

2 B 01

参照触媒ジルコニアを利用した硫酸化ジルコニアの キャラクタリゼーションとモデル反応

松橋博美^{*1}・片田直伸^{*2}^{*1}北海道教育大学教育学部函館校 〒040-8567 函館市八幡町 1-2^{*2}鳥取大学工学部物質工学科 〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

参照触媒ジルコニアを利用して、平衡吸着法と硫酸混練法で硫酸化ジルコニアを調製した。無定形のジルコニアでは両法とも硫酸イオンの導入に有効であったが、結晶化の進んだ試料では硫酸混練法が有効であった。ブタンやペンタンの異性化には無定形試料を硫酸化したものが高活性であったが、クラッキング、アルドール反応、アシル化では活性序列が異なり、正方晶や単斜晶の試料でも相対的に高活性となった。

[主張したい事項] (1) 結晶化の進んだジルコニアには、硫酸混練法が有効、(2) アルカン異性化、クラッキング、アルドール反応、アシル化では活性序列が異なる。

1. 緒言

硫酸化ジルコニアは固体超強酸として知られる触媒で、室温でアルカンの異性化に活性である等、特異的な触媒作用を示すことが報告されている。¹⁾しかし、その性質に関しては、出発原料や調製方法に起因する異なる理解がされている。本研究は、参照触媒ジルコニアを利用して、一般的な調製方法である平衡吸着法と硫酸混練法で硫酸化ジルコニアを調製し、(1)ジルコニアゲルの性状が触媒性能に与える影響、(2)硫酸化の方法の違いと触媒性能の関係、(3)触媒性能の違いを明確に評価できるキャラクタリゼーションの手法とモデル反応、を明らかにすることを目的として、14機関の研究者の協力で実行した。

2. 実験

2.1 硫酸化ジルコニアの調製

使用した参照触媒ジルコニアは、JRC-ZRO-2(無定形)(以下番号のみを示す)、3(正方晶, T)、4(単斜晶, M)、5(無定形)の4種類である。それぞれ硫酸イオンを平衡吸着法(以下 S/Z-X と略す)と硫酸混練法(以下 AS/Z-X と略す)で導入し調製した。

(A) 平衡吸着法: グラスフィルターの出出口をゴム栓などで塞ぎ、その上で JRC-ZRO-2-5 を 2g 当り 30ml の 0.5 mol dm⁻³ の硫酸水溶液中に分散、1 時間静置後、吸引ろ過した。その後、303 K で一晚乾燥し、アンプル管に分け取って 873 K で 3 時間空中焼成し、熱時封管した。

(B) 硫酸混練法: JRC-ZRO-2-5 を 373 K で 24 時間乾燥した。硫酸アンモニウムを 20 wt% (ジルコニア: 硫酸アンモニウム=100:20) になるよう混合し、自動乳鉢を用いて水を使用せずに 30 分間混練した。その後、373 K で 24 時間乾燥、873 K で 3 時間つぼを使って空气中で焼成した。

2.2 キャラクタリゼーション

触媒のキャラクタリゼーションとして、元素分析、比表

面積、被覆率 (BAT 法)、NH₃-TPD、XRD、TG-DTA、ラマン、NIR、Ar 吸着熱、CO₂-TPD、炭素析出量、の測定を行った。

2.3 触媒活性の比較

触媒活性はモデル反応として、ヘプタン異性化、ヘプタン水素異性化 (Pt/Al₂O₃ とハイブリッド化)、ブタン異性化、アシル化、アルドール縮合、エステル化、クメンクラッキングを行い比較した。

3. 結果

3.1 キャラクタリゼーション

各種キャラクタリゼーションの結果を Table 1 にまとめた。2 と 5 は非晶質、3 と 4 は 2 を加熱したもので、3 は正方晶 (T)、4 は単斜晶 (M) である。メーカー提供の表面積はそれぞれ 254.4、94.4、29.8、193.7 m² g⁻¹ で、測定値 (234 ± 3、102 ± 1、28.4 ± 0.1、194 ± 1 m² g⁻¹) は良く一致した。ジルコニアを硫酸化すると、加熱による結晶化と表面積減少が硫酸イオンにより抑制されることが知られている。¹⁾硫酸化した試料の焼成後の表面積は、2 と 5 で約 70% 減少し、すでに結晶化している 3 と 4 では減少率は少なかった。この結果、最終的には 3 を原料とした触媒の表面積が最も大きくなった。本研究の試料の表面積は、これまでに報告されている表面積 (約 100 m² g⁻¹) より全体的に小さかった。S/Z-試料と AS/Z-試料を比較すると、前者の方が減少率が少ない傾向があるが、その差はあまり大きくはなかった。

バルクの結晶構造は加熱に伴い、非晶質から T、さらに M へと変化する。S/Z-2 で T が主であり S/Z-5 は T である。AS/Z-2 では M が主で AS/Z-5 で M が観測されていることから、結晶化抑制効果は平衡吸着法で若干大きいと言える。ラマン分光法により測定した表面の結晶構造は T あるいは非晶質であった。AS/Z-2 と -5 については、試料の保存状態の問題があり、測定結果には若干疑問がある。他の結果は、活性相は T であるという報告²⁾と一致した。

Table 1. Catalytic properties of sulfated zirconia catalysts.

Catalyst	Crystal structure ¹⁾ major(minor)	Surface structure ²⁾ major(minor)	Surface area ³⁾ /m ² g ⁻¹	Decrease of surface area /%	Sulfur amount ⁴⁾ /wt%	Sulfur amount ⁵⁾ /wt%	Coverage ⁶⁾ /%	Acid sites amount ⁷⁾ /mol kg ⁻¹	Ratio of NH ₃ /S ^{6,7)}
S/Z-2	T (M)	T	68.3±7.3	70.8	4.36	3.1	72	0.19	0.14
S/Z-3	M	(T)	85.0±2.0	16.7	1.69	1.5	56	0.18	0.34
S/Z-4	M	T	26.2±0.9	7.7	0.77	0.8	65	0.003	0.01
S/Z-5	T	(T)	61.3±8.7	68.4	3.23	2.2	78	0.14	0.14
AS/Z-2	M (T)	A	67.0±6.0	71.4	3.61	2.5	43	0.20	0.18
AS/Z-3	M	(T)	71.0±1.0	30.4	2.81	2.3	47	0.16	0.18
AS/Z-4	M	T	24.4±0.9	14.1	2.45	2.1	61	0.074	0.10
AS/Z-5	T (M)	A	52.7±4.3	72.8	3.54	2.6	31	0.12	0.11

1) XRD, 2) Raman, 3) BET, 4) Elemental analysis, 5) TG-DTA, 6) BAT-technique, 7) NH₃-TPD.

硫酸根担持量を S 量として元素分析と TG で測定した。

TG では、773-1273 K での重量減少から見積もった。TG での測定結果が元素分析の結果より少ないが、これは 773 K 以下で分解したり、1273 K で分解しない硫酸根があるためと考えられる。硫酸根量をジルコニア原料と比較すると、2 > 5 > 3 > 4 で、原料の表面積の序列と一致した。調製法で比較すると、2 では平衡吸着法が多いが、その以外では AS/Z-試料で多く、特に結晶化の進んだ 3 と 4 で硫酸混練法が有効であることが分かった。

BAT 法³⁾で酸化物の被覆率を、NH₃-TPD の脱離ピーク面積から酸点数を測定し、結果から酸点の表面密度を算出した。被覆率は S/Z-試料で高く、特に 5 で大きな差が見られたが、結晶化の進んだ 3 と 4 では、その差は小さくなった。

酸点の表面密度は 1.27 nm⁻² (S/Z-3) から 1.82 nm⁻² (AS/Z-4) の範囲にあったが、S/Z-4 は 0.07 nm⁻² で異常に小さな密度であった。脱離 NH₃ 量と S 量の比を計算したところ、S/Z-3 の 0.34 と S/Z-4 の 0.01 がかけ離れている以外は 0.10-0.18 の範囲にあった。

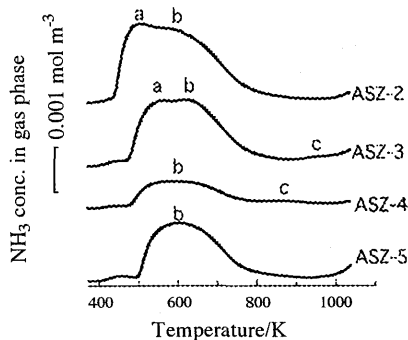


Fig. 1. NH₃-TPD profiles of sulfated zirconias prepared by kneading with ammonium sulfate.

Table 2. Heats of NH₃ and Ar adsorption on sulfated zirconia catalysts.

Catalyst	ΔH of NH ₃ adsorption, average /kJ mol ⁻¹			ΔH of Ar adsorption /kJ mol ⁻¹
	Peak a	Peak b	Peak c	
S/Z-2	128		244	22.0
S/Z-3		138		22.3
S/Z-4	110		>260	-
S/Z-5		135		21.9
AS/Z-2	122	153		21.0
AS/Z-3	130	160	260	21.1
AS/Z-4		143	240	22.6
AS/Z-5		144		22.0

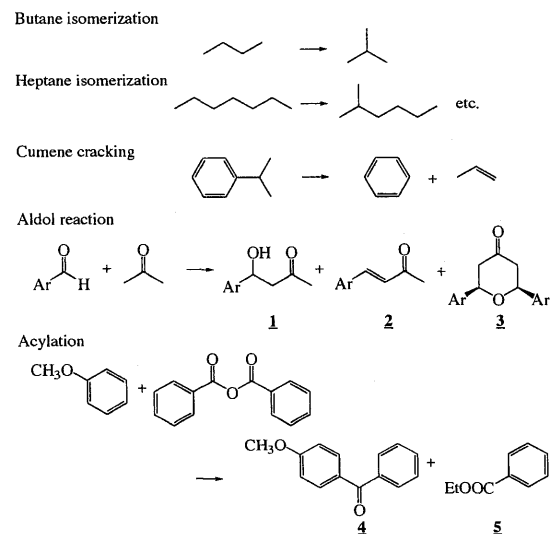
3.2 酸強度測定

硫酸化ジルコニアの酸強度を、NH₃-TPD から算出した吸着熱と Ar 吸着熱と比較した。Fig. 1 に AS/Z-試料の NH₃-TPD を、Table 2 に吸着熱を示す。NH₃ の脱離ピークは三種類あり、酸触媒活性と最も関係すると思われるピーク b は 138-163 kJ mol⁻¹ で、プロトン型ゼオライトとほぼ同じか、やや高い値であった。最も高温側のピーク c は、これまでに例のない 900 K 前後の高温域に見られた。吸着熱は 240-260 kJ mol⁻¹、あるいはそれ以上と計算され、従来報告されていた値 (200 kJ mol⁻¹)⁴⁾ より大きな値であった。Ar 吸着熱はどの試料も近い値で、差が見られなかった。

3.3 酸触媒活性の比較

触媒活性比較のため、アルカン異性化としてブタンとペンタンの異性化、B 酸の反応としてクメンのクラッキング、付加反応としてアルドール反応とアシル化反応 (Scheme 1) を試みた。各触媒の活性は S/Z-2 の活性を基準とする相対活性として評価した (Table 3)。

ブタンとヘプタンの異性化は、反応直後より急激に失活するため、初期活性で比較した。ブタンの異性化では、両調製法とも 2 と 5 で活性が高く、3 と 4 は低活性であった。イソブタン選択性も 2 と 5 で 77.3-86.6 % と高く、3 と 4 は 57.4-71.0 % であった。ヘプタンの異性化での異性化生成物選択性は、最も高い AS/Z-3 でも 6.4 % で、ほとんどがクラ



Scheme 1. Test reactions for comparison of activities of sulfated zirconia catalysts.

Table 3. Relative catalytic activity of sulfated zirconias for various reactions.¹⁾

Catalyst	Butane Isomerization ²⁾	Heptane Isomerization ³⁾	Heptane Isomerization ⁴⁾	Cumene cracking ⁵⁾	Aldol reaction ⁶⁾	Acylation ⁷⁾
S/Z-2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
S/Z-3	0.06	0.39	0.06	0.91	0.88	0.24
S/Z-4	0.04	0.18	0	0.51	0.23	0.64
S/Z-5	1.00	0.74	1.05	1.06	0.67	0.07
AS/Z-2	1.06	0.83	0.71	0.91	0.44	0.91
AS/Z-3	0.06	0.64	0.14	0.88	0.63	0.44
AS/Z-4	0.00	0.56	0.12	0.43	0.17	0.40
AS/Z-5	0.16	0.81	0.57	0.78	0.56	0.13

1) Based on the catalytic activity of S/Z-2. 2) Catalyst 0.5 g, activated at 673 K in He (20 ml min⁻¹), reaction at 573 K, butane:H₂:He=5:45:50, total 10 ml min⁻¹, initial activity. 3) Catalyst 0.5 g, activated at 573 K in air (60 ml min⁻¹), reaction at 523 K, H₂/heptane=40, W/F=300 gh mol⁻¹, initial activity. 4) Mixed with Pt/Al₂O₃ (hybrid catalyst), H₂/heptane=39, W/F=1.2 gh mol⁻¹, 0.1 MPa, reaction at 573 K. 5) Pulse reaction, catalyst 50 mg, pulse size 1 ml, flow rate 30 ml min⁻¹, first pulse data, conversion to benzene. 6) Catalyst 60 mg, added to the mixture of 4-nitrobenzaldehyde (0.5 mmol) and acetone (2.5 ml), reaction at 333 K for 24 h. 7) Acylation of anisole with benzoic acid anhydride, 303 K for 3 h.

クラッキング生成物であった。活性の差はブタンの異性化の場合より小さくなった。硫酸化ジルコニアは、Pt/Al₂O₃とハイブリッド化すると失活が押さえられ、定常活性を示すようになる。⁵⁾ 結果はブタンの異性化と同様に2と5で高活性で、3と4は低活性であった。異性化選択性はAS/Z-試料で高く、S/Z-試料ではクラッキング選択性が高かった。

クメンのクラッキングはパルス法で行った。この場合も活性低下が著しいため、第一パルスの結果で比較した。この反応でも2と5が高活性であるが、3もそれに匹敵する活性を示した。4は低活性であるが、異性化の場合ほどは低くはなく、その差は小さかった。

4-ニトロベンズアルデヒドとアセトンのアルドール反応の生成物として、アルドール付加体 **1** とその脱水物 (縮合体) **2** が得られた。一部の触媒で **2** がさらに反応した環化体 **3** が得られた。選択性は **1** が最も多く、反応時間の増加に伴い **2** が生成した。S/Z-2 と 3 では、**2** の選択性が最も高くなった。**3** は S/Z-試料と AS/Z-3 で見られた。**3** の収率は、最も高活性の S/Z-2 で 52% 転化率で 9% であった。S/Z-3 では転化率が低い (12%) わりに **3** が 13% と高かった。

無水安息香酸によるアニソールのアシル化では、他の反応に比較して4が高活性であるのに対し、5が低活性となった。生成物の抽出にエタノールを用いたところ、安息香酸エチル **5** が得られた。無水フタル酸によるアシル化を行ったところ、ジアシル体とフタル酸モノエステルが得られた。両者の合計は 30-57% の範囲にあった。無水安息香酸のアシル化で活性の低い S/Z-5 でジアシル体が最も多かったことから、活性点と酸無水物が何らかの錯体を形成していることが予想された。無水安息香酸では、生成した安息香酸が被毒物質として作用している可能性がある。

4. 考察

平衡吸着法では、酸性水溶液中で陽電荷を帯びたサイトに硫酸陰イオンを吸着させるため、限られたサイトでのみ硫酸化が起こると考えられる。このため、結晶化が進んで活性サイトが減少した試料では、S量が少なくなる。これに対し硫酸混練法では、硫酸アンモニウムが 609-612 K で融解し硫酸水素アンモニウムに変化するため、ジルコニア表面が高濃度の硫酸イオンに覆われ、硫酸化が起こりやすくなる。結果、結晶化が進んだ試料では、この調製法が有効であった。ヘプタン異性化で AS/Z-3 や 4 が S/Z-試料より高活性となったのは、S量に関係すると考えられる。しかし、表面積やその減少率と S 量には単純な相関はなく、

AS/Z-試料では酸性発現に無関係な硫酸イオンが多量に存在するものと考えられる。結論として、非晶質ジルコニアを原料とする場合は平衡吸着法と硫酸混練法のいずれも効果的な調製法であるが、結晶化した試料に対しては硫酸混練法が適していることが明らかとなった。

クメンのクラッキング、アルドール反応、アシル化では、3や4の活性が異性化の場合より相対的に高くなった。3や4はNH₃-TPDで非常に高い吸着熱が測定された。この結果から、3や4は非常に強い酸点を有し、これが活性となるアルドール反応やアシル化に活性で、比較的弱い酸点が活性となる異性化には、酸量が少ないため低活性となると思われる。⁴⁾

これらの活性比較の結果より、各種硫酸化ジルコニアは反応により活性の序列が異なり、表面積やS量などで単純に比較出来ないこと、触媒の性能評価には複数のモデル反応を検討する必要があることが明らかとなった。

本研究の分担は以下の通りである。触媒調製、平衡吸着法 (松橋)、硫酸混練法 (小林 (函館高専))、元素分析 (松下 (ジャパンエナジー))、比表面積・細孔分布 (仲井 (日本ベル))、BAT 測定・NH₃-TPD (片田)、XRD (西口 (大分大工))、TG-DTA (西口 (大分大工)・清水 (名大院工))、ラマン・NIR (清水 (名大院工))、Ar 吸着熱 (松橋)、CO₂-TPD (宍戸 (京大院工))、炭素析出量 (小倉 (東大工))、ヘプタン異性化 (松田 (北見工大))、ヘプタン異性化 (ハイブリッド) (富重 (筑波大))、ブタン異性化 (神谷 (北大院地球環境))、アシル化 (中村 (北教大函館))、アルドール反応・エステル化 (窪田 (横国大工))、クメンクラッキング (小倉 (東大工))。なお、触媒調製に際し、日野 誠氏 (函館高専) より助言を受けた。ここに感謝したい。

5. 文献

- 1) K. Arata, *Adv. Catal.*, 37, 165 (1990).
- 2) W. Stichert, F. Schüth, S. Kuba, and H. Knözinger, *J. Catal.*, 198, 277 (2001).
- 3) M. Niwa, S. Inagaki, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 89, 3869 (1985).
- 4) N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, 104, 10321 (2000).
- 5) K. Tomishige, A. Okabe, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, 194-195, 383 (2000).