



硫酸化及びタングステン酸化SnO₂-TiO₂複合酸化物 固体酸の合成

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 北海道教育大学 公開日: 2024-12-13 キーワード: 作成者: 松橋, 博美, 西山, 優希 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/0002000327

硫酸化及びタングステン酸化SnO₂-TiO₂複合酸化物固体酸の合成

松橋 博美・西山 優希

北海道教育大学函館校 化学教室

Synthesis of Binary Oxide Solid Acid of SnO₂-TiO₂ Treated with Sulfate and Tungstate Anions

MATSUHASHI Hiromi and NISHIYAMA Yuuki

Department of Chemistry, Hakodate Campus, Hokkaido University of Education

概 要

硫酸化によって強い酸性度を発現するSnO₂と、水に対して安定なTiO₂からなるSnO₂-TiO₂複合酸化物を、2-プロパノールに懸濁したSnO(OH)・0.7H₂Oと溶液中のTi(OCH(CH₃)₂)₄とによる固-液界面反応を用いて合成した。この複合酸化物の表面に硫酸イオン及びタングステン酸イオンを導入することで固体酸を合成し、その触媒特性・活性について検討した。XRDの結果より、耐熱性の高いSnO₂とTiO₂の固溶体が得られたことが分かった。硫酸イオン及びタングステン酸イオンを導入しても固溶体は保持され、複合酸化物の結晶化は陰イオンで阻害されたことがわかった。エタノールの脱水反応により活性の比較をした結果、硫酸の導入でエタノールの脱水反応に対して非常に高い活性が見られた。一方、タングステン酸イオンを導入しても、高活性な触媒を得ることはできなかった。

1. 緒 言

少量で反応速度を著しく増加させ、自身は反応の前後で変わらない物質を触媒 (Catalyst) とする。化学工業や有機化学など多くの化学プロセスで触媒反応が用いられており、今日では反応の種類に応じた触媒が開発されている。触媒の中でも、固体の表面に酸性を示す部位 (酸点) が発現して酸性を示し、酸触媒反応を起こすものを固体酸触媒という¹⁾。固体酸触媒の中でも、酸強度が100%硫酸のHammettの酸度関数 $H_0 = -11.93$ よりも小さい (マイナス側に大きい) もの、すなわち酸性度が100%硫酸より高いものは固体超強酸と呼ばれている²⁾。固体超強酸を触媒として用いた場合は、液体の酸を用いた場合と比べると反応生成物との分離が容易で触媒を繰り返し使うことができることや、触媒の廃棄による公害問題が少ないことなどの利点がある³⁾。

これまで固体超強酸として、硫酸イオンを金属酸化物の表面に導入し高温で焼成すること (硫酸化) によって得られる固体超強酸が注目されてきた。表面に担持されたSO₄²⁻が金属カチオンのルイス酸性を固体超強

酸の強さまで高めると同時に、焼成過程において酸化物の構成粒子の熱的成長の抑制剤として働くことで、表面積低下と相転移を含む結晶化を抑える効果をもたらすと考えられている⁴⁾。硫酸-金属酸化物系の固体超強酸の中でも特に高い酸性度をもつものとして硫酸化ジルコニア (SO_3/ZrO_2) が注目され、最も高い酸強度となる焼成温度650 °CでHammett酸度関数 $H_0 \leq -16.04$ となる⁵⁾。しかし近年、 SO_3/SnO_2 が SO_3/ZrO_2 よりも強い酸性を示すことが明らかとなった。これまでは、 SO_3/ZrO_2 が容易に調製できるのに対し、 SO_3/SnO_2 は前駆体である SnO_2 を調製することが困難であったが、高い再現性が得られる調製方法が開発され⁶⁾、酸性度の高さからも注目を集めている。

本研究では、硫酸化することで強い酸強度を示す SnO_2 と水に対して安定な TiO_2 の複合金属酸化物を合成し、硫酸化及びタングステン酸化することで固体超強酸を合成した。従来は複合酸化物を調製する方法として2種類の固体の金属酸化物を混練、乾燥、焼成することで得る固相反応が用いられていたが、焼成温度が1000 °C以上という非常に高温での焼成が必要であった⁷⁾。この課題を解決する方法として本研究では固体の金属水酸化物と液体の金属アルコキシドを用いた固-液界面反応を行った。固-液界面反応とは、溶媒に不溶性金属水酸化物に含まれる水分子によって、溶媒中の金属アルコキシドを加水分解して水酸化物として沈澱させ、それと同時に結晶構造を維持する結晶水を失った金属水酸化物の結晶構造が壊れて固体表面から金属水酸化物分子が分離し、二種類の水酸化物が混合した複合酸化物が得られる反応である⁸⁾。固-液界面反応は水酸化物がより均一に混合していることで焼成温度が500~800 °Cで固溶体を形成するため、従来の固相反応よりも低温の焼成で高分散な複合金属酸化物を合成することができると期待される。これまで、固-液界面反応は $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ や $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のような含まれる水和水が定数比となる化学量論的な水和水を持つ化合物での反応しか行っていなかったが、本研究では非化学量論的な水和水を持つ酸化水酸化スズ水和水を合成し、これを用いても固-液界面反応による合成が可能であるのか検証した。

2. 実験

2.1 触媒調製

2.1.1 SnO_2 - TiO_2 触媒担体の合成

メタノール200 mLに0.02 molの $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶解し、マグネティックスターラーで攪拌しながら濃アンモニア水を6 mL滴下して酸化水酸化スズの沈殿 ($\text{SnO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を生成し、吸引濾過後、得られた酸化水酸化スズゲルをブフナーろう斗上でメタノールを用いて洗浄した。固体を集め、2-プロパノールに懸濁させ、 N_2 で置換したグローブボックス内で $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ を0.018 mol加え、 N_2 下で20分間、空気下で10分間混練した。その後、懸濁液を三角フラスコに移し、343 K前後で加熱しながらマグネティックスターラーで2時間攪拌した。最後に吸引濾過し、得られた固体を373 Kで乾燥した。

2.1.2 硫酸化 (SO_3/SnO_2 - TiO_2)

硫酸アンモニウムを、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{SnO}_2\text{-TiO}_2 = 1 : 5$ となるように量りとり、蒸留水に溶解し、 SnO_2 - TiO_2 を加えて懸濁させ、373 Kで水分を蒸発させた。得られた固体を773~973 Kで2時間焼成した。

2.1.3 タングステン酸化 (弱塩基性) (WO_3/SnO_2 - TiO_2 (base))

酸化タングステンを、重量比で $\text{WO}_3 : \text{SnO}_2\text{-TiO}_2 = 1 : 10$ となるように量りとり、濃アンモニア水を加えてガスバーナーで加熱しながら溶解し、アンモニア臭がなくなるまで加熱した。この溶液のpHは約8であった。溶液に、 SnO_2 - TiO_2 を加えて加熱により水分を除去し、373 Kで乾燥し773~973 Kで2時間焼成した。

2.1.4 タングステン酸化 (弱酸性) (WO₃/SnO₂-TiO₂ (acid))

酸化タングステンを、重量比でWO₃:SnO₂-TiO₂=1:10となるように量りとり、濃アンモニア水を加えてガスバーナーで加熱しながら溶解し、アンモニア臭がなくなるまで加熱した。この溶液に、10%硝酸溶液をBTB試験紙で酸性になることを確かめながら滴下し、溶液を弱酸性にした。その後、SnO₂-TiO₂を加えて加熱により水分を除去し、373 Kで乾燥し773~973 Kで2時間焼成した。

2.2 熱分析 (TG-DTA)

熱重量分析 (Thermogravimetry : TG) 及び示差熱分析 (Differential Thermal Analysis : DTA) によって室温から1073 Kにおける質量変化を測定し、陰イオンを導入していないSnO₂-TiO₂、焼成前のSO₃/SnO₂-TiO₂、WO₃/SnO₂-TiO₂の加熱による変化を分析した。分析には各試料10 mgを用いた。

2.3 X線回折 (XRD)

SnO₂-TiO₂、SO₃/SnO₂-TiO₂、WO₃/SnO₂-TiO₂の結晶構造を解析するために773 K、823 K、873 K、923 K、973 Kの各温度で焼成しXRDを測定した。X線はCuのK α 線で、測定は2 θ = 5~80°の範囲で行った。

2.4 エタノールの脱水反応

調製した触媒の酸性質は、エタノールの脱水反応 (図1) の活性で比較した。反応は流通系反応装置を用いて行い、焼成したSO₃/SnO₂-TiO₂、WO₃/SnO₂-TiO₂を50 mg反応管に充填し、Heを20 mL min⁻¹で流通させた。反応温度は443 Kとし、エタノールはバブラーを通して273 Kでの飽和蒸気として供給した。生成物は、反応開始から30分ごとにガスクロマトグラフィーによって分析した。

分子間脱水 (縮合) によるジエチルエーテルの生成



分子内脱水 (脱離) によるエチレンの生成

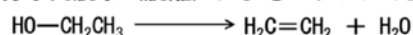


図1. エタノールの脱水反応

3. 結果と考察

3.1 SnO₂-TiO₂触媒担体

SnO(OH)₂·xH₂Oの熱重量分析の結果を用いて、最終的にSnO₂になったと仮定して含水量を算出したところ、x=0.7となり非化学量論的な水和水を持つことがわかった。硫酸化及びタングステン酸化させる前のSnO₂-TiO₂触媒担体について、TG-DTA及びXRDを測定した。図2にTG-DTAの結果を示した。TGの結果では全体的に緩慢な重量減少が見られ、373 K以下及び500 K前後に少し顕著な重量減少が見られる。前者は触媒担体に含まれている水和水の脱離による重量減少、後者は酸化水酸化物の脱水による重量減少であると考えられる。DTAの結果より、693 K付近に発熱ピークが見られるが、これはTiO₂の結晶化による発熱であると

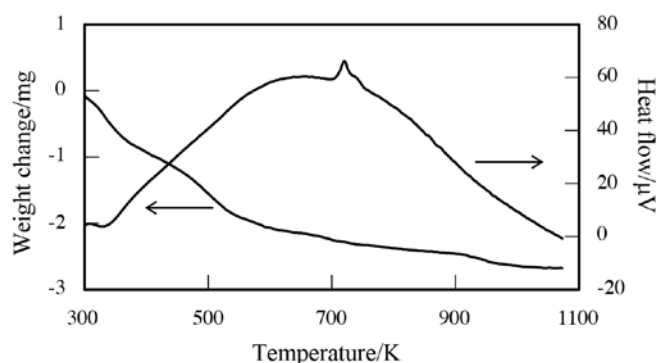


図2. SnO₂-TiO₂触媒担体のTG-DTA

考えられる。

図3にXRDの結果を示した。●及び▼は、それぞれSnO₂とTiO₂の(110)、(101)、および(211)面の回折ピークの位置を表している。SnO₂-TiO₂触媒担体の回折ピークはSnO₂(●)とTiO₂(▼)のピーク位置の中間に出現していることから、固溶体を形成⁷⁾していることがわかった。また、焼成温度773~973 Kの間で大きな変化は見られず、高温でも固溶体が安定していた。

3.2 硫酸化したSnO₂-TiO₂ (SO₃/SnO₂-TiO₂)

硫酸化したSnO₂-TiO₂ (SO₃/SnO₂-TiO₂) では、TG-DTA及びXRDを測定して触媒の構造を分析し、エタノールの脱水反応によって活性評価を行った。図4にTG-DTAの結果を示した。硫酸化により、重量減少はさらに緩慢となった。723~823 Kで重量減少の加速が見られた。これは、担持した(NH₄)₂SO₄の熱分解で生成した硫酸根の分解による重量減少であると考えられる⁶⁾。SO₃/SnO₂-TiO₂では、硫酸化していないSnO₂-TiO₂で見られた693 K付近の発熱ピークが消失しており、硫酸化したことでTiO₂の結晶化が阻害されたことが考えられる。

図5にSO₃/SnO₂-TiO₂のXRDの結果を示した。回折ピークが、図3と同様にSnO₂(●)とTiO₂(▼)の中間に出現していることから固溶体が保持されたことが分かった。また、硫酸化の前後でピーク強度を比較すると、硫酸化したことでピークの高さが低くなったことから結晶化が起りにくくなったことも明らかになった。873 Kよりも高温になるとピークが高く幅が狭くなり結晶化が進んでいた。

図6に、エタノールの脱水反応の3時間後の活性に及ぼす焼成温度の影響を示す。生成物はほとんどジメチルエーテルであったため、図には転化率を示した。823 K付近の焼成で転化率は100%近くの高活性を示しており、この反応に対して高活性を示すとされているSO₃/ZrO₂触媒(図中にSZ(Wako)と表示)と比較しても非常に高い活性を示した。また固体酸として良く用いられるプ

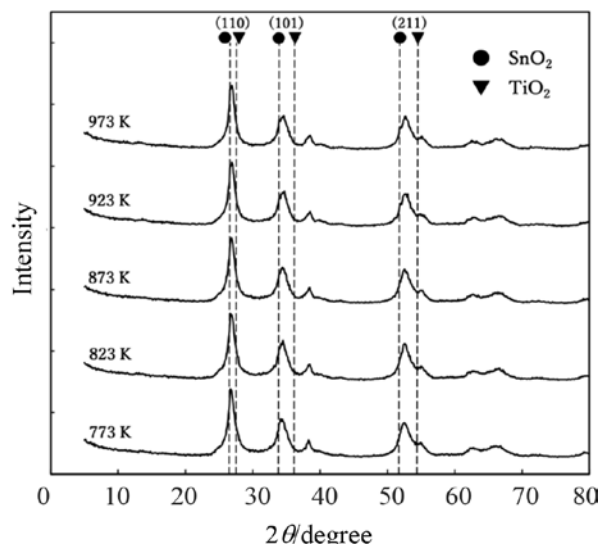


図3. SnO₂-TiO₂触媒担体のXRD

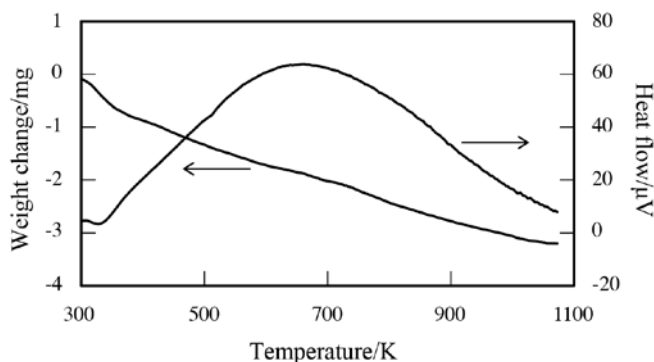


図4. SO₃/SnO₂-TiO₂のTG-DTA

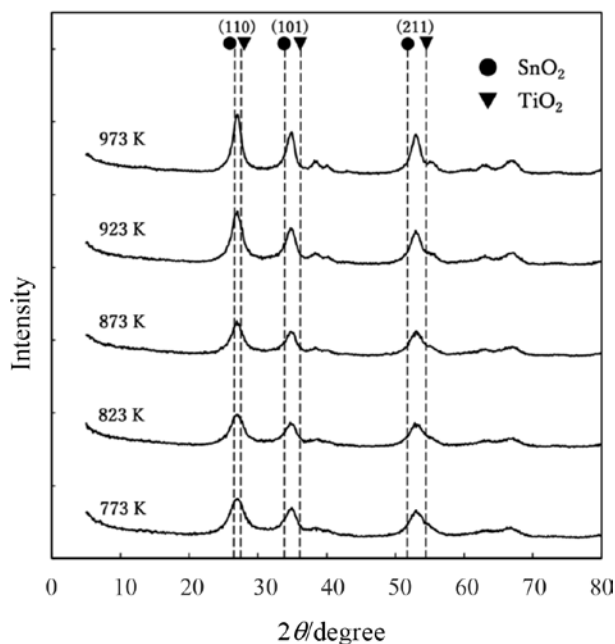


図5. SO₃/SnO₂-TiO₂のXRD

ロトン型ゼオライト (JRC-Z5-90H、JRC-HY5.5、JRC-HB150) との比較でも同様であった。SO₃/SnO₂-TiO₂は、923 Kで焼成すると活性が急に低下した。図5のXRDの結果で、923 Kで結晶成長が見られ、エタノールの脱水反応の活性低下と同時であった。図4のTGの結果より硫酸根の脱離が示唆されたことから、SO₃が脱離して酸性が失われたと同時に、結晶化抑制効果がなくなったものと考えられる。

3.3 弱塩基性でタングステン酸アンモニウムを含浸したSnO₂-TiO₂ (WO₃/SnO₂-TiO₂ (base))

弱塩基性のタングステン酸アンモニウム溶液を用いてタングステン酸化したSnO₂-TiO₂ (WO₃/SnO₂-TiO₂ (base)) について、SO₃/SnO₂-TiO₂と同様にTG-DTA及びXRDを測定して触媒の構造を分析し、エタノールの脱水反応によって活性評価を行った。

図7にTG-DTAの結果を示した。TGの結果より、SnO₂-TiO₂と比較するとさらに緩慢な重量減少となった。DTAの結果より、SO₃/SnO₂-TiO₂と同様に担体で見られた693 K付近の発熱ピークが消失しており、タングステン酸化することでTiO₂の結晶化が阻害されたことが考えられた。

図8にXRDの結果を示した。焼成温度773 K~973 Kの間で大きな変化はないが、ピーク位置がSnO₂(●)のピークと重なっており、固溶体が壊れていた。この原因として、SO₃/SnO₂-TiO₂の合成で用いた硫酸アンモニウム溶液が弱酸性であるのに対し、WO₃/SnO₂-TiO₂ (base) の合成で用いたタングステン酸アンモニウム溶液が弱塩基性であったことから、含浸時にSnO(OH)₂の一部が溶解した可能性が考えられた。

図9にエタノールの脱水反応の3時間時点の活性に及ぼす焼成温度の影響を示した。最高活性を示した1073 Kの焼成においても転化率は約9%であり、高い活性は示さなかった。

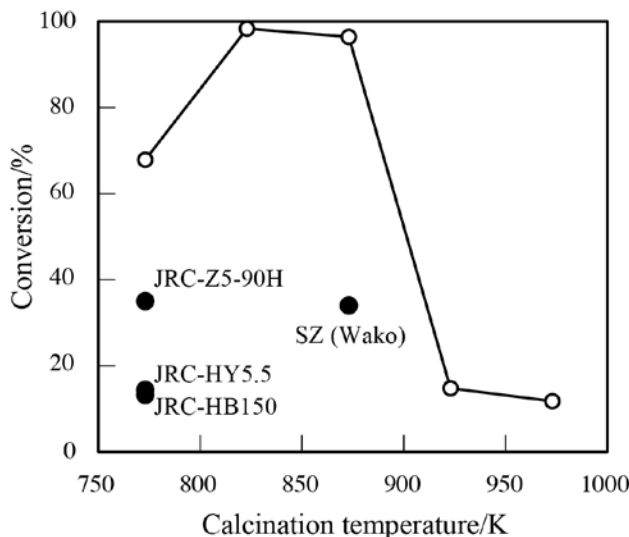


図6. SO₃/SnO₂-TiO₂によるエタノールの脱水反応焼成温度の活性に及ぼす影響

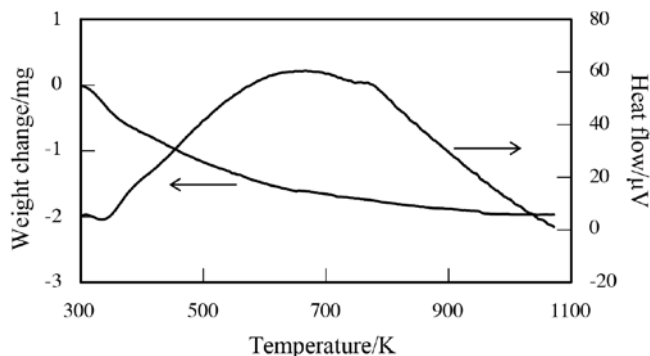


図7. WO₃/SnO₂-TiO₂ (base) のTG-DTA

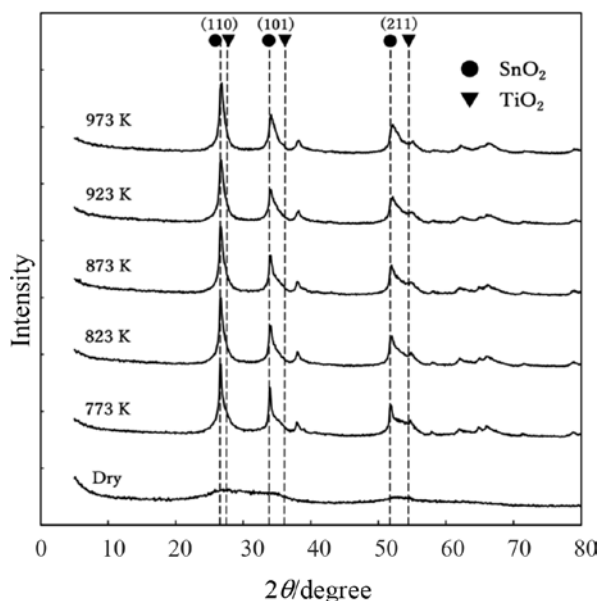


図8. WO₃/SnO₂-TiO₂ (base) のXRD

3.4 弱酸性でタングステン酸アンモニウム溶液を含浸したSnO₂-TiO₂ (WO₃/SnO₂-TiO₂ (acid))

WO₃/SnO₂-TiO₂ (base) では含浸時のタングステン酸アンモニウム溶液が弱塩基性であったことでSnO(OH)₂の溶解が起こったと考え、タングステン酸アンモニウム溶液に10%硝酸を少量加えて液性を弱酸性としてから含浸することでWO₃/SnO₂-TiO₂ (acid) を合成した。触媒の評価方法は同様にTG-DTA、XRDによる構造分析、エタノールの脱水反応による活性評価を行った。図10にTG-DTAの結果を示した。図7に示したWO₃/SnO₂-TiO₂ (base) の結果と比較して顕著な変化は見られなかった。

図11の(A)にWO₃/SnO₂-TiO₂ (acid)、(B)にWO₃/SnO₂-TiO₂ (base) の823 K及び873 Kで焼成した触媒のXRDの結果をそれぞれ示した。弱酸性で含浸したことで、弱塩基性での含浸で見られたSnO₂(●)のピークは見られなくなり、SnO₂(●)とTiO₂(▼)の中間にピークが出現した。この結果は、弱酸性で含浸することで酸化水酸化スズの溶解が防がれ、固溶体が保持されることが確認できた。

図12の(A)にWO₃/SnO₂-TiO₂ (acid)、(B)にWO₃/SnO₂-TiO₂ (base) の823 K及び1073 Kで焼成した触媒でエタノールの脱水反応を行った結果をそれぞれ示した。823 K及び1073 Kで焼成について、どちらも活性の向上は見られなかった。

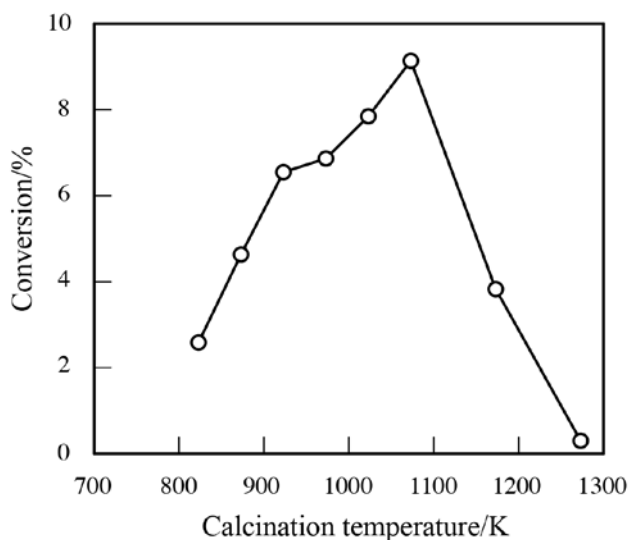


図9. WO₃/SnO₂-TiO₂ (base) によるエタノールの脱水反応. 焼成温度の活性に及ぼす影響

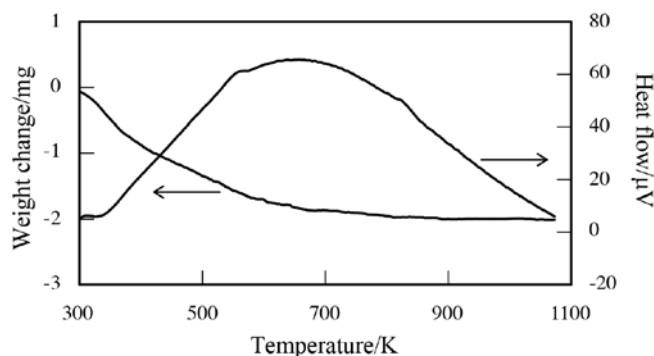


図10. WO₃/SnO₂-TiO₂ (acid) のTG-DTA

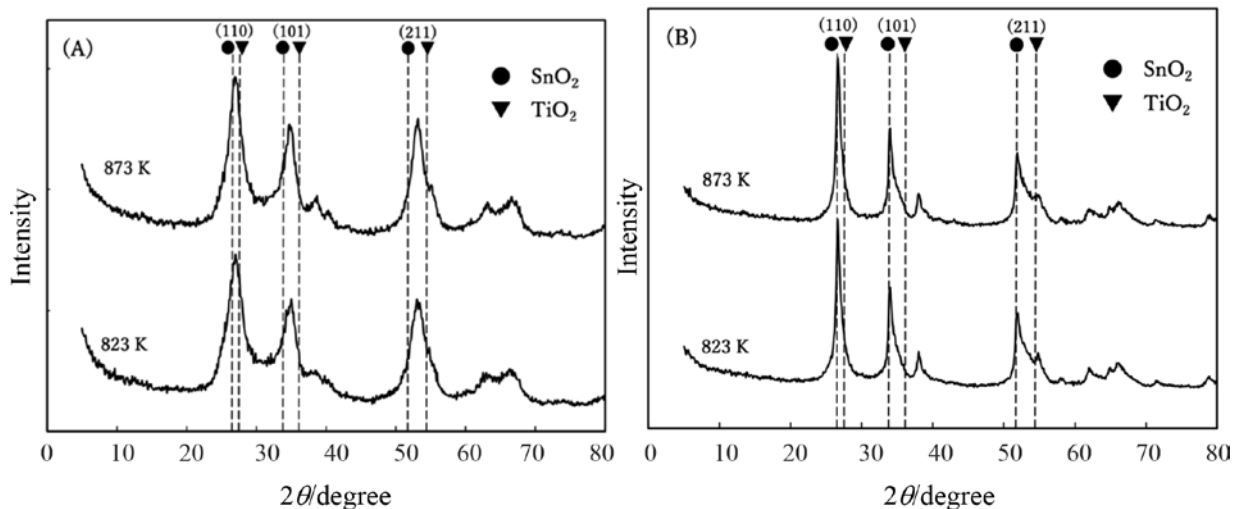


図11. WO₃含浸時の液性の違いによるXRDの変化. (A) WO₃/SnO₂-TiO₂ (acid), (B) WO₃/SnO₂-TiO₂ (base)

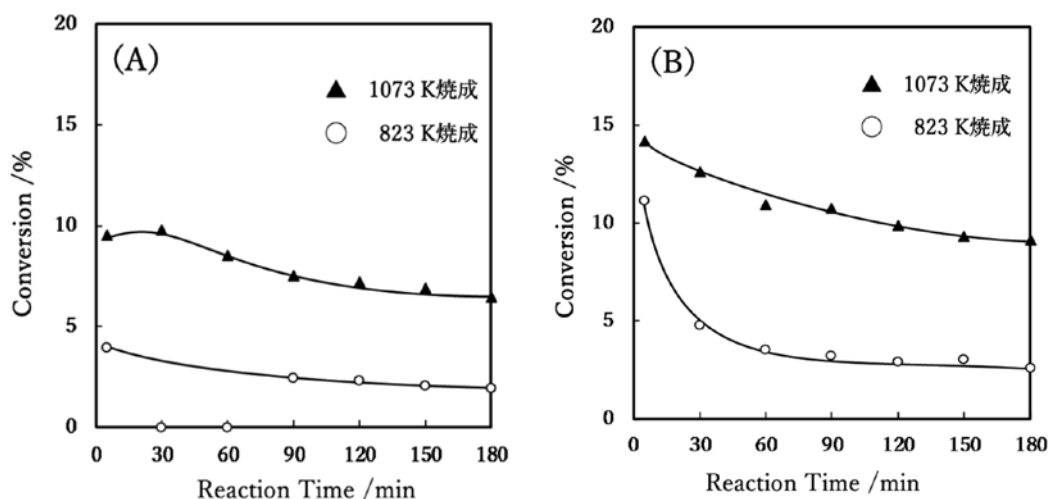


図12. WO₃含浸時の液性の違いによるエタノール脱水反応の転化率の変化
(A) WO₃/SnO₂-TiO₂ (acid) (B) WO₃/SnO₂-TiO₂ (base)

4. 結 論

本研究では、金属酸化物として強い酸強度を有するSnO₂と水に対して安定なTiO₂からなる固体酸の合成を目的に、含まれる水和水が定数比にならないSnO(OH)·0.7H₂OとTi(OCH(CH₃)₂)₄を用いて固-液界面反応を行ったところ、良く混合したSnO₂-TiO₂複合酸化物を合成できることが明らかになった。この複合酸化物は固溶体を形成しており、高温で焼成しても相の分離が起こらず安定していた。

この複合酸化物を硫酸化することで固溶体を保持しつつ、エタノールの脱水反応に対して高活性とされていたSO₃/ZrO₂触媒と比較しても非常に高活性な触媒を合成することができた。一方タングステン酸化では、弱塩基性での含浸ではSnO₂の一部が溶解するため、SnO₂の結晶が成長した。これに対し、硝酸で弱酸性として含浸させることで、固溶体を保持することができた。しかし、エタノールの脱水反応に対する活性は向上しなかった。以上の結果より、固-液界面反応は非化学量論的な水和水を持つ化合物にも適用可能で、二つの成分が良く混合した複合酸化物の合成に有用であり、高活性な固体酸の合成が可能であることが明らかとなった。

引用文献

- 1) 江口浩一, 触媒化学, 丸善出版 2011, p. 144.
- 2) 荒田一志, 触媒, 48(1), 2 (2006).
- 3) 田部浩三, ファルマシア, 18(11), 1089 (1982).
- 4) 向井田健一, 石川真治, 米谷真佐夫, 佐藤考志, 渡辺治夫, 材料, 37, 1313 (1988).
- 5) K. Arata, *J. Jpn. Petro. Inst.*, 39(3), 185 (1996).
- 6) H. Matsuhashi, H. Miyazaki, K. Arata, *Chem. Lett.*, 30(5), 452 (2001).
- 7) W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22, 2827 (2002).
- 8) H. Matsuhashi, *Catal. Today*, 410, 247 (2023).

(松橋 博美 函館校名誉教授)

(西山 優希 松前町立松前中学校)

