

微少熱量測定法による擬似シリカアルミナの表面酸特性の検討

Microcalorimetric Studies on Surface Acidic Properties of Pseud-Silica-Alumina

谷口人文*・麻生 仁**・増田立男*

Hitofumi TANIGUCHI, Hitoshi ASOU, Tatsuo MASUDA,

堤 和男*・高橋 浩*

Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI

1. はじめに

無定型シリカアルミナは代表的固体酸触媒であり、特に炭化水素の接触分解触媒として有名である。筆者らは今日までにシリカアルミナの表面酸特性をアンモニアガスの微分吸着熱測定から明らかにしてきた¹⁾²⁾³⁾。またシリカアルミナの固体酸性発現機構においてはシリカの四面体網目構造のケイ素イオンにアルミニウムイオンが一部同型置換したものがその中心として考えられている。この場合アルミニウムのとり得る状態として考えられるものが、いくつか提起されているが、詳細は明らかでない。

一方シリカゲルは触媒担体、吸着分離剤として広く用いられており、その表面特性についてはさまざまな方法による研究がなされかなり明らかにされている。特に表面水酸基の特性については、熱重量分析、赤外吸収スペクトルなどにより多くの知見が今日までに得られている。Peri⁴⁾⁵⁾はシリカゲルの表面水酸基を塩化アルミニウムで処理して表面にアルミニウムを導入した場合のアルミニウムの存在状態の理論的考察を行い、これをシリカアルミナの表面のモデルとした。そしてアルミニウムの存在状態は母体となるシリカゲルの表面水酸基により最高8種類とすることができ、これはシリカゲルの前処理温度を変えることにより制御できるとした。また Hambleton⁶⁾⁷⁾らは同様の表面処理によるシリカゲル表面へのアルミニウムの導入を行い、固体酸触媒としての活性を検討した。

本研究ではシリカゲル表面水酸基とトリエチルアルミニウムの反応により得られた擬似シリカアルミナへのアンモニアの吸着熱を直接測定し、市販品における吸着熱との比較により、シリカアルミナの表面酸性、表面アルミニウムおよびアンモニア吸着熱の相互関係を明らかにする事を試みた。

2. 実 験

シリカゲルは和光純薬K. K 製の薄層クロマト用 (no

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 東京理科大学

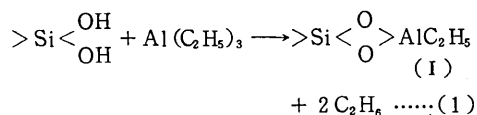
binder) を、加圧成型後 28-60 メッシュにそろえ 800℃ 10⁻⁶ Torr下、5時間前処理して用いた。トリエチルアルミニウムは、市販ヘキサン溶液(東京化成K. K)を用いた。さらにシリカアルミナは、市販 FCC用(触媒化成K. K)を用いた。

シリカゲルの表面処理は窒素置換ドライボックス中で前処理したシリカゲルを直接トリエチルアルミニウムヘキサン溶液に数時間浸漬させた後、ヘキサンで洗浄し次いで 400℃、10⁻⁶ Torr下、5時間真空排気をしてヘキサンを除去した。その後常温下で飽和水蒸気にさらし残存エチル基の加水分解による除去を行った。

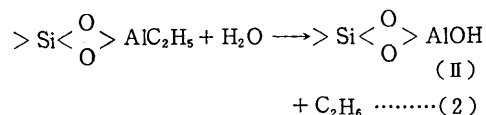
熱量測定は、ガス吸着熱測定装置¹⁾(東京理工K. K)を用いた。赤外吸収スペクトル、比表面積、およびアルミニウム含有量の測定などは常法に従った。

3. 結果と考察

シリカゲル表面には二種のシラノール基が存在し各々前処理温度に対する特性を有していることが知られている。シリカゲルを 800℃で排気処理するとほとんどのシラノール基はシロキサン結合生成を伴って除去され、表面に残存するシラノール基は全部Aタイプであるとされている。この事は多くの報告により明らかにされているが、最近では Zamora⁸⁾らの統計力学的解析により示されている。800℃で排気処理したシリカゲルをトリエチルアルミニウムで処理した場合、次のような反応式に従い表面にアルミニウムが導入されると思われる。



これを水蒸気により処理すると次のような加水分解が生ずる。



研究速報
アと表面アルミニウム間の強い相互作用の存在を示している。

Al-SG (I)においては100 kJ/mol 付近にかなり大きなステップが生じ、微分吸着熱曲線の形状はSA-13に似たものとなった。微分吸着熱が100 kJ/mol から減少をはじめめる点はほぼ 50×10^{12} molecules/cm² であり、先に予想した導入アルミニウム量 (39×10^{12} atoms/cm²) に近い値を示した。この事からアンモニアと表面アルミニウムが1対1の相互作用を持つとすれば残存水酸基との反応により導入されたアルミニウムへのアンモニアの吸着熱はほぼ100 kJ/mol であると言える。また初期においては100 kJ/mol 以上の吸着熱が観測されたがこの事は後に考察する。

図3に各試料におけるアンモニアの吸着エネルギー分布を示す。Al-SG (I), SA-13においては各々100 kJ/mol, 100 kJ/mol に特徴的な分布のピークを示した。特にAl-SG (I)はSA-13 に比べそのピークは著しく大きく鋭い。これは前者の方がはるかにアンモニアの吸着エネルギーに関して均一性が高いことを示している。この事は、SG表面のシラノール基をAタイプに限定した後に導入したアルミニウムがエネルギー的にはほぼ等価であるという予想を裏付けている。

図4, 図5には前処理温度差による微分吸着熱および吸着エネルギー分布の変化を示す。SA-13, Al-SG (I)ともに同程度の微分吸着熱の変化が見られた。吸着エネルギー分布のピークも前処理温度の低下に伴い、低いエネルギーの方へシフトしている。これは主として前処理温度差による表面吸着水量の変化に帰因しているものと思われる。なお表面酸性をほとんど有しないシリカゲルにおいては前処理温度の効果はほとんど見られなかった。

以上述べて来たようにシリカゲル表面をトリエチルアルミニウムで処理する事によりエネルギー的に比較的均一なアンモニア吸着サイトが生じ、また吸着熱の大きさはSA-13の場合に近い値である事が、熱量測定結果より明らかとなった。次に赤外吸収スペクトルの測定結果を中心に新たに生じた吸着サイトについて述べる。

(赤外吸収スペクトル)

図6には吸着ピリジンの赤外吸収スペクトルを示す。Al-SG (I) ではルイス酸点に配位したピリジンに帰属する1450 cm⁻¹の吸収が現れたが、ピリジニウムイオンの存在を示す1540 cm⁻¹の吸収は現れなかった。しかしながら同一条件下で前処理したSA-13においては両方の吸収が現れ、ルイス、ブレンシュテッド両酸点の存在を示した。この事からAl-SG (I)ではSA-13と異なりルイス酸点しか存在しないことが明らかとなった。この事はブレンシュテッド酸点が活性中心になると言われ

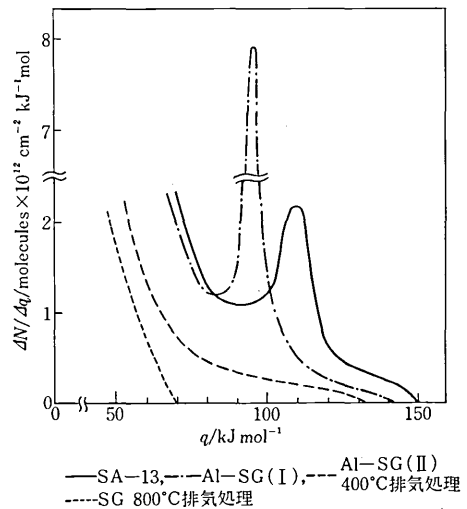


図3 アンモニアの吸着エネルギー分布曲線

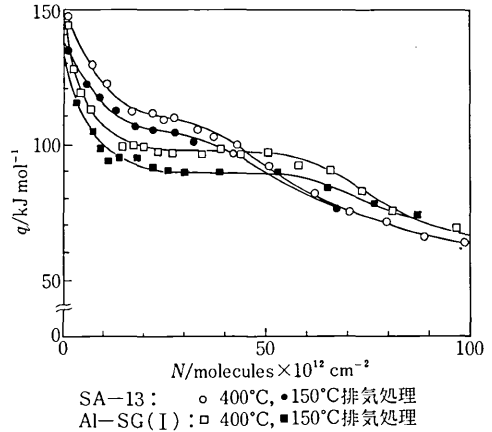


図4 微分吸着熱の排気処理温度による変化

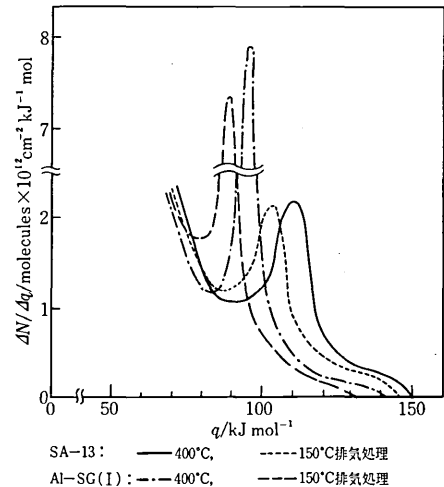


図5 アンモニアの吸着エネルギー分布の排気処理温度による変化

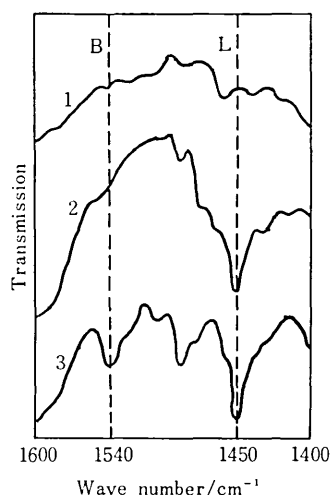
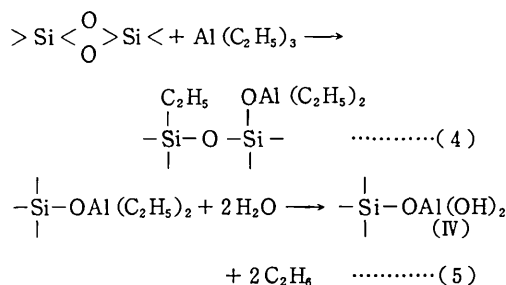


図6 吸着ピリジンのIR スペクトル
 1. SG 2. Al-SG(I) 3. SA-13
 (400°C (SGは800°C) で前処理後10 Torr ピリジンにさらし、その後、150°Cで2時間排気処理)

ているクメンの分解反応の活性がAl-SG(I)ではほとんど無いことから裏付けられた。

これらの事から400°C前処理したAl-SG(I)表面には前記(2)式中の(II)が多く存在し、その一部分は(3)式による脱水縮合を経て(III)になり100 kJ/molより高い吸着熱を示したものと思われる。さらに表面化学種(II)、(III)がともにルイス酸点として作用するであろう事は容易に推定できる。表面に導入されたアルミニウム量は、水酸基量から推定した値よりはるかに多いことが分析より明らかとなった。トリエチルアルミニウム処理により3750 cm⁻¹の水酸基の赤外吸収ピークの消失(図1)などから、水酸基は完全にトリエチルアルミニウムと反応していると思われる。一方表面には多くのシロキサン結合が存在し、一部は水の存在下で開裂することが知られているが、同様にこれらのシロキサン結合の一部が次式に従ってトリエチルアルミニウムと反応することは十分に考え得る事である。



500°C以下の前処理で生じたシロキサン結合は可逆的に再水和することが赤外吸収スペクトルなどから確認されているが、この事がトリエチルアルミニウム処理の場合にも適用でき500°C以下の前処理により生じたシロキサンが完全に(4)式に従って開裂すると仮定すると、これに伴って導入されるアルミニウムは1.02 mmol/gとなる。Al-SG(I)において全アルミニウム量と残存水酸基量から推定したアルミニウム量との差は0.76 mmol/gであり、上記の計算値(1.02 mmol/g)に近い値を示した。これは(4)式の反応が生じた可能性の高いことを示唆している。

4. ま と め

以上をまとめると次のようになる。

- ① 800°C前処理したSGの表面残存水酸基(Aタイプ)とトリエチルアルミニウムの反応により、エネルギー的に等価な表面アルミニウム(II)が生成され一部は脱水縮合して(III)になっている。
- ② (II)(III)はともにアンモニアと強い相互作用を持ちその微分吸着熱は(II)ではほぼ100 kJ/mol、(III)では100~150 kJ/molに相当すると思われる。
- ③ これらの表面アルミニウムはルイス酸点として存在している。
- ④ Al-SG(I)のアンモニア吸着熱の大きさや変化の傾向がSA-13と同程度であることなどから、SA-13の酸発現中心が表面アルミニウムであり特に(II)、(III)の化学種がそのモデルとして重要であることが、熱量測定から明らかになった。(1979年3月26日受理)

参 考 文 献

- 1) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51** 633 (1978)
- 2) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *ibid.*, **51** 1965 (1978)
- 3) H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi and H. Takahashi, *ibid.*, **51** 1970 (1978)
- 4) J. B. Peri, *J. Catal.*, **41** 227 (1976)
- 5) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **70** 3168 (1966)
- 6) R. J. Peglar, F. H. Hambleton and J. A. Hockey *J. Catal.*, **20** 309 (1971)
- 7) F. H. Hambleton and J. A. Hockey *ibid.*, **20** 321 (1971)
- 8) M. Zamora and A. Córdoba *J. Phys. Chem.*, **82** 588 (1978)