



Title	ZnO · Cr ₂ O ₃ 触媒の研究(II) : Cr ₂ O ₃ 添加による結晶構造等とメタノール分解活性, 電導度の變化
Author(s)	内田, 熙; 荻野, 義定
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 50-55
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22478
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P50-55.pdf



ZnO·Cr₂O₃ 触媒の研究 (II)

Cr₂O₃ 添加による結晶構造等とメタノール
分解活性, 電導度の變化

内田 熙・萩野義定

緒 言

ZnO·Cr₂O₃ 触媒はメタノール合成等に使用され工業上重要な触媒である。この触媒に於ける Cr₂O₃ の促進作用を明らかにしようとする目的をもつて、Cr₂O₃ を添加するに従つて触媒の構造が變化する模様を調べ、一方触媒によるメタノール分解活性を測定してこの間の關係を求めようとした。この研究では、X線、電子線廻折、表面積、過剰酸素量及び電気伝導度測定等の手段によつて構造に関する知見を求めた。

實 験 方 法

触媒、浸漬触媒；市販の ZnO を硝酸クロム液に浸漬、乾燥、300~400°C で硝酸根を分解し、出来た粉末を角柱狀に成型、後 600°C で 2 時間焼いた。沈澱触媒；硝酸亜鉛と硝酸クロムの混合溶液にアンモニヤ水を加えて共沈法で製した。乾燥後の処理方法は浸漬触媒と同じである。

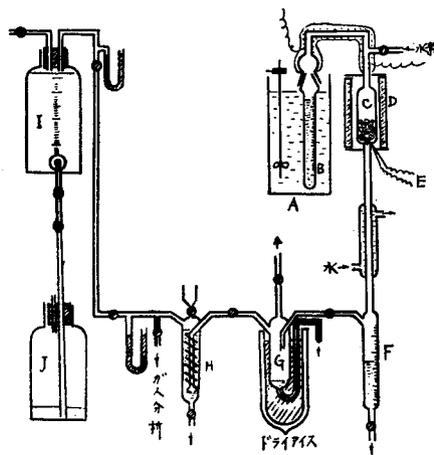
X線、電子線廻折；Cr を對陰極として Debye-Scherrer 廻折像をとり、一方粉末の電子廻折像を求めた。

表面積；窒素を用い B.E.T. 法により求めた。

過剰酸素量；S. W. Weller の方法に従い触媒 1 gr が沃化カリ溶液から遊離する沃度の量をチオ硫酸ソーダで滴定し、1 mol の沃度が 1/2 mol の過剰酸素に相当するものとして算出した。

電気伝導度；R. H. Griffith に倣つて行つた。上記角柱狀試料 (8×8×8 mm) を用い、200~450°C で酸化後真空中、還元後に真空中及び常圧水素気流中で測定した。

メタノール分解活性試験；実験装置の概要を第 1 図に示す。予め水素で還元 (450°C, 6 時間) した触媒を含む反応器中に、一定速度でメタノール蒸気を送り、分解生成物である蟻酸メチル、フォルマリン、発生ガス CO₂, H₂ を分析した。



第 1 圖 觸媒活性試験装置

A: 恒温槽 B: メタノール C: 觸媒層 D: 電氣爐 E: 熱電對 F: 液体受器 G: 液体受器 H: 生成ガス洗滌器 I: ガス溜 J: 水溜

氣を送り、分解生成物である蟻酸メチル、

フォルマリン、発生ガス CO₂, H₂ を分析した。

実験結果とその考察

I. Cr_2O_3 添加による触媒構造の変化

(1) X線・電子線廻折の結果

600°Cで2時間焼いた ZnO , Cr_2O_3 は何れも単独の場合は明瞭な X 線廻折線が現われるが前記のようにして作った浸漬、沈澱触媒では Cr_2O_3 58.6% に達しても Cr_2O_3 の線は殆んど認められず、又 ZnO の線は Cr_2O_3 添加量が増加するに従つて弱くなる。更に Cr_2O_3 を添加した触媒では常に ZnO , Cr_2O_3 の何れにも属さない線が現われ、この線は ZnCr_2O_4 (Spinell) によるものである。この Spinell の線は Cr_2O_3 含有率 9.5% (mol) の触媒で既に現われており、線の数 は Cr_2O_3 25~30% (mol) までは Cr_2O_3 添加と共に増すが、これより添加量が多くなるとフィルム「かぶり」は激しくなり Spinell の線は数を減少し又ぼけてくる。

一方電子線廻折像では、上記の ZnO , Cr_2O_3 単独の場合は円状に斑点が認められ、浸漬、沈澱触媒では何れも Spinell の環の外に ZnO , Cr_2O_3 のものも認められ、Spinell の線の数 は X 線の場合より多い。電子廻折像では X 線廻折像で「かぶり」を生じ Spinell の線がぼける試料でも明瞭な廻折線が認められた。

これ等の結果より触媒は ZnO , Cr_2O_3 及びこれ等が反応して出来た ZnCr_2O_4 の混合物である事の外、 ZnCr_2O_4 の結晶は ZnO の多い部分では比較的大きく、 Cr_2O_3 が多くなると小さくなることが解る。このことは Cr_2O_3 が多くなると $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ に於て未反応の Cr_2O_3 が ZnCr_2O_4 結晶成長を阻止するためと考えられる。

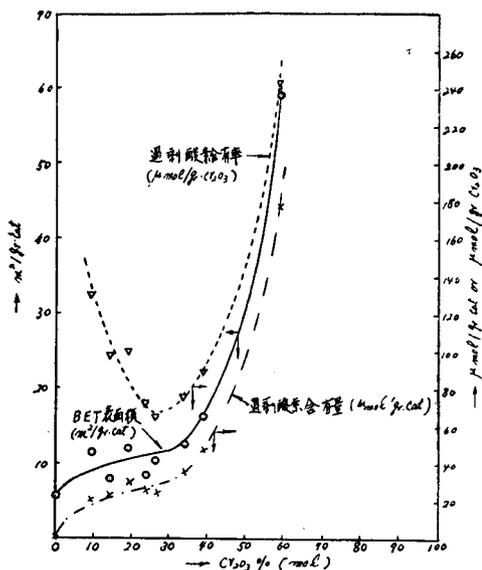
浸漬触媒と沈澱触媒の相違は X 線廻折の結果では明らかでないが、電子線廻折像をみると浸漬触媒では Spinell の環は多くの斑点の集合よりなり、沈澱触媒では Cr_2O_3 添加の少ない場合を除いてはこの斑点は現われ難い。この事は浸漬触媒の方が Spinell 結晶がよく成長し、一方沈澱触媒ではこの結晶は成長し難いことを示す。

(2) 表面積、及び過剰酸素量

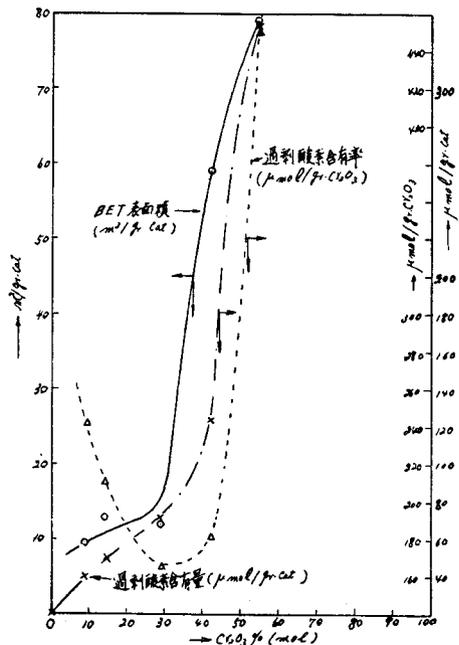
第 2, 3 図は夫々浸漬触媒、沈澱触媒の表面積、触媒 1 gr の含む過剰酸素量を示す。表面積も過剰酸素量も Cr_2O_3 30% (mol) 附近までは Cr_2O_3 添加によつて余り増さないが、これ以上で急激に増している。これは、この組成の触媒では微結晶から成る粒子も又微細であることを示す。

又ここで添加された Cr_2O_3 1 gr が含む過剰酸素量~過剰酸素含有率(触媒 1 gr の含む過剰酸素量と、添加された Cr_2O_3 との比)をとると図中破線で示したようになり、 Cr_2O_3 25~30% で極小を与える。この事はこの極小を与える点で表面が最も ZnCr_2O_4 に富むことを示している。

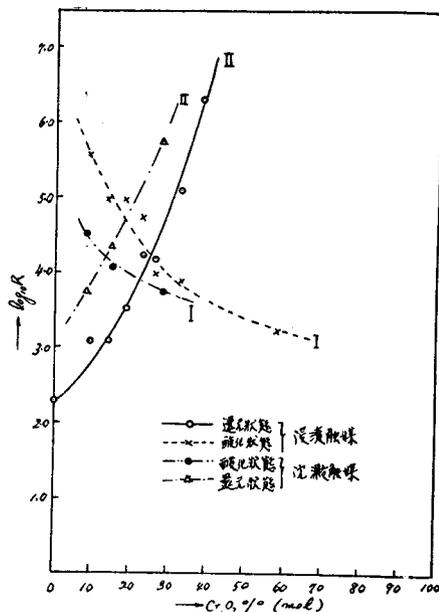
浸漬触媒と沈澱触媒で表面積を比較すると



第 2 圖 Cr_2O_3 添加による、表面積、過剰酸素量、過剰酸素含有率の變化(浸漬觸媒)



第 3 圖 Cr₂O₃ 添加による, 表面積, 過剰酸素量, 過剰酸素含有率の變化 (沈澱觸媒)



第 4 圖 Cr₂O₃ 添加による電導度の變化

Cr₂O₃ 30% (mol) 以下では殆んど相等しいが (これ以上 Cr₂O₃ を添加すると沈澱觸媒の方が大になる。) 過剰酸素量は沈澱觸媒の方が多い。この事は觸媒全体表面で Cr₂O₃ が占めている割合が沈澱觸媒の方が大であることを示している。

(3) 電気伝導度

第 4 図は ZnO に Cr₂O₃ を添加した觸媒の電導性を示すもので、これをみると酸化後真空中の電導度は Cr₂O₃ 添加と共に増し、還元後真空中では Cr₂O₃ を添加するに従つて減少している。又酸化状態の電導度曲線 (I) と還元状態のもの (II) とが Cr₂O₃ 26% (浸漬), 13% (沈澱) で交わっている。これは ZnO に Cr₂O₃ を添加した觸媒中には N 型, P 型の両電導中心があり、還元状態では N 型電導が、酸化状態では P 型電導が夫々支配的で、P 中心は Cr₂O₃ 添加と共に増し、N 中心は減少する。曲線 (I) と (II) が交る点に相当する Cr₂O₃ 添加量は沈澱觸媒の方が少ないのは、前述したように、沈澱觸媒の方が全表面中 Cr₂O₃ で占められる割合が多いためであろう。

II. ZnO, Cr₂O₃ 单独の場合のメタノール分解活性と電導度

第 5 図は還元した ZnO の真空中、常圧水素気流中での電導度の温度変化と ZnO のメタノール分解活性 (単位時間に發生する CO の量) の温度変化を示す。これによれば ZnO の水素気流中での電導性とメタノール分解活性の間には次の関係が認められる。即ち $\log_{10} R \sim 1/T$ の関係で $1/T \approx 16.5 \times 10^{-4}$ (約 330°C) で knick が生じ、一方 $\log_{10} v^* \sim 1/T$ でもこの温度で knick を生ずる。又両者共その見掛けの活性化熱はこの knick の温度以上で小さい。

約 330°C 以上で水素中の電導度が真空中より大で活性化熱も小さいのは、吸着した水素が

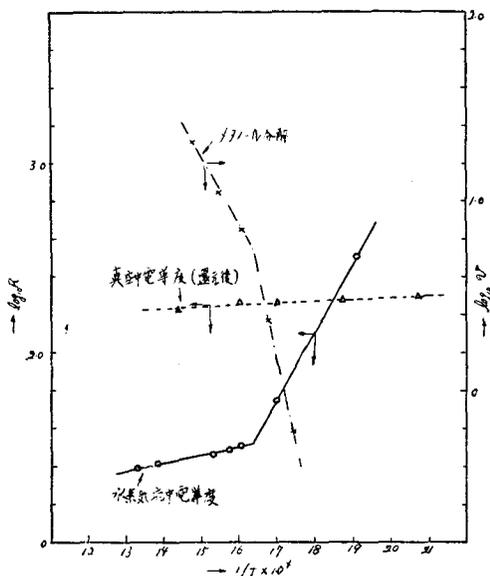
* v はメタノール分解活性 (単位時間に發生する CO の量)

ら ZnO へ容易に電子が与えられ、一方メタノール分解の活性化熱もこの温度以上で少ない。この事はメタノール分解反応の律速段階が反応物から触媒へ電子が移る過程*にあることを示すものようである。

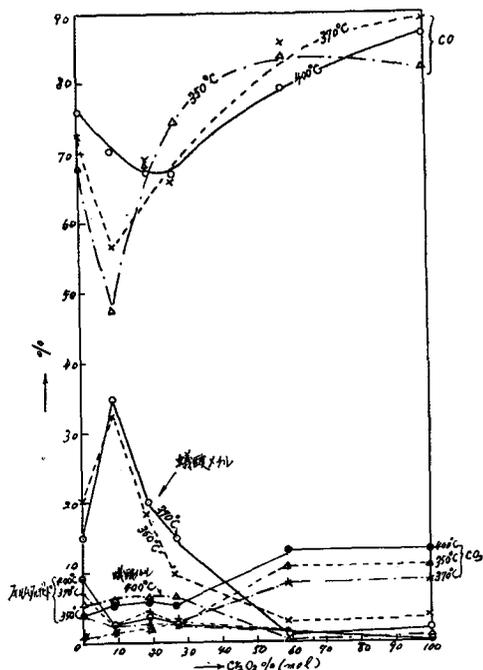
一方 Cr_2O_3 の水素中での電導度は、R. H. Griffith によれば $10^{-7} \sim 10^{-10} \Omega$ 程度でその活性化熱は $0.3 \sim 1.3 \text{ eV}$ である。この値は ZnO の 0.056 eV に比し著しく大である。又本実験で得たメタノール分解の活性化熱は Cr_2O_3 では 30.2 Kcal/mol で ZnO の 18 Kcal/mol より大である。これは Cr_2O_3 の方がこの反応の反応物から電子を受け取り難いためであろう。

III. Cr_2O_3 添加によるメタノール分解活性の変化

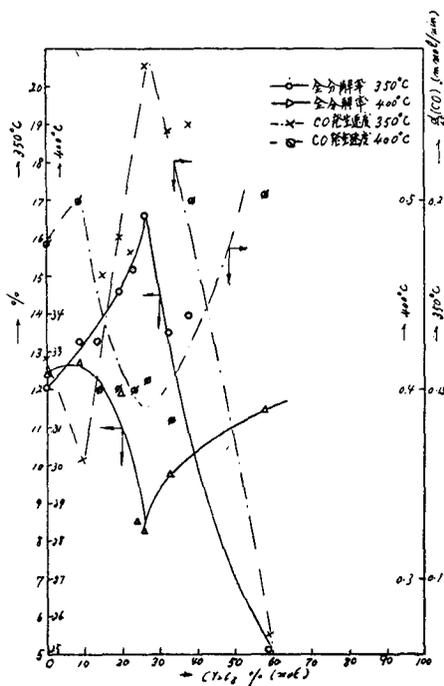
第 6 図は浸漬触媒で行ったメタノール分



第 5 図 ZnO の電導度とメタノール分解活性



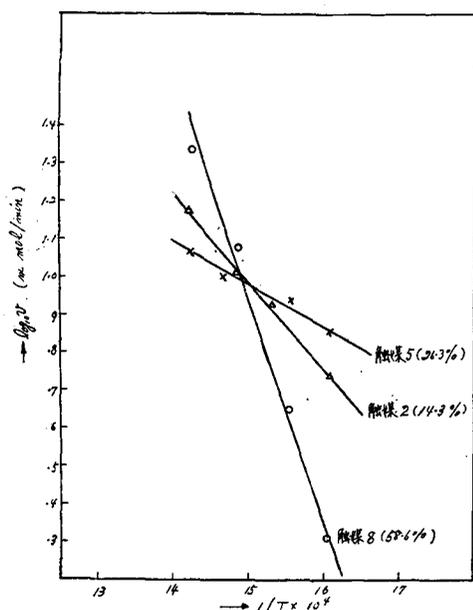
第 7 図 Cr_2O_3 添加による分解生成物組成の變化 (浸漬触媒)



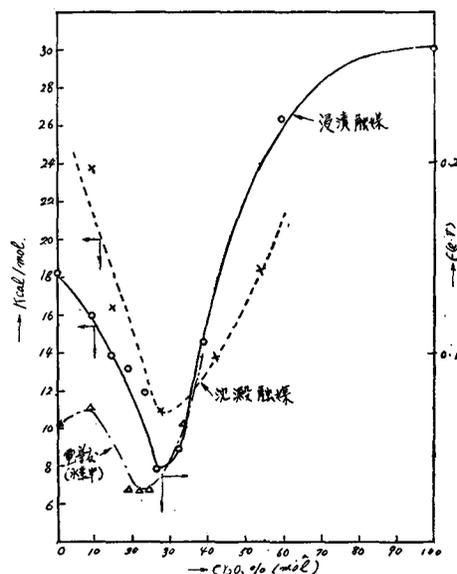
第 6 図 Cr_2O_3 添加によるメタノール分解活性の變化 (浸漬触媒)

* D. A. Dowden は Ni-Cu 触媒を用いて、メタノール分解活性を測定した結果、この反応は吸着したメタノールから触媒への電子の移行により促進されるいわゆる donor reaction であるも報告している。

解活性試験の中、 350°C 及び 400°C に於ける全分解率* 及び CO 発生速度の Cr_2O_3 添加による変化を示したものである。又第7図はこの際の分解生成物の百分率を示す。これで見ると全分解率の大小と CO 発生速度の大小とは、 Cr_2O_3 10% (mol) 附近の異常を別としその傾向を同じくしている。この異常は第7図でわかるように、蟻酸メチルの生成が多くそのため CO が少なくなっていることに依る。この活性試験結果中の顕著な事実はその温度変化に関するものであつて、第6図でも解るように 350°C で最大活性の触媒は 400°C で最小の活性を示している。この事は第8図のように $\log_{10} v$ と $1/T$ の関係を見ると一層明瞭になる。この活性と温度の関係から低温で活性が大である触媒は活性化熱が少なく、逆に低温で活性が小さな触媒の活性化熱は大である。活性化熱は Cr_2O_3 添加により第9図に示したようになり、 Cr_2O_3 25~30% で極小



第8図 メタノール分解活性の温度変化 (浸漬触媒)



第9図 Cr_2O_3 添加に伴うメタノール分解反応の活性化熱の變化、及び水素気流中電導度の活性化熱の變化

を示す。この極小を与える組成は前述した過剰酸素含有率が極小となる点、換言すると触媒表面が最も多く Spinell に依り占められている点と一致する。又水素気流中での電導度の活性化熱も図中鎖線で示したようになり極小を示す。

このように Cr_2O_3 を添加した触媒では、水素気流中の電導度の活性化熱も反応の活性化熱も減少して極小となり、その場合の触媒組成は表面に Spinell が最も多いと考えられる点と一致する。従つてこの活性化熱減少の原因は Spinell の形成に依ることは明らかである。H. Kedesdy が NiO-ZnO 系で考察したように、この Spinell 形成により N 型、P 型両電導中心の減少が起きる。従つて ZnO が単独の場合は表面に準自由電子が多く、これが反応物からの電子移行を妨げ活性化熱が大きい、Spinell 形成により電子濃度が減り電子の移行を容易にするものと考えられる。

* 全分解率 = 単位時間に分解したメタノール量 / 単位時間に触媒層に入つたメタノール量。

一方 Cr_2O_3 が多くなると反応は電子移行の行われ難い Cr_2O_3 表面で行われるようになり活性化熱が増すのであろうと考えられる。

活性は触媒の表面積が大きくなつても必ずしも大きくならない。例えば Cr_2O_3 が多い触媒では表面積が急激に増しているが活性は逆に減少している。

沈澱触媒と浸漬触媒を比べると活性化熱は Cr_2O_3 30% (mol) 位までは前者が大であり、これを過ぎると後者の方が大である。活性は前者の方が全分解率にして 2~3% (350°C) 大である。