

第30回参照触媒討論会資料

—参照触媒セリアの物性測定および触媒反応への利用—
—バイオディーゼル製造反応のための触媒活性の指標づくり—

平成21年9月26日

宮崎大学工学部 木花キャンパス B101 教室

主催／触媒学会参照触媒部会

共催／触媒工業協会

第30回参照触媒討論会資料

—参照触媒セリアの物性測定および触媒反応への利用—

1. 2009年度セリアプロジェクト
(千葉大) 佐藤智司 1
2. 参照触媒セリアのCe酸化数とCEO4のCl含有量分析
(宇都宮大) ○岩井秀和 4
3. 参照触媒セリアの熱水洗浄による変化
(千葉大) ○佐藤文哉、佐藤智司 6
4. セリア参照触媒のCO₂のCOへの接触還元活性
(北見工大) 小笠原知美、○岡崎文保 8
5. *n*-C₄H₁₀の酸化的改質反応の常温駆動におけるCeO₂担体の影響(2)
(大分大¹, 学振²) ○佐藤勝俊^{1,2}、足立康平¹、永岡勝俊¹、西口宏泰¹、瀧田祐作¹ 9
6. Pt/CeO₂を用いたトルエンの液相および気相水素化反応
(埼玉大) ○伊野庸介、壇上禎秀、大嶋正明、黒川秀樹、三浦 弘 11
7. 参照触媒セリアを用いたアセトニトリル共存下でのメタノールと低圧二酸化炭素からの炭酸ジメチル合成
(筑波大) ○本田正義、中川善直、富重圭一

緒言

2007年度セリアプロジェクト

参照触媒部会では、2005年12月より参照触媒酸化セリウム3種類（JRC-CEO1, JRC-CEO2, JRC-CEO3）の配布を開始した。2007年4月、酸化セリウムプロジェクトをスタートさせ、プロジェクトの立ち上げにあたり、興味深い酸化セリウムに関する実験結果を広く収集することを目的として、酸化セリウムの物性・触媒反応について調査した。プロジェクトを下記の3つの項目について募集し、2007年度プロジェクトの成果を2007年9月16日（エルプラザ 札幌市男女共同参画センター）に開催した第28回参照触媒討論会において討論した。初回のプロジェクトでは、13件の発表をいただいた（発表件数の内訳は以下の通り、件数に重複あり）。

- | | |
|-------------------------------------|----|
| (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性 | 6件 |
| (2) 参照触媒 酸化セリウムを用いた触媒反応 | 4件 |
| (3) 参照触媒 酸化セリウムを担体に用いた担持金属触媒による触媒反応 | 5件 |

第28回討論会での問題点を以下に整理する。

(1) (2) 酸化セリウムの物性評価・触媒反応の結果、「熱処理温度の低い試料ほどTG分析における重量減少率が多い。CEO1とCEO2のサンプルには炭酸塩の形で二酸化炭素が含まれる。特にCEO1にはその割合が他に比べて多い。昇温還元において、この二酸化炭素の脱離が負ピークを与える（500～700℃）」「高温（600℃以上）で熱処理したサンプルの方が活性・選択性が高くなるケースがあった（ジオールの脱水反応、炭酸ジメチルの合成反応）」

(3) 参照触媒 酸化セリウムを担体に用いた担持金属触媒による触媒反応の結果、「Pt/CEO1が300℃でメタン燃焼反応に活性が高かった。一方で、Pd/CEO3が70℃ナフタレンの液相水素化反応に活性が高かった。」担持金属触媒では、担体の熱処理条件、触媒の還元条件、反応条件が触媒活性に影響を与える。CEO1は熱処理によるシンタリングが大きいにもかかわらず、Pt/CEO1が300℃でメタン燃焼反応に活性が高かったのは、担体の比表面積を低下させないで済む処理条件が揃っていた結果といえるかもしれない。逆に、Pd/CEO3が70℃ナフタレンの液相水素化反応に活性が高かったのは、Pd/CEO1とPd/CEO2が400℃以上で還元したことによる担体の構造変化がPdとのSMSI効果に影響したとも解釈できる。

以上のように、3種類のセリア内でCEO3はCEO2の焼成品であるため、実質的にはCEO1とCEO2の2種を比較し熱処理過程における構造・物性の違い・種々の触媒活性など興味深い報告がされた。ただし、担持金属触媒の触媒活性をCEO1とCEO2担体について比較するのは、パラメータが多いので、パラメータの整理が必要であると思われる。

2008年度セリアプロジェクト

2008年4月から気相法で作成された酸化セリウム（JRC-CEO4）を新たに配布試料に加えた。2年目のプロジェクトでは、酸化セリウムの物性・触媒反応全般について、これまでの3試料とともに新規配布CEO4について触媒および触媒担体としての物性を評価した。引き続き3項目を検討したが、昨年度の問題点を考慮して話題が発散しないように、3つの大テーマの中で、次の太字部分を重点項目とした。

- (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性について「1. 気相法調製サンプル CEO4 の物性評価、

2. CEO3 と CEO4 の OSC 評価」、また、(2) 参照触媒 酸化セリウムを用いた触媒反応、(3) 参照触媒 酸化セリウムを担体に用いた担持金属触媒による触媒反応についても、CEO3 と CEO4 との活性比較は、触媒および担体として利用する上で意味があるので、上記太字の調査に重点をおいた。第 29 回参照触媒討論会において、12 件の発表申し込みをいただいた(発表件数の内訳は以下の通り、件数に重複あり)。

- | | |
|-------------------------------------|-----|
| (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性 (OSC の評価を含む) | 6 件 |
| (2) 参照触媒 酸化セリウムを用いた触媒反応 | 4 件 |
| (3) 参照触媒 酸化セリウムを担体に用いた担持金属触媒による触媒反応 | 5 件 |

なお、Web 等で公開しているセリアの物性を下記の表に転載した。

参照触媒酸化セリウム物性

記号	JRC-CEO-1	JRC-CEO-2	JRC-CEO-3	JRC-CEO-4
CeO ₂ /REO(%)	99.99	99.97	99.97	99.80
Fe (%)	0.001 以下	0.003 以下	0.003 以下	0.02
Na (%)	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下
Al (%)	0.001 以下	0.008 以下	0.008 以下	0.018
Pb(%)	0.001 以下	0.005 以下	0.005 以下	—
Si (%)	0.001 以下	0.008 以下	0.008 以下	0.02
S (%)	0.001 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.07
Cl(%)	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下	0.004
ig loss(%)	7.99	2.28	0.59	—
結晶子径(nm)	7.4	8.7	11.0	12.6
比表面積(m ² /g)	156.9	123.1	81.4	65.1
平均細孔径(nm)	2.82	7.08	11.6	—
細孔容積(ml/g)	0.11	0.23	0.24	—
D50(μm)	21.31	4.36	4.37	—
製造法	炭酸セリウムを 300℃で焼成したもの	中和沈殿法で合成した水酸化セリウムを約 400℃で焼成したもの	中和沈殿法で合成した水酸化セリウムを約 600℃で焼成したもの	気相法(2000℃以上、数秒)により製造したもの
提供メーカー	株三徳	第一希元素化学工業株式会社	第一希元素化学工業株式会社	関東化学株式会社

CEO1, CEO2, CEO3 (2006/01/20); CEO4 (2008/04/22)

第 29 回討論会での議論から次の問題点が挙げられた。

新規配布サンプル CEO4 には、不純物として S と Cl が他のサンプルと比べ若干多く含まれているようであるので、このことが酸・塩基に大きく影響すると思われる。「メタノールと炭酸ガスからの炭酸ジメチル直接合成」において、CEO4 試料の触媒活性が他と比べ低いが、試料の洗浄操作により触媒活性が向上することが確認された。それ以外の反応では、CEO4 と他の試料とで顕著な違いは認められなかった。

また、参照触媒セリア (JRC-CEO1,2,4) は、熱処理で粒子径が変化する (JRC-CEO3 は 600℃

以上で JRC-CEO2 と同じ挙動を示す)。このため、セリアサンプルを担体として担持金属触媒を調製する場合に金属を担持後の熱処理が、担体自体の凝集と担持成分の粒子成長に影響するため、調製時に起きている現象を統一的に理解することが難しい。金属成分を担持する前のセリアの熱処理温度を統一するか、処理温度を適当に設定して同程度に比表面積に揃えたサンプルを担体として、調査する必要性を感じた。

「参照触媒セリアの OSC の評価」では、初期から酸素吸収量が減少し、熱履歴による安定状態になると、酸素吸収・放出量はセリアサンプルによらず、酸素の吸収・放出挙動は測定温度に依存するようである。単独のセリアについての OSC を評価することに加えて、OSC に与えるセリアへの添加物の効果を調査する意義が高そうである。

2009 年度セリアプロジェクト

プロジェクトは3年目を向かえ集大成になります。これまでの3つの項目の中で、「担持金属触媒におけるセリア担体の利用」と「OSC の評価」に関する調査に引き続き重点に行うこととした。また、昨年問題となった CEO4 試料の不純物の問題について、元素分析を通して試料の組成を明確にすることも加えた。

元素分析は、(株) ジャパンエナジーの精製技術センターに依頼しました。分析は、一般的な酸化物の測定方法(アルカリ融解後に定量)と異なり、鉍石の定量の手順(酸分解→残渣処理→溶液の合併→定量)で行ったそうです。11Na~92U (Rh, Pd, 希ガスを除く)で定性分析を行い、そこで検出された元素全てを定量分析にかけました。結果は、Ce, S 以外は組成に差が見られなかった(検出限界以下)。結果を以下に掲載した。

CEO4 の元素分析結果

試料名	定量分析 (wt%)							
	Ce	S	Cl	Fe	Na	Al	Pb	Si
CEO4 500℃焼成・洗浄なし	79.7	0.06	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
CEO4 600℃焼成・洗浄なし	79.7	0.06	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
CEO4 800℃焼成・洗浄なし	80.0	0.07	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
CEO4 900℃焼成・洗浄なし	80.0	0.06	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
CEO4 1000℃焼成・洗浄なし	80.4	<0.01	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
CEO4 焼成なし・洗浄あり	78.6	0.07	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01
CEO4 焼成なし・洗浄なし	77.9	0.06	<0.005	0.02	<0.01	0.02	<0.01	<0.01

* 乾燥条件: 105℃, 2h

2009.3.10

La, Pr, Nd, Y についても測定 <0.01 wt.%

1. 緒言

セリアプロジェクトから配布されている各参照触媒酸化セリウムのセリウムの状態、および製造過程で含有されていると言われていた JRC-CEO4 の塩素についての情報を得ることを目的とし、XPS によりこれらの試料の表面測定・解析を行った。

2. XPS スペクトルについて

図 1 に典型的な酸化セリウムの Ce 3d の XP スペクトルを示す。これらのピークは $3d_{5/2}$ および $3d_{3/2}$ の全角運動量の違いと、3d 電子の始状態および終状態の違いによるもので、解析することで表面近傍の Ce^0 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} の定量化が可能になる。図 1 では、 v''' 、 v'' 、 v および u''' 、 u'' 、 u が Ce^{4+} に、 v_0 、 v' および u_0 、 u' が Ce^{3+} に帰属される(詳細は第 29 回参照触媒討論会予稿に記載)。これらのピーク強度比から各試料の Ce^{3+} 存在率が求められる。

また塩素は、Cl 2p を測定し、ピーク面積に対して原子感度因子(Ce 3d: 8.81, Cl 2p: 0.89)を考慮することで、表面近傍の塩素の相対量を求められ、また、ピークの binding エネルギーから表面での状態を議論することが可能になる[2]。

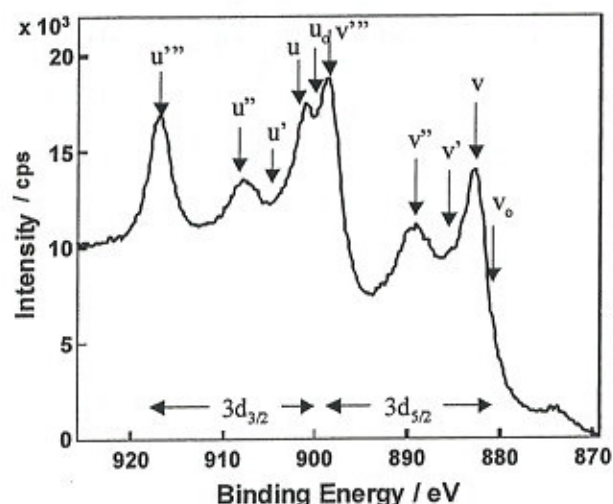


図 1. 酸化セリウムの Ce 3d の XP スペクトル。ピーク分離により酸化数の異なる Ce の定量化が可能になる[1]。

3. 測定方法

XPS 測定 (X 線源: MgK α , 15 kV, 300 W) には、配布されている JRC-CEO1, JRC-CEO2, JRC-CEO3 および JRC-CEO4 を用いた。いずれの試料も開封直後 (non) に測定を行っている。その他に空气中で 180 °C, 3 h 処理 (180: CEO1, CEO2, CEO3)、空气中で 450 °C, 3 h 処理 (450: CEO3 のみ)、開封後オートデシケーターの中に数ヶ月保存 (dry: CEO3 のみ) の試料を測定した。なお各試料は、大気中で XPS のサンプルホルダーにセット (作業時間約 30 分) され、半日試料導入チャンパーで真空保持された後、測定が行われている。

4. 測定結果

4.1 Ce^{3+} の存在率

表 1 に、各試料および各処理方法における Ce^{3+} の存在率を示す。"dry" 試料を除き、いずれもほとんど差がなく、表面には 15 %前後の Ce^{3+} が存在していることになる。一方、デシケーターに保存しておいた CEO3 の表面の Ce^{3+} は 30 %になっている。硝酸セリウムで調整したナノ粒子の粒径に対しての Ce^{3+} の存在率の研究によると、10 nm の粒子で 22.3 %、5000 nm の粒子では 11.6 %の Ce^{3+} が存在している[3]。また、5000 nm の粒子を 24 時間真空中に放置した場合は、29.3 %の Ce^{3+} が存在する[3]。XPS 測定までに半日真空中に保持したことがどのくらい影響しているかわからないが、今回の測定結果は妥当な値を示していることがわかる。

ただし、デシケーター中に保存しておいた参照触媒の Ce^{3+} の存在が高いため、表面の Ce^{3+} の存在率には表面に吸着している水も関わっているのではないかと考えられる。

	non	180	450	dry
CEO1	11.1	11.6	-	-
CEO2	14.3	13.9	-	-
CEO3	16.5	15.5	14.1	30.6
CEO4	14.4	-	-	-

表1 各試料の Ce^{3+} の存在率(%)

4.2 CEO4のClの量およびその状態

図2にCEO4のCl 2pのXPSスペクトルを示す。CEO1~CEO3では、このような有意な強度のClのXPSスペクトルは観測されなかった(図3)。

このCl 2pスペクトルを、 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ のエネルギー差を1.6 eVとし、強度比を2:1、FWHMを等しくしてGaussian + Lorentzianでフィッティングした結果も図2に示している(太実線)。原子感度因子を考慮してCeに対するClのピークの積分強度比を求めると、0.67%となった。つまり、表面近傍にはCe比で約0.7%のClが存在していることになる。(これを単純に体積比に換算すると0.55%となる。)

また、この $2p_{3/2}$ のbindingエネルギーは197.0 eVである。一般に共有結合に由来するCl (C-Clなど)の $2p_{3/2}$ は200~201 eVに、イオン性結晶の場合は198~199 eVにピークが現われる。さらに、 M^+ の塩素化合物は197 eV前後、多価金属イオン

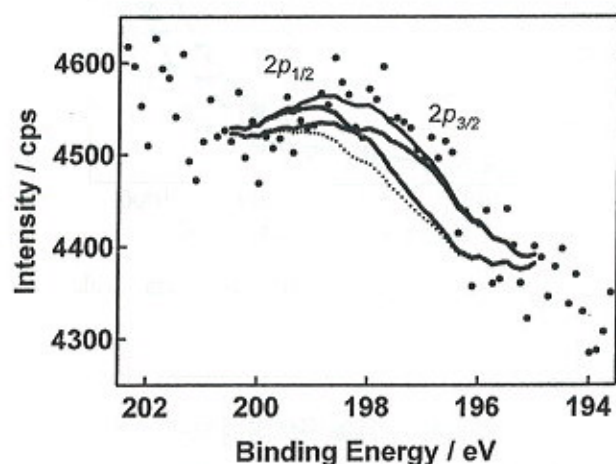


図2. CEO4のCl 2pのXPSスペクトルと、フィッティング曲線。
太線右: $2p_{3/2}$, 太線左: $2p_{1/2}$, 実線: $2p_{3/2}+2p_{1/2}$, 点線: バックグラウンド(Shirley)

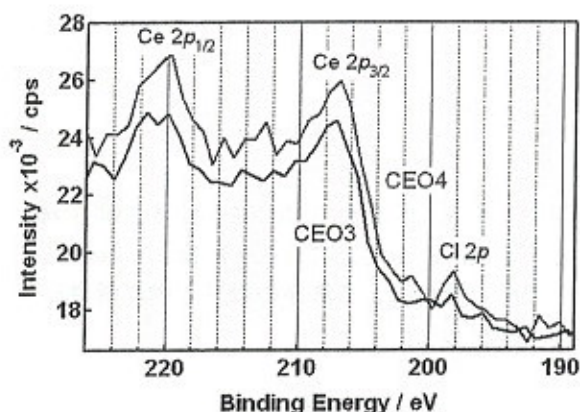


図3. CEO3(下)とCEO4(上)のXPSスペクトル。どちらもsurvey測定のため、S/Nが悪いが、CEO4でのみClのピークが見られている。

の塩素化合物は198 eV前後にピークが現われる[2]ことから、このClはCe化合物としてではなく、Au表面に吸着した塩素分子[4]のように、化学吸着したイオン状態のClであろうと考えられる。また、 $2p_{3/2}$ のbindingエネルギーが大変小さいことは2p軌道の電子による核電荷の遮蔽が大きく効いていることを示唆しており、このことは、塩素は Cl^- に近い状態になっていると考えられる。

CEO4を水もしくは湯で洗うことでClが除去できるという報告はありえることかもしれない。

- [1] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand and L. Hilaire, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 508 (1993).
- [2] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. (1992).
- [3] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S.W.Chan, *Surf. Sci.*, **563**, 74 (2004).
- [4] G. N. Kastanas and B. E. Koel, *Appl. Surf. Sci.*, **64**, 235 (1993).

参照触媒セリアの熱水洗浄による変化

(千葉大院工) ○佐藤 文哉・佐藤 智司

1. 緒言

昨年の参照触媒討論会で JRC-CEO-4 を熱湯で洗浄すると触媒活性が向上することが報告された¹⁾。本研究では、熱湯による洗浄の物性と触媒活性への影響を検討した。

2. 実験

2.1. JRC-CEO-4 の洗浄

未焼成の JRC-CEO-4 を 10g 秤量し、200ml の蒸留水中に分散させた。その後、80°C で 10 分間攪拌した。最後に吸引ろ過により水分を除去した。洗浄は 3 回繰り返して行った。その後、試料を 80°C で 12 時間乾燥し、必要に応じて熱処理を行った。

2.2. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒の比表面積は BET 法で算出した。また、粒子を球状と仮定して(1)式から粒子径を計算した。

$$\text{Particle size} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \times d} \quad (1)$$

ただし、酸化セリウムの密度は $d=7.1 \text{ g cm}^{-3}$ である。

H₂-TPR 測定により触媒の還元特性や不純物の確認を行った。

2.3. 触媒活性の評価

触媒活性は 1,3-ブタンジオールの脱水反応とプロピオン酸のケトン化反応により評価した。反応には常圧固定床流通式反応装置を使用し、原料流速 $2.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、キャリアガス流速 $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の条件で行った。反応温度は 1,3-butanediol の分解反応が 325°C、プロピオン酸のケトン化反応が 350°C である。触媒の表面積の影響を除外するため、触媒量を変えて表面積を 6.7 m^2 に統一した。生成物の分析は FID-GC を用いた。

なお、今回行った 2 種類の反応はセリアの(111)面上で選択的に進行することが報告されている²⁻³⁾。

3. 結果と考察

3.1. 洗浄が物性に及ぼす影響

Fig. 1 に焼成温度と表面積の関係を示す。熱水洗浄後の JRC-CEO-4 は未洗浄のセリアと比べて比表

面積が若干小さくなっている。

Fig. 2 に焼成温度と粒子径の関係を示す。若干ではあるが熱水洗浄後の JRC-CEO-4 は未洗浄の試料に比べ粒子が成長している。これは、不純物の除去により熱処理による粒子成長が促進されたためと考えられる。

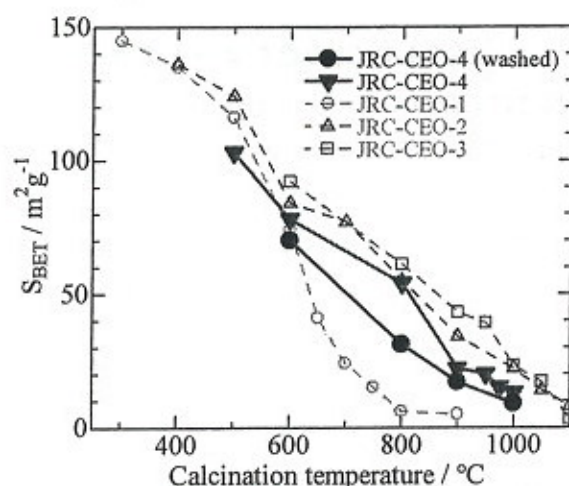


Fig. 1. Change in specific surface area of ceria with calcination temperature.

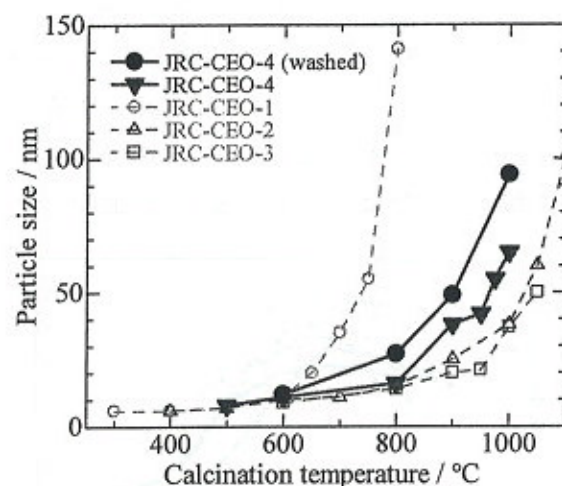


Fig. 2. Change in particle size of ceria with calcination temperature.

- 1) 本田, 富重 他, 第 29 回参照触媒討論会
- 2) J. Stubenrauch et al., Catal. Today 28 (1996) 431.
- 3) N. Ichikawa et al., J. Mol. Catal. A 231 (2005) 181.

Fig. 3にH₂-TPR測定の結果を示す。熱水洗浄によりピーク強度の変化がみられるが、ピークの消滅や新たなピークの発生はみられない。

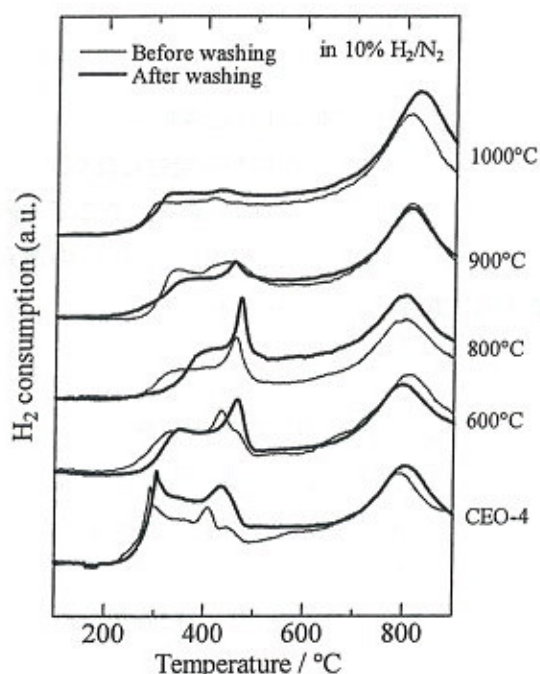
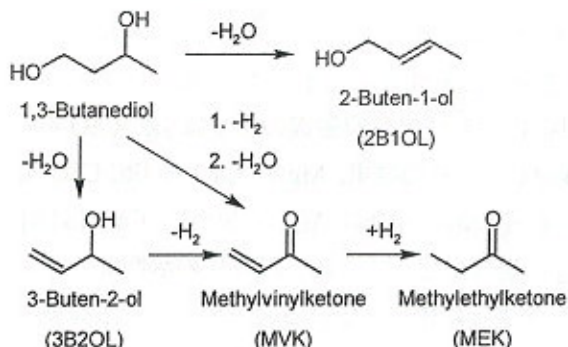


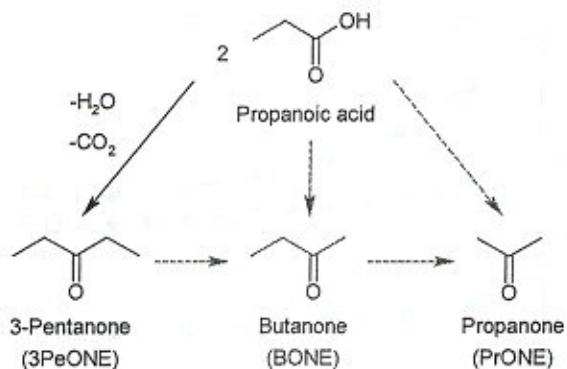
Fig. 3. H₂-TPR profiles of JRC-CEO-4 samples.

3.2. 洗浄が触媒活性に及ぼす影響

今回行った反応を Scheme 1, 2 に示す。



Scheme 1 Dehydration of 1,3-butanediol.



Scheme 2 Ketonization of propanoic acid.

Fig. 4にJRC-CEO-4上での1,3-butanediolの脱水反応 (Scheme 1) の結果を示す。粒子径が40nmでは、未洗浄のサンプルよりも洗浄後のサンプルの方が高い活性を示した。しかし、選択性は洗浄の影響をほとんど受けていない。従って、未洗浄のサンプルでは不純物が本反応の活性サイトを塞いでいると考えられる。

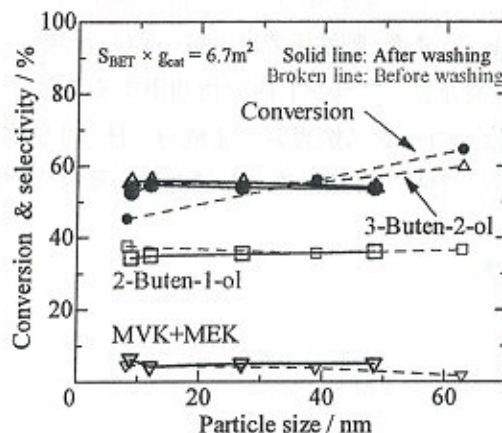


Fig. 4. Changes in conversion and selectivity in the dehydration of 1,3-butanediol over JRC-CEO-4 with different particle sizes at 325°C.

Fig. 5にJRC-CEO-4上でのプロピオン酸のケトン化反応 (Scheme 2) の結果を示す。洗浄後のサンプルは、未洗浄のサンプルに比べ若干活性が低下した。しかし、3-pentanoneへの選択性はほとんど差がみられなかった。

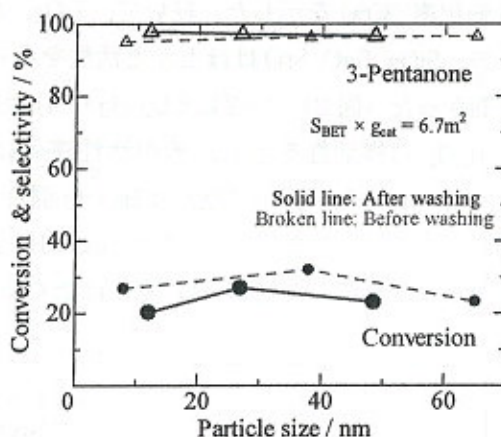


Fig. 5. Changes in conversion and selectivity in the ketonization of propanoic acid over JRC-CEO-4 with different particle sizes at 350°C.

4. まとめ

JRC-CEO-4を熱湯で洗浄することにより、熱処理による粒子成長が促進された。また、触媒活性も洗浄の影響を受けていることが確認された。

セリア参照触媒のCO₂のCOへの接触還元活性

(北見工大) 小笠原知美・○岡崎文保

1. 緒言

CO₂のCOへの接触還元反応は、温室効果ガスであるCO₂を基礎化学原料であるCOに変換する重要な反応である。また、製鉄所では大量のCO₂が発生するので、製鉄プロセスにおいて、溶鉱炉から発生したCO₂を、COに還元し、プラント内で再利用することは、CO₂削減につながり、大変有効な反応である。そこで本研究では、コークス炉ガス(主成分:H₂約50%, CH₄約30%)に含まれる還元性ガスを用いてCO₂の還元を行い、セリア参照触媒と各種典型金属酸化物触媒の活性と還元剤の影響について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 触媒 触媒には、JRC-CEO-1, 3, 4 および Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CaO, MgO, SrO, SiO₂ を使用した。

2.2 反応 反応装置は、常圧固定床流通型反応装置を用い、原則として横置きした石英製直管(26 mm φ)底部に触媒を置き、管内をCO₂やCH₄, H₂などの反応ガスで置換した後、所定反応温度まで昇温(10 °C/min)しながら還元・活性化し、続いて反応を行った。反応条件は反応温度700 °C~900 °C, 反応ガスの流速は30~100 ml/minとして行った。生成ガスの分析にはガスクロマトグラフを用い、触媒及び反応後触媒の分析にはXRD(理学RINT1200)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 触媒がない場合(ブランク)のCO₂還元反応 CH₄, H₂およびCH₄+H₂混合ガス, いずれを還元剤として反応温度700°C~900°Cで反応させても、触媒がない場合は、CO₂のCOへの還元はほとんど起きなかった。

3.2 CH₄, H₂を還元剤としたときのCO₂の接触還元反応 CO₂-CH₄(1:1)反応にはJRC-CEO-3が最も高い活性(転化率:30%)を示した。続いて、TiO₂, Al₂O₃が活性を示し、転化率はそれぞれ21%, 12%であった。一方、SiO₂, CaO, SrOはほとんど活性を示さなかった(図1)。セリア参照触媒の中ではJRC-CEO-4の活性が高かった(図2)。つぎにCO₂-H₂(1:1)反応について検討した。その結果、MgO, CaOもJRC-CEO-3, TiO₂, Al₂O₃同様活性を示し、その活性序列はJRC-CEO-3 [45%], MgO [40%], Al₂O₃ [39%] > CaO [31%], TiO₂ [30%]であった(図示省略)。CH₄+H₂混合ガスでは、H₂の場合に比べて、JRC-CEO-3の活性は5ポイント程度の向上にとどまった。したがってCH₄よりもH₂の方が還元に寄与していると言える。反応前後のXRDパターンを比較した結果、特に変化はなくCeO₂のままであった。CaOの場合はCaCO₃に変化していた。

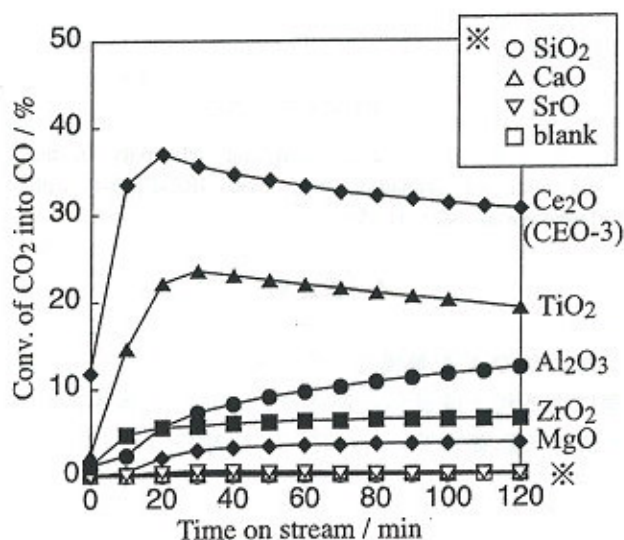


図1 各種酸化物のCO₂還元活性

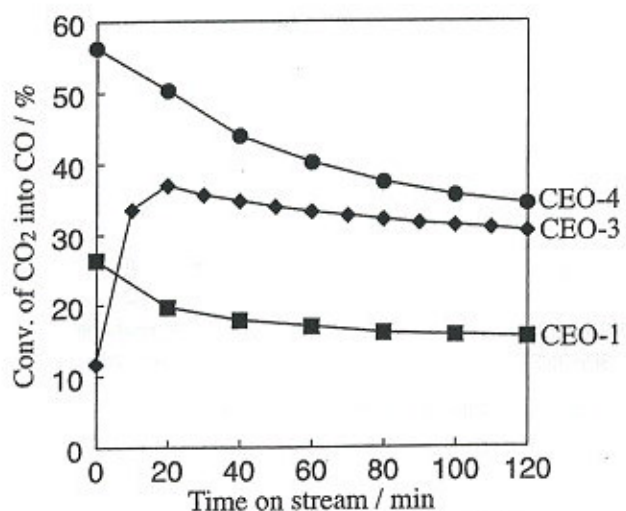


図2 セリア参照触媒のCO₂還元活性

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の酸化的改質反応の常温駆動における CeO_2 担体の影響(2)

(大分大工¹, 学振²) ○佐藤 勝俊^{1,2}・足立 康平¹・永岡 勝俊¹・西口 宏泰¹・瀧田 祐作¹

1. 緒言

当研究グループでは、 H_2 還元処理をした Rh/CeO_2 (CeO_{2-x}) が常温で酸化される際の発熱を利用し、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の酸化的改質反応の開始温度である 250°C 程度まで触媒層を急激に加熱することで、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の酸化的改質を常温から無加熱で駆動できることを見出し、これについて研究、報告を行ってきた¹⁾。今回は、 CeO_2 担体の物理化学的性質が活性点の分散や、反応駆動に必要な H_2 還元温度に及ぼす影響について、種々のキャラクタリゼーション及び反応実験を通じた検討を行った。

2. 実験

CeO_2 は JRC-CEO1, 3 及び 4 を用いた。 Rh/CeO_2 は各 CeO_2 担体を 800°C で予備焼成後、蒸発乾固法により $\text{Rh}(1\text{ wt}\%)$ を担持し、 450°C で 5 h 焼成することにより調製した。キャラクタリゼーションとして、 N_2 -BET 法による比表面積測定、 CO 吸着量測定による Rh の分散度評価を行った²⁾。 CeO_2 の還元されやすさを比較するための O_2 吸収量測定は、各 Rh/CeO_2 を $400\sim 800^\circ\text{C}$ で 1 h、 H_2 還元した後、 50°C で一定量の O_2 を導入するパルス法によって行い、得られた吸収量から Ce^{4+} 還元度の算出を行った。反応駆動実験には固定床流通式反応装置を用いた。石英製反応管に触媒 0.2 g を充填し、前処理として $400\sim 800^\circ\text{C}$ で 1 h の H_2 還元を行った。その後、反応管を常温まで放冷し、組成比 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar} = 37/74/14/282$ (ml/min) の混合ガスを供給した。この時、電気炉による外部加熱は行わず、無加熱条件で混合ガスの供給を 30 min 続けた後、生成ガスを GC で分析した。昇温反応実験では、触媒量及び混合ガスの供給比は反応駆動実験と同等としたが、前処理は行わず、混合ガスを流通させながら $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で外部から加熱し、触媒層の温度変化を測定した。

3. 結果と考察

3-1 Rh/CeO_2 のキャラクタリゼーション

始めに種々の処理を行った触媒の比表面積を測定した。結果を Fig. 1 に示す。未焼成のサンプルでは CEO1 が最も大きな比表面積を示したが、 800°C での予備焼成によって比表面積は $3\text{ m}^2/\text{g}$ と $1/50$ 以下まで大幅に減少した。これに対して CEO3 及び CEO4 は予備焼成後も $30\sim 40\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を保っていた。この結果は、CEO1 の熱処理に対する耐性が非常に低いことを示唆している。また、 Rh 担持後の比表面積測定も行ったが、 Rh の担持前後で値に殆ど変化は

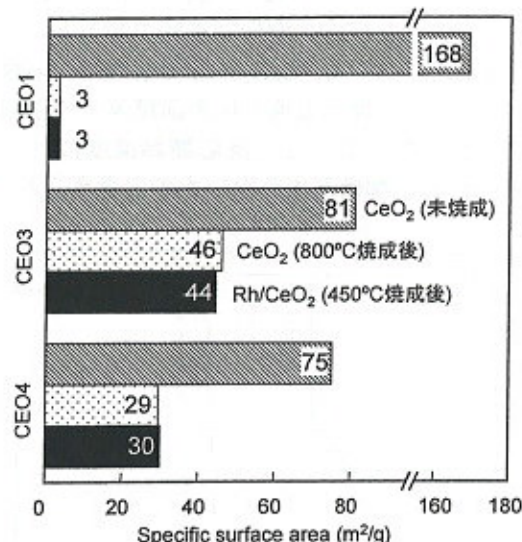


Fig.1. CeO_2 , Rh/CeO_2 の比表面積測定結果.

なく、 Rh 担持の操作が触媒の比表面積に与える影響は非常に小さいことが明らかになった。

続いて、 CO 吸着量測定を行い、担持した Rh の状態について考察を行なった (Table 1)。 CO 吸着量の序列は $\text{Rh}/\text{CEO1} \ll \text{Rh}/\text{CEO4} < \text{Rh}/\text{CEO3}$ となり、概ね各触媒が示した比表面積の傾向と一致した。また、 Rh の分散度についても $\text{Rh}/\text{CEO1}$ がもっとも小さな値を示した。このことは、CEO1 の比表面積が小さいために、担持した Rh が触媒表面に十分に分散できなかったことを示唆している。一方で、 $\text{Rh}/\text{CEO3}$, $\text{Rh}/\text{CEO4}$ は共に 75% 以上の比較的高い分散度を示した。 CO 吸着量より計算した Rh 粒子径も約 1 nm と小さく、これらの触媒上では Rh が微粒子で分散していることが明らかとなった。以上の結果より、担持金属の分散状態は CeO_2 の比表面積の影響を受け易いということが示された。

Table 1 CO 吸着量と Rh の分散度及び粒子径

Catalyst	CO adsorption ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Dispersion (%)	Particle size (nm)
$\text{Rh}/\text{CEO-1}$	26.2	27.0	3.4
$\text{Rh}/\text{CEO-3}$	80.8	83.1	1.1
$\text{Rh}/\text{CEO-4}$	73.8	75.3	1.2

3-2 Rh/CeO_2 の昇温反応プロファイル

各 Rh/CeO_2 触媒を反応ガス流通下で昇温し触媒層温度の測定を行った (Fig. 2)。各触媒とも $225\sim 250^\circ\text{C}$ の間で触媒層温度の急激な上昇が観測されたが、これは酸化的改質反応が発熱反応であるために起こる現象であり、各 Rh/CeO_2 触媒における酸化的改質反

応の開始温度を示している。反応開始温度は Rh/CEO3 < Rh/CEO4 < Rh/CEO1 の順に高くなっていた。これは先程示した Rh の分散度、及び粒子径の傾向と一致しており、触媒表面に分散した活性点の数が多い方が、反応の開始に有利であるということを示唆している。尚、CeO₂ のみでも同様の実験を行なったが、反応開始温度と比表面積等との相関は見られなかった。よって、反応開始温度に対する CeO₂ の物性の影響はあまりないものと考えられる。

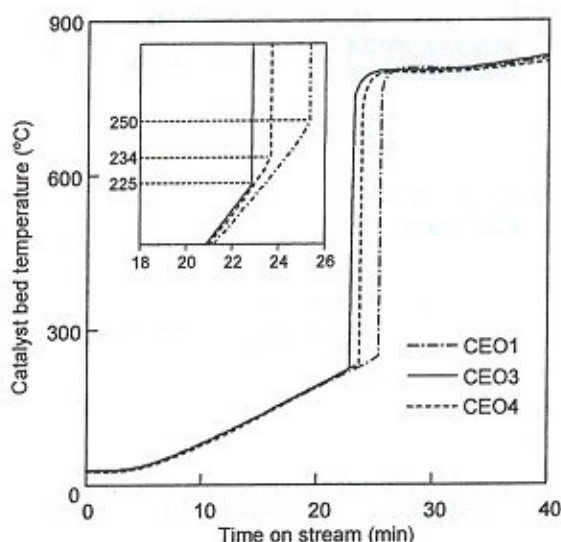


Fig.2. 触媒層温度の変化(昇温反応実験).

3-2 Rh/CeO₂ の O₂ 吸収量測定

既に述べたように、還元によって生成した CeO_{2-x} は常温付近で O₂ を吸収して CeO₂ まで酸化される。そこで、様々な温度で還元処理した Rh/CeO₂ が 50 °C で吸収する O₂ の量を測定し、各 Rh/CeO₂ の還元されやすさについて検討した。結果を Table 2 に示す。600 °C 以下の温度で還元処理した場合、O₂ の吸収量に顕著な差が見られ、Rh/CEO1 << Rh/CEO4 < Rh/CEO3

Table 2 O₂ 吸収量の測定結果と Ce⁴⁺ の還元度

Catalyst	Reduction (°C)	O ₂ absorption (μmol/g)	Ce ⁴⁺ Reduction degree (%)
Rh/CEO1	400	18	0
	500	21	0
	600	154	5.7
	800	751	47.2
Rh/CEO3	400	101	2.0
	500	124	3.6
	600	333	18.1
	800	771	48.6
Rh/CEO4	400	95	1.5
	500	112	2.7
	600	274	14.0
	800	811	51.4

の順に大きな吸収量を示した。特に Rh/CEO1 の O₂ 吸収量は他の 2 つと比べて非常に少なかった。一方、800 °C で還元した後の O₂ 吸収量にはそれ程大きな差は見られなかった。この結果は、比表面積が大きな触媒ほど低い温度での還元が進みやすいということを示唆している。CeO₂ においては低温域で表面近傍の還元、高温域においてバルク部分の還元が進行するということがこれまでに報告されており、本測定の結果もこれに良く一致していた。以上の様に、CeO₂ の比表面積の差は特に低温域での還元に大きく寄与することが示された。

3-3 反応駆動実験

種々の温度で還元処理した Rh/CeO₂ による反応駆動実験を行ない、各 Rh/CeO₂ において反応の駆動に必要な H₂ 還元処理温度を比較した (Table 3)。n-C₄H₁₀ 及び O₂ 転化率が 0% の点は、常温で反応が駆動しなかったことを意味する。400 °C で処理した場合はいずれの触媒も反応を駆動させることが出来なかった。また、Rh/CEO3 は 500 °C で処理した場合に反応を駆動させることが可能であったが、Rh/CEO1 及び Rh/CEO4 では反応の駆動のために 600 °C 以上での還元処理が必要であった。既に述べたとおり、3 つの Rh/CeO₂ の中では Rh/CEO3 が最も低温で還元されやすく、O₂ 吸収量が多い。また、反応開始温度も低いことが明らかになっている。即ち、Rh/CEO3 が最も低温での還元処理温によって反応を駆動させることが出来たのは、これらの複合的な効果によるものであると考えられる。

Table 3 Rh/CeO₂ の反応駆動実験の結果

Catalyst	Reduction (°C)	Conversion (%)	
		n-C ₄ H ₁₀	O ₂
Rh/CEO-1	400	0	0
	500	0	0
	600	89.1	100
	800	90.7	99.6
Rh/CEO-3	400	0	0
	500	100	100
	600	93.5	100
	800	96.7	100
Rh/CEO-4	400	0	0
	500	0	0
	600	89.1	100
	800	83.7	100

4. 参考文献

- 1) Nagaoka *et al.* Chem. Mater. 20 (2008) 4176.
- 2) Takeguchi *et al.* Appl. Catal. A: Gen. 293 (2005) 91.

Pt/CeO₂ を用いたトルエンの液相及び気相水素化反応

(埼玉大院理工)

○伊野庸介・檀上禎秀
大嶋正明・黒川秀樹・三浦弘

1. 緒言

CeO₂ は易還元性の酸化物であり、担持金属触媒ではこのような還元性の酸化物を担体に用いると SMSI(Strong Metal-Support Interaction)効果が発現することが知られている。本研究では、参照触媒委員会より配布された CeO₂(JRC-CEO-3)を担体に用いて CeO₂ 担持 Pt 触媒における SMSI 効果の発現挙動を CO 化学吸着量測定より検討した。また CeO₂ 担持 Pt 触媒を用いたトルエン水素化反応には、耐圧オートクレーブ、及び常圧固定床流通式反応装置を用いて、触媒の初期活性と劣化挙動を調査した。

2. 実験方法

【触媒調製】 Pt/CeO₂ は含浸法により調製した。Pt の担持量は 2 wt% とし、Pt 前駆体に H₂PtCl₆·6H₂O を用いた。担体(JRC-CEO-3)に前駆体溶液を加え 1 h 攪拌後、減圧下で水分を除去し 130°C で一晚乾燥させた。その後、500°C で 3 h の焼成、200-400°C で 5 h の水素還元(1 次還元)を行った。焼成、及び還元過程における昇温速度は 4.5°C·min⁻¹ とした。調製した触媒は 20-60mesh、及び 60mesh 以下にふるいわけた。触媒表記は、各還元温度(200-400°C)と対応させて、それぞれ Pt/CeO₂-200、Pt/CeO₂-300、Pt/CeO₂-400 とする。

【BET 比表面積測定】 装置に SA-6200(堀場製作所)を用いた。前処理として窒素流通下 300°C、30 min の水分除去を行った。

【CO 化学吸着量測定】 装置には CO パルス吸着量測定装置(BP-1 大倉理研)を用いた。前処理に 130°C で 30 min の He パージを行い、200~400°C で 1 h の水素還元(2 次還元)を行った。その後、2 次還元と同じ温度で 30 min の He をパージを行い、系内から H₂ を除去した。前処理後、27°C まで冷却し、He 流通下で CO をパルス吸着させた(1 パルス当たりの CO 体積は 0.0929 ml)。未吸着 CO を熱伝導度検出器(TCD)により検出することで CO 吸着量を算出した。本研究では CO/Pt=1 と仮定し、Pt 分散度を算出した。

【トルエン水素化反応】

《ステンレス製耐圧オートクレーブを用いた Pt/CeO₂ の初期活性の調査》

反応装置にはステンレス製耐圧オートクレーブを使用した。触媒量は 0.1 g、反応溶液にはトルエン 7.8 mmol を *n*-トリデカン 40 ml に溶解させたものを用いた。触媒は活性化前処理として、反応前に 200-400°C で 1 h の水素還元(2 次還元)を行った。反応器内に水素を 10 kgf/cm² 導入し、反応温度 60°C、反応時間 1 h で水素化反応を行った。生成物の分析には FID-GC を用いた。本反応において目的生成物であるメチルシクロヘキサン (MCH) 選択率は 100%であった。

《常圧固定床流通式反応装置を用いた Pt/CeO₂ の劣化挙動の調査》

反応装置には常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒の反応前処理として、200-400°C で 1 h の水素還元(2 次還元)を行った。水素化反応は、反応温度 60°C、反応時間 1 h、触媒量 0.1 g、接触時間 2.9 g·cat·h·mol⁻¹、原料の供給モル比は、トルエン:H₂:He = 1.0:3.7:1.6 の条件で行った。生成物の分析には TCD-GC を用いた。本反応において目的生成物であるメチルシクロヘキサン (MCH) 選択率は 100%であった。

【触媒の再酸化処理】 再酸化処理には 1 次還元 400°C の触媒を用い、300°C で 3 h の焼成を行った。

その後の CO 化学吸着量測定、及びトルエン水素化反応の前処理は、200°Cで 1 h の水素還元(2 次還元)を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に還元温度と BET 比表面積の関係を示した。Pt/CeO₂ は還元温度が変化しても BET 比表面積は一定であった。再酸化処理後(1 次還元 400°C → 再酸化 300°C、3 h)の結果を白抜きのプロットで示した。再酸化処理を施しても、比表面積に変化は見られなかった。

Fig.2 に還元温度と Pt 分散度の関係を示した。200°C、及び 300°C 還元の Pt 分散度は一定であったが、還元温度が 400°C まで上昇すると、Pt 分散度は急激に減少した。

白抜きのプロットに再酸化処理を施した触媒の Pt 分散度を示した。400°C 還元の触媒と比較すると、再酸化処理により Pt 分散度が大きく回復した。この結果から、Pt/CeO₂ において、可逆性のある SMSI 効果の発現と解除が確認された。

Fig.3 に各還元温度におけるトルエンの液相、及び気相水素化反応の結果を示した。オートクレーブを用いた液相水素化反応では、Pt/CeO₂-300 の活性が最も高く、Pt/CeO₂-200、Pt/CeO₂-400 と比較して、転化率は約 2.5 倍高かった。流通式反応装置を用いた気相水素化反応でも活性の序列は変わらず、Pt/CeO₂-300 の活性が最も高かった。また、全ての触媒で反応を開始してから 5 時間後まで、活性は徐々に低下した。Pt 粒子のシンタリングや、反応中に SMSI 効果が発現し、表面露出 Pt 数が減少したために活性が低下したのではないかと考えられる。

4. まとめ

トルエンの液相、及び気相水素化反応の結果より、Pt/CeO₂-300 が最も高活性であったことから、触媒の還元温度の制御が高活性な触媒の調製に重要であると考えられる。

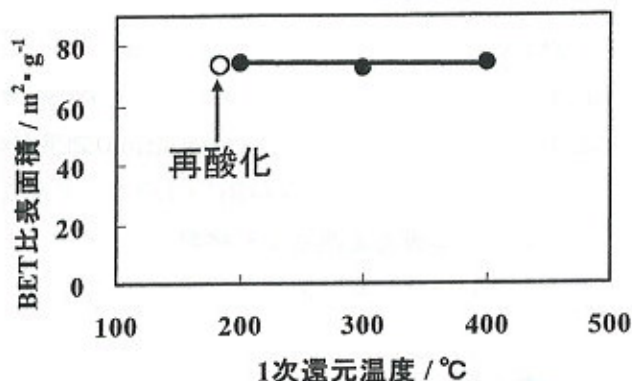


Fig.1 還元温度と BET 比表面積の関係

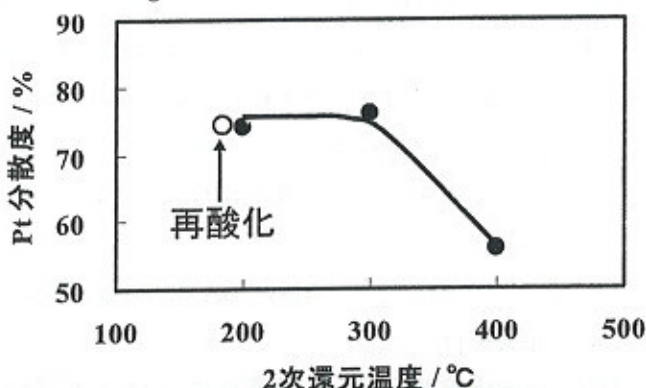


Fig.2 還元温度と Pt 分散度の関係

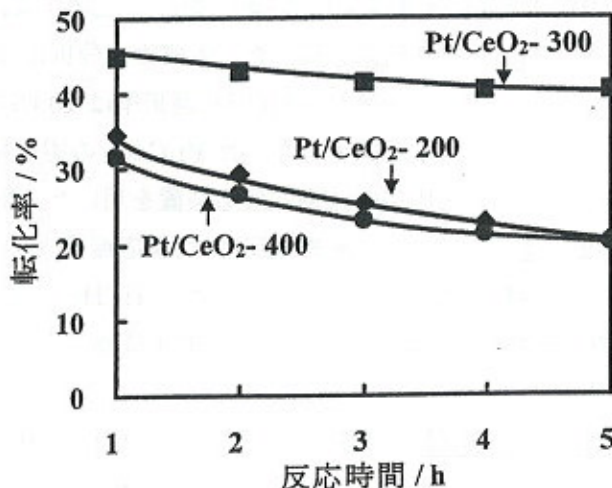
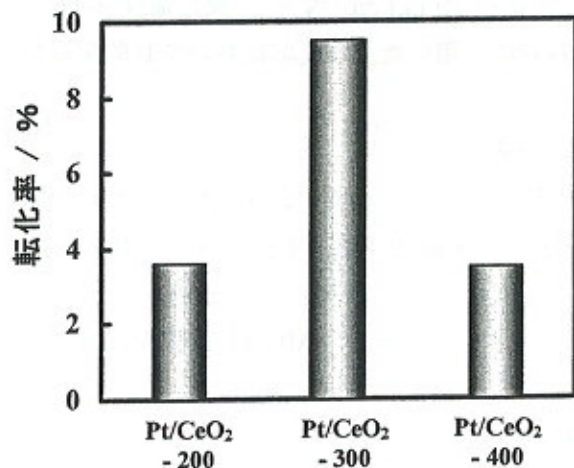


Fig.3 各還元温度におけるトルエン水素化反応 オートクレーブ(左)、流通式反応装置(右)

第30回参照触媒討論会資料

—バイオディーゼル製造反応のための触媒活性の指標づくり—

1. 初回の討論会に当たって
(東京工大) 原 亨和 1
2. 固体酸触媒によるオレイン酸のエステル化
(京都大) ○宍戸哲也 2
3. 固体酸触媒による高級脂肪酸のメチルエステル化反応
(同志社大) ○高津淑人 3
4. Ar 吸着熱による硫酸化ジルコニアの酸性質測定
(北海道教育大) ○松橋博美 4
5. 固体触媒を用いたバイオディーゼルの連続生産のための触媒反応器の操作
(名古屋大) 福岡陽太、○山田博史、田川智彦 5
6. 参照触媒硫酸化ジルコニアによるグリセリンの脱水反応
(千葉大) ○佐藤智司、池永賢司 7
7. BDF 生成反応における担持 CaO 触媒と参照触媒の反応活性の比較
(愛媛大¹・太陽石油²) ○山口修平¹、井上 隼¹、新谷幸平¹、浅本麻紀子¹、三重野裕大²、幾島賢治¹、八尋秀典¹ 8
8. 硫酸化ジルコニアの参照触媒(JRC-SZ-1)を用いたトリオレインとエタノールによるエステル交換反応
(成蹊大) ○里川重夫 9
9. カーボン系固体酸触媒を用いたバイオディーゼル製造反応
(東京工大) ○北野政明、中島清隆、原 亨和 10
10. 硫酸処理した 12-タングストケイ酸セシウム塩触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応
(北海道大) 佐野翔吾、岩瀬由香里、○神谷裕一 12
11. 硫酸化ジルコニアの酸性質およびトリオレインのエステル交換反応に対する触媒活性
(鳥取大) ○片田直伸、太田充生、伊藤恭介、鳥飼達哉、丹羽 幹 13

バイオディーゼル製造反応のための触媒活性の指標づくり

初回の討論会に当たって

植物の種子に含まれる油脂、高級脂肪酸から合成される高級脂肪酸エステル、およびグリセリンから変換される様々な化学物質はバイオディーゼル (BDF) として、また再生可能なクリーンな化学資源として注目され、研究開発が進んでいます。これらの変換には触媒が必須ですが、触媒、反応条件の違いが個々の触媒の性能を見極める上で大きな障害となっております。

このような現状で参照触媒部会は硫酸化ジルコニア JRC-SZ-1 が上記バイオマス変換を検討する上で基準の触媒となると考え、第30回参照触媒討論会ではこの触媒を用いたバイオディーゼル生成、およびグリセリン変換をテーマの一つとして討論することにしました。予稿を見ていただければお分かりのように、多数の発表をいただくことになっております。この場を借りて関係者の方々に感謝をいたします。

参照触媒の活性は高すぎず、低すぎないことが重要です。予稿集に示されるように、高級脂肪酸のエステル化、油脂のエステル交換反応、グリセリンの脱水反応では既存の固体酸触媒の中で硫酸化ジルコニア JRC-SZ-1 はトップレベルの最高の活性を示しています。また、その活性は新規固体酸触媒より低いことから、当該硫酸化ジルコニアは固体酸触媒によるエステル化、エステル交換反応、グリセリンの脱水反応では良い参照触媒となると予想されます。一方、エステル交換反応において酸化カルシウムのような既存の塩基触媒と比較すると、その性能は若干見劣りするようです。

簡単に予稿をまとめましたが、会場での詳細な討論を期待しております。

世話人代表 原 亨和

固体酸触媒によるオレイン酸のエステル化

(京大院工) 尖戸 哲也

硫酸化ジルコニア (JRC-SZ-1) を用いて, オレイン酸のエタノールによるエステル化を行った。

1. 実験

オレイン酸のエステル化は以下の手順で行った。

50 mL ニロナスフラスコに触媒 0.2 g をはかり取り, 353 K で 1 時間, 窒素流通下で加熱処理を行った後に, オレイン酸 0.01 mol (99 % Aldrich) と脱水エタノール 0.1 mol を加え, 353 K で 1 時間反応を行った。反応後, 遠心分離およびシリンジフィルターにて触媒を分離し, FID-GC にて分析を行った。分析には, キャピラリーカラム TC-WAX (30 m, 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm) を用いた。昇温は, 210°C で 3 分保持, 昇温速度 20°C/毎分で 240°C まで昇温, 240°C にて 15 分保持を行った。

2. 結果

表 1 にいくつかの固体酸触媒で反応を行った結果を示す。いずれの触媒についても反応は選択的に進行した。また, 無触媒では, 本条件においてほとんど反応が進行しないことを確認した。JRC-SZ-1 は, Amberlyst-15 と比較して酸量が少ないにも関わらず同程度の活性を示した。70%硫酸と同程度の酸強度を有すると考えられている含水ニオブ酸の活性は他の固体酸触媒と比較して低かった。

表 1 オレイン酸のエステル化 (353 K)

Catalyst	Acid amount ^{b)} / mol kg ⁻¹	Yield of ethyl oleate / mmol ^{c)}	Rate of ethyl oleate formation / $\mu\text{mol min}^{-1}$
JRC-SZ-1	0.1	3.21	26.8
Nafion NR50	0.9	0.97	8.1
Amberlyst-15	4.7	2.69	22.4
Nb ₂ O ₅ · nH ₂ O	0.4	0.13	1.1
H ₂ SO ₄ ^{a)}	13.1	9.74	81.2 ^{d)}
without catalyst		0.01	0.1

a) 64% H₂SO₄ 水溶液

b) T. Okuhara et al., Catal. Today, 45(1998)73, A. Takagaki, Catal. Today, 116(2006) 157

c) 2h 後生成量

d) 反応 2 時間後の収量から求めているので, 初期の活性は, この値よりも大きいと考えられる。

固体酸触媒による高級脂肪酸のメチルエステル化反応

(同志社大) 高津 まさひと 激人

1. 緒言

バイオディーゼル燃料を生成する油脂分とメタノールのエステル交換には、苛性アルカリのような塩基を触媒に用いることが多い。近年では、食料と競合しない低価格な原料として、ジャトロファ油が注目されている。しかし、遊離脂肪酸の含有量が20%にも及ぶので、塩基触媒反応によるエステル交換が著しく阻害される。そこで、遊離脂肪酸を除去する前処理工程が欠かせない。

植物油から遊離脂肪酸を除去する方法として、アルカリ中和法や水蒸気蒸留法が工業的に確立されているが、これらをバイオディーゼル燃料の製造に適用するとコストの悪化は避けられない。そこで、効率良く除去するために、固体酸によって遊離脂肪酸をメチルエステル化する方法を検討した。

2. 実験

参照触媒の硫酸化ジルコニア (JRC-SZ-1) に加えて、硫酸化チタニア、イオン交換樹脂、およびプロトン交換 Y 型ゼオライトを触媒に用いた。

硫酸化ジルコニアは、反応前にヘリウム気流下 600°C で活性化した。硫酸化チタニアについては、チタンイソプロポキシドの加水分解生成物と硫酸水溶液を混合し、水分を揮発させることで前駆体を得た。この前駆体をヘリウム気流下 530°C で焼成し、反応へ供した。イオン交換樹脂は、スルホン基を持つ巨大網目構造の市販品であり、メタノールで流通洗浄した後に反応へ供した。Y 型ゼオライトも市販品であり、反応前に 500°C で焼成した。

反応実験では、オレイン酸のメタノール溶液へ触媒を添加し、常圧下 60°C で反応させた。反応容器にはパイレックスガラス製の三角フラスコ (三つ口) を用いた。三角フラスコへはメタノールの放散を防ぐ水冷管、アルコール温度計、窒素ガス導入ノズル (50ml/min) を取り付けた。反応物の加熱・攪拌にはホットスタラーを使用した。反応温度を保持している間は、適当な間隔で少量の生成物を抜き出し、GC 分析によってエステル化率を求めた。

また、原料植物油の前処理を想定し、大豆油の添加により液相がエマルジョンになった状態でオレイン酸をメチルエステル化する反応実験も行った。この反応実験では、電位差滴定法で測定された酸価からオレイン酸の濃度を求めた。

3. 結果と考察

図 1 は、大豆油を添加していない均質な液相でオレイン酸をメチルエステル化した結果を示している。エステル化率が最も高いのは、硫酸化ジルコニアを

用いたときであり、次いで、イオン交換樹脂と硫酸化チタニアが同程度のエステル化率をもたらした。Y 型ゼオライトを用いたときには、オレイン酸が全く反応しなかった。

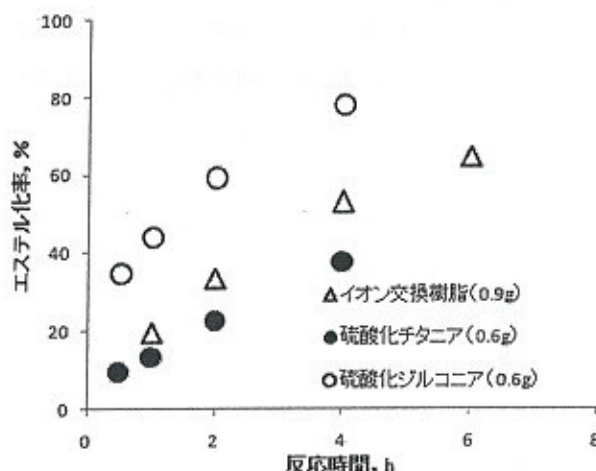


図 1 均質液相下のエステル化反応 (5ml オレイン酸/150ml メタノール)

続いて、大豆油を添加して液相がエマルジョン化した状態でオレイン酸を反応させた。硫酸化ジルコニアを用いた時のエステル化率は、イオン交換樹脂のときと変わらずにあり、均質な液相で反応させたときの序列とは異なっていた。

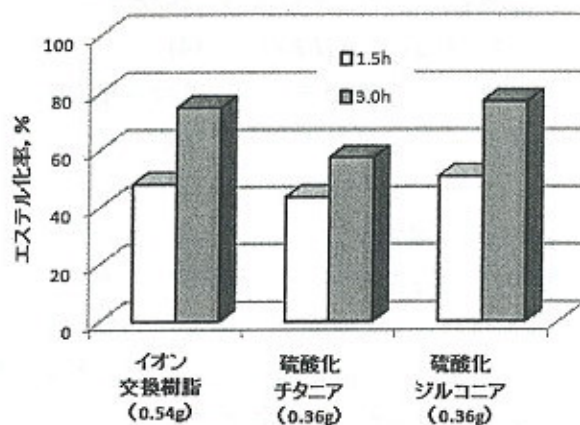


図 2 大豆油存在下のエステル化反応 (0.25ml オレイン酸/5ml メタノール/10ml 大豆油)

液相がエマルジョン化したことで反応物の拡散は大いに阻害されるが、硫酸化チタニアを用いた時にエステル化率は、硫酸化ジルコニアやイオン交換樹脂よりも低くなっている。従って、エステル化率の序列が変わったのは、拡散抵抗の影響ではなく、他の要因があると考えられる。

Ar 吸着熱による硫酸化ジルコニアの酸性質測定

北海道教育大学 松橋博美

1. 緒言

酸強度と酸量、およびその分布は固体酸の基本的な物性である。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示すため、この性質を利用すると、吸着等温線の温度変化から吸着熱と吸着量が測定され、固体酸の酸性質を明らかにすることができる¹⁾。ラングミア吸着等温線は低圧ではヘンリー則に近づくため吸着等温線の log-log プロットは勾配が 1 の直線になる。このことを利用した算出方法は、任意性が少なく測定誤差も排除しやすい方法である。

2. 実験

触媒は吸着量測定前に 673 K で 2 時間真空排気し、測定の度に 473 K まで昇温排気した。吸着量は一般的な容量法で測定し、吸着温度は 203-233 K の間で変化させた。

被覆率 θ が 1 に比べて充分小さいとき、吸着はヘンリー型となる。

$$k_d \theta = k_a P \quad (1)$$

これに $k_a/k_d = b$ と $\theta = V/V_m$ を代入する。

$$V = bPV_m \quad (2)$$

両辺の対数を取ると式(2)は下のようになり、 $\ln V - \ln P$ プロットは勾配 1 の直線となる。

$$\ln V = \ln P + \ln b + \ln V_m \quad (3)$$

b は吸着熱 ΔH と下のように関係する。

$$b = b_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (4)$$

ここで b_0 は定数である。 V_m は吸着量(酸量)と考えることができるので定数と置ける。

よって $\ln V - \ln P$ プロットの勾配 1 の接線の y 切片を、横軸を $1/T$ としてプロットすると、傾きは $-\Delta H/R$ となり ΔH が算出される。 $\ln V - \ln P$ プロットの勾配は、平衡圧の増加とともに小さくなり 0 に近づく。この吸着量が飽和吸着量となることから、勾配 1 の接線と高平衡圧での接線との交点を飽和吸着量とした。

3. 結果と考察

表に吸着熱と吸着量の結果を示す。測定された吸着熱は $-20.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、酸量は $7.9 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ であった。SZ プロジェクトで測定した結果と比較すると、全体に酸強度、酸量とも劣り、S/Z-2 に近いことが分かる。

文献

1) H. Matsunashi and A. Futamura, *Catal. Today*, **111**, 338 (2006).

表 硫酸化ジルコニアの Ar 吸着熱と吸着量

試料	吸着熱/ kJ mol^{-1}	吸着量/ $\mu\text{mol g}^{-1}$
S/Z-2	22.0	3.1
S/Z-3	22.3	61
S/Z-4	-	-
S/Z-5	21.9	61
AS/Z-2	21.0	129
AS/Z-3	21.1	115
AS/Z-4	22.6	68
AS/Z-5	22.0	88
SZA	18.0	254
JRC-SZ-1	20.4	7.9

固体触媒を用いたバイオディーゼルの連続生産のための触媒反応器の操作

(名大院工) (学)福間陽太・(正)山田博史*・(正)田川智彦

【緒言】

バイオディーゼルの連続生産を実用化するために流通管型反応器(PFR)を用いて固体触媒の評価を行っている。今回は参照触媒 JRC-SZ-1 を他の固体酸触媒である NafionR NR50 と SAC-13 と比較した。NR50 はスルホン基を持つ樹脂であり、SAC-13 は 5-30nm の NR50 微粒子が多孔性シリカに担持されたものである。

【実験】

実験装置図を Fig.1 に示す。反応器内の圧力を高くすることにより、高温でもエタノールが液状で反応するようにした。

触媒を反応器に充填し、恒温槽に入れ反応温度とした。その後、オリーブ油、エタノール(99.8%) をモル流量比 1 : 10 で流し反応させた。反応液を流し始めてから所定時間ごとにサンプルを取り HPLC で分析した。JRC-SZ-1 は粒径が小さく、そのまま用いると圧損が大きすぎ反応液が流れなかったため、650kg/cm² で 30min プレスし、その後粉碎して粒径が 12mesh に満たないものは取り除いた。SAC-13 を用いた場合については反応条件の影響について検討した。反応温度を 170℃、180℃、190℃、触媒量を 5.0g、10g、オリーブ油流量を 4.29×10^{-6} mol/s、 2.58×10^{-6} mol/s とそれぞれ変化させたときの影響を調べた。

【結果及び考察】

Figure2 に各触媒を用いた場合の反応率の経時変化を示す。JRC-SZ-1 は反応初期に 40% の反応率が得られたもののその後反応率は低下し、反応時間 240min を超えたあたりで圧損が大きくなり送液が停止した。それに対して SAC-13 では安定して長時間反応を行うことができた。NR50 を用いた場合はほとんど反応しなかった。これは SAC-13 に比べて表面積が小さいからである。JRC-SZ-1 の反応率が低下する要因としては原料中の水分による酸強度の低下が考えられる。一方 SAC-13 は高分子であり、耐水性が強いため反応率が安定していると考えられる。

Figure3 に触媒に SAC-13 を用いて、反応温度を変化させた場合の経時変化を示す。170℃ から 180℃ に昇温すると反応率が上昇した。さらに 190℃ に上げるとその前の昇温時よりも大きな反応率の上昇が見られた。これは反応温度の上昇に伴う反応活性の増加のみではなく、液物性の変化に伴う流動状態の変化の影響も考えられる。

Figure4 に触媒量を変化させた場合の反応率の経時変化を示す。触媒量 10g では反応率 55%、5g では 28% で安定して反応した。この反応系は原料濃度に対して 0 次であるので Fig.4 の結果は外部物質移動の影響が強いことを示唆している。

Figure5 に原料流量を変化させた場合の反応率の経時変化を示す。 4.29×10^{-6} mol/s では 50%、 2.58×10^{-6} mol/s では 28% の反応率が得られた。この結果からも外部物質移動の影響が示されている。

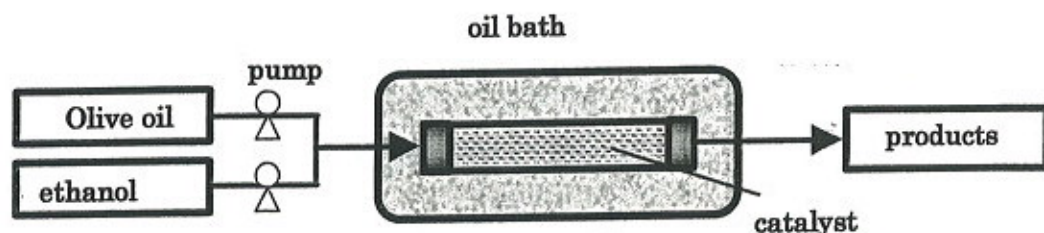


Fig.1 実験装置図

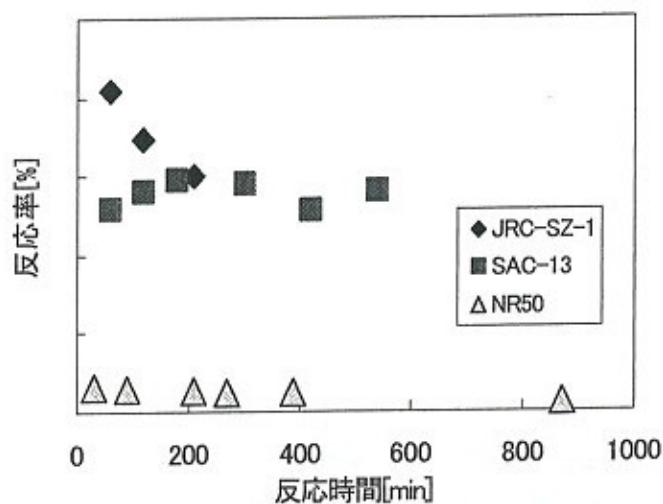


Fig. 2 触媒の比較
(触媒量 5g、反応温度 190°C、
原料流量 4.29×10^{-6} mol/s)

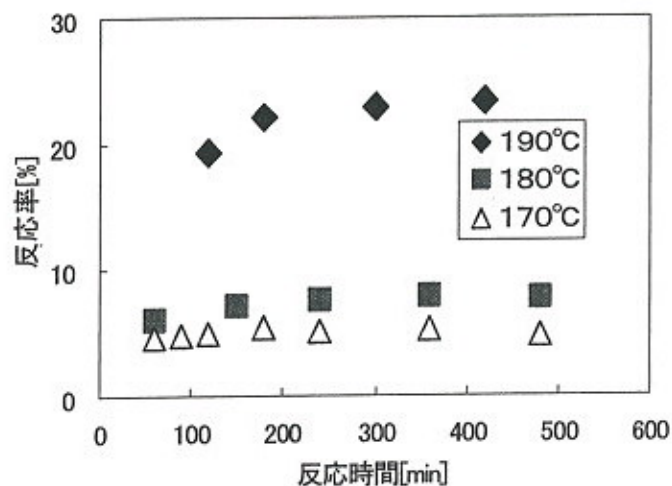


Fig.3 反応温度による影響(SAC-13)
(触媒量 5g、原料流量 4.29×10^{-6} mol/s)

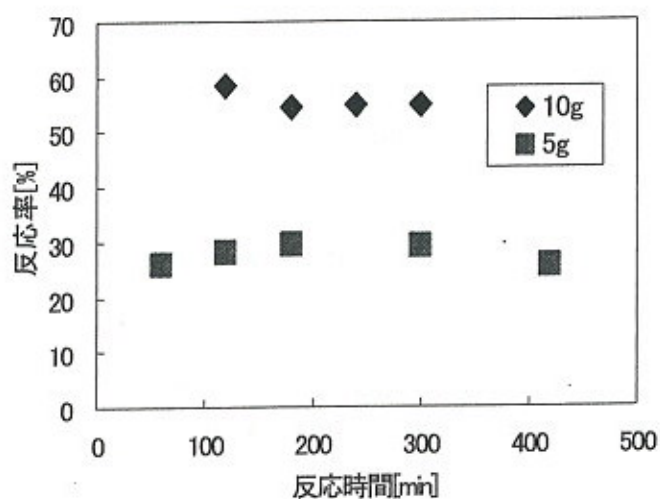


Fig. 4 触媒量による影響(SAC-13)
(反応温度 190°C、原料流量 4.29×10^{-6} mol/s)

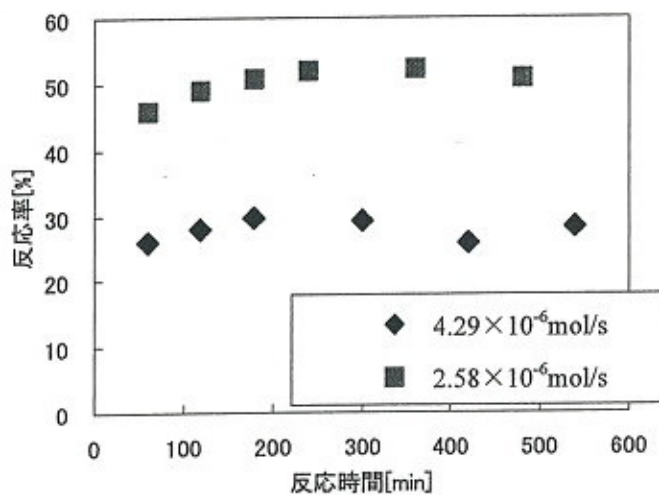


Fig.5 原料流量による影響(SAC-13)
(触媒量 5g、反応温度 190°C)

参照触媒硫酸化ジルコニアによるグリセリンの脱水反応

(千葉大院工) ○佐藤智司・池永賢司

「バイオディーゼルプロジェクト」において、油脂とメタノールとのエステル交換反応によるバイオディーゼル合成反応に対する触媒研究以外にも、類縁反応である脂肪酸のエステル化反応やオゾン分解反応も調査対象に入っている。本研究では、酸で触媒されることが知られているグリセリンの接触脱水反応[1]に対する JRC-SZ-1 の触媒活性を調査した。

1. 触媒反応

グリセリン脱水反応は、常圧固定床流通反応装置により検討した。触媒 0.3g をガラス製の管型反応器に充填して、10wt.%グリセリン水溶液を $1.7 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ の液供給速度で管上部より He キャリアーガス ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) とともに気化供給して反応を行った。触媒には、JRC-SZ-1 以外にこの反応に高い活性を示す担持ヘテロポリ酸触媒 (20wt.%ケイタングステン酸をシリカ担体 (フジシリシア製 CariAct Q-10) に担持した触媒、SiW/SiO₂) を検討した。

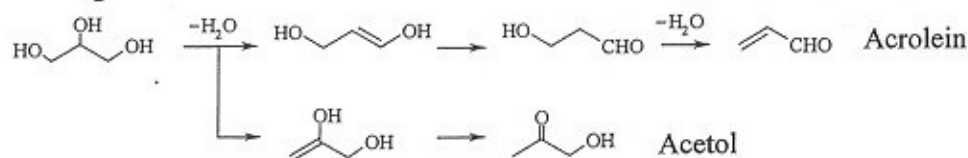
2. 結果

硫酸化ジルコニア JRC-SZ-1 は 260°C 程度の低温でグリセリンの脱水による Acrolein 生成反応に対して活性を持つ (Table)。転化率・選択性は SiW/SiO₂ にはおよばないものの、その他個体酸触媒にくらべ[1]、高い値である。高温では、中間体の分解 (逆アルドール反応) によると思われるアセトアルデヒドを多く生成した。SiW/SiO₂ では、この分解反応が高温でも進行しにくい。この反応で Acrolein と Acetol の選択性は、グリセリンのいずれの水酸基が最初に引き抜かれるかで決まるので、酸の種類 (または塩基の存在) ・強度がこの選択性にどのような影響を与えるかを解明できれば、効果的な触媒設計が可能となる。

Table

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (mol%)		
			Acrolein	Acetol	Acetaldehyde
JRC-SZ-1	260	79.2	67.0	14.6	2.4
	260*	97.0	70.4	11.7	3.6
	340	99.9	38.4	8.4	20.5
	380	100	27.7	3.9	23.3
SiW/SiO ₂	260	98.2	87.6	5.3	0.7

* 触媒充填量 0.9 g.



1) E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, Catal. Commun., 8 (2007) 1349.

BDF 生成反応における担持 CaO 触媒と参照触媒の反応活性の比較

(愛媛大¹・太陽石油²) ○山口 修平¹・井上 隼¹・新谷 幸平¹・浅本 麻紀子¹・三重野 裕大²・
幾島 賢治¹・八尋 秀典¹

【緒言】

我々は塩基性触媒である CaO をゼオライト等の担体に担持した固体塩基触媒を開発し、その触媒を用いて BDF 生成反応を行なうことで触媒としての評価を行ってきた。現在までに、BDF 生成反応を促進する種々の酸及び塩基触媒の開発が行なわれているが、触媒同士を評価する基準が曖昧であった。今回、参照触媒である硫酸化ジルコニアを評価の基準とするために我々の反応系の条件に合わせて触媒反応を行なった。

【実験条件】

ゼオライト等の担体に対して酢酸カルシウム水溶液を用いて CaO 担持量が 30 wt%になるように含浸担持し、775 °C で 1 時間真空中で焼成することで目的の担持 CaO 触媒(CaO/Support)を調製した。CaO は市販の試薬を 900 °C で真空焼成して用いた。参照触媒である硫酸化ジルコニア(SO₄²⁻/ZrO₂)を 500 °C で真空焼成あるいは未処理のまま反応に用いた。

エステル交換反応は、Table 1 に示した反応温度、反応時間、雰囲気、触媒量、トリオレイン 2 g に対するアルコール量(MeOH 10 mL or EtOH 6.6 mL)などの条件下で行なった。BDF 収率は反応生成物であるオレイン酸メチルまたはオレイン酸エチルの生成量で表した。

【結果と考察】

反応温度が 50 °C の場合、硫酸化ジルコニアは 24 時間反応させても全く触媒活性を示さなかった。一方、ゼオライトに担持した CaO 触媒は非常に高い BDF 活性を示すことがわかった。100 °C の場合、硫酸化ジルコニアは僅かに活性を示したが、強酸として知られているヘテロポリ酸はその約 10 倍の活性を示した。500 °C 真空焼成した硫酸化ジルコニアでは収率が増加した。

Table 1. 各触媒を用いた BDF 生成反応の実験条件及び触媒活性

Catalyst	Calcination Temperature /°C	Atmosphere	Alcohol	Triolein: Alcohol /mol:mol	Catalyst /g	Reaction Temperature /°C	Reaction Time /h	BDF yield /×10 ⁻¹ mol
CaO/MOR	775	N ₂	MeOH	1:109	0.05	50	0.5	59.5
CaO/MFI	775	N ₂	MeOH	1:109	0.05	50	0.5	54.7
CaO/Al ₂ O ₃	775	N ₂	MeOH	1:109	0.05	50	0.5	10.2
CaO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	775	N ₂	MeOH	1:109	0.05	50	0.5	13.5
CaO/SiO ₂	775	N ₂	MeOH	1:109	0.05	50	0.5	17.0
CaO	900	N ₂	MeOH	1:109	0.05	50	0.5	12.5
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	-	Air	MeOH	1:109	0.05	50	24	0
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	500	Air	MeOH	1:109	0.05	50	24	0
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·6H ₂ O	-	Air	EtOH	1:50	0.2	100	5	37.6
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	-	Air	EtOH	1:50	0.2	100	5	2.6
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	500	Air	EtOH	1:50	0.2	100	5	4.1
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	-	Air	EtOH	1:50	0.6	100	5	3.3

硫酸化ジルコニアの参照触媒(JRC-SZ-1)を用いたトリオレインと エタノールによるエステル交換反応

(成蹊大理工) 里川重夫

1. 概要

硫酸化ジルコニア(JRC-SZ-1)を用いて、油脂(トリオレイン)とエタノールのエステル交換反応を行い、これまで検討してきた酸化カルシウム触媒と比較した。

2. 実験

常圧実験として、丸底四つ口フラスコにトリオレイン 100gとエタノール 21.7g(モル比1:6)を投入し、これに1g(1 wt%)の触媒を加えた。反応温度は78℃(エタノールの沸点)とし、常圧下空気雰囲気中で攪拌(300rpm)しながら4時間加熱還流した。

アルコールの沸点以上の温度での実験は、攪拌器付きのオートクレーブ(内容量 200mL)を用いて行った。160mLの反応容器にトリオレイン 70gとエタノール 15.2g(モル比1:6)を投入し、これに0.7g(1 wt%)の触媒を加えた。反応温度は100℃とし、攪拌(300rpm)しながら1又は4時間反応を行なった。

生成物は触媒を濾過により除去した後、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS 島津 QP2010)及びガスクロマトグラフ(GC-FID 島津 GC2010)を用いて行い、トリオレイン転化率及びエステル収率を求めた。

3. 結果

結果を表1に示す。常圧反応では4時間後もトリオレインの転化率は2%に留まったが、オートクレーブを用いて100℃で反応を行なえば4時間で転化率は11.5%まで増加した。比較として同じ条件で酸化カルシウム触媒を用いた結果も示す。78℃で2時間反応した場合で33.4%、100℃で反応を行なった場合は1時間で62.5%に達した。

表1 トリオレインとエタノールのエステル交換反応

反応条件	触媒	転化率/%	エステル収率/%
78℃-4h(常圧)	硫酸化ジルコニア(JRC-SZ-1)	2.0	2.0
100℃-1h	硫酸化ジルコニア(JRC-SZ-1)	3.0	3.0
100℃-4h	硫酸化ジルコニア(JRC-SZ-1)	11.5	10.0
78℃-2h(常圧)	酸化カルシウム	33.4	28.3
100℃-1h	酸化カルシウム	62.5	60.2

以上

カーボン系固体酸触媒を用いたバイオディーゼル製造反応

(東京工大応セラ研) 北野 政明・中島 清隆・原 亨和

1. 緒言

これまでの研究から、芳香族炭化水素、グルコースやセルロースなどを原料としたアモルファスカーボン材料をスルホン化することによって得られるカーボン系固体酸触媒は、エステル化、加水分解、水和反応等様々な酸触媒反応に対して高い活性を有することがわかっている¹⁻⁷。また、カーボン系固体酸触媒は、植物油などに含まれる遊離高級脂肪酸とアルコールからのエステル化反応を効率よく進行させるため、水酸化アルカリ等のように廃棄物(石けん)などを生じないプロセスで植物油からバイオディーゼルを合成できることがわかっている^{1,3,5,6}。本研究では、植物油に含まれる油脂(トリオレイン)とエタノールからバイオディーゼルの製造する反応に対して、カーボン系固体酸触媒と固体超強酸として知られている硫酸化ジルコニアとの活性の比較検討を行った。

2. 実験

2.1 触媒調整

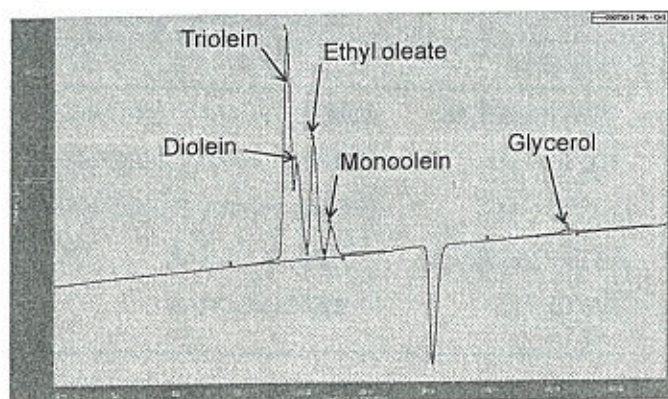
セルロースを400℃、1時間窒素気流下で炭化し、得られたアモルファスカーボンを15%発煙硫酸中、80℃、10時間加熱することでスルホン化した。これを熱水で繰り返し洗浄し、乾燥させることで、カーボン系固体酸触媒を得た。比較として、硫酸化ジルコニア(JRC-SZ-1)、Amberlyst-15、Nafion NR50を用いた。

2.2 触媒反応

2 ロナスフラスコに触媒(0.2 g)加え、150℃、1時間の真空排気を行い、Arガス雰囲気トリオレイン(10 mmol)、エタノール(100 mmol または、300 mmol)を加えた。反応温度は80℃で、マグネチックスターラーで攪拌しながら(500 rpm)反応を行った。生成物の定量および定性は液体クロマトグラフ(HPLC)で行った。カラムは、Asahipack GF-310HQ(Shodex)を用い、溶離液にテトラヒドロフラン(THF)を用いた。

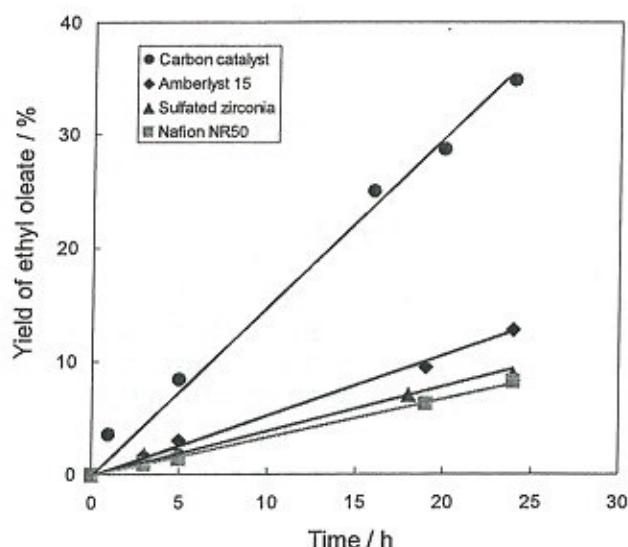
3. 結果と考察

図1に、カーボン系固体酸触媒を用いて、トリオレインとエタノールからのオレイン酸エチル生成反応を行った時のHPLCクロマトグラムを示す。図から明らかのように、エステル交換反応が進行し、トリオレインからオレイン酸エチル及びグリセリンの生成が確認できた。また、オレイン酸エチルの生成は、GC-MSによる分析からも生成が確認できている。さらに、中間生成物であるジオレインやモ



ノオレインの生成も確認できた。

図2に、カーボン系固体酸触媒および既存の固体酸触媒を用いて、トリオレインとエタノールからのオレイン酸エチル生成反応を行った結果について示す。図から明らかなように、いずれの固体酸触媒においてもオレイン酸エチルの生成が確認でき、時間に対してほぼ比例してオレイン酸エチルの生成量が増加することがわかった。また、同じ条件で触媒が存在しないときは、全く反応が進行しなかった。また、硫酸化ジルコニアの触媒活性は、Amberlyst-15やNafion NR50とほぼ同等であった。一方、カーボン系固体酸触媒は、これらの触媒の3倍程度高い活性を示すことが明らかとなった。以前の研究から、カーボン系固体酸触媒は、OH基やCOOH基などの親水性官能基を数多く有しているため、バルク内部に水や、アルコールなどの親水性溶媒を取り込み膨潤することがわかっている。つまり、本反応においても、カーボン系固体酸触媒は膨潤し、バルク内部の酸点を有効に使えるため高い酸触媒活性を示したと考えられる。



4. 文献

1. M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, S. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2955 (2004).
2. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, **438**, 178 (2005).
3. A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Catal. Today*, **116**, 157 (2006).
4. M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, *Chem. Mater.*, **18**, 3039 (2006).
5. K. Nakajima, M. Hara, S. Hayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3725 (2007).
6. M. Hara, *ChemSusChem*, **2**, 129 (2009).
7. M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara *Langmuir*, **25**, 5068 (2009).

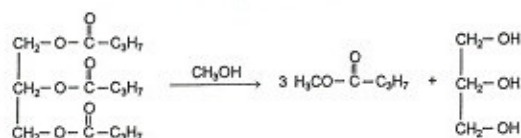
硫酸処理した 12-タングストケイ酸セシウム塩触媒によるトリグリセリドのエステル交換反応

(北海道大) ○^ま佐野 ^{しょうご}翔吾・^{いわせ}岩瀬 ^{ゆかり}由香里・^{かみや}神谷 ^{ゆういち}裕一

1. 緒言

脂肪酸トリグリセリドのエステル交換反応（バイオディーゼル製造反応）は、液相かつ嵩高い分子が関与する反応であり、メソ多孔性固体酸が高活性を示すと期待される。我々は、滴定法で調製した 12-タングストケイ酸セシウム酸性塩（ $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、Cs2.5-Si と略す）がマイクロ孔のみを持つマイクロ多孔体であり、比較的小さな分子を基質とする酸触媒反応に高活性を示すことを報告した¹⁾。さらに、Cs2.5-Si をエタノール中で処理すると、マイクロメソバイモダル多孔性塩（Cs2.5-Si(EtOH)と略す）が生成することを見いだした²⁾。しかし、エタノール処理中に酸成分が溶出してしまうため、Cs2.5-Si(EtOH)は酸触媒活性をほとんど示さない。

本研究では、Cs2.5-Si(EtOH)を硫酸中で加熱処理することで酸触媒活性が向上すること、さらにトリブチリンのエステル交換反応（下式）に、参照触媒硫酸化ジルコニア（JRC-SZ-1）を上回る活性を示すことを見いだしたので報告する。



2. 実験

Cs2.5-Si は、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液（ 0.08 mol dm^{-3} ）に Cs_2CO_3 水溶液（ 0.10 mol dm^{-3} ）を滴下し、室温で静置した後、蒸発乾固して得た。得られた Cs2.5-Si をエタノールに加え、347 K で加熱しながら攪拌し、ろ過回収、洗浄、523 K 焼成を経て Cs2.5-Si(EtOH) を得た。

Cs2.5-Si(EtOH)の硫酸処理は、硫酸水溶液（25 重量%濃度）に Cs2.5-Si(EtOH)を加え、353 K で 2 h 行った。その後、ろ過回収し、さらに洗浄した。得られた固体を Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 と表記する。

酸触媒反応として、酢酸イソプロピル分解反応（373 K、2 h）およびトリブチリンのエステル交換反応（333 K、2 h）を行った。

3. 結果と考察

Cs2.5-Si は I 型の N_2 吸脱着等温線を示し、マイクロ多孔体であった。一方、Cs2.5-Si(EtOH)の N_2 吸脱着等温線は IV 型であり、4 nm 程度のメソ孔が存在した。Cs2.5-Si は、水に不溶な Cs3.5-Si 微粒子同士の隙間を $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ が埋め尽くした構造をしている。これをエタノール中で処理すると $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ が溶解し、その抜け出た部分がメソ孔になると考えている²⁾。一方、Cs2.5-Si(EtOH)の硫酸処理によって得られた Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 にも 4 nm 程度のメソ孔が存在したが、細孔の一部が閉塞されたような細孔

径分布を与えた。

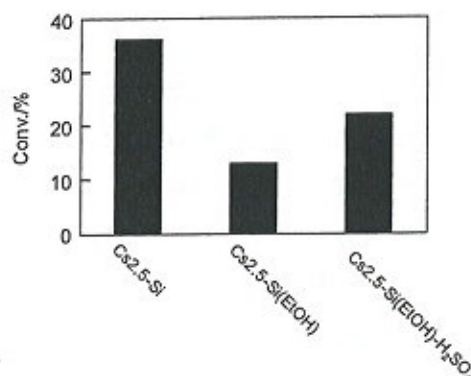


図1 酢酸イソプロピル分解反応の結果。

図1に酢酸イソプロピル分解反応活性を示す。Cs2.5-Si は転化率 36%を示したが、Cs2.5-Si(EtOH)は13%しか示さなかった。これは、エタノール処理によって酸成分（ $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ）が溶出したためである。しかし、Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 は転化率 22%を示し、硫酸処理によって触媒活性の一部が回復した。しかし、Cs2.5-Si の活性には及ばなかった。Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 の反応途中で、反応溶液が熱いまま触媒を分離し反応を継続したところ、触媒分離後は反応が全く進行しなかった。このことは、反応が固体表面で進行していることを示している。

図2には、Cs2.5-Si、Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 、硫酸化ジルコニアによるトリブチリンのエステル交換反応の結果を示す。Cs2.5-Si の転化率 4%に対して、Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 は約2倍の転化率 9%を与えた。一方、硫酸化ジルコニアは 2%転化率しか示さなかった。Cs2.5-Si(EtOH)- H_2SO_4 の高い酸触媒活性は、ヘテロポリ酸に由来する強酸性とメソ孔の存在によると考えた。

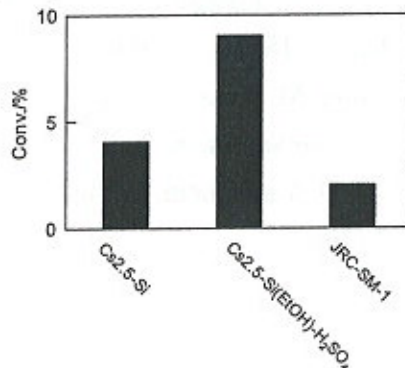


図2 エステル交換反応の結果。

- 1) 小川ら、第 100 回触媒討論会、4K17 (2007)。
- 2) 岩瀬ら、第 102 回触媒討論会、3E28 (2008)。

硫酸化ジルコニアの酸性質およびトリオレインのエステル交換反応に対する触媒活性

(鳥取大) ○片田直伸・太田充生・伊藤恭介・鳥飼達哉・丹羽 幹

緒言 非常に強い酸性質を持つ固体酸触媒によって低温(373 K程度)で油脂のエステル交換を行うことを目的として、各種固体酸触媒のトリオレインとエタノール・メタノールのエステル交換反応に対する活性を測定した。ここでは参照触媒硫酸化ジルコニアを中心に発表する。あわせて、アンモニアIRMS-TPD(赤外/質量分析-昇温脱離)法によって酸性質も測定した。

実験 反応は、温度・トリオレイン量・触媒量一定(それぞれ373 K・1.8 g・0.2 g)でオートクレーブ内で液相反応を行った。東京化成製のトリオレインを原料とした。この試薬にはトリオレイン73 mol %、ジオレオールリノレン16 mol %、ジオレイン10 mol %などが含まれている。またアルコールとしては和光特級エタノールまたはメタノールをそのまま用いた。ここでは表1に示す3つの反応条件における結果を発表する。この他の実験条件は既報¹⁾の通りである。

表1: 反応条件

条件	反応温度/K	触媒量/g	トリオレイン量/g (mmol)	アルコールの種類	アルコール量/g (mmol)	アルコール/トリオレインモル比(アルコール/カルボキシシル基モル比)	反応時間/h
A	373	0.2	1.8 (2.0)	エタノール	4.7 (100)	50 (17)	8
B	373	0.2	1.8 (2.0)	エタノール	1.4 (30)	15 (5)	8
C	373	0.2	1.8 (2.0)	メタノール	1.0 (30)	15 (5)	6

アンモニアIRMS-TPDは既報²⁾にしたがって行った。

結果 トリオレイン転化率、目的生成物のオレイン酸アルキルの収率、オレイン酸基の物質収支を表2に記す。

エタノールを用いた条件Bとメタノールを用いた条件Cを比較する。これらの反応温度、トリオレインとアルコールの物質質量、触媒の量は同じである。Bの方が反応時間が長いにも関わらず、無触媒および3種の触媒($H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$ 、硫酸化ジルコニア2試料)でCの方が目的生成物収率が高く、本反応にはエタノールよりメタノールの方が高い反応性を持つことが示唆される。アンバーリスト15Eは条件BとCでほぼ等しい収率を示したが、これは原料転化率が100%近くに達したためと思われる。条件A、B(エタノールの反応)ではゼオライトやシリカアルミナはほとんど活性を示さなかったが、条件C(メタノールの反応)ではMCM-22ゼオライトが若干の活性を示したことから、エタノールの反応性は低く、反応を促進するためには極めて強い酸が必要であるのに対し、メタノールの場合にはやや弱い酸も活性を示すと考えられる。

条件Aでは条件Bよりエタノールの量が多く、その他の条件(トリオレインと触媒の量)は同じなので、条件Aの方がエステル交換に有利であると予想される。しかしながら無触媒、硫酸化ジルコニア、 $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$ 、アンバーリスト15Eの全ての場合において、条件Bの方がトリオレイン転化率が高く、目的生成物収率は条件Bの方が高いか同等であった。本反応では反応混合物は極性相と低極性相の2相に分かれている。触媒を $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$ として、相溶性溶剤としてテトラヒドロフランを加えて反応を行うとこのような現象は起きず、転化率も収率もエタノール量に応じて単調増加したことから、この現象には相分離が関与していると考えられる。

条件Bでは、無触媒、硫酸化ジルコニア、アンバーリスト15Eでは物質収支が低かった。LC(液体クロマトグラフィー)で検出されない生成物が副生したと考えられる。またアンバーリスト15Eは全ての条件で物質収支が低い傾向を示した。

触媒活性を目的生成物の収率で比較すると、 $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5 \approx Cs_{2.5}H_{0.5}W_{12}O_{40} > \text{アンバーリスト15E} > \text{硫酸化ジルコニア} >> \text{ゼオライト類}$ の序列であった。ただしエタノールの多い条件Aではアンバーリスト15Eの収率が硫酸化ジルコニアより低かった。前述のような副反応の起きやすさが関係しているのではないかと推測されるが、詳しくは不明である。これは例外と考えられる。

硫酸化ジルコニア2種について、図1にアンモニアIRMS-TPD法で求めたブレンステッド・ルイス酸それぞれのアンモニアTPDスペクトル、図2にソルバーを用いて²⁾解析したアンモニア吸着熱(酸強度)分布、表2に酸量を示す。硫酸化ジルコニア上のブレンステッド酸点の吸着熱の上限は200 kJ mol⁻¹に達し、固体酸としては最も強い部類のブレンステッド酸点を有することが示された。H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅の酸性質は現在も研究途上であるが、かなり強いブレンステッド酸点の存在が確認されている。ゼオライト類ではブレンステッド酸の吸着熱は100~160 kJ mol⁻¹程度である³⁾。前述の活性の序列は、ブレンステッド酸強度によって大まかに説明できると思われる。

表2: 触媒活性の比較

条件	触媒	トリオレイン転化率/%	オレイン酸エチルまたはオレイン酸メチル収率/%	オレイン酸基の物質収支/%
A	なし	20	6.4	92
A	硫酸化ジルコニアJRC-SZ-1	68	35	79
A	硫酸化ジルコニア(文献 ⁴⁾ 中のAS/Z-2)	53	29	84
A	アンバーリスト15E	50	26	89
A	H ₄ PNbW ₁₁ O ₄₀ /WO ₃ -Nb ₂ O ₅	67	44	83
A	Cs _{2.5} H _{0.5} W ₁₂ O ₄₀	68	41	82
A	H ₄ PNbW ₁₁ O ₄₀ (溶解)	100	82	83
A	H ₄ PW ₁₂ O ₄₀ (溶解)	100	87	87
A	ゼオライトβ	13	7.4	99
A	USYゼオライト	11	3.0	95
A	MCM-22ゼオライト	16	9.0	99
A	シリカアルミナ	6.5	2.9	99
A	WO ₃ /ZrO ₂	15	8.5	101
B	なし	58	9.7	50
B	硫酸化ジルコニアJRC-SZ-1	79	31	51
B	硫酸化ジルコニアAS/Z-2	85	36	65
B	アンバーリスト15E	97	67	69
B	H ₄ PNbW ₁₁ O ₄₀ /WO ₃ -Nb ₂ O ₅	70	58	87
C	なし	31	21	104
C	硫酸化ジルコニアJRC-SZ-1	60	40	89
C	硫酸化ジルコニアAS/Z-2	68	44	85
C	アンバーリスト15E	95	68	74
C	H ₄ PNbW ₁₁ O ₄₀ /WO ₃ -Nb ₂ O ₅	73	77	102
C	Cs _{2.5} H _{0.5} W ₁₂ O ₄₀	82	73	93
C	ゼオライトβ	23	26	107
C	USYゼオライト	36	18	96
C	MCM-22ゼオライト	51	39	98
C	シリカアルミナ	9.8	5.5	99
C	WO ₃ /ZrO ₂	30	23	98

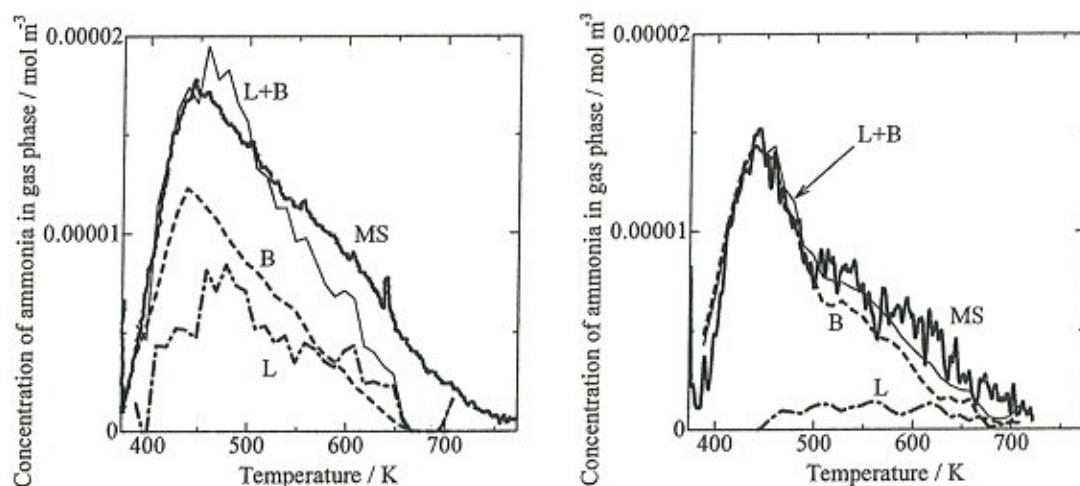


図1: JRC-SZ-1 (左), AS/Z-2 (右)のブレンステッド・ルイス酸のアンモニアTPDスペクトル。

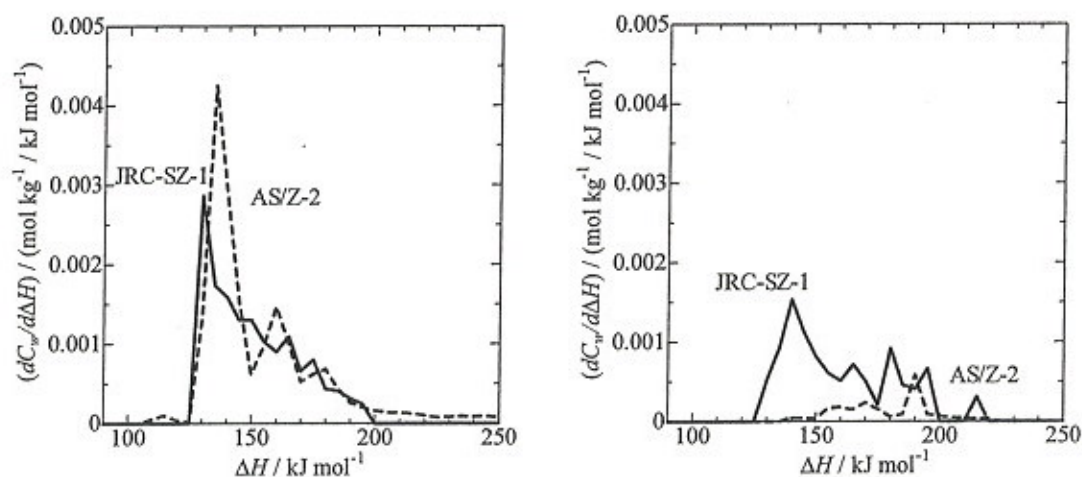


図2: ブレンステッド(左)・ルイス(右)酸のアンモニア吸着熱分布。

表2: 酸量

試料	ブレンステッド酸量/ mol kg ⁻¹	ルイス酸量/ mol kg ⁻¹	全酸量* / mol kg ⁻¹
JRC-SZ-1	0.070	0.048	0.148
AS/Z-2	0.092	0.010	0.107

*: 全酸量はブレンステッド・ルイス酸量の合計ではなく、MS-TPDから直接求めた値。

1. N. Katada, T. Hatanaka, M. Ota, K. Yamada, K. Okumura and M. Niwa, *Appl. Catal., A: Gen.*, **363**, 164 (2009).
2. N. Katada, T. Tsubaki and M. Niwa, *Appl. Catal., A: Gen.*, **340**, 76 (2008).
3. K. Suzuki, T. Noda, N. Katada and M. Niwa, *J. Catal.*, **250**, 151 (2007).
4. H. Matsushashi, H. Nakamura, T. Ishihara, S. Iwamoto, Y. Kamiya, J. Kobayashi, Y. Kubota, T. Yamada, T. Matsuda, K. Matsushita, K. Nakai, H. Nishiguchi, M. Ogura, N. Okazaki, S. Sato, K. Shimizu, T. Shishido, S. Yamazoe, T. Takeguchi, K. Tomishige, H. Yamashita, M. Niwa and N. Katada, *Appl. Catal., A: Gen.*, **360**, 89 (2009).