

機関番号：10102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2010

課題番号：19560768

研究課題名(和文) 表面被覆型固体酸・塩基触媒の合成

研究課題名(英文) Synthesis of Surface Covered Solid Acid and Base

研究代表者

松橋 博美 (MATSUHASHI HIROMI)

北海道教育大学・教育学部・教授

研究者番号：70192341

研究成果の概要(和文)：MgO と CaO, 硫酸化ジルコニア (SZ) について, 耐水性と耐 CO₂ 性を向上させる目的で, 酸化物での表面被覆を行った。Al, Si, Ti, Zr のアルコキンドを酢酸エチルに溶解し, 水酸化物の表面で分解するという合成法を考案した。

Al₂O₃/MgO, Al₂O₃/CaO, TiO₂/CaO を合成したところ, 耐水性, 耐 CO₂ 性に優れ, 高活性な固体塩基となった。SiO₂/CaO では Ca の溶出が見られたが, 被覆を二度行うことにより防止できた。SZ の硫酸イオン溶出防止を目指し被覆を施したが, 効果は見られなかった。

研究成果の概要(英文)：Solid bases of MgO and CaO, and solid superacid of sulfated zirconia were covered with metal oxides which show no or less acidic and basic characters to prepare solid acid and base catalysts showing tolerance to H₂O and CO₂. The oxides of Al, Si, Ti, and Zr were used for covering solid acids and base catalysts. A new preparing technique of surface gelation was applied for covering. This is the technique that a metal alkoxide dissolved in ethyl acetate is decomposed on metal oxide or hydroxide surface by their acid or base properties.

MO_x/MgO (M=Al, Si, Ti, Zr) and M'O_x/CaO (M'=Al, Si, Ti) were prepared by the developed surface gelation technique. Among the synthesized solid base catalysts, Al₂O₃/MgO, Al₂O₃/CaO, and TiO₂/CaO showed higher catalytic activity for retro-aldol reaction of diacetone alcohol. The solubility of CaO could not be disturbed by covering it with SiO₂ by single deposition procedures. The elution of Ca²⁺ was strongly inhibited by covering by double deposition method.

The sulfated zirconia was covered with zirconium oxide by surface gelation to inhibit the elution of sulfate ion bonded to zirconia surface. However, the inhibition effect was not observed. The catalytic activity was largely increased.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：触媒化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス, 固体酸・塩基, 有機工業化学, 格子欠陥, 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

固体酸・塩基触媒は、表面に吸着した水分などを除去することで活性点が露出して活性を示すようになる。このため環境中の水分などで活性を失う例が多く、特に固体塩基触媒は水分の他、環境中の酸性物質である CO_2 に強く毒される。これは、塩基点となる強く分極した O^{2-} の反応性が高く、 CO_2 や水分と反応して炭酸塩や水酸化物に変化してしまうためである。現在塩基触媒は、油脂のエステル交換反応によるバイオディーゼル製造に使用されているが、メタノールにより触媒が変化してしまうため、耐溶媒性に優れた塩基触媒の開発が望まれている。一方固体酸は、セルロースの糖化（加水分解）に使用されているが、この場合も水による触媒性能の低下が問題となっており、固体酸の耐水性向上は重要な課題である。

2. 研究の目的

典型的な固体塩基である MgO 、 CaO などのアルカリ土類金属酸化物の表面を水や CO_2 に対して安定で、かつ酸塩基性の弱い金属酸化物で被覆し、直接吸着物質に触れないようにすることによって、耐 CO_2 性、耐水性に優れた固体塩基触媒の合成を目指すこととした。さらに、得られた成果を固体超強酸に応用し、耐水性に優れた固体酸触媒の合成を目指す。

3. 研究の方法

固体塩基触媒としての MgO と CaO 、固体酸として超強酸である硫酸化ジルコニアを用いた。固体触媒表面の耐水性と耐 CO_2 性を向上させる目的で、酸・塩基性質をあまり示さず、水に対して親和性のない酸化物で表面を被覆することを試みた。被覆物質として、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 の四種類の酸化物を選択した。

被覆物質を Al_2O_3 とし、(1) Al アルコキシドをアルコール溶液とし、加水分解物を $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に含浸する方法と、(2) Al アルコキシドを酢酸エチル溶液とし、表面での分解により被覆した。後者については、 Si 、 Zr 、 Ti のアルコキシドについても実験を行った。

表面被覆を行った触媒について、2-プロパノールの分解をパルス反応装置で行い、転化率とアセトンとプロピレンの選択性から酸・塩基性を判断した。耐水性については、アセトンのアルドール反応で確認した。

被覆に使用した Al_2O_3 について、XANES を用いて構造を検討した。

4. 研究成果

(1) MgO の表面被覆の検討

先ず表面被覆方法として、溶液中で Al の水酸化物を合成し表面に沈着させる方法と、溶液中の物質を表面との反応で析出させる方法を検討した。 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ のエタノール溶液に分散させ、ついで蒸留水を加えた後に、溶媒を蒸発乾固し $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO-W}$ を得た。 $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ を酢酸エチルに溶解させ、これに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を分散させ、1時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO-O}$ を得た。図1に示すように、 MgO の活性は水分の増加に伴い急激に減少した。これに対し、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO-W}$ 、 -O は水分量が増加しても転化率の低下は少なく、特に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO-O}$ では、 Al_2O_3 による修飾の効果が顕著であった。よって、これ以降の実験では、溶液中の物質を表面との反応で析出させる方法（以下、表面ゲル化法とする）で触媒を調製することとした。

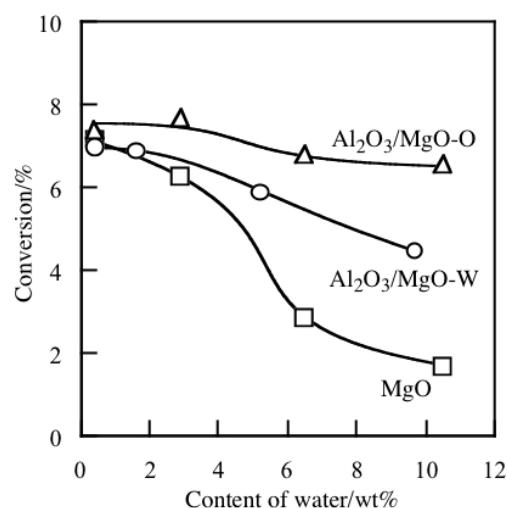


図1. Al_2O_3 で被覆した MgO のアセトンのアルドール反応の活性に対する水の影響。

Al_2O_3 の他、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 による MgO 被覆の効果を、パルス反応装置を用いた 2-プロパノールの分解活性・選択性で調べた。反応結果を図2に示す。何も処理していない MgO に比較し、5 mol% の Al_2O_3 で被覆した触媒は、塩基触媒反応と考えられる脱水素反応に若干の活性向上が見られた。しかし、被覆量を増加させると、脱水反応が進行するようになった。 SiO_2 では反応選択性は変化しないが、活性が低下した。 TiO_2 、 ZrO_2 では、プロピレン選択性が高くなり、酸点の生成が示差された。しかし、アルコールの脱水反応と触媒の酸・塩基性質の間には明確な関係が明らかとなっていないため、確実な結論は得られなかった。

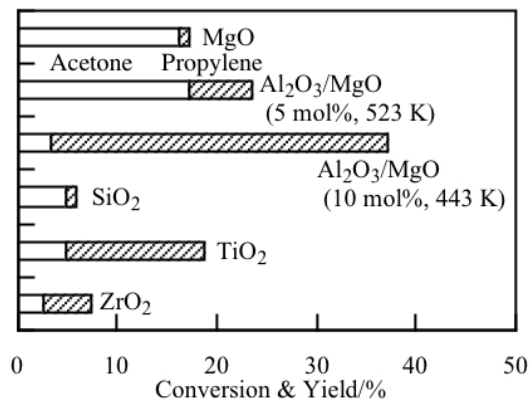


図2. 各種酸化物で被覆した MgO による 2-プロパノールの分解反応 (パルス反応)。

指示薬法で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}-\text{O}$ の塩基強度を調べたところ、母体として用いた MgO と同じであった。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}-\text{O}$ をバイオディーゼル合成のためのエステル交換反応に用いたが、ほとんど活性を示さなかった。これは、母体である MgO も活性を示さない事から、MgO の塩基強度不足が原因と思われた。

(2) 被覆に用いた Al_2O_3 の構造

図3に、調製した触媒の XANES スペクトルを示す。一部四面体の Al を持つムライト、八面体のハイドロタルサイトと比較すると、ピーク的位置から特に Al 量が少ない領域で Al は八面体サイトにあることが分かる。Al 量が多くなると八面体サイトと同時にアルミナ本来の四面体サイトのピークが大きくなる。Mg は八面体サイトにあることから、この結果より、Al は MgO の表面構造の影響を強く受けたサイト、あるいは Mg^{2+} と置換

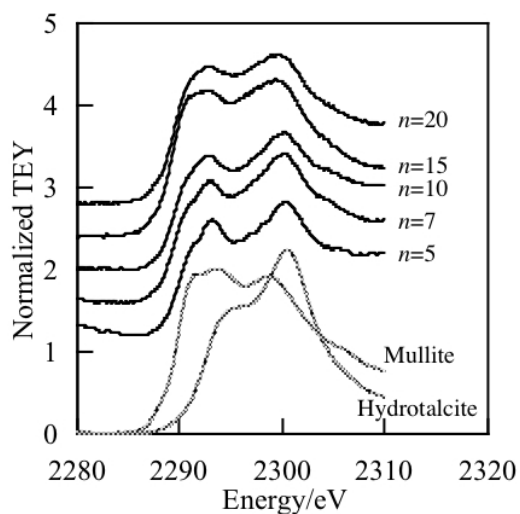


図3. ムライト、ハイドロタルサイトおよび Al_2O_3 で被覆した MgO の XANES スペクトル。

した状態で表面に存在すると言え、その後さらに蓄積するとアルミナ本来の構造に変化することが分かった。

(3) Al_2O_3 被覆 CaO の合成と触媒作用

MgO に関し、 Al_2O_3 や SiO_2 で被覆することにより H_2O や CO_2 に耐性のある固体塩基触媒を合成できることが明らかになったが、塩基性の元は MgO であるため、塩基強度が上がらない問題があった。そこで、ベースとなる塩基を CaO に代え、表面ゲル化法で Al_2O_3 で被覆した。活性比較のための反応として、アセトンのアルドール反応の逆反応である、ジアセトンアルコールの分解を用いた。

Al^{3+} 量を 0–20 mol% とし、活性化温度を 773–1073 K とし、触媒を合成し、 Al^{3+} 量と活性化温度が塩基触媒活性に及ぼす影響を調べた、結果を図4に示す。活性は、反応時間1時間での転化率で比較した。アルミナで被覆していない CaO の活性は、何れも被覆した触媒より低くなった。また、純粋な CaO はジアセトンアルコール中でけん濁した。活性は、5 mol% 程度の少量のアルミナでの被覆で増加し、10 mol% 付近をピークに緩やかに減少したが、活性の変化はあまり大きくなかった。973 K までは、活性化温度の上昇に伴い活性も徐々に減少したが、この影響も小さかった。しかし、活性は 1073 K での加熱でほとんど消失した。活性の消失は、被覆していない CaO でも観察されることから、活性成分である CaO の結晶成長が原因と考えられる。

次に、触媒の溶出の検討を行った。5 および 10 mol% の Al^{3+} で被覆した触媒について、反応開始後 0.5h で触媒を除き、液相だけを反応温度に保った。その結果、反応は進行せず、活性成分の溶出は見られないことが分か

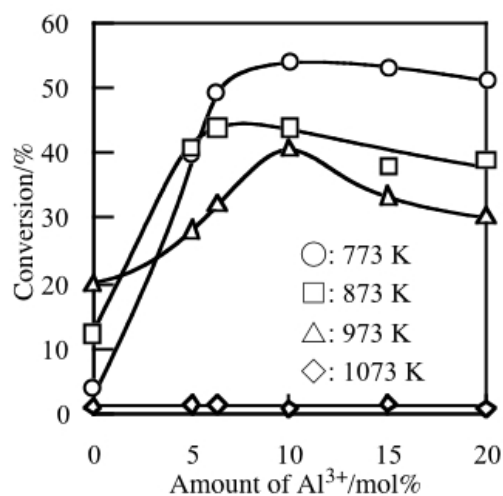


図4. Al_2O_3 被覆 CaO のジアセトンアルコール分解に対する Al 量と活性化温度の影響。

った。Ca²⁺の溶出を調べるため、反応後の溶液を、キレート剤である BT 指示薬に加えたが、錯形成による変色は見られなかった。

水による被毒効果を検証するため、ジアセトンアルコールに 5 wt% の H₂O を加え、反応を行った。図 5 に示すように、活性は H₂O の添加により大きく減少したが、アセトンでの洗浄により回復した。また、本実験では、反応はすべて空気中で行っていることから、本触媒は CO₂ にも耐性があると言える。

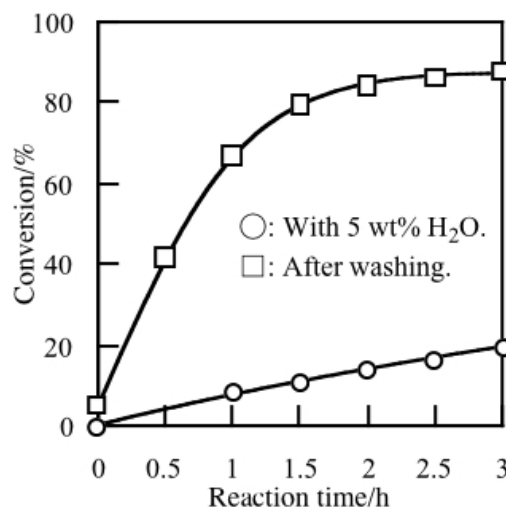


図 5. Al₂O₃被覆 CaO によるジアセトンアルコールの分解, 水共存の影響.

(4) SiO₂ 被覆 CaO の合成と触媒作用

Al₂O₃ での被覆の結果を踏まえ、SiO₂ での被覆を試みた。Al₂O₃ の原料のアルミニウムイソプロポキシド (Al(OCH(CH₃)₂)₃) は空気中の水分で分解しやすく、ルイス酸性が強く分子同士の相互作用が大きく、酢酸エチルに溶解しにくい。これに対し、SiO₂ の原料であるテトラエトキシシランは水分に対し安定でゲル化しないが、酸あるいは塩基があると速やかにゲル化する。このため、溶液中で安定に存在し、水酸化カルシウム表面の塩基性で分解することを期待し、これを表面被覆の SiO₂ 源として使用した。結果を図 6 に示す。

CaO に関し、SiO₂ で被覆した場合も Al₂O₃ で被覆した場合と同様の結果が得られた。すなわち、被覆により活性が向上し、活性化温度の上昇に伴い低下することが明らかとなった。20 mol% を越える量の SiO₂ による被覆を試みたが、テトラエトキシシランがゲル化せずに液体として残留した。このことは、ゲル化が表面の OH 基との量論的な反応であることを示唆する。

SiO₂ で被覆した CaO について、BT 指示薬で Ca の溶出を確認したところ、すべての触

媒で溶出が確認された。この原因として、加熱活性化段階での CaO の収縮に伴い、SiO₂ 層に分子レベルのひび割れが生じることが予想された。そこで、一度活性化した触媒の表面で再度ゲル化を行った。図 6 の●がその結果である。触媒は、先ず 5 mol% に相当する SiO₂ で被覆し、773 K で活性化した後、さらに 10 mol% に相当する量の SiO₂ で被覆した。図 6 に示すように、15 mol% の触媒と比較して活性は半分以下となったが、Ca は BT 指示薬で確認されなくなった。BT 指示薬は水道水中の ppm オーダーの陽イオンを検出できるほど鋭敏である。変色が見られないことは、全く溶出していないと言える。

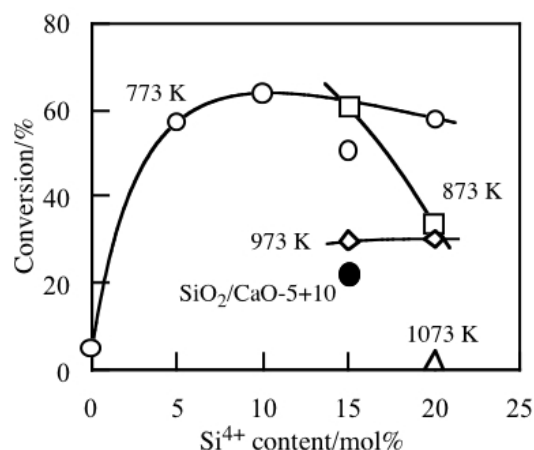


図 6. SiO₂ で被覆した CaO のジアセトンアルコール分解反応, Si⁴⁺量と活性化温度の影響.

(5) TiO₂ 被覆 CaO の合成と触媒作用

TiO₂ は、MgO と複合すると塩基触媒活性が向上すること、水等の極性溶媒に難溶であることから、被覆材料として優れていることを予想した。これまでと同様の表面ゲル化法で CaO 表面を TiO₂ で被覆したところ、高活性で耐水性に優れた塩基触媒となった。活性を比較したところ、表 1 のように、TiO₂/CaO は、Al₂O₃/CaO とほぼ同程度の高活性であることが分かった。また、予想通り、耐水性に優れていた。

表 1. 金属酸化物被覆固体塩基触媒の活性比較.

触媒	活性/mol g ⁻¹ h ⁻¹
TiO ₂ /CaO-5	0.32
Al ₂ O ₃ /CaO-10	0.32
Al ₂ O ₃ /MgO-5	0.16
SiO ₂ /CaO-5	0.17

(6) ZrO₂被覆硫酸化ジルコニア

以上の固体塩基での成果を元に、固体酸の表面被覆を試みた。

硫酸化ジルコニア (以下 SZ と略す) は、固体超強酸として知られていて、多くの酸触媒反応に活性を示す。室温付近でのアルカンの骨格異性化は、超強酸性を必要とし、硫酸化ジルコニアの他にこの反応に活性触媒は二種類しか知られていない。近年、バイオマス関係の反応として、セルロースの糖化が盛んに研究されているが、加水分解反応であることと生成物の糖が水にしか溶解しないことなどの理由で、水溶媒でおこなわれることが多い。硫酸化ジルコニアを水中で用いると、活性成分である硫酸イオンが溶け出すことが問題となっている。

通常の方法で調製した SZ に関し、Zr(OC₃H₇)₄ を用いて表面ゲル化法で被覆を試みたが、硫酸イオンの溶出を防止することは出来なかった。これまでの成果を踏まえると、被覆酸化物を変更することにより目的を達成できる可能性があると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① H. Matsuhashi, T. Fujita, Synthesis of a water tolerant solid base of CaO covered with Al₂O₃, *Catal. Today*, doi:10.1016/j.cattod.2010.10.057. (査読有)

② H. Matsuhashi, K. Nagashima, N. Naiji, H. Aritani, Surface Base Sites of MgO Covered With Al₂O₃: XANES Analysis of Al and Mg K-edges, *Top. Catal.*, **53**,659-663 (2010). (査読有)

③ H. Matsuhashi, Synthesis of Novel Solid Base of MgO Covered with Metal Oxides, *Top. Catal.*, **52**, 828-833 (2009). (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

① 川村安乃, 松橋博美, SiO₂被覆 CaO の合成と塩基触媒反応への応用, 化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 平成 23 年 2 月 1 日, 北海道大学.

② 船木大地, 松橋博美, 酸化チタンで被覆した固体塩基の合成と触媒作用, 化学系学協会北海道支部 2011 年冬季研究発表会, 平成 23 年 2 月 1 日, 北海道大学.

③ 松橋博美, 川村安乃, シリカ被覆 CaO の

調製と塩基触媒性質, 第 106 回触媒討論会, 平成 22 年 9 月 18 日, 山梨大学.

④ 松橋博美, 川村安乃, シリカで被覆した CaO の塩基触媒性質, 日本化学会北海道支部 2010 年夏季研究発表会, 平成 22 年 7 月 24 日, 函館高専.

⑤ Hiromi Matsuhashi, Tetsuro Fujita, Synthesis of Water Tolerant Solid Base of CaO covered with Al₂O₃, TOCAT6/APCAT5, July 22, 2010, Sapporo.

⑥ 松橋博美, 藤田哲郎, アルミナで被覆した CaO によるジアセトンアルコールの分解, 第 10 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 平成 22 年 1 月 26 日, 札幌.

⑦ Hiromi Matsuhashi and Hirofumi Aritani, Surface Base Sites of MgO Covered With Al₂O₃: XANES Analysis of Al and Mg K-edges, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 16, Oct, 2009, Akita.

⑧ 松橋博美, 有谷博文, Al₂O₃ で被覆した MgO の塩基点の構造, 第 104 回触媒討論会, 平成 21 年 9 月 30 日, 宮崎大学.

⑨ 伊藤史也, 松橋博美, Al₂O₃ で被覆した MgO によるアセトンのアルドール反応, 第 9 回北海道エネルギー資源環境研究発表会, 平成 21 年 2 月 3 日, 札幌.

⑩ 松橋博美, 金属酸化物で被覆した MgO の塩基触媒性質, 第 102 回触媒討論会, 平成 20 年 9 月 26 日, 名古屋大学.

⑪ Hiromi Matsuhashi, Synthesis of Novel Solid Base of MgO Covered with Metal Oxides, ICC14 Pre-symposium, 16, July 2008, Kyoto.

⑫ 松橋博美, 表面被覆型固体塩基合成の試み, 平成 20 年 6 月 16 日, 三井化学触媒研究所, [招待講演].

⑬ 松橋博美, Al₂O₃ で修飾した MgO の塩基触媒特性, 第 101 回触媒討論会, 平成 20 年 3 月 29 日, 東京.

⑭ 松橋博美, 加納美紀, 木村勇太, Al₂O₃ で修飾した MgO による開放系でのアルドール縮合, 第 37 回石油・石油化学討論会, 平成 19 年 10 月 25 日, 札幌.

[その他]
ホームページ等
<http://www.chem.hak.hokkyodai.ac.jp/catalog/index3.html>

6. 研究組織
(1)研究代表者
松橋 博美 (MATSUHASHI HIROMI)
北海道教育大学・教育学部・教授
研究者番号：70192341