

# 第20回参照触媒討論会資料

—ゼオライトのイオン交換(その1)および  
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製(その1)—

平成11年9月28日

秋田大学工学資源学部

主 催

触媒学会参照触媒委員会

共 催

触 媒 工 業 協 会

## 目次

### ゼオライトのイオン交換

13:30	ゼオライトのイオン交換 調製法	.....1
	1. ICP発光分析法によるAl, Naの定量 (住友化学) 鈴木達也	.....9
	2. Y型ゼオライトのXRD測定結果 (触媒化成工業) 有馬悠策	.....10
	3. H型モルデナイトのX線回折分析測定 (東ソー) ○福島利之・稲垣欣哉	.....13
	4. H型ゼオライトのSEM観察 (北陸先端大) ○近江靖則・佐野庸治	.....15
	5. TG-DTA分析 (上智大理工) ○瀬川幸一・小澤貴子	.....18
	6. 窒素ガス吸着による比表面積・細孔測定 (日本ベル) ○仲井和之・中村 薫	.....21
	7. N <sub>2</sub> 吸着による細孔分布曲線の測定 (Y型) (物質研) ○佐藤剛一・島田広道	.....22
	8. XPSによる触媒表面の定性・定量分析 (物質研) ○島田広道・佐藤剛一	.....24
	9. <sup>29</sup> Siおよび <sup>27</sup> Al MAS NMRによるゼオライト構造の評価 (京大院工) 竹口竜弥	.....27
	10. プロトン型ゼオライトの <sup>1</sup> H MAS NMRスペクトル (丸善石油化学) 庄司 宏	.....31
	11. ベンゼンの結晶内拡散係数及び有効拡散係数測定 (京大院工) 増田隆夫・大久保尚人	.....33
	12. ピリジン吸着IR測定による酸性質の評価 (東工大理工) 呉 鵬・○小松隆之・八嶋建明	.....36
	13. 透過型赤外分光法によるイオン交換ゼオライトの評価 (東工大資源研) ○堂免一成・依田英介・野村淳子	.....40
	14. 参照触媒ゼオライトのアンモニア昇温脱離による酸性測定 (北大院地球環境) ○秋田具伸・奥原敏夫	.....43
	15. 水蒸気処理アンモニア昇温脱離法による酸性質の測定 (鳥取大工) ○片田直伸・景山泰吉・丹羽 幹	.....45
	16. クメンのクラッキングによるH型ゼオライトの酸触媒特性の評価 (早大理工) ○小倉 賢・松方正彦・菊地英一	.....47
	17. ゼオライトを触媒とするプロペンの低重合反応 (北見工大) ○岡崎文保・高橋基・多田旭男	.....49
	18. 種々のイオン交換法で調製されたプロトン型ゼオライトを触媒とするビフェニルのイソプロピル化反応 (岐阜大工) 多和田尚吾・今田安紀・○窪田好浩・杉 義弘	.....51
	19. ピリジン合成 (広栄化学) 東尾保彦・○鎌田正彦・木岡由紀代・山本幸平・小路孝幸	.....53

15:20

## Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製

20. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製法 (北教大函館) ○松橋博美 . . . . . 55
21. アンモニア昇温脱離法による酸性質の測定 (鳥取大工) ○片田直伸・丹羽 幹 . . . . . 58
22. 参照触媒アルミナ ALO-6, ALO-7 の窒素吸着等温線および NH<sub>3</sub> 微分吸着熱測定 (名大院工) ○海老ヶ瀬隆・薩摩 篤・服部 忠 . . . . . 60
23. 触媒中の白金定量分析結果 (日揮ユニバーサル) 津野熊 功 . . . . . 63
24. Size distribution of Pt particles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under various preparation methods (東工大資源研) ○Daling.Lu・Kazunari Domen . . . . . 64
25. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の細孔分布測定 (日産ガードラー) 柴野秀孝・寺西雅幸 . . . . . 67
26. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のTPR測定 (出光興産中研) ○梅木 孝・稲村和浩 . . . . . 69
27. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のEXAFS測定 (愛大工) ○大川政志・山口 力 . . . . . 72
28. 静止気体吸着法によるPt表面積の測定 (神戸大工) ○西山 覚 . . . . . 74
29. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒の脱硝活性およびXPSによるキャラクタリゼーション (北見工大) ○岡崎文保・藤井竜太・高橋大志・多田旭男 . . . . . 75
30. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒のキャラクタリゼーションとCO酸化反応 (京工繊大工芸) ○龍野潤・谷津健一郎・竹内俊昭・飯塚泰雄 . . . . . 79
31. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上でのプロパン燃焼反応の活性支配因子 (名大院工) ○矢澤義輝・薩摩 篤・吉田寿雄・服部 忠 . . . . . 83
32. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>プロジェクト触媒によるナフタレンの水素化 (埼玉大工) ○大嶋正明・三浦 弘 . . . . . 86
33. 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるエチレンの水素化 (北教大函館) ○松橋博美 . . . . . 88
34. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>参照触媒のNO-CO反応 (九大院工) 若林勝彦・○池田正憲 . . . . . 90
35. 貴金属担持触媒のメタン燃焼活性 (九大院総理工) 関澤好史・田中芳明・江口浩一 . . . . . 93

# ゼオライトのイオン交換 調製法

## 調製パラメーター一覧

表1：Y型ゼオライト (原料はJRC-Z-Y5.3)

Code	ゼオライト量	NH <sub>4</sub> 塩	[NH <sub>4</sub> ]/[Na] <sub>0</sub>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/mol dm <sup>-3</sup>	水/ゼオライト重量比	温度	時間	洗浄水/ゼオライトwt比	乾燥温度	時間	昇温速度	焼成温度	時間	雰囲気
Y1	482 g	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.9	0.46	9	60°C	1 hr	なし	減圧濾過のみ		なし			
2回目		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.9	1.7	2.47 (流通法)	60°C	1 hr	2.73 (60°Cでかける)	130°C	一晚	?	550°C	3 hr	?
3回目		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	1.6	9	90°C	?	2.36 (60°Cでかける)	なし					
4回目		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	1.6	9	90°C	?	2.36 (60°Cでかける)	130°C	一晚	?	550°C	3 hr	?
Y2	10 g (5バッチ)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	28	1	100	80°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	28	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	1.5 K min <sup>-1</sup>	535°C	3 hr	air
Y3	10 g	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3.5	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	なし			
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3.5	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	2 K min <sup>-1</sup>	550°C	6 hr	dry air
Y4	50 g	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	8	1.5	20	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min <sup>-1</sup>	400°C	3 hr	N <sub>2</sub>
Y5	13 g (6バッチ)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	8	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	9 K min <sup>-1</sup>	540°C	3.5 hr	air
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	8	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	9 K min <sup>-1</sup>	540°C	3.5 hr	air

表2：モルデナイト (原料はJRC-Z-M15 (1))

Code	ゼオライト量	NH <sub>4</sub> 塩	[NH <sub>4</sub> ]/[Na] <sub>0</sub>	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/mol dm <sup>-3</sup>	水/ゼオライト重量比	温度	時間	洗浄水/ゼオライトwt比	乾燥温度	時間	昇温速度	焼成温度	時間	雰囲気
M1	100 g	NH <sub>4</sub> Cl	10	2.1	9	60°C	1 hr	10	なし					
2回目		NH <sub>4</sub> Cl	10	1.9	10	60°C	1 hr	50	120°C	4hr	2.3 K min <sup>-1</sup>	550°C	1 hr	dry air
M2	10 g (5バッチ)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	63	1	100	80°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	63	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	1.5 K min <sup>-1</sup>	535°C	3 hr	air
M3A	25 g	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	11	0.9	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M3B	25 g	NH <sub>4</sub> Cl	12	0.9	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M3C	25 g	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
3回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4	0.3	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M3D	25 g	NH <sub>4</sub> Cl	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
2回目		NH <sub>4</sub> Cl	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
3回目		NH <sub>4</sub> Cl	4	0.3	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M4	40 g (2バッチ)	NH <sub>4</sub> Cl	13	1	20	80°C	10 hr	上澄みを捨て、繰り返す						
2回目		NH <sub>4</sub> Cl	13	1	20	80°C	4 hr	上澄みを捨て、繰り返す						
3回目		NH <sub>4</sub> Cl	13	1	20	80°C	4 hr	上澄みを捨て、繰り返す						
4回目		NH <sub>4</sub> Cl	13	1	20	80°C	4 hr	?(10-15回)	60°C×12hr + 120°C×6hr	複雑	540°C	6 hr	N <sub>2</sub>	
M5	10 g	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	7	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	なし			
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	7	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	2 K min <sup>-1</sup>	550°C	6 hr	dry air
M7	50 g	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10	0.8	20	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min <sup>-1</sup>	400°C	3 hr	N <sub>2</sub>
M8	12 g (6バッチ)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	なし					
2回目		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	9 K min <sup>-1</sup>	540°C	3.5 hr	air

## Y型ゼオライトの調製法詳細

### Y1の調製法

担当者：触媒化成工業株式会社 有馬悠策

NaY→H<sup>92</sup>Na<sup>6</sup>-Y (H-Y)の製造方法(JRC-Z-HY5.3の調製方法) Na-Y 482gを基準に記載

- ・ Na-Y乾燥品482gを計量
- ・ 60℃の水4340gにこれを徐々に入れよく懸濁する
- ・ これに硫酸(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 132gを入れ
- ・ 硫酸を溶解すると同時にイオン交換(1、懸濁法)を行なう  
時間 約1時間
- ・ 脱水 ヌッチェにて減圧濾過
- ・ 別に硫酸132gを水1190gに溶かし、60℃に加熱する
- ・ フィルター上のゼオライトに対して硫酸を約20g/minの速度でかけ、イオン交換(2、流通法)を行なう  
このとき減圧度は適宜コントロールする
- ・ 60℃の水1320gを10-20分かけてかける
- ・ 乾燥 130℃で一晩
- ・ 粉碎 ジューサーミキサーを用いる
- ・ 焼成 550℃で3時間

### H<sup>67</sup>Na<sup>33</sup>-Y

- ・ 懸濁 90℃の水4340gに懸濁する
- ・ 硫酸投入 449gを液に投入し硫酸の溶解とイオン交換を同時に行なう
- ・ イオン交換(3、懸濁法)
- ・ 濾過 ヌッチェにて減圧濾過
- ・ 洗浄 60℃の水1139gをかけて洗浄する
- ・ 乾燥 130℃ 一晩
- ・ 粉碎 ジューサーミキサーにて行なう

2度繰り返す

### NH<sub>4</sub><sup>92</sup>Na<sub>6</sub>-Y

- ・ 焼成 550℃ 3時間

### H<sup>92</sup>Na<sub>6</sub>-Y

### Y2の調製法

担当者：早稲田大学 小倉 賢

M2と同じ

### Y3の調製法

担当者：岐阜大学 今田安紀

M5と同じ

### Y4の調製法

担当者：鳥取大学 片田直伸

1. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
2. 試薬瓶から薬さじを用いてNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>をすばやく取り出し、薬包紙上に乗せた。
3. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 120.73 gを手際よく秤量した。
4. 秤量したNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を1000mlの三角フラスコに入れた。
5. 三角フラスコに脱イオン水1000mlを加え、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を溶かした。
6. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
7. サンプルの入った袋から薬さじを用いてNa-Yをすばやく取り出し、薬包紙上に乗せた。
8. Na-Y 50.00 gを手際よく秤量した。

9. 秤量したNa-YをNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液中に入れた。
10. 攪拌子を三角フラスコに入れた。
11. 三角フラスコに栓をし、加熱時の体積膨張で栓が飛ばないようにした。
12. マグネチックスターラーの上にウォーターバスをのせ、ウォーターバスに水を約半分入れた。
13. ウォーターバス内の水の温度を70℃に設定した。
14. ウォーターバス内の水の温度が70℃で安定したら、三角フラスコを入れ、4時間攪拌した。三角フラスコは9 cmの高さ、内容液の850 ccまでが温水につき、残り150 ccは上に出ていた。
15. 攪拌終了後、吸引ろ過を行った。
16. ろ過後に残ったサンプルをろ紙ごと1000mlのビーカーに入れ、更に脱イオン水1000mlを加え、1回洗浄した。
17. さらに、ろ過を行った。
18. ろ過後に残ったサンプルをろ紙ごと乾燥皿にのせ、乾燥器(100℃)内で一晩乾燥し、NH<sub>4</sub>-Yを調製した。
19. 調製したNH<sub>4</sub>-Yの約半分をガラス管内に入れ、電気炉にセットした。
20. 窒素をガラス管内に流し(流速100ml/min)、昇温速度2℃/minでガラス管内の温度が400℃になるまで昇温した。
21. ガラス管内の温度が400℃で安定してから3時間、その温度を維持した。
22. 焼成終了後、窒素流通下で電気炉の温度を下げ、ガラス管内の温度が約150℃に達したら、サンプルを取り出した。
23. 取り出したサンプルをすばやく試薬瓶に移し、蓋をした。
24. 残り半分のNH<sub>4</sub>-Yに対して、19~22の操作を2回行った(残り半分だけは一回焼成後に灰黒色だったため)。そして最初に調製したH-Yと同じ試薬瓶にいっしょに入れた。

## Y5の調製法

担当者：京都大学 竹口竜弥

1. JRC-Z-Y5.3 計78.172 gを焼成皿6個に秤量した。
2. マッフル炉に入れて、室温から540℃まで1時間で昇温し、空気焼成した。
3. 540℃で3時間30分、焼成し、室温まで冷却した。
4. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 80.04 gをビーカーに秤量した。
5. 蒸留水を用いて定量的にメスフラスコに移し1000 mlとした。
6. 4-5を繰り返し1.00 mol/l のNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液を多量に調製した。
7. 焼成した試料を6個のビーカーに分配した。
8. 1.00 mol/l のNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液を360 ml (計2160 ml) をそれぞれのビーカーに加えた。
9. ウォーターバス内の水の温度を80℃に設定した。
10. ウォーターバス内の水の温度が80℃で安定した後、6個のビーカーを入れた。
11. 攪拌しながら加熱してビーカーの溶液は30分で80℃とした、その後1時間保った。
12. 室温まで冷却して、3500 rpmで10分遠心分離した。
13. 沈降した試料に80 ml (計480 ml) の蒸留水を入れて攪拌した。
14. 3500 rpmで10分遠心分離した。
15. 13-14をさらに4回繰り返し、洗浄した。
16. 洗浄した試料を6個のビーカーに分配した。
17. 120℃で4時間乾燥した。
18. 試料を焼成皿6個に分配した。
19. マッフル炉に入れて、室温から540℃まで1時間で昇温し、空気焼成した。
20. 540℃で3時間30分、焼成し、室温まで冷却した。
21. 焼成した試料を6個のビーカーに分配した。
22. 8-20のイオン交換・焼成の操作を繰り返した。

## モルデナイトの調製法詳細

### M1の調製法

担当者：東ソー株式会社 福島利之

#### (1) アンモニウム交換

1. ポリエチレンビンにJRC-Z-M15(1)を100 g・ドライ（有姿重量111 g）入れ、温純水（約70℃のイオン交換水）889 gでスラリーとし、これに塩化アンモニウム100 gを加えて攪拌した。
2. ポリビンをウォーターバスにセットし、スラリーを攪拌しながら60℃にて1時間保持した。
3. ヌッチェでスラリーを吸引濾過した後、温純水1 Lをかけて洗浄した。
4. 回収したゼオライト全量をポリビンに入れ、温純水で全量1000 gのスラリーとした後、塩化アンモニウム100 gを加えた。
5. 攪拌しながら60℃にて1時間保持した。
6. ヌッチェで吸引濾過した後、温純水5 Lをかけて洗浄した。
7. 回収したゼオライトを120℃の熱風循環式乾燥器中で4時間乾燥した。
8. 乾燥したゼオライトをポリ袋に入れ、乾燥凝集塊を手で揉みほぐした。

#### (2) 焼成

1. 乾燥したNH<sub>4</sub>-MOR全量を磁製皿に入れ（ベッド厚1 cm以下）、マッフル炉（内容積17.5 L）に入れた。
2. 乾燥空気を30L/minで炉内に吹き込みながら、室温から550℃まで4時間かけて昇温し、550℃にて1時間保持した後、冷却した。

### M2の調製法

担当者：早稲田大学 小倉 賢

1. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
2. 試薬瓶から薬さじを用いてNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>をすばやく取り出し、薬包紙上にのせた。
3. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 80.0 gを手際よく秤量した。
4. 秤量したNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を2000 mlのトールビーカーに入れた。
5. トールビーカーに蒸留水1000 mlを加え、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を溶かした（1N）。
6. 攪拌子をトールビーカーに入れた。
7. マグネチックスターラーの上にウォーターバス（直径30 cm）をのせ、ウォーターバスに水を約半分（2000 ml）入れた。バス内の水の蒸散を防ぐためにPPボールを浮かせてある。
8. ウォーターバス内の水の温度を80℃に設定した。
9. ウォーターバス内の水の温度が80℃で安定したら、トールビーカーを入れ、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液が80℃になるまで攪拌した。トールビーカーは約30 cmの高さ、内容液の全てが温水につかるようにウォーターバス内の水量を調節した。
10. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
11. サンプルの入った袋から薬さじを用いて（JRC-Z-M15）をすばやく取り出し、薬包紙上にのせた。
12. Na-MOR 10.0 gを手際よく秤量した。
13. 秤量したNa-MORを80℃に加温しておいたNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液中に入れた。投入後から計測し2時間攪拌を続けた。
14. 攪拌終了後、吸引ろ過・洗浄を行った。洗浄は脱イオン水1000 mlを用いておこなった。
15. 洗浄後よく吸引し、薬さじを用いて別途用意しておいたNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1N水溶液（行程1-10, 80℃加温済、トールビーカー内、水溶液量1000 ml）内へ再びサンプルを投入した。これらの行程1-15を5回繰り返した。
16. ろ過後に残ったサンプルをろ紙ごと1000 mlビーカーに入れ、乾燥器（110℃）内で一晚乾燥し、NH<sub>4</sub>-MORを調製した。
17. NH<sub>4</sub>-MORの約3 gを固まらないように注意して焼成皿（平板角皿、アルミナ製、5x10 cm）に薄く敷くように入れ、マッフル炉にセットした。
18. 昇温速度1.5℃/minで535℃になるまで昇温した。
19. 535℃で安定してから3時間、その温度を維持した。
20. 焼成終了後、マッフル炉の温度を下げ、炉内の温度が約120℃に達したら、サンプルを取り出した。
21. 取り出したサンプルをすばやく試薬瓶に移し、蓋をした。

22. 残りのNH<sub>4</sub>-MORに対しても、同様に17-21の操作を行いH-MORを調製し、最初に調製したH-MORと同じ試薬瓶にいっしょに入れた。

### M3Aの調製法

担当者：北海道大学 奥原敏夫

1. Na-Mordenite (JRC-Z-M15 (1), Tosoh)を25.2656gはかりとった。イオン効果容量 $4.60 \times 10^{-2}$  mol
2. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.862M溶液(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 34.5347g(0.431mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
3. 吸引濾過、イオン交換水3lで洗浄
4. 100°Cで12時間乾燥
5. 500°Cで6時間空气中、焼成

### M3Bの調製法

担当者：北海道大学 奥原敏夫

1. Na-Mordenite (JRC-Z-M15 (1), Tosoh)を25.4577gはかりとった。イオン効果容量 $4.63 \times 10^{-2}$  mol
2. NH<sub>4</sub>Cl 0.928M溶液(NH<sub>4</sub>Cl 24.8128g(0.464mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
3. 吸引濾過、イオン交換水3lで洗浄
4. 100°Cで12時間乾燥
5. 500°Cで6時間空气中、焼成

### M3Cの調製法

担当者：北海道大学 奥原敏夫

1. Na-Mordenite (JRC-Z-M15 (1), Tosoh)を25.1761gはかりとった。イオン効果容量 $4.58 \times 10^{-2}$  mol
2. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.308M溶液(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 12.3324g(0.154mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
3. 吸引濾過、イオン交換水250mlで洗浄
4. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.308M溶液(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 12.3519g(0.154mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
5. 吸引濾過、イオン交換水250mlで洗浄
6. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.308M溶液(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 12.3031g(0.154mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
7. 吸引濾過、イオン交換水3lで洗浄
8. 100°Cで12時間乾燥
9. 500°Cで6時間空气中、焼成

1. Na-Mordenite (JRC-Z-M15 (1), Tosoh)を26.2129gはかりとった。イオン効果容量 $4.77 \times 10^{-2}$  mol
2. NH<sub>4</sub>Cl 0.318M溶液(NH<sub>4</sub>Cl 8.5180g(0.159mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
3. 吸引濾過、イオン交換水250mlで洗浄
4. NH<sub>4</sub>Cl 0.318M溶液(NH<sub>4</sub>Cl 8.5124g(0.159mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
5. 吸引濾過、イオン交換水250mlで洗浄
6. NH<sub>4</sub>Cl 0.320M溶液(NH<sub>4</sub>Cl 8.5634g(0.160mol)をとり、水で全体を500mlにしたもの)を加え、80°Cで24時間加熱
7. 吸引濾過、イオン交換水3lで洗浄
8. 100°Cで12時間乾燥
9. 500°Cで6時間空气中、焼成

### M4の調製法

担当者：北陸先端科学技術大学院大学 佐野庸治

用いた試料：JRC-Z-M-15



薬品：NH<sub>4</sub>Cl 関東化学(No. 01287-00)、純度：99.0%

器具：オイルバス、1000ml三角フラスコ2個、1000mlフラスコ3個

1. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
2. 試薬瓶から薬さじを用いてNH<sub>4</sub>Cl をすばやく取り出し、薬包紙上にのせた。
3. NH<sub>4</sub>Cl 42.8 gを手際よく秤量した。
4. 秤量したNH<sub>4</sub>Clを1000mlの三角フラスコに入れた。
5. 三角フラスコにイオン交換水800mlを加えNH<sub>4</sub>Clを溶かし、撈拌子を用いて撈拌した。
6. 1~6をもう一度繰り返した。
7. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
8. サンプルの入った袋から薬さじを用いて(JRC-Z-M15)をすばやく取り出し、薬包紙上にのせた。
9. Na-MOR 40.00 gを手際よく秤量した。
10. 秤量したNa-MORを1000mlの三角フラスコに入れた。
11. 7~10をもう一度繰り返した。
12. NH<sub>4</sub>Cl水溶液を、撈拌子も一緒にNa-MORが入っている1000mlの三角フラスコに入れた。
13. 三角フラスコに玉いれ冷却器が付いた栓をし、加熱時の体積膨張で栓が飛ばないようにした。
14. マグネチックスターラーの上にオイルバス(直径25 cm)をのせ、シリコンオイルを約半分入れた。
15. オイルバス内のオイルの温度を80℃に設定した。
16. オイルバス内のオイルの温度が80℃で安定したら、三角フラスコを入れ、10時間撈拌した。三角フラスコは9 cmの高さ、内容液の900 ccまでがオイルにつき、残り100 ccは上に出ている。
17. 撈拌終了後、オイルバスから三角フラスコを取り出し、三角フラスコ内の溶液がさめるを待つ。
18. 冷めるの待つ間に、1~6を2回繰り返し、NH<sub>4</sub>Cl水溶液を作成する。
19. 冷えたのを確認後、上澄みのNH<sub>4</sub>Clのみをビーカーに流す。その際に、MORが流れないようにゆっくり流す。
20. 18で作成したNH<sub>4</sub>Cl水溶液を、三角フラスコに入れる。
21. オイルバス内の水の温度が80℃で安定したら、三角フラスコを入れ、4時間撈拌した。
22. 17~21を3回繰り返した。
23. 20.終了後、上澄みを少しビーカーに捨て、残りを遠心分離器用のステンレス容器4つに、撈拌子が入らないように三角フラスコを撈拌させながら入れる。三角フラスコに残ったMORを脱イオン水で洗い流し、ステンレス容器に入れる。
24. MORが入ったステンレス容器の重さが均等になるように、電子天秤を使って、イオン交換水を入れ調製した。
25. MORが下に固まらないように、薬さじで撈拌させてから、遠心分離機にステンレス容器を導入する。
26. 回転速度3500rpmで、9分回転させた。
27. 回転後、MORが流れないように上澄み液を捨て、4つが均等な重さになるようにイオン交換水を入れた。
28. 25~27を10回行なう。
29. 銀鏡反応を用いて、脱塩素が来ているかどうかを確認する。塩化銀が出来なければ、30へ、出来た場合、25~27を4回~5回行なう。
30. 下に堆積したMORを薬さじで撈拌させながら、吸引ろ過を行った。
31. ろ過後に残ったサンプルを蒸発さらに入れ、60度で12時間乾燥させた。
32. 120度で6時間乾燥させた。
33. 電気炉で、昇温時間2時間で450度まであげ、6時間焼成した。少し、焦げがあったので、続けて電気炉で、昇温時間2時間で450度まであげ、4時間焼成した。  
・ここで、FT-IRを用いて、NH<sub>3</sub>が抜けたかどうかを確認した。その結果、まだNH<sub>3</sub>が抜けてないことがわかった。また、以下の操作を続けて行なったため、今回お送りした試料で脱アルミが起こっている可能性がある。
34. NH<sub>4</sub>-MORの約半分を焼成皿をのせて、石英ガラス管内に入れ電気炉にセットした。
35. 窒素をガラス管内に流し(流速100ml/min)、昇温時間1時間で240度まであげ、6時間、水が出て来なくなるまで焼成し、その後をガラス管内の温度が540℃になるまで1時間で昇温した。
36. ガラス管内の温度が540℃で安定してから6時間、その温度を維持した。
37. 焼成終了後、窒素流通下で電気炉の温度を下げ、ガラス管内の温度が室温に達したら、サンプルを取り出した。
38. こげが残っていたので、電気炉で、昇温時間2時間で450度まであげ、4時間空気中で焼成した。

39. 取り出したサンプルをすばやく試薬瓶に移し、蓋をした。
40. 残り半分のNH<sub>4</sub>-MORに対しても、同様に34~38の操作を行いH-MORを調製し、最初に調製したH-MORと同じ試薬瓶にいっしょに入れた。

### M5の調製法

担当者：岐阜大学 今田安紀

1. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10.0 gを秤量した。
2. ポリプロピレンボトル (500ml) に秤量したNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を入れた。
3. ポリプロピレンボトルに蒸留水500mlを加え、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を溶かした。
4. Na-MOR 10.0 gを秤量した。
5. 秤量したNa-MORをNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液中に入れよく振った。
6. 110℃のオーブンに入れ加熱し、24時間静置した。
7. 加熱終了後、吸引ろ過を行い、蒸留水で数回洗浄した。
8. ろ過後に残ったサンプルをろ紙ごと乾燥皿にのせ、室温で一晩自然乾燥した。
9. 自然乾燥したサンプルを用い、1~8の操作をもう一度繰り返した。
10. NH<sub>4</sub>-MORをろ紙に入れ、電気炉にセットした。
11. 乾燥空気を電気炉内に流し(流速100ml/min)、昇温速度2℃/minで550℃まで昇温し、6時間焼成した。

### M7の調製法

担当者：鳥取大学 片田直伸

1. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
2. 試薬瓶から薬さじを用いてNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> をすばやく取り出し、薬包紙上にのせた。
3. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 61.45 gを手際よく秤量した。
4. 秤量したNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を1000mlの三角フラスコに入れた。
5. 三角フラスコに脱イオン水1000mlを加え、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>を溶かした。
6. 電子天秤に薬包紙を載せ、ゼロセットをした。
7. サンプルの入った袋から薬さじを用いて(JRC-Z-M15)をすばやく取り出し、薬包紙上にのせた。
8. Na-MOR 50.43 gを手際よく秤量した。
9. 秤量したNa-MORをNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液中に入れた。
10. 攪拌子を三角フラスコに入れた。
11. 三角フラスコに栓をし、加熱時の体積膨張で栓が飛ばないようにした。
12. マグネチックスターラーの上にウォーターバス(直径20 cm)をのせ、ウォーターバスに水を約半分(2 l)入れた。
13. ウォーターバス内の水の温度を70℃に設定した。
14. ウォーターバス内の水の温度が70℃で安定したら、三角フラスコを入れ、4時間攪拌した。三角フラスコは9 cmの高さ、内容液の850 ccまでが温水につき、残り150 ccは上に出ている。
15. 攪拌終了後、吸引ろ過を行った。
16. ろ過後に残ったサンプルをろ紙ごと1000mlのビーカーに入れ、更に脱イオン水1000mlを加え、1回洗浄した。
17. さらに、ろ過を行った。
18. ろ過後に残ったサンプルをろ紙ごと乾燥皿にのせ、乾燥器(100℃)内で一晩乾燥し、NH<sub>4</sub>-MORを調製した。
19. NH<sub>4</sub>-MORの約半分をガラス管内に入れ、電気炉にセットした。
20. 窒素をガラス管内に流し(流速100ml/min)、昇温速度2℃/minでガラス管内の温度が400℃になるまで昇温した。
21. ガラス管内の温度が400℃で安定してから3時間、その温度を維持した。
22. 焼成終了後、窒素流通下で電気炉の温度を下げ、ガラス管内の温度が約150℃に達したら、サンプルを取り出した。
23. 取り出したサンプルをすばやく試薬瓶に移し、蓋をした。
24. 残り半分のNH<sub>4</sub>-MORに対しても、同様に19~23の操作を行いH-MORを調製し、最初に調製したH-MORと同じ試薬瓶にいっしょに入れた。

## M8の調製法

担当者：京都大学 竹口竜弥

1. JRC-Z-M15 計70.767 gを焼成皿 7個に秤量した。
2. マップル炉に入れて、室温から540°Cまで1時間で昇温し、空気焼成した。
3. 540°Cで3時間30分、焼成し、室温まで冷却した。
4.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  80.04 gをビーカに秤量した。
5. 蒸留水を用いて定量的にメスフラスコに移し1000 mlとした。
6. 4-5を繰り返して1.00 mol/l の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 水溶液を多量に調製した。
7. 焼成した試料を6個のビーカに分配した。
8. 1.00 mol/l の $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 水溶液を360 ml (計2160 ml) をそれぞれのビーカに加えた。
9. ウォーターバス内の水の温度を80°Cに設定した。
10. ウォーターバス内の水の温度が80°Cで安定した後、6個のビーカを入れた。
11. 攪拌しながら加熱してビーカの溶液は30分で80°Cとした、その後1時間保った。
12. 室温まで冷却して、3500 rpmで10分遠心分離した。
13. 沈降した試料に80 ml (計480 ml) の蒸留水を入れて攪拌した。
14. 3500 rpmで10分遠心分離した。
15. 13-14をさらに2回繰り返し、洗浄した。
16. 洗浄した試料を6個のビーカに分配した。
17. 8-16のイオン交換を繰り返した。
18. 120°Cで4時間乾燥した。
19. 試料を焼成皿6個に分配した。
20. マップル炉に入れて、室温から540°Cまで1時間で昇温し、空気焼成した。
21. 540°Cで3時間30分焼成し、室温まで冷却した。

# ICP発光分析法によるAl、Naの定量

(住友化学) 鈴木達也

ICP発光分析法によるAl、Naの定量とTGによる室温～1000℃までの減量測定を実施した。分析条件、及び結果を以下に示す。

## 分析条件

### Al、Na定量

試料を弗硝酸-過塩素酸で分解し供試液を作成。

Al：全てICP発光分析法により測定。

Na：モルデナイト系の低濃度試料(0.004mmol/g以下)のみ原子吸光法にて測定し、  
その他はICP発光分析法により測定

ICP発光装置：SHIMADZU ICPS-8000

原子吸光装置：HITACHI Z-6100

### TG測定

装置：TG/DTA300 (セイコー電子製)

試料量：約10mg

測定温度：室温～1000℃

昇温速度：20℃/min

ガス流量：N<sub>2</sub> 200ml/min

## 分析結果

試料コード	Al (mmol/g)	Na (mmol/g)	1-Na/Al	TG減量率(%)*
Y1	3.65	0.27	0.93	26.2
Y2	4.45	0.54	0.88	19.2
Y3	3.93	0.87	0.78	18.5
Y4	4.19	1.35	0.68	13.6
Y5	3.70	0.45	0.88	17.9

試料コード	Al (mmol/g)	Na (mmol/g)	1-Na/Al	TG減量率(%)*
M1	1.55	<0.004	>0.998	15.0
M2	1.82	<0.004	>0.998	15.5
M3A	1.84	0.057	0.969	10.8
M3B	1.74	0.057	0.968	13.6
M3C	1.80	<0.004	>0.998	14.0
M3D	1.81	<0.004	>0.998	13.4
M4	1.88	<0.004	>0.998	13.8
M5	1.79	0.004	0.998	9.7
M7	1.82	0.065	0.964	10.7
M8	1.79	<0.004	>0.998	13.9

\*TG減量率(%)：室温～1000℃の減量率(%)

以上

## Y型ゼオライトのXRD測定結果

(触媒化成工業) 有馬悠策

### 1, Na Yとそれをイオン交換したものの性状

サンプル名	NO23 JRC-Z-Y5.3	NO25 JRC-Z-HY5.3
外観	粉末	粉末
SiO <sub>2</sub> (wt%)	65.0	74.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	21.0	24.0
Na <sub>2</sub> O (wt%)	14.0	1.1
Fe (wt%)	0.03	0.03
LOI (wt%)	20.2	12.1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol ratio)	5.27	5.31
見掛比重 (g/ml)	0.34	0.36
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	728	692
細孔容積 (ml/g)	0.40	0.42

### 2, 各イオン交換後のXRD

図1に原料であるNa-Yとそれをイオン交換して得たH-YのXRDを示す。

図2に各先生達がイオン交換されたゼオライトのXRDを示す。

### 3, 各イオン交換ゼオライトについての解析

頂いたデータを元に各ゼオライトについて計算すると

No	Ycont.	みかけのイオン交換率 (%)	Ycont.を100としたときのNa <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ycont.を100としたときのイオン交換率%	
H-Y	104	93.1	0.105	89.5	中間に焼成を実施
Y3 37	91	77.9	0.243	75.7	100°C以上の温度で実施
Y4 55	72	67.8	0.447	55.3	
Y5 73	44	87.8	0.277	72.3	中間に焼成を実施
Y2 19	26	87.9	0.465	53.5	

となる。通常は常圧で1度だけのイオン交換では68%しかイオン交換出来ないと言われている。これ以上のイオン交換が必要なときは間に焼成が必要である。

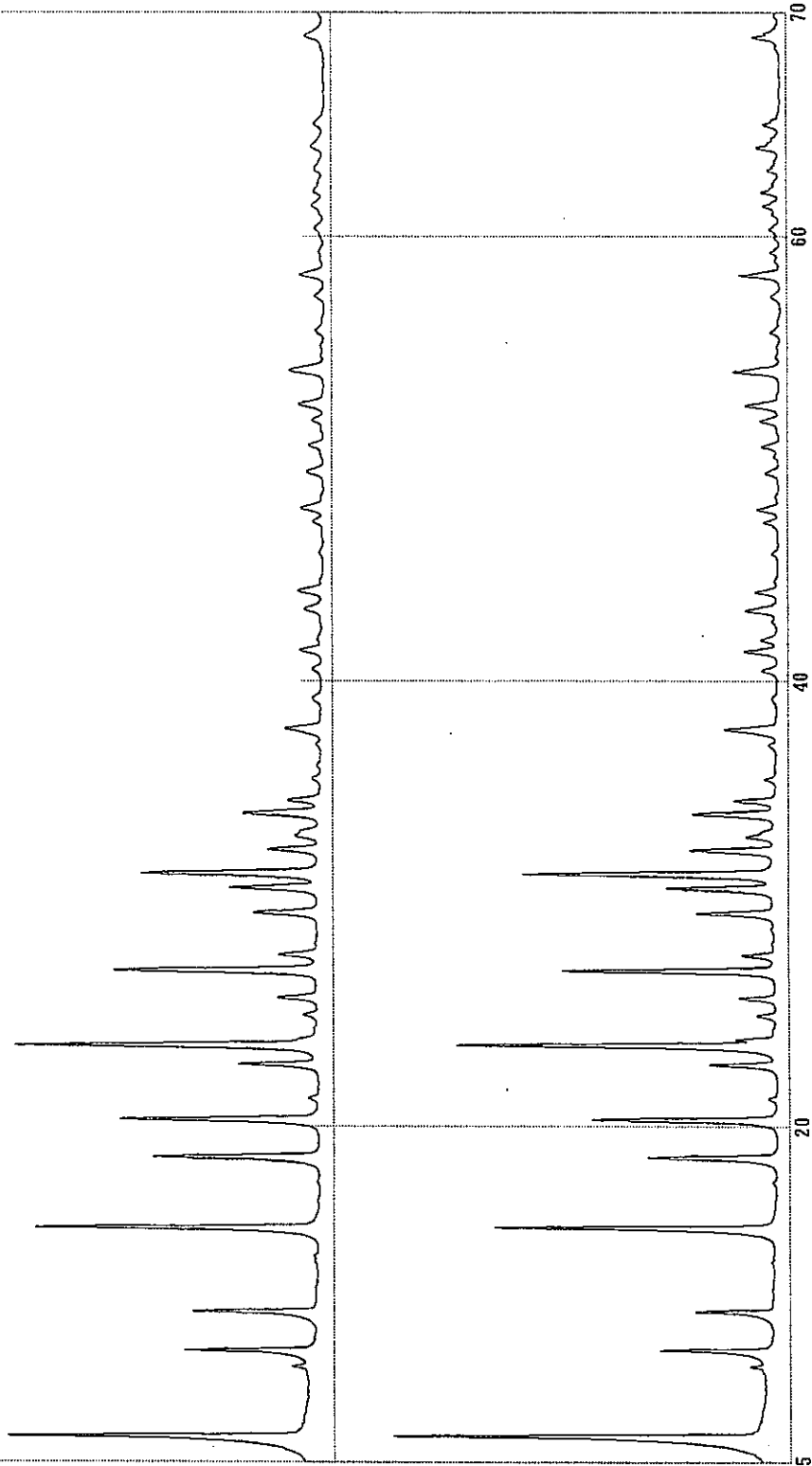
得られたゼオライトのケイバン比が初期の値より小さくなっていたり、Ycont.が非常に小さくなっているのははっきりしたことは言えないが、イオン交換時のゼオライト濃度が非常に低かったせいではなからうか。

また、Y5のケイバン比が高くなっているのは乾燥不足の状態で行ったせいではないかと思われる。

多重記録

サンプル名	: 触媒学会 標準 Na-Y	サンプル名	: 標準試料ホタル
ファイル名	: 定性	回転速度	: 74rpm
コメント	: 99-9-03	回転速度	: Ni
管球	: Cu	測定者	: 触媒3研(カストマ)
管電圧	: 50 KV	測定日	: 99-09-03
管電流	: 190 mA		

0 - 4.5E+04 counts



触媒学会 標準 Na-Y

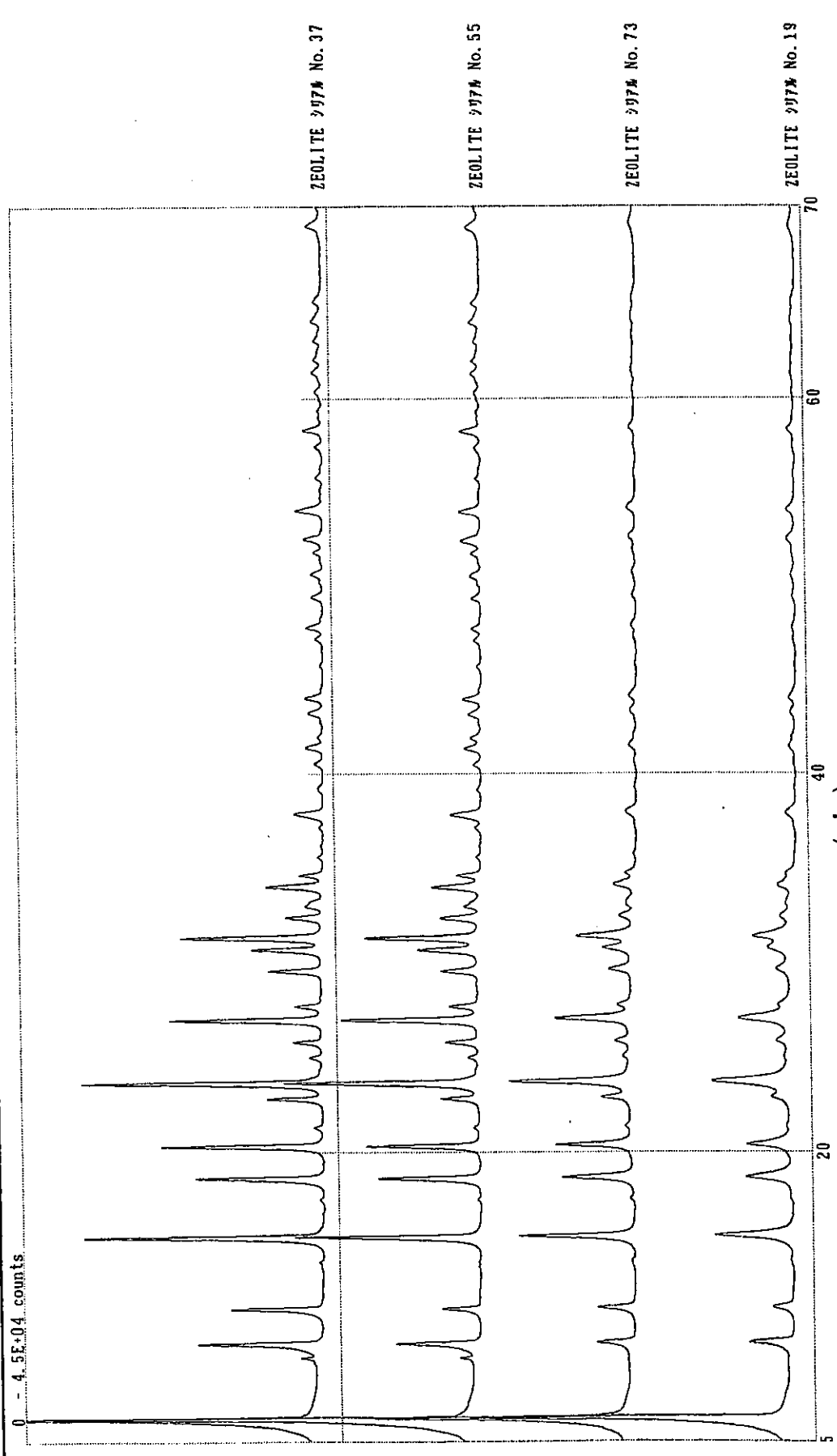
触媒学会 標準 Na-Y

( ° )

図 2

多重記録

サンプル名 : ~~ZEOLITE 9974 No. 19~~  
 定性 :  
 測定 : 99-8-31 中倉  
 コント : Cu  
 管球 :  
 管電圧 : 50 KV  
 管電流 : 190 mA  
 コニメータ : 広角 Jニメータ  
 サングラ幅 : 0.010°  
 走査速度 : 2.000° / min  
 発散スリット : 1°  
 散乱スリット : 1°  
 受光スリット : 0.15 mm  
 フィルメント : 標準試料ホウダ  
 回転速度 : Ni  
 測定者 : 触媒 3 研 (カスト7-)  
 測定日 : 99-08-31



# H型モルデナイトのX線回折分析測定

(東ソー株式会社) ○福島利久・稲垣欣哉

## 1. 概要

参照触媒イオン交換プロジェクト参加者により調製された H-MOR サンプルのX線回折測定を行った。

## 2. 測定条件

### (1) 試料の前処理

ゼオライトは水分吸着によりX線回折強度や回折角度が変化する為、測定試料には予め一定湿度にて水和したものを用いた。水和は、固形分共存塩化アンモニウム飽和水溶液を入れた~~デシケータ~~デシケータ内（相対湿度約80%）に試料を常温で一晩保持して行った。

### (2) 装置及び測定条件

X線回折装置：マックサイエンス社製、MXP<sup>3</sup>

測定条件： CuK $\alpha$ 1線（ $\lambda=1.5405\text{\AA}$ ）使用。走査は $2\theta=0.04^\circ$ のStep scanで、走査速度は $0.8^\circ/\text{min}$ 、走査範囲は $5\sim 50^\circ$ とした。その他詳細条件は図1に記載した。回折角度の補正には、Si粉末（ $28.443^\circ 2\theta$ ）を用いた。

計算手法： 回折強度（ピーク高さ）を得る為のバックグラウンド除去には Sonneveld 法を用いた。

格子定数（斜方晶 Cmc $m$  の格子定数 a,b,c）の算出には、(150),(241),(202)及び(350)面の回折角度を用いた。

## 3. 結果

X線回折パターンの一例（試料 No.91）を図1に示す。何れの試料も図1と同様な回折パターンを示し、MOR以外の結晶性不純物は認められなかった。

表1に、(150),(241),(202)及び(350)面の回折ピーク強度及び回折角度、並びに回折角度から算出したMOR（斜方晶 Cmc $m$ ）の格子定数 a,b,c を示した。

## 4. 考察

(150),(202)及び(350)面から算出した回折ピーク強度は、試料間で10%程度の差が認められたが、この程度の差では結晶構造崩壊の有無の判断はできない。

また、ユニットセル体積に於いても、試料間で2%程度の差が認められた。各試料のイオン交換率はほぼ同一であるから、格子の収縮は主に脱 Al に起因すると考えられ、その程度は試料 M5 が最も高いと予想される。

尚、全ての試料はネスラー試薬と反応して茶色を呈したことから、量は不明であるがアンモニウムイオンの残存が示唆された。着色度合いから強いて言えば、試料 M5 の残存量が最少と思われる。



表1 H-MORのX線回折分析結果

試料 No./ Code	回折角度 (2θ, 上段) 及び ピーク強度 (下段)				ピーク強度 *1		格子定数 (Å)			ユニット 体積 Å <sup>3</sup>
	(150)面	(241)面	(202)面	(350)面	合計	強度比	a	b	c	
91 M1	22.351 15175	23.253 2659	25.675 16884	26.345 8939	40998	<100>	18.18	20.36	7.502	2777
109 M2	22.343 16110	23.232 2757	25.667 17874	26.337 9303	43287	106	18.21	20.38	7.512	2788
127 M3A	22.408 15491	23.308 2699	25.737 17168	26.403 9115	41774	102	18.16	20.31	7.483	2760
143 M3B	22.389 14982	23.295 2717	25.722 17253	26.381 9012	41247	101	18.16	20.33	7.484	2763
249 M3C	22.363 15402	23.259 2790	25.698 17389	26.365 8911	41702	102	18.18	20.36	7.502	2777
265 M3D	22.372 16034	23.274 2708	25.705 17326	26.374 9050	42410	103	18.16	20.35	7.496	2770
159 M4	22.451 14474	23.366 2593	25.789 16008	26.454 8316	38798	95	18.10	20.26	7.460	2736
177 M5	22.477 14891	23.386 2769	25.834 15922	26.494 8127	38940	95	18.08	20.25	7.457	2730
213 M7	22.426 16093	23.341 2837	25.794 18225	26.431 9733	44051	107	18.12	20.30	7.464	2746
231 M8	22.467 14816	23.360 2688	25.788 16530	26.463 8549	39895	97	18.14	20.26	7.468	2745

\*1: (150)面、(202)面及び(350)面の3ピークを使用し、ピーク強度比は試料 No.91 を 100 とした。

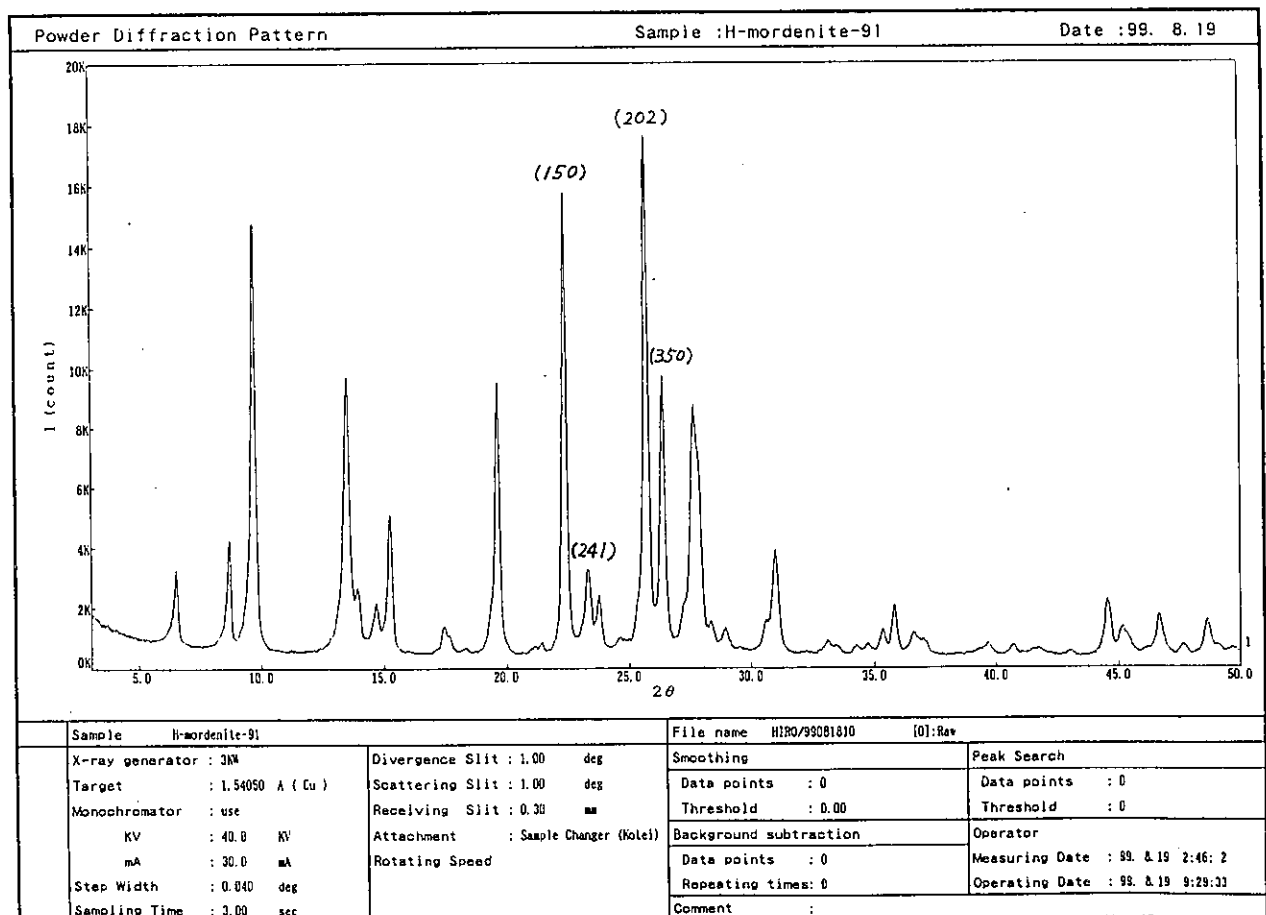


図1 H-MORのX線回折パターン

# H型ゼオライトのSEM観察

(北陸先端大) ○近江靖則・佐野庸治

## 1. はじめに

JRC-Z-Y5.3 および、JRC-Z-M15(1)についてSEM観察を行った。

## 2. 実験

SEM観察に供試した試料は、次の15種類である。

(1) H-Y型ゼオライト (5種類: Y1, Y2, Y3, Y4, Y5)

(2) H型モルデナイト (10種類: M1, M2, M3A, M3B, M3C, M3D, M4, M5, M7, M8)

またSEM観察は、走査型電子顕微鏡 (日立製; S-4100) を用いて行った。

## 3. 結果

Y型ゼオライトおよび、モルデナイトのSEM像をそれぞれ、図1、2に示す。その結果、サンプルによるY型ゼオライトの形状の変化は見られなかった。しかし、モルデナイトの形状は、サンプルによる形状の変化が多少観察された。これは、H型に用いた溶液の違いではないかと考えられる。

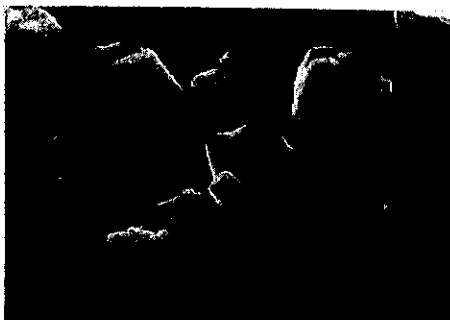


20.0 kV x 30.0 K 1.0 μm



20.0 kV x 10.0 K 3.0 μm

7  
Y1 (No. 6, 触媒化成)



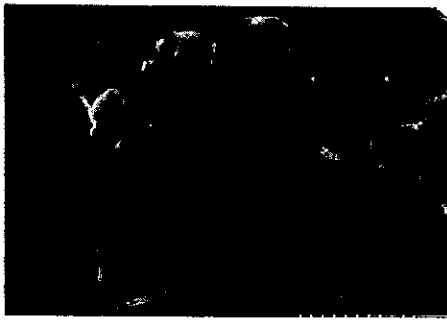
20.0 kV x 30.0 K 1.0 μm

2  
Y2 (No. 25, 早稲田大)



20.0 kV x 30.0 K 1.0 μm

3  
Y3 (No. 43, 岐阜大)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

Y4 (No. 61, 鳥取大)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

Y5 (No. 79, 京都大)

図1 Y型ゼオライトのSEM像



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

○ M1 (No. 97, 東ソー)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

M2 (No. 115, 早稲田大)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

M3A (No. 133, 北海道大)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

○ M3B (No. 149, 北海道大)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

M3C (No. 255, 北海道大)



20.0 kV × 30.0 K |-----|  
1.0 μm

○ M3D (No. 271, 北海道大)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M4 (No. 165, 北陸先端大)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

みえなレ  
M5 (No. 183, 岐阜大)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M7 (No. 219, 鳥取大)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M8 (No. 237, 京都大)

図2 モルデナイトのSEM像

M1, M3B, M3D, M4C → 長方形のみえなレ

NO<sub>3</sub> M5だけみえなレ

参照触媒イオン交換プロジェクト TG-DTA 分析  
 (上智大理工) ○瀬川 幸一・小澤 貴子

1. 試料

測定に用いた参照触媒を以下に示す。

シリアルNo.	コード	試料名	交換前	交換実施者
11	Y1	JRC-Z-HY5.3	JRC-Z-Y5.3	触媒化成
29	Y2	H-Y型	JRC-Z-Y5.3	早稲田大 小倉
47	Y3	H-Y型	JRC-Z-Y5.3	岐阜大 杉
65	Y4	H-Y型	JRC-Z-Y5.3	鳥取大 片田
83	Y5	H-Y型	JRC-Z-Y5.3	京都大 竹口
101	M1	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	東ソー
119	M2	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	早稲田大 小倉
136	M3A	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	北海道大 奥原
152	M3B	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	北海道大 奥原
169	M4	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	北陸先端大 佐野
187	M5	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	岐阜大 杉
223	M7	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	鳥取大 片田
241	M8	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	京都大 竹口
258	M3C	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	北海道大 奥原
274	M3D	H-モルデナイト	JRC-Z-M15(1)	北海道大 奥原

2. 分析

2.1 TG-DTA 測定

TG-DTA (示差熱-熱重量分析) 測定は、理学電気製 DTA-TG (TG8120)測定装置を用いた。測定条件を以下に示す。

標準試料	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
測定温度	301K~1273K (holdなし)
昇温速度	10°Cmin <sup>-1</sup>
雰囲気	Air 雰囲気下
試料 PAN	Pt

### 3. 結果

TG 測定の結果より求めた重量減少率および DTA 測定で吸熱反応に基づくピーク温度 ( $t_{\text{end}}$ ) および発熱反応に基づくピーク温度 ( $t_{\text{exo}}$ ) を Table 1 に示す。

Table 1 TG-DTA 分析の結果

シリアル No.	コード	TG 重量減少率/ %		DTA/ °C		
		$T_1^{*1}$	$T_2^{*2}$	$t_{\text{end}}$	$t_{\text{exo}}$	$t_{\text{3end}}$
11	Y1	21.82	7.53	107.4	279.0	----
29	Y2	26.81	8.08	117.4	284.6	----
47	Y3	18.12	4.42	114.3	208.8	----
65	Y4	18.17	7.72	117.1	230.0	----
83	Y5	19.20	6.21	107.3	242.4	----
101	M1	11.58	3.70	124.3	210.3	----
119	M2	8.09	3.95	136.7	306.3	705.8
136	M3A	8.34	3.60	139.8	330.1	676.2
152	M3B	11.58	3.39	118.8	215.4	691.1
169	M4	10.19	3.58	115.5	291.1	705.7
187	M5	8.61	2.36	169.9	149.0	----
223	M7	10.19	4.64	87.8	147.4	----
241	M8	11.13	3.64	122.0	213.1	----
258	M3C	27.50	9.62	119.3	212.0	723.5
274	M3D	11.35	3.01	81.2	177.2	----

\*1  $T_1=28\sim 200^\circ\text{C}$

\*2  $T_2=200\sim 1000^\circ\text{C}$

TG 分析の結果、28~200°Cでの重量減少率は H-Y 型の方が H-モルデナイトに比べ大きい傾向が見られた。また、H-Y 型はすべて Fig.1 に示すような DTA 曲線を示すのに対し、H-モルデナイトの一部のサンプルは 700°C付近で吸熱ピークが観察された (Fig.2)。

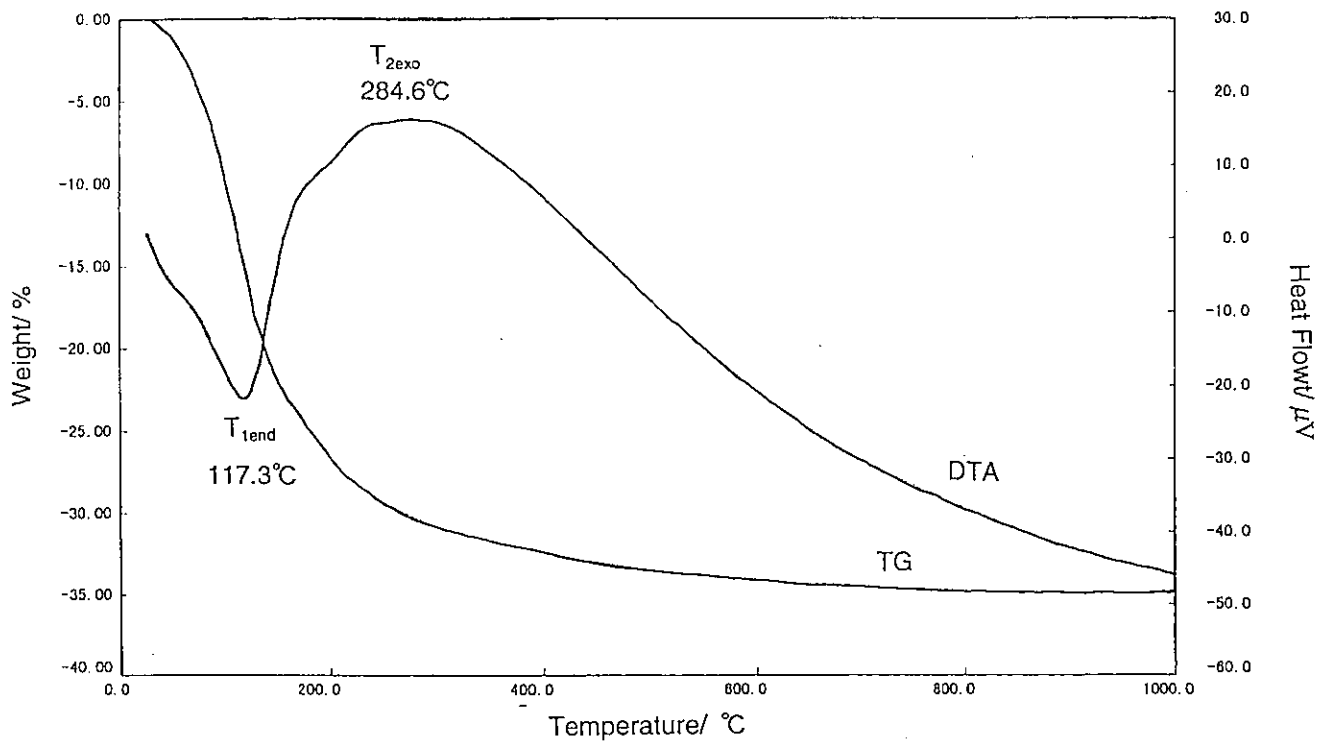


Fig. 1 H-Y 型 (Y2) の TG-DTA 曲線

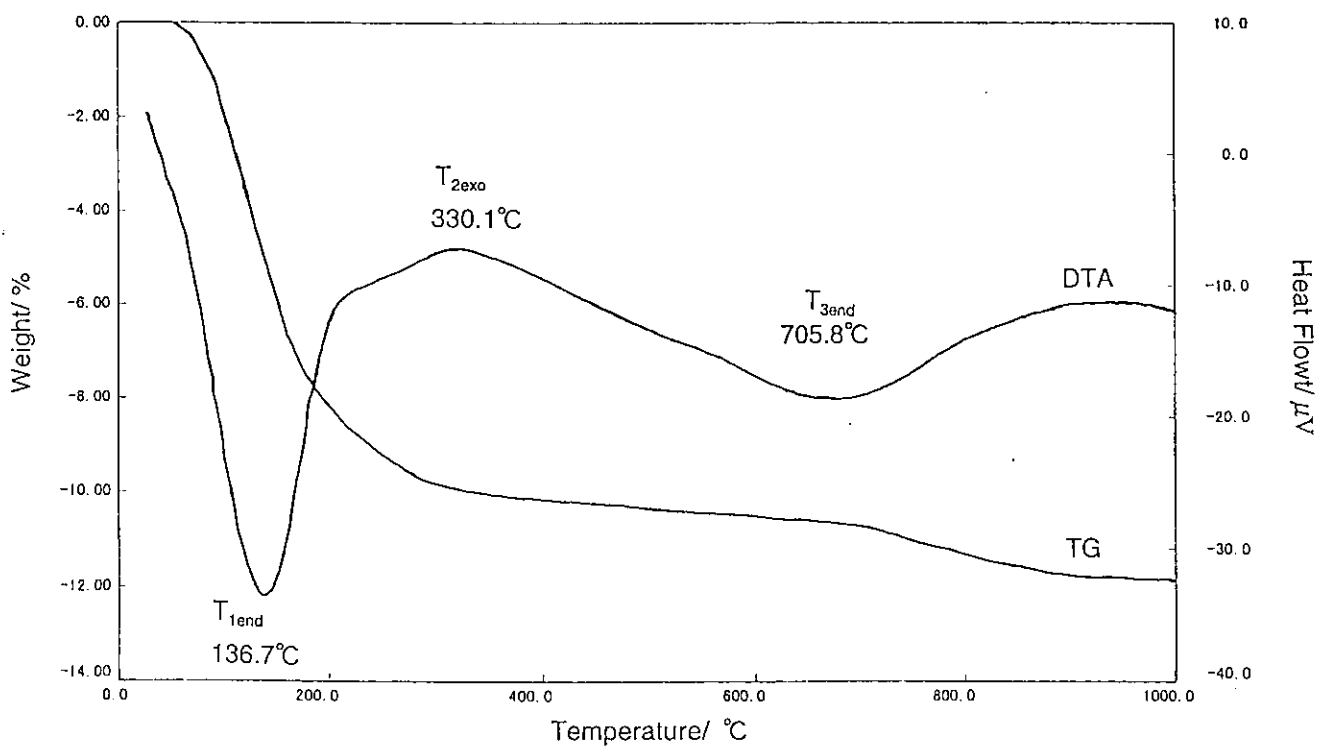


Fig. 2 H-モルデナイト (M3A) の TG-DTA 曲線

Y5

## 窒素ガス吸着による比表面積・細孔測定

(日本ベル㈱) ○仲井 和之・中村 薫

### [実験]

ゼオライトのイオン交換プロジェクトのサンプルの比表面積・細孔測定を定容量型吸着装置 (BELSORP36、日本ベル㈱) を用い測定した。前処理は 400°C、3 h 真空中で焼成し 0.5Pa 以下になるまで真空排気した。前処理後、サンプル重量減を測定しこの質量を乾燥重量として以下の計算に用いた。窒素ガス吸着等温線は液体窒素温度で相対圧 0.99 迄測定し、その後脱着等温線を測定した。比表面積は BET 法により、細孔情報 (外部表面積・マイクロポア細孔容積) は t-法により解析した。

### [結果]

測定結果を以下の表 1・2・3 に示す。全ての等温線は I 型の等温線を示した。サンプル Y1、M1、M2、M3A、M3B、M4、M5 には僅かながら吸脱着にヒステリシスが見られメソ孔の存在が示唆される。このことは外部表面積が多いことよりも支持される。サンプル Y2、Y4、Y5 にはこのようなヒステリシスは観測されず、マイクロポアのみから構成されている。

→ それ以外ヒステリシスあり

再実験 27.0

試料名称	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
重量減/%	20.0	14.0	21.3	7.3	13.7
比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	877	739	844	884	926
外部表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	24.0	12.8	16.0	8.0	9.5
細孔容積/ml(liq.)g <sup>-1</sup>	0.319	0.299	0.338	0.350	0.339

表 1. Y型測定結果

試料名称	M1	M2	M3A	M3B	M3C
重量減/%	13.0	7.1	6.5	11.6	11.6
比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	526	536	517	531	530
外部表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	20.6	22.6	22.3	24.8	24.8
細孔容積/ml(liq.)g <sup>-1</sup>	0.201	0.205	0.198	0.201	0.197

表 2. モルデナイト型測定結果 (その 1)

試料名称	M3D	M4	M5	M7	M8
重量減/%	12.6	5.7	7.8	8.0	16.0
比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	534	522	500	547	518
外部表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	26.7	24.7	29.8	20.5	28.5
細孔容積/ml(liq.)g <sup>-1</sup>	0.203	0.199	0.193	0.207	0.195

表 3. モルデナイト型測定結果 (その 2)



## N<sub>2</sub> 吸着による細孔分布曲線の測定 (Y 型)

(物質研) ○佐藤剛一・島田広道

### 1. 内容

N<sub>2</sub> 吸着等温線を測定し、BJH 法によってメソポア領域の細孔分布曲線を算出。

### 2. 実験

吸着装置 : Micromeritics 社製 ASAP2010

試料前処理 : 300°C真空脱気 (12 h 以上)

N<sub>2</sub> 吸着 : 液体窒素温度で測定

計算 : ASAP2010 付属ソフトウェアにて実行

- ・ BET 表面積
- ・ 細孔分布曲線 (BJH 法、脱離曲線を使用)
- ・ メソポア容量 (BJH 法、17-1000 Å の範囲で積算)

### 3. 結果

表 1 に BET 表面積およびメソポア容量を示す。また、図 1 に細孔分布曲線を示す。

- ・ Y1, Y3, Y5 は比較的メソポアが生成していた  
Y1 は 40 Å 付近と 70 Å 付近を中心とするメソポアが生成していた。  
Y3 は 40 Å 付近、100 Å 付近を中心とするメソポアが生成していた。
- ・ Y2 と Y4 は比較的メソポア生成量が少ない。

表 1 表面積およびメソポア容量

catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	mesopore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Y1	676	0.062
Y2	731	0.025
Y3	715	0.043
Y4	733	0.028
Y5	701	0.051

Na 型 Y5.3

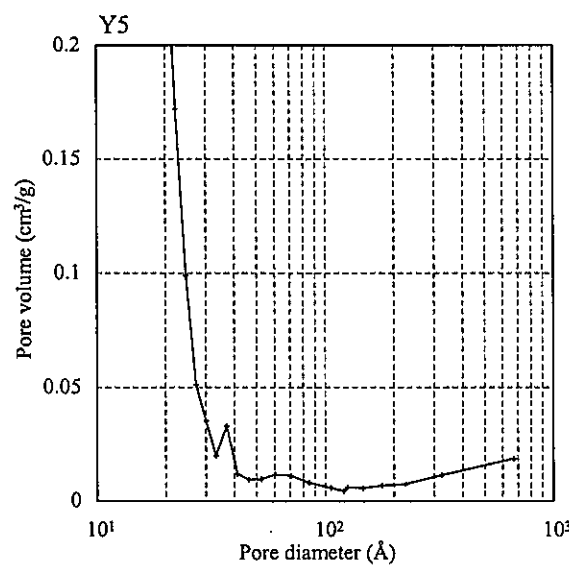
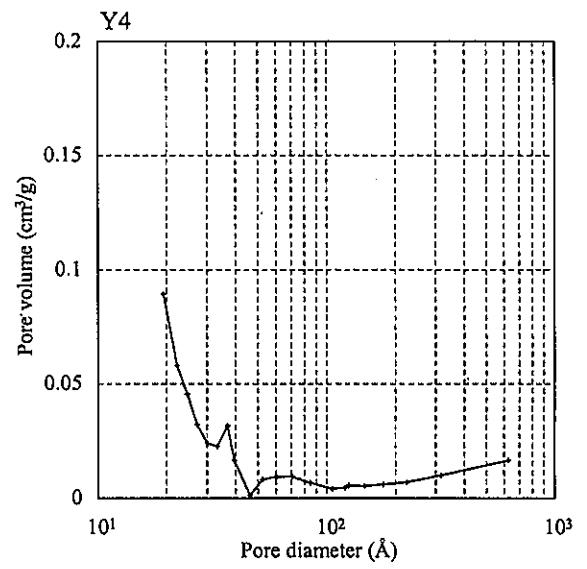
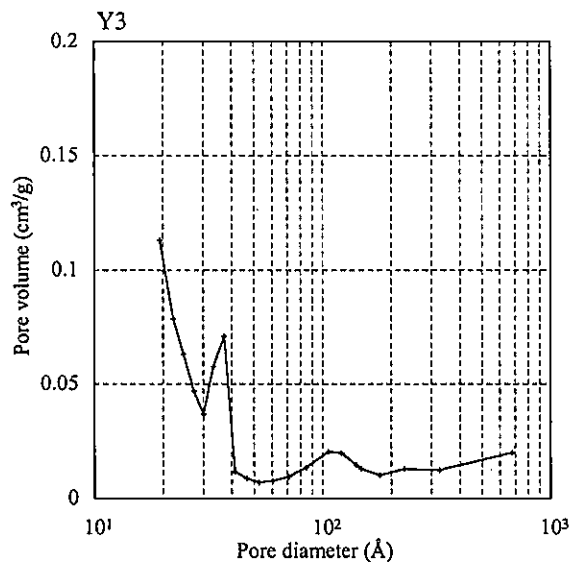
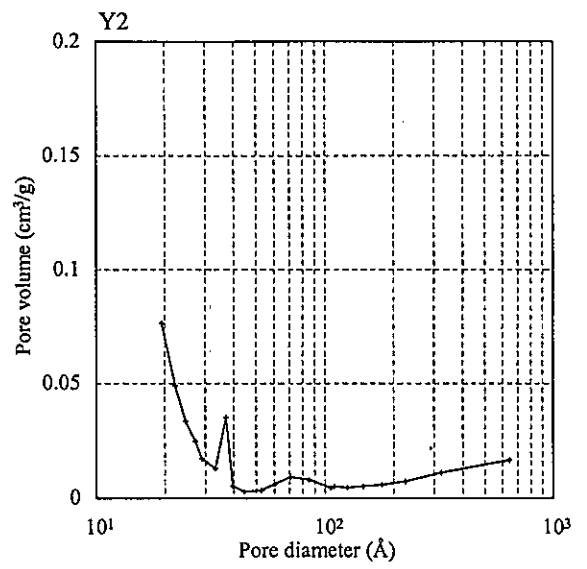
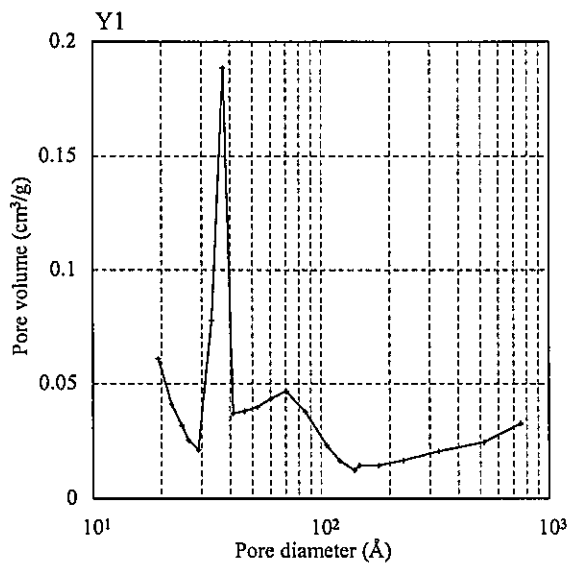


圖 1 細孔分布曲線 (BJH desorption  $dV/d\log(D)$  pore volume)

## XPSによる触媒表面の定性・定量分析

(物質研) ○島田広道・佐藤剛一

### 1. 内容

XPSによる触媒表面の定性・定量分析。

### 2. 実験

実験装置 : PHI 社製 ESCA5500

使用 X 線 : MgK $\alpha$  線(1253.6 eV)

試料 :  $\phi$  10mm のディスクに加圧成形後、試料ホルダーにセットして 1 h 乾燥 (空气中, 120 °C)。その後、XPS 装置予備排気室にて真空排気 (12 h 以上, 室温)。

測定 : ワイドスペクトル (0-1100 eV) を測定後、下記ピークのナロースペクトルを測定。

Y 型 O1s, C1s, Si2p, Al2p, N1s, NaKLL, AlKLL

モルデナイト O1s, C1s, Si2p, Al2p, N1s

解析 : ピーク位置は C1s (285.0 eV) で補正 (チャージアップの影響のため)。

エネルギースケールは Cu2p (932.75 eV), Au4f (84.25 eV) を用いて補正。

Y 型の Al に関してはオージェパラメータ (AlKLL と Al2p の差) も計算した。

### 3. 結果

図 1 に、Y 型、モルデナイト、それぞれの測定スペクトル (ワイドスペクトル) 例を示す。O, C, Si, Al 以外に、N1s のピークが確認できた。Y 型では Na KLL Auger ピークが観察できたが、モルデナイトでは痕跡程度であった。

表 1 に Y 型の測定結果を示す。定量の結果、Si/Al 比は試料間の違いが大きかった。N はケミカルシフトからアンモニウム起因のものと考えられる。Al のオージェパラメータの差は試料間で最大 0.15 eV あった。

表 2 にモルデナイトの測定結果を示す。Y 型とは異なり、試料間の Si/Al 比の違いは少なかった。

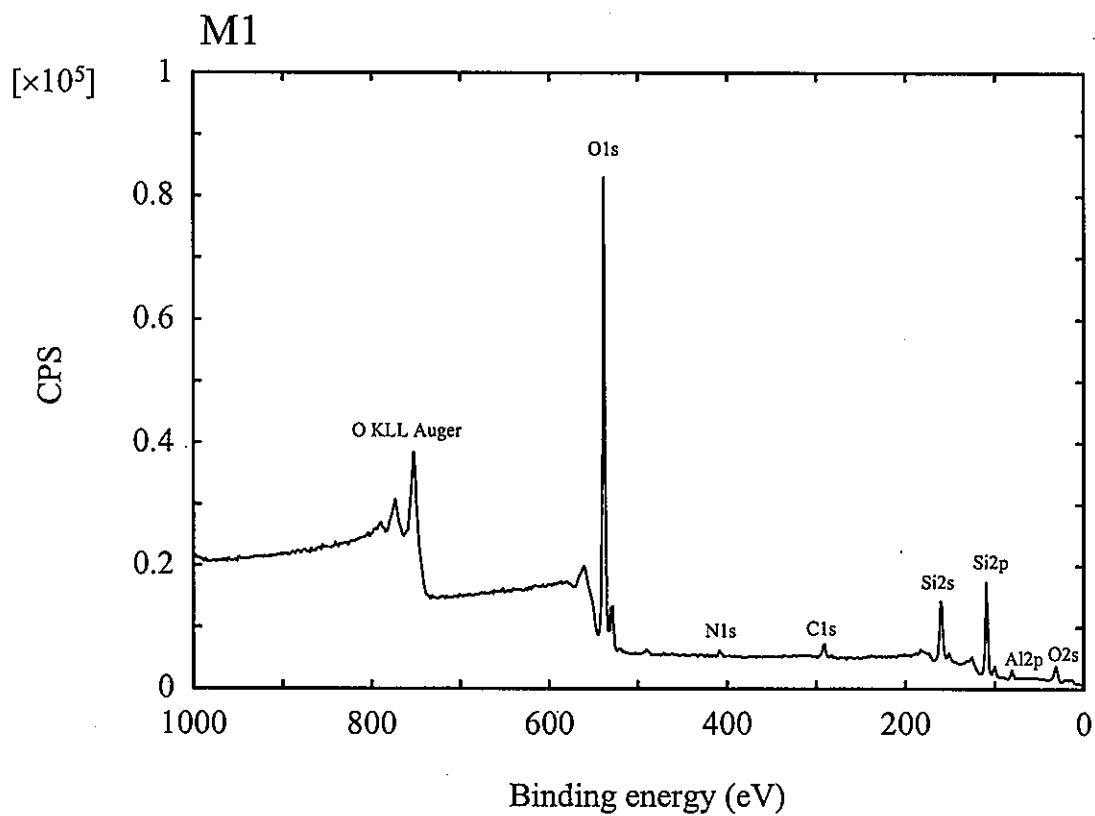
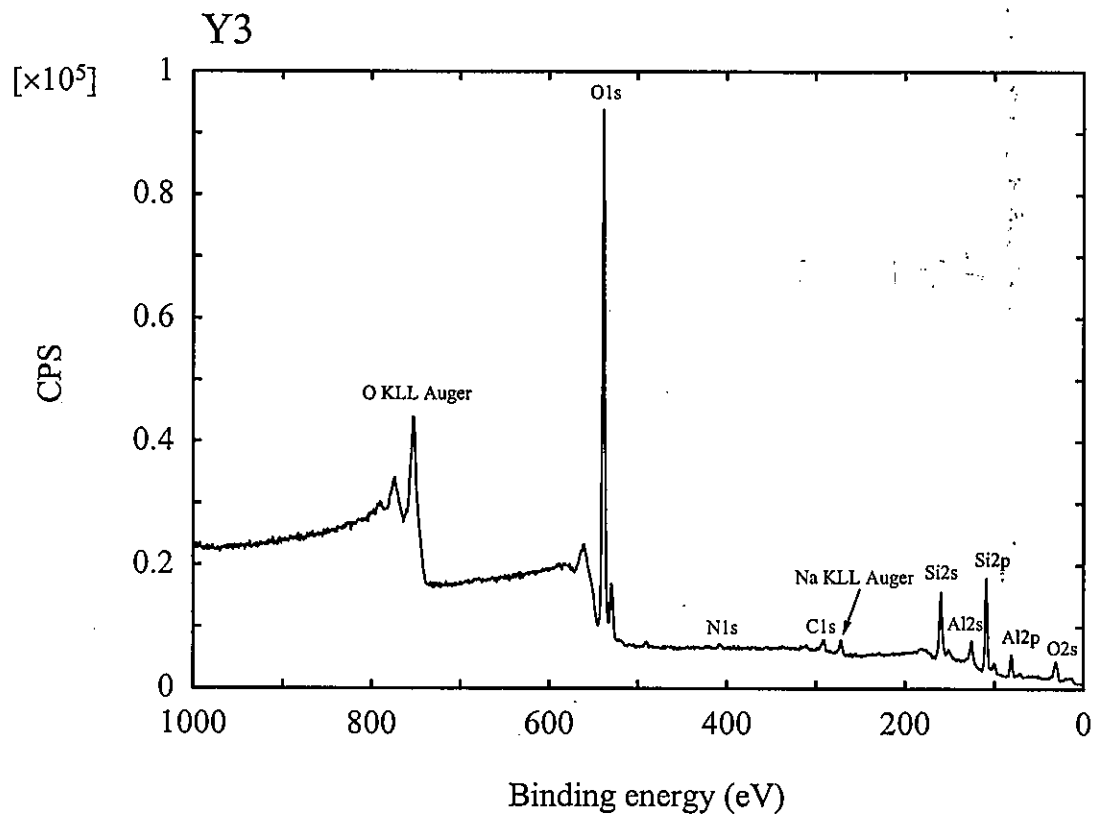


図 1 XPS ワイドスペクトル

表 1 Y型のXPS分析結果

catalyst	peak energy (eV) (C1s= 285.0 eV)					composition (%)					ratio			Auger parameter				
	O1s	Si2p	Al2p	N1s	NaKLL	AlKLL	O	C	Si	Al	Na	N	Si/Al	Al/Si	Na/Si	N/Si	$\alpha$ (Al)	
<i>N<sub>0.5</sub></i>																		
Y1	531.53	102.23	74.30	401.96	264.97	-132.56	68.31	1.42	17.33	11.27	0.12	1.55	2.88	0.65	0.01	0.09	1460.46	<i>Surface Envid 1460.12</i>
Y2	532.06	102.78	74.62	401.80	265.28	-132.29	65.45	4.28	23.13	5.97	0.32	0.85	3.88	0.26	0.01	0.04	1460.51	
Y3	532.02	102.78	74.66	401.43	265.72	-132.10	65.38	3.72	22.28	7.53	0.57	0.51	2.96	0.34	0.03	0.02	1460.36	
Y4	532.10	102.81	74.50	402.01	265.33	-132.34	65.51	3.96	23.70	5.06	0.66	1.12	4.69	0.21	0.03	0.05	1460.44	
Y5	532.06	102.83	74.72	401.67	265.37	-132.11	65.59	3.44	24.95	5.25	0.23	0.54	4.75	0.21	0.01	0.02	1460.43	

表 2 モルデナイトのXPS分析結果

catalyst	peak energy (eV) (C1s= 285.0 eV)					composition (%)					ratio					
	O1s	Si2p	Al2p	N1s	NaKLL	AlKLL	O	C	Si	Al	Na	N	Si/Al	Al/Si	Na/Si	N/Si
M1	532.34	103.10	74.55	402.63	-----	-----	64.49	4.32	26.81	3.14	0.00	1.24	8.54	0.12	0.00	0.05
M2	532.27	103.05	74.51	402.51	-----	-----	63.98	5.30	25.94	3.41	0.00	1.38	7.61	0.13	0.00	0.05
M3A	532.25	103.02	74.58	402.44	-----	-----	63.81	5.46	26.33	3.25	0.00	1.16	8.11	0.12	0.00	0.04
M3B	532.33	103.11	74.70	402.58	-----	-----	64.29	4.79	26.56	3.20	0.00	1.17	8.31	0.12	0.00	0.04
M3C	532.18	102.94	74.54	402.22	-----	-----	64.01	5.31	26.42	3.19	0.00	1.07	8.27	0.12	0.00	0.04
M3D	531.84	102.64	74.21	402.06	-----	-----	63.29	6.95	25.23	3.49	0.00	1.05	7.23	0.14	0.00	0.04
M4	532.14	102.93	74.54	402.37	-----	-----	64.29	5.34	26.43	3.03	0.00	0.90	8.71	0.11	0.00	0.03
M5	532.30	103.11	74.94	402.40	-----	-----	63.53	5.82	26.08	3.85	0.00	0.71	6.77	0.15	0.00	0.03
M7	532.32	103.05	74.32	402.71	-----	-----	62.42	6.33	25.43	3.43	0.00	2.38	7.41	0.13	0.00	0.09
M8	532.06	102.84	74.58	402.43	-----	-----	63.64	5.26	26.61	3.46	0.00	1.03	7.69	0.13	0.00	0.04

# $^{29}\text{Si}$ および $^{27}\text{Al}$ MAS NMR によるゼオライト構造の評価

(京大工) 竹口竜弥

## 1. 緒言

$^{29}\text{Si}$  および  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR は、ゼオライト構造の分析に広く用いられている。とくに、Y型ゼオライトについては、イオン交換における配位状態の変化が、中田らにより詳しく調べられている<sup>1)</sup>。本研究では、ゼオライトの配位状態を詳しく調べるために、サンプル間の差ができるだけ強調されるように測定条件を設定してNMR測定を行った。

## 2. 実験

固体高分解能 MAS NMR スペクトル装置 JEOL GSX 270 を用いて、下記の条件で測定を行った。

### 1) $^{27}\text{Al}$ NMR

Single pulse, SF=70.39 MHz, PW=3.0  $\mu\text{s}$  ( $40^\circ$ ), DE=10  $\mu\text{s}$ , SP=2 k, NS=256, SW=40000 Hz, PD=2 s, BF=20 Hz, MAS=3.6 kHz

緩和時間の短い Al 種を観測すること目的として、DE (dead time) は通常よりも短く設定した。また、高速回転装置の故障のため、MAS (回転数) は十分ではない。

### 2) $^{29}\text{Si}$ NMR

Single pulse, SF=53.17 MHz, PW=4.0  $\mu\text{s}$  ( $40^\circ$ ), DE=200  $\mu\text{s}$ , SP=2 k, NS=1024, SW=12000 Hz, PD=15 s, BF=20 Hz, MAS=3.6 kHz

サンプルによりピークの強度が異なることを明らかにするために、NS (測定回数) は通常よりも少なくした。

## 3. 結果と考察

図1に、Y型ゼオライトのNMR測定結果をしめす。Y4のAlのほとんどが4配位で存在し、骨格中のAl濃度はイオンの交換の前後でほぼ変化しなかった。骨格中のAl濃度は、

$$Y4 \gg Y2 > Y5 > Y1 > Y3$$

の順になった。Y3では骨格中から抜け出したAlによるアルミナのブロードなピークが0 ppm付近に観測された。

図2, 3に、モルデナイトのNMR測定結果をしめす。M7のAlのほとんどが4配位で存在し、骨格中のAl濃度はイオンの交換の前後でほぼ変化しなかった。一方、M5ではアルミナと考えられるブロードな大きなピークが0 ppm付近に存在し、骨格中のAl濃度が最も低かった。上記の2つ以外のモルデナイトでは、骨格中のAl濃度はイオン交換で幾分減少し、Alの一部がゼオライト骨格から析出し、おもにイオン交換サイトに移動していることが判った。

## 文献

- 1) 中田真一、浅岡佐知夫、瀬川幸一、日化、1985、796.

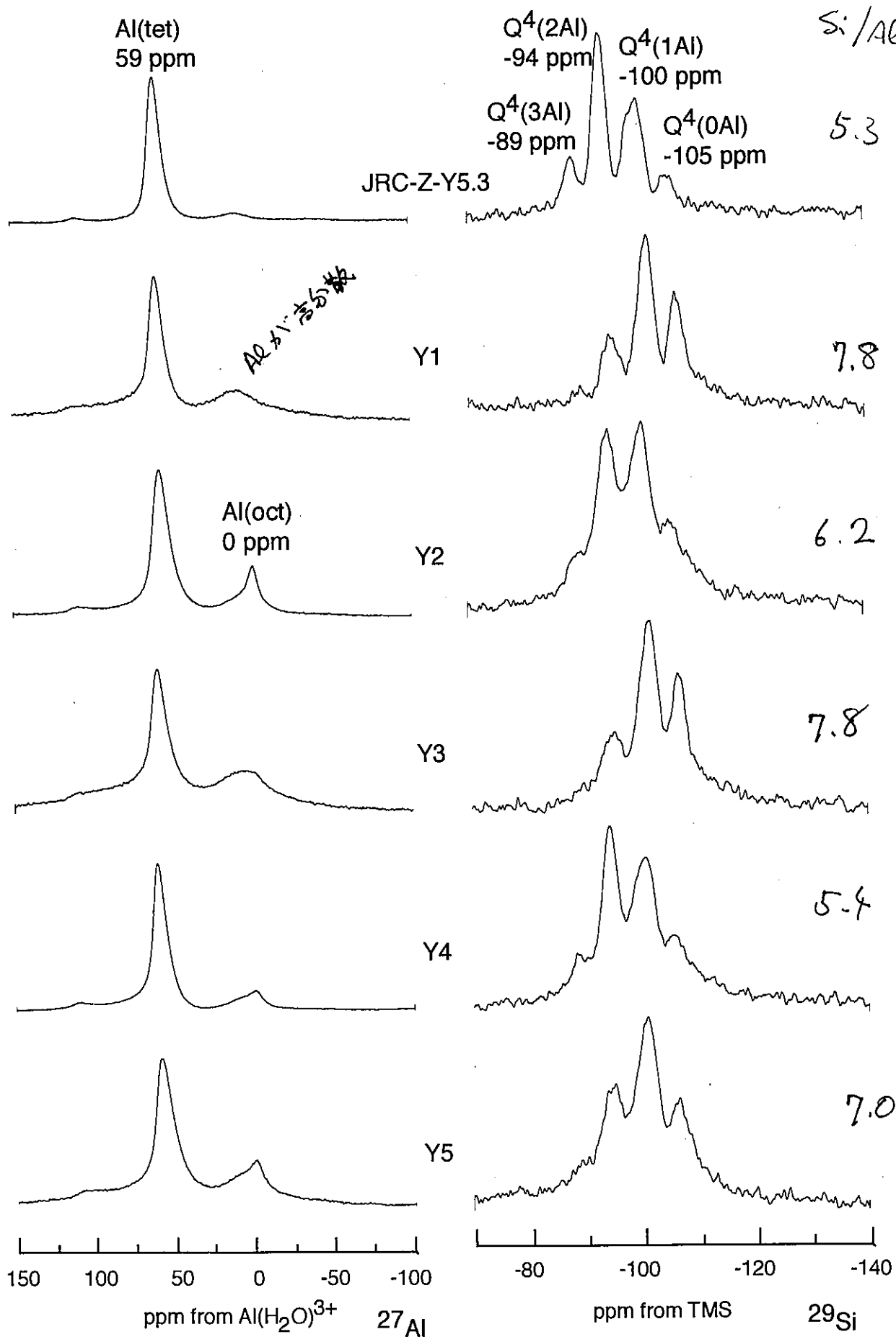


図1. Y型ゼオライトのNMRの測定の結果

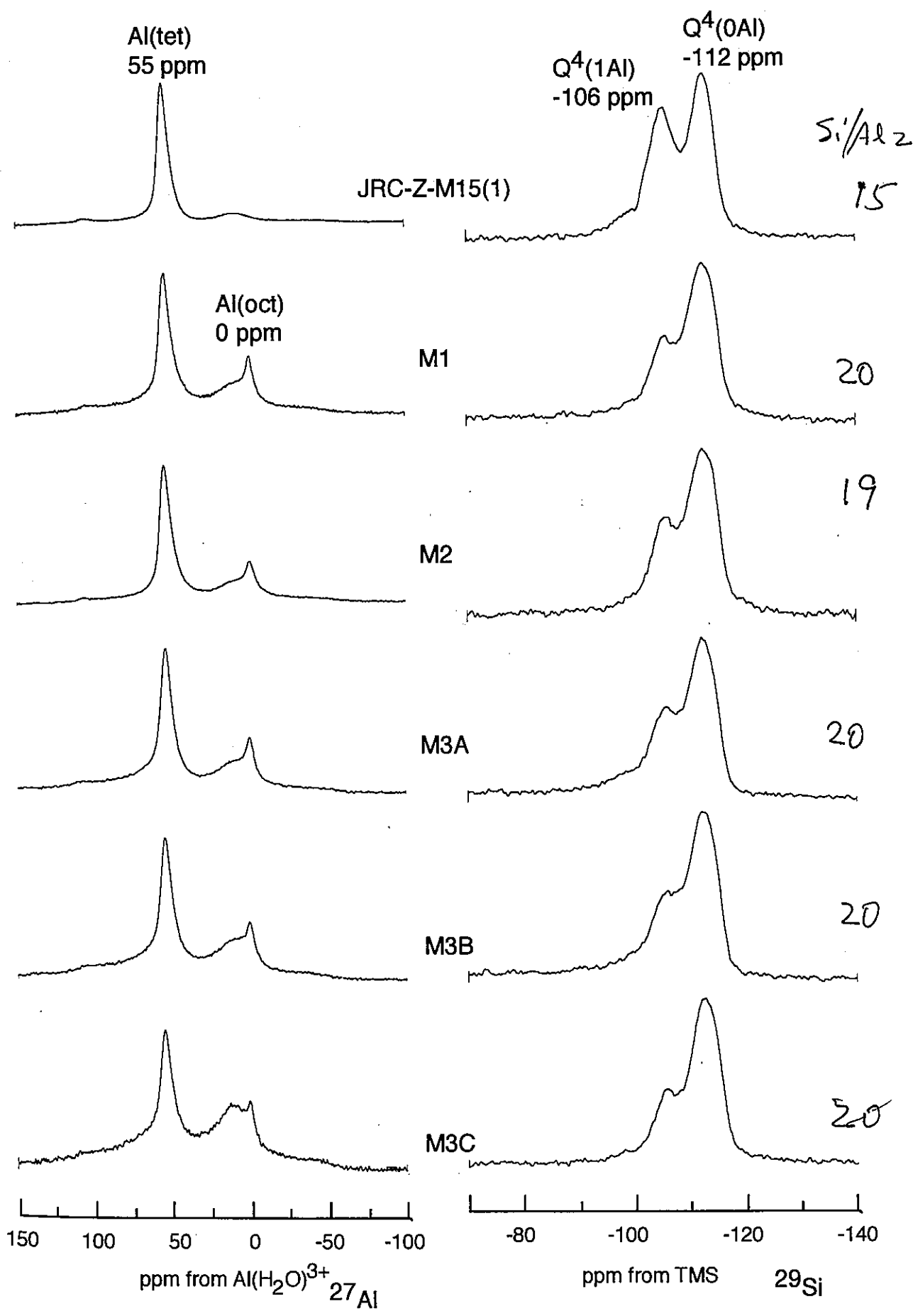


図2. モルデナイトのNMRの測定の結果 (1)



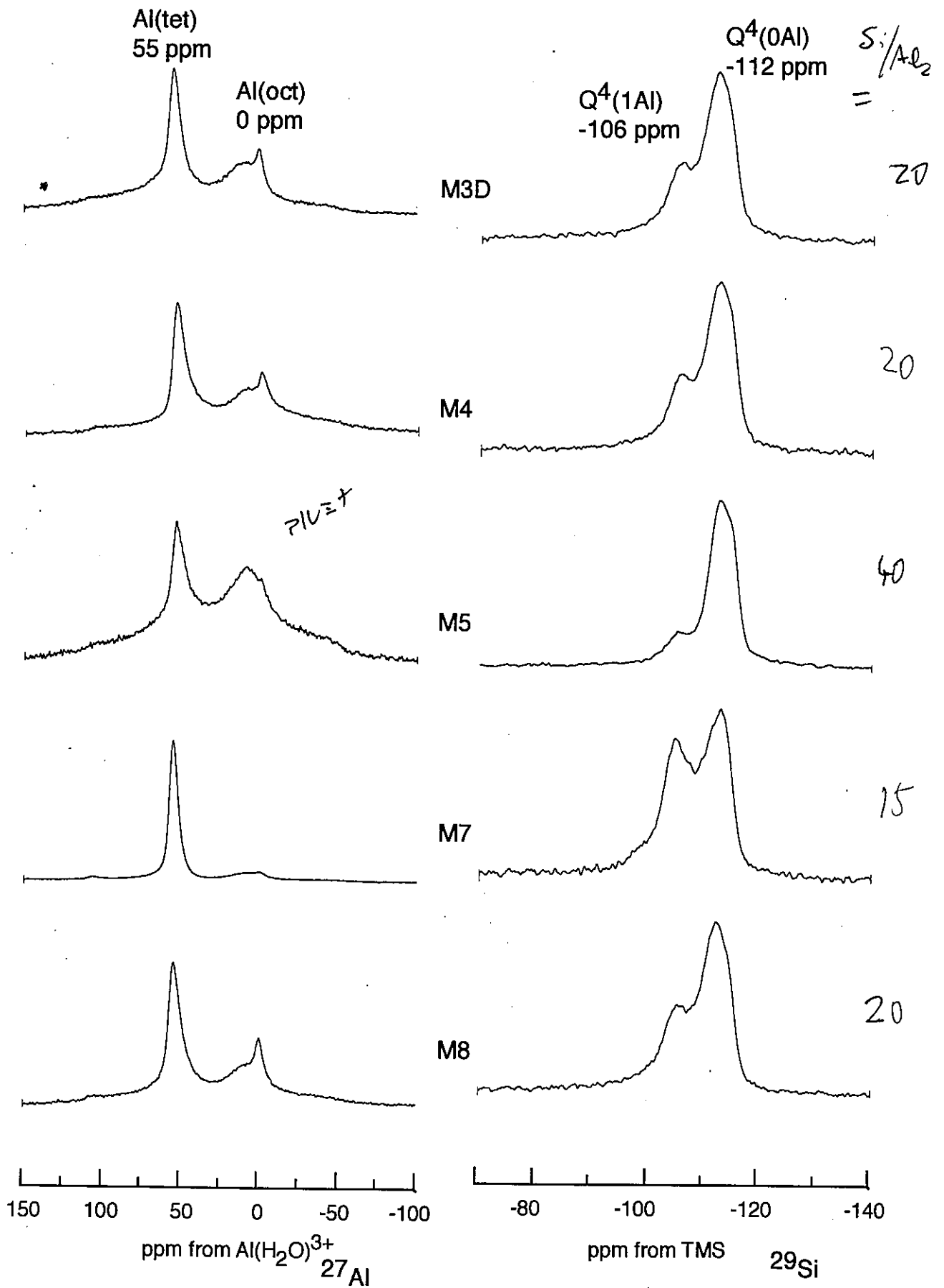


図3. モルデナイトのNMRの測定の結果 (2)

# プロトン型ゼオライトの<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトル

(丸善石油化学(株)) 庄司 宏

## 1. 緒言

ゼオライトの固体酸性を評価する方法として、これまでNH<sub>3</sub>-TPDや吸着ピリジンのIRスペクトルなどが多く用いられてきた。ゼオライト中のプロトンを直接測定する<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルでは、ゼオライト表面のプロトンの環境、挙動が評価できることから、B酸点あるいは中性シラノール基に関する情報が得られることが期待される。ここでは、Y1~Y5について<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルを測定した。

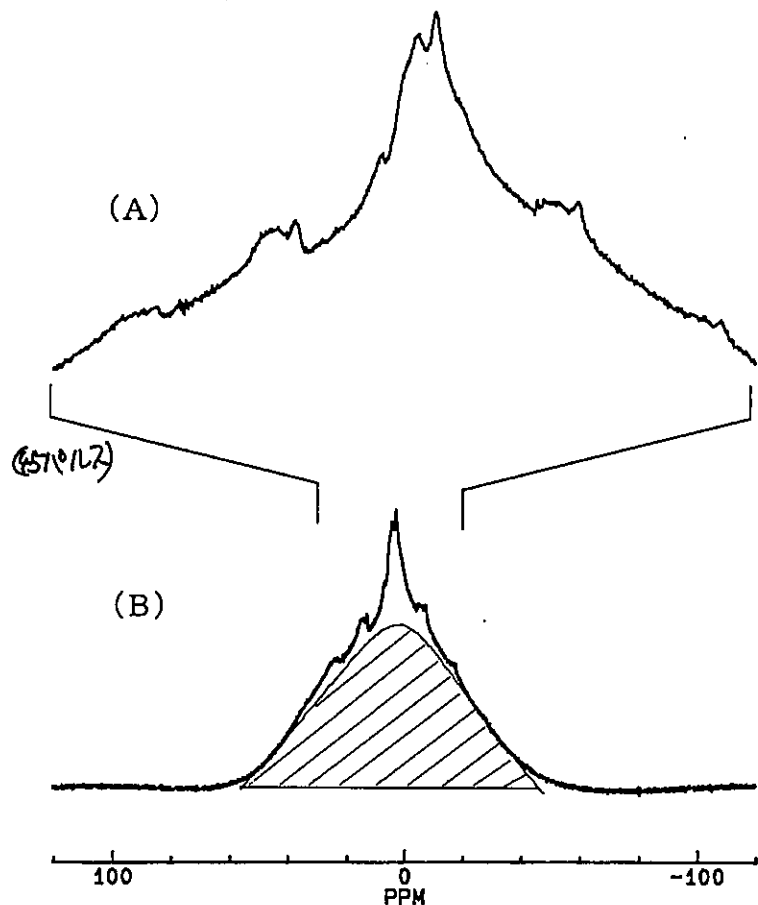
## 2. 実験

### 1) 前処理

粉末の試料35~40mgをガラス管に入れ、これを真空ラインに接続して真空排気下、室温で1晩、100℃で1h、400℃で2h処理した。その後、水の再吸着を防ぐためこのガラス管を封管した。

### 2) <sup>1</sup>H MAS NMR測定

封管したガラス管をジルコニア製のローターに入れ、空隙を窒化ケイ素を充填してガラス管を固定して<sup>1</sup>H MAS NMR測定を行った<sup>1)</sup>。測定は、Bruker AM-400を用い、共鳴周波数400.13MHz、測定法 シングルパルス法、スペクトル幅100kHz、データサイズ8k、パルス幅~~10.8~~<sub>7.8</sub>μ秒、待ち時間20秒、積算回数8回、回転数4kHzとし、室温で行った。外部標準物質はTMS(0ppm)を用いた。スペクトルは、位相補正のみ行い、ベースライン補正は行わなかった。



## 3. 結果と考察

図1にY1の<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルを示した。(B)の斜線部はブランク試験でも観

図1 Y1の<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトル  
(A) 拡大図 (B) 全体図

察される非常に幅広いピークで、ゼオライト由来のピークはそのピークトップ付近の10～0 ppmの領域に観察される。

図2にはY1～Y5のスペクトルを示した。ピークの分離状態が良好ではないものの、いずれのスペクトルにおいても3.9, 2.6および0.9 ppmのピーク(ショルダー)が確認された。2.1 ppmのピークは、2.6 ppmのピーク形状からいずれのスペクトルにおいても存在していると判断した。

3.9および2.6(2.1) ppmのピークは、それぞれ酸性OH基(B酸点)と中性OH基のプロトンと帰属した<sup>2-4)</sup>。Y1とY4に認められた6.7 ppmのピークは、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のプロトンの可能性があり、これらの試料のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分解が不十分であることが考えられる。

その他のピークの帰属に関しては、ブランクのスペクトルの検討および他の分析結果も併せて考えることが必要と思われる。

なお、Y2のスペクトルは、他に比べてピークの分離が悪く、封管したガラス管にピンホールがあったことも考えられるので、再実験を行う予定である。

#### 引用文献

- 1) 林繁信, 中田真一編著, "材料の固体NMR", 講談社サイエンティフィク, (1993), p110.
- 2) H. Pfeifer, D. Freude, M. Hunger, Zeolite, 5, 274(1985)
- 3) D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, Chem. Phys. Lett. 128, 62(1986).
- 4) D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, Z. Phys. Chem. Neue Folge. 152, 171(1987).

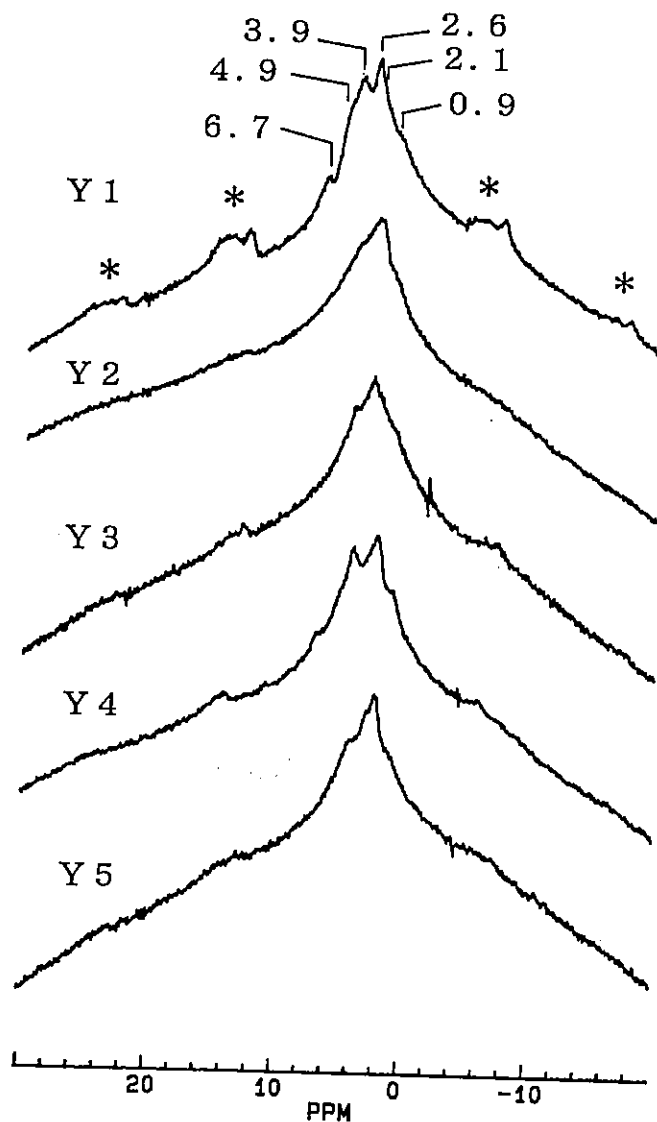


図2 各試料の<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトル  
\*はスピニングサイドバンド

ベンゼンの結晶内拡散係数および有効拡散係数測定

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 増田隆夫 大久保尚人

吸着等温線の一例

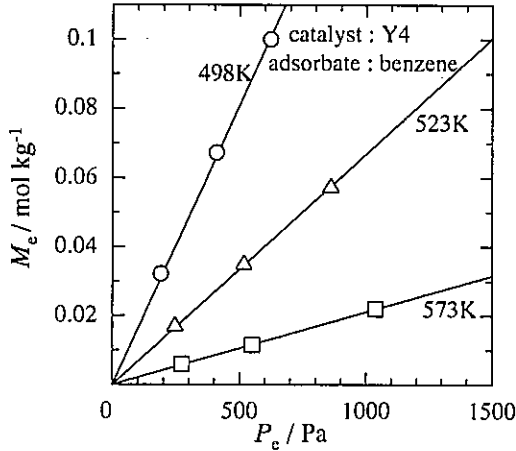


Fig. 1 Benzene/Y4の吸着等温線

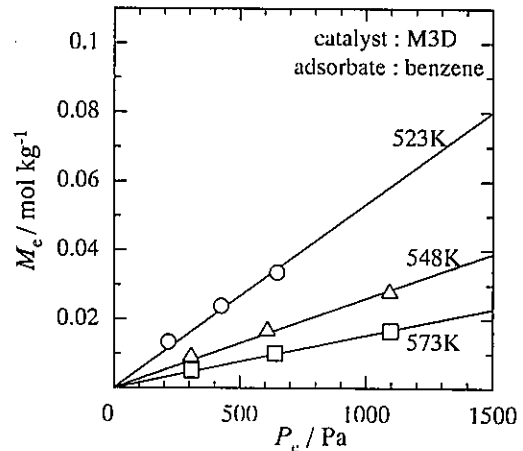


Fig. 2 Benzene/M3Dの吸着等温線

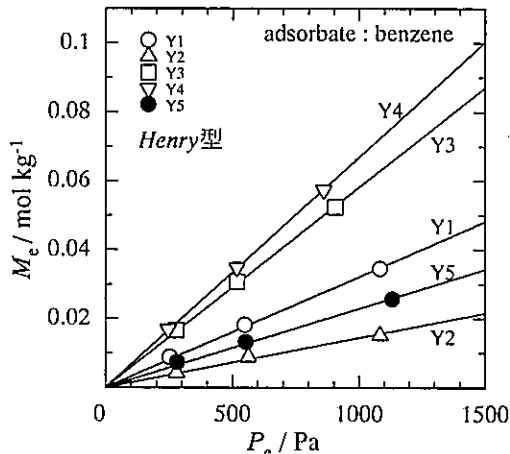


Fig. 3 Benzene/Y型ゼオライト 523Kにおける吸着等温線

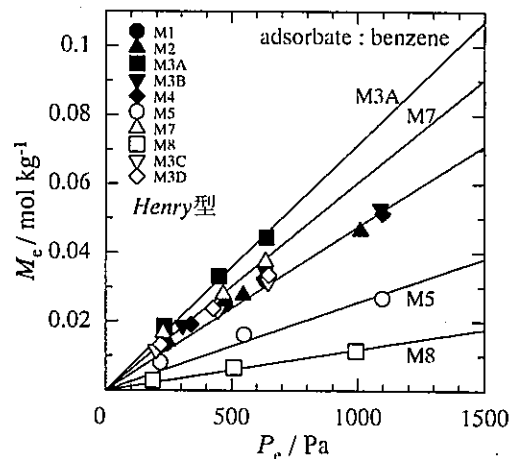


Fig. 4 Benzene/モルデナイト 523Kにおける吸着等温線

吸着エンタルピー  $H$   $M_e = K P_e$   $M_e$ : 吸着量 / mol kg<sup>-1</sup>  
 $= K_0 \exp(H/RT) \cdot P_e$   $H$ : 吸着エンタルピー / kJ mol<sup>-1</sup>

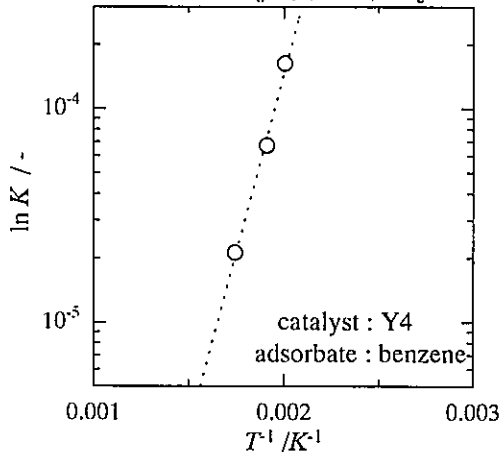


Fig. 5 Benzene / Y4のHenry定数Kの温度依存性

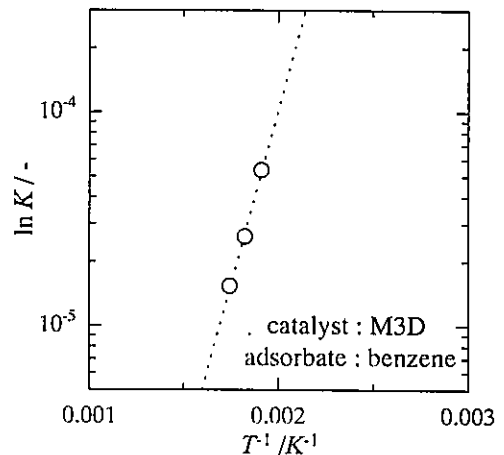


Fig. 6 Benzene / M3DのHenry定数Kの温度依存性

Table 1 Y型の頻度因子 $K_0$ と吸着エンタルピー $H$

試料	頻度因子 $K_0$ / mol kg <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	吸着エンタルピー $H$ / kJ
Y1	5.95E-10	47.5
Y2	1.05E-11	61.0
Y3	1.81E-10	55.2
Y4	3.17E-11	63.7
Y5	2.20E-10	50.0

Table 2 モルデナイトの頻度因子 $K_0$ と吸着エンタルピー $H$

試料	頻度因子 $K_0$ / mol kg <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	吸着エンタルピー $H$ / kJ
M1	1.05E-11	67.0
M2	2.68E-11	63.1
M3A	4.78E-11	60.4
M3B	7.29E-10	48.5
M4	1.03E-9	46.9
M5	8.05E-10	45.1
M7	8.97E-11	58.4
M8	4.94E-11	53.8
M3C	5.45E-11	59.7
M3D	3.17E-11	62.3

結晶内拡散係数  $D_{ad}$     ゼオライト単位体積当たりの分子濃度を基準とした拡散係数

$$D_{ad} = D_{ad,0} \exp(-E/RT)$$

$E$ : 活性化エネルギー /  $\text{kJ mol}^{-1}$

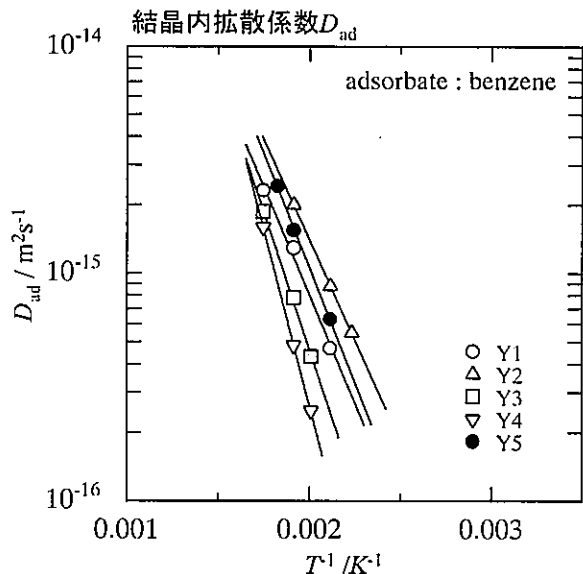


Table 3 Y型/benzeneの結晶内拡散係数 $D_{ad}$ における頻度因子 $D_{ad,0}$ と活性化エネルギー $E$

試料	頻度因子 $D_{ad,0}$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	活性化エネルギー $E$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	備考
Y1	4.89E-12	36.2	
Y2	4.65E-12	33.7	$D_{ad}$ に圧力依存性
Y3	2.90E-11	45.9	
Y4	3.60E-10	58.8	
Y5	1.09E-11	38.5	

Fig.7 Benzene/Y型ゼオライトにおける結晶内拡散係数 $D_{ad}$ のArrheniusプロット

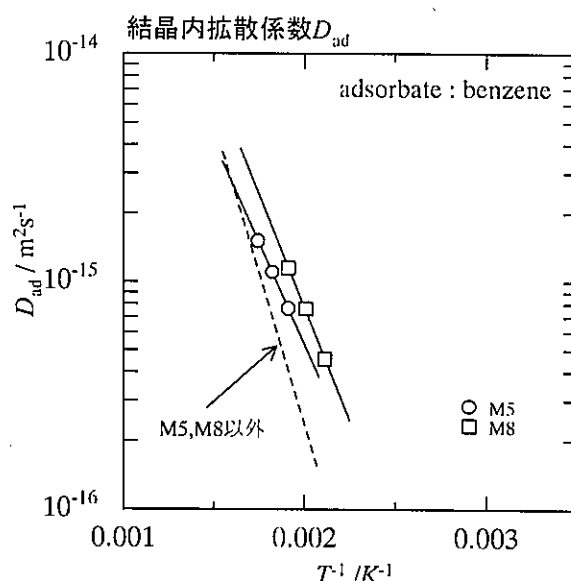
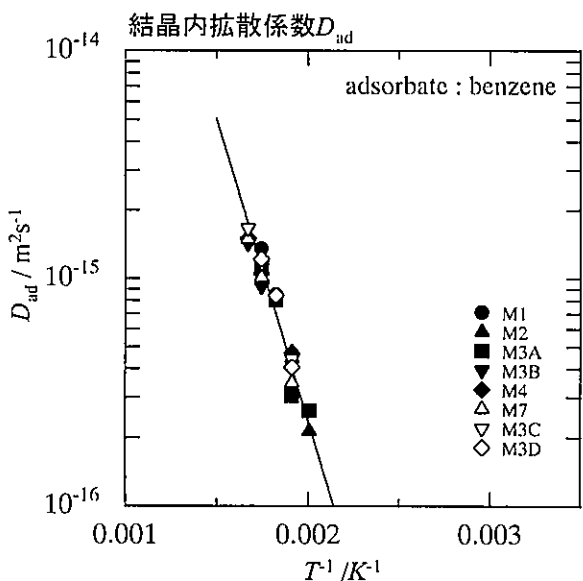


Fig.8 Benzene/モルデナイト結晶内拡散係数 $D_{ad}$ のArrheniusプロット

Fig.9 M5,M8結晶内拡散係数 $D_{ad}$ のArrheniusプロット

Table 4 モルデナイト/benzeneの結晶内拡散係数 $D_{ad}$ における頻度因子 $D_{ad,0}$ と活性化エネルギー $E$

試料	頻度因子 $D_{ad,0}$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	活性化エネルギー $E$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	備考
M1	1.01E-10	53.4	
M2	9.54E-11	53.6	
M3A	4.83E-11	50.8	
M3B	6.58E-12	42.1	
M4	5.04E-12	40.4	
M5	1.98E-12	34.2	$E$ が他より小さい
M7	4.26E-11	50.9	
M8	7.41E-12	38.1	$E$ が他より小さい
M3C	1.93E-11	46.4	
M3D	1.32E-10	55.0	

有効拡散係数  $D_{eff}$  気相濃度基準で定義 Thiele modulusに用い実際の速度解析に利用

$$D_{eff} = HD_{ad} \quad H: \text{分配係数 (吸着等温線より求められる)}$$

Benzene / Y型ゼオライト有効拡散係数  $D_{eff}$  の温度依存性の一例

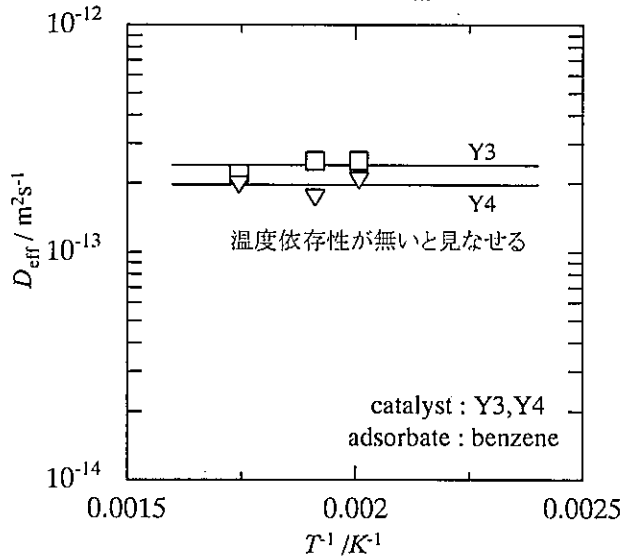


Fig.10 Benzene / Y3有効拡散係数  $D_{eff}$  の温度依存性

有効拡散係数  $D_{eff}$

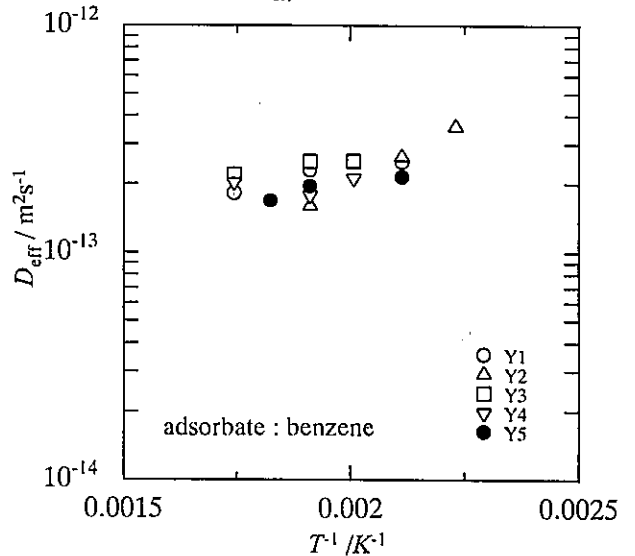


Fig.11 各温度における有効拡散係数  $D_{eff}$

Table 5 Benzene / Y型ゼオライトの有効拡散係数  $D_{eff}$

試料	有効拡散係数 $D_{eff}$	備考
Y1	2.18E-13	各温度の $D_{eff}$ の相乗平均
Y2	—	温度依存性が見られた
Y3	2.41E-13	
Y4	1.97E-13	
Y5	1.96E-13	

Benzene / モルデナイト有効拡散係数  $D_{eff}$  の温度依存性の一例

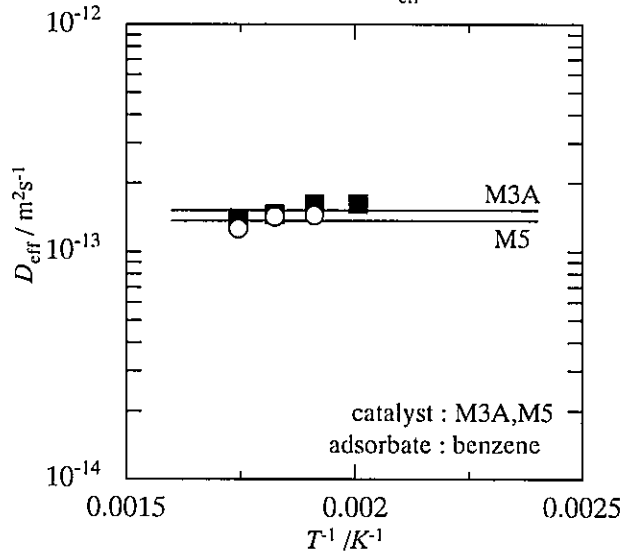


Fig.12 Benzene / M3A, M5有効拡散係数  $D_{eff}$  の温度依存性

有効拡散係数  $D_{eff}$

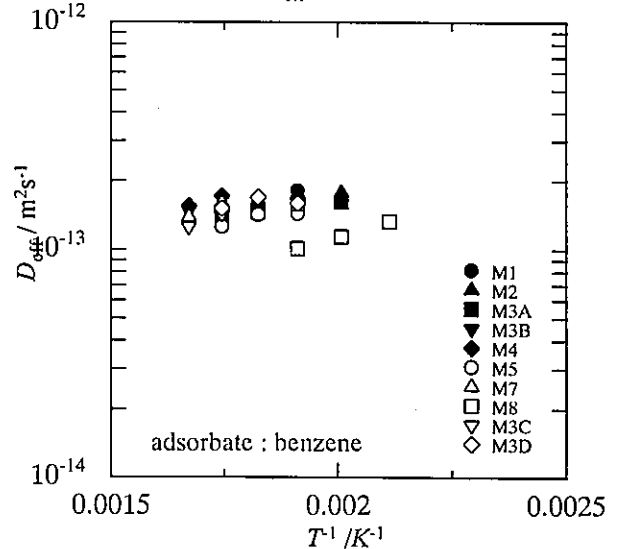


Fig.13 各温度における有効拡散係数  $D_{eff}$

Table 6 Benzene / モルデナイトの有効拡散係数  $D_{eff}$

試料	有効拡散係数 $D_{eff}$	備考
M1	1.63E-13	各温度の $D_{eff}$ の相乗平均
M2	1.65E-13	
M3A	1.52E-13	
M3B	1.51E-13	
M4	1.65E-13	
M5	1.37E-13	
M7	1.51E-13	
M8	1.15E-13	他に比べて小さい
M3C	1.44E-13	
M3D	1.60E-13	

# 触媒調製の標準化プロジェクト「ゼオライトのイオン交換」

—— ピリジン吸着 IR 測定による酸性質の評価

呉 鵬・小松 隆之・八嶋 建明 (東工大院理工)

## 1. 実験方法

IR 測定の前に、水を飽和吸着させるためすべての試料を飽和塩化アンモニウム溶液を入れたデシケーター中で一晚以上放置した。正確に測った 30 mg の試料を  $300 \text{ kg cm}^{-2}$  の圧力で直径 2 cm の self-supported ディスク ( $9.6 \text{ mg cm}^{-2}$ ) に成形した。真空ライン (最高真空度約  $10^{-3} \text{ Pa}$ ) に接続した石英製 IR セル ( $\text{CaF}_2$  窓板) にディスクをセットした。物理吸着水を除去するため、ディスクを 403 K で 0.5 時間脱気した後、773 K まで 1 時間かけて昇温し、同温度でさらに 1.5 時間脱気した。室温に下げ、真空下でピリジン吸着前の IR スペクトルを測定した。その後、423 K で 1.3 kPa のピリジン蒸気を導入した。0.5 時間後同温度で 1 時間排気し、物理吸着ピリジンを除去した後、スペクトルを測定した。さらに、酸強度を調べるため、623 と 823 K でそれぞれ 1 時間排気した後の IR 測定も行った。スペクトルはすべて室温において透過法で測定した。

## 2. 結果と考察

### 2.1 H-Y ゼオライトについて

Fig. 1 にピリジン吸着前の水酸基伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。3630 と  $3550 \text{ cm}^{-1}$  付近にそれぞれ  $\alpha$  ケージ (super cage) と  $\beta$  ケージ (small cage) に存在する骨格  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  に起因するバンド、 $3745 \text{ cm}^{-1}$  に外表面  $\text{SiOH}$  基による伸縮バンドが観測された。これらのバンドの吸収強度は試料によって大きな差が見られた。また、Y3 試料では  $3670$  と  $3592 \text{ cm}^{-1}$  に骨格外 Al に帰属される OH バンドも現われた。脱アルミニウムがかなり起こっていると考えられる。

Fig. 2 にピリジン吸着後 623 K で 1 時間排気処理した後の IR スペクトルを示す。ピリジン吸着により、Brønsted (B) 酸点との相互作用によるピリジニウムイオンの伸縮バンドは  $1544 \text{ cm}^{-1}$  に、Lewis (L) 酸点に配位したピリジンの伸縮バンドが  $1454 \text{ cm}^{-1}$  に、 $1490 \text{ cm}^{-1}$  に B 酸と L 酸両方によるものがそれぞれ観測された。また、423 K で排気した場合  $1440 \text{ cm}^{-1}$  に物理吸着ピリジン或いは  $\text{Na}^+$  等と相互作用したピリジンによるバンドも観測された。 $1544$  と  $1454 \text{ cm}^{-1}$  の吸収強度から求めた B 酸と L 酸の相対量を Table 1 にまとめた。Y1 以外の試料で多くの L 酸点が存在することがわかる。これは、脱アルミニウムが起こって骨格外 Al が生じた結果と思われる。

### 2.2 H-MOR ゼオライトについて

Fig. 3 にピリジン吸着前の水酸基伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。 $3745$ ,  $3660$  と  $3610 \text{ cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ外表面  $\text{SiOH}$  基、骨格外 Al 上の OH と骨格  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  に帰属される。試料 M7 は最も強い  $3610 \text{ cm}^{-1}$  バンドを示すと同時に殆ど骨格外 Al に起因するバンドを示さなかった。一方、試料 M5 では骨格外 Al によるバンド強度の方が強く現われた。他の試料については、M5 と M7 の中間の結果が得られた。

Table 1 Amount of Brønsted and Lewis acid sites of various H-Y zeolites

Sample		Amount of acid sites <sup>a</sup> /a.u.					
No.	Code	423 K		623 K		823 K	
		B	L	B	L	B	L
5	Y1	2.5	1.1	2.2	0.6	0.4	0.4
23	Y2	2.1	4.6	0.9	3.0	0.1	1.7
41	Y3	1.6	2.0	1.0	1.8	0.1	0.7
59	Y4	2.4	3.1	2.2	2.2	0.1	0.8
77	Y5	1.6	3.0	1.2	2.7	0.1	1.7

<sup>a</sup>The amounts of B and L acid sites were obtained from the intensities of the 1544 and 1454 cm<sup>-1</sup> bands, respectively.

Fig. 4 にピリジン吸着後 623 K で排気した後の IR スペクトルを示す。また、B 酸と L 酸の相対量を Table 2 にまとめた。試料 M7 は最も多い B 酸量と最も少ない L 酸量を示した。これは OH 伸縮領域の IR 測定結果 (Fig. 3) と一致する。一方、試料 M8 では Fig. 3 で相当強い 3610 cm<sup>-1</sup> バンドを示したにもかかわらず、ピリジン吸着からは他の試料より少ない B 酸点しか測定されなかった。細孔閉そくなどが起こっているのではないかと考えられる。

Table 2 Amount of Brønsted and Lewis acid sites of various H-MOR zeolites

Sample		Amount of acid sites /a.u.					
No.	Code	423 K		623 K		823 K	
		B	L	B	L	B	L
95	M1	3.2	0.9	2.2	1.4	0.8	1.7
113	M2	3.5	0.8	2.4	0.8	0.4	1.6
131	M3A	3.5	1.0	2.5	1.5	0.9	1.7
147	M3B	2.9	1.0	2.1	1.1	0.8	1.3
163	M4	2.8	1.3	1.8	1.4	0.8	1.8
181	M5	1.1	1.0	1.1	0.9	0.3	1.0
217	M7	4.5	0.3	3.2	0.5	1.1	0.6
235	M8	1.4	0.4	1.1	0.7	0.5	1.0



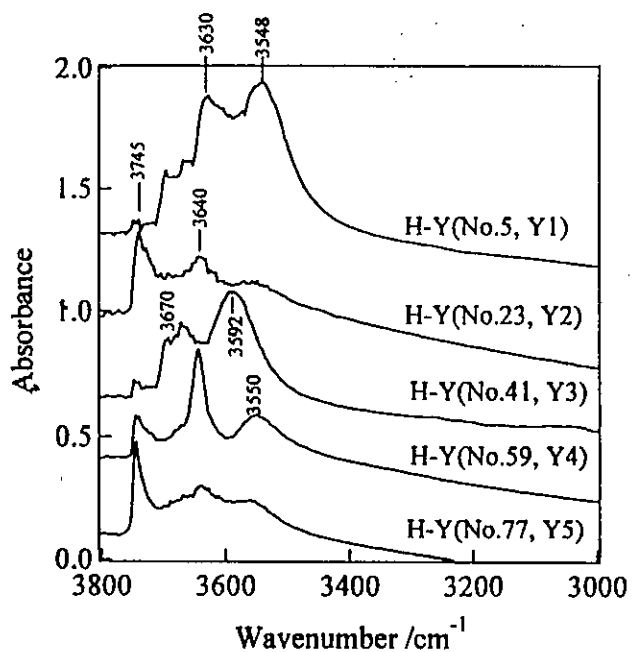


Fig. 1 IR spectra of H-Y before pyridine adsorption

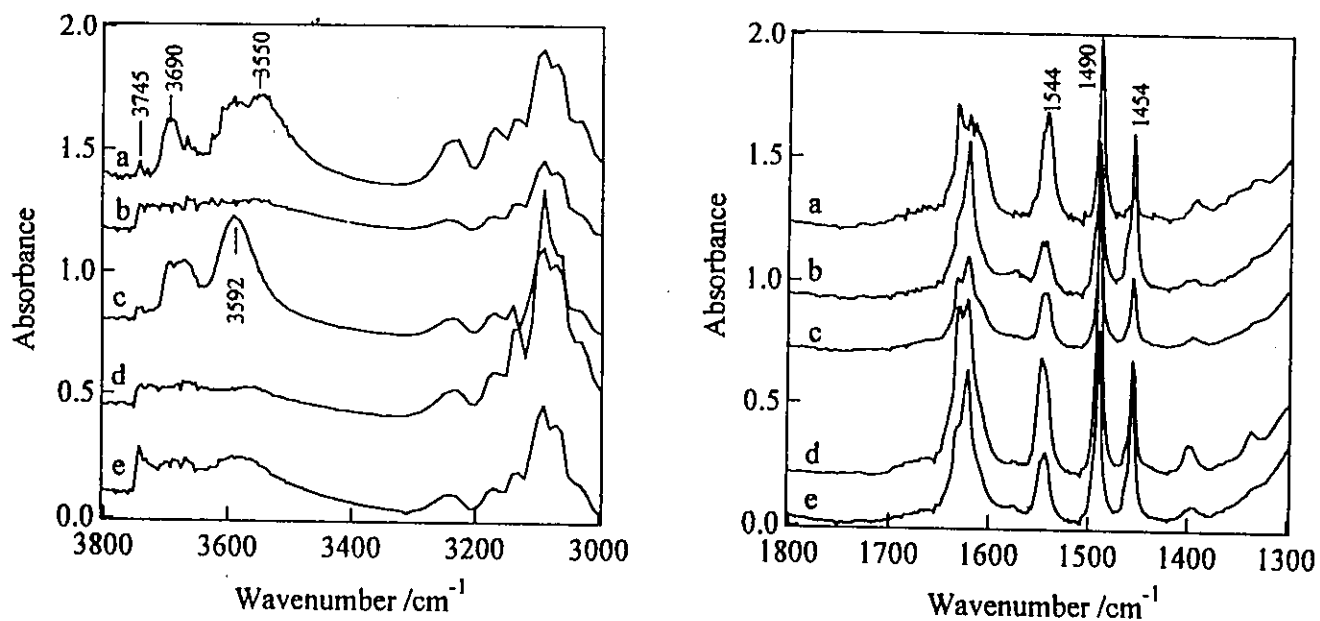


Fig. 2 IR spectra of H-Y after adsorbed pyridine was desorbed at 623 K for 1 h

(a) No. 5, Y1; (b) No.23, Y2; (c) No.41, Y3; (d) No.59, Y4; (e) No.77, Y5.

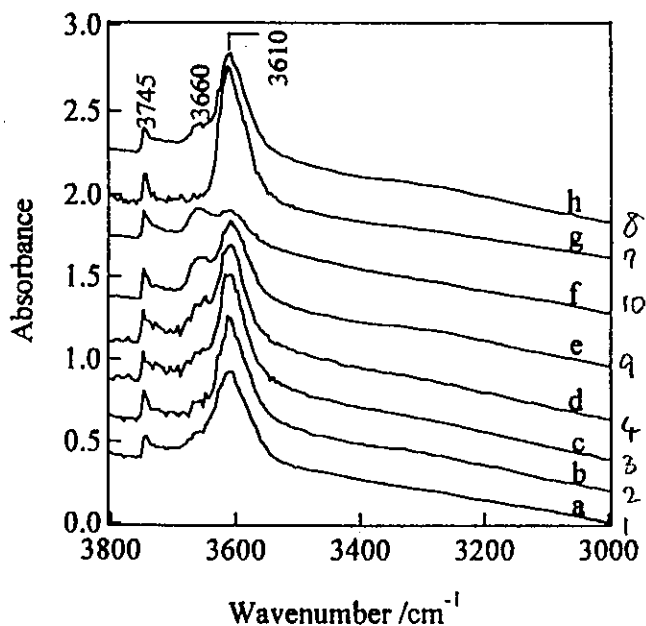


Fig. 3 IR spectra of H-MOR before pyridine adsorption

(a) No.95, M1; (b) No.113, M2; (c) No.131, M3A; (d) No.147, M3B;  
 (e) No.163, M4; (f) No.181, M5; (g) No.217, M7; (h) No.235, M8.

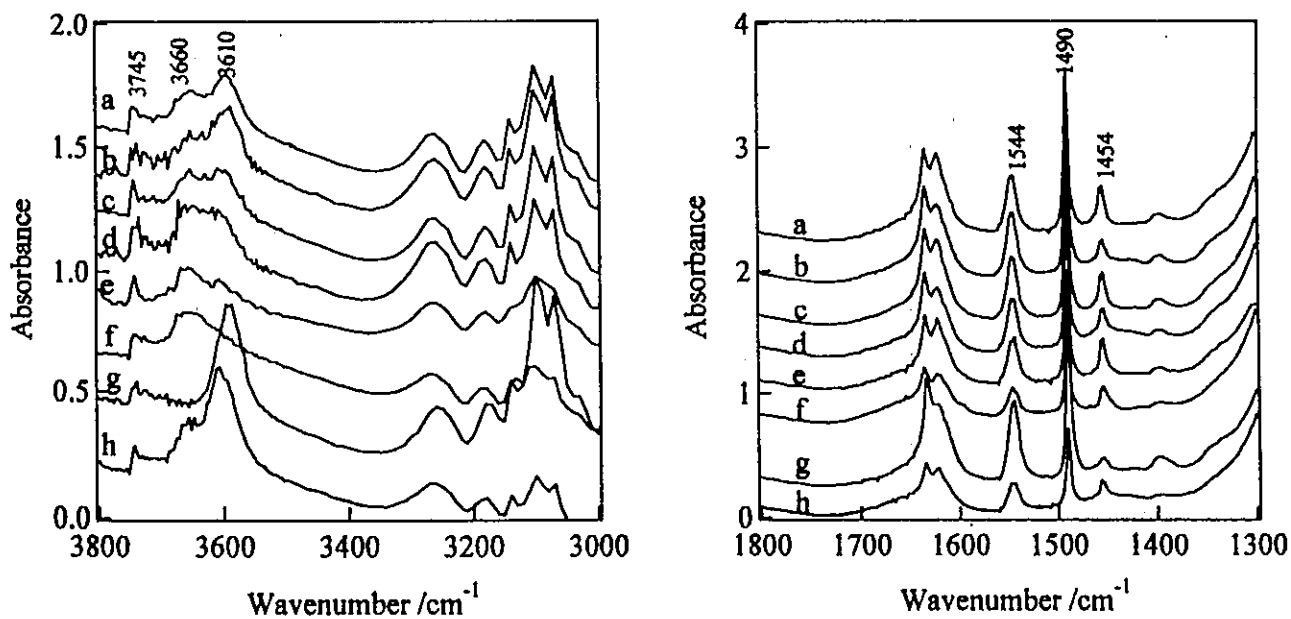


Fig. 4 IR spectra of H-MOR after adsorbed pyridine was desorbed at 623 K for 1 h

(a) No.95, M1; (b) No.113, M2; (c) No.131, M3A; (d) No.147, M3B;  
 (e) No.163, M4; (f) No.181, M5; (g) No.217, M7; (h) No.235, M8.

# 透過型赤外分光法によるイオン交換ゼオライトの評価

東京工業大学・資源化学研究所  
堂免一成、依田英介、野村淳子

**要旨** プロトン交換した JRC-Z-M15(1) ゼオライトのキャラクタリゼーションを透過型赤外分光法を用いて行った。試料そのものについては、表面水酸基の状態を比較し、それらの酸特性を  $N_2$ 、 $CO$  および  $C_3H_6$  の吸着で検討した。

**実験** 前処理は 500 °C で酸素酸化を 1 時間行い、同温度で 10 分間排気して行った。赤外スペクトルは前処理後の試料を真空下で冷却し室温以下で測定した。測定条件は、MCT 検知器、64 回積算、分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ 、である。

**結果** 図 1 には M1, M2, M3A-D, M4 および M7 の前処理後真空中のバックグラウンドスペクトルを示した。先ず、M1 で各ピークの帰属を行う。M1 には 4 種類の水酸基が存在する。3749 と  $3615\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれゼオライトの外表面のシラノール、および細孔内の酸性水酸基 (Al-OH-Si) である。これらは種々のゼオライトに共通して観測される。3667  $\text{cm}^{-1}$  のピークは extra-framework の Al に結合した水酸基 (Al-OH) に帰属される (以下、ex.-AlOH と表記)<sup>14</sup>。Ex-AlOH はゼオライトの種類を問わず extra-framework が存在する試料で観測され、酸強度は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の AlOH とゼオライトの酸性水酸基 (Al-OH-Si) の間であると報告されている。なおこのピークが始めに観測されないゼオライト、例えば H-ZSM-5 を高温で水処理を行うことにより、出現・成長した。Ex-AlOH のピークはプロトン型の参照触媒では JRC-Z-HM20 には存在しなかった<sup>5</sup>。3200  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れているブロードなピークは強く水素結合した水酸基

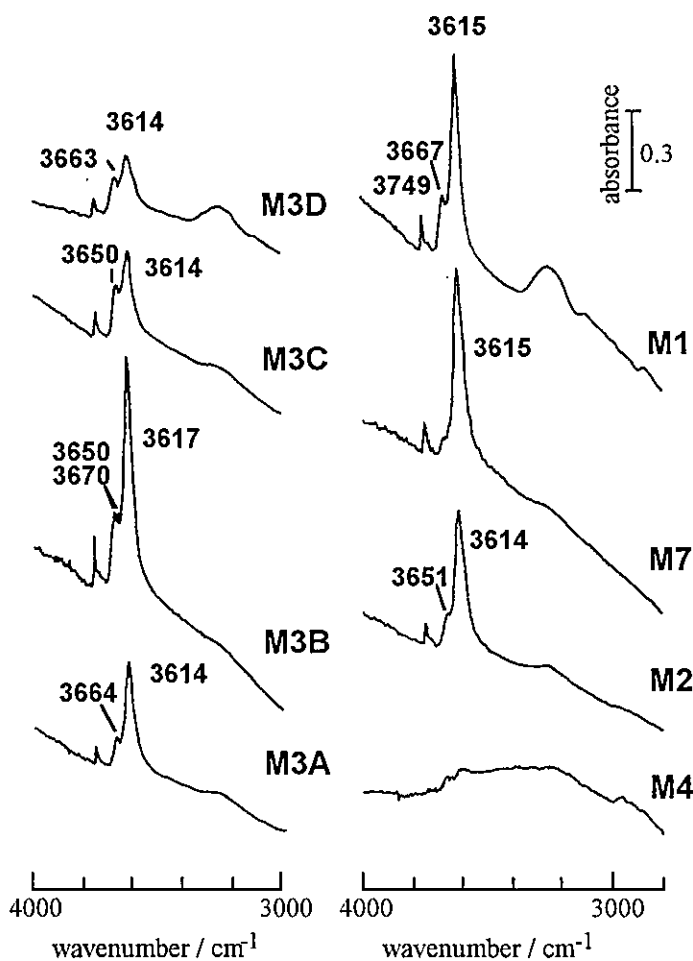


図 1 バックグラウンドスペクトルの比較

に由来するが M1 と M3D を除いて他の試料では観測されていない。また、この水素結合した水酸基はプローブ分子が吸着しなかったため、以下省略する。M1 以外の試料では、M4 が他の試料と顕著に異なることが分かる。M4 の水酸基の赤外吸収はブロードに広がっており、孤立した酸性水酸基もシラノールも明確に観測されなかった。従って赤外分光法で評価すると、M4 はゼオライトの構造を保っていない様に思われる。M4 以外の試料を比較すると、ex.-AlOH の有無に若干の違いが観られ、M7 にはほとんど存在しなかった。

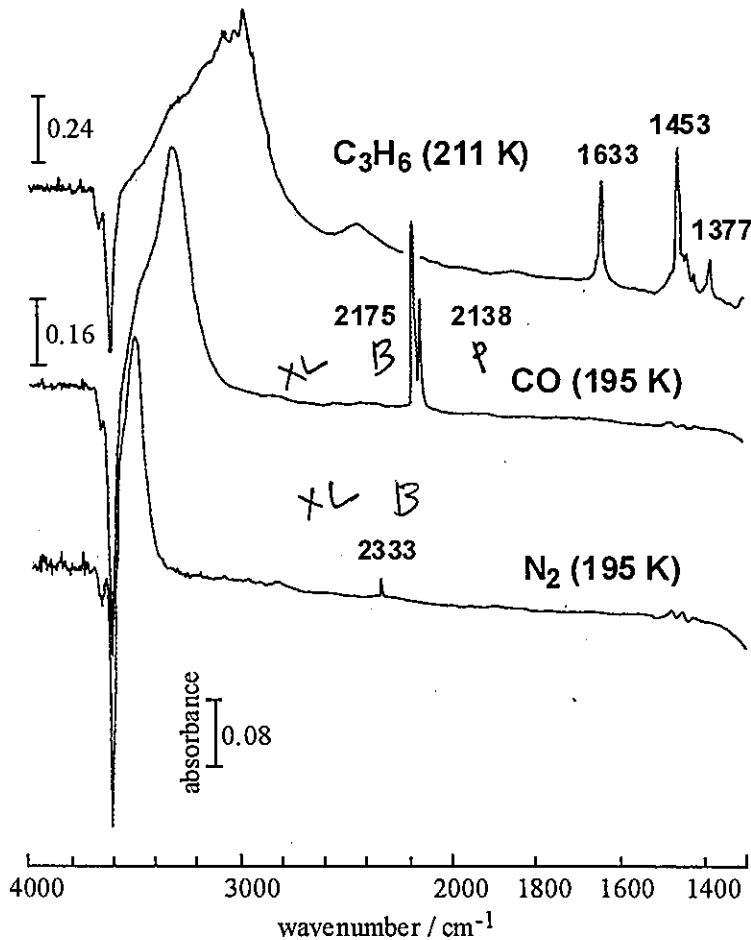


図 2 M1 に吸着した  $N_2$ , CO および  $C_3H_6$  の R スペクトル

いることがわかる。各プローブと相互作用した酸性水酸基は孤立した時（逆ピーク）より低波数にブロードに現れ、吸着が強い程そのシフトが大きい。即ちプローブの吸着力は  $C_3H_6 > CO > N_2$  の順であると言える。

次に CO の吸着を例に取り、各ゼオライト試料の比較を行う。図 3 の左には一連の M3 試料の結果を、右には M4, M2, M7 の結果を示した。右図で 2200–2400  $cm^{-1}$  にみられる吸収は光路上に存在する気相の  $CO_2$  のものである。吸着 CO のピークの帰属は先に示した通りであるが、いずれも試料も 500 °C の前処理ではLewis酸点が生成しないことが、酸性水酸基に吸着した CO のピークの高数側にピーク

図 2 に M1 上に  $N_2$ , CO および  $C_3H_6$  を吸着させた時に観測されたスペクトルの、吸着前後での差スペクトルを示した。酸性水酸基と ex.-AlOH が逆ピークとして現れ、これらが吸着サイトになっていることが確認できる。酸性水酸基に吸着した  $N_2$  と CO はそれぞれ 2333  $cm^{-1}$  および 2175  $cm^{-1}$  に伸縮振動が観測されるが、ex.-AlOH 上の吸着種はこれらと区別して観測されなかった。2138  $cm^{-1}$  の CO のピークは物理吸着した CO に帰属され、排気下での昇温で速やかに消失した。吸着した  $C_3H_6$  は C=C 伸縮振動が 1633  $cm^{-1}$  と、Ar マトリックス中の分子より 17  $cm^{-1}$  低波数側に現れることより、C=C 結合が酸性水酸基と水素結合して吸着して

の無いことで確認できる。M3 シリーズを比較すると、イオン交換 1 回の試料 (A と B) より、3 回の試料 (A と B) の方が ex.-AlOH への吸着が顕著に観測された (ex.-AlOH の逆ピークで判断)。即ち、イオン交換あるいはその後の焼成の過程で Al が外表面に移動し ex.-AlOH が増加していることが示唆される。この結果、CO と相互作用をした ex.-AlOH のピークが酸性水酸基のそれよりも若干高波数側に観測される様になった。また、M4 においてはバックグラウンドでは酸性水酸基の存在は認められなかったが CO の吸着に伴って  $3600\text{ cm}^{-1}$  付近の逆ピークと水素結合性の酸性水酸基のピークが現れたことより、酸性水酸基が多少存在することがわかった。

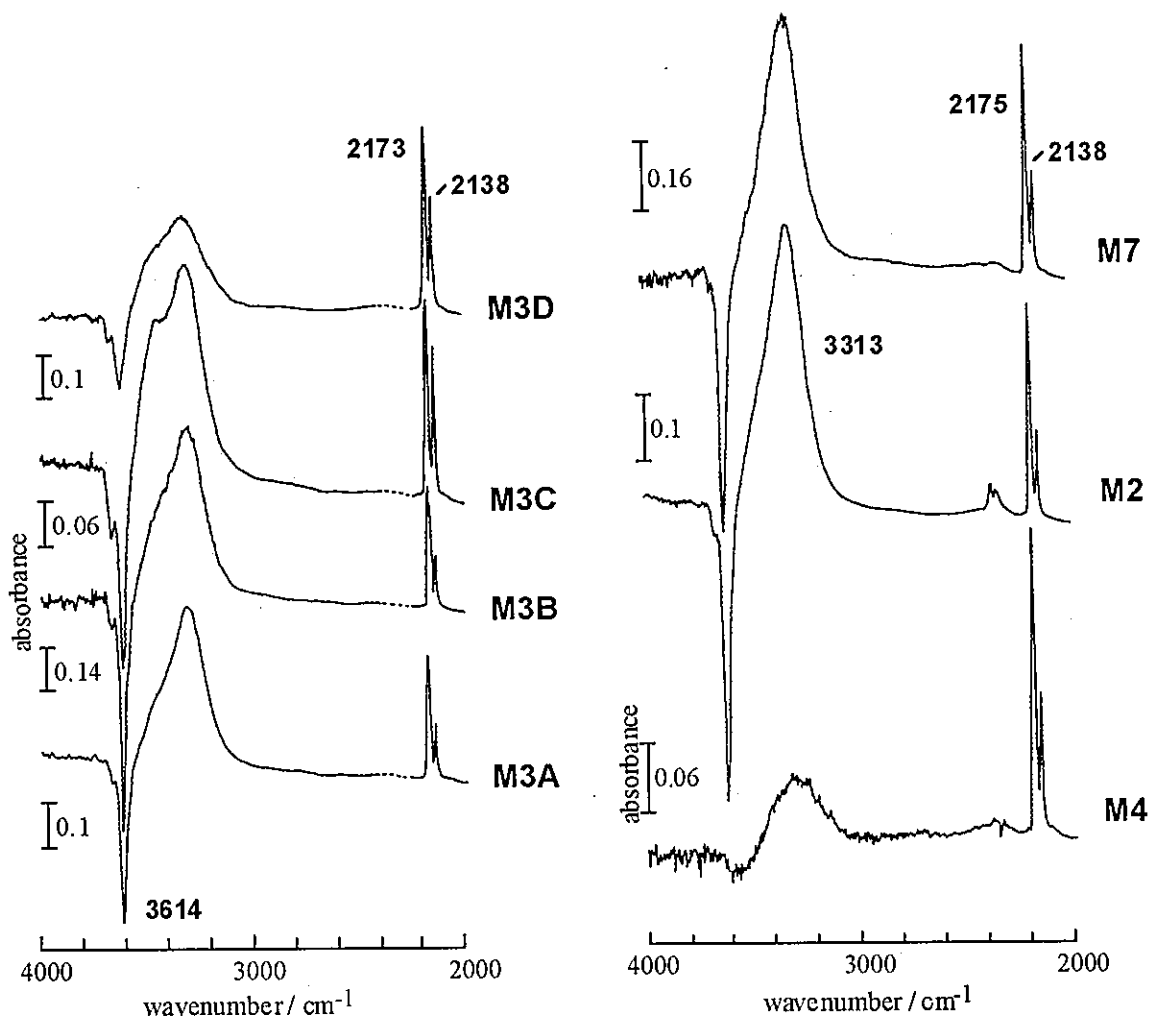


図3 195 Kにおける吸着COのスペクトルの比較

#### 参考文献

1. M.B. Sayed et al., J. Catal., 88, 137 (1984).
2. L.M. Kquatov et al., J. Phys. Chem., 91, 5247 (1987).
3. E. Loeffler et al., Zeolites, 10, 226 (1990).
4. A. Zecchina et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 88, 2959 (1992).
5. H. Ishikawa et al., J. Phys. Chem. B, 103, 5681 (1999).

# 参照触媒ゼオライトのアンモニア昇温脱離法による酸性測定

(北大院地球環境) ○秋田 具伸・奥原 敏夫

## 1. 実験方法

### 1.1 アンモニア昇温脱離

アンモニアの吸着, 昇温脱離は日本 BEL 昇温脱離装置を用い次の条件で行った. 試料を He 気流中, 773 K, 1 h 前処理した. アンモニアを 373 K で試料に導入し, 吸着平衡圧を 100 mmHg とした (吸着時間は約 15 分). その後, 10 K  $\text{min}^{-1}$  で 933 K まで昇温した. 脱離アンモニアは質量分析計で分析した. 脱離量は標準試料として, H-ZSM-5 (JRC-Z5-25H, Si/Al = 13) を用いた結果と比較することによって定量した. この時, 標準試料の含水量を 7.5wt%, 酸量を Al 原子の量 (1196  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) とした. 測定は複数回ずつ行い, 再現性を確認した.

### 1.2 試料

各種モルデナイト(M1 ~M8 の 10 種 (M3 は 4 種))を用いた. イオン交換法の詳細は片田のまとめにあるのでここでは省略する.

## 2. 結果

モルデナイトに吸着させたアンモニアの脱離は 2 つのピークを与えた. 低温領域 (473K 以下) のピークは物理吸着アンモニアに近いものと考えられるので, 高温 (723 K 付近) のピークの解析を行った. 波形分離によって得られた高温ピークの面積から酸量を求めた.

表 1 に各種モルデナイトの酸量をまとめた. 酸量は試料によって大きく異なり, M5 の 0.78  $\mu\text{mol g}^{-1}$  から M7 の 2.57  $\mu\text{mol g}^{-1}$  と 3 倍以上の違いが見られた. ICP から求めた Al 原子の量も同表に示すが, その量は試料にはあまり依存せず 1.8  $\mu\text{mol g}^{-1}$  程度であった. つまり, 表 1 に示す酸量はこの Al の量 43% から 143% の範囲に分布している事になる. M5 と M7 の主な違いはイオン交換温度 (70 ~ 110°C) であり, 交換温度が 70°C では酸量が Al 原子の量の 1.4 倍にもなるという驚くべき結果となった.

M3 の 4 種は 80°C での交換で, 交換の回数と交換原料の影響を検討したものである. 交換回数を増すと予想に反して, 酸量は減少した. また,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を原料にした方が酸量は多い. これらの結果は, 特に高温領域 (80°C 以上?) ではイオン交換の間に Al 周辺の構造変化が起こっているものと推定させる (NMR などの結果の比較が興味深い).

図 1 に昇温ピークの形状を示す. ピーク温度やピーク中に興味深い違いがあ

る。ピーク温度は M5 の 683 K (410°C) から M7 の 763K (490°C) と 80 K もの差が見られた。また、ピーク巾も異なる現象も先の構造変化との関連で重要な知見である。

表 1. 各種モルデナイトの酸量, Al 含量およびピーク温度

試料	酸量/ $\mu\text{mol g}^{-1}$	Al 量/ $\mu\text{mol g}^{-1}$	ピーク温度/K
M1 (東ソー)	1.48	-	729 (456°C)
M2 (小倉)	1.86	1.82	748 (475°C)
M3A (奥原)	1.41	1.84	733 (460°C)
M3B (奥原)	1.29	1.74	731 (458°C)
M3C (奥原)	1.20	1.80	727 (454°C)
M3D (奥原)	1.16	1.81	732 (459°C)
M4 (佐野)	1.05	1.88	728 (454°C)
M5 (杉)	0.78	1.79	683 (410°C)
M7 (片田)	2.57	1.82	763 (490°C)
M8 (竹口)	1.45	1.79	728 (455°C)

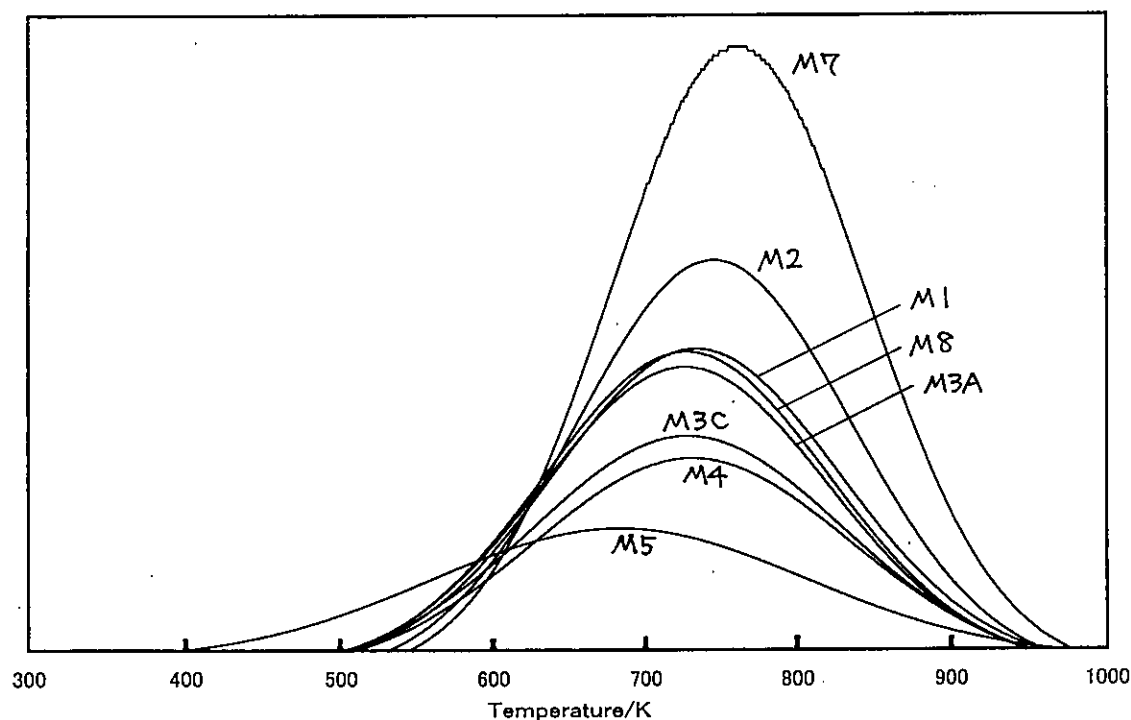


図 1. アンモニア昇温脱離ピーク

# 水蒸気処理アンモニア昇温脱離法による酸性質の測定

(鳥取大工) ○片田直伸・景山泰吉・丹羽 幹

## 緒言

アンモニア昇温脱離(TPD)はゼオライトの酸性質を迅速に測定する方法である。アンモニア吸着後に水蒸気処理を行なうと、水素結合種など不要なアンモニアが除去され、酸点から脱離したアンモニアのみを検出でき、理論的解析によって、酸量・酸強度・その分布を求めることができる<sup>2)</sup>。

## 実験

日本ベル製TPD-1-AT昇温脱離装置にとりつけた内径10 mmの石英セル中で、粉末試料0.1 gを773 Kで1 hr脱気後、373 Kでアンモニア13.3 kPaと30 min接触させ、373 Kで水蒸気(約4 kPa)導入(5 min)→脱気(5 min)を12回繰り返し、さらに30 min脱気した。続いて0.044 mmol s<sup>-1</sup>のヘリウムを流通させると同時に出口を回転ポンプで排気し、系内を13.3 kPaに保ち、30 min経過後に10 K min<sup>-1</sup>で昇温して、脱離したアンモニアのフラグメント(*m/e* = 16)を質量分析計で分析した。実験後にいくつかの既知濃度のアンモニア-ヘリウムの混合ガスを流し、質量分析計の補正を行なった。

## 結果と考察

### 1. Y型ゼオライト

図1にY型ゼオライトのTPDスペクトルを、求められた酸量・強度(アンモニア吸着熱)を表1に示す。酸量は0.7 - 1.3 mmol g<sup>-1</sup>程度であったが、これらの試料の[Al]-[Na]含有量は3 - 4 mmol g<sup>-1</sup>の範囲にあるので、酸量は化学量論から見積もられる値よりかなり小さいと言える。Y3, Y4, Y5は530 K付近にピークを示し、これはアンモニア吸着熱で110 kJ mol<sup>-1</sup>に相当する。またこれらの試料は750 K付近にテーリングを示した。一方、Y1は最も大きな酸量を示し、酸強度の平均値はやや高く(120 kJ mol<sup>-1</sup>前後)、750 Kのテーリングは小さかった。Y2は強く広い酸強度分布を示した。なお、Y1の950 K付近に見えるのは大量の水の脱離によるノイズであるが、ここに大きな水の脱離ピークが見られるのもY1とY2の特徴である。

以前の研究から、FAU格子内にAlが同型置換すると吸着熱110 kJ mol<sup>-1</sup>前後の鋭い酸強度分布を持つ酸点が量論的に発現すると考えられる<sup>1)</sup>。したがって、Y3, Y4, Y5に見られた酸点の多くはこの本来のY型ゼオライトの酸点と推測される。一方、Y1とY2の吸着熱の平均値は120 kJ mol<sup>-1</sup>程度であったが、例えばイオン交換サイト上の格子外Al種のような別の構造によってやや強い酸点が発現した可能性がある。特にY1は酸量が多かった。この試料は低い[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[Na]比の溶液を用いて部分的にイオン交換された後で焼成され、その後に完全にイオン交換されている。初回のイオン交換では交換率を抑えて構造の破壊を防ぎ、焼成によって脱アルミニウム化(USY化)し、酸強度が強くなると同時に構造が安定化されたのではないかと思われる。

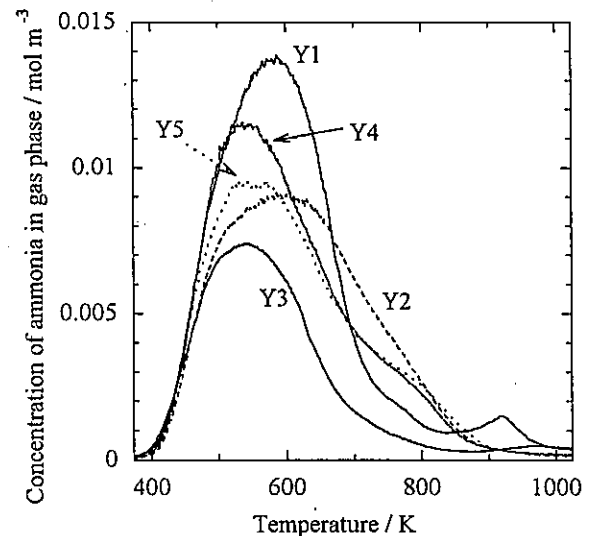


図1: Y型ゼオライトの水蒸気処理アンモニアTPDスペクトル

表1: Y型ゼオライトの酸量と酸強度

試料	酸量 / mmol g <sup>-1</sup>	吸着熱 / kJ mol <sup>-1</sup>	その他に
Y1	1.28	119±12	少量の強い酸点
Y2	1.00	100 - 150	
Y3	0.67	102 - 148	
Y4	1.24	111±3	多量の強い酸点
Y5	1.06	111±5	多量の強い酸点



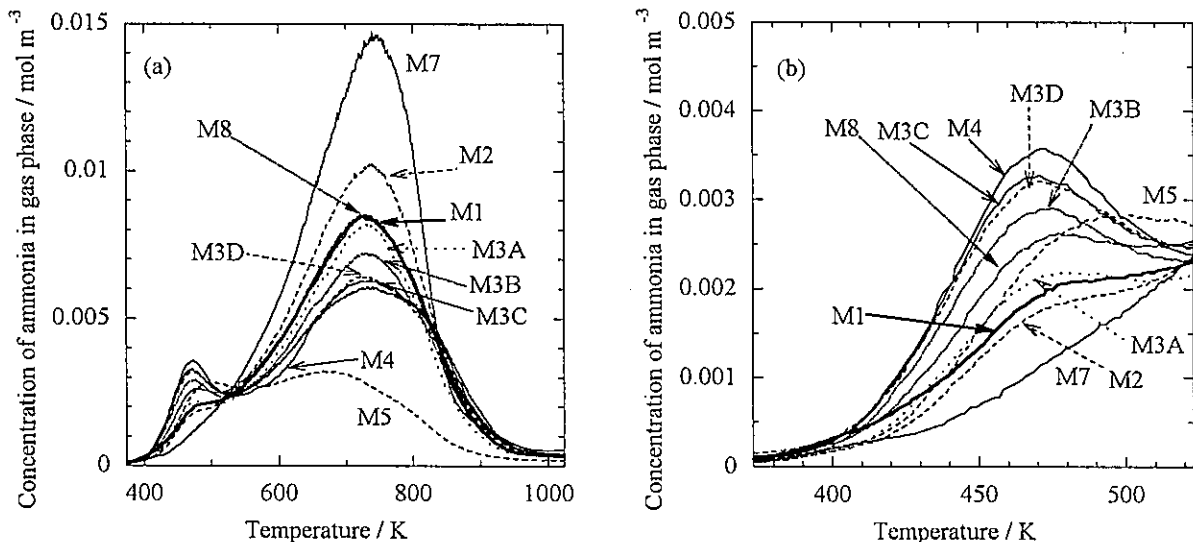


図2: モルデナイトの水蒸気処理アンモニアTPD。(a) 全体 (b) 低温部の拡大図

## 2. モルデナイト

図2にTPDスペクトル、表2に酸量と酸強度を示した。これらの[Al]-[Na]量はおおよそ $1.8 \text{ mmol g}^{-1}$ であるが、酸量がこの値に近いと言えるのは $1.4 \text{ mmol g}^{-1}$ のM7だけである。M2はこれについて酸量が大きく、つぎに多数の試料が続き、M5が最も少なかった。酸強度の分布は主ピークの鋭さでわかるが、M7が最も鋭く、続いてM2、つぎにM1, M3A, M8のグループ、つぎにM3B、つぎにM3C, M3D, M4のグループ、最後に大きくはずれてM5となった。主ピークの吸着熱の平均値はM7で $151 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、分布の広いものほど平均値がやや高くなる傾向があった。また多くの試料で470 Kにも小さなピークが見られ、主ピークの幅広いものほど470 Kのピークが大きくなった。

以上から、 $150 \text{ kJ mol}^{-1}$ のアンモニア吸着熱を持つものが本来のMOR格子内のAlに起因する酸点であり、何らかの不規則性が生じると酸強度がやや強くなると推測される。またこれと同時に脱アルミニウム化あるいは構造の破壊によって極めて弱い酸点(アルミナの酸点かもしれない)が発現すると考えられる。

さて、M7のみが比較的均質な酸性質を保っているようだが、これはイオン交換の条件がマイルド( $70^\circ\text{C}$ )なことと、イオン交換率が最も小さい(96%)ことの両方によるものと考えられる。前者はM5 ( $110^\circ\text{C}$ でイオン交換)が最も少ない酸量と広い酸強度分布を持つこと、後者はM3AよりM3C, M3BよりM3D(どちらも前者のイオン交換率97%、後者100%)の方が少ない酸量と広い分布を持つことと矛盾しない。残り数%のNaイオンが影響を与えるとすると興味深い。

表2: モルデナイトの酸量と酸強度

試料	酸量 / $\text{mmol g}^{-1}$	吸着熱 / $\text{kJ mol}^{-1}$	その他に
M1	1.00	$156 \pm 14$	弱い酸点
M2	1.17	$155 \pm 12$	弱い酸点
M3A	0.96	$157 \pm 12$	弱酸点(やや多い)
M3B	0.92	146 - 200	弱酸点(やや多い)
M3C	0.92	146 - 204	弱酸点(多い)
M3D	0.89	145 - 197	弱酸点(多い)
M4	0.96	152 - 207	弱酸点(かなり多い)
M5	0.52	平均約155	極めて広い分布
M7	1.44	$151 \pm 7$	
M8	1.00	$154 \pm 10$	弱酸点(やや多い)

1) H. Igi, N. Katada and M. Niwa, *Proc. 12th IZC*, 2643 (1999).

2) N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 5969 (1997).

# クメンのクラッキングによる H 型ゼオライトの酸触媒特性の評価

(早大理工)○小倉 賢・松方正彦・菊地英一

## 緒言

ゼオライトの酸性質の評価法の一つに、酸触媒活性の検討が挙げられ、なかでも炭化水素のクラッキングによるキャラクタリゼーションがこれまで多く行なわれてきた。しかし炭化水素のクラッキングにおいては、反応機構や活性サイトなどに関して未解明な点が多く、現在も研究が進められている<sup>1)</sup>。ここでは、カルシウムイオン生成機構により反応が進行し、活性サイトもブレンステッド酸点であるとほぼ統一見解の得られているクメンクラッキング法<sup>2)</sup>を用いて、様々な方法により H 型に調製されたゼオライトの酸触媒特性を比較検討した。

## 実験方法

クメンクラッキングはパルス型反応器により行なった。内径 4 mm のステンレス製反応管に、触媒層高が 5 mm となるようにシリコンカーバイドにより希釈した触媒を充填した。触媒重量は、クメンのベンゼンへの転化率が 20% 以下となるように調整した(5-20 mg)。反応管を電気炉にセットし、ヘリウム流通下、1.5 °C/min の昇温速度で 500 °C まで昇温し、1 時間熱処理を行なった。反応は反応温度 250 °C、He キャリアー流速 30 cm<sup>3</sup>/min、クメンのパルス量 1.0 μl、パルス間隔 10 min で行い、転化率が定常値になるまでパルスを続けた。分析には TCD 型ガスクロマトグラフ(充填カラム: Bentone 34+DIDP)を用いた。反応管の上部からクメンをパルスし、触媒層下部から流出した反応生成物を直接充填カラムへ導入した。触媒活性の評価は、クメンのベンゼンへの転化率により行ない、析出した炭素量を物質収支から算出した。

## 結果

H 型モルデナイト(以下 HM)および H 型 Y ゼオライト(以下 HY)のクメンクラッキング活性は、サンプルによって極めて異なった。図 1 に典型的な結果を示す。HM では、M1 のようにクメンをパルスする毎に活性が劣化し、やがて転化率が一定になるものと、M7 のようにしばらく一定の転化率を示した後に転化率が低下し、やがて定常値を得るものの 2 種類があった。

一方、HY では、HM で見られた傾向をもつものの他に、パルス繰り返しによる転化率の低下が比較的小さいもの (Y3)、クラッキング活性をまったく示さなかったもの (Y2) があった。これらの様子を表すために、第 1 パルス時と定常に到達した後の転化率、第 1 パルスから定常値までの転化率の低下の度合いを「低下率」と定義し算出したもの、カーボンバランスから算出した析出炭素量を表 1 に併せて示した。Y4 は析出炭素の量が極めて少なく、特徴的であった。しかし、いずれのサンプルにおいても転化率の低下傾向と析出炭素量に相関がみられなかった。

これらの結果だけでは、クメンクラッキング活性・劣化挙動の原因を議論することは不可能である。しかし、クメンクラッキング法はゼオライトの酸性質に敏感なキャラクタリゼーション手法と考えられ、他の手法によるキャラクタリゼーション結果との比較検討は、ゼオライトの酸性質の理解に有意義と期待される。

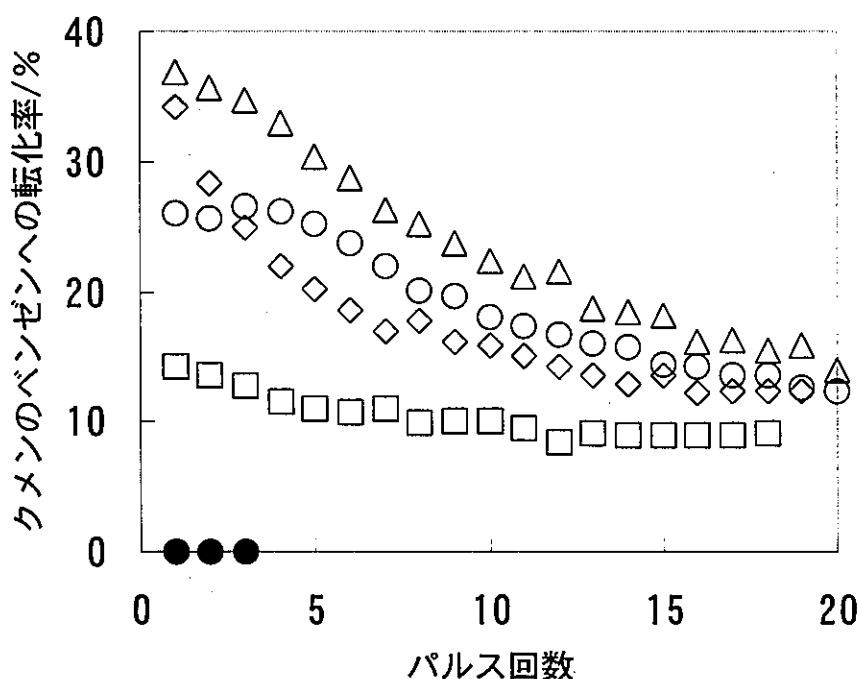


図1 パルス法によるクメンクラッキング反応。  
 $\Delta$  : M1,  $\circ$  : M7,  $\diamond$  : Y1,  $\bullet$  : Y2,  $\square$  : Y3.

表1 クメンクラッキング活性のまとめ.

Sample	重量 g	ベンゼンへの転化率/%		ベンゼン生成量/mmol/g-cat		低下率 <sup>a)</sup> %	析出カーボン量 <sup>b)</sup> mmol-C/g-cat
		第1パルス	定常値	第1パルス	定常値		
M1	0.020	36.9	14.0	0.133	0.050	62	13
M2	0.020	23.6	12.8	0.085	0.046	46	42
M3A	0.020	21.1	4.4	0.076	0.016	79	6.1
M3B	0.020	23.7	7.8	0.085	0.028	67	28
M4	0.020	25.7	9.1	0.093	0.033	65	32
M5	0.020	23.4	7.8	0.084	0.028	67	15
M7	0.020	26.0	12.3	0.094	0.044	53	36
M8	0.020	6.7	2.2	0.024	0.008	67	13
Y1	0.005	34.2	12.4	0.492	0.179	64	43
Y2	0.007	0.0					0
Y3	0.005	14.3	9.1	0.206	0.131	36	38
Y4	0.008	13.5	7.8	0.122	0.070	42	0.0
Y5	0.005	19.3	9.1	0.278	0.131	53	20

反応温度: 250 °C, クメン打込量:  $7.2 \times 10^{-3}$  mmol/パルス.

a)  $\{(\text{第1パルスの転化率}) - (\text{転化率定常値})\} / (\text{第1パルスの転化率})$ .

b) 炭素のマテリアルバランスから算出.

$Y1 > Y5 > Y3 > Y4 > Y2$

1) B.A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, and H.H. Kung, *Appl. Catal.*, **A177**, 161 (1999).

2) J. Turkevich and Y. Ono, *Adv. Catal.*, **20**, 135 (1969).

# ゼオライトを触媒とするプロペンの低重合反応

(北見工大) ○岡崎文保・高橋基・多田旭男

## 1. 緒言

低級オレフィンの有効利用として、低重合させ、液体燃料(重合ガソリン)に転換させることが有望視されている。低重合活性を示す触媒としてはシリカアルミナ, HYゼオライト,  $BPO_4$  などがあり, 特に $BPO_4$ の重合活性は高い。しかし,  $BPO_4$ は原料オレフィン炭素数の整数倍の重合物しか得られないが, HYゼオライトを用いた重合反応では,  $C_5$ ,  $C_7$ を得ることができ, 重合ガソリンの炭素数分布に近い成分が得られる。そこで今回は, 調製法の異なるH-Y型ゼオライト5種とH-モルデナイトの10種について, プロペンの低重合反応を行ない, 活性と重合物の成分組成について検討した。

## 2. 実験方法

低重合反応は, 閉鎖循環型反応装置(内容積0.6 l)を用いて行った。触媒の前処理として, 各種参照触媒(0.5 g)を空气中 500 °C, 2 h 焼成し, さらに 500 °C, 1 h 排気焼成を行なった。反応ガスにはプロペン(600 Torr)を用い, 反応温度 200 °C で 480 min 反応を行った。活性は, 圧力の減少量から転化率を求め評価した。

反応生成物は, 反応中, トラップ (0 °C) で捕集し, 反応後は, トラップ温度を -190 °C にして, 未反応原料および生成物を捕集した。その後トラップを取り外してすばやく n-ペンタンを加え, 振り混ぜた後, その一定量を採取してガスクロ(日立163型, キャピタリーカラム TC-1701 30 m × 0.53 mm I.D. Df 1.0 mm) 40 ~ 250 °C, 5 °C/min の条件で分析した。

## 3. 結果

各種H-Y型ゼオライトの重合反応の結果を図1に示す。重合活性の序列は  $Y1 > Y3, Y5$

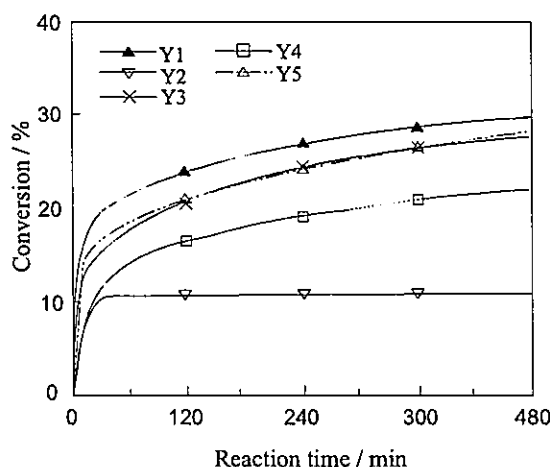


図1 各種H-Y型ゼオライトのプロペン低重合活性

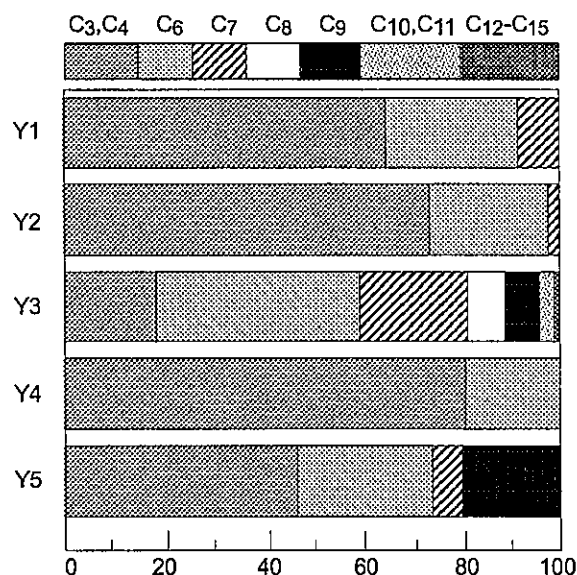


図2 各種H-Y型ゼオライトによる生成物の炭素数分布

>Y4>Y2の順となった。反応後の触媒(Y2,Y3,Y4,Y5)の色が黄土色になっていることから、これらの触媒上には、炭素が析出(コーキング)していると考えられる。最も重合活性が高かったY1は、濃い茶色を呈した。これは、他の触媒よりコーキング量が多いことを示唆する。重合活性と酸量や酸強度との関係について検討したが、それらの間に強い相関を見出すことはできなかった。しかし、反応開始直後、反応温度の上昇が見られ、その度合いが触媒によって異なることから、表面積や細孔径などの触媒の物理構造と何らかの関係があると推測される。

次に生成物の炭素数分布を図2に示す。主な生成物はC<sub>6</sub>であったが、各生成物の割合は大きく異なった。高い活性を示したY1, Y3, Y5の生成物は、出発原料であるC<sub>3</sub>の整数倍の重合物C<sub>6</sub>, C<sub>9</sub>だけでなく、C<sub>7</sub>の割合が多い。特にY3は、C<sub>6</sub>~C<sub>15</sub>まで幅広く分布した。活性の低いY2, Y4はほとんどC<sub>6</sub>しか生成しなかった。

H-モルデナイトの重合反応の結果を図3に示す。重合活性の序列は、M2 > M1 > M3D > M7 > M3C > M5 > M3A > M3B > M4 > M8の順になった。反応後の触媒の色は黄土色になり、M3Aだけこげ茶色になった。

図4に、生成物の炭素数分布を示す。M8以外はどれも転化率は大きな違いが見られないが、生成物の炭素数分布は各触媒によって異なった。主生成物はC<sub>6</sub>で、その次にC<sub>9</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>が多く、C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>やC<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>を含むものがある。M3AとM4は出発原料であるC<sub>3</sub>の整数倍の重合物が得られた。しかし、その他の触媒はC<sub>6</sub>とC<sub>9</sub>以外にC<sub>7</sub>やC<sub>8</sub>が生成している。特にM1は、C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>も含みかなり広範囲に分布していた。一方、最も活性の低かったM8は、C<sub>6</sub>のみしか生成していなかった。

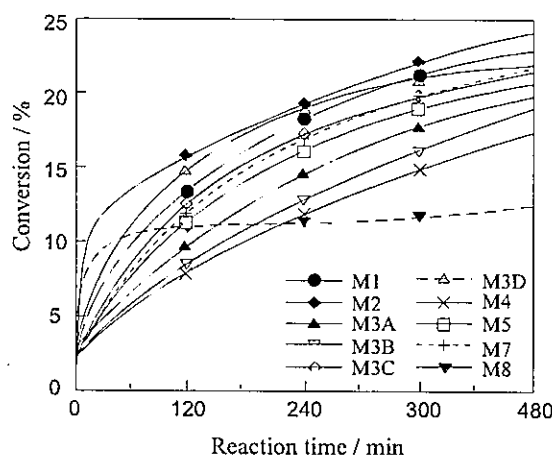


図3 各種H-モルデナイトのプロペン低重合活性

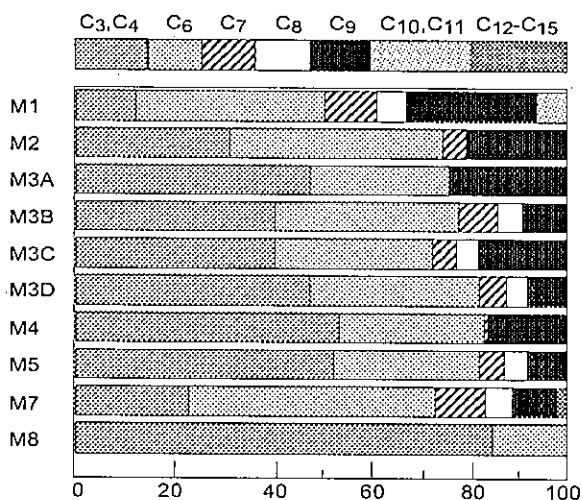


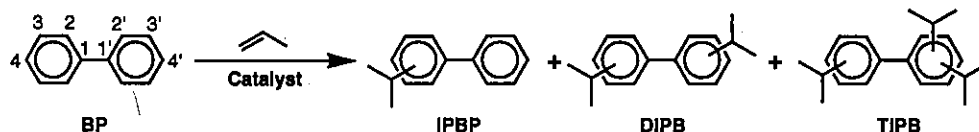
図4 各種H-モルデナイトによる生成物の炭素数分布

# 種々のイオン交換法で調製されたプロトン型ゼオライトを触媒とするビフェニルのイソプロピル化反応

(岐阜大工) 多和田尚吾・今田安紀・○窪田好浩・杉義弘

## 1. 緒言

ビフェニル(BP)のイソプロピル化は代表的な酸触媒反応であり、その反応挙動は触媒の酸性質に大きく依存する。本研究では、種々のイオン交換法を用いてプロトン化したゼオライトを本反応の触媒として用い、触媒特性の評価を行った。



## 2. 実験

ビフェニル(100 mmol)と触媒(0.5 g)を入れた 100 ml オートクレーブを窒素置換した後に昇温、250°C に達した時点で攪拌を開始し、次いでプロピレンを導入した。プロピレン圧を 0.8 MPa に保ち、250°C で 4時間反応させた後、反応混合物を濾別し、濾液をガスクロマトグラフィーにて分析、転化率及び選択率を算出した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. モルデナイト触媒を用いた反応

触媒としてモルデナイトを用いた場合のビフェニル転化率を Fig.1 に示す。M1, M2, M4 及び M7 はほぼ一定の転化率を示したが、M5 の転化率が若干低く、M8 が高かった。また、M8 を除くすべての触媒でほぼ同一の生成物分布が見られた。M8 ではジイソプロピルビフェニル(DIPB)/イソプロピルビフェニル(IPBP)比が他より大きく、さらにトリイソプロピル体(TIPB)も他の場合より多く生成した。TIPB の分子直径はモルデナイト細孔内での生成が困難な程度に大きいことから<sup>1,2)</sup>、M8 においては触媒外表面での反応が進行した結果、TIPB が多く生成したと考えられる。

モノイソプロピル体(IPBP)及びジイソプロピル体(DIPB)中の 4-IPBP 及び 4,4'-DIPB それぞれの選択率を Fig.2 に示す。これらの値が大きければ反応物が立体規制を強く受けたことを意味する。M1 から M7 まではほぼ一定で高い選択率を示したが、M8 のみが 4-IPBP、4,4'-DIPB とも

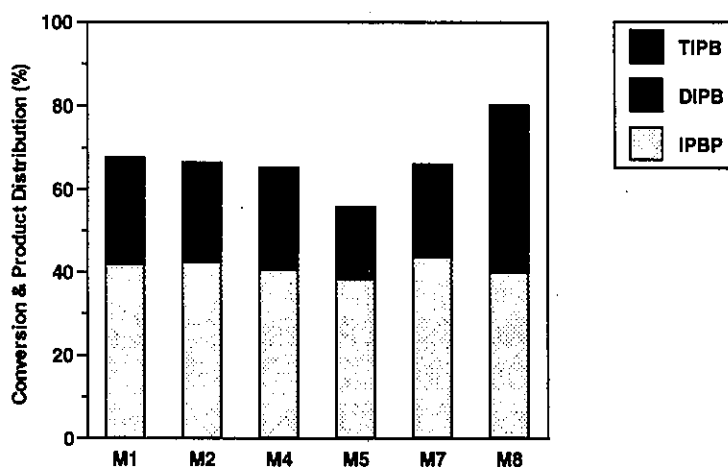


Fig.1 Conversion of biphenyl and product distribution in the isopropylation over various H-mordenite samples.

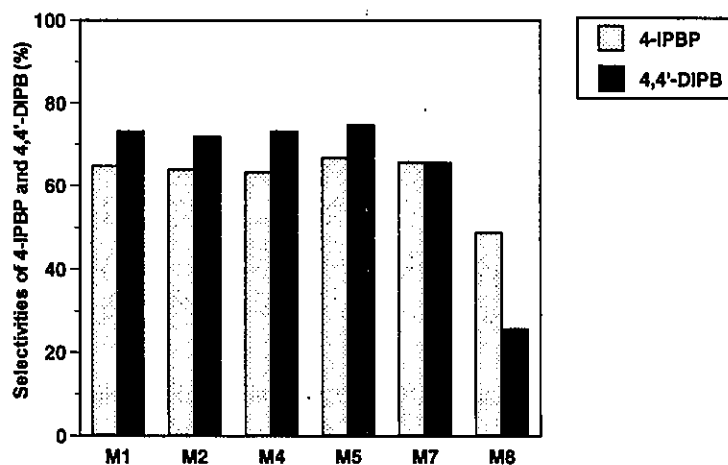


Fig.2 Selectivities of 4-IPBP and 4,4'-DIPB in the isopropylation over various H-mordenite samples.

に非常に低い選択率を示した。4-IPBP 以外の IPBP 異性体及び 4,4'-DIPB 以外の DIPB 異性体のモルデナイト細孔内での生成は立体規制のために困難であることから<sup>1,2)</sup>、M8 においては触媒外表面での反応が進行し、細孔内において生成した 4-IPBP 及び 4,4'-DIPB が異性化して選択率が低下したと考えられる。

### 3.2. Y ゼオライト触媒を用いた反応

Y-ゼオライトを用いた場合のビフェニル転化率を Fig.3 に示す。Y1 及び Y4 の場合、他に比べ転化率が低く、生成物中の IPBP の割合が高いことから、他に比べ反応の進行が遅いことを示している。逆に、Y3 の場合は転化率が高い上に TIPB の割合も高い。Y-ゼオライトの空孔は TIPB の分子直径に比べ十分大きく、TIPB の生成を立体的に抑制しないので、Y3 の結果は外表面での反応よりはむしろ空孔内での過剰反応の寄与によるものと考えられる。

モノイソプロピル体(IPBP)及びジイソプロピル体(DIPB)中の 4-IPBP 及び 4,4'-DIPB それぞれの選択率を Fig.4 に示す。4-IPBP、4,4'-DIPB ともにイオン交換法によらず選択率はほぼ一定であり、イオン交換法の違いが選択率に与える影響が少ないことを示している。これは Y-ゼオライトの細孔がすべての IPBP 及び DIPB 異性体が生成できるだけの大きさを持っており、空孔内でも立体規制の少ない触媒外表面に近い状況で反応が進行しているためと考えられる。

## 4. 結論

元素分析の結果では、種々のモルデナイトのイオン交換率にほとんど差はなく、M8 の 4-IPBP 及び 4,4'-DIPB 選択率の低さの原因は酸点の分布の違いにあるようである。すなわち、M8 においては触媒外表面の酸点の活性が他に比べて高く、細孔内で生成した 4,4'-DIPB が外表面の酸点において異性化やさらなるイソプロピル化を起こしていると考えられる。一方、Y-ゼオライトのイオン交換率にはばらつきがあり、転化率もそれぞれ異なった値を示した。しかしイオン交換率と転化率との相関は不明である。触媒の酸量や酸強度の違いに基づく炭素析出の程度の差が関与している可能性もある。

1) Y. Sugi and Y. Kubota, in "Catalysis", vol.13, a Specialist Periodical Report, Royal Soc. Chem., (1997) p.55.

2) Y. Sugi, X. Tu, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J. -H. Kim, M. Matsumoto, K. Nakajima, and A. Igarashi, *Catal. Today*, **31**, 3 (1996).

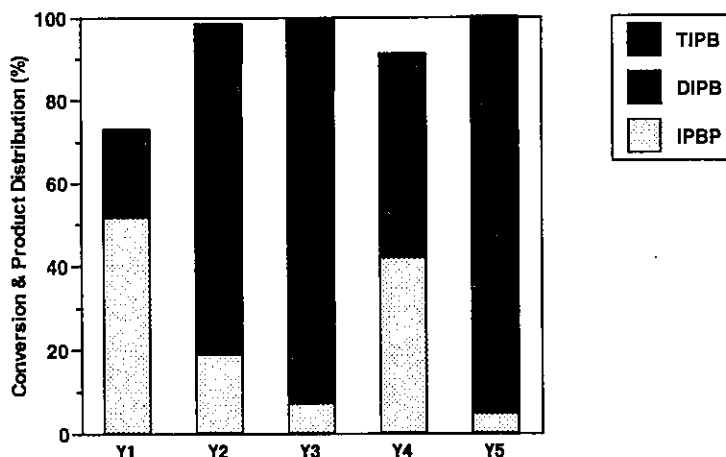


Fig.3 Conversion of biphenyl and product distribution in the isopropylation over various H-Y zeolite samples.

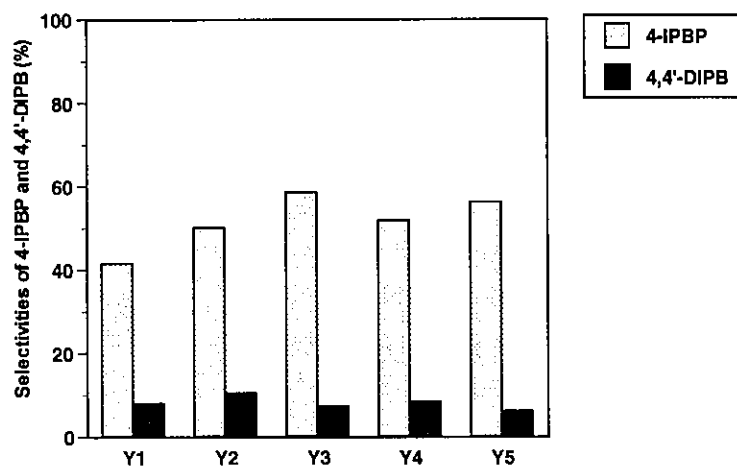


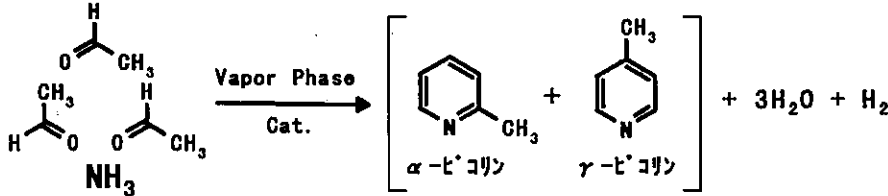
Fig.4 Selectivities of 4-IPBP and 4,4'-DIPB in the isopropylation over various H-Y zeolite samples.

# ピリジン合成

(広栄化学) 東尾 保彦・○鎌田 正彦・木岡 由紀代・山本 幸平・小路 孝幸

## 1. 緒言

配布された触媒を用いて下記に示すピリジン塩基類の気相合成反応を行った。アセトアルデヒド (AcH) と NH<sub>3</sub> を原料とする chichibabin 縮合により、 $\alpha$ -ピリジン ( $\alpha$ -P) および  $\gamma$ -ピリジン ( $\gamma$ -P) が合成される。



## 2. 実験

反応を行った触媒のリストおよびその調製法と物性値を表1にまとめた。調製法と物性値は既に公表されているものを示している。

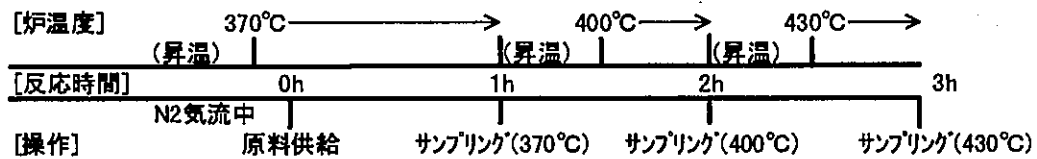
触媒粉末は、圧縮成型 (500 kgf/cm<sup>2</sup>) 後粉砕し、10 - 16 mesh の大きさに整粒した。反応管 (I. D.: 16 φ) に充填後、常圧固定床反応器を用いて、下記の同一条件で反応を行った。反応 (炉) 温度のみ下図のように変化させた。

触媒量 : 3 g,

反応ガス : AcH : NH<sub>3</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 2 : 1.6

C-SV \*) = 30 mmol-C/g-cat · h

\*) 原料 AL の全 Carbon 量で表示



分析は GC で行った。 $\alpha$ -P および  $\gamma$ -P 以外の主な副生物はピリジン (Py) であった。反応成績の計算方法は原料 AcH の全炭素数を基準としたもので、以下の式による。

$$\text{収率 (Y\%)} = (\text{生成物の全炭素数} / \text{原料 AcH の全炭素数}) \times 100$$

## 3. 結果および考察

各触媒の反応結果を表2に、プロットしたものを図1に示す (370°C)。触媒間即ちイオン交換法の違いにより、Y 型、M 型それぞれで反応成績が異なっている。Y 型の方が M 型より全体的に、 $\alpha$ -P および  $\gamma$ -P 収率が高いが、 $\alpha$ -P/ $\gamma$ -P 比には大きな差は認められない。Y 型の中で比較すると、Y2 触媒の収率が特に低く、低温ほど他触媒との差が大きかった。一方 M 型の中で比較すると、M5 および M8 触媒の収率、特に  $\alpha$ -P 収率が高い。

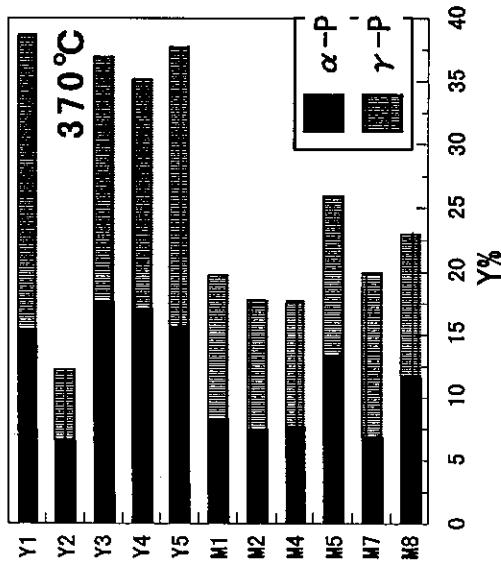
これら触媒の反応成績と、調製法および物性値との比較を試みた (Y1, M1 については不明)。これらの項目の中では、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比にのみ反応成績との相関が見られた。特に低温で顕著に見られ、370°C での結果を図2に示す。Y 型 (a) では SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増加に伴い、 $\gamma$ -P および Py が増加し、逆に  $\alpha$ -P/ $\gamma$ -P 比が減少している。一方 M 型 (b) ではこのような大きな変化は見られない。Y2 触媒は Y 型の中で SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が最小であり、M5 触媒は M 型の中でこの比が最大である。

ひがしお やすひこ・かまだ まさひこ・きおか ゆきよ・  
やまもと こうへい・しょうじ たかゆき

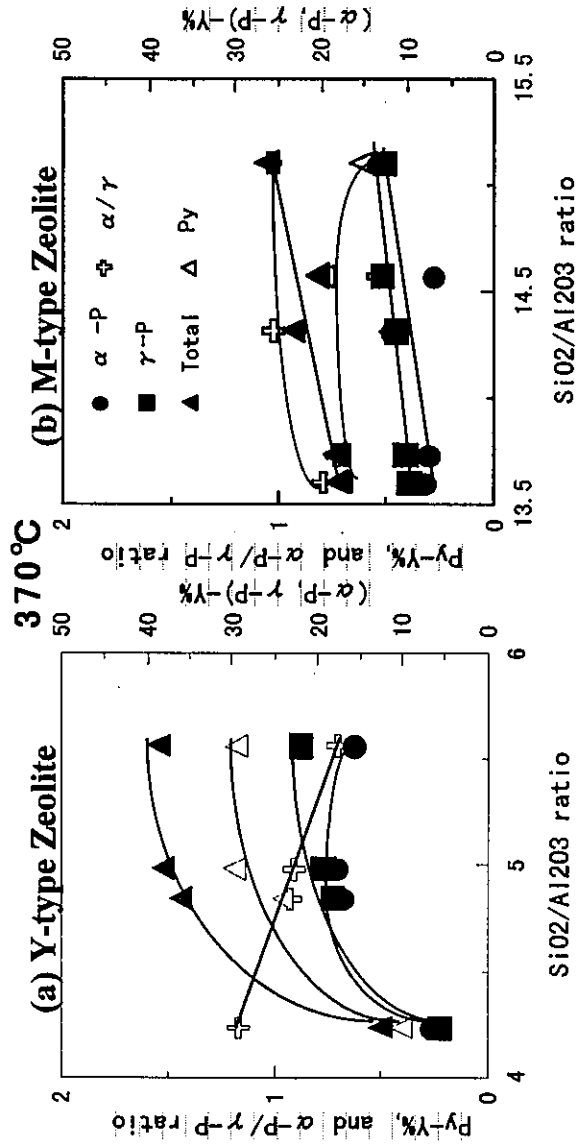


<Table 2>

	Time [hr]	H. T. [°C]	G-Yield[%]			$\alpha/\gamma$	
			Py	$\alpha$ -P	$\gamma$ -P		Total
<b>Y-type Zeolite</b>							
Y1	1.0	370	1.5	15.4	23.2	40.1	0.7
	2.0	400	1.6	15.4	19.5	36.5	0.8
	3.0	430	1.7	15.4	17.1	34.2	0.9
Y2	1.0	370	0.4	6.6	5.6	12.6	1.2
	2.0	400	0.7	9.6	9.6	19.9	1.0
	3.0	430	1.2	12.5	13.7	27.4	0.9
Y3	1.0	370	1.2	17.6	19.4	38.2	0.9
	2.0	400	1.5	17.3	19.1	37.9	0.9
	3.0	430	1.7	16.6	17.6	36.0	0.9
Y4	1.0	370	1.0	17.0	18.2	36.2	0.9
	2.0	400	1.1	14.3	15.7	31.0	0.9
	3.0	430	1.3	15.3	17.8	34.4	0.9
Y5	1.0	370	1.2	15.6	22.1	38.8	0.7
	2.0	400	1.3	16.4	21.9	39.6	0.7
	3.0	430	1.6	16.7	20.4	38.7	0.8
<b>M-type Zeolite (Mordenite)</b>							
M1	1.0	370	0.8	8.3	11.4	20.5	0.7
	2.0	400	1.4	9.5	15.3	26.2	0.6
	3.0	430	1.9	9.1	16.4	27.4	0.6
M2	1.0	370	0.7	7.5	10.3	18.5	0.7
	2.0	400	1.2	8.3	13.8	23.3	0.6
	3.0	430	1.7	8.8	16.4	26.9	0.5
M4	1.0	370	0.7	7.8	9.8	18.3	0.8
	2.0	400	1.1	8.8	12.8	22.7	0.7
	3.0	430	1.6	9.1	14.8	25.5	0.6
M5	1.0	370	0.6	13.2	12.6	26.5	1.0
	2.0	400	0.9	14.5	16.0	31.4	0.9
	3.0	430	1.3	15.3	18.8	35.4	0.8
M7	1.0	370	0.8	6.9	12.9	20.6	0.5
	2.0	400	1.2	7.9	16.9	26.0	0.5
	3.0	430	1.5	7.0	17.0	25.6	0.4
M8	1.0	370	0.5	11.6	11.4	23.5	1.0
	2.0	400	0.9	14.3	16.3	31.5	0.9
	3.0	430	1.2	14.8	17.9	33.9	0.8



<Figure 1>



<Figure 2>

## Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製法

### 試料名：(1)Hachioji

- ・ 約15 gの担体 (JRC-ALO-6) をパイレックスガラス製の焼成ポートにのせ、空気気流中(60 ml/min)、500 °Cまで1h昇温、同温度で1 h保持して焼成処理を施した。
- ・ 蒸発皿中、Pt出発原料 (テトラアンミン白金ジクロライド) 水溶液 (必要量のPt出発原料を10倍量のイオン交換水で溶解したもの) に焼成処理を施した担体約15 gを浸漬し、約1日放置した。
- ・ 湯浴により蒸発皿を加熱し、ガラス棒で常に混ぜながら蒸発乾固した (約105 min)。
- ・ 恒温槽により100 °Cで約22 h乾燥させた。
- ・ 乾燥後の触媒約15 gをパイレックスガラス製の焼成ポートにのせ、空気気流中 (60 ml/min)、500 °Cまで1h昇温、同温度で1 h保持して焼成処理を施した。

### 試料名：(2)Hakodate-0

- ・ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は粉碎し24~50 meshにそろえ、500 °C、3 h焼成。
- ・ 焼成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量に対して10倍量の蒸留水に必要な量の塩化白金酸を溶解。
- ・ ナス型フラスコ内で混合し、30分放置。
- ・ 水浴を用いてロータリーエバポレータにて蒸発乾固 (30~40 °C)。
- ・ 110 °C、12 h乾燥。
- ・ 300 °C、3 h空气中焼成。

### 試料名：(3)Hakodate-8

#### (4)Hakodate-11

- ・ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は粉碎し24~50 meshにそろえ、500 °C、3 h焼成。
- ・ 焼成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量に対して10倍量の蒸留水に必要な量の塩化白金酸を溶解。
- ・ 溶液のpHをNaOHで調整 (Hakodate-8はpH=8.62 Hakodate-11はpH=11.14) (アンモニアは白金酸と難溶塩を形成)
- ・ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えて30分放置、再度pHを測定 (Hakodate-8はpH=6.50 Hakodate-11はpH=7.15まで変化)。
- ・ ナス型フラスコに移し、水浴を用いてロータリーエバポレータにて蒸発乾固 (30~40 °C)。
- ・ 110 °C、12 h乾燥
- ・ 300 °C (または500 °C)、3 h空气中焼成

### 試料名：(5)Ichikawa

- ・ JRC-ALO-6を水銀圧入法による細孔容積の測定にかけ、1.039 cm<sup>2</sup>/gの数値を得た。
- ・ ジニトロジアンミン白金硝酸溶液をPtとして3.5 g計量し、水で希釈して70 cm<sup>3</sup>とした。
- ・ これを70 gのJRC-ALO-6に室温で含浸させた。
- ・ 1時間保持後電気炉にて1時間かけて室温から350 °Cまで昇温し、350 °Cで5時間保持し、放冷した。
- ・ 触媒を石英管状炉に移し、1 dm<sup>3</sup>/分の流量にて窒素を室温で1時間流した。
- ・ 0.2 dm<sup>3</sup>/分の流量の水素に切り替え、30分かけて室温から180 °Cまで昇温し、180 °Cで1時間保持の後、室温まで冷却した。
- ・ ガスを再び1 dm<sup>3</sup>/分の流量の窒素に切り替え、室温で1時間保持し、石英管状炉から取り出し、参照触媒を得た。収量73.6g。

### 試料名：(6)Kitami

- ・ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はメノウ乳鉢で粉碎後、600 °C 4 h焼成。ナス型フラスコ(容量300 ml)内で必要量の塩化白金酸を100 mlの超純水に溶解後、焼成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加える。

- ・アスピレーターで減圧しながら超音波振動を加える (5 min)。
- ・ロータリーエバポレーターにて40 °Cで減圧乾燥, 120 °Cで24 h乾燥した後600 °Cで4 h焼成。
- ・調製量約10~20 g。

#### 試料名 : (7)Kobe

- ・Pt出発塩 :  $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$  (田中貴金属工業製、Pt含有量60.69%) 2.479 g。
- ・ジニトロジアンミン塩は水に難溶、アルコールやエーテルにも不溶で、100 mlの水に分散させ硝酸を加えながら (最終的に20 ml添加) スチームバスで加熱することで溶解した。溶液の色は淡黄色。
- ・なすフラスコにJRC-ALO-6 30 gと上記溶液 (冷却後)、100 mlを加え、ロータリーエバポレーターでアスピレーターで排気しながら、80 °Cに加熱し、蒸発乾固。約1時間で液が消失。加熱を続けると茶色の気体 ( $NO_2$ ) が幾分発生。担持後のアルミナは色、形状などに変化なし。この後、室温で保存。
- ・ガラス製反応管に10 g程度の乾燥した前駆体を充填し、100 ml/minの空気 ( $O_2+4N_2$ ) を流しながら、昇温 (100 °Cまで) する。水蒸気が多量に発生する。
- ・200 °Cまでさらに昇温しホールド。
- ・さらに300 °Cまで昇温しホールド。このとき茶色の気体が発生した。300 °Cでは完全に分解が進行していないようなので、さらに高温にて処理した。
- ・370 °Cまで昇温すると気体の発生は完了した。
- ・この温度で1時間ホールドして処理を完了した。
- ・この操作を3度繰り返し終了後の重量の合計が約 26 g であった。

#### 試料名 : (8)Kyoto

- ・アルミナ担体(JRC-ALO-6)約40 gをメノウ乳鉢にて粉碎 60~200 meshを採取
- ・110 °Cにて一晚乾燥
- ・22.43 gを秤量
- ・含浸法にて調製。純水50 mlを加え、担体粉末をスラリー状とし、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  溶液(0.01372 gPt/ml)82 mlを撹拌しながら徐々に添加。
- ・水浴上にて加温脱水約2.5 h。
- ・110 °Cにて一晚乾燥
- ・還元処理
  - ①  $O_2$ 処理  $O_2$ 中450 °Cまで2.5 hrで昇温、同温度にて3 hr保持
  - ②  $O_2$ 中室温付近まで冷却した後、1気圧Arにより置換約40 min保持
  - ③  $H_2$ 処理 1気圧 $H_2$ 置換後、 $H_2$ 中450 °Cまで1.5 hrで昇温、同温度にて3 hr保持
  - ④  $H_2$ 中室温付近まで冷却した後、Ar置換した  
ガス流量 各々60ml/min

#### 試料名 : (9)Nagoya-1

##### (10)Nagoya-2

- ・ALO-6を粉碎し25-50 meshに整粒し、383 K、12 h乾燥。
- ・ジニトロジアンミン白金に蒸留水70 mlを加え、整粒したALO-6を加える。
- ・室温で2 h撹拌し一晚放置。
- ・303 K水浴を用いて、エバポレーターにより蒸発乾固。
- ・483 K・12 h大気中にて乾燥
- ・焼成

**Nagoya-1** 担持率 : 5.00 wt%

1.air流通中(150 ml/min)、673 Kまで昇温(15 K/min)

2.air流通中(150 ml/min)、673 Kで3 h保持

3. N<sub>2</sub>流通中(100 ml/min)、623 Kまで降温
4. H<sub>2</sub>流通中(150 ml/min)、623 Kで3h保持
5. N<sub>2</sub>流通中(100 ml/min)、室温まで降温

**Nagoya-2** 担持率 : 5.01wt%

1. air流通中(150 ml/min)、873 Kまで昇温(20 K/min)
2. air流通中(150 ml/min)、873 Kで6 h保持
3. N<sub>2</sub>流通中(100 ml/min)、773 Kまで降温
4. H<sub>2</sub>流通中(150 ml/min)、773 Kで6 h保持
5. N<sub>2</sub>流通中(100 ml/min)、室温まで降温

5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>試料一覧

試料名	Pt源	形状	焼成/°C	還元/°C	備考
1 Hachioji	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	粒状	500/1h(air)		
2 Hakodate-0	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	24-50 mesh	300/3h(air)	-	
3 Hakodate-8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	24-50 mesh	300(500)/3h(air)	-	pH=8.62
4 Hakodate-11	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	24-50 mesh	300(500)/3h(air)	-	pH=11.14
5 Ichikawa	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粒状	350/5h(air)	180/1h(H <sub>2</sub> )	
6 Kitami	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	powder	600/4h(air)	-	
7 Kobe	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	粒状	370/1h(air)	-	
8 Kyoto	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	60-200 mesh	450/3h(O <sub>2</sub> )	450/3h(H <sub>2</sub> )	
9 Nagoya-1	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25-50 mesh	400/3h(air)	350/3h(H <sub>2</sub> )	
10 Nagoya-2	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25-50 mesh	600/6h(air)	500/6h(H <sub>2</sub> )	

# アンモニア昇温脱離法による酸性質の測定

(鳥取大工) ○片田直伸・丹羽 幹

## 緒言

アンモニア昇温脱離(TPD)は固体の酸性質を迅速に測定する方法である。アンモニア吸着後に水蒸気処理を行なうと、不要なアンモニアが除去され、酸点から脱離したアンモニアのみを検出でき<sup>1)</sup>、理論的解析によって、酸量・酸強度を求めることができる<sup>2)</sup>。

## 実験

日本ベル製TPD-1-AT昇温脱離装置にとりつけた内径10 mmの石英セル中で、顆粒状の試料0.1 gを773 Kで1 hr脱気後、373 Kでアンモニア13.3 kPaと30 min接触させ、373 Kで水蒸気(約4 kPa)導入(5 min)一脱気(5 min)を12回繰り返し、さらに30 min脱気した。続いて0.044 mmol s<sup>-1</sup>のヘリウムを流通させると同時に出口を回転ポンプで排気し、系内を13.3 kPaに保ち、30 min経過後に10 K min<sup>-1</sup>で昇温して、脱離したアンモニアのフラグメント( $m/e = 16$ )を質量分析計で分析した。また、水蒸気処理を行わず、アンモニアと接触・30 min脱気・ヘリウム流通・昇温の実験(従来法)も行なった。実験後にいくつかの既知濃度のアンモニア-ヘリウムの混合ガスを流し、質量分析計の補正を行なった。

## 結果と考察

図1と2にTPDスペクトルを示す。また、アンモニア脱離量と吸着熱を算出した(Table 1, 2)。脱離量をBET表面積(JRC-ALO6: 156.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、JRC-ALO7: 186.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、薩摩氏測定)で割った吸着点の表面密度もあわせて示した。

どちらの試料でも、水蒸気処理を用いない従来法では500 Kに大きなピーク、900 Kに小さなピークが見られた。水蒸気処理を行なうと500 Kのピークのうち比較的低温の部分が消え、600 Kを頂点とする中程度の大きさのピークとなり、900 Kのピークはほぼそのまま保たれた。ここで注意すべきことは、2つのピークのうち高温のものはゼオライトに見られるいわゆるh-ピーク<sup>2)</sup>よりはるかに高温に出現していることである。

ジルコニアや酸化スズなどの塩基性金属酸化物上では、水蒸気処理によって脱離ピークが消失し、

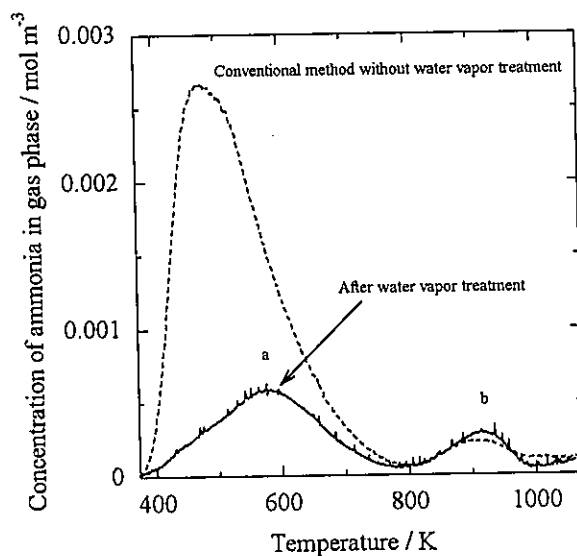


図1: JRC-ALO6の従来法(破線)および水蒸気処理法(実線)によるアンモニアTPDスペクトル

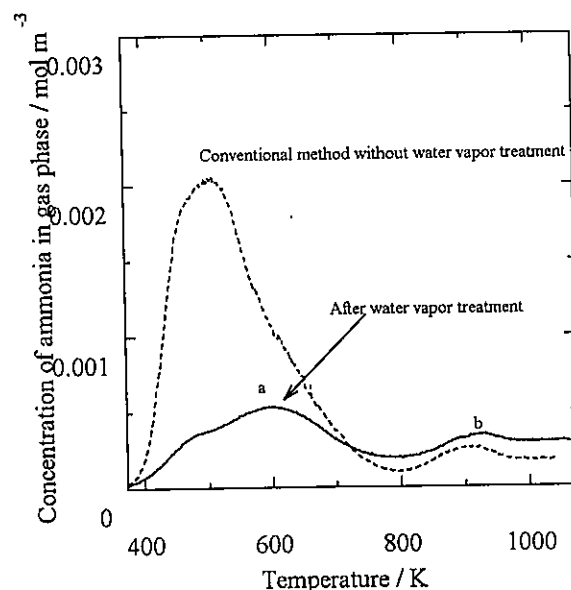


図2: JRC-ALO7の従来法(破線)および水蒸気処理法(実線)によるアンモニアTPDスペクトル

例えば硫酸化ジルコニアのような典型的な酸触媒上のアンモニアだけが検出できるようになる<sup>3)</sup>。アルミナ表面でも従来法では物理吸着種や水によって変化するようなサイト上の吸着種を含んだピークが観測されており、水蒸気処理後に観測されたピークが酸点の性質を示していると考えている。

水蒸気処理法によって検出されたピークのうち、a (低温)がアルミナ上の酸点を示すと考えられる。両試料ともほぼ等しいアンモニア吸着熱 (平均的に150 kJ mol<sup>-1</sup>程度) と表面密度 (0.19 nm<sup>-2</sup>) を示した。

一方、両試料とも高温に吸着熱245 kJ mol<sup>-1</sup>の極めて強い酸点(ピークb) の存在を示したが、これはアルミナ上の酸点とは考えられないほど強く、FeやSなどの不純物の影響と推測される。JRC-ALO6の方がこの強酸点を多く有し、これは薩摩氏の微分吸着熱測定と一致する。

Table 1: JRC-ALO6上のアンモニア脱離量と吸着熱

	Temperature / K	Amount / mmol g <sup>-1</sup>	Surface concentration / nm <sup>-2</sup>	Adsorption heat / kJ mol <sup>-1</sup>
Conventional				
Peak a	476	0.19	0.73	_*
Peak b	905	0.015	0.058	245
Total		0.22	0.83	
Water vapor treatment				
Peak a	578	0.050	0.19	152
Peak b	915	0.017	0.066	245
Total		0.067	0.26	

\*: not determined because the peak was too broad

Table 2: JRC-ALO7上のアンモニア脱離量と吸着熱

	Temperature / K	Amount / mmol g <sup>-1</sup>	Surface concentration / nm <sup>-2</sup>	Adsorption heat / kJ mol <sup>-1</sup>
Conventional				
Peak a	510	0.19	0.61	_*
Peak b	900	0.015	0.048	245
Total		0.21	0.66	
Water vapor treatment				
Peak a	599	0.060	0.19	152
Peak b	900	0.015	0.048	245
Total		0.075	0.24	

\*: not determined because the peak was too broad

- 1) H. Igi, N. Katada and M. Niwa, *Proc. 12th IZC*, 2643 (1999).
- 2) N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 5969 (1997).
- 3) N. Naito, N. Katada and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, in press.

# 参照触媒アルミナ ALO-6, ALO-7 の窒素吸着等温線および NH<sub>3</sub> 微分吸着熱測定

(名大院工) 海老ヶ瀬隆・薩摩 篤・服部 忠

## 1. 緒言

新しい参照触媒アルミナである JRC-ALO-6 および JRC-ALO-7 についての基礎的データを得るため、窒素吸着等温線および NH<sub>3</sub> の微分吸着熱測定を行った。

## 2. 実験

### 2-1. 試料

触媒学会参照触媒の JRC-ALO-6、JRC-ALO-7(日揮ユニバーサル(株)製)を用いた。

### 2-2. NH<sub>3</sub> 微分吸着熱測定

装置には東京理工(株)製 HTC-450 マイクロカロリメーターを用い、触媒量は 0.65 g とした。前処理として 873 K で 1 h 真空排気した後、O<sub>2</sub>(100 Torr)で焼成し、12 h 真空排気した。NH<sub>3</sub> の微分吸着熱は恒温槽温度 473 K、サンプリングガス(NH<sub>3</sub>)温度は 308 K で測定した。

### 2-3. N<sub>2</sub> 吸着

装置は自家製の自動窒素吸着装置を用いた。試料は 0.1 g とした。前処理として 873 K で、1 h 真空排気した後、O<sub>2</sub>(100 torr)で焼成し、1 h 真空排気を行った。窒素吸着等温線は 77 K、サンプリングガス(N<sub>2</sub>)の温度は室温(約 295 K)で測定した。

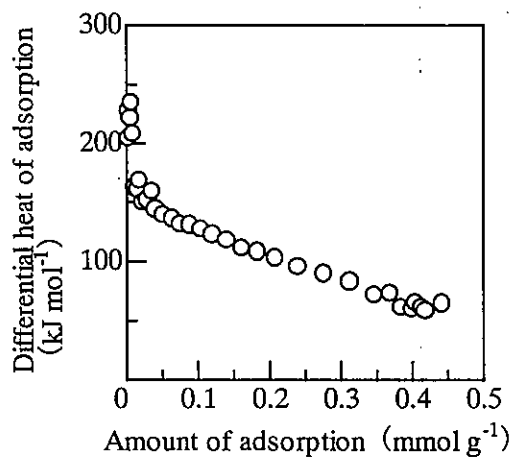
## 3. 結果

Fig. 6-1~6-4 および Fig. 7-1~7-4 にそれぞれ JRC-ALO-6 および ALO-7 の NH<sub>3</sub> 微分吸着熱曲線(6-1, 7-1)、窒素吸着等温線(6-2, 7-2)、BET プロット(6-3, 7-3)および細孔分布(6-4, 7-4)を示す。NH<sub>3</sub> 導入初期に 200 kJ mol<sup>-1</sup> 程度の高い吸着熱が観察されたが、NH<sub>3</sub> 被覆率の増加と共に吸着熱は徐々に減少し、80 kJ mol<sup>-1</sup> 付近で一定となった。この結果から、本アルミナ試料上の酸点は幅広い強度分布を持つことが示された。また、吸着熱 80 kJ mol<sup>-1</sup> 以上を化学吸着と見なして求めた酸量を Table 1 に示す。

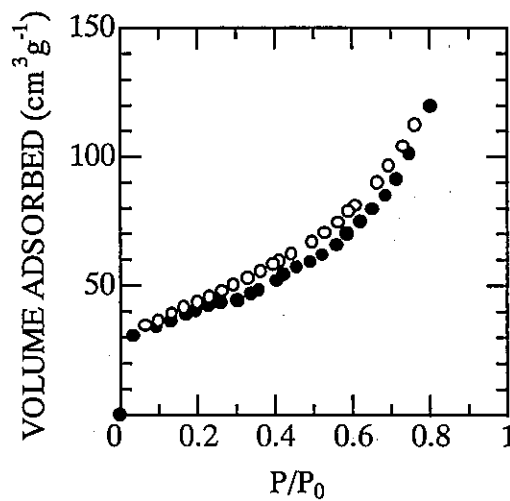
Fig. 6-2 および 7-2 に示した窒素の吸着等温線は II 型であった。吸着等温線より BET プロットを作成し、求めた BET 表面積を Table 1 に示す。ALO-7 がやや表面積が低かったが、ほぼカタログ値に近い値となった。また、BJH 法により細孔分布を求めたところ、測定試料の細孔はほとんど 2 nm 以下のマイクロ孔であった。

Table 1 Surface area and acid sites of JRC-ALO-6 and JRC-ALO-7.

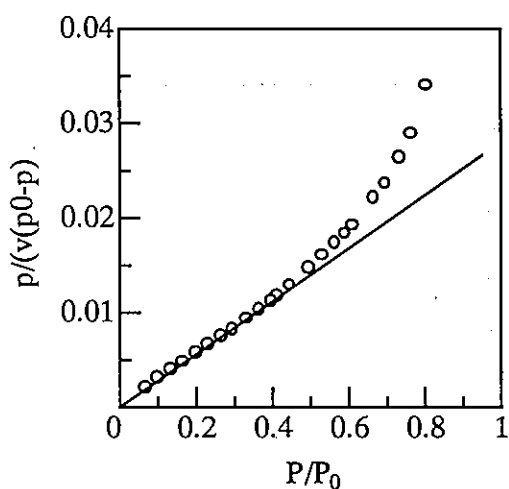
Catalyst	BET surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Acid sites	
		Amount / mmol g <sup>-1</sup>	Surface concentration / 10 <sup>-3</sup> mmol m <sup>-2</sup>
JRC-ALO-6	156.2	0.331	2.12
JRC-ALO-7	186.7	0.320	1.71



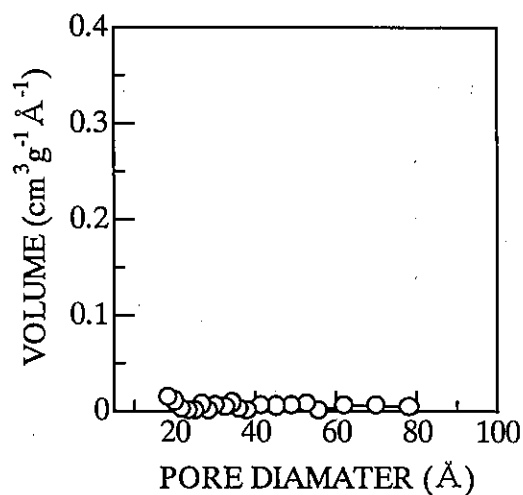
**Fig.6-1** Differential heat of  $\text{NH}_3$  adsorption at 473K on JRC-ALO-6 evacuated at 873 K.



**Fig.6-2**  $\text{N}_2$  adsorption(●)/desorption(○) isotherm of JRC-ALO-6 evacuated at 873 K.



**Fig.6-3** BET plot of JRC-ALO-6 evacuated at 873 K.



**Fig.6-4** Pore size distribution of JRC-ALO-6 evacuated at 873 K.



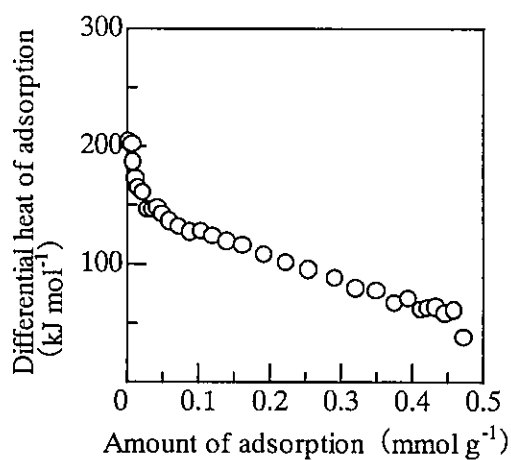


Fig.7-1 Differential heat of  $\text{NH}_3$  adsorption at 473K on JRC-ALO-7 evacuated at 873 K.

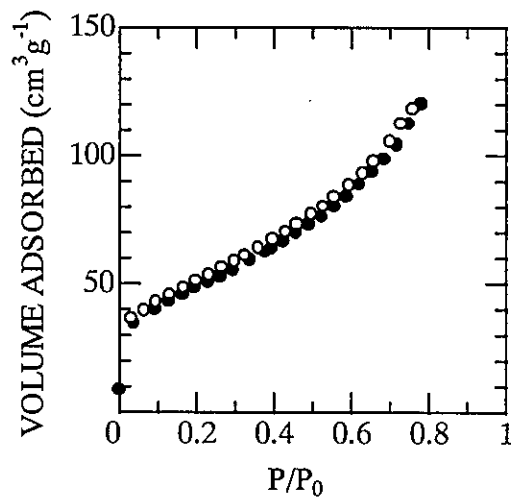


Fig.7-2  $\text{N}_2$  adsorption(●)/desorption(○) isotherm of JRC-ALO-7 evacuated at 873 K.

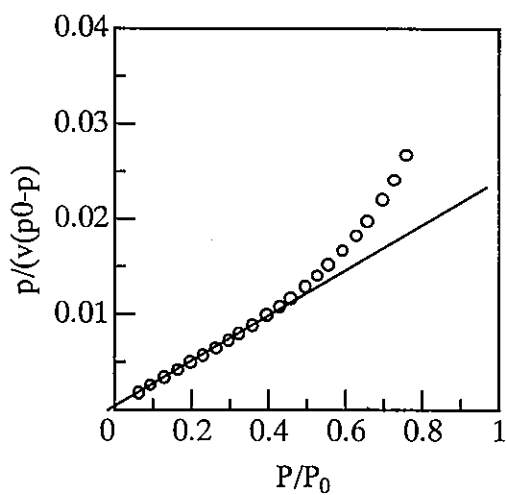


Fig.7-3 BET plot of JRC-ALO-7 evacuated at 873 K.

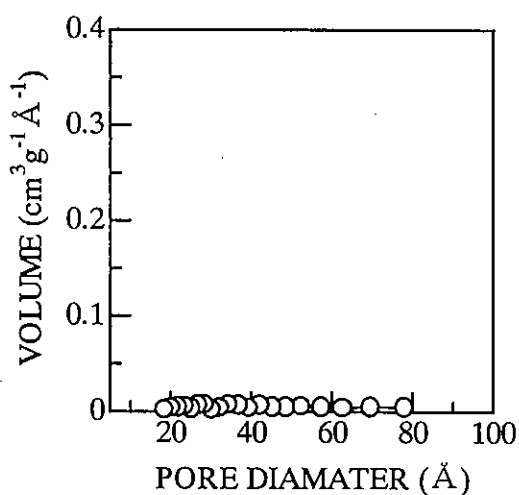


Fig.7-4 Pore size distribution of JRC-ALO-7 evacuated at 873 K.

## 触媒中の白金定量分析結果

(日揮エナバーサル(株)研究開発部) 津野熊 功

### 分析方法

蛍光 X 線装置名 : Rigaku RIX3000

分析方法 : 検量線法による触媒中の白金定量分析

測定条件 : スペクトル Pt-L  $\alpha$ , Rh 管球, 管電圧 50kV, 管電流 50mA, フィルター無し, カウント数約 400kcps/5wt%Pt, カウント積算時間 20 秒

### 測定方法

・ JRC-ALO-6 の担体を使用し、検量線作成用の触媒サンプル 3 点(2,4,6wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を調製した。これらのサンプルを、① ICP 分析 ② 比色分析の 2 種類の分析方法により白金濃度を測定し、以下の表-1 に示す分析結果を得た。

・ 上記 3 種類の触媒と、JRC-ALO-6 の担体を蛍光 X 線により分析し、その強度と ICP によって得られた白金濃度から、検量線を作成した。蛍光 X 線用の試料は下記に示すような前処理を施した。

・ 作成した検量線を使い、送付された触媒 10 点の白金定量分析をおこなった。結果を表-2 に示す。触媒の形態(酸化・還元)が調製場所によって異なっていたが、サンプルの前処理は全て上記方法で統一した。

### 蛍光 X 線分析用サンプル調製方法

1. 試料をマッフル炉中にて、500℃、1 時間焼成し、デシケーター内にて冷却する。
2. 専用ミル入れ 3 分間粉碎し、#200 以下の粉体を得る。
3. その中から、サンプル 4 g をアルミリングに入れ、25Ton/Ram 圧で 1 分間プレス成形する。

表-1. 検量線作成用サンプル分析結果

サンプル名	JRC-01	JRC-02	JRC-03
Target wt%Pt	6.00	4.00	2.00
%Pt(VF) ICP 分析	6.14	4.08	2.01
%Pt(VF) 比色分析	6.15	4.11	2.05

表-2. 「Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> プロジェクト」試料分析結果

	Nagoya-1	Nagoya-2	Hakodate-0	Hakodate-8	Kyoto
%Pt(VF)	5.12	5.30	5.24	4.36	4.84

	Hakodate-11	Hachioji	Kitami	Ichikawa	Kobe
%Pt(VF)	3.54	4.61	4.90	5.05	5.21

\*VF とはサンプルに含まれる水分量を補正した値の事

## Size distribution of Pt particles supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under various preparation methods

Daling Lu and Kazumari Domen

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology,  
4259 Nagatsuta, Yokohama 226-8503

We investigated 10 samples of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by different methods. The numbers of Pt particles were accounted from the TEM photographs. The average size of Pt particles for each sample was calculated by  $\sum Xi/\sum Ni$  where Xi is the size of Pt particles and Ni is the number of the particles. The average composition of each sample was measured by EDX.

### 1. Sample: Hachioji

Accounted particles: 1557

Average size of Pt particles: 8.5 nm (average size in 0 – 5 nm region is 0.55 nm, in 5 – 55 nm region is 17 nm)

Average composition of sample

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	28.03	63.54	7.45	0.97

### 2. Sample: Kitami

Accounted particles: 1551

Average size of Pt particles: 0.9 nm

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	41.11	53.48	4.62	0.79

### 3. Sample: Nagoya-1

Accounted particles: 795

Average size of Pt particles: 2.4 nm

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	36.57	57.80	5.41	0.22

### 4. Sample: Nagoya-2

Accounted particles: 1181

Average size of Pt particles: 29 nm (average size in 0 - 50 nm region is 0.8 nm, in 50 - 160 nm region is 52 nm)

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	35.80	59.33	4.71	0.15

5. Sample: Hakodate-0

Accounted particles: 1057

Average size of Pt particles: 37 nm (average size in 0 - 50 nm region is 8 nm, in 50 - 240 nm region is 140 nm)

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	28.06	54.78	15.87	1.29

6. Sample: Hakodate-8

Accounted particles: 995

Average size of Pt particles: 2.2 nm

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl	Na
Wt %:	30.34	60.06	7.11	1.84	0.65

7. Sample: Hakodate-11

Accounted particles: 820

Average size of Pt particles: 2.2 nm

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl	Na
Wt %:	26.21	63.31	7.22	2.71	0.55

8. Sample: Kyoto

Accounted particles: 750

Average size of Pt particles: 0.7 nm

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	34.75	58.82	5.25	1.18

9. Sample: Ichikawa

Accounted particles: 1291

Average size of Pt particles: 1.0 nm

Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	40.47	54.74	4.51	0.28

10. Sample: Kobe

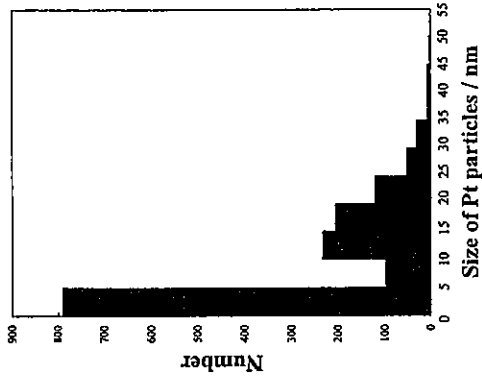
Accounted particles: 805

Average size of Pt particles: 0.9 nm

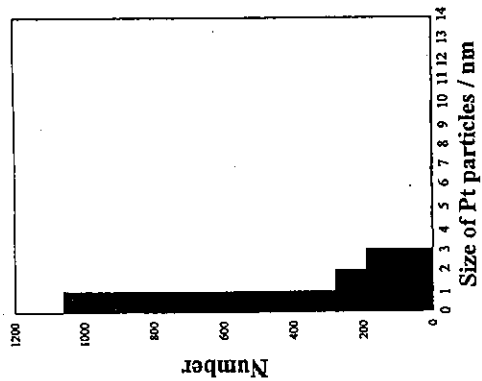
Average composition of sample:

Element:	O	Al	Pt	Cl
Wt %:	38.38	55.96	5.40	0.26

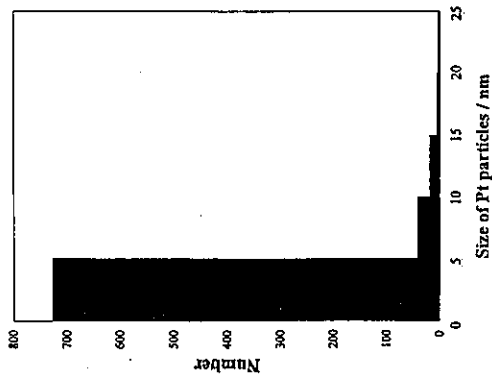
Hachioji



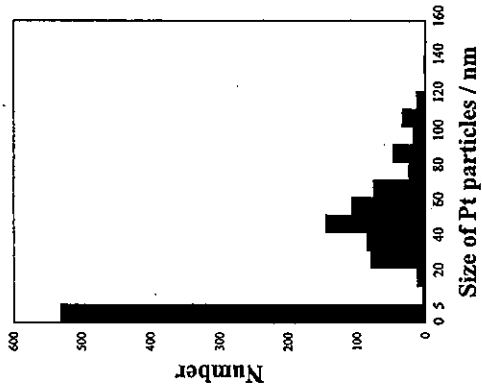
Kitami



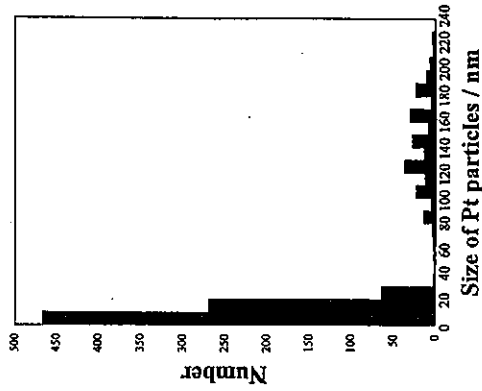
Nagoya-1



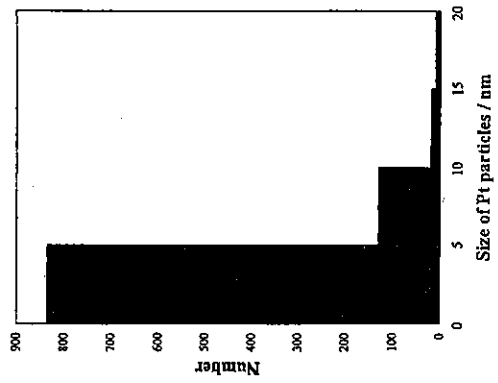
Nagoya-2



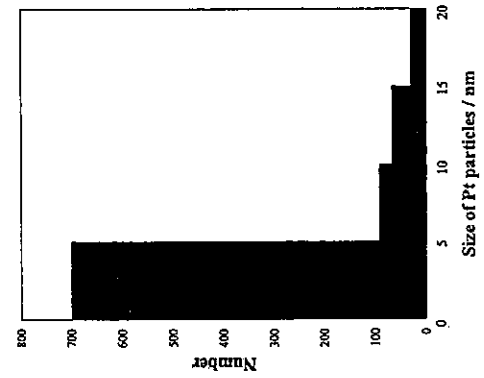
Hakodate-0



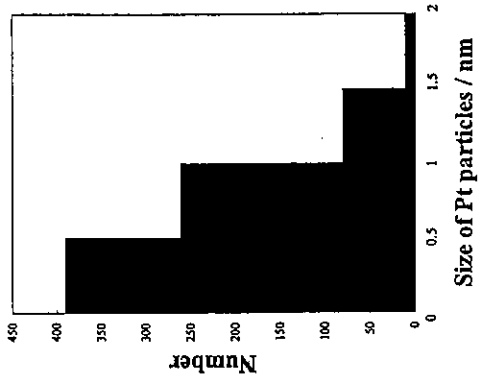
Hakodate-8



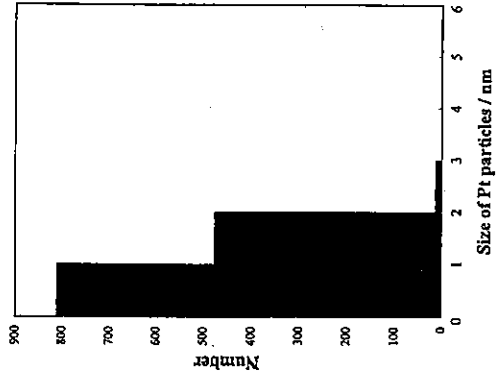
Hakodate-11



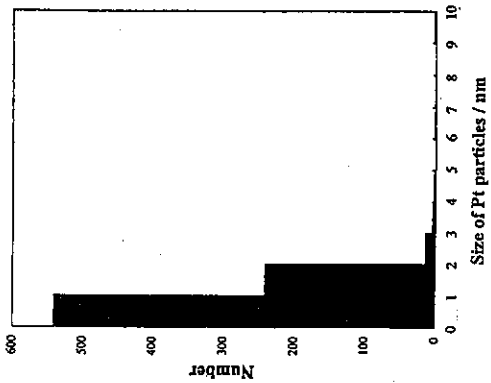
Kyoto



Ichikawa



Kobe



# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の細孔分布測定

(日産ガードラー触媒) 柴野 秀孝、寺西 雅幸

## 1. 測定方法

- a. 窒素吸着法 : BELSORP-28(日本ベル)を使用した。サンプルの前処理として、加熱真空排気(50°C/hr で 200°Cに昇温後 2 時間保持)を行なった。
- b. 水銀圧入法 : Auto Scan-60 (湯浅アイオニクス)を使用した。サンプルは、110°C で 1 晩乾燥した後測定に用いた。

## 2. 測定結果

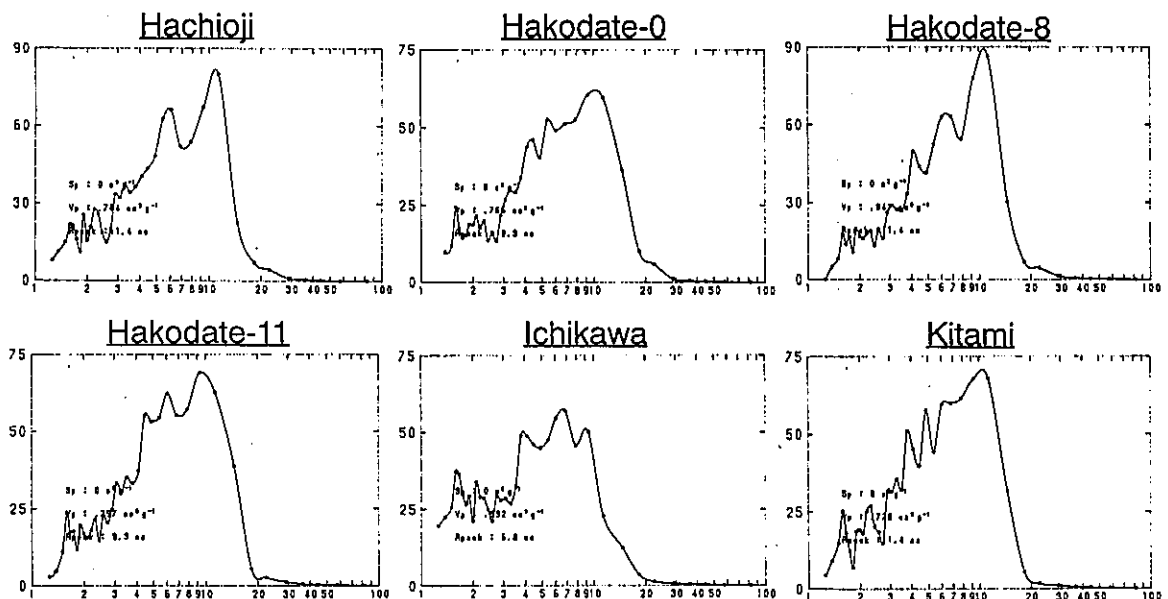
### a. まとめ

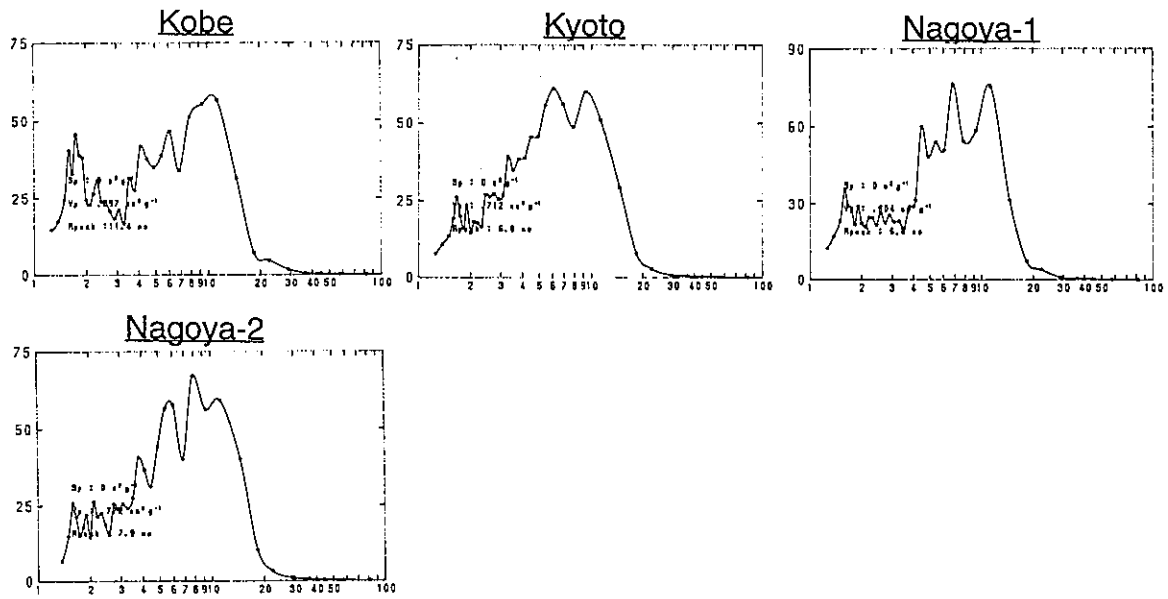
窒素吸着法の細孔容積とメジアン細孔直径は脱着等温線から求めた。

サンプル	窒素吸着法			水銀圧入法	
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (mL/g)	メジアン細孔直径 (nm)	細孔容積 (mL/g)	メジアン細孔直径 (nm)
Hachioji	167	0.784	21.5	0.914	20.0
Hakodate-0	157	0.766	22.8	0.927	22.4
Hakodate-8	158	0.841	22.4	0.893	22.5
Hakodate-11	160	0.797	21.8	0.925	21.8
Ichikawa	163	0.628	16.4	0.928	19.9
Kitami	164	0.779	21.2	1.291	28.4
Kobe	180	0.698	22.5	0.888	20.8
Kyoto	168	0.713	20.8	1.349	38.3
Nagoya-1	164	0.805	22.1	0.907	22.0
Nagoya-2	160	0.773	22.7	0.913	21.7

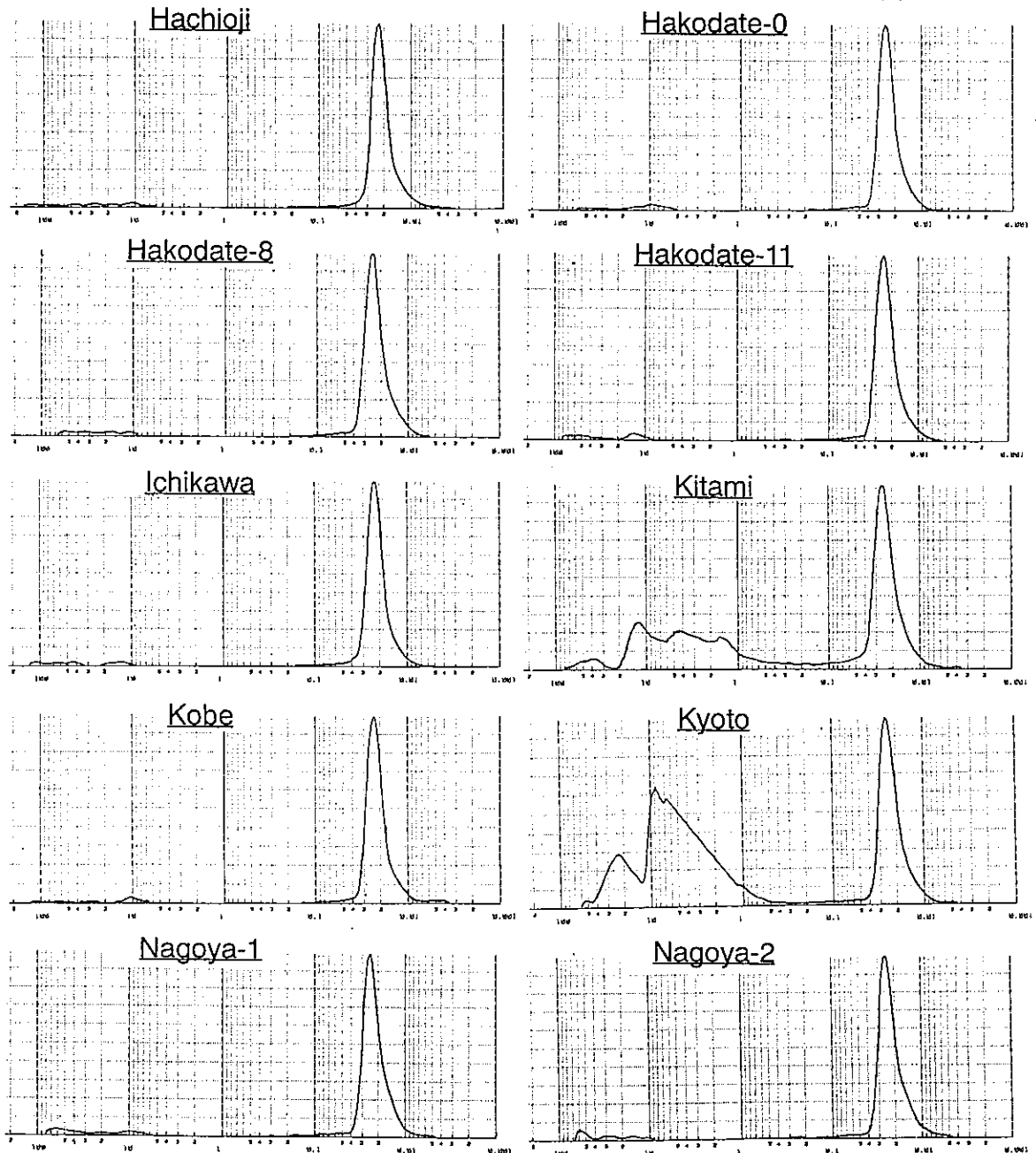
サンプル Kitami 及び Kyoto は粒子が細かいため、水銀圧入法の測定において粒子間の空隙が細孔としてカウントされたと推定される。

### b. 各サンプルの窒素脱着の細孔分布曲線 (D-H 法、 $\Delta V/\Delta r$ vs. 細孔半径(nm))





c. 各サンプルの水銀圧入の細孔分布曲線 (dV(log r) vs. 細孔直径(μm))



## Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の TPR 測定

出光興産 (株) 中央研究所 物性構造センター

○梅木 孝, 稲村 和浩  
うめき たかし いなり かずひろ

### 【はじめに】

提供された、10 種類の Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒について、TPR (Temperature Programmed Reduction) 法による Pt の担持状態の評価を行った。現在までに終了した 8 種類の触媒の測定結果を報告する。

### 【実験】

(1) 試料：参照触媒委員会配布の Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒

(2) TPR 測定条件

装置	: 大倉理研社製 TPR 測定装置
試料	: 約 100mg (吸水後の重量)
前処理①	: 焼成処理 (Air 20cc/min、昇温速度 10K/min で 550K まで昇温し、2 時間保持した後に室温まで降温。) Ar パージ (室温にて Ar 20cc/min で 1 時間パージ)
前処理②	: 焼成処理 (Air 20cc/min、昇温速度 10 K /min で 773K まで昇温し、3 時間保持した後に室温まで降温。) Ar パージ (室温にて Ar 20cc/min で 1 時間パージ)
還元ガス	: 10% H <sub>2</sub> /Ar、20cc/min
昇温条件	: 室温から 1100K まで 10 K /min で昇温して 1 時間保持。その後、室温まで冷却。

### 【結果】

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 に各触媒の TPR プロファイルに対する焼成温度の影響を示す。Fig. 4 に Hakodate-11 触媒を前処理条件②で繰り返し TPR 測定を行った結果を示す。また、Table 1 に各触媒の TPR ピーク温度、ピーク面積を解析した結果を示す。

### 【まとめ】

- (1) Hakodate 触媒では、前処理条件に関わらず、NaOH を添加すると TPR 還元ピークが高温側にシフトする。
- (2) 触媒調製時に還元処理を行わない Hakodate-1, Hakodate-8, Hakodate-11, Hachioji 触媒では前処理焼成温度が高い方が、還元ピークの低温へシフトする傾向がある。
- (3) 触媒調製時に還元処理を実施した Ichikawa, Nagoya-1, Nagoya-2 触媒は高温部に還元ピークを持ち、またピーク面積も小さくなっている。繰り返し TPR 測定の結果、酸化還元を繰り返した Hakodate-11 触媒も還元ピークの一部が高温側にシフトすると共に、還元ピーク面積が低下した。
- (4) Kobe 触媒は 550K の前処理では、担持された Pt が PtO<sub>2</sub> と仮定したときの水素消費量よりも更に多くの水素が消費されている。773K の前処理では、還元処理を行った触媒と同様に高温側に還元ピークが出現した。
- (5) 全水素消費量の差は、出発原料や還元処理の有無による影響が大きいと考えられる。(元素分析結果との比較が必要) 特に Kobe 触媒では Pt に配位した NO<sub>2</sub> が影響している可能性がある。

以上



Table 1 各触媒のTPR 前処理条件と測定結果

測定 No.	触媒	Pt 出発塩	還元処理 <sup>*3)</sup>	前処理	ピーク温度 (K)		全水素消費量 (%) <sup>*4)</sup>
					高温側	低温側	
1	Hakodate-0	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	無	①	446	382	82
2	↑	↑	↑	②	434	375	79
3	Hakodate-8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	↑	①	649	480	72
4	↑	↑	↑	②	474	422	75
5	Hakodate-11	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	↑	①	640	486	67
6	↑	↑	↑	②	475	426	70
7	↑	↑	↑	② <sup>*1)</sup>	610	395	44
8	↑	↑	↑	② <sup>*2)</sup>	625	393	37
9	Hachioji	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	↑	①		505	30
10	↑	↑	↑	②		484	27
11	Ichikawa	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	453K	①	629	435	27
12	↑	↑	1 hr	②	615	370	24
13	Kobe	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	無	①	641	430	158
14	↑	↑	↑	②	627	376	52
15	Nagoya-1	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	623K	①	623	372	-
16	↑	↑	3 hr	②	620	369	24
17	Nagoya-2	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	773K	①	612	372	-
18	↑	↑	3 hr	②	614	373	15

\*1) 測定 No. 6 の測定後触媒を 773K 3hr で再焼成

\*2) 測定 No. 7 の測定後触媒を 773K 3hr で再焼成

\*3) 触媒調製時の還元処理の有無と還元条件

\*4) (全ピーク面積) / (PtO<sub>2</sub> 5wt%の還元として計算から求めた面積) ×100

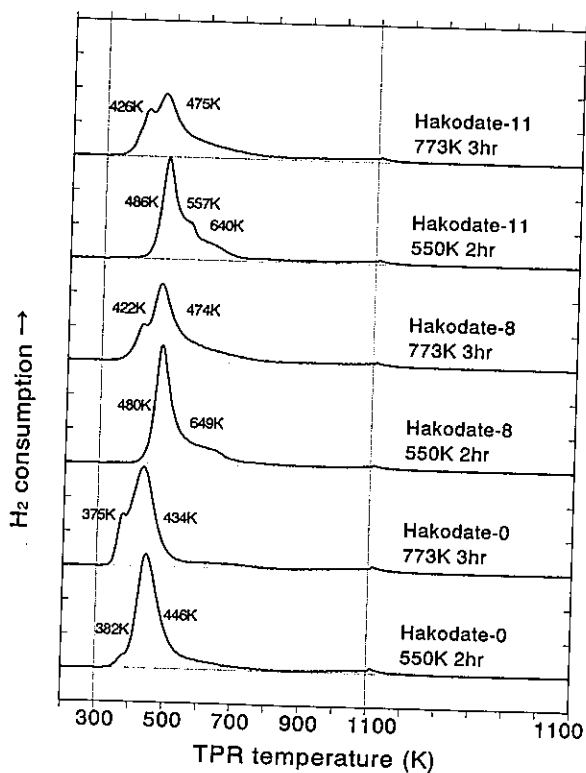


Fig.1 TPR profiles of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

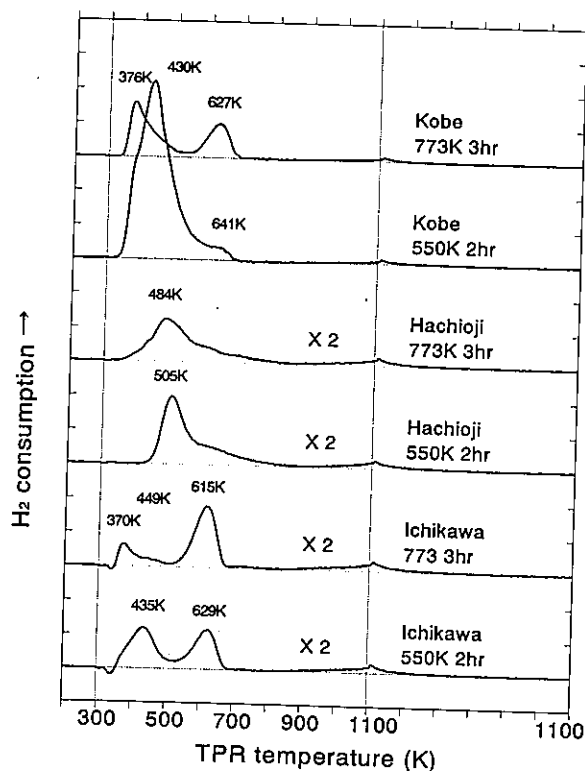


Fig.2 TPR profiles of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

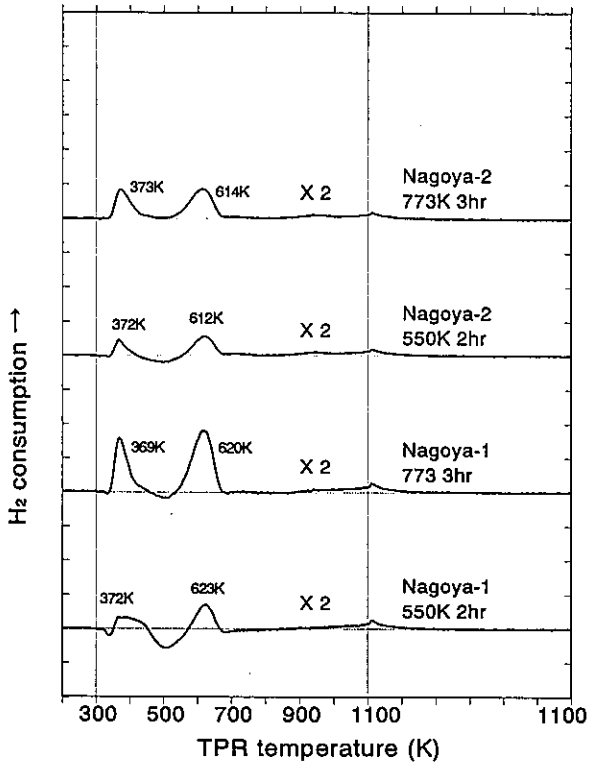


Fig.3 TPR profiles of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

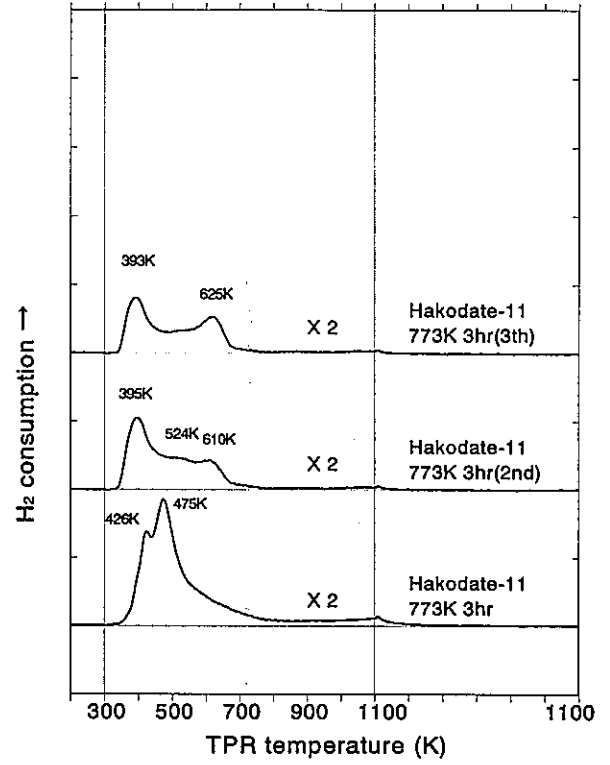


Fig.4 TPR profiles of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の EXAFS 測定

愛媛大学工学部 大川政志・山口力

## 実験

Pt L<sub>3</sub>-edge EXAFS の測定には、Technos 製 EXAC820 を用いた。試料は粉碎した後、1 cm<sup>2</sup> の試料ホルダー内に約 150 mg を挿入して測定に用いた。Ge(400)を分光結晶に用い透過法、室温条件下で同時測定を行った。入射 X 線強度 (I<sub>0</sub>) の検出には 0.5 atm の Ar を封入した半透過型比例計数管 (S-PC)、試料透過後の強度 (I) の検出には半導体検出器 (SSD) を用いた。積算時間は、一点あたり 300~500 秒とした。

標準試料として Pt フォイルおよび PtO<sub>2</sub> (Aldrich Chem. Co.) の測定も同時に行った。

測定後の EXAFS データの解析には、Technos 製の解析プログラムを使用した。E<sub>0</sub> には、吸収端近傍の微分の極大値を用い、Pt L<sub>3</sub> 吸収以外の影響取り除くために McMaster 式 ( $\mu_v = A\lambda^{-2.75} + B$ ) を用いて、バックグラウンド除去を、3次スプライン関数をベースラインに用いて EXAFS 振動の抽出を行った。

## 結果

Pt および PtO<sub>2</sub> の測定結果を Fig.1 に Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各試料の測定結果を Fig.2 示した。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の L<sub>3</sub> 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルは、調製法の違いにより異なる形状のスペクトルが観測された。標準試料と Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料のスペクトルを比較すると、Nagoya2 および Hachioji 試料では、金属 Pt のスペクトルの形状に類似し、その他の試料は PtO<sub>2</sub> のスペクトルの形状に類似している。

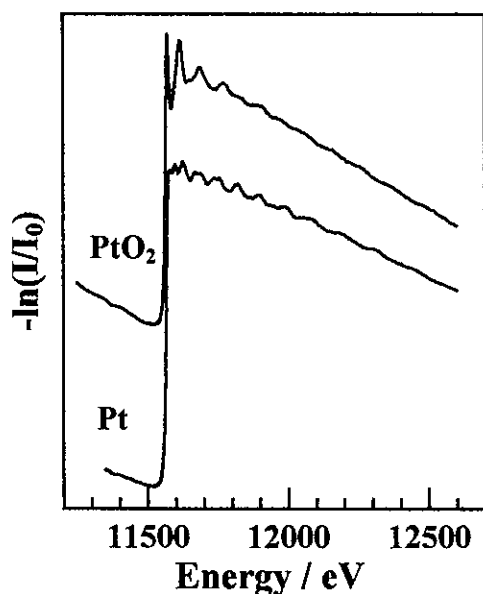


Fig. 1 Pt L<sub>3</sub>-edge EXAFS spectra of Pt foil and PtO<sub>2</sub>.

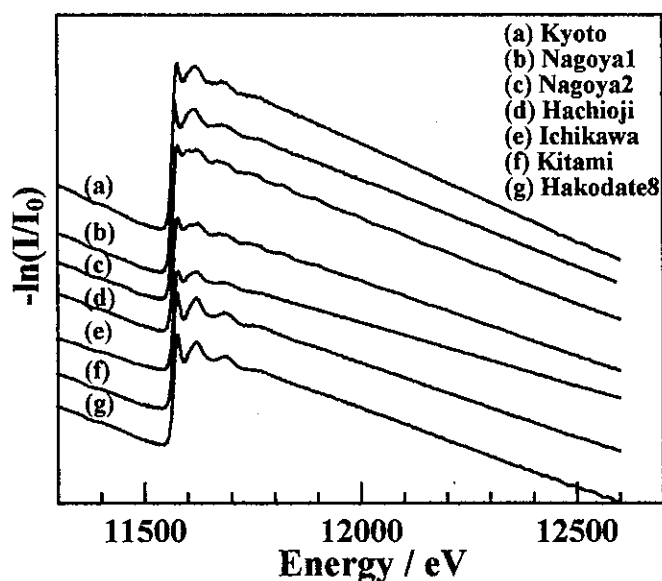


Fig. 2 Pt L<sub>3</sub>-edge EXAFS spectra of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples.

Figure 3 に吸収スペクトルから抽出した EXAFS 振動 ( $k^3\chi(k)$ ) スペクトルを示し、Fig.4 に  $k^3\chi(k)$  スペクトルを  $\Delta k=3.9-14.3$  の範囲でフーリエ変換したスペクトルを示した。

$k^3\chi(k)$  スペクトルにおいて、実測のスペクトルと同様に、Nagoya2、Hachioji 試料では、Pt と類似している。一方、他の Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  試料の  $k^3\chi(k)$  スペクトルは、 $k$  の大きな領域で  $\text{PtO}_2$  と異なる形状を示し、S/N 比の悪いスペクトルとなった。

Pt 及び  $\text{PtO}_2$  のフーリエ変換スペクトルは、これまでの報告<sup>1)</sup>と同様のものとなった。その報告に従えば、Pt のスペクトルに観測される 2.2 Å および 2.6 Å のピークは近接の Pt 原子によるものであり、 $\text{PtO}_2$  のスペクトルに観測される 1.7 Å および 3.0 Å のピークはそれぞれ Pt-O および Pt-O-Pt によるものである。Nagoya2 および Hachioji 試料では、フーリエ変換後も Pt と同様な位置にピークを持つスペクトルとなった。Nagoya1 および Ichikawa 試料では、およそ 1.7 Å 前後に大きなピークを有するスペクトルに変換されたが、Kyoto, Kitami, Hakodate-8 試料では 1.3-2.6 Å の範囲に 3 つのピークを持つスペクトルに変換される結果となった。しかし、Nagoya2 および Hachioji 以外の試料では、EXAFS 振動の S/N 比の悪いため、測定条件を再考した上での定量的な解析が必要と考えられる。

1) Shishido, T., Tanaka, T. and Hattori, H., J. Catal. 172,24 (1997)

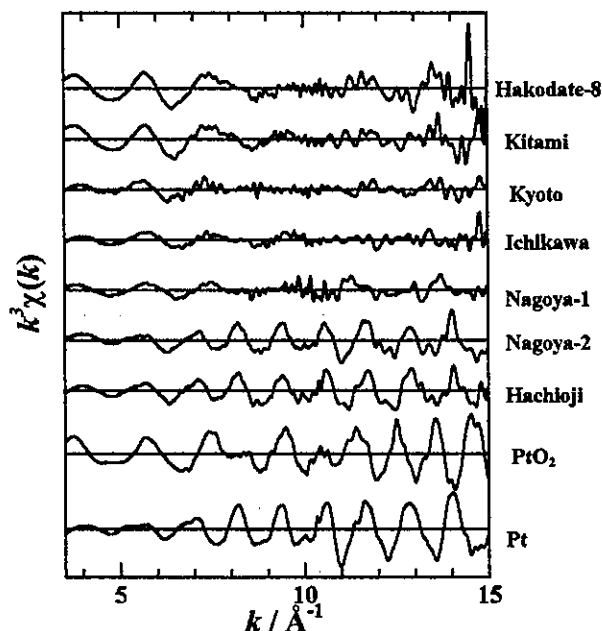


Fig. 3 Pt-L<sub>3</sub> edge EXAFS oscillation functions  $k^3\chi(k)$  of Pt,  $\text{PtO}_2$  and Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples.

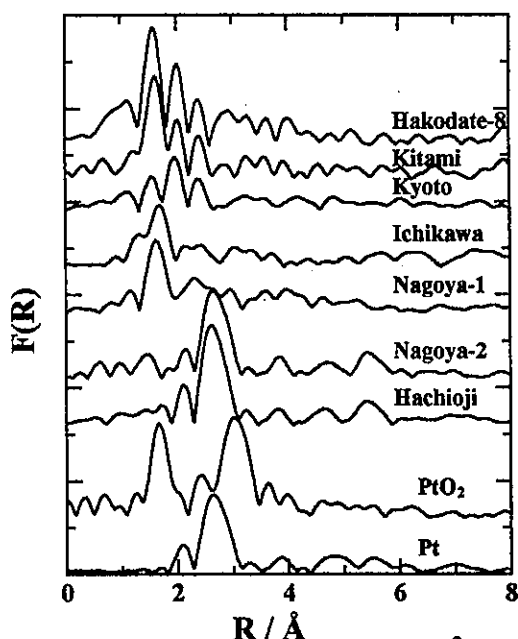


Fig.4 Fourier transform of  $k^3\chi(k)$  of Pt,  $\text{PtO}_2$  and Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples.

# 静置気体吸着法による Pt 表面積の測定

神戸大学工学部応用化学科 西山 寛\*

## 吸着実験方法

前処理：1)試料を約 0.2 g 秤量し充填，2)室温で充分排気し， $H_2$  100 torr を充填し 673 K に昇温後 1 時間保持，3)同温で 30 分排気した後，室温まで降温。

$H_2$  吸着量測定：1)He で死容積を測定，2) $H_2$  約 20 torr を導入し，全吸着量を測定（吸着時間 10 分），3)5 分間排気，4)再び 20 torr の  $H_2$  を導入し，可逆吸着量を測定（吸着時間 10 分）。

CO 吸着量測定：1) $H_2$  吸着量測定終了後，排気しながら 673 K まで昇温し，1 時間保持，2)以下， $H_2$  吸着時と同様に全吸着量および可逆吸着量を測定（吸着圧は 30 torr）。

## 実験結果

Table  $H_2$  および CO 吸着実験結果

触媒名	出発原料	調製法	前処理	$H_2$ 吸着量 / $\mu\text{mol/g}$		CO 吸着量 / $\mu\text{mol/g}$		CO/H 比
				不可逆	可逆	不可逆	可逆	
Kobe	ジニトロアンミン	強制含浸	643 K 焼成	91.6	46.5	141.7	23.2	1.5
Nagoya-1	ジニトロアンミン	強制含浸	673 K 焼成, 623 K 還元	78.8	48.4	123.1	21.1	1.6
Hachioji	テトラアンミンジクロリド	強制含浸	773 K 焼成	29.9	22.5	36.2	13.4	1.2
Kyoto	塩化白金酸	強制含浸	723 K 焼成, 723 K 還元	65.1	41.7	86.1	20.1	1.3
Hakodate-0	塩化白金酸	強制含浸	573 K 焼成	22.7	21.2	29.1	13.8	1.3
Hakodate-8	塩化白金酸	強制含浸 (pH=8)	573 K 焼成	27.7	18.1	47.1	10.2	1.7

Pt: 244  $\mu\text{mol/g-cat}$

### 1) Pt 出発原料塩の影響

塩素を含まない，ジニトロアンミン白金 ( $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ ) を用いたとき， $H_2$  および CO 吸着量ともに高い値が得られた (Nagoya-1, Kobe)。塩素を含む塩 ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) を用いた場合は，一般的に吸着量が小さかった (Hachioji, Kyoto, Hakodate)。前還元を施しても，塩素を含む塩では吸着量が少なく，残留塩素の影響の可能性を示唆する (Kyoto)。

### 2) 前処理の影響

ジニトロアンミン白金の場合は事前の還元処理の有無によらず，吸着量は高いが，塩化白金酸および白金テトラアンミンジクロリドを出発塩としたときは，事前の還元処理が重要であった (Kyoto)。

### 3) $H_2$ と CO 吸着量比

不可逆吸着量から計算した，CO/H 比はいずれも， $H_2$  解離吸着および CO リニア吸着を仮定した時の化学量論比 2 より小さかった。CO 吸着の問題か？ (架橋型吸着種の可能性)

\*Contact address: Tel. 078-803-6173, Fax 078-803-6206, e-mail [nisiyama@cx.kobe-u.ac.jp](mailto:nisiyama@cx.kobe-u.ac.jp)

# Pt/ALO6 参照触媒の脱硝活性および XPS によるキャラクタリゼーション

(北見工大) ○岡崎文保・藤井竜太・高橋大志・多田旭男

## 1. 緒言

炭化水素を還元剤とした酸素過剰雰囲気下でのNO選択還元反応(SCR-NO)に対し、アルミナは単独酸化物の中で最も活性が優れている。しかし、600℃という比較的高い温度で最大NO転化率( $C_M$ )を示すため、実用化の点で動作温度の低温化が望まれている。この問題の有効な解決手段のひとつに金属を添加する方法がある。特に貴金属を添加した場合、 $C_M$ を与える反応温度( $T_M$ )は約250～350℃低温側にシフトする。また、担体のアルミナの種類、添加する金属の種類、調製方法、熱処理条件等によって触媒活性は大きく変化する。そこで本研究は調製法の異なる10種類の白金担持アルミナを使用し、そのSCR-NO活性およびXPSによるキャラクタリゼーションを行った。

## 2. 実験方法

**2.1 触媒** 調製法の異なる10種類のPt(5 wt%)/ALO6を用いた。Kitami触媒は以下の手順で調製した。(1) ALO6をメノウ乳鉢で粉砕後、120℃、24h乾燥。(2) 超純水50 mlにヘキサクロロ白金(IV)酸(6水和物) 3.32 gを溶かす(Pt液)。(3) ナス型フラスコ(容量300 ml)にALO6(25 g)と超純水100 mlを加え、超音波振動を加えながらPt液を加える(5 min)。次にアスピレーターで減圧しながら超音波振動を加える(5 min)。(4) ロータリーエバポレーターにて40℃で減圧乾燥、120℃、24h乾燥した後、摩砕し500℃、2h仮焼。

**2.2 反応** 触媒反応は常圧固定床流通型反応装置を用い、触媒重量=0.4 g, NO=1000ppm, O<sub>2</sub>=2%, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=500ppm, He=balance, Total flow=130 ml·min<sup>-1</sup>, W/F=0.18 g·scm<sup>-3</sup>の条件で行った。生成ガスの分析はガスクロで行った。反応温度は100℃からそれぞれの触媒の焼成温度までとした。

**2.3 XPS測定** X線源にはAlK $\alpha$ 線(10 kV, 30 mA)を、チャージアップ補正にはC 1s=285.0 eVを用いた。なお、Pt 4fの結合エネルギー(BE)は約71 eVでありAl 2pのBE(約72 eV)と非常に接近しているため、今回はPt 4dとAl 2sを測定した。Pt 4dとO 1sのスペクトル強度は、Al 2sのそれを30,000 cpsに規格化して計算した。

## 3. 結果と考察

**3.1 XPS分析** 図1に各種Pt/ALO6のPt 4d, Al 2s, O 1sのスペクトルを示す。Al 2s, O 1sのBEはALO6のそれからほとんど変化しなかった。しかし、Pt 4dのBEは触媒によって異なった。Pt 4d<sub>5/2</sub>のBEを比較した結果、Pt(314.8 eV)より高いBEを示したが、H<sub>2</sub>還元処理をおこなったIchikawa(315.3 eV), Nagoya-1(315.6 eV), Nagoya-2(315.6 eV), Kyoto(316.0 eV)は、比較的Ptに近かった。最も高いBEを示したのはKobe(316.8 eV)であった。これはPtの酸化状態、粒子径、分散状態などを反映した結果と考えられるが、詳細は不明である。

**3.2 触媒活性** 調製法の異なる10種類のPt(5wt%)/ALO6のSCR-NO結果を図2に示す。

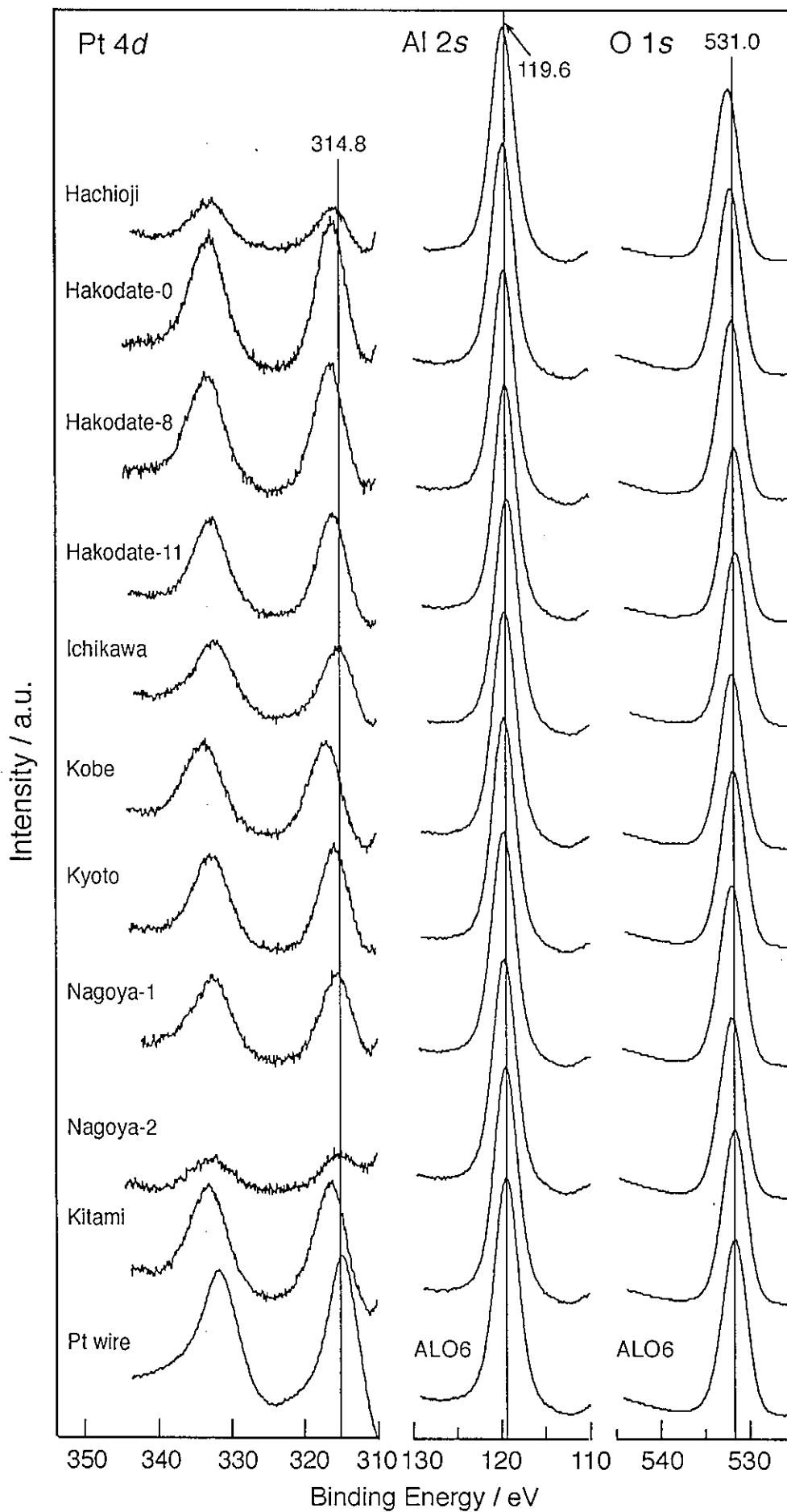


Fig. 1. XPS Pt 4*d*, Al 2*s*, and O 1*s* spectra of various Pt/ALO<sub>6</sub>.

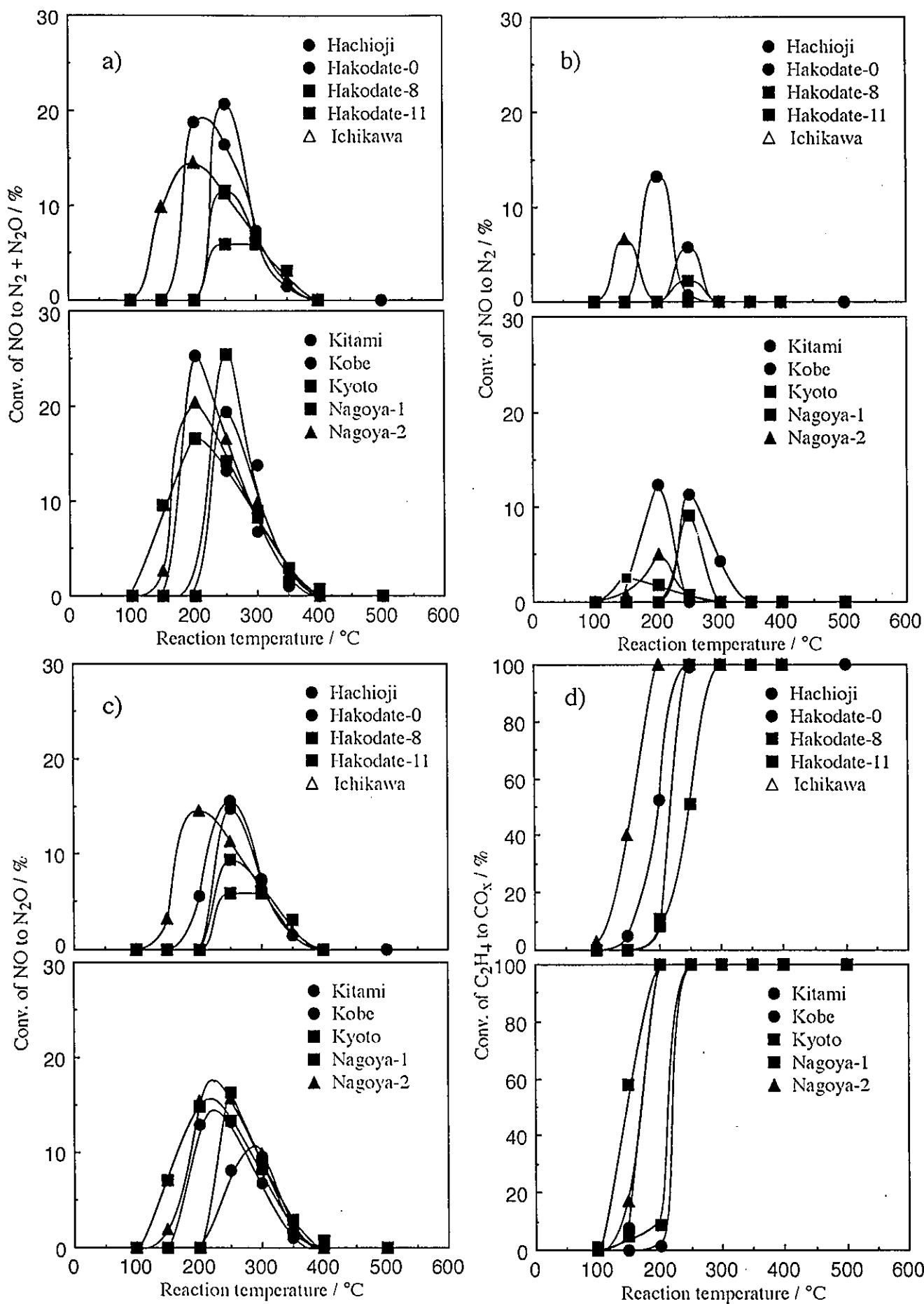


Fig. 2. Temperature dependence of the catalytic activity of Pt(5wt%)/AL06.



NO還元生成物として、 $N_2$ の他に大量の $N_2O$ を生成した。 $N_2+N_2O$ へのNO転化率と反応温度の関係を図2aに示す。最もNO転化率が高かった触媒はKobeとKyotoで約25%であった。 $C_M$ 値基準での活性序列はKobe, Kyoto > Hakodate-0, Nagoya-2, Kitami, Hachioji > Nagoya-1 > Ichikawa > Hakodate-8 > Hakodate-11であった。また、KobeとKyotoの $T_M$ 値を比較すると前者が後者より50°C低かった。したがってKobeが最も優れていると判断できる。

$N_2$ へのNO転化率が特に高いのはHachioji, Kobe, Kitami およびKyotoで、10%前後であった(図2b)。その他の触媒では5%以下の転化率しか得られなかった。なかでもHakodate-11は全く $N_2$ を生成しなかった。興味深いことに、 $T_M$ 値も触媒により異なり、Ichikawa, Nagoya-1では150°C, Hachioji, Kobe, Nagoya-2では200°C, Kitami, Kyoto, Hakodate-0, Hakodate-8では250°Cであった。

$N_2O$ へのNO転化率は高いものと低いものが見られた(図2c)。高い $C_M$ 値を示したのはKyoto, Nagoya-2, Hachiojiであり、いずれも15%を超えていた。逆に低い $C_M$ 値を示したのはHakodate-11, Hakodate-8, Kitamiで10%以下であった。また、 $N_2$ の生成量と同様に $T_M$ 値は触媒により異なった。

各触媒における $N_2$ ,  $N_2O$ への $T_M$ 値を比較すると前者と後者は同じであるか、もしくは前者のほうが低かった。このことは $N_2O$ よりも $N_2$ が生成しやすいということを意味するが詳細は不明である。

$CO_x(CO+CO_2)$ への $C_2H_4$ の転化率が50%を示したときの反応温度から触媒の酸化力を比較した(図2d)。このときの反応温度が低い触媒ほど酸化力は高いと考えられる。酸化力の高いものはNagoya-1, Ichikawa, Nagoya-2, Kobeであった。その序列はNagoya-1, Ichikawa, Nagoya-2, Kobe > Hachioji > Hakodate-0, Hakodate-8, Kyoto, Kitami > Hakodate-11であった。Hakodate-11は特に酸化力が低かったが、この触媒は $N_2$ ,  $N_2O$ の $C_M$ 値が共に最も低い触媒であることから、触媒の酸化力が $N_2$ ,  $N_2O$ の生成に大きく影響すると考えられる。

各触媒の $C_2H_4$ 転化率に対するNO転化率を比較した(図3)。Hachiojiが $C_2H_4$ 転化率約54%の時にNO転化率の最大値を示したが、それ以外の触媒では $C_2H_4$ 転化率100%のときNO転化率の最大値となった。これは還元剤である $C_2H_4$ が、 $N_2$ 生成を伴わない酸化に多く消費されていることを示唆する。

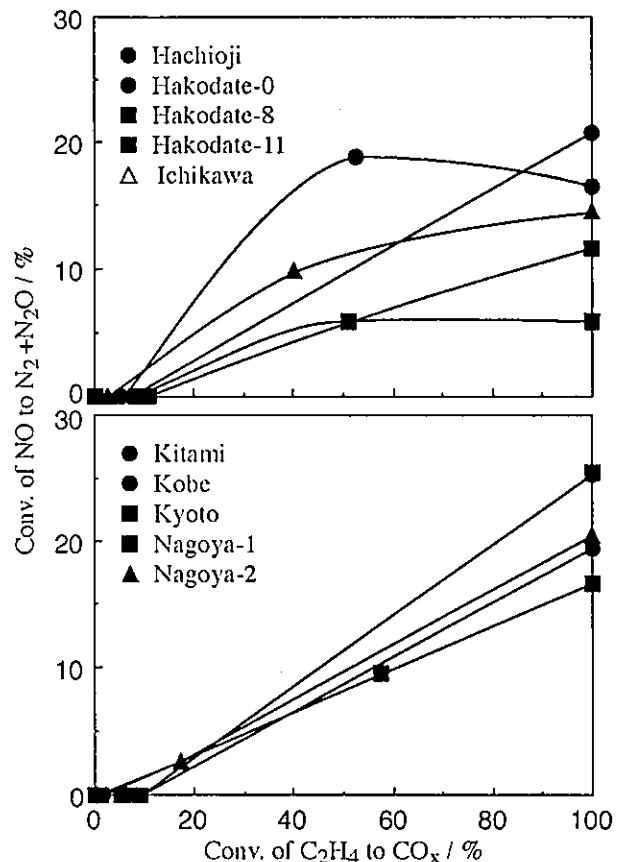


Fig. 3. Conversion of NO to  $N_2+N_2O$  vs. conversion of  $C_2H_4$  to  $CO_x$  of Pt(5 wt%)/AL06.

# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 参照触媒のキャラクタリゼーションと CO 酸化反応

(京工織大工芸) ○龍野潤、谷津健一郎、竹内俊昭、飯塚泰雄

## 1. 要旨

送付された 10 種類の試料のうちの 4 種類について、閉鎖循環型反応装置を用いて CO 酸化反応活性、水素化学吸着量の測定を行った。更に、これらの試料の BET 表面積測定、HRTEM 像の撮影を行い、4 試料の違いについて比較検討を行った。

## 2. キャラクタリゼーション(水素吸着量、BET 表面積測定、HRTEM 像観察)

水素吸着量測定の前処理条件等は、ほぼ ASTM の Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水素吸着量標準測定法 D3908-88(1993)に準拠した。試料約 500mg を閉鎖循環型反応装置の反応管部に入れ、150Torr の循環 O<sub>2</sub> 気流中で 450℃まで昇温し 1 時間の酸素処理を行った後、400℃に冷却し、5×10<sup>-5</sup> Torr 以下となるまで排気を行った。室温まで放冷後、1 気圧の水素を導入し、循環 H<sub>2</sub> 気流中で 450℃まで昇温し 1 時間の還元処理を行った後、400℃に冷却し、5×10<sup>-5</sup> Torr 以下となるまで排気を行った。室温まで放冷後、水素吸着量の測定を行った。4 試料についての測定結果を図 1 に示す。

この測定結果に基づき、各試料の Pt 含有量を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100g に Pt5g が含まれていると仮定して、Pt の分散度、立方体を仮定しての平均粒子径の計算を行った<sup>(1)</sup>。計算結果を BET 表面積の測定結果等とともに表 1 に示す。

日本電子社製 JEM-2010 型電子顕微鏡を用いて撮影した各試料の HRTEM 像を図 2 に示す。各試料は、メノウ乳鉢

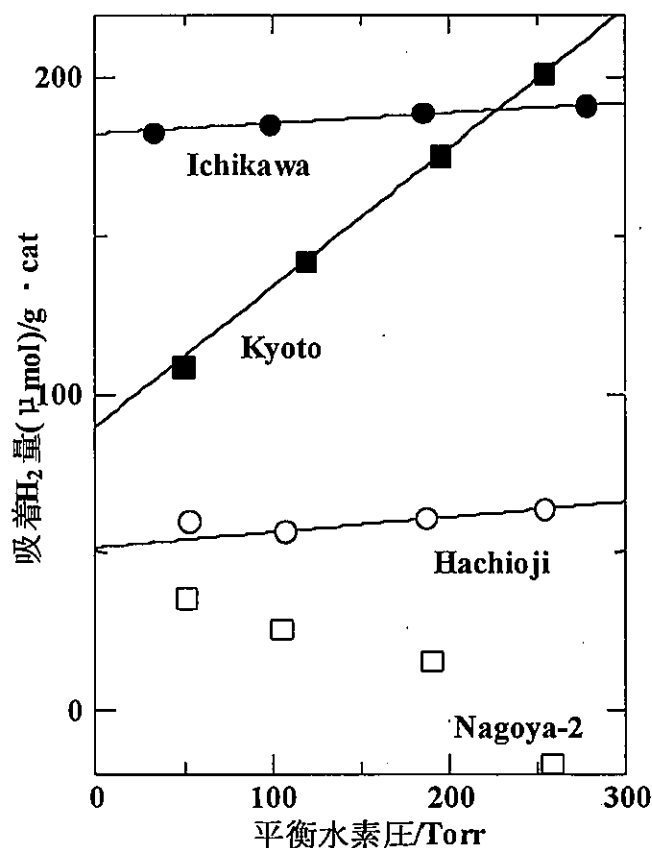


図 1 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の水素吸着等温線 (室温)

ですりつぶした後、エタノール中に分散したものを銅メッシュに滴下し、TEM 試料とした。

表 1 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒のキャラクタリゼーション

試料	性状	BET 表面積 /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Pt 分散度 /%	Pt 平均粒子径 /nm	還元温度
Ichikawa	粒状	143	15	6.2	180
Kyoto	微粉	169	7.4	13	450
Hachioji	粒状	177	4.3	20	
Nagoya-2	細粉	156	(2)* <sup>1</sup>	(60)	500

\*<sup>1</sup> 図 2 (d) の TEM 像より算出



図 2 (a). Ichikawa ×400K



図 2 (b). Kyoto ×400K



図 2 (c). Hachioji ×400K



図 2 (d). Nagoya-2 ×400K

### 3. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒試料の CO 酸化反応活性比較

水素還元後の各試料につき CO 酸化反応活性の測定を行った。400°C で  $5 \times 10^{-5}$  Torr 以下となるまで脱気を行った後、60°C に設定し、化学量論組成比の CO/O<sub>2</sub> 反応混合ガスを導入した。反応時間は 30 分間とし、生成 CO<sub>2</sub> は液体窒素トラップに捕集した。反応終了後、反応管内の気体を排気した後、生成 CO<sub>2</sub> 量の定量を行い、気相から消失した気体量から計算される CO<sub>2</sub> 量との比較を行った。図 3 に Ichikawa 試料につき 30 分間の反応を 3 回繰り返し行った際の反応ガス圧力の時間変化を 1 次反応としてプロットした結果を示す。脱気処理直後では、反応混合気体導入直後、急激な圧力減少が見られ、

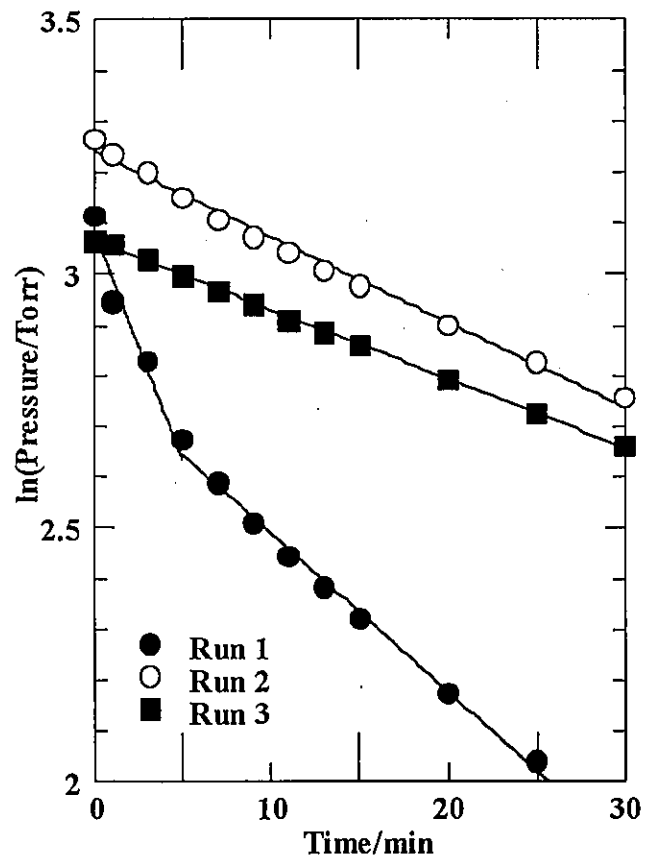


図 3. 白金アルミナ触媒による CO 酸化反応一次プロット、反応温度 60°C、触媒 Ichikawa

反応活性は次第に低下した。第1回目の反応での生成  $\text{CO}_2$  量 ( $173 \mu\text{mol}$ ) は計算  $\text{CO}_2$  量 ( $236 \mu\text{mol}$ ) よりも少なかった。2回目、3回目の反応では反応混合ガス導入直後の著しいガス圧力の減少は見られず、生成  $\text{CO}_2$  量 (2回目 161、3回目 114) と計算  $\text{CO}_2$  量 (2回目 167、3回目 114) とはほぼ一致し、且つ比活性の値の変動も少なくなった (2回目  $1.6 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 、3回目  $1.4 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ) ので、この試料の  $\text{CO}$  酸化反応活性値とした。他の3試料につき同様の方法で得た値を各々の試料の  $\text{CO}$  酸化反応活性値とした。表2に  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上での  $\text{CO}$  酸化反応が1次反応に従うものとして各試料の触媒単位重量当たりの活性、単位表面積当たりの活性、白金単位表面積当たりの活性を計算して比較した結果を示す。

表2  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の  $\text{CO}$  酸化反応活性比較

試料	$\text{kCO}_2 \times 10^4$ $\text{mmol}/\text{cmHg} \cdot \text{min} \cdot \text{g}$	$\text{kCO}_2 \times 10^6$ $\text{mmol}/\text{cmHg} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^2$	$\text{TOF} \times 10^3$
Ichikawa	65	46	18
Kyoto	13	7.5	7.2
Hachioji	5.2	2.9	4.5
Nagoya-2	24	15	48

図3に見られるように、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上での  $\text{CO}$  酸化反応の活性は低下し、やがて定常値を示した。定常活性を示した  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を高温で脱気処理すると Run 1 の活性が回復する。Run 1 では生成  $\text{CO}_2$  量は計算  $\text{CO}_2$  量よりも少ないことを考え合わせると  $\text{Pt}$  表面に反応物、生成物、反応中間体のいずれかが強く吸着を起こし、反応阻害的に働く機構であると推定される。反応活性は分散度の高い Ichikawa 試料は、触媒単位重量当たりでも単位表面積当たりでも高い活性を示す。しかし、表面白金原子当たりの分散度の活性で比較すると、最も大きな粒子径の Nagoya-2 試料が最も大きい値を示している。

#### 参考文献

- (1) 所 康生、堀 和美、椰良 積、内島俊雄、米田幸夫、日化誌、1979、12、1646.

# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上でのプロパン燃焼反応の活性支配因子

(名大院工) ○矢澤義輝・薩摩 篤・吉田寿雄・服部 忠

## 1. 緒言

触媒学会参照触媒委員会から提供された Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 10 種類を用いてプロパン燃焼反応を行い、触媒活性に対する触媒形状および Pt 分散度の効果について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2-1. Pt 分散度の測定

参照触媒委員会のマニュアルに従い、CO パルス法により測定した。測定手順を以下に示す。

- ① O<sub>2</sub> 流通中(50ml/min)、673K まで昇温
- ② O<sub>2</sub> 流通中(50ml/min)、15min 保持
- ③ He 流通中(50ml/min)、15min 保持
- ④ H<sub>2</sub> 流通中(50ml/min)、15min 保持
- ⑤ He 流通中(50ml/min)、15min 保持
- ⑥ 室温まで放冷後、CO 吸着量を測定
- ⑦ CO/Pt=1 と仮定し、Pt 分散度を算出

### 2-2. プロパン燃焼反応

反応は常圧流通反応装置を用い、触媒は調製時の形状のまま 0.03g (石英砂 1g で希釈) を用いて行った。

前処理は 823K で 2 時間、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=4:1) 処理を行い、その後窒素雰囲気下で 423K まで冷却した。反応ガス組成はプロパン 0.25%、酸素 3.0%、総流量 200ml/min (バランスガス窒素) とした。

触媒活性は 423K から 50K 間隔で測定した。設定した反応温度に達し約 30 分後に反応ガスを TCD により分析した。なお、Kitami と Kyoto については触媒粒子径が小さく試料が反応管壁に付着してしまうため、正確な触媒活性が測定できていないと思われる。

## 3. 結果と考察

### 3-1. Pt 分散度

一連の前処理を行った後には全ての触媒が黒色であった。

表 1 に示したとおり、Pt 分散度は調製法により異なり 0.17~0.75 の値を示した。

Pt 分散度に対する Pt 前駆体の影響は小さいと考えられる。調製時の ALO-6 の粒子径については、粒状のまま用いた試料において Pt 分散度が小さくなる傾向が見られた。それ以外の試料では ALO-6 の粒子径の影響は小さく、厳しい条件で焼成を行った試料において Pt 分散度が小さくなる傾向が見られた。

表1 Pt分散度測定結果

試料	mesh	前駆体	焼成条件	CO吸着量 ( $\mu\text{mol/g}$ )	分散度
Hakodate-0	24-50	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	773K $\cdot$ 3h $\cdot$ air	193	0.75
Kobe	粒状	$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	643K $\cdot$ 1h $\cdot$ air	181	0.71
Kitami	粉碎	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	873K $\cdot$ 4h $\cdot$ air	173	0.68
Nagoya-1	25-50	$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	673K $\cdot$ 3h $\cdot$ air $\rightarrow$ 623K $\cdot$ 3h $\cdot$ H $_2$	168	0.65
Kyoto	60-200	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	723K $\cdot$ 3h $\cdot$ O $_2\rightarrow$ 723K $\cdot$ 3h $\cdot$ H $_2$	132	0.51
Hakodate-11	24-50	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	773K $\cdot$ 3h $\cdot$ air	118	0.46
Ichikawa	粒状	$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	623K $\cdot$ 5h $\cdot$ (air?) $\rightarrow$ 453K $\cdot$ 1h $\cdot$ H $_2$	108	0.42
Hakodate-8	24-50	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	773K $\cdot$ 3h $\cdot$ air	108	0.42
Hachioji	粒状	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	773K $\cdot$ 1h $\cdot$ air	53.3	0.21
Nagoya-2	25-50	$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	873K $\cdot$ 6h $\cdot$ air $\rightarrow$ 773K $\cdot$ 6h $\cdot$ H $_2$	43.7	0.17

## 3-2. プロパン燃焼反応

反応結果を図1に示す。プロパン転化率は触媒により大きく異なるが、以下の4グループに大別できる。

## [I] Kitami, Kyoto

523K以上の反応温度でプロパン転化率が最も急激に増大した。KitamiとKyotoは粉末状のALO-6を用いて触媒調製を行ったものである。

## [II] Hachioji, Hakodate-0, Nagoya-1, Nagoya-2

活性はグループ[I]とは大きくは変わらないが、ややプロパン転化率の増加が緩やかになった。Hachiojiを除いた3つの試料は25-50 mesh程度に整粒したALO-6を用いて触媒調製を行ったものである。

## [III] Kobe, Ichikawa

523Kまではグループ[I],[II]と同程度の活性を示すが、523K以上の反応温度でプロパン転化率が緩やかに増加した。KobeとIchikawaはALO-6を粒状のまま調製したものである。

## [IV] Hakodate-8, Hakodate-11

523Kまでプロパン燃焼反応はおきなかった。623K以降では反応温度とともにプロパン転化率が急激に大きくなった。これは、調製時に添加されたNaOH由来のNaの影響によるものと考えられる。分散度が同程度であるIchikawaやKyotoに比べ、低温活性が著しく低いことから、PtがNaにより質的に変化していることが考えられる。

以上の結果より、プロパン燃焼反応において、触媒活性に対してPt前駆体の影響が小さいこと、反応を行う際の触媒粒子径および触媒調製時に添加されたNaが反応活性

を大きく支配していることが考えられる。

Pt 分散度と反応速度、Pt 分散度と TF の関係をそれぞれ図 2 と図 3 に示す。図から明らかのように、触媒活性に対して触媒の形状（粒状もしくは 25-50mesh）と Na 添加の効果が最も大きい因子であることがわかった。また、Na が添加されていない試料では Pt 分散度が小さいほど活性が高かったが、逆に Na が添加されている試料では Pt 分散度が大きいほど活性が高かった。この相違についてはなお検討が必要であると考えられる。

以上の結果より、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上のプロパン燃焼において、触媒粒子径および Na 添加の有無が最も重要な活性支配因子であり、さらに Pt 分散度（Pt 粒子径）も重要な因子であることが明らかとなった。

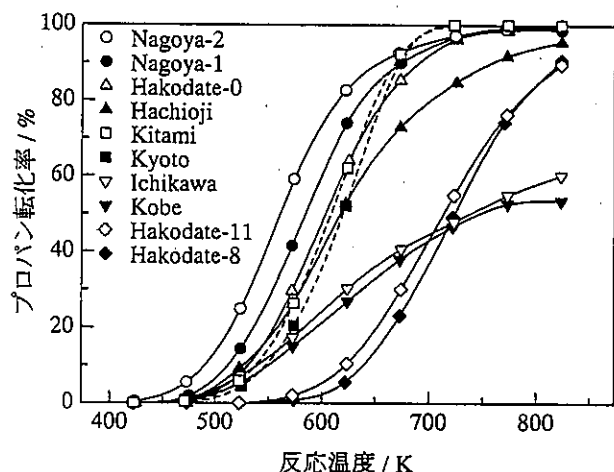


図 1 Pt/AlO-6触媒上でのプロパン燃焼反応

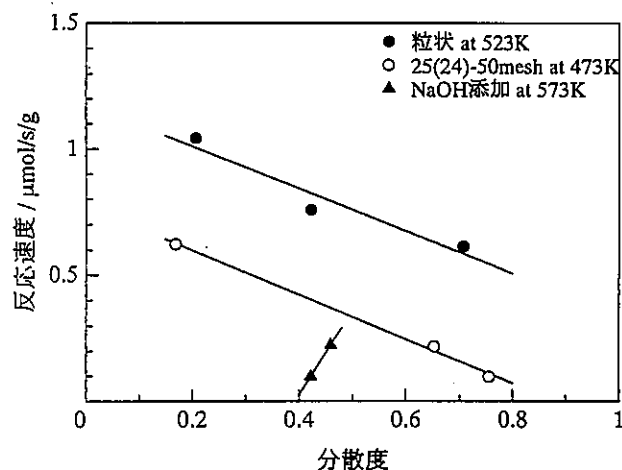


図 2 反応速度のPt分散度依存性

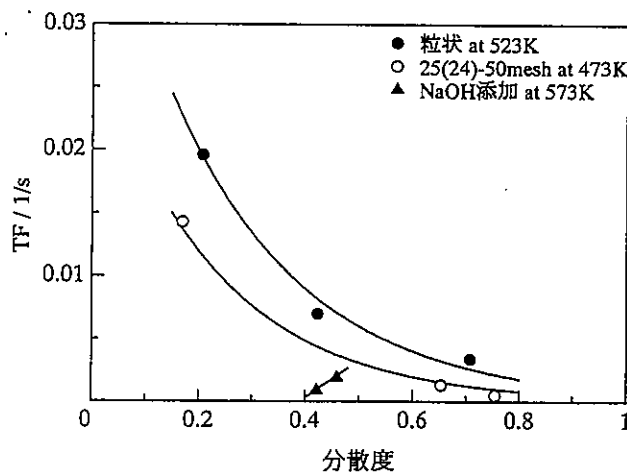


図 3 TFのPt分散度依存性



# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> プロジェクト触媒によるナフタレンの水素化

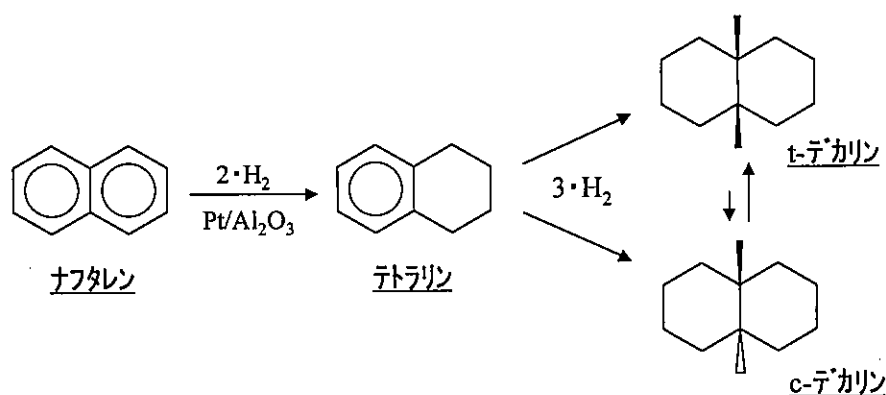
埼玉大学工学部応用化学科

大嶋正明、三浦 弘

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒における調製方法と触媒活性との関係を調べるための一手段として、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> プロジェクト触媒を用いてナフタレンの水素化を試みた。

## 1. ナフタレンの水素化

ナフタレンの水素化反応は下に示す通りテトラヒドロナフタレン(テトラリン:THN)を経由し、デカヒドロナフタレン(デカリン:DHN)まで進行する逐次反応である。しかし、Pt に対するナフタレンの吸着力がテトラリンよりも強い  
ため、未反応のナフタレン存在下では、ほとんどデカリンは生成しない。



## 2. 実験方法

### 2.1 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の前処理

すべての Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はメノウ乳鉢で粉碎後、ふるいにより 150~75 μm(100~200mesh)に分級して反応に使用した。整粒した触媒 100mgを秤り取り、触媒還元用のパイレックスガラス製容器に充填した。つづいてロータリーポンプにより容器内を排気しながら 135°Cまで加熱昇温し、そのまま 15min 放置した。その後、排気を停止して水素を 50ml/min の流量で容器内に流通、さらに 400°Cまで 1h で昇温し、そのままの温度で所定の時間触媒を還元した。還元時間は、予備還元処理済みの触媒は 1h、未還元のものについては 4hとした。また、Hakodate0,8,11 については調製者の指示に従って、500°C,3hの空气中焼成を施してから同様に処理した。

### 2.2 反応原料溶液の調製

ナフタレン 5gを精秤して 200ml メスフラスコ中でn-トリデカンに溶解し、原料溶液を得た。n-トリデカンは正確に重量を求め、溶媒兼、内部標準物質として用いた。この原料溶液からホールピペットにより 40ml

を秤り取り、反応に供した。(ナフテン : 0.195 mol/l)

### 2.3 水素化反応

反応装置にはオートクレーブを用いた。還元した触媒は、注射器により水素流通下で容器内に原料溶液を注入し、空気を遮断してから定量的にオートクレーブに移した。オートクレーブ内を水素で置換し、電気炉により加熱した。内部溶液の温度が 200°C に達したところで水素を 25kg · f/cm<sup>2</sup> の圧力で充填した。攪拌の開始を反応開始とし、200°C で 2h 反応させた。

反応終了後、ただちにオートクレーブを室温まで水冷し、水素をパージした後、FID-ガスクロマトグラフを用いて生成物を分析した。

### 3. 結果

評価サンプルは10種類であるが、ここでは代表的な触媒についての結果を、出発物質として用いた Pt 化合物と共に表1にまとめた。

表1 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるナフテンの液相水素化反応

触媒名	出発原料	ナフテン 転化率 (%) *1	反応速度 (mmol/h/g-cat) *2
Kitami	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	20.6	8.0
Kyoto	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	17.0	6.7
Hakodate 0	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	13.5	5.3
Nagoya 1	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	8.1	3.2
Nagoya 2	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.8	0.3
Hachioji	(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> PtCl <sub>2</sub>	1.6	0.6
Ichikawa	(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5.3	2.1

\*1 いずれの反応結果においても生成物は、テトラリンのみであった。

\*2 反応速度は、生成モル数を単位時間・単位触媒重量あたりに換算して算出した。

これらの触媒は、いずれも出発原料、予備焼成処理条件、予備還元条件などが大きく異なるため、単純に比較することは困難である。しかしながら、出発原料について見ると、表1から明らかのように H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> から調製した Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が、他の出発原料から調製した触媒に比べて高活性であった。おそらく出発原料によって Pt の分散度に大きな違いがあるものと思われる。

## 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるエチレンの水素化

(北教大函館) ○松橋博美

緒言：最も単純な水素化反応の一つであるエチレン水素化で、5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の活性比較を試みた。エチレンの水素化は、接触水素化の基本反応として古くから多くの研究がある<sup>1)</sup>。反応機構は、二重結合を開いて会合吸着したエチレンに、水素分子の解離吸着により生じた吸着水素原子が一個ずつ順に付加し、半水素化状態を経てエタンを生成する、いわゆる会合機構である。低温では、水素の解離吸着が律速段階となるとされている。反応次数は、低温ではエチレンに関して0次、水素に関して1次である。エチレンの水素化反応は、金属の表面構造に依存しない構造鈍感反応に分類されていることから、活性は単純に金属の分散度に依存するものと予想される。

実験：反応は固定床流通系で行った。触媒 (2 mg 程度) を内径 3.2 mm のパイレックス製反応管に充填し、H<sub>2</sub>で還元処理を行った。還元は、還元されていない試料では400℃で1時間、すでに還元されている試料は還元温度 (還元温度が400℃以上の試料は400℃) で0.5時間行った。H<sub>2</sub>流量は30 ml/minとした。反応温度は0℃とし、反応ガスの組成は、エチレン2 ml/min、H<sub>2</sub>3 ml/min、He 20 ml/minとした。生成物は六方コックを用いて一定時間おきに採取し、Porapak-QとPorapak-Rを直結したカラムで分析した。

結果と考察：予備実験を行ったところ、かなりの発熱と、それによる水素化分解 (メタンの生成) が見られた。また転化率が99%以上であったため、上の実験条件にあるように可能な限り少量の触媒を使用し、反応ガスをHeで希釈することにより発熱を抑制した。また、転化率を低く抑えるため、H<sub>2</sub>の分圧を下げ、それに伴ってエチレンの分圧も下げた。

エチレン転化率の経時変化を図1, 2に示す。いずれの触媒でも、転化率の経時変化は非常に小さかった。なるべく低転化率となるように反応条件を設定したが、ほとんどの試料で60%以上の高転化率が得られた。触媒の単位重量当たりの活性を表1, 2に示す。転化率が高いため、転化率から算出した単位重量当たりの活性は触媒重量の影響が大きく、触媒本来の活性を正しく評価しているものとは考えられない。活性の序列は以下のとおりであった。

Kyoto > Kobe > Kitami > Ichikawa > Nagoya-1 > Hakodate-0 = Nagoya-2

> Hakodate-11 > Hakodate-8 >> Hachioji

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>をPt源としたHachiojiが特に低い活性を示したことから、[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>はPt源に適していないことが分かる。

反応中に触媒活性が上昇したものと低下したものがあつた。表1には上昇した触媒の活性を、表2には低下した触媒の活性を示した。活性の変化とPt源の関係を調べたところ、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を用いた触媒はKyotoとHakodate-8を除いてすべて活性の上昇が見られた。逆に、Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>をPt源とした触媒では、Kobeを除いて低下する傾向が見られた。

### 参考文献

1) 触媒学会編、"触媒講座第7巻 基本工業触媒反応"、p. 54、講談社サイエンティフィック (1985)。

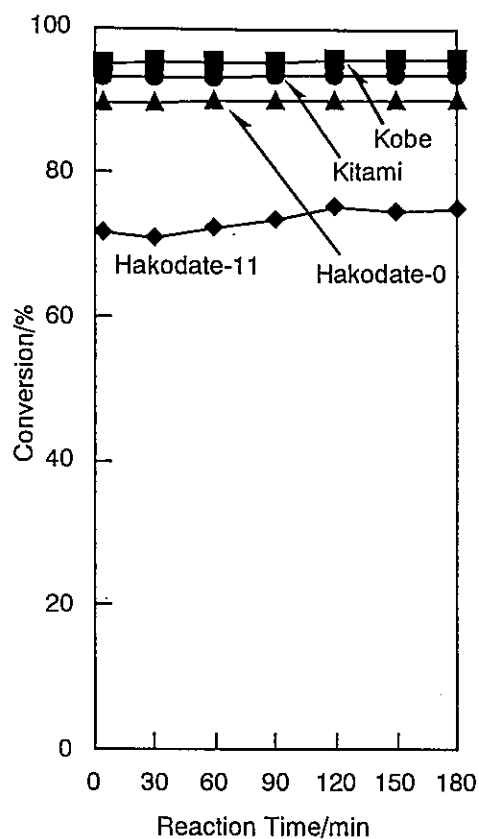


Fig. 1. Time course of ethylene hydrogenation conversion on 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

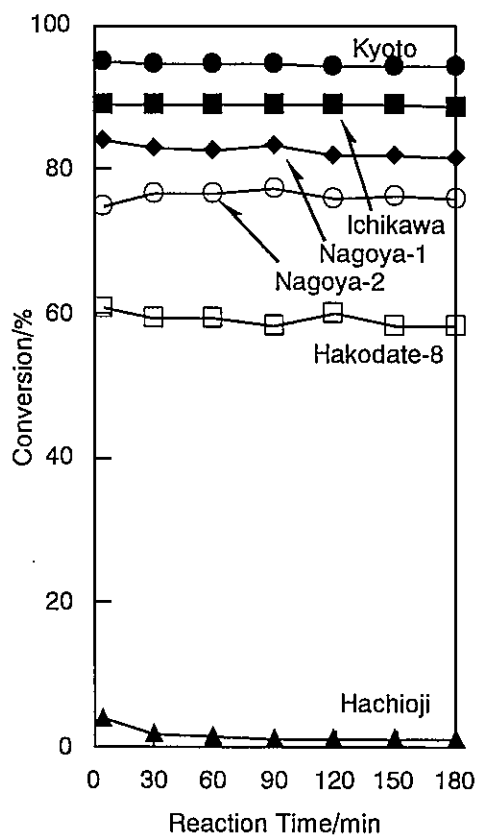


Fig. 2. Time course of ethylene hydrogenation conversion on 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 1. Pt source and activity of 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sample	Pt source	Activity/mmol g-cat <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Kobe	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52.2
Kitami	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	50.1
Hakodate-0	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	44.6
Hakodate-11	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	40.9

Table 2. Pt source and activity of 5 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sample	Pt source	Activity/mmol g-cat <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
Kyoto	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	56.3
Ichikawa	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	49.6
Nagoya-1	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	46.1
Nagoya-2	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	44.0
Hakodate-8	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	35.8
Hachioji	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	0.9

# Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 参照触媒の NO-CO 反応

九州大学大学院工学研究科 若林 勝彦・池田 正憲

## 反応装置

反応には、Figure 1 に示した固定床常圧流通式反応器（石英）を用いた。

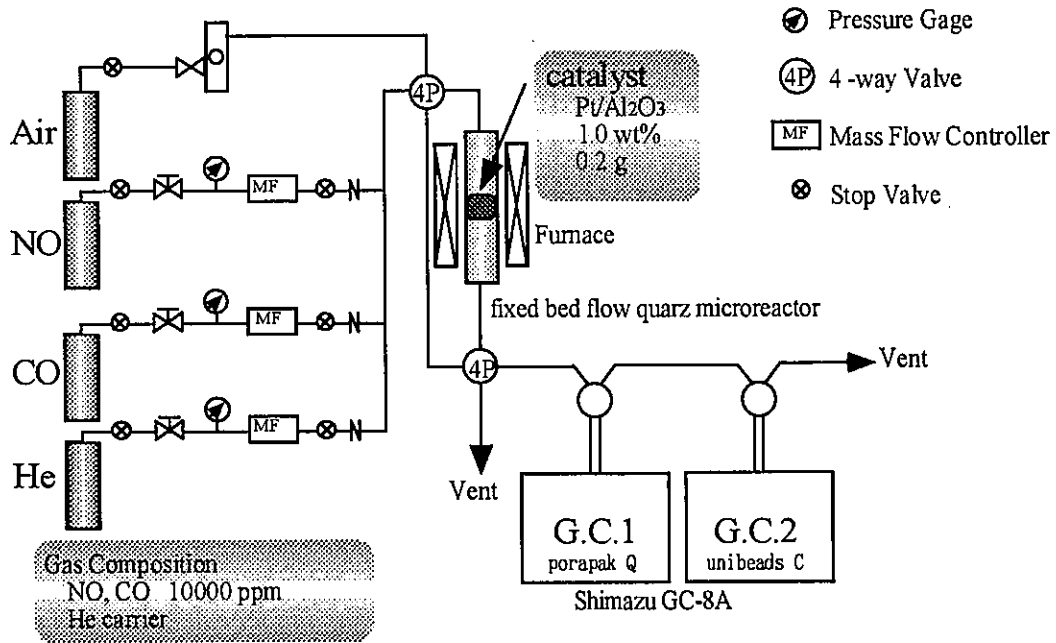


Figure 1 Schematic of reaction system.

## 触媒前処理

触媒前処理として、500 °Cで 3h の空気焼成を行った。前処理終了後 He によって purge しながら冷却した。

## 反応条件

反応ガス組成

He 中 NO:10000 ppm

CO:10000 ppm

SV = 30000 cc/g·h

昇温反応

140°Cから 500°Cまで 4°C/min の一定昇温

## 分析条件

反応ガスおよび生成ガスの分析には Shimadzu TCD GC-8A を使い、カラム充填剤には porapak Q, unibeads C を用いた。触媒充填量は、TG を用いて水分含有量を算出した後、乾燥重量が 0.2 g になるように充填した。

## NO-CO 反応

反応は、140°Cから 500°Cまで 4°C/min の一定昇温のもと約 20°C間隔でサンプリングした。反応手順は、前処理後 He によって purge しながら冷却し 1 回目の反応を行った。1 回目の反応が終了した後、He によって purge しながら冷却し 2 回目の反応を行った。反応終了後、触媒重量を測定した。

## 触媒活性の評価

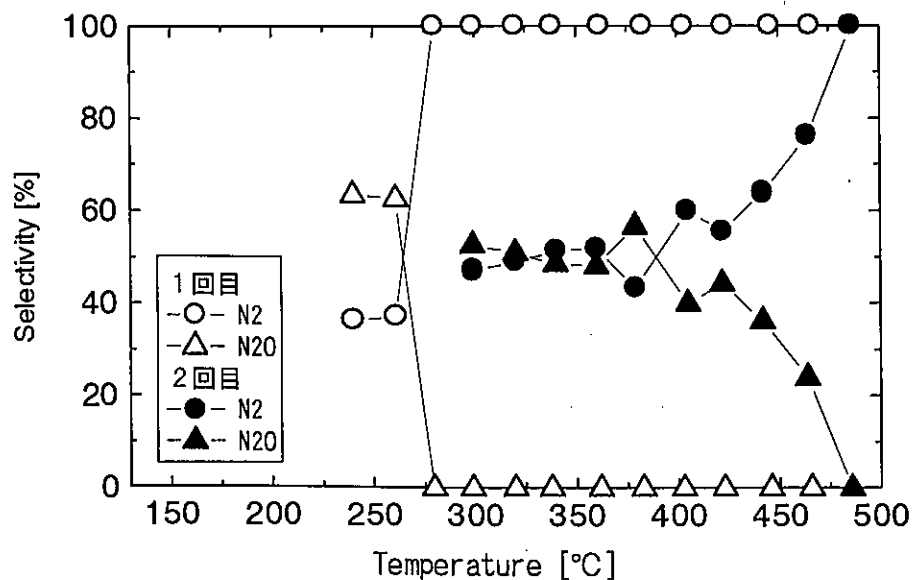
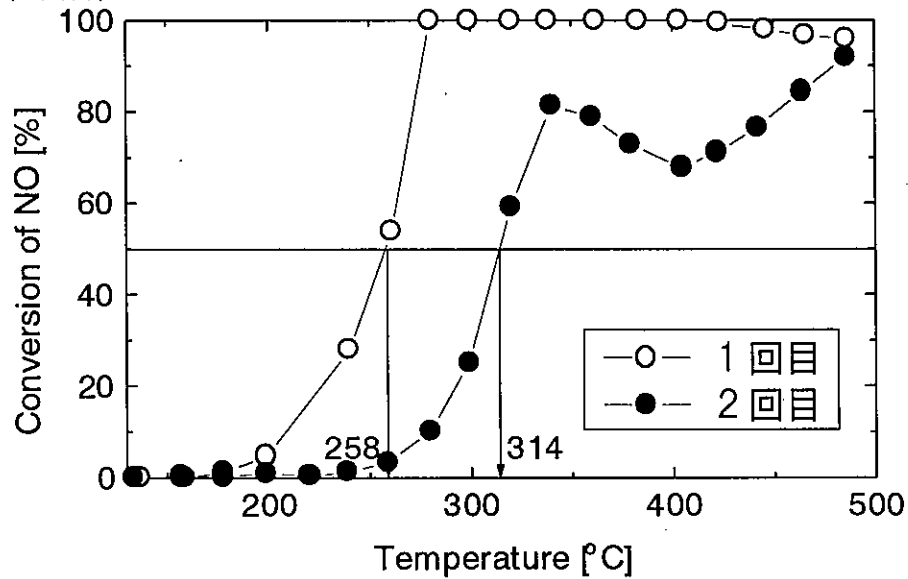
触媒活性の評価には NO から N<sub>2</sub> への転化率を用いた。また、活性の目安として 50%浄化温度 T<sub>50</sub>を用いた。50%浄化温度とは、NO 転化率が 50%に達するときの温度である。

### ●Hakodate-11

触媒重量 : 0.201 g

T<sub>50</sub> (1回目) : 258 °C

T<sub>50</sub> (2回目) : 314 °C



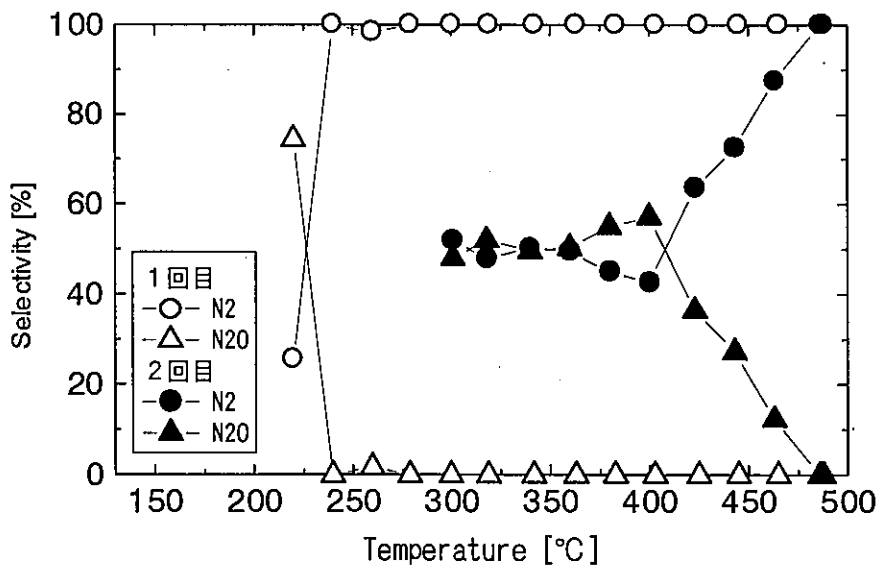
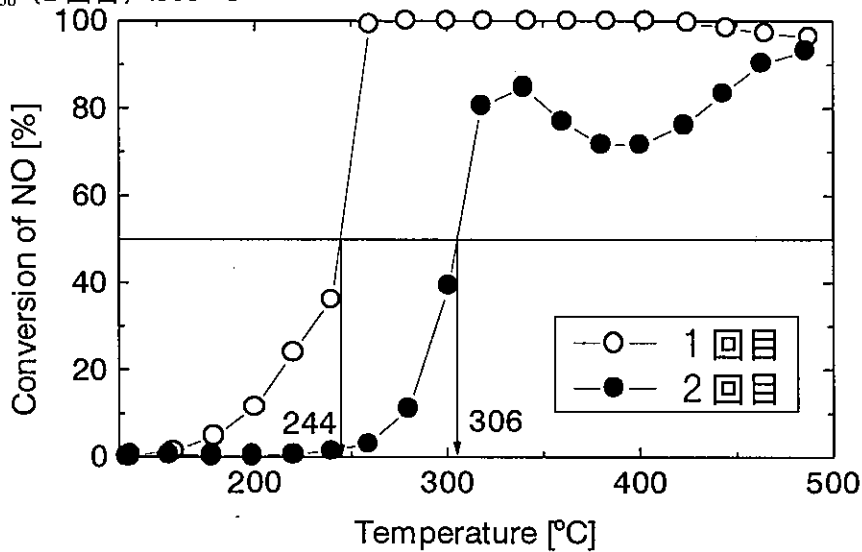
反応2回目、低温（約 280°C以下）での活性が著しく低下した。N<sub>2</sub>O が多量に生成するようになったが、440°C以上ではN<sub>2</sub>の生成量が再び多くなり、500°C近くになるとN<sub>2</sub>の選択率が100%に達した。

●Hakodate-8

触媒重量：0.205 g

T<sub>50</sub> (1回目) :244 °C

T<sub>50</sub> (2回目) :306 °C



Hakodate-8も Hadakodate-11と同様に2回目に大きく活性低下したが、1回目、2回目ともにHakodate-8の方が活性は高かった。特に、Hakodate-8の1回目はN<sub>2</sub>Oをほとんど生成しなかった。

## 貴金属担持触媒のメタン燃焼活性

(九大総理工) 関澤好史 田中芳明 江口浩一

参照触媒委員会より依頼されたPt触媒のメタン酸化活性を検討した。メタン燃焼活性は通常の固定床流通反応装置を用いて評価した。反応ガスはメタン 1 vol% 空気 99 vol%, 空間速度は $48\,000\text{ h}^{-1}$ とし、生成ガスはND-IRによりオンライン分析した。Figure 1に各種Pt触媒によるメタン酸化活性の結果を示す。低温活性はIchikawa及びNagoya-1が高く、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から燃焼が開始した。これらの触媒は似たような燃焼曲線を描きながら $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ で完全燃焼を達成した。その他の触媒は $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から燃焼が開始した。メタン転化率10%~80%の領域に於いて触媒活性に差が認められた。完全燃焼温度は $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近と比較的活性の高かった前二触媒と同じになった。メタン酸化活性の序列は主に三つに大別され、(1) Ichikawa, Nagoya-1, (2) Kitami, Hakodate-0, Kyoto, Nagoya-2, (3) Hakodate-8, Hakodate-11となった。但しNagoya-2についてはメタン転化率が温度上昇に対して減少する現象が認められ、再現性を検討中である。

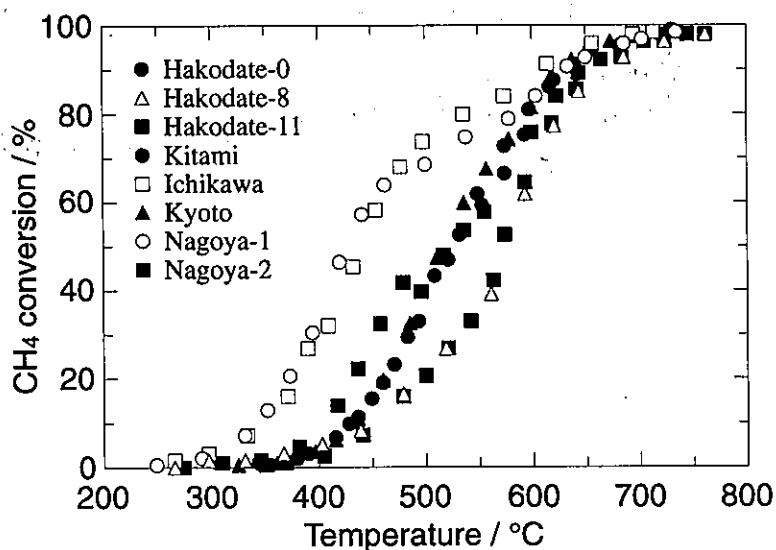


Figure 1 Catalytic oxidation of methane over supported Pt catalysts. Reaction conditions: CH<sub>4</sub>, 1 vol%; air, 99 vol%; S.V., 48 000 h<sup>-1</sup>.