

# 微少熱量測定法によるシリカアルミナ表面のルイス酸性の検討

Microcalorimetric Studies of Lewis-acidity on Silica-alumina Surface

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

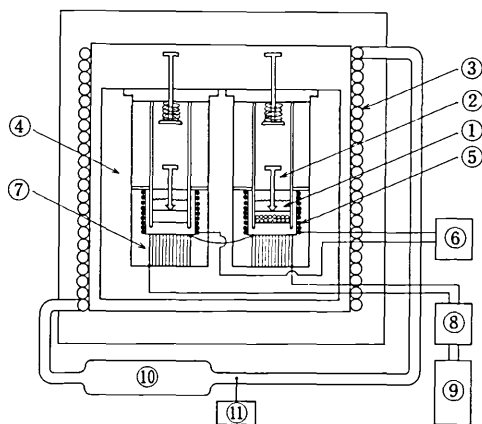
シリカアルミナ表面の酸特性については多数の報告があるが、熱量測定による解析はほとんど行われていない。特に表面酸強度分布について論じる時、塩基性物質の吸着熱の大小をその尺度とすることは多くの点で有利である。筆者らは、シリカアルミナ、ゼオライトなど代表的固体酸触媒へのアンモニアの微分吸着熱を測定することによりこれらの酸特性を解明し、酸強度分布の新しい概念としてアンモニアの吸着エネルギー分布を導いた<sup>1-3)</sup>。この方法による主な利点は、従来行われてきた指示薬を用いたアミン滴定法<sup>4)</sup>に比してより強い酸強度領域の分布測定が容易であること、また有色固体酸への適用が可能であることなどがあげられる。

シリカアルミナ表面には、Bronsted タイプ Lewis タイプの2種の酸点が存在していることがIRスペクトル等から明らかにされている。しかし各々の酸特性は、いまだに確立されていない。Lewis酸量の測定法としてはLeftin・Hall法<sup>5)</sup>、奥田らの方法<sup>6)</sup>、さらに斯波らの方法<sup>7)</sup>がある。いずれの方法にも議論の余地がある反面、これを完全に否定するには到らず、けっきょく今日ではLeftinらの方法が最も多く用いられている。筆者らは、これらの方法に対する熱量測定上の仮説をたて満足できる結果を得ることができた。このようなシリカアルミナ表面酸特性の吸着熱による定量的解析は新しい知見を得る上で大きな利点となる。

熱量測定の応用例は多数あるが<sup>8-9)</sup>、今回の結果は、熱量測定研究の可能性と重要性を示す意味で意義あるものである。

## 2 実験

試料は市販のFCC用シリカアルミナ(触媒化成K.K., アルミナ含有率: 13 wt %, SA-13と略記)を用いた。測定に先立ち、試料を加圧成型後粉砕し粒度を28-60メッシュにそろえ、これを600°C、 $10^{-5}$  Torr下で5時



第1図 双子型伝導熱量計

- ①アンブル ②アンブル破壊棒 ③恒温槽
- ④アルミブロック ⑤ジュール熱用ヒーター
- ⑥ジュール熱用電源 ⑦感熱体 ⑧アンプ
- ⑨記録計 ⑩恒温循環機 ⑪温調器

間前処理をした。600°C前処理後の試料の比表面積をBET法(窒素吸着)で求めた結果575m<sup>2</sup>/gとなり平均細孔径は50Åであった。トリフェニルクロロメタン(TPCと略記)とヘキサンは和光純薬K.K.の試薬特級品を用いた。

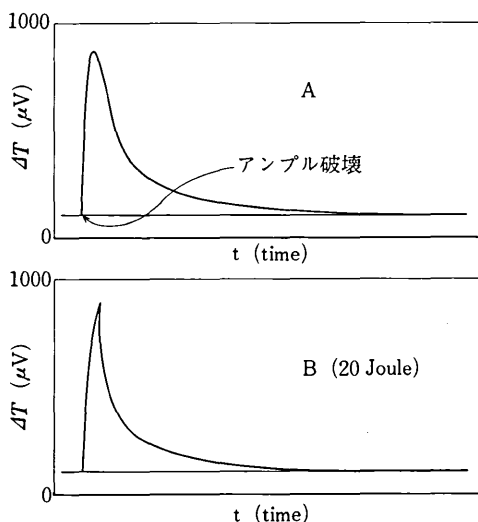
熱量測定は双子型伝導熱量計(東京理工K.K.)を用いた。熱量計の模式図を図1に示す。

このタイプの熱量計では熱変化部から恒温体への熱伝導部分が感熱体となっているので数10ミリカロリーから数カロリーまでの広い範囲の熱変化をとらえることができ、また双子型であるために各種の熱的ノイズを極力除去できる。熱測定の際は真空前処理した試料の入ったアンブルを真空に保って封じ切り、これをサンプルセル側に、また脱気した空アンブルを比較側にセットする。測定系が25°Cで熱平衡状態になった後、外部からの操作で二つのアンブルを同時に破壊して周囲の系(ここでは、ヘキサノン-TPC溶液)との反応を開始させる。

図2に、測定された熱曲線とジュール熱による基準熱曲線を示す。二つの曲線の面積比から熱変化量が求められる。

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報



第2図 A. 試料と溶液の相互作用により得られた熱曲線  
B. ジュール熱による基準熱曲線

熱測定後の試料は1時間へキサンによる溶媒抽出にかけて物理吸着分を除去し、残りを化学吸着量とした。化学吸着をしていない TPC 量は、抽出液も加えた溶液の UV スペクトルから決定した。

3. 理論

Lewis 酸点の選択的被毒試薬としては、トリフェニルメタン<sup>5)</sup>、*p*-フェニレンジアミン<sup>6)</sup>、トリフェニルクロロメタン<sup>7)</sup>、ペリレン<sup>10)</sup>、などが知られている。これらを用いた Lewis 酸量の測定は主として重量法あるいは分光学的方法であり、熱量測定によるものはほとんど報告されていない。また Lewis 酸点の強度分布に関する報告もほとんどない。選択的被毒試薬の常温での蒸気圧が比較的高ければ、ガス吸着熱測定法を用いて直接 Lewis 酸点へのこれらの試薬の微分吸着熱を測定できるのであるが、いずれの試薬もその蒸気圧は極めて低くこの方法は適用できない。しかし、被毒試薬が適当な無極性溶媒にある程度溶ければ溶液からの吸着熱を測定することが可能である。以下溶液からの溶質の吸着に伴う熱変化と、Lewis 酸点の強度分布についての理論的考察を行う。

SA-13: 1g(乾燥重量)

$m_{(i)}$  (mole): TPC のへキサン溶液からの化学吸着量

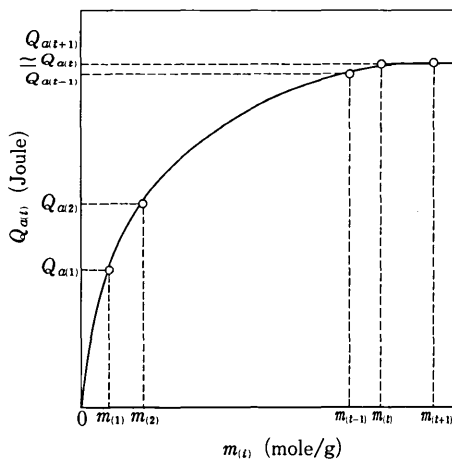
$Q_{obs(i)}$ : 観測された熱変化量

$Q_{imm(i)}$ : SA-13. 1g のへキサンへの浸漬熱

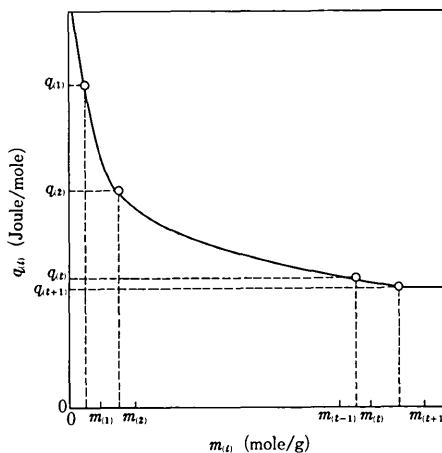
$Q_{d(i)}$ : 吸着による TPC の状態変化に伴う熱変化

$Q_{a(i)}$ : TPC  $m_{(i)}$  (mole) の試料 1g への吸着熱

このような吸着における熱変化は次式で表される。



第3図 予想される吸着熱対吸着量曲線



第4図 図3をもとにして得られた微分吸着熱曲線

$$Q_{obs(i)} = Q_{a(i)} + Q_{imm(i)} + Q_{d(i)}$$

$$\therefore Q_{a(i)} = Q_{obs(i)} - Q_{imm(i)} - Q_{d(i)} \dots \dots \dots (1)$$

へキサンと TPC との間の競争吸着とそれに伴う吸脱着による熱変化も生じるが、この項は酸塩基中和反応熱に相当するような塩基性試薬の Lewis 酸点への吸着熱に比べると無視できる。また (1) 式の第2, 第3項は各々別に測定できるので、これから  $Q_{a(i)}$  を求められる。試薬の吸着量が  $m_{(1)}, m_{(2)} \dots m_{(t)}, m_{(t+1)}$  と増加した時、(1) 式に基づいて得られる吸着熱を  $Q_{a(1)}, Q_{a(2)} \dots Q_{a(t)}, Q_{a(t+1)}$  とするとこの時の熱変化は図3のように予想できる。 $m_{(t)}, m_{(t+1)}$  の時ほとんど吸着熱に差がなければ  $m_{(t)}$  を化学吸着量と見なせる。微分吸着熱 ( $q_{(i)}$ ) は一般に次式のように表せる。

$$q_{(i)} = \left( \frac{\partial \Delta Q_{a(i)}}{\partial \Delta m_{(i)}} \right)_T$$

$\Delta Q_{a(i)}$  が  $\Delta m_{(i)}$  の関数として十分な範囲において測定

されしかも  $\Delta m_{(i)}$  が十分小さければ上式は次のように近似できる。

$$q_{(i)} = \left( \frac{Q_{a(i)} - Q_{a(i-1)}}{m_{(i)} - m_{(i-1)}} \right) \tau \dots\dots\dots (2)$$

したがってこのような条件を満たせば図3に対する微分吸着熱は求められる。図3においては  $q_{(i+1)}$  は減少してほぼ一定値に近づき一般にはその吸着分子の液化熱程度になる。

以上のことをもとにして図3に対する微分吸着熱対吸着量曲線を描くと図4のようになる。

こうして得られた曲線を図上微分すると、この試薬の SA-13 上への吸着エネルギー分布関数 ( $f(q)$ ) を表す分布曲線が得られる。ここで分布関数と吸着量は次のような関係になる。

$$n_{(i)} - n_{(i-1)} = \int_{q_{(i-1)}}^{q_{(i)}} f(q) dq \dots\dots\dots (3)$$

$$n_{(i)} = (m_{(i)} + m_{(i-1)}) / 2$$

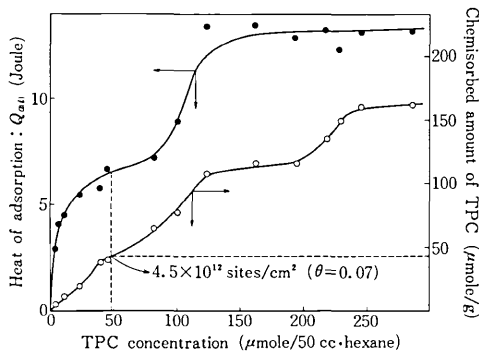
4. 結果と考察

溶媒は装置上の制限から 50 cc が限度であるため常温における試薬の溶解度が実験の可否を左右する原因となる。この点から *p*-フェニレンジアミンとペリレンは測定困難となった。またトリフェニルメタン (TPM) は吸着熱が小さいこと、吸着熱平衡と吸着量平衡までの時間に大きな差があること、すなわち吸着量平衡までの時間が約1カ月かかることが熱測定を困難にした。これに対し、TPC は吸着平衡まで約1時間であり、また吸着熱も比較的大きいので熱測定が可能となった。

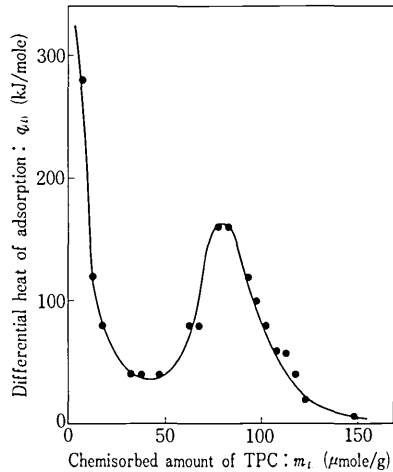
図5にさまざまな濃度の TPC-ヘキサン溶液における、TPC の化学吸着量と吸着熱の関係を示す。吸着熱は(1)式により求めたが具体的には次のような計算によった。

〈SA-13のヘキサンへの浸漬熱〉

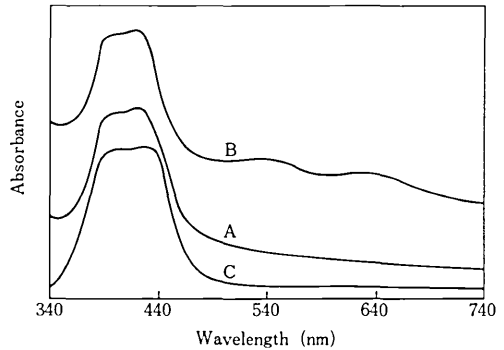
ヘキサンは SA-13 と化学的相互作用を持たないが



第5図 TPC-ヘキサン溶液の濃度変化に対する TPC の化学吸着量および化学吸着熱の変化



第6図 TPC のシリカアルミナへの微分吸着熱曲線



第7図 シリカアルミナに吸着した TPC の可視スペクトル  
A. 化学吸着量 47 μmole/g 以下  
B. 化学吸着量 47 μmole/g 以下  
C. 濃硫酸に溶かしたトリフェニルカルビノール

TPC は強い相互作用を持ち、TPC の化学吸着はヘキサンの物理吸着に優先する。したがってヘキサンへの浸漬熱は TPC の吸着がある時と無い時では異なると思われる。本実験では TPC が吸着していない部分の全表面積に対する割合と浸漬熱との間に次のような直線関係が成り立つと仮定した。

$$Q_{imm(i)} = Q_{imm(a)} (1 - \theta_{(i)}) \dots\dots\dots (4)$$

ここで  $Q_{imm(a)}$  は TPC を含まないヘキサンへの浸漬熱 (測定値: 30.3 Joule/g) を、 $\theta_{(i)}$  は化学吸着 TPC による表面被覆率 (TPC の吸着断面積: 154 Å<sup>2</sup>) を表す。

〈TPC の吸着による状態変化に伴う熱補正〉

TPC が溶液中から SA-13 表面に吸着するとその状態は変化する。一般に吸着分子は液体状態をとると言われるが、これはさまざまなガス吸着において吸着量が増すと、その吸着熱が液化熱に近づくことから推定できる。したがって、吸着 TPC が液体状態をとると仮定すると(1)式の右辺第3項は次のように表せる。

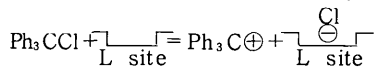
## 研究速報

$$Q_{d(i)} = Q_{L(i)} - Q_{dis(i)} \dots \dots \dots (5)$$

ここで  $Q_{L(i)}$  は  $i$  番目の吸着量に対応する TPC の融解熱 ( $-21.7 \text{ kJ/mole}$ : 吸熱) を,  $Q_{dis(i)}$  はこの時の TPC (固体状態) のヘキサンへの溶解熱 ( $-30.0 \text{ kJ/mole}$ : 吸熱) を表す. ただしこの場合の吸着量は化学吸着量の合計である.

図5から求めた TPC の微分吸着熱曲線を図6に示す. これらの図から  $m_{(i)} = 47 \mu\text{mole}$  の前後では吸着の様子が異なっていることが予想できる. TPC の化学吸着量が  $47 \mu\text{mole}$  以下の場合と  $47 \mu\text{mole}$  以上の場合についての SA-13 の可視スペクトルをとってみると図7のようになる.

化学吸着量が  $47 \mu\text{mole}$  以上の SA-13 では  $400 \sim 420 \text{ nm}$  の吸収のほかに  $540$ , および  $640 \text{ nm}$  に新たな吸収が認められた.  $400 \sim 420 \text{ nm}$  の吸収はトリフェニルカルボニウムイオンによるものであり, これはトリフェニルカルビノールを濃硫酸に溶かした時も確認された. したがって TPC 吸着量が  $47 \mu\text{mole}$  以下の場合には TPC は次のような Lewis 酸点による塩素イオンの引きぬきによりカルボニウムイオンに変わるものと思われ, これは TPC と Lewis 酸点の相互作用を示すものと見なせる.



化学吸着量が  $47 \mu\text{mole}$  以上になると試料の色も黄色 (カルボニウムイオン) の中に緑褐色が混在し始めこれは吸着量の増加に伴い多くなる. 前述の可視スペクトルおよび微分吸着熱曲線と併せて考察すると, この過程ではカルボニウムイオン生成以外の別な表面反応が生じていると思われる. TPC が Lewis 酸点と相互作用を持つとカルボニウムイオンのほかにカチオンラジカルの生成の可能性もある. これらの化学種と別の TPC 分子との化学反応により新たな化学種が生成されると思われるが, これがいかなるものであるか不明である. また図5, 図6からも明らかなように化学吸着量が約  $100 \mu\text{mole}$  の点

で吸着熱曲線は変化しなくなり, 微分吸着熱もほぼ  $10 \text{ kJ/mole}$  の一定値を示した. このような TPC の吸着熱変化から  $47 \mu\text{mole}$  以上の吸着量の領域での化学反応により生じた化学種の量は, Lewis 酸点への TPC 吸着により生じた化学種量 ( $47 \mu\text{mole}$ ) とほぼ同じであることがわかる. また化学吸着量は  $100 \mu\text{mole}$  を過ぎても飽和せずほぼ  $160 \mu\text{mole}$  で飽和するが, この領域での熱的变化はほとんど現れない. したがってこの過程は表面吸着種と未吸着分子の比較的強い物理的相互作用によるものであろう.

これらの結果をまとめると, TPC 吸着熱から推定できる Lewis 酸量は  $47 \mu\text{mole/g}$  ( $4.5 \times 10^{12} \text{ sites/cm}^2$ ) であり, この吸着過程はほかの反応に優先していると推定できる. ただし Lewis 酸点との相互作用により生じる化学種はカルボニウムイオンだけであるとは限らない. また, こうして得られた Lewis 酸量は Leftin ら<sup>5)</sup> が TPM 吸着から求めた値 ( $5 \times 10^{12} \text{ sites/cm}^2$ ) と良い一致を示した. (1978年3月29日受理)

## 参考文献

- 1) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 633 (1978)
- 2) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *ibid.*, in press
- 3) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *ibid.*, in press
- 4) H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956)  
H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, **61**, 970 (1957)
- 5) H. P. Leftin and W. K. Hall, *Actes. Congr. Intern. Catalyse, 2<sup>e</sup> Paris II* No. 65 (1960)
- 6) 奥田, 日化誌, **82**, 1290 (1961)
- 7) 斯波ら, 触媒, **4**, 58 (1962)
- 8) 堤, セラミックス, **11**, 433 (1976)
- 9) 堤, 高橋, 熱測定, **4**, 152 (1977)
- 10) W. K. Hall, *J. Catal.*, **1**, 53 (1962)