

Noboru Yamazoe, Yusaku Takita and Tetsuro Seiyama (Kyushu Univ.)

Oxyhydrative Scission of Olefins.

Sadao Ogasawara, Yasuhiro Iwasawa (Yokohama Natl. Univ.)

Reactivity of Fixed Mo Catalysts with Well-defined Surface Structures

Satohiro Yoshida, Toshihide Suzuki and Kimio Tarama (Kyoto Univ.)

The Microscopic Structures of Vanadium Oxide Dispersed on Alumina and the Adsorbed Oxygen Species.

G. Sh. Talipov, V. N. Vorobiev, E. S. Svetsitsky, R. Kh. Khalikov (Central Asia Research Institute of Oil Processing Industry)

Redox properties of transition metal ions in the surface compounds.

Masaru Ichikawa, Hisashi Suzuki and Koichi Shikakura (Sagami Chemical Research Center)

Preparation of Rh, Pt and Ir Cluster-Supported Catalysts and Their Catalytic Behaviors in Alcohol Synthesis.

E. M. Moroz (Institute of Catalysis, Novosibirsk)

Application of X-ray atomic radial distribution technique to supported catalysts.

V. I. Savchenko, V. P. Ivanov, K. A. Dadayan (Institute of Catalysis, Novosibirsk)

Structure, chemical state of metal surface and oxidation reactions.

P. A. Zhdan, G. K. Boreskov (Institute of Catalysis, Novosibirsk)

UPS and XPS studies of adsorption and reactions of

oxygen-containing molecules on VIII and IB group metals. G.V. Antoshin, E.S. Shpiro, Ju. A. Jusibov, Kh. M. Minachev (Zelinsky Institute of Organic Chemistry of AS USSR)

Formation and activation of surfaces of some oxide, zeolite and alloy catalysts as studied by X-ray photoelectron spectroscopy.

J. A. Myasnikov, E. E. Gutman, S. A. Zavyalov, N. V. Riltsev (Karpov Physico-Chemical Research Institute, Moscow, USSR)

Study of catalysts properties by methods of atomic bundle dissipation and active particles cold emission.

V. I. Spitsyn, G. N. Pirogova, A. A. Sopina, R. I. Korosteleva, N. S. Stelmakh (Institute of Physical Chemistry of the AS of the USSR, Moscow)

The study of radiation influence on catalytic activity of rare-earths oxides.

Masao Matsuyama and Toyosaburo Takeuchi (Toyama Univ.)

Study on the Reactivity of Hydrogen in Silica and Alumina using Tritium as a Tracer.

Hideshi Hattori and Kozo Tanabe (Hokkaido Univ.)

Novel Catalytic Reactions over Solid Base Catalysts.

V. M. Mastikhin, O. B. Lapina (Institute of Catalysis, Novosibirsk)

NMR Study of adsorption of hydrocarbons on oxide catalysts.

Tatsuaki Yashima, Seitaro Namba and Nobuyoshi Hara (Tokyo Inst. Technology)

Shape-selectivity of Modified H-Mordenite Catalyst in Disproportionation of Xylene and Cracking of Octanes.

第1回参照触媒討論会 アルミナ参照触媒の物性測定

松本英之*

日時 昭和54年10月17日(14:00~18:00)

会場 九州大学工学部

昨年初頭にアルミナ5サンプルでスタートしました参照触媒制度も、はや一年を経過致しました。会員の皆様のご協力で、利用件数も昨年12月現在で、50件に達しており、当初用意しました200kgのサンプルのほぼ10kgをすでに消費したことになります。このうち企業の利用は、まだ十数件といったところですが、各種データが揃うにつれて、増えてくる傾向にあります。

こうした利用状況を背景に、昨秋九州大学において、第1回参照触媒討論会を開催し、取りあげている5種類のアルミナの物性に関するデータを持寄り、それらをもとに討論する機会を持ちました。報告された内容は、以下の通りです。

1. 静的物性測定結果

1.1 形状、細孔分布、X線回析

向井田健一 (室蘭工大)

(コメント)ベンゼンの収着

小林純一 (静岡大工)

1.2 固体酸性の測定

微量熱量計によるNH₃吸着熱の測定

山口, 堤, 高橋 (東大生研)

n-ブチルアミンの昇温脱離

小笠原, 金巻 (横浜国大工)

赤外吸収法による酸性度測定

武, 米田 (東大工)

1.3 水溶液中における金属イオンの吸着平衡

新山, 萩原, 越後谷 (東工大工)

* 日揮(株)

2. 動的物性測定結果

- 2.1 細孔構造特性の焼成による変化とそのメタン化触媒性能に与える影響
乾, 三宅, 武上 (京大工)
- 2.2 アルコール脱水反応
服部, 白井, 村上 (名大工)
- 2.3 $\text{CH}_4\text{-D}_2$ 交換反応
服部, 内山, 田部 (北大理)

報告されました一次データは、そのまま本報告の末尾に資料として掲載しておきますので、ご利用いただきたいと思います。以下今回の討論会で話題となったいくつかの点について触れておきます。

1) 表面積

最も代表的な触媒の基本物性ともいえる表面積が、同一のサンプルを用いているにもかかわらず、測定者によって、かなりばらつくことが問題となった。同一のサンプルで $300\text{ m}^2/\text{g}$ という値を出した人と、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ という値を出した人がいて、これをサンプルのバラつきと考えるには差が大きすぎる。もしサンプルが、これほどバラついているものとしたら、参照触媒を取り上げる意義が薄れてくることにもなるので、何がバラつきの原因かをつきとめておく必要がある。表面積測定の際の誤差の原因としては、次のような点が指摘された。

- i) サンプル重量 前処理の前後、または測定後のどの時点における重量を基準としているか。
- ii) 前処理条件 前処理の焼成温度、時間が適切か。
- iii) 吸着温度 通常液体窒素に浸すだけで満足し、液体窒素温度を正確に測定していないことが多いが、長時間経過した液体窒素は、かなり温度が上昇している。
- iv) 解析上の問題 N_2 断面積をいくらにとっているかが参加者の中でも、二つに割れた。 16.2 \AA^2 を採用している人と、 17.0 \AA^2 を採用している人とがみられた。

しかし、これらの誤差を勘案しても、50%の誤差は大きすぎた。そこで、この問題に対して議論した結果、討論会に参加された方々それぞれに、表面積を測定していただいてその値を報告してもらい、サンプルのバラつきが原因なのかどうかをチェックすることになった。その際に折角やるのであるから、標準処理法を決めて欲しいという要望が強かったので、次のような処理を標準とすることにした。

〔標準処理〕 110℃の乾燥器に一晩サンプルを入れた後、デシケーターに取り出し一日放置後秤量する。さら

に、前処理として、300℃になった時点から、2hrの焼成を行う。

これ以外の各種条件は、測定者に明記してもらおうこととした。結果は54年12月末迄に名大村上研究室に報告してもらい、データの解析を行うこととした。この結果については、後述の資料・表面積測定を参照していただきたい。

2) 固体酸性

固体酸性の測定手段は、各種の方々が提案されてきており、以前にも“シリカーアルミナ共通触媒”を用いて、測定法の検討を行ったことがあった。今回も5種類のアルミナに対して、3件の固体酸性度測定結果が報告された。微量熱量計による NH_3 吸着熱の測定(東大生研・高橋研)では、量と共に強度が吸着エネルギーの形で示される。*n*-ブチルアミンの昇温脱離(横浜国大工・小笠原研)では、酸量の他に昇温脱離の脱離温度から強度について、さらに脱離生成物パターンから、酸点の性質についての知見が得られる。赤外吸収法(東大工・米田研)では、酸のタイプ(B酸, L酸)別に酸量を求めることができ、さらに排気温度をかえることで、酸のタイプ別強度分布を求めることができる。このようにそれぞれ特徴をもった方法ではあるが、酸を測る塩基として、アンモニア、*n*-ブチルアミン、ピリジンがそれぞれ使われ、強度を示す尺度としては、吸着熱、脱離温度、排気温度がそれぞれ使われている。図1, 2に各方法で測定された値の相関を示したが、全く独立の方法としては、かなりよい相関があるといえるであろう。さらにこの討論会後に、関係者間の話し合いで参照触媒をベースに、測定法相互間の橋わたしをするために共同研究をしようとする気運が芽ばえてきており、本討論会の一つの成果であると評

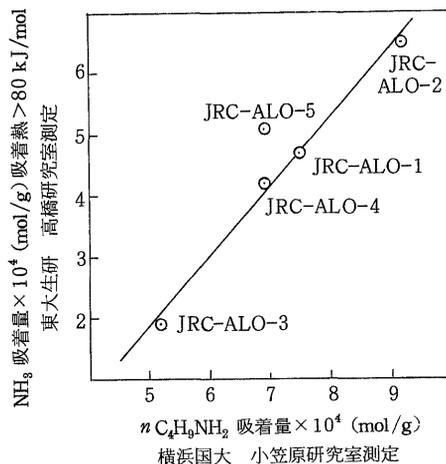


図1 酸性度測定の対応(1)

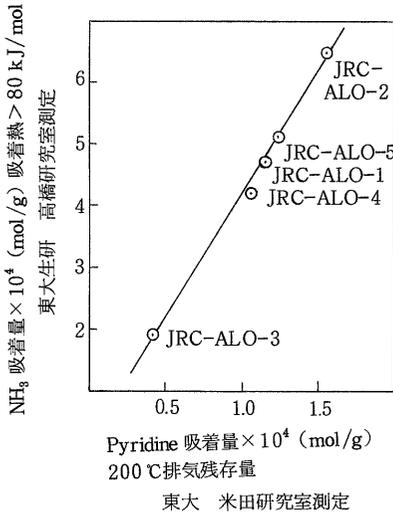


図2 酸性度測定の対応(2)

価できよう。

3) 金属イオンの吸着平衡

担持金属触媒を含浸法で調製する際の基礎データとして意味を持つ金属イオンの吸着平衡が、5種のアルミナ上で測定された。今回は主にNi²⁺イオンについてのものであったが、陰イオンによって吸着量がかわり、Cl⁻やNO₃⁻よりSO₄²⁻の方が吸着量が増えることが報告された。さらに飽和吸着量を別に報告された酸点と対応させてみると図3のようになり、必ずしも酸点と対応のあるものではないことが判る。

4) 動的物性値

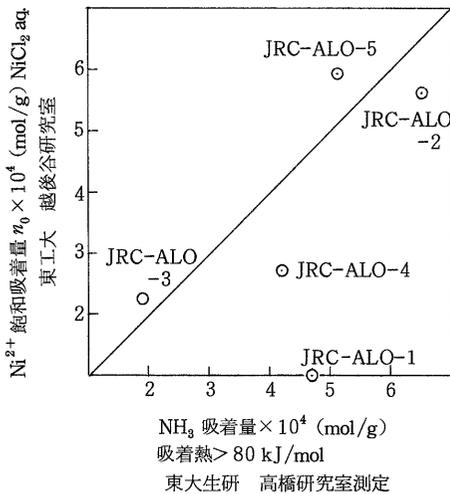


図3 Ni 金属の飽和吸着量と酸性度との対応

動的物性値としては、焼成温度をかえて細孔構造を変化させ、それにNiを担持させた触媒上でメタン化反応を行わせた結果(京大工・乾)と、アルミナ自身を触媒として扱い、その上で反応を行わせた結果が報告された。後者の一つは、アルコール脱水反応(名大工・村上研)ともう一つは、CH₄-D₂交換反応(北大理・田部研)であった。アルコール脱水反応では、触媒の活性序列が、前に述べた酸強度と対応があることが判り、相互のデータを持寄ることで、触媒のよりよい理解ができるという参照触媒研究の意義が発揮された。CH₄-D₂交換反応は、金属酸化物の中でアルミナのみに反応活性がみられ、微量のNa⁺やSO₄²⁻で阻害を受けるという特異的な反応である。今回も、活性の認められたものと全く認められないものがあり、アルミナ中の不純物のインジケータールなることが示唆された。

討論会の参加者は、30名余りと小規模ではあったが一つのサンプルに対し各種のデータが報告され、それに伴い討論も活発に行われた。

討論会に引続いて、参加者全員で、参照触媒の今後のすすめかたについて意見を交換した。時間が限られていたために、討論は十分ではなかったが、以下のような問題が提起された。

- 1) 報告されたデータの扱い。公表方法、引用方法等。
- 2) 触媒メーカー名の公表について。
- 3) 次回の運営企画について。
- 4) 参照触媒の拡大、アルミナに引続いて、シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの追加。
- 5) その他

今回報告になったものは、本誌「触媒」に資料として掲載し、引用したい人は、それを引用することになった。触媒メーカー名の公表については、当初からの懸案であったが、一応メーカー側に打診をするが、公表の時機は急がないことになった。次回の企画については、その後具体化をはかり、本号に会告として掲載した内容で本年は行うことになった。サンプルの拡大は、次の企画が終わった時点で再考することとした。

なお触媒21(1)63(1979)に掲載しましたメーカー提供の参照触媒諸物性値の中で、一部転記ミスがあったのとその後メーカー側から、データの修正申込みがありましたので、ここで次のように変更させていただきます。このデータはサンプルを扱う上で参考にしていただくためのもので、メーカーのご好意で提示されたものであることをお含みおきの上、ご利用下さい。

メーカーから提示された物性値 (訂正版 '80. 1. 31)

記 号		JRC-ALO-1	JRC-ALO-2	JRC-ALO-3	JRC-ALO-4	JRC-ALO-5
外 観		球状 2~4 mmφ	粉状 60 μ平均	球状 3 mmφ	押出し成形品 1.5 mmφ×10 mmH	球状 60~200 mesh
化 学 組 成	Ig. Loss	4.1 %				
	Fe ₂ O ₃	0.03 %	0.03 %	0.01 %	0.01 %	0.68 %
	SiO ₂	0.03 %	0.22 %	0.01 %	0.01 %	
	Na ₂ O	0.03 %	0.04 %	0.3 %	0.01 %	0.02 %
	TiO ₂			0.01 %		
	SO ₄ ²⁻		1.72 %			trace
	Al ₂ O ₃	95.8 %				HCl不溶分 0.21 %
物 性 値	充填密度	0.62 g/cc	0.40 g/cc	0.68 g/cc	0.55 g/cc	0.855 g/cc
	見掛比重	1.04				1.4
	真比重	3.4				3.3
	細孔容積	0.67 ml/g	0.72 ml/g	0.51 ml/g	0.66 ml/g	0.41 ml/g
	比表面積	160 m ² /g	285 m ² /g	123 m ² /g	177 m ² /g	233 m ² /g
製 造 法		バイヤープロセス によって製造した ジブサイトを成型 活性化したもの (700℃)	アルミン酸ソーダ 硫酸アルミニウム 中和沈殿 → スプレー洗浄 → 焼成 450℃	ジブサイト粉末 x, βアルミナ粉末 成型・焼成 → γ-アルミナ 焼成 700℃	ペーマイト粉末 成型・焼成 → γ-アルミナ 焼成 700℃	硫酸アルミニウム → アルミナゾル → ヒドロゲル → 脱硫酸根 → 乾燥・焼成 (550~600℃)

シンポジウム「触媒寿命とその予測」(第2回)

古尾谷 逸 生*

開催日 昭和54年6月1日(金)

会 場 名古屋大学工学部 4号館 431講議室

第1回シンポジウムは昭和50年11月21日大阪科学技術センターで開催され、本誌にも特集号(18巻, No.3, 1976)としてその内容が詳しく報告されている。その後、第2回目の開催を各方面から強く要請されていたが、話を聴きたいばかりで講演する人はなしで3年余が過ぎてしまった。この度、村上(名大工)、松本(日揮)両氏に世話人に加わっていただき、種々討議を重ねた結果、後述のようなシンポジウムをもつことができた。

前回のシンポジウムでは、触媒寿命に対する基本的な考え方がはっきりしたといえる。すなわち、触媒寿命を支配している因子を解明・分類し、作用機構を知ることによって劣化に対する対策を立て、その対策の効果があつたかどうか実際に試験するということである。また、寿命予測にあたっては短時間でできる簡単な寿命試験法が、触媒寿命延長策を立てるにあたっては触媒調製技術の進歩が切に望まれた。そこで今回、短期寿命予測への

* 武田薬品工業(株)生産技術研究所

一提案を村上氏に、また、触媒調製技術と寿命との関連について大原氏、そして寿命予測の具体例を自動車排ガス処理触媒については高橋氏に、アセトキシ化反応については中村氏にご講演いただくことにした。

以下講演の概要を紹介する。

1. 短期寿命予測への一提案

(名大工) 村上雄一

周期パルス法を用いて比較的短時間に触媒寿命を予測する方法に関する提案である。周期パルス反応で使用する触媒が流通法(周期=0)より速く劣化が進行し、劣化機構が両反応法とも同一であるような系では、周期パルス反応により短時間で寿命評価が可能であることを、① CuO/SiO₂ 触媒上でのエチレンの完全酸化反応、② Ag 触媒上でのエチレンの部分酸化反応の二つの事例をもって示した。

まず、触媒活性の劣化速度を、

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x^n$$

$$x^{-(n-1)} = x_0^{-(n-1)} + k_d \cdot t$$

で表わし、周期パルス、流通法同一の n を求め、ついで劣化速度定数 k_d の周期依存性を検討する。周期を適当