

## 《 解 説 》

## 赤外分光法から分かるゼオライトのこと

野村淳子, 堂免一成

東京工業大学資源化学研究所

赤外分光法はゼオライトの研究に広く用いられ, その結果から多くの情報を得ることができ  
る。最も多い研究例は, プローブ分子を用いたブレンステッド酸点, ルイス酸点の観測で, 通常  
ピリジンが用いられている。ここでは先ず, ブレンステッド酸点, 特徴的な赤外吸収を示す酸性  
水酸基, の位置の同定(細孔内/外)と, 吸着分子との相互作用による赤外吸収の変化について  
述べた。次に, 低温での炭化水素種の吸着に関する研究の結果得られた, ゼオライト上での分子  
も動きや様々な吸着状態に関する知見, 特に定量分析の重要性について示した。また, 定量分析  
の手法を, オレフィンの反応を具体例として解説した。最後に, ゼオライトの研究に非常に有効  
である新しい手法「2D-COS法」について紹介する。

## 1. はじめに

赤外分光 (IR) 法がゼオライトの研究に用いられる場合, その多くは酸点のプロープ法で, ブレンステッド酸点とルイス酸点を区別して観測することができる。プロープ分子としては, 実験法の簡便さからピリジンが最も多く用いられているが, 試料の冷却が可能であれば, CO, N<sub>2</sub>, パラフィンなど, 弱く吸着する分子や反応分子そのものを用いてゼオライトの酸点の観測を行うことができる。この場合, 吸着分子の塩基性が小さいため, 非常に強い酸点のみの情報を抽出できるという利点がある<sup>1)</sup>。比較的簡単に作成できる冷却セルの図は, 引用文献で紹介した<sup>2)</sup>。酸点をプロープ分子で観測したIRの結果と, 実際の酸触媒反応の結果は必ずしも一致しない場合があることが問題点として指摘されているが, 最近, CD<sub>3</sub>CNでいろいろなゼオライトを観測した酸強度の序列が, *n*-ヘキサンのクラッキングの活性の順列と良い一致を示すという報告があり, これについては最近の総説で紹介したのでここでは省略する<sup>3)</sup>。また, 実際の触媒反応の条件下 (*in-situ*) での吸着種の観測例も数多く報告されているが, 結果が複雑すぎて詳細な知見を得ることは困難である。

プロープ分子として最も適しているのは, 反応分子そのものである<sup>4)</sup>。パラフィンの場合には低温でのみ不可逆吸着種が観測され, 高温では気相との平衡吸着種が反応中間体へと変化するので, 反応直前・直後の分子の吸着形態を観測することは難しい。一方オレフィンの場合, 室温以下の温度で不可逆吸着種の様々な吸着状態や反応を詳細に検討することができる。本稿では, プロトン型ゼオライトの酸点に関してIRから得られる情報と, 炭化水素種, 特にオレフィンの吸着・反応の詳細について紹介する。

## 2. 水酸基の位置と定量

ゼオライト上で酸性水酸基は細孔内に, シラノールは外表面に存在するといわれている。しかし, 「本当にそうなのか」という疑問もしばしば投げかけられる。ここでは, ピリジンをフェリエライトに室温以下の温度で吸着させることで, シラノールと酸性水酸基の存在場所について確認した結果を示す<sup>5)</sup>。

図1(a)は前処理後のフェリエライトのIRスペクトルで, シラノールと酸性水酸基がそれぞれ3750 cm<sup>-1</sup>と3608 cm<sup>-1</sup>に観測されている。これに235 Kでピリジンを吸着させ真空排気した後に測定したスペクトルが(b)である。水酸基の伸縮振動の領域(3500~3800 cm<sup>-1</sup>)を見ると, ピリジン吸着によってシラノールのピークが完全に消失しているのが分かる。図1(c)には, (b)-(a)の差スペクトルを表したが, シラノール

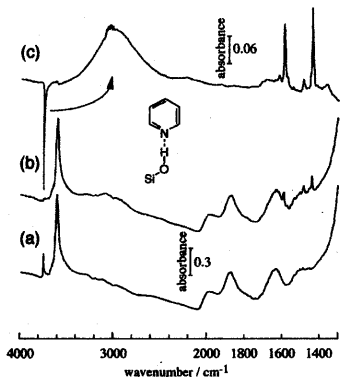


図1 フェリエライトへのピリジンの吸着, (a) 前処理後のフェリエライトのIRスペクトル, (b) 室温でピリジン吸着, 排気後のスペクトル, (c) (a)と(b)の差スペクトル

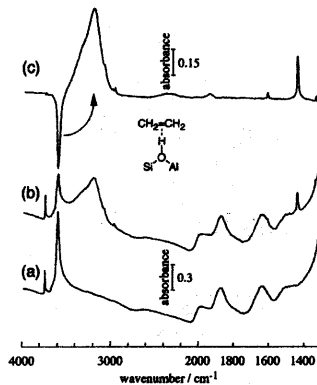


図2 フェリエライトへのエチレンの吸着, (a) 前処理後のフェリエライトのIRスペクトル, (b) 221 Kでエチレン吸着, 排気後のスペクトル, (c) (a)と(b)の差スペクトル

の逆ピークがシャープに表れている一方, 酸性水酸基のピークは若干のシフトによって微分型になっているのみである。すなわち, この温度でピリジンはフェリエライトの細孔内には入れずに, 外表面にのみ吸着した結果である。(温度を上げると細孔内に入ってしまう。) このことから, 用いたフェリエライトでは, シラノールは外表面に, 酸性水酸基は細孔内にもみ存在することがわかった。なおピリジンが吸着した結果, 孤立した状態から水素結合性に変化したシラノールの吸収は2400~3600 cm<sup>-1</sup>にブロードに観測されている。この方法で, ピリジンはフェリエライトより小さい細孔径のゼオライトにしか用いることができないが, ピリジンの代わりにコリジン (トリメチルピリジン) 等の大きな塩基性分子を用いれば, 他のゼオライトにも応用できる。また, IRスペクトルで観測しながら, あらかじめ分かった量のピリジンを少しずつ吸着させて, 吸着量に対してシラノールピークの積分強度の減少をプロットすることで外表面のシラノールの定量を行うこともできる。

酸性水酸基の定量は, 先とは逆に, シラノールには吸着せず酸性水酸基のみに不可逆吸着する分子を用いて行うことができる。オレフィン, 室温以下の温度で酸性水酸基に不可逆吸着しシラノールには吸着しないので, 酸性水酸基の定量には適した分子である。ZSM-5やモルデナイトでは, 直鎖のオレフィンはこの温度で十分に細孔内に侵入し酸性水酸基に吸着できるが, フェリエライトの場合, 細孔径が小さいのでエチレンあるいはプロピレンを用いるのが適当である。

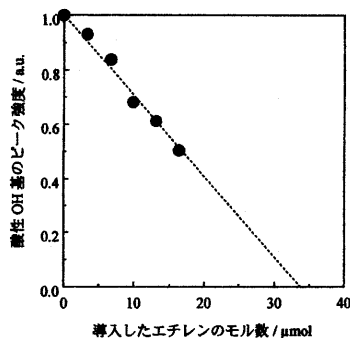


図3 酸性OH基の定量

図2には221 Kで定量中, 酸性水酸基が約半分エチレンで吸着された際のIRスペクトルを示した。減少した孤立酸性水酸基 (3608 cm<sup>-1</sup>) はエチレンと水素結合した水酸基へと変化し, 3200 cm<sup>-1</sup>付近にブロードに観測されるようになる。この時, 外表面にあるシラノールはいっさい変化していないので, エチレンの吸着量が酸性水酸基の量と1:1で対応する。ゼオライトに分かった量のオレフィンを, 場合によってはヘリウムやアルゴンで希釈して導入し, 導入分子の吸着が完了した時の酸性水酸基のピーク積分強度をオレフィン分子の導入量に対してプロットする。図3に示した様に吸着前に観測された酸性水酸基の積分強度を1とすると, エチレンの導入量に対して直線的に減少する。この直線を積分強度ゼロに外挿することで観測している酸性水酸基全体の吸光度をモル数に換算することができる。この時定量に用いたスペクトルが図2(b)で,

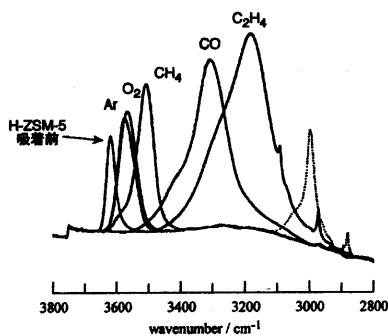


図4 吸着に伴う酸性OH基の波数シフト<sup>6)</sup>。点線はメタンのCH伸縮振動

水素結合性と孤立した酸性水酸基のOH伸縮振動が重なっているのがわかる。従って、吸着量が増すと、ベースラインの引き方によって誤差が大きくなるので、約半分量までの定量点を用いたが、エチレン吸着で孤立した酸性水酸基の全部が水素結合性の物に変化するのは確認済みで、必ず確かめる必要がある。

### 3. 酸性水酸基と吸着種との相互作用

酸性水酸基に分子が吸着するとOH伸縮振動は低波数にシフトするが、そのシフト量は相互作用の強さによって異なる。吸着が強ければ強いほど、水素結合性水酸基のピークはより低波数に、よりブロードに観測される。図4ではH-ZSM-5上に様々な分子を吸着させた時の酸性水酸基の吸収バンドを比較しているが、アルゴンからエチレンへと吸着が強くなるほど、吸収はより低波数に、よりブロードに現れている<sup>6)</sup>。水素結合(吸着)の強さとOH伸縮振動吸収の位置と幅に対する吸着分子のプロトンアフィニティーの関係に関しては、引用文献<sup>7)</sup>に詳しくまとめられている。

### 4. 吸着分子の動き<sup>8)</sup>

1-ブテンをあらかじめ重水素化したプロトン型ZSM-5 (D-ZSM-5) 上に低温で吸着させ、真空排気下で昇温した際のIRスペクトルの変化を図5に示した。H-ZSM-5を用いた場合、水素結合した酸性水酸基の伸縮振動吸収と吸着オレフィンのCH伸縮振動が重なり、両者共に明確なピーク位置や波形が分からなくなる。一方、D-ZSM-5を用いると孤立した酸性水酸基のOD伸縮振動は低波数に同位体シフトし、2671 cm<sup>-1</sup>に現れ、この問題を回避できる。図5で155~

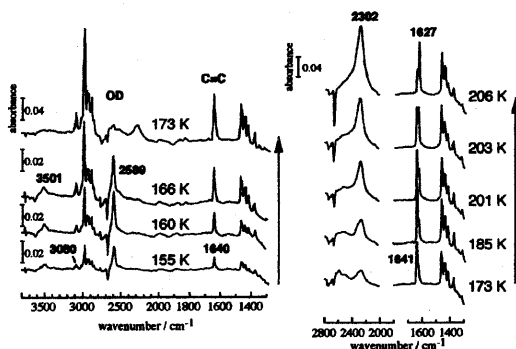


図5 D-ZSM-5上への1-ブテンの低温での吸着

166 Kでは1-ブテンと相互作用した酸性OD基は2589 cm<sup>-1</sup>に観測されている。1-ブテンの特性吸収バンドは3080 cm<sup>-1</sup> (=CH<sub>2</sub> str.) および1640 cm<sup>-1</sup> (C=C str.) に観測されている。OD伸縮振動とオレフィンのC=C伸縮振動は、他の分子と相互作用することにより共に孤立している時の波数から低波数にシフトし、そのシフト量だけ相互作用が強いことが分かっている。低温ではOD及びC=C伸縮振動はそれぞれ82 cm<sup>-1</sup>, 1 cm<sup>-1</sup>孤立したものより低波数にシフトしている。これらのシフト量は非常に小さくまた、C=C伸縮振動がほとんど変化していないことより166 K以下の温度では1-ブテンはC=C結合で酸性水酸基に吸着したいわゆるπ吸着をしていないことが分かる。この約80 cm<sup>-1</sup>程の低波数シフトは、パラフィンが吸着した際に観測されるので、この温度領域で1-ブテンはアルキル基とOD基の相互作用によって吸着している構造が明らかになった。173 Kになると吸着1-ブテンは存在しているが2589 cm<sup>-1</sup>のアルキル基と相互作用したOD伸縮振動および孤立水酸基の逆ピークが消失している事から、アルキル基で酸性水酸基に吸着していた1-ブテンが昇温に伴ってゼオライト骨格の壁に移動したことがわかる。即ち200 K以下の温度ですでにオレフィンが細孔内を移動しているのである。これを図6に模式的に表したが、アルキル基での吸着と、格子の壁への吸着が平衡にありこれらを介して分子が細孔内を移動しているのである。前者の方が若干エネルギー的に安定であるために低温領域でよりはっきりと観測されたものと考えられる。

更に温度が上昇すると、今度は強く水素結合したODバンドが2302 cm<sup>-1</sup>に、C=Cバンドが1627 cm<sup>-1</sup>に現れ、両者が良く対応してしだいに強度を増してく

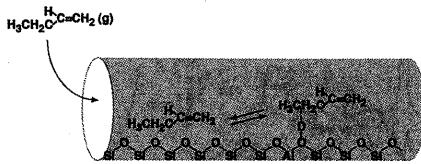


図6 1-ブテンのアルキル基での酸点への吸着と格子への吸着

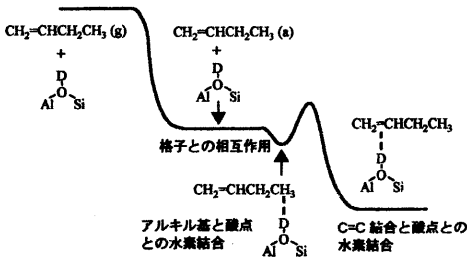


図7 D-ZSM-5上への1-ブテン吸着のエネルギーダイアグラム

る(図5右)。これらのシフト量は非常に大きく、特にC=Cのピークが低エネルギーにシフトしていることから、1-ブテンのC=C結合と酸性OD基の相互作用によりπ-水素結合錯体を形成していることが確認できる。以上の結果を図7にまとめて示したが、アルキル基で吸着したオレフィン分子はある活性化エネルギーを越えてπ型吸着種を形成するということが分かった。この活性化エネルギーは酸性水酸基へオレフィン分子内の二重結合が近づくための立体障害によるものと考えている。

従来、オレフィンと酸性水酸基との初期の相互作用はπ-水素結合錯体とされていたが、低温で分子の動きを詳細に観測した結果以下のことが実験的に明らかになった。

- ① オレフィンアルキル基でも酸性水酸基に水素結合できる。
- ② ゼオライト骨格にも吸着できる。
- ③ π-水素結合錯体を生成するのにも活性化エネルギーが存在する。

また図7に示したゼオライト細孔内での1-ブテンの動きはエチレン、プロピレン、2-ブテン、イソブテンにも共通して観測される。

プロピレンの場合も145 Kでは孤立系からあまりシフトしていないOD、C=Cバンドが観測されるが、

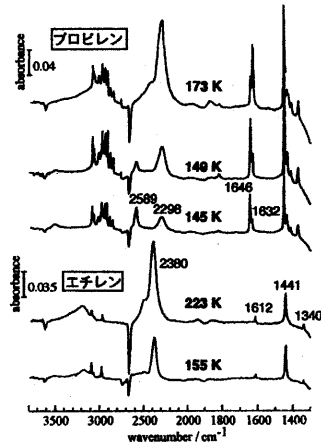


図8 D-ZSM-5上へのエチレン、プロピレンの低温での吸着

173 Kでは2298 cm<sup>-1</sup>と1632 cm<sup>-1</sup>のπ-水素結合錯体へと変化している(図8)。エチレンはアルキル基を持たないため弱い水素結合は形成しないが、図8で155 Kと223 Kで1441 cm<sup>-1</sup>(IR活性)のエチレンのピークが増加していないのに本来IR不活性なC=C伸縮振動(1612 cm<sup>-1</sup>)とπ-水素結合錯体のOD伸縮振動のピークが223 Kで増加しているため、ゼオライトの骨格に吸着したエチレンがODとのπ-水素結合錯体へと変化した様子が確認できる。

ゼオライト酸性水酸基上へのオレフィン吸着のエネルギーダイアグラムは、ゼオライトの細孔径の大きさに依存する。細孔径の大きなモルデナイトやY型ゼオライトではZSM-5とは異なり温度領域で明確に吸着形態を区分することができず、3種類の吸着が混在し、最終的には一番安定なπ-水素結合錯体が観測される。逆に細孔径の小さなフェリエライトの場合、オレフィン分子が細孔内に侵入するための活性化エネルギーが存在しているため、低温領域では外表面のシラノールへの吸着が観測される。そして、昇温に伴って分子は細孔内に入るが、その温度では既に安定なπ-水素結合錯体を形成する。この過程について、次に述べる。

### 5. 炭化水素分子の細孔内への侵入<sup>9)</sup>

フェリエライトに253 Kで1-ブテンを吸着させ、気相存在下で放置すると、1-ブテンが酸性水酸基にπ吸着する経時変化が観測される。これは図9のスペクトルで時間が経過すると共に次第に孤立酸性水酸基の

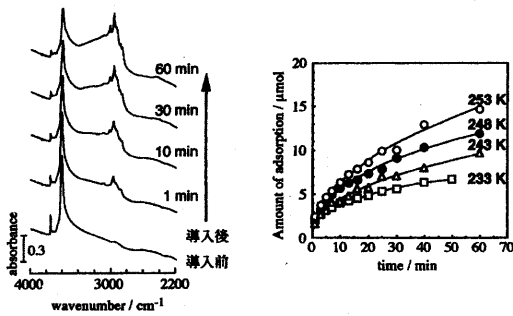


図9 253 Kにおけるフェリエライトへの1-ブテンの吸着(左)と各温度での吸着量の経時変化(右)

ピークが減少していることから分かる。吸着により減少する孤立酸性水酸基のピーク強度の減少、即ち $\pi$ 吸着種の量を色々な温度で時間に対してプロットすると、図9右の様に温度依存性が観測された。これは、1-ブテンがフェリエライトの細孔内に侵入していくための活性化エネルギーが存在することを示唆している。フェリエライトの酸性水酸基への吸着は拡散の速度式で表すことができ、活性化エネルギーは1-ブテンで23 kJ/mol、シス-2-ブテンで28 kJ/molという値が得られた。なおトランス-2-ブテンは拡散が速く測定できなかった。この序列は各ブテン分子の最小分子径の順と一致する。またパラフィンの吸着においても類似的吸着の活性化エネルギーが認められた。

## 6. プロトン付加を伴うオレフィンの反応

エチレン、プロピレンは室温付近の温度でゼオライトの酸性水酸基からのプロトン付加を受けすみやかに重合する。これらオレフィンがゼオライト上で初期に生成するオリゴマーやポリマーのIRスペクトルの解析は既に報告されているので<sup>10)</sup>、ここではブテンの反応について紹介する。 $\pi$ 吸着した1-ブテンは230 K以下の温度領域で既に2-ブテンへと反応するが、この反応機構<sup>11)</sup>に関しては本稿では省略し、室温で1-ブテンから生成した2-ブテンが更に反応する際のIRスペクトルの定量的な解析について述べる<sup>12)</sup>。1-ブテンを室温でH-ZSM-5に導入しすぐに真空排気を行い、スペクトルの経時変化を観測した。反応初期では1-ブテンと同様に酸性水酸基に2-ブテンが $\pi$ 吸着しているため孤立酸性水酸基のピーク(3610  $\text{cm}^{-1}$ )は減少し、水素結合性水酸基のブロードな吸収が現れる(図10(A))。孤立酸性水酸基のピーク面

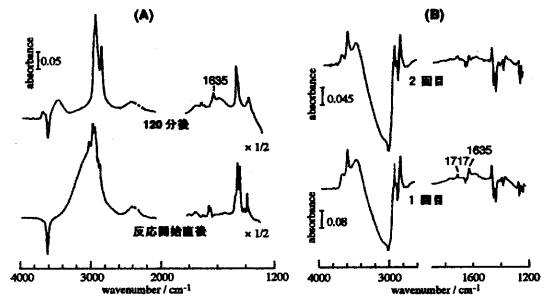


図10 ブテンの室温反応中のIRスペクトル。(A) 反応開始直後と120分後のスペクトルおよび、(B) ブテン導入一回目と二回目の(120分後)-(反応開始直後)の差スペクトル

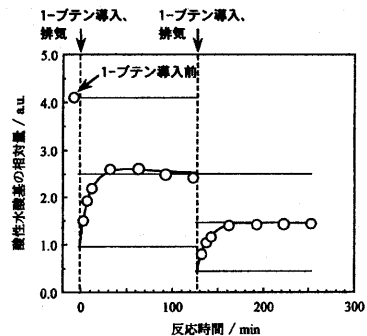


図11 1-ブテンの反応中の酸性OH基の量の経時変化

積をプロットすると、図11の様に導入と同時に減少しているのが分かる。真空中放置するとスペクトルも変化し(図10(A))、孤立酸性水酸基のピーク強度をプロットすると、初期に減少した量の半分が回復していく様子が観測された。2時間後、系が安定した後に再び1-ブテンを導入すると、1回目と同様に減少量の半分が回復した。即ち、二つふさいでいた吸着サイト(酸性水酸基)の一つが空いたことを示す。このことから、反応生成物は二量体(3,4-ジメチル-3-ヘキセン)に帰属された。更に図10(B)に1回目と2回目の反応で、1-ブテン導入直後と2時間後の差スペクトルを示したが、強度が違うだけで全く同じものが得られた。即ち、先に吸着している分子と2回目に導入された分子は反応せず、前者が吸着している状態で空いている酸性水酸基上で1回目と全く同じ反応が進行したことを示している。図10(A)の2時間反応後のスペクトルで、回復しなかった孤立酸性水酸基は逆ピークとして観測され、これは3500  $\text{cm}^{-1}$  辺りの弱い水素結合

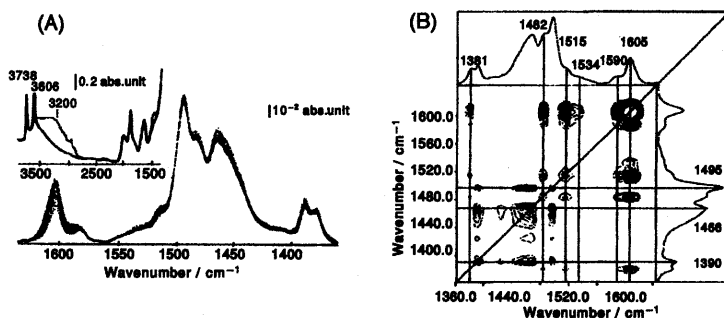


図12 H-ZSM-5上での*o*-キシレン異性化反応中のIRスペクトル変化。(A) 通常のFT-IRスペクトル, (B) 2D-COSスペクトル

性的水酸基に帰属される。この波数に現れる弱い水素結合性水酸基は、パラフィン吸着の際に観測されることから、二量体生成物がアルキル基で吸着していることが示唆される。図10(B)でみると、減少した3200  $\text{cm}^{-1}$ の強い水素結合性水酸基が3500  $\text{cm}^{-1}$ の弱い水素結合性水酸基と元の孤立酸性水酸基に変化した様子が分かる。この様に、吸着した反応生成物のスペクトルそのものからだけでなく、酸性水酸基の挙動を詳細に調べ、さらに定量を行うことで、反応の種類等をより明確にすることができる。

## 7. 2D-COS法による *in-situ* 観測

最近、時間分解IR法を応用した2次元相関(2D-COS) IR法という新しい手法が、ゼオライト上での*o*-キシレンの異性化反応中の表面種やコークの観測に有用であることが示された<sup>13,14</sup>。図12(A)は473 KでH-ZSM-5に*o*-キシレンを反応させて4分から14分の間に測定された通常のFT-IRスペクトルである。反応物である*o*-キシレンの吸収ピークの減少といくつかの新たなピークの生成は認められるが、その詳細に関しては分かりにくい。通常、芳香族化合物の特性吸収は1650~1350  $\text{cm}^{-1}$ に現れ、異性体を分離して解析するのは難しい。また、反応中に生成するコークも1650~1500  $\text{cm}^{-1}$ と同じ様な領域にブロードな吸収を示すので、同定および解析は更に困難である。この様な系に2D-COSは有効である。

図12(B)に(A)に対応する2D-COSスペクトルを示した。二つの波数軸を持つスペクトルからは、それぞれ二つの波数間の相関、「二つの波数での吸収が同様に変化するか、無関係にふるまうのか」がわかる。変化に関する情報であるため、増加と減少の二通りのスペクトルが得られる。図12(B)は増加分の変化を表

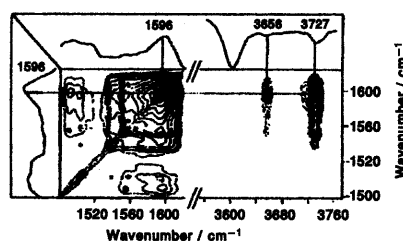


図13 H-ZSM-5上での*o*-キシレン異性化反応中のコーク生成。2D-COSスペクトル

したスペクトルである。図12(B)で縦線を引いて上方に示した波数(1381, 1482, 1515, 1534, 1590, 1605  $\text{cm}^{-1}$ )は生成物である*m*-キシレンに、右方に示した波数(1495, 1466, 1390  $\text{cm}^{-1}$ )は*o*-キシレンに帰属される。*m*-キシレンに特徴的な1605  $\text{cm}^{-1}$ を線に沿って見てみると、対応して増加している吸収領域が等高線の盛り上がりとして観測される。1605  $\text{cm}^{-1}$ の自身のピーク位置の直ぐ下の等高線が広がっていることから1590  $\text{cm}^{-1}$ の弱い吸収の存在がわかる。また、同じ線上で縦軸1520  $\text{cm}^{-1}$ 付近に2本、1480  $\text{cm}^{-1}$ および1380  $\text{cm}^{-1}$ に等高線で示されたピークが確認できる。これらは一次元のFT-IRスペクトル(図12(A))では*o*-キシレンのピークに隠れてしまい、変化がよく分からないが、2D-COSスペクトルでは、共に増加している吸収ピーク(この場合6本)の群が分かり、同一の種に帰属することができる。

573 KでH-ZSM-5上での*o*-キシレンの異性化反応中、一次元のFT-IRスペクトルでは同定できないコークの生成が2D-COSスペクトルでははっきりと観測することができる。図13は、同反応中60分間に測定した188スペクトルの2D-COS分析で、1360~1650  $\text{cm}^{-1}$ の吸収に対応した同じ吸収領域の増加分(左)とOH

伸縮振動領域の減少分(右)を表している。左の等高線では $1596\text{ cm}^{-1}$ の交点にピークがあり、低波数側にブロードに広がった形であることが分かる。このコークのピークトップはもとのスペクトルのそれとはずれており、通常のIRスペクトルでは検知することが困難である。更にそれと対応して $1520\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ に弱い二つのピークも認められる。OH伸縮振動の領域では、 $3656\text{ cm}^{-1}$ と $3727\text{ cm}^{-1}$ に減少ピークが現れ、これらは外表面のシラノールと骨格外のAIOHに帰属される。一方、プレnstेटド酸性水酸基のピーク( $3610\text{ cm}^{-1}$ )は影響を受けていない。即ち、コークは酸性水酸基上には生成せず、シラノールと骨格外のAIOH上で生成することを示している。

この様に、まだ一般に広く知られてはいないが、2D-COS法から得られる情報量は多く、今後特にゼオライトの研究で有用性を発揮するであろう。

## 文 献

- 1) F. Wakabayashi and K. Domen, *Catal. Surv. Jpn.*, 181 (1997).
- 2) 近藤淳子, 堂免一成, 触媒, **32**, 206 (1990).
- 3) 野村淳子, 触媒, **42**, 526 (2000).
- 4) J. A. Lercher, G. Grndling, and G. Eder-Mirth, *Catal. Today*, **27**, 353 (1996).
- 5) J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi, and K. Domen *J. Catal.*, **191**, 275 (2000).
- 6) M. A. Makarova, A. F. Ojo, K. Karim, M. Hunger, and J. Dwyer, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3619 (1994).
- 7) C. Pazé, S. Bodiga, C. Lamberti, M. Salvalaggio, A. Zecchina, and G. Bellussi, *J. Phys. Chem B*, **191**, 4740 (1997).
- 8) J. N. Kondo, K. Domen, and F. Wakabayashi, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2259 (1998).
- 9) E. Yoda, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, and K. Domen, *Appl. Catal. A*, **194-195**, 275 (2000).
- 10) F. Geobaldo, G. Spoto, S. Bordiga, C. Lamberti, and A. Zecchina, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 1243 (1997).
- 11) J. N. Kondo, K. Domen, and F. Wakabayashi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5477 (1997).
- 12) J. N. Kondo, L. Shao, K. Domen, and F. Wakabayashi, *Catal. Lett.*, **47**, 129 (1997).
- 13) F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, C. Fernandez, and J.-P. Gilson, *Chem. Commun.*, 1003 (2000).
- 14) F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, and J.-P. Gilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 120-01 (2001).

---

## What are Found by Infrared (IR) Spectroscopy on Zeolites

Junko N. Kondo and Kazunari Domen

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

IR spectroscopy is known to be very informative method for the studies of zeolites, and identification of Brønsted and Lewis acid sites is widely conducted by using probe molecules. In this article, different use of probe molecule-IR method is firstly introduced, which determines the locations of the acidic OH groups and silanols on zeolites. Secondary, the transformation of the IR band of acidic OH groups due to various types of interaction is explained by using some different adsorbed molecules. Using this knowledge, the observation of olefin adsorption at low temperature range revealed that different structures of adsorption exist for the same molecules. The diffusion process of butene molecules was clearly found for ferrierite zeolite also at low temperature range. As a result, the dynamic behaviors of molecules adsorbed on zeolites were described, and they varied depending on the pore sizes of zeolites. A method for quantification is introduced, and the importance of it is emphasized by quantitative analysis of the acidic OH groups observed during reactions of olefins on zeolites. The determination of dimerization of a reaction of butene at room temperature and the elucidation of the structure of produced dimer molecules are shown as examples. Finally, the effectiveness of the newly developed two-dimensional infrared (2D-COS) method for the studies of reactions on zeolites is demonstrated.

Keywords: IR spectroscopy, zeolites, acid sites, adsorption, reaction, quantification