酸化物表面への親電子性イオンの配位による固体酸 強度強化ならびに単位粒子性状変化[†]

向井田 健一* 佐藤 守之** 橋本 真治**
河合 勇治*** 安保 信之****

Enhancement of Solid Acid Strength and Variation of Topographical Property of Constituent Particles of Several Oxides through Coordination with Electrophilic Anions

by

Ken-ichi MUKAIDA*, Moriyuki SATO**, Shinji HASHIMOTO**
Yuji KAWAI*** and Nobuyuki ANBO****

The effect of the electrophilic anion coordination on the surface of four zirconium and one iron oxides with respect to the solid acid strength and the coagulation of constituent primary particles were examined. The anions Cl^- , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} enhanced the acid strength of these oxides by coordination, and brought about catalytic activity for esterification and isomerization of n-butane, c-hexane and 1-butene.

It was found that these anions other than Cl^- acted as a suppressor to the coagulation and joining of the primary particles, as well as a retarding agent of crystal phase transition in the coordinated oxides.

Key words: Solid superacid catalyst, Anion coordinated oxides, Coagulation suppressor, Retarding agent for crystal phase transition, ZrO_2 , Fe_2O_3 , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}

1 緒 言

前報¹⁾において、 ZrO_2 、 TiO_2 粒子表面への SO_4^{2-} 配位の触媒活性（酢酸-methanol エステル化）ならびに粒子性状への効果について報告した。これらの酸化物はそれ自体酸塩基的にはほぼ中性であるが、 SO_4^{2-} 配位により金属カチオンのルイス酸性が高められ、100% 硫酸の酸性度（酸度関数 $H_0 = -11.93$ ）を遙かに越える固体超強酸になることが確認された。本報告では、(1) 前報と同じ方法（滴下法）で調製された ZrO_2 への Cl^- 、 PO_4^{3-} 配位効果、(2) 前報と異なる調製法（瞬時混合法）から得られた ZrO_2 への SO_4^{2-} 配位効果、および (3) Fe_2O_3 への SO_4^{2-} 配位効果について報告し、これらの結果を通して、酸化物に親電子性陰イオンを配位した場合の固体酸性、粒子性状に関する一般性について言及する。

2 実験方法

2・1 試料調製

前報¹⁾で採用した滴下法（ ZrOCl_2 水溶液に沈殿剤 28% アンモニアをゆっくり pH=8 になるまで滴下、加水分解により沈殿を得、長時間熟成後洗浄する方法）により得られた沈殿を乾燥、焼成して担体 ZrO_2 (1) とした。これを 1 M 以下のリン酸で処理、リン酸根を担持し焼成したものを $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1)（硫酸処理¹⁾のものは $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)）と表す。リン酸処理は前報¹⁾の硫酸処理の方法に準じた。また、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に 28% アンモニアを滴下して ZrO_2 (2) を調製し、このとき水溶液に塩化アンモンを共存させて得た沈殿を ZrO_2 (3)、これらの硫酸根配位物をそれぞれ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (2)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (3) とした。以上は沈殿剤の滴下による方法であるのに対して、つぎに原液と

[†] 原稿受理 平成 3 年 3 月 4 日 Received Mar. 4, 1991

* 正 会 員 室蘭工業大学 室蘭市水元町, Muroran Institute of Technology, Suigen-cho, Muroran

** 室蘭工業大学 室蘭市水元町, Muroran Institute of Technology, Suigen-cho, Muroran

*** 東洋紡績(株)敦賀工場 敦賀市東洋町, Tsuruga Factory, Toyobo Co. Ltd., Toyo-cho, Tsuruga

**** (株)潤工社 東京都世田谷区宮坂, Junkosha Co. Ltd., Miyasaka, Setagaya-ku, Tokyo

沈殿剤水溶液を瞬時に混合させ沈殿粒子析出前の待ち時間内にほぼ均一な過飽和溶液をつくり, この状態から沈殿粒子を析出させることのできる瞬時混合法により担体を調製した. すなわち, 高速かく拌機 (150 s^{-1}) により ZrOCl_2 水溶液をかく拌しながら $\text{pH}=9$ になるような 28% アンモニア水の分量を予備実験で求めておき, これを一気に加えて沈殿を得た. こうして得られたジルコニア担体を $\text{ZrO}_2(4)$ とした. これを硫酸根配位して $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2(4)$ とした.

また, 酸化鉄担体は, 0.25M-硝酸鉄 9 水塩の 28% アンモニア滴下による加水分解から得た Fe_2O_3 である. その硫酸化はジルコニアに準じて行い, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ とした.

2.2 諸測定

2.2.1 構造測定 比表面積は島津-マイクロメリテック社製アキュソープ 2100E 型吸着装置を用い, 試料を 200°C 排気乾燥後, N_2 吸着 (液体窒素温度) データの BET 解析で求めた. 結晶状態は X 線回折計 (理学電機 GF2028) により前報と同条件で測定した. 配位イオン量は蛍光 X 線分析計 (理学電機 GF-1KF) を用い, 検量線法により測定した (FXR 分析).

2.2.2 触媒反応測定 Ho が -16 程度の超強酸触媒でしか起こらない反応として n-butane や c-hexane の骨格異性化反応がある. 通常酸 (Ho が -12 以下の酸) から Ho が -14 程度の超強酸まで広い範囲の酸で触媒される反応としては 1-butene 二重結合移動異性化反応がある. 触媒活性の反応温度による変化を調べるため, 室温から 300°C までの昇温流通反応法 (触媒充てん量 $\sim 0.3 \text{ g}$) を用いた. c-hexane 異性化反応の測定は容積 30 cc のガラス反応器を用いて回分式で行った. 酸化鉄系の触媒特性を調べるのに閉鎖循環系反応器を用い, 1-butene, n-butane 異性化反応を行った. エステル化は前報と同様に行った.

2.2.3 その他 表面の配位陰イオンの吸着状態を赤外で調べた. 通常は KBr 錠剤法, 酸化鉄系の触媒試料については KBr 錠剤法の外, 試料そのものの錠剤をつくり in situ 測定を行った.

3 実験結果と考察

3.1 $\text{Cl}^-/\text{ZrO}_2(1)$; $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2(1)$ の固体酸と粒子性状

$\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2(1)$ の固体酸強度は, 指示薬法によると Ho は $-13.16 \sim -13.75$ であった. これを触媒とし, c-hexane 異性化の活性を調べた. その結果, 40°C での反応は $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2(1)$ では起こるのに対し, この触媒では起こらなかった. そこで 1-butene 二重結合移動異性化反応で活性を測定した. 反応は昇温流通式

Fig. 1. Catalytic activity for 1-butene isomerization over $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2(1)$ treated by different H_3PO_4 concentration.

で行い, 処理リン酸濃度の異なる $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2(1)$ 系の活性 (反応率) を求めた. 結果を Fig. 1 に示す. 後述するように, リン酸濃度を高くすると PO_4^{3-} 配位量が増加する. Fig. 1 から PO_4^{3-} 配位量が増加すると同一反応温度で明らかな活性増加が見られ, また最大活性は低温側に移動することがわかる. しかし, 図中に併せて示したように, これらの活性は $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2(1)$ には及ばないこともわかる.

$\text{ZrO}_2(1)$ の構成単位粒子径の代表値としての比表面積は, 処理リン酸濃度を変え, 200°C および 500°C 焼成物につき, Fig. 2 のように変化した. 硫酸根の配位による表面効果と同じく, 水酸基でおおわれた ZrO_2 単位粒子は, 乾燥および焼成の過程で, 他の粒子の表面水酸基と縮合して, 粒子融合が起こると考えられる. 200°C 焼成ではリン酸濃度に対して比表面積は単調に減少しているが, 無配位の 500°C 焼成物では著しい表面積低下が起こっている. しかし, リン酸イオンの交換配位量が多くなるほど縮合による粒子融合が起こり難くなり, 前報の硫酸イオン配位 TiO_2 および ZrO_2 と同様に配位量が多いと 200°C と同程度の比表面積値を維持すると理解される.

Fig. 2. Specific surface area of $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2(1)$.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns for $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1) treated by different H_3PO_4 concentration ratios. Numbers without parenthesis mean the H_3PO_4 concentration for phosphation, and corresponding numbers with parenthesis the phosphate ion amount loaded on the surface of ZrO_2 (1).

また、XRD による粒子バルクの結晶状態は、 200°C 焼成ではすべて非晶質無定形、これを 500°C 焼成すると Fig. 3 に示すように単斜晶系、リン酸処理して 500°C 焼成すると、リン酸配位量が多いと無定形、中程度では準安定正方晶と単斜晶の混在した系、少量ないし無配位の場合は単斜晶系となる。配位量が多いときに無定形になるのは、後述の赤外と併せ考えると、リン酸ジルコニウムの不安定層が生成したためと考えられる。

つぎに、試料中に配位した Cl^- および PO_4^{3-} 量を FXR 分析で求めた (Table I). Cl^- は原料 ZrOCl_2 に由来するもので、この結果から表面に存在する Cl^- は PO_4^{3-} とイオン交換することがわかった。 PO_4^{3-} の

Table I. Variations of Cl^- and PO_4^{3-} on ZrO_2 (1) by phosphation.

Specimen	$\text{Cl}^-/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
ZrO_2 (1)	0.325	0
Treated by water	0.265	0
Treated by 0.17M phosphoric acid	0.105	0.535
Treated by 0.33M phosphoric acid	0.053	0.608
Treated by 0.67M phosphoric acid	0.102	0.670

In the treatment 30 ml of phosphoric acid in each concentration to 2 g of ZrO_2 (1) was used.

Table II. Ion exchange characteristics.

Oxide	Anion	qm	K
ZrO_2 (1)	SO_4^{2-}	5.68	15.2
ZrO_2 (1)	PO_4^{3-}	0.65	56.7
ZrO_2 (4)	SO_4^{2-}	10.0	0.77
Fe_2O_3	SO_4^{2-}	5.56	64.2

$q = qmKCe/(1 + KCe)$.

qm : Maximum exchange capacity/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

K : Equilibrium constant of ion exchange/ $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Table III. Amounts of Cl^- remained and SO_4^{2-} loaded, and catalytic activities.

Specimen	Cl^-	SO_4^{2-}	k_E	x_1
ZrO_2 (1)	0.288	0	0.024	0
ZrO_2 (2)	0.043	0	0.0	0
ZrO_2 (3)	0.320	0	0.031	0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)	0.085	0.145	0.010	0.223
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (2)	0.043	0.180	0.021	0.221
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (3)	0.068	0.163	0.009	0.202

Cl^- , SO_4^{2-} : mmol/g (analyzed by FXR); k_E : pseudo-1st order rate constant ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{s}$) of esterification; x_1 : conversion of c-hexane isomerization.

交換は Langmuir 型となった。吸着平衡定数 K 、飽和吸着量 qm は他の試料と併せて Table II に示す。

Cl^- 配位の酸強度への効果について調べるために、Zr 原料中に Cl を含まない $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ からのアンモニア加水分解による ZrO_2 (2)、ならびに塩化アンモンを共存させて得た ZrO_2 (3)、さらにこれらに硫酸根を担持させた $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (2)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (3) につき、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の配位量ならびにエステル化反応活性 (methanol 過剰 (20:1) 擬一次反応速度定数 $k_E/\text{m}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ で表す。) と c-hexane 異性化反応活性 (反応率 $x_1/\%$ で表す。) を測定した。結果を Table III に示す。原料起源の Cl をもつ ZrO_2 (1) では、加水分解・ 200°C 焼成物中に多くの Cl^- が存在するが、これを 0.35M- H_2SO_4 で硫酸化した $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1) では Cl^- は減少している。 ZrO_2 (2) は、 Cl^- がなく、加水分解に NH_4Cl を共存させて得た ZrO_2 (3) が最も多く Cl^- を含有していた。両者を硫酸化すると、 SO_4^{2-} と Cl^- とのおおよそ当量の交換・配位が起ることがわかる。c-hexane 異性化活性はどの硫酸無配位触媒試料にも見られなかったが、硫酸配位試料には同程度の活性が見られた。一方、methanol・酢酸のエステル化活性は配位種が Cl^- でも発現し、配位量にほぼ比例しているが、硫酸根で強化された酸点ではエステル化活性は低い。また、 SO_4^{2-} の吸着により Cl^- が脱離する現象は、 PO_4^{3-} による Cl^- の脱離と相似であった。

以上の結果から、 ZrO_2 (1), (2), (3) の触媒活性点は、親電子性陰イオンである Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} の配位により Zr^{4+} のルイス酸強度が強化された酸点であり、比表面積は、熱処理によって水酸基がこれら Cl^- 以外のイオンに置換されると縮合による融合が抑えられ、それほど低下せず、単位粒子表面は有効に活かされる結果となっている。

3・2 ZrO_2 調製法の違いによる触媒特性ならびに粒子性状の違い

沈殿剤を滴下する方法で調製した ZrO_2 (1) に対し、過飽和均一溶液からの均一沈殿粒子生成をねらっての瞬時混合法による加水分解を行い担体酸化物 ZrO_2 (4)

Table IV. Comparison of ZrO_2 (1) and ZrO_2 (4).

Sample	Key	H_2SO_4	Calcined temp.	Sp. surface area	Cl^-	SO_4^{2-}
ZrO_2 (1)	Z12	—	200°C	304	0.425	0
ZrO_2 (1)	Z15	—	500	82	0.340	0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)	SZ12	0.35M	200	271	0.127	0.221
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1)	SZ15	0.35	500	161	0.045	0.167
ZrO_2 (4)	Z42	—	200	284	0.060	0
ZrO_2 (4)	Z45	—	500	68	0.023	0
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (4)	SZ42	0.35	200	269	0.013	0.257
$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (4)	SZ45	0.35	500	174	0.007	0.233

Specific surface area: $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; Cl^- ; SO_4^{2-} : $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ZrO_2 (1): Prepared by dropping precipitant NH_4OH into ZrOCl_2 aq. solution. ZrO_2 (4): Prepared by mixing instantaneously ZrOCl_2 aq. solution and NH_4OH .

を得た。アンモニア水を一気に投入してから数秒後に沈殿生成を示す白濁がみられた。完全に理論的な過飽和均一溶液からの沈殿生成とはいえないまでも、沈殿粒子発生までの待ち時間が現れたことから均一沈殿が得られたものとする。両担体を前報で示した最適濃度 0.35M の硫酸で処理し、Table IV に他の処理条件と併せて比表面積、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 担持量の FXR 分析結果を示した。Fig. 4 に超強酸でしか起こらない *n*-butane から *iso*-butane への異性化反応の結果を示す。Fig. 4 には活性がみられなかった試料を除外し、活性のあった SZ15, SZ45 (試料記号, Table IV 参照) のみを示している。SZ45 が SZ15 に比べ著しく高活性であった。XRD の結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から 200°C 焼成物は硫酸根担持物、無担持物共にほぼ無定形であることがわかった。しかし 500°C 焼成物では硫酸根担持 SZ45, SZ15 は無担持 Z45, Z15 に比べて準安定正方晶が勝っている。しかし、単結晶は SZ15 の方が SZ45 より幾分勝っている。

ZrO_2 (4) について硫酸処理濃度と比表面積の関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の結果は Fig. 2 の $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ (1) の結果とも $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1) のそれとも酷似の結果となった。いくつかの吸着イオンの交換の結果はいずれも Langmuir 型となり、吸着平衡定数 K 、飽和吸着量 qm によって表され、これらは酸化物と吸着イ

オンの組み合わせで異なることを Table II に示した。また、前報の TiO_2 への硫酸根交換とも Langmuir 型になることがよく一致した。Table II で、表面水酸基とのイオン交換において、 ZrO_2 (4) および ZrO_2 (1) における SO_4^{2-} の交換で K , qm は大きく異なっている。先に $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (4) の触媒活性が $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1) より著しく高いことを示したが、これが質的要因 (K に対応) によるものか、量的要因 (qm に対応) によるものか、現段階では明らかになっていない。沈殿粒

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (4). SZ45 and Z15 mean the sulfated ZrO_2 (4) calcined at 500°C, and the non-sulfated ZrO_2 (1) calcined at 500°C, respectively.

Fig. 4. Catalytic activities for *n*-butane isomerization over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (1) and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ (4).

Fig. 6. Specific surface area change of ZrO_2 (4) by sulfation.

子調製の技術として今後解明が期待される。

3・3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の固体超強酸と粒子性状

酸化鉄 Fe_2O_3 を担体とし、 SO_4^{2-} を配位した触媒については、Hino らによりはじめて見出され、Kayo, A. らにより酸点の構造が提案され、活性低下の原因として水や pyridine の配位があることを見出した。

本研究では、硝酸鉄からの滴下法加水分解で得られたアモルファス水和酸化鉄を 200°C で焼成し担体とした。これを硫酸 3.0M までの濃度で硫酸イオンを担持し、赤外分光で吸着がイオン状態であることを確認した。いろいろな処理濃度から担持量の異なる中間試料をそれぞれ 500°C 、2 h 焼成して硫酸根担持した触媒試料とした。 200°C 焼成した無担持試料を含めて試料の XRD を Fig. 7 に示すが、 200°C 焼成物はアモルファスから hematite への転移過程であり、 500°C 焼成物は hematite であった。試料の触媒活性を調べるため、① 酢酸 methanol エステル化、② 1-butene 二重結合移行異性化を行い、さらに③ n-butane 骨格異性化反応を行った。その結果、エステル化に対して活性、二重結合異性化に対しては活性を示し、骨格異性

Fig. 7. X-ray diffraction patterns for $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ treated by different H_2SO_4 concentration.

Fig. 8. Catalytic activity for 1-butene isomerization, cis-/trans-2-butene, and specific surface area of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ against H_2SO_4 concentration for sulfation.

Fig. 9. Variation of IR spectra by the concentration of H_2SO_4 for sulfation.

化に不活性であった。三つの反応に必要な酸強度は①<②<③であるから、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は②と③の反応に必要な酸強度の中間の酸強度を持つと考えられる。Fig. 8 に 1-butene 異性化の 1 次速度定数 km を硫酸処理濃度に対して示した。また、1-butene 昇温反応を行うと、この触媒は 100°C から 300°C で活性を示し、 300°C 以上では担体が magnetite に還元され、同時に butadiene を生成することがわかった。処理硫酸濃度に対する 150°C における 1-butene 異性化活性は Fig. 8 に示すとおり 1.0M で最大を示す。1-butene 異性化反応により生成する cis-2-butene と trans-2-butene との比の転化率 0 への外挿値は、 SO_4^{2-} 無配位の状態では 4.5、配位試料は 3.5~3.7 の値となり、明らかな塩基性を示した。赤外からは、Fig. 9 に示すように、 SO_4^{2-} 配位に基づく $990\sim 1220$ に吸収が現れている他、 1620 cm^{-1} に水分子の存在を確認した。

Table V. Isomerization from allylamine to enamine. (pulse reactor)

Pulse number	Formation of enamine (mol %)	
	H_2SO_4 Concentration for sulfation	
	0.025M	0.050M
1	0	0
2	7.84	6.12
3	4.36	5.87
4	2.13	3.20
5	0.93	1.75
6	0.85	0.49

Fig. 10. Isomerization of n-butane (circulation reactor). By using 0.5 g catalyst calcined at 400°C.

つぎに、この触媒が塩基性であるとすれば、塩基性表面で触媒される他の反応でもそのことが確かめられなければならない。その確認のため allylamine 二重結合異性化を試みた結果、enamine の生成が確認された (Table V)。もし触媒表面が酸性であれば allylamine はすべて吸着され、パルス反応器に濃度パルスは検出されないはずである。塩基点が存在するならば allylamine はプロトンを引き抜かれ、trans-allyl anion, cis-allyl anion を経由して、主として cis-enamine になることが知られている。⁸⁾

つぎに、閉鎖循環系反応装置で試料を 300°C 4 時

Fig. 11. Disappearance of 1600 cm⁻¹ band by evacuation at 300°C.

間の加熱排気後、n-butane 異性化反応を行った。その結果、Ho⁻16 程度の超強酸でしか起こらない n-butane 異性化において、処理硫酸濃度 0.5M の試料よりも 1.0M の試料の方が活性は高いという結果が得られた (Fig. 10)。検証のため触媒試料のみのディスクをつくり、in situ 赤外分光を用いて調べてみると、Fig. 11 に見られるように、塩基性を示しているとき、すなわち焼成のみで排気のない場合には、1600 ~ 1620 cm⁻¹ に水分子に基づく吸収を認めたが、超強酸性を示しているとき、すなわち排気焼成後には、この吸収が消失していることを確認した。このことから酸化鉄を担体とする場合、硫酸根配位に隣接して水分子が配位するとき O⁻ 塩基性が、水分子が排除されたとき硫酸根の作用で Fe ルイス酸が顕著になると考えられる。

調製過程での Fe₂O₃ の粒子性状変化については、SO₄²⁻ の表面吸着ならびにその被覆率が高いほど、Fe₂O₃ 構成単位粒子間の融合 (比表面積低下, Fig. 8 の 500°C 焼成 (Δ) と 200°C 焼成 (▲) の S_m 変化) やアモルファスから hematite への転移 (Fig. 7) を抑制する効果が強いことを確認した。高濃度 (3M 程度) の硫酸処理での比表面積低下は、硫酸鉄相が表層部に生成したことによると考えられる。

3・4 酸化物への陰イオン配位の固体酸性、 粒子性状への効果の一般性

以上の三つの実験と前報で報告した TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ などの酸化物に対する陰イオン Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ の配位による固体酸強度、触媒活性ならびに粒子性状への効果に関して、共通の現象をまとめてみる。まず、これら陰イオンの配位の固体酸強度への寄与を示すため、酸化物 ZrO₂ に関して固体酸強度の順序で示すと、SO₄²⁻ > PO₄³⁻ > Cl⁻ となる。これら陰イオンの配位は、酸化物表面の水酸基と硫酸などの間の縮合反応によるイオン交換反応として進行する。したがって、交換はいずれも Langmuir 式にあてはまる。

つぎに、SO₄²⁻ に関して酸化物の n-butane 骨格異性化触媒活性序列でみると、ZrO₂ > TiO₂ > Fe₂O₃ となる。この場合、SO₄²⁻ 担持量および反応温度はそれぞれの最適状態と比較している。

粒子性状への陰イオン配位効果は、酸化物単位粒子表面への交換率が増加していき、水酸基残存率が減少すると、粒子間接触点近傍での縮合反応による連結融合ができなくなる。したがって、SO₄²⁻, PO₄³⁻ の ZrO₂, TiO₂, Fe₂O₃ に対する比表面積変化の様相は、すべてこの現象を支持している。また、高濃度の鉬酸

処理で比表面積低下を起こすのも単位粒子バルク層内部に鉍酸塩が生成することを示唆する。このように他の粒子との反応性が抑制され、孤立化した単位粒子内部の結晶転移（非晶質→ブロード→シャープ；単斜晶系→正方晶系など）は、水酸基などで覆われた表面反応性粒子間よりも起こり難いことがわかる。

4 結 論

以上の実験結果ならびに考察を総括すると次のように結論することができる。

(1) 原料起源の Cl^- が酸強度強化に寄与しており、 Cl^- は SO_4^{2-} や PO_4^{3-} などのイオンで交換すると脱離することがわかった。 PO_4^{3-} の配位効果は、 SO_4^{2-} のそれと比較して酸強度も触媒活性も弱かった。 ZrO_2 を瞬時混合法で調製すると滴下法のものより活性は強かった。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ は残存する水分子により塩基性を示し、 300°C で加熱減圧下では超強酸性を示した。前報をも含めて概括すると、 ZrO_2 についての酸強度序列は、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ であり、また SO_4^{2-} に関して各酸化物の *n*-butane 骨格異性化触媒活性の最適値と比較して序列で示すと、 $\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ となる。

(2) 焼成過程での単位粒子表面水酸基間縮合に基づく粒子融合は Cl^- 以外の陰イオンの配位によっては抑制される。また、水酸基を陰イオンで交換し、粒子間縮合反応を抑制し、孤立化した粒子では粒子内の結晶転移が起こり難くなる。比表面積は硫酸やリン酸の

処理濃度に対して最大値を示し、高濃度の処理では高担持率となり、表層部に硫酸鉄相、硫酸ジルコニウム相、またはリン酸ジルコニウム相が生じ、粒子間で新たな親和性が生まれるため融合が起って、表面積が低下し、同時に、どの酸化物の場合でも陰イオン高担持率での生成物相の結晶化は十分でなくアモルファス状態であることがわかった。

（平成2年10月31日 第28回粉体に関する討論会にて講演）

参 考 文 献

- 1) 向井田健一, 第25回粉体討論会要旨集, p. 108 (1987); 向井田健一, 石川真治, 米谷真佐夫, 佐藤孝志, 渡辺治夫, 材料, **37**, 1313 (1988).
- 2) K. Mukaida, T. Miyoshi and T. Satoh, Proc. Internat'l Symp. on Acid-Base Catalysis, p. 363 (1988).
- 3) 平野博人, 第25回粉体討論会要旨集, p. 112 (1987); 平野博人, 日本化学会誌, **1989**, 961 (1989).
- 4) 橋本真治, 佐藤守之, 向井田健一, 日本化学会他北海道支部1989年夏季研究発表会講演要旨集, p. 93, 2E13.
- 5) 河合勇治, 佐藤守之, 向井田健一, 日本化学会他北海道支部1989年夏季研究発表会講演要旨集, p. 92, 2E12.
- 6) M. Hino and K. Arata, Chem. Lett., **1979**, 1259 (1979).
- 7) A. Kayo, T. Yamaguchi and K. Tanabe, J. Catal., **83**, 99 (1983).
- 8) A. Hattori, H. Hattori and Tanabe, J. Catal., **65**, 245 (1980).