

## シリカアルミナから合成した固体超強酸における アンモニアの微分吸着熱

Differential Heats of Adsorption of Ammonia on Solid-Super-Acid prepared from Silica-alumina.

谷 口 人 文\*・増 田 立 男\*・堤 和 男\*・高 橋 浩\*

Hitofumi TANIGUHI, Tatsuo MASUDA, Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI.

### 1. はじめに

近年、触媒化学の分野において、超強酸が注目されている。酸の強度はハメットの酸度関数( $H_0$ )で表されるが、これによると超強酸とは100%硫酸( $H_0 = -10.6$ )より強い酸と定義される。したがって超強酸を特別な反応の触媒として用いると、ふつうの酸触媒に比べてより低温下(室温程度)で反応が進行することが期待できる。

液体の超強酸として代表的なものは $SbF_5 \cdot FSO_3H$ と $SbF_5 \cdot HF$ である<sup>1)</sup>。これらの酸強度は指示薬変化によればそれぞれ $H_0 < -18$  および  $H_0 = -15.1$ であるという。その他のいくつかの超強酸についても一連の指示薬を用いて酸強度の測定が行われた<sup>2-3)</sup>。しかしながら液体の超強酸は実際の反応系に用いた場合、取り扱いがきわめて不便で困難である。田部ら<sup>4)</sup>は、いくつかの金属酸化物を五フッ化アンチモンで処理する事により固体の超強酸を合成し、最高酸強度および触媒活性を検討した。

本研究では田部らの方法に準じて、シリカアルミナと五フッ化アンチモンとから固体の超強酸(Sb-SA)を合成し、そのアンモニア吸着熱を測定した。

### 2. 実験方法

母体としたシリカアルミナは市販品(触媒化成K.K.アルミナ13wt%)を加圧成型して28~60メッシュにそろえ、500℃、 $10^{-5}$ Torr下、5時間前処理して用いた。五フッ化アンチモンは米国PCR Research Chemicals, Inc.製のものを蒸留して用いた。

固体の超強酸の合成は、500℃前処理したシリカアルミナを五フッ化アンチモンの蒸気に室温で10分間さらし次に50℃で20分間排気するという操作を何回かくり返し行った。試料は操作回数を変えて5種類合成し、乾燥デシケータ中に保存した。

各試料のアンチモン含有量は、一定量の粉体試料を約1Nの塩酸水溶液に浸漬してアンチモンを溶出させ、こ

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

れを希釈して原子吸光分析により定量した。赤外吸収スペクトルの測定は常法に従い in situ セル中で行い、また熱量測定はガス吸着熱測定装置<sup>5)</sup>を用いて行った。

### 3. 結果と考察

五フッ化アンチモン蒸気によるシリカアルミナの処理回数と各試料のアンチモン含有量を表1に示す。処理回数の増加に伴いアンチモン含有量も増加した。これらの試料についてのアンモニア微分吸着熱曲線を図1に示す。母体のシリカアルミナの場合と比べ全く異なった形状となった。すなわち、アンモニア吸着量はシリカアルミナの場合に比してかなり多く、また吸着熱もシリカアルミナの場合よりかなり高い値を示した。この事は五フッ化アンチモン処理により表面にかなり強い酸点が生じた事を示唆している。シリカアルミナではアンモニアを十分に吸着させた後、25℃、 $10^{-5}$ Torr下で十分に排気してその後再吸着熱を測定すると約75kJ/molとなったが、いずれの固体超強酸においてもまた同程度の再吸着熱を示した。そこで各試料について75kJ/mol以上の吸着熱領域に吸着したアンモニア量とアンチモン含有量の関係を図2-Aに示す。75kJ/mol以上の酸量はアンチモン含有量にはほぼ比例して増加していることがわかる。また固体超強酸では130kJ/mol以上に特徴的な曲線のステップが生じたのでこの領域での吸着アンモニア量を図2-Bに、また比較のために $130 \geq q \geq 75$ kJ/molにおける吸着アンモニア量を図2-Cに示した。アンチモン含有量増加に伴う吸着アンモニア量の増加は主として130kJ/mol以上の領域において現れることが明らかとなった。これらの事からシリカアルミナ表面に生じた新たな

表1. 固体超強酸のアンチモン含有量

試料	SbSA (I)	SbSA (II)	SbSA (III)	SbSA (IV)	SbSA (V)
処理回数	2	4	8	13	20
Sb含有量 mmol g <sup>-1</sup>	0.69	0.94	1.31	1.72	2.22

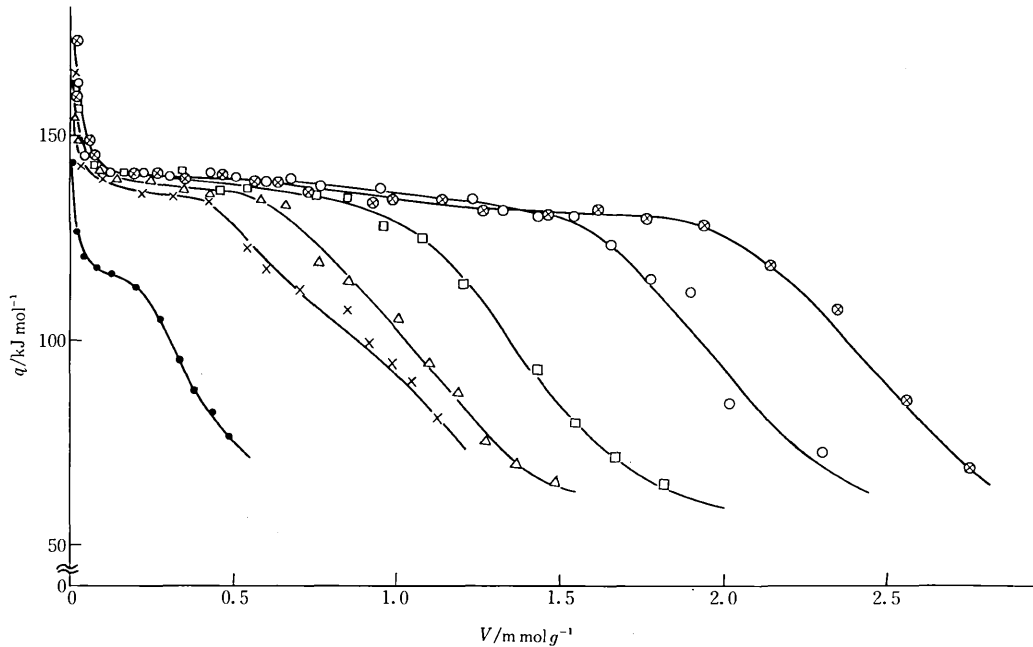


図1 アンモニア微分吸着熱曲線: × SbSA (I), Δ SbSA (II), □ SbSA (III), ○ SbSA (IV), ⊗ SbSA (V), ● SA-13 (シリカアルミナ)

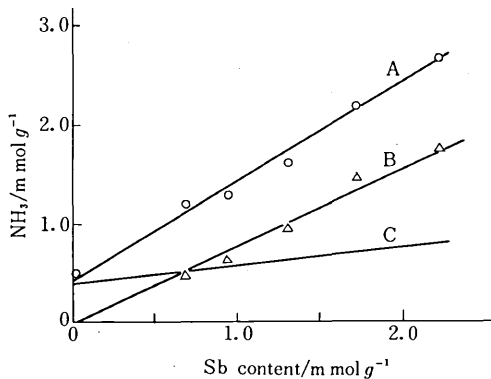


図2 アンチモン含有量とアンモニア吸着量の関係  
A:  $q \geq 75$  kJ/mol, B:  $q \geq 130$  kJ/mol,  
C:  $130 \geq q \geq 75$  kJ/mol

酸点の性質は、表面に導入されたアンチモンに大きく依存していることがわかる。図3にアンチモン含有量の異なる固体超強酸のアンモニア吸着エネルギー分布曲線を、母体のシリカアルミナのものとともに示す。固体超強酸においては、117 kJ/mol 付近の 500 °C 前処理シリカアルミナにみられる特徴的分布は消失し、代って 137 kJ/mol を中心として鋭い大きな分布が現れた。この分布のピークはアンチモン含有量の増加に伴い大きくなった。

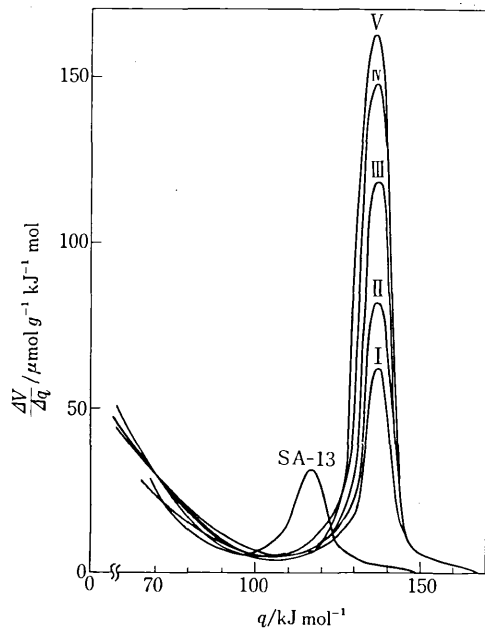
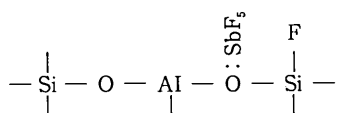


図3 アンモニア吸着エネルギー分布曲線  
I ~ V: SbSA (I) ~ SbSA (V)

分布がかなり鋭いことから、五フッ化アンチモン処理により新たに生じた酸点の酸強度は比較的均一であることがわかる。

田部ら<sup>6)</sup>は、シリカアルミナを五フッ化アンチモンで処理して生ずる新たな酸点の一つとして次のようなモデルを立てた。



すなわち、表面アルミニウムイオンはシリカアルミナの酸点であるが、そのアルミニウムの隣の酸素イオンに五フッ化アンチモンが配位し、酸素の電子対がこれにひきつけられ、その結果誘起効果によりアルミニウムイオンのルイス酸強度が増すというものである。また筆者ら<sup>7)</sup>が先に示したようにシリカアルミナのルイス酸点が主としてアンモニア吸着熱が 115 kJ/mol 以上の領域に存在するとすれば、500 °C前処理シリカアルミナでは約 180 μmol/g (アンモニア吸着量が基準) のルイス酸点を有することになる。もし五フッ化アンチモンによる処理の効果が、シリカアルミナ表面ルイス酸点の酸強度を上記のような誘起効果により強めるだけであるならば、吸着量が 0~180 μmol/g の微分吸着熱曲線領域だけが高い吸着熱側へシフトするはずである。しかし実際は図1のようになり、シリカアルミナ表面に存在していた酸点の酸強度の増加というだけでは説明できない。

図4には、いくつかの試料についての吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルを示す。固体超強酸については50°Cで3時間の排気処理後、室温で10分間ピリジン蒸気にさらし、ついで100°Cで1時間排気した後室温下で測定した。いずれの試料も、1545 cm<sup>-1</sup> および 1450 cm<sup>-1</sup> に吸収ピークが認められ、ブレンシュテッド、ルイス両酸点の存在を示した。赤外吸収スペクトルの吸収強度から、各試料のブレンシュテッド、ルイス酸点の数の比を求めると表-2のようになった。ただしシリカアルミナへ吸着したピリジンの 1450 cm<sup>-1</sup> (ルイス酸点)と 1545 cm<sup>-1</sup> (ブレンシュテッド酸点)における吸光係数比を  $\epsilon_{1450}/\epsilon_{1545} = 8.8$  とした<sup>8)</sup>。この結果から固体超強酸においては、母体のシリカアルミナよりも表面ブレンシュテッド酸点の割合がかなり大きいことがわかる。また、アンチモン含有量の増加に伴いブレンシュテッド酸点の比率が高くなっていくことも明らかとなった。固体超強酸表面のブレンシュテッド酸点の発現には表面に水素の存在することが不可欠である。500°Cで真空排気したシリカアルミナ表面の水素のほとんどは表面水酸基として存在していると思われる。そこで500°C排気した後

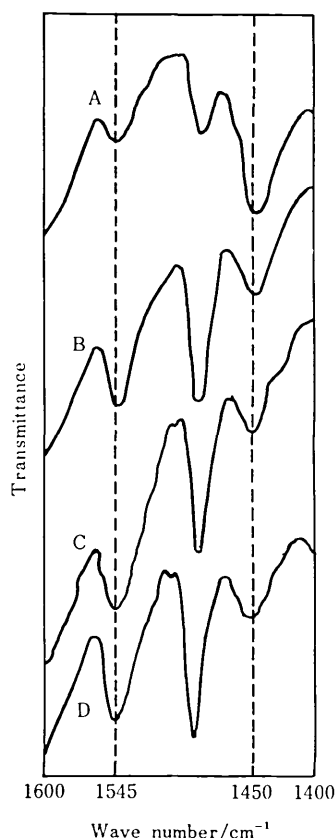


図4 吸着ピリジンのIRスペクトル

A : SA-13, B : SbSA(II), C : SbSA(III),  
D : SbSA(IV)

表2 吸着ピリジンIRスペクトルから計算した、  
ブレンシュテッド酸量とルイス酸量の比

試料	SA-13	SbSA(II)	SbSA(III)	SbSA(IV)
$\frac{\text{B-Site}}{\text{L-Site}}$	7	11	14	21

に残存している表面水酸基量を次のようにして重量法により測定した。すなわち500°C排気試料と1200°C排気試料の重量差は、表面水酸基の脱水縮合のみに依存すると仮定し、その重量変化から500°C排気試料表面の残存水酸基量を計算した。実際は1150°Cで重量減少はなくなったので、この時の表面水酸基量をゼロと仮定した。こうして得られた残存表面水酸基量は1.4 mmol/gであった。これらの表面水酸基が何らかの形でプロトン酸点としての寄与をしているのであろう。

固体超強酸表面のルイス酸点はおそらく田部らのモデルのように、母体シリカアルミナ表面のルイス酸点が五フッ化アンチモンによる誘起効果でその強度が強められ

研究速報

たものであろう。また五フッ化アンチモンによる処理回数増加にともない、表面水酸基と五フッ化アンチモンの相互作用が増し、表面水酸基は徐々にブレンシュテッド酸点に変質していくものと思われる。137 kJ/mol 付近の分布が五フッ化アンチモン処理により増加することは、主としてこのようなブレンシュテッド酸点の数の増加によるものであろう。図3の分布曲線から明らかのように、母体シリカアルミナにおける117 kJ/mol 付近の特徴的分布は五フッ化アンチモン処理により消失し、代って137 kJ/mol 付近に新たな分布が生じたが、このことは母体シリカアルミナの表面酸点がほとんど変質したことを示している。こうしてシリカアルミナから得た固体超強酸の表面は、母体シリカアルミナの表面と比べ、はるかに強い酸点を多量に有しているという事が、明らかになった。

田部らの合成した  $SbF_5-SiO_2-Al_2O_3$  の最高酸強度は指示薬変色によれば、 $-13.16 > H_0 \geq -14.52$ <sup>4)</sup> の範囲にあると報告されている。本実験で合成した固体超強酸においては、約170 kJ/mol の初期微分吸着熱を有し、また137 kJ/mol 付近に特徴的な極めて大きな分布を示した。筆者ら<sup>9)</sup> が以前示したアンモニア微分吸着熱と  $H_0$  値との関係を用いて酸強度を考慮すると、137 kJ/mol が上記の  $H_0$  値の範囲に存在することは十分にあり得ることである。またブタンの骨格異性化反応においても、Sb

$F_5-SiO_2-Al_2O_3$  は室温下で高い活性と選択性を示し、シリカアルミナとの著しい差を示した。ブタン異性化反応における固体超強酸のこのような触媒特性は、その表面における137 kJ/mol 付近（おそらく、 $-13.16 > H_0 \geq -14.52$  に相当）の吸着熱を示す酸点がエネルギー的に比較的均一であり、しかも多量に存在していることによるものであろう。  
(1979年9月21日受理)

参考文献

- 1) G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen and Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** 4960 (1973)
- 2) R. J. Gillespie, T. E. Peel and E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** 5083 (1971)
- 3) R. J. Gillespie, and T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** 5173 (1973)
- 4) K. Tanabe and H. Hattori, *Chem. Lett.*, 625 (1976)
- 5) 谷口, 増田, 堤, 高橋, 旭硝子工業技術奨励会報告, **31** 197 (1977)
- 6) 田部, 服部, 高橋, 表面, **16** 455 (1978)
- 7) 谷口, 増田, 堤, 高橋, 生産研究, **31** 623 (1979)
- 8) M. R. Basila, T. R. Kantner and K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68** 3197 (1964)
- 9) H. Taniguchi, T. Tsutsumi and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51** 1970 (1978)

次号予告 (1月号)

巻頭言

教職員の年齢構成.....田 中 尚

研究解説

地震時における地盤の液状化の激しさの程度予測.....龍 岡 文 夫

研究速報

UBET の応用に関する研究 (第2報) ..... { 木 内 学  
一軸対称問題への適用 (2) ..... { 村 田 良美

銀 [100] 小角ネジリ粒界のメスバウアー解析..... { 市野瀬 英喜  
石 田 洋 一

ステンレス鋼のアルゴンスパッタリングの結晶方位依存性..... { 古 山 直 行  
石 清 田 洋 一

An Optical Modulator Using Kerr Effect in Optical Fiber Directional Coupler ..... { 藤 井 陽 一 夫  
室 英 周 一

高温酸化皮膜内の応力発生挙動 ..... { 片 本 間 英 植  
一エピタキシャル効果 ..... { 本 間 英 良 一 夫

平滑材表面の微小疲労き裂の発生・成長挙動の破壊力学的研究 (第1報) ..... { 北 川 英 良 一 夫  
結 城 昌 敏 夫

..... { 徐 龍 岡 文 夫  
龍 岡 文 夫

..... { マーシャル L. シルバー

Cyclic Undrained Strength of Sand by Simple Shear Test ..... { アピチャート

and Triaxial Test I (Test Procedures) ..... { フクナファン

..... { アブラミディス

..... { アナスティス