

第31回参照触媒討論会資料

—参照触媒セリア担持金属触媒：セリアの担体効果—

—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22年9月19日

山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター A棟会議室

主催／触媒学会参照触媒部会

共催／触媒工業協会

第31回参照触媒討論会資料

—参照触媒セリア担持金属触媒：セリアの担体効果—

1. 2010年度プロジェクトのはじめに
(千葉大) 佐藤智司 1
2. TPR-MS 分析
(鳥取大) 片田直伸 3
3. アンモニア分解による水素製造反応用 Ru 触媒での CeO₂ 担体の影響
(大分大) ○本田恭子, 川越貴史, 河野まなみ, 永岡勝俊, 西口宏泰, 滝田祐作 7
4. トルエン水素化反応における参照触媒 CeO₂ (JRC-CEO-3) の担体効果
(埼玉大) ○狩野祐介, 権田真徳, 矢島 悠, 大嶋正明, 黒川秀樹, 三浦 弘 8
5. 各種反応におけるセリア担体と他の担体の比較
(早稲田大) 関根 泰 11
6. 金属担体としてのセリア ～セリアプロジェクトの焦点をどこに置きましょうか？
(名古屋大) ○薩摩 篤, 清水研一 14

緒言

過去3年の活動

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)の配布を行ってきました。2007年度、酸化セリウムプロジェクトをスタートさせ、2008年度より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、これまでの3試料とともに触媒および触媒担体としての物性を評価しました。第28回(2007年秋)、第29回および第30回(2009年秋)の討論会では、酸化セリウムの物性・触媒反応全般について、広く興味深い酸化セリウムに関する実験結果の収集を目的としたプロジェクトを展開し、セリアの熱処理過程における構造・物性の違いや触媒機能など興味深い報告がされている。

3年目の2009年度プロジェクトにおいて下記の3つの項目についてまとめ、酸化セリウムの物性・触媒作用については、第105回触媒討論会(京都)でプロジェクトの成果(1A03(B2))を報告した。

- (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性 (OSCの評価を含む)
- (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

2010年度セリアプロジェクト

セリアプロジェクトは、2010年度も継続し、「担持金属触媒におけるセリア担体の利用」に特化した調査を行い、上記の(1)(2)のセリア単独の物性・触媒活性については原則として扱いません。参照触媒4種のセリア間での比較に加えて、他の担体(Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , carbon etc.)と比較することにより、セリア特有の性質(面白さ・難しさ)についても議論したいと考えている。セリア間の比較では、触媒活性あるいは物理化学的な特性が、セリアの比表面積、つまり金属の粒子径のみに依存する(とみなせる?)のか、他のパラメーターがあるのかを議論する。この点に関しては、単純に比表面積に依存することが明らかになれば、それはそれでよしとする。参加者の得意とする反応の種類や反応温度が異なるので CeO_2 を理解する上で重要なデータを取得できると期待し、最終的なアウトプットはそれぞれのグループに任せることとして、プロジェクトの延長期間を2年とすることとした。

MS-TPR分析

(鳥取大院工)片田直伸, 丹羽 幹

緒言 参照触媒酸化セリウム4種を前処理せずに水素/ヘリウム混合気流中で昇温し, 出口気体を質量分析計で分析した. 水, 二酸化炭素, 塩素, 塩化水素, 二酸化硫黄などを検出する目的で行った.

実験 日本ベル製TPD-AT-1の内径10 mmの石英ガラス製セルに参照触媒0.1 gを詰め, 室温で H_2 (流速 $2.7 \mu\text{mol s}^{-1}$, 分圧890 Pa)とHe (流速 $39 \mu\text{mol s}^{-1}$, 分圧12 kPa)の混合気体を流通させ, 試料を 0.167 K s^{-1} で加熱した. 出口気体をANELVA M-QA 100F質量分析計で分析した. $m/e = 2 (\text{H}_2)$, 12 (C), 14 (N), 16 (O), 18 (H_2O), 28 (C_2H_4 , CO, N_2), 32 (S, O_2), 35 (Cl), 36 (HCl), 37 (Cl), 38 (HCl), 44 (CO_2), 64 (SO_2), 70 (Cl_2), 72 (Cl_2), 80 (SO_3)の質量スペクトルを記録した.

結果と考察 質量分析計の応答を温度に対してプロットした(図1~4).

どの試料でも, 80°C 付近に水の鋭いピーク($m/e = 18, 16$)が見られた. 物理吸着水に由来すると考えられる. またJRC-CEO-1, 2では $200\sim 600^\circ\text{C}$ になだらかな水の生成($m/e = 18, 16$)が見られた. 本実験では水素を流しているため, 酸素の脱離による水の生成と水の脱離の両方が混在していると考えられる. JRC-CEO-3ではこの温度域での水の生成は少なく, JRC-CEO-4では低温から連続的に水の生成が見られた.

100°C 付近では CO_2 の脱離ピーク($m/e = 44, 12, 16$)が見られた. CO_2 の脱離は高温まで続き, 脱離プロファイルは試料によって異なっていた.

JRC-CEO-1, 2, 3では 600°C 付近で $m/e = 28, 12$ のピークが見られた. $m/e = 14, 16$ が見られないことから, N_2 やCOではなく C_2H_4 が検出されたと考えられる. 空気中あるいは系内の油脂などが吸着され, 熱分解して検出されていると考えられる.

他に, どの試料でも 450°C 付近で帰属不明ピークが見られた. $m/e = 38, 37$ が検出され, 35も70も検出されなかったためHClや Cl_2 ではないと考えられる.

SO_2 ($m/e = 64$)などは観察されなかった.

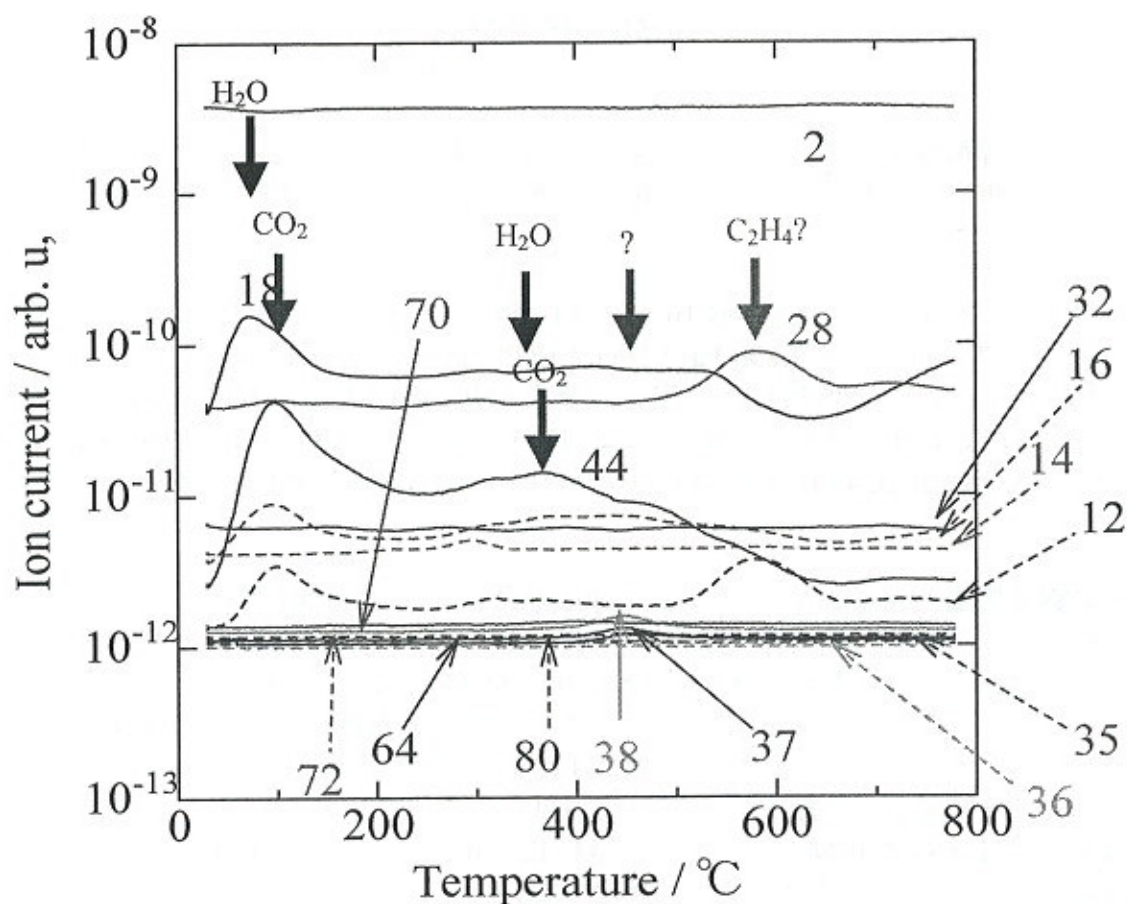


図 1: JRC-CEO1のMS-TPRプロファイル.

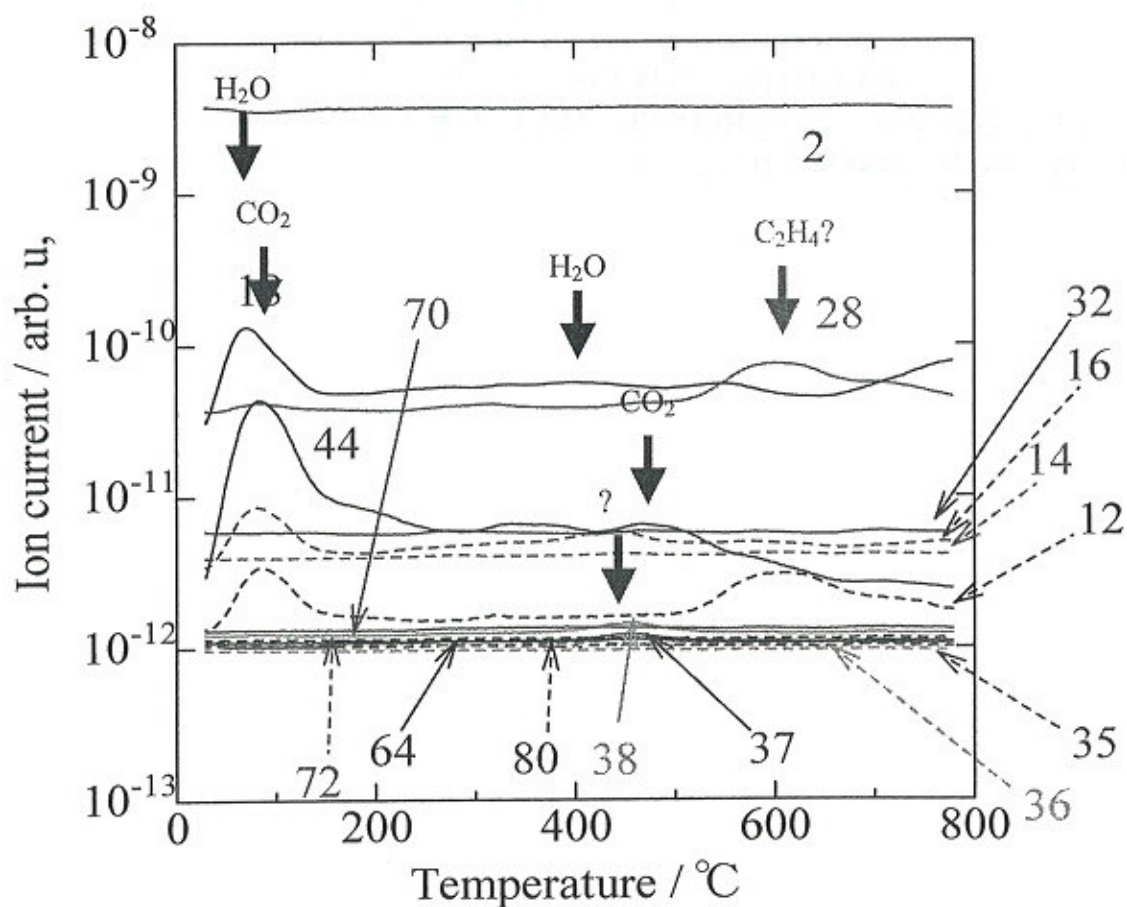


図 2: JRC-CEO2のMS-TPRプロファイル.

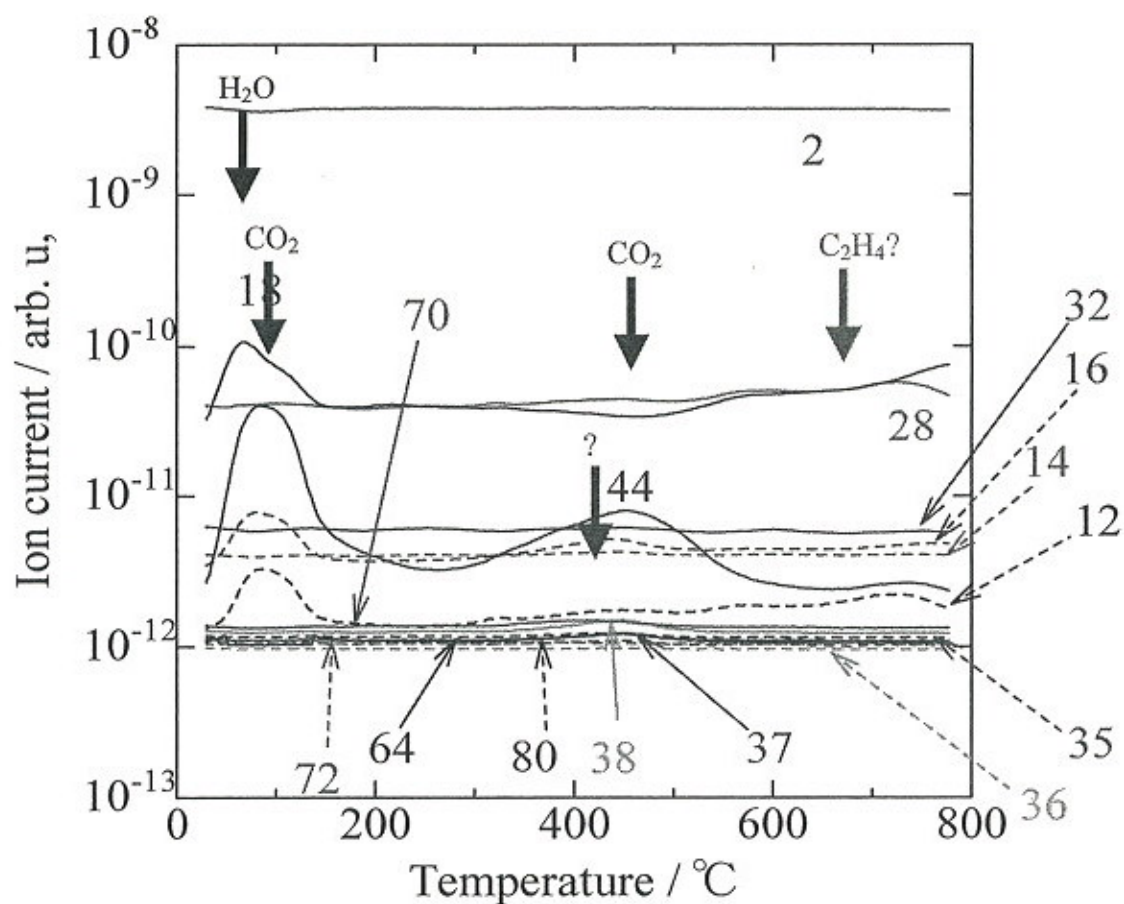


図 3: JRC-CEO3のMS-TPRプロファイル.

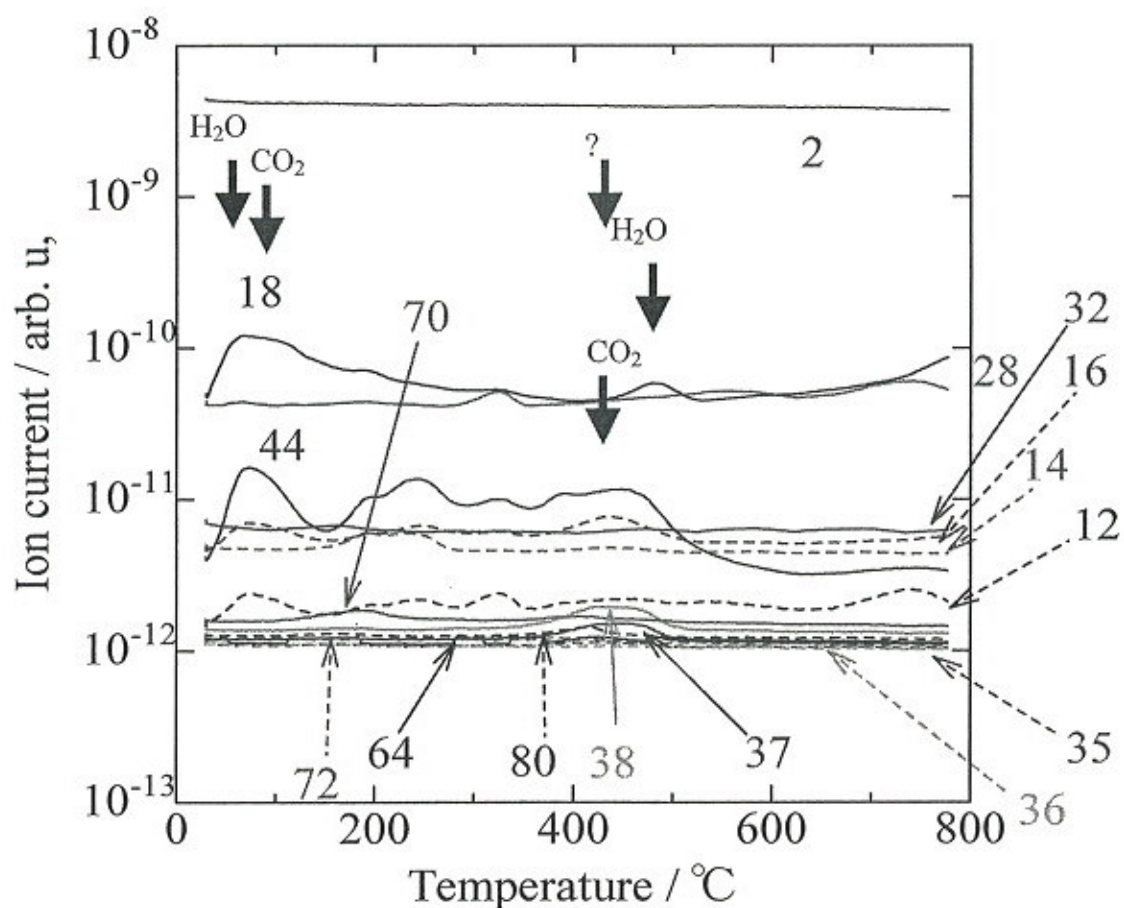


図 4: JRC-CEO4のMS-TPRプロファイル.

アンモニア分解による水素製造反応用 Ru 触媒での CeO₂ 担体の影響

(大分大) ○本多 恭子・川越 貴史・河野 まなみ・永岡 勝俊・西口 宏泰・瀧田 祐作

1. 緒言

H₂ の製造法としては炭化水素の改質が一般的であるが、H₂ を取り出すためには 700 °C 以上の高温が必要であり、CO が生成してしまうという問題がある。これに対し、NH₃ から H₂ を得る NH₃ 分解 (NH₃ → 0.5N₂ + 1.5H₂) では平衡的に NH₃ を 400 °C という低温で 100 % 分解可能であり、生成物に CO が含まれないというメリットがある。そこで本研究では、NH₃ 分解の逆反応である NH₃ 合成に高活性を示す担持 Ru 触媒に注目し、NH₃ 分解触媒の開発を行っている。今回は JRC-CEO-1,2,4 を担体とした 5 wt% Ru/CeO₂ を調製し、触媒特性と活性の関係について検討した。さらに逆反応の NH₃ 合成では Ru が電子リッチになると活性が向上することが報告されているため、H₂ 還元温度を変化させ NH₃ 分解活性に及ぼす影響について調べた。

2. 実験

担持 Ru 触媒は含浸法により調製した。THF に所定量の Ru₃(CO)₁₂ を溶解し、担体を加えて 1 日静置した。その後ロータリーエバポレーターを使用して蒸発乾固法により THF を取り除き、70 °C で 1 日乾燥させ、350 °C、5 h、He で加熱処理した。なお、Ru の担持量は 5 wt% とした。

活性測定には常圧固定床流通式反応装置を用いた。前処理として 400~900 °C で 1 h の H₂ 還元を行った。活性測定は 200 °C から 500 °C まで 50 °C ごとに行い、空間速度は 3000 ml h⁻¹ g⁻¹ とした。反応ガスの分析には GC-TCD を用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 700 °C で還元した CEO-1,2,4 を担体とした Ru 触媒の NH₃ 分解活性を示す。その結果、いずれの温度でも担体に CEO-2 を用いた触媒が最も高活性であった。この原因を明らかにするために、まず、触媒の比表面積測定を行った (Table)。比表面積は反応前後で CEO-2 > CEO-4 > CEO-1 の順となり、Fig. 1 の活性の序列と同じであった。次に反応後に TEM 観察を行ったところ、Ru の平均粒子径は CEO-1 が 17.4 nm、CEO-2 が 1.2 nm、CEO-4 が 2.4 nm であった。これらのことから、CEO-2 は比表面積が大きいため Ru 分散度が高くなり、高活性を示すことが明らかとなった。

最も高活性を示した Ru/CEO-2 について還元温度を変え活性に及ぼす影響について調べた結果を Fig. 2 に示す。還元温度を 400 °C から 700 °C まで上げると活性は徐々に上昇したのに対し、それ以上の温度では徐々に低下することが分かった。なお、TPR の測定結果から、400 °C 還元で触媒中の Ru は Ru⁰ へと還元されることが分かっている。ここで、各温度で触媒を還元した後に 50 °C で O₂ をパルスし、O₂ の吸収量から Ce⁴⁺ から Ce³⁺ への還元度を見積もったところ、500, 700, 800 °C 還元で

は、それぞれ 1.7, 18.4, 27.7 % であることが分かった。そのため、700 °C 還元では Ce³⁺ が多量に生成し、Ru が電子リッチになり活性が向上したと結論した。次に CO の化学吸着量から Ru の分散度を見積もったところ、500, 700, 800 °C 還元時には 51.9, 22.7, 18.1 % であった。これらのことから 700 °C では SMSI により Ru 表面が被覆されるものの、T.O.F. の向上により重量あたりの活性が上昇したのに対し、800 °C 以上の還元では Ru の焼結が顕著で、重量あたりの活性が低下したと推察した。

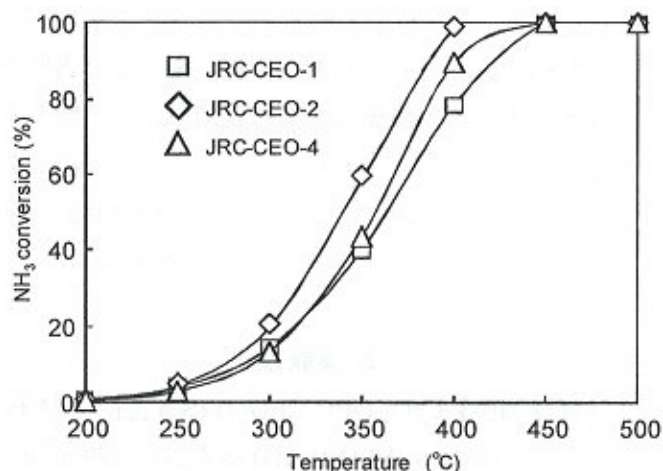


Fig. 1. 700 °C 還元後の NH₃ 転化率 (Ru/CeO₂).

Table 1 反応前後の Ru/CeO₂ の比表面積

Support	SSA (m ² /g)	
	Before	After
CEO-1	8	7
CEO-2	59	52
CEO-4	51	35

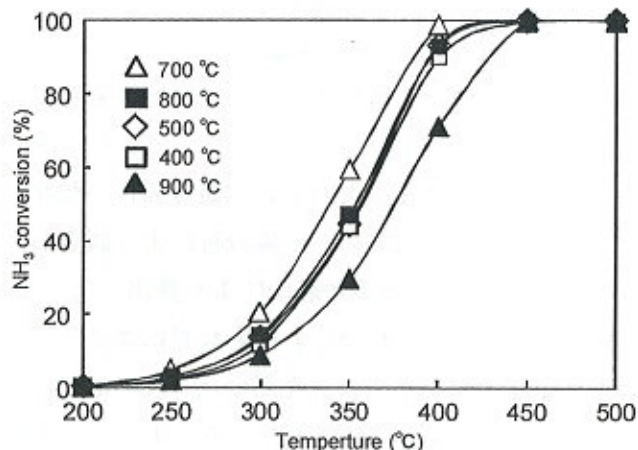


Fig. 2. H₂ 還元温度が NH₃ 転化率に及ぼす影響 (5 wt% Ru/CEO-2).

トルエン水素化反応における参照触媒 CeO_2 (JRC-CEO-3) の担体効果

(埼玉大院理工) ○狩野祐介・権田真徳・矢島 悠
大嶋正明・黒川秀樹・三浦 弘

1. 緒言

有機ハイドライド法とは、芳香族炭化水素の水素化・脱水素サイクルを利用して水素を貯蔵・輸送する方法である。高い貯蔵密度に加え、ハンドリング性、安全性にも優れることから、水素の長距離輸送方法として有力な候補に挙がる。当研究室では水素化用触媒（水素貯蔵用触媒）の開発を行っている。そこで今回、トルエン水素化反応において、 Ru/CeO_2 (JRC-CEO-3)、及び $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒活性を比較し、 CeO_2 の担体効果を調査した。

2. 実験方法

【触媒調製】 CeO_2 (JRC-CEO-3) (S.A._{BET} : $81.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、及び Al_2O_3 (NEOBEAD) (S.A._{BET} : $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を担体に用いた。 Ru 担持量は 1 wt%として $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2.1$) 水溶液を含浸担持した。そして 130°C で一晩乾燥させた後、 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ で 5 h の水素還元を行った。

【CO 化学吸着量測定】CO パルス吸着量測定装置を用いた。前処理として $300\text{-}500^\circ\text{C}$ で 1 h の水素還元を行い、0.5 h He をパージして系内から H_2 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。未吸着 CO を TCD-GC により検出することで CO 吸着量を算出した。

【蛍光 X 線分析 (XRF)】水素還元後の触媒中に残留する Cl 量は蛍光 X 線分析により調査した。残留 Cl 量は絶対検量線法により算出した。

【トルエン水素化反応】反応装置にはステンレス製耐圧オートクレーブを用いた。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。触媒量は 0.1 g とし前処理として、反応前に $300\text{-}500^\circ\text{C}$ で 1 h の水素還元を行い活性化した。反応器内に水素を 10 kgf cm^{-2} 導入し、反応温度 60°C 、反応時間 1 h の条件で反応を行った。生成物の分析には FID-GC を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 に還元温度と転化率の関係を示す。両触媒とも、還元温度上昇に伴い転化率も向上した。また、 Ru/CeO_2 の方が $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて非常に高い転化率を示した。

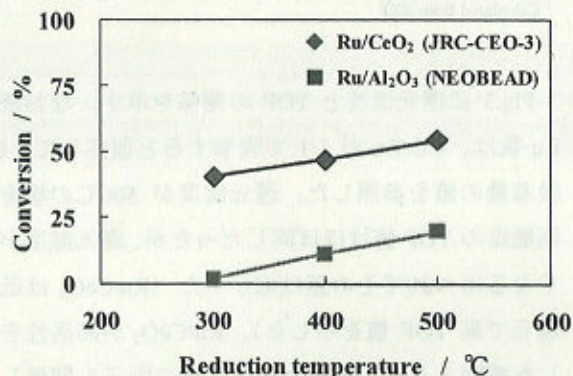


Fig.1 Relationship between reduction temperature and conversion for toluene hydrogenation.

Fig.2 に還元温度と CO 吸着量の関係を示す。各還元温度において、 Ru/CeO_2 は $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも 2 倍以上の CO 吸着量を示した。 Ru/CeO_2 が高活性を示した要因の 1 つとして、 CeO_2 担体では Ru が高分散担持されることが考えられる。

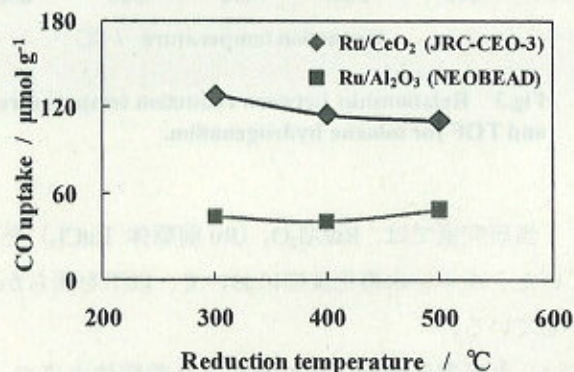


Fig.2 Relationship between reduction temperature and CO uptake.

Table 1 Catalytic property and activity for toluene hydrogenation.

Catalyst	CO chemisorption	Ru dispersion ^a	Conversion	MCH ^b selectivity	TOF	Amount of residual Cl ^c
	$\mu\text{mol g}_{\text{cat.}}^{-1}$	%				
Ru/CeO ₂ -300	128	130	40.6	99.1	232	251
Ru/CeO ₂ -400	115	116	47.2	98.5	294	117
Ru/CeO ₂ -500	110	112	54.6	99.4	353	110
Ru/Al ₂ O ₃ -300	44	44	1.9	69.7	23	290
Ru/Al ₂ O ₃ -400	41	41	11.2	94.7	185	274
Ru/Al ₂ O ₃ -500	48	49	19.9	> 99.9	307	273

^a Calculated from CO chemisorption (CO/Ru was assumed to be 1/1)

^b MCH: Methylcyclohexane

^c Calculated from XRF

Fig.3 に還元温度と TOF の関係を示す。なお表面 Ru 数は、CO/Ru が 1/1 で吸着すると仮定して、CO 吸着量の値を参照した。還元温度が 500°C の場合、両触媒の TOF 値はほぼ同じだったが、還元温度が低くなるにつれてその差は広がった (Ru/CeO₂ は低温還元で高 TOF 値を示した)。Ru/CeO₂ が高活性を示した要因として、表面金属数以外の因子も関係している可能性がある。

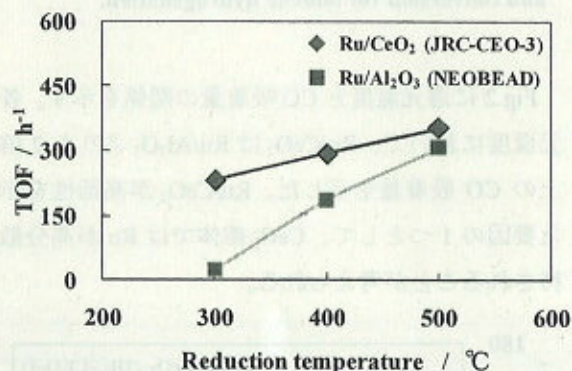


Fig.3 Relationship between reduction temperature and TOF for toluene hydrogenation.

当研究室では、Ru/Al₂O₃ (Ru 前駆体: RuCl₃) を用いたトルエン水素化反応において、以下を明らかにしている。

(A) 水素還元で除去されなかった前駆体由来の Cl が Ru 上に残留し、反応を阻害する¹⁾。

Table 1 に各触媒の特性、活性を示す。Ru/CeO₂ の場合、還元温度上昇に伴い、触媒中の残留 Cl 量は大きく減少した。従って、還元温度上昇に伴い TOF 値も向上した要因として、水素還元中に触媒中から Cl が除去されたことや、Ru 上の Cl の一部が CeO₂ 上に移動した可能性が考えられる。一方 Ru/Al₂O₃ の場合、還元温度を上昇させても、触媒中の残留 Cl 量はほぼ変化しなかった。しかし、還元温度上昇に伴い TOF 値も大きく向上していることから、Ru 上の Cl の一部が Al₂O₃ 担体上に移動した可能性が考えられる。従って、Ru/CeO₂ の TOF 値が高かった要因は、Ru 上の残留 Cl 量が少ないためと推察した。

4. まとめ

Ru/CeO₂ (JRC-CEO-3)、Ru/Al₂O₃ を用いてトルエン水素化反応を行った。Ru/CeO₂ の方が Ru/Al₂O₃ よりも高転化率を示した。その要因は、Ru が担体上で高分散していることや、Ru 上に存在する前駆体由来の Cl を除去する効果があったためと推察した。

5. 参考文献

1) H.Miura *et al.* Chem. Lett. 2010, 39, 62-63

各種反応におけるセリア担体と他の担体の比較

2010/9/19 触媒学会参照触媒部会資料

早稲田大学 先進理工・応用化学科 関根 泰

ysekine@waseda.jp

検討した反応

- | | |
|---------------------------|---|
| 1. 水性ガスシフト反応 | $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$ |
| 2. エタノールの水蒸気改質 | $CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$ |
| 3. 格子酸素とプラズマを用いた低温での炭素ガス化 | $C + O_{lat} \rightarrow CO/CO_2$ |
| 4. 電場中での低温メタン水蒸気改質 | $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ |

以下、それぞれの反応について概略をまとめる。

1. 水性ガスシフト反応

- | | |
|------|---------------------------------------|
| 担体 | CEO-1 を利用、今後 2-4 も比較予定 |
| 比較対象 | シリカ (JRC-SiO7)、酸化鉄 (関東化学および沈澱調製) など |
| 担持金属 | Pd/K |
| 焼成温度 | 500°C 反応温度 300°C 無還元で利用 (還元しても活性変わらず) |

我々はすでに、鉄触媒にパラジウムとカリウムを微量担持した触媒が水性ガスシフトに高い活性を発現することを見だし報告してきた。一方で、同様の Pd/K による活性促進効果がセリア上でも認められた (Fig.1)。酸化鉄に比べると活性は劣るが、酸化還元特性のある担体と、Pd-2K との組み合わせが高い活性を生み出している。セリア特性と活性の相関については今後の課題。

詳細: Y. Sekine*, H. Takamatsu, S. Aramaki, K. Ichishima, M. Takada, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 352, 214-222, 2009.

Y. Sekine*, T. Chihara, R. Watanabe, Y. Sakamoto, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, in press.

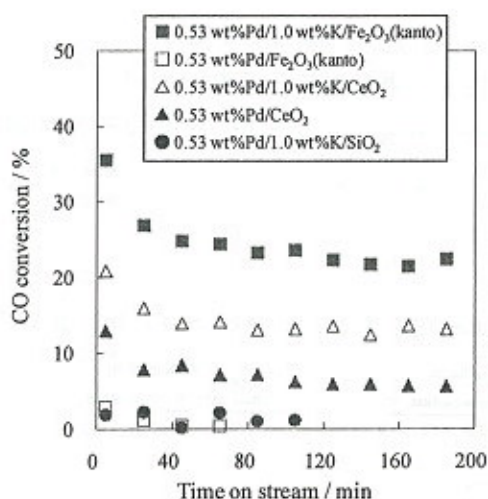


Fig. 1 PdとKを担持したFe₂O₃, SiO₂, およびCeO₂上での水性ガスシフト反応活性, Catalyst weight = 80 mg, W/F = 2.99 g-cat h mol⁻¹, S/C = 5, Temperature = 573 K.

2. エタノール水蒸気改質

担体	CEO-1 を利用、今後 2・4 も比較予定
比較対象	アルミナ (JRC-AL08)、酸化亜鉛 (調製)、ペロブスカイト型酸化物など
担持金属	Fe/Co あるいは Co のみ
焼成温度	600°C 反応温度 550°C 無還元で利用 (還元しても活性変わらず)

我々はすでに、エタノールの水蒸気改質による水素製造において、鉄を微量 (0.22wt%) 逐次含浸担持したコバルト (5wt%) 触媒が高い活性を発現することを見だし、ペロブスカイト型酸化物担体、およびアルミナ担体にてこれら鉄の効果を詳細に検討してきた。最近セリア CEO-1 においても、同様の鉄修飾効果がみられることがわかった。担体の特性としては水蒸気改質活性向け担体であれば良いようである (セリアのみにみられる特徴は無い)。

表 1 エタノール水蒸気改質における反応 185 min 後の活性および炭素析出量

Catalyst	Conversion / %	H ₂ yield / %	Carbon amount / mg g-cat ⁻¹
Co/α-Al ₂ O ₃	36.3	51.4	405
Fe/Co/α-Al ₂ O ₃	53.2	64.9	242
Co/CeO ₂	33.6	33.0	151
Fe/Co/CeO ₂	39.3	45.1	179
Co/ZnO	27.6	21.8	86.6
Fe/Co/ZnO	38.0	40.8	75.8

詳細: A. Kazama, Y. Sekine*, K. Oyama, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 383, 96-101, 2010.
Y. Sekine*, A. Kazama, Y. Izutsu, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Lett.*, 132, 329-334, 2009.

3. 格子酸素とプラズマによる炭素のガス化

担体	CEO-1、2、3、4 を利用
比較対象	各種酸化物、ペロブスカイト型酸化物など
担持金属	Ni
焼成温度	500°C 反応温度 300°C 無還元で利用

非平衡プラズマとセリア中の格子酸素を用いた低温での炭素のガス化について検討している。反応は固 (炭素) - 固 (触媒格子酸素) - 気 (酸素) による反応のため、流動層を用いている。非平衡プラズマを用いることで、格子酸素の放出が低温で促進され、ニッケルを担持した CEO-1 がもっとも高い炭素酸化能を示した。

表 2 非平衡プラズマとセリア担体触媒を用いた低温炭素ガス化における格子酸素消費率

Catalyst	No discharge	With discharge
	Lattice oxygen consumption ratio (%)	Lattice oxygen consumption ratio (%)
CeO ₂ -1	1.9	2.1
Ni/CeO ₂ -1	3.0	3.0
2.4 wt% Ni/CeO ₂ -1	3.3	3.5
Fe/CeO ₂ -1	2.2	2.5
Pt/CeO ₂ -1	2.4	2.5
Pd/CeO ₂ -1	2.4	2.6

1 wt% of metal was impregnated on catalysts

参考: Y. Sekine*, H. Koyama, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Int. J. Plasma Environ. Technol.* in press.

4. 電場中での低温メタン水蒸気改質

担体	CEO-1、2、4 を利用、本系ではあまり違いがない
比較対象	ペロブスカイト型酸化物各種 (活性有)、アルミナ・酸化鉄 (活性無)
担持金属	Pt あるいは Pd あるいは Rh あるいは Ni
焼成温度	500°C 反応温度 150~300°C 水素還元後利用 (TPR から担体は還元されず)

我々はこれまでに、酸化還元可能な担体上に貴金属を担持した触媒に弱い電場を印加すると、低温でも水蒸気改質に高い活性を発現することを見だし、これをエレクトリフォーミング法と名付けた (LMU München の H. Knözinger が名付け親)。セリア CEO-1 が比較的高い活性を示す。Ce-Zr-Ox が最も高い活性。格子酸素が反応後に消費されていることが TPR よりわかっている。格子酸素の放出特性が重要。

表 3 電場中での 150°C でのメタン水蒸気改質における各種金属/担体の活性

Catalyst	with /without EF	Conv. / %	EPC ¹ / W	Form. rate (C-base) / $\mu\text{mol min}^{-1}$				$\Sigma\Delta H_i^{2}$ / J min ⁻¹	ΔH_i^{3} / J min ⁻¹	ΔE_{ef}^{4} / J min ⁻¹
				H ₂	C ₂ H ₄	CO ₂	CO			
Rh/CeO ₂	no EF ⁵	0.3	-	2.4	0.0	1.5	0.0	0.7	-0.6	
	with EF ⁵	28.2	0.69	494.2	7.0	94.9	39.1	162.9	37.4	38.1
Pd/CeO ₂	no EF	0.3	-	0.3	0.0	1.3	0.0	0.1	-1.1	
	with EF	12.4	0.51	260.8	0.2	58.2	3.6	75.9	20.7	21.9
Pd/SrTiO ₃	no EF	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	with EF	13.1	1.6	245.0	0.0	35.0	25.0	77.1	18.6	18.6
Pt/CeO ₂	no EF	0.4	-	0.5	0.2	1.8	0.0	0.4	-1.3	
	with EF	15.9	0.39	303.5	8.4	59.9	11.5	102.4	31.4	32.7
Pt/SrTiO ₃	no EF	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	
	with EF	3.5	2.4	90.0	0.0	20.0	0.0	25.7	10.1	10.0
Ni/CeO ₂	no EF	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	with EF	0.1	1.6	1.2	0.2	0.5	0.1	0.7	0.2	0.2
Ni/SrTiO ₃	no EF	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	with EF	3.0	2.8	60.0	0.0	15.0	0.0	17.1	3.8	3.8
CeO ₂	no EF	0.0	-	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	
	with EF	0.1	1.6	1.2	0.2	0.5	0.1	0.7	0.0	0.0
SrTiO ₃	no EF	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
	with EF	0.3	2.4	10.0	0.0	2.5	0.1	2.9	1.5	1.5

詳細: Y. Sekine*, M. Haraguchi, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *J. Phys. Chem. A*, 114(11), 3824–3833, 2010.

Y. Sekine*, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catal. Today*, 146, 1-2, 183-187, 2009.

金属担体としてのセリア～セリアプロジェクトの焦点をどこに置きましょうか？

(名古屋大) 薩摩 篤・清水研一

はじめに

参照触媒のセリアプロジェクトで金属担体としてのセリアを取り上げているが、セリア担持金属触媒は非常に特徴的な挙動が見られる。金属の種類、雰囲気（酸化、還元）、温度等の条件に注意しないと、プロジェクトの論点が発散し過ぎるかもしれない。ここではプロジェクトの焦点を考えるため、セリア担持金属触媒の特徴をリストアップしてみた。

[1. 酸化条件で金属が再分散～Pt と Ag の例]

トヨタ自動車・トヨタ中研により見いだされた現象で、実際の自動車触媒における貴金属使用量削減に貢献している知見[1]。アルミナ上の Pt は 800 °C 空気中でのエージングでシンタリングしてしまい、Pt 粒子径の成長により触媒活性が低下する。一方、同じエージング条件で、セリア上の Pt は Pt-O-Ce 結合を形成することにより Pt イオンとして再分散する (図 1)。この後、400 °C 程度の低温で還元すれば Pt 粒子は高い触媒活性を示す 1 nm 程度の金属微粒子となる。図 2 に示すように担体酸化物の表面酸素の部分電荷が高いほどエージング後の Pt が高酸化状態になりやすく、Pt と担体の相互作用が高くなる結果として Pt のシンタリングが抑制される。

この傾向は Pt よりも移動性の高い Ag でさらに顕著である。図 3 に示すように市販の Ag の粉体(粒子径 66 ± 46 nm, 数 100 nm の粒子も存在) とセリアを物理混合し、500 °C、空気中で焼成するだけで粒子径 7 nm 程度の Ag 微粒子がセリア上に分散する。

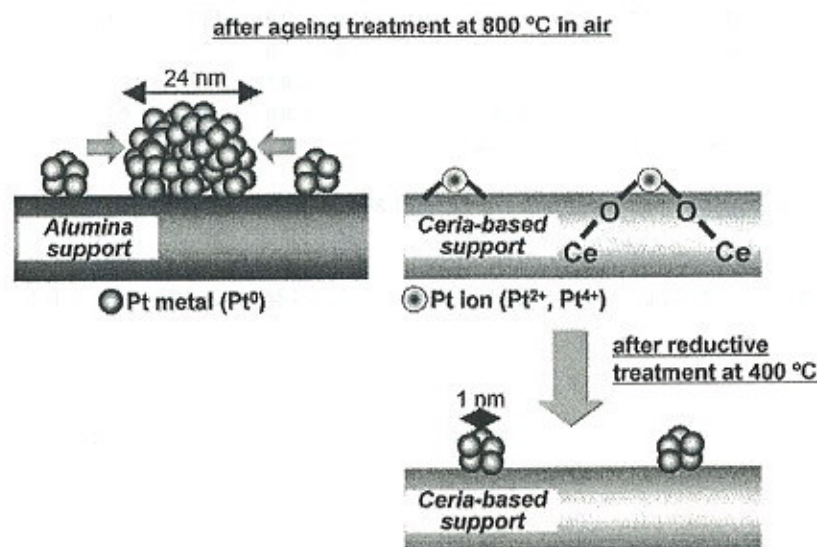


図 1 Pt/CeO₂ 上での Pt シンタリングの抑制機構[1]

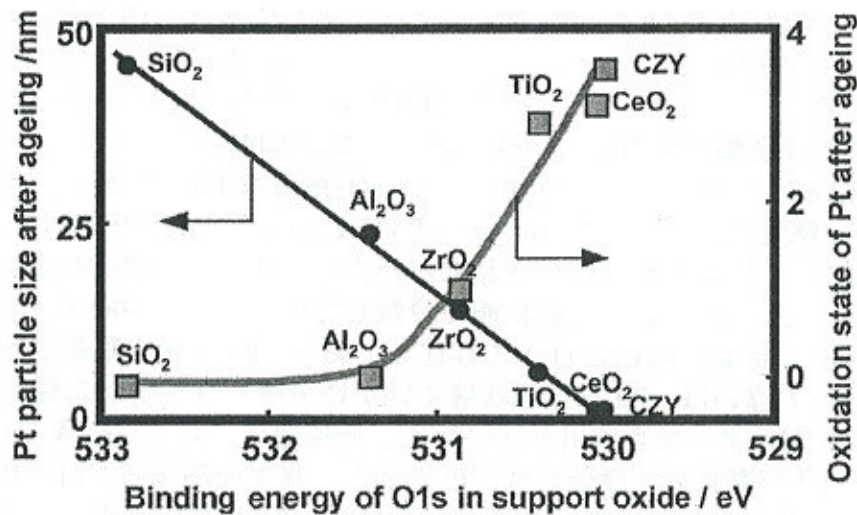
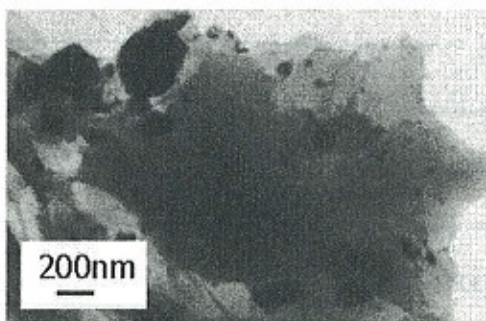


図2 XPSで測定した担体のO1s結合エネルギーと酸化雰囲気でのエージング後のPt粒子径とPtの酸化状態の関係[1]

As mixed



After calcination at 500 °C



Diameter of Ag particles

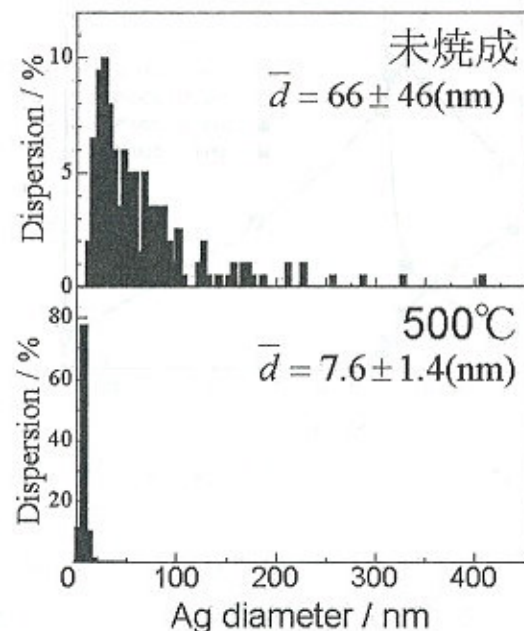


図3 Ag粉末とCeO₂の物理混合後と500°C焼成後のTEM像とAgの粒子径分布[2].

[2. 低表面積担体の方が高活性? ~Pdの例]

「固体触媒の活性成分は高分散の方がよい。だから担体は高い表面積を持つものが好ましい」というのは触媒化学の基本である。ただセリアを使っているとそうでもない場合がある[3]。セリア(JRC-CEO-3)を異なる条件(600~1400 °C、1~20 h)で焼成することにより、表面積の異なるセリア(2~88 m²g⁻¹)が得られる。これらにPd(Pd担持量1 wt%)を含浸法で担持してC₃H₆酸化活性を比較した結果を図4に示す。触媒は反応前に空気中での酸化(温度T_{ox})とそれに続く1% H₂気流中での還元(温度T_{rd})で前処理している。興味深いこと

に $T_{Rd}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の触媒では、比表面積の減少に伴って燃焼活性が増加する傾向が見られる。一方、 $T_{Rd}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の触媒では、比表面積が大きいほど活性が高く、 T_{Rd} によって正反対の挙動を示している。この傾向は、 $T_{Ox}=500、1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ のどちらでも同様である。このような Pd/CeO₂ の特徴的な挙動は町田らも同様に報告している[4]。

Pd K-edge EXAFS により、 $T_{Ox}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の Pd/CeO₂ 触媒の Pd の状態を観察した(表 1)。 $T_{Rd}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、燃焼活性の低い $88\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の Pd/CeO₂ では、Pd は Pd(II)種(PdO と Pd²⁺の混在)で存在しており、金属状態は観測されなかった。一方、高い燃焼活性を示した $6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の Pd/CeO₂ では、Pd は 2.2 nm の金属状態で分散していた。 $T_{Rd}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の場合、 $6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の Pd/CeO₂ では、Pd は金属状態(CN=11.2)で存在しており、Pd 金属の凝集が観測された。本系における燃焼活性の違いは、Pd を金属状態でいかに分散させるかが影響している。低表面積触媒では、Pd-CeO₂ 間の相互作用が弱いため、低温還元で容易に金属 Pd が分散するが、高温還元により Pd が凝集し、燃焼活性が低下した。高表面積触媒では、Pd-CeO₂ 間の相互作用が強いため、低温還元では還元が不十分であり、Pd を金属状態で分散させるために、高温での還元が必要である。 T_{Rd} による燃焼活性挙動の違いは、担持 Pd と CeO₂ 担体との相互作用が影響していると推測される。

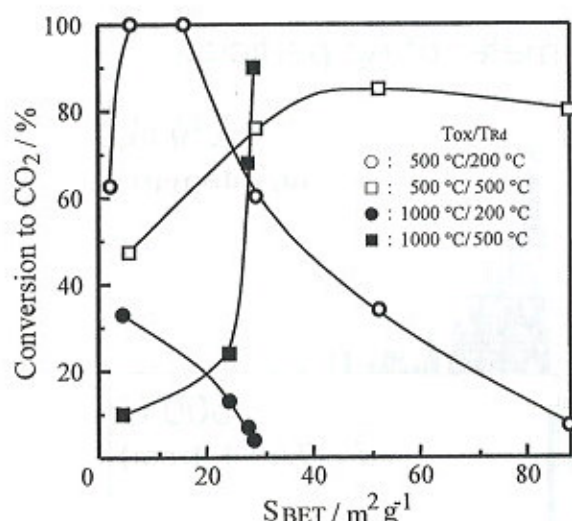


図4 担体セリアの表面積と Pd/CeO₂ 上での C₃H₆ 活燃焼活性の関係 [3]

表 1 Pd K-edge EXAFS の Curve Fitting 結果 [3]

T_{Rd} / $^{\circ}\text{C}$	S_{BET} / $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	Conv. /%	EXAFS		
			Shell	CN ^a	R/ \AA ^b
200	88	7	O	4.3	1.98
			Pd	2.3	3.12
	6	100	Pd	2.2	3.53
500	88	80	O	3.8	2.03
			Pd	1.4	2.75
	6	47	Pd	1.1	3.04

^a Coordination numbers ^b Bond distance

[3. 貴金属がイオン状態でも高活性? ~Rh の例]

Rh(0.1wt%)/CeO₂ は 1000 $^{\circ}\text{C}$ でエージング後、還元処理をしなくても高い CO 酸化活性を示す[5]。通常、貴金属は金属微粒子の状態に触媒活性を示すが、この場合はエージング後の還元処理による金属微粒子の形成無しに触媒活性を発現する。以下に詳細を説明する。

セリアに Pt, Rh, Pd, Ag, Ir, Au, Co を担持した触媒を調製し(担持量 0.1wt%)、それぞれを 500 $^{\circ}\text{C}$ と 1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した。1000 $^{\circ}\text{C}$ 焼成後の CO 酸化反応活性を微分反応領域で比較したところ、Rh, Pd 担持で $15 \times 10^{-6}\text{ mol g}^{-1}\text{ s}^{-1}$ の CO 酸化速度(200 $^{\circ}\text{C}$)が得られたのに対して、他の触媒のそれは $1 \times 10^{-6}\text{ mol g}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 以下であった。Pd 担持触媒が高活性な理由は前節で述べたためこの節では Rh 担持について説明する。反応温度に対する CO 転化率を Rh/CeO₂ 触媒と Pt/CeO₂ 触媒とで図 6 に比較する。この図の活性試験では触媒の還元処理を施さず、エージング後の触媒をそのまま用いている。Rh/CeO₂ 触媒は還元処理をしなくても高い活性を示し、1000 $^{\circ}\text{C}$ のエージング後でも反応温度が 50 $^{\circ}\text{C}$ 程度高温側にシフトする程度であった。Pt/CeO₂ 触媒は還元処理を行わないとこの温度域では CO 酸化活性をほとんど示さな

い。400 °Cで水素還元したところ酸化活性は向上したが、500 °C焼成の Pt/CeO₂ 触媒でも CO 酸化活性は 1000 °C焼成 Rh/CeO₂ 触媒の半分以下であった。なおこのような高活性は Rh/CeO₂ に特異的であり、他の担体(MgO, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂)では見られなかった。

EXAFS により貴金属の状態を調べたところ、Pt/CeO₂ 触媒は熱負荷によって Pt が凝集し大きな金属粒子を形成するが、Rh/CeO₂ 触媒上ではイオン種(Rh³⁺)か Rh₂O₃ のみが観察された。特に 500°C 焼成触媒上の Rh 種がほとんどイオン種であったことから、Rh³⁺が活性発現に必須である。また、in-situ UV-vis より CeO₂ の還元および再酸化速度を見積ったところ、図 6 に示すように Rh の担持により CeO₂ における Ce⁴⁺→Ce³⁺への還元速度が向上し、これに伴って CO 酸化活性が向上していた。以上より、Rh イオン(Rh³⁺)種が CeO₂ の還元過程を促進することで高い耐熱性を備えた触媒が得られたものと結論した。

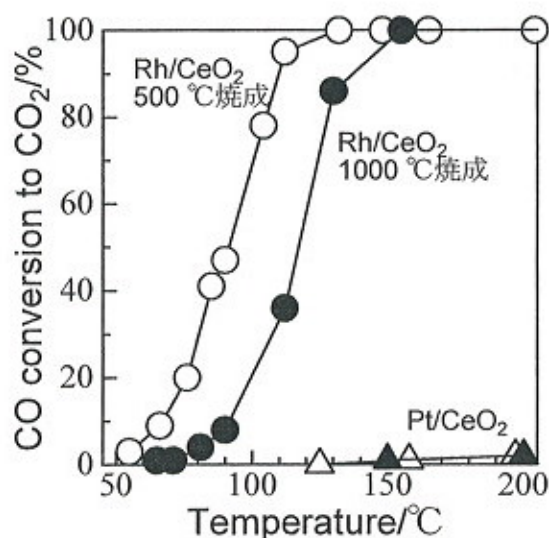


図 5 CO 転化率の温度依存性[5]
白抜 500°C焼成、黒塗 1000°C焼成

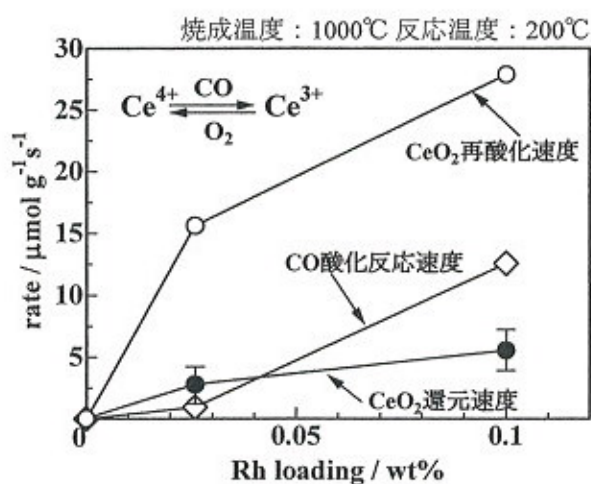


図 6 Rh 担持量に対する CO 酸化反応速度と CeO₂ 還元速度[5]

[4. まとめ]

以上より、セリア担持金属を比較する際には以下の注意が必要である。

- ① 触媒調製の履歴、特に酸化還元雰囲気と温度には注意。
- ② 活性測定の際は貴金属の酸化状態に注意。特に Pd。
- ③ Rh の場合、担体セリアの酸化還元性を Rh が促進することがある。

文献

- [1] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, J. Catal., 242 (2006) 103.
- [2] 川地、清水、薩摩、触媒, 51 (2009) 380.
- [3] 佐藤、清水、薩摩、第 104 回触媒討論会 A 予稿集, (2009) 473.
- [4] 日隈、藤井、岡元、池上、町田、第 105 回触媒討論会 A 予稿集, (2010) 31.
- [5] 小田、清水、薩摩、第 104 回触媒討論会 A 予稿集, (2009) 455.

第3 1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. 2009年度まとめと2010年度計画
エステル交換反応における反応速度の比較
(鳥取大) 片田直伸 1
2. Ar吸着熱によるAmberlyst-15の酸性質測定
(北海道教育大) ○松橋博美 3
3. トリオレインのエステル交換速度の温度依存性
(鳥取大) 大山丈太, ○片田直伸, 丹羽 幹 5
4. 硫酸化ジルコニア参照触媒による大豆油とメタノールのエステル交換反応
(同志社大) ○高津淑人 7
5. ヘテロポリ酸触媒と参照触媒のBDF生成反応活性の比較
(愛媛大, 太陽石油) ○山口修平, 井上 隼, 白石雅紘, 三重野裕大, 津田隆久, 幾島賢治,
八尋秀典 9
6. カーボン系固体酸触媒を用いたエステル交換反応
(東京工業大) ○北野政明, 中島清隆, 原 亨和 11

2009年度まとめと2010年度計画

2009年秋の第30回参照触媒討論会で、つぎのような意見が出されました。

- ・指標となる触媒2種、条件を絞る：これによって議論しやすくなる。同じことを複数の人がやってもよいから、条件と触媒を絞って指示を出して実験を行うとよい。
- ・単に条件や触媒を絞るだけでなく、ある程度本質的な理解があった方がよい。
- ・2相の混合について：攪拌速度の影響が出ない範囲と言っても、定常的になっているだけで、完全混合ではなく、物質移動の影響が出ているはず。ということは、温度を変えて指標づくりをしようと言った場合、温度によって本質的な反応速度（アレニウス則）以外に、相溶性、攪拌の影響の温度による違いも出るので、これらを踏まえて進めるべきである。
- ・前処理の要不要は揃えておくべき。
- ・本質的には前処理（水の吸着）の影響は小さいと思うが、確かに揃える必要はある。ただ、高温で厳密な処理をすると再現性が高いが、実験が困難。
- ・100℃乾燥器で**時間、あるいは300℃電気炉で**時間、というような、比較的簡単なところで揃えたらどうか。
- ・CaOとの差が大きく、もう少し適当な参照試料があったらよい。
- ・候補として、MgO, ZrO₂, CeO₂はどうか：既に試したが低活性。
- ・候補として、ヘテロポリ酸のCs_{2.5}塩、カーボン固体酸などが挙げられるが、大量に供給できるかなど今後検討。
- ・アンバーリストの耐熱性の高い試料も候補。今後検討。
- ・塩基の参照として、陰イオン交換樹脂はどうか。ただし耐熱性が低い。
- ・バイオディーゼルの今後を考えると、非常に長い間続く課題ではない。しかし、触媒学会として何かを打ち出す価値はある。速く指標を発表することが必要。
- ・固体酸・連続法を検討している企業（日本触媒など）にも参加してもらい、あるいは参考となる成果を挙げるとよい。
- ・世話人から条件と触媒を絞って指示を出し、計画的な実験をするべき。
- ・イオン交換樹脂の粉砕で速度がかなり変わる。
- ・原則粉砕しないでそのまま、粉砕する場合にはどこかでまとめて粉砕し、これを全員に配ることとする。
- ・Cs_{2.5}塩とゼオライトなど、2相が分かれる場合に相溶剤の効果が逆になる。
- ・2相+固体の反応方法の標準化という展開もあり、これは触媒学会として価値が高いのではないか。
- ・2010年春までに、世話人を中心として予備的な検討を行い、春に指示を出して2010年秋までに皆さんで実験をしていただき、系統的なデータを取る。この方針で新年度も続け、来年また参照触媒討論会を開きたい。

以上のご意見を勘案し、つぎの計画で皆さんに実験を行っていただきました。

- ・硫酸化ジルコニアJRC-SZ1に加え、オルガノ製アンバーリスト15DRYを配布する。5月上旬までに、これら2種の触媒、できればそれぞれの参加者の得意とする別の触媒も含めて、触媒活性(反応速度)を測定する。このとき、一定に揃える条件と、参加者によって異なる変数を決めておき、変数によって触媒活性の序列に変化が現れるか、変数による影響を乗り越えて触媒活性の指標を定められるか、などを検討する。
- ・トリオレインを主体とする油脂とメタノールのエステル交換を行う。油脂を試薬とするか、天然の植物油などを用いるか(つまり、長鎖脂肪酸のトリグリセリドを主体とすることは共通として、不純物や脂肪酸の構成など)、メタノールを脱水するか、なども変数のうちと考える。
- ・触媒の前処理として、100℃の乾燥器で8~12時間乾燥後、密封容器で放冷、なるべく素早く反応液に投じる。
- ・メタノール/トリグリセリドモル比=15(アルコール/脂肪酸基=5)で行う。
- ・反応温度は60, 70, 80, 100, 120℃の中から(複数可)選ぶ。ただし、原・片田の研究室では全ての温度でデータを取得し、あとで比較できるようにする。
- ・攪拌方法、装置などにも変数のうちとして、各自に任せる。
- ・転化率を低めにして、触媒活性(触媒重量あたりの初期反応速度)を比較できるように、反応時間、総液量、触媒量を各自で調製する。

今回の参照触媒討論会では、これらの方針で集められたデータを報告していただきます。また可能であればここまでの成果をまとめて学会あるいは論文で公表したいと思っています。

エステル交換反応における反応速度の比較

(鳥取大院工) 片田直伸

2009～2010年度に報告された実験結果のうち、トリオレインあるいは植物油とメタノールあるいはエタノールのエステル交換反応について、無触媒反応およびJRC-SZ-1、アンバーライトを触媒としてときの反応速度(モノエステルの収率)を比較できるものを抽出し、一覧する。なお、一部のデータは図から読みとったものなので、該当するデータをお持ちの方は数値を報告願いたい。

表1: 反応速度の比較

Ref.	油脂	アルコール	反応温度/℃	アルコール/カルボキシル基量論比	触媒/液体重量比	反応時間/h	モノエステル収率/%			イオン交換樹脂種類	b/a	c/b
							無触媒	JRC-SZ-1	イオン交換樹脂			
							a	b	c			
1	トリオレイン	エタノール	78	2	0.008	4		2				
2	トリオレイン	エタノール	80	10	0.009	24	0	9	12	アンバーリスト15	∞	1.3
3	トリオレイン	エタノール	80	33.3	0.037	?		27	36	アンバーリスト15DRY		1.3
1	トリオレイン	エタノール	100	2	0.008	1		3				
1	トリオレイン	エタノール	100	2	0.008	4		10				
4	トリオレイン	エタノール	100	17	0.028	5		2.6				
5	トリオレイン	エタノール	100	17	0.031	8	6.4	35	89	アンバーリスト15E	5.5	2.5
5	トリオレイン	エタノール	100	5	0.063	8	9.7**	31**	67**	アンバーリスト15E	3.2	2.2
4	トリオレイン	エタノール	100	17	0.084	5		3.3				
4	トリオレイン	メタノール	50	36	0.005	24		0				
6	トリオレイン	メタノール	60	5	0.024	16	1.3	4.8	4.2	アンバーリスト15DRY	3.7	0.88
6	トリオレイン	メタノール	70	5	0.024	16	2.8	6.7	3.4	アンバーリスト15DRY	2.4	0.51
6	トリオレイン	メタノール	80	5	0.024	16	3.7	7.7	7.2	アンバーリスト15DRY	2.1	0.94
7	大豆油	メタノール	80	3.8*	0.076	4		2	9	アンバーリスト15DRY		4.5
7	大豆油	メタノール	80	3.8*	0.076	6		4	16	アンバーリスト15DRY		4
7	大豆油	メタノール	80	3.8*	0.076	12		16				
6	トリオレイン	メタノール	100	5	0.024	16	3.5	8.3	16	アンバーリスト15DRY	2.4	1.9
8	トリオレイン	メタノール	100	4.8	0.065	24		6	30	アンバーリスト15DRY		5
5	トリオレイン	メタノール	100	5	0.071	6	21	40	74**	アンバーリスト15E	1.9	1.9
6	トリオレイン	メタノール	150	5	0.024	16	25	33	33**	アンバーリスト15DRY	1.3	1.0

*: 大豆油の分子量がトリオレインと同じと仮定して。

** : 物質収支が低いことが確認されている。

1. 里川, 第30回参照触媒討論会予稿集(2009)
2. 北野, 中島, 原, 第30回参照触媒討論会予稿集(2009)
3. 北野, 中島, 原, 第31回参照触媒討論会予稿集(2010)
4. 山口, 井上, 新谷, 浅本, 三重野, 幾島, 八尋, 第30回参照触媒討論会予稿集(2009)
5. 片田, 太田, 伊藤, 鳥飼, 丹羽, 第30回参照触媒討論会予稿集(2009)
6. 大山, 片田, 丹羽, 第31回参照触媒討論会予稿集(2010)
7. 高津, 第31回参照触媒討論会予稿集(2010)
8. 山口, 井上, 白石, 三重野, 津田, 幾島, 八尋, 第31回参照触媒討論会予稿集(2010)

Ar 吸着熱による Amberlyst-15 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。アルゴン吸着は低温で行うため、特に耐熱性の低い試料に有効である。

2. 実験

触媒は吸着量測定前に 473 K で 2 時間真空排気した。吸着量は一般的な容量法で測定し、吸着温度は 240.8-260.9 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

図は、平衡圧と吸着量の対数プロットである。測定された吸着熱は $-18.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、酸量は 0.06 mmol g^{-1} であった。吸着熱は、MOR(-18.3 mol^{-1})¹⁾と同じで ZSM-5(-17.6 mol^{-1})¹⁾より大きかった。Nafion NR50 は Ar が吸着せず測定できなかった。

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

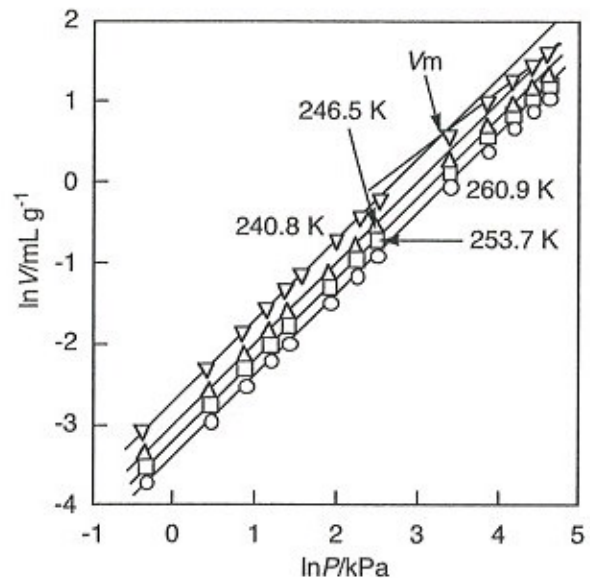


図 Amberlyst-15 の Ar 吸着, $\ln V$ vs. $\ln P$ プロット

トリオレインのエステル交換速度の温度依存性
(鳥取大院工) 大山丈太, 片田直伸, 丹羽 幹

緒言 本グループでは反応速度の指標となるよう、無触媒、硫酸化ジルコニアJRC-SZ-1 (触媒学会参照触媒)、イオン交換樹脂Amberlyst 15DRY (オルガノ)を用いて60~150°Cでトリオレインとメタノールからオレイン酸メチルを生成する反応を行った。触媒の前処理は行わなかった。

実験 トリオレイン¹⁾ 0.266 g (3.0×10^{-4} mol), メタノール0.144 g (4.5×10^{-3} mol), 触媒およそ10 mg, 直径1 mmのガラスビーズ1つを内径4 mm, 長さ63 mmのステンレス製の反応管に入れ, 両端をスウェージロックで密封した。メタノール/トリオレインのモル比は15, アルコール/カルボニル基の量論比は5, 触媒/液体重量比は0.024である。オイルバスシェーカーを反応温度に設定した後, 反応管がオイルに完全に浸かるように横にして入れた。反応管を長手方向に5秒で10往復するようにして16 h攪拌した。その後, 反応管を氷水で冷却し, 開けて内容物を濾過した。濾液を収集し, さらに溶媒(2-プロパノール+ヘキサン, 体積比5:4) 10 cm³を濾紙にかけて液体をサンプル瓶に流し入れた。この溶液を文献²⁾にしたがって液体クロマトグラフィーで分析した。オレイル基の物質収支は原料中の不純物と中間生成物を含んで計算した。60~80°Cの実験では装置の不具合のためトリオレインの定量ができず, トリオレイン転化率とオレイル基の物質収支が求められなかった。

結果と考察 表1に結果をまとめる。60~80°Cではオレイン酸メチル収率は[無触媒] < [Amberlyst 15DRY] < [JRC-SZ-1]の順であった。この条件では, 硫酸化ジルコニアを用いたときの反応速度は無触媒のときの数倍程度であった。100°Cを越えるとAmberlyst 15DRYを用いたときの反応速度(100°Cでは収率が高く, 150°Cでは転化率が高く物質収支が低い)がJRC-SZ-1を追い越して高くなった。このことは, つぎのうちのどちらかを示すと考えられる。(1) 本実験では触媒の前処理をしていないので, 低温ではイオン交換樹脂が吸湿して反応が阻害されているが100°C以上では水が脱離するので本来の活性を示している。硫酸化ジルコニアではそのようなことがない。(2) 高温ではイオン交換樹脂から硫酸分が溶出して高い均一系触媒活性を示す。

表1: エステル交換反応の結果

反応温度/ °C	触媒	トリオレイン転化率 /%	オレイン酸メチル収率 /%	オレイル基物質収支 /%
60	無触媒	未測定	1.3	未測定
60	JRC-SZ-1	未測定	4.8	未測定
60	Amberlyst 15DRY	未測定	4.2	未測定
70	無触媒	未測定	2.8	未測定
70	JRC-SZ-1	未測定	6.7	未測定
70	Amberlyst 15DRY	未測定	3.4	未測定
80	無触媒	未測定	3.7	未測定
80	JRC-SZ-1	未測定	7.7	未測定
80	Amberlyst 15DRY	未測定	7.2	未測定
100	無触媒	12.7	3.5	96.7
100	JRC-SZ-1	4.9	8.3	110.4
100	Amberlyst 15DRY	20.4	15.6	100.8
150	無触媒	22.7	24.6	120.5
150	JRC-SZ-1	52.1	33.2	97.4
150	Amberlyst 15DRY	96.2	33.1	39.7

1) 東京化成製, アルキル基の異なる油脂を含んでおり, トリオレイン73 mol %, ジオレオールリノレイン16 mol %, ジオレイン10 mol %などからなる。

2) M. Holčapek, P. Jandera, J. Fischer and B. Prokeš, *J. Chromatogr., A*, **858**, 13 (1999).

硫酸化ジルコニア参照触媒による大豆油とメタノールのエステル交換反応

(同志社大) ○ 高津淑人

1. 緒言

バイオディーゼル燃料を合成する植物油とメタノールのエステル交換に対して、塩基は酸よりも触媒作用が強い。このために、現存の製法ではメタノールに溶かした苛性アルカリが触媒として利用されており、近年では生産効率の改善を目的に固体塩基触媒の研究開発が盛んである。しかし、安価な使用済み天ぷら油や非可食のジャトロファ油には多量の遊離脂肪酸が含まれているので、固体酸触媒によるバイオディーゼル燃料の合成を検討する意義は大きい。

本研究では、硫酸化ジルコニアの参照触媒を用いて大豆油とメタノールのエステル交換を 80°C で実施した。硫酸化ジルコニアの触媒活性をイオン交換樹脂や酸化マグネシウムと比較すると共に、再使用したときの触媒活性や水による触媒反応の阻害を調べた。

2. 実験

硫酸化ジルコニアは窒素・酸素混合ガス気流下、600°C で 3 時間焼成した後に反応実験へ供した。イオン交換樹脂 (Amberlyst-15DRY) は、メタノールによる通液洗浄後に乳鉢で粉碎し、80°C で一晩真空乾燥させた。酸化マグネシウムは、塩基性炭酸マグネシウム試薬を 500°C で 3 時間焼成することによって得た。

反応容器には、ステンレス製耐圧容器 (内径 45mm × 高さ 150mm) にガラス容器を挿入したものをを用いた。1.0g の触媒 (酸化マグネシウムのときは 0.1g)、10ml の大豆油試薬、および 5ml の特級メタノールをマグネティックスタラーで混合・攪拌しながら、耐圧容器の内部が 80°C となるように加熱した。反応後は耐圧容器を水冷し、生成物を取り出した。ろ過によって触媒を分離した生成物に蒸留水を混合することで、余剰に添加したメタノールと副生グリセリンを除去した。回収した油分をロータリーエバポレータで乾燥し、ガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果

図 1 に FAME 収率の経時変化を示す。硫酸化ジルコニアとイオン交換樹脂では FAME の生成率が増えると反応速度が高くなる傾向を示した。一方、酸化マグネシウムでは反応当初から一定の割合で FAME が増加したようである。4 時間で反応速度を比較すると、硫酸化ジルコニア、イオン交換樹脂、酸化マグネシウムのそれぞれで、0.165, 0.047, 4.65 g-oil·(g-cat·h)⁻¹であった。硫酸化ジルコニアを水の存在下で使用したり、回収後に再使用すると反応速度は低下した。

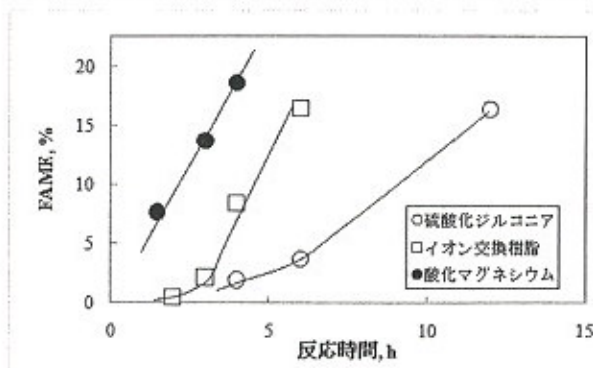


図 1 各種触媒による FAME 生成率

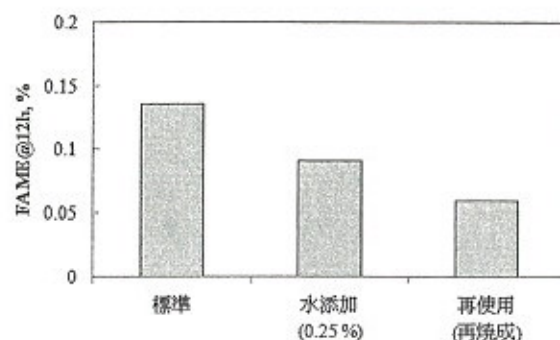


図 2 水添加、再使用の影響

ヘテロポリ酸触媒と参照触媒の BDF 生成反応活性の比較

(愛媛大¹・太陽石油²) ○山口 修平¹・井上 隼¹・白石 雅紘¹・三重野 裕大²・津田 隆久²・
幾島 賢治¹・八尋 秀典¹

【緒言】

前回、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。ゼオライトに担持した CaO 触媒は反応温度が 50 °C でも高い活性を示したが、硫酸化ジルコニアは全く反応を示さなかった。今回、硫酸化ジルコニア(SO₄²⁻/ZrO₂)と Amberlyst の 2 つの参照触媒とヘテロポリ酸触媒のエステル化及びエステル交換反応における反応活性の比較を行なった。

【実験条件】

ヘテロポリ酸触媒は、H₃PW₁₂O₄₀ (HPW)と炭酸セシウム(Cs₂CO₃)により調製した Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (Cs_x, x = 2, 2.3, 2.5, 3)とシリカに HPW 担持量が y wt%になるように含浸担持した y wt% HPW/SiO₂ (y = 10, 20, 30)を用いた。参照触媒である硫酸化ジルコニアと Amberlyst は 100 °C で 12 h 乾燥させ、デシケーター内で冷却したものをを用いた。

エステル化反応は、オレイン酸 2.0 g, エタノール 6.6 mL, 触媒量 0.2 g, 80°C で 3 h 行なった。また、エステル交換反応は、トリオレイン 4.0 g, メタノール 2.17 g, 触媒 0.4 g, 100°C(還流条件下)で 24 h 行なった。BDF 収率はオレイン酸エチル及びオレイン酸メチルの生成量で評価した(Table 1)。

【結果と考察】

酸触媒を用いた場合、エステル交換反応よりエステル化反応の方が進行しやすいことがわかった。エステル化反応において、均一系触媒の HPW と比較して不均一系触媒の Cs₂ や 30 wt% HPW/SiO₂ が同等の触媒活性を示した。エステル交換反応では、温度を高く、反応時間を長くしたにもかかわらず、ほとんどの触媒で収率がエステル化反応よりも大きく低下する傾向があった。Amberlyst のみはその傾向から外れていた。

Table 1. 各酸触媒を用いたエステル化反応及びエステル交換反応における触媒活性

Catalyst	Esterification ^{a)}	Transesterification ^{b)}
	BDF yield / ×10 ⁻³ mol (yield/%)	BDF yield / ×10 ⁻³ mol (yield/%)
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	1.11 (16)	0.87 (6)
Amberlyst	2.03 (29)	4.07 (30)
HPW	4.20 (60)	— ^{c)}
Cs ₂	4.76 (67)	2.08 (15)
Cs _{2.3}	2.84 (40)	— ^{c)}
Cs _{2.5}	2.30 (33)	— ^{c)}
Cs ₃	0.97 (14)	— ^{c)}
20 wt% HPW/SiO ₂	3.29 (47)	— ^{c)}
30 wt% HPW/SiO ₂	4.42 (63)	2.48 (18)
40 wt% HPW/SiO ₂	3.96 (56)	— ^{c)}

a) oleic acid: 2.0 g, ethanol: 6.6 mL, catalyst: 0.2 g, 80°C, 3 h. b) triolein: 4.0 g, methanol: 2.17 g, catalyst: 0.4 g, 100°C, 24 h. c) no data.

カーボン系固体酸触媒を用いたエステル交換反応

(東京工大応セラ研) 北野 政明・中島 清隆・原 亨和

1. 緒言

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、トリオレインとエタノールのエステル交換反応を効率よく進行させ、参照触媒である硫酸化ジルコニア (JRC-SZ-1) よりも高い性能を示すことを前回報告した。本研究では、カーボン系固体酸触媒を用いたエステル交換反応の最適条件の検討と他の固体酸触媒との活性の比較検討を行った。

2. 実験

耐圧硝子容器に触媒 (0.2 g) を加え、トリオレイン (1, 2, 5, 10 mmol)、エタノール (100 mmol) を加えた。反応容器をオイルバスに入れ、反応温度は 80°C に設定し、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

カーボン系固体酸触媒を用いたエステル交換反応の最適化を行うために、エタノールの量を 100 mmol に固定し、トリオレインの量を 1, 2, 5, 10 mmol に変化させて反応を行った。図 1 に反応により生成したオレイン酸エチルの収率を示す。図から明らかなように、トリオレインの仕込み量が少ないほどオレイン酸エチルの収率が向上することが明らかとなった。また、前回の報告では、2 ロフラスコに冷却管を取り付けたものを反応容器として用いたが、その時と比較して耐圧硝子容器を使用した場合の方が効率よく反応が進行することがわかった。

図 2 に、エタノールを 100 mmol、トリオレインを 1 mmol の条件で各種固体酸触媒を用いてエステル交換反応を行った結果について示す。図から明らかなように、カーボン系固体酸触媒は、硫酸化ジルコニア (JRC-SZ-1) およびアンパーリスト 15DRY と比較して 2 倍以上高い活性を示すことが明らかとなった。

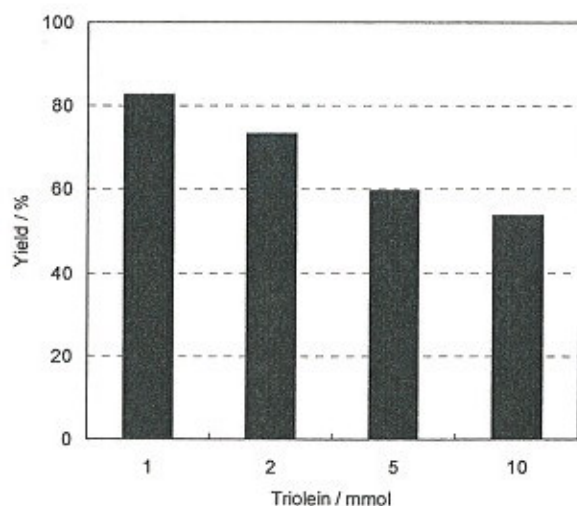


図 1. カーボン系固体酸触媒を用いたエステル交換反応におよぼすトリオレイン量依存性

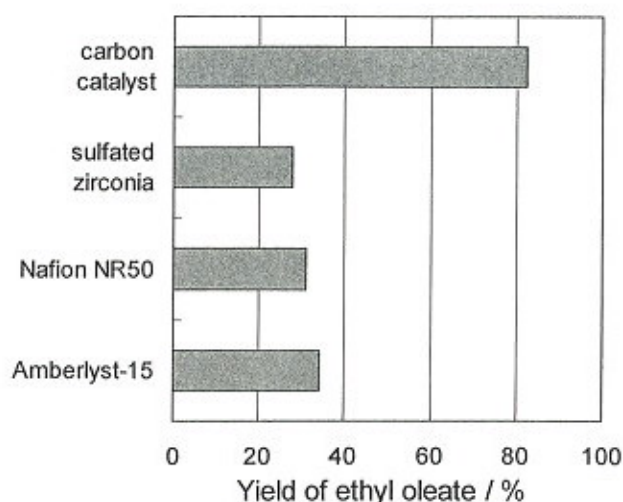


図 2. 各種固体酸触媒によるトリオレインとエタノールのエステル交換反応の結果

トリオレインとメタノールのエステル交換反応における 種々の固体酸触媒の触媒活性

(京都大) ○北野友之・朝倉博行・宍戸哲也

概要

バイオディーゼル用触媒の活性評価を目的とし、各種固体酸触媒のトリグリセリドとメタノールのエステル交換反応を行った。硫酸化ジルコニア (JRC-SZ-1)、Amberlyst 15 DRY、シリカアルミナ (JRC-SAL-1) の触媒活性について比較した。

実験

トリオレイン 2.3 g、メタノール 1.0 g、触媒 0.2 g (Amberlyst 15 DRY のみ 0.1 g) を高耐圧チューブに入れ、60, 80, 120°Cで4時間、また80°Cで2, 4, 6時間の経時変化における反応物および生成物を定量した。反応溶液にデカン酸エチルを加え、遊離液により希釈した後、低圧グラジエント法を用いて HPLC により分析した¹。(遊離液は分析開始時にメタノール 100%、15分までにメタノール 50%と 2-プロパノール:ヘキサン (=5:4(v/v),)50%になるように低圧グラジエントを行った。カラムは ODS-3(GL Science)を用いた。) 定量について、トリオレイン、ジオレイン、オレイン酸メチル、リノール酸メチルはそれぞれ標準資料を用いて検量線を作成した。オレイン酸メチルとリノール酸メチルのファクターの比は 10 倍程度であり、これが不飽和度に起因すると考えて、検量線作成困難な他の化学種については脂肪酸残基の不飽和度に応じてファクターを概算し、各化学種の定量を行った。

結果

Table 1 に各種固体酸触媒によるエステル交換反応の結果を示す。また、補遺の Figure 2 に HPLC クロマトグラム の例を示す。図に示す各種トリグリセリド、ジグリセリドおよび脂肪酸メチルエステルの生成あるいは存在が確認できた。各ピークの帰属は LC-MS および標準サンプルの保持時間の比較により行った。

本反応条件では、反応時間 2 時間の各触媒の反応速度は反応温度の上昇と共に上昇し、120°C で Amberlyst 15 DRY が最もよい活性(3.1 mmol h⁻¹ g⁻¹)を示した。

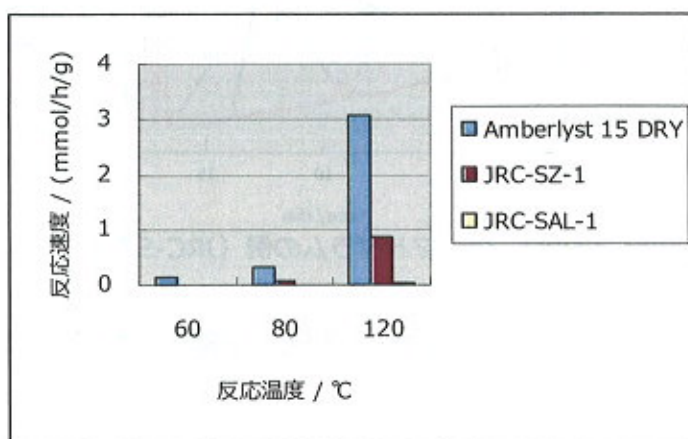


Figure 1 各反応温度における触媒活性

¹ M. Holcapek et al., *J. Chromato.*, **1999**, 858, 13.

Table 1 各種固体酸触媒によるエステル交換反応の結果

	Cat. / g	Temp. / °C	Time / h	Triolein Conversion (%)	FAME Yield (mmol)	Mass balance (%)	Reaction rate / mol h ⁻¹ g ⁻¹
Amberlyst 15 DRY	0.1	80	2	22.4	0.073	85	0.313
JRC-SZ-1	0.2	80	2	18.6	0.034	90	0.084
JRC-SAL-1	0.2	80	2	7.6	0.003	101	0.007
Blank	0	80	2	6.4	0.000	103	
Amberlyst 15 DRY	0.1	60	2	22.8	0.032	84	0.158
JRC-SZ-1	0.2	60	2	11.2	0.017	96	0.042
JRC-SAL-1	0.2	60	2	18.2	0.001	88	0.003
Blank	0	60	2	14.9	0.004	92	
Amberlyst 15 DRY	0.1	120	2	47.5	0.603	62	3.056
JRC-SZ-1	0.2	120	2	33.7	0.360	75	0.862
JRC-SAL-1	0.2	120	2	7.4	0.009	100	0.023
Blank	0	120	2	19.3	0.097	88	
Amberlyst 15 DRY	0.1	80	4	13.5	0.102	95	0.252
JRC-SZ-1	0.2	80	4	20.9	0.144	87	0.179
JRC-SAL-1	0.2	80	4	9.5	0.005	98	0.006
Blank	0	80	4	11.0	0.033	97	
Amberlyst 15 DRY	0.1	80	10	17.9	0.173	91.8	0.175
JRC-SZ-1	0.2	80	10	23.2	0.302	87.7	0.150
JRC-SAL-1	0.2	80	10	8.3	0.020	99.5	0.010
Blank	0	80	10	17.5	0.103	90.8	

補遺

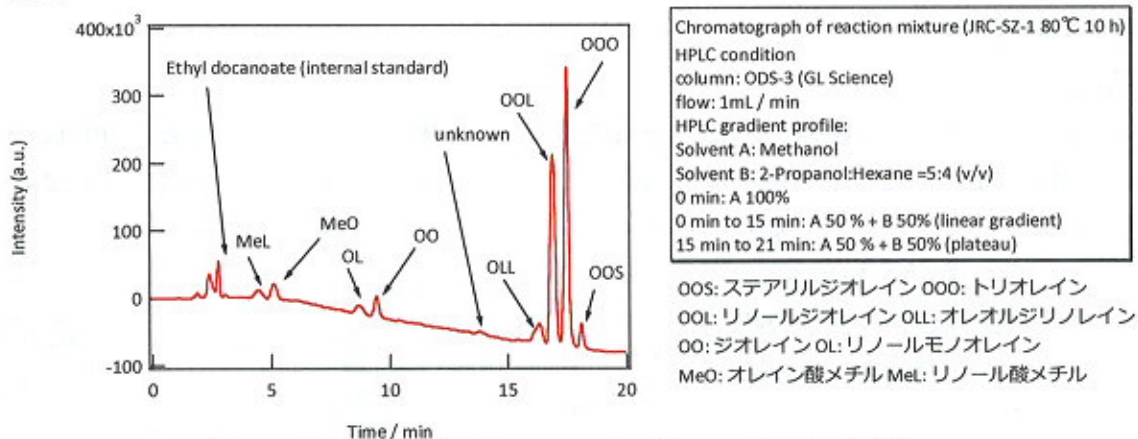


Figure 2 HPLC クロマトグラムの例 (JRC-SZ-1 80°C 10 時間反応後)

謝辞

LC-MS 測定およびご助言について、京都大学大学院工学研究科合成・生物専攻の桑田様に感謝します。

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)市川華帆・(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。今回は参照触媒アンバーリスト 15 と以前より当研究室で検討を行ってきたナフィオン® SAC-13 を各種条件で比較した。SAC-13 は 5-30nm のナフィオン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、高温でもアルコールが液状で反応するようにした。触媒カラムとしてステンレス製の GL サイエンス社製 A 型分取カラム(内径 10.7x250mm)を用いた。

標準条件での実験方法は以下の通りである。触媒を反応器に充填し、メタノールを流し反応器内を満たした後、所定温度のオイルパスに入れ反応温度とした。その後、オリーブ油、メタノールをモル流量比 1 : 1.5 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。

オリーブ油、メタノールは脱水処理を行わず試薬そのままを用いた。アンバーリスト 15 は 100℃の空気恒温槽で 24 時間乾燥後(8.4g-dry)メタノールで膨潤させて反応管に詰めた。SAC-13(5.0g)はそのまま用いた。オリーブ油流量は 0.25ml/min で一定としアルコール流量を変化させてモル比の変更はした。

【結果及び考察】

各反応条件での反応率を Table.1 に示す。反応は 3~4 時間程度行い、後半の安定値を平均した値をその条件での反応率とした。アンバーリスト 15(A-15)の耐用温度は 120℃、ナフィオン SAC-13 は 200℃とメーカー公称値はなっているが、この実験時間では触媒の反応の劣化はみられなかった。A-15 とナフィオン SAC-13 の比較をするにあたって、条件(重量、体積、mol 数等)をそろえる必要があるが本実験では実験の都合上そろってはいない。前回の参照触媒討論会において報告したように SAC-13 はこの実験条件範囲内では原料濃度に 0 次の依存性を示すので SAC-13 の反応率を 1.7 倍すると A-15 と同一重量での反応率の比較となる。

*触媒種の影響

標準条件である run1 と 2 では反応しなかった。そこで反応温度を 190℃に上げたところ run3 と 4 に示すように反応したが、重量の差を考慮しても A-15 のほうが高い反応率を示した。それぞれのイオン交換容量はメーカー公称値(SAC-13:0.12~1eq/kg、A-15:7.8~eq/kg)で A-15 の方が多く、使用した触媒の重量差を考慮すると 13 倍 A-15 のほうが SAC-13 より反応器内の H⁺の量が多いこととなる。今後、交換容量を実測し検討する必要がある。また、それぞれの酸強度についても検討の必要がある。

*アルコールモル比の影響

Run5-8 にメタノール量を当量に減らした結果を示す。このモル比では攪拌するとメタノールとオリーブ油は混ざり一相となり、5時間静置しても分離は観察されない。この、モル比の実験ではこの均一になった液体を一台のポンプで送液した。Run5,6 に示すように、この条件でも 120℃では反応しなかった。反応温度を 190℃まで上げたところ run7,8 に示すように反応した。この条件でも A-15の方が SAC-13より高活性を示した。また同一触媒でのモル比の影響を比較すると run3 と 7、run4 と 8 に示すように当量で反応した方が高い反応率を得た。メタノール流量の減少による総流量の減少に伴う反応器内滞留時間の増加(1.4倍)の影響よりも顕著に表れており外部の物質移動抵抗が減少したのが原因であることが示唆される。

Table.1 反応結果

run	触媒	モル比(アルコール/オリーブ油)[-]	反応温度[℃]	反応率[%]
1	SAC-13	15	120	0
2	A-15	15	120	0
3	SAC-13	15	190	2
4	A-15	15	190	25
5	SAC-13	3	120	0
6	A-15	3	120	0
7	SAC-13	3	190	30
8	A-15	3	190	100

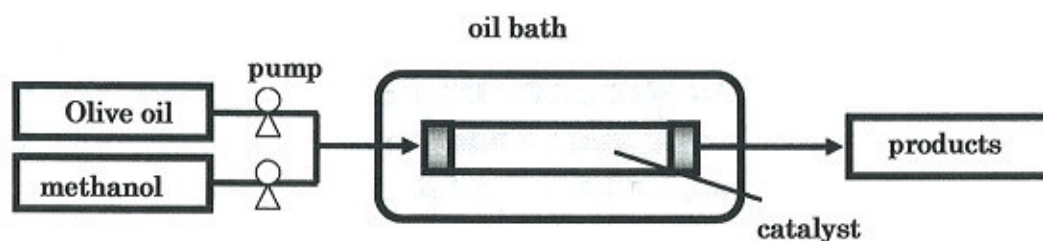


Fig.1 実験装置図