

媒として、Mobil Oil社が発表したZSM-34より優れている新規ゼオライトの開発が報告された。この触媒は、ZSM-34より寿命が2倍ながく、しかもオレフィン選択性がより高い。

この他、(東大生研)中本博美氏、(出光中研)川田襄氏からのコメントがあった。日刊工業新聞の北岸記者の御厚意により、この討論会のプログラムが同紙に掲載されたことを付記する。

第2回参照触媒討論会 金属表面積・分散度の測定

松 本 英 之*

日 時 昭和55年9月16日(火)14:00~18:30
場 所 東北大学工学部管理棟応用理学教室
参加者 約50名

測定していただいた。測定申込み件数は、19件であったが、今回の討論会に結果が間に合わなかったものもあり、実際に発表がされたのは、下記の14件であった。

1. 金属表面積測定法

1.1 X線回折法

1.1.1 X線回折法による平均粒子径の測定

(京大工) 吉田郷弘

1.1.2 X線回折法による平均粒子径・粒径分布

(日 揮) 村田威雄

1.2 電子顕微鏡法

1.2.1 超高压電子顕微鏡による測定

(九大工) 荒井弘通

1.3 化学吸着法

1.3.1 パルス法によるCO吸着

(アジア石油) 鈴木隆史

1.3.2 CO, H₂吸着量の簡易測定法

(名工試) 森 聡明

1.3.3 CO吸着による金属表面積測定

(三菱油化) 野尻直弘, 倉重充彦

このところC₁ケミストリー関連の研究が盛んになって、金属触媒を対象として扱う研究が、以前にもまして増えてきている。その際に、触媒活性の比較をターンオーバー数で議論する機会が多くなっているが、そのベースとなっている金属表面積や金属活性点濃度の測定法については、従来つとんだ議論が、されたことがなかった。そこで参照触媒委員会では、この機会に参照触媒として取り上げたアルミナ及びシリカに白金を担持させた表1に示すような4種類の白金担持触媒を調製し、これを希望者に配布して、各自の方法で金属表面積・分散度の測定を行っていただき、その結果を持寄って討論する会を企画した。触媒の調製は、筑波大学にお願いした。なにぶん高価な白金金属を使用すると、一ロットですべて調製するという制約から、各サンプル約50ccしか調製できなかったが、これを測定希望者に各2gずつ配布して、

表1 Pt担持触媒試料

	No.1	No.2	No.3	No.4
記 号	JRC-A1-0.5Pt	JRC-A4-0.5Pt	JRC-A4-5.0Pt	JRC-S2-0.5Pt
担 体	JRC-ALO-1	JRC-ALO-4	JRC-ALO-4	JRC-SIO-2*
形 状	60~200 mesh	60~200 mesh	60~200 mesh	60~200 mesh
Pt担持量 (計算量)	0.498 wt %	0.498 wt %	5.104 wt %	0.500 wt %
調 製 法	含浸法	含浸法	含浸法	incipient wetness法
乾 燥	110℃ 1晩	110℃ 1晩	110℃ 1晩	110℃ 1晩
処 理	1. O ₂ 処理 450℃まで2.5hrで昇温 450℃3hr保持 2. O ₂ 中室温付近まで冷却 N ₂ 置換 3. H ₂ 処理 300℃まで1.5hrで昇温 300℃3hr保持 4. H ₂ 中室温付近まで冷却 N ₂ 置換			

*参照触媒委員会で取り上げたシリカ(JRC-SIO-1)は、Fe含量が高いために、今回に限り富士ダビソン社製のものを採用した。

*日揮(株)

- 1.3.4 CO吸着とメタン化反応活性
(京大工) 乾 智行, 三宅孝典, 武上善彦
- 1.3.5 白金の分散度測定
(日石中技研) 安井英二, 相沢幸雄
- 1.3.6 O₂-H₂ titration法
(早大理工) 菊地英一
- 1.3.7 Temperature Programmed Reduction
(名大工) 服部 忠
- 1.3.8 静止系H₂吸着
(筑波大) 国森公夫, 大河内敬彦
中嶋生朗, 内島俊雄

2. 吸着水素の形態観察

- 2.1 解離吸着水素の赤外吸収スペクトル
(東大理) 相馬悠子

3. 触媒反応

- 3.1 けん濁触媒上における1,3-ブタジエンの還元
(北大理) 喜多英明, 嶋津克明

4. 触媒調製

- 4.1 アルミナ参照触媒上への白金塩の吸着平衡
(東工大工) 新山浩雄, 巢山信之

金属表面積の測定法以外に、赤外吸収スペクトルによる解離吸着水素の状態観察、1,3-ブタジエンの水素化反

応活性、COのメタン化反応活性および白金塩のアルミナへの吸着平衡データが関連データとして、同時に発表になった。

今回は表面積・分散度の測定がメインテーマであったので、以下ではこれを中心に報告させていただく。表2に各測定者から報告になった結果を一覧にして示す。

X線回折法は、担体がアルミナであるために、白金の回折線と重なり合うことと、白金濃度が少ないために、No.1~No.3は、測定が不能であり、シリカ持分のNo.4についてのみ測定結果が報告された。X線回折法のメリットは、前処理を気にせずに簡便に測定できることと、回折線の解析から、粒径分布を求めることができることにある。但し、通常用いられるScherrer式から求める平均粒子径は、物理的イメージがはっきりせず、他法で測定した結果との比較において問題がありそうである。電子顕微鏡法は、超高圧電子顕微鏡(加速電圧1,000 kV)でとられた写真が紹介された。No.1~No.3のアルミナ担体は、電子顕微鏡法にとっても好ましくない担体で、白金金属粒子像を妨害することが示唆された。電子顕微鏡法は粒子の大きさが直接目に見えるために、直観的である反面、視野の選び方によって、任意性が入りやすいことに注意を要するであろう。化学吸着法の報告が、数

表2 測定結果(単位の統一のため化学吸着法は吸着ガス量 cc/gPt としてまとめた)

測定法	測定者(所属)	No.1 JRC-A1-0.5Pt	No.2 JRC-A4-0.5Pt	No.3 JRC-A4-5.0Pt	No.4 JRC-S2-0.5Pt	
X線回折法	吉田郷弘(京大工)	不能	不能	不能	190Å(111) 150Å(200)	
	村田威雄(日 揮)	不能	不能	不能	196Å(111) 150Å(200)	
電子顕微鏡法	荒井弘通(九大工)	ところどころ 50~100Å	70Å前後多し	60~90Å多く 10Å前後高分散	ところどころ 20~30Åかなり 大きな粒子有	
化学 吸 着 法	COパルス	鈴木隆史(アジア石油)	cc/gPt 24.9	cc/gPt 86.9	cc/gPt 61.9	cc/gPt 34.0
	COパルス	森 聡明(名工試)	48.6	78.3	52.7	25.6
	COパルス	野尻直弘 倉重充彦(三菱油化)	53.0	91.8	65.5	28.7
	COパルス	乾 智行 三宅孝典(京大工) 武上善彦	92.2	116	78.3	20.8
	O ₂ パルス H ₂ 容量法	安井英二(日石中技研)	58.0	56.8	44.3	11.0
		相沢幸雄	—	—	34.8	—
	O ₂ 容量法 O ₂ -H ₂ titration	菊地英一(早大理工)	44.0	46.0	36.0	12.8
			129.7	144.2	108.3	38.2
	H ₂ (TPR)	服部 忠 村上雄一(名大工)	56.2	60.2	45.1	19.2
	H ₂ 容量法 O ₂ 容量法	国森公夫 大河内敬彦(筑波大物質工学)	71.7	76.9	66.6	16.1
中嶋生朗 内島俊雄		31.6	32.7	28.1	7.5	

からも多かったが、吸着質としては、 H_2 、 CO 、 O_2 ガスが使われ、測定方法としては、パルス法が多かった。パルス法は簡便であるだけに、測定上のいくつかの問題が提起された。そのいくつかをあげると、先ず用いるガス純度の問題であるが、吸着質の H_2 、 CO 、 O_2 の純度もさることながら、キャリアーガスとして使用する He などの純度がより重要であることが指摘された。次いで、パルスをどのような方式で行なうかであるが、通常は注射器やサンプリングコックにて行なっているが、この時キャリアーガスへの空気のもれ込みは、測定値に大きな影響を与える。さらに触媒量は、いろいろな測定誤差の蓄積を避けるためにも、なるべく多めにとることが指摘された。その他パルスサイズの問題、触媒の充填方法、吸着速度の考慮などが、パルス法を用いる時の注意すべきこととして指摘された。さらに静止系との共通の問題点として、前処理条件が測定に大きな影響をもつことが、実例をもって示された。また静止系の場合には、吸着平衡をどこで定義したらよいかを、担体へのスピロオーバーとの関連で考えねばならないことが指摘された。今回はパルス法の測定結果が多く、静止系での測定結果が少なかったので、十分な両方の比較ができなかった。同じ吸着質を用いたパルス法、静止系の比較検討が必要であろう。さらに、 CO 吸着結果や O_2-H_2 titrationの結果から、白金金属の分散度に換算する場合には、吸着質の吸着形態の考慮や吸着の stoichiometry をどのように考えるかも、問題点として残された。

しかし、今回の測定結果の概観では、企業から参加された人達の多くは、全くの別の装置で、各自思いのまま

に測定した結果としては、No.1の試料を除き、かなりよく合っているといった感想が多く、測定に参加された企業の方々は、かなり自分達の測定に自信を持たれたようであった。一方、これと対照的に、大学で分散度の検討をされている方々からは、データがあまりバラついているので、前処理条件を統一して、やり直すべきではないかといったかなり対照的な意見が出された。この受け取り方の違いが興味深かった。

討論会のお世話は東北大学工学部今泉研究室にお願いしたが、手作りのクッキーがでるなど心のこもった応待をしていただき、参加者一同くつろいだ気分で討論ができた。今泉研究室に対しては、本誌を借りてお礼申し上げます。

ところで、金属表面積・分散度を純学問的に解明し、吸着ガスの吸着状態、担体との相互作用、処理の影響などを一つ一つ明らかにしていくことは、非常に重要なことである。しかし、一方で企業などで手軽に測定できる方法を確立することも、学会としての重要な役目であろう。そこで、今回の討論会で十分議論できなかったことや、提起された数々の問題点をさらに煮詰めるために、本討論会は、引続き来年も開催することが、関係者の話し合いの結果、決定した。その場合、二つの目的が考えられるので、次会は2部制とし、第1部では純学問的立場からの検討を目的として、第2部では、実用的見地からの簡易測定法の確立を目的とすることにした。そのため、世話人の半分は、企業の方をお願いした。

これについては、別掲の会告をご覧になって、今回参加されなかった方も、この機会に奮ってご参加下さい。

参照触媒利用の手引き

参照触媒委員会

会告のとおり本年から5試料のアルミナに加えて、シリカ、ゼオライト、酸化チタン各1試料、シリカ・アルミナ2試料(high aluminaとlow alumina)を加えて、合計5種類10試料のサンプルが参照触媒として揃いました。これらは、次の七つの拠点に分置されていますので、利用希望者は、最寄りの拠点に対して、下記の事項を適当な用紙にお書きの上、必要サンプルを請求して下さい。

北大理学部田部研究室 担当 服部 英

〒060 札幌市北区北10西8

TEL 011-711-2111 内 3278

東大工学部米田研究室 担当 武 純一郎

〒113 文京区本郷7-3-1

TEL 03-812-2111 内 7294

東工大工学部越後谷研究室 担当 新山浩雄

〒152 目黒区大岡山2-12-1

TEL 03-726-1111 内 2116

名大工学部合成化学科村上研究室 担当 服部 忠

〒464 名古屋市中千種区不老町

TEL 052-781-5111 内 6745

京大工学部吉田研究室 担当 吉田郷弘

〒606 京都市左京区吉田本町

TEL 075-751-2111 内 5693