

《解 説》

ゼオライトの固体酸性の測定法—
アンモニアの昇温脱離とピリジン吸着

丹 羽 幹

鳥取大学工学部物質工学科

アンモニアの昇温脱離の実験方法及び解析方法について解説した。はじめに、装置を実際に製作できるように実験装置とTPDセルの実例を示した。つぎに、TPDスペクトルから酸量と酸強度をどのように測定するかをのべた。酸量は酸点からの脱離と同定される高温側の脱離ピークから求められる。一方、酸強度を測定するために、新しい理論式を提出した。この理論式から酸強度を測定するための多点法と一点法を紹介した。最後に、Bronsted酸とLewis酸を識別するためのピリジン吸着によるIR法についてのべた。

1. はじめに

プロトン、アルカリ土類、希土類などのイオンで交換したゼオライトは強い酸点を持ち、これが重要な触媒作用を演じている。したがって、その酸量と酸強度が正確に測定できれば触媒作用を考察するに不可欠な基礎知識が得られる。このための方法として、ゼオライトの小さい細孔径を考慮し、分子径がもっとも小さい塩基性分子アンモニアをプローブとする方法が考えられている。一つは微分吸着熱測定であり、本特集号に堤による解説がある¹⁾。この章ではもう一つの方法であるアンモニアの昇温脱離法について述べることにする。なお、最後にピリジンの吸着による酸性質の解析に関する解説をつけ加えた。

アンモニアの昇温脱離法による酸性質の測定は微分吸着熱測定に比べて、実験方法が簡単で、実験装置の製作も容易であるなどの理由から現在盛んに行われている。当初予測された測定原理は、アンモニアは塩基として酸点に吸着する、酸強度に応じて異なる温度で脱離する、の二点に要約される。この簡単な原理によれば、アンモニアの昇温脱離実験を行うことによって、酸量と酸強度の両方が、簡単にまた精度よく測定されることになる。ところが、その後の検討で明らかになったように、ゼオライトからのアンモニアの昇温脱離は実験条件に依存した複雑な現象であり、このように簡単な原理は成立していない。

この解説では、初めに実験方法をのべ、次に酸量

と酸強度がどのようにしてTPD法によってもとめられるかをのべることにする。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験装置の一例を図1に示した。

装置はガラス製がよく、ステンレス製でもアンモニアによる系の汚れが問題になる場合があるといわれている。検出器は熱伝導度検出器(TCD)、質量分析器(MS)、または滴定のどれかを用いるのがよく、これ以外はすすめられない。TCDは簡便なためにもっともよく用いられているが、NH₃以外のガスにも応答する欠点がある。MSではリークバルブからの注入量を低くおさえるために、ゼオライト量を少量とすることが必要である。なお、*m/e*は16, 17のどちらでもよいと報告されている。滴定はアンモニアのみを検出し、感度も高く、応答も良いといわれているが、実施例がすくない。この方法は、事実上アンモニアだけを検出する方法であるから、別のガスを随伴させることもできる。また、アンモニアの分解がおこっていても、測定が可能である。

図の装置では前処理のためとキャリアガスを排気するために二台の真空ポンプが備えられている。キャリアガス側に真空ポンプを用いる理由は、セル内を減圧にし、キャリアガスの流速を早くして、アンモニアの脱離を低温で終結させるためである。こうしないと、脱離温度が700℃以上のような高温

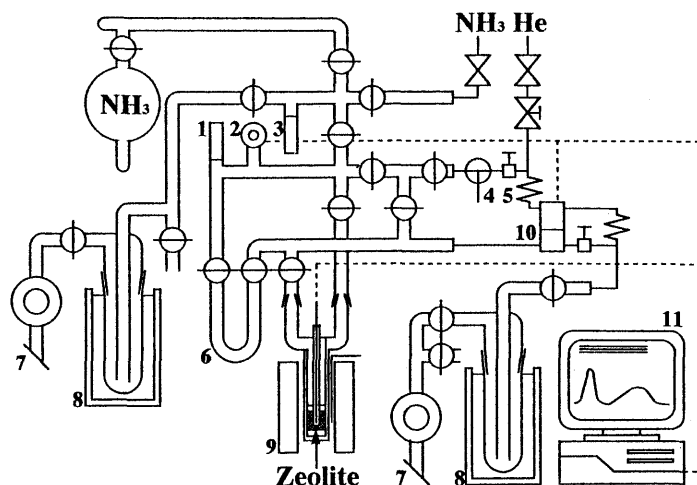


図1 アンモニアのTPD法実験装置図

1. 圧力計(常圧用), 2. 圧力計(中圧用), 3. 圧力計(低圧用), 4. ソープフィルムメータへ, 5. ニードルバルブ, 6. サンプルループ, 7. 真空ポンプ, 8. 液体窒素トラップ, 9. 電気炉, 10. TCD, 11. パソコン

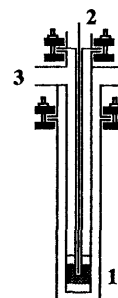


図2 TPDセル

1. ゼオライト
2. 熱電対
3. 真空ポンプへ

にまで上がることがあり、ゼオライト構造の破壊による水が脱離ピークとなってあらわれるので、スペクトルが複雑になる。

図2にセルの一例を示した。これは兩宮らの設計²⁾に基づくもので、本体は石英により作製されている。キャリアガスは、いったんセルの外側をとおり、予熱してから、固体層にはいるのが特徴である。また、熱電対は固体層に近い位置に接触しておかれていることも特徴と言えよう。

この他、電気炉と昇温プログラム付きのコントローラのよい組み合わせを選ぶ必要があるが、PID制御の温度コントローラにはパラメータを自動的に決めてくれるものがあり、これを選ぶのが無難である。

2.2 測定条件

以下の3つの測定条件は触媒学会参照触媒委員会が設定したもので、TPD法の標準的な条件である³⁾。

- (1) 前処理, 500℃, 1時間。
- (2) アンモニア吸着, 排気, 100℃。
- (3) 昇温速度, 10℃/min。

(1)は水分を十分に除くことを意図したものである。(2)は酸点からアンモニアが脱離しはじめる温度よりも、やや低い温度に設定されているのが特徴である。(3)は実用的な理由から決まったものである。これらについては、現在特に問題がない。

実際に実験を行う上でこれ以上に重要な条件はゼ

オライト量とキャリアーガス流速の選択である。これについては次に詳しく述べるが、標準的な条件として W/F が 10^{-3} (g.min/ml)が平均値で、この0.1倍から10倍の範囲内で実験が行われている。

3. 解析

3.1 TPDスペクトルから酸量の定量

図3にTPDスペクトルの一例を示した。モルデナイトやZSM-5などのプロトン型ゼオライトではこのように、二つの脱離ピークが現れるのが特徴である。このうち、低温側は酸点でなく、高温側が酸点に吸着したアンモニアの脱離によるものである⁴⁾。したがって、高温側の脱離ピーク量を測定することによって酸量を決定することができる。

図のように二つのピークがよく分離していれば、これを分けることはむずかしくない。しかし、場合によってはこれらがかさなり、分離が難しい場合がある。これをどうするかが問題である。Y型ゼオライトは分離の難しい例で、これからの研究を待ちたい。

3.2 TPDスペクトルから酸強度の決定

ごく最近のJ.P.C.のような主要な論文においてさえ、酸強度をピーク温度から推定する報告があるが、これは誤りである。その根拠はアンモニアのTPDにおいてはいったん酸点から脱離したアンモ

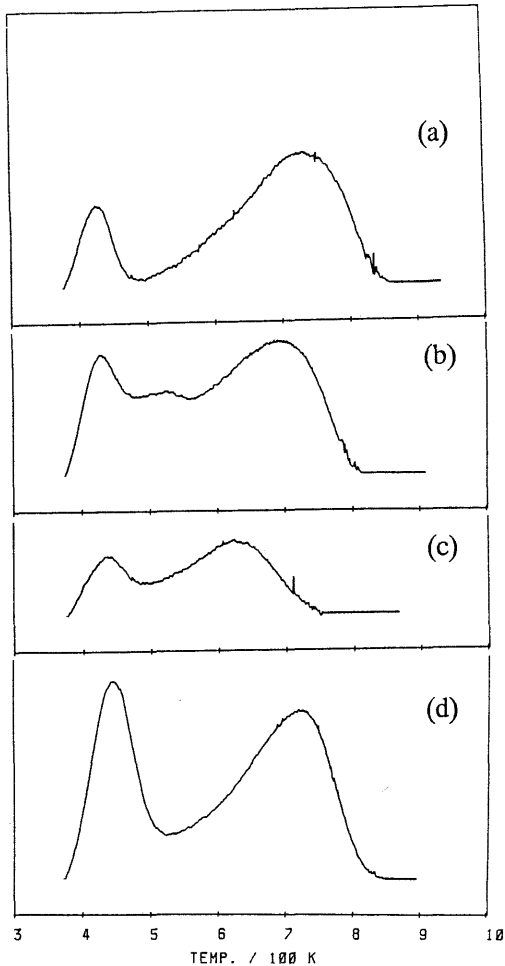


図3 TPD測定結果の一例

(a) H-モルデナイト (b) CaOH (c) HZSM-5
(d) H-フェリエライト (H:プロトン型)

ニアが下流の酸点に再度吸着する条件で測定が行われているため、接触時間(=W/F)が長い、あるいは酸量(酸密度といってもよい)がおおいと、脱離温度は高温にシフトするからである⁴⁾。ゼオライト量、流速など実験条件をすべて同じにしても、ゼオライトによって酸量が異なるので、これが原因でピーク温度が変わり、ピーク温度から酸強度に関するゼオライトの序列を厳密に決定することはできない。

理論的な式は、はじめ、Cvetanovic, 雨宮²⁾によって提出されていたが、彼らの式は一種類の触媒における現象を解析するためのものであり、多種類の吸着点量の異なる試料に適用することはできない。このような場合の正しい理論式は以下のものである⁵⁾。

$$\ln Tm - \ln \frac{A_0 W}{F} = \frac{\Delta H}{RTm} + \ln \frac{\beta (1-\theta)^2 (\Delta H - RTm)}{P^0 \exp(\Delta S/R)}$$

この式の記号は以下のような内容を示す。

- A_0 酸量 [mol g⁻¹]
- F キャリヤーガス流速 [m³ s⁻¹]
- ΔH 脱離エンタルピー変化 [J mol⁻¹]
- P^0 標準圧 (1.013×10⁵) [J m⁻³]
- R 気体定数 (8.31) [J mol⁻¹ K⁻¹]
- ΔS 脱離エントロピー変化 [J mol⁻¹ K⁻¹]
- Tm ピーク温度 [K]
- W ゼオライト量 [g]
- β 昇温速度 [K s⁻¹]
- θ ピークにおけるアンモニアによる被覆率 [-]

この式の右辺第二項は事実上定数であるから、1/Tmに対して左辺をプロットすると直線が得られ、その勾配からΔHを計算することができる。この値がエネルギー単位でゼオライトの酸強度を示している。この方法がゼオライトの酸強度をアンモニアのTPDにより測定する最も信頼できる方法である。実際この方法により求めたΔHの値はアンモニアの微分吸着熱測定によって求められた値とだいたい一致している。

この方法を酸強度測定のための多点法とよび、つぎに紹介する一点法と区別している。一点法というのは式中にあるパラメータのうち、唯一測定できないΔSの値を仮定することにより、一回の実験から計算によりΔHを求める方法である⁶⁾。

一般に、液体が沸騰する場合、沸点(Tb)とΔHの値は分子によって異なるが、ΔS(=ΔH/Tb)は分子による差がほとんどない。これは物理化学のTroutonの規則である⁷⁾。この規則を応用すると、吸着アンモニアと気体アンモニア間のエントロピー差ΔSが一定で、ΔHはゼオライトにより異なると考えることができる。いいかえると、ゼオライト上のアンモニアの吸着強度には差があるが、吸着状態の規則性はゼオライトによらず一定とみなすことができる。一点法はこのような考えに基づくものである。いまのところ、ΔSとしていくつかの実測値の平均値 150 J K⁻¹ mol⁻¹を推薦している。この値は400℃のアンモニアと固体状態のアンモニア間のエントロピーの差にだいたい一致しているので、吸着状態のアンモニアは固体状態に近いものと考え

ている。

4. ピリジン吸着による酸性質の解析

酸点がBronsted (B)酸かLewis (L)酸かを区別するための方法として、IRにより吸着ピリジンを区別して定量する方法が広く行われている。この場合、上のTPD法とは異なり、アンモニアは用いられないが、その理由は吸着種の吸光度係数が大きく異なり、B酸点ばかりが強調されるためである。ピリジンを用いるにあたって注意することはピリジンがゼオライトの細孔内に十分はいるような条件であるかどうかである。このための具体的な手段は吸着温度をあげることで、ZSM-5でも150℃で吸着させれば、十分であるといわれる。

B酸点とL酸点の定量的な区別はいくつかの検討を経て、研究がほぼ完成しており、最近これに対する何等の疑問も提出されていない。定量的な数値の

一例として、 1540 cm^{-1} と 1450 cm^{-1} をそれぞれB酸、L酸固有の振動数と見なし、それぞれの吸光度係数として3.03, 3.26 ($\text{cm}/\mu\text{mol}$)を採用する⁸⁾。

引用文献

- 1) 堤, ゼオライト, **10**, 000 (1993).
- 2) R. J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, *Advan. Catal.*, **17**, 103 (1967).
- 3) 参照触媒利用の手引, 触媒学会参照触媒委員会, 1993.
- 4) M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 5) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites*, **10**, 307 (1990).
- 6) M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites*, **11**, 93 (1991).
- 7) “アトキンス, 物理化学 第4版” p.134, 千原, 中村訳, 東京化学同人1993.
- 8) T. R. Hughes, H. M. White, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2193 (1967).

Measurements of Zeolite Acidity by the Methods of Temperature Programmed Desorption of Ammonia and of Infrared Spectroscopy of Adsorbed Pyridine

Miki Niwa

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University

Recent progress of temperature programmed desorption (TPD) of ammonia to measure the zeolite acidity was summarized. First, details of the experimental apparatus and measurement cell were mentioned. The quantitative method to measure the amount and strength of zeolite acidity was then shown. The desorption peak at higher temperature was ascribable to ammonia molecule which had been adsorbed on the acid sites. A theoretical equation for the TPD on zeolites was derived; based on this equation, the strength of zeolite acidity was able to be determined. In addition, one-point method to determine the strength of acidity was proposed. Infrared spectroscopic methods using pyridine adsorption to discriminate between Brønsted and Lewis acid site were also mentioned.

Key words: Acidity, Temperature programmed desorption, Ammonia, Pyridine, Infrared spectroscopy.