

Ni-Fe系酸化物のフェノール合成に対する触媒活性と微細構造[†]

市川祐永・名越正泰・土谷康夫・三木 淳*・鹿田 勉**

鋼管計測(株)

〒210 川崎市川崎区南渡田町 1-1

* (財) 地球環境産業技術研究機構

〒619-02 京都府相楽郡木津町木津川台 9-2

**NKK 総合材料技術研究所

〒210 川崎市川崎区南渡田町 1-1

(1995年 3月20日受付, 1995年 6月 5日掲載決定)

Catalytic Activities for Phenol Synthesis and Microstructures of Ni-Fe Oxides

Sukenori ICHIKAWA, Masayasu NAGOSHI, Yasuo TSUCHIYA,
Jun MIKI* and Tsutomu SHIKADA**

Kokan Keisoku K. K.

1-1 Minamiwatarida, Kawasaki-ku, Kawasaki 210

*Research Institute of Innovative Technology for Earth

9-2 Kizugawadai, Kizu, Soraku-gun, Kyoto 619-02

**Materials and Processing Research Center, NKK Corporation

1-1 Minamiwatarida, Kawasaki-ku, Kawasaki 210

(Received March 20, 1995 : Accepted June 5, 1995)

Catalytic reactivities of Ni-Fe oxides (atomic ratio of Ni to Fe is 1) prepared by coprecipitation and by physical mixing have been investigated in order to use such oxides in the synthesis of phenol from benzoic acid. It was found that the phenol yield of the oxide prepared by coprecipitation was 3 to 5 times higher than that prepared by physical mixing. Microstructures of these oxides have been studied by analytical electron microscopy (AEM). We found that only for the oxide prepared by coprecipitation about a half of catalyst particles exists as complex particles in which the NiO and NiFe₂O₄ particles have a coherent relationship. This epitaxial structures might play an important role in the higher catalytic activity of the oxide for phenol synthesis.

1. 序 論

フェノール合成法の一つにトルエン法^{1,2)}がある。この方法はまずトルエンから安息香酸を合成し、つぎに安息香酸からフェノールを合成する二段のプロセスから成り立っている。この後段のプロセスには液相法¹⁾と気相法²⁾があるが、三木らは後者に対してNi-Fe系酸化物触媒が特に有効であることを示してきた^{3~5)}。この触媒は共沈法によって調製され、その構成化合物はNiFe₂O₄とNiOである。X線光電子分光法(XPS)により、両相はともに表面に存在し、表面組成がバルク組成とほぼ等しいということが判明している。また、本触媒系はNi/Fe仕

込み比によって安息香酸転化率やフェノール選択率が大きく変化し、いずれもNi/Fe仕込み比が1, すなわちNiFe₂O₄/NiOモル比が1, 付近のときに最大となることがわかっている。これらの結果は、フェノール合成反応に対する本触媒の高い活性の発現にNiFe₂O₄とNiOとの共存が重要であることを示唆している³⁾。しかしながら、両相が本触媒中で微視的にどのような状態で分布しているかは確認されておらず、単に両相が共存するだけで活性およびフェノール選択性が向上するという点については疑問が残る。

そこで本研究では共沈触媒と、NiFe₂O₄粉末、NiO粉末、そしてそれぞれの粉末の物理混合品を用意し、安息香酸からのフェノール合成反応に対する活性の比較を行った。また、それぞれの粒子を分析電子顕微鏡

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

(AEM)を用いて観察することによって NiFe_2O_4 と NiO の共存状態を微視的に明らかにし、両相の共存状態と触媒反応特性との関連付けを試みた。

2. 実 験

共沈触媒は、 Ni/Fe モル比を1とした硝酸ニッケル-硝酸鉄混合水溶液と水酸化ナトリウム水溶液との共沈物をマッフル炉を用いて大気中で焼成し、その後炉冷することにより調製した。なお、共沈物は Na が残留しないようにイオン交換水で十分に洗浄した(Na は本触媒のフェノール合成活性を著しく高める作用を有する)⁴⁾。焼成は最も高いフェノール収率が得られる 800°C において3h保持して行った⁵⁾。物理混合品は NiFe_2O_4 粉末と NiO 粉末とを Ni/Fe モル比が1となるようにメノウ乳鉢中で十分に混合して作製した。ここで用いた NiO 粉末は硝酸ニッケル水溶液から、また NiFe_2O_4 粉末は Ni/Fe モル比を0.5とした硝酸ニッケル-硝酸鉄混合水溶液から、それぞれ共沈触媒と同様の手順で調製したものである。さらに NiO 粉末は 500°C および 600°C で焼成したものも用意した。いずれの試料も島津製作所製ASAP2000を用いてBET法による比表面積を測定した。

フェノール合成実験は、常圧固定床流通式反応装置を用い、安息香酸、空気および水蒸気の混合ガスを供給して行った³⁾。反応管に装填した試料の重量はいずれも10gとし、反応温度はすべて 400°C とした。ガスクロマトグラフにて反応生成物の定性および定量分析を行った。

AEMにはPHILIPS社製CM-30およびEM-420を用いた。いずれの装置もEDAX社製PV-9900エネルギー分散型X線分析器(EDX)を装備している。観察、分析および電子回折は加速電圧120~300kVの範囲で行った。

観察試料には、各試料を乳鉢中で軽く粉碎した後、アセトン中で超音波分散し、その懸濁液を観察用Cuメッシュですくい採ったものを用いた。

3. 結果および考察

3.1 安息香酸からのフェノール合成成績

Table 1に各試料における反応成績(安息香酸転化率、フェノール、ベンゼンおよび CO と CO_2 の選択率、フェノール収率)をそれぞれの比表面積とともに示す。ここで CO と CO_2 の選択率は、フェノールおよびベンゼンが生成する際に化学量論的に生成する CO_2 の分を除外し、実際の生成速度を安息香酸の炭素数7で除した値を用いて算出した値、すなわち、原料安息香酸基準の値で表示してある。本実験では上記のほかにも少量の同定できない化学種の生成が認められたが、Table 1にはそれらの選択率を示していない。

まず共沈触媒と物理混合品の反応成績を比較する。共沈触媒は混合品よりも転化率、フェノール選択率ともに高く、フェノール収率は混合品の約3~5倍である。混合品は比表面積が小さい割りに転化率が高いものの、フェノールよりもベンゼンの選択率のほうが高い。つぎに、 NiFe_2O_4 および NiO の単一成分粉末の場合についてふれる。 NiFe_2O_4 粉末の反応成績は転化率、フェノール選択率およびフェノール収率のいずれの点でも共沈触媒には及ばない。また混合品と比較すると、転化率は同程度であるが、フェノール選択率はそれより高い。 NiO 粉末はその焼成温度によって転化率や選択性が異なる。 800°C で焼成したものは比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ と小さく、ほとんど活性を示していない。 600°C 焼成品の場合は共沈触媒や NiFe_2O_4 粉末と同程度の比表面積が得られた。

Table 1 Catalytic activities for Ni-Fe binary oxides prepared by coprecipitation and physical mixing

Preparation method	Surface area (m^2/g)	Conversion (%)	Selectivity(%)			Phenol yield (%)
			Phenol	Benzene	$\text{CO}+\text{CO}_2$	
Coprecipitation ^{a,b)}	8.6 — ^{d)}	28.7	70.4	18.3	1.5	20.2
		42.6	66.0	15.8	17.9	28.1
Physical mixing ^{a,b)}	4.9	20.4	30.5	56.3	13.2	6.2
NiFe_2O_4 ^{b)}	8.3	19.5	40.9	55.8	3.1	8.0
NiO (calcined at 800°C) ^{c)}	0.5	0.8	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}
NiO (calcined at 600°C) ^{c)}	10.8	17.0	63.8	8.7	25.6	10.8
NiO (calcined at 500°C) ^{c)}	24.5	24.5	9.4	29.8	52.3	2.3

a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ molar ratio is 1.

b) Reaction conditions : space velocity, 10000 h^{-1} ; benzoic acid / air / steam molar ratio, 1/5/15.

c) Reaction conditions : space velocity, 3500 h^{-1} ; benzoic acid / air / steam molar ratio, 1/4/21.

d) Not measured.

e) Not detected.

この粉末ではベンゼンの生成が少なく、フェノール収率はNiO粉末の中で最も高い。500°C焼成品においては、600°C焼成品の倍以上の比表面積を有するが、完全酸化が顕著になり、フェノール収率が著しく低下している。なお、NiO粉末の反応結果は、共沈触媒、混合品や NiFe_2O_4 の場合と異なるガス組成および空間速度で得たものであり、さらに、いずれも少量のNaの残存が認められている(混合品に用いたNiO粉末を除く)。これらは転化率とフェノール選択性を向上させる要因となるため、共沈触媒、混合品や NiFe_2O_4 の結果と比較する場合は反応成績を割り引いて考える必要がある。しかしこれを考慮しても、NiO粉末においてはいずれも共沈触媒を越えるフェノール収率が得られていない。

3.2 触媒粒子の構造

Fig. 1 (a)~(d)に NiFe_2O_4 粉末、NiO粉末(800°Cおよび600°C焼成品)および共沈触媒の明視野像を示す。 NiFe_2O_4 粉末および600°Cで焼成したNiO粉末の個々の粒子はいずれも単結晶粒と考えられ、およそ30~100nmの大きさであるのに対し、800°Cで焼成したNiO粉末の粒子径は100~400nmと著しく粗大化している。このことはNiOのほうが NiFe_2O_4 よりも800°Cにおける結晶成長速度が大きいことを示唆している。一方、同じく

800°Cで焼成した共沈触媒の粒子径は NiFe_2O_4 粉末や600°Cで焼成したNiO粉末のものと同程度の大きさで、NiOが存在するにもかかわらず粒径が100nmを越える粗大な粒子は観察されない。

Fig. 2 (a) および (b) に一つの共沈触媒粒子の明視野像と電子回折図形を示す。この電子回折図形は基本的に NiFe_2O_4 単結晶(逆スピネル型、格子定数0.834nm)の[110]入射のものに一致するが、おのおの回折スポットは一つおきに大きな強度を有している(矢印で示す)。EDXによりこの粒子の平均組成を調べたところ、Ni/Fe原子比は約1.1であり、 NiFe_2O_4 の化学量論比0.5よりも大きいことがわかった。このことと、NiO(岩塩型、格子定数0.418nm)の[110]入射の電子回折図形が**Fig. 2** (b) に矢印で示した強度の大きい回折スポット群と一致することから、これらの回折スポットは NiFe_2O_4 とNiOの回折スポットが重畳しているものと考えられる。すなわち、この粒子は NiFe_2O_4 単相で構成されているのではなく、互いに等しい結晶方位関係を保った NiFe_2O_4 とNiOの二相で構成されていると考えられる。

Fig. 3 (a) は、ほぼ等モルの NiFe_2O_4 とNiOとが**Fig. 2**の粒子と同様に共存していると考えられる別の粒子の明視野像である。**Fig. 3** (b) および (c) は、それぞれ NiFe_2O_4

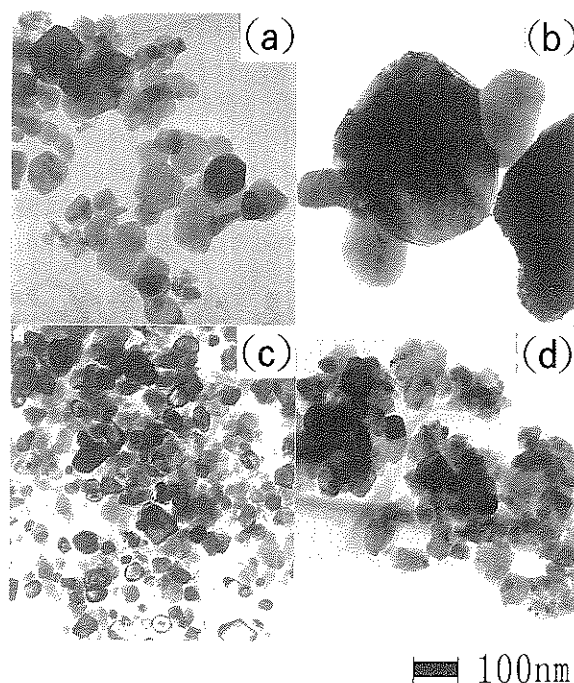


Fig. 1 Bright field images of NiFe_2O_4 (a), NiO(b)(c) and catalyst prepared by coprecipitation(d). Calcination temperature was 600°C for (c), and 800°C for the others.

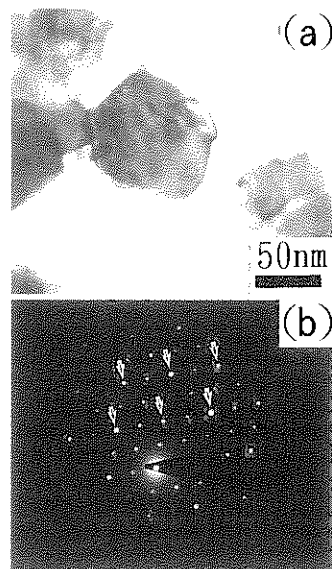


Fig. 2 Bright field image(a) and electron diffraction pattern(b) of a particle of the catalyst prepared by coprecipitation.

の 002 回折スポットおよび NiFe_2O_4 の 004 回折スポットと NiO の 002 回折スポットとが重畳したものをを用いて結像した暗視野像である。Fig. 3 (b) は NiFe_2O_4 の分布を、Fig. 3 (c) は主に NiO の分布を表わしていると考えられる。両者は相補的な関係を示し、 NiFe_2O_4 結晶と NiO 結晶とが一つの粒子内に分散して存在することを明確に示している。なお、このような粒子は異なる焼成温度や、異なる Ni/Fe 仕込み比で調製した共沈触媒においても認められた。特に粒子径約 300~600nm の大きな粒子が存在する 1000°C で焼成した触媒 (Ni/Fe 仕込み比 1) においては、電子回折により、一つの粒子内に NiFe_2O_4 と

等しい結晶方位関係を保った NiO 結晶子を識別することができた。

ところで、 NiO と NiFe_2O_4 はいずれも酸素の面心立方格子を含み、それぞれの格子定数から求めた両者の間のミスフィットは 0.18% とわずかである。このことと、岩塩型結晶であるウスタイト (FeO) と逆スピネル型のマグネタイト (Fe_3O_4) との間の酸化・還元がそれぞれの酸素の最密立方格子を壊すことなく生じる⁶⁾ことを併せて考慮すると、Fig. 2 や Fig. 3 に示した共沈触媒粒子は、Fig. 4 に示すように NiFe_2O_4 結晶と NiO 結晶とが互いに酸素格子を共有した状態で整合している可能性が十分に考えられる。

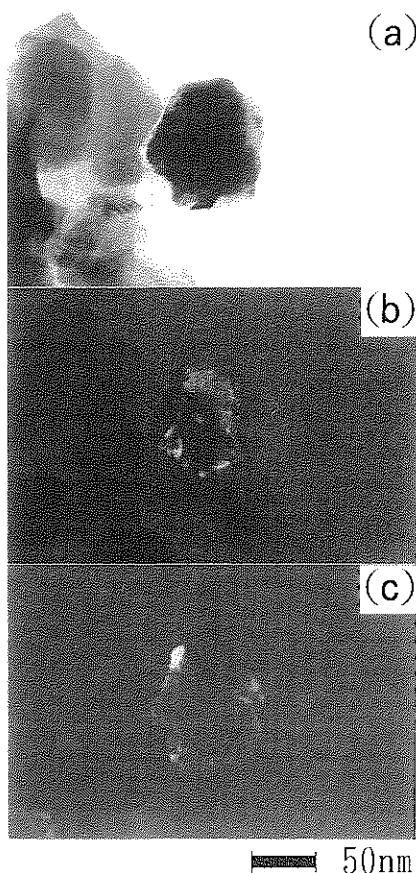


Fig. 3 Transmission electron micrographs of the catalyst particle prepared by coprecipitation : (a) bright field image ; (b) dark field image formed using 002 diffraction spot of NiFe_2O_4 ; (c) dark field image formed using 002 diffraction spot of NiO . This spot also overlaps with 004 diffraction spot of NiFe_2O_4 .

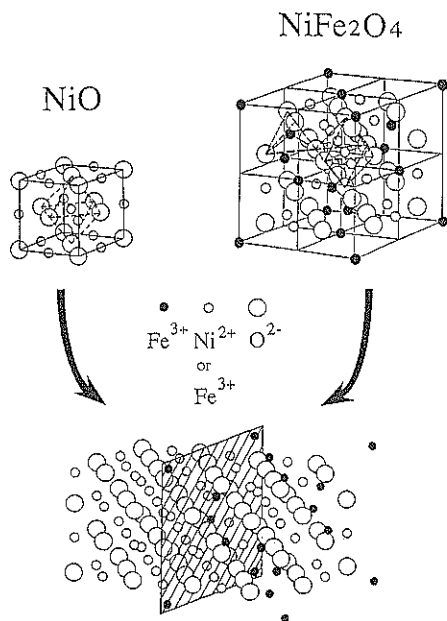


Fig. 4 Schematic diagram of NiFe_2O_4 - NiO epitaxial structure.

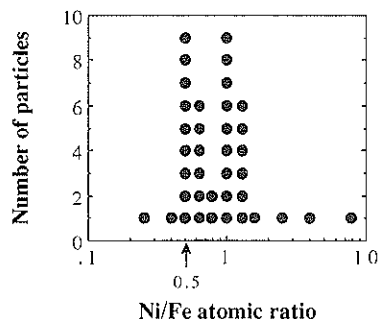


Fig. 5 Concentration distribution of the particles for the catalyst prepared by coprecipitation.

Fig. 5 にEDXにより調べた約40個の共沈触媒粒子の平均組成を頻度分布として示す。電子回折図形から、いずれの粒子も方位が異なる複数の結晶の集合体でないことを確認してある。この頻度分布には Ni/Fe 原子比 0.5 と 1 の 2 カ所に同程度の大きさの極大が存在する。前者は NiFe_2O_4 単結晶粒、後者は NiFe_2O_4 結晶と NiO 結晶とが格子整合状態で共存する粒子に対応すると考えられる。この結果は、Fig. 2 および Fig. 3 に示したような“格子整合粒子”が共沈触媒中に全体の半数近く存在することを示している。なお、Fig. 5 では Ni/Fe 原子比 1 以上の粒子の存在も無視できない (Ni/Fe 原子比 8 とかなり Ni リッチなものもある) が、Ni/Fe 原子比無限大、すなわち NiO 単結晶粒の存在は確認できなかった。さらに共沈触媒においては Fig. 1 (c) のような粗大な粒子は認められないことを併せて考慮すると、ほとんどの NiO は、 NiFe_2O_4 と格子整合粒子を形成していることが示唆される。

3.3 粒子構造と触媒反応特性

混合品とそれを構成しているそれぞれの成分、すなわち NiFe_2O_4 粉末と 800°C で焼成した NiO 粉末の触媒反応特性をそれぞれ比較する。Table 1 より、混合品は NiO 粉末より高い活性が得られているが、 NiFe_2O_4 粉末に対しては活性およびフェノール選択性が優れているとはいえない。すなわち、 NiFe_2O_4 粉末と 800°C で焼成した NiO 粉末の物理混合によつては活性やフェノール選択性をそれぞれの粉末のいずれよりも向上させることはできない。 600°C で焼成した NiO 粉末は NiFe_2O_4 粉末と同様に共沈触媒と同程度の比表面積と粒子径を有し、 800°C で焼成した NiO 粉末よりも高い活性を示す。しかし、 NiFe_2O_4 粉末と同様、その活性およびフェノール選択性は共沈触媒には及ばない。上述の 800°C で焼成した NiO 粉末と NiFe_2O_4 粉末の混合品の触媒反応特性より類推すると、 600°C で焼成した NiO 粉末と NiFe_2O_4 粉末を混合しても、共沈触媒よりも優れた活性およびフェノール選択性は期待できないものと考えられる。

3.2 で述べたように、共沈触媒粒子には混合品の粒子には存在しない特有の構造、すなわち、格子整合構造が存在していることが考えられる。Volta ら⁷⁾ や松嶋ら⁸⁾ は、それぞれ MoO_3 / グラファイト系、 PdO/SnO_2 系において格子整合構造が触媒作用の重要なパラメーター (結晶面の配向⁷⁾、電子的相互作用⁸⁾) に影響を与えることを示唆している。ここで共沈触媒における NiFe_2O_4 と NiO 結晶子との格子整合界面の割合が、単に両者の存在比率に依存すると仮定すると、格子整合界面が形成される確率はある $\text{NiO}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 組成で極大を示すであろう。

格子整合界面がフェノール合成反応に対する活性の増大に寄与するならば、その組成において最も高いフェノール収率が得られるものと推定される。すでに報告したように共沈触媒のフェノール収率は Ni/Fe 仕込み比が 1 付近で極大を示す³⁾。このことから NiFe_2O_4 - NiO 共沈触媒において格子整合界面あるいは整合構造がフェノール合成反応に対する触媒作用に重要な役割を果たしていることが示唆される。

4. ま と め

NiFe_2O_4 と NiO の組成は等しいが、それぞれの共存状態が異なる共沈触媒および物理混合品について安息香酸からのフェノール合成実験を行い、共沈触媒のほうがフェノール収率が 3~5 倍高いことを示した。またおのおのにおける NiFe_2O_4 相と NiO 相の共存状態を AEM を用いて調べたところ、共沈触媒において NiFe_2O_4 と NiO とが格子整合している粒子が全体の半数近く存在することがわかった。共沈触媒と物理混合品の構造と触媒反応特性の比較より、格子整合構造がフェノール合成反応に対する触媒作用に重要な役割を果たしている可能性を示した。

謝 辞

AEM 観察にあたり、惜しみない努力をしていただいた鋼管計測 (株) 分析技術部の新分成人および小松朋実の両氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) W. W. Kaeding : *Hydrocarb. Process.* **43**, 173 (1964).
- 2) A. P. Gelbein and A. S. Nislick : *Hydrocarb. Process.* **57**, 125 (1978).
- 3) J. Miki, M. Asanuma, Y. Tachibana and T. Shikada : *J. Catal.* **151**, 323 (1995).
- 4) J. Miki, M. Asanuma, Y. Tachibana and T. Shikada : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1685 (1994).
- 5) J. Miki, M. Asanuma, Y. Tachibana and T. Shikada : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 691 (1994).
- 6) T. Szendrei and P. C. van Berge : *J. Catal.* **59**, 15 (1979).
- 7) J. C. Volta, J. M. Tatibouet, C. Phichitkul and J. E. Germain : *Proc. 8th Intern. Congr. Catal., IV* (Springer-Verlag, 1984) p. 451.
- 8) 松嶋茂憲, 前川知輝, 玉置 純, 三浦則雄, 山添 昇 : *日本化学会誌* **12**, 1677 (1991).