

## 《 解 説 》

## 固体酸としてのゼオライト

## —徒然なるままに—

小野嘉夫

大学評価・学位授与機構

ゼオライトは多くの工業プロセスにおいて、触媒として利用されている。その大半は、ゼオライトの固体酸性に基づくものである。したがって、ゼオライトの固体酸性については多くの知見が蓄積されている。しかし、いまだに「謎」とされる部分もある。本稿は、ゼオライトの固体酸性についてのいくつかのトピックスを取り上げ、「分かっていること」と「まだ分かっていないこと」との境界を探ろうとしたものである。とくに、酸強度の測定法、固体酸と均一系の酸との相違、プロトンの運動、カルベニウムイオンの性質、反応場の効果などを取り上げた。

## 1. はじめに

合成ゼオライトの酸触媒としての作用がはじめて報告されたのは、1960年である。ゼオライト触媒は瞬く間にクラッキング触媒としてのシリカ・アルミナを駆逐した。また、ZSM-5に続く多くの新規ゼオライトが発見され、多くの分野で用いられている。ゼオライトにおける固体酸の発現機構や触媒作用に対する考え方も、新規ゼオライトの発見や新反応の登場とともに、深化してきた。最近の計算機化学の発展は、実験では直接得られない貴重な情報を提供しつつある。

ゼオライトの酸性質がAl-OH-Siといういわゆる架橋OH基によることは異論のないところである。この意味で、ゼオライトの「酸点」の発現機構はよく分かっている。しかし、触媒活性や選択性からみる酸性質の多様性は、OH基あるいは酸性プロトンの作用を理解することが、尋常ではないことを示している。

本稿では、固体酸としてのゼオライトについての想いと疑問を、順不同で「徒然なるままに」述べてみたいと思う。

## 2. 解けない疑問—高活性の理由

ゼオライトの登場当時、まず、驚かされたのは、その活性の高さである。1969年のHansfordとWardの論文によれば、FAU型のゼオライトは、*n*-ヘキサンの分解に対し、シリカ・アルミナの10<sup>5</sup>倍以上の活性を示す<sup>1)</sup>。1970年代後半に登場したZSM-5の活性はさらに高く、FAU型の10倍以上である<sup>2)</sup>。しかし、シリカ・アルミナとZSM-5との間にOH基の数に大きな差はない。FAUとZSM-5では、ZSM-5の方がOH基の数は少ない。一見構造的に同じであるOH基がみせるこの大きな差はどこからくるのか。HansfordとWardの論文をみたときの疑問は、30年以上たった今も消えていない。OH基の性質にどのような違いがあるのだろうか。

## 3. 酸の強さとは何か

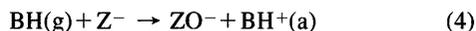
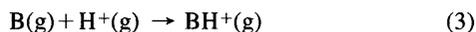
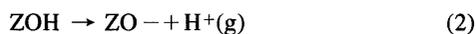
## 3.1 OH基と塩基分子との相互作用

OH基への塩基分子Bの吸着は、次式のように表すことができる。



ここで、ZOHはゼオライトのOH基、ZO<sup>-</sup>はプロトンを失ったゼオライト表面、BH<sup>+</sup>(a)は吸着状態にある塩基分子BH<sup>+</sup>を表す。

この式は下記のように分解して考えることができる。



式(2)は、OH基を解離してH<sup>+</sup>を無限遠まで遠ざける過程であり、そのエンタルピー変化は脱プロトンエネルギー (deprotonation energy) である。塩基分子の種類によらず、ゼオライト自体の構造と組成にのみ依存する。式(3)は、塩基分子Bへのプロトン付加を表す。当然のことながら、ゼオライトの性質とは無関係である。式(4)はプロトン化された塩基分子BH<sup>+</sup>の吸着を表しており、そのエネルギーは塩基分子Bとゼオライトの双方に依存する。

### 3.2 酸性質の測定法

#### (a) 赤外吸収スペクトル

OH基の伸縮振動の波数が、酸強度の尺度となるという議論は早くからなされている。OH基の伸縮振動の波数とゼオライトのSi/Al比との関係はスムーズな曲線を与える。また、最近では、<sup>1</sup>H MAS NMRのケミカルシフトとの間に直線関係が成立するとの議論もある。しかし、構造が異なるゼオライトの間では、これらの関係は必ずしも正しくない。

極めて単純なモデルを想定すれば、OH基の伸縮振動は解離のエネルギーと関係があることはうなずける。だが、例えば、式(1)に立ち返ると、両辺のうちただ一つの化学種ZOHについて議論しているにすぎない。仮にゼオライトの構造や組成がOH基の性質に反映されているとしても、塩基の吸着に伴うゼオライト側の変化が全く考慮されていない。最近の理論計算によれば、ZOHの状態とZO<sup>-</sup>の状態では、O-Al、O-Si間の距離、Al-O-Si角度が変化することが知られている<sup>3,4)</sup>。こうした構造緩和にもなるエネルギー変化がOH基の解離の容易さに対する効果は、ゼオライトの構造によって大きく変化するものと思われる。また、このことが、構造による酸性質の違いの主原因であるとも考えられる。したがって、OH基の波数やNMRのケミカルシフトは、構造の異なるゼオライト間の酸強度比較には、適していないことは明らかである。また、OH基と比較的弱い相互作用しかもたない分子 (N<sub>2</sub>, COなど) のOH基のシフトをみる方法も同様の欠点をもっているのではないと思われる。

#### (b) 理論計算による脱プロトン化エネルギー

多くの理論計算では、脱プロトン化エネルギーが酸強度の尺度として扱われている。計算の精度は、使われている計算手法、モデルによって異なるが、この値は、式(2)に相当するものであり、解離にともなう構造緩和も考慮して計算されている。この点では、計算精度の話だけを別にすれば、赤外の波数よりも原理的に優れているといえよう。計算されている脱プロトンエネルギーの値は約1200~1300 kJ mol<sup>-1</sup>である。しかし、実際の反応や吸着の活性化エネルギーはこの値よりはるかに小さく、吸着質や反応物との相互作用を抜きにしては、実際の化学過程を議論するには限界があることを示唆している。実際の反応や吸着では、脱プロトン化に関連する多くの因子の効果は、式(3)の過程によってかなり相殺されるものと考えなければならない。酸強度を脱プロトン化エネルギーで扱うことの利点は反応 (吸着) 分子の効果を考えなくてよいことであり、そのことが同時に大きな欠点ともなっている。

#### (c) 吸着熱測定と昇温脱離法

これらの方法は、式(1)全体の過程の熱変化を測定しているという点で前二者にくらべて、原理的に優れている。問題は吸着質の選択にある。吸着質Bの個性が強くと出すぎると、ゼオライト本来の特性の影響が分かりにくくなってしまふ。吸着質としては、測定の容易さからアンモニアが使われることが多い。アンモニアではNH<sub>3</sub>→NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の過程が完全に進行し、生成したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は表面酸素イオンと二つあるいは三つの水素結合をつくる<sup>5,6)</sup>。こうした点はNH<sub>3</sub>という吸着質に特異的であるといえる。また、触媒反応 (あるいは吸着) を考える時、アンモニアのような強塩基性分子の熱測定結果が、炭化水素などの弱塩基性分子との相互作用にどこまで適用できるのかといった問題がある。遷移状態 (吸着状態) で、H<sup>+</sup>の反応分子への移動がNH<sub>3</sub>の場合ほど完全には進行していない可能性が高いからである。

### 4. 原理に戻ろうーHammettの酸度関数

有機化学の研究者と固体触媒の研究者との間でまず話が通じないのが、「酸強度」の問題である。固体触媒育ちの人のなかには、酸強度とくにH<sub>0</sub>関数の概念が均一系からの借り物である点を理解していない人がいるのは残念なことである。これでは、「井

の中の蛙」である。しかも、定義を大幅に改変しているのだから、話は通じないのである。少し復習しておきたい。

ある溶液に塩基Bを加えると、塩基はBH<sup>+</sup>に変化する。このとき、Hammettの酸度関数は次式で定義される。

$$H_o = pK_a + \log \left( \frac{[B]}{[BH^+]} \right) \quad (5)$$

ここで、 $pK_a = -\log K_{BH^+}$ であり、 $K_{BH^+}$ は酸BH<sup>+</sup>の酸解離定数である。

ある溶液のH<sub>o</sub>の値は、指示薬BがBH<sup>+</sup>にかかわることによる、変色の程度により決定する。大事なことは、H<sub>o</sub>関数は「溶液がBをBH<sup>+</sup>に変える」能力をいうのである。96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のH<sub>o</sub>関数は-9.88、98% 硫酸のH<sub>o</sub>関数は-10.27である。これらの値はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>という分子の性質を表しているわけではない。あくまでも、96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>という溶液の性質なのである。

一方、固体酸の分野では、酸量と酸強度を区別して考える（のが一般的である）。ゼオライトのブレンステッド酸でいえば、酸量はOH基の（種類と）数であり、それぞれのOH基が固有の酸強度をもつと考えるのである。均一系では95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にはどうというプロトンがあり、それが100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とどちらが多いかなどという数の概念はない。話が通じなくなる所以である。

固体触媒では、式(5)を念頭におき、指示薬（吸着分子）のpK<sub>a</sub>値を基準に酸強度を定めているのがふつうである。筆者はここで、H<sub>o</sub>関数の概念を借用した先人にクレームをつけようというのではない。ただ、この考え方を借用するときには、本来の考え方を知っていなければいけないということである。また、定義から考えると、H<sub>o</sub>関数をルイス酸に対しては適用しても無意味なことも明らかだ。

実際に酸強度を指示薬法で測定するかどうかは別として、均一系酸触媒と固体酸触媒との間の概念上の最も大きい相違点は、後者では、*a priori*に酸強度と酸量を分けて考えることである。このことは、ゼオライトの酸性質を個々の「酸点」の性質に帰し、「酸点」は固定されており、互いに独立で干渉であることを意味する。多くの場合、それで問題なからう。しかし、時には、大前提を疑ってかかる必要があるのではないか。

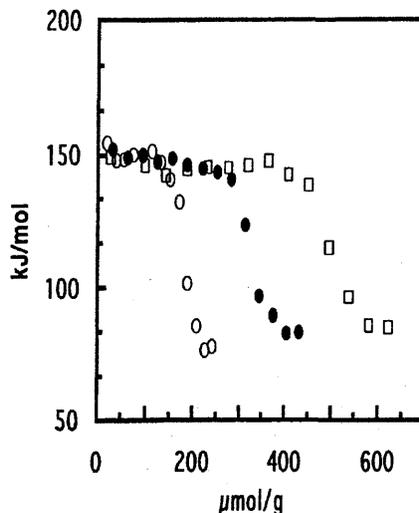


図1 3種のSi/Alの異なるH-ZSM-5に対するNH<sub>3</sub>の吸着熱<sup>7)</sup>

## 5. 酸点は独立か

### 5.1 熱測定からみる。

酸点が互いに独立である証拠の一つは、熱測定や昇温脱離で測られる吸着熱がある。図1は、Gorteらにより測定されたZSM-5へのNH<sub>3</sub>の吸着熱である<sup>7)</sup>。吸着熱の値は、アンモニアの吸着量によって変化せず、OH基の強さが均一であり、しかもNH<sub>3</sub>の吸着によって影響されないことを示している。また、吸着熱の値は、Si/Al比を変えても変わらない。ピリジンの吸着熱測定の結果も同様である。丹羽らは、モルデナイトからのNH<sub>3</sub>の脱離の活性化エネルギーE<sub>d</sub>がOH基の数([Al]-[Na])によって変化しないと結論している<sup>8)</sup>。このことも、E<sub>d</sub>の値がSi/Alによって、また、残存するNa<sup>+</sup>の量によって変わらないことを示している。

### 5.2 触媒反応からみる

酸点が均一で、その一つ一つが独立に作用するならば、触媒反応の速度は酸点の数に比例するはずである。もちろん、拡散過程が絡んでくる場合は別の話だが。

ZSM-5の*n*-ヘキサシクロッキング活性がゼオライトのAl濃度に比例するという結果が報告され、高シリカゼオライトの特徴として盛んに喧伝された。しかし、これに反する事例も数多く報告されている。顕著な例は、交換カチオンの影響である。

Hallらは、各種高シリカゼオライトによるネオペ

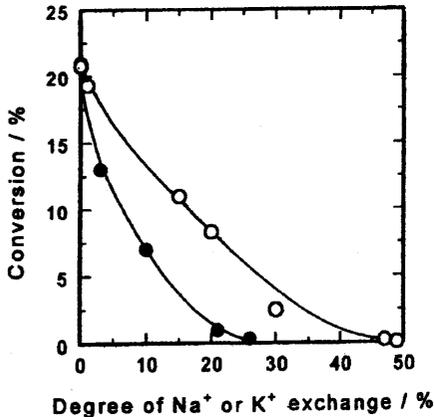


図2 H-ZSM-5の*n*-ヘキサシランクラッキング活性に及ぼすNa<sup>+</sup>量 (○) およびK<sup>+</sup>量 (●) の影響 (623 K)<sup>12)</sup>

ントンの分解活性がNH<sub>3</sub>の吸着量とともに著しく低下することを報告している<sup>9,10)</sup>。モルデナイトでは、Al量の10%量のNH<sub>3</sub>を前吸着させると完全に失活する。また、RibeiroらはZSM-20の*n*-ヘプタンクラッキング活性がNa<sup>+</sup>イオンとともに低下することを報告している<sup>11)</sup>。筆者らもZSM-5による*n*-ヘキサシランのクラッキング活性がNa<sup>+</sup>あるいはK<sup>+</sup>の量によって図2のように変化することを報告している<sup>12)</sup>。H-ZSM-5のH<sup>+</sup>のうちの25%をK<sup>+</sup>に交換しただけで活性はほぼ零となる。残っている75%のH<sup>+</sup>は全く活性を示さないことになる。各プロトンが独立ならば、75%の活性は残っていなければならないのである。実はこの現象は、ここに挙げた例以外にも古くから知られており、FCC触媒や異性化触媒からはNa<sup>+</sup>イオンを徹底的に除去するのが通例である<sup>13)</sup>。たった1%程度のNa<sup>+</sup>イオンを抜かなくても、99%の活性があれば十分ではないか、というふうにはいえないのである。

先に述べたように、吸着熱等の値はNa<sup>+</sup>に関係していないように見える。動的現象である触媒活性と静的現象である塩基の吸着のどこに差があるのだろうか。未解決の問題である。

## 6. 同形置換

熱測定の結果と理論計算、触媒反応の結果が乖離している例は他にもある。図3にみるように、Fe, Gaを同形置換したZSM-5のNH<sub>3</sub>の吸着熱は通常のAlを含むZSM-5と大差がない<sup>14)</sup>。ピリジンの吸着熱

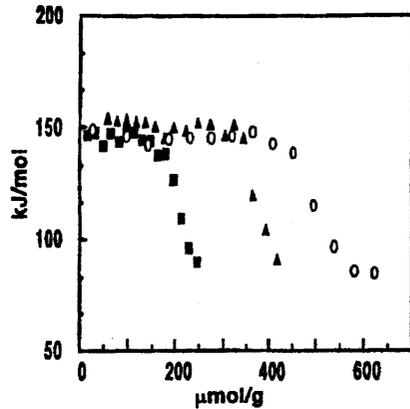


図3 Al, Ga, Feで同形置換したMFI型ゼオライトへのNH<sub>3</sub>の吸着熱<sup>14)</sup>: H-[Fe]-ZSM-5(■), H-[Ga]-ZSM-5(▲), H-ZSM-5(○)

の結果も同様である<sup>14)</sup>。丹羽のグループによる、NH<sub>3</sub>の昇温脱離による脱離の活性化エネルギーは、[Ga]-ZSM-5と[Al]-ZSM-5の間に差がなく、[Fe]-ZSM-5はむしろ[Al]-ZSM-5よりも高い値を与える<sup>15,16)</sup>。しかし、理論計算<sup>17,18)</sup>や触媒反応<sup>14)</sup>の結果はそうはなっていない。[Fe]-ZSM-5の活性は[Al]-ZSM-5に比較して極めて低いのが通例観測されているところであり、反応の選択性にも両者の間には大きな違いがある<sup>14,19)</sup>。

OH基の伸縮振動の波数にも大きな違いがある<sup>20)</sup>。アンモニアやピリジンの吸着、脱離の熱測定は、なぜか、同形置換の効果を感知していないようなのである。

## 7. プロトンは動くのか(その1)

ゼオライト中の金属カチオンがイオン交換されることは周知の事実である。このことは、イオンが動きやすいことを意味している。実際、水を吸着したゼオライト中のNa<sup>+</sup>イオンを<sup>23</sup>Na NMRで観測すると、水溶液中のように鋭いピークを与える。Cu<sup>2+</sup>のESRも同様である。これらのイオンの動きは脱水すると止まってしまう。OH基のプロトンも同様と考えてよいであろう。水和反応や脱水反応のように、反応中に水が存在する時、H<sup>+</sup>は「酸点」に固定されているのだろうか。いいかえると、「H<sup>+</sup>の活量」を決めているのは「酸点」だけであろうか、それとも、ゼオライト細孔中の水溶液という反応場の問題とし

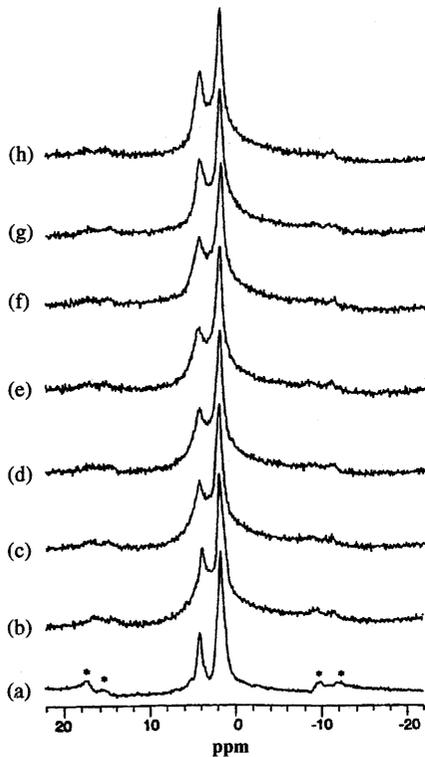


図4 H-ZSM-5の $^1\text{H}$  MAS NMRの温度変化<sup>26)</sup>。(a) 298 K, (b) 333 K, (c) 353 K, (d) 373 K, (e) 393 K, (f) 423 K, (g) 453 K, (h) 473 K

て捉えるべきなのだろうか。吸着している物質が水でなくても同様なことは起こるかもしれない。

反応速度が $\text{H}^+$ の数に比例しない例は、イオン交換樹脂の反応で知られている<sup>21-23)</sup>。すなわち、イオン交換樹脂によるアルコールの脱水反応などでは、反応速度はスルホ基濃度の4~6次の依存性を示す。ごく一部の $\text{H}^+$ を $\text{Na}^+$ などで置換すると、活性は著しく減少する。この現象もゼオライトの場合とよく似ているではないか。

## 8. プロトンは動くのか (その2)

Y型ゼオライトのOH基の伸縮振動の強度が高温になるほど、弱くなることはよく知られていた<sup>24)</sup>。最近、堂免らのグループもモルデナイトやZSM-5で同様の現象が起こることを確認している<sup>25)</sup>。強度の現象はOH基の解離によるとして、強度の温度依存性からZSM-5の場合、OH基の解離エネルギー $24 \text{ kJ mol}^{-1}$ と評価している<sup>25)</sup>。それにしても、 $\text{H}^+$ は

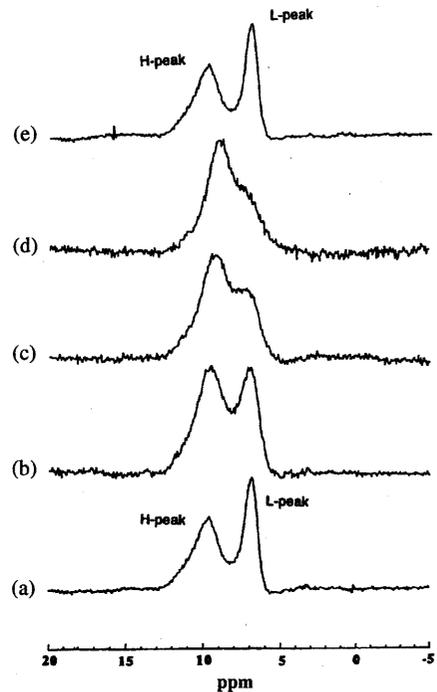


図5 部分還元された $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の $^1\text{H}$  MAS NMRの温度変化<sup>27)</sup>。(a) 298 K, (b) 333 K, (c) 353 K (d) 373 K, (e) 373 Kで測定後298 Kで再測定

どこにいったのか?

ZSM-5やモルデナイトのOH基のプロトンを $^1\text{H}$  MAS NMRの測定温度を上げていくと、その線幅はいったん広がってふたたび狭くなる<sup>26)</sup> (図4)。この現象は、プロトンが酸素イオン上をホッピングしていることを示している。この活性化エネルギーは $17 \sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この値は、多くの触媒反応の活性化エネルギーにくらべて、大きなものではないことは注目しておく必要がある。一方、測定温度範囲では $\text{SiOH}$ や $\text{B-OH-Si}$ などのプロトンは線幅の変化は観測されない。

ゼオライトではないが、プロトンが表面を移動すると考えられる例が他にもある。ヘテロポリ酸の銀塩 ( $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) の $\text{Ag}^+$ を水素で一部還元すると、室温では、 $6.4 \text{ ppm}$ と $9.3 \text{ ppm}$ に2種類のプロトンが $^1\text{H}$  MAS NMRで観測される。測定温度をあげていくと、二つのピークは広がりながら、接近していく (図5)<sup>27)</sup>。この事実は、2種類のプロトン間に交換が起こっていることを示している。線幅の変化は $6.3 \text{ ppm}$ の方が大きく、このプロトンが移動するこ

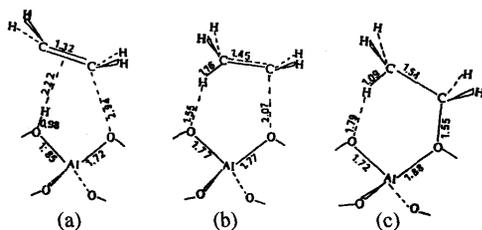


図6 ゼオライトとエチレンの相互作用<sup>29)</sup>

とにより、交換が起こるものと推定される。また、このプロトンは気相水素の圧により、可逆的にその量が変化する。気相水素とも交換が起こっていることを示している。また、このプロトンは、9.3 ppm に比べて、高い触媒活性を示す。

もちろん、NMR 時間のスケールでのプロトンの移動が反応に直接結びつくかどうかはまた別の話ではある。

### 9. カルベニウムイオンの構造

炭化水素の反応の中間体は、多くの場合、カルベニウムイオンとされている。しかし、反応の選択性がゼオライトの種類によることはよくあることである。例えば、1-ブテンの反応で2-ブテンだけが得られる場合と2-ブテンの他にイソブテンが得られる場合とがある。1-ブテンにH<sup>+</sup>が付加して生成するカルボカチオンの性質が触媒の性質を反映していることを示している。Kazansky はエチレンの吸着状態を計算している<sup>28,29)</sup>。図6(a), (b), (c)は、それぞれ、表面OH基とエチレン分子との $\pi$ -複合体、吸着の遷移状態および最も安定な状態である表面エトキシ基である。図7には三つの状態間のエネルギーダイアグラムをあわせて示した。(a)の状態では、エチレン分子の形状にあまり大きな変化はない。しかし、ゼオライト側には変化があり、Al-O結合が短くなる。吸着熱は28.8 kJ mol<sup>-1</sup>である。最も安定なのはエトキシ基であり、吸着熱は45.8 kJ mol<sup>-1</sup>である。この状態でのエチル基の電荷は+0.384 eであり、安定形はイオン結合的ではなく、共有結合的であることを示している。(b)の状態はエトキシ基生成の遷移状態と考えられる。この状態は原系よりも64.4 kJ mol<sup>-1</sup>エネルギーの高い状態にある。エチル基はほぼ完成しているが、C原子、H原子を通じて表面の二つのOイオンと直接相互作用をもっている。電荷は0.56

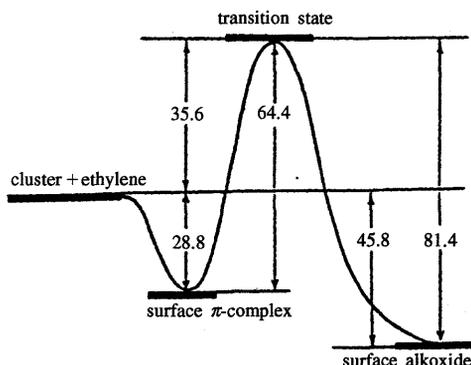


図7 ゼオライトのエチレンの相互作用にもなるエネルギー変化<sup>29)</sup>

eである。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>として脱離するには627 kJ mol<sup>-1</sup>のエネルギーを要するので、フリーなエチルカチオンが生成することはない。このことは、フリーなカルベニウムイオンが実際に生成することはない、(b)の状態反応が反応の遷移状態であることを示唆している。ただし、この状態は均一系のカルベニウムイオンのもつ性格をある程度保持していることも事実である。同時に、ゼオライト骨格の二つの酸素イオンと強い相互作用をもっており、その反応性がゼオライトの構造や組成の影響を強く受けることを示している。

アルカンのクラッキングの中間体であるカルボニウムイオンについても、カルベニウムイオンと同様に、表面酸素イオンとの相互作用が大きいことが示唆されている。カルベニウムイオンやカルボニウムイオンのエネルギー状態は反応を考える上で重要であるが、OH基の性質と中間体(遷移状態)イオンの安定性を直接結びつける試みは未だなされていないように思われる。

### 10. おわりに

固体酸とその強度に関する「よしなしごと」を脈絡もなく綴ってきた。何をもって、固体酸の強度と考えるのか。厳密には、定義が違うのである。アンモニアの吸着熱と脱プロトン化エネルギーとでは、見ているものが違う。方法によって、細かい序列が変わってくるのは当然である。大事なことは、一つの方法で決定した序列が正しいとして、他の方法での結果を切って捨てないことである。なぜ、結果が

違っているのかについて、謙虚に考えてみるこそ、将来の更なる発展をもたらすことになる。触媒化学の立場からいえば、酸強度の結果は正しいが、反応の実験結果がおかしい（もちろん、そういう場合もある）というふうな突き放した議論は全く不毛である。二つの結果が乖離してくる理由を理論的にもじっくりと吟味してみる必要がある。固体酸では、「酸点の数と酸強度」が絶対であるという「信仰」を捨ててみることも必要かもしれない。理論計算や吸着熱測定では、考慮（測定）されていなかった重要な因子がまだあるはずである。これまでに提唱されてきた各種の反応場の効果、静電場効果<sup>30)</sup>、Field gradient<sup>31)</sup>、Surface curvature<sup>32)</sup>、親・疎水性などのなかに難問を解く鍵があるのかもしれない。共存する吸着分子が中間体の生成を促進したり、反応速度を増大させることも知られている<sup>33,34)</sup>。

とくに、官能基を有する化合物の反応のように、強い酸点や塩基点を要しない反応では、酸強度、塩基強度以外の「反応場」の効果が主役となっていることが多いものと考えられる。多くの反応がNa-Y上で進行する。こうした反応をあえて、酸点の数や酸強度で理解しようとするのは、本来無理なことなのであろう。

## 文 献

- 1) R. C. Hansford and J. W. Ward, *J. Catal.*, **13**, 316 (1969).
- 2) I. Wang, T.-J. Chen, and T.-C. Tsai, *J. Catal.*, **60**, 140 (1979).
- 3) J. O'Malley and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3005 (1988).
- 4) G. J. Kramer, N. P. Farragher, H. van Beest, and R. A. van Santen, *Phys. Rev.*, **B43**, 5068 (1995).
- 5) E. H. Teunissen, A. P. J. Jansen, and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1873 (1995).
- 6) A. Kyrlidis, S. J. Cook, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, and D. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1505 (1995).
- 7) D. J. Parrillo, C. Lee, and R. J. Gorte, *Appl. Catal.*, **A110**, 67 (1994).
- 8) M. Niwa and N. Katada, *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 215 (1997).
- 9) W. K. Hall, J. Engelhardt, and G. A. Still, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1253 (1989).
- 10) E. A. Lombardo, E. A. Still, and W. K. Hall, *J. Catal.*, **119**, 426 (1989).
- 11) F. R. Ribeiro, F. Avarez, F. Henriques, F. Lomos, and J. M. Ribeiro, *J. Mol. Catal.*, **30**, 288 (1973).
- 12) T. Baba, Y. Inoue, and Y. Ono, *J. Catal.*, **159**, 230 (1996).
- 13) H. W. Kouwenhoven and Bas de Kroes, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 497 (1991).
- 14) D. J. Parrillo, C. Lee, R. J. Gorte, D. White, and W. E. Farneth, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8745 (1995).
- 15) T. Miyamoto, N. Katada, J.-H. Kim, and M. Niwa, *J. Phys. Chem.*, **B102**, 6738 (1998).
- 16) N. Katada, T. Miyamoto, H. A. Begum, N. Naito, M. Niwa, A. Matsumoto, and K. Tatsumi, *J. Phys. Chem.*, **B104**, 5511 (2000).
- 17) P. J. O'Malley and J. Dwyer, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 97 (1988).
- 18) M. S. Stave and J. B. Nicholas, *J. Phys. Chem.*, **99**, 15046 (1995).
- 19) T. Inui, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1441 (1997).
- 20) C. T. Chu and C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569 (1985).
- 21) B. C. Gates, J. S. Wisnoukas, and H. W. Heath Jr., *J. Catal.*, **24**, 320 (1972).
- 22) R. W. Wesley and B. C. Gates, *J. Catal.*, **34**, 288 (1974).
- 23) T. Uematsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 3329 (1972).
- 24) J. W. Ward, *J. Catal.*, **9**, 396 (1998).
- 25) B. Lee, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, and K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2149 (1998).
- 26) T. Baba, N. Komatsu, Y. Ono, and H. Sugisawa, *J. Phys. Chem.*, **102**, 804 (1998).
- 27) T. Baba and Y. Ono, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9064 (1996).
- 28) V. B. Kazansky, *Catal. Lett.*, **8**, 317 (1991).
- 29) V. B. Kazansky, *NATO ASI Ser.*, **C444**, 335 (1993).
- 30) J. A. Rabo, C. L. Angell, and V. Schomaker, *Proc. Intern. Congr. Catal. 2<sup>nd</sup>, Paris*, 2055 (1960).
- 31) C. Miradatos and D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **114**, 121 (1988).
- 32) E. G. Derouane, J.-M. Andre, and A. A. Lucas, *J. Catal.*, **110**, 58 (1988).
- 33) K. Hatada, Y. Takeyama, and Y. Ono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 448 (1978).
- 34) J. W. Haw, T. Xu, J. B. Nicholas, and P. W. Goguen, *Nature*, **389**, 832 (1997).

## Zeolites as Solid Acid

Yoshio Ono

National Institution for Academic Degrees

Zeolites are utilized as catalysts for many industrially important reactions. In most cases, the origin of the catalytic functions is determined by the acidic properties of zeolites. Therefore, a tremendous number of works has been done to elucidate the factors determining the acidic properties of zeolites. Here, the author tried to critically review the state of the art of the several topics of the acidic properties of zeolites. The subjects includes (a) strength of the zeolitic acid, (b) mobility of protons, (c) characteristics of solid acids in comparison with acids in liquid phase (d) properties of carbenium ions on zeolite surface.

Keywords: solid acid, deprotonation energy, acid strength, acidity function, carbenium ion