

第7回参照触媒討論会資料

ゼオライトの物性測定

昭和59年10月1日

静岡大学工学部

主 催

触媒学会参照触媒委員会

共 催

ゼオライト研究会
触媒工業協会

目 次

はじめに	(世話人代表) 松本英之	1
ゼオライト参照触媒試料	触媒学会参照触媒委員会	2
1. 水の吸着・脱離測定	(近畿大・第二工) 坂本栄治	3
2. 浸漬熱の測定	(北大工) 新田昌弘	6
3. H ⁺ -モルデナイトのイオン交換特性	(東工大工) 高原俊也, 難波征太郎, 八嶋健明	8
4. ゼオライトの外部表面積の測定	(宇都宮大教養部) 鈴木 敷, 江連宏昌, 斉藤研一	11
5. 外表面積, 酸測定	(日揮・衣浦研) 猪俣 誠, 山田正年, 岡田早苗	14
6. 外表面積, TPDの測定	(名大工) 丹羽 幹	17
7. 吸着ピリジンのTPD測定	(日石・中央技研) 牛尾 賢, 石井 武	19
8. アンモニアの吸着, 昇温脱離	(東工大工) K. Mahos, 新山浩雄	22
9. ゼオライト触媒のクラッキング活性及びTPD試験	(三菱重工・広島研) 今井哲也, 飯田耕三	25
10. 表面酸性度の測定とSEMによる表面観察	(水沢化学・中条工場) 阿部 潔, 小川政英	27
11. ゼオライトのX線光電子スペクトル	(阪大基礎工) 岡本康昭	29
12. ホウジャサイトおよびモルデナイト型ゼオライトの固体高分解能 ²⁹ Si NMRスペクトル	(化学技術研究所) 鈴木邦夫, 林 繁信, 清住嘉道 新 重光, 早水紀久子, 山本 修	32
13. 固体高分解能NMRとFT-IRの測定	(千代田化工・総研) 中田真一, 相馬幹雄, 浅岡佐知夫	35
14. リナロールの分解反応	(資生堂・研究所) 福井 寛, 難波隆二郎, 中野幹清	42
15. プロトン型ゼオライトによるエチレンの接触水和	(長崎大工) 岩本正和, 田島政弘, 鹿川修一	44
16. n-ペンタンのクラッキングに対するゼオライトの触媒活性	(早大理工) 菊地英一, 中野 博	46

は じ め に

オ七回参照触媒討論会 世話人代表 松本英之

参照触媒討論会も回を重ねて今回がオ七回を迎えることになった。

始めアルミナからスタートした参照触媒も、シリカ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、酸化チタンといった一般的な担体物質に加え、さらにこれらを担体とした担持金属触媒などの種余り調製し、配布を希望された学会員に無償で提供してきた。これとこれらの試料を媒介とした参照触媒討論会と毎年秋の触媒討論会が開催される前日に同じ場併せて開催することと恒例としてきた。

オ一回(九大工)、オ二回(東北大工)は5種類のアルミナを用いた討論会であったが、あらためてアルミナをいろいろな測定を通じて比較してみると、一口にアルミナといってもいろいろな側面を持つことが判り、古くは新しい問題として多くの関心を集めた。オ三回(京大工)は担体効果とテーマにして物性測定と反応との対比を行なった。オ四回(東工大工)、オ五回(北大工)、オ六回(東工大工)は担持金属触媒を取り上げた金属表面積の測定法をメインにして討論してきた。これも一応の成果をあげることで、その一部は今回の触媒討論会と特別発表として報告されることになっている。

今回は新たにゼオライトをテーマとしてオ七回参照触媒討論会が開催されることになった。ZSM-5などに刺激される形状選択性を有する固体酸触媒としてのゼオライトは近年多くの注目を集めており、1986年にはオ七回国際ゼオライト会議が日本で開催されることも決っており、ゼオライト研究者の集まりであるゼオライト研究会も発足した。

そこで今回はゼオライト研究会、触媒工業協会の協力によって本会を開催することになった。先ず手始めに今回は各自のいかに得意とする現象や反応をやったはず、これを発表しあう中からゼオライト研究に付する問題提起、さらに次回以降への提案がなされることを期待される。

サンプルを提供していただいたメーカー、および快く本会企画に参加していただいた方々には世話人代表としてお礼申し上げます。

まつもと ひごゆき

84. 5. 30

ゼオライト参照触媒 試料

触媒学会参照触媒委員会

番 号		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
記 号		JRC-Z-Y4.8	JRC-Z-Y5.6	JRC-Z-M10	JRC-Z-M15	JRC-Z-M20
外 観		粉 状	粉 状	粉 状	粉 状	粉 状
化 学 組 成	SiO ₂ wt%		67.1	76.5	84.5	86.4
	Al ₂ O ₃ wt%		20.4	13.3	9.56	7.31
	Na ₂ O wt%		12.4	8.0	5.9	5.0
	Fe wt%		0.038	0.032	0.039	0.041
	Ig. Loss wt%	2.8*1	26.4*2	8.0*2	6.1*2	6.9*2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比		4.8	5.6	9.8	15.0	20.1
物 性 値	見掛比重	0.38	0.43	0.44	0.40	0.44
	比表面積 ㎡/g	670	870	373	426	299
	細孔容積 ㎖/g	0.35	0.36	0.15	0.15	0.14
製 造 法		水研子, 2リカソール 70% 酸ノリ原料 とする。	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O 溶液を用いた水熱合成 による合成触媒の 処理を行う。2いはい。	SiO ₂ 源, Al ₂ O ₃ 源, Na ₂ O 源を原料として水熱合 成する。SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比調整は合成条件に依り 触媒処理等の脱アルミは行わない。		

番 号		No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
記 号		JRC-Z-HY4.8	JRC-Z-HYS.6	JRC-Z-HM10	JRC-Z-HM15	JRC-Z-HM20
外 観		粉 状	粉 状	粉 状	粉 状	粉 状
化 学 組 成	SiO ₂ wt%	75.15	72.8	83.7	88.0	91.0
	Al ₂ O ₃ wt%	24.43	22.0	14.3	10.0	7.76
	Na ₂ O wt%	0.20	3.5	0.12	0.06	0.06
	Fe wt%	0.028				
	Ig. Loss wt%	3.72*1	3.5*2	5.7*2	5.4*2	4.6*2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比		5.2	5.6	9.9	14.9	19.9
物 性 値	見掛比重					
	比表面積 ㎡/g	663				
	細孔容積 ㎖/g	0.38				
製 造 法		JRC-Z-Y4.8 (No.1) E2 回体交換 交換率 99%	JRC-Z-Y5.6 (No.2) E2 回体交換 乾燥後 400°C, 2hr 焼成 交換率 72%	JRC-Z-M10 (No.3) E2 回体交換 乾燥後 400°C, 2hr 焼成 交換率 98%	JRC-Z-M15 (No.4) E2 回体交換 乾燥後 400°C, 2hr 焼成 交換率 99%	JRC-Z-M20 (No.5) E2 回体交換 乾燥後 400°C, 2hr 焼成 交換率 99%

*1 1,000°C - 1hr *2 500°C - 20min (Ig. Loss は 脱荷時の値を指す)

注: ミニに示した物性値は, サンプル提供メーカーから与えられたものである。

1. 水の吸着・脱離測定

(近畿大・第二エ) 坂本栄治

I ゼオライトにおける吸着分子の中で最も興味あるものの一つに水がある。そこで今回、参照触媒として一連のゼオライトの物性測定をする機会を得たので、これらのゼオライトの水の吸着、脱離を測定した。そうして、水の吸着、脱離特性のM型(モルテナイト)とY型との比較、 SiO_2/Al_2O_3 比の異なる試料の比較およびH型とNa型との比較を行なったので、他の物性測定結果と比較するために測定結果を提供する。

II 水の吸着、脱離量は重量測定より求めた。重量測定はCham 2000の電気天秤を、圧測定はバロトロン真空計(MKS社製)を、また圧測定の補助にサーモカップルゲージも用いた。加熱は温度制御装置付赤外線加熱炉(真空理工製)で行なった。天秤部および圧測定部は室温変化による測定値のドリフトをおさえるためにアクリル板でおおって恒温にした。また、加熱炉からの熱の天秤におよぼす影響を少なくするため、反応管と天秤部の間に冷却器を取り付けた。真空排気は液体窒素トラップを通して油拡散ポンプと回転ポンプで行ない、試料の加熱処理および昇温脱離は 10^3 torr以下で行なった。試料は参照触媒をそのまま用い、脱気時の飛散を防止するためプレスしただけで、1回の測定には50~100 mgを用いた。なお試料セルは白金製である。吸着分子の水は再蒸縮水を十分脱気したものをを用いた。

操作は真空排気しながら400℃で2時間加熱処理した後、所定の温度(300℃)にセットする。ついで、水蒸気を反応管内に逐一導入して吸着させ、重量が一定になった時点の圧と重量を測定して吸着等温線を求める。測定終了後、水蒸気圧15 Torr近傍で室温まで下げて試料に水を十分吸着させる。再び排気後、一定速度(50℃/分)で昇温し、重量変化がなくなる900℃近傍まで加熱し、重量変化曲線を求める。昇温速度を早くすると温度変化による重量測定の誤差が大きくなるが、50℃/分位に遅くすると温度変化による重量の測定誤差は0.05 mg以内におさえることができた。

III 真空中(10^3 torr以下)で昇温速度50℃/分とゆっくりと温度を上昇させた時の試料の重量変化曲線の例を図1に示す。各試料共、低温側で急激な重量減少が生じ、ついで、試料によって特徴のあるだらだらとした減少がおこり、900℃近傍で恒量になる。M15(丁RC-Z-M15のこと、以下同様に各試料共丁RC-Z-を略す)、Y5.6のNa型は250℃近傍まで急激な減少がおこり、以下直線的にわずかな減少が続き800℃近傍で恒量になる。HY5.6は最初急激な重量減少がおこるが以下だらだらとした減少が続き900℃近傍で一定になる。一方、HM15は150℃までは急激な減少がおこり、次いでゆるやかな減少が続き、400℃近くから再び変

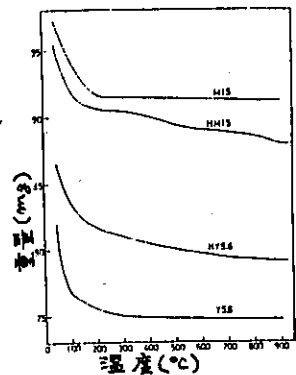


図1 重量変化曲線

化が激しくなり、温度上昇と共に750℃位から再度減少がおこり、920℃近くで一定になる。400℃までの重量減少は脱水によるものであるが、400℃以上の減少も脱水によるものと考えてよからう。また、400℃で2時間真空脱気処理した重量と昇温時の400℃の重量はほぼ等しかったので、この昇温脱水はほぼ平衡を保ちながら変化していると思われる。これらの重量変化曲線から、900℃近くで恒量になった試料1g当りの吸着量をmmol単位で表わしたのが図2である。

図2は900℃近くで重量が一定になった所をベースとしているので、試料中の物理吸着、化学吸着した水はもちろん、プロトン、シラニール、アルミノールなどの水としての量も含めた総吸着の真空中における温度変化を示している。ゼオライトの構造のちがひ、また、同じ構造でもSiO₂/Al₂O₃比のちがひおよびH型とNa型とで曲線の差がみられる。Na型は構造やSiO₂/Al₂O₃比が異なっても比較的曲線が類似しており、特に300℃以上ではNa型の5種の曲線はほぼ重なっている。H型はM型とY型とに明らかに曲線の差異があり、Y型は温度が高くなるにつれて吸着量は漸次減少するが、M型は段階的に減少し特異な様相を呈している。同じ種類について比較するとM型、Y型共にSiO₂/Al₂O₃比の小きい試料、すなわちAl₂O₃含有量の大きい試料ほど吸着量は大きく、吸着量とAl₂O₃含有量に明らかに関連があることを示している。しかし、M型は700℃近傍より高温側ではHM10がHM15、HM20より低い温度で水が脱離している。

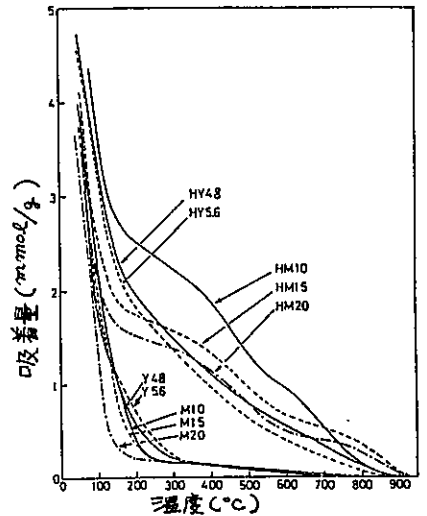


図2 吸着量の温度変化

図2のグラフの縦軸を試料中のAl₂O₃と水のモル比で表わしたのが図3である。HM型、HY型は600℃まで比較的良く曲線が重なり、また、Na型は100℃から200℃の間で曲線が重なっている。この曲線の重なりが良い温度範囲は吸着量が試料中のAl₂O₃含有量と比例していることを示している。図から明らかかなように特にH型についてY型とM型の曲線に明確な差異があるのは興味深い。特にHM型の曲線が400℃近傍のH₂O/Al₂O₃比が約1.5と650℃~750℃の約0.5と明らかな段階があるのは興味深く、他の物性との対比がまた水るところである。

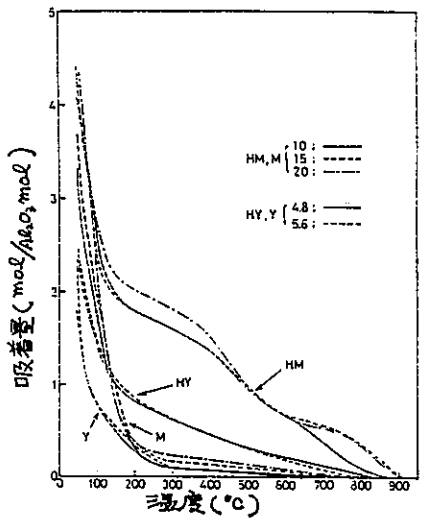


図3 Al₂O₃ 1mol当りの吸着量の温度変化

400℃で2時間真空脱気処理した試料の300℃における吸着等温線を図4に示す。H型は400℃ですでに一定量の水を吸着しているが(Na型はほとんど吸着していない)、さらにその上に300℃まで水の蒸気圧を変えるとどの程度水が吸着するかを検討したものである。Y型はNa型、H型およびSiO₂/Al₂O₃比に

定水でなり吸の

あまり関係せずほぼ類似した曲線を示しているが、M型はNa型、H型および SiO_2/Al_2O_3 比により大きく変動している。Na型がH型より吸着量は大きく、またNa型、H型とも Al_2O_3 含有量の大きい試料が吸着量は大きい。M型の吸着等温線をLangmuirプロットしたのが図5である。測定した水蒸気圧範囲内では比較的良く直線が表わせるが、Na型は3 torr以下の低圧側で直線からのずれが大きい。Langmuirプロットが直線になるのは吸着が均一かつ吸着分子間の相互作用が無視できるためと考え、Na型の低圧側の直線からのずれは、吸着量小さい領域と大きい領域との吸着点のちがいを示唆しているものと思われる。

図5の各直線の傾きから飽和吸着量を求め、図2の真空中における300℃の吸着量をさし引いた値、すなわち300℃を基準にした飽和吸着量 V_m を算出して、 Al_2O_3 含有量に対してプロットしたのが図6である。Y型300℃における飽和吸着量はH型、Na型共に Al_2O_3 含有量よりもむしろ試料の比表面積に關係していると思われる。飽和吸着量の順序はNaM型 > NaY型 > HM ≈ HYとなっており、NaM型とNaH型に差があるのはM型とY型との構造のちがいがNa型の水の吸着にも反映されていることを示唆している。

以上参照脈絡の水の吸着・脱離特性の差異を検討した。こゝらの差異が他の物性測定結果と比較検討され、整合性のある考察が得られれば幸いである。

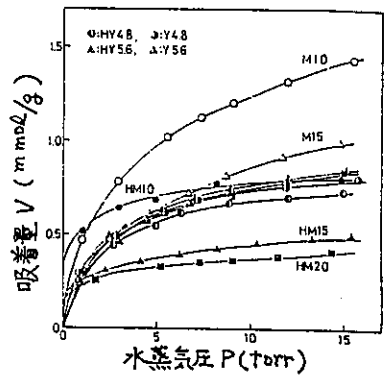


図4 吸着等温線 (300℃)

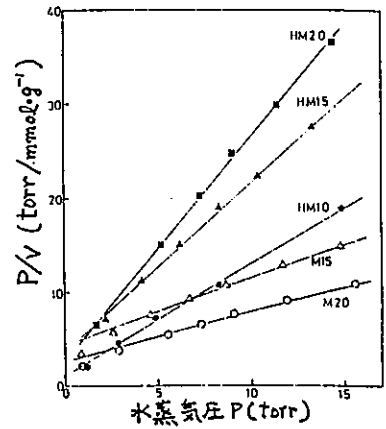


図5 Langmuirプロット

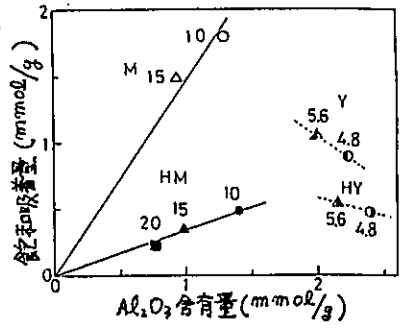


図6 Al_2O_3 含有量と飽和吸着量との関係

2. 浸漬熱の測定

(北大工) 新田昌弘

1. はじめに

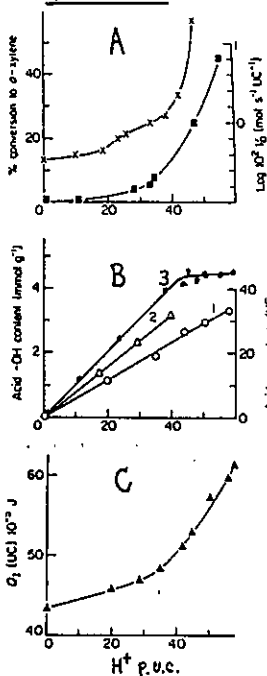


Fig. 1. NH₄Yの治性と酸性との関係¹⁾

ゼオライトの酸性と触媒性値に関する研究は数多い。しかしゼオライトの酸触媒反応をその表面酸性によって正確に説明することはむづかしい。一般にゼオライトの触媒活性は、Fig. 1-Aに見られるように、H₂NH₄Yの場合、H⁺交換率60%を越えるころから急激に増大する(xはイソオクレン分解反応、■はo-キレン異性化反応)。一方、酸性はFig. 1-Bに見られるように、治性に対応する変化を見い出せない(1はアミン滴定法、2はNH₃化学吸着量測定、3はIRによるB酸性)。Fig. 1-Cはメタノールへの浸漬熱の結果であるが、H⁺交換率60%を過ぎると急激に増大する。これは触媒治性の変化と良く対応している。すなわち、ゼオライトの治性を理解するには酸性測定より浸漬熱測定が有利であることを意味する。したがってゼオライト物性の一つとして浸漬熱は重要であり、以下にその方法と結果を述べる。

2. 実験方法

浸漬熱測定装置は双子型恒温浴熱量計(東京理工製, TIC-2D)を使用し、測定温度は40±0.03°Cである。浸漬液はo-ナフthalアミンおよびセリジソンの0.1Mベンゼン溶液である。各試薬は活性化ゼオライト(3A)で脱水精製したものを使用した。ゼオライト試料は16-40 mesh K式型したものを400°C, 10⁻³Pa, 3h処理した。試料量約0.3g, 浸漬液90ml。No. 6, 7はNo. 1, 2をイオン交換(自來)したものである。

3. 結果

浸漬熱の値は±3%の誤差で得られた。浸漬前後の浸漬液のアミン濃度をガスクロマトグラフにより分析し、吸着アミン量を測定した。その値を酸量の近似値と仮定し、酸点当たりの熱量を算出し、酸強度の目安としたものをTable 1に示す。Table 1にはまた、ゼオライト以外の参照触媒であるシリカ・アルミナおよび参照触媒でないゼオライトのZSM-5の測定結果も示してある。H⁺形の比表面積はNa⁺形と同一値を用いた。

HY4.8 および HY5.6 はそれぞれ H⁺交換率が 89% および 73% であり、参照番号 No. 6 および No. 7 とは異なるものである。

参考デーの NMR 測定は東北大学非水溶液化学研究所で行われた。²⁾

引用文献

- 1) J. W. Ward et al, J. Catal., **13**, 364 (1969); R. Beaumont et al, Adv. Chem. Ser., **102**, 327 (1971); B. Coughlan et al, J. Chem. Tech. Biotechnol., **31**, 1 (1981). 2) ICCC, IV, 533 (1984).

にったまさひろ

Table 1. ゼオライトのn-ブチルアミンおよびピリジンへの浸漬熱

試料	No *	Si/Al	浸漬熱A/10 ⁻⁵ J·cm ⁻² (吸着量 B/mmol·g ⁻¹) [A/B/kJ·site ⁻¹]	
			n-Butylamine	Pyridine
Y-4.8	1	2.5	3.88 (2.73) [95.3]	-
Y-5.6	2	2.9	-	-
HY4.8	6	2.5	6.17 (2.59) [160]	3.11 (4.38) [52.3]
HY5.6	7	2.9	-	3.04 (3.40) [77.8]
M10	3	5.1	-	-
M15	4	7.8	2.99 (0.26) [478]	-
M20	5	10.5	-	-
HM10	8	5.3	4.89 (0.37) [487]	2.03 (1.14) [66.4]
HM15	9	7.6	3.58 (0.99) [154]	1.89 (1.31) [61.4]
HM20	10	10.0	2.49 (0.96) [103]	1.30 (1.07) [48.5]
HZSM-5-1		30	-	1.90 (0.55) [174]
HZSM-5-2		60	-	1.80 (0.92) [95.7]
SAH-1		2.2	-	2.67 (2.17) [63.0]
SAL-2		4.6	-	2.51 (1.76) [79.8]

* 討論会指定番号

参考データ：固体高分解能NMR測定結果 Bruker CXP-300FTNMR, 59.595MHz
MAS 3.5 kHz, 13000 Free induction decays (1s), TMSi standard

HRMAS-²⁹Si-NMR Characterization of High-Silica Zeolites

Zeolites	Si/Al by CA	Si3Al	Chemical shift/ppm				Si/Al by NMR
			Si2Al	Si1Al	Si0Al	Si0Al	
HY-1	2.50	90.3	95.8	100.9	106.8	2.68	
			13	37	36		14
HY-2	2.85	88.5	94.2	99.5	104.5	2.70	
			12	39	34		15
HMordenite-1	5.30		98.3	104.8	110.8	5.26	
			13	50	37		
HMordenite-2	7.64		98.5	105.0	111.5	7.14	
			5	46	49		
HMordenite-3	10.0		98.5	105.0	111.5	8.70	
			4	38	58		
HZSM-5-1	30			105.5	112.4	114.8	40
				10	77	13	
HZSM-5-2	60			106.2	113.1	116.0	57
				7	80	13	
HZSM-11	60			104.8	112.8	116.0	66
				6	69	25	

3.

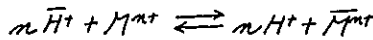
H-モルデナイトのイオン交換特性

(東工大理)○高原俊也、難波征太郎、八嶋建明

1 緒言 ゼオライトが、その構造中に有するAl原子のため、イオン交換体として働く事は良く知られている。また最近では、 Si/Al 比を変える事のできるさまざまな合成ゼオライトが開発されている。このようなゼオライトは、同じ構造をもちながら、イオン交換サイトを生ずるAl原子の数が異なっている。 Si/Al 比の高いゼオライトほど、イオン交換サイト間の距離は長くなるはずである。このようなゼオライトを何個かカチオンで交換した場合、次のような事が予想される。Al原子間の距離がある程度以上長くなると、 n 個のカチオンは同時に n 個のイオン交換サイトを占める事が難しくなる。イオン交換反応では、 n 個のカチオン/個で m 個のイオン交換サイトを占める事が理想的である。このような場合、イオン交換の*selectivity*が成立すると言う。従って、 Si/Al 比の高いゼオライトでは、 n 個のカチオンでのイオン交換反応に対して、*selectivity*が成立しなくなる事が予想される。

本研究では、 Si/Al 比の異なる3種類のH-モルデナイト、(参照文献討論会、HM-10、HM-15、HM-20)と、更に Si/Al 比の高いH₂SM₅を用いて、1個と2個のカチオンでのイオン交換反応を併せた。イオン交換の*selectivity*について検討すると共に、各種カチオンの最大イオン交換率を調べた。

イオン交換の*selectivity*が成立するかどうかは、以下の式を用いて検討した。アロトン型のイオン交換体と n 個のカチオンとの間で理想的なイオン交換反応が起こると、その反応は次のように書ける事ができる。



ここで \bar{H}^+ と M^{n+} はそれぞれ交換体中のアロトンと金属カチオンを表わし、 H^+ と M^{n+} は溶液中のアロトンと金属カチオンを表わす。この反応の濃度平衡定数 K_H は次のように書ける。

$$K_H = \frac{[H^+]^n [\bar{M}^{n+}]}{[\bar{H}^+]^n [M^{n+}]} = K_d \times \frac{[H^+]^n}{[\bar{H}^+]^n} \quad (1)$$

K_d は分布係数と呼ばれ、次式で定義される。

$$K_d = \frac{[\bar{M}^{n+}]}{[M^{n+}]} = \frac{\text{交換体中の金属カチオンの量}}{\text{溶液中の金属カチオンの量}} \times \frac{\text{溶液の体積}}{\text{交換体の質量}}$$

(1)式の両辺の対数を取ると(2)式が導ける。

$$\log K_H = \log K_d + n \log [H^+] - n \log [\bar{H}^+] \quad (2)$$

イオン交換率の低い範囲では、 $[\bar{H}^+]$ は一定とみなす事ができる。 $\log K_H$ は定数であるから(2)式は次のように表わせる。

$$\log K_d = C - n \log [H^+] \quad \text{但し } C \text{ は定数}$$

たがはらとしや、なんばせいたろう、やしまたつあき

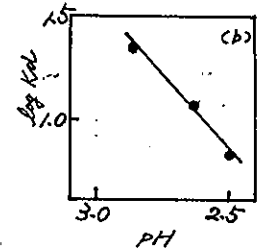
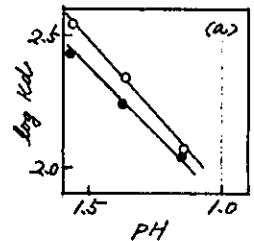


図1. $\log K_d$ のpH依存性

(a) K^+ -HM-15 (○)

K^+ -HM-20 (●)

(b) Na^+ -H₂SM₅

1価カチオン Ideality 0
 2価カチオン Ideality 1/2

イオン交換率の低い範囲で、酸濃度を变化させ、溶液中の金属カチオンの量を測定すれば K_d を算出する事ができる。 $\log K_d$ を $\log [H^+]$ に対してプロットすれば、その傾きと直線性からイオン交換の *ideality* が成立しているかどうかを確かめる事ができる。

2 実験 分布係数 K_d の測定は次のようにして行なつた。一定濃度のカチオンを含む酸濃度の異なる溶液を調製する。溶液中の金属カチオンの量は、モルゼオライトの場合交換サイトの1/25%、 $\text{H}\alpha\text{SM}-5$ の場合5%に相当した。溶液のpHは、モルゼオライトの場合pH1~2、 $\text{H}\alpha\text{SM}-5$ の場合pH2.5~4の範囲で变化させた。一定量のゼオライトに溶液50mlを加え、 30°C の恒温槽中に一昼夜放置した。その後、液相部分を取り出して金属カチオンの量とpHを測定した。金属カチオンの量は、原子吸光・フレイム分光光度計を用いて測定した。溶液のpHは、pHメーターを使用した中和滴定により求めた。

最大イオン交換率の測定は次のようにして行なつた。0.5Nの塩化物溶液をゼオライトに加え、毎日1回溶液を取り換える操作を1週間続け、 70°C の恒温槽中でイオン交換を行なつた。交換率の測定は、ゼオライトをフッ化水素酸で溶解し、原子吸光・フレイム分光光度計でAlと金属カチオンの量を測定して求めた。

3 結果と考察 図1にHM-15、HM-20、 $\text{H}\alpha\text{SM}-5$ ($5/Al = 48$) について、1価カチオンでイオン交換した場合の $\log K_d$ と $\log [H^+]$ との関係を示す。いずれの場合もプロットは直線となり、その傾きは-1で1価のカチオンに対してイオン交換の *ideality* が成立している事がわかる。これは1価のカチオンの場合、1個のカチオンが1つのイオン交換サイトを占めるので、サイト間の距離が長くなってもイオン交換反応には何の影響も与えないためである。

図2にHM-15について、2価カチオンである Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} でイオン交換した場合の $\log K_d$ と $\log [H^+]$ との関係を示す。いずれの場合も、プロットは直線になった。しかしその傾きは、 Mg と Cu では-1.5、 Ni では-1.3となった。交換カチオンが2価であるにもかかわらず、直線の傾きが-2よりも大きくなるのは、一部のカチオンが $\text{M}_2\text{O}(\text{M}$ は金属) のような錯体を形成し、1価のカチオンとしてイオン交換した事が考えられる。HM-15の金属カチオンに対する選択性の順序は、 $\text{Mg} \approx \text{Cu} > \text{Ni}$ である。

図3にHM-20についての結果を示す。プロットはいずれも直線となる。その傾きは Mg では-1.7、 Cu では-1.4、 Ni では-1.3となった。選択性の順序は $\text{Mg} > \text{Cu} > \text{Ni}$ である。

以上のように、2価カチオンに対してHM-15とHM-20の場合、傾きが-2よりも大きく

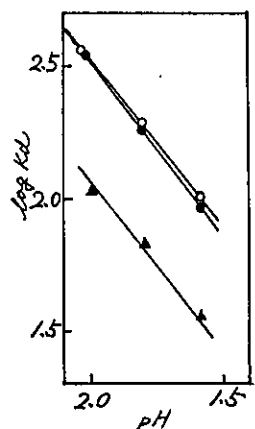


図2 $\log K_d$ の pH 依存性
 Mg^{2+} - HM-15 (○)
 Cu^{2+} - HM-15 (●)
 Ni^{2+} - HM-15 (▲)

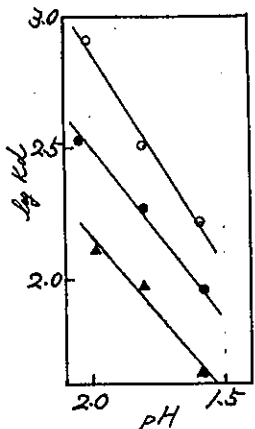


図3 $\log K_d$ の pH 依存性
 Mg^{2+} - HM-20 (○)
 Cu^{2+} - HM-20 (●)
 Ni^{2+} - HM-20 (▲)

イオン交換の場合、場

5.

な。たのは、次のような理由によるものと考えられる。 S_i/A_i 比が高くなると、イオン交換サイト間の平均距離は長くなる。そのため交換体中には、2価カチオンよりも1価カチオンの方が安定に存在する事のできるサイトが現われると考えられる。そのようなサイトには、 $MgCl_2$ のような錯体がイオン交換し、直線の傾きを大きくするのだろう。

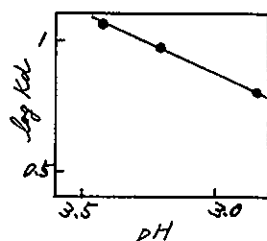


図4 $\log K_d$ のpH依存性
 Mg^{2+} -H&SMT5

図4に、H&SMT5を Mg^{2+} でイオン交換した場合の結果を示す。アロットは直線となったが、その傾きは-0.5で、モルデナイトの場合よりも更に傾きが大きくなった。モルデナイトよりも S_i/A_i 比の高い&SMT-5では、サイト間の距離がモルデナイトに比べて長い。従って、2価のカチオンが安定に存在できるサイトの割合は、少なくなるのであろう。

表1に最大イオン交換率の測定結果を示す。Cuの場合、イオン交換率は100%を越えた。これは一部のカチオンが $CuCl_2$ の形でイオン交換した事が考えられる。それに対して、Niのイオン交換率は60%程度だった。Ni溶液のpHは4.65と値が、モ。モルデナイトのNiに対する選択性がアロットに対する選択性よりも低く、pHの低い所ではイオン交換が起りにくいのだろう。またH&SMT-5の場合、Mgのイオン交換率は酢酸塩を使、モ場合の方が高くなった。酢酸塩溶液のpHは2.21、塩化銅溶液のpHは6.68だった。&SMT-5の場合も、溶液のpHの値がイオン交換に影響を与えたと考えられる。

表1 各種カチオンの最大イオン交換率

交換体	HM-15	HM-15	HM-20	HM-20	H&SMT-5	H&SMT-5
試薬	$CuCl_2$	$NiCl_2$	$CuCl_2$	$NiCl_2$	$MgCl_2$	$Mg(CH_3COO)_2$
交換率	137	59	174	63	28	87

(1) 阿部、化学教育、16(3)、15(1968)

4. ゼオライトの外部表面積の測定

(宇都宮大学) ° 鈴木 勲, 江連宏昌, 斎藤研一

1. 緒言

ゼオライト触媒は形状選択性が良い。この形状選択性に有効な表面は細孔内のそ水であり、外部表面は形状選択性に無縁である。そこでゼオライト触媒の形状選択性の検討に必要なその外部表面積を測定した。

2. 実験

2.1 実験装置

ゼオライト触媒の細孔を充填するための n -ブタンの吸着実験は通常の定容吸着量測定装置で行った。外部表面積は温度補償型吸着量測定装置¹⁾による窒素の吸着量より求めた。必要な装置の出力電圧を通常の記録計で記録して観測した。

2.2 吸着気体

n -ブタンは市販品を数回蒸留して使用した。窒素およびヘリウムは市販のガスボンベより熱した銅粉および液体窒素に浸した活性炭を通して精製した。

2.3 測定法

ゼオライト触媒を 400°C で 2 時間真空排気後、 0°C において n -ブタンを吸着させた。 n -ブタンの吸着平衡圧を約 40 kPa とした後、系内に約 90 kPa のヘリウムを導入した。最初に約 -60°C に冷却後、さらに液体窒素温度に冷却し、その後液体窒素温度で充分排気し、窒素の吸着実験に供した。このような外部表面積測定法を細孔充填法と呼ぶ。

3. 実験

図1は 0°C における HM-15 に対する n -ブタンの吸着等温線である。

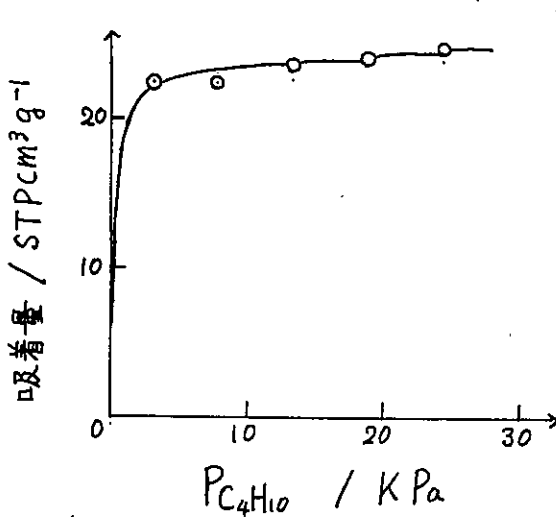


図1 HM-15 へのブタンの吸着 (0°C)

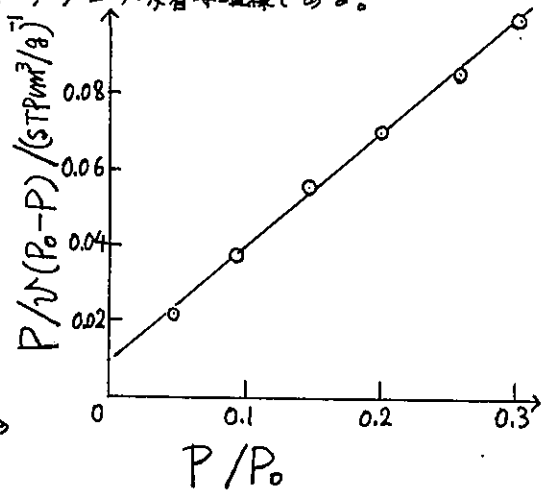


図2 予め n -ブタンを吸着させた HM-15 に対する窒素の吸着 (BET プロット)

この吸着等温線はランゲミュア式で表わすことができ、飽和吸着量として $25.3 \text{ STP cm}^3/\text{g}$ を得た。ここで n -ブタンの吸着平衡圧を約 40 kPa とした後、窒素の吸着実験に供した。吸着平衡圧 40 kPa は飽和吸着量の約 98.8% に相当する。

図2は予め n -ブタンを吸着させた HM-15 に対する窒素の吸着等温線の BET プロットである。直線性の良い BET プロットが得られ、細孔が予め n -ブタンで充填されていたことを示す。図2より得られた窒素の単分子吸着量は $3.23 \text{ STP cm}^3/\text{g}$ であり、外部表面積として $13.9 \text{ m}^2/\text{g}$ を得た。

同様に予め n -ブタンを吸着させた HM-10 に対する窒素の吸着等温線の BET プロットを図3に示す。図3より得られた窒素の単分子吸着量は $1.00 \text{ STP cm}^3/\text{g}$ であり、 HM-10 の外部表面積として $4.30 \text{ m}^2/\text{g}$ を得た。先に述べたように n -ブタンの予吸着後に導入するヘリウムの圧力が小さい場合には図4のような BET プロットを得ることがある。

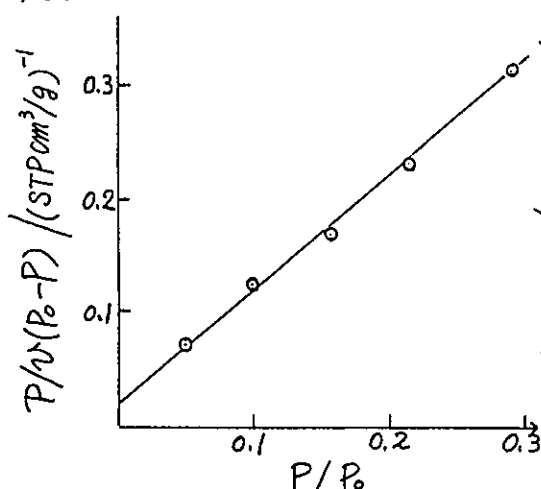


図3 予め n -ブタンを吸着させた HM-10 に対する窒素の吸着 (BET プロット)

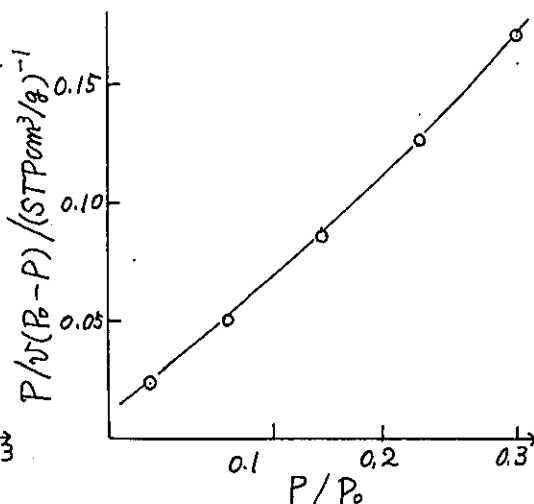


図4 予め n -ブタンを吸着させた HM-10 に対する窒素の吸着 (BET)

窒素の圧力が高くなるほど下に凸に湾曲し、高压において BET 式より期待される吸着量より実際の吸着量が小さくなったことを示す。すなわち図4を得た HM-10 においては細孔内より n -ブタンが一部脱離していたことを示す。

一般にはゼオライトに対する窒素の吸着量は細孔内部への吸着 (ランゲミュア式で表わされる) と細孔外部への吸着 (BET 式で表わされる) の和が観測される。図3のように良い直線性を示せば後者に比較して前者は無視でき、また図4のように下に凸になる場合には前者が無視できなかつたと考えられる。事実図4の実験点の最小2乗法より得た窒素の単分子吸着量は $1.83 \text{ STP cm}^3/\text{g}$ であった。

図5、図6はそれぞれ予め n -ブタンを吸着させた M-10 および M-15 に対する窒素の吸着等温線より得た BET プロットである。これらより窒素の単分子吸着量としてそれぞれ $0.92 \text{ STP cm}^3/\text{g}$ および $2.00 \text{ STP cm}^3/\text{g}$ を得た。したがって M-10 および M-15 の外部表面積としてそれぞれ $3.94 \text{ m}^2/\text{g}$ および $8.60 \text{ m}^2/\text{g}$ を得た。

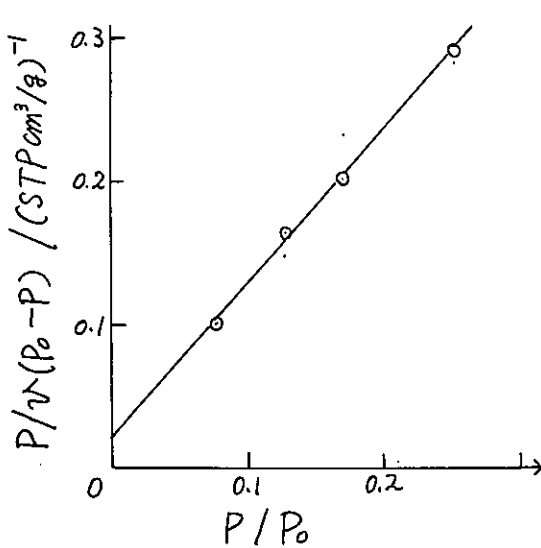


図5 予めn-ブタンを吸着させたM-10に対する窒素の吸着(BETプロット)

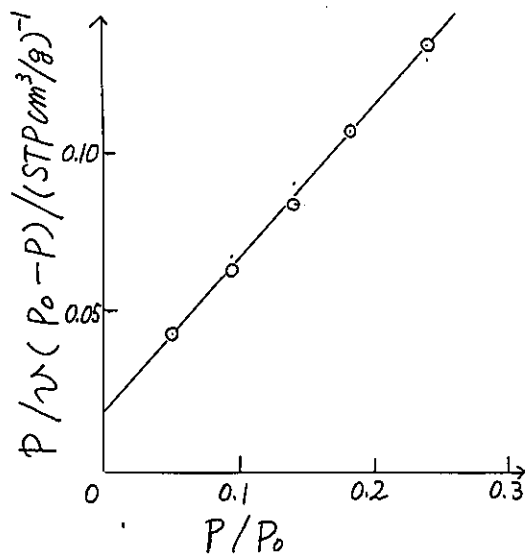


図6 予めn-ブタンを吸着させたM-15に対する窒素の吸着(BETプロット)

細孔充填法で測定された4種のゼオライトの外部表面積を表1に示した。

表1 ゼオライトの外部表面積

ゼオライト	M-10	HM-10	M-15	HM-15
外部表面積(m ² /g)	3.94	4.30	8.60	13.9

文献

- 1) I. Suzuki, Rev. Sci. Instrum., 53, 1061 (1982), 鈴木勲, 細珠, 24, 426 (1982)

5. 外表面積、酸測定

日揮・衣浦研究所 猪俣 誠、山田正年、岡田早苗

1. 対象試料

外表面積測定：NO.1~NO.10

酸 測 定：NO.6~NO.10

2. 装置

外表面積測定：Quanta Chroma製モノソープ

：日立製 H700H 分析電子顕微鏡

酸 測 定：東京理工製 自動マルチパーパスカロリメーター

3. 測定方法

3-1. 外表面積測定

a) Benzene-filled pore 法

① 試料を 400°C, 1HR, N₂ 気流中にて焼成。

② 試料をベンゼン溶液を入れたデシケーター中に少なくとも10HR以上放置して、十分ベンゼンを吸着させる。

③ ドライアイス温度に冷却したサンプル管に適量の試料を入れ、BET 装置にセットした後、(N₂+H₂) ガスでバージする。

④ N₂吸着は、液体窒素温度で行い、脱離はドライアイス温度で行なう。本操作を 2~3 回繰返し行い、脱離量の平均から吸着量を求める。

b) Electron-micrograph 法

① 電顕観察は既報¹⁾参照。

② SEM, TEM 像より推定されたゼオライトの単結晶の形状から幾何学的外表面を算出する。

3-2. 酸測定

① 試料は、400°C, 7HR 真空脱気する。

② 室温で NH₃吸着熱と、その時の吸着量を測定し NH₃ 吸着熱微分曲線を求める。

4. 結果および考察

4-1. 外表面積測定 (Figs.1,2, Table 1)

① Fig.1 から Benzeneの吸着時間は少なくとも10HR以上必要である。

② Benzene-filled pore 法と電顕写真より求めた外表面積は、ほぼ一致した。

4-2. 酸測定 (Figs.3,4, Table 2)

① 酸量、酸強度と Si/Al比との対応は得られなかった。

いのまた まこと、やまだ まさとし、おかだ さなえ、

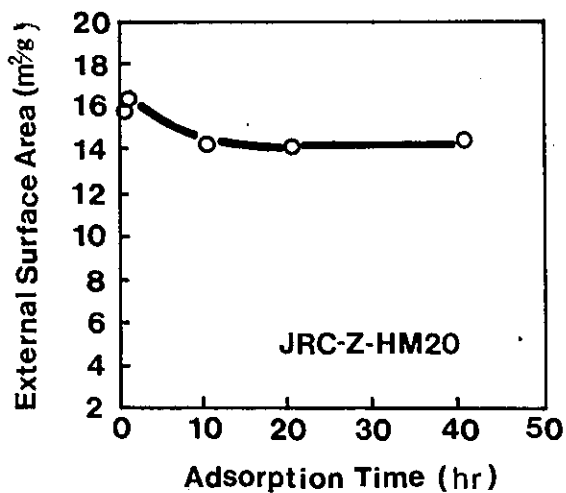


Figure 1 External surface area vs. Benzene adsorption time

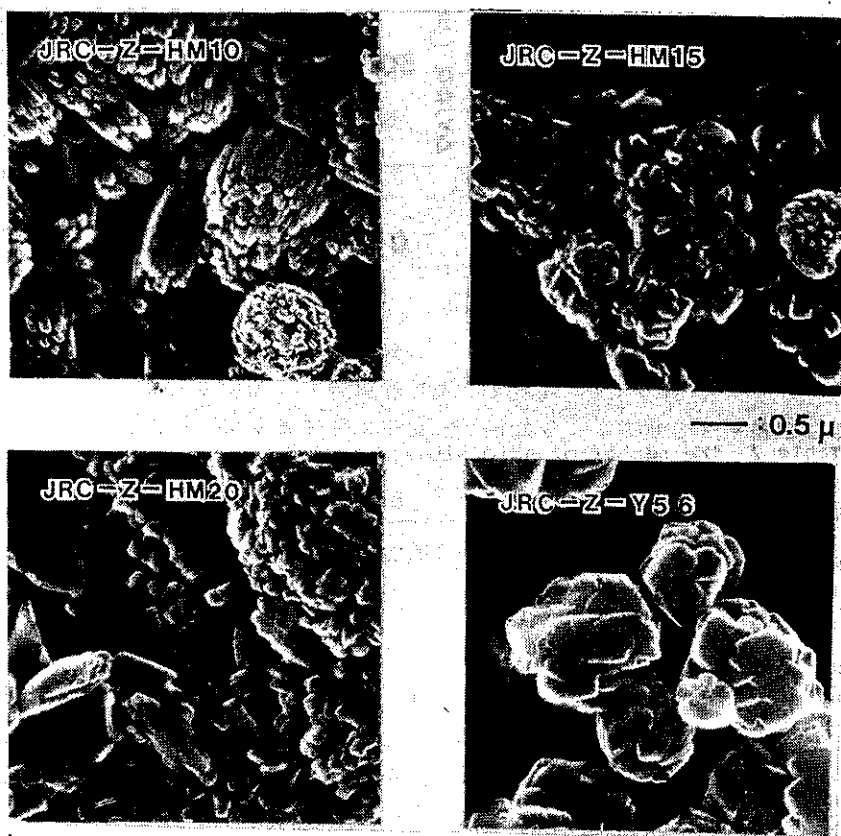


Figure 2 Scanning-Electron Micrograph

Table 1 External Surface Area

Sample	Surface area (m ² /g)	External surface area(m ² /g)	
		filled-pore	geometric
JRC-Z-Y4.8	636	6.9	6.7-8.4
JRC-Z-Y5.6	628	7.2	6.7-8.4
JRC-Z-M10	267	8.9	
JRC-Z-M15	292	11.0	
JRC-Z-M20	266	13.0	
JRC-Z-HY4.8	646	17.0	
JRC-Z-HY5.6	634	10.6	
JRC-Z-HM10	187	9.8	
JRC-Z-HM15	309	13.5	
JRC-Z-HM20	299	15.2	15.0-16.9

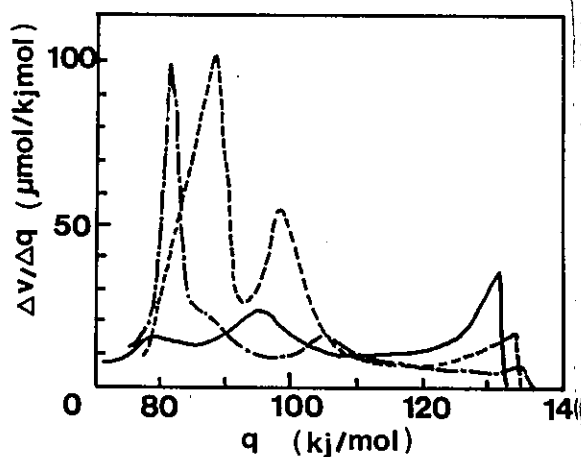
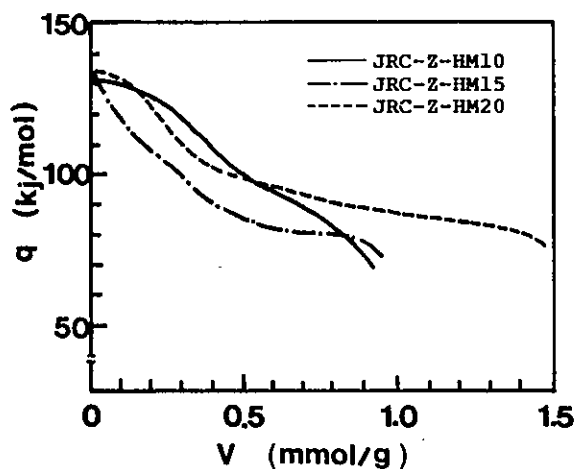


Figure 3 Heat of adsorption of ammonia

Figure 4 Acid strength distribution

Table 2 The number of Acid sites(>85 Kj/mol)

Sample No	6	7	8	9	10
The number of Acid sites (mmol/g)	0.62	1.13	0.75	0.51	1.13

参考文献

1. 山田, 岡田, 古田, 第4回参照触媒討論会資料 (1982)

6. 外表面積、TPDの測定

(名大工) 丹羽 幹

A. 外表面積測定

十分に湿った状態のゼオライト(Fully-hydrated Zeolite)を用い、BET法により外表面積を求める。

測定方法

1. サンプルを少なくとも一昼夜塩化アンモニア飽和水溶液を入れたデシケーター中に放置して、十分に湿った状態とする。
2. 流通式のBET法(一点法)で窒素の吸着量を測定する。この場合、サンプルの前処理はしない。
3. 窒素の吸着は液体窒素温度でおこない、脱離はドライアイス温度で行なう。脱離量から、吸着量を測定する。

結果

サンプル	外表面積 ($m^2 g^{-1}$)	サンプル	外表面積 ($m^2 g^{-1}$)
		HY-4.8	10.0
		HY-5.6	6.8
M-10	7.7	HM-10	7.8
M-15	12.6	HM-15	16.5
M-20	17.1	HM-20	23.8

B. アンモニアの昇温脱離法による酸性質の測定

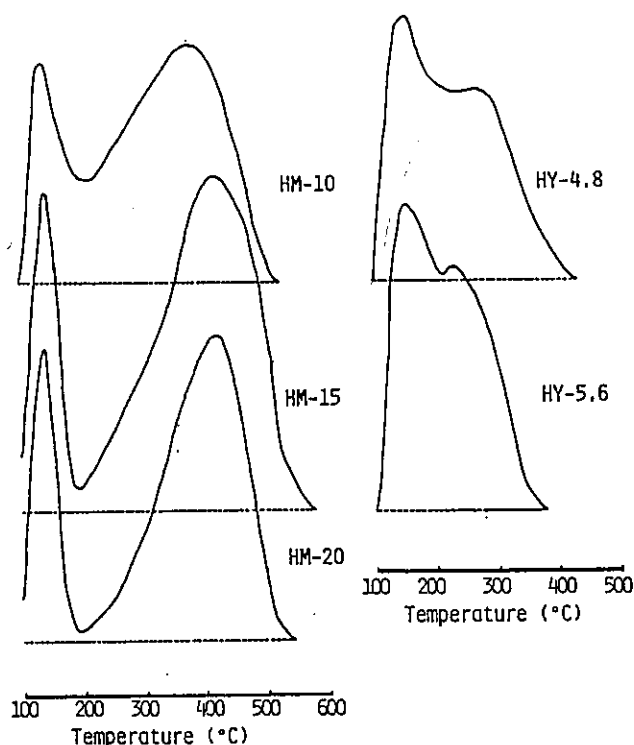
測定方法

1. サンプルを773K、1時間脱気処理する。
2. アンモニアを373Kで吸着平衡に至らせる。この時の、平衡圧を100 Torr以上とする。
3. 気相のアンモニアを脱気した後、ヘリウムのキャリアーガスに切り変える。
4. 373Kから2.5K/minの速度で昇温する。
5. 脱離ピークの大きさから酸量を、ピークの温度から強度を測定する。

結果

サンプル	酸量 (mmol/g) ピーク温度 (K)		合計
	lピーク	hピーク	
HM-10	0.36 (415)	1.07 (668)	1.44
HM-15	0.42 (412)	1.40 (697)	1.82
HM-20	0.35 (413)	1.08 (698)	1.43
HY-4.8	0.49 (428)	0.63 (561)	1.12
HY-5.6	0.58 (431)	0.47 (508)	1.05

脱離スペクトル



以上の結果次の様な結論を得た。

1. 脱離スペクトルは低温 (l) と高温 (h) の二つのピークからなる。
2. h-ピークからモルデナイトのほうが Y 型ゼオライトよりも強い酸を持つことがわかる。
3. モルデナイトの中では、シリカ-アルミナ比の大きいほうが強酸側に強度分布を持っている。
4. 酸量とモルデナイトのシリカ-アルミナ比には系統性が見られず、HM-15 が大きな値を示すことがわかる。なお、Al の含有量をモルデナイトについて計算したところ、HM-10、15、20 で各々、2.42, 1.77, 1.40 (mmol/g) となった。15 と 20 はほぼ一致したのに対し、10 では約 60% が酸量を示したことになる。
5. M-10 をイオン交換して H 型としたサンプルの結果を参考として示すと、
0.34 (415)、1.17 (683)、1.51
であった。ほぼ一致しているといえよう。
6. Y 型ゼオライトでは、HY-4.8 のほうが HY-5.6 よりも強い酸を、しかも多く、持っている。後者のイオン交換率が低いことと関係があるように思われる。
7. 別のゼオライトを使って行なった我々の研究結果 (C.V.Hidalgo et al. J.Catal., 85, 362 (1984)) とこの結果はほぼ一致している。つまり、製造者やバッチなどによる差は顕著でなく、ゼオライト種による差が大きいと言えることができる。

ピリジン脱着量は吸着量に比べ低い値を示し、その回収率は約70~90%であった。

HMの方がHYより回収率が約10%低かった。TPD測定後の使用済触媒中にはC, H, N元素の存在が確認され、その量はHMの方がHYより約10倍多かった。

3 測定条件の検討

触媒 25 mg を用い、ピリジン吸着温度、前処理条件、キャリアー流速および昇温速度について標準条件に従って検討した結果を述べる。

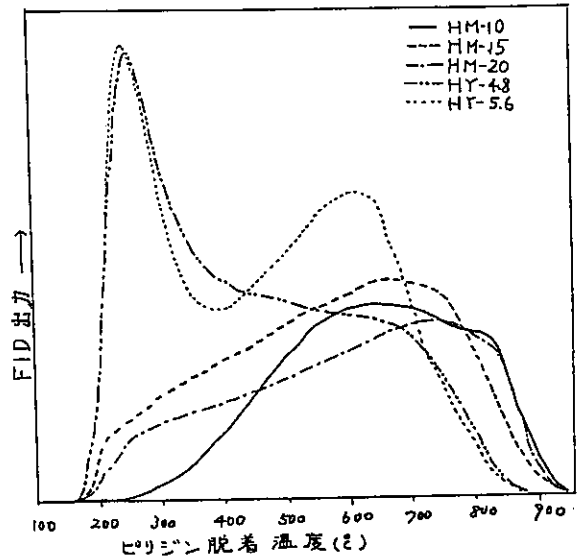


図-1 H型ゼオライト触媒(触媒量:25mg)のTPDクロマトグラム

(1) ピリジン吸着温度

前処理後、ピリジン吸着温度を変化させた時の測定結果を表-2に示す。

ピリジン吸着温度が高くなりにしたがい、吸着量、脱着量とも減少するが、400°C以上で脱離するピリジン量はほぼ一定であることがわかった。

表-2 ピリジン吸着温度の影響

触媒名	Py 吸着温度 (°C)	Py 量 (mg-cat) × 10 ²		400°C以上の脱着量*
		吸着量	脱着量	
JRC-2-	50	16.22	16.65	5.79
	110	15.07	14.42	6.12
HY-5.6	150	12.40	10.74	6.56
	200	11.13	7.63	6.06

* (mg/mg-cat) × 10²

(2) 前処理温度

前処理温度を300~600°Cで変化させた時の、ピリジン吸、脱着量の変化を触媒HM-10, HY 5.6を用いて調べた。その結果、この温度範囲では、ピリジンの吸、脱着量はほぼ一定であった。

(3) キャリヤー流速

キャリアー流速を20~50 ml/min. で変化させた時のピリジン吸、脱着量の変化を図-2に示す。なお前処理も同一流速で行った。流速が大きくなりにしたがい吸着量は減少する傾向を示したが、HMはHYよりその傾向は小さい。

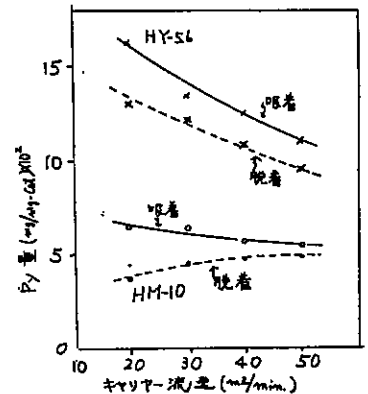


図-2 キャリヤー流速とピリジン吸、脱着量の関係

また、脱着量はHMでは増加し、HYは減少する傾向を示した。

(4) 昇温速度の影響

昇温速度を15, 30, 45 $^{\circ}$ /min. と変化させた時のトリジン脱着量の変化を調べた。
その結果、トリジンの脱着量は昇温速度に関係なくほぼ一定であった。

次に、TPDクロマトグラムより脱着の活性化エネルギー E_d を次式より求めた。

$$2 \log T_M - \log \beta = E_d / 2.303 R T_M + \log (E_d / A R)$$

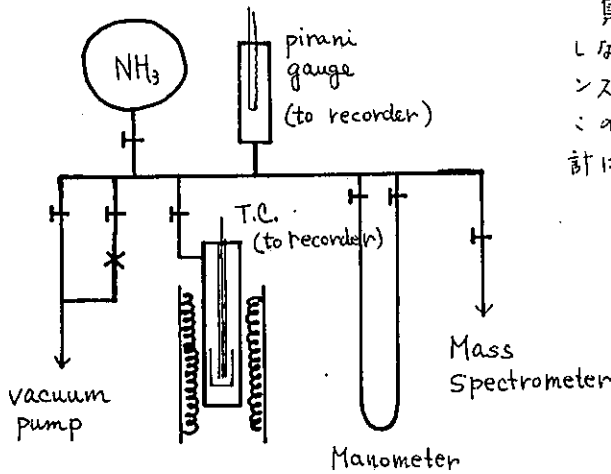
但し、 T_M はピークMAX. 温度($^{\circ}$ K), β は昇温速度($^{\circ}$ C/min.), A は頻度因子
 R は気体定数

その結果、HM-10で78 Kcal/mole. HM-15で84 Kcal/mole. HY-4.8で36 Kcal/mole
(低温側), 82 Kcal/mole (高温側)の値が得られた。

8. アンモニアの吸着および昇温脱離

(東工大・工) K. MAHOS ○新山浩雄

実験装置： 閉鎖系ガラス製昇温脱離装置。概略を図1に示した。



真空ポンプにより適当な抵抗を経て排気しながら試料部を加熱。脱離と排気のバランスより生ずるTPD曲線を得るもの。この際適宜サンプリングしながら質量分析計にて脱離物を測定する。

図1. 実験装置.

測定法.

試料重量測定 → 前処理 → NH₃ 吸着量測定 → 室温排気

0.40g (wet basis)	450°C	21°C	1h
(NH ₄ Cl飽和木)	1h	平衡圧測定	
(デシケータ中に保持)	真空排気	(0.5時間後)	

→ TPD測定

10°C/min
最高温度 600°C

結果。 吸着量, TPDのよとを表Iに示す。5つの触媒のTPD曲線を図1~5に示した。なおローケの和訂量は目安程度に考えていたにすぎない。

Table 1. Amounts of ammonia adsorbed on ion-exchange zeolites and temperatures at which TPD peak maxima appear.

Expt. N [*]	Catalyst Code	Equilibrium Pressure, mmHg	Amt. of adsorbed Ammonia, moles	Acidity moles NH ₃ /g cat.	Peak Max. Temp. (°C)	
					1st	2nd
1	JRC-Z-HY4,8	70.0	0.00287	0.00719	109	304 ^s
2	JRC-Z-HY5,6	50.0	0.00313	0.00785	114	260 ^s
3	JRC-Z-HM10	48.5	0.00256	0.00642	122	444
4	JRC-Z-HM15	58.5	0.00218	0.00546	140	494
5	JRC-Z-HM20	81.0	0.00198	0.00496	132	492

s-shoulder

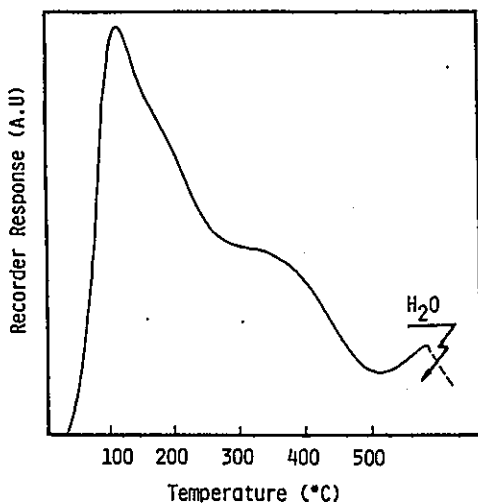


FIG. 2. TPD chromatogram of ammonia on JRC-Z-HY 4,8. Catalyst weight, 0,40025g.

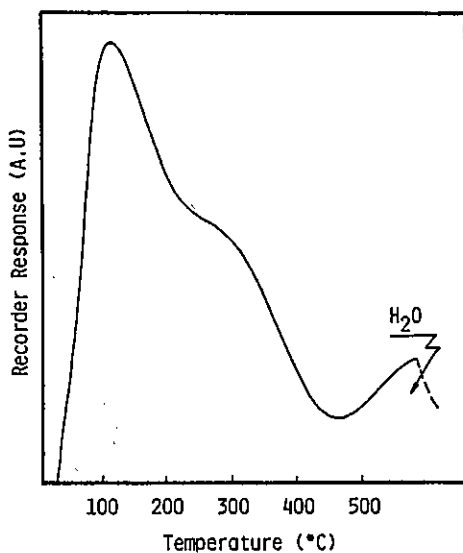


FIG. 3. TPD chromatogram of ammonia on JRC-Z-HY 5,6. Catalyst weight, 0,3991g.

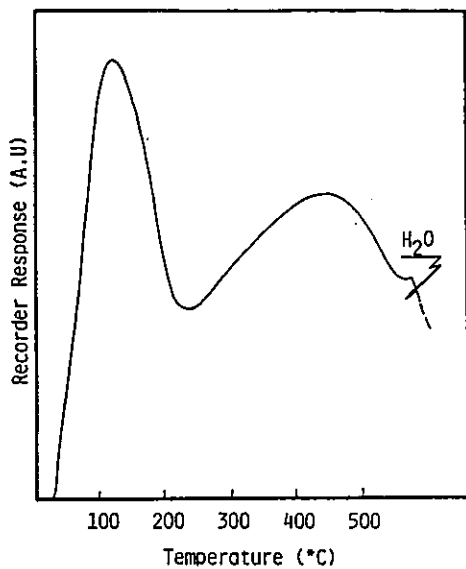


FIG. 4. TPD chromatogram of ammonia on JRC-Z-HM 10, Catalyst weight, 0.39875g.

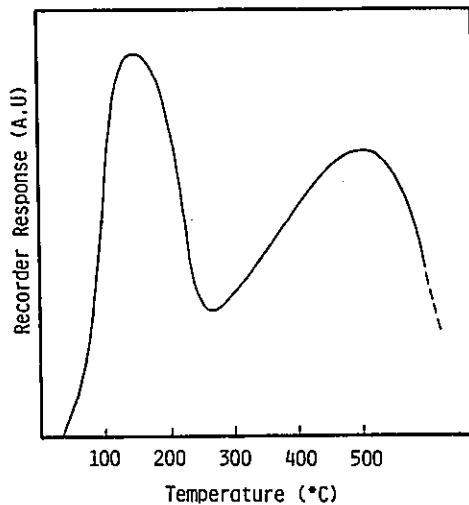


FIG. 5. TPD chromatogram of ammonia on JRC-Z-HM 15, Catalyst weight, 0.40005g.

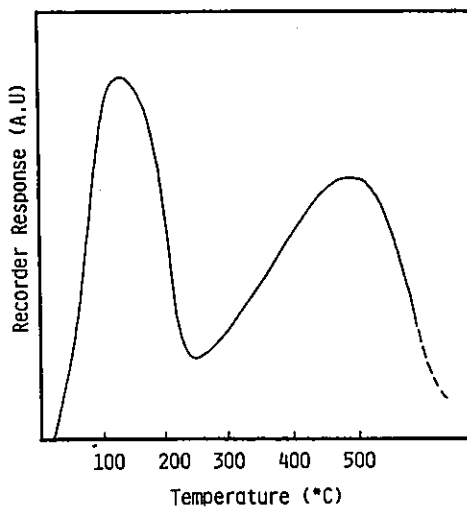


FIG. 6. TPD chromatogram of ammonia on JRC-Z-HM 20, Catalyst weight, 0.39945g.

9. ゼオライト触媒のクラッキング活性及びTPD試験

今井 哲也 , 飯田 耕三 (三菱重工業, 広島研究所)

1. 対象試料 JRC-Z-HM-10, 15, 20
JRC-Z-HY-5.6

2. 測定方法

- (1) パルスリアクターを用いたn-ペンタンのクラッキング活性評価

触媒量: 50mg, 原料: n-ペンタン 1 μ l, He気流 (30ml/min) で評価

- (2) ビリジン吸着によるTPD試験 (Ar気流 50ml/min中)

触媒充填 -- 触媒10mgを石英反応器に充填

↓

エージング、冷却 -- 450 $^{\circ}$ Cで30分保持した後、150 $^{\circ}$ Cまで冷却 (30分)

↓

ビリジンパルス -- 150 $^{\circ}$ Cでビリジン0.5 μ lを20分間隔で4回 (HYの場合
30分間隔で5回) パルス (FIDで検出)

↓

昇温操作 -- 150 $^{\circ}$ Cから800 $^{\circ}$ Cまで30 $^{\circ}$ C/minで昇温

3. 結果及び考察

反応温度300 ~ 500 $^{\circ}$ Cでn-ペンタンのクラッキング活性を評価した結果を図1に、TPD試験の結果を図2にまとめた。これらより以下のことが明らかになった。

- (1) HMにおいてはSiO₂/Al₂O₃比の高いHM-15, 20の場合、クラッキング活性が高いが、HM-10では活性が低い。またHYはクラッキング活性が低い。
- (2) ビリジン吸着量はAl原子数の多いHYがもっとも多いが、HMにおいてはAl原子数との相関がみられない。また高温側でのビリジン脱離量は、HYよりHMの方が多くHMの方が強酸点の多いことが伺える。
- (3) n-ペンタンのクラッキング活性とTPDパターンとの相関については、高温側でのビリジン脱離量の多いHM-15, 20がクラッキング活性が高いという傾向にあり、強酸点がクラッキング活性と相関のあることが示唆された。

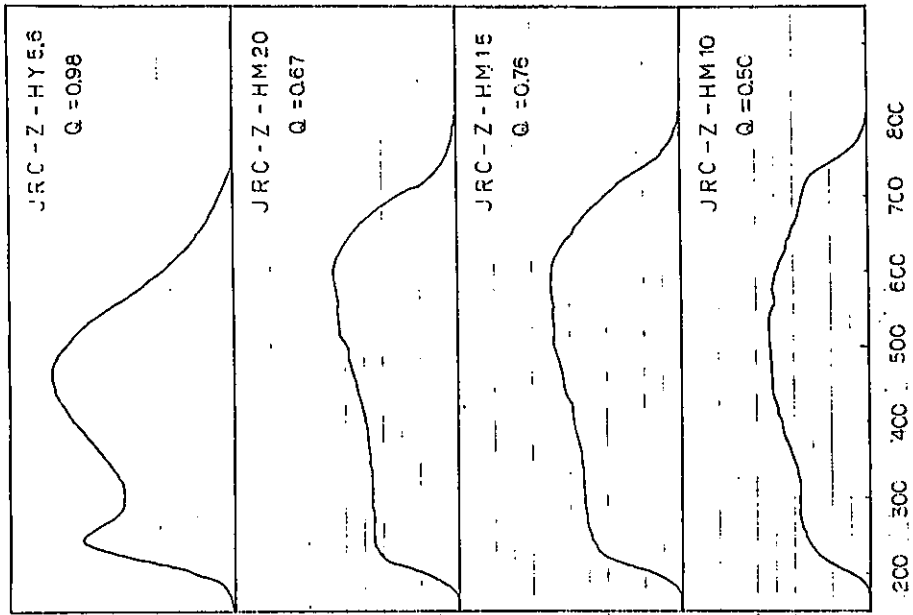


図2 ポリジン吸着によるTPDプロットグラフ
Q: ポリジン吸着量 (mmol/g)

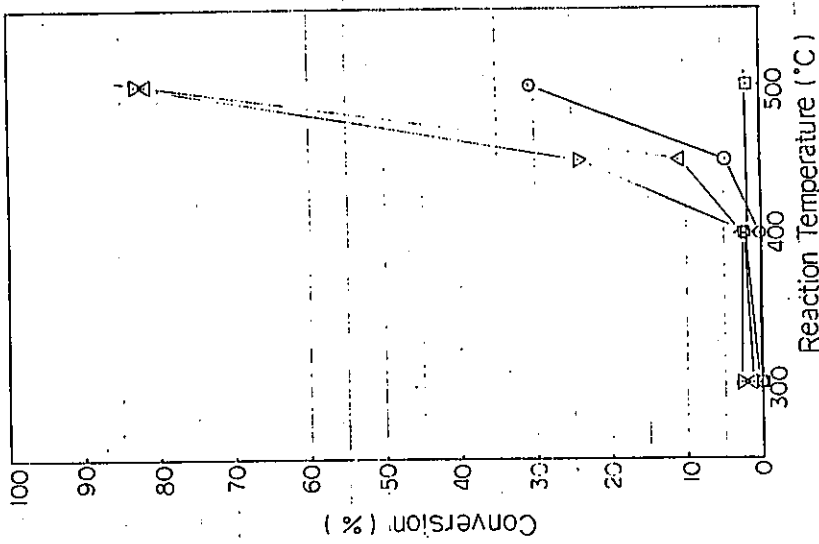


図1 4種異なるJRC-Zを用いた中心タンク型反応器の挙動

○ JRC-Z-HM 10
△ JRC-Z-HM 15
▽ JRC-Z-HM 20
□ JRC-Z-HY 5.6

10.

表面酸性度の測定とSEMによる表面観察

(水澤化学工業物中条工場) ○ 阿部 深, 小川政英

1. 序

従来から、筆者らは代表的固体酸物質である無定形アルミノシリケートを取扱ってきたが、最近その延長としてゼオライトに興味を持っている。

そこで、今回各種ゼオライトの物性測定の一環として表面酸性度の測定を行った。又、ゼオライト結晶の表面をSEMで観察した。

2. 実験方法

表面酸性度の測定は、n-Butyl Amine 滴定法で行なった。詳しくは、「松崎ら、触媒 11, 210~216 (1969)」に準じて行なった。各試料は150℃で3時間乾燥後測定に供した。

SEMは、日立製作所製S-570型を使用した。

3. 実験結果

表面酸性度の測定結果を表-1, 図-1-2に示す。

表-1. ゼオライトの固体酸

Sample	果 積 酸 量 (mmol/g)				
	$H_0 \leq -5.6$	$H_0 \leq -3.0$	$H_0 \leq +1.5$	$H_0 \leq +3.3$	$H_0 \leq +4.8$
№ 1 (JRC-Z-Y48)	0	0	0	0.026	0.683
№ 2 (JRC-Z-Y56)	0	0	0	0	0.431
№ 3 (JRC-Z-M10)	0	0	0	0.020	0.175
№ 4 (JRC-Z-M15)	0	0	0	0.013	0.170
№ 5 (JRC-Z-M20)	0	0	0	0	0.164
№ 6 (JRC-Z-HY48)	0.355	1.415	1.560	1.996	変色せず測定不能
№ 7 (JRC-Z-HY56)	0.185	0.909	0.891	1.456	2.442
№ 8 (JRC-Z-HM10)	0.093	0.380	0.458	0.552	0.801
№ 9 (JRC-Z-HM15)	0.027	0.301	0.328	0.485	0.729
№ 10 (JRC-Z-HM20)	0.004	0.126	0.148	0.361	0.696

各ゼオライトのNa型は、ほとんど酸点を持たないが、それでも弱い酸点で差が認められる。

あべ きよし おがわ まさひで

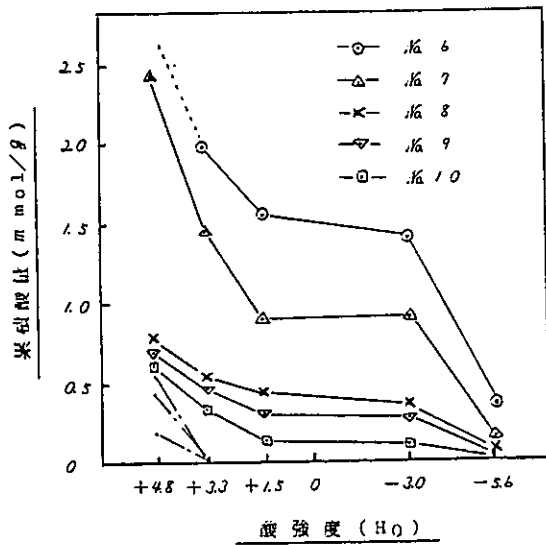


図-1 ゼオライトの固体酸

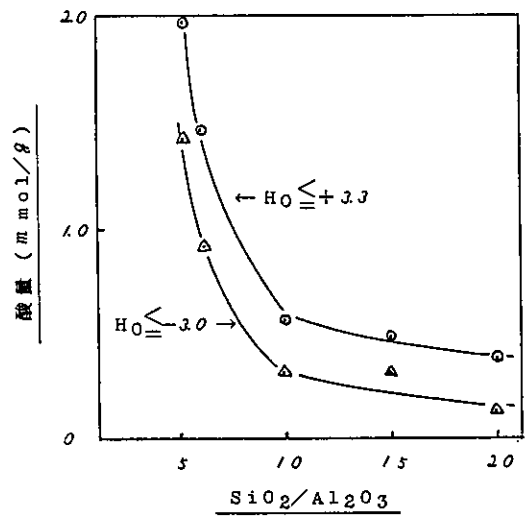
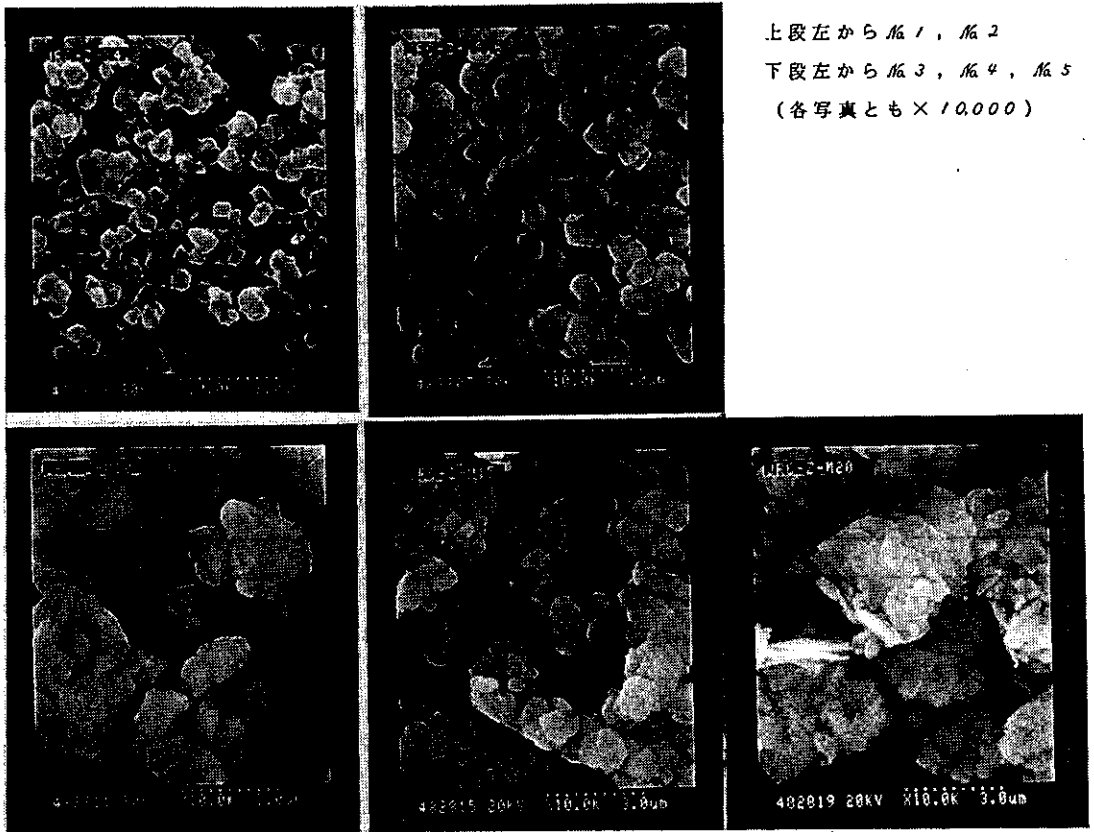


図-2 SiO₂/Al₂O₃比と酸量

SEMの写真の1例を以下に示す。



上段左から No. 1, No. 2
 下段左から No. 3, No. 4, No. 5
 (各写真とも×10,000)

11. ゼオライトのX線光電子スペクトル

(阪大基礎工) 岡本康昭

ゼオライトの吸着能, 触媒作用および安定性はそのSi/Al比, 交換イオン種, 構造に大きく依存する。ゼオライトの“表面組成”とそれらの性質との間には重要な関係があると推定される。X線光電子分光法(XPS)の結果より Tempere等(1,2)及びDefosse等(3)はゼオライト表面でアルミニウム濃度が減少していると報告している。一方、FinsterとLorenz(4)は内部組成と表面組成は変わらないという結果を得ている。本報告ではいくつかのNa型ゼオライト, H型ゼオライト, シリカ-アルミナに関してXPSスペクトルの測定を行ない、表面組成およびSi, Al, Oの結合エネルギーの組成依存性を検討した。

実験

本研究で用いた試料を表に示す。NaY(SK-40)及び13Xはそれぞれ日化精工, ガスフ口工業より得たが他は全て触媒学会の参照触媒である。XPSの測定は日立X線光電子分光器507を用いて行った。炭起源としてAlK α 線を用い(9kV, 50mA)た。試料はサンプル台の両面テープを用いて粉末のまま保持した。試料の帯電を補正するため”よこ

Table XPS Parameters

	Al/Si atomic ratio	Si2s/Al2p	Binding Energy (eV)				
			Al2p	Si2s	O1s	N1s	NaKLL
13X	0.81	2.27	74.1	153.0	531.1		497.7
NaY	0.43	5.37	74.2	153.6	531.8		498.1
JRC-Z-Y4.8	0.42	4.29	74.2	153.6	531.8		497.9
JRC-Z-Y5.6	0.36	4.54	74.2	153.6	532.0		498.1
JRC-Z-M10	0.20	8.11	74.1	153.6	532.0		498.2
JRC-Z-M15	0.13	12.0	74.1	154.0	532.3		498.4
JRC-Z-M20	0.10	18.6	74.1	154.0	532.3		498.1
JRC-Z-HY4.8	0.38	2.32	74.9	153.9	532.3		
JRC-Z-HY5.6	0.36	7.77	74.6	154.1	532.6	402.3	498.1
JRC-Z-HM10	0.20	9.31	74.0	153.8	532.2	402.7	
JRC-Z-HY15	0.13	15.0	74.1	154.0	532.5	402.7	
JRC-Z-HM20	0.10	19.8	74.2	154.2	532.8	402.7	
JRC-SIO-1	0.0			154.0	532.5		497.8
JRC-ALO-4		0.0	74.0		530.9		
JRC-SAH-1	0.47	1.38	74.2	153.5	531.8		
JRC-SAL-2	0.19	9.52	74.4	153.8	532.2		

おがもとやあき

れ"によるCIS準位(285.0 eV)を基準として結合エネルギー(BE)を計算した。ベースラインを直線と仮定して計算した面積強度とスペクトル強度とした。帯電の時間変化、表面のよごれに伴うBEおよびスペクトル強度変化と修正するためCIS, Si2S準位を適当に何度も測定した。Al2p, Si2S, O1sのBEの再現性は±0.1 eV以内であり、Si2S/Al2p強度比の再現性は通常±5%以内であった。

結果および考察

表1 XPSのデータをまとめて示す。Al2SはSi2Sスペクトルのエネルギーロススペクトルと重なりベースラインの評価が困難であり、Si2pはAl KLLオーシエピークと重なる。よって本報告ではAl2pとSi2Sを以下で解析に用いた。

まず表面組成とバルク組成の関係を検討する。図1はバルク組成Si/AlとSi2S/Al2p強度比の関係を示した。XPSの強度Iは

$$I = \sigma \cdot \lambda \cdot n$$

と書くことができる。ここで σ は光イオン化断面積、 λ は光電子の平均自由行程、 n は問題にして居る原子の濃度、 σ はX線強度、 σ は光子数に依存する定数である。ただし、 n 以外は光電子の運動エネルギーの関数である。運動エネルギー E の近い準位の強度比は

$$I_1/I_2 = (\sigma_1/\sigma_2) \cdot (\lambda_1/\lambda_2) \cdot (n_1/n_2)$$

となる。バルク組成Si/Alから予想されるSi2S/Al2p強度比を上式に基づき計算した。 σ としてScofield(5)による計算値($\sigma_{Al2p} = 0.537$, $\sigma_{Si2S} = 0.955$)を用い $I \propto \sqrt{E}$ と仮定した。このようにして計算された理論直線を図1に示した。図1の結果より明らかにNa型ゼオライトの値はほぼ直線上にあり表面組成とバルク組成が等しいことを示している。

NaYでは多少表面Si濃度が高く(脱アルミニウム)、Al/Si原子比は0.32と計算される。更に顕著な事K型ゼオライトはHY 4.8を除き脱アルミニウム化がかなり進行している。イオン交換中にアルミニウムが溶出したものと考えられる。HY 4.8に関しては熱処理中あるいはイオン交換中に表面層の構造破壊が起こったものと推定される。シカ・アルミナについてはAlの多いSAH-1でAlが表面に濃縮されていることが明らかとなった。

Al2p, Si2S, O1sのBEの組成(Al/Si)依存性を図2~4に示す。Al2pのBEは組成にはほとんど依存しないがSi2SとO1sのBEはAlの増加に伴って減少する。Al量の増加に伴ってO1sはAl₂O₃のO1sに近づき、O1sとSi2Sはほとんど

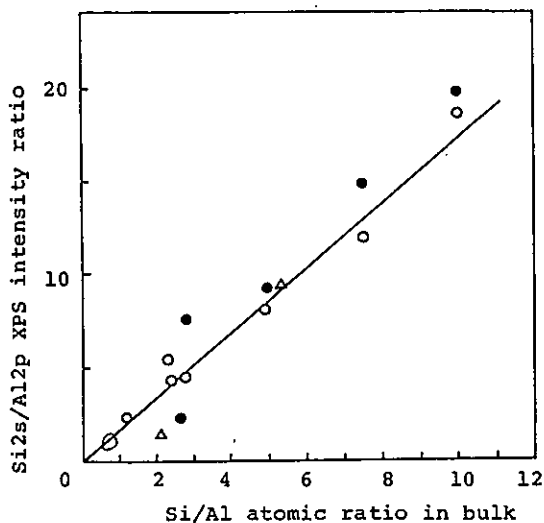


図1. Si/Al原子比とSi2S/Al2p XPS強度比の関係。○; Na型ゼオライト, ●; H型ゼオライト, △; SiO₂-Al₂O₃。直線はバルク組成から推定される強度比を示す。

±1eVの再現性

$$\Delta E_b = kq_A + \sum q_B/r_{AB} + C$$

energy
Madelung energy

同じ依存性を持ち、Si2S-O1Sのエネルギー差はほとんど組成に依存しない。以上の結果は 1) Al量の増加に伴ないO²⁻の塩基強度が増大する(O1SのBEが減少する) のか 2) Madelung Energyの変化によるものが明確ではないが吸着能や限域能との関連は興味深い。

H型ゼオライトはNa型と異なりAl/Si比のみでは相関が得られない。これは表面の脱アルミニウムに伴う構造破壊によるものと推定される。

文献 1) J. F. Tempere et al., Chem. Phys. Lett., 33, 95 (1975). 2) idem, ACS Symp. Ser. 40, 76 (1977). 3) Defosse, C., et al. ibid., 40, 86 (1977). 4) J. Finster, P. Lorenz, Chem. Phys. Lett., 50, 223 (1977). 5) J. H. Scofield, J. Electron Spect., 8, 129 (1976).

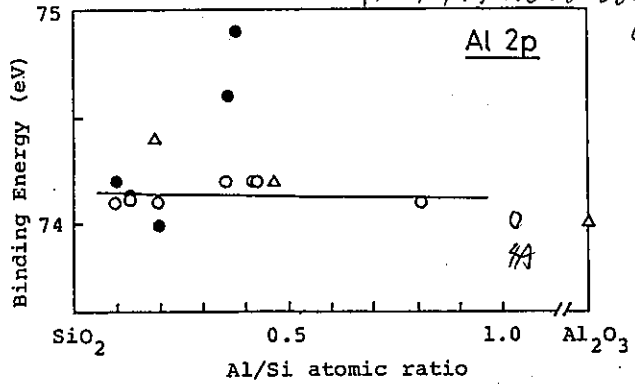


図2. Al 2p 結合エネルギーの組成依存性。○, ●, △については図1の説明参照。

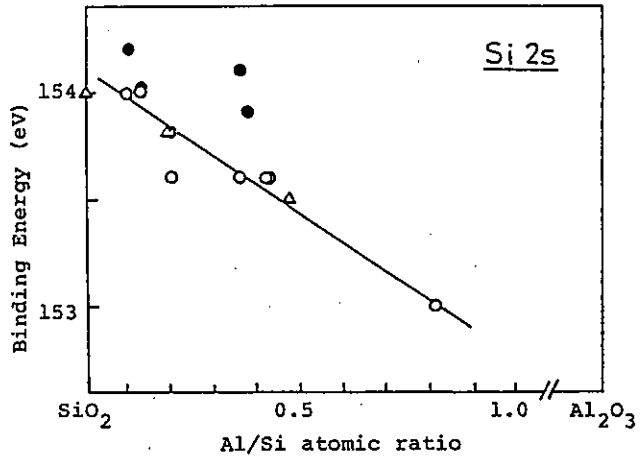


図3. Si 2s 結合エネルギーの組成依存性。○, ●, △については図1の説明参照。

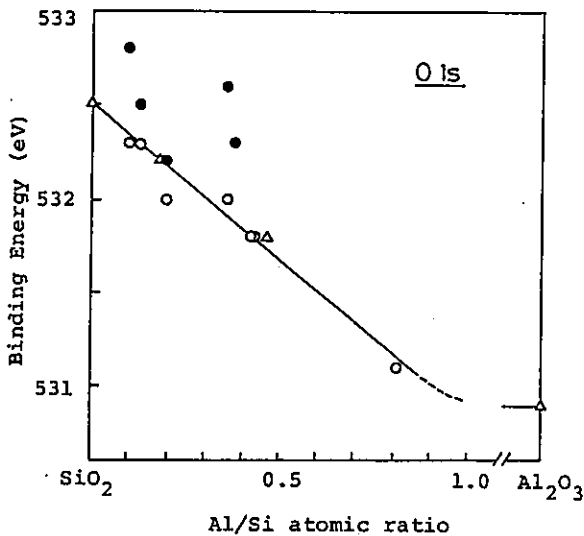


図4. O 1s 結合エネルギーの組成依存性。○, ●, △については図1の説明参照。

12. ホウジャサイトおよびモルデナイト型ゼオライトの固体高分解能 ^{29}Si NMR スペクトル

化学技術研究所 鈴木邦夫、林 繁信、清住嘉道、新 重光、早水紀久子、山本 修

1、従来の固体NMRスペクトルは線幅が数kHz～数十kHzと液体のスペクトルに比べて著しく広く、微細構造に基づいた議論はできなかつた。しかし、最近のサンプルの高速回転技術の進歩に伴いマジック角回転法(MAS法)NMRが比較的簡単にできるようになった。このため固体においても高分解能NMRスペクトルが観測できるようになり、化学シフトに関する情報を得ることが可能となった。固体高分解能 ^{29}Si NMRはゼオライトの構造研究に関する非常に有力な手段となっている¹⁾。すなわち、 ^{29}Si 核の化学シフト値がO原子を介して配位しているAl原子の数によって変化することを利用してゼオライトの微細構造に関する情報が得られている。そこで本報告では触媒学会提供の参照ゼオライトについてMAS ^{29}Si NMR法によるキャラクタリゼーションを行なったのでその結果について述べる。

2、測定に用いたゼオライトは触媒学会提供の参照触媒で特に前処理は行なわなかつた。固体高分解能 ^{29}Si NMR測定は日本電子のFX-200により、39.6MHzで室温にておこなつた。試料はデルリン製のローターに充填し、約4kHzでマジック角(54.7°)回転をさせた。通常の単一パルス法を用いて10秒のパルス間隔でFree Induction Decay(FID)シグナルを2～3h積算したのち、フーリエ変換してスペクトルを得た。またFIDシグナルを取り込む間は、 ^1H の共鳴周波数に相当するラジオ波を照射して ^1H 核のデカップリングを行なった。試料中には内部標準としてシリコンゴム(テトラメチルシラン(TMS)基準で-22.0ppmとした。)を加えた。

3、Si/Al₂比の異なるNaおよびH型ゼオライトの ^{29}Si NMRスペクトルを構造別にFig. 1および2に示した。またガウス型の線形を仮定して波形分離を行なった場合の共鳴線の位置、相対強度およびSi/Al₂比をTable 1にまとめた。ガウス型の線形を仮定することによりスペクトルをよく再現できた。

NMR法によるSi/Al₂比はLoewenstein則を仮定することにより次式より求めることができる。

$$\left[\frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right]_{\text{NMR}} = \left\langle \frac{\sum_{N=0}^4 I[\text{Si}(N)]}{\sum_{N=0}^4 (N * I[\text{Si}(N)] / 4)} \right\rangle * 2$$

ここでI[Si(N)]はN個の(OAl)と(4-N)個の(OSi)に配位されたSi原子に由来する共鳴線の強度である。

ホウジャサイト型(Y型)ゼオライトの高分解能 ^{29}Si NMRスペクトルをFig. 1に示したが、JRC HY-4.8は3本、それ以外は4本の共鳴線が観測された。Lippmaaらの結果およびホウジャサイト型ゼオライトには結晶学的にTサイト(ゼオライトを構成するTO₄四面体の中心原子でSiあるいはAlが占めるサイト)は一種類しか存在しないことを考慮すると、Table 1に示したように-89, -95, -100および-105ppm付近の共鳴線はそれぞれSi(3), Si(2), Si(1), Si(0)に帰属される。各ピークの強度から(1)式を用いてSi/Al₂比を計算するとY-4.8, Y-5.6, HY-5.6の3種類のゼオライトにおいては、触媒学会より示された化学分析値とほぼ一致した結果が得られたが、HY-4.8においては大きく違いが見られた。HY-4.8についてX線回折を行なったがゼオライト構造は壊れておらず原因は別のところにあることが分かった。この原因としてはNa型をH型にイオン交換する過程におけるゼオライト骨格が

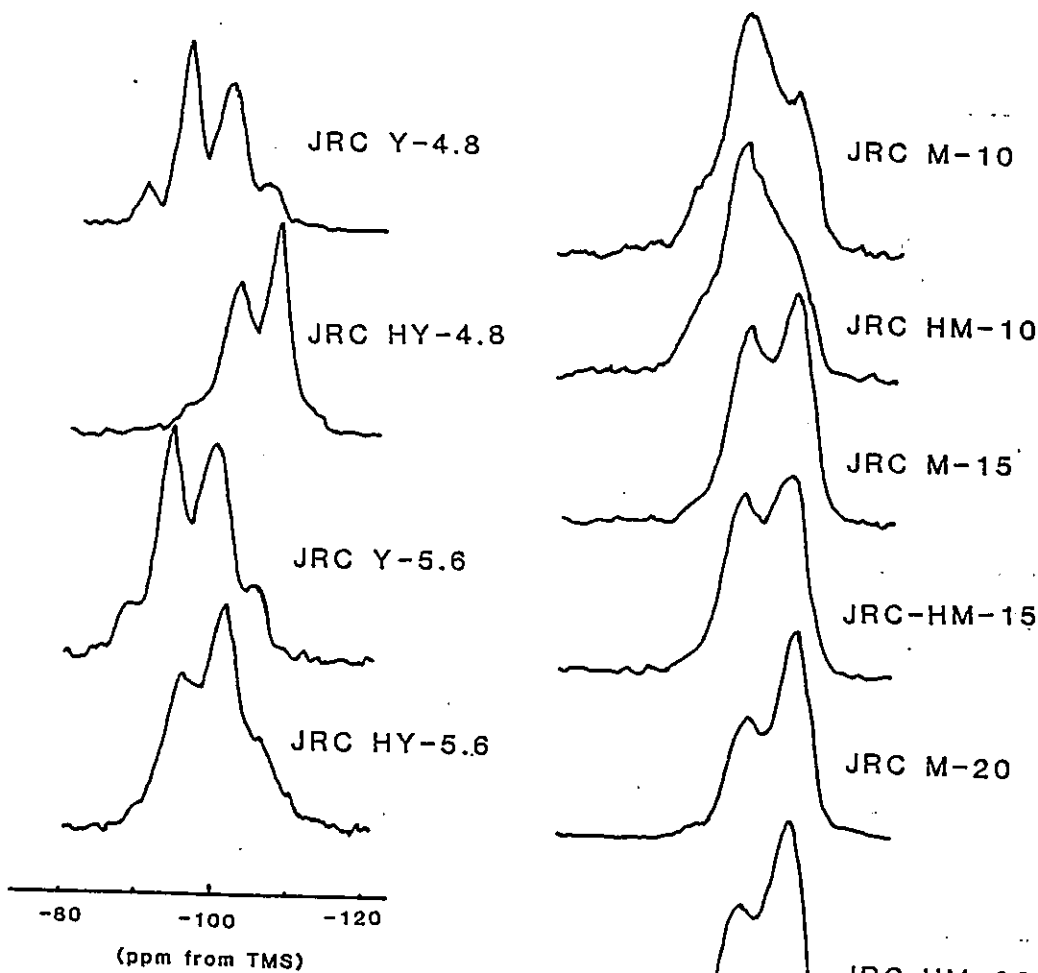


Fig. 1. ^{29}Si MAS NMR spectra obtained at 39.6 MHz for faujasite-type zeolites.

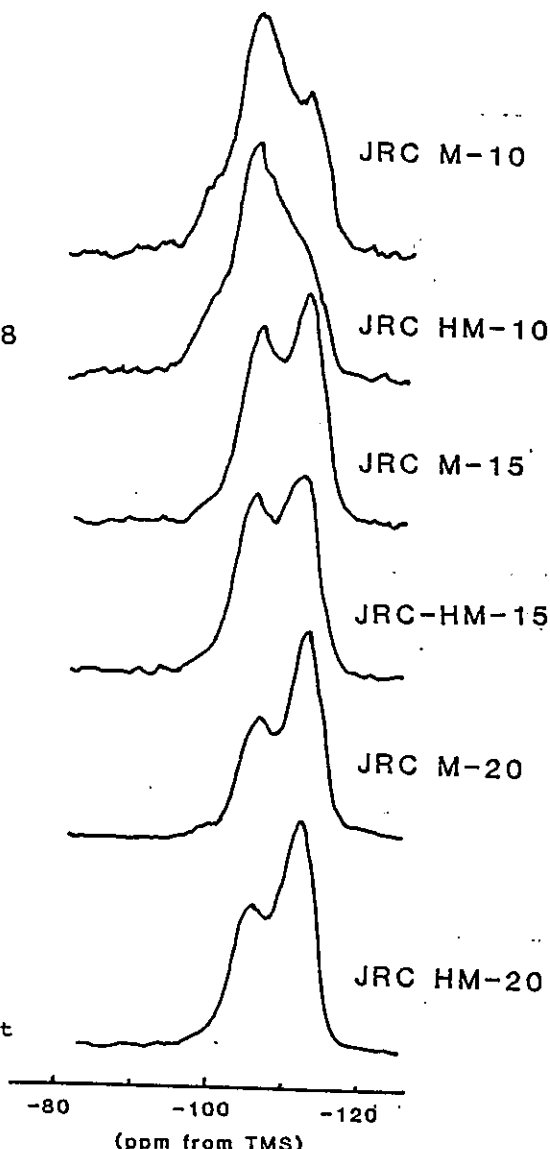


Fig. 2. ^{29}Si MAS NMR spectra obtained at 39.6 MHz for mordenite-type zeolites.

らの脱アルミニウムが考えられる。即ち骨格の Si/Al_2 比はNMRから得られたような高い値となるが、化学分析では遊離したAlを含めた平均組成が観測されるためイオン交換前とほぼ同じ値を示す。このことは固体高分解能 ^{27}Al NMRスペクトルの測定をすれば明らかになると考えられる。

骨格の Si/Al_2 比の低い試料ほど同じSi(N)ピークでも低磁場側にシフトする傾向がみられたが、これは最近接よりさらに遠くにあるAlの影響と考えられる。

Figure 2にモルデナイト型ゼオライトの ^{29}Si NMRスペクトルを示した。モルデナイト型ゼオライトではいずれの試料においても3本の共鳴線が観測された。モルデナイトには結晶学的に非等価なTサイトが4種類あるが、その非等価性による化学シフトの差は2.8 ppm以内であり、本研究では線幅のなかに

Table 1. ^{29}Si NMR Data for a series of faujasite-type and mordenite-type zeolites

Sample	Si/Al_2		^{29}Si NMR chemical shifts** (Relative Intensities(%))					
	chemical analysis	NMR	N*	4	3	2	1	0
JRC Y-4.8	4.8	5.6	-	-	-88.7(6.7)	-93.9(38.0)	-99.4(46.6)	-104.9(8.7)
JRC HY-4.8	5.2	11.8	-	-	-	-96.0(10.6)	-101.7(46.8)	-106.9(42.6)
JRC Y-5.6	5.6	6.0	-	-	-88.9(4.4)	-93.8(33.9)	-99.6(51.8)	-105.5(9.9)
JRC HY-5.6	5.6	6.8	-	-	-89.8(1.2)	-95.6(38.7)	-100.8(37.4)	-105.7(3.6)
JRC M-10	9.8	9.9	-	-	-	-98.2(5.1)	-105.3(71.0)	-112.2(23.9)
JRC HM-10	9.9	11.9	-	-	-	-98.3(9.6)	-104.0(48.1)	-109.9(42.3)
JRC M-15	15.0	13.9	-	-	-	-98.7(1.8)	-105.9(54.0)	-112.3(44.2)
JRC HM-15	14.9	14.4	-	-	-	-98.3(3.1)	-105.4(49.2)	-111.7(47.7)
JRC M-20	20.1	17.2	-	-	-	-98.6(2.2)	-105.8(42.0)	-112.4(55.8)
JRC HM-20	19.9	17.0	-	-	-	-98.8(2.2)	-105.7(42.5)	-112.1(55.3)

* N corresponds to the number of Al neighbors.

** Chemical shifts referred to TMS

隠れてしまい異なったピークとして現われていない。従って-98,-105および-112 ppm付近の共鳴線はそれぞれSi(2), Si(1), Si(0) に帰属される。これらのシフト値はホウジャサイトの対応する共鳴線に比べて高磁場側にシフトしているが、これは前述した Si/Al_2 比の違いおよび結晶構造の違いによるものと考えられる。M-10ではイオン交換することによりNMRスペクトルに変化が見られたが、M-15およびM-20ではほとんど変化しなかった。

以上述べて来たように固体高分解能 ^{29}Si NMRはX線回折では分からないゼオライトの原子オーダーでの構造を知るために非常に有用な手段といえる。また本研究では ^1H 核デカップリングを行ないSi原子近傍にあるOH基や H_2O の影響を除去したが、 ^1H 核とカップリングしたスペクトルを測定することにより、OH基や H_2O に関する情報を得ることも可能である。さらに ^{29}Si だけでなくゼオライトを構成する他の核種たとえば ^{27}Al 、 ^{23}Na などの測定も可能であり、骨格構造だけでなく遊離イオンの挙動についても情報が得られると期待される。³⁾

1) E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak, and G. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 103, (1983) 4992.

2) J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, and D. T. B. Tennakoon, Chem. Phys. Lett., 102 (1983) 153.

3) D. W. Sindorf and G. E. Meiel, J. Am. Chem. Soc., 105, (1983) 1487.

13. 固体高分解能NMRとFT-IRの測定

千代田化工建設・総合研究所
○中田真一, 相馬幹雄, 浅岡佐知夫

1. 緒言

固体高分解能NMRを用いて、合成ゼオライトの化学構造解析を行った。対象とした試料は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なるプロトン交換前後のY型ゼオライトおよびモルデナイトである。 ^{29}Si -MAS(Magic Angle Spinning)NMRにより、ゼオライト骨格中の $(\text{SiO}_4)^{4-}$ に隣接する4個の四面体(TO_4 ; $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$)の存在割合を求め、骨格に関するSi/Al原子比を算出した。また ^{27}Al -MASNMRで、ゼオライト骨格に組み込まれている正四面体(tetrahedral)構造のAl siteに着目し、の解離型構造のAl siteの混在の有無を確認した。それらのNMRスペクトルが、プロトン交換操作に伴い、どのように変わるかを検討し、それから考えられるゼオライト骨格構造の変化を考察した。また、拡散反射法によるFT-IRの測定も行い、ゼオライト骨格の結合様式の変化に対し検討を加えた。

2. 試料

^{29}Si -, ^{27}Al -MASNMRの測定に供試した試料は、次の10種類である。(1) Y型ゼオライト(JRC-Z-Y5.2, JRC-Z-Y5.6, JRC-Z-HY5.2, JRC-Z-HY5.6) (2) モルデナイト(JRC-Z-M10, JRC-Z-M15, JRC-Z-M20, JRC-Z-HM10, JRC-HM15, JRC-Z-HM20) ここでHY及びHMは、プロトン交換後のY型ゼオライト、モルデナイトを指す。なお、本予稿では、試料名を例えばJRC-Z-Y5.2をY5.2と簡略化させる。

3. 測定方法

^{29}Si -, ^{27}Al -MASNMRの測定は、JEOL JNM-GX270 FTNMRに、固体高分解能ユニット(SH-270MU)を取り付けたシステムによった。いずれも、Gated Decoupling法を用いた。それぞれの測定条件を以下に示す。

3.1 ^{29}Si -MASNMR

観測周波数: 53.54 MHz, データポイント数: 8192, 観測スペクトル幅: 20000 Hz, 積算回数: 700~1300, パルス角: 45° (5.3 μsec), パルス繰り返し時間: 5 sec, 外部基準物質: テトラメチルシラン(TMS)。また、測定された各 ^{29}Si -MASNMRスペクトルをComputer Simulationにより、波形解離を施し、ガウス型成分に分割した。波形解離の例として、Fig.1にY5.2とHM20の ^{29}Si -MASNMRスペクトルを示す。オリジナルの波形と、分割成分の再合成波形が極めて良く一致していることがわかる。

3.2 ^{27}Al -MASNMR

観測周波数: 70.26 MHz, データポイント数: 8192, 観測スペクトル幅: 50000 Hz, 積算回数: 100(ただし、HY5.2は10000, HY5.6は400), パルス角: 45° (4.5 μsec), パルス繰り返し時間: 5 sec, 外部基準物質: $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$

3.3 FT-IR

FT-IRは、JEOL JIR100を用い、拡散反射法で測定した。試料は粉末のまま、KBrで10 wt%に希釈し、窒素気流中室温で測定した。分解能は 4cm^{-1} とし、500回の積算を行った。

なかたしんいち, そうまみきお, あさおかさちお

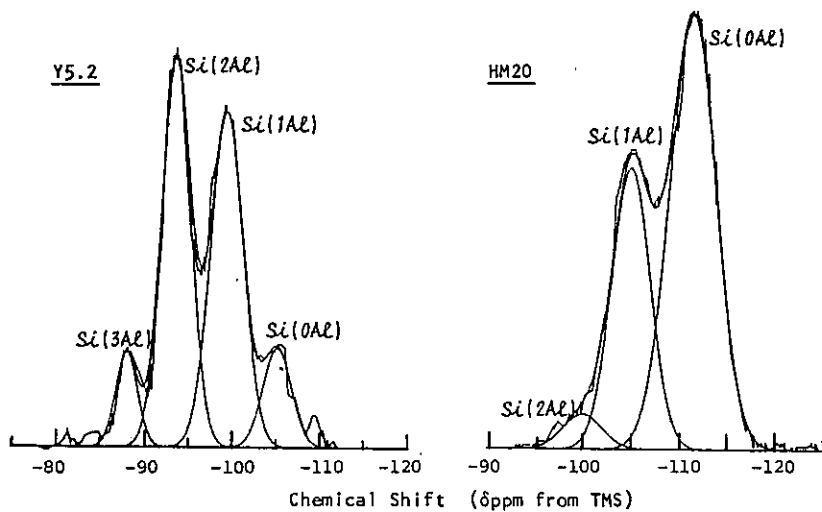


Fig.1 Examples of Curve-Resolved ^{29}Si -MASNMR Spectra

4. 結果と考察

4.1 Y型ゼオライト

a) ^{29}Si -MASNMR

Fig.2 に、4種類のY型ゼオライトの ^{29}Si -MASNMRスペクトルを示す。一般にアルミノ珪酸塩から成るゼオライトは、Siを核に考えると $\text{Si}(n\text{Al})$ ($n = 0 \sim 4$)で表される5通りの配位形態があるが、Y型ゼオライトに関しては、その ^{29}Si -MASNMRは、Fig.2にも示す如く $\text{Si}(0\text{Al}) \sim \text{Si}(3\text{Al})$ の4通りの配位形態に帰属される共鳴吸収ピークから成る。そして、 Si/Al 比の変化に伴い各ピーク強度比が変わることが知られている。

1) Fig.2の各スペクトルについて、各配位形態への

帰属を行なった結果がTable 1である。表中、()で示した化学シフト値は、スペクトル上は、必ずしも顕著なピークとしては現れていないが、波形分離処理で分割された成分ピークの中心値を表す。そして、Table 1の帰属に基づき各スペクトルを波形分離し、それから得られる面積比から Si/Al 原子比： $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}}$ を次式により算出した。

$$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}} = \frac{\sum_{n=0}^4 A_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25n A_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

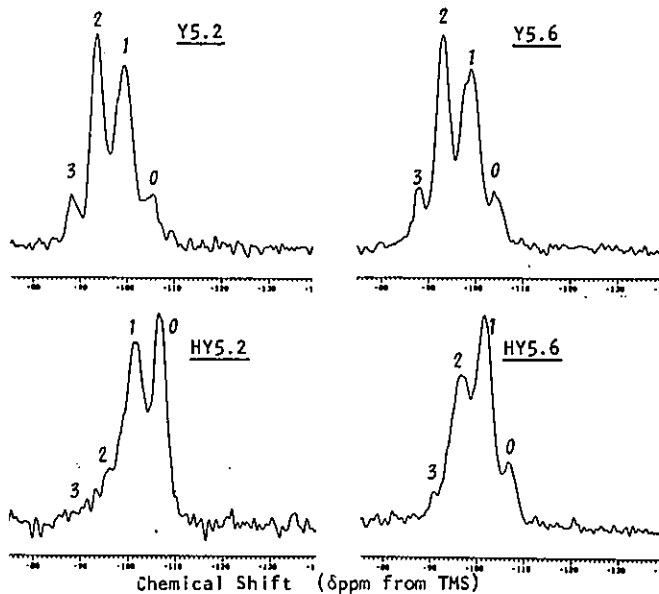


Fig.2 ^{29}Si -MASNMR Spectra of Y-Zeolites. $\text{Si}(n\text{Al})$ peaks are identified by the n above the peak.

Table 1 ^{29}Si Isotropic Chemical Shifts in Y-Zeolites

zeolite	^{29}Si chemical shift (δ ppm from TMS)				
	Si(4Al) ^a	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
Y5.2	-	-88.3 ^c	-94.1 ^b	-99.9 ^b	-105.8 ^c
HV5.2	-	(-92.2) ^d	(-96.5) ^d	-101.5 ^b	-106.8 ^b
Y5.6	-	-88.5 ^c	-93.8 ^b	-99.6 ^b	-104.2 ^c
HV5.6	-	-90.8 ^c	-96.8 ^b	-101.8 ^b	-106.8 ^c

a. Si(nAl) designates the SiO₄ tetrahedron connected through shared oxygen atoms with nAlO₄ tetrahedra in the zeolite framework.

b. Signal of high intensity.

c. Signal of low intensity.

d. Center position of resolved curve by computer simulation.

Table 2 ^{29}Si -MASNMR Peak Area in Y-Zeolites, Together with Si/Al Atomic Ratios

zeolite	(Si/Al) _{ref} ^a	normalized peak area ($\sum_{n=0}^4 \text{Asi}(n\text{Al}) = 100$)					(Si/Al) _{nmr} ^b
		Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
Y5.2	2.6	-	7.5	42.0	40.1	10.4	2.7
HV5.2	2.6	-	4.9	11.2	45.6	38.3	4.8
Y5.6	2.8	-	9.0	37.5	43.7	9.8	2.7
HV5.6	2.8	-	5.0	36.6	46.9	11.5	3.0

a. Given by JRC.

b. Determined from the ^{29}Si -MASNMR spectra.

結果をTable 3 に示す。表中(Si/Al)_{ref}が、触媒学会参照触媒委員会より与えられた元素分析値であり、試料全体をカバーするSi/Al 原子比を表すのに対し、(Si/Al)_{nmr}は、ゼオライト骨格に関するSi/Al 原子比を表す。Table 2 より、プロトン交換前のY5.2、Y5.6両試料は、(Si/Al)_{ref}と(Si/Al)_{nmr}が大略一致するが、プロトン交換後のHV5.2とHV5.6では、(Si/Al)_{ref} < (Si/Al)_{nmr}となっている。その傾向は、SiO₂/Al₂O₃比の低いHV5.2において顕著である。このことからY5.2では、のプロトン交換操作に伴い、ゼオライト骨格のSi/Al 比が高くなったことを意味する。

b) ^{27}Al -MASNMR

ゼオライトの骨格にはLoewenstein 則²⁾のため、Al(4Si)型のAlしか存在しないので、骨格のAl (tetrahedral site)に起因する ^{27}Al -MASNMR ピークは一本しか現れない。したがって ^{27}Al -MASNMRからはAl原子に関する配位状態についての情報が得られるが、 ^{29}Si -MASNMRとは異なり、ゼオライト骨格のSiとAlのコンフィギュレーションに関しては、Loewenstein 則を確認するにとどまる。しかし、 ^{27}Al は核スピニングが5/2の100% isotropic abundanceであり、かつスピニング緩和時間(T₁)が短いので、 ^{27}Al の共鳴吸収は非常に感度が良く、微量のAlでも検出できる特徴がある。

Fig.3には、4種類のY型ゼオライトの ^{27}Al -MASNMR スペクトルを示す。図中、tで示されるピークは、Alが4配位状態でしかもゼオライト骨格に組み込まれている正四面体(tetrahedral)構造(通常 δ 51.5~65.0 ppmに共鳴吸収される。)であり、nは、Na⁺(Al₄Cl₄)⁻などのような解離型正四面体構造のAlに起因するピーク(通常 δ 100 ppm 近辺に共鳴吸収される。)である。また、 δ 0 ppm 近辺には、oで示される6配位状態の解離型正八面体(octahedral)構造に起因するピークが現れる。Table 3には、 ^{27}Al 化学シフトの各配位状態への帰属結果を示す。Fig.3において、プロトン交換前のY5.2とY5.6のスペクトルは、tに帰属される ^{27}Al ピークから成り、nがわずかに混在する程度である。したがって、Y5.2、Y5.6ともAlは、ゼオライト骨格の正四面体構造(t)に起因している。また、ゼオライト結晶性の目安としてのライン幅($\Delta\nu$ 1/2)は、Y5.2で1126 Hz、Y5.6で845 Hzとなっており、Y5.2の方が、やや結晶性が良い。

Y5.2とY5.6をプロトン交換したものが、HV5.2とHV5.6であるが、その ^{27}Al -MASNMR スペクトルは、Fig.3にみられるように、極端に幅広いものに変化している。これは、Alが結合に関与しているゼオライトの骨格構造部分が、崩れたことによるといえる。スペクトル上、tに帰属されるピークのライン幅が、HV5.2で1150 Hz、HV5.6で1436 Hzとかなり広くなっていると同時にn、oで表される解離型のAlに起因するピークがかなりの割合で現れている。さらにHV5.2では、tとoのピークの ^{27}Al 化学シフト値の中間の位置にも、共鳴吸収を示し、中間体的構造が存在すると思われる。

a), b)の結果から、Y5.2、Y5.6のプロトン交換操作に伴い、ゼオライト骨格中のAlが解(脱)離し、その結果として骨格に関するSi/Al比が上がり、骨格外のAl濃度が増えたものと考えられる。そしてこの傾向は、SiO₂/Al₂O₃比のより低いY5.2の変化において著しい。

4.2 モルデナイト

a) ^{29}Si -MASNMR

Fig.4に6種類のモルデナイトの ^{29}Si -MASNMR スペクトルを示し、Table 4には、各配位形態への帰属結果を示す。M10、M15、M20がプロトン交換前(Na型)、HM10、HM15、HM20がプロトン交換後のモルデナイトである。いずれのスペクトルもSi(0Al)とSi(1Al)に帰属されるメインピークから成り、Si(2Al)のピークがわずかに認められる。それぞれのスペクトルをFig.1に例示したようにガウス型波形成解離を施し、各配位形態に基づくピークごとに面積比を算出した

(Table 5)。M10 → M20と SiO₂/Al₂O₃比が変わると、Si (OAl)のピーク面積割合が大きくなり、Si (2Al), Si (1Al)のピーク面積割合が小さくなっている。

HM10 → HM20において同じ傾向である。また (Si/Al)_{nmr} を求めると、M20 とHM20でわずかに (Si/Al)_{ref} > (Si/Al)_{nmr} の傾向があるほかは、(Si/Al)_{ref}と (Si/Al)_{nmr}は良い一致をみている。したがって、このプロトン交換操作によってモルデナイトの骨格の Si-O-Al に関しては、構造的変化がないことがわかる。

b) ²⁷Al-MASNMR

Fig.5には、6種類のモルデナイトの²⁷Al-MASNMR スペクトルを示す。またTable 6には、²⁷Al化学シフトの各配位状態への帰属結果を示す。プロトン交換操作に伴い、oで表される解離型正八面体 (octahedral) 構造 (ゼオライト格子より外れたhydrolyzed speciesなどが考えられる。)に起因するピークがわずかに認められる。またプロトン交換操作で、ゼオライト結晶性の目安としてのtのピークのライン幅(Δν 1/2)がいずれのモルデナイトにおいてもやや大きくなっておりその²⁷Al化学シフト値が高磁場側に移行している。しかし、それらの変化はわずかであり、ゼオライト骨格中のAl (tetrahedral site)についてほとんど変化はないといえる。

a), b)の結果から、M10, M15, M20のモルデナイトのプロトン交換操作では、4.1のY型ゼオライトの場合とは異なり、ゼオライトの骨格構造のSi-O-Al orderingに関して質的、量的変化はないことがわかった。

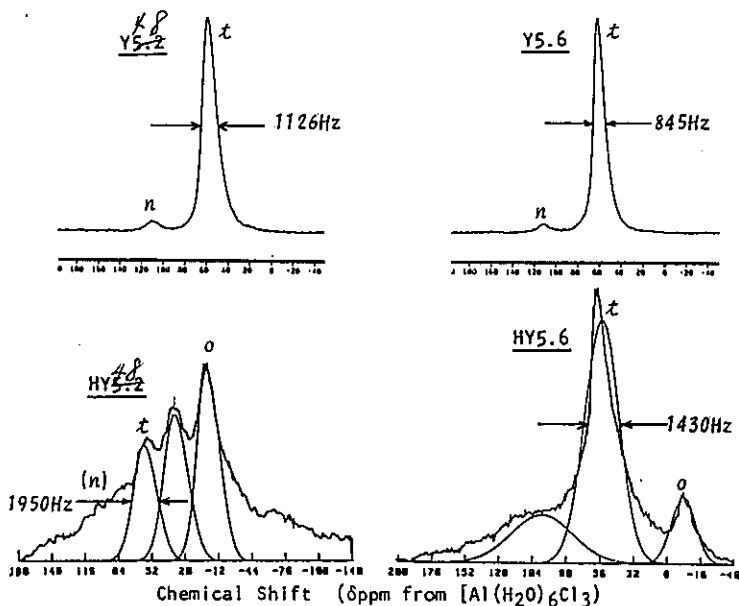


Fig.3 ²⁷Al-MASNMR Spectra of Y-Zeolites

Table 3 ²⁷Al Isotropic Chemical Shifts in Y-Zeolites

zeolite	(Si/Al) _{nmr} ^a	²⁷ Al chemical shift (δ ppm from [Al(H ₂ O) ₆]Cl ₃)			
		b	c	d	unknown
Y5.2	2.7	110.5	57.9 (1126) ^e	-	-
HY5.2	4.8	104	54.5 (1950) ^b	-3.0	-29.0, -66.6
Y5.6	2.7	110.6	59.5 (845)	-	-
HY5.6	3.0	97.0	57.4 (1430)	-3.5	-

a. Determined by ²⁹Si-MASNMR spectra.
 b. Tetrahedrally coordinated Al out of the zeolitic frameworks.
 c. Tetrahedrally coordinated Al in the zeolitic frameworks.
 d. Octahedrally coordinated Al out of the zeolitic frameworks.
 e. Δν/2(Hz): The width at half-height of a spectral line in the 't'.
 f. Calculated from curve-resolved peak.

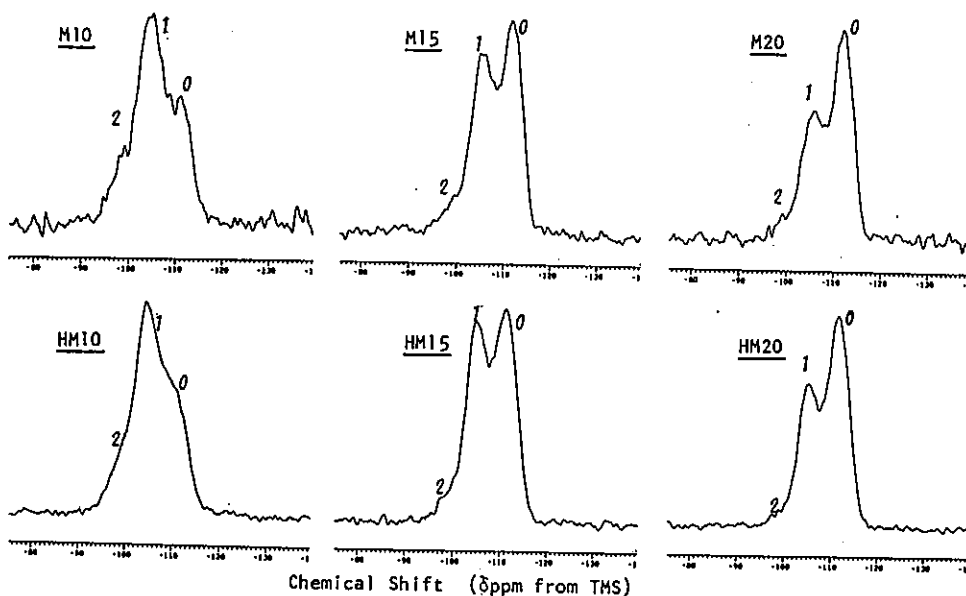


Fig.4 ^{29}Si -MASNMR Spectra of Mordenites, Si(*n*Al) peaks are identified by the *n* above the peak.

Table 4 ^{29}Si Isotropic Chemical Shifts in Mordenites

zeolite	^{29}Si chemical shift (δ ppm from TMS)				
	Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
M10	-	-	(-97.8) ^d	-105.5 ^b	-111.6 ^c
HM10	-	-	(-97.8) ^d	-104.2 ^b	-110.7 ^c
M15	-	-	(-99.8) ^d	-105.1 ^b	-111.9 ^b
HM15	-	-	(-98.7) ^d	-105.0 ^b	-111.3 ^b
M20	-	-	(-98.9) ^d	-106.1 ^c	-112.2 ^b
HM20	-	-	(-99.9) ^d	-105.3 ^c	-112.0

a. Si(*n*Al) designates the SiO_4 tetrahedron connected through shared oxygen atoms with $n\text{AlO}_4$ tetrahedra in the zeolite framework.

b. Signal of high intensity.

c. Signal of low intensity.

d. Center position of resolved curve by computer simulation.

Table 5 ^{29}Si -MASNMR Peak Area in Mordenites, Together with Si/Al Atomic Ratio

zeolite	(Si/Al) _{zeolite} ^a	normalized peak area ($\sum_{n=0}^4 A_{\text{Si}(n\text{Al})} = 100$)					(Si/Al) _{total} ^b
		Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
		M10	4.9	-	9.5	64.6	
HM10	4.95	-	10.3	60.0	29.7	5.0	
M15	7.5	-	6.0	41.7	52.3	7.5	
HM15	7.45	-	4.1	45.2	50.7	7.5	
M20	10.05	-	2.9	37.4	59.7	9.2	
HM20	9.95	-	4.1	33.4	62.5	9.6	

a. Given by JRC.

b. Determined from the ^{29}Si -MASNMR spectra.

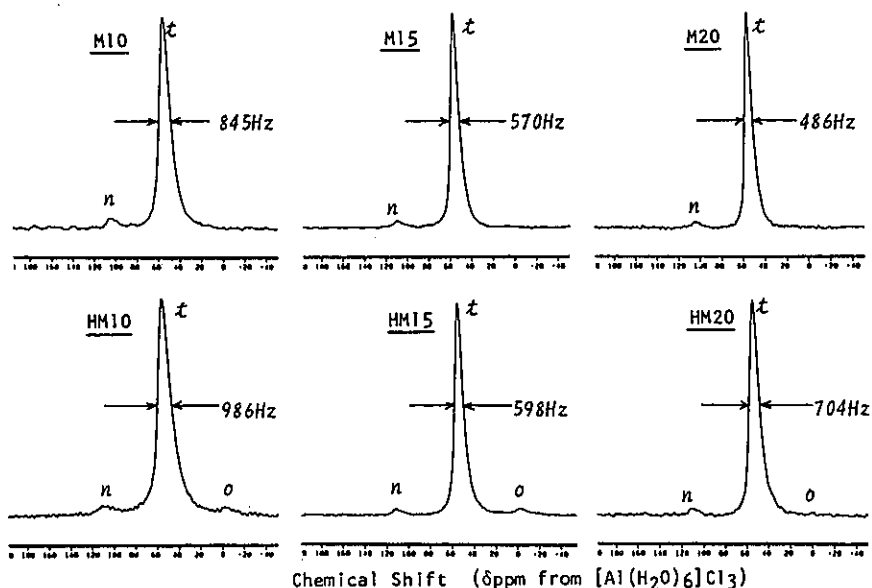


Fig.5 ^{27}Al -MASNMR Spectra of Mordenites

4.3 FT-IR

FT-IR スペクトルを測定することによって、 ^{29}Si -, ^{27}Al -MASNMR によって得られた知見に対し更に若干の検討を加えた。

Fig.6 に4種のY型ゼオライトと6種のモルデナイトのFT-IR スペクトルを示す。一般にゼオライトはその骨格構造に起因する吸収を $400\text{ cm}^{-1} \sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 領域に数本与えたとされている。Fig.6 から明らかのようにプロトン交換前のY5.2, Y5.6, M10, M15, M20 (いずれもNa型) の5つのスペクトル間で、比較すると、ゼオライトの種類、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比によって

有意差をもって変化している。また、プロトン交換操作によってのスペクトルの変化を、対応するゼオライトで検討すると、Y5.2がもっとも大きな変化を示す。(Y5.2とY5.6の差よりもY5.2とHM5.6の差が大きい)、またモルデナイトにおいても低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の試料においてはプロトン交換前後において差が生じているが、その差はオリジナルな $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の違いによる差よりも小さい。(M10とHM10の差はM10とM15の差よりも小さい。) これらのスペクトルの詳な帰属、解析は別の機会に委ねるものとするが、例えば、Y型ゼオライトにおける、 $650 \sim 720\text{ cm}^{-1}$ の吸収は internal tetrahedra の、 $800 \sim 850\text{ cm}^{-1}$ の吸収は、external linkageのそれぞれの対称伸縮に帰属すると考えられる。

Table 6 ^{27}Al Isotropic Chemical Shifts in Mordenites

zeolite	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{unit}}$ ^a	^{27}Al chemical shift (δ ppm from $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$)		
		n ^b	t ^c	o ^d
M10	4.8	105.1	53.9 (845) ^e	-
HM10	5.0	105.1	53.4 (986)	-2.8
M15	7.5	108.6	54.8 (570)	-
HM15	7.5	110.5	54.3 (598)	-1.7
M20	9.2	103.9	54.6 (486)	-
HM20	9.6	110.3	53.6 (704)	-1.8

- a. Determined by ^{29}Si -MASNMR spectra.
 b. Tetrahedrally coordinated Al out of the zeolitic frameworks.
 c. Tetrahedrally coordinated Al in the zeolitic frameworks.
 d. Octahedrally coordinated Al out of the zeolitic frameworks.
 e. $\Delta\nu_1/2$ [Hz]: The width at half-height of a spectral line in the 't'.

5. 結 言

固体高分解能NMRを用いて、10種類の参照ゼオライト触媒のキャラクタリゼーションを行い、マイクロ構造の変化を検討した。 ^{29}Si -MASNMRスペクトルより、ゼオライト骨格中のSiを核とする各配位形態への帰属を行い、各面積比、 $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{nmr}}$ を算出した。また、 ^{27}Al -MASNMRスペクトルでは、ゼオライト骨格中の正四面体(tetrahedral)構造のAlの共鳴吸収ピークに着目し、Al原子の質的、量的変化を検討した。その結果、3種の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なるモルデナイトでは、プロトン交換前後で、ゼオライト骨格にほとんど変化は見られない。しかし、2種のY型ゼオライトでは、いずれもプロトン交換操作に伴いゼオライト骨格からAlが脱離しており、骨格に関しては Si/Al 比が大きくなっていると推察される。そしてその傾向は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の小さいY5.2において著しいことがわかった。

最後に、固体高分解能NMRおよびFT-IRの測定する機会を与えていただいた触媒学会参照触媒委員会に謝意を表す。

参考文献

- 1) J.M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramadas, M.W. Anderson, C.A. Pyfe and G.C. Gobbi, in "Interaeolite Chemistry", (ACS Symp. Ser. 218, 1983) p.159.
- 2) W. Loewenstein, Am. Mineral., 39, 92(1954).

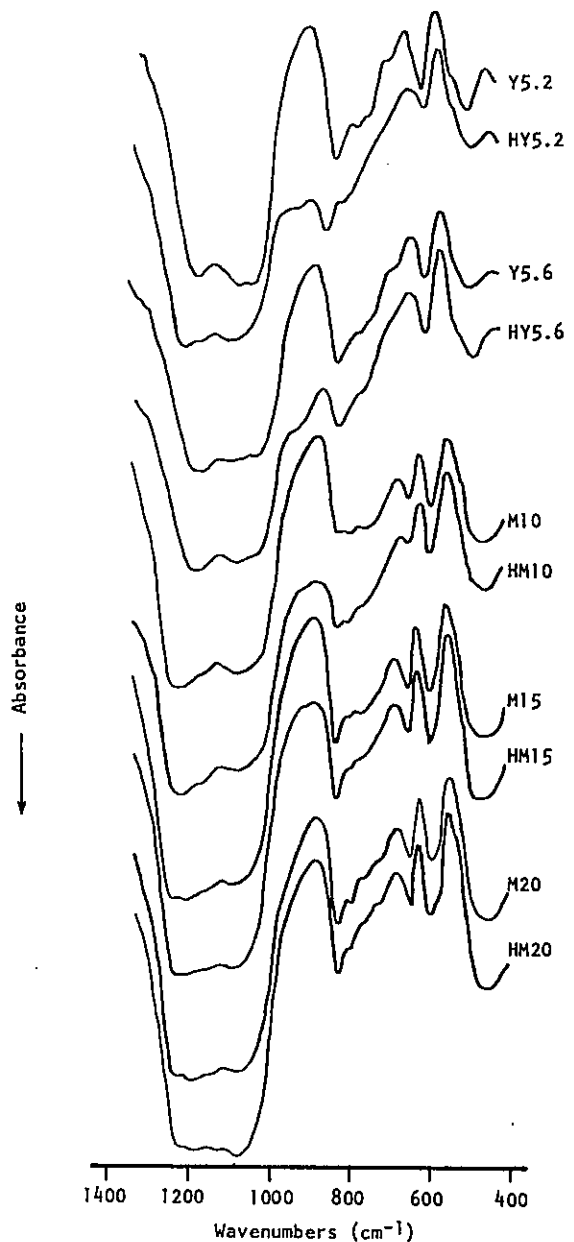


Fig.6 FT-IR Spectra of Y-Zeolites and Mordenites

14 リナロールの分解反応

(資生堂研究所) ○ 福井 寛, 難波隆二郎, 中野幹清

香料成分の中には、酸点で変化するものがある。リナロールはその代表例であり、3級アルコールの脱水反応が非常に弱い酸点でも起こり、その後異性化や環化が生じる。このためリナロールの分解を測定することによって、弱い酸点の評価が可能である。

実験はパルス反応装置を用いた。反応は内径4mmのパイプス管に試料を5mg充填し、N₂気流50ml/min、反応温度185°C、パルスサイズ0.3μlで行なった。分析は島津GC-7Aを用い、カラムはキャピラリーカラム(PEG 20M, 25m, 0.31φ)を用いた。カラム温度は80°Cで4分ホールドし昇温速度5°C/minで220°Cまで昇温させFIDで検出した。

今回吸着量が少かったのでパルス2回目のデータを用いた。

図-1にJRC-Z-HM10およびJRC-Z-M10のリナロール分解パターンを示した。

HM10は多くの分解物を与えるがM10はほとんどリナロールを分解させなかった。

リナロールの分解経路については図-2のようであると考えられ、(1)から(9)の順序

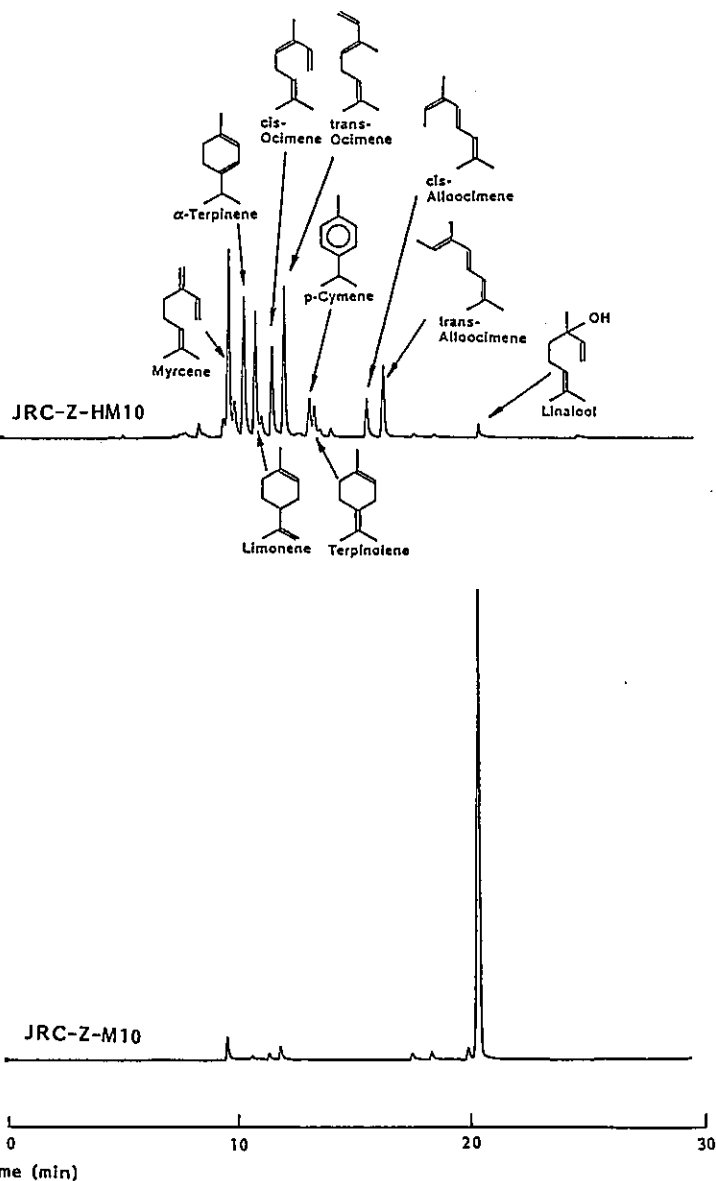


図-1. JRC-Z-HM10およびJRC-Z-M10のリナロール分解パターン

ふくいひよし、なんばりゅうじろう、なかのもときよ

で分解物が生成する。

M-10ではリナロールが脱水し簡単な異性体(1),(2),(3)が生じるのみであるが, HM-10では環化も起こり(10)までのものが生成する。

M-10よりHM-10の方が酸点の働きが大きいと思われる。

表-1に今回測定した試料の結果をまとめた。今回の試料は吸着量が少なかったためリナロール回収率とクロマトグラムにおける分解生成物のしめる割合との二つの値を示した。

Y-4.8 および Y-5.6 では回収率が低くまた分解生成物の面積も検出されていないため、吸着だけが起きていると思われる。

Naタイプのもものは吸着が多く分解物はほとんど生成しなかったが, Hタイプのもものはリナロールをよく分解させた。生成物分布をみるとHYタイプよりHMタイプの方が反応が進行していると思われる。

1) 福井, 難波, 藤山, 第52回触媒討論会要旨集 p-208 (1983).

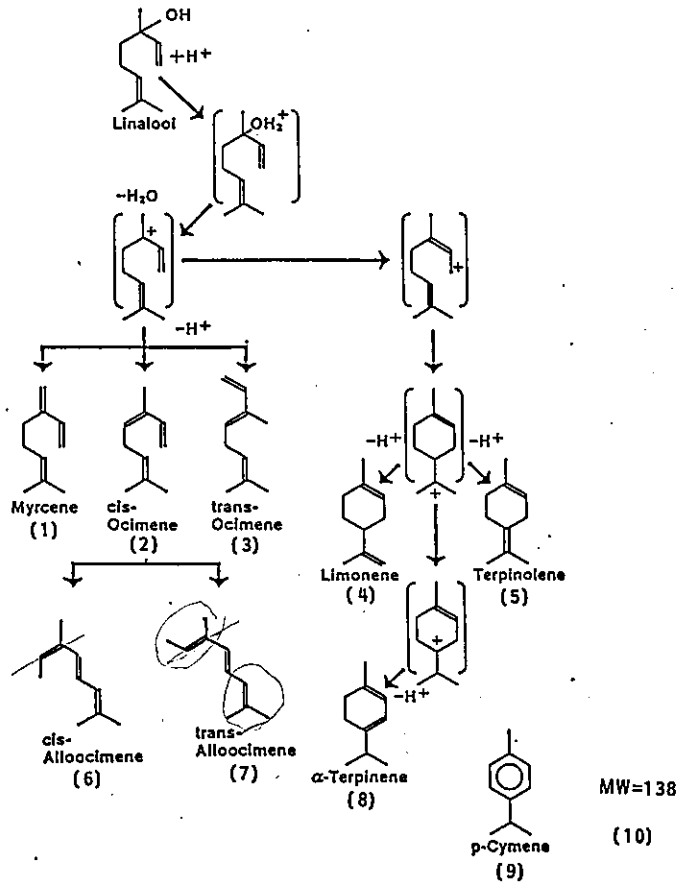


図-2. リナロールの分解経路¹⁾

134

表-1. リナロール分解と生成物分布

Sample	linalool recovery (%)	conv. area (%)	Product distribution (%)											
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(?)	
JRC-Z-Y4.8	36.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JRC-Z-Y5.6	17.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JRC-Z-M10	52.2	9.6	58.3	nd	41.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JRC-Z-M15	84.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JRC-Z-M20	91.9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JRC-Z-HY4.8	41.1	18.1	19.5	9.8	14.6	12.2	tr	nd	nd	nd	nd	14.6	17.1	12.2
JRC-Z-HY5.6	62.2	17.5	30.6	13.9	25.0	19.4	11.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
JRC-Z-HM10	1.9	98.7	18.4	10.4	16.8	14.0	16.0	4.8	8.8	3.2	4.8	2.8	nd	nd
JRC-Z-HM15	52.2	42.3	17.2	10.1	17.2	10.1	17.2	5.1	9.1	5.1	4.0	nd	4.9	nd
JRC-Z-HM20	33.0	65.4	23.8	13.1	20.2	11.3	10.1	3.0	5.4	nd	4.2	nd	8.9	nd

15. プロトン型ゼオライトによるエチレンの接触水和

(長崎大・工) ○岩本正和・田島政弘・鹿川修一

1. オレフィンの直接水和は、一般に酸性水溶液中で実施されているが、固体触媒による気相接触水和反応も工業化されている。後者ではリン酸担持触媒が使われている。しかし、現行の気相法は低温での平衡到達率が低いこと、反応中のリン酸の気化消失とそれに伴う活性低下、装置腐食等の問題をかかえている。本研究ではプロトン型ゼオライトを触媒とするエチレンの直接水和反応の可能性を検討した。

2. 実験

2.1 プロトン交換Y型およびモルデナイト型ゼオライトは参照触媒JRC-Z-HV4.8, JRC-Z-HM10を用いた。ZSM-5型およびフェリエライト型ゼオライトはいずれも東洋曹達製であり、硝酸水溶液 (pH=3.0) で直接プロトン交換後、あるいは NH_4^+ 交換後 400°C で2時間焼成し、触媒とした。いずれの試料も20~60メッシュに圧縮成形し、反応に用いた。

2.2 エチレンの水和反応は常圧固定床流通式反応装置で実施し、反応生成物の定性、定量は質量分析、およびガスクロで行った。反応条件は特にことわらない限り、触媒量 1.0 g, C_2H_4 流量 5.0 ml/min, H_2O 流量 5.0 ml/min, 反応温度200°Cとした。

3. 結果および考察

反応の経時変化を調べたところ、反応開始後1時間以内に定常活性に達し、反応時間10時間までは活性変化は認められなかった(10時間以上の長時間の実験は行っていない)。反応生成物としてはエタノールの他にアセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ごく微量のジエチルエーテル等が得られた。

種々のプロトン型ゼオライトの触媒能を表1にまとめた。活性序列はY(SiO₂/Al₂O₃モル比=5.2) < モルデナイト(9.9) < フェリエライト(17.0) ≧ ZSM-5(23.3)となっ

表1. 種々のプロトン型ゼオライトによるエチレンの接触水和

触 媒	プロトン交 換率 (%)	触媒量 (g)	C_2H_4 転化率 ^{a)} (%)				平衡到達率 (%)
			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CHO	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	
JRC-Z-HV 4.8	99	1.0	0.51	0.05	0.01	0.01	41.1
JRC-Z-HM 10	98	1.0	0.67	0.01	0.01	0	54.7
H-Ferrierite	94	0.5	0.99	0.01	0	0	80.2
		1.0	$0.99 \pm 0.08^b)$	$0.03 \pm 0.02^b)$	$0.02 \pm 0.01^b)$	0.01	$80.1 \pm 6.0^b)$
H-ZSM-5	99	1.0	0.31	0	0	0	25.4
K-Ferrierite		1.0	0.01	0	0.01	0	1.0
なし	-	-	0.09	0	0	0	7.5

a) 反応条件: $\text{C}_2\text{H}_4=5.0$ ml/min, $\text{H}_2\text{O}=5.0$ ml/min, 反応温度=200°C

b) 多数回の実験のバラつきの範囲を示す。

いわもとまさかず・たじままさひろ・かがわしゅういち

ており、フェリエライトが最も高活性であった。田部らはエチレン水和活性が大略A型くY型であることを認めており¹⁾、本研究の前半の序列と矛盾しない。H-ZSM-5については今後更に検討したい。

H-フェリエライトの場合、触媒量を0.5gに減少させても、エチレン転化率は低下しない。また、カリウム型ではほとんど触媒活性が認められず、ゼオライト中のプロトンの存在が本触媒作用に重要であることがわかる。

H-フェリエライト上でのエチレン接触水和反応の温度依存性を図1Aに示した。100~250℃ではエタノールが主生成物であるが、高温ではアセトアルデヒド、アセトン等が主生成物となる。アセトアルデヒドはエタノールの脱水素により、アセトン等はエチレンの二量化生成物²⁾の反応により生じたのであろう。

標準自由エネルギー変化から熱力学的平衡定数を求め、本実験条件下でのエチレン→エタノールの平衡転化率を図1Bに、平衡到達率を表1に示した。計算値と実験値は200℃以上ではほぼ一致しており、H-フェリエライトがエチレン接触水和に高い触媒活性を示すことが明らかである。図1の結果から求めた反応の活性化エネルギーは11 kcal/molであった。百瀬、泉らはジルコニウム-タングステン系複合酸化物がエチレンの接触水和に高活性を示し、その活性化エネルギーは30 kcal/molであることを認めている。³⁾

低圧時には活性を示した触媒が高圧では活性を示さない例⁴⁾、あるいは微少細孔を有する触媒では毛細管凝縮のため高圧で反応速度が低下する場合があること⁵⁾等が指摘されているので、今後は高圧下での反応も検討したい。

文献

- 1) 新田, 田部, 服部, 石油学会誌, 15, 113 (1972); K.Tanabe, M.Nitta, Bull. Japan Petrol.Inst., 14, 47 (1972).
- 2) V.Bolis, J.C.Vedrine, P.van de Berg, J.P.Wolthuizen, E.G.Derouane, J.Chem.Soc., Faraday I, 76, 1606 (1980).
- 3) H.Momose, K.Kusumoto, Y.Izumi, Y.Mizutani, J.Catal., 77, 23 (1982).
- 4) 荻野, 石油学会誌, 17, 166 (1974).
- 5) H.Momose, K.Kusumoto, Y.Izumi, Y.Mizutani, J.Catal., 77, 554 (1982).

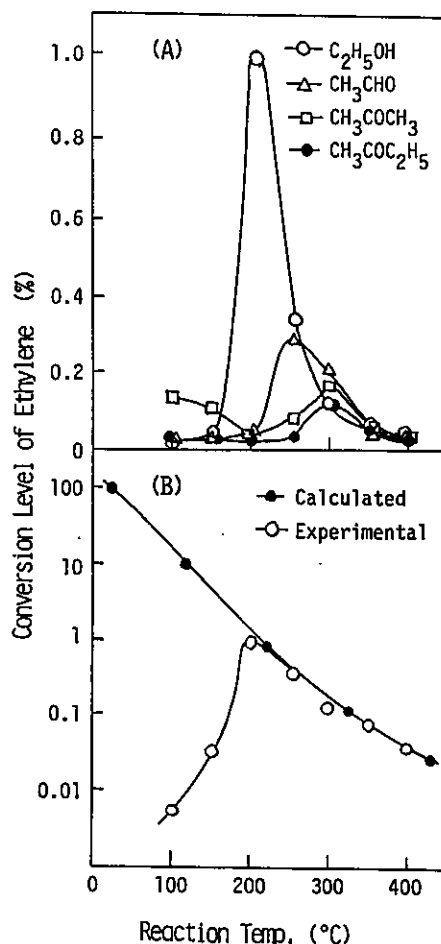


図1 プロトン型フェリエライト上でのエチレンの接触水和

16. η -ペンタンのクラッキングに対するゼオライトの触媒活性

(早大理工) ○菊地英一, 中野 博

1. 緒言

参照触媒を含む種々なゼオライトを用いて η -ペンタンのクラッキングを行ない、ターノオーバー数と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比との相互関係について検討した。また脱アルミニウムの効果も検討した。

2. 実験方法

2-1 触媒

参照触媒以外のゼオライトは、1N- NH_4Cl 水溶液で80℃、8時間、6回脱カチオンを行ない、540℃で2時間空気焼成し、プロトン型として触媒とした。一部モルデナイトは10N、5N塩酸で2時間、Y型ゼオライトは0.1N塩酸で0.5時間、80℃で脱アルミニウムした。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比はホウ酸リチウムでゼオライトを熔融し、蛍光X線分析で測定した。

2-2 装置

反応は通常の固定床常圧流通反応器を用い、 N_2 を η -ペンタン飽和器に通し、 η -ペンタン分圧0.2atmで行なった。触媒は32-80meshに整粒し、反応前に空气中、500℃、1時間処理した。反応は450℃、 η -ペンタン分圧0.2atm(残り N_2)で行なった。活性劣化をとまなうので、反応開始10分後の生成物を分析して、活性を比較した。クラッキング反応速度は、転化率10%以下の領域で次式より求めた。

$$r_0 = \frac{X}{(W/F)}$$

3. 結果と考察

Fig. 1に各触媒のターノオーバー数とAl含有量との関係を示した。ここでターノオーバー数はゼオライト中のプロトン酸点あたりの反応初速度として定義した。またFig. 2には比較的転化率(15%)において各ゼオライト上で生成した炭化水素の分布と選択率を示した。選択率は転化した η -ペンタンあたりの生成物のモル数と定義した。各ゼオライトのターノオーバー数はゼオライトの細孔構造によらず、Al含有量で整理され、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比とともに増加した。すなわち η -ペンタンのクラッキング活

○きくちえいいち、なかのひろし

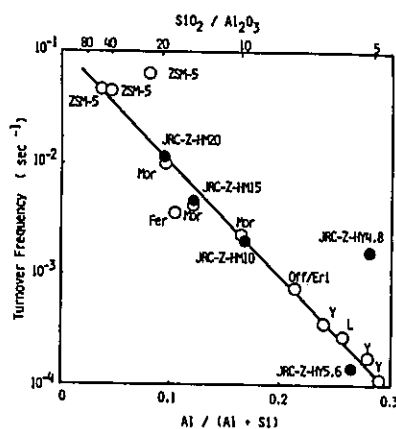


Fig. 1 Dependence of Turnover Frequency on Zeolite Composition
Mor: Mordenite, Fer: Ferrierite, Off/Erl: Offretite/Erlonite
Reaction temperature: 450°C, η -Pentane/ N_2 : 1/4 mol/mol,
After 10 min reaction.

性はbulkの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で整理できることかわかる。

ところで、JRC-Z-HY4.8はこの関係から大きくはずれた。JRC-Z-HY4.8はプロトン交換の際脱アルミニウムされ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は4.8から5.2へと増加している。この脱アルミニウムは局所的に行なわれているとすれば、Fig.1の関係からはずれてくる。すなわち脱アルミニウムによりゼオライト中のアルミニウム分布は不均一となり、表面に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高い部分が生じ、高い活性を有する酸点が生成したと考えられる。そこでJRC-Z-HM20およびHYを塩酸を用いて脱アルミニウムし、その効果を調べた結果をTable.1に示す。脱アルミニウムを行なうことによりどの触媒もターンオーバー数は増加した。

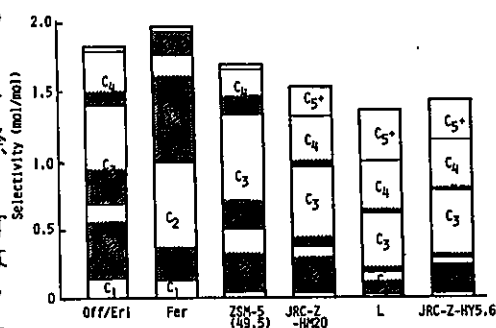


Fig. 2 Cracking Products of n-Pentane over Various Catalysts. Reaction temperature: 450°C, Conversion: 15%, n-Pentane/ H_2 : 1/4 mol/mol, After 10 min reaction.

Table. 1 Effect of Dealumination on Turnover Frequency.

Catalysts	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Turnover Frequency (sec^{-1})
JRC-Z-HM20	19.9	1.4×10^{-2}
5N-HCl-JRC-Z-HM20	54.2	1.6×10^{-2}
10N-HCl-JRC-Z-HM20	58.5	1.6×10^{-2}
HY	6.3	3.4×10^{-4}
0.1N-HCl-HY	17.0	2.8×10^{-3}

Reaction temperature: 450°C, n-Pentane/ H_2 : 1/4 (mol/mol), After 10 min reaction.