

ゼオライト触媒の酸量および酸強度分布

Acidity and Acid Strength of Zeolite Catalyst

池本美佐子* 堤 和 男* 高橋 浩*

Misako IKEMOTO, Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI

1. 緒 言

ホージャサイト型ゼオライト触媒の活性は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、交換イオン種、イオン交換率によって支配される。その活性点の本質については、静電説、固体酸説、活性水酸基説等が提唱されている。ゼオライト触媒は、近年石油のクラッキング触媒として注目され、また炭化水素の異性化、分解、重合、不均化や、アルコールの脱水、カルボニル化合物の縮合等の触媒として広い分野で優れた触媒能が認められているが、これらの反応は酸触媒によって促進されると考えられるので、ゼオライトは固体酸触媒としてとりあつかうことができる。

H型ゼオライトは、アンモニア交換ゼオライトを焼成して作られるが、その固体酸性の機構は、加熱によりアルモニアがとんでブレンステッド酸点ができ、さらに加熱すると2個のブレンステッド酸点から1個のルイス酸点ができる。一方、金属イオンを対イオンとするゼオライトの場合は、加熱によって表面に形成された静電場によって、ゼオライトが含む水が分極されブレンステッド酸性を示す。

2. 実 験

用いたゼオライトのうち、Na-X_{2.5} (Na型ゼオライトで $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 2.5)、Na-Y_{5.0} は、それぞれ Linde モレキュラーシーブス 13X および SK-40 で、Na-Y_{3.25}、Na-Y_{3.85}、Na-Y_{4.6} はシリカアルミナゲルの水酸化ナトリウム処理により合成したものである。イオン交換は、Ca、La およびアンモニアの塩化物の水溶液に Na 型ゼオライトを浸漬させ、加熱、かく拌によりおこなった。

酸性の測定は、試料を 10^{-6} mmHg、一定温度で加熱排気処理後ドライボックス中で試験管に分取秤量し、ベンゼンを適量加えた後、予想される中和当量の n-ブチルアミンのベンゼン溶液を注入する。二日間放置した後指示薬のベンゼン溶液を加え、変色の有無を調べて酸量を求めた。

使用した指示薬の pK 値と対応する酸強度を表 1 に示す。

3. 結果および考察

(1) 前処理温度の影響

Ca および NH_4 交換型ゼオライトの酸量 (pK=3.3

表 1

ハメット指示薬	略 号	pK _a	硫酸濃度 (%)
butter yellow	B. Y.	+3.3	3×10^{-4}
dicinnamalacetone	D. C. A.	-3.0	48
benzalacetophenone	B. A. P.	-5.6	72
anthraquinone	A. Q.	-8.2	90

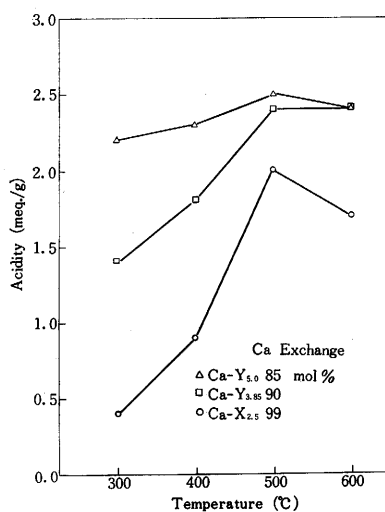


図 1

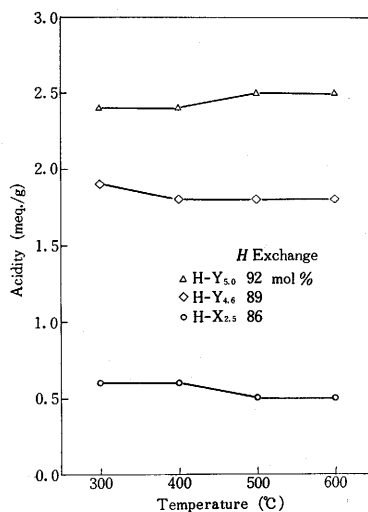


図 2

の指示薬 BY を用いているので、酸強度 H_0 が +3.3 より強い酸点が測定される) と排気処理温度との相関性を図 1 および図 2 に示す。Ca 型では、処理温度が高くなるにつれ酸量が増加し、500°C で最大値となり、それ以上ではまた減少する。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 2.5~3.85 の場合は温度変化が大きく、4.6 以上では、ほとんど一定である。これは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が小さいと Al 量が比較的多いため Ca イオンと AlO_2 イオンとの結

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報

合距離が短く結合が安定なので酸点が形成されにくく低温での酸量が少ないものと考えられる。H型ゼオライトでは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が小さい場合は処理温度にかかわらず酸量が小さく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が大きくなるとCa型と同じく大きな酸量が測定された。これは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が小さいとH型では熱に弱く、加熱により結晶性を失って無定形化し細孔構造が破壊されて酸点が消失するためと考えられる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が大きくなると熱定性があり大きな酸量が測定される。

(2) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の影響

Ca型およびH型ゼオライトの酸強度分布の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比による変化を図3および図4に示す。Ca型では、測定された酸量の最大値は単位重量当りCa-X_{2.5}で2.0 meq., Ca-Y_{5.0}で2.5 meq.である。また $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4.6以上では強酸度 H_0 が-8.2より強い酸点のみだが、3.85以下では酸強度が広い範囲にわたって分布している。これは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が大きくなると加熱により形成される静電場が強くH⁺を形成しやすいためと考えられる。一方、H型では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が4.6以上ではCa型と同じく強い酸点を持つが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が小さいと加熱による構造の破壊のため測定される酸量が小さい。

(3) イオン交換率の影響

Na-Y_{3.25}をCaおよびLaで交換して作った種々のイオン交換率をもつ試料の酸量とイオン交換率との関係を図5に示す。Ca-Y_{3.25}では、交換率が60~80%まではNa型とほぼ同じ酸量を示し、交換率が80%をこすと急激に酸量が増加する。このように酸量の増加が交換率の増加に比例せず交換率が大きいところで急に増加するのは、イオン交換の際まずCaイオンがエネルギー的に

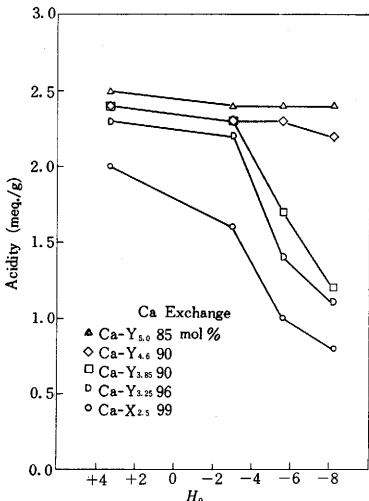


図 3

に安定なサイトにはいるため加熱による酸点形成がされにくいのが、交換が進むにつれエネルギー的に不安定なサイトにはいり酸点形成が容易になるためであろう。 H_0 が+3.3より強い酸点数と-5.6より強い

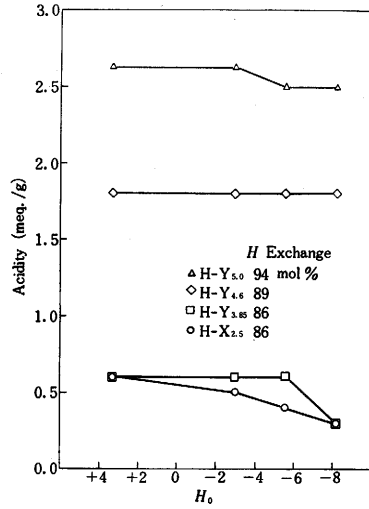


図 4

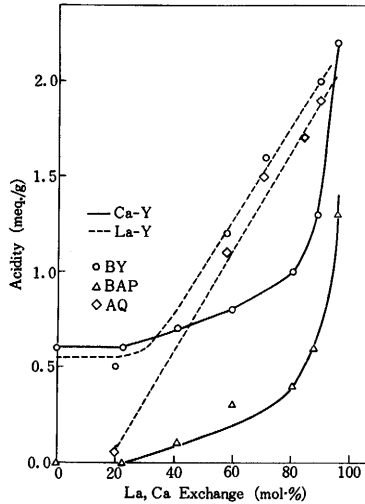


図 5

ではイオン交換によりできる酸点の強度範囲は広く、60%をこすと形成される酸点は、 H_0 が-8.2より小さい酸点のみであることがわかる。

Ca型、La型の酸量の酸強度分布をみると、Ca型では交換率がいずれの場合も酸強度分布が広い範囲にわたっているが、La型では交換率が58%以上ではすべて強い酸点のみで、これはCa型における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が大きいものに相当する。

4. 結 論

ホージャサイト型ゼオライト触媒の酸性は、前処理温度、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、交換イオン種、イオン交換率によって著しく相違し、これらの要因が相互に関連してゼオライトの酸触媒としての活性に影響を及ぼしているものと考えられる。

(1969年4月25日受理)