

## 《 解 説 》

## アンモニアの昇温脱離を利用するゼオライトの酸性質測定

片田直伸<sup>\*,\*\*</sup>, 丹羽 幹<sup>\*</sup>

\* 鳥取大学工学部物質工学科,

<sup>\*\*</sup> 独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (さきがけ)

ゼオライトなど固体酸の酸量・酸強度・酸強度分布を測定するためのアンモニア昇温脱離 (TPD) 法の実験および解析法について, 特に, 従来の手法の問題点, これを克服するための手法について詳しく解説する。従来の実験法ではアンモニアを固体に吸着させ, その後の昇温による脱離を観察していたが, 水素結合種などの不要な吸着種が含まれていた。アンモニア吸着後に水蒸気処理を行うと不要な吸着種は除去され, 真の酸性質を測定できる。脱離過程は平衡に支配されており, 再吸着の影響で脱離温度は酸強度を直接に表さないが, 導出した解析理論によってアンモニア吸着熱 (酸強度の尺度) を計算できる。

## 1. 緒言

ゼオライトの触媒としての用途の大部分は, 酸触媒プロセスにおける固体酸触媒としてである。例えば, 超安定化Y (ultra stable Y, USY) ゼオライトを使用した石油のクラッキング (分解) プロセスは, あらゆる工業の中で最も大規模なプロセスの一つであろう。さらに, 環境負荷の低減のために均一系酸触媒プロセスを酸型ゼオライトを触媒とする不均一系プロセスに転換することも盛んに行われており, このような分野では酸性質の正確な測定が, 触媒の設計や探索のために欠かせない。

溶液の酸性質を測定するためには, ハメット指示薬法が使われる。ところが固体酸に対して, 特にマイクロ細孔性のゼオライトに対しては, 溶媒や指示薬分子の拡散が遅いためこの方法が使えない (あるいは, 信用されていない)。そこで, 小さな塩基分子の気相からの吸着脱離を観測することが望ましい。小さくて単純な塩基性の気体分子として, アンモニアは極めて優秀なプローブと言える。そこで, アンモニアの吸着熱測定や昇温脱離 (temperature-programmed desorption, TPD)<sup>1-4)</sup>が使われ, 特に

アンモニア TPD は迅速簡便な固体酸性質測定法として広く用いられている。

アンモニア TPD では, 固体酸を試料セルに詰め, 適当な前処理の後でアンモニアを吸着させ, 試料床を昇温することで脱離するアンモニアを検出し, 解析する。本稿では標準的な実験と解析, またいくつかの問題について解説する。

## 2. 装置と実験法

図1は筆者らが用いている装置の模式図で, 石英ガラス製セル内に試料を詰め, さまざまな処理を行えるようになっている。このセルの形式は Amenomiya らによって考案され<sup>5)</sup>, キャリアガスが外側で暖められてから試料床を通過するので試料床温度の均一性が高く, また温度は最も内側の熱電対で正確にモニタできる。試料が粉末状で, 試料セル直径が細すぎる場合にはキャリアガスに圧損が生じるのでベースラインが変動したり, 正しい解析ができない。逆に試料セルが太すぎると電気炉による温度制御が難しくなる。試料量が少なければこのような問題は生じないが, 多くの酸型ゼオライトの酸量は  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  程度かそれ以下であり, 検出精度を考慮すると  $0.1 \text{ g}$  くらいの試料を測定できるようにしたい。これらの問題をクリアし, 試料床内の圧力と温度をほぼ均一にできる装置が必要である。筆者らは内径  $10 \text{ mm}$  の試料セルを用い, 標準的な試料量を

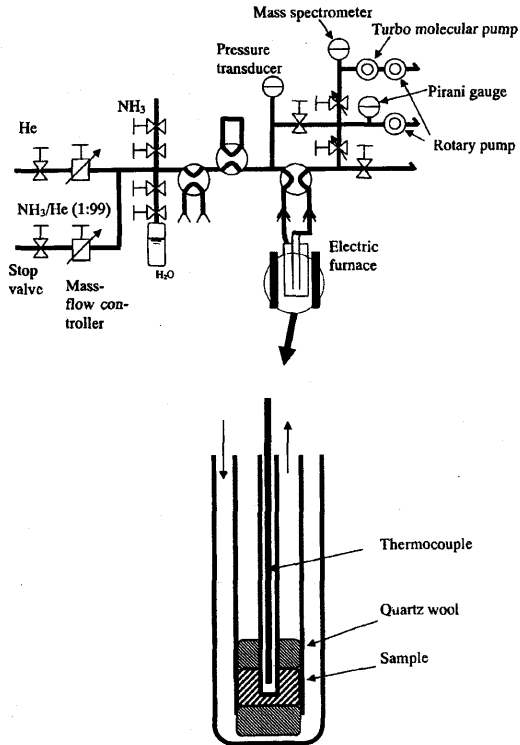


図1 アンモニアTPD装置の一例

0.1 gとしている。電気炉は温度分布の均一なものを選び、測定の際と同じようにキャリアガスを流した条件で、一定温度に保ったり  $10 \text{ K min}^{-1}$  で昇温する過程で試料床内の温度分布が  $\pm 2 \text{ K}$  以内となることを確かめ、使っている。

ゼオライトを酸触媒として使用する際には、吸着水を除去するために前処理を行う。そこで回転ポンプを使って同じような条件（例えば  $773 \text{ K}$ 、1時間）で排気し、使用条件での酸性質を測定するのが普通である。

標準的な測定では、このような前処理の後に、 $373 \text{ K}$  で  $100 \text{ Torr}$  ( $13.3 \text{ kPa}$ ) のアンモニアをセル内に導入し、30分間接触させることによって吸着させ、その後キャリアガス（ヘリウムが適している）を  $0.041 \text{ mmol s}^{-1}$  ( $298 \text{ K}$ 、 $1 \text{ atm}$  の体積に換算すると  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) の流速で流通させつつ、出口を回転ポンプで排気し、試料セルとポンプの間のニードルバルブによって系内を  $10 \sim 100 \text{ Torr}$  ( $1.33 \sim 13.3 \text{ kPa}$ ) 程度の減圧に保つ。気相アンモニアを除去するために30分キャリアガスを流通させ、その後試料

床を  $10 \text{ K min}^{-1}$  で昇温させ、脱離アンモニアを検出する。排気されたガスの一部はリークバルブを通じて質量分析計に導入される。

質量スペクトルにおけるアンモニアの親ピーク ( $m/e = 17$ ) は水の影響を強く受けるので  $m/e = 16$  のフラグメントでアンモニアを定量する。しかし  $m/e = 16$  は含酸素化合物（例えば  $\text{CO}_2$ ）や油脂の影響も受けるので、脱離物を同定しておく必要がある。

測定終了後に、総流量を一定に保ったまま既知濃度のアンモニア-ヘリウム混合ガスを流通させるか、既知量のアンモニアを注入し、検出器の強度の補正を行う。このとき、キャリアガスに対して充分小さい分圧でアンモニアを供給しないと良好な定量性が得られない。質量分析計の定量精度が低いと言われることがしばしばあるが、測定時のアンモニア分圧は十分に低いので精度は高く、検量に問題があることが多い。このために、既知量のアンモニアをパルスとして導入する場合には、真空系内に導入したアンモニアをいったん液体窒素でトラップし、徐々に暖めて解放する。既知濃度のアンモニア-ヘリウム混合ガスを流す方法では、筆者らは  $1 \text{ mol} \%$  のアンモニア-ヘリウム混合ガスのボンベを購入し、マスフローコントローラを利用してこれをさらに  $10 \sim 40 \%$  にヘリウムで希釈して流通させ、常に良好な検量線を得ている。

### 3. 不要な吸着種の除去

前項の実験によって得られたスペクトルの一例を図2(a)に示す。縦軸は気相アンモニア濃度で表されている。ピークの面積がアンモニアの量すなわち酸量を、ピークの位置が酸強度を、ピークの形が酸強度分布を示すと考えるのが自然だが、そんなに単純ではない。

図2(a)はゼオライトの一種である酸型モルデナイトのスペクトルで、酸型ゼオライトの多くがこのように低温 ( $l$ ) と高温 ( $h$ ) に二つの脱離ピークを示す<sup>6)</sup>。多くの場合、 $l$ -ピークは酸点上の  $\text{NH}_4^+$  カチオンにさらに水素結合したアンモニアである。 $l$ -ピークはNa型ゼオライトにも見られ、 $\text{NH}_4^+$  上と同じ原理で  $\text{Na}^+$  上にも吸着するのであろう。 $\text{Na}^+$  は酸点ではなく、また  $\text{NH}_4^+$  上のアンモニアはほとんど固体の性質を示さないと考えられる。したがって、 $l$ -

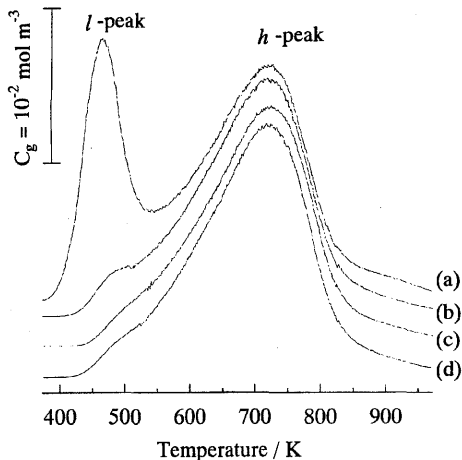


図2 Hモルデナイト ( $\text{Si}/\text{Al}_2 = 15.0$ ,  $\text{Na}/\text{Al} = 0.04$ , JRC-Z-M15 からイオン交換によって調製) のアンモニア TPD スペクトル。(a)は水蒸気処理なし, (b), (c), (d) はそれぞれ水蒸気処理1, 2, 4回。

ピークは固体の酸性質を調べるためには不要である。

アンモニア導入後に20 Torr程度 (3 kPa, 室温の飽和水蒸気圧) の水蒸気を373 Kで30分接触させることを2回繰り返すと、水素結合したアンモニアは選択的に除去される。図2の(b)~(d)は、水蒸気処理の繰り返しによって*l*-ピークだけがなくなる様子を示している。一方、*h*-ピークは水蒸気の影響を受けない。アンモニアより弱い塩基性を持つ水によって置き換わらないアンモニアが、酸塩基相互作用によって化学吸着したアンモニアであり、真の酸性質を示すと言える<sup>7,8)</sup>。

図2のようなスペクトルでは、*l*-ピークと*h*-ピークは分離しているので、水蒸気処理を使わなくても、*l*-ピークを無視すれば良いように思える。あるいは、*l*-ピークが500 Kまでで脱離し終えることから、この程度のやや高い温度でアンモニアを吸着させたり、この温度より高温部の脱離だけを解析すれば良いという考え方もある。しかし、図2のようによく分離しているのは酸強度の強いゼオライトの場合だけで、図3に示すY型ゼオライトなど、酸強度が弱い場合には*l*-ピークと*h*-ピークが重なっており、水蒸気処理によって隠れていた真の酸性質が現れる。モルデナイトであっても骨格外Al種が多い場合には水蒸気処理後に450 K付近に弱い酸点のピークが現れてくる。*l*-ピークと*h*-ピークは単に吸着の強さが異なる

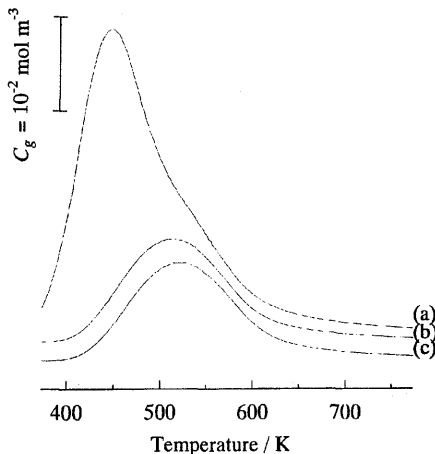


図3 HNaYゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al}_2 = 5.2$ ,  $\text{Na}/\text{Al} = 0.54$ ) のアンモニア TPD スペクトル。(a)は水蒸気処理なし, (b), (c)はそれぞれ水蒸気処理2, 4回。

のではなく、吸着の様式が異なるのであって、水蒸気処理はこれを識別するために有用な手法である。

分光法によって吸着種の違いを見分けるのは容易ではないが、 $^{15}\text{N}$  NMR (核磁気共鳴) を用いた研究例がある<sup>9)</sup>。後述のIR (赤外) - TPD法によって脱離挙動と吸着種の識別を同時に行うと吸着種が明確になると思われるので、筆者らは現在検討している<sup>10)</sup>。

#### 4. 酸強度の解析

このようにして不要なピークが取り除かれた後のスペクトルは固体の酸性質を示す。まず、全酸量がピークの面積から得られる。一方、酸強度はピーク温度に反映されてはいるが、単純に対応しているわけではない。

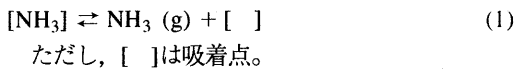
アンモニアに限らず、TPDにおける見かけの脱離速度は

- ① 反応速度論に支配される場合
- ② 平衡に支配される場合
- ③ 拡散に支配される場合

の三つに分類される<sup>5)</sup>。①と③では脱離温度を決めるのは活性化エネルギーなので、脱離温度は固体の性質と昇温速度のみに依存し、吸着物の量やキャリアガスの流速には依存しない。②では脱離温度を決めるのは平衡定数と吸着物・キャリアガスの量的な関係の両方である。脱離温度は固体の性質と昇温速度にも依存するが、 $A_0W/F$ にも依存する ( $A_0$ は吸

着量,  $W$  は試料量,  $F$  はキャリアガス流速)。

筆者らが測定した限りにおいて, さまざまなゼオライト上で, 前項に示したような条件でのアンモニアTPDは②に該当する。つまり, 試料セル内では, 気相アンモニアと吸着したアンモニアの間に平衡が成立している(1式)。吸着種の脱離と気相アンモニアの再吸着が十分に速く進み, その温度における平衡定数に従う平衡組成を保っている。一方で, 気相アンモニアはキャリアガスの移動に伴って一定の速度で取り除かれる。次の瞬間には温度が上がるので平衡定数が変化し, 新しい平衡が達成される。



まず, 平衡支配であることの根拠を示す。(1)式の平衡定数 $K$ を両辺の化学種の活量を用いて表現すると,

$$K = \frac{1-\theta}{\theta} \frac{P_g}{P^\circ} = \frac{1-\theta}{\theta} \frac{RT}{P^\circ} C_g \quad (2)$$

ただし,  $\theta$  は被覆率,  $P_g$  は気相アンモニア分圧 (Pa),  $P^\circ$  は標準状態の圧力 ( $10^5$  Pa),  $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  は温度 (K),  $C_g$  は気相アンモニアの体積当たりの濃度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )。さらに, 平衡定数は脱離のエンタルピー ( $\Delta H$ ) とエントロピー ( $\Delta S$ ) で表現できるので,

$$\frac{1-\theta}{\theta} \frac{P_g}{P^\circ} = \frac{1-\theta}{\theta} \frac{RT}{P^\circ} C_g = e^{\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (3)$$

一方, 微小時間  $dt$  (s) の間に脱離によって被覆率が  $-d\theta$  だけ減少すると, 試料量を  $W$  (kg), 酸量を  $A_0$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) とし,  $-A_0 W d\theta$  (mol) のアンモニアが固体から気相に移動し, キャリアガス流速が  $F$  ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ : 気体の移動速度なので, 測定圧力における体積で表した流速を用いる) とすると  $FC_g dt$  (mol) のアンモニアが気相から排気される。ゆえに

$$FC_g = -A_0 W \frac{d\theta}{dt} \quad (4)$$

昇温速度を  $\beta$  ( $\text{K s}^{-1}$ ) とすると,

$$dT = \beta dt \quad (5)$$

だから

$$FC_g = -\beta A_0 W \frac{d\theta}{dT} \quad (6)$$

(3), (6)から,

$$C_g = -\frac{\beta A_0 W}{F} \frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{P^\circ}{RT} e^{\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (7)$$

つぎに, これを基にピーク頂点におけるこれらの変数の関係式を導く。(7)式を時間で微分し, ピーク頂点(変曲点)の条件である  $dC_g/dt = 0$  を代入すると,

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\Delta H}{RT_m} + \ln \frac{\beta (1-\theta_m)^2 (\Delta H - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S}{R}}} \quad (8)$$

ただし,  $T_m$ ,  $\theta_m$  はそれぞれピーク頂点における温度と被覆率である。

現実的な値を仮定すると, 右辺第2項はほぼ定数である。したがって, この式が成立するなら, 一つの試料について  $W/F$  を変えて測定した数回の実験において,

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} \quad \text{と} \quad \frac{1}{T_m}$$

の間に直線関係が成り立つはずである。

そこでさまざまな組成・構造を持つゼオライトについて, 複数回の実験によって

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0 W}{F} \quad \text{と} \quad \frac{1}{T_m}$$

の関係調べた。図4に示すように全ての試料で直線関係が得られ, (1)式の平衡が成立していることが見出された<sup>11,12)</sup>。同様の直線関係は  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ <sup>8)</sup>,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ <sup>13)</sup>でも確かめられたことから, よほど特殊な場合を除いて広く固体表面に適用できる一般則と考えられる。

つぎに, 図4のプロットの傾きと切片から脱離のエントロピーを求めたところ, これらゼオライト・非ゼオライトの全ての試料上でおよそ  $150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で一定であった。脱離のエントロピーは脱離の素過程と気体の混合過程の二つから構成されると考えられ, これらの実験における混合による項を気体分圧の実測値から計算すると  $45 \sim 65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

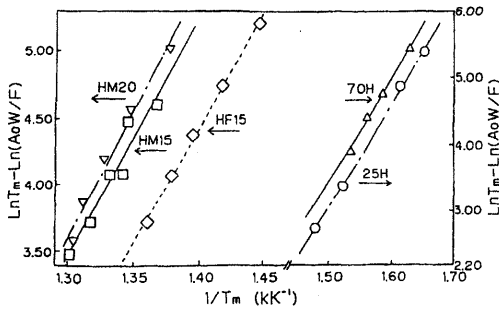


図4 H モルデナイト(▽:  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 20$ , JRC-Z-HM20, □:  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 15$ , JRC-Z-HM15), H フェリエライト(◇:  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 15$ ), HZSM-5 (△:  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 70$ , JRC-Z5-70H, ○:  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 25$ , JRC-Z5-25H)での  $\ln T_m - \ln(A_0W/F)$  と  $1/T_m$  の関係。

の範囲内であった。これらのことから、脱離の素過程におけるエントロピー変化はどのゼオライトでも(さらには他の固体酸でも)約  $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で一定と考えられる<sup>12,13)</sup>。したがって、一般に固体上で脱離素過程のエントロピーが一定と仮定すると、残る未知のパラメータは脱離のエンタルピーすなわち吸着熱であり、これが固体の種類によって異なっており、酸強度を示す尺度と考えられる。

Troutonの法則によれば多くの液体の蒸発エントロピーは  $88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  前後<sup>14)</sup>、アンモニアの蒸発エントロピーも  $98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で、前述の測定値  $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  に近い。これらのことは吸着種の運動の自由度が液体中の分子に似ており、さまざまな固体上で共通であることを示唆しており、また測定信頼性を支持している。

さて、(7)式は気相アンモニア濃度 ( $C_g$ ) の温度依存性を示している。すなわち TPD 曲線の理論式である。(7)式の教えるところは、脱離温度には酸強度(吸着熱)だけではなく酸量・昇温速度・キャリアガス流量・測定圧力・試料量が影響することである。仮に条件(昇温速度・キャリアガス流量・測定圧力・試料量)を揃えて実験を行っても、酸量が脱離温度に影響する。酸強度が一定で異なる酸量を持つ試料を、実験条件を揃えて測定した場合に得られる脱離曲線を(7)式に基いて計算してみると(図5)、酸量が  $0.02$  から  $0.6 \text{ mol kg}^{-1}$  まで増加するとピーク温度が  $100 \text{ K}$  以上上昇することがわかる。図5はもう一つの重要な事実を示している。この図ではどの

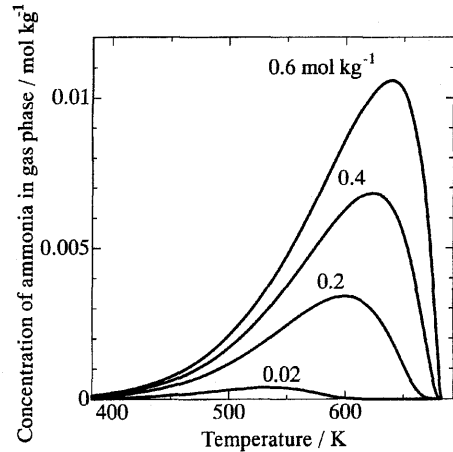


図5 (7)式に  $W = 10^{-4} \text{ kg}$ ,  $\beta = 0.167 \text{ K s}^{-1}$ ,  $F = 1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta H = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 脱離素過程のエントロピー  $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $A_0$  として図中の値を代入して算出された脱離曲線。

曲線も単一の酸強度(吸着熱)を仮定して計算されているが、ピークの幅はどれもおよそ  $300 \text{ K}$  に及ぶ。これは再吸着の影響である。つまり、TPD スペクトルが幅広いからと言って、直ちに酸強度に分布があるわけではない。まとめると、脱離温度は単純には酸強度を示さず、ピークの形は直接には酸強度分布を示さない。それゆえアンモニア TPD によって酸性質を求めるのは間違っていると主張さえある<sup>15)</sup>。しかしこれらの性質を利用すれば、TPD 曲線からアンモニア吸着熱を酸強度の尺度として決定することが可能である。そればかりか、定義の明確な吸着熱を算出できるので、アンモニアの脱離過程が平衡に支配されていることはむしろ利点である。(8)式に基いて図4のようなプロットを行えば、アンモニア吸着熱とエントロピーを求めることができる。また脱離素過程のエントロピーを  $95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で一定と仮定すれば、1回の実験から吸着熱を求めることが可能である。

実際の計算手順を詳しく説明する。図2(c)の TPD スペクトルは、 $W = 10^{-4} \text{ kg}$ ,  $\beta = 0.167 \text{ K s}^{-1}$ ,  $F = 1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  の条件で測定され、 $A_0 = 1.58 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $T_m = 737 \text{ K}$  であった。 $\theta_m$  は(ピーク頂点より右側のピーク面積/全面積)で、この場合は  $0.392$  だった。また、ピーク頂点における  $C_g = 1.55 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$  からアンモニアの気相でのモ

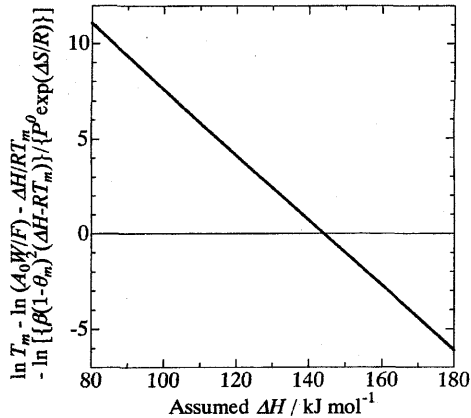


図6 図2(c)の実測値を基に、 $\Delta H$ を80~180 kJ mol<sup>-1</sup>に仮定して算出した $\ln T_m - \ln(A_0W/F) - (\Delta H/RT_m) - \ln[\{\beta(1-\theta_m)^2(\Delta H - RT_m)\}/\{P^\circ e^{(\Delta S/R)}\}]$ 。

ル分率 $x_{\text{NH}_3} = 2.69 \times 10^{-3}$ を算出し、

$$-R \left\{ \ln x_{\text{NH}_3} + \frac{(1-x_{\text{NH}_3})}{x_{\text{NH}_3}} \ln(1-x_{\text{NH}_3}) \right\}$$

によって混合のエントロピーを求めると57 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>となるので、脱離素過程の95 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>を加えてピーク頂点における $\Delta S$ は152 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>である。これらの値を代入し、適当な $\Delta H$ を仮定して

$$\ln T_m - \ln \frac{A_0W}{F} - \frac{\Delta H}{RT_m} - \ln \frac{\beta(1-\theta_m)^2(\Delta H - RT_m)}{P^\circ e^{\frac{\Delta S}{R}}}$$

を計算し、 $\Delta H$ に対してプロットしたとき(図6)得られた直線のX切片が(この場合144 kJ mol<sup>-1</sup>)この試料のアンモニア吸着熱である<sup>12)</sup>。この計算法では、ピーク頂点の情報から平均的な酸強度を得ることになる。

一方、図5を眺めると、(7)式によって算出された曲線が結晶性の高い酸型ゼオライトでよく観察される形状[例えば図2の(c),(d)]に近いことに気づく。前述のように図5は単一のエンタルピーを仮定して算出されており、これと形状が似ていると言うことは、一つのゼオライト試料上の全ての酸点の強度(アンモニア吸着熱)がほぼ等しいことを指摘している。

このことを利用して、ピークの形から酸強度分布を求めることもでき、この手法をカーブフィッティング法と呼んでいる<sup>16)</sup>。アンモニア吸着熱がやや幅

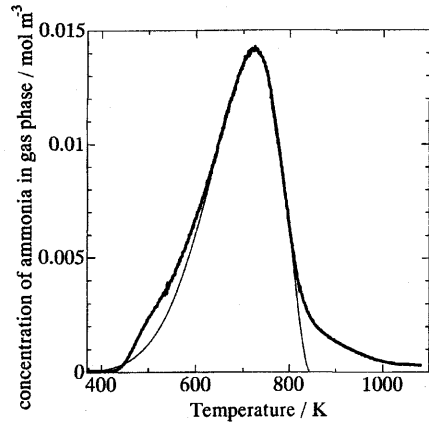


図7 図2(c)の実測値(太線)と、(7)式に $A_0 = 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $\Delta H$ の平均値148 kJ mol<sup>-1</sup>、標準偏差8 kJ mol<sup>-1</sup>を代入してシミュレートした計算値(細線)。

のあるガウス分布を持つと仮定し(ガウス分布を採用することには特に根拠はない)、その平均値 $\Delta H_{avr}$ と標準偏差 $\sigma$ を変化させながら(7)式のシミュレーションを行って脱離曲線を描き、試行錯誤によって実測値と最もよくフィットする組み合わせを選ぶ。この組み合わせが該当するピークの平均酸強度と酸強度分布である。図2(c)の実測値に対し、 $\Delta H_{avr} = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\sigma = 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ の計算値がフィットした様子を図7に示した。

シミュレーションの手順は紙面を読むより体験した方がよく理解できると思われる。計算に使うMicrosoft Excelワークシートをwebで公開しているので、参照されたい<sup>17)</sup>。

カーブフィッティング法の適用限界についても言及しておく。図7に示すように、主ピークの上の方はよくフィットしており、大部分の酸点の性質はこの方法でフォローできているが、ピークの裾には低温側・高温側ともにフィットしない部分がある。骨格外Alが多い、格子欠陥が多い、結晶性の低いなどの場合にフィットしない部分が増える傾向がある。したがって、このような部分には単一のガウス分布では表せない別種の酸点が隠れていると考えるべきであろう。例えば水蒸気処理後にNa<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA(エチレンジアミン四酢酸)処理をしたUSYのアンモニアTPDには明確な複数のピークが見られ、分割して定量できる(図8)<sup>18)</sup>。

もっとも、このような分割は大きな誤差を含む可

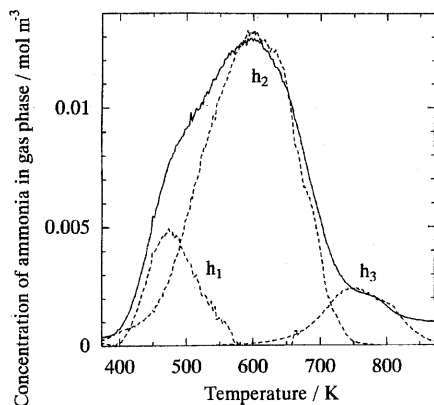


図8 NH<sub>4</sub>Yを823 Kで水蒸気処理, 371 KでNa<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-EDTA水溶液処理, NaをNH<sub>4</sub>にイオン交換し, TPD試料セル内で773 Kで*in-situ*脱気した後のアンモニアTPDスペクトル(実線)と, カーブフィッティング法で計算した酸点のフラグメントによる脱離曲線(破線)。

能性がある。このUSYの例では多くの試料のスペクトルを比較し, またNMRや触媒活性との対応からこのような複数種の酸点の存在やその定量性が支持されているが<sup>18)</sup>, アンモニアTPDだけでここまでの解析を行うのは困難である。そこで筆者らはアンモニアTPDと赤外分光(IR)を組み合わせ, 固体上の吸着種や水酸基を識別しながらその増減を定量するIR-TPD法の開発に取り組んでいる。これによって大きなピークに隠された異なる吸着種が明らかとなることがある<sup>10)</sup>。

## 5. 結言

このように, 改良されたアンモニアTPD法により, ゼオライトの酸量・酸強度・酸強度分布を迅速かつ精度良く測定できる。非ゼオライトの固体酸触媒と同じ尺度で比較することもできるし,  $H_0$ 関数に換算することによって液体の酸との比較もできる<sup>13)</sup>。筆者らはこの手法を多くのゼオライトおよび類縁物質に適用し, 構造・酸性質・触媒作用の相関を明らかにしてきた。

ZSM-5やモルデナイトのように結晶性が高く, 構造が明確な場合には骨格内Al 1原子につき一つの酸点の量論的発現が見られ, 酸強度の分布は狭く, 酸強度は組成によらず結晶構造に依存していた<sup>16)</sup>。Y型ゼオライトではAl量が多いためにこのような量論

性が見られないと信じられてきたが, これは脱Alのためであって, NH<sub>4</sub>Y型ゼオライトを*in-situ*脱気することによって, 水蒸気に触れない限り酸点が量論的に発現することを見出した<sup>19)</sup>。一方, USYゼオライトではアルカン分解活性点は通常の酸点と特定の骨格外Al種の相互作用によって発現する強いBrønsted酸点であることがわかった<sup>18)</sup>。MFI型メタロシリケートの骨格内外の3価カチオンの酸性質を区別して比較し, 骨格内3価カチオンによって発現する酸強度は定説とは異なりFe ≫ Al ≃ Gaであることを見出した<sup>20)</sup>。他にβ<sup>21,22)</sup>, MCM-22<sup>23)</sup>のようなゼオライトやMCM-41<sup>24)</sup>, KSW-2<sup>25)</sup>のようなメソポーラス物質に適用しており, 石油化学<sup>18,21,23)</sup>・有機合成<sup>26-28)</sup>における触媒や環境触媒の担体<sup>29,30)</sup>を開発するための有力なツールとなっている。

## 文 献

- 1) M. Niwa and N. Katada, *Catal. Surveys Jpn.*, **1**, 215 (1997).
- 2) 丹羽 幹, 片田直伸, 表面, **37**, 43 (1999).
- 3) 片田直伸, 丹羽 幹, 触媒, **42**, 218 (2000).
- 4) 丹羽 幹, 片田直伸, 表面科学, **24**, 635 (2003).
- 5) R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).
- 6) M. Niwa, M. Iwamoto, and K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 7) H. Igi, N. Katada, and M. Niwa, *Proc. 12th Intl. Zeol. Conf.*, p.2643 (1999).
- 8) N. Naito, N. Katada, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **103**, 7206 (1999).
- 9) W. L. Earl, P. O. Fritz, A. A. V. Gibson, and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2091 (1987).
- 10) 丹羽 幹, 西川慎治, 片田直伸, 第93回触媒討論会, 1B06 (2004).
- 11) M. Sawa, M. Niwa, and Y. Murakami, *Zeolites*, **10**, 307 (1990).
- 12) M. Niwa, N. Katada, M. Sawa, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8812 (1995).
- 13) N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 10321 (2000).
- 14) G. M. Barrow 著, 大門 寛, 堂免一成訳, パーロー物理化学第6版, 東京化学同人, 東京, p.222 (1999).
- 15) R. J. Gorte, *Catal. Lett.*, **62**, 1 (1999).
- 16) N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 5969 (1997).
- 17) [http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~niwa/tpd/tpd\\_index.html](http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~niwa/tpd/tpd_index.html)
- 18) N. Katada, Y. Kageyama, K. Takahara, T. Kanai, H.

- A. Begum, and M. Niwa, *J. Mol. Catal., A: Chemical*, **211**, 119 (2004).
- 19) N. Katada, Y. Kageyama, and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 7561 (2000).
- 20) T. Miyamoto, N. Katada, J.-H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **102**, 6738 (1998).
- 21) Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Micro- Mesoporous Mater.*, **40**, 271 (2000).
- 22) R. Nakao, Y. Kubota, N. Katada, N. Nishiyama, K. Kunimori, and K. Tomishige, *Catal. Lett.*, **89**, 153 (2003).
- 23) K. Okumura, M. Hashimoto, T. Mimura, and M. Niwa, *J. Catal.*, **206**, 23 (2002).
- 24) K. Okumura, K. Nishigaki, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, **1998**, 749.
- 25) T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 883 (2003).
- 26) N. Katada, S. Kuroda, and M. Niwa, *Appl. Catal., A: General*, **180**, L1 (1999).
- 27) K. Okumura, K. Nishigaki, and M. Niwa, *Micro- Mesoporous Mater.*, **44-45**, 509 (2001).
- 28) N. Katada, H. Fujinaga, Y. Nakamura, K. Okumura, K. Nishigaki, and M. Niwa, *Catal. Lett.*, **80**, 47 (2002).
- 29) K. Okumura and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 9670 (2000).
- 30) K. Okumura and M. Niwa, *Catal. Surveys Jpn.*, **5**, 121 (2002).

---

### Measurements of Acidic Properties of Zeolites using Temperature-Programmed Desorption of Ammonia

Naonobu Katada<sup>\*,\*\*</sup> and Miki Niwa<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University,

<sup>\*\*</sup> PRESTO, Japan Science and Technology Agency

Experimental and analytical methods of ammonia temperature-programmed desorption (TPD) for measurements of acidic properties of zeolites and other solid acid catalysts are introduced. Particularly, problems in the conventional methods and improvements for overcoming them are detailed. In the conventional experiments, the desorption has been observed after the adsorption of ammonia on a solid, but unnecessary an adsorbed species such as hydrogen-bonded ammonia has been involved in the spectrum. A water vapor treatment after the adsorption of ammonia removes the unnecessary species to clarify the intrinsic acidity. The desorption process is controlled by equilibrium, and the desorption temperature is affected by re-adsorption of ammonia, and so it does not directly show the acid strength. However, now it is possible to calculate the heat of ammonia adsorption as an index of the acid strength according to the derived theory.

Keywords: ammonia TPD, solid acidity, water vapor treatment, analytical theory, curve fitting method