ORIGINALS (2)

CO の水素化における Fe-Co-Ni 系複合金属触媒の物性

石原 達己・江口 浩一・荒井 弘通

九州大学大学院総合理工学研究科 〒816 福岡県春日市春日公園 6-1

(1986 年 6 月 16 日受理)

Catalytic Properties of Iron, Cobalt, and Nickel Ternary System
Catalysts for Carbon Monoxide Hydrogenation

Tatsumi ISHIHARA, Koichi EGUCHI and Hiromichi ARAI

Graduate School of Engineering Sciences, Department of Materials
Science and Technology, Kyusyu University
Kasugakôen 6-1, Kasuga-shi, Fukuoka 816

(Received June 16, 1986)

Catalytic properties of supported Fe, Co, and Ni bimetallic catalysts were examined with XPS, XRD, and IR. From the XPS and catalyst's XRD measurements, it become evident that the reducibility of iron or cobalt was enhanced by alloying with nickel. This reducibility enhancement suggests that hydrogen is easily activated on the catalyst's surface. Infrared spectra of NO adsorbed on bimetallic catalysts depended on the metal composition. The conversion of CO was related with the absorbance of bent-type NO. Adsorption sites of bent-type were expected to be active sites in CO hydrogenation because of its high electron density. The alloying metals increased the absorbance of bent-type resulting in high CO conversion and high selectivity to higher hydrocarbons.

1. はじめに

Shultz-Flory 則に支配される Fischer-Tropsch 合成は生成物分布が広い範囲にわたり経済的に好ましくない。そこで現在 CO の水素化反応では高活性で、しかも望ましい生成物を高選択的に合成する触媒の開発が強く望まれている。担持複合金属触媒は主に金属間の電子的相互作用により、CO の水素化反応において活性、選択性および寿命に著しい効果を及ぼすことがある¹⁾。しかし一酸化炭素の水素化反応に担持複合金属触媒を用いた例は非常に少ない²⁻⁹⁾。SiO₂ 担持触媒では 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、一方反応中にカーバイトを生成し易い。Co は CO 転化率が最も高く、また Ni は Co と Fe に比べてメタンを高選択的に合成する¹⁰⁾。このように触媒作用の異なる第Ⅷ族金属の複合金化により、特徴的な性質を示す新しい系の触媒の開発が期待される。

我々は従来の研究において SiO₂ および TiO₂ に担持

Fig. 1 CO conversion as function of composition in the ternary system of Fe-Co-Ni/SiO₂. (523 K, 1.0 MPa, H₂/CO=1.9, W/F=10 g-cat h/mol)

Fig. 2 Selectivity as a function of composition in the ternary system of Fe-Co-Ni/SiO₂.

した Fe-Co-Ni 系複合金属触媒を用い CO の水素化反応を行なった^{11,12)}。Fe, Co, Ni は複合化することにより活性は向上し、優れた生成物分布が得られる。TiO₂ 担持触媒における CO の転化率は Fe, Co, Ni の全ての合金金属組成領域において SiO₂ 担持触媒より高いが、活性な組成領域は SiO₂ 担持触媒系と殆ど同じ組成であった。Fig. 1 に例として SiO₂ 担持触媒における CO 転化率の金属組成依存性を示す。Co と Ni が多く含まれる組成領域では CO の水素化活性は高く、一方、Fe の多い組成領域では活性は低い。生成物の選択性は担体の種類によらず、主に金属の組成に依存した。Fig. 2 に SiO₂ 担持触媒における生成物分布の金属組成への依存性を示す。Co-Ni 2成分系複合金属触媒では連鎖成長が進み易く、C₂-C₁₁ 選択率は高い。一方、Fe-Co 2成分系複合金属触媒では C₂-C₅ のオレフィンが多く生成した。Fe, Co, Ni が等モル付近と Fe, Ni に富んだ組成の 3成分系複合金属触媒ではメタン生成が多くなった。このように担持 Fe-Co-Ni 系複合金属触媒では、活性および選択性は金属組成により強く影響されることがわかった。本研究では上述したように単一金属触媒に比べはるかに優れた活性と選択性を有する Fe-Co-Ni 系複合金属触媒における金属の物性を光電子分光法 (XPS), X線回折法 (XRD), 吸着 NO を用いた赤外吸収法 (IR) で調べ、CO の水素化反応との関係について検討した。

2. 実験

2.1 触媒調製

SiO₂ は Aerosil 380 (日本エアロジル社製, BET 表面積 380 m²/g) を用い, TiO₂ は四塩化チタン (TiCl₄) の加水分解により調製した (BET 表面積 43 m²/g)。担持複合金属触媒は全金属担持量が合わせて 10 wt% になるように当量計算した Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O 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。蒸発乾固後, 383 K で 12 h 乾燥した。触媒は錠剤成型器で 20 mmφ のディスク状に圧縮 (200 kg/m²) 成型した後, 粉碎し, 10-20 メッシュにそろえた。その後, 573 K 4時間, 空気気流中で焼成した後, 573 K 2時間および 673 K 2時間の水素還元を行なった。

2.2 吸着 NO の IR 測定

吸着 NO の IR 測定は窓材に CaF₂ を用いたパイレックス製セルを用い, 透過法で行なった。セルは真空系とボールジョイントで連結しており, 0.67 Pa まで真空排気が行なえる。また測定部の上部に電気炉を備えており, 触媒を移動し, 所定の温度処理も行なえる。赤外分光器には日本分光(株)製 IR-810 を用いた。還元後の触媒約 30 mg を 20 mmφ のディスク状に圧縮成型した後, 前処理として 400°C, 3時間, 0.67 Pa で真空排気を行なった。その後, 室温まで冷却し, 触媒自身の IR 測定を行ない, バックグラウンドとした。室温で, NO 約 4 kPa を導入し, 100°C, 30 分間加熱後, 室温まで冷却し, NO 排気後, IR 測定を行ない吸着 NO の IR スペクトルを得た。吸着 NO の吸収スペクトルはいずれも触媒のバックグラウンドを差し引いて示した。

3. 結果および考察

3.1 担持金属の状態

Fe の昇華熱は他の金属と比較して小さく, Fe を含む複合金属では Fe の Surface Segregation が多数報告されている^{9,13)}。Fe は金属への還元反応の標準ギブス自由エネルギー (ΔG°) も Co, Ni に比較して大きく, 容易に酸化物になる¹⁴⁾。このため, Fe を含有する複合金属では, Fe の状態分析は非常に重要となる。本研究では複合金属触媒の表面における各金属成分の状態を光電子分光法 (XPS) および X線回折法 (XRD) により調べた。

XPS は線源に Mg Kα を用い, 10 wt% および 50 wt% 担持複合金属触媒の各金属の 2p_{3/2} レベルについて測定を行なった。測定前に表面不純物層を取り除くために 10 分間 Ar スパッタを行なった。測定後金を蒸着し, Binding Energy の補正を行なった。

Fig. 3 XPS spectra of Fe $2p_{3/2}$ over TiO_2 -supported Fe-Co-Ni alloy catalysts. a: Fe (10 wt%) b: 50Fe50Co (10 wt%) c: 50Fe50Ni (10 wt%) d: 50Fe50Co(50 wt%) e: 50Fe50Ni(50 wt%) f: 33Fe33Co33Ni(50 wt%)

Fe を含有する TiO_2 担持触媒における XPS スペクトルは **Fig. 3** に示すように、707 eV に 0 価、710 eV に 3 価に帰属されるピークが現われた。Fe/ TiO_2 では 707 eV の 0 価のピークは小さく、大部分は 3 価であった。しかし、10 wt% および 50 wt% の 50 Fe 50 Co および 50 Fe 50 Ni 複合金属では 710 eV の 3 価のピークは小さく、大部分 707 eV の Fe^0 ピークなので Fe は金属状態で存在することを示している。この結果から Fe は Co, Ni との複合化により還元され易くなることがわかった。XPS の結果から、Co, Ni は単独金属および複合金属のいずれも 0 価の状態であった。さらに X 線回折法により SiO_2 と TiO_2 担持複合金属触媒の結晶状態について検討した。その結果、 SiO_2 担持では Fe と Co, TiO_2 担持では Fe がそれぞれ Fe_3O_4 および CoO の酸化状態であった。しかし、複合化により酸化物の X 線回折ピークは消失した。このように X 線回折の結果と XPS の結果とは非常によい一致を示した。以上の結果より Fe, Co, Ni の複合化により還元性の向上が明らかになった。このような金属の複合化により還元され易くなる例は既に数例報告されている。Butt らは SiO_2 担持 Fe-Ni 系複合金属触媒における酸化還元サイクルを Mössbauer 分光法等を用い検討し、Ni は Fe の還元を促進することを見い出している⁹⁾。さらに Cu-Pt や Cu-Pd においても Pd および Pt により Cu の還元性向上が報告されて

いる¹⁴⁾。現在のところ複合化による還元性向上の原因はより還元されやすい Ni, Pt もしくは Pd 等が水素を活性化し、還元されにくい Fe, Cu に供給するためであろうと考えられている。我々は H_2 と CO の昇温脱離の結果から、担持 Fe-Co-Ni 系複合金属触媒による CO の水素化反応は H_2 の活性化が CO の水素化活性の重要な因子であると報告した¹²⁾。単独金属触媒に比べ Fe, Co Ni 系複合金属触媒では H_2 は活性化されやすい。このため Fe, Co, Ni 相互の複合化により金属の還元性は向上し、また高い CO 水素化活性を示すものと考えられる。

3.2 SiO_2 担持複合金属触媒の吸着サイトの状態

NO 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 π^* 軌道に不対電子 1 個を持ち HOMO となる点にある¹⁷⁾。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も存在する。したがって 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。本研究では吸着 NO の IR スペクトルより SiO_2 担持複合金属触媒の電子状態を明らかにし、CO の水素化反応との関連について検討した。

3.2.1 Co-Ni 系複合金属触媒

75Ni 25 Co/ SiO_2 触媒上の吸着 NO の IR 吸収帯は **Fig. 4** に示すように 1875 cm^{-1} と 1790 cm^{-1} に現われた。昇温排気を行なうと、1790 cm^{-1} の吸収帯は 200°C ではほぼ消失してしまうのに対し、1875 cm^{-1} の吸収帯は

Fig. 4 IR spectra of adsorbed NO after evacuation at various temperature over 75Ni25Co/ SiO_2 . a: at room temperature b: at 100°C c: at 200°C d: at 300°C

Table 1 Identification of adsorbed NO species over SiO₂-supported Fe, Co, and Ni bimetallic alloy catalysts.

	Linear type (cm ⁻¹)	Bent type (cm ⁻¹)	Unknown (cm ⁻¹)
Fe-Co			
Fe	1915	1827	1760
75Fe25Co	1888	1809	
50Fe50Co	1882	1805	
25Fe75Co	1880	1795	
Co	1880	1790	
Co-Ni			
Co	1880	1790	
75Co25Ni	1883	1800	
50Co50Ni	1865	1788	
25Co75Ni	1875	1790	
Ni	1875	1845	
Ni-Fe			
Ni	1875	1845	
75Ni25Fe	1878	1827	
50Ni50Fe	1874	1823	1748
25Ni75Fe		1820	1755
Fe	1915	1827	1760

300°C 排気後も残存している。したがって、1790 cm⁻¹, 1875 cm⁻¹ 付近の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 軌道より電子が NO の π^* 軌道に供与される還元状態を表わす 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わす Linear 型吸着種 (NO⁺) がある¹⁷⁾。従来の研究より吸着 NO 種において 1900-1700 cm⁻¹ は Linear 型、1720-1520 cm⁻¹ は Bent 型にそれぞれ帰属されている。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にシフトする。本研究においては吸収波数の値から、1790 cm⁻¹ の吸収帯は Bent 型、1875 cm⁻¹ の吸収帯は Linear 型の吸着種に帰属した^{18,19)}。

Table 1 に示すように、Co-Ni 系においては Ni 含有量を増加しても、Bent 型、Linear 型ともに吸着 NO 種の吸収波数には変化はなかった。一方、Bent 型、Linear 型の吸収強度は **Fig. 5** に示すように Ni の含有量が増加するに伴い両者とも増加した。しかし、Bent 型と比較し、Linear 型の吸収強度の増加の方が著しい。**Fig. 5e** に示すように Ni/SiO₂ における NO の吸着種は殆ど Linear 型である。したがって Ni の含有量が増加するとともに複合金属は Ni の強い影響を受け、Linear 型の吸収強度が強くなると考えられる。

Fig. 5 IR spectra of adsorbed NO over SiO₂-supported Co-Ni bimetallic alloy catalysts. a: Co b: 75Co25Ni c: 50Co50Ni d: 25Co75Ni e: Ni **Fig. 6** IR spectra of adsorbed NO over SiO₂-supported Fe-Co bimetallic alloy catalysts. a: Fe b: 75Fe25Co c: 50Fe50Co d: 25Fe75Co e: Co

3.2.2 Fe-Co 系複合金属触媒

SiO₂ 担持 Fe-Co 系複合金属触媒における吸着 NO の IR スペクトルは Co-Ni 系と同様に 1800 cm⁻¹ 付近と 1880 cm⁻¹ 付近に2つの吸収帯が現われ、それぞれを Bent 型, Linear 型の吸着種の吸収帯に帰属した (Fig. 6)。Table 1 に示すように 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 型の吸収波数は両者とも低波数側へとシフトした。これは触媒から吸着 NO 種への電子供与の増加を示している。この結果は Co 含有量の増加とともに複合金属の電子密度の増加, すなわち還元状態の強化を示している。この点で Co の添加はカリウムなどのアルカリ金属の添加効果に類似している。Fe-Co 系複合金属触媒では Co の添加により, Fe 金属の電子密度が増加するため CO への逆供与が増し, CO は解離, 活性化されやすくなると考えられる。このため, Fe-Co 系複合金属触媒では活性な吸着 H₂ 量に比較し, 活性な吸着 CO 量が多くなり, オレフィンを高い選択率で合成するものと理解される。

3.2.3 Fe-Ni 系複合金属触媒

SiO₂ 担持 Fe-Ni 系複合金属触媒における吸着 NO のスペクトルも 1880 cm⁻¹ と 1800 cm⁻¹ に吸収帯が現われ、それぞれを Linear 型, Bent 型に帰属した。さらに Fe を多く含有した触媒では 1750 cm⁻¹ にも新しい吸収帯が現われた。Table 1 に示すように Fe-Ni 系では Fe の含有量による吸着種の吸収波数のシフトは認められなかった。Fig. 7 に示すように Fe-Ni 系では Fe の含有量の増加とともに 1880 cm⁻¹ 付近の Linear 型の吸収強度が小さくなり, 1750 cm⁻¹ 付近に新しい吸収帯が現われた。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わ

Fig. 7 IR spectra of adsorbed NO over SiO₂-supported Ni-Fe bimetallic alloy catalysts. a: Ni b: 75Ni25Fe c: 50Ni50Fe d: 25Ni75Fe e: Fe

れる。したがって Fe の含有量が増えるにしたがい複合金属は Fe に強く影響され, 複合金属触媒の物性が Fe に近づくことを示している。

3.2.4 吸着サイトの状態と CO の水素化反応

Fig. 5, 6, 7 に示すように金属の組み合わせの違いにより吸着 NO の IR スペクトルは大きく異なる。これは組成変化による金属の電子状態の大きな変化を示してい

Fig. 8 Relation between CO conversion and absorbance of adsorbed Bent-type NO bands over bimetallic catalysts on SiO₂ as a function of composition.

る。こうした金属組成による電子状態の変化により CO の水素化活性と選択性は大きく影響を受けることを示唆している。しかもいずれの触媒系においても吸収帯の強度は金属組成に強く依存している。特に、Bent 型吸収帯は全ての複合金属触媒の吸着 NO の IR スペクトルに現われた。

Fig. 8 に各触媒系における Bent 型の吸収帯の吸収強度と CO 転化率を金属組成に対しプロットした。この図から Bent 型の吸収強度と CO 転化率は非常によい相関を示すことがわかる。Bent 型吸着量の多い場合は金属の電子濃度の高い状態を示している。即ち還元状態ほど金属の d 軌道から吸着分子への逆供与が増加しているので、H₂ と CO は金属に強く吸着する。このため H₂ と CO は電子濃度の高いサイト上では解離し易く、かつ活性化され易くなる。したがって、電子濃度の高い Bent 型吸着サイトは CO の水素化反応においては重要な反応サイトと考えられる。Fig. 8 に示すように Fe, Co, Ni 相互の複合化により Bent 型吸着サイト数が増加する触媒は活性が向上し、しかも連鎖成長が促進されることが考えられる。

4. 結 言

担持 Fe-Co-Ni 系複合金属触媒の物性を XPS, XRD, IR により検討し、次のような知見を得た。

1) Fe, Co は Ni との複合化により金属への還元性が向上する。複合金属触媒では、Fe, Co, Ni はいずれも金属状態であることが確認された。還元性の向上は複合化により水素が活性化され易くなるためと理解される。一方、水素が活性化され易いので、Fe-Co-Ni 系複合金属触媒は優れた水素活性化能を示す。

2) NO を Probe Molecule として SiO₂ 担持複合金属触媒の電子状態について検討を行なった。金属の組み合わせの違いにより吸着 NO の IR スペクトルは吸収波数、吸収強度いずれも顕著に変化した。これは金属の電子状態が大きく変化することを反映している。いずれの触媒系においても Bent 型吸着種の吸収強度と CO 転化率は良い相関を示すことを明らかにした。電子状態の

高い Bent 型吸着サイトは CO の水素化反応では反応に関係する重要なサイトとなると考えられる。Fe, Co, Ni 相互の複合化によりこの活性サイト数が増加するため、CO の水素化反応において、Fe, Co, Ni 系複合金属触媒はそれぞれの単一金属触媒に比べ優れた活性、選択性を示すと考えられる。

文 献

- 1) R. Burch: Acc. Chem. Res. **1982**, 24 (1982).
- 2) W. N. Delgass, G. L. Ott and T. Fleisch: J. Catal. **60**, 394 (1979).
- 3) G. L. Ott, T. Fleisch and W. N. Delgass: J. Catal. **65**, 253 (1980).
- 4) R. M. Stanfield and W. N. Delgass: J. Catal. **72**, 37 (1981).
- 5) E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt: J. Catal. **72**, 37 (1981).
- 6) E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt: J. Catal. **63**, 404 (1980).
- 7) J. A. Amelse, L. H. Schwartz and J. B. Butt: J. Catal. **72**, 95 (1980).
- 8) K. B. Arcuri, L. H. Schwartz, R. D. Piotrowski and J. B. Butt: J. Catal. **85**, 349 (1984).
- 9) M. Nakamura, B. Y. Hou and H. Wise: "Proc. 7th. Inter. Congr. Catal." (Tokyo, 1981) p 432.
- 10) A. T. Bell: Catal. Rev. Eng. **23**, 203 (1981).
- 11) H. Arai, K. Mitsuishi and T. Seiyama: Chem. Lett. **1984**, 1291.
- 12) 石原達己, 江口浩一, 荒井弘通: 触媒 **27**, 407 (1985).
- 13) M. J. Kelley and V. Ponec: Prog. in Surf. Sci. **11**, 139 (1981).
- 14) B. D. Macnicol: Catal. Rev.-Sci. Eng. **24**, 233 (1982).
- 15) X. Z. Jiang, S. T. Stevenson and J. A. Dumesic: J. Catal. **91**, 11 (1985).
- 16) X. Z. Jiang, S. J. Stevenson, J. A. Dumesic, T. F. Kelly and R. J. Carson: J. Phys. Chem. **88**, 6191 (1984).
- 17) 荒井弘通: 表面 **14**, 427 (1976).
- 18) H. Arai and H. Tominaga: J. Catal. **43**, 131 (1976).
- 19) H. Niiyama and E. Echigoya: J. Catal. **38**, 238 (1975).