

第 27 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 2） —

平成 18 年 9 月 29 日

富山大学五福キャンパス

主催／触媒学会参照触媒委員会

共催／触 媒 工 業 協 会

協賛／日 本 化 学 会

石 油 学 会

第27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2）－

目次

1. 2006年度硫酸化ジルコニアプロジェクト
(北海道教育大) 松橋博美
2. 組成分析結果
(ジャパンエナジー) 松下康一
3. 比表面積・細孔分布
(日本ベル) ○仲井 和之、直野 博光、仲田 陽子
4. 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
5. 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(2)
(大分大工) 西口宏泰
6. アルゴン昇温脱離による硫酸化ジルコニアのキャラクタリゼーション
(北海道教育大) ○松橋博美、油谷賢二
7. アンモニアIRMS-TPD法によるブレンステッド・ルイス酸の定量
(鳥取大工) ○椿卓也、片田直伸、丹羽 幹
8. クメンクラッキングによる物性評価
(東大生研) 小倉 賢
9. 硫酸化ジルコニウム上での*n*-ブタン骨格異性化反応 -昨年度との比較-
(北大院地球環境) 神谷裕一
10. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ のヘプタン転化反応に対する触媒特性(2)
(北見工大) 松田 剛
11. 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、○窪田好浩
12. 固体超強酸を触媒として用いたフタル酸誘導体の反応性と触媒評価への適応
(北教大函館) ○田中奈穂子、亀谷宏美、松橋博美、中村秀夫、荒田一志

2006年度硫酸化ジルコニアプロジェクト

(北海道教育大学) ^{まつはしひろみ} ○松橋博美

緒言 2006年度の参照触媒委員会、硫酸化ジルコニア調製法の標準化プロジェクトの活動は、調製の再現性に重点を置いた。具体的には、SZ-2~5、ASZ-2~5の8種類について、8研究室に1試料ずつ調製を依頼することとし、依頼先は調製経験のない研究室を中心に選定した。これら8試料について、2005年度に実施した物性測定と活性試験を依頼した。当初より比較的単純な調製法を選定しているため、再現性は比較的高いことが期待できる。

実験 2005年度の調製法について、硫酸量や焼成温度を厳守し、他の調製手法は各研究室の事情にまかせ、変更可能とした。以下にその概要を示す。今年度の触媒には、地名を付して区別する。

(A) 平衡吸着法 (S/Z-Xシリーズ)

(1) グラスフィルターのエ出口をゴム栓などで塞ぎ、その上で固体2 g当り30 mlの0.5 mol/Lの硫酸水溶液中に分散、1時間放置後、吸引ろ過。(ガラスフィルターを使う必要はなく、ビーカーなどに必要量の硫酸水溶液を取り、ジルコニアを分散させても良いこととした。量の比と時間は厳守した。吸引ろ過は水気が無くなるまで(10分程度)行うこと、ろ過後の水洗はしてもしなくても良いことなどを説明として加えた。)

(2) 30 °Cで一晩乾燥。(温度30 °C、時間一晩(12時間)を守る必要はないこと、100 °C程度までを上限として変更可能、乾燥は充分行うこととした。)

(3) アンプル管を用いて、600 °Cで3時間空气中焼成。(アンプル管を使う必要はなく、ろつぽで良いこととした。600 °Cで3時間空气中焼成は厳守した。)

(B) 硫酸混練法 (AS/Z-Xシリーズ)

(1) 参照触媒ZRO-2~5を100 °Cで24時間乾燥。

(2) 硫酸を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)(手作業で良く、時間も適当とした。)

(4) 100 °Cで24時間乾燥。(この条件は厳守した。)

(5) 600 °C、3時間ろつぽを使って空气中で焼成。(この条件は厳守した。)

硫酸化ジルコニアは、ジルコニア表面に硫酸イオンを導入し、高温で焼成することにより表面に強く結合した硫酸イオンだけを残すことによって調製される。平衡吸着法では、担持される硫酸イオン量は硫酸濃度とジルコニアゲルの表面積、および表面の状態に依存する。加熱処理されていなくて表面積が大きく、表面に結合生成のためのOH基が多いほど、担持量は多くなる。硫酸イオン導入後の加熱により、過剰の硫酸イオンは除去されるが、残留硫酸イオン量はこの温度に敏感である。焼成温度が650 °Cを越えると、硫酸イオン量は急激に減少し、固体酸としての活性も失われる。このため、安全を見込んで焼成温度を600 °Cとした。

一方、硫酸混練法では、焼成の課程で硫酸アンモニウムがアンモニアを放出しながら硫酸水素アンモニウムに変化して融解する。この結果、硫酸イオンは均一に分散され、その後表面OH基と結合を生成する。この場合もジルコニアゲルの表面積が大きく、表面にOH基が多いほど、担持量は多くなる。昨年のプロジェクトの結果では、結晶化の進行したジルコニアに対し、平衡吸着法に比較して有効であった。

以下に、2006年度のプロジェクト触媒の調製法を示す。

分類	試料名	調製方法
平衡吸着法	S/Z-2-Kyoto	(1) 0.5 mol/Lの硫酸水溶液に参照触媒ジルコニアZ-2を40.1 g加え、マグネティックスターラーを用いて、1時間、室温で攪拌した。 (2) 5℃、90 mmφの濾紙を用いて濾過し、その後、蒸留水で2回洗浄し、さらに20分間減圧濾過をおこなって水気を切った。 (3) 減圧濾過後の試料を濾紙ごとシャーレに移し、一晚（実際には21時間）80℃の乾燥棚に入れた。 (4) 試料を軽く粉砕した。試料を焼成皿にのせ、ボックス型焼成炉に入れ、昇温速度20℃/分で600℃まで昇温し、600℃で3時間保持したのち、放冷した。室温付近まで冷えた後、試料を取り出し、サンプル瓶に移して保管した。
平衡吸着法	S/Z-3-Kitami	(1) 参照触媒JRC-ZRO-3(粉末)を30 g秤量、1000 mlビーカーを用い、0.5 mol/Lの硫酸水溶液450 mlに分散した。15分毎にガラス棒で攪拌し、1時間後、吸引ろ過（15分間）をした。 (2) 平底蒸発皿に触媒を移し、60℃で18時間乾燥。 (3) 乾燥後、乳鉢で軽く磨砕し、平底蒸発皿を用いて空气中600℃まで2時間で昇温し、3時間ホールドした。 (4) 電気が温度が200℃のとき、触媒を素早くアンプルに移し、室温で排気後、封管した。
平衡吸着法	S/Z-4-Ohita	(1) 参照触媒JRC-ZRO-4 粉末30 g使用。 (2) 1Lビーカーに30 gのサンプルを入れ、0.5 mol/l H ₂ SO ₄ 450 ml (WAKO 秤定済み 1 mol/lの試薬を2倍に希釈して使用) 分散。1時間放置後、吸引ろ過（フナーロートとヌッチェ（90 mm）使用吸。引ろ過は水気が無くなるまで（10分程度）行った（9分程度で水気消失）。ビーカーのサンプルをロートに入れるためにイオン交換水を500 ml使用。 (3) 70℃ 20時間乾燥。 (4) るつぼで600℃で3時間焼成。
平衡吸着法	S/Z-5-Chiba	(1) 参照触媒JRC-ZRO-5を粉末のままを担体として使用。 (2) 1 Lビーカーに0.5 mol/Lの硫酸水溶液600 mlを作り、この中に40 gの担体を分散させ、10分間攪拌後、50分間放置後、吸引ろ過。 (3) 80℃で一晩20 h乾燥。 (4) るつぼを使用し600℃で3時間空中焼成。
硫酸混練法	AS/Z-2-Sapporo	(1) 参照触媒JRC-ZRO-2を恒温槽で、100℃で36時間乾燥した。 (2) 硫酸を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分間混練した。乳鉢からの回収は量より不純物の混入を防ぐようにした。 (4) 恒温槽で、100℃で24時間乾燥。 (5) 直ちに、室温から600℃まで3時間で昇温し、600℃で3時間るつぼを使って空中焼成した。
硫酸混練法	AS/Z-3-Osaka	(1) 参照触媒JRC-ZRO-3 (48 g)を100℃で24時間乾燥した。乾燥後47.5 g。 (2) (NH ₄) ₂ SO ₄ (11.9 g)と混合。 (3) 30分間混練した。 (4) 100℃で24時間乾燥。 (5) 600℃で3時間空中焼成した。収量 50.3 g。
硫酸混練法	AS/Z-4-Fukuoka AS/Z-5-Fukuoka	(1) 参照触媒JRC-ZRO-4または5(約35 g)を100℃で24時間 100 mlビーカーに入れて乾燥。 (2) 触媒全量に対し20 wt% が硫酸アンモニウムになるように硫酸を秤量し、ジルコニア乳鉢を用いて触媒と30分間手作業で全量を一度に混合。 (3) 100℃で24時間乾燥。 (4) 600℃、3h、airにてアルミなるつぼに入れて焼成。（昇温速度；200℃/h）
硫酸混練法	AS/Z-5-Hakodate	(1) 参照触媒JRC-ZRO-5を100℃で24時間乾燥。 (2) 硫酸を20 wt%になるよう混合（触媒全量に関し20 wt%）。 (3) 手作業で60分間混練。 (4) 100℃で24時間乾燥 (5) 600℃、3時間るつぼを使って空中で焼成。

調製担当：Kyoto（京大、岩本先生）、Kitami（北見工大、岡崎先生）、Ohita（大分大、西口先生）、Chiba（千葉大、佐藤先生）、Sapporo（北大、竹口先生）、Osaka（阪大、山下先生）、Fukuoka（九大、石原先生）、Hakodate（北教大、中村先生）

1 概要

参照触媒8種（S/Z-2-kyoto、3-Kitami、4-Ohita、5-Chiba、及びAS/Z-2-Sapporo、3-Osaka、4-Fukuoka、5-Hakodate）について、組成分析を行った。

2 実験

昨年度実施した定性分析で検出された成分（Zr, S, Hf, Ca, Si）、及び触媒調製工程で混入する可能性が予想される数成分（N, Al, Cl, Na）について、ICP発光分析法による定量分析を実施した。前処理として、105℃×2hr乾燥を行った。また、ICP以外の分析としては、S分：酸素气流燃焼/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、をそれぞれ用いた。

3 結果と考察

3-1 主成分の分析結果

今年度調製品（2006）のZrとSについて、昨年度調製品（2005）との比較を図1、図2にそれぞれ示す。

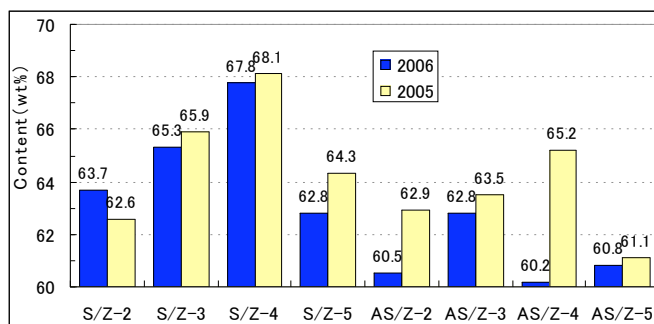


図1 Zr含有量

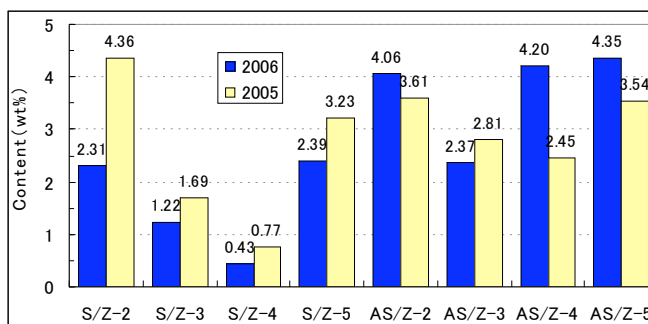


図2 S含有量

- ・S/Z-2 と AS/Z-4 は昨年度調製品とやや差が見られたがそれ以外は比較的差が少なく、サンプル間で比較すると、硫安混練法（AS/Z シリーズ）の方が概ね差が少なかった。→材料依存性は少ない。
- ・平衡吸着法での硫黄含有量の違いは、ジルコニア原料性状（結晶性/表面積）の影響と思われる。

3-2 微量成分の分析結果

Zr, S 以外の元素についての結果を表1に示す。

表1 微量成分の含有量

	2006年調製品								2005年調製品							
	平衡吸着法				硫安混練法				平衡吸着法				硫安混練法			
	S/Z-2	S/Z-3	S/Z-4	S/Z-5	AS/Z-2	AS/Z-3	AS/Z-4	AS/Z-5	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	1.48	1.7	1.78	1.53	1.44	1.65	1.43	1.46	1.47	1.68	1.76	1.53	1.47	1.64	1.72	1.48
Al	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	0.04	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Si	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.07	0.53	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Na	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	0.02	0.02	0.02	<0.01	0.02	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	<0.01	0.02	0.02	0.02	<0.01
N	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.012	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.025	0.012	0.046	0.032

- ・全体的に目立った不純物は無く、活性に影響を与えるほどのものはないと予想される。
- ・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。
- ・今年度の硫安混練品では、硫酸アンモニウム由来と予想される窒素分はほとんど観測されなかった。

硫酸化ジルコニア調整法の標準化（その 2）

－比表面積・細孔分布－

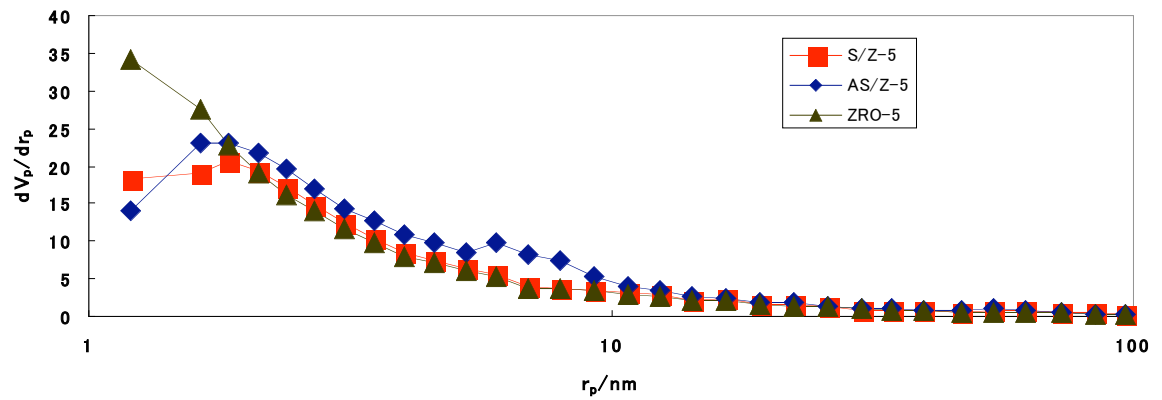
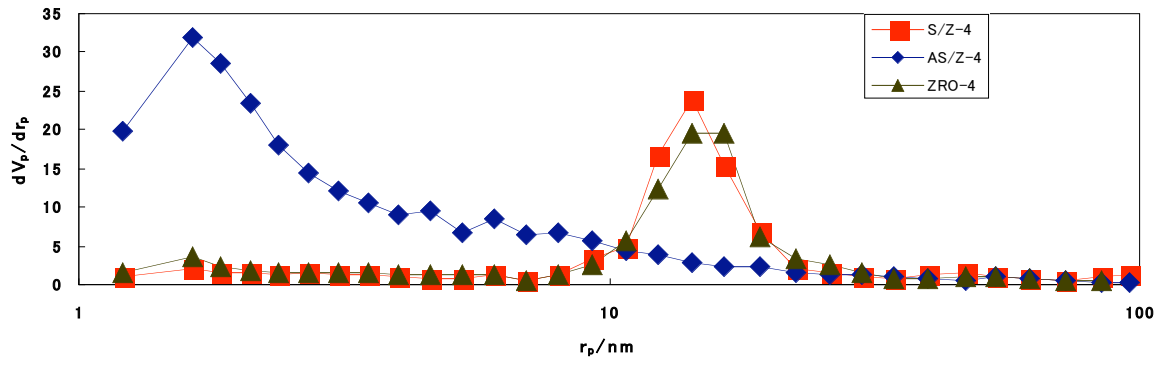
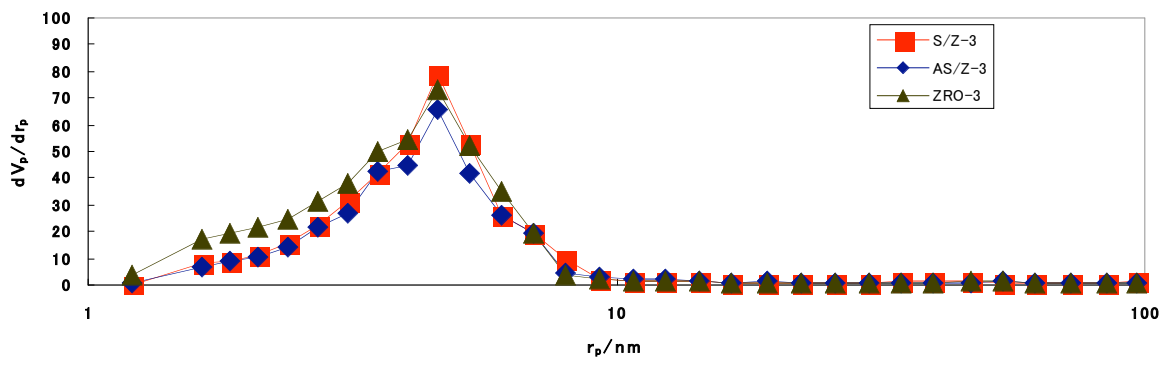
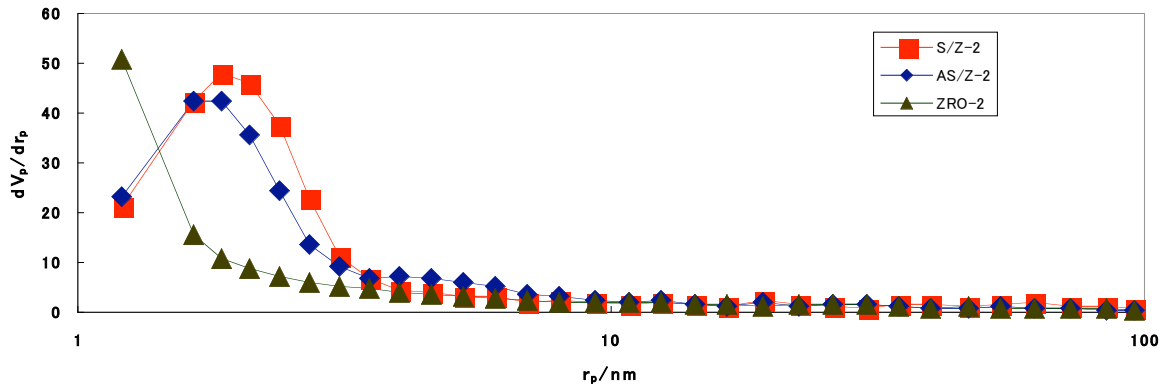
日本ベル(株) ○仲井 和之、直野 博光、仲田 陽子

硫酸化ジルコニア（その 2）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（前回発表分）および出発物質に強酸点を平衡吸着（S/Z-2,3,4,5-X）お
よび硫酸混練法（AS/Z-2,3,4,5-X）により処理したサンプルを使用した。サンプルの前処理は
BELPREP-vacII を用い真空中 300℃、3 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 ² g ⁻¹	マイクロ孔容積 / cm ³ (liq)g ⁻¹	メソ孔容積 / cm ³ (liq)g ⁻¹
JRC-ZRO-2	234±3	0.112	0.160
S/Z-2-Kyoto	98.4	-	0.213
AS/Z-2-Sapporo	83.5	-	0.177
JRC-ZRO-3	102±1	-	0.329
S/Z-3-Kitami	93.8	-	0.313
AS/Z-3-Osaka	84.6	-	0.271
JRC-ZRO-4	28.4±0.1	-	0.220
S/Z-4-Ohita	32.3	-	0.245
AS/Z-4-Fukuoka	79.8	-	0.183
JRC-ZRO-5	194±1	0.108	0.158
S/Z-5-Chiba	94.7	-	0.156
AS/Z-5-Hakodate	69.4	-	0.186
SZA	149	-	0.315

ZRO-2,5 は出発物質にマイクロ孔を有し、硫酸イオンはマイクロ孔をつぶしていると考え
られる。また ZRO-2 に関しては両処理法により新たなメソ孔が生成されている。ZRO-3 は
多少の差はあれど均一に細孔内に吸着している。ZRO-4 の硫酸混練法（AS/Z-4）は前回と
まったく異なりメソ孔が消失し新たに 1.6nm 付近に細孔が形成されている。その結果は
AS/Z-2,5 と似かよっている。



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

[実験方法] Raman スペクトルは JASCO NRS-1000(シングル分光器, CCD 検出器, レーザー波長 532.3 nm, 出力 10 mW, 露光 2 sec)を用い、自作したガラス管セル(外径約 5mm ϕ , ガラス厚約 0.2 mm)に試料を密封して測定。近赤外スペクトルは積分球を備えた日本分光 V-570 で測定した。試料は独立した加熱部と石英セルを持つ in-situ ガラスセル内に充填して測定した。ZrO₂には JRC-ZRO-1 を用いた。

[結果と考察] Fig. 2 に 8000-6000 cm⁻¹における近赤外スペクトルを示す。◆ 7000 cm⁻¹付近の吸収は低波数側が物理吸着水、高波数側が Bronsted 酸点上の吸着水に基づく吸収と帰属されている。(A. Zecchina, et al., J.Phys. Chem., 100 (1996) 16584; Y. Kuroda, et al., Langmuir, 16 (2000) 6937; 竹内ら, 触媒, 46 (2004) 94.) ◆ 室温排気でも S/Z-3,4, AS/Z-3, ZrO₂ では物理吸着水の寄与が少ない。◆ 100°C排気により物理吸着水はほとんど脱離した。◆ Bronsted 酸点上の吸着水に帰属される吸収の強度は次の序列であった。AS/Z-4 > S/Z-5 > S/Z-2, 3, AS/Z-2, 3, 5 > S/Z-4, ZrO₂ ◆ S/Z-4 で吸収強度が小さいのは、S 含有量が低い点、Raman で ZrO₂ のバンドが明確に見られた点と関連するかもしれない。

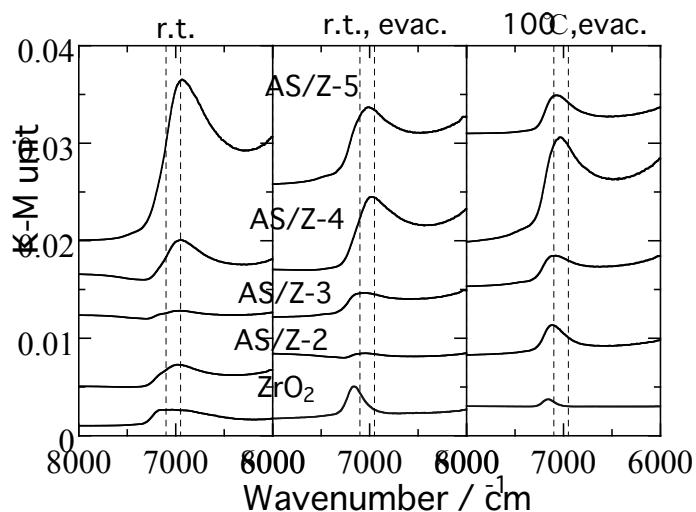
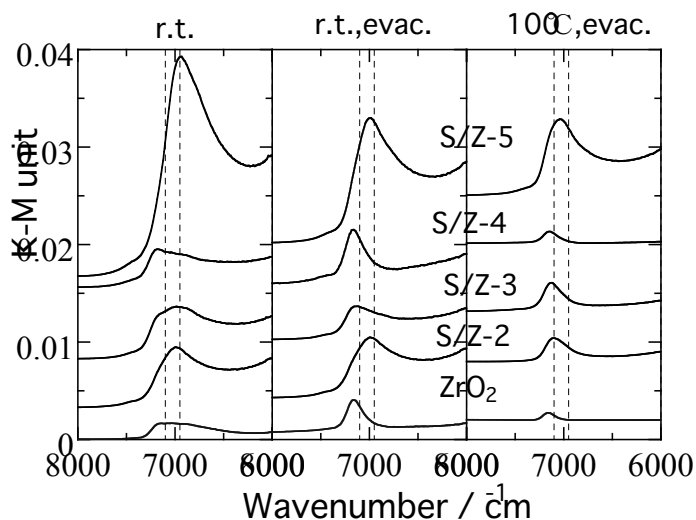


Fig. 2 室温大気中、室温排気および 100°C, 15 min 排気処理した試料の近赤外スペクトル

Fig. 3 に 150°C大気中で2時間加熱した試料の Raman スペクトルを示す。◆ S/Z-4 には 700cm^{-1} 以下に ZrO_2 に帰属されるバンドが明確に観察される。◆ S/Z-2, 3, 5 では ZrO_2 のバンドは僅かに見られる。S/Z-2, 5 では $1025, 261\text{cm}^{-1}$ にもバンドが見られる。◆ AS/Z シリーズでは ZrO_2 のバンドはほとんど観察されない。◆ OH band はいずれの場合も観察されない。

また 150°C乾燥試料を8日間大気中に放置した後、改めて Raman スペクトルを測定したところ(図省略) ◆ S/Z-4 を除き、 ZrO_2 に帰属されるバンドが 150°C乾燥後よりもやや強めに出た。◆ 逆に S/Z-4 では ZrO_2 のバンドが弱くなっている。◆ S/Z-2, 5 では $1025, 261\text{cm}^{-1}$ にもバンドが見られる。◆ AS/Z シリーズでもごく弱い ZrO_2 のバンドが見られる。◆ OH band はいずれの場合も明確には観察されない。

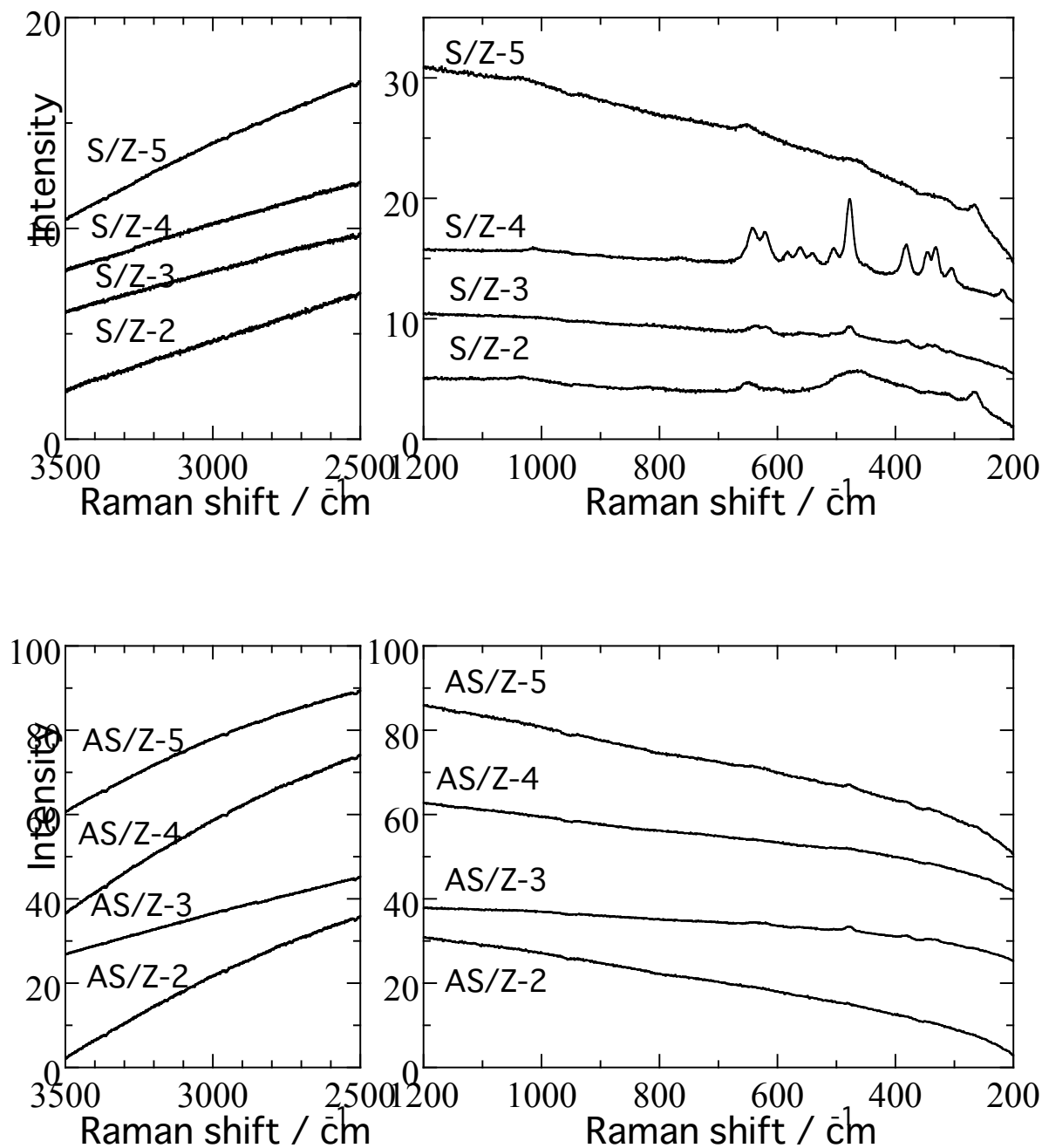


Fig. 3 150°C乾燥後の試料の Raman スペクトル

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(2)

(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調製法を提案する。

昨年度の研究ではキャラクタリゼーションの一環として TG-DTA による検討を行い S 含有量等について検討した。今年度は新たに各研究室で調製した触媒 (2006 年度触媒) について TG/DTA 測定を行い、昨年度の硫酸化ジルコニア触媒 (2005 年度触媒) と比較した。

【実験】

TG-DTA 測定: 熱重量測定には Rigaku Thermoplus (TG-8120) を用いて空气中で 1100°C まで昇温した (air flow 200ml/min. 昇温速度 20°C/min)。

触媒調製: それぞれ異なる研究室が調製した硫酸化ジルコニア触媒 (2006 年度触媒) を用いた。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 (粉末) を硫酸水溶液中(0.5mol/l)に分散、1 時間放置し吸引ろ過後 60~80°C で 18~20 時間乾燥した。600°C 3 時間空气中で焼成した。

○硫酸混練法 (AS/Z-2~5): 参照触媒 ZRO-2~5 を 100°C 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°C で 24~30 時間乾燥し、600°C で 3 時間空气中で焼成した。

【結果と考察】

Figure 1 に例として AS/Z-5 ならびに SZ-5 の TG-DTA スペクトルを示した。両サンプルとも室温から 200°C の間で吸着水の脱離に伴う重量減少がみられた(-12~-16%)。また 500~600°C から重量減少がみられた。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。未担持の AS/Z-5 では 1100°C までの重量減少は-1% とほとんどなく、担持した硫酸の効果があるのであると考えられる。

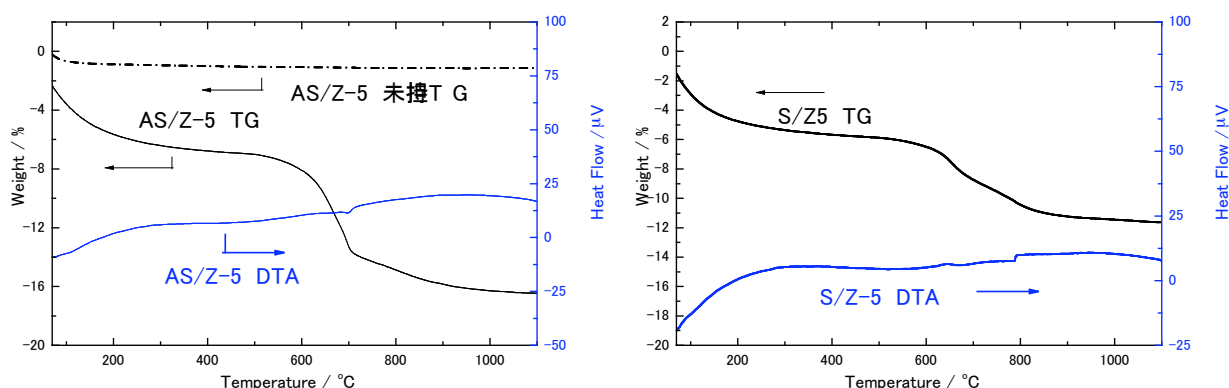


Figure 1 AS/Z-5 ならびに S/Z-5 触媒の TG-DTA スペクトル (2006 年度触媒)

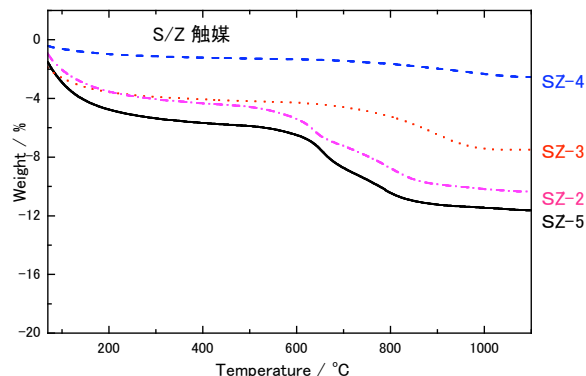
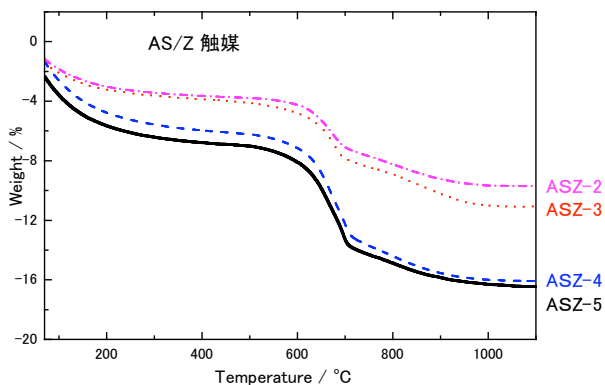


Figure 2 AS/Z触媒 (2006年度触媒) S/Z-2-5, SZ-2-5触媒のTGスペクトル (2006年度触媒)

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(500~1100°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。1100°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。1100°Cまで昇温した場合、すべての触媒において重量減少が一定となった。平衡吸着法(S/Z)触媒のほうが重量減少が少なかった。

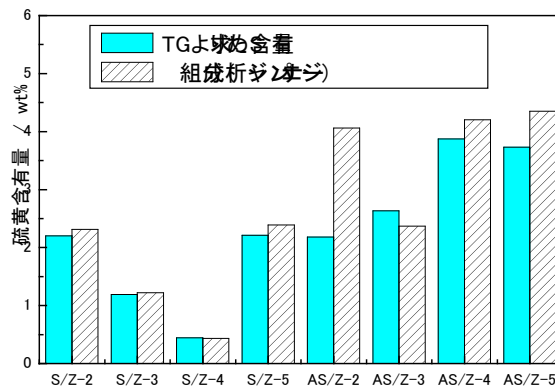


Figure 3 AS/Z-2-5, S/Z-2-5ならびにSZAのS含有量 (2006年度触媒)

Figure 3にTGスペクトルの重量減少(400~500°C → 1100°C)から求めたS含有率についてまとめた。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提供)とともにまとめた(Figure 3)。昨年度までは1000°C昇温時のデータを用いたため触媒により重量減少が一定にならないものもあったため(特にSZ-3,4, AS/Z-3,4)今年度は1100°C昇温時のデータを用いた。一般的に平衡吸着法のほうが硫酸混練法にくらべて含有量は小さい値となった。AS/Z-2を除くとTGから定量したS含有量と原子吸

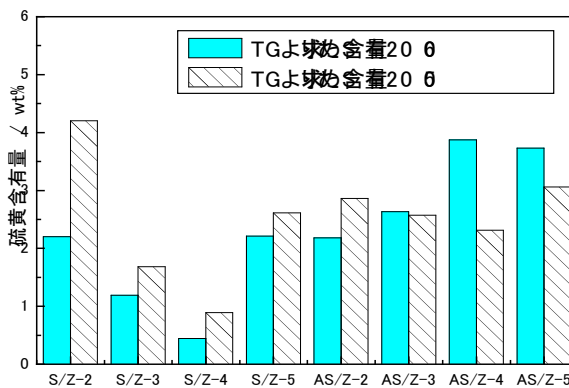


Figure 4 2005、2006年度触媒のS含有量

光から求めた値は良い一致を示した。

参考データとして各研究室で焼成した触媒（2006年度触媒）と2005年度触媒とのS含有率の比較データを Figure 4 に示した。触媒によりかなりばらつきがあることがわかる。

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

	2006 年度触媒		2005 年度触媒	
	S 含有量 (wt%)*1	硫黄 組成 分析*2	S 含有量 (wt%)*1	硫黄 組成 分析*2
SZ-2	2.20	2.31	4.20	4.36
SZ-3	1.19	1.22	1.68	1.69
SZ-4	0.44	0.43	0.89	0.77
SZ-5	2.21	2.39	2.61	3.23

AZ/S-2	2.18	4.06	2.86	3.61
AZ/S-3	2.63	2.37	2.57	2.81
AZ/S-4	3.87	4.2	2.31	2.45
AZ/S-5	3.73	4.35	3.06	3.54

*1 TG スペクトルの重量減少(200~500 → 1100℃)から算出した
S 含有量(wt%) 吸着種は硫酸根として算出

*2 硫黄組成分析結果 ジャパンエナジー松下様

アルゴン昇温脱離による硫酸化ジルコニアのキャラクタリゼーション

(北海道教育大学) まつはしひろみ あぶらやけんじ
○松橋博美・油谷賢二

1. 緒言

固体酸の基本的な物性として酸強度と酸量、およびその分布がある。アルゴンは化学的に不活性であるが、固体表面の酸点との間で酸塩基的な相互作用を持ち、その強さは酸点の分極の大きさ、つまり酸点の強度に関係するため、吸着熱は酸強度の指標となる。我々は、Ar と酸点の相互作用の強さを吸着等温線から吸着熱として求め、その有効性を示した。Ar の吸着熱測定では、最高酸強度とその酸量を測定することは可能ではあるが、酸強度分布についてはデータの精度などの問題で算出することは難しい。そこで、酸強度分布や酸量を測定しやすい流通系での昇温脱離を行い、酸性質を調べた。

2. 実験

各種硫酸化ジルコニアをガラス管に充填し、He 気流 (40 ml min⁻¹) のもとで加熱活性化を行った。活性化温度は 673 K とした。次に試料温度を室温から 113K まで温度を下げながら、He と Ar の混合ガス (50 ml min⁻¹, Ar 分圧 20 kPa) を流通させ、Ar を吸着させた。その後温度を 113K に保持したまま流通ガスを He のみとし、過剰の Ar を除いた。実験の昇温速度は 5K min⁻¹ とし、気相に脱離してくる Ar は TCD で検出した。

脱離の活性化エネルギーは、得られた TPD プロファイルに Freeman の式¹⁾

$$\Delta \ln(d\alpha/dT) = n\Delta \ln(1-\alpha) - (E/R) \Delta (1/T)$$

(α : 反応率, n : 反応次数)

を適用して求めた。この式は、脱離ピークの幅が狭く、高温であるほど活性化エネルギーが大きいことを示している。

3. 結果と考察

Fig. 1 にモルデナイトの TPD プロファイルを示す。113 K からの昇温では、Ar の脱離ピークは 143 K にあるが、高温側にショルダーが見られ、210 K 付近まで続いた。真空中で測定した TPD プロファイルより、酸点に吸着した Ar の脱離はピークの高温側の部分であることが分かっている。Ar を吸着させる段階において、143 K で流通ガスを He のみに切り替え、過剰の Ar を除いた。その後 113K まで温度を下げ昇温脱離を行ったところ、高温側のピークのみを得ることができた。ZSM-5 も同様に、153 K で過剰の Ar を除くことにより、高温側のピークのみを得ることができた。Freeman の式により計算した脱離の活性化エネルギーは、モルデナイトは 18.1 kJ mol⁻¹, ZSM-5 は 17.4 kJ mol⁻¹ となった。真空中での測定ではそれぞれ 17.6 kJ mol⁻¹, 17.2 kJ mol⁻¹ で良く一致した。また、Ar 吸着量の温度変化にクラジウス-クラペイロンの式を摘要して得られた吸着熱とも、ほぼ一致した。²⁾

硫酸化ジルコニアでは、数種類の脱離が見られた。例として SZ-2 の TPD プロファイルを示す。モルデナイト

の場合と同様に、113 K 排気では低温部に大きな脱離ピークが見られるが、143 K での吸着および排気処理によりこの吸着種を除くと、高温部に二つの脱離ピークが残った。これらの脱離ピークうち、高温側のピークは大きな活性化エネルギーを示すことが予想されたが、実際には約 21 kJ mol⁻¹ と算出された。このピークの形状は、高温側に片寄せた一次の脱離ピークのものとは異なることから、二種類以上の活性点からの脱離であることが示唆され、このため活性化エネルギーは小さめに計算されたものと思われる。他の試料の結果は当日報告する。

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) の補助を受けた。

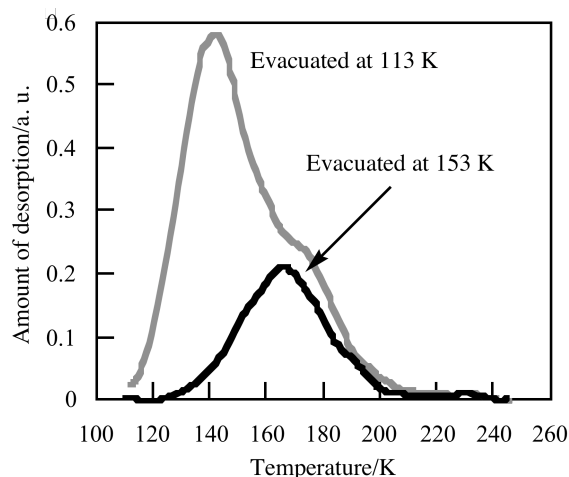


Fig. 1. Temperature programmed desorption of Ar from MOR.

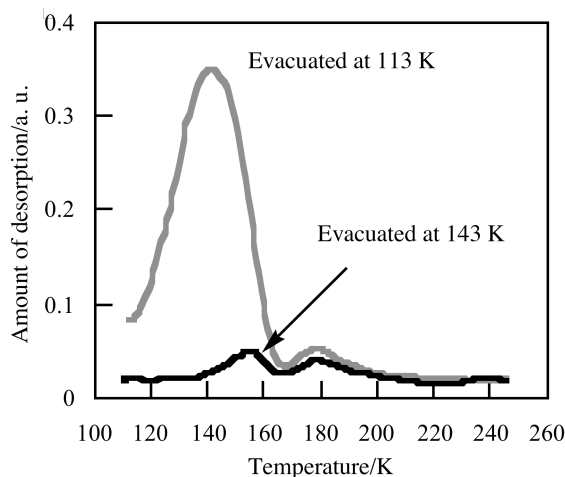


Fig. 2. Temperature programmed desorption of Ar from SZ-2.

1) D. A. Anderson and E. S. Freeman, *J. Polymer Sci.*, **54**, 253 (1961).

2) H. Matsushashi and A. Futamura, *Catal. Today*, **111**, 338 (2006).

アンモニアIRMS-TPD法によるブレンステッド・ルイス酸の定量

(鳥取大工)○椿 卓也・片田直伸・丹羽 幹

緒言

昨年、MS (質量分析計)を用いるアンモニアTPD (昇温脱離)法によってBrønsted・Lewis酸の合計の酸量・酸強度を測定した。我々は最近MSとIR (赤外分光計)を接続し、吸着種と気体を同時に定量するIRMS-TPD法を開発した¹⁾。今回は昨年配布された試料について測定を行い、Brønsted・Lewis酸をそれぞれ定量した。さらに、昨年発表された触媒活性との対応を議論する。

実験

試料10 mgを直径10 mmのディスクに成型し、KBr窓を備えた*in-situ* IRセルにセットし、酸素流(大気圧、 $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)中873 Kで1 hの前処理後、373 Kまで降温し、He流(25 Torr、 $120 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)中で373~773 Kまで 10 K min^{-1} で昇温しながら10 K毎にIRスペクトルを測定した。その後373 Kまで降温し、100 Torrのアンモニアを導入して30 min保ち、30 min脱気後にHe流中で373~773 Kまで昇温しながら10 K毎にスペクトルを測定し、同時に脱離気体を出口に接続したMSで分析した。

結果と考察

Fig. 1 (左)に硫酸化ジルコニアのアンモニア吸着前のIRスペクトルの例(S/Z-5)を示す。全ての試料でOH (3600 cm^{-1} 付近)、SO₄ (1370 cm^{-1} 付近)によるバンドなどが見られた。アンモニア吸着後にはOHバンドはやや小さくなり、SO₄バンドは低波数にシフトし、さらに 3300 cm^{-1} 付近にNH伸縮、 1670 cm^{-1} にNH₃、 1430 cm^{-1} にNH₄⁺、 1270 cm^{-1} にNH₃の変角バンドが見られた。 1430 cm^{-1} のバンドがBrønsted酸点(以下B)、 1670 と 1270 cm^{-1} がLewis酸点へのアンモニアの吸着を示すはずである。 1670 と 1270 cm^{-1} のバンドは波数だけから見ると同一のLewis酸点上の吸着種の対称・非対称変角モードを示しているとも考えられるが、後述のように熱的挙動が異なることから異なるLewis酸点(以下 1670 および 1270 cm^{-1} をそれぞれL1およびL2)上の吸着種と推測される。ここまでの吸着による変化は、昇温によってアンモニアが脱離するとほぼ元に戻った。一部の試料では吸着後に 1100 cm^{-1} にバンドが現れ、これは脱離によって消失しなかった。Fig. 1 (右)の差スペクトルにはこれらの変化のうち変角振動領域のものを示す。他の試料についても差スペクトルをFig. 2に示す。

つぎに、3種の酸点を定量するため、つぎのことを仮定した。(1) これらの吸光係数はどの試料でも共通である。(2) これらの吸着種の減少速度を合計すると、気相アンモニアの排出速度に一致する。そこで、3つのバンド強度の減少速度(IR-TPD)に試料によらず共通の比を持つ係数(モル吸光係数の逆数に相当するもの)をかけ、その合計を気相アンモニア(MS-TPD)にフィットさせた。このとき、全ての試料でよく一致するような比を選ぶこととした。ただし多くの試料でL1とBのピーク位置・形が似ていたため、カーブフィッティングだけで適当な係数の比を決めることはできなかった。そこでゼオライト¹⁾の場合に近い数値を採用し、L1とBに乗じる係数を5 : 1と仮定した。試行錯誤によってB : L1 : L2 = 1 : 5 : 1.3の係数に乗じるとFig. 3に示すようにほぼフィットすることがわかった(ただし、S/Z-2のようにあまり合わない場合もある)。

Fig. 3に示したIR-TPDから直接3種の酸点の酸量を定量することも可能であるが、カーブフィットの精度が低く、また得られた値が吸着種のバンド強度それ自体とあまりよく対応していないので、このカーブフィッティングからは前述の係数を求めるだけにしておき、この係数を用いてアンモニア吸着後373 KのIRスペクトルのバンド強度に基づいて3種の酸量を決定した。またIR-TPDのピーク位置などから理論式²⁾に基づいて酸強度(アンモニア吸着熱)を算出した。これらをTable 1に示す。Table 1には酸量を表面積で割った表面密度も示す。

S/Z-2, S/Z-3, S/Z-5では重量当たりのBrønsted酸量が多く、S/Z-2, S/Z-5, AS/Z-2ではBrønsted酸点の表面密度が非常に高い。S/Z-3, S/Z-5には強いLewis酸も多い。Brønsted酸の割合が非常に高いのがS/Z-5である。またS/Zシリーズは全体にBrønsted酸の割合がAS/Zシリーズより高い。

S/Z-4, AS/Z-4ではどの酸点も少ない。AS/Z-4では酸点の表面密度はそれほど低くないので、酸量が少ないのは表面積が小さいためと言える。しかしS/Z-4では表面密度も低い。

以上を総合すると、硫酸アンモニウムの混練によるとどのジルコニアからも表面積に比例した酸量が得られる。硫酸の平衡吸着によるとZRO-4のような結晶化度の高いジルコニアには硫酸根が付着せず、酸点は発現しにくい。しかし、Brønsted酸を多く発現できるのは硫酸の平衡吸着であると言える。

Table 2に昨年発表された触媒活性の一部を示す。ブタンの骨格異性化・ヘプタンの水素化異性化反応に対してはBrønsted酸点の表面密度の高い試料(S/Z-2・S/Z-5・AS/Z-2)が高活性で、これは我々のブタン異性化についての結果と一致する³⁾。クメンのクラッキング活性とアニソールの無水フタル酸によるジアシル化活性はBrønsted酸量にほぼ比例していた。

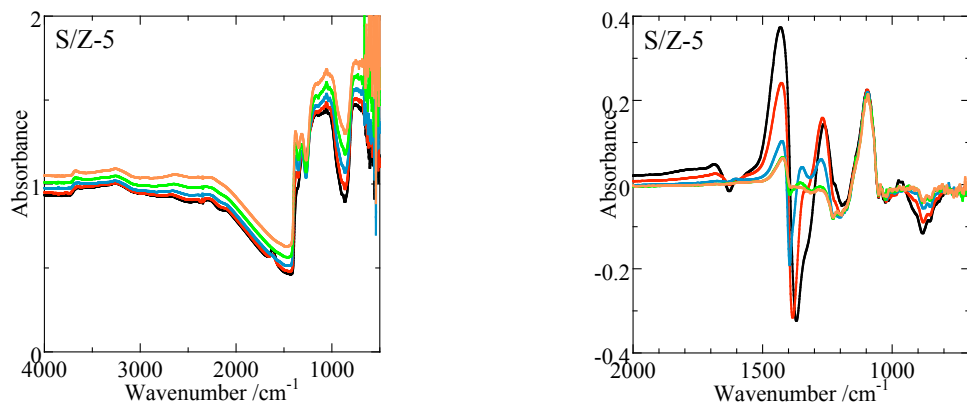


Fig. 1 S/Z-5アンモニア吸着前のIRスペクトル(左)と、吸着後-吸着前の差スペクトル(右、変角振動領域を拡大) — : 373K — : 473K — : 573K — : 673K — : 773K

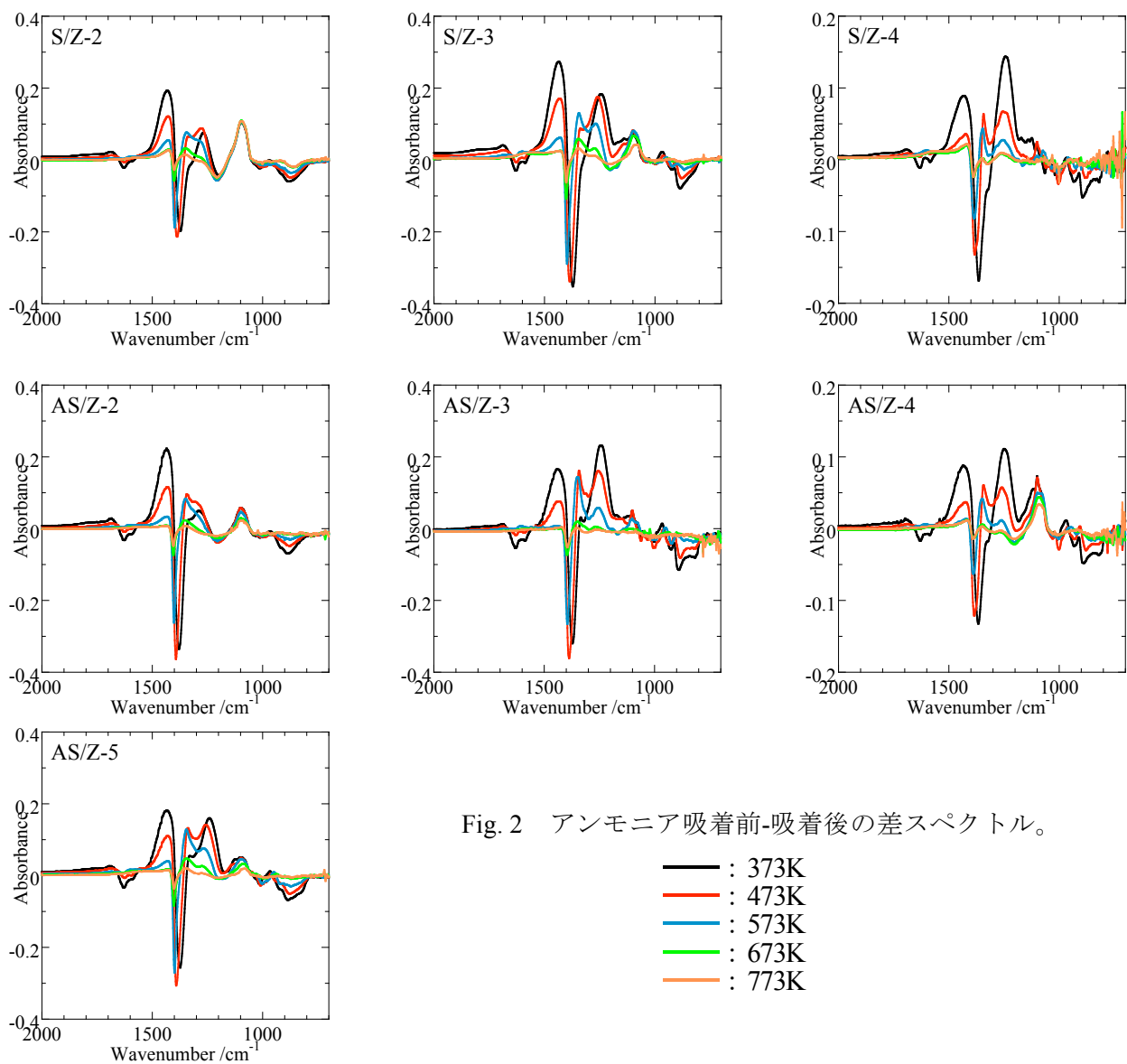


Fig. 2 アンモニア吸着前-吸着後の差スペクトル。

- : 373K
- : 473K
- : 573K
- : 673K
- : 773K

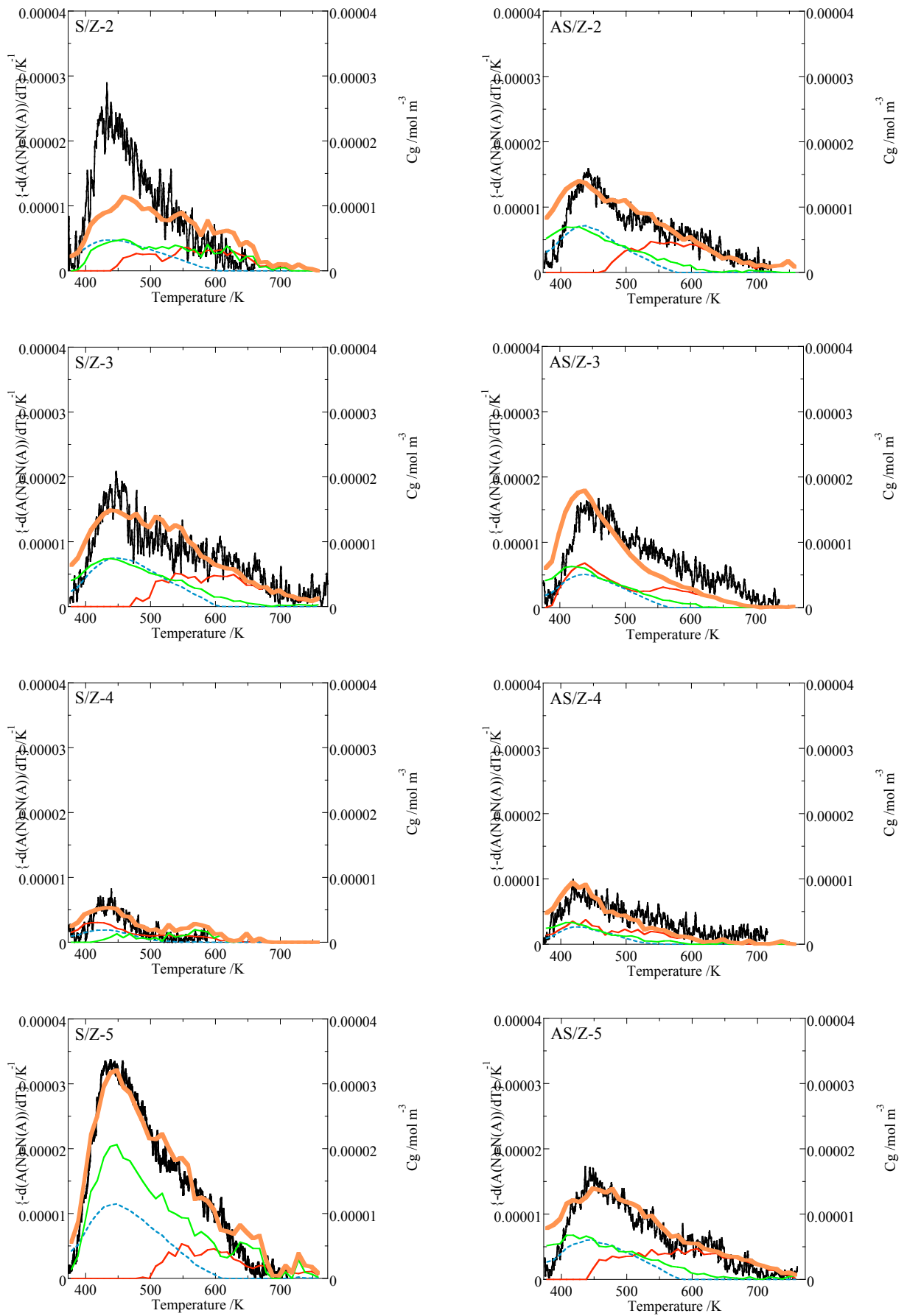


Fig. 3 IR-TPDとMS-TPDのフィッティング。

— : MS-TPD — : L1 - - - : B — : L2 — : B+L1+L2

硫酸化ジルコニア調製法の標準化（その2）
クメンクラッキングによる物性評価

（東大生研）小倉 賢

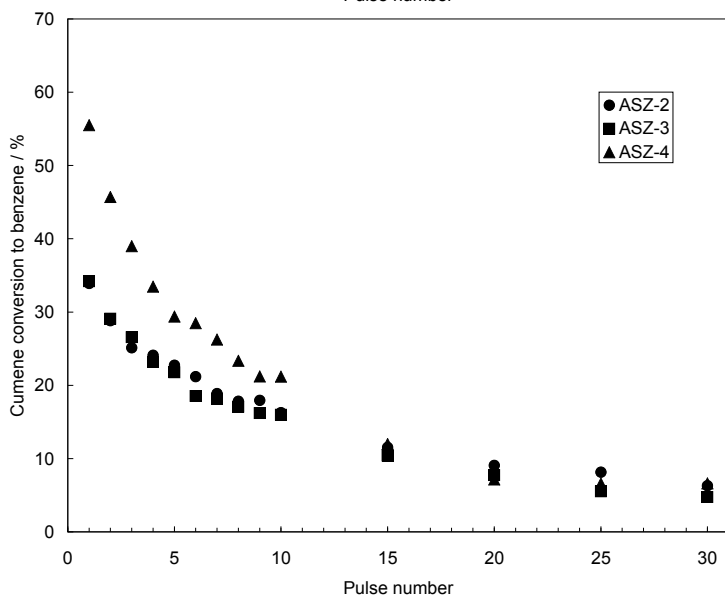
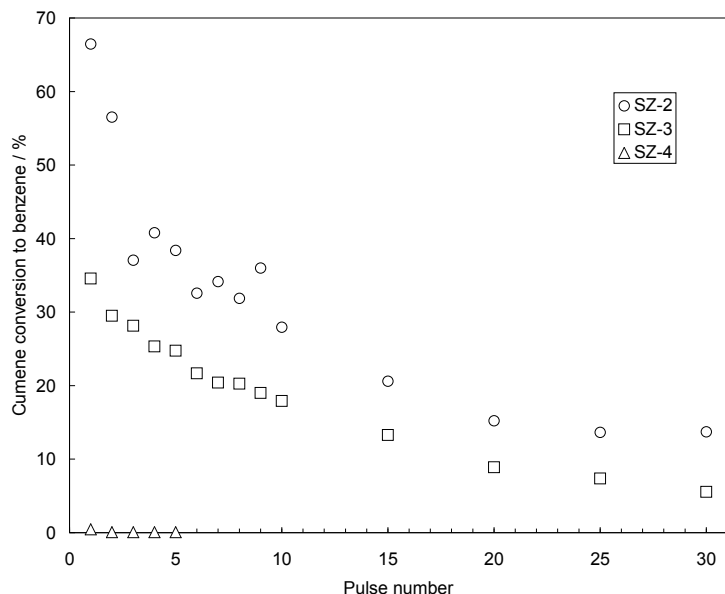


図1 各サンプルのクメンクラッキング活性.
パルス量, 1 μ L ; キャリア流量, 30 cm³/min ;
触媒量, 50 mg ; 反応温度, 250 °C.

SZ-2, ASZ-4 は明らかに初期転化率が高い.
SZ-4 以外は似通った転化率減少傾向.

	Cumene conversion conversion to benzene			
	A / %	B	A / %	B
SZ-2	100	0.11	59	0.075
SZ-3	53	0.10	35	0.069
SZ-4	—	—	0.65	0.83
ASZ-2	54	0.057	34	0.075
ASZ-3	56	0.11	34	0.085
ASZ-4	80	0.11	55	0.11

表1 転化率低下度の比較.

第 10 パルスまでの転化率を片対数プロットし, 以下の直線近似を行った.

$$Y(\text{Conversion}) = A \exp[-BX(\text{パルス回数})]$$

A (初期活性) :

SZ-2>SZ-3>SZ-4

ASZ-4>ASZ-3>ASZ-2

B (低下度) :

SZ-4>SZ-2>SZ-3

ASZ-4>ASZ-3>ASZ-2

SZ, ASZ 各シリーズ内では, 活性の序列は S 含有量と概ね相関しているように考えられる.

硫酸化ジルコニウム上での *n*-ブタン骨格異性化反応 —昨年度との比較—

(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 (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

昨年度使用した反応装置を解体してしまったので、本年度は新たに作成した装置を使用して実験を行った。昨年度と本年度の装置間の違いを確かめる目的で SZA の反応を行ったところ、昨年度の装置での初期転化率 25.3% に対して、本年度の装置では 16.2% であった。触媒の経年劣化がないとすれば、今年の装置は転化率が低く出る傾向があることがわかった (反応温度の問題か?)。

Fig. 1 には、転化率の時間変化を示す (本年度の触媒・初期転化率 1% 以上)。いずれの触媒も反応開始直後から転化率が大きく低下したので、活性および選択率の比較には、反応初期 (反応開始から 10 分) のデータを用いることにした。

表 1 に反応初期の転化率および選択率を示す。昨年度のデータは、カッコ内に記した。選択率は C_4 基準で算出した C_5 以上は分析していないが、メタンとプロパンのバランスから、ある程度は生成していると考えられる。

昨年度と本年度の触媒の間には、基本的に大きな違いは無く、触媒は再現性良く調製されていると思われる。昨年度よりも転化率が若干低いこと、また $\text{C}_1\text{-C}_2$ 生成物が生成しないことに違いが見られるが、これは先に述べた反応装置の違いに由来すると考えられる。しかし、昨年度は (SZA を除く) 最高活性を示した AS/Z-2 は、本年度 (AS/Z-2-sapporo) は全く活性を示さないという大きな違いがあり、触媒調製の再現性がとれない例も見られた。

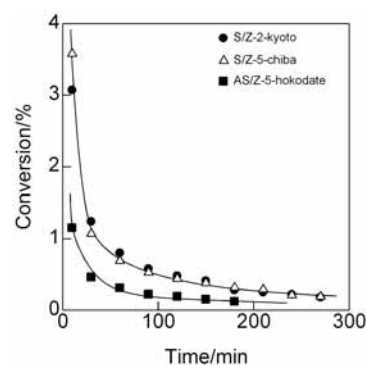


図 1 *n*-ブタン骨格異性化反応の経時変化

表 1 *n*-ブタン異性化反応の初期転化率と選択率

Catalyst	Conv. /%	Selectivity/%				
		C_1	C_2	$\text{C}_2^=$	C_3	<i>iso</i> - C_4
S/Z-2-kyoto	3.1 (5.1)	0 (0.8)	0 (1.6)	0 (1.5)	23.2 (15.7)	76.8 (80.2)
S/Z-3-kitami	0.2 (0.3)	0 (0.4)	0 (8.6)	0 (5.9)	28.5 (16.2)	71.5 (65.4)
S/Z-4-ohita	0.0 (0.2)	--- (0.0)	--- (7.3)	--- (7.1)	--- (14.7)	--- (71.0)
S/Z-5-chiba	3.6 (5.1)	0 (0.7)	1.8 (1.7)	0 (1.4)	31.4 (14.8)	66.9 (81.4)
AS/Z-2-sapporo	0.1 (5.4)	--- (0.8)	--- (2.1)	--- (1.2)	--- (9.3)	--- (86.6)
AS/Z-3-osaka	0.2 (0.3)	0 (5.6)	0 (12.6)	0 (7.7)	39.0 (16.7)	61.0 (57.4)
AS/Z-4-fukuoka	0.5 (0.0)	0 (---)	0 (---)	0 (---)	23.2 (---)	76.8 (---)
AS/Z-5-hakodate	1.2 (0.8)	0 (2.4)	0 (4.8)	0 (2.9)	17.6 (12.5)	82.4 (77.3)

SO₄²⁻/ZrO₂ のヘプタン転化反応に対する触媒特性(2)

北見工大 松田 剛

1. 緒言

2005 年および 2006 年に提供された SO₄²⁻/ZrO₂ 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。空気流通下で反応温度まで冷却し、He で反応系内を 30 分パージした後反応を行った。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、H₂/C₇=40 (モル比)、W/F=300 g-cat. h/C₇-mol の条件で反応を行った。粉末試料は 30-60 メッシュに整粒して使用した。

3. 結果と考察

2005 および 2006 年に提供された SO₄²⁻/ZrO₂ 触媒を用いて反応を行った結果を表 1 に示す。S/Z-2(2006)での反応開始 10 分後の転化率は 12%であったが、経時的に活性が著しく減少し、90 分後には転化率が 1%になった。この活性の著しい減少は全ての触媒でみられた。そこで、反応開始 10 分後の結果を用いて活性を比較した。全ての触媒で分解が主反応で、異性化反応はほとんど進行しなかった。S/Z(2005)では S/Z-2>S/Z-5>S/Z-3>S/Z-4 の順、S/Z(2006)では S/Z-2 ≒ S/Z-5>S/Z-3>S/Z-4 の順に転化率が減少し、2005 年と 2006 年の触媒でほぼ同一の活性序列となった。これに対して、AS/Z(2005)では AS/Z-2>AS/Z-3 ≒ AS/Z-5>AS/Z-4 の順に転化率が減少したが、AS/Z(2006)はジルコニアの種類や調製法が異なっているにもかかわらずほぼ同一の転化率を示した。S/Z シリーズの活性序列は 2005 年と 2006 年でほぼ同一であるが、S/Z-2 では活性が異なっている。そこで、この反応結果を S 含有量で整理した。その結果を図 1 に示す (AS/Z-5 なし)。S/Z では多少ばらつきがあるが、活性と S 含有量の間には相関がみられ、S/Z 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。AS/Z でも AS/Z-4 を除けば活性は S 含有量に依存していると思われる。

表1 SO₄²⁻/ZrO₂のヘプタン転化反応に対する活性

Catalyst	2005		2006	
	Conversion (%)	S _{cracking} (%)	Conversion (%)	S _{cracking} (%)
S/Z-2	17.9	96.9	12.8	94.6
S/Z-3	3.1	94.7	4.5	92.1
S/Z-4	0.7	-	0.2	-
S/Z-5	12.6	96.3	12.9	94.3
AS/Z-2	5.2	95.7	6.6	93.7
AS/Z-3	3.5	93.6	6.4	93.5
AS/Z-4	0.2	-	6.2	94.0
AS/Z-5	3.7	93.7	5.7	94.6

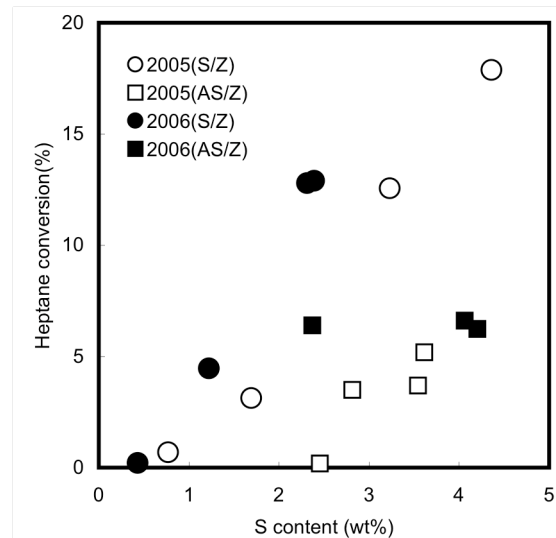


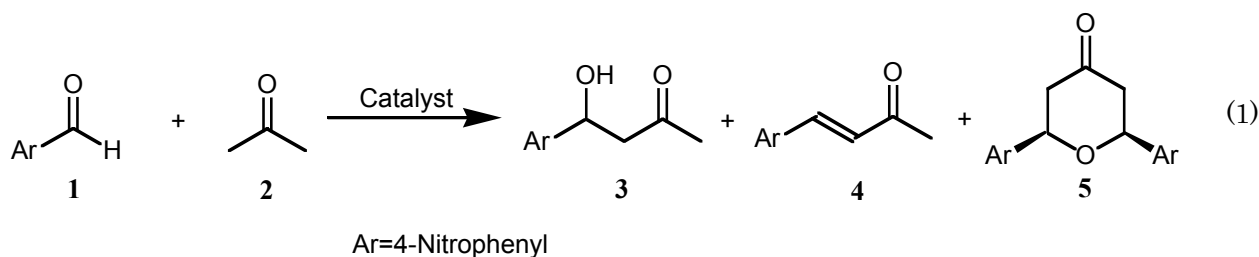
図1 ヘプタン転化率と S 含有量の関係

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, ○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, さらに縮合した環状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**; 1.0 mmol)とアセトン(**2**; 5.0 ml)の混合溶液に酸触媒として硫酸化ジルコニア(120 mg)を加えて 60°C で 24 時間攪拌した. 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**, 環状副生成物 **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. 24 時間の反応で AS/Z-2~AS/Z-5, S/Z-2~S/Z-5 までの比較を行ったところ, 活性に差がみられた. 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, 課題の一つになっている. 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. 同様に Run 5-8 でも同じ傾向がみられる. しかし, S/Z 系(Run 5, 8)では AS/Z 系に比べ縮合体 **4**, 環状副生成物 **5** の生成が抑えられていることがわかる.

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

Run	Catalyst	S-content /mmol g ⁻¹	Conversion (%)	Product distribution			TOF ^b /h ⁻¹
				3	4	5	
1	AS/Z-2	1.266	17.1	81.9	14.9	3.2	0.047
2	AS/Z-3	0.739	23.7	66.3	30.7	3.0	0.111
3	AS/Z-4	1.310	9.0	92.1	6.5	1.4	0.024
4	AS/Z-5	1.357	12.0	90.1	8.6	1.3	0.031
5	S/Z-2	0.720	22.2	85.6	14.4	0	0.107
6	S/Z-3	0.380	16.4	72.9	27.1	0	0.149
7	S/Z-4	0.134	2.2	100	0	0	0.057
8	S/Z-5	0.745	19.0	89.1	10.9	0	0.089

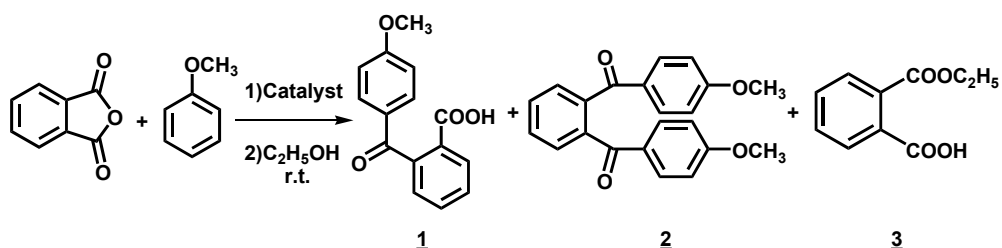
^aThe reaction was carried out as described in the text. ^bMoles of product per mol of catalyst per hour.

固体超強酸を触媒として用いたフタル酸誘導体の反応性と触媒評価への適応
(北教大函館) ○田中奈穂子・亀谷宏美・松橋博美・中村秀夫・荒田一志

【緒言】 硫酸根ジルコニア等の固体超強酸の触媒活性評価のひとつとしてphthalic anhydrideを用いたFriedel-Crafts反応を固体超強酸で検討した。その結果、ジアシル体**2**、フタル酸エステル**3**が得られた。反応温度を変えてもそれらの収率の合計がほぼ同じになったことから触媒の活性点の量を推測できると考えられる。

【実験】 Phthalic anhydride(0.68mmol)と蒸留したAnisole(1ml)に固体超強酸(300mg)を加え、反応温度120°Cで24時間攪拌した。反応終了後、室温に戻してエタノールを加えた。吸引ろ過で触媒を除き、生成物を薄層クロマトグラフィーによって単離・精製した。¹H-NMRにより構造を確認した。

【結果】



Scheme Friedel-Crafts Reaction of Anisole with Phthalic Anhydride

それぞれの触媒を用いて反応を行ったところ、どの固体超強酸を用いた場合にもジアシル体**2**、フタル酸エステル**3**が得られた。生成機構を考えると、**2**の収率が強い酸点の量、**3**の収率が弱い酸点の量を示していると考えられる。S/Z-2(Entry 1)、S/Z-5(Entry 7)、AS/Z-2(Entry 9)、AS/Z-5(Entry 15)を用いたときにジアシル体**2**の収率が高くなった。これらは強い酸点が多い。

Entry	Catalysts	Temp./°C	Time/h	1 /%	2 /%	3 /%	2+3 /%
1	S/Z-2	120	24	0	22	26	48
2*		120	24	0	7	35	42
3	S/Z-3	120	24	0	9	21	30
4*		120	24	0	10	43	53
5	S/Z-4	120	24	0	1	25	26
6*		120	24	0	5	43	48
7	S/Z-5	120	24	0	15	17	32
8*		120	24	0	15	42	57
9	AS/Z-2	120	24	0	16	25	41
10*		120	24	0	1	47	48
11	AS/Z-3	120	24	0	6	24	30
12*		120	24	0	8	32	40
13	AS/Z-4	120	24	0	10	27	37
14*		120	24	0	2	38	40
15	AS/Z-5	120	24	0	17	29	46
16*		120	24	0	5	40	45

* Last year's results

また**2+3**の結果から先に述べた触媒は他の触媒よりも活性点量が多いことが推測できる。去年の触媒評価の結果(*)と比較すると、S/Z-5、AS/Z-5については同様の結果となっている。