を起しにくくするものと考えられる。

Fig.-6 に示すように、高酸価大豆油について同様の試験を行なった結果、フライ油表面の保護の有無にかかわらず、急激な酸価の増加が認められた。大豆油のようにヨウ素価の高いフライ油についてはフライ油表面の保護を行わずにフライを行なう場合は熱酸化的変質が加水分解的変質に先行して起こり、フライ油は劣化して加水分解的変質は表面に現われない。しかし、フライ油表面を保護することにより熱酸化的変質をできるだけ防止してフライを行なう場合は、加水分解的変質が主反応となり発煙、着色および安定性の低下の原因となる。

以上の結果から、フライ中に良いフライ性を保つためには、フライ油表面の保護を行なうとともに、加水分解を防止するなんらかの方策を講じることが必要である。フライ油の加水分解を防止する方法として、モデル試験⁷⁾の結果に基づいてシクロプロペン酸の効果を試験した。**Fig.-7** に示すように、大豆油に約1%のシクロプロペン酸を含むように精製カポック油を加えると、大豆油の加水分解に対する安定性を効果的に改善することができた。その結果着色が少なく、自動酸化に対する安定性の低下も少なく全体として良いフライ性が保たれた。

以上のことから、フライ装置において、金属フロートまたはフードによりフライ油表面を空気から保護し、かつ、加水分解防止のなんらかの方策が講じられるならば、熱酸化的および加水分解的の両方の変質が防止され、フライ中を通じて良いフライ性が保たれるであろう。

終わりに、本研究に終始、御懇切な御指導、御べん達をいただいた近畿大学工学部教授畑 忠太博士に深く感謝します。また、試料油の提供を受けた吉原製油株式会社、カネクロールの提供を受けた鐘淵化学工業株式会社、フライ装置の製作に御協力をいただいた千代田火熱工業株式会社および北沢産業株式会社に厚くお礼申し上げます。また、ジャガイモの分析に御協力いただいた当試験場山岡 至研究員に深く感謝します。

Experimental conditions were similar to that of Table-1, Metal hood.

Fig.-7 Physical and chemical changes of soybean oil added 10% of refined kapok seed oil (11.4% of cyclopropanoid fatty acid).

この研究の一部は昭和40年度中小企業技術改善費補助金によって行なった。付記して感謝の意を表します。

(昭和42年10月23日受理)

文 献

- 1) 湯木, 油化学, **16**, 351, 410, 449, 499, 545, 600, 654 (1967); 同誌, **17**, 19, 61, (1968)
- 2) 熊沢, 名古屋市衛生研究所報, 第5号 (1967)
- 3) H.S. Olcott et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **35**, 161 (1961)
- 4) J.A. Harris et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 309 (1964)
- 5) 川瀬ら, 油化学, **14**, 506 (1965)
- 6) J.A. Harris et al., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 718 (1963)
- 7) 湯木, 油化学, **17**, 19 (1968)

アルコール脱水触媒としてのトリアの挙動

戸松俊春・米田徳彦・大塚 博

北海道大学工学部 (札幌市)

Some Catalytic Behaviours of Thoria in the Dehydration of Alcohols

Toshiharu TOMATSU, Norihiko YONEDA, and Hiroshi OHTSUKA

Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo)

The catalytic behavior of thoria in the dehydration of alcohols was observed in comparison with that of alumina.

In the case of alumina catalyst, it was found that the dehydration of alcohols occurred at the acidic sites on the catalyst surface and isomerization of olefins followed to the dehydration seemed to occur at the acidic sites having high acid strength.

The relative reactivity of individual alcohol in the dehydration reaction with alumina catalyst was as following :

While, in the case of thoria catalyst, experimental results showed that the dehydration might rather occur at the basic sites than occur at the acidic sites. No regular relation was found between the activity and the acidity of thoria catalyst. On the contrary, a good parallelism was observed between the activity and the basicity of the catalyst. And the relative reactivity of individual alcohol with thoria was very different from that with alumina as shown below :

Namely, the alcohols having a high reactivity in the presence of thoria catalyst were, without exception, 2-alcohols, in which the carbon atom attached to hydroxyl group has always one methyl group.

According to the stereo-model of ethyl alcohol, a typical 2-alcohol, the mean distance between the hydroxyl group and a hydrogen atom of the methyl group was estimated to be around 2.64 Å. On the other hand, the distance between a thorium atom and the adjacent oxygen atom of a thoria crystal was calculated at 2.42 Å.

In the transition stage of the crystal growth, some of thorium atoms may act as the acidic sites and some of oxygen atoms as the basic sites. Under this circumstance, the distance between both atoms is considered to be a little larger than 2.42 Å.

Hence, the dehydration of 2-alcohols may proceed very favorably on thoria catalyst surface by the concerted action of the adjacent acidic and basic active centers as previously described by Lundeen. Considering from the experimental results, the basic sites may play an important role in the bifunctional mechanism of dehydration.

1 緒 言

1963 年に Lundeen ら¹⁾は 2-ブタノール, 2-オクタノール, 4-メチルペンタノールその他の 2-アルコールをトリア触媒を用いて脱水し, 90%以上の選択率で 1-オレフィンを得た。タングステン, モリブデン, チタニウム, ジルコニウム, アルミニウムなどの酸化物を触媒とする場合はこのような 1-オレフィンの生成に対する高い選択性がなく, したがってこれらの酸化物による脱水反応とトリアによる脱水反応とは機構的に異なるとしている。かれらは Schwab らの報告²⁾に基づいて, トリアの結晶表面におけるアルコールの吸着状態を想定して, トリア分子の bifunctional な作用によって 1-オレフィンが生成することを説明している。すなわち, トリア結晶表面に 2-アルコールが化学吸着するとき, つぎの (I), (II), (III) の形が考えられるが, (I) の形の吸着が最も CH₃-の回転による障害がなく達成され, し

たがって 1-オレフィンが主として生成すると考えたが, この説明に対する実験的裏づけはない。

著者の研究室ではトリアの脱水触媒としての挙動を, 固体酸触媒とみなされている一群の酸化物触媒(とくにアルミナ)のそれと比較しながら観察した。その結果をここに報告する。

2 実験装置および実験方法

本報文に述べたアルコールの脱水反応は, すべて

Fig.-1 に示す反応装置によって行なわれた。

Fig.-1 Reaction apparatus.

図に示すように、触媒は反応管のほぼ中央に充てんした。触媒止めの上にまず少量のシリカウールを入れ、その上に触媒粉とシリカウールを交互にサンドイッチ状に充てんする。この触媒層の厚さはほぼ 15 mm になった。シリカウールはあらかじめ 1000°C で 6 hr 熱処理して使用した。

反応開始前に管内を窒素ガスで置換する。所定反応温度に達したら試料をビュレットより滴下するが、試料とともに常にキャリアガスとして窒素が 30 ml/min の速度で送入されるようにした。脱水反応が開始されてから最初の 20 min は触媒活性が安定するまでの誘導期間としてデータをとらず、20 min 後から一定時間(2 hr の実験が最も多い)の実験結果を測定した。

液状生成物は氷+塩の寒剤で冷却して捕集した。下層に分離する水分を除去して、上層の油分を蒸留し、C₆-オレフィン留分と高沸点留分に分ける。

C₆-留分の分析には、日立製水素炎検出器付ガスクロマトグラフ(ゴーレイカラム u-45, 常温, 水素圧 0.5 kg/cm²)を用い、適宜赤外線分光分析を併用した。高

沸点留分の分析には島津 2A ガスクロマトグラフ(PEG 1000, 100°C, 水素 60 ml/min)を使用した。高沸点留分はほとんど未反応アルコールであるが、微量のケトン類を含む場合があった。

3 各種脱水触媒の比較

一般に脱水触媒として知られている各種酸化物の脱水性能を、4-メチルペンタノールと *n*-ヘキシルアルコールを試料として、同一反応条件で比較した結果を Table-1, 2 に示す。実験結果に示されるように、トリアは、この反応条件下では、ほかの触媒に比べて脱水能力は大きくないが、高選択率で 1-オレフィンを生成する。

Table-2 Dehydration of *n*-hexyl alcohol with alumina and thoria catalysts.

Reaction Temperature		400°C	
LHSV		4 ml/ml cat./hr	
Carrier nitrogen		30 ml/min	
Catalyst	Conversion rate (%)	Product composition (%)	
		Hexene-1	Hexene-2
Al ₂ O ₃	66	74	26
ThO ₂	15	100	—

4 脱水触媒としてのアルミナの特性

アルミナの脱水触媒としての特性を、トリア触媒のそれと比較する意味で本章にまとめてみた。アルミナ触媒はつぎの方法で調製した。すなわち、硝酸アルミニウムの 10% 溶液に 4*N*-アンモニア水を pH 9 になるまで加えてよくかくはんし、生成した水酸化アルミニウムの沈殿を 4 日間熟成する。この沈殿を水洗後口過して、110°C で 14 hr 乾燥し、さらにこの乾燥沈殿を 600°C で 14 hr 焼成して得られたアルミナを触媒とした。

このアルミナ触媒によって 2 種のヘキシルアルコールの脱水反応を行なった際の反応温度の影響を示したものが Table-3 である。

Table-3 の結果から、使用したアルミナ触媒は、300~500°C の範囲では 500°C 付近で最高活性を現わすことがわかる。また、4-メチル-2-ペンタノールの脱水生成物の組成は、反応温度の変化に伴う反応率の変化によって、あまり著しく変化しないが、*n*-ヘキシルアルコールの脱水生成物中のヘキセン-1 の含量

Table-1 Dehydration of 4-methyl-2-pentanol with metal oxide catalysts.

Reaction temperature		350°C					
LHSV		0.7 ml/ml cat./hr					
Carrier nitrogen		30 ml/min					
Catalyst	Conversion rate (%)	Product composition (%)					
		4-MP-1 ¹⁾	4-MP-2- <i>c</i> ²⁾	4-MP-2- <i>t</i> ³⁾	2-MP-1 ⁴⁾	2-MP-2 ⁵⁾	Others
WO ₃ ^{a)}	89	30	22	39	4	5	—
MoO ₃ ^{b)}	100	28	20	37	5	10	—
TiO ₂ ^{c)}	73	34	20	30	2	2	12
Al ₂ O ₃ ^{d)}	100	16	21	27	9	18	9
ThO ₂ ^{e)}	54	95.4	2.2	2.4	—	—	—

- 1) 4-Methyl pentene-1 2) 4-Methyl pentene-2-*cis*
 3) 4-Methyl pentene-2-*trans* 4) 2-Methyl pentene-1
 5) 2-Methyl pentene-2

- a) Ammonium tungstate was heated in the air at 800°C for 3 hr.
 b) Ammonium molybdate was heated in the air at 800°C for 3 hr.
 c) Commercial first grade reagent. d) See Chapt. 4.
 e) Commercial premium grade reagent.

Table-3 Dehydration of hexyl alcohols with alumina catalyst (effect of reaction temperature).

Sample : 4-Met.-2-pentanol, W/F : 0.18 g cat./mol/hr, Carrier nitrogen : 30 ml/min					
Reaction temperature (°C)	Conversion rate (%)	Product composition (%)			
		4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t	Others
300	31	35	43	22	—
350	57	36	40	24	—
400	92	33	41	24	2
470	100	31	35	27	7

Sample : <i>n</i> -Hexyl alcohol, W/F : 4.3 g cat./mol/hr, Carrier nitrogen : 30 ml/min			
Reaction temperature (°C)	Conversion rate (%)	Product composition (%)	
		Hexene-1	Hexene-2,3
350	28	95	5
400	65	78	22
450	92	65	35
500	100	64	36

Table-4 Dehydration of hexyl alcohols with alumina catalyst (effect of KOH addition).

Sample : 4-Met.-2-pentanol, React. temp. : 400°C, W/F : 2.2 g cat./mol/hr, Carrier N ₂ : 30 ml/min					
KOH added (%)	Conversion rate (%)	Product composition (%)			
		4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t	Others
2.52	90	32	41	27	—
3.70	85	31	40	29	—
4.46	44	35	38	27	—
6.92	9	34	35	31	—

Sample : <i>n</i> -Hexyl alcohol, React. temp. 400°C, W/F : 7.55 g cat./mol/hr, Carrier N ₂ : 30 ml/min			
KOH added (%)	Conversion rate (%)	Product composition (%)	
		Hexene-1	Hexene-2
0	100	33	67
0.17	100	39	61
0.274	99	45	55
0.557	98	66	34
1.09	96	88	12
1.65	97	94	6
2.21	71	94	6
2.52	67	94	6
2.96	64	96	4
3.70	26	98	2
4.46	trace	—	—
6.92	trace	—	—

は低反応率の際顕著に増加することが認められた。

アルミナは固体酸触媒の 1 種であり、アルコールの脱水反応、脱水反応生成物であるオレフィンの異性化反応などは触媒表面の酸点において行なわれるとされている^{3), 4)}。

Boreskov ら⁴⁾ はエタノールの脱水反応におけるアルミナ触媒にカセイソーダを添加し、Pis'man ら⁵⁾ は *n*-ブチルアルコールの脱水反応におけるアルミナ触媒にカセイカリを添加して、アルカリイオンのアルミナの酸性点への化学吸着に起因するアルミナ触媒の脱水能、異性化能の減少を観察している。著者らもカセイカリを添加したアルミナ触媒によってアルコールの脱水実験を行ない、Table-4 に示すように、Pis'man らの実験結果に近似した結果を得た。

カセイカリの添加は、乾燥した水酸化アルミニウムの沈殿を 0.165 *N*-カセイカリ溶液に浸せきし、110°C で 2 hr 乾燥、600°C で 4 hr 焼成することによって行なった。

脱水反応率の低下に伴う脱水生成物の組成変化の傾向は Table-3 の場合と同様である。

要するにアルミナの脱水作用は、その表面の酸点を B 酸点と考えると、L 酸点と考えると、カルボニウムイオン機構によって説明される。すなわち、4-メチル-2-ペンタノールおよび *n*-ヘキシルアルコールの脱水反応はそれぞれつぎのように進行すると考えてよい。

4-メチル-2-ペンタノールの脱水

n-ヘキシルアルコールの脱水

一般に酸性触媒によるアルコールの脱水に伴う生成オレフィンの異性化には、脱水の場合に比較して強度の高い酸点が必要であるとされている³⁾。また、Pis'man ら⁵⁾ も、アルミナに対するカセイカリの添加が 0.25% に達するまでは、脱水能はあまり変化しないが、異性化能は 0.25% のカセイカリの添加で著しく減退することを述べている。一方、Smith⁶⁾ は Whitmore や Cramer の行なったアルミナ触媒によるメチル-第三ブチルカルビノールの脱水反応の結果を引用して、触媒の酸性度が大きければ大きいほど脱水反応に伴う異性化が促進されることを説明している。

これらの報告に基づいて考えれば、アルカリの添加によってアルミナ表面の酸点が亡失していく場合、酸強度の高い酸点から順次亡失していくものとしてよい。したがって、*n*-ヘキシルアルコールの脱水において、アルミナ

の触媒活性が低下したときに、生成物中のヘキセン-1の含量が増大するのは、アルカリ添加によって単にアルミナの酸点の数が減少するばかりでなく、異性化に有効な強い酸点が選択的に亡失するため、上式の (I), (II) のような転位（とくに (II) の転位）が起こりにくくなるためであると説明することができる。

5 脱水触媒としてのトリアの特性

市販特級試薬トリアを触媒として、4-メチル-2-ペンタノールの脱水を行なった場合の反応温度と接触時間の影響を **Table-5** に示した。

Table-5 Dehydration of 4-methyl-2-pentanol with thoria catalyst (effect of reaction conditions).

(1) Effect of reaction temperature W/F : 15.5 g cat./mol/hr, Carrier nitrogen : 30 ml/min				
Reaction temperature (°C)	Conversion rate (%)	Product composition (%)		
		4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t
300	trace	—	—	—
350	18	96.6	1.5	1.9
400*	68	90.0	4.2	4.7
450	96	72.6	9.7	12.1
500	95	58.4	14.7	17.1

(2) Effect of contact time

Reaction temperature : 400°C, Carrier nitrogen : 30 ml/min

W/F g cat./mol/hr	Conversion rate (%)	Product composition (%)		
		4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t
26.6	84	88.4	5.2	6.4
20.0	67	89.2	5.4	5.4
15.5	68	90.0	4.2	4.7
6.7	38	92.6	3.7	3.7

トリア触媒の場合でも、反応温度が高くなって高反応率を示すときには、生成物中の 1-オレフィンの含量はかなり減少することが認められた。接触時間の増減によって反応率が変化しても生成物の組成はあまり変化しない。この理由については、今回の実験結果からは説明が得られなかった。

つぎに、トリア-アルミナ二元触媒の性能を観察してみた。触媒は硝酸トリウム、硝酸アルミニウム混合溶液にアンモニア水を加えて生成した混合水酸化物をろ過乾燥後、620°C で 2 hr 焼成して調製した。沈殿の処理方法は前述のアルミナ調製の場合と同様である。

触媒中のアルミナ含有量が増加すると触媒の脱水性能が増大することはこれまでの実験結果から予想されるところである。**Table-6** の ** 印の実験（アルミナ含有量 10%）は **Table-5** の * 印の実験と比較すると、反応温度は同一、脱水反応率、W/F はきわめて近似しているにもかかわらず、両者の生成物組成は非常に異なり、

Table-6 Dehydration of 4-methyl-2-pentanol with thoria-alumina catalyst.

React. temp. : 400°C, W/F : 17 g cat./mol/hr, Carrier nitrogen : 30 ml/min					
Alumina content (%)	Conversion rate (%)	Product composition (%)			
		4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t	Others
5	56	55	15	20	10
10**	70	31	24	29	16
20	100	27	38	28	7
40	100	25	29	29	17
60	100	20	22	35	23

Table-6 の結果は **Table-3** に示したアルミナのみによる場合にほぼ似ている。すなわち、**Table-5** の * 実験では生成物中の 1-オレフィンの含有率が 90%もあるのに、**Table-6** の ** 実験では 31%しかない。この結果は非常に興味あるものであるが、これに対しては、この二元触媒の構造、表面状態、作用機構などに対する研究が不充分である現段階においては、アルミナの酸点が生成した 1-オレフィンの異性化におおいに寄与しているらしいといえるだけである。

6 トリア触媒の活性に対する触媒調製条件の影響

これまでの実験では、**Table-6** に示した二元触媒の場合を除き、トリア触媒として市販特級試薬をそのまま用いた。

本章においては、つぎに述べる方法で硝酸トリウムを原料として調製したトリア触媒を用い、水酸化トリウムよりトリアを得るための焼成条件の影響を観察した。

特級試薬硝酸トリウムの 0.145 mol 溶液に 28%アンモニア水を加えてよくかくはんし pH を 9.5~10 にする。生成する白色沈殿を暗所で 3 日間放置して熟成後、デカンテーションでよく水洗する。水洗は上澄み液がネスラー試薬でほとんど着色しなくなるまで行なう。洗浄した沈殿を吸引口過し 100°C で 5 hr 乾燥する。このようにして得られた水酸化トリウムの沈殿を、マッフル炉中で所定温度において所定時間焼成してトリアとする。焼成の完了したトリア触媒は乳鉢で粉碎して実験に使用した。

Table-7 に示すように、トリア触媒の焼成は 400~600°C くらいで行なうべきで、800°C で処理するときには活性を失ってしまう。各焼成温度においては当然最適な処理時間があり、410°C では 8~10 hr、620°C では 2 hr 前後である。反応温度を 400°C とするときには、生成物中の 1-オレフィン含有量は、触媒の活性には関係なくつねに 90% 前後の値を維持している。

さらに、これらの焼成した触媒の酸性度、塩基性度を測定し、この両者と触媒活性との関連を観察してみた。

Table-7 Dehydration of 4-methyl-2-pentanol with thoria catalyst (effect of the heat treatment of thoria catalyst).

Sample : 4-met.-2-pentanol, react. temp. : 400°C, W/F : 13 g cat./hr, Carrier nitrogen : 30 ml/min

Expt. No.	Heat treatment		Conversion rate (%)	Product composition (%)			
	Temp. (°C)	Time (hr)		4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t	Others
9-1	410	2	39.2	93	3.0	4.0	—
9-2	410	4	43.3	91.3	3.6	5.1	—
9-3	410	8	66.6	92.9	3.0	4.1	—
9-4	410	13	44.2	90.3	4.4	5.3	—
9-5	800	1	5.8	—	—	—	—
9-6	800	2	2.1	—	—	—	—
10-1	620	0.5	33.3	87.2	4.9	6.9	1.0
10-2	620	1	70.8	90.3	4.3	5.4	—
10-3	620	2	67.5	91.8	4.0	4.2	—
10-4	620	4	46.6	92.4	3.5	4.1	—
10-5	620	7	45.8	89.5	4.5	6.0	—
10-6	620	12	15.8	91.3	3.9	4.8	—

酸性度の測定はアミン滴定法によった。すなわち、10 ml のセンつき試験管に 0.1~0.5 g 程度の触媒粉末を精ヒョウして入れ、これにニュートラルレッド ($pK_a=6.8$) の飽和ベンゼン溶液 2 ml を加えて、2 ml のマイクロピペットを用いて、0.1 N-*n*-ブチルアミン溶液で滴定するのである。触媒粉末は測定前に 250°C で 1 hr 乾燥した。測定は吸着誤差を少なくするために 2~3 日にわたって行なった。

トリア触媒の酸性度の測定結果を **Table-8** に示した。

Table-8 Acidity of thoria catalysts (indicator : NR ($pK_a=6.8$)).

Heat treatment		Sample catalyst taken (g)	0.1 N-butylamin required(ml)	ml/g	Acidity* (m mol/g)
Temp. (°C)	Time (hr)				
410	2	0.2405	0.161	0.670	0.067
410	4	0.2360	0.102	0.430	0.043
410	8	0.2075	0.095	0.460	0.046
410	13	0.2785	0.114	0.410	0.041
620	0.5	0.2705	0.089	0.330	0.033
620	1	0.1370	0.084	0.610	0.061
620	2	0.2285	0.067	0.290	0.029
620	4	0.1565	0.039	0.250	0.025
620	7	0.1205	0.032	0.260	0.026
620	12	0.2185	0.035	0.160	0.016
800	1	0.2335	0.007	0.030	0.003
800	2	0.3585	0.007	0.020	0.002
Thorium hydroxide		0.3805	0.387	1.020	0.102

* m mol of butylamine combined with 1 g of the catalyst.

Table-7 と **Table-8** の結果を対照して、トリア触媒の酸性度と触媒活性との関係を観察したものが、**Fig.-2,3** であって、図によって明らかであるように、トリア触媒においてはその酸性度と触媒活性との間にはなんらの関連が認められない。

一方、塩基性度の測定は、酸性液として 0.1 N の純安息香酸溶液を、指示薬としてプロムチモールブルー ($pK_a=7.1$) の 128 mg/100 ml ベンゼン溶液を用いる滴定法によった。この測定法によるトリア触媒の塩基性度を **Table-9** に示した。

Table-7 と **Table-9** の結果を対照して、トリア触媒の塩基性度と触媒活性との関係をみると、**Fig.-4, 5** に示すように非常に併行関係があることが認められる。

上述のようなトリア触媒の活性と、その酸性度、塩基性度との関係をみると、トリア触媒によるアルコールの脱水反応の場合には、アルミナ触媒の場合³⁾ とは逆に、反応に関与するのは触媒表面の塩基点だけで、酸点はほとんど関係がないようにみえる。しかし、後述するように、トリア触媒ではアルコールの脱水反応にお

いて主役を演ずるのは塩基点であるが、酸点の協力も必

Fig.-2 The relation between catalyst activity and acidity of thoria catalyst calcined at 410°C. **Fig.-3** The relation between catalyst activity and acidity of thoria catalyst calcined at 620°C. **Fig.-4** The relation between catalyst activity and basicity of thoria catalyst calcined at 410°C.

Fig.-5 The relation between catalyst activity and basicity of thoria catalyst calcined at 620°C.

要なのである。典型的な固体塩基で表面に酸点の存在することが認められない生石灰を触媒としてアルコールの脱水反応を行なわせようとしたが、反応は全然進行しなかった。

Table-9 Basicity of thoria catalysts (indicator: BTB($pK_a=7.1$)).

Heat treatment	Sample catalyst taken(g)		0.1 N-benzoic acid required (ml)	ml/g	Basicity* (mmol/g)
	Temp. (°C)	Time (hr)			
410	2	0.3357	0.030	0.090	0.009
410	4	0.3823	0.050	0.130	0.013
410	8	0.3755	0.155	0.410	0.041
410	13	0.4675	0.125	0.270	0.027
620	0.5	0.5264	0.075	0.140	0.014
620	1	0.1513	0.075	0.500	0.050
620	2	0.4180	0.325	0.780	0.078
620	4	0.4544	0.240	0.530	0.053
620	7	0.3622	0.085	0.240	0.024
620	12	0.4919	0.079	0.160	0.016
800**	1	0.2193	—	—	—
800**	2	0.1729	—	—	—

*mmol of benzoic acid combined with 1g of catalyst.

**No color change was observed.

7 トリア触媒、アルミナ触媒の酸および塩基による被毒

前章の実験によって、トリア触媒の表面に酸点と塩基点があることが明らかとなった。また、アルミナ触媒の表面に多数の酸点があることはよく知られており、ベンゾジフェニルアミン ($pK_a=1.5$) を指示薬としてアミン滴定を行なった場合 0.40 mmol/g の値が得られている例がある⁷⁾。

本章においては、これら両触媒表面の酸点と塩基点の挙動を明らかにするために、触媒を酸または塩基で被毒させてその影響を観察した。

試料アルコールとしては、4-メチル-2-ペンタノールを使用した。まず通常の触媒で脱水反応を 2 hr 行なったのち、酸または塩基を後述の方法で添加する。添加後、窒素ガスを 100 ml/min の速度で 30 min 導入し未吸着の酸または塩基を追い出してから試料を導入し脱水実験を開始する。この場合も、通常の脱水反応の場合と

同様 (2 の実験方法参照)、試料導入後 20 min は測定を行なわず、それ以後 2 hr の脱水実験の結果をデータとしている。

添加する塩基としては、キノリン、ピリジン、ピペリジン、アンモニアを用い、酸としては、フェノール、安息香酸を使用した。キノリン、ピリジン、ピペリジンは常温で、フェノールは 50~60°C に加温液化してそれぞれ 1 ml を注射器で取り、反応管の入口ゴムセンを通して注入した。アンモニアは 28% アンモニア水を加温して発生させ、これを固体カセイカリで乾燥したのち、窒素ガスとともに 30 min 送入した。安息香酸は 4-メチル-2-ペンタノールに等モル濃度に溶かしたものを 2 ml を注射器で注入した。

トリア触媒は前章の製法による焼成条件 620°C, 2 hr のもの、アルミナ触媒は 4 に述べた製法によったものを用いた。トリア触媒に対しては 400°C、アルミナ触媒に対しては 350°C の反応温度を採用した。

Table-10 はトリア触媒の酸および塩基による被毒の状況を示したものである。この表の結果は、トリア触媒は酸によっても塩基によっても被毒されるが、とくに酸による被毒が著しいことを示している。このことは、トリア触媒によるアルコールの脱水機構は、トリア触媒表面の酸点と塩基点との協力による bifunctional なもので、とくに塩基点の作用が主動的であることを思察するものである。

Table-10 Dehydration of 4-methyl-2-pentanol with poisoned thoria catalyst.

Expt. No.	Acid or base added	W/F (g cat./mol/hr)	Conversion rate (%)	Product composition (%)		
				4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t
12-1-1	—	13.0	51.7	91.6	3.3	5.1
12-1-2	Quinoline	13.0	39.4	92.0	3.1	4.9
12-2-1	—	12.8	50.8	92.2	3.3	4.5
12-2-2	Pyridine	12.8	35.5	91.8	3.2	5.0
12-3-1	—	8.2	35.8	91.8	3.4	4.8
12-3-2	Piperidine	8.2	28.4	92.0	3.1	4.9
12-4-1	—	8.0	37.5	94.2	2.4	3.4
12-4-2	Ammonia	8.0	16.7	93.0	2.7	4.3
12-5-1	—	16.0	54.0	93.6	2.4	4.0
12-5-2	Phenol	16.0	2.0	—	—	—
12-6-1	—	10.9	43.3	91.9	3.4	4.7
12-6-2	Benzoic acid	10.9	6.0	—	—	—

これに対し、アルミナの酸および塩基による被毒の状況を示したものが Table-11 である。この表の結果は、アルミナ触媒の場合はトリア触媒の場合と異なり、アルコールの脱水はもっぱら触媒表面の酸点の作用によって行なわれ、触媒表面にいくつかの塩基点があるとしてもこれらは脱水反応には関与しないことを示している。

Table-11 Dehydration of 4-methyl-2-pentanol with poisoned alumina catalyst.

Expt. No.	Acid or base added	W/F (g cat/mol/hr)	Conversion rate (%)	Product composition(%)		
				4-MP-1	4-MP-2-c	4-MP-2-t
12-7-1	—	0.8	62.5	36.1	46.6	17.3
12-7-2	Phenol	0.8	64.0	38.6	45.2	16.2
12-8-1	—	0.7	56.7	38.0	42.9	19.1
12-8-2	Benzoic acid	0.7	55.8	38.2	42.3	19.5
12-9-1	—	1.0	80.0	35.4	46.8	17.8
12-9-2	Quinoline	1.0	60.0	38.6	45.0	16.4

8 トリア触媒の特異性に対する検討

本章においては、アルコールの脱水反応に対するトリア触媒の立体特異的活性を、代表的な固体酸触媒であるアルミナ触媒のそれと比較しながら検討してみる。

8.1 混合アルコールの脱水反応

つぎの 2 群のアルコール混合物とエチルベンゼンとの等モル混合物の脱水反応を、トリア触媒、アルミナ触媒の存在の下で行なわせてその結果を比較した。各群のアルコールの組合せは、試料やその脱水生成物をガスクロマトグラフで分析するときに便利のように選定した。また、エチルベンゼンは脱水反応中全然変化しないことを確認した上で内部標準としたのである。

A 群	第三ブチルアルコール
	エチルアルコール
	第二ブチルアルコール
	iso-ブチルアルコール
B 群	4-メチル-2-ペンタノール
	第三ブチルアルコール
	iso-プロピルアルコール
	n-プロピルアルコール
	n-ブチルアルコール

各アルコールの脱水反応率はつぎのようにして求めた。

$$\frac{\text{反応前のアルコールの重量}}{\text{エチルベンゼンの重量}} = W_{oi}$$

$$\frac{\text{未反応アルコールの重量}}{\text{エチルベンゼンの重量}} = W_i$$

$$\text{反応率} = \left(1 - \frac{W_i}{W_{oi}}\right) \times 100$$

混合アルコールの脱水反応の反応条件はつぎのようであった。

トリア触媒

触媒使用量 0.958 g

反応温度 400°C

試料導入速度 6 ml/hr

窒素導入量 30 ml/min

アルミナ触媒

触媒使用量 0.014 g

反応温度 300°C 350°C 400°C
 ↓
 試料導入速度 6 ml/hr 12 ml/hr 24 ml/hr
 ↓
 窒素導入量 30 ml/min

A, B 2 群の混合アルコールのトリア、アルミナ両触媒による脱水反応の結果をつぎの **Table-12** に示した。

Table-12 を、第三ブチルアルコールの反応率を 1 として、または n-ブチルアルコールの反応率を 1 として、それぞれ書き直してみると、**Table-13**, **14** のようになる。これは各アルコールの相対反応性を表わすものである。

Table-12 Conversion rate of individual alcohol in the dehydration of alcohol mixture (%).

Catalyst		ThO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Reaction temp. (°C)		400	300	350	400
Group A	tert-Butyl alcohol	66.4	67.1	94.3	95.7
	Ethyl alcohol	59.7	trace	16.5	33.2
	sec-Butyl alcohol	53.5	9.1	65.1	86.0
	4-Methyl-2-pentanol	53.3	6.5	61.8	85.5
	iso-Butyl alcohol	13.2	trace	4.8	28.9
Group B	tert-Butyl alcohol	34.8	68.2	94.3	95.0
	iso-Propyl alcohol	30.5	21.5	63.9	88.5
	n-Propyl alcohol	13.8	2.8	12.1	26.1
	n-Butyl alcohol	9.4	3.9	12.6	29.7

Table-13 Relative reactivity of alcohols in the dehydration reaction (I) (reactivity of tert-butyl alcohol=1).

Catalyst and react. temp.	ThO ₂ -400°C	Al ₂ O ₃ -300°C
tert-Butyl alcohol	1	1
Ethyl alcohol	0.900	0.026
sec-Butyl alcohol	0.807	0.136
4-Methyl-2-pentanol	0.804	0.097
iso-Butyl alcohol	0.199	0.008
iso-Propyl alcohol	0.877	0.316
n-Propyl alcohol	0.396	0.041
n-Butyl alcohol	0.270	0.057

Table-14 Relative reactivity of alcohols in the dehydration reaction (II) (reactivity of n-butyl alcohol=1).

Catalyst and react. temp.	ThO ₂ -400°C	Al ₂ O ₃ -300°C	Al ₂ O ₃ -350°C	Al ₂ O ₃ -400°C
tert-Butyl alcohol	3.71	17.54	—	—
Ethyl alcohol	3.33	0.45	—	—
sec-Butyl alcohol	2.99	2.39	—	—
4-Methyl-2-pentanol	2.98	1.70	—	—
iso-Butyl alcohol	0.737	0.13	—	—
iso-Propyl alcohol	3.25	5.54	5.10	—
n-Propyl alcohol	1.466	0.720	0.960	0.878
n-Butyl alcohol	1	1	1	1

さらに、触媒別に各アルコールの反応性を比較するとつぎのようである。

アルミナ触媒の場合

- n -ブチルアルコール (1.00) $>$ n -プロピルアルコール (0.72) $>$ エチルアルコール (0.45)
- 第三ブチルアルコール (17.54) $>$ 第二ブチルアルコール (2.39) $>$ n -ブチルアルコール (1.00)

トリア触媒の場合

- エチルアルコール (3.33) $>$ n -プロピルアルコール (1.466) $>$ n -ブチルアルコール (1.00)
- 第三ブチルアルコール (3.71) $\geq$ エチルアルコール (3.33) $>$ iso -プロピルアルコール (3.25)
- $\geq$ 第二ブチルアルコール (2.99) $\geq$ 4-メチル-2-ペンタノール (2.98)
- $>$ n -プロピルアルコール (1.466) $>$ n -ブチルアルコール (1.00) $>$ iso -ブチルアルコール (0.737)

アルミナ触媒の場合には、同一系列のアルコールでは分子量の大きいものほど反応性に富み、また、第三アルコール $>$ 第二アルコール $>$ 第一アルコールの順で脱水しやすい。これは一般の固体酸触媒における共通の傾向であって広く認められているところである。

ところが、トリア触媒の場合には、この傾向がまったく異なり、上記の順列で第三ブチルアルコールより4-メチル-2-ペンタノールに至る1群のアルコール類の反応性はかなり大きく、また、相互の反応性の間に差がない。 n -プロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、 iso -ブチルアルコールの反応性は上の1群に比べて大分劣っている。

これらトリア触媒の存在で反応性に富むアルコール類は、水酸基のついた炭素原子に必ずメチル基がついているという共通の構造を持っている。これによって、エチルアルコールの反応性が第三ブチルアルコールの反応性に匹敵するというアルミナ触媒の場合には考えられない結果が現われている。

触媒の塩基点が作用して、炭素連鎖についた水素原子をとる場合には、 $CH_3 \gg CH_2 > CH$ の順で水素原子がとれやすく、また、酸点が作用して水酸基をとる場合には、第三級のCについた $OH >$ 第二級のCについた $OH >$ 第一級のCについた OH の順で水酸基のとれやすいことが知られている⁸⁾。

トリア触媒においては、その触媒表面の酸点と塩基点との協同作業でアルコールの脱水が行なわれるものとするれば、つぎに示す模型図によって、トリア触媒によるアルコールの脱水の機構、生成物として1-オレフィンができればよい理由などを説明することができるであろう。

8.2 メントールの脱水反応

トリア触媒、アルミナ触媒を用いて l -メントール、 d -メントール、 d -ネオメントールの脱水反応を行なってみた。これらテルペンアルコールの脱水においても、両触媒の特性は非常に異なることが確認された。テルペン

Fig-6 Mechanism of alcohol dehydration with thoria catalyst.

アルコールの脱水反応の結果をつぎの Table-15 に示した。

Table-15 Dehydration of terpentine alcohols with Al_2O_3 and ThO_2 catalysts.

Catalyst	Alcohol	Conversion rate (%)	Product composition (%)		
			3-Men-thene	2-Men-thene	1-Men-thene
Alumi-na	<i>l</i> -Menthol	100	14	86	<1
	<i>d</i> -Neomenthol	100	69	31	<1
Thoria	<i>l</i> -Menthol	25	8	87	5
	<i>d</i> -Neomenthol	40	9.5	87	3.5

アルミナ触媒による脱水の結果は、Pines ら^{3), 9)}の実験結果と一致し、トランス型の脱水(脱離する OH と H がトランス位置にある)が行なわれているものと考えられる。

トリア触媒の場合には、 l -メントールからも d -ネオメントールからも2-メンテンが主成分として得られる。したがって、トリア触媒ではシス型脱離が主体となっているように思われる。 l -メントールにおいては、水酸基に対して二つのシス位の水素原子があるが、つぎの二つの場合のうち、[I]で脱離する水素原子が第二級炭素につき、[II]では第三級炭素についていること、[II]

Fig-7 Dehydration of l -menthol with thoria catalyst.

ではイソプロピル基の立体障害があることなどの理由で [I] の反応に由来する 2-メンテンが主成分となる。

9 トリア結晶構造と触媒特性との関係 についての考察

これまで述べたトリア触媒によるアルコールの脱水反応の実験結果は、Lundeen らが考えたように、トリア触媒が酸塩基両機能触媒であるとの説を支持している。

トリア触媒表面において、アルコールの脱水が Fig.-6 に示したような機構で行なわれるものとするならば、触媒表面の酸点と塩基点との距離と、水となって脱離すべき水酸基と水素原子との距離が近似していることが反応に好つごうであろうことが当然予想される。

この意味から、トリア触媒上の酸点（トリウム原子）と塩基点（酸素原子）との距離、エチルアルコールを例として、脱離すべき水酸基と水素原子との距離を算定し、両者を比較してみた。

アルコールの C-C 結合は自由回転するが、水酸基と水素原子との距離は重なり型 (eclipsed type) のとき最も近く、ねじれ型 (staggered type) のとき最も遠くなる。これらの距離をステレオモデルによって測定すると、

重なり型のとき 2.41 Å

ねじれ型のとき 2.64 Å

の値が得られる。実際には重なり型のときには水素原子同志の反発があるから、水酸基と水素原子との距離は平均的に 2.64 Å に近い値であると考えてよい。

トリア触媒については、各焼成温度における触媒の X 線回折による観察を行なった。その結果、活性のある触媒では結晶化が完全に進行していないで非晶部分が多く、800°C で焼成した不活性の触媒では結晶化が非常に進行していることが認められた。結晶の生長していく中間段階では、正、負の電荷がアンバランスな部分が結晶

の各所に生じ、そのような場所ではトリウム原子の酸点として働くものがあり、また、酸素原子が塩基点として働くものがある。そのような酸点と塩基点が隣接しているところが酸塩基両機能触媒の活性点と考えることができる。結晶が完全に生長すると電荷のバランスがとれたイオン結晶となり活性点は消失してしまう。

トリアの結晶は等軸晶系に属し、ホタル石型構造で格子常数は 5.59 Å であることが知られている¹⁰⁾。この値から、トリア結晶のトリウム原子と酸素原子との間の距離を算出すると、2.42 Å の値が得られる。結晶化の不完全な段階ではこの値より少し大きい値をとることが考えられる。

活性点を構成するトリウム原子と酸素原子との距離をと 2.42 Å < すると、前述のように、アルコールの水酸基と水素原子との距離は、2.41 Å より大きく、2.64 Å に近い値であろうから、この両者の値は非常に近似しており、Fig.-6 に示した脱水機構が生起する可能性が濃厚であることを思案している。

(昭和 42 年 10 月 23 日受理)

文 献

- 1) A.J. Lundeen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2180 (1963)
- 2) G.M. Schwab *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1806 (1949)
- 3) H. Pines, J. Manassen, "Advances in Catalysis" Vol. 16, p. 49-93 (1966), Academic Press
- 4) M.E. Winfield, "Catalysis (by Emmett)" p. 93-182 (1960), Reinhold Pub.
- 5) L.I. Pis'man *et al.*, *Kinetics & Catalysis*, **6**, 659 (1965)
- 6) R.K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1732 (1942)
- 7) 内田, 天間, 触媒, **4**, 353 (1962)
- 8) 井本, "有機反応の理論" I, 共立出版社
- 9) H. Pines, F.G. Shappel, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3270 (1961)
- 10) 桐山 "構造無機化学" I, 共立出版社