

昇温脱離法によるゼオライトの酸性質測定

中 野 雅 雄
弘 中 敏 夫
藤 井 智 彦
関 沢 和 彦

Measurement of the Acidity of Various Zeolites by the
Temperature-Programmed Desorption Method

Masao NAKANO
Toshio HIRONAKA
Satoshi FUJII
Kazuhiko SEKIZAWA

The acidity of various zeolites (Y, Offretite/Erionite, L, Mordenite, Ferrierite, ZSM-5) has been measured using the temperature-programmed desorption of ammonia. The acid strength of protonated zeolites decreases in the following order; Mordenite > Offretite/Erionite > ZSM-5 > Ferrierite > L > Y. The effects of the degree of proton exchange, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, treatment with steam, and exchanged cation species on the acidity of zeolites have been investigated. The relation between acidity and the catalytic activity of Ferrierite in the hydration of ethylene has also been discussed.

1. 緒 言

1960年頃からゼオライトの触媒としての利用に関する研究が報告されはじめ、今日増々盛んになっている。ゼオライトは通常固体酸触媒として用いられるが、その触媒特性はゼオライト固有の細孔構造とともに酸性質（酸量、酸強度）に負うところが大きい。したがって、ゼオライト触媒の開発において、その酸性質を把握することは重要である。ゼオライトの酸性質測定は赤外分光法、微分吸着熱測定法、昇温脱離法等により行われている。従来、固体酸性の測定法として Benesi 法が広く使われていたが、ゼオライト細孔内に嵩高い指示薬が侵入できない等の難点からゼオライトの酸性測定法としては好ましくない。本研究では、ゼオライトの酸性質測定法として比較的簡便な昇温脱離法（TPD 法）をとりあげ検討した。

TPD 法で得られるデータは測定条件により大きく左右される。そこで、測定した条件を十分に考慮した上でデータを解析することが大切である。したがって本研究では、まず諸測定条件の影響を調べ、標準測定条件を決定した。ひき続き、各種ゼオライトのアンモニア-TPD スペクトルを測定し、その酸性質を把握した。さらに、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、プロトン交換率、水蒸気焼成処理、交換カチオン種等が酸性質に及ぼす影響を検討するとともに、ゼオライトの酸性質とエチレン水和活性との関係を考察した。

2. 概 念 と 理 論

〔1〕 概 念

TPD 法は Amenomiya ら¹⁾によってはじめて触媒研究に応用されて以来、最近では触媒研究の一方法としてかなり定着しており、これまでにいくつかの詳細な解説

や総説が出されている。^{2)~6)}ここでは、TPD 法による固体酸性測定の概念を簡単に述べる。

塩基性物質 (通常、熱的に安定なアンモニア、ピリジン等が用いられる) を試料に吸着させ、次いで一定の速度で昇温しながら脱離させる。このとき、塩基性物質の酸点への吸着は酸-塩基作用により1対1とみられるので、脱離した塩基性物質の量を酸点の量とみなすことができる。また、より強い酸点に吸着した塩基性物質はより高温まで脱離できないと考えられるから、脱離した温度により酸点の強弱を知ることができる。このように TPD 法では、酸量と酸強度を同時に知ることができる。TPD 法による酸強度は通常相対的に脱離温度で表わされるが、塩基性物質の酸点への吸着熱が求められることから絶対的な酸強度を知ることが可能である。

[2] 理 論

TPD 法により吸着種の脱離の活性化エネルギー E_d あるいは吸着熱 ΔH (吸着の活性化エネルギーを無視することができれば $E_d = \Delta H$) を求めることができる。¹⁾

いま均一に薄くつめた触媒層をキャリアガスが流速 F で流れている。時間 t における気相の脱離分子の濃度を C とし脱離は一次で起こるとする。脱離種が単一組成であると考えたと定常状態における物質収支は次の式で与えられる。

$$FC = V_s v_m k_d \theta - V_s k_a C (1 - \theta) \quad \text{.....(1)}$$

V_s は触媒層体積、 k_a および k_d は塩基性物質の吸着および脱離の速度定数、 θ は表面被覆率、 v_m は $\theta=1$ のときの触媒体積当りに吸着した塩基性物質質量を表わす。(1)式は次のように書き換えることができる。

$$C = \frac{V_s v_m k_d \theta}{F + V_s k_a (1 - \theta)} \quad \text{.....(2)}$$

(2)式において、(I) $F \gg V_s k_a (1 - \theta)$ および(II) $F \ll V_s k_a (1 - \theta)$ の2つの場合について考える。

(I) $F \gg V_s k_a (1 - \theta)$ の場合

この場合、キャリアガス流速が十分に大きく一端脱離した分子の再吸着は無視できる。(2)式は

$$C = V_s v_m k_d \theta / F \quad \text{.....(3)}$$

になる。このとき k_d の温度依存性はアレーニウス式

$$k_d = A \exp(-E_d/RT) \quad \text{.....(4)}$$

で与えられ、次式が成立する。

$$\frac{d\theta}{dT} = -\frac{\theta A}{\beta} \exp(-E_d/RT) \quad \text{.....(5)}$$

温度を $T = T_0 + \beta t$ と一定速度で上昇させたとき T_M にて気相脱離分子濃度が最大になるとすると

$$(k_d)_M = \beta E_d / RT_M^2 \quad \text{.....(6)}$$

となる。すなわち

$$\ln \frac{T_M^2}{\beta} = \frac{E_d}{RT_M} + \ln \frac{E_d}{AR} \quad \text{.....(7)}$$

が成り立つ。したがって、実験的には、昇温速度 β を変化させて T_M を測定し、 $1/T_M$ に対して $\ln T_M^2/\beta$ をプロットしてその傾きから E_d を求めることができる。

(II) $F \ll V_s k_a (1 - \theta)$ の場合

この場合、吸着速度はキャリアガス流速に比べて十分大きく、一端脱離した分子の再吸着は自由に起こる。

(2)式は

$$C = v_m K \theta / (1 - \theta) \quad \text{.....(8)}$$

となる。 $K = k_d/k_a$ は脱離の平衡定数であり

$$K = A^* \exp(-\Delta H/RT) \quad \text{.....(9)}$$

に従う。(I)と同様 T_M において $dC/dT=0$ であるから

$$K_M = \frac{\beta V_s}{F} (1 - \theta_M)^2 \frac{\Delta H}{RT_M^2} \quad \text{.....(10)}$$

となる。すなわち

$$\ln \frac{T_M^2}{\beta} = \frac{\Delta H}{RT_M} + \ln \left[\frac{(1 - \theta_M)^2 V_s \Delta H}{FA^* R} \right] \quad \text{.....(11)}$$

が成り立つ。(I)の場合と同様にして ΔH を求めることができる。

(I)と(II)の中間の条件ではデータの解析が非常に複雑になる。したがって、(I)または(II)の条件を選定し測定するのが望ましい。

本研究では、(II)の条件を選び、ゼオライトの酸性質測定を実施した。

3. 実 験

[1] ゼオライト試料

本実験では当社のハイシリカゼオライト (TSZ シリーズ) および ZSM-5 を使用した。

ゼオライト	略 称	グレード名
Y型ゼオライト	(Y)	TSZ-300
オフタイト/エリオナイト	(O/E)	TSZ-400
L型ゼオライト	(L)	TSZ-500
モルデナイト	(Mord.)	TSZ-600
フェリエライト	(Ferr.)	TSZ-700
ZSM-5	(ZSM-5)	

これらハイシリカゼオライトの基本的物性は本誌33頁に記載されているのでそちらを参照されたい。ZSM-5は特開昭59-54620に基づき合成した。

これらゼオライトのプロトン型は次のようにして得た。粉末を NH_4Cl 水溶液中にて 90°C で5時間攪拌しイオン交換した後、ろ過、洗浄、乾燥し、 540°C で3時間空気焼成する。また、その他のカチオン型も同様に該カチオンを含む水溶液中でイオン交換して得た。

TPD 測定には、秤量する際の重量変化を小さくするため、 NH_4Cl 飽和水溶液デシケータ中に保存し十分に水和させた試料を用いた。試料の水分含有率を熱天秤に

より測定し、TPD 測定により得られる塩基性物質の脱離量は水分を除いた試料 1 g 当りの脱離量で表わした。

[2] NH₃-TPD 測定

NH₃-TPD スペクトルの測定は、Fig. 1 に示したよ

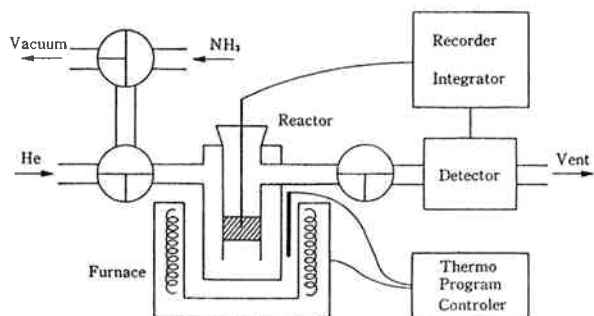


Fig. 1 Scheme of Apparatus

うな通常の流通型 TPD 装置を用い、次のような操作手順に沿って行った。試料を吸着管に充填し、前処理として真空排気を行う。試料にアンモニアを吸着させ、ついで気相および物理吸着したアンモニアを脱気する。キャリアーガスとして He を流しながら一定速度で昇温し脱離スペクトルを観測する。諸条件が TPD スペクトルに及ぼす影響を検討した結果、次のように標準測定条件を決定した。

- 試料量 0.4 g
- 前処理 500°C, 1 時間真空排気
- 吸着 室温, 15 分間, 50~60 Torr
- 脱気 100°C, 5 分間真空排気
- 脱離 He 流速 60 cc/min
- 昇温速度 10°C/min

[3] エチレン水和反応

エチレン水和反応は通常の常圧固定床流通反応装置を用いて行った。触媒としては、フェリエライトにバインダーとして 20 重量%の酸性白土(市販品)を混合したものを押し出し成型 (3 mmφ×10 mm) し、540°C で 3 時間空気焼成したものを用いた。このように調製した触媒 20.1 ml を反応管に充填し反応温度 185°C にてエチレンと水を等モル供給し、SV 500 hr⁻¹ で反応を行った。触媒活性は、単位触媒重量当りのエチレン転化速度で表わした。なお、いずれの触媒でも、エチレンのエタノールへの選択率は 95~99% であり、副生成物として主にジエチルエーテルと極微量のアセトアルデヒドが検出された。

4. 結果および考察

[1] 測定条件の選定

2.[2]で述べたように TPD スペクトルを解析する場

合、(I)脱離分子の再吸着が無視できる条件あるいは、(II)再吸着が平衡にある条件にて測定することが望ましい。本装置のように流通型装置で(I)の条件を得るにはできるだけ試料層を薄くしキャリアーガス流速 F を大きくする必要があるが、気相中の脱離分子濃度が低くなるため検出が困難になる。そこで、ここでは(II)の条件を選定して測定することにした。

(II)の条件を得るにはキャリアーガス流速 F はできるだけ小さくしたほうがよいが、小さすぎると試料層から脱離した分子が検出器に到達するまでの時間が長くなる。以上のことを考慮し、本測定ではキャリアーガス(He)流速は 60 cc/min とした。

(II)の条件を得るためのもう一つの重要な因子は試料量 (W) を多くすることである。すなわち、 W/F がある値よりも大きいときに(II)の条件が得られる。 W/F と高温側ピークの極大値を示す温度 T_M との関係は H-フェリエライトを用いて検討した結果を Fig. 2 に示し

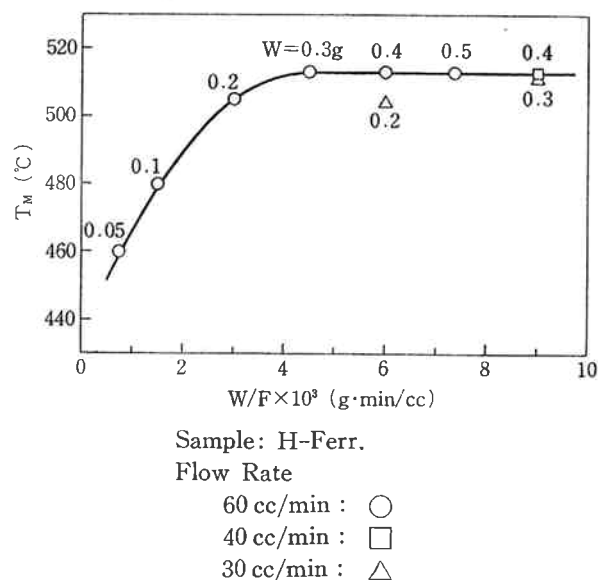
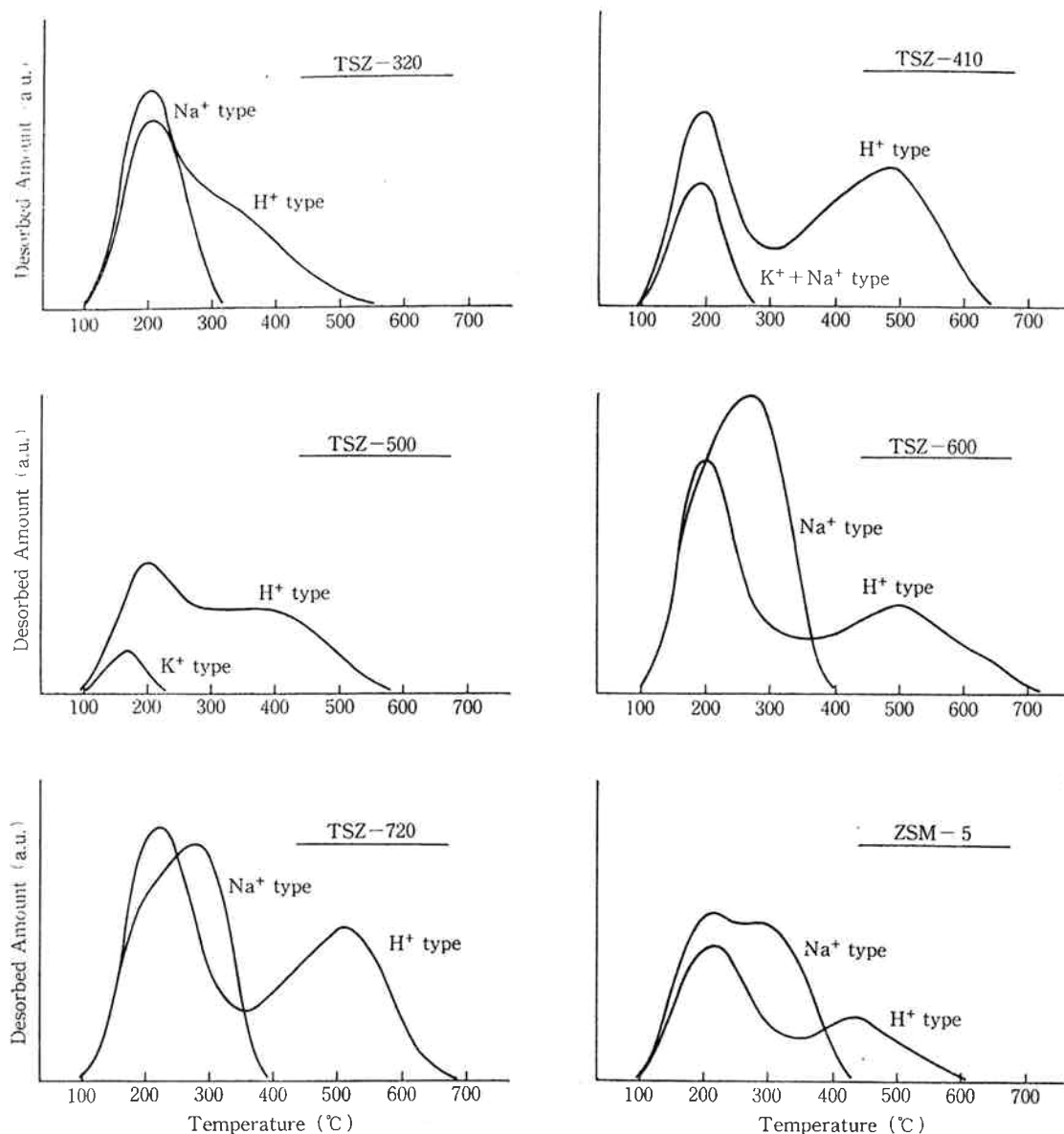


Fig. 2 Relation of Temperature of Peak Maximum (T_M) to W/F .

た。 W/F が $4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min}/\text{cc}$ 以上のとき T_M は一定となり、再吸着が平衡にある領域であることを示す。すなわち、本装置ではキャリアーガス流速が 60 cc/min のとき試料量が 0.3 g 以上であれば(II)の条件を得ることができることが確認された。

[2] 各種ゼオライトの酸性質

当社のハイシリカゼオライト (TSZ シリーズ) および ZSM-5 の酸性質を把握するため、合成品およびプロトン交換品について NH₃-TPD 測定を行った。結果を Fig. 3, Table 1 に示した。

Fig. 3 NH₃-TPD Spectrums of Various ZeolitesTable 1 Results of NH₃-TPD on Various Zeolites

Zeolite	Acidification	Degree of Proton Exchange (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ Ratio	Amount of Desorbed NH ₃ * (mmol/g)	
				<i>l</i> -peak	<i>h</i> -peak
TSZ-320	none	—	5.3	1.15(200)	—
Y	NH ₄ Cl	76	5.5	1.95(202, 390)	
TSZ-410	none	—	7.4	0.47(190)	—
Offretite/Erionite	NH ₄ Cl	76	7.3	0.90(190)	1.61(483)
TSZ-500	none	—	6.0	0.12(165)	—
L	NH ₄ Cl	74	6.1	1.57(196, 390)	
TSZ-600	none	—	9.8	2.05(266)	—
Mordenite	NH ₄ Cl	98	10.0	1.32(200)	0.93(500)
TSZ-720	none	—	17.3	1.41(270)	—
Ferrierite	NH ₄ Cl	99	17.3	1.26(225)	1.13(512)
ZSM-5	none	—	23.3	1.50(205, 290)	
	HCl	99	26.0	0.75(215)	0.52(432)

* Values in parentheses are temperature of peak maximum T_M (°C).

これらゼオライトの合成品はアルカリ金属型であり、TPD スペクトルでは 200°C 付近に 1 つのピークが観測される。一方、プロトン交換品ではいずれも、低温側と高温側の 2 つのピーク (l ピーク, h ピーク) が観測される。一般に、固体酸触媒として使用されるのはプロトン型ゼオライトであり、多くの場合、 h ピークに相当する強酸点が触媒活性に寄与すると考えられる。

各種プロトン型ゼオライトの酸強度を h ピークのピーク極大温度 (T_M) で比較すると、次のような序列になる。

$$\text{Mord.} \geq \text{Ferr.} > \text{O/E} > \text{ZSM-5} > \text{L} \approx \text{Y}$$

しかし、これらのゼオライトはそれぞれ異なった細孔構造を有している。アンモニアが小さい細孔から脱離する場合には拡散抵抗を大きく受けるため、 T_M は高温側へシフトすることが予想される。

Amenomiya ら¹⁾によると、拡散抵抗を無視できない場合には、(11)式の代りに次式を用いなくてはならない。

$$\ln \frac{T_M^{(2+\alpha)}}{\beta} = \frac{\Delta H}{RT_M} + \ln \frac{l^2 \Delta H}{\pi^2 R A^* D_0} \quad \dots (12)$$

D_0 : 拡散係数

l : 細孔の長さ

α : 拡散係数における温度指数

(Knudsen 拡散の場合は $\alpha=0.5$)

拡散抵抗が無視できる場合には(11)式を用いるが、その右辺第二項は測定条件が同一であればほぼ一定の値となり、 T_M から ΔH の大小を知ることができる。しかし、拡散抵抗が無視できない場合には、 D_0 が大きく異なれば単純に T_M から ΔH の大小を知ることができない。したがって、細孔構造の異なったゼオライトの酸強度を比較する場合には、 T_M ではなく ΔH で比較しなければいけない。そこで、各々のゼオライトについて、昇温速

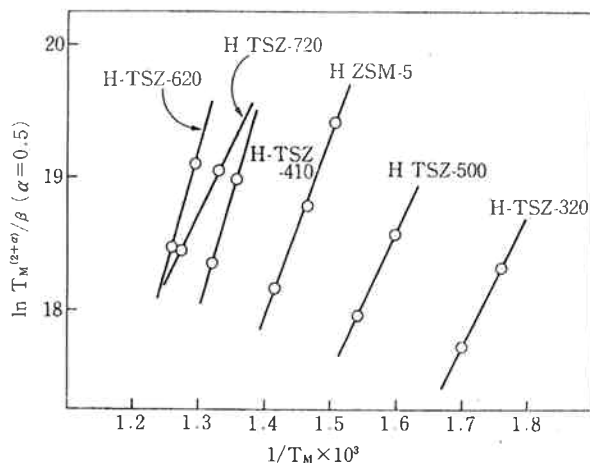


Fig. 4 Plots of $1/T_M$ vs. $\ln \frac{T_M^{(2+\alpha)}}{\beta}$

度 β を 5, 10°C/min と変化させてそのときの $1/T_M$ と $\ln T_M^{(2+\alpha)}/\beta$ をプロットして、傾きから ΔH を求めた。(Fig. 4) 各種ゼオライトの酸強度を ΔH で比較すると

$$\text{Mord.} > \text{O/E} > \text{ZSM-5} > \text{Ferr.} > \text{L} > \text{Y}$$

(160) (135) (110) (100) (90) (85)

という序列になる。

一般には、H-ZSM-5 は強い酸点を有すると言われているが、本測定ではそのアンモニア吸着熱 ΔH は 110 KJ/mol となり、モルデナイトよりも約 50 KJ/mol 小さい値となった。Auroux らによる微分吸着熱測定の結果⁷⁾では、H-ZSM-5 にはアンモニア吸着熱 ΔH が約 160 KJ/mol の強酸点が存在することが示されているが、強酸点の酸強度は不均一で 80~160 KJ/mol の間に広く分布している。一方、H-モルデナイトの強酸点は約 145 KJ/mol ではほぼ均一である。TPD 法により求められる ΔH は平均値である。Auroux らの結果から H-ZSM-5 の強酸点の ΔH の平均値を求めると約 120 KJ/mol となり、本測定結果はこれとよく一致する。H-モルデナイトの結果もよく一致した。

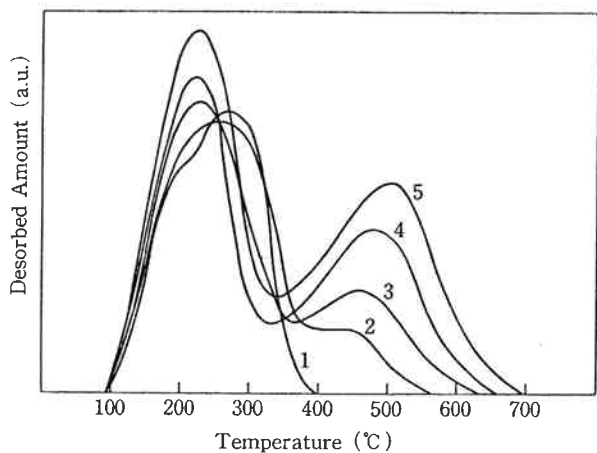
[3] ゼオライトの酸性質に及ぼす諸因子

同一のゼオライトでも、プロトン交換率、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、水蒸気焼成処理あるいは交換カチオン種等によって酸性質は大きく異なることが予想される。ここでは、これらの因子が酸性質に及ぼす影響を検討するとともに、ゼオライトの酸性質とエチレン水和反応における触媒活性との関係を考察した。

(1) プロトン交換率

酸性質に及ぼすプロトン交換率の影響をフェリエライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17.3$) を用いて検討した。プロトン交換率が 0, 28, 57, 87, 99% の Ferr. の NH_3 -TPD スペクトルを Fig. 5 に示した。 l ピーク量はプロトン交換率に関係なくほぼ一定である。しかし、プロトン交換率が低下するほど 270°C 付近のショルダーピーク (m ピーク) が増大し、 m ピークは Na^+ 点に起因する脱離ピークであることを示唆する。一方、 h ピーク量は Fig. 6(a) に示したようにプロトン交換率に比例して増加した。また、残存 Na 量の減少にともない脱離終了温度は上昇することから、弱い酸点に存在する Na からプロトンに置換されると考えられる。

エチレン水和活性に及ぼすプロトン交換率の影響を Fig. 6(b) に示した。Fig. 6(a) と (b) から h ピーク量すなわちゼオライト上の強酸点がエチレン水和反応の活性点であると考えられる。Fig. 6(a) および (b) のいずれも、直線はプロトン交換率が約 10% 付近から立ち上がり、原点を通らない。これは、低プロトン交換率ではエチレン水和活性点であるような強酸点は出現し



No.	H ⁺ %	Amount of Desorbed NH ₃ * (mmol/g)	
		<i>l</i> -peak	<i>h</i> -peak
1	0	1.41(270)	—
2	28.0	1.31(250)	0.21(435)
3	57.4	1.18(225)	0.54(460)
4	86.6	1.17(225)	0.92(485)
5	99.4	1.26(225)	1.13(505)

* Values in parentheses are T_M (°C).

Fig. 5 NH₃-TPD Spectrums of NaH-Ferr. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17.3$)

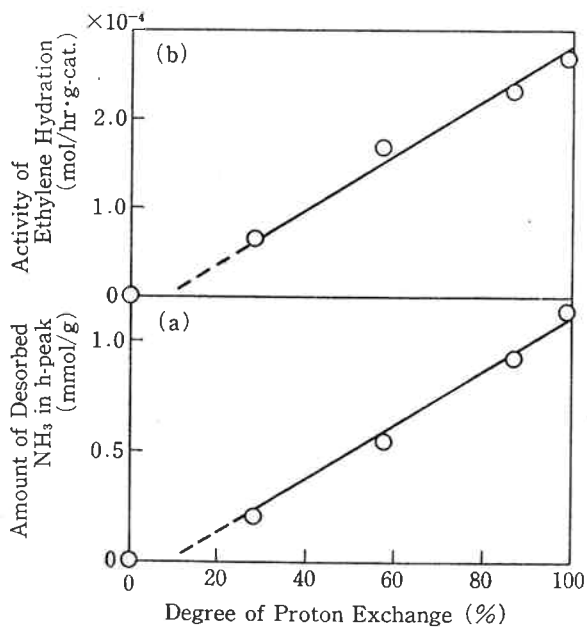


Fig. 6 Relations of (a) Amount of Strong Acid Sites and (b) Activity of Ethylene Hydration to Degree of Proton Exchange on Ferr. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17.3$)

ないことを示唆し、Minachev がY型ゼオライトで得た結果⁸⁾と同じ傾向を示した。

また、99% H-Ferr. 触媒ではコーキングによる活性劣化が認められたが、57% H および 87% H-Ferr. 触媒ではかなり抑制された。これは、エタノール生成活性点であると同時にコーク生成の活性点でもある強酸点の密度が低下したため、エチレンの重合等によるコーキングが抑制されたと推定される。

(2) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる H-Ferr., H-Mord. および H-ZSM-5 の NH₃-TPD 測定の結果を Table 2 にまとめ

Table 2 Results of NH₃-TPD on Protonated Zeolites with Different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio.

Zeolite	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Amount of Desorbed NH ₃ * (mmol/g)	
		<i>l</i> -peak	<i>h</i> -peak
Ferrierite	12.6	1.43(215)	1.04(485)
	13.9	1.40(225)	1.10(503)
	17.3	1.26(225)	1.13(512)
	19.7	1.15(225)	1.01(508)
Mordenite	10.0	1.32(200)	0.93(500)
	14.0 ^{a)}	1.13(205)	1.07(510)
	15.1	1.14(203)	1.19(520)
	19.9	0.84(200)	0.97(520)
ZSM-5	26.0	0.75(215)	0.52(432)
	40.4	0.60(217)	0.49(435)
	48.0	0.41(218)	0.40(434)

a) Zeolon 100H (Norton)

* Values in parentheses are T_M (°C).

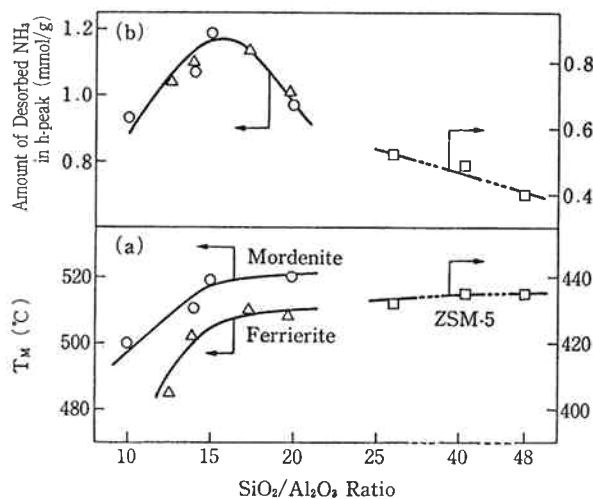


Fig. 7 Relations of (a) Temperature of Peak Maximum (T_M) and (b) Amount of Desorbed NH₃ in *h*-peak to $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio of Various Zeolites.

た。ここで、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる試料は脱アルミニウム処理することなく、全て合成によって得られたものである。いずれの場合も、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高くなるほど h ピーク量の割合は増加し、 T_M は高温側にシフトしている。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高くなると、(i) 全酸点数は減少するが、(ii) 強酸点数の割合は増加し、(iii) その酸強度は強くなることを示している。**Fig. 7** に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と h ピークの T_M およびアンモニア脱離量の関係を示した。 T_M は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が約15までは急激に上昇し、それ以後はゆるやかに上昇する。これは Barthomeuf が IR により $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なる種々のゼオライトの酸性 OH 基の伸縮振動を測定した結果⁹⁾とよく一致する。また、(i) と (ii) を考え合わせると強酸点数はある $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で極大値をもつと考えられる。(Fig. 7 b)

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が12.6, 13.9, 17.3および19.7の H-Ferr. を触媒としエチレン水和反応を行った結果、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高くなるほど触媒重量当りの活性は高かった。すなわち、**Fig. 8** に示したように、酸点1個当りの活性は上昇した。これは、酸強度が強くなるという**Fig. 7(a)**の結果から説明される。また、コーキングによる活性劣化は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高くなるほど抑制された。

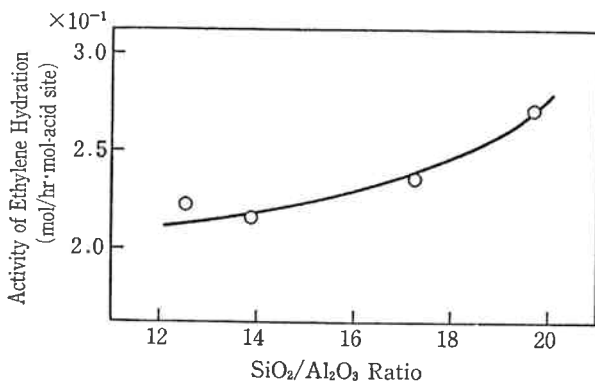
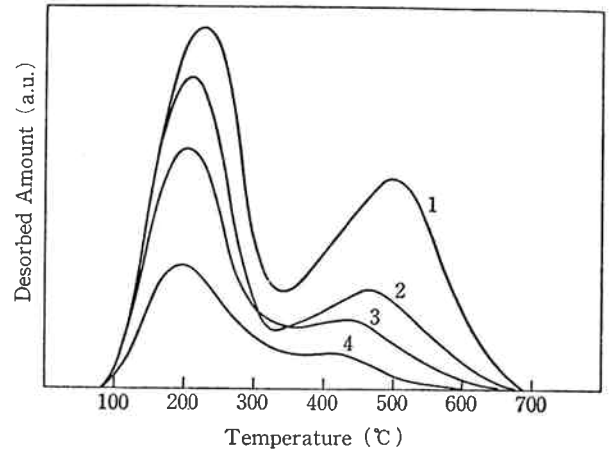


Fig. 8 Relation of Activity of Ethylene Hydration to $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio on Ferrierites.

(3) 水蒸気焼成処理

水蒸気焼成処理はエチレン水和反応において、初期活性を低下させるがコーク析出による活性劣化を抑制するという効果があった。500, 600および700°Cにて3時間30%の水蒸気を含む空気中で処理した H-Ferr. ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17.3$) の NH_3 -TPD スペクトルをエチレン水和活性とともに **Fig. 9** に示した。 l ピークおよび h ピークともに、処理温度の上昇に伴ない NH_3 脱離量は全体的に減少し、 T_M は低温側へシフトした。これは、酸強



No.	Treatment	Amount of Desorbed NH_3^* (mmol/g)		Activity of Ethylene Hydration (mol/hr·g·cat.)
		l -peak	h -peak	
1	540°C Air	1.26(225)	1.13(512)	2.77×10^{-2}
2	500°C Steam	0.93(210)	0.52(463)	2.06
3	600°C Steam	0.71(203)	0.33(430)	1.13
4	700°C Steam	0.35(190)	0.15(400)	0.72

* Values in parentheses are T_M (°C).

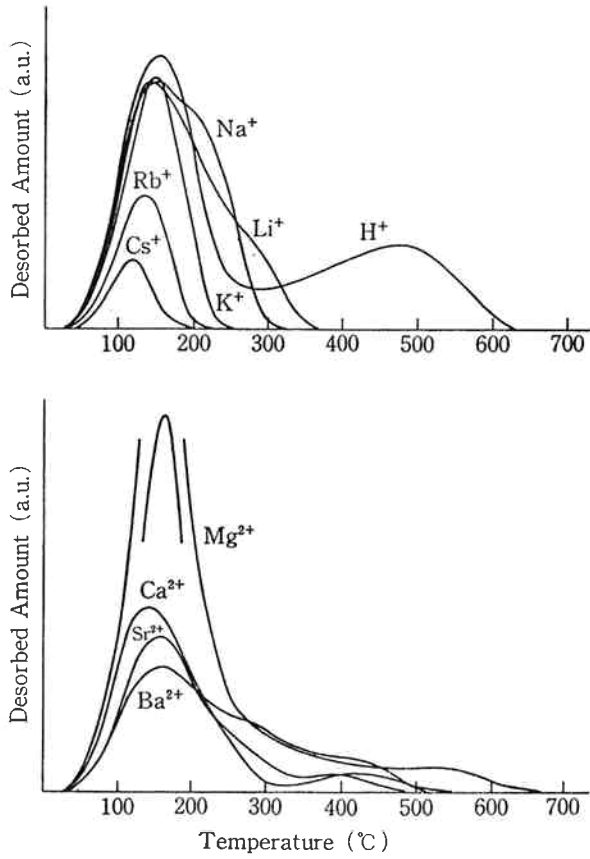
Fig. 9 NH_3 -TPD Spectrums of Steamed Ferrierites.

度の低下とともに酸量の減少を示唆する。この場合も、エチレン水和反応の初期活性は h ピーク量と対応している。したがって、水蒸気処理によって初期活性が低下したのは強酸点数の減少のためであり、活性劣化の抑制も強酸点数の減少—酸点密度の低下—のためであると考えられる。

(4) 交換カチオン種

オフレイト/エリオナイト (TSZ-410) を各種カチオン型にイオン交換し、 NH_3 -TPD スペクトルを測定した。**(Fig. 10)** プロトン型および2, 3価のカチオン型では低温と高温に2つのピークが観測され、1価のカチオン型では低温にのみピークが観測された。ピーク位置はカチオン種により異なり、脱離終了温度 (T_F) はカチオンの分極能 (Z/r , Z : 価数, r : イオン半径) との間に **Fig. 11** に示したようによい相関関係があることが認められた。これは、分極能の小さいカチオンを含むゼオライトほど酸強度が弱いことを示唆する。

Yashima らはトルエンのアルキル化反応に対して、Li にイオン交換したフォージャサイド型ゼオライトは酸の触媒作用を示すが、Na, K, Rb あるいは Cs にイオン交換した場合は塩基的触媒作用を示すことを報告し



Exchanged Cation	Amount of Desorbed NH ₃ * (mmol/g)	
	<i>l</i> -peak	<i>h</i> -peak
H ⁺ (76)	2.56(300)	1.61(620)
Li ⁺ (44)	2.89(375)	—
Na ⁺ (64)	2.49(335)	—
K ⁺ (98)	1.65(260)	—
Rb ⁺ (76)	0.72(240)	—
Cs ⁺ (74)	0.27(220)	—
Mg ²⁺ (74)	4.08(450)	0.48(660)
Ca ²⁺ (70)	1.73(320)	0.20(530)
Sr ²⁺ (65)	1.45(340)	0.09(500)
Ba ²⁺ (73)	1.41(365)	0.53(525)
La ³⁺ (61)	2.00(350)	0.22(530)
Ce ³⁺ (59)	2.02(360)	0.25(610)
Tl ⁺ (79)	0.59(270)	—

* Values in parentheses are T_M (°C).

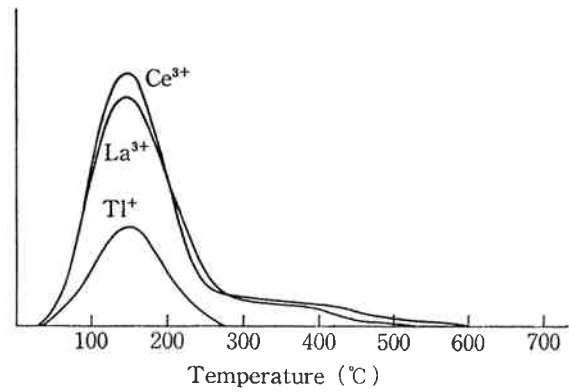


Fig. 10 Effect of Exchanged Cation on NH₃-TPD Spectrum on Offretite/Erionite (TSZ-410)

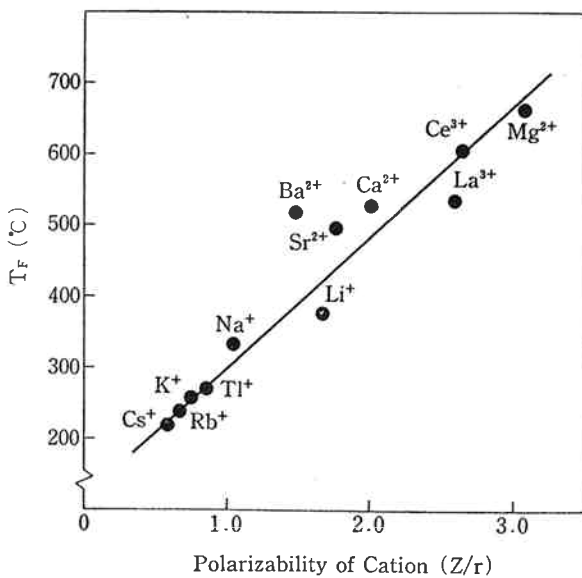
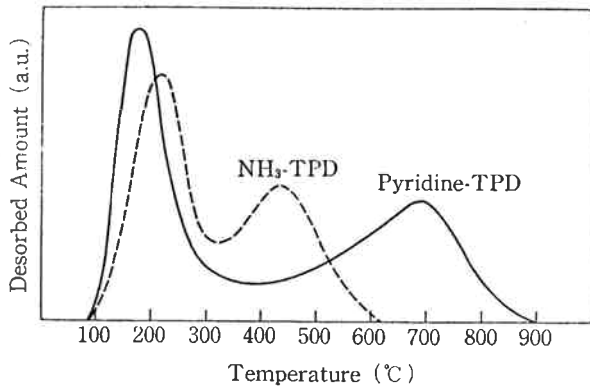


Fig. 11 Relation of Temperature of Peak Final (T_F) to Polarizability of Cation.

ている。¹⁰⁾ これは、 $Li > Na > K > Rb > Cs$ の順に酸性質が弱くなり塩基性質が強くなるという TPD 測定の結果と一致する。

〔4〕 ピリジン-TPD 測定

塩基性物質としてアンモニアの代わりにピリジンを用いて TPD 法による酸性質測定を検討した。ピリジンの吸着は室温蒸気圧にて行い、検出器として水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた以外は NH₃-TPD 測定と同様である。H-ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=26$) のピリジン-TPD スペクトルを Fig. 12 に示した。NH₃-TPD スペクトルと比較するとき、塩基性度はピリジンのほうが弱く脱離ピークは低温側へシフトすることが予想される。*l* ピークはこの理由により低温側へシフトしたが、*h* ピークは高温側へシフトした。これから、*h* ピークは拡散の影響をうける酸点すなわち細孔内の酸点からの脱離によるピークだと考えられる。また、*h* ピーク量はアンモニアの場合とほぼ等しく、H-ZSM-5 の細孔はピリジンが十分に侵入できる大きさであることを示す。一方、H-



Base	Amount of Desorbed NH ₃ * (mmol/g)	
	<i>l</i> -peak	<i>h</i> -peak
Pyridine	0.47(180)	0.51(688)
NH ₃	0.75(215)	0.52(432)

* Values in parentheses are T_M (°C).

Fig. 12 Comparison Pyridine-TPD Spectrum with NH₃-TPD Spectrum on H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=26).

Ferr. の場合ピリジンの脱離ピークは観測されず、H-Ferr. の細孔にはピリジンは拡散侵入できないことを示唆する。

5. あとがき

TPD 法によりゼオライトの酸性質を測定した文献は最近数多くみられるが、^{11)~15)} 装置、測定条件、吸着塩基種が異なり各々の結果を直接比較することはできない。しかし、各々の結果からは酸性質に関する有益な情

報を得ることができる。さらに、分子径あるいは塩基性度の異なった吸着塩基種の TPD スペクトルを同一条件で測定し比較すれば、得られる情報は広がる。一方、吸着物質として酸性物質を選ぶことにより、ゼオライトの塩基点に関する情報も得られると考えられる。

文 献

- 1) R. J. Cvetanović, Y. Amenomiya; *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967)
- 2) R. J. Cvetanović, Y. Amenomiya; *Catal. Rev.*, **6**, 21 (1972)
- 3) M. Smutek, S. Černý, F. Buzek; *Adv. Catal.*, **24**, 343 (1975)
- 4) 土屋 晉; “触媒”, **21**, 79 (1979)
- 5) 井上泰宜. “触媒”, **24**, 225 (1982)
- 6) J. L. Falconer, et al.; *Catal. Rev.*, **25**(2), 141 (1983)
- 7) A. Auroux, et al.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 2544 (1979)
- 8) Kh. M. Minachev; *Kinet. Katal.*, **11**, 412 (1970)
- 9) D. Barthomeuf; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **5**, “Catal. by Zeolites” p. 55, *Elsevier*, (1980)
- 10) T. Yashima, et al.; *J. Catal.*, **26**, 303 (1972)
- 11) J. R. Anderson, et al.; *J. Catal.*, **58**, 114 (1979)
- 12) Nan-Yu Topsøe, et al.; *J. Catal.*, **70**, 40 (1981)
- 13) 奈良昭雄ら; “三菱重工技報”, **18**, (5), 725 (1981)
- 14) V. Kanazirev, et al.; *Zeolites*, **2**, 23 (1982)
- 15) C. V. Hidalgo, et al.; *J. Catal.*, **85**, 362 (1984)