研 究

一酸化炭素の水素化反応中の $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金触媒の挙動*

重松 利彦**, 大槻 真人***, 渡辺 宏二†
坂東 尚周††, 中西 典彦**

Toshihiko Shigematsu, Masato Ohtsuki, Kohji Watanabe, Yoshichika Bando and Norihiko Nakanishi: Behavior of Iron-Nickel Catalysts during the Hydrogenation of CO.

Behavior of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloy catalysts during the hydrogenation of CO was studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The behavior depends on the crystal structure and composition of the alloy. In a case $x=0$, α Fe was converted into ϵ' $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ and χ Fe_5C_2 , and after a long period of catalyst utilization χ Fe_5C_2 became a majority of the catalyst. Bcc $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0 < x \leq 0.20$) was converted into ϵ' ($\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$) $_{2.2}\text{C}$, whereas no carbides were formed from fcc $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($0.55 \leq x \leq 0.85$). Carbon atoms solved into the fcc lattice and formed a fcc solid solution, $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_xC_y$. Ni was stable during the catalyst utilization.

(Received February 25, 1988)

I 緒 言

一酸化炭素の水素化反応中に、鉄基合金触媒は不安定であり、種々の炭化物相が生成することが知られている。反応に伴う触媒挙動の研究はいくつか行われており¹⁻⁵⁾、それらによると、生成相は合金元素の種類、合金組成、結晶構造、担体の種類、反応温度により大きく異なっている。また、これらの炭化物相の生成速度は非常に速く、反応開始後数 ks で完全に、その反応条件下での安定相に変化してしまう。このため反応中の触媒挙動は、触媒活性を決定する上で重要な役割を果たすと考えられる。ところが現在まで行われてきた触媒挙動の研究は、主として担持触媒についてであり、それらの結果の比較を行うことは困難である。なぜなら、担持触媒は主として含浸法により調製されているため、担体上で均一な合金になっていないことが多い。つまり、非平衡相を多数含んでいたりと、担体上で相分離を起こし、担持された合金微粒子間に濃度分布が存在したりする。さらに、担持触媒では、合金を完全に還元することが困難であるうえ、通常用いられる 800~900 K での水素還元中に、担持金属酸化物と担体の間で反応が起こり、複合酸化物が生成し、その割合も多く無視できない。このため、研究者によって触媒の状態が異なったり、触媒挙動の検討結果に不明確さを生じたりする。従って、合金触媒の組成、結晶構造の違いにより反応中の触媒挙動がいかに異なるかを明らかにするには、無担持で均一組成の合金触媒を用いて

研究を行う必要がある。

本研究では、無担持の $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金微粒子を触媒として、一酸化炭素の水素化反応を行い、反応中の触媒挙動に及ぼす合金組成や結晶構造の影響を検討した。

II 実 験

試料の調製は次のようにして行った。種々の割合に塩化鉄(II)と塩化ニッケルを含む混合水溶液(塩化鉄(II)と塩化ニッケルの和が $0.7\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ になるように調整) 1.4dm^{-3} を、 Fe^{+2} イオンの酸化を防ぐため窒素ガスを吹き込みながら 323K に保持しておく。これに $0.8\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のシュウ酸水溶液 1.4dm^{-3} (窒素ガスを吹き込みながら 323K に保持)を素早く加え攪拌し、シュウ酸鉄(II)ニッケル固溶体沈殿を得た。沈殿はろ別し、蒸留水で十分に水洗した後、エチルアルコールで洗浄し、空气中 353K で乾燥した。これを空气中 513K で 3.6ks 焼成、分解し酸化物を得た。

触媒反応は、常圧流通式反応装置を用い、内径 6 mm のパイレックス管中に、合金触媒として 0.2 g となるように酸化物を充填して行った。この酸化物を、まず水素

* 昭和63年2月25日受理。

** 甲南大学理学部, 〒658 神戸市東灘区岡本8-9-1。

*** 京都大学大学院, [(現)(株)三菱金属中央研究所, 〒330 大宮市北袋町1-297]。

† 京都大学化学研究所, [(現)(株)新日本製鉄第一技術研究所, 〒211 川崎市中原区井田1618]。

†† 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄。

気流中 (流速 $1.7\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) 573K で 5.4ks (鉄のみの場合は 623K で 5.4ks*) 還元した。その後、反応管中に He , CO 及び H_2 混合ガス (混合比 3:1:1) を流速 $0.7\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (STP) で導入し、反応温度 573K 以下で触媒反応を行った。

0.54-170 ks の種々の時間反応を行った後、触媒を反応管より取り出し、反応に伴う触媒の変化を検討した。メスバウアー効果の測定は、 $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ 線源を用い、室温で通常の透過法で行った。X線回折は、回転対陰極型X線回折装置を用い、グラファイト単結晶 (0002) で単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda=0.15405\text{nm}$) を使用した。

III 結 果

III-1 還元触媒の状態

還元試料のメスバウアー効果およびX線回折の測定により、 $x=0.00$ の金属, 0.08, 0.20 の合金は体心立方晶単相であり、 $x=0.55$, 0.85 の合金, 1.0 の金属は面心立方晶であることが明らかになった。これに対し、 $x=0.25$, 0.4 及び 0.45 の合金では、体心立方晶及び面心立方晶の二相が共存していた。Hansen⁶⁾ によれば、573K での体心立方晶鉄固溶体へのニッケルの固溶限は約 7% である。今回の触媒調製法では平衡状態図より広がった体心立方晶固溶体の単一相が得られた。573K 以上の高温で長時間還元した場合、 $x=0.2$ の合金は相分離を起こし、体心立方晶及び面心立方晶の二相が共存するようになり、面心立方晶の割合は、還元温度の上昇、還元時間の増大に伴い増加した。反応中の触媒挙動に及ぼす合金組成、結晶構造の影響を検討するには、出来るだけ広い組成範囲で単一相が得られた方が好都合である。このため、触媒の還元は 573K で行った。同様の理由で反応は還元温度 573K より低い温度で行った。

還元試料の走査電子顕微鏡観察によると、どの合金も、平均粒子径が約 50 nm の微粒子であった。また、X線回折ピークの半値幅より、Scherrer 法で求めた平均粒子径も組成に依存せず、どの合金微粒子でも約 50 nm であり、走査電子顕微鏡観察の結果と良い一致を示した。このことから、今回用いた合金微粒子触媒は、粒子内及び粒子間での濃度分布の小さい、均一組成の合金微粒子であるといえる。還元試料のメスバウワースペクトルの線幅も狭く、微粒子が均一組成であることを支持している。

III-2 一酸化炭素の水素化反応中の触媒挙動

いずれの合金を触媒とした場合も生成相は今回行った反応条件下では、反応温度によらず等しかった。そこで以下には反応温度 513K で得られた結果を示す。

III-2-1 体心立方晶合金の挙動

* 鉄の場合、573K, 5.4ks の水素還元では酸化物相が残っており、完全に還元するに 623K で 5.4ks 処理する必要がある。

Fig. 1 The XRD patterns of bcc Fe catalysts after the hydrogenation of CO at 513 K for (A) 10.8 ks and (B) 48 ks: (a) bcc Fe; (b) ϵ' $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$; (c) χ Fe_5C_2 .

Fig. 1 に、 αFe ($x=0.0$) を触媒として、反応を行った後のX線回折図形を示した。反応開始後 10.8ks では、触媒中には αFe , $\epsilon'\text{Fe}_{2.2}\text{C}$, $\chi\text{Fe}_5\text{C}_2$ 三相が共存しており、 ϵ' 相の割合が大きい。さらに反応を継続して 72ks 経過すると αFe 相は消失し、 $\chi\text{Fe}_5\text{C}_2$ が触媒の大部分を占めるようになった。今回得られた $\chi\text{Fe}_5\text{C}_2$ の格子定数は、 $a=1.1389\text{nm}$, $b=0.4563\text{nm}$, $c=0.5058\text{nm}$, $\beta=97.03^\circ$ であり、Senateur⁷⁾ の求めた値 $a=1.1563\text{nm}$, $b=0.4573\text{nm}$, $c=0.5058\text{nm}$, $\beta=97.42^\circ$ と良い一致を示している。以上の結果は、Niemantsverdriet 等⁸⁾ が行った、硝酸塩を出発物として得た無担持の Fe 触媒を用いた場合の結果と良い一致を示しており、触媒調製のプロセスにかかわらず、無担持 αFe 触媒では、同様な炭化物相が生成することが明らかになった。

Fig. 2 に、bcc $\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ を触媒として、種々の時間反応を行った後のX線回折図形を示した。また Fig. 3 には、これらの試料のメスバウワースペクトルが示してある。両図から明かなように、反応開始後 1.2ks ですでに ϵ' 炭化物が生成していた。流通時間が長くなるに従い、 ϵ' 炭化物の割合が増加し、7.2ks 反応を行うと体心立方晶相は完全に消失し、全て ϵ' 炭化物に変わっていた。

Fig. 2 The XRD patterns of bcc $\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ catalysts after various periods of the hydrogenation of CO at 513 K. The time of catalyst utilization was indicated in the figure: (a) bcc phase; (b) ϵ' carbide phase.

更に反応を継続しても、触媒のこれ以上の変化は認められなかった。

流通時間が短く ($1.2\text{ks} \leq \text{反応時間} \leq 7.2\text{ks}$), 触媒中に体心立方晶相と ϵ' 炭化物とが共存していた場合に、触媒中に存在する体心立方晶の格子定数は、流通時間にかかわらず $a=0.2866\text{nm}$ と一定であり、この値は還元した $\text{bccFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ の格子定数と同じであった。また、二相共存状態での ϵ' 炭化物の格子定数 $a=0.2749\text{nm}$, $c=0.4358\text{nm}$ も、流通時間にかかわらず一定であり、その値は、反応が経過し、この触媒が ϵ' 炭化物一相になった場合に得られた値と同じであった。

メスバウアー効果の測定より求めた体心立方晶、及び ϵ' 炭化物相の室温での平均内部磁場は、それぞれ 32.2T と 15.7T であり、これらの値も、触媒が一相であるか、二相共存であるかにかかわらず一定であった。また、両相ともそれぞれメスバウアースペクトルの形状は、流通時間にもかかわらずよく似ており、反応中に両相の内部磁場分布が変化したりはしなかった。

これから、触媒反応に伴って $\text{bccFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ 合金が、

Fig. 3 Mössbauer spectra of bcc $\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ catalysts after various periods of the hydrogenation of CO at 513 K. The time of catalyst utilization was indicated in the figure. Spectra were recorded at 300 K.

ϵ' 炭化物へと変化する際に、合金中の一成分のみが、 ϵ' 炭化物中へ選択的に濃縮されることは無い、と結論できる。つまり、合金相の一部が $\epsilon'(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_{2.2}\text{C}$ へと変換し、 $\epsilon'(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_{2.2}\text{C}$ の割合は、流通時間の増加に伴い増加する。反応開始後 7.2 ks 経過すると、触媒は完全に $\epsilon'(\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_{2.2}\text{C}$ に変換し、これ以上反応を継続しても、触媒に変化は生じない。

$\text{BccFe}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}$ 合金を用い反応を行った場合の触媒の挙動も、 $\text{bccFe}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}$ 合金の場合とよく似ており、 $\text{bccFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金の一酸化炭素の水素化反応中の挙動は、 αFe の場合と異なり、 $\epsilon'(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{2.2}\text{C}$ のみが生成し、今回行った反応条件下では α 炭化物は生成しないと結論できる。

III-2-2 面心立方晶合金の挙動

$\text{FccFe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}$ 合金を用い、種々の時間反応を行った後、これを取り出して測定したX線回折図形は良く似ていた。今回行った反応条件下では、 $\text{fccFe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}$ 合金触媒の結晶対称性は保たれており、炭化物の生成は認められなかった。Fig. 4 に、面心立方晶の (111) 回折線が示してある。反応前の $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}$ 合金では $d=0.2065\text{nm}$ の所にピークが現れ、回折線の半値幅は 0.706° であったが、反応開始後 2.7ks 経過するとピーク位置は 0.09° 低角度側へ移動し、回折線の半値幅は 0.863° と

Fig. 4 Relevant part of the XRD patterns of fcc $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}$ catalyst after various periods of the hydrogenation of CO at 513 K. The time of catalyst utilization was indicated in the figure.

なり、約20%増加している。さらに流通時間が経過した、反応開始後 7.2ks でのピーク位置は、反応開始後 2.7ks でのピーク位置と等しいが、回折線の半値幅は 0.765° と狭くなり、反応開始前の値に近づいた。これ以上流通時間が增大しても、回折線ピーク位置、半値幅に変化は認められなかった。Fcc $\text{Fe}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}$ 合金を触媒として用いた場合も、同様の結果が得られた。

面心立方晶鉄ニッケル合金系では、炭素の固溶限が数%程度と広く、かつ炭素の固溶に伴い格子定数が増大することが知られている⁹⁾。そのため、反応に伴う(111)回折線の変化は、以下のように考えるとうまく説明できる。まず、反応開始後短時間で、炭素は触媒の表面からかなり深いところまで固溶するが、触媒微粒子の中心部での炭素の固溶はそれほど大きくない。このため、X線回折線のピーク位置は低角度側へ移動する、と同時に、その半値幅は広がる。流通時間が增大すると、炭素は触媒微粒子の中心まで固溶し、その値は 513K での炭素固溶限の値に達する。このため、X線回折線の半値幅は減少する。しかし、反応開始後短時間ですでに、触媒微粒子の大部分の場所で、炭素はその固溶限近くまで固溶してしまっているため、X線回折線のピーク位置は変化しない。これ以上反応を継続しても、炭素は触媒中に固溶することが出来ず、また新たに炭化物相も生成しない。よって、これ以後X線回折線のピーク位置、半値幅に変化は認められなくなる。格子定数ののびから見積った固

Fig. 5 Mössbauer spectra of fcc $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}$ catalysts after various periods of the hydrogenation of CO at 513 K. The time of catalyst utilization was indicated in the figure. Spectra were recorded at 300 K.

溶炭素量は約 8at% であった。

Fig. 5 に、fcc $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}$ を触媒として、種々の時間反応を行った後のメスバウワースペクトルが示してある。流通時間の違いによるスペクトル間の差は無く、良く似たスペクトルが得られた。これは、面心立方晶鉄ニッケル合金では、炭素の固溶によるメスバウワーパラメーターの変化が小さいことによる⁹⁾。X線回折の結果と合わせると、面心立方晶鉄ニッケル合金系では、炭素の固溶に際し、炭素が固溶した場所に、合金の一成分のみが濃縮されたりしないと結論出来る。

$\text{Ni}(x=1.00)$ は触媒反応中に安定であり、反応に伴い炭素が固溶したり、炭化物が生成したりしなかった。

III-2-3 二相共存合金の挙動

体心立方晶及び面心立方晶二相共存合金 ($0.25 \leq x \leq 0.45$) を触媒として、一酸化炭素の水素化反応を行うと、いずれの合金でも体心立方晶は ϵ' 炭化物へ、また面心立方晶には炭素が固溶し、面心立方晶固溶体へと変化した。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費によることを付記し謝辞を表する。

文 献

- 1) J. A. Amelse, J. B. Butt and L. H. Schwartz: J. Phys. Chem., **82** (1978), 558.
- 2) G. B. Raupp and W. N. Delgass: J. Cat., **58** (1979), 348.
- 3) E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt: J. Cat., **61** (1980), 242.
- 4) E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt: J. Cat., **63** (1980), 404.
- 5) J. W. Niemantsverdriet, A. M. van der Kraan, W. L. van Dijk and H. S. van der Baan: J. Phys. Chem., **84** (1980), 3363.
- 6) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958), 677.
- 7) J. P. Senateur: Ann. Chim., **2** (1967), 103.
- 8) W. B. Peason: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys Vol. 2, Pergamon Press, London (1958), 933.
- 9) M. Shiga, Y. Maeda and Y. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan, **37** (1974), 363.

会 告

第8回表面科学基礎講座

表面・界面分析の基礎と応用

主 催: 日本表面科学会

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

プログラム:

5月24日(水) 表面, 界面分析の基礎

- 表面, 界面分析の物理 東大生研 二瓶 好正
- 表面構造をどのようにして決めるか 東大理 井野 正三
- 最表面の電子構造を観察する (STM 等) 早大理工 市ノ川竹男
- 界面はどのようになっているのか 東大生研 石田 洋一

5月25日(木) 表層の分析

- 電子線マイクロアナライザー (EPMA) 新日鉄 浜田 広樹
- 固体 NMR 化技研 林 繁信
- 電子顕微鏡 (TEM, SEM, EDX) 無機材研 坂東 義雄
- 赤外分光 (FT-IR), ラマン分光 東レリサーチ 石田 英之

5月26日(金) 最表面の分析

- オージェ電子分光法 (AES, SAM) 金材技研 吉原 一紘
- 光電子分光法 (XPS) 静大電子研 福田 安生
- 二次イオン質量分析法 (SIMS) 材料科学技術振興財団 工藤 正博

○表面分析で何がどこまでわかるか

日本電子 最上 明矩

○表面分析のケーススタディ

吉原, 福田, 工藤, 最上

日 時: 平成元年5月24日(水)~26日(金)

会 場: 総評会館 2階

千代田区神田駿河台3-2 TEL 03-253-1771

参加定員: 200名

受講料: 大学・国公立研究所 民間企業

表面科学会会員	25,000円	30,000円
表面科学会賛助会員	—	30,000円
協賛学協会会員	35,000円	40,000円
そ の 他	40,000円	45,000円

(テキスト代を含む)

申込締切: 平成元年5月12日(金)

申込方法: 受講者一名につき一枚の官製ハガキを使用し
て次の項目を記入し, 上記の申し込み先へお申
し込み下さい。

- ①「第8回表面科学基礎講座申し込み」, ②氏名(ふりがな), ③勤務先所属, ④同所在地(〒付記) TEL/FAX, ⑤自宅住所(〒付記) TEL, ⑥連絡先(自宅または勤務先いずれかを指定), ⑦申込資格(本学会会員, 本学会賛助会員, 協賛学協会会員, 非会員の別)

申込先: 〒113 文京区本郷2-40-13

本郷コーポレイション402

日本表面科学会第8回表面科学基礎講座係

TEL 03-812-0266, FAX 03-812-2897