

UDC 546.284-31 : 546.621-31  
536.658 : 546.171.1

## シリカアルミナ酸点被毒によるアンモニア微分吸着熱の変化

Change of the Differential Heats of Adsorption of Ammonia on Specifically Poisoned Silica-alumina

谷 口 人 文\*・増 田 立 男\*・堤 和 男\*・高 橋 浩\*

Hitofumi TANIGUCHI, Tatsuo MASUDA, Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI

## 1. は じ め に

シリカアルミナ表面に、ルイス、ブレンシュテッド両酸点が存在する事は、吸着アミンの赤外吸収スペクトルから明らかにされている<sup>1)2)</sup>。一方シリカアルミナ表面の酸強度分布については、指示薬を用いたアミン滴定法<sup>3)</sup>や、筆者らが行ったアンモニアガス吸着熱測定法<sup>4)</sup>などによる結果が発表されており、また二つの方法の間の対応づけも報告された<sup>5)</sup>。しかしながらいずれも吸着質にアミンを用いるため、ルイス、ブレンシュテッド両酸点の酸強度分布の分離測定は行われていない。ブレンシュテッド酸点がルイス酸点加水型である<sup>6)7)</sup>とすれば、より高温の前処理により生ずるルイス酸点は低温前処理下ではブレンシュテッド酸点として存在している事になり、アンモニア吸着熱もルイス酸点に対する方が高い値を示すことが予想される。しかしながらシリカアルミナ表面の酸点モデルは他にも提唱されており、実際はもっと多様な表面を有するものと思われ、上記のモデルからただちにルイス酸点に対する吸着エネルギーの方が大きいと結論づけることは難しい。

本研究においては、ルイス、ブレンシュテッド両酸点を別々に被毒した試料についてそのアンモニアガス吸着熱の変化を調べ、各酸点の吸着エネルギー分布を導くことを試みた。ブレンシュテッド酸点の選択的被毒法としては主としてイオン交換によるプロトンの除去法が用いられて来たが水溶液中でのイオン交換は水分子のルイス酸点への吸着に伴うブレンシュテッド酸点の新たな生成などがあり、極めて信頼性に欠ける。ここではナトリウムアルコラートのアルコール溶液を用いてプロトンのイオン交換を行った。またルイス酸点の選択的被毒試薬としてはトリフェニルクロロメタンを用いた。

## 2. 実 験 方 法

原試料は市販 FCC 用シリカアルミナ(触媒化成 K.K. アルミナ 13 wt%)を加圧成型して用いた。また原試料

を 400°C、10<sup>-5</sup>Torr 下で 5 時間前処理し、窒素置換ドライボックス中でナトリウムアルコラートのアルコール溶液に約 10 時間浸漬した後、アルコールで数回洗浄をくり返し、再び 400°C で排気してアルコール分を除去してイオン交換シリカアルミナを得た。さらに原試料を上記と同様の前処理後トリフェニルクロロメタンのヘキサン溶液に浸漬し、洗浄、排気を行ってルイス酸点被毒試料を得た。

各試料の比表面積は BET 窒素吸着法により求め、またクメン分解活性試験ではパルス反応法による初期転化率を活性の目安とした。さらに赤外吸収スペクトルおよびナトリウム含有量の測定は常法に従い、熱量測定はガス吸着熱測定装置(東京理工 K.K.)<sup>8)</sup>を用いた。

## 3. 結 果 と 考 察

シリカアルミナをさまざまなナトリウムアルコラートで処理した試料の性質を表 1 に示す。NaSA(I)、(II)、(IV)はいずれも予想されるプロトン量に比して大過剰のナトリウムアルコラートにより処理して得たものである。アルキル基の差により交換したナトリウム量に大きな違いが生じアルキル基による立体障害の大きいアルコラートの方が交換量が少なくなった。また試料の比表面積の

表 1 試 料

試 料	比表面積*2 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Na 含有量 mmol g <sup>-1</sup>	処 理*3
SA-13*1	410	0	—
NaSA(I)	374	0.25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CONa (濃)
NaSA(II)	404	0.52	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHONa (希)
NaSA(III)	361	0.97	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHONa (濃)
NaSA(IV)	390	1.64	CH <sub>3</sub> ONa (濃)

\*1 市販 FCC 用シリカアルミナ (アルミナ含有率: 13 wt%)

\*2 BET 窒素吸着法

\*3 400°C 前処理した SA-13 を各アルコラートのアルコール溶液へ室温で一晩浸漬した。

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

大幅な減少は認められず処理に伴う構造的変化はほとんどないと思われる。

図1にはナトリウムアルコラートで処理した試料のアンモニア吸着熱を示す。NaSA(I)から順にナトリウム交換量が増加するに伴い微分吸着熱は減少した。NaSA(I), (II)については初期微分吸着熱の減少はほとんどなかったがNaSA(III), (IV)では大きく減少した。これらの試料についてのアンモニアガス吸着エネルギー分布を図2に示す。NaSA(I), (II)においてはナトリウ

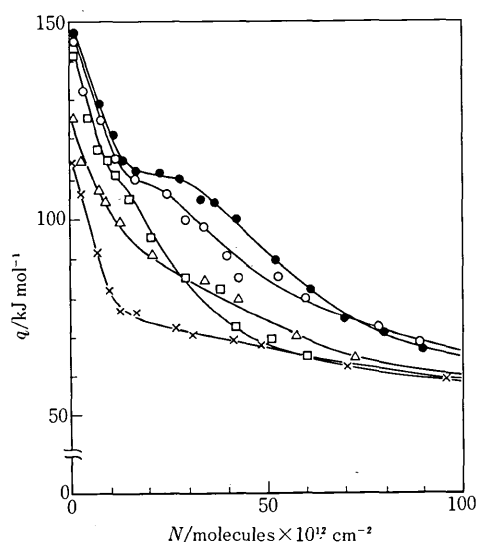


図1 ナトリウムアルコラートによる被毒試料へのアンモニアの微分吸着熱  
● SA-13, ○ NaSA(I), □ NaSA(II),  
△ NaSA(III), × NaSA(IV)

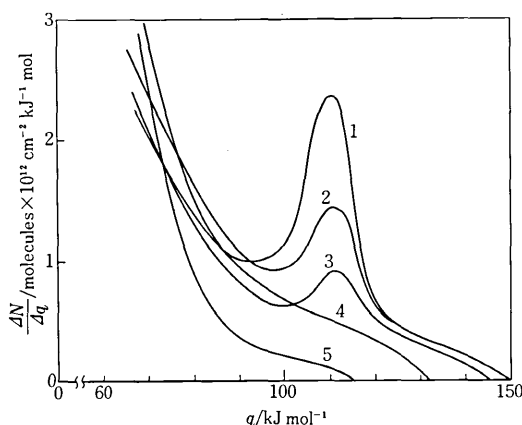


図2 ナトリウムアルコラートによる被毒試料におけるアンモニア吸着エネルギー分布

1. SA-13, 2. NaSA(I), 3. NaSA(II),  
4. NaSA(III), 5. NaSA(IV)

ム交換量の増加に従い 110 kJ/mol 付近のピークは著しく減少したが 115 kJ/mol 以上の分布の減少は少なかった。しかし NaSA(III), (IV) においては分布全体の減少が見られた。これらのことから、NaSA(I), (II) においてはナトリウム被毒の影響は主として、115 kJ/mol 以下の吸着熱領域で現れこれよりナトリウム含有量がふえると 115 kJ/mol 以上の吸着熱領域でもその影響が現れる事がわかった。したがってより立体障害の大きい第三級アルコラートや低濃度の第二級アルコラートで処理したシリカアルミナと、立体障害が多少存在しても高濃度であるような第二級アルコラートや第一級アルコラートで処理したシリカアルミナとでは、異なる処理効果を有していると思われる。

図3にはナトリウム交換した試料に吸着したピリジンの赤外吸収スペクトルを示す。被毒前の試料に吸着したピリジンの赤外吸収スペクトルはブレンシュテッド酸点 (1540 cm⁻¹) およびルイス酸点 (1450 cm⁻¹) の存在を示した。ナトリウム被毒した試料では NaSA(I) がわずかにブレンシュテッド酸点の残存していることを示したが、他の試料では完全に 1540 cm⁻¹ の吸収が消失した。また 1450 cm⁻¹ の吸収は NaSA(IV) においてその強度がかなり減じたが他の被毒試料ではほぼ原試料と同程度の強度を示した。NaSA(IV) においてルイス酸点に配位

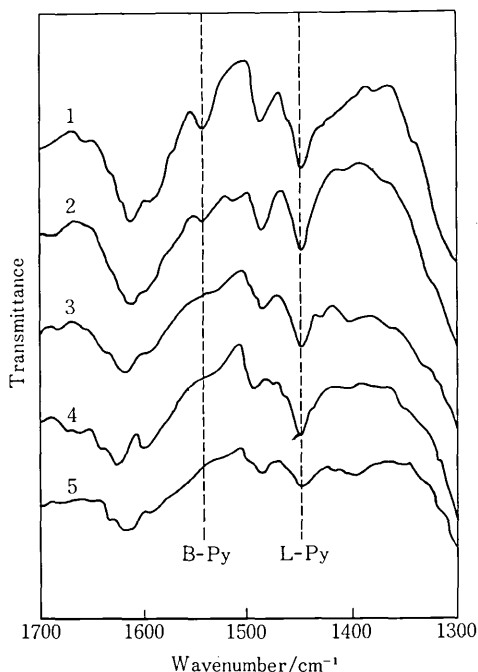


図3 吸着ピリジンの赤外吸収スペクトル  
1. SA-13, 2. NaSA(I), 3. NaSA(II),  
4. NaSA(III), 5. NaSA(IV)

したピリジンの吸収強度が減じアンモニアの微分吸着熱および吸着エネルギー分布が低い方へ大きく移動した事は、ナトリウムメチラートがルイス酸点の一部にも配位した事に起因すると思われる。ナトリウムメチラートは立体障害を全く持たずまたメトキシドイオンはかなり強い塩基性を有するので、こうしたルイス酸点への配位は十分考えられる。この場合配位に関与するのは酸素原子の部分であると考えられる。アルコールのアルキル基がイソプロピル、第三級ブチルとなるにつれその立体障害は増し、ルイス酸点への配位がしにくくなるのであろう。したがって最も立体障害の大きいアルコールで処理した NaSA(I) では、ルイス酸点はもとよりブレンシュテッド酸点の一部も被毒せずに残したと思われる。

吸着ピリジンの赤外吸収の結果と熱量測定結果を併せて考察するとナトリウムイオン交換とアンモニア微分吸着熱との間に次のような関係が成り立つと思われる。すなわち、ナトリウムイオン交換により 110~115 kJ/mol 以下のアンモニア吸着熱領域の吸着量は減少するがこれより高い吸着熱の部分はほとんど影響を受けない。しかし、イオン交換以外にルイス酸点への配位吸着が生じると、115 kJ/mol 以上の領域も吸着量が減少する。さらにこれは初期吸着熱の低下をも伴う。したがってブレンシュテッド酸点は主として 115 kJ/mol 以下の吸着エネルギー領域に分布していると思われる。

ルイス酸点被毒を行ったシリカアルミナ (TSA) へのアンモニアの微分吸着熱を図4に示す。初期吸着熱は、NaSA(II) では 140 kJ/mol と原試料とほぼ同程度の値を示したが、TSA では 115 kJ/mol と原試料よりかなり低い値を示した。また吸着エネルギー分布をとると図5のように TSA は 115 kJ/mol 以上に全くその分布を示さず、NaSA(II) と対照的な形となった。

このことからアンモニア吸着エネルギーが 115 kJ/mol 以上の部分はルイス酸点の分布に相当するといえる。ただしすべてのルイス酸点がこの領域に存在するというのではなく一部は 115 kJ/mol 以下の部分でブレンシュテッド酸点と共存していると思われる。またブレンシュテッド酸点のほとんどは 115 kJ/mol 以下の領域に存在していると思われる。NaSA(IV) において高エネルギー部分が消失した事は明らかにルイス酸点の消失をも伴った結果によるものであるといえよう。

シリカアルミナにおいてルイス酸点がブレンシュテッド酸点より酸強度が強いという事は、武ら<sup>9)</sup>によっても明らかにされた。すなわち吸着ピリジンの昇温脱離を行った所、300℃排気によりブレンシュテッド酸点に吸着したピリジンの赤外吸収は完全に消失するが、ルイス酸点に配位結合したピリジンの吸収はが残り残存しこれは

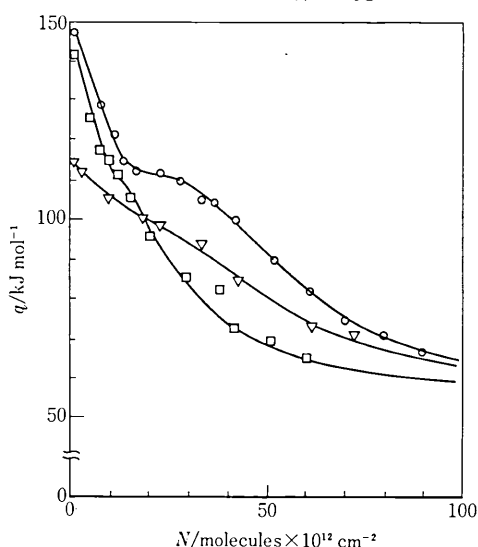


図4 ブレンシュテッド酸点被毒試料とルイス酸点被毒試料のアンモニア微分吸着熱の比較  
○ SA-13, □ NaSA(II), ▽ TSA

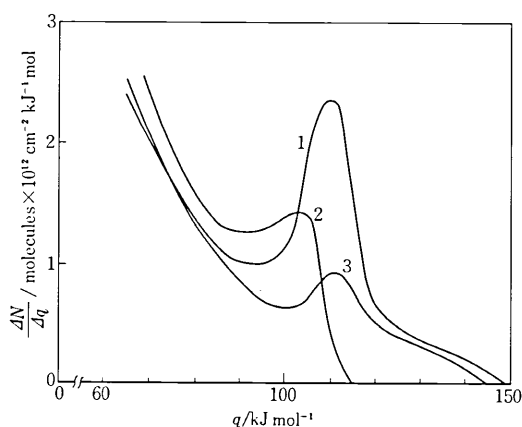


図5 ブレンシュテッド酸点被毒試料とルイス酸点被毒試料におけるアンモニア吸着エネルギー分布  
1. SA-13, 2. TSA, 3. NaSA(II)

400℃排気によってもまだ残った。今回の熱量測定による結果では次の事が明らかになった。

- ① ブレンシュテッド酸点被毒試料に関する結果から：ブレンシュテッド酸点は主として 115 kJ/mol 以下の 110 kJ/mol ピークを中心にした領域に分布している。
- ② ルイス酸点被毒試料に関する結果から：115 kJ/mol 以上の領域にはルイス酸点しか分布しない。しかしルイス酸点は 115 kJ/mol 以下にも分布している可能性がある。

この結果は先の武らの結果を、吸着熱測定の面から裏付けている。筆者らは先に前処理温度を 150, 400, 600℃

研 究 速 報

と変えた際のアンモニア吸着熱の変化を調べた<sup>8)</sup>。特に、400℃前処理試料と600℃前処理試料の場合を比べてみると115 kJ/mol以上の領域への吸着量は、後者は前者の2倍以上に増加している。一方結晶性アルミノシリケートであるY型ゼオライトにおいては前処理温度が475℃を越えると急激にルイス酸量が増加する事が赤外吸収スペクトルから明らかにされている。これらの事を考え併せると600℃前処理試料において115 kJ/mol以上の吸着エネルギー領域の分布が急激に増加することはルイス酸点の増加に対応していると考えられる。

クメン分解活性は主としてブレンシュテッド酸量に依存していると言われている。そこでブレンシュテッド酸点被毒試料を用いたクメン分解活性試験の結果を表2に示す。筆者ら<sup>10)</sup>は前処理温度差により微分吸着熱が影響を受ける領域が表面酸点に対応しているとしてこの領域のアンモニア吸着量をシリカアルミナの酸性度とし、こうして定義した酸性度とクメン分解活性との間に相関があることを示した。ここでもこのようにして定義した酸量をA酸量とし、またA酸量からほとんどのルイス酸量を除去したと思われる酸量をB酸量として新たに定義し、クメン分解活性との対応を行った。この結果A、B両酸量は共にクメン分解活性と正の相関を有し、ナトリウム含有量に対して負の相関を示すことが明らかとなった。この事はナトリウム被毒によるクメン分解活性の低下、すなわちブレンシュテッド酸量の減少を示唆している。この結果は、熱量測定結果から導いたブレンシュテッド、ルイス両酸点の酸強度分布の妥当性の一つの裏付けになる。

最後に、被毒技術の点から考えると、ナトリウムメチラートで被毒した試料(NaSA(IV))ではルイス酸点のかなりの部分が被毒されており、ルイス酸点配位吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルは約1/3に吸収強度が減じた。またNaSA(IV)の微分吸着熱曲線および吸着エネ

表2 熱量測定結果から決めた表面酸量  
とクメン転化率の関係

試 料	A 酸量 * <sup>1</sup>	B 酸量 * <sup>2</sup>	Na 含有量	クメン転化率
	mmol g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	%
SA-13	0.43	0.35	0	87
NaSA(I)	0.38	0.31	0.25	78
NaSA(II)	0.27	0.22	0.52	31
NaSA(III)	0.25	0.21	0.97	23
NaSA(IV)	0.08	0.08	1.64	0

\*<sup>1</sup> 80 kJ mol<sup>-1</sup>以上の領域に吸着したアンモニア量

\*<sup>2</sup> 80~115 kJ mol<sup>-1</sup>の領域に吸着したアンモニア量

ルギー分布曲線は酢酸ナトリウム水溶液中でイオン交換した試料の場合とほとんど同じになり、これらの事から水溶液中でのイオン交換法がブレンシュテッド酸点被毒法として不適であることが示された。

(1979年4月26日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) M. R. Basila and T. R. Kantner, *J. Phys. Chem.*, **71** 467 (1967)
- 2) E. P. Parry, *J. Catal.*, **2** 371 (1963)
- 3) H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** 5490 (1956)
- 4) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51** 1965 (1978)
- 5) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *ibid.*, **51** 1970 (1978)
- 6) M. W. Tamele, *Disc. Faraday Soc.*, **8** 270 (1950)
- 7) M. R. Basila, T. R. Kantner and K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68** 3197 (1964)
- 8) 谷口, 増田, 堤, 高橋, 旭硝子工業技術奨励会報告, **31** 197 (1977)
- 9) 武, 上田, 米田, 日化第28回春年会予稿集, **2C** 38 (1973)
- 10) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *J. Japan Petrol. Inst.*, **22** 67 (1979)

