

第21回参照触媒討論会資料

—ゼオライトのイオン交換（その2）および

Pt/Al₂O₃の調製（その2）—

平成12(2000)年9月18日

鳥取大学工学部

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

1. 1999年度のまとめと2000年度の計画 (鳥取大工) ○片田直伸 1
2. ICP発光分析法によるAl, Naの定量 (住友化学) ○鈴木達也 5
3. Y型ゼオライトのXRD測定結果 (触媒化成工業) ○有馬悠策 7
4. モルデナイトのXRD測定 (東工大院総理工) 野村佳広・○小松隆之 9
5. ゼオライトのイオン交換材料への窒素ガス吸着 (日本ベル) ○仲井和之・中村 薫 11
6. H型ゼオライトのSEM観察 (北陸先端大) ○近江靖則・佐野庸治 13
7. N₂吸着による細孔分布曲線の測定 (物質研) 佐藤剛一・○島田広道 16 ×
8. XPSによる触媒表面の定性・定量分析 (物質研) 佐藤剛一・○島田広道 18 ×
9. ²⁹Si NMRによるゼオライト構造の評価 (京大院工) ○竹口竜弥 20
10. IR, TPD, NMRにおけるアミン吸着による酸性質の評価 (上智大理工) 額縁育世・瀬川幸一 23 ×
11. ゼオライトの¹H MAS NMRスペクトル (丸善石油化学) ○庄司 宏 27
12. ピリジン吸着IR測定による酸性質の評価 (横国大工) ○呉 鵬 29
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 32
14. Y型ゼオライト内におけるベンゼンの結晶内および有効拡散係数の測定 (京大院工) 増田隆夫・大久保尚人 35 ×
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 38
16. クメンクラッキングによるH型ゼオライトの評価 (早大理工) ○小倉 賢・渋谷宏之・松方正彦・菊地英一 40
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 42
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(2) (岐阜大工) 多和田尚吾・○窪田好浩・杉 義弘 44
19. ピリジン類の合成 (広栄化学) ○木岡由紀代・山本幸平・小路孝幸・東尾保彦 46
20. Pd/H-モルデナイトのCH₄によるNO選択還元反応 (東京ガス) ○里川重夫・小林裕司 51

Pt/Al₂O₃

1. 参照触媒「Pt/Al₂O₃」プロジェクト — 1 wt% Pt/Al₂O₃の調製法とPt分散度 (北教大函館) ○松橋博美 53
 2. Pt/Al₂O₃触媒の細孔分布測定 (日産ズードヘミー触媒) ○菅田守保 55
 3. Pt/Al₂O₃触媒のTPR測定 (出光興産中央研究所) ○梅木 孝・稲村和浩 58
 4. EPMAによるPt/Al₂O₃触媒断面のAl・Cl・Ptの分布測定 (エヌ・イー ケムキャット) ○高木由紀夫 60
 5. Size distribution of Pt particles on Al₂O₃ (東工大資源研) ○Daling Lu・Kazunari Domen 61
 6. Pt/ALO6参照触媒のXPS、SEM-EDX測定 (北見工大) ○岡崎文保・藤井竜太・高橋大志・松村多英・八木沼公彦・多田旭男 63
 7. 放射光によるPt/Al₂O₃のEXAFS/XANES測定 (島根大総合理工) ○久保田岳志 65
 8. 種々のPt/Al₂O₃触媒へのCOおよびH₂の化学吸着量の測定 (工学院大工) ○飯田 肇・塚本祐司・五十嵐 哲 69
 9. Pt/Al₂O₃参照触媒のCO吸着法による金属分散度測定 (日本ベル) ○仲井和之・中村 薫 70
 10. CO、H₂静止吸着法によるPt表面積の測定とCO、H₂のTPD (京都工芸繊維大) ○龍野潤・竹内俊昭・飯塚泰雄 71
 11. Pt/Al₂O₃のPt分散度とCH₃-CCl₃水素化脱塩素活性 (東工大資源研) ○森 亨・富川大輔・藤下典正・森川 豊 73
 12. Pt/Al₂O₃プロジェクト触媒によるCO吸着測定並びにナフタレンの水素化反応 (埼玉大工) 伊藤耕輝・大島正明・三浦 弘 76
 13. Pt/Al₂O₃触媒上でのプロパン燃焼反応 (名大院工) ○矢澤義輝・薩摩 篤・吉田寿雄・服部 忠 78
 14. 1 wt% Pt/Al₂O₃によるエチレンの水素化 (北教大函館) ○松橋博美 80
- 資料
- Pt/Al₂O₃のH₂-O₂滴定とXRDによる分散度測定 (東工大資源研) 森 亨 82
- 種々の調製法で得られたPt/Al₂O₃触媒のキャラクターゼーション (工学院大工) 五十嵐研究室 85
- ### 付録
- 参照触媒新試料のキャラクターゼーション (鳥取大工) 片田直伸・丹羽 幹 87
- ²⁹Si MAS NMRによる新参照ゼオライト構造の評価 (京大院工) 竹口竜弥 88

ゼオライトのイオン交換

1999年度のまとめと2000年度の計画

片田直伸 (鳥取大工)

1. はじめに

参照触媒委員会では、触媒調製の標準化の一環として、ゼオライトのイオン交換を取り上げることとし、1999年度からグループスタディを開始した。題材としてYおよびモルデナイト型ゼオライトのナトリウムからプロトン型へのイオン交換を取り上げ、初年度は調製担当者がJRC-Z-Y5.3およびJRC-Z-M15 (I)を原料として自由に条件を設定して調製(イオン交換およびその後の焼成)を行い、サンプルを交換して各種キャラクタリゼーションを行った。サンプルとして参照触媒のH型(あるいは同等品)も比較対象とした。調製条件は自由としたが、モルデナイトにおいては完全なプロトン型になること、Y型においてはJRC-Z-HY-5.3にならって92%のイオン交換率を目標としたが、結果的には広く分布した。

2. 調製

調製条件を自由に選んだ結果、Y型においてはイオン交換回数およびその途中が大きく異なるサンプルが提供された。これらのサンプルはまた、調製スケール、アンモニウム塩の対アニオンの種類、アンモニウム塩の濃度—ナトリウムに対する量論比—水の量(この3つの変数のうち2つが決まれば残り1つは自動的に決まる)、イオン交換温度、時間、攪拌の有無、洗浄条件、乾燥条件、焼成条件も異なっていた。

モルデナイトにおいては基本的な操作は同じであるが、調製スケール、アンモニウム塩の対アニオンの種類、アンモニウム塩の濃度—ナトリウムに対する量論比—水の量(この3つの変数のうち2つが決まれば残り1つは自動的に決まる)、イオン交換温度、時間、攪拌の有無、洗浄条件、乾燥条件、焼成条件の異なる10種のサンプルが提供された。

3. キャラクタリゼーション

キャラクタリゼーションとして、組成(ICP, TG-DTA)、形態及び結晶構造(XRD, 窒素吸着, SEM)、メソ孔・外表面に着目したキャラクタリゼーション(XPS, 窒素吸着, SEM)、微細構造(NMR, IR)、酸性質(アンモニアTPD, IR, クメン分解, プロペンの低重合, ビフェニルのイソプロピル化, ピリジン合成)の測定を行った。

4. Y型

イオン交換回数が最も少なく(1回)、イオン交換温度が最も低く(70°C)、焼成温度が最も低い(400°C) Y4は、最も小さいイオン交換率を示し、若干の窒素を残しており、外表面は若干低Alで、結晶性(XRD強度に基づくY content)は中程度であった。メソ孔は発達せず、外表面積も小さく、結晶として残った部分の脱アルミの程度は最も低く、FAU骨格内Al特有の弱いBronsted酸性を示した。芳香族の拡散が遅いのは結晶性が比較的高く保たれてNaが多いためと考えられる。このサンプルは、骨格構造が変化せずにイオン交換率の低いHNaYの性質を代表していると考えられる。

Y2はY4の条件を全体にシビアにしたこと(高温、イオン交換の繰り返し)によってイオン交換率を高めたものにとらえることができる。このサンプルは結晶性が低く、骨格内のAl濃度は保たれ、メソ孔は持たないが広い「外表面積」を持ち、広い酸強度分布と多くのLewis酸を持ち、おそらくはその結果としてクメン分解・オレフィン重合・ピリジン合成に低い活性を示した。これらはアモルファスシリカアルミナに近い性質と言える。¹H NMR、芳香族の拡散実験およびプロペンの低重合でこのサンプルだけがマイクロポーラスらしくない性質を示したことも、この推論を支持する。このサンプルはビフェニルのアルキル化には高い活性を示した。

Y1 (JRC-Z-HY5.3と同等品)は、Y4をマイルドな条件で製造後に、一度焼成し、その後イオン交換率を高めたようなサンプルである。この途中の焼成によって、外表面積が大きくなり、整ったメソ孔が発達し、骨格内からは脱アルミによってAlが抜けて外表面に偏積し、おそらく外表面近傍により多くの強いand/or Lewis酸点を発現し、このためにクメンの分解およびプロペンの低重合に対する活性が向上したようである。市販のいわゆる「HYゼオライト」はこのような物質、つまりUSYほどではないがStabilizeされたY型であることに注意する必要がある。

Y3はY4よりかなり高温でイオン交換を行うことにより、途中焼成とは異なる機構による脱アルミをもたらしたものと思われる。なぜならY3はXRDでは高い結晶性を示した、つまりSiO₂骨格の構造は保たれていたものの、NMRによると最も脱アルミの程度が大きく、アルミナの存在が示唆され、FAU骨格内Alに起因するBronsted酸点が少なく、クメン分解活性が低かったからである。Y1つまり途中の焼成における脱アルミによるとSiとAlが同時に骨格から抜け、メソ孔が発達するとともに、外表面近くで独特な活性種を形成するのに対し、Y3つまり高温の溶液内ではAlのみが外表面に抜け、メソ孔はあまり発達せず(少しは発達する)、アルミナが生成すると説明できる。

Y5は一回目のイオン交換条件がシビアだが、途中で焼成を行ったため、Y2とY1の中間の性質を示したようである。

なお、アンモニウム源として硝酸塩と硫酸塩が用いられているが、この違いを考慮しなくても説明できることから、大きな影響はないと考えられる。

以上をまとめると、低いイオン交換温度(and/or)少ない回数によってイオン交換率を低く抑えるとFAU構造を保つことができるが、工夫なしにイオン交換を繰り返して交換率を高めると構造破壊を招く。FAU構造を保つためには(1)イオン交換温度を高くする、(2)初回交換後に途中焼成を入れる、の方法がある。両者とも脱アルミによって構造安定性を保っているのであるが、抜けたあとのメソ孔とAlの構造が異なる。後者はUSYに準じた強いBrønsted酸触媒を作ると考えられる。

しかしながら、焼成条件、イオン交換温度、回数のそれぞれの構造安定性に対する影響は不明確であり、今後検討する必要がある。また、イオン交換過程が脱アルミ後のメソ孔およびAl種の構造については、グループスタディ特有の発見が得られれば有意義である。

5. モルデナイト

最もマイルドな条件でイオン交換および焼成を行ったM7が、最も高いNa濃度、低い脱アルミの程度、狭い酸強度分布で量論に近いBrønsted酸性、標準的な触媒活性を示した。

他のサンプルは全体に条件をシビアにする(and/or)イオン交換率を高めることにより、XRDの強度には差がないもののNMRや酸性質で評価されるAlの環境に変化をもたらしたようである。すなわち、イオン交換温度(M2, M3A-D, M4, M8)、回数(M3AとBを除くすべて)、アンモニウム塩を塩化物にすること(M1, M3B, D)によって大なり小なり脱アルミが起き、XRDおよびNMRで評価された骨格内Al濃度は低下し、(Brønstedおよび全)酸量は低下して酸強度分布は広がった。このとき、塩化物の使用によって結晶形態の変化が確認された。また、同じ条件で塩化物は硝酸塩より高い脱アルミの程度を示した(M3AとB)。低温・塩化物(M1)と硝酸塩・高温(M3A, M5, M8)の場合とでは脱アルミの進行という点では似ているものの脱アルミ後の微細構造が異なるようで、低温・塩化物ではクメン分解やオレフィン重合(特に低重合の副反応であるコーク生成)に高活性な、おそらくはY1と同様な独特な活性種が形成され、逆に硝酸塩・高温ではAlのみが抜けたようである。最も高温のM5が最も高い脱アルミの程度を示した。

M8は以上のような比較においては標準的な条件で調製され、他のキャラクタリゼーションでは標準的な性質を示したのに、クメン分解活性が低く、オレフィン重合の活性が安定であった。このサンプルだけ焼成時の昇温が急であったことに着目すると、これが前述の因子とは別の影響を持つことが示唆される。

以上をまとめると、低温で硝酸塩を用い、少ないイオン交換回数を用いることで理想的な酸型モルデナイトを得ることができる。ただし、イオン交換率を100%にすることは不可能かもしれない(それに意味があるかどうかは別として)。温度を高くする(and/or)回数を増やすと脱アルミが生じる。塩化物を用いると結晶構造の部分的な溶解を招き、これが低温では強い酸点をもたらす。

今後、温度、回数、結果としてのイオン交換率、焼成条件の個別の影響を検討する必要がある。また低温・塩化物で生じる酸点の触媒反応への影響が興味深い。

6. 今後の方針

以上から、Y型においては、焼成条件、イオン交換温度、回数のそれぞれの構造安定性に対する影響、これらの条件と途中の焼成が脱アルミ後のメソ孔およびAl種の構造にもたらす影響を個別に調べられるような実験を行う。系統的に行うには数年を要すると考えられる。今年度は、「低イオン交換率」→「途中焼成」→「完全なイオン交換」の手順で条件を広くとり、その影響を調べる。そこで、前年度のY2~5の調製者が、基本的にはその条件を踏襲し、ただし4回のイオン交換を行って前2回のイオン交換の際には $[\text{NH}_4]/[\text{Na}]_0$ 比が0.9となるようにし、2回目のあとに $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下の昇温速度で 550°C まで上げる焼成を入れる、ことによってY2-2~Y5-2を調製することとした。ただし、最終焼成条件を変えると煩雑になるので、乾燥後の試料を一括して焼成した。したがって、 Y_n と Y_{n-2} ($n=2\sim 5$)は最後の方のイオン交換条件は同じで「低イオン交換率」→「途中焼成」→「完全なイオン交換」の手順をとっているかどうかの違いがあり、Y1と Y_{n-2} は同じ「低イオン交換率」→「途中焼成」→「完全なイオン交換」の手順で個々のイオン交換条件の異なるサンプルである。

また、モルデナイトにおいては温度、回数、結果としてのイオン交換率の影響を個別に調べるため、前年度の標準的なサンプルM2、特徴あるサンプルM5, 7, 8の調製者が基本的に同じ条件で、温度を 60°C と 80°C 、回数を1回と2回として調製し、 M_n ($n=2, 5, 7, 8$)と同じ方法で 60°C 1回を M_{n-21} 、 80°C 1回を M_{n-22} 、 60°C 2回を M_{n-23} 、 80°C 2回を M_{n-24} とする、こととした。ただし焼成条件は最もマイルドな 400°C を採用した。

調製条件一覧表

表1: Y型ゼオライト (原料はJRC-Z-Y5.3)

Code	ゼオライト量	NH ₄ 塩	[NH ₄] ⁺ / [Na] ₀	[NH ₄ ⁺] / mol dm ⁻³	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 ₄) ₂ SO ₄	0.9	0.46	9	60°C	1 hr	なし	減圧濾過のみ		なし			
2回目		(NH ₄) ₂ SO ₄	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 ₄) ₂ SO ₄	3	1.6	9	90°C	?	2.36 (60°Cでかける)	なし					
4回目		(NH ₄) ₂ SO ₄	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 ₄ NO ₃	28	1	100	80°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	28	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	1.5 K min ⁻¹	535°C	3 hr	air
Y2-2	10 g (5バッチ)	NH ₄ NO ₃	0.9	1	3.2	80°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	0.9	1	3.2	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	< 2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	air
3回目		NH ₄ NO ₃	28	1	100	80°C	2 hr	100	なし					
4回目		NH ₄ NO ₃	28	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	dry air
Y3	10 g	NH ₄ NO ₃	3.5	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	3.5	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	2 K min ⁻¹	550°C	6 hr	dry air
Y3-2	10 g	NH ₄ NO ₃	0.9	0.25	13	110°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	0.9	0.25	13	110°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	< 2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	air
3回目		NH ₄ NO ₃	3.5	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	なし			
4回目		NH ₄ NO ₃	3.5	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回	130°C	一晚	2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	dry air
Y4	50 g	NH ₄ NO ₃	8	1.5	20	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	N ₂
Y4-2	10 g	NH ₄ NO ₃	0.9	1.5	2.3	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	0.9	1.5	2.3	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	< 2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	air
3回目		NH ₄ NO ₃	8	1.5	50	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	なし			
4回目		NH ₄ NO ₃	8	1.5	50	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	dry air
Y5	13 g (6バッチ)	NH ₄ NO ₃	8	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	9 K min ⁻¹	540°C	3.5 hr	air
2回目		NH ₄ NO ₃	8	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	9 K min ⁻¹	540°C	3.5 hr	air
Y5-2	13 g (6バッチ)	NH ₄ NO ₃	0.9	1	3.2	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	0.9	1	3.2	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	< 2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	air
3回目		NH ₄ NO ₃	8	1.5	50	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	なし			
4回目		NH ₄ NO ₃	8	1.5	50	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	2 K min ⁻¹	550°C	3 hr	dry air

表2: モルデナイト (原料はJRC-Z-M15 (1))

Code	ゼオライト量	NH ₄ 塩	[NH ₄] ⁺ / [Na] ₀	[NH ₄ ⁺] / mol dm ⁻³	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 ₄ Cl	10	2.1	9	60°C	1 hr	10	なし					
2回目		NH ₄ Cl	10	1.9	10	60°C	1 hr	50	120°C	4hr	2.3 K min ⁻¹	550°C	1 hr	dry air
M2	10 g (5バッチ)	NH ₄ NO ₃	63	1	100	80°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	63	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	1.5 K min ⁻¹	535°C	3 hr	air
M2-21	10 g (5バッチ)	NH ₄ NO ₃	63	1	100	60°C	2 hr	100	110°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air

M2-22	10 g (5 バッチ)	NH ₄ NO ₃	63	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M2-23	10 g (5 バッチ)	NH ₄ NO ₃	63	1	100	60°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	63	1	100	60°C	2 hr	100	110°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M2-21	10 g (5 バッチ)	NH ₄ NO ₃	63	1	100	80°C	2 hr	100	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	63	1	100	80°C	2 hr	100	110°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M3A	25 g	NH ₄ NO ₃	11	0.9	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M3B	25 g	NH ₄ Cl	12	0.9	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M3C	25 g	NH ₄ NO ₃	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
3回目		NH ₄ NO ₃	4	0.3	20	80°C	24 hr	120	100°C	12 hr	?	500°C	6 hr	air
M3D	25 g	NH ₄ Cl	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
2回目		NH ₄ Cl	4	0.3	20	80°C	24 hr	10	なし					
3回目		NH ₄ 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 ₄ Cl	13	1	20	80°C	10 hr	上澄みを捨て、繰り返し						
2回目		NH ₄ Cl	13	1	20	80°C	4 hr	上澄みを捨て、繰り返し						
3回目		NH ₄ Cl	13	1	20	80°C	4 hr	上澄みを捨て、繰り返し						
4回目		NH ₄ Cl	13	1	20	80°C	4 hr	? (10-15回)	60°C×12hr + 120°C×6hr	複雑	540°C	6 hr	N ₂	
M5	10 g	NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	110°C	24 hr (静置)	数回?	室温	一晚	2 K min ⁻¹	550°C	6 hr	dry air
M5-21	10 g	NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	60°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M5-22	10 g	NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	80°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M5-23	10 g	NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	60°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	60°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M5-24	10 g	NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	80°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	なし			
2回目		NH ₄ NO ₃	7	0.25	50	80°C	24 hr (静置)	数回	室温	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M7	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	70°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	N ₂
M7-21	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	60°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M7-22	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	80°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M7-23	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	60°C	4 hr	20	100°C	一晚	なし			
2回目	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	60°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M7-24	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	80°C	4 hr	20	100°C	一晚	なし			
2回目	50 g	NH ₄ NO ₃	10	0.8	20	80°C	4 hr	20	100°C	一晚	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M8	12 g (6 バッチ)	NH ₄ NO ₃	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	9 K min ⁻¹	540°C	3.5 hr	air
M8-21	12 g (6 バッチ)	NH ₄ NO ₃	18	1	30	60°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M8-22	12 g (6 バッチ)	NH ₄ NO ₃	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M8-23	12 g (6 バッチ)	NH ₄ NO ₃	18	1	30	60°C	1 hr	7 (3回)	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	18	1	30	60°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air
M8-24	12 g (6 バッチ)	NH ₄ NO ₃	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	なし					
2回目		NH ₄ NO ₃	18	1	30	80°C	1 hr	7 (3回)	120°C	4 hr	2 K min ⁻¹	400°C	3 hr	dry air

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の定量を実施した。分析条件、及び結果を以下に示した。
一部試料について参考データとしてSiの定量結果も示した。

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した。

Al : 全てICP発光分析法により測定した。

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した。

ICP発光装置 : SHIMADZU ICPS-8000

原子吸光装置 : HITACHI Z-6100

Si定量

試料をアルカリ溶融処理後定容としICP発光分析法により測定した。

分析結果

試料コード*	Al (mmol/g)	Na (mmol/g)	交換率 (%)
Y2-2	3.79	0.12	97
Y3-2	4.00	0.11	97
Y4-2	3.67	0.27	93
Y5-2	4.41	0.19	96

参考データ

Si (mmol/g)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)
9.86	5.22
9.86	4.92
9.88	5.38
11.6	5.25

M2-21	1.82	0.018	99.0
M2-22	1.85	0.020	98.9
M2-23	1.83	0.005	99.7
M2-24	1.78	0.004	99.8
M5-21	1.81	0.087	95.2
M5-22	1.86	0.104	94.4
M5-23	1.87	0.010	99.5
M5-24	1.97	0.005	99.7
M7-21	1.98	0.075	96.2
M7-22	1.90	0.069	96.4
M7-23	1.99	0.005	99.8
M7-24	1.78	0.004	99.8
M8-21	1.78	0.039	97.8
M8-22	1.73	0.044	97.4
M8-23	1.77	<0.004	>99.8
M8-24	1.74	<0.004	>99.8

13.0	14.2
—	—
—	—
—	—
13.1	14.5
—	—
—	—
—	—
13.0	13.1
—	—
—	—
—	—
13.1	14.7
—	—
—	—
—	—

考 察

Y型、モルデナイトともに、昨年度の結果も含め下表に整理した。

Y型

試料コード	交換率(%)		イオン交換 温度(°C)
	Y _{n-2}	Y _n	
Y1 (n=1)	—	93	60、90
Y2 (n=2)	97	88	80
Y3 (n=3)	97	78	110
Y4 (n=4)	93	68	70
Y5 (n=5)	96	88	80

- ・今年度の調製方法の方が全て交換率が高かった。
- ・ $[\text{NH}_4]/[\text{Na}]$ 及び温度が交換率に影響していると考えられる。

モルデナイト

試料コード	交換率(%)				交換率(%)	
	60°C 1回	80°C 1回	60°C 2回	80°C 2回	Mn	条件
	Mn-21	Mn-22	Mn-23	Mn-24		
M2 (n=2)	99.0	98.9	99.7	99.8	>99.8	80°C 2回
M5 (n=5)	95.2	94.4	99.5	99.7	99.8	110°C 2回
M7 (n=7)	96.2	96.4	99.8	99.8	96.4	70°C 1回
M8 (n=8)	97.8	97.4	>99.8	>99.8	>99.8	80°C 2回

- ・60°Cと80°Cでは温度より回数の方が交換率に大きく影響する。
- ・両温度とも1回での交換率の差は $[\text{NH}_4]/[\text{Na}]$ と関係あると思われる。

以 上

Y 型ゼオライトの XRD 測定結果

触媒化成工業株式会社

有馬 悠策

黒田

1. 標準 Y 型の性状

サンプル名	NO23 JRC-Z-Y5.3 Na-Y	NO25 JCR-Z-HY5.3 H90-Y
外観	粉末	粉末
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	5.3	5.3
Na ₂ O (wt%)	14.0	1.1
比表面積 (m ² /g)	728	692
細孔容積 (ml/g)	0.40	0.42

2. 先生たちがイオン交換された Y 型と標準 Y 型の XRD

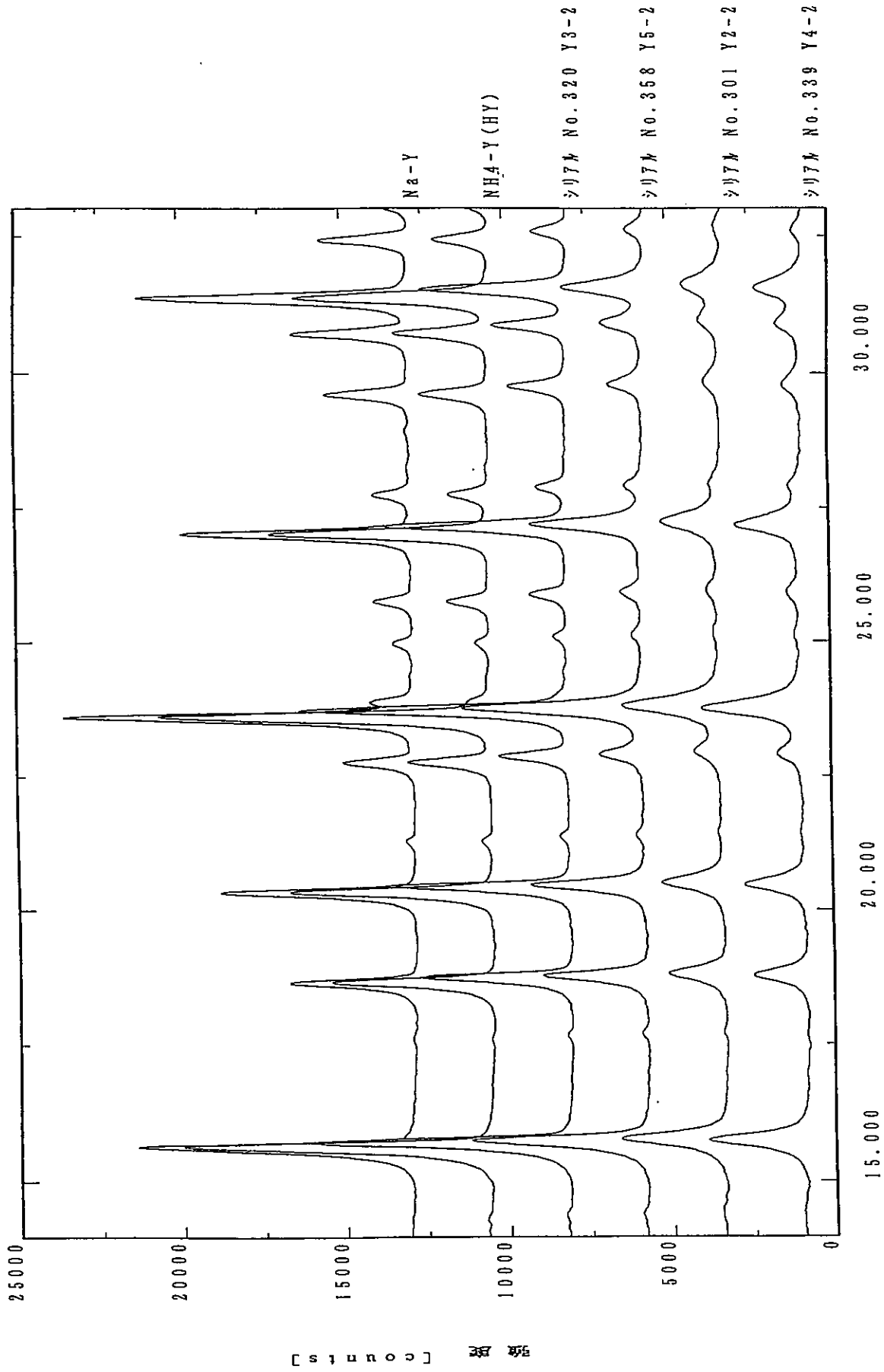
別紙

3. 各 Y 型の結晶化度

NaY での $2\theta = 15.6^\circ, 18.7^\circ, 20.3^\circ, 23.6^\circ, 27.0^\circ, 31.4^\circ$ の6点のピークハイを合計し、NaY のそれを100とした時の値は次のようになった。

サンプル名	標準 NaY	標準 HY	No320 Y3-2	No358 Y5-2	No301 Y2-2	No339 Y4-2
6点のピークの合計	44114	43293	36496	24098	12606	12774
ピークハイ比	100.0	98.1	82.7	54.6	28.6	29.0

各YのXRD



モルデナイトの XRD 測定
(東工大院理工) 野村佳広・○小松隆之

各研究者により調製された H-モルデナイトの粉末 X 線回折 (XRD) を、以下の条件で測定した。

[測定条件など]

装置：リガク RINT2400

測定条件：線源 CuK α 1 線 ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)、40 kV - 100 mA。

走査範囲 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$

走査速度 $1^\circ/\text{min}$ (ステップ幅 0.02°)

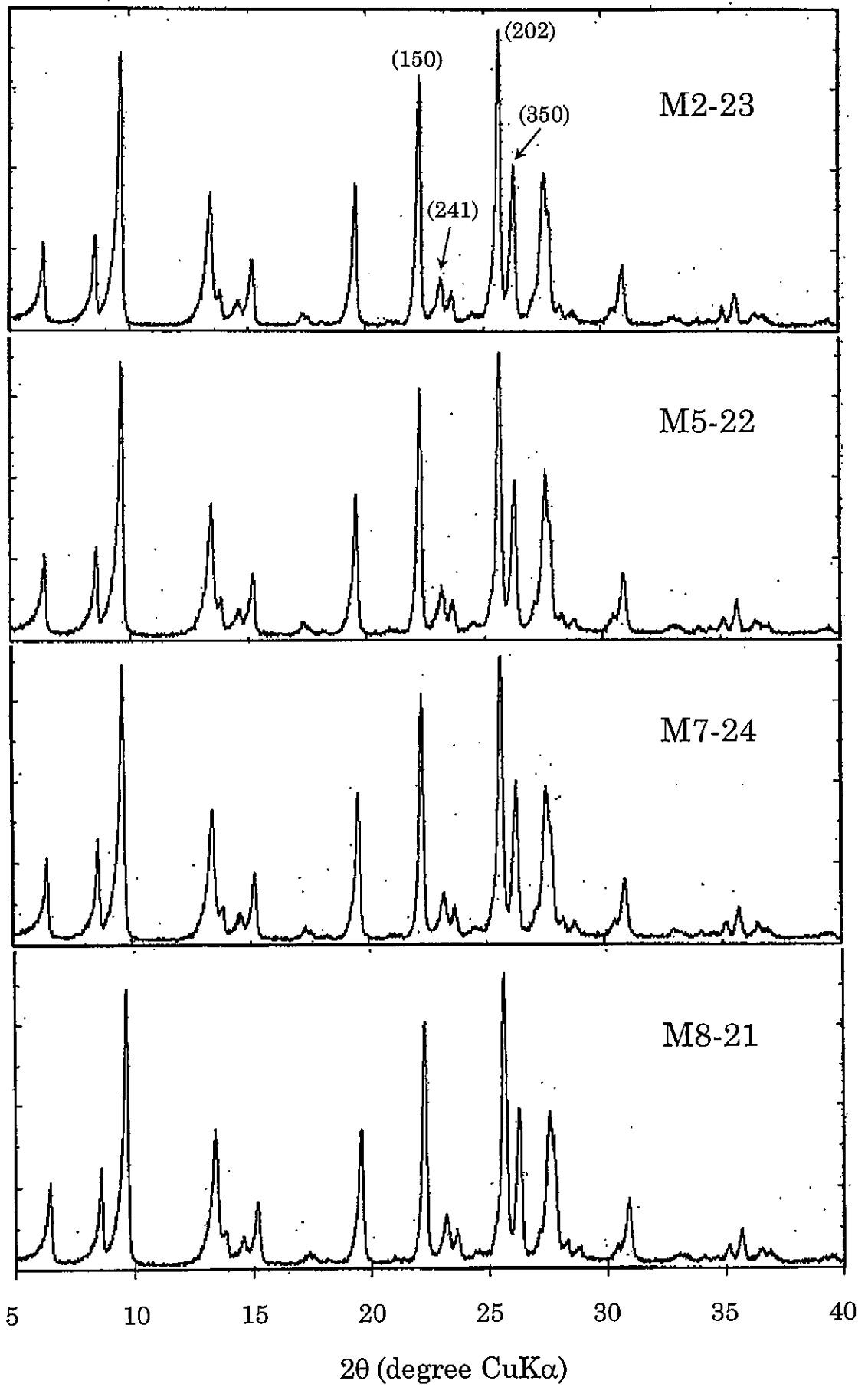
計算手法：Sonneveld 法によるバックグラウンド除去

格子定数は(150), (241), (202), (350)面の回折ピークより求めた。

[結果と考察]

各試料の XRD パターンから求めた結果を下表に示す。(150)、(241)、(202)、(350)面の回折ピーク強度の合計を、M2-21 の場合を 100 とした相対強度比で表すと、97~104 となった。結晶構造が大きく破壊されている試料は無いものと考えられる。ユニットセル体積は M5-22 において最大値 2812 \AA^3 となった。この値と比べて M2 各試料では -0.3~-2.8%、M5 では 0~-0.9%、M7 では -0.7~-2.0%、M8 では -0.8~-3.0% となった。全体的に M5 のユニットセル体積が高めであることがわかる。2%以上ユニットセル体積が減少した試料の値にアンダーラインをひいた。これら 3 つの試料では脱アルミニウムなどの構造変化が起きた可能性があるが、全体として XRD から見る限り各試料間に大きな差は無いと考えられる。次ページに、標準的なユニットセル体積を示した M2-23 と M7-24、最大値を示した M5-22、最小値を示した M8-21 の回折パターンを示す。

試料 コード	回折角度 (2θ)				ピーク 強度比	格子定数/ \AA			ユニットセル 体積/ \AA^3
	(150)面	(241)面	(202)面	(350)面		a	b	c	
M2-21	22.256	23.149	25.616	26.258	100	20.20	18.19	7.439	<u>2732</u>
M2-22	22.254	23.180	25.624	26.257	97	20.46	18.19	7.517	2797
M2-23	22.294	23.201	25.646	26.285	103	20.35	18.20	7.486	2773
M2-24	22.295	23.212	25.651	26.275	101	20.46	18.23	7.519	2805
M5-21	22.290	23.206	25.642	26.283	100	20.43	18.20	7.514	2794
M5-22	22.288	23.211	25.649	26.272	100	20.49	18.23	7.528	2812
M5-23	22.288	23.211	25.644	26.280	100	20.49	18.20	7.530	2808
M5-24	22.304	23.200	25.657	26.298	101	20.41	18.19	7.506	2787
M7-21	22.288	23.195	25.650	26.285	100	20.31	18.19	7.473	2761
M7-22	22.292	23.193	25.655	26.281	101	20.28	18.21	7.461	<u>2755</u>
M7-23	22.293	23.197	25.649	26.291	99	20.30	18.18	7.471	2758
M7-24	22.298	23.209	25.649	26.281	99	20.41	18.22	7.506	2792
M8-21	22.296	23.187	25.656	26.289	99	20.18	18.19	7.432	<u>2729</u>
M8-22	22.299	23.214	25.658	26.289	103	20.41	18.20	7.502	2787
M8-23	22.288	23.192	25.648	26.277	104	20.32	18.21	7.475	2766
M8-24	22.299	23.245	25.656	26.284	101	20.40	18.23	7.502	2789



☒ モルデナイトの XRD

ゼオライトのイオン交換材料への窒素ガス吸着

(日本ベル株式会社) ○仲井和之・中村薫

[実験]

ゼオライトのイオン交換参照触媒 20 種類の窒素ガス吸着等温線を測定した。測定に先立って、サンプルを 300°C, 4 時間真空中で焼成し、そのサンプルの重量を測定し、吸着量の算出に用いた。窒素ガス吸着等温線は、容量型全自動ガス吸着装置—BELSORP 36 (日本ベル株式会社製) を使用して液体窒素温度で行なった。相対圧 0.99 まで吸着測定を行ない、その後脱着等温線を測定した。得られた等温線に、BET 法を適用して比表面積を、t 法により細孔情報を求めた。

	Y2-2	Y3-2	Y4-2	Y5-2	M2-21
試料名称	NO.314	NO.333	NO.352	NO.371	NO.389
データ No.	000717-1	000827-4	000717-2	000725-1	000827-3
質量 (脱気後) / g	0.1884	0.0887	0.1494	0.1383	0.1542
FACTOR	0.7814	0.7423	0.7709	0.8655	0.8811
BET 法					
BET 多点法 / m ² ·g ⁻¹	772	773	1277	898	433
C 定数	8700	11985	9815	7621	16755
t 法					
外部表面積 / m ² ·g ⁻¹	11.1	51.9	17.2	10.8	21.6
細孔容積 / ml(liq.)·g ⁻¹	0.336	0.273	0.529	0.369	0.161
DH 法 (吸着側)					
細孔半径ピーク(面積) / nm	—	—	1.74	—	—
細孔半径ピーク(体積) / nm	—	—	1.74	—	—
細孔容積 / ml·g ⁻¹	0.093	0.047	0.101	0.067	0.027

	M2-22	M2-23	M2-24	M ⁵ -21	M5-22
試料名称	NO.407	NO.425	NO.443	NO.461	NO.479
データ No.	000827-1	000719-3	000721-1	000721-2	000721-3
質量 (脱気後) / g	0.1332	0.1135	0.1251	0.1237	0.1208
FACTOR	0.8769	0.8812	0.8785	0.8894	0.9285
BET 法					
BET 多点法 / m ² ·g ⁻¹	433	434	434	459	437
C 定数	46795	24023	8282	112833	12628
t 法					
外部表面積 / m ² ·g ⁻¹	21.9	25.8	24.4	25.9	25.3
細孔容積 / ml(liq.)·g ⁻¹	0.160	0.161	0.160	0.166	0.158
DH 法 (吸着側)					
細孔半径ピーク(面積) / nm	—	—	—	—	—
細孔半径ピーク(体積) / nm	—	—	—	—	—
細孔容積 / ml·g ⁻¹	0.026	0.082	0.074	0.079	0.079

M7-21

試料名称	NO.497	NO.515	NO.534	NO.553	NO.572
データ No.	000724-1	000724-2	000725-2	000727-1	000727-1
質量 (脱気後) / g	0.1416	0.1442	0.1353	0.1358	0.1219
FACTOR	0.9025	0.8836	0.8954	0.8525	0.9384
BET法					
BET 多点法 / $m^2 \cdot g^{-1}$	425	434	442	456	436
C定数	26590	13716	19091	23299	37768
t法					
外部表面積 / $m^2 \cdot g^{-1}$	23.8	24.5	18.0	25.5	24.3
細孔容積 / $ml(liq.) \cdot g^{-1}$	0.157	0.160	0.169	0.171	0.160
DH法 (吸着側)					
細孔半径ピーク(面積) / nm	—	—	—	—	—
細孔半径ピーク(体積) / nm	—	—	—	—	—
細孔容積 / $ml \cdot g^{-1}$	0.077	0.073	0.071	0.081	0.074

M8-21

試料名称	NO.591	NO.610	NO.629	NO.648	NO.667
データ No.	000727-3	000809-1	000803-2	000803-3	000807-1
質量 (脱気後) / g	0.1217	0.1077	0.1452	0.1888	0.1219
FACTOR	0.8968	0.8665	0.8957	0.9103	0.8560
BET法					
BET 多点法 / $m^2 \cdot g^{-1}$	443	451	422	407	420
C定数	15477	12915	11196	6843	16949
t法					
外部表面積 / $m^2 \cdot g^{-1}$	24.0	25.4	23.5	21.6	23.2
細孔容積 / $ml(liq.) \cdot g^{-1}$	0.164	0.166	0.155	0.150	0.153
DH法 (吸着側)					
細孔半径ピーク(面積) / nm	—	—	—	—	—
細孔半径ピーク(体積) / nm	—	—	—	—	—
細孔容積 / $ml \cdot g^{-1}$	0.073	0.078	0.073	0.062	0.070

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 (4種類: Y2-2, Y3-2, Y4-2, Y5-2)

(2) H型モルデナイト (16種類: M2-21, M2-22, M2-23, M2-24, M5-21, M5-22, M5-23, M5-24, M7-21, M7-22, M7-23, M7-24, M8-21, M8-22, M8-23, M8-24)

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、モルデナイトの形状の変化は見られなかった。



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

Y2-2 (No. 307)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

Y3-2 (No. 326)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

Y4-2 (No. 345)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

Y5-2 (No. 364)

図1 Y型ゼオライトのSEM像



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M2-21 (No. 382)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M2-22 (No. 400)



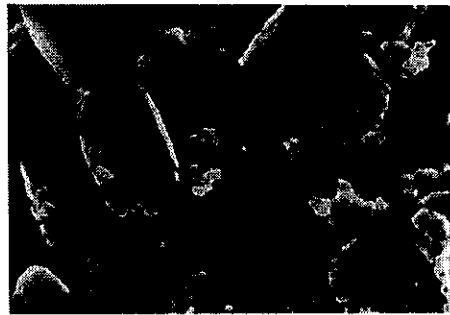
20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M2-23 (No. 418)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M2-24 (No. 436)



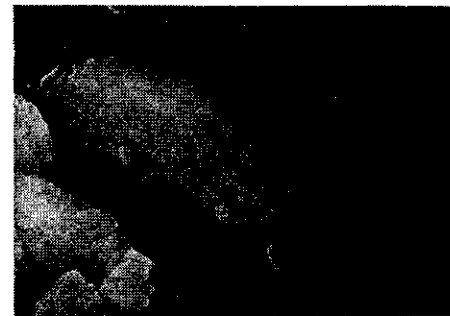
20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M5-21 (No. 454)



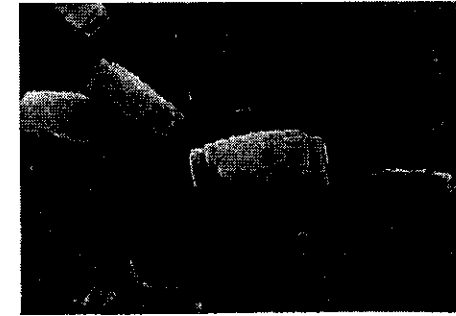
20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M5-22 (No. 472)



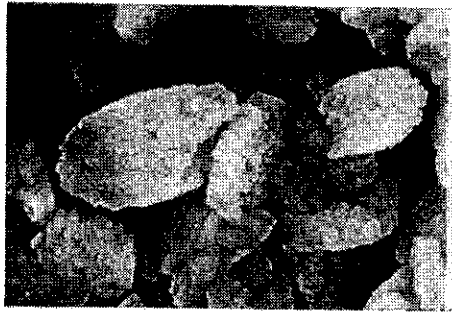
20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M5-23 (No. 490)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M5-24 (No. 508)



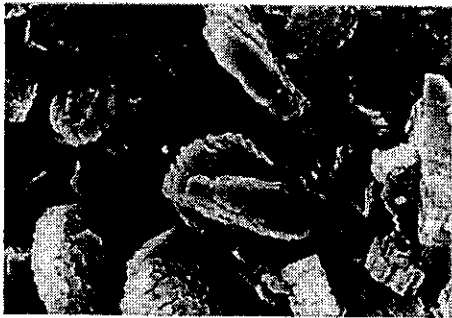
20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M7-21 (No. 527)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M7-22 (No. 546)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M7-23 (No. 565)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M7-24 (No. 584)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M8-21 (No. 603)



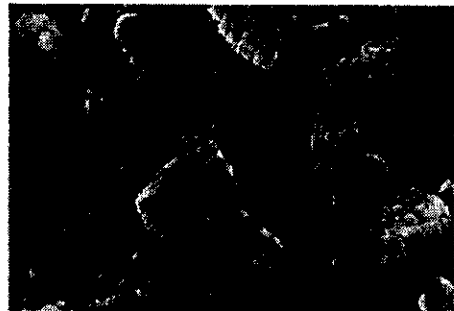
20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M8-22 (No. 622)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M8-23 (No. 641)



20.0 kV × 30.0 K 1.0 μm

M8-24 (No. 660)

図2 モルデナイトのSEM像

N₂ 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

Y 型ゼオライトはイオン交換処理や水蒸気処理によって、固有のマイクロポア以外にメソポアを形成する。ここでは N₂ 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の算出を行った。

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)

N₂ 吸着 : 液体窒素温度で測定

計算 : ASAP2010 付属ソフトウェアにて細孔分布曲線を算出。計算には脱離等温線を使用し、BJH 法で行った。併せて BET 表面積も計算した。

3. 結果

NaY の吸着等温線は、ゼオライトのようなマイクロポア物質に特有の I 型の形であり、外表面積はマイクロポア表面積に較べて圧倒的に小さい。Y2-2 および Y3-2 では、ヒステリシスループが現れた。特に Y3-2 は高 P/P₀ 側(0.5~0.9 付近) に大きなループが現れた。Y4-2、Y5-2 の等温線にはヒステリシスはほとんど存在しない。

図 1 に BJH 細孔分布曲線を示す。原料の NaY にはメソポアは存在しない。Y2-2、Y3-2 ではメソポア生成が確認された。特に、Y2-2 では 40 Å 程度のメソポアが生成したのに対し、Y3-2 は 40 Å に加えて 100 Å を中心とするメソポアの生成が確認できた。一方、Y4-2、Y5-2 ではメソポアの生成は確認できなかった。

各試料の BET 表面積を表 1 に示す。NaY に較べて Y5-2 以外は表面積が減少したが、その減少量は比較的小さかった。

測定は 1 回ないし 2 回繰り返して行ったが、試料によっては表面積の絶対値に十分な再現性が見られなかった (例えば Y2-2)。Y2-2 は約 20 % の水分を含んでおり、装置による脱気処理では十分な再現性が得られなかった可能性が考えられる。図 1 の細孔分布曲線には大きな誤差はないが、BET 表面積にはある程度の誤差が含まれると考えられる。

表 1 BET 表面積

catalyst	BET surface area (m ² /g)
NaY	750
Y2-2	679
Y3-2	695
Y4-2	695
Y5-2	793

形
子
用
は
リ
ソ
こ
は
量
ら
再
面

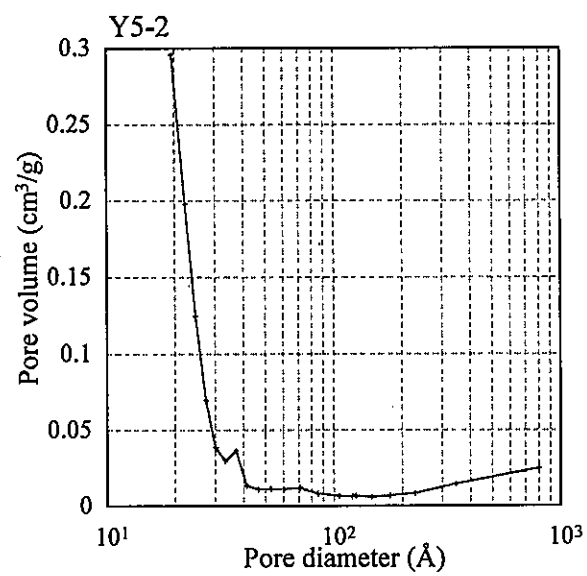
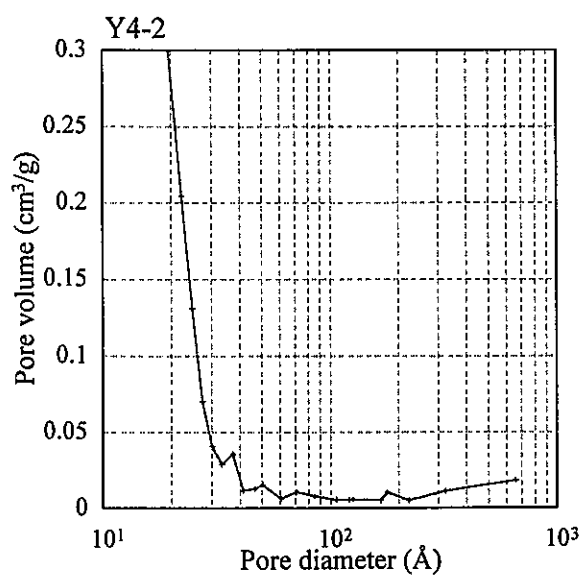
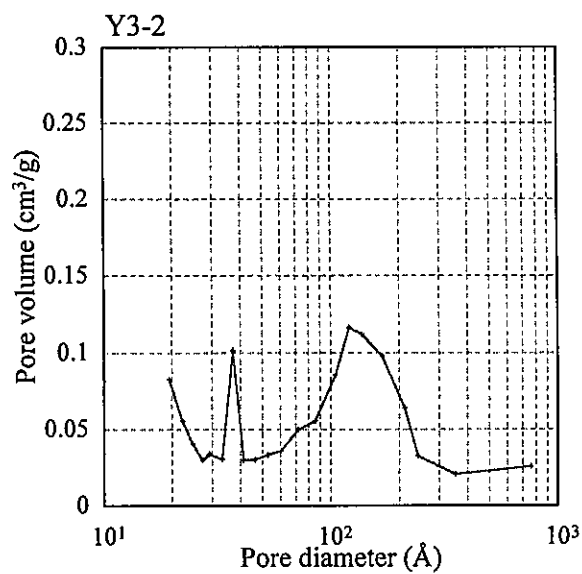
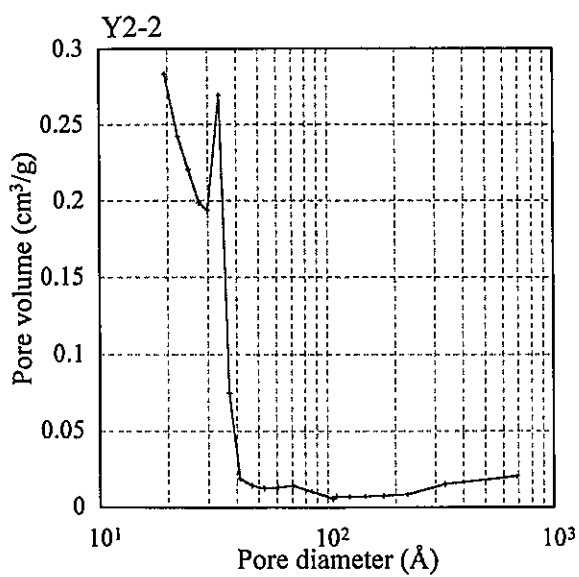
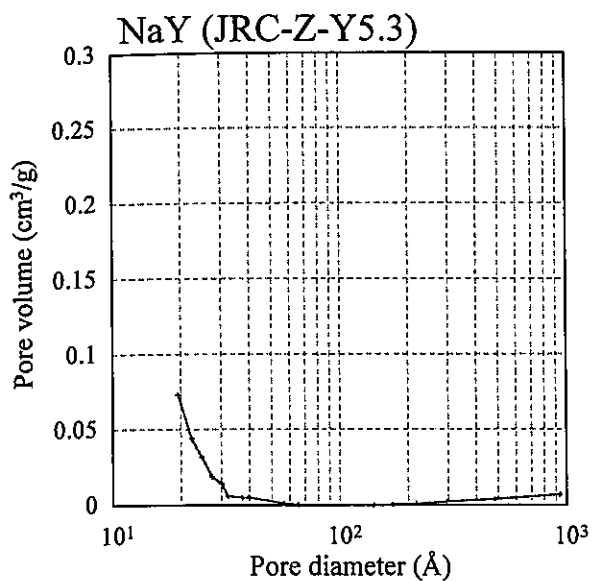


図1 細孔分布曲線 (BJH desorption $dV/d\log(D)$ pore volume)

XPSによる触媒表面の定性・定量分析

(物質研) 佐藤剛一・○島田広道

1. 内容

XPSによる触媒粒子外部表面の定性・定量分析を行った。

2. 実験

実験装置 : PHI社製 ESCA5500

使用 X 線 : MgK α 線(1253.6 eV)

測定試料 : Y型…原料 NaY と 4種類のイオン交換型。

モルデナイト…原料 NaY と 7種類のイオン交換型

試料前処理 : ϕ 10 mm 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。

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

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

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

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。

定量計算にはピーク面積を用い、装置付属のハンドブックで ASF を補正した。

3. 結果

表 1 に Y 型の分析結果を示す。Na に関してはほぼ痕跡程度であった。イオン交換型の Si/Al 比は 3.1~6.2 であり、これは原料 NaY の 2.5 から増加していることから、粒子外表面では脱 Al が起きていると推察される。ただし、試料間で脱 Al の割合は大きく異なる。イオン交換 Y 型の Al オージェパラメータは 1460.4~1460.5 eV であり、これらは筆者らの試料の測定値とも一致する¹⁾。

表 2 にモルデナイトの測定結果を示す。原料 Na 型の Si/Al 比は 5.5 だが、イオン交換後には、8.9~9.7 となり、モルデナイトでも粒子外表面から脱 Al が起きていることが分かった。ただし Y 型と異なり、試料間の値の差は少ない。

1) 佐藤ら, 第 84 回触媒討論会 A 予稿集, 3E07 (1999)

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 AIKLL	O	C	Si	Al	Na	N	Si/Al	Al/Si	Na/Si	N/Si	α (Al)
NaY	531.90	102.86	74.46	-----	265.93 -132.06	59.81	6.25	18.54	7.48	7.92	0.00	2.50	0.40	0.43	0	1460.12
Y2-2	532.50	103.23	75.18	401.74	265.63 -131.63	63.66	5.67	25.22	4.78	0.06	0.61	5.30	0.19	0.00	0.02	1460.41
Y3-2	532.40	103.11	75.22	401.88	265.81 -131.68	65.18	3.88	22.60	7.30	0.08	0.96	3.10	0.32	0.00	0.04	1460.50
Y4-2	532.53	103.28	75.17	401.52	265.59 -131.72	65.48	3.93	25.81	4.18	0.12	0.48	6.20	0.16	0.00	0.02	1460.49
Y5-2	532.56	103.29	75.26	401.72	265.55 -131.61	64.88	4.35	25.42	4.61	0.11	0.62	5.50	0.18	0.00	0.02	1460.47

表 2 モルデナイトのXPS分析結果

catalyst	peak energy (eV) (C1s= 285.0 eV)					composition (%)					ratio			Auger parameter			
	O1s	Si2p	Al2p	N1s	NaKLL AIKLL	O	C	Si	Al	Na	N	Si/Al	Al/Si	Na/Si	N/Si	α (Al)	
NaMOR	532.36	103.19	74.46	-----	266.38 -132.29	61.39	5.77	23.89	4.33	4.61	0	5.50	0.18	0.19	0	1460.35	
M2-21	532.67	103.35	74.56	403.04	----- -132.13	62.51	6.45	26.06	2.78	0	2.20	9.40	0.11	0	0.08	0.75	1460.29
M2-22	532.36	103.08	74.29	402.73	----- -132.49	61.99	6.97	26.02	2.92	0	2.09	8.90	0.11	0	0.08	0.72	1460.38
M2-23	532.43	103.12	74.34	402.78	----- -132.50	62.60	5.75	26.54	2.98	0	2.13	8.90	0.11	0	0.08	0.71	1460.44
M2-24	532.61	103.28	74.20	402.99	----- -132.33	63.75	4.82	26.46	2.86	0	2.11	9.30	0.11	0	0.08	0.76	1460.13
M5-21	532.30	103.00	74.27	402.73	266.10 -132.55	63.99	3.80	27.00	3.04	0.22	1.94	8.90	0.11	0.01	0.07	0.66	1460.42
M7-21	532.70	103.36	74.56	403.08	266.28 -132.30	63.01	5.40	26.55	2.74	0.16	2.13	9.70	0.10	0.01	0.08	0.78	1460.46
M8-21	532.36	103.06	74.32	402.71	266.00 -132.58	63.08	4.86	26.83	3.06	0.11	2.06	8.80	0.11	0.00	0.08	0.67	1460.50

(京大工) 竹口竜弥

1. 緒言

ゼオライト構造骨格の構造の解明に多核の固体高分解能 NMR は幅広く使用されており、多くの総説がまとめられている¹⁾。そのなかでも、 ^{29}Si MAS NMR は、その化学シフトより、ゼオライト骨格内に存在する Al などの Si 以外の原子分布の情報が得られるなど、ゼオライトの構造を評価する上で、重要な分析手段である。たとえば、Y 型ゼオライトについて Al が骨格外に出ていく様子は、中田らにより詳しく調べられている²⁾。本研究では、ゼオライト骨格内に取り込まれた Al 濃度を定量する目的で、 ^{29}Si MAS NMR の測定を行った。

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。

^{29}Si NMR : Single pulse, SF=53.17 MHz, PW=4.0 μs (40°), DE=200 μs , 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。また、結晶性を評価するために、測定条件はすべて同じ条件で行った。

3. 結果と考察

図 1 にイオン交換ゼオライトの NMR 測定結果をしめす。Y 型ゼオライトの場合では、いずれの触媒もピーク強度が弱くブロードで、ゼオライト骨格構造がかなり破壊されていることが示唆された。NMR のピーク面積から計算した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、ほぼ 10 で、イオン交換前の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 5.3 に比べ大幅に増加した。このことは、骨格中から脱アルミがおこり骨格構造が破壊されたことが示唆された。従って、Al は 4 配位だけでなく 6 配位のものも多く存在することが予想された。Y 型ゼオライトの触媒についてはどのサンプルも同じような傾向が示されたことより、550°C の焼成条件が影響したことが考えられる。

次に、モルデナイトの場合を比較する。昨年度の結果とは大幅に異なり、イオン交換前の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 15 に比べて、M2-21-24 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はあまり大きく変化しなかった。図 2 に示すとおり、とくに M5-21-24, M7-21-24, M8-21-24 では、ゼオライト中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は約 15 で、イオン交換の前後でほとんど変化しなかった。従って、Al はほぼ 4 配位で Si と同形置換されていることが示唆された。したがって、400°C の焼成条件が妥当であったと考えられる。

前年と比べて、NMR のピークにサンプル間で大きな差が見られなかったことより、ゼオライト骨格中からの脱アルミは、焼成条件に大きく影響されることが確認された。

文献

- 1) J. M. Thomas, J. Klinowski, *Advances in Catalysis*, **33**, 199 (1985).
- 2) 中田真一、浅岡佐知夫、瀬川幸一、日化、1985, 796.

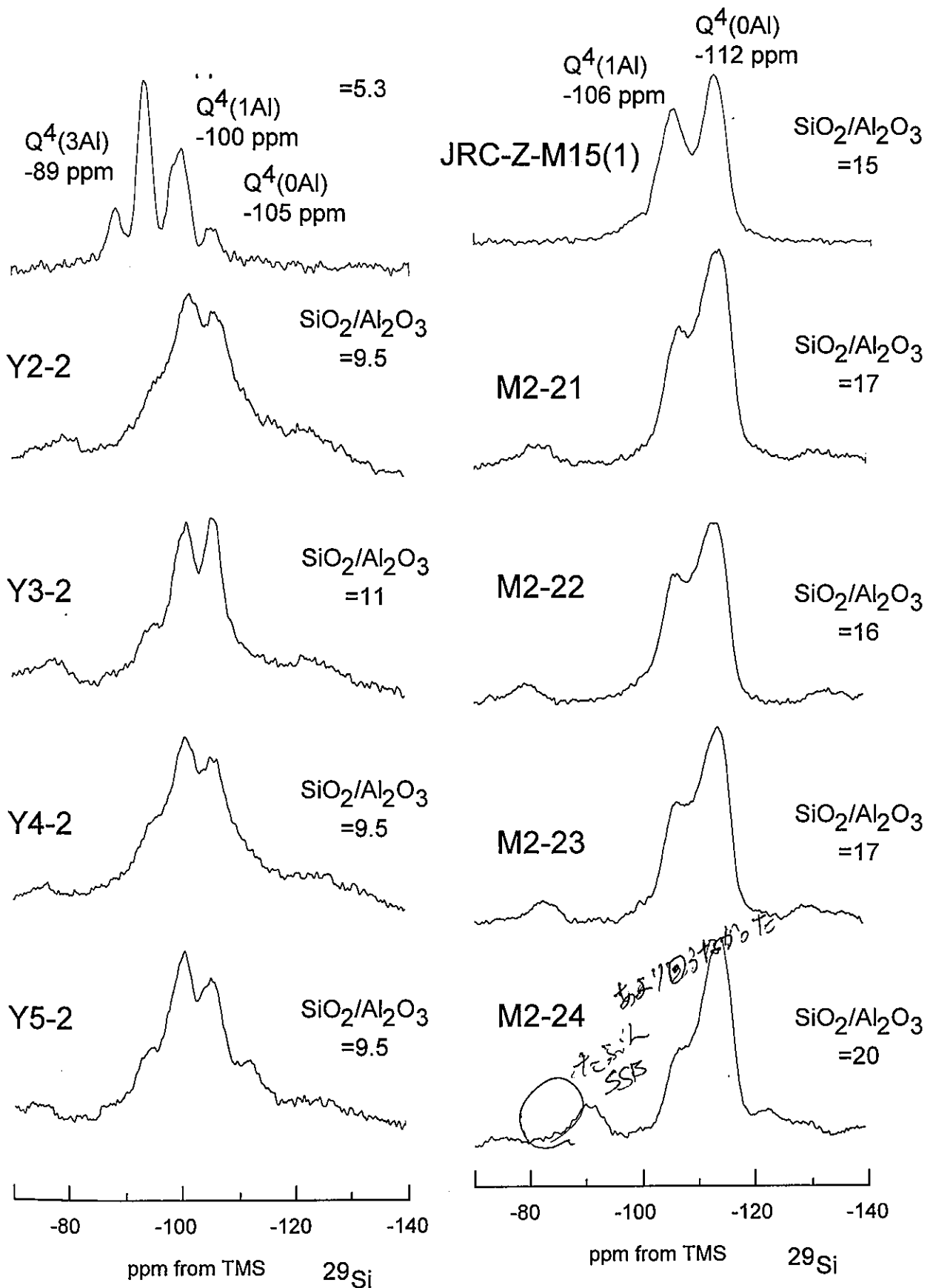


図1. イオン交換ゼオライトの ^{29}Si NMRの測定結果 (1)

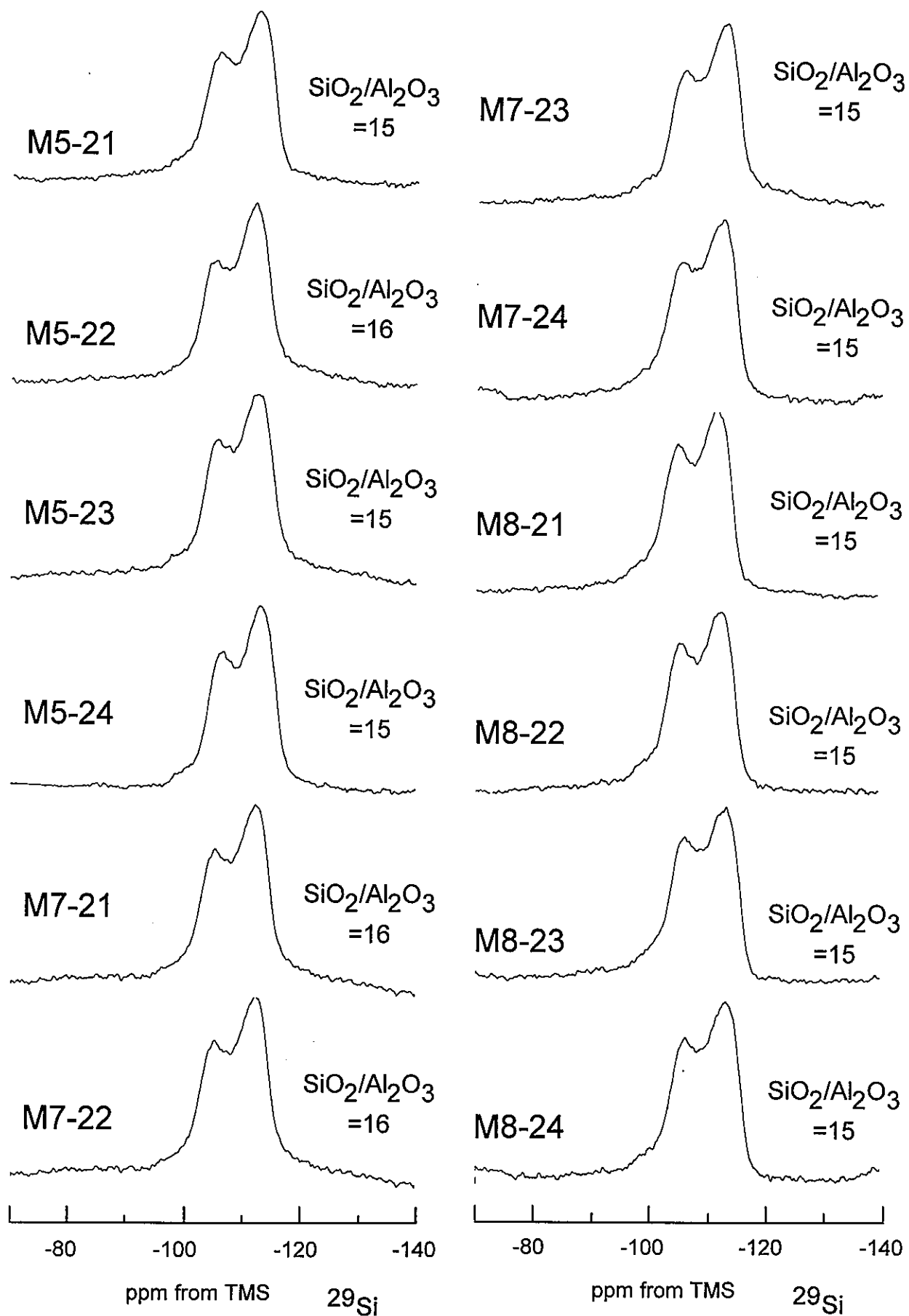


図2. イオン交換ゼオライトの ^{29}Si NMRの測定結果 (2)

IR, TPD, NMR におけるアミン吸着による酸性質の評価

(上智大・理工) 瀬川 幸一

(IR 測定)

IR スペクトルの測定は、島津製 8200PC 型フーリエ変換赤外分光光度計に KBr 板を窓板とする真空セルを用いて行なった。測定条件は以下の通りで、得られたスペクトルを Fig.1a)-d) に示した。

測定条件	測定領域	4000-1300 cm^{-1}	積算回数	400 回
	測定モード	Absorbance	波形分解能	4 cm^{-1}

サンプル 40.0 mg を量り取り、タブレット状に圧縮成型した。これを長方形に切り出し、真空セルに設置した。以下のような実験を行なった。

・ピリジン及びイソプロピルアミンの吸着

真空セルに設置したサンプルを一度排気し、酸素流通下 (7ml/min) 5Kmin⁻¹ で 723K まで昇温し前処理を行なった。同温度で系内の真空度が 5.3×10^{-2} Pa になるまで排気し、その時のスペクトルを測定し、それを吸着前のベースとした。その後、温度を 423K まで冷却し、399Pa でピリジンを系内に導入し、平衡に達するまで放置した (30 分)。イソプロピルアミンは 373K において、665Pa 導入して 30 分吸着させた。測定に先立ち、物理吸着分を除くために系内を 5.3×10^{-2} Pa になるまで排気した。ここで IR スペクトルを測定し、その後ピリジンは 423K, 523K, 623K, 723K と昇温排気しながら、各温度における IR スペクトルを測定した。尚、イソプロピルアミンは 373K, 423K, 523K と昇温排気した。この時、各温度においてスペクトルを測定する前に 30 分排気を行なった。

(MASNMR 測定)

ゼオライトの格子を形成する Si と Al 四面体の電子状態を調べるために、²⁹Si-MASNMR 及び ²⁷Al-MASNMR を測定した。装置は日本電子製 (JIM-GX270FTNMR) に固体分解能ユニットを取り付けたシステムを用いた。測定条件は、以下の通りで、得られたスペクトルを Fig.2a)-d) に示した。

測定条件	²⁹ Si-MASNMR	²⁷ Al-MASNMR
測定周波数 / MHz	59.58	78.18
積算回数 / 回	10000	100-400
外部基準物質	ポリジメチルシラン	Al ₂ (SO ₄) ₃
基準値 / ppm	-34	0
測定方法	masghd 照射付シングルパルス	masgmn シングルパルス

(TPD 測定)

日本ベル製昇温脱離装置 (TPD-1-AT) を用いて TPD 測定を行なった。吸着種として IR 同様イソプロピルアミンを用いた。サンプル 40.0mg を量り取り、以下の条件に設定したプログラムを実行し TPD 測定を行なった。前処理後、十分に排気し、定圧吸着及び TPD 測定をともに真空系で行なった。得られたスペクトルを Fig. 3 に示した。

測定条件	前処理	773K (1 時間、酸素流通下)
	定圧吸着	2.7×10^3 Pa (373K- 30 分放置後、同温で 1 時間排気)
	TPD 測定	373K~973K (系内真空)
	Mass Number	59 (isopropylamine), 16 (ammonia), 42 (propene)

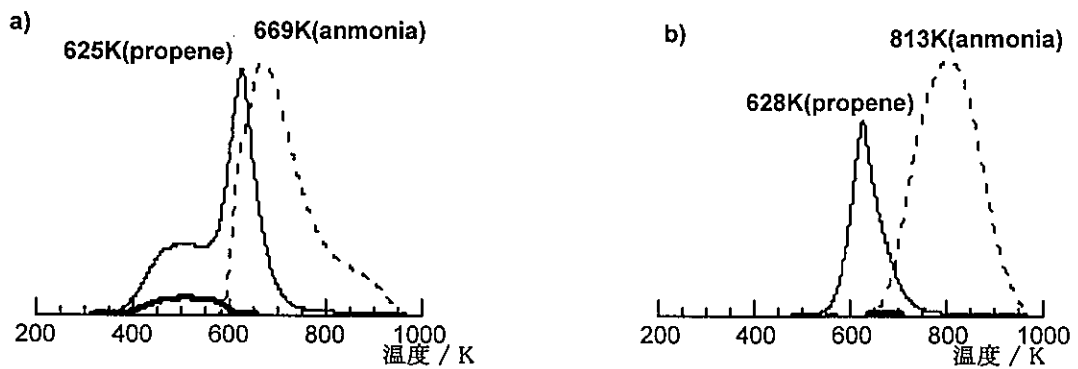


Fig. 3 isopropylamineTPD スペクトル a) Y3-2 b) M2-23

(結果)

Table1 及び Py 吸着の IR スペクトル (Fig. 1 a, b) では、Y (FAU)型は B 酸が 30%、L 酸が 70%であり、M (MOR)型は B 酸が 90%、L 酸が 10%であった。これより、M 型の酸点は大部分が B 酸点であるといえる。Fig. 1 a の Y 型では、 1542cm^{-1} に見られる BPy のピークと、 1454cm^{-1} に見られる LPy のピークが昇温とともに減少した。一方、Fig. 1 b M 型では、BPy のピークは減少するが、LPy のピークは脱水により増加している。

Isopropylamine 吸着の IR スペクトル (Fig.1 c, d) では、 1610cm^{-1} 付近に NH に非対称変角振動、 1470cm^{-1} 付近に CH 対称、非対称変角振動、及び 1380cm^{-1} 付近に CH_3 の対称変角振動に帰属されるピークが確認された。また、Fig. 2d より、M 型では 523K において 1454cm^{-1} に NH_3 のピークが現れているが、これは Fig. 3b の NH_3 昇温脱離スペクトルからも確認できる。

Fig. 2 の ^{29}MAS NMR より、Y 型は $\text{Si} / \text{Al} = 3.6$ 、M 型は $\text{Si} / \text{Al} = 7.1$ となった (Table1)。また、Y 型は 1 配位 Al, 2 配位 Al, 3 配位 Al が含まれているが、M 型は主に 1 配位 Al のみが存在することがわかる。さらに $^{27}\text{AIMAS}$ NMR のピーク面積より、Y 型は骨格外アルミが 28% に対して、M 型は 5% であった。これより、Y 型はより骨格外アルミの量が多いことが分かった。

Fig. 3 に isopropylamine を 373K で吸着させた後の TPD スペクトルを示す。Fig. 3 a) は Y 型上の TPD で、わずかに 400K-600K に isopropylamine の脱離ピークが見られる。また、M 型の方が Y 型に比べ高温に Peak Top が現れることから、M 型が Y 型より強い酸点をもつことを示している。尚、 NH_3 の脱離ピークからの全酸量の検出は現在検討中である。

Table 1 参照触媒の Si / Al 比、骨格内外の Al の分布、B 酸・L 酸比、TPD PeakTop 温度

シリアル No	種類	NMR			IR			TPD(PeakTop) ⁵⁾	
		Si / Al ¹⁾	Al _{tet} (%) ²⁾	Al _{oct} (%) ²⁾	BPy (%) ³⁾	LPy (%) ³⁾	BPy + LPy ⁴⁾ (1490cm ⁻¹)	NH ₃ (K)	Propene (K)
311(Y2-2)	FAU	—	73	27	29	71	5.46	667	625
349(Y4-2)	FAU	3.6	77	23	36	64	4.96	661	623
330(Y3-2)	FAU	3.9	64	36	42	48	5.80	669	625
368(Y5-2)	FAU	3.4	73	27	33	67	5.59	657	627
531(M7-21)	MOR	7.1	95	5	93	7	9.59	795	629
550(M7-22)	MOR	6.6	95	5	94	6	8.63	777	630
569(M7-23)	MOR	7.2	95	5	90	10	8.27	797	628
386(M2-21)	MOR	7.4	95	5	91	9	6.64	793	628
404(M2-22)	MOR	7.3	94	6	88	12	6.05	805	627
422(M2-23)	MOR	7.2	95	5	81	19	4.54	813	628

注 1)
$$Si / Al \text{ (骨格内)} = \frac{\sum_{i=1}^4 A_{Si} \text{ (nAl)}}{\sum_{i=1}^4 0.25 n \cdot A_{Si} \text{ (nAl)}}$$

A : 波形分解後のピーク面積

2) テトラヘドラル Al 及びオクタヘドラル Al のピーク面積より算出。

3)
$$B \text{ 酸、L 酸の酸量比} = \frac{[LPy]}{[BPy]} = \frac{6.0 GA_{1490}}{A_{1490} - GA_{1450}}$$

4) B 酸と L 酸の重なった 1490cm⁻¹ におけるピークの面積。

5) TPD の NH₃、及び Propene の脱離スペクトルにおけるピークトップの温度。

A = ピーク面積 C = 0.25
Basila., et al., J. Phys., Chem., 70 (1966) 1681

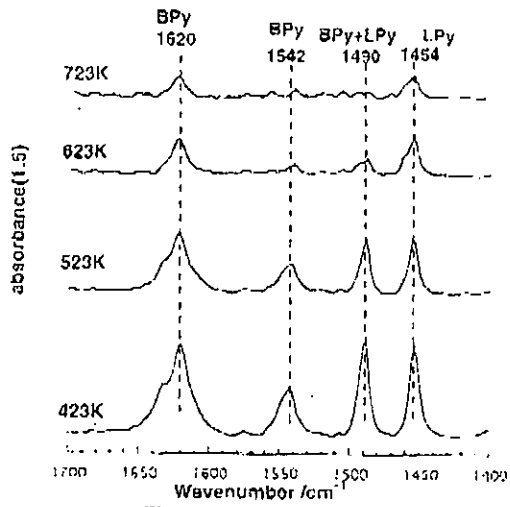


Fig.1 a) Y2-2 Pyridine 吸着

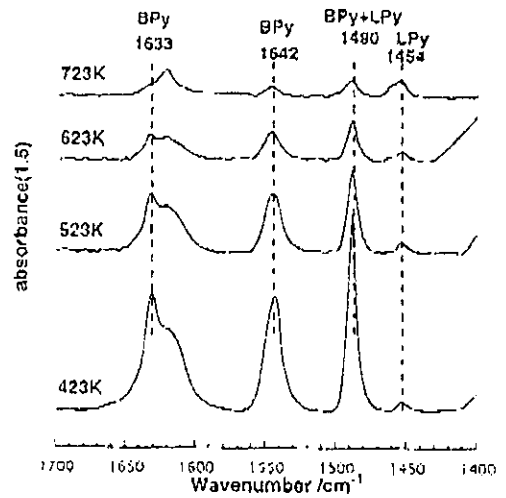


Fig.1 b) M7-22 Pyridine 吸着

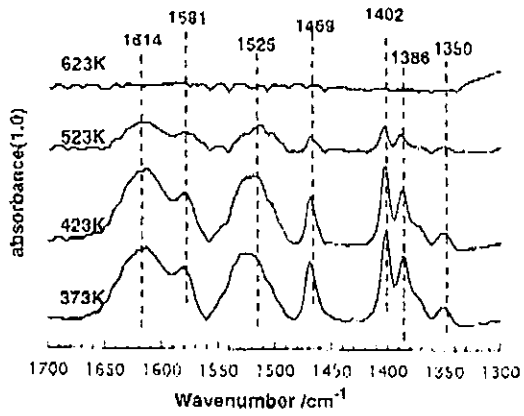


Fig.1 c) Y2-2 isopropylamine 吸着

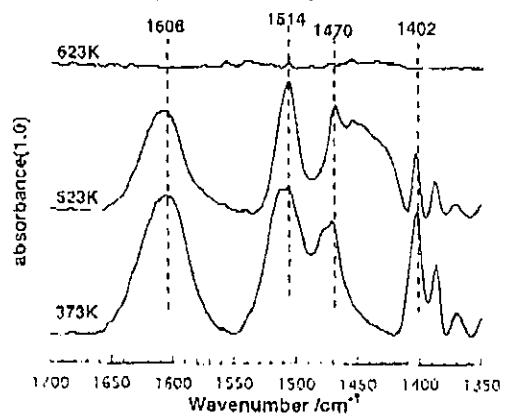
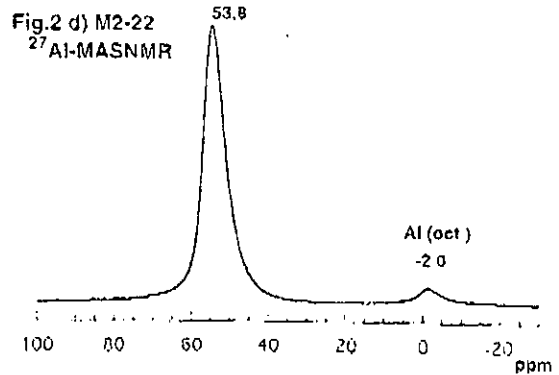
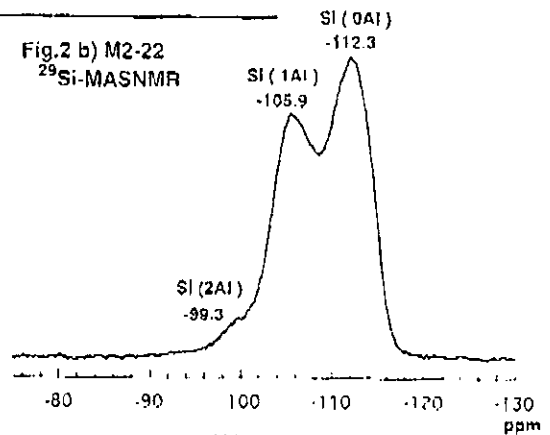
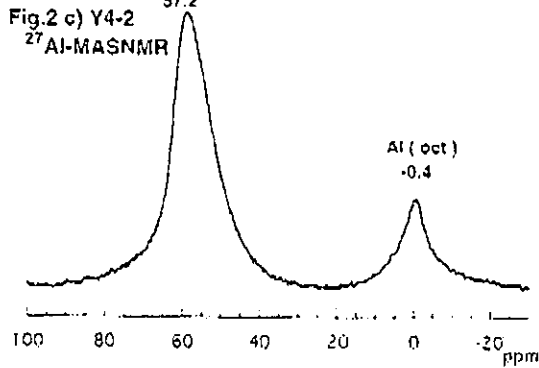
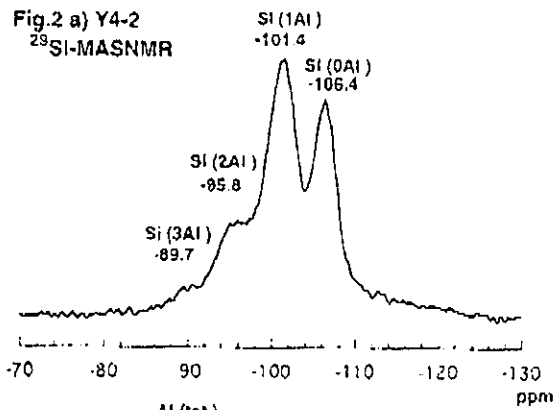


Fig.1 d) M2-23 isopropylamine 吸着



ゼオライトの¹H MAS NMRスペクトル

(丸善石油化学(株)) 庄司 宏

1. 実験

試料前処理およびNMR測定の条件は、前回の討論会データ要旨集に記載した条件と同一とした。

2. 結果と考察

Y型ゼオライトとモルデナイトの¹H MAS NMRスペクトルをそれぞれ図1, 2に示した。

2-1 Y型ゼオライト

酸性OH基に由来する約4 ppmのピーク（あるいはショルダー）および中性OH基に由来する約2 ppmのピークはいずれのスペクトルでも確認され、特に、Y2-2とY4-2はほぼ同一のスペクトルであった。

また、前回はNH₄⁺に由来する約6.7 ppmのピークが観察されたが、今回の試料ではいずれも観察されなかった。

なお、ブランクのスペクトルとの比較から、議論すべきピークがブランクでみられる幅の広いピークのピークトップ付近であるため、これらのスペクトルで詳細に議論することは難しいと思われる。

2-2 モルデナイト

モルデナイトではY型ゼオライトの場合とは異なり、酸性OH基と中性OH基に由来するピークの他にNH₄⁺に由来する大きなピークが6.7 ppmに観察された。約4 ppmのピークと6.7 ppmのピーク面積の比から、NH₄⁺は、B酸点の約30~40%を占めていた。

このことは、酸点特に強酸点の多くがNH₄⁺によって被毒されていることを示しており、酸強度あるいは触媒反応の結果を評価する際には注意が必要だと考えられる。

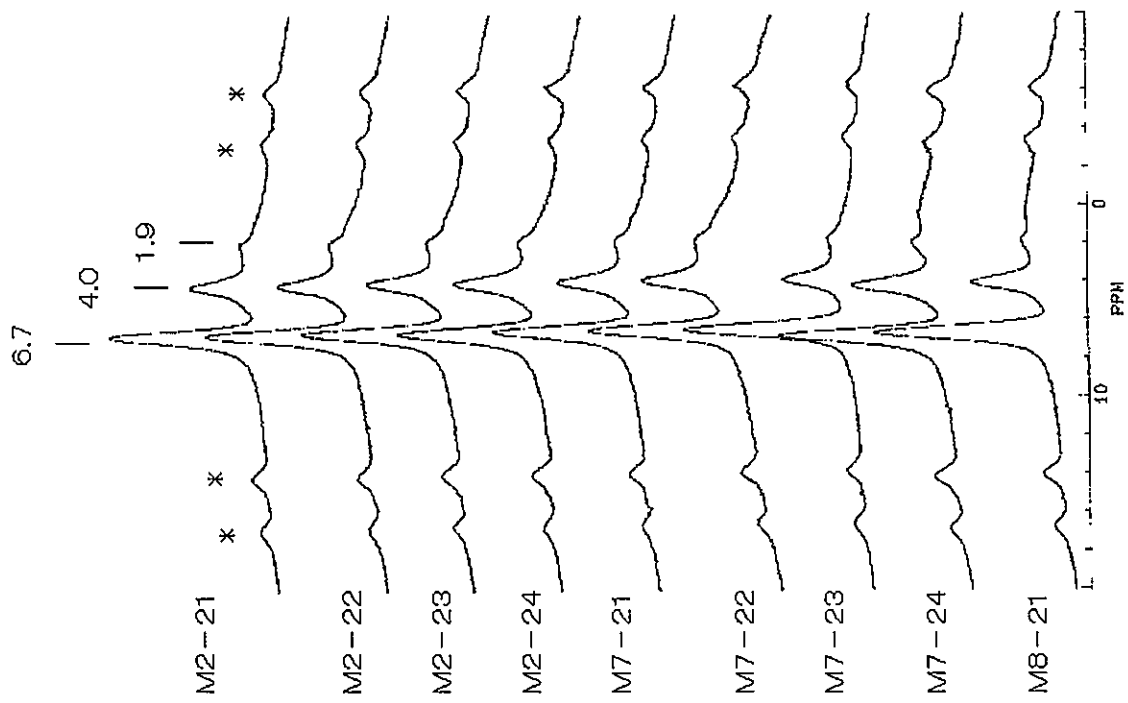


図2 モルデナイトの¹H MAS NMRスペクトル

*はスピニングサイドバンド

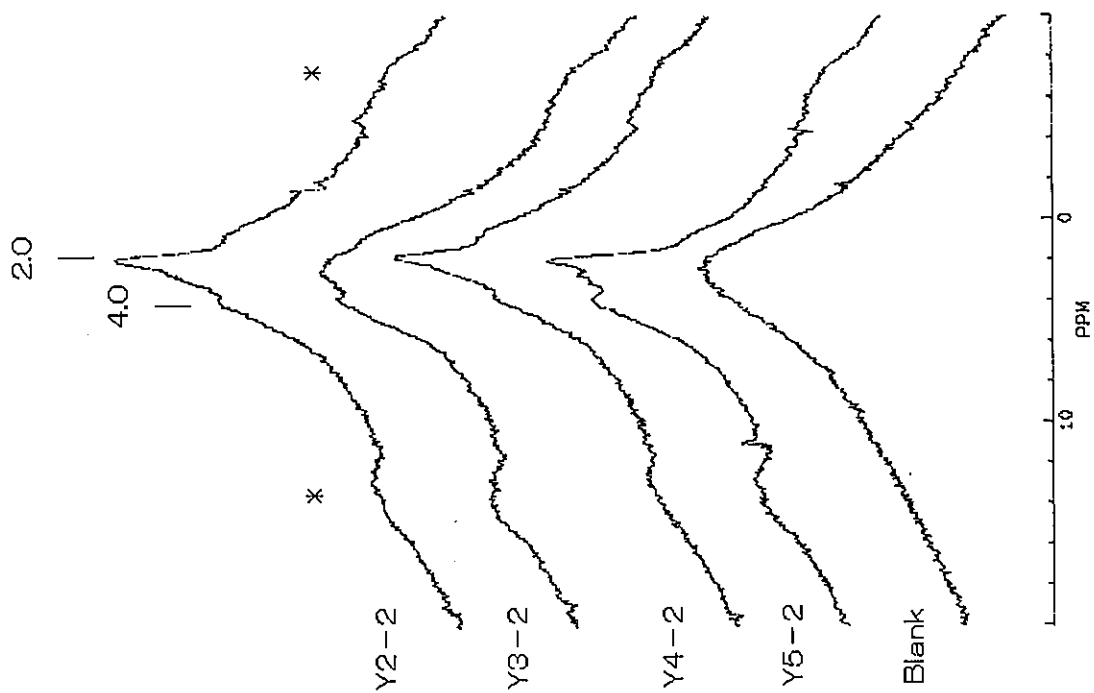


図1 Y型ゼオライトの¹H MAS NMRスペクトル

*はスピニングサイドバンド

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 (横国大工)

1. 実験方法

試料 30 mg を正確に取り、 300 kg cm^{-2} の圧力で直径 2 cm の self-supported ディスク (9.6 mg cm^{-2}) に成形した。真空ラインに接続した石英製 IR セル (KBr 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 0.5 時間かけて昇温し、同温度でさらに 1 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 0.5 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 0.5 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 cm^{-1} 付近にそれぞれ α ケージ (super cage) と β 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 cm^{-1} に外表面 SiOH 基によるバンドが観測された。

Fig. 2 にピリジン吸着後 623 K で 0.5 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 cm^{-1} に、Lewis (L) 酸点に配位したピリジンの伸縮バンドが 1454 cm^{-1} に、 1490 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。1544 と 1454 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。

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

Sample	Amount of acid sites ^a /a.u.					
	423 K		623 K		823 K	
	B	L	B	L	B	L
Y2-2	1.0	3.0	0.9	1.9	0.4	1.2
Y3-2	1.5	2.9	1.6	1.5	0.7	1.2
Y4-2	1.2	2.4	1.0	1.6	0.5	1.5
Y5-2	1.1	3.1	1.0	1.8	0.4	1.1

^aThe amounts of B and L acid sites were obtained from the intensities of the 1544 and 1454 cm^{-1} bands, respectively.

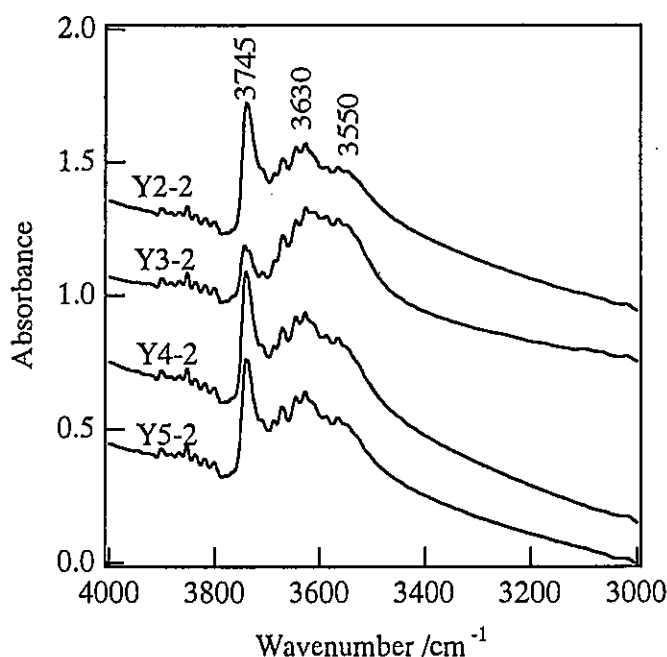


Fig. 1 IR spectra of H-Y before pyridine adsorption

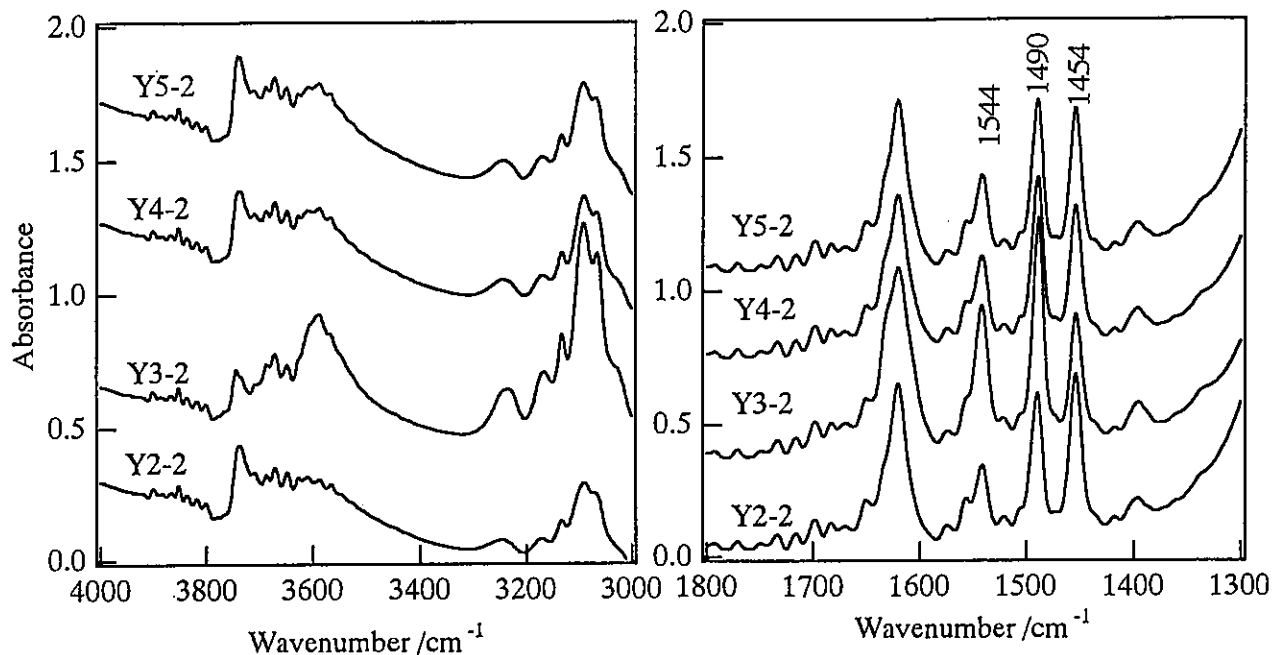


Fig. 2 IR spectra of H-Y after adsorbed pyridine was desorbed at 623 K for 0.5 h

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 と 3610 cm^{-1} のバンドはそれぞれ外表面 SiOH 基と骨格 Si(OH)Al に帰属される。

Mn-21 ($n=2, 5, 7, 8$) についてピリジン吸着測定を行った。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。

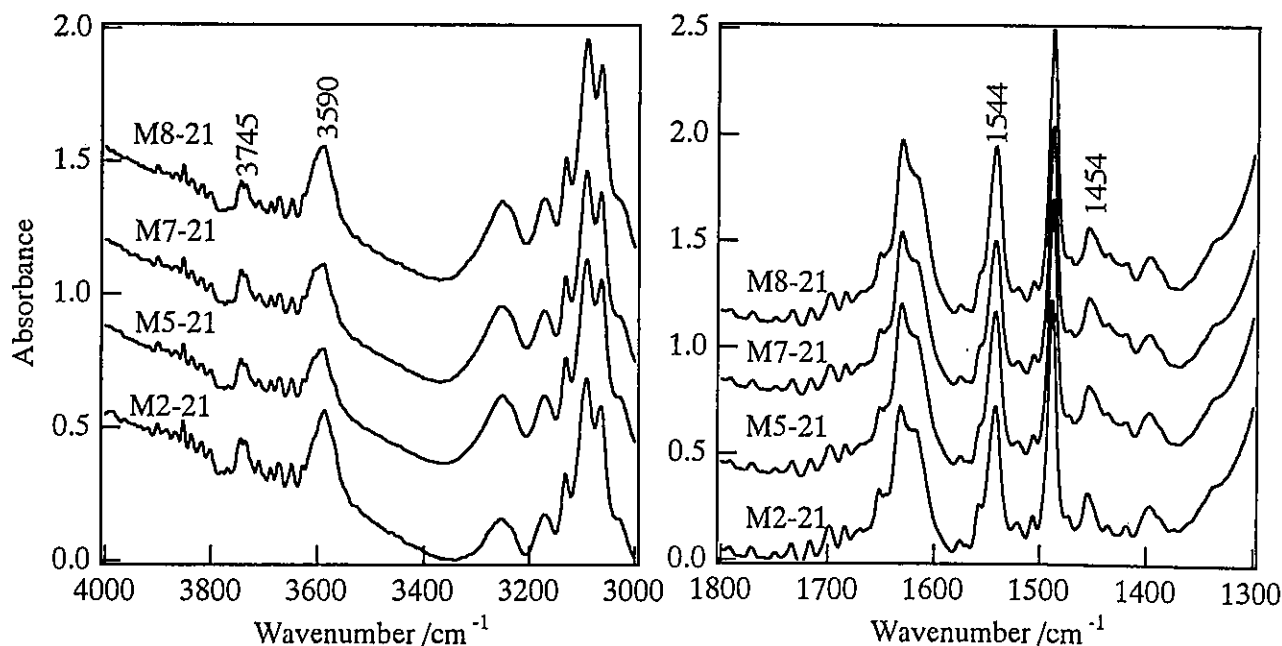


Fig. 4 IR spectra of H-MOR after adsorbed pyridine was desorbed at 623 K for 0.5 h

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

Sample	Amount of acid sites ^a /a.u.					
	423 K		623 K		823 K	
	B	L	B	L	B	L
M2-21	2.7	0.5	2.2	0.6	1.2	0.6
M5-21	2.8	0.6	2.4	0.7	1.4	0.6
M7-21	2.6	0.6	2.3	0.7	1.3	0.7
M8-21	3.1	0.6	2.6	0.6	1.6	0.6

^aThe amounts of B and L acid sites were obtained from the intensities of the 1544 and 1454 cm⁻¹ bands, respectively.

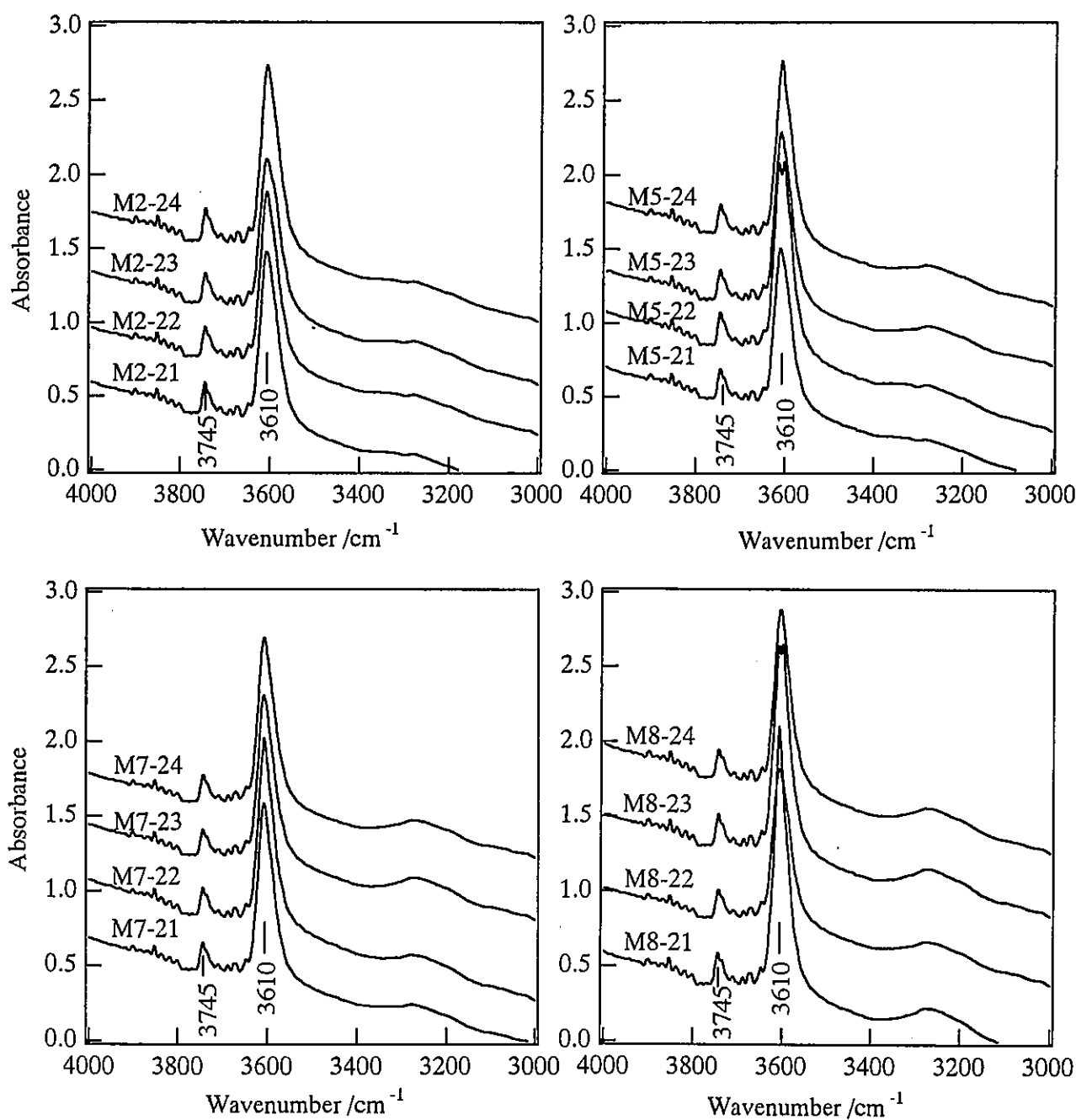


Fig. 3 IR spectra of H-MOR before pyridine adsorption

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) および JRC-ZY5.3 ゼオライトのキャラクター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 および CO の吸着で検討した。

実 験 前処理は $500\text{ }^\circ\text{C}$ 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約 200 K で CO および N_2 が 0.1 Torr 存在する状態で測定した。測定条件は、MCT 検知器、64 回積算、分解能 4 cm^{-1} 、である。

結 果 図 1 には Y, M2, M5 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。まず、Y では一番高波数にゼオライトの外表面に存在するシラノールのピークが観測され、 3641 cm^{-1} と 3565 cm^{-1} のピークはスーパーケージおよびソーダライトケージ内の酸性水酸基 (Al-OH-Si) に帰属される。ソーダライトケージの水酸基はケージ内の酸素原子と水素結合をしているため、実際には吸着サイトとして働かない。従って、スーパーケージ内の酸性水酸基のピークのみが分子の吸着によって変化する。Y2-2 では全てのピークが観測されるが、参照触媒の HY5.6 と比較すると酸性水酸基のピークが弱くなっている。他の Y の試料はいずれも酸性水酸基のピークは弱く、脱アルミしている可能性が示唆される。

モルデナイトには外表面のシラノールと 3617 cm^{-1} に酸性水酸基のピークが観測される。M2、M5、M7 のどのシリーズにおいても、バックグラウンドにおける酸性水酸基のピーク強度にかなりのバラつきが観測された。また、どの試料においても若干の extra-framework の Al に結合した水酸基 (Al-OH) に帰属されるピークが現れている (3667 cm^{-1} 付近)。

図 2 には、各試料に 200 K で 0.1 Torr の CO および N_2 を共存させ測定したスペクトルを示した。これらは分子の吸着後に測定したスペクトルから、図 1 に示した各々のバックグラウンドスペクトルを差し引いて得た。また、右側には吸着分子の振動に由来する吸収領域を、左には吸着に伴う水酸基の振動の変化があらわれる領域を示した。スペクトル中に逆ピークとして観測されている振動は、孤立した酸性水酸基のもので、これは吸着分子と水素結合を形成し、水素結合性の水酸基として 3200 cm^{-1} 付近にブロードに現れている。

Y の試料を例にとって、吸着分子のピークの帰属を行うと、 2334 cm^{-1} および 2355 cm^{-1} に観測されている NN 伸縮振動はそれぞれ、ブレンステッド酸点 (酸性水酸基) およびルイス酸点に吸着した N_2 に帰属される。一方、ブレンステッド酸点お

よびルイス酸点に吸着した CO の伸縮振動は 2177 cm^{-1} と 2177 cm^{-1} に現れている。また、 2199 cm^{-1} に弱いピークが観測されるが、このピークの帰属は現在のところ不明である。Y5-2 と Y2-2 では N_2 と CO の両者の吸着で、ルイス酸点の存在が確認された。また、Y3-2 と Y4-2 ではルイス酸点はほとんど存在しなかった。

モルデナイトでは、 N_2 と CO の吸着で、いずれもルイス酸点の存在が確認できなかった。なお、ブレンステッド酸点に吸着した CO のピークの低波数側に観測されている CO は、弱く吸着したもので、気相の排気に伴って消失した。

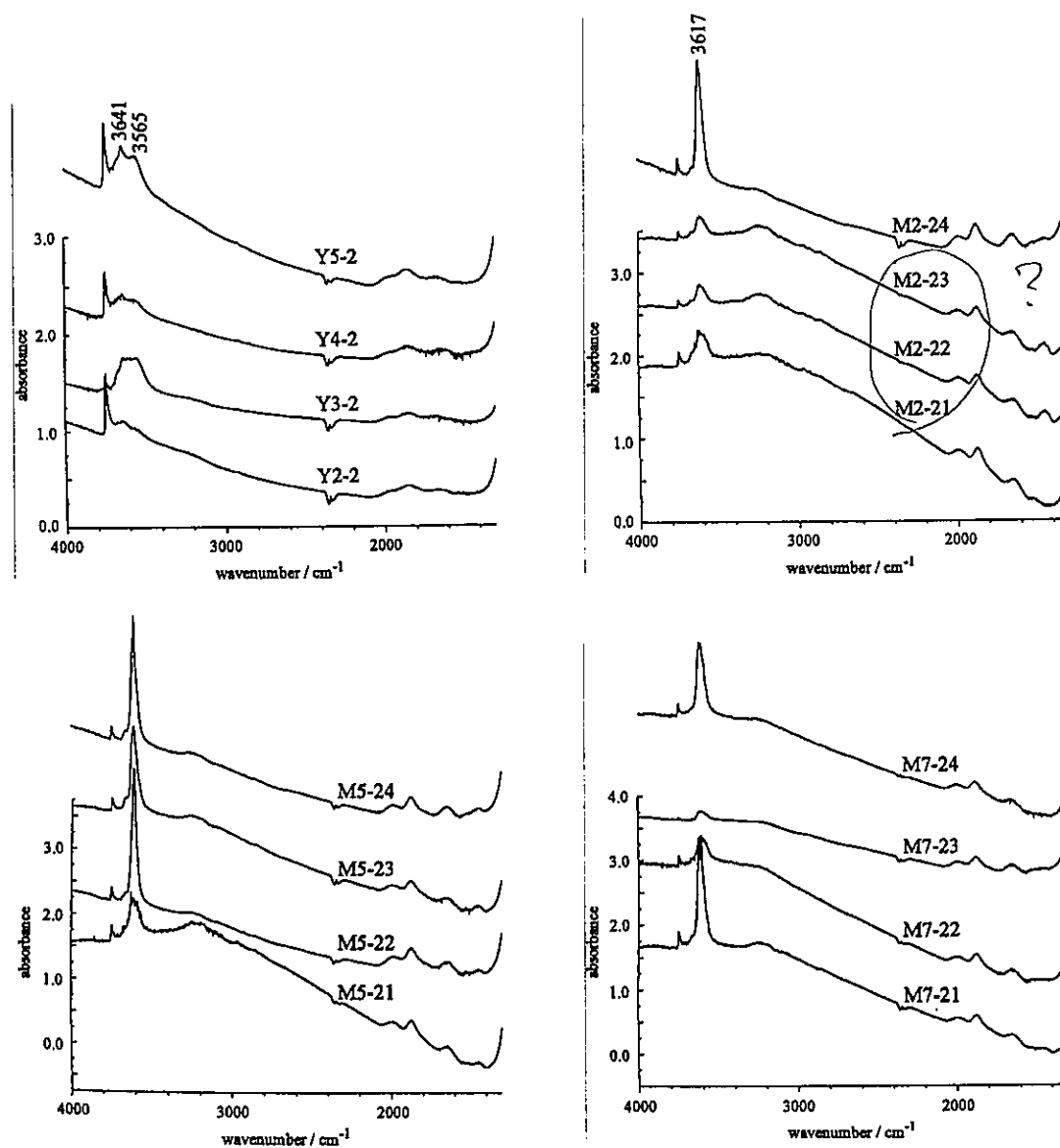


図1 各試料のバックグラウンドスペクトル

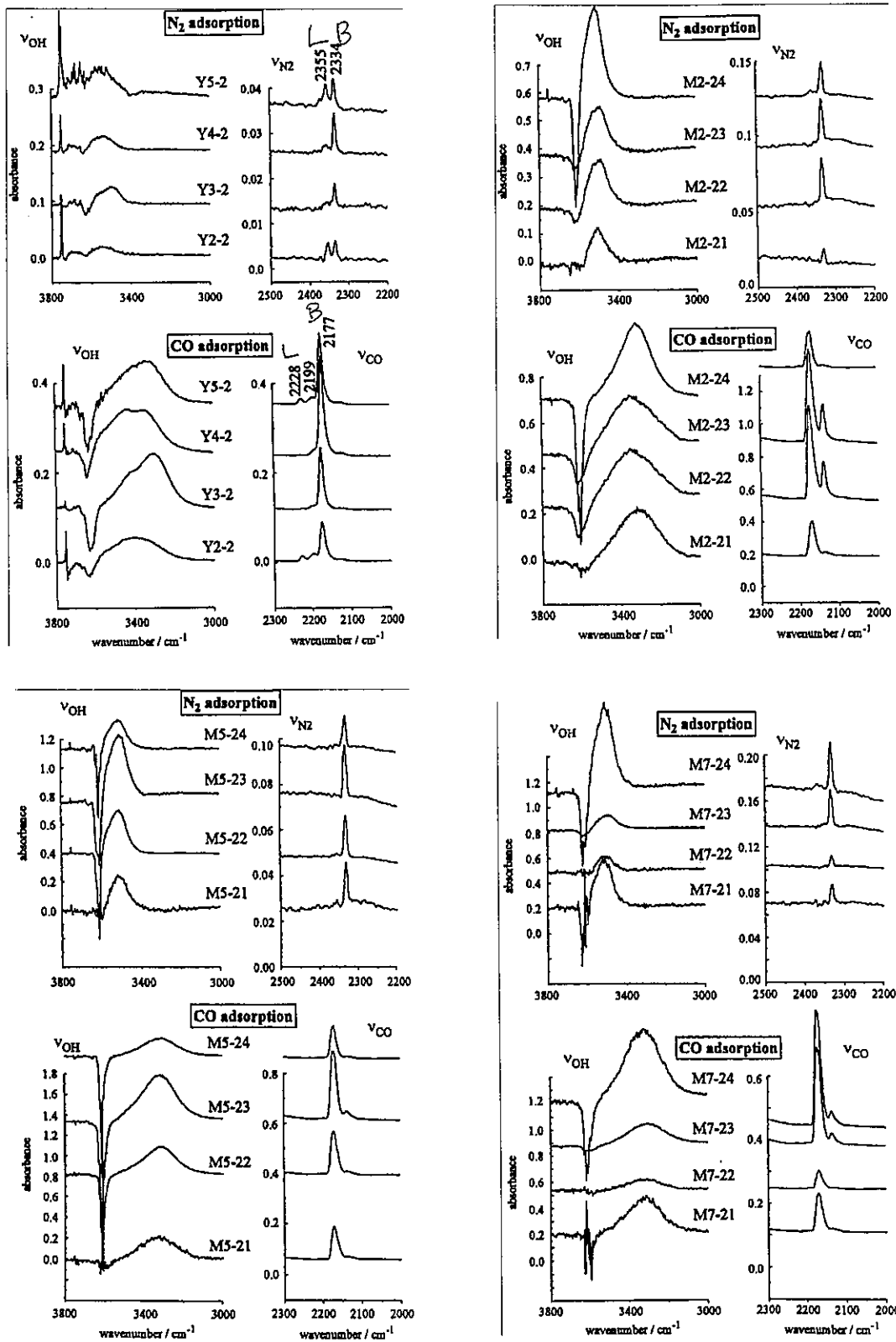


図2 N_2 および CO 吸着後のスペクトル

Y型ゼオライト内におけるベンゼンの結晶内および有効拡散係数の測定

(京大院工) 増田 隆夫, 大久保 尚人

1. 緒言

定容法を用いて、イオン交換されたゼオライト試料内におけるベンゼンの結晶内および有効拡散係数の測定を行った。その結果より、イオン交換された状態について考察を行った。

2. 実験方法

ゼオライト内におけるベンゼンの結晶内拡散係数の測定を、定容法を用いて行った。この方法は、真空系にゼオライト試料を入れておき、ベンゼンの100%蒸気を既知量導入し、吸着にともなう装置内の全圧変化を測定する。圧変化から吸着量の経時変化を計算し、その変化曲線を解析して結晶内拡散係数が求められる。吸着等温線も同時に測定する。測定条件は平衡圧力: ~1.3 kPa、温度: 100~325 °Cである。本法では、100%蒸気を使用するため系内の圧力分布を無視することができる。なお、測定温度範囲ではベンゼンが反応しないことを確認した。

3. 結果と考察

3.1 ゼオライトの二つの拡散係数

ゼオライトには(i)結晶内拡散係数と(ii)有効拡散係数の二つの拡散係数が定義される。

(i)結晶内拡散係数 D_{ad} : 吸着している分子の濃度基準 [$\text{mol} (\text{m}^3\text{-catalyst})^{-1}$] で定義された拡散係数であり、吸着している分子の mobility を表す。その値は(a)分子サイズと細孔の大きさの関係、(b)細孔内の静電場、(c)分子の吸着サイト(活性点上での滞留の影響)に影響される。(c)の影響が大きいほど拡散係数は小さくなると同時に活性化エネルギーが大きくなる。

(ii)有効拡散係数 D_{eff} : ゼオライトが接している気相本体の分子の濃度基準 [$\text{mol} (\text{m}^3\text{-gas phase})^{-1}$] で定義された拡散係数である。通常、有効拡散係数 D_{eff} は Thiele modulus など反応速度解析に便宜上用いられるが、その値はそれほど物理化学的意味を持たない。この D_{eff} 値は、結晶内拡散係数 D_{ad} に分配係数 H [$\text{mol} (\text{m}^3\text{-catalyst}) / \text{mol} (\text{m}^3\text{-gas phase})$] を乗じることにより求められる。ここで定義される分配係数 H は、吸着分子の触媒中濃度と気相濃度との比を表し、ゼオライト細孔内の濃縮効果を定量的に表す。

3.2 H11年度の結果の整理

3.2.1 モルデナイト

M5, M8を除いた他の試料 (major group: M1, M2, M3A~D, M4, M7)は結晶内拡散係数 D_{ad} の値、分配係数 H の値はほぼ同じ値を示した (Fig.1)。そのため、活性点の分布、カチオンの分布はほぼ同じと類推される。一方、M8 は活性化エネルギー E の値が major group と同じで、頻度因子 $D_{ad,0}$ が大きい (Fig.2)。これは活性点の量が少ないか、メソ細孔が発達し

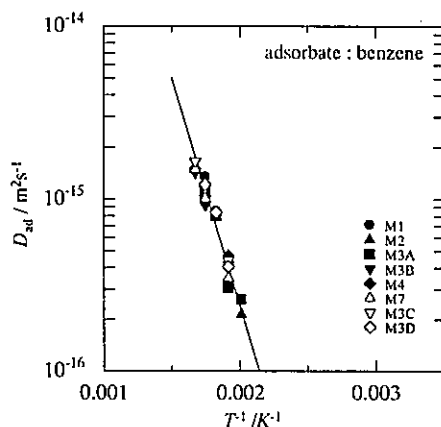


Fig.1 Benzene/モルデナイト結晶内拡散係数 D_{ad} の Arrhenius プロット

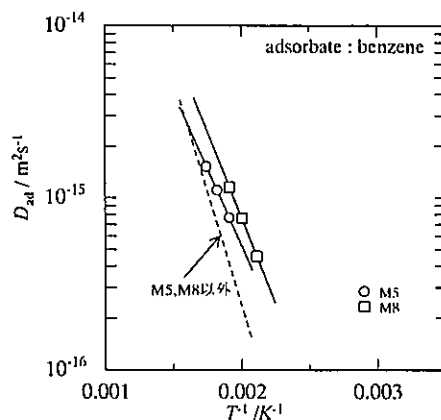


Fig.2 M5, M8結晶内拡散係数 D_{ad} の Arrhenius プロット

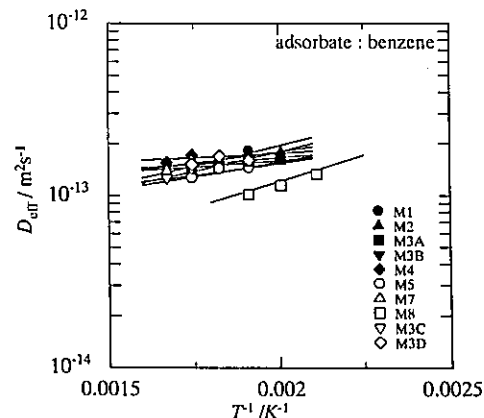


Fig.3 各温度における有効拡散係数 D_{eff}

ていることが考えられる(代表結晶サイズ大きく見積もることになる)。しかし、分配係数 H が小さく、その結果、有効拡散係数 D_{eff} が major group と同じになるため(Fig.3)、前者の理由が有力と考えられる。また M5 は活性化エネルギー E が小さいため(Fig.2)、活性点量が少なく、かつ分子との affinity が小さいこと(活性点の強度が小さい)が考えられる。そのため、分配係数 H が小さくなり、M5 の有効拡散係数 D_{eff} では他の試料より小さくなる(Fig.3)。

3.2.2 Y型ゼオライト

Y型ゼオライトの結晶内拡散係数 D_{ad} の値は試料の違いによる差が大きかった(Fig.4)。活性化エネルギー E にも大きな違いがあり、分子の吸着サイトの強度は $Y4 > Y3 > Y1$, $Y5$, $Y2$ の順と予想される。また、Y2 の吸着等温線は *Freundlich* 型で、それ以外は *Henry* 型であった。そのため、Y2 には吸着サイトの広い強度分布が予想される。

上記の結果を考慮し、本年度は Y 型について拡散係数を測定した。

3.3 H12年度の結果と考察

3.3.1 吸着等温線

Fig.5 に Y2-2, Y3-2, Y4-2, Y5-2 のベンゼン吸着等温線の一例(Y2-2 は 373K, Y3-2~Y5-2 は 523K における吸着等温線)を示す。Y3-2~Y5-2 へのベンゼンの吸着特性は全て *Henry* 型で、その吸着量はほぼ同じである。また、*Henry* 定数は Fig.6 に示すようにほぼ一本の直線で表すことができた。*Henry* 定数のパラメータを Table 1 にまとめた。詳細には吸着量の大小は $Y3-2 > Y5-2 > Y4-2 \gg Y2-2$ の順である。一方、Y2-2 の吸着等温線は昨年度と同様 *Freundlich* 型を示した。また、吸着量が他の試料と比較して小さい。

3.3.2 結晶内拡散係数

Fig.7 は各試料におけるベンゼンの結晶内拡散係数 D_{ad} の *Arrhenius* プロットを示す。また、Table 2 に *Arrhenius* 式のパラメータを示す。Fig.7の波線は昨年度のサンプル(右から Y2, Y5, Y1, Y3, Y4)であるのに対し、本年度のサンプルでは Y2-2 を除く3種についてほぼ同一の結晶内拡散係数 D_{ad} を示した。Fig.6 と 7 から Y2-2 を除く他の試料は活性点と細孔構造(メソ孔の状態)などはほぼ同じであると考えられる。一方、Y2-2 の結晶内拡散係数 D_{ad} は大きく、活性化エネルギー E は小さい。10 kJ mol⁻¹ の活性化エネルギーは、ゼオライト格子の4配位のアルミを除いた試料(高シリカ USY 相当)について測定した値(4 kJ mol⁻¹)と、他の試料(約 25 kJ mol⁻¹)との中間の値である。拡散を支配する機構が同じであれば、活性化エネルギーはほぼ同じとなることから、Y2-2 の拡散を支配する機構は他の試料とは異なることが予想される。

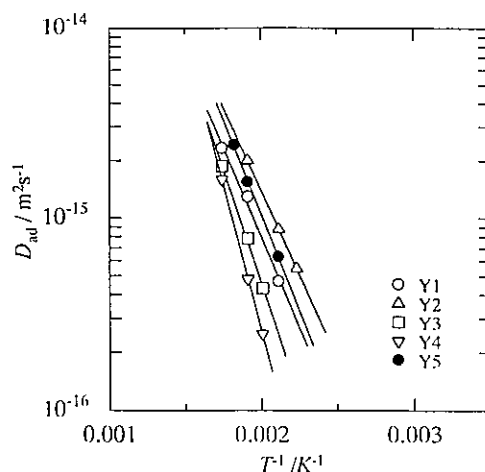


Fig.4 Benzene/Y型ゼオライト(昨年度)における結晶内拡散係数 D_{ad} の *Arrhenius* プロット

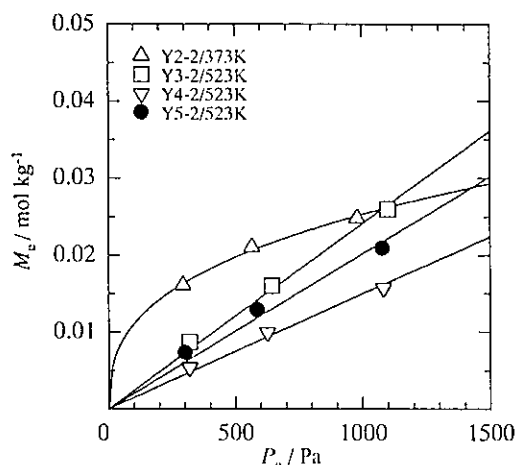


Fig.5 本年度各サンプルのベンゼン吸着等温線

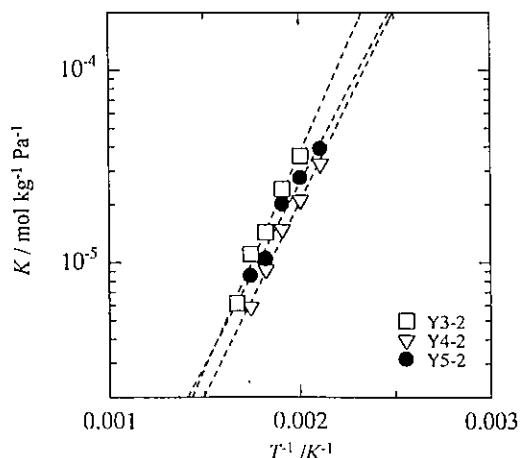


Fig.6 *Henry* 定数 K の温度依存性

Table 1

試料	頻度因子 K_0 / mol kg ⁻¹ Pa ⁻¹	吸着エンタルピー H / kJ mol ⁻¹
Y3-2	1.29E-9	42.6
Y4-2	2.02E-9	38.3
Y5-2	4.44E-9	36.0

3.3.3 有効拡散係数

有効拡散係数 D_{eff} の Arrhenius プロットを Fig.8 に示す。Fig.8 の波線は昨年度のサンプル ($T^{-1}=0.0015 \text{ [K}^{-1}\text{]}$) において、上から Y3, Y4, Y1, Y5, Y2) を示している。Y 型ゼオライトは低温部における濃縮効果が高く、有効拡散係数 D_{eff} は見かけ上、負の活性化エネルギー E を持つが、Y1~Y5 同様 Y3-2, Y4-2, Y5-2 に発現している。Y2-2 は吸着等温線が Freundlich 型であるため、Henry 型とは異なり、有効拡散係数は圧力依存性を示すため[2]、Fig.8 には圧力 1500Pa での有効拡散係数をプロットしている。Y2-2 は、結晶内拡散は速いが吸着量(分配係数 H) が小さいため、有効拡散係数 D_{eff} で Y3-2, Y4-2, Y5-2 と比較すると、結晶内拡散係数 D_{ad} ほどの差が見られない。しかしながら、Y2-2 の細孔内の拡散挙動は上 Y3-2, Y4-2, Y5-2 とはやや異なると判断される。

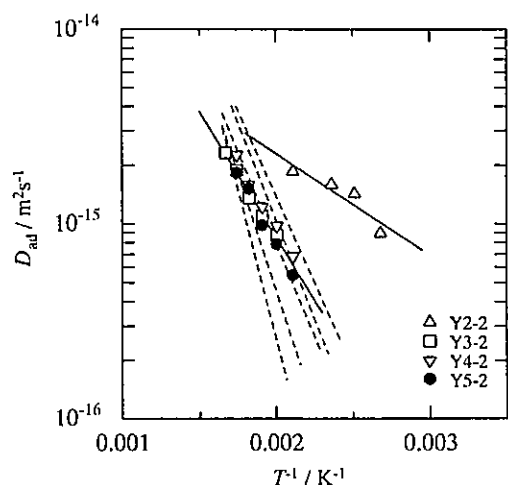


Fig.7 結晶内拡散係数の Arrhenius プロット

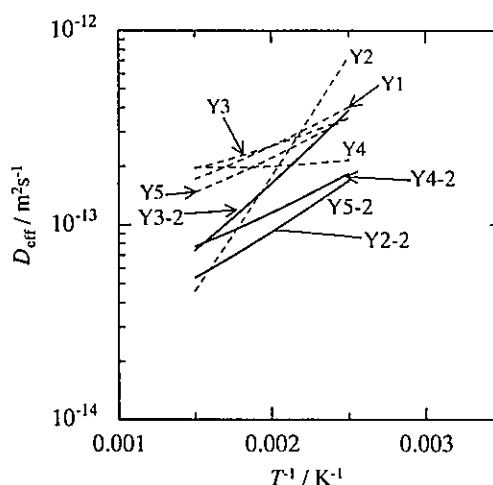


Fig.8 有効拡散係数の Arrhenius プロット

Table 2

試料	頻度因子 $D_{\text{ad},0}$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	活性化エネルギー $E / \text{kJ mol}^{-1}$
Y2-2	2.54E-14	10.0
Y3-2	3.16E-13	24.6
Y4-2	4.89E-13	25.9
Y5-2	6.14E-13	27.7

参考文献

- 1) T.Masuda, K.Fukuda, Y.Fujikata, H.Ikeda and K.Hashimoto, "Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-type Zeolite" *Chem.Eng.Sci.*, **51**, 1879-1888, (1996)
- 2) 増田隆夫 "MFI 型ゼオライトの触媒膜の応用と結晶内の拡散挙動" *触媒*, **42**, 1, (2000)

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¹⁾、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²⁾。

実験

日本ベル(株)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で液体窒素トラップを備えた真空計内で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(30 min)－脱気(30 min)を2回繰り返した。続いて0.044 mmol s⁻¹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⁻¹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に昨年度のY1および今年のY2-2～Y5-2のTPDスペクトルを示す。つまり、この図は[低イオン交換率で途中焼成-再度イオン交換]の手順で、ただし溶液濃度やイオン交換温度の異なる試料の比較である。最初のイオン交換温度は、Y1<Y4-2<Y2-2=Y5-2<Y3-2が110°Cで、アンモニウム塩の濃度はY3-2<Y1<Y2-2=Y5-2<Y4-2である。温度・濃度とも、高くなるとTPDピークがブロードになり、非晶質の生成を示唆している。Y2-2とY5-2は最初のイオン交換条件は同じで、途中焼成後のイオン交換溶液の量がY2-2では多く、その濃度はY5-2の方が高い。TPDスペクトルから見ると、Y2-2の方が非晶質化しているようである。

図2に、昨年と今年の比較、すなわち同じ温度や濃度での繰り返しや途中焼成による影響を示した。Y3とY4では繰り返しや途中焼成の影響が大きかった。

まとめると、Y型ゼオライトでは依然として溶液濃度、イオン交換温度、手順による違いが大きく見られ、個別の因子の影響は定量的にとらえられない。

2. モルデナイト

図3にモルデナイトのTPDスペクトルを示した。昨年はM7のみが量論に近い酸量を示し、他の試料は変化に富んだ酸性質を示したのに対し、今年の試料はすべてM7に近いTPDスペクトルを示した。注意すべ

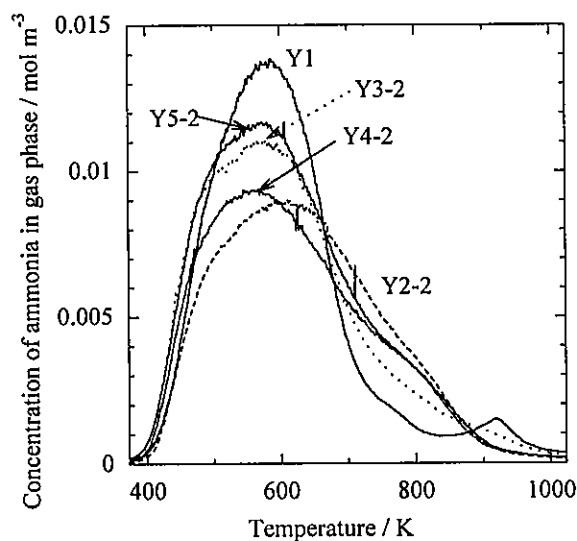


図1: 途中焼成を含んで手順で条件の異なるY型

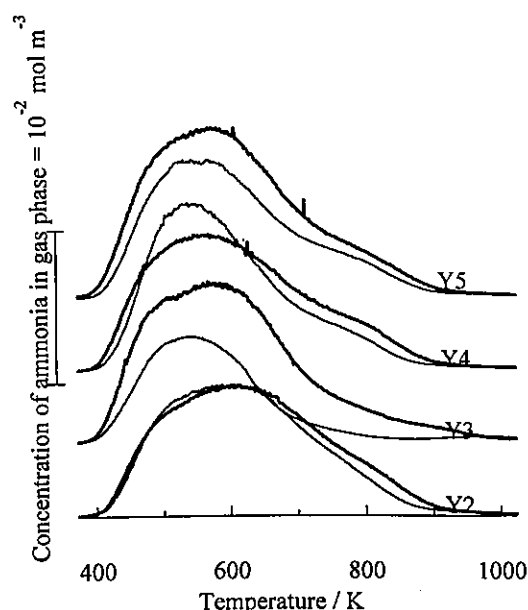


図2: 手順の異なるY型の比較(細線がY_n, 太線がY_{n-2})

きことは、昨年の試料では一般に焼成温度は500～550℃でM7だけが400℃だったのに対し、今年はすべての試料を400℃で焼成したことである。

このことから、焼成温度が400℃を超えるかどうかが決定的に重要と言える。これに対しては2つの説明が考えられる。1) 500℃程度の温度で、熱による脱Alや構造破壊が起きる。2) 400℃程度ではアンモニアが除去しきれず、Katadaらが見いだした³ように湿った大気中に放置しても破壊されないが、100%プロトン型になると破壊が起きる。さらには、昨年の結果はイオン交換の条件によってこれらの破壊が間接的に影響を受けることを示している。

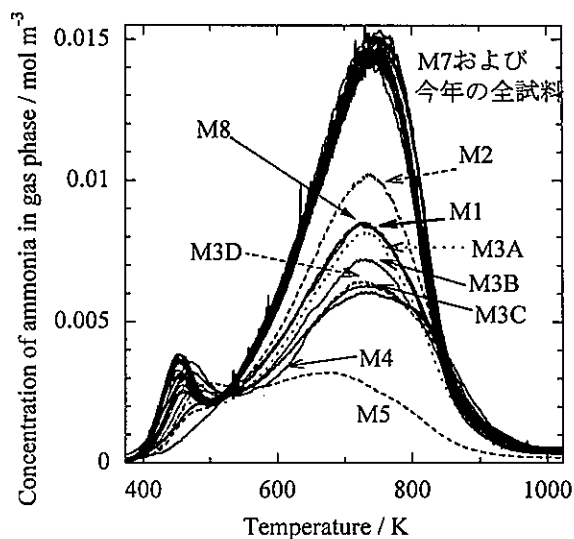


図3: モルデナイト

- 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. Katada, Y. Kageyama and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 7561 (2000).

クメンクラッキングによる H 型ゼオライトの評価 (早大理工)○小倉 賢・渋谷宏之・松方正彦・菊地英一

緒言

ゼオライトの酸点の評価法にクメンクラッキングを適用し、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を充填した。触媒量は 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)それぞれ 50 mg, 20 mg とした。反応管を電気炉にセットし、ヘリウム気流下、1.5 °C/min の昇温速度で 300 °C まで昇温し、1 時間加熱処理を行なった。反応は反応温度 250 °C, He キャリアー流速 30 cm³/min, クメンのパルス量 1.0 μl, パルス間隔 10 min でおこない、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。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、析出した炭素量をカーボンバランスから算出した。

結果

クメンクラッキング試験を行ったものの活性比較を Table 1 にまとめた。イオン交換率および Al-Na[mmol/g]で示される酸量には既に報告された値を用いた。

HM

Fig.1 にイオン交換率および酸量に対する触媒活性を示す。イオン交換率 95% のサンプルからイオン交換率の増大に従って徐々に活性が増大し、98% を越えるとほぼ一定値となることがわかる。このことは、本触媒反応による評価では「イオン交換率 100%」と考えられる範囲が 98% 以上であることを示している。一方、酸量で評価するとイオン交換率が 96% 程度であったものもほぼ「イオン交換率 100%」の範囲と考えられるのかも知れない。引き続きそのイオン交換率近辺のサンプルを用いて活性評価しているところである。また、イオン交換の方法による「イオン交換率 100%」サンプルの差違を検討している。いずれにしても、ここでのイオン交換率の算出にはアルミニウム量としてバルク量をとっており、酸点に相当する骨格内アルミニウム量、すなわち酸量との比較が必要不可欠である。

HM では特に、パルス回数に従った転化率の低下が著しかったが、転化率の減少および析出炭素量とイオン交換率などとの相関は認められなかった。

HY

HY での触媒活性評価を Fig.2 に示す。図からも明らかなおおり、イオン交換率に対する依存性はみられない。クラッキング活性がみられなかった Y2-2, Y4-2 については、報告された XRD による評価で結晶性が低いものであった。酸量に対する評価では、ある程度の酸量を超えたところから活性が発現しているようにもみえるが、いずれにしても脱アルミニウム量や結晶性の評価とも合わせて検討する必要があると思われる。また HY では HM とは異なり、パルス回数に伴う転化率の低下はそれほど大きくなく、比較的安定した活性を示した。

結言

クメンクラッキング活性の相違だけで判断するのは困難であるが、HM に関しては「イオン交換率 100%」はイオン交換率にして 98% 以上なものと評価できたように思われる。しかし、酸量に相当する骨格内のアルミニウム量による活性評価が必要不可欠である。HY については、イオン交換率による活性評価ができなかった。骨格内アルミニウム量だけでなく、結晶性や脱アルミニウムにより生じるメソ孔との関係などを明らかにすることは避けては通れない課題であると思われる。

Table Summary of catalytic activity test for cumene cracking.

Sample	Ion-exchange level/%	Al-Na/mmoll/g	Cumene conversion C deposited/mol/g-cat to benzene/%	
M2-21	99.0	1.802	13.8	3.86
M2-22	98.9	1.830	14.9	3.74
M2-23	99.7	1.825		
M2-24	99.8	1.776	15.4	2.34
M5-21	95.2	1.723	6.5	2.9
M7-21	96.2	1.905	12.2	2.77
M8-21	97.8	1.741	14.6	3.96
Y2-2	96.8	3.67	0	13.57
Y3-2	97.3	3.89	49	10.85
Y4-2	92.5	3.40	0	11.45
Y5-2	95.7	4.22	35.8	10.11

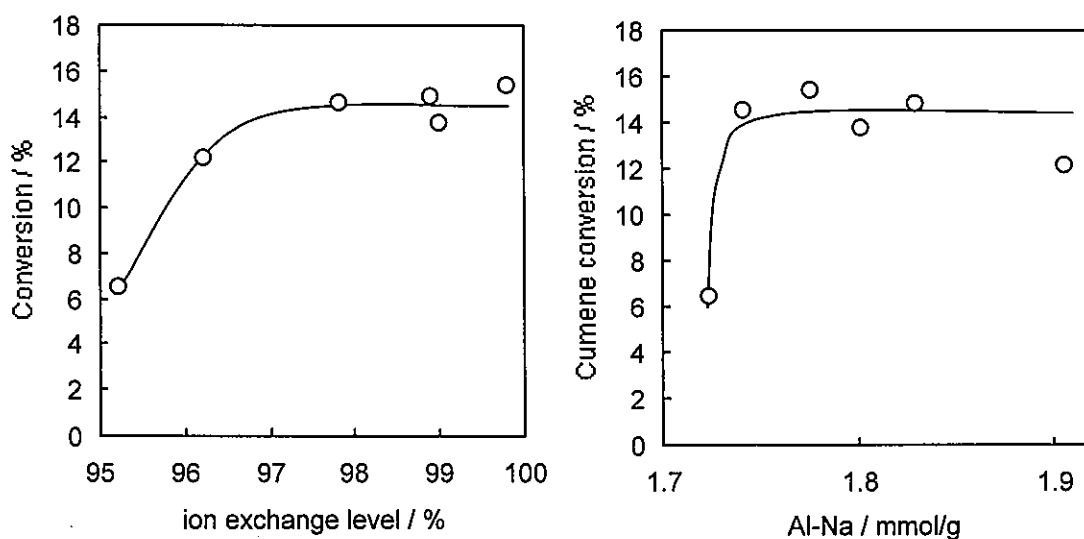


Fig. 1 Cumene cracking activities on HM samples.

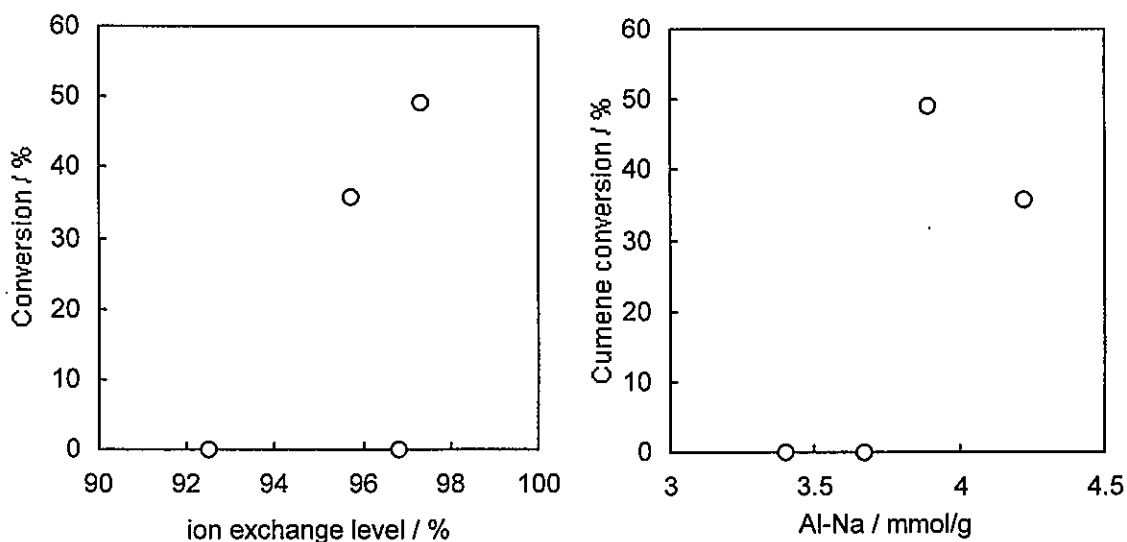


Fig. 2 Cumene cracking activities on HY samples.

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・坂口知也・多田旭男

1. 緒言

低級オレフィンの供給源は、石油精製・石油化学プロセスなどで製造されてきたが、廃プラスチックのケミカルリサイクル過程などによっても製造される可能性が強まっている。低級オレフィンの用途はいろいろあるが、その中の一つとして合成液体燃料油が考えられる。液体燃料油合成には、シリカアルミナ、H-Yゼオライト、 BPO_4 などの固体酸触媒が有効である。特に BPO_4 の重合活性は高く、重合出発原料の整数倍の炭素数分布を得る特徴を持つ。一方、H-Yゼオライトの生成物は重合ガソリンの炭素数分布に近い成分を得ることが出来る。そこで本研究は、H-Y型ゼオライト4種とH-モルデナイトの16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、各種試料(0.5 g)を空气中500℃、2h焼成し、500℃、1h排気焼成を行なった。反応ガスにプロペン(600 Torr)を用い、反応温度は200℃で行った。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℃)で捕集し、反応後はトラップ温度を-190℃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 μm) 40 ~ 250℃、5℃/minの条件で分析した。

3. 結果

図1に各種H-Y型ゼオライトの重合反応の活性を示す。重合活性の序列は反応時間が1200分のとき、Y3-2 > Y2-2, Y4-2 > Y5-2の順となった。Y2は、昨年に比べて活性が向上した。480分反応が経過すると、どの試料もほとんど活性は失ってしまうが、Y2-2は1200分反応経過後も活性を示した。反応後の触媒の色はY3-2では濃い茶色を呈したが、それ以外の試料は黄土色であった。また長時間活性が持続したY2-2の触媒の色は薄い黄土色であった。したがって触媒表面上に炭素が析出していると考えられ、活性の低下はそれが原因と推測される。

図2に生成物の炭素数分布を示す。生成物の炭素数分布は C_4 から C_{15} まで幅広く生成している。

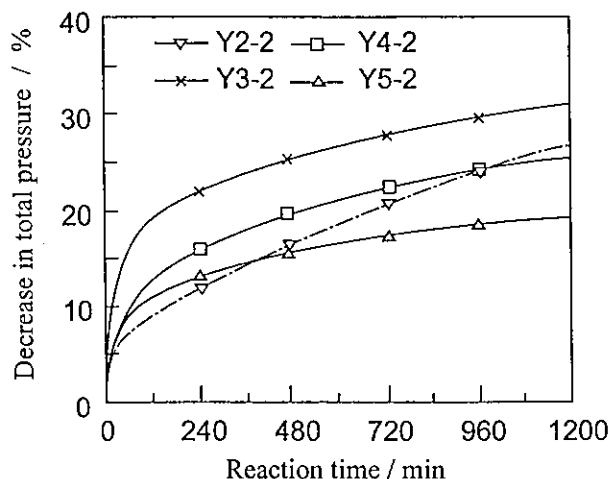


図1 各種H-Y型ゼオライトのプロペン低重合活性

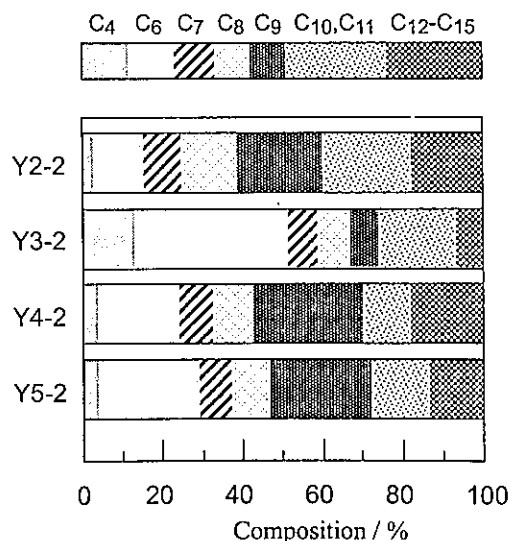


図2 各種H-Y型ゼオライトによる生成物の炭素分布

主生成物は出発原料の整数倍のC₆, C₉の割合が多い。しかしY3-2はC₆の割合が他の試料と比べて多く、C₉の割合が少ない。またC₄の割合が多く、特に*iso-butane*が多い。Y2-2はC₁₀以上の割合が多い。

次に各種H-モルデナイトの重合反応の活性を図2, 3に示す。重合活性はM2-24が最も高いが、試料による活性の差は少なかった。活性の低下はH-Y型ゼオライトと比べて少なく、Y2-2と同様な挙動を示した。M2-22, 23, 24, M5-22, M7-22, 23, 24はガスの入り口側の触媒の色が茶色で中間および出口側は黄土色を呈した。その他の触媒は黄土色を呈した。H-Y型ゼオライトとH-モルデナイトの両方の試料で反応開始直後、反応温度の上昇が見られた。試料によって温度上昇の程度は異なることから細孔径や表面積と何らかの関係があると推測される。

図4, 5に生成物の炭素数分布を示す。生成物の炭素数分布はC₄からC₁₅まで分布しH-Y型ゼオライトと同様に主生成物は出発原料の整数倍のC₆, C₉であった。特にM7-24, M8-24はC₉の割合が他と比べて多い。炭素数分布は触媒による差はあまり見られなかった。

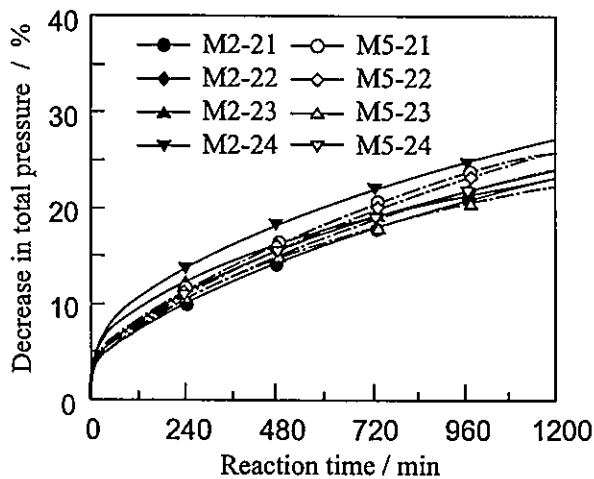


図3 各種モルデナイトのプロペン低重合活性

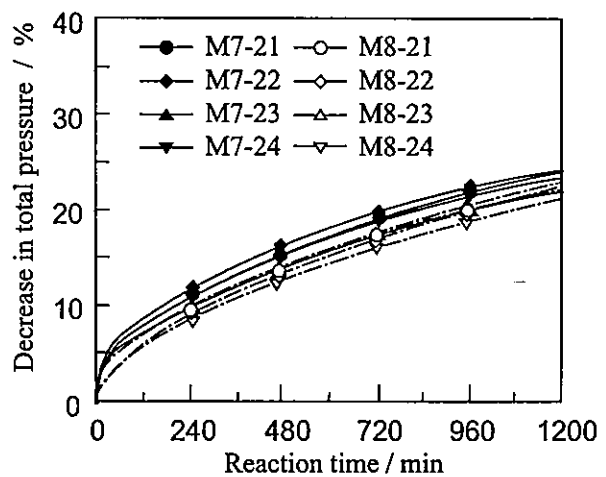


図4 各種モルデナイトのプロペン低重合活性

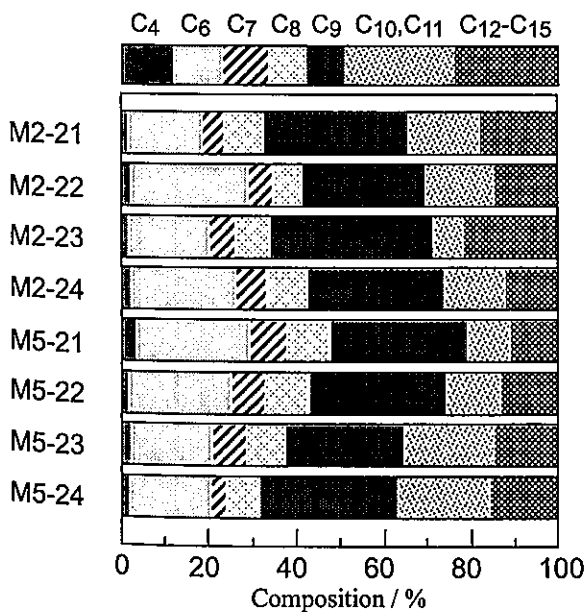


図5 各種モルデナイトによる生成物の炭素分布

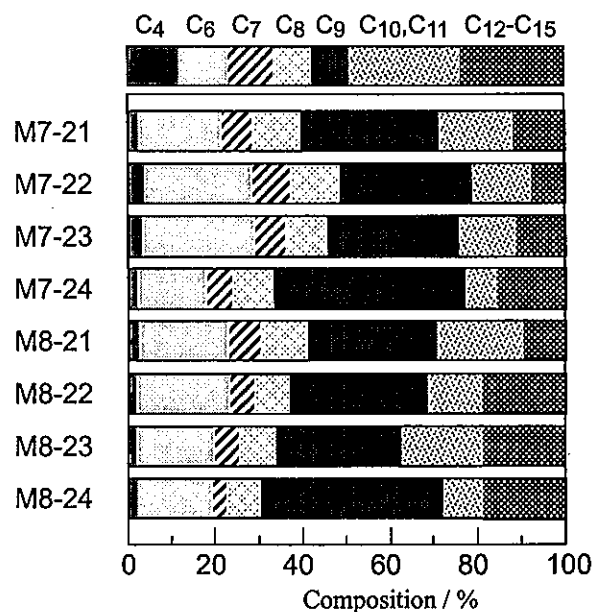
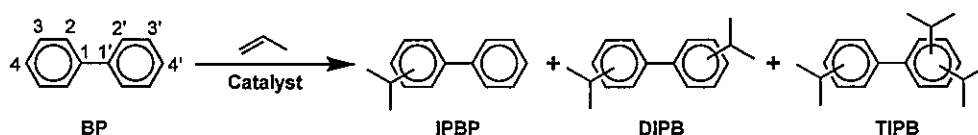


図6 各種モルデナイトによる生成物の炭素分布

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(2)

(岐阜大工) 多和田尚吾・○窪田好浩・杉義弘

種々のイオン交換法で調製されたゼオライト触媒をビフェニルのイソプロピル化反応に用い、触媒特性の評価を行った。



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。

結果と考察

触媒としてモルデナイトを用いた場合のビフェニルの転化率を Fig.1 に示す。M5, M7 及び M8 はほぼ一定の転化率を示したが、M2 の 21,22 における転化率が低く、23,24 では他の触媒に近い転化率に上昇した。生成物分布は、M2 の 21,22 を除くすべての触媒でほぼ同一であったが、M2 の 21,22 ではジ置換体(DIPB)/モノ置換体(IPBP)比が他より小さく、さらにトリ置換体(TIPB)も他の場合に比べ、わずしか生成しなかった。また、M7 を除くすべての触媒において 21 と 22 の間で転化率の上昇がみられた。

モルデナイト触媒を用いた場合の 4,4'-DIPB 選択率を Fig.2 に示す。これらの値が大きいほど反応物が立体規制を強く受けたことを意味する。すべての触媒がほぼ一定で高い 4,4'-DIPB 選択率を示した。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^{1,2)}、すべての触媒において反応の大部分が触媒細孔

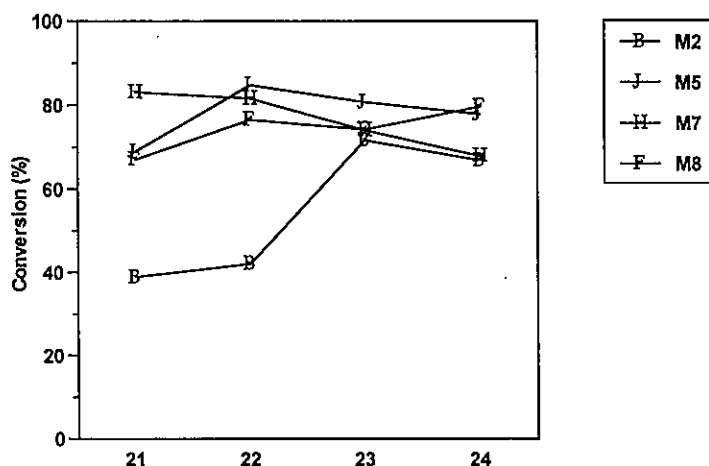


Fig.1 Conversion of biphenyl in the isopropylation over various H-mordenite samples.

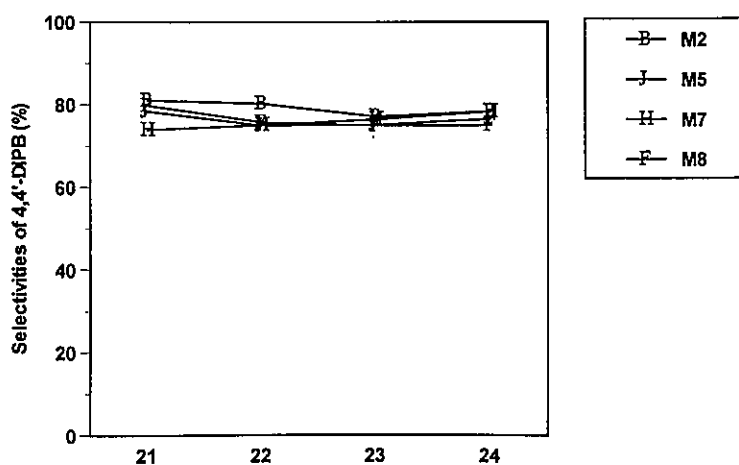


Fig.2 Selectivities of 4,4'-DIPB in the isopropylation over various H-mordenite samples.

内で形状選択的に進行していると考えられる。

Y-ゼオライトを用いた場合のビフェニルの転化率及び生成物分布を Fig.3 に示す。転化率はすべての触媒でほぼ 100%であった。一方、生成物分布においては Y3-2 の場合、他に比べ生成物中の IPBP の割合が高く、TIPB の割合が低いことから、他に比べ反応の進行が遅いことを示している。逆に、Y2-2, Y4-2 及び、Y5-2 の場合は IPBP がほとんど存在せず、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。このことから、Y2-2, Y4-2 及び、Y5-2 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。

Y-ゼオライトを用いた場合の 4-IPBP 及び 4,4'-DIPB 選択率を Fig.4 に示す。4-IPBP 選択率と反応の進行度との間に相関はあまりみられない。一方、4,4'-DIPB は反応の進行の遅い触媒ほど高い選択率を示している。しかし、その差はわずかなものであり、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いるため、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と考えられる。

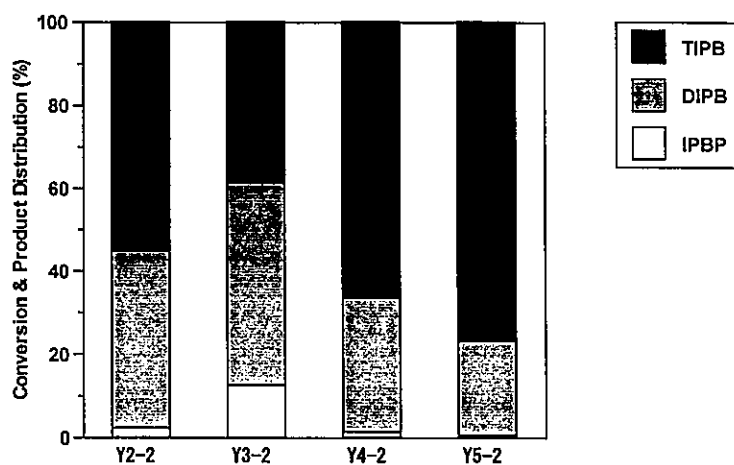


Fig.3 Conversion of biphenyl and product distribution in the isopropylation over various H-Y zeolite samples.

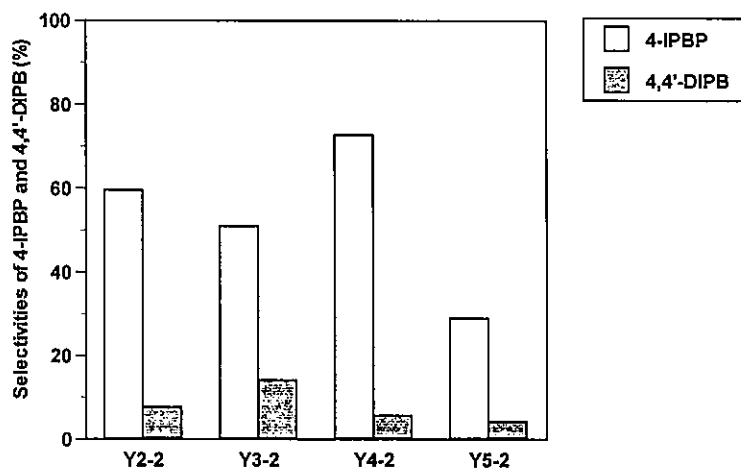


Fig.4 Selectivities of 4-IPBP and 4,4'-DIPB in the isopropylation over various H-Y zeolite samples.

結論

M2 を用いた場合、22 と 23 の間で大きな転化率の変化がみられた。~~22 と 23~~の間には焼成過程が含まれており、いったん焼成してプロトン化することによって触媒の酸量や酸強度が変化したのではないかと考えられる。また、M7 を除くすべての触媒において 21 と 22 の間で転化率が向上したことから、M7 以外は 2 回目のイオン交換により酸量や酸強度が変化し、転化率が向上したと考えられる。一方、Y-ゼオライトにおいては Y3-2, Y2-2, Y4-2, Y5-2 の順で反応活性が高くなっており、4,4'-DIPB 選択率は逆に低下した。SiO₂/Al₂O₃ の変化とある程度の関連がみられるが、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。

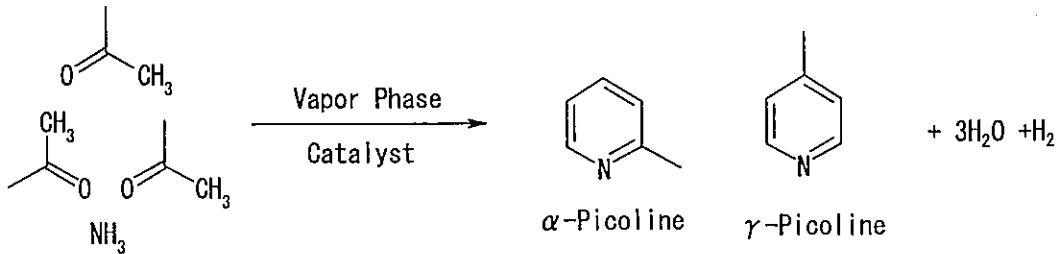
- 1) Y. Sugi and Y. Kubota, in "Catalysis", vol.13, a Specialist Periodical Report, Royal Soc. Chem., (1997) p.55.
- 2) Y. Sugi, X. Tu, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, J. -H. Kim, M. Matsumoto, K. Nakajima, and A. Igarashi, *Catal. Today*, 31, 3 (1996).

ピリジン類の合成

(広栄化学) ○木岡 由紀代・山本 幸平・小路 孝幸・東尾 保彦

1. 緒言

H-Y型ゼオライトとH-モルデナイトについて、アルデヒドとアンモニアを用いたChichibain縮合によるピリジン類の合成反応を行った。



2. 実験

触媒は圧縮成型後(500kgf/cm²)、粉碎し(10~16mesh)使用した。

ガラス製反応管(内径16mm)に触媒(3g)を充填し、常圧固定床反応器を用いて反応を行った。

反応条件：反応ガスモル比 アセトアルデヒド：NH₃：N₂=1：2：2.5

WHSV(アセトアルデヒド基準)=0.7/hr

分析はガスクロマトグラムで行った。

反応成績の計算方法は、原料の全炭素数を基準としたもので、以下の式による。

収率 = (生成物のC原子総数) / (原料のC原子総数) × 100 (%)

3. 結果

全体として、昨年度の試料に比べ活性のばらつきは少なかった。

今回の試料について、Y型ゼオライトのほうがモルデナイトよりピリジン類のTotal収率は高かった。特に、 α P収率はY型ゼオライトのほうが高かった。

Y型ゼオライト

430°Cにおける収率の序列は図1-1に示すとおりとなった。

370°C, 400°C, 430°Cにおけるピリジン類のTotal収率は、Y5-2が最も高かった。

α/γ 比はY2-2を除いた全触媒で温度上昇による増加傾向が見られた。

4時間の経時変化では、Y5-2のみ収率の増加傾向を示した。(図2-1)

モルデナイト

430°Cにおける収率の序列は図1-2に示すとおりとなった。

温度上昇ともなって、M7-22, M8-22について特に収率の増加がみられた。(図3)

430°Cにおけるピリジン類のTotal収率は、M8-22, M7-22で特に高かった。

α/γ 比はすべての触媒で温度上昇による減少傾向が見られた。

4時間の経時変化では、M5-22, M7-22, M7-23で収率の増加傾向を示した。(図2-2)

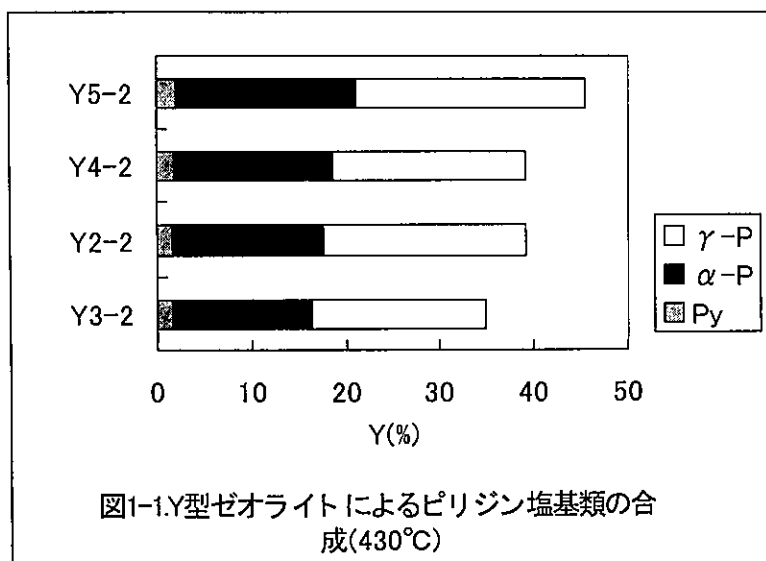


表1-1. ピリジン類合成における触媒活性 (Yゼオライト)

Sample	Time [hr]	H. T. [°C]	C-Yield[%]				α/γ
			Py	α -P	γ -P	Total	
Y2-2	1.0	370	0.9	16.2	18.9	36.0	0.9
Y2-2	2.0	400	1.3	16.1	20.2	37.6	0.8
Y2-2	3.0	430	1.7	16.0	21.4	39.1	0.7
Y2-2	4.0	370	0.9	16.3	18.2	35.4	0.9
Y3-2	1.0	370	1.3	15.0	21.7	38.0	0.7
Y3-2	2.0	400	1.4	14.5	19.3	35.3	0.7
Y3-2	3.0	430	1.7	14.6	18.5	34.8	0.8
Y3-2	4.0	370	1.0	15.6	18.9	35.5	0.8
Y4-2	1.0	370	1.3	16.5	22.0	39.8	0.7
Y4-2	2.0	400	1.5	16.4	20.6	38.5	0.8
Y4-2	3.0	430	1.9	16.7	20.6	39.2	0.8
Y4-2	4.0	370	1.2	17.0	19.7	37.9	0.9
Y5-2	1.0	370	1.3	16.3	22.6	40.2	0.7
Y5-2	2.0	400	1.5	15.6	21.5	38.5	0.7
Y5-2	3.0	430	2.1	18.9	24.3	45.4	0.8
Y5-2	4.0	370	1.3	19.6	25.1	46.0	0.8

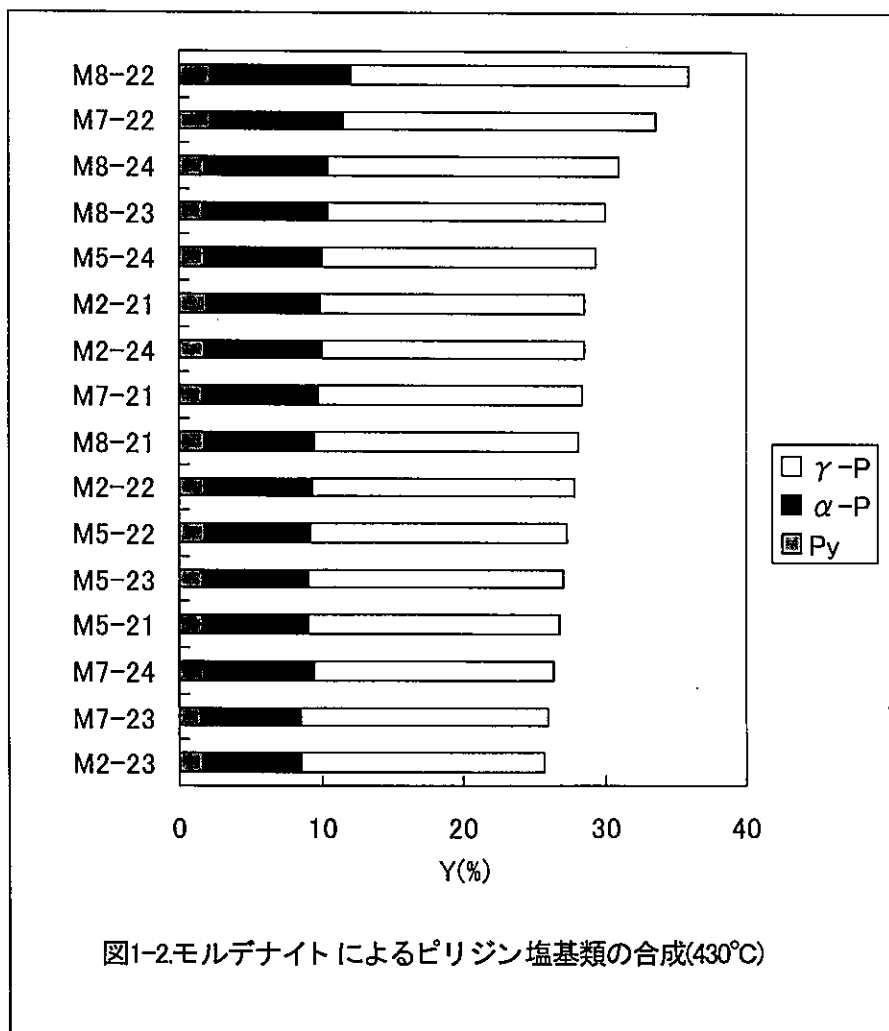


図1-2.モルデナイトによるピリジン塩基類の合成(430°C)

表1-2. ピリジン類合成における触媒活性 (モルデナイト)

Sample	Time [hr]	H. T. [°C]	C-Yield[%]				α/γ
			Py	α -P	γ -P	Total	
M2-21	1.0	370	0.8	8.4	13.0	22.2	0.6
M2-21	2.0	400	1.4	8.8	17.7	27.9	0.5
M2-21	3.0	430	1.9	8.1	18.6	28.6	0.4
M2-21	4.0	370	0.7	7.3	11.0	19.0	0.7
M2-22	1.0	370	0.8	7.4	12.8	21.1	0.6
M2-22	2.0	400	1.3	8.0	17.0	26.2	0.5
M2-22	3.0	430	1.7	7.6	18.6	27.9	0.4
M2-22	4.0	370	0.8	6.8	11.6	19.2	0.6
M2-23	1.0	370	1.0	7.5	11.7	20.1	0.6
M2-23	2.0	400	1.3	7.6	16.0	24.9	0.5
M2-23	3.0	430	1.6	6.9	17.1	25.7	0.4
M2-23	4.0	370	0.7	6.4	10.6	17.7	0.6
M2-24	1.0	370	0.9	8.5	13.0	22.4	0.7
M2-24	2.0	400	1.3	9.0	16.9	27.2	0.5
M2-24	3.0	430	1.8	8.3	18.4	28.5	0.4
M2-24	4.0	370	0.8	7.4	11.0	19.2	0.7
M5-21	1.0	370	0.8	8.1	12.7	21.7	0.6
M5-21	2.0	400	1.3	8.3	16.8	26.4	0.5
M5-21	3.0	430	1.6	7.5	17.6	26.8	0.4
M5-21	4.0	370	0.6	6.9	10.4	17.9	0.7
M5-22	1.0	370	0.8	7.3	12.3	20.3	0.6
M5-22	2.0	400	1.1	6.8	14.8	22.7	0.5
M5-22	3.0	430	1.8	7.5	18.0	27.3	0.4
M5-22	4.0	370	0.9	8.2	13.8	22.9	0.6
M5-23	1.0	370	0.7	7.8	12.5	21.0	0.6
M5-23	2.0	400	1.3	8.5	17.4	27.2	0.5
M5-23	3.0	430	1.7	7.5	17.9	27.0	0.4
M5-23	4.0	370	0.6	6.8	10.7	18.1	0.6
M5-24	1.0	370	0.8	8.0	13.0	21.8	0.6
M5-24	2.0	400	1.4	9.2	18.4	29.0	0.5
M5-24	3.0	430	1.8	8.2	19.3	29.3	0.4
M5-24	4.0	370	0.7	7.1	10.9	18.7	0.6
M7-21	1.0	370	0.7	7.5	11.4	19.6	0.7
M7-21	2.0	400	1.5	10.4	20.4	32.3	0.5
M7-21	3.0	430	1.6	8.2	18.6	28.4	0.4
M7-21	4.0	370	0.6	6.4	9.3	16.3	0.7
M7-22	1.0	370	0.7	6.9	11.3	19.0	0.6
M7-22	2.0	400	1.4	8.5	17.7	27.6	0.5
M7-22	3.0	430	2.1	9.5	22.1	33.7	0.4
M7-22	4.0	370	0.8	7.8	11.9	20.5	0.7
M7-23	1.0	370	0.8	6.9	12.3	19.9	0.6
M7-23	2.0	400	1.3	7.7	16.4	25.4	0.5

M7-23	3.0	430	1.6	7.0	17.4	25.9	0.4
M7-23	4.0	370	0.9	8.6	14.8	24.3	0.6
M7-24	1.0	370	0.8	6.9	10.3	18.1	0.7
M7-24	2.0	400	1.3	7.9	14.6	23.8	0.5
M7-24	3.0	430	1.8	7.8	16.8	26.4	0.5
M7-24	4.0	370	0.8	6.7	8.9	16.3	0.8
M8-21	1.0	370	0.8	7.3	11.9	20.0	0.6
M8-21	2.0	400	1.3	8.3	17.0	26.6	0.5
M8-21	3.0	430	1.8	7.8	18.7	28.2	0.4
M8-21	4.0	370	0.7	6.9	11.7	19.3	0.6
M8-22	1.0	370	0.7	7.8	12.9	21.4	0.6
M8-22	2.0	400	1.2	8.2	17.1	26.5	0.5
M8-22	3.0	430	2.2	9.9	23.8	35.9	0.4
M8-22	4.0	370	0.6	6.7	11.1	18.5	0.6
M8-23	1.0	370	0.9	8.8	13.6	23.3	0.6
M8-23	2.0	400	1.3	9.6	19.1	29.9	0.5
M8-23	3.0	430	1.7	8.7	19.6	30.0	0.4
M8-23	4.0	370	0.6	7.3	10.4	18.2	0.7
M8-24	1.0	370	0.9	9.2	13.9	24.0	0.7
M8-24	2.0	400	1.3	9.6	18.4	29.2	0.5
M8-24	3.0	430	1.7	8.7	20.6	31.1	0.4
M8-24	4.0	370	0.6	7.3	10.8	18.7	0.7

図3.反応温度の影響(M8-22)

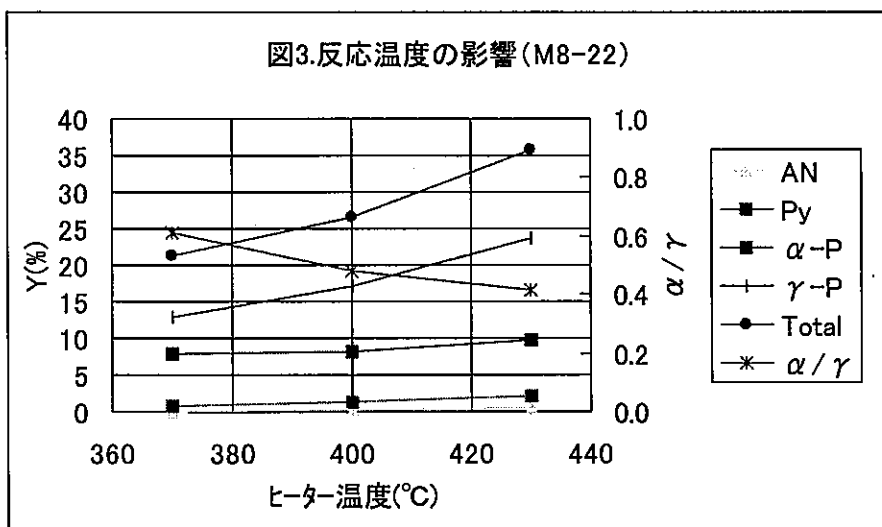


図2-1.触媒活性の経時変化(Yゼオライト)
(370°C,4時間反応後)

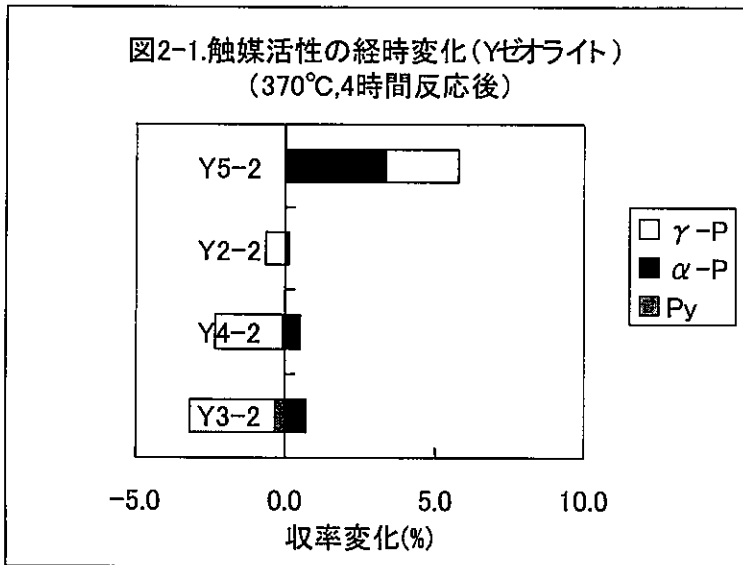
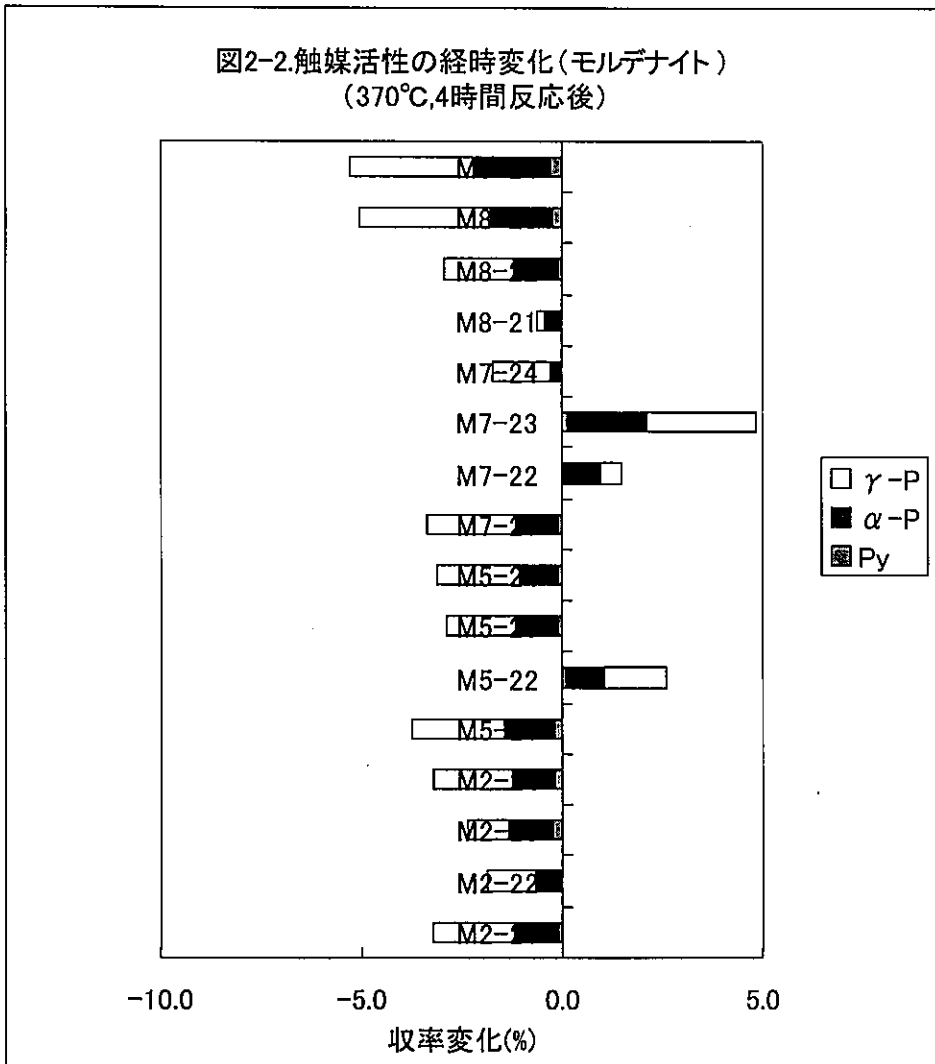


図2-2.触媒活性の経時変化(モルデナイト)
(370°C,4時間反応後)



Pd/H-モルデナイトの CH₄ による NO 選択還元反応

(東京ガス) ○里川重夫・小林裕司

1. 緒言

Pd/H-モルデナイト触媒は酸素、水蒸気存在下での CH₄ による NO 選択還元反応に有効な触媒である。Pd/H-モルデナイト触媒の NO 還元活性は、モルデナイトの酸点と Pd の担持状態とが深く関与しており、水蒸気処理などによるわずかな酸強度の低下が活性低下を引き起こすことが報告されている。

1) 本研究ではモルデナイトの Na⁺→H⁺イオン交換条件が H-モルデナイトの酸性質に与える影響を、Pd/H-モルデナイトによる NO 還元活性を通してキャラクター化することを目的とした。

2. 実験

配布していただいた M5-24, M7-21~24, M8-21~24 の 9 種類の H-モルデナイトサンプルを用いて Pd(1 wt%)/H-モルデナイト触媒を含浸法により調製した。[Pd(NH₃)₄](OH)₂ 水溶液 (pH = 12.5) に少量の酢酸及びアンモニア水を加えて pH = 7 に調製した含浸液を、H-モルデナイト粉末 3g と混合し、50°C で 2 時間攪拌した後、エバポレーターで溶媒を蒸発させた。100°C で一晚乾燥させた後、空气中 500°C まで 3 K min⁻¹ で昇温させ 2 時間キープした。加圧成形後、0.35~0.71 mm の範囲に整粒し、以下の反応実験を行なった。

固定床流通式反応装置を用い、NO 100 ppm, CH₄ 1000 ppm, O₂ 10% (N₂ バランス) の混合ガスに 10% の水蒸気を加えたガスを用いた。反応実験は触媒 1.5 cm³ (約 1.0 g) にガス流量を 2200 cm³ min⁻¹ とし、反応温度 305~480°C, SV = 88000 h⁻¹ の条件で行なった。ガス分析は化学発光式 NO_x 計及び FID 式全炭素分析計を用い、NO_x 及び CH₄ 転化率を求めた。

3. 結果

表1は各 Pd/H-モルデナイトの NO_x 及び CH₄ 転化率をまとめたものである。このうち M7シリーズの NO_x 転化率をプロットしたものを図1に示す。活性の序列は 22 > 21 > 24 > 23 の順であった。H-モルデナイトのイオン交換条件でいえば、温度が高く(80°C)で1回のイオン交換を行なったものが高い活性を示す H-モルデナイトといえる。同様に M5, M8 シリーズの NO_x 転化率をまとめたものを図2に示す。M8 シリーズの場合ははっきりと活性の序列は現れていないが、430°C の活性で比較すると 22 > 24 > 23 > 21 となる。この場合も 80°C - 1 回イオン交換の H-モルデナイトの活性が高かった。

同じ温度、交換回数である M7-22 と M8-22 の NO_x 及び CH₄ 転化率を比較すると、最高活性の温度と転化率はほぼ同じであるものの、M7-22 を用いたほうが低温域での NO_x 及び CH₄ 転化率が優れていることがわかる。温度、交換回数以外にも酸点の発現に何らかの影響のあるファクターが存在すると思われる。

1) 里川ら, 第15回ゼオライト研究発表会講演予稿集 B18 (1999)

表1 各H-モルデナイトから調製したPd/モルデナイトのNO_x及びCH₄転化率

原料No.	M5-24		M7-21		M7-22		M7-23		M7-24	
	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄
305	1.8	0.2	1.8	0.6	1.9	0.0	2.1	0.1	1.9	0.5
330	2.7	0.4	3.7	0.8	4.0	0.1	2.1	0.1	2.6	0.6
355	4.7	0.6	6.1	1.7	7.3	1.0	3.5	0.4	4.4	1.1
380	7.9	1.9	9.6	3.0	11.2	2.7	6.1	1.3	7.7	2.1
405	12.4	5.1	13.5	5.8	15.2	6.4	10.0	3.9	11.8	5.3
430	15.6	12.2	15.4	13.5	16.5	14.4	12.6	11.0	13.8	14.5
455	15.8	29.1	15.3	32.6	15.7	34.1	13.5	29.0	12.6	36.7
480	14.6	58.9	13.0	62.3	11.8	60.6	12.0	59.9	-	-

原料No.	M8-21		M8-22		M8-23		M8-24	
	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄	NO _x	CH ₄
305	1.5	-	0.8	0.0	2.4	1.8	1.6	0.7
331	2.0	-	1.0	0.0	2.7	2.0	1.2	0.9
355	3.2	-	2.6	0.0	3.5	2.3	2.9	1.4
380	7.4	-	7.0	0.9	7.1	3.1	7.2	4.4
405	10.5	-	12.7	3.9	11.7	5.8	11.6	6.4
430	13.7	-	16.6	12.4	14.3	13.5	15.2	13.1
455	12.8	-	16.1	28.9	13.3	29.5	15.7	27.0

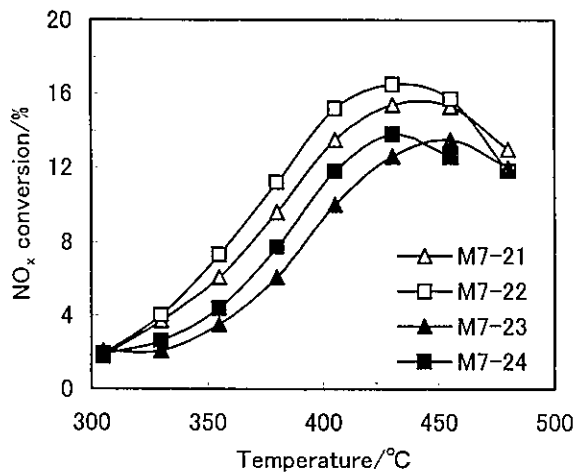


図1 M7シリーズのNO_x転化率

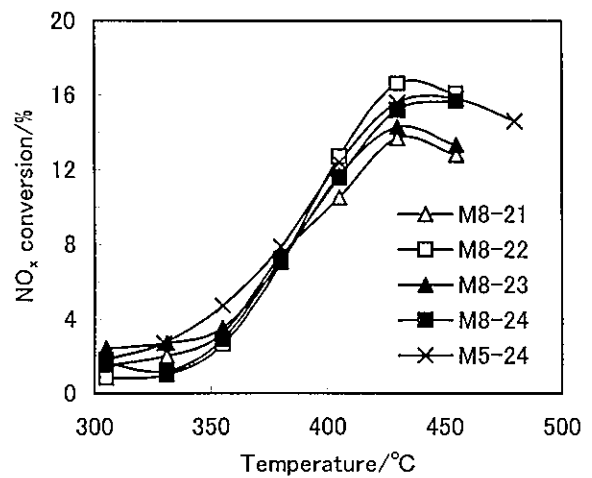


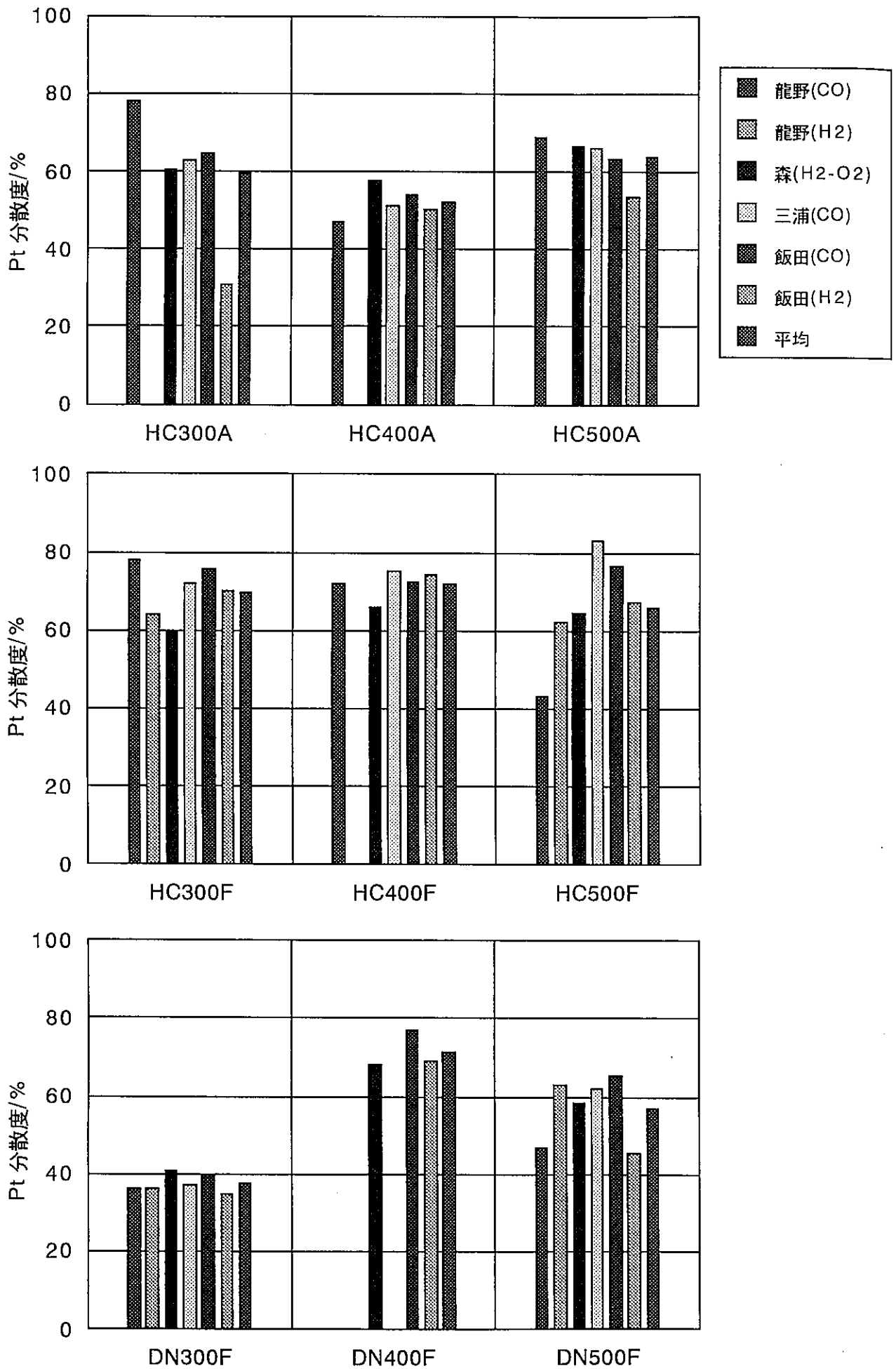
図2 M5, M8シリーズのNO_x転化率

緒言 本プロジェクトは、Pt/Al₂O₃の調製法とPt分散度や活性・選択性との関係を明らかにし、調製法の標準化を図ることを目的にスタートした。1999年度は調製条件を自由に設定してプロジェクトを実施し、Pt原料と分散度に相関が見られること、アルミナの粒子サイズが影響する可能性があること、含浸後の焼成、還元条件が重要であることを明らかにした。反応に関しては、Pt原料に強く依存するもの、分散度に依存するもの、Pt原料と分散度の両方に影響されるものなどいろいろで、明確な相関は部分的にしか見られなかった。2000年度は、担持された前駆体（塩化物や硝酸塩など）の分解温度に注目し、含浸方法、焼成還元条件等を指定して調製を行った。

調製条件

- (1) JRC-ALO-6を110℃で1日乾燥。
- (2) Pt:Al₂O₃=1:99 (1 wt%) とし、必要量のPt源をアルミナの約10倍重量の水（あるいは硝酸水溶液）に溶解し、通常の場合により担持。
- (3) Pt源水溶液（硝酸水溶液）にアルミナを入れ、数時間～1日放置。
- (4) 水は加熱により、あるいは加熱しながらエバポレーターを使用し除去。1～2時間で水がなくなるようにした。
- (5) 110℃で1日乾燥。
- (6) 300、400、500℃で、乾燥空気か希釈した酸素流通下、あるいは空気中で3時間加熱。昇温速度は、5-10℃/min程度（正確に制御していない場合は、30分～1時間程度で目的温度に達するよう）にした。ガス流量は、GHSVで500程度とした。単に空気中焼成したものも用意した。
- (7) 400℃、1時間水素により還元。還元温度に達するまでの時間は1時間程度、水素流量はGHSVで100程度とした。

結果 Pt分散度を、CO吸着量（龍野、飯田、三浦）、H₂吸着量（龍野、飯田）、H₂-O₂滴定（森）で測定した。結果を図に示す。HCは塩化白金酸を、DNはジニトロジアンミン白金を出発物質とするもの、数字は焼成温度、Fは空気あるいは希釈酸素流通下、Aは空気雰囲気下で焼成したことを示す。HCx00Fの分散度は他に比べて高く、焼成温度の影響も小さい。500℃で若干の低下が見られる程度である。HCx00Aでは分散度は低下するが、この試料でも焼成温度の影響は小さい。DNx00Fでは、300℃で分散度は低く、400℃にピークが見られた。DN400Fの分散度は、HCx00Fと同程度であった。



Pt/Al₂O₃ 触媒の細孔分布測定

(日産ズードヘミー触媒) 菅田守保

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)を行った。

b.水銀圧入法: AUTOPOREIII(島津製作所)を使用した。

2. 測定結果

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 ² /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)
HC300A	173	0.664	17.8	1.012	17.5
HC400A	172	0.660	18.0	1.011	17.6
HC500A	162	0.680	18.6	1.016	17.7
HC300F	172	0.643	17.6	1.010	17.9
HC400F	172	0.719	18.9	1.007	17.3
HC500F	170	0.776	20.4	1.004	17.5
DN300F	163	0.482	17.4	1.008	17.4
DN400F	166	0.652	17.5	1.000	17.6
DN500F	165	0.882	22.2	0.989	17.5

Fig.1 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))

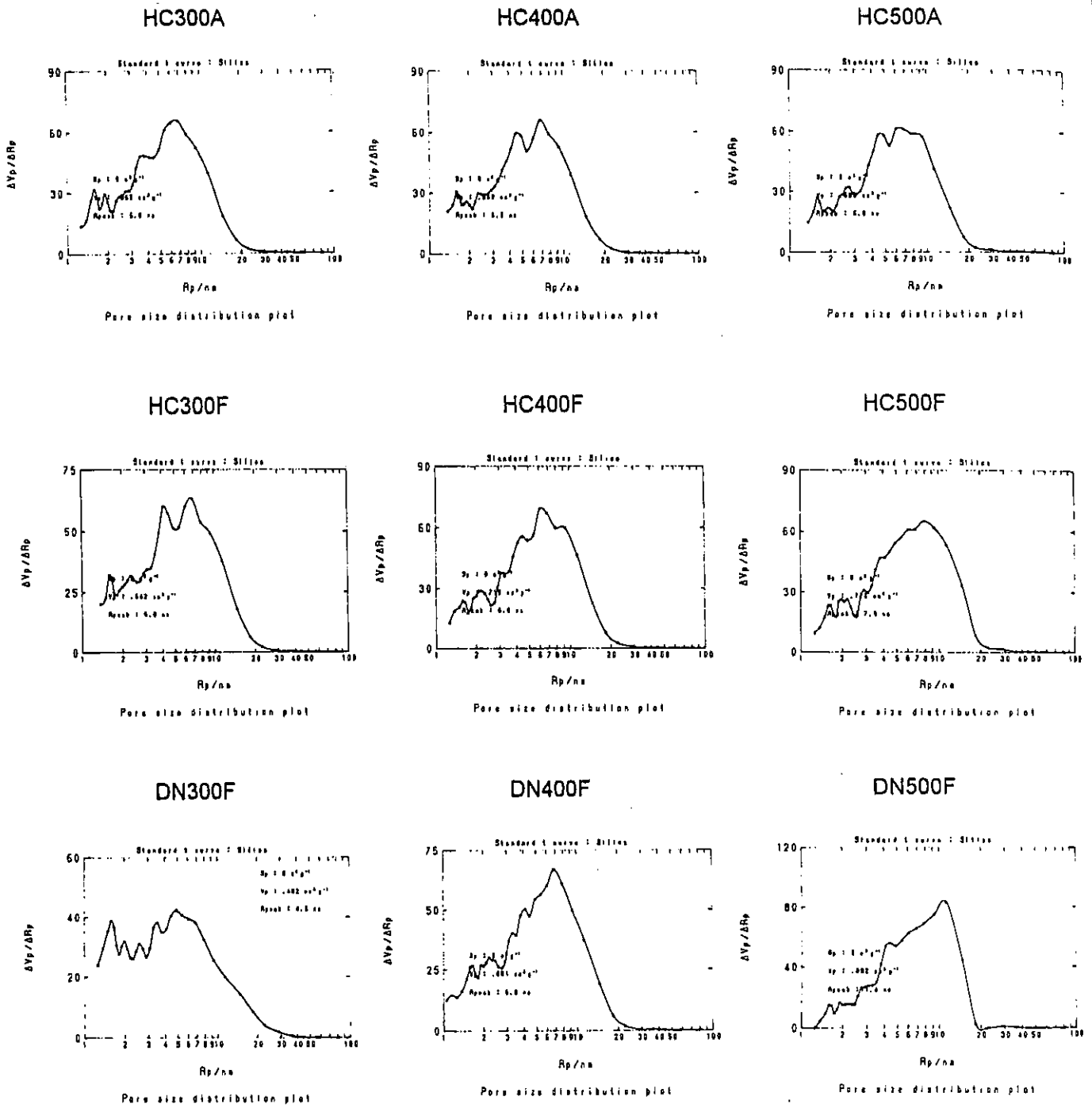
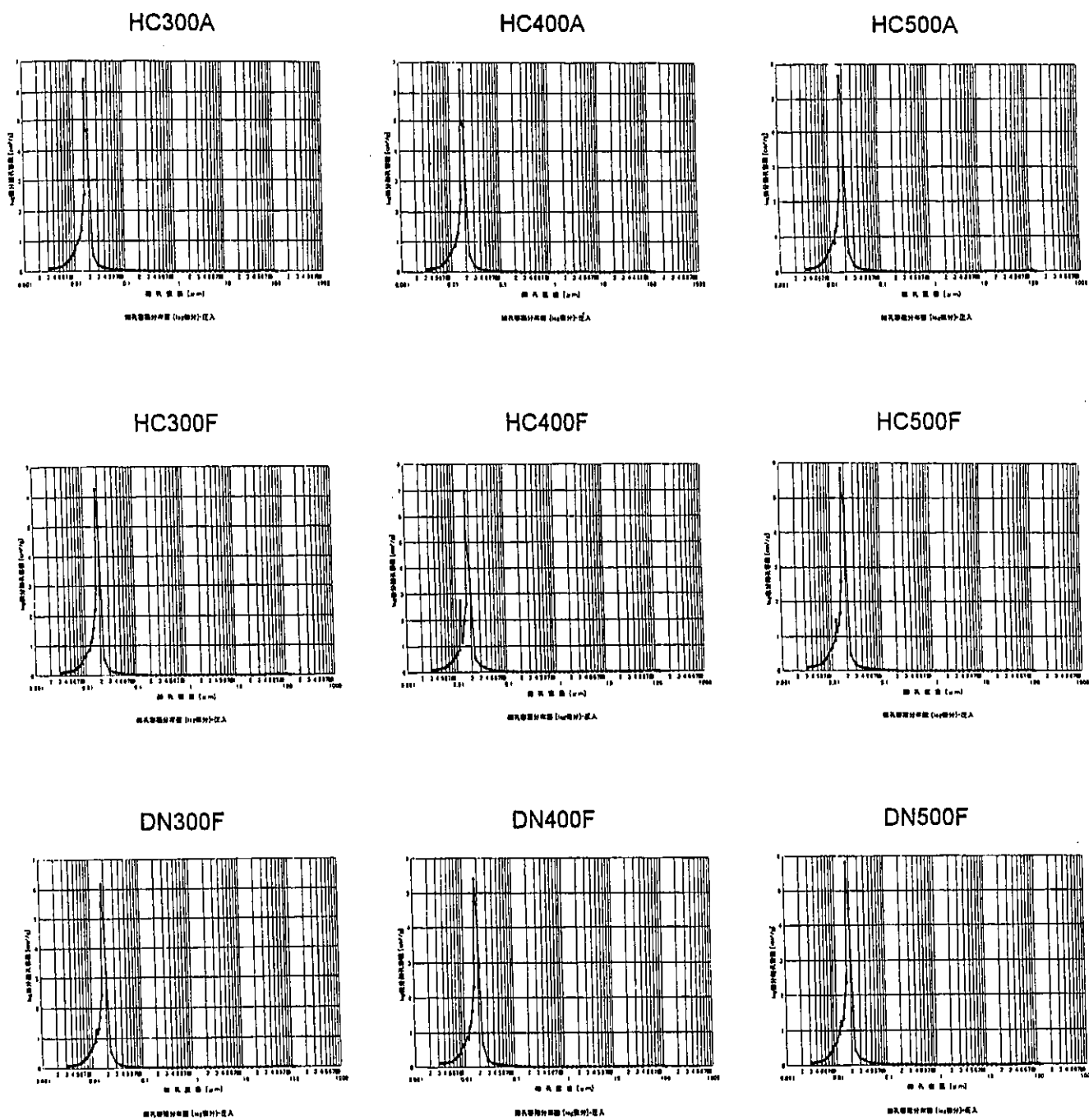


Fig.2 各サンプルの水銀圧入の細孔分布曲線(dV(logr) vs. 細孔半径(μm))



Pt/Al₂O₃ 触媒の TPR 測定

出光興産(株)中央研究所 構造解析研究室
うめき たかし いぬむら かずひろ
 ○梅木 孝, 稲村 和浩

【はじめに】

触媒学会参照触媒委員会より提供された、9 種類の Pt/Al₂O₃ 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。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/Al₂O₃ 触媒

(2) TPR 測定条件

装置	: 大倉理研社製 TPR 測定装置
試料	: 約200mg(吸水後の重量)
前処理	: 焼成条件の影響を明確化するため、前処理は特に行わなかった
還元ガス	: 10% H ₂ /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
水素消費量	: モレキュラシーブで水やガスをトラップ後、TCD 検出器で測定

【結果】

Fig.1, Fig.2, Fig.3 に各触媒の TPR プロファイルを示す。また、Table 1 に各触媒の水素消費量を解析した結果を示す。

【まとめ】

- (1) 出発塩として H₂PtCl₆ を用い、空気中で焼成した触媒では HC300A のみ還元パターンが異なった。
- (2) 出発塩として H₂PtCl₆ を用い、空気流通下で焼成した触媒は焼成温度によらず、ほぼ一致した還元パターンを示した。
- (3) 出発塩として Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ を用い、空気流通下で焼成した触媒は、300°C 焼成では水素消費量が担持 Pt 量から予想される値より異常に大きい値となった。

以上

Table 1 各触媒の TPR 前処理条件と測定結果

触媒	Pt 出発塩	焼成雰囲気	水素消費量 (%) ^{*1)}
HC300A	H ₂ PtCl ₆	空気中焼成	124
HC400A	H ₂ PtCl ₆	空気中焼成	97
HC500A	H ₂ PtCl ₆	空気中焼成	111
HC300F	H ₂ PtCl ₆	空気流通下焼成	105
HC400F	H ₂ PtCl ₆	空気流通下焼成	114
HC500F	H ₂ PtCl ₆	空気流通下焼成	97
DN300F	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	空気流通下焼成	866
DN400F	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	空気流通下焼成	162
DN500F	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	空気流通下焼成	95

*1) (全ピーク面積) / (Pt 1wt% の還元として計算から求めた面積) × 100

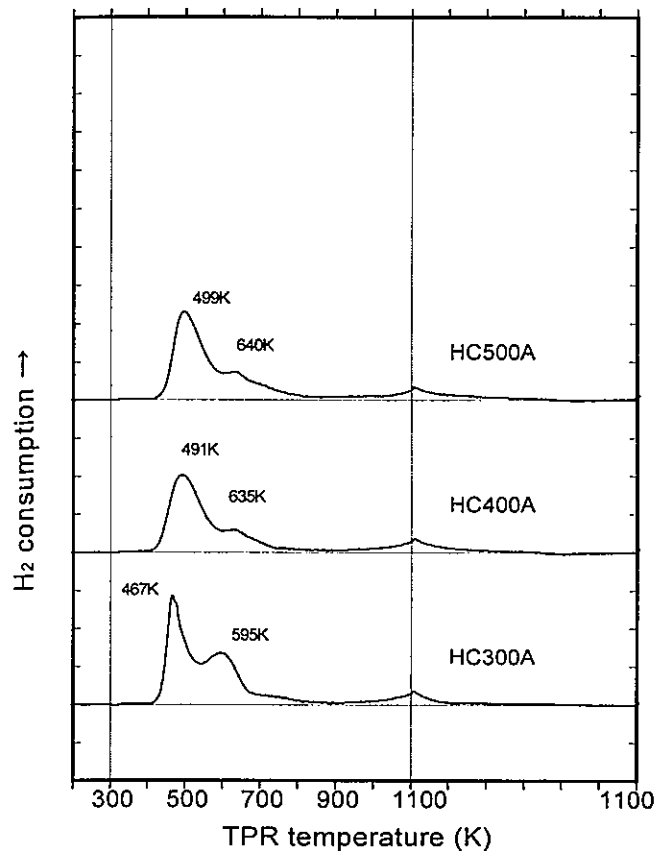


Fig.1 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight
File: 2000-1.CTL

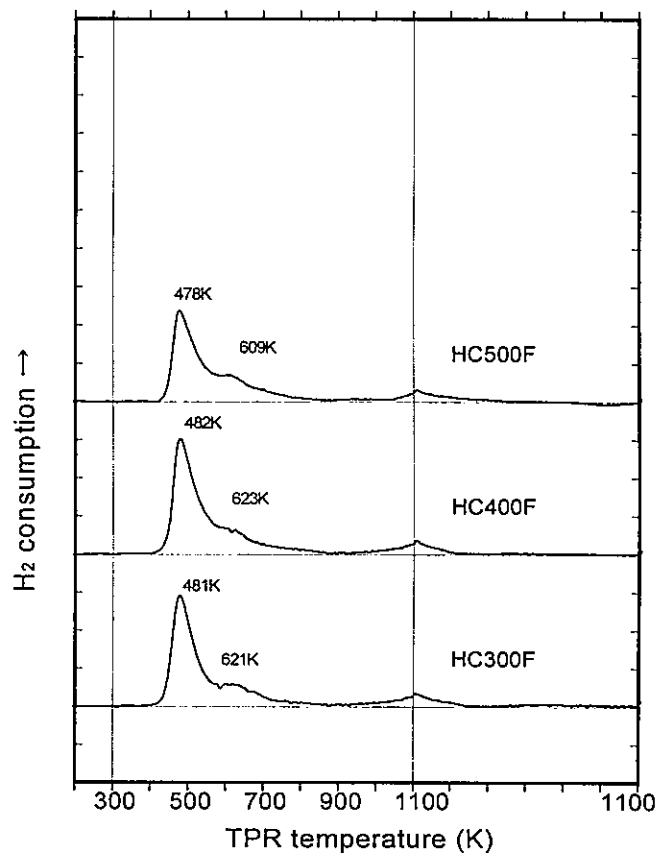


Fig.2 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight
File: 2000-2.CTL

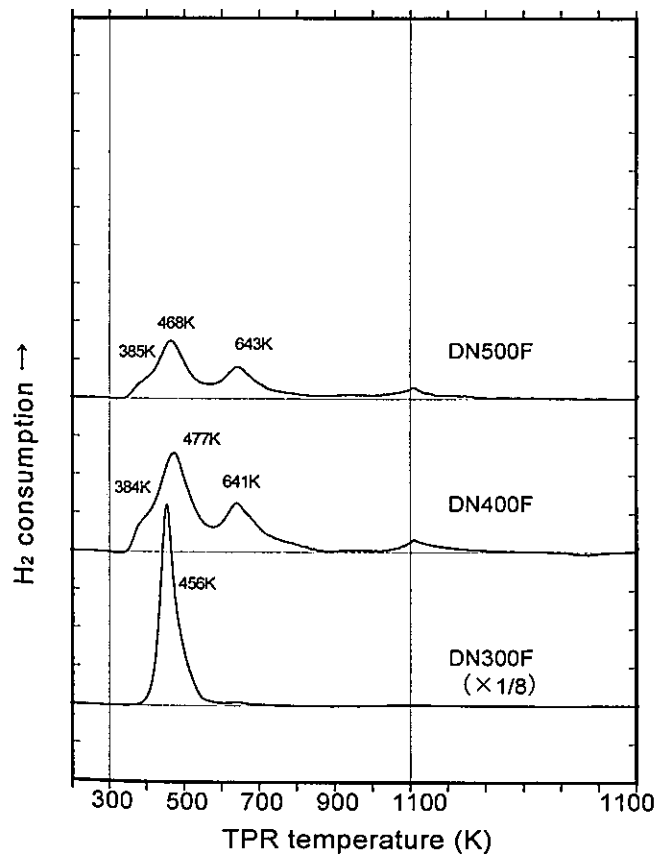


Fig.3 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight
File: 2000-3.CTL

EPMAによるPt/Al₂O₃触媒断面のAl・Cl・Ptの分布測定

(エヌ・イー ケムキャット (株)) 高木由紀夫

1. 緒言

参照触媒粒子内におけるAl、Cl及びPtの分布状態に関するデータを得るため、各試料の断面についてEPMA線分析測定を行った。

2. 実験

- (1) 試料：触媒学会参照触媒のPt/Al₂O₃ 9試料を使用。
- (2) 装置：日本電子(株)製電子プローブマイクロアナライザー JXA-8800R型を使用。
- (3) 測定：試料12粒をエポキシ系樹脂に埋め込み研磨して触媒断面を出した後、カーボンを蒸着して測定に供した。測定は加速電圧15kV、照射電流5×10⁻⁸Aの条件で4視野行った。

3. 結果

測定結果の例を下図に示す。概略をまとめると次の通り。

- (1) Al及びClは調製法の如何に拘らず、触媒粒子内でほぼ均一に分布していた。
- (2) HC300A・HC400A・HC500AのPtの分布については、比較的粒子内部のPt濃度が薄く、表面に近い部分のPt濃度が高い傾向が見られた。
- (3) HC300F・HC400F・HC500FのPtの分布は、HCn00Aよりユニフォーム気味の分布傾向を示した。
- (4) DN300F・DN500FのPtの分布に関しては、いずれも粒子内部でほぼ均一であった。一方DN400FのPtは表面リッチの分布を示した。原因として、[Pt(NO₂)₂(NH₃)₂]の硝酸による可溶化処理の履歴の違い等による可能性が考えられる。

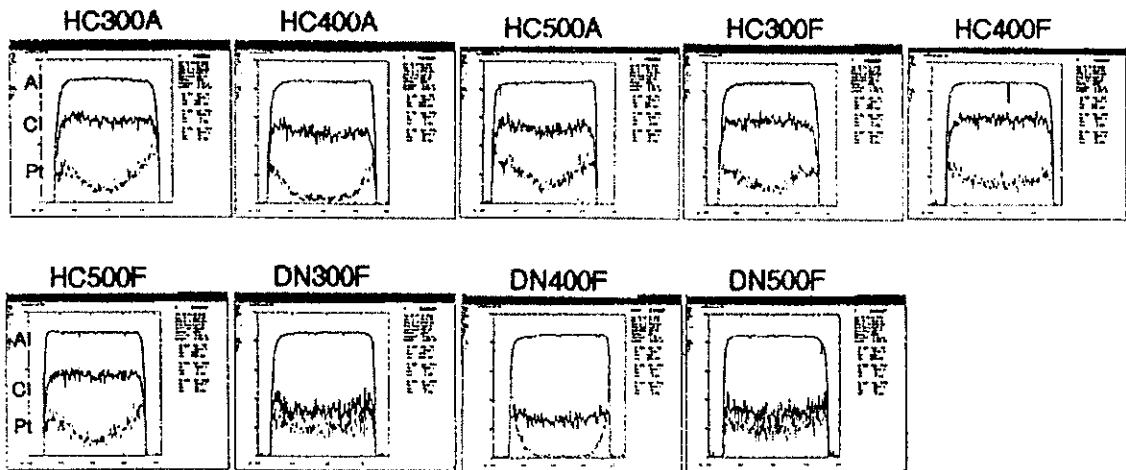


図 Pt/Al₂O₃のAl・Cl・Ptの分布測定結果

Size distribution of Pt particles on Al₂O₃

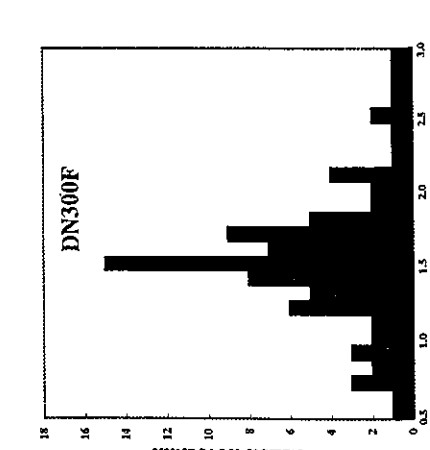
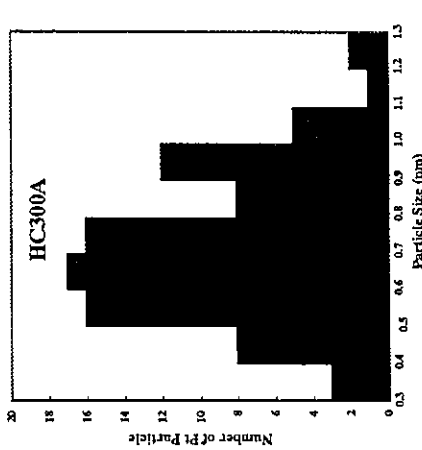
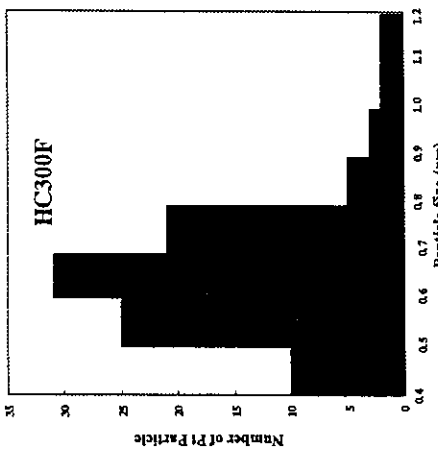
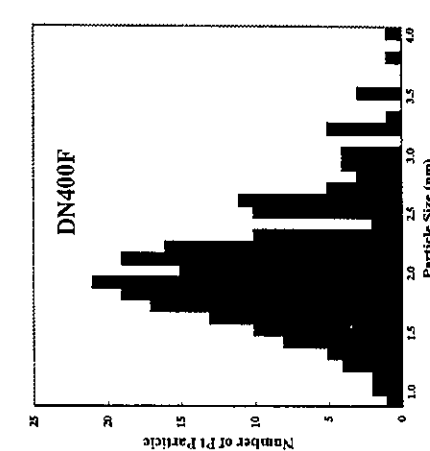
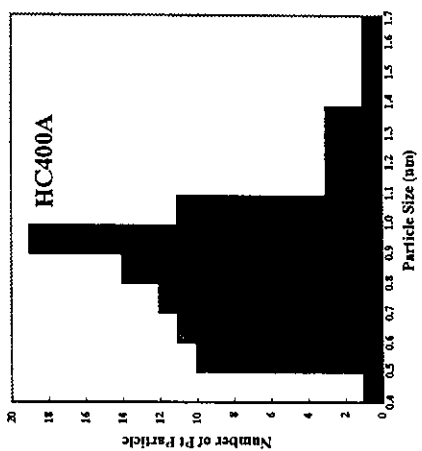
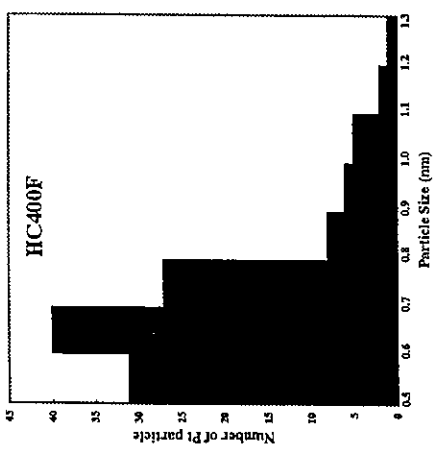
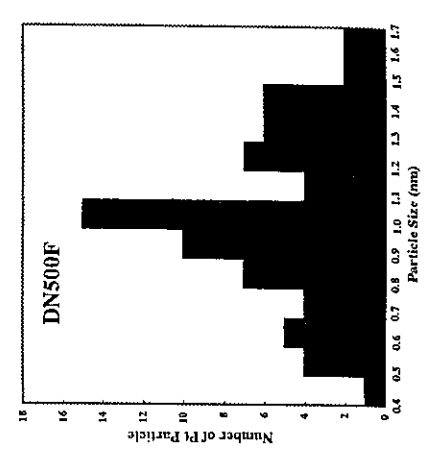
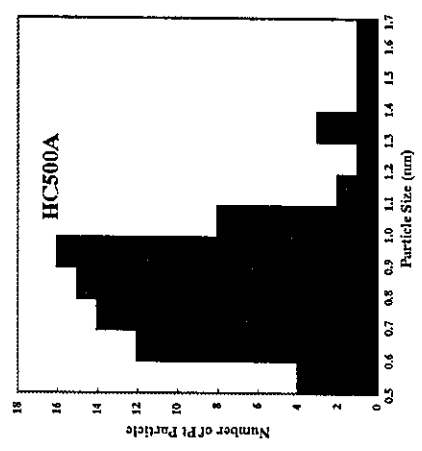
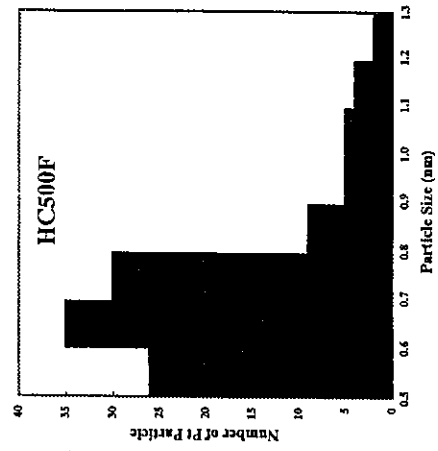
Daling Lu, Kazunari Domen

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

We got 9 samples of Pt/Al₂O₃ prepared by different conditions. For preparing TEM samples these samples were ground. After grinding the color of these samples is light brown except DN400F that is black. We observed these samples by TEM and calculated average size of Pt particles, which is shown as follows:

Sample	HC300F	HC400F	HC500F
Average size (nm)	0.7	0.7	0.7
Sample	HC300A	HC400A	HC500A
Average size (nm)	0.7	0.9	0.9
Sample	DN300F	DN400F	DN500F
Average size (nm)	1.6	2.1	1.1

We found the number of Pt particles in DN400F is much more and the Pt particles in DN400F are larger than those in DN300F and DN500F. On the other hand, the Pt particles in DN300F are larger than those in DN500F. Basically, the size of metallic particles should become larger as the calcination temperature increases. We suppose the quantity of Pt added into Al₂O₃ was different in DN300F, DN400F and DN500F respectively.



Pt/ALO6 参照触媒の XPS, SEM-EDX 測定

(北見工大) ○岡崎文保・藤井竜太・高橋大志
松村多英・八木沼公彦・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 °C という比較的高い温度で最大 NO 転化率 (CM) 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 1 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、CM を与える反応温度 (TM) は約 250 ~ 350 °C 低温側にシフトする。また、金属源、焼成方法、焼成温度等によって触媒活性は変化する。そこで本研究は調製法の異なる 9 種類の白金担持アルミナを使用し、XPS と SEM-EDX によるキャラクター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 9 種類の Pt(1 wt%)/ALO6 を用いた。Pt 源には塩化白金酸 (HC) とジニトロジアンミン白金錯体 (DN) を使用し含浸法によって ALO6 に担持した。焼成方法は酸素流通下 (F) もしくは乾燥空气中 (A) でそれぞれ 300, 400, 500 °C で行った。その後、400 °C で 1 時間水素還元をした。試料の表記は Pt 源 - 焼成温度 - 焼成方法の順に示す。例えば塩化白金酸を Pt 源とし 300 °C、酸素流通下で焼成した試料は HC300F と表記する。

2.2 XPS 測定

理学電気製 XPS-7000 を使用した。X 線源には MgK α 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 (B.E.) は約 71 eV であり Al 2p の B.E. (約 72 eV) と非常に接近しているため、今回は Pt 4d を測定した。

2.3 SEM-EDX 測定

JEOL JSM-T200 を用いた。試料に炭素蒸着を施し、触媒表面および断面を測定した。観察倍率は 500 倍とした。

3. 結果と考察

3.1 XPS 測定

それぞれの試料の XPS 測定を行った結果、315 eV, 323 eV, 333 eV の 3 つのピークが見られた (Fig. 1)。このうち 323 eV に見られるピークは X 線源の Mg のサテライトピークと考えられる。315 eV と 333 eV のピークはそれぞれ Pt 4d_{5/2} と Pt 4d_{3/2} のピークである。これらの Pt のピークからジニトロジアンミン白金錯体を Pt 源とした触媒 (DNxxxF) では触媒表面上の Pt は金属状態であり酸化物の存在は確認出来なかった。しかし、塩化

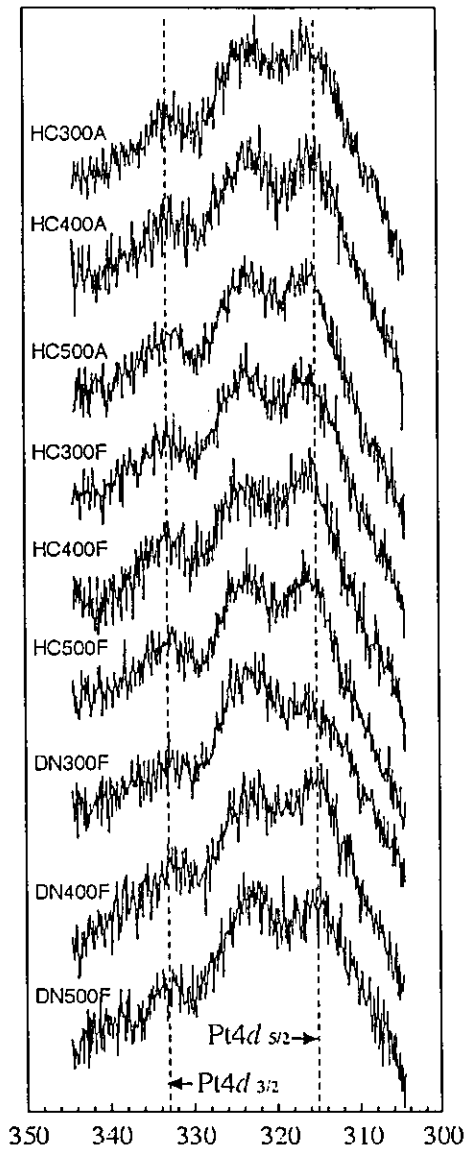


Fig. 1. XPS Pt 4d spectrum of Pt/ALO6.

白金酸を Pt 源とした触媒 (HCxxxA もしくは HCxxxF) では僅かではあるが Pt 4d $5/2$ のピークが高エネルギー側にシフトしていた。これは Pt の粒子径の影響もしくは、金属以外の Pt 種の存在、を示唆する。また、HCxxxA と HCxxxF とを比較してみると HCxxxA の方が Pt 4d $5/2$ のピークが若干低いことから、表面の Pt 量が少ないと考えられる。

3.2 SEM-EDX 測定

それぞれの試料に SEM-EDX 測定を行ったところ触媒表面に多くの Pt が確認できたのは DN400F, HC400F, HC500F, HC300A, HC500A であった。少量の Pt しか確認できなかったものは DN300F, DN500F, HC300F, HC400A であった。特に HC300F は表面の Pt 量はその他の触媒に比べて極端に少なかった。このような傾向は XPS 測定による結果と一致している。

次に触媒断面の SEM-EDX 測定を行った。その結果、DN300F, DN500F, HC300F, HC500F, HC500A では表面よりも内部に Pt が多く分布していることが明らかになった。特に DN300F, HC300F, HC500A においてそのような傾向が顕著に見られた (Fig. 2)。このような差は焼成条件等によるものと考えられるが詳細は不明である。

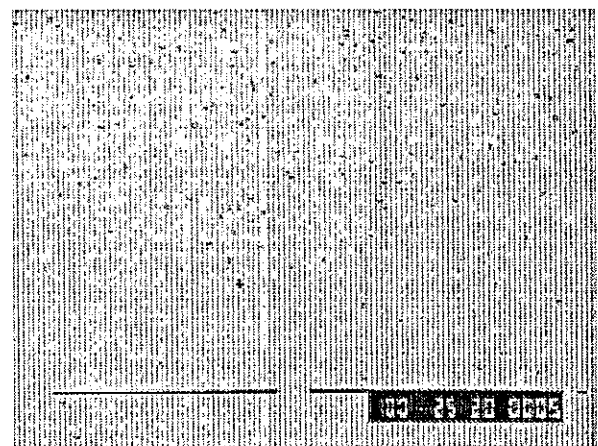
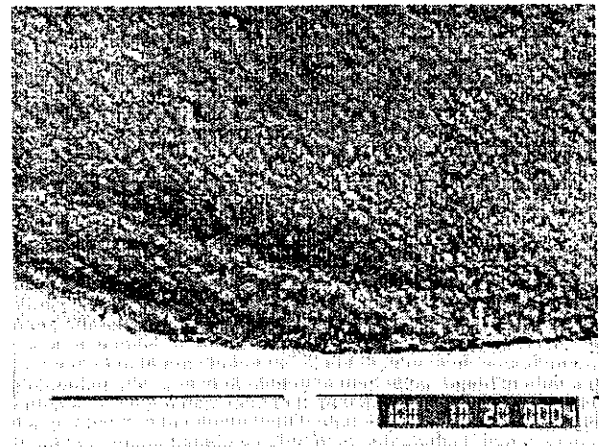


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the surface of HC300F.

放射光によるPt/Al₂O₃のEXAFS/XANES測定 (島根大総合理工) 久保田岳志

1. 緒言

提供された9種のPt/Al₂O₃触媒について、放射光によるEXAFS/XANES測定を行い、Pt微粒子の分散性等について検討した。

2. 実験

(1) 試料の前処理

送付された試料を乳鉢で粉砕し、ガラス製閉鎖循環系装置で573 K 100 Torrの酸素で酸化した。その後100 Torrの水素で673 K 1時間還元し、同温で30分排気した。調製した試料は厚さ8 mmのアルミ製のセルに移し、測定を行った。

(2) XAFS測定

測定は筑波の高エネルギー加速器研究機構のPF BL-10Bで行った。放射光はSi(311)の分光結晶で単色化し、測定モードは透過法を用いた。入射光(I₀)と透過光(I)の検出は電離箱を用いた(使用ガス I₀: N₂, I: N₂ 85%+Ar15%)。Pt-Pt結合の後方散乱振幅と位相シフトはPt foilのスペクトルから抽出した(表1)。測定したスペクトルから吸収端前のbackground除去、吸収端後のbackground除去によってEXAFS振動を抽出した。フーリエ変換の範囲はk=3.5-15.0 Å⁻¹、curve-fitのfiltering範囲はR=1.7-3.0 Åとした。

吸収スペクトルのedge-jumpはすべての試料で約0.3であったが、DN400Fのみ3を越えたため測定できなかった。

表1. Pt foilの構造パラメータ

	N	R / Å	σ / Å	E ₀ / eV
Pt-Pt	12	2.78	0.060	0.0

3. 結果

図1にPt/Al₂O₃のPt L₃端XANESスペクトルを示す。white line後の振動の強弱を除けばPt foilおよび触媒試料の間で大きな変化は見られない。white lineピーク位置も11568.4 eVで一定であるため、電子状態の違いはほとんどないと考えられる。図2にPt/Al₂O₃のPt L₃端EXAFS振動を比較した図を示す。EXAFS振動はDN300Fの振幅が最も強い。また、DN300Fのみ、振動の周期が短くなっていることから、Pt-Pt結合距離が他の試料に比べて長いことが考われる。HC-F、HC-Aでは焼成温度によってEXAFS振動の振幅、周期に大きな影響はなかった。

EXAFS振動のフーリエ変換を図3に示す。DN300FのPt-Pt結合ピークの強度が最も強く、それ以外では強度の差はほとんどない。ピーク位置はPt foilの位置よりも0.19 Åも短くなっており、Pt微粒子の高分散化によって結合距離が短くなっていると思われる。curve-fitの結果を表2に示す。全体的にPt-Pt結合距離はPt foilの値よりも短くなっており、特にHC-Fの試料ではPt-Pt距離が2.61~2.63 Åと0.2 Å近く短くなっている。しかし、E₀が大きなマイナスの値であることから、E₀とRの2パラメータ間の相関によって、

見かけ上大きなPt-Pt距離の収縮が生じていると思われる。そこで、XANESで吸収端のシフトが現れなかったことを考慮し、 E_0 を0に固定してfittingを行った結果を表3に示す。Pt-Pt距離の収縮は最大で約0.1 Åとなり、配位数が低いほどPt距離の収縮は大きくなるという結果が得られた。

curve-fitで得られた配位数の値からPt微粒子径を求めた結果を表4に示す¹⁾。表4には参照触媒プロジェクトのwebページに掲載された分散度の値から、微粒子径を求めた結果も併せて示している²⁾。HC400AとHC500A以外は吸着量から求めた粒径とEXAFSから求めた粒径は良く一致している。HC400AとHC500AではDebye-Waller factorが若干大きいことから、 σ との相関によりNの誤差が大きくなっていると考えられる。

1) R. B. Gregor and F. W. Lytle, *J. Catal.*, 63, 476 (1980).

2) J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London (1975), p. 360.

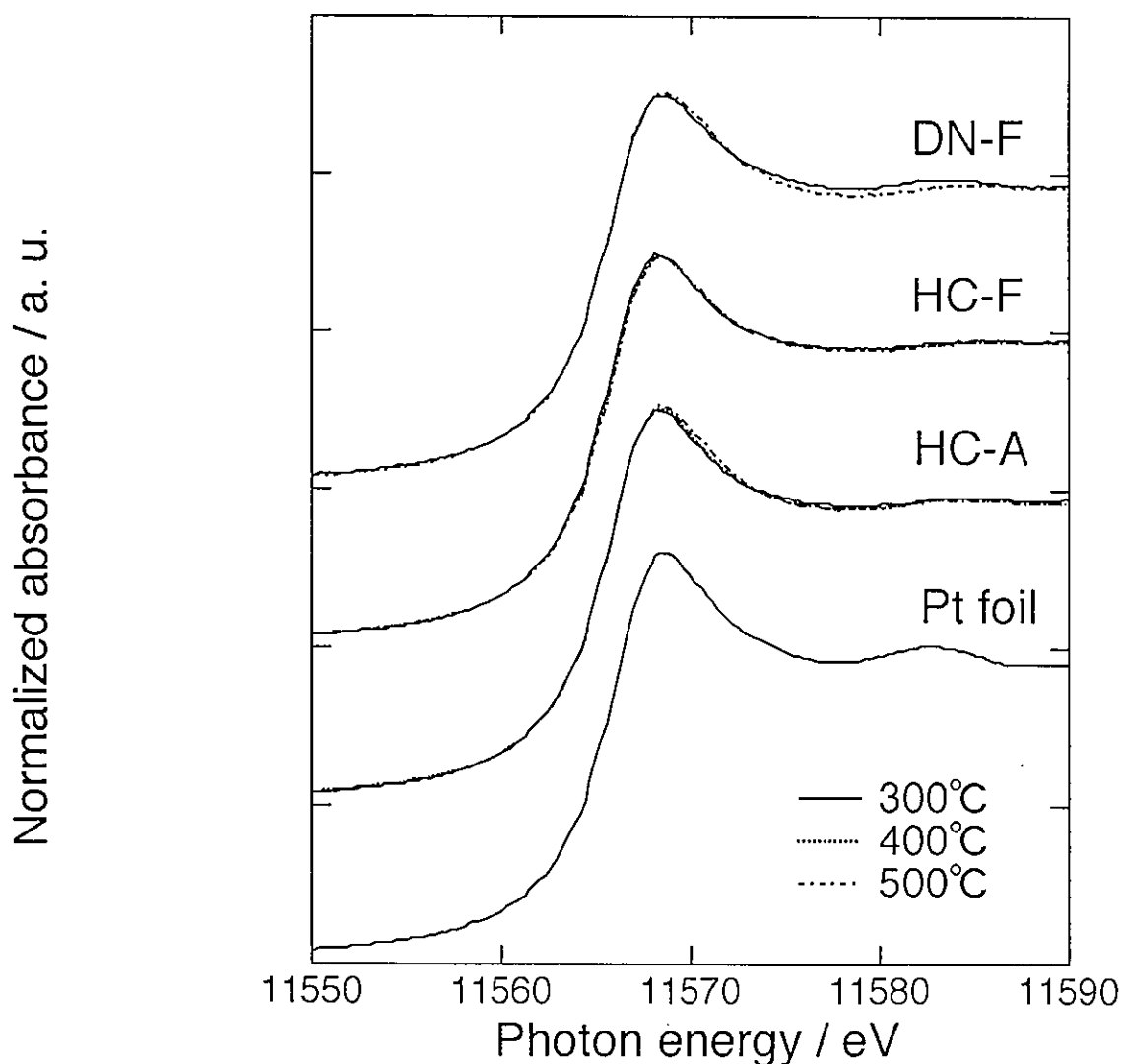


図1. Pt/Al₂O₃のPt L₃端XANESスペクトル

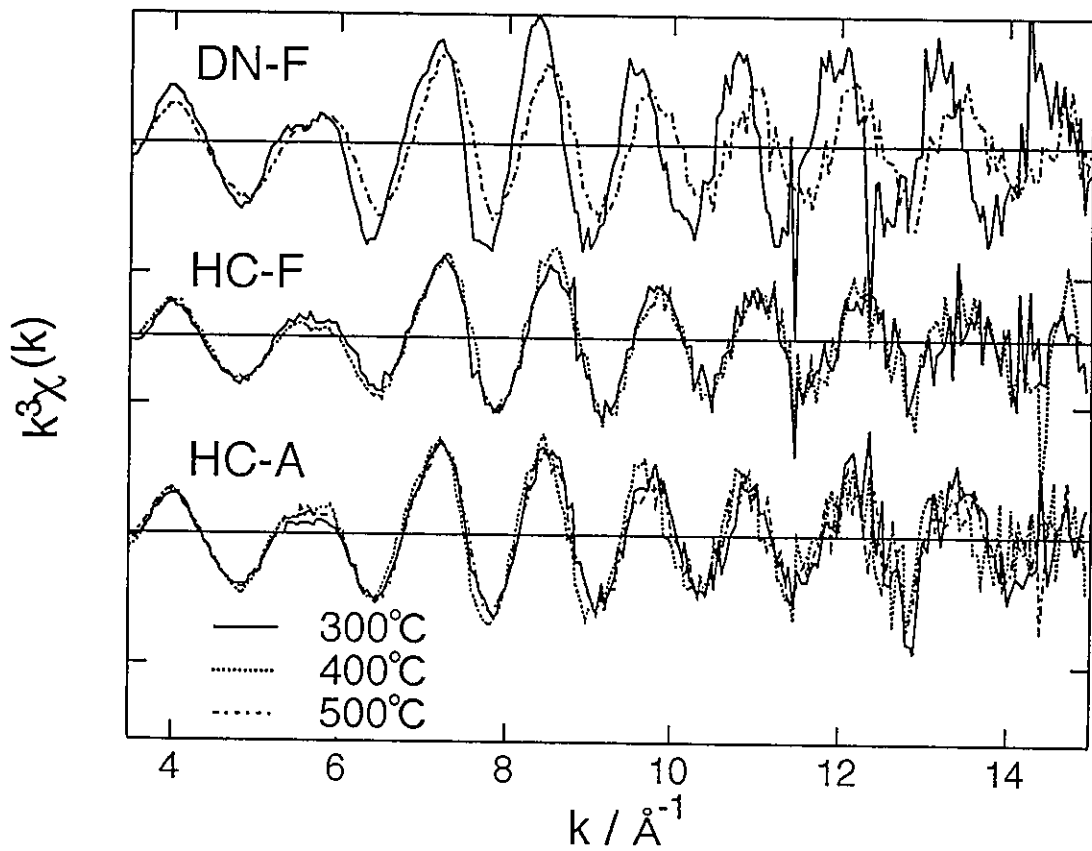


図2. Pt/Al₂O₃のPt L₃端EXAFS振動

Fourier transform / arb. unit

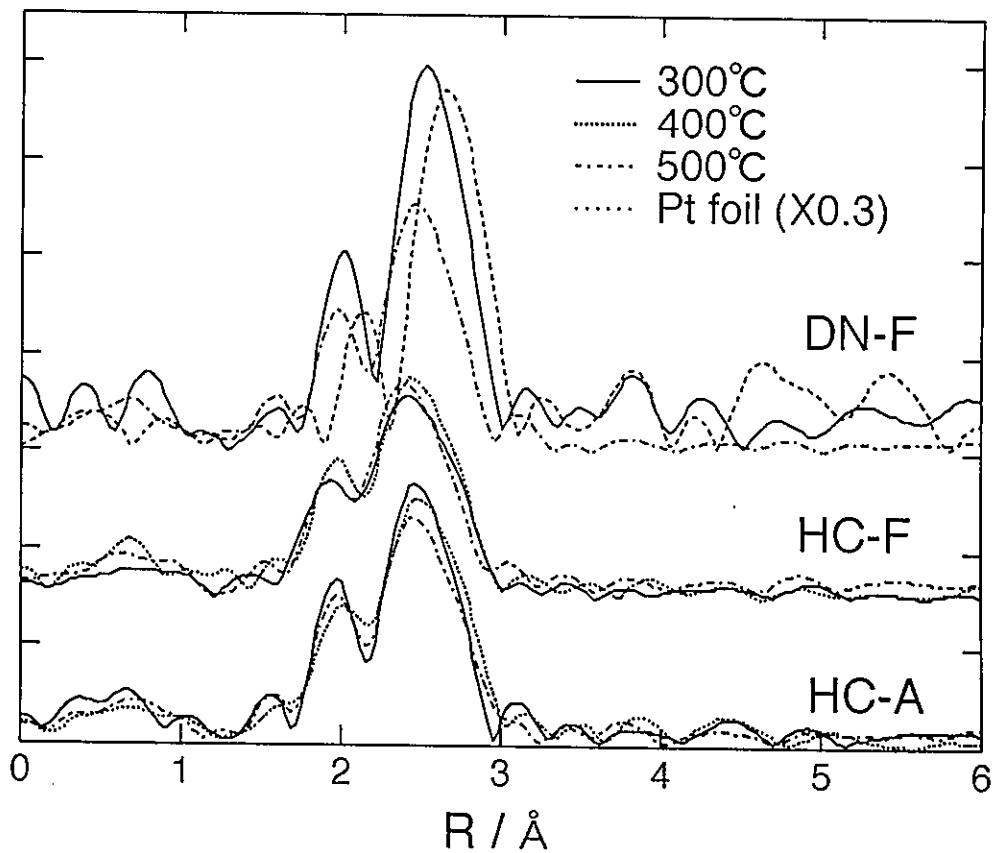


図3. Pt/Al₂O₃のPt L₃端EXAFS振動のフーリエ変換

表2. curve-fitの結果

	N	R / Å	E_0 / eV	σ / Å	R_f / %
HC3C	5.5	2.65	-8.8	0.085	2.4
HC4C	8.2	2.68	-6.4	0.096	0.5
HC5C	7.0	2.66	-7.5	0.095	1.2
HC3C	5.9	2.62	-12	0.094	1.7
HC4C	5.6	2.63	-9.8	0.090	3.2
HC5C	5.3	2.61	-14	0.090	2.5
DN3C	7.5	2.70	-6.1	0.082	1.2
DN5C	5.7	2.65	-7.7	0.089	1.0

表3. curve-fitの結果 (E_0 を0にfix)

	N	R / Å	E_0 / eV	σ / Å	R_f / %
HC3C	5.7	2.68	0.0	0.086	9.0
HC4C	8.6	2.70	0.0	0.097	4.0
HC5C	7.5	2.69	0.0	0.096	6.2
HC300F	6.3	2.67	0.0	0.095	12
HC4C	5.6	2.66	0.0	0.090	10
HC5C	5.8	2.66	0.0	0.090	17
DN3C	8.0	2.72	0.0	0.084	4.4
DN5C	6.0	2.68	0.0	0.090	5.9

表4. EXAFSおよび吸着量から求めたPt粒子径の比較 (単位: Å)

	EXAFS	東工大	埼玉大	工学院大 (CO/Pt)	工学院大 (H/Pt)	京都工芸繊維
HC3C	19	19	18	17	37	15
HC4C	42	20	22	18	22	24
HC5C	28	17	17	18	21	16
HC3C	22	19	16	15	16	15
HC4C	19	17	15	14	15	16
HC5C	19	18	14	15	17	26
DN3C	34	28	31	25	32	31
DN5C	21	19	18	15	25	24

種々の Pt/Al₂O₃ 触媒への CO および H₂ の化学吸着量の測定

(工学院大 工) ○飯田 肇・塚本 祐治・五十嵐 哲

1. はじめに

触媒学会参照触媒委員会「Pt/Al₂O₃触媒プロジェクト」において、出発原料および焼成処理条件の異なる種々の Pt/Al₂O₃触媒への CO および H₂ の化学吸着量を測定することによって、調製条件が Pt 分散度に与える影響を調べることを目的とした。

2. 実験

CO および H₂ の化学吸着量測定には、Micromeritics 社製 ASAP2010C 型(化学吸着オプション付き)定容型吸着装置を用いた。まず、触媒を測定セルに約 0.2g 充填後、200℃、約 8h、脱ガス処理を施した。正確な触媒重量は、前処理による脱離物による重量変化を考慮し、測定後のセルと試料を含めた重量から、セルの重量を引いたものとした。Fig 1 に、前処理の流れを示した。前処理条件は、触媒学会参照触媒委員会 CO パルス法標準化による前処理条件を参考とし、今回使用した測定装置で再現性が取れるように修正を加えて、決定した。なお、既に焼成時に酸化処理が行なわれているので、今回は O₂ 処理を省いた。吸着温度は 35℃とした。化学吸着量は、吸着等温線(圧力: 1, 10, 100, 200, 300, 400 mmHg)を求め、一回目と排気後の二回目の吸着等温線の差から算出した。CO、H₂ の化学量論比は、CO/Pt=1.0、H₂/Pt=2.0 として、Pt 分散度を算出した。

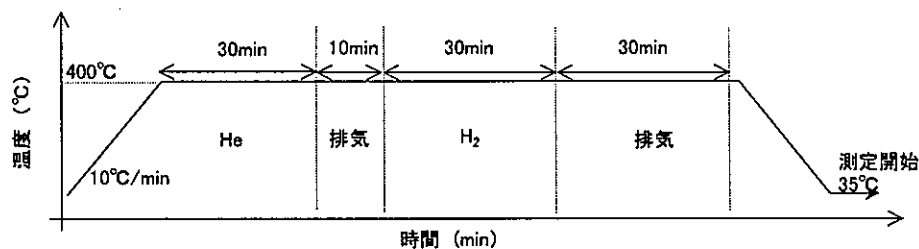


Fig.1 前処理条件

3. 結果と考察

Table1 に、CO および H₂ 化学吸着量と Pt 分散度を示した。

出発原料に着目してみると、塩化白金酸の方がジニトロジアミン錯体よりも分散度が高いことが確認できる。このことは、含浸時にジニトロジアミン錯体が解離しないのに対して、塩化白金酸は、Pt 吸着時にアニオン交換により強く吸着したためと考えられる。さらに、今回の測定結果は、塩素による分散度低下よりも担体上への Pt の吸着力の影響が大きいことを示唆している。

次に、焼成温度の影響については、あまり顕著な傾向が見られなかったが、ジニトロジアミン錯体を用いて 300℃焼成したものが、著しく分散度が低いのがわかる。これは、触媒中の硝酸物が残留したためと考えられ、焼成温度は少なくとも 400℃以上必要であることを示唆している。

焼成雰囲気については、Pt 原料に塩化白金酸を用いた時に、空気中よりも擬似空気流通下で焼成した方が、分散度が高いことが確認できる。これは、空気中の水分の影響により Pt の凝集が促進されたことが考えられる。

Table 1 種々の Pt/Al₂O₃ 触媒における CO、H₂ 化学吸着量と Pt 分散度

出発原料	焼成温度 °C	焼成雰囲気	CO (CO/Pt=1)		H ₂ (H ₂ /Pt=2)	
			吸着量	分散度	吸着量	分散度
			cm ³ /g-STP	%	cm ³ /g-STP	%
HC	500	A	0.728	63.3	0.306	53.3
		F	0.878	76.4	0.387	67.4
DN			0.750	65.3	0.261	45.4
HC	400	A	0.621	54.1	0.290	50.5
		F	0.832	72.4	0.426	74.1
DN			0.883	76.9	0.396	68.9
HC	300	A	0.744	64.8	0.176	30.7
		F	0.866	75.4	0.403	70.1
DN			0.458	39.8	0.201	35.0

HC: 塩化白金酸、DN: ジニトロジアミン錯体、A: 空気中焼成、F: 空気あるいは N₂+O₂ 混合ガス流通下で焼成。
Pt 担持量: 1wt%

Pt/Al₂O₃ 参照触媒の CO 吸着法による金属分散度測定

日本ベル㈱ ○仲井 和之、中村 薫

参照触媒の金属分散度の測定を BELSORP28SA により測定した。サンプル量は約 0.25 g 用いた。測定条件は下記のとおりである。

前処理条件

1. 酸化処理 400°C、15min.
2. He 流通 400°C、5min.
3. H₂ 処理 400°C、15min.
4. 真空処理 50°C、約 60min.

測定条件

1. CO 吸着 50°C (一次等温線)
2. 真空処理 50°C、60min.
3. CO 吸着 50°C (二次等温線)

解析条件

一次・二次の等温線の差吸着等温線を求め、その等温線を 0 外装することにより CO の化学吸着量を算出した。Pt の原子量 (195.08)、密度 (21.45cm³/g)、担持量 (1wt%)、ストイキオメトリックファクター (1) とし、金属表面積、結晶粒子径、金属分散度を求めた。

サンプル名	化学吸着量(ml/g)	金属表面積 (m ² /g)	結晶粒子径(nm)	金属分散度 (%)
HC300A	0.58	1.08	2.58	43.9
HC400A	0.54	0.91	3.07	36.9
HC500A				
HC300F	0.62	1.19	2.34	48.4
HC400F	0.72	1.38	2.03	55.7
HC500F	0.66	1.21	2.32	48.9

CO、H₂ 静止吸着法による Pt 表面積の測定と CO、H₂ の TPD

(京都工芸繊維大学) 龍野 潤、竹内俊昭、飯塚泰雄

緒言

送付された Pt/Al₂O₃ 試料について閉鎖循環型反応装置を用いて静止法により CO、H₂ の各吸着量を測定するとともに吸着 CO、H₂ の各 TPD を測定した

実験方法

- a. 前処理手順(触媒学会参照触媒委員会 CO 吸着標準測定法における前処理条件に準拠)
 - ① 各試料 200mg を室温にて排気、O₂(150Torr)を導入
 - ② 循環 O₂ 気流中、30 分で 400°C まで昇温、30 分間保持
 - ③ 400°C にて 30 分間排気(10⁻⁵Torr)
 - ④ 400°C で H₂(1atm) 圧を導入、循環 H₂ 気流中、30 分間保持後、30 分間排気
 - ⑤ 室温に冷却し、反応管を隔離後、トラップを室温にて排気
- b. CO 吸着測定手順
 - ① CO(拡散前圧力約 30Torr)を導入し、圧力変化測定(30 分)
 - ② 室温にて排気(30 分)
 - ③ ①を再び繰り返し、CO の可逆吸着量を測定、1 回目の CO 全吸着量より差し引くことにより不可逆吸着 CO 量を求める
- c. H₂ 吸着手順
CO 吸着測定手順に準ずる
- d. 昇温脱離反応
CO 及び H₂ 吸着量を測定後、室温にて 30 分排気し、室温から 400°C まで 10°C/min で昇温。反応管内の圧力変化を 1Torr 真空計にて追跡

実験結果

CO、H₂ 吸着測定結果及び Pt 分散度の計算結果を表 1 に示す。吸着測定後の CO、H₂ の各 TPD 測定結果を図 1、2 に示す。HCF 試料については、CO 吸着では、焼成温度が高くなるにつれ Pt 表面積、分散度が減少する。COTPD は低温側と高温側の 2 つのピークからなり、焼成温度が高くなるにつれて、ピークの全面積は減少し、高温側ピーク位置が高温シフトする。H₂ 吸着量は、焼成温度にかかわらず、同じ吸着量、H₂TPD 曲線を与える。H₂ 吸着は全て CO 吸着測定後に行ったためと解釈している。HCA 試料の COTPD は、HCF 試料と同様、高温側と低温側の 2 つのピークからなる。CO 吸着量は 300°C 試料では HCF 試料とほぼ同じ値であるが、400°C と 500°C では吸着量が逆転している。DNF 試料の COTPD は DN300F について見る限り、2 つのピークの存在は認められない。300°C 焼成試料の CO 吸着試料は異常に小さく、焼成温度が上昇するにつれ、逆に吸着量が増加する。

表 1.Pt 分散度測定結果

	CO		H ₂	
	吸着量 μ mol/g · cat	分散度 %	吸着量 μ mol/g · cat	分散度 %
HC500A	35.4	69	N.D.	N.D.
HC500F	21.9	43	15.9	62
DN500F	24.3	47	16.0	63
HC400A	24.0	47	N.D.	N.D.
HC400F	37.0	72	16.9	66
DN400F*	21.9	55	N.D.	N.D.
HC300A	40.1	78	N.D.	N.D.
HC300F	39.7	78	16.4	64
DN300F	18.3	36	9.4	36

* 分散度 7.8wt% で計算

図 1.CO 吸着測定後の TPD

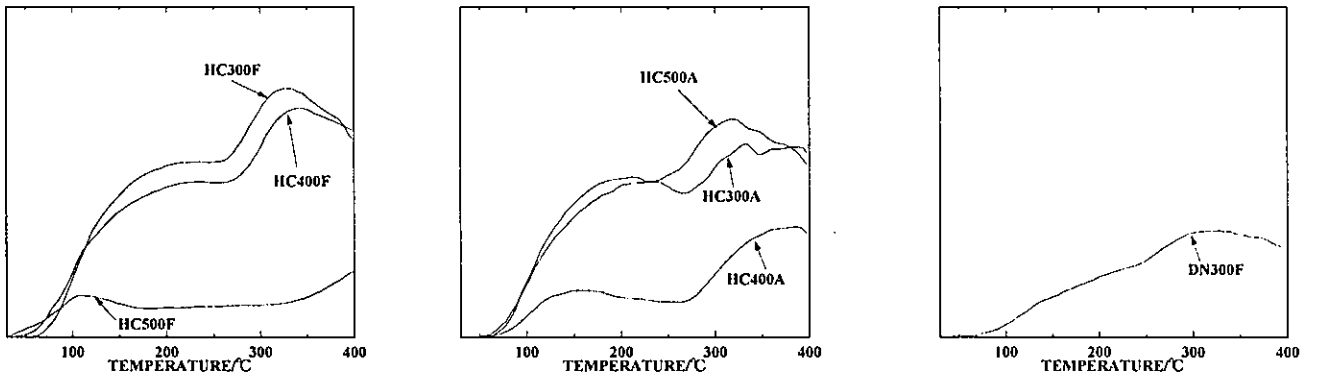
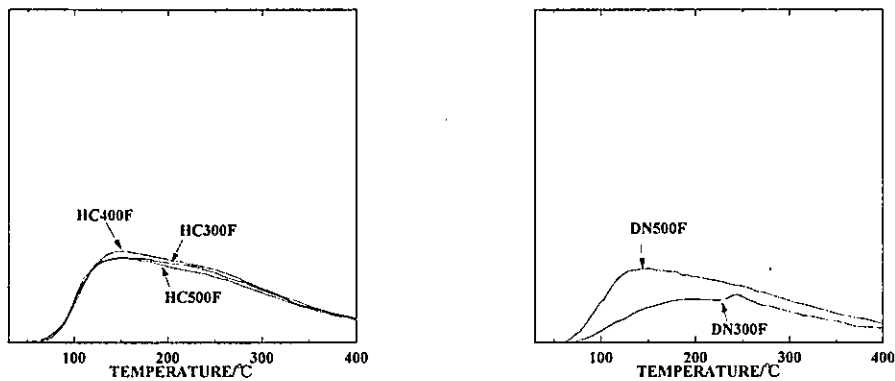


図 2.H₂ 吸着測定後の TPD



Pt/Al₂O₃のPt分散度とCH₃-CCl₃水素化脱塩素活性

(東工大資源研) ○森 亨・富川大輔・藤下典正・森川 豊

緒言

講演者らは先に Pt/SiO₂ 触媒上でのCH₃-CCl₃の水素化脱塩素反応を行い、各生成物が並列的に生成すること、Pt分散度が高い触媒ほど低いTOFを示すがCH₃-CH₃の選択率は増加することを報告している¹⁾。そこで、本研究では参照触媒委員会から配布されたPt/Al₂O₃触媒の水素化脱塩素活性について検討した。

実験

分散度測定

Pt分散度はパルス式O₂-H₂滴定装置を用い室温で測定した。触媒はN₂気流中、60分で400°Cまで昇温し、O₂をパルスで数回導入後、H₂気流に切り換え10分保持した。室温まで放冷した後、キャリアーガスをN₂に切り換え、O₂を吸着してから10%H₂-N₂をパルスで導入し、水素消費量を測定した。分散度はPt担持量を1wt%、吸着の量論比をO/Pt = H/Pt = 1として求めた。

反応

CH₃-CCl₃の水素化脱塩素反応は通常の固定床流通式反応装置を用い、80°Cで行った。触媒は粉碎し、α-Al₂O₃粉末で希釈したのち反応管に充填し、H₂気流中、80分で400°Cまで昇温し、同温度で30分保持することにより前処理を行った。反応ガス組成はCH₃-CCl₃ : H₂ : Ar = 2 : 19 : 39とし、全流速は60 ml min⁻¹とした。触媒量は定常状態での転化率が5%以下になるように調節した(46~72 mg)。生成物の定量にはGC (FID) を用い、TOFは埼玉大学の三浦氏の値を基に算出した。

結果と考察

Pt分散度

Table 1 に各種 1wt%Pt/Al₂O₃触媒のO₂-H₂滴定の結果をまとめた。DN300FのPt分散度は約40%と低いものの他の触媒の分散度は60~70%であり、前駆体、焼成条件の違いは明確にはならなかった。

Table 1 各種 1wt%Pt/Al₂O₃ 触媒の分散度

Temperature /°C	Dispersion / %		
	HC-A	HC-F	DN-F
300	62.3	59.5	40.6
400	57.5	65.9	68.2
500	66.7	64.5	58.3

Fig. 1 には埼玉大学の三浦氏によって測定された分散度に対して、その他のグループの測定値をプロットした。埼玉大学、工学院大学のCO吸着によって測定された分散度は良く一致していること分かる。一方、 O_2 - H_2 滴定によって測定された分散度は40~60%ではCO吸着による分散度と良く一致するが60%以上ではCO吸着による分散度に比べ低めの値を示すことが分かる。分散度が高い触媒では酸素の吸着量論比が $O/Pt = 1$ 以下になることが報告されているので^{2,3}、分散度が高い触媒において滴定による分散度が低い値を示すのは算出の際に $O/Pt = 1$ としたことが原因であると思われる。そこで、TOFの評価には埼玉大学の三浦氏によって測定されたCO吸着に基づくデータを用いた。

水素化脱塩素活性

Fig. 2 にPt/ Al_2O_3 触媒 (DN500F) 上での CH_3-CCl_3 の水素化脱塩素反応の経時変化を示す。反応開始後30分の転化率は11.3%であったが、6時間目には3.1%と経時に従い著しく低下した。反応開始12時間後にはほぼ定常に達し、転化率は1.7%となった。一方、 CH_3-CHCl_2 の選択率が経時に従い減少し CH_3-CH_3 の選択率は増加するが、転化率ほど大きな変化は示さなかった。このような経時的挙動はHCA、HCFシリーズでも同様であり、前駆体、調製条件による相違は認められなかった。

Fig. 3 にPt分散度に対するTOF及び選択率（反応開始後12時間目の値）の変化を示す。TOF及び各生成物の選択率は前駆体、調製条件によらず、分散度を関数とする各々の曲線

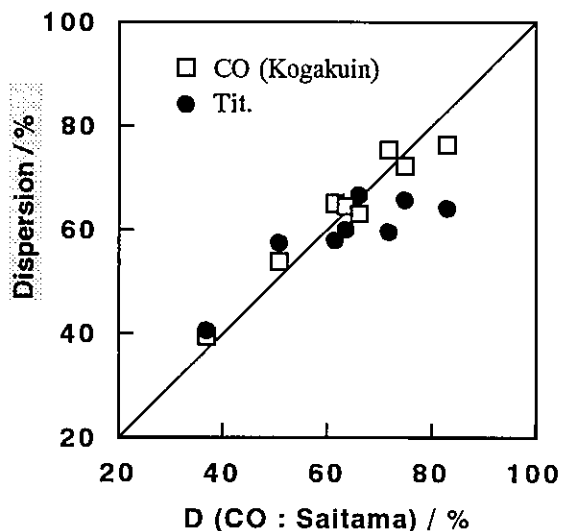


Fig. 1 CO吸着法と H_2 - O_2 滴定法の比較

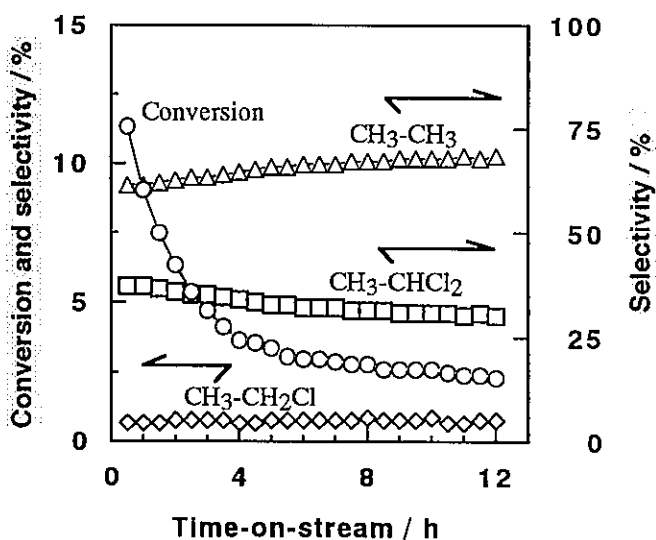


Fig. 2 Pt/ Al_2O_3 触媒 (DN500F) 上での CH_3-CCl_3 の水素化脱塩素反応

上に載っていることが分かる。 $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ の反応のTOFは分散度が37%のDN300Fでは 0.034s^{-1} であったが、分散度の増加に従い低下し、分散度が83%であるHC500Fでは 0.011s^{-1} となった。 $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ の選択率は分散度の増加に従い低下し、この変化に対応して $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ の選択率は増加した。また、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ の選択率は分散度の増加に従い増加するが、分散度が83%であるHC500Fでも1.8%であった。このようなPt分散度の変化に伴う、TOF、選択率の変化はPt/SiO₂触媒での結果と良く一致することが分かった。なお、再調製されたDN400Fを用いて反応を行った結果、 $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ 選択率32%、 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 選択率67%という値が得られた。これらの値からCO吸着による分散度は60~70%であると推定される(滴定では68%)。この分散度を基にTOFを算出すると $0.014\sim 0.017\text{s}^{-1}$ となり、予想されるTOFと矛盾しなかった。

以上のようにPt/Al₂O₃触媒上での $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ の水素化脱塩素反応におけるTOF、各生成物の選択率はCO吸着によって求められたPt分散度と非常に良く相関することが分かった。触媒活性に対して前駆体、調製条件の相違が反映されないのは、本反応ではHClが副生するため、触媒活性に対する調製時の残留Clの影響が無視できるためと考えられる。

参考文献

- 1) 森ら、第80回触媒討論会(A)、p.238、上田(1997).
- 2) T. A. Dorling et al., J. Catal. 7, 378 (1967).
- 3) G. R. Wilson et al., J. Catal. 17, 190 (1970).

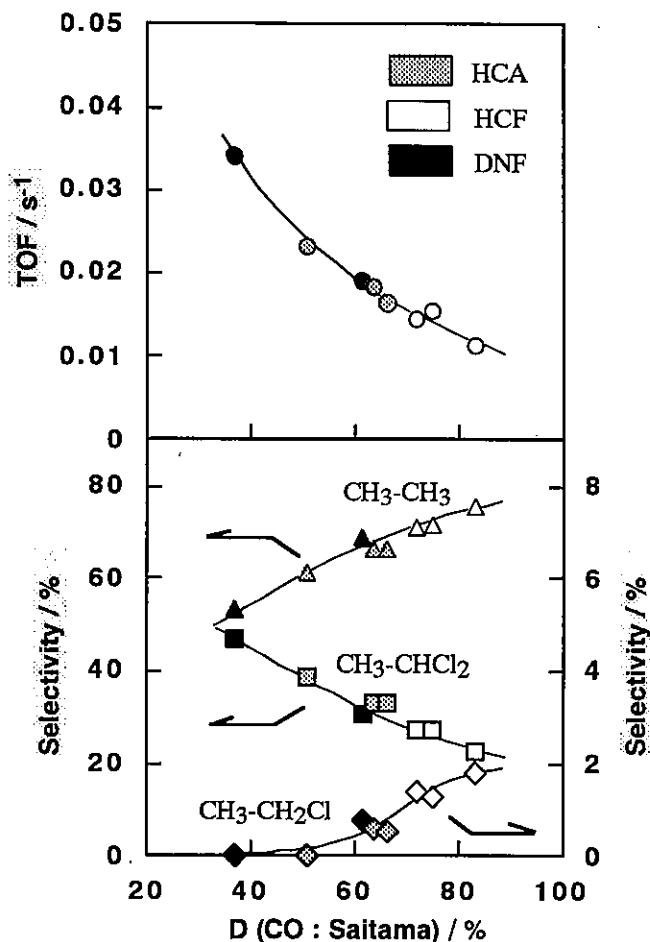


Fig. 3 Pt分散度に対するTOF及び選択率の変化

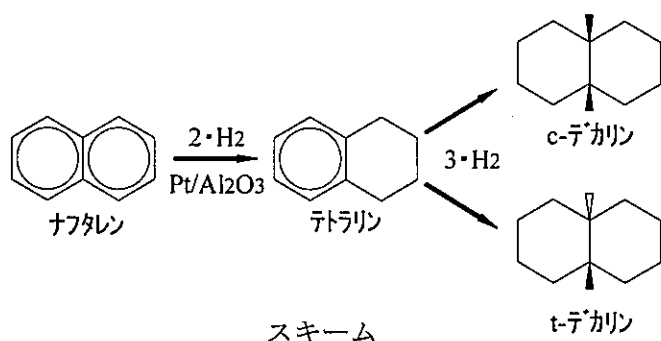
Pt/Al₂O₃ プロジェクト触媒による CO 吸着量測定並びにナフタレンの水素化反応

埼玉大学工学部応用化学科

伊藤 耕輝、大嶋 正明、三浦 弘

Pt/Al₂O₃ 触媒における調製方法と触媒活性との関係を知るための一手段として、Pt/Al₂O₃ プロジェクト触媒を用いて CO 吸着量測定並びに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左に示すとおりテトラヒドロナフタレン(テトラリン:THN)を経由し、cis-テ'カヒド'ロナフタレン(テ'カリン:c-DHN)、trans-テ'カヒド'ロナフタレン(テ'カリン:t-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いため、未反応のナフタレン存在下では、ほとんどテ'カリンは生成しない。

2. 実験方法

2-1 CO 吸着量測定

触媒量を約 0.4g とし、130°Cで 30 分間の脱気の後、400°Cで1時間の水素還元を施した。続いて、同温(400°C)で真空排気(10-4torr 以下)し前処理とした。その後室温にて、CO パルスを導入し、CO 吸着量を算出した。分析は TCD ガスクロマトグラフを用いた。

2-2 ナフタレン水素化反応

2-2-1 Pt/Al₂O₃ 触媒の前処理

すべての Pt/Al₂O₃ 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。分級した触媒 200mg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。続いて、ローターポンプにより排気しながら 30 分かけて 135°Cまで加熱昇温し、そのまま 15 分間放置した。その後、水素を 20ml/min の流量で容器内に流通、さらに 400°Cまで 1 時間で昇温し、そのままの温度で 1 時間、触媒を還元した。

2-2-2 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、反応に使用した。(ナフタレン : 0.195 mol/l)

2-2-3 水素化反応

反応装置にはオートクレーブを用いた。原料溶液の一部を水素流通下で還元容器内に注入し、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後、加熱昇温し、内部溶液の温度が 200°Cに達したところで水素を 25kg·f/cm²の圧力で充填した。原料溶液を攪拌し、200°Cで 3 時間反応させた。攪拌の開始を反応開始時間とした。

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

調製法の異なる9種のPt/Al₂O₃触媒についてのCO吸着量、並びにナフタレン水素化反応結果を表にまとめた。
なお、ナフタレン水素化反応においては、生成物はTHNのみであった。

表 Pt/Al₂O₃触媒のCO吸着量並びにナフタレン水素化反応結果

触媒	CO吸着量 ($\mu\text{mol/g-cat}$)	CO/Pt (%)	ナフタレン転化率 (%)	TOF (/h)
HC300F	36.7	72	20.3	71.3 (67.2)*
HC400F	38.3	75	30.7	102.0 (105.2)
HC500F	42.6	83	21.9	65.1 (70.8)
HC300A	32.5	63	24.2	95.4 (93.4)
HC400A	26.1	51	14.2	68.3 (64.3)
HC500A	33.8	66	18.1	68.6 (71.6)
DN300F	19.0	37	7.0	47.1 (43.9)
DN400F	36.8	72	10.3	35.6 (-)
DN500F	31.6	62	6.0	24.3 (22.9)

*()内の数値は、工学院大測定のコ吸着量より算出

CO吸着量測定条件；触媒量 約0.4g

ナフタレン水素化反応条件；触媒量 0.2g, 反応温度 200°C, 初期水素圧 25kg · f/cm²

反応時間 3h, 原料濃度 ナフタレン : 0.195 mol/l

原料溶液量 40ml

表より、以下の傾向が見られた。

Pt分散性について

- ・出発原料に塩化白金酸を用いた触媒は、空気下での焼成より空気流通下で焼成した方がPtの分散性は向上した。
- ・出発原料に塩化白金酸を用いた触媒は、焼成温度がPtの分散性に与える影響は小さかった。

ナフタレンの水素化活性について

- ・出発原料に塩化白金酸を用いた触媒は、ジニトロアミン白金を用いた触媒に比べ表面Pt当たりのナフタレン水素化活性が高かった。
- ・HC400FおよびHC300Aは他の調製法の触媒に比べ、表面Pt当たりのナフタレン水素化活性が高かった。
- ・出発原料に塩化白金酸を用いた触媒のTOFは、HC400FおよびHC300A以外は同程度の値を示した。
- ・出発原料にジニトロアミン白金を用いた触媒のTOFは、高温焼成により低下した。

Pt/Al₂O₃ 触媒上でのプロパン燃焼反応

(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/Al₂O₃ 触媒 9 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 Pt 前駆体および Pt 分散度の効果について検討を行った。

2. 実験方法

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 0.05g (石英砂 1.5g で希釈) を用いて行った。

前処理は 573K で 1 時間、He+H₂ (He:H₂=4:1) 処理を行い、その後ヘリウム流通下で 423K まで冷却した。反応ガス組成はプロパン 0.25 %、酸素 1.25 %、総流量 100 ml/min (バランスガスはヘリウム) 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。

3. 結果と考察

反応結果を図 1 に示す。プロパン燃焼活性は Pt の前駆体により異なり、ジニトロジアミンを前駆体として用いた DN が塩化白金酸を前駆体とした HC に比べ、著しく高い活性を示した。

DN では焼成温度により活性に大きな差が見られた。一方、HC では HC400A がわずかに高い活性を示したもののその他の触媒は同程度の活性を示した。また、焼成条件の違い(F:空気流通下で焼成, A:空気中で焼成)による活性の違いは見られなかった。

反応温度 573 K におけるプロパン反応速度と Pt 分散度測定結果より TF を算出した(図 2~5)。HC に比べて DN は 5 倍以上高い活性を示した。DN と HC の活性の違いは Pt 分散度(Pt 粒子径)もしくはアルミナ粒子中での Pt の分散状態(HC に比べ DN のほうが Pt が均一に分布)では説明ができず、前駆体由来のものと考えられる。昨年度の結果では、前駆体として塩化白金酸を用いた場合ジニトロジアミン白金よりも残留塩素が多かった。一般に塩素などのハロゲンが存在することにより Pt の燃焼活性が低下することから、塩化白金酸を前駆体として用いた場合には、残存塩素量が多いためにプロパン燃焼活性が低いものと考えた。

燃焼反応では一般に Pt 分散度が小さいほど TF が大きくなる。今回の結果においても DN と HC の双方で Pt 分散度が低下するほど TF が大きくなる傾向が見られ、その傾向

はDNで顕著であった。HCでは焼成条件の違い(F:空気流通下で焼成, A:空気中で焼成)によらずPt分散度が低下するほどTFが大きくなる傾向が見られたが、Ptが十分に分散な場合(およそ60%以上)にはTFに違いが見られなかった。

以上の結果より、今回のPt/Al₂O₃触媒上でのプロパン燃焼活性において、Pt前駆体の影響が最も大きく、Pt粒子径も影響していることが明らかになった。

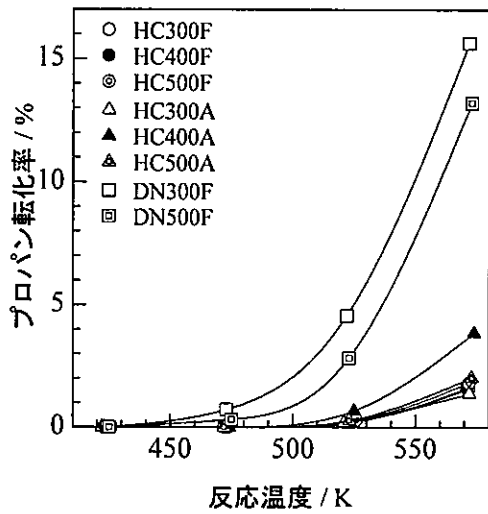


図1 Pt/ALO-6触媒上でのプロパン燃焼

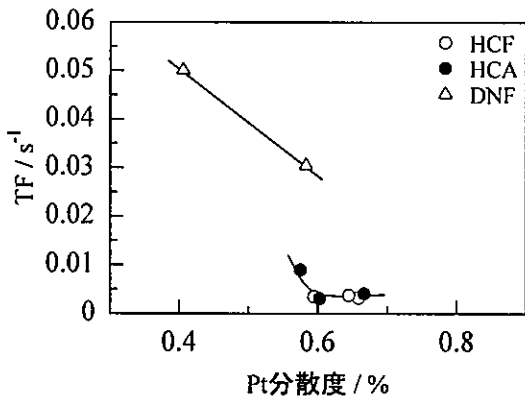


図2 TFに対する分散度(H₂-O₂ 滴定)の影響

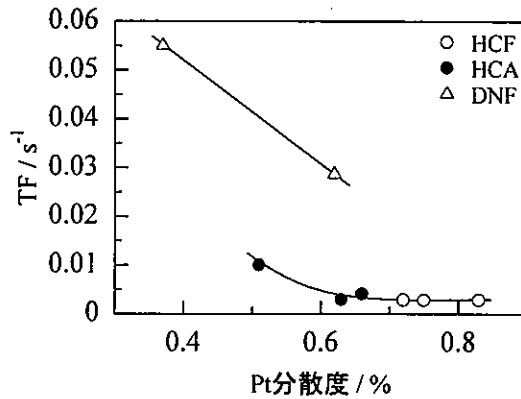


図3 TFに対する分散度(COパルス法)の影響

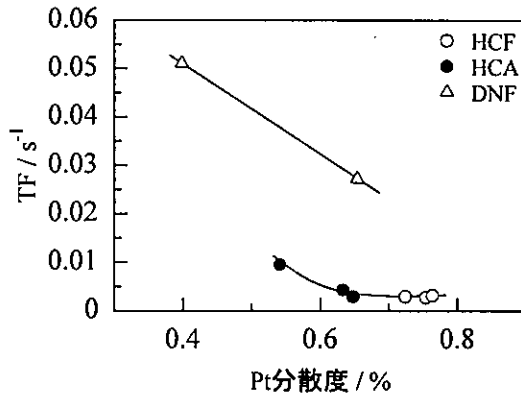


図4 TFに対する分散度(CO吸着)の影響

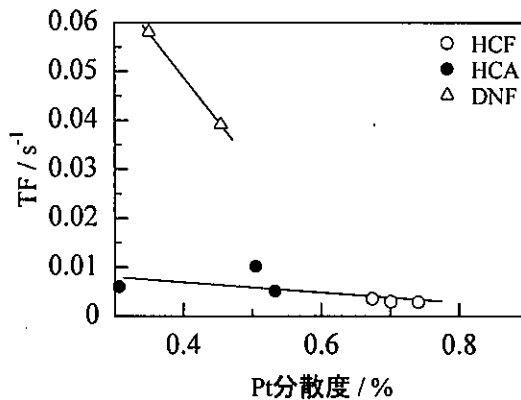


図5 TFに対する分散度(H₂吸着)の影響

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、1 wt% Pt/Al₂O₃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¹⁾。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 (8~10 mg 程度) を内径 3.2 mm のパイレックス製反応管に充填し、H₂に室温で30分間接触させ還元処理とした。H₂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、H₂ 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

エチレン転化率の経時変化をFig. 1に示す。活性は、HCx00AとDNx00Fで高く、特にDN400Fは測定した触媒のうち、最も高い活性を示した。転化率の経時変化は、HCx00AとDNx00Fで非常に小さかったが、HCx00Fでは活性低下が見られた。

Fig. 2は、初期活性をTOFで表したものである。HCx00Aでは、300と500がほぼ同じで、400で大きい。HCx00Fでは、いずれも同程度で全体的に他の触媒より小さい値を示している。DNx00Fは一般にTOFは大きく、焼成温度とともに低下する傾向が見られた。

全体として、活性はTOFで、

$$\text{DNx00F} > \text{HCx00A} > \text{HCx00F}$$

という序列となった。

Fig. 3はPt分散度とTOFの関係を示したものである。Pt分散度には、報告の平均値を使用した。出発物質や調製条件に関わらず、全体として右下がりの傾向が見られる。

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) .

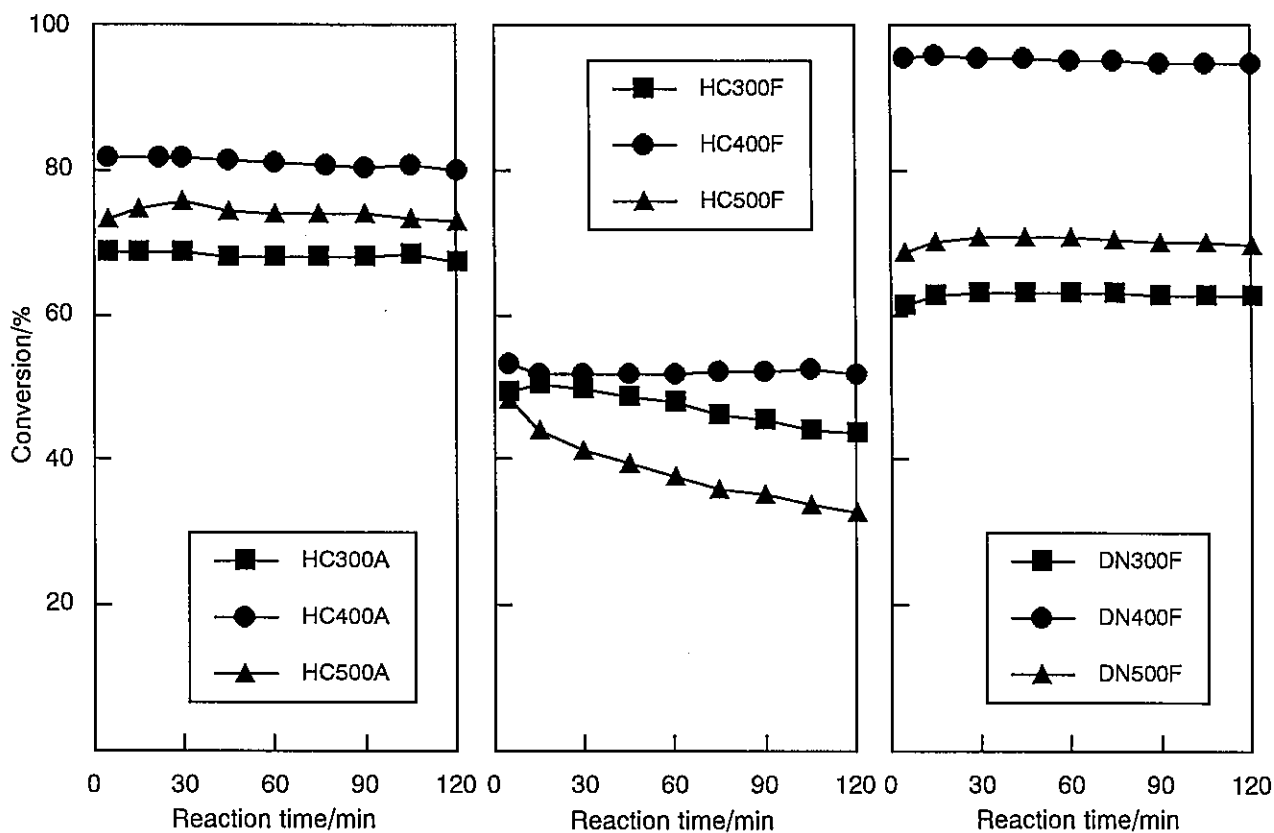


Fig. 1. Time course of ethylene hydrogenation activity of Pt/Al₂O₃.

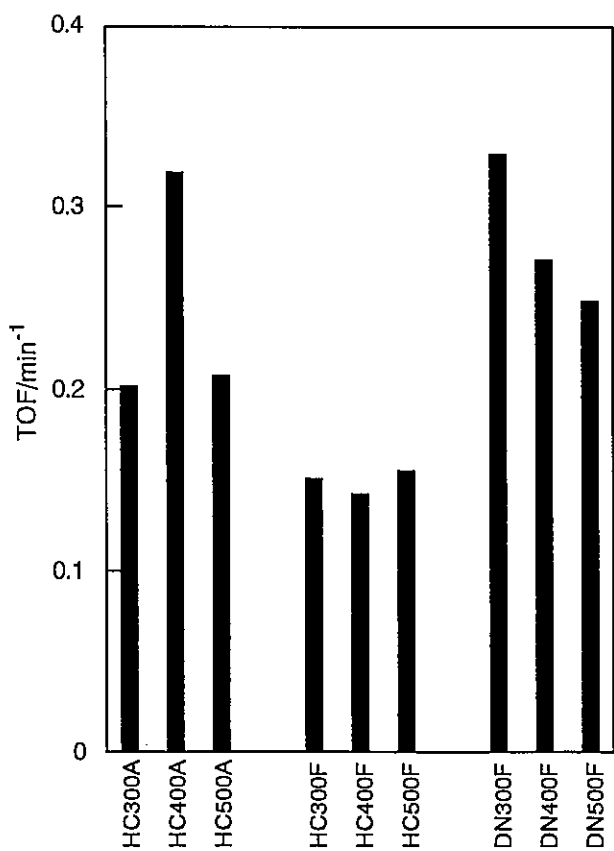


Fig. 2. TOF of Pt/Al₂O₃ in ethylene hydrogenation.

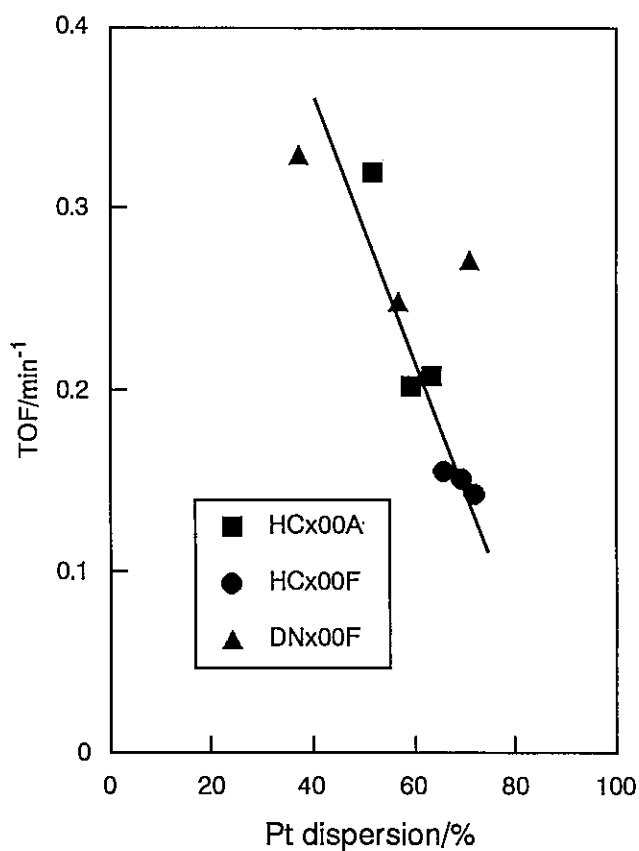


Fig. 3. Pt dispersion vs. TOF.

実験

測定は自作のパルス式吸着装置で行いました。測定手順は以下の通りです。

窒素パージ：室温、15min→水素処理：400℃まで30minで昇温、15min保持

窒素パージ：15min保持、室温まで放冷→水素吸着：室温

→100℃まで30minで昇温→酸素-水素滴定：100℃→重量測定

試料量は約100mgとし、分散度の算出の際には滴定終了後の乾燥重量を用いました。また、担持量は昨年の発表会での日揮ユニバーサルの結果を使用しました。

酸素-水素滴定の場合、酸素の吸着量論比は一般的にはO/Pt=1が用いられますが、O/Pt=0.5という報告もありますので（特に高分散度の触媒）、両方で計算してみました。これらの結果は、発表会での名大のCO吸着による測定値と比較しましたが、その測定値には担持量による補正を行いました。

XRD測定には滴定終了後の試料を用い、Ptの回折ピークがでないHakodate-0をバックグラウンドスペクトルとして、Pt(111)面の回折ピークの半価幅からScherrerの式よりPt粒子径を求めました。

結果

Graph1には横軸に名大のCO吸着による分散度を取り、我々の結果をプロットしました。ややバラツキがあるものの比較的良い相関性が得られました。また、絶対値で比較すると、酸素-水素滴定でO/Pt=1と考えますと、CO吸着の結果と良い一致（傾き=0.95）を示しますが、水素吸着で得られる分散度はCO吸着の約1.3倍となりました。

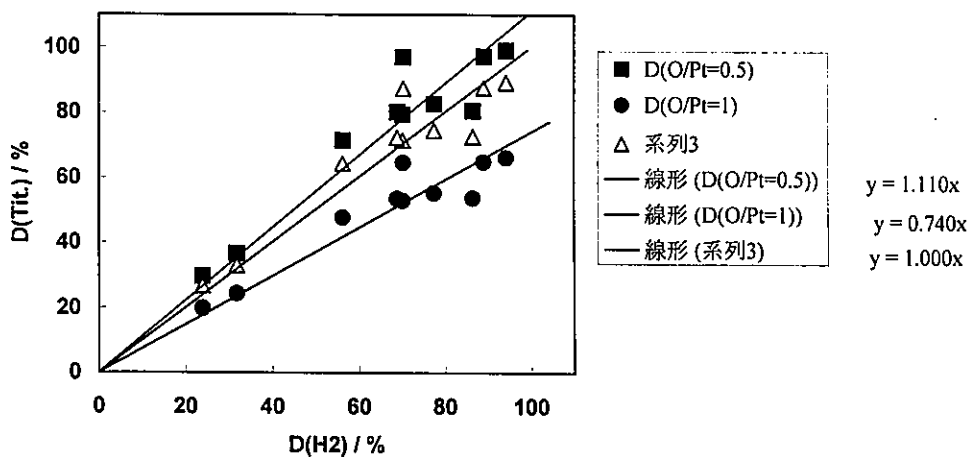
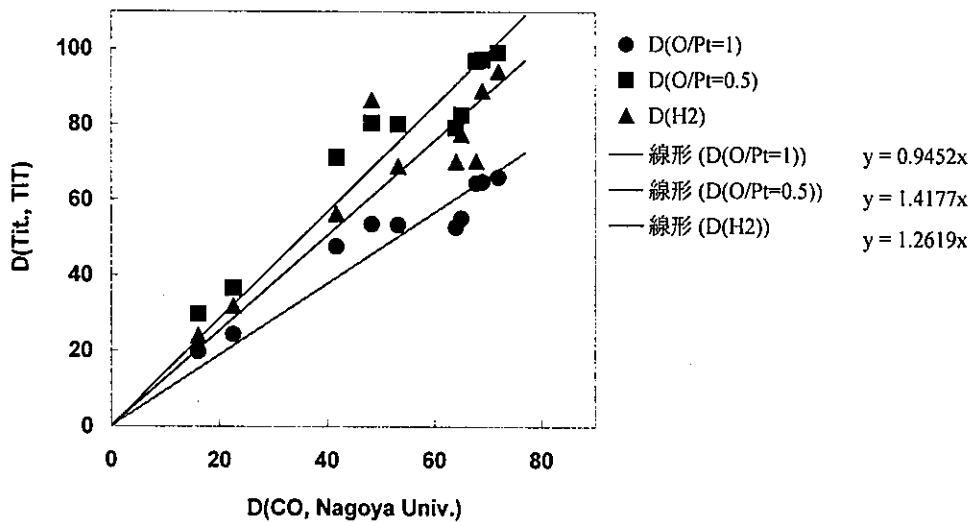
Graph2では水素吸着と滴定の結果を比較しました。水素吸着と滴定の結果が一致するようにO/Ptを逆算しますと0.61となり、G. R. Wilsonら（J. Catal. 24, 306 (1972)）の値と一致しました。（以前の参照触媒委員会の結果では、H/CO=1、O/CO=0.76、即ち、O/H=0.76。触媒、28, 41 (1986)）

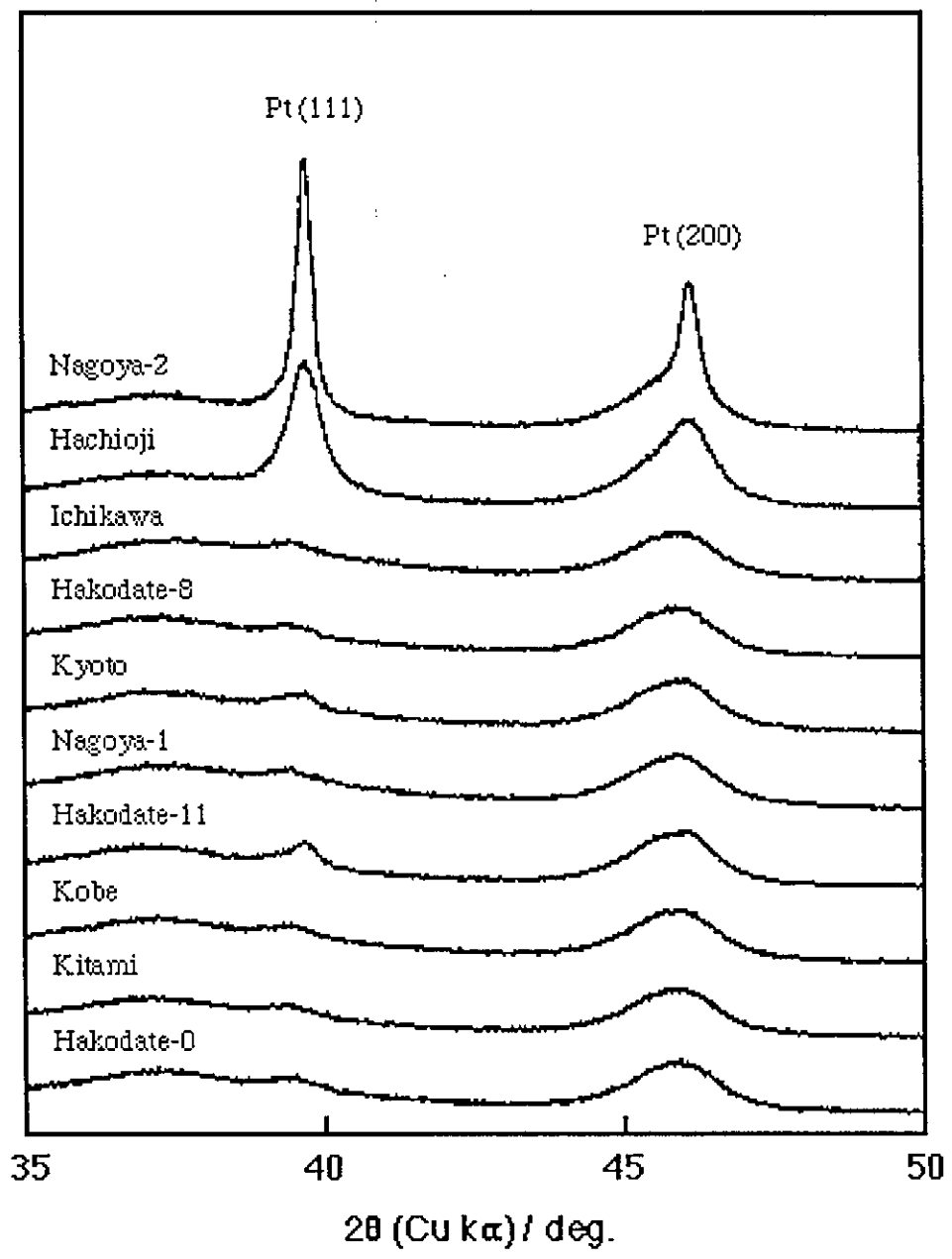
名大との比較に関しては、前処理条件が若干異なること、我々の装置に多少の問題があること（高担持量かつ高分散度の触媒には対応していない。パルスサイズが小さいため、パルス回数が十数回となり誤差が大きくなる等）を考えれば、全体的には一致した結果が得られたと言って良いと思います。

Particle sizeのシートでは、分散度から得られる平均粒子径と東工大堂免研のTEMの結果、我々のXRD測定の結果とを比較しました。XRD測定では3、4nm以上の粒子でないと回折ピークが現れませんので、粒子径が計算できたのはHachiojiとNagoya-2のみでした。それぞれの粒子径は15、38nmであり、TEMの結果と良く一致しました（TEMは個数平均粒子径なので注意）。

Sample	Loading / wt%	D(CO) / %	D(O/Pt=1)	D(O/Pt=0.5)	D(H2)	0.61
Hakodate-0	5.24	71.9	66.1	99.1	94.2	89.3
Kitami	4.90	68.9	64.8	97.2	89.0	87.6
Kobe	5.21	67.8	64.5	96.9	70.3	87.3
Hakodate-11	3.54	65.0	55.1	82.6	77.5	74.4
Nagoya-1	5.12	64.0	52.8	79.2	70.2	71.4
kyoto	4.84	53.2	53.4	80.1	68.9	72.2
Hakodate-08	4.36	48.3	53.6	80.4	86.5	72.4
Ichikawa	5.05	41.7	47.6	71.3	56.3	64.2
Hachioji	4.61	22.6	24.3	36.5	31.8	32.9
Nagoya-2	5.30	16.1	19.8	29.6	23.9	26.7

Sample	D(CO) / %	D(O/Pt=1)	D(O/Pt=0.5)	d(CO) / nm	d(T1) / nm	d(T0.5) / nm	d(XRD) / nm	d(TEM) S / nm	d(TEM) L / nm
Hakodate-0	71.9	66.1	99.1	1.6	1.8	1.2	-	8.0	140
Kitami	68.9	64.8	97.2	1.7	1.8	1.2	-	0.9	
Kobe	67.8	64.5	96.9	1.7	1.8	1.2	-	0.9	
Hakodate-11	65.0	55.1	82.6	1.8	2.1	1.4	-	2.2	
Nagoya-1	64.0	52.8	79.2	1.8	2.2	1.5	-	2.4	
kyoto	53.2	53.4	80.1	2.2	2.2	1.4	-	0.7	
Hakodate-08	48.3	53.6	80.4	2.4	2.2	1.4	-	2.2	
Ichikawa	41.7	47.6	71.3	2.8	2.4	1.6	-	1.0	
Hachioji	22.6	24.3	36.5	5.1	4.8	3.2	15.0	0.6	17
Nagoya-2	16.1	19.8	29.6	7.2	5.9	3.9	38.2	0.8	52





種々の調製法で得られた Pt/Al₂O₃ 触媒のキャラクターゼーション

工学院大学工学部 五十嵐研究室

1. 緒言

担持 Pt 触媒は、Pt 出発原料や調製方法の違いが Pt 分散度や触媒性能に大きな影響をもたらすことが知られている。本研究は、触媒学会照触媒委員会で行われている触媒調製の「標準化プロジェクト」の一環であり、各大学と企業が協力し、調製条件が担持 Pt 触媒の特性に与える影響について統一的理解を得ることを目的としている。

2. 実験

2.1 触媒調製

Table 1 に各大学と企業で調製された触媒の調製条件を示す。Al₂O₃ 担体には参照触媒 JRC-ALO-6 を用い、Pt 担持量は Pt:Al₂O₃=5:100(wt 比)である。

当研究室では、Pt 出発原料として [Pt(NH₃)₄]Cl₂ を用いた。はじめに、Al₂O₃ を Pt 出発原料水溶液に一晩浸漬し、蒸発乾固を行った。その後、100°C で一晩乾燥し、空気気流中 500°C、1h の焼成処理を行った。

2.2 Pt 分散度測定

前処理として、400°C で O₂ 気流中、0.5h の酸化処理と H₂ 気流中 0.5h の還元処理を行った。次に、35°C で触媒に CO ガスを吸着させ 1 度目の測定を行った。その後、物理吸着した CO を排気し、再度吸着させて測定した。1 度目の測定量から 2 度目の測定量を引くことにより、化学吸着量を算出し、Pt 分散度を求めた (Pt/CO=1.613)。

3. 結果と考察

Table 1 に各触媒の Pt 分散度、および Cl 含有量を示した。以後、塩素系、非塩素系 Pt 出発原料に分けて考察を行う。

Table 1 各触媒の調製条件と分析結果

No.	出発原料	焼成		還元		Cl 含有量 ¹⁾ [wt%]	Pt 分散度 [wt%]
		°C	h	°C	h		
1 ²⁾	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	500	1	500	1	0.97	27.6
2		600	4	500	1	0.79	61.0
3	H ₂ PtCl ₆	450	3	450	3	1.18	89.6
4-0 ³⁾						1.29	85.6
4-8 ³⁾		500	3	500	1	1.84	51.0
4-11 ³⁾						2.71	46.5
5		350	5	180	1	0.28	72.5
6	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	370	1	500	1	0.26	80.1
7-1		400	3	350	3	0.22	98.6
7-2		600	6	500	6	0.15	30.6

1) 日揮ユニバーサルの測定結果より

2) 当研究室で調製触媒

3) NaOHによりpH調整、8, 11はpH値、0はpH調整なし

3.1 塩素系 Pt 出発原料触媒

Fig. 1 に塩素系 Pt 出発原料を用いた触媒の Cl 含有量と Pt 分散度の関係を示した。Fig. 1 から、H₂PtCl₆ では、焼成時間が長く、焼成温度の高い No. 2 を除くと、Cl 含有量が多いと Pt 分散度は低くなることがわかる。また、No.1 は、H₂PtCl₆ と比較して Cl 含有量が少ない割に、Pt 分散度は低かった。この原因は Al₂O₃ 担体と Pt 出発

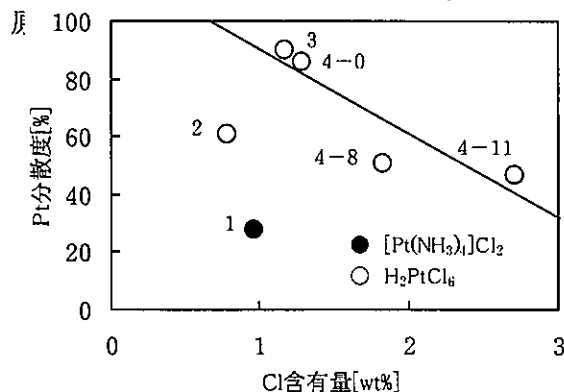


Fig. 1 Cl 含有量と Pt 分散度の関係

との吸着の強さの違いによるものと考えられる。すなわち、Fig. 2 に示したように、酸性溶液中で塩基点を有する Al₂O₃ 担体はアニオンを強く吸着するが、カチオンの吸着は弱い。そのため、酸性溶液中においては、アニオンである H₂PtCl₆ の吸着が強くなって Pt が高分散し、カチオンである [Pt(NH₃)₄]Cl₂ の吸着が弱くなって、Pt 分散度が低くなったと考えられる。

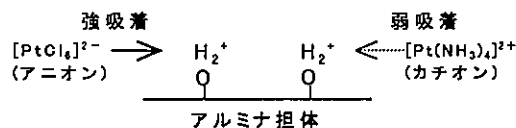


Fig. 2 担体への Pt 出発原料の吸着(酸性溶液中)

ここで、pH のみが異なる No. 4 を比較すると、NaOH を加えることで、触媒中の Cl 含有量が増え、Pt 分散度は低くなることがわかる。これは、Cl が NaCl として触媒中に残留し、さらに Pt 出発原料溶液が塩基性になったために吸着が弱くなったためと考えられる。

3.2 非塩素系 Pt 出発原料触媒

Table 1 より、No. 5-7 の非塩素系 Pt 出発触媒にも Cl が含まれていることがわかる。これは、おそらく Al₂O₃ に由来するものと考えられる。統一された処理条件ではないために、Cl 含有量と Pt 分散度とのはっきりとした関係は得られないが、あまり高温で長時間処理を行うと分散度は低くなることがわかる。

Table 1 各触媒の調製法と分析結果

種類	出発原料	焼成		還元		塩素含有量 [wt%] 1)	分散度 [wt%]
		°C	h	°C	h		
1	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	500	1	500	1	0.97	27.6
2		600	4	500	1	0.79	61.0
3		450	3	450	3	1.18	89.6
4-0	H_2PtCl_6					1.29	85.6
4-8		500	3	500	1	1.84	51.0
4-11 2)						2.71	46.5
5		350	5	180	1	0.28	72.5
6	$\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$	370	1	500	1	0.26	80.1
7-1		400	3	350	3	0.22	98.6
7-2		600	6	500	6	0.15	30.6

1) 日揮ユニバーサル(株)研究開発部測定結果より

2) NaOHによりph調製、8、11はph値、0はNaOHを加えない調製より

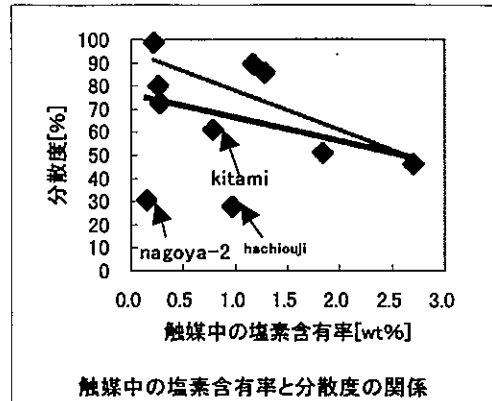
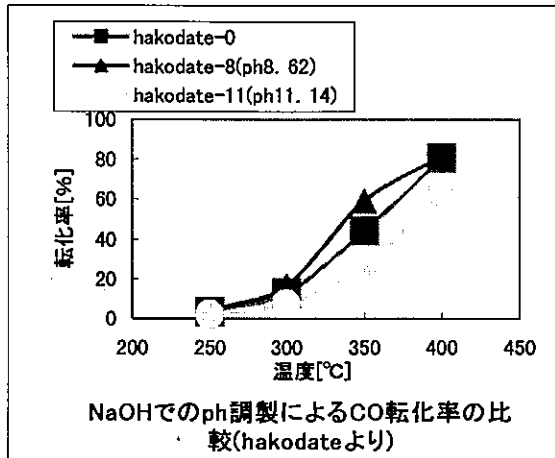
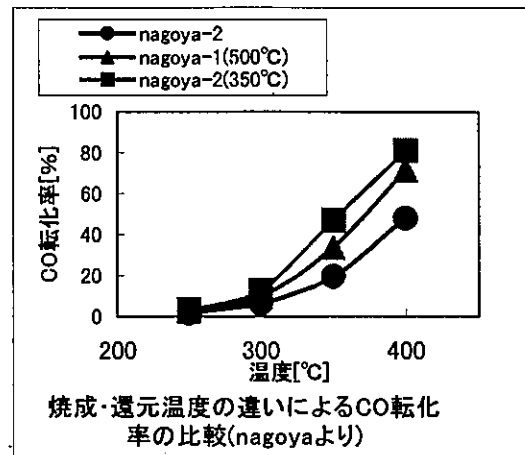
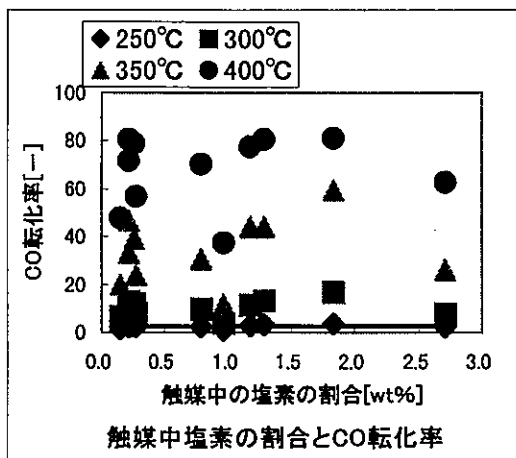
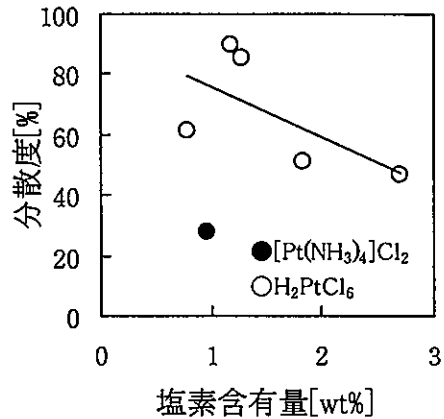


Table 2 実験結果

種類	塩素含有量 [wt%] 2)	分散度 [%]	400°CのCO 転化率 [mol%]	500°Cのイン ブタン転化 率[mol%]
1	0.97	27.6	37.6	1.72
2	0.79	61.0	70.1	6.58
3-1	0.22	98.6	71.4	4.80
3-2	0.15	30.6	47.9	2.16
4-0	1.29	85.6	80.5	4.37
4-8	1.84	51.0	81.3	1.90
4-11	2.71	46.5	62.7	7.96
5	1.18	89.6	77.4	4.08
6	0.28	72.5	57.0	9.34
7	0.26	80.1	78.7	3.47



参照触媒新試料ゼオライトのキャラクタリゼーション

(鳥取大工) 片田直伸・丹羽 幹

緒言 1999年度より配布を開始したゼオライト(MFI, BEA, 日産ズードヘミー提供)について、若干の基礎データを取得したので報告する。

実験 X線解析(XRD)は理学電機Mini Flex Plus回折計で、水蒸気処理アンモニア昇温脱離(TPD)は既報¹⁾にしたがって測定した。

結果 図1にMFI型のXRD、図2にTPDスペクトルを示した。どちらも、従来の参照触媒の結果を比較のために記載した。XRDで評価する限り、新試料JRC-Z5-90H (1)は従来の試料70NAや1000NAと同等の結晶性を有すると考えられる。アンモニアTPDスペクトルは従来の試料と定性的には同等で、酸強度分布がやや広がった。酸量が[Al]よりやや少ないのは、 h^+ ピークが存在することから、骨格外Alが存在するためと考えられる。

図3と4はBEA型の結果で、他社(PQ社)製品と比較した。新試料JRC-Z-HB25はXRDではPQ社製品とほぼ同等で、酸量がやや少ないと考えられる。

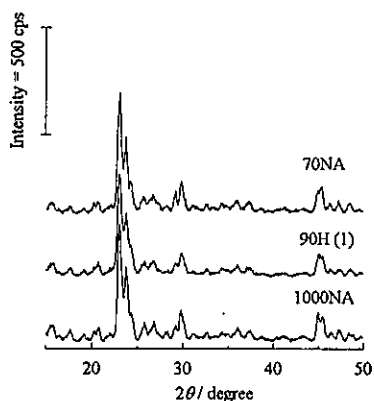


図1: MFI型のXRD

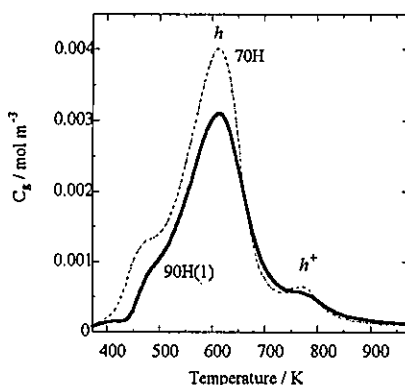


図2: MFI型のTPD

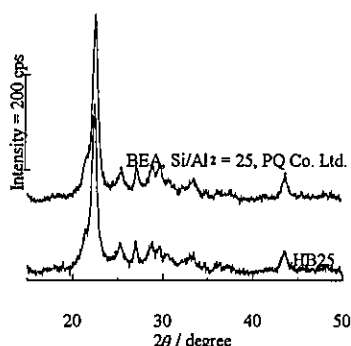


図3: BEA型のXRD

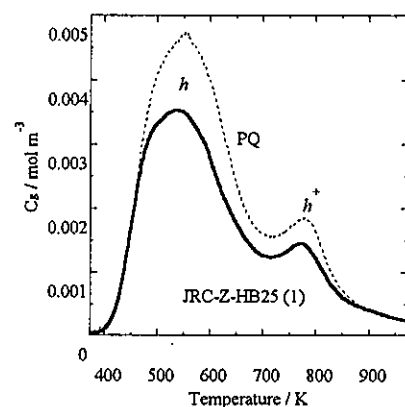


図4: BEA型のTPD

表1: アンモニアTPDから求めた酸量・酸強度・酸強度分布

試料	酸量/mol kg ⁻¹	(参考: [Al] / mol kg ⁻¹)	NH ₃ 吸着熱/kJ mol ⁻¹	その分布/kJ mol ⁻¹
JRC-Z5-70H	0.29	0.46	139	5
JRC-Z5-90H (1)	0.22	0.36	142	8
H-BEA, PQ	0.61	1.2	124	12
JRC-Z-HB25	0.40	1.2	122	20

1) 片田、景山、丹羽、本予稿集「ゼオライトのイオン交換」など

(京大工) 竹口竜弥

1. 緒言

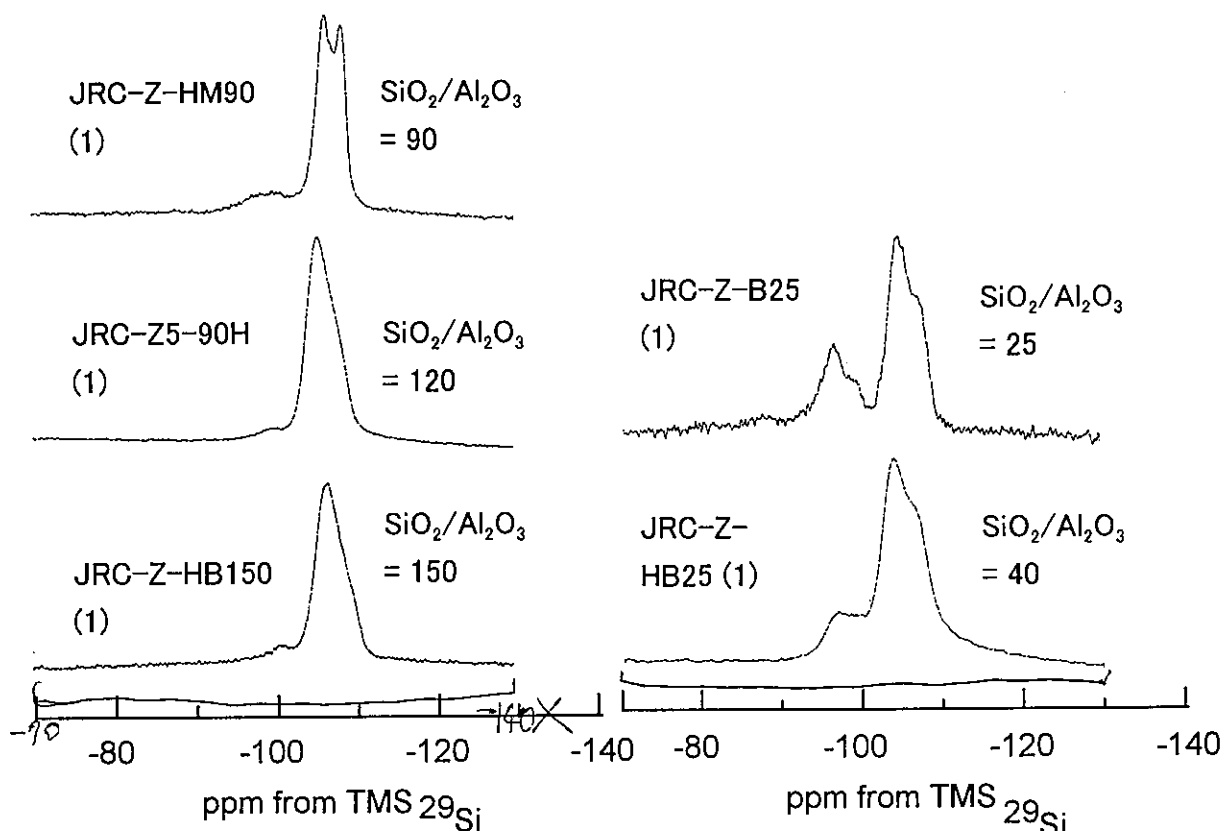
^{29}Si MAS NMR は、ゼオライト骨格内に存在する Al と Si の濃度が得られるなど、ゼオライトの構造を評価するのに幅広く利用されている¹⁾。

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。 ^{29}Si NMR : Single pulse, SF=53.17 MHz, PW=4.0 μs (40°), DE=200 μs , SP=2 k, SW=12000 Hz, PD=15 s, BF=20 Hz, MAS=3.6 kHz

3. 結果と考察

図に参照触媒の NMR 測定結果と、NMR のピーク面積から計算した骨格内 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を示した (103 ppm 付近のピークの面積は小さくため多少の誤差を含む)。JRC-Z-HM-90, JRC-Z-HBEA-150, JRC-Z-BEA-25 の骨格内 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、化学組成比とほぼ一致し、Al はゼオライト骨格内に Si と同形置換していることが示された。このことは、 ^{27}Al NMR で 4 配位のみが観測されたことと対応した。一方、JRC-Z5-90H と JRC-Z-HBEA-25 では、骨格内 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、化学組成比よりも高く、Al の一部がゼオライトの骨格外に存在していることが示唆され、 ^{27}Al NMR でも 6 配位の Al が観測された。



文献

1) J. M. Thomas, J. Klinowski, *Advances in Catalysis*, **33**, 199 (1985).