寄 書

金/酸化チタン触媒上でのプロピレンの
反応選択性に対する金担持量効果

田中孝治* 林 利生** 春田正毅*

*大阪工業技術研究所

**株式会社日本触媒

Effect of Au Loading on Selectivity in the Reaction of Propylene on Au/TiO₂ Catalyst

Koji Tanaka*, Toshio Hayashi** and Masatake Haruta*

*Osaka National Research Institute, Ikeda

**Nippon Shokubai Co. Ltd., Suita

Keywords: gold catalysts, switching reaction, oxidation, hydrogenation, transmission electron microscope

I. 緒 言

化学的に不活性であることで知られる金も⁽¹⁾⁽²⁾, ある金属酸化物上に 10 nm 以下に細かく分散して担持されると非常に高い触媒活性を持つことがある。例えば, 酸化チタン, α -酸化鉄, 酸化コバルト上に担持された金は 200 K 程度の低温でさえ非常に高い CO 酸化活性を持つ⁽³⁾⁽⁴⁾。そして金微粒子の平均粒径が 4 nm 以下に下がると, 表面金原子の CO 酸化のターンオーバー・フリークエンシー(TOF: 単位時間当たり一原子が反応に携わる回数)は急激に増加する。中でも Au/TiO₂ は特殊な機能を持つ。それは酸素と水素の共存化におけるプロピレンの反応において, 他の金属の触媒はプロパンを生成する(水素化)にもかかわらず, Au/TiO₂ のみがプロピレンオキンド(PO)を生成する(酸化)ことである。さらに興味のあることは, 金担持量に依存して, その反応が酸化と水素化をスイッチすることである⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

Fig. 1 はこの反応を分かり易く示したものである。プロピレンからのプロパンの生成はプロピレンの二重結合に水素が付加する水素化反応であり, PO の生成は酸素が付加する酸化反応である。PO はポリウレタンのような樹脂を作る原料となるため, プロパンに比して付加価値が高く, この酸化反応は安価なことから高価なものを, しかも一段反応で作り出すという意味において工業的に非常に重要である。さらに, 全く同じ条件で金担持量の違いにより酸化と水素化がス

イッチする現象は, 金の触媒作用の本質的原理と深く関係していると考えられ, 触媒作用発現原理を理解する上で非常に重要かつ興味深い。本研究は, このスイッチング現象の発現原理を見つけ出そうと試みるものである。

II. 実 験

触媒調製は析出沈殿法⁽⁷⁾を用いて行った。粒径の小さい金粒子を得るために, 塩化金酸(HAuCl₄)水溶液の pH を 7~9 の範囲で調整した。酸化チタンには日本アエロジル P-25 を用いた。触媒の焼成は空气中 673 K で行った。触媒活性測定は通常の固定床流通式反応装置を用い, 水素, 酸素, プロピレン, アルゴン希釈ガスの混合ガスを触媒層に流通させ 353 K で行った。すべての生成物を GC-MS と NMR で同定し, 反応中のそれらの定量にはガスクロマトグラフィーを用いた。電子顕微鏡観察は日立 H-9000NA で行い, 粒径分布は電子顕微鏡写真をもとに, イメージ・アナライザー(EXEL, Nippon Avionics Co., Ltd.)を用いて得た。

III. 結果および考察

GC-MS による生成物の同定は, ガスクロマトグラフィーでの保持時間および, 特定時間で検出された物質の質量分析計のピークを確認することによって行った。

Fig. 2 に金担持量と生成物の収率の関係を示す。金担持量 0.2 mass% 以上において, 収率は 1% 以下(Fig. 2 の条件下では, ただし, 通常数%)と低いながら PO が生成されるが, 0.1 mass% 以下ではプロパンが生成されている。また, 353 K という低温にも関わらず水素化は高い TOF を持ち, しかも, 金担持量 0.05 mass% 以下でプロパンが 100% 生成されており, 非常に高い選択性をもつことがわかる。

Fig. 3 は 1.0 mass% Au/TiO₂ の典型的な電子顕微鏡写真である。写真中の角張った大きな粒子は酸化チタンであり, その上についている小さな粒子が金である。すでに報告され

Fig. 1 Schematic diagram of switching reaction between oxidation and hydrogenation on Au/TiO₂.

Fig. 2 Percentage product yields converted from propylene on Au/TiO₂ as a function of Au loadings. Feed gas: H₂/O₂/propylene/Ar=10/10/10/70 in vol%, flow rate: 2000 ml/h, catalyst: Au/TiO₂ 0.5 g, reaction temperature: 353 K.

Fig. 3 TEM picture of 1.0 mass% Au/TiO₂ catalyst.

Fig. 4 Calculated size distribution of Au particles on 1.0 mass% Au/TiO₂ catalyst.

Fig. 5 Mean particle diameter with different Au loadings.

ているように⁽⁴⁾, 金超微粒子が半球状に酸化チタンに強固に担持されている構造を持っている。電子顕微鏡観察は担持量 0.1 mass% 以下では極端に困難になった。それは存在する金粒子の数が少なくなるのが一つの原因ではあるが、それと同時に粒径が小さくなるため金粒子のコントラストが極端に弱くなるからである。

このような電顕写真をもとにして粒径分布を求めた。Fig. 4 は 1.0 mass% Au/TiO₂ の粒径分布である。Fig. 3, 4 から 2 nm 前後の比較的粒径のそろった金粒子がほぼ均質な分布で担持されていることがわかる。金担持量の減少とともにピークは左に移動するが、明確なダブルピークは観察されなかった。Fig. 5 はこのような分布を平均粒径で整理したものである。担持量が少ない場合には、多数の粒子を測定することが困難なため若干ばらつきが見られ、必ずしも定量的な結果を導き出せないが、明らかな違いとして、担持量 0.4 mass% 以上のものは平均粒径が 2 nm 以上であり、0.2 mass% 以下では 2 nm 以下であることが挙げられる。平均粒径が担持量の減少とともに必ずしも一樣に小さくならないのは、低担持量では均一に成長するに十分な金原子が存在しないこと、および酸化チタンとの相互作用のため金粒子が薄く横に広がるのが原因と考えられる。

Fig. 2, 5 を比較すると、平均粒径が 2 nm 以上の試料は PO を生成し、2 nm 以下のものはプロパンを生成することがわかる。プロピレンの選択部分酸化に対しては金が特異的

に効果的で、しかも酸化チタンを必須の担体とし、金のみ、酸化チタンのみではこの触媒作用は発現しない。また、担体としては酸化チタンが際だって効果的で、他の酸化物担体では PO の生成は見られなかった。これらの結果は、金と担体酸化チタンの相互作用が本触媒反応に重要な役割を果たしていることを示している。一方、室温で水素分子を原子状に解離できるパラジウムや白金を酸化チタンに担持した触媒はプロパンだけを生成することから⁽⁵⁾, 金超微粒子の粒径が 2 nm 以下になると、酸素共存下で水素分子が解離されることが示唆される。

XPS の 4d4f スペクトルより、粒径 3 nm 以上の金超微粒子はゼロ価のメタルとして存在し、粒径 1 nm 以下になると正電荷を帯びることが確認されている⁽⁴⁾。また、EXAFS による予備実験では金担持量による格子定数の変化が観察された。このことは金の電子状態も粒子径によって変化してい

ることを示唆している。以上を考えあわせると、粒径が 2 nm 以下(担持量 0.2 mass% 以下)のものは、もはや本来の金粒子ではなくなっていると考えられる。

金 (7.21×10^{-19} J) と酸化チタン (9.45×10^{-19} J) の仕事関数を考えると、金/酸化チタン界面では金の電子が酸化チタン側に移ることは自然であると思われる。そのため金原子に電荷移動が起こり、白金の電子状態と類似した状態を作ることがあると考えられる。高担持量では金粒子の厚さが比較的大きいために電荷移動した金原子は表面には現れないが、低担持量では金粒子が薄く、電荷移動した金原子が表面に現れると考えられる。これが金が白金的な振る舞い(プロパンを生成する)をする原因であると推測できる。

文 献

- (1) J. Schwank: Gold Bull., **16**(1983), 103.
- (2) B. Hammer and J. K. Nørskov: Nature, **376**(1995), 238.
- (3) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima: J. Catal., **115**(1989), 301.
- (4) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, M. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon: J. Catal., **144**(1993), 175.
- (5) 林 利生 春田正毅: 触媒, **37**(1995), 72.
- (6) K. Tanaka, T. Hayashi and M. Haruta: Abst. of the 117th Meeting of JIM, (1995), 227.
- (7) S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando and M. Haruta: Preparation of Catalysts VI, Ed. by G. Poncelet et. al., Elsevier, (1995), 227.

(1996年 3 月 7 日受付)