

参照触媒をもちいた活性点測定法の検討

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

固体触媒あるいは固体触媒反応を研究していると、同じ触媒でも研究室によって異なった結果が報告されることがある。そんなとき、触媒作用にかかわる因子が余りにも多いために相異の原因を明らかにすることができず、わりきれないまま触媒が違うのだからということにせざるを得ないことが多い。同一研究室、否同一研究者でも、触媒の製造ロットが違うため、データが再現しないという経験を持っている人は多い。触媒化学が近代科学であるためには、再現可能なデータにその基礎をおかなければならないことはいうまでもない。研究者がお互いに触媒を交換してもいいのであるが、それよりも触媒学会で用意した共通の触媒を会員の請求に応じて広く配布する方がはるかによい。触媒学会で同一ロットの触媒を長期に配布していればこれを使う研究者も多くなり、その触媒に関するデータも発表され蓄積されていくであろう。5年とか10年経過後にはこの触媒は多くの手段で四方八方から研究されつくしているに違いない。このようになれば、共通触媒を使ってある反応を行った研究者が、多くの方法によって測定された物性値を使って議論することも可能であるし、他の反応の結果と比較することも容易に出来るわけで、触媒化学の進歩は著しく加速されるであろう。

このような考えから、触媒学会で共通触媒を持つという気運が高まり、52年11月にシンポジウム「共通触媒による研究」が持たれ¹⁾、共通触媒の意義と問題点が議論された。その後、理事会の承認を待って、54年1月に「参照触媒委員会」が正式に発足し、今日まで、5年余りの活動を行ってきた。

1.1 参照触媒の選定と配布

参照触媒委員会の最も重要な仕事は、参照触媒の配布である。幸い北海道から九州まで7大学の研究室で保管と配布を快く引き受けて下さることになり、第1の問題が解決した。参照触媒の物の方であるが、もっとも使う人が多いであろうことで、まずアルミナが選ばれた。メーカーに製造法を明らかにできるアルミナ200kgの提供をお願いし、製造法、形状などができるだけ異なったアルミナ5種を最終的に参照触媒に選定した。触媒誌21

巻1号に「参照触媒の利用の方法について」として初めて広報した。その後、同様の基準でシリカ、シリカ・アルミナ(2種)、酸化チタン、ゼオライト(10種)を選定した。また別シリーズとして担持金属触媒(29種)が増え、計48種類に達した。配布も200件を超え、近頃は、企業の請求が増加し、中でも触媒学会の常連でない企業の増加が著しい。

1.2 結果の集積と広報

参照触媒が有効に機能するためには、測定結果ができるかぎり多数公表され、また利用者がその結果を容易に入手しうることが必要である。54年に委員会が発足して以来、特別討論会を含め計8回の討論会を開催してきた。参照触媒についての測定結果のかなりの部分は、討論会の資料集に掲載されており、また主要な集約結果は触媒誌にレポートとして随時報告されている。討論会資料集に掲載されるもののほかに、学会発表の予稿や学術論文として公表される結果もかなりの数にのぼる。参照触媒のねらいの一つに、複数の研究室の共同研究があるが、共同研究の結果も2例ほど報告されている^{2,3)}。参照触媒は無償で会員に配布しているが、そのかわり結果のうち少なくとも学術論文や特許として公開されたものは委員会に報告していただくことになっている。委員会としてこれらの論文等のリストを広報する予定でいる。

1.3 測定法の標準化

参照触媒の目的の一つは、多種多様な手段を用いて、well-characterizedな触媒を産み出すことであり、後述のアルミナがその代表的な例である。

もう一つの目的は測定法の標準化である。研究室によって結果が異なるのは、触媒が異なるだけでなく、同一の測定法においても微妙な測定条件の相違によることもある。同一試料の結果を持ち寄ることにより、精度向上の方策が明らかになることが期待される。その第1の例が近く触媒誌に公表予定のBET表面積の測定法であり、第2の例が後述の担持金属触媒の金属表面積である。標準化した結果を利用した自己の測定法のチェックも参照触媒の主要な目的の1つである。

1.4 海外交流

触媒研究における標準化は、海外でも関心が高く、第3回触媒調製国際シンポジウムにおいて標準化のミニシ

ンポジウムが開催され、各国から6件の報告があった。日本からも本委員会の活動状況が報告され⁴⁾、多くの関心を集めた。海外へも数件参照触媒を配布しており、また第5回討論会にはベネズエラから結果が報告された。

1.5 今後の課題

参照触媒は今後も長期間にわたって保存・配布を継続する予定であるが、保存中に物性が変化することもある。代表的な物性を継続して測定し、その変化を追跡することにしたことはないが、委員会としてどう対処するかは今後の検討課題である。利用者が参照触媒の結果を入手しやすいように制度をととのえることも、今後の重要な課題である。結果をデータベース化することが最も好ましいが、当面は参照触媒を用いた論文・特許のリストの作成と広報を行いたいと考えている。

委員会は参照触媒制度を利用しやすいよう整備するのが役割であって、主役はこれを利用される会員諸氏である。現在MgO、Nb₂O₅の追加とTiO₂の種類が増加が話題となっているが、参照触媒として取り上げるべき触媒や担体、プロジェクトのテーマ等、御意見、御希望を日揮・松本英之までお寄せいただければ幸いである。

(名大工, 村上雄一)

2. アルミナの酸塩基性

アルミナ参照触媒(JRC-ALO-1~5)を共通の素材とした酸・塩基性測定法の検討は、現在までのところ、自然発生的に持寄られたデータを出発点として、測定者の中で興味が一致し、必要性を認め合えば、自主的に共同研究するという形で進められている。提供されたデータ、共同研究の成果、それらが他に活用された例の概要を以下に述べる。

2.1 酸性

第1回討論会(54年10月)に寄せられた酸性データは、(1)微量熱量計によるNH₃微分吸着熱の測定(堤ら)、(2)プチルアミンの昇温脱離(小笠原ら)、(3)ピリジン(Py)-赤外法による酸性度測定(武ら)の3件であった⁵⁾。

酸性度測定法自体はすでに確立されたものが多い。問題は、測定法自体よりもむしろ、酸強度の尺度が個性的すぎて、測定法だけでなく、プローブ塩基によっても変わることである。このために、データ相互間の合理的な比較は非常に困難である。手始めに、報告された全L酸量(あるいは、吸着塩基総量)を三者間で単純に比べると、絶対値はともかくも、相関は認められた⁶⁾。しかし、合理的な比較のためには、酸強度尺度間の定量的な対応関係を別の実験で独立に知ることが先決である。(1)と(3)の共同研究で、PyL吸着種がやっと脱離する温度 T_d (Py-赤外法の強度尺度)と、そのL酸点に対するNH₃あるいはPyの微分吸着熱 q (熱量計法の強度尺度)との対応関係²⁾が求まった。この関係を基にして、(3)と(1)、および、(3)と新たにPy-熱量計法で測定したデータとを比較した²⁾。図1に示すように、Py-赤外法とPy-熱量計法は1対1で良く対応している。NH₃-熱量計法との対応も良好である。

最近、三島と中島⁷⁾はアミン滴定法の結果(図2)と(1)~(3)との比較を試み、H₀ ≤ -3.0, 1.5, 4.0の酸量は、それぞれ、Py-赤外法における T_d > 573, 473, 383 - 473 Kの酸量に1対1で対応すると報告している。ただし、この比較では、図2にみられる H₀ ≤ -3.0の異常な強度分布(破線部)は指示薬の呈色がその物理吸着によるためであるとして、実線部の結果だけが使われている。

2.2 塩基性

データが少なく、今後のデータ提供が望まれる状況に

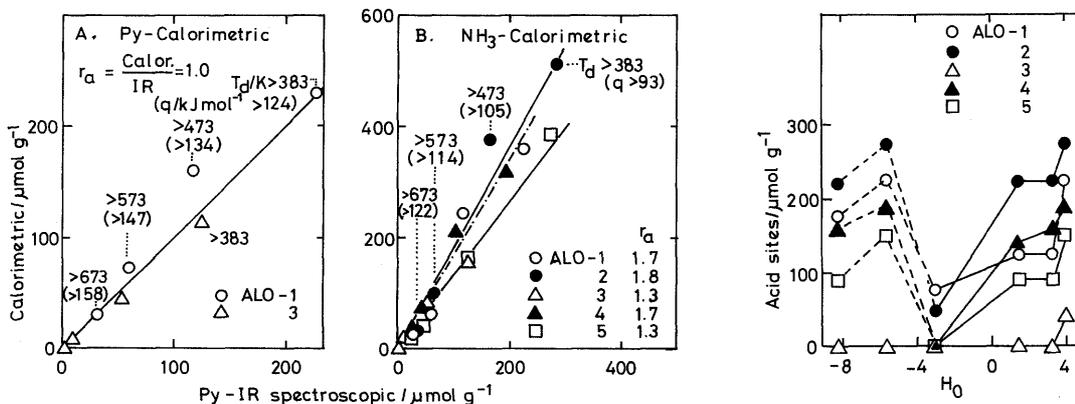


図1 酸強度分布の比較(Py-赤外法と熱量計法)

図2 酸強度分布(アミン滴定法)

ある。丹羽ら⁸⁾はベンズアルデヒドがアルミナ上に容易にベンゾエートとして吸着されることを利用して塩基点(電子供与点)の測定を試みた。どのアルミナでも、吸着ベンゾエート密度は一定で、表面酸化物イオンの密度と同程度であったことから、この測定法はすべての表面Al-O⁻を測る手法であるとしている。武らの塩基強度分布データ(表1)⁹⁾はCO₂をプローブとした赤外法で得たものである。673 K活性化アルミナの塩基点は、そのほぼすべてが塩基性表面OH基(OH_B, 3770 cm⁻¹)で、CO₂を吸着してHCO₃⁻種を生成する。全OH_B量はALO-4≈1>5>2>3, 強度はALO-4≈1>5≈2≈3である。OH_BはL酸点に隣接していると考えられるので、全OH_B量と全L酸量の比B/A(表1)はL酸点がOH_Bとペアサイトを形成する平均的な確率の指標とみることが出来る。たとえば、ALO-4では、平均としてL酸点すべてがペアサイトを構成しているのに対し、ALO-2では、平均として約半分だけがペアサイトの構成員であると推定される。

表1 塩基性OH(OH_B)サイトの強度分布

塩基強度 $T_d(\text{HCO}_3^-)$ K	OH _B サイト/ $\mu\text{mol g}^{-1}$				
	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
≤293 ^{a)}	300	200	105	332	228
>293	231	145	71	202	145
>353	130	83	37	117	50
>413	45	27	18	29	10
>473	5	0	0	7	0
B/A ^{b)}	0.73	0.49	0.52	1.15	0.65

a) 293 K, 70 Torr CO₂存在下。

b) Aは $T_d > 313$ KのL酸量。

ALO-1, 2, 4の2-ブタノール脱水活性を酸特性だけで完全に理解することはできなかつたが¹⁰⁾, B/A比を考慮することで、満足のゆく理解を得ることができた¹¹⁾。

アルミナ参照触媒の特色は、B/A比のいろいろ異なつたものが、結果として、取り揃えられていたことであり、と思われる。(東大工, 武 純一郎)

3. 担持金属触媒の金属表面積

アルミナの酸塩基性が自然発生的に研究されてきたのに対して、金属表面積は当初から測定法の標準化を目指したプロジェクトとしてスタートした。55年に4種類の担持貴金属触媒を調製し(その後5種類を追加)、純学問的立場と簡易測定法の確立という実用的立場の2つの見地から検討を行った。その結果、COパルス法による簡

易測定法を標準化しようという見通しを得るにいたつた^{4,12)}。しかし、触媒の在庫が底をついたため、57年に表2の触媒を新たに調製し、標準化の作業をさらに進めた。

Pt触媒ではCOパルスによる簡易測定法マニュアルの作成が目的であり、Pd, Rh, Ru触媒ではPt用マニュアルのどこを変えなければいけないかを明らかにすることを、Ni触媒ではどのような方法が簡易測定法として適しているかを明らかにすることを目的とした。検討にあたっては①簡便さ、②再現性、③正確さ(真の金属表面積を表わしているか)の3点に注意をはらつた。

計6回にわたって討論会を重ねて検討し、以下に示すような結果が得られた。Pt触媒については、再現性も正確さもほぼ満足し、マニュアル案も完成した。今回の討論を参考に最終的な検討を加え、近くマニュアルを公表する予定である。Pd, Rh, Ruについては、Pt用マニュアルを下敷にして検討した結果、個々のマニュアルの大枠を固めることができた。今後、再現性と正確さについて検討を行う必要がある。Ni触媒については、H₂とCOのパルス法の特異性が明らかになりつつある。パルス法の位置づけを明らかにするとともに、それに代る簡易測定法の開発・確立が望まれる。

現在のところ、再現性の検討が優先し、正確さの検討や学問的検討が不足していることは否定できない。正確さは、静止法、他のガスの吸着量、TEM, XRD, IR等との比較により判断しているが、比較のためのデータが不足している部分が多い。COパルス法の結果は静止法CO吸着量とはよく一致しているが、他のガスの吸着量との一致は不十分なものもあり、stoichiometryの検討も必要である。金属によって最適の条件が異なっているが、この相違が個々の金属のどのような特性によるものか、また前処理による吸着量の変化がどのような原因によるものかも不明である。そのほかにも理由がはっきりしないまま経験的に採用した条件がいくつかある。これらの点の解明についてもご協力いただければ幸いである。(名大工, 服部 忠)

3.1 Pt 触媒

(1) 測定マニュアル Pt/Al₂O₃参照触媒の金属表面積測定に使用したマニュアルの概要は以下の通りである。試料量—100~200 mg。前処理—400°Cで15分空気処理後同温で同時間He(又はN₂), H₂, Heの順に処理し室温に戻す。測定—He(又はN₂)流通下室温でCOパルスを2~3分間隔で導入し熱伝導度セルにより検出する。2~3回のパルスで定常値に達するようにパルス量を選ぶ。計算—定常値からの差を吸着量とし、PtへのCO吸着の化学量論を1として金属分散度を算出する。

表 2 担持金属触媒リスト

番号	記号 ^{a)}	金属含有率	調製法	原料
10	JRC-A4-0.5Pt(1.0)	0.5 wt %	含浸(吸着)	H ₂ PtCl ₆
11	JRC-A4-0.5Pt(0.5)	0.5	含浸(吸着)	H ₂ PtCl ₆
12	JRC-A4-0.5Pt(0.1)	0.5	含浸(吸着)	H ₂ PtCl ₆
13	JRC-A4-5.0Pt(1.0)	5.0	含浸(蒸発乾固)	H ₂ PtCl ₆
14	JRC-A4-5.0Pt(0.2)	5.0	含浸(蒸発乾固)	H ₂ PtCl ₆
15	JRC-A4-0.5Rh〔2〕	0.50	含浸(吸着)	RhCl ₃
16	JRC-S3-0.5Rh	0.49	含浸(蒸発乾固)	RhCl ₃
17	JRC-A4-0.5Ru	0.38	含浸(吸着)	RuCl ₃
17-2	JRC-A4-0.5Ru〔2〕	0.49	含浸(蒸発乾固)	RuCl ₃
18	JRC-S3-0.5Ru	0.51	含浸(蒸発乾固)	RuCl ₃
19	JRC-A4-0.5Pd〔2〕	0.48	含浸(吸着)	PdCl ₂
20	JRC-S3-0.5Pd	0.52	含浸(蒸発乾固)	PdCl ₂
21	JRC-A4-30Ni	28.72 / 63.47 ^{b)}	沈着	NiSO ₄
22	JRC-A4-50Ni	48.44 / 42.98	沈着	NiSO ₄
23	JRC-S3-30Ni	26.46 / 60.98	沈着	NiSO ₄
24	JRC-S3-50Ni	43.20 / 41.38	沈着	NiSO ₄
25	JRC-A4-5Ni	5.0	含浸(蒸発乾固)	Ni(NO ₃) ₂
26	JRC-S3-5Ni	5.0	含浸(蒸発乾固)	Ni(NO ₃) ₂
27	JRC-A4-30Ni〔2〕	30.61 / 68.00	沈着	Ni(NO ₃) ₂
28	JRC-A4-50Ni〔2〕	50.38 / 48.48	沈着	Ni(NO ₃) ₂

^{a)} A4 と S3 は担体 (JRC-ALO-4 および JRC-SIO-3) を表す。

S3 の組成: SiO₂, 95.78%; Al₂O₃, 0.55%; Fe₂O₃, 0.065%; Na₂O, 0.305%; SO₄, 0.030%。

表面積: 183m²/g. 細孔容積: 1.702cm³/g.

^{b)} NiO/Al₂O₃ または NiO/SiO₂ の重量比。

(2) マニュアルの予備検討と測定結果 測定マニュアルの作成にあたっては精度を維持しつつ簡便, 迅速であることに努めた。そのためガス精製, 前処理や操作を可能な限り省略し, 処理時間やパルス間隔なども極力短縮した。使用する各種ガスは市販のボンベから直接導入しても測定値に有意差は認められなかった。H₂による前処理は 350~450℃では顕著な差は生じないが, 触媒製造時の還元温度以下では一般に低値となった。処理時間は 15分である。COパルス回数は 2~3 回が実験誤差を少なくするのに適当であった。パルス間隔は可逆吸脱着量に影響を与えるようであり一定時間(2~3分)に規定した。図3はマニュアルに従って測定した結果と, 空気(O₂)前処理を省略した結果の度数分布を表わしている。触媒試料 No.10~12, No.13~14 はそれぞれ調製時の焼成温度を変えて分散度を制御したものであり, 測定点数はデータを提出したグループ数を意味している。O₂処理を省略したデータに大きなバラツキが認められる。試料は一般にポリエチ袋に入れて保管しているがその間に有機物などの汚染を受けた試料では O₂ 処理をはぶくと低値を与えるものと解釈される。なお後述の CO 以外の吸着ガスの場合も含めて測定値には測定グループによって高め又は低めに一定のかたよりが見られる。装置特性, 測定手法の個人差などが反映されるのであろう。測定値の

標準偏差はいずれも 20%程度に収まっている。ASTM には静止法による H₂ 化学吸着量の標準試験法が制定されている。細かい点まで具体的に指定してある非常に厳密な方法であり測定に 10 時間程度を要するが, その測

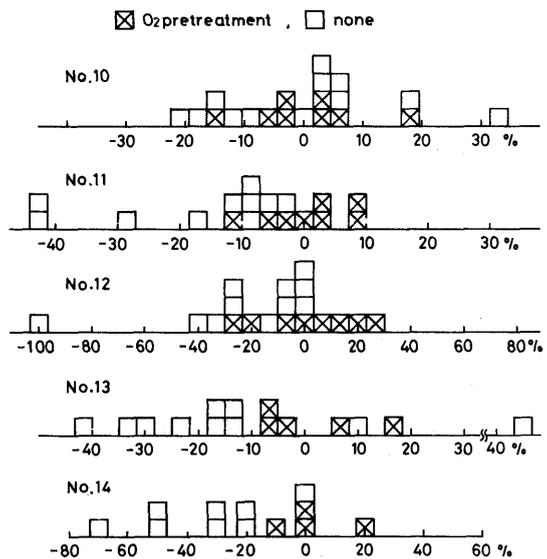


図3 Pt触媒の分散度の度数分布
(横軸は O₂ 処理を行ったときの平均値からのずれを示す)

表 3 Pt 触媒の分散度の集計結果

	No.10 A4-0.5 Pt (1.0)	No.11 A4-0.5 Pt (0.5)	No.12 A4-0.5 Pt (0.1)	No.13 A4-5.0 Pt (1.0)	No.14 A4-5.0 Pt (0.2)
測定点数	8	8	8	5	4
分散度の平均値	0.66	0.68	0.26	0.60	0.10
相対標準偏差(%)	11.3	6.5	22	8.7	11
95%信頼区間(%)	9.4 ^{a)}	5.5	18	11	18

^{a)} 真の値(母平均)は95%の確率で平均値±9.4%の範囲内にある。

定誤差は20%程度と言われている。一方本COパルス法は真空装置を必要とせずシリーズに操作を行っても3時間程度の簡便法であるが、それと同程度の精度を得ている(表3)。

(3) 他法との比較 図4には横軸にCOパルス法の平均値を目盛り他の手法の金属分散度との比較を示した。図中のH/M, CO/M, O/M, S/MはそれぞれH₂, CO, O₂及びH₂Sによる化学吸着法であることと、金属Mに対するその化学量論の仮定を表している。H/Mの場合にはパルス法, 静止法他にエチレン滴定(reactionと表示)のデータも比較してある。COパルス法はO/M, H/Mのパルス法と非常に良い直線性がありH/CO=1, O/

CO=0.76の関係がある。静止法でのCO/M, H/Mは不可逆吸着の値を採用しているが, CO/M, O/Mはパルス法と同様な相関を持っている。O/Mでは可逆吸着はほとんど認められず, パルス法でのO₂ピークも非常に切れが鋭くテーリングが無いが, H/M, CO/Mでのパルスはかなりテーリングがあり可逆な脱吸着の存在が予想される。金属表面積の真の値についての検討が現状では不足しているが, 簡便なCOパルス法が他の方法に代用できることは明らかである。その他本試料又は類似の試料につき電子顕微鏡(TEM), IR, X線回折, TPDの測定も行った。分散度の高い(0.6前後)試料の場合にはTEM測定にかからない小粒子も多数存在すると考えねばならないが, 吸着法から計算した平均粒子径とかなり良い対応がありそうである(今後詳細検討を要す)。IRからは吸着COはリニア型が主体であるが, 分散度の高い試料, 担持量の大きい試料ではブリッジ型が存在することが認められた。試料No.10, 11, 13ではPtはX線的に非晶質であったが, No.12, 14のPt(111)面の結晶子径はそれぞれ87, 188Åで, COパルス法から計算した粒子径の共にほぼ2倍であった。H₂のTPDでは低温側と高温側に2つのピークが認められNo.11では分散度は1を超えた。(三菱油化中研, 野尻直弘)

3.2 Pd触媒

Pt触媒用マニュアルに準拠して測定したPd/Al₂O₃(No.19)の分散度の度数分布を図5に示した。測定研究機関により分散度は0.2から0.9までばらついているが, 分散度は空気処理の有無とキャリアガス精製の有無に依存しているように見える。空気処理を行った場合に分散度は最も高かった。還元処理だけの場合ではキャリアガスの精製を行うと, 分散度は比較的高くまた各測定値はよく一致している。

図6に空気処理の効果および還元温度についてさらに検討した結果を示した。この実験では, キャリアガスはモレキュラーシーブとガスクリンにより精製した。還元処理だけの場合は300~400°Cの範囲で還元温度の影響はなく, 非常に良い再現性が得られた(ただし低温では還元時間を長くする必要がある)。この時の値は静止

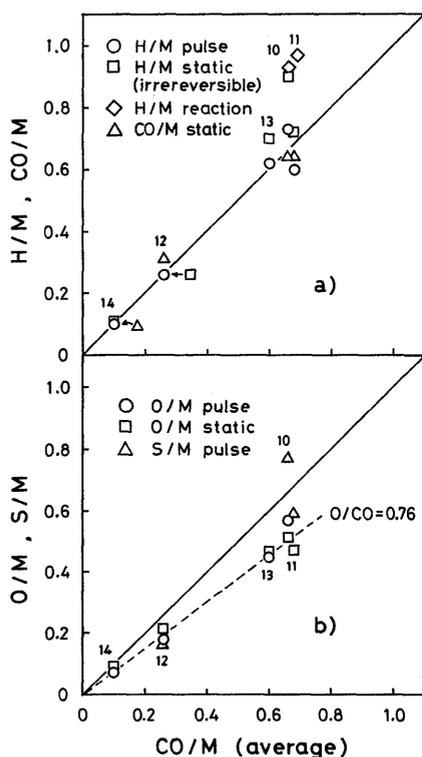


図4 COパルス法と他の方法の比較
(図中の数字は試料No)

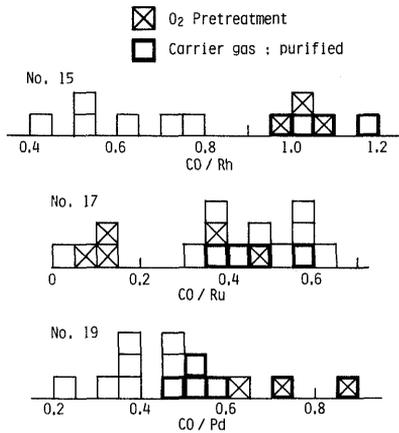


図5 Pt用マニュアルによるRh, Ru, Pd触媒の分散度の度数分布

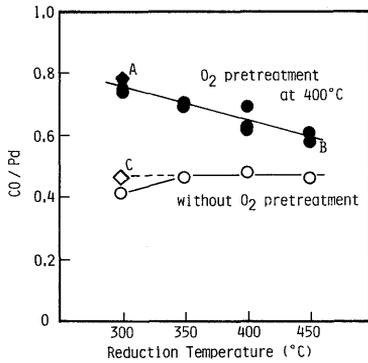


図6 Pd触媒における空気処理と還元温度の影響
触媒：No. 19, A：Bを空気処理・還元後測定,
C：還元時間45分

法の結果(CO/Pd=0.43, H不可逆/Pd=0.59, O/Pd=0.49)ともよく一致した。400°Cの空気処理を行うと分散度は向上するが、還元温度の上昇により分散度は低下した。また高温還元により分散度の低下した触媒Bは空気処理により元の値(A)に戻った。今後さらに詳細に検討する必要があるが、上述の結果から、空気処理により分散度が向上し、微分散したPdはH₂中では熱に対して不安定であると考えられる。

以上のようにPd触媒は前処理により分散度が増えるため、その触媒の使用条件にできるだけ近い条件で前処理を行い、乾燥・脱酸素したキャリアガスで測定することが好ましい。(日本石油中研, 安井英二)

3.3 Rh触媒

Rh/Al₂O₃(No. 15)の分散度にもかなりのばらつきが見られる(図5)が、空気処理を行った場合とキャリアガスを精製した場合だけをとり、測定値はよく一致して

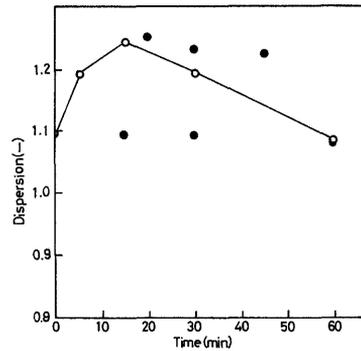


図7 Rh触媒における空気処理時間と還元時間の影響

触媒：No. 15, 処理温度：450°C,
○：空気処理(還元時間15分)
●：水素還元(空気処理なし)

いる。そこで、前処理条件の影響を検討するために還元温度、還元時間、空気処理時間を変えて分散度を求めた。キャリアガスのHeについては、オキシトラップ、モレキュラーシーブに通して精製した。

分散度測定値の還元温度依存性は小さく、250°Cの0.97から400~450°Cにおける平均値1.11を経て600°Cの1.02まで低下する。よって還元温度は400~450°Cが適当と考えられる。図7に空気処理時間と還元時間の影響をまとめた。30分以下の空気処理を施すと分散度は向上するが、同一試料についての2回目の測定値は空気処理を行わないものよりもかなり小さくなる。一方、空気処理を行わない場合、測定値は若干ばらつき再現性は良好ではないが、還元時間は15~30分で十分と考えられる。

キャリアガスを精製した場合、空気処理を施さない測定値の平均は1.16(450°C)、1.13(400°C)であった。この値は、静止法の測定値(CO/Rh=1.07, O/Rh=1.26, H_{total}/Rh=1.10)とよく一致しており、ほぼ正確さも満足している。またRh触媒に対し、空気処理を採用する場合、処理時間を限定することが望ましい。

(和歌山高専, 妻木尚武)

3.4 Ru触媒

Ru/Al₂O₃(No. 17)の分散度も図5のように0.04から0.61までばらついたが、空気処理により分散度が低下し、還元温度が高いほど分散度は高く、またキャリアガス精製により分散度が高くなる傾向が見られた。そこで空気処理、もれ込み酸素および水素還元温度が分散度に与える影響について検討を行った。測定はPt用マニュアルに準拠したが、還元時間は30分とし、還元終了と同時にH₂からキャリアガス(Ar)に切替える方法(従来法と呼

ぶ)と、100°Cまで冷却後Arに切替える方法(改良法)について検討した。

図8に空気処理の影響を示した。空気処理を行うと処理時間(1~30分)に関係なくCO吸着量は0.2~0.25 cm³/gで、空気処理のない場合に比べて約0.2 cm³/g低めであることがわかった。キャリアガスとして純Ar(酸素0.2 ppm以下)の代わりに酸素90 ppm含有のArガスを用いて測定を行った場合も、図9に示すように、CO吸着量は0.2~0.25 cm³/gであり、純Arの場合より約0.2 cm³/g低くなった。酸素による影響としては、上記因子以外に、流路切替え時にコックから空気もれこむ可能性がある。そこで高温でコック切替えを行う従来法と低温で切替えを行う改良法の比較を行った。その結果、図9に示すように、改良法の方がCO吸着量は0.05~0.1 cm³/g高かった。また同一試料で従来法と改良法を繰り返した場合にも同程度の差があった。この結果は、酸素パルス

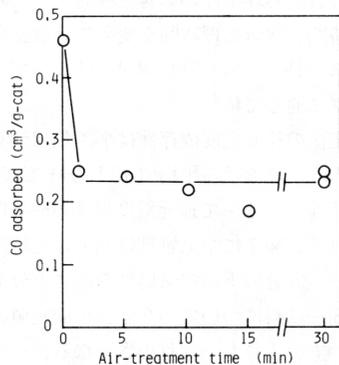


図8 Ru触媒における空気処理の影響
触媒: No. 17, 空気処理温度: 400°C,
還元温度: 450°C

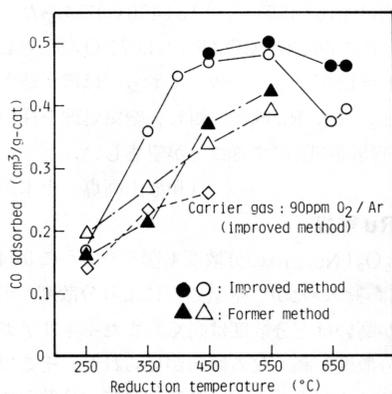


図9 Ru触媒における還元温度の影響
触媒: No. 17, 還元時間: 30分

によるCO吸着量の減少の割合が高温ほど大きいという実験結果とよく対応している。

水素還元温度を250~650°Cの範囲で変えて、還元温度がCO吸着量に与える影響を検討した結果、図9に示すようにCO吸着量は450~550°Cではほぼ一定になっており、水素還元温度としては450°C前後が適していることがわかった。

以上の結果から、Ru/Al₂O₃触媒の場合、空気処理の省略、低温でのコック切替えおよび高純度キャリアガスの使用などにより酸素の影響を最小にし、450°Cで水素還元を行って測定することを推奨する。

(三菱重工広島研, 今井哲也)

3.5 Ni触媒

Ni金属表面積の測定には化学吸着法が用いられるが、それだけでは不十分で、触媒構造・組成等も考慮に入れる必要がある。Ni触媒の構造・組成は調製法、Ni含有量、担体の種類に大きく影響されるため、質的に異なった状態のNiとなっている可能性がある。そこで、まずNi触媒のキャラクタリゼーション結果について述べた後、化学吸着量の測定について述べる。

(1) 触媒構造・組成について

沈着法で調製したNi-Al₂O₃触媒(No. 21, 22, 27, 28)は図10の超薄切片像に示したようにAl₂O₃に担持された微細なNi粒子と、Al₂O₃から遊離した状態の還元されやすい大きなNi粒子の2種類のNiが存在する。Ni表面積を求めるためには個々のNi量を分析する必要があり検討中である。一方、含浸法による触媒(No.25)ではNiは均一であり高分散している。次に、SiO₂担体で沈着法による触媒(No. 23, 24)にニッケルシリケートが生成するため難還元性にはなるが、図11に示したようにSiO₂の一次粒子の表面に均一で微細なNi粒子が担持されている。一方、含浸法による触媒(No.26)はSiO₂とのインタラクションがほとんどないため還元されやすく大きなNi粒子となっている。

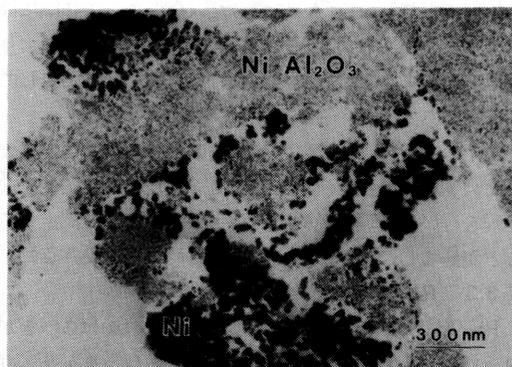


図10 30% Ni/Al₂O₃(No. 27)の超薄切片像

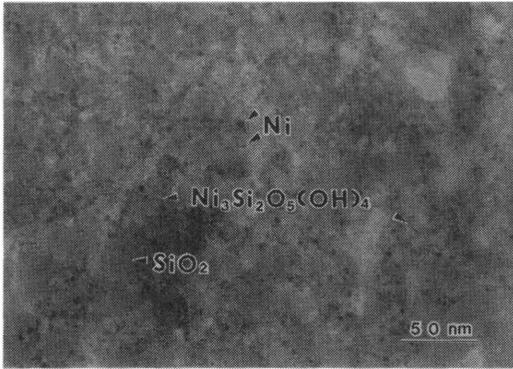


図 11 30% Ni/SiO₂ (No. 23) の超薄切片像

(2) 化学吸着量の測定について

No. 21~26 の触媒のパルス法、および静止法による H₂、CO の化学吸着量は各測定者間で非常に大きなバラツキが見られた。この原因は前処理条件が指定されず、各自異なった前処理を行ったことによるものと考えられ、Ni 触媒は前処理条件に大きく影響されることがわかった。また、SO₄ を多く含む触媒 (No. 21, 22) は CO を吸着させると Ni(CO)₄ が生成するため化学吸着量が測定できないという問題も報告された。そこで新たに S フリーの Ni-Al₂O₃ 触媒 (No. 27, 28) を調製し還元・安定化した触媒について、前処理条件を指定して測定したところ、測定点数は少ないが表 4 に示したように大きなバラツキもなく再現性があることがわかった。しかしながら、H₂、CO 吸着量ともパルス法は静止法の約半分しかなく正確さという点では問題が残る。

一方、化学吸着量を吸着の強さの尺度として測定するために、カロリメータにより CO の吸着熱を測定した結果によると、強い吸着熱*1を示す CO の吸着量は No. 27 が 6.90 cc/g、No. 28 が 7.28 cc/g であり、パルス法による吸着量とはほぼ一致する。このことから静止法では全ての Ni に対して吸着できるのに対して、パルス法では強い吸着をする Ni のみを測定しているのではないかと考えられるが、現在のところ沈着法で調製した Ni-Al₂O₃ 触媒だけのデータであるため、他の触媒についても検討

表 4 Ni-Al₂O₃ 触媒の化学吸着量集計結果

	No. 27 JRC-A4-30Ni-2	No. 28 JRC-A4-50Ni-2
H ₂ パルス法 (4) ^{a)}		
平均値 (cc/g)	3.33 (18.9) ^{b)}	3.06 (12.9)
H ₂ 静止法 (2)		
平均値 (cc/g)	6.75 (3.6)	6.55 (4.0)
CO パルス法 (4)		
平均値 (cc/g)	7.04 (17.9)	6.86 (15.2)
CO 静止法 (1)		
測定値 (cc/g)	12.5	11.8

a) 測定点数

b) 相対標準偏差 (%)

を進めている。

以上のように、Ni 表面積という量だけではなく、質を含めた活性点の測定について検討する必要があると考えられる。(日揮衣浦研, 山田正年)

文 献

- 1) 松本, 触媒, **20**, 106 (1978).
- 2) 武, 松本, 岡田, 山口, 堤, 高橋, 米田, 触媒, **23**, 344 (1981).
- 3) K. Kunimori, T. Uchijima, M. Yamada, H. Matsumoto, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **4**, 67 (1982).
- 4) Y. Murakami, "Preparation of Catalysts III", Elsevier (1983) p 775.
- 5) 触媒, **22**, 118, 119, 120 (1980).
- 6) 松本, 触媒, **22**, 107 (1980).
- 7) 三島, 中島, 日化, **1983**, 1566.
- 8) 稲垣, 丹羽, 村上, 第 5 回参照触媒討論会資料, P 56 (Aug. 1983, 札幌).
- 9) 武, 中長, 第 5 回参照触媒討論会資料, P 54 (Aug. 1983, 札幌).
- 10) 武ら, 触媒, **25**, 142 (1983).
- 11) 武ら, 日化 47 年会, 3M28 (Apr. 1983, 京都).
- 12) 松本, 触媒, **22**, 410 (1980), 野尻, 触媒, **23**, 488 (1981).

*1 可逆吸着における吸着熱は 80 kJ/mol 以下であるため、80 kJ/mol 以上の吸着熱を示す量を化学吸着量とした。