

資料

参照触媒の諸物性値

参照触媒委員会

昨年度報告されました参照触媒の諸物性値を、ここに資料として掲載しますので、ご利用下さい。測定方法、解析方法および結果のみで、考察は含めていません。本データはあくまで、測定者に属しますので、データを引用される場合は、各資料冒頭の整理番号(Data-JRC-0000)、測定者名、本誌の巻号、頁、発行年を明記の上で、ご利用いただきたいと思います。

整理番号	Data-JRC-0001
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	表面積
測定者・所属	(解析,まとめ) 服部 忠(名大工) (測定) 11ヶ所
報告年月日	'80.1.15
題目	アルミナ参照触媒の表面積測定

第一回参照触媒討論会に報告された比表面積には大きなばらつきが見られた。そこで、処理条件をそろえて平均的な比表面積を決定するために、共通処理条件を定め、測定を各研究室に依頼した。共通処理条件は、①110℃乾燥器中で1晩乾燥、②デシケーター(乾燥剤は指定せず)中で24時間以上放冷、③秤量、④系内で300℃2時間処理後比表面積の測定、である。測定に御協力いただいた研究室は、北大理・田部研、茨城大工・岡崎研、出光興産・中研、東工大・高木氏、横浜国大工・小笠原研、日揮・衣浦研、京大工・吉田研および乾研、山口大工・土屋研*、長崎大工・鹿川研、名大工・村上研である。測定はすべて液体窒素温度における N_2 吸着法(流通法:3,容量法:8)である。 N_2 分子の占有断面積は 16.2\AA^2 とした研究室が大多数であった。

集計の段階で一番問題となったのは比表面積算出の基準とする重量の選定である。300℃処理によって重量は平均2~7%(最大15%)減少するので、重量の選定によってそれだけの誤差を生ずることになる。共通処理条件では300℃処理前に秤量するよう指定したが、処理後重量を基準とすべきであるという意見が2,3の方から寄せられた。ここでは処理前と処理後の両方の重量基準の集計結果を表1と図1に示した。

同一試料で測定をくり返した場合(土屋研, ALO-1, 5回)の相対標準偏差は* 34点の測定結果をお送りいただいた。

14%, 同一装置で毎回試料を変えて測定した場合(日揮衣浦研, ALO-1, 5回)には1.6%であり、表と図に示した集計結果のばらつきはそれに比較してかなり大きい。ばらつきの原因として次のような事項が考えられる。

1. 測定法. 流通法では測定値と平均値の比と比表面積の間に相関性が見られる場合が多い。検出器感度の非直線性²⁾によるものであろう。容量法では研究室毎に平均値の上あるいは下にまとまる傾向が見られた。装置や測定者の個性が影響するのかもしれない。ちなみに、測定者の熟練度には土屋(山口大)、服部(北大)両氏のようなベテランから初めてBET測定をする大学院生まで幅があった。

2. 計算法. 一点法が3例(流通法)、新しいプロット³⁾が1例で他はすべてBETプロットであった。計算法の相違による誤差は2~3%程度であらう³⁾。

3. 処理条件. 処理前重量基準の場合には秤量時にお

表1 参照触媒比表面積集計結果^a

	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
処理前重量基準					
測定点数	30	19	23	19	21
平均値 (m ² /g)	169	275	121	166	238
相対標準偏差 (%)	4.0	6.5	7.7	3.5	6.1
95%信頼区間 (%)	±1.5 ^b	±3.2	±3.4	±1.8	±2.8
参考値 ^c (m ² /g)	170	273	123	(上と同)	235
参考値 ^d (m ² /g)	169	277	123	167	240
処理後重量基準					
測定点数	20	12	16	13	13
平均値 (m ² /g)	176	298	128	174	253
相対標準偏差 (%)	4.5	7.7	5.3	3.3	5.6
95%信頼区間 (%)	±2.1	±5.1	±2.9	±2.1	±3.5
参考値 ^c	177	292	(上と同)	(上と同)	256
参考値 ^d	175	299	128	174	253

^a N_2 分子占有断面積は 16.2\AA^2 とした。

^b 真の値(母平均)は95%の確率で平均値±1.5%の範囲内にある。Studentの*t*-分布¹⁾による。

^c 相対偏差が10%以内の点の平均値。

^d 装置別平均値。ただし、共通方式処理試料と一括処理試料は別の点として扱った。

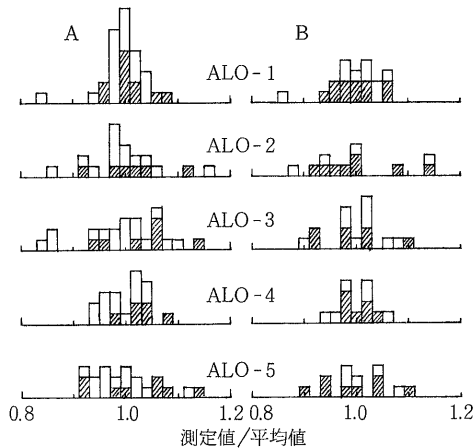


図1 参照触媒比表面積度数分布

A: 処理前重量基準, B: 処理後重量基準
斜線は一括処理試料

ける乾燥状態に差がある可能性がある。放冷時のデシケータ中の乾燥剤はまちまちであり、さらに秤量時重量が乾燥前より増加した例も減少した例もあった。そこで、土屋氏の提案により一括処理した試料の比表面積測定を田部研、岡崎研、日揮衣浦研、乾研、土屋研、村上研に依頼した。しかし、図に示したように一括処理によってばらつきが特に減ったようには思われない。

4. 飽和蒸気圧・ N_2 飽和蒸気圧は大気圧と液体窒素純度に依存するが、今回の報告例ではすべてその時点の大気圧あるいは760 Torrを飽和蒸気圧としている。15 Torrの飽和蒸気圧のずれによる誤差は2%以下であると言われている²⁾。

多数の方の御協力により、表1のような平均的比表面積を決める事が出来ました。御協力いただいた方々に厚くお礼申し上げます。比表面積の集計は今回で終える訳ではなく、今後も継続し、第2回の討論会(本年9月、仙台で開催予定)で今回の結果と合わせて報告する予定です。平均値の確度をさらに高めるために、測定結果を下記宛お送り下さい。その際、処理条件、測定条件、処理に伴う重量変化もお知らせ下さい。多数の方の御協力をお願いします。また、共通処理条件も特に根拠がある訳ではなく、誤差を生じやすい条件を選んでしまった可能性もある。処理条件や誤差の原因等についてお気付きの点を下記宛お知らせ下さるか、あるいは討論会で御発表いただければ幸いです。

連絡先: 〒464 名古屋市千種区不老町 名古屋大学工学部合成化学科 服部 忠, 電話(052)781-5111 内6745

1) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均, “化学者および化学

技術者のための統計的方法”, 東京化学同人(1970), p.98

- 飯島弘一郎, 高岡日出男, 柴田行雄, “触媒実験マニュアル”, 横書店(1971), p.289
- 高木徳二, 慶伊富長, “触媒実験マニュアル”, 横書店(1971), p.259

整理番号	Data-JRC-0002
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	物理構造
測定者・所属	向井田健一(室蘭工大化工)
報告年月日	'79. 10. 17
題目	形状, X線回折, 水銀ポロシメトリ

1) 形状 サイズは光学顕微鏡法で、50個の粒子の平均値として示した。結果はTable 1に示す。

2) X線回折 供与試料をそのまま乳鉢で摺りつぶしたものをガラス窓板に充填して測定した。結果はFig. 1に示す。

3) 水銀ポロシメトリ 供与試料をそのまま測定に供した。解析において、ALO-2と-5は微粒状であるので、その粒子間隙も測定にかかるため除外した。昇圧幅は任意で、水銀浸入量の多い圧域では、小さきみに昇圧した。一つの設定圧力での平衡時間は4~8分で、静電

Table 1 Physical Structure

Sample Name	Shape Color	Size	Vt	D	X-ray Dif. Type
JRC-ALO-1	sphere, white	5mm ϕ	0.670	90	$\eta + \gamma$ -Alumina
JRC-ALO-2	sphere, white	50 $\mu\phi$	0.340	1130	η -Alumina
JRC-ALO-3	sphere, white	5mm ϕ	0.528	100	γ -Alumina
JRC-ALO-4	cylinder, white	1.5mm ϕ	0.653	120	γ -Alumina
JRC-ALO-5	sphere, yellow	200 $\mu\phi$	0.350	55	$\eta + \gamma$ -Alumina

Vt: Specific pore volume (cc/g), D: Modal pore diameter (\AA).

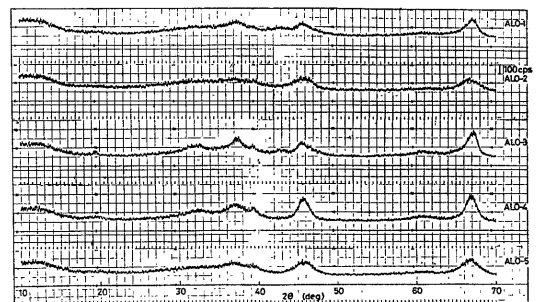


Fig. 1 X-ray diffraction:

Scanning speed: 1 deg./min., Measuring angle range: (2θ) 10-70 deg, X-ray: $CuK\alpha$, Voltage: 40 kV, Current: 15 mA, Time constant: 1, Recording range: 1000 cps/250mm, Chart speed: 1 cm/min., Monochrometer: Graphite, Apparatus: Geigerflex 2028 (RIGAKUDENKI).

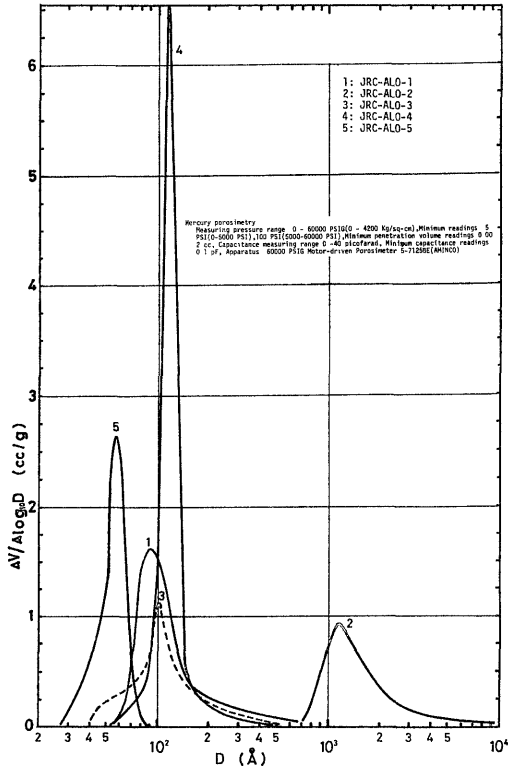


Fig. 2 Pore size distributions. (V: Specific pore volume for a given pore diameter D)

容量によって水銀浸入量をよみとる原理を用いるので、静電容量値が一定になるのを確認し昇圧した。結果を微分型の細孔容積分布としてFig.2に示した。

整理番号	Data-JRC-0003
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	ベンゼン収着
測定者・所属	小林純一(静岡大工)
報告年月日	'79. 10. 17
題目	ベンゼンの収着特性

供与試料を原形のまま300℃、 10^{-3} ~ 10^{-4} Torr下で焼成後0℃におけるベンゼンの収・脱着を測定した。図1, 2に各触媒の収脱着等温線を示す。表1には、これを解析して求めた表面積、飽和吸着量、細孔容積をまとめて示した。なお表面積への換算には、ベンゼン分子の大き

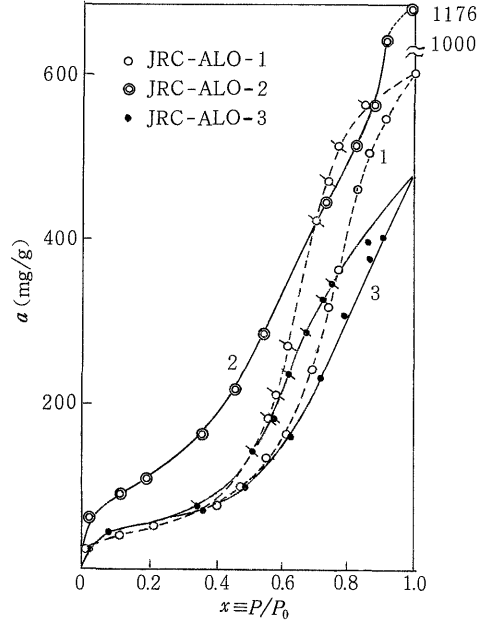


図1 収着等温線(ベンゼン, 0℃)

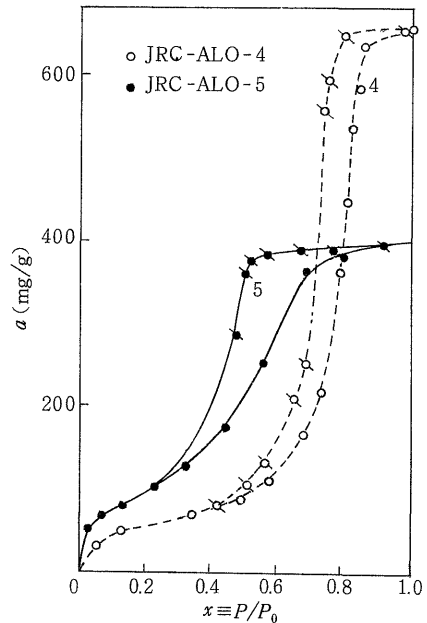


図2 収着等温線(ベンゼン, 0℃)

表1 ベンゼン収着特性(0℃)

触媒名	a_m (mg/g)	S (m^2/g)	飽和吸着量(mg/g)	細孔容積(ml/g)
JRC-ALO-1	46.5	108	603	0.670
JRC-ALO-2	95.2	220	1176	1.30
JRC-ALO-3	47.8	110	475	0.528
JRC-ALO-4	46.4	107	652	0.724
JRC-ALO-5	88.1	204	398	0.442

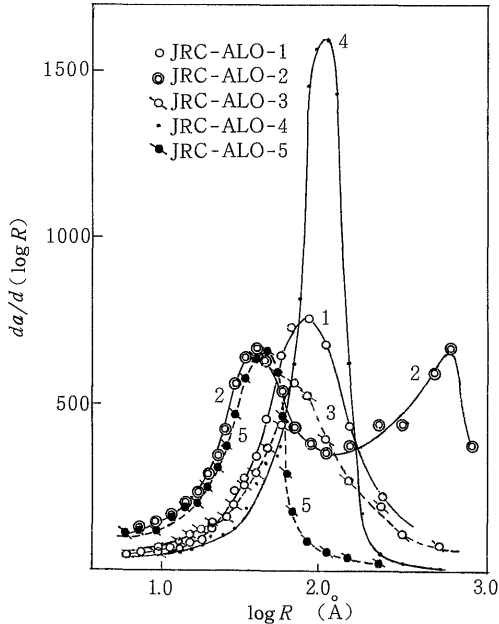


図3 細孔径分布(吸着曲線)

さを 30 \AA^3 と仮定して行った. 図3には, これより求めた細孔径分布曲線を示した.

整理番号	Data-JRC-0004
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	酸性度
測定者・所属	山口久己, 堤 和男, 高橋 浩(東大生研)
報告年月日	'79. 10. 17
題 目	微小熱量計による NH_3 吸着熱の測定

NH_3 ガスの吸着熱をガス吸着熱測定装置を用いて 25°C で測定した. 試料はすべて粒度を $28\sim 60$ メッシュにそろえ, O_2 気流中 400°C で 16 hrs 加熱したのち, 試料セルに移し $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$), 400°C , 5 hrs の脱気処理を行なった. また JRC-ALO-1 については, NH_3 を十分に吸着させたのち $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 25°C , 16 hrs の脱気処理を行ない, NH_3 の再吸着熱も測定した.

Fig. 1 に NH_3 吸着量 (v) と微分吸着熱 (q) の関係を示す. 初期微分吸着熱はすべての試料で $115\sim 126 \text{ kJ/mol}$ の範囲にあり, シリカゲルの 82 kJ/mol よりかなり大きな値を示した. しかし, SA-13 (シリカアルミナ: アルミナ含有率 13%) の 145 kJ/mol より小さい値であり, 本研究で用いたアルミナにはシリカアルミナにみられるような強い酸点は存在しないことがわかった. JRC-ALO-3 以外の 4 種の $q-v$ 曲線は SA-13 と同様の形状をしており, 吸着量 $100\sim 400 \mu\text{mol/g}$ の領域はステップ状になった.

Fig. 2 は Fig. 1 の値から得られた NH_3 吸着エネルギー分布曲線であり, 酸強度分布の目安となる^{1,2,3}. 80 kJ/

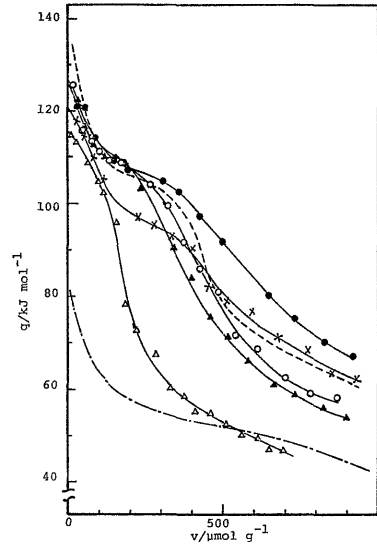


Fig. 1 Differential heat of adsorption of NH_3 against adsorbed amount at 25°C

○—: JRC-ALO-1, ●—: JRC-ALO-2,
 △—: JRC-ALO-3, ▲—: JRC-ALO-4,
 ×—: JRC-ALO-5,
 ---: SA-13 (Silica-alumina; Al_2O_3 content, 13%),
 - - - : Silica

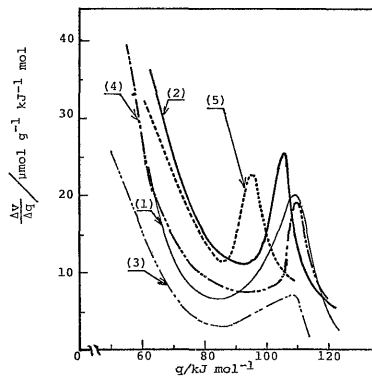


Fig. 2 Adsorption energy distribution of NH_3

(1): JRC-ALO-1, (2): JRC-ALO-2
 (3): JRC-ALO-3, (4): JRC-ALO-4
 (5): JRC-ALO-5.

mol までは q の増加にともない分布量は減少している. しかし, JRC-ALO-3 以外のものは 80 kJ/mol 以上の領域にそれぞれ特徴的分布を示し, その極大は JRC-ALO-1 および JRC-ALO-4 では 110 kJ/mol , JRC-ALO-2 では 107 kJ/mol , JRC-ALO-5 では 95 kJ/mol 付近にそれぞれ存在した.

JRC-ALO-1 に NH_3 を前吸着させたのち 25°C , 1.3

$\times 10^{-8}$ Pa, 16 hrsの脱気処理を行なった試料の再吸着熱変化をFig. 3に示す。真空処理でNH₃を脱着した試料の初期再吸着熱は約80 kJ/molであり、これ以上の吸着熱を有する酸点はNH₃と強い相互作用を有すると考えられる。この値はシリカアルミナにおける75 kJ/molと良い一致を示した。

表面酸点がNH₃分子と1:1の対応をするという仮定をして、各試料の80 kJ/mol以上に対応する酸量を求めると、Table-1のようになる。JRC-ALO-1とJRC-

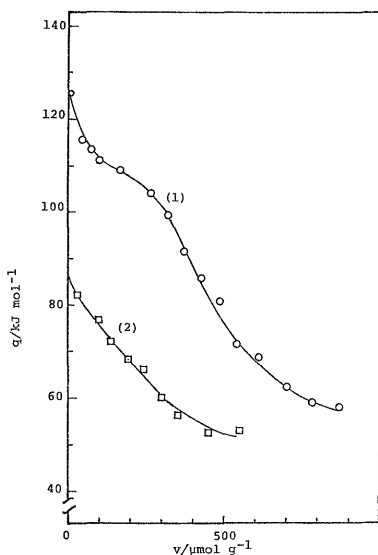


Fig. 3 Differential heat of adsorption of NH₃ on JRC-ALO-1 at 25°C
 (1): pretreated at 400°C under 1.3×10^{-3} Pa for 5h
 (2): outgassed at 25°C under 1.3×10^{-3} Pa for 16h after the measurement of (1)

Table 1 Acidity and acid density

	Acidity $\mu\text{mol g}^{-1}$
JRC-ALO-1	470
JRC-ALO-2	650
JRC-ALO-3	190
JRC-ALO-4	420
JRC-ALO-5	510

Table 2 pK_a and acidity

pK _a	≤ -5.6	≤ -3.0	$\leq +1.5$	$\leq +3.3$	
q/kJ mol ⁻¹	≥ 76.1	≥ 65.6	≥ 61.8	≥ 55.1	
JRC-ALO-1	520	650	730		
JRC-ALO-2	710	960	1100		
Acidity $\mu\text{mol g}^{-1}$	JRC-ALO-3	210	280	320	440
JRC-ALO-4	470	610	670	890	
JRC-ALO-5	580	810	920		

ALO-3とはそれぞれ最大、最小の酸点密度を示し、他はほぼ同じ値であった。しかしながら、酸量を比べるとJRC-ALO-2が最大値を示した。

つぎに熱量測定より得られた酸特性とpK_aの値を対応させた。シリカアルミナについてはpK_a=+3.3, +1.5, -3.0, -5.6についてそれぞれ $q=55.1, 61.8, 65.6, 76.1$ kJ/molという値が報告されている¹⁾。これらの値がアルミナにも適用可能であるという仮定のもとにpK_a値と酸量の関係をTable-2に示した。この表は各pK_a値以上の酸強度を有する酸量を表わしているが、いずれのpK_a値においてもJRC-ALO-2は最も高い値を示した。

- 1) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jan., 51, 1970 (1978)
- 2) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, H. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jan., 51, 1965 (1978)
- 3) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, H. Takahashi, J. Japan Petrol. Inst., 22, (2), 67 (1979)

整理番号 Data-JRC-0005
 使用触媒 JRC-ALO-1~5
 測定項目 酸性度
 測定者・所属 小笠原貞夫, 金巻進(横浜国大工)
 報告年月日 '79. 10. 17
 題目 n-ブチルアミンの昇温脱離

n-ブチルアミン(n-BA)は、触媒上の酸点に選択的に吸着する。さらに、昇温によって脱離する成分を分析すれば、触媒上の酸点の分布を知ることができる¹⁾。

触媒(約50 mg)を560°C, 1 hr空气中、さらに560°C, 1 hr真空の前処理を行い、室温でアミン蒸気を吸着させた。その後、室温ないしは、n-BAの沸点で過剰アミンを回収し、吸着量を測定する。昇温脱離は、5°C/minの昇温速度で行い脱離生成物を、直結したFIDガスクロマトグラフで分析した。

n-BA脱離曲線の一例を図1に示す。

表1に、各触媒における吸着量、脱離生成物量などをまとめて示した。参考のために、シリカ-アルミナ(SA-L)で得られている結果を併せて示した。

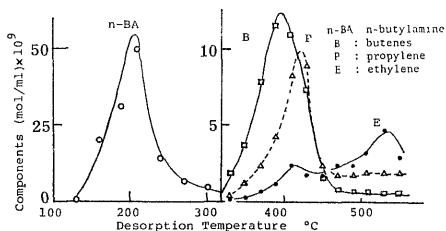


図1 T.P.D. Curves of n-butylamine on JRC-ALO-1 (ca. 50mg)

表 1 吸着および脱離量 (*n*-BA 沸点回収)

触 媒	吸着量 mmol/g	脱離量 mmol/g					回 収 率 %
		<i>n</i> -BA	B	P	E*	計	
SA-L	0.60	0.455	0.079	0.046	0	0.58	97
JRC-ALO-1	0.70	0.422	0.037	0.030	0.026	0.50	71
-2	0.84	0.706	0.102	0.029	0.017	0.84	100
-3	0.35	0.137	0.004	0.000	0.007	0.14	40
-4	0.50	0.422	0.042	0.023	0.017	0.50	100
-5	0.70	0.525	0.013	0.000	0.016	0.55	79

* *n*-BA 基準表 2 吸着量の影響 (*n*-BA 沸点回収)

触 媒	吸着量 mmol/g	脱離量 mmol/g					回 収 率 %
		<i>n</i> -BA	B	P	E*	計	
JRC-ALO-1	0.70	0.422	0.037	0.030	0.026	0.50	71
	0.23	0.110	0.035	0.030	0.025	0.20	87
	0.09	0	0.035	0.030	0.025	0.09	100
JRC-ALO-4	0.50	0.422	0.042	0.023	0.017	0.50	100
	0.08	0	0.042	0.020	0.015	0.077	96

* *n*-BA 基準

この結果から、アルミナでは *n*-BA の脱離量が少なく、したがって回収率が低いことが判る。またアルミナでは 500℃ 以上で、エチレンが脱離生成物中にみられる点がシリカ-アルミナとは異なっている。表 2 には、吸着量をかえて、昇温脱離を行った結果を示した。吸着量の減少により回収率は向上する。JRC-ALO-4 について、550℃ まで昇温脱離後、室温で *n*-BA を再吸着させて昇温脱離をくり返した。再吸着により吸着量は低下するが、回収率は増加する傾向を示した。

1) S. Ogasawara, et al., J. Catal., 45, 15 (1976)

整理番号	Data-JRC-0006
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	酸性度
測定者・所属	武 純一郎, 米田幸夫(東大工)
報告年月日	'79. 10. 17
題 目	赤外吸収法による酸性質の測定

各触媒は擂潰機により 20 分間粉碎した。30~60 mg の粉末試料を、0.69 ton/cm² で 3 分間、さらに 5.75 ton/cm² で 5 分間加圧して、直径約 2 cm の薄円板に成型した。これらの試料は、酸素気流 (40 ml/min) 中、400℃ で 14 時間処理したあと、赤外セル中において、400℃ で 2 時間排気 (1~3×10⁻⁵ Torr) 活性化した。ピリジン (Py) は、市販 GR 品を KOH で予備乾燥したあとと蒸留し、さらに凍結脱気して活性化直後のモレキュラーシーブ 5A 上に真空蒸留で移し保存した。酸量測定は、110℃ に保持した活性化試料上に 0.7~1 mmol/g の Py 蒸気を導入し 30 分間接触後、順次 110, 200, 300, 400℃ でそれぞれ 1 時間排気した。各温度での排気終了後、吸着 Py の赤外スペクトルを測定した。赤外スペクトルの測定は、す

べて室温で行い、用いた分光計は、401G 型 (日本分光) で次のような条件のもとで行った。

分解能 3000 cm⁻¹ で 10 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ で 3 cm⁻¹
 scan 時間 3,900~3,000 cm⁻¹ 領域は 3 s/cm⁻¹
 1,700~1,200 cm⁻¹ 領域は 6 s/cm⁻¹

試料の background スペクトル 結果を図 1 に示す。OH 伸縮領域においては、最高 6 種の OH 基が認められ

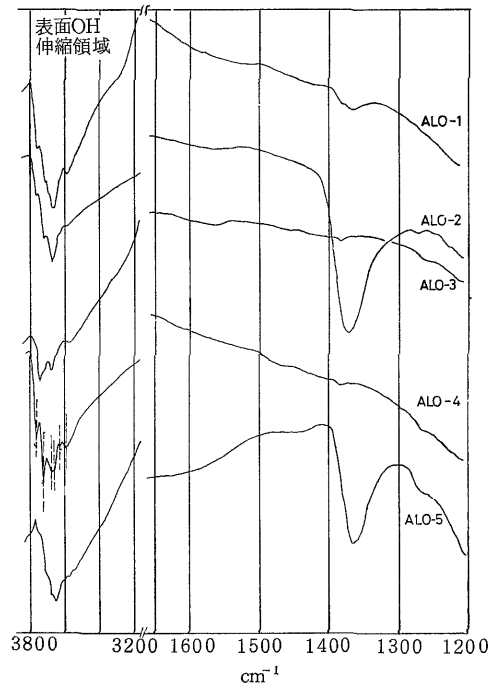


図 1 Background spectra

ALO-4 において、それは最も顕著である。どのOH基が顕著に現われるかは、試料によって異なる。ALO-4の場合、吸収位置は3,765, 3,720, 3,680, 3,660, 3,630, 3,600 cm^{-1} であり、Peri¹⁾による5種のOH基の吸収位置(3,800, 3,780, 3,744, 3,733, 3,700 cm^{-1})とはかなり異なっている。中間赤外領域においては、1,360 cm^{-1} 付近に強い吸収をもつ試料(ALO-2>ALO-5)と中程度の吸収をもつ試料(ALO-1)、および弱い吸収をもつ試料(ALO-4>ALO-3)がある。

吸着Pyの赤外スペクトル どの試料でもBPy($\sim 1,550 \text{ cm}^{-1}$)は検出されなかった。また110°C排気によってHPy($\sim 1,595 \text{ cm}^{-1}$)は完全に除去されたので、得られたスペクトルはすべてLPyに基くものだけであった。図2に各試料で得られた結果を示す。LPyの8a吸収帯には、明白に二つのピーク($\sim 1,620$ と $\sim 1,615 \text{ cm}^{-1}$)があり、これに対応して19bは肩をもつ吸収帯として現われた。排気温度の上昇と共に、低波数の8aが優先的に消失し、19bも次第に鋭い吸収帯となった。同様の結果は、Parry²⁾によっても報告されており、少くとも2種類のL酸点の存在を示している。また排気温度の上昇とともに、各吸収帯の位置は僅かに高波数側にシフトした。

Py吸着に伴う $\sim 1,360 \text{ cm}^{-1}$ のBG吸収帯のシフト

Py吸着(LP₂生成)によって、 $\sim 1,360 \text{ cm}^{-1}$ のBG吸収帯が大きく低波数シフトして、ブロードになることが観測された。ALO-5が最も顕著であるが、ALO-1, ALO-2にもみられている。このシフトの大きさは、図

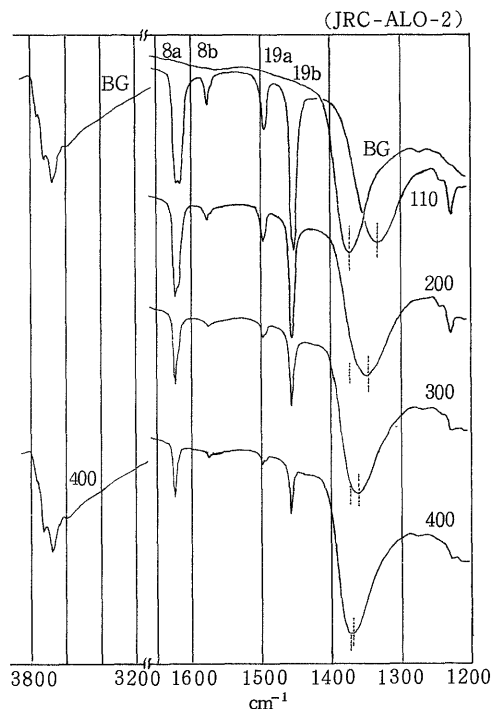


図2-2 吸着Pyのスペクトルと高温排気による変化(JRC-ALO-2)

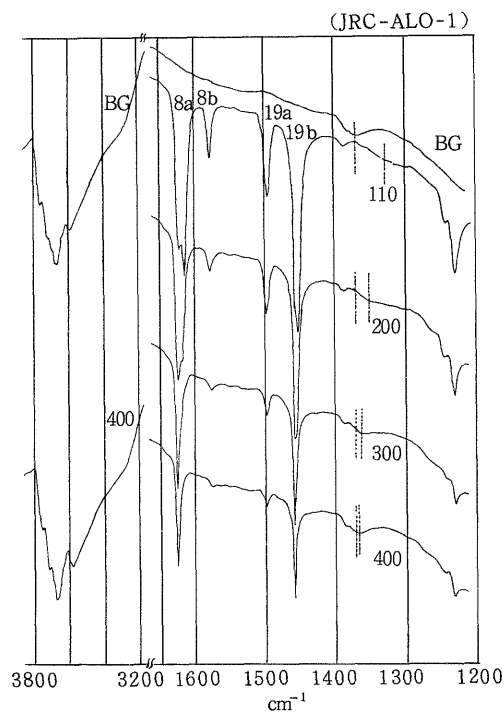


図2-1 吸着Pyのスペクトルと高温排気による変化(JRC-ALO-1)

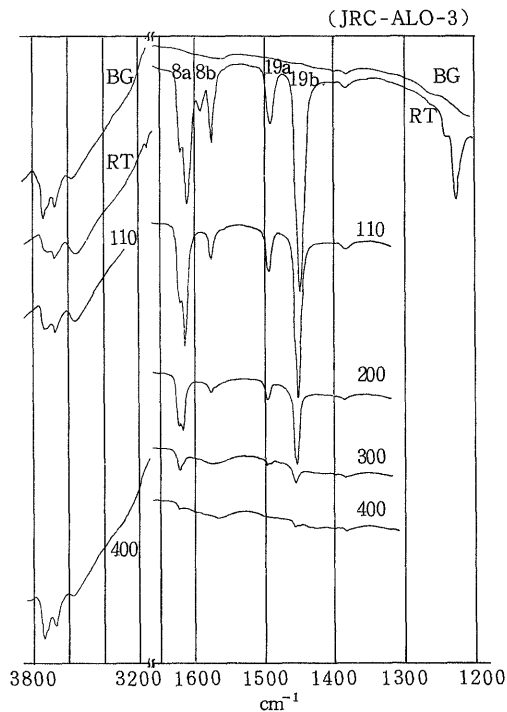


図2-3 吸着Pyのスペクトルと高温排気による変化(JRC-ALO-3)

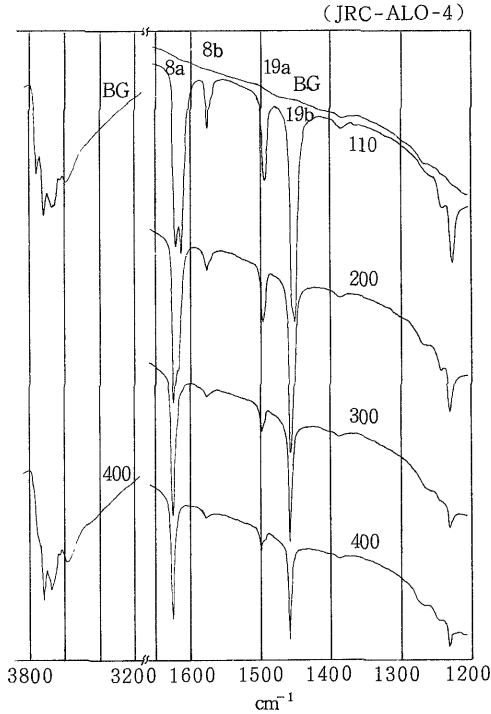


図 2-4 吸着Pyのスペクトルと高温排気による変化(JRC-ALO-4)

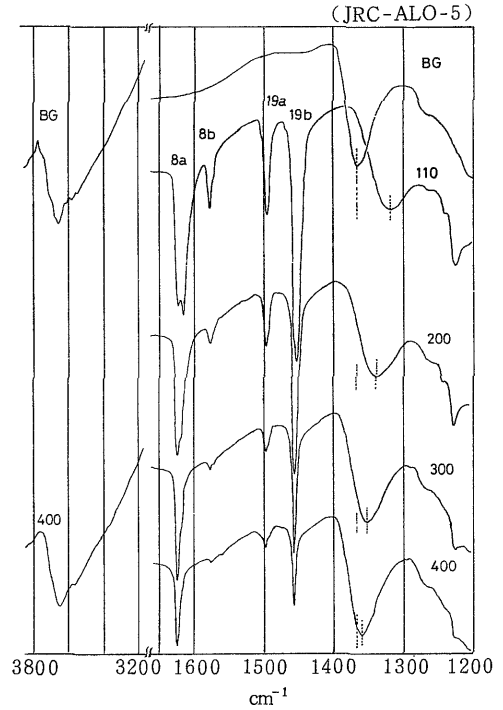


図 2-5 吸着Pyのスペクトルと高温排気による変化(JRC-ALO-5)

3に示すように、LPy量に依存していることが判明した。

L酸量の評価と強度分布 110, 200, 300, 400℃で順次1時間ずつ排気した後、表面に残留するLPyの19b吸収帯(～1.450 cm⁻¹)の積分吸光度を各試料について表1に示す。積分吸光度は、半値幅を用いた三角形近似によって求めた。単位厚さ(w/s)当りに規格化してあるので、吸光係数が試料によって変わらないことを仮定する限り、試料間のLPy量(L酸量)は比較できる尺度である。また排気温度は酸強度の尺度と考えることもできるので、この表から酸強度分布を求めることもできる。ALO-1を用いて吸光係数を求めた。既知量のPy蒸気を少量ずつ試料に添加し、吸光度の変化を追跡した。Py蒸気との接触はHPyの生成を防ぐために、150℃で20分間行なった。結果を図4に示す。1.616 cm⁻¹のLPy種は、1.623 cm⁻¹のそれよりも弱い吸着種であるにもかかわらず、最初のPy添加から両者は並列的に生成し、吸着が無差別(非平衡的)におこっていることを示している。このことを反映して、19b吸収帯の半値幅は、前後の2点で増加する以外、すべて同じであった。HPyは200 μmol g⁻¹を少し超えた付近から出現している。前後の添加が終了したあと、110℃で1時間排気した時の各吸収帯の強度はツメ付き記号で図中に示したように、いずれも210～220 μmol g⁻¹の間にあったので、110℃で不可逆的にPyを化学吸着し得るALO-1のL酸量は215 μmol g⁻¹と評価した。1.623 cm⁻¹吸収帯が、

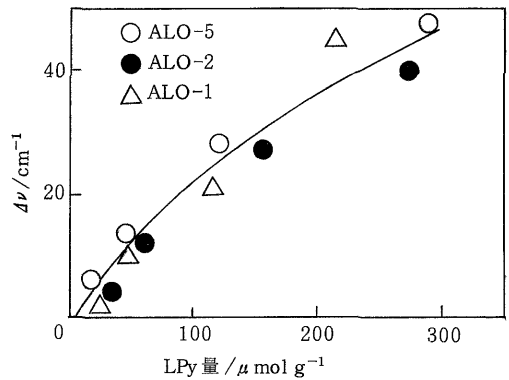


図 3 LPy量と～1.360 cm⁻¹バンドの低波数レフトの大きさ

表 1 排気温度による積分吸光度の変化

排気温度 ℃	積分吸光度 / cm g ⁻¹				
	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
110	359	461	198	314	482
200	193	260	70	177	209
300	78	100	15	70	75
400	44	57	3	40	35

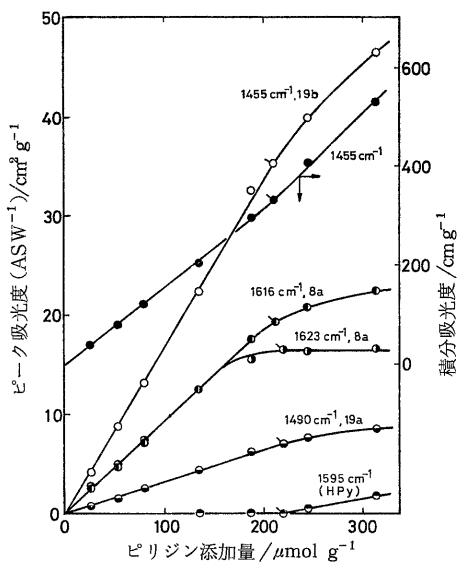


図4 ピリジン添加量 vs 吸光度

表2 L酸量の排気温度による変化

排気温度	L酸量 / μmol g ⁻¹				
°C	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
110	215	276	119	188	289
200	116	156	42	106	125
300	47	60	9	42	45
400	26	34	2	24	21

表3 酸強度分布

強度領域	酸量 / μmol g ⁻¹				
	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
I (110~200)	99(46%)	120(43%)	77(65%)	82(44%)	164(57%)
II (200~300)	69(32)	96(35)	33(28)	64(34)	80(28)
III (300~400)	21(10)	26(9)	7(6)	18(10)	24(8)
IV (400以上)	26(12)	34(12)	2(2)	24(13)	21(7)

この添加量付近で飽和しているにもかかわらず、1616 cm⁻¹の吸収帯は19a吸収帯ともども、なお増加している。HPyはほとんど19a吸収帯を示さないことから、この増加は、110°CでPyを保持できない位の極めて弱いL酸点も存在することを示している。このようにして評価したALO-1のL酸量を基にして、表1をモル数表示に直した結果が表2である。また表2から求めた酸強度分布を表3に示した。

- 1) J. B. Peri, J. Phys. Chem., **69**, 211, 220 (1965)
- 2) E. P. Parry, J. Catal., **2**, 371 (1963)

整理番号 Data-JRC-0007
 使用触媒 JRC-ALO-1~5
 測定項目 金属イオンの吸着
 測定者・所属 新山浩雄, 荻原俊幸, 越後谷悦郎 (東工大)
 報告年月日 '79. 10. 17 '80. 1. 16 追加
 題目 水溶液中における金属イオンの吸着平衡

試料は100°Cの乾燥器に一晩放置後、重量を測定し(約6.5g)イオン交換水50cc中に投入する。その後所定濃度のNiCl₂水溶液50ccを注入し、適当な時間をおいて、溶液を0.1ccずつサンプリングする。金属イオンの分析には、原子吸光法とキレート滴定法を併用して行った。ALO-3, 4については、480hrの吸着実験後、試料を取り出しろ紙で付着水をふきとり、イオン交換水中に投入し、以下同様に一定時間毎に、溶出金属イオン量を分析した。

結果を図1~4に示した。吸着について、Langmuir式が成立したので、(1)式より飽和吸着量n₀、吸着平衡定数Kを求めて、表1に示した。

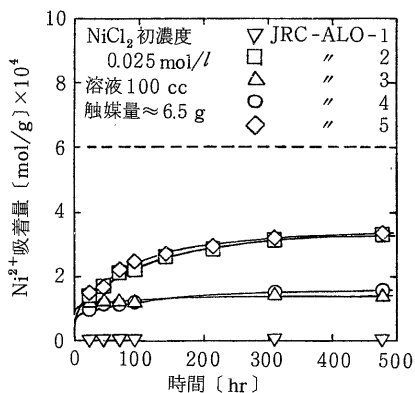


図1 吸着量 vs 時間

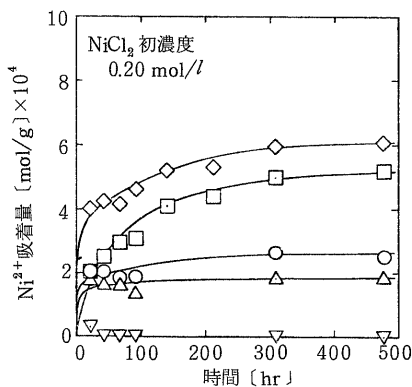


図2 吸着量 vs 時間

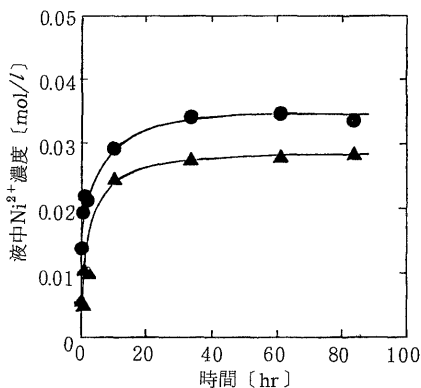


図3 脱離曲線 液中濃度 vs 時間

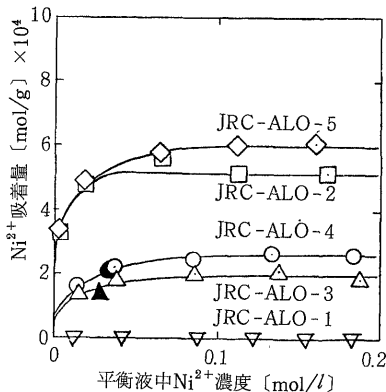


図4 吸着等温線

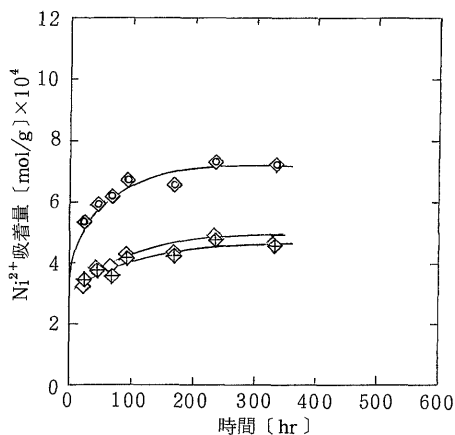


図5 JRC-ALO-5 に対する Ni^{2+} の吸着
溶液: 100 [cc] 吸着温度: 室温

	初濃度	担体
◇ NiCl_2 水溶液	0.101 [mol/l]	6.55 [g]
⊕ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液	0.100 [mol/l]	6.55 [g]
⊖ NiSO_4 水溶液	0.104 [mol/l]	6.54 [g]

表1 各試料の飽和吸着量と吸着平衡定数

触 媒	n_0 (mol/g)	K (l/mol)
JRC-ALO-1	0	—
JRC-ALO-2	5.64×10^{-4}	3.79×10^2
JRC-ALO-3	2.25×10^{-4}	1.11×10^2
JRC-ALO-4	2.79×10^{-4}	0.96×10^2
JRC-ALO-5	5.92×10^{-4}	3.54×10^2

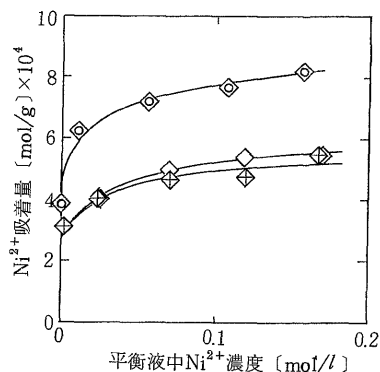


図6 吸着等温線 JRC-ALO-5

室温 (330 時間後)
◇ NiCl_2 水溶液
⊕ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液
⊖ NiSO_4 水溶液

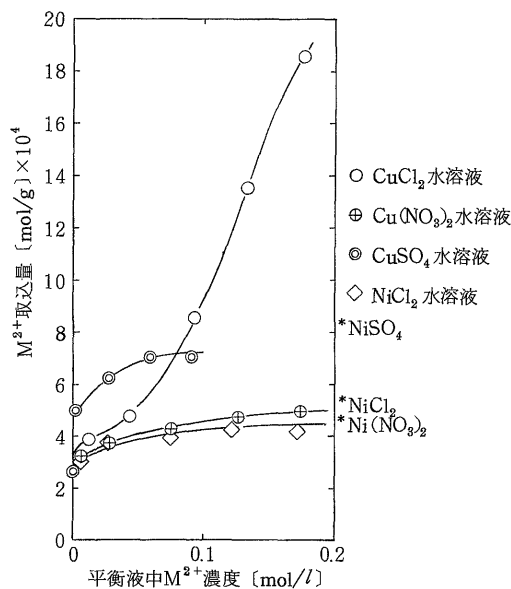


図7 吸着等温線 (JRC-ALO-5 に対する Cu^{++} の吸着)

室温 (321 時間後)

$$n_{ad} = n_0 \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

またこの実験中に溶出したAl³⁺量は、ALO-2~ALO-5について、1~4 ppmであった。

陰イオンの効果 ALO-5についてNi²⁺の陰イオン効果をCl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻について検討した。結果を図5および図6に示す。1価イオンであるCl⁻, NO₃⁻は、ほぼ同じ挙動を示しているが、2価イオンであるSO₄²⁻では、Ni²⁺吸着量が、Cl⁻, NO₃⁻の約15倍になっている。

CuSO₄, CuCl₂, Cu(NO₃)₂での検討 Ni²⁺をCu²⁺にかえて検討を試みた。実験法はNi²⁺と同様であるが、放置した室温が異なっている。Ni²⁺の際は夏(22~30℃)であったが、Cu²⁺の場合は冬(10~22℃)に行ったものである。このためNiCl₂からのNi²⁺吸着を再び併行して行いその結果を図7にあわせて示した。また比較のために、前述のNi²⁺の飽和吸着量を図7の右縦軸に*印で示してある。SO₄²⁻やNO₃⁻については、等温線の形状、飽和吸着量などが、Ni²⁺の場合と類似であったが、CuCl₂はかなり異なった挙動が観測された。

整理番号	Data-JRC-0008
使用触媒	JRC-ALO-1, 3, 4
測定項目	物性, 反応活性
測定者・所属	乾 智行, 三宅孝典, 武上善信(京大工)
報告年月日	'79. 10. 17
題目	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

試料はいずれもメゾ細孔を主として持つものであるから、これを触媒担体として活用するときには、対象とする反応の目的に適う細孔への調整が重要な課題となる。ここでは、成型体であるJRC-1, -3および-4について、非金属抵抗式管状電気炉を用い、空気中で150℃/hrの速さで昇温し、それぞれ910℃, 1060℃および1130℃

で30分間保つ焼成を行ない、その細孔構造特性の変化を調べた。ついで未処理品と1060℃焼成品とを担体として、これに5%Ni-2.8%La₂O₃を既報¹⁾の方法で担持し、CO₂分圧0.12 atm, H₂分圧0.88 atm, 空間速度43,000 hr⁻¹でメタン化反応を行なわせ、その結果を比較した。

表1に各試料の焼成温度に伴う細孔特性値をまとめて示した。焼成温度の上昇により、表面積は減少するが体積縮小がおこらないために、空孔率はほとんど一定を保つ結果となっている。このことはまた粒子内で細孔径が大きくなることと対応している。ALO-1について、水銀ポロシメーターで測定した細孔径分布を図1に示した。代表細孔径(ピーク位置)が焼成により大きい側にシフトするとともに、分布の幅が著しく増していることがわかる。

表2に250℃におけるCO₂メタン化における空時収量を、未処理担体と1060℃焼成担体を用いた場合について比較して示した。平均細孔径が大きなALO-3, ALO-4はほぼ同等の活性を示したが、平均細孔径が小さい

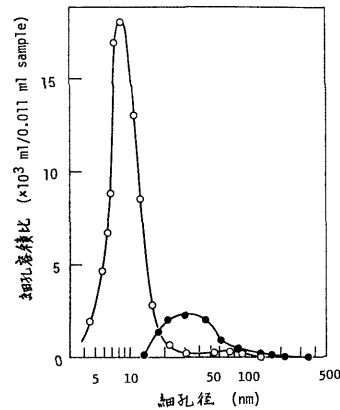


図1 JRC-ALO-1 (○)とその1060℃焼成品(●)の細孔分布曲線の比較

表1 焼成にともなう細孔構造の変化

試料	焼成温度 (°C)	BET表面積 ^a (m ² /g)	空孔率 ^b (%)	細孔容積 (ml/g)	真比重	平均細孔径 ^c (nm)	体積縮小率 (%)
JRC-ALO-1	700	177	71.8	0.683	3.74	14	0
	910	126	74.2	0.767	3.75	23	1.4
	1060	52	73.7	0.761	3.81	61	4.0
	1130	8.7	73.4	0.716	3.86	314	12
JRC-ALO-3	700	133	70.2	0.590	3.99	18	0
	910	85	69.1	0.596	3.99	30	0.4
	1060	39	69.1	0.596	3.99	66	1.2
	1130	13	69.2	0.703	3.99	189	6.4
JRC-ALO-4	700	177	68.0	0.759	2.80	17	0
	910	134	66.0	0.681	2.85	21	1.8
	1060	98	64.5	0.628	2.89	26	12
	1130	69	58.0	0.433	3.19	25	33

^a 連続流通法, N₂吸着, BET一点法.

^b 吸水率測定.

^c 細孔を円筒形としてBET表面積と細孔容積から計算.

表2 CO₂メタン化反応

触 媒	焼成温度	Y_M^{ST} (mol/l·hr) ^a	Y_M^{ST} 比 ^b
JRC-ALO-1	700℃	5.69	1.00
	1060	15.8	2.78
JRC-ALO-3	700℃	8.71	1.00
	1060	13.7	1.57
JRC-ALO-4	700℃	8.61	1.00
	1060	24.0	2.79

^a CO₂メタン化 P_{CO_2} 0.12 atm, P_{H_2} 0.88 atm, SV 43,000 hr⁻¹, 250℃におけるメタン空時収量メタン選択性 98% <

^b 250℃におけるメタン空時収量の比, 未処理品を担体とした触媒の場合を基準(1.00)とする。

ALO-1 では, ALO-3, ALO-4 の 2/3 の活性であった。1060℃焼成により, いずれも活性は増大した。

- 1) T. Inui, M. Funabiki, M. Suehiro, T. Sezume, J.C.S. Faraday I, 75, 787 (1979)

整理番号	Data-JRC-0009
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	反応活性
測定者・所属	服部 英, 内山政弘, 田部浩三(北大理)
報告年月日	'79. 10. 17
題 目	アルミナ上でのCH ₄ -D ₂ 交換反応

金属酸化物のうちアルミナだけが, CH₄-D₂交換反応に特別高活性を示すことが知られている^{1,2)}が, 活性点が何であるかについては不明な点が多い³⁾。ただし少量の不純物, 特にNaが存在すると活性が消失することがわかっている。

試料約 0.4 g を石英製U字型反応管にとり 550℃, 30 min 空气中で焼成し, その後 600℃, 3 hr 排気した。反応は, 系容積 ca. 450 ml の閉鎖循環型反応装置で行った。CH₄ 5 Torr, D₂ 40 Torr を系内に導入し, 反応温度 22℃で反応を行なった。生成物は質量分析計で分析した。活性は, 次式の k_ϕ で表わした。

$$\frac{d\phi}{dt} = k_\phi \cdot W \cdot \left(\frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty} \right)$$

ϕ : 100 分子中に入っている平均Dの数

W: 触媒重量 g

結果を表1に示す。

表1 CH₄-D₂交換反応活性

触 媒	活性 (s ⁻¹ ·g ⁻¹)
JRC-ALO-1	9.11 × 10 ⁻²
JRC-ALO-2	trace*
JRC-ALO-3	0
JRC-ALO-4	5.70 × 10 ⁻²
JRC-ALO-5	0

* trace とは 10⁻⁴ 以下であることを示す。

- 1) J. G. Larson, W. K. Hall, J. Phys. Chem., 69, 3080 (1965)
 2) M. Utiyama, H. Hattori, K. Tanabe, J. Catal., 53, 237 (1978)
 3) 内山, 田部, 第43回触媒討論会, 1N07(1978)

整理番号	Data-JRC-0010
使用触媒	JRC-ALO-1~5
測定項目	反応活性
測定者・所属	服部 忠, 白井謙三, 村上雄一(名大工)
報告年月日	'79. 10. 17
題 目	エミッションレス拡散反射赤外分光器およびパルス波形解析法によるアルコール脱水反応

エミッションレス拡散反射赤外分光器(EDR)¹⁾およびパルス波形解析法²⁾によりアルコール脱水反応の表面反応速度定数(吸着分子1ヶ当りの反応速度, Turnover Frequency)に対応³⁾。EDR試料セル中の触媒にアルコールを吸着させた後, 波数を ν_{CH} の吸収位置に固定したまま(2970 cm⁻¹), He+水蒸気(23 Torr)でアルコールをパージし, パージに伴う反射率の時間的変化を測定した。反射率は, 初期には分子状吸着種の脱離のため急速に増加し, その後強吸着種(アルコキシド)の表面反応のためゆっくりと増加した。この後半のゆっくりとした反射率の増加の部分から, 表面反応の速度がアルコキシド濃度に一次であるとし, また反射率とアルコキシド濃度の関係が Kubelka-Munk 式⁴⁾に従うものとして, 表面反応速度定数 k を求めた。エタノール脱水反応の結果を図1に白抜きの点で示した。アルコール脱水反応をパルス法で行なうと, 生成オレフィンのガスクロピークは, 著しくテーリングする。ある時間におけるガスクロ記録計の応答はオレフィン生成速度に比例するので,

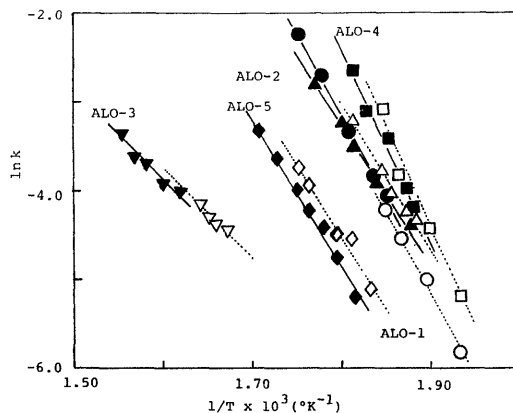


図1 EtOH脱水反応の表面反応速度定数

パルス法; ● ▲ ▼ ■ ◆
 EDR法; ○ △ ▽ □ ◇

表1 アルコール脱水反応の表面反応の速度定数と活性化エネルギー

		触媒				
		ALO-1	-2	-3	-4	-5
EtOH						
$E(\text{kcal/mol})$	パルス	38	31	20	43	35
	EDR	39	31	23	43	35
$k(\text{sec}^{-1})$ at 315°C	パルス	3.0×10^{-1}	1.9×10^{-1}	7.9×10^{-3}	7.8×10^{-1}	4.3×10^{-2}
	EDR	3.0×10^{-1}	2.2×10^{-1}	8.4×10^{-3}	8.7×10^{-1}	6.0×10^{-2}
<i>i</i> -PrOH						
$E(\text{kcal/mol})$	パルス	50	49	21	47	41
	EDR	48	46	22	40	40
$k(\text{sec}^{-1})$ at 227°C	パルス	5.8×10^{-2}	1.8×10^{-1}	1.8×10^{-3}	3.9×10^{-1}	2.5×10^{-2}
	EDR	4.7×10^{-2}	1.0×10^{-1}	4.3×10^{-3}	3.3×10^{-1}	4.6×10^{-2}
<i>t</i> -BuOH						
$E(\text{kcal/mol})$	パルス	43	43	25	50	38
	EDR	43	44	25	50	35
$k(\text{sec}^{-1})$ at 181°C	パルス	2.3×10^{-2}	1.9×10^{-1}	0.9×10^{-3}	4.2×10^{-2}	2.3×10^{-2}
	EDR	2.6×10^{-2}	1.2×10^{-1}	1.0×10^{-3}	6.5×10^{-2}	3.2×10^{-2}

オレフィン生成速度が吸着種濃度に一次であれば、記録計応答の対数と時間のプロットの傾きから、表面反応速度定数が得られる³⁾。He+H₂O(23 Torr)をキャリアーガスとして求めた値を図1に黒塗りの点で示した。2-プロパノール、*t*-ブチルアルコールについても同様の実験を行ない、結果を表1に示した。表1および図1にみられるように、パルス法の結果とEDRの結果とは、よく一致した。エタノール脱水反応における活性序列は、ALO-4>ALO-1 \approx ALO-2>ALO-5 \gg ALO-3であった。

図1、表1において、活性な触媒ほど、また反応性の高いアルコールほど活性化エネルギーが大きく、一見矛盾しているが、水の影響の少ない条件下でパルス反応を

行なうと、反応活性と活性化エネルギーの関係は合理的なものとなる。図1、表1では吸着水が表面反応を抑制しており、低温ほど抑制作用が大きいために、このような結果になったのであろう。

- 1) M. Niwa, T. Hattori, M. Takahashi, K. Shirai, M. Watanabe, Y. Murakami, *Anal. Chem.*, **51**, 46 (1979)
- 2) 村上, 触媒, **5**, 192(1963), 村上, 西沢, 内田, 触媒, **13**, 108 p.(1971)
- 3) 服部, 白井, 村上, 第45回触媒討論会, 触媒, **22**, (1980), 発表予定
- 4) H. G. Hecht, *Anal. Chem.*, **48**, 1775 (1976)