

第13回参照触媒討論会資料

ゼオライトの物性測定 その5

平成元年11月21日

愛知厚生年金会館

主 催

触媒学会参照触媒委員会

共 催

ゼオライト研究会

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. MAS nmr による Y 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と格子定数	(九工試) ○吉田 章、安達芳雄	2
2. フロン類の分子構造とゼオライト上の吸着特性	(京大工) ○大西益隆、久住 真、宮本 明、乾 智行	5
3. ゼオライトの細孔構造と芳香族炭化水素の吸着特性	(京大工) ○高田 操、大串理一郎、宮本 明、乾 智行	7
4. 触媒学会から配布されたゼオライト (MOR、MFI) の電子顕微鏡観察	(東北大理) ○寺崎 治	9
5. 化学修飾したゼオライト触媒によるエステルの液-液相加水分解反応	(東京学芸大) ○小川治雄	11
6. NH_3 -TPD 法によるモルデナイトの酸強度測定	(東レ合成研) ○萬ヶ谷康弘、岩山一山	13
7. アンモニアの TPD による新しい酸性質の測定法	(名大工) ○澤 正彦、丹羽 幹、村上雄一	16

ゼオライト参照触媒試料・・・・・・・・・・・・・・・・・・触媒学会参照触媒委員会

これまで公表した組成のうち、下記のNa型ZSM-5ゼオライトの組成が誤りでした。お詫びして、訂正します。

番 号		No. 17	No. 18	No. 19
記 号		JRC-Z5-25	JRC-Z5-70	JRC-Z5-1000
外 観		粉状	粉状	粉状
化 学 組 成	SiO ₂ wt%	86.7	92.7	97.9
	Al ₂ O ₃ wt%	5.7	1.7	0.124
	Na wt%	2.7	0.82	0.12
	Solid wt%	95.1	95.2	98.1

1 M A S n m r による Y 型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と格子定数

(九工試) ○吉田 章、安達芳雄

1. 緒言 R. W. Barrer¹⁾ ははじめてホージャサイト型ゼオライトの格子定数と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比について報告したが、モル比 4.7 のものは天然のホージャサイト型ゼオライト (Sasbach, Kaiserstuhl 産) の値であった。Y 型ゼオライトの製法を開示した D. W. Breck²⁾ によってそのモル比が詳しく調べられ、格子定数と Si/Al 比の関係式が提案された。

$$a_0 (\text{格子定数}) = 192 \times 0.00868 / (1 + N_{\text{Si}}/N_{\text{Al}}) + 24.791 (\text{Å}) \quad (1)$$

また、E. Dempsey³⁾ は Si/Al 比と格子定数との関係には不連続な部分が存在すると報告した。この他にも高シリカ Y 型ゼオライトの報告⁴⁾ があるが、著者によって格子定数と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の関係が異なるのは、結晶粒界に夾雑する非晶質シリカやアルミナの影響であると考えられた。その後、²⁹Si M A S n m r によるゼオライト骨格の Si 原子が異なった数の Al 原子と結合している割合が計算できることが報告^{5, 6)} されて以来、化学分析値による $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と M A S n m r にのそれとが比較されて報告されるようになった。⁷⁻⁹⁾ また、Y 型ゼオライトの脱アルミニウム法も従来の水蒸気処理に加えて、気相法¹⁰⁾ および液相法¹¹⁾ でシリカによる置換が可能になり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 2 から無限大までの格子定数も報告され、(1) 式の係数についてもいくつかの新たな提案がなされるに到った。^{10, 12-14)} しかし、Y 型ゼオライトの格子定数と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比との関係は相変わらず研究者によってかなりの相違をみせている。

測定値が各研究者間で異なるのは、化学分析の手法、M A S n m r の波形解離における非晶質の取扱いや、脱アルミによって構造に歪が生じた試料に対する波形の選定、ウィンドウ関数のかけかた、また、ベースラインの引き方等、研究手法の相違から差がでてきているように思われる。格子定数の測定ではどの回折線を使うのか、また外挿法によるものか否か、等によって若干値が異なってくるようにも思われる。幸い、我が国では触媒学会から 4 種類の Y 型ゼオライトが供給されており、U. C. C. 社の LZ-Y52 (SK-40)、LZ-Y82 も市販されているので、これらと九州工業技術試験所で試作した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 5.5-6.0 の Y 型ゼオライトを用いて、格子定数と化学分析値による $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比および M A S n m r による $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比について検討したので報告して問題提起とします。

2. 実験 Y 型ゼオライトはアルカリ溶融により液状とし、シリカはモリブデン黄法で、またアルミナは EDTA 滴定法により定量した。

²⁹Si M A S n m r の測定は既報¹⁵⁾ と同様に行った。常用の外部基準物質は 3-(Trimethylsilyl)-Propane スルホン酸ナトリウム塩 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$) とし、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ のケミカルシフト値はヘキサメチルジシロキサン ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$) から求め、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}$ のケミカルシフト値は文献より¹⁶⁾ テトラメチルシラン (TMS) 基準で +6.7 とした。

○よしだあきら あだちよしお

格子定数はアナターゼを内部標準物として(533)および(642)回折線を用い、また、Si(99.9%, 片山化学工業(株))を内部標準物として(997)および(999)回折線を用いて計測した。内部標準物のX線回折角はNBSの標準シリコン粉末(640a)を用いて補正した。ピーク的位置はASTM法および理学電機(株)のRAD制御演算装置を用いる高周波減衰型のスムージングを行った波形の頂点から求めた。

3. 結果と考察 図1にこれまでに報告された SiO_2/Al_2O_3 モル比と格子定数の関係を示した。G.T.Kerr¹⁰⁾によって報告されたように殆ど全ての測定点はBreckら¹¹⁾の直線とJ.R.Sohnら¹²⁾の示した直線の間にある。最近報告されたGao Ziら¹⁴⁾の相関はBarrerの示した値とBreckらの値の丁度中間を通る。ウイリアム・ブルース・ウイリソン¹³⁾およびグラント・キャンベル・エドワーズ¹⁵⁾らの値はこのGao Ziらの直線に近い。我々の測定値は図2に示した。Na型ではBreckらの

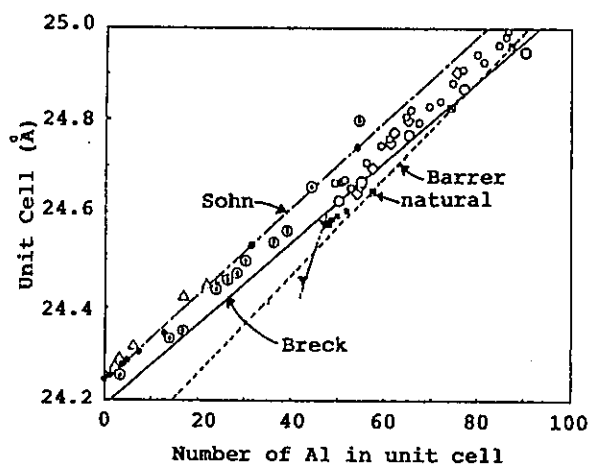


図1 文献値(記号は末尾参照)

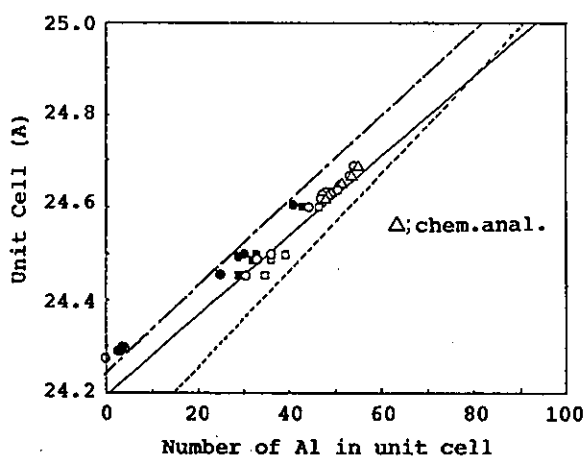


図2 著者らの測定値

- , ● = 非晶質をSi(0Al)と見なす
- , ● = Si(4Al)を骨格外と見なす

の値とSohnらの相関の間になり、Breckらの値に近い。Na型ではMAS nmrで少量のSi(4Al)と未反応の非晶質シリカが検出されたが、化学分析値とも良く一致した。USYでは超安定化過程で生成した非晶質(図3のam)の量をどのように見積るかによって値が異なってくる。また、脱アルミにともなうSi(3Al)の骨格外への移動によって生成すると考えられるブロードなSi(4Al)¹⁶⁾を骨格外シリカと見るか、骨格内シリカと見るかによっても差がでてくる。余り脱アルミの進行していない試料ではSi(4Al)を骨格内シリカとした方がNa型との相関がよいが、脱アルミの進行した試料では骨格外と見なした方がBreckらの値に近くなる。USYの非晶質はガウス型の波形解離によれば6.1-16.6%と見積られたが、これらが超安定化過程での骨格外アルミナの影響による歪に起因する波形の歪みからくるものと解釈し、Si(4Al)を骨格外シリカと見ると、値はSohnらの値にきわめて近くなる。

USYのアルミナを塩酸で抽出したUSEXになると、問題はさらに複雑になる。図3の2-3に示したように波形はガウス型よりローレンツ型に近くなるが、非晶質

の設定は不可欠である。また、骨格内アルミナの塩酸による抽出が顕著でない試料のSi(1Al)のシグナルは骨格内アルミナを完全に抽出した試料のSi(OSi)₃OHのそれと重なるために、²⁹Si MAS nmrによるモル比の計算は不可能である。しかし、試料に含まれるナトリウムとアルミナに対して当量の酸で処理した試料では骨格の収縮は殆ど生じないこと、また、²⁷Al MAS nmrの4配位アルミナの強度も処理前より若干大きくなること等から、図3-3の酸によって取り除かれた部分はほとんどが骨格外のシリカ種と推定できるから、塩酸処理前の試料の²⁹Si MAS nmrから計算すると、図2の結果となる。USExではアルミナの残留率が極めて低いので、非晶質(7.46-14.6%)を骨格内のSi(0Al)と見なしても余り影響がないが、水蒸気法による脱アルミニウムでは骨格外アルミナが空洞中に多量に生成するために、骨格の収縮が余り良くないと思われる。また、塩酸により全アルミナを完全に取り去った試料でも、それほど収縮しないのは4OHネストはAlサイトよりは小さいが、Siサイトより大きく置換法に比べてあまり収縮しないものと考えられる。

格子定数の測定ではNa型では(533), (642)から求めた値と(997), (999)から求めた値に差はなく、いずれも1/100Å以下の標準偏差を与えた。

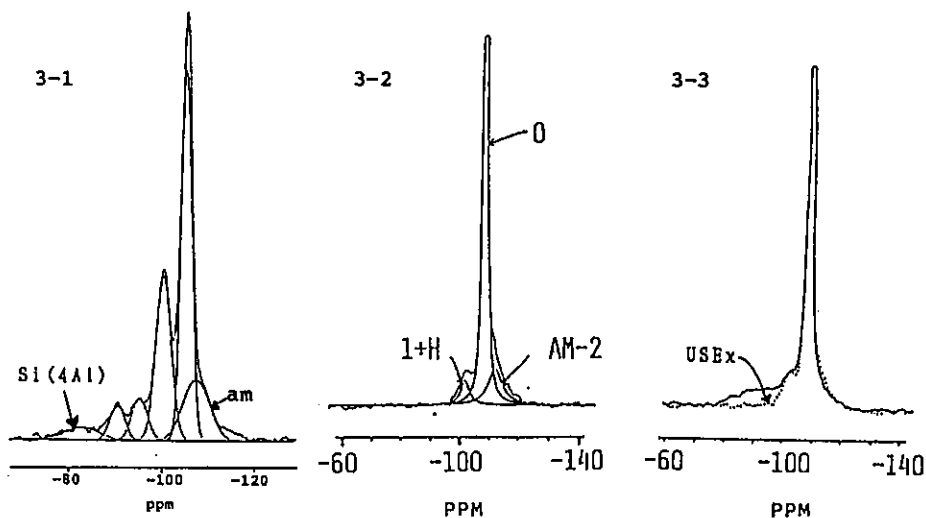


図 3

- 1) (☒) R. M. Barrer et al., J.C.S., 1959, 195.
- 2) (○) D. W. Breck, U.S.P. 3,130,007 (1964).
- 3) D. W. Breck, E. M. Franigen, "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., London, 1968, 47.
- 4) (●) E. Dempsey, G. H. Kuhl, D. H. Olson, J.P.C., 1969, 73(2), 387.
- 5) (▼) ウィリアム・フルース・ワイルツ, 特開昭49-61096, 特公昭56-366.
- 6) S. Ramdas et al, Nature, 482, 49 (1981).
- 7) G. Engelhardt et al., Z. anorg. allg. Chem., 482, 49 (1981).
- 8) (△) H. K. Beyer et al., J.C.S. Faraday Trans. 1, 1985, 81, 2889.
- 9) (■) クラント・キツヘル・ストゥーズ, ユハート・リン・チツ, 特開昭59-121114.
- 10) H. K. Beyer, I. Belenkaya, "Catalysis by Zeolites", (Eds B. Imelik et al.) Elsevier, Amsterdam, 1980, 203.
- 11) G. W. Skeels D. W. Breck, "Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference", (Eds D. Olson A. Bisio) Butterworths, Guildford, UK, 1984, 87.
- 12) () H. Fichtner-Schmittler et al., Crystal Research and Technology, 19(1) K1-K3, (1984).
- 13) (●) J. R. Sohn et al., Zeolites, 1986, 225.
- 14) G. Zi, T. Yi, Zeolites, 1988, 232.
- 15) A. Yoshida Y. Adachi, Zeolites, 1989, 111.
- 16) G. J. Ray B. L. Meyer C. L. Marshall, Zeolites, 1987, 307.
- 17) G. T. Kerr, Zeolites, 1989, 350. (●)

2 フロン類の分子構造とゼオライト上への吸着特性

(京大工) ○大西益隆、久住 真、宮本 明、乾 智行

1. 緒 言

環境問題の観点からフロン(クロロフルオロカーボン)類の回収および分解に対する関心が高まっている。本研究では、ゼオライトの細孔構造とフロン分子の構造が吸着に与える影響を理解することを目的として、細孔構造の異なるゼオライトの種々のフロン類に対する吸着特性を、ガスクロマトグラフを用いるパルス応答法によって測定するとともに、その結果をコンピュータ・グラフィックス(CG)を用いて考察した。

2. 方 法

吸着剤にはNaA(東ソーZeolum A-4)、NaY(触媒学会参照触媒JRC-Z-Y4.8)、NaZSM-5(JRC-Z5-70Na)、NaM(JRC-Z-M20)ゼオライトを用い、吸着分子としては CCl_4 、 CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 CF_4 、 CHCl_3 、 CHCl_2F 、 CHClF_2 、 CBrF_3 を用いた。ゼオライトは打錠成型、破砕後、60-100メッシュにふるい分け、その約0.1gを内径3mmのU字型ステンレス管に2cmの長さに充填した。これをTCD型ガスクロマトグラフに取り付け、ヘリウム気流中約300°Cで2時間前処理をした後115°Cに保って、ヘリウムをキャリアガスとして流速50ml/minの流通条件で、パルス応答により吸着特性を測定した。

3. 結果と考察

図1に、NaA、NaY、NaZSM-5、NaMに対するフロン類のクロマトグラムを、図2にはCG像の例として吸着 CCl_3F の結果を示した。図2で、小球はゼオライトのT原子(Al^{3+} または Si^{4+})を、白色の大球は酸素アニオンを、また濃色大球は Na^+ を表す。NaYゼオライト上の $\text{CCl}_x\text{F}_{4-x}$ 分子の吸着では(図1a)、FがClで置換される数(X)が増加するに従い、吸着は強くなっている。Y型ゼオライトの細孔はフロン分子に比べ十分大きいので(図2a)、上の結果は、Cl原子はF原子よりゼオライト細孔壁と強く相互作用していることを示している。また、 $\text{CCl}_x\text{F}_{4-x}$ 分子のCl原子1つがH原子に置き換えられた CHCl_3 と CCl_4 および CHCl_2F と CCl_3F を比較してみると(図1a)、 CHCl_3 と CHCl_2F の吸着が強く、 $\text{CCl}_x\text{F}_{4-x}$ のH置換が細孔壁との間の吸引的相互作用に有効に働くことがわかる。同様の結果が、図1bのNaMについても認められる。ただし、全体的にNaYよりもNaMの方が若干吸着が強くなる傾向が見られる。

NaAゼオライトに関しては(図1c)、 $\text{CCl}_x\text{F}_{4-x}$ 分子についても、また CHCl_2F と CCl_3F 分子についても、パルス直後にシャープなピークが見られた。図2bのCG像から、フロン分子がA型ゼオライトの酸素8員環細孔に入りにくいと考えられる。

図1dにはNaZSM-5についての結果を示した。 $\text{CCl}_x\text{F}_{4-x}$ 分子については、NaY、NaMゼオライトと同様に、Xが増加するほど吸着が強くなっている。しかし、 CCl_4 の吸着が CHCl_3 に比べ強いこと、 CCl_3F の吸着が CHCl_2F に比べ強いことはY型、M型ゼオライトとの大きな違いである。これは、 CCl_3F や CCl_4 分子の大きさがZSM-5の酸素10員環構造とほぼ同じ大きさであるため(図2c)か、ハイシリカゼオライトの疎水性によるものと考えられる。

おおにしますたか・ひさずみまこと・みやもとあきら・いぬいともゆき

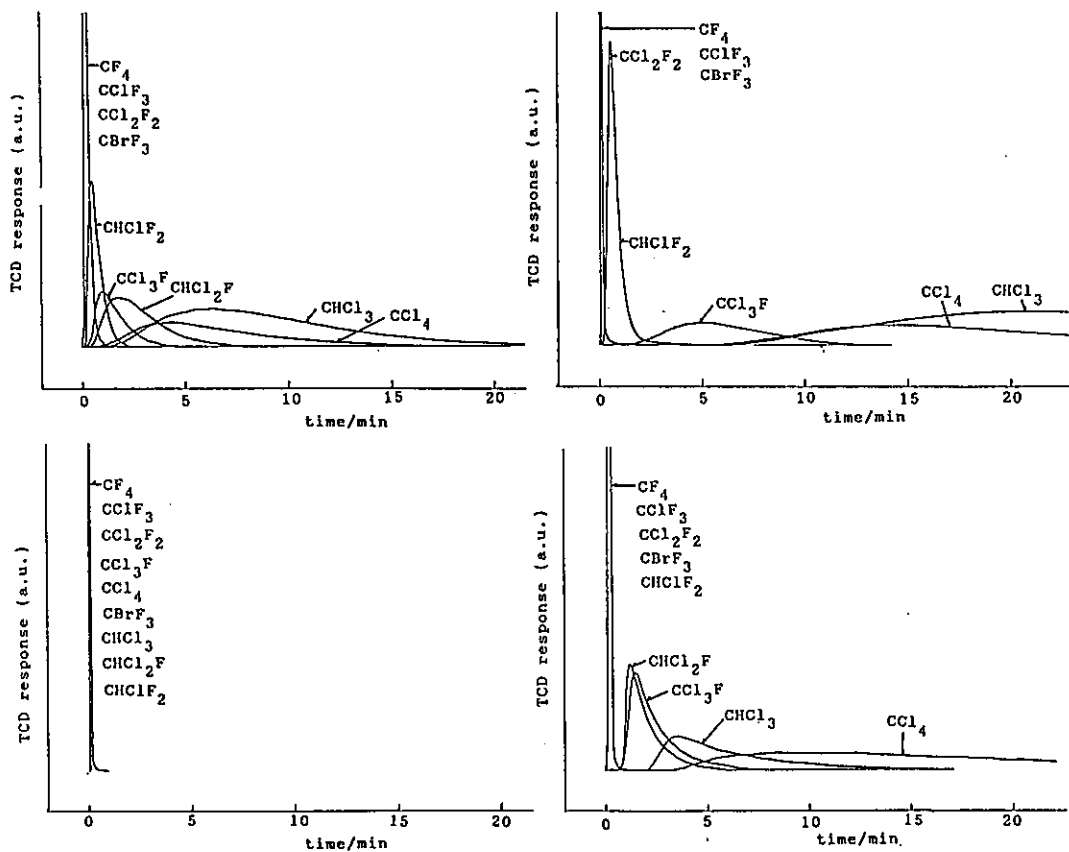


図1 NaY (a)、NaM (b)、NaM (c)、NaZSM-5 (c)ゼオライト上の吸着フロン類のクロマトグラム (300°C)

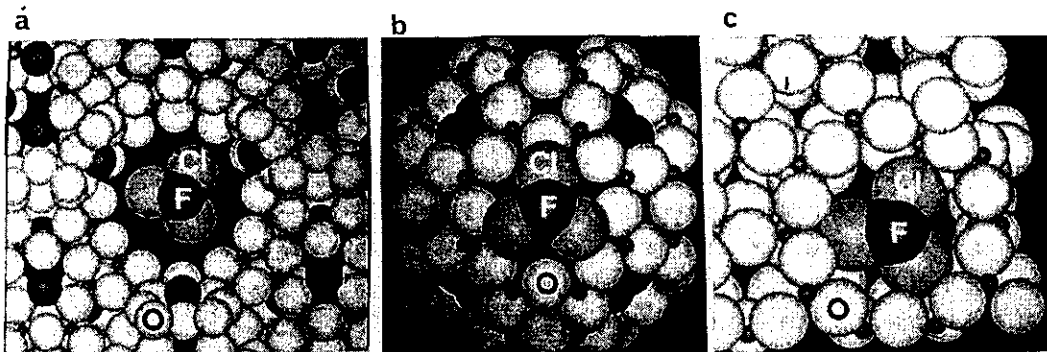


図2 NaY (a)、NaM (b)、NaZSM-5 (c)上の吸着 CCl_2F_2 のCG像
(a) Cl, F; van der Waals半径 (b、c) Cl, F; 衝突半径

3 ゼオライトの細孔構造と芳香族炭化水素の吸着特性

(京大工)○高田 操・大串理一郎・宮本 明・乾 智行

1. 緒言 超高性能吸着分離剤の開発に対する要求が、化学原料の高度利用の観点からも高まっている。本研究では、ゼオライトの細孔構造と吸着分子の構造が吸着特性に与える影響を、分子、原子レベルで理解することを目的として、細孔構造の異なるゼオライトの置換芳香族に対する吸着特性を測定し、その結果をコンピュータ・グラフィックス像を参照して考察した。

2. 方法 吸着剤には、NaA (Linde社), NaY (触媒学会参照触 JRC-Z-Y4.8), HY (JRC-Z-HY4.8), NaM (JRC-Z-M20), HM (JRC-Z-HM20), NaZSM-5 (JRC-Z5-70Na), HZSM-5 (JRC-Z5-70H) ゼオライトを用い、また置換芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンを用いた。ゼオライトは打錠、成型の後、破砕して60-100メッシュにふるい分けし、内径3mmのU字型ステンレス管に2cmの長さに充填した。これをFID型ガスクロマトグラフに取り付け、測定前に試料を300℃で1時間ヘリウムガス流通処理を行い、試料を同温度に保ってヘリウムをキャリアーガスとして流速50ml/minの流通条件で、パルス法により吸着特性を測定した。

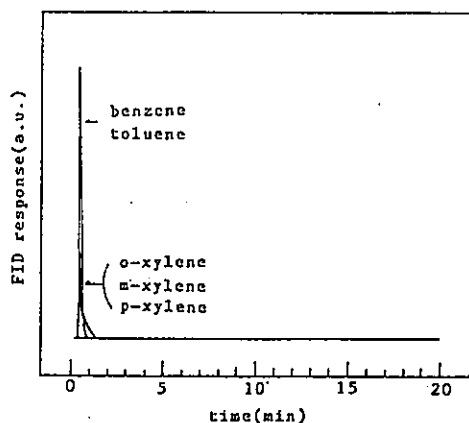


図1 NaAゼオライトの吸着特性

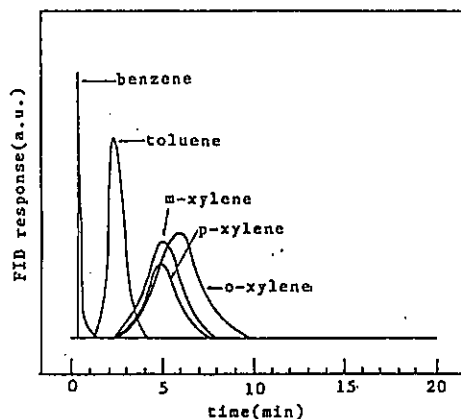


図2 NaYゼオライトの吸着特性

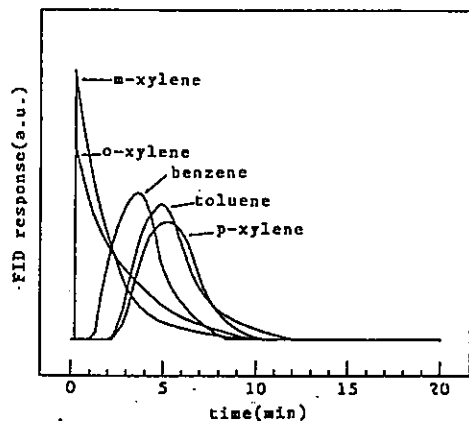


図3 NaZSM-5ゼオライトの吸着特性

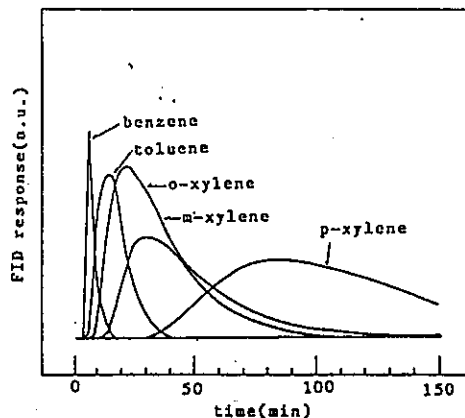


図4 NaMゼオライトの吸着特性

たかだみさお・おおぐしりいちろう・みやもとあきら・いぬいともゆき

3. 結果と考察 図1～図7に各吸着剤に対する芳香族炭化水素のクロマトグラムを示した。

NaAゼオライト(図1)では、いずれの分子もバルスの直後にピークが検出され、NaAに対して吸着しないことがわかる¹⁾。

NaY(図2)では、どの分子も吸着され、その強さはベンゼン、トルエン、キシレンの順であった。ただし、キシレン異性体間での吸着特性にはあまり差がなかった。これは、Y型の酸素12員環がo-キシレン、m-キシレンのvan der Waals半径に比べても充分大きく、どの分子も細孔の壁に立体的な障害もなく吸着されるためであると考えられる¹⁾。

NaZSM-5(図3)では、ベンゼン、トルエン、p-キシレンは吸着されるが、o-キシレン、m-キシレンは吸着されにくいことがわかる。これは、ZSM-5の酸素10員環細孔が衝突半径で考えたo-キシレン、m-キシレンの大きさよりも小さいためであると考えられる。

NaM(図4)では、NaY、NaZSM-5に比べ、吸着が著しく強い。また、同じ酸素12員環を持つNaYと同じく、ベンゼン、トルエン、キシレンの順で吸着されやすい。キシレン異性体のうちとくにp-キシレンの吸着がとりわけ強い。NaMは楕円型の細孔を持っているが、その楕円の曲面とベンゼン分子のvan der Waals曲面がかなりよく適合している。トルエン、p-キシレンの場合も分子軸の方向がNaMの1次元細孔の方向と一致して吸着される場合には同じような適合が起こり、メチル基数の増加とともに吸着がさらに強くなるものと考えられる。m-キシレン、o-キシレンの場合は、2つのメチル基と細孔壁との相互作用により少しベンゼン環が持ち上げられるような配置になり¹⁾、そのために細孔とのvan der Waals相互作用が弱まり、p-キシレンに比べて吸着が弱くなったものと考えられる。

HY(図5)、HM(図6)、HZSM-5(図7)においては、分子はほとんど吸着しておらず、それぞれNa型と比較してみると、はるかに吸着が弱いことが明かであり、芳香族炭化水素の吸着においてNaイオンが重要な役割を果たしていることがわかる。

文献 1) 宮本 明、大串理一郎、乾 智行、触媒、31、381 (1989)。

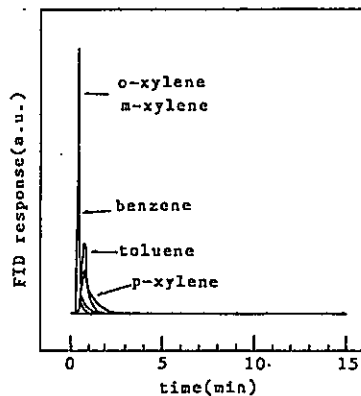


図5 HYゼオライトの吸着特性

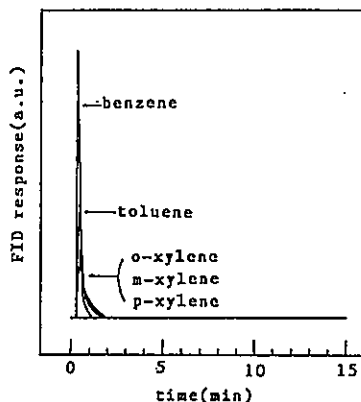


図6 HMゼオライトの吸着特性

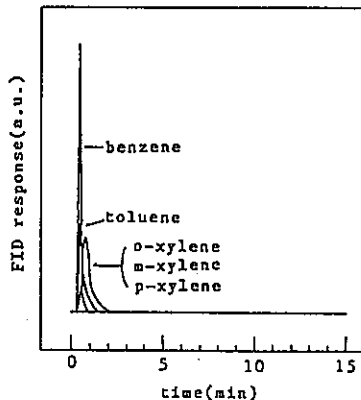


図7 HZSM-5ゼオライトの吸着特性

4 触媒学会から配布されたゼオライト (MOR、MFI) の電子顕微鏡観察

東北大. 理. 寺崎 治

アムステルダムでのゼオライト国際会議で名古屋大の丹羽先生とホテルやお互いの展示の前でお話した際、私が触媒学会からいくつかのゼオライトを戴きながらにも報告していない事に責任を感じさせられた。それを果たすために、モルデナイトについては、これまでに電子顕微鏡(EM)で観察した結果の中から(直接触媒と関連した仕事をしているわけではないので)勝手に、こんなことに興味があるのではと思われるものを示す。また丹羽先生がZSM-5シリーズの中で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.5$ の結晶は他と結晶形態が違いと云われたので、最近、引退が近い超高压EMを用い、この試料を乳鉢で擦ることなく、配布されたままの試料から、低倍EM像を撮ったのでそれも併せて示す。

EM観察は全体の試料の中から数個の微粒子について観察するので、観察試料選択の時点で観察者の意志が入り込む余地があり、木を観て森を観ずの危険が何時も伴う。その事を前提にして判断して欲しい。

(1) モルデナイト

図1にモルデナイトのチャンネルにセレンを挿入した試料のEM像とその模式図を示す。像は電子線をc-軸方向から入射して観察している。これが、触媒学会が配布した試料のモルデナイトの特徴を表している。

(イ) 結晶は、チャンネルの方向であるc-軸に薄く、b-軸に伸びた形状をとる。

(ロ) black bands, white bandsは各々Al濃度の濃い領域及び少ない領域に対応し、組成が空間的に一様でない。このことが結晶のmorphologyと関係しているのかも知れない。

(ハ) 試料を微粉化し分散良くメッシュの上のせるため、アセトンを使っているが、常に試料表面に非晶質の部分が観測される。

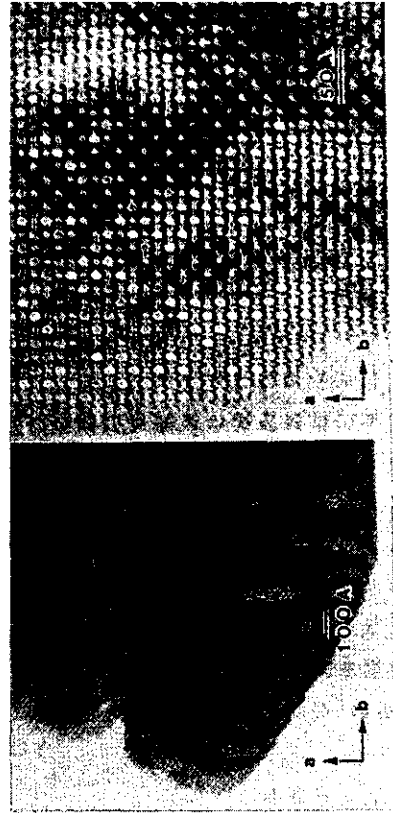
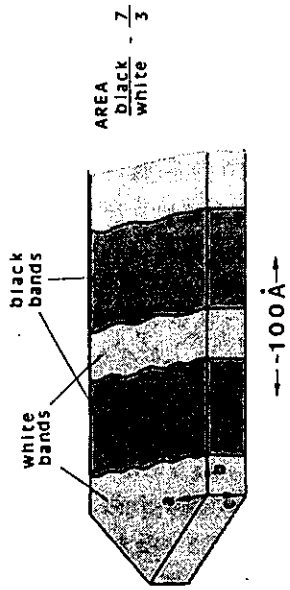
(2) ZSM-5

図2および3にNa-ZSM-5(70)の典型的な二種類のEM像を示す。どちらの像にも格子縞が観測される。くっついている結晶間の方位関係が図2では非常に揃っているのに対し図3では比較的randomである。記憶で述べることを許して戴けるならば(これまでこのような問題意識を持ち、乳鉢で擦ることなしに試料をのせ、低倍で像を撮ることがなかった)、他のZSM-5試料との差異を感じない。詳細は討論の中で。

てらさき おさむ

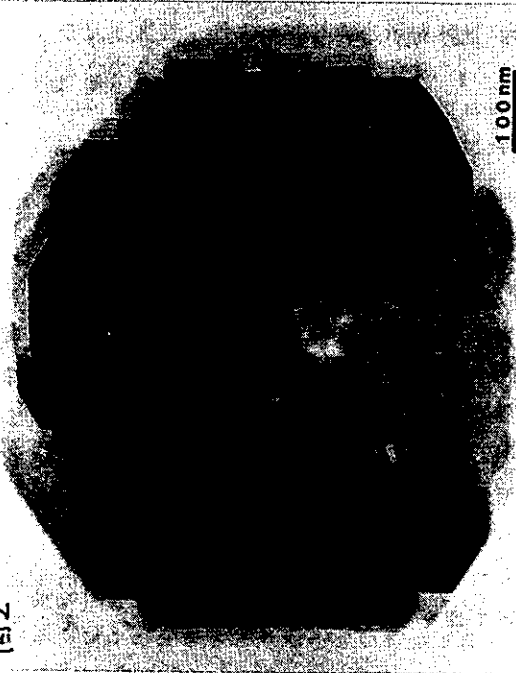
图 1

Se-MOR



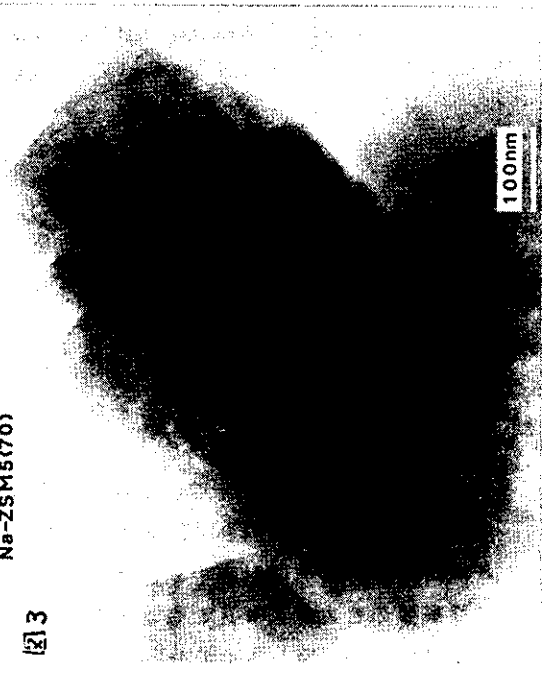
Na-ZSM5(70)

图 2



Na-ZSM5(70)

图 3

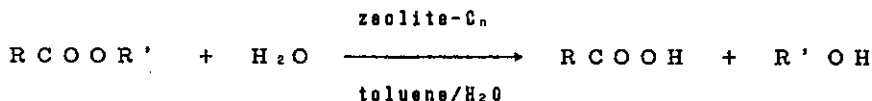


5 化学修飾したゼオライト触媒によるエステル₂の液-液相加水分解反応

(東学芸大) ○小川治雄・黄 天露

1. 緒言

ゼオライトは固体酸・塩基としての機能を持ち、触媒として用いるとき分子形状選択的の反応が期待される。ゼオライトの液相系反応への利用は気相系反応へのそれに較べて極めて少ないながらも、エーテル化反応やエポキシドの開環反応に見られる。¹⁾ エステルの液相加水分解反応では、ZSM-5触媒による酢酸エチルの加水分解反応があり、脱アルミナによるSi比の高いZSM-5での反応を報告している。²⁾ 通常のエステルの加水分解反応は過剰の水の存在下でプロトン酸を用いて行われるが、この反応を固体酸などの不均一系触媒で行うことにより、触媒の回収が容易となる。また、液-液相で反応を行うならば反応混合物の分離が比較的容易となる。Si化剤により化学修飾されたゼオライトは有機層と水層の二液相間に存在し、相間移動触媒としての機能を持つ。



2. 実験

2. 1 触媒の調製は次のように行った。金属置換されたゼオライト(触媒学会参照触媒と和光純薬工業ゼオライト)はイオン交換法によりNH₄⁺型にした後、空气中470℃で2h焼成しH⁺型にした。化学修飾ゼオライト(ゼオライト-C_n)はH⁺型ゼオライトをCH₃(CH₂)₁₇SiCl₃やCH₃(CH₂)₇Si(OEt)₃で処理することにより調製した。

2. 2 反応は次のように行った。所定量のエステルをトルエン(5ml)と水(1または5ml)の混合溶媒中に溶かし、そこへ40mgのゼオライト-C_nを加え運流した。生成アルコールの定量はGC分析により行われた。

3. 結果と考察

3. 1 酢酸メチルの加水分解反応(表1)

化学修飾により調製したゼオライトは有機層と水層の界面に浮遊し、修飾しないゼオライトは水層部に懸濁した。ゼオライト-C₁₈はこの反応に有効であった。すなわち、ゼオライト-C₁₈無しでは反応はほとんど進行せず(No. 1)、ゼオライト-C₁₈の存在により反応が進行しメタノールを生成した。ZSM-5シリーズがこの反応に有効な触媒であり、中でも

表1 酢酸メチルの加水分解^{a)}

No.	ゼオライト	転化率 ^{b)} /%
1	なし	0.2
2	F-9-C18	0.2
3	A-3-C18	12.5
4	A-4-C18	0.1
5	Z-HY4.8-C18	0.9
6	Z-Y5.6-C18	5.6
7	Z-M10-C18	1.4
8	Z-HM15-C18	26.0
9	Z-H20-C18	23.8
10	Z5-25H-C18	20.7
11	Z5-70H-C18	33.6
12	Z5-70Na(H)-C18	35.7
13	Z5-1000H-C18	10.0

a) 酢酸メチル:5.2mmol, 運流:26h
b) メタノールへの転化率

おがわ はるお・こう てんさい

表2 酢酸オクチルの加水分解^{a)}

No.	ゼオライト	転化率 ^{b)} / %
1	F-9-C18	0.3
2	A-3-C18	0.5
3	Z-HY4.8-C18	1.9
4	Z-HM15-C18	4.6
5	Z5-70Na(H)-C18	43.3
6	Z5-70Na(H)-C8	16.7
7	Z5-70Na(H)	2.8

a 酢酸オクチル:2.5mmol, 還元:48h,
HCl(0.11mmol)添加

b オクタノールへの転化率

表3 種々のエステルの加水分解^{a)}

No.	RCOOR'		時間/h	転化率 ^{b)} / %		E ^{c)}
	R	R'		Z5-70Na(H)-C18	Z5-70Na(H)	
1	CH ₃	CH ₃	26	35.7	36.6	1.0
2	CH ₃	C ₂ H ₅	26	27.1	25.0	1.1
3	CH ₃	C ₄ H ₉	26	14.4	14.6	1.0
4	CH ₃	C ₆ H ₁₇	48	43.3	2.8	15.5
5	Ph	C ₂ H ₅	24	0.8	0.7	1.1
6	C ₆ H ₁₃	CH ₃	72	48.2	3.5	13.8
7	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	72	33.9	2.5	13.6
8	C ₆ H ₁₃	CH ₃	72	7.8	0.5	15.6
9	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	96	7.6	1.8	4.2

a エステル: 2.1-6.2mmol, HCl(0.11mmol)添加 (No.1-3は除く), 還元

b 相当するアルコールへの転化率

c E = 転化率 [Z5-70Na(H)-C18] / 転化率 [Z5-70Na(H)]

Z5-70Na(H)-C₁₈が最も活性が高く35.7%の転化率でメタノールを与えた (No.12)。その他のA型やY型ゼオライトでも反応が進行し、やはり有効な触媒であった。Si/A1比では、その比が大きいゼオライトほど有効であったが (No.5-9)、Z5シリーズの結果でZ5-1000H-C₁₈の活性が低下することから、速やかなSi比のゼオライトが反応に高活性であることが推察される。

3. 2 酢酸オクチルの加水分解反応 (表2)

酢酸メチルの反応で比較的活性を示したゼオライトで酢酸オクチルの加水分解を行った。やはりZ5-70Na(H)-C_nの活性が高く (No.5,6)、C₁₈化Z5が最も高い転化率43.3% (No.5)で、C₈化Z5では16.7% (No.6)でオクタノールを与えた。A型ではほとんど反応が進行せず、Y型でも約4%の転化率となった (No.1-4)。化学修飾をしていないZ5では転化率が2.8%となり、化学修飾したZ5に較べて顕著に低い値となった (No.7)。Si化により化学修飾されたZ5の活性が高い結果は、ゼオライト空洞内での反応の寄与を、また、C₈化Z5の活性がC₁₈化Z5に較べ低くなった事実は、C₁₈に較べC₈がよりZ5の空洞内でSi化されていることを示唆する。

3. 3 種々のエステル (RCOOR') の加水分解反応 (表3)

RやR'の炭素数が1~4のエステルの反応性は高く、化学修飾をしていないZ5-70Na(H)でも反応が進行する (No.1,2)。原料エステルが比較的水層にも溶け易いため、水層に分配されたエステルが反応するものと考えられる。RやR'が6以上のエステルでは化学修飾の有無により反応性に差が生じた (No.4,6-9)。化学修飾による効果をEにより評価すると、1.4~1.6と高い値となり化学修飾による効果が顕著に現れた。R=C₆H₁₃やR=Phのエステルで転化率が極端に低下する結果 (No.5,8,9)は、形状選択的反応 (反応物選択性)の可能性を示唆する。

1) 尾中 篤, 泉 有亮, 有合化, 47, 233-245(1989).

2) S. Namba, M. Hosonuma, and T. Yashima, J. Catal., 72, 16-20(1981).

6 NH₃-TPDによるモルデナイトの酸測定

(東レ)〇萬ヶ谷康弘、岩山一由

1. 緒言

今回、TPD装置を導入したことに伴い参照触媒による測定手法の確認を行ない、さらに脱アルミニウムモルデナイトについても一部検討を行なったので報告する。

NH₃-TPD測定は触媒学会標準化案に準拠した。測定データの処理は触媒学会頒布のプログラムを用いて行なった。また、最近丹羽らにより提案された理論式を用いて、吸着熱の計算も行なったので併せて報告する。

2. 試料

JRC-Z-HM10、15、20 (HM～と略す)

ゼオロン100NA (ノートン社製) のH型

及び 2N塩酸 (室温処理) による脱アルミニウム品

3. 実験方法

装置は、参考文献¹⁾に準じた。検出器はTCDを用いた。

試料量 700mg

前処理 500℃×1時間、排気処理

NH₃導入 平衡圧 50 Torr×100℃

NH₃脱気 100℃×30分

キャリアーガス流量 50 ml/min (W/Fは 3.05×10^{-4} g·min/ml)

昇温速度 10℃/minで100～550℃

4. 実験結果

HM、ゼオロンのH酸量測定結果を図1に示した。Al含量は²⁹Si-NMRによる値で示した。HMは浅岡らにより求められた値²⁾であり、ゼオロンは東レリサーチセンターで測定した値である。直線は丹羽らにより報告された結果³⁾である。我々の値もほぼ一致する結果であった。ゼオロンの場合、格子内Al含量が脱アルミニウム処理の有無に関わらずほぼ等しかった (有: 18.4、無: 18.0) が、H酸量は大きく異なっていた。

HM20におけるHピーク温度のW/Fによる変化を図2に記した。既に報告されたHM15⁴⁾の場合と同様の依存性を示した。

5. 吸着熱計算結果

最近、村上、丹羽らによりW/Fの影響を考慮した吸着の理論式が提案された⁵⁾。

丹羽らにより提案された式は次のとおり。

まがたに やすひろ、いわやま かずよし

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

ここで

T_m	ピークマキシマム温度 (K)	R	気体定数 (8.31 Jmol ⁻¹ ·K ⁻¹)
A_0	酸量 (molkg ⁻¹)	β	昇温速度 (Ks ⁻¹)
W	触媒量 (kg)	θ_m	t^* -クマキマムでの表面被覆率
F	キャリアーガス流速 (m ³ s ⁻¹)	P^0	標準圧 (1.013×10 ⁵ Jm ⁻³)
ΔH	脱離のエンタルピー変化 (Jmol ⁻¹)	ΔS	脱離のイントロ [*] -変化 (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)

ただし、 $\theta_m = \frac{t^*\text{-クマキマム温度以上で脱離した NH}_3\text{量}}{\text{酸量 (A}_0\text{)}}$

(1) 式から平均吸着熱を求める方法として2通り提案されている。

(a) W/F を変化させて求める方法

(b) ΔS を一定と仮定して求める方法

である。ここでは両方法により平均吸着熱を求めて比較を行なった。

W/F を変化させた実験(図2)から(a)法により平均吸着熱を求めるために $1/T_m$ に対して $\ln T_m - \ln A_0 W/F$ をプロットした結果を図3に示した。図3の直線の傾きから求めた吸着熱の値は102 kJ/molであった。

ΔS の値を一定として式(1)から求めた平均吸着熱を図4に示した。ここで、 ΔS は図3から求めることが出来るが、図3のばら付きが大きいので丹羽らにより求められた値(151 J/mol·K)を用いた。図4は、ほぼアルミニウム含量に応じた変化となった。

5. 考察

図1において高アルミニウム含量ほどずれが大きいのはL、Hピークの分離不十分によるものである。H酸量が多い場合の前処理条件やピーク分割方法はさらに検討が必要と考えている。

ゼオロンの場合、²⁷Al-NMRから、H型変換過程においても脱アルミニウムが生じており、さらに塩酸処理により格子内、外のアルミニウムが取り除かれていることが分かった。合成段階からアルミニウム含量を調整したHMとはアルミニウム配列や格子外アルミニウムの影響が異なり図1のように酸量の変化が特異的となったものであろう。

平均吸着熱を求める方法として提案された方法の内、(a)法による値102 kJ/molは図3でのばら付きが大きいことから信頼性は低いと考えられた。このばら付きの原因は主に W/F を変えるために触媒量を少なくしたことによるHピークの測定誤差である。

(b)法において、図1の我々の測定結果では、酸量とアルミニウム含量とに明確な相関が見られていないにもかかわらず、その値を用いて計算した結果はほぼアルミニウム含量に応じた変化となった。高温カロリメトリー⁶⁾と対応する結果であったが、TPD

の条件下で140 kJ/molの値付近で数kJの差は有意差があると言えるのかは今後の検討課題である。

(a)、(b)法を比較した場合、3回以上の実験を必要とし、測定誤差も生じやすい(a)法よりは、一度の実験によりW/Fの影響も考慮された(b)法が好ましく、今後データを蓄積してゆき前述の課題をさらに明確にしたいと考えている。

- 1) 触媒学会編, "触媒講座(別巻)触媒実験ハンドブック", p175, 講談社.
- 2) 中田, 浅岡ら, "第7回参照触媒討論会資料", 35-41, 昭59-10-1.
- 3) 丹羽ら, "第11回参照触媒討論会資料", 16-18, 昭62-11-25.
- 4) 丹羽, "第10回参照触媒討論会資料", 2-5, 昭61-10-15.
- 5) 村上, 丹羽ら, "触媒", 31, 485-488, 1989.
- 6) 堤ら, "第10回参照触媒討論会資料", 29-30, 昭61-10-15.

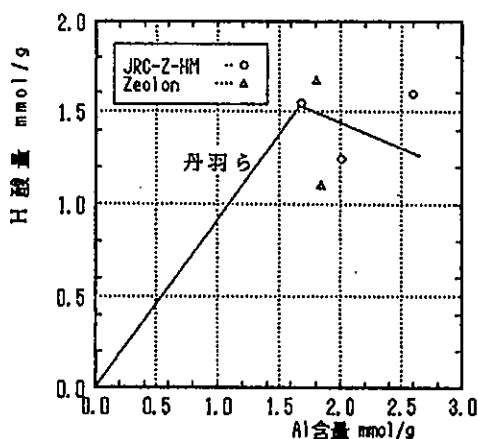


図1 ゼオライトのH酸量変化

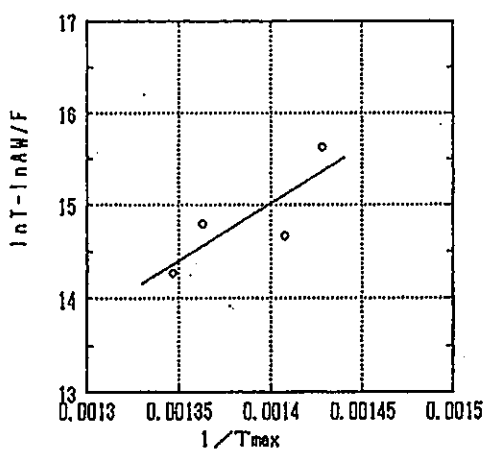


図3 $1/T_{max}$ に対する $\ln T - \ln(A_0 W/F)$

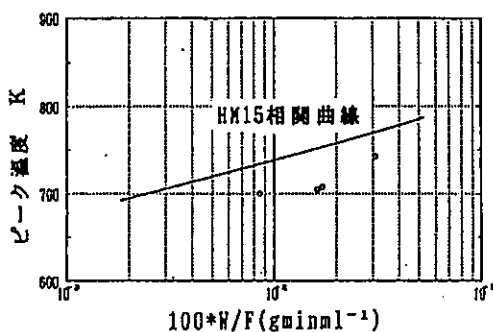


図2 ピーク温度のW/Fによる影響

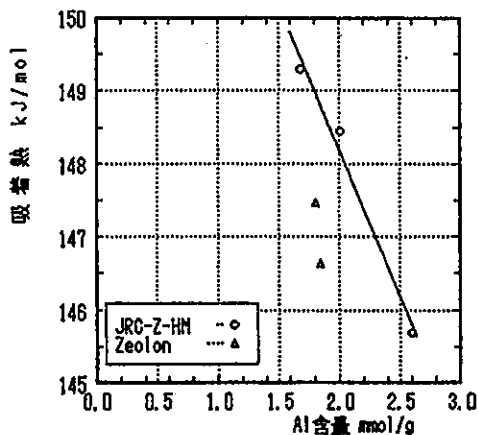


図4 ゼオライトの吸着熱変化

7 アンモニア TPD 法の新しい解析法 による酸強度の測定

(名大工) 〇澤 正彦、丹羽 幹、村上雄一

1. 緒言

我々は、先にNH₃の再吸着が自由に起こる場合のNH₃-TPD法の新しい理論式を導出し、この新しい理論式に基づいて行列付の酸強度、すなわちNH₃の平均吸着熱ΔHを求める2通りの方法(数点法と1点法)を提案した¹⁾。ここでは、1回の測定からΔHを求めることができる1点法を行列付参照触媒を使って説明する。

2. 実験

NH₃-TPD法は、ゼオライトを500℃で1時間真空脱気後、100℃でNH₃飽和吸着・脱気を行ない昇温速度10℃/minで測定を行なった(参照触媒標準化測定条件)。

3. 結果と考察

3.1 再吸着が自由に起こる場合の新しい理論式

(1)式はNH₃の再吸着が自由に起こる場合のNH₃-TPD法の新しい理論式である。導出過程は[1]の文献を参照して下さい。

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

新しい理論式(1)は酸量(A₀)を含んでおり、ピークマキシマム温度T_mが酸点の数によって影響されることがわかる。

3.2 1回の測定からΔHを求める方法(1点法)

新しい理論式(1)中のパラメーターは、次の3つに分類することができる。

① 定数項

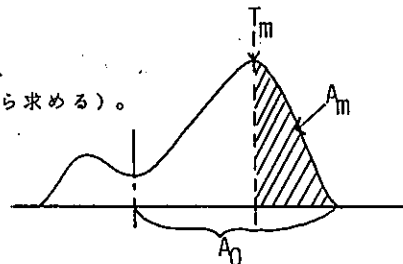
気体定数 R、流速 F、ゼオライト量 W、昇温速度 β、標準圧 P⁰

ただし、流速が圧力でひかれる場合は、Fを760f/p (f、常圧での流速;p、測定時の圧力、Torr)におきかえる。

② 1回の測定からわかるパラメーター

酸量(高温側ピーク酸量) A₀、ピークマキシマム温度 T_m、
ピークマキシマム温度での表面被覆率 θ_m(ただし、θ_mは次式から求める)。

$$\theta_m = \frac{\text{ピークマキシマム温度以上で脱離したNH}_3\text{量}(A_m)}{\text{酸量}(A_0)}$$



③ 1回の測定でわからないパラメーター

NH₃の平均吸着熱 ΔH、脱離のエントロピー変化 ΔS

したがって、1回の測定でわからないパラメーターΔHとΔSのうち、脱離のエントロピー変化ΔSの値を決定できれば、(1)式を使って1回の測定からNH₃の平均吸着熱ΔHを求めることができる。そこで、あらかじめ数点法で求めたΔHの値を使って、(1)式を変形した(2)式からΔSの値を求めた。

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

例) JRC-25-25H(行列付)量W=1gの場合)

$$\Delta S = \frac{130000 [\text{J/mol}]}{675 [\text{K}]} + 8.31 \ln \frac{0.838 [\text{mol/kg}] \times 10^{-3} [\text{kg}] \times 0.167 [\text{K/s}] \times (1 - 0.40)^2 \times (130000 - 8.31 \times 675)}{1.013 \times 10^5 [\text{J/m}^3] \times (10^{-6} \times 760/40) [\text{m}^3/\text{s}] \times 675 [\text{K}]}$$

$$= 148.1 [\text{J/mol/K}]$$

さわまさひこ、にわみき、むらかみゆういち

表1はこのようにして求めた5種類のゼオライトの ΔS 値である。得られた ΔS 値はゼオライト種(II-ZSM5、II-モリブデン、II-フェリゼライト)にかかわらず、約150 J/mol/Kであった。 NH_3 が拡散の影響を受けない場合、エンタルピー変化 ΔH は吸着前後の NH_3 の状態の差のみに依存するので、ゼオライト種に依存しないという結果は妥当であると考えられる。また、150 J/mol/Kという値は、分配関数から求めた1並進が減少する場合のエンタルピー値(166 J/mol/K)よりもやや低いことがわかった。このことは、ゼオライトの酸点に吸着した NH_3 がゼオライト表面で再吸着を繰り返しながら自由に動き回っていることを示している。

したがって、この ΔS 値(150 J/mol/K)を仮定することによって、(1)式から各種ゼオライトへの NH_3 の平均吸着熱 ΔH を1回の測定から求めることができる((1)式は、 ΔH に対して単独に解くことができないので数値解析によって求めることになる)。

3.3 解析方法

ΔH は図1に示すように(1)式の左辺と右辺を任意の ΔH に対してプロットし、その交点から求める数値解析によって得ることができる(市販ソフトのLotus1-2-3を使用)。このようにして求めた7種類のゼオライトの ΔH 値を表2に示す。求めた値は高温熱量計によって得られた80 kJ/mol以上の NH_3 の平均吸着熱の値²⁾とよく一致し、ゼオライト量(W)を0.05~1gと大きくかえて測定してもその値は1~3kJ/molしか変化しなかった。

以上のことから、 NH_3 が細孔内で拡散の影響を受けない細孔径をもつゼオライトでは、1回の NH_3 -TPD測定によってピークマキシマムでの表面被覆率 θ_m 、酸量 A_0 、ピークマキシマム温度 T_m を求めれば、(1)式から酸強度を示す NH_3 の平均吸着熱 ΔH を求めることができる。

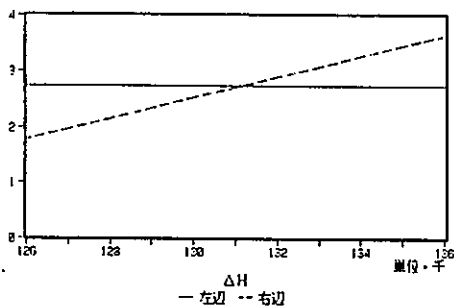


図1. 数値解析による ΔH の算出

文献

- [1] 澤正彦、丹羽幹、村上雄一、触媒、31、485(1989).
 [2] K. Tsutsumi and K. Nishimiya, Thermochim. Acta, 143, 299(1989).

表1. 各種ゼオライトの ΔS 値

Sample	エントロピー ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
JRC-Z5-25H	149
JRC-Z5-70H	148
JRC-Z-HM15	146
JRC-Z-HM20	160
HF15 ^{a)}	145

平均 150

a) 東ソー製酸型フェリゼライト、SiO₂/Al₂O₃=16

表2. ΔS を150 J mol⁻¹ K⁻¹として(1)式から求めた ΔH と高温熱量計によって求めた ΔH との比較

Sample	平均吸着熱 ΔH (kJ mol ⁻¹)	
	1点法	高温熱量計
JRC-Z5-25H	131 - 132	126
JRC-Z5-70H	133	121
JRC-Z5-1000H	127	-
JRC-Z-HM10	146 - 148	126
JRC-Z-HM15	152 - 153	140
JRC-Z-HM20	153 - 154	148
HF15	146 - 147	131