

第5回参照触媒討論会資料

昭和58年8月26日

於 北海道大学百年記念館

主 催

触媒学会参照触媒委員会

目 次

1.	金 属 触 媒	1
1.1	Pt/Al ₂ O ₃ 触媒のCOパルスによる金属表面積簡易測定法 触媒学会参照触媒委員会	2
1.2	金属表面積測定 COパルス法 鈴木 隆 (アジア石油・技研)	5
1.3	金属分散度測定 COパルス法 阿部 智 (日揮化学)	8
1.4	CO, O ₂ , H ₂ ガスによる分散度測定 (パルス法) 妻木尚武, 武田健吾 (和歌山高専)	10
1.5	金属表面積の測定 安井英二, 芳賀二三雄 (日本石油・中央技研)	13
1.6	マニュアルに準拠したCO吸着量の測定 森 聡明 (名工試)	17
1.7	Characterization of platinum Alumina Catalysts by Surface Reaction · J. O. Hernandez, E. Choren, G. Arteaga, L. El Chaar (Univ. Del Zulia, Venezuela)	19
1.8	パルス法を用いたNi触媒へのCO, NO吸着 船越正機, 小宮山宏, 井上博愛 (東大工)	23
1.9	S吸着法による触媒金属表面積測定 一本松正道, 岡田 治, 高見 晋 (大阪ガス)	24
1.10	Ni触媒の金属表面積測定 ー各種ガスパルス法ー 野尻直弘, 倉重充彦, 矢口金二 (三菱油化・中研)	26
1.11	金属分散度の測定 山田正年, 岡田早苗, 奥村俊哉, 古田昭男 (日揮・衣浦研)	29
1.12	吸着COの赤外吸収スペクトル (F I - I R) 赤井芳夫 (出光興産中研)	35
1.13	Ni触媒上の吸着COの赤外吸収スペクトル 服部 忠, 村上雄一 (名大工)	37
1.14	Ru, Ni系触媒のTPD, TPR, RTD試験 今井哲也, 飯田耕三 (三菱重工・広島研)	39
1.15	酸溶液中におけるアルミナ担持金属参照触媒上での シスー2ーブテン水素化反応 中野康子, 嶋津克明, 喜多英明 (北大理)	43
1.16	参照アルミナ担持白金触媒によるプロパン酸化反応 国森公夫, 伊藤伸一, 内島俊雄 (筑波大物質工学系)	46

2. アルミナ	48
2.1 アルミナの微細構造の観察 山田正年, 古田昭男 (日揮・衣浦研)	49
2.2 CO ₂ -IR法によるアルミナ表面塩基点の強度分布測定および 酸・塩基特性と2-ブタノール脱水活性の定量的相関関係 武純一郎, 中長健二 (東大工)	54
2.3 ベンズアルデヒド-NH ₃ 反応によるAl ₂ O ₃ 上 の塩基性サイトの測定 稲垣伸二, 丹羽 幹, 村上雄一 (名大工)	56
2.4 アルミナ参照触媒の1-ブテンおよびシス-2-ブデン 異性化活性・選択性 畠中康行, 伊藤英信, 多田旭男 (北見工大)	58
2.5 高温焼成参照触媒のプロピレンオキシドに対する 反応活性と吸着ピリジンのIR吸収スペクトル 田近 享, 阿部将起, 葛蒲明己 (室蘭工大)	60
2.6 JRC-ALO-4担体の物性とCO ₂ メタン化 および合成ガスからのアルコール合成活性との相関 三宅孝典, 中島啓造, 井上正志, 乾 智行 (京大工)	65

1. 金属触媒

Table 1 List of new series of supported metal catalysts

Number	Mark ^a	Metal content	Preparation ^b	Material
No. 10	JRC-A4-0.5Pt(1.0) ^c	0.5 wt%	IMP(ads)	H ₂ PtCl ₆
No. 11	JRC-A4-0.5Pt(0.5) ^c	0.5	IMP(ads)	H ₂ PtCl ₆
No. 12	JRC-A4-0.5Pt(0.1) ^c	0.5	IMP(ads)	H ₂ PtCl ₆
No. 13	JRC-A4-5.0Pt(1.0) ^c	5.0	IMP(dry)	H ₂ PtCl ₆
No. 14	JRC-A4-5.0Pt(0.2) ^c	5.0	IMP(dry)	H ₂ PtCl ₆
No. 15	JRC-A4-0.5Rh(2) ^d	0.50 (0.035) ^e	IMP(ads)	RhCl ₃
No. 16	JRC-S3-0.5Rh	0.49 (0.060) ^e	IMP(dry)	RhCl ₃
No. 17	JRC-A4-0.5Ru	0.38 (0.040) ^e	IMP(ads)	RuCl ₃
No. 17-2	JRC-A4-0.5Ru(2) ^d	0.49 (0.15) ^e	IMP(dry)	RuCl ₃
No. 18	JRC-S3-0.5Ru	0.51 (0.13) ^e	IMP(dry)	RuCl ₃
No. 19	JRC-A4-0.5Pd(2) ^d	0.48 (0.050) ^e	IMP(ads)	PdCl ₂
No. 20	JRC-S3-0.5Pd	0.52 (0.080) ^e	IMP(dry)	PdCl ₂
No. 21	JRC-A4-30Ni	28.72/63.47 ^f	DEPOSTN	NiSO ₄
No. 22	JRC-A4-50Ni	48.44/42.98 ^f	DEPOSTN	NiSO ₄
No. 23	JRC-S3-30Ni	26.46/60.98 ^f	DEPOSTN	NiSO ₄
No. 24	JRC-S3-50Ni	43.20/41.38 ^f	DEPOSTN	NiSO ₄
No. 25	JRC-A4-5Ni	5.0	IMP(dry)	Ni(NO ₃) ₂
No. 26	JRC-S3-5Ni	5.0	IMP(dry)	Ni(NO ₃) ₂

a: A4 and S3 in the catalyst mark stand for JRC-ALO-4 and JRC-SIO-3, respectively, used as supports. b: IMP(ads), Impregnation (adsorption from solution); IMP(dry), Impregnation (evaporation to dryness); DEPOSTN, Deposition on support by Na₂CO₃. c: Expected dispersion. d: Second batch. e: Content of chlorine. f: NiO/Al₂O₃ or NiO/SiO₂ by weight. No. 10 to 14 were prepared in Univ. of Tsukuba, No. 15 to 20 in Nippon Engelhard, No. 21 to 24 in Nikki Chem., and No. 25 and 26 in Tokyo Inst. Tech.

Table 2 Property of supports

	chemical composition (wt%)						surface area (m ² /g)	pore volume (cm ³ /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₄	Ig. loss		
JRC-ALO-4 (alumina)	0.01		0.01	0.01	N.D.		174	0.66
JRC-SIO-3 (silica gel)	95.78	0.55	0.065	0.305	0.030	2.52	183	1.702

1.1 Pt/Al₂O₃ 触媒^{*}のCOパルスによる金属表面積簡易測定法

触媒学会参照触媒委員会

1. 装置

熱伝導度検出器を備えた常圧流通装置であって、加熱炉およびCOパルス導入部（サンプリングコック又は、ガスタイトシリンツによるインジェクションポート）を有するもの。

2. 操作

a. サンプリング

器具、用具は充分清浄、乾燥したものをを用いる。装置に着脱可能なサンプル管は、非常に低分散なものを除き通常100~200mgの試料を納めかつ小容積のものが好ましい。

サンプル管に試料100~200mgを秤量（空气中）し、装置の加熱炉にセットする。

b. 前処理（ガスは全て市販ポンプより精製して使用してよい）。

市販の空気ポンプより、20~40ml/minの流速でガスを流し400℃まで30~60分で昇温し、その温度に15分保持する。次にヘリウム（又は窒素）に切替え系内を充分に置換する。

次に水素ガス（又は、窒素又はヘリウムで希釈した水素ガス）を20~40ml/minの流速で15分間同温で流し、再びヘリウム（又は窒素）に切替えて20~40ml/minで15分保持しその後室温まで冷ます（放冷でよい）する。

c. 測定

サンプルの前処理と測定は同一の場所で行なうことが好ましいが、移動が必要であればコック、ガスタイトジョイントなどを設置し、前処理後のサンプルが大気に触れないよう充分注意する。

COの導入はサンプリングコック又はガスタイトシリンツを用いて行ない1回の注入パルス量は、第1回目のパルスで全吸着量の50~100%程度の吸着量が得られるように決めることが望ましい（COをHe又はN₂に希釈したガスを使用する場合も同様）。〈例えばJRC-A4-

0.5Ptのばあい、138mgに対しCOパルス50 μ lで、全吸着量の87%に相当
パルス間隔は2~3分とする（数回のパルスで定常値に達する
ようにし定常到達後に更に2回パルスを送る）。パルス送入は室温
で特に恒温の必要はない。

その後試料を精秤し試料量を決定する（秤量法は限定しな
いが、大気中に取り出して秤するばあいは吸湿しないように迅速に行なう）。

d. 検定及び計算

測定時と同量のパルス量で、CO量を検定（CO量 \sim ピーク面積）し
COパルスが定常に達した3回の平均値より各回のパルスに対応
する脱離量を差引いたものを各回の吸着量とし、その総計を
総吸着量とする（ μ l又はml CO）。

これを触媒当りの吸着量（ml CO/g cat.）又は、PtへのCOの吸着
のステイオメトリーを仮定（今回はCO/Pt = 1とする）して金属分
散率（%）で表示する。

* Pt担持量 0.5wt% で、調製時のO₂処理 450°C x 3hr, H₂処理 300°C x 3hr,
SV 60h⁻¹のものを使用。…… JRC-A4-0.5Pt.

次頁に装置、サンプル管の一例を示す。

文責 三菱油化(株)中研
野尻直弘

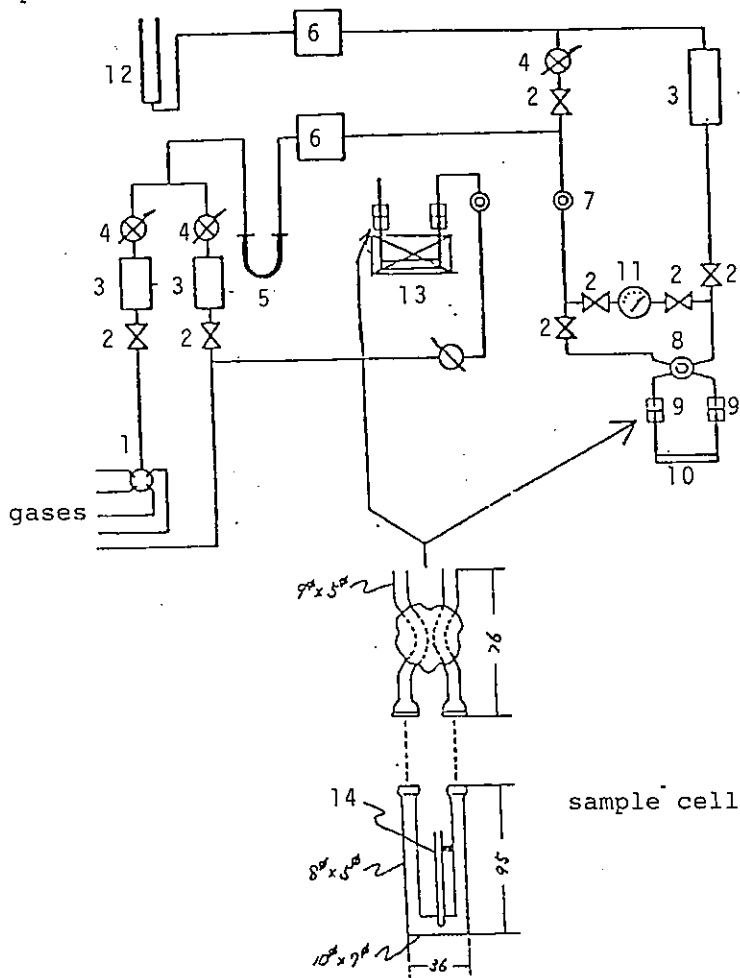


Fig. 1 Flow schematic of an example of apparatus.
 1, gas selection valve; 2, stop valve; 3, flow meter;
 4, flow control valve; 5, trap; 6, thermal conductivity
 detector; 7, injection port; 8, sample isolation valve;
 9, quick connector; 10, sample cell; 11, pressure meter;
 12, soap-film flow meter; 13, furnace; 14 sheath of
 thermocouple.

1.2 金属表面積測定 COパルス法

鈴木隆史 (アジア石油 技術研究所)

1 目的

参照触媒 No1 (JRC-A1-0.5Pt)、No5 (JRC-SAH-0.5Pt)、No10・No11・No12 (JRC-A4-0.5Pt) 及び No13 (JRC-A4-5.0Pt) の6種類の白金触媒については、参照委員会マニュアルに準じて白金の分散度を測定するとともに、ニクロヘキサン脱水素活性との対応を検討する。また No23 (JRC-S3-30Ni) 及び No24 (JRC-S3-50Ni) の2種類のニッケル触媒については、前処理としての水素還元の方法とCOパルス吸着量との関係を検討する。

2 測定方法

2.1 COパルス法

石英ガラス製U字管(内径3.5mm中、長さ20cm)に試料を10~90mg入れ、Oリングニールの金属製ユニオンで装置に取り付ける。所定の前処理を行った後、COガスをガスタイトシリンジを用いて注入(0.1~0.2ml)し、吸着前後のCO量を熱伝導度検出器で検出する。白金触媒については、委員会が指示したマニュアルにほぼ準じ前処理、測定及び検定計算を行いCO吸着量を求めた。しかしニッケル触媒では水素還元条件を変え、その影響を検討した。

2.2 パルス法によるニクロヘキサンの脱水素反応

石英ガラス製管(内径3.5mm中、長さ28cm)に試料を25mg入れ、水素中(30ml/min)で室温から450℃まで昇温し、この温度で15分間保持後所定の反応温度でニクロヘキサン1mlを注入し反応を行う。分析はDOP 2mカラムを用い90℃で行い、また速度定数をKは次式より求める。

$$K = \frac{F^0}{273 \cdot R \cdot W} \ln \left(\frac{1}{1-X} \right)$$

左: 速度定数 K: 吸着定数
W: 触媒重量(g) X: 転化率(モル分率)
 $F^0 = (273/T) \cdot F$ F: ガス流量(ml/sec)

3 前処理方法

3.1 白金触媒

白金触媒ではすべての試料において下記の前処理条件を採用した。

昇温 ; r.t → 400℃、昇温速度 20℃/min, He 15 ml/min

還元 ; 400℃、15 min, H₂ 20 ml/min

パーズ ; 400℃ 15 min, He 15 ml/min

3.2 ニッケル触媒

表1 ニッケル触媒の前処理方法

方法	昇温	還元	パーシ
1	rt → 400°C, 20°C/min He 15 ml/min	400 → 450°C, 20°C/min H ₂ 20 ml/min, 15 min hold.	450°C He 15 ml/min, 15 min hold
2	rt → 450°C, 20°C/min H ₂ 20 ml/min	450°C H ₂ 20 ml/min 15 min hold	450°C He 15 ml/min, 15 min hold
3	同上	" 30 min "	ナ L
4	同上	" 2h "	ナ L

4 測定結果

表2 金属分散性及びニクロハキサン脱水素活性測定結果

No	試料 記号	前処理 方法	金属分散度		CH脱水素活性	
			CO (°/g cat)	分散度 (%)	at 280°C	at 300°C
1	JRC A1-0.5 Pt	-	0.24	0.42	2.5×10^{-2}	7.2×10^{-2}
5	JRC SAH-0.5 Pt	-	0.35	0.61	2.7×10^{-2}	8.5×10^{-2}
10	JRC A4-0.5 Pt	-	0.39	0.68	2.2×10^{-2}	7.4×10^{-2}
11	"	-	0.37	0.64	2.9×10^{-2}	7.5×10^{-2}
12	"	-	0.11	0.19	2.3×10^{-2}	6.7×10^{-2}
13	JRC A4-5.0 Pt	-	3.21	0.56		
23	JRC S3-30 Ni	1	0.32	0.003		
"	"	2	0.52	0.005		
"	"	3	1.10	0.01		
"	"	4	4.25	0.04		
24	JRC S3-50 Ni	1	1.65	0.01		
"	"	3	3.82	0.02		

5 考察

5.1 白金触媒のCO吸着法

委員会のマニュアルは前処理、測定については問題がないが試料サイズ、試料採取量、CO注入量及び計算方法は何らかの指針を示す方がよいと考える。

例えば、今回の試料は微粉末であるため、試料採取量が50 mg程度で約0.8 kg/cm²のΔPを生ずる。試料採取量がさらに増えΔPが大きくなると、ライン持続部よりのガスのリークや試料へのCOの物理吸着量の増加を招き、これにより測定値に誤差が生ずる。またシリカ担体のように物理吸着の多い試料では計算に当たって物理吸着をどのように評価すべきかも重要である。

なお今回の測定で得られたCO吸着量をニクロハキサン脱水素活性でプロットしたとこ

ろ、図1に示すように両者に対応関係が得られた。

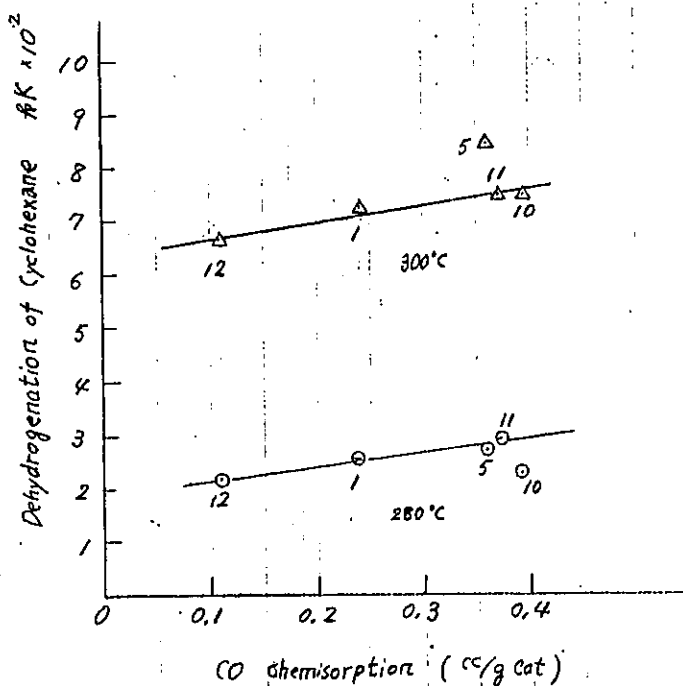


図1 白金触媒のCO吸着量とシクロヘキサン脱水素活性との関係

3.2 ニッケル触媒のCO吸着法

ニッケル触媒は前回測定者間のばらつきが大きかったので、その原因として特にばらつきの大きかったシリカ系について、水素還元方法について検討した。その結果、参照触媒 No 23, 24のいずれにおいても450℃、15分の還元は不十分であり、還元時間を延長することによりCO吸着量は増加した。したがって、この試料では450℃、2時間の水素還元でも十分とは言えず還元温度をも考慮し、前処理条件を逐つて必要があろう。

1. 3

金属分散度測定 — COバルス法

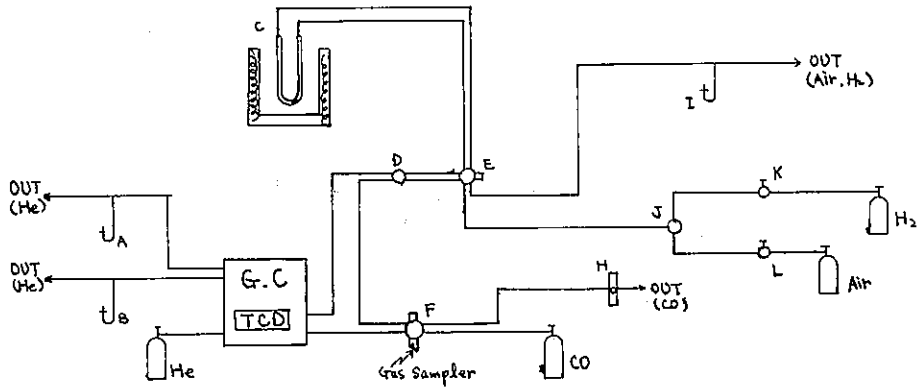
阿部 智 (日揮化学)

3. 対象試料

NO. 10 ~ NO. 20 12種

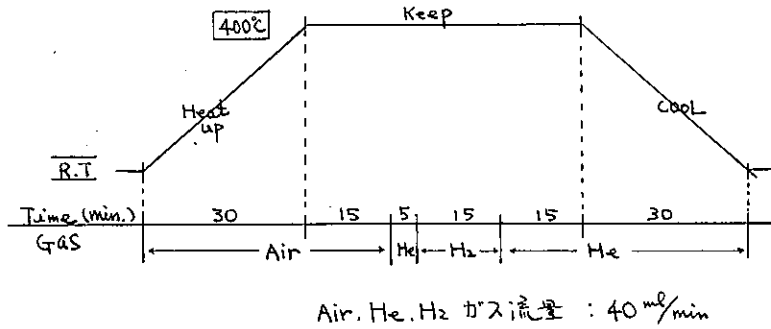
4. 測定方法

4-1 装置



A, B, I ... 石けん膜流量計 C ... サンプル管 (ガラス製) D ... 4方バルブ
 E, F ... 8方バルブ H ... フォトメータ J ... 3方コック
 K, L ... 流量調節バルブ (*) 配管は主として $\frac{1}{16}$ " のステン管を使用。

4-2 前処理



4-3 測定

COバルス量 (Gas Samplerの容量) 0.145 ml. (一定)
 バルス間隔 3 min.
 試料量 0.1 ~ 0.5 g

5. 結果

Table-1は対象試料の測定結果を示す。

Table-2とFig-1はNO.19試料(JRC-A4-0.5Pd α)の前処理温度変化の場合の結果を示す。

Table-1

NO.	試料名	担持量(%)	試料量(g)	CO(% α -cal.)	CO(% α -total)	分散度(-)
10	JRC-A4-0.5Pt(1.0)	0.5	0.30	0.357	71.4	0.62 ²
11	JRC-A4-0.5Pt(0.5)	0.5	0.35	0.343	68.6	0.59 ⁷
12	JRC-A4-0.5Pt(0.1)	0.5	0.43	0.167	33.4	0.29 ¹
13	JRC-A4-5.0Pt(1.0)	5.0	0.10	3.171	63.4	0.55 ²
14	JRC-A4-5.0Pt(0.2)	5.0	0.30	0.500	10.0	0.08 ⁷
15	JRC-A4-0.5Rh(2)	0.50	0.20	1.127	225.4	1.03 ⁶
16	JRC-S3-0.5Rh	0.49	0.35	0.258	52.7	0.24 ²
17	JRC-A4-0.5Ru	0.38	0.50	0.119	31.3	0.14 ¹
17-2	JRC-A4-0.5Ru(2)	0.49	0.50	0.079	16.1	0.07 ³
18	JRC-S3-0.5Ru	0.51	0.50	0.013	2.6	0.01 ⁶
19	JRC-A4-0.5Pd α	0.48	0.30	0.631	131.5	0.62 ⁴
20	JRC-S3-0.5Pd	0.52	0.50	0.081	15.6	0.07 ⁴

Table-2

前処理温度(°C)	CO(% α -total)	分散度(-)
200	101.7	0.48 ³
300	141.3	0.67 ¹
350	147.5	0.70 ¹
400	131.5	0.62 ⁴
450	112.3	0.53 ³

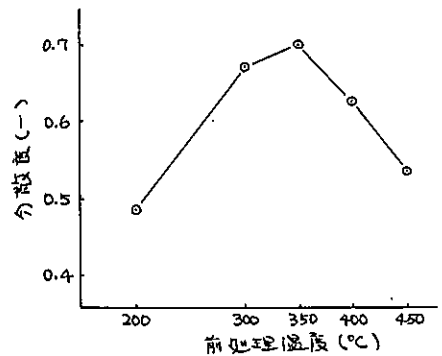


Fig-1

6. まとめ

NO.19の前処理温度を200~450°Cに変えた実験で、分散度は350°C前処理に於いて最大となった。

1. 4 CO, O₂, H₂ガスによる分散度測定(パルス法)

妻木尚武, 武田健吾(和歌山高専)

3. 対象試料 No. 10~No. 20, No. 21, No. 25

4. 測定方法

パイロックス製あるいは石英製反応管(内径3.5mm, 長さ40cm)に試料約100mgを充填し, 白金触媒についてはほぼ委員会指定の手順に従って以下の前処理を行い, 室温に急冷後 20Ncm³/minのHe気流中(H₂パルスの場合はN₂気流中)にガスタイトシリンジで主として100 μ l (No. 13, No. 25は250 μ l, No. 21は1000 μ l)の純試料ガスを注入した。

又, 他の貴金属触媒, Ni触媒については空気処理を行わず, H₂気流中昇温したが, Ni触媒は500°Cで30分間のH₂処理を施した。

定量は高津GC-7A, インテグレーターは柳本システム1000を使用した。触媒量は実験直後のU字管質量と充填前のU字管質量との差から求めたが, キャリヤガスとしてHeを使用の場合, N₂置換後U字管を秤量した。又, キャリヤガスのHe, N₂はキシトランプ, エレクターシーブを通じ精製した。

前処理方法

触媒充填(100mg) → 空気流中(20Ncm³/min) 30分を昇温 → 空気流中400°Cで15分間保持 → H₂気流中(40Ncm³/min) 400°Cで15分間保持 → He気流中(40Ncm³/min) 400°Cで15分間保持 → He気流中(20Ncm³/min) 室温まで急冷 → 室温でパルス(100 μ l)

5. 測定結果

CO, O₂, H₂の各種ガスによる結果を表1に示した。又白金触媒について、空気処理の分散度に対する影響をH₂還元の場合と比較した結果を表2に示し、表3にNi触媒のO₂吸着量に対するH₂還元温度の影響を扱った。

表1. 各種ガスによる金属分散度の測定(パルス法)

白金触媒: 空気処理 400°C × 15分
 H₂還元 400°C × 15分
 He置換 400°C × 15分
 他: 貴金属, Ni触媒: 空気処理なし
 ()内は吸着量 Ncm³/g-cat

No.	触媒 記号	担持率 (%)	CO/M		O/M		H/M	
			本実験	国森S	本実験	国森S	本実験	国森S
10	A4-0.5Pt (1.0)	0.5	0.66 (0.38)	0.64	0.53 (0.15)	0.51	0.78 (0.23)	0.90
11	" (0.5)	"	0.69 (0.40)	0.64	0.56 (0.16)	0.47	0.71 (0.20)	0.72
12	" (0.1)	"	0.30 (0.17)	0.31	0.19 (0.05)	0.21	0.26 (0.07)	0.26
13	A4-5.0Pt (1.0)	5.0	0.68 (3.91)		0.45 (1.29)	0.46	0.62 (1.79)	0.70
14	" (0.2)	"	0.12 (0.68)	0.10	0.07 ⁴ (0.21)	0.09	0.10 (0.29)	0.11
15	A4-0.5Rh (2)	0.5	0.97 (1.06)	1.07	0.78 (0.42)	1.26	0.37 (0.20)	0.60
16	S3-0.5Rh	0.49	0.25 (0.27)	0.27	0.23 (0.12)	0.34		0.15
17	A4-0.5Ru	0.38	0.47 (0.39)		0.52 (0.22)		0.01 ⁹ (0.01)	
17-2	A4-0.5Ru (2)	0.49	0.21 (0.23)		0.24 (0.13)			
18	S3-0.5Ru	0.51	0.02 ⁴ (0.03)		0.07 ⁴ (0.04)			
19	A4-0.5Pd (2)	0.48	0.53 (0.54)		0.44 (0.22)	0.49	0.60 (0.30)	0.59
20	S3-0.5Pd	0.52	0.11 (0.12)		0.05 ⁷ (0.03)	0.17		0.17
21	A4-30Ni	22.57			0.65 (28.03)		0.06 (2.96)	
25	A4-5Ni	5.0 と12計算	0.09 (1.80)		0.29 (2.73)		0.04 ⁶ (0.44)	

表2. 白金触媒の分散度に与える空気処理の影響

触媒		空気処理 400°C×15分		H ₂ 還元 400°C×15分	
		CO/M H ₂ 還元 He置換	CO/M	H ₂ 還元 He置換	CO/M
No.	記号	1回目	2回目	1回目	2回目
10	A4-0.5Pt	0.66	0.62	0.67	0.67
11	=	0.69	0.66	0.60	0.60
12	=	0.30	0.26	0.25	0.26
13	A4-5.0Pt	0.68	0.62	0.65	0.60
14	=	0.12	0.11	0.11	0.09

表3. Ni触媒の還元温度とO₂吸着量

触媒		H ₂ 還元温度	O ₂ 吸着量	O/M
No.	記号	(°C)×30分	(Ncm ³ /g-cat)	
21	A4-30Ni	400	20.06	0.47
		500	28.03	0.65
		600	25.72	0.60
25	A4-5Ni	400	0.88	0.09 ²
		500	2.73	0.29
		600	0.91	0.09 ⁶

6. 考察

- (1) パルス法による分散度の測定値は、前処理条件は異なるものの、静止法を求めた国森の不可逆吸着量の値とほぼ一致した。
- (2) Pt触媒については、空気処理を施した場合の吸着量とH₂還元の場合とではほぼ化差異はないが、同一触媒について再度還元処理を施した2回目の値は1回目には比して若干低下した。
- (3) 国森より除く既往の測定値とは異なり、No.10とNo.11の吸着量にはほぼ全分の吸着ガスについてほぼ化差異はない。
- (4) Pt触媒では CO/M ≃ H₂/M > O/M, Rh触媒では CO/M ≃ O/M > H₂/M, Ru触媒では O/M ≃ CO/M > H₂/M, Pd触媒では H₂/M ≃ CO/M ≃ O/M であった。

1.5

金属表面積の測定

日本石油(株)中央技術研究所 安井英二, 芳賀三雄

1. 簡易Pt金属表面積測定法のマニュアル化(COパルス法)

(1) 操作法

触媒学会参照触媒委員会で指定したマニュアルに準じた。

(2) 結果と考察

測定結果を表1に示す。高温で焼成処理を行っている#12触媒および#14触媒のPt分散度は低い値を示した。また測定の際いずれの場合も定常値はパルス送込値より低めであり、定常時の送込量-流出量(可逆吸着値)は金属含有量の増加により増加し、同一金属含有量の場合は分散度が大きいほど増加する傾向を示した。

表1 Pt/Al₂O₃ 触媒のCOパルス法による金属表面積(分散率)測定結果

	試料量 mg	100gパルスの吸着割合 %	定常値でのパルス回数	可逆吸着値 ml/g.cat	CO吸着量 ml/g.cat	分散率 CO/Pt %
#10JRC-A4-0.5Pt	105.1	55	5	0.027	0.38	67
#11JRC-A4-0.5Pt	102.6	53	6	0.029	0.40	69
#12JRC-A4-0.5Pt	108.2	87	6	0.020	0.19	33
#13JRC-A4-5.0Pt	45.2	13	18	0.048	3.35	58
#14JRC-A4-5.0Pt	35.4	89	5	0.044	0.59	10

* 測定後の値

** 送込量-流出量

(パルスサイズ: $0.275 \text{ ml} \times 0.0974 = 0.0268 \text{ ml}$)

9.74% CO/He

2. Rh, Pd, Ru系の金属表面積の測定法

(1) TPR(昇温還元)法による還元温度の検討

用いたTPR装置はIsaacsらの装置に似たもので、試料0.3gに還元ガスとして5% H₂-Ar (1 g/cm² g, 20 ml/min.)を使用し、昇温速度10°C/min.でTCD検出器によりH₂の消費量を測定した。参照触媒#15~#20はすでに還元されているため、TPR測定前に空気(50 ml/min.)により再酸化処理(400°C, 30 min.)を行っている。LieskeらはPt/Al₂O₃系で試料の前処理条件(再酸化の有無、酸化温度)により、TPRカーブが異なることを示しており、今回の測定結果も前処理の影響を考慮する必要がある。測定結果を図1, 図2に示す。再酸化処理後の各貴金属の還元温度はアルミナ担持の場合はRu < Rh < Pd < Ptの順に高くなる。またシリカ担持の場合はPd < Rh < Ruの順となり、担体や調製法の違いにより、同一金属でも還元温度が異なる。しかしながらPt系よりいずれ

やすい えいじ, はが ふみお

も低い温度で還元が終了しており、分散度測定前の還元温度はPt系の400℃より50～100℃と低温で十分と考えられる。

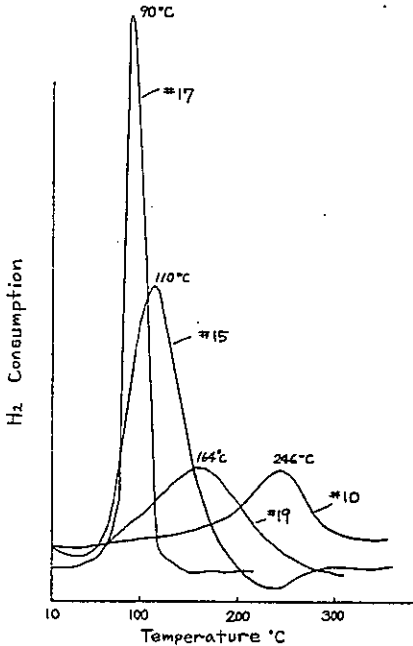


図-1 Pt系担持貴金属触媒のTPR
 #10 JRC-A4-0.5Pt(1), #15 JRC-A4-0.5Rh(2)
 #17 JRC-A4-0.5Ru, #19 JRC-A4-0.5Pd(2)
 前処理: 空気処理 R-T~400°C, 30min保持

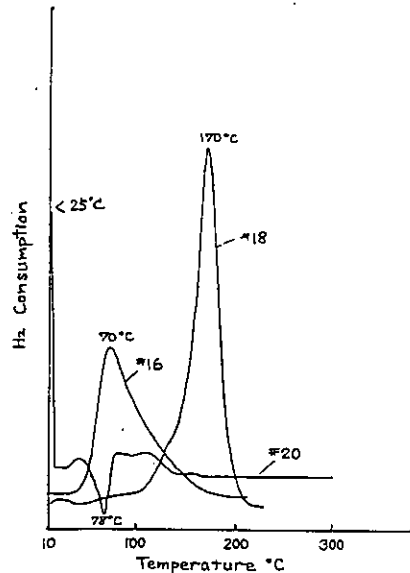


図-2 Ru系担持貴金属触媒のTPR
 #16 JRC-S3-0.5Rh, #18 JRC-S3-0.5Ru
 #20 JRC-S3-0.5Pd
 前処理: 空気処理 R-T~400°C, 30min保持

(2) 化学吸着量に対する前処理(還元およびパージ)温度の影響。

#19触媒(Pd/Al₂O₃)を用いて化学吸着量に対する前処理温度の影響を調べた。図3に示すように400℃処理では著しくCO吸着量が減少する。この減少がPd粒子のシンタリングによるのか、400℃還元時の金属-担体の相互作用によるのかを明らかにするため、300℃還元後に400℃でHeパージを行ってCO吸着量を求めた。400℃還元パージと同様の結果であり、CO吸着量の減少は熱によるPd粒子のシンタリングによるものと考えられる。

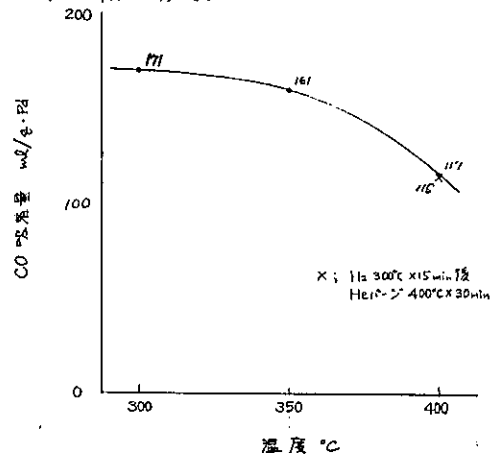


図3 還元およびHeパージ温度とCO吸着量
 触媒 #19 JRC-A4-0.5Pd
 処理条件 還元、Heパージ温度同一、各15分保持

(3) パルス法による金属表面積(分散率)の測定結果。

金属とのストイキオメトリーの単純なH₂吸着を主体に、一部CO吸着も追加して分散率の測定を行った。測定は還元温度とパージ温度を350℃にしたほかは参照触媒委員会が指定したPt系の測定マニュアルに準じて行った。表2に示すようにRuのH₂化学吸着量

は小さい値であった。室温でのH₂吸着速度が遅いため、吸着平衡に達していない恐れがあったので、CO吸着による確認を行ったが(4パルスで定常値に達した)、H₂吸着と同様分散率は低かった。

表2 貴金属触媒のH₂およびCOパルス法による金属表面積(分散率)測定結果

試料名	還元 排気 温度	試料量 mg.	H ₂ 吸着量 ml/g. cat	分散率* %	試料量 mg	CO吸着量 ml/g. cat	分散率 %
#10 JRC-A4-0.5Pt(1)	350°C	194	0.25	89	105	0.38	67
#15 JRC-A4-0.5Rh(2)	〃	210	0.31	56	—	—	—
#16 JRC-S3-0.5Rh	〃	171	0.12	22	—	—	—
#17 JRC-A4-0.5Ru	〃	195	0.029	5.4	204	0.085	7.7
#17-2 JRC-A4-0.5Ru	〃	196	0.028	5.0	200	0.054	4.9
#18 JRC-S3-0.5Ru	〃	184	0.025	4.6	175	0.023	2.1
#19 JRC-A4-0.5Pd(2)	300	—	—	—	53	0.86	81
	350	196	0.46	88	55	0.80	76
	400	—	—	—	62	0.59	56
#20 JRC-S3-0.5Pd	350	174	0.068	13	—	—	—

* H : M = 1 : 1 と仮定

低分散
O₂による
sintering
(19%)

3. Ni金属表面積の測定法

化学吸着法によるNi系触媒の金属表面積の測定には、可能な吸着ガスとしてH₂, CO, およびO₂などが考えられる。H₂の場合はNi金属に対するストイキオメトリーがH : Ni = 1 : 1であるという報告³⁾があるので、多層吸着や複雑なコンプレックス生成の恐れのあるO₂やCOの使用をやめ、吸着ガスとしてはH₂を選んだ。

(1) 還元温度およびパージ温度の検討

アルミナ担持のNi触媒の還元温度は日揮化学(株)提供のTPRの結果から400°C程度で十分と考えられるが、それより高温にした場合の還元温度およびN₂パージ温度の影響を調べた。図4から明らかのように、#21触媒の処理温度は400°Cでは不十分であり、500~550°Cの温度が必要である。MNH₂4EB⁴⁾は担持Ni触媒のH₂のTPDで400°Cでも脱離H₂のあることを示しており、400°C N₂パージでは十分化学吸着H₂を除去できなかったためと考えられる。

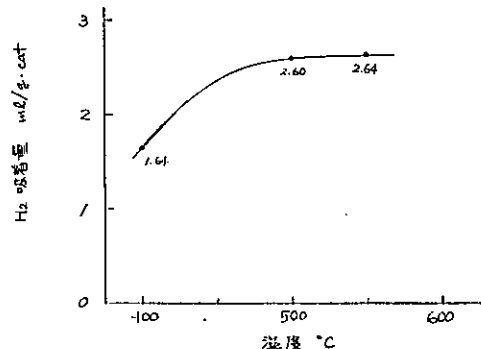


図4 還元およびN₂パージ温度とH₂吸着量
触媒 #21 JRC-A4-30Ni
処理条件: 還元およびN₂パージ温度同一, 各15分保持

分散率

TPRの結果から高温の還元温度の必要なシリカ担持Ni触媒の場合は550℃の還元温度で十分かどうか不明であるが、装置上の都合から還元およびN₂パーシ温度は550℃を選んだ

(2) 測定結果

操作法は吸着ガスをH₂、還元およびパーシ温度を550℃にしたほかは参照触媒委員会指定したPt系パルス法マニュアルに準じて行った(空気処理は省略した)。測定結果を表3に示す。全体に分散率は10%以下と低く、担持量や担体の違いによる顕著な傾向は認められなかった。

表3 Ni系触媒のH₂パルス法による金属表面積(分散率)測定結果

試料名	試料量 mg	1回パルスの吸着量 %	パルス 回数	H ₂ 吸着量 ml/g-cat	分散率 H/Ni %	備 考
*21 JRC-A4-30Ni	95	81.4	3	2.64	6.1	
*22 JRC-A4-50Ni	85	61.5	3	2.11	2.9	
*23 JRC-S3-30Ni	85	36.8	3	1.63	4.1	
*24 JRC-S3-50Ni	78	72.5	3	3.04	4.7	
*25 JRC-A4-5Ni	93	14.7	3	0.48	5.0	
*26 JRC-S3-5Ni	99	5.6	3	0.25	2.7	

4 引用文献

- 1) B. H. Isaacs and E. P. Petersen, *J. Catal.*, 77, 43-52 (1982).
- 2) L. Lieske, G. Lietz, H. Spindler and J. Völter, *J. Catal.*, 81, 8-16 (1983).
- 3) C. H. Bartholomey and R. B. Pannell, *J. Catal.*, 65, 390-401 (1980).
- 4) X. M. Mnhazeb, P. B. ZMNTPEB, M. N. PyCTAMOB, *Izv Akad Nauk SSSR Khim.*, 7, 1468-1474 (1981).

1.6 マニエアル処理後 CO 吸着量の測定

森 聡明 (名工試)

3. 対象試料: No.1 ~ No.20

4. 測定方法: 触媒学会参照触媒委員会指定のマニエアルによる。可成り。

① 触媒を固定するガラスウールを含むの重量既知の U 字型試料管に触媒を 100 ~ 200 mg 充填し、電気炉中にセットする。

② 試料管入口を開けしき空気流約 40 ml/min 流れるように出口のマイクログラフ・ポンプで吸引しながら加熱し、400°C を 15 分間保つ。

③ 温度を 400°C に保つたまま、空気の流通を止める。試料管をキャリヤーガスの流れ系に接続し He を 5 分間パージする。

④ He を H₂ に切り換えて 400°C を 15 分間還元する (H₂ 流速: 約 40 ml/min)。

⑤ 再び He に切り換えて 400°C を 15 分間保持し (He 流速: 約 40 ml/min)。その後電気炉を外して空温まで冷却する。

⑥ 室温に達したら、ガスタイトシリンジで CO を通常 0.1 ml ずつ 5 回パルスし、第 1 パルス (触媒による第 2 パルスまで) の減量分を吸着量と可成り (3 ~ 5 回同パルスの平均を基準に可成り)。なお、パルス間隔は特に留意してゐないが、通常約 1 分程度である。

⑦ 吸着測定の後、試料管と触媒共を秤量し、試料管重量との差から触媒重量を求め、単位触媒重量当りの吸着量を算出する。

5. 測定結果および考察:

○ 各触媒の CO 吸着量とそれから計算される分散度 (CO/M) を表にまとめ、

表から明らかなるよう

① 少数の例外 (No. 10, 15, 16, 17 および 18) を除く。マニエアル処理後の値が既報の値 (これは今測定におよぶ概ね再現されたい) より大きく、触媒によつて (No. 1 および 8-2) 2 倍以上に達するものもある。

② 上記傾向は Pt 触媒に限らず Pd, Rh 触媒でも認められる。

③ Ru 触媒の場合、マニエアル処理後は CO 吸着量が極端に小さくなる。測定後に 450°C を 30 分間処理した時、CO 吸着量は回復しなかつた。Ru 触媒の場合、400°C を 2 分間空気処理は不適と云える。

④ No. 7 のついでにマニエアル処理に適用した CO は強くと吸着しない。

○ 亦処理に空気処理を加えると従来法に比べて CO 吸着量が増す。これは何らかの理由で塞がれてゐた金属表面が空気処理により露出し、のちと考えられ、触媒の本来もつてゐた金属表面を有効に利用するのに効果的な処理といふよう。

○ 貴金属触媒の中での Ru 触媒の場合には空気処理が不適なようである。これは Ru が酸化物と作用して揮散するといふ性質と関係してゐるのかも知れない。

CO ADSORPTION MEASUREMENT

No.	Catalyst	CO Adsorbed		CO/M
		$\mu\text{mol/g}$	ml-STP/g	
1	JRC-A1-0.5Pt	23.5 (10.8, 11.6*)	0.527 (0.242, 0.260*)	0.91 (0.42, 0.45*)
2	JRC-A4-0.5Pt	20.1 (17.4, 17.6*)	0.451 (0.390, 0.395*)	0.79 (0.68, 0.69*)
3	JRC-A4-5.0Pt	190 (120)	4.25 (2.68)	0.73 (0.46)
4	JRC-S2-0.5Pt	5.46 (5.72)	0.122 (0.128)	0.21 (0.22)
5	JRC-SAH-0.5Pt	14.2 (12.5)	0.317 (0.279)	0.43 (0.38)
6	JRC-SAL-0.5Pt	13.6 (12.3)	0.304 (0.275)	0.36 (0.33)
7	JRC-Z1-0.5Pt	- (-)	- (-)	
8-2	JRC-A4-0.5Pd	34.7 (13.5)	0.777 (0.302)	0.75 (0.29)
9	JRC-A4-0.5Rh	66.3 (44.3)	1.49 (0.992)	1.36 (0.91)
10	JRC-A4-0.5Pt(1)	16.2 (17.6)	0.363 (0.394)	0.64 (0.69)
11	JRC-A4-0.5Pt(2)	16.8 (15.7)	0.377 (0.352)	0.65 (0.61)
12	JRC-A4-0.5Pt(3)	6.76 (5.87)	0.152 (0.132)	0.26 (0.23)
13	JRC-A4-5.0Pt(1.0)	178 (129)	3.99 (2.89)	0.69 (0.50)
14	JRC-A4-5.0Pt(0.2)	25.4 (18.9)	0.568 (0.423)	0.099 (0.074)
15	JRC-A4-0.5Rh(2)	50.3 (58.0)	1.13 (1.30)	1.04 (1.20)
16	JRC-S3-0.5Rh	11.4 (13.2)	0.255 (0.296)	0.24 (0.28)
17	JRC-A4-0.5Ru	4.60 (22.0, 22.4*)	0.103 (0.493, 0.502*)	0.12 (0.58, 0.60*)
18	JRC-S3-0.5Ru**	1.22 (2.75, 2.27*)	0.027 (0.062, 0.051*)	0.024 (0.055, 0.045*)
19	JRC-A4-0.5Pd(2)	31.7 (23.5)	0.710 (0.526)	0.70 (0.52)
20	JRC-S3-0.5Pd	4.82 (5.03)	0.108 (0.113)	0.099 (0.10)

()内の値は触媒調製時の還元温度で30分H₂処理し、同温度で30分Heパージした後CO吸着測定を行ったものである。これを「参照触媒討論会」で報告した。

* 上記処理後のCO吸着量測定値の再現性をチェックするための記載した。

** H₂を流しながら5350°で30分還元し、その後同温度で15分HeパージしてCO吸着実験を行った(*の値を得た)。その後マニアル通りの処理を行ったCO吸着量を求めた。

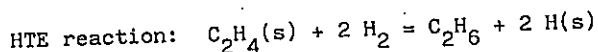
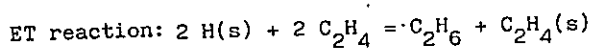
JOSE O. HERNANDEZ, EDUARDO CHOREN, GEOMAR ARTEAGA, LINA EL CHAAR
LABORATORIO DE SUPERFICIES, FACULTAD DE INGENIERIA.
UNIVERSIDAD DEL ZULIA. MARACAIBO. VENEZUELA.

Since the mid 1950's, a number of chemical methods have been proposed for the determination of the fraction of exposed metal in supported metal catalysts, especially platinum on alumina.

The most frequently used are the CO chemisorption, hydrogen chemisorption, and the titration of oxygen with hydrogen, even though severe objections can be made on all of them. The CO chemisorption which, it appears, is gaining preference because of its simplicity, is affected by the undeterminacy caused by the coexistence of the linear and bridged forms in unknown proportions, this is aggravated by the fact that the metal dispersion favours the bridged form (1,2). The titration of oxygen with hydrogen (3) is objected because the oxygen chemisorption does not follow the metal surface changes (4). Finally, the hydrogen chemisorption requires a careful surface cleaning and lacks, as the CO adsorption, of a defined stoichiometry H:Pt (4,5,6). Moreover, this variability could be due to activation of the support (7,8).

The greatest weakness of this approach is the fact that the secondary properties are not those of real interest. For example, to calculate the turnover number for a given reaction, the necessary quantity is the number of active sites, whether or not they belong to the metal, and not the number of metal atoms exposed to the reactor atmosphere. This is so because neither all of them are necessarily active nor all the sites are on the metal. The quantity to search should be the specific number of active sites (per gram of catalyst, per gram of metal, etc.) created by the metal presence during the pretreatment.

In 1968 Boudart et al. stressed that "for systematic studies of catalyst reactivity it is essential to use a test reaction which is not demanding" (9). (The underline is ours). A reaction which fulfill the condition of being not demanding and easy to perform by the pulse method is the ethylene hydrogenation (8). The hydrogen chemisorbed at high temperature (during the reduction process) is titrated with ethylene pulses at room temperature; a part of ethylene is hydrogenated to ethane, another part is adsorbed on the metal and a third one remains adsorbed on the alumina. Later, a sequence of hydrogen pulses are sent over the catalyst, always at room temperature. This hydrogen reacts with the adsorbed ethylene and replaces it over the active surface.



If a second titration with ethylene is performed, less ethane is produced; but the quantity adsorbed is identical with the former, and the second hydrogen titration repeats the values of the first. If the cycle is repeated several times, the reproducibility is better than 5%. The difference between the ethane produced during the hydrogen titration and the total hydrogen consumed reproduces the HC (in μmol of H_2) if this was determined at the beginning of the run over the clean surface.

Some of the advantages of the proposed method are the following:

- The product of the titration, ethane, is quantitatively collected and measured.
- No hypothesis is necessary either on the reaction stoichiometry or on the nature of the active sites (on the metal or on the support).
- The only supposition of the proposed method is that the sites which are active at room temperature will be active at the reaction temperature.
- It is not necessary a cleaning of the surface after the reduction.

The method was applied on the samples number 10 and 11 of the Committee of Reference Catalyst of the Catalysis Society of Japan.

The determinations were carried out with a measuring set up designed for pulse experiments. The reactor used was a U-form Vycor tube (7 mm O.D.). The gases used were: dry and filtered air, hydrogen, Lynde, UHP, 99.999+, ethylene, Lynde, CP grade, 99.5+ and CO, Merck, 99.0 % without further purification. As carrier, He, Lynde, chromatographic grade, 99.9999+, and Ar, Lynde, UHP, 99.999+ were used with a train of purification. A column was placed between reactor and detector to separate ethane and ethylene. It was also found that it was able to separate partially CO and H_2 .

CO chemisorption: 250 mg of catalyst were placed in the reactor and pretreated following the Committee instructions. With a flow rate of $35 \text{ cm}^3/\text{min}$ of air, the reactor was heated at 10 K/min up to 673 K. After 15 min the gas was switched briefly to Ar and then to H_2 . The flow of hydrogen was about $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, and hold at 673 K for 15 min, finally, after a sweep of 15 min, the reactor was cooled to room temperature (25° C) in Ar. The CO pulses were of $8.26 \mu\text{mol}$ (a calibrated loop of 0.185 cm^3 STP and zero valve dead volume). The results of this trial are presented in Table I.

The detector response for hydrogen in Ar is 2.70×10^5 counts per μmol , and for CO, 2.46×10^4 counts per μmol . The CO displaces hydrogen, a small quantity of displaced hydrogen adds a great quantity of counts to the peak. This

explain the results of Table I. Then, Ar was changed for He. In this case the signal of CO is fifty times greater than the hydrogen one. So, the liberated hydrogen contributes only as a small error in defect to the measurement. The obtained values for both catalysts were far from the predicted. See Table II. The previous cleaning of the surface by heating to desorb hydrogen did not give reliable results, either.

Table I
Detector response to the first and second pulses of CO with Ar as carrier. Sample 10.

PULSE	RUN 1 counts x 10 ⁻²	RUN 2 counts x 10 ⁻²
1	4330	4468
2	1915	1935

Table II
Chemisorption of CO on samples 10 and 11.

SAMPLE	RUN	CO ml/gPt	CO/Pt
10	(1)	33.6	0.29
	(2)	34.3	0.30
	(3)	79.9	0.70
11	(4)	84.9	0.74

(1) After the standard pretreatment the sample was cooled at room temperature and immediately heated in flowing Ar at 10 K/min up to 673 K. Then the reactor was cooled again at room temperature and the CO chemisorption measured.

(2) The sample was treated as (1) but after the first cycle of cooling and heating, it was cooled again and confined overnight in by-pass. After this the sample was subjected to a second cycle of heating and cooling before the CO adsorption.

(3) New sample, standard treatment, but He as carrier.

(4) Standard treatment, carrier: He.

Ethylene hydrogenation: After the determinations of CO chemisorption, the samples were pretreated as before with the complete sequence of 15 min of air, 15 min of hydrogen and 15 min of Ar, at 673 K. At room temperature ethylene was sent through the reactor with the same loop used for CO to determine ethylene titration (ET), that is, the quantity of ethane (EtE) produced by the chemisorbed hydrogen. The Number of Active Sites (NAS) is calculated as the number of active hydrogen atoms per total platinum atoms:

$$\text{NAS} = 2 \text{ EtE } (\mu\text{mol}) / \text{Pt}_{\text{total}} (\mu\text{mol})$$

After taht, HTE, the hydrogenation and replacement on the surface of adsorbed ethylene, by pulses of hydrogen is determined. The difference between the total hydrogen consumed (HTE) and the ethane produced (EtH) in this step gives the chemisorbed hydrogen. The ratio H/Pt is given by:

$$H/Pt = 2(HTE - EtH) / Pt_{total}$$

This results are shown in Table III.

The NAS values are very sensitive to the catalyst pretreatment. Table III shows the increase in active sites created by the metal by the support by spillover.

Table III
Ethylene hydrogenation
on catalysts 10 and 11.

SAMPLE	Time of hydrogenation	EtH NAS	H/Pt
	hour	sites/Pt _{atom}	atom/atom
10	0.25	1.2	0.83
	1	2.6	0.84
	10	4.3	0.73
11	0.25	0.91	0.87

ACKNOWLEDGMENTS

THE authors are indebted to Prof. Carlos Vinantes for many helpful discussions.

This work was partially supported by CONICIT (Venezuela), through Proyecto CONICIT-LUZ S11-198.

REFERENCES

- (1) GRUBER, H. L., J. Phys. Chem. 66, 48 (1962); Anal. Chem. 34, 1828 (1962).
- (2) EISCHENS, R. P., "Advances in Catalysis". Vol X, Academic Press, New York, 1958.
- (3) BENSON, J. E., AND BOUDART, M., J. Catal. 4, 704 (1965).
- (4) WILSON, G. R. AND KEITH HALL, W., J. Catal., 17, 190 (1970).
- (5) SPENADEL, L., AND BOUDART, M., J. Phys. Chem. 64, 204 (1960).
- (6) MEARS, D. E., AND HANSFORD, R. C., J. Catal. 9, 125 (1967).
- (7) SINFELT, J. H., AND LUCCESI, P. J., J. Am. Chem. Soc. 85, 3365 (1963).
- (8) CHOREN, E., HERNANDEZ, J. O., ARTEAGA, G., ARTEAGA, A., To be published.
- (9) BOUDART, M., ALDAG, A. W., PTAK, L. D., AND BENSON, J. E., J. Catal, 11, 35 (1968).

(東大工) ○船越 正赫, 小宮山 宏, 井上 博愛

目的 H₂還元温度の違いによるCO, NO吸着量の測定。

対象試料 J.R.C.-A4-30 Ni (No. 21)

J.R.C.-S3-30 Ni (No. 23)

測定方法 T.C.D.セルを検出器とした常圧流通式の10ℓ入装置を用いて測定を行った。装置の配管はほとんどの部分をステンレス管を用いたが触媒を充てんする所はガラス管とした。10ℓ入はガスクロ用のサンプラーを用いて希釈させた。使用したHe, H₂, CO, NOの各ガスは炭酸の高純度のものをを用いたが特にそれ以上の精製は行われなかった。COは100%のものを10ℓ入の大きさは0.819 ml, NOはHe希釈の0.96%のものを10ℓ入の大きさは8.2 μlであった。したがって充てんした触媒量はCO 10ℓ入の場合100~300 mg, NO 10ℓ入の場合10~30 mgであった。

前処理方法 触媒を装置にセットしたのち、100%のH₂気流中で昇温し所定の温度にする。所定温度になったらそのままの状態を2時間H₂還元を行う。2時間経過したらH₂を流したまま100℃まで温度を下げる。100℃になったらH₂をHeに切り換え測定温度までさらに降温する。CO, NO吸着の測定は42~46℃の範囲で行った。

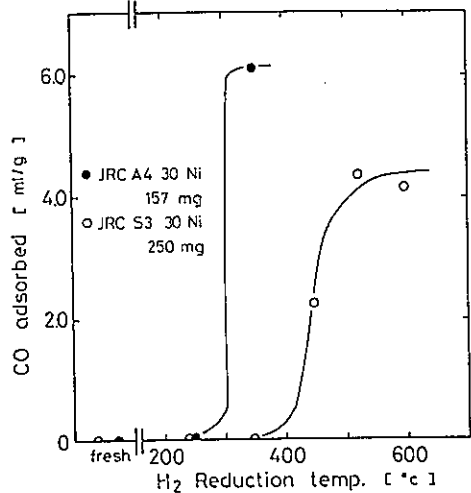
H₂還元温度は、250, 350, 450, 525, 600℃の5点とした。

測定結果 COおよびNOの触媒1g当りの吸着量とH₂還元温度の関係を図1, 図2に示した。図中のfreshとはH₂還元を行わずに測定した場合である。

CO吸着ではアルミナに担持されたNiの牙がシリカに担持されたNiよりも低温で還元されることかわかる。

NO吸着ではどちらの場合も450℃付近に極大を持つほとんど同様の傾向が得られたが、CO吸着に比べ吸着量が極端に少なすぎる。

この理由については明らかでない。さらに実験的な検討が必要である。



同じ触媒でも何れも用いる

図1. CO 吸着.

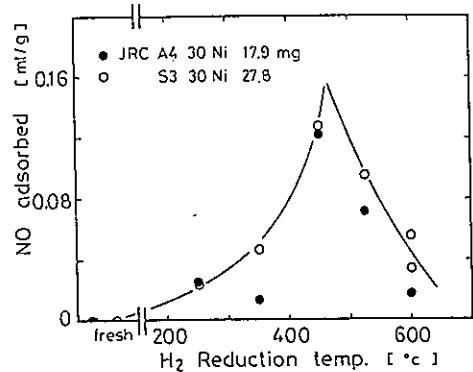


図2. NO 吸着.

ふ存こし まさき, こみやま みるし, いのうえ はくあし

1.9 S吸着法による触媒金属表面積測定

(大阪ガス) ○一本松正道 岡田 治
高見 晋

1. 序

COパルス法による触媒金属表面積の測定は、前回の参照触媒討論会で、Pt、Pdなどの金属についてよい結果を得た。しかしながら、Ni、Ruについては、カルボニル化合物の生成など、本質的な問題が指摘され、新しい手法の開発が要請されている。

そこで、我々は触媒に H_2S を吸着させ、そのS量を測定することにより、触媒金属表面積を測定することを試みた。

2. 測定方法

Fig 1に示すような簡単な雰囲気熱処理装置に、複数の触媒を入れ約 10 PPM の H_2S を含む H_2 ガス中の 300°C で 10^4 処理した。

触媒に吸着したSの量は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-S}$ 系で作成した検量線を用いて、蛍光X線法により測定した。

分散は、仮にMetal-Sが1対1として計算した。

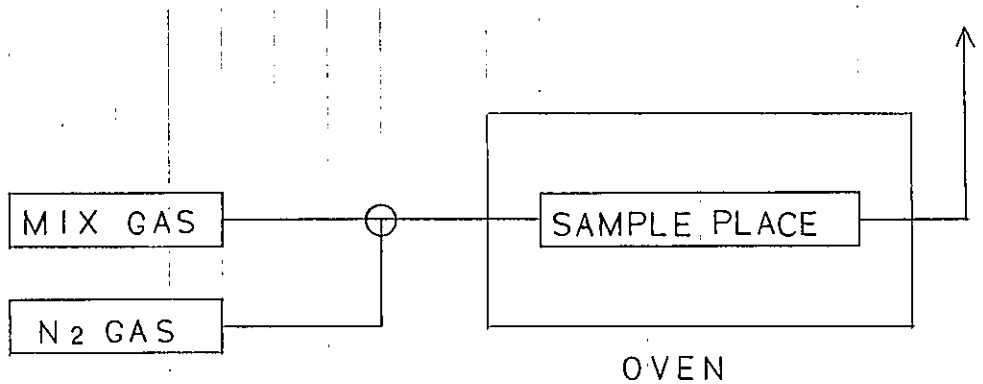


FIG. 1

い、ぼんまフ まさみち おかだ おさむ たかみ すずむ

3. 測定結果

表に示す

触媒名	CO		S	
	吸着量 cc/g	分散 %	吸着量 wt%	分散 %
17. JRC-A4-0.5 Ru	0.32	38.1	0.076	63
18. JRC-S3-0.5 Ru	0.05	4.7	0.037	37
10. JRC-A4-0.5 Pt(1)	0.45	78	0.063	77
11. JRC-A4-0.5 Pt(2)	0.40	69	0.048	59
12. JRC-A4-0.5 Pt(3)	0.10	17	0.013	16
25. JRC-A4-5 Ni	0.56	3	0.451	16
21 JRC-A4-30 Ni	11.4	13.2	0.814	7
22 JRC-A4-50 Ni	9.4	5.1	1.208	5

測定結果

4. 考察

測定結果をみると、Ptについては、CO吸着とS吸着とは非常によい一致を示している。しかし、Ru、Ni、特にNiに於いては、両者の値は大きく異なっている。この相違が、測定法の不備に由来するものか、本質的に質の違う情報が与えられているのかはこのデータだけでは判断できない。

この問題については、本討論会で発表されるであろう他の手法のデータと照らし合わせて考えてみたい。

1. 10 Ni触媒の金属表面積測定 — 各種ガスパルス法 —

野尻直弘, 倉重充彦, 矢口金二 (三菱油化・中研)

3. 対象試料 No. 21 ~ No. 26

4. 測定方法 (第1回討論会予稿参照)

クイックコネクター付きのU字形ガラスセルにサンプル0.15g程度を充填し, 下記の前処理を行なった後, ヘリウム流通下, 表1脚注に示す量のガスを, ガスタイトシリンジで注入し吸着前後のビーク面積の差より吸着量を求める。

5. 前処理

H₂下500°Cで30分, その後He下500°Cで30分熱処理後室温に戻す。

6. 測定結果

1) 吸着時のビークの教例を図1に示す。

2) 全サンプルについてのCO, H₂, O₂吸着の結果を表1にまとめた。

3) 前処理(還元)温度を変えたときのCO吸着量の変化を表2に示す。

4) 図2, 図3にO₂吸着量のパルスサイズ依存性(前回呈示データ), 吸着の温度依存性をそれぞれ示す。

7. 考察

1) 吸着ガス, 担体によって吸着ビークが大きく異なる。O₂ではテリングが"無いが", COは殊にアルミナ担体では大きなテリングを示す。H₂もCOと同様である。

2) シリカ系ではガス吸着量(m²/g-cat)はNi含量に対し単調に増加するが, アルミナ系では30Niに極大(又は50Niと同じ吸着量)が観察される。この傾向は前回(第4回討論会)のほとんど全ての報告者のデータに見出される(絶対値は異なるが)。

3) 前処理(還元)温度により吸着量が異なる。前回の討論会での, 還元度の温度依存性と電顕の結果と併せて考えると, 還元表面の露出度とシンタリングの度合いのバランスにより吸着量が決定されるのであろう。

4) O₂の吸着量は, 吸着時の温度にあまり依存しないことがわかった。一方Niの酸素に対する親和性はPt系などよりも大きいと考えられるので, 測定時のラインからのO₂のもれ込みに対しては充分な注意が必要であらう。

図1. 吸着時のヒート形状

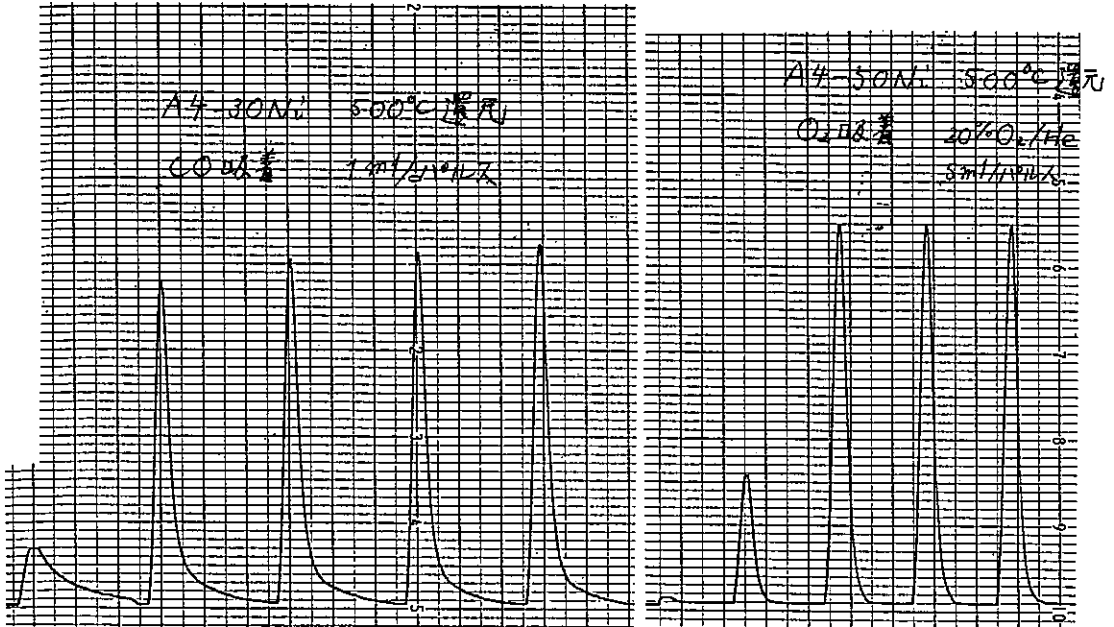


表1 各種ガスの吸着量 (ml/g-cat)

試料	CO	H ₂	O ₂
No.21 JRC-A4-30Ni	5.6 (15.5)	2.7 (2.7)	16.6 (16.8)
22 A4-50Ni	5.9	3.3 ^{b)} , 2.3, 2.6 ^{c)}	15.8, 14.9
23 S3-30Ni	0.94 (2.8)	0.91 (0.72)	1.1 (2.6)
24 S3-50Ni	1.57, 1.90, 2.33 ^{a)}	2.6, 2.8	10.1
25 A4-5Ni	1.5	0.14	0.45
26 S3-5Ni	0.25	0.15	0.75

CO: 純ガス 0.5ml/100ル a) 1ml/100ル

H₂: 9.3% H₂/N₂ 2.5ml/100ル b) 0.5ml/100ル c) 2.5ml/100ル

O₂: 19.3% O₂/He 5.0ml/100ル

()内は前回報告値

表2 CO吸着量の 前処理温度依存性 (ml/g-cat)

試料	400°C	450°C	500°C
No.21 JRC-A4-30Ni	2.33	4.51	5.60 ^{d)}
24 JRC-S3-50Ni	2.02	1.28	1.57

d) 1ml/100ル 他は 0.5ml/100ル

図2. パルス量と酸素吸着量の関係

カンアール: 塩基性炭酸ニツセルの400°C x 1hr 処理品.

前処理: H_2 450°C x 1hr \rightarrow He 450°C x 1hr.

吸着ガス: O_2 (希釈ガス使用, O_2 (1:1) / He)

カンアール量: 0.4 ~ 0.5 g. (H_2 還元後の重量)

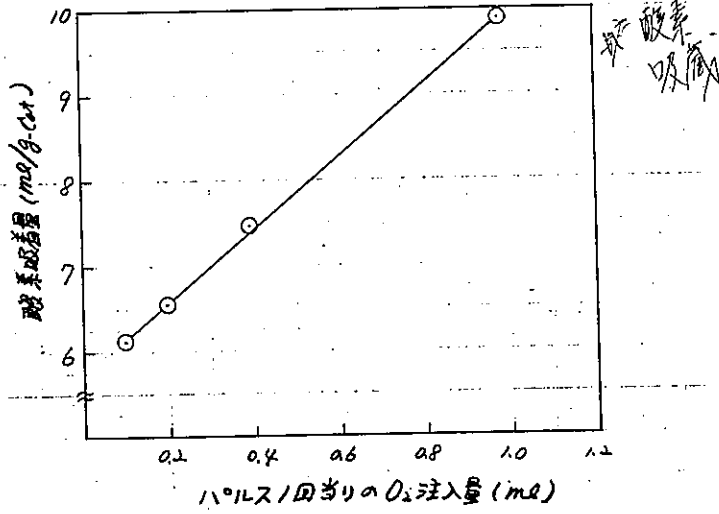
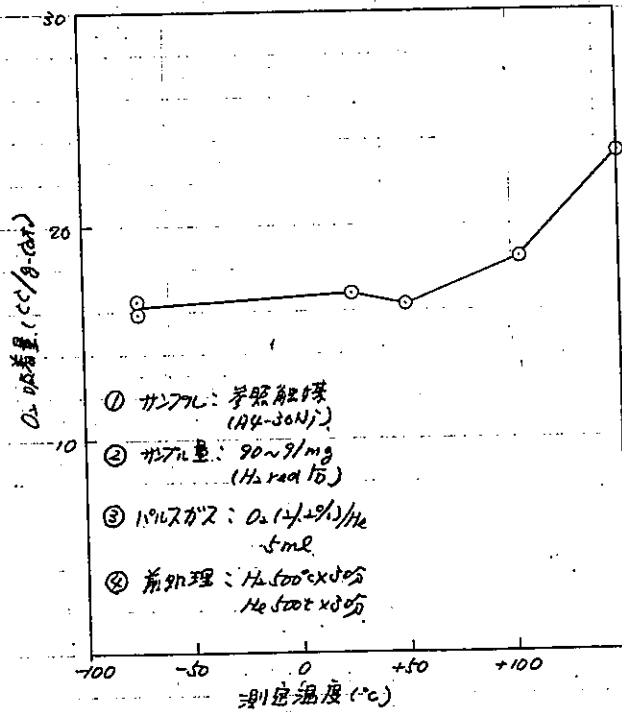


図3. O_2 吸着の温度依存性



1. 11 金属分散度の測定

日揮・衣浦研究所

山田正年, 岡田早苗, 奥村俊哉, 古田昭男

I. Ni系触媒

1. 対象試料

1.1 Ni系参照触媒 No.21 ~ No.26

1.2 追加試料

why
A4-30Ni, A4-50Niは残存するSO₄が多いため, CO吸着の測定中にNi(CO)₄が生成し吸着平衡に達しないという現象が生じた。そこで, これらの触媒の替りに硝酸ニッケルを原料にして(他の条件は参照触媒の調製法に準じた), NiO cont. が各々25wt% (KNA-1), 50wt% (KNA-2)であり, S freeのNi·Al₂O₃触媒を調製してキャラクタリゼーションを行った。

2. 測定方法

2.1 還元性状

理学電機製サーモフレックスTG-DTAにより, 還元性状をH₂による触媒の重量減少から求めた。測定条件はH₂流量50 ml/min, 昇温速度20 °C/minである。

2.2 TEM観察

前報¹⁾通り

2.3 吸着量測定

通常の真空装置を用いた静止法により, H₂吸着は室温において, CO吸着は-78°Cにおいて測定した。なお, COの化学吸着量は同温度で排気後測定した可逆吸着量をトータル吸着量から差し引いて求めた。試料の前処理は所定の温度で15時間H₂還元(H₂流量50 ml/min)した後, 同温度で7時間排気した。

2.4 CO吸着熱

東京理工製マルチパーパスカロリメータMPC-11を用い, 室温においてCO吸着熱と, その時の吸着量を測定しCO吸着熱微分曲線を求めた。試料の前処理は500°Cで15時間還元した後, 同温度で3~5時間排気した。

3. 結果および考察

3.1 追加試料のキャラクタリゼーション

KNA-1, 2の還元性状を図1に示した。KNA-2は300°C付近で還元されるαニッケルと500°C付近で還元されるβニッケルがあり, A4-50Niの還元性と類似している。一方, KNA-1はβニッケルのみであり, α, βニッケルを有するA4-30Niとは異なった触媒であることがわかる。

TEMにより観察したKNA-1の乾燥, 焼成, 還元後の状態は各々図2~4に示すようになっている。乾燥後の状態から, 沈殿反応時にニッケルとアルミナは反応してハイドロタルサイト類似化合物(HT)が生成していることがわかる。また, HT

やまだ まさとし, おかだ さなえ, おくむら としや, ふるた あきお,

はアルミナ晶粒マ子間隙だけではなく、アルミナ粒子内にも針状粒子として生成している。このHTは焼成により、HTの形態と類似した繊維状粒子となり、球状のNiO粒子は見られない。また、還元によりこの繊維状粒子から球状のNi粒子が析出しているが、繊維状粒子の外形は残っておりNiとAl₂O₃になっていると考えられる。また、アルミナ粒子内の針状粒子も微細な球状粒子となっている。このようなKNA-1と図5に示したA4-30Niとを比較すると、NiOの状態の違いが明らかにわかる。

次に、図6に示したように、KNA-2中のNiOは球状粒子となっており、そのサイズはA4-50Niと同程度である。このようなNiOは塩基性炭酸ニッケルを焼成して得られるNiOと類似したものであることから、アルミナとのインタラクションがほとんどないと考えられる。このようにKNA-2、A4-30Ni、A4-50Niに見られるようなアルミナ粒子間隙の球状のNiO粒子が α ニッケルであり、還元等により着しくシンタリングする。一方、HTを経由して生成するNiOのようにアルミナとのインタラクションの強いNiOが β ニッケルであり、その存在する場所により2種類に分けられる。すなわち、アルミナ粒子内にありアルミナの表面に担持された β_1 ニッケルと、アルミナ粒子間隙にありHTを経由して生成する β_2 ニッケルである。還元により析出する β ニッケル粒子の大きさは、KNA-1の場合 β_1 ニッケルが20~30Å、 β_2 ニッケルが100Åくらいであり、一般的に β_1 ニッケルの方が小さい粒子になるようである。

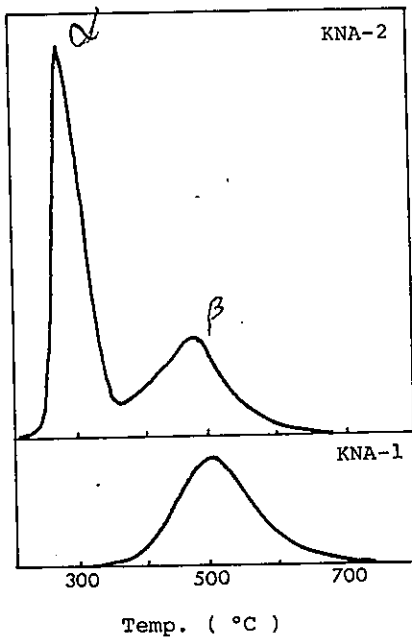


図1. 還元性状



図2. KNA-1 (乾燥後)のTEM像.

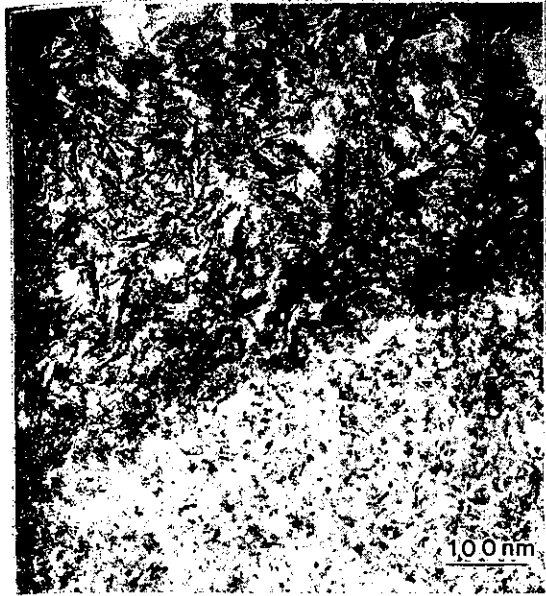


図3. KNA-1 (焼成後)のTEM像



図4. KNA-1 (500°C還元後)のTEM像

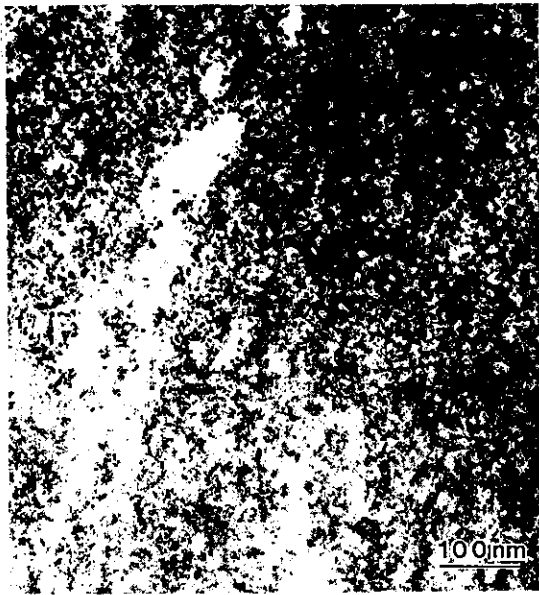


図5. JRC-A4-30Ni (焼成後)のTEM像



図6. KNA-2 (焼成後)のTEM像

3.2 吸着データ

表IにH₂吸着量, CO吸着量, およびCO吸着量とTEMから求めたNi粒子サイズを示した。図7にはカロリメーターから求めたCO吸着熱と吸着量の関係と, また, 図8には吸着熱と静止法により求めたCO吸着量との関係を示した。

表I 各触媒のH₂, CO吸着量, およびNi粒子サイズ

	還元温度 °C	H ₂ cc/g	CO cc/g	H ₂ /CO	$\bar{d}_{byCO^{(a)}}$ nm	\bar{d}_{byTEM} nm
S3-5Ni	460	0.18	1.28	0.14	8	3~60
S3-30Ni	↓	6.12	7.84	0.78	6	3~5
S3-50Ni	↓	9.18	4.82	1.91	16	4~6
A4-5Ni	↓	0.99	3.58	0.28	3	3~5
A4-30Ni	↓	4.75	測定不可 ^(b)			
A4-50Ni	↓	4.19	↓			
KNA-1	500	6.18	13.28	0.47		
KNA-2	↓	5.89	13.78	0.43		

(a) Niの還元率を100%として計算。

(b) Ni(CO)₄生成のため吸着平衡が得られない。

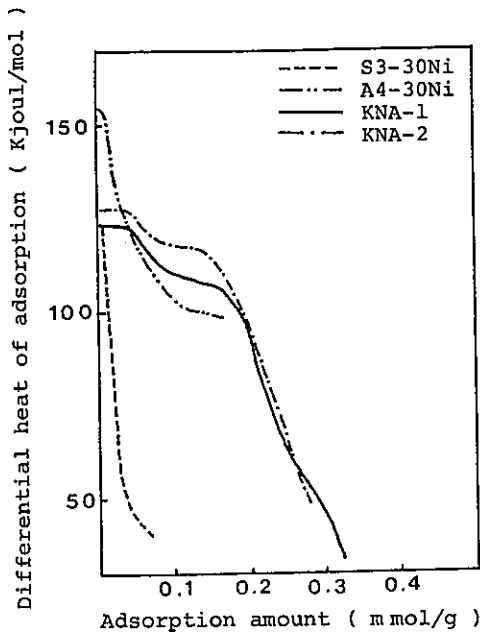


図7. CO吸着熱と吸着量の関係。

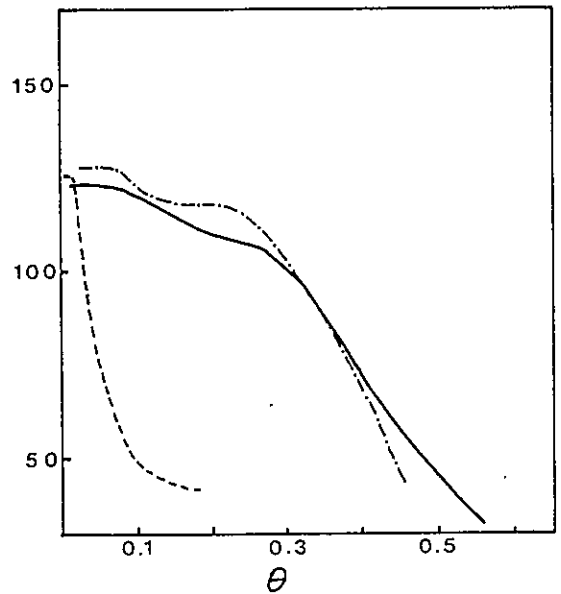


図8 CO吸着熱とθの関係

$$\theta = \frac{\text{各吸着熱に対するCO吸着量}}{\text{静止法から求めたCO吸着量}}$$

を示
、 図

TEMの結果から考えると、Ni-Si₂O₃系の種類とA4-5NiはNiの状態がほぼ単一の球状粒子であるため、吸着データとTEMの結果とある程度相関づけることができようである。ただし、S3-5Niを除いた他の触媒はいずれも難還元性であるため全てのNiが還元されているとは思えないが、還元率を100%としてCO吸着量から求めたNi粒子サイズと、TEMから求めた値は表1に示したようにほぼ近い値となる。すなわち、COの吸着に関して、触媒中において露出しているNiに対応する量だけのCOを吸着していることになる。しかしながら、右に関してはS3-5Ni、A4-5Ni中のNiはほとんど吸着しにくく、逆に、S3-30Ni、S3-50Niではむしろスピルオーバーが生じているのではないかと考えられる。

一応、Ni cont. の多いNi-Al₂O₃系の各触媒は、 β_1 、 β_2 の各ニッケルを含むため、吸着データとTEMの結果を相関づけるには、各ニッケルの定量分析が必要となり、まだ解決しなければならぬ問題が多く残されている。

II Pt系触媒

1. 対象試料

No.10 ~ No.12

2. 測定方法

超薄切片法により作製した試料を日立製H-800超高分解能電顕により観察した。

3. 結果

図9~11に各触媒のTEM像を示した。

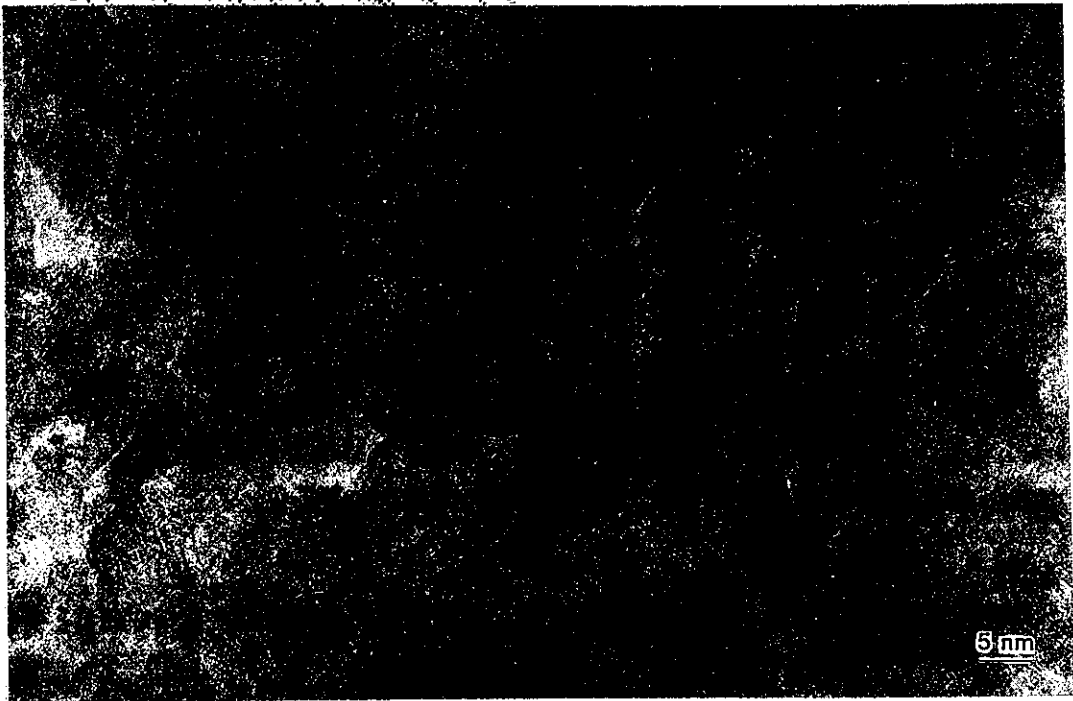


図9. No.10 JRC-A4-0.5Pt (高分散)のTEM像

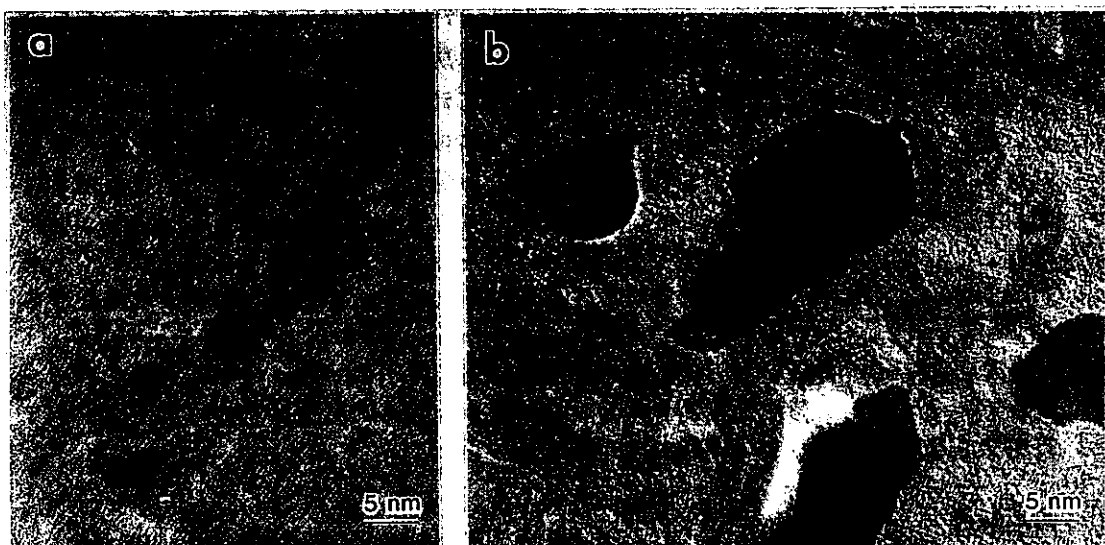


図10. No.11. JRC-A4-0.5Pt (中分散) のTEM像

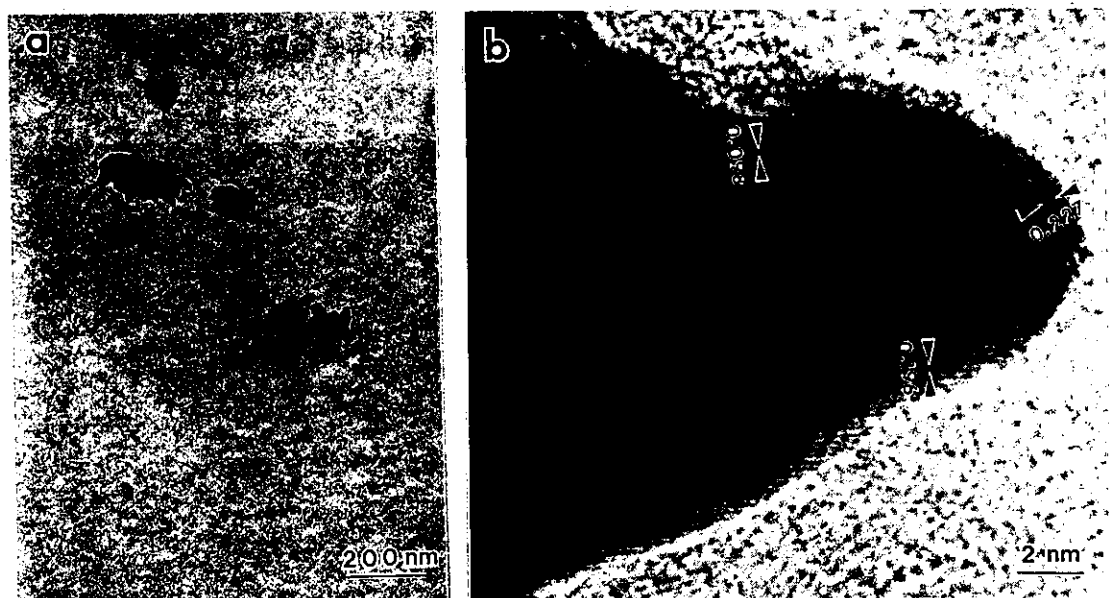


図11. No.12. JRC-A4-0.5Pt (低分散) の(a)低倍像 (b)超高分解能像

謝辞

超高分解能顕微鏡の観察にあたり日立製作所、那珂工場応用技術センターの協力を得た。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1. 山田, 岡田, 百田, 第4回参照触媒討論会資料, (1982)

1. 12 吸着COの赤外吸収スペクトル(FT-IR)

出光興産 中央研究所 赤井 芳夫

- 1 対象試料 No. 2 JRC-A4-0.5Pt, No. 6 JRC-SAL-0.5Pt
No. 9 JRC-A4-0.5Rh, No. 8 JRC-A4-0.5Pd
- 2 測定装置 日本電子製FT-IR (JIR-40X)
- 3 前処理方法 試料を乳鉢で粉砕後、20mmφディスクに成型し、in situ 縦型セルに取付ける。これを閉鎖循環系でH₂還元(400°C, 15min, 20Torr)後加熱排気(400°C, 1hrs), 室温排気(1hrs)する。この状態でバックグラウンドを測定後COを導入し、室温での吸着COスペクトルを測定する。

4 結果及び考察 表1に各金属へのCOの吸着型を示す。⁽¹⁾

(1) Pt系 (No. 2, 6) …… 図1

No. 2ではL型が主体であるが、No. 6ではB型も多い。B/L比は担体や粒径により変化すると考えられる。ここでは、両者の粒径には極端な差はない為、担体の化学的性質

の違いによると考えられる。No. 6の2227cm⁻¹のピークは排気で簡単に消失する様な弱い吸着COであり、担体への吸着COと考えられる。

表1 担持金属上のCO吸着型と波数

	Linear型(L)	Bridge型(B)	Twin型(T)
Pt	2000 ~ 2070	small	
Rh	~ 2060	~ 1900	2100, 2030
Pd	1980 ~ 2080	1800 ~ 1900	

(2) Rh系 (No. 9) …… 図3

Rh系では明らかに、L、B及びT型が認められる。排気によりL型ピークが減少する等からL型が最も弱い吸着と考えられる。

(3) Pd系 (No. 8) …… 図4

Pd系ではL、B型が認められる。同一担体であるPt系 (No. 2) やRh系 (No. 9) と比較するとB型の比率が多い。これらは文献とも良く一致する⁽¹⁾

あかい よしお

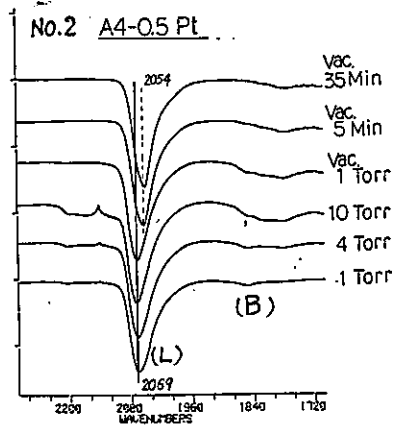


図 1

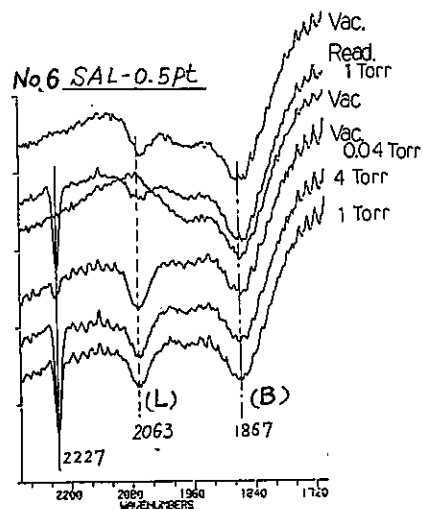


図 2

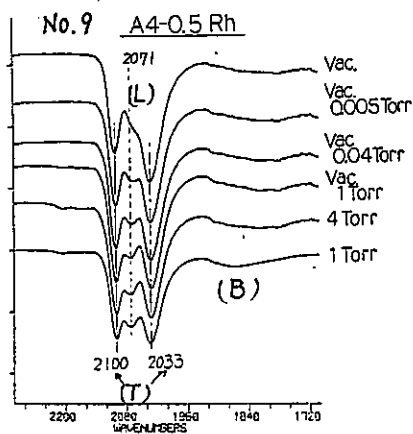


図 3

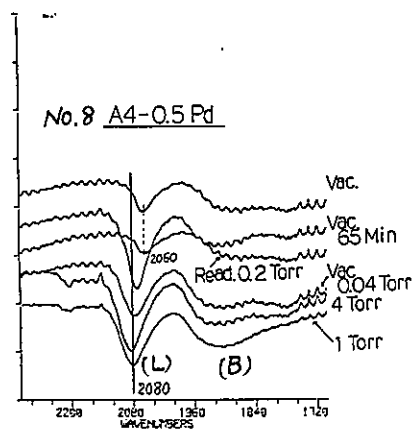


図 4

吸着COのFT-IRスペクトル

文献

- (1) 奥原, 御園生, 表面, 18, 301(1980); 奥原, 御園生, *ibid.*, 18, 357(1980)
- (2) 第2回参照触媒討論会資料 (1981)

1. 13 Ni/触媒上の吸着COの赤外吸収スペクトル

(名大工) 服部 忠, 村上 雄一

1. 試料 No. 21 JRC-A4-30Ni, No. 22 JRC-A4-50Ni,
No. 23 JRC-S3-30Ni, No. 24 JRC-S3-50Ni.

2. 装置 FT-IR (日本分光, FT/IR-3)
FT-IR用拡散反射装置(日本分光, FDR-51H)

3. 操作 1. 上記の参照触媒をそのままの形態で、系外で H₂ 流通下
530°C, 1.5h 還元
2. FDRセル中で、H₂ 流通下, 450°C, 0.5h 還元
3. 室温に放冷後、H₂ 流通下 Back Ground 測定*
4. COパルス (20 ml x 2) 注入後、同条件で 吸着試料測定*
* 積算回数 256回 (約12分)

4. 結果 Figs. 1~4
Y軸の $f(r_{\infty})$, Kubelka-Munk関数, は下記のように定義され、試料濃度, C, に比例するので、KMスペクトルは透過法の吸光度スペクトルに対応する。

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{k}{S} C$$

ただし、 k は吸収係数、 S は散乱係数である。また、 r_{∞} は反射標準に対する相対反射率であるが、ここでは (吸着試料反射率 / Back Ground 反射率) として $f(r_{\infty})$ を計算した。

吸収強度は、Ni/SiO₂ (23, 24) > Ni/Al₂O₃ (21, 22) であるが、Ni/Al₂O₃の粒径が大きいので、この結果をどの程度定量できるか不明である。

Linear/Bridge比は、Ni/SiO₂ > Ni/Al₂O₃ であり、また、金属担持量が増すと減少する傾向がある。これらは文献¹⁾の傾向と一致する。TEMの測定により、これらの触媒には free Ni が少量にあり、また、free Ni はすそやかにシンタリングすることが報告されている²⁾。Free Ni がシンタリングしてしまい、金属表面積の大部分が担体上の金属によって占められているとすれば、上述の担体効果を理解できる。

文献

- 1) 奥原, 御園生, 表面, 18, 301, 357 (1980)
- 2) 山田, 岡田, 古田, 第4回参照触媒討論会資料, p 46 (1982)

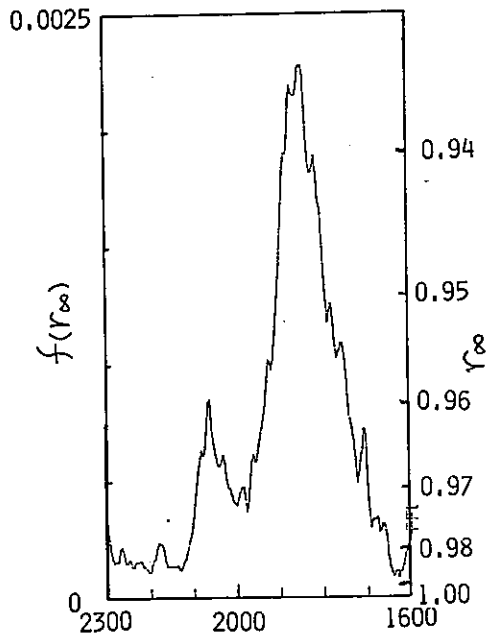


Fig. 1 No.21 JRC-A4-30Ni

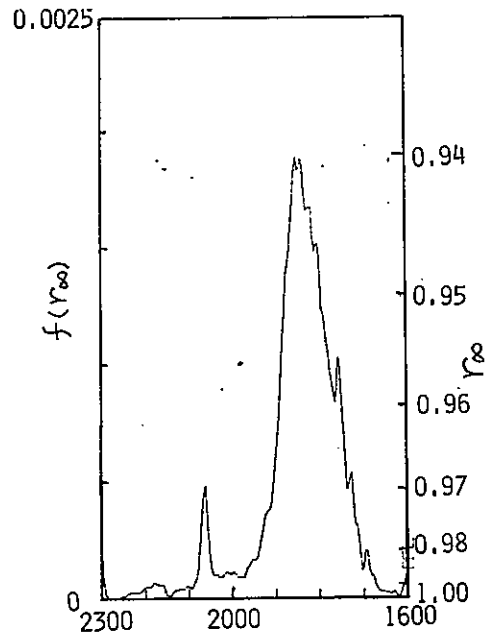


Fig. 2 No.22 JRC-A4-50Ni

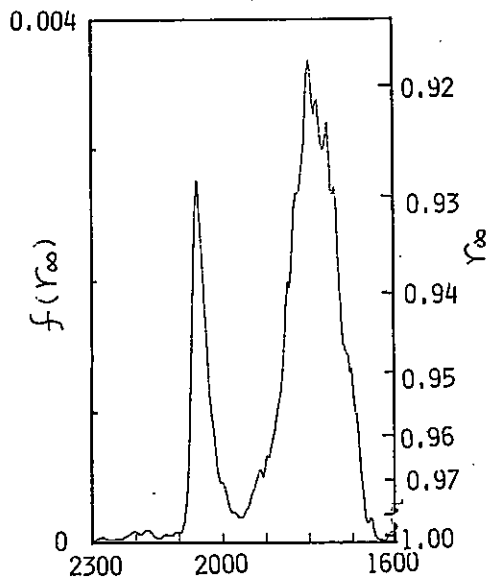


Fig. 3 No.23 JRC-S3-30Ni

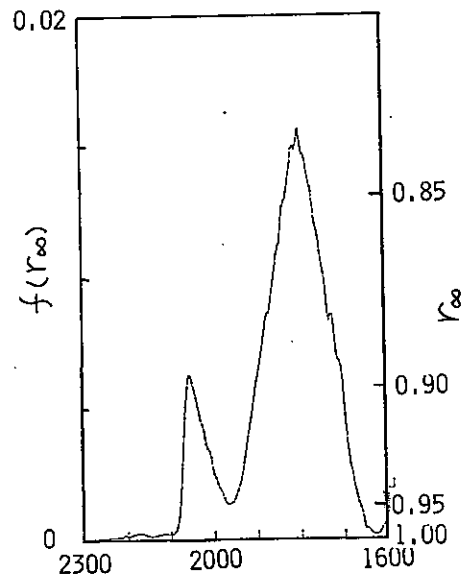


Fig. 4 No.24 JRC-S3-50Ni

1. 14 Ru, Ni 系触媒の TPD, TPR, RTD 試験

(三菱重工業, 広島研究所) ° 今井 哲也, 飯田 耕三

1. 測定試料 : Ru 系触媒 (No. 17, 18), Ni 系触媒 (No. 21, 23)

2. 測定方法及び前処理方法 :

(1) TPR 試験 < No. 21 に対象 >

① 触媒充填 -- 触媒量 10 mg を石英反応器に充填

② 前処理 -- He 気流 (15 ml/min) 中、昇温 (200°C を 30 min 保持)

③ 冷却 -- 50°C まで冷却 (約 30 min)

④ 昇温還元 -- H₂ 5% ガス (He バランス) に切り換え 50°C から 750°C まで 20 °C/min で昇温
質量分析計で M/e = 2 (H₂); M/e = 18 (H₂O) を測定

(2) CO 吸着量の測定 (バルブ法) < No. 21, 23 に対象 >

① 触媒充填 -- 触媒量 50 mg を石英反応器に充填

② 前処理 -- H₂ 気流 (100 ml/min) 中、昇温 (所定温度を 30 min 保持)

③ 冷却 -- Ar 気流 (35 ml/min) に切り換え室温まで冷却 (約 15 min)

④ CO バルブ -- 室温下で純 CO ガス 1 ml を 4 回バルブ < TCD を検出 >

⑤ CO 吸着量の計算 -- 最後の 2 回のバルブの面積の平均値を CO 導入量として吸着量を計算

(3) CO の TPD, RTD 試験 < No. 17, 18 対象 >

① 触媒充填 -- 触媒量 50 mg を石英反応器に充填

② 前処理 -- H₂ 気流 (20 ml/min) 中、昇温 (450°C を 30 min 保持)

③ 冷却 -- (i) TPD 試験: He に切り換え冷却
(ii) RTD 試験: H₂ のまま冷却

いまい てつや, いだ こうぞう

④ CO 10ルズ -- 100°C で純 CO ガス 15μl を 4回10ルズ (MANJで検出)

⑤ 昇温 -- 100°C から 750°C まで 20°C/min で昇温 (MANJで検出)

(i) TPR試験: M/E = 28 (CO), 44 (CO₂) を判定
(ii) RTD試験: M/E = 15 (CH₄), 27 (C₂), 43 (C₃) を判定

3. 判定結果

NiO 担着触媒 (NO. 21) の TPR 試験結果を 図1 に、また CO 吸着量の H₂ 還元温度による影響 (NO. 21, 22) を 図2 にまとめた。

Ru 担持触媒 (NO. 17, 18) 比較として金属 Ru の CO 吸着 TPR, RTD 試験結果を 図3 にまとめた。

4. 考察

(1) 第4回討論会で判定方法又は判定者によつて誤差の大きかった NiO 担着触媒について、触媒の還元特性を把握するため、H₂ 気流中で TPR 試験を行った。この結果、図1 のように 330~350°C と 500°C に還元ピークがあることが確認された。

上記結果をもとに、H₂ 還元温度を変えて CO 吸着量の測定を行ったところ、図2 のように、450°C で還元した場合が最も分散性が低く、550°C で還元した場合には、分散性が低くなることがわかった。TPR の試験結果からは 550°C 以上の還元した方が還元がより進行していることが推定されるわけであるが、昇温で還元することは、Ni シンタリングも同時に進行しているものと考えられる。

(2) Ru 担持触媒は、どの担体の種類によらず MJI 効果を受け、特に CO の水素化反応に対し興味ある挙動を示すことが報告されている。この観点にたち、CO 吸着 TPR, RTD 試験を行った。この結果、図3 のように Al₂O₃ 又は SiO₂ に担持した Ru は昇温に伴って CO よりも CO₂ が多く脱離している。このことはこれらの触媒上への CO の吸着は強力であり、C-O 結合が解離しメタルがカーバイド化するのと同時に CO が不均化によつて CO₂ となるものと思われる。金属 Ru での TPR 結果も類似しており、Al₂O₃ 及び SiO₂ 上の Ru は、金属 Ru の状態に近いことが推定される。また、CO₂ の生成ピークは、金属 Ru, Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂ の順に昇温側に移行することがわかった。

一方、上記触媒は CO の水素化反応に用いた場合、殆んどメタンしか生成しない触媒であるが、これらを対象に CO 吸着 RTD 試験を行った。この結果、図3 のように、吸着 CO は H₂ 気流中で殆んどメタンとなって脱離することがわかった。また、図4 に示しているが、同じ Ru 担持触媒でも、C₁ よりも C₂ 以上の炭化水素を多く生成する触媒は、RTD 試験において上記触媒よりも C₂ 以上の生成割合が多かった。さらに、この触媒の CO 吸着 TPR 試験では、昇温に伴ってほとんど CO が脱離し、CO₂ の生成はほとんどなかった。このことは CO の水素化反応においてカーボン数が多い炭化水素生成物を得るためには、あまり強く CO を吸着していない触媒の方が有利であることを示唆している。

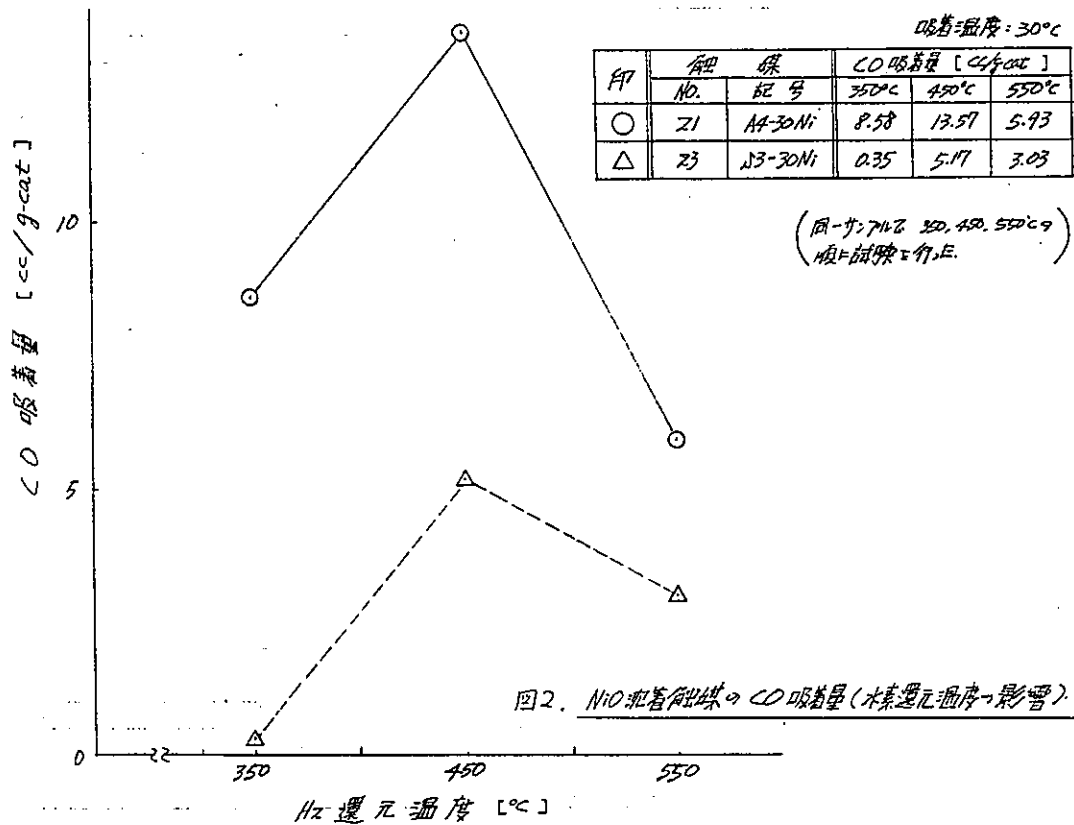
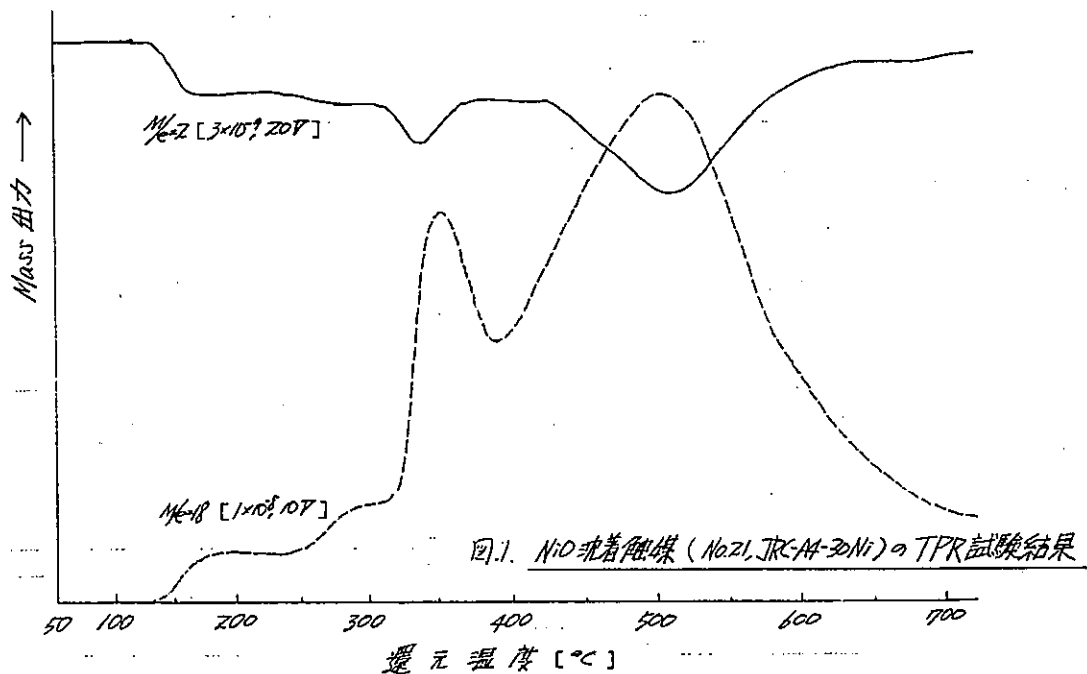
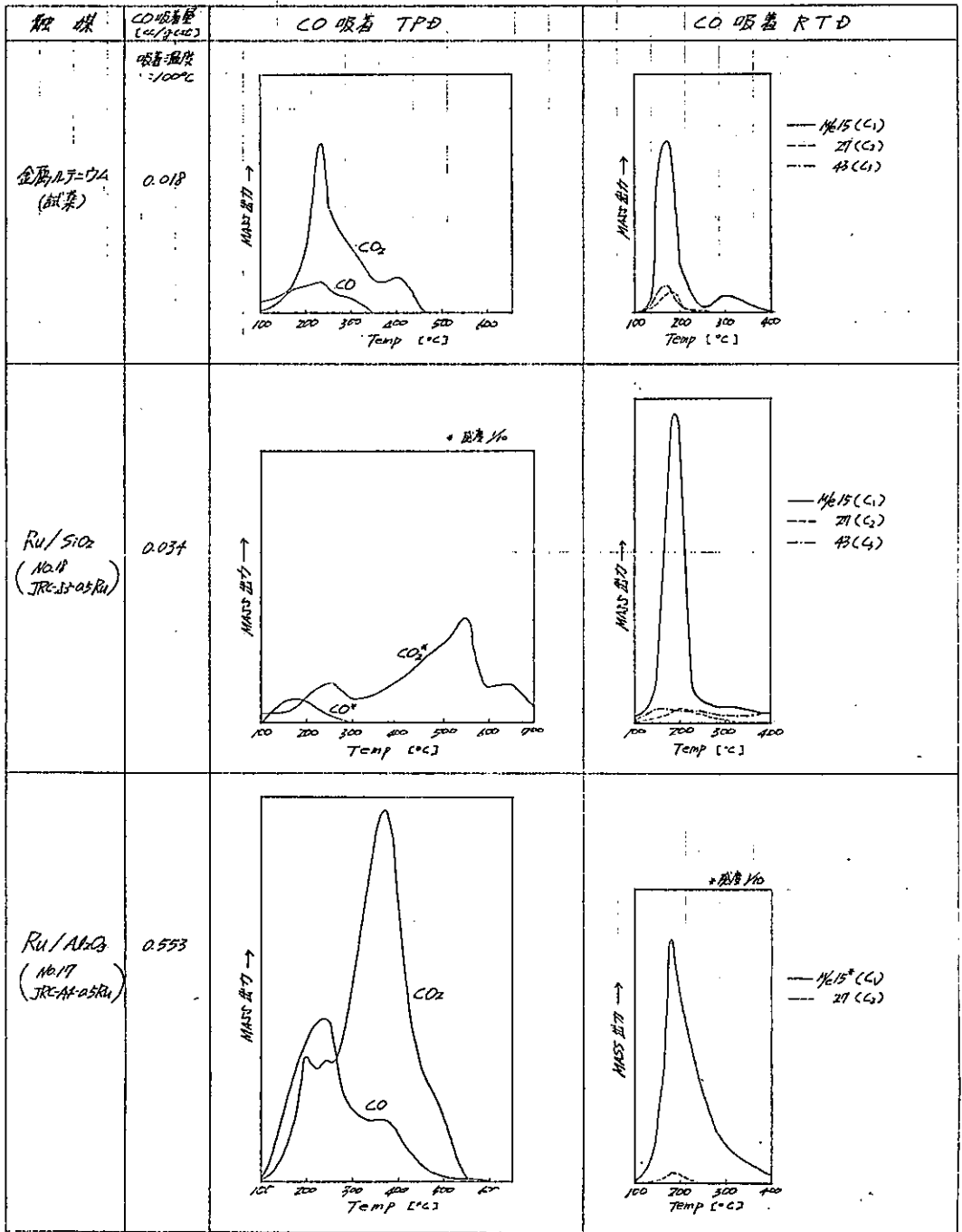


図3. Ru担持触媒のCO吸着TPD, RTD試験



1. 15 酸溶液中におけるアルミナ担持金属参照触媒上での
シス-2-ブテン水素化反応
(北文理) ○中野康子, 嶋津克明, 喜多英明

これまで、担持金属参照触媒を使用して、酸溶液中における1,3-ブタジエンの水素化反応について調べてきたが、オレフィンの水素化反応はほとんど行なっていなかった。今回はこれら担持金属触媒のオレフィン水素化能を調べる目的でシス-2-ブテンの水素化反応を行なったのでその結果を報告する。

実験)

1 触媒の前処理

- a) 参照触媒; 250°Cで1h還元後、溶液中にけん濁させ、液中で約1.0cmHgの D_2 により還元後(707- β 電極により判定)、標記の反応を行なった。
- b) 当研究室で調製したAL04-0.5Pt lot 2 (H_2PtCl_6 水溶液を、スラリー状のAL04によく拡ばしなから担持させ、110°Cで乾燥後、空气中400°Cで3h焼成したもの); a)と同じ前処理を行なった。250°C, 1hの H_2 還元後の分散度は O_2 - H_2 法によると0.44。

2 反応および分析

触媒約0.1gを約40ccの0.5M D_2SO_4 (D_2O soln.)中にけん濁し、上記の前処理後、シス-2-ブテン約2cmHg, D_2 約0.8cmHg, He 75cmHgの混合気体を溶液を通して循環させ反応を行なった。循環系の容積は約240cc, 反応温度 $20 \pm 1^\circ C$, 反応時間30~60分。転化率10~15%で反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフにより分取後、それぞれのD分布を質量分析により測定した。反応中、けん濁触媒の電位を707- β 電極により追跡した。

結果および考察)

1 0.5M D_2SO_4 溶液の電気化学的処理の影響

本実験では重硫酸溶液を回収して蒸留後 D_2O を再使用している。1,3-ブタジエン水素化の場合に、くり返し使用した溶液中での反応ではブタン選択率およびH/D交換度の減少がみられる。¹⁾ 溶液中の不純物の影響と思われるため、溶液の前処理の効果について検討した。触媒はJRC-A4-0.5Pt(1)を使用した。溶液の処理には白金黒付白金を使用し、以下の三種の処理を行なった。

- i) 陽分極 : 約1mAの陽分極電流で約6時間。
- ii) 陰分極 : 約-1mAの陰分極電流で約15時間。
- iii) 両分極 : i)にひき続きii)を行なった。

その結果、溶液の前処理の有無は反応速度にはほとんど影響を与えず、また選択性もほとんど変化しなかった(表I)。

しかし、重水素交換には大きな差がみられた。図1(a)は処理iii)の溶液中での代表例であり、この結果は、陽分極、陰分極のいずれか一方の処理をした場合も再現された。

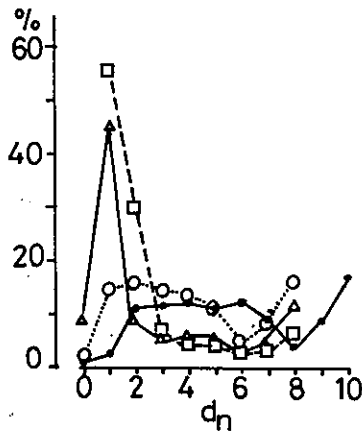
なかのやすこ, しづかつあき, きらひであき

表I 溶液の電気化学的処理の影響

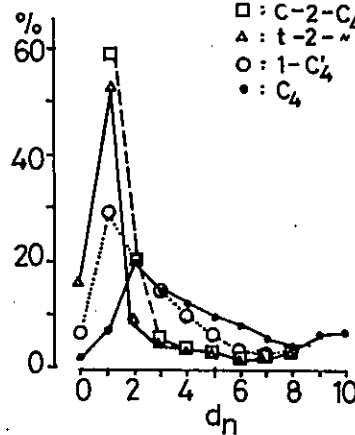
	反応速度 ($\text{mol/cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{min}$)	選択性 (%)			転化率 (%)
		n-ブタン	1-ブタン	t-2-ブタン	
陽分極のみ	9.35×10^{-6}	84.5	2.1	13.4	24.4
陰分極のみ	1.19×10^{-5}	82.7	2.3	15.0	13.5
両分極	1.26×10^{-5}	83.0	2.9	14.1	11.1
未処理	9.93×10^{-6}	79.4	2.4	20.2	13.1

これに対し未処理の溶液では、図1(b)のようにH/D交換に明らかなる減少が認められた。iii)の処理後の白金電極表面をXPSおよびESCAにより調べたが、処

Fig.1 (a) pretreated



(b) non-treated



理前の表面との差は明確ではなく、不純物については今のところ明らかではない。以下の全ての実験では10の処理を行なった。

2 速度式

P_D, P_C を D_2 および シス-2-ブタンの分圧とすると、けん濁触媒上の速度式は、 $v = \frac{k_0 k_c P_D P_C}{k_0 P_D + k_c P_C}$ (1) で表わされる。 k_0, k_c は定数で k_c/k_0 は 2^{23} でそれぞれの溶解度比に一致する。本実験条件下では $v \approx k_0 P_D$ (2) と近似され、 D_2 の拡散が律速である。このことは反応中の電位からも確かめられる。

3 速度定数

(2)式の速度定数を表IIに示す。

表 II

金属白金の活性の若干大きめであるが有意的な分散効果を認めない。他の参照触媒については現在実験を続行中である。	触媒	反応速度 ($\text{mol/cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{min}$)	選択性 (%)			転化率 (%)
			n-ブタン	1-ブタン	t-2-ブタン	
	JRC-A4-0.5Pt(1)	1.26×10^{-5}	83.0	2.9	14.1	11.1
	JRC-A4-0.5Pt(3)	1.08×10^{-5}	82.6	3.0	16.4	9.5
	ALD4-0.5Pt 1st	6.58×10^{-6} (0.97×10^{-9})	79.8	4.4	24.6	12.2
	金属白金	(3.94×10^{-9})	82.3	1.5	16.2	13.9

()内の数字は $\text{mol/cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^2$

4 選択性

分散触媒では、水素化生成物であるn-ブタンが約80%生成し、異性化生成物の1-ブタン：トランス-2-ブタン比は6~10であった。この傾向は金属白金にも共通である。従って、シス-2-ブタンの水素化における選択性は分散度によるのではないと考えられる。

5 重水素交換

白金触媒では重水素交換がすみやかに進行し、JRC-A4-0.5Pt (1),(3), ALO4-0.5Pt (1)2, 金属白金いずれの場合も図1(a)で示したD分布が得られた。分布のパターンを要約すると、*n*-ブテンは $d_2 \sim d_6$ にかけてアロードなピークと d_0 に極大をもつN型、1-ブテンは $d_1 \sim d_6$ および d_0 に極大をもつN型、トランス-2-ブテンは d_1, d_2 に2つの極大をもつが更に $d_4 \sim d_6$ にかけて小さな山を有するW型である。以上のように異性化生成物のD分布は1-ブテンの方はN型であり、トランス-2-ブテンの方はW型とそれぞれ異なっている。これらの反応機構については現在検討中である。

それぞれのPt触媒での重水素交換の量D.N. (deuterium number, 1分子当りの平均水素交換数)を表Ⅲにまとめた。重水素交換の程度は未処理の溶液と使用した場合に大きく減少する。参照触媒をみると、分散度が悪い方が低く、また金属白金はAL04-0.5Pt (1)2よりもD.N.が低い。全体的にみると分散度とD.N.との関連だけは同様である。

表Ⅲ

触媒	<i>n</i> -ブテン	1-ブテン	2-ブテン	還元率(%)
JRC-A4-0.5Pt (1)	5.8	4.0	2.9	10~25
* "	4.6	2.7	1.9	13.1
JRC-A4-0.5Pt (3)	5.6	3.1	2.7	9.5
AL04-0.5Pt (1)2	6.2	4.4	3.3	12.2
金属白金	6.1	3.3	2.5	12.6

* は溶液未処理

- (1) 喜多英明, 嶋津克明, 第3回参照触媒討論会資料, P2 (1981).
 2) H. Kita, N. Kubota and K. Shimazu, *Electrochimica Acta*, 26, 1185 (1981).

電極は monitor されている。

Pt の sintering は無いだろう。

1. 16 参照アルミナ担持白金触媒によるプロパン酸化反応

—ヒステリシス現象および分散度依存性—

国森公夫、伊藤伸一、内島俊雄 (筑波大学、物質工学系)

1. 担持金属触媒の反応活性における金属粒径依存性の問題は、触媒調製法の最適化と関連してきわめて重要な基礎的課題である。内島⁹⁾らは、Pt/Al₂O₃触媒によるC₃H₈酸化反応において、比活性がPt粒径の増大とともにほぼ比例的に増加するという顕著な粒径依存性を認めた。さらに、反応ガス中の高温処理(活性化熱処理)により、活性がいちじるしく上昇することも見出した。本研究では、参照Pt/Al₂O₃触媒について、粒径効果および活性化熱処理効果について系統的に検討することを目的とした。

2. 一連の参照Pt/Al₂O₃触媒(No.1~3, No.10~14)およびALO-2を担体としたPt触媒(表1参照)、さらに、シリカおよびシリカアルミナ担持触媒など(No.4~No.7)について検討した。C₃H₈酸化反応は、通常の固定床流通式接触反応装置を用いて行った。反応ガス組成は、C₃H₈ 1.0%、O₂ 38.0%およびN₂ 61.0%であり、通常的气体流量は80 ml/min、触媒重量は0.2gであった。ガスクロマトグラフにより、C₃H₈と生成CO₂を分離定量した。反応速度を算出する場合には、転化率10%以下のデータを用い、微分反応器の取り扱いで行った。さらに、H₂吸着量の測定データ(文献(2)と第4回参照触媒討論会資料)を用いTurnover frequency (T.F.)を計算した。平均Pt粒径(Å)は、H₂吸着量(H/Pt=D)から次式²⁾により算出した。
$$\bar{d}_{Pt} = 11.35/D$$

3. 触媒No.2 (0.5 wt% Pt/ALO-4)における反応温度に対する転化率の測定例を図1、図2に示す。反応ガス中で温度を上げ、450°Cで15時間保持後、反応温度を下けると図1(a)のようなヒステリシス曲線になった。さらに、同様な測定を行うと低温側(高活性側)に収れんしながらヒステリシスは小さくなっていく(図1(b))。この現象を確認するために再度、同じLot(No.2)のfresh触媒について、反応ガス中450°C処理を5時間行った測定結果を図2(a)に示す。さらに続いて測定を行うと、図2(b)のようにヒステリシスは観測されず、図1(b)または図2(a)の低温側曲線と一致するデータが得られた。一連の参照Pt/Al₂O₃触媒について同様に検討した結果、3~5時間の反応ガス中450°C処理でヒステリシスがなくなり、安定な定常活性を示すことがわかった。このような「活性化熱処理」を受けた触媒は、温度を下げて数日後活性を調べても、ヒステリシス現象は観測されず、再現性良く、高活性状態を示す。また、Clを含まない触媒(D,E)では最初から安定な高活性状態を示した。以上の結果は、残存Clの効果を描したPt/Al₂O₃(氷沢化学、Neobead C)の研究¹⁾と大変良く一致する。興味あることに、空気中600°C~750°Cで処理した触媒(No.11, 12, 14およびG)でも、小さくなる傾向はあるが、依然大きなヒステリシス現象を示す。また、シリカ、シリカアルミナ、セオライトを担体としたPt触媒(No.4~7)ではヒステリシス現象は観測されなかった。以上の結果から、Pt-Cl-Al₂O₃の系に特有な現象であることが示唆される。

各触媒において、活性化熱処理後の反応速度を測定しArrheniusプロットのデータを得た。図3に、200°CでのT.F.(sec)のPt粒径依存性を整理した。高分散触媒ではばらつきが認められるが、Pt粒径が大きいかほど比活性が増加するという前の研究⁹⁾と一致する結果が得られた。以上のような分散度効果ならびにヒステリシス現象の原因について、今後さらに検討する必要がある。

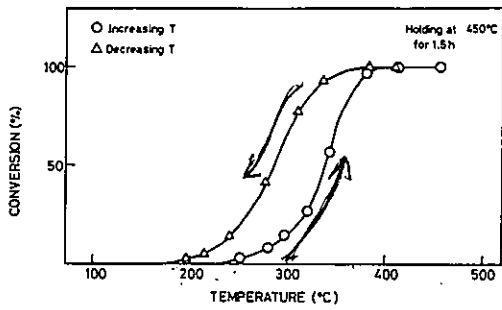


図1 (a)

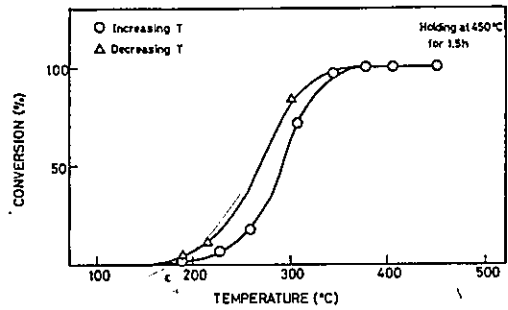


図1 (b)

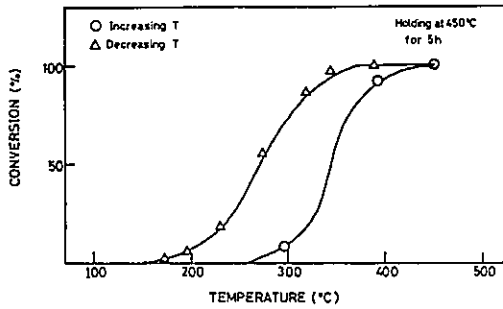


図2 (a)

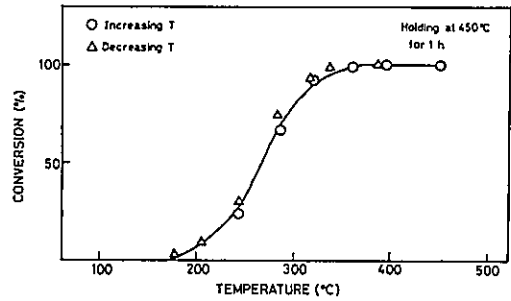


図2 (b)

図1および図2. 触媒No.2におけるプロパン酸化活性

表1. Pt/ALO-2 触媒の調製と H₂ 吸着量 (H/Pt)²⁾

触媒	出発塩	担持率 (wt%)	H/Pt
D	[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	0.58	1.06
E	同上 ^{b)}	0.58	0.023
G	H ₂ Pt Cl ₆ ^{c)}	5.0	0.066

a) 既報²⁾と同様に、450°C O₂処理、300°C H₂処理、450°C真空

脱気後、室温にて測定した。H/Ptは、吸着H原子数/全Pt原子数

b) D E 750°C 3hr 空气中焼成

c) 含浸、還元後、750°C 3hr 空气中焼成

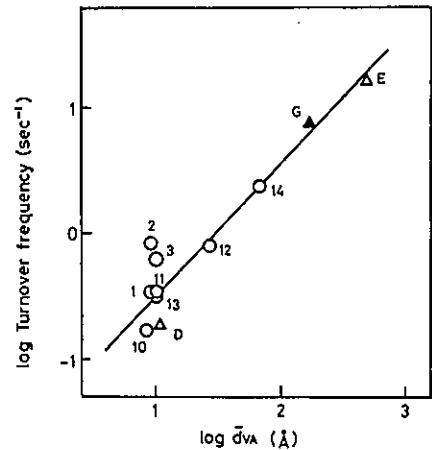


図3. Pt粒子径と200°Cにおける比活性(T.F.)の関係

1) 所蔵生, 堀和美, 柳良緒, 内島俊雄, 米田幸夫, 日本化学会誌 1979 (12), 1646 (1979).

2) K. kunimori, T. Uchijima, M. Yamada, H. Matsumoto, T. Hattori, Y. Murakami, Applied Catalysis, 4, 67C (1982).

2. アルミナ

Catalyst Mark	Alumina ^a JRC-ALO-1	Alumina ^b JRC-ALO-2	Alumina ^c JRC-ALO-3	Alumina ^d JRC-ALO-4	Alumina ^e JRC-ALO-5
Composition (wt%)					
Ig. loss	4.1				
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03	0.01	0.01	0.68
SiO ₂	0.03	0.22	0.01	0.01	
Na ₂ O	0.03	0.04	0.3	0.01	0.02
TiO ₂			0.01		
S ^f	0.05	2.00	N.D.	N.D.	0.57
Pore volume (cm ³ /g)	0.67	0.72	0.51	0.66	0.41
Surface area (m ² /g) ^g	176	298	128	174	253
Remarks	η,γ-Al ₂ O ₃ ^h	η-Al ₂ O ₃ ^h	γ-Al ₂ O ₃ ⁱ	γ-Al ₂ O ₃ ⁱ	η,γ-Al ₂ O ₃ ^h

^a: prepared by tableting gibbsite produced by Bayer's Process and by calcinating at 973 K. ^b: prepared by washing precipitate from sodium aluminate and aluminum sulfate and by calcinating at 723 K. ^c: prepared by tableting and calcinating powders of χ,ρ-aluminas and gibbsite to form γ-alumina and by calcinating again at 973 K. ^d: prepared by tableting and calcinating boemite powders to form γ-alumina and by calcinating again at 973 K. ^e: prepared by drying desulfated aluminum hydrogel produced from aluminum sulfate and by calcinating at 823~873K. ^f: measured by N. Nojiri, M. Nakashima and N. Ii (Mitsubishi Petrochem., ref. 3). ^g: Surface areas of ALO-1~ALO-5 were determined by the project mentioned below. ^h: determined from XRD patterns by K. Mukaida (Muroran Inst. Tech., ref. 1). The other data were given by the makers.

2.1 アルミナの微細構造の観察

日揮・衣浦研究所

山田正年, 古田昭男

オ三回参照触媒討論会で, JRC-ALO-1 から JRC-ALO-5 の 5 種類のアルミナについて, 電顕により観察した結果を報告した。その後, 電顕試料作製法を改良して, 従来の懸濁法に替り, 現在では超薄切片法が主流になりつつある⁽¹⁾。その超薄切片法により, アルミナ参照触媒を観察したところ, 従来法ではフリーアにできなかった出発原料, および, 調製法によりアルミナの微細構造に大きな違いが生じていることが判明した。

1. 方法

日立製 H700H 型分析電顕 (分解能 0.2 nm) を用い, 加速電圧 200 kV にて観察した。電顕試料の作製は超薄切片法により行った⁽²⁾。

2. 結果

2.1. JRC-ALO-1

図1に示したように, 4~8 nm の微細な粒子が規則的に凝集したその外周部を, 200~500 nm の厚さの繊維状粒子がランダムに凝集した層が被い, 数ミクロンの形骸粒子と形成している。この形骸はジアサイト粒子の外形と同じであり, ジアサイトがトアルミナに転移した後もその外形が残っていることがわかる。

また, 微細粒子の凝集部分を異なる方向から観察すると, 図2-a, b に示したように各々, 顆粒状に見えたり, 規則的な方向にそろった細長い粒子に見えたりする。これは微細粒子の形態が円柱状であり, さらに, そのらの凝集が各結晶面にそって配列しているためである。なお, このことは電子線回折の結果からも裏付けられている。

2.2. JRC-ALO-2

本アルミナは 60 μm 位に造粒された粒子であり, その外表部付近を観察した図3に見られるように, 数百 nm 位の大きさの粒子が粗に充填されており, 同程度の大きさのマクロポアを形成している。この一部をさらに拡大した図4によると, 数百 nm の粒子は繊維状粒子 (短軸: 1~2 nm, 長軸: 20~30 nm) が凝集してできたものであることがわかる。

すなわち, 本アルミナの微細構造は, 繊維状粒子が凝集してできる数 nm のミクロポアと, 上記のマクロポアからなっている。このことは細孔分布の結果⁽³⁾ が 2 つのピークを持つことと一致している。

2.3. JRC-ALO-3

本アルミナは JRC-ALO-1 と同様ジアサイトを活性化処理して調製されたアルミナであるため, 基本的な構造は図5に示すように図1と類似しており, 円柱状粒子と繊維状粒

やまだ まさとし, ふるた あさお

子からなっていることがわかる。ただし、本アルミナの方がジアサイトの形態を強く残しており、原料のジアサイトの違いが影響しているものと考えられる。また、図6に示したように、繊維状粒子の大きさはJRC-ALO-1と同程度であるが、円柱状粒子の方は7~10 nmの径をもちやや大きめである。

2.4. JRC-ALO-4.

図7に示したように、本アルミナの一次粒子は短軸が10 nm位、長軸が20~40 nm位と比較的均一な形態をもっている。そのため、それらが凝集して形成されるミクロポアは他のアルミナに較べてかなりシャープな分布をもつアルミナである。

2.5. JRC-ALO-5.

本アルミナは100~300 nmの球状に造粒された粒子であり、その外表部付近は図8に見られるように二層構造をもっていることがわかる。造粒粒子内部はJRC-ALO-2に見られたようなマクロポアは見え、繊維状粒子が均等に凝集した状態となっている。また、繊維状粒子のサイズは図9に示したようにJRC-ALO-2と較べるといくぶん大きめの粒子である。一応、外表部は全く形態のアルミナからなっている。電子線回折によると、この部分は繊維状粒子と同じ結晶の γ -アルミナであるが、結晶が非常に良く発達していることが確認される。さらに、このようなアルミナは造粒粒子の外表面全体をおおっていることから、球状に造粒するとき外表面のみがなんらかの影響を受け結晶成長が生じたものと考えられる。

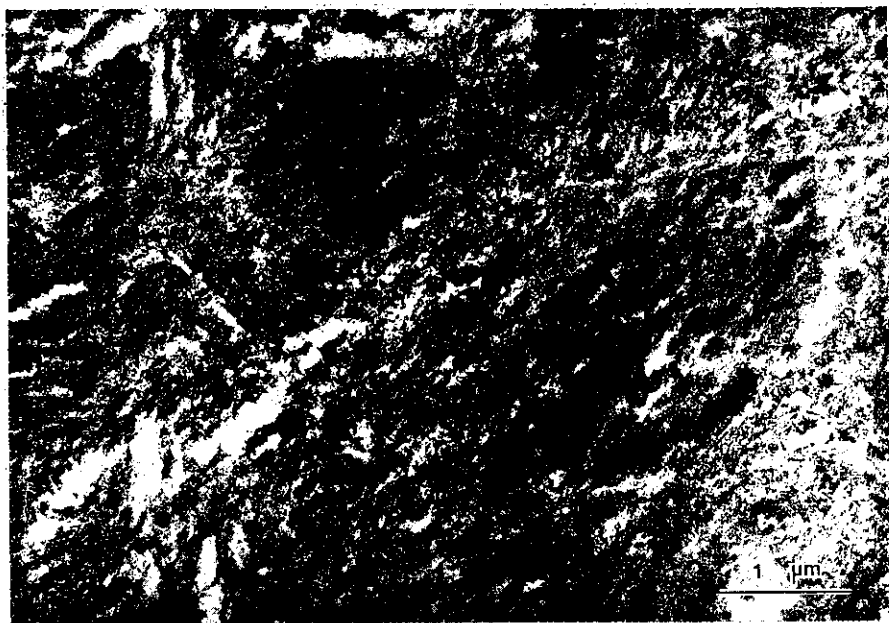


図.1. JRC-ALO-1のTEM像

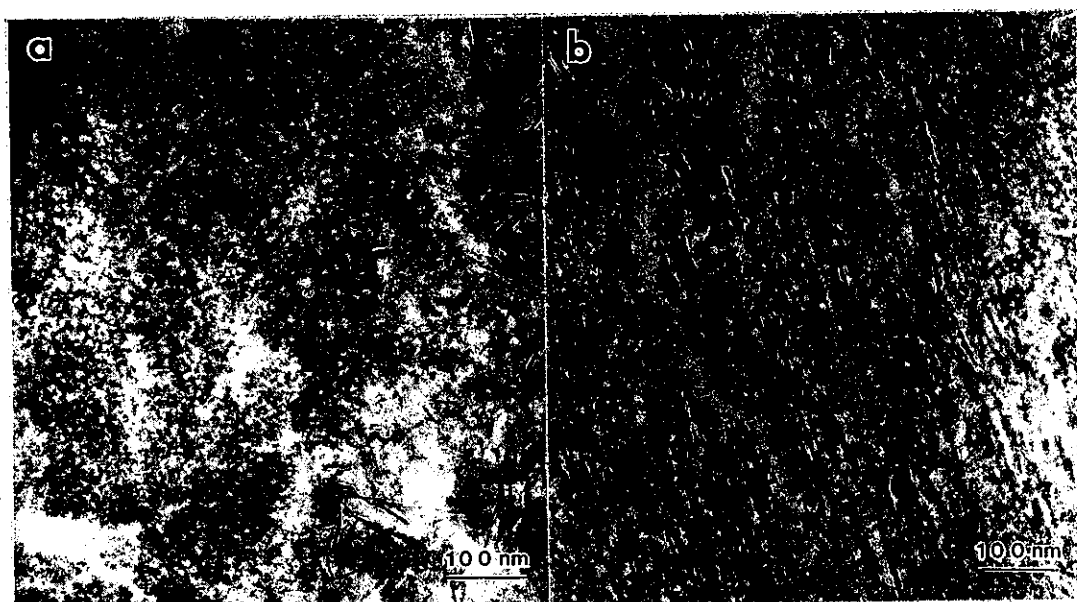


図.2. JRC-ALO-1 の円柱状粒子凝集部分を各々 (a) (010)面, および, (b) (100)面
あるいは (001)面に垂直方向から見たTEM像

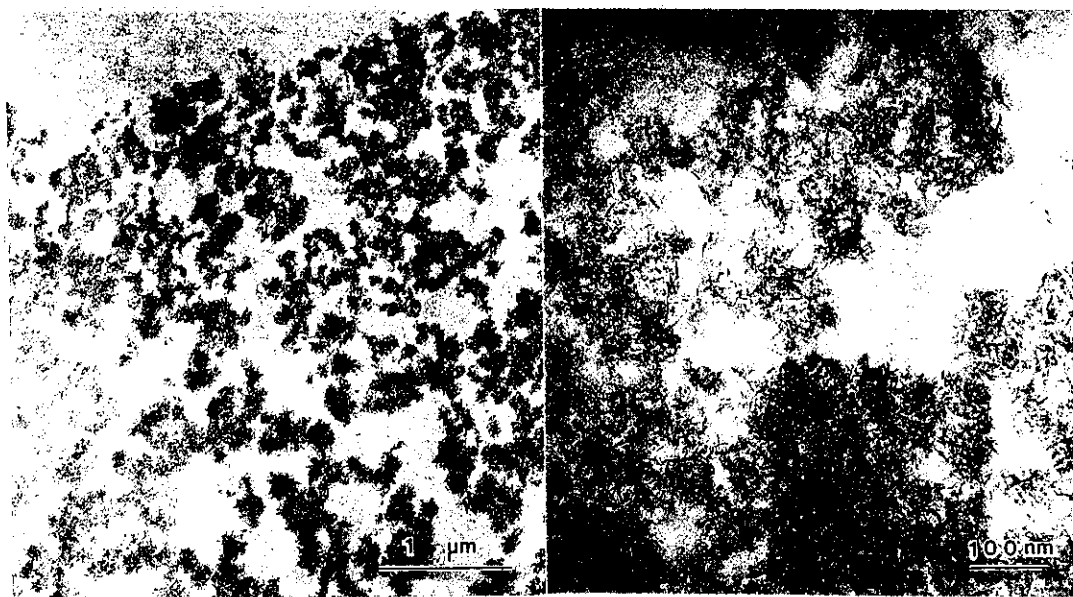


図.3. JRC-ALO-2のTEM像 (低倍)

図.4. JRC-ALO-2のTEM像 (高倍)

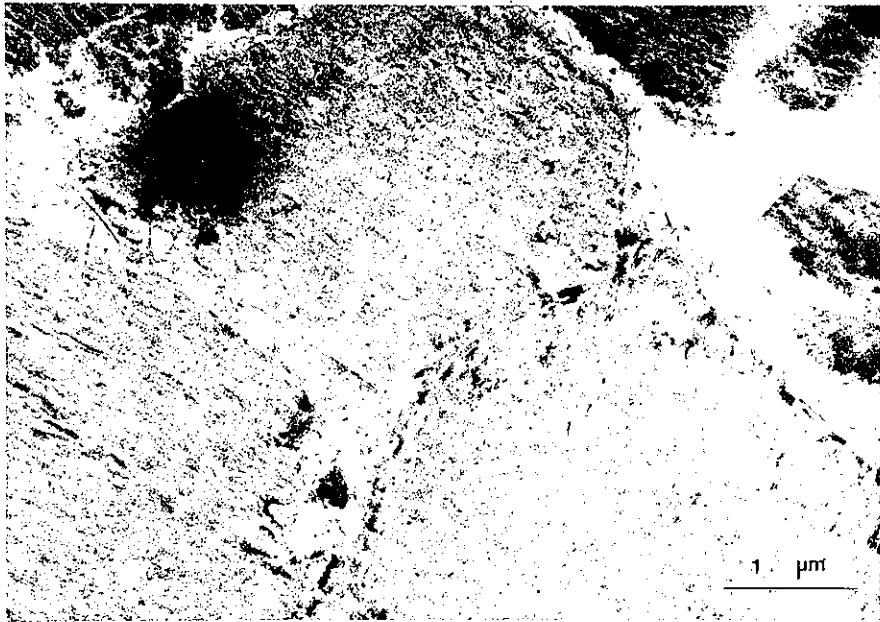


図5. JRC-ALO-3のTEM像(低倍)



図6. JRC-ALO-3のTEM像(高倍)

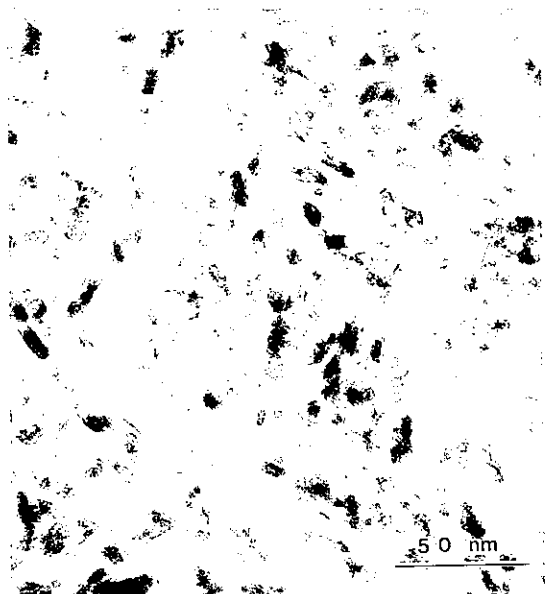


図7. JRC-ALO-4のTEM像

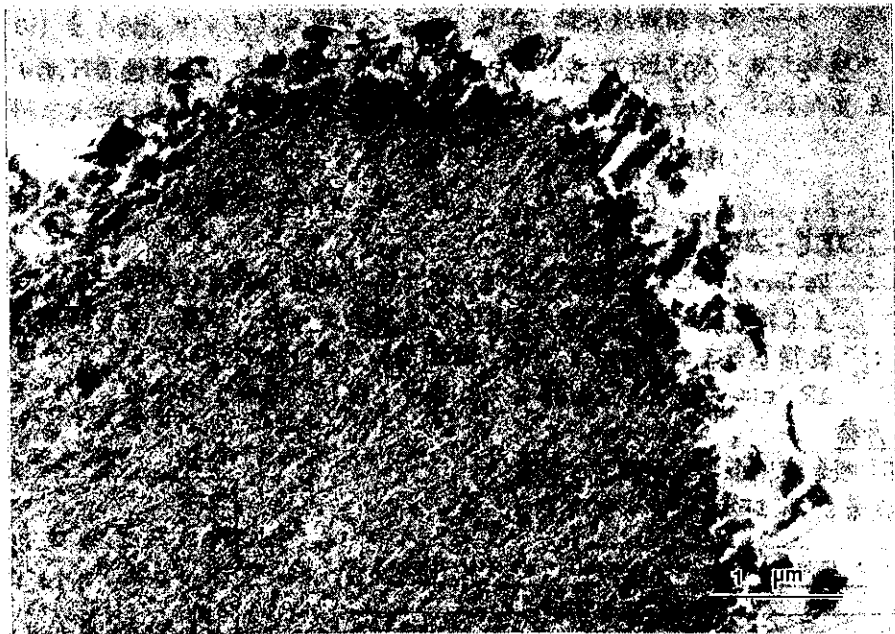


図8. JRC-ALO-5 のTEM像 (低倍)

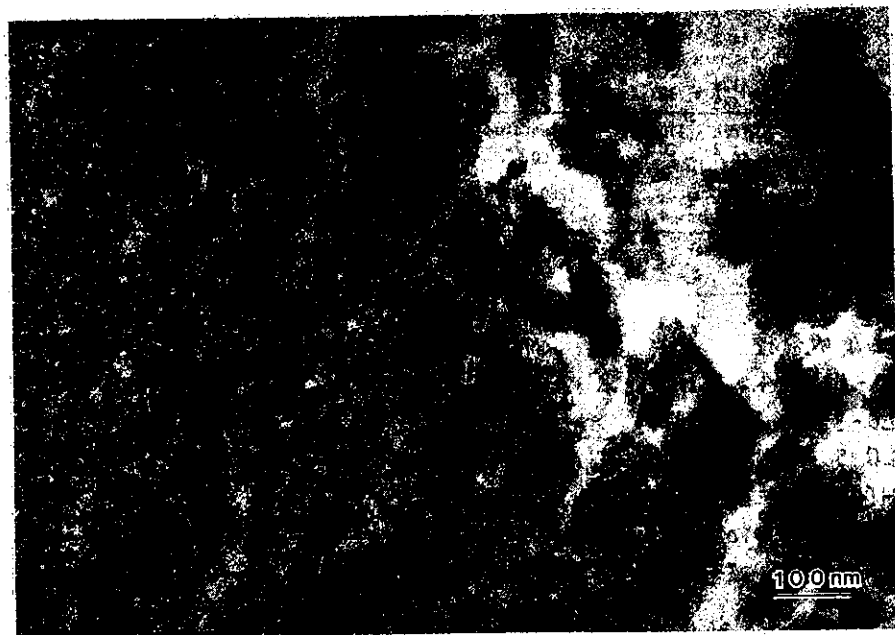


図9. JRC-ALO-5 のTEM像 (高倍)

3. 参考文献

- (1) 例えば. Aline Aurox, *Applied cat.* 6, 95 (1983)
- (2) 山田, 古田, 松岡, *日化.* 5, 743, (1983)
- (3) 参照触媒委員会, *触媒*, 22, 115, (1980)

2.2 CO₂-IR法によるアルミナ表面塩基質(塩基性OHサイト)の強度分布測定, および酸・塩基特性と2-ブタノール脱水活性の定量的相関関係

(東大・工) 武 総一郎・中長健二

試料: JRC-ALO-1 ~ 5

測定法: 70 Torr の CO₂ と室温 (20°C) で 1 分接触後, および脱離温度 (Td) をかえて, 1 分排気後の IR スペクトルより, 塩基質の型・強度・量を評価.

処理法: 乾燥 O₂ 気流中 450°C で 12 分, 湿潤 O₂ 気流中 150°C で 0.5 分 前処理, IR セル中にて, 400°C で 2 分排気 (~10⁻⁵ Torr) 活性化.

結果と考察

1. CO₂ 吸着種 (塩基質の型) の同定¹⁾

a. 吸着 CO₂ の IR スペクトル (図 1, 表 1)

Table 1. IR-bands of CO₂ adsorbed on aluminas after evac. at 293 K.

		absorption bands/cm ⁻¹					
ALO-1	3605 1644						
ALO-2	1480 1241	1455*	1765				
ALO-4							
ALO-3	3605; 1650; 1480*	1240	1450	1760	1322 1603		
ALO-5	3508 1645	1422	1760		1270 1677	1710	
T _{dis.} K	473-523	413- 443	383	473	383	443	
Carbonate species ^{a)}	HCO ₃ ⁻	free CO ₃ ²⁻	linear CO ₂	? CO ₂	bidentate CO ₃ ²⁻	? unidentate CO ₃ ²⁻	
	3390 1338	1697 1211	1420- 1470		1260-1270 1590-1630	1300-1370 1470-1530	

a) Ref. 2. *, shoulder.

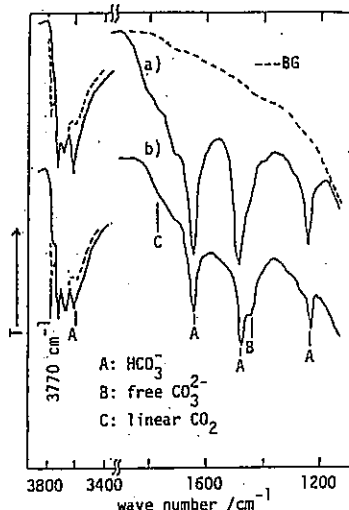


Fig. 1. IR spectra of CO₂ adsorbed on ALO-4
a) in the presence of 70 Torr CO₂
b) after evacuation at 353 K

b. 主な吸着種

ALO-1, 2, 4: HCO₃⁻

ALO-3: HCO₃⁻ > free CO₃²⁻

ALO-5: HCO₃⁻ > free CO₃²⁻ >> bidentate CO₃²⁻

c. HCO₃⁻ 種を生成する塩基質

最高波数 (3770 cm⁻¹) の表面 OH 基

d. 各吸着種の吸着強度 (各塩基質の強度)

吸着種の消失温度 (T_{dis.}) より評価

HCO₃⁻ > free CO₃²⁻ > bidentate CO₃²⁻

e. 序属不明の吸収バンド (文献²⁾ に報告なし)

ALO-3; 1603, 1322 cm⁻¹

ALO-5; 1710 cm⁻¹

Table 2. Strength Distribution of Basic OH (OH_B) Sites

Base strength T _d (HCO ₃ ⁻)/K	OH _B sites ^{a)} /μmol g ⁻¹				
	ALO-1	ALO-2	ALO-3	ALO-4	ALO-5
≤ 293 ^{b)}	254	163	113 ^{c)}	273 (290) ^{d)}	228 ^{e)}
> 293	208	122	82 ^{c)}	183 (197)	145 ^{e)}
> 353	114	65	48 ^{c)}	101 (88)	69 ^{e)}
> 413	32	17	18	23 (25)	10
> 473	5	0	0	5 (7)	0
SO ₄ ²⁻ /μmol g ⁻¹	5	213	0	0	60

a) Evaluated from the peak absorbance at ~1650 cm⁻¹.

b) In the presence of 70 Torr CO₂ at 293 K.

c) Evaluated from the peak absorbance at ~1240 cm⁻¹.

d) By T. Arai.

e) K. Kunimori et al., SHOKUBAI, 23, 365 (1981).

1.5
 174/273
 174
 990
 870
 120

2. 塩基性OH基 (OH_B サイト) の強度分布¹⁾ - HCO₃⁻ 種の熱脱離挙動
 OH_B量: HCO₃⁻種の 1650 又は 1240 cm⁻¹ バンドのピーク吸光度と吸光係数から評価
 塩基強度: HCO₃⁻種の熱脱離温度 T_d(HCO₃⁻)で表示。T_d 大ほど塩基強度大
 全OH_B量: 70 Torr CO₂で OH_Bバンド ほぼ完全に消失

a. OH_B サイトの強度分布 (表2)

全OH_B サイト量
 ALO-4 > -1 > -5 > -2 > -3
 最高塩基強度
 ALO-4 ≒ -1 > -5 ≒ -2 ≒ -3

b. 全OH_B サイト量と SO₄²⁻ 含量

SO₄²⁻ 含量³⁾が増すほど (ALO-4 < -1 < -5 < -2)
 全OH_B サイト量 減少
 塩基強度 低下

(ALO-3 は例外)

c. OH_B サイトとL酸臭の位置関係, 量関係

i) 位置関係

OH_B サイトはL酸臭に隣接 と考えらる。

実験的根拠

① OH_B バンドは, PyL 生成, NH₃, アルコールの吸着で消失。L酸臭との Py, NH₃, アルコールが OH_B と相互作用

② SO₄²⁻ バンド (~1360 cm⁻¹)
 PyL 生成で大きく経路おしつ, CO₂ 吸着では変化なし。(SO₄²⁻ 導入で, L酸臭強度分布殆んど変化せず, OH_B 量の減少, 強度の低下 → SO₄²⁻ は OH_B と交換)

③ Parkyns²⁾ neighboring linear CO₂ (L酸臭とCO₂) → HCO₃⁻

ii) 量関係

全OH_B量/全L酸量 (B/A), 表3
 OH_B サイトがL酸臭とペアサイトを形成する平均的確率, 存在ゆえ, L-OH_B ペアサイト量の相対値。 ALO-4 > -1 > -2

3. 2-ブタノール脱水活性と酸・塩基特性

L酸臭当りのTFのL酸強度依存性 (図2, 表3)
 L-OH_B サイト当りのTFのL酸強度依存性 (図3)

References

1. K.Nakacho, J.Take, Y.Yoneda, 47th CSJ Meeting, 3M28 (Kyoto, Apr. 1983)
2. N.D.Parkyns, J. Chem. Soc. (A), 410 (1969), J. Phys. Chem., 75, 526 (1971); H.Knozinger, Adv. Catal., 25, 234 (1976)
3. K.Kunimori et al., SHOKUBAI, 23, 365 (1981)
4. J.Take et al., SHOKUBAI, 25, 142 (1983)

Table 3. Probability of Pairing of L-Site with OH_B-Site, and Relative Unmodified TF (per L-Site with A Given Acid-Strength) for 2-Butanol Dehydration at 413 K

	ALO-4	ALO-1	ALO-2
Total OH _B (B) ^{a)}	273	254	163
Total L (A) ^{b)}	289	416	412
Probability, B/A (L-OH _B pair site, relative)	0.94	0.61	0.40
Unmodified TF (relative)	1.00	0.46	0.23

a) In the presence of 70 Torr CO₂, in μmol/g
 b) T_d(PyL) > 313 K, in μmol/g

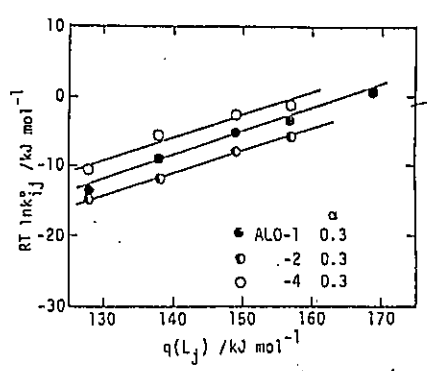


Fig. 2. Dependency of turnover frequency (per L-site) for 2-butanol dehydration at 414 K upon L-acid strength

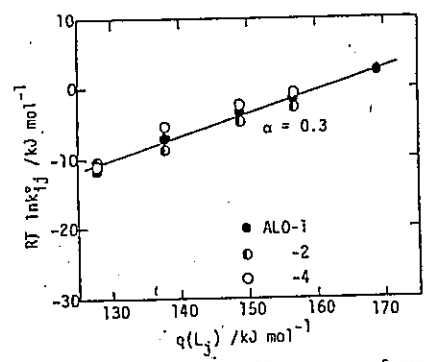


Fig. 3. Dependency of modified turnover frequency (per L-OH_B site) on L-acid strength

2.3 ベンズアルデヒド-NH₃反応によるAl₂O₃上の塩基性サイトの測定

稲垣伸二, 丹科 幹, 村上雄一 (名大工)

3. 対象試料, ALO-1, 2, 3, 4, 5. Na-ALO-1, B-ALO-1

4. 測定方法

ベンズアルデヒドはAl₂O₃上で容易にベンズエートとして吸着する。この吸着種はさわめて安定であり、400°Cで1hr程放置しても殆んど量の減少は見られない。ところがNH₃とこれと反応させると、すみやかにベンズニトリルとなり表面から脱離する。このような本反応の特徴を利用して、Al₂O₃上の電子供与点(塩基性点)を測定する。

測定はパルス法で行い、強度400°C, アルミナ20mgを標準条件とした。

ベンズアルデヒドを注入して表面をベンズエート種により飽和させたあと(2μl, 6回)ニトリルが生成しなくなるまでNH₃を注入する(10ml, 3回)。生じたニトリルの総量から、サイトの量・密度を求めらる。

5. 結果

実験例を図1に示した。結果を表に示した。ここでは反応活性アルミナKHDのデータもあわせて示した。この結果、密度は50%、BO₃³⁻などのアニオンをもたない限り一定であり、構造や表面積によらないことがわかった。アニオン濃度との相関性を図2, 3に示した。

Tab. Al₂O₃上のベンズエート密度

catalyst	S.A./m ² ·g ⁻¹	benzoate /10 ¹⁴ cm ⁻²	
ALO-1	160	169.	2.2
-2	285	275.	1.2
-3	123	121.	2.3
-4	177	166.	2.2
-5	233	238.	1.9
0.044NaALOl	160		2.2
0.022NaALOl	160		2.1
0.01NaALOl	160		2.1
0.05BALOl	160		0.7
0.1BALOl	160		0.2
KHD-400**	169		2.1
-600	136		2.4
-800	89		2.4
-1000	32		1.6
-1200	5		2.2

*Atomic ratio Na or B/Al
**Calcination temp in °C

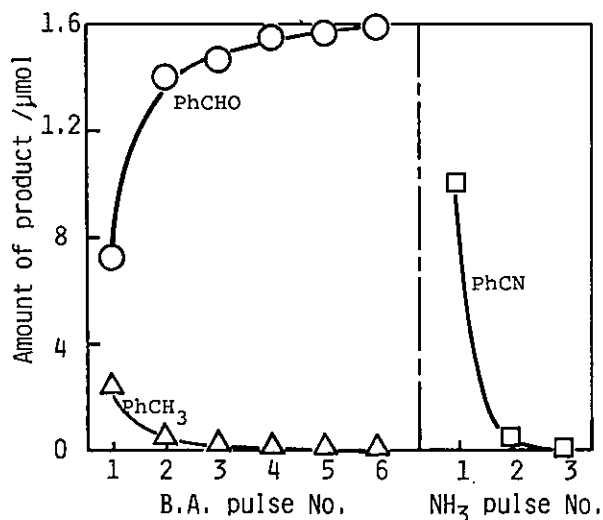


Fig. 1. 実験例

活性化温度による差。

← 500 → 800 →

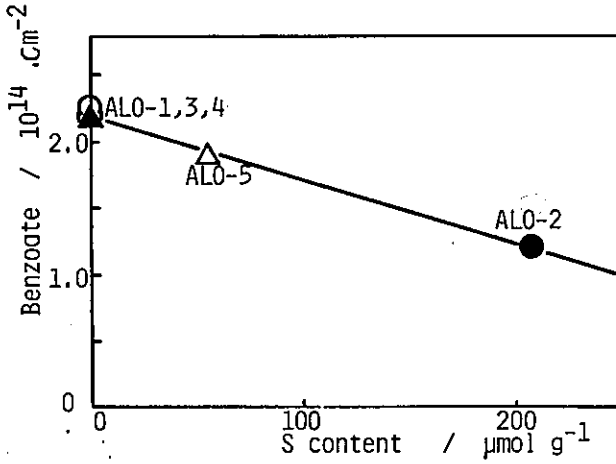


Fig. 2. ベンゾエート密度の
个体物S含量との
相関性。

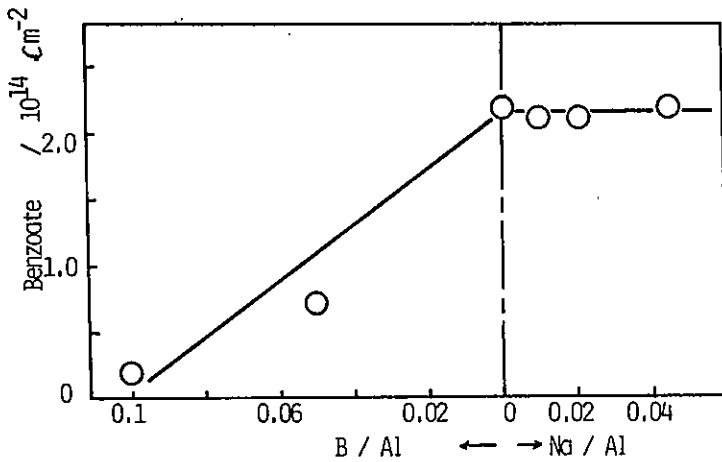


Fig. 3.
Na, B 添加による
ベンゾエート密度の
変化。

6. 考察

上の結果をまとめると、 SO_4^{2-} 、 BO_3^{3-} などのアニオンにより妨害されない限り、ベンゾエート密度は一定で、 $2.3 \pm 0.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である。この値は表面上の酸素、OH 密度と同じオーダーであり、これまでの他の分子の吸着サイト量に比べ、かなり大きい。この密度を占有面積に換算すると、 43 \AA^2 となりベンゼン環の大きさとほぼ一致する。したがって、これらの吸着種は Al_2O_3 表面をほぼ完全に覆い、表面は満席の状態と推定できる。

これらの事実はベンゾエートがかなり強い塩基性サイトにも安定に吸着していることと関連しているのであろう。いいかえると、表面の特定の構造をもつサイトではなく、すべての Al-O^- がこの測定の対象となっているのであろう。本法の特徴はこの点にあると考えている。

2.4 アルミナ参照触媒の1-ブテンおよびシス-2-ブテン異性化活性、選択性

(北見工大) 畠中康行、伊藤英信、○多田旭男

1. 標題の反応は多くの研究者によって行われているが、5種類全部の同一反応条件下での測定結果はほとんど報告されていない。アルミナの触媒特性は調製法によって異なる¹⁾ので、ブテン異性化の場合にもかなりの差が生ずると考えられる。本報告では、選択性と反応中間体の対応関係が整理されているブテン異性化をテスト反応としてアルミナ参照触媒の活性、選択性を測定、比較しさらに選択性より表面物性の評価を試みた。

2. 各触媒は16~32メッシュに粒度をそろえ、反応管中で650°Cで2h排気した。反応は閉鎖循環系(内容積650ml)を使用し、ブテン圧50mmHg、反応温度25°Cで行った。

3. (1) 異性化活性 各触媒の1-ブテン(1-Bと略記)異性化活性を表1に示した。ALO-Pはアルミニウムイソプロポキッドから調製したアルミナを意味する。活性は5分後の転化率を基にして算出しており、参照触媒の表面積としては排気温度の違いを考慮せず文献値²⁾をそのまま使用した。総合的に判断すると各触媒の活性序列は ALO-1≒ALO-3>ALO-4>ALO-5>ALO-2 と整理できる。

表1 1-ブテン異性化活性

Catalyst	Conv. (%) 5min	Wt. of Catal. (g)	Initial rate (%·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Initial rate (%·min ⁻¹ ·m ⁻²)	Rate const. (min ⁻¹ ·m ⁻²)
ALO-1	19.2	0.303	12.7	7.94×10 ⁻²	75.0 ×10 ⁻⁵
"	12.4	0.157	15.8	9.85 "	85.6 "
ALO-2	0.73	0.302	0.48	0.17 "	1.26 "
"	0.91	0.561	0.32	0.11 "	0.95 "
ALO-3	24.0	0.541	8.88	7.22 "	69.8 "
"	12.6	0.157	16.0	13.1 "	103.0 "
ALO-4	2.75	0.600	0.92	0.52 "	4.52 "
ALO-5	2.23	0.607	0.74	0.32 "	3.26 "
ALO-P	10.4	0.304	6.84	3.40 "	31.1 "

シス-2-ブテン(c-2-Bと略記)異性化活性を表2に示す。1-B異性化の場合には転化率0~80%の間で可逆一次速度式 $\ln X_e / (X_e - X) = kt$ が成立したが、c-2-B異性化ではkが一定とならず低転化率の段階でkが不連続的に減少した。

表2 シス-2-ブテン異性化活性

活性序列は ALO-1>ALO-3>ALO-4≒ALO-2>ALO-5 である。

Catalyst	Conv. (%) 5min	Initial rate (%·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	Initial rate (%·min ⁻¹ ·m ⁻²)
ALO-1	17.7	11.4	7.14
ALO-2	5.97	3.94	1.38
ALO-3	8.79	5.78	4.70
ALO-4	5.85	3.80	2.15
ALO-5	3.31	2.16	0.93
ALO-P	7.50	4.94	2.46

(2) 選択性 図1より1-B異性化の初期選択率(c/t)の順序を求めると、ALO-1≒ALO-3>ALO-2>ALO-4>ALO-5 のようになる。どの触媒においても選択率は3以上であり主要な活性点は塩基点であると推定されるが、

触媒量: 0.30g

高活性な触媒ほど選択率も高い傾向が認められ、塩基点の性質にも違いがあることを示唆する。しかしUtiyamaら¹⁾の結果によればアルミナの1-B異性化活性と選択性の間には必ずしも相関が見られないので選択率の大小から塩基点の性質を議論するのは慎重を要する。図2はc-2-B異性化の選択率(t/1)と転化率の関係を示したものであるが、曲線の形より二つのグループに大別できる。すなわち初期選択率が小さいALO-1、ALO-3(グループI)と初期選択率が大きいALO-2、ALO-4、ALO-5(グループII)に分けられる。c-2-B異性化の場合、シストランス回転異性化(CTR)と二重結合移行(DBM)という2種類の異性化が起こる。

はたなか やすゆき、いとう ひでのぶ、ただ あきお

CTRとDBMが同一中間体を經由して同時に起こる場合には、触媒の表面物性によって中間体が異なるため選択性も異なると考えられる。一般に π -アリルアニオンでは0~1、*sec*-ブチル

カチオンの場合には1以上という選択率を示すことが多い³⁾しかし、アルミナの場合にはCTRと

DBMはそれぞれ別々の機構で起こる⁴⁾ことが知られている。図3はグループI、IIの触媒の典型的な結果を示したものである。

ALO-Pの場合1-Bが平衡組成の約3倍も生成していることよりDBMの中間体は π -アリルアニオンであると推定される。したがってCTRはDBMと異なる機構で起こっていると考えざるを得ない。ALO-2の場合にはDBMが

ほぼ選択的に阻害されたことが明白である。すなわちCTRとDBMは別々の活性点で進行することを示している。結局CTRとDBMの速度比はほぼ $t/1$ の選択性に対応すると考えられるので選択性は表面物性の指標となることが期待される。(3) 選択性による表面物性の評価

$t/1$ の値よりALO-2、ALO-5ではDBMの阻害が起こっていると判断されるが、化学組成²⁾を検討すると不純物の硫酸根が阻害の原因物質と推測される。アルミナに硫酸根を含浸させると酸強度分布は変化しないが塩基性OH基の量が減少し、強度も低下する事実⁵⁾は上記の推測の妥当性を支持する。次にALO-4について考察したい。この触媒には硫酸根は存在しない²⁾ので $t/1$ の大きい値は他のイオンによるDBMの阻害に基因するか、あるいは不純物とは無関係な表面物性の本質的な違いによるものと考えられる。少量の不純物、特にNaの存在に鋭敏な $\text{CH}_4\text{-D}_2$ 交換反応においてALO-4が高活性を示す⁶⁾ことやALO-4には非常に強い塩基点が存在する⁵⁾ことは後者の解釈の根拠となろう。しかし $t/1$ の値の大きさを考えると不純物の効果をも検討する必要があると思われる。

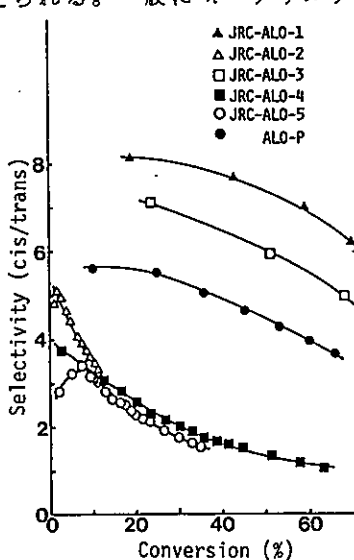


図1 1-ブテン異性化選択性

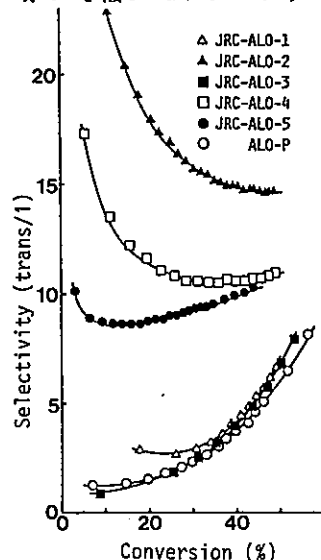


図2 c-2-B異性化選択性

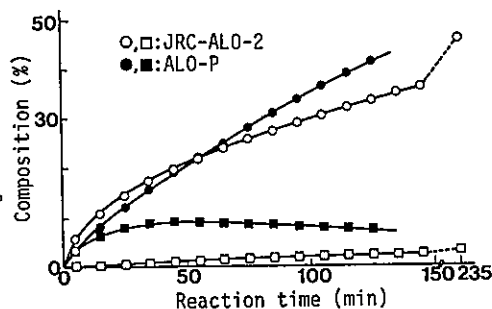


図3 シス-2-ブテン異性化生成物
○,●: トランス-2-ブテン
□,■: 1-ブテン

1) M.Utiyama, H.Hattori and K.Tanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 2521(1981).

2) 松本英之、触媒、22, 107(1980).

3) 奥原敏夫、御園生誠、触媒、25, 279(1983).

4) J.Medema, J. Catal., 37, 91(1975).

5) 中長健二、武純一郎、米田幸夫、日化第47春季年会講演予稿集I、120(1983).

6) Data-JRC-0009, 服部英、内山政弘、田部浩三、触媒、22, 126(1980).

2.5 高温焼成参照触媒のプロピレンオキッドに対する反応活性
と吸着ピリジンのIR吸収スペクトル
(室蘭工大) 田辺 亨, 阿部将起, 葛藤 明己

1. 緒言

金属酸化物の高温焼成物は、触媒分野では担体として取扱われることが多い。最近、高温揮発処理した M_2O が特異な触媒活性を示すことが報告された¹⁾。若者らは、高温焼成酸性酸化物上にも存在すると思われるルイス酸、塩基性についての知見を得る目的でプロピレンオキッド異性化反応と吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1300°C 焼成後のアルミナ、カオリン、ナタニテ、 900°C 焼成のシリカ上では記異性化反応が進行し、アリアルアルコール生成も助長する表面状態が焼成処理によって形成されることも見出した。アリアルアルコールの生成にはルイス酸と塩基点の共存が必要とされている^{4,5)}。この反応を各種参照触媒上で行わせることにより、アルミナ、ナタニテ、シリカ等の調製法による差異を一言明らかにすることができる。一方、若者の一人は、エチレン、プロピレンのエポキシ化反応の研究を行って来たが、市販のアルミナには著るしい差異がみられ、反応選択性が極端に低下することを度々経験してきた。この反応の担体としては α -アルミナ、特に熔融アルミナが良好であるが、 MgO 、 CaO 等塩基性酸化物の添加された α -アルミナが適宜と思われる。また、各種参照触媒の高温焼成物としての今後の利用に資する基礎データの取得が必要と考え、本実験を遂行した。

2. 実験

出来るだけ清浄表面に対応する反応活性を知るため、パルス反応法を採用した。パルスサイズを 5×10^{-7} モルとした。反応管には内径 2.4 mm の焼鈍済パイロックス管(T型)を用い、毎回新しい反応管を使用した。空実験では反応温度 500°C でプロピレンオキッド転換率1%以下であった。分析はDSGS 15% $/\text{C}-22$ を充填した $4\text{ mm}\phi \times 6000\text{ mm}$ のステンレスカラム装着のTCDガスクロマトグラフを行った。

各試料はNSA乳鉢で250メッシュ以上に粉碎後、管状シリコニット炉を用い、大気中指定温度で1時間焼成した。NSAセラミック管(内径 26 mm , 中心管)の両端は水冷されているので、大気の流通はほとんど起らない。焼成後 300°C まで放冷した試料はデシケータに移し、すみやかにガラス管に入れ、乾燥窒素をパージし、保存した。反応は焼成後数日以内に行なった。この触媒 8.3 mg を秤取し、反応管充填後、再び 430°C 、1時間のヘリウム中処理を行なった。試料には各種参照触媒の他に関東化学特級 TiO_2 (アナターゼ型)、同クロマト用シリカゲルを用いた。

IR吸収スペクトルの測定には日立215型赤外分光光度計を使用した。加圧成型ディスクは未焼成物から作成し、上記と同様に焼成後、直ちにin situセルに移した。高温焼成に伴い塩基性が低下するので、参照測光路には 0.65 、 1.35 、または 1.65 mm のスリットを使用した。ピリジンは特級市販品を3回真空蒸留して用い、ピリジン吸着後の各温度での排気処理は 10^{-4} Torr 、30分間とした。X線回折測定は理学電機粉末X線回折装置Model-

たぢか とある, あべ ささき, あやめ あさみ.

Table 1 Catalytic activity on Propyleneoxide Isomerization
(React. temp.: 300°C, Wt.: 8.3 mg, Pulse size: 5×10^{-7} mole)

Sample	Calc. Temp. (°C)	Surface Area (m ² /g)	Conversions (%)						
			PA	AC	PrOH	AA	PLM	Total	
JRC-ALO-1	1300	6.7	0.9	2.1	0.0	tr	16.4	19.4	
-2	1300	9.8	17.3	4.7	2.0	14.0	6.9	44.9	
-3	1300	5.5	0.0	1.0	0.0	0.0	15.9	16.9	
-4	1300	4.2	22.3	4.3	0.4	9.2	11.3	47.5	
-5	1300	4.7	25.8	1.8	5.8	9.2	14.0	56.6	
JRC-TIO-1	1300	1.8	19.7	3.5	0.2	9.4	0.0	32.8	
JRC-SIO-1	800	122.9	39.3	3.9	3.9	17.5	11.0	75.6	
TiO ₂ (Kanto)	1300	1.4	8.2	2.6	0.1	5.5	3.4	19.8	
SiO ₂ (Kanto)	800	446.5	21.6	1.6	1.1	21.9	0.2	46.4	

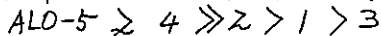
D-6Cで行い、CuK α を用い、35kV, 25mA とした。比表面積は BET法を用い、相対圧 0.3~0.4 の1点法で求めた。

3. 結果と考察

3.1. プロピレンオキシドの異性化反応

反応の結果を表1に示す。パルス回数に伴う活性変化は有意差のあるほど大きくないので、初期3パルスの平均値で示してある。生成物はプロピオンアルデヒド PA, アセトン AC, プロパノール PrOH, アリルアルコール AA, ポリオキシマモノマー PLM である。表1から、1300°C, 2時間、大気中焼成後のアルミナ参照触媒(ほとんど α 相, 図5参照)は高活性な ALO-2, 4, 5 と低活性な ALO-1, 3 (AA を生成しない) の2群に分けられる。AA の生成は ALO-2 が最も高く、選択性も 31% 強である。ALO-1 と 3 の活性の差異を明らかにするため、ALO-1~3 の 1100°C 焼成物上で反応を行った(表2)。3 触媒とも安定した活性は 10~15 パルス以降のみ得られた。ALO-1, 2 は 15 パルス以降も 100% 反応し、前者は PLM が多い。この場合でも、ALO-1, 3 は低い AA 生成率を示した。表1の全転換率から単位表面積当りの速度を算出すると、番号の若い順にそれぞれ、1.0, 1.6, 1.1, 4.1, 4.3×10^{-4} mol. (m²g)⁻¹ min⁻¹ であった。

以上の結果をまとめると反応活性の序列は次のようになる。



TIO-1 の 1300°C 焼成物(X線回折的にはルクル型である)は高活性な ALO-2 と同程度の活性を示したが、関東ケタニアの活性は TIO-1 の約 1/3 である。

一方、SIO-1 の 800°C 焼成物は高活性でモノマー

Table 2

Comparison of Stationary Conversion over ALO-1, 2, and 3 calcined at 1100°C (React. Temp.: 300°C)

Sample	Calc. Temp. (°C)	Stationary Conversion* (%)					
		PA	AC	PrOH	AA	PLM	TOTAL
JRC-ALO-1	1100	37.6	18.3	3.0	0.5	40.6	100.0
JRC-ALO-2	1100	56.6	14.8	6.5	1.6	20.5	100.0
JRC-ALO-3	1100	16.8	7.8	1.0	4.6	35.8	66.0

* after 15th pulse.

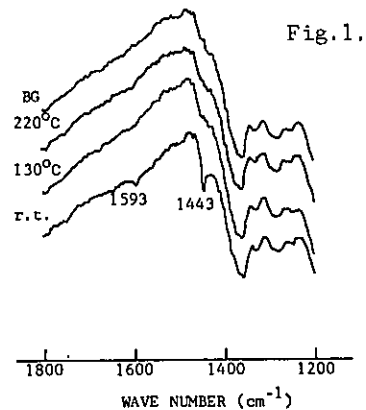


Fig. 1. IR-spectra of Py adsorbed on JRC-ALO-3 heated at 1300°C for 2hr in air.

Table 3

Sample	APPARENT ACTIVATION ENERGIES (kcal/mole)			
	Calc. Temp. (°C)	PA	AC	AA
JRC-ALO-1	1300	12.6	11.7	---
JRC-ALO-2	1300	8.9	10.4	8.0
JRC-ALO-3	1300	---	10.1	---
JRC-ALO-4	1300	10.0	10.0	7.7
JRC-ALO-5	1300	9.6	8.3	12.5

Table 4

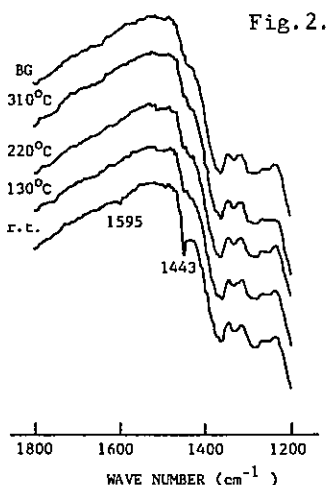
Sample	Infrared spectrum at 1443-1445 cm^{-1} (o:observed, x:non-observed)			
	Evac. Temp. (°C)			
	r.t.	130	220	310
JRC-ALO-1	o	o	x	x
JRC-ALO-2	o	o	o	x
JRC-ALO-3	o	o	x	x
JRC-ALO-4	o	o	o	x
JRC-ALO-5	o	o	o	x

異性化物への選択性は85%に達した。しかし単位表面積に割り付けるとALO-2の1/3の程度となる。関東シリカはさらに大きな比表面積を有するが、活性はSIO-1の約1/2である。シリカの特長はAAの生成にみられ、特に関東シリカで著しい。オリゴマー生成も少ない。PAは酸点上で生成し、AAは酸点と塩基点の共役で生成する^(2,4,5)。特に酸点はルイス酸点である。これらの結果に基づけば、高温焼成酸化物上にはルイス酸点、塩基点が存在すると考えられる。これらの強度はかなり弱いものであろう。何故なら、酸点上ではオリゴマー生成が優先し、異性化モノマーは生成してこない。

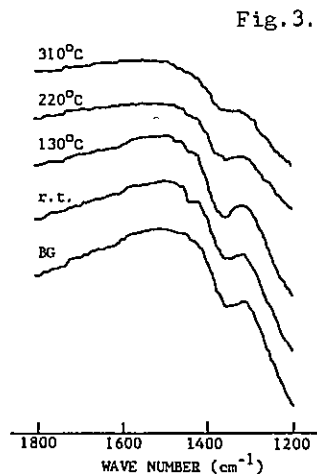
表3には得られた活性化エネルギーを示した。ALO-5のAA生成に対する値が大きい理由は不明である。TIO-1ではPA, AC, AAに関し、9.4, 10.1, 8.7 kcal/mol、 SiO_2 (関東)では11.6, 14 kcal/molであった。

3.2. IR吸収スペクトル

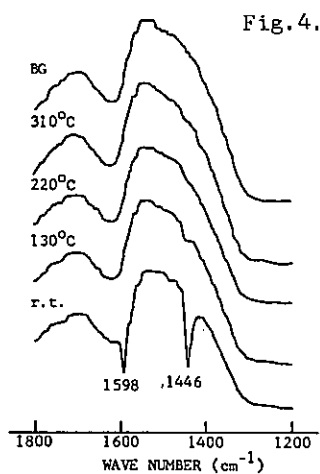
1300℃焼成ALO-3, 4の吸着ピリジンのIR吸収スペクトルを図1, 2に示した。図中の温度は排気温度である。空温排気後には、1443と1593 cm^{-1} に明確な吸収帯が観測された。両ピークともルイス酸点に配位吸着したピリジンに基づくもので、特に1593 cm^{-1} のピークは6配位アルミニウムオキソに配位していると思われる⁽⁶⁾。しかし、吸収強度は小さく、130℃排気での大部分は消失し、ALO-4では220℃排気でも微弱な1443 cm^{-1} の吸収を残しているが、ルイス酸性はかなり弱いものであろう。表4には5種の



IR-spectra of Py adsorbed on JRC-ALO-4 heated at 1300°C for 2hr in air



IR-spectra of Py adsorbed on JRC-TIO-1 heated at 900°C for 2h in air.



IR-spectra of Py adsorbed on JRC-SIO-1 heated at 800°C for 2h in air.

アルミナ参照標煤の酸強度を $1443 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの有無で示した。この結果、反応活性の高い ALO-2, 4, 5 上には比較的強いルイス酸点の存在が示された。中でも ALO-5 の吸収が若干大きかった。一方、透過型赤外線法のピークの積分強度では ALO-2 が大きく、ALO-1, 4, 5 が同等で最も、ALO-3 が最も小さかった。これは武ら⁷⁾ の 400 と 900 帯赤外線法とで得た結果と一致した。以上の結果から酸強度に依りる序列は次のようにすると判断した。これは反応

$$ALO-5 \approx 4 \approx 2 > 1 > 3$$

活性の序列と対応している。

TIO-1 の並びに SIO-1 の吸収ペリツンの IR 吸収スペクトルを図 3, 4 に示した。TIO-1 の場合は焼成に伴う透過率の低下が激しいので 900°C 焼成物上で得られたスペクトルであるが、室温でとる軽微な吸収であった。

3.3. X線回折

図 5 は 1300°C 焼成 ALO-1 ~ 5 の X線回折図である。鋭いピークはすべて α -アルミナに帰属される。ALO-5 においては 36.8° と 65.1° に α 相にないピークがあり、これは θ 相もしくは K 相のものと考えられる。図 5 は明確でないが、感度を上げた場合 ALO-4 でも同様のピークが観察された。図 6 は ALO-1 ~ 3 の 1100°C と焼成試料の回折図である。ALO-2 > 1 > 3 の順に α 相への転移の遅れがあると理解できる。本実験の焼成処理は短時間であり、炉心管両端の水冷により空気の流通が不充分であると考へるならば、 α 相への相転移の遅れは起り得る、即ち表面が不均一性をもっと考へることに困難はないであろう。この相転移の遅れは、図 5, 6 の比較から、

$$ALO-5 > 4 > 2 > 1 > 3$$

と推定され、前述の序列と良く符合する。

一方、Scherrer の式から、 α -アルミナ (012) 面の $2\theta = 25.6^\circ$ のピークを用いて求めた粒子径は、ALO-1 ~ 5 の順に $900, 800, 890, 870, 960 \text{ \AA}$ であった。

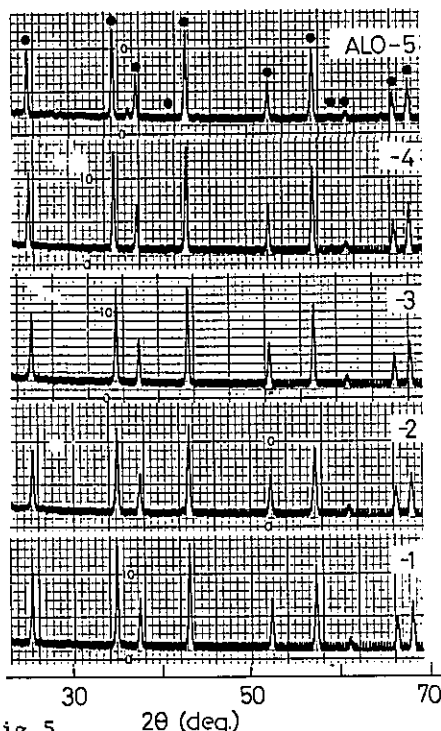


Fig. 5. XRD patterns of Al_2O_3 calcined at 1300°C for 2h in air (\bullet : α - Al_2O_3)

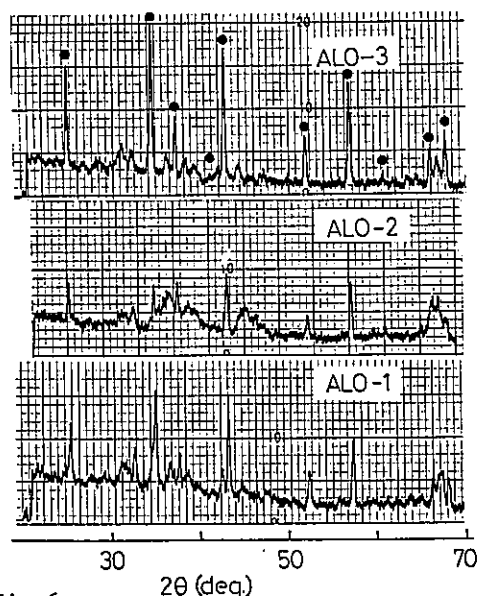


Fig. 6. XRD patterns of Al_2O_3 calcined at 1100°C for 2h in air (\bullet : α - Al_2O_3)

1300°C TIO-1, 関東T₂O₂ は完全にルケル型であったが, 粒子径はこの温度附近から再び肥大化を起した。粒子径は双方とも約1050Å (1300°C焼成後)。

3.4. まとめ

ALO-1, 3の反応活性が小さいことを, 提示された参照アルミナの組成と対比すると, Na₂Oの残存量と関係があると思われる。アルミナの後毒にNa⁺を用いることと同じ効果かもしれない。これは, 高純度アルミナほど高い温度で焼成してもエチレンオキシドの異性化活性は消失しないこと⁸⁾と一致する。ただし, Na₂Oの存在が, ALO-1と3の極めて低いAA生成率と関係があるか否かは検討を必要とする。一方, その他酸化物の共存は, 本実験結果から類推するとO₂相への転移を遅らせていると考えられる。

チタニアについては, 量の量と製造時の焼成温度の差異に原因を求め得る。関東T₂O₂のδ含有量は0.002%でTIO-1は3.64%である。前者の焼成温度(製造時)は粒子径, 比表面積と焼成温度の関係から約800°Cと推定され, これはTIO-1より200~300°C高い。同様の取扱から関東T₂O₂は約700°Cで調製されたと考えられ, δTIO-1は約100°C高い。

以上, 本実験の結果は, 触媒製造(調製)法の差異が高温焼成後も消失しないことを明確にし, その差異は, 反応活性, 表面原子の不均衡性(酸・塩基性の残存), パルクの不均衡性(相転移の遅れ)等に顕著に現れることを示している。

文献

- 1). H. Hattori, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4652 (1976)
- 2). 阿部, 田近, 菅薊, 竹野, 触媒, **25**, 151 (1983); 阿部等起, 産学工学修士論文(1981)
- 3). 田近等, 産学工学修士論文(1983)
- 4). G. France, M. B. Marlicu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2891 (1970)
- 5). T. Imanaka, Y. Okamoto, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1353 (1972); *ibid.*, **45**, 3251 (1972); *ibid.*, **46**, 4 (1973)
- 6). C. Morterra, S. Coluccia, A. Chiorino, F. Bocuzzi, *J. Catal.*, **54**, 348 (1978)
- 7). 武, 米田, Data - JRC-0006, 触媒, **22**, 120 (1980)
- 8). H. Kanoh, T. Nishimura, A. Ayame, *J. Catal.*, **52**, 372 (1979)

2.6 JRC-ALO-4担体の物性とCO₂メタン化および合成ガスからのアルコール合成活性との相関
(京大工) ○三宅 孝典 中島 啓造 井上 正志 乾 智行

1. 著者らはすでに参照触媒担体JRC-ALO-1,-3および-4を700°C以上の種々の温度で焼成して、これを担体とする5%Ni-2.8%La₂O₃触媒を調製し、担体の物性とCO₂メタン化活性との相関について報告した^{1),2)}。本報告では、前報のCO₂メタン化の場合の結果をまず要約し、これを合成ガスからのアルコール合成反応の場合と照合する。アルコール合成用触媒にはALO-4(700°C焼成済み)と、これを1060°Cで焼成したものを担体としてRu-Mo-Na三元系触媒を調製した。

2. 触媒調製: RuCl₃・(NH₄)₂Mo₇O₂₄・6H₂O および NaNO₃の混合水溶液を調製し、ここに乾燥済みのALO-4をいっしょに加え、乾燥後、熱分解と水素還元を行なって触媒とした。反応: 触媒約0.4gを固定床加圧流通反応装置に充填し、in situで水素還元を行なった。いったん室温まで冷却してから、H₂/CO=2のガスを供給し、加圧後、所定の反応温度まで昇温した。分析は系が所定の温度、圧力には、てさらに約1時間を経てから開始した。物性測定: 担持Ru金属の分散度と粒子径はベルス法によるCO吸着量から算出した。ターンオーバー数もこの数値をもとに算出した。

3. 表1²⁾にALO-4(700)と1060°C焼成品の物性を示した。1060°C焼成によりBET表面積はほぼ半分になり、細孔径が大きくなった。その結果、有効拡散係数は1.5倍に増加している。図1には焼成による細孔分布の変化²⁾を示したが、注目すべきことに1060°Cというα-アルミナへの相転移に近い温度で焼成しても細孔分布はあまり広がっておらず、その幅は数十Åにとどま、ている。表2に5%Ni-2.8%La₂O₃/ALO-4触媒によるCO₂メタン化反応の結果を示した。Ni粒子径は担体表面積の大きいALO-4(700)担体の方が小さくなり分散度は大きいと考えられるが、メタン化活性をメタンの空時収量で比較すると1060°C焼成ALO-4触媒の方が約2.6倍も高く、本反応条件下では、

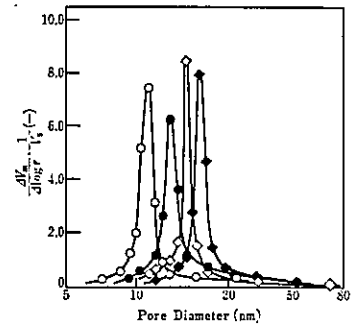
表1 JRC-ALO-4の各種物性

焼成温度 °C	BET表面積 m ² /g	平均細孔径 Å	細孔分布のピーク位置 Å	有効拡散係数 cm ² /sec
700	177	170	110	0.044
1060	98	269	170	0.068

表2 Ni-La₂O₃/ALO-4系触媒のNi粒子径とCO₂メタン化活性

触 媒	Ni粒子径 Å	STYM mol/l·h	ターンバ数 sec ⁻¹
5%Ni-2.8%La ₂ O ₃ /ALO-4(700)	125	22.9	0.13
5%Ni-2.8%La ₂ O ₃ /ALO-4(1060)	168	59.6	0.52

反応条件: 250°C, SV 43000 h⁻¹, CT 0.084 sec.



Calcination temperature—
○: 700°C, ●: 910°C, ◇: 1,060°C, ◆: 1,130°C
図1 Pore Size Distribution of ALO-4 Alumina

みやけたかのり・ながじまけいぞう・いのうえまさし・いぬいともゆき

原料ガスの触媒粒子内での拡散、従って担体の有効拡散係数が大きな効果を与えていることがわかる。

表3にRu-Mo-Na系触媒の各種物性を示した。Ru粒子径はNiの場合と同様に表面積の大きいALO-4(700)の場合の方が小さくなり、従って分散度は大きくなる。表4に

表3 Ru-Mo-Na/ALO-4系触媒の物性

触 媒	分散度	触媒金属面積	Ru粒子径
	—	m ² /g	Å
3%Ru-5%Mo-1.25%Na ₂ O/ALO-4(700)	0.101	2.36	62.0
3%Ru-5%Mo-1.25%Na ₂ O/ALO-4(1060)	0.080	1.85	78.0

表4 Ru-Mo-Na/ALO-4系触媒による合成ガスからのアルコール合成反応結果

触 媒	CO転化率 %	STYalc g/l·h	炭素選択率(%)				
			アルコール	その他の 有機化合物	CO ₂	CH ₄	HC(C ₂ +)
3%Ru-5%Mo-1.25%Na ₂ O/ALO-4(700)	20.6	311	25.9	0	39.0	22.4	12.7
3%Ru-5%Mo-1.25%Na ₂ O/ALO-4(1060)	19.3	327	28.4	0	37.4	22.2	12.1

反応条件: SV 14000 h⁻¹, CT 22 sec (86 atm), 86 atm, 255 °C, H₂/CO=2.

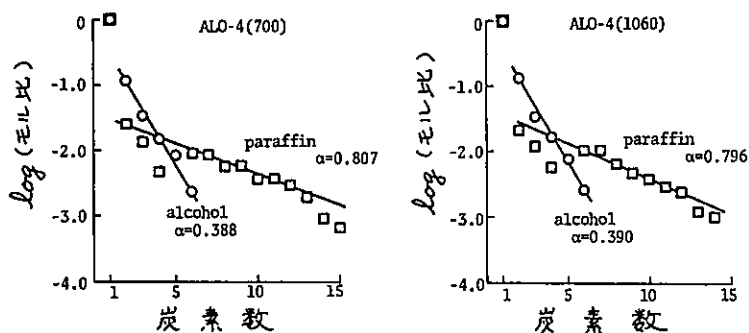


図2 Ru-Mo-Na/ALO-4系触媒におけるSchultz-Flory型プロット

合成ガスからのアルコール合成反応の結果を示した。CO転化率、アルコール空時収量、炭素選択率ともほとんど変化はなかった。図2にアルコールとパラフィンのSchultz-Flory型プロットを示したが、アルコールの連鎖成長確率 α はALO-4(700)で0.388、1060 °C焼成品で0.390、パラフィンの α 値もそれぞれ0.807、0.796とほとんど同じであった。このことはアルコール合成反応の正味の接触時間(CT)がメタン化の場合の約260倍であることから、このように長い接触時間では担体の細孔構造の違いが触媒活性の差として顕在化しにくいことを示している。そこでたとえば、触媒金属粒子径を小さくして活性を増した状態でSVを上げれば細孔構造の効果がよく反映されることが期待される。

文献 1) Data JRC-0012.

2) T. Inui et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 25(4), 242(1982).