

第22回参照触媒討論会資料

—ゼオライトのイオン交換(その3)および

Pt/Al₂O₃の調製(その3)—

平成13年10月8日

別府市B-Con Plaza

主催／触媒学会参照触媒委員会

共催／触媒工業協会

第22回参照触媒討論会

目次

ゼオライトのイオン交換 (その3)

1. 2000年度までのまとめと2001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
3. モルデナイトのXRD測定 (東工大院理工) 池永裕一・○小松隆之 3
4. Y型ゼオライトのXRD (触媒化成工業) 5
5. 窒素吸着測定 (日本ベル) ○仲井和之 6
6. XPSによる触媒表面の定性・定量分析 (産総研・科学技術振興事業団)
○佐藤剛一・島田広道 7
7. モルデナイトと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 (北大院工) ○増田隆夫・(京大院工) 大久保尚人 10
8. ²⁹Siおよび²⁷Al MAS NMRによるゼオライト構造の評価 (京大工) ○竹口竜弥 15
9. ¹H MAS NMRスペクトル測定 (丸善石油化学) ○庄司 宏
10. ピリジン吸着IR測定によるY型ゼオライトの酸性質の評価 (横国大工) ○呉 鵬 18
11. ゼオライトへのCO吸着のIR測定による酸性質の評価 (東工大資源研)
○野村淳子・依田英介・堂免一成 20
12. 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・丹羽 幹 22
13. イオン交換ゼオライトによる1-ヘキセンの分解反応活性と活性劣化速度
(鹿児島大工) ○高橋武重・丸野剛智・甲斐敬美 25
14. 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・坂口知也・
多田旭男 28

東工大 奥原 鈴木 濱川 松方 呉 庄司 里川

Pt/Al₂O₃の調製 (その3)

1. Pt/Al ₂ O ₃ 参照触媒のH ₂ 吸着量による金属分散度の測定(2001) (日本ベル) ○仲井和之・中村 薫	31
2. 種々のPt/Al ₂ O ₃ 触媒へのCOおよびH ₂ の化学吸着量の測定 (工学院大工) 飯田 肇・○五十嵐 哲	33
3. Pt/Al ₂ O ₃ 触媒の細孔径分布測定 (ズードケミー触媒) 菅田守保	34
4. Size distribution of Pt particles observed by TEM (東工大資源研) ○Daling Lu・ Kazunari Domen	36
5. Pt/Al ₂ O ₃ 触媒のTPR測定 (出光興産) ○梅木 孝・稲村和弘	37
6. Pt/ALO-6のXAFS解析 (京大院工) ○山本 孝・田中庸裕	
7. EPMAによる触媒断面のPt、Al、Clの分析 (2) (エヌ・イー・ケムキャット) ○長谷川光治・池谷秀明	39
8. Pt/Al ₂ O ₃ 触媒によるCO酸化反応 (京工織大工芸) ○龍野 潤・北川一樹・長澤 陽・ 飯塚泰雄	41
9. Pt/Al ₂ O ₃ 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・服 部 忠	44
10. Pt/Al ₂ O ₃ のチオフェンHDS反応活性 (島根大総合理工) ○久保田岳志・岡本康昭	46
11. Pt/Al ₂ O ₃ 触媒によるThiopheneの水素化脱硫反応 (室蘭工大) ○黒坂忠弘・杉岡正敏	47
12. Pt/Al ₂ O ₃ プロジェクト触媒によるCO吸着量並びにナフタレンの水素化反応 (埼玉大工) ○伊藤耕輝・大嶋正明・三浦 弘	48
13. Pt/Al ₂ O ₃ 参照触媒によるヘキサンの水素化分解 (北教大函館) ○松橋博美	49
資料	
CO, H ₂ 化学吸着量とPt分散度測定結果(京工織大工芸) 龍野 潤	50
種々のPt/Al ₂ O ₃ 触媒へのCOおよびH ₂ 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	51
Pt/Al ₂ O ₃ 参照触媒のCO吸着法による金属分散度の測定 (日本ベル) 仲井和之・中村 薫	52
Pt/Al ₂ O ₃ 触媒のTPR測定 (出光興産) 梅木 孝・稲村和弘	53
Pt/Al ₂ O ₃ 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	55

ゼオライトのイオン交換

(その3)

ゼオライトのイオン交換
2000年度までのまとめと2001年度計画
(鳥取大工) 片田直伸

1. モルデナイト

(1) 今までに発見したこと :

- ・イオン交換の過程で、脱アルミが起きる。
- ・これは、アンモニウム型にイオン交換後にアンモニアを除去し、その後空気中に放置した際に起きるようである。
- ・またこのときの脱アルミの程度は、かなり前の段階であるイオン交換の温度の影響を受けるらしい。

(2) 標準化の目標 :

- ・脱アルミを併発しないイオン交換条件の確定。
そこで、これらのことを確認できるような実験を行い、安全なイオン交換の条件の範囲を決め、最後に複数の参加者がこれを確認するような試料調製を行う。いずれにせよ、本年度は世話人が2-3の試料を調製し、これをキャラクタライズしてもらおう。キャラクタリゼーションも実験を絞って行う。

(3) 本年度当初の試料 (進展具合によっては追加あり) :

- M7-31 NH_4NO_3 を用い、 $\text{NH}_4/\text{Al}=10$, $[\text{NH}_4]=0.8 \text{ mol/l}$, 80°C 、2回交換(以上片田担当)、 540°C dry air 3hr焼成 (竹口担当)
- M7-32 同じ条件でイオン交換、 540°C 真空下で3hrアンモニア除去 (片田担当)
どちらもその後に相対湿度80%の空気に2日間曝露 (片田担当)
(たぶんその後に、 NH_4Cl を使った対照実験)
- M7-33 途中乾燥なし、他はM7-31と同じ条件。
- M7-34 イオン交換温度室温、他はM7-31と同じ条件。

(4) 行うキャラクタリゼーション (敬称略) :

- ・ICP, TG (住友化学、鈴木)
- ・XRD (東工大、小松)
- ・窒素吸着 (日本ベル、仲井)
- ・XPS (物質研、島田)
- ・Si, Al NMR (京大、竹口)
- ・H NMR (丸善石油化学、庄司)
- ・アンモニアTPD (鳥取大、片田)
- ・吸着ピリジンのIR (横国大、呉)
- ・パラフィンのクラッキング (鹿児島大、高橋)

(5) 今後の展望 :

- ・10月に参照触媒討論会を開き、中間まとめを報告。
- ・このあと2, 3の追加実験を行うことにより、標準化マニュアルを作成する。
- ・2002年度にまとめの討論、学会発表、論文の投稿などを行えるとよい。

2. Y型

(1)今までに発見したこと：

- ・100%酸型のY型は、あり得ない。
- ・イオン交換の途中で焼成を行うと、その過程で部分的な脱アルミが起き、骨格が安定化されるので見かけ上100%のイオン交換が可能となる。Yのイオン交換は意外に難しい。
(すでに知られていたことではあるが)

(2)標準化の目標：

- ・触媒化成と同程度の品質を持つHYゼオライトを、実験室で安全に調製する方法の確定。
そこで、いくつかの調製条件の検討を行う。

(3)本年度当初の試料：

Y1-31 Y1の方法を実験室スケールで完全にトレース。(片田担当)

Y1-32 Y1で流下式の交換を省略。(片田担当)

(この後、条件を一つずつ洗い出し、年間に何回か試料を送る)

Y1-33 Y1の方法で1回目のイオン交換を行ったNH₄Na型

(4)行うキャラクタリゼーション(敬称略)：

- ・ICP, TG (住友化学、鈴木)
- ・XRD (触媒化成、有馬)
- ・窒素吸着 (日本ベル、仲井)
- ・XPS (物質研、島田)
- ・Si, Al NMR (京大、竹口)
- ・アンモニアTPD (鳥取大、片田)
- ・吸着ピリジンのIR (横国大、呉)
- ・吸着COのIR (東工大、野村)
- ・パラフィンのクラッキング (鹿児島大、高橋)

(5)今後の展望：

- ・2002年度内に実験を完了、標準化マニュアル作成。
- ・その後確認実験。
- ・論文にするのは難しいかもしれない。

以上のような計画で、本年は4月に試料を分担者に送り、キャラクタリゼーションの結果を随時集める。

モルデナイトの XRD 測定

(東工大院理工) 池永裕一・○小松隆之

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° (wide)、 0.01° (narrow)

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]

今年度の試料 (M7-31、M7-32)、昨年度の試料 (M7-24) および参照触媒 JRC-Z-M15(1)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、JRC-Z-M15(1)の場合を 100 とした相対強度比で表すと、99~105 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 $2762 \sim 2789 \text{ \AA}^3$ となった。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、これらの試料の回折パターンを示す。

試料 コード	回折角度 (2θ CuK α 1)				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	
JRC-M15	22.277	23.209	25.653	26.302	100	20.43	18.13	7.509	2780
M7-24	22.315	23.234	25.681	26.305	99	20.42	18.20	7.505	2789
M7-31	22.345	23.248	25.691	26.336	103	20.31	18.19	7.477	2762
M7-32	22.360	23.259	25.692	26.345	105	20.32	18.19	7.482	2766

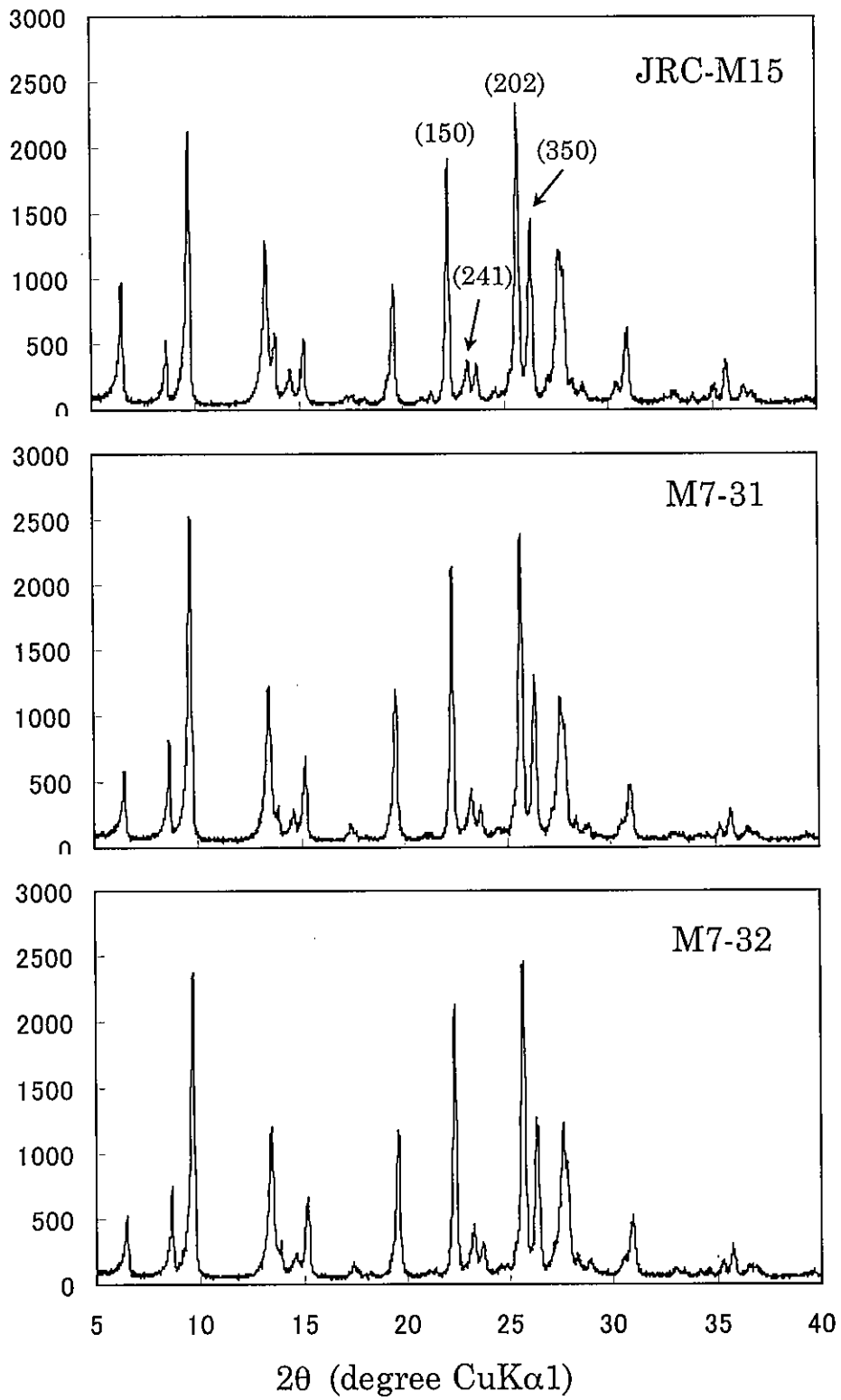


図 モルデナイトの XRD

ゼオライトのイオン交換品測定結果報告書

提出されたゼオライトサンプルとその分析結果は下記の通りです。

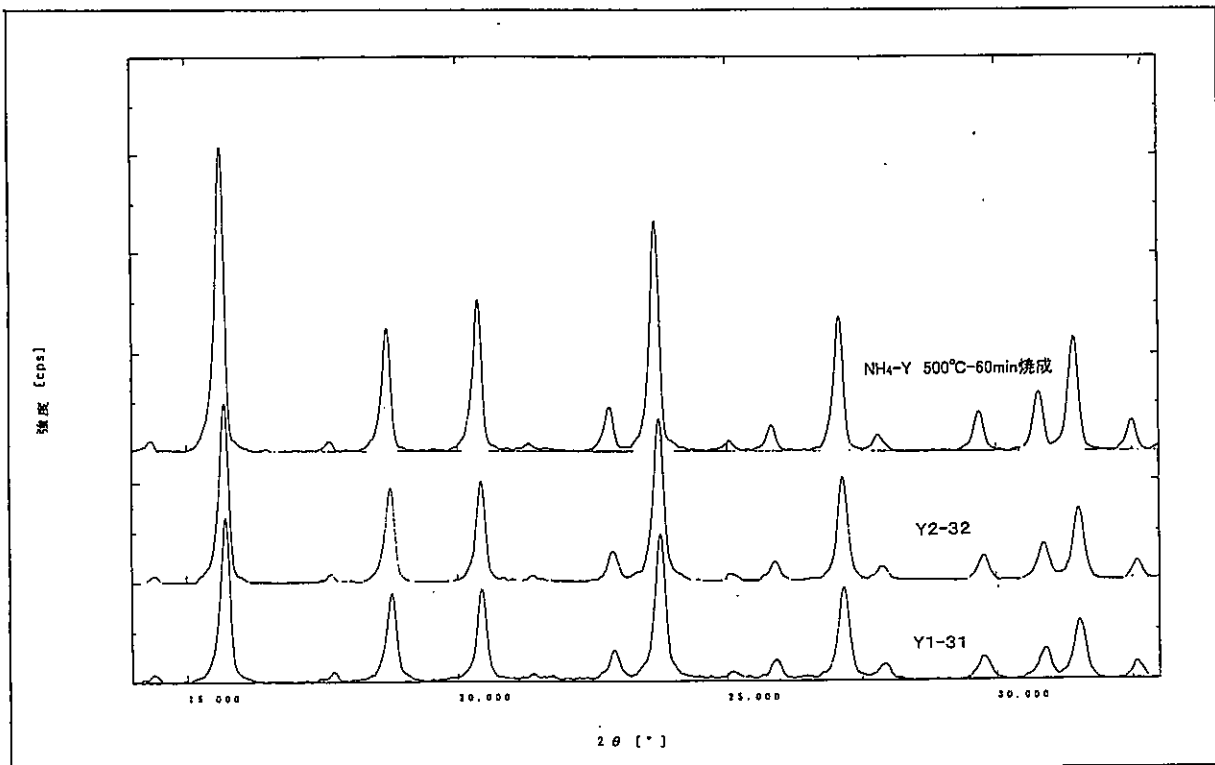
- Y1-31 : 触媒化成Y1の調製をゼオライト40gにスケールダウンし、できる限りトレースしたもの。
- Y2-32 : 工程の中で、硫酸アンモニウム溶液をかける部分を省いたもの。
- NH4-Y 500°C-60min焼成 : NH4-Yを500°C-60min焼成したもの。

分析結果

Sample No.	Y-Cont.	UD	Na2O	SiO2/Al2O3
Y1-31	57	24.53	1.73	7.78
Y2-32	63	24.54	2.77	7.63
NH4-Y 500°C-60min焼成	106	24.62	5.65	5.42

注) Na2Oは1000°C dry wt%
SiO2/Al2O3はUDケイハン比

XRD パターン



窒素吸着測定結果報告書

客先名 ゼオライトイオン交換学会 殿

測定機種 BELSORP28SA

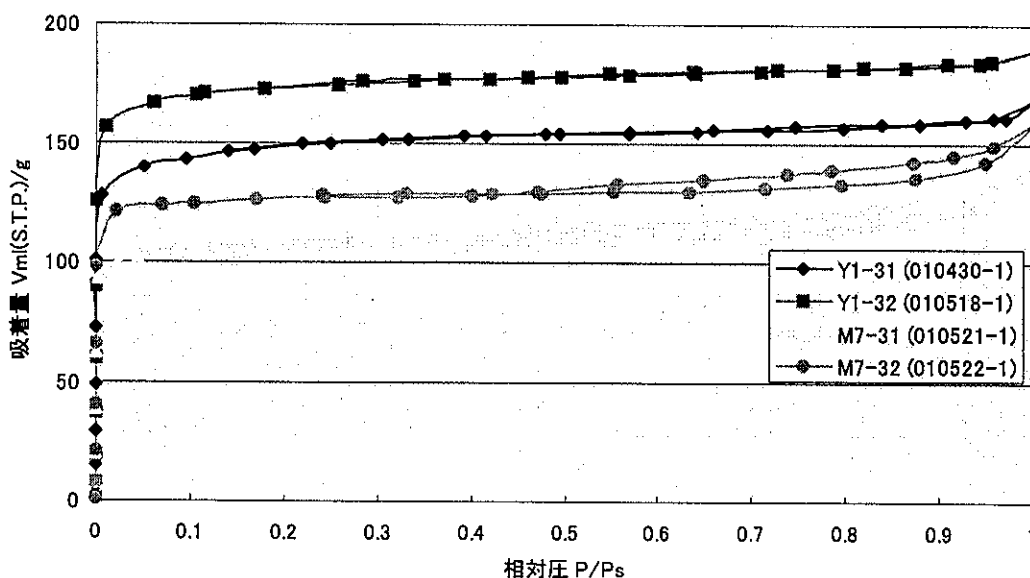
使用ガス 窒素 純度 99.9999% ヘリウム 純度 99.9999%

吸着断面積 窒素 0.162 nm²

吸着温度 窒素 77 K

試料名称	Y1-31(N ₂)	Y1-32(N ₂)	M7-31(N ₂)	M7-32(N ₂)
データ No.	010430-1	010518-1	010521-1	010522-1
前処理温度/°C	←	←	←	←
脱気時間/h	←	←	←	←
質量 (脱気後) /g	0.1639	0.1367	0.1310	0.1244
FACTOR	0.7518	0.7437	0.8899	0.8705
BET法				
BET 多点法/m ² ·g ⁻¹	578.0	683.5	425.5	515.2
単分子層吸着量/ml·g ⁻¹	132.8	157.1	97.77	118.4
C定数	6703	11924	25823	53599
t法				
外部表面積/m ² ·g ⁻¹	8.65	6.12	23.1	19.0
細孔容積/mm ³ (liq.)·g ⁻¹	235	275	155	188
HK法				
細孔直径/nm				

N₂ 吸着等温線



XPSによる触媒表面の定性・定量分析

(産総研・科学技術振興事業団) 佐藤剛一・島田広道

1. 緒言

イオン交換処理によるゼオライト粒子外表面近傍の化学組成等の変化を、XPS (X線光電子分光法) によって検討した。

2. 実験

XPS測定は、PHI社製 ESCA5500を用いて行った。X線源としては、MgK α 線(1253.6 eV) を用いた。測定試料のY型ゼオライトとモルデナイトは、直径10 mmのディスクに加圧成形後、試料ホルダーに固定して、空气中120°Cで1 h乾燥した後、XPS装置の予備排気室にて真空排気(12 h以上、室温、 $< 10^{-8}$ Torr) を行った。

測定は、ワイドスペクトル(0-1100 eV) を測定後、O1s, C1s, Si2p, Al2p, N1s, NaKLL, AlKLLの各ピークについて、ナロースペクトルを測定した。このときのパスエネルギーは29.35 eV、エネルギーステップは0.125 eVである。エレクトロンニュートライザーは使用していない。なお、測定前にはエネルギースケールを、Cu2p(932.75 eV), Au4f(84.25 eV)の標準試料を用いて補正している。

得られたスペクトルの解析は装置付属のソフトウェア(MultiPak Ver. 6)で行った。スペクトルのピーク位置はC1s(285.0 eV)を基準に補正した。定量計算にはピーク面積を用い、各元素の感度係数(atomic sensitivity factor)は装置付属のハンドブックの値を用いた。Y型のAlに関しては、オージェパラメータ(AlKLLとAl2pの差)も計算した。

3. 結果

3.1 Y型ゼオライト

表1にこれまでのY型ゼオライトの分析結果をまとめた。併せて、バルク全体(ICPから)と骨格(NMRから)のSi/Al組成、結晶化度、Na交換率、メソポア生成の有無を、第20回・21回の参照触媒討論会資料から抜粋した。

まずNaについては、表面Na/Si組成はイオン交換後のほとんどの試料で0.01以下であった。Y3とY4は0.03と比較的高いが、これはこの2種の試料のイオン交換率が低いためと考えられる。Nに関しては、NaY型では検出されないが、イオン交換後には全ての試料で検出された。これはイオン交換剤中に含まれるアンモニウム起因の窒素であることが、化学シフトから推定された。

Si/Al組成については1.54~6.17と、NaYの2.48と比較して試料間で大きく異なった。この表面組成の変化は、イオン交換時のゼオライト物性変化と密接に関係するので、他のキャラクタリゼーション結果と併せて検討した。

まず原料のNaYは骨格組成、バルク全体の組成、表面組成が類似した値を示すことから、粒子全体のSi/Al組成がほぼ均一であるものと考えられる。

イオン交換後、原料より表面Si/Al組成(XPS)が低下したのはY1のみで、他は全て増加していた。Y1の特徴は、骨格からの脱Alが起きているものの高い結晶化度を有し、メソポアが生成していることである。すなわち、Naのイオン交換と同時に骨格からの脱Alが起きるが、格子欠陥の補償のためにメソポアが生成することによってゼオライト結晶構造が維持され、その一方で生成した骨格外Alの一部が外表面に析出することによって、表面Si/Al組成が低下したものと考えられる。他のイオン交換ゼオライトは原料よりも表面Si/Al組成が増加しているが、その中でも、Y3およびY3-2はSi/Al組成が3程度と比較的低い。このY3、Y3-2についても結晶化度が高く、骨格からの脱Alとメソポア生成が起きているという点に関してはY1と同様である。一方で、表面Si/Al組成が大きい試料は骨格からの脱Alが起きずに、結晶化度が低下しているものが多いという傾向が見られた。この場合、外表面近傍のAlがイオン交換溶液中に溶出してSi/Alが低下しているという可能性がある。

オージェパラメータの値はNaYは1460.12 eV、イオン交換後は1460.36~1460.51 eVの範囲であった。この値は測定者がこれまで報告してきた結果とほぼ一致する。

定性的には、以上のような傾向が見られるが、触媒調製条件が多岐にわたっていること、特に外

表面はその調製法の影響を受けやすいと考えられることから一義的な結論を見出すことは難しい。

3.2 モルデナイト

モルデナイトのXPS分析結果を表2にまとめた。モルデナイトの場合原料中のNa濃度が低いため、表面のNa量はNaMORにおいてもNa/Si=0.02である。イオン交換後は、ほとんどの試料でNa/Si < 0.01となった。Si/Al組成に関してはNa型で5.51であった。イオン交換によってその値は全ての試料で増加し、Si/Al = 6.77~9.68であった。

3.3. 本年度測定分

表3, 4にY型とモルデナイト分の本年度分の測定結果を示す。Y1-31はY1と同じ調製法でスケールダウンしたものとのことだが、表面Si/Al組成はY1とは大きく異なっていた。モルデナイトのSi/Al組成はこれまでに測定したものと類似していた。

表1 Y型のXPS測定結果

sample	XPS characterization results							Na exchange (%)	Mesopore
	molar ratio			Auger parameter α (Al)	Si/Al		crystallinity (%)		
	Si/Al	Na/Si	N/Si		ICP	NMR			
NaY *	2.48	0.43	0.00	1460.12	2.63	2.7	100	-----	
Y1	1.54	0.01	0.09	1460.46		3.9	104	93	○
Y2	3.88	0.01	0.04	1460.51		3.1	26	88	
Y3	2.96	0.03	0.02	1460.36		3.9	91	78	○
Y4	4.69	0.03	0.05	1460.44		2.7	72	68	
Y5	4.75	0.01	0.02	1460.43		3.5	44	88	
Y2-2	5.28	0.00	0.02	1460.41	2.61	4.8	29	97	○
Y3-2	3.09	0.00	0.04	1460.50	2.46	5.5	83	97	○
Y4-2	6.17	0.00	0.02	1460.49	2.69	4.8	29	93	
Y5-2	5.52	0.00	0.02	1460.47	2.63	4.8	55	96	

* JRC-Z-Y5.3

表2 モルデナイトのXPS測定結果

sample	molar ratio			catalyst	molar ratio		
	Si/Al	Na/Si	N/Si		Si/Al	Na/Si	N/Si
Na MOR *	5.51	0.02	0.00	M2-21	9.37	0.00	0.08
M1	8.54	0.00	0.05	M2-22	8.91	0.00	0.08
M2	7.61	0.00	0.05	M2-23	8.91	0.00	0.08
M3A	8.11	0.00	0.04	M2-24	9.25	0.00	0.08
M3B	8.31	0.00	0.04	M5-21	8.89	0.01	0.07
M3C	8.27	0.00	0.04	M7-21	9.68	0.01	0.08
M3D	7.23	0.00	0.04	M8-21	8.77	0.00	0.08
M4	8.71	0.00	0.03				
M5	6.77	0.00	0.03				
M7	7.41	0.00	0.09				
M8	7.69	0.00	0.04				

* JRC-Z-M15(1)

表3 Y型のXPS測定結果 (本年度測定分)

sample	peak energy (eV) (C1s= 285.0 eV)				composition (%)				ratio			Auger parameter					
	O1s	Si2p	Al2p	N1s	NaKLL	AKLL	O	C	Si	Al	Na	N	Si/Al	Al/Si	Na/Si	N/Si	α (Al)
Y1-31	532.68	103.24	75.10	-----	-----	-131.90	65.03	4.74	26.07	4.16	-----	-----	6.26	0.16	-----	-----	1460.60
Y1-32	532.57	103.12	75.00	-----	-----	-131.95	64.36	6.18	24.91	4.55	-----	-----	5.48	0.18	-----	-----	1460.55
NaY*	531.90	102.86	74.46	-----	-----	-132.06	59.81	6.25	18.54	7.48	7.92	0.00	2.48	0.40	0.43	0	1460.12

* JRC-Z-Y5.3

表4 モルデナイトのXPS測定結果 (本年度測定分)

sample	peak energy (eV) (C1s= 285.0 eV)				composition (%)				ratio			Auger parameter					
	O1s	Si2p	Al2p	N1s	NaKLL	AKLL	O	C	Si	Al	Na	N	Si/Al	Al/Si	Na/Si	N/Si	α (Al)
M7-31	532.68	103.22	74.79	402.65	-----	-131.89	60.00	10.10	26.00	2.85	-----	1.05	9.13	0.11	-----	0.04	1460.28
M7-32	532.52	103.15	74.56	402.68	-----	-132.17	59.57	10.83	25.59	2.72	-----	1.28	9.39	0.11	-----	0.05	1460.33
Na MOR*	532.36	103.19	74.46	-----	-----	-132.29	61.39	5.77	23.89	4.33	4.61	0.00	5.51	0.18	0.19	0	1460.35

* JRC-Z-M15(1)

モルデナイトと 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 (北大院工) 増田 隆夫, (京大院工) 大久保 尚人

1. 緒言

平成 11 年度と平成 12 年度に、定容法を用いてイオン交換されたモルデナイトと Y 型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。両者の値から細孔内物質移動と表面特性について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 定容法による拡散係数の測定: 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た。吸着等温線は同時に測定される。測定条件は平衡圧力: ~1.3 kPa、温度: 373~598 K である。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。

2.2 使用ゼオライト: 実験に用いたゼオライトを表 1 に示す。

表 1 実験に用いたゼオライト試料

ゼオライト	試料名
Y 型ゼオライト	Y1, Y2, Y2-2, Y3, Y3-2, Y4, Y4-2, Y5, Y5-2
モルデナイト	M1, M2, M3A, M3B, M3C, M3D, M4, M5, M7, M8

3. 結晶内と有効拡散係数から得られる知見

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。

3.1 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。これらを整理すると次のようになる。

(Y 型ゼオライト: 分子が吸着している分子を追い越せ、表面活性点上の滞留が拡散を支配すると考える)

$$D_{ad} = D_{ado} \exp[-E_{ad}/(RT)] \propto (1/G_m) \exp[-Q/RT] \quad (1)$$

ここで、 Q は活性点上の吸着熱、 G_m は吸着点数を表す。

(モルデナイト: 吸着している分子を他の分子が追い越せないと考え)

$$D_{ad} = D_{ado} \exp[-E_{ad}/(RT)] \propto 1/\{1/D_s + 1/D_{acid}\}, D_{acid} \propto (1/G_m) \exp[-Q/RT] \quad (2)$$

ここで、 D_{acid} は吸着点上の滞留時間の逆数を表す。

3.2 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。つまり、 $D_{eff} = H \times D_{ad}$ 。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。そのため、 H は吸着点と細孔内の物理的(van der Waals 力、静電気力に影響を受ける)。もし、細孔内の物理的因子が無視小であり、吸着等温線が Freundlich 型で表せる場合は、吸着点に Boltzmann 分布で表せる強度分布が存在する。

表2 拡散係数と分配係数の値から推測される事項

ゼオライト	結晶内拡散係数 D_{ad}			分配係数 H		有効拡散係数 D_{eff}
	活性化エネルギー (E_{ad})	頻度因子 (D_{ad0})	D_{ad} の大小	吸着等温線の形状	H の大小	D_{eff} の大小
Y型 モルデナイト	E_{ad} の大小で、吸着点の強度が議論	D_{ad0} の大小で吸着点の数が議論	分子のmobilityを議論	吸着空間の特性を議論	濃縮度を議論	Thiele modulusを議論

上記の D_{ad} 、 D_{eff} 、 H の値から表2の事項が推測される。

4. モルデナイト

4.1 吸着等温線(分配係数 H に関係)

図1~図10はモルデナイト試料の吸着等温線を示す。

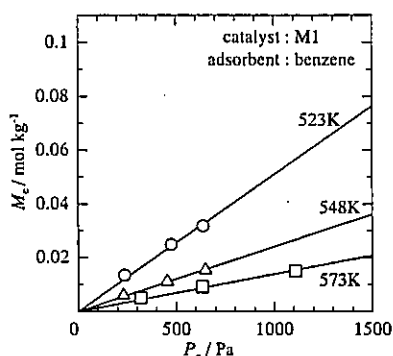


図1 M1の吸着等温線

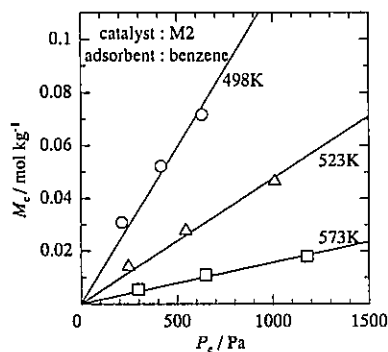


図2 M2の吸着等温線

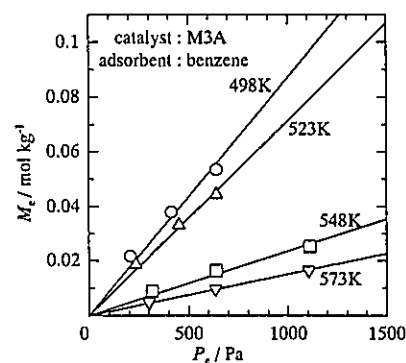


図3 M3Aの吸着等温線

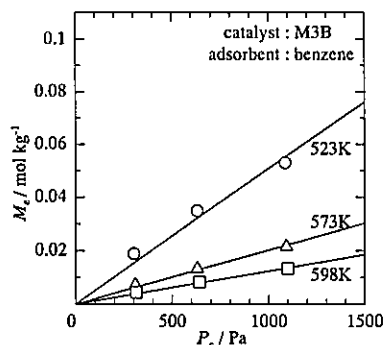


図4 M3Bの吸着等温線

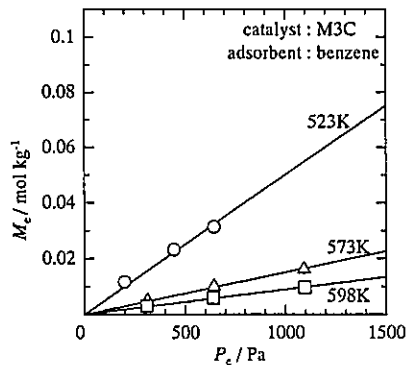


図5 M3Cの吸着等温線

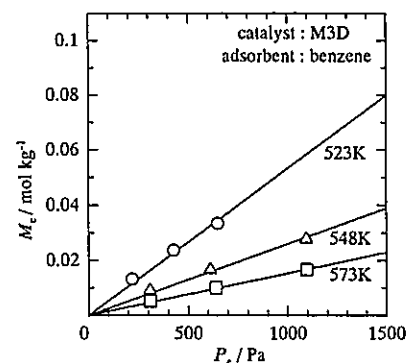


図6 M3Dの吸着等温線

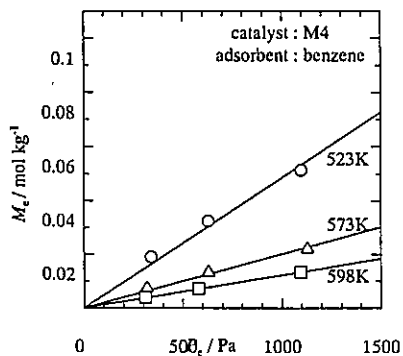


図7 M4の吸着等温線

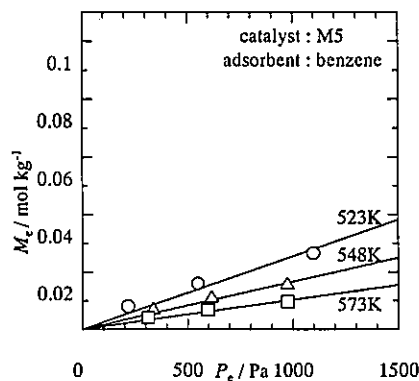


図8 M5の吸着等温線

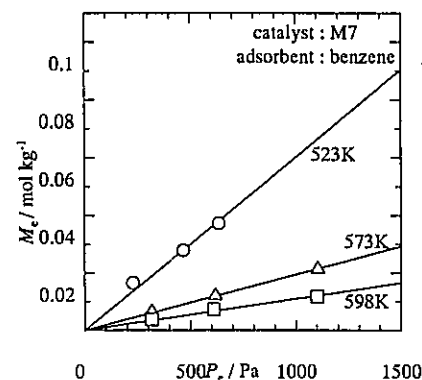


図9 M7の吸着等温線

図より、試料によって測定範囲が異なっているが、測定圧力範囲では Henry 型となっている。これは、圧力範囲が低いと考えられる。Henry 型であるため、理論から、得られる結晶内拡散

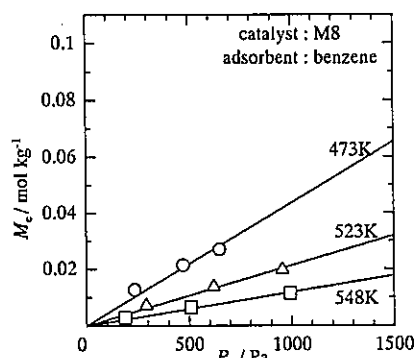


図 10 M8 の吸着等温線

係数(D_{ad})は平衡吸着量(M_i)の影響を受けない。実験で得られる D_{ad} は M_i に対して独立であった。同じ温度について (例えば 523 K) の吸着等温線を比較すると、M5 と M8 が他の試料と比較して小さい吸着量を与える。そのため、M5 と M8 は吸着点(酸点か?)が少ないことが予想される。

図 11 は結晶内拡散係数(D_{ad})の Arrhenius プロットを示す。また、表中に活性化エネルギーの値を示す。式(2)より吸着点数が少ない場合、 D_{ad} は形状拡散係数である D_s に近づく(アレニウスプロット点が D_{ad} の大きい方に移動する)と同時に、活性化エネルギーが小さくなる。上記の吸着等温線から予測されるように、M5 と M8 は活性化エネルギーが小さくなるとともに、結晶内拡散係数の値が大きくなる。つまり、吸着点数が少ないことにより、分子の mobility が大きくなることに相当する。この二つの試料以外はほぼ同じ値を示している。また、M5 と M8 は他の試料より活性化エネルギーが小さい。ベンゼンに対する吸着点の吸着エネルギーが弱いことに相当する。

4.2 拡散係数

結晶内拡散係数に図 1~10 より得られる分配係数を乗じることで有効拡散係数が得られる。図 12 は有効拡散係数 D_{eff} の Arrhenius プロットを示す。分配係数は、van der Waals 力、残留カチオンによる静電場と吸着点への吸着に影響を受ける。M5 と M8 を除いた試料の分配係数 H はほぼ同じであり、その結果、 D_{eff} は同じ値を示す。このことは、これら試料の細孔空間の場はほぼ同じであることが示唆される。一方、M5 と M8 は分配係数が小さいため、 D_{eff} は小さい。特に M8 は小さい。これは H の値が他の試料よりも数分の 1 であ

表 2 吸着等温線の頻度因子と吸着エンタルピー (モルデナイト)

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

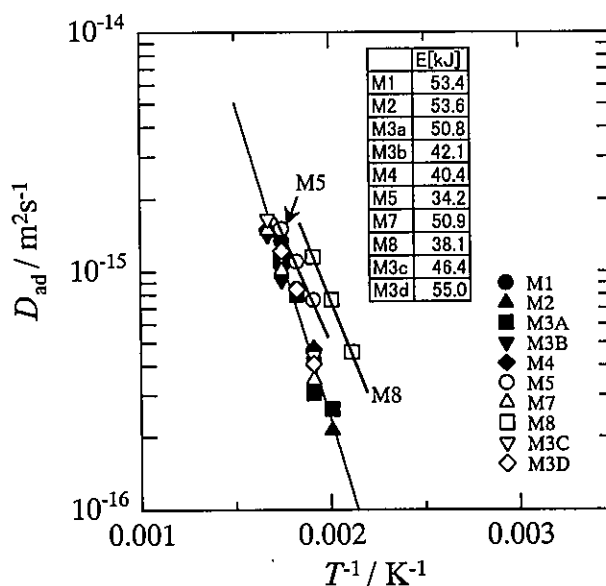


図 11 結晶内拡散係数のアレニウスプロット(モルデナイト)

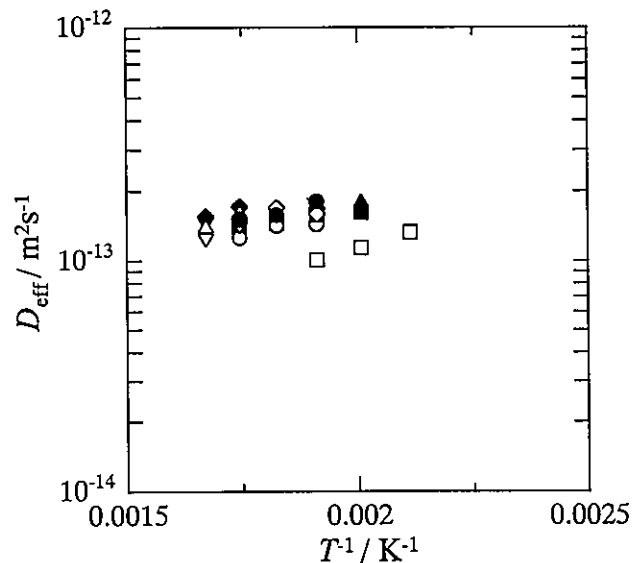


図 12 有効拡散係数のアレニウスプロット(モルデナイト)

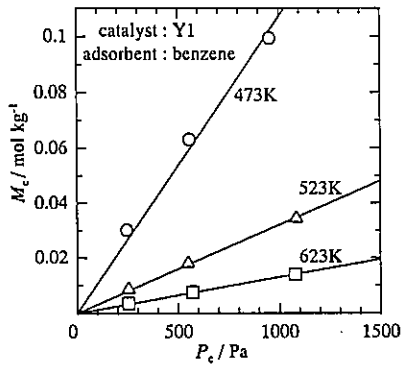


図 13 Y1 の吸着等温線

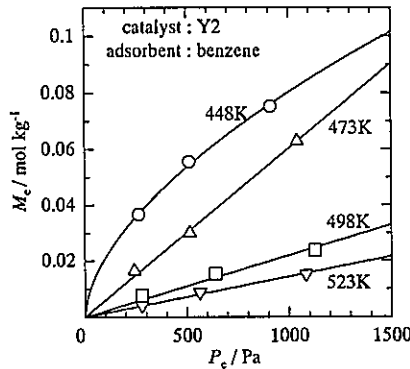


図 14 Y2 の吸着等温線

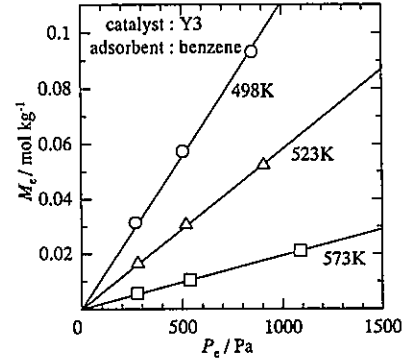


図 15 Y3 の吸着等温線

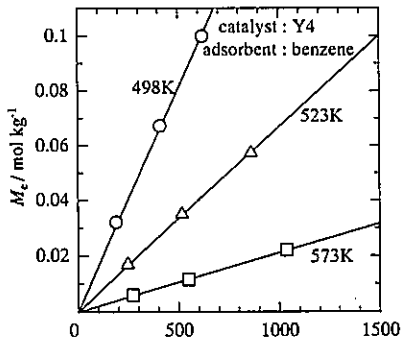


図 16 Y4 の吸着等温線

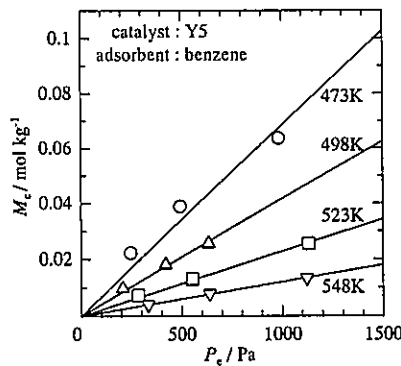


図 17 Y5 の吸着等温線

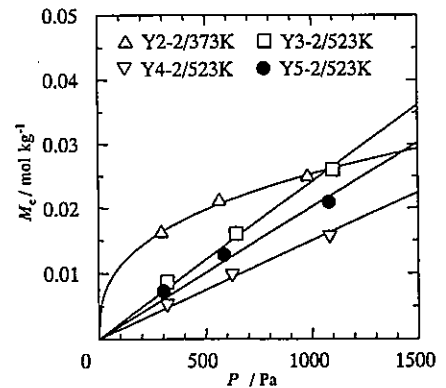


図 18 Y2-2、Y3-2、Y4-2、Y5-2 の吸着等温線

るからである。残留カチオンが少なく静電場が弱い場合に同様なことが見られる。

5. Y型ゼオライト

5.1 吸着等温線(分配係数 H に関係)

図 13~図 18 は Y 型ゼオライト試料の吸着等温線を示す。Y2 の吸着等温線は *Freundlich* 型で、それ以外は *Henry* 型である。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。それ以外の試料は、測定圧力範囲では *Henry* 型となっている。モルデナイトの場合と同様、*Henry* 型であるわせる試料について、得られる結晶内拡散係数は平衡吸着量 (M_e) の影響を受けず一定であった。

図 13~図 17 を比べてみる。例えば、同じ 523 K の吸着量を比較すると、 $Y4 > Y3 > Y1 > Y5 > Y2$ の序列であり、Y4 は Y2 のおよそ 5 倍の吸着量がある。モルデナイトの場合と同様、細孔内に残存カチオンによる静電場および、吸着点量が異なることが予想される。

一方、Y2、Y3、Y4、Y5 を処理して得られた試料 Y2-2、Y3-2、Y4-2、Y5-2 の吸着等温線を図 18 に示す。523 K の吸着量は $Y3-2 \approx Y5-2 > Y4-2$ である。一方、Y2-2 は吸着量が小さく誤差が大きいため 523 K の値を載せていない。表 3 と表 4 に、吸着等温線の平衡定数(頻度因子と吸着エンタルピー)を示す。Y3 と Y3-2、Y4 と Y4-2、Y5 と Y5-2 の間の吸着エンタルピーは大きく異なる。このことは、吸着状態が異なることを意味する (Y3、Y4、Y5 はカチオンと静電場が支配的? Y3-2、Y4-2、Y5-2 は *van der Waals* 力と吸着点[酸点]?)。

表 3 吸着等温線の頻度因子と吸着エンタルピー (Y 型ゼオライト) その 1

試料	頻度因子 K_0 / $\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	吸着エンタルピー Q / kJ mol^{-1}
Y1	5.95E-10	47.5
Y2	1.05E-11	61.0
Y3	1.81E-10	55.2
Y4	3.17E-11	63.7
Y5	2.20E-10	50.0

表 4 吸着等温線の頻度因子と吸着エンタルピー (Y 型ゼオライト) その 2

試料	頻度因子 K_0 / $\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	吸着エンタルピー Q / kJ mol^{-1}
Y3-2	1.29E-9	42.6
Y4-2	2.02E-9	38.3
Y5-2	4.44E-9	36.0

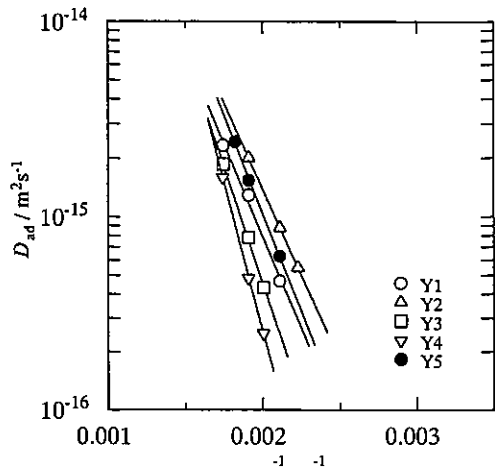


図 19 結晶内拡散係数のアレニウスプロット(Y型ゼオライト)その1

5.2 拡散係数

図 19 は Y1~Y5 の結晶内拡散係数の *Arrhenius* プロットを、表 4 に活性化エネルギーを示す。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い。また、活性化エネルギー E にも大きな違いがあり、分子の *mobility* の温度依存性は $Y4 > Y3 > Y1$, $Y5 \approx Y2$ の順となる。

図 20 と表 5 はそれぞれ、Y2-2、Y3-2、Y4-2、Y5-2 の結晶内拡散係数の *Arrhenius* プロットと活性化エネルギーを示す。Y3-2、Y4-2、Y5-2 はほぼ同じ結晶内拡散係数と活性化エネルギーの値を有する。分子の *mobility* に関して細孔内の状態は同じであることを示す。一方、Y2-2 の結晶内拡散係数の活性化エネルギーは小さく、酸点?の量が減少もしくは強度が弱くなっていると推測される。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。

図 21 は有効拡散係数 D_{eff} の *Arrhenius* プロットを示す。 D_{eff} は結晶内拡散係数 D_{ad} に分配係数 H を乗じたものである。そのため、Y3-2、Y4-2、Y5-2 の分子の *mobility* が同じでも(図 20 参照)、Y3-2 のみ吸着能が異なる(表 4 参照)ため、Y3-2 の有効拡散係数は Y4-2 と Y5-2 と比較して大きくなる。Y2-2 は *mobility*(表 5)も含めて他の試料とは全く異なる。他の評価法と合わせて議論する必要がある。

参考文献

- 1) T. Masuda, Y. Okubo, S.R. Mukai, M.Kawase, K. Hashimoto, A. Shichi, A. Satsuma, T. Hattori and Y. Kiyozumi, *Chem.Eng.Sci.*, **56**, 889-896(2001).

表 4 結晶内拡散係数の活性化エネルギー (Y型ゼオライト)その1

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

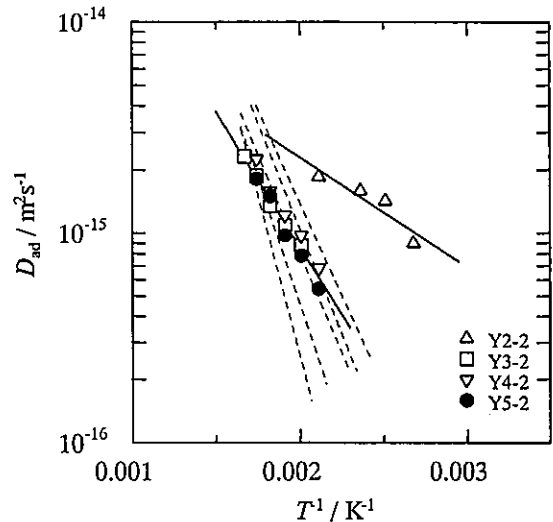


図 20 結晶内拡散係数のアレニウスプロット(Y型ゼオライト)その2

表 5 結晶内拡散係数の活性化エネルギー (Y型ゼオライト)その2

試料	頻度因子 $D_{ad,0}$ / $m^2 s^{-1}$	活性化エネルギー E / $kJ mol^{-1}$
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

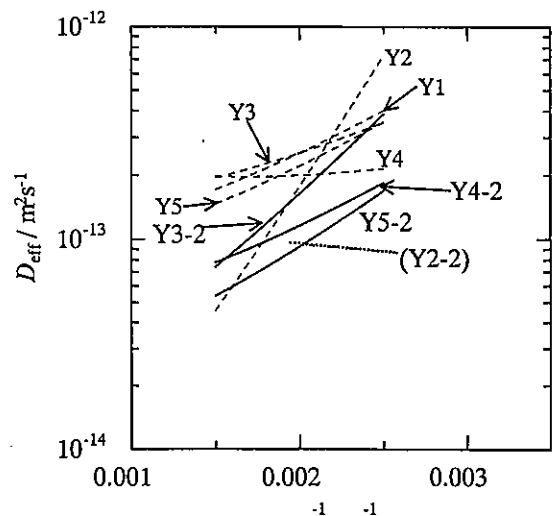


図 21 有効拡散係数のアレニウスプロット (Y型ゼオライト)

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

(京大工) 竹口竜弥

1. 緒言

ゼオライト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、 ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMR は、ゼオライトに存在する Al の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、ゼオライトの配位状態を詳しく調べるために、サンプル間の差ができるだけ強調されるように測定条件を設定して NMR 測定を行った。

2. 実験

固体高分解能 MAS NMR スペクトル装置 JEOL GSX 270 を用いた。

1) ^{27}Al NMR Single pulse, SF=70.39 MHz, PW=3.0 μs (40°), DE=10 μs , SP=2 k, NS=256, SW=40000 Hz, PD=2 s, BF=20 Hz, MAS=3.6 kHz

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

2) ^{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。

3. 結果と考察

図 1 に、モルデナイトの NMR 測定結果を示す。 ^{27}Al NMR 測定結果より、どの試料も、0 ppm に鋭いイオン交換サイトの 6 配位 Al と、0 ppm 付近の 6 配位のブロードな骨格外 6 配位 Al と、55 ppm 付近の骨格中 4 配位 Al が存在していることが示された。 ^{29}Si NMR の結果も、骨格中の Al 濃度がイオン交換の前後で大幅に減少したことを示した。この結果は前年の M7-24 の結果とは大幅に異なった。骨格中の Al 濃度は、

M7-24 >> M7-31, M7-32, M7-33 > M7-34

の順になり、M7-34 が最も骨格 Al 濃度が低かった。

図 2 に、Y 型ゼオライトの NMR 測定結果を示す。Y1-31, Y1-32, Y1-35, Y1-36 では、イオン交換により、Al が骨格外に出て、一部がイオン交換サイトに移動していることが示された。とくに、Y1-31, Y1-32 では、ピークがブロードで骨格構造の崩壊が示唆された。Y1-33 では、4 配位 Al のみが観測され、また、 ^{29}Si NMR の結果も、通常の Y 型ゼオライトのものと大幅に異なった。次に、Y1-34 では、 ^{27}Al NMR 測定より、骨格内 4 配位 Al と、骨格外 6 配位 Al (イオン交換サイト以外) が存在することが明らかになった。

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.

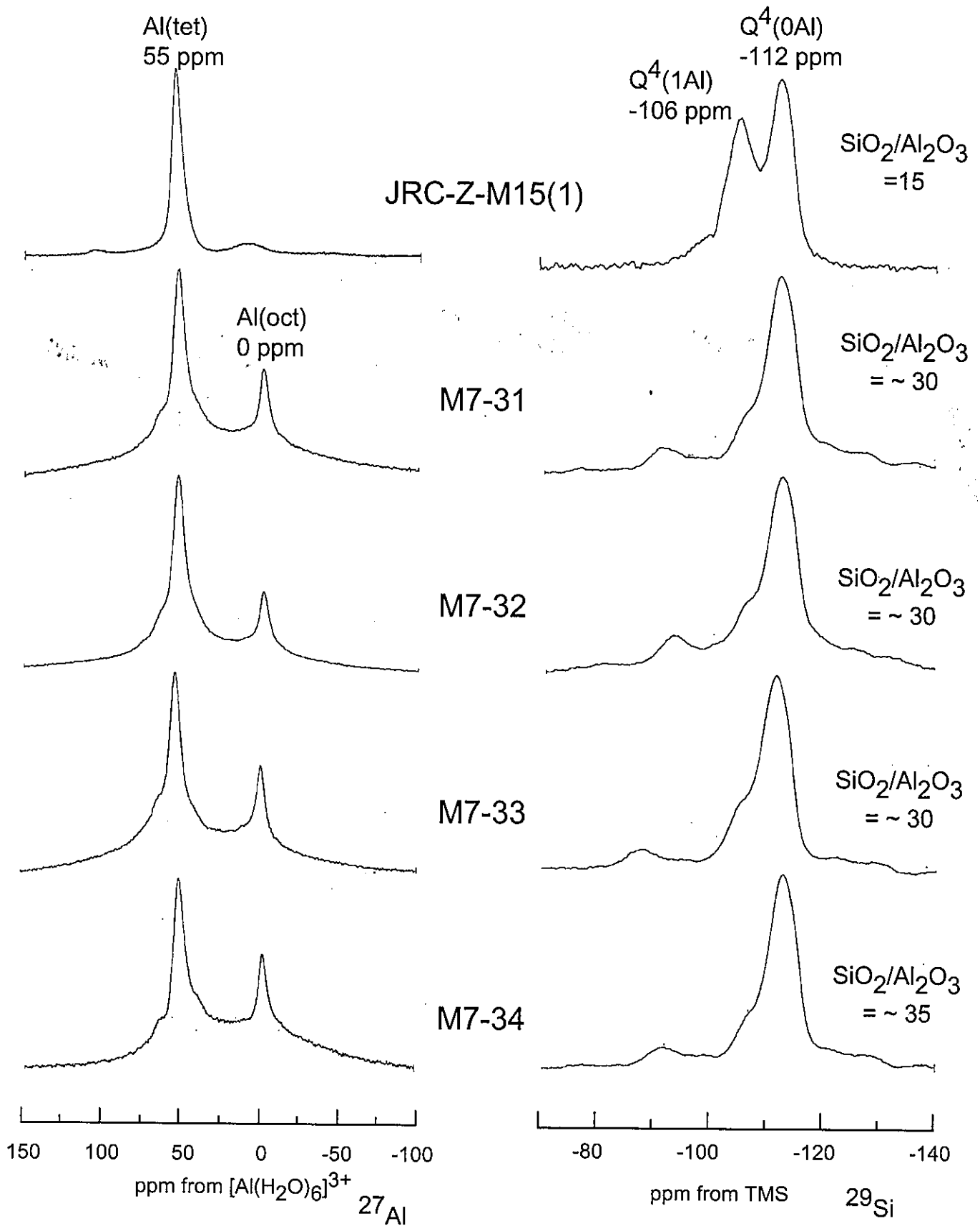


図1. イオン交換モルデナイトのNMR測定結果

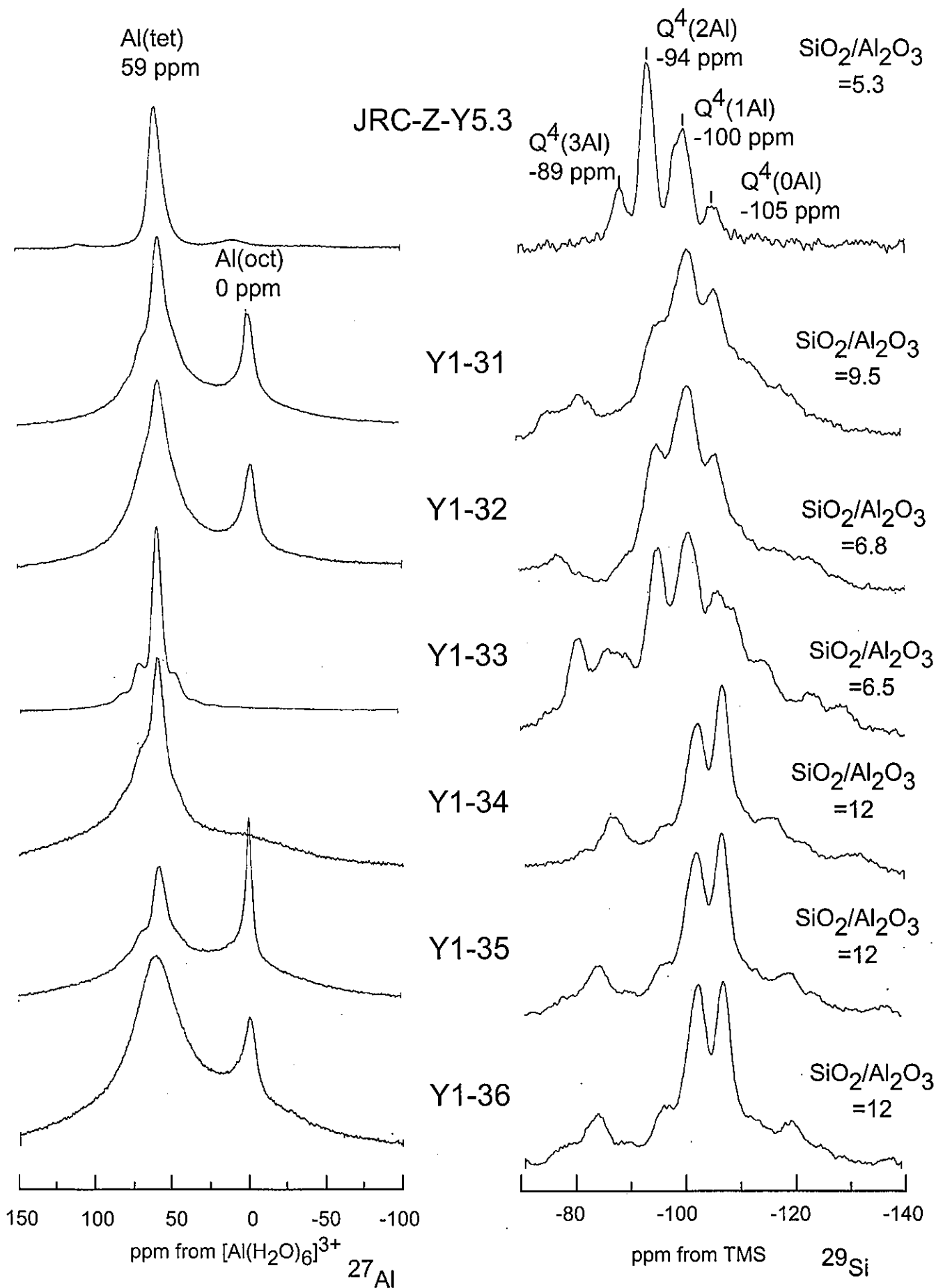


図 2. イオン交換ゼオライトのNMRの測定結果

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 Y 型ゼオライトの酸性質の評価 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

Fig. 1 と Fig. 2 にピリジン吸着前後水酸基伸縮振動領域とピリジン伸縮振動領域の 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 Si(OH)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。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
Y1-31	1.7	2.1	1.6	1.2	0.7	0.8
Y2-32	1.5	2.2	1.4	1.2	0.9	0.5

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

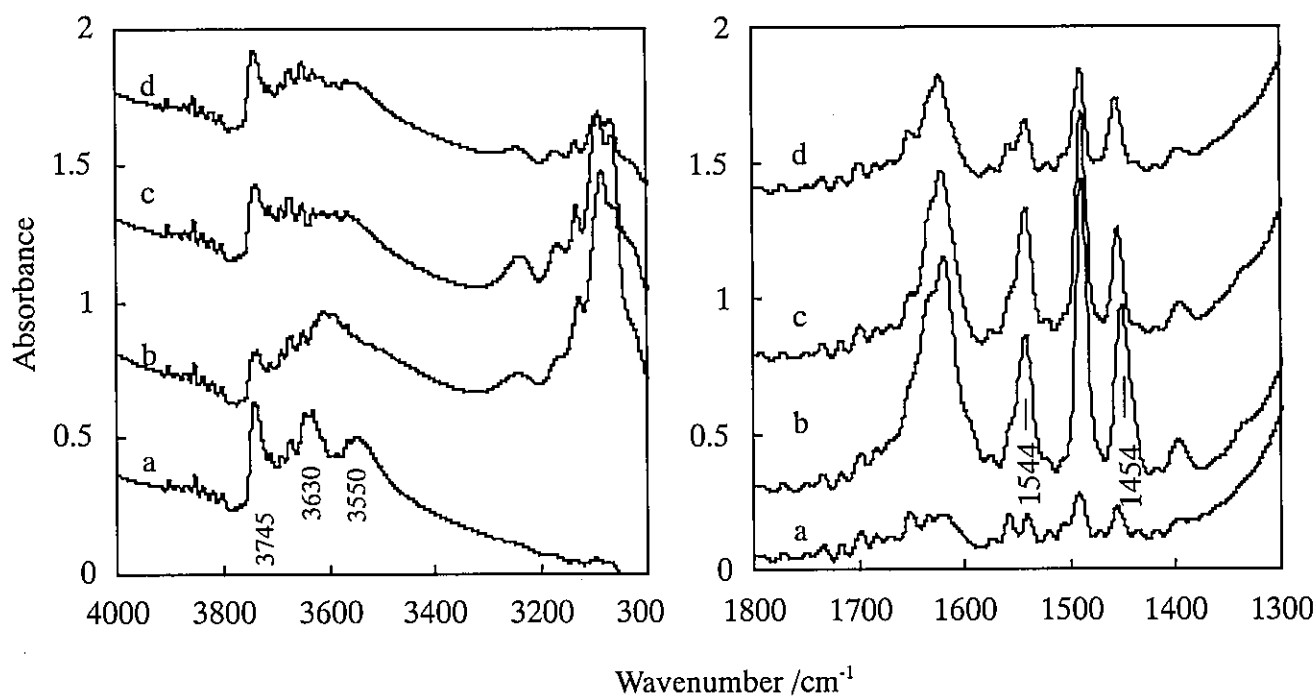


Figure 1 IR spectra of Y1-31 before pyridine adsorption (a) and after adsorbed pyridine was desorbed at 423 K (b), 623 K (c) and 823 K (d) for 0.5 h, respectively

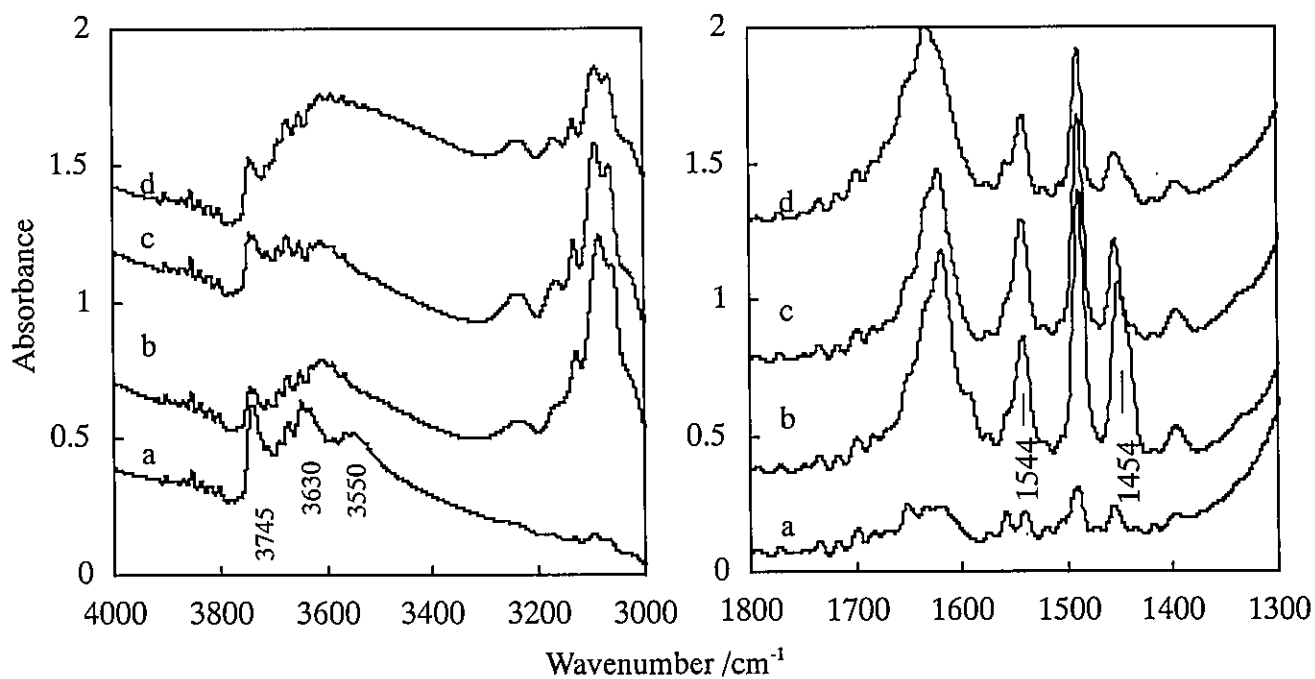


Figure 2 IR spectra of Y2-32 before pyridine adsorption (a) and after adsorbed pyridine was desorbed at 423 K (b), 623 K (c) and 823 K (d) for 0.5 h, respectively

ゼオライトへの CO 吸着の IR 測定による酸性質の評価

(東工大資源研) ○野村淳子、依田英介、堂免一成

実験方法

ゼオライト (Y1-31、Y1-32) を約 30 mg 用いて直径 20 mm のディスクに成型し、閉鎖循環系に接続されている IR セルに設置した。設置したディスクは、前処理として 773 K での酸素処理、673 K での水素処理をそれぞれ 1 時間行った。その後真空排気下で 190 K まで冷却し、バックグラウンドスペクトルとなるゼオライトのみの IR スペクトルを測定した。次いで、CO を吸着させ IR スペクトルを測定した。

結果と考察

図 1 に前処理後の Y1-31 及び Y1-32 のバックグラウンドスペクトルを示した。3746 cm^{-1} に外表面のシラノールに帰属されるピークが観測されている。3642 cm^{-1} 及び 3559 cm^{-1} には、それぞれスーパーケージ及びソーダライトケージ内の酸性水酸基に帰属されるピークが観測されている。しかし一方で、3746 と 3642 cm^{-1} の間にも小さなピークが二本観測されており、複数種類の水酸基が存在する可能性が示唆される。

図 2 には Y1-31 及び Y1-32 に CO を 5.6 μmol 導入したときと、気相中に 0.3 Torr 存在する時の IR スペクトルを示した。これらのスペクトルは CO 吸着前後の差スペクトルで表してある。CO を 5.6 μmol 導入したときには気相中の圧力は 0.1 Torr 以下であった。CO が気相中に存在しない時には、CO の吸着による孤立酸性水酸基のピークの減少（逆ピーク）が 3641 cm^{-1} に観測されており、それに代わる水素結合性の水酸基のピークが 3340 cm^{-1} に観測されている。その水酸基に吸着している CO の伸縮振動は 2176 cm^{-1} に観測されている。また、2200 cm^{-1} 以上に観測されるゼオライト骨格中のルイス酸に吸着した CO のピークも観測されていないことから、本実験の前処理条件で CO をプローブ分子として用いた場合は、今回用いた試料に対してルイス酸が生成しないと考えられる。

気相中に CO が存在する条件では、3746 cm^{-1} にも逆ピークが観測されている。このピークは外表面のシラノールに帰属されているが、モルデナイトやシリカで本実験条件である 190 K で同様の実験を行っても 3745 cm^{-1} の水酸基への吸着は観測されていない。一方で、シリカアルミナでは 3745 cm^{-1} に水酸基のピークが観測され、CO を吸着させると 3745 cm^{-1} の水酸基への CO の吸着が観測される。その際、水素結合性の OH 伸縮振動は 3470 cm^{-1} 付近に観測される。今回用いた Y 型でも水素結合性の OH 伸縮振動が 3474 cm^{-1} に観測され、CO 伸縮振動は 2166 cm^{-1} に現れる。これはシリカアルミナへの吸着ではないかと考えられる。また、この吸着により CO の振動も 2170 cm^{-1} へシフトしている。つまりこのことから、Y1-31 と Y1-32 にはゼオライト骨格外のアルミニウムがシリカアルミナとして存在している可能性が示唆される。

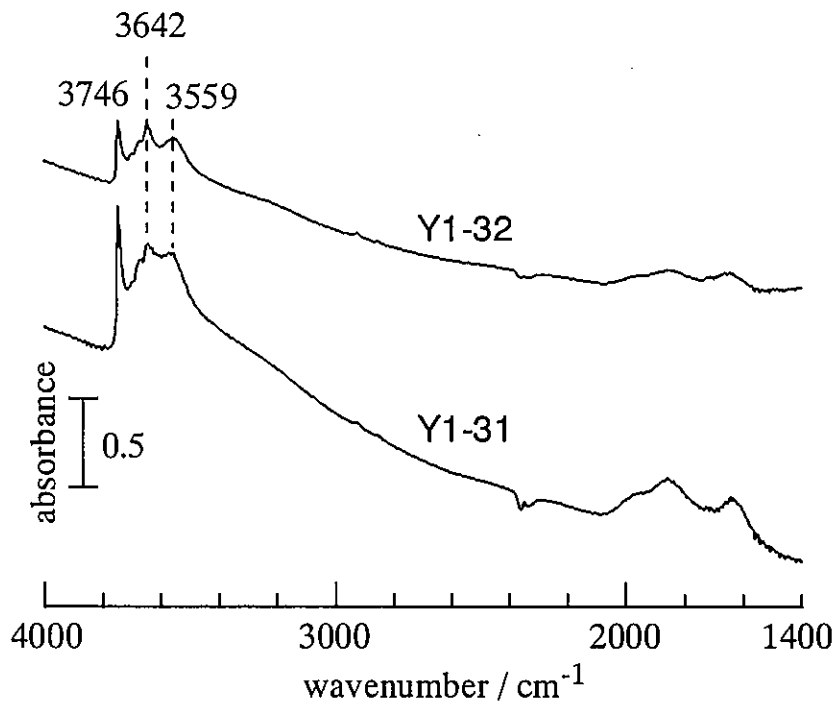


図1 Y1-31 及び Y1-32 のバックグラウンド IR スペクトル

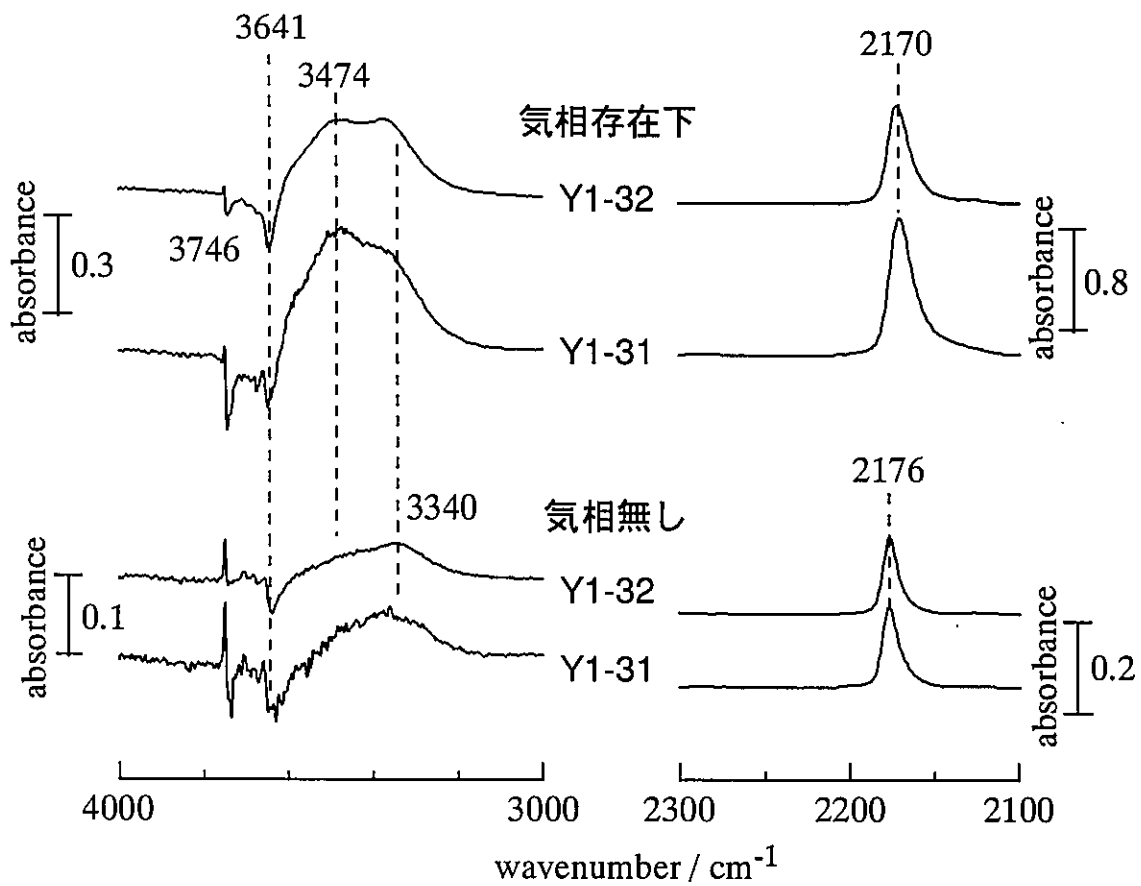


図2 CO 気相が存在するときとしないときの Y1-31 及び Y1-32 への CO 吸着の IR スペクトル

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・丹羽 幹

1. モルデナイト

昨年発表したとおり、400℃で焼成した試料はどれも量論に近い数の酸点を発現した。M7-24はそのような試料で、Fig. 1に示したようにシャープなアンモニア脱離ピークを示し、Table 1に示したように酸量と[Al]が近かった。他の条件を同じにして焼成温度を540℃にしたM7-31では、酸量が低下し、ピークがブロードになり、450 K付近の極めて弱い酸点のピークが大きくなった(この実験では水蒸気処理によって既に物理吸着種を取り除いているので、これは本当の弱い酸点である)。以上から、焼成温度を高くすると構造の破壊and/or脱Al化が起き、Alによる量論的な酸点の発現は失われ、骨格外Alに起因する酸性質が現れると考えられる。低温で焼成した試料の場合にも、アンモニア昇温脱離(TPD)の実験の前処理として500℃で行っていることから、高温処理が構造変化の直接の原因ではなく、アンモニアを除去した後に大気中に曝露したことが原因と考えられる。大気中で構造変化を引き起こす物質はおそらく水蒸気と思われる。また、M1～M5, M8の試料で若干の骨格外Alとそれによる酸性質が見られたのも、アンモニア除去後の水蒸気による構造変化のためであることが確かめられた。なお、アンモニアTPDは大気に曝露後、真空下で加熱して前処理してから測定されているが、曝露直後の核磁気共鳴(NMR)測定などによっても構造変化が見られていることから、構造変化は曝露-加熱というプロセスによって引き起こされるのではなく、水蒸気との接触によって直接引き起こされることが明らかである。

つぎに、この構造変化を避ける方法を検討するため、M7-32では他の条件はM7-31と同じにして、dry air流通のかわりに真空脱気しながら焼成した。アンモニア脱離ピークは鋭くなり、酸量が増加した。しかしながらこの試料をアンモニアを導入することなく加熱すると0.06 mol kg⁻¹のアンモニアが脱離したことから、脱離ピークが鋭く酸量が多いのは焼成が不十分でアンモニアが残っていたためで、真空脱気そのものの特徴ではないと考えられる。また、M7-31では2回のイオン交換の間に100℃10 hの焼成を入れているが、この過程を省いても(M7-33)構造の変化は避けられなかった。さらにはイオン交換温度を室温まで下げてみたが(M7-34)、脱離ピークはむしろ小さくブロードになった。以上から、(少なくともJRC-Z-M15を原料とする限りは)構造の変化を避けることなくアンモニウム型ゼオライトを完全なプロトン型にすることは不可能と結論される。

また、これらの結果は同時に次のことも示している。

- 1) 今回の条件、すなわちAlの10倍のアンモニウムを含む0.8 mol dm⁻³硝酸アンモニウム水溶液を用いて25～80℃で2回イオン交換・20倍の重量の水による洗浄を繰り返し(途中で乾燥してもよい)、最後に100℃で乾燥すれば、完全なアンモニウム型ゼオライトが得られる。
- 2) 驚くべきことにイオン交換は室温でも問題なく進む。従来の研究者が80℃程度の温度をよく用いていたのは、別の理由があるからであろう。

室温で80℃よりむしろ構造変化が進んだように見えるので、再現性を確認する予定である。

Table 1: 試料の組成と酸性質

備考	試料名	温度/℃	途中の乾燥	焼成条件	[Al] / mol kg ⁻¹	[Na] / mol kg ⁻¹	1-[Al]/[Na]	酸量 / mol kg ⁻¹
アンモニア 残存	M7-24	80	有	400℃, 3h, dry air	1.78	0.006	0.998	1.43
H型	M7-31	80	有	540℃, 3h, dry air	1.62	0.001	0.998	1.11
真空脱気	M7-32	80	有	540℃, 3h, evacuation	1.67	0.001	0.998	1.25
乾燥なし	M7-33	80	無	540℃, 3h, dry air	未測定	未測定	未測定	1.20
室温	M7-34	22	有	540℃, 3h, dry air	1.57	0.001	0.998	1.07

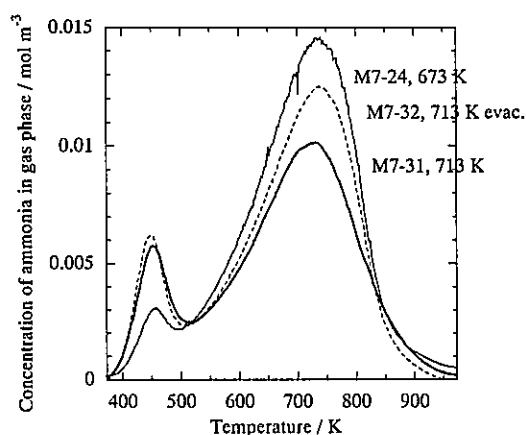


Fig. 1: 焼成温度、条件の影響

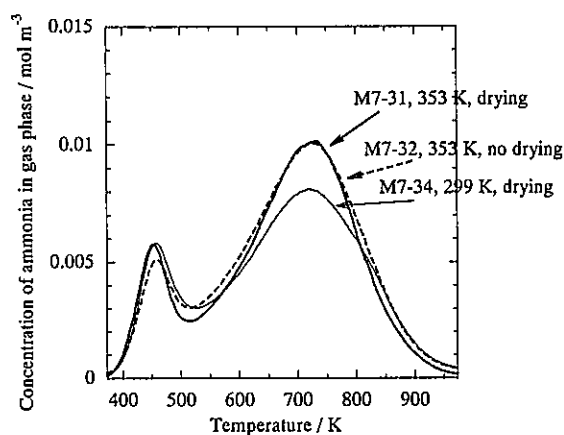


Fig. 2: イオン交換温度と途中の乾燥の影響

2. Y型ゼオライト

今回は再現しにくいステップを明らかにすることを目的に、触媒化成の方法のうち1回目のイオン交換だけを(スケールダウンして)トレースしたもの(Y1-33)、触媒化成が2回交換したもの(Y1)、全段階をトレースしたもの(Y1-31)、流下式イオン交換は再現しにくいと考慮して省略したもの(Y1-32)について酸性質を調べた。

調製の手順と条件を詳しく示す。

Y1の1回目イオン交換: JRC-Z-Y5.3 (482 g)を60°Cの水4340 gに徐々に入れ、よく懸濁した。この溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 132 gを入れ、60°Cで1時間攪拌し、ヌッチェにて減圧濾過した。濾過には濾布を用いた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 132 gを水1190 gに溶かし、60°Cに加熱し、濾布上のゼオライトに約 20 g min^{-1} の速度で掛け、減圧濾過を続けた。その後60°Cの水1320 gを10~20分を費やして掛けた。これを130°Cで一晩乾燥させ、ジューサーミキサーを用いて粉碎した。(触媒化成)

Y1-33: JRC-Z-Y5.3 (40.0 g)を1 dm³のビーカーに入れ、イオン交換水360 cm³を加え、攪拌しながら60°Cに加熱した。この溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 11.0 gを入れ、60°Cで1時間攪拌し、吸引濾過した。濾過には直径110 mmのNo. 131濾紙を用いた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10.6 gをイオン交換水100 cm³に溶かし、60°Cに加熱し、濾紙上のゼオライトに一気に掛け、吸引を続けた。つぎにイオン交換水100 cm³を60°Cに加熱し、濾紙上のゼオライトに一気に掛け、吸引を続けた。最後に100°Cで48時間乾燥させた。(片田)

Y1: 前述のイオン交換後、550°Cで3時間焼成し、90°Cの水4340 gに懸濁し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 449 gを投入した。これをヌッチェにて減圧濾過し、60°Cの水1139 gを掛け、もう一度90°Cの水に懸濁させ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 449 gを投入、減圧濾過し、60°Cの水1139 gを掛けた。130°Cで一晩乾燥後、ジューサーミキサーで粉碎、550°Cで3時間焼成した。(触媒化成)

Y1-31: Y1-33と同様にJRC-Z-Y5.3 (40.0 g)を1 dm³のビーカーに入れ、イオン交換水360 cm³を加え、攪拌しながら60°Cに加熱した。この溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 11.0 gを入れ、60°Cで1時間攪拌し、吸引濾過した。濾過には直径110 mmのNo. 131濾紙を用いた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10.6 gをイオン交換水100 cm³に溶かし、60°Cに加熱し、濾紙上のゼオライトに掛け、イオン交換水100 cm³を60°Cに加熱し、濾紙上のゼオライトに掛けた。これをマッフル炉に入れ、室温→130°C (5 K min⁻¹で昇温)、130°Cで12時間、130→550°C (5 K min⁻¹で昇温)、550°Cで3時間のプログラムによって乾燥・焼成した。焼成後のゼオライトを90°Cの水360 cm³に入れ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 37.7 gを加えた。90°Cで1時間攪拌後、吸引濾過し、60°Cの水100 cm³を掛けた。もう一度90°Cの水に懸濁させ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 37.7 gを投入、減圧濾過し、60°Cの水100 cm³を掛

けた。再び室温→130°C (5 K min⁻¹で昇温)、130°Cで12時間、130→550°C (5 K min⁻¹で昇温)、550°Cで3時間のプログラムによって乾燥・焼成した。(片田)

Y1-32: Y1-31と同様に、JRC-Z-Y5.3 (40.0 g)を1 dm³のビーカーに入れ、イオン交換水360 cm³を加え、攪拌しながら60°Cに加熱した。この溶液に(NH₄)₂SO₄ 11.0 gを入れ、60°Cで1時間攪拌し、吸引濾過した。濾過には直径110 mmのNo. 131濾紙を用いた。つぎの(NH₄)₂SO₄を掛ける行程を省略し、イオン交換水100 cm³を60°Cに加熱し、濾紙上のゼオライトに掛け、あとはY1-31と同様に操作した。(片田)

昨年までに示したように、Y1はFig. 3の太線のスペクトルを示し、酸強度は広い分布を持ち、また本来のFAU骨格内のAlに起因する酸点¹⁾より強い。この試料は超安定化Y (USY)と同様に骨格外Al種に起因する強い酸点²⁾を有していると考えられる。

1回目イオン交換をトレースしたY1-33は低温側にシャープで大きな脱離ピークを示した。このようなピークは本来のFAU骨格内Alに起因する酸点¹⁾を示す。すなわち、1回目のイオン交換では脱Al化は起きていないと推測される。

2回イオン交換、焼成したY1の調製方法を最後までトレースしたつもりのY1-31、その中で流下式イオン交換を行わなかったY1-32の両方とも、Y1に比べてブロードなTPDスペクトルを示した。流下式イオン交換の有無による違いは小さかった。Y1-31, Y1-32はXRDでも回折強度が低かったことから、触媒化成製に比べて筆者作の試料は結晶性が失われていると考えられる。

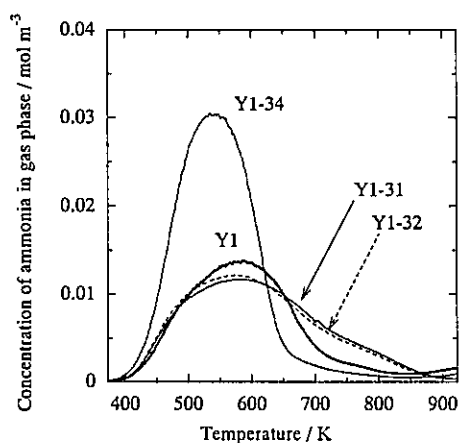


Fig. 3: HYゼオライト調製の再現性。

Table 2: 酸量

備考	試料名	酸量/ mol kg ⁻¹
触媒化成1回NH ₄ NaY	Y1-34	1.34
Y1-34をトレース	Y1-33	1.91
触媒化成1回HNaY	Y1-36	1.52
Y1-34を焼成	Y1-35	1.23
触媒化成2回HY	Y1	1.28
Y1-31をトレース	Y1-31	1.31
流下式交換を省略	Y1-32	1.28

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

2) 景山, 片田, 丹羽, 88触媒討論会B, 2A10 (2001).

イオン交換ゼオライトによる1-ヘキセンの分解反応活性と活性劣化速度

(鹿児島大・工) 高橋 武重・丸野 剛智・甲斐 敬美

1. 緒言

平成11年度よりイオン交換法の異なるY型及びモルデナイト型ゼオライトが参照触媒委員会より提供された。鹿児島大学のグループは、これらのゼオライトの反応によるキャラクタリゼーションを行うことを明言したが、実験者等の不都合により、かなり遅れている。今回は、平成11年度及び平成12年度に提供された触媒を用いて、1-ヘキセンの分解反応を行った。

2. 実験方法

使用した触媒は表1に示すように、Y型ゼオライト5種類とモルデナイト型ゼオライト16種類である。提供されたゼオライトを圧縮成型して、32-48メッシュに粒径を揃えた。この触媒0.1-0.2gを内径4mmのステンレス製反応管に充填し、水素気流中、773K

表1 使用した触媒の一覧とその調製条件

Code	[NH ₄]/[Na]	[NH ₄ ⁺] mol/l	水/ゼオライト比	温度[°C]	時間[hr]
Y3	3.50	0.25	50	110	24
Y2-2	0.9	1	3.2	80	2
Y3-2	0.9	0.25	13	110	24
Y4-2	0.9	1.5	2.3	70	4
Y5-2	0.9	1	3.2	80	1
M2-21	63	1	100	60	2
M2-22	63	1	100	80	2
M2-23	63	1	100	60	2
M2-24	63	1	100	80	2
M5-21	7	0.25	50	60	24
M5-22	7	0.25	50	80	24
M5-23	7	0.25	50	60	24
M5-24	7	0.25	50	80	24
M7-21	10	0.8	20	60	4
M7-22	10	0.8	20	80	4
M7-23	10	0.8	20	60	4
M7-24	10	0.8	20	80	4
M8-21	18	1.0	30	60	1
M8-22	18	1.0	30	80	1
M8-23	18	1.0	30	60	1
M8-24	18	1.0	30	80	1

で1時間乾燥をした後、反応温度に設定した。反応温度は、反応速度に合わせて523Kから623Kの範囲で選ばれた。1-ヘキセンは、トルエンで50wt%に希釈された後、マイクロフィーダから気化器に送入され、水素で1-ヘキセンが10mol%になるよう希釈され、反応器に供給された。生成ガスは、氷冷されたn-ヘプタン中に一定時間間隔で採取され、ガスクロマトグラフで分析された。

生成物中のトルエンを手がかり物質として、任意のプロセス時間 (time on stream) において、生成物中に残存する1-ヘキセンの濃度を計算し、これから反応速度及び反応速度定数を算出した。さらに、速度定数のプロセス時間依存性から活性劣化因子を求めた。

W/F_{A0} を変化させて反応率を算出し、それを用いて反応次数を求めたところ、多少の誤差はあるが、80%を超える反応率まで、1次反応で表されることが分かった。今回の速度定数は、すべて1次反応として解析して得た。

3. 実験結果

Y型ゼオライトを用いて、1-ヘキセンの分解反応を行い、その生成物分布について調べた。その結果、主生成物はプロピレンとプロパンで、メタンが次いで多く生成した。触媒量を調整して反応率を2%程度にすると、メタンはほとんど生成しないことから、これはプロピレンから生成する第2次生成物と考えられた。

図1にY型ゼオライトを用いたときの反応率とプロセス時間の関係を示す。この図からわかるように、分解活性はプロセス時間とともに急速に減少した。各プロセス時間における反応率と接触時間(W/F_{A0})から(1)式を用いて、反応速度定数 k を算出した。さらに、速度定数とプロセス時間の関係から、(2)式を用いて初期反応速度定数 k_0 と活性劣化因子 b を求めた。

$$W/F_{A0} = (1/k) \cdot [-(1 + \varepsilon_A) \cdot \ln(1 - x_A) - \varepsilon_A x_A] \quad (1)$$

$$k = k_0 \cdot \exp(-b \cdot t) \quad (2)$$

ここで、 W は触媒の質量[kg]、 F_{A0} は反応物質の物質流量[mol/s]、 k はある任意のプロセス時間における速度定数[m³/(kg·s)]、 ε_A は反応によるモル数の変化量で、ここでは0.1を代入した。 x_A は1-ヘキセンの反応率、 b は活性劣化因子[1/s]、 t はプロセス時間である。

反応温度を473K、523Kそして573Kと変化させて、1-ヘキセンの分解反応を行い反応開始後10minの速度定数を求めた。表2には、HY3-2及びM5-22を使用したときに得られた速度定数から求められた活性化エネルギーを示す。

表2 1-ヘキセン分解反応の活性化エネルギー

Code	$k(473K)$	$k(523K)$	$k(573K)$	$E[kJ/mol]$
HY3-2	2.86×10^{-3}	9.89×10^{-3}	13.3×10^{-3}	71.9
M5-22	1.27×10^{-3}	3.53×10^{-3}	8.2×10^{-3}	42.0

k の単位: [m³/(kg·s)]

HY3-2の速度定数が、M5-22よりも大きくなった。この理由は、モルデナイト型ゼオライトの方が、細孔が小さいため、拡散の影響が大きく出たためと、使用したモルデナイトの酸

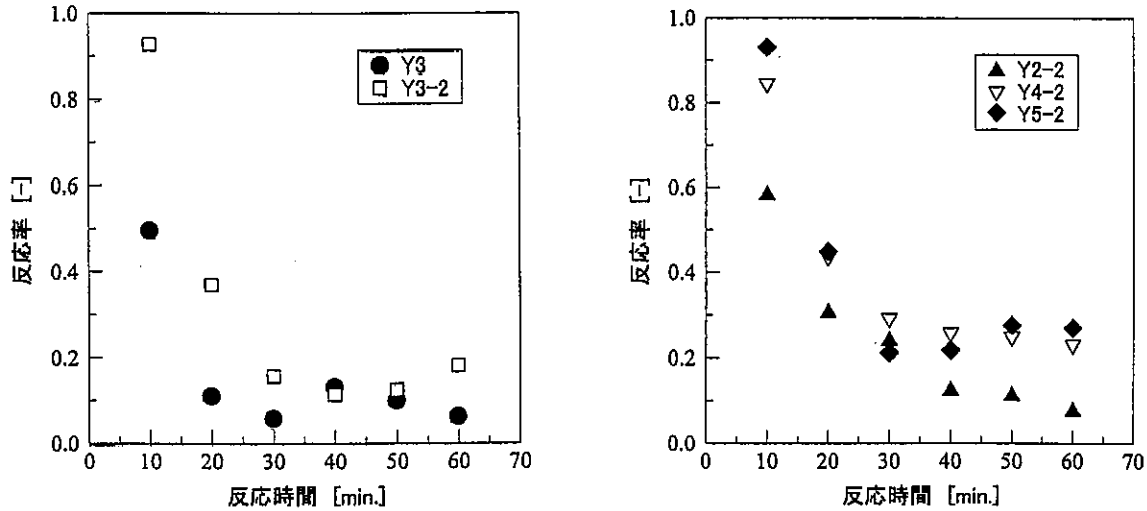


図1 HYゼオライトを使用したときの反応率とプロセス時間(反応時間)の関係

点量が少ないことによると考えられる。

表3に573Kにおいて測定されたすべてのゼオライトによる1-ヘキセンの速度定数と活性劣化因子の値を示す。このとき、接触時間はすべて一定で、 $35.3 \text{ kg} \cdot \text{s/mol}$ であった。

表3 使用したゼオライトによる反応速度定数と活性劣化因子

Code	$k [\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})]$	$b [1/\text{s}]$	Code	$k [\text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{s})]$	$b [1/\text{s}]$
Y3	8.93×10^{-3}	2.0×10^{-3}	M5-23	6.09×10^{-3}	0.6×10^{-3}
Y2-2	9.89×10^{-3}	1.0×10^{-3}	M5-24	5.92×10^{-3}	0.4×10^{-3}
Y3-2	28.8×10^{-3}	2.3×10^{-3}	M7-21	4.75×10^{-3}	0.7×10^{-3}
Y4-2	20.4×10^{-3}	1.4×10^{-3}	M7-22	5.18×10^{-3}	0.3×10^{-3}
Y5-2	29.2×10^{-3}	2.0×10^{-3}	M7-23	4.99×10^{-3}	0.7×10^{-3}
M2-21	8.64×10^{-3}	0.7×10^{-3}	M7-24	6.96×10^{-3}	0.5×10^{-3}
M2-22	8.72×10^{-3}	1.2×10^{-3}	M8-21	5.76×10^{-3}	0.3×10^{-3}
M2-23	7.55×10^{-3}	0.6×10^{-3}	M8-22	6.90×10^{-3}	0.3×10^{-3}
M2-24	8.34×10^{-3}	1.0×10^{-3}	M8-23	6.79×10^{-3}	0.5×10^{-3}
M5-21	6.28×10^{-3}	0.8×10^{-3}	M8-24	7.60×10^{-3}	0.5×10^{-3}
M5-22	8.20×10^{-3}	0.9×10^{-3}			

4. 終わりに

得られた速度定数及び活性劣化因子とアンモニアイオン交換法との関係については、考察をしていない。これについては、参照触媒委員会での発表に間に合うよう努力する。ただし、速度定数と活性劣化因子の間には大まかな相関があり、速度定数が大きくなると、活性劣化因子も大きくなる。すなわち、主反応である1-ヘキセン分解反応活性が大きな触媒は、コーク生成活性も大きくなる傾向がみられた。

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・坂口知也・多田旭男

1. 緒言

H-Y型ゼオライトとモルデナイトの固体酸触媒特性評価としてプロピレン低重合反応を行い、活性、及び生成物組成を調べた。また、各触媒のキャラクタリゼーションの結果からそれらの触媒特性の要因について検討した。

2. 実験方法

低重合反応は閉鎖循環型反応装置(内容積0.6l)を用いた。各試料(0.5g)は空气中500℃、2h焼成し、活性試験直前に500℃、1h排気焼成した。反応ガスにプロピレン(600 Torr)を用い、反応温度は200℃とした。低重合活性は全圧減少率から評価した。反応終了後生成物、及び未反応の原料は液体窒素で回収し、n-ペンタンに溶解させ、昇温型ガスクロを用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 H-Y型ゼオライト

各種H-Y型ゼオライトを用いてプロピレン低重合を行った。その結果、Y1がH-Y型ゼオライト触媒中でもっとも高い全圧減少率を示した。表面積のデータ^{1,2)}より計算した各H-Y型ゼオライトの表面積当たりの全圧減少率を示す(図1)。Y2は反応開始直後の原料吸着による全圧減少のみであり、その後は変化は見られなかった。それに対して、Y2-2は反応時間が経過するにつれ重合反応が進行した。このY2とY2-2の反応挙動の違いは興味深い。つぎにY3とY3-2、Y4とY4-2、を比較すると前年の触媒よりも少し全圧減少率が低下したが、Y5とY5-2では全圧減少率の差が特に顕著であった。Y3とY3-2、Y4とY4-2のそれぞれの全圧減少率曲線はほぼ同様のカーブを描いており、前年の触媒と比較して全圧減少率が低下しているのは比表面積減少によるためと考えられる。これは単位面積当たりの活性点数が変化していないことを示唆している。しかしY2とY2-2、Y5とY5-2の挙動は大きく異なっており、その他の要因があると考えられる。Y2とY2-2を比較

すると、細孔構造^{1,2)}に違いが見られた。Y2がメソポアは存在せずマイクロポアのみで構成されているのに対し、Y2-2では40 Å付近にメソポアが存在した。このメソポアが反応に有利に働いたのではないかと推測される。Y5とY5-2を比較するとY5-2の方が比表面積が大きくなっているが、細孔構造に違いがほとんど見られなかった。したがって両者の活性の差を説明できない。

次に、アンモニア昇温脱離(TPD)スペクトル^{3,4)}から各触媒の酸量について検討し

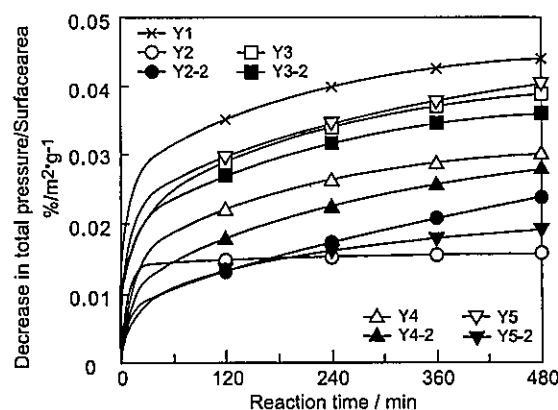


図1 各種H-Y型ゼオライトのプロピレン低重合反応の表面積当たりの全圧減少率

た。その結果、酸量の序列は $Y1 > Y5-2 > Y3-2 > Y4-2 > Y2-2$ であった。全圧減少率の序列は、 $Y1 > Y5 > Y3-2 > Y4-2 > Y2-2$ なので、酸量と全圧減少率の間に相関があると言える。さらに細孔構造、特にメソポアの存在が大きな影響を与えていると考えられる。重合活性がもっとも高かった $Y1$ は酸量が多く、同時にメソポアも生成していた。生成物組成を調べた結果、 $Y1, Y2-2, Y3, Y3-2, Y4-2, Y5, Y5-2$ では C_{15} までの幅広い炭素数分布もつ生成物が得られたが、 $Y4$ においては C_6 以上の生成物はほとんど得られなかった。 $Y4$ と $Y4-2$ で生成物に差が見られたのは、反応時間が $Y4-2$ の方が長くより重合反応が進行したためと考えられる。

3.2 H-モルデナイト

各種H-モルデナイトによるプロピレン低重合反応の表面積^{5, 6)}当たりの全圧減少率を示す(図2)。活性の序列は $M2 > M7, M5 > M8$ となった。全圧減少率は時間とともに増加し、その挙動は各触媒で似ていたが、 $M8$ では反応開始後60分でほとんど反応が停止した。生成物の炭素数分布は C_{15} までの広範囲に及び、 $M8$ を除いて触媒による差は認められなかった。 $M8$ では生成物がほとんど得られなかった。各触媒の酸量の序列は $M7 > M2 > M8 > M5$ であった。活性点が酸点に関係があるならば、 $M8$ は $M5$ より酸量が多いため反応も有利に進むはずであるが、これは結果と異なる。しかしB酸とL酸の相対量^{7, 8)}を比較した場合、 $M5, M8$ より $M2, M7$ のほうがB酸の相対量が多い。したがってB酸が重合反応を促進すると推測される。 $M5$ に限って、酸量が少ないにもかかわらず重合活性が高いのは、例えばゼオライト構造が少し崩壊⁹⁾している等、その他の要因が考えられる。

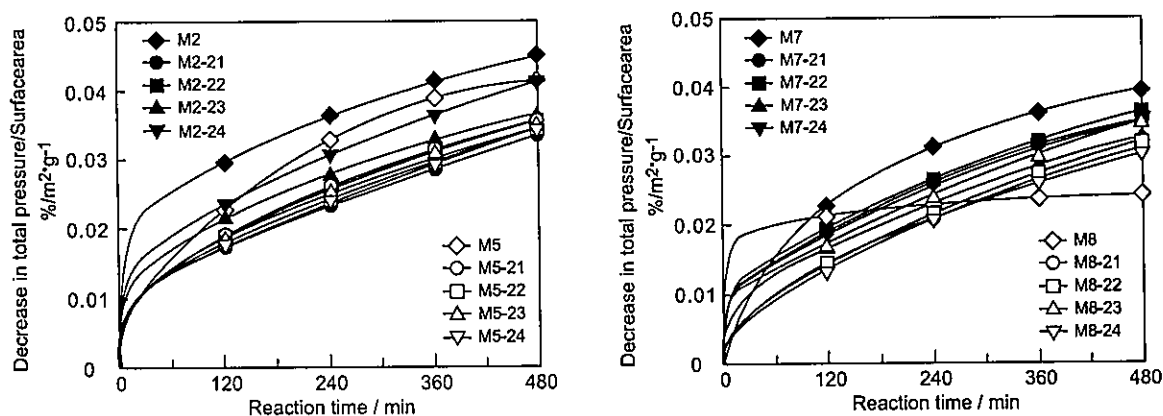


図2 各種モルデナイトのプロピレン低重合反応の表面積当たりの全圧減少率

- 1) 佐藤, 島田, 第20回参照触媒討論会資料, 22 (1999).
- 2) 佐藤, 島田, 第21回参照触媒討論会資料, 16 (2000).
- 3) 片田, 景山, 丹羽, 第20回参照触媒討論会資料, 45 (1999).
- 4) 片田, 景山, 丹羽, 第21回参照触媒討論会資料, 38 (2000).
- 5) 仲井, 中村, 第20回参照触媒討論会資料, 21 (1999).
- 6) 仲井, 中村, 第21回参照触媒討論会資料, 11 (2000).
- 7) 呉, 小松, 八嶋, 第20回参照触媒討論会資料, 36 (1999).
- 8) 呉, 第21回参照触媒討論会資料, 29 (2000).
- 9) 福島, 稲垣, 第20回参照触媒討論会資料, 13 (1999).

Pt/Al₂O₃触媒の調整

(その3)

Pt/Al₂O₃ 参照触媒の H₂ 吸着法による金属分散度の測定 (2001)

日本ベル(株) ○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 0.20 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]

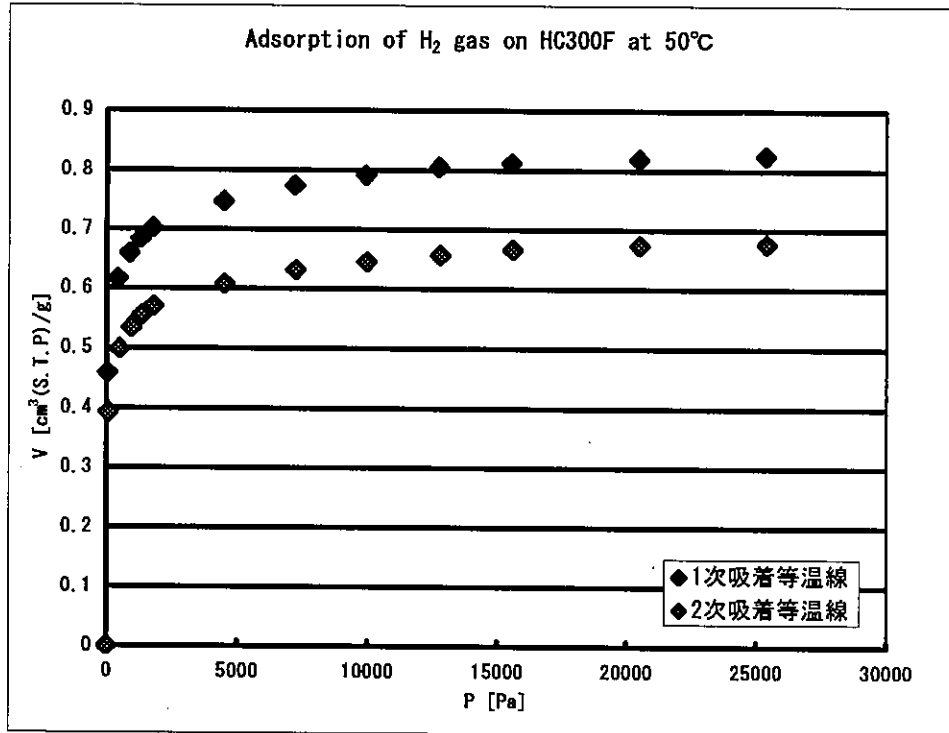
1. H₂ 吸着 50°C (一次等温線)
2. 真空処理 50°C、60min.
3. H₂ 吸着 50°C (二次等温線)

[解析結果]

- ① 一次吸着等温線の 0 外挿 (800~1800Pa) することにより H₂ の化学吸着量を算出した。Pt の原子量 (195.08)、Pt の吸着断面積 (0.08nm²)、密度 (21.45cm³/g)、担持量 (1wt%)、ステイカトリーファクター (2) 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	Pt 担持量 (%)	化学吸着量 (ml/g)	金属表面積 (m ² /g(Pt))	結晶粒子径 (nm)	金属分散度 (%)
HC300F	0.93	0.620	2.67	0.98	116.0
HC400F	0.93	0.850	3.65	0.71	159.1
HC500F	0.94	0.721	3.10	0.85	133.5
DN300F	0.91	0.655	2.82	0.90	125.3
DN400F	0.91	0.699	3.01	0.85	133.7
DN500F	0.88	0.732	3.15	0.78	144.8
Pt/AlO-6	0.93	0.790	3.40	0.77	147.9

- ② 一次・二次吸着等温線の差吸着等温線を求め、その等温線を Langmuir 解析することにより H₂ の化学吸着量を算出した。Pt の原子量 (195.08)、Pt の吸着断面積 (0.08nm²)、密度 (21.45cm³/g)、担持量 (1wt%)、サイト因子 (2) 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	Pt 担持量 (%)	化学吸着量 (ml/g)	金属表面積 (m ² /gPt)	結晶粒子径 (nm)	金属分散度 (%)
HC300F	0.93	0.149	0.64	4.06	27.9
HC400F	0.93	0.283	1.22	2.14	53.0
HC500F	0.94	0.205	0.88	2.98	38.0
DN300F	0.91	0.254	1.09	2.33	48.6
DN400F	0.91	0.278	1.20	2.13	53.2
DN500F	0.88	0.299	1.29	1.92	59.1
Pt/AlO-6	0.93	0.241	1.04	2.51	45.1

[考察]

前処理後の化学吸着量による解析①によると金属分散度は 100% を超えてしまった。しかし 1・2 次吸着等温線を測定し 50°C で排気できない化学吸着量解析は②の結果となった。この結果は水素が可逆吸着できるサイトが存在することを示している。他の測定結果によりこれらのサイトが判明することを期待しています。また日本ベルでは CO による吸着測定 (金属分散度測定) を現在進めています。

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・〇五十嵐 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、前処理において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変更した。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、一回目と排気後である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、H/Pt = 1.0 として、Pt 分散度を算出した。

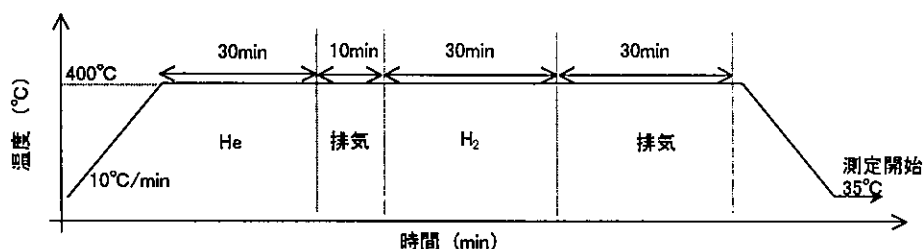


Fig.1 前処理条件

3. 結果と考察

Table 1 に、種々の Pt/Al₂O₃ 触媒の CO および H₂ の化学吸着量と Pt 分散度を示した。

出発原料、焼成温度が同じである Pt/ALO-6 と HC500F を比較すると、HC500F の Pt 分散度がやや高いことがわかる。これは、水素還元温度が HC500F では 400℃ であるのに対して Pt/ALO-6 では 500℃ であるためである。このことは、Pt を還元するためには 400℃ で十分であり、それ以上の高温では Pt のシンタリングを引き起こすことを示唆している。

焼成温度の影響をみると、出発原料として塩化白金酸を使用した触媒は、400℃ がもっとも Pt 分散度が高いことがわかる。このことは、500℃ においては Pt のシンタリング、300℃ においては出発原料に由来する残留塩素がそれぞれ影響を及ぼしたと考えられる。一方、ジニトロジアミン白金を出発原料とした触媒では、焼成温度が高いほど Pt 分散度が高いことがわかる。これは、出発原料に由来する硝酸根を除去するためには少なくとも 500℃ の空気焼成が必要であることを示唆している。

出発原料の影響をみると、塩化白金酸を出発原料とした触媒の Pt 分散度は、ジニトロジアミン白金を使用した触媒のものよりも高いことがわかる。このことは、塩化白金酸は白金吸着時に塩化白金イオンとしてアルミナ上にイオン交換して吸着するのに対して、水溶液中でジニトロジアミン白金は解離しないことが原因と考えられる。

Table 1 種々の Pt/Al₂O₃ 触媒の CO, H₂ 化学吸着量と Pt 分散度

焼成温度 °C	出発原料	CO (CO/Pt=1.0)		H ₂ (H/Pt=1.0)	
		吸着量	分散度	吸着量	分散度
		cm ³ /g-STP	%	cm ³ /g-STP	%
Pt/ALO-6(500,HC)		0.904	78.7	0.444	77.3
500	HC	0.907	79.0	0.478	83.3
	DN	0.914	79.6	0.457	79.6
400	HC	0.957	83.3	0.553	96.3
	DN	0.866	75.4	0.414	72.1
300	HC	0.827	72.0	0.434	75.6
	DN	0.779	67.8	0.382	66.5

HC: 塩化白金酸, DN: ジニトロジアミン白金, Pt 担持量: 1wt%

Pt/Al₂O₃ 触媒の細孔径分布測定

(ズードケミー触媒(株)技術研究所) 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。

今回新たにPt/ALO-6について測定した。その結果を前回測定したHCxxxA,HCxxxF,DNxxxFの結果と共に Table 1 に示す。Pt/ALO-6 の比表面積、細孔容積は HCxxxA 等各触媒の値とほぼ等しかった。また、Hg 及び N₂ により測定した細孔分布も Fig.1 及び 2 に示すように各触媒ともほぼ等しく、調製法の違いによる担体物性への影響は認められなかった。

Table 1 細孔容積及び細孔径

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)
Pt/ALO-6	176	0.594	16.2	1.058	17.6
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	168	0.652	17.0	1.008	17.4
DN400F	166	0.652	17.5	1.000	17.6
DN500F	171	0.785	20.6	0.989	17.5

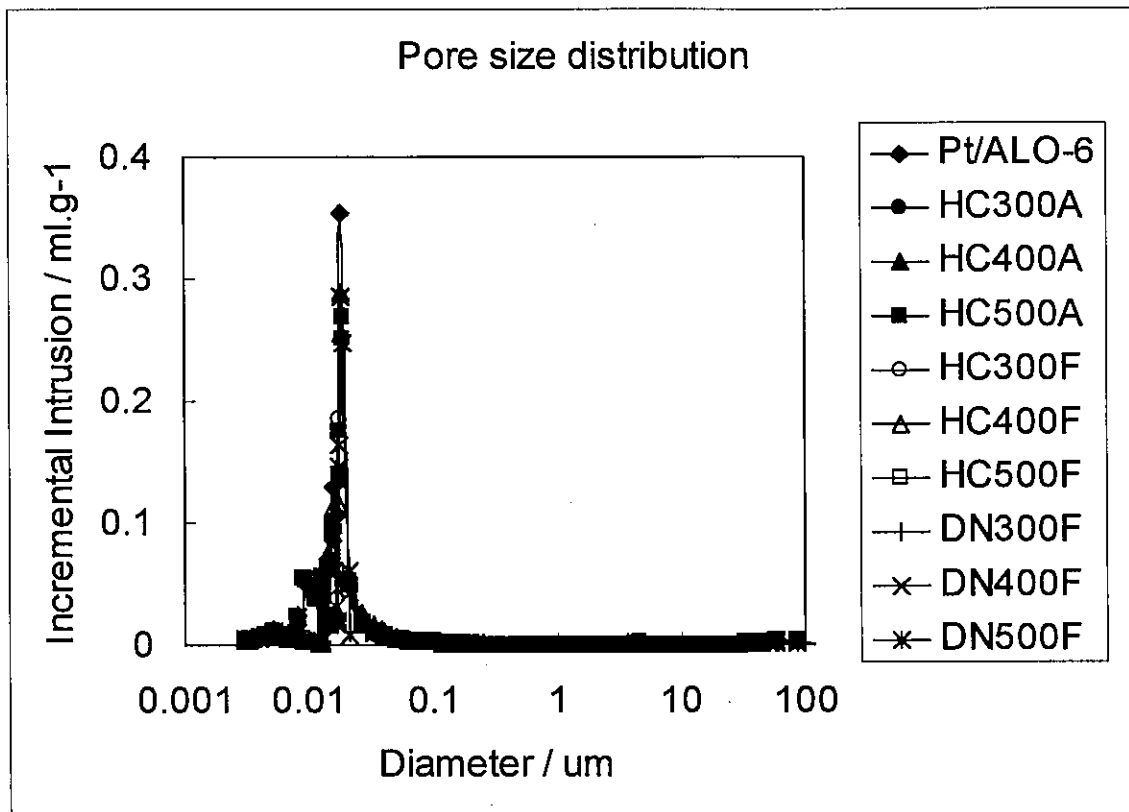


Fig.1 水銀圧入法による細孔分布曲線

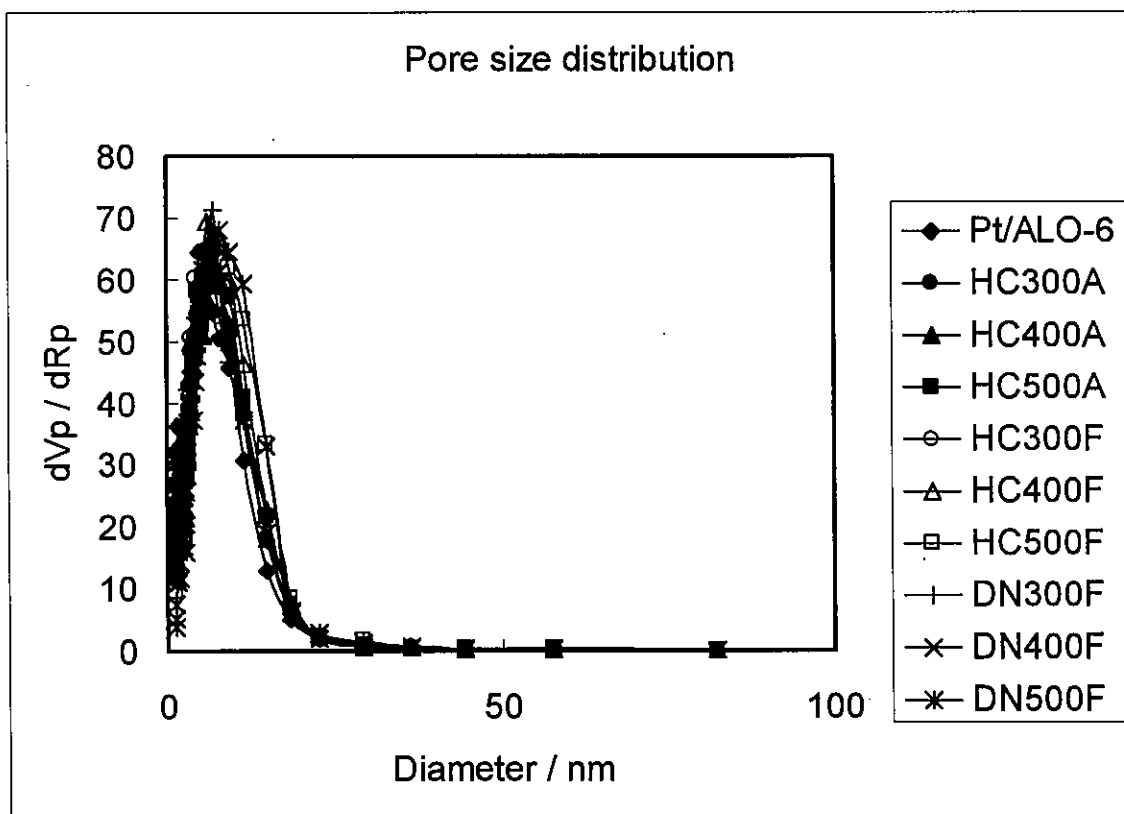


Fig.2 窒素脱着法による細孔分布曲線

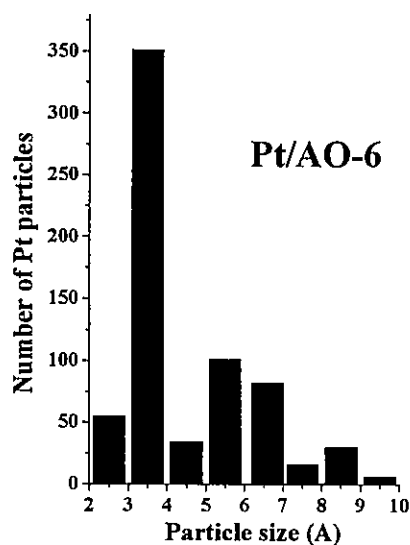
Size distribution of Pt particles observed by TEM

Daling Lu and Kazamari Domen

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

In this year there is only one sample (Pt/ALO-6) to be measured by TEM. The other samples of HCX00F and DNX00F are the same as those in last year. The number of Pt particles in Pt/ALO-6 sample was accounted from TEM photographs. The average size of Pt particles was calculated by $\sum X/N$ where X is the size of Pt particles and N is the number of Pt particles. The average size and size distribution of Pt particles in Pt/ALO-6 sample are presented as follows. The average size of Pt particles in HCX00F and DNX00F measured in last year is also listed as reference.

Sample:	Pt/ALO-6	HC300F	HC400F	HC500F		
Average size (Å):	4.5	7.0	7.0	7.0		
Sample:	HC300A	HC400A	HC500A	DN300F	DN400F	DN500F
Average size (Å):	7.0	9.0	9.0	16.0	21.0	11.0



【はじめ
触媒学
Reduct

【実験
(1)試
(2)TF

【結
Fi
た
HC

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 しほら 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、Pt/Al₂O₃ 触媒(Pt/ALO-6 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(Pt/ALO-6)

(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)
 還元ガス : 10% H₂/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に種々の前処理条件で測定した触媒の TPR プロファイルを示す。Table 1に各触媒の水素消費量を解析した結果を示す。また、リファレンスとして Fig.2 に Pt/ALO-6 と同様な調製法で調製し、還元処理を行っていない HC300F, HC400F, HC500F の TPR プロファイルを示す。

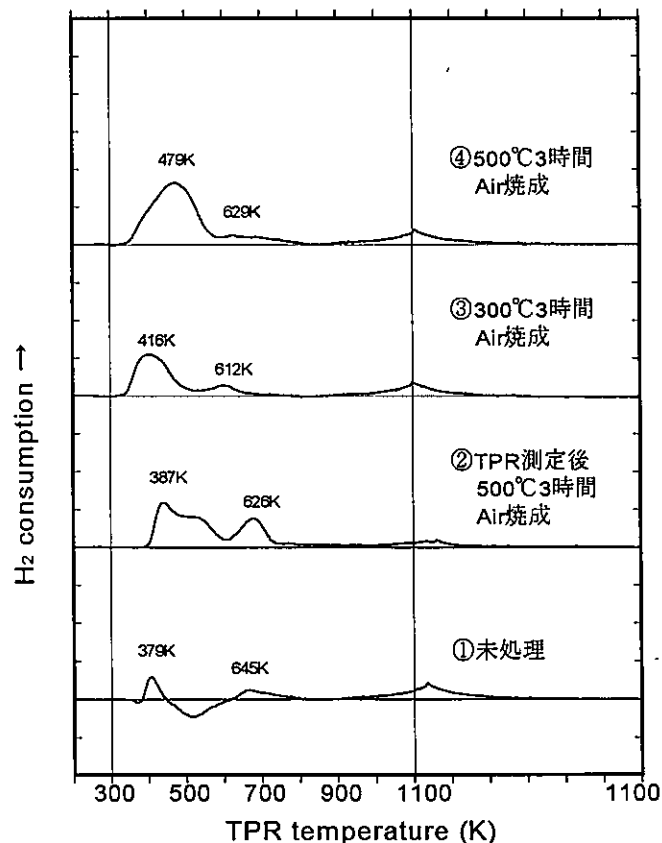


Fig.1 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight
File: 2001-1.CTL

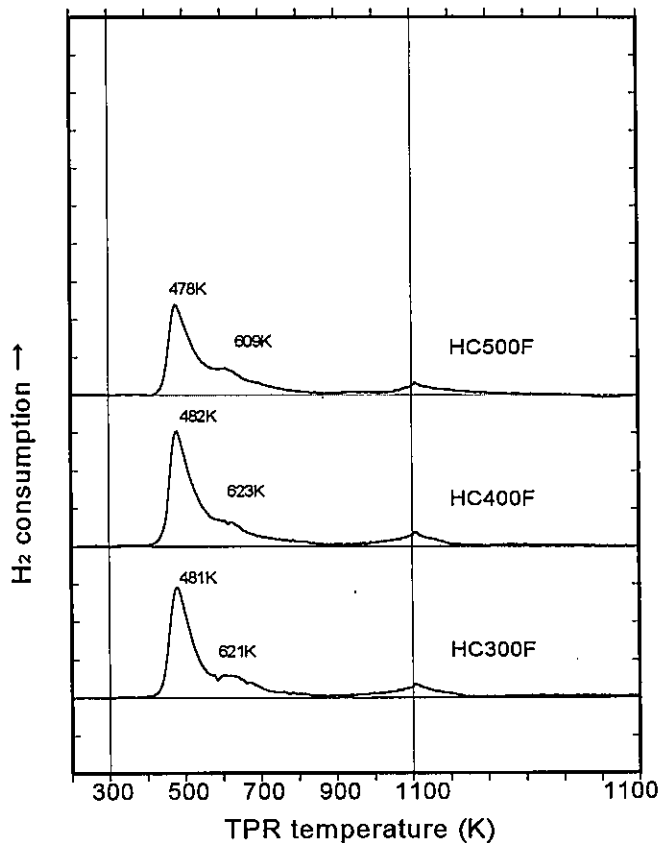


Fig.2 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

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

Table 1 各触媒の TPR 前処理条件と測定結果

触媒	水素消費量 (%) ^{*1)}
①Pt/ALO-6	-
②測定①サンプルを 500°C3時間 Air で再焼成	82
③前処理(300°C 3時間 Air 焼成)	56
④前処理(500°C 3時間 Air 焼成)	100

*1) $(\text{全ピーク面積}) / (\text{担持 Pt}0.93\text{wt}\% \text{が} 4 \text{ 価として、} 0 \text{ 価まで還元されるとして計算から求めた面積}) \times 100$

【まとめ】

- (1)還元した試料を用いたため、焼成しないサンプル①ではほとんど還元ピークが認められなかった。
- (2)①を再酸化してTPR測定した②では酸化還元によるPt凝集の影響で高温側の還元ピーク面積が増大し、水素消費量も低い値となった。
- (3)前処理300°C 3時間 Air焼成では還元されたPtの再酸化が完全に進まず、水素消費量が低い値となった。
- (4)前処理500°C 3時間 Air焼成を行なう事によりPtの再酸化がほぼ完全に進行した。また、再酸化後のプロファイルは触媒調製時に還元処理を実施しなかったHC500Fと完全には一致しなかった。

以上

EPMA による Pt/Al₂O₃ 触媒断面の Pt, Al, Cl の分布測定 (2)

○長谷川光治、池谷秀明

(エヌ・イー ケムキャット(株)市川研究所 化学触媒研究室)

1、はじめに

参照触媒委員会より提供された 7 種類の Pt/Al₂O₃ 触媒の Pt 含有率および、各試料の断面について EPMA 線分析測定を行った結果を報告する。

2、実験

(1) Pt 含有率の分析

(2) EPMA 測定

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。

測定法：試料をエポキシ樹脂に埋め込み研磨して触媒断面を出した後、カーボン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 視野行なった。

3、結果

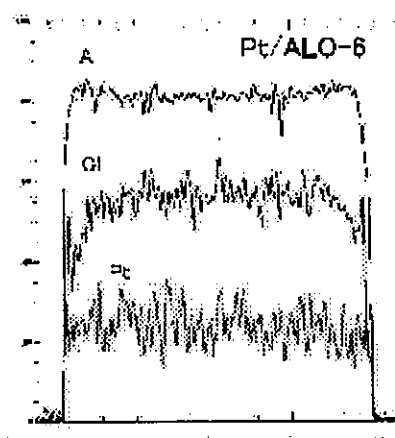
Table1 に Pt 含有率の結果を示す。

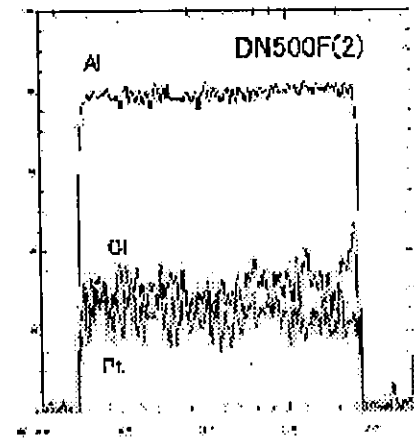
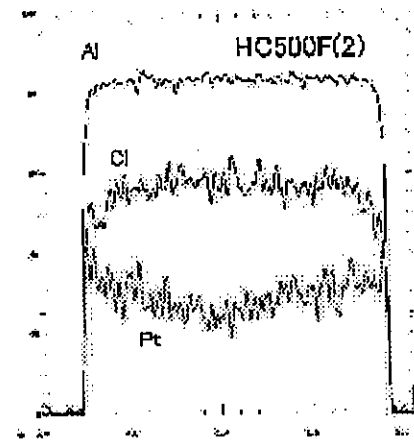
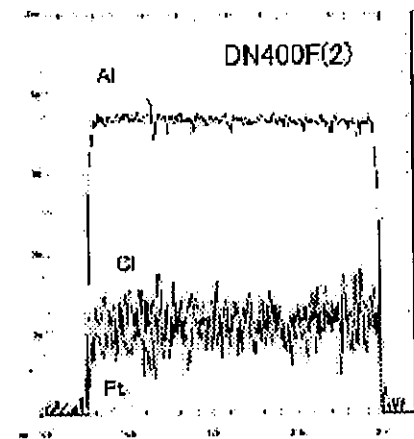
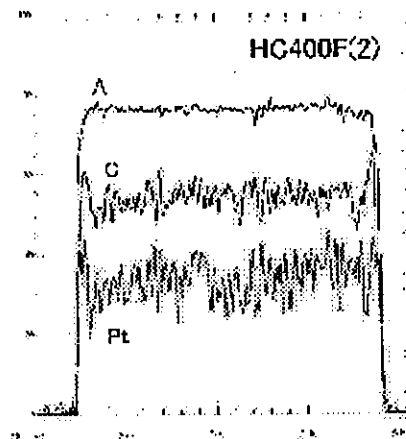
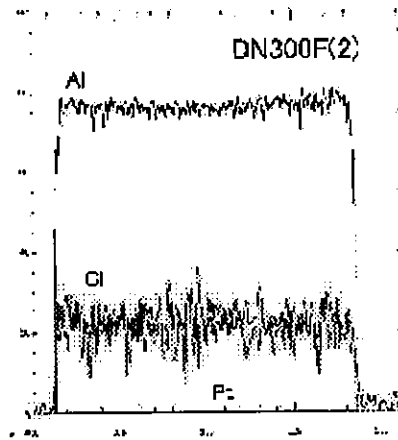
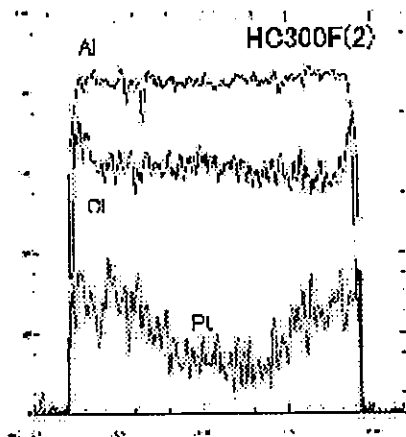
Table1 Pt 含有率

Sample	Pt/ALO-6	HC300F(2)	HC400F(2)	HC500F(2)	DN300F(2)	DN400F(2)	DN500F(2)
Pt(%)	0.93	0.93	0.93	0.94	0.91	0.91	0.88

EPMA 測定結果を下図に示す。概略をまとめると次の通り。

- a) Al 及び Cl は調製法の如何にかかわらず、触媒粒子内でほぼ均一に分布していた。
- b) Pt の分布については、HC300F(2)において触媒表面の Pt 濃度が高い傾向にあるが、それ以外のサンプルは、ほぼ均一に Pt が分布していた。





Pt/Al₂O₃ 触媒による CO 酸化反応

—分散度と活性および反応機構—

〔京工織大工芸〕 龍野潤、北川一樹、長澤陽、飯塚泰雄

1. 緒言

主に 2000 年度調製の Pt/Al₂O₃(1wt%)標準試料を用いて、CO 酸化反応活性を測定し、CO 静止吸着法による Pt 分散度測定結果と合わせ、反応活性及び反応機構と分散度との関係について検討を行った。

2. 実験方法

2000 年度 Pt/Al₂O₃ プロジェクトにおいて調製された Pt/Al₂O₃(1wt%)試料のうち、HC400F, HC300F, DN300F, DN400F, DN500F の 5 試料及びテトラアンミン白金ジクロライドを出発物質に用いて標準試料と全く同じ手順に従って調製した試料 TA300F, TA400F の合計 7 種類を試料として用いた。CO 酸化反応は、閉鎖循環型反応装置を用いて温度範囲 150-300°Cにて行い、生成 CO₂ は液体窒素トラップに捕集した。各試料約 40mg を反応管に充填し、測定に先立って、触媒学会参照触媒委員会の CO 吸着測定法のそれに準拠した前処理〔400°C、O₂ 150Torr, 30min 酸化, H₂ 1atm, 1 hr 還元〕を行った。

3. 結果

HC400F を用いて 200°Cにおいて CO 及び O₂ についての反応次数を調べた結果、CO について-0.3 次、O₂ につき約 1 次であった。この結果は、反応中 CO が Pt 表面に強く吸着し、反応阻害的に働き、気相酸素または緩く吸着した酸素と吸着 CO とが反応している機構と考えられる。

図 1 は 180-280°Cの各温度に保った HC300F に初圧約 25Torr の組成比 CO/O₂=2/1 の CO と O₂ 反応混合ガスを導入した際の、反応ガス圧力の時間変化を一次反応プロットした結果を示す。各温度においてプロットはよく直線

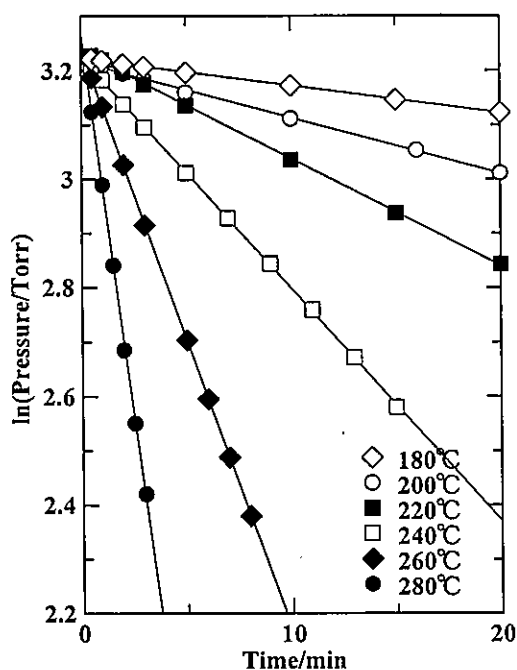


図1. 一次反応プロット(HC300F)

に載っている。また、反応を繰り返し2回行った場合、各温度においてプロットの再現性はよく、活性の低下は見られなかった。更に、各温度において生成 CO_2 量と反応中に気相から消失した反応混合ガス量から計算した CO_2 量の値はほぼ一致した。各温度における直線の傾き [=反応比速度]、反応系の容積等から反応速度定数を計算し、担持 Pt 量、分散度から計算される表面露出 Pt 総原子数に割り付け、表面 Pt 原子あたり1分間に生成される CO_2 分子数 (=TOF) を計算した。図2は 200°C における TOF を7種類の試料について計算し、それらの分散度に対してプロットした結果を示す。明らかに、分散度の増大につれて TOF は減少する傾向を示している。一方、図3は、7種類の試料について TOF の温度変化から見かけの活性化エネルギーを計算し各試料の分散度に対してプロットした結果を示す。Ea は分散度に対して正の相関性を示している。

4. 検討

Pt/ Al_2O_3 5wt%担持試料を用いて、反応を 60°C において行った場合は、水素還元前処理直後の反応では、反応開始当初に急激な圧力減少が見られ、活性は次第に低下し、生成 CO_2 量は気相から消失した混合ガス量からの計算値よりも少なかった。しかし、2回目以降の反応では活性低下は少なくなり、生成 CO_2 量と計算 CO_2 量はほぼ一致した事から、定常活性値を得たことを報告した。¹⁾

Pt/ Al_2O_3 1wt%担持試料に室温で吸着させた CO の昇温脱離を測定した結果では脱離ピークの極大は何れの試料でも $300\text{-}400^\circ\text{C}$ においてみられた。²⁾ Pt/ Al_2O_3 触媒上で CO 酸化反応を低温 [例えば 60°C 以下] で行った場合は、CO が Pt 表面に強く吸着し、反応阻害的に働くのであろう。³⁾ この機構は CO につき -0.3 次である 200°C での反応次数測定の結果と調和する。Pt/ Al_2O_3 1wt%担持試料では反応は 150°C 以上で行ったが、何れの試料でも反応を繰り返し行った場合も反応活性の低下は見られず、反応生成 CO_2 量と気相から消失した混合ガス量からの計算 CO_2 量の値とはほぼ一致した。反応温度が 150°C 以上の場合は、反応中に吸着した CO は O_2 と反応により表面から除去され Pt 表面に蓄積することがないのであろう。図2、3の結果より、担持された Pt 粒子の分散度が上がれば TOF は減少し、一方、反応の Ea は増大する。Ea の増大は表面白金原子当たりの反応確率の減少を示しており、TOF における減少と調和する。分散度が増大するにつれ Al_2O_3 表面に担持された Pt の配位不飽和性が強くなり、CO に対する吸着が強くなり、酸素との反応は生じ難くなると考えられる。

図2、3の結果は、 H_2PtCl_6 を出発原料に用いた試料は $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ や $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ を用いた試料よりもより高い分散度を与えることを示している。本研究室でこれら3試料の昇温に伴う熱分解過程を調べた。これら3試料は何れも高温では分解して金属白金に還元されるが、金属 Pt が析出する温度は

H_2PtCl_6 [530°C] > $Pt(NH_3)_4Cl_2$ [330°C] > $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ [260°C] の順になる結果が得られている。

引用文献

- 1) 龍野、他 第20回参照触媒討論会資料、p.79、1999年秋田大学
- 2) 龍野、他 第21回参照触媒 討論会資料、p.71、2000年鳥取大学

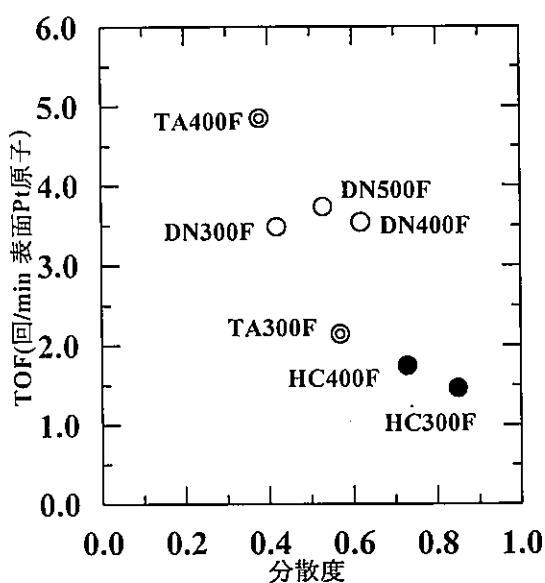


図2 TOFの分散度依存性

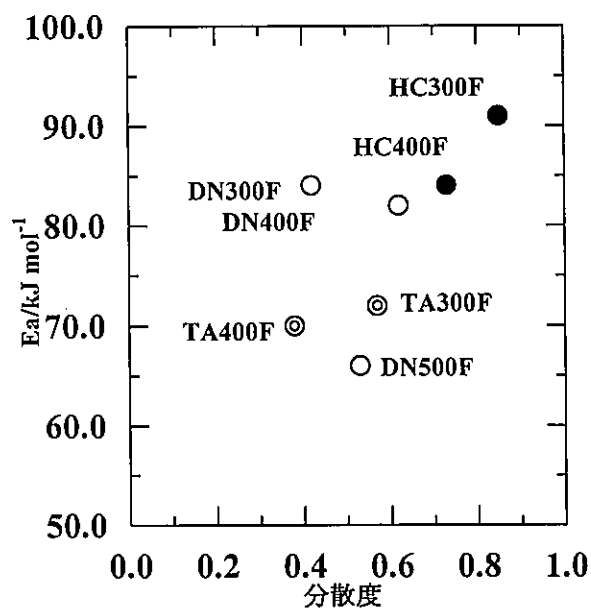


図3 Eaの分散度依存性

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 10 種類を用いてプロパン燃焼反応を行い、触媒活性に対する 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 0.5 %、酸素 2.5 %、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 (HC と DN は昨年のものであり、昨年度の結果を用いた)。HC や Pt/ALO-6 に比べて DN は 5 倍以上高い活性を示した。DN と HC の活性の違いは前駆体に由来するものと考えられる。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が、昨年までの検討から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いことが示されている。よって、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。また、DN400F が特異的に高い活性を示すが、これは Pt が表面に偏析していることが原因だと考えられる。

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。

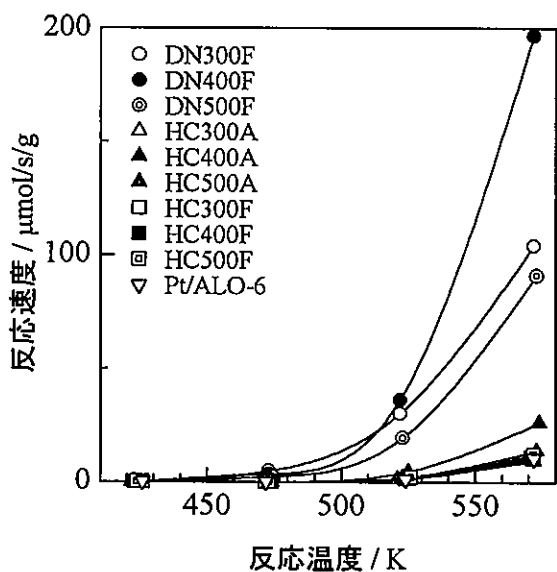


図1 Pt/Al₂O₃ 触媒上でのプロパン燃焼

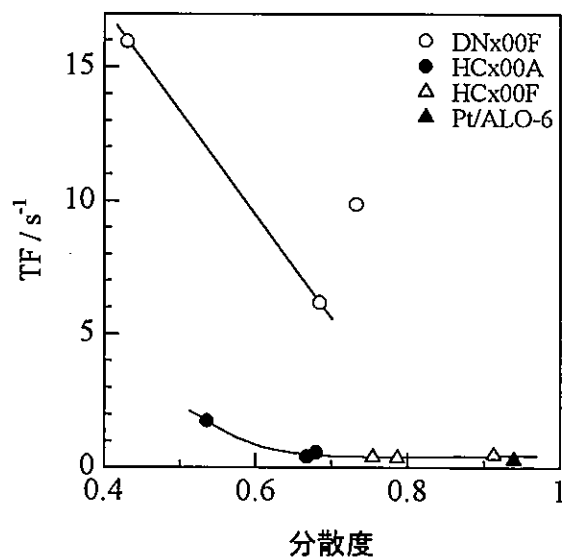


図2 分散度と TF の関係(CO・埼玉)

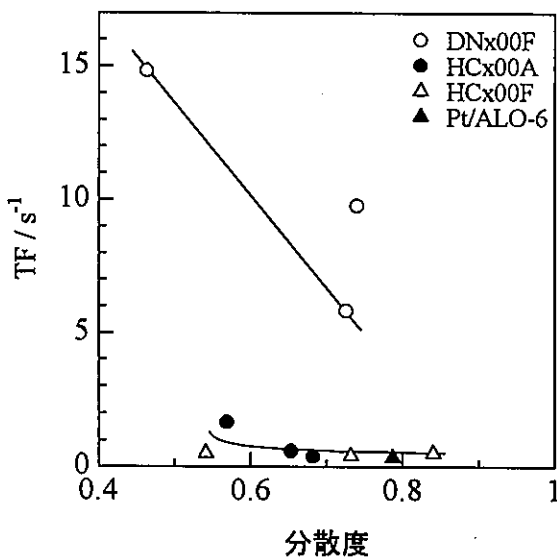


図3 分散度と TF の関係(CO・工学院)

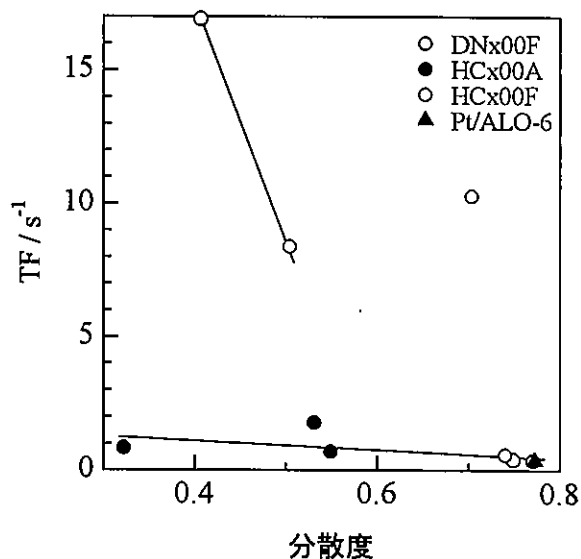


図4 分散度と TF の関係(H₂)

Pt/Al₂O₃のチオフェンHDS反応活性 (島根大総合理工) 久保田岳志・岡本康昭

1. 緒言

提供された7種のPt/Al₂O₃触媒について、チオフェンHDS活性測定を行った。

2. 実験

(1) 試料の前処理

送付された試料を乳鉢で粉碎し、ガラス製閉鎖循環系装置で3×10⁻³ torrで5分間排気した。その後H₂/H₂S=9/1の混合ガス(100 ml/min)で673 K 1時間硫化処理し、同温で1時間真空排気した。

(2) HDS反応

チオフェンの水素化脱硫(HDS)反応は閉鎖循環系反応装置を用いて623 Kにて行なった(反応ガス組成: H₂/C₄H₄S=26/2.8 kPa)。反応ガスの分析はガスクロマトグラフィーで行った。

3. 結果

図に各触媒のチオフェンHDS反応プロファイルを示す。活性は、時間当たり、触媒量当たりのH₂S生成量として表した。これより、各触媒間での活性の差は大きくないことがわかった。表に各触媒のTOFを示す。いずれの触媒においても約5~8の値を示し、13wt%のMo/Al₂O₃触媒と近い値であった。

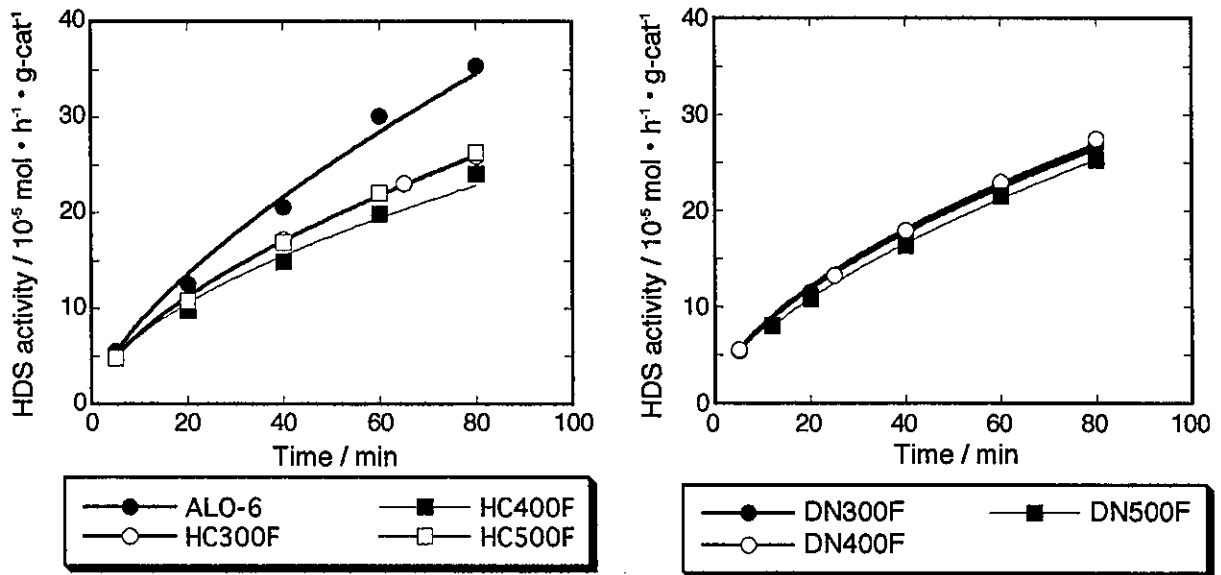


図 Pt/Al₂O₃のチオフェンHDS反応プロファイル

表 各触媒のTOF

	TOF / h ⁻¹		
	埼玉大(CO)	工学院大(CO)	工学院大(H ₂)
HC300F	6.1	6.7	6.4
HC400F	4.4	5.0	4.3
HC500F	5.5	5.8	5.5
DN300F	6.2	7.1	7.3
DN400F	5.8	6.5	6.8
DN500F	5.1	6.0	6.0
Pt/ALO-6	6.7	8.0	8.2

*13wt% Mo/Al₂O₃: 6.4 h⁻¹

Pt/Al₂O₃ 触媒による thiophene の水素化脱硫反応

室蘭工大 黒坂忠弘、杉岡正敏

1. 緒言

Pt/Al₂O₃ 触媒の Pt 分散度と TOF の関係について明らかにするために、還元系反応の一つとして thiophene の水素化脱硫(HDS)反応を行った。HDS 反応では炭化水素と共に H₂S が生成されるため、H₂S による被毒に対する耐性も必要とされる。

2. 実験

thiophene の HDS 反応は常圧固定床流通式反応装置で行った。触媒量は 0.1 g とし、反応前には特別に前処理は行わず、水素流通下で反応温度(623 K)に達した後反応を開始した。水素を 273 K の thiophene トラップに通すことで thiophene は導入された。反応ガスの流速は 30 ml min⁻¹ とし、生成物の分析には GC を用いた。この条件下で thiophene の転化率は定常で 7-12 % の間に抑えられた。

3. 結果と考察

Pt の分散度と TOF には負の相関が見られた(Fig. 1)。塩化白金酸を Pt の出発物質とする Pt/ALO-6 と DN シリーズのプロットがほぼ同一線上に並ぶのに対し、Pt(NO₃)₂(NH₃)₂ を出発物質とする DN シリーズは異なる直線上にプロットされた。そして塩化白金酸を出発物質としている Pt/Al₂O₃ が同じ分散度ではより高い TOF を示した。故に Pt の出発物質が触媒活性に影響していることが明らかである。

各反応での生成物の選択性を Table 1 に示した。生成物は butane 類、butene 類、thiophene の水素化体である tetrahydrothiophene(THT) 及び少量のクラッキング生成物、C5 以上の生成物に分類された。DN シリーズでは、butane 類選択性の高い触媒が高い HDS 活性を示す傾向が明らかであったが、HC シリーズでは活性と選択性の間に明確な相関は得られなかった。

以上のことより thiophene の HDS 反応では Pt 出発物質の影響が顕著であることが明らかとなった。

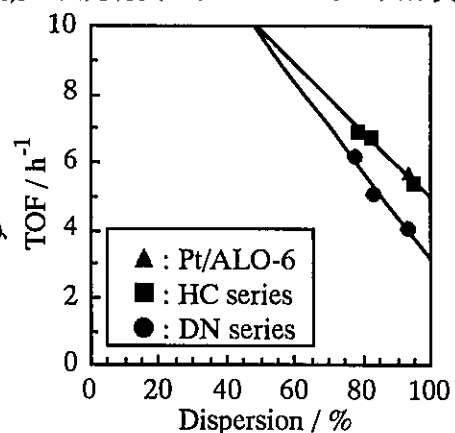


Fig. 1. Effect of Pt dispersion on HDS activity of 1 wt% Pt/Al₂O₃.

Table 1. Products distributions of thiophene HDS over 1 wt% Pt/Al₂O₃.

Catalysts	Dispersion (%)	TOF (h ⁻¹)	Selectivity (%)				
			C1-C3	Butanes	Butenes	C5+	THT.*
Pt/ALO-6	94	5.64	1.5	63.8	28.7	0.3	5.7
HC300F(2)	79	6.85	1.3	66.9	26.3	0.3	5.2
HC400F(2)	95	5.35	1.3	66.9	26.4	0.3	5.1
HC500F(2)	83	6.71	1.6	65.9	27.1	0.3	5.1
DN300F(2)	78	6.13	1.8	60.8	30.7	0.3	6.4
DN400F(2)	84	5.00	1.0	59.5	32.8	0.1	6.6
DN500F(2)	94	4.00	1.3	57.1	34.5	1.0	6.1

* All data were obtained at 2 h. * THT. = tetrahydrothiophene

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 Pt 出発原料及び焼成温度が、Pt 分散性とナフタレン水素化活性に与える影響を調査するため、CO 吸着量測定並びにナフタレンの水素化を試みた。

実験方法

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(1.02wt%Pt/ALO-6 は 500°C)を施した。続いて、同温で真空排気(10⁻⁴ torr 以下)し前処理とした。その後室温にて、CO パルスを導入した。分析は TCD ガスクロマトグラフを用いた。

ナフタレン水素化反応

Pt/Al₂O₃ 触媒の前処理

・130°C で 15 分間の脱気の後、400°C で 1 時間の水素還元(1.02wt%Pt/ALO-6 は 500°C)を施した。

水素化反応

・原料にナフタレン、溶媒に n-トリデカンを用い、オートクレーブで行った(0.195mol/L)。反応条件は、触媒量 0.2g 反応温度 200°C 初期水素圧 25kgf/cm² 反応時間 3h で行った。生成物の分析には FID ガスクロマトグラフを用いた。

結果

調製法の異なる 7 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 Table にまとめた。なお、ナフタレン水素化反応においては、生成物はテトラヒドロナフタレンのみであった。

Table. 各種Pt/Al₂O₃プロジェクト触媒のCO吸着量及びナフタレン水素化活性

触媒	CO吸着量(埼玉大) μmol/g-cat	Naph.Conv. %	CO/Pt(埼玉大) %	TOF(埼玉大) /h	CO/Pt(工学院) %	TOF(工学院) /h	CO/Pt(ケムキャット) %	TOF(ケムキャット) /h
HC300F	40.4	24.7	79	78.8	72	86.6	93	66.9
HC400F	48.5	28.5	95	75.7	83.3	86.1	93	77.1
HC500F	42.5	30	83	90	79	97	94	81.5
DN300F	40.1	9.0	78	29.1	67.8	33.6	91	25.1
DN400F	43.0	6.1	84	18.5	75.4	20.6	91	17.1
DN500F	48.0	5.7	94	15.5	79.6	18.2	88	16.5
1.02wt%Pt/Al ₂ O ₃	49.1	19.8	94	52.0	78.7	63.6	93	53.7

Table 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、ジ硝酸アミン白金を用いた触媒は、共に焼成温度が Pt の分散性に与える影響は小さく、高分散な触媒であった。

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、ジ硝酸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(TOF)が高かった。
- ・出発原料に塩化白金酸、ジ硝酸アミン白金を用いた触媒は、共に焼成温度が表面 Pt 当たりのナフタレン水素化活性(TOF)に与える影響は小さかった。
- ・1.02wt%Pt/ALO-6 触媒は、Pt 出発原料、焼成温度が同じ HC500F と比較し、低活性であった。

Pt/Al₂O₃参照触媒によるヘキサンの水素化分解

(北教大函館) ^{まつはしひろみ} ○松橋博美

緒言 Pt/Al₂O₃触媒の水素活性化能とPtの分散度の関係を明らかにする目的で、ヘキサンの水素化分解を行った。Pt/Al₂O₃触媒は二元機能を有する接触改質の触媒として知られている。改質反応の場合、脱水素、環化脱水素も同時に進行するが、ここでは水素化分解反応活性にのみ注目した。

水素化分解は、金属上で解離吸着したHとアルキルラジカルの結合の組み替えで反応が進行する。アルカンに対してはおよそ一次、水素に対しては多くは負、ときによっては正の反応次数をとることが明らかとなっている。多くの場合、Fe、Co、Niなどの遷移金属が用いられ、Ptの活性は低い方である。水素化分解反応は構造敏感型反応に分類され、金属粒子径の減少は活性の増大をもたらす傾向にある。これは、特定の結晶面やサイトが表面で占める割合が変化することに原因があると考えられている。

実験 ヘキサンの水素化分解は、固定床流通系反応装置を用いて行った。触媒 100 mgを反応管に保持し、H₂を20 ml/minで流通しながら室温から573 Kまで10 K/minで昇温し、573 Kに達したと同時に反応を開始した。ヘキサンは273 Kに冷却したサチュレーターを用いてH₂と混合し、触媒層に導入した。この時のヘキサンの分圧は42 torrであるため、供給量は3.48x10⁻³ mol/hとなる。反応は3時間行った。

生成物の分析は、ガスクロマトグラフで分析し、VZ-7を充填した内径2 mm、長さ4mのカラムを用いた。VZ-7ではエタンとエチレンの分離は出来ないが、使用したPt/Al₂O₃触媒は高いエチレン水素化活性を示すことから、C₂化合物はエタンとした。反応物のヘキサンには、メチルペンタン、シクロヘキサンが不純物としてそれぞれ約1.2%含まれていた。

結果と考察 ヘキサンの水素化分解活性の経時変化をFig. 1に示す。生成物は分解生成物としてメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンで、ブタン、ペンタンはほとんどがn-体であった。他に不純物である2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、シクロヘキサンの増加も観察されたが、これらの生成量は転化率には加えなかった。全体として活性低下は見られるがあまり大きくはないため、活性は3時間の平均で表すこととした。活性の序列は、焼成温度の高いものが高活性を示す傾向が見られた。

DN500F>HC500F>HC400F>DN300F>PtALO-6>DN400F>HC300F

一方、TOFと分散度の関係は図に示すように明瞭ではなく、これは緒言に述べたように構造敏感型の反応であることの反映であると考えられる。いずれの触媒でもメタン/ペンタン比は1より小さく、水素化分解活性の高い触媒ほど1に近い傾向があった。逆にエタン/ブタン比が1より大きいことから、メチル基どうしが結合してエタンを生成していることが考えられたが、エタン/ブタン比と水素化分解活性の間には特に相関は見られず、エタンはブタンやペンタンの分解でも生成していることが考えられる。

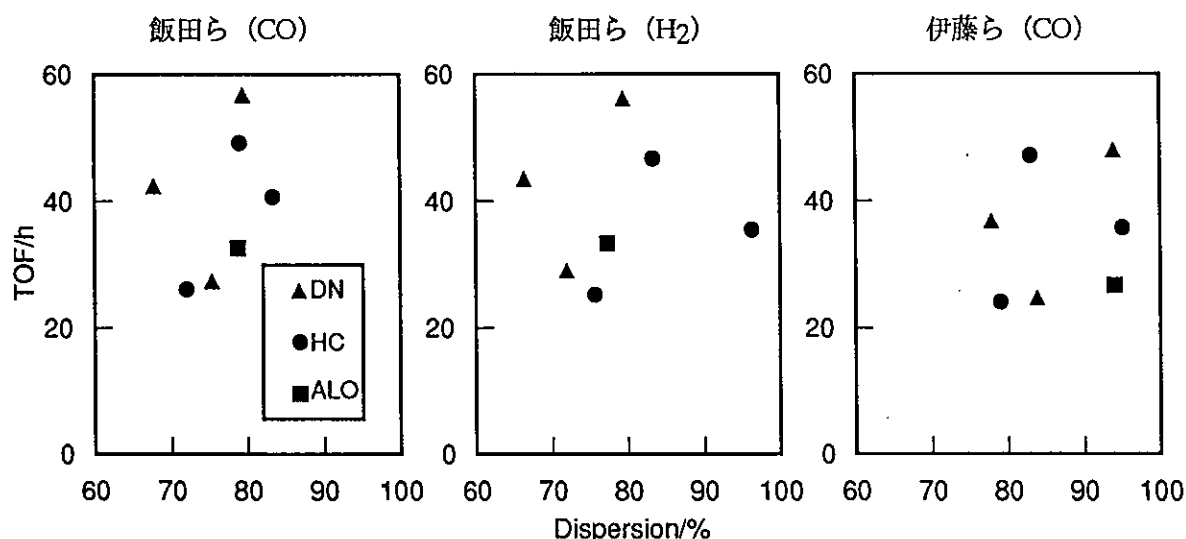


図 Pt分散度とTOFの関係

表.CO、H₂化学吸着量とPt分散度測定結果 by 龍野 潤 at 京都工芸繊維大学

触媒	Pt 担持率/%	CO		H ₂	
		吸着量 μ mol/g · cat	分散度 %	吸着量 μ mol/g · cat	分散度 %
HC500A	0.97	35.4	71		
HC500F	0.91	21.9	47	15.9	68
DN500F	0.90	24.3	53	16.0	70
HC400A	0.95	24.0	49		
HC400F	0.99	37.0	73	16.9	66
DN400F*	0.98	31.2	62	16.1	64
DN400F	9.26	21.9	46		
HC300A	0.95	40.1	82		
HC300F	0.91	39.7	85	16.4	70
DN300F	0.86	18.3	42	9.4	42

*再調製試料 May 17, 2001 再計算

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

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 (昨年度報告)

出発原料	焼成温度 °C	焼成雰囲気	CO (CO/Pt=1.15)		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	55.1	0.306	53.3
		F	0.878	66.5	0.387	67.4
DN			0.750	56.8	0.261	45.4
HC	400	A	0.621	47.0	0.290	50.5
		F	0.832	63.0	0.426	74.1
DN			0.883	66.8	0.396	68.9
HC	300	A	0.744	56.3	0.176	30.7
		F	0.866	65.6	0.403	70.1
DN			0.458	34.6	0.201	35.0

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

Table 2 Pt担持量補正後の種々の 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 (Pt/CO=1.15)		H ₂ (Pt/H ₂ =2)		Pt担持量 ¹⁾ %
			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	56.8	0.306	54.9	0.97
		F	0.878	73.0	0.387	74.1	0.91
DN			0.750	63.1	0.261	50.4	0.9
HC	400	A	0.621	49.5	0.290	53.2	0.95
		F	0.832	63.6	0.426	74.8	0.99
DN			0.883	68.2	0.396	70.3	0.98
HC	300	A	0.744	59.3	0.176	32.3	0.95
		F	0.866	72.0	0.403	77.0	0.91
DN			0.458	40.3	0.201	40.8	0.86

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

1) エヌ・イー ケムキャット(株)測定結果

Pt/Al₂O₃ 参照触媒の CO 吸着法による金属分散度の測定

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℃、15min.
2. He 流通 400℃、5min.
3. H₂ 処理 400℃、15min.
4. 真空処理 50℃、約 60min.

測定条件

1. CO 吸着 50℃ (一次等温線)

解析条件・結果

一次等温線を求め、その等温線を 0 外挿することにより CO の化学吸着量を算出した。Pt の原子量 (195.08)、Pt の吸着断面積 (0.08nm²)、密度 (21.45cm³/g)、担持量 (1wt%)、ストットリ-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。測定終了後のサンプルの色は DN400F が黒色で、その他は、灰色となった。

サンプル名	Pt 担持量 (%)	化学吸着量 (ml/g)	金属表面積 (m ² /g _(Pt))	結晶粒子径(nm)	金属分散度 (%)
HC300A	0.95	0.604	1.30	2.05	55.3
HC400A	0.95	0.512	1.10	2.41	46.9
HC500A	0.97	0.585	1.26	2.16	52.5
HC300F	0.91	0.661	1.42	1.79	63.2
HC400F	0.99	0.760	1.63	1.70	66.8
HC500F	0.91	0.684	1.47	1.73	65.4
DN300F	0.86	0.315	0.676	3.56	31.9
DN400F	9.26	4.35	9.35	2.77	40.9
DN500F	0.90	0.446	0.96	2.63	43.2

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 なかし しなむら 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% H₂/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、空气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	Pt 担持量 (%)	水素消費量 (%) ^{*1)}
HC300A	H ₂ PtCl ₆	空气中焼成	0.95	164
HC400A	H ₂ PtCl ₆	空气中焼成	0.95	102
HC500A	H ₂ PtCl ₆	空气中焼成	0.97	114
HC300F	H ₂ PtCl ₆	空気流通下焼成	0.91	116
HC400F	H ₂ PtCl ₆	空気流通下焼成	0.99	115
HC500F	H ₂ PtCl ₆	空気流通下焼成	0.91	107
DN300F	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	空気流通下焼成	0.86	1007
DN400F	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	空気流通下焼成	0.98	165
DN500F	Pt(NO ₂) ₂ (NH ₃) ₂	空気流通下焼成	0.90	105

*1) (全ピーク面積) / (担持 Pt が 4 価として、0 価まで還元されるとして計算から求めた面積) × 100

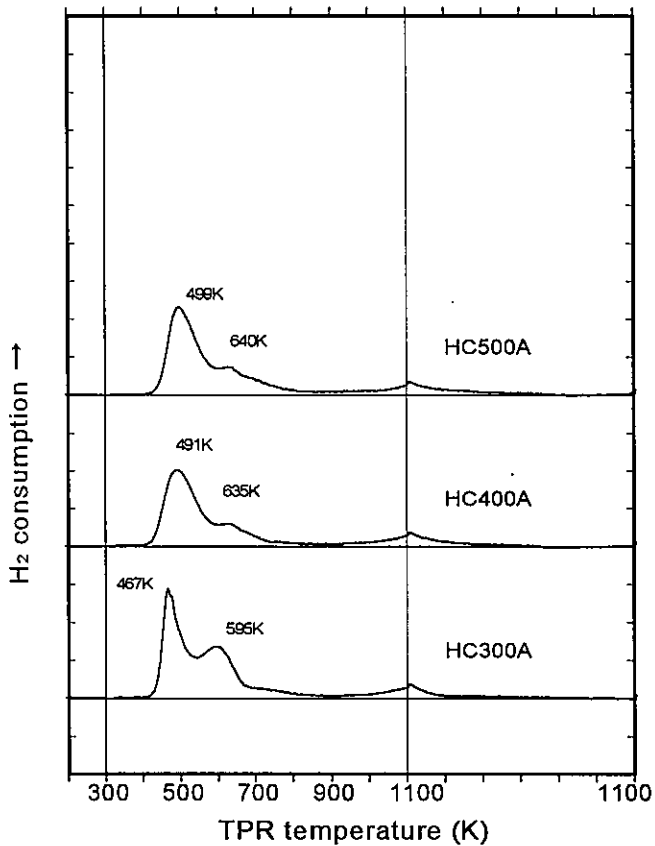


Fig.1 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight

File: 2000-1.CTL

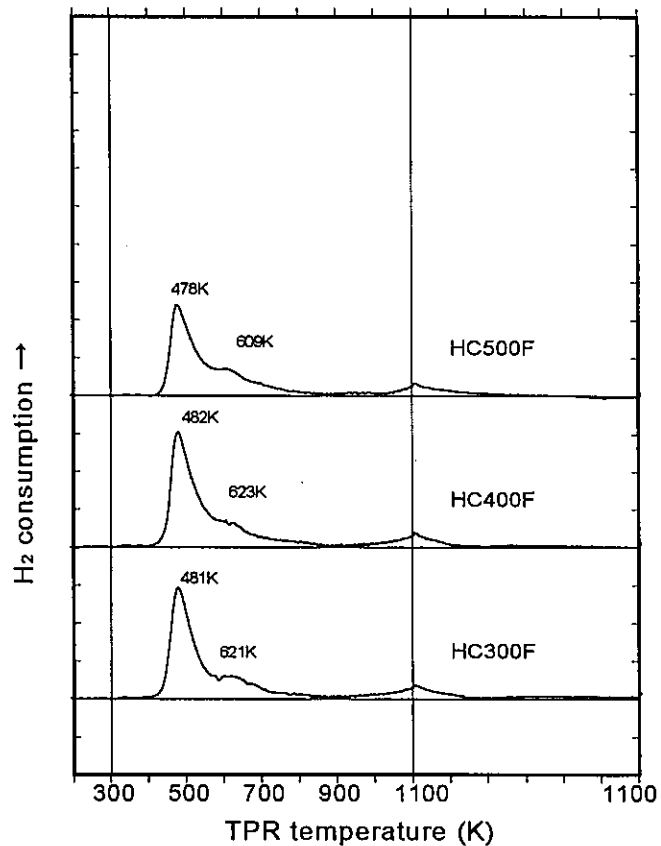


Fig.2 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight

File: 2000-2.CTL

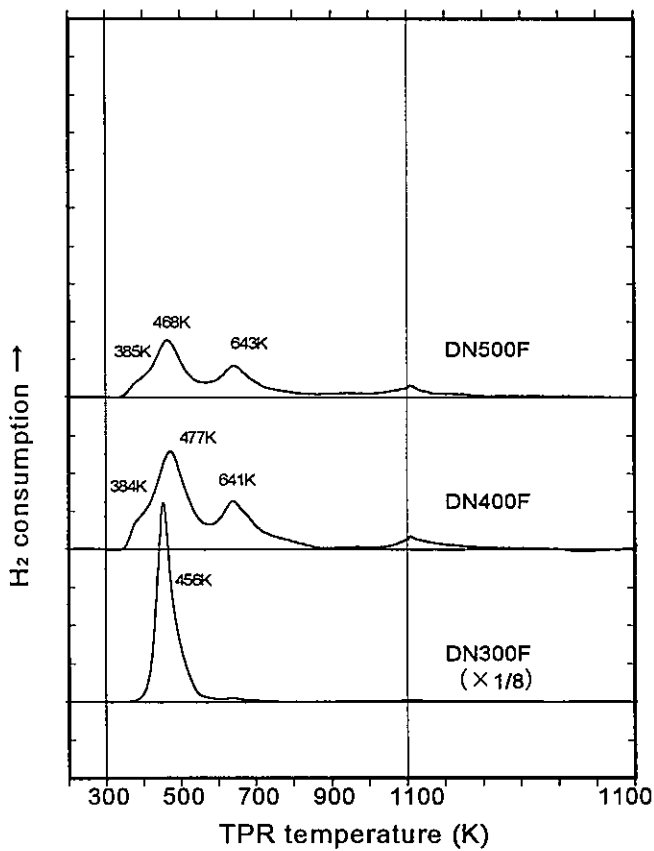


Fig.3 TPR profiles of Pt/Al₂O₃ catalysts

Regulated at 200 mg as sample weight

File: 2000-3.CTL

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:空气中で焼成)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が十分に高分散な場合(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。

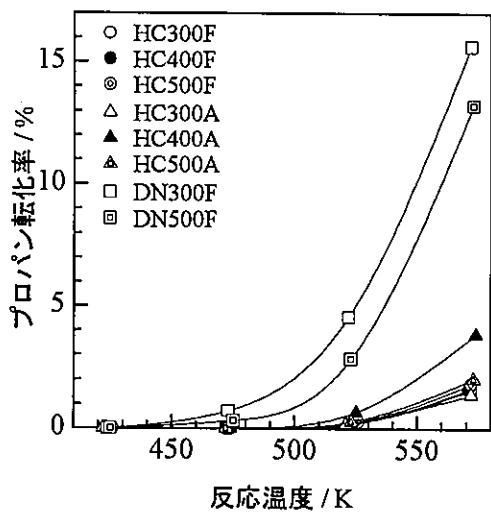


図1 Pt/ALO-6触媒上でのプロパン燃焼

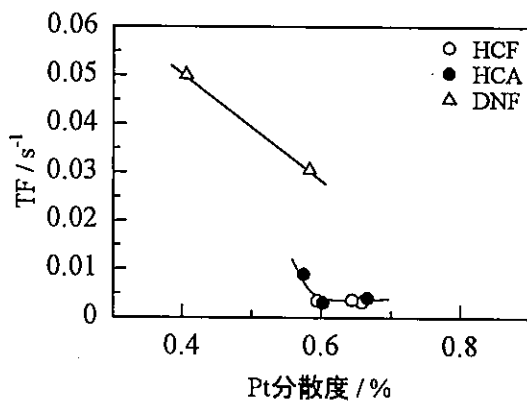


図2 TFに対する分散度(H₂-O₂滴定)の影響

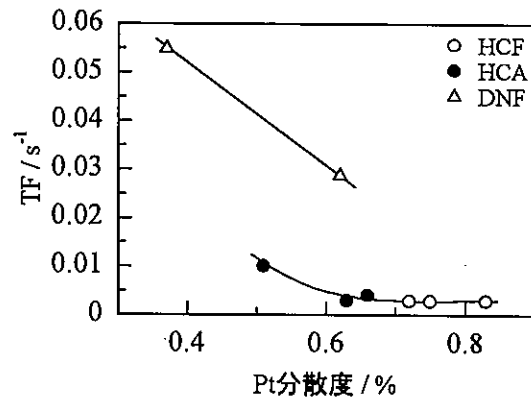


図3 TFに対する分散度(COパルス法)の影響

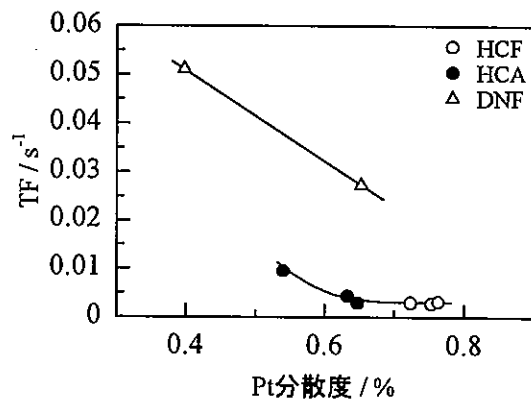


図4 TFに対する分散度(CO吸着)の影響

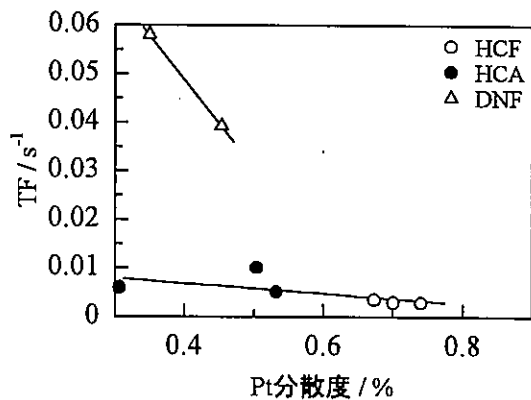


図5 TFに対する分散度(H₂吸着)の影響