またいくつかの触媒ではアルコール、ケトンなど少量の含酸素化合物が生成したが、いずれの触媒においても CO_2 の生成は認め

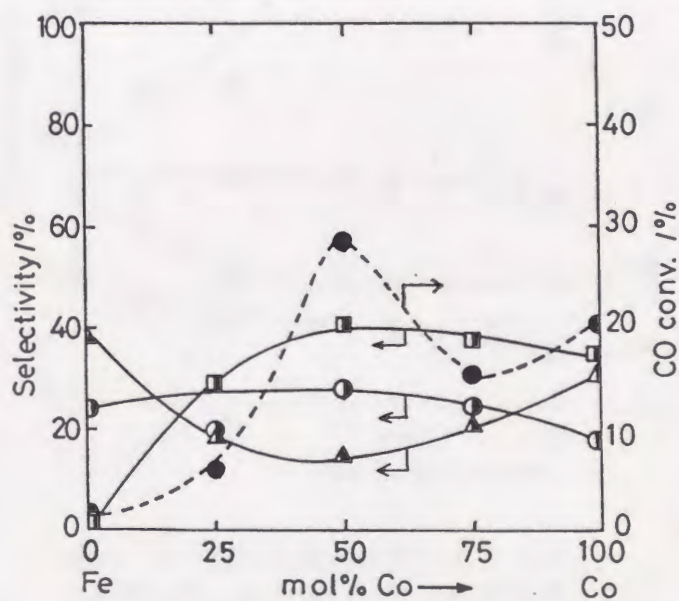


図2-7 Fe-Co/ TiO_2 系合金触媒によるCO水素化活性、選択性の合金組成依存性
● CO転化率 ▲ メタン選択率
○ オレフィン選択率 □ ガソリン選択率

られなかった。

4-1. Fe-Co 2成分系合金触媒

図 2-7に示すようにFe-Co系合金触媒によるCO水素化反応における活性，選択性は合金の組成に大きく依存した。Fe-Co系では合金化によりCO転化率は向上し，Fe:Co=1:1でCO転化率は最も高くなった。一方，選択性については合金化により連鎖成長確率が向上し，等モル組成で最大値を示し，逆にメタンの選択率はこの組成で最も低くなった。Fe-Co系合金触媒はC₂-C₄オレフィンの選択率が高く，Coに富む組成の合金触媒においてCO転化率が高いことが分かった。

4-2. Co-Ni 2成分系合金触媒

図 2-8に示すように，Co-Ni系合金触媒は合金化によりCO水素化活性は著しく向上し，等モル組成においてCO水素化活性は46 %と最も高く，Co，Ni単独金属に比較し，それぞれおよそ4倍および7倍の高いCO転化率を示した。またCo-Ni系合金触媒は連鎖成長確率が高く，高選択率でC₅以上のガソリンを生成し，メタンの生成は抑制された。この結果，Co-Ni系合金触媒におけるガソリン選択率はいずれの組成においても35%以上の高い値が得られた。

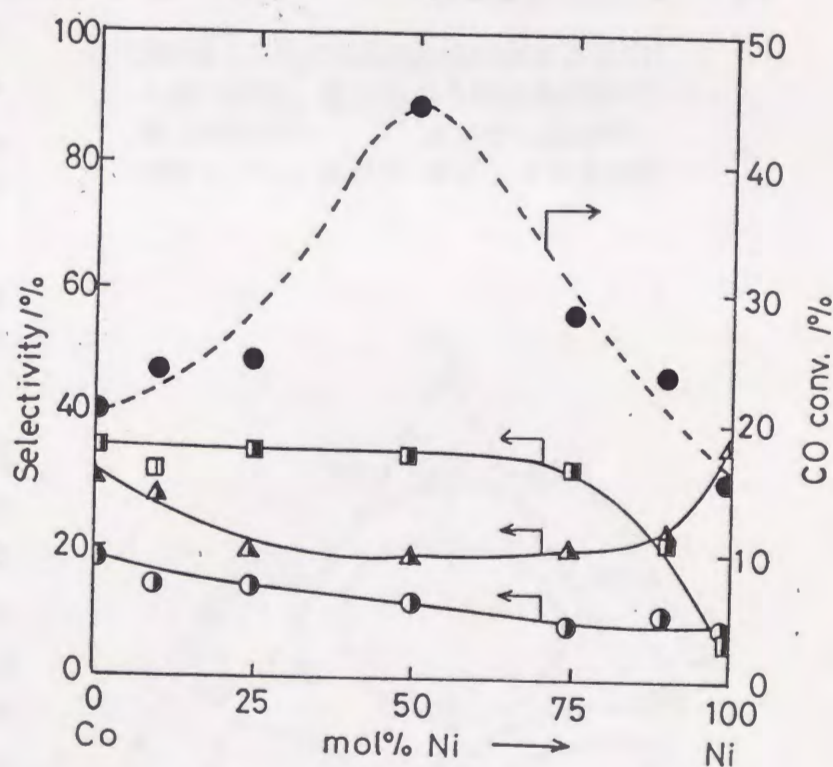


図2-8 Co-Ni/TiO₂系合金触媒によるCO水素化活性、選択性の合金組成依存性
● CO転化率 ▲ メタン選択率
○ オレフィン選択率 ■ ガソリン選択率

4-3. Fe-Ni 2成分系合金触媒

図2-9に示すようにFe-Ni系合金においても合金化はCO水素化活性を増加させた。Niに富んだFe-Ni系合金触媒においてCOの水素化活性は高く、Fe成分の増加とともにCO転化率は著しく低下した。一方、生成物分布についてみるとFe-Ni系合金触媒ではメタンとC₂-C₄の低級パラフィンに対する選択率が高く、オレフィン選択率およびC₆以上の高級炭化水素の選択率は低いことがわかった。Fe成分の増加とともにメタン選択率が増加した。

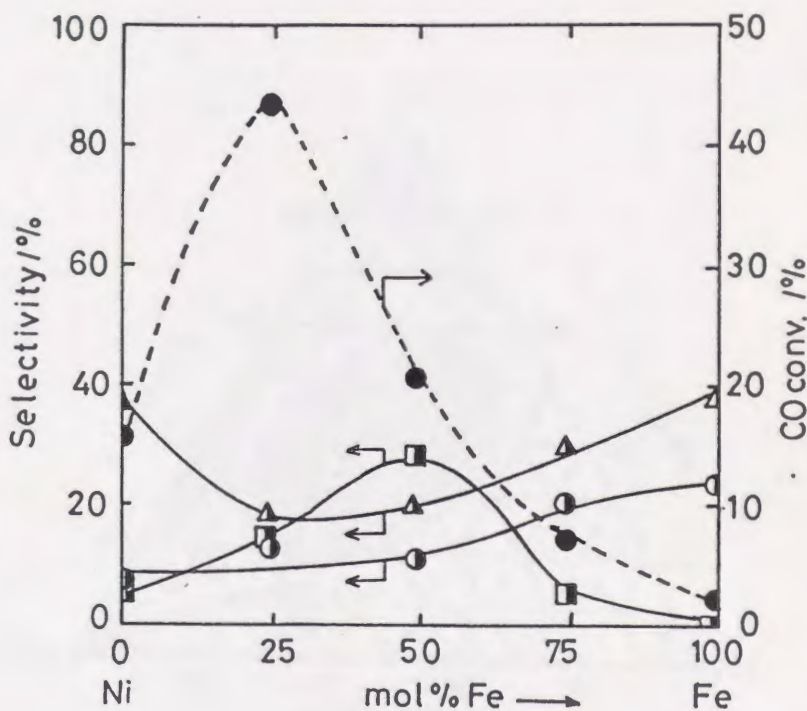


図2-9 Ni-Fe/TiO₂系合金触媒によるCO水素化活性、選択性の合金組成依存性
● CO転化率 ▲ メタン選択率
○ オレフィン選択率 □ ガソリン選択率

4-4. Fe-Co-Ni 3成分系合金触媒

図2-10, 2-11にTiO₂担持Fe-Co-Ni 3成分系合金触媒における活性、選択性の合金組成依存性を整理して示す。図2-10ではCO転化率の等しい点を線で結んだ等高線を用いてCOの水素化活性の合金組成依存性を示した。いずれの組成の触媒においてもFe, Co, Niの合金化によりCOの水素化活性は向上した。CO転化率はCo-Ni系合金およびCo, Niに富んだ3成分系合金で高く、42Ni29-

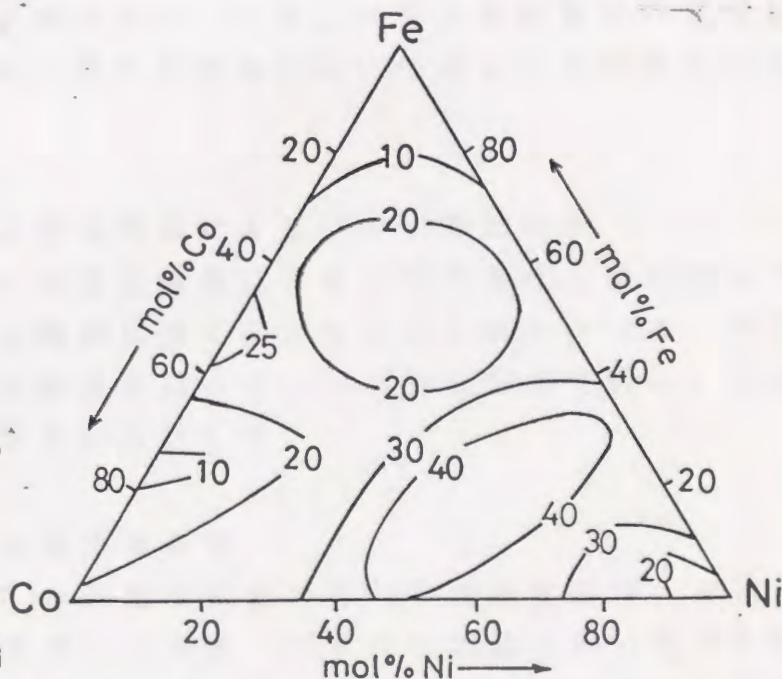


図2-10 TiO₂担持Fe-Co-Ni 3成分系合金触媒におけるCO転化率の合金組成依存性

Fe₂₉Coの組成で最も高いCO転化率(49%)が得られた。一方、Feの含有量の増加とともにCO転化率は著しく低下し、Fe触媒は最も活性が低い。

図2-11にCH₄選択率25%以上、C₂-C₄のオレフィン選択率20%以上、C₆+選択率40%以上を示す組成を線で結んで示した。図2-11に示すように生成物分布は合金触媒の組成に強く影響を受け、以下に示すような特徴的な変化を示した。Co-Niに富んだ組成の2成分および3成分系合金触媒では

C₆+の選択率が高く、ガソリン合成に適する触媒系である。Coに富んだFe-Co系合金ではC₂-C₄のオレフィン選択率が高く、Niに富んだ組成のFe-Ni系合金ではパラフィン選択率が高い。一方、メタン選択率はFeまたはNiに富んだ組成とFe、Co、Niが等モル組成において高いことが明らかになった。

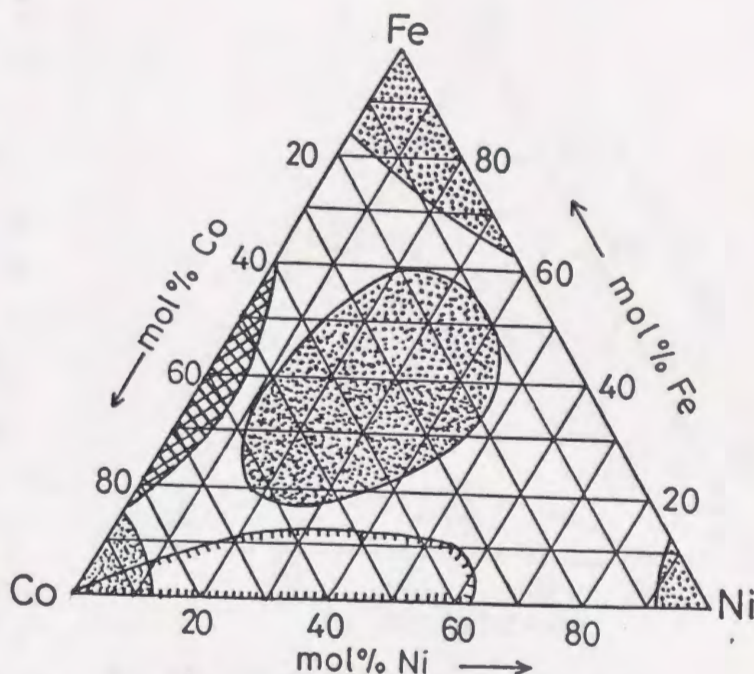


図2-11 TiO₂担持Fe-Co-Ni 3成分系合金触媒における生成物分布の合金組成依存性

CH₄(>25%)
C₆+(>40%)
C₂-C₄(>20%)

第5節 SiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCOの水素化反応

4節ではTiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCOの水素化反応について検討し、活性、選択性は合金組成に強く依存することがわかった。本節ではSiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒を用いて、CO水素化反応を行い、合金組成の及ぼす影響についてさらに検討した。

5-1. 活性、選択性の合金組成依存性

図2-12および図2-13にSiO₂担持触媒におけるCOの水素化活性、選択性に及ぼす合金組成の影響を整理して示す。いずれの組成においてもSiO₂担持触媒ではFe、Co、Niの合金化はCOの水素化活性を著しく向上させた。特にCo-Ni系合金触媒では高いCO転化率が得られ、50Co50Niの組成で最も高いCO転化率(32%)が得られた。一方、CO転化率はFe成分の添加とと

もに著しく低下し，Fe，Co，Niが等モルおよびFeに富む組成において活性は最も低くなった。

図2-13に SiO_2 担持Fe，Co，Ni系合金触媒における生成物分布の合金組成依存性を示す。 C_5 以上の選択性はCo，Niが等モル組成の2成分系およびCo，Niに富む3成分系合金において高く， $\text{C}_2\text{-C}_4$ のオレフィン選択率はCoに富むFe-Co系において高い。一方，メタン選択率はFeまたはNiに富む3成分系合金およびFe，Co，Niが等モル組成の3成分系合金において高いなど合金組成に依存した特徴的な生成物分布を示した。

Schulz-Floryプロットから SiO_2 担持2成分系合金触媒における連鎖成長確率 α を求め合金組成に対してプロットした(図2-14)。いずれの触媒系においても合金化により連鎖成長確率 α は向上し，特にCo-Ni系では合金化により α 値は著しく向上することがわかる。

以上のように SiO_2 担持Fe-Co-Ni系合金触媒ではFe，Co，Niの合金化により，CO水素化活性は著しく向上し，さらに生成物分布はメ

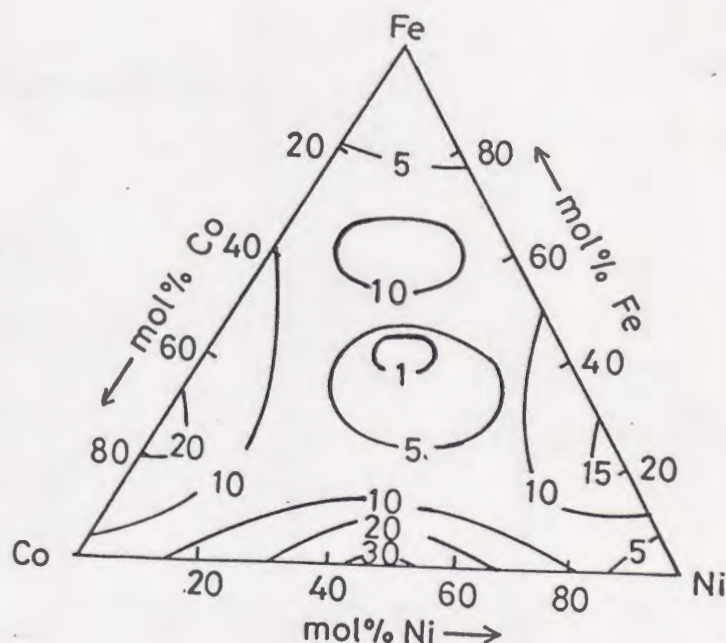


図2-12 SiO_2 担持Fe-Co-Ni 3成分系合金触媒におけるCO転化率の合金組成依存性

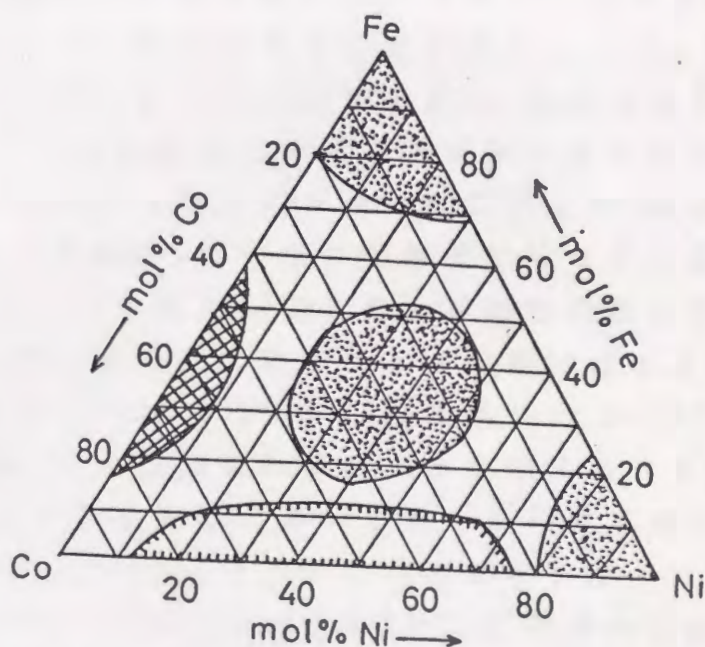


図2-13 SiO_2 担持Fe-Co-Ni 3成分系合金触媒における生成物分布の合金組成依存性

$\text{CH}_4 (>50\%)$ $\text{C}_5+ (>35\%)$
 $\text{C}_2\text{-C}_4 (>22\%)$

タンが減少し高級炭化水素へシフトすることがわかる。

5-2. SiO_2 担持触媒と TiO_2 担持触媒の比較

SiO_2 担持触媒および TiO_2

担持触媒はともに合金化により活性は著しく向上し、組成に依存した特徴的な生成物分布が得られた。全ての組成においてCO転化率は TiO_2 担持触媒の方がはるかに高く、メタン選択率およびオレフィン選択率は SiO_2 担持触媒が高い。しかし、活性、選択性の合金組成依存性については SiO_2 担持触媒と TiO_2 担持触媒は類似し

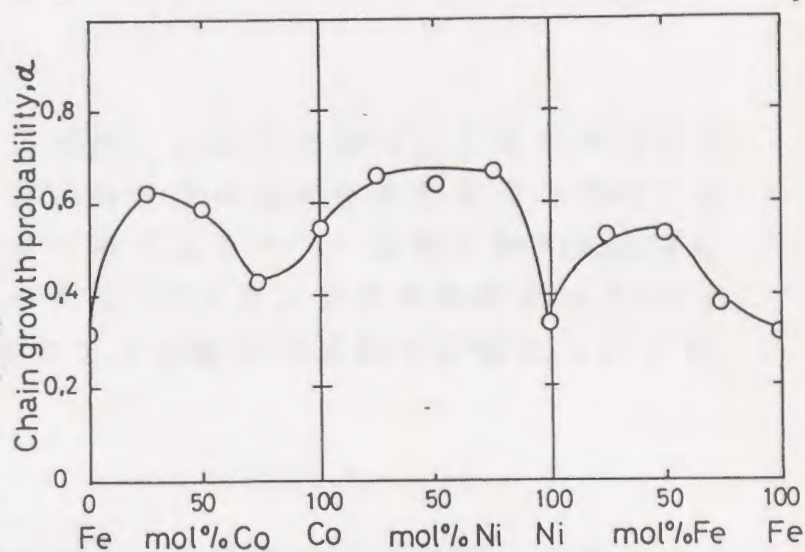


図2-14 SiO_2 担持Fe, Co, Ni系合金触媒における連鎖成長確率(α)の合金組成依存性

ている。 SiO_2 担持において等モル組成の合金触媒を除き、いずれの組成においてもFe, Co, Niの合金化はCO転化率を向上させる。CO転化率はCo-Niに富んだ2成分系もしくは3成分系合金触媒において高く、Fe成分の増加とともに活性は著しく低下し、Fe触媒は最も活性が低い。一方、選択性についてはFig 2-11と2-13に示すようにCoに富んだFe-Co系ではオレフィン選択率が高く、Co-Ni系では高級炭化水素の選択率が高いので、連鎖成長が進みやすいと考えられる。またFeまたはNiに富んだ3成分系合金触媒とFe, Co, Niの等モル組成の3成分系合金触媒ではメタン選択率が高い。第3節で述べたように本研究で調製した合金触媒の粒子サイズ分布は同一の担体では殆ど同じなので、粒子サイズの違いによる影響は殆どないと考えられる。従ってFig. 2-10, 2-12および2-11, 2-13に示した活性、選択性の著しい変化は合金組成に依存すると考えられる。本研究と同様な合金効果が2成分系合金触媒において幾つか報告されている。ButtらはFe-Co/ SiO_2 では合金化によりメタンおよびオレフィン選択率が向上すると報告している²⁰⁾。NakamuraらもFe-Co系粉末合金における高いオレフィン選択率およびCO転化率の向上を報告している²¹⁾。一方、 SiO_2 担持Fe-Ni系合金触媒においてはDumesic⁶⁾およびHolmenら³⁾は合金化によりメタネーション活性が向上すると報告しており、本研究におけるFe-Co系およびFe-Ni系合金の結果と良い一致を示した。合金化

により金属の電子供与性は著しい影響を受けるので、 H_2 とCOの吸着状態は合金組成に強く依存すると考えられる。この結果、合金組成に依存する特徴的な生成物分布を示し、活性は向上したと推定される。活性、選択性とCOおよび H_2 の吸着状態の関係は第3章で詳しく議論する。

第6節 反応条件の及ぼす影響

COの水素化反応においては反応温度、反応圧に依存して生成物分布は著しく変化する。したがって、生成物分布の制御は反応条件の検討および反応装置の改良によりある程度可能である²²⁾。本節では SiO_2 および TiO_2 担持触媒において最も活性が高く、ガソリン選択率の高かった42Ni-29Fe29Co/ TiO_2 を用い、反応温度および反応圧の及ぼす影響について検討した。

6-1. 反応温度の及ぼす影響

図2-15に活性、選択性の反応温度依存性を整理して示す。CO転化率は反応温度により著しい影響を受ける。特にCO転化率は反応温度が503 Kから543 Kに上昇すると約6倍増加した。一方、選択性については反応温度の増加とともにメタン選択率が増加し、オレフィンおよびガソリン選択率が減少した。以上から反応温度の上昇とともにCO転化率は高くなるが、オレフィンおよびガソリン選択率は減少するので、ガソリン合成を目的とする場合、523 K付近の反応温度が望ましいことがわかる。

6-2. 反応圧の及ぼす影響

図2-16に示すように反応温度に比較し、反応圧の変化による活性、選択性への影響はあまり大きくない。反応圧を0.1 MPaから1.0 MPaにするとCO転化率は増加し、メタ

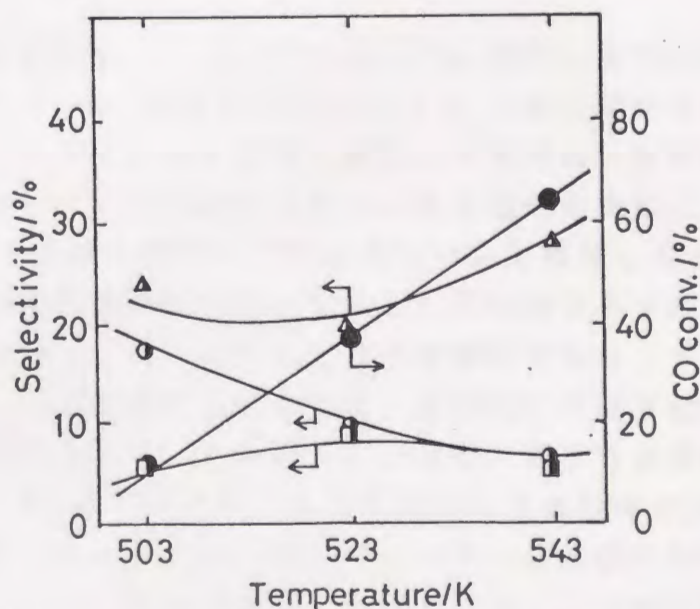


図2-15 42Ni29Fe29Co/ TiO_2 触媒によるCO水素化反応の活性、選択性の反応温度依存性
● CO転化率 ▲ メタン選択率
● オレフィン選択率 ■ ガソリン選択率

ン生成は抑制されるが、反応圧が1.0 MPa以上では活性、選択性ともに反応圧を増加させても殆ど変化しない。従来から検討されてきた典型的なFT触媒であるRu, Rh, Fe触媒ではCOの水素化反応で高い選択率でCO₂を生成するが²³⁾, 42Ni29Fe29Co/TiO₂は実験を行ったいずれの温度、反応圧においてもCO₂の生成は認められなかった。Fe-Co-Ni系合金触媒におけるCO₂の生成が著しく抑制されるのはFe-Co-Ni系合金触媒においてはCOの不均化反応が起こりにくいためと考えられる。

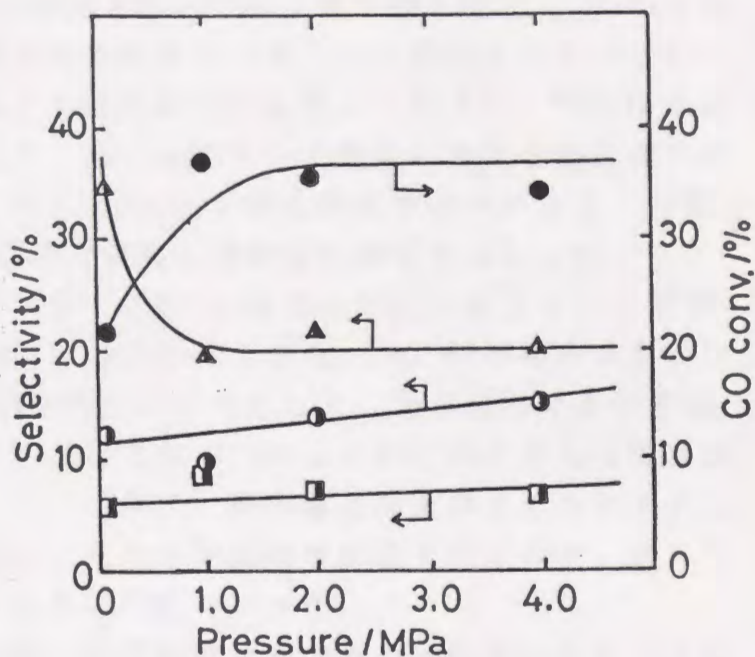


図2-16 42Ni29Fe29Co/TiO₂触媒によるCO水素化反応の活性、選択性の反応圧力依存性
● CO転化率 ▲ メタン選択率
● オレフィン選択率 ■ ガソリン選択率

第7節 本章のまとめ

新しい触媒作用の発現を期待し、SiO₂またはTiO₂に担持したFe-Co-Ni 3成分系合金触媒を調製し、COの水素化反応を行った。X線回折から求めた合金触媒の格子定数のシフトから本研究で調製した触媒はいずれの組成においても合金を形成していると考えられる。また電子顕微鏡による観察およびX線回折法から金属の粒子サイズ分布について検討したところTiO₂担持合金触媒はSiO₂担持合金触媒に比較し、平均粒子サイズは大きいことがわかった。しかし、同一の担体上の合金触媒では粒子サイズ分布は殆ど同じなので、COの水素化反応の活性、選択性に及ぼす粒子サイズ効果は殆ど無いと考えられる。したがって、活性、選択性の変化は合金化効果に起因する。第1章でまとめたように従来の合金触媒では合金化により触媒活性が低下する合金系が多いが、いずれの組成においてもFe, Co, Niは合金化によりCO転化率は著しく向上した。この点においてFe-Co-Ni系合金触媒は従来、報告された合金触媒とは異なる挙動を示すことを見出した。とくにCo, Niに富んだ2成分系および3成分系合金触

媒では単独金属触媒に比べ5倍以上高いCO転化率が得られた。Co-Ni系合金触媒におけるこのような活性の向上は従来、全く報告されていない。しかし、Fe含有量の増加とともにCO転化率は著しく低下し、Fe触媒は最も活性が低いことがわかった。Fe-Co-Ni系合金触媒における選択率は合金組成に強く依存し、Coに富んだFe-Co系合金触媒ではオレフィンの選択率が高く、Co-Ni系合金触媒では高い連鎖成長確率を示し、ガソリンの選択率が高くなった。Niに富んだFe-Ni系合金ではパラフィンの選択率が高い。一方、Fe, Ni 2成分系合金およびFe, Co, Niが等モル組成の3成分系合金ではメタンが高い選択率で生成した。反応温度の及ぼす影響について検討したところ、反応温度の上昇とともにCO水素化活性は著しく向上することがわかった。しかし、反応温度の上昇とともにメタン、パラフィンの選択率は増加し、ガソリン選択率は低下するので、ガソリン合成に最適な反応温度があることがわかった。

Fe-Co-Ni系合金触媒が活性、選択性に及ぼす著しい効果は主に合金化により金属の電子濃度が単独金属の電子濃度からシフトすることに起因すると考えられる。とくにTiO₂担持Co-Ni系合金触媒のガソリン収率は非常に高いので、50Co50Ni/TiO₂触媒は一酸化炭素の水素化反応で直接ガソリンの合成可能な触媒として期待される。合金化が金属の電子供与性に及ぼす影響と一酸化炭素および水素の吸着状態との関係および吸着水素とCOの反応性に関しては第3章で、また担体酸化物がCo-Ni合金触媒の活性選択性に及ぼす影響は第5章で詳しく議論する。

文 献

- 1) J.B.Butt, T.A.Lin, L.H.Schwartz, J. Catal., 97, 261 (1986).
- 2) L.Guczi, Z.Schay, K.Schay, K. Matusek, I.Bogyay, Appl. Catal., 22, 289 (1986)
- 3) D. Schanke, G.Sundmark, A.Holmen, Proc. 9th Int. Cong. Catal. (Calgary), 1988, p.650
- 4) E.E.Unmuth, L.H.Schwartz, J.B.Butt, J. Catal., 61, 242 (1980)
- 5) R.M.Steinfield, W.N.Delgass, J. Catal., 72, 37 (1981)
- 6) X.Z.Jiang, S.A.Stevenson, J.A.Dumesic, J. Catal., 91, 11 (1985)
- 7) T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai., Appl. Catal., 30, 225 (1987)
- 8) 松村源太郎訳, カリティー"X線回折要論", アグネ社(1980), p.259
- 9) W.N.Delgass, T.R.Hughes, C.S.Fadley, Catal. Rev. Sci.Eng. 4, 179 (1970)

- 10) Z. Paal, T.R.Menon, Catal. Rev.Sci.Eng., 25, 229 (1983)
- 11)N.W.Hurst, S.J.Gentry, A.Jones, B.P.Mcnicole, Catal.Rev.Sci Eng., 24, 23 (1982)
- 12)S.J.Gentry, N.W.Hurst, A.Jones, J. Chem. Soc., Faraday I, 77, 603 (1981)
- 13)H.F.J.Blik, D.C.Koningdberger, P.Prince, J. Catal., 97, 210 (1986)
- 14)J. Santos, J. Phillips, J. A. Dumesic, J. Phys. Chem., 86, 3023 (1982)
- 15)S.Yuen, Y.Chen, J.E.Kubsh, J.A.Dumesic, J. Catal., 84, 11, (1985)
- 16)X.Z.Jiang, S.A.Stevenson, J.A.Dumesic, T.F.Kelly, R.J.Casper, J.Phy.Chem. 88, 6191 (1984)
- 17)E.I.Ko, J.H.Hupp, F.H.Rogan, N.J.Wagnes, J. Catal., 84, 85, (1985)
- 18)R.R.Gatte, J.Phillips, J. Catal., 104, 365 (1987)
- 19)V.K.Jones, L.R.Neubauer, C.H.Bartholomew, J. Phy. Chem., 90, 4832 (1986)
- 20)K.B.Arcuri, L.H.Schwartz, R.D.Diotrowski, J.B. Butt, J. Catal., 85, 349 (1984)
- 21)M. Nakamura, B.J.Wood, P.Y.Hou, H.Wise, Proc. 7th Int.Cong. Catal (tokyo),1980, p.432
- 22)荒井弘通, 有機合成協会誌, 40, 1145 (1982)
- 23)R.B.Anderson "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press, (Orland), 1985, p.100

第3章 COおよびH₂の吸着状態に及ぼす鉄-コバルト - ニッケルの合金化効果

第1節 緒言

COの水素化における第一段階は触媒表面でのCOとH₂の解離吸着であり、COの水素化における活性と選択性はCOとH₂の吸着状態に強く依存すると考えられる¹⁾。しかし、COとH₂の吸着状態と触媒活性の関係は解明されていない。とくにCO共存下でのH₂の反応性についてはほとんど明らかにされていない。従来の研究からCOの吸着はH₂の吸着に比べて強いので、吸着水素は気相COにより置き換わり、COを飽和吸着した触媒ではH₂の吸着は著しく抑制されると考えられる²⁾。H₂SO₄水溶液中におけるサイクリックボルタモメトリーによるPt-RhおよびPt-Ru系合金へのCOとH₂の競争吸着の研究からCO共存下においてH₂が吸着可能なサイトは全吸着サイトのわずか5%であると報告されている³⁾。Pt-Ru系合金ではRuの含有量とともにH₂吸着量は増加し、CO共存下においても水素の吸着可能なサイトは15%に増加する³⁾。一方、MatusekらはAl₂O₃に担持したRu-Pt系合金触媒によるCO水素化について検討し、CO水素化活性はRu含有量とともに増加するので、H₂の活性化はRu上で起こると報告している⁴⁾。合金化はCOおよびH₂の吸着状態に著しい影響を与えるので⁵⁾、COおよびH₂の反応性は合金組成に強く依存すると考えられる。第1章で議論したように合金化はCO水素化反応において著しい効果を示し⁶⁾、触媒活性を有する金属同志の合金化では活性、選択性は著しく向上すると報告されている⁷⁾。しかし、従来の研究では調製した合金の結晶構造または表面での合金の組成と触媒反応との関連性についての議論が中心であり^{8,9)}、CO、H₂の吸着に及ぼす合金化の影響はほとんど解明されていない。

合金化による金属の電子濃度の変化は当初バンド理論にもとづいて考えられていた¹⁰⁾。しかし、Cu-Ni合金のUPS測定から合金中においても各金属はかなりの割合でそれぞれの固有の電子状態を維持することが明らかになった¹¹⁾。その後、出現電圧分光分析などによる研究からFe-Niのように比較的バンド構造の類似した金属同志の合金化では合金化により金属の電子状態は合金組成に依存して連続的に変化すると考えられている¹²⁾。したがって、VIII族金属同志の合金化では主に電子的な相互作用によりCOおよびH₂の吸着状態は著しい影響を受けると考えられる。第2章においてSiO₂またはTiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒では合金化により

COの水素化活性は著しく向上し，合金組成に依存して特徴的な生成物分布が得られることがわかった¹³⁾．Coに富んだFe-Co系合金触媒ではオレフィンの選択率が高く，Co-Ni系合金触媒では高い連鎖成長確率を示し，ガソリンの選択率が高くなった．一方，Fe-Ni系合金触媒ではパラフィンが高い選択率で生成した．先に述べたようにCO水素化活性，選択性に及ぼす合金効果は主に金属の電子状態に依存したCOおよびH₂の吸着状態の変化に起因すると推定される．そこで本章では定容吸着法，昇温脱離法，IR法を併用しCOおよびH₂の吸着状態に及ぼす合金化の影響について検討するとともにCOおよびH₂の吸着状態とCO水素化反応における活性，選択性との関係について検討する．さらにNOをProbe MoleculeとするIR測定から金属の電子状態および吸着サイトの状態について検討し，COおよびH₂の吸着状態との関係を議論する．

第2節 実験

2-1. 定容法によるCOおよびH₂の吸着速度の測定

定容法によるCOおよびH₂の吸着速度の測定は通常 BET型吸着装置を用いて行った．触媒(約0.2g)を673K, 1時間水素還元した後，523Kに保ち，所定の圧力のCOまたはH₂を導入した．その後，吸着による圧力低下をピラニー真空計を用いて測定した．

2-2. 昇温脱離測定

昇温脱離法(Temperature-Programmed Desorption, 以下TPDと略記)とは試料の温度を連続的に上昇させたときに吸着分子の脱離する過程の測定から化学吸着の状態を探る非平衡的方法である．COおよびH₂のTPDはそれぞれHeおよびArをキャリアーガスとする流通式装置を用いて行った(図3-1)¹⁴⁾．検出器として1対の熱伝導度型検出器(TCD)を用い，検出器の間のコールドトラップによりH₂-TPDではH₂とH₂O, CO-TPDではCOとCO₂の分離定量を行えるようにした．キャリアーガス中の不純物酸素はイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を電解質とする酸素ポンプにより除去した．測定中キャリアーガスに含まれる不純物酸素の濃度はYSZ酸素センサを用いて測定し，常に0.01 ppm以下になるようにした．脱離ガスの一部をオリフィス管を用いて採取し，四重極型マスフィルターを用いて脱離ガス種の同定を行った．石英製反応管に触媒(約0.2g)を石英ウールを用いて保持した後，水素気流中で，673 K, 1時間還元した．その後，H₂-TPDでは室温まで水素気流中で冷却し，H₂を吸着させた．一方，

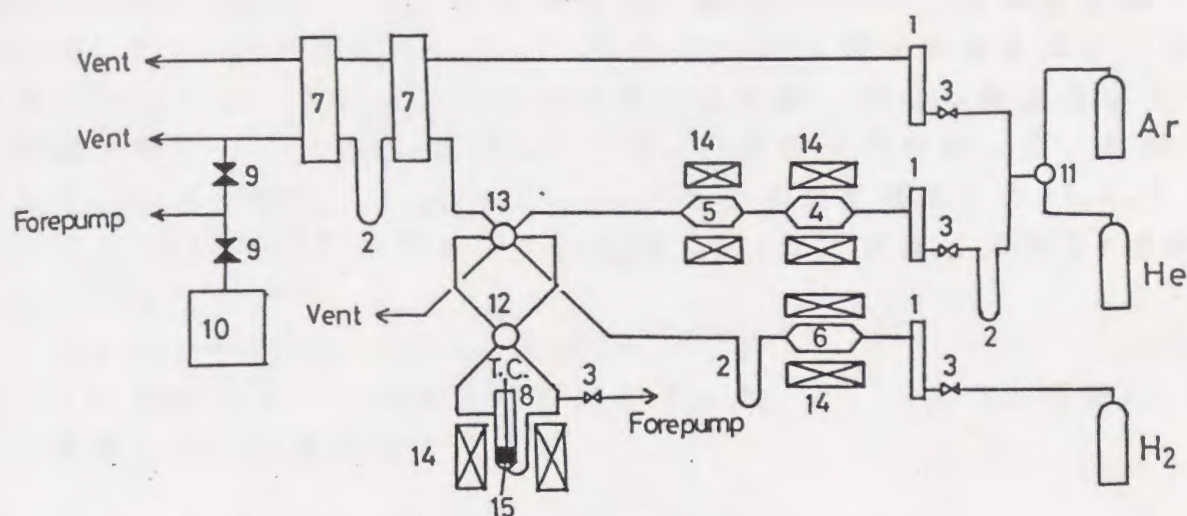


図3-1 昇温脱離測定装置

1:フローメータ, 2:コールドトラップ, 3:ストップバルブ, 4:YSZ O_2 ポンプ, 5:YSZ O_2 センサ, 6:Pt/ Al_2O_3 , 7:TCD検出器, 8:反応管, 9:オリフィス管, 10:マスフィルター, 11:3方バルブ, 12:4方バルブ, 13:6方バルブ, 14:電気炉, 15:触媒

CO-TPDでは還元後, 673Kで1時間真空排気し, 吸着水素を除いた後, 673KでCO (約100 torr)を導入し, そのまま室温に冷却してCOの吸着を行った。室温で0.5時間真空排気をした後, 昇温速度9 K/minで昇温した。

2-3. 赤外分光法によるNOおよびCOの吸着状態の測定

吸着NOおよびCOのIR測定は窓材として CaF_2 を有する通常のIn-Situ IRセルを用い透過法により行った¹⁵⁾。赤外分光光度計としてNOおよびCOの分析はそれぞれ日本分光(株)製IR-810および日本電子(株)製JEOL-400 FT-IRを用いた。IR測定用試料は触媒(約30 mg)を直径20 mmのディスク状に圧縮成型して調製した。測定を行う前にロータリーポンプとディフュージョンポンプを用い673 K, 10^{-3} torr以下で3時間真空排気を行い, 試料に吸着した水を完全に除去した。その後, 室温に冷却し, 試料のバックグラウンドスペクトルを測定した。室温でNOまたはCOを約30 torr導入後, 423 Kに昇温しNOまたはCOを吸着させ, 室温で真空排気を行った後, 吸着NOまたはCOのIRスペクトルを測定した。測定結果は吸着後のIRスペクトルからバックグラウンドスペクトルを差引いた差スペクトルで示した。

2-4. H_2 - D_2 交換反応速度の測定

吸着水素の反応性は H_2 - D_2 交換反応をモデル反応として評価した。 H_2 - D_2 交換反応は通常の閉鎖循環式反応装置(死容積120 cm^3)を用いて行った。交換反応に使用した D_2 は D_2O の電気分解により調製し, H_2 は市販の

H₂ガスを液体窒素トラップを通した後，使用した¹⁶⁾．反応は触媒（0.3 g）を673 K 1時間水素還元した後，673 Kで1時間真空排気を行い，吸着水素を除去した．その後，所定の温度にした後，等モル組成の水素，重水素混合ガス（240 torr）を導入し，H₂-D₂交換反応を行った．水素，重水素同位体の分析は10 wt% MnCl₂・4H₂Oを含浸して調製したAl₂O₃をカラムとするTCD型ガスクロマトグラフを用いた¹⁶⁾．交換反応速度rは次式により算出した¹⁷⁾．

$$\log (X_0 - X_\infty) / (X_t - X_\infty) = rt / 2.303N \quad (1)$$

但し，t:反応時間，N:全水素同位体のモル数，X₀，X_t，X_∞:時間0，tおよび平衡時のHDのモル分率を表す．

第3節 合金触媒の電子状態および吸着サイトの検討

NO分子の電子状態はCO分子と類似しているが，最も大きな違いはNO分子の価電子が奇数（11個）なので，図3-2に示すようにπ*軌道に不対電子1個を持ちHOMOとなる点にある¹⁸⁾．COは金属のd軌道から電子がπ*軌道に供与して吸着する吸着種しかないが，NOはπ*軌道の電子を金属のd軌道に供与して吸着する吸着種（Linear種）も存在する（表3-1）．したが

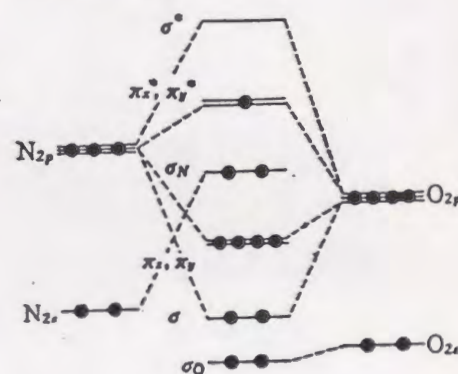


図3-2 NO分子の電子状態

ってNOはCOに比べ触媒表面の吸着サイトの電子状態を解析するのに適した分子といえる¹⁸⁾．本節では吸着NOのIRスペクトルからSiO₂担持Fe, Co, Ni 2成分系合金触媒の電子状態を明らかにし，COの水素化反応との関連性について検討した．

表3-1 吸着NOの種類とその物性¹⁸⁾

	NO ⁺	NO ⁻
構造	Linear	Bent
M-N-O角	180°	120°
電子状態	sp M←NO ⁺ NOのπ*軌道から金属のd軌道へ電子供与	sp ² M→NO ⁻ 金属のd軌道からNOのπ*軌道へ電子供与
M-N結合	強い	弱い
NO伸縮振動	1900-1700cm ⁻¹	1755-1655cm ⁻¹
他ガスの影響		
O ₂	増大	減少
CO, H ₂	減少	増大

3-1. IR吸収帯の帰属

SiO₂担持Fe, Co, Ni 2成分系合金触媒に吸着したNOのIRスペクトルで

は 1875 cm^{-1} 付近と 1800 cm^{-1} 付近に2つの吸収帯が認められた。図3-3に例として $75\text{Ni}25\text{Co}/\text{SiO}_2$ 触媒上の吸着NOのIRスペクトルを示した。昇温排気を行うと、 1790 cm^{-1} の吸収帯は 473 K でほぼ消失してしまうのに対し、 1875 cm^{-1} の吸収帯は 573 K 排気後も残存している。したがって、 1790 cm^{-1} 、 1875 cm^{-1} の2つの吸収帯は異なる吸着種に帰属できる。NOの吸着種には金属のd軌道から電子がNOの π^* 軌道に供与される還元状態を表すBent型吸着種(NO^-)と、NOの π^* 軌道の電子が金属のd軌道に供与される酸化状態を表すLinear型吸着種(NO^+)がある¹⁸⁾。従来の研究から表3-1に示すように吸着NO種において $1900\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯はLinear型、 $1720\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ の吸

収帯はBent型にそれぞれ帰属されている¹⁹⁾。また同一の吸着種においても吸着サイトの金属が還元されるほど吸収波数は低波数側へシフトする²⁰⁾。本研究では吸収波数の値²¹⁾および図3-3に示す昇温排気の結果から 1790 cm^{-1} の吸収帯はBent型、 1875 cm^{-1} の吸収帯はLinear型吸着種に帰属した。表3-2にFe-Co、Co-

NiおよびNi-Fe系合金触媒におけるNO吸着種の吸収波数を整理して示す。

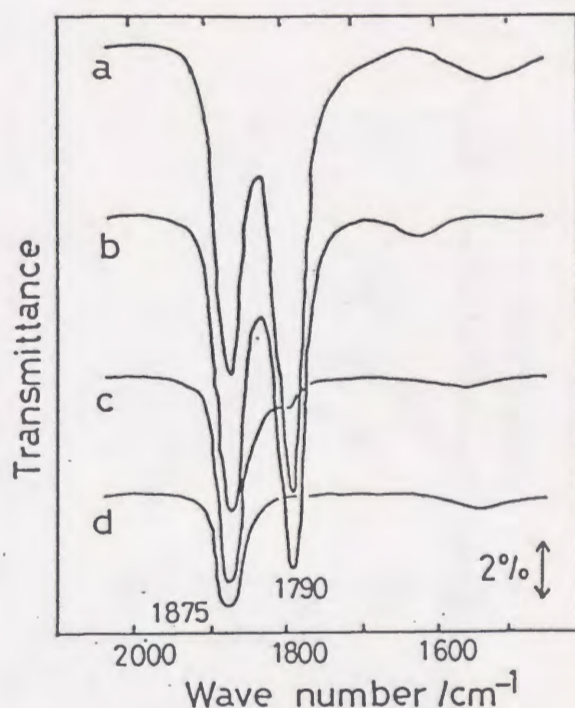


図3-3 $75\text{Ni}25\text{Co}/\text{SiO}_2$ 触媒上の吸着NOのIRスペクトル

a:室温排気後 b:373 K排気後
c:473 K排気後 d:573 K排気後

表3-2 SiO_2 担持Fe, Co, Ni 2成分系合金触媒における吸着NOの吸収波数

触 媒	Linear型 cm^{-1}	Bent型 cm^{-1}	Bent型 ¹⁾ cm^{-1}
Fe-Co系			
Fe	—	1827	1760
75Fe25Co	1888	1809	
50Fe50Co	1882	1805	
25Fe75Co	1880	1795	
Co	1880	1790	
Co-Ni系			
75Co25Ni	1883	1800	
50Fe50Ni	1875	1788	
25Co75Ni	1875	1790	
Ni	1875	1845	
Ni-Fe系			
75Ni25Fe	1878	1827	
50Ni50Fe	1874	1823	1748
25Ni75Fe	—	1820	1755

1) 配位数の少ないFe上への吸着種

3-2. 金属の電子状態に及ぼす合金化効果

3-2-1. Co-Ni系合金触媒

表3-2に示すようにCo-Ni系合金触媒においてはNi含有量を増加してもBent型, Linear型ともに吸着NO種の吸収波数はほとんど変化せず, 主に吸光度が変化した. 図3-4にCo-Ni系合金触媒におけるLinear型およびBent型吸収帯の吸光度とその比を合金組成に対してプロットした. BentおよびLinear型吸収帯の吸光度はCoとNiの合金化により増加した. 測定に用いた試料の重さおよび前処理条件は同じなので, 後に議論するようにCoとNiの合金化は吸着サイトの電子供与性を変化させることがわかる. Ni触媒ではNOの吸着はほとんどLinear型であり, Co触媒ではBent型吸収帯の吸光度が強い. Linear型とBent型NOの吸光係数の比が合金組成により変化しないと仮定すると, Bent型とLinear型吸収帯の吸光度の比は触媒の吸着サイトの電子供与性を表す指標になると考えられる. Bent型とLinear型吸収帯の吸光度の比はNi含有量の増加とともに連続的に低下するので, Ni含有量の増加とともに触媒表面の電子供与性を示す吸着サイト数の割合は減少し, 電子吸引

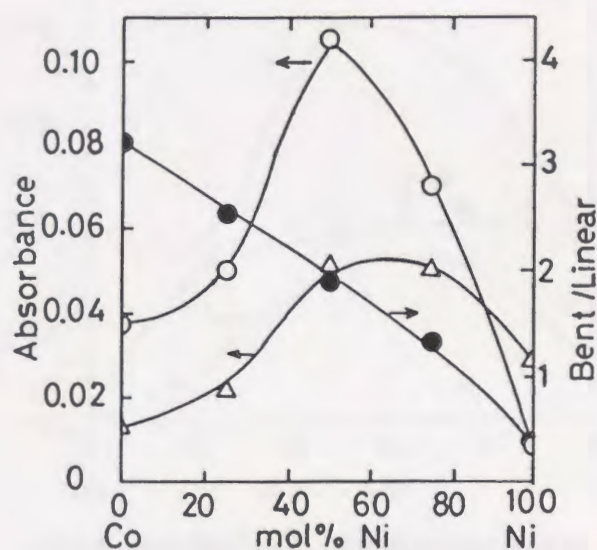


図3-4 SiO₂担持Co-Ni系合金触媒におけるLinear型およびBent型吸着NOの吸光度とその比の合金組成依存性

△ Linear型吸収帯の吸光度
○ Bent型吸収帯の吸光度
● Bent/Linearの吸光度比

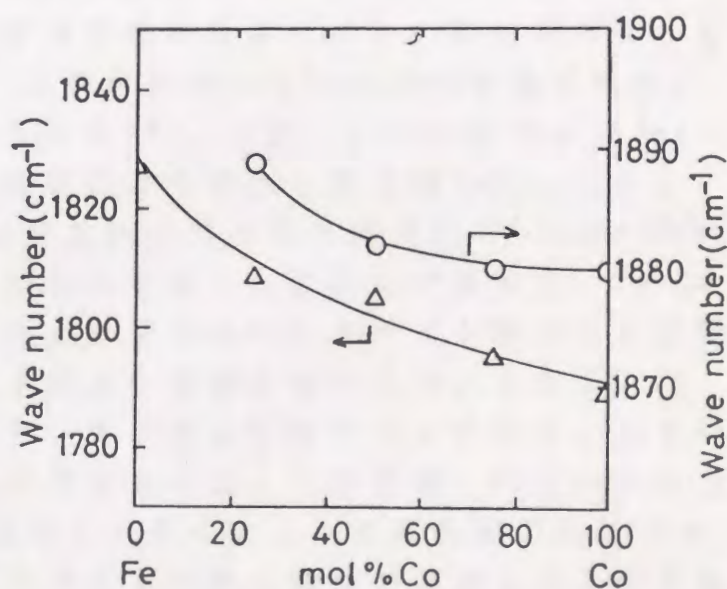


図3-5 SiO₂担持Fe-Co系合金触媒におけるLinear型およびBent型吸着NOの吸収波数の合金組成依存性

○Linear型 △Bent型

性サイト数の割合が増加することを示す。したがって、CoとNiの合金化により吸着サイトの電子状態は電子吸引性のNiから電子供与性のCoへ連続的に変化すると考えられる。

3-2-2. Fe-Co系合金触媒

表3-2に示すようにSiO₂担持Fe-Co系合金触媒の吸着NOのIRスペクトルにも1800 cm⁻¹付近および1880 cm⁻¹付近に2つの吸収帯が現れ、それぞれをBent型、Linear型に帰属した。Fe-Co系においてはCo含有量が多くなるほどLinear型

およびBent型吸収帯の吸収波数は低波数側へシフトした(図3-5)。これは触媒から吸着NO種への電子供与の増加を示しており、Coの含有量の増加とともに電子供与性および電子吸引性の吸着サイトの電子濃度はともに増加することを示唆している。この点においてFeとCoの合金効果はアルカリ金属の添加効果に類似している²²⁾。一方、Linear型およびBent型吸収帯の吸光度はFeとCoの合金化により増加した(図3-6)。しかし、先のCo-Ni系合金と異なりLinear型とBent型の吸光度の比(Linear/Bent比)は0.35で、Feを除くと組成によらずほとんど同じであった。Fe-Co系合金では合金化は電子供与性および電子吸引性のサイト数の比に影響を与えず、主に吸着サイトの電子濃度を増加させると考えられる。Fe、CoともにBent型吸着が中心なので、電子供与性のサイトが多く、FeとCoは類似した電子供与性を有すると考えられる。この結果、FeとCoの合金化による電子移行はCo-Ni系合金ほど大きくなく、触媒表面の吸着サイト数の割合は変化せず、主に吸着サイトの電子濃度が増加したと考えられる。Fe-Co系合金においても吸着NOのIRスペクトルは組成とともに連続的に変化するので、金属の電子状態はFeからCoへ連続的に変化すると考えられる。

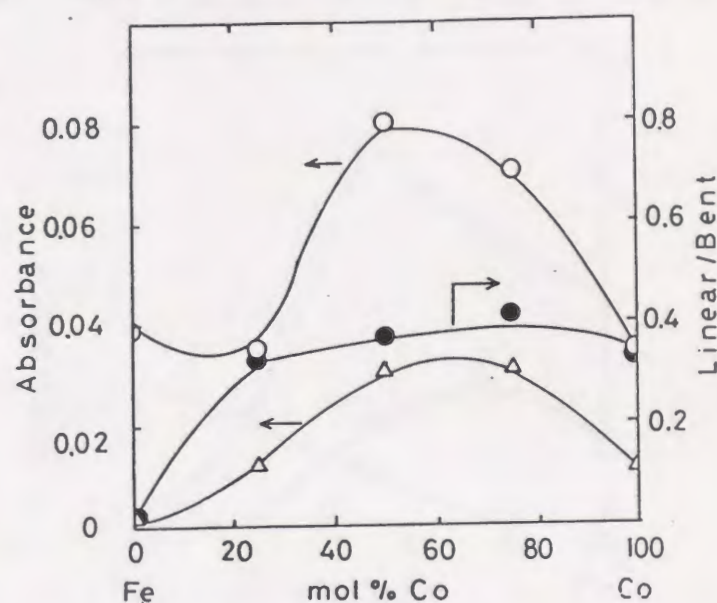


図3-6 SiO₂担持Fe-Co系合金触媒におけるLinear型およびBent型吸着NOの吸光度とその比の合金組成依存性
△ Linear型吸収帯の吸光度
○ Bent型吸収帯の吸光度
● Bent/Linearの吸光度比

3-2-3. Fe-Ni系合金触媒

SiO₂担持Fe-Ni系合金触媒における吸着NOのIRスペクトルにも1800 cm⁻¹と1880 cm⁻¹に吸収帯が現れ、それぞれをLinear型，Bent型に帰属した（表3-2）。さらにFeを多く含有した触媒では1750cm⁻¹にも新しい吸収帯が現れた。表3-2に示すようにFe-Ni系では吸着種の吸数波数は合金組成によらず，ほとんど同じであった。図3-7に示すようにFe-Ni系ではFeの含有量の増加とともに1800 cm⁻¹付近のLinear型の吸光度が小さくなり，1750 cm⁻¹付近に新しい吸収帯が現れた。1750 cm⁻¹付近の吸収帯はFeに特徴的な吸収帯で，FeおよびFeを多く含む触媒にのみ現れる。BlyholderらはFe上への

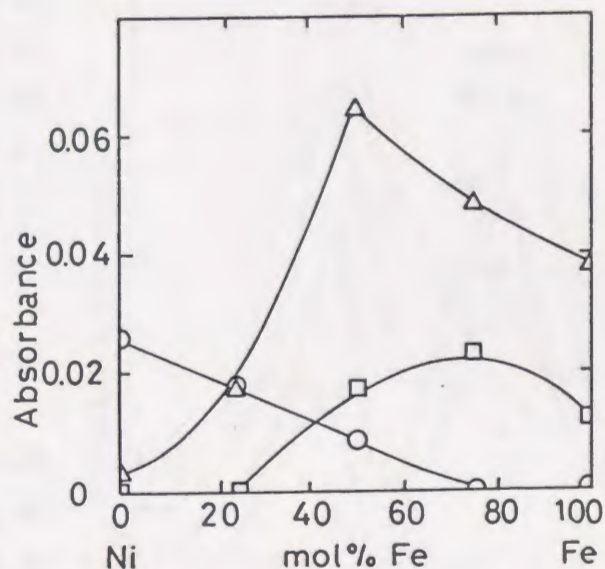


図3-7 SiO₂担持Fe-Ni系合金触媒における吸着NOの吸光度の合金組成依存性
○Linear型 △Bent型
□ 配位数の少ないFe上のBent型

のNOの吸着種には1810 cm⁻¹と1720 cm⁻¹に吸収帯を有する2種類のBent型吸着種が存在すると報告している²³⁾。1810 cm⁻¹の吸収帯は配位数の多い平面にあるFeに，また1720 cm⁻¹はedgeなど配位数の少ないFeに吸着したNO⁻種に帰属されている。1750 cm⁻¹付近の吸収帯はFeの含有量の増加とともに増加したので，本研究でも1750 cm⁻¹付近の吸収帯はedgeなど配位数の少ないFeに吸着したBent型NO吸着種に帰属した。Fe-Ni系合金においてもFeの含有量の増加とともにNOの吸光度は連続的にシフトするので触媒表面の吸着サイトの状態はFeの含有量の増加とともにFeに強く影響され，Feの状態に近づくと考えられる。

単独金属の電子状態についてみるとFeとCoにおけるNOの吸着はBent型吸着種が中心であり，FeとCoは電子供与性を示すと考えられる。一方，NiはLinear型の吸着が中心なので，電子吸引性を示すと推定される。MichaelsonらによるとFe, Co, Ni金属の仕事関数はそれぞれ4.5 eV, 5.0 eV, 5.15 eVと報告されており²⁴⁾，電子供与のし易さはFe>Co>Niの序列になると推定される。これは吸着NOのIRスペクトルの結果と良い一致を示している。Fe, Co, Ni 2成分系合金触媒ではいずれの系においても吸

着NOのIRスペクトルは合金組成とともに連続的にシフトするので，合金化により電子濃度の高い金属から低い金属へ電子は供与され，合金の電子濃度は合金組成に強く依存してFe, Co, Niの中間的な状態になると推定される。

3-3. XPSによるCo-Ni系合金触媒における電子的相互作用の検討

NOをProbe MoleculeとするIR測定からFe-Co-Ni系合金触媒において合金の電子濃度は合金組成に強く依存して，Fe, Co, Niの中間的な状態になると推定された。そこで，Co-Ni系合金触媒について，Co, Niの合金化にともなう金属の電子状態の変化をXPSにより検討した。図3-8にSiO₂担持Co, NiおよびCo-Ni系合金触媒

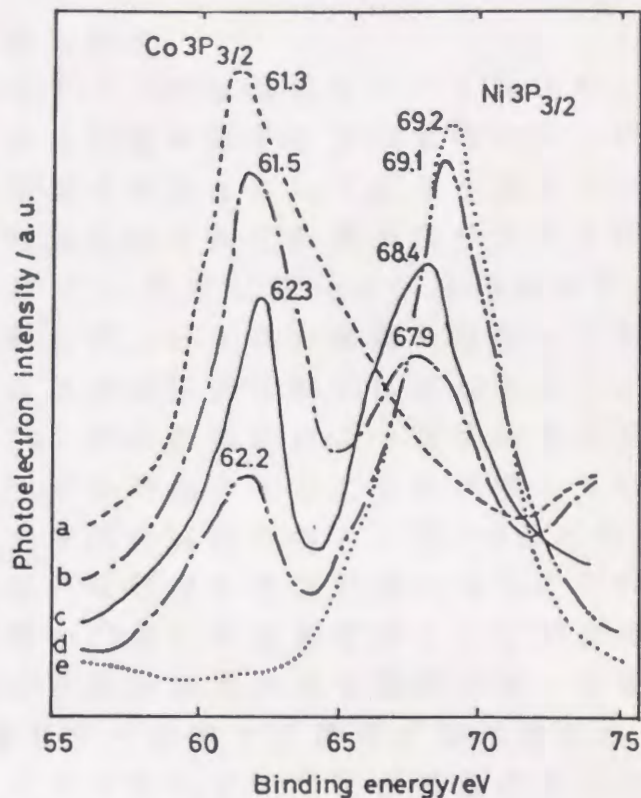


図3-8 SiO₂担持Co-Ni系合金触媒におけるCo, Niの3p_{3/2}軌道のXPSスペクトル
a) Co b) 75Co25Ni c) 50Co50Ni
d) 25Co75Ni e) Ni

におけるCoとNiの3p_{3/2}軌道のXPSスペクトルを示す。CoおよびNiの単独金属に比べ，Co-Ni合金中のCoおよびNiの3p_{3/2}軌道の電子束縛エネルギーはNi含有量の増加とともに，それぞれ増加することがわかる。しかし2p_{3/2}軌道の電子束縛エネルギーのシフトはほとんど認められなかった。これはCo-Ni合金における電子状態は均一なバンド構造をとるのではなく，CoとNiは合金中でもCo, Ni原子固有の電子状態を強く保つが，最外殻の電子軌道についてはお互いに電子的に相互作用をしており，CoからNiへ電子が一部供与されるか，合金化によりCo, Niの分子内電子の再編制(Intra-atomic reorganization of valence electron)を生じることを示している。金属上への分子の吸着は外殻の電子軌道を使用するので，合金化にともなう最外殻の電子軌道の変化は吸着状態に大きな影響を及ぼすと推定される。先に議論したようにNOの吸着状態の大きな変化はXPSにより示唆されたCo, Ni間の電子的相互作用を反映しており，NOのIR測定から明らかになった吸着サイトの電子供与性の変化からFe, Co, Ni系合金触媒では合金化により電子の一部は電子濃度の高い金属から低い金属へ供与されると考えられる。

3-4. 吸着サイト数におよぼす合金化効果

合金組成に依存してNO吸着種およびそのIR吸収波数は大きく異なる。これは先に議論したように合金化による金属の電子状態の変化による吸着サイト数および吸着サイトの電子濃度の変化を示していると考えられる。Bent型またはLinear型吸収帯の吸光度はそれぞれ電子供与性および電子吸引性の吸着サイト数を反映する¹⁸⁾。測定に用いた試料の重さおよび測定条件は同じであるにもかかわらず、いずれの触媒系においてもLinear型およびBent型吸収帯の吸光度は金属組成に強く依存しており、合金化により増加した。これはFe, Co, Niの合金化による電子的な相互作用により、新しい電子状態の吸着サイトが出現することを示唆している。とくにBent型吸収帯は全ての合金触媒に認められた。図3-9に各触媒系におけるBent型吸収帯の吸光度とCO転化率を合金組成に対してプロットした。この図からBent型の吸光度とCO転化率は比較的よい相関を示すことがわかる。Bent型吸着量の多い状態は金属の電子濃度の高い状態を示しており、金属のd軌道から吸着分子への電子逆供与が増加するので、H₂とCOは金属に吸着しやすい。このためH₂とCOは電子濃度の高いサイト上で解離しやすく、かつ活性化されやすくなる。したがって、電子濃度の高いBent型吸着サイトはCOの水素化反応における活性サイトを反映していると考え

られる。図3-9に示すようにFe, Co, Niの合金化は電子供与性のサイト数を増加させるので、後に議論するようにCO, H₂の吸着状態はFe, Co, Niの合金化により強い影響を受けると考えられる。

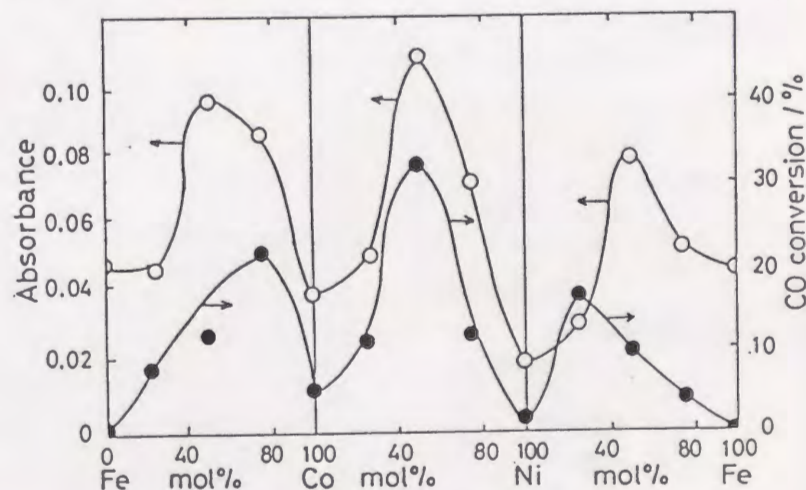


図3-9 Bent型吸着NOの吸光度とCO転化率の合金組成依存性
○Bent型の吸光度 ●CO転化率

第4節 H₂の吸着状態とCO水素化活性の関係

Fe, Co, Niの合金化がH₂の吸着状態に及ぼす影響を昇温脱離法で測定し、CO水素化活性との関係について検討した。図3-10にSiO₂およびTiO₂担持Fe, Co, Ni系合金触媒におけるH₂の脱離クロマトグラフをまとめて

示す。担持合金触媒における H_2 のTPDにおいて水素の脱離温度は担体の種類によって大きく異なることがわかる。 TiO_2 担持触媒では623K以下の低温における水素の脱離量が多いのに対し、 SiO_2 担持触媒では673 K以上の高温に大きな脱離ピークが現れた。一般に SiO_2 担持触媒のほうが全水素脱離量が多いが、これは第2章で議論したように TiO_2 担持触媒のほうが SiO_2 担持触媒より金属の分散度が低く、平均粒子サイズが大きいことと一致している²⁵⁾。しかし、いずれの SiO_2 担持触媒においても吸着水素は673 K以上の高温に脱離する強い吸着種が大部分である。一般に H_2 -TPDで高温に脱離する H_2 種は担体上に移行したスピルオーバー水素もしくは金属のバルク中へ拡散した吸蔵水素種と考えられている²⁶⁾。しかし、担体酸化物により金属の水素吸蔵性が変化するとは考えられないので、673 K以上の高温で脱離する水素種は担体上へ移行した水素吸着種ではないかと考えられる。50Co50Ni/ SiO_2 触媒を除き、573 K以下に脱離する水素量は TiO_2 担持触媒のほうが多い。 TiO_2 担持触媒の高いCO水素化活性は低温で脱離する活性な水素吸着量が多いことに起因すると推定される。低温の水素脱離量は後に議論する触媒上の水素の活性サイト数を反映すると考えられる。さらに合金化によっても低温

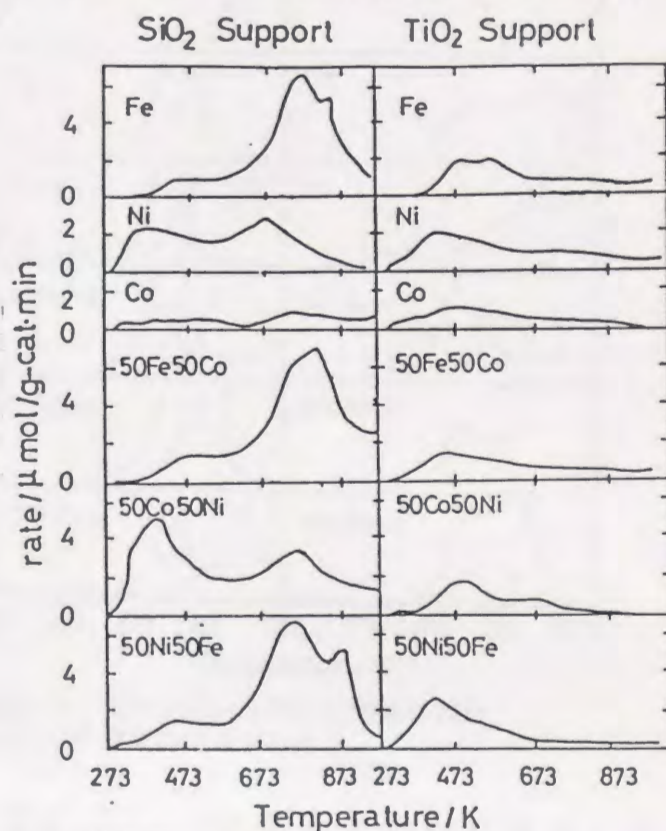


図3-10 担持Fe-Co-Ni系合金触媒における H_2 の昇温脱離クロマトグラフ

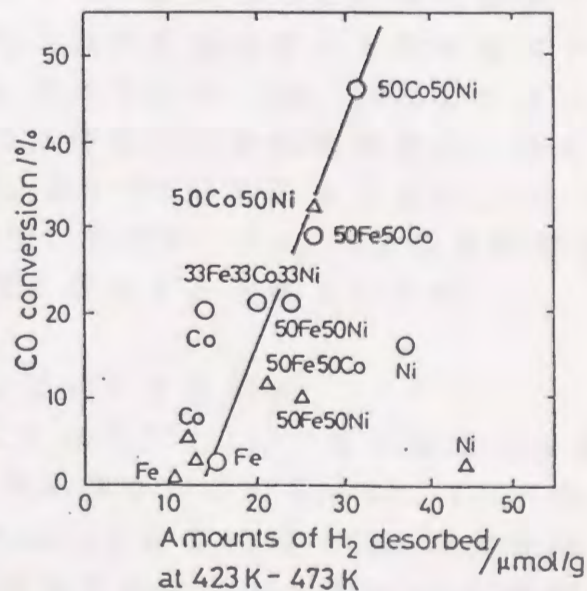


図3-11 CO転化率と423 K-473 Kにおける脱離水素量との関係
○ TiO_2 担持触媒 △ SiO_2 担持触媒

での水素脱離量は増加しており，合金化によるCO水素化活性の向上はこのような低温水素吸着量の増加に関連していると考えられる．図3-11に各金属触媒におけるCO転化率をピーク分離から求めた423 Kから473 Kの脱離ピークの水素脱離量に対してプロットした．Ni触媒を除き比較的良い相関性を示すので，423 Kから473 Kという比較的低温で脱離する吸着水素はCO水素化反応に活性な吸着サイトに吸着した水素吸着種であると推定される．

Niはカルボニル錯体を形成しやすく²⁷⁾，CO水素化反応中に失活しやすいので，図3-10に示した直線から大きくずれたと考えられる．Fe，Co，Ni系合金では合金化により水素の活性サイト数は増加し，後に議論するようにCO共存下で触媒表面においてH₂の吸着可能なサイト数は増加するので，高いCO水素化活性が得られると考えられる．Ru，Rhなどの貴金属触媒によるCO水素化反応ではCO水素化活性はCOの解離吸着過程に強く依存すると考えられている²⁸⁾．しかし，図1-2に示したようにFe，Co，NiはCOの解離吸着に優れる金属なので²⁹⁾，担持Fe，Co，Ni系合金触媒ではCO水素化活性は水素の解離吸着に強く依存すると考えられる．

第5節 COの吸着状態とCO水素化反応における選択性

図3-12に示すように担持合金触媒におけるCOのTPDでは触媒反応温度である523 K以下に脱離するCO量は比較的少なく，むしろ673 K以上の高温における脱離量が多くなった．これはH₂の吸着に比べCOの吸着は強いことを示している．373 K前後での脱離量が最も多かったNi/SiO₂触媒についてCOの吸着状態をFT-IRで測定し（図3-13），CO-TPDにおける脱離種との関係を検討した．423 KでCO吸着後，室温排気を行うと2068 cm⁻¹と

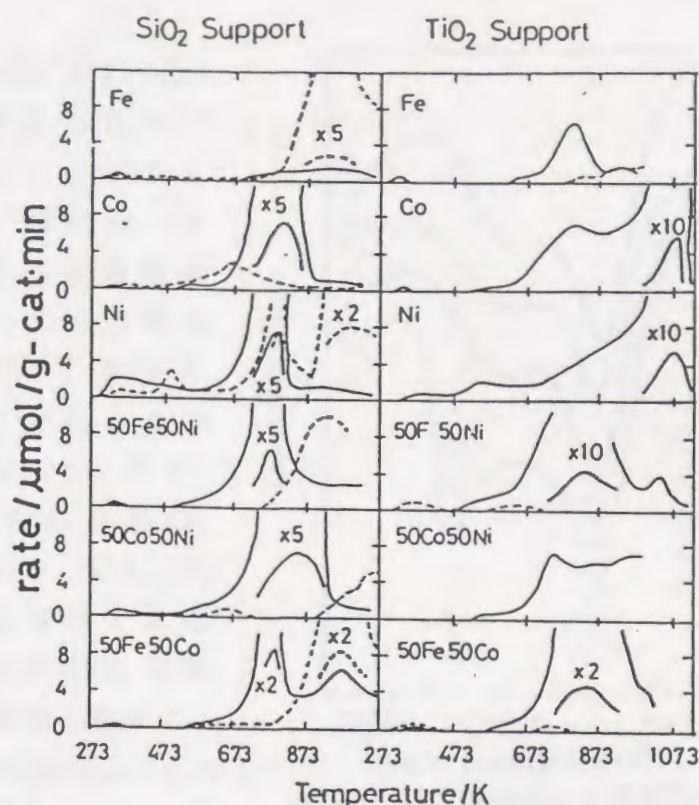


図3-12 担持Fe-Co-Ni系合金触媒におけるCOの昇温脱離クロマトグラフ
—— CO - - - - CO₂

1868cm^{-1} にそれぞれLinear型とBridge型に帰属される吸収帯が認められた³⁰⁾。

Linear型の吸収強度は小さく、373 K排気で消失するのに対し、 1978cm^{-1} と 1868cm^{-1} のBridge型吸着種による吸収は消失しなかった。このBridge型吸着種の吸収強度は比較的大きく、573 Kでの真空排気後もほとんど変化しなかった。以上の結果からCOのTPDにおいて423 K以下の低温で脱離する少量のCO種はLinear型吸着種であり、673 K以上の脱離CO種はBridge型吸着種であると同定した。AraiらはRh上のCO吸着種にはLinear, Bridge, Twinの3種があり、熱的安定性はBridge>Linear>Twinの順に安定であるが、CO導入による吸光度の減少はBridge>Linear>

Twinの順に速いので、Bridge型吸着COは最も反応性が高いと報告している³¹⁾。一方、高圧in situセルによるIR測定から、Rh/SiO₂触媒においてもBridge型CO種の吸着量はCO水素化反応と強い関連があると指摘されている³²⁾。図3-14には50Co50Ni/SiO₂のCO吸着に及ぼすH₂の効果を示す。図3-13に示したNi/SiO₂と同様に50Co50Ni/SiO₂上へのCO吸着もLinear型とBridge型である。室温でH₂を約50 torr導入し、373 K加熱後もLinear型吸

収帯の吸光度はほとんど変化しないが、Bridge型吸収帯の吸光度は弱くなった。これはRh触媒と同様にCo-Ni合金触媒においてもBridge型のCO吸着種の反応性が高いことを示している。わずかしき吸着せず、しかも低温で脱離するLinear型吸着種はCO水素化反応と関係なく、むしろ反応

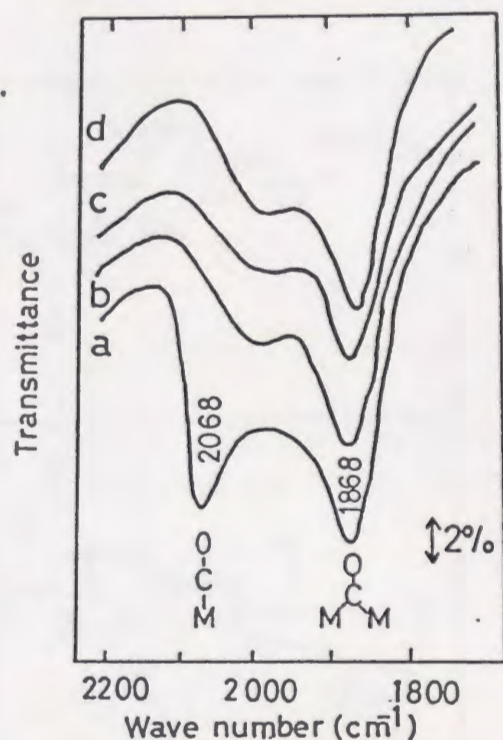


図3-13 Ni/SiO₂触媒上の吸着COのIRスペクトル

a:室温排気後 b:373 K排気後
c:473 K排気後 d:573 K排気後

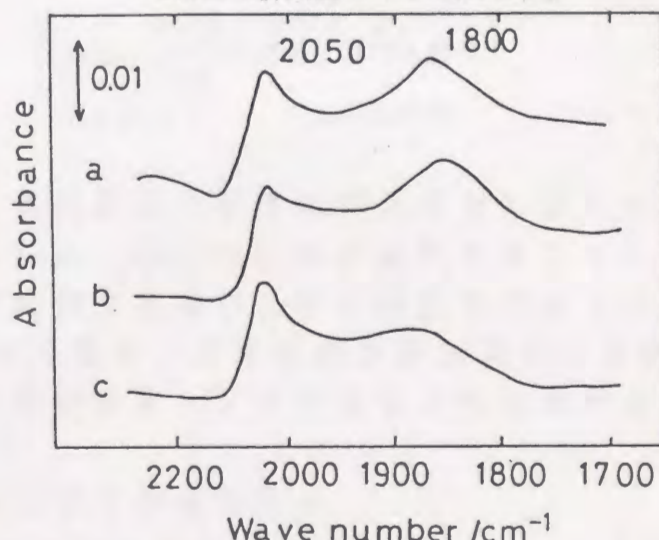


図3-14 50Co50Ni/SiO₂触媒上のCO吸着に及ぼすH₂の効果

a:H₂導入前 b:H₂導入後(室温)
c:373 K H₂中加熱後

温度でも消失しないBridge型吸着種が反応と強い関係があると推定される。CO水素化における生成物分布は触媒表面における活性な水素とCOの吸着量に依存すると考えられる³³⁾。そこで、図3-15に連鎖成長確率 α およびメタン選択率をBridge型CO吸着量と低温で脱離する活性な水素の吸着量の比(CO/H₂)に対してプロットした。連鎖成長確率はCO/H₂に対し正の相関を示し、逆にメタン選択率は負の相関を示すことがわかる。これは選択性を考える場合、Bridge型吸着種がCO水素化反応と強い関係があることと一致している。しかし、Bridge型吸着種の脱離量とCO転化率の間には相関はないので、前節で議論したように担持Fe-Co-Ni系合金触媒におけるCO水素化反応の活性はCO共存下における水素の活性化能に依存すると考えられる。Fe, Co, Niは合金化することにより触媒表面において活性水素量が増加するので、後に議論するように触媒表面においてCH₂基が生成しやすくなり、連鎖成長が進み易く、生成物分布は単一金属に比較し、高級炭化水素へシフトすると推定される。

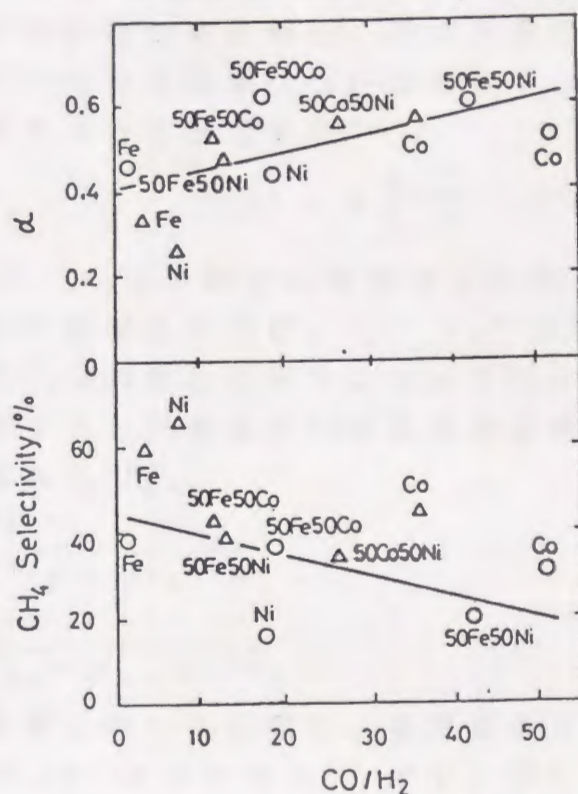


図3-15 連鎖成長確率(α)およびメタン選択率と活性CO吸着量と活性H₂量の比(CO/H₂)の関係
○TiO₂担持 ΔSiO₂担持

第6節 COおよびH₂の競争吸着に及ぼす合金化効果

4,5節においてH₂およびCOの吸着状態に及ぼす合金化効果についてH₂-TPDおよびCO-TPDの結果から議論した。しかし、H₂-およびCO-TPDではH₂およびCOのみの吸着状態を評価しており、COとH₂の共存下でのCOおよびH₂の吸着状態に関しては解明されていない。COおよびH₂の共吸着の実験からCOはH₂に比べて吸着速度は速く、CO吸着によりH₂の吸着は著しく抑制されると報告されている^{2,3,34)}。この結果、Ni触媒ではTiO_xの添加によりCO共存下でもH₂の吸着可能なサイトが増加し、TiO_xの添加によりCOの水素化反応では水素化活性は向上すると報告されている^{35,36)}。本

節では著しい合金効果を示したCo-Ni系合金触媒についてCOとH₂の吸着をLangmuir型と仮定し、COとH₂が競争吸着する場合、触媒表面の吸着サイトに占めるH₂とCOの割合に及ぼす合金化効果について検討する。

H₂およびCOの吸着が次式で表わされると仮定する³⁶⁾。



但し、*は非占有吸着サイト、(g)、(a)はそれぞれ気相および吸着状態を示す。k_a^H、k_a^{CO}はH₂およびCOの吸着速度定数、k_d^H、k_d^{CO}はH₂およびCOの脱離速度定数を表す。COとH₂の共吸着条件下においてH₂とCOが反応せず、またH₂は解離吸着と仮定するとCOおよびH₂が表面吸着サイトを占める割合はそれぞれ次式で表される³⁶⁾。

$$\theta_{\text{H}} = \frac{(k_a^{\text{H}} P_{\text{H}} / k_d^{\text{H}})^{1/2}}{1 + (k_a^{\text{H}} P_{\text{H}} / k_d^{\text{H}})^{1/2} + (k_a^{\text{CO}} P_{\text{CO}} / k_d^{\text{CO}})} \quad (4)$$

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{k_a^{\text{CO}} P_{\text{CO}} / k_d^{\text{CO}}}{1 + (k_a^{\text{H}} P_{\text{H}} / k_d^{\text{H}})^{1/2} + (k_a^{\text{CO}} P_{\text{CO}} / k_d^{\text{CO}})} \quad (5)$$

H₂およびCOは脱離の課程では再吸着しないと仮定し、吸着量をθとすると脱離速度(r_d)は r_d=k_dθ exp(-E_d/RT)と表わせる³⁷⁾ので、図3-11および3-12に示したH₂-TPDおよびCO-TPDにおいてln(r_d/θ)をT⁻¹に対してプロットし、その傾きから脱離の活性化エネルギー(E_d)を求め、反応を行った523Kでの脱離速度定数(k_d)を求めた(表3-3)。k_d^{CO}およびk_d^HはCoおよびNiにおいてそれぞれ低く、合金化により増加することがわかる。一方、COおよびH₂の吸着速度はCOおよびH₂の吸着量をそれぞれθ_{CO}およびθ_Hとすると次式で表される³⁸⁾。

表3-3 SiO₂担持Co, Niおよび50Co50Ni触媒において水素と一酸化炭素の吸着速度定数、脱離速度定数と吸着サイトの割合

触 媒	CO吸着/min ⁻¹		H ₂ 吸着/min ⁻¹		吸着サイトの割合	
	k _a ^{CO}	k _d ^{CO}	k _a ^H	k _d ^H	θ _{CO}	θ _H
Co	0.257	0.090	0.729	0.021	0.984	0.016
50Co50Ni	0.225	0.228	0.934	0.029	0.956	0.044
Ni	1.091	0.157	2.324	0.013	0.986	0.014

k_a^H, k_a^{CO}; 523 Kでの水素および一酸化炭素の吸着速度定数
k_d^H, k_d^{CO}; 523 Kでの水素および一酸化炭素の脱離速度定数
θ_{CO}, θ_H; 523 K, P_H=640 kPa, P_{CO}=320 kPaの条件下での値

$$r_a^H = k_a^H P_{H_2} (1 - \theta_H)^2 \quad (6)$$

$$r_a^{CO} = k_a^{CO} P_{CO} (1 - \theta_{CO}) \quad (7)$$

吸着初期において $\theta_H = 0$, $\theta_{CO} = 0$ と近似できるので, (6), (7) 式は

$$r_a^H = k_a^H P_{H_2} \quad (8)$$

$$r_a^{CO} = k_a^{CO} P_{CO} \quad (9)$$

と近似される。523 Kにおける水素および一酸化炭素の吸着量の時間変化を求め, (8), (9) 式の適応可能な範囲から初期吸着速度 r_a^H および r_a^{CO} を求めた (図3-16)。図3-17に示すような r_a^H および r_a^{CO} の圧力依存性から CO および H_2 の吸着速度定数 k_a^H , k_a^{CO} を算出した (表3-3)。 k_a^{CO} および k_a^H はいずれも Ni 触媒において大きく, Co 触媒で小さいことがわかる。求めた水素と一酸化炭素の吸着速度定数と脱離速度定数を (4), (5) 式に代入し, 反応条件である 523 K, $P_{CO} = 320$ kPa, $P_{H_2} = 640$ kPa において一酸化炭素および水素が触媒表面の吸着サイトに占める割合 θ_{CO} , θ_H を算出した (表3-3)。 Co および Ni 触媒の θ_{CO} はいずれも 0.98 以上であり, CO 水素化反応において大部分の吸着サイトは CO で覆われており, 水素は吸着活性化されにくいと考えられる。 Co と Ni の合金化により θ_{CO} は 0.956 に減少し, 一方 θ_H は Co, Ni より約 3 倍増加し, 0.044 に増加したので, 50Co50Ni 触媒では CO 共存下で水素の吸着可能な

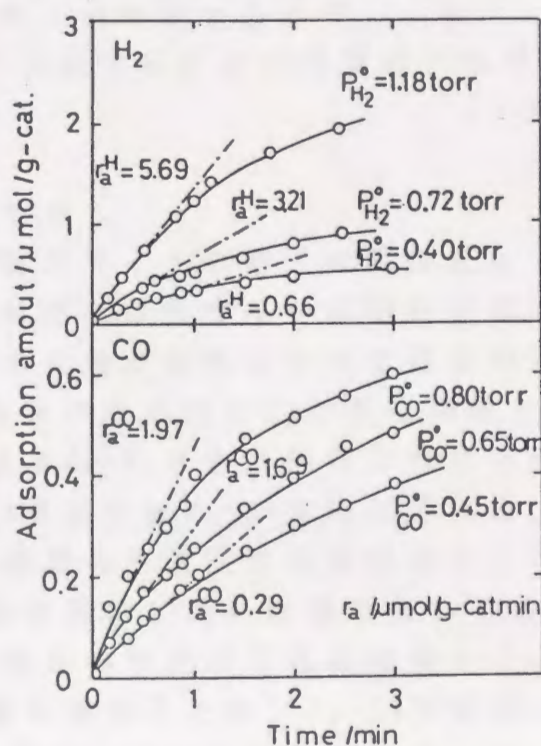


図3-16 50Co50Ni/SiO₂における水素および一酸化炭素の吸着量の時間依存性

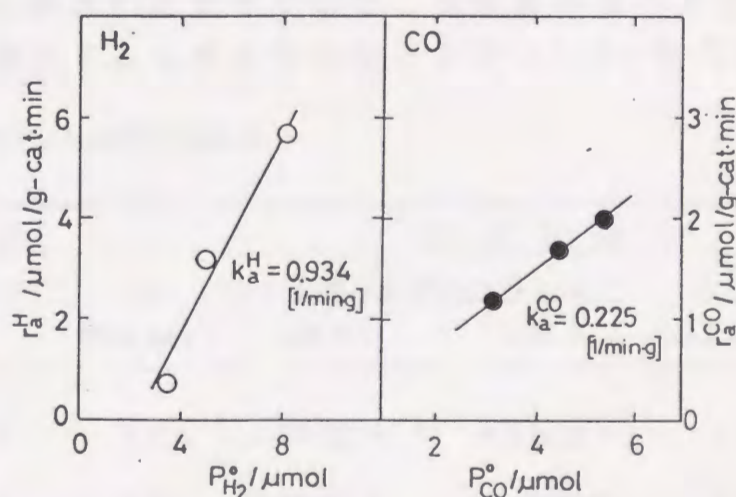


図3-17 50Co50Ni/SiO₂における水素および一酸化炭素の吸着速度 (r_a^H , r_a^{CO}) の圧力依存性
○ r_a^H の圧力依存性 ● r_a^{CO} の圧力依存性

活性サイトの割合は増加することがわかった。3-3節で議論したように合金化により活性サイト数が増加するとともに、COの共吸着条件においても水素が吸着可能な吸着サイトの割合が増加するので、合金化により触媒表面でCH₂基が生成しやすくなりCO転化率および連鎖成長確率はともに向上したと考えられる。

第7節 H₂の反応性に及ぼす合金化効果

CoとNiの合金化により触媒表面の吸着サイトの電子状態は変化し、CO共吸着条件下においても水素の吸着可能な活性サイトの割合は増加することがわかった。そこで、本節では水素の反応性に及ぼす合金効果の解明を目的にH₂-D₂交換反応を行い、水素の反応性とCO水素化活性との関係について検討した。表3-4にSiO₂担持Co-Ni系合金触媒におけるCO吸着前後のH₂-D₂交換反応速度を示す。Co触媒ではH₂-D₂交換反応速度は低く、活性化エネルギーも大きいので、Co触媒の水素活性化能は低いと考えられる。一方、Ni触媒はH₂-D₂交換反応に極めて高い活性を有しており、活性化エネルギーも小さいので、Ni触媒の水素活性化能は高いことがわかる。Co-Ni系合金触媒ではNi含有量の増加とともにH₂-D₂交換反応速度は増加し、逆に活性化エネルギーは低下した。先に議論したようにNOのIR測定およびXPS測定から、Co-Ni系合金触媒の電子状態はCoからNiに連続的に変化すると考えられる。したがって、Ni含有量の増加とともにCo-Ni合金の吸着サイトの電子状態はNiに近づくので、合金の水素活性化能はNi含有量の増加とともに増加すると考えられる。しかし、H₂-D₂交換

表3-4 SiO₂担持Co-Ni系合金触媒上でのH₂-D₂交換反応速度

合金組成	CO 吸 着 前			CO 吸 着 後		
	H ₂ -D ₂ 交換反応速度/mol min ⁻¹		E _a	H ₂ -D ₂ 交換反応速度/mol min ⁻¹		E _a
	195 K	273 K	kcal mol ⁻¹	273 K	298 K	kcal mol ⁻¹
Co	8.26x10 ⁻⁶	1.37x10 ⁻⁴	3.8	1.34x10 ⁻⁶	4.87x10 ⁻⁶	7.8
75Co25Ni	3.74x10 ⁻⁶	3.39x10 ⁻⁴	3.0	2.32x10 ⁻⁶	9.10x10 ⁻⁶	8.8
50Co50Ni	3.89x10 ⁻⁴	1.63x10 ⁻³	1.7	1.69x10 ⁻⁶	8.45x10 ⁻⁶	10.4
25Co75Ni	5.66x10 ⁻⁴	1.67x10 ⁻³	1.4	2.32x10 ⁻⁶	9.10x10 ⁻⁶	8.8
Ni	8.25x10 ⁻⁴	1.60x10 ⁻³	0.9	6.47x10 ⁻⁶	8.65x10 ⁻⁶	1.9

E_a: 活性化エネルギー

反応速度とCOの水素化速度の間には相関性はなんら認められない。これはCOの共存により触媒の水素活性化能は変化することを示唆している。

前処理としてCOを飽和吸着させると H_2 - D_2 交換反応速度は著しく低下した。これは第6節で議論したようにCOの吸着は H_2 の吸着に比べて強く、触媒表面の大部分の吸着サイトはCOにより被覆されているので、 H_2 の解離吸着は著しく抑制されるためと考えられる。CO吸着触媒における523 Kでの交換反応速度をアレニウスプロットから求め、COの水素化速度に対してプロットした(図3-18)。COの水素化速度はCO共存下での H_2 - D_2 交換反応速度と非常に良い相関を示す

ので、Co-Ni系合金触媒におけるCOの水素化活性はCO共存下における H_2 の活性化能に強く依存することがわかる。合金化によりCO水素化反応の活性サイト数は増加するとともにCOの共吸着条件下においても水素の吸着可能な活性サイトの割合が増加するので、Fe-Co-Niの合金化により触媒の水素活性化能は増加し、高いCOの水素化活性が得られたと推定される。

第8節 本章のまとめ

従来の研究ではCOと H_2 の吸着状態に及ぼす合金化効果はほとんど検討されていない。しかし、異なる電子状態の金属の合金化は触媒表面での吸着サイトの電子状態を大きく変化させるので、COおよび H_2 の吸着状態は変化し、COの水素化活性および選択性は変化すると考えられる。そこで本章ではCO、 H_2 の吸着状態に及ぼす合金効果について、本研究で高いCO水素化活性を示すことを見出したCo-Ni系合金触媒を中心に検討した。NOをProbe MoleculeとするIR測定において担持Fe、Co、Ni系合金触媒はいずれも 1880cm^{-1} 付近にLinear型、 1800cm^{-1} 付近にBent型の吸収帯が認められた。Co-Ni系合金触媒ではNiの含有量の増加とともにLinear型とBent型の吸光度の比は連続的に低下し、またFe-Co系ではCo含有量の増

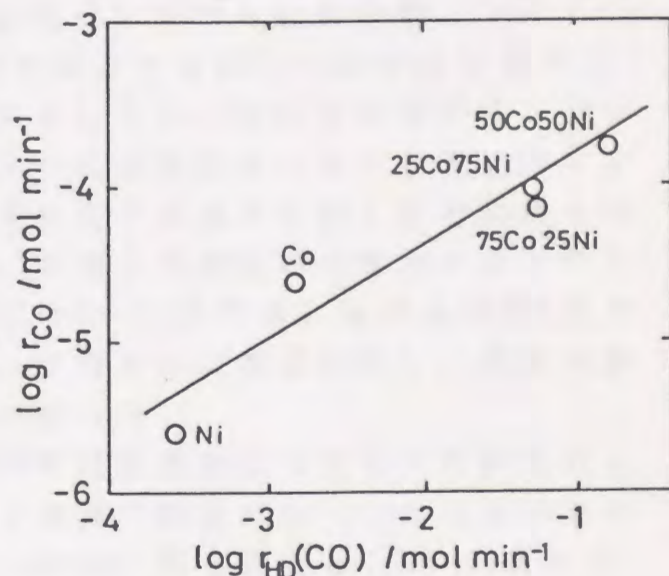


図3-18 SiO_2 担持Co-Ni系合金触媒におけるCO水素化の反応速度と523 Kにおける H_2 - D_2 交換反応速度($r_{HD}(CO)$)の関係

加とともにLinear型，Bent型の吸収波数はいずれも低波数側にシフトした。一方，Fe-Ni系ではFeの含有量の増加とともにLinear型吸収帯の吸光度は減少し，配位数の少ないFeに吸着したBent型の吸収帯が強くなった。以上のように吸着NOのIRスペクトルは合金組成とともに連続的にシフトするので，合金化により電子濃度の高い金属から低い金属に電子供与され，金属の電子状態は合金組成に依存して連続的に変化すると考えられる。このような電子的な相互作用はCo-Ni系合金におけるXPS測定でも示唆され，Fe，Co，Niは合金化により電子的に相互作用し，触媒表面の電子状態は変化することが明らかになった。

H₂およびCO-TPDの結果から吸着COの脱離温度は吸着水素の脱離温度より高く，脱離量は1桁以上多いので，水素の吸着に比べCOの吸着は強いと考えられる。COおよびH₂の吸着をLangmuir型と仮定し，Co-Ni系合金について触媒表面の吸着サイトに占めるCOおよびH₂の割合 θ_{CO} および θ_{H} を求めたところ，Co，Niでは θ_{CO} はいずれも0.98以上であり，触媒表面は大部分COで覆われていることがわかった。一方，CoとNiの合金化によりCO共存下でもH₂の吸着可能なサイトは約5%に増加するので，CoとNiの合金化によりCO共存下においてもH₂は解離吸着しやすくなると考えられる。COの水素化活性は水素の活性サイト数を反映すると考えられる423 K-473 Kに脱離する水素量と良い相関を示すので，担持Fe，Co，Ni系合金触媒の水素の活性サイト数は合金化により増加すると考えられる。Co-Ni系合金についてH₂-D₂交換反応により触媒の水素活性化能を評価したところ，Ni含有量の増加とともに交換反応速度は増加することがわかった。しかし，COの吸着により交換反応速度は著しく低下するので，触媒表面の大部分の吸着サイトはCOにより被毒され，水素の解離吸着は著しく抑制されると考えられる。CO吸着後の触媒のH₂-D₂交換反応速度はCO水素化の反応速度と良い相関性を示すので，Fe-Co-Ni系合金触媒のCO水素化活性はCO共存下でのH₂の解離吸着のし易さに依存することがわかる。一方，連鎖成長確率 α およびメタン選択率は低温脱離水素量およびBridge型CO吸着量の比(CO/H₂)に対し，それぞれ正および負の相関を示すので，Fe，Co，Ni系合金触媒によるCO水素化における選択性は触媒表面の一酸化炭素と水素の被覆率に依存すると考えられる。

Fe，Co，Niの合金化により金属の電子状態は変化する。この結果，CO水素化の活性サイト数は増加するとともに，新しい電子状態の吸着サイトが出現するので，Co-Ni合金ではCO共存下においても水素の解離吸着可能なサイト数は増加することが明らかになった。Fe，Co，Ni系合金触

媒はCOの解離吸着に優れた触媒なので，触媒表面での水素の被覆率の増加によりCH₂基が生成しやすくなり，CO転化率および連鎖成長確率はともに向上すると考えられる．さらにTiO₂担持触媒とSiO₂担持触媒ではCOおよびH₂の吸着状態は異なる．SiO₂担持触媒とTiO₂担持触媒のCO水素化における活性，選択性の違いはCOとH₂の吸着状態の違いに起因すると考えられる．担体酸化物がCOおよびH₂の吸着状態に及ぼす影響は第5章で詳細に議論する．

文 献

- 1) E. Shustrovich, A.T. Bell, J. Catal., 113, 341 (1988).
- 2) M.W. Breiter, Electrochim., Acta., 29, 711 (1984).
- 3) R.J. Reoethlein, H.J.R. Maget, J. Electrochem. Soc., 116, 37, (1969).
- 4) K. Matusek, I. Bogyay, E. Guczi, G.Diaz, F. Garin, G. Maire, C₁ Mol.Chem. 1985, 335.
- 5) J.A.Dalmon, M.Primet, G.A.Martin, B.Imelik, Surf.Sci., 50, 95 (1976).; G.A.Martin, Catal. Rev.-Sci. Eng., 30, 519 (1988).
- 6) F.J. Berry, L. Liwu, L.Donghai, W. Chengyu, T. Renyuan, Z. Su, Appl. Catal., 27, 195 (1986); D. Schake, G. Sundmark, A. Holmen, Proc. 9th Int. Congr. Catal., Calgary, (1988) p.650
- 7) L. Liwu, B.J.Frank, D. Hongzhang, L. Dongbai, T. Renyuan, W.Chengyu, Z.Su, Stud. Sur. Sci. Catal., 31, 467 (1986).
- 8) X. Jiang, S.A.Stevenson, J.A. Dumesic, J. catal., 91, 11 (1985)
- 9) N. Nakamura, B.J. Wood, P.Y.Hou, H. Wise, Proc. 7th Int. Congr. Catal., Tokyo (1980), p.432
- 10) A.Couper, D.D. Eley, Discus. Faraday Soc., 8, 172 (1950).
- 11) S.Hufner, G.K.Wertheim, R.L.Cohen, J.H.Wernick, Phys. Rev. Lett., 28, 488 (1972).
- 12) K.Wandelt, G. Ertl., J. Phys. F; Metal Phys. 6, 1607 (1976).
- 13) T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, Appl. Catal., 40, 87 (1988).
- 14) T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, Appl. Catal., 30, 225 (1987).
- 15) 服部忠，丹羽幹，触媒，27, 556 (1985).
- 16) I. Yasumori, S. Ohno, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1302 (1966).

- 17) 大塚潔, 佐藤真理, 触媒, 26, 260 (1984).
- 18) 荒井弘通, 表面, 14, 427 (1976).
- 19) H. Arai, H. Tominaga, J. Catal., 43, 131 (1976).
- 20) H. Arai, Ind. Eng. Chem. Res. 19, 507 (1980).
- 21) H. Niiyama, E. Echigoya, J. Catal., 38, 238 (1975).
- 22) M. E. Dry, "Catalysis-Science and Technology vol. 1", Springer-Verlag (1981) p.159.
- 23) G. Blyholder, M. C. Allen, J. Phys. Chem., 69, 3998 (1965).
- 24) H. B. Michaelson, J. Appl. Phys., 48, 4729 (1977).
- 25) C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. Catal., 65, 390 (1980).
- 26) Z. Paal, P. G. Menon, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25, 229 (1983).
- 27) G. A. Martin, M. Primet, J. A. Dalmon, J. Catal., 53, 321 (1978).
- 28) R. Ugo, Catal. Rev., 11, 255 (1975); 触媒学会編 "C₁ケミストリー", 講談社, (1984), p.85.
- 29) 宮崎栄三, 表面, 19, 259 (1981).
- 30) M. Primet, J. A. Dalmon, G. A. Martin, J. Catal., 46, 25 (1977).
- 31) H. Arai, H. Tominaga, J. Catal., 43, 131 (1976).
- 32) 荒川, 竹内, 松崎, 杉, 福島, 市川, 触媒, 26, 381 (1984).
- 33) B. W. Wojciechowski, Catal. Rev.-Sci. Eng. 30, 629 (1988).
- 34) E. M. Silverman, R. J. Madix., Chem. Phys. Lett., 71, 452 (1980).
- 35) G. B. Raupp., J. A. Dumesic, J. Catal., 95, 587 (1985).
- 36) G. B. Raupp., J. A. Dumesic, J. Catal., 96, 597 (1985).
- 37) J. L. Falconer, J. A. Schwarz, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25, 141 (1983).
- 38) 触媒学会編 "触媒講座 1 触媒と反応速度", 講談社, (1985), p.52.

第4章 添加物による一酸化炭素の水素化反応 における生成物制御

第1節 緒 言

主活性金属に添加物を加え，触媒性能を向上させる方法は触媒設計において重要な指針の1つであり，一酸化炭素の水素化反応において多くの添加物が検討されてきた¹⁾．とくにアルカリ金属の添加は触媒活性，選択性に著しい影響を及ぼすことが明らかにされている²⁾．Fe触媒においてKは最も著しい効果を示し，Kの添加量の増加とともにCO転化率，高級炭化水素の選択率は増加し，メタンの生成は抑制される³⁾．アルカリ金属の添加効果はK以外にも認められ， $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$ の順に効果は大きくなる⁴⁾．しかし，Na, Liの効果はあまり顕著ではない．RbとKの及ぼす効果はほとんど差がないので，一般にKが添加物として用いられる．K添加は K_2CO_3 の含浸により行われることが多いが¹⁾， KNO_3 , KOH , KF などを添加しても顕著な効果が得られる⁵⁾．Fe触媒ではKの添加量の増加とともに触媒表面に吸着したCOのIR吸収帯は低波数側にシフトすることから，Kの添加は金属の電子濃度を増大させ，金属からCOの反結合性軌道への電子の逆供与を増加すると考えられている⁶⁾．しかし，アルカリ金属以外の元素の添加効果に関する研究は十分ではなく，とくに合金触媒に関する研究例は少ない． SiO_2 担持Rh触媒ではMn添加により C_2 含酸素化合物を高収率で合成できると報告されており⁷⁾，同様な活性の向上はTi, Zr, Th, Uを添加したRh触媒についても報告されている⁸⁾．一方，Fe触媒ではMnの添加により活性および連鎖成長確率が向上すると報告されている⁹⁾．BellらはPd/ SiO_2 触媒で La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nb_2O_3 , Sm_2O_3 の添加効果を H_2 またはCOのTPDを用いて検討し，希土類酸化物の添加はCOの吸着状態を著しく変化させ，メタノールの選択率を増加させると報告した¹⁰⁾．一方，Fe-Cu/ SiO_2 系合金触媒ではLa, Mg, V, Crの添加によりCO水素化活性および含酸素化合物の選択性は向上するが，Moの添加では活性は低下すると報告されている¹¹⁾．以上のように添加物は活性，選択性に著しい効果を示す場合がある．そこで本章ではMn, Cr, Mo及びVを添加した TiO_2 または SiO_2 に担持したFe-Co-Ni系合金触媒を調製し，CO水素化活性，選択性に及ぼすこれら添加物の影響について検討した．さらにMn, Cr, Moの添加による触媒のCO, H_2 の吸着状態の変化を

昇温脱離法などにより検討した。また活性，選択性に著しい効果を与えると報告されているLiまたはKを添加し，アルカリ金属の添加効果について検討した。

第2節 実験

担持合金触媒は第2章で述べた調製法にしたがい，同時沈着法を用いて調製した。 TiCl_4 を加水分解して得た TiO_2 (BET表面積 $43 \text{ m}^2/\text{g}$)または SiO_2 (日本エアロジル社製，BET表面積 $380 \text{ m}^2/\text{g}$)を担体として用いた。 Fe ， Co ， Ni の硝酸塩を水溶液中で混合し，アンモニア水により担体上に共沈させた。蒸発乾固した後，523K，4時間空気気流中で焼成し，573 K，2時間および673K，2時間の水素還元を行った。その後添加物としてLi，K，Mn，Mo，CrまたはVを添加した。アルカリ金属添加触媒はLi及びKを全金属担持量に対して2 wt%になるように Li_2CO_3 または K_2CO_3 の水溶液を含浸した。Mn，Cr，MoまたはV添加触媒は全金属担持量に対してMn，Cr，MoまたはVが25 mol%になるように $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ， $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ または NH_4VO_3 の水溶液を含浸して，Mn，Cr，MoまたはV添加触媒を調製した。

一酸化炭素の水素化反応は第2章で述べた操作にしたがい，高压固定床流通式反応装置を用い，523K， $W/F=10 \text{ g-cat.h/mol}$ ，1.0 MPaの条件下で行った。昇温脱離法及びIR測定は第3章に述べた装置を用い，同じ操作で行った。

第3節 アルカリ金属添加による生成物制御

触媒の粒子サイズ，形態および添加物によりCOの水素化反応の活性，選択性は著しく異なるので，CO水素化反応は構造敏感反応と考

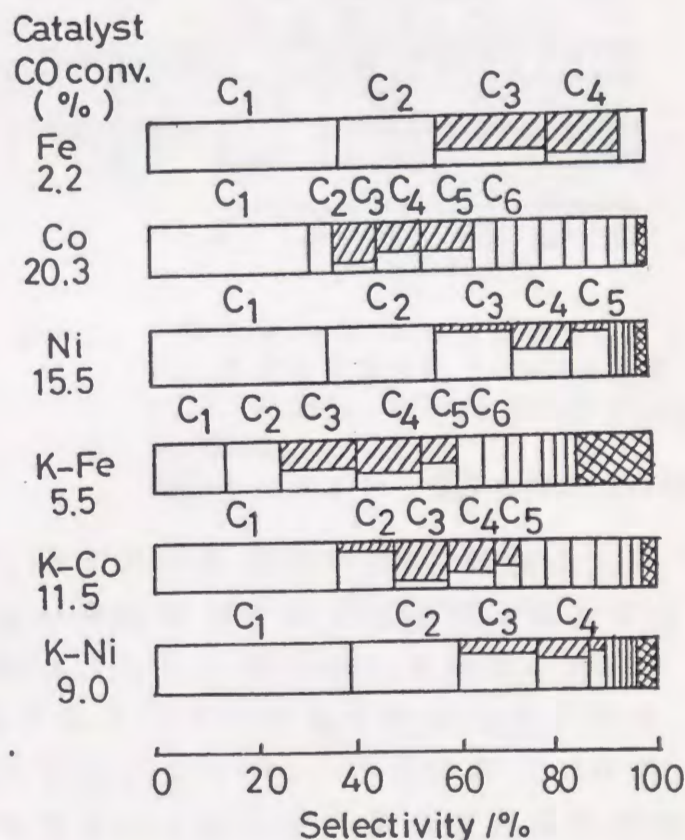


図4-1 TiO_2 担持Fe，Co，Ni単独金属触媒によるCO水素化に及ぼすK，Liの添加効果
523K，1.0MPa， $W/F=10 \text{ g-cat.h/mol}$
 $\text{H}_2/\text{CO}=2$
 オレフィン 含酸素化合物

えられている。とくに触媒金属の電子状態の変化により反応結果は著しく影響されるので、Li, K等のアルカリ金属の添加によりCOの水素化反応の活性、選択性は著しい影響を受ける⁴⁾。

図4-1および図4-2にLiもしくはKを添加したTiO₂担持Fe, Co, Ni単独金属およびFe-Co-Ni系合金触媒の反応結果を示す。図4-1に示すようにFe触媒を除きLiまたはKの添加によりCO転化率は低下した。とくにCo及びCoを含む合金触媒での活性低下は著しい。しかし、Fe単独金属触媒ではKの添加によりCO転化率は増加した。生成物分布ではLi及びKの添加によりいずれの触媒でもC₂炭化水素及びオレフィン選択率は増加した。またFe及びFeを含む合金触媒ではLiまたはKの添加によりメタノール、エタノールなどの含酸素化合物選択率が増加し、Fe触媒ではC₆以上の高級炭化水素の選択率が著しく増加した。熔融鉄触媒ではKの添加によりCO転化率、高級炭化水素の選択率及び含酸素化合物の選択率は増加すると報告されており¹²⁾、本研究の結果と良い一致を示している。Kを添加したFe触媒ではKから電子を供与されるのでFeの電子濃度は高くなり、FeからCO吸着種への電子の逆供与は大きくなる⁴⁾。この結果、CO吸着種は解離活性化されやすくなり、活性及び高級炭化水素の選択率は増加したと考えられる。一方、Ru触媒にKを添加すると水素の解離吸着は抑制され、活性なCO吸着種も減少するので、CO水素化活性はアルカリ金属の添加により減少すると報告されている¹³⁾。活性の著しく低下したK添加Co-Ni系合金触媒ではRu触媒の場合と同様にアルカリ金属の添加によりH₂, COの解離活性化能が低下すると推定される。

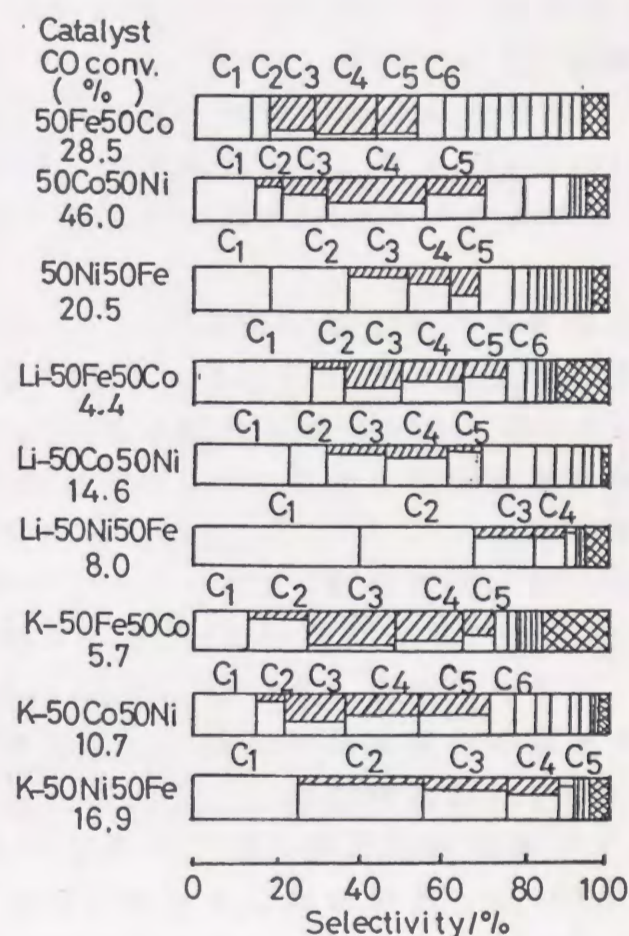


図4-2 TiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCO水素化に及ぼすK, Liの添加効果
523K, 1.0MPa, W/F=10 g-cat.h/mol
H₂/CO=2
▨ オレフィン ▩ 含酸素化合物

第4節 バナジウム添加による生成物制御

Ru触媒において担体として V_2O_3 を用いるとCO水素化活性および連鎖成長確率は向上すると報告されており¹⁴⁾, Fe-Cu/SiO₂触媒ではVの添加によりCO水素化活性および含酸素化合物の選択率は向上すると報告されている¹¹⁾. そこで本節ではバナジウムを添加したSiO₂担持50Co50Ni合金触媒を調製し, CO水素化活性および選択性に及ぼすバナジウムの添加効果について検討した.

表4-1にバナジウムを添加したCo-Ni/SiO₂合金触媒によるCO水素化反応の結果を整理して示す. Vの添加はCOの水素化反応に著しい影響を及ぼし, いずれの触媒においても高い連鎖成長確率が得られた. Co, Niを共沈後, Vを添加した触媒(V後付け触媒)ではV添加によりCO転化率は低下するが, Vの添加によりメタン選択率が減少し, オレフィン選択率およびC₅以上のガソリン選択率が向上した. 一方, Vを添加後, Co, Niを共沈して調製した触媒(V先付け触媒)ではVの添加によりCO水素化活性は著しく向上し, CO転化率は67.8%という非常に高い値が得られた. またV先付け触媒でもメタン選択率が減少し, 高級炭化水素の選択率が高くなった. V後付け触媒では添加したバナジウム酸化物はCo-Ni合金の表面を覆い, 活性サイト数を減少させるので, CO水素化活性は低下すると推定される. 一方, V先付け触媒ではバナジウム酸化物上にCo-Ni合金が担持された状態になるので, 第5章で議論するようにバナジウム酸化物とCo-Ni合金の相互作用によりCo-Ni合金の活性サイトの電子濃度は低下し, 触媒表面において活性な水素吸着量が増加するので, 高いCO水素化活性と連鎖成長確率が得られると推定される.

バナジウムの添加によりCOの水素化反応の連鎖成長確率は向上し, とくにV先付け触媒ではCO水素化活性は著しく向上するので, V添加物はガソリン収率の向上に有効なことがわかった.

表4-1 SiO₂担持50Co50Ni合金触媒による一酸化炭素の水素化反応に及ぼすVの添加効果

触 媒	CO転化率 %	選 択 率 / %				
		CH ₄	C ₂ =-C ₄ =	C ₂ -C ₄ -	C ₅ +	Oxy.
50Co50Ni	32.3	33.4	1.8	28.7	36.0	0
37.5Co37.5Ni25V ¹	23.6	27.6	10.5	13.9	42.1	5.9
25V37.5Co37.5Ni ²	67.8	19.7	4.5	26.4	48.8	0.7

1 : V後付け触媒, 2 : V先付け触媒

C₂=-C₄=: C₂-C₄オレフィン、C₂-C₄-: C₂-C₄パラフィン、C₅+: ガソリン

Oxy.: 含酸素化合物

第5節 マンガン，クロム，モリブデン添加による生成物制御

5-1. TiO_2 担持合金触媒におけるMn, Cr, Moの添加効果

一酸化炭素の水素化反応では TiO_2 などの遷移金属酸化物の添加により水素化活性，生成物分布は著しい影響を受けると報告されている¹⁶⁾。とくにMnの添加効果は良く検討されており， SiO_2 担持Fe触媒ではMn添加により活性は向上すると報告されている⁹⁾。本節ではFe, Co, Ni系合金触媒においてMn, Cr, またはMoの添加が一酸化炭素の水素化反応およびCO, H_2 の吸着に及ぼす影響について検討した。

図4-3に TiO_2 担持Fe-Co-Ni系合金触媒にCrを添加した触媒によるCOの水素化反応の結果を示す。いずれの触媒もCr添加によりCOの水素化活性は著しく低下し，メタン選択率が高くなった。一方， C_2 - C_5 オレフィン及び C_5 以上のガソリン選択率は低くなる。しかし，25Cr-37.5Fe37.5Co, 25Cr37.5Fe37.5Ni触媒では含酸素化合物の選択率は約10%に向上した。

Moを添加したFe-Co-Ni系合金触媒においてもMoの添加によりCOの水素化活性は著しく低下した(図4-4)。しかしCr添加と同様に含酸素化合物の選択率は高くなった。と

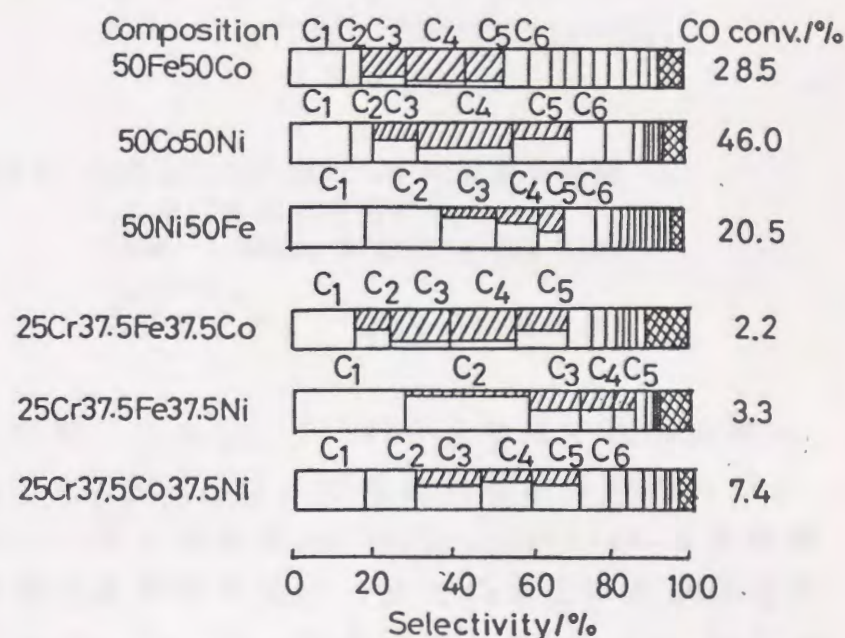


図4-3 Cr添加 TiO_2 担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCO水素化反応結果
523K, 1.0MPa, W/F=10 g-cat.h/mol
 $\text{H}_2/\text{CO}=2$
〰️ オレフィン ⊞ 含酸素化合物

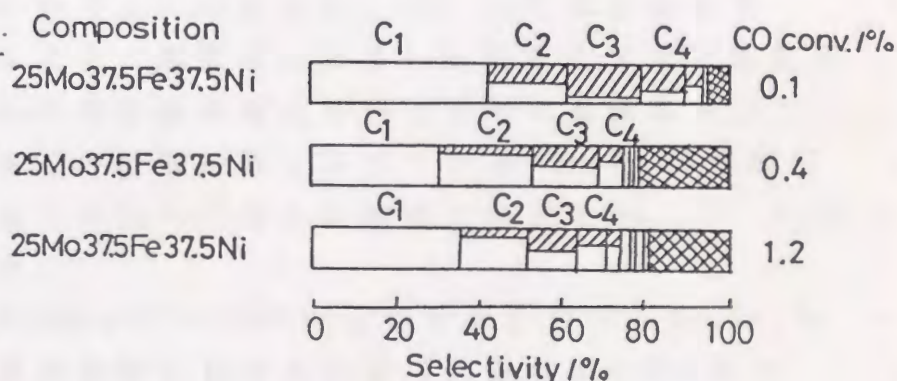


図4-4 Mo添加 TiO_2 担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCO水素化反応結果
523K, 1.0MPa, W/F=10 g-cat.h/mol
 $\text{H}_2/\text{CO}=2$
〰️ オレフィン ⊞ 含酸素化合物

くに25Mo37.5Co37.5Ni触媒では含酸素化合物の選択率は20%以上となる。Tatsumiらによれば¹⁶⁾SiO₂担持Mo触媒はCOの水素化反応で含酸素化合物を高い選択率で生成すると報告されており、本系におけるMo添加効果はMo本来の性質を反映していると考えられる。

Mnの添加も触媒の活

性を著しく低下させる(図4-5)。しかし、Co-Ni合金触媒ではMn添加により連鎖成長は促進される。とくにC₁₂以上の高級炭化水素の選択率は10%以上と著しく増加した。一方、Mn添加50Fe50Co、50Fe50Ni合金触媒ではメタン及び含酸素化合物の選択率が高く、逆にC₅以上の高級炭化水素の選択率は著しく低くなった。Mn, Cr, Moを添加したFe, Co, Ni系合金の格子定数は無添加触媒の値とそれぞれ同じであったので、添加されたMn, Cr, MoはFe, Co, Niと合金を形成せず、合金表面を覆い、活性サイト数を減少させると推定される。

5-2. SiO₂担持Fe-Co-Ni系合金におけるMn, Cr, Moの添加物効果

COの水素化反応で担体は活性、選択性に著しい影響を及ぼすと報告されている¹⁷⁾。とくにTiO₂担持触媒は高い活性と連鎖成長確率を示し、活性向上の機構に関する多くの研究が報告されている^{18,19)}。本節ではTiO₂担持触媒と比較するためSiO₂担持合金触媒におけるMn, Cr, Moの添加効果について検討した。

図4-6にSiO₂担持50Fe50Coおよび50Co50Ni合金触媒におけるMn, Cr, Moの添加効果を示す。SiO₂担持触媒におけるCr添加効果は図4-3に示すTiO₂担持触媒におけるとCr添加効果類似している(図4-6)。Cr添加によりCO転化率は低下するが、SiO₂担持触媒ではTiO₂担持触媒ほど大きな活性低下は見られなかった。一方、Cr添加によりアルコールを主生成物とする含酸素化合物の選択率は5%以上と増加した。50Co50Ni合金触媒では連鎖成長が促進され、C₅以上の高級炭化水素の選択率が増加した。SiO₂

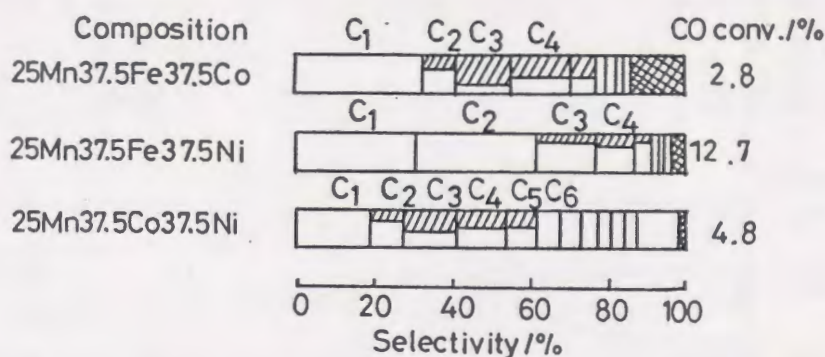


図4-5 Cr添加TiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCO水素化反応結果
523K, 1.0MPa, W/F=10 g-cat.h/mol
H₂/CO=2
▨ オレフィン ▩ 含酸素化合物

担持触媒においてもMoの添加によりCO水素化活性は激減し，含酸素化合物の選択率が増加した．TiO₂担持触媒とMoの添加効果は類似しているが，CO転化率はSiO₂担持触媒の方が高く，C₆以上の高級炭化水素の選択率は低くなった．

TiO₂担持触媒と同様にSiO₂担持触媒においてもMn添加により活性は低下するが，50Co-50Ni合金ではC₆以上の高級炭化水素の選択率が増加し，メタン選択率は減少した．一方，50Fe50Ni合金触媒では逆にメタン選択率及び含酸素化合物の選択率は増加した．以上のようにSiO₂担持触媒でもMn，Cr，Moの添加はTiO₂担持触媒における添加効果と類似している．CO転化率はいずれもMn，Cr，Moの添加により減少するが，SiO₂担持触媒はTiO₂担持触媒に比較して高活性となった．

表4-2に50Co50Ni合金触媒においてMn，Cr，Moの添加が連鎖成長確率に及ぼす効果を示す．Mn添加によりSiO₂及びTiO₂担持触媒はいずれも連鎖成長確率は増加し，とくにTiO₂担持25Mn37.5Co37.5Ni触媒では連鎖成長確率0.696という高い値となった．一方，Cr添加では連鎖成長確率は大きく減少した．

5-3. 合金触媒の電子状態に及ぼすMn，Cr，Moの添加効果

第3章で議論したようにNOはCOと類似した電子構造を有するが，NOは最高占有軌道のπ*軌道に不対電子を有しており，触媒表面の吸着サイトの電子状態を解析するのに適した分子である²⁰⁾．本節ではMn，Cr，Moの添加効果の顕著に現れたSiO₂担持50Co50Niおよび50Fe50Ni合金触媒について吸着NOのIR測定から添加物が合金の電子状態に及ぼす影響について検討した．

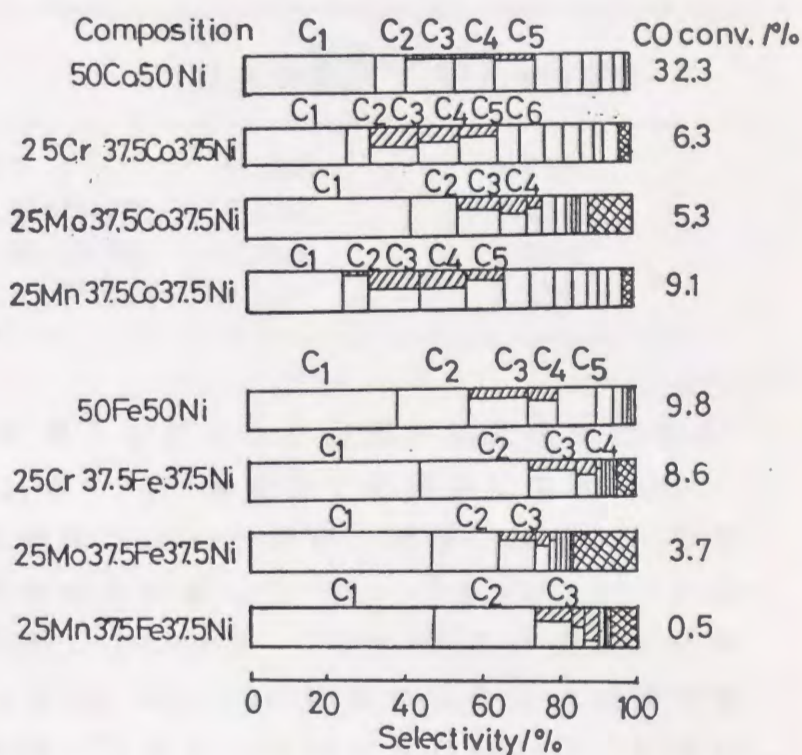


図4-6 Cr，Mo，Mnを添加したSiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒によるCO水素化反応結果
523K，1.0MPa，W/F=10 g-cat.h/mol
H₂/CO=2
〰️ オレフィン ⊞ 含酸素化合物

表4-3にMn, Cr, Moを添加したSiO₂担持触媒に吸着したNOの吸収波数と吸光度を示した。いずれの触媒も1800 cm⁻¹付近及び1880 cm⁻¹付近に二つの吸収帯が認められた。NOは金属が酸化状態であれ

ばNO⁺に吸着するが，還元ガスの導入などにより金属が還元状態になるとNO⁻に変化すると報告されている²¹⁾。酸素中での昇温により1800 cm⁻¹付近の吸収帯の吸光度に変化はなかったので，低波数側をbent型吸着NOに，高波数側をlinear型吸着NOに帰属した²³⁾。Mn, Cr, Moの添加により25Mo37.5Co37.5Ni触媒を除くとbent型，linear型のいずれの吸着種の吸光度とも低下した。これはMn, Cr, Moの添加により合金表面の吸着サイト数が減少することを示唆しており，添加されたMn, Cr, MoはFe, Co, Ni系合金触媒の表面を覆い，吸着サイト数を減少させると推定される。さらにMn, Cr, Moの添加によりlinear型及びbent型吸着種の吸収波数は高波数側にシフトした。とくにCo-Ni合金触媒ではlinear型吸着種の吸収波数は15 cm⁻¹も高波数側にシフトした。これはMn, Cr, Moの添

表4-2 50Co50Ni合金触媒における連鎖成長確率に及ぼすCr, Mo, Mnの添加効果

触 媒	連鎖成長確率	
	TiO ₂ 担持触媒	SiO ₂ 担持触媒
50Co50Ni	0.665	0.660
25Cr37.5Co37.5Ni	0.653	0.670
25Mo37.5Co37.5Ni	0.495	0.592
25Mn37.5Co37.5Ni	0.696	0.676

表4-3 Cr, Mo, Mnを添加したSiO₂担持Fe-Co-Ni系合金触媒における吸着NOのIR測定結果

触 媒	Bent型NO		Linear型NO	
	吸収波数 (cm ⁻¹)	吸光度	吸収波数 (cm ⁻¹)	吸光度
50Co50Ni	1788	0.34	1865	0.22
25Cr37.5Co37.5Ni	1795	0.12	1880	0.09
25Mo37.5Co37.5Ni	1795	0.32	1880	0.21
25Mn37.5Co37.5Ni	1800	0.18	1880	0.10
50Fe50Ni	1823	0.22	1874	0.05
25Cr37.5Fe37.5Ni	1840	0.02	1880	0.02
25Mo37.5Fe37.5Ni	1840	0.09	1885	0.07
25Mn37.5Fe37.5Ni	1825	0.12	1880	0.05

加により合金の電子濃度が減少した結果，合金触媒からNO分子への逆供与の減少を示唆している．Bent型吸着種のIR吸収の高波数側へのシフトから判断すれば，添加したMn, Cr, MoのいずれもFe-Co-Ni系合金の電子を吸引し，合金上の電子濃度を低下させると考えられる．先にも述べたようにMn, Cr, Moの添加後も合金の格子定数は変化しないので，Mn, Cr, MoはCo-Niと固溶体を形成せず，酸化物の状態で合金粒子上に存在すると推定される．還元の標準自由エネルギーから考えてMn, Cr, Moの酸化状態はそれぞれ MnO , Cr_2O_3 , MoO_2 と推定される． MnO , Cr_2O_3 , MoO_2 の電気陰性度はそれぞれ2.3, 2.6, および2.8とFe-Co-Ni系合金の電気陰性度より高いので，添加されたMn, Cr, Moは合金の電子を吸引すると考えられる．Co-Ni合金触媒ではMn添加においてとくにこの電子吸引効果は大きく，合金上の電子濃度はCr, Moを添加した場合より低い．一方，Fe-Ni合金触媒では逆にCrまたはMoの方が電子吸引効果は大きいように推定される．Fe, Co, Ni系合金の電子濃度の低下の程度は添加物および合金の電子軌道準位により異なると考えられる．COの吸着について考えると合金触媒の電子濃度が減少した結果，合金触媒から吸着COへの逆供与は減少するので，触媒表面におけるCOの解離吸着は著しく抑制される．この結果，COの水素化反応ではMn, Cr, Moの添加によりアルコール，ケトンなどの含酸素化合物の選択率が高くなると考えられる．

5-4. H_2 およびCOの吸着状態に及ぼす添加効果

Mn, Cr, Moの添加によるCO及び H_2 の吸着状態の変化を SiO_2 担持Co-Ni及びFe-Ni合金触媒について昇温脱離実験から検討した．図4-7に水素の昇温脱離曲線を示す．いずれの触媒においても複数の H_2 脱離ピークが認められるが，537K以下の低温脱離種と673K以上の高温脱離種に大きく分類することができる．表4-3に示すようにCo-Ni系合金

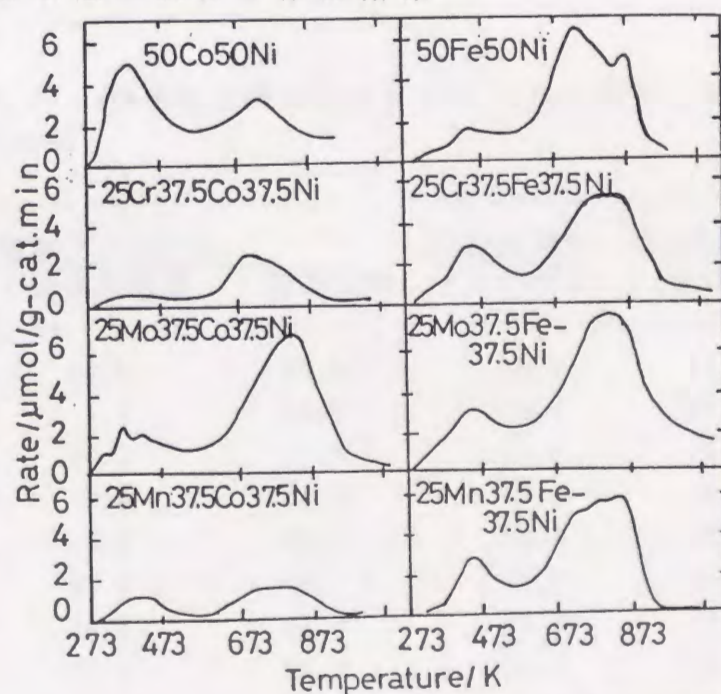


図4-7 Mn, Cr, Moを添加したFe-Co-Ni系合金触媒の H_2 の昇温脱離曲線

触媒ではMn, Cr, Moを添加すると低温脱離種の脱離量は減少した。一方, 673K以上の高温の脱離種はMn, Crの添加には殆ど影響されず, Moの添加では逆に増加した。Co-Ni触媒と異なり, Fe-Ni触媒ではMn, Cr, Moを添加しても脱離曲線の形状には大きな変化は見られず, 全水素脱離量は増加した。以上のように添加物がH₂吸着に及ぼす影響は合金の種類により異なることがわかる。

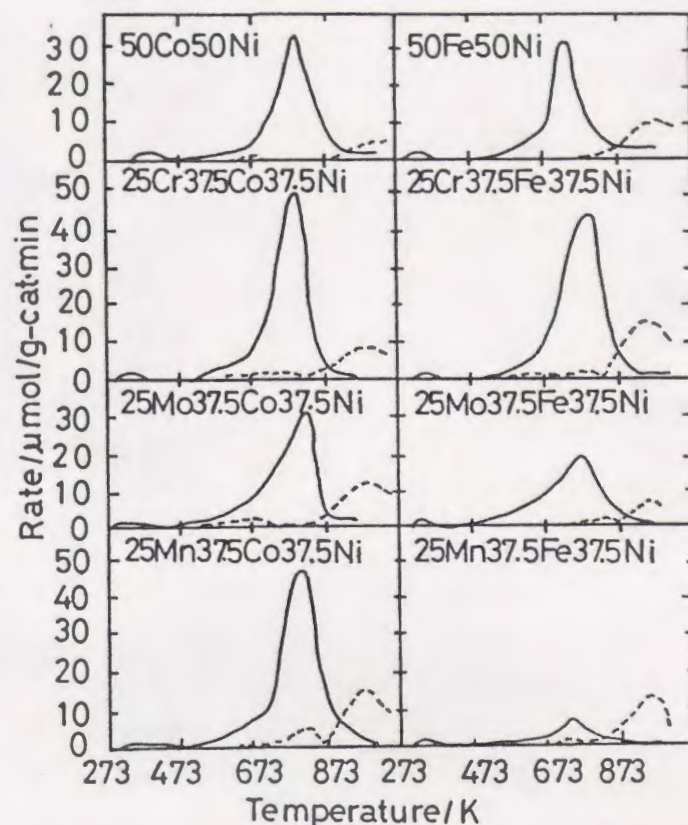


図4-8にCOの昇温脱離曲線を示す。吸着COの大部分は573K以上において

図4-8 Mn, Cr, Moを添加したFe-Co-Ni系合金触媒のCOの昇温脱離曲線
— CO ——— CO₂

脱離し, 373K前後の低温で脱離するCO量は著しく少ない。Co-Ni合金に

表4-4 SiO₂担持Co-Ni系およびNi-Fe系合金触媒のH₂およびCO, CO₂脱離量におよぼすCr, Mo, Mnの添加効果

触 媒	H ₂ 脱離量 / μmol/g			CO脱離量	CO ₂ 脱離量
	全脱離量	低温脱離量	高温脱離	μmol/g	μmol/g
50Co50Ni	63.6	34.6	29.0	58.8	11.2
25Cr37.5Co37.5Ni	29.6	6.0	23.5	68.0	25.6
25Mo37.5Co37.5Ni	78.1	14.5	63.6	52.4	34.6
25Mn37.5Co37.5Ni	20.6	6.8	13.8	67.6	39.3
50Fe50Ni	69.6	9.6	60.0	50.8	16.5
25Cr37.5Fe37.5Ni	78.3	20.5	57.8	75.2	40.3
25Mo37.5Fe37.5Ni	105.9	24.4	81.5	42.8	13.8
25Mn37.5Fe37.5Ni	70.8	18.6	52.2	14.4	19.5

において H_2 の吸着状態が、Mn, Cr, Moの添加により著しく変化したのに対し、COの脱離曲線の形状はあまり変化しなかった。しかし、Fe-Ni合金触媒ではMn及びMoの添加により673K-873K付近のCO脱離量は減少した(表4-4)。これはMnおよびMoの添加によるCO水素化活性の著しい低下に関係すると思われる。吸着COの不均衡化反応により生成すると考えられる CO_2 は873K以上において主に脱

離した。Co-NiおよびFe-Ni合金はともにMn, Cr, Moの添加により CO_2 脱離量が減少した。とくにMo添加による CO_2 脱離量の減少は顕著で、触媒の電子濃度の低下によるCO解離の抑制を示唆している。Mo添加触媒で含酸素化合物の選択率が高いのはCOの解離が抑制されるので、酸素がそのまま生成物中に取り込まれるのが原因と推定される。

第3章で議論したように473K付近で脱離する H_2 量はCOの水素化反応におけるCO転化率と良い相関を示すので、この H_2 脱離種がCOの水素化反応において活性であると推定した。図4-9にCo-Ni合金触媒における低温側の水素脱離量とCO転化率の関係を示す。図4-9に示すようにMn, Cr, Moの添加によるCo-Ni合金触媒の活性低下は活性な水素吸着量が減少したことに起因すると考えられる。一方、Fe-Ni合金触媒ではMn, Cr, Moの添加により、 H_2 の脱離挙動は殆ど変化せず、673K以上の高温におけるCO脱離量が減少したことから、添加物効果はCo-Ni合金とは異なり、COの吸着状態に強い影響を及ぼすと思われる(表4-4)。図4-9にFe-Ni合金触媒のCO転化率とCO脱離量の関係を示す。図4-9に示すようにMnを添加したFe-Ni合金触媒でのCOの水素化活性の著しい低下はCO吸着量の低下に起因すると考えられる。一方、Crを添加したFe-Ni合金触媒ではCOの水素化活性、CO脱離量ともに殆ど変化しない。Moの添加では673K以上のCO

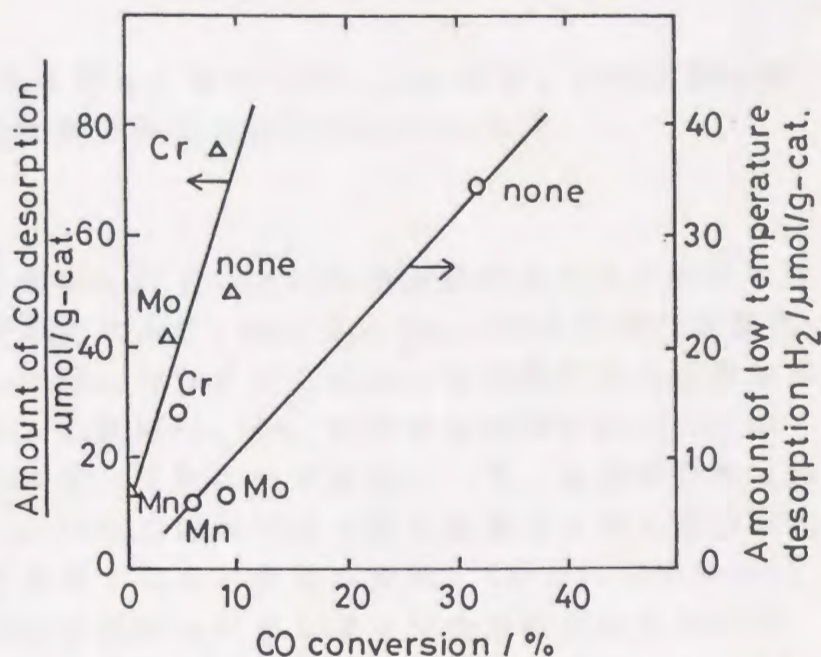


図4-9 Co-Ni触媒およびFe-Ni触媒においてそれぞれ473K付近の H_2 脱離量およびCO脱離量とCO転化率の関係
△Fe-Ni合金 ○Co-Ni合金

脱離量， CO_2 の脱離量ともに著しく減少した。この結果， CO 転化率は減少し，含酸素化合物の選択率が向上したと考えられる。

第6節 本章のまとめ

本章では従来ほとんど報告されていない合金触媒におけるアルカリ金属の添加物効果を検討するとともに， Mn ， Cr ， Mo ， V のように CO 水素化では添加物としてほとんど用いられたことのない金属酸化物の添加効果を検討した。 TiO_2 または SiO_2 担持 Fe ， Co ， Ni 系合金触媒に K ， Li ， Mn ， Cr ，または Mo を添加すると CO 水素化活性は低下する。一方，生成物分布は特徴的な変化を示すので，これらの添加物は一酸化炭素の水素化反応における生成物制御に極めて有効であると考えられる。 K または Li の添加によりいずれの触媒も C_2 炭化水素およびオレフィンの選択率が増加した。アルカリ金属の添加は Fe を含有する合金触媒に優れた効果を示し， K または Li の添加によりメタノール，エタノールなどの含酸素化合物化合物の選択率が増加し， Fe 触媒では C_5 以上の高級炭化水素の選択率が著しく増加した。一方， Mn 添加により $50\text{Co}50\text{Ni}$ 触媒では高級炭化水素の選択率が高くなり， Cr ， Mo を添加した合金触媒では含酸素化合物の選択率が高くなった。 $50\text{Co}50\text{Ni}$ 触媒への V の添加は連鎖成長確率を向上させ，高い選択率で高級炭化水素が生成した。とくに V を含浸した後， Co ， Ni を共沈させて調製した V 先付け Co-Ni 合金触媒では CO 転化率が著しく向上し，32.5%という高いガソリン収率が得られた。

吸着 NO の IR 測定および CO ， H_2 の昇温脱離実験から Mn ， Cr ， Mo の添加による CO ， H_2 の吸着状態について検討した。吸着 NO の IR 吸収は Mn ， Cr ， Mo の添加による高波数側へのシフトから合金触媒の電子濃度は Mn ， Cr ， Mo の添加により減少することが示唆された。吸着水素および一酸化炭素の昇温脱離実験から Mn ， Cr ， Mo の添加により $50\text{Co}50\text{Ni}$ 合金触媒では，活性な水素吸着量が減少し， CO 転化率は低下すると考えられる。一方， $50\text{Fe}50\text{Ni}$ 合金触媒では CO 吸着量が減少するので， CO 転化率は著しく減少すると考えられる。以上のように Mn ， Cr ， Mo の添加により合金触媒の電子濃度は著しい影響を受けるので， CO および H_2 の吸着量が減少し， CO の水素化反応において活性は低下し，生成物分布が変化すると推定される。 K ， Li の添加によるオレフィン選択率の向上， Mn ， Cr ， Mo 添加による含酸素化合物，オレフィンの選択率の向上，および V 添加による高級炭化水素の選択率の向上など，添加物は CO の水素化反応の生成物制御において重要な作用を及ぼすと思われる。

文 献

- 1) 荒川裕則, 表面, 20, 44 (1982); R.P. Underwood, A.T. Bell, J. Catal., 111, 325 (1988); J. L. Rankin, C.H. Bartholomew, J. Catal., 100, 533 (1986)
- 2) P.A. Jacobs, J. Vendenek, R. Nijs, J.B. Vyttenhoven, "Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen", American Chemical Society (1979), p.83.
- 3) R.B. Anderson "The Fischer-Tropsch Synthesis", Academic Press (1984) p.140
- 4) M.E. Dry "Catalysis-Science and Technology" (J.A. Anderson and M. Boudord, eds.), vol.1, chap4, Springer-Verlag. Berlin (1981)
- 5) H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", Wiley (1951), p.118.
- 6) M. Roper, "Catalysis in C1 Chemistry (W. Keim ed.), D. Reidel Publishing (1983), p.87.
- 7) 荒川裕則, 竹内和彦, 松崎武彦, 杉義弘, 触媒, 27, 413 (1988)
- 8) 触媒学会編 "触媒講座9, 工業触媒反応II", 講談社(1985) p.7; 市川勝, 触媒, 24, 213 (1983)
- 9) N.K. Jaggi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, Appl. Catal., 13, 347 (1985)
- 10) J.Y. Riech, A.T. Bell, J. Catal., 99, 273 (1986)
- 11) A. Razzagi, J.P. Hindermann, A. Kiennemann, Appl. Catal., 13, 193 (1984)
- 12) G.B. McViker, M.A. Vannice, J. Catal., 63, 25 (1980)
- 13) T. Okuhara, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 1114 (1981)
- 14) 荒井弘通, 原田和明, 清山哲郎, 触媒, 26, 91 (1984)
- 15) G.B. Raupp, J.A. Dumesic, J. Catal., 96, 597 (1985)
- 16) T. Tatsumi, A. Muramatsu, H. Tominaga, J. Catal., 101, 553 (1986)
- 17) M.A. Vannice, J. Catal., 56, 236 (1979)
- 18) G.B. Raupp, J.A. Dumesic, J. Catal., 95, 587 (1985)
- 19) R.T.K. Baker, S.J. Tauster, J.A. Dumesic ed. "Strong Metal-Support Interactions", ACS Symposium Series 298, American Chemical Society (1986), p.55.

- 20) T. Ishihara, K. Eguchi, J. Arai, Chem. Lett., 1986, 1695
21) H. Arai, H. Tominaga, J. Catal., 43, 131 (1976)
22) 荒井弘通, 表面, 14, 227 (1979)