

第33回IUPAC総会に参加して

御園生 誠*

上記総会が1985年8月30日からリヨン郊外で開催され各国から1000名近く集まったのであるが、私も数ある部会・委員会のうちCommission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysisに参加した。Commission (委員会)は正、準メンバーと各国代表から構成され、私は各国代表の一人であった北原教授(東理大)の後任としてSing委員長(Brunel大)からよばれた。上部機構である物質化学部門から前メンバーの田丸教授も一部参加され、今回の参加者は10名余りであった。

この委員会は、表面、コロイド、触媒に関する用語、定義、測定法等に関するrecommendationをししたり、国際会議の主催、共催を決めたりするところのようで、委員長の名司会ぶりもあって大変和やかな会であった(IUPACの運営については今回参加してわかったところもあるが全体像はいまいちである)。これらの中には触媒学会員に関わりの深い事項もあったので簡単に報告させて頂きたい。この委員会からは最近物理吸着(表面積、細孔)に関する報告がでているので参考にされたい〔*Pure & Appl. Chem.*, 57(4), 603(1985)〕。

委員会は土曜日から4日間開かれたが、大半の時間はHaber教授を座長とする小委員会がまとめた「Manual on Catalyst Characterization」の審議に費やされた。この手引は触媒の調製、キャラクタリゼーションの用語、定義に関するものであるが、標準手法の提案にもつながる可能性があり触媒化学者にはすくなくからず関心があるろう。詳細は省略するが、Selectivityについてreactor-,

catalyst-, intrinsic-selectivityの使い分けが提案されたりしてかなりの議論となった。ここでまとめられた原案は近いうちに各国の主だった人々(えらび方不明)に送られ意見を聞いて調整したのち暫定案として*Pure & Appl. Chem.*に発表され、異論がなければ最終報告となると聞いている。日本からもしかるべき時期に意見を述べる必要があると思われる。その他、他分野とも関連する事項についてはjoint meetingで調整ははかられた。たとえば、catalysisの定義がchemical kinetic委員会と本委員会で違っている点などである。

さらに、本委員会で今後とり上げる用語等に関わる作業として、(1)多孔質固体のキャラクタリゼーション、(2)固体薄膜の作成とキャラクタリゼーション、(3)三、四成分系相図の表現法、(4)バイオテクノロジーと表面・コロイド、(5)液晶、(6)界面電気化学、(7)触媒キャラクタリゼーションの方法論等があげられた。このうちどれを優先してとり上げるかははっきりしていないが、(7)についてはBurch教授(Reading大)を中心にするることとなっている。

また、1988年に日本で開催予定の表面・コロイド科学に関する国際会議が討議され、テーマとして新しい表面・界面の科学と技術も積極的にとり上げることが必要とされた。

なお、本委員会の参加者はMaurelやGravelleなど地元関係者のパーティーに何度か招待され、昼間の討論の疲れをいやすことができたのは幸いであった。

* 東京大学工学部

参照触媒委員会活動状況

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

参照触媒委員会の活動もすっかり定着してきた観があるが、60年度には7月に「ゼオライトの物性測定」についての討論会と、10月には「MgOの物性・触媒能」についての討論会をそれぞれ開催した。いずれも事前に試料が配布され、各自が測定を行ったデータを持寄っての

討論であるため核心をついた討論が展開された。ゼオライトについては、アンモニアを用いたTPD法や外部表面積の測定法について、マニュアル化をはかる方向ですめられている。

以下60年度に行われた二つの討論会につき報告する。(松本英之)

2. 第8回参照触媒討論会

(テーマ) ゼオライトの物性測定 その2

(開催日) 昭和60年7月12日(15:30~18:00)

(場所) 上智大学

(参加者) 63名

前回静岡大学で開催された「ゼオライトの物性測定 その1」を受けて、ゼオライトの前処理を統一するなどして再度データを持寄り、測定法の標準化にむけて討論を行った。冒頭、井田氏(触媒化成)よりゼオライトのプロトン化処理過程における加熱処理により構造変化がおきることが解説された。これは参照触媒に取りあげているHY型サンプルで、構造破壊がおこなっていることが前回の討論会で指摘されたために、特にお願いして話題提供していただいたものである。続いて、アンモニアの昇温脱離法(TPD)による酸性質測定について前回定めた標準化法(案)にしたがい13の発表があった。この他外表面積(3)、カロリメーター(4)、IR、XPSによる構造(1)、イオン交換特性(1)に関する発表があった。

2.1 アンモニアのTPD法

実験方法を分類すると、キャリアーガスを用いる流通式と真空排気によって行う静置法に二分され、検出方法も数種類にわけられる。その分布は以下のものであった。

流通式 TCD(5) 静置法 真空計(2)

MS(4)

TG(2)

標準化法(案)で統一したものは、(1)前処理、500℃、1時間、(2)アンモニア吸着、100℃、(3)昇温速度、10℃/minの三条件であり、この他のパラメーターについては各自の測定に任せられた。

標準条件については、

(1) 酸型ゼオライトに残留しているアンモニウムイオンなどを十分に除くためには 10^{-4} Torr程度に脱気することが必要で、排気が不十分な場合には、酸強度が弱く、酸量も少ない結果となる。

(2) 昇温速度を変えても結果に大差はなく、実用的にはこの速度でよい。

のような意見が出された。

次に実験結果であるが、TPDスペクトル、およびこれから測定された酸量と酸強度について以下のような発表があった。

初めにTPDスペクトルの形であるが、スペクトルはいずれも二つのピークから成ることで一致した。以下の記述ではこれら低温と高温のピークをそれぞれ*l*-ピーク、*h*-ピークと呼んで区別する。ただし、これ以上温度を上げると、もう一つのピークが現われるが、これは約700℃以上でゼオライトの構造が破壊され、水が生成

することによるものであることが判った。また、Na型ゼオライトのTPDスペクトルは*l*-ピークが顕著であるとの報告が二例あった。

次に、酸量に関してはやや分布がみられるものの、比較的よく一致した値が報告された。検出器にMSに用いた場合に高めの値が報告される傾向があったが、定量には個々の方法によるアンモニア感度のキャリブレーションが必要であるため、装置や方法など個々の測定法に起因する問題があるのではないかと思われる。

顕著な傾向として*l*-ピークのばらつきが激しく、測定者によって最高10倍もの差が見られた。これは後から述べるように実験条件との相関性があることがわかった。

強度に関係するピーク温度(T_m)は測定者による差が大きく、たとえばHM-15で200℃もの違いがみられた。しかし、触媒間の強度比較を個々に行うと、これらは概ね同様であり、酸強度序列はほぼよく一致したといえる。またこの序列はカロリメーターによる測定とも一致した。

T_m が条件によることの報告として、触媒量(W)をある程度以上多くすると T_m が一定になり、再吸着が起きているとの報告が二人からあった。 T_m が W に依存するならば、キャリアーガス流速(F)やセル内圧力(P)もまた T_m に影響することになる。これらは要するにキャリアーガスのゼオライトとの接触時間に相当する $\tau = W \cdot P / F$ と T_m の相関性に帰結される。当日の議論では、この値をどうすればよいかについて種々の議論があったが、結局まとまった考えを提出するまでには致らず、各自の条件で再吸着がどの程度起こるかを知らなければならないことを指摘するにとどまった。

当日の予稿ではこの τ 値が明記されていないものが多く、後日筆者(丹羽)が電話取材してまとめた。その結果、この値は $10^{-2} - 10^{-5}$ (g min/ml)と大きな違いがあり、 τ が大きいほど T_m は高いという相関性が見られることがわかった。さらに、 τ が大きいほど*l*-*h*-量比が大きいという相関も見つかった。

TPDの理論的な解釈によれば、このような T_m と τ との相関性は脱離アンモニアの再吸着が自由に起こる場合に成立する。したがって、 T_m の大きければ再吸着は実験条件の違いによるもので、これらの測定条件ではアンモニアの再吸着が起きているように思える。

また τ が大きいと吸着後の気相アンモニアを排気するのが困難で、見掛け上十分に排気された後でも、アンモニアの残存している割合が高く、この残存分が昇温によって*l*-ピークとなって、脱離するようである。このような*l*-ピークにみられる傾向やこのピークがNa型で多いとの事実から、*l*-ピークは殆ど物理吸着程度のもので、

酸からの脱離ピークとして考慮する必要はないように考えられる。

以上のように、今回の測定では協力して TPD に関する重要な問題点を明らかにすることができた。従来の参照触媒における標準化作業ではある程度明らかになっていたものをまとめることによって、標準化がなされてきたのに対し、今回のアンモニアの TPD 法では新しい事実が全員のデータに基づいて求められたことになり、共同作業の実があがったように感じている。

2.2 外表面積

測定法はいずれも適当な吸着質によって細孔を満たし、窒素が細孔内に入らない条件で外側の表面積を BET 法によって求めるいわゆる Filled Pore 法によるもので、吸着質としてブタン、ベンゼン、水の三種の例が報告された。

測定の原理からわかるように、この方法では吸着質が細孔を十分に満たすように吸着すること、またこれが測定中に抜け出さないこと、さらに BET 測定が正しく行われていることの三点が必要である。討論では、このような点からのコメントがだされた。

明確となった事実を紹介すると、(1) ZSM-5 のような疎水性のゼオライトの細孔を水によって満たすことはできないので、水は ZSM-5 には使えない、(2) BET 法の一点法と多点法で結果に大差がないなどである。

さらにベンゼンは Y 型から ZSM-5 まで多種類のゼオライトに適用が可能であることが報告されたが、この結果をブタンによる結果と比較すると、後者は前者の約 1/2 程度の外表面積を示し、かなりの差が見られた。したがって、このような違いが何に起因するのかさらに検討することが必要である。

2.3 アンモニアのカロリメーター

吸着温度が室温のもの(3)と 200℃のもの(1)に分けられ、結果もこのように二分された。測定装置は社から販売されているために、ほとんど同じものであり、測定方法を揃えれば同じ結果をあたえるはずであるが、現に前者の三例は排気条件に注意すれば大差ない結果をあたえることを示した。

一方、高温測定の結果はシャープな酸強度分布を示し、このため、酸量と酸強度の決定が容易になると報告された。この限りにおいては室温ではアンモニアの拡散に問題があり、高温とすることでこの難点が除かれたかのように思われる。しかし、測定例が少ないため、これらをすべての試料に対して比較できなかったことは残念であり、今後の検討が待たれる。

なお ZSM-5 の配布がまもなく開始される予定である。したがって、来年の秋ごろにこれらを含めて再度討

論会を行いたいと考えている。さらに多数のみなさんが参加されることを期待している。(丹羽 幹)

3. 第 9 回参照触媒討論会

(テーマ) MgO の物性・触媒能

(開催日) 昭和 60 年 10 月 3 日

(場 所) 富山大学

(参加者) 33 名

今回測定の対象とした参照触媒は JRC-MgO-1 である。MgO は変質しやすく、今回の試料の品質保証期間も 1 年間で限られていたため、サンプル配布から 1 年以上にデータを出さずという条件のもとに本プロジェクトを行った。また、MgO の物性・触媒能は前処理条件が違おうと著しく異なることが知られているので、今回は、次のような標準前処理を施した試料についての測定をお願いした。

標準前処理：サンプルを排気しながら、あるいは不活性ガス(N₂, He, Ar など)気流中、ゆっくりと(10℃/min 以下)加熱し、所定温度に達したら 2 時間加熱を続ける。所定温度は 400, 600, 800, 1000℃ の 4 点とする。

発表は、下記の 10 件であった。

1. マグネシアの塩基性測定結果について(埼玉大；松田常雄，柴田康雅，梶間義弘，三浦 弘，杉山和夫)
2. ベンズアルデヒド-アンモニア滴定(BAT)法による塩基点の測定(名大；丹羽 幹)
3. CO₂ 吸着のカロリメトリー(千代田化工；中田真一，浅岡佐知夫，相馬幹雄)
4. MgO の塩基強度分布およびブテン異性化活性(山口大；河下哲郎，宮本芳章，今村速夫，土屋 晉)
5. 酸化マグネシウム触媒における 1,3-ブタジエンの水素化およびブテンの異性化(宇都宮大；大木昌一，大久保美恵)
6. MgO の H₂-D₂ 交換および 1,3-ブタジエン水素化活性(北大；服部 英)
7. JRC-MgO-1 上でのパルス法による *n*-ブテン類の異性化反応(東工大；田川智彦，今井久雄)
8. 吸着水素の TPD スペクトル(都立大，伊藤明恭，富永信之)
9. MgO のオートルミネッセンス(阪府大；安保重一，山田善章，窪川 裕)
10. MgO 表面のリン光とガス吸着効果(奈良教育大；柳沢保穂)

同一測定項目を同一方法で測定した例はあまり多くなかったが、異なった方法で測定した塩基量の相互関係，

前処理の違いによる活性、物性の違いなどについて活発な討論が行われた。三者で測定した1-ブテンの異性化活性は、いずれも600℃前処理で最高の活性があらわれるなど一致した結果も多かった。

JRC-MgO-1以外のMgOと比較した発表が多かったが、今回の試料は、なるべく安定なものをとということで、800℃で焼成してあったためか、各測定者が比較として用いたMgOよりも、活性、表面積、吸着量などがかなり小さい値であった。発表者の多くがMgO参照触媒を用いた研究も、これからも継続することを望み、第2のMgO参照触媒としては、表面積の大きな、活性の大きなMgOを望む声が強かった。(服部 英)

4. おわりに

各討論会とも熱心な討論が行われ、いずれも継続して次の討論会開催への含みを持たせている。本号に掲載されている金属表面積測定マニュアルも、昭和55年から6回の討論会を重ねた上での成果であり、ゼオライトやMgOについても今後時間をかけて検討し、なにか形に残る方法でまとめていきたいと考えている。ゼオライトについては、Mobil社のZSM-5を試料として配布することが決ったが、実際に配布になるのは、61年春頃になると思われる。この試料が配布されれば、再びゼオライト

についての討論会を秋頃開催する予定でいる。MgOについても次の試料に対する具体的提案があれば、これも本年秋頃には、第二回の討論会を開催することになるかもしれない。また担持金属触媒も、本号に掲載されたマニュアルで終了するのではなく、新たに塩素フリーの試料を作成し、マニュアルではペンディングになっている残存塩素の影響等を検討することになっている。さらに新たにTiO₂のプロジェクトも行いたいなど、ますます委員会としての事業拡大の方向に進んでいる。このような流れを委員会としてどのように整理し進めていくかは今後の大きな問題である。いっそ、各プロジェクトを学会内の一部会として独立させてしまうことも一つの考え方だと思っている。

本年はまたCatalyst Preparationの国際会議が開催されるが、参照触媒委員会でも前回と同様、Catalyst Standardizationのセクションで今までの成果を発表することを計画中である。

最後に本討論会に共催いただいたゼオライト研究会、触媒工業協会、討論会の会場のお世話を頂いた上智大学、富山大学の方々、および討論会にデータを持寄っていただいた方々すべてに感謝の意を表したい。

(松本英之)