

大石庸之(日本石油)
増山芳郎(上智大理工)
関西地区
西山 覚(神戸大工)

小林久芳(京府大生科部)
石井啓司(ダイセル化学)
江口浩一(九大総合理工)
山下弘巳(京大工)

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

参照触媒制度も発足以来6年を経過し着実に学会活動の一つとして定着してきた。取りあげた試料はアルミナ(5種)、シリカ、シリカ・アルミナ(2種)、酸化チタン、ゼオライト(10種)と別シリーズとしてPt, Pd, Rh, Ru, Ni担持金属触媒(29種)の計48種類に達している。毎年タイムリーなテーマを選んで参照触媒討論会を開催しているが、昭和59年には担持金属触媒の金属表面積の測定に関する第6回討論会(5月18日於東工大)とゼオライトの物性測定に関する第7回討論会(10月1日於静岡大学)の二回を開催した。さらに第54回触媒討論会において参照触媒委員会の活動内容を特別行事として紹介する機会が与えられ、時間の制約上十分な報告はできなかったものの活動の一端を広く会員の方々に知っていただけたものと思う。ここでは59年度の活動を振り返り今後の活動予定についてふれたいと思う。

2. 第6回参照触媒討論会

5月18日(金) 於東工大本館3階第2会議室

担持金属触媒の簡易金属表面積測定法のマニュアル化については、昭和55年以来検討を続けてきていたが、Pt系についてはほぼマニュアルが完成し、これに準拠した形でPd, Rh, Ru系についての応用を検討してきた。今回の討論会においては、Pt系のマニュアルについての最終検討を行い、Pd, Rh, Ru系についてはPt系マニュアルをどのように修正すれば使えるかを担当者を決めて議論した。最終的な内容については触媒討論会の特別行事講演予稿(Vol. 26 No. 5, 280(1984))を参照していただきたい。Ni系については前回の討論会で残存硫酸根の問題が指摘されたために、今回はNi(NO₃)₂を出発原料としてあらかじめ還元処理を施した試料を事前に配布して、この試料を中心にパルス法による金属表面積測定結果を発表していただいた。結果は非常によくデータが一致するようになったもののNi触媒の場合に他の貴金属触媒と同じ金属

表面積という表現は必ずしも適切でなく質を含めた活性点の測定が必要であることが指摘された。(参加者 40名)

3. 第7回参照触媒討論会

10月1日(月) 於静岡大学工学部合成化学1教室

参照触媒委員会ではゼオライトサンプルをすでに昭和55年に1種類取り上げていたが、昭和58年にさらに4種を加え計5種類を会員に配布していた。これらはいずれもNa型になっており会員が利用しようとするといオン交換によりH型にしなければならないために利用者からH型の供給が求められていた。昨今ゼオライトに対する関心は高く触媒討論会、研究発表会においてもゼオライトに関する研究発表の数は増加の傾向を示している。さらに1986年には日本で第7回国際ゼオライト会議の開催が予定されていることから参照触媒委員会としてもこの機会にゼオライト研究者の連けいを図る意味からゼオライトに関するプロジェクト研究を企画することにした。第1回目ということもあり各自が得意とするゼオライトを対象にした各種物性測定をやっていたが、そのデータをもとに討論し二回目以降につなげていくことにした。試料としては既に取りあげていた製造メーカーの異なる2種類のNaYとSi/Al比の異なる3種のNa型モルデナイトをメーカーにお願いしてH型に変換していただき計10種類を対象とした。試料請求の申込みは30件にのぼったが、今回の討論会で結果を発表していただけたのはこのうち16件であった。酸性度測定が最も多く、その中でもTPD測定が4件〔丹羽(名大工)、牛尾ら(日石中央技研)、新山ら(東工大工)、今井ら(三菱重工広島研)〕、外部表面積の測定が3件〔猪俣ら(日揮衣浦研)、丹羽(名大工)、鈴木ら(宇都宮大)〕、固体高分解能NMRによるSi/Al比の測定が2件〔鈴木ら(化技研)、中田ら(千代田化工総研)〕あり、その他XPSによる表面Si/Al比の測定〔岡本(阪大基礎工)〕、水の吸・脱着測定〔坂本(近畿大

第二工)], 浸漬熱の測定(新田(北大工)], イオン交換特性[高原ら(東工大理)], 表面酸性度とSEM観察[阿部ら(水沢化学中条工場)]などの測定結果が発表された。また反応活性についても, リナロールの分解[福井ら(資生堂研究所)], エチレンの水和[岩本ら(長崎大工)], *n*-ペンタンのクラッキング[菊地ら(早大理工)]についての発表があった。今回の討論会で明らかになったこととして, 測定対象とした市販のゼオライトがH型にする過程で, かなり構造の破壊を伴っていることが, Si/Al比の化学分析値と高分解能NMRから求めた値を比較することで明らかになった。またゼオライトは細孔内に多くの酸点を有するものの拡散が支配的になり, 反応物は細孔外の酸点上で先に反応してしまうために反応の選択性が悪くなったり, 劣化を速めたりしてしまう。そのためゼオライトの外表面積の測定が種々試みられている訳だが, あらかじめ細孔内に*n*-ブタン(鈴木ら), ベンゼン(猪俣ら), 水(丹羽)を飽和吸着させた上で外表面積をN₂吸着で測定するものであるため, 前処理法の相違やあらかじめ吸着させるものによって若干データの相違がみられた。ゼオライト全表面積の5%位の量を測定するための誤差もあるが, 今後相互に前吸着剤をかえたり測定精度をあげることで検討を続けることになった。さらにTPDの測定は測定者により前処理条件, 吸着させるもの, 操作条件が異なっており, 得られたデータも当然異っていた。ただし定性的な一致はみられていたのでより定量的な議論ができるように次のようなTPD標準測定マニュアル(案)を参加者と協議の上で設定した。このマニュアル(案)にしたがって, 各自もう一度TPD測定データをとっていただき, 次回討論会にデータを持ちよって再度検討することとなった。TPD測定に関心のある方はこの機会に参加されることを希望する。

TPD標準測定マニュアル(案)

- 1) 所定量の試料を秤量し装置にセットした後, 500°C, 1hr 前処理する。
- 2) アンモニアを導入し, 100°Cで飽和吸着させる。
- 3) 気相中のアンモニアを取り除いた後, 10°C/minの昇温速度で温度を上昇させる。
- 4) アンモニアがすべて脱離するまで行ない, 第1, 第2ピーク温度, 第1, 第2ピーク面積から求めたアンモニア脱離量(mmol/g)および脱離スペクトルを報告する。
この操作は静止吸着法, パルス法のいずれにも適用される。

酸性度測定にはTPDのほかにはカロリーメトリー(日揮化学浦研), *n*-ブチルアミン滴定法(水沢化学中条工場)によ

る結果が報告されたが, 測定法間の対応は必ずしもよくなかった。次回の討論会ではこうした異った測定法間の問題についても議論したいと思っている。反応活性と物性の対比については, *n*-ペンタンのクラッキングが酸強度とよく対応していた。討論会の開催にあたり静岡大学工学部小林純一先生を始め研究室の方々にお世話になった。(参加者 60名)

4. 成果の公表

参照触媒を通して得られた成果については, 今までも本誌に資料として公表してきているが, 測定法の標準化については検討が一応終了したものを随時触媒誌にも掲載していくことにした。第一回はすでにVol.26 No.6に掲載されたが“BET表面積測定法”である。第二回はほぼまとまりつつある“簡易金属表面積測定法”になる予定で本年中に掲載の予定である。さらにTPD測定法, ゼオライトの外部表面積測定法などがその後の候補である。また去年は触媒討論会においても発表の機会が与えられた。今後も機会をみてこのような場所で公表していきたいと思う。

5. 今後の方針

本年は6月頃にゼオライトの物性測定をテーマに, 第8回参照触媒討論会を東京で開催することを計画している。ここでは先に述べたTPD測定マニュアルの検討や外部表面積の測定などについて, さらに突込んだ議論をしたいと思っている。今回は会告でも述べた通りMobil社のZSM-5が試料として加わるので, この試料についての測定結果も種々発表されることと思う。さらにすでにVol.26 No.5 会告3頁, Vol.26 No.6 会告4頁でお知らせしている通りMgOの物性, 触媒能を多方面から測定するプロジェクトもスタートした。MgOプロジェクトは秋の触媒討論会にあわせて参照触媒討論会を開催する予定です。ゼオライトプロジェクト, MgOプロジェクトとも会員であれば誰でも何時でも参加できるシステムになっているので関心のある方は是非この機会に参加いただければ幸いである。いつも述べているように, 参照触媒は会員が希望すれば試料を無料で提供することになっているが, 得られた結果は可能な限りフィードバックしていただくことを前提としている。また論文などに公表される場合は触媒学会の参照触媒(Reference Catalyst)を使用した旨付記していただくことにしている。試料の使い方は全く自由であり, むしろ各自の独創的な使い方を期待している。

参照触媒委員会としては, 会告にも述べた通りSiO₂については高純度のものを新たに取り上げ, さらにTiO₂

についても2~3種類の追加を検討している。主に触媒担体として広く利用されている物を中心に取り上げているが、アップツウデートなテーマがあれば、担持金属触媒プロジェクトのように触媒調製を伴うものも扱って欲しいと思っているので、適切なテーマがあれば委員会に声をかけていただきたい。

このような委員会の動きとは別に触媒情報のデータベース化が工技院を始めとして種々検討されている。触媒情報をコンピューターへ入れて必要時にそれらを取り出

し触媒設計に役立てることは将来ますますニーズが高まると思われるが、他分野に較べて触媒分野は情報の整理—データベース化が遅れている。なかなか触媒情報がコンピューターにのりにくいためだが、参照触媒で行っているような測定の標準化や標準サンプルを通して、このようなデータベース化への具体的な対応が考えられており、触媒学会で行っている参照触媒制度が別の面からも評価されていることを付記しておく。(松本英之)

触媒豆辞典

トリクルベッド

灌液充填層ともよばれる気液固系触媒反応装置の一つ¹⁾。反応物が気体および液体でそれを垂直型の粒状触媒充填塔に並流にて流す方式が代表的なものである。気化し難い重油の水素化脱硫にはこの方式が用いられる。

流量を適切に設定すると液が粒子間空隙を“したたり落ちる(trickle)”状態で作動できる。トリクルベッドなる名前はその流れ状態にもとづいたものである。操作条件と流れ状態との関係については文献2)参照。

重力により自然に流れおちる(液は連続相でない)方式であるため触媒層の全てがぬれて有効に機能しているとは限らない。液の偏流防止のため液分散器の形状と方式、触媒形状、充填法などに工夫がこらされる。特に触媒評価のための小型試験反応器においては偏流がおこりやすいので、不活性微粒子などにより触媒層を希釈するなどの工夫により液流れ状態を適正化する必要がある³⁾。得られる転化率の値には触媒の真の活性の他に、ぬれ効率、液の逆混合、気液固物質移動速度などが複雑に影響する⁴⁾ので触媒の表面過程の解析などには適していない。

三相系反応装置としてはトリクルベッドの他に、微粉体触媒を液中に懸濁させて反応させるスラリー反応器がある。トリクル方式は、液流れを押し出し流れに近い状態で操作できるため、反応転化率を大きくできるという利点を有する。(新山浩雄)

文献

- 1) 新山浩雄, ペトロテック, **3**, 45 (1980)
- 2) Gianetto et al., *AIChE J.*, **24**, 1087 (1978)
- 3) de Bruijn, ペトロテック, **2**, 65 (1979)
- 4) Satterfield, *AIChE J.*, **21**, 209 (1975)

スメクタイト構造

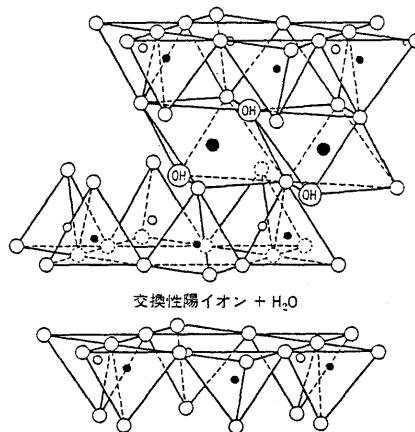
有機物質と相性のよい無機物質である粘土は、2次元層状の触媒材料として最近新たな興味の的となっている。

スメクタイト(smectite)構造とは、その粘土鉱物の中の代表的構造名であり、モンモリロナイトやヘクトライトなど(smectiteと呼ぶ)がこの構造を有する。この構造は図に示すように2枚のSiO₂四面体層がAl₂O₃八面体層をサンドイッチして連結した3層格子からなっている。八面体層のAl³⁺が一部Mg²⁺などで置換されているため、正電荷の不足を補って層間にNa⁺やCa²⁺などの陽イオンが含まれる。スメクタイト粘土をユニークなものとする特性が3つある。(1)まず、層間の陽イオンが種々の陽イオンと交換可能であること。(2)この交換陽イオンとの錯体生成或いは酸—塩基相互作用によって、種々の極性分子が層間にintercalate(挿入)し得ること。特に電氣的に陰性の陽イオンに直接配位した水分子は、強い分極作用により強いBrönsted酸性を発現し、固体酸触媒として特有な選択性を示す。また、Rhカチオン錯体を導入し、層間隔を利用した反応基質の形状選択的な水素化反応も報告されている。(3)intercalateする分子の種類により層間隔が制御可能(swelling)なこと。

(卜部和夫)

文献

- T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 365 (1983)



○ 酸素 (OH) 水酸基 ○, ● ケイ素
● アルミニウム, 鉄, マグネシウム

図 3層格子が積み重なるスメクタイト構造