

●銅イオン交換ゼオライトの酸点評価

TN474

Evaluation of Acid Sites in Cu Ion Exchanged Zeolites

[概要]

ゼオライトなどに代表される固体酸触媒は工業的に広く用いられており、その表面酸性質は触媒としての性能に大きく寄与するため、詳細に理解することが重要です。

固体酸性質の評価法としては、塩基性分子であるアンモニアの昇温脱離挙動を測定する NH₃-TPD 法や、酸点に吸着したピリジンの赤外吸収波数から酸点を定性するピリジン吸着赤外分光 (IR) 法などがあります。

NH₃-TPD 法は酸の強度と酸量 (酸性の活性点量) を評価出来ますが、酸の種類 (Brønsted 酸/Lewis 酸) の区別は出来ません。対して、ピリジン吸着赤外分光法は酸の種類を識別することが出来ます。

両方法の分析結果を相補的に考察することにより、固体酸性質を詳細に解析することが可能となります。

下記に、ゼオライトの一種であるモルデナイト(MOR)を用い、銅イオンと交換した Cu-MOR を調製し、NH₃-TPD 法とピリジン吸着 IR 法で表面酸性質を評価した事例を示します。

[事例]

ゼオライト構造と酸点発現の模式図を図 1 に示します¹⁾。

NH₄⁺でイオン交換したモルデナイトを出発原料 (No.0) として、さらに Cu²⁺でイオン交換し、Cu 置換量を順次増加した試料 No.1~5 を調製しました。それらの試料について NH₃-TPD 測定とピリジン吸着 IR 測定を行った結果を図 2, 3 に示します。

各試料は NH₃ やピリジンを吸着する前に測定系内において不活性ガス下 500°C で加熱しました。NH₄⁺ サイトは H⁺ (Brønsted 酸点) になると考えられます (図 1)。

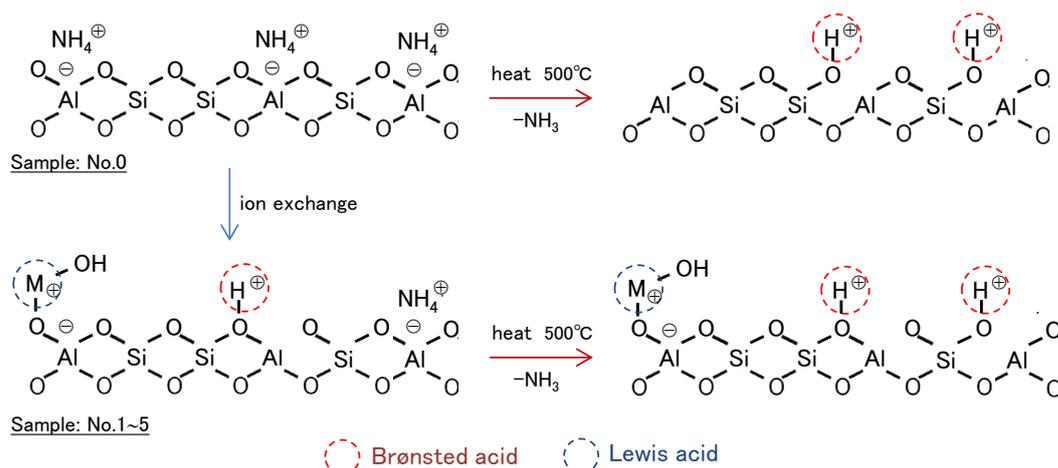


図 1 ゼオライト構造と酸点発現のイメージ¹⁾

ピリジン吸着 IR スペクトル (図 2) において、1540 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは Brønsted 酸点に吸着したピリジニウムイオン、1450 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは Lewis 酸点に配位吸着したピリジンに帰属されます。Cu 置換量が増えるにつれ、1540 cm⁻¹ 付近にみられた吸収が減衰し、1450 cm⁻¹ 付近の吸収が強くなっている様子が確認されました。これは、NH₄⁺ が Cu²⁺ とイオン交換されることで Brønsted 酸点が減少し、Lewis 酸点が増加していることを示します。

次に NH₃-TPD スペクトル (図 3) に着目すると、Cu 置換量が増えるにつれ、150°C 付近および 450°C 付近の NH₃ 脱離ピークの減少と 280°C 付近の NH₃ 脱離ピークの増大が確認されました。150°C 付近のピークは物理吸着や水素結合していた NH₃ と考えられています。280°C 付近、450°C 付近の NH₃ 脱離挙動を IR の吸収ピーク増減と照らし合わせると、前者は Lewis 酸点由来、後者は Brønsted 酸点由来の脱離ピークと推測され、ピーク分離を行えば Brønsted 酸点/Lewis 酸点、それぞれに由来する脱離 NH₃ 量、すなわち酸量を算出することが可能です。

さらに、450°C 付近の NH₃ 脱離ピークは、Cu 置換量が増えるとピークトップがわずかに高温側にシフトしており、Cu 置換によって複数種の酸点が発現している可能性も示唆されました。

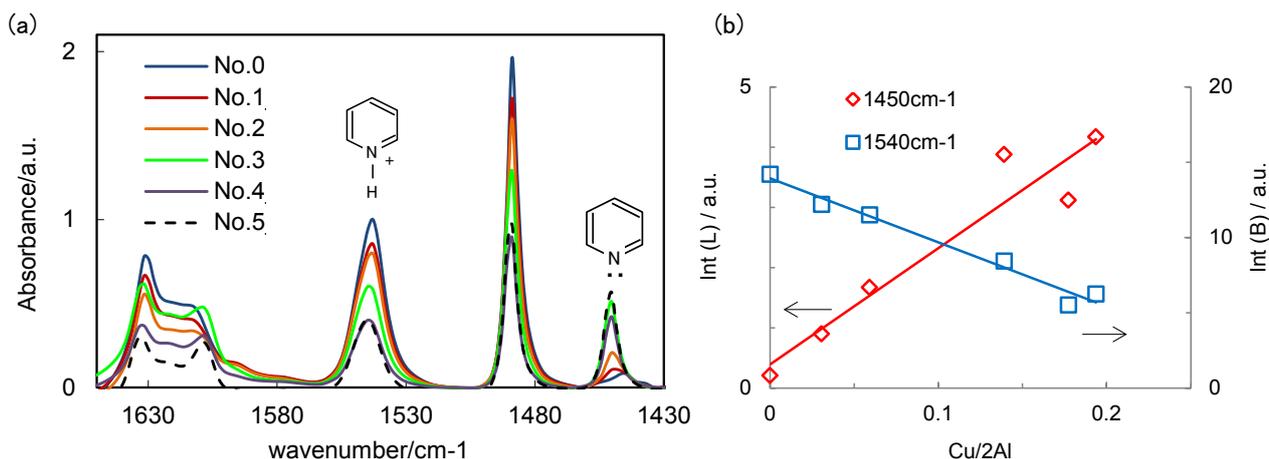


図 2 ピリジン吸着 IR 測定結果
(a) IR スペクトル, (b) Cu 置換量※に対する IR 積分強度値の変化

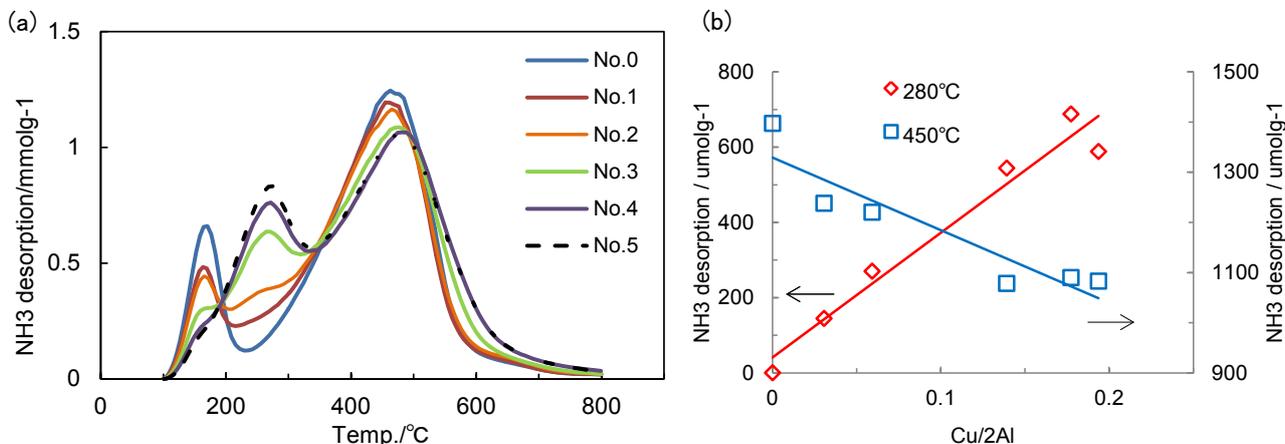


図 3 NH₃-TPD 測定結果
(a) TPD スペクトル, (b) Cu 置換量※に対する NH₃ 脱離量の変化

※Cu 置換量は元素分析結果から算出 Cu/2Al:No.1=0.03, No.2=0.06, No.3=0.14, No.4=0.18, No.5=0.19

[関連分析]

固体触媒の酸・塩基性測定 (昇温脱離法 (TPD 法))

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn136.pdf>

赤外分光法による B 酸点と L 酸点の識別

<https://www.scas.co.jp/technical-informations/technical-news/pdf/tn137.pdf>

[引用文献]

1). 新版 新しい触媒化学, p.41, 三共出版 (2013)