

— 論 文 —

水の吸着による ZSM-5 型鉄シリケート骨格構造中の鉄量の評価

(1996 年 4 月 26 日受理)

竹田清志・佐野庸治*・川上雄資

固体高分解能 ^{27}Al MAS NMR はゼオライト骨格構造中の Al 量を定量する極めて有効な方法である。しかし、固体高分解能 NMR は必ずしもすべて金属種に対して有効でないため、固体高分解能 NMR によりメタロシリケート骨格構造中の金属量を正確に定量することが困難な場合がある。そのため、メタロシリケート骨格構造中の金属量を正確に定量する新しい方法の開発が望まれている。本研究では、水の吸着による ZSM-5 型鉄シリケート骨格構造中の鉄量の評価について検討した。種々の $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の鉄シリケートを合成し、水の吸着等温線を測定した。得られた水の吸着等温線の D-R プロットから、細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ は骨格構造中の鉄量の増加とともに直線的に増加すること、および鉄シリケートの橋架けヒドロキシ基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}$ (Brønsted 酸点) 1 個当たりの吸着水分子数は約 5.5 個であることが明らかとなった。このことは、水の吸着量から鉄シリケート骨格構造中の鉄量を定量することが可能であることを示している。

また、得られた結果を基に空気中での熱処理 (873~1073 K) による鉄シリケート骨格構造中からの鉄の脱離挙動について検討した。熱処理後の鉄シリケートの水の吸着から求めた細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ は熱処理時間とともに減少し、その変化から求めた鉄の脱離速度は骨格構造中の鉄量の二次で見かけ上整理できることが明らかとなった。

1 緒 言

結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライトの固体酸性、吸着能および細孔の大きさなどの物理的・化学的特性の制御という観点から、ゼオライト骨格構造中の Al を Fe, Ga および B などの元素で同型置換することが盛んに試みられている。こうして得られたメタロシリケートもゼオライトと同様に、熱処理および酸処理などによりその骨格構造中から金属の脱離が起こるが、それに関する系統的な報告例はほとんどない。ゼオライトでは骨格構造中の Al 量は固体高分解能 ^{27}Al MAS NMR を用いることにより比較的容易に定量することができるが、メタロシリケートでは置換金属種によってはこの方法での定量が困難であることがその理由の一つと思われる。

ところで、Chen¹⁾ および Olson ら²⁾ は骨格構造中のアルミニウム量が異なる種々のモルデナイトおよび ZSM-5 ゼオライトを用いた水の吸着実験において、水の吸着量が Al 量とともに直線的に増加することから、水の吸着によりゼオライト骨格構造中の Al 量を精度良く定量することが可能であることを指摘した。これは、水分子が極性を持つためゼオライト細孔内では Brønsted 酸点 (橋架けヒドロキシ基) に選択的に吸着することを利用したものである³⁾⁴⁾。著者らも、同様な観点から ZSM-5 ゼオライト上での水の吸着挙動について検討しており、空気中での熱処理に

より脱アルミニウムしたゼオライトの骨格構造中の Al 量の水の吸着から精度良く定量することができることをすでに明らかにした⁵⁾。

そこで本研究では、メタロシリケート骨格構造中の金属量を水の吸着により定量することが可能であるかを ZSM-5 型鉄シリケートを用いて検討した。また、この方法を用いて熱処理に伴う鉄シリケート骨格構造中からの鉄の脱離挙動の定量的な検討も行った。

2 実 験

2.1 鉄シリケートの調製

ZSM-5 ゼオライト型の鉄シリケートの合成は以下のように行った。コロイドシリカ (カタロイド SI-30, 触媒化成製, $\text{SiO}_2=30.4 \text{ wt}\%$, $\text{Na}_2\text{O}=0.42 \text{ wt}\%$)、硝酸鉄(III) 九水合物、水酸化ナトリウム、結晶化調整剤としてのテトラプロピルアンモニウムブロミド (以下 TPABr と略記) および蒸留水からなる以下のモル組成比の水溶性ゲル混合物を調製した⁶⁾⁷⁾。

$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3=70, 85, 100, 150, 200, 300, 400, 800, 1000,$
1500

$\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.1$

$\text{TPABr}/\text{SiO}_2=0.1$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=40$

得られた水性ゲル混合物を 300 mL のステンレススチール製オートクレーブに仕込み、約 1 時間で 433 K まで昇温しこの温度

で 24 時間自己圧下で攪拌 (500 r.p.m.) しながら水熱処理を行った。反応後, 生成した固形物は蒸留水で十分に洗浄したのち 393 K で乾燥し, 空气中 773 K で 20 時間焼成した。さらに, 室温で 24 時間, 0.6 M (mol dm⁻³) 塩酸水溶液中で攪拌し水素イオン交換した後, 773 K で 20 時間焼成しプロトン型の鉄シリケートを得た。

カリウム型鉄シリケートは, プロトン型の鉄シリケートを飽和塩化カリウム水溶液中で 353 K で 24 時間攪拌する操作を 5~7 回繰り返すことにより調製した。

2.2 鉄シリケートの熱処理

プロトン型鉄シリケートの熱処理は通常の電気炉を用いて空气中で 873, 973 および 1073 K で処理時間を 6~72 時間と変えて行った。

2.3 鉄シリケートのキャラクタリゼーション

得られた鉄シリケートの同定は, X 線回折装置 (理学電気工業製 RINT2100) を用いて行った。また, その結晶形態は, 走査型電子顕微鏡 (日立製 S-4100) を用いて観察した。

IR スペクトルは拡散反射型 FT-IR 装置 (日本電子製 JIR-

7000) を用いて, ゼオライトを 673 K で 2 時間真空排気した後, 分解能 4 cm⁻¹, 積算回数 500 回の条件で室温で測定した。

ゼオライトの窒素および水の吸着等温線は, 自動吸着装置 (日本ベル製 BELSORP28SA および BELSORP18) を用いて, ゼオライト約 0.1 g を 673 K で 12 時間真空排気した後, -196 °C および 25 °C でそれぞれ測定した。

プロトン型およびカリウム型鉄シリケートの組成分析は, 試料をガラスビードにして蛍光 X 線分析装置 (Philips PW2400) を用いて行った。

3 結果および考察

3.1 鉄シリケートのキャラクタリゼーション

得られた SiO₂/Fe₂O₃ 比の異なる H 型鉄シリケートの X 線回折パターンはいずれも ZSM-5 ゼオライトのそれとはほぼ同一であり, ZSM-5 構造以外のピークは認められなかった。2θ が 23° 付近のピーク強度から評価した鉄シリケートの相対的な結晶化度は仕込みの水性ゲル混合物の SiO₂/Fe₂O₃ 比が小さく, すなわち鉄量の増大とともに徐々に小さくなっていった。図 1 には, 代表

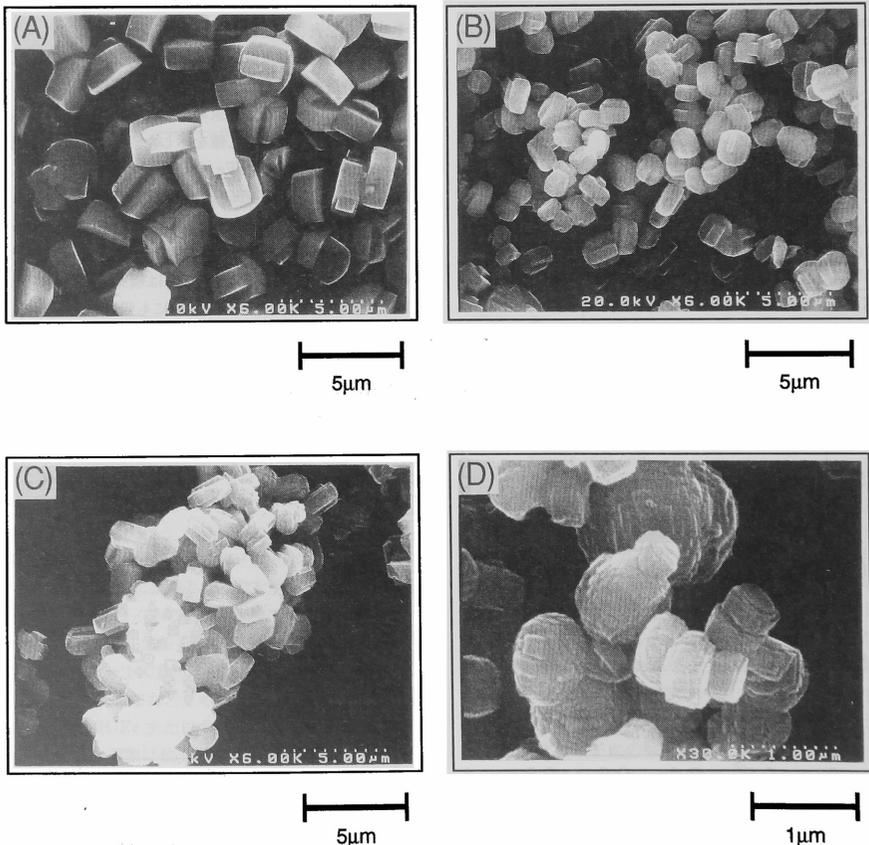


Fig. 1 Scanning electron micrographs of ZSM-5 type ferrisilicates.

(A): SiO₂/Fe₂O₃ = 1036, (B): SiO₂/Fe₂O₃ = 418, (C): SiO₂/Fe₂O₃ = 206, (D): SiO₂/Fe₂O₃ = 83.

的な ZSM-5 型鉄シリケートの SEM 像を示す。結晶の大きさおよび形状にはばらつきがなく均一であった。また、種々の $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の H 型鉄シリケートのヒドロキシ基領域の FT-IR スペクトルにおいては、3625 および 3740 cm^{-1} 付近にそれぞれ Brønsted 酸点である橋架けヒドロキシ基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}$ および末端シラノール基に帰属されるピークが観察された⁸⁾⁹⁾。また、3500 cm^{-1} 付近には水素結合性 OH 基に基づく幅広いピークが観察された。仕込みの $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の増大とともに 3625 cm^{-1} のピーク強度は大きくなっており、骨格構造中に鉄が多く取り込まれていることがわかった。

表 1 には、H 型および K 型鉄シリケートの組成分析の結果を示す。なお、K 型鉄シリケートの FT-IR スペクトルには 3625 cm^{-1} のピークは観察されなかったことから、 K^+ イオン交換はほぼ 100% 行われたと判断した。 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が 1500~200 程度では $\text{K}/\text{Fe} \approx 1$ となり、鉄シリケート中に存在する鉄はすべてが骨格構造中に組み込まれていることがわかった。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比が 170 以下では K/Fe 比は 1 以下であり、骨格構

Table 1 Characteristics of various H-ferrisilicates

Synthesis mixture $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Product	
	$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	K/Fe^a
70	83	0.91
85	95	0.93
100	125	0.85
150	167	0.94
200	206	1.00
300	306	0.97
400	418	1.05
800	841	
1000	1036	
1500	1548	

a) After K^+ ion-exchange of H-ferrisilicate.

造外の鉄種が存在していることがわかった。これは仕込み鉄量の増加とともに得られる鉄シリケートが褐色がかってくることからわかる。鉄シリケート骨格構造中の $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比はこの K/Fe 比を用いて算出した。

3.2 鉄シリケート骨格構造中の鉄量と水の吸着量との関係

鉄シリケート骨格構造中の鉄量と水の吸着量との関係を明らかにするため、種々の $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の H 型鉄シリケートを用いて水の吸着等温線を測定した。なお、鉄シリケートの結晶性の評価という観点から窒素の吸着も行った。窒素の吸着等温線は $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比に依存せずどれもほぼ同じであったが、水の吸着等温線は $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比に大きく依存した(図 2)。 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比の減少、すなわち骨格構造中の鉄量の増加に伴い水の吸着量も増大した。そこで、窒素および水の吸着量の変化を定量的に調べるため吸着等温線の Dubinin-Radushkevich (D-R) プロットにおける直線の切片から、鉄シリケートの細孔容積 $W_0(\text{N}_2)$ と $W_0(\text{H}_2\text{O})$ を算出した(図 3)¹⁰⁾¹¹⁾。窒素分子は無極性であり吸着選択性を持たないため、窒素の吸着から求めた細孔容積 $W_0(\text{N}_2)$ はゼオライト固有の細孔容積を表すが、水の吸着から求めた細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ は水分子が極性を持ちゼオライト中の橋架けヒドロキシ基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ に選択的に吸着するため、ゼオライトの細孔容積そのものを表さない。

図 4 には得られた鉄シリケートの細孔容積($W_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{N}_2)$) を骨格構造中の鉄量($\text{Fe}/(\text{Si}+\text{Fe})$ 比) に対してプロットした結果を示す。窒素吸着から求めた細孔容積すなわち鉄シリケート本来の細孔容積はほぼ同じ値を示した。一方、水の吸着から求めた細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ は $\text{Fe}/(\text{Si}+\text{Fe})$ 比の増加とともにほぼ直線的に増加した($y=1.46x+2.12 \times 10^{-2}$, $x: \text{Fe}/(\text{Si}+\text{Fe})$ 比, $y: \text{細孔容積 } W_0(\text{H}_2\text{O})$)。なお、直線の切片すなわち骨格構造中に鉄量が 0 のゼオライト(シリカライト)で細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ が正の値であったことから、水分子は橋架けヒドロキシ基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}$ だけでなく末端シラノール基にも吸着していることがわかる。

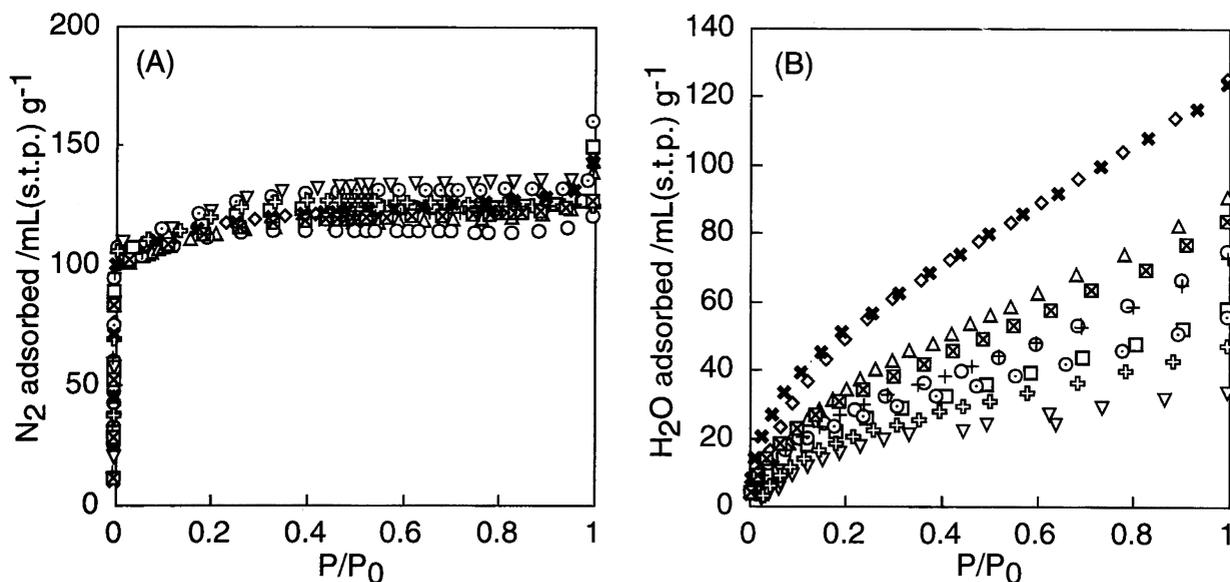


Fig. 2 Adsorption isotherms of (A) nitrogen and (B) water vapor on various H-ferrisilicates.

$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$;

◇:83, ✱:95, △:125, ▣:167, ○:206, +:306, □:418, ⊙:841, ▽:1036, ⊕:1548.

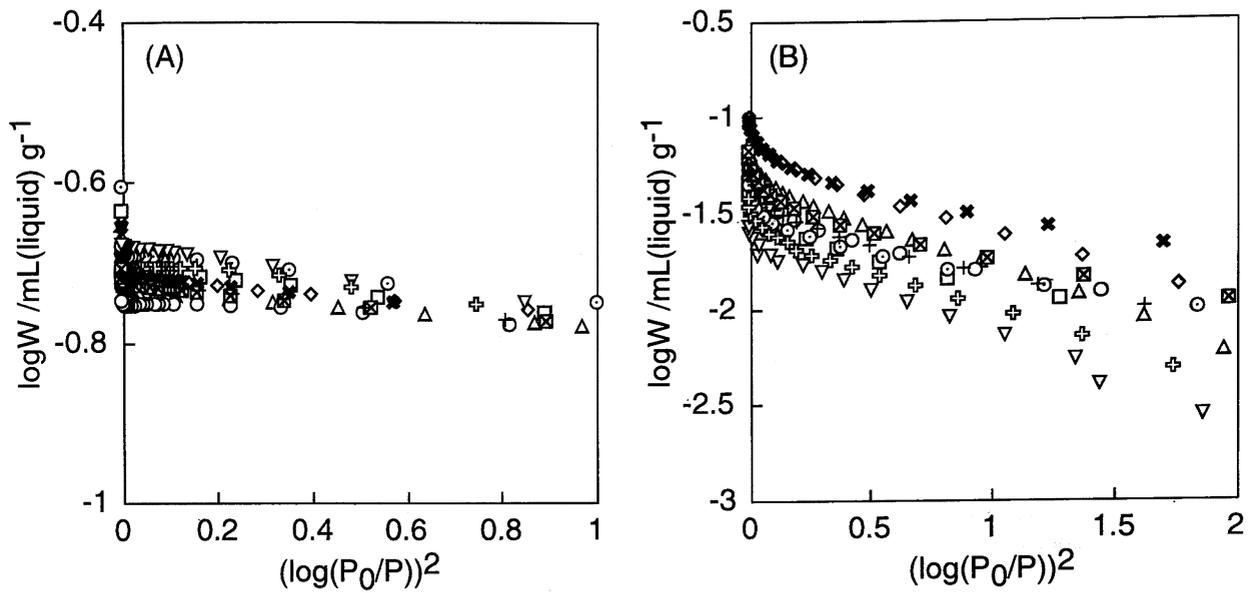


Fig. 3 Dubinin-Radushkevich plots of adsorption isotherms of (A) nitrogen and (B) water vapor on various H-ferrisilicates. $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; \diamond :83, \ast :95, Δ :125, \boxtimes :167, \circ :206, $+$:306, \square :418, \odot :841, ∇ :1036, \oplus :1548.

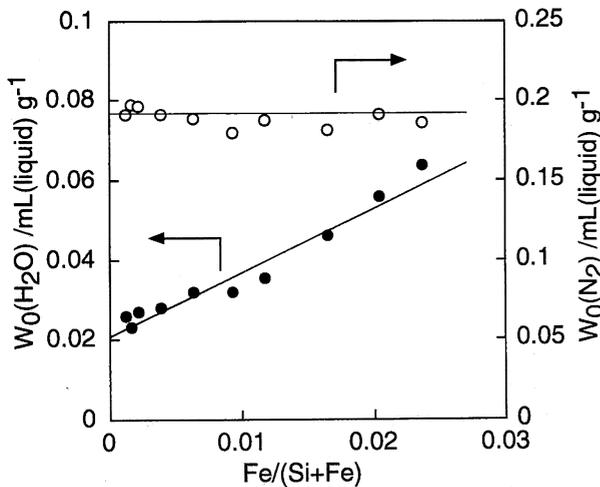


Fig. 4 Micropore volumes of H-ferrisilicates with various $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratios estimated by nitrogen and water vapor adsorption.

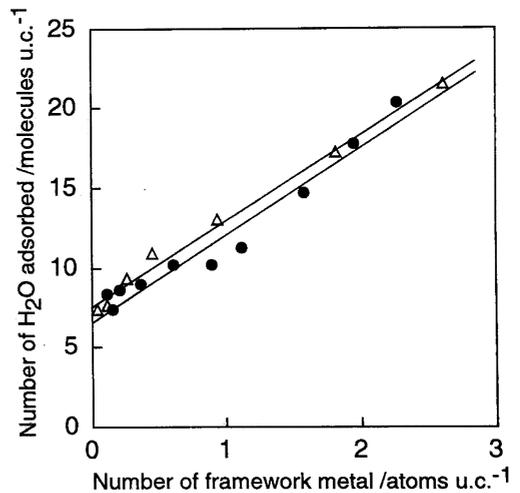


Fig. 5 Number of water molecules adsorbed per ZSM-5 zeolite unit cell. \triangle : HZSM-5 zeolite, \bullet : H-ferrisilicate.

図5には図4の結果をZSM-5型鉄シリケート単位セル当たりの吸着水分子数と鉄原子数に換算したものを示す。なお、比較のため通常のZSM-5ゼオライトの結果も併せて示す。切片の値、つまり1単位セル中に存在する全末端シラノール基に吸着した水の分子数は鉄シリケートで約6.6個、ZSM-5ゼオライトで約7.4個と若干差があった。また、この直線の傾きから求めた橋架けヒドロキシ基 $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}$ または $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ (Brønsted 酸点) 1個に吸着した平均水分子数は鉄シリケートで約5.5個、ZSM-5で約5.2個とほぼ同じであり⁹⁾¹²⁾、鉄シリケートとZSM-5ゼオライトの酸強度の違いが水の吸着分子数に影響を与えないことがわかった。

3.3 鉄シリケートの熱処理

鉄シリケート骨格構造からの鉄の脱離挙動を検討するため、

$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比 83のH型鉄シリケートを873, 973および1073 Kで処理時間を変えて熱処理を行った。1073 Kで72時間熱処理を行った後の鉄シリケートのX線回折パターンにはZSM-5型ゼオライトに基づくピーク以外は観察されなかった。図6にはその鉄シリケートのIRスペクトルを示す。なお、比較のため熱処理前の鉄シリケートのIRスペクトルも併せて示す。熱処理後の鉄シリケートのIRスペクトルの橋架けヒドロキシ基に基づく 3625 cm^{-1} のピークの強度は著しく減少しており、熱処理によって骨格構造中の鉄の脱離が起こっていることがわかる。なお、水素結合性OH基に基づく 3500 cm^{-1} 付近のピーク強度も減少した。鉄シリケート骨格構造中の1個の鉄原子が骨格構造から完全に脱離すると4個のシラノール基が生成するため、このピーク強度は本来増大するはずである。したがって、この結果は、

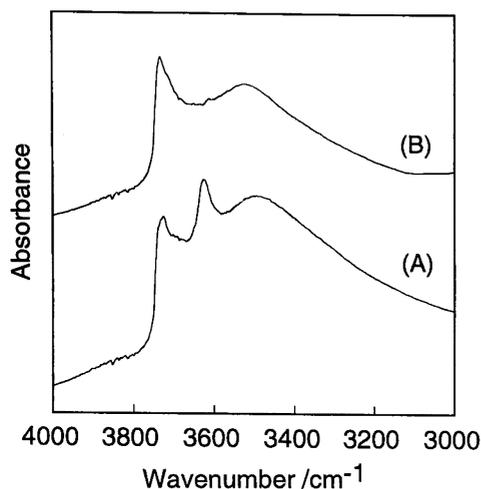


Fig. 6 FT-IR spectra of H-ferrisilicates (A) before and (B) after thermal treatment at 1073 K for 72 h.

熱処理によって生成したシラノール基の脱水($2\text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-Si}$)による鉄シリケート骨格構造の再構成が起きていることを示唆している^{13)~15)}.

次に、熱処理後の鉄シリケートの窒素および水の吸着等温線を測定した。窒素の吸着等温線は熱処理時間にはほとんど依存しなかったが、水の吸着等温線は熱処理時間とともに減少した。そこで吸着等温線のD-Rプロットから熱処理後の鉄シリケートの細孔容積($W_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{N}_2)$)を算出した。図7には細孔容積($W_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{N}_2)$)を熱処理時間に対してプロットした結果を示す。窒素吸着によって求めた細孔容積 $W_0(\text{N}_2)$ は、熱処理時間によらずほぼ一定の値であり、鉄シリケート骨格構造の破壊はほとんど起こっていないことを示している。一方、水の吸着によって求めた細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ は、熱処理時間の経過とともに減少した。このことは骨格構造中からの鉄の脱離が進行していることを示している。1073 Kで熱処理した場合、細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ は24時間以後はほとんど変化せず、その細孔容積 W_0

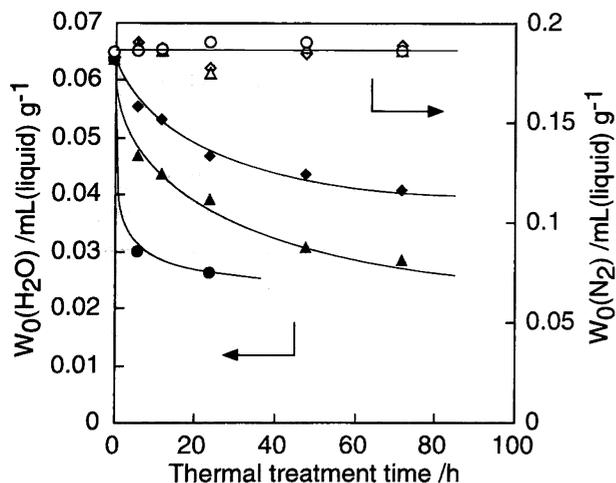


Fig. 7 Time dependence of micropore volume $W_0(\text{H}_2\text{O})$ of H-ferrisilicate during thermal treatment. $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio of H-ferrisilicates before thermal treatment: 83.

◇, ◆ : 873 K, △, ▲ : 973 K, ○, ● : 1073 K.

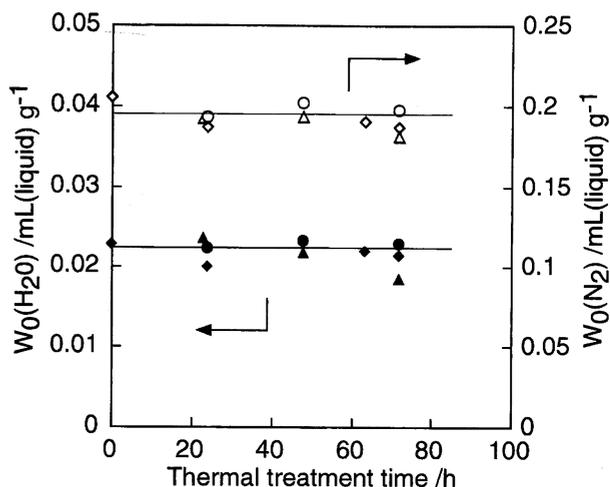


Fig. 8 Micropore volumes of silicalite after thermal treatment.

◇, ◆ : 873 K, △, ▲ : 973 K, ○, ● : 1073 K.

(H_2O) の値は図4の切片の値とはほぼ同じであった。この切片の値は骨格構造中に全く鉄が存在しないシリカライトの細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ を示すことから、1073 Kで24時間以上熱処理した場合には鉄シリケート骨格構造中のほぼすべての鉄が脱離すること、および骨格構造中から脱離した鉄種は水の吸着を阻害しないことがわかった。なお、空気中での熱処理によるZSM-5ゼオライトの脱アルミニウムにおいても骨格構造中から脱離したアルミニウム種は水の吸着を阻害しないことはすでに報告した⁵⁾¹⁶⁾。

上述のように熱処理後の鉄シリケートのIRスペクトルから、鉄シリケート骨格構造中の鉄の脱離により生成したシラノール基は熱処理中に脱水反応を起こし、 Si-O-Si 結合を形成していることが示唆された。そのため鉄の脱離により新たに生成するシラノール基は水の吸着量には影響を与えなかったと思われる。しかし、熱処理前に存在していた末端シラノール基については水の吸着に及ぼす熱処理の影響は明らかではない。そこで、骨格構造中に鉄を含まないシリカライトを用いてこのことを検討した。シリカライトの熱処理は鉄シリケートの場合と同様に通常の電気炉を用いて空気中で処理温度を873, 973および1073 Kで処理時間を23~72時間と変えて行った。図8には窒素および水の吸着等温線のD-Rプロットから求めた細孔容積($W_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{N}_2)$)を熱処理時間に対してプロットした結果を示す。細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ および $W_0(\text{N}_2)$ は、熱処理時間によらずほぼ一定の値であった。このことは本実験での温度範囲では熱処理による末端シラノール基の減少や構造破壊は起こっていないことを示している。従って上述の熱処理による鉄シリケートの水吸着により求めた細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ の減少は、骨格構造中の鉄の脱離による骨格構造中のBronsted酸点の減少に基づくものであることを強く示唆している。

次に、熱処理に伴うZSM-5型鉄シリケートの骨格構造からの鉄の脱離の速度論的な検討を若干行った。図9には図7の細孔容積 $W_0(\text{H}_2\text{O})$ の変化を図4の結果を用いて骨格構造中の鉄量に変換した結果を示す。いずれの熱処理温度の場合においても、熱処理時間とともに骨格構造中の鉄量は減少していることがわかる。また、熱処理温度が高いほど鉄の脱離は激しく進行した。図

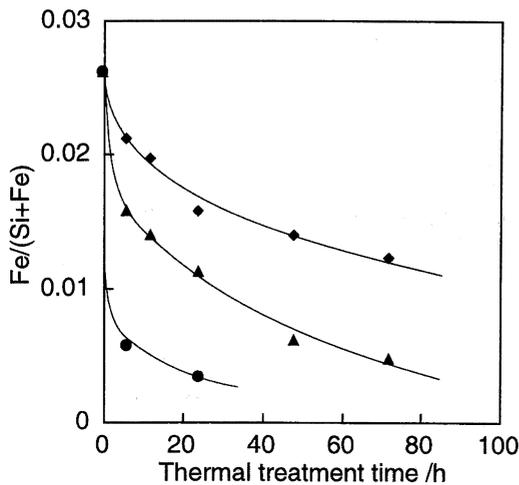


Fig. 9 Time dependence of Fe/(Si+Fe) ratio of H-ferrisilicate during thermal treatment. SiO₂/Fe₂O₃ ratio of H-ferrisilicates before thermal treatment: 83. ◆: 873 K, ▲: 973 K, ●: 1073 K.

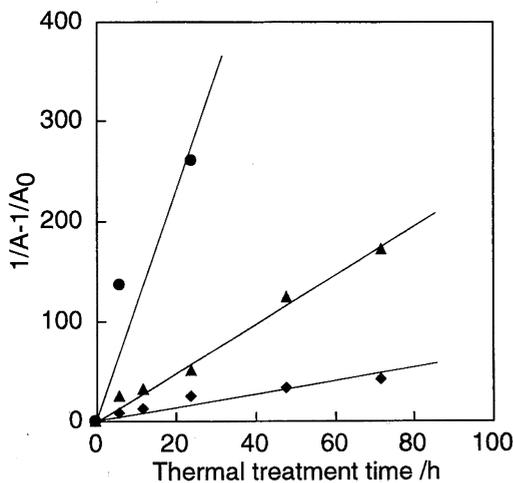


Fig. 10 Relationship between (1/A-1/A₀) and thermal treatment time. ◆: 873 K, ▲: 973 K, ●: 1073 K.

10には熱処理後の鉄シリケート骨格構造中の鉄量の逆数と熱処理時間との関係を示す。熱処理温度 1073 K の場合にはデータに若干ばらつきがあるものの他の熱処理の場合には両者の間に良好な直線関係が得られた。すなわち、A₀ は熱処理前の骨格構造中の鉄量、A を熱処理時間 t における骨格構造中の鉄量、t を熱処理時間、k を見かけの速度定数とすれば、

$$1/A - 1/A_0 = kt \quad (1)$$

式が成立している。ここで(1)式を時間 t で微分すれば、

$$-dA/dt = kA^2 \quad (2)$$

となる。したがって、空気中での熱処理に伴う鉄シリケート骨格構造中からの鉄の脱離速度は ZSM-5 ゼオライトの脱アルミニウムの場合と同様に見かけ上骨格構造中の鉄量の二次で整理できることが明らかとなった。図 11 は見かけの速度定数 k の Arrhenius プロットを示す。SiO₂/Fe₂O₃ 比 83 の鉄シリケートの熱

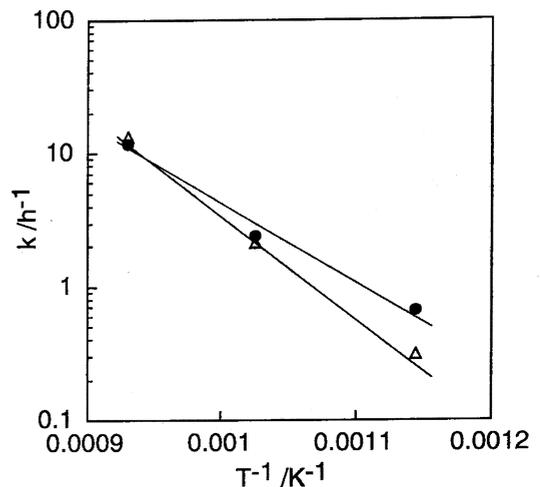


Fig. 11 Arrhenius plots of rate constant k. △: HZSM-5 zeolite, ●: H-ferrisilicate.

処理による鉄の脱離の見かけの活性化エネルギーは約 110 kJ mol⁻¹ と算出された。この値は ZSM-5 ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃ 比 71) の熱処理による脱アルミニウムの見かけの活性化エネルギー約 140 kJ mol⁻¹ と比較して小さかった⁵⁾。

4 結 論

鉄シリケートの水の吸着等温線の D-R プロットから求めた細孔容積 W₀(H₂O) は骨格構造中の鉄量の増加とともに直線的に増加した。このことから、水の吸着量から鉄シリケート骨格構造中の鉄量を定量できることが明らかになった。なお、鉄シリケートの橋架けヒドロキシ基 Si(OH)Fe(Brønsted 酸点) 1 個当たりの平均吸着水分子数は約 5.5 個で、ZSM-5 ゼオライトの約 5.2 個とはほぼ同じであった。

また、得られた結果を基に空気中での熱処理(873~1073 K)による鉄シリケート骨格構造中からの鉄の脱離挙動について検討した。熱処理後の鉄シリケートの水の吸着から求めた細孔容積 W₀(H₂O) は熱処理時間とともに減少し、その変化から求めた鉄の脱離速度は ZSM-5 の脱アルミニウムの場合と同様に骨格構造中の鉄量の二次で見かけ上整理できることがわかった。

本研究は文部省科学研究費補助金重点領域研究「特殊反応場の触媒化学—極限環境触媒—」の助成によって行われた。記して感謝する。

- 1) N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60(1976).
- 2) D. H. Olson, W. O. Haag, R. M. Lago, *J. Catal.*, **61**, 390(1980).
- 3) L. Marchese, J. Chen, P. A. Wright, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8109(1993).
- 4) L. M. Parker, D. M. Bibby, G. R. Burns, *Zeolites*, **13**, 107(1993).
- 5) T. Sano, N. Yamashita, Y. Iwami, K. Takeda, Y. Kawakami, *Zeolites*, **16**, 258(1996).
- 6) モービルオイル, 特公昭46-10064.
- 7) W. J. Ball, J. Dwyer, A. A. Garforth, W. J. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 137(1986).
- 8) N. Y. Toposo, K. Pederson, E. G. Derouane, *J. Catal.*, **70**, 41(1981).

- 9) C. T.-W. Chu, C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569 (1985).
- 10) M. H. Simonot-Grange, A. Elm'Chaouri, G. Weber, *Zeolites*, **12**, 155 (1992).
- 11) G. Weber, M. H. Simonot-Grange, *Zeolites*, **14**, 433 (1994).
- 12) T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arazaki, Y. Kawakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in press.
- 13) J. Soherzer, "Catalytic Materials", in, "ACS Symposium Series", ed by T. E. Whyte, R. A. Dalla Betta, E. G. Derouane, R. T. K. Baker, **248**, 157 (1984).
- 14) U. Lohse, H. Stach, H. Thamm, W. Schirmer, A. A. Isirikjan, N. I. Reagent, M. M. Dubinin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **460**, 179 (1980).
- 15) R. von Ballmoos, "The ^{18}O -Exchange Method in Zeolite Chemistry", Salle and Sauerlander, Frankfurt am Main (1981), p. 185.
- 16) 岩見吉博, 中島雄介, 佐野庸治, 川上雄資, 日化, **1996**, 303.

Evaluation of Amount of Framework Iron(III) Ions of ZSM-5 Type Ferrisilicate by Water Vapor Adsorption

Kiyoshi TAKEDA, Tsuneji SANO* and Yusuke KAWAKAMI

*Japan Advanced Institute of Science and Technology;
Tatsunokuchi, Ishikawa 923-12 Japan*

The solid-state ^{27}Al MAS NMR is taken to be the best technique to quantify the amount of framework aluminums of zeolite. However, it is very difficult to evaluate accurately the amount of framework metals of metalosilicate because the solid-state MAS NMR is not necessarily effective for all metals in the metalosilicates. It is desirable to develop a new method for quantification of the framework metals. In this paper, we investigated an evaluation of the amount of framework iron(III) ions of ZSM-5 type ferrisilicate by water vapor adsorption. Adsorption isotherms of water vapor were measured on the H-ferrisilicates with various $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratios. From the analysis of the adsorption isotherms by the D-R method it was found that the micropore volume $W_0(\text{H}_2\text{O})$ accessible to water molecules increases linearly with an increase in the framework iron(III) ions and that the number of water molecules associated with one framework iron(III) ion is on average 5.5. This indicates that water molecules are able to be used to determine the amount of framework iron(III) ions in the H-ferrisilicate structure.

Next, based on the above result, the amounts of framework iron(III) ions in H-ferrisilicates treated in air at 873~1073 K was estimated. It was found that the rate of the removal of iron(III) ions from the ferrisilicate framework by thermal treatment is apparently second order depending on the amount of framework iron(III) ions in the H-ferrisilicate structure.

