

氏名・(本籍)	くぼた しょうじ 久保田 昌 治
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 7 7 号
学位授与年月日	昭和45年6月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和37年3月 東北大学大学院理学研究科(修士課程)化学専攻修了
学位論文題目	多孔体の毛管構造と特性に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 田 中 信 行 教授 齋 藤 一 夫 教授 小 泉 正 夫

論 文 目 次

- 第 1 章 緒 言
- 第 2 章 ネオビードC-5の毛管構造と化学処理によるその変化
- 第 3 章 加熱にともなうネオビードC-5および多孔性スーパーレックスガラスの毛管構造の変化
- 第 4 章 多孔性バイコールガラスに沈積したシリカおよび酢酸亜鉛の分散状態
- 第 5 章 多孔性バイコールガラスに沈積した酸化銅および酸化ニッケルの分散状態
- 第 6 章 多孔性バイコールガラスに沈積した酸化鉄の分散状態とシクロヘキサン脱水素反応活性
- 第 7 章 多孔性スーパーレックスガラスに沈積したアルミナの分散状態とエタノール脱水反応活性
- 第 8 章 結 言

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 言

多孔体は古くから種々の目的に利用されてきている。しかし、今のところモレキュラーシーブ以外のものでは、一般にその多孔性構造は全くといってよいくらいわかっていない。

近年、多孔性物質を微粒子の集合体—単位粒子充テン体—で近似しようという考えが芽ばえた。すなわち、単位粒子を球形と仮定し、それらが充テンして多孔体を形成していると考え。したがって、このような単位粒子充テン多孔体の毛管とは単位粒子相互間のすき間のことであり、すき間の連続で形成されていることになる。

本論文は、単位粒子充テン体と見なすことができる典型的な多孔体の探索と、このような単位粒子充テン多孔体を加熱および化学処理した場合の変化、担体に用い触媒を沈積した場合の分散状態および分散状態と触媒活性との関連性を明らかにすることにより、収着法により決定した単位粒子充テン多孔モデルの妥当性およびその決定法の論拠をなす修正毛管凝縮理論の適用限界をも合わせて検討したものである。

第2章 ネオビード C-5 の毛管構造と化学処理によるその変化

単位粒子充テン多孔体と見なすことができる典型的な多孔体を収着法により探索した。アルミナ含量 100 % と表示された市販のネオビード C-5 (以下 Nb とする) について、重量法により、0 °C におけるベンゼン、*n*-ヘキサンおよびメタノールの収着・脱着等温線を測定した。修正毛管凝縮理論を基礎にして理論的毛管凝縮等温線を計算し、実測の収着・脱着等温線と比較検討した。いずれの実測等温線も、半径 70 Å のアルミナの球状単位粒子が単純立方格子型に充テンした多孔体モデルに対する理論的毛管凝縮等温線とかなり良好な一致を示した。この結果から、Nb をこのようなモデルで近似した。

次に Nb を 6 規定塩酸で部分的に溶解した場合の溶出機構を検討した。溶出率、 $f' = 0 \sim 0.34$ (g/g-carr) の試料を調製し、ベンゼンの収着・脱着等温線を測定した。 f' の増加にともない高比圧部の収着量は顕著に増加するが、低比圧部の収着量はあまり変わらない。この結果を解析し、塩酸による Nb のバルク粒子の溶解は、主として内部の単位粒子が粒子単位に溶出するものと結論した。

一方、 f' の増加にともなう毛管分布の変化からもこのような溶出機構を確かめた。

第3章 加熱にともなうネオビード C-5 および多孔性スーパーレックスガラスの毛管構造の変化

一般に多孔性物質は加熱により多孔性を失う。通常、加熱による多孔性の消失は毛管が消失するためと説明されている。しかし、その機構については全くといってよいくらいわかっていない。その最も大きな原因の一つは、多孔体の毛管構造がわからないことにあると考えられる。ここでは第2章で毛管構造が明らかになった Nb およびシリカの単位粒子が最密充テンした多孔体と見な

することができる多孔性スーパーレックスガラス（以下 S_p とする）を用いて、加熱にともなう多孔性消失機構を検討した。

N_b を $300 \sim 1200^\circ\text{C}$ まで順次加熱した試料について、ベンゼンの収着・脱着等温線を測定した。加熱温度の上昇にともない高比圧部および低比圧部の収着量はともに減少する。さらに、等温線のヒステレシス部分は高比圧部へ移行する。原 N_b と同様に単純立方格子型充テン体モデルに対する理論的毛管凝縮等温線を求め、実測等温線と比較検討し、加熱にともなう N_b の比表面積の減少は、単位粒子が充テン型式を保ちながら成長するためと結論した。

一方、 S_p を $300 \sim 1000^\circ\text{C}$ まで順次加熱した試料では、加熱温度の上昇にともない収着量は減少するが、等温線のヒステレシス部分は面積も比圧の範囲もほとんど変わらない。この結果から、 S_p の場合は加熱にともない単位粒子が接触域で融合を起こす結果、多孔性が失われるものと結論した。

以上の二つの型が、単位粒子充テン多孔体の加熱にともなう多孔性消失の代表的な型と考えた。

第4章 多孔性バイコールガラスに沈積したシリカおよび酢酸亜鉛の分散状態

担体付触媒において、担体上における触媒の分散状態と活性とは密接な関係があると考えられる。しかし、これまでの触媒の分散状態に関する研究においては、担体の毛管構造がわからないために、触媒が毛管のどこに存在一分散しているかについての知見は全くといってよいくらい得られていない。ここでは、このような分散状態に関する研究の手始めとして、半径 180 \AA のシリカの単位粒子が最密充テンした多孔体と見なすことができる多孔性バイコールガラス（以下 V_y とする）に、シリカおよび酢酸亜鉛を沈積した場合について、収着法により検討した。

シリカ沈積試料は V_y に気相で四塩化ケイ素を収着させ、加水分解、加熱して、酢酸亜鉛沈積試料は V_y を酢酸亜鉛水溶液に浸漬し、乾燥して、それぞれ調製した。沈積量、 $f(\text{g/g-carr})$ の異なる試料について、 0°C における n -ヘキサンおよびメタノールの収着・脱着等温線を測定した。シリカ沈積量の増加にともない高比圧部の収着量は顕著に減少するが、低比圧部の収着量はあまり変わらない。一方、酢酸亜鉛の場合は高比圧部および低比圧部の収着量がともに減少する。

単位粒子充テン多孔体に対する沈積物の典型的な分散状態として、(a)単位粒子の表面に均一に分散する、(b)単位粒子の接触域に凝集して分散する、(c)単位粒子の接触域から離れたところに分散する、の三つの場合を考えて検討した結果、シリカは(c)の、酢酸亜鉛は(b)の分散モデルで実験結果がよく説明できた。

f の増加にともなう毛管分布の変化からもこのような分散状態を考察した。

第5章 多孔性バイコールガラスに沈積した酸化銅および酸化ニッケルの分散状態

第4章において、 V_y にシリカおよび酢酸亜鉛を沈積した場合に両者の分散状態が異なっていた。しかし、シリカ沈積試料と酢酸亜鉛沈積試料とでは試料の調製法が違っていた。ここでは、同種の V_y に異種の酸化物を同一の浸漬法で沈積した場合に、分散状態に相違が生ずるかどうかを検討した。

9～28メッシュの V_y に酸化銅および酸化ニッケルを沈積した試料を調製し、 0°C における n -ヘキサンの収着・脱着等温線を測定した。沈積量の増加にともない、酸化銅の場合は高比圧部および低比圧部の収着量がともに減少する。しかし、酸化ニッケルでは高比圧部の収着量は減少するが、低比圧部の収着量は酸化銅の場合ほど減少しない。第4章で述べた典型的な分散が生じた場合の比表面積の理論値を計算し、実測値と比較検討した。実測値は酸化銅沈積試料では(b)の接触域分散モデル、酸化ニッケル沈積試料では(a)の均一分散モデルに対する理論値とそれぞれよく一致した。一方、毛管分布は沈積量の増加にともない、酸化銅沈積試料では小径毛管部が減少する。しかし、酸化ニッケル沈積試料ではあまり変わらない。

これらの結果から、酸化銅の分散状態として接触域分散モデル、酸化ニッケルの分散状態として均一分散モデルを考えた。すなわち、担体および調製法が等しくても、沈積物の種類によって分散状態が異なるという結果が得られた。

第6章 多孔性バイコールガラスに沈積した酸化鉄の分散状態とシクロヘキサン脱水素反応活性

収着法により、均一分散モデルで説明できる多孔性バイコールガラス付酸化鉄触媒を用いて、分散状態とシクロヘキサンの脱水素反応活性との関係を検討した。

9～28メッシュの酸化鉄沈積量、 $f = 0.014 \sim 0.206$ (g/g-carr)の触媒を浸漬法により調製し、100～150メッシュに砕き、パルス法により、シクロヘキサンのベンゼンへの脱水素反応活性を測定した。活性は f の小さいところでは f に比例して増加するが、 f がさらに大きくなると一定値に収れんする。この活性の変化は、第4章で述べた接触域分散モデルおよび接触域から離れたところに分散したモデルではうまく説明できない。

酸化鉄の分散状態として均一分散モデルを考え、沈積酸化鉄層の厚さを求めると、 α 型酸化鉄(Ⅲ)の格子定数、 $a_0 = 5.414$ (Å)に近い値が得られた。沈積した酸化鉄の量がきわめて少なければ完全な活性を示さないであろうが、少なくとも格子定数以上の厚さになれば十分な活性を示すと考えると、 f の増加にともなう活性の変化を、収着法の場合と同一の分散モデルでよく説明できる。

第7章 多孔性スーパーレックスガラスに沈積したアルミナの分散状態とエタノール脱水反応活性

収着法により、接触域分散モデルで説明できる多孔性スーパーレックスガラス付アルミナ触媒を用いて、分散状態とエタノールの脱水反応活性との関係を検討した。

16～28メッシュのアルミナ沈積量、 $f = 0.004 \sim 0.077$ (g/g-carr)の触媒を浸漬法により調製し、流通法により、エタノールのエチレンへの脱水反応活性を測定した。反応速度はエタノールの分圧について $1/2$ 次として整理することができた。活性は担体にアルミナを0.4%沈積すると担体単独の場合の約5倍になる。しかし、これ以上アルミナ沈積量がふえても活性はほとんど変わらない。一方、触媒の表面酸性度は、 f の小さいところでは f の増加にともない増加するが、 f がさらに大きくなると一定値に収れんする。S_pの主成分がシリカであることから、この酸性度の増加はシリカアルミナの生成に基づくものであろう。 f の増加にともない酸性度も一定値に収れんすることから、活性と表面酸性度との間には密接な関係があるものと考えられる。

f の増加にともなう触媒活性の挙動は、すでに述べた均一分散および接触域から離れたところに分散したモデルではうまく説明できない。いま、アルミナの分散状態として接触域分散モデルを考えると、この脱水反応に対してアルミナおよび担体のS_pも活性を持っているので、反応は沈積アルミナの表面上(活性 K_{A1} ,面積 σ_{A1})およびアルミナ沈積後に残っている担体表面上(活性 K_r ,面積 σ_r)で起こると考えられる。分散モデルを基にして、 f にかかわらず活性が一定になる条件を検討した結果、 σ_{A1} と σ_r の間に見かけ上、直線関係が成立する範囲で活性が一定になりうることがわかった。実験に用いた触媒はほぼこの直線範囲にはいる。また、直線の傾斜から理論的に $K_{A1} = 1.6 K_r$ が得られた。この関係の妥当性を検討した。

これらの結果から、アルミナの分散状態として接触域分散モデルが考えられるが、このモデルでは、ごく少量のアルミナ沈積で活性が急増することの説明が困難である。沈積したアルミナの大部分は接触域へ分散するが、ごく少量は接触域以外の表面上にも分散すると考えると、接触域分散モデルで f の増加にともなう触媒活性および表面酸性度の変化がよく説明できる。

第8章 結 言

単位粒子充填体と見なすことができる多孔体を用いて検討した本研究において、種々の現象を単位粒子充填多孔体の立場で大きな矛盾もなく説明することができた。もちろん、本論文で取り上げた諸現象の詳細については、今後さらに検討しなければならない点が多い。しかし、このような一連の現象が矛盾なく説明できるということは、これらの多孔体に対する蒸気の収着・脱着等温線に、修正毛管凝縮理論を適用して定めた単位粒子充填多孔体モデルの正当性および

理論の適用の妥当性を示しているものと考えられる。

本研究では必要上、均一な単位粒子が理想的に充テンした多孔体を用いて議論を進めた。これは現段階では、このような一義的に定まる系でないと、実際問題として理論的考察が不可能なためである。しかし、一般の多孔体では、このような理想的構造を持つものは少ないであろう。単位粒子充テン多孔体の考えを拡張すれば、通常の複雑な構造の多孔体は、種々の大きさの単位粒子が種々の充テン型式で混在したものと見なすことができる。したがって、本研究で用いた基礎的な方法をさらに発展させることにより、単位粒子充テン多孔体として近似することも可能であろう。これらは、理想型に対するより詳細な検討とともに、すべて今後に残された問題である。

論文審査結果の要旨

多孔体の構造は種々の立場から研究されているが、近年、注目すべきモデルとして単位粒子充てん多孔体モデルが提唱されている。しかし、このモデルの妥当性はなお完全には明らかにされていない。本論文提出者久保田昌治は単位粒子充てん多孔体と考えられる数種の多孔体を選んで、収着法によりその性質を決定し、加熱および化学処理をした場合の変化、担体に用いた場合の触媒の分散状態などの決定よりモデルの妥当性を検討して興味ある結果を得た。

第1章緒言について、第2章ではアルミナ含量100%と表示されているネオビードC-5の多孔体としての構造を収着脱着等温線を測定することによって検討した。半径 70\AA のアルミナの球状粒子が単純立方格子型に充てんしていると仮定すると、収脱着等温線をよく説明できることを明らかにした。また、塩酸で溶出した場合、内部の単位粒子が粒子単位で溶出するという興味ある見解を示した。

第3章ではネオビードC-5および多孔性スーパーレックスガラスの加熱による毛管構造の変化を理論的毛管凝縮等温線と実測等温線の比較から追究し、ネオビードC-5は加熱(300~1,200℃)により充てん形式を保ちながら単位粒子が成長すること、しかし、スーパーレックスガラスは加熱(300~1,000℃)により単位粒子が接触域で融合を起して多孔性が消失するということを明らかにした。

第4章および第5章では多孔性バイコールガラスに沈積したシリカ、酸化亜鉛、酸化銅、酸化ニッケルの分散状態を収着法で検討し、(a)シリカは単位粒子の接触域から離れたところに、(b)酸化銅は接触域に、(c)酸化亜鉛および酸化ニッケルは単位粒子の表面に均一に分散するものと推定した。

第6章、第7章では担体に沈積した触媒の分散状態と脱水素反応活性との関係を検討した。多孔性バイコールガラスに沈積した酸化鉄が示すシクロヘキサンの脱水素反応に対する触媒活性は収着法から推定した均一分散モデルを支持すること、また、多孔性スーパーレックスガラスに沈積したアルミナは大部分が接触域へ、ごく少量は接触域以外の表面へ分散していると考えたとエタノール脱水素反応に対する触媒活性を都合よく説明できることを示した。

以上述べたように、久保田昌治提出の論文は数種の多孔体の構造が単位粒子充てん多孔体として説明できることを修正毛管凝縮理論を適用して解明し、また、それらを担体とした場合の二、三の触媒物質の分散状態を解明したもので、無機化学、物理化学の分野に新しい知見を加えたものである。

審査担当者など出席のもとに、申請者久保田昌治に論文内容を発表させた後、質問に答えさせ、その結果を併せて久保田昌治の論文は博士学位論文として合格と認めた。