

第26回参照触媒討論会資料

・硫酸化ジルコニア調製法の標準化（その1）・

平成17年9月24日

熊本大学物質生命化学科2F会議室

主催 / 触媒学会参照触媒委員会

共催 / 触 媒 工 業 協 会

第26回参照触媒討論会

目 次

－ 硫酸化ジルコニア調製法の標準化（その1）－

1. 硫酸化ジルコニアの調製
(北教大函館*・函館高専**) ○松橋博美*・小林淳哉**
2. 組成分析結果
(ジャパンエナジー) ○松下康一
3. 被覆率および酸量・酸強度の測定
(鳥取大工) ○椿 卓也・片田直伸・丹羽 幹
4. アルゴン吸着による硫酸化ジルコニアの酸強度と酸量の測定
(北教大函館) ○松橋博美・清水 遼
5. 硫酸化ジルコニアのキャラクタリゼーション
(名大院工) ○清水研一・駒井慎一・薩摩 篤
6. 硫酸化ジルコニウム上での *n*-ブタン骨格異性化反応
(北大院地球環境) ○神谷裕一
7. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ のヘプタン転化反応に対する触媒特性
(北見工大) ○松田 剛
8. 硫酸化ジルコニアを用いた異性化反応：ヘプタンの水素異性化反応
(筑波大院数理工学) ○富重圭一
9. 硫酸化ジルコニア触媒による付加および縮合型の反応
(横浜国大院工) 山田登士・小野敦史・○窪田好浩
10. Evaluation of SO_4/ZrO_2 by Friedel-Crafts Acylation and Esterification
(*1 Hokkaido University of Education, *2 CREST-JST)
H. Nakamura*^{1,2}, ○H. Kameya *², N. Tanaka*¹, H. Matsushashi*¹, K. Arata*¹
11. クメンクラッキングによる物性評価
(東大生研) ○小倉 賢
12. 硫酸化ジルコニア調製法の標準化(その1) -比表面積・細孔分布-
(日本ベル(株)) ○仲井和之・直野博光・佐藤千穂

1

硫酸化ジルコニアの調製

(北教大函館*・函館高専**) ○松橋博美*・小林淳哉**

緒言 参照触媒 JRC-ZRO-2~5 を使用して以下の事項を検討し、それを通じて固体超強酸の調製・活性化や触媒作用についての認識を共有し、標準的な硫酸化ジルコニアの調製法を提案することを目的に、触媒の調製を行った。

- (1) 出発物質である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

なお、ZRO-2 および-5 は無定形、-3 は低温安定型の正方晶、-4 は高温型の単斜晶である[1]。

触媒調製 調製は、一般的に用いられている以下の二種類の調製法で行った。

(A) 平衡吸着法 (担当：松橋 (北教大函館))

- (1) 参照触媒 ZRO-2~5 を 32-50 mesh に整粒 (粉末の場合はそのまま)
- (2) グラスフィルター上で、固体 2g 当り 30 ml の 0.5 mol/L の硫酸水溶液中に分散、1 時間放置
- (3) ろ過後、30 °C で一晩乾燥
- (4) アンプル管を用いて、600 °C で 3 時間空气中焼成
- (5) 熱時封管

(B) 硫安混練法 (担当：小林 (函館高専))

- (1) 参照触媒 ZRO-2~5 を 100 °C で 24 時間乾燥
- (2) 硫安を 20 wt% になるよう混合 (触媒全量に関し 20 wt%)
- (3) 自動乳鉢を使い、30 分間混練 (水を使用しない乾式混練)
- (4) 100 °C で 24 時間乾燥
- (5) 整粒試料の場合は、ここで整粒
- (6) 600 °C、3 時間るつぼを使って空气中で焼成

平衡吸着法は、酸性溶液中で固体表面に正電荷を帯びさせ、硫酸陰イオンを効率的に吸着させ、その後の焼成で強く吸着した硫酸イオンだけを残すという方法である。硫安混練法は物理混合であるが、硫酸アンモニウムは 336-339 °C でアンモニアを放ちながら融解するため、硫酸イオンは焼成段階でより均一に分散するものと考えられる。この場合も、過剰な硫酸イオンは焼成段階で脱離し、強く吸着したものだけが残存する。硫酸化ジルコニアは、650 °C 程度での焼成で最も高い酸強度を示すようになるが、その温度は試料の性状に依存し、また焼成器の特性に左右されることが多い。よって、安定的な活性を得るため焼成温度を 600 °C とした。

硫安混練法については、日野誠教授 (函館高専) の助言を頂いたので、ここに感謝したい。

引用文献

[1] <http://www.shokubai.org/sansyou/zirconia.html>

1 概要

参照触媒 8 種 (S/Z-2、3、4、5、及びAS/Z-2、3、4、5) について、組成分析を行った。

2 実験方法

- ① 定性分析 ($^{11}\text{Na}\sim^{92}\text{U}$: Rh、Pd、希ガス除く): 蛍光X線分析法 (高感度定性分析)
- ② 定性分析で検出された成分+数成分を定量分析 ($105^{\circ}\text{C}\times 2\text{hr}$ 乾燥): ICP発光分析法
(その他、特殊分析) S分: 酸素気流燃焼/IR法
Cl分: 硝酸銀比濁法
N分: ケルダール分解/水蒸気蒸留/中和滴定法

3 結果

3-1 主成分の結果

Zr と S について、図 1、図 2 にそれぞれ示す。

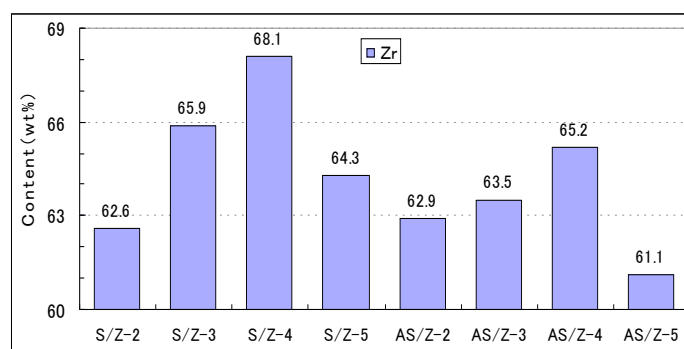


図 1 Zr 含有量

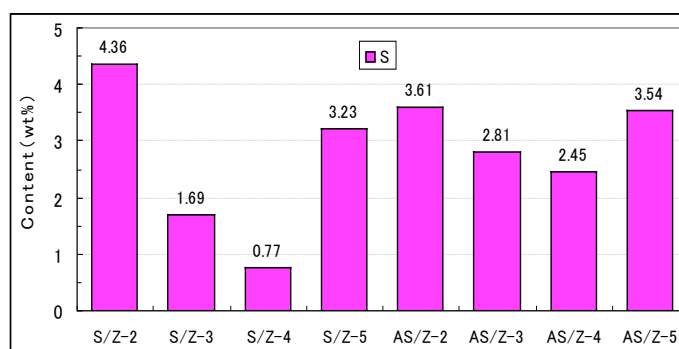


図 2 S 含有量

- ・ Zr 分では、大きな差は見られていないが、S 分が少ないものほど多いように見える。
- ・ S 分では、平衡吸着法の方が、ばらつきが大きい。
- ・ 結晶性が高いものほど、S 分取り込み量が少ない傾向がある。(結晶性 JRC-ZR0- : 4>3>2≒5)

3-2 微量成分の分析結果

定性分析で追加検出された元素 (Hf、Ca、Si) とその他触媒調製段階で混入する可能性があると予想した元素 (Al、Na、N、Ca) について測定した結果を表 1 に示す。

表 1 微量成分の含有量

	平衡法				硫酸法			
	S/Z-2	S/Z-3	S/Z-4	S/Z-5	AS/Z-2	AS/Z-3	AS/Z-4	AS/Z-5
Hf	<0.01	0.04	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Al	<0.01	0.04	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Si	0.05	0.07	0.53	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na	<0.01	0.02	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
N	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.025	0.012	0.046	0.032
Ca	0.01	0.02	0.02	<0.01	0.02	0.02	0.02	<0.01

- ・ 全体的に目立った不純物はない。
- ・ Hf は、Zr 鉱物中に存在し、完全除去できないため、微量含まれる。
- ・ S/Z-4 では Si 量がやや多いが、実験上あるいは分析上の誤差と思われる。
- ・ 硫酸混練法 4 サンプルでは、硫酸アンモニウム由来と予想される微量の窒素分の残存があるが、活性に影響を与えるレベルでは無いと思われる。

被覆率および酸量・酸強度の測定

(鳥取大工) 椿 卓也・片田直伸・丹羽 幹

1. ベンズアルデヒド-アンモニア滴定(BAT)法による被覆率測定

1-1. 緒言

ベンズアルデヒドは塩基性金属酸化物に化学吸着して安定なベンゾエートアニオンを生成する。一方、酸性酸化物にはほとんど吸着しない¹⁾。これを利用し、ベンゾエート吸着量から硫酸化ジルコニアの表面のうちジルコニアの露出表面積を推定し、硫酸による被覆率を算出した。ベンゾエートはジルコニア上でアンモニアと反応して量論的にベンズニトリルを与えることから、アンモニアの注入によるベンズニトリルの生成量を測定することでベンゾエート吸着量を精度よく決定できる。筆者らは既にこの方法を硫酸化ジルコニアに適用している²⁾。

1-2. 実験

試料0.05 gを内径4 mmのピレックス製反応管に詰め、酸素流(50 cm³ min⁻¹)中673 Kで1 hの前処理後、ヘリウム流(50 cm³ min⁻¹)中573 Kでベンズアルデヒド1 mm³を反応管入口の注入口からマイクロシリンジを用いて注入した。溶出した(吸着しなかった)ベンズアルデヒドを反応管出口に接続したガスクロマトグラフ(GC)でモニタし、吸着が飽和して注入したアルデヒドが全量溶出するまで注入を7回程度繰り返した。その後673 Kでアンモニア10 cm³を繰り返し注入し、生成したベンズニトリルをGCで定量した。

1-3. 結果

表1にベンゾエート吸着量を示す。これをBET表面積で割るとベンゾエートの表面密度が算出でき、この密度を未修飾ジルコニア上のベンゾエート表面密度で割るとジルコニアの露出率が、1から露出率を差し引くと被覆率が算出できる。表面積が報告されたらすぐに計算して報告する。筆者らの研究によればS原子表面密度が2.5 nm⁻²程度に達すると孤立した硫酸種が表面を均一に覆い、被覆率は100%に近くなる²⁾。

2. アンモニア昇温脱離(TPD)による酸性質測定

2-1. 緒言

アンモニアTPDは迅速・簡便に固体の酸量・酸強度を測定できる方法だが、従来法を硫酸化ジルコニアのような複合酸化物に適用した場合、ジルコニア上にもアンモニアが強く吸着し、硫酸化によって発現した新しい酸点と区別できないように考えられる。筆者らはアンモニア吸着後に水蒸気処理を行うとジルコニアのような塩基性表面上のアンモニアが排除され、硫酸化によって発現した酸点のみを検出できることを見出した²⁾。またアンモニアTPDにおける脱離ピークは再吸着の影響を受けるので単純には酸強度を示さないが、再吸着を考慮した理論によって解析する方法を提案した³⁾。これらも既に硫酸化ジルコニアに適用されている²⁾。

2-2. 実験

試料0.1 gを内径10 mmの石英製測定セルに詰め、酸素流(60 cm³ min⁻¹)中873 Kで1 hの前処理後、373 Kで真空脱気の際に13.3 kPa (100 Torr)のアンモニアを導入して30 min保ち、30 min脱気後に約3 kPa (25 Torr)の水蒸気の導入(30 min)と脱気(30 min)を2回繰り返す、ヘリウム流(常温常圧で60 cm³ min⁻¹)中全圧13.3 kPa (100 Torr)で10 K min⁻¹で昇温し、脱離気体を質量分析計で分析した。いくつかの質量数のスペクトルから $m/e = 16$ が脱離アンモニアを示していることを確認し、気相アンモニア濃度を定量した。酸強度の尺度として平均アンモニア吸着熱を脱離ピークから算出した。

2-3. 結果

図1~3にTPDスペクトルを示す。吸着熱が110~130 kJ mol⁻¹のピーク(a)、135~160 kJ mol⁻¹のピーク(b)、240 kJ mol⁻¹を超えるピーク(c)がそれぞれ450, 600, 900 K付近に観測され

た。他の質量数と照らし合わせた結果から、非常に高温に観測されたcを含め全てアンモニアの脱離ピークであると考えられる。一部試料ではcのピークがさらに高温まで続いているようである。このように、さまざまな強度の酸点が観察された。

表1に酸量と平均アンモニア吸着熱を示す。酸量については、BET表面積で割って酸点の表面密度を議論するとよいので、表面積が報告されたらすぐに計算する。

表1：BATおよびアンモニアTPD測定結果

	ベンゾエート吸着量/ mol kg^{-1}	被覆率/%	酸量/ mol kg^{-1}	酸点の表面密度/ nm^{-2}	平均アンモニア吸着熱/ kJ mol^{-1}		
					a	b	c
SZA	0.97		0.14		132	163	
SZ-2	0.069		0.19		128		244
SZ-3	0.14		0.18			138	
SZ-4	0.034		0.003		110		>260
SZ-5	0.048		0.14			135	
ASZ-2	0.14		0.20		122	153	
ASZ-3	0.14		0.16		130	160	260
ASZ-4	0.035		0.074			146	240
ASZ-5	0.13		0.12			144	

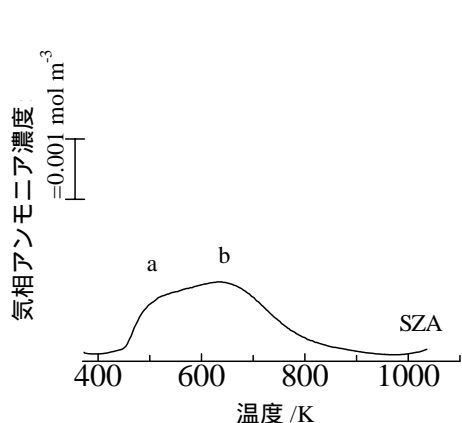


図1: SZAのアンモニアTPDスペクトル

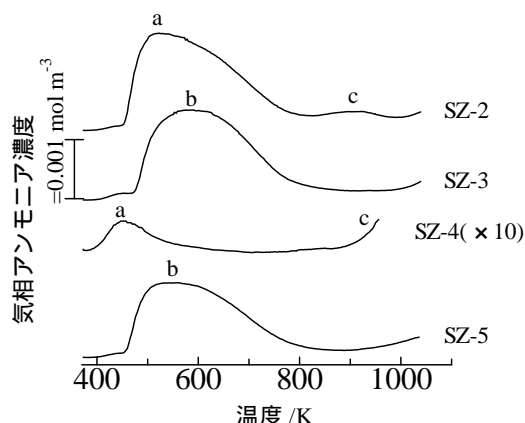


図2: SZのアンモニアTPDスペクトル

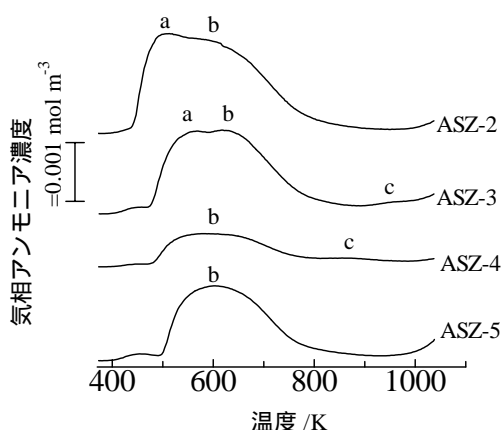


図3: ASZのアンモニアTPDスペクトル

- 1) M. Niwa, S. Inagaki and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2550 (1985).
- 2) N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 10321 (2000).
- 3) M. Niwa, N. Katada, M. Sawa and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8812 (1995).

参照触媒プロジェクト

硫酸化ジルコニアのキャラクタリゼーション

(名大院工) 清水研一・駒井慎一・薩摩 篤

Contents

測定機器

TG (熱重量分析)

Raman

NIR (近赤外)

得られる情報

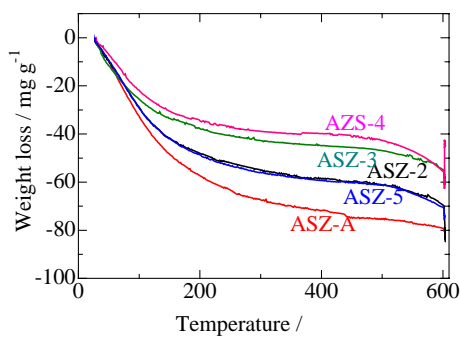
吸着水の状態

ZrO₂結晶相、SO₄²⁻・表面水酸基(?)・吸着水の状態

表面水酸基・吸着水の状態

TG Profiles

硫酸含浸法



減少量の序列: SZA > AZS > SZ

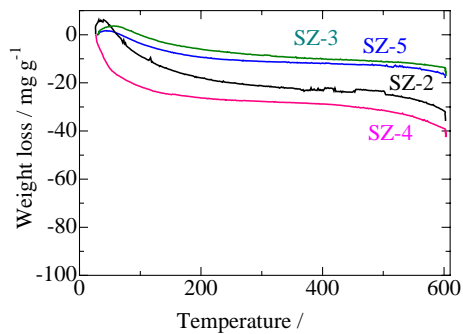
(ASZ-5, 2, > ASZ-3 > ASZ-4 > SZ-4 > SZ-2 > SZ-5, 3)

Rigaku Thermo Plus 8120

10 K/min in flowing air

大気中放置試料

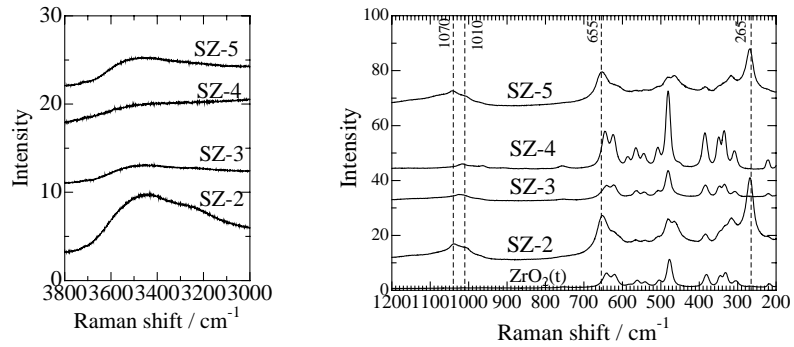
平衡吸着法



Raman spectra

JASCO NRS-1000
レーザー 532.3 nm, 10 mW
分光器シングル, CCD検出器, 露光2 sec

平衡吸着法(ex-situ)

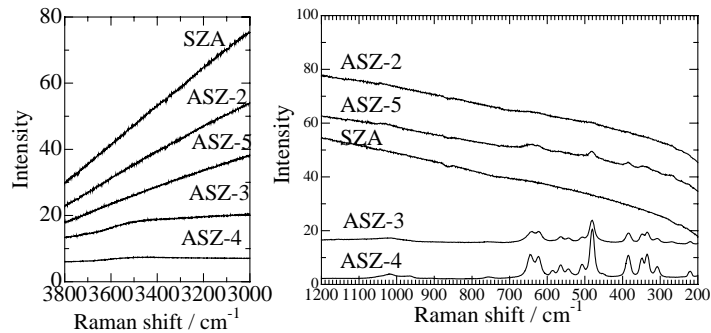


- ・全ての試料に ZrO_2 (tetragonal) のbandが観察された
- ・硫安含浸法よりも ZrO_2 の結晶性が高い(特にSZ-4)
- ・吸着水($3500-3000cm^{-1}$)のband強度: $SZ-2 > SZ-5 \gg SZ-3 > SZ-4$
- ・SZ-2, SZ-5に ZrO_2 以外のband($265, 1010, 1070cm^{-1}$)

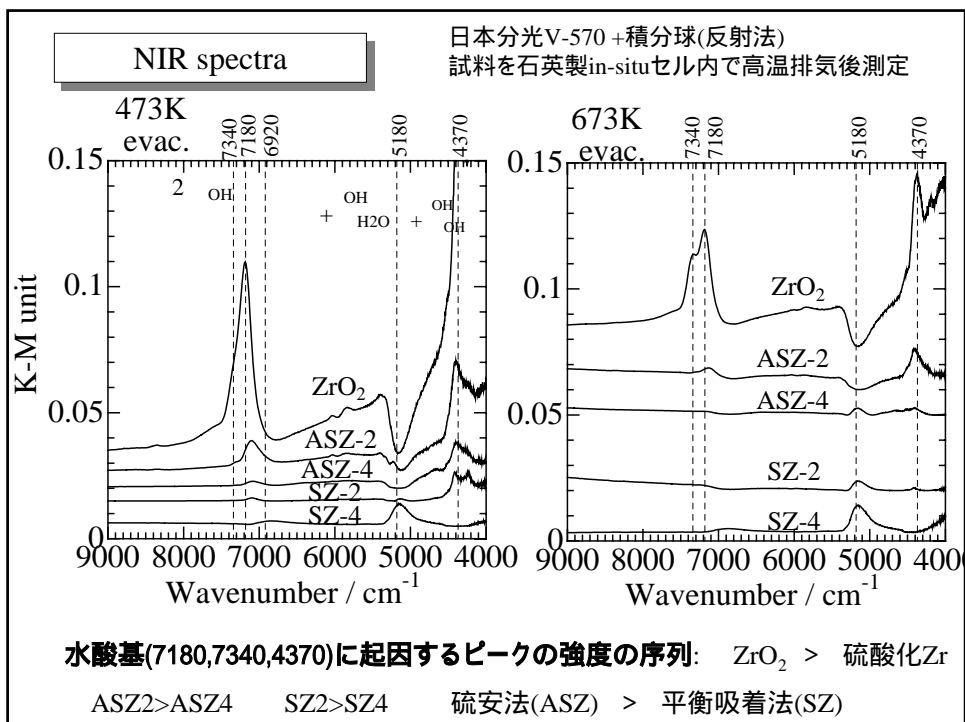
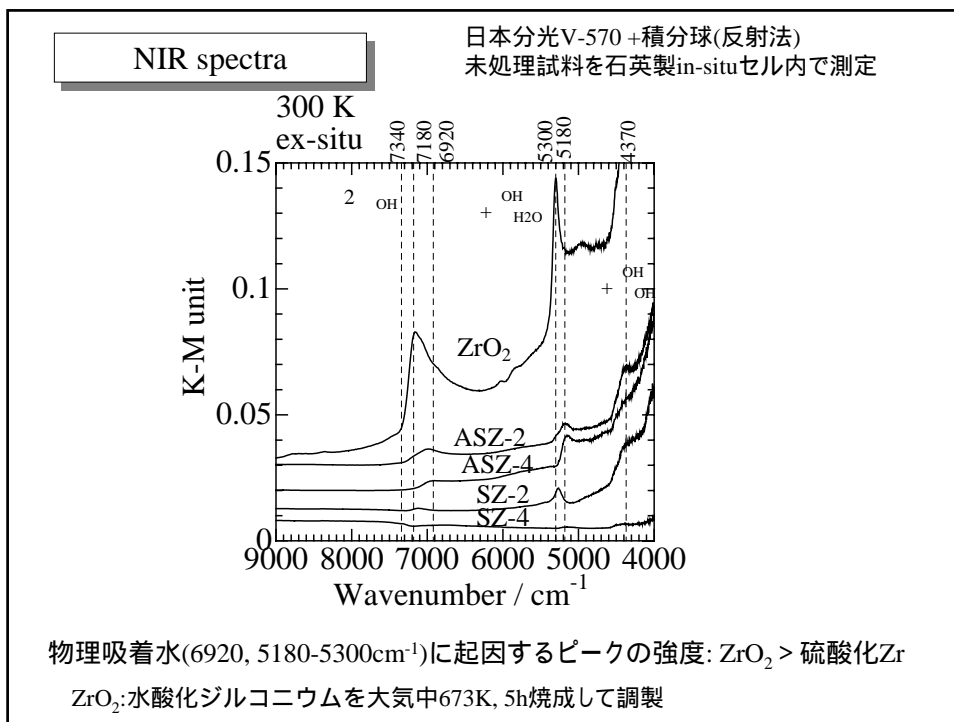
Raman spectra

JASCO NRS-1000
レーザー 532.3 nm, 10 mW
分光器シングル, CCD検出器, 露光2 sec

硫安含浸法(ex-situ)



- ・ASZ-3, -4で ZrO_2 のbandが観察された
- ・ASZ-2, -5, SZA表面はアモルファス状態にある(?)
- ・SZシリーズとの差が大きすぎる!! 測定条件の見直しが必要??



(北大院地球環境) 神谷 裕一

実験

n-ブタン骨格異性化反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。反応管は、パイレックスガラス製、内径 8 mm のものを使用した。反応には、送られて来た触媒をそのまま使用したが、SZA についてのみ、乳鉢を用い、他の触媒と同程度にまで粉碎した後、使用した。

触媒 0.5 g を反応管に充填した後、He 流通下 (20 ml min^{-1})、673 K (昇温速度 10 K min^{-1}) で 1 時間、前処理を行った。その後、He を流通させた状態で反応温度の 573 K まで温度を下げた。温度が安定したことを確認した後、反応ガス ($n\text{-C}_4\text{H}_{10}:\text{H}_2:\text{He} = 5:45:50$, 10 ml min^{-1}) に切り替えて反応を開始した。生成物の分析には、VZ-10(60/80 mesh)を充填したステンレスカラム ($3\phi \times 2 \text{ m}$) を備えた FID-GC (Shimadzu 8A) を用いた。反応開始から 10 分経過したところで、第 1 回目の分析を行った。反応開始から 30 分, 60 分, それ以降は 30 分毎に分析した。サンプルサイズは 0.1 ml とした。

結果と考察

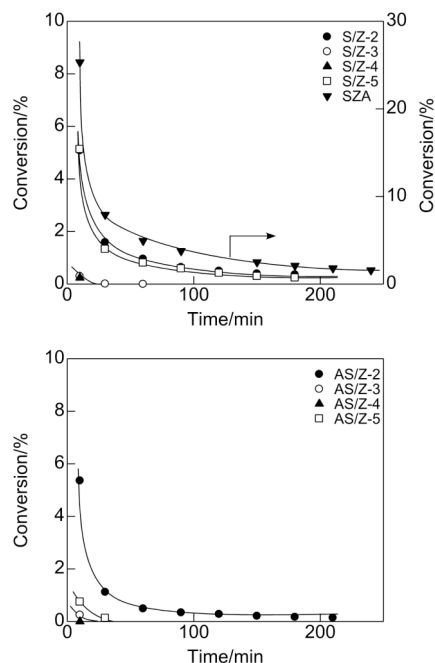
Fig. 1 に、反応の経時変化を示す。また、反応初期 (反応開始から 10 分) での転化率および選択率を示す。選択率は C_4 基準で算出した。生成物は、メタン、エタン、エチレン、プロパン、*iso*-ブタンであった。 C_5 以上は今回分析しなかったが、メタンとプロパンの選択率のバランスから、多少は生成していると考えられる。

表 1 初期活性および選択率

Cat.	Conv. /%	Selectivity/%				
		C_1	C_2	$\text{C}_2^=$	C_3	<i>iso</i> - C_4
S/Z-2	5.1	0.8	1.6	1.5	15.7	80.2
S/Z-3	0.3	0.4	8.6	5.9	16.2	65.4
S/Z-4	0.2	0.0	7.3	7.1	14.7	71.0
S/Z-5	5.1	0.7	1.7	1.4	14.8	81.4
AS/Z-2	5.4	0.8	2.1	1.2	9.3	86.6
AS/Z-3	0.3	5.6	12.6	7.7	16.7	57.4
AS/Z-4	0.0	---	---	---	---	---
AS/Z-5	0.8	2.4	4.8	2.9	12.5	77.3
SAZ	25.3	0.7	1.7	0.9	27.1	69.6

いずれの触媒も、反応開始直後から転化率が急速に低下し、劣化が進行した。*n*-ブタン転化活性は、SZA が圧倒的に高く、続いて、S/Z-2, S/Z-5, AS/Z-2 がほぼ同等の活性を示し、それ以外はほとんど活性を示さなかった。活性を示す触媒の原料の JRC-ZRO-2 と JRC-ZRO-5 はアモルファルであり¹⁾、一方、活性を示さない触媒は結晶性の JRC-ZRO-3 と JRC-ZRO-4 から調製されており¹⁾、原料の結晶相の違いが大きく反映される結果となった。ただし、S/Z-5 と AS/Z-5 では、調製方法によって活性が大きく異なり、硫酸混練法で調製した AS/Z-5 はほとんど活性を示さなかった。

活性を示した S/Z-2, S/Z-5, AS/Z-2 の選択率を比較すると、AS/Z-2 の *iso*-ブタン選択率は 86.6% と最も高く、またこの触媒はプロパンの選択率が、他の 2 つの触媒と比べて低い特徴が見られた。 C_5 以上を分析していないので明確ではないが、AS/Z-2 は 2 分子反応が進行しにくい²⁾、比較的高い *iso*-ブタン選択率を与えたと推測した。

図 1 *n*-ブタン骨格異性化反応の経時間変化

1) 参照触媒委員会ホームページ

<http://www.shokubai.org/>2) T. Echizen, T. Suzuki, Y. Kamiya, T. Okuhara, *J. Mol. Catal. A*, **209**, 145 (2004).

7 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ のヘプタン転化反応に対する触媒特性

北見工大 松田 剛

1. 緒言

提供された $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 触媒を用いてヘプタン転化反応を行い、触媒特性に対するジルコニアの種類や調製法の影響を検討した。

2. 実験

触媒 0.5 g を空气中 (60 mL/min)、5 °C/min で 300 °C まで昇温し、2 時間焼成した。その後、He に切り替え反応温度まで冷却した。ヘプタン転化反応には常圧固定床流通式反応装置を用い、反応温度 250 °C、 $\text{H}_2/\text{C}_7=10$ (モル比)、 $W/F=300 \text{ g-cat. h}/\text{C}_7\text{-mol}$ の条件で反応を行った。全ての触媒で活性が経時的に著しく低下したため、反応開始 10 分後の結果を用いて活性を比較した。また、粉末で提供された試料は整粒して使用した。

3. 結果と考察

反応結果を表 1 に示す。異性化反応は全ての触媒でほとんど進行せず、分解が主反応であった。また、 C_3 と $i\text{-C}_4$ が主生成物であった。S/Z シリーズでは $\text{S/Z-2} > \text{S/Z-5} > \text{S/Z-3} > \text{S/Z-4}$ の順で転化率が減少した。AS/Z シリーズでも同様な序列となった。最も高い活性を示したのは SZA であった。この反応結果を S 含有量で整理すると (SZA は除く)、図 1 に示したようによい相関がみられる。このことより、Z-2 ~ Z-5 のジルコニアは結晶相や調製法が異なるが、同一のシリーズで見ると $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ の活性は焼成後の S 含有量に依存していると考えられる。また、Z-2 ~ Z-5 の表面積はそれぞれ 254、94、30、194 m^2/g で、S 含有量とよい相関がみられた。このことより、ヘプタン転化反応に対する活性は SO_4^{2-} を担持するジルコニアの表面積の影響を受けていると考えられる。同一 S 含有量で比較すると、AS/Z よりも S/Z のほうが高い活性を示すことがわかった。S/Z と AS/Z では、担持方法や SO_4^{2-} の原料が異なっているが、これらの相違でなぜ活性が変化するのは不明である。

表1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ のヘプタン転化反応に対する活性

Catalyst	S content (wt%)	Conversion (%)	Selectivity (%)	
			Isomerization	Cracking
S/Z-2	4.36	10.3	3.9	96.1
S/Z-3	1.69	2.4	3.9	96.1
S/Z-4	0.77	0.7	-	-
S/Z-5	3.23	9.3	3.9	93.1
AS/Z-2	3.61	5.2	4.3	95.7
AS/Z-3	2.81	3.5	6.4	93.6
AS/Z-4	2.45	0.2	-	-
AS/Z-5	3.54	3.7	6.3	93.7
SZA	-	15.2	2.6	97.4

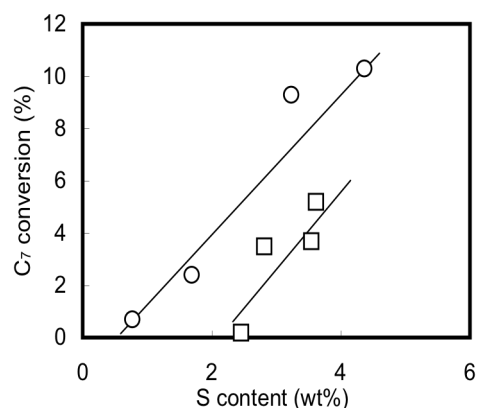


図 1 S 含有量とヘプタン転化率の関係。○, S/Z; □, AS/Z

硫酸化ジルコニアと Pt/Al₂O₃ 触媒を物理混合した二元機能型触媒を用いて、n-ヘプタンの水素異性化反応を行った。

実験方法：触媒：2wt% Pt/Al₂O₃ (0.015 g)+ 硫酸化ジルコニア(0.030 g) 粉末混合後、ディスク成型、粉碎+ふるいわけ (60-100 mesh) 参照の触媒として、BEA(SiO₂/Al₂O₃=25), 市販の硫酸化ジルコニア (Wako SZ) についても実験を行った。

固定床流通式反応装置、前処理：水素還元 100% H₂, 30 ml/min, 673 K, 1 h.

反応ガス：n-C₇H₁₆:H₂= 1:39、全流量 14 ml/min, 0.1 MPa, W/F= 1.2 gh/mol, 反応温度：225-325°C (25°C刻み)

結果と考察：Figure 1 に SZA を用いた際の反応温度依存性の結果を示す。低温・低転化率では、モノメチル体への異性化が主反応であるのに対して、反応温度の上昇、転化率の向上に伴って、クラッキング反応が主反応に変わっていくことがわかる。Pt/Al₂O₃ を含まない、硫酸化ジルコニア単独では、この反応条件では全く反応は進行しなかった。このとき、触媒の色が茶色っぽく変色していたことから、活性劣化が顕著であったことが示唆される。また、Pt/Al₂O₃+硫酸化ジルコニアでは反応後の変色は見られなかった。

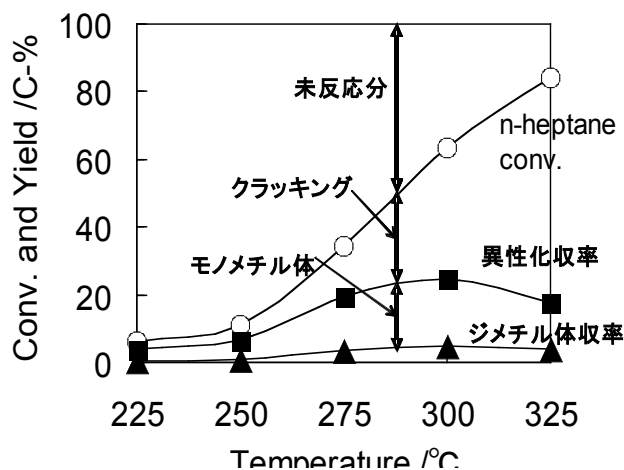


Figure 1. Pt/Al₂O₃+SZA 上のヘプタンの水素異性化反応

Figure 2 に、反応温度 300°Cにおける反応

結果を示す。BEA は活性が高く、この反応温度ではすべてクラッキング反応に行ってしまう。転化率を組成分析の結果と比較した場合、硫黄の量に比例するという相関は見えないものの活性の大小関係は、それなりに関連する挙動をとっていることがわかった。

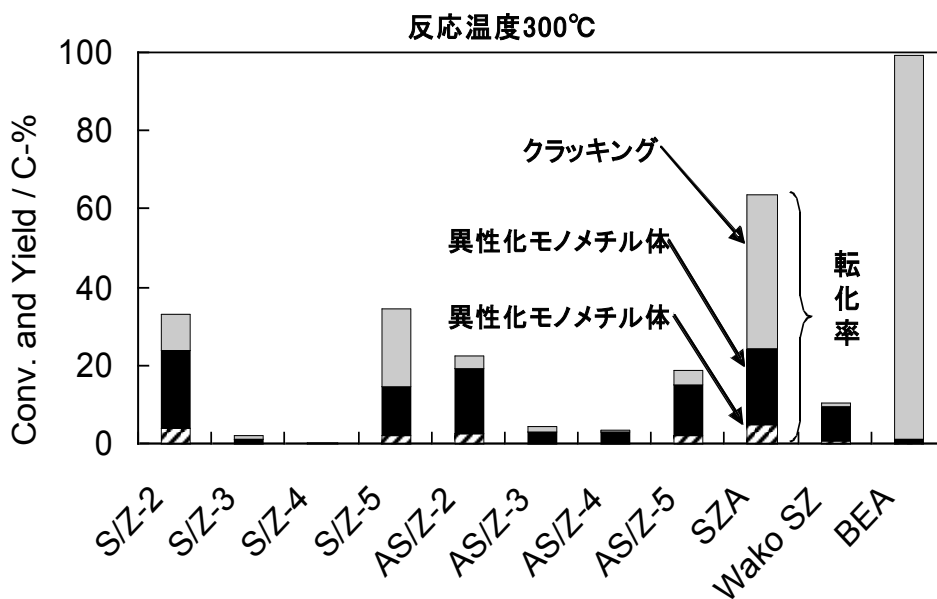


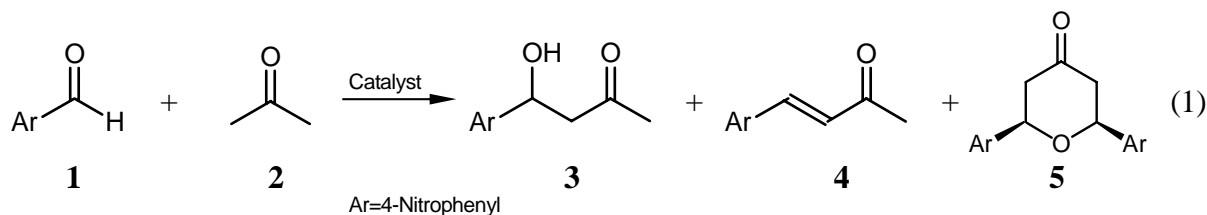
Figure 2. Pt/Al₂O₃+固体酸触媒上のヘプタンの水素異性化反応

硫酸化ジルコニア触媒による付加および縮合型の反応

(横浜国大院工) 山田 登士, 小野 敦史, 窪田 好浩

1. 緒言

アルドール反応(例えば式 1)は高付加価値物質合成の鍵となる重要な反応の一つであり, 酸や塩基で触媒される. 主生成物はアルドール付加体および縮合体であるが, 過剰反応により, さらに縮合した環化体が生成することもある. この反応に対する硫酸化ジルコニア触媒の有効性は不明である. 本研究ではより基礎的な知見として, 4-ニトロベンズアルデヒド(1)とアセトン(2)の Claisen-Schmidt 型アルドール反応(式 1)における硫酸化ジルコニアの触媒特性について検討した.



2. 実験

4-ニトロベンズアルデヒド(1; 0.5 mmol)とアセトン(2; 2.5 ml)の混合溶液に酸触媒として硫酸化ジルコニア(60 mg)を加えて 60°Cで 3-24 時間撹拌した. 反応後触媒をろ別し, 転化率および生成物分布(アルドール付加体 3, 縮合体 4, 副生成物 5)を¹H NMRを用いて求めた.

3. 結果および考察

Table 1 に主な結果を示す. 硫黄(S)の含有量は, web で公開された元素分析値に基づいて求めた. 3時間の反応で AS-Z-2 ~ AS-Z-5 の初期活性の比較を行ったところ, 活性に差が見られた. AS-Z-2 を除けば, S の含有量と活性の間に相関があった. アルドール縮合体 4 は付加体 3 を経由する逐次反応で生成するが, 3 から 4 への脱水反応は酸性条件で進行しやすいため, 3 を高収率で選択的に得ることは比較的難しく, 課題の一つとなっている. 実際, Run 1-4 では, 転化率の向上とともに, 4 の選択率が高くなっている. しかしながら, Run 5 では転化率が高いにもかかわらず 3 の選択率が高い. これは, 調製法のちがいにより本反応系における触媒の選択性が変わりうることを示している. 詳細および S-Z-2 ~ S-Z-5 などの結果は, 当日報告する予定である.

Table 1 Aldol reaction of 1 with 2 catalyzed by sulfated zirconia^a

Run	Catalyst	S-content /mmol g ⁻¹	Time /h	Conversion (%)	Product distribution			TOF ^b /h ⁻¹
					3	4	5	
1	AS-Z-2	1.126	3	2.4	100	0	0	0.059
2	AS-Z-3	0.876	3	7.0	74.6	25.4	0	0.222
3	AS-Z-3	0.876	24	33.0	53.8	41.8	4.4	
4	AS-Z-4	0.764	3	3.8	84.9	15.1	0	0.138
5	AS-Z-5	1.104	3	7.3	84.0	16.0	0	0.184

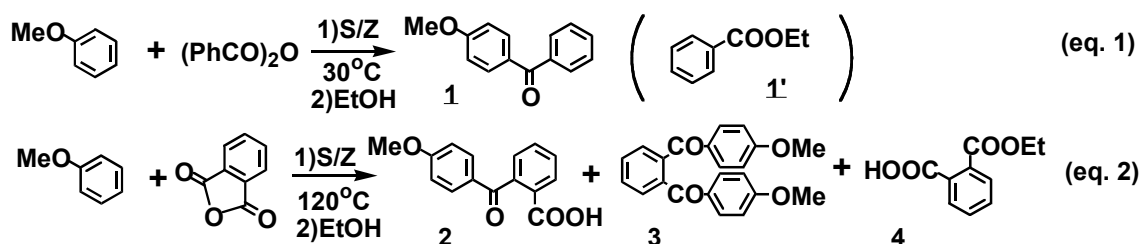
^aThe reaction was carried out as described in the text. ^bMoles of product per mol of catalyst per hour.

10 Evaluation of SO_4/ZrO_2 by Friedel-Crafts Acylation and Esterification

H. Nakamura*1,2, H. KAMEYA *2, N. TANAKA *1, H. Matsuhashi*1, K. ARATA*1

*1 Hokkaido University of Education, *2 CREST-JST

【はじめに】 anisole の benzoic anhydride を用いたアシル化反応(eq. 1)と anisole の phthalic anhydride でのアシル化反応、phthalic anhydride のエステル化(eq. 2)の2種類の Friedel-Crafts アシル化反応とエステル化反応を行い触媒の活性を比較した。



【実験】プロジェクトから提供された S/Z 触媒以外に、和光純薬・硫酸化ジルコニアを 550°C、3 時間焼成した S/Z 触媒、(2)MEL 社(631-01)1g を 1 N H_2SO_4 30 分含浸、乾燥後に空气中 600 度、3 時間焼成した S/Z 触媒を用いた。いずれも、これまで toluene のアシル化反応、Aldol 縮合、Mannich 反応で最も活性のよかった処理温度である。

混錬法の S/Z は空气中 600 度で 1 時間前処理を行ったものでも反応を行った。

いずれの反応も乾燥したナスフラスコに anisole、酸無水物を秤りとり、その中に S/Z を加えた。所定の温度で反応を行った。室温まで冷却後に ethanol を加え、celite ろ過を行い触媒を除いた。溶媒を減圧で留去し、残渣を薄層クロマトグラフィーにて精製した。

anisole は金属ナトリウムから蒸留したものを用いた。酸無水物は市販品(特級)を精製せずに用いた。すべての反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。収率は薄層クロマトグラフィーによる単離収率である。

【結果】

(1) Benzoic anhydride との反応

Friedel-Crafts アシル化反応は酸無水物が Lewis 酸の配位で活性化され進行する反応である。ベンゾイル化(eq. 1)の基質に toluene を用いると室温付近では収率が低い。そこで、より反応性の高い anisole を用い反応を行い収率の比較を行った。(Table 1)

なお、アシル化反応の収率にかかわらず、ethanol 処理によって酸無水物と ethanol が反応した ethyl benzoate **1'** は得られなかった。

(2) Phthalic anhydride との反応

アシル化反応ではモノアシル化生成物 **2** がまったく得られず、ジアシル化生成物 **3** のみを与えた。また、後処理に用いたエタノールと phthalic anhydride が反応したモノエステル **4** も得られた。

和光純薬製 S/Z で反応温度を変えて検討したところ、触媒と phthalic anhydride が錯体を形成するのに 80℃程度の温度が必要である。さらに **3**, **4** の収率の合計がほぼ同じになっていることから触媒の活性点の量を推測できる可能性があると思われる。(Table 2)

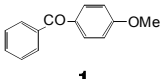
Catalysts		Pretreat	Reaction temp		memo
AlCl ₃			0	59	1hr
Wako S/Z		823K,3hr	30	34	
SO ₄ /MEL631-01			30	25	
S/Z-2			30	45	
S/Z-3			30	11	
S/Z-4			30	29	
S/Z-5			30	3	
S/Z-2	混錬		30	64	
S/Z-3	混錬		30	48	
S/Z-4	混錬		30	21	
S/Z-5	混錬		30	7	
S/Z-2	混錬	873K,1hr	30		
S/Z-3	混錬	873K,1hr	30		
S/Z-4	混錬	873K,1hr	30		
S/Z-5	混錬	873K,1hr	30		

Table 1 Acylation of anisole with benzoic anhydride.

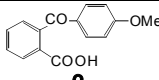
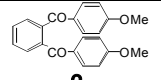
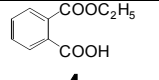
Catalysts	Pretreat	Reaction temp				3+4
AlCl ₃		0	46	7	—	—
Wako S/Z	823K,3hr	30	0	0	0	0
Wako S/Z	823K,3hr	80	0	2	34	36
Wako S/Z	823K,3hr	120	0	31	8	39
SO ₄ /MEL631-01						
S/Z-2		120	0	7	35	42
S/Z-3		120	0	10	43	53
S/Z-4		120	0	5	43	48
S/Z-5		120	0	15	42	57
S/Z-2(混錬)		120	0	1	47	48
S/Z-3(混錬)		120	0	8	32	40
S/Z-4(混錬)		120	0	2	38	40
S/Z-5(混錬)		120	0	5	40	45
S/Z-2(混錬)	873K,1hr	120	0	4	26	30
S/Z-3(混錬)	873K,1hr	120	0	7	42	49
S/Z-4(混錬)	873K,1hr	120	0			
S/Z-5(混錬)	873K,1hr	120	0			

Table 2 Acylation of anisole and esterification of ethanol with phthalic anhydride.

11 硫酸化ジルコニア調製法の標準化（その1）
クメンクラッキングによる物性評価

（東大生研）小倉 賢

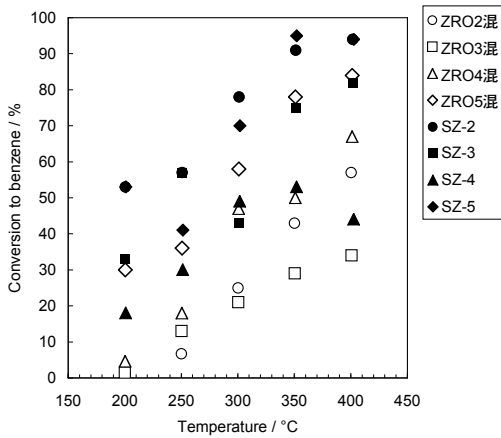


図1 各サンプルのクメンクラッキング活性.
パルス量, 1 μ L ; キャリア流量, 30 cm³/min ; 触媒量, 50 mg.

低温から順次測定を行った。温度上昇とともに転化率が低下したサンプルもあり、再度低温で測定するといずれのサンプルも転化率の著しい低下がみられた。

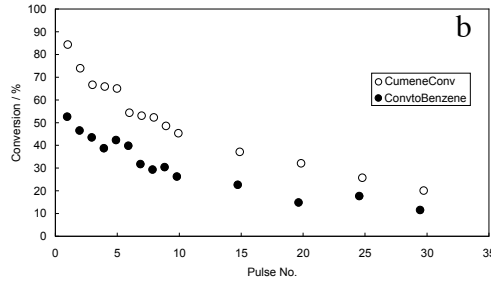
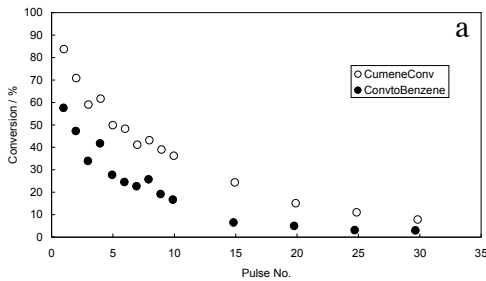


図2 典型的な転化率低下パターン. (a) ZRO2; (b) SZA.

パルス量, 1 μ L ; キャリア流量, 30 cm³/min ; 触媒量, 50 mg ; 反応温度, 250°C.

第1パルスより徐々に転化率が低下するのはどのサンプルでも同様にみられたが、特に SZA ではその低下の程度が低いように見受けられた。

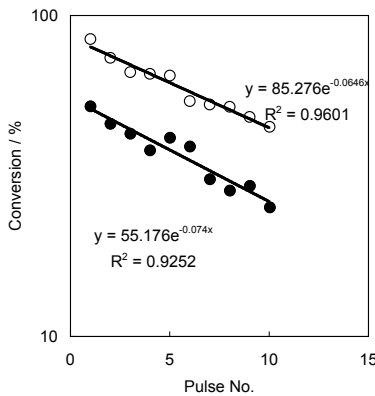


図3 転化率低下パターンの整理.

第10パルスまでの転化率を片対数プロットして図中に示す直線近似を行った。いずれのサンプルでも直線性がよく、
 $Y(\text{Conversion}) = A \exp[-BX(\text{パルス回数})]$
として、A、Bの比較を行ったのが表1である。

Sample	Cumene conversion		Conversion to benzene	
	A	B	A	B
ZRO2	84	0.09	59	0.12
ZRO3	93	0.15	57	0.15
ZRO4	59	0.41	28	0.33
ZRO5	81	0.11	51	0.12
SZ-2	100	0.11	65	0.13
SZ-3	91	0.12	59	0.14
SZ-4	76	0.42	33	0.24
SZ-5	100	0.12	69	0.11
SZA	85	0.07	55	0.07

表1 転化率低下度の比較.

A (初期活性) :

SZ-5>SZ-2>SZ-3>ZRO2>ZRO3>SZA>ZRO5>SZ-4>ZRO4

B (低下度) :

ZRO4>SZ-4>ZRO3>SZ-3>SZ-2>ZRO5>ZRO2>SZ-5>SZA

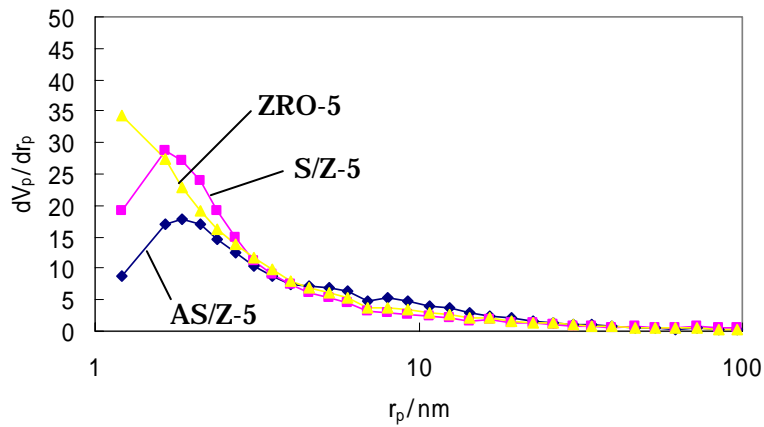
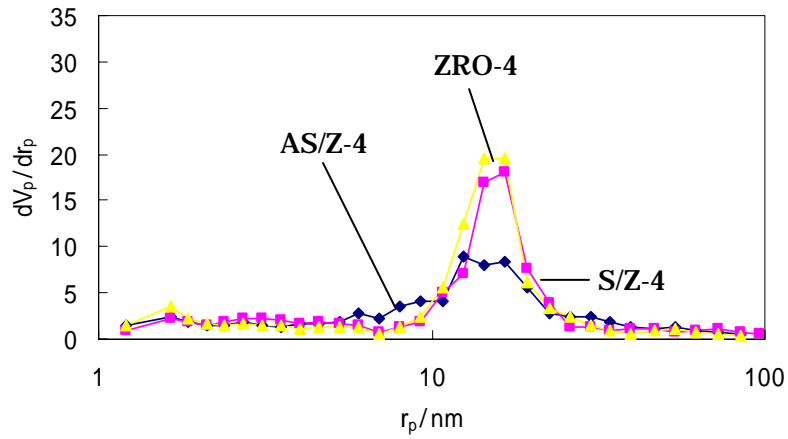
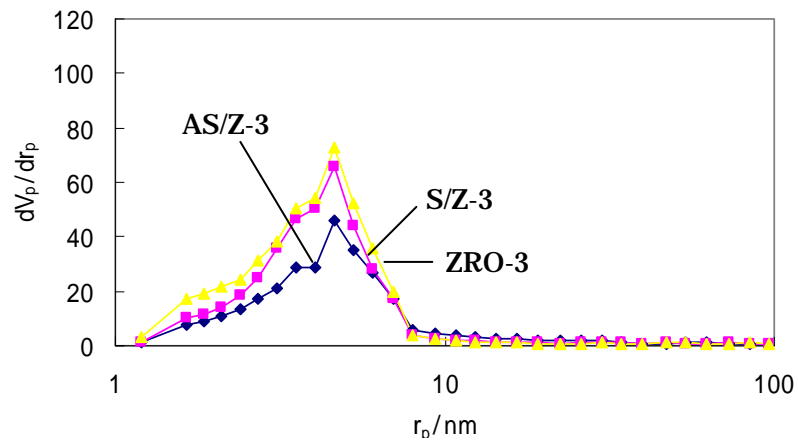
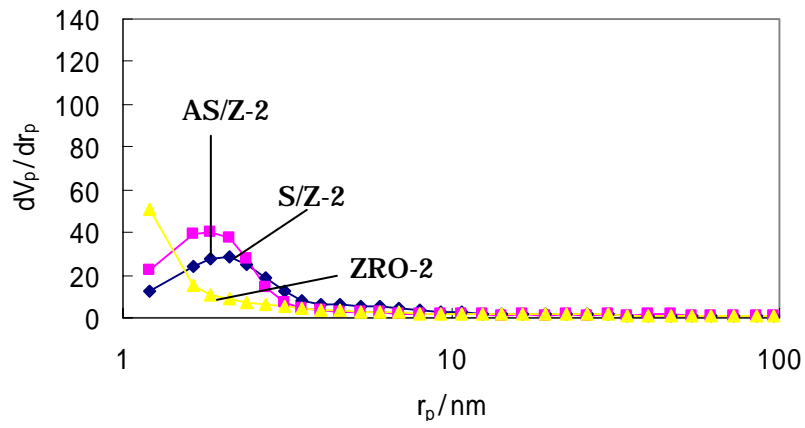
サンプル 2 や 5 では初期活性が高く転化率低下が比較的小さい。サンプル 4 では初期活性が低下も著しい。SZA がこれらのうちでは最も安定した転化率を示すと考えられる。

日本ベル(株) 仲井 和之、直野 博光、佐藤 千穂

硫酸化ジルコニアの比表面積・細孔分布の測定を BELSORP-miniII による窒素ガス吸着等温線より測定した。サンプルとしては出発物質である参照触媒 JRC-ZRO-2,3,4,5 および出発物質に強酸点を平衡吸着（S/Z-2,3,4,5）および硫酸混練法（AS/Z-2,3,4,5）により処理したサンプル、そして市販品として SZA を使用した。サンプルの前処理は BELPREP-flow を用い乾燥窒素ガスを流通し 200 ℃、4 h 前処理した後に乾燥重量を秤量し、窒素ガス吸着等温線を測定した。比表面積は BET 法、細孔容積は t-plot, BJH 法またメソ孔細孔分布解析は BJH 法（吸着等温線側）により行った。

結果

サンプル名	比表面積 / m^2g^{-1}	マイクロ孔容積 / $\text{cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$	メソ孔容積 / $\text{cm}^3(\text{liq})\text{g}^{-1}$
JRC-ZRO-2	234 ± 3	0.112	0.160
S/Z-2	68.3 ± 7.3	-	0.186
AS/Z-2	67.0 ± 6.0	-	0.166
JRC-ZRO-3	102 ± 1	-	0.329
S/Z-3	85.0 ± 2.0	-	0.296
AS/Z-3	71.0 ± 1.0	-	0.261
JRC-ZRO-4	28.4 ± 0.1	-	0.220
S/Z-4	26.2 ± 0.9	-	0.222
AS/Z-4	24.4 ± 0.9	-	0.186
JRC-ZRO-5	194 ± 1	0.108	0.158
S/Z-5	61.3 ± 8.7	-	0.148
AS/Z-5	52.7 ± 4.3	-	0.151
SZA	149	-	0.315



TG-DTA による硫酸化ジルコニア触媒のキャラクタリゼーション

大分大工 西口宏泰

参照触媒 JRC-ZRO-2~5 を使用して(1)出発物質である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) 触媒性能の違いを評価できるキャラクタリゼーションの手法 について検討し、それを通じて固体超強酸の調製・活性化や触媒作用についての認識を共有し、標準的な硫酸化ジルコニアの弔意製法を提案する。

本研究ではキャラクタリゼーションの一環として TG-DTA による検討を行った。

【実験】硫酸化ジルコニア触媒は以下の2つの方法により調製した。

○平衡吸着法(S/Z-2~5)

参照触媒 ZRO-2~5 を整粒(32-50mesh)後硫酸水溶液中(0.5mol/l)に分散、1時間放置する。30℃で一晩乾燥し、アンプル管をもちいて600℃3時間空气中で焼成し熱時封管した

○硫酸混練法 (AS/Z-2~5)

参照触媒 ZRO-2~5 を100℃24時間乾燥後硫酸を20wt%になるよう混合し乳鉢で30分乾式で混練した。その後100℃で24時間乾燥し、600℃3時間空气中で焼成した。

TG-DTA 測定: 熱重量測定には Rigaku Thermoplus(TG-8120)を用いて空气中で1000℃まで(昇温速度 20K/min)で測定した(air flow 200ml/min.)。

【結果と考察】

Figure 1 に例として AS/Z-2 ならびに SZ-2 の TG-DTA スペクトルを示した。両サンプルとも室温から200℃の間で吸着水の脱離に伴う重量減少がみられた。また500~700℃で重量減

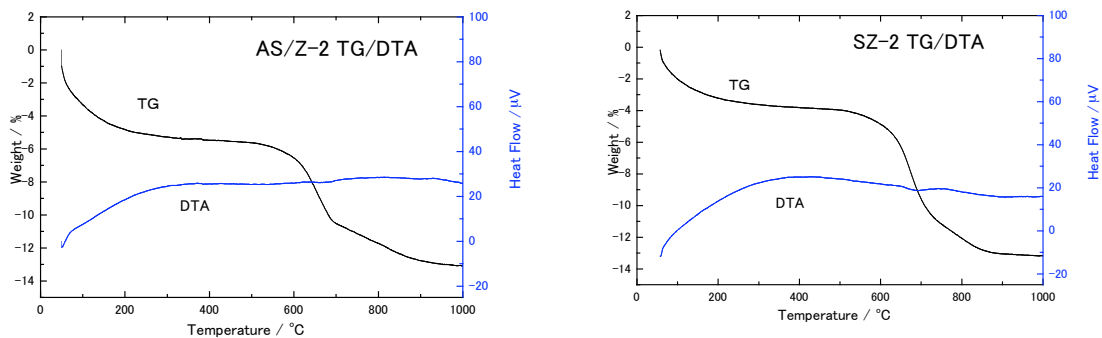


Figure 1 AS/Z-2, SZ-2 の TG-DTA スペクトル

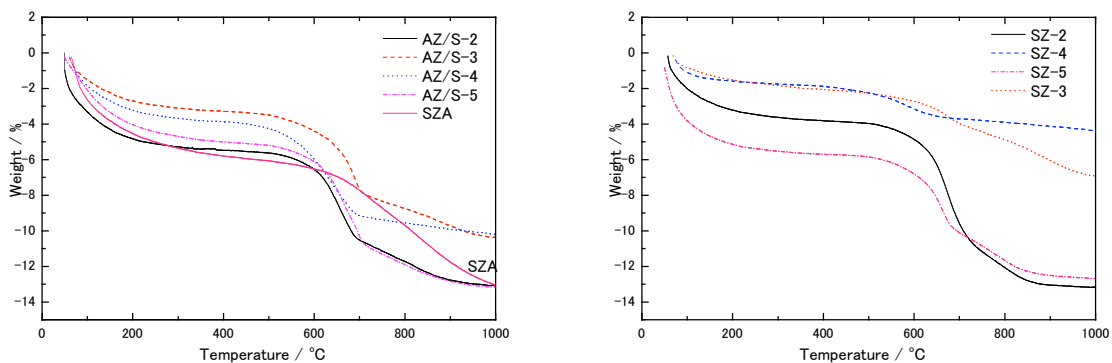


Figure 2 AS/Z-2-5, SZ-2-5 ならびに SZA(市販品)の TG スペクトル

少がみられた。この温度域での DTA ピークは観測されないが硫酸化触媒の硫酸根の脱離過程であると考えられる。

Figure 2 にはすべてのサンプルの TG スペクトルを示した。中高温域 (500~1000°C) の DTA スペクトルはすべてのサンプルにおいて Fig.1 の DTA と同様、ほとんど変化がみられなかったので割愛した。1000°C 焼成後のサンプルの XRD スペクトルを測定したところすべてのサンプルは ZrO₂(Baddeleyite) (PDF #37-1484) の単一相に帰属できた。硫安混練触媒 AS/Z-2, 5 は 1000°C で重量減少が一定になるのに対して AS/Z-3,4 と市販品 SZA はまだ一定にならず残存している種が存在する。平衡吸着触媒では SZ-3,4 は他のサンプルに比べて重量減少が小さい。また SZ-2,5 は 1000°C で重量減少が一定になるのに対して SZ-3,4 はまだ一定にならず残存している種が存在し、この傾向は硫安混練法 AS/Z と一致した。Table 1 に TG スペクトルから求めた重量減少をまとめた。

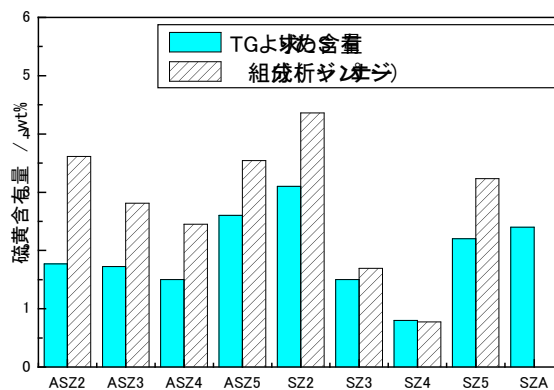


Figure 3 AS/Z2-5, SZ2-5 ならびに SZA の S 含有量

また、硫黄の含有量は硫安混練法 (AS/Z) では 吸着種は硫酸アンモニウムとして、硫酸平衡吸着法 (SZ) では吸着種は硫酸根として算出した。その結果を硫黄組成分析 (ジャパンエナジー 松下様) とともにまとめたものが Figure 3 である。S 含有量の絶対値は TG から算出した値のほうが小さい値であるが傾向は組成分析結果と一致した。S 含有量は市販品と比較して SZ-3,4 では他のサンプルと比べて少い値であった。平衡吸着法のほうが硫安混練法にくらべて含有量のばらつきが大きく吸着前の触媒の影響 (結晶構造、表面積、表面構造等) に大きく影響を受けることがわかった。

Table 1 AZ2~5, SZ2~5, SZA の TG による重量減少

	重量減少 (%) (RT~1000°C)	重量減少 (%) (200-500°C~1000°C)	S 含有量 (wt%)*1,2	硫黄 組成分析*3
AZ/S-2	-13.1	-7.3	1.8	3.6
AZ/S-3	-10.4	-7.1	1.7	2.8
AZ/S-4	-10.2	-6.2	1.5	2.5
AZ/S-5	-13.2	-7.9	1.9	3.5
SZ2	-13.2	-9.2	3.1	4.4
SZ3	-6.9	-4.5	1.5	1.7
SZ4	-4.3	-2.4	0.8	0.8
SZ5	-12.7	-6.7	2.2	3.2
SZA	-13.1	-7.2	2.4	—

*1,2 TG スペクトルの重量減少(200~500 → 1000°C)から算出した S 含有量(wt%)

*1 硫安混練法 吸着種は硫酸アンモニウムとして算出

*2 硫酸平衡吸着法 吸着種は硫酸根として算出

*3 硫黄組成分析結果 ジャパンエナジー松下様