

資料

参照触媒を用いた測定法の標準化

— 5. アンモニアの昇温脱離法によるゼオライトの酸性質の測定法 —

触媒学会参照触媒委員会

1. はじめに

酸型ゼオライトは強い酸点を持ち、これが重要な触媒作用を演じている。したがって、その酸量と酸強度がわかれば基礎的なキャラクタリゼーション結果が得られる。酸測定の方法は滴定によるものであるが、ゼオライトの細孔径が小さいので、分子の拡散に問題がある。このため、ゼオライトの酸測定にはカロリメーターと並んで、アンモニアの昇温脱離法が用いられる。参照触媒委員会では以上のような観点から、先のBET、CO吸着に引き続いて、アンモニアのTPD法の標準化を試みてきた。これまで、5回の発表会を開催し、データの集積と意見の交換を行ってきた¹⁻⁶⁾。これまでおこなわれたBET法やCO吸着が長い歴史と実績を持っているのに対して、アンモニアのTPDは歴史が浅く、十分に完成されたものではない。このため、先の二度の例とは違って、この方法がなにを測っているのか、どうすれば酸性質が得られるか、という基本的な問題の解決に精力が注がれることになった。これまでの報告とやや内容が異なるのはこのような背景に基づくものである。

2. 測定法

2.1 装置

実験装置の一例を図1に示した。この装置では前処理のためとキャリアーガスを排気するために真空ポンプが

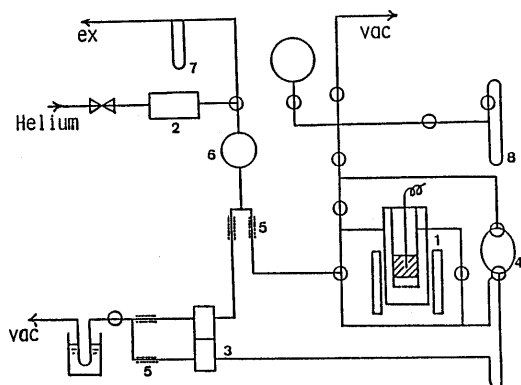


図1 TPD装置図

1. TPDセル, 2. 流量調節器, 3. TCDセル, 4. サンプルループ, 5. ガラスキャピラリー, 6. バッファー, 7. ソープフィルムメーター, 8. 水銀マンオメーター。

備えられているが、これらは必ずしも必要ではない。ただし、真空ポンプを用いることで、排気条件を一定に保つことや、キャリアーガスの接触時間を短くする効果がある。装置はガラス製がよく、ステンレス製でもアンモニアによる系の汚れが問題になるといわれている。検出器はTCD、MS、TG、滴定、真空計などであるが、これらは一長一短がある。TCDは簡便なためにもっともよく用いられているが、脱離分子の同定はできない。MSでは真空度を高く保つために、試料の量を少量とすることが必要である。m/eは16、17のどちらでもよいと報告されている。TGではキャリアーガスの流れや低圧における分子流による浮力補正をする必要があり、また、スペクトルとするためには重量の変化を微分する必要がある。滴定はアンモニアのみを検出し、感度も高く、応答も良いといわれている。真空計を用いる場合には測定条件を規定しにくい難点がある。今回の標準化ではこのうちのどれがよいとも決めてはいないので、以上の点を考慮して、一つまたは二つの検出手段を選べばよい。

2.2 測定法

設定した実験条件は以下の3点である。

- (1) 前処理, 500°C, 1時間。
- (2) アンモニア吸着, 排気, 100°C。
- (3) 昇温速度, 10°C/min。

このうち(2)のアンモニア吸着排気温度はもう少し高い温度にすべきであるとの意見も提出されている。これは高温側のh-ピークが低温側のl-ピークに邪魔されるので、l-ピークを十分に除こうとするものである。しかし、この温度をあげすぎれば、本来求めるべきh-ピークの一部をけずる危険性があるので、賛成できない。あとで述べるように、l-ピークの大きさは実験条件によるので、実験条件を工夫することによって、この点を克服しておいたほうがよい。

ゼオライト量、キャリアーガス流速、セル内の圧力には標準値を設けなかった。原則としてはどれでもよいが、初めてTPDをおこなうときのためにおよその目安をあげれば、キャリアーガスの接触時間(W/F), 10⁻³(g・min/ml)が平均値で、この0.1倍から10倍の範囲内で実験がおこなわれていることが多い。

3. 集計結果

3.1 脱離量による酸量

図2には典型的なTPDスペクトルとして、ZSM-5上の結果を示した。ここには二つのピークがみられ、低

温と高温のピークをそれぞれ l-, h-ピークと呼んでいる。集計結果を示す前に、これらの内容をのべておく必要がある。

今回の測定では以下のような事実が得られた。

(1) W/Fを増すと、h-ピーク量はかわらず、l-ピーク量だけがふえる⁷⁾；(2) アンモニア吸着後一昼夜脱気すると、l-ピークのみが消える⁸⁾；(3) キャリヤーガスに水蒸気を含めると、l-ピークが消える⁹⁾；(4) Na型モルデナイトではl-ピークのみがあらわれ、h-ピークはあらわれない⁶⁾。

したがって、l-ピークはきわめて弱い吸着アンモニアであり、W/Fや排気時間のような実験条件に依存し、水とおきかわる特徴を持つ。W/Fが大きいとl-ピークが大きく現われるのは、アンモニアの排気が不十分なため、残ったアンモニアは昇温するとただちにl-ピークとして脱離する。

この結果、h-ピークをゼオライトの酸点から脱離するアンモニアによるものと帰属することができたので、表1ではh-ピークの統計結果を示した。なお、Yゼオライトについては、いまだに帰属が不明確で、ピークの分離もむずかしいので、参考のために、全脱離量の集計も示した。この結果、相対標準偏差は数十%に達しており、これまで報告されたBET表面積やCO吸着量に比べて、かなり大きい。これは今回の測定ではTPDの内容を理解することに重点がおかれ、測定条件の細部にわたる検討やこれに基づく再測定をおこなわなかったためである。

3.2 ピーク温度

一方、h-ピークの温度を集計したところ、これは実験条件(W/F)に依存することがわかった⁶⁾。図3は報告されたすべての結果を示したものであるが、モルデナイト、ZSM-5によらず、W/Fが大きいとピークは高温を示している。また、これとは別に、同一の装置を用いて系統的に接触時間を変えた実験においても、これと同じ結果が得られた。

雨宮らの理論¹⁰⁾では、(1) アンモニアの再吸着が無視できる、(2) 再吸着が自由におこる、(3) 拡散の影響が著しい、の三つの場合を仮定し、TPDスペクトルを解析している。この理論的な解析結果によれば、再吸着が自由におこる場合、ピーク温度(T_m)は以下のように書かれている。

$$2 \log T_m - \log \beta = \frac{\Delta H}{2303 RT_m} + \log Q \quad (1)$$

$$Q = (1-\theta)^2 V \Delta H / FAR \quad (2)$$

$$V = W/\rho \quad (3)$$

ここで、 β 、 θ は昇温速度、ピークの頂点における被覆率であり、また ΔH 、 R は吸着熱、気体定数を、さらに V 、 ρ は固体の体積と比重を示している。脱離にともなうエントロピーの上昇を ΔS とすると、 A は $\exp(\Delta S/R)$ に等しい。これらのパラメーターを仮定して計算したシ

— JRC-Z5-25H
 - - - JRC-Z5-70H
 JRC-Z5-1000H

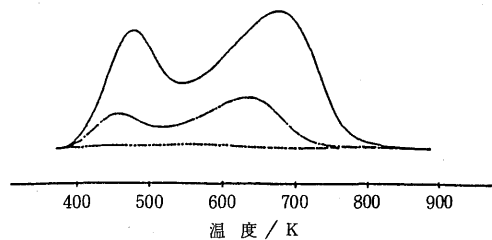


図2 ZSM-5上でのTPDスペクトル

表1 脱離量の測定結果/脱離量(mmol/g)標準偏差(%)

	HM10	HM15	HM20	Z25	Z70	Z1000
データ数	11	11	11	6	6	6
平均脱離量	1.74	1.55	1.28	0.99	0.45	0.08
相対標準偏差	51.4	40.2	50.5	49.7	81.8	93.2

	HY48		HY5.6	
	h-	全	h-	全
データ数	9	11	8	12
平均脱離量	0.89	1.02	0.88	0.83
相対標準偏差	31.5	49.7	37.8	44.5

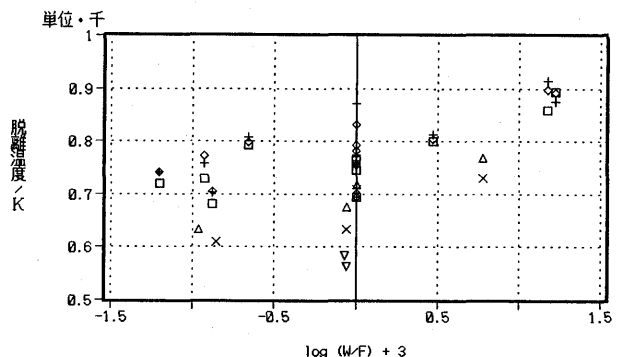


図3 キャリヤーガスの接触時間に対するピーク温度の依存性

□: HM10, +: HM15, ◇: HM20, △: Z25, ×: Z70, ∇: Z1000; 横軸(W/F)の単位(g min/ml)

ミュレーションカーブは実験点をよくフォローしている。したがって、脱離アンモニアは再吸着をおこしており、脱離温度はこの程度によって影響されることがわかった。この結果、ピーク温度を比較するためには接触時間をそろえる必要があることになる。しかし、同一の接触時間でピーク温度を測定したとしても、酸量が変われば、再吸着程度も異なるので、得られたピーク温度から酸強度を単純に比較することはできないことに気づく。

4. ピーク温度から酸強度の決定

参照触媒のグループ作業は上の3までであり、したがって、標準化法として、述べられるのは以上までである。

これらの共同作業では、ピークを同定し、酸量の測定を可能にしたが、ピーク温度と酸強度との相関性は問題点を指摘するにとどまった。このままでは、酸量の測定はともかく、強度についてははなはだ不満足なものと言わざるを得ない。そこで、以下に、この点に関する著者のグループの研究成果を個人的な立場からのべて、参考意見としたい。

詳しい記述は論文に示したので省略するが、わたくし達は両宮らの理論式(1~3)が不十分であることを指摘し、以下のような新しい理論式を提出した^{11a)}。

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\Delta H}{RT_m} + \ln \frac{\beta(1-\theta)^2(\Delta H - RT_m)^2}{P^0 \exp(\Delta S/R)} \quad (4)$$

ここで、 A_0 は酸量、 P^0 は常圧を示している。この式はピーク温度が接触時間だけでなく、酸量にも影響されることを示している。右辺第2項は実験の範囲内で事実上変化しないから、 W/F の異なる複数回の実験を行ない、左辺を T_m の逆数に対してプロットすると、直線が得られ、その傾きから酸強度に相当する ΔH が求められる。この方法が現在最も確かな TPD 法による酸強度の測定方法と考えられる。

ΔH が得られれば、 ΔS は(4)式から計算できる。このようにして、 ΔS を求めておけば、構造や組成が似たゼオライトに対して、この値を定数として用いることができるだろうと考えた。 ΔS が与えられれば、(4)式中のパラメータはすべて実験により測定できるので、これらを使って ΔH が計算できる。この方法—エントロピー変化を仮定してエンタルピー変化を計算する—を、強度

測定のための一点法と呼んでいる。実験的に、モルデナイト、ZSM-5、フェリエライトで ΔS を測定すると、構造や組成によらず、どの場合にもほぼ一定の ΔS 値(150 J K mol^{-1})がえられた。そこで、現在のところ、 $\Delta S = 150 \text{ J K mol}^{-1}$ とし、一度の実験から ΔH を求める方法を提案している^{11b)}。この一点法は実用性の高い簡便法であるが、実験によってどの程度の誤差が生じるかまではまだわかっていない。今後、データが蓄積されることを期待している。〔名古屋大学工学部 丹羽 幹〕

文 献

- 1) 第7回参照触媒討論会資料, 静岡, 1984
- 2) 第8回参照触媒討論会資料, 東京, 1985
- 3) 第10回参照触媒討論会資料, 名古屋, 1986
- 4) 第11回参照触媒討論会資料, 東京, 1987
- 5) 第13回参照触媒討論会資料, 名古屋, 1989
- 6) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986)
- 7) 今井哲也, 文献4), p.10
- 8) 橋口岳司ら, 文献3), p.10
- 9) A. W. Chester, et al., 文献4), p.22
- 10) R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Advan. Catal.*, **17**, 103 (1967)
- 11) (a) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites*, **10**, 307 (1990); (b) *ibid.*, **11**, 93 (1991)および, 触媒, **31**, 485 (1989)

(© 1991 Catalysis Society of Japan)