

報 文 1

金属酸化物の還元速度解析

ながやす よしゆき
鹿島石油(株) 鹿島製油所 計画グループ 永易 圭行
(前 JX日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所 燃料研究所 CRI・触媒グループ)



1. 概要

金属酸化物を主体とした触媒は活性化方法によって、主に“硫化物触媒”と“金属触媒”の2種類に分類される。硫化物触媒は、反応に供する前に、硫化(硫黄化合物で処理)することで触媒は活性化されるのに対し、金属触媒では還元反応によって酸化物を「0 価の金属」に変換して活性化する。このような活性化方法の違いは、触媒の活性点が何に起因するかで決定され、例えば、硫化物触媒では硫化によって形成される「硫化物」であり、通常の金属触媒では還元で生じる「0 価の金属」が活性点となる。これら2種類の触媒は、反応の原料性状や求められる触媒活性、触媒コストなどに応じて、反応ごとに適切な触媒が選択され、用いられる。具体的には、硫化物触媒は、その高い硫黄耐性が特徴で、脱硫触媒に代表されるように硫黄を含む石油系原料に適している。このため、石油精製プロセスでは、水素化脱硫触媒や水素化分解触媒での使用が一般的である^{1), 2)}。一方、金属触媒の硫黄耐性は、硫化物触媒に比べて極めて低い。ただし、金属触媒は硫化物触媒よりも高い反応活性を得やすく、通常、硫黄を含まない原料、若しくは、硫黄分の低い原料で選択される。石油精製プロセスでは、接触改質触媒や水素製造触媒などが該当し¹⁾、近年では、燃料電池や化学品製造用触媒などへの適用が広がってきた^{3), 4), 5)}。本報では、金属触媒の還元速度解析方法とシミュレーションへの応用について、報告する。

2. 水素還元について

金属触媒は通常、還元ガスまたはその他の還元剤によって金属状態に還元される。工業的に主に使用される手法としては水素ガスによる還元である。メタンや一酸化炭素は水素よりも強い還元作用を示すが、メタンなどの炭化水素は金属酸化物を還元すると同時にそれ自身が触媒上にコーク質として残留し、触媒活性が失われる恐れがある。また、一酸化炭素はその中毒性から、取り扱いが煩雑である。このためコーク質析出の影響のない水素が通常選択される^{6), 7)}。水素還元における注意点は、還元条件によっては、酸化物が0 価の金属に変換されるだけでなく、

触媒に残存する塩類などの不純物も同時に分解除去されて、配位不飽和な低級酸化物が副生すること⁸⁾や、触媒表面の電子状態なども著しく変化することが挙げられる。これら配位不飽和な低級酸化物などが触媒に含有されると、還元後の触媒反応にて副反応を招いたり、十分な触媒活性を得られないなど、触媒活性や反応選択性、耐久性にまで影響が及ぶことがある。そのため、適切な還元条件の選択には極めて重要であり、予め各還元条件で処理した触媒の反応活性を予測できれば、触媒性能を最大限発揮させる観点から非常に有用である。そこで、以下では、水素還元における触媒活性点と反応性について紹介し、「還元条件を入力するだけで、触媒の反応活性まで予測するシミュレータ」の開発状況について述べる。

2.1 触媒活性点と反応性について

触媒性能は活性点の数や質に影響されることが知られている⁹⁾。例えば、フィッシャー・トロプシュ合成 (FT 合成) 触媒においても、還元した触媒の水素吸着量と触媒の反応性に一定の相関があることを、我々は確認した(図1)。ここで水素吸着量とは、前処理還元後の触媒への水素の吸着量であって、0 価の金属には水素や一酸化炭素が配位吸着することが知られているため、その吸着量は触媒の表面原子数を表し、有効に働く活性点の数と捉えることができる。すなわち本結果は、反応活性と活性点の数に、相関があることを実験的に示したものである。したがって、反応活性予測シミュレータを構築するには、各還元条件において得られた触媒の活性点数の予測が不可欠と言える。

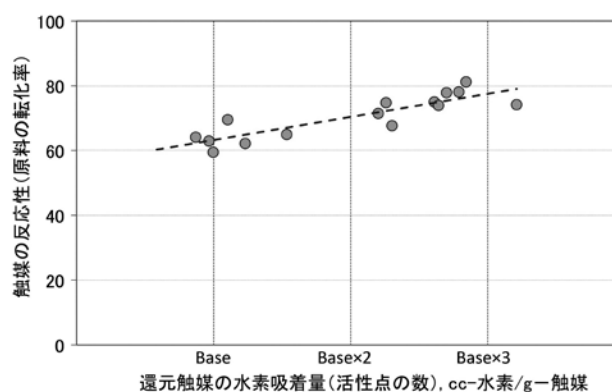


図1 活性点の数と反応活性 (FT 合成反応)

2.2 触媒活性点の数について

活性点の数について述べる前に、反応活性と切り離すことができない“還元度”と“分散度”を説明する。

還元度は、酸化物から0価の金属への転換率を表し、酸化物状態の金属に対する還元後の0価の金属濃度(%)とも言える。その値は、酸化物からの変換率が高いほど高くなり、全てが0価の金属に変換されると100%となる。一方、分散度は、担持された金属の全原子数に対する触媒表面に露出している原子数の比と定義され、還元後の0価の金属の表面積と言い換えることができる。すなわち、担持された金属粒子が小さくなれば大部分の原子が表面に露出するようになるので、分散度は100%に近づく。以上のように、還元度と分散度はいずれも100%が理想状態と定義できる。

では、実際の水素還元反応系ではこの2つの因子がどのような挙動を示すのであろうか。図2に種々の還元温度で処理した触媒の還元度と分散度およびFT合成反応の原料転化率を示す。FT合成反応は同一条件で実施した。原料の転化率は、水素還元温度350℃近傍で最大となることがわかる。また、還元度は高温で処理するほど高くなる一方で、分散度は高温ほど低くなり、それぞれ還元度と分散度は相反する挙動を示すことがわかった。なお、高温での分散度の低下は、一般的に粒子移動機構¹⁰⁾として提案されており、金属粒子が高温で物質移動することで凝集する。単純に温度に依存した現象である。したがって、本実験において水素還元温度350℃で転化率が最も高くなった理由は、還元温度に対して相反する還元度と分散度がバランス良い条件であったためと考えられる。

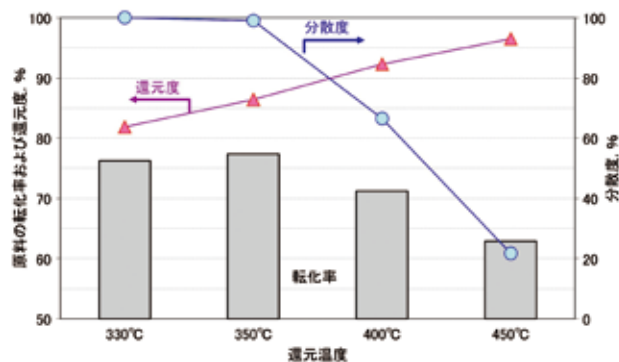


図2 触媒活性と還元度、分散度 (FT合成反応)

3. 各還元条件における触媒反応活性予測シミュレータの構築

上述の結果より、触媒の反応活性は、還元度と分散度をパラメータとして用いる式(1)で表し、各条件で還元した触媒の反応性を予測することとした。

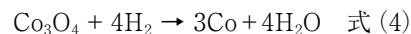
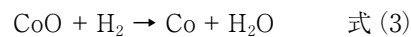
触媒の反応活性 \propto 活性点の数 = 活性金属の担持量 \times 還元度 \times 分散度 式(1)

以下では、具体例として、コバルト担持触媒を用いたFT合成反応における還元度、分散度の速度解析、および、

その速度解析結果を用いた反応活性予測シミュレータの開発について述べる。

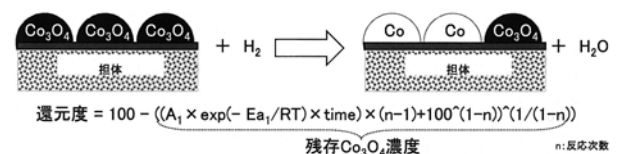
3.1 コバルト酸化物の還元度、分散度の速度解析

コバルト酸化物の水素還元反応では、本来、コバルト酸化物 Co_3O_4 は CoO を経由し(式(2))、 CoO から0価のコバルト金属 Co に変換(式(3))される。これら2つの式を纏めると式(4)となる。本報では便宜的に式(4)をコバルト還元反応式と定義し、還元度および分散度の速度解析を行った。



まず、還元度と分散度の定量化を試みた。見かけの反応次数と活性化エネルギーを用いることで、それぞれを水素還元温度と時間の関数で表現することとした(図3)。次いで、各条件にて得られた還元触媒をそれぞれ昇温還元挙動試験(Temperature Programmed Reduction)、水素吸着量測定試験によって分析し、還元度と分散度を得た。得られた還元度、分散度に対して、それぞれ見かけの反応次数を求め(例:図4(a))、アレニウスプロットから活性化エネルギーを算出した(例:図4(b))。

①還元度：還元後の金属コバルト濃度



②分散度：還元後の金属コバルト表面積

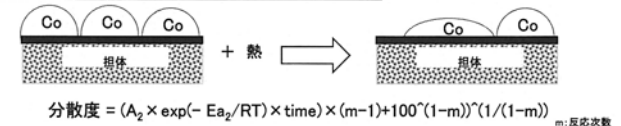


図3 還元度、分散度の速度式

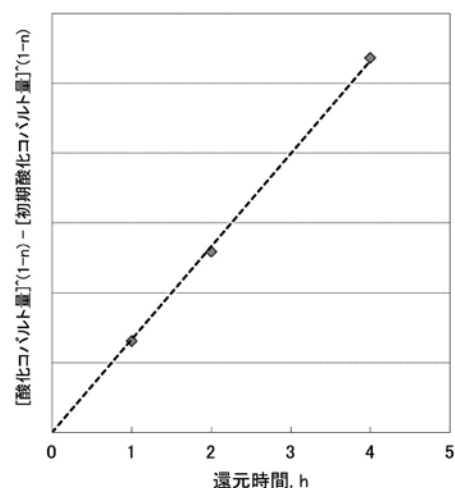


図4(a) 還元度の見かけ反応次数の決定

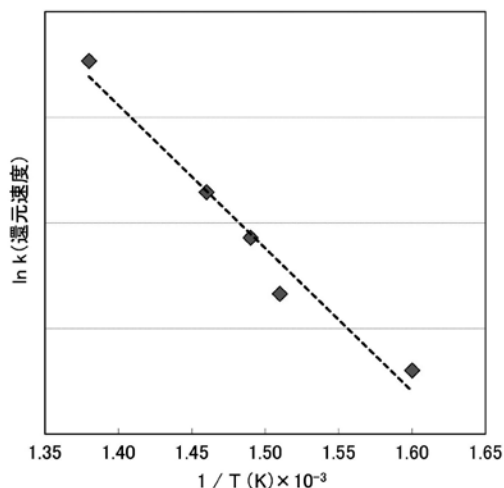


図 4 (b) 還元度の見かけ活性化エネルギーの決定

分散度についても同様に解析することで、図 3 で表現した速度式の全パラメータを算出した。得られたパラメータの値を用いて還元度および分散度を計算すると、実験値を再現できた (図 5 (a)、(b))。

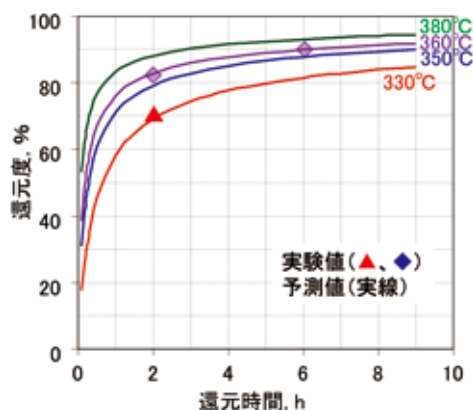


図 5 (a) 還元度の予測値、実験値

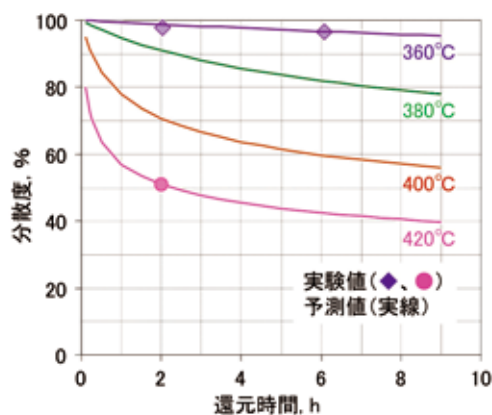


図 5 (b) 分散度の予測値、実験値

金属酸化物の還元速度解析手法については古くから研究されており、とりわけ、製錬技術として酸化鉄の還元解析は盛んである^{11), 12)}。それら論文の還元速度式は、ガス拡散係数などを用いており、汎用性に富むものである。一方、本報はより簡便な速度解析であるが、上記の結果より、水素還元における活性金属の状態変化を十分に表現可能であることがわかった。ただし、今回得られた反応次数は“見かけの反応次数”であり、この次数に、他の論文で見られるガス拡散係数や還元ガスと触媒の接触効率などの因子も含まれることに注意されたい。すなわち、異なる反応器 (例えば、沸騰床や流動床) で還元する場合、別途それぞれのパラメータを算出する必要があり、本手法の使用は限定的であることをここに書き留めておく。

3.2 反応活性予測シミュレータによる触媒反応性の予測

式 (1) と、3.1 で得られた還元度、分散度の速度式およびパラメータを用いて、任意の還元条件 (温度、時間) における FT 合成触媒の反応活性を計算する反応活性予測シミュレータを開発した。結果を図 6 に示す。還元条件が低温・長時間であると、触媒の反応活性は高くなる傾向にあり、最適還元温度は 350°C という結果が得られた。そこで、高い活性が予想される「350°C、6 時間」で実際に還元して、FT 合成反応評価を行ったところ、その反応活性の予測値は実験値に対して 2% 程度高い値となり、ほぼ計算通りの結果であった。すなわち、当初目標とした還元条件を入力するだけで、触媒の反応性まで予測するシミュレータを開発するに至った。

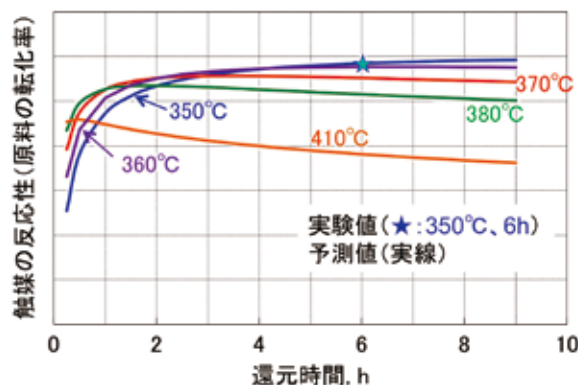


図 6 反応活性予測シミュレータによる予測値と実験値

4. 高活性な触媒開発への展開

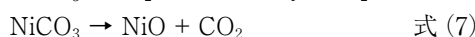
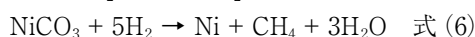
シミュレータの完成は、式 (1) の妥当性を明らかにすると共に、還元度と分散度が触媒の反応性に比例することを証明した。この知見を触媒開発に活かすには、上述の通り、これら 2 つの因子が還元温度に対して相反する挙動をとることを念頭に置く必要がある。すなわち、適切な還元温度よりも低い領域では、活性金属の凝集は抑制さ

れて高い分散度であるが、還元度は低い。一方、適切な還元温度より高い領域では還元速度が速くなり、高い還元度であるが、活性金属の凝集が進行し分散性が低下する。したがって、触媒開発では、これら2つの関係を崩す必要があり、例えば、低温で還元され得るものを調製することができれば、高い分散度を維持しつつ、高い還元度を得ることが出来る。

4.1 低温還元を可能にするニッケル触媒の改良

還元温度を低温化する手法の一つとして、Pauling らによって詳細に検討された% *d*-character の大きい金属を微量に添加することが知られている⁸⁾。*d*-character (*d*-特性)とは、すなわち、遷移金属の原子間の結合力を 3d, 4s, 4p の各軌道を用いて説明し、d3sp2, d2sp3, dsp3 および sp3 などの混成軌道を考え、混成軌道においては一重結合半径と原子番号との間に直線関係があること、およびその半径は d-s-p 混成軌道の *d*-character とほぼ直線関係を示すことが報告されている^{13), 14)}。白金やパラジウムなどの白金族金属類は、この *d*-character の占める割合 (% *d*-character) が大きく、解離吸着した水素が酸化物表面上へと溢れ出て、還元を促進するという、スピルオーバー効果 (spillover) が備わっているため、還元温度の低温化に効果を発揮する。ただし、これらの手法は触媒製造コストの増加に繋がるため、工業的な触媒製造では最後の手段と言っても過言ではない。そこで、我々は、触媒調製条件を改良することで還元温度を低温化する手法を検討した。以下では、一例として、ニッケル触媒の還元条件の低温化について述べる。

共沈法や担持法などで製造されるニッケル触媒は通常、酸化ニッケル (NiO) として存在し、還元反応式は式 (5) で示される。酸化ニッケル単品を還元した場合の還元開始温度は 160 ~ 230°C であるのに対し、触媒として広く使用される「担体 (アルミナやシリカなど) に担持された状態」では、担体の影響を受けて還元開始温度が 300 ~ 700°C 程度に上昇することが知られている⁸⁾。したがって、これらを触媒として用いるには還元温度が高くなり過ぎるあまり、分散度の低下が懸念された。



そこで、我々は還元され得るニッケル種に着目して低温化を図った。ニッケル種の還元温度は、炭酸ニッケル NiCO₃ (200 ~ 300°C) < 酸化ニッケル NiO (300 ~ 700°C) << 水酸化ニッケル Ni(OH)₂ であることを実験により導き、触媒製造時に NiCO₃ 種を多量に残存させるようレシピを調整し高活性な触媒を完成させた。NiCO₃ 種の還元反応式は式 (6) に示される。なお、本触媒を製造するにあたって最も苦慮した点は、NiCO₃ 種は 300°C 以上の高温領域で式 (7) に従って分解し、容易に NiO へ変換されることであった。そのため、本触媒開発のキーポイ

ントは、全製造工程でこの分解温度以下に温度管理することにある。このようにして製造した触媒の昇温還元挙動 (TPR) を図 7 に示す。従来の NiO 触媒と比較して、開発した触媒の還元開始温度は 50 ~ 100°C も低温化できており、触媒の高活性化に繋がった。

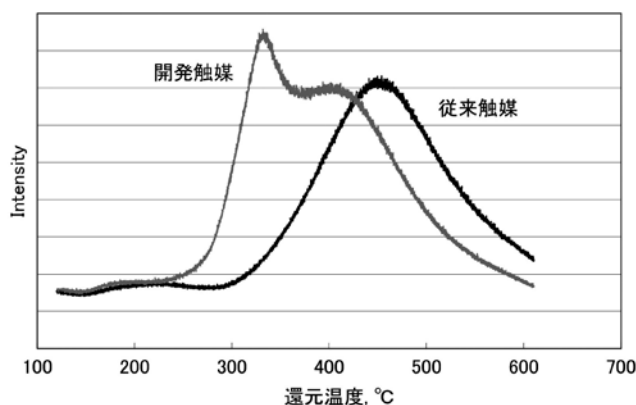


図 7 開発触媒の TPR 分析結果

5. まとめ

金属触媒の水素還元において、“還元度”と“分散度”を速度解析し、温度と時間の関数で表現した。また、これらの解析結果を用いることで水素還元における触媒活性点数を定量化し、各還元条件を入力するだけで、触媒の反応性を予測するシミュレータを開発することができた。さらに、速度解析で得られた知見から、低温で還元できる高活性な触媒を開発した。

— 引用文献 —

- 1) 石油学会編:石油精製プロセス, (株) 講談社, 1998 年, p81-100
- 2) H. Topsøe, et al; "Catalysis Science and Technology," Eds. by J. N. Anderson, M. Boudan, Vol. 11, Springer-Verlag, Berlin (1996)
- 3) 藤本健一郎ら; 高性能触媒の開発と JOGMEC-GTL プロジェクトでの検証, PETROTECH 第 29 巻第 1 号, p.16 (2006)
- 4) 岩佐泰之, 松本隆也; 家庭用燃料電池向け水素製造触媒の開発 - PROX 反応の解析と触媒設計 -, 触媒, 55 巻 1 号, p27-31 (2013)
- 5) T. Takeguchi, S. Furukawa, M. Inoue; J. Catal., 202, 14 (2001)
- 6) Y. Nagayasu, A. Nakayama, S. Kurasawa, S. Iwamoto, E. Yagasaki, M. Inoue; J. Jpn. Petrol. Inst., 48, (5), 301 (2005)
- 7) Y. Nagayasu, K. Asai, A. Nakayama, S. Iwamoto, E. Yagasaki, M. Inoue; J. Jpn. Petrol. Inst., 49, (4),

- 186 (2006)
- 8) 尾崎萃ら；触媒調製化学, (株) 講談社, 1980 年, p161-167
 - 9) 触媒学会編；触媒講座②固体物性と触媒作用, (株) 講談社, 1985 年, p62-84
 - 10) 触媒学会編；触媒講座⑤触媒設計, (株) 講談社, 1985 年, p248-251
 - 11) 高橋礼二郎ら；ウスタイトまで予備還元した酸化鉄ペレットの水素還元反応速度, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 26 卷 2 号, p83-94 (1971)
 - 12) 井口義章ら；CaO を含むウスタイトの還元速度の還元温度および鉄の α - γ 変態依存性, 日本金属学会誌, 46 卷 8 号, p780-786 (1982)
 - 13) L. Pauling ; J. Am. Chem. Soc., 69, 542 (1947)
 - 14) 竹内豊三郎；油化学, 8 卷 6 号, p231-236 (1959)