

2-2 環境改善のための機能材料の開発

—リン酸アルミニウム触媒の担体としての利用—

瀧田祐作, 永岡勝俊, 西口宏泰

1. 緒言

フロン類は、冷媒、溶媒などに多く使用されてきたが大気環境への放出はオゾン層を破壊し、また温暖化の原因となる。そのため、種々の分解法が研究された。触媒分解法では、金属酸化物触媒による分解が試みられてきたが、それらの触媒はフッ化物化され、活性が低下し、実用上寿命は短い。しかしながら、本研究室で見出された $\text{AlPO}_4\text{-CePO}_4$ (Al:Ce=9:1) は、フロン分解反応で生成したフッ化水素と反応せず、活性が持続する。この特徴を生かせば $\text{AlPO}_4\text{-CePO}_4$ (Al:Ce=9:1) はフッ化水素を生成する反応に対する担体としても使用できると考えられる。そこで本年度は、Pt 触媒によるフロン 114 ($\text{CClF}_2\text{CClF}_2$) の水素化脱塩素反応をモデルに、担体としての特性について検討した。

フロン類の分解反応ではフッ化水素が必ず生成する。金属酸化物に比べて金属フッ化物は非常に安定なので、触媒や酸化物担体はフッ化水素と徐々に反応してフッ化物になり、これが活性低下の要因の1つとなっている。私たちはこれまでリン酸アルミニウムがフロン分解にたかい活性を示し、しかも 1000°C くらいまでフッ化水素と反応せず非常に安定であることを報告してきた。

さて、フロン類の水素化反応でも塩化水素やフッ化水素が生成する。従って、長時間の反応では触媒担体の変化という問題が存在するものと思われる。水素化反応は通常、非常に高い温度で行われることはなく、われわれの開発したリン酸アルミニウムは水素化反応には不活性と思われる。これはフッ化水素を生成する反応の触媒担体としても適していると考えられる。そこで今回は、リン酸アルミニウムの金属触媒に対する担体としての特性と、分散度の向上について検討を行った。

2. 実験

2.1 触媒調製

触媒は、テトラアンミン白金硝酸塩の水溶液に、種々の担体 ($\text{Ce}10\%\text{AlPO}_4$, AlPO_4 , SiO_2 , Al_2O_3) に $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 水溶液を目的の担持量となるように加え、1時間攪拌をしたのち、ホットプレート上で蒸発乾固した。これを 400°C で水素還元し、14~32mesh に整粒して反応に用いた。

2.2 触媒反応

反応は常圧固定床流通型反応装置を用い、反応ガスを $50\text{cc}/\text{min}$ で供給した。触媒量は 4.5g とし、分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。

2.3 キャラクターゼーション

白金の分散度は、CO のパルス吸着法により測定した。 550°C で1時間水素還元を行った触媒約 0.6g を、 $30\text{cc}/\text{min}$ の He キャリアー中に置き、室温で約 $7\mu\text{mol}$ の CO を連続して注入し、吸着させた。

3. 結果及び考察

3.1 反応結果

Fig. 1 に、白金を $0.5\text{wt}\%$ 担持した触媒による $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ の水素化脱ハロゲン反応の結果を示す。最も活性が高かったのは SiO_2 で、転化率は 300°C で約 95% だった。しかし、そ

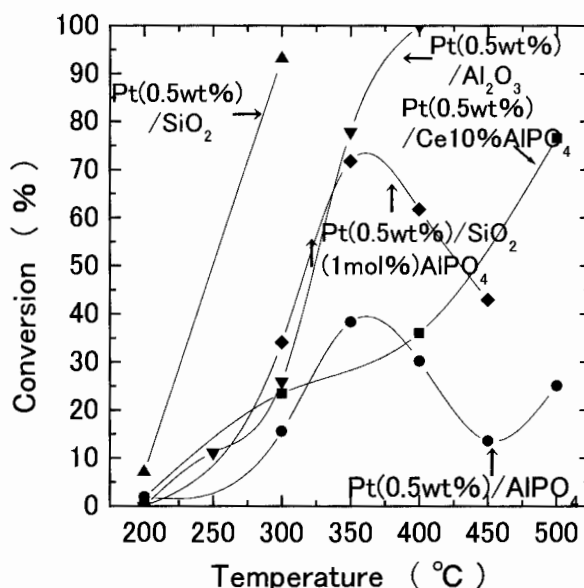


Fig.1 白金担持触媒による $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ の水素化脱ハロゲン化反応

れ以上に反応温度を上げると、反応ガスが触媒層を流れなくなった。触媒は、XRDでは反応前後で変化がなかったが、重量の減少が見られた。そこで、反応管下部の水トラップを調べたところ、 SiF_4 の生成が見られた。このことから SiO_2 担体は、 HF を生成する反応では、フッ化されて SiF_4 として揮散することがわかった。

次に活性の高かったのは Al_2O_3 で、 350°C で 78%、 400°C では 100% だった。アルミナ担持触媒の場合、反応開始直後は転化率は 100% であったが、10 時間後くらいから活性は徐々に低下し、20 時間後には約 45% にまで低下した。生成物を見ると、反応を開始した時には原料のハロゲンがすべて水素で置換されたエタンと、エタンが水素化分解されたと思われるメタンが主な生成物であったが、反応時間の経過とともにメタンの生成速度は低下し、ハロゲンが完全には水素で置換されていない生成物も生成するようになった。反応後の触媒には、 AlF_3 が生成していた。この触媒を用いて 10 h 以上反応を行うと、活性の低下が見られた。

次に活性が高かったのは $\text{Ce}10\%\text{AlPO}_4$ で、 500°C で約 80% だった。反応後の触媒にはフッ化が見られなかった。最も活性の低かったのは AlPO_4 で、 350°C で極大を取った後、一旦活性が低下し、再び向上するという活性曲線が得られた。この触媒でも、フッ化はみられなかった。 AlPO_4 触媒で繰り返し反応を行ったところ、二回目の反応では担体のみと同じ活性しか得られなかった。そこで、さらに 400°C 、 450°C で水素還元を行ってみたが活性は戻らなかった。このことから、活性の減少が触媒の活性サイトの被毒のためではないとわかった。活性の高い SiO_2 、 Al_2O_3 担体はフッ化水素によって被毒され、 AlPO_4 系担体では被毒されないが活性が低いことから、 AlPO_4 に SiO_2 を 1mol% 加え、白金を担持して反応を行った。初期活性は向上したが、 AlPO_4 と同様に反応温度の上昇と共に活性が一旦低下し、再び上昇するという特殊な形の活性曲線が得られた。触媒の初期反応の活性序列は $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}10\%\text{AlPO}_4 > \text{AlPO}_4$ であった。

反応生成物はいずれの触媒でも生成物は原料が 1 つ水素化脱塩素したもの、2 つ水素化塩素したもの、それが異性化したもの、塩素 1 個とフッ素 1 個が水素に置換した化合物の 4 種類とエタン、メタンの 6 種類であった。これより Fig.2 の様な生成経路を推定した。

これらの化合物の途中の化合物は安定性が小さいため速やかにこれらの化合物に変換するためと考えられる。

この生成物から反応経路を書いてみるとこのような 2 つの経路が有ることが分かる。反応実験を繰り返し行くと、一旦上昇、下降、再上昇という形から、単調増加する転化率曲線に変化してゆく。

そこで、四回目の転化率曲線が最も単調増加に近い形の時の生成物分布を見ると初期生成物と C_2H_6 が多く、中間生成物の割合は低く分布は一樣であるのに対し、他の実験では極小温度の前後では選択率が複雑に変化している。このことは、この 2 つの経路の競争が起こっていると考えるとうまく説明できる。

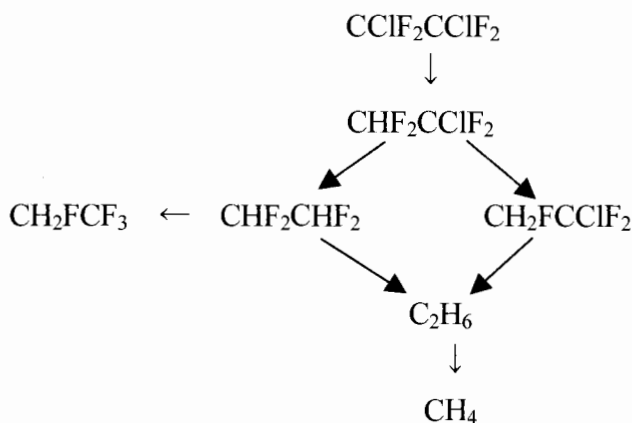


Fig.2 Pt/担体触媒上での $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{CCl}_2\text{F}_2$ の反応経路

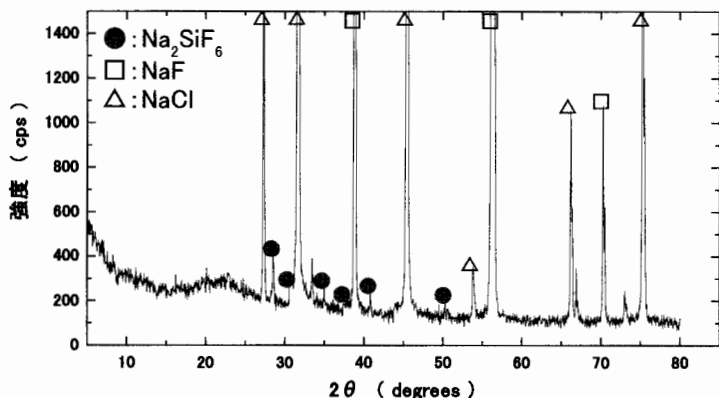


Fig.3 Pt/ SiO_2 での反応後のトラップ中の生成物のXRDスペクトル

3.2 失活の原因

シリカやアルミナ担持触媒は高い初期活性を示した。しかし 10 時間程度の反応後には活性は大きく低下した。そこで、これらの触媒の活性低下の原因について検討した。

シリカ担持触媒を用いて反応を行ったとき NaOH トラップの中に生成した固体の XRD スペクトルを Fig. 3 に示した。Na₂SiF₆ が生成しており、SiO₂ がフッ化されたことを示している。触媒担体の SiO₂ が揮散したので担持されている白金が凝集した事により活性が低下したと思われる。

次の Fig.4 に反応後の白金担持アルミナ触媒の XRD 測定結果を示した。反応後にはアルミナの回折ピークは小さくフッ化アルミの強い回折ピークが観測された。これより、予想されたようにアルミナは生成したフッ化水素と反応し、フッ化アルミへと徐々に変化してゆくことがわかった。100 m²/g あったアルミナの比表面積はフッ化物が生成すると 86 m²/g へと低下した。フッ化物への変化に伴って Pt の凝集が進行し、活性が低下したものと推察される。

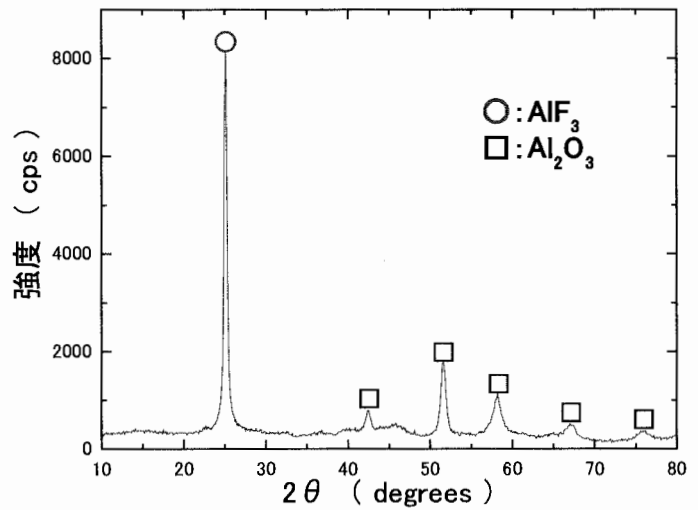


Fig.4 失活後のPt/Al₂O₃のXRDデータ

Fig. 5は担体にCe10%AlPO₄を用いて繰り返し反応実験を行ったときの結果である。Ce10%AlPO₄を担体に用いたときは、AlPO₄と同様に、上昇、下降、上昇という活性曲線をあたえた。反応を終了してからフロンの供給を止めて温度を下げて、同じ触媒で繰り返し反応をおこなって見たところ、2回目には活性が低下した。しかし、その後5回目までは少しばらつきが見られたが転化率はほとんど変化していないと見なすことができる。そして、2回目以降もやはり転化率が上昇、下降、上昇という特徴的な傾向が見られた。このことから、最初の活性の低下は担持された触媒の凝集による低下と考えられるが、2回目以降も見られたことから、この原因は触媒の失活では無く、350℃を境に主反応が変化したものと考えることができる。

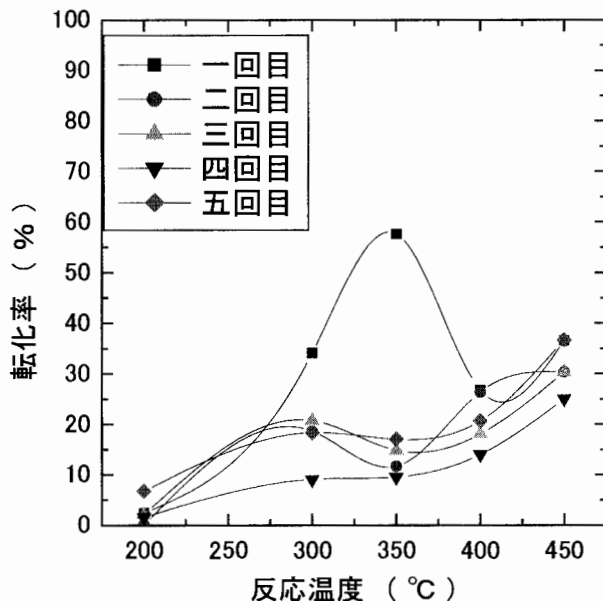


Fig.5 CePO₄(10atom%)-AlPO₄触媒による繰り返し実験

3.3 キャラクターゼーション

Table1 に、CO パルス吸着測定より求めた白金担持触媒の分散度を示した。この結果から、触媒活性の高かった SiO₂、Al₂O₃ では白金の分散度が高く、Ce10%AlPO₄、AlPO₄ では、低かった。また、どの触媒でも反応に用いることにより分散度は減少しており、AlPO₄ で 0.5%、その他の触媒で約 3%となっていた。このことから、触媒活性は白金の分散度に依存し、触媒の活性低下は担持白金の不可逆的な凝集によるものであることがわかった。そこで、分散度の低かった AlPO₄ に SiO₂ を 1mol% 加えた触媒を調製し、そこに白金を担持した。この触媒の白金の分散度は 13.8% と AlPO₄ のみよりも高かった。また反応後

も 1.1%と SiO₂を加えない場合に比べ、凝集が抑制されていることがわかった。

担持された Pt の状態について XPS で分析した。BE は SiO₂が最も大きく、ついで AlPO₄系、そして Al₂O₃の順となった。すなわち Pt 上の電子密度は SiO₂上が最も低く AlPO₄系、Al₂O₃の順に大きくなることが分かった。担持金属への電子供与性としては AlPO₄系化合物はシリカとアルミナの中間に位置することが分かった。

担持された Pt の表面積当たりの反応速度と BE をプロットしてみると、Fig. 6 のように Pt がカチオンになるほど反応活性が高くなっていることが分かる。これはカチオンになるほど Cl⁻を引き抜き易いためだと考えられる。

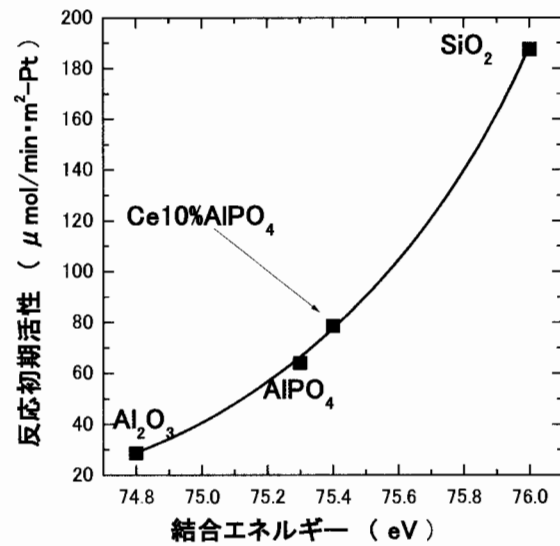


Fig.6 触媒上のPtの結合エネルギーと反応活性

担体上の Pt の BE

担体	SiO ₂	Ce-AlPO ₄	AlPO ₄	Al ₂ O ₃
BE(eV)	76.0	75.4	75.3	74.8

4. 結論

Ce を添加した AlPO₄ はこれを担体として、その上に貴金属を担持するとき、貴金属は SiO₂ や Al₂O₃ に匹敵する分散度を保ち、しかもフッ化水素に耐久性の有る担体として使用できることが明らかとなった。