

《解説》

# 吸着熱測定によるゼオライトの 固体酸特性の解析

豊橋技科大 西宮康二\*・堤 和男

## 1. はしがき

現在ゼオライトは分子ふるい, FCC 触媒, 洗剤ビルダー, 吸着剤等として広範囲にわたって使用されている。これはゼオライト自体の細孔径, イオン交換能, 吸着分離能, 固体酸特性等の機能と密接に関連しており, 特に触媒としての応用を考える場合には, 固体酸特性の解析が非常に重要である。

一般に固体でありながら, その表面が酸性度を有するものは固体酸と呼ばれ酸触媒反応, 特に石油化学の分野で多く利用されてきたが, 現在では, 低級アルコールからガソリン留分の炭化水素が直接合成できる ZSM-5 などの各種の高機能ハイシリカゼオライト<sup>1)</sup> が合成され, その応用研究がひろく行なわれている。

固体酸は, 一般の酸塩基の定義と同様にプロトンを放出するブレンシュテッド酸, あるいは電子対を受容するルイス酸として定義され, ゼオライト中のこれらの酸点の発現<sup>2)</sup> は図1で示される。アンモニウムイオンでイオン交換したゼオライトは加熱排気

処理を行なうことによって523~573 Kでアンモニアが脱離し始め, ブレンシュテッド酸サイトが生成する。さらに773 K付近からは2つのブレンシュテッド酸サイトが脱水縮合しルイス酸サイトが生成する事が報告されている。また, この他にもゼオライトの表面に存在するヒドロキシル基(-OH)が分極した状態のH<sup>δ+</sup>も一種のブレンシュテッド酸とみなすことができる。このようなゼオライトの酸の型, 強度並びにその量を詳細に検討するには, プローブとして適当な塩基分子を液相または気相でゼオライトに吸着させて総合的にその酸特性を判断しなければならない。

## 2. 酸特性評価

酸性溶液が中性の塩基分子にプロトンを与える能力はHammett-Deyrupの関数(H<sub>0</sub>)<sup>3)</sup>で定量的に表わせ, 固体酸では表面にpKa既知の種々のハメット指示薬を吸着させることによりその表面の酸性度を測定することができるが, ゼオライトなどの微小な細孔を有す系への適用は指示薬のサイズから非常に困難となる。またキノリン, ピリジン, アンモニアなどの気体塩基を固体酸に吸着させるTPD法<sup>4)</sup>は, 化学吸着量から酸量, 脱離温度から酸強度が分析できるが, 非酸サイトへの吸着と酸サイトへのそれとの判別が困難であり酸サイトの型も明確には限定できないという欠点を持っている。

ピリジンの吸着によるIRスペクトル<sup>5)</sup>は環の面内振動に対応する1400~1700 cm<sup>-1</sup>領域の赤外吸収バンドに, ピリジン分子と固体酸との相互作用の種類(PyH:水素結合, PyL:酸位結合, PyB:プロトン和)を反映するピークが含まれるため, 表面に存在する酸サイトの型を識別できる事が知られているがあまり定量性は良くない。

このように, 固体酸の酸特性評価は単一の手法では満足のいく結果は得られずカロリメトリー<sup>6)</sup>等の複数のデータと組み合わせることによって詳細な解

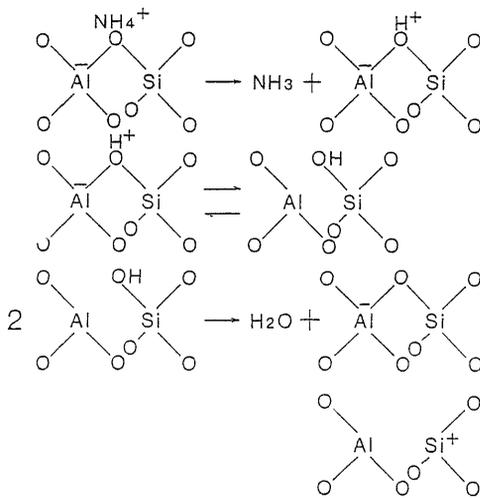


図1 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型ゼオライトの酸サイト発現機構

\*現在 北九州工業高等専門学校

析が可能となる。

本稿では、まずカロリメトリーについて簡単に説明した後、モルデナイトやZSM-5などへのアンモニアの吸着熱測定による固体酸特性の解明について著者らの結果をもとに解説する。

### 3. カロリメトリー

微分吸着熱 等温熱量計内にある閉じた系を仮定すると、熱力学第一法則より次式が成立する。ガス

$$dQ = dE_g + dE_s \quad (1)$$

$Q$ : 系に吸収される熱

$E_g, E_s$ : ガス相および吸着相の内部エネルギーの吸着量が  $dn$  モルだけ増加すると、ガス相では  $dn$  モルだけ減少するので(1)式から次式が導出される。

$$-\frac{\partial Q}{\partial n} = \frac{\partial E_g}{\partial n} - \frac{\partial E_s}{\partial n} \quad (2)$$

ここで、微分吸着熱  $q_d$  が  $-\frac{\partial Q}{\partial n}$  として定義されるなら  $q_d$  は次のようになる。

$$q_d = E_g^0 - \bar{E}_s \quad (3)$$

$E_g^0$ : ガス相モル内部エネルギー ( $E_g/n$ )

$\bar{E}_s$ : 吸着相微分モルエネルギー ( $\partial E_s / \partial n$ )

このように微分吸着熱は系の内部エネルギー変化として定義され、等温条件下ではガスの吸着によってセルから放出される熱として実測される。

### 4. 高温熱量計

高温における固体へのガスの吸着は多くの場合ガスと固体間の特異的な相互作用によって起こるため、その相互作用のエネルギー的な解析から固体の活性や反応性について重要な情報が得られる。

図2に、堤らによって設計されたTwin-Conduction型高温カロリメーター<sup>7)</sup>の検出部を示した。一般に双子型は外温による影響や気体の導入による断熱圧縮の現象を相殺できるという特徴を持っている。

ガスの吸着によって起こる熱効果は、128対のクロメル-アルメル熱電対からなる熱電堆(D)によって検出され、増幅器を経て記録される。熱量計のキャリブレーションは、サンプルセルと同スケールで設計されたキャリブレーションセル(図2)によって行なわれ、供給した Joule 熱と得られるサーモグラムの面積を測定することにより行なう。伝導型カロリメーターの基本になるのは Tian の式<sup>8)</sup>である。

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{d\Delta T}{dt} + \sigma \Delta T \quad (4)$$

ここで、 $\frac{dQ}{dt}$  はセル内単位時間内の熱の出入り、 $C$

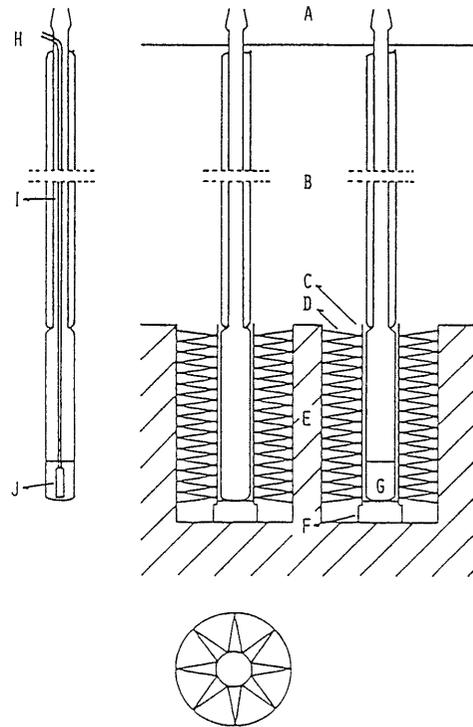


図2 双子型高温熱量計

- A: 容量吸着ラインおよび圧力計, B: 熱絶縁体,  
C: ステンレスコンテナ, D: 熱電堆,  
E: ヒートシンク, F: 熱絶縁体, G: 試料,  
H: 定電圧電源, I: 白金線, J: 白金線ヒーター

はセル及び検出器の熱容量、 $\Delta T$  はセルとヒートシンクとの温度差、 $\sigma$  はみかけの熱伝導係数を示す。

発生(吸収)熱量は Tian の式の積分により

$$Q = C [\Delta T]_0^{+\infty} + \sigma \int_0^{+\infty} \Delta T dt \quad (5)$$

となり、第一項に関しては  $\Delta T$  が  $t=0, +\infty$  でともに 0 であるから第二項のみがきいてくる。第二項はサーモグラムの面積に比例する。

313 K から 673 K において、サーモグラムの面積は Joule 熱に比例し、吸着セルから放出される熱の定量に充分対応できることがわかった。なお、このカロリメーターの感度は 473 K で  $300 \mu\text{J/s}$  (誤差 1% 以内、変動  $0.25 \mu\text{W/h}$ ) である。

### 5. 活性化温度効果<sup>9)</sup>

活性化処理温度の違いによって  $\text{NH}_4^+$  型ゼオライトの固体酸特性が変化することはよく知られている<sup>10)</sup>。これは、Hall や Ward<sup>2)</sup> らによって提唱されたゼオライトの酸サイトの発現機構に密接に関連し

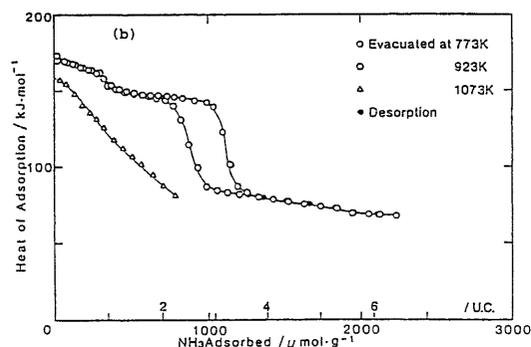
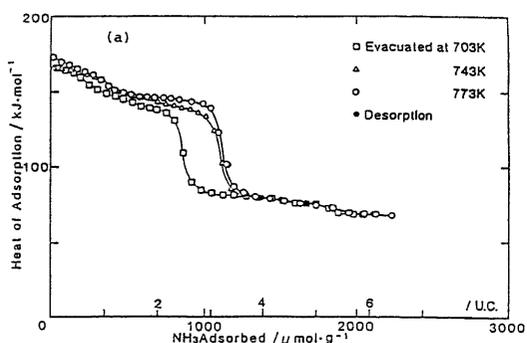


図3 モルデナイトの前処理によるアンモニア吸着熱の変化(473K)

(a) : 703K-773K, (b) : 773K-1073K

ている。

活性化処理温度の違いによるモルデナイト(HM-20)へのアンモニアの473Kでの吸着熱曲線を、図3(a), (b)に示した。1073K処理のものを除いて、他の処理温度では特異的な微分吸着熱曲線が観察され、被覆率が低い領域での130 kJ mol<sup>-1</sup>以上の高エネルギーサイトと被覆率が高い領域での80 kJ mol<sup>-1</sup>の低エネルギーサイトとの間に約50 kJ mol<sup>-1</sup>のエネルギーギャップが存在している。703~773Kの処理温度範囲では、温度と共に前者のサイト数とそのエネルギーが次第に増加している。しかしながら、923Kでは、この傾向は逆転し1073Kでは初期吸着熱に急激な減少がみられ一連のステップ状の微分吸着熱曲線は得られなかった。

473Kで一通りの吸着熱測定を行なった後、セルをカロリーメーターにセットしたまま24時間、同温度で排気処理を行ない、得られた脱着熱から脱着量を計算し、再びアンモニアを吸着させ、その吸着熱を黒

丸で図中にプロットした。不可逆吸着しているアンモニア量は、最初の吸着での高エネルギーサイトへの吸着量に相当し、再吸着熱は低エネルギーサイトの吸着熱に一致した。

この結果から、473Kにおけるアンモニアの脱着は低エネルギーサイトを中心に起こり、高エネルギーサイトではアンモニアは強い相互作用により不可逆吸着をしている事が明確になった。これは、HallやWardらによって提唱されたメカニズムにより、ブレンシュエッド酸サイトやルイス酸サイトが高シリカゼオライト中に生成していることを示唆するものである。

活性化処理温度と酸サイト生成の関係をより明確にするために、図3の微分吸着熱曲線を図式微分して得られるエネルギー分布曲線<sup>11)</sup>を図4に示した。1073K処理を除いて、各処理温度とも130~150 kJ mol<sup>-1</sup>と160~170 kJ mol<sup>-1</sup>のエネルギー領域にピークが存在し、温度の上昇と共にピークの極大点が高エネルギー側にシフトしている。特に773K処理のものが、酸量、酸強度ともに最高のモルデナイトになっている。

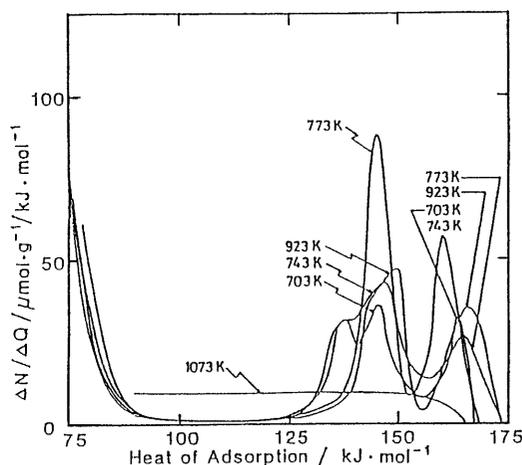


図4 吸着エネルギー分布の前処理温度による変化

図5に573~773Kで活性化処理を行なったモルデナイト(HM-20)の赤外線吸収スペクトルの変化を示した。573K処理のスペクトルには3730 cm<sup>-1</sup>, 3610 cm<sup>-1</sup>の鋭いピークと2700~3400 cm<sup>-1</sup>にかけてのブロードなピークが存在する。後者のバンドは、N-H伸縮振動モードに相当し温度の上昇と共に次第に強度が減少する。723K処理では、このN-H

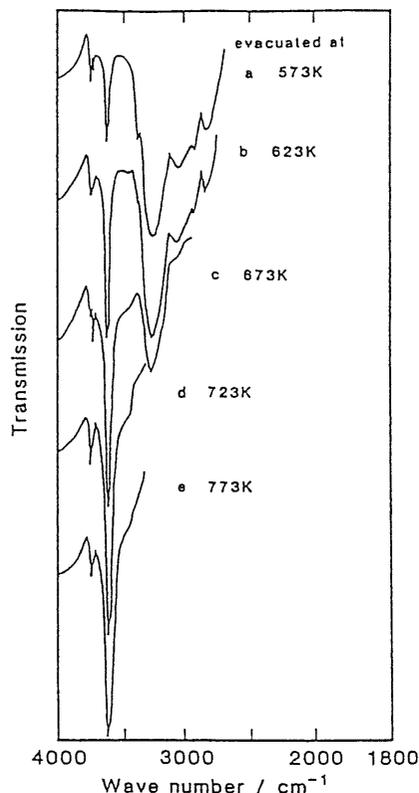


図5 モルデナイトの前処理による水酸基の赤外吸収スペクトル変化

伸縮振動は観察されなくなり  $\text{NH}_4^+$  型から  $\text{H}^+$  型への移行を示している。これとは逆に  $3610\text{ cm}^{-1}$  の水酸基伸縮振動モードのバンドは、温度の上昇と共に吸収強度が増大し  $723\sim 773\text{ K}$  で吸収強度が最大になっている。従って、この水酸基バンドは、酸サイトの発現機構<sup>2)</sup>を考慮するとモルデナイト骨格中の Al 原子の近傍に存在するブレンシュテッド酸サイトに対応している。

一方、 $3730\text{ cm}^{-1}$  の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドは、実験処理温度範囲内では、吸収強度に明確な変化が認められなかったためモルデナイトの外部表面に存在する水酸基であると思われる。以上より、赤外線吸収スペクトルから得られた結果は、熱測定の結果と非常に一致を示し、 $773\text{ K}$  付近でブレンシュテッド酸サイトの生成が極大化することが明確になった。

$573\sim 1073\text{ K}$  で排気したモルデナイトにピリジン吸着させると  $1542\text{ cm}^{-1}$  と  $1440\text{ cm}^{-1}$  に、プロトン (PyB) および配位結合 (PyL) に相当するピリジンの吸収が現れた。二つのバンドの積分強度を、

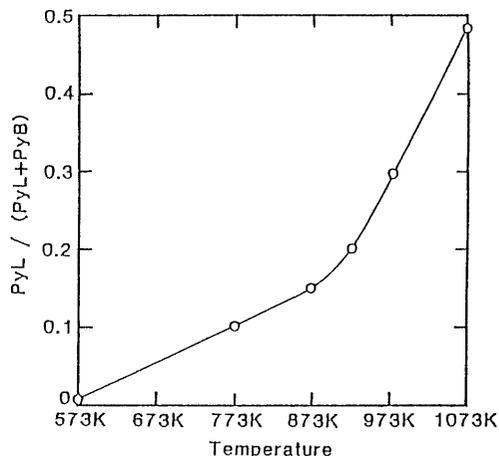


図6 モルデナイトの前処理によるルイス酸サイト量の変化

武ら<sup>12)</sup>によって決定されたモル吸光係数 (PyB:  $1.3 \times 10^6\text{ cm}^2/\text{mol}$ , PyL:  $1.5 \times 10^6\text{ cm}^2/\text{mol}$ ) を用いて補正ルイス酸サイトが全酸サイトに占める割合を処理温度に対して図6に示した。 $873\text{ K}$  付近からの曲線の急激な立ち上がりは、骨格構造の一部変化やブレンシュテッド酸サイトのルイス酸サイトへの変換によって起因されると思われるが、微分吸着熱曲線の形状変化を考慮に入れると脱 Al 現象によって導かれる欠陥や Al 原子自身がルイス酸サイトとして機能している可能性も十分に考えられる。

モルデナイトと同様に活性化処理温度が、ZSM-5ゼオライト (Z5-25H) の酸サイト形成に及ぼす影響を図7(a), (b)に示した<sup>13)</sup>。Z5-25Hにおいて、モルデナイトと同様に特異的な微分吸着熱曲線が観察された。しかしながら、 $1023\text{ K}$  処理のものでは、高エネルギーサイトと低エネルギーサイト間の立ち上がりの部分の鋭さが消失し、 $1073\text{ K}$  処理では、高エネルギーサイト量が  $773\text{ K}$  処理の約半数に減少した。しかし、Z5-25Hの約3倍の Si/Al 比を持つ Z5-70H について  $773\sim 1073\text{ K}$  の温度範囲で同様な解析を行なったが、前者の場合にみられたような微分吸着熱曲線における高エネルギーサイトの減少は観察されず、初期吸着熱は  $1073\text{ K}$  処理のものが最高になった。

従って、Z5-25Hの微分吸着熱曲線に現れた現象は、一種の脱 Al 効果により進行していると考えられ、ZSM-5中の Al 原子の存在量およびその配置に密接に関連していることが判る。

図8は、Z5-25Hの  $3600\text{ cm}^{-1}$  の水酸基伸縮振

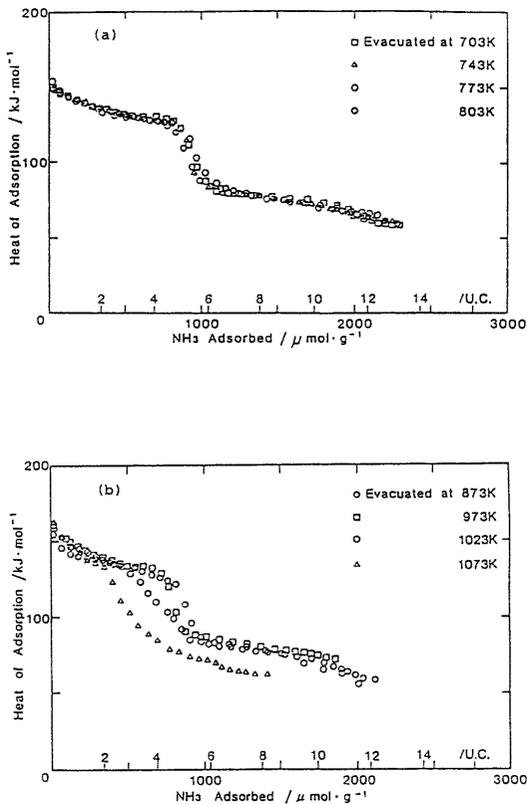


図7 ZSM-5の前処理によるアンモニア吸着熱の変化(473K)  
(a): 703K-803K, (b): 803K-1073K

動モードに相当するバンドのピーク高さを  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  以上のエネルギー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。  $3600 \text{ cm}^{-1}$  の水酸基のバンドのピーク高さは、973Kを境にして増加または減少している。一方、熱測定による酸サイトと考えられるエネルギーサイト量は、973Kまでは僅かずつながら増加し、骨格内のAl原子の個数と一致した後、それ以上の温度で急激な減少を起している。またピリジン吸着のIRスペクトル(PyB:  $1545 \text{ cm}^{-1}$ , PyL:  $1450 \text{ cm}^{-1}$ )からも973Kを境にしたルイス酸サイトの増加が確認された。Vedrineら<sup>14)</sup>はNO吸着のESRスペクトルから同様な現象を報告している。

ここで、固体酸特性の変化の原因がブレンシュテッド酸サイトのルイス酸サイトへの転換によって結論づけられるならば、酸サイト生成のスキームに従って再水和によるブレンシュテッド酸サイトの再生が可能となるはずである。図9および10に各温度

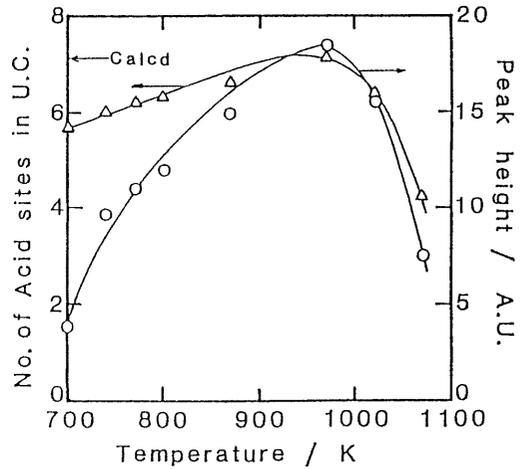


図8 酸サイト量の前処理温度による変化

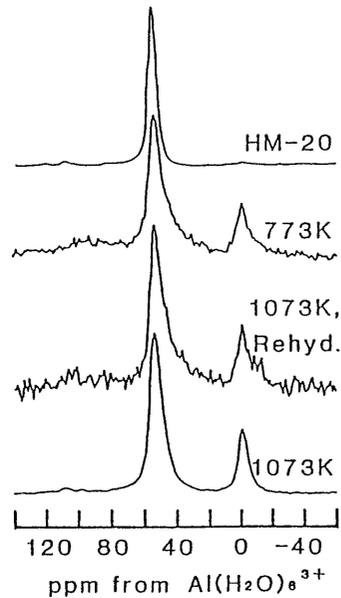


図9 モルデナイトの $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMRスペクトル

処理および再水和(飽和NaCl水溶液上、2週間)後のHM-20とZ5-25Hの $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMRの測定結果を示した。どちらの高シリカゼオライトでも、54 ppmに4配位のAlのピークが存在し、773Kおよび1073K処理後は0 ppmにオリジナルには存在しない6配位のAlに相当する新たなピークが出現した。このピークは、活性化処理による脱Al現象によって生成したものと考えられる。常温で再水和を行なうと6配位のピークは、水和によってよりシャープになった。

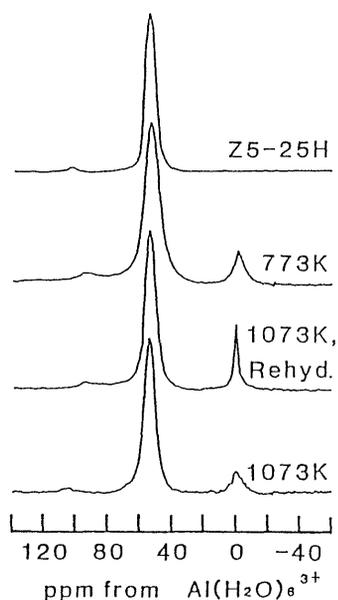


図10 ZSM-5の $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMRスペクトル

従って、脱Al効果によって骨格から抜け出たAl原子は、空気中の水分子あるいは骨格との結合によって6配位状態をとっており、再水和処理では、再び元の骨格配置をとり得ないことが判明した。この現象は再水和後の試料の熱測定データからも示唆された。

## 6. 吸着温度の固体酸評価におよぼす影響

ゼオライトは細孔内での吸着分子の拡散が温度によりかなり異なり吸着熱にもその影響を及ぼす。このような現象は、ピリジン-ホージャサイト系で著者ら<sup>15)</sup>によってすでに確認されている。アンモニア-ZSM-5系では、Vedrineら<sup>16)</sup>の報告がある。

図11, 12にモルデナイト(HM-20)およびZSM-5(Z5-25H)の各吸着温度における吸着熱曲線を示した<sup>9)</sup>。HM-20の313Kにおけるアンモニア吸着からは、単調な減少を示す微分吸着熱曲線が得られた。これは、温度によるガスの細孔内への拡散制限により、アンモニア分子が、モルデナイトの12員環チャンネルの入口付近の酸サイトに吸着し、細孔内の酸サイトへの接近を妨げると同時に非酸サイト上にも吸着が進行するために、吸着熱としては、この両方のサイトの平均的な値をとるためであると考えられる。

373~473Kの吸着温度範囲では、特異的なステ

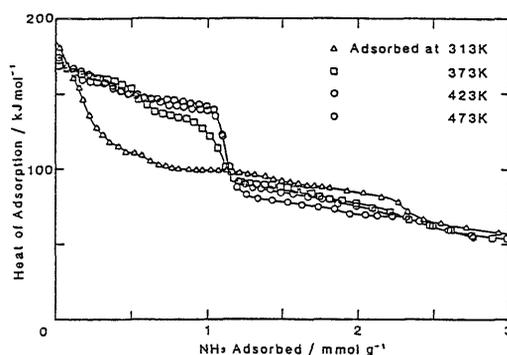


図11 モルデナイトの吸着温度によるアンモニア吸着熱の変化

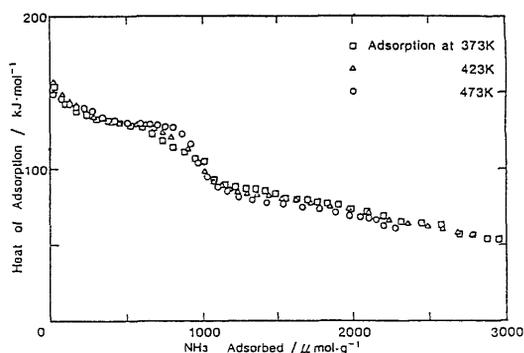


図12 ZSM-5の吸着温度によるアンモニア吸着熱の変化

ップ状の微分吸着熱曲線が観察された。すなわち、これはアンモニア分子が最もエネルギー的に高い吸着サイトから順に吸着していることを示している。ステップの立ち上がり部分のエネルギーギャップは、吸着温度が473Kのものが最大で、その形状もよりシャープであった。

ZSM-5はモルデナイトよりも小さい細孔径を有しているため、その細孔内への拡散制限の増加が予測される。しかし、Z5-25Hでは、373Kの吸着温度においても、そのような結果は得られなかった。これは、ZSM-5の有す縦横に伸びたジグザグ状の二次元チャンネル構造が、アンモニア分子の細孔内酸サイトへの接近をアシストしているためであると考えられる。またエネルギーギャップのカーブは、モルデナイト同様に473Kにおける吸着で最も鮮明に観察された。

HM-20およびZ5-25Hに各温度でアンモニアを吸着させた後の赤外線吸収スペクトルを、図13

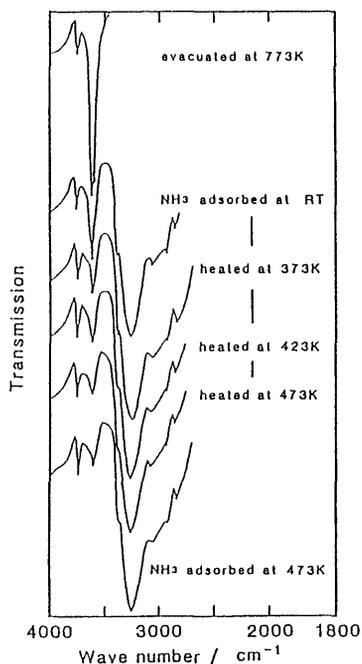


図 13 アンモニア吸着モルデナイトの赤外吸収スペクトル

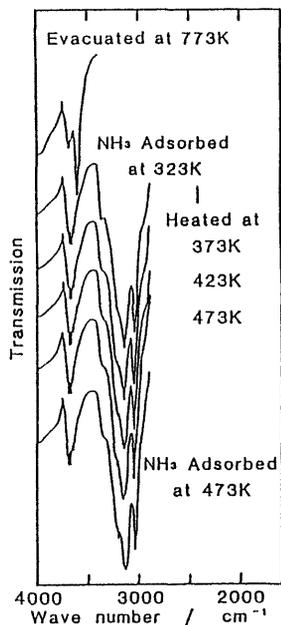


図 14 アンモニア吸着ZSM-5の赤外吸収スペクトル

および14に示した。HM-20では、RTで約 $1\text{mmol g}^{-1}$ のアンモニアを吸着させると(吸着後のアンモニアの残圧は $1\text{mPa}$ 以下であった)773Kで活性化処理を行なった後に存在した $3610\text{ cm}^{-1}$ の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドが約 $\frac{1}{2}$ に減少し、 $2700\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ にかけて吸着したアンモニアのN-H伸縮振動モードに相当するバンドが出現した。この試料を加熱すると、 $3610\text{ cm}^{-1}$ の水酸基吸収強度はさらに減少し、アンモニアのこの水酸基への移動が観察された。一方、 $3720\text{ cm}^{-1}$ の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドはRT $\sim$ 473Kの温度範囲でアンモニアと相互作用をしなかった。

ZSM-5は、323Kでの約 $1\text{mmol g}^{-1}$ のアンモニアの吸着によって、773Kで活性化処理した後にみられた $3600\text{ cm}^{-1}$ の水酸基伸縮振動モードのバンドは消失し、 $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ に吸着したアンモニアのN-H伸縮振動モードに相当する新たなバンドが出現した。また $3780, 3660$ および $3635\text{ cm}^{-1}$ の水酸基伸縮振動モードに相当するバンドは、323 $\sim$ 473Kの温度範囲ではアンモニアと相互作用しなかった。

これらの結果から、モルデナイトでは、吸着温度によるアンモニアの細孔内拡散制限によって非酸サイト上にも吸着が起こることが明確になったが、この問題は吸着温度の上昇によって解決することが、アンモニア分子の赤外スペクトル上での移動や微分吸着熱曲線の形から証明された。

#### 7. Si/Al比が固体酸特性に及ぼす影響<sup>9, 18, 17)</sup>

ゼオライトのSi/Al比は、固体酸としての性質を決定する重要なファクターの一つである。これは、ゼオライト中のAlが活性センターに関与している<sup>18)</sup>という観点に立脚するものであり、特に炭化水素の反応機構<sup>19)</sup>の解析においてはゼオライト中のAl原子によってカルボニウムイオンやカチオンラジカルなどの反応中間体が生成することが確認されている。

モルデナイトおよびZSM-5の473Kにおけるアンモニアの微分吸着熱曲線を図15および16に示した。各試料名の数字は大略の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を表わしている。脱カチオン型のもものでは、両者とも微分吸着熱曲線に特異的な一連の変化がみられた。

一方、Na型モルデナイト(M-10)の微分吸着熱曲線はSi/Al比にかかわらず非常にフラットで、そのエネルギーは脱カチオン型の低エネルギーサイトのものとはほぼ一致した。これよりアンモニアは、Na

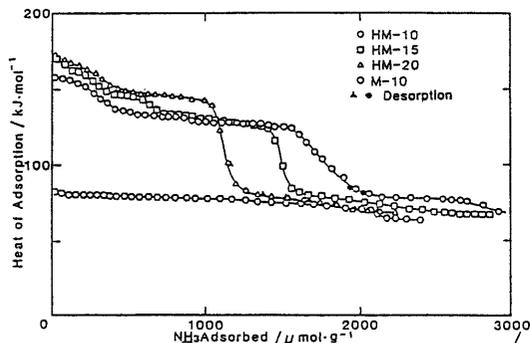


図 15 Si/Al 比の違いによるモルデナイトのアンモニア微分吸着熱

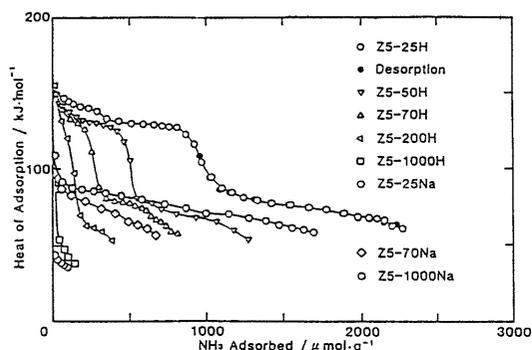


図 16 Si/Al 比の違いによる ZSM-5 のアンモニア微分吸着熱

カチオンあるいは骨格と相互作用していることが考えられるが、いずれにしても特異的なものではない事が伺える。また Na 型 ZSM-5 の微分吸着熱曲線にも、Na 型モルデナイトと同様に特異的な相互作用を示すものはなかった。しかしながら、そのエネルギー分布は、ZS-25Na で  $110 \sim 60 \text{ kJ mol}^{-1}$  に対し ZS-1000Na では、 $45 \text{ kJ mol}^{-1}$  が最高で、しかもアンモニア吸着量が極端に低下した。これは、カチオンあるいはゼオライト骨格とアンモニアの双極子との相互作用が減少したためである。換言すれば、ZS-1000Na は無機系材料にありがちな親水性表面を持たず、むしろ疎水性<sup>20, 21)</sup>がこのゼオライト表面の相互作用を支配していると言える。

脱カチオンモルデナイトは、Si/Al 比の増加つまり骨格中の Al 原子の減少に伴い高エネルギーサイトの量が減少し、エネルギー分布も高エネルギー側へシフトした。さらに、初期吸着熱は、Si/Al 比が最も大きい HM-20 が最も高く  $170 \text{ kJ mol}^{-1}$  以上であった。これは、 $\text{SbF}_6\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系で合成された 100% 硫酸よりも酸強度が高い固体超強酸<sup>22)</sup>の

アンモニア吸着熱に匹敵する。

ZSM-5 は、モルデナイトと同様に Si/Al 比が増加するに従って高エネルギーサイト量に減少が観察されたが、その分布は次第に低エネルギー側にシフトし、ZS-50H までは、高エネルギーサイトと低エネルギーサイトとの間の階段状のステップが存在しているが、Si/Al 比が、さらに増加するとこのステップは消失した。しかしながら、ZS-1000H を、除けば ZS-200H の初期吸着熱が最も高くなっており、これはアニオン数の減少による酸サイトへのシールド効果の低下を物語っている。ZS-1000H では骨格内の Al 原子の数が極端に少ないために、ZS-1000Na と同様にシリカライトの様な疎水性表面<sup>23)</sup>が形成され、アンモニアの吸着熱の低下と、吸着量の減少を招くことが予想される。

ここで、高エネルギーサイトへの吸着が完了する  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  のエネルギーサイトを酸サイトと仮定し、化学分析値から得られたプロトン数に対してプロットを行うと図 17 のようになる。モルデナイトでは約 75%，ZSM-5 では、ほぼ 100% の相関性が得られた。

ゼオライトのブレンシュテッド酸サイトは、赤外線吸収スペクトルの水酸基伸縮振動モードで観察される<sup>24)</sup>。カロリメーターと同条件で処理を行なった ZSM-5 シリーズの水酸基伸縮振動領域のスペクトルの変化を図 18 に示した。

脱カチオン型 ZSM-5 には、 $3600 \text{ cm}^{-1}$  の鋭いバンドと、 $3650 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$  にかけてのバンドの、二種類の水酸基伸縮振動モードのバンドが存在して

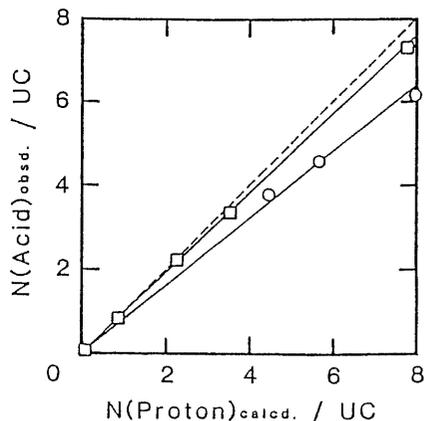


図 17 酸サイト量(熱測定) VS プロトン量(化学分析)  
○: モルデナイト, □: ZSM-5

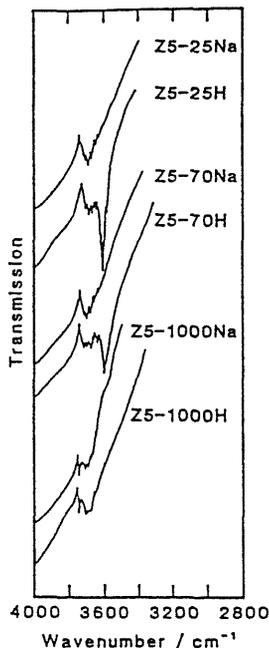


図 18 ZSM-5の水酸基の赤外吸収スペクトル

いるが、Na型のものでは前者のバンドは存在せず、後者のみが観察された。3600  $\text{cm}^{-1}$ の水酸基の伸縮振動強度は、Z5-25Hのものが最も強く Si/Al 比が増加するに従って、その強度が急激に減少した。

よって、3600  $\text{cm}^{-1}$ の水酸基伸縮振動は ZSM-5中に生成したプレシユテッド酸サイトに対応し、3650~3700  $\text{cm}^{-1}$ にかけての水酸基伸縮振動は、ZSM-5の Si 原子と結合している外部表面の水酸基に帰属できる。この結果は、熱測定で得られた結果と非常によく一致している。

## 8. まとめ

これまで、一連の微分吸着熱曲線において、酸サイトと非酸サイトのエネルギーを区別するために、473 Kでアンモニアの不可逆吸着が起こるサイトつまり約 80  $\text{kJ mol}^{-1}$ 以上のエネルギーを有するサイトを酸サイトとして取り扱える程度の正当性を分光学的データとの比較などによって得てきた。また、Si/Al 比の増加によって酸サイトのエネルギーが、増加あるいは減少することを、熱測定などから明確にした。

図 19 に各種のゼオライトの 473 Kにおける微分吸着熱曲線をもとにした、Si/Al 比に対する固体酸特性の変化を示した<sup>17)</sup>。図中の実線は、吸着量で

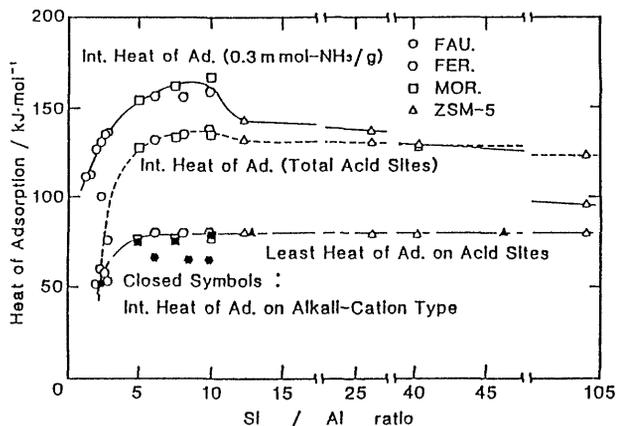


図 19 Si/Al 比に対するゼオライトのアンモニア吸着熱変化

0.3  $\text{mmol g}^{-1}$ までの初期吸着熱の積分吸着熱を、一点鎖線は、理論酸サイトに相当する吸着量の部分のエネルギー、つまり酸サイトとしての最低エネルギーを、点線は、全酸サイトの平均吸着エネルギーを、それぞれ示したものである。

Si/Al 比が9付近までは、初期吸着熱や平均吸着熱が、急激に増加し、初期吸着熱では 160  $\text{kJ mol}^{-1}$ 、平均吸着熱では 138  $\text{kJ mol}^{-1}$ が最高エネルギーになり、それ以上の Si/Al 比では、徐々に減少するのが観察された。これは、Si/Al 比の増加つまり骨格内の Al 原子の減少によって、骨格によるプロトンへのシールド効果が減少するために起こると考えられる。しかしながら、ある程度の Si/Al 比を越えるとその表面エネルギーは均一な値を持っている事が判明した。これらの結果から、Si/Al 比が9のゼオライトが、最高のエネルギーレベルにあることが判った。

酸サイトの最低エネルギーレベルは、約 80  $\text{kJ mol}^{-1}$ で、一定であり、モルデナイトおよび ZSM-5の Na 型の平均吸着エネルギーと一致した。よって、この 80  $\text{kJ mol}^{-1}$ という値は、酸サイトと非酸サイトを明確に区別する因子の一つになりうる事がここで証明された。

フェリエライトおよびホージャサイトの Na 型の平均吸着エネルギーが、低エネルギー側にずれているのは、前者ではチャージ補償カチオンとして  $\text{Na}^+$ の他に  $\text{K}^+$ を含んでいるためにゼオライト内の静電場が変化したからであり、後者では骨格構造や Al の存在量の違いにより起因される表面エネルギーが増加するためであると思われる。

従って、固体酸としてゼオライトを考えた場合には Si/Al 比が約 9 のものが、固体酸としての最高エネルギーレベルを持つと同時に、モルデナイトや ZSM-5 のようにストレートなチャンネル構造を持つ高シリカゼオライトの酸サイトの最低エネルギーレベルは  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるということが明確になった。

### References

- 1) W. L. Kranich, Y. H. Ma, L. B. Sand, A. H. Weiss, and I. Zwiebel, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 502 (1971)
- P. Fejes, I. Hannus, and I. Kiricsi, *Zeolite*, **4**, 73 (1984)
- 2) J. B. Uytterhoeven, L. C. Christner, and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2117 (1965)
- J. W. Ward, *J. Catalysis*, **9**, 225 (1967)
- 3) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957)
- 4) Nan-Yu Topsoe, K. Pederson, and E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41 (1981)
- J. G. Post and J. H. C. van Hooff, *Zeolite*, **4**, 9 (1984)
- C. V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **85**, 362 (1984)
- 5) J. E. Mopes and R. P. Eischens, *J. Phys. Chem.*, **58**, 809 (1954)
- E. P. Perry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1963)
- 6) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 633, 1965 (1978)
- 7) K. Tsutsumi, S. Hagiwara, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 2572 (1982)
- 8) P. C. Gravelle, *Adv. Catal.*, **22**, 191 (1972)
- 9) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, *Thermochimica Acta*, **143**, 299 (1989)
- 10) Y. Ono, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **72**, 2156 (1980)
- 11) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 1965 (1978)
- T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *J. Japan Petrol. Inst.*, **22**, 67 (1979)
- H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Seisan Kenkyu*, **31**, 623 (1979)
- T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 2849 (1979)
- H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 362 (1980)
- 12) J. Take, 私信
- 13) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, 投稿中
- 14) J. C. Vedrine et al., *J. Catal.*, **50**, 248 (1979)
- 15) K. Tsutsumi, Y. Mitani, and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1912, 1917, 1921 (1983)
- 16) A. Auroux, V. Bolis, P. Wierzchowski, P. C. Gravelle, and J. C. Vedrine, *JCS Faraday Trsns I*, **75**, 2544 (1979)
- 17) K. Tsutsumi, K. Nishimiya, A. Shiraishi, 投稿中
- 18) D. N. Stamires and J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 749 (1963)
- 19) E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. van Hooff, B. Spekman, J. C. Vedrine, and C. Naccache, *J. Catal.*, **53**, 40 (1978)
- 20) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976)
- 21) K. Tsutsumi, K. Mizoe, *Colloids and Surfaces*, **37**, 29 (1989)
- 22) T. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2463 (1980)
- 23) D. H. Olson, W. O. Haag, and R. M. Lago, *J. Catal.*, **61**, 390 (1980)
- 24) P. A. Jacobs and R. von Ballmoos, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3050 (1982)