

第10回参照触媒討論会資料

ゼオライトの物性測定 その3

昭和61年10月15日

名古屋国際センター

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

ゼオライト参照触媒試料	触媒学会参照触媒委員会	1
1 アンモニアの昇温脱離法：実験条件のゼオライト酸性質測定に及ぼす影響	(参照触媒委員会) ○丹羽 幹	2
2 ZSM-5のTPDと外表面積測定	(名大工) ○澤 正彦、丹羽 幹	6
3 NH ₃ -TPD測定(重量法)	(住友金属鉱山中央研究所) ○橋口岳司、酒井 茂、井上好昌	10
4 ZSM-5のアンモニアおよびピリジン-TPD測定	(東洋曹達工業化学研究所) ○中野雅雄、三宅孝典、関沢和彦	15
5 NH ₃ のTPD測定と表面分析(XPS)	(新燃料油開発技術研究組合、日本石油) ○石井 武、牛尾 賢	19
6 ゼオライトの酸測定	(住友化学高槻研究所) 佐藤 洋、○広瀬賢一、近石一弘、坂本明海	22
7 酸測定(TPD, 高温カロリメトリー)及びピリジンのIRスペクトル	(上智大理工) ○瀬川幸一、坂口美夏、桜井香屋子	26
8 吸着熱測定によるモルデナイトなどの酸強度と酸性度	(豊橋技科大) ○西宮康二、堤 和男	29
9 外表面積(Benzene-Filled-Pore法、電顕観察)、酸測定(カロリメーター)	(日揮衣浦研究所) ○山本浩子、山田正年、猪俣 誠	31
10 ゼオライト触媒の比表面積と外表面積	(鹿児島大工) ○高橋武重、池田道治、池田浩明	39
11 ゼオライトの新規外表面積測定法	(住友化学高槻研究所) ○坂本明海、近石一弘、佐藤 洋、広瀬賢一	41
12 SEM観察と固体NMRによる化学構造解析	(参照触媒委員会) ○中田真一	44
13 FT-IRおよびリナロール分解測定	(資生堂基礎科学研究所) ○福井 寛、小川 隆、中野幹清	49
14 銅イオン交換ZSM-5の特性	(長崎大工) ○岩本正和、峰 義博、古川博志、鹿川修一	51

番 号		No.11	No.12	No.13
記 号		JRC-25-25H	JRC-25-70H	JRC-25-1000H
外 観		粉状	粉状	粉状
化 学 組 成	SiO ₂ wt%	88.37	93.82	97.66
	Al ₂ O ₃ wt%	6.1	1.99	0.133
	Na wt%	0.03	0.012	0.0305
	Solid wt%	94.5	95.82	97.82

No.1からNo.10までの試料については第8回参照触媒討論会資料に記載されている。

1 アンモニアの昇温脱離法：実験条件のゼオライト酸性質測定におよぼす影響

(参照触媒委員会、文責) 丹羽 幹

1. はじめに

前回第8回参照触媒討論会、ゼオライトの物性測定その2 (昭和60年7月、東京) の内容のまとめはすでに触媒誌に報告した¹⁾。しかしスペースの都合で、十分に内容を報告できなかった。ことにアンモニアの昇温脱離に関してはさらに詳しく報告する必要がある。

今回は、アンモニアの昇温脱離による酸性質の測定を中心に行われたので、これに関する報告が多く、その実験結果をいろいろと検討したところ、大変に興味深い貴重な結論が得られた。この結果をそのままにしておくのは大変に残念なことであり、現在TPD法がかなりひろく用いられている現状もあわせ考えると、ぜひ、これを論文として残すことが必要であると考えた。そこで、このことを皆さんに提案し、皆さんの多大のご協力に基づき、ようやく出版にこぎつけた²⁾。その内容をここに紹介し、ご批判を仰ぎたい。

2. 実験方法

あらかじめ統一されていた実験条件は次の三点である。

- (1) 前処理条件、500℃、1時間。
- (2) アンモニアの吸着温度、100℃。
- (3) 昇温速度、10K/min。

それ以外の条件は各目の日常の条件によるものであるが、これらを表1にまとめて示した。このようにして得られたピーク温度と、ピーク相対比の実験条件に対する依存性について以下に述べる。

Table 1. List of Measurement Conditions.

No	Method	Detector	Samp. Wt. (W) (g)	Flow Rate (f) ^a (ml(STP) min ⁻¹)	Cell Press. (p) ^b (Torr ^d)	W/F ^c (g min ml ⁻¹)
1	Vacuum	gauge	0.15	unknown	unknown	-
2	Flow	gravimetry	0.1	100	ambient	1.0×10^{-3}
3	Flow	ms	0.005	40	380	6.3×10^{-5}
4	Flow	tcd	0.5	30	ambient	1.7×10^{-2}
5	Flow	tcd	0.1	30	50	2.2×10^{-4}
6	Flow	ms	0.05	50	ambient	1.0×10^{-3}
7	Flow	ms	0.0018	10	495	1.2×10^{-4}
8	Flow	tcd	0.5	80	360	3.0×10^{-3}
9	Flow	tcd	0.2	60	30	1.3×10^{-4}
10	Flow	tcd	0.01 - 0.5	20 - 60	35	7.6×10^{-6} - 9.2×10^{-4}

a) Measured in ambient pressure.

b) The pressure in the TPD cell was below the ambient pressure when the carrier gas was pumped.

c) F = 760 f/p.

d) 1 Torr = 133.3 Pa.

にわみき

3. ピーク温度の実験条件に対する依存性

報告されたピーク温度は実験者によって200℃もの差がみられた。ただし、5種のゼオライト酸強度に関する比較は概ね良く一致しており、

$$HM15 \geq HM20 > HM10 > HY4.8 > HY5.6$$

であった。ピーク温度 (T_m) がなぜ大きく異なるのかを検討したところ、これはキャリアーガスの接触時間に相当する W/F (W , 触媒量; F , 流速) に依存することが分かった。ここで、セルを減圧にして測定する場合には、 F を $760f/p$ (f , 常圧での流速; p , セル内圧力, Torr) におきかえる。図1はHM15上での W/F と T_m の相関性を示している。

この相関性はCvetanovicとAmenomiyaya²⁾による以下の理論式に合致している。すなわち、かれらはTPDの実験条件を三種の極限条件、(a)再吸着が起こらない場合、(b)再吸着が自由に起こる場合、(c)拡散が脱離を制御する場合、に分類し、解析している。この内、(b)の場合には理論的に以下の式が導かれている。

$$2 \log T_m - \log \beta = \Delta H / 2.303RT_m + \log Q$$

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

$$V = W / \rho$$

ここで、 β , ρ 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 とするとき、 A は $\exp(\Delta S/R)$ に等しい。これらのパラメーターを仮定し、 A を 2.86×10^5 として計算した結果を図1に実線で示した。シミュレーションカーブは良く実験点をフォローしている。

この結果、ピーク温度の大きな違いは脱離アンモニアの再吸着によるものであることが分かった。この結論はGorteが理論的に指摘した多孔性物質上での予測に一致している⁴⁾。また、彼らはその後拡散の影響についても考察を加えているが⁵⁾、ここで用いた試料の大きさはそれに該当しないようである。拡散の影響がどの程度結果に影響しているかを知るためには、もっと大きな結晶での実験が必要である。また、このような相関性が分かったので、今後 T_m を用いて酸強度を比較する際に実験条件の違いを考慮するための一つの目安が得られた。

4. 低温ピークの同定

脱離量から酸量が報告されたが、hピークで約3倍、lピークで約10倍もの違いがあり、これにはなんらかの誤差が含まれているらしい。ところが、量の測定に見込まれる誤差をなくする目的で、l/hピーク比を取り、これを実験条件と対比すると、上述の W/F が大きいほど、この比が大きい傾向があることが分かった(図2)。場合によっては、lピークは殆どみられない。これはlピークがゼオライトの構造に由来するというよりは実験方法に基づくものであることを示している。また、NaMでのTPDはlピークのみを示し、hピークは現れないことがわかった。この結果は低温側のピークが酸点に吸着したアンモニアによるものではなく、物理吸着したごく弱く吸着しているアンモニアに起因するものであることを示している。

この実験では昇温開始にアンモニアの排気の程度を目安に行う場合が多い。そのため、 W/F が大きいと、

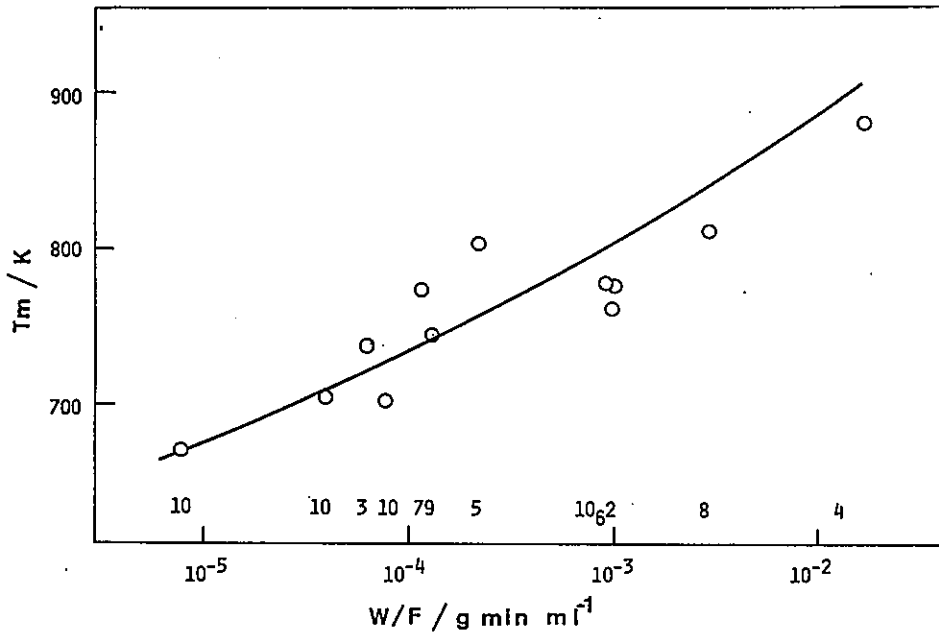


Fig. 1. Correlation between the peak maximum temperature and the W/F on HM-15. The theoretical curve was simulated for the parameters: β , 10 (K min⁻¹); ΔH , 1.5×10^5 (J mol⁻¹); θ , 0.35; ρ , 0.5; R , 8.31 (J K⁻¹ mol⁻¹). Experimental run numbers in this Figure are referred to in Table 1.

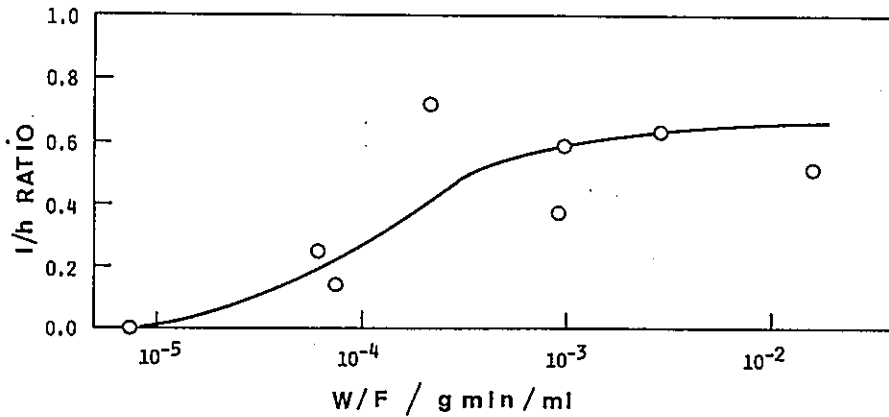


Fig. 2. Correlation between the peak intensity ratio (I/h-peaks) and the W/F.

排気が不十分となりがちで、その結果Iピークは大きく現れ、逆にW/Fが小さい場合には十分に排気されており、Iピークは現れない。いわば、低温側のピークは排気の忘れものであるといえる。

ゼオライト酸強度に分布があることは理解できるが、それが画然と二つに分離されるほどの大きな違いがあると考えすることはむづかしい。したがって、この様に物理吸着のようなものを考えることは非常に合理的であろう。ただし、NaY型ではIピークも現れないので、別の解釈も可能かも知れない。

参考文献

- (1)触媒、28, 35 (1986).
- (2)Bull. Chem. Soc. Japan in press. to be published in Dec. issue.
- (3)R.J.Cvetanovic, Y.Amenomiya, Advan. Catal., 17, 103 (1967).
- (4)R.J.Gorte, J. Catal., 75, 164 (1982).
- (5)R.A.Demmin, R.J.Gorte, *ibid.*, 90, 32 (1984).

2 ZSM-5のTPDと外表面積測定

(名大工) 〇澤 正彦、丹羽 幹

1. 緒言

アンモニアの昇温脱離法(TPD法)によって酸性質(酸量・酸強度)を、Benzene-filled pore法によって外表面積を調べた。また、熱重量測定(TG)を行ない、2種類のNH₄⁺型ZSM-5(JRC-Z5-25HとJRC-Z5-1000H)のNH₃の脱離温度と3種類の酸型ZSM-5の結晶水量を求めた。

2. 実験

1) 酸型ZSM-5の調製方法

- ①NH₄⁺型ZSM-5を28~48meshの粒状にする。
- ②石英製縦型反応器に28~48meshの粒状のNH₄⁺型ZSM-5を入れ、砂流動層を用いて、N₂+O₂混合ガス(N₂:O₂=4:1)流通下で焼成した。この時の昇温速度は約2.5°C/minで535°Cまで昇温し、この温度で3時間保持した。
- ③焼成後、反応器を炉より取り出して室温まで冷却した後、塩化アンモニウム飽和水溶液を入れたデシケーター中に保存した。

2) 熱重量測定(TG: Thermogravimetry)

- ①NH₄⁺型、H⁺型ZSM-5とも塩化アンモニウム飽和水溶液を入れたデシケーター中に保存して十分湿った状態にする。
- ②サンプルを適量試料皿に量りとり、N₂流通下で昇温速度2.5°C/minで585°Cまで昇温して重量変化を測定した。

3) アンモニアのTPD

- ①サンプルを773Kで1時間脱気処理する。この時の真空度は10⁻⁴Torr以下である。
 - ②373Kにて、アンモニアを飽和吸着させる。この時の平衡圧は100Torr以上としている。
 - ③気相のアンモニアを脱気した後(当研究室では0.1Torrまで脱気)、ヘリウムのキャリアーガスに切り換える。
 - ④373Kから10K/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。
- また、本研究ではパソコン(SHARP MZ-1200)にオンラインしてデータ処理を行なった。

4) 外表面積測定

- ①JRC-Z5-25HとJRC-Z5-1000Hは酸型に焼成した後、すぐベンゼン溶液を入れたデシケーター中に保存した。JRC-Z5-70HはN₂流通下400°Cで1時間焼成した後、ベンゼン溶液を入れたデシケーター中で保存した。
 - ②十分ベンゼンを吸着させた(24時間以上デシケーター中で放置)サンプルをドライアイス温度(ドライアイス-エタノール溶液:195K)に冷却したサンプル管に適量入れ、流通式のBET法(一点法)で窒素の吸着量を測定する。
 - ③N₂の吸着は液体窒素温度(77K)で行ない、脱離はドライアイス温度(195K)で行なう。脱離量から吸着量を測定する。
- 外表面積は、5回の測定値の平均から算出した。

さわまさひこ、にわみき

3. 結果と考察

1) 熱重量測定 (TG)

図1に5種類のZSM-5のTG測定図を示す。図1からNH₄⁺型ZSM-5において、NH₃は500℃までにすべて脱離していることがわかる。このことから、今回の調製方法(535℃で焼成)によってNH₄⁺型ZSM-5は全て酸型になっているものと考えられる。このことは、焼成後のサンプルをIRによって調べればより明確になるだろう。また、酸型ZSM-5を比較するとシリカアルミナ比が増加するにつれて疎水性になった。また、JRC-Z5-25H(NH₄⁺型)は酸型と比較すると水の脱離が200℃から急激に起こっているのが特徴である。

図1から求めた酸型ゼオライトの結晶水量と、この値とモービル・リサーチ・アンド・ディベロップメント社(MRDC)による分析値から求めた組成式を表1に示す。また、求めた組成式から計算した理論酸量を表2に示す。

表1

サンプル	結晶水量(wt%)	組成式
JRC-Z5-25H	6.79	Na _{0.00} H _{6.79} (AlO ₂) _{6.00} (SiO ₂) _{93.14} ·23.3H ₂ O
JRC-Z5-70H	3.15	Na _{0.00} H _{2.21} (AlO ₂) _{2.21} (SiO ₂) _{93.79} ·10.4H ₂ O
JRC-Z5-1000H	0.73	Na _{0.00} H _{0.07} (AlO ₂) _{0.15} (SiO ₂) _{95.05} ·2.4H ₂ O

表2

サンプル	理論酸量(mmol/g)
JRC-Z5-25H	1.097
JRC-Z5-70H	0.372
JRC-Z5-1000H	0.012

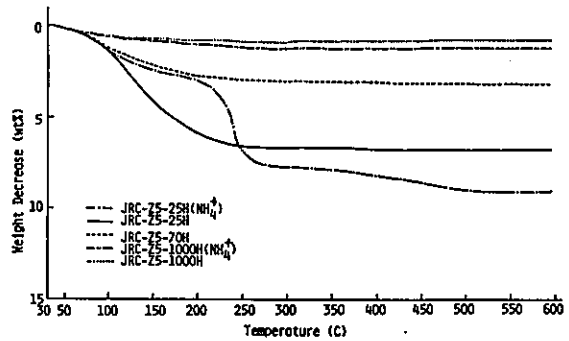


図1. TG測定図

2) アンモニアのTPD

①シリカアルミナ比による比較

表3に測定結果を、図2にTPDスペクトルを示す。この結果から、酸量はシリカアルミナ比が増加するにつれて減少し、酸強度も同様に弱くなった。また、TPDによって求めた酸量と化学分析によって求めたAl含有量を比較すると図3のようになった。Al含有量に対して、全酸量をプロットすると理論値よりも多くなった。また、高温側ピーク(h-ピーク)酸量をプロットすると理論値の約70%しか示さなかった。このことから、低温側ピーク(l-ピーク)酸量は、物理吸着と弱酸点の両方から形成されているものと考えられる。

表3

サンプル	酸量(mmol/g) (酸強度 (K))		
	lピーク	hピーク	合計
JRC-Z5-25H	0.45 (478)	0.84 (675)	1.29
JRC-Z5-70H	0.12 (458)	0.28 (633)	0.40
JRC-Z5-1000H	0.01 (457)	0.02 (563)	0.03

測定条件: 触媒量1g、ヘリウムキャリアーガス流速60mlSTP/min、セル内圧力40Torr

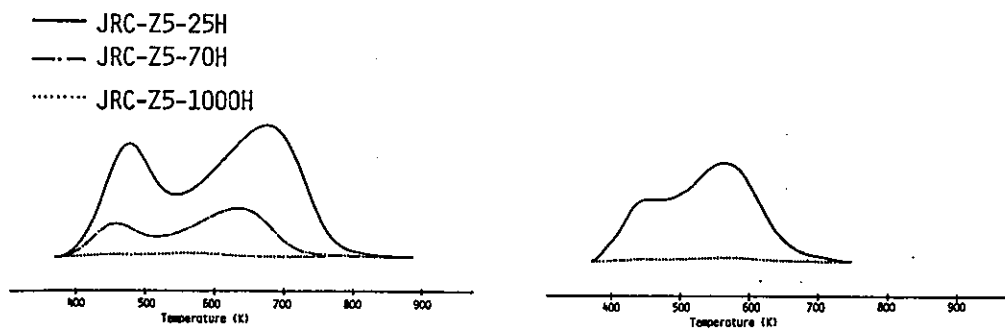


図2. 酸性ZSM-5のTPDスペクトル
(右図の実線のスペクトル図は、JRC-Z5-1000Hのスペクトル図を25倍に拡大したものである。)

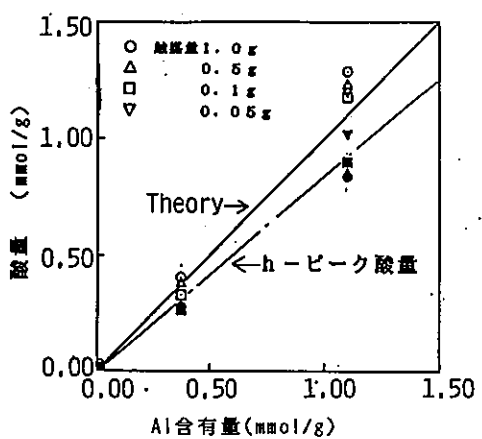


図3. Al含有量と酸量の関係

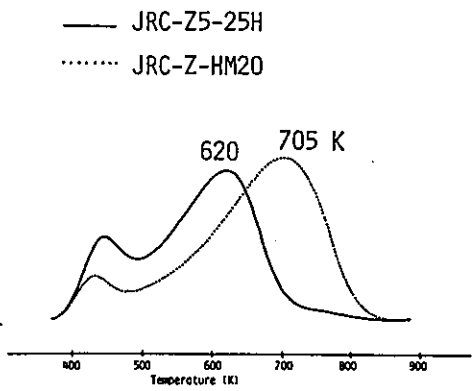


図4. ZSM-5とモルデナイトの比較
測定条件:触媒量0.1g、He流速60mlSTP/min
セル内圧力40Torr

②モルデナイトとの比較

シリカアルミナ比がほぼ同じであるJRC-Z5-25HとJRC-HM20を比較すると、図4からわかるように酸強度はJRC-Z5-25Hの方が弱い。このことから、酸強度はZSM-5の方がモルデナイトよりも弱いといえる。

③接触時間の影響

前回の参照触媒討論会で、接触時間(触媒量/キャリアーガス流速/セル内圧力)によってピーク温度が変化することがわかっている。そこで、今回は触媒量を変化させてその影響を調べてみた。図5、6に接触時間によるスペクトルの変化を示した。また、図7に接触時間と酸強度の関係を、図8に接触時間と酸量との関係を示す。図7から、前回指摘されたように、W/Fが小さくなるにつれて酸強度は弱くなるのがわかる。しかも、図7中の直線の傾きがほぼ同じであることから、測定条件による酸強度の変化は、シリカアルミナ比に関係なくW/Fのみに依存するのであろう。また、図8からわかるように、酸量もW/Fが小さくなるにつれて減少した。特に1ピークは、W/Fが減少するにつれて比例的に減少した。このことから1ピークは、物理吸着あるいは非常に弱い酸によって形成されているものと考えられる。またhピークは、W/Fによってほとんど変化しないが、W/Fが非常に小さくなると増加する傾向にあり、さらに、W/Fを小さくしていくと、図5のスペクトル図と図8からわかるように、今まで2つ存在したピークのうち、1ピークは消失してhピークのみが存在することになるだろう。

..... 触媒量 1.0 g
 - - - 0.5 g
 ——— 0.1 g
 - - - 0.05 g

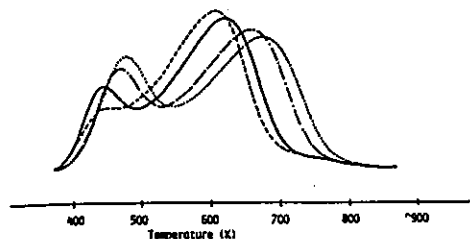


図5. 接触時間によるスペクトルの変化 (JRC-Z5-25Hの場合)

..... 触媒量 1.0 g
 - - - 0.5 g
 ——— 0.1 g

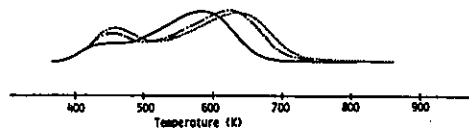


図6. 接触時間によるスペクトルの変化 (JRC-Z5-70Hの場合)

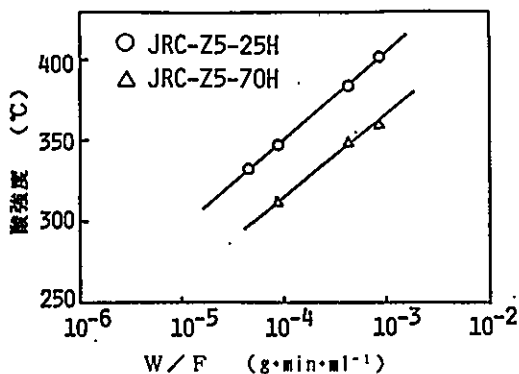


図7. 接触時間と酸強度の関係

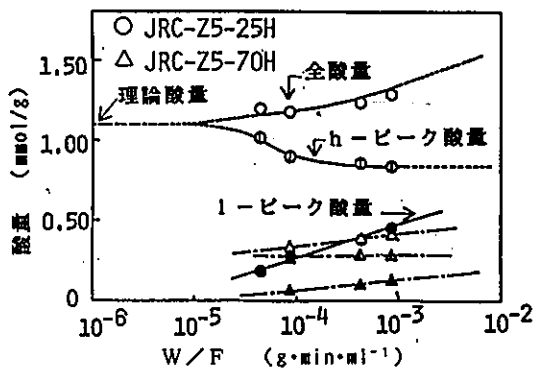


図8. 接触時間と酸量の関係

◎外表面積

測定結果を表4に示す。この結果から、今回測定したZSM-5の粒子径は、JRC-Z5-25H > JRC-Z5-1000H > JRC-Z5-70Hの順に小さくなるものと考えられる。

表4

サンプル	外表面積 (m ² /g)
JRC-Z5-25H	5.4
JRC-Z5-70H	12.2
JRC-Z5-1000H	7.8

3 NH₃-TPD測定(重量法)

住友金属鉱山 中央研究所 O橋口岳司 酒井 茂 井上好昌

1. 緒言

TPD測定標準化法(案)に沿ってH型ZSM-5のNH₃-TPD測定を行った。また測定条件を変化させTPD曲線に見られる2つの脱離ピーク(l-peak, h-peak)について考察した。

2. 実験方法

2-1 H型ZSM-5の調製

アンモニア型として供給されたZSM-5参照触媒は、以下の手順によりH型ZSM-5とした。

アンモニア型ZSM-5(約7g)を直径100mm、深さ10mmのアルミナルツボのふた(日本化学陶業製SSA-H)に薄く広げ、マッフル炉に入れこれを大気雰囲気中で室温より3時間かけて535℃まで昇温し、この温度で3時間保持した後デンケーター中で冷却した。

2-2 対象試料

ZSM-5: JRC-Z5-25H, JRC-Z5-70H, JRC-Z5-1000H (3種)

2-3 装置

TPD曲線はガスフローコントローラーを備えたTG装置より得られた結果をデータ解析装置を通し、DTG曲線として得た。

試料は石英セル(内径10mm×高さ14mm)に充填し測定した。

2-4 標準測定条件

操作1 前処理

試料量	100 mg
前処理温度、時間	500℃×1hr
フローガス種、流量	He, 100 ml/min

操作2 吸着処理、バージ

処理温度、時間	100℃×1hr
吸着ガス種、流量	2% NH ₃ /He, 100 ml/min
バージガス種、流量	He, 100 ml/min

操作3 昇温測定

測定温度	100~800℃
昇温速度	10℃/min
フローガス種、流量	He, 100 ml/min

2-5 ブランクテスト

操作1の前処理後、100℃まで冷却し、操作3を行いブランクのTPD曲線を得た。1~3の操作により得られたTPD曲線からこのブランクの曲線を差し引くことで吸着させたNH₃のみのTPD曲線が得られる。

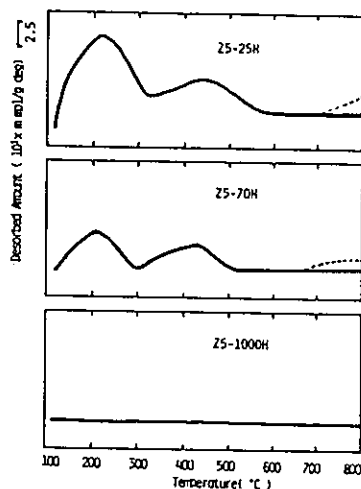


Fig. 1 ZSM-5のTPD曲線

はしぐちたけし、さかいしげる、いのうえよしまさ

3. 結果

3-1 TPD測定標準化法(案)による測定結果

Fig.1 に標準測定条件下(2-4)での測定結果をブランク補正して示した(実線)。実際には650℃以上で破線に示す脱離が観測される。この脱離量は操作2での吸着量と操作3の脱離量の差にも一致することから(Table 1), 実線で示されるTPD曲線がNH₃の脱離を示すと考えられる。

Table 1 標準測定条件における吸着NH₃量と脱離NH₃量

Sample	Amount of adsorbed NH ₃ mg/g-cat	Amount of desorption mg/g-cat	Desorbed amount at blank test mg/g-cat
Z5-25H	31.0	34.2	3.00
Z5-70H	10.9	12.7	1.53
Z5-1000H	0.9	1.0	0

H型 ZSM-5 の NH₃脱離曲線は、先に報告した¹⁾H Mと同様に2つのピークから構成されている。すなわち 220℃にピークをもつ低温側ピーク(100℃~330℃)と440℃にピークをもつ高温側ピーク(330℃~600℃)である。以下それぞれをl-peak, h-peakと略す。

3-2 測定条件の検討

Z5-25H 及び Z5-70H について NH₃吸着温度、残留アンモニア、W/Fの影響を検討した。

a) NH₃吸着温度

標準測定条件においてNH₃の吸着温度のみを変化させたときのTPD曲線を Fig.2 に示す。またNH₃脱離量と吸着温度との関係を Fig.3 に示す。これらより l-peak は吸着温度を低くすれば吸着量が直線的に増加し、ピーク位置もわずかに低温側側にシフトするが、h-peak は 吸着温度を変化させても 吸着量、ピーク位置とも変わらないことがわかる。

b) 残留アンモニア

標準化法(案)には 吸着処理後の脱気条件(操作2)について明記されていない。そこで 残留アンモニアをできるだけ取り除くために常圧でHeパージを10時間行った(操作2')。処理温度を変えて行った操作2'時の重量変化を Fig.4 に示す。また パージ後のTPD曲線を Fig.5 に示す。

150℃以上で操作2'を行うと、4時間程度で重量減少が無くなりある値に収束する。これに対して100℃以下での操作では10時間で平衡値に到達しないことがわかる。

操作2'後のTPD曲線と通常のパージ条件で得たTPD曲線 Fig.2 a)を比較すると、l-peak は減少し、150℃以上の操作ではほとんど消失する。しかし h-peak はパージ温度を変えても脱離温度、脱離量ともほとんど変化しない。

c) W/Fの影響

試料量とキャリア流量を変化させNH₃脱離時の拡散の影響を検討した。 τ 値(W/F)を0.3~3($\times 10^{-3}$ gmin/ml)の範囲で変化させた結果(Fig.6)に示すように、l-peak は τ 値が小さくなると低温側へシフトし拡散の影響を受けるが、h-peak は 脱離量、脱離温度とも τ 値に影響を受けないことがわかる。

1) 中村 他、第8回参照触媒討論会資料、35(1985)

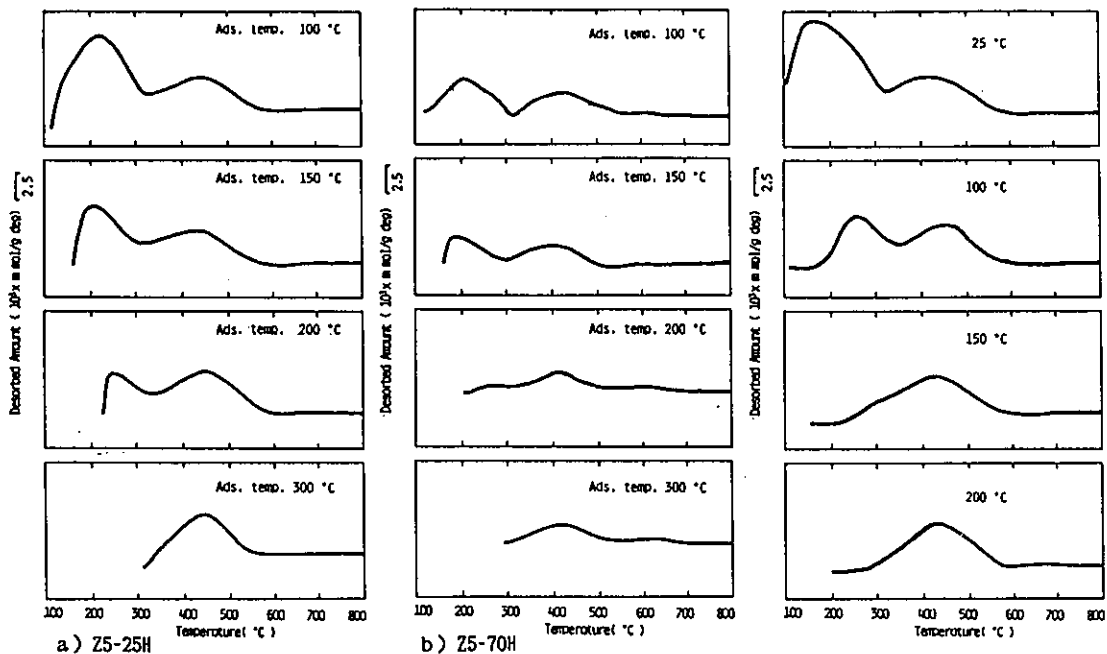


Fig. 2 各吸着温度におけるZSM-5のTPD曲線

Fig. 5 各吸着温度で10時間バージしたZSM-5HのTPD曲線

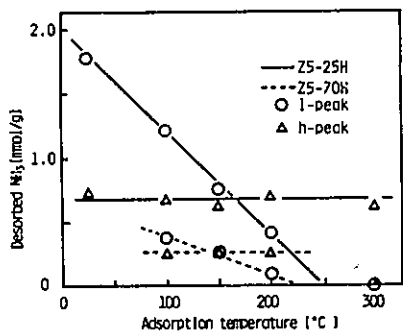


Fig. 3 NH₃脱離量と吸着温度との関係

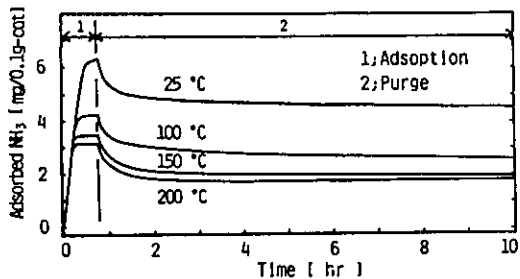


Fig. 4 各吸着温度でバージした時の重量変化

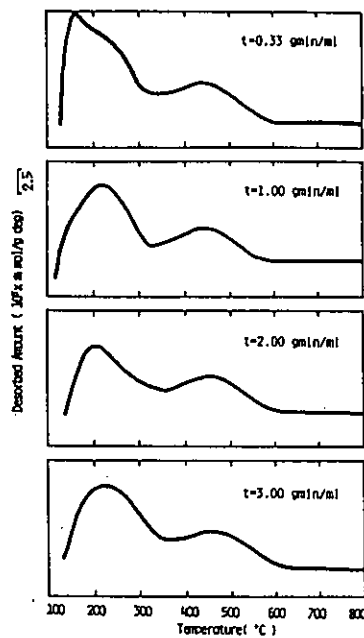


Fig. 6 W/F変化に対するZSM-5HのTPD曲線

4. 考察

4-1 理論吸着量と吸着量、脱離量との関係

H型ゼオライトの場合 Al の原子数と酸点の数が一致すると仮定したとき、h-peak は Al の原子数から求めた理論 NH₃ 吸着量とよく一致するという事は既に報告した。

ZSM-5 の場合も同様に、理論量との対応を検討した (Table 2)。

Table 2 理論 NH₃ 吸着量と TPD 脱離量との比較

Sample	Theoretical adsorbed amount mmol/g	Adsorbed amount mmol/g	Desorbed amount mmol/g		
			l-peak	h-peak	total ※1)
HM-10	2.60	3.19		2.57 (99%)	
HM-15	1.86	2.72		1.93 (100%)	
HM-20	1.48	2.40		1.51 (100%)	
Z5-25H	1.23	2.03	1.21	0.68 (55%)	1.88
Z5-70H	0.46	0.75	0.38	0.27 (57%)	0.65
Z5-1000H	0.03	0.06	---	---	0.06
Z5-25H ※2)	1.23	2.65	1.66	1.08 (88%)	2.74

※1) ブランク補正後

※2) H型 ZSM-5 の調製方法が異なる

ZSM-5 の h-peak に相当する NH₃ 脱離量は 理論量の約 55% しか示さない。しかし H型 ZSM-5 への調製を He 気流中で行った場合には 最下段に示した様に h-peak の量も増え、理論量の約 90% 程度の脱離量を示す。また これに対応して l-peak の量も増える。

これらの違いは、Mobil マニュアル法による H型 ZSM-5 調製時に NH₃ や H₂O の分圧が高いことなどにより、ゼオライト格子からの脱アルミが引き起こされたことによると思われる。

SiO₂/Al₂O₃ 比の異なる ZSM-5 においては Fig.7 に示すように h-peak, l-peak と Al 原子濃度と 相関関係が認められる。ここで 総脱離量が理論吸着量よりも多いこと、l-peak が 3-2 で議論したように測定条件の影響を強く受けることを考え合わせると h-peak は酸点に強く単分子吸着した NH₃ に由来するもので、l-peak は 弱い力で酸点の周辺に多層吸着した NH₃ に由来するものと考えられる。

4-2 吸着量と h-peak 脱離量との関係

3-2 で吸着条件を変化させて TPD 測定を行い h-peak は脱離温度、脱離量とも変化しないが l-peak は 気相の NH₃ 濃度に影響を受けること、更に 4-1 で l-peak は h-peak の吸着量と相関があることを示した。そこで h-peak と l-peak を分けて考えるために NH₃ の少量吸着実験を行った。すなわち操作 2 で NH₃ 吸着平衡に達する前に パージガスに切り換え TPD 測定を行った。

横軸に吸着量、縦軸に h-peak, l-peak の脱離量を示した (Fig.8)。吸着量を 4-1 に示した h-peak に相当する量以下にした場合 l-peak は現われず、これ以上で l-peak が出現する。また h-peak は 吸着量を多くしても一定の値となる。この結果は 4-1 で述べた h-peak と l-peak の発現機構の違いを立証するものと考えられる。

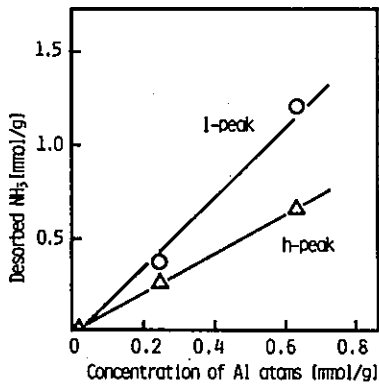


Fig. 7 NH₃脱離量とAl原子濃度との関係

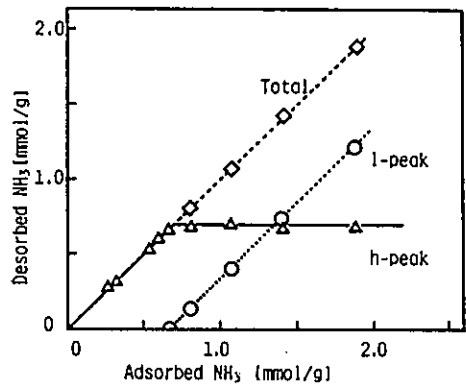


Fig. 8 NH₃吸着量と各ピークの脱離量の関係

5. 結論

1. H型 ZSM-5 の TPD 曲線は l-peak (100~330℃) と h-peak (330~600℃) から構成され、それぞれのピークに相当する NH₃ の脱離量は ZSM-5 の Al 原子濃度に比例して増加する。
2. 吸着温度、バージ時間、W/F は l-peak にのみ影響を与え、h-peak には影響を与えない。
3. NH₃ 吸着は h-peak に相当する単分子層吸着、次いで l-peak に相当する多分子層吸着の順に進行する。すなわち h-peak が ZSM-5 の酸点を表わす NH₃ の脱離量と見なされ、l-peak は酸点上に多分子吸着した NH₃ の脱離量と関係し NH₃ 分圧との平衡でその量が決まるものと思われる。
4. h-peak に相当する酸量は Al 原子濃度から求めた理論量の約半分であり、酸点に関与しない Al が多量に存在する。またこの値は酸型 ZSM-5 の調製方法により異なる。

4 ZSM-5のアンモニアおよび ピリジン-TPD測定

(東洋曹達工業・化学研究所) ○中野雅雄, 三宅孝典, 関沢和彦

1. 装置および方法

(1) アンモニアおよびピリジン-TPD

Fig. 1 に示したような常圧流通式 TPD 装置を用いた。1)

<測定条件>

・NH₃-TPD

試料量	0.4 g
前処理	500 °C, 1 時間, 真空排気 (10 ⁻³ Torr)
吸着	100 °C, 20 分, 50~60 Torr
脱気	100 °C, 30 分, 真空排気
脱離 He 流速	60 cc/min (5 °C/min)
昇温速度	10 °C/min

検出器 TCD

・ピリジン-TPD

NH₃ の場合とほぼ同じ

ただし,

吸着 100 °C, 20 分, 20~25 Torr

検出器 FID

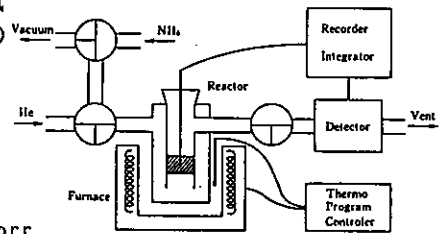


Fig. 1 Scheme of Apparatus

(なお、脱離量はゼオライト重量の dry base で表した。)

(2) 粒子径測定

SEM (JSM-840 日本電子)

(水銀圧入式ポロシメーター)

(3) BET 比表面積

前処理 300 °C, 15 時間排気

2. 結果と考察

SiO₂/Al₂O₃ 比の異なる 3 種類の H-ZSM-5 のアンモニアおよびピリジン-TPD スペクトルを、Fig. 2 および Fig. 3 に示した。また、その結果を Table 1 にまとめた。

(1) NH₃-TPD とピリジン-TPD の比較

同一サンプルで、NH₃ とピリジンの脱離量を比較すると、h ピーク、l ピークとも一致してないが、これは h ピークと l ピークをその谷で単純に分割したためと思われる。ピリジン-TPD のほうが h ピークと l ピークの分離は良く、h ピーク脱離量の信頼性は高いと思われる。

また脱離温度は、l ピークの場合ピリジン-TPD のほうが低く、h ピークの場合ピリジン-TPD のほうが高くなった。これは、ピリジンのほうが塩基性度が弱い、分子の大きさが大きい、細孔内拡散の影響を受けるとき脱離温度は高温側へシフトすると考えられる。すなわち、l ピークは拡散の影響をあまり受けない、いわゆる外表面からの脱離が主で、h ピークは細孔内酸点からの脱離を示唆する。

なかの まさお, みやけ たかのり, せきざわ かずひこ

Table 1 Results of NH₃-TPD and Pyridine-TPD

Sample	Al site* mmol/g	NH ₃ -TPD		Pyridine-TPD		ΔH# (KJ/mol)	BET (m ² /g)	Particle Size (μ)
		mmol/g (°C)		mmol/g (°C)				
		l -peak	h-peak	l -peak	h-peak			
JRC-Z5-25H	1.27	0.85 (222)	0.75 (431)	0.53 (176)	0.96 (700)	184	326	5~10 (0.3~1)
JRC-Z5-70H	0.41	0.32 (212)	0.29 (411)	0.42 (173)	0.40 (675)	123	363	0.5~1
JRC-Z5-1000H	0.03	0.03 (110)	0.03 (340)	0.16 (176)	0.03 (557)	-	375	4~7

* Calculated from C.A.

ΔH of h-peak in Pyridine-TPD was calculated from data of 5 and 10 °C/min.

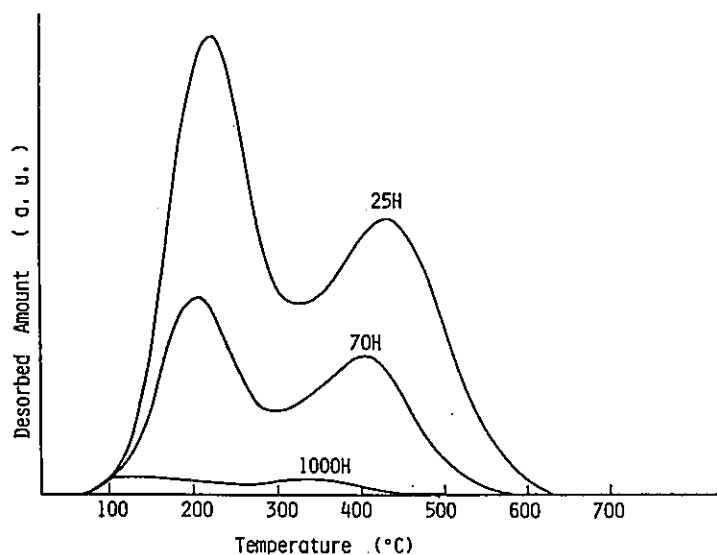


Fig.2 NH₃-TPD Spectrums .

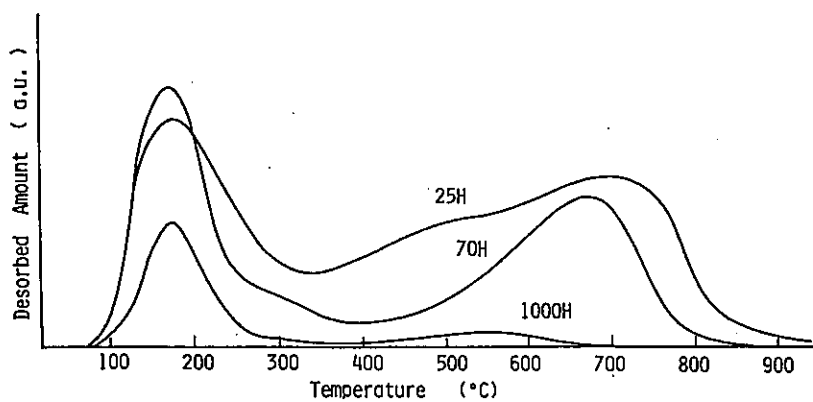


Fig.3 Pyridine-TPD Spectrums .

(2) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の影響

NH_3 およびピリジンの全脱離量は、いずれの場合もA量よりもわずかに多く、hピークは物理吸着したものの脱離を含む。ピリジン-TPDのhピーク量のA量に対する割合は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高いほど高い。すなわち細孔内酸点の割合が高い。

NH_3 およびピリジン-TPDともにピーク極大温度(T_m)は、 $25\text{H} > 70\text{H} > 1000\text{H}$ であり、この領域では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高くなるほど、酸強度は弱くなることを示唆する。

(3) 粒子径の影響

細孔内拡散に対して触媒の粒子径も重要な因子となる。すなわち、粒子径が大きいと拡散抵抗が大きくなり、脱離温度は高温側へシフトすることも考えられる。そこでSEMにより粒子径を測定した。結果をFig. 4に示す。70Hおよび1000Hは $0.5 \sim 1 \mu$ のplate状多結晶および $4 \sim 7 \mu$ のplate状単結晶であり、25Hは 1μ 以下のcube状結晶が凝集して約 10μ の粒子を形成しているように見える。しかし、Fig. 5に示したように、水銀圧入式細孔分布測定による粒子間の隙間を表す細孔の大きさからは、25Hでは 1μ 以下の粒子の存在はほとんど認められず、粒子径を約 10μ とみなした方が良いと思われる。

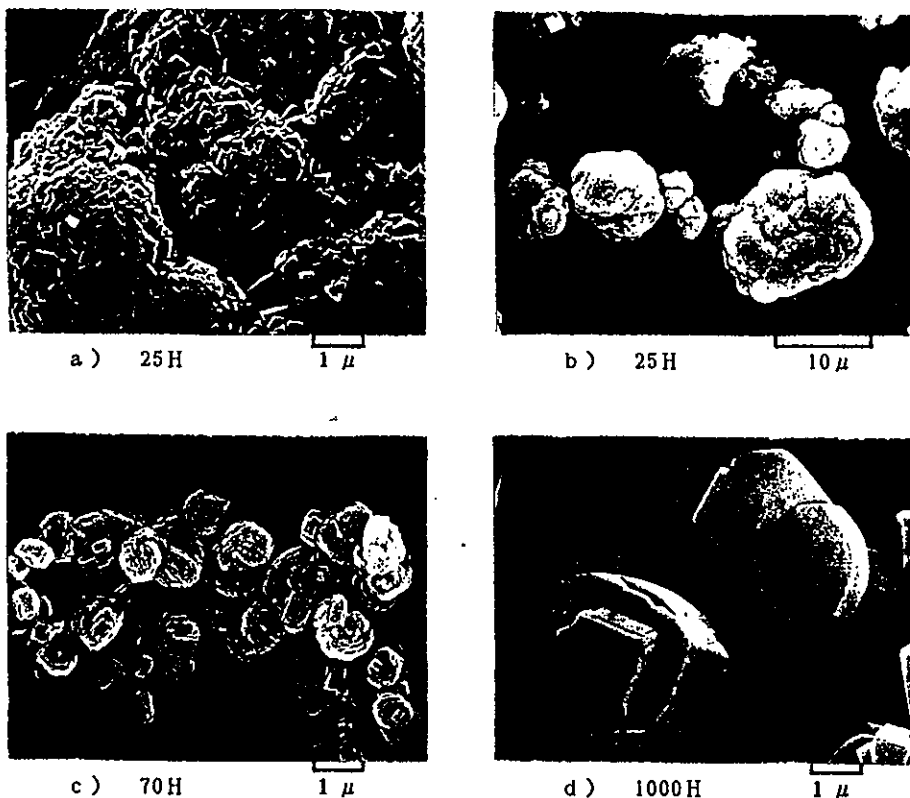


Fig. 4 Scanning Electron Micrographs of ZSM-5

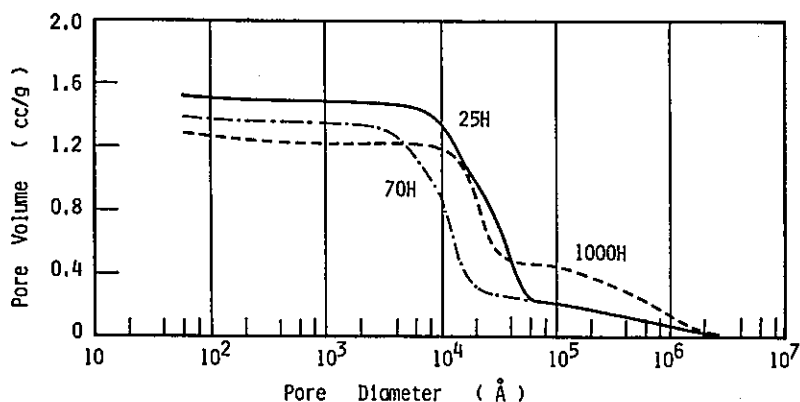


Fig. 5 Pore Distribution .

TPD測定において拡散抵抗が無視できる場合は、単純に T_M で酸強度を比較することができる。しかし拡散抵抗が無視できない場合は、 T_M が影響を受けるため、吸着熱(ΔH)等を測定し比較する必要がある。TPD法においても、次のAmenomiyaら²⁾の示した式を用いて ΔH を求めることができる。

$$\ln \frac{T_M(2^{+\circ})}{\beta} = \frac{\Delta H}{RT_M} + \frac{l^2 \Delta H}{\pi^2 R A^* D_0}$$

D_0 : 拡散係数

l : 細孔の長さ

a : 拡散係数における温度指数

(Knudsen 拡散の場合は $a = 0.5$)

25Hと70Hのピリジン-TPDにおいて、昇温速度 β を5, 10. °C/minと変化させ、 $1/T_M$ と $\ln T_M(2^{+\circ})/\beta$ をプロットして、そのときの傾きから ΔH を求めた。(Table 1) その結果、70Hよりも25Hのほうが酸強度は強いことが確認された。

3. まとめ

- (1) NH_3 とピリジン-TPDの比較により、低温側ピークは外表面、高温側ピークは細孔内酸点からの脱離と示唆された。
- (2) SiO_2/Al_2O_3 比が高いほど、強酸点の割合が高い。
- (3) SiO_2/Al_2O_3 比がこの範囲では、 SiO_2/Al_2O_3 比が高いほど酸強度は弱い。

<引用文献>

- 1) 中野雅雄ら; "東洋曹達研究報告", 29 (1), 3 (1985)
- 2) R.J.Cvetanovic, Y.Amenomiya; Adv.Catal., 17, 103 (1967)

5 NH₃ の TPD 測定と表面分析 (XPS)

新燃料油開発技術研究組合, 日本石油(株)中央技術研究所
○石井 武, 牛尾 賢

NH₃ の TPD による酸強度分布を測定した。また、光電子分光法 (XPS) による極表面および深さ方向の Si/Al 比を測定した。

1. 対象試料

ZSM-5 3種 (JRC-Z5-25H, 70H, 1000H)

モルデナイト 3種 (JRC-Z-HM-10, 15, 20)

ZSM-5 のアンモニア型から酸型への変換は次のようにして行った。

横 60mm, 縦 85mm, 深さ 30mm の半円筒型の石英ポートに試料 5g を取り, 内径 85mm, 長さ 700mm の石英管式電気炉にいれ, 手動により 25°C/10min. の速度で 530°C まで昇温し, 空気気流中で 3 時間焼成して酸型にした。

2. 実験装置および方法

2.1 TPD

TPD 装置は流通型で, 検出器に四重極型質量計を, 加熱炉に赤外線反射炉を, キャリヤーガスに He を用いた。測定方法は次の通りである。

- (1) サンプルを 500°C, 1 時間 He 気流中 (20ml/min.) で前処理する。
- (2) 100°C で 10 Vol% NH₃ ガスを 0.5ml ずつ 10~12 回注入する。
- (3) He で 1 時間バージ (20ml/min.) する。
- (4) 10°C/min. の速度で 100°C から 500°C あるいは 600°C まで昇温する。
- (5) 測定は M/Z = 16 で行い, 脱離ピーク面積から酸量を求めた。

2.2 XPS

XPS の測定には島津製作所(株)製 X 線光電子分析装置 ESCA-850 を用いた。

試料は測定精度を上げるため、板状に加圧成型し、250°C, 5 * 10⁻² torr で 15 時間真空排気して測定に供した。XPS の励起源としては Mg K α 線を用い, 10KV, 30mA で測定した。Ar イオン銃は 2KV, 25mA, 5min. 間隔で 70min. の深さまで連続的に行った。

3. 結果

3.1 TPD

アンモニア脱離スペクトルを図-1 に, 脱離ピークの温度及びピーク面積から求めたアンモニア脱離量を表-1 に示す。

- (1) Z5 型, HM 型ともに低温側と高温側に 2 つのピークがみられ, 低温側のピークは Si/Al 比に関係なくほぼ一定であるが, 高温側のピークは Z5 型では Si/Al 比の増加と共に, 低温側にシフトしているのに対し, HM 型では高温側にシフトしている。
- (2) 酸量は Z5 型, HM 型ともに Si/Al 比の増加とともに減少しており, Al 含有量の変化と対応しているが, アンモニアの脱離量から求めた酸量の方が高い値を示した。
- (3) 昇温範囲を検討した結果, HM 型では最終到達温度として少なくとも 600°C が必要であることがわかった。一方, Z5 型および HY 型では 500°C で十分であった。

いしい たけし, うしお まさる

表-1 NH₃ の TPD 測定結果

触媒名	試料量 mg	流量 ml/min.	内圧 mmHg	ピーク温度(°C)		酸量 mmol/g		
				低温側	高温側	低温側	高温側	全酸量
JRC-Z5-25H	3.6	20	457	170	360	0.60	2.07	2.67
JRC-Z5-70H	4.5	20	468	170	335	0.32	1.27	1.59
JRC-Z5-1000H	27.9	20	462	310	0.03	0.24	0.27	
JRC-Z-HM10	4.7	20	459	160	455	0.27	2.99	3.26
	4.4	20	455	160	455	0.23	2.29	2.52
JRC-Z-HM15	4.2	20	457	160	460	0.51	2.59	3.10
	4.3	20	460	160	470	0.46	2.07	2.53
JRC-Z-HM20	4.7	20	463	160	470	0.48	2.28	2.76
	4.1	20	452	160	470	0.37	2.00	2.37

HM型の下段の値は昇温範囲 100-500°C の時の値

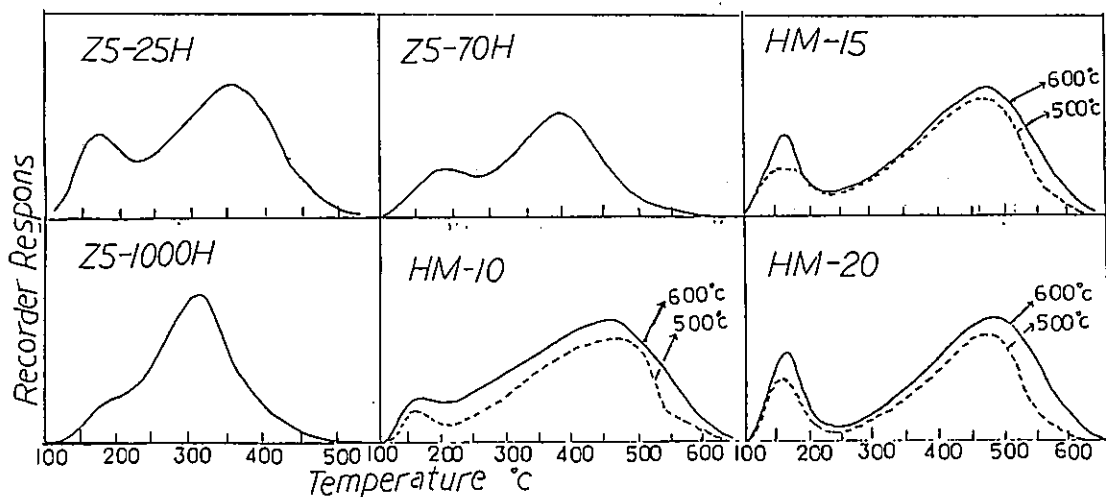


図-1 NH₃ の TPD クロマトグラム

3.2 表面分析

ゼオライトの表面と内部の Al 含有量の変化を調べる目的で XPS による表面分析をおこなった。

表-2 に Al 2p, Si 2p および O 1s の結合エネルギーの値および Si 2p, Al 2p のピーク強度比を示す。結合エネルギーの値は Cls による帯電補正はしていない。また、Z5-70H 以上の高ケイバン比になると Al の分析精度が落ちるため観察が困難であった。

図-2 にイオンエッチング法による深さ方向の Si 2p / Al 2p 比の観察結果を示す。

HM 型および Z5 型ともエッチング時間の経過とともに Si 2p / Al 2p 比が若干減少する傾向を示した。

図-3 に Si 2p / Al 2p 比とバルクの Si / Al 比との関係を示す。ゼオライトの種類に関係なく良い相関があることがわかる。

これら HM 型の結果は前々回の岡本ら 1) および中田ら 2) の報告と同じ傾向にある。

表-2 表面分析結果

試料名	表面				内部 (イッチク70min.)			
	Si2p/Al2p	結合エネルギー (eV)			Si2p/Al2p	結合エネルギー (eV)		
		Al2p	Si2p	O1s		Al2p	Si2p	O1s
JRC-Z-HM15	8.54	76.4	104.7	534.4	6.56	78.0	105.5	535.1
JRC-Z-HM10	12.13	76.4	104.9	534.5	9.82	78.1	105.7	535.2
JRC-Z-HM20	15.74	76.5	105.1	534.7	12.86	78.0	105.8	535.3
JRC-Z5-25H	20.21	76.8	104.7	534.3	15.94	77.7	105.6	534.9
JRC-Z5-70H	42.66(57.57)	76.4	105.0	534.4	49.80	77.0	105.6	535.5
JRC-Z5-1000H	*	*	105.3	534.6	*	*	105.4	534.8

(*) 内はイッチク75min の値

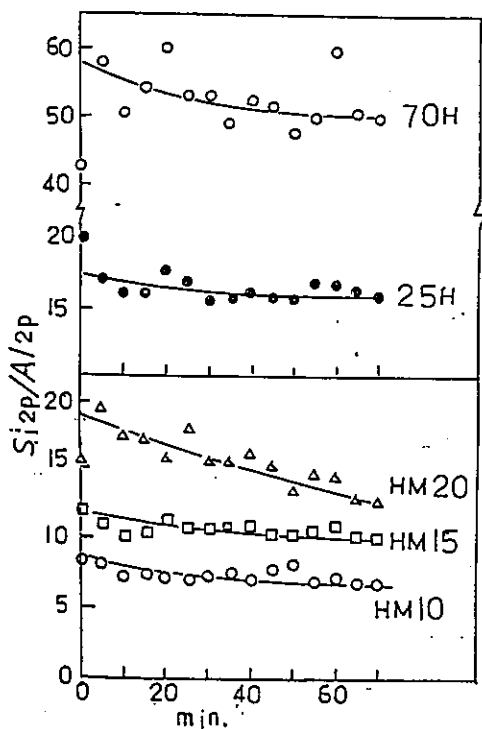


図-2 Si2p / A12p 比の深さ方向の変化

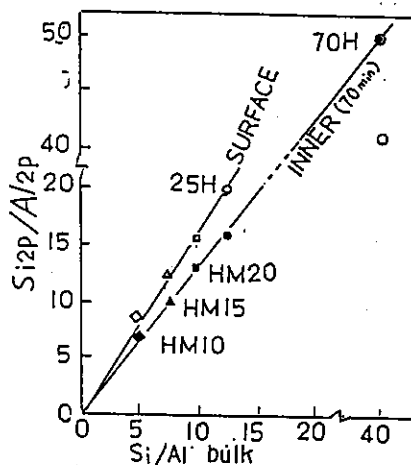


図-3 Si / Al 原子比と Si2p / A12p 比の関係

(文献)

- 1) 岡本原昭, 第7回参照触媒討論会資料, P29(1984年10月1日, 浜松)
- 2) 中田真一, 相馬幹雄, 長岡孝二, 浅岡佐知夫, 第8回参照触媒討論会資料, P23(1985年7月12日, 上智大学)

6 ゼオライトの酸測定

(住友化学 高槻研究所)

佐藤 洋 ○広瀬 賢一 近石 一弘 坂本 明海

1. はじめに

参照触媒 (ZSM-5) について、酸測定 (NH₃-TPD, GCパルスによる塩基吸着法 [1], アミン滴定法) を行った。異なる測定法で得られる酸性度を比較検討した。

2. 試料

JRC-Z5-25H (Si/Al=12.4), JRC-Z5-70H (Si/Al=40)
JRC-Z5-1000H (Si/Al=626)

3. 実験

3-1 H型への調製

通常の気相流通反応器 (10φ or 16φ) にNH₄-ZSM5 2~7grを充填し、空気 (9l/hr) を流しながら、電気炉を約4°C/minで530°Cに昇温した後3時間保持した。

3-2 NH₃-TPD

常圧流通型の装置を用いた。測定条件は、W/FによりT_{Hmax} (°C) が変化することから、予めJRC-Z5-1000Hを用いてW/Fを決定した。

(W/F = 6.0 * 10⁻³ g · min / cc)

(測定条件)

試料量 . . . 300 mg 以上 キャリアー (He) . . 50 ml / min
前処理 . . . 500 °C, 1 hr (He flow)
NH₃吸着 . . . 100 °C, 15 min, 100 torr,
NH₃脱着 . . . 100 °C (TCDのベースラインが安定するまでHeを流す)
TPD . . . 10 °C / min, 100 ~ 700 °C

3-3 GCパルス塩基吸着法

GC-7AG (島津製 縦型ガスクロマトグラフィー 検出器FID) にパルス反応管 (4φ) と電気炉を直結した装置を用いた。塩基は全酸量測定用としてピリ

さとう ひろし ひろせ けんいち ちかいし かずひろ さかもと あけみ

ジン(5.6A, pka=5.2)、細孔外酸量用として4-メチルキノリン(6.8A, pka=5.18)を用いた。

(測定条件)

試料量 50 ~ 100 mgr
 前処理 500 °C, 1 hr (N₂ flow)
 吸着温度 350 °C, N₂ 50 ml/min
 ビリジンおよび4-メチルキノリンを0.1 - 1 μl / 1 pulseを飽和吸着まで注入し吸着量を求めた。

3-4 アミン滴定

松崎ら(触媒 11, 210-216, '69)の報告を参考に行った。

(測定方法)

1. 試料約0.1 grをシュレンク管にとる。
2. 500°Cで1時間前処理する。
3. 室温まで冷却後、精秤する。(真の触媒量)
4. 試薬特級ベンゼン 5 mlを素早く入れる。
5. 0.1%ベンゼンSoln.の指示薬を2滴添加後、0.01N-n-ブチルアミンで滴定を行う。(1滴約30分をかける。2~3日/一試料)

4. 結果及び考察

4-1 NH₃-TPD

表-1に酸量及びピーク温度を示した。また、図-1にTPDスペクトルを示した。

表-1 NH₃-TPD測定結果

Zeolite	Acidity (μmol/g)			Peak Max. Temp. (°C)	
	1st	2nd	Total	1st	2nd
25H	793	704	1497	258(209)	497(423)
70H	278	256	534	222(198)	457(397)
1000H	58	56	114	207(172)	448(364)

()内、W/F ≤ 1 * 10⁻³ g · min / ccの値

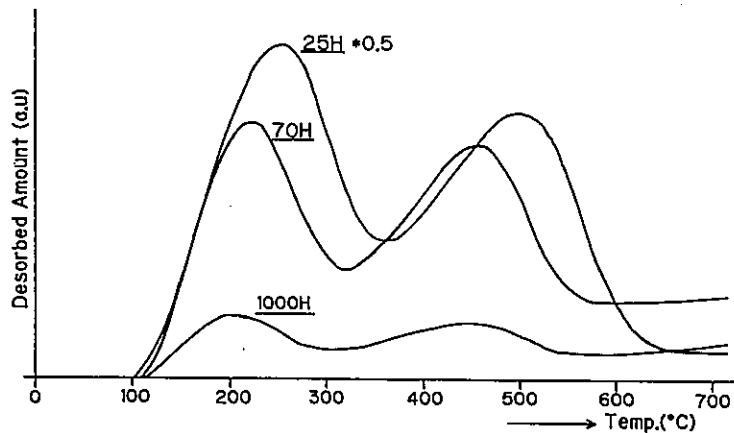


図-1 NH₃-TPD Spectrum on H-ZSM-5

- (1) 二つの脱離ピークが確認された。2ndピークのTmaxから
25H > 70H > 1000H の酸強度序列であった。
- (2) Alの含量=酸量と考えるなら、本測定で得られた酸量は多い。特に、
1000Hは約四倍の酸量であった。
- (3) W/Fの違いによりピーク温度は50~80°Cの差がある。しかし、傾向は
変わらない。

4-2 GCパルス塩基吸着法

結果を表-2に示した。

表-2 GCパルス法によるPy、4-MQの吸着量

Zeolite	塩基吸着量(μmol/g)		BET(m ² /g)		4-MQ / Py	外BET / 全BET
	Py	4-MQ	全	*細孔外		
25H	754	7.5	358	2.8	0.99	0.78
70H	293	14.3	389	10.1	4.88	2.60
1000H	95	1.6	382	4.2	1.68	1.10

*・・Bz.-filled Pore 法

- (1) 我々の経験から本測定法では、Alの含量=酸量と仮定した場合6~8割の
Pyが吸着する。25H、70Hはその範中に入った。しかし、1000Hは
約3.5倍と多かった。(尚、1000Hと同様のSi/Al比を持つZSM

- 5 (当社合成品) のPy吸着量は、前述の経験則に一致する。

(2) 4-MQ/Py (細孔外酸量の割合) と外BET/全BET (細孔外表面積の割合) に良い相関が得られた。参照触媒は酸点 (A1) が均一に分散していると推測される。

4-3 アミン滴定

指示薬はDicinnamalacetone ($pka = -3.0$), p-D-imethylaminoazobenzene ($pka = +3.3$) を用いた。測定結果を表-3に示した。

表-3 アミン滴定によるZSM-5の酸量測定

Zeolite	$pka = -3.0$		$pka = +3.3$	
	($\mu mol/g$)	(pka)	($\mu mol/g$)	(pka)
25H	728	(+3.3)	345	(+4.8)
70H	289	(+4.8)		
1000H	87	()		

(pka) : 滴定終了後に、使用した指示薬よりも弱い酸強度の指示薬を添加して行き着色したpka値。(過剰滴下の度合いを見た。)

- (1) アミン滴定法 (Dicinnamalacetone-n-Butylamine) で得られる酸量は、細孔内外の酸点と考えられる。
- (2) $pka = +3.3$ での滴定は、終点の判別が難しく過剰滴下になりやすい。(紅色 → 朱色)

5. まとめ

三種の異なる酸測定で得られる酸量から以下の事がわかった。

- (1) NH_3 -TPDのアンモニア脱離量 (2ndピーク), GCパルスPy吸着量、そしてアミン滴定 ($pka = -3.0$) の酸量は良く一致した。
- (2) NH_3 -TPDの2ndピークは、酸強度 ($pka =$) が -3.0 以上の酸点であることがわかった。
- (3) 同様に、GCパルス ($350^\circ C$) 吸着で得られる酸量も酸強度 (pka) が -3.0 以上の酸点と言える。

(文献)

- [1] A.Kikuchi, S.Hatanaka, R.Hamana, and Y.Morita, J.Japan Petrol. Inst., 25, (2), 69 (1982)

7 酸測定 (TPD, 高温カロリメトリー) 及びピリジンの IR スペクトル

(上智大理工) ○瀬川幸一, 坂口美夏, 櫻井香屋子

1. 試料

JRC-Z5-25H, 70H 及び1000H について酸測定を行った。なお25H と1000H のプロトン化処理は指定された方法に準拠し、試料は全て塩化アンモニウム飽和水溶液で調湿したデシケーター中に保存した。

2. 測定方法

IR (日立, 270-30) ならびにアンモニアの吸着量測定及びTPD(試料: 100mg, 真空排気法, 昇温速度10°C/min) は前報(瀬川ら, 第8回参照触媒討論会資料, P30)に従った。高温カロリメトリー(東京理工, HAC-450G) は予め試料を450°C, 1時間加熱し, 恒量後(1.3~1.6g) 測定セル中で400°C, 4時間 (10^{-3} torr) 排気後200°Cの恒温槽で温度が平衡状態に達した後(18時間), アンモニアの吸着測定を行った。

3. 結果

IRスペクトル ピリジン(Py)吸着前後の70H のOH基の変化を図1に示す。3738 と 3613 cm^{-1} に2種類のOH基の伸縮振動が観察されたが, Pyを導入すると 3613 cm^{-1} のバンドだけが消失し, 新たに 3200 ~ 3000 cm^{-1} にNH₂CHの伸縮振動が現われる。25H と1000H は試料の透過率が低く, 積算してもSN比が大幅に改善されないでD₂OでOH基に変換して測定した。結果を図2, 表1に示すが, 25H は3種類, 70Hは2種類, 1000Hは1種類のOH基が観察された。1000H はほとんどB酸に基く吸収は無く, B酸が存在するとしても極く微量であると思われる。吸着Pyの環振動領域のIRスペクトルの結果を図3, 表1に示したが, 吸収強度は25H が最も強く, 続いて70H, 1000H の順であった。

B酸の濃度は70H が約80% と最も高いが, 1000Hは約30% と低く, かつB酸量も非常に少ないことがわかった。25H のB酸の濃度が約70% と70H に比較して低いのは, 恐らく加熱前処理中に脱アルミが70H より多く起きるためと思われる。なお, 表1の酸量はアンモニアの化学吸着量であるが, Pyの吸収強度と良い対応を示している。

アンモニアのTPD アンモニアのTPD スペクトルを図4に示す。全て単一の脱離ピークが観察されT_{max} は25H が290°C, 70H が280°C, 1000H は230°Cであり, 酸強度, 酸量とも25H > 70H > 1000H の序列で整理される。

高温カロリメトリー 高温カロリメトリーの測定結果を図5, 表2に示した。本条件下での物理吸着熱の測定, 吸着の可逆性などは, 検討中であるので, ここでは常温での物理吸着熱測定の結果より, 80 kJ/mol 以上でのアンモニア吸着量を全酸量とした。各試料間で明らかに異なる吸着熱曲線を示し, 全酸量も異なる。全酸量はSi/Al 比と対応し, Al含有量が大きいほど全酸量は大きくなっている。しかし元素分析値から計算されるAl数(mg-atom/g) との対応をみると, 70H ではほぼ一致するものの, Al数の1/2 しか酸点となっていないことになる。図5のように25H, 70H とも2段の吸着熱曲線を示し, 高吸着熱部分の吸着量を強酸量として表2に示した。いずれにしても, この強酸点は大部分がH-ZSM-5 のB酸点に基くものと考えられる。

せがわ こういち, さかぐち みか, さくらい かやこ

ル
 分子
 に準
 以前報
 資料を
 基が平

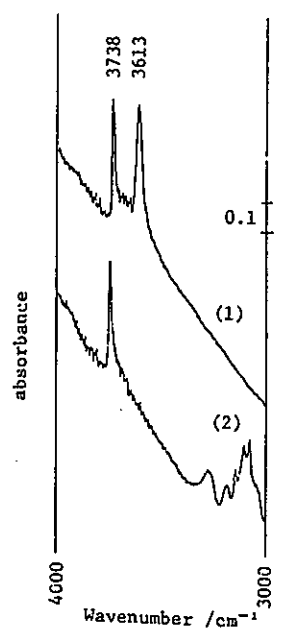


図 1. OHの伸縮振動領域のIRスペクトル (JRC-Z5-70H)
 (1) 排気 500°C
 (2) Py吸着 200°C, 排気 200°C

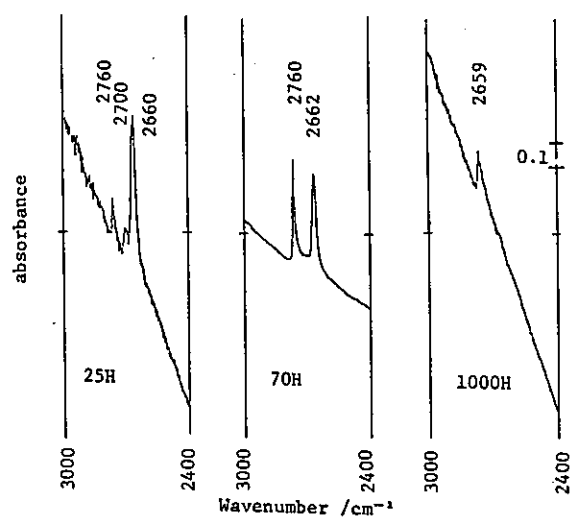


図 2. OD基のIRスペクトル

のOH基
 にNH,
 0で
 察され
 の環振
 った。
 25H
 思われ
 は25H
 の測定,
 のアンモ
 比と対
 との対
 25H, 70H
 強酸点は

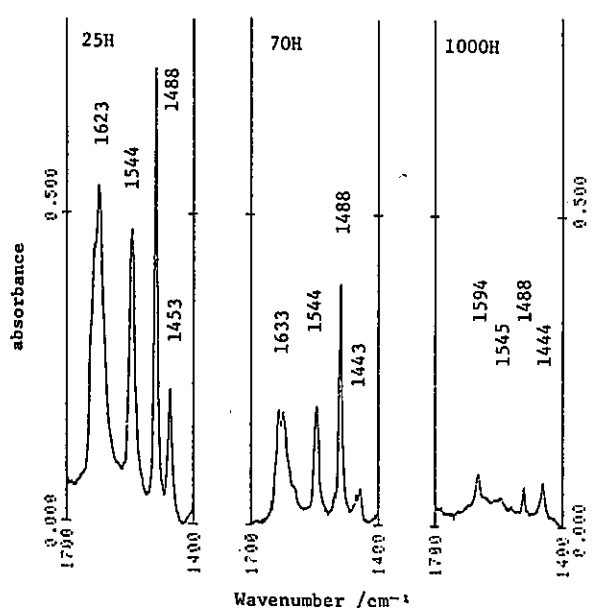


図 3. 吸着Pyの環振動領域のIRスペクトル

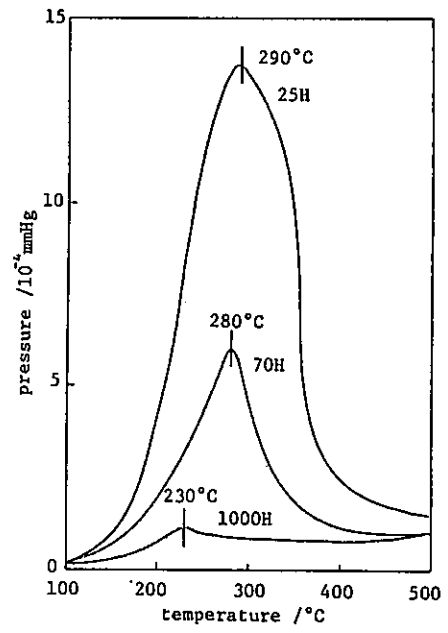


図 4. 吸着アンモニアのTPDスペクトル

表 1. ゼオライトの水酸基及び吸着ピリジンのIRスペクトル

サンプル	OH/ cm^{-1}	OD/ cm^{-1}	A 1545 (BPY)	A 1450 (LPY)	$\frac{[\text{BPY}]}{[\text{BPY}]+[\text{LPY}]}$	酸量(1) $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	酸量(2)
JRC-Z5-25H	—	2760	0.474	0.217	0.68	0.868	0.499
	—	2700					
	—	2660					
JRC-Z5-70H	3738	2760	0.190	0.059	0.81	0.329	0.177
	3613	2662					
JRC-Z5-1000H	—	2759	0.045	0.072	0.32	0.066	0.012

酸量：アンモニアの化学吸着量。 (1) 100 °C 吸着，排気。 (2) 200 °C 吸着，排気。

表 2. ゼオライトのカロリメーターによる酸量測定結果

試料	初期吸着熱 $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	強酸量 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	全酸量 $\geq 80\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Al数 $/\text{mg} \text{--atom} \cdot \text{g}^{-1}$	Si/Al 原子比
JRC-Z5-25H	137	0.41	0.60	1.20	12.3
JRC-Z5-70H	128	0.27	0.33	0.39	40.3
JRC-Z5-1000H	(125)	—	(0.03)	0.026	623

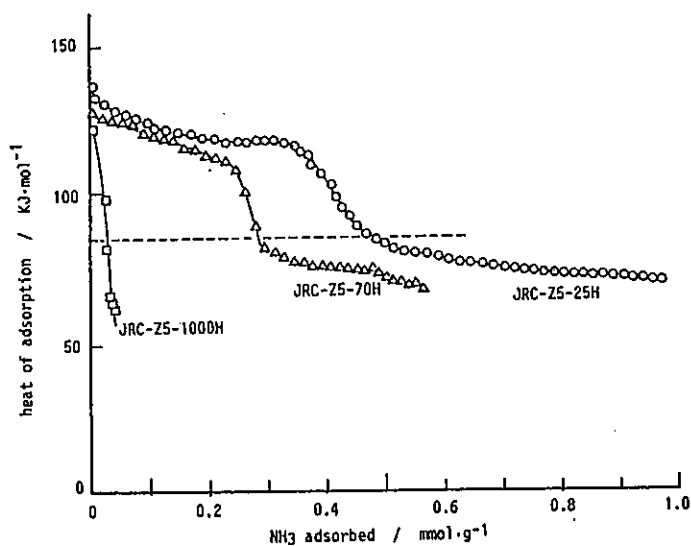


図 5. アンモニアの微分吸着熱曲線

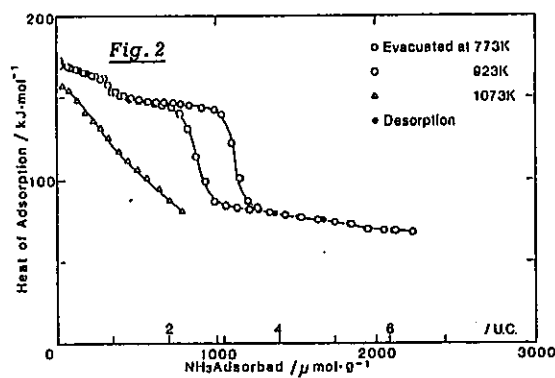
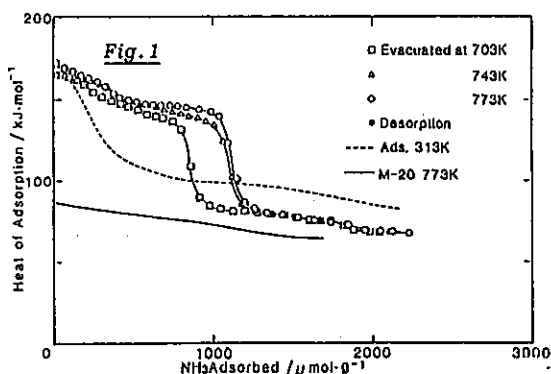
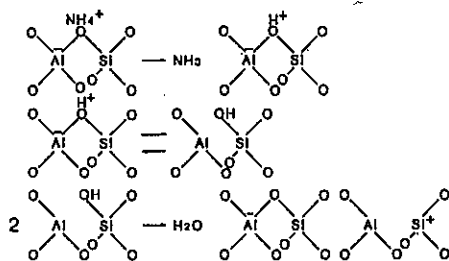
8 吸着熱測定によるモルデナイトなどの酸強度と酸性度

(豊橋技術科学大学) ○西宮康二, 堤和男

主としてモルデナイトへのアンモニアの吸着熱を473Kで測定し、前処理温度、シリカ/アルミナ比、及び吸着分子の拡散の影響を調べた。

試料としては、触媒学会参照試料である M-10 (シリカ/アルミナ比=9.94)、M-15 (14.93)、M-20 (19.10)、およびその脱カチオン型 (以下、HM-10などと示す) である。吸着熱は、128対のクロメル-アルメル熱電対を検出器とする双子型熱量計¹⁾により、473Kで測定した。

図1, 2は、HM-20を種々の温度で加熱排気した試料への473Kでのアンモニアの微分吸着熱を示す。脱カチオン型の微分吸着熱曲線は、Na型のものとは異なり明確なステップ状の曲線となっており、その前半部分の吸着熱は高く、後半部分の吸着熱とは吸着サイトが異なると考えられる。又図中の黒丸は、吸着熱測定後の試料を473Kで真空排気した後得られた再吸着熱であり、これから脱着は低い吸着熱を示すサイトで優先的に起こり、高い吸着熱を示すサイトでは不可逆吸着をしている事がわかる。アンモニウム型モルデナイトは加熱により下のスキームのように、脱アンモニアして酸サイトが生ずる。従って、初期の高

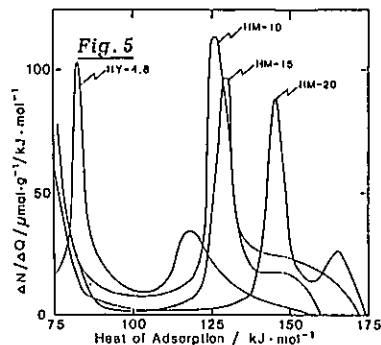
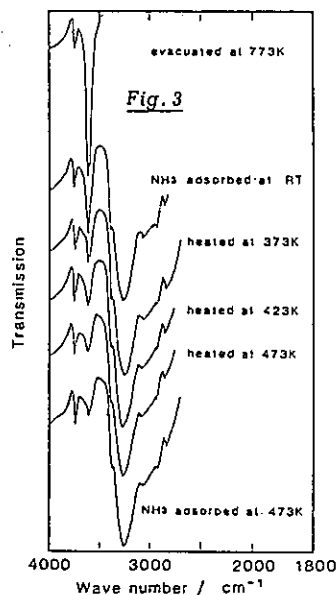
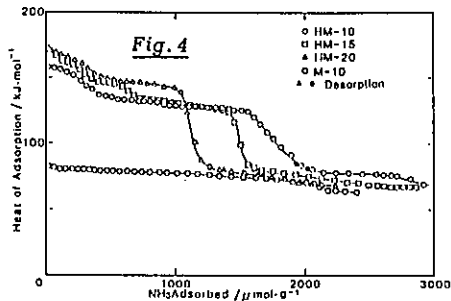


1) K.Tsutsumi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2572 (1982)

にしみや こうじ, つつみ かずお

い吸着熱は生成した酸サイトと塩基との相互作用に対応する。前処理温度が高くなると生成酸量が増加し、773 K以上では図2に示したように、初期吸着熱は更に大きくなる。これは、スキームに従い、ルイス酸点が生じたためであるが、酸量は低下する。1073 Kまで加熱すると、ステップは消失し骨格構造の破壊を示す。後期の吸着は80 kJ/mol以下の熱を与え、骨格との相互作用に対応するものである。図1 中点線で示した曲線は773 K前処理後313 Kで測定したものである。この温度での吸着熱は、高エネルギー点と低エネルギー点の平均化した値となり、酸点への特異吸着がみられない。これを確認するために、吸着系のin-situ赤外測定を行った所、図3のように室温で吸着した塩基は 3620 cm^{-1} の酸点を特異的に被毒せず、その系を加熱していくと、塩基が酸点に移動していくことが示される。473 Kまで加熱すると、吸着を473 Kで行った系と同じスペクトルとなる。この現象は三次元孔路を有すホージャサイトでは観察されず、モルデナイトのような一次元孔路を有すものでは、拡散の影響で温度により吸着点が異なることがわかる。これは当然触媒反応性にも影響する。図4は、シリカ/アルミナ比の異なる脱カチオン型モルデナイトの吸着熱を示す。すべての試料で初期の高い吸着熱とそれに続く低い吸着熱のステップとなる。低い熱はNa型(シリカ/アルミナ比に関係なくほぼ一定)と同程度であり、473 Kで可逆吸着となる。初期の高い吸着熱を示す酸点の数は、すべての試料で骨格に存在するカチオン点数の約75%に相当する。これはブレンシュテッド酸点が前述のスキームに従って一部ルイス酸点に変換したためであり、2つのブレンシュテッド酸より1つのルイス酸が生成するとすれば、約50%の変換が起っていることに相当する。図4をもとに、図式微分により酸点の分布を求めると図5のようになる。シリカ/アルミナ比が高いほど高エネルギー側に酸点を有し、骨格内アニオンサイトの減少によるシールド効果の減少を示している。しかし、いずれの系も参考のために求めたホージャサイト型に比べ、高エネルギー側にあり固体酸としての強度が高いことを示している。

当日は、ZSM-5についての結果も報告する。



9 外表面積 (Benzene-Filled-Pore法, 電顕観察), 酸測定 (カロリメーター)

日揮株式会社 衣浦研究所 山本 浩子、山田 正年、猪俣 誠

1. 対象試料

JRC-Z5-25H, JRC-Z5-70H, JRC-Z5-1000H

2. 装置

外表面積測定: Quanta Chrome製モノソープ
Carlo Erba製ソーフトマティック
電顕観察: 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. 酸型ZSM-5の調整方法

- ① アンモニア型ゼオライト(約7g)を磁器製の皿(直径105mm、深さ約7mm)に入れる。
- ② この皿を電気炉に移し昇温速度2.5℃/分で535℃まで昇温する。
- ③ 同温度で3時間焼成した後、デシケーターに移し冷却する。

4. 測定方法

4-1 外表面積測定(Benzene-Filled-Pore法)

- ① 外表面積測定の詳細は既報¹⁾参照。
- ② 試料を400℃、1時間、N₂気流中にて焼成後、ベンゼンを入れたデシケーター中で24時間放置してベンゼンを吸着させる。
- ③ ドライアイス温度で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+He)ガスでパージする。
- 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う。本操作を2回繰返し行い脱離量の平均から吸着量を求める。

4-2 電顕観察(Electron-micrograph法)

- ① 電顕観察は既報²⁾参照。

4-3 酸測定

- ① 試料は、500℃、10⁻⁴Torrで真空脱気する。
- 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。

やまもとひろこ やまだまさとし いのたままこと

5. 結果および考察

5-1 外表面積測定 (表1、図1参照)

Benzene-Filled-Pore 法より求められた外表面積を表1に示す。JRC-Z5-25H, 70H, 1000Hの外表面積は各々2.7, 9.7, 4.4 m²/gであり、ゼオライトの外表面積としてはやや小さい。ZSM-5ゼオライトを球形と仮定すると各々の外表面積に対応する粒子径は1.3, 0.35, 0.76 μmとなる。電顕観察によると粒子径は不均一であり、また粒子内部の構造も各々異なるため単純にBenzene-Filled-Pore 法から求められた外表面積と対応づけることはむずかしい。

5-2 電顕観察 (図2, 3参照)

図2に示したSEM像によるとサブミクロン程度の結晶性の良い粒子が聚集して二次粒子を形成しているように見える。一方、TEM用試料は、粒子内部の構造を観察するのに適した超薄切片法を用いたが、切削する際チャタリングが生じ粒子にヒビ割れが入った状態となっている。このように十分な試料とは言えないがTEM像から観察される粒子内部の構造は、以下に述べるように各々異なっている。

① JRC-Z5-25H

粒子表面に凹凸がみられるが、粒子内部は均一な状態であることから粒子一個一個が単結晶とみなせる。これらの粒子径は、1~8 μmと外表面積から推算された1.3 μmに比べて大きな値であるが、外表面積の凹凸を考慮すると妥当な値であろう。

② JRC-Z5-70H

粒子径はJRC-Z5-25Hに比べて0.5~4 μmとかなり小さい。また、粒子内部は、粒子表面から0.2 μm位は均一な結晶であるが、その内側はポイドのある結晶が続き、さらに中心部には0.1 μm位の核状の粒子が粗に充填されている複雑な構造である。

③ JRC-Z5-1000H

粒子径は2~8 μmである。粒子内部はJRC-Z5-70Hと同様、内部にポイドを含んだ複雑な構造をしている。粒子径がJRC-Z5-25Hとほぼ同じにもかかわらず外表面積が広いのは、結晶内部のポイドや空洞が外表面として寄与しているためであろう。

5-3 酸測定 (図4、表2参照)

JRC-Z5-25Hおよび70Hの酸強度は弱-中程度である。JRC-Z5-70Hの酸量はAl含量から推算される酸量の数とよく対応しているが、JRC-Z5-25Hの酸量はAl含量の約半量である。

参考文献

- 1) M. Inomata, M. Yamada, S. Okada, M. Niwa and Y. Murakami, *J. Catal.*, **100**, 264 (1986)
- 2) 山田正年, 第4回参照触媒討論会資料, p49 (1982)

表1 Benzene-Filled-Pore 法による外表面積

	外表面積 (m ² /g)		
	1	2	平均
JRC-Z5-25H	2.83	2.64	2.7
JRC-Z5-70H	9.82	9.64	9.7
JRC-Z5-1000H	4.39	4.39	4.4

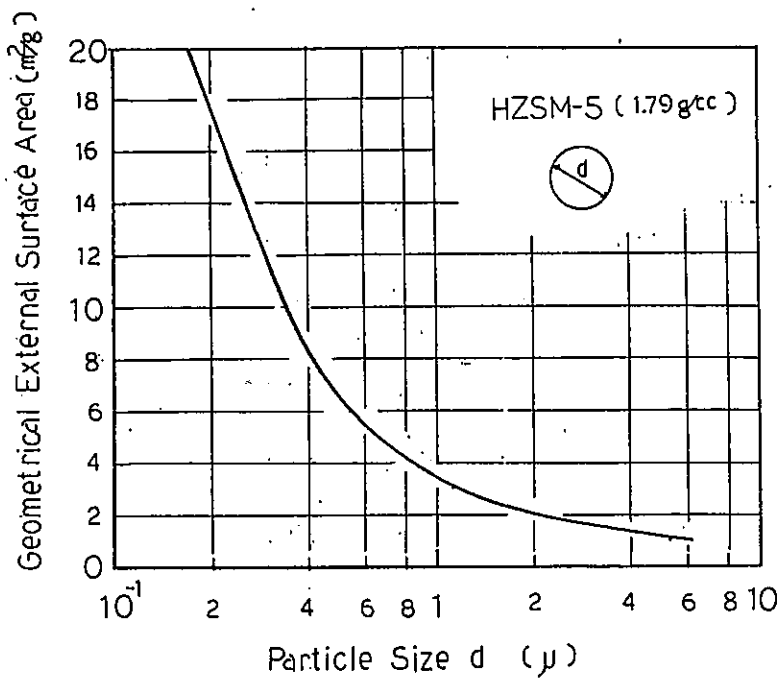


図1 ZSM-5ゼオライトの粒子径と幾何学的外表面積との関係

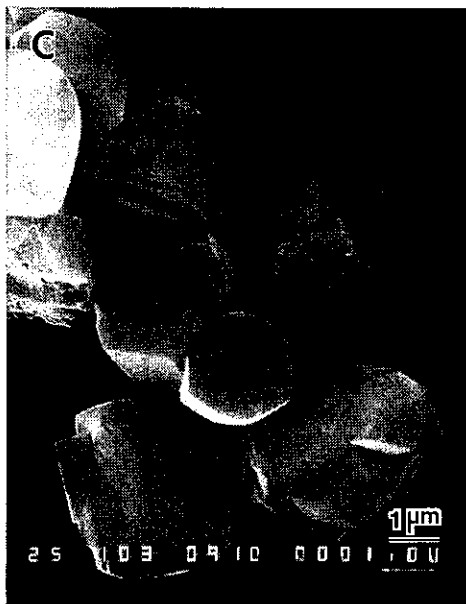
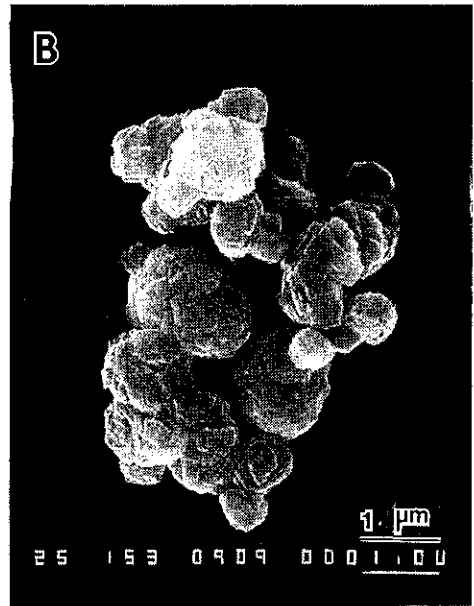
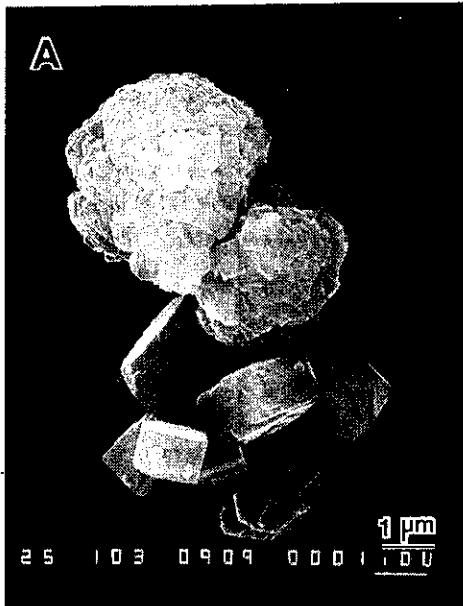


图2 SEM像

(a) JRC-Z5-25H, (b) JRC-Z5-70H, (a) JRC-Z5-1000H

A

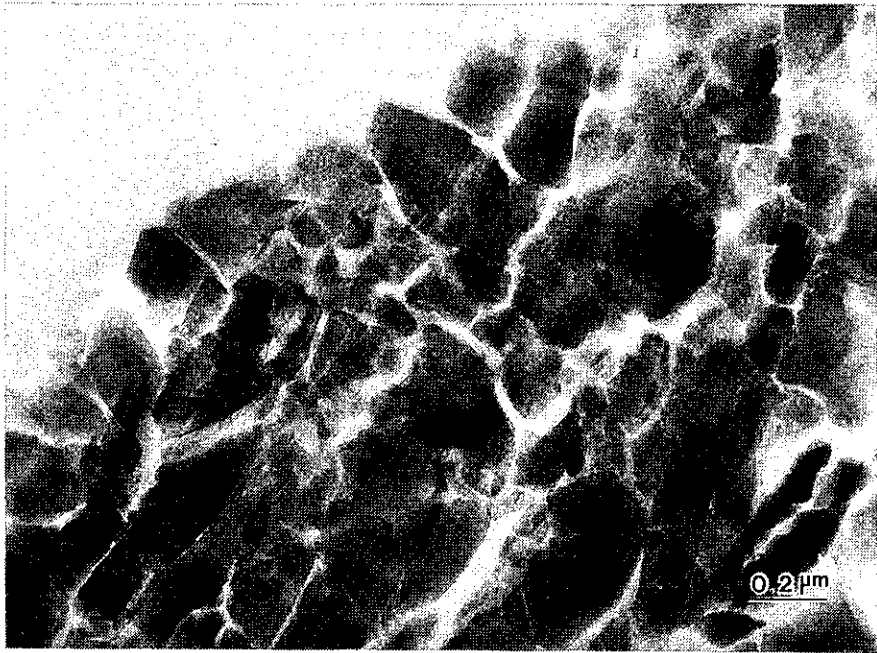
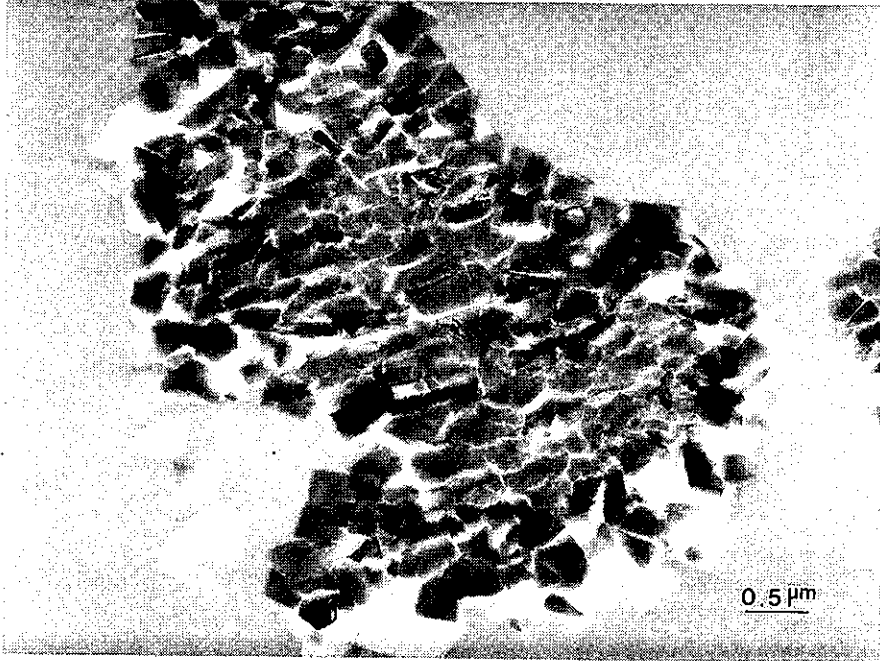
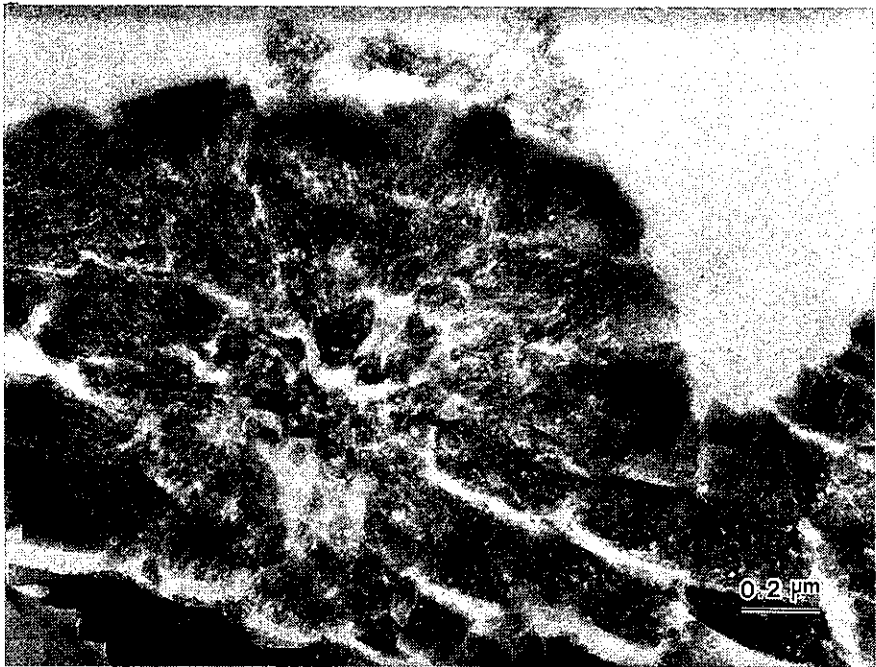
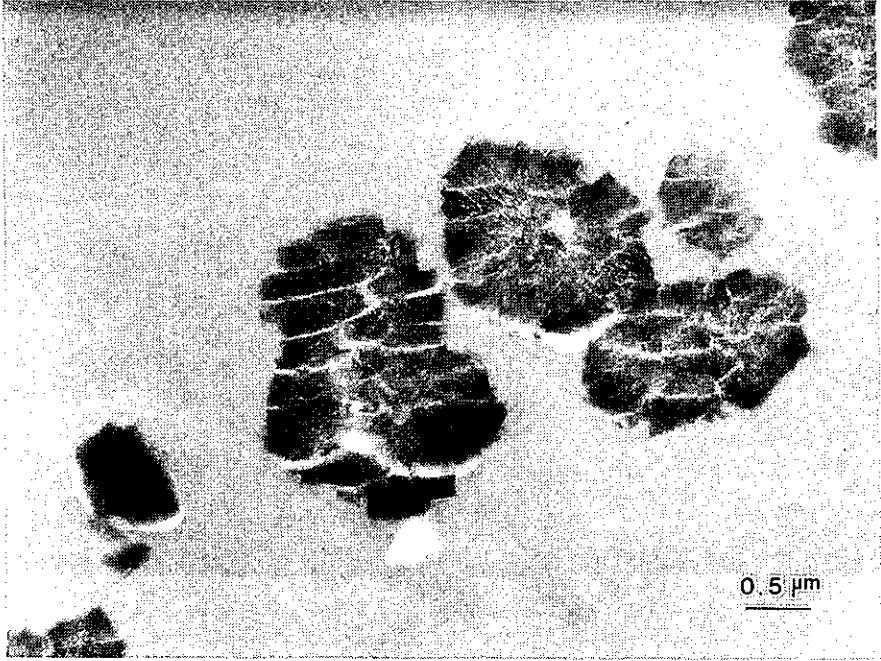
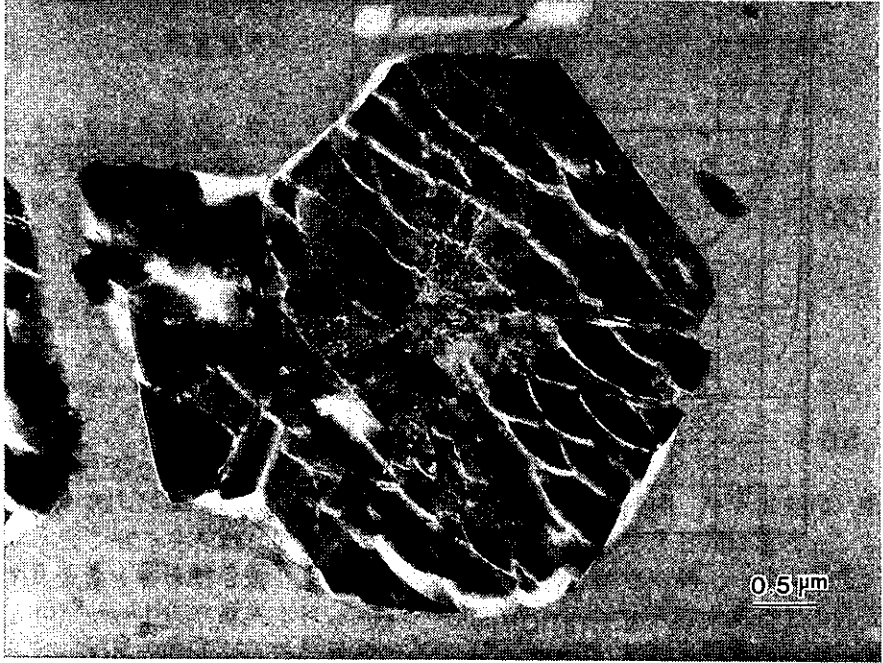


図3 TEM像
(a) JRC-Z5-25H, (b) JRC-Z5-70H, (a) JRC-Z5-1000H

B



C



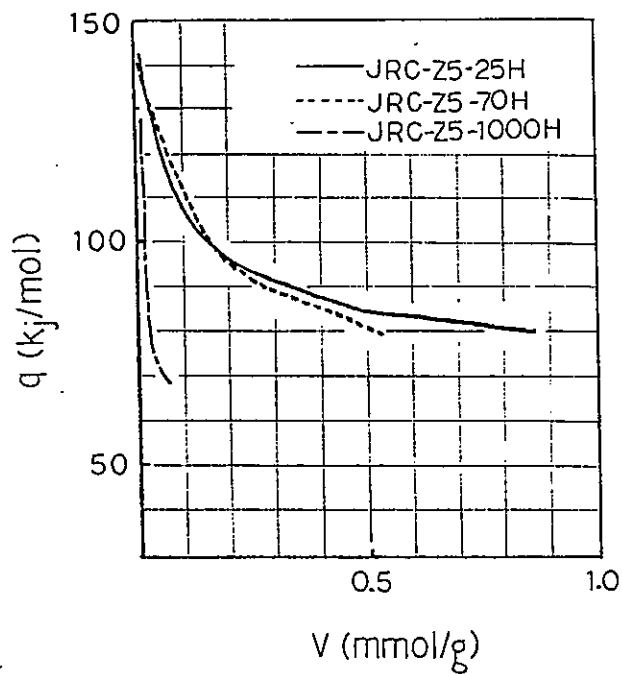


図4 アンモニアの微分吸着熱曲線
前処理：500℃, 10^{-4} Torr

表2 酸強度分布

	酸量 (mmol/g)			
	$85 \leq q$	$100 \leq q$	$120 \leq q$	$140 \leq q$
JRC-Z5-25H	0.48	0.15	0.05	0.01
JRC-Z5-70H	0.39	0.16	0.06	0
JRC-Z5-1000H	0.01	0.01	0.01	0

10 ゼオライト触媒の比表面積と外表面積測定

(鹿児島大・工) 高橋 武重・江田 道治・池田 浩明

1. ゼオライトの外表面積に及ぼす充填剤の影響

第7回参照触媒委員会において、ゼオライトの細孔を充填する物質として、水とベンゼンのどちらがよいか議論がなされた。筆者らは、先に行った水収着の結果に加えて、ベンゼンを収着してH型ゼオライトの外表面積を測定した。

1-1 対象試料

JRC-Z-HM-10, 15, 20

JRC-Z-HY-4.8, 5.6

1-2 外表面積の測定法

先の報告書で記したように、収着時間は72時間以上であれば、外表面積は一定になった。そこで、ベンゼンを入れたデシケーター内に試料0.5gを7日間放置した。この試料を表面積測定装置(柴田科学製、P-700)の試料管にすばやく移し、液体窒素で冷却後約1時間、 10^{-3} mmHgで脱気した。228 mmHgから532 mmHgの範囲で5点窒素吸着量を測定した。測定の終了した試料は200°C、 10^{-3} mmHgで約2時間ベンゼンを除去した後、乾燥質量を測定した。なお、計算方法は第8回参照触媒討論会で報告した¹⁾ので省略する。

測定結果をTable 1に示す。ベンゼンを収着したゼオライトの外表面積はY型ゼオライトでは水を収着したゼオライトのそれよりやや大きめに、一方Y型ゼオライトでは小さめになるが、実験誤差を考慮するとほぼ同一になった。しかしながら、ベンゼンを収着したゼオライトを用いて数回外表面積を測定すると、測定毎に値が大きな方向にずれる傾向が見られたが、水を収着したゼオライトでは、このような事はなかった。

Table 1 外表面積に及ぼす充填剤の影響

触媒	外表面積 [m ² /g]	
	水	ベンゼン
HY4.8	11.7	15.2
HY5.6	5.6	6.6
HM10	10.5	9.2
HM15	13.2	12.3
HM20	16.8	15.9

2. HZSM-5ゼオライトの表面積と外表面積

今回配付された触媒はJRC-Z-25H, JRC-Z-70H, およびJRC-Z-1000Hの3種類であったが、この中で25Hと1000Hはアンモニア型で提供された。そこで、この2種類を次の方法でH型に交換した。なお、70Hも乾燥のため同様な方法で処理した。

たかはし たけしけ・えだ みちはる・いけだ ひろあき

1. 6cm 磁製ルツホに触媒 10g を入れ、電気炉内で空气中 2.5°C/min の速度で 530°C まで加熱した。
2. 530°C で3時間焼成を行った。
3. 焼成の終了したゼオライトをデシケータ内で冷却した後、フタ付試料ビン内に移し、デシケータ内に保存した。

2-1 比表面積測定

試料 0.5g を精秤し、 $2 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-3}$ mmHg の減圧下、200°C で 2 時間脱気した後、液体窒素で冷却し、6 mmHg ~ 20 mmHg の圧力下で 6 点等温吸着量を測定した。測定は最初、従来の方法に従って 228 mmHg ~ 532 mmHg の圧力で測定を開始したが、 $1/V(1-x)$ 対 $(1-x)/x$ のプロットが直線にならなかった。そこで、圧力を下げて行き、上記の圧力下で測定した。これは、HZSM-5 の細孔が小さいためと考えられる。測定結果は Table 2 に示すように、 SiO_2/Al_2O_3 比の増加と共に比表面積 減少する傾向がみられ、Z5-25H と Z5-1000H では $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の差が観測された。

2-2 外表面積測定

3 種類の HZSM-5 触媒をそれぞれ 0.5g ずつ精秤し、塩化アンモニウム水溶液およびベンゼンを入れたデシケータ中に 7 日以上放置した。試料をデシケータより取り出し、すばやく測定管に入れ、液体窒素で冷却し、30 分間減圧下で脱気したのち 1-2 で述べた方法で測定した。

その結果を Table 2 に示す。外表面積はベンゼン収着と水収着で大きな差が見られた。特に、Z5-70H の水収着下で測定した外表面積は比表面積の 40% にも達した。これらの結果は HZSM-5 のように SiO_2/Al_2O_3 比の大きなゼオライトの外表面積は水収着法では測定できない事を示している。ベンゼン収着法で測定された HZSM-5 の外表面積は Z5-25H を除いて、モルデナイト型ゼオライトとほぼ同様な値を示した。

Table 2 HZSM-5 の比表面積と外表面積

触 媒	比表面積 [m^2/g]	外表面積 [m^2/g]	
		ベンゼン収着	水収着
JRC-Z5-25H	553	4.7	22.0
JRC-Z5-70H	486	12.5	194.8
JRC-Z5-1000H	447	10.4	161.8

引用文献

- 1) 高橋・尾崎 “第8回参照触媒討論会資料” 1986年 P.12

11 ゼオライトの新規外表面積測定法

(住友化学 高機研究所) ○坂本 明海, 近石 一弘, 佐藤 洋, 広瀬 賢一

1. 序

ゼオライトの外表面積測定法としては ①細孔充填法, ②電顕法が 一般的手法とされている。一方, 4級アルキルアンモニウム塩を結晶化調整剤とする合成法(合成→洗浄→乾燥(→焼成))により得られる未焼成ゼオライトは その細孔内に4級アルキルアンモニウム塩が充填された状態と見為され その表面積測定値は 焼成後のゼオライト外表面積に相当すると思われる。そこで, 参照触媒, 当社合成ゼオライトに対し未焼成品の表面積測定を行ない ①, ②法との比較, 検討を行なった。

2. 装置

Quanta Chrome製 モノソープ
CARLO ERBA製 SORPTOMATIC 1800
日立製 S-800 電界放射型走査電子顕微鏡

3. 分析試料

当社合成ゼオライト No.1~No.5 (ZSM-5)
参照触媒 JRC-Z-HM20, -HY5.6
JRC-Z5-25H, -70H, -1000H

4. 測定手法

a) Benzene-filled Pore法

- ・試料を 400℃, 1時間 N₂気流中焼成する。
- ・ベンゼン飽和雰囲気中 24時間以上放置し ベンゼンを吸着させる。
- ・吸着を液体窒素温度, 脱着をドライアイス-エタノール温度で行ない 表面積を求める。

b) Electron-Micrograph法 (電顕法)

- ・試料を粉碎後, エタノール:イオン交換水(2:1)中, 超音波洗浄器で分散させ サンプリングする。
- ・金蒸着後, 観察用試料とする。SEM像より粒子を球, 真比重2と仮定し幾何学的表面積を計算する。

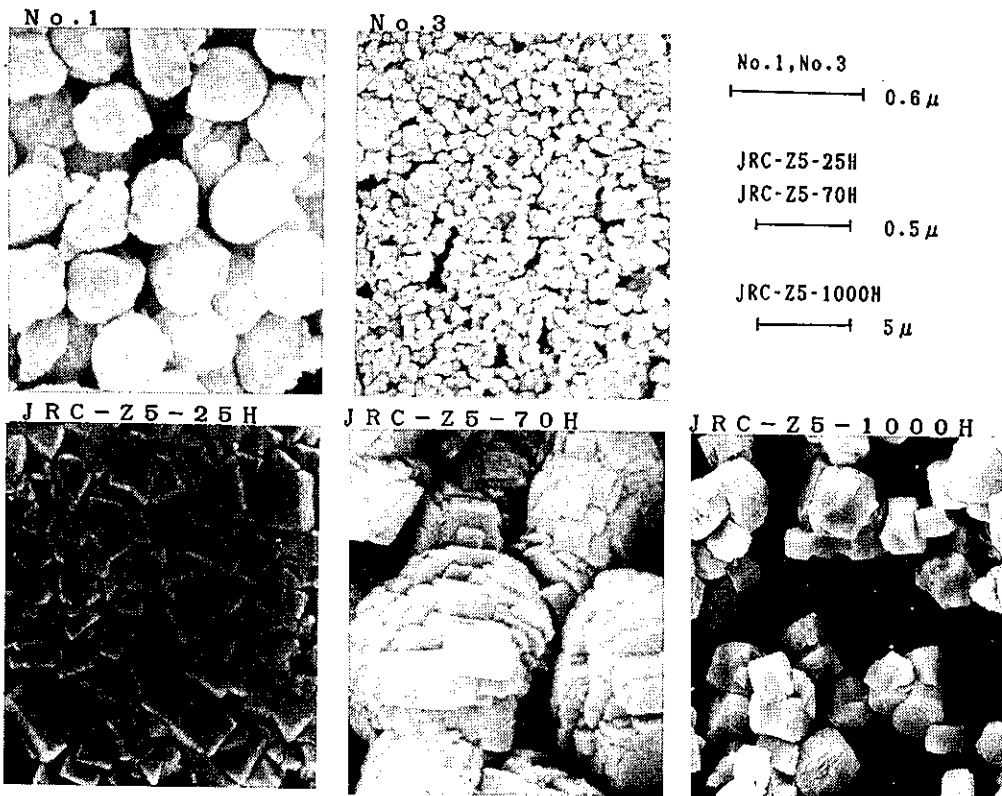
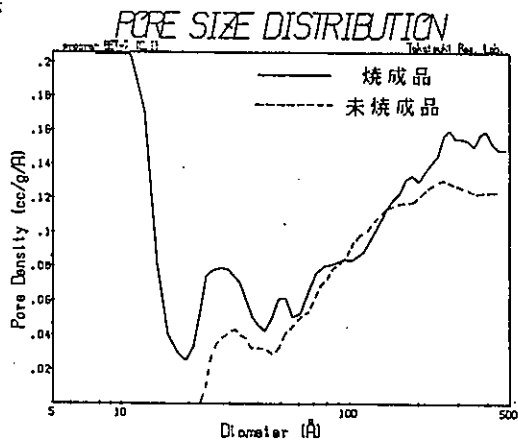
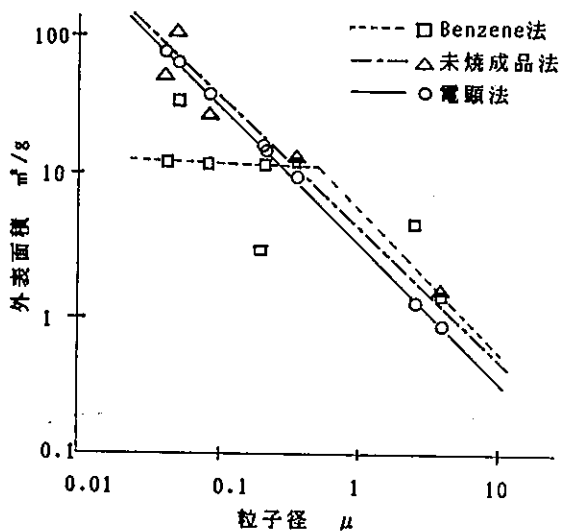
5. 結果

Table.1に各種手法による外表面積測定結果をまとめる。

No.1, 2ではBenzene法, 未焼成品法及び電顕法とも良い一致が見られる。しかし, No.3~5では 未焼成品法と電顕法はかなり近い値を示しているが, Benzene法は, 非常に小さい値を示している。

Fig.1に SEM像より得られる粒子径と各測定法による外表面積との関係を示す。未焼成品法は 電顕法と 広い領域においてかなり良い一致を示している。

さかもと あけみ, ちかいし かずひろ, さとう ひろし, ひろせ けんいち



しかし Benzene法は粒子径が小さくなると ($< 0.3 \mu$) 未焼成品法, 電顕法の直線から大きくずれ, ほぼ一定の値を示す。

6. 考察

Fig. 2 に合成ゼオライト No. 3 の未焼成品, 焼成品の細孔径分布を示す。

焼成品では 20 \AA 以下にゼオライトの細孔があるが, 未焼成品では 20 \AA 以下のものは観察されていない。従って 未焼成品の表面積は 焼成品の細孔内に 4級アルキルアンモニウム塩が充填されている状態, つまり 焼成品の外表面積に相当することが確認された。

次に 未焼成品 (No. 3 粒子径 0.05μ) を 200°C 1時間 ($\text{N}_2 + \text{He}$) 気流中乾燥後 ベンゼンを吸着させ表面積を測定する実験を行なった。その結果は $26.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり 未焼成品法による $99.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ではなく 焼成品の Benzene法による $31.9 \text{ m}^2/\text{g}$ に近い。

従って Benzene法がある粒子径以下で未焼成品法, 電顕法より小さい値を示す現象は 粒子径が小さくなると ベンゼンが細孔内以外の粒子のすき間に詰まるため起こると考えられる。

以上の事より Benzene-filled Pore法は, 粒子径の小さい試料には適用できないが, 未焼成品の表面積測定法は小さい粒子径の試料に対しても適用されることがわかった。従って 未焼成品測定法は 新しい外表面積測定手法として有用であると考えられるので 本法を提案する。

Table. 1 ゼオライトの外表面積

試料	Si/Al atomic ratio	全表面積 m^2/g	外表面積 m^2/g			粒子径 μ
			Benzene法	未焼成品法*	電顕法	
No. 1	27500	382	11.3	11.7	9.1	0.33
No. 2	2950	349	1.4	1.4	0.8	3.8
No. 3	7.2	241	31.9	99.3	60.0	0.05
No. 4	48.6	362	10.1	25.3	35.7	0.08
No. 5	32.0	343	12.1	48.3	71.4	0.04
JRC-Z-HM20	9.95	279	13.0			
JRC-Z-HY5.6	2.8	542	6.5			
JRC-Z5-25H	12.4	358	2.8		15.2	0.20
JRC-Z5-70H	40.0	389	10.1		14.6	0.21
JRC-Z5-1000H	626	382	4.2		1.2	2.5

*未焼成品は 200°C 15分 ($\text{N}_2 + \text{He}$) 気流中乾燥後, 吸着-液体窒素温度, 脱着は室温で測定する。

12 SEM観察と固体NMRによる化学構造解析

参照触媒委員会
(文責 中田真一)

1. はじめに

JRC-Z5-25H, JRC-Z5-70H, JRC-Z5-1000Hについて, SEM観察および固体NMRによる化学構造解析を行った。
なお, JRC-Z5-25HとJRC-Z5-1000HのⅡI₄型からⅡI型への調整は, 指定された方法に従った。

2. 分析装置および方法

SEM観察は, 日立製走査電子顕微鏡S-570を用いた。

固体NMRは, 日本電子製 JNM-GX270FTNMR装置に固体高分解能ユニット NM-GSH27MUを取り付けたシステムにより測定した。測定プローブは, ^{29}Si (53.7MHz), と ^{27}Al (70.4MHz)である。いずれも gated decouplingを伴うMAS (マジック角回転)法により積算回数をそれぞれ2000回 (^{29}Si), 100回 (^{27}Al)とした。また, 化学シフト値の外部基準は TMS (^{29}Si)と $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (^{27}Al)である。その他の詳細な測定条件は既報¹⁾に準拠した。

3. 結果

3.1 SEM観察

Fig.1にSEM写真を示す。Si/Al比の高いZSM-5ほど結晶粒子が大きく, 逆にSi/Al比の低いZSM-5は, 微細粒子より成る。

3.2 固体NMRによる化学構造解析

3.2.1 ^{29}Si -MASNMR

一般に ^{29}Si -MASNMRによれば, ゼオライト骨格を構成するSi (nAl)の分布及び骨格のSi/Al比を求めることができる。また高シリカ型ゼオライトにおいては, Si-O-Si結合角に関する情報が得られる。

Fig.1(a)に3試料の ^{29}Si -MASNMRスペクトルを, Fig.1(b)には, JRC-Z5-25HとJRC-Z5-70Hの波形解離ピークをそれぞれ示す。波形解離ピークより, 骨格のSi/Al比を求めるとJRC-Z5-25Hで15, JRC-Z5-70Hで40となる。

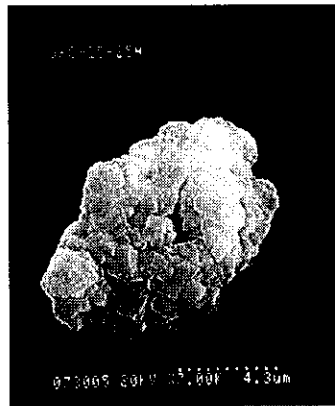
JRC-Z5-1000Hの ^{29}Si -MASNMRスペクトルはSi (1Al)のピークを全く与えず, すべてSi (0Al)のピークから成る。しかし, 幾つかの分裂ピークが認められる。その各ピークの帰属に関しては, 論議の段階ではあるが, 高磁場側のピーク (-115.3, -116.3 ppm)は, ZSM-5の基本ユニットの中で, 4員環に含まれるSi原子 (よりSi-O-Si結合角が大きい部位)に, -113.3 ppmのメインピークは, 5員環に含まれるSi原子に, そして低磁場側の-109.5 ppmのピークは, 近傍にOH基が存在する環境にあるSi原子に帰属されると考えられる。低Si/Al比のZSM-5で, このようなピークの分裂が見掛け上見られないのは, Si (1Al)の存在が一次的な支配となるからである。

3.2.2 ^{27}Al -MASNMR

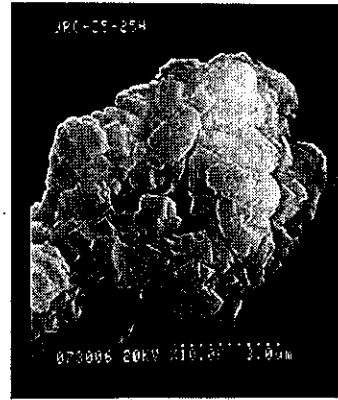
^{27}Al -MASNMRによれば, ゼオライト中のAlが, 骨格を構成するか (tetrahedral), 骨格から外れた状態にあるか (octahedral)が判り, 脱アルミニウムの挙動やその程度を知ることができる。

Fig.3に3試料の ^{27}Al -MASNMRスペクトルを示す。JRC-Z5-25HとJRC-Z5-70Hでは, tetrahedralのAlがほとんどあるが, わずかではあるが, octahedralのAlも検出されている。JRC-Z5-1000Hには実質上1330 ppmのAlしか含まれないが Fig.3よりそのAlの状態は tetrahedralであることがわかる。

JRC-Z5-25H

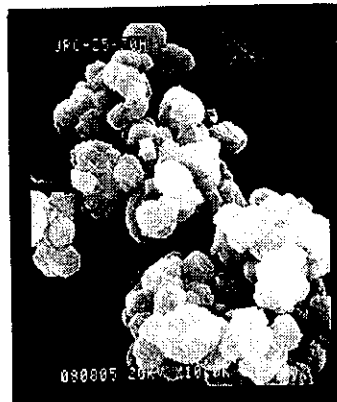


4.3 μm

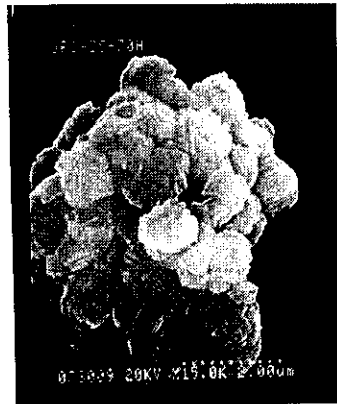


3.0 μm

JRC-Z5-70H

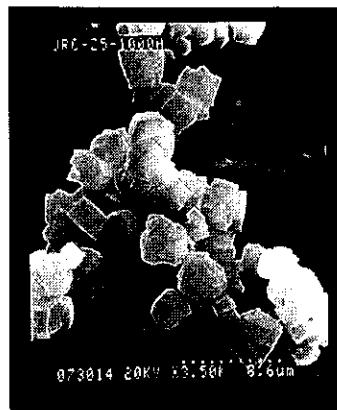


3.0 μm

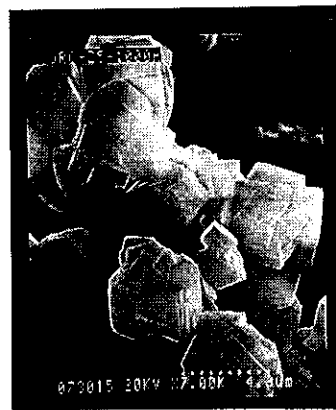


2.0 μm

JRC-Z5-1000H



8.6 μm



4.3 μm

Fig. 1 Scanning Electron Micrographs.

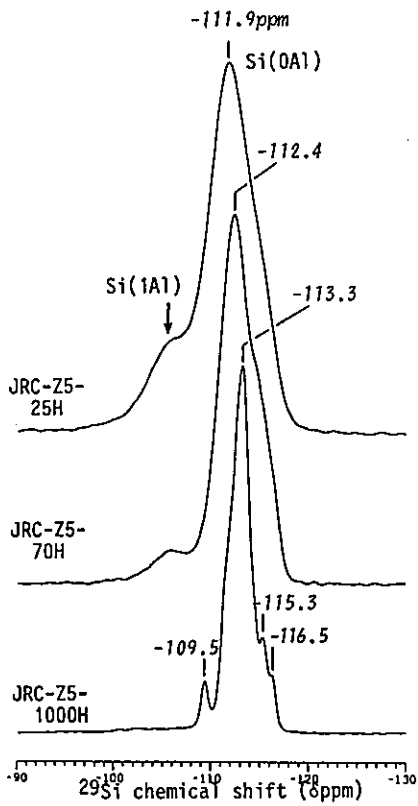


Fig. 2(a) ^{29}Si -MASNMR Spectra.

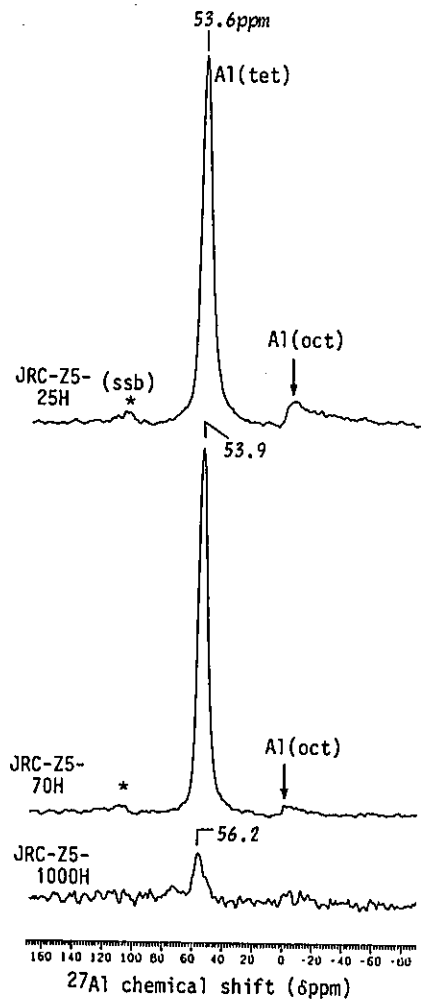


Fig. 3 ^{27}Al -MASNMR Spectra.

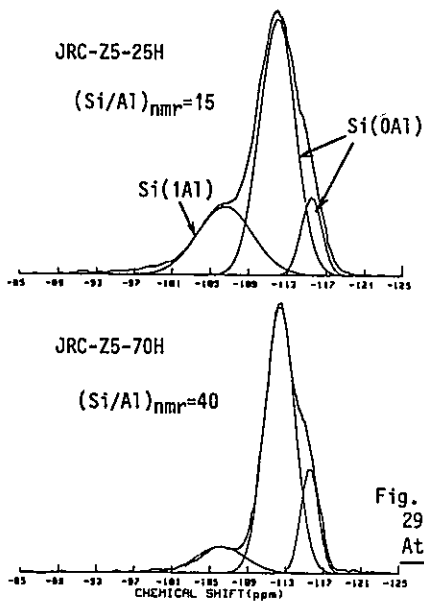


Fig. 2(b) Curve Resolved Peaks from ^{29}Si -MASNMR Spectra and Si/Al Atomic Ratios of Frameworks.

3.2.3 プロトン化過程での変化

a) JRC-Z5-25H

JRC-Z5-25HのNH₄型からH型への変換に伴い、その²⁹Si- および²⁷Al-MASNMR スペクトルは、Fig.4 に示されるような変化があった。すなわち、²⁹Si-MASNMR スペクトルにおいて Si (1Al) に帰属されるピークが減少しており、²⁷Al-MASNMR スペクトルにおいてはAl(oct) のピークが現れている。したがって、NH₄型から焼成によりH型へ転換される際に脱アルミニウムが起こっているといえる。その程度は、意図的にSiCl₄ 蒸気などで作用させるのと比べもちろん小さいものであるが、単なるプロトン化過程での焼成においても脱アルミニウムは免れないことになる。

Fig.6 の²⁹Si-MASNMR スペクトルからH型のSi/Alは15と計算される。これは、NH₄型において脱アルミニウムが全く起こっていない(²⁷Al-MASNMR より)ことから、NH₄型のSi/Alは元素分析値から求められる値(12.3)と同じとし、その時の波形分離ピークを基準に波形分離操作をして得られた値である。したがってプロトン化に伴い、Si (1Al)は18%減少しており、この値は²⁷Al-MASNMR スペクトルにおけるAl(oct) ピークの割合である17%とおよそ一致する。

ZSM-5 型ゼオライトにおける脱アルミニウムのメカニズムについては他報に委ねる。²⁾

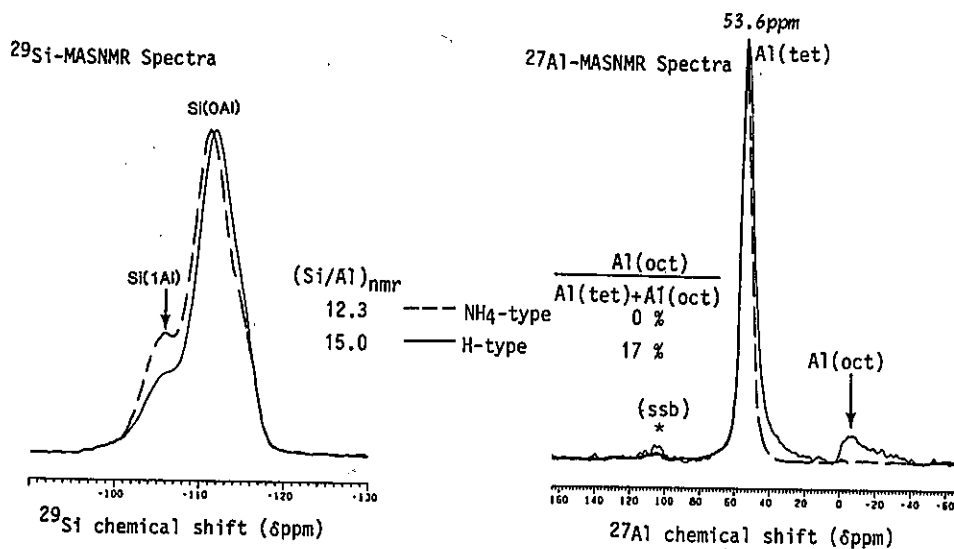


Fig. 3 ²⁹Si- and ²⁷Al-MASNMR Spectral Changes of JRC-Z5-25H during Protonation.

b) JRC-Z5-70H

高シリカ型の JRC-Z5-70H の NH₄型から H型への変換においては、脱アルミニウムは当然起こりようがないが Si-O-Si ネットワークにおいてその秩序の均一化が起こることが考えられる。このことは、²⁹Si-MASNMR スペクトルで、ピーク（特に高磁場側のピーク）の分裂が顕著になることから示唆される。

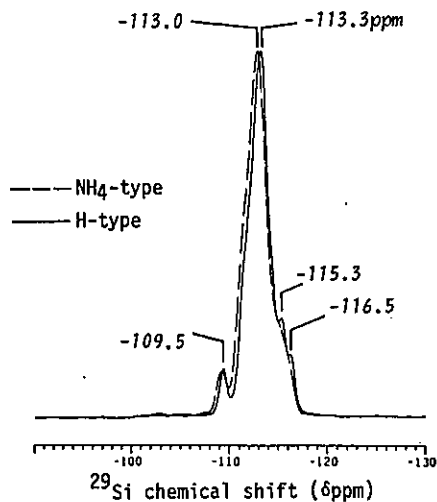


Fig. 4 ²⁹Si-MASNMR Spectral Change of JRC-Z5-1000H during Protonation.

4. おわりに

以上、JRC-Z5-25H、JRC-Z5-70Hおよび JRC-Z5-1000H についてSEM による形態観察と、固体NMR による化学構造解析を行った。

(文献)

- 1) 中田真一, 浅岡佐知夫, 高橋弘光, 日本化学会誌, 1985, 1372 ; S.Nakata, S.Asaoka, T.Kondoh and H.Takahashi, Proceedings of the 7th IZC, p.71, Tokyo, Kodansha / Elsevier (1986).
- 2) 中田真一, 浅岡佐知夫, 瀬川幸一, 未発表。

13 FT-IRおよびリナロール分解測定

資生堂基礎科学研究所

○福井 寛, 小川 隆, 中野幹清

1. 緒言

香料成分の一つであるリナロールは3級アルコールであり、非常に弱い酸点によっても脱水反応が生じる。このため、リナロールの脱水・異性化を測定することにより弱酸点の評価が可能である。

2. 対象試料

JRC-Z-5-25HおよびJRC-Z-5-1000Hは窒素気流中(1l/min)図-1の条件で焼成した。

3. 測定方法

3-1. FT-IRはDigilab Qualimaticを用い拡散反射法で測定した。試料は粉末のまま室温で測定し、分解能は 8cm^{-1} とし40回の積算を行った。

3-2. リナロールの分解反応はパルス反応装置を用いた。反応は内径4mmの石英管に試料を10mg充てんし、窒素気流 50ml/min 、反応温度 170°C 、リナロール注入量 $0.3\mu\text{l}$ で行った。分析はガスクロ(島津GC-7A)を用いカラムはキャピラリーカラム(PEG 20M, $25\text{m} \times 0.3\text{mm}$)を用いた。カラム温度は 80°C で4分間ホールドし、昇温速度 5°C/min で 220°C まで昇温させFIDで検出した。今回の試料も吸着量が少なかったためパルス2回目のデータを用いた。

4. 結果

4-1 FT-IRの測定結果を図-2に示した。25Hを焼成すると 1460cm^{-1} の吸収が消失するが、これはアンモニウムが消失したことを示している。1000Hは焼成前後で大きな変化はみられなかった。

ふくいひろし、おがわたかし、
なかのもときよ

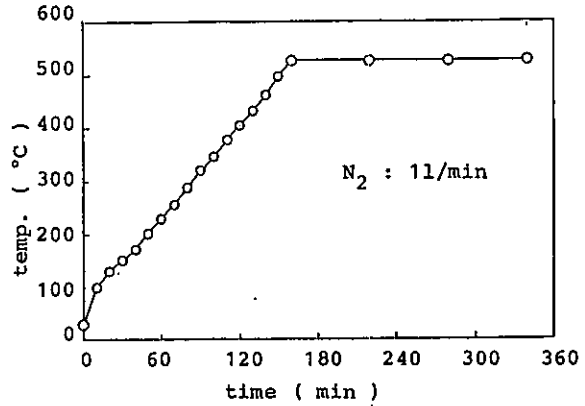


図-1. ゼオライトの焼成条件

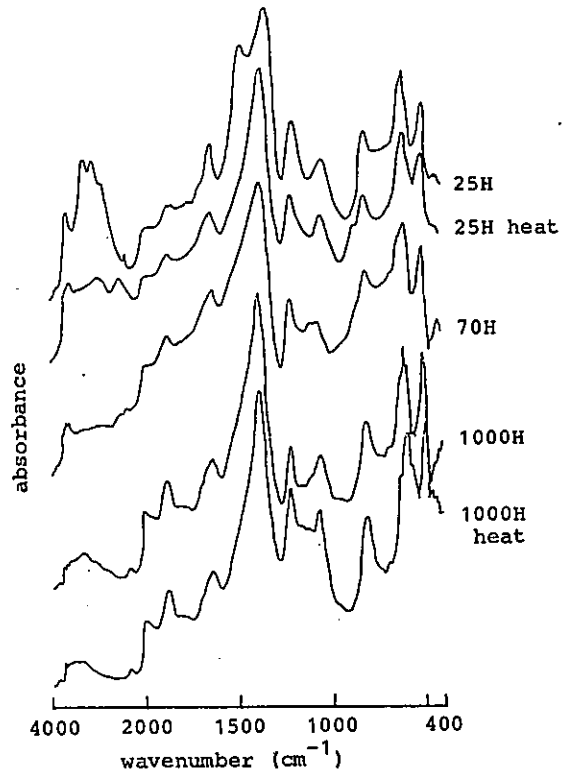


図-2. ゼオライトのIRスペクトル

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)	
JRC-Z5-25H	nd	100.0	9.1	17.1	9.5	10.5	10.7	10.5	16.2	6.4	10.0	
JRC-Z5-25H heat	nd	100.0	14.0	4.6	10.5	9.6	3.5	12.1	19.3	21.0	5.4	
JRC-Z5-70H	18.8	75.1	28.2	9.9	15.3	12.7	8.8	4.1	5.3	13.9	1.8	
JRC-Z5-1000H	1.8	98.2	20.8	11.1	12.7	14.5	3.3	8.1	16.4	8.8	4.3	
JRC-Z5-1000H heat	9.8	87.4	20.6	8.0	11.1	12.5	5.4	5.4	15.9	12.2	5.3	

ゼオライトの骨格構造に起因する吸収は200~1300 cm⁻¹領域に数本与えられるとされている。今回測定した5つの試料にも数本吸収があらわれたが帰属はできなかった。

4-2 ゼオライトJRC-Z5-70Hによるリナロールの分解挙動を図-3に示した。リナロールが脱水・異性化してミルセン・リモネンなどが生成した。リナロールの分解経路は図-4のようであると考えられ、(1) から(9)の順序で分解物が生成する。

表-1に今回測定した試料の結果をまとめた。今回の試料も吸着量が少なかったため、リナロールの回収率とクロマトグラムにおける分解生成物の占める割合とスプを示した。前回のY型およびモルデナイトによるリナロールの分解測定ではH型のみがリナロールを脱水させたが、今回の試料はアンモニウム型でもリナロールを分解させた。特にJRC-Z5-25Hは熱処理の有無にかかわらずリナロールのほとんどを脱水させた。

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

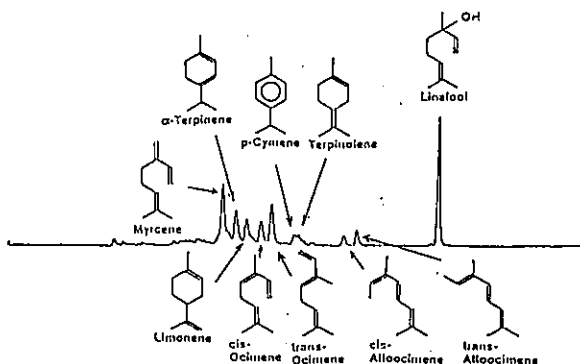


図-3 JRC-Z5-70Hのリナロール分解挙動

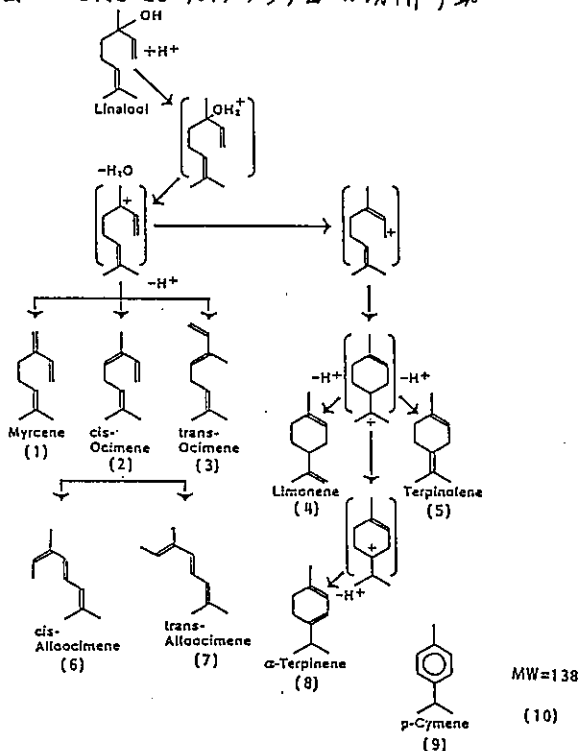


図-4 リナロールの分解経路

14 銅イオン交換ZSM-5の特性

(長崎大工) ○岩本正和・峰 善博・古川博志・鹿川修一

1. 目的: JRC-Z5-25H, -70H, -1000Hの銅イオン交換体を調製し, 銅イオンのESRスペクトルおよびNO接触分解活性を調べる。

2. (1) 銅イオン交換

本実験では銅イオン交換体, 焼成を行った。ゼオライト5gを100%交換当量の銅イオンを含む酢酸銅水溶液500mlに室温で12時間浸した。口選, 洗浄後, 25Hと1000Hは(2)の焼成を行った。70Hは焼成しなかった。交換率は25H, 70H, 1000Hをそれぞれ60, 68, 54%であった。

(2) 焼成

焼成には10mm角の磁気盤を使用し, 銅イオン交換後のゼオライト5gを直径約8mmの内皿状にのせた。厚さは約2mmであった。昇温は100°C/40分を段階的に行い, 最後に535°Cを3時間焼成した。試料はデシケータ中で冷却後, テンコル管に保存した。

3. (1) ESR測定

ESRスペクトルは7cmで, 500°Cで測定, 脱酸素処理を行った後, 測定した。

図1に測定結果の例を示した。また, 測定エッチを, Aの値を基準に正した。表には既報の値^{1,2)}もあわせて示している。おと¹⁾と小野²⁾はCu²⁺イオン種の呼び名が異なる, こい¹⁾が, $\alpha_1 \leftrightarrow \text{II}$, $\alpha_2 \leftrightarrow \text{I}$, $\beta_1 \leftrightarrow \text{III}$ の対応関係が成立するようにある。

JRC-Z5-70H中に交換されたCu²⁺イオンでも, 4種のCu²⁺が認められた(一部のCu²⁺のA値, g値は未定)。しかし, g値, A値がかなり異なる, こい¹⁾ももあり, 要は, SiO₂/Al₂O₃比によって銅イオンの電子状態が変化している可能性を示唆している。

1000H中のCu²⁺のESRスペクトルはかなり不明確で, 正確なg, A値を決定できなかった。25Hは未測定。

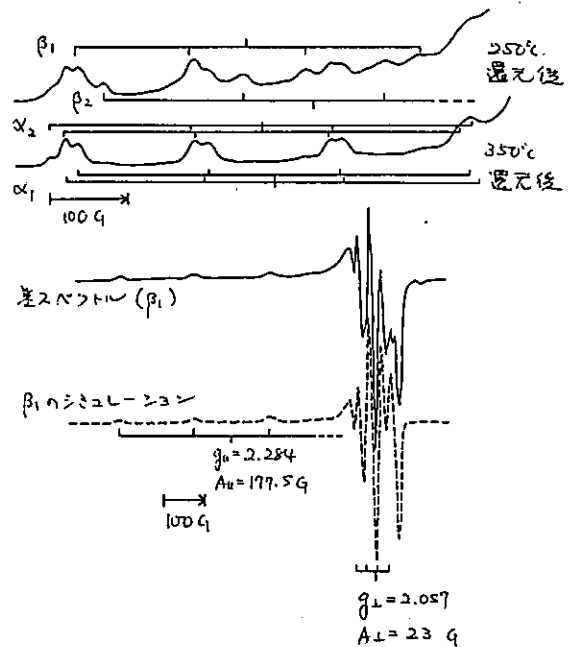


図1. ZSM-5中に交換されたCu²⁺イオンのESRスペクトル例。

いおと¹⁾と小野²⁾はCu²⁺イオン種の呼び名が異なる, こい¹⁾が, $\alpha_1 \leftrightarrow \text{II}$, $\alpha_2 \leftrightarrow \text{I}$, $\beta_1 \leftrightarrow \text{III}$ の対応関係が成立するようにある。

(2). NO分解活性.

我々は既に銅イオン交換ゼオライトがNOの接触分解に活性を示すことも見出し、報告してきた。³⁾ 上記3種のCu交換体の触媒活性も、既述の³⁾、およびJRC-M10の値とともに表2にまとめてある。

銅イオン交換方法、交換率、焼成方法を変化させた実験も、母ゼオライト不足のため不可能であった。そこで、明確な結論を引出すことはできないが、モリブデンサイトよりZSM-5の母体と反応には適していることがわかった。

表1. ZSM-5中のCu²⁺のESRパラメータ

母ゼオライト	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cu ²⁺	g ₁	g ₂	A ₁	A ₂	
JRC-ZS-70H	80.0	68%	α ₁	2.313	2.054	161	23
			α ₂	2.326	2.054	158	23
			β ₁	2.282		166	
			β ₂	2.271		123	
T社製ZSM-5 ¹⁾	23.3	10	α ₁	2.323	2.067	165	20
			α ₂	2.335	2.067	168	20
			β ₁	2.284	2.057	177.5	23
			β ₂	2.254	2.049	145.5	
小野 ²⁾	35.6	25	I	2.31	2.04	164	25
			II	2.30	2.04	163	25
			III	2.27	2.07	176	14

表2. Cu交換ゼオライトのNO接触分解活性

母ゼオライト	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Cu ²⁺ (%)	反応温度 (°C)	NOの転化率 (%)		
				NO脱去率	N ₂ O	O ₂ N ₂
JRC-ZS-25H	24.6	60	400	18.5	7.1	0
			500	12.6	6.0	0
JRC-ZS-70H	80.0	68	400	85.2	41.7	11.0
			500	88.2	65.7	20.7
JRC-ZS-1000H	124.6	54	500	0	0	0
T社製ZSM-5 ³⁾	23.3	57	400	56.1	26.3	0.7
			500	49.2	21.4	0.4
		69	400	75.8	35.0	1.3
			500	88.4	44.0	10.6
JRC-M10	10.2	56	400	16.6	8.3	0
			500	23.2	8.9	0

(注) NO 10000 ppm (He 15:2), Cat. = 1g, 全流量 15 ml/min,

- 1). 岩本正和・多野俊幸・小西友之・鹿川修一; 触媒, 26, 324 (1984).
- 2). Y. Sendoda, Y. Ono, Zeolites, 6, 209 (1986).
- 3). M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa, "New Developments in Zeolite Science Technology," ed. Y. Murakami et al., Kodansha, (1986, Tokyo, p. 94).