酸化チタン(IV)担持貴金属触媒の一酸化炭素

水素化触媒活性と一酸化炭素活性化能

(1987年6月13日受理)

持田 勲*・池山信秀**・藤津 博

TiO₂ に担持した Rh, Pd および Ru の3種の貴金属触媒について, CO 水素化反応における触媒活性を調べ, 触媒活性の差異の要因について検討した。いずれの触媒活性も還元温度の影響を受け, Rh, Pd 両触媒は 400°C 還元が 200, 500°C 還元より高活性を示すのに対して, Ru 触媒では 200°C 還元が最高活性を与えた。こうした還元温度の影響にかかわらず, 触媒活性序列は, Rh>Ru>Pd であった。400°C 還元の触媒の H₂, CO に対する反応温度付近での吸着能はいずれも Rh>Pd>Ru で, 不可逆吸着 CO 量も同序列となり, いずれも触媒活性序列とは一致しない。不可逆吸着 CO の 200°C での水素との反応性を IR により調べた結果, メタンへの転換速度は Rh>Ru>Pd の順となり, Rh では触媒反応速度の 20 倍以上, Ru, Pd ではほぼ同程度の速度が得られた。ここで, Ru, Pd 両触媒では不可逆吸着 CO の大部分が表面炭素に転換されることが明らかとなり, 水素の表面炭素生成促進効果が確認された。こうして生成した表面炭素は Pd 触媒の場合強い触媒毒となる。一方, これらの触媒のアセトンに対する水素化活性は CO 水素化の活性と必ずしも相関せず, Ru>Rh>Pd の序列となるが, 触媒間の差は小さい。これらの結果から Rh, Ru, Pd 触媒では少なくとも反応初期においては不可逆吸着 CO が反応活性種であり, その活性化能が触媒活性に対して重要な因子であると思われる。

1 緒 言

近年, 一酸化炭素を水素化して目的の生成物を高活性で高選択的に得るための触媒の研究が盛んに行なわれている。その中でも, Ru, Rh, Pd, Ni, Co などの担持金属触媒が注目されている^{1)~30)}。これらの有効な触媒を用いた合成ガス (CO+H₂) から

の反応における生成物分布では, Rh がエタノール, 酢酸などの C₂ 含酸素化合物, Pd がメタノールをそれぞれ高選択率で生成

- 九州大学機能物質科学研究所, 816 春日市春日公園
 ** 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻, 816 春日市春日公園
- 1) M. A. Vannice, *J. Catal.*, **50**, 228(1977).
 - 2) M. A. Vannice, R. L. Garten, *ibid.*, **56**, 236(1979).
 - 3) M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2268, 2278(1978).
 - 4) M. A. Vannice, "Pan-Pacific Synfuels Conference, Abstract", Vol. 1, (1982) p. 208.
 - 5) E. Kikuchi, H. Nomura, M. Matsumoto, Y. Morita, "Pan-Pacific Synfuels Conference, Abstract", Vol. 1, (1982) p. 216.
 - 6) F. Solymosi, I. Tombacz, M. Kocsis, *J. Catal.*, **75**, 78(1982).
 - 7) A. Erdoheilyi, F. Solymosi, *ibid.*, **84**, 446(1983).
 - 8) J. M. Drisen, E. K. Poels, J. P. Hinderman, V. Ponc, *ibid.*, **82**, 26(1983).
 - 9) U. Murakami, T. Hattori, K. Mori, *Catalyst (Shokubai)*, **59**, 4517(1985).
 - 10) S. R. Morris, R. B. Mayes, P. B. Wells, R. Whyman, *J. Catal.*, **96**, 23(1985).
 - 11) H. Fujitsu, N. Ikeyama, Y. Shigaki, I. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1849(1985).

- 12) H. Brumeger, F. Delaglio, J. Goodisman, M. G. Phillips, J. A. Schwarz, Disen., *J. Catal.*, **92**, 199(1985).
- 13) H. Miessner, S. Naito, K. Tamaru, *ibid.*, **94**, 300(1985).
- 14) P. Winslow, A. T. Bell, *ibid.*, **94**, 385(1985).
- 15) F. T. Schepers, J. G. Senden, E. H. Broekhoven, V. Ponc, *ibid.*, **94**, 400(1985).
- 16) J. B. Powell, S. H. Langer, *ibid.*, **94**, 566(1985).
- 17) F. Solymosi, *ibid.*, **94**, 581(1985).
- 18) T. Okuhara, H. Tamura, M. Misono, *ibid.*, **95**, 41(1985).
- 19) F. Solymosi, I. Tombacz, J. Koszta, *ibid.*, **95**, 578(1985).
- 20) T. C. Chang, J. J. Chen, C. T. Yeh, *ibid.*, **96**, 51(1985).
- 21) J. S. Rieck, A. T. Bell, *ibid.*, **96**, 88(1985).
- 22) C. D. Agnol, A. Gervasini, F. Morazzoni, F. Pinna, F. Strukul, L. Zanderighi, *ibid.*, **96**, 106(1985).
- 23) D. G. Blackmond, E. I. Ko, *ibid.*, **96**, 210(1985).
- 24) B. Raupp, J. A. Dumesic, *ibid.*, **96**, 597(1985).
- 25) J. S. Rieck, A. T. Bell, *ibid.*, **99**, 262(1986).
- 26) J. S. Rieck, A. T. Bell, *ibid.*, **99**, 278(1986).
- 27) S. Zhong, *ibid.*, **100**, 270(1986).
- 28) H. Fujitsu, N. Ikeyama, I. Mochida, *ibid.*, **100**, 279(1986).
- 29) X. Z. Jiang, B. H. Song, Y. Chen, Y. W. Wang, *ibid.*, **102**, 257(1986).
- 30) I. Mochida, N. Ikeyama, H. Fujitsu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, in press.

し, また, Ni はメタン, Ru は長鎖炭化水素を優先的に生成することはよく知られている。さらに, これらの金属触媒のうち, Rh, Ru は本反応において高い触媒活性を示すことも知られている¹⁾。

一方, これら金属の触媒性能が, 担体に強く影響されることも広く認められている⁽⁷⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾。たとえば, 担体に SiO_2 , Al_2O_3 および TiO_2 を用いると, 担持金属触媒の同反応における活性は, TiO_2 を担体とした場合もっとも高く, $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ の順に減少し, SiO_2 担体では最低の活性を示す傾向が広く認められている⁽⁷⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾。そこで, このような各金属種間でいちじるしく相違する活性, 選択性の原因を解明するためにこれら触媒個々について吸着能, 反応速度論が検討されているが, 金属種の活性, 選択性の相違が金属あるいは担体のどのような性質に起因するのかについてはかならずしも明らかでない。

本研究では同一の TiO_2 に担持した3種の貴金属触媒 (Rh, Pd, Ru) の CO-H_2 反応における触媒活性, 選択性, Boudouard 反応活性, CO および H_2 吸着能および吸着種, 反応条件下での不可逆吸着 CO 種および析出炭素の水素に対する反応性, さらにはアセトンの水素化反応に対する活性を比較検討した。触媒機能に関するこのような一連の比較により, 触媒金属種の反応論の立場から議論した。さらに還元温度の触媒機能に対する影響も調べ, 金属-担体間相互作用についても考察した。

2 実 験

2.1 触媒調製

TiO_2 担体には P-25 (日本アエロジル(株), $50 \text{ m}^2/\text{g}$) を用いた。貴金属触媒は各塩化物 (RhCl_3 , RuCl_3 , PdCl_2) から調製した。Rh 触媒 (4.6 wt%) はメタノールを溶媒として含浸法で, また, Ru, Pd 触媒 (2 wt%) は $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -HCl を溶媒として, wet 法²¹⁾により担持した。触媒は反応前に反応管内で, 200, 400 および 500°C で2時間還元 (以下 Me/TiO_2 -200, -400 および -500 と略記する) し, 200°C で排気した。

2.2 反 応

反応は閉鎖循環装置を用いて行なった。反応条件は, 触媒量 0.5 g (3 g SiC で希釈) CO および H_2 圧, 200 および 400 Torr, 反応温度 200 および 250°C とし, メタン以外の生成物は -196°C でトラップした。 CO および生成物の分析はガスクロマトグラフにより行ない, 初期反応速度は CO 転化率 (30% 以下) から算出した。

2.3 H_2 , CO の吸着測定

H_2 の吸着測定は室温, 200 および 250°C で行なった。吸着量は得られた等温吸着線の直線部分を平衡圧 0 に外挿して求めた³¹⁾。

CO の吸着測定は, 室温および 200°C で行なった。平衡圧 200 Torr での CO 吸着量を総吸着量とした。引きつづき測定温度で1時間排気処理を行なったのち, 再度吸着測定を行ない得られた平衡圧 200 Torr での吸着量を可逆吸着量とし, 総吸着量と可逆吸着量との差を不可逆吸着量とした。

2.4 吸着 CO 種の IR 測定と不可逆 CO の反応性

吸着 CO 種の IR スペクトルは, 閉鎖循環系に連結した IR

セル (CaF_2 窓) を用い, ディスク状に成型した触媒 (0.1 g) を *in situ* で還元後, 200°C で CO 200 Torr を導入し FT-IR (JEOL, JIR-03 F) を用いて測定した。

不可逆吸着の CO の反応性は, 200°C で H_2 を 400 Torr 導入し, 導入後1秒で IR スペクトルを測定し, 残存する不可逆吸着 CO 量を求めた。生成物はガスクロマトグラフおよび質量分析計により分析し, IR スペクトルから求めた不可逆吸着 CO 転化率と生成物とから, メタンおよび表面炭素 ($\text{C}_{\text{surf.}}$) への転換速度を算出した。

2.5 Boudouard 反応活性および表面炭素の反応性

Boudouard 反応: ($2 \text{ CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{surf.}}$) は, 反応温度 250°C で, CO 200 Torr 存在下, 1時間行ない, 生成した CO_2 をガスクロマトグラフにより分析し, 反応速度および表面炭素量を決定した。

Boudouard 反応により得られる表面炭素を $\text{C}_{\text{surf.}}/\text{Me} = 0.06$ に規定して, 250°C で H_2 400 Torr を導入し, 導入後, 10秒での生成物の分析から, 同炭素の転換速度を算出した。不可逆吸着 CO と H_2 との反応により生成した表面炭素の反応性は, 200°C で H_2 400 Torr を導入して測定した。

2.6 アセトンの水素化活性

アセトンの水素化反応には水素をキャリアーガスとするパルス法を用いた。触媒量を 0.05 g, ガス流速を $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ とし, 反応温度は 20~100°C とした。生成したイソプロピルアルコールおよび未反応アセトンはガスクロマトグラフ (充填カラム PEG-6000) により, 定量した。

3 結 果

3.1 触媒活性, 選択性

表1に反応温度 250°C における各種触媒上での CO-H_2 反応の速度および生成物分布を示した。各触媒の最高活性を比較すると, Rh/TiO_2 が $1360 \text{ mmol CO/g-Rh} \cdot \text{h}$ のもっとも高い活性を示し⁽¹⁾⁽²⁸⁾, $\text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{TiO}_2$ の順に減少した。さきに報告したように⁽²⁸⁾, 400°C で還元した Rh/TiO_2 は 200 あるいは 500°C で還元したものにくらべて高い活性を示した。Pd/ TiO_2 も 400°C での還元でもっとも高い活性を示した。一方, Ru/ TiO_2 では還元温度が高くなるほど, 活性は低下した。これに対して, 菊地ら³⁾は還元温度が高くなると活性が向上することを報告している。このように還元温度は貴金属触媒の活性にかなり影響することが認められた。

各触媒はそれぞれ特徴的な炭化水素生成物分布を示した。Pd/ TiO_2 は還元温度によらずメタンが約 70% 生成した。残り 20 wt% が低級パラフィン ($\text{C}_2 \sim \text{C}_4$), 10 wt% が CO_2 であった。 C_5 以上の炭化水素およびオレフィンの生成は認められなかった。これに対して Ru/ TiO_2 では, メタンの生成は 10 wt% と少なく, $\text{C}_2 \sim \text{C}_7$ の炭化水素が約 80 wt% を占め, その大部分 (80%) がオレフィンであった。Rh/ TiO_2 は Pd/ TiO_2 と Ru/ TiO_2 との中間の生成物分布を示し, メタンが 40 wt% を占め, $\text{C}_2 \sim \text{C}_7$ が 55 wt% で, うち 60 wt% がオレフィンであった。このような生成物分布は従来の報告とおおむね一致する。いずれの触媒においても, 生成物分布は還元温度にあまり影響されなかった。

高活性であった Rh/ TiO_2 と Ru/ TiO_2 の反応温度 200°C での触媒能を表2に示した。250°C での反応速度と比較すると, 両触

31) S. T. Tauster, S. L. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 170 (1978).

Table 1 Catalytic activity of Ph/TiO₂^{a)}, Pd/TiO₂^{b)}, and Ru/TiO₂^{c)} for CO-H₂ reaction^{d)} at 250°C

Cat.	Reduct. temp (°C)	Rate ^{e)}	Selectivity (C. T. %)				O. C. ^{f)} (%)	C. B. ^{g)} (%)
			C ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₇	CO ₂		
Rh/TiO ₂	200	1180	30	47	18	3	66	99
	400	1360	38	32	15	2	63	95
	500	990	30	33	17	3	55	93
Pd/TiO ₂	200	40	68	17	0	11	0	96
	400	60	69	18	0	11	0	98
	500	40	75	10	0	11	0	96
Ru/TiO ₂	400	650	10	59	19	1	84	89

a) 4.6 wt% Rh/TiO₂.b) 2.0 wt% Pd/TiO₂.c) 2.0 wt% Ru/TiO₂.d) CO/H₂=200/400 (Torr).

e) mmol CO/g-Me·h.

f) Olefin content.

g) Carbon balance.

Table 2 Catalytic activity of Rh/TiO₂ and Ru/TiO₂ for CO-H₂ reaction at 200°C^{a)}

Cat.	Reduct. temp (°C)	Rate ^{b)}	Selectivity (C. T. %)				O. C. ^{c)} (%)	C. B. ^{d)} (%)
			C ₁	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₇	CO ₂		
Rh/TiO ₂	200	130	17	41	40	1	81	99
	400	182	24	32	19	2	60	77
	500	107	23	42	13	1	57	79
Ru/TiO ₂	200	100	7	48	31	2	87	88
	400	80	9	48	28	2	78	86
	500	45	5	40	38	1	92	85

a) CO/H₂=200/400 (Torr).

b) mmol CO/g-Me·h.

c) Olefin content.

d) Carbon balance.

Table 3 Adsorption abilities of the catalysts

Cat.	Reduct. temp (°C)	H/Me			CO/Me ^{a)}	
		rt	200°C	250°C	rt	200°C (Rev./Irrev.)
Rh/TiO ₂	200	0.54	0.17	0.17	0.52	0.31 (0.14/0.17)
	400	0.23	0.16	0.16	0.32	0.33 (0.12/0.21)
	500	0.05	0.13	0.13	0.08	0.12 (0.03/0.09)
Pd/TiO ₂	200	0.73	0.31	0.32	0.78	0.20 (0.11/0.09)
	400	0.46	0.16	0.17	0.51	0.14 (0.05/0.09)
	500	0.06	0.05	0.04	0.46	0.03 (0.02/0.01)
Ru/TiO ₂	200	0.08	0.08	0.07	0.29	0.29 (0.18/0.11)
	400	0.03	0.03	0.03	0.21	0.08 (0.04/0.04)
	500	0.03	0.03	0.03	0.17	0.06 (0.04/0.02)

a) P_{CO} Equilibrium=200 Torr, Rev./Irrev.: Amounts of reversibly adsorbed CO and irreversibly adsorbed CO.

媒とも活性は 1/7 程度に低下する。活性化エネルギーは Rh/TiO₂ で 19.8 kcal/mol, Ru/TiO₂ で 20.6 kcal/mol と計算される。生成物分布を比較すると, Rh/TiO₂ ではメタンの生成が抑制され, 長鎖炭化水素の生成が促進された。オレフィン分率にはいじりしい差は認められなかった。これに対して, Ru/TiO₂ ではメタン収率に変化はないものの, C₂~C₄ が減少し, C₅~C₇ の生

成が促進された。オレフィン分率には変化が認められなかった。

3.2 吸着能

表 3 に各触媒上での H₂ および CO の吸着量を示した。

H₂ 吸着: Ru/TiO₂ は, わずかに水素を吸着する。200°C で還元した触媒は, 室温, 200, 250°C の測定温度でいずれも H/Ru=0.08 の吸着を示した。還元温度を 400 および 500°C とすると H/Ru=0.03 に低下した。これに対して, Rh, Pd 触媒はかなりの水素を吸着する。本研究の条件内では Pd が Rh より大き

32) M. Ichikawa, *Shokubai*, 21, 253(1979).33) M. A. Vannice, *J. Catal.*, 74, 199(1982).

Table 4 Reactivity of irreversibly adsorbed CO against H₂^{a)}

Cat. ^{b)}	Conv. of irrev. CO (%)	Products	Rate ^{c)}			C _{surf.} /Me	Irrev. CO/Me ^{d)}
			Irrev. CO to CH ₄	Irrev. CO to C _{surf.}	C _{surf.} to CH ₄		
Rh/TiO ₂	100	CH ₄	>5000	—	—	—	0.21
Pd/TiO ₂	100	CH ₄ /C _{surf.} = 3/97	90	2900	10	0.09	0.00
Ru/TiO ₂	100	CH ₄ /C _{surf.} = 10/90	100	900	15	0.04	0.02

a) React. temp: 200°C, Pressure of H₂: 400 Torr, React. time: 1 s.

b) Reduced at 400°C for 2 h and evacuated at 200°C for 1 h.

c) mmol CO/g-Me·h or mmol C_{surf.}/g-Me·h.d) Amount of irreversibly adsorbed CO at 200°C after the measurement of reactivity of the adsorbed CO with H₂ at 200°C. Fig.1 IR Spectra of adsorbed CO over noble metal catalysts supported on TiO₂ at 200°C

(a): Under CO pressure of 200 Torr

(b): After evacuation at 200 °C for 1 h

な吸着能を示した。ともに還元温度が高くなると、吸着量は顕著に減少するが、室温での吸着の差がもっとも大きく、反応温度付近では小さくなる。さきにも報告したように²⁸⁾, 500°C で還元した Rh/TiO₂-500 は例外で、反応温度での吸着量が室温でのそれより大きい。

CO 吸着: 室温での CO の全吸着量は Pd/TiO₂>Rh/TiO₂>Ru/TiO₂ の順で減少した。同吸着量はすべての触媒で還元温度が高くなると減少した。反応温度付近での CO の吸着量は室温での吸着量にくらべて減少し、吸着量は Rh/TiO₂>Pd/TiO₂>Ru/TiO₂ と、Rh が Pd 触媒より大吸着量を表わした。

一方、200°C での不可逆吸着 CO 量は Rh/TiO₂>Pd/TiO₂>Ru/TiO₂ の順に減少した。

3.3 吸着 CO の IR スペクトル

200°C で触媒上に吸着した CO の IR スペクトルを図 1 に示した。Rh/TiO₂, Pd/TiO₂ および Ru/TiO₂ では CO 圧 200 Torr 存在下で、2170 cm⁻¹ に物理型吸着種 (P), 2100~2000 cm⁻¹ に直線型吸着種 (L) および 1900 cm⁻¹ 付近に橋かけ型吸着種 (B) が認められた。

200°C で 1 時間排気後得られる不可逆 CO 吸着種は Rh/TiO₂ 触媒で (L), (B), Pd/TiO₂ および Ru/TiO₂ 触媒で (L) がそれぞれ認められた。不可逆吸着 CO 量は Rh/TiO₂>Pd/TiO₂>Ru/TiO₂ の順である。全吸着量, 不可逆吸着 CO の吸収強度は

容量法で測定した CO 吸着量によく対応している。

3.4 不可逆吸着 CO 種の H₂ に対する反応性

不可逆吸着 CO 種に 200°C で、H₂ を 400 Torr 導入すると、1 秒以内にすべての触媒で同吸着種が消失することが IR により認められた。結果を表 4 にまとめた。

反応生成物は Rh/TiO₂ 触媒ではすべてメタンで、表面炭素の生成は認められなかった。一方、Pd/TiO₂, Ru/TiO₂ では不可逆吸着種の 3 および 10% がそれぞれメタンに転化し、残りの大部分 97 および 90% は触媒表面に残存する炭素に転換される。また、同条件下では CO₂ の生成は認められなかった。これらの結果から同吸着種のメタンへの転換反応速度は

Rh/TiO₂: 5000 mmol CO/g-Rh·h 以上

Pd/TiO₂: 90 mmol CO/g-Pd·h

Ru/TiO₂: 100 mmol CO/g-Ru·h

と算出できる。

Pd/TiO₂ および Ru/TiO₂ の吸着 CO の表面炭素への転換速度はそれぞれ 2900, 900 mmol CO/g-Me·h 以上となる。

Pd/TiO₂, Ru/TiO₂ に対する炭素被覆率 (C_{surf.}/Me) はそれぞれ 0.09, 0.04 であった。表面に炭素を析出させたのち、排気し、再度同条件下で CO の吸着を調べた。Rh/TiO₂ 触媒では新しくつくった触媒と比較して CO の可逆および不可逆吸着量に変化はない。一方、Pd/TiO₂, Ru/TiO₂ では不可逆吸着 CO 量がいちじるしく減少した。CO_{irr.}/Me は Ru/TiO₂ で炭素析出以前の値 0.04 から 0.02 へ、Pd/TiO₂ では 0.09 からゼロになった。

このようにして生成した表面炭素に水素を導入するとメタンが生成する。メタンへの転換速度は Pd/TiO₂, Ru/TiO₂ でそれぞれ 10 および 15 mmol C_{surf.}/g-Me·h であった。

3.5 Boudouard 反応活性と生成炭素の反応性

Rh/TiO₂, Ru/TiO₂ および Pd/TiO₂ の 3 種の触媒を用いて CO 200 Torr, 反応温度 250°C での, Boudouard 反応の結果を表 5 に示した。Boudouard 反応の活性序列は, Rh≥Ru≥Pd であるが、触媒間の活性の差はいちじるしく小さい。

それぞれの触媒表面上に析出する炭素の量を C_{surf.}/Me=0.06 に規定し、その炭素の水素に対する反応性を調べた。250°C で H₂ 400 Torr を導入すると、10 秒以内に Rh, Ru および Pd 触媒上の炭素がそれぞれ 52, 24, 5% の収率で CH₄ に転化した。この転化速度はそれぞれ 110, 50, 10 mmol C_{surf.}/g-Me·h と算出できる。

Table 5 Activity for Boudouard reaction and reactivity of surface carbon at 250°C

Cat ^{a)}	Rate ^{b)}	Reactivity of C _{surf} with H ₂ ^{c)}		Product
		Conv. of C _{surf} . (%)	Rate ^{d)}	
Rh/TiO ₂	7	52	110	CH ₄
Pd/TiO ₂	4	5	10	CH ₄
Ru/TiO ₂	6	24	50	CH ₄

- a) Reduced at 400°C for 2 h and evacuated at 200°C for 1 h.
 b) Rate of Boudouard reaction under the pressure of 200 Torr at 250°C, mmol CO/g-Me·h.
 c) Amount of surface carbon (C_{surf}) was fixed at C_{surf}/Me=0.06, P_{H₂}=400 Torr, React. temp: 250°C React. time: 10 s.
 d) mmol C_{surf}/g-Me·h.

3.6 アセトンの水素化反応

H₂ 活性化能を推定するため、ベンゼン、エチレンの水素化反応を調べたが、いずれも室温で100%進行し、活性差が認められなかった。CO との類似性もあると考えられるカルボニル基を有するアセトンの水素化反応に対する各触媒の活性を調べた。結果を表6に示した。Pd/TiO₂ の活性は、還元温度によらず非常に低い。これに対して、Rh/TiO₂ および Ru/TiO₂ は、還元温度に強く影響されるものの、高い活性を示した。Ru の担持量が Rh の担持量と比較して 1/2 以下であることから、本研究での触媒の水素化活性は Ru/TiO₂>Rh/TiO₂>>Pd/TiO₂ の順となる。Ru/TiO₂ および Rh/TiO₂ の両触媒とも活性が還元温度に強く依存しており、還元温度について 400>500>200°C の序列を示した。

4 議 論

4.1 チタニア担持金属触媒の活性序列、吸着能

CO の水素化反応の活性、選択性は担持金属によって大きく異なる。速度、選択性は触媒調製時の還元温度に相当影響されるものの、本研究で調べた範囲 (200~400°C) では金属種の活性序列は Rh>Ru>Pd であった。

一方、選択性をメタン収率 (重量) で表示すると、Pd>Rh>Ru の順であった。C₂-C₇ 炭化水素収率、オレフィン収率はこの逆の順序となった。とくに、Pd では、オレフィンの生成はまったく認められなかった。このような金属種の活性は TiO₂ 上に担持され、担体と相互作用状態にある金属の分散性および化学的性質を反映しているはずである。

従来、担持金属の分散性は室温の水素吸着に対応しているとされている。この吸着量はいずれも還元温度にいちじるしく影響される。一般に、SMSI 効果³¹⁾としても知られているように、還元温度が高いほど吸着量は顕著に減少する。吸着量を同一の還元温度で比較すれば、Pd>Rh>Ru の順序となる。この序列は活性とは相関していない。反応温度付近の吸着量はいずれの触媒でもかなり減少するが、減少の程度は金属種によって差があり、そのため、吸着能序列は室温吸着のそれとは異なり Rh>Pd>Ru の順となるが、この序列も活性序列とはかならずしも相関していない。

一方、CO の吸着量も金属種、還元条件に強く依存し、室温、

Table 6 Catalytic activities of the catalysts for hydrogenation of acetone^{a)}

Cat.	Conv. of acetone (%)		Reduct. temp (°C)
	200	400	500
Rh/TiO ₂ ^{b)}	55	96	68
Pd/TiO ₂ ^{b)}	0	3	6
Ru/TiO ₂ ^{c)}	12	64	37

- a) Using a pulse reactor, React. temp: 80°C, H₂: 60 ml/min, Pulse size: 4 μ l.
 b) Cat: 0.05 g, SiC: 3 g.
 c) Cat: 0.01 g, SiC: 3 g.

反応温度付近での CO 吸着能はそれぞれ Pd>Rh>Ru, Rh>Pd>Ru となる。反応温度での不可逆吸着 CO の序列も後者と同じである。この不可逆吸着 CO 種が水素と反応してメタンに転換する速度は Rh>Ru>Pd である。このような触媒の活性、吸着能の比較から吸着種の中で触媒反応ともっとも密接に関与しているのは不可逆吸着 CO 種といえよう。ただし、Ru, Pd の CO に対する吸着特性はあまり変わらないのに、活性は大きく異なるので、ほかの要因も考える必要があろう。

4.2 吸着種の反応性

ある吸着種が触媒反応に関与していると判断できるためには、その反応性を触媒反応速度と比較してみることが必須である。Rh 触媒の不可逆吸着 CO は水素の導入によって触媒反応速度の20倍以上の速さでメタンに転換される³⁰⁾。一方、Ru, Pd 触媒上の不可逆 CO 吸着種は触媒反応にくらべやや大きいかほぼ同じ速さでメタンに転換される。ただし、不可逆吸着 CO 種の大部分が水素存在下で炭素に転換されることは留意すべきであろう。したがって、これらの触媒ではこの吸着種が活性種であるといえよう。触媒反応中は、水素の吸着、活性化が可逆吸着 CO 種あるいは析出炭素によって阻害されて速度が小さくなると考えられる。

一方、CO が解離して生成する表面炭素も活性種になりうるとされている⁶⁾⁷⁾²⁴⁾。事実、触媒表面に生成した炭素に水素を導入すれば、メタンが相当の速さで生成する。本研究の条件下では、いずれの触媒上でも炭素のメタン転換反応は触媒反応に比較すればかなり遅い。一方、Boudouard 反応により生成した炭素の水素に対する反応性はほぼ同様であった。表面生成炭素が活性種であることは、少なくとも反応初期においては否定される。

ところで、Ru および Pd 触媒の場合、CO 単独の Boudouard 反応によって炭素が析出する速さと比較して、不可逆吸着 CO 種からの、触媒表面炭素の生成が導入によっていちじるしく加速されることがわかった。Bell ら¹⁴⁾は、炭素生成の水素促進効果を提案しているが、ここで、そのことが証明された。このように、Ru, Pd 触媒では水素の存在下で反応性の低い炭素析出がいちじるしく促進される。析出炭素が触媒毒となって活性を低下することが示唆される。事実、炭素析出後の Ru/TiO₂, Pd/TiO₂ 触媒の CO 吸着能は顕著に低下している。一方、水素存在下で炭素析出の認められない Rh/TiO₂ では CO 吸着能の低下はない。

このように考えると、本研究で用いた3種の触媒については、触媒の CO 活性化が CO 水素化反応に対する活性に大きな役割のひとつを果しているといえよう。この活性化は不可逆吸着 CO 種において顕著であり、Rh, Ru, Pd では反応性の差はあれ、これが活性種になっていると考えられる。

ここで、不可逆吸着 CO の反応性は触媒の水素活性化能を反映していると考えても矛盾はない。しかし、ここで用いた触媒のアセトンに対する水素化活性は CO 水素化の活性とはかならずしも相関しておらず、Ru が Rh と比較して同程度あるいはむしろ高い活性を示す。したがって、CO 水素化反応においては、Rh, Ru 触媒を比較するかぎり、CO 活性化能が重要であるといえる。

一方、Ru と Pd 触媒では、CO 水素化反応に対する活性に大きな差があるのに、不可逆吸着 CO の反応性で示される CO 活性化能に大きな差は認められない。水素吸着能は Pd 触媒が大きいものの、アセトン水素化能は大幅に小さい。Pd 触媒と比較して、Ru 触媒の大きな水素活性化能が注目される。

さらに、触媒反応の進行にともなう炭素析出による活性低下の影響も無視できない。炭素析出およびその毒作用の大きなことも Pd/TiO₂ が Ru/TiO₂ に比較してきわめて低い活性しか示さないことの一因であろう。

従来から報告されているように⁵⁾¹⁶⁾²⁸⁾³²⁾³³⁾、これら3種の金属触媒は、生成炭化水素の長鎖あるいは飽和度に対して特徴的な選択性を示した。本研究の範囲では、選択性に差が生じる原因は明らかでない。部分水素化された中間体に対する CO の挿入過程を明らかにしなければならない。

4.3 吸着 CO 種の状態

以上、吸着 CO 種の活性化が触媒の活性、選択性に大きく寄与しているとしたが、不可逆吸着 CO の IR スペクトルは触媒によって異なる。つまり、Rh では B および L 型吸着 CO 種の両者が存在し、Rh, Pd はおのおの L, B がおもである。Rh においては、B, L とも反応性は高く、水素導入に対して同じようにメタンを与える。したがって、直接 B, L の吸着型が単純に反応性と相関しているとはいえない。観測した IR スペクトルは吸着 CO 種

の C-O 結合の状態を反映している。この結合状態も金属-CO の結合に影響されているとはいえ、直接、反応性に関係しているとはいえないのであろう。むしろ、吸着 CO の炭素原子の水素受容能といった因子を考えるべきなのであろう。本研究で水素の導入により Rh 触媒上の不可逆吸着 CO はメタンに、Ru, Pd 触媒上のそれらは大部分が炭素に転換された。この差が、CO の炭化水素転換反応活性に対応していると考えられるが、その差はおもに CO の活性化状態を反映していると考えれば、上に述べたように吸着 CO の水素に対する炭素原子の水素受容能を考えることが必要となろう。

このような、CO 活性化は金属の電子状態によって決定されるであろう。金属の電子状態は金属固有の化学的性質に加えて、TiO₂ 担体との相互作用によって決定される。現時点でその詳細は不明であるが、担体が大きな役割の一つを果していることは間違いない。したがって、還元状態によって TiO₂ 表面の状態が変わり、ときとして最適の表面が存在し、最高活性が特定の還元温度で出現している。本研究では、Rh あるいは Pd の触媒の場合、400°C 還元がその例になっている。これに対して、Ru 触媒では、菊地ら⁵⁾の結果とは矛盾するが、200°C 以上の還元温度では、温度が高くなるほど活性は顕著に減少している。金属に対する担体効果の異なった特徴が現われている。この理由については、別の研究課題となろう。

一方、アセトンの水素化はいずれの場合も 400°C 還元が最大の活性を示しており、金属の最適状態が異なる。

こうした金属-担体間相互作用のほかに、金属の分散あるいは焼結、さらに生成炭素などの毒物も同時に考慮しなければならないが、ここでは担体の重要性を指摘するにとどめておく。

Catalytic Activities for CO-H₂ Reaction and CO Activation over Noble Metal Catalysts Supported on TiO₂

Isao MOCHIDA*, Nobuhide IKEYAMA** and Hiroshi FUJITSU

Institute of Advanced Material Study, Kyushu University; Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan

*** Department of Molecular Technology, Graduate School of Industrial Sciences, Kyushu University; Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan*

Catalytic activities of three kinds of noble metal catalysts (Rh, Pd and Ru) supported on TiO₂ for CO-hydrogenation reaction were studied to find factors which may define their activities.

Although the activities of these catalysts at 250°C were found to be in the order of Rh>Ru>Pd, those depended significantly on the reduction temperature: Rh and Pd catalysts exhibited higher activities by the reduction at 400°C than those at 200 and 500°C, whereas reduction at 200°C provided the maximum activity for Ru catalyst. Near the reaction temperatures, adsorption amounts of H₂ and CO on the catalysts which were reduced at 400°C decreased in the order of Rh>Pd>Ru which was the same for the amount of irreversibly adsorbed CO. The order was very different from that of the catalytic activity. The reactivity of irreversibly adsorbed CO with H₂ at 200°C observed by using FT-IR revealed that its conversion rate into CH₄ decreased in the following order, Rh>>Ru>Pd, corresponding to that of catalytic activity. The rate over Rh catalyst was much larger than that of

the catalytic reaction, whereas those over Ru and Pd catalysts were similar to those of the latter reactions. Major portion of the irreversibly adsorbed CO on Ru and Pd catalysts were found to be converted into surface carbon, confirming the acceleration effects of H_2 on the production of the carbon from adsorbed CO. Such carbon on Ru and Pd catalysts hindered the adsorption of CO. Catalytic activities of these catalysts for the hydrogenation of acetone are not necessarily related to CO- H_2 reaction. Based on such results, activation abilities for irreversibly adsorbed CO were suggested to be the important factor for the catalytic activity. The poisoning effect of carbon produced on the surface may not be ignored in the catalytic reactions.