

## 第3回参照触媒討論会 —COパルス法による金属表面積の測定—

野 尻 直 弘\*

「金属表面積・分散度の測定」討論会も既に3回を数えた。各回とも出席者は50名位あり、この問題に対する関心の深さが伺えた。本報では特にCOパルスによる金属表面積簡易測定法に的を絞りその経過を報告する。他の方法及び詳細については他の資料を参照して頂きたい。〔第1回は触媒 22(6), 410(1980)に報告されている。第2, 3回については講演予稿集が作られている。〕

### 1. 第1及び第2回討論会

使用した参照触媒は表1に示す通りで、第1回はアルミナ担体へPtを担持したものを、第2回では担体及び金属種を変えたものを測定し、その結果を議論した。前処理法、測定法などは全く規定せずに各自は好みの方法を採用した。結果を表2に示す。本法以外の他の吸着法の数例も併せて示す。結果として1) サンプルによっては大きなバラツキも見られたが、実験条件を全く規定していないにも拘らず各研究者の値がかなり良く合ひ、分散度の良し悪しの傾向は大雑把には一致していた。2) 他の吸着法、電頭データのとも相関性が認められた。そこで本法の共通測定法としての有効性を調べるために第2回の討論会場で、かなりの自由度を残しつつも一応の共通前処理法を設定し、その測定を各研究者に依頼した。共通前処理は、1) 不活性ガス(N<sub>2</sub>またはHe)中室温から400℃まで昇温、2) H<sub>2</sub>に切換え400℃から450℃に昇温、3) 450℃で30分保持、4) 不活性ガスに切換え450℃に30分保持、5) 450℃から室温に冷却、6) COパルスにより金属(Pt)表面積を測定、である。金属はPtに絞りサンプル量などの関係から表1のNo.1, 5, 6を対象とした。

### 2. 第3回討論会

表3に報告された測定値(TCD検出器を用いたもの)を示す。COの吸着量は、各研究者とも数回のパルス後の飽和値から各回のパルスの非吸着分を差引いて算出している。測定条件は特に規定しなかったが、1回のパルス量と試料量の割合、パルス間隔などは研究者間で余り差が無かった。測定は大体室温であるが、異なるばあいは表3の注に示した。各サンプルについての指摘事項を以下に記す。

No.1 サンプル：同一試料の繰返し実験で大幅な吸着

\*三菱油化(株)中央研究所

量の減少が見られ、低温から還元した方が大きな値が得られるなど、本サンプルは還元処理に対し不安定であるという結果が報告された。報告値のバラツキは、共通前処理で規定した400℃という高温で水素還元を開始する際の処理条件の微妙な差などの影響を大きく受けていると考えられる。本例のように敏感なサンプルについては水素還元はできるだけ温和な条件で行うなどの適正な前処理条件を選ぶ必要がある。

No.5, 6 サンプル：同一試料の繰返し実験でも安定した値が得られ、低温から還元したばあいとも大差がなく、前処理の影響をあまり受けない。電頭の結果では、Ptの分散度は、定性的ではあるが、No.1>No.5>No.6(>>No.4)であり分散度が悪い方が前処理の影響を受け難いと言えるかもしれない。(上記序列は担体中のアルミナ含量の減少の傾向とも一致している)

今回の結果では平均値で見ると金属の分散度はNo.5>No.1>No.6という序列となり、前述したようにNo.1の測定値は真の分散を表わしているとは言い難い。No.5と6はその測定値から、大きくわけて2つのグループに分割できそうである。Aグループ；新山、森。Bグループ；安井等、中田等、野尻等、乾等、鈴木。各グループの範囲(最大測定値と最小測定値の差)は全体のそれに比しかなり小さく、さらに例えばBグループで同一装置で再現性を調べたときの測定値の範囲とあまり差がない。結局前処理条件の規定しなかった細かな差、装置差、個人差などがあまり影響していないように見える。AグループはNo.5, 6についてはBに比し低値を、No.1については高値を与えている。

### 3. 今 後

上述したように各グループ内では測定値はかなり良く一致している(範囲は測定値の10%内外)。A, Bグループ間の差の原因を詰めることにより本法により簡易で確実な金属表面積の標準測定法を作ることが出来そうである。今後Ptについては勿論、他の金属についても検討を行なっていきたいので、とりあげる金属種、その他についてのご提案をお待ちしております。なお試料の請求及びご提案は下記をお願いします。

服部 忠 〒464 名古屋市千種区不老町

名古屋大学工学部合成化学科

表 1 金属担持参照触媒

記号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
担体	JRC-A1-0.5Pt	JRC-A4-0.5Pt	JRC-A4-5.0Pt	JRC-S2-0.5Pt	JRC-SAH-0.5Pt	JRC-SAL-0.5Pt	NRC-Z1-0.5Pt	JRC-A4-0.5Pt	JRC-A4-0.5Rh
形状	JRC-ALO-1	JRC-ALO-4	JRC-ALO-4	JRC-SIO-2	JRC-SAH-1	JRC-SAL-2	JRC-Z-1	JRC-ALO-4	JRC-ALO-4
原料	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	粉末 60~200mesh	RhCl <sub>3</sub>
金属担持量 wt %	0.498	0.498	5.104	0.500	0.64	0.72	0.5	0.50	0.50
調製法	含浸法	含浸法	incipient wetness法	含浸法	含浸法	含浸法	イオン交換	含浸法	含浸法
乾燥	110°C 1晩	110°C 1晩		100°C 1晩	100°C 1晩	100°C 1晩	80°C 1日	100°C 1晩	100°C 1晩
焼成	O <sub>2</sub> 350°C 3hr	O <sub>2</sub> 350°C 3hr	H <sub>2</sub> 300°C 3hr		空気 350°C 3hr	空気 350°C 3hr	空気 400°C 4hr	空気 450°C 3hr	空気 550°C 3hr
調製場所			筑波大・物質工		H <sub>2</sub> 300°C 3hr	H <sub>2</sub> 300°C 3hr	H <sub>2</sub> 400°C 4hr	H <sub>2</sub> 200°C 3hr	H <sub>2</sub> 200°C 3hr
					日本エンゲルハルト	日本エンゲルハルト	九大工	日本エンゲルハルト	日本エンゲルハルト

表 2 測定結果 (その1)

測定者	触媒									
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	
鈴木	JRC-A1-0.5Pt	JRC-A4-0.5Pt	JRC-A4-5.0Pt	JRC-S2-0.5Pt	JRC-SAH-0.5Pt	JRC-SAL-0.5Pt	NRC-Z1-0.5Pt	JRC-A4-0.5Pt	JRC-A4-0.5Pd	JRC-A4-0.5Rh
アジア石油	24.9	86.9	61.9	34.0	55.2	47.5	5.0	95.2	333	
中田	16.8	65.7	52.8	28.0	44.9	43.2	0	62.5	49.7	
日本エンゲルハルト		400°C 1hr		40°C He 30min-H <sub>2</sub> 10min-He 10min	300°C		400°C	200°C		
森	48.6	78.3	52.7	25.6	43.8	38.3	1.7	60.5	198	
名工試				450°C 10min						
乾, 三宅, 樽本, 武上	92.2	116	78.3	20.8	55.8	54.6	0.6	138	160	
京大工					300°C		400°C	200°C		
安井, 芳賀					38.8	30.5	0.38	78.5	147.3	
日石中技研		350°C 30min			350°C		180°C	350°C	180°C	
野尻, 倉重	52.8	91.8	65.5	28.7	46.9	8.5	0.7	72.8	158	
三菱油化中研				450°C 10min						
飯田, 今井	64.4	108	66.5		59.4	51.4	0	110	228	
三菱重工広研					550°C 30min					
西山, 新山*1	49.4	72.0	56.6	12.6	29.4	32.4	25.0			
東工大工		300°C			150°C			300°C		
秋鹿, 加藤*2	15.1	68.5	46.0	17.7	86.6	54.8	5.6	132	180	
東工大資源				H <sub>2</sub> 300°C 1hr, 排気 450°C 1hr						
国森, 松井, 池田, 山口, 内島*3	140	133	83.5	22.1	94.5	83.8	33.3	172	281	
筑波大物質工	(69.3)	(60.1)	(17.3)	(3.0)	(38.1)	(34.4)	(17.2)	(56.8)	(65.4)	

\*1 O<sub>2</sub> パルス法 O<sub>2</sub> 吸着量を2倍して表示, \*2 CS<sub>2</sub> 被毒法 CS<sub>2</sub> 量を2倍, \*3 静置法 CO 吸着, ( ) 内は可逆吸着量

表 3 測定結果 (その2)

数値はCO cc/g-Pt

触媒	測定者	測定者						
		新山* <sup>1</sup> 東工大工	森* <sup>2</sup> 名工試	安井・芳賀 日石中技研	中田・桜井* <sup>3</sup> 日本エンゲルハルト	野尻・倉重 三菱油化中研	乾・三宅・武上 京大工	鈴木 アジア石油
No.1	測定値 (範囲)	53.8	51.0 (3.8)	38.4	37.9	42.8 (1.2)	39.5	48.8
	全体の 平均値	44.6						
	全体の 範囲	15.9						
No.5	測定値 (範囲)	40	43.9 (0.8)	60.4	55.6	55.3 (3.3)	55.9	53.4
	グループ内の 平均値	42.0		56.1				
	グループ内の 範囲	3.9		7.0				
	全体の 平均値	52.1						
No.6	測定値 (範囲)	38	37.8 (0.9)	43.4 (1.1)	46.4	44.0 (0.0)	47.8 (6.1)	44.2
	グループ内の 平均値	37.9		45.2				
	グループ内の 範囲	0.2		4.4				
	全体の 平均値	43.1						
	全体の 範囲	10.0						

\*<sup>1</sup> 出口ガスをドラメタ冷却のポラパックに捕集後分析\*<sup>2</sup> 0℃で測定\*<sup>3</sup> 40℃で前処理及び測定