

# 第11回参照触媒討論会資料

ゼオライトの物性測定  
その4

昭和62年11月25日

上 智 大 学

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TPD測定法(重量法)における問題点	(丸善石油化学)○庄司 宏、岡戸秀夫、(化技研)萩原弘之	2
2 NH <sub>3</sub> -TPD測定(重量法)	(住友金属鉱山中央研究所)○橋口岳司、酒井 茂	6
3 アンモニアTPD法における実験条件の検討	(三菱重工広島研)○今井哲也	10
4 アンモニアのTPD法により得られる酸量・酸強度	(名大工)○丹羽 幹、澤 正彦	16
5 プロトン交換ゼオライトからのNH <sub>3</sub> およびH <sub>2</sub> Oの昇温脱離	(宮崎大工)○岩本正和、八尋秀典、(長崎大工)田島政弘、鹿川修一	19
6 (特別講演)		
JRC-Z5 Catalyst Samples : Mobil X-ray Diffraction and Temperature Programmed (Ammonia) Desorption and Results	(Mobil Research and Development Cooperation)○A. W. Chester, J. B. Higgins, G. H. Kuehl, J. L. Schlenker, G. L. Woolery	22
7 1-フェニルエタノールの脱水反応によるゼオライトのキャラクタリゼーション	(鹿児島大工)○高橋武重	23
8 酸測定及びFT-IR	(住友化学高槻研究所)佐藤 洋、広瀬賢一、○北村 勝、榎本恵美子	26
9 各種ゼオライトの高温でのアンモニアの吸着熱	(豊橋技科大)○西宮康二、白石教則、堤 和男	30
10 高シリカゼオライトの水の吸着熱	(豊橋技科大)○溝江希克、堤 和男	32
11 H型ゼオライト触媒の酸性質について	(上智大理工)瀨川幸一、○坂口美夏、栗栖安彦、(千代田化工総研)中田真一、浅岡佐知夫	35

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.14	No.15	No.16
記 号		JRC-Z5-25	JRC-Z5-70	JRC-Z5-1000
外 観		粉状	粉状	粉状
化 学 組 成	SiO <sub>2</sub> wt%	88.37	93.82	97.66
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	6.1	1.99	0.133
	Na wt%	0.03	0.012	0.0305
	Solid wt%	94.5	95.82	97.82

番 号		No.17	No.18	No.19	No.20	No.21
記 号		JRC-Z-HV4.8(2)	JRC-Z-HV5.6(2)	JRC-Z-HM10(2)	JRC-Z-HM15(2)	JRC-Z-HM20(2)
外 観		粉状	粉状	粉状	粉状	粉状
化 学 組 成	SiO <sub>2</sub> wt%	73.9	73.9	85.1	89.4	No.10  JRC-Z-HM20  と同じ
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	25.6	22.4	14.2	10.1	
	Na <sub>2</sub> O wt%	0.5	3.6	0.14	0.07	
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比	4.91	5.6	10.2	15.0	
	lg Loss wt%	5.1	16.3	11.9	5.2	
物 性 値	見かけ比重		0.56	0.40	0.39	
	比表面積 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		650	370	440	
	粒径		0.7-1.5	10-40	2-20	
	ベンゼン吸着量 (WT%)		20.1	5.1	6.6	

No 1 から10、およびNo11から13は第8回と10回の参照触媒討論会資料に記載されている。

# アンモニア T P D 測定法 (重量法) における問題点

(丸善石油化学) O 庄司 宏, 岡戸秀夫 (化技研) 萩原弘之

## 1. 緒言

$\text{NH}_3$ -TPD測定法における $\text{NH}_3$ 吸着及び物理吸着 $\text{NH}_3$ の除去の条件, ブランクテストの影響をH-ZSM-5(当所にて合成)を用いて検討し, さらにモルデナイト(JRC-Z-HM10, 15, 20), Y型ゼオライト(JRC-Z-HY4.8, 5.6)の $\text{NH}_3$ -TPD測定を行った。

## 2. 実験

測定条件の検討に用いたH-ZSM-5は, モービル社の特許に準じて調製した<sup>1)</sup>。

$\text{NH}_3$ -TPDの測定は重量法により行った。前処理を真空排気下 $500^\circ\text{C}$ , 1時間行い,  $\text{NH}_3$ とHeの混合ガス( $\text{NH}_3=2.0\%$ )を流通させた後, 物理吸着した $\text{NH}_3$ を除去して, キャリヤーガス $\text{He } 20\text{cc}/\text{min}$ 下で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $800^\circ\text{C}$ まで昇温した。なお, 観測された重量変化はすべて $\text{NH}_3$ によるものとして計算し,  $\text{NH}_3$ 脱離量はゼオライト重量のwet baseで示した。

## 3. 結果と考察

3-1  $\text{NH}_3$ の吸着及び物理吸着 $\text{NH}_3$ の除去  
TPD標準測定法に準拠して,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $=196.5$ (測定値)のH-ZSM-5の測定を行った(図1)。物理吸着の $\text{NH}_3$ によると考えられるLピーク( $100\sim 300^\circ\text{C}$ 付近のピーク)は, 真空排気することによりHeパージの場合より小さくなることから, 物理吸着した $\text{NH}_3$ を除去するにはHeパージでは不十分であり, 真空排気することが必要であると思われる。しかし, この際1時間後においても重量変化が認められることから中村らの報告<sup>2)</sup>にあるように $\text{NH}_3$ の臨界温度以上で行うべきであると考え, 吸着温度を $150^\circ\text{C}$ とした(図2)。 $100^\circ\text{C}$ の場合と同様, 物理吸着 $\text{NH}_3$ はHeパージでは残存しているが, 真空排気することにより, ほとんど除去できることがわかる。また,  $\text{NH}_3$ の吸着及び物理吸着 $\text{NH}_3$ の除去の際には, 1時間後で重量変化はほとんど認められなかった。従って, 物理吸着した $\text{NH}_3$ を除去するには,  $150^\circ\text{C}$ で $\text{NH}_3$ を吸着させ, 同温度で真空排気することが必要と考えられることから, 以後この温度で行った。

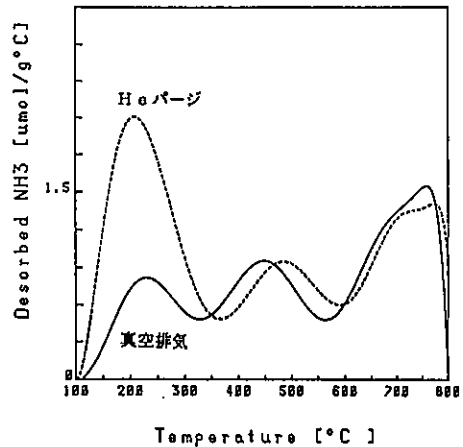


図1 物理吸着 $\text{NH}_3$ の除去法の影響  
吸着温度  $100^\circ\text{C}$

しょうじひろし, おかどひでお, はぎわらひろゆき

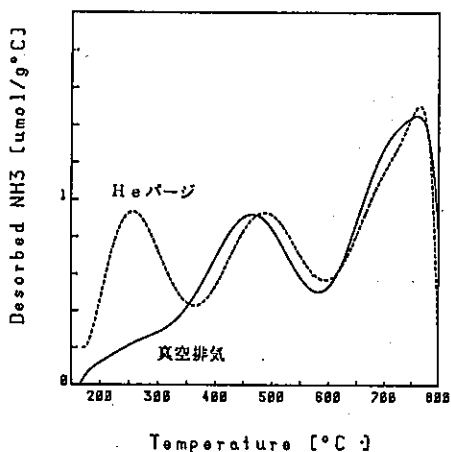


図2 物理吸着NH<sub>3</sub>の除去法の影響  
吸着温度 150°C

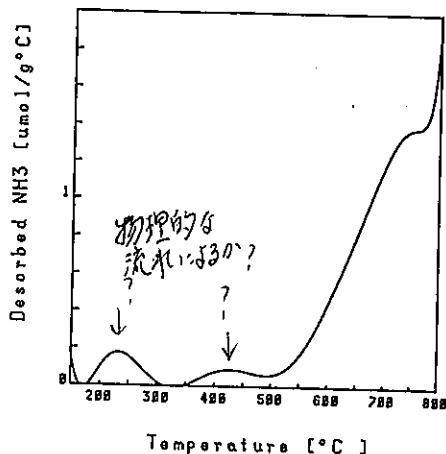


図3 ブランクテスト

### 3-2 ブランクテスト

図2において前処理温度以上の温度領域における重量変化を補正するため、NH<sub>3</sub>を吸着させずに昇温脱離を行った時のブランクのスペクトルを図3に示す。500°C以上の水に起因すると思われる大きな重量変化の他に、500°C以下においてもAl含有量の約15%に相当する重量変化が認められた。この変化が何に起因するものかは明かではないが、NH<sub>3</sub>-TPDスペクトルを求めるには、このブランクテストを考慮する必要があると考えられる。図2及び図3から求めた差スペクトルを図4には示したが、Al含有量とNH<sub>3</sub>脱離量はよく一致した。

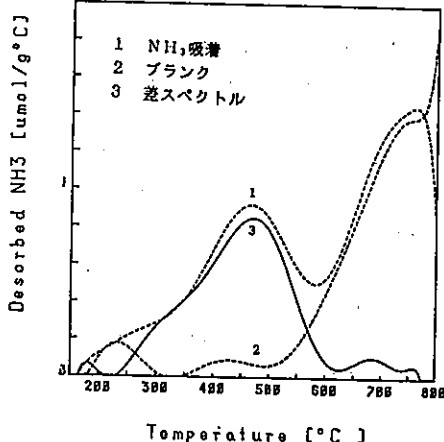


図4 H-ZSM-5のスペクトル

NH<sub>3</sub>脱離量 0.160 mmol/g  
ピーク温度 483°C

### 3-3 接触時間の影響

試料重量及びキャリアーガス流量を変えることにより接触時間(W/F)を変化させ、これがNH<sub>3</sub>-TPDスペクトルのHピーク温度に及ぼす影響を図5に示した。なお、試料はSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比=40.9(測定値)のH-ZSM-5を用いた。Hピーク温度が接触時間の影響を強く受ける領域(0.5~3 g-cat·h/mol)と、ほとんど影響を受けない領域に分けられた。この時、ブランクのスペクトルには試料重量及びキャリアーガス流量の影響が大きく現れており、図6にはキャリアーガスの影響を示した。重量変化は試料重量20mg、キャリアーガス流量100cc/min(W/F=0.08)のとき、Al含有量の50%以上に相当するものであった。従って、ブランクテストを考慮しないと、大きな誤差が生じる可能性があることが確認された。なお、図4では接触時間は

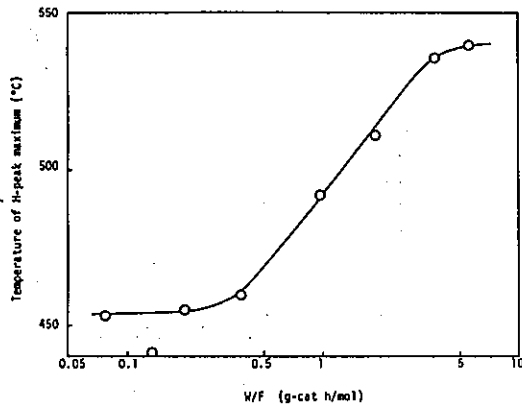


図5 Hピーク温度の接触時間の影響  
試料 H-ZSM-5

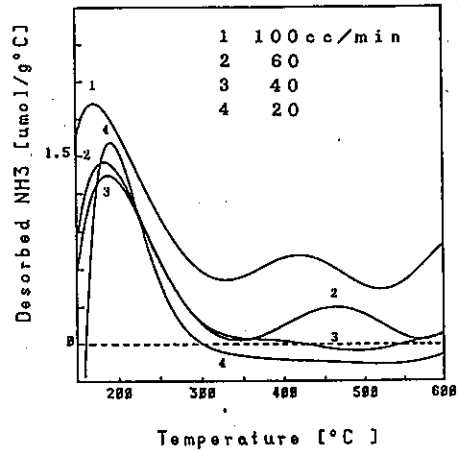


図6 ブランケットテスト  
キャリアーガス流量の影響  
試料重量 20 mg

5.6であり、この測定は再吸着が自由に起こる領域で行われたものと考えられる。

3-4 H-ZSM-5のNH<sub>3</sub>脱離量

広範囲のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比をとりうるH-ZSM-5のNH<sub>3</sub>-TPDを測定し、Al含有量とNH<sub>3</sub>脱離量の関係を図7に示した。Al含有量が0.5 mmol/g以下の領域でNH<sub>3</sub>脱離量とAl含有量がよく一致しており、この結果は酸量をよく反映しているものと考えられる。

3-5 Y型ゼオライト、モルデナイトのスペクトル

参照触媒である上記触媒のスペクトルをそれぞれ図8, 9に、NH<sub>3</sub>脱離量を表1に示した。丹羽らの報告しているスペクトル<sup>3)</sup>と比較し、全体に

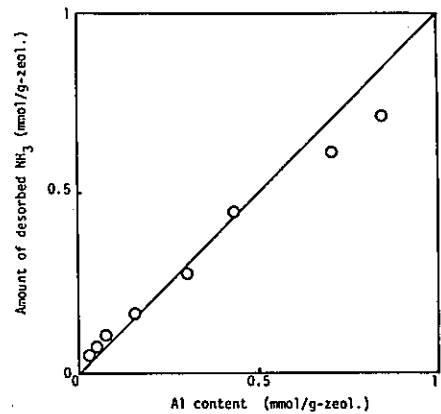


図7 Al含有量とNH<sub>3</sub>脱離量

表1 Y型ゼオライト、モルデナイトのNH<sub>3</sub>脱離量

試料	NH <sub>3</sub> 脱離量 (mmol/g)		
	Lピーク	Hピーク	TOTAL
HY-4.8	0.485 (354)	0.598 (471)	1.083
HY-5.6		0.858 (481)	0.858
HM-10		1.383 (586)	1.383
HM-15	0.226 (292)	1.198 (643)	1.424
HM-20	0.212 (293)	0.770 (626)	0.982

300 mg, 20 ml/min

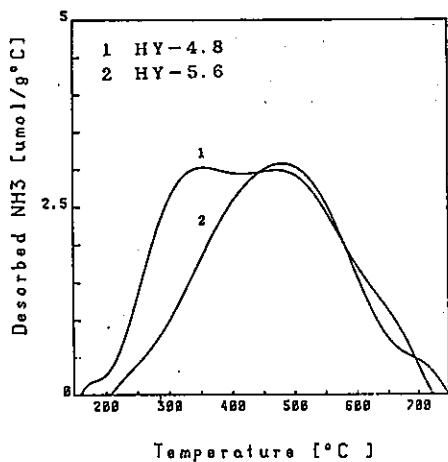


図8 Y型ゼオライトのスペクトル

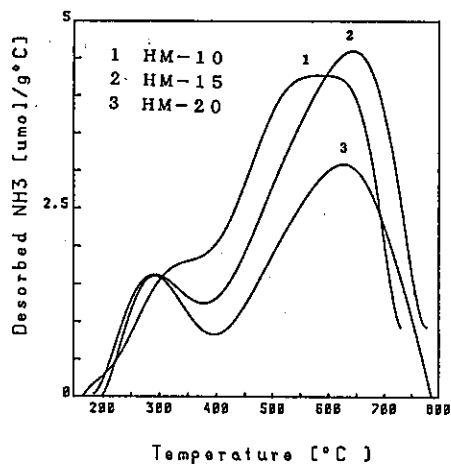


図9 モルデナイトのスペクトル

高温側にシフトしているもののいずれのスペクトルも極めて類似しており、 $\text{NH}_3$ 脱離量もHピークについても近い値が得られた。

#### 4 まとめ

①物理吸着していると考えられる $\text{NH}_3$ を除去する条件としては、 $100^\circ\text{C}$ で不活性ガスパージでは不十分であり、 $150^\circ\text{C}$ 、真空排気或はより高温での処理が必要であると思われる。

②重量法の場合には、前処理温度以下の領域であってもブランクテストの結果を十分考慮する必要があり、差スペクトルをとることにより、脱離 $\text{NH}_3$ 量とAl含有量はよく相関する。

③今回の測定では、H-ZSM-5については脱離 $\text{NH}_3$ 量とAl含有量の間により一致がみられた。Y型ゼオライト、モルデナイトについては丹羽らの結果<sup>3)</sup>とよく一致した。

#### 参考文献

- 1) Bri. Pat. 1402981
- 2) 中村 良, 井上好昌, 御手洗征明, 高味康雄 第8回参照触媒討論会資料 p 35 (1985)
- 3) 澤 正彦, 丹羽 幹 第8回参照触媒討論会資料 p 60 (1985)

なお、この結果は通商産業省工業技術院大型プロジェクト「シーワン化学」の研究成果である。





#### 2-4 少量吸着測定条件

2-3標準測定条件, 操作2の吸着処理において, 吸着時間をコントロールし吸着量を変化させた。

#### 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。操作1~3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れたNH<sub>3</sub>のみのTPD曲線が得られる。

#### 2-6 TPD測定装置の補正

重量法でNH<sub>3</sub>-TPDの測定を行う場合, 昇温するに従い反応管中の気体の密度が小さくなり, 試料セルや試料にかかる浮力が小さくなる。

また流通法であるためフローガスにより受ける影響も大きい。すなわち温度が低く, 密度の高いフローガスが試料セルを押し下げる力は, 反応管中でフローガスが昇温されるほど大きくなり, 実際よりも重量増加の値を示す。当然この力はフローガス流量を大きくするにつれ大きくなる。

特にSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が高く, NH<sub>3</sub>吸着量の少ないゼオライトの測定の場合TG装置の感度を高くしなければならず, 補正を行う必要がある。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 TPD測定標準化法(案)による測定

標準測定条件で測定したHY5.6, HM10, Z5-25Hの結果(実線)とブランクテストの結果(斜線部分)を図1に示した。ここでTPD測定(実線)とブランクテストの両方に出現する第3のピークについての同定をMASSを用いて行った。

図2は $m/e=16$ ,  $18$ のTPDスペクトルである。これより第3ピークはH<sub>2</sub>Oの脱離であることがわかる。これはB酸→L酸の変化のときのH<sub>2</sub>Oの脱離を示すと思われる。

またNH<sub>3</sub>吸着処理及び物理吸着を取り除くためのバージ処理は擬似平衡に到達するまで行ったが, HY, HMの場合完全なバージ処理が行なわれるまでに12時間以上を要した。

吸着したNH<sub>3</sub>のみのTPDスペクトルを求めるには, 2-5に述べたように差スペクトルを求めればよい。このようにして求めたHY5.6, HM10, Z5-25HのTPD曲線を図3に示す。いずれも2つのピークより構成されているが, HY5.6の場合ピークが重なってしまい $l$ -peakと $h$ -peakを区別することができない。

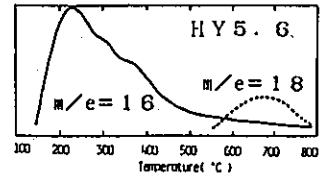


図2 MASSによるTPDスペクトル

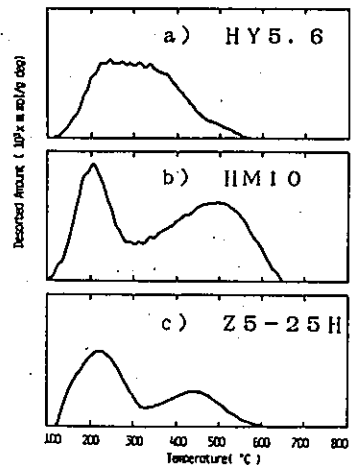


図3 ブランク補正後のTPDスペクトル

表1 理論NH<sub>3</sub>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 (°C)	h-peak (°C)	Total
HY4.8	4.90	2.08	1.10(240)	0.92(370)	2.03
HY5.6	4.39	2.93	1.39(220)	1.16(335)	2.55
HM10	2.78	2.90	1.50(220)	1.83(495)	3.33
HM15	1.96	2.32	0.90(220)	1.28(500)	2.17
HM20	1.52	1.91	1.06(215)	0.85(510)	1.91
Z5-25H	1.23	2.03	1.21(220)	0.68(445)	1.88
Z5-70H	0.46	0.75	0.38(220)	0.27(435)	0.65
Z5-1000H	0.03	0.06	—	—	0.06

3-3 Y型ゼオライトのl-peak, h-peakの分離

図3-aに示したようにY型ゼオライトのl-peak, h-peakは分離しない。このスペクトルはバージ処理を100℃で12時間以上行ったものであるが、バージ処理時間を短く設定すると図4に示すようなl-peakのみが増加したスペクトルが得られる。また図5に100℃で吸着処理したNaY5.6のTPDスペクトルを示した。

いずれも220℃にピークをもつ弱い吸着サイトが存在することを示す。これはHM, NaM, Z5H, Z5Naにも測定される。

以上の結果よりHYのl-peakを求めるために次の仮定をおいた。

『HYの場合もl-peakは220℃を軸とした対象形のスペクトルを示す。』

これよりHYのl-peakの脱離量は近似的に220℃までの重量減少を2倍すればよい。さらにh-peakを求めるには総脱離量をブランク補正した後、l-peakの分を差し引けばよい。

このようにして求めた脱離量をHM, Z5Hと比較して表1に示す。またl-peakを差し引くことによって求めたHY5.6のh-peakスペクトル(ピーク温度335℃)を図6に示した。

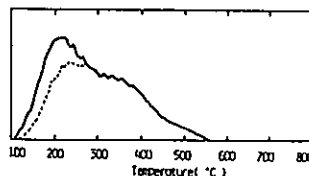


図4 バージの不完全なHY5.6のTPDスペクトル

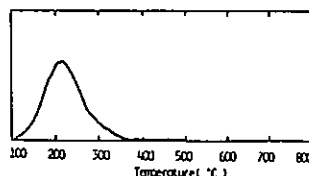


図5 NaY5.6のTPDスペクトル

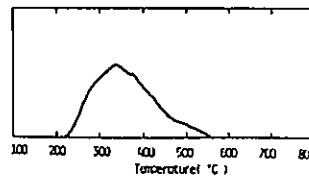


図6 HY5.6のh-peak

擬似平衡  
12hr-夜待り。

### 3-4 少量吸着測定

図7に少量吸着測定より求めたZ5-25HのNH<sub>3</sub>吸着量と脱離量の関係を示した。

吸着量を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。これよりZSM-5の2つの脱離ピークはゼオライトの酸点に単分子吸着したh-peakと、そのまわりに多分子層吸着したl-peakに分けて考えることができる。

同様の測定を3-3で分離したHY、及びHMについて行った。図8にHY5.6、HM10の少量吸着測定の結果を示す。いずれも吸着量を少なくした場合h-peakしか現われない。吸着量が1mmol/gを超えるとl-peakの重もしいに増加するが、この時h-peakはまだ一定値に到らずl-peak、h-peakともに増加する。h-peakが一定値となった後はl-peakのみが増加する。

なおこれらの図で示したl-peakは十分なバージ処理後に測定した値である。バージが不足するとl-peakは図8に示したように非常に大きな値となる。

これらの結果よりHY、HMにおいてもZ5と同様にh-peakに相当するゼオライトの酸点への単分子吸着と、その酸点の周辺での多分子層吸着(l-peak)が存在することが予想される。

次にh-peakより求めた酸点とこれに対する多層吸着量(l-peak)を図9に示した。これよりZ5はHY、HMに比べて1つの酸点あたりに多層吸着する量が多いことがわかる。これはZ5の酸点がHY、HMの酸点よりも周囲に強い影響を与えるということを示す。

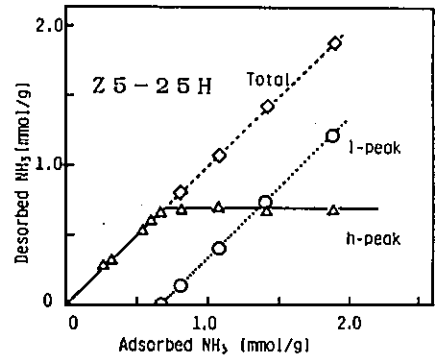


図7 NH<sub>3</sub>吸着量と各ピークの脱離量の関係

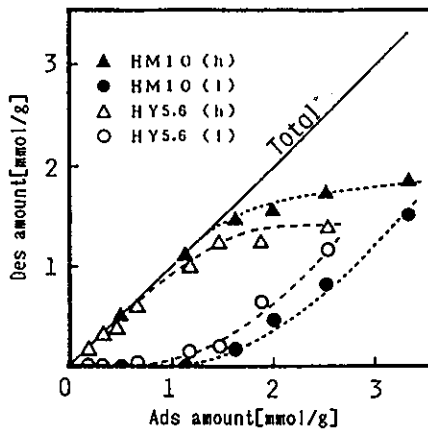


図8 NH<sub>3</sub>吸着量と各ピークの脱離量との関係

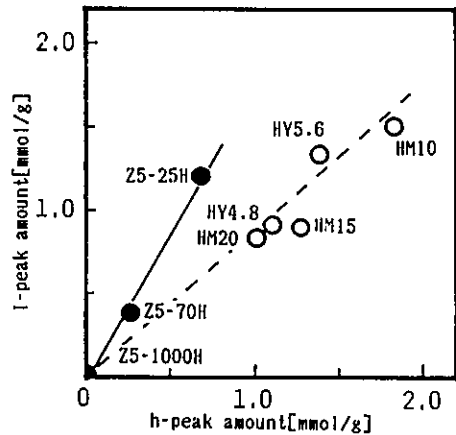


図9 h-peak量とl-peak量との関係

## アンモニアTPD法における実験条件の検討

(三菱重工業・広島研究所) 今井 哲也

### 1. はじめに

アンモニアの昇温脱離法(アンモニアTPD法と略す)による酸性質の測定は、一般的な方法として広く用いられている。しかし、参照触媒討論会において、同一の参照触媒を用いて各研究機関で測定を行ったところ、測定結果にばらつきの多いことがわかった。この原因については、すでに丹羽ら<sup>1)</sup>が検討を行っており、あらかじめ統一された実験条件(前処理条件、吸着温度及び昇温速度)以外に、各研究機関でのキャリアガスの接触時間に相当する $W/F$ ( $W$ :触媒量、 $F$ :ガス流量)の差異による影響が大きく、各研究機関での測定結果のばらつきは、この接触時間で整理できることが報告されている。

上記検討は異なる装置での実機データに基づいた考察であることから、今回同一の装置で広範囲に実験条件を変えて検討を行った。

### 2. 実験方法

#### (1) 対象試料

JRC-Z-HM15

#### (2) 実験装置及び方法

アンモニアの検出に四重極型質量分析計( $M/Z=16$ で測定)を用いた流通式のTPD装置で実験を行った。

実験は、TPD標準測定マニュアル(案)に準拠し、下記の方法(標準条件の場合)で行った。

- ① 前処理 --- He 気流  $40\text{ ml}/\text{min}$  中、 $500^\circ\text{C}$  で1時間前処理
- ②  $\text{NH}_3$  パルス ---  $100^\circ\text{C}$  で  $\text{NH}_3$  2.06% (He バランス) ガス  $5\text{ ml}$  を8回パルス
- ③ バージ ---  $100^\circ\text{C}$  で He 気流中、30分間バージ
- ④ 昇温 ---  $100^\circ\text{C}$  から  $750^\circ\text{C}$  まで  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温

今回検討を行った実験条件の範囲を、以下に示す。

- (1) キャリアガス流量( $F$ )、即ち  $W/F$  の影響  $W = 5\text{ mg}$   
 $F = 5 \sim 186\text{ ml}/\text{min}$  即ち、 $W/F = 2.7 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{min}/\text{ml}$
- (2) 触媒量( $W$ )の影響  $W/F = 5 \times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{min}/\text{ml}$   
 $W = 5, 10$  又は  $25\text{ mg}$
- (3) 昇温速度の影響  
 $5, 10$  又は  $20^\circ\text{C}/\text{min}$
- (4) バージ時間の影響  
 $0.5$  又は  $2\text{ h}$

いまいてつや

### 3. 実験結果

キャリアガス流量を  $5 \sim 186 \text{ ml/min}$  の範囲 ( $W/F$  で  $2.7 \times 10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{min/ml}$  の範囲) で変化させた時の TPD スペクトルを図 1 に、また  $W/F$  一定で触媒量を  $5, 10$  又は  $25 \text{ mg}$  と変えた時の TPD スペクトルを図 2 に示す。昇温速度を  $5, 10$  又は  $20$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と変えた時の TPD スペクトルを図 3 に、またバージ時間を  $0.5$  又は  $2 \text{ h}$  と変えた時の TPD スペクトルを図 4 に示す。これらにより、以下の事項が明らかになった。

- 1) 接触時間が非常に短い条件を除いて、TPD スペクトルは、 $160 \sim 210^{\circ}\text{C}$  の領域でピークをもつ低温側のピーク ( $\ell$ -peak と略す) と  $430 \sim 510^{\circ}\text{C}$  の領域でピークをもつ高温側のピーク ( $h$ -peak と略す) から構成される。
- 2) ガス流量が大きくなると、即ち接触時間が短くなると、ピーク位置は低温側にシフトするとともに、 $\ell$ -peak の量が減少する。
- 3) キャリアガス流量、触媒量が変わっても、接触時間が一定であれば、TPD スペクトルに顕著な差はみられない。
- 4) 昇温速度が小さくなると、ピーク位置は低温側にシフトする。 $\ell$ -peak 量/ $h$ -peak 量の比は、昇温速度によらずほぼ一定である。
- 5) バージ時間が長くなると、 $h$ -peak は変化しないが、 $\ell$ -peak の量が小さくなる。

### 4. 考察

#### (1) 酸強度 (ピーク温度) について

TPD 法における実験条件の影響については、既に種々の検討が行われており、昇温脱離時における再吸着や細孔内拡散などが無視できるとして得られる以下の Amenomiya ら<sup>2)</sup> の理論式がある。

$$2 \log T_m - \log \beta = \frac{\Delta H}{2.303 R T_m} + \log Q$$

ここで  $T_m$  : ピーク温度,  $\beta$  : 昇温速度,  $R$  : 気体定数,  $\Delta H$  : 吸着熱

$Q$  : 脱離にともなうエントロピー変化, 被覆率, 吸着熱などから求められる値

各研究機関で測定された結果と上記理論式との対応については、既に丹羽ら<sup>1)</sup>によって整理されており、エントロピー変化から計算されるパラメータなどを仮定して理論式から得られるシミュレーションカーブ (図 5 の破線) が実験値と比較的一致することが報告されている。

今回同一の装置を用いて得られた結果 (図 1, 図 2) も同様に、接触時間とピーク温度の関係でまとめると図 5 のようになる。丹羽らが整理した式とは若干ずれがみられるが、比較的良く一致した。

従って、酸強度の指標として用られる TPD 法でのピーク温度については、特に接触時間 ( $W/F$ ) を考慮して比較検討を行う必要がある。

なお昇温速度を変えた時の TPD スペクトル (図 3) から、上記式を用いて吸着熱を計算すると、 $26 \text{ kcal/mol}$  ( $109 \text{ kJ/mol}$ ) であり、カロリメトリーでの吸着熱の測定結果 ( $85 \sim 150 \text{ kJ/mol}$ ) における平均吸着熱に近い値であることを確認した。

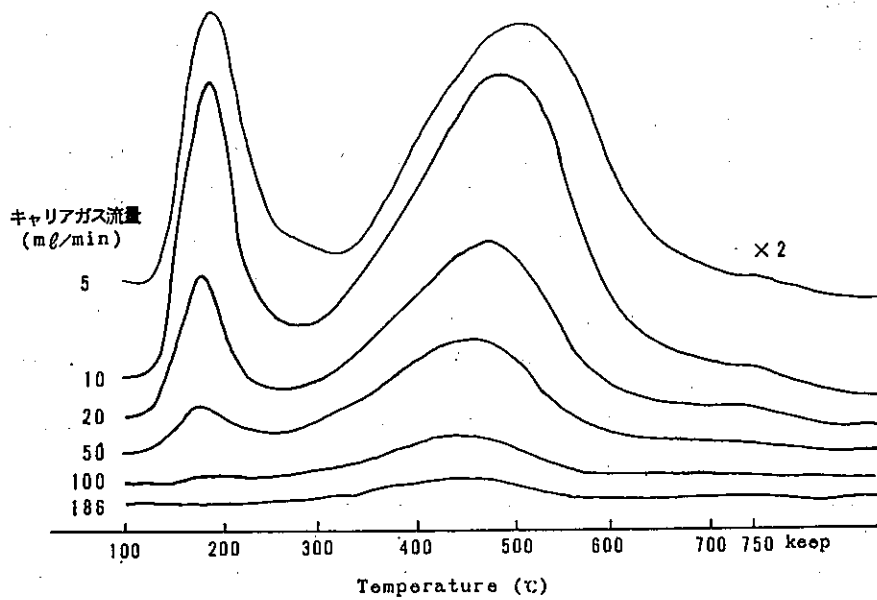


図1 HM-15 の TPD スペクトル — キャリアガス流量の影響 —  
 触媒量 5 mg, 昇温速度 10°C/min,  $W/F = 2.7 \times 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{min}/\text{m}^2$

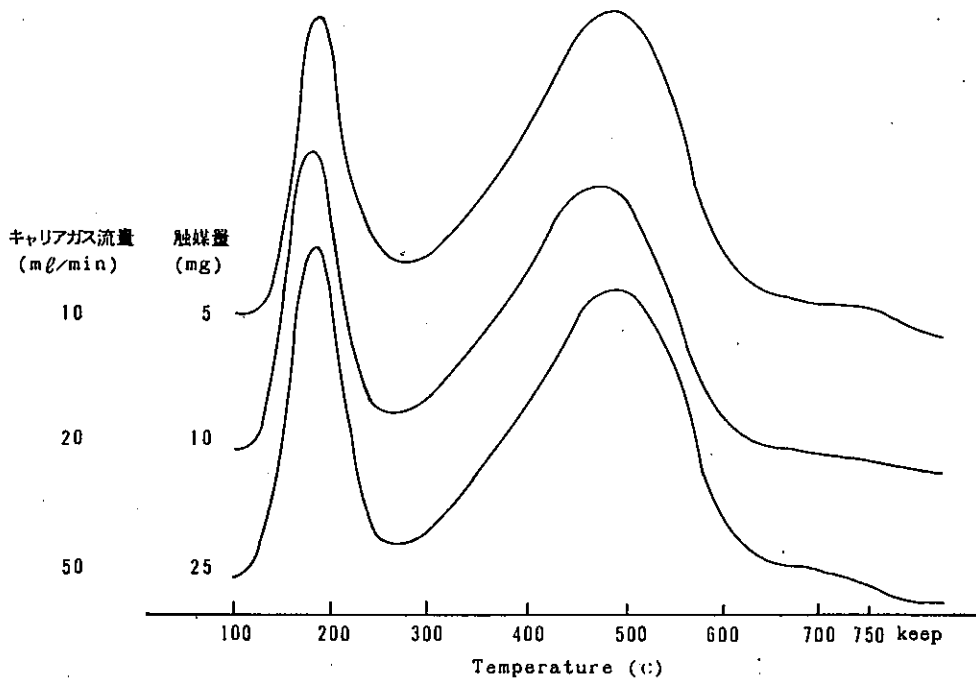


図2 HM-15 の TPD スペクトル — 触媒量の影響 —  
 昇温速度 10°C/min,  $W/F = 5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min}/\text{m}^2$

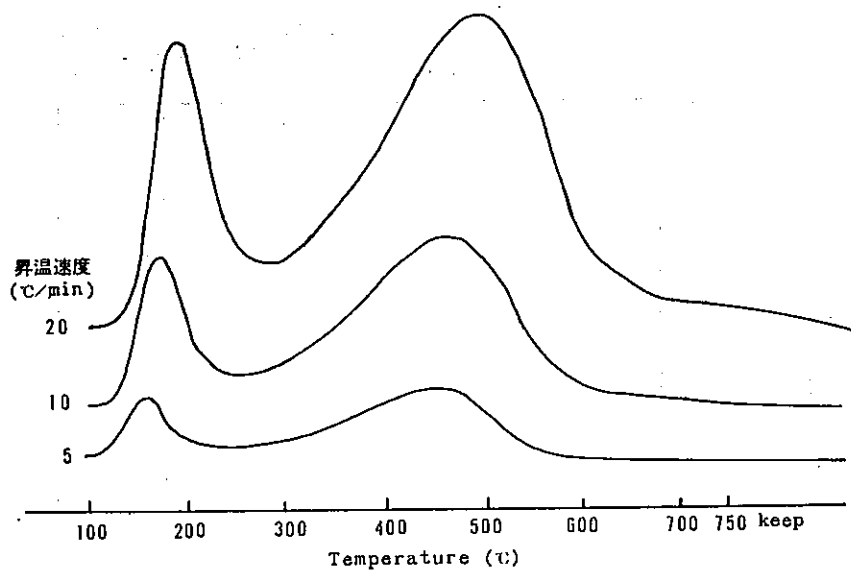


図3 HM-15のTPDスペクトル —昇温速度の影響—  
 触媒量 5 mg, キャリアガス流量 20mℓ/min,  $W/F=2.5 \times 10^{-4}$  g·min/mℓ

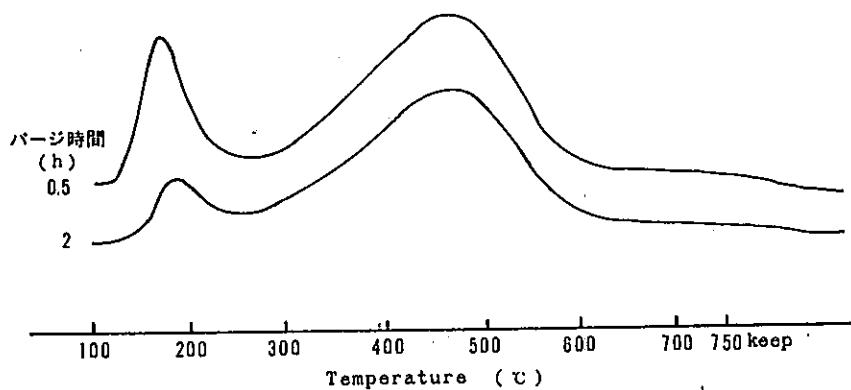


図4 HM-15のTPDスペクトル —バージ時間の影響—  
 触媒量 5 mg, キャリアガス流量 20mℓ/min,  $W/F=2.5 \times 10^{-4}$  g·min/mℓ

触媒量		ガス流量		W/F
(mg)	(mℓ/min)	(mℓ/min)	(g·min·mℓ)	(g·min·mℓ)
○	5	186~5	$2.7 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$	
△	10	100 or 20	$10^{-4}$ or $5 \times 10^{-4}$	
▽	25	50 or 25	$5 \times 10^{-4}$ or $10^{-3}$	

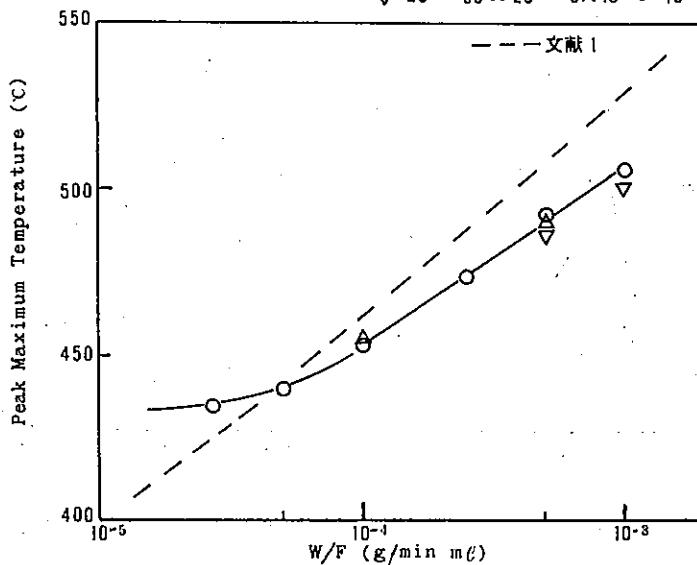


図5 接触時間(W/F)とピーク温度(T<sub>m</sub>)の関係

(2) 酸量(ピーク量)について

接触時間とアンモニア脱離量に相当する  $\theta$ -peak 量, h - peak 量との関係を図6に, また  $\theta$ -peak量/h - peak 量の比との関係を図7に示す。比較として各研究機関の実験値から得られた相関カーブを図7に示す。

図7から, 同一の装置で得られた結果については, 接触時間と  $\theta$ -peak/h - peak 比とに良い相関性があるが, 各研究機関の実験値から得られた相関カーブより低めになっていることがわかった。この差異については, 図4に示したようにバージ時間により  $\theta$ -peak 量が変わることから, 吸着から昇温脱離までの工程の違いが原因であると考えられる。

図6に示すように, h - peak 量が接触時間によらず殆んど一定であり, 逆に  $\theta$ -peak 量は接触時間により変化することから, h - peak は強酸点への化学吸着に, また  $\theta$ -peak は物理吸着又は弱い化学吸着に対応しているものと考えられる。

従って, 酸量の指標として用いられる TPD法でのピーク量については, 実験条件の影響をあまり受けないピーク量で比較検討する必要がある。

なお, 図6の h - peak 量は 1.9 ~ 2.1 mmol/g であり, JRC-Z-HM-15 の Al 原子数 (1.96 mmol/g) とほぼ対応していることが明らかになった。

<引用文献>

- 1) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3735 (1986)
- 2) R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, Adv. Catal., 17, 103 (1967)



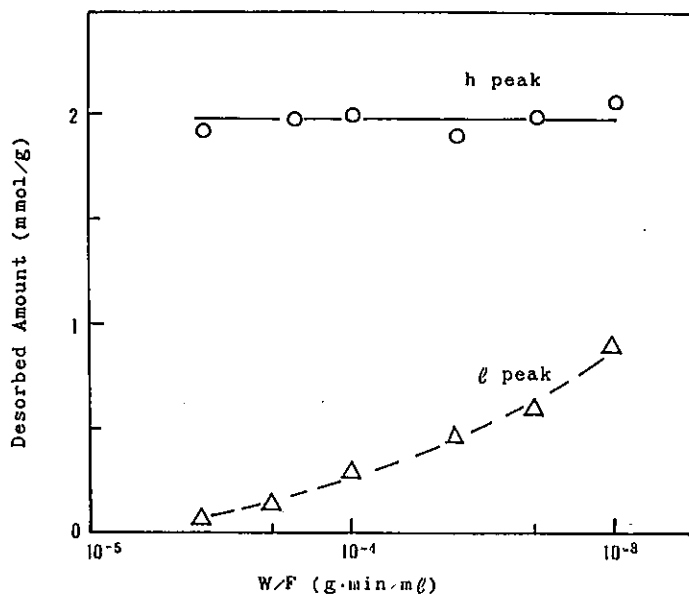


図6 接触時間(W/F)とアンモニア脱離量の関係  
触媒量 5mg, 昇温速度 10°C/min

触媒量 (mg)	ガス流量 (ml/min)	W/F (g·min/ml)	バージ時間 (h)
○	5	186 ~ 5	$2.7 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$
△	10	100 or 20	$10^{-4}$ or $5 \times 10^{-4}$
▽	25	50 or 25	$5 \times 10^{-4}$ or $10^{-3}$
□	5	20	$2.5 \times 10^{-4}$

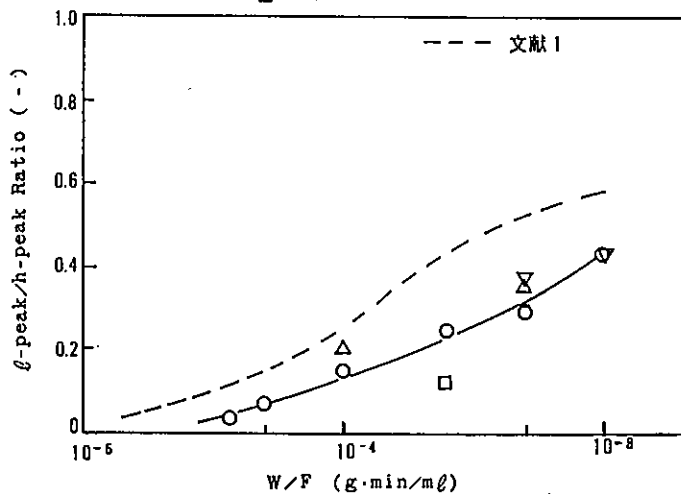


図7 接触時間(W/F)とアンモニア脱離量の比(l-peak/h-peak)の関係

(名大工) ○丹羽 幹、澤 正彦

### 1. はじめに

発表者らはこれまで3回の参照触媒討論会においてアンモニアのTPD法による酸性質の測定について発表した。また、多くの提供されたデータをまとめて、モルデナイトとY型ゼオライト上でのTPD測定の実験条件の影響について発表した(1)。今回(第4回)は一応の句切りということであり、これらをまとめ、また発表者らが行っている脱アルミモルデナイト上での結果も含めて、TPDピークの同定およびアンモニアのTPD法により得られる酸量・酸強度について考察する。なお、特に断わらない限り実験条件は参照触媒標準化法(案)にそった。

### 2. ピークの同定

モルデナイトやZSM-5上でのアンモニアのTPDは以下の図にも示すように、一般に二つのピークが現れる。このうち、低温側ピーク(いわゆるl-ピーク)については酸点からの脱離でないと考えられる。その理由は①l-ピークの大きさはW/Fに依存し、W/Fを小さくするとこれはほとんど見られなくなる、②NaHでl-ピークが顕著である、の二点である。ただし、このことは弱酸点の存在を否定したのではなく、この程度の弱い酸点の測定はTPDでは非常に難しいということである。ただし、Y型ゼオライトの場合にはNaVでl-ピークがほとんどみられないので、この同定が当たらないかも知れない。

### 3. 脱離量-酸量

そこで、高温側(いわゆるh-ピーク)の脱離量から求めた酸量とアルミニウム濃度との相関性をみてみると、モルデナイト、ZSM-5の二種についてはその構造の違いにもかかわらず、図1のような相関性が認められる。これはアルミニウム濃度が1.70 mmol/gまでは酸量がアルミニウム濃度に比例し、これ以上アルミニウム濃度が増えると逆に酸量が減ることを示している。この相関性は脱アルミモルデナイトについても成立することを認めている(2)。そこで、アルミニウム濃度が高すぎると、アルミニウムが相互作用することで酸強度が弱くなり、TPDスペクトルを示さなくなるのではないかと考えた。言い替えると、ゼオライトはアルミニウム濃度が希薄な場合にのみ理論的に予測される酸性質を示すのではないだろうか。この希薄、濃厚域の分かれるアルミニウム濃度はアルミニウムの第二近接カチオンサイト中に一つのアルミニウムが存在するような濃度に大体対応する。また、希薄濃度域における直線関係から、酸量は格子アルミニウム量の約80%に対応する。

### 4. 脱離温度-酸強度

最後にピークの脱離温度であるが、これが実験条件に依存することを以前まとめた。多数提供されたデータにみられる温度差は実験誤差ではなく、実験条件W/Fの違いによるものであることがわかった。Cvetanovicと両宮の理論的解析によると、これはアンモニアが自

図1. 格子アルミニウム濃度と酸量の相関性: ZSM-5 (○) モルデナイト (□) Y (△▲).  
 (□) 以外は参照触媒.  
 △はh-ピークを▲は100℃以上の全脱離量を参考のために示した.

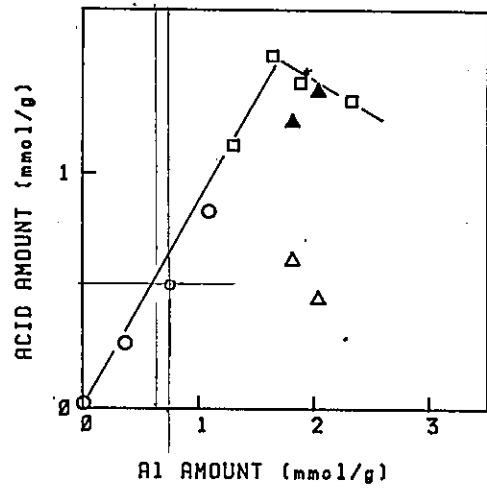
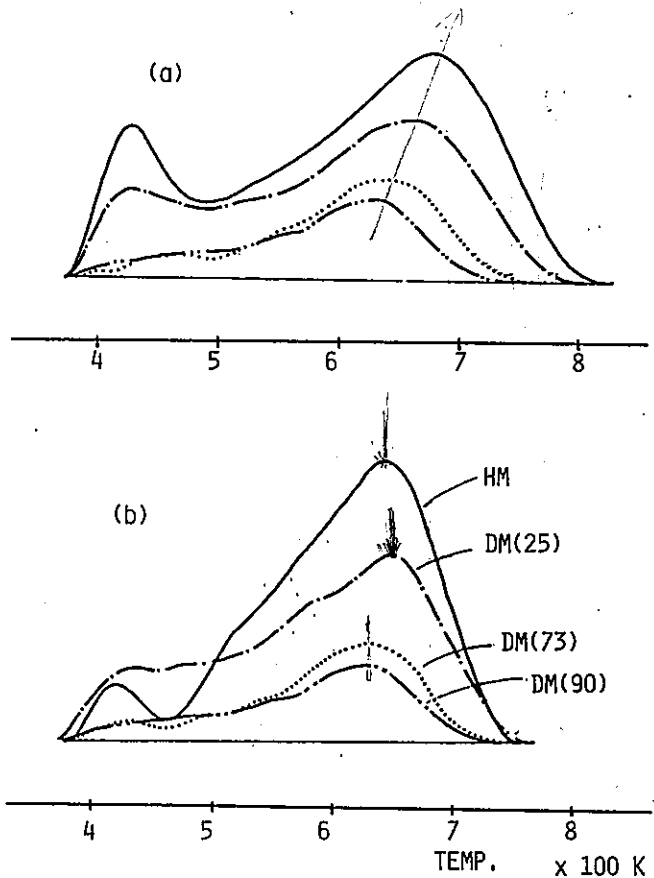


図2. H-モルデナイト (Norton-100H) と脱アルミモルデナイト上でのTPDスペクトル。括弧内にはシリカーアルミナ比を示した。昇温速度(2.5K/min)以外は指定された実験条件通り。(a)ゼオライト量(300mg)一定、(b)ゼオライト量を調節。



由に再吸着する条件で成立する(3)。つまり、一旦脱離したアンモニアがゼオライト細孔内において再び吸着することを示している。このことは実に広い範囲の実験条件で成立し、この範囲からのがれることは不可能に思える。

このようにして、他人のデータと自分のデータを比較する場合には、W/Fに注意すればよいことがわかった。しかし、このように再吸着が盛んに起こっているとすると、同じW/Fで実験を行っても、酸量が異なると、再吸着する程度がことなるので、酸量の多いほど脱離温度は高温にシフトすることが考えられる。そこで、酸量の異なる脱アルミニウムモルデナイトを用いて以下の実験を行った。一つは従来通りW/Fを一定にして行なった場合である(図2a)。もう一つはアルミニウム量が一定となるべく触媒量を調節して行なった場合である(図2b)。図からわかるように、W/F一定の場合には50℃の違いがあったものが、酸量一定とするとわずか10℃程度の差となる。これは上で考察したように、酸量が多いほど再吸着によって、脱離温度が高温にシフトすることを示している。そうなると、脱離温度を単純に強度と対応させることは困難である。

T P D法から強度に関連するパラメーターを導く方法として、昇温速度を変えて、吸着熱を求める方法が知られている。このばあい、少なくとも3点程の実験点を要求される。また、発表者は十分に理解していないが、最近一回の実験からエネルギー分布を求める方法が提案されている(4)。ここではやや大胆な方法ではあるが、実用的な方法として脱離温度を酸量から補正する簡便法を示したい。すでに述べたように、W/Fと脱離温度には理論的な相関性が示されており、これは実験からも支持されている。そこで、この相関性を酸量が異なる場合にも適用できると見なして、濃度が10倍異なる場合にどれだけの温度差が出るかを見ると60℃から80℃の差となる。つまり、酸量がたとえば10倍違うゼオライト間の酸強度を比較する場合にはこの温度を加えるかまたは差し引いて補正して、比較する。この方法では正確な酸強度を示すことはできないが、現在使われているゼオライト間の強度を比較する場合の簡便法としては用いることができるだろう。

(参考文献)

- (1) M.Niwa, M.Iwamoto, K.Segawa, Bull. Chem. Soc. Jpn, 59, 3735 (1986).
- (2) 澤正彦、丹羽幹、村上雄一、第60回触媒討論会A講演予稿 4D09 (1987).
- (3) R.J.Cvetanovic, Y.Amenomiya, Advan. Catal., 17, 103 (1967).
- (4) E.Dima, L.V.C.Rees, Zeolites, 7, 219 (1987).

プロトン交換ゼオライトからのNH<sub>3</sub>およびH<sub>2</sub>Oの昇温脱離

(宮崎大 工) ○岩本正和、八尋秀典

(長崎大 工) 田島政弘、鹿川修一

1. 実験結果

NH<sub>3</sub>のTPD曲線の測定は参照触媒委員会のマニュアルに準拠した。詳細は第8回参照触媒討論会予稿に記している。773Kでの前処理、373KでのNH<sub>3</sub>吸着後のTPD測定では三つの脱離ピークが認められた(低温側からα、β、γとする)。例を図1に示している。

この三種のピークの中でγピークについてはさらに詳細な検討を行い、①NH<sub>3</sub>吸着操作をしなくても前処理のみでγピークが現れる、②脱離物質の質量分析からγピークはH<sub>2</sub>Oであることが確認された、③Na型、およびK型のゼオライトではγピークが認められなかった、④この温度範囲で表面OHのIR伸縮振動(約3600cm<sup>-1</sup>)が消えることが確かめられた、ことから、γピークはプレステッド酸点からルイス酸点への移行に伴う脱水反応に起因していると結論した。

各ピークの脱離温度及び脱離量を表1にまとめた。また、NH<sub>3</sub>脱離温度とAl/(Al+Si)の関係を図2に示した。さらに、γピークの脱離温度と脱離量をAl/(Al+Si)に対してプロットし、図3に示した。

2. アンモニアの脱離

図2からαピークの脱離温度はゼオライト構造、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比、交換イオン種によらず、ほぼ一定であることがわかる。αピークは非常に弱い化学吸着、あるいは物理吸着に起因

表1. プロトン型ゼオライトからのアンモニア及び水の昇温脱離

試料	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al Al + Si	表面積 (m <sup>2</sup> /G)	脱離温度(℃) および量(mmol/g)			100β 2γ
				α	β	γ	
JRC-Z-HY4.8	5.2	0.278	646	275 0.67	450 0.80	825 0.77	52
JRC-Z-HY5.6	5.6	0.263	634	288 0.95	456 0.57	725 0.60	69
JRC-Z-HM10	9.9	0.168	187	275 0.84	621 1.13	733 0.93	61
JRC-Z-HM15	14.9	0.118	309	257 0.62	603 1.20	785 0.84	71
JRC-Z-HM20	19.9	0.091	299	254 0.50	620 1.23	815 0.69	89
HF-12	12.2	0.141	245	276 1.13	550 1.02	707 0.72	71
HF-16	16.3	0.109	280	287 1.05	580 1.14	833 0.60	95
HZ-23N	23.3	0.079	248	300 0.83	413 0.36	930 0.24	76
HZ-23C	23.3	0.079	248	290 0.78	383 0.28	903 0.22	63
HZ-40	40.4	0.047	255	285 0.77	450 0.35	970 0.15	115

F: Ferrierite, Z: ZSM-5, N: HNO<sub>3</sub>水溶液で交換, C: HCl水溶液で交換

いわもとまさかず、やひろひでのり、たじままさひろ、かがわしゅういち

すると考えられる。<sup>2)</sup> これに対し、 $\beta$ ピークの脱離温度は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15-20$ で極大となることがわかる。これはゼオライトの酸強度がゼオライト構造にはほとんど依存せず、Al含量に対して図2のように変化することを示している。

### 3. プロトンの水としての脱離

図3から、 $\gamma$ ピークに対応するブレンステッド酸点はAl含量が少ない場合はAl量とともに増加するが、ある程度以上では比例しなくなることがわかる。 $\gamma$ ピークの脱離量は各ゼオライトの全Al量(例えばHM-15で $1.72\text{mmol/g}$ )を越えることはなかった。

表1には $100 \times \beta$ 脱離量 / ( $2 \times \gamma$ 脱離量)の値も示している。これは $\gamma$ ピークとして測定されたブレンステッド酸点がアンモニアの $\beta$ 型吸着に有効に使用されている割合を示している。

HZ-40の場合を除き、約7割のブレンステッド酸点がアンモニアの強吸着に使用されることがわかる。また、ゼオライト構造が同じ場合はAl量が多いほど有効使用率が下がっているようである。

次に、 $\gamma$ ピークの脱離温度について考える。図3に明らかのように、 $\gamma$ では $\alpha$ 、 $\beta$ のいずれとも異なり、Al含量=0.14付近で脱離温度が極小になるようである。この傾向は図2の $\beta$ ピークの脱離温度の傾向とほぼ逆になっている。ゼ

オライト中に交換されたプロトンは高温ではゼオライトの格子酸素( $\text{O}^{2-}$ )を攻撃するため、必ず水となって脱離する(B酸点 $\rightarrow$ L酸点)と考える(仮定すると、図3の結果は以下のように理解できる。①イオン交換でゼオライト中に導入されたプロトンの反応性(酸性)はAl含量=0.10-0.15(シリカ/アルミナ比=15-20)で最大となる、②プロトンの水

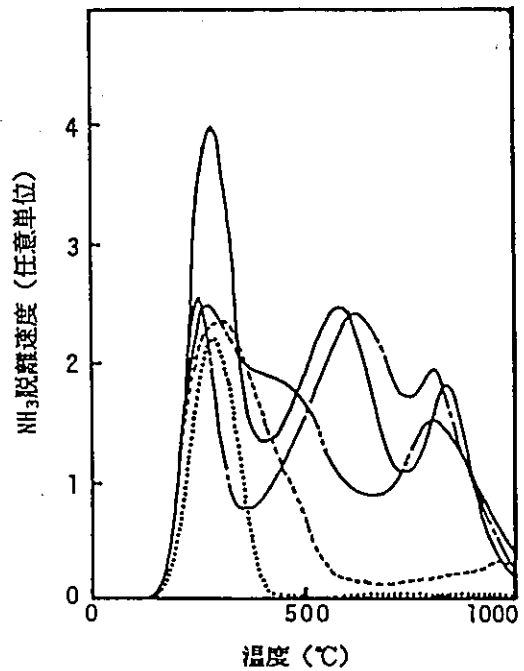


図1.  $\text{NH}_3$ のTPD曲線 (— HF-16, --- HM-20, - · - · - HY-5.6, ····· HZ-40, ····· KF)

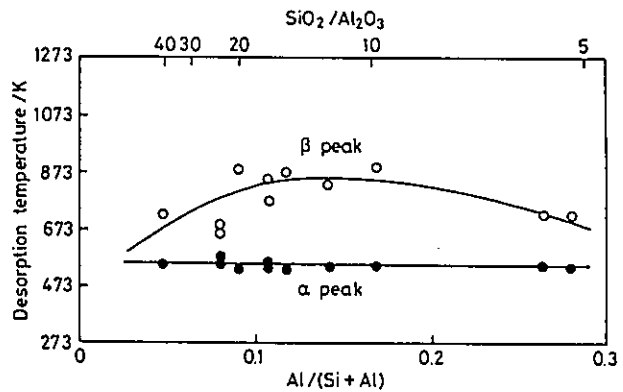


図2.

Figure 1. Dependence of desorption temperature of ammonia on the Al content,  $\text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$ , of the zeolites. The desorption temperatures were measured at a heating rate of  $9\text{ K min}^{-1}$  and helium flow rate of  $30\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .

としての脱離は表面2次反応となっている可能性が大きいので、Al量が減少する（プロトン濃度が減少する）ほど、脱離確率が減少し、脱離温度が上昇する。③これら二つの効果によって、 $\gamma$ ピークはAl=0.14で最低脱離温度をとり、Al減少とともに急激に脱離温度が上昇する結果（図3）を与える。

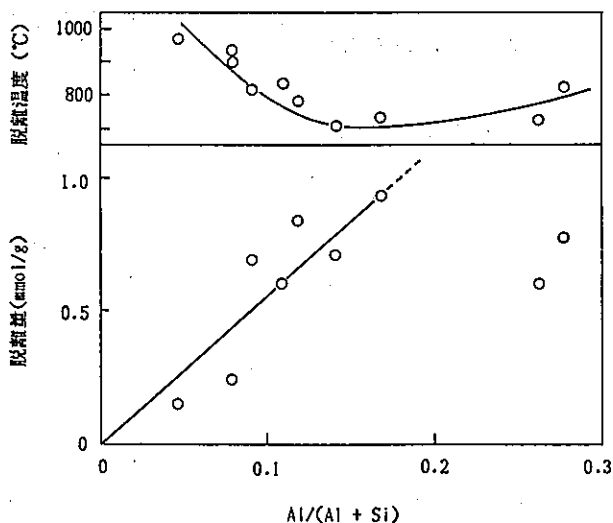


図3  $\gamma$ ピーク脱離温度と脱離量のAl量依存性

#### 4. 最後に

OH基のIR伸縮振動の波数はSi/Al比5程度までは大きく変化し、それ以上ではほとんど変化しないとされているが（図4）、<sup>3)</sup> Si/Al比10以上では高波数シフトしている

と見ることも可能なのではないか（図4の点線）。以上、 $\beta$ および $\gamma$ ピークの脱離温度から、モルデナイト等比べてZSM-5ではプロトンの酸性が弱くなっていることを考察した。なぜ弱くなるのだろうか？

- 1) M. Iwamoto, M. Tajima, S. Kagawa, JCS. Chem. Commun., **1986**, 598.
- 2) M. Niva, M. Iwamoto, K. Segawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 3735(1986).
- 3) D. Barthomeuf, "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imerik et al., Elsevier, Amsterdam, 1980, p.55.

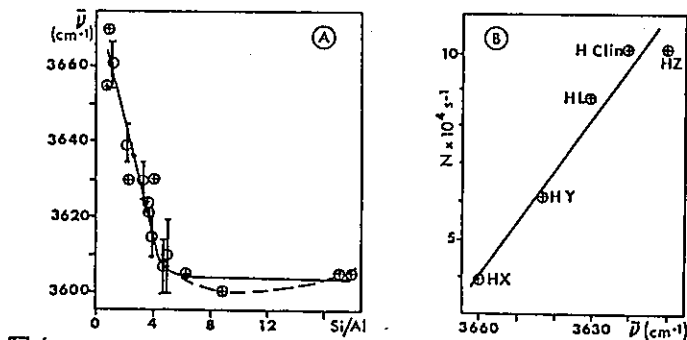


図4.

Fig. 1 A - Change in wavenumber of the hydroxyl vibrating in the large cavities as a function of Si/Al ratio. From left to right: A, GeX, X, Y, chabazite, L, D, dealuminated Y, dealuminated Y, offretite, mordenite, clinoptilolite, dealuminated Y, dealuminated mordenite, ZSM-5. (see references, 11, 20 for details).

B - Turnover number (N) at 100°C for isopropanol dehydration as a function of hydroxyl wavenumber (after ref. 8).

JRC-Z5 CATALYST SAMPLES:  
 MOBIL X-RAY DIFFRACTION AND TEMPERATURE PROGRAMMED (AMMONIA)  
 DESORPTION RESULTS

A. W. Chester, J. B. Higgins, G. H. Kuehl, J. L. Schlenker  
 and G. L. Woolery  
 Paulsboro Research Laboratory  
 Mobil Research and Development Corporation  
 Paulsboro, New Jersey 08065 USA

X-ray diffraction powder patterns were determined for JRC-Z5-25H and -70H on beam line 13A of the National Synchrotron Light Source at Brookhaven National Laboratory. A parallel beam geometry was used with X-radiation of 1.53620Å wavelength. The resolution was such that all computed peaks for the Pnma structure were observed; at low  $2\theta$ , peaks with less than  $0.1^\circ$  separation were resolved. The lattice parameters and unit cell volumes are listed below; the slightly smaller unit cell volume of the -70H sample is consistent with its lower Al content. SEM studies indicate that the crystal sizes of the two samples are 0.2-0.5 $\mu$ m, while that of JRC-Z5-1000H is 1-2 $\mu$ m.

	JRC-Z5-25H	JRC-Z5-70H
a, Å	20.110	20.114
b, Å	19.940	19.909
c, Å	13.422	13.390
V, Å <sup>3</sup>	5382.1	5362.0

TPD studies were performed on all samples by titration of evolved ammonia as previously described (G. T. Kerr and A. W. Chester, *Thermochim. Acta*, 1971, 5, 113). Samples were reconstituted with gaseous ammonia and purged with He (in some cases sat'd with H<sub>2</sub>O) for 4 hours at 125°C before programmed heating. For JRC-Z5-70H, two peaks were observed representing a total of 0.406 meq/g, a value consistent with the analytical SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 80. After purging with H<sub>2</sub>O sat'd He, only the high temperature peak (360°C) is observed, representing 0.293 meq/g. This latter value agrees with most JRC reported values for this sample; however, our value for the low temperature peak (0.116 meq/g by deconvolution) is considerably lower than most JRC values, indicating the importance of the He purge to remove physisorbed NH<sub>3</sub>.

For JRC-Z5-25H, calcination of the provided NH<sub>3</sub> form *in situ* followed by reconstitution and purging gave one peak representing 1.167 meq/g, consistent with the analytical SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. For JRC-Z5-1000H, a single broad peak representing 0.042 meq/g was observed; the result is consistent with the analytical SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio when residual Na is taken into account.



1-フェニルエタノールの脱水反応によるゼオライトの  
キャラクタリゼーション  
(鹿児島大・工) 高橋 武重

第10回参照触媒討論会において、ZSM-5ゼオライトはモルデナイトに比較して、強い酸強度を有しているかが話題となった。今回、筆者は比較的弱い酸強度を持つ酸点においても反応が起こる1-フェニルエタノールの脱水反応を現在まで配布されているアルミナ、シリカアルミナ、及びゼオライトを用いて行い、反応速度、選択性及び活性劣化速度よりキャラクタリゼーションを行った。

この実験で使用した1-フェニルエタノールは固体酸触媒によって、図1に示すように複雑な反応をする。強酸点が存在する触媒では、生成したスチレンの重合反応と触媒の劣化がアルコールの脱水と同時に進行する。また、エチルベンゼンが生成したが、その量がごくわずかであったので、今回の解析では無視した。なお、エーテルの生成は確認されなかった。

### 1) 対象試料

アルミナ: JRC-ALO-1, JRC-ALO-2, JRC-ALO-3, JRC-ALO-4

シリカアルミナ: 日揮化学製 N631-L

ゼオライト: JRC-Z-HY-4.8, JRC-Z-HY-5.6, JRC-Z-HM-10, JRC-Z-HM-15, JRC-Z-HM-20, JRC-Z5-25H, JRC-Z5-70H

### 2) 実験方法

配布された試料の中で、粉状のものは赤外線吸収スペクトル用錠剤成型器を利用して、 $200 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下で成型した。ZSM-5及びモルデナイトは一回では十分に成型されなかったため、この操作を2回繰り返した。これらの成型品をメノウ乳鉢で軽く破砕して、24-32メッシュの粒状にし、573 K、2時間空気中で焼成したのち、デシケーターに保存した。

1-フェニルエタノールの脱水反応は固定床触媒反応器を実験に使用した。内径4 mmのステンレス反応管に所定量の触媒を充填し、523 Kで1時間、ヘリウム気流中(流量100 ml/min)で乾燥を行った。触媒層温度を453.2 Kに調節した後、ヘリウムによって、10%に希釈したアルコールとトルエンの混合気体を(アルコール流量 =  $6.1 \times 10^{-2} \text{ mol/s}$ )供給して反応を開始した。ここで、トルエンを使用したのは生成したスチレンの重合率を算出するためである。生成物は所定時間間隔で冷却したn-ヘキサンが入れられた試料採取管に捕集され、ガスクロで分析された。

これらの触媒の酸強度分布の測定法は第8回参照触媒討論会資料<sup>1)</sup>に記したので、省略する。また、強酸点量はアンモニアTPD法によって酸強度分布を測定する際、570 Kにおいてもアンモニアを吸着している酸点として定義した。

### 3) 実験結果

反応開始後、180 sにおける反応速度定数(これを初期反応速度定数とする)と強酸点量の関係を図2に示す。1-フェニルエタノールの脱水反応速度定数は強酸点量に比例し、たかはし たけしげ

て大きくなるが、HZSM-5 のグループはこの直線からはずれた。この結果から判断すると、HZSM-5 はかなりアンモニア TPD 法から測定されるよりも大きな強酸点量を保持していると考えられる。アルミナ群の速度定数の順序は、服部らがエタノールの脱水反応について測定したものと同一である。<sup>2</sup>

スチレン選択率に及ぼす強酸点量の影響を図 3 に示す。0.50 mmol/g 以下の強酸点量を持つアルミナでは、スチレン選択率はほぼ 100 % であるが、スチレン選択率は触媒の強酸点量の増加とともに、著しく減少した。特に大きな強酸点を有するモルデナイトでは、50 % 以下の選択率となった。

図 4 に AL0-4 と HY-4.8 に使用した時の 1-フェニルエタノールの反応率、スチレン選択率およびポリスチレンの収率と反応時間の関係を示す。HY-4.8 はかなり大きな強酸点量を保持しているので、反応開始後のアルコール反応率はほぼ 100 % であるが、反応時間とともに著しく減少してゆく。一方、スチレン選択率は反応時間とともに増加して行くことが分かった。コーク生成及びスチレンの重合反応に活性を持つ酸強度の大きな酸点がコーク生成により優先的に劣化して行くため、アルコールの反応率及びスチレンの重合率が減少して行くと考えられる。一方、強酸点量が少ない AL0-4 ではアルコール反応率及びスチレン選択率は反応時間によって変化しなかった。

図 5 に活性劣化因子と強酸点量の関係を示す。ここで、活性劣化因子 ( $\alpha$ ) は 180 秒後の反応速度と 3600 秒後の反応速度の比で定義され、 $\alpha$  が 1 に近い事は活性劣化がなかったことを表す。活性劣化は強酸点量とともに増加する傾向があるが、シリカアルミナ及び HY 型ゼオライトで特に大きな値を示した。HY-4.8 は HM-15 とほぼ同程度の強酸点量を有しているにもかかわらず、活性劣化速度は数倍になった。これらの結果は強酸点量とともに触媒の細孔径が劣化速度に大きな影響を与えていることを示唆している。

上記したように、今回使用した 1-フェニルエタノールの脱水反応は固体酸触媒のキャラクタリゼーションに適当な反応と考えられる。すなわち、反応に有効な全酸点量はアルコールの脱水速度より、この中でも特に強い酸点量はスチレン選択率と活性劣化速度の大きさを指標にして判断できる。これらの結果から、HZSM-5 系ゼオライトはアンモニア TPD 法で測定するよりも強い酸点を有していると思われる。

#### 引用文献：

- 1) 高橋・尾崎、“第 8 回参照触媒討論会資料” pp.12 (1985)
- 2) 服部・白井・村上、触媒、22, 126 (1980)

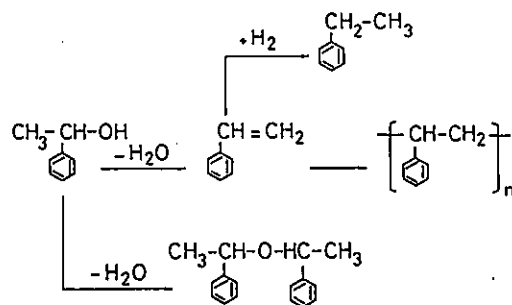


図 1 1-フェニルエタノールの反応経路

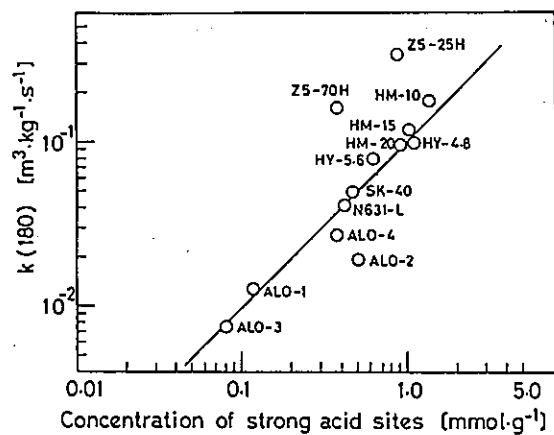


図2 初期反応速度定数と強酸点量の関係

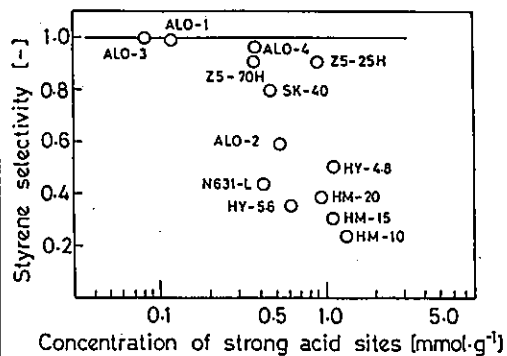


図3 スチレン選択率と強酸点量の関係

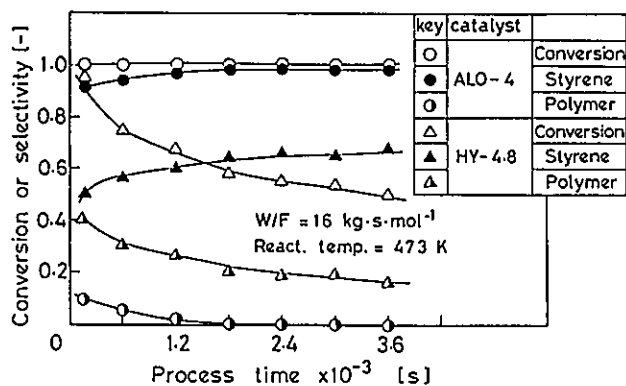


図4 1-フェニルエタノールの反応の生成物分布

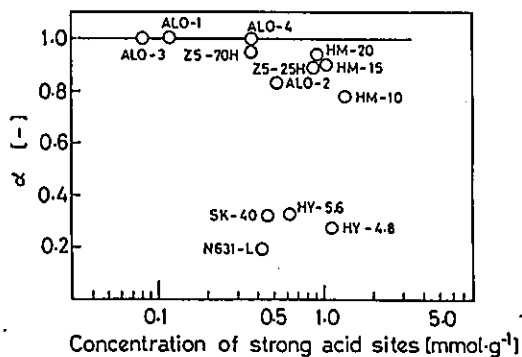


図5 活性劣化因子と強酸点量の関係

# ZSM-5の酸測定及びFT-IR

(住友化学) 佐藤 洋, 広瀬賢一, 〇北村 勝, 榎本恵美子

## 1. 緒言

H-ZSM-5の酸性質を ①NH<sub>3</sub>-TPD, ②Py/4MQのGCパルス吸着法 及び③FT-IRなる3方法で比較検討した。測定結果を、(1) Al含有量と酸量, (2) 細孔外表面積と細孔外酸量, (3) Al含量とB酸/L酸, (4) 孤立シラノール基と細孔外表面積 などの相関で整理した。一方 Na-ZSM-5については上記(1)~(3)以外に, (4)微量の弱酸点存在の有無を詳細に検討した。

## 2. 実験

### (1) サンプル

H-ZSM-5としては, 参照触媒の JRC-Z5-25H, JRC-Z5-70H, JRC-Z5-1000H 以外に, 比較的大きな細孔外表面積を有する当研究室合成品の HZ-1017H(Si/Al=7.2), HZ-1027H, (Si/Al=32.0), HZ-1014H(Si/Al=48.6), SZ-17H(Si/Al=6700) の7種を用いた。FT-IRのシラノール基分析には, 非品質の JRC-S10-4も比較サンプルとして用いた。Na-ZSM-5としては, 参照触媒の JRC-Z5-25Na, JRC-Z5-70Na, JRC-Z5-1000Na の3種用いた。

### (2) NH<sub>3</sub>-TPD

常圧流通型の装置を用いた。W/FによりT<sub>max</sub>(°C)が変化する事から, 予めJRC-Z5-1000Hを用いてT<sub>max</sub>(°C)が一定になるW/Fを決定した(W/F≧6.0×10<sup>-3</sup>g·min/cc)。 (測定条件) 試料量: 300mg, Heキャリアー(50ml/min.), 前処理: 500°C, Heフロー1hr., NH<sub>3</sub>吸着: 100°C, 10<sup>-4</sup>torr, 15min., NH<sub>3</sub>脱着: 100°C (TCDのベースラインが安定するまで Heをフロー), TPD: 10°C/min., 100°C-700°C。

### (3) ピリジン(Py)/4-メチルキノリン(4MQ) GCパルス吸着法

GC-7AG(島津製, FID検出器)にパルス反応管(4φ)と電気炉を直結した装置を用いた。吸着塩基としては, 全酸量測定用としてPy(有効分子径=5.6Å, pKa=5.2), 細孔外酸量測定用として4MQ(有効分子径=6.8Å, pKa=5.18)を用いた。 (測定条件) 試料量: 50-300mg(酸量によって可変), 前処理: 500°C, N<sub>2</sub>flow 1hr., 吸着温度: 350°C, N<sub>2</sub>=50ml/min. Pyまたは4MQを0.1-1.0μl/pulseを飽和吸着まで注入し吸着量を求めた。

### (4) FT-IR (特に注記しない限り, 以下の処方に従った)

ゼオライト粉末約10mgをディスク(10φ)に加圧成型し, 縦型の石英製IRセル中600°C, 1hr.真空排気(10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup>)した後室温に戻しFT-IR測定を行った。酸量は, Py蒸気(3-10torr)と150°C, 30min. 接触後, 同温度で1hr排気し, 室温に戻してFT-IR測定を行って求めた。B酸量はν=1545cm<sup>-1</sup>のPyB吸収帯(ε=1.3cm/μmol)から, L酸量はν=1545cm<sup>-1</sup>のPyL吸収帯(ε=1.5cm/μmol)から算出した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. NH<sub>3</sub>-TPD及びPy/4MQ GCパルス吸着

NH<sub>3</sub>-TPDスペクトルを図1-4に示す。H-ZSM-5にはH-ピークとL-ピークが観測され, H-ピークは強酸点に対応する。Na-ZSM-5にはL-ピークのみが観測されるがこれは2ピーク(L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>)の重なりと見られるので, L<sub>1</sub>ピーク相当温度で前処理するとL<sub>1</sub>が消失しL<sub>2</sub>のみが残る。従って, L-ピークにはたんなる物理吸着以外に, 極め

さとう ひろし, ひろせ けんいち, きたむら まさる, えのもと えみこ

て微弱な酸点も寄与している可能性も否定できない。図-5はNH<sub>3</sub>-TPD及びPy吸着の結果をAl含量との相関で示す。NH<sub>3</sub>-TPDのH-ピーク、(L+H)ピーク及びPy吸着量共に、ゼオライトのAl含量に比例して増加している。Al含量の多いHZ-1017Hがこれら比例関係から外れているのは結晶化度が不十分のためと考えられ、全表面積が241m<sup>2</sup>/gと他に比べて100m<sup>2</sup>/gほど低い事からもうなずける。このH-ZSM-5はその他の物性データでも例外点を占める。NH<sub>3</sub>-TPDのH-ピーク量とGCバルス法のPy吸着量は良い一致を示し、共にゼオライトの強酸点に対応している。一方(L+H)ピーク量もAl含量に比例しており、L-ピークを完全に物理吸着とするには無理があり、Na型での上記議論も含め、L-ピークには弱い化学吸着も含まれる可能性が残る。4MQ/Py比、即ち細孔外酸量/全酸量比、と外表面積/全表面積比との相関を図-6に示す。比率の低い領域では比例関係が見られるが、比率の高い領域では外表面積割合の増加に比べ、細孔外酸量の増加割合が小さい。更に詳細な検討が待たれる。NH<sub>3</sub> TPDのピーク温度はL-, H-ピーク共にAl含量の増加と共に高温側にシフトしている。この事は、酸強度が増したとも解釈できるが、一方Al含量が多いと酸点(AI)間でのNH<sub>3</sub>再吸着の頻度が増し、W/Fが大きい場合にピーク温度が高温側にシフトするのと類似の現象が起こっているとの解釈も可能である。

### 3-2. FT-IR

測定は(1)シラノール基領域に於る酸性シラノール基( $\nu=3615\text{cm}^{-1}$ )と中性(孤立)シラノール基( $\nu=3740\text{cm}^{-1}$ )の分離識別、半定量及び(2)Py吸着によるB酸L酸の定量の2点について行った。

#### (1) シラノール基の分離識別に対する前処理温度の影響

前回(10回)の本討論会に於て発表された2件のIRデータ共、Z5-1000Hのシラノール基領域は広巾な吸収が見られるだけで、Z5-25HやZ5-70Hに見られるような酸性シラノール基と中性(孤立)シラノール基の明瞭な識別は行われていない。我々は前処理温度を上げることにより、中間領域のシラノール基吸収を低下させ酸性/中性シラノール基の明瞭な分離に成功した(図-7の(A)(前処理温度=450℃)と(B)(前処理温度=600℃)を比較)。中間領域( $3650\text{--}3700\text{cm}^{-1}$ )の吸収帯は、会合性(水素結合)のシラノール基または強い吸着水分を伴ったシラノール基に由来すると考えられ、これらの脱水縮合によるSi-O-Si結合の形成のために高温の前処理が必要なものと推定される。

#### (2) H-ZSM-5のFT-IRスペクトル及び酸量

JRC-Z5シリーズPy吸着スペクトルを図-7に、自製ゼオライトHZシリーズを図-8に示す。図-9から、(B+L)酸量はAl含量に比例すること及びB酸の割合はAl含量に反比例することが判る。酸性シラノール基の積分強度(R値=Integrated Absorbance/cm)はAl含量に比例し(図-10)、従ってB酸量、全酸量共に酸性シラノール基のR値に比例する事が判る。一方中性(孤立)シラノール基の吸収強度(Absorbance/cm)にはAl含量との相関は見られず、むしろ図-11に示すように、細孔外表面積との相関で整理される。図-11には、極限サンプルに対応するものとして、非晶質シリカ(JRC-S10-4)のデータも載せてあるが、その中性(孤立)シラノール基の吸収強度はゼオライトの延長上にある。

#### (3) Na-ZSM-5のFT-IRスペクトル及び酸量

図-12(A)に見られる様に、シラノール基としては $3740\text{cm}^{-1}$ の中性(孤立)シラノール基のみが観察され、 $3615\text{cm}^{-1}$ の酸性シラノール基は全く見られない。またこの中性シラノール基は $400\text{℃}$ という比較的低温での前処理でも明瞭に識別される点がH型と異なる。この中性シラノール基の吸収強度と細孔外表面積との相関を図-11に示すが、H型と同様な相関が得られた。Py吸着スペクトル(図-12(B))で、Z5-25Naには $1545\text{cm}^{-1}$ のB酸点があわずかに認められるが( $13.9\mu\text{mol/g}$ )、イオン交換されずに残ったH<sup>+</sup>に対応すると考えられる。 $1444\text{cm}^{-1}$ の吸収は物理吸着Py(PyH)に帰属されるが、Z5-25Na, 70Na, 1000Na共に $1491\text{cm}^{-1}$ の(B+L)酸吸収帯が見られるので、この $1444\text{cm}^{-1}$ の吸収に若干のL酸が隠れていると推定される。Na<sup>+</sup>の一部が弱いL酸性を示していると思われる。なお比較のために、全く酸点を有しない超高シリカH-ZSM-5(SZ-17; Si/Al=7600)及び超高純度の非晶質シリカ(JRC-S10-4)のPy吸着スペクトルを図-13に示す。この場合、 $1444\text{cm}^{-1}$ 及び $1600\text{cm}^{-1}$ のPyHの吸収帯のみが観察され $1491\text{cm}^{-1}$ の(B+L)Pyは全く観察されない。従ってNa型に見られた $1491\text{cm}^{-1}$ の吸収は酸点に対応すると言える。

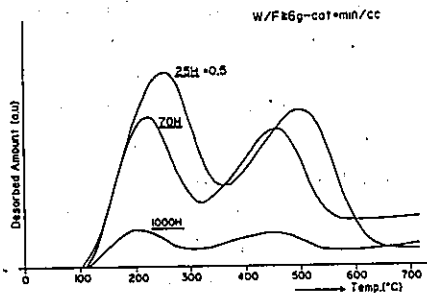


Fig.1 NH<sub>3</sub>-TPD Spectra on H-ZSM5(1)  
JRC-Z5-25H, -70H, -1000H

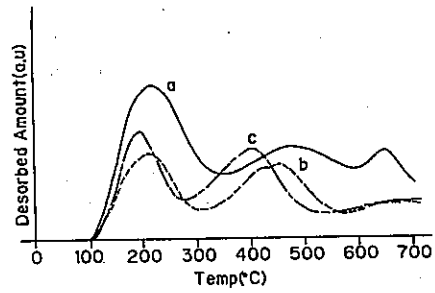


Fig.2 NH<sub>3</sub>-TPD Spectra on H-ZSM-5(2)  
a: HZ-1017H, b: HZ-1027H, c: HZ-1014H

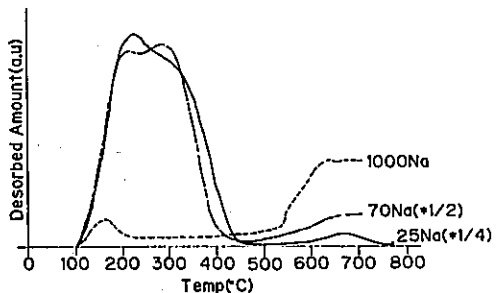


Fig.3 NH<sub>3</sub>-TPD Spectra on Na-ZSM-5(1)  
JRC-Z5-25Na, -70Na, -1000Na

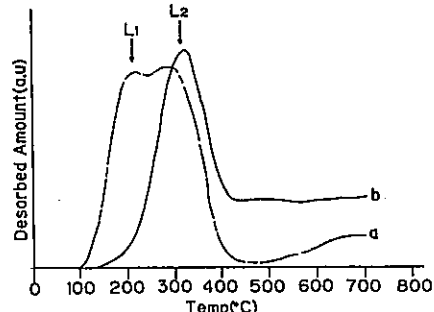


Fig.4 NH<sub>3</sub>-TPD Spectra on Na-ZSM-5(2)  
JRC-Z5-25Na (NH<sub>3</sub>-Desorption) a: 100 °C, b: 200 °C

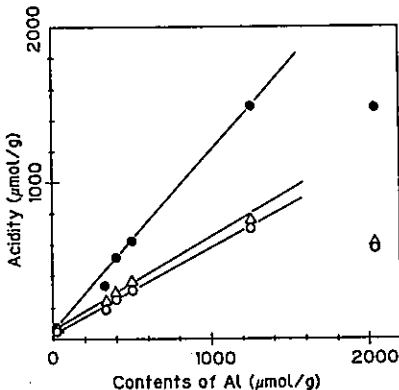


Fig.5 Acidity vs. Al contents of H-ZSM-5  
NH<sub>3</sub>-TPD ○: H-peak, ●: (H+L)-peaks  
GC-pulse △: Py. adsorbed

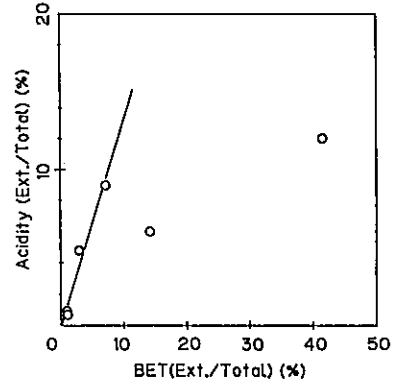


Fig.6 External acidity vs. External surface area of H-ZSM-5

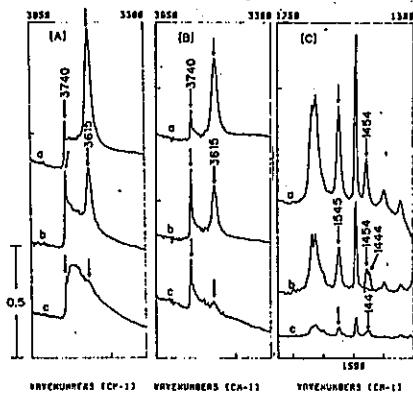


Fig.7 FT-IR Spectra of H-ZSM-5 (1)  
 [A] Silanol : 450°C,1hr,Evac.  
 [B] Silanol : 600°C,1hr,Evac.  
 [C] Py. adsorbed.  
 a : JRC-Z5-25H , b : -70H , c : -1000H

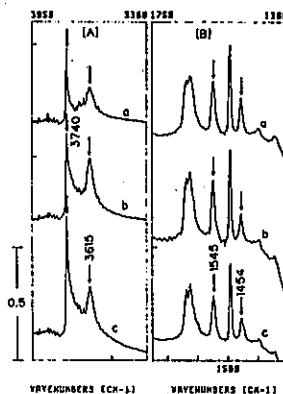


Fig.8 FT-IR Spectra of H-ZSM-5 (2)  
 [A] Silanol [B] Py. adsorbed  
 a : HZ-1017H , b : -1027H , c : -1014H

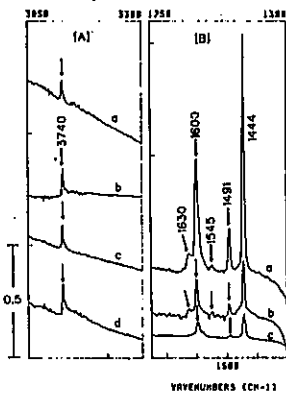


Fig.12 FT-IR Spectra of Na-ZSM-5  
 [A] Silanol [B] Py. adsorbed  
 a : JRC-Z5-25Na , b : -70Na , c : -1000Na  
 d : -1000Na (400°C Evac.)

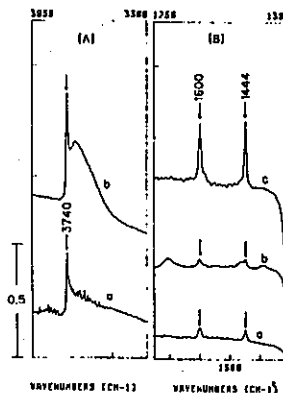


Fig.13 FT-IR Spectra of (a)high-silica H-ZSM-5  
 and (b)high-pure amorphous SiO<sub>2</sub>  
 [A] Silanol a:SZ-17H, b:JRC-SIO-4  
 [B] Py. adsorbed, a:SZ-17H, b,c: JRC-SIO-4  
 (desorbed at 150°C(b), 25°C(c))

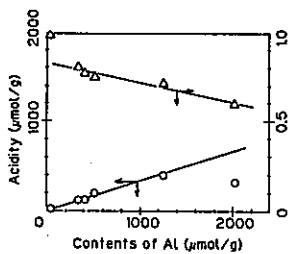


Fig.9 Acidity of H-ZSM-5 adsorbed with Py.  
 (FT-IR analysis)

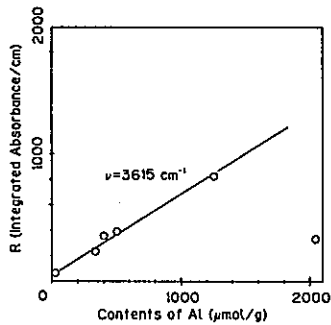


Fig.10 Acidic silanol vs. Al contents of H-ZSM-5

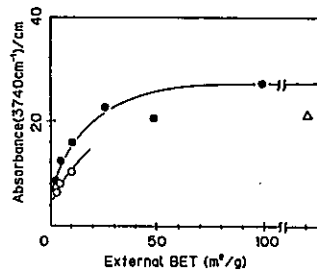


Fig.11 Neutral (isolated) silanol vs. External  
 surface area of ZSM-5  
 ● : H-ZSM-5, ○ : Na-ZSM-5, △ : SiO<sub>2</sub>

各種ゼオライトの高温でのアンモニアの吸着熱

(豊橋技術科学大学) ○西宮康二・白石敦則・堤和男

1. 序

各種ゼオライトのアンモニアの吸着熱を473Kで測定し、Si/Al比や構造がその酸性に及ぼす影響を、赤外線吸収スペクトルとあわせて考察した。

2. 対象試料

ZSM-5 (JRC-Z5-25, 70, 1000)

FAU. (X<sub>2.5</sub>, Y<sub>3.25</sub>, 3.85, 4.6, 4.8, 5.5)

FER. (HF-10, 15, 20)

3. 実験方法

1) 吸着熱測定

約1gの試料を所定の温度(主に773K)、1mPa下で5時間、前処理後熱量計にセットし、熱平衡が達成された後に約50μmolずつのアンモニアを導入した。

2) IR測定

4~6mg/cm<sup>2</sup>の試料を熱測定と同様な方法で処理した後、日本分光製IR-810を用いて、OH基伸縮振動領域の赤外線吸収スペクトルを測定した。

4. 結果

ZSM-5のアンモニアの微分吸着熱曲線を図1に示す。25H, 70Hでは明確なステップ状の曲線が観察された。初期吸着熱は25H > 70H > 1000Hの順になり、さらに25Hのステップの前半の高エネルギーサイトとのアンモニアの不可逆吸着が、473Kにおける排気により証明された。また80kJ mol<sup>-1</sup>以上のエネルギーサイト数は、化学分析値から計算されたものとほぼ一致した。一方1000Naの吸着熱は、他のNa型のものに比べて非常に低く、吸着量も著しく劣っている。

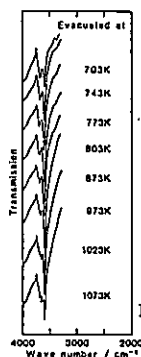
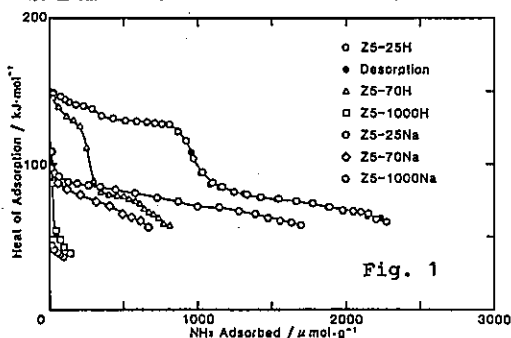


Fig. 2

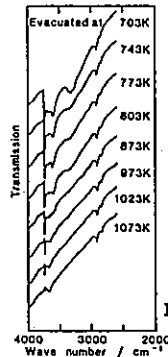


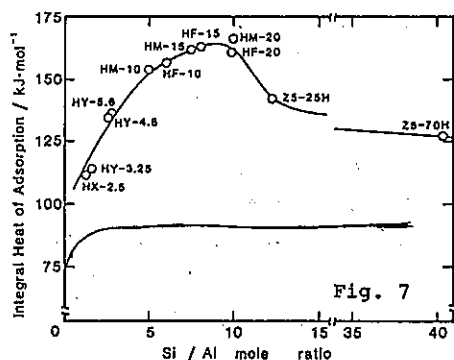
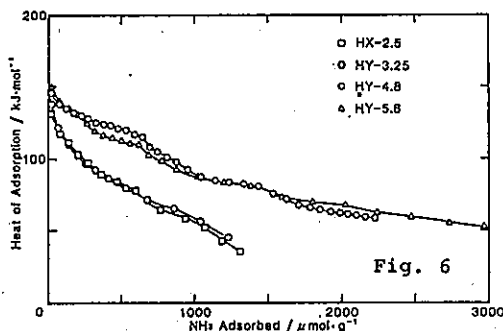
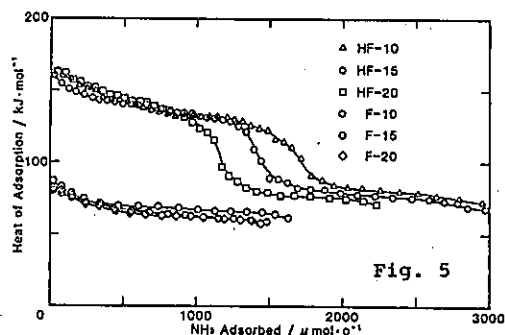
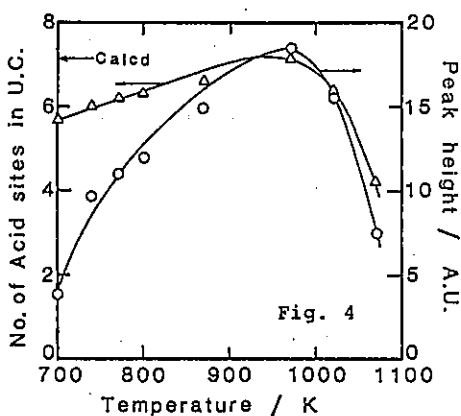
Fig. 3

にしみや こうじ、しらいし あつのり、つつみ かずお



図2, 3に25H及び70HのOH基吸収スペクトルの処理温度に対する変化を示す。25Hでは、 $3600\text{ cm}^{-1}$ のバンドに極大値が存在するように思われるが、70Hではこのような変化は観察されず、その微分吸着熱曲線にも極端な差異はみられなかった。図4は、25Hの $3600\text{ cm}^{-1}$ のバンドのピークの変化を熱測定から得られた酸サイト量と共に処理温度に対してプロットしたものであるが、両者は良い一致を示し973Kでの処理が最も活性が高いことが判った。

図5及び6に、フェリエライトとホージャサイトの微分吸着熱曲線を示した。フェリエライトには、ステップ状の曲線が観察されたがホージャサイトは単調な減少曲線になった。しかしながら、どちらのゼオライトでもSi/Al比に対して初期吸着熱やそのサイトエネルギーが増加している。図7は、 $300\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ までの各種のゼオライトの積分吸着熱を示したものである。吸着熱はSi/Al比に対し極大を有し、約9のゼオライトがエネルギー的に最も優れていることが判明した。



## 高シリカゼオライトの水の吸着熱

(豊橋技科大) O 満江 希克, 堤 和男

### 1. 目的

JRC-Z5-25Na, 70Na, 及び 1000Na について, 常温における水蒸気の吸着特性を微分吸着熱や吸着質のエントロピー変化により考察した。

また, 飽和状態にあるゼオライト細孔内の吸着水の挙動を調べるために熱分析も行った。

### 2. 実験

#### (1) サンプル

JRC-Z5-25Na ; Si/Al=12.91 , L.O.I.=12.87%

JRC-Z5-70Na ; Si/Al=46.29 , L.O.I.=6.53%

JRC-Z5-1000Na ; Si/Al=665.67 , L.O.I.=3.94%

#### (2) 熱測定

a. 前処理 室温から徐々に加熱真空排気し, 最終的に450°Cで5時間行った。

b. 吸着熱測定 容量吸着系を連結した双子型伝導熱量計(東京理工製, MPC-10)を用いて, 30°Cにおける水蒸気の吸着量, 及び微分吸着熱を測定した。

#### (3) 熱分析

水和ゼオライトを N<sub>2</sub> 雰囲気中, 10°C/min の昇温速度で TG/DTA, 及び DSC (SEIKO製) 測定を行った。

### 3. 結果と考察

図-1 に水蒸気の吸着等温線を示す。

吸着等温線は, A型ゼオライトで見られるようなラングミュア型ではなく, II型を示した。細孔内容積は, Si/Al値には依存しないと思われるが, 水の吸着量は, Si/Al値の増加と共に低下し, より疎水性になっている。

図-2 に微分吸着熱を示す。

低被覆率での比較的高い吸着熱は, Naカチオンとの会合によるものである。

25Naと70Na型の場合, 約60kJ・mol<sup>-1</sup>の主な吸着熱は, 水の凝縮熱より20kJ・mol<sup>-1</sup>程度高いだけであり, ゼオライトと水との相互作用は小さい。

しかし, 各サンプルについて飽和吸着量付近で, 急激な吸着熱の増加を認めた。この

みぞえ きよし, つつみ かずお

範囲では、吸着量に大きな変化が生じていないことから、水分子の再配列によるものと思われる。そこで吸着水の挙動を調べるために吸着質のエントロピー変化を計算した。

図-3に吸着質のエントロピー変化を示す。

Naカチオンと相互作用すると考えられる初期の吸着では、 $|\Delta S|$ は比較的大きいが水の凝縮熱に近い範囲では、それは小さく吸着水にかなりの自由度があることを示している。

高い吸着熱が発生した飽和付近では、 $|\Delta S|$ もかなり大きく、ゼオライト細孔内の吸着水の再配列により、水素結合の割合が増し、構造の秩序性が発達した結果と考えられる。

熱分析によると、25, 70Na型に取り込まれた吸着水の脱着温度は、A型より低く、100°C以下にそのピークが現れ、またA型では認められなかった吸着水の凍結及び融解によるピークも明確に示された。

よって、ゼオライト表面は、疎水性であり吸着水との親和性が低いことがわかった。

#### 4. 結論

Si/AI値の高いJRC-Z5は、水分子との親和性が低く、吸着水は比較的自由に運動している。

高被覆率では、疎水性相互作用により特殊な水分子の再配列が生じ、吸着水は、安定な構造をとっているものと思われる。

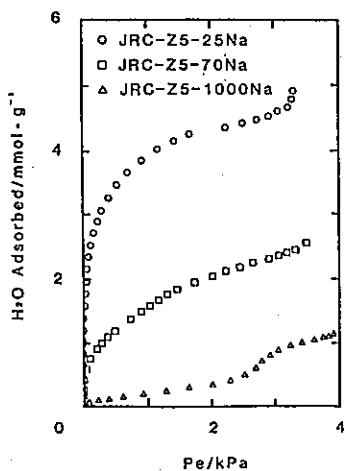


図-1. 吸着等温線

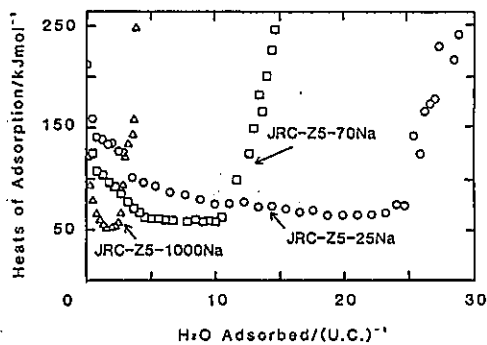


図-2. 微分吸着熱

疎水性は何か?  
静電場影響

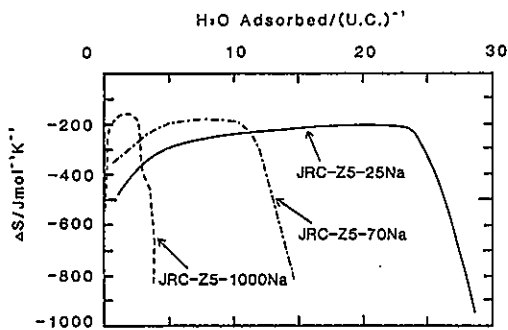


図-3. エントロピー変化

H型ゼオライトの酸性質について

(上智大理工 千代田化工総研\*) 瀬川幸一 ○坂口美夏 栗栖安彦  
中田真一 浅岡佐知夫\*

1. Si/Al比の異なるH型ゼオライトの酸性質を種々の測定法により調べた。

試料は表1に示したように、参照触媒のHY、HM、HZSM5、およびLaYを用いた。また、脱アルミゼオライトUSY、VUSY(東洋C.C.I.)との比較も行った。

Table 1. ゼオライト試料

略称			略称		
HY	JRC-Z-HY4.8	HY5.6	LaY	JRC-Z-Y4.8、Y5.6よりイオン交換	
HM	JRC-Z-HM10	HM15 HM20	USY	urtra stable Y	
HZSM5	JRC-Z5-25H	70H 1000H	VUSY	very urtra stable Y	

2. 格子を形成するSi、Al原子の状態を調べるため、MASNMR(日本電子JNM-GX270、固体高分解ユニットNM-GSH 27MU)を測定した。また、酸測定としてNH<sub>3</sub>-TPD(真空排気法)、高温カロリメトリー(東京理工HAC-450G)、IR(日立270-30)の測定を行った。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ものを、測定法は前報\*に準じた。 \*参照触媒討論会資料 第8回p30、第10回p26

3. 結果

**格子の状態** Fig. 1.に<sup>29</sup>Si-MASNMRを示した。HYはSi(3Al)、(2Al)、(1Al)、(0Al)のピークが観察され酸点を形成するAl原子の電子状態の分布が広いと考えられる。それに対し、Al原子の濃度が低いHM、HZSM5ではSi(3Al)、(2Al)のピークはほとんどない。従ってAl原子は大部分Si(1Al)によるものであり、均一な酸点が存在すると予想される。<sup>27</sup>Al-MASNMRからはAl原子の配位状態の情報が得られる。HYでは0ppm付近に格子外に存在するAl(oct)のピークが観察され、プロトン化の際に格子中のAl原子、Al(tet)が脱離し、Al(oct)が生成したことがわかる。

**酸量** Table 2.のアンモニア吸着量の測定結果から酸量は、HM>HY>HZSM5の序列となった。Fig. 2.に373KにおけるSi 1原子あたりの吸着量をAl/Si比に対してプロットした。HM、HZSM5は酸量とAl原子数が一対一の対応になり傾き1の直線にのっている。Y型ゼオライトはこの直線からはずれており酸量はAl濃度よりかなり低かった。

**酸強度分布** Fig. 3.にアンモニア高温カロリメトリーの結果を示した。結晶系によって微分吸着熱曲線の形は異なっている。HM、HZSM5は2段の曲線であり、シャープな酸強度分布が予想される。それに対し、HYはなだらかな曲線となっており、酸強度分布がブロードであると考えられる。

せがわこういち さかぐちみか くるすやすひこ なかたしんいち あさおかさちお

**酸のタイプ** Fig. 5.とFig. 6.にピリジン吸着前後のIRスペクトルを示した。ピリジン環伸縮振動領域のIRスペクトルにはB酸点、L酸点に吸着したピリジンの吸収帯が観察される。これらの強度からゼオライトのB酸の割合を求めたところ、HYは約30%、HM、HZSM5は約80%であった。

**まとめ** 以上の結果からHYはAl濃度が高いにもかかわらず、酸量はHMより小さく、B酸の割合も少ないことがわかった。また、HM、HZSM5には比較的均一な強度の酸点が存在するのに対し、HYの酸強度分布はブロードである。このような酸性質はAl原子の電子状態と関係があると考えられる。

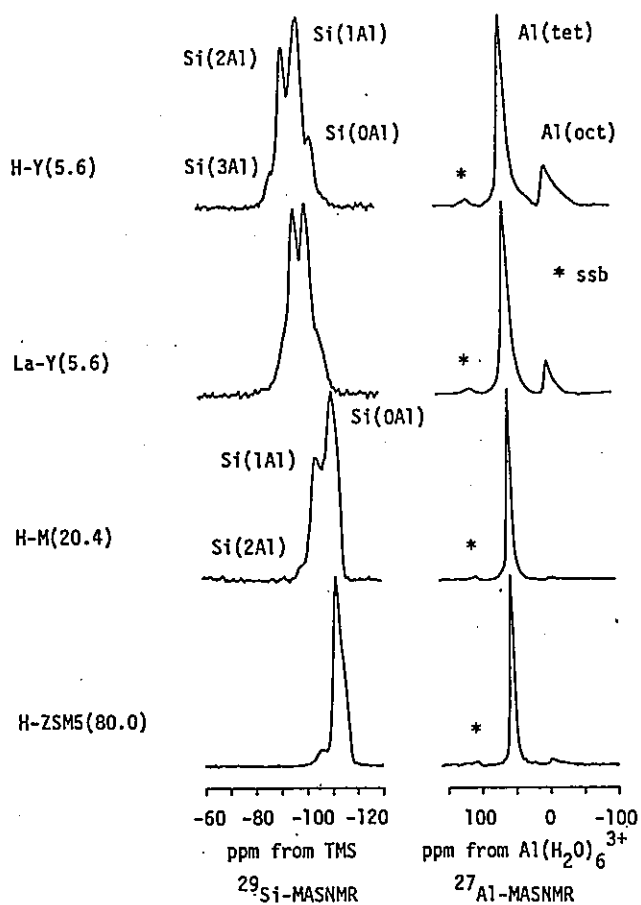


Fig. 1.  $^{29}\text{Si}$ - and  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR spectra of acid-type zeolites.

Table 2. ゼオライトの酸性度

試料	Si/Al比		NH <sub>3</sub> 吸着量 / mmol·g <sup>-1</sup>		T <sub>m</sub> (TPD) <sup>3)</sup> / K
	ca (wt%)	nmr <sup>1)</sup> / %	373K	473K	
HY(5.6)	2.8	3.0	1.02	0.57	573
HM(20.4)	10.2	9.8	1.46	1.33	693
HZSM5(80.0)	40.0	40.0	0.36	0.25	578
LaY(5.6)	2.8	2.7	0.54	0.25	578
USY	3.8	4.1 <sup>2)</sup>	1.29	1.10	603
VUSY	3.1	6.1	0.82	0.36	593

1) <sup>29</sup>Si-MASNMRスペクトルより求めた  
 2) 化学分析により求めた  
 3) アンモニアTPDスペクトルのピーク温度 (昇温速度 10K·min<sup>-1</sup>)

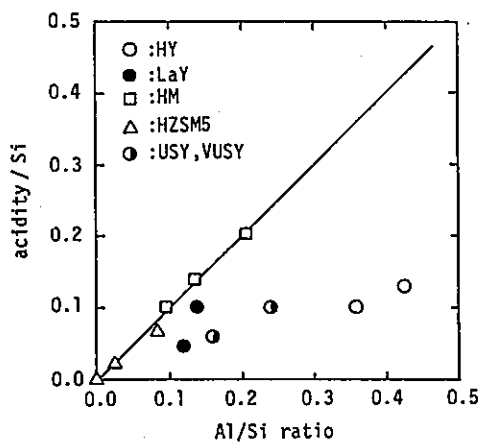


Fig. 2. The acidity per Si atom as a function of Al/Si ratio.

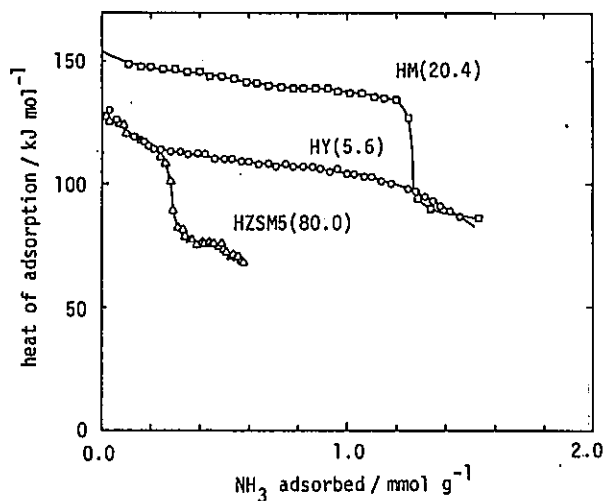


Fig. 3. High-temperature microcalorimetry of NH<sub>3</sub> on acid type zeolites.

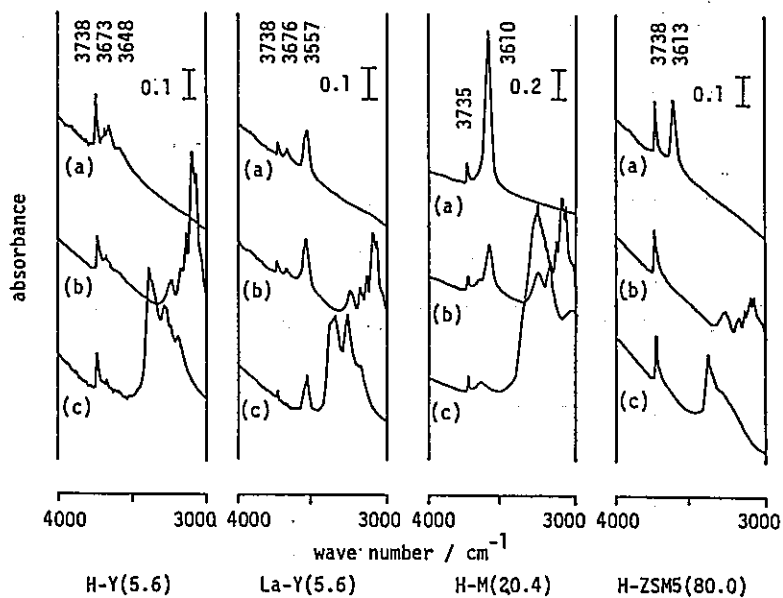


Fig. 4. IR spectra of OH stretching of acid-type zeolites: (a) after evacuation at 773 K, (b) pyridine adsorbed and evacuated at 473 K, (c)  $\text{NH}_3$  adsorbed and evacuated at room temperature.

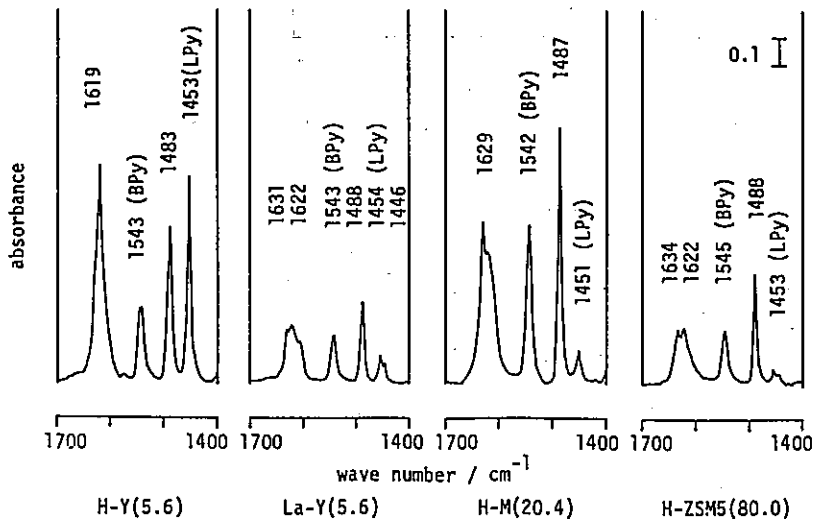


Fig. 5. Adsorption of pyridine on acid-type zeolites.