

ゼオライト触媒の固体酸性度ならびにその触媒反応への 酸度関数 H_0 の適用性

小林 純一・増井 光伸・高橋 透・盛岡 良雄

静岡大学工学部合成化学科 〒432 浜松市城北3丁目

(1981年9月2日受理)

Applicability of the Acidity Function H_0 to the Solid Acidity of Zeolite Catalyst and to its Catalysis

Jun-ichi KOBAYASHI, Mitsunobu MASUI, Tōru TAKAHASHI, Yoshio MORIOKA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Shizuoka University, Jōhoku 3, Hamamatsu 432

(Received September 2, 1981)

The dehydration of isopropanol has been studied at 180–220°C with zeolite Y catalysts which were ion-exchanged (CaKY, LaKY), decationized (HKY, HNaY) or de-aluminated (d-HNaY) up to various levels. The solid acidity of each catalyst was determined as the acidity function H_0 from absorption spectra of an acid-base indicator absorbed on the catalyst in decaline.

The acidity of catalysts and their catalytic activity were generally enhanced with increasing exchange or pretreatment. But excessive decationation or de-alumination caused deactivation due to partial destruction of the crystalline lattice. As seen in Figs. 10 and 11, experimental data shows good linear relations between $\log k_0$, the zero order rate constant, and H_0 . This linearity is theoretically supported by assuming a surface reaction mechanisms analogous to homogenous acid catalysis. The line slopes were less than unity in absolute value and varied somewhat with the respective catalyst as seen in Table 1, suggesting a proton mobility characteristic for zeolite.

The application of H_0 to solid acid catalysis was considered to be available by supposing a correction of pK_a of indicators suitable to the surface or intracrystalline state.

1. 緒 言

固体酸触媒における表面酸性の本質に関しては種々の方法によって多様な研究が行なわれてきており、かなりの知見が蓄積されている¹⁾。なかでも酸度関数 H_0 ²⁾を基礎にした酸性度測定すなわちアミン滴定法³⁻⁶⁾や酸塩基指示薬法^{6,7)}などが一般によく利用されており、表面酸性度と触媒活性選択性との相関性が種々検討されてきている。しかしながら $H_2O-H_2SO_4$ 系均一溶液内で確立された酸度関数 H_0 をそのまま固体表面に適用することはいくつかの問題点があり、検討を加える必要があることも指摘されている^{8,9)}。表面酸性度を示す定量的尺度とし

て酸度関数 H_0 をいかに扱かうか、表面状態に見合った H_0 の修正はいかにあるべきかなど究明すべき課題といえる。

イオン交換ゼオライト触媒は典型的な固体酸触媒として有用である^{10,11)}。とくにゼオライト特有の結晶構造を背景にした触媒機能は分子レベルでの触媒設計の考え易さと同時に分子篩効果¹⁰⁾をも加味して興味ある研究指針である。近年来開発された ZSM-5 触媒¹²⁾などはその典型例として挙げられよう。結晶内部での触媒作用機構は一般の固体表面の活性点モデルとして扱かうこともできる。結晶内でのブレンステッド酸としてのプロトン挙動、ルイス酸としての分極場の構造¹¹⁾などがゼオライト

触媒において注目されるべき内容である。

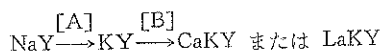
この研究では結晶構造が明らかに分っているゼオライト触媒においてイオン交換による分極場の変化、脱カチオンによる H^+ 交換数の変化にともなう固体酸性度の発現と触媒活性挙動をしらべ、不均一系酸触媒反応における酸度関数 H_0 の適応性を明らかにしようとした。

2. 実験

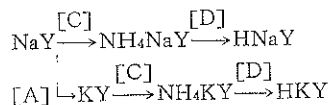
2.1 触媒調製

市販のゼオライト Y (Linde Molecular Sieve SK 40): 略称 NaY, 単位胞構造 $Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}$, を原料としてイオン交換, 脱カチオンなどの以下の処理によって種々の組成の触媒を調製した。

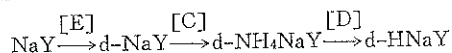
(1) イオン交換ゼオライト触媒



(2) 脱カチオンゼオライト触媒



(3) 脱アルミニウムゼオライト触媒



各段階における操作は次のとおりである。

[A]: NaY 50 g を KCl 100 g をとかけた水溶液 400 ml に入れ, 4 時間ふっとうした後, 口過洗浄する。この操作を 3 回くり返してから 110°C にて乾燥する。得られた KY は 80% の $H_2SO_4-H_2O$ デシケーター中に保存する。

[B]: NaY または KY の適量を種々の濃度の $Ca(NO_3)_2$ や $La(NO_3)_3$ 水溶液に浸漬する。24 時間以上ふりまぜてはイオン交換平衡に達せしめて口過洗浄する。乾燥後, 500°C , 4 時間焼成してから P_2O_5 デシケーター中に保存して実験に供する。なお, 高交換率の触媒はこの操作を数回くり返して調製された。

[C]: NaY または KY の適量を種々の濃度の NH_4Cl 水溶液に 24 時間以上浸漬してイオン交換平衡後口過洗浄, 110°C 乾燥する。

[D]: NH_4NaY または NH_4KY の適量を 500°C , 4 時間焼成して NH_3 を離脱させ $HNaY$ や HKY を調製した。プロトン交換率は中和滴定によって定めた。 P_2O_5 デシケーター中に保存して実験に供する。

[E]: NaY を種々の濃度の EDTA 水溶液に浸漬し, 酢酸により $pH=3$ 程度に調節する。1~3 日放置して晶内の Al 成分を溶出させる。溶出した Al^{3+} 量は液の一部を容量分析 (Zn^{2+} 標準液による逆滴定) して求め

られる。乾燥して 80% $H_2SO_4-H_2O$ デシケーターに保存する。

一般に脱カチオンや脱アルミニウムによって単位胞当りの重量が大きく変化するから, 必要に応じてこの種の触媒では単位胞当りの触媒物性に換算して比較した。ゼオライト結晶構造がこわれない限り交換率の異なる各触媒に共通した単位で比較できることになる。

また, とくに断わらない限り, 交換量は当量単位で表わすことにする。

2.2 固体酸性度の測定

触媒 0.1~0.2 g をデカリン溶媒 3 ml に分散し, 室温にて酸塩基指示薬を吸着させる。このスラリーを 0.5 mm 光路の組み立てセル内に充てんしてその吸着色の吸収スペクトルを測定する。一般にイオン交換率やプロトン交換率が増加するにしたがい固体酸性度は増大し, 指示薬の吸着色は塩基性色のみから混合色を経て酸性色のみへと変化していく。その混合色状態において酸性色量 C_{IHS} と塩基性色量 C_{IS} との割合を定量的に解析し, (1) 式²⁾にしたがって酸度関数 H_0 が求められる。

$$H_0 = (pKa)_w - \log(C_{IHS}/C_{IS})$$

$$= -\log aHS(f_{IS}/f_{IHS}) \quad (1)$$

すなわち, 一定の波長において

$$(C_{IHS}/C_{IS}) = (d-d_B)/(d_A-d) \quad (2)$$

である。ここに d_A, d_B, d はそれぞれ完全酸性色, 完全塩基性色, 混合色の吸光度である。 $(pKa)_w$ は水溶液に準拠したプロトン解離定数である。また a は活量, f は活量係数を一般にあらわす。

用いた指示薬は, ジシンマルアセトン (DCA, $pKa = -3.0$), ジメチルエロー (DY, $pKa_I = 3.3$, $pKa_{II} = -3.9$), ベンゼンアゾジフェニルアミン (BADA, $pKa_I = 1.5$, $pKa_{II} = -5.9$) などである。

かくして得られる H_0 値は固体表面あるいはゼオライト結晶内部における H^+ 供与性を示すものと考えられ, 表面状態や結晶内状態を表わす酸度関数として有意義となる。

2.3 触媒反応

触媒反応として主にイソプロパノールの脱水反応を行った。通常の固定床流通系で反応温度は $180\sim 220^\circ\text{C}$ である。マイクロフィーダーから一定流速のイソプロパノールを供給し, 予熱管で気化して反応層に送る。とくに希釈ガスは用いず, イソプロパノールガス 1 気圧下の反応である。触媒量は約 0.5 g を用いた。未反応アルコールと生成した水を寒剤 (氷と塩) によりトラップして, 主反応生成物のプロピレンの発生速度を石けん膜流量計で測定した。トラップ液をガスクロ分析して, 副反応として考えられるエーテル, アセトンの生成は無視で

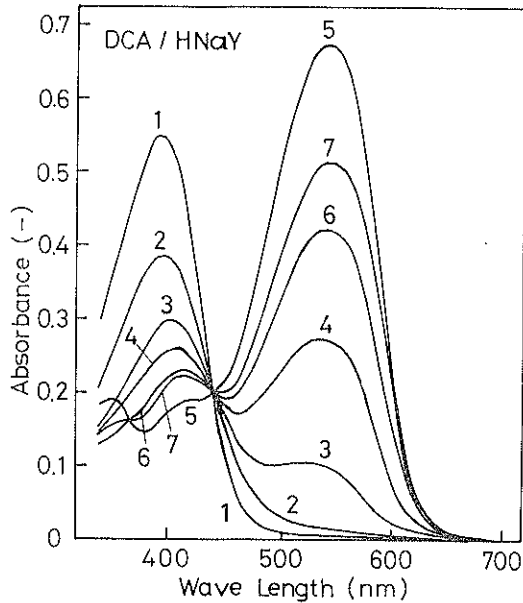


Fig. 1 Absorption spectra of DCA adsorbed on HNaY, with decationation rate, 1: 0, 2: 15.0, 3: 40.5, 4: 57.1, 5: 66.6, 6: 65.7, 7: 74.3%

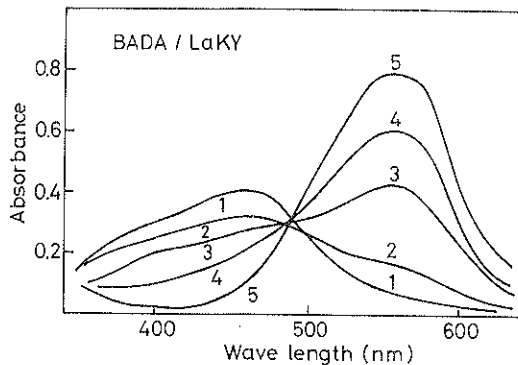


Fig. 2 Absorption spectra of BADA adsorbed on LaKY, with exchange rate, 1: 0.74, 2: 7.5, 3: 9.7, 4: 12.3, 5: 15.1%

きることを確認してある。反応物供給 20 分後には定常活性に達し、かなりの長時間、定常性はほぼ持続される。流速変化、温度変化などの実験条件にともなう転化率の測定はこの定常活性について行なわれる。後述するように擬 0 次反応として解析し、それぞれの触媒について比較検討した。

3. 実験結果

3.1 固体酸性度

一般に交換率の増加にともない、固体酸性度の増加

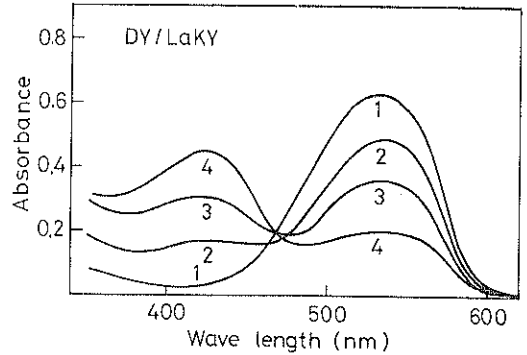


Fig. 3 Absorption spectra of DY adsorbed on LaKY, with higher exchange rate, 1: 64.9, 2: 70.5, 3: 75.7, 4: 81.0%

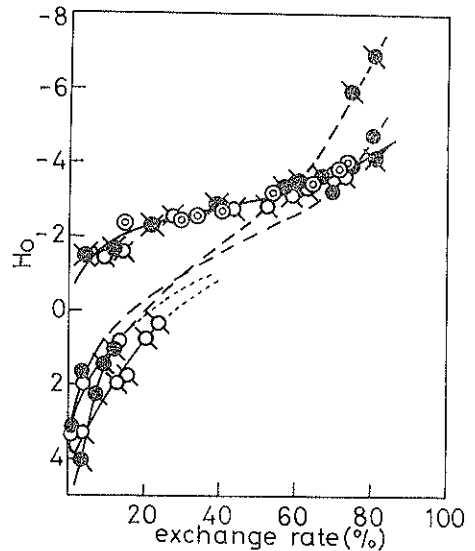


Fig. 4 Acidity function H_0 vs. exchange rate
○ DY-CaKY, □ BADA-CaKY, ● DY-LaKY,
■ BADA-LaKY, ⊙ DCA-HKY, ⊗ DCA-CaKY, ● DCA-LaKY

(H_0 値の減少) がみられる。その代表的吸収スペクトルの変化を Fig. 1 と 2 に示した。それぞれ吸着色は黄→赤への変色経過である。指示薬が DY などのアゾ系の場合、さらに高交換率の触媒において 2 段階の変色赤→黄が観測される。Fig. 3 にその例を示した。この 2 段階の変色は $H_2O-H_2SO_4$ 溶媒中では第 2 の H^+ 付加平衡の $pK_{aII} = -3.9$ に対応するものである。この第 2 の変色は HKY, HNaY, CaKY についても高交換時に観測され、ゼオライト系固体酸触媒の特徴として注目される。

吸収スペクトルを解析して(1)により H_0 値が定められる。各触媒につき、交換率の変化にともなう H_0 の変化を Fig. 4 にまとめて掲げた。アゾ系指示薬の場合、

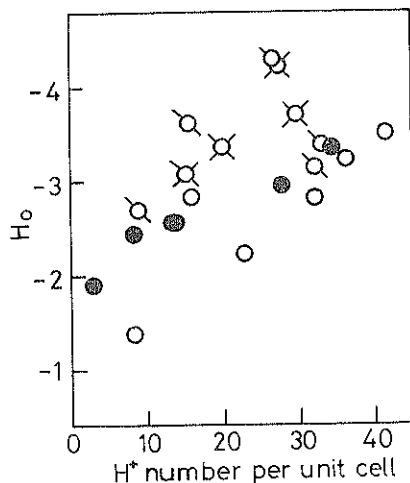


Fig. 5 Dependency of H_0 on H^+ number per unit cell for decationized zeolite catalysts, $\bigcirc$ HNaY, $\bigcirc$ d-HNaY (deal. 27.0%), $\square$ d-HNaY (deal. 39.3%), $\bullet$ HKY

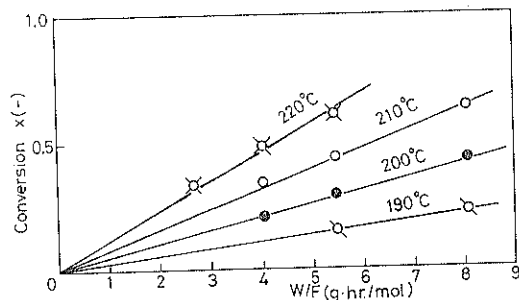


Fig. 6 Analysis of zero order rate for d-HNaY, dealuminated 4.6% and decationized 13.9%

中間交換率領域に変色域がないので H_0 値は不明であり、この部分は便宜上点線で結んである。一方、DCA の場合、交換率の全範囲で H_0 値が連続して測定される。その H_0 変化はアゾ指示薬のそれとは一部の合致を除いてはかなりのずれがあることが注目される。ただし、DCA のみに限定すると、HKY, CaKY, LaKY の酸性挙動はほぼ類似であることがわかる。図には省いたが、HNaY も若干下回る程度でほぼ同様の挙動をとる。

また Fig. 5 には脱カチオンゼオライト触媒について単位胞内の H^+ 数に依存した H_0 値の変化を示してある。全体的に言えば H^+ 数の増加にともなって酸性度は増強する傾向があるが、規則性にかなりのばらつきがみられることが注目される。これらは H_0 の要因が単位胞内の H^+ 数のみに依存するのではなく、結晶の格子状態にも依存するであろうことを暗示している。その点はとくに脱アルミニウム系において著しく観測される。

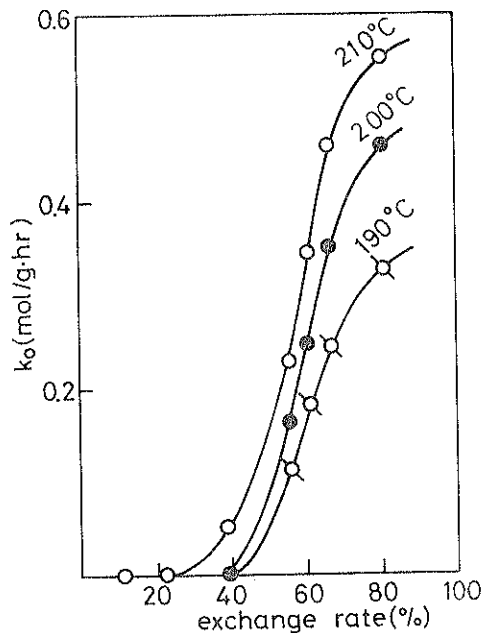


Fig. 7 Catalytic activities vs. exchange rate for LaKY

3.2 触媒活性

イソプロパノール流速 F (mol/hr) の変化にともなう転化率 x を測定し、いずれの触媒の場合も 0 次速度解析にしたがうことを確かめた。その典型例を Fig. 6 に示した。直線の傾きから擬 0 次速度定数 k_0 (mol/hr·g) が求められる。それぞれ、交換率の異なる各触媒について k_0 を定め、相互に比較することができる。ただし、脱カチオン系の場合、必要に応じて単位胞当りに換算した k_0' (mol/hr, u. c.) を用いた。

一般に交換率の増加にともない、触媒活性は増大する。しかしながら必ずしも比例的とは限らず、HKY, HNaY のように大体比例する場合と LaKY, CaKY のように低交換域では活性がほとんど無く、50% 以上で急激に活性が発現する場合とがある。その例を、Fig. 7～9 に示した。Fig. 7 の結果はイオン交換ゼオライト触媒にしばしばみられる現象である¹¹⁾。すなわちカチオン交換が六角プリズム内の SI サイトに優先され、結晶内の通路から隠されているために触媒活性への寄与が小さい。SI が満ちた後通路に面した SII, SIII サイトへの交換は触媒活性に大きく寄与することに基因するとして理解できる。CaKY も Fig. 7 とほぼ同様な活性発現が観測された。

Fig. 8 と 9 の HKY と d-HNaY では便宜的に直線で示したが、単に比例的相関性とみるべきかも知れない。Fig. 5 でも指摘したが、酸性発現にばらつきがみら

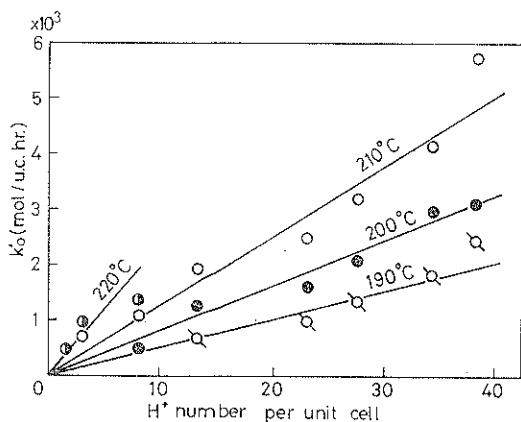


Fig. 8 Dependency of catalytic activity on H^+ number per unit cell for HKY

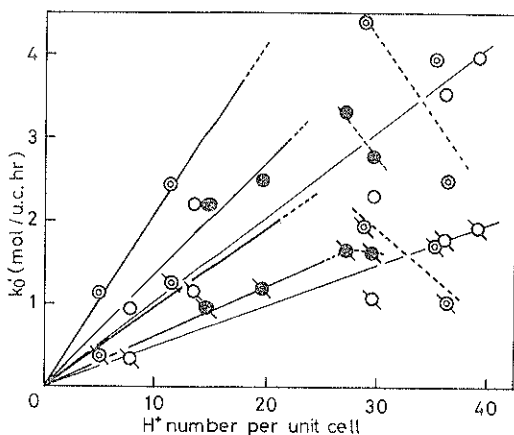


Fig. 9 Dependency of catalytic activities on H^+ number per unit cell for d-HNaY, with dealumination rate, ○ 4.6, ◎ 14.1, ● 39.3 %, at 210°C (ordinary circles) and 190°C (winged circles)

れるように一般に触媒活性にもばらつきが目立つ。これは触媒調製とその後の保存状態にも依存する結晶格子の安定性が関連すると考えられるがその究明は未だ十分ではない。結晶格子状態の影響が明らかであるのは脱アルミニウム系である。d-HNaY において適当な脱アルミニウムは Fig. 6 と 9 にみられるように酸性度も触媒活性も増加することが明らかであり、従来の知見を支持している¹¹⁾。ただし過度の脱アルミニウムと H^+ 交換は結晶格子の部分的崩壊をきたし、活性低下を招くことになる。d-HNaY 系での最適条件は脱アルミニウムが 14 % 程度、単位胞当りのプロトン数が約 25 であると得られた。

3.3 H_0 と $\log k_0$ との関係

ゼオライト触媒において交換率と触媒活性との相関の

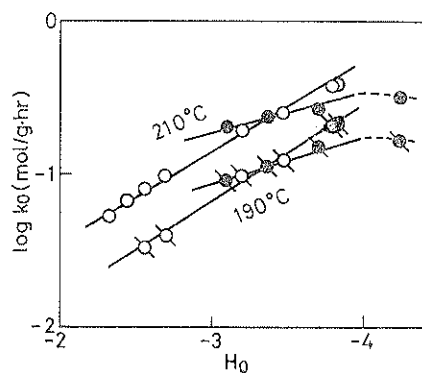


Fig. 10 Linear relation between $\log k_0$ and H_0
○ ○ HKY, ● ● d-HNaY (deal. 39.3%)

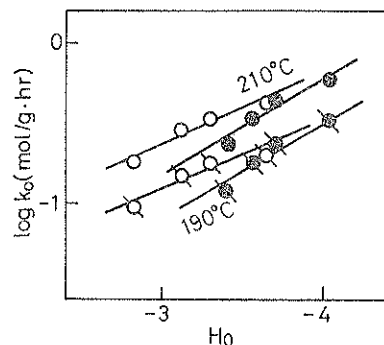


Fig. 11 Linear relation between $\log k_0$ and H_0
○ ○ CaKY, ● ● LaKY

Table 1 Catalytic Activities and their dependency on H_0

catalyst	$\log k_0^{b)}$	$(1-\delta)^c$	E_a (kcal/mol) ^{d)}
CaKY	-0.64	0.46	15.5
LaKY	-0.82	0.57	13.6
HKY	-0.85	0.63	16.8
HNaY	-0.74	0.53	11.7
d-HNaY (4.6) ^{a)}	-0.82	0.46	17.5
" (14.1)	-0.77	0.53	18.5
" (27.0)	-0.79	0.40	17.3
" (32.2)	-0.74	0.27	18.1
" (39.3)	-0.72	0.28	17.3

a) Dealumination rate % shown in parenthesis

b) Catalytic activity at 210°C interpolated at $H_0 = -3.0$

c) The slope of $\log k_0$ - H_0 relation

d) Average activation energy

規則性にばらつきがみられたとしても固体酸性度と触媒活性の間には良好な相関性が成立している。Fig. 10 と 11 に代表例を示したように H_0 と $\log k_0$ との直線関係

が明らかである。この直線関係は他のゼオライト触媒についても成立し、それぞれ特徴的に得られる。Table 1 には各種触媒について、 $H_0 = -3.0$ に対応する 210°C の活性 k_0 値、直線関係の傾斜値および活性化エネルギーの平均値を掲げてある。相互に比較してそれぞれの特徴が考察できる。

一般に H_0 と $\log k_0$ との直線関係は均一系酸触媒反応において実証されているものである¹³⁾。本実験の結果は固体酸触媒反応においてもこの関係が成り立つことを明らかに実証したものであり、 H_0 関数が固体酸特性のパラメータとして有用であることを示したものと見える。

4. 考 察

4.1 H_0 と $\log k$ の直線関係

酸溶媒を用いた均一触媒反応における H_0 と $\log k_0$ の直線関係は実験的にも理論的にも既に明らかにされている¹³⁾。不均一系固体酸触媒反応においても同様の考察を次のように行なうことができる。

一般に次の反応機構を考える。



R は反応物、 $\overline{HS}$ は表面酸性活性点であり (3) 式は吸着平衡式である。いま (4) を律速段階として遷移状態説を適用すれば

$$r = k' K \ddot{K}_R [R] f_R \cdot a_{\overline{HS}} / f \ddot{K} \quad (5)$$

となる。 k' は (4) の速度定数、 $K \ddot{K}$ は遷移状態への平衡定数、 K_R は (3) 式の平衡定数である。

ここで実察の速度解析が擬 1 次であれば

$$r = k[R] \quad \text{であるから,}$$

$$k = k' K \ddot{K}_R a_{\overline{HS}} (f_R / f \ddot{K}) \quad (6)$$

が得られる。したがって (1) 式と組み合わせて

$$\log k = -H_0 + \log(f_R / f \ddot{K})(f_{I\overline{HS}} / f_{IS}) + (\text{const.}) \quad (7)$$

が成り立つ。

もし、速度解析が擬 0 次であると $[R]$ が消去されずに残る。また他の LH 機構解析の場合でも $[R]$ の関数として (6) 式が得られることになる。しかしながら速度解析上の $[R]$ は変化量であっても流通系の反応実験上の $[R]$ は初期条件であり、本実験の場合はすべて同条件であり k の評価には無関係として扱はい得る。したがって得られる結果は (7) 式と同じになり、速度式如何に拘らず同様の考察ができると思われる。

(7) 式において、第 2 項が $(f_R / f \ddot{K}) = (f_{I\overline{HS}} / f_{IS})$ であれば通常の均一酸触媒反応にみられるような傾き -1 の直線関係¹³⁾となる。不均一接触系においてはこの第 2 項が表面の H_0 特性に依存すると一般に考えられる。い

ま第 2 項が H_0 に単純に比例すると仮定すれば次式が成立し、 -1 より小さい負の傾きの直線関係が得られることになる。

$$\log k = -(1-\delta)H_0 + (\text{const.}) \quad (8)$$

本実験においてゼオライト触媒各種について得られた直線関係は (8) 式によって裏付けられるものであり、かつ不均一系固体酸触媒反応における H_0 適用性を実証したものであると強調できる。

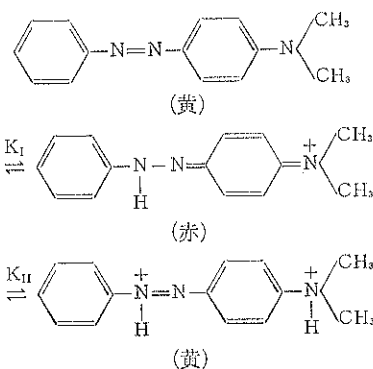
4.2 プロトン易動性

Table 1 には直線の傾き $(1-\delta)$ 値が掲げてある。 $\delta = 0$ の液相均一酸触媒反応と比較するとき $(1-\delta)$ の大きさは固体酸としての H^+ 易動性に関連すると考えられて興味深い。

LaKY, CaKY の酸性挙動は Fig. 4 の H_0 値、Table 1 の $(1-\delta)$ 値を比べてみてわかるように HKY や HNaY と大差がないことからプロトン的であると結論されよう。カチオンへ配位水の解離による H^+ の流動性の特徴的に考えられる。

いくぶんの差に注目するとき、HKY > HNaY, LaKY > CaKY の順序がみられるが、 H^+ 易動性はカチオンのソフト性を考慮すると妥当と思われる。脱アルミニウム系では Al 含量が少なくなるほど H^+ が局在化する傾向がみられるようである。

ゼオライト触媒における H^+ 易動性はアゾ系指示薬の 2 段変色が観察されることによって裏付けられる。この変色機構は次のように考えられる。



この第 2 段階目の変色は $H_2O-H_2SO_4$ 系で容易に観察されるが、それと同等以上の強酸といわれる $SiO_2-Al_2O_3$ 固体酸では全く観察されない。一般の酸化物表面では 2 個の H^+ が同時に付加するほど立体的易動性に乏しいことに基因すると思われる。一方、ゼオライト結晶内でアゾ系指示薬に対しこの 2 段 H^+ 付加が起ることは溶液相類似の H^+ 易動性を表わす結果として極めて興味深い。この H^+ 易動性はゼオライト触媒機能の著しい特徴として強調できよう。

4.3 酸度関数 H_0 適用性の問題点

前項でも述べたように、(8)式に裏付けされる $H_0 \sim \log k$ の直線関係の実験結果は均一系酸触媒反応と同様に不均一系固体酸触媒反応における H_0 適用性も明らかに示したものである。しかしながらこの適用性にはいくつかの問題点を指摘することができる。

まず Fig. 4 にみられるように、用いる指示薬の種類によって得られる H_0 値が異なることである。この差は(1)式による H_0 評価が水溶液規準の $(pK_a)_w$ を用いてなされることに基因する。そして表面状態または結晶内状態に適当な $(pK_a)_s$ を定めるならばこの H_0 値のずれは解消することができることを既に指摘した⁹⁾。残念ながら、指示薬 $(pK_a)_s$ の測定はこれまでにない例が無い。 $H_2O-H_2SO_4$ 系で定めた $(pK_a)_w$ 値を用いている限り、指示薬間の酸性度評価のずれは宿命的である。この点は慣用のアミン滴定法にもとづく強度分布⁴⁾の考え方にもつきまとうものであり、適用に当っては十分留意せねばならない。ただし、指示薬間の相対的ずれは平行的であることが多く、 $(pK_a)_s$ への合理的な補正ができれば H_0 評価は一義的となるから、今後の検討が待たれる。

一つの指示薬に限定して、例えば DCA のみについて注目すれば触媒間の酸性度比較は有意である。ゼオライト触媒-DCA 系における H_0 評価と $\log k_0$ との相関性は大綱においてはほぼ類似の結果を得て、適用の合理性が実証されているといえよう。

しかしながらくわしく注目すると触媒間において(1- δ) 値や活性化エネルギー E_a 値がいくぶん異なることも事実である。すなわち触媒の H^+ 易動性によって H_0 依存性が異なること、温度効果も影響を受けることなど

が考えられる。室温近くの溶媒内で測定された酸性度が触媒反応の高温条件、気固表面でいかに機能するかを考える時、吸着平衡定数の温度依存性、吸着種の活量係数の大きさの相違などが要因として挙げられる。それらが H_0 値の評価や $\log k_0$ との相関性にいくぶんかの差をもたらす可能性を考慮する必要がある。そして、それらの定量的効果の解明は今後の研究にまたねばならない。

文 献

- 1) 田部浩三, 竹下常一: “固体酸塩基触媒”, 産業図書 (1966), K. Tanabe: “Solid Acids and Bases” Kodansha, Tokyo (1970)
- 2) L. P. Hammett, A. J. Deyrup: J. Am. Chem. Soc. **54** (1932) 2721
- 3) O. Johnson: J. Phys. Chem. **59** (1955) 827
- 4) H. A. Benesi: J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 5490, J. Phys. Chem. **61** (1957) 970
- 5) M. Deeba, W. K. Hall: J. Catal. **60** (1979) 417
- 6) , 小林純一: 日化 **84** (1963) 21, 25
- 7) C. Walling: J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 1164
- 8) 小林純一・青山一樹, 盛岡良雄: 触媒 **18** (1976) 97p
- 9) 小林純一, 盛岡良雄, 仙崎秀夫, 増井光伸: 触媒 **22** (1980) 235
- 10) D. W. Breck: “Zeolite Molecular Sieves” J. Wiley & Sons, N. Y. (1974)
- 11) 高橋浩, 原伸宜編: “ゼオライト—基礎と応用—” 講談社 (1975)
- 12) U. S. Patent: 3, 702, 886, Brit. Patent: 1, 402, 981, S. L. Meisel, S. P. McCullough, C. H. Lechthaler, F. B. Weisz: Chemitech **6** (1976) 86
- 13) M. A. Paul, F. A. Long: Chem. Rev. **57** (1957) 1, 935