高温焼成カオリンの固体酸性とプロピレン オキシドの異性化反応

阿部 将起[†], 菖蒲 明己*

室蘭工業大学工業化学科, 050 室蘭市水元町 27-1

[†] 現在: チッソ石油化学(株), 290 市原市五井海岸

(昭和 60 年 9 月 5 日受理)

高温焼成酸化物(セラミックス)の表面性質を調べる目的で、天然粘土鉱物カオリンを大気中、2時間、700~1,500°Cで焼成した試料の固体酸塩基性をIR法と滴定法によって、プロピレンオキシド開環異性化反応に対する活性、選択性を反応温度300°C、パルス反応法で調べた。酸密度は焼成温度1,000°C以下の試料(メタカオリンとAl-Siスピネル構造)と比べ、1,100°C以上の試料(ムライト構造の生成領域)では半減したが、プロピレンオキシド異性化の比速度は逆に倍増した。主生成物質はL酸点上で起こるプロピオンアルデヒドとL酸点と塩基点の共役で生成するアリルアルコールであった。後者の生成とジクロロ酢酸の毒効果は塩基点の存在を示唆した。

1. 緒 言

固体酸性酸化物を高温焼成すると酸量は減少し、酸強度は弱くなることは明かである。しかし反応によっては最適な酸強度を必要とし、時にはこれの均一化を不可欠とする場合も考えられる。また反応物質の分子サイズあるいは骨格構造と活性点間距離との整合性も固体触媒の機能性を高める上で検討されなければならない課題の一つと考えられる。もちろん、細孔構造の特性化も考慮の対象となるのであろう。

一方、高温焼成の金属酸化物は狭義のセラミックスと呼ばれ、触媒分野では触媒活性を有しないと考えられている。そのため触媒担体として、不活性な反応管充てん剤(例えば熱伝導体)として使用されているのが一般的である。しかし、固相変化を伴う物質の場合は、この相転移過程における表面組織の変化を適当な方法で中断させることによってその固体表面の酸塩基性に特長をもたせることも可能である。近年、高価な金属すなわち貴金属を用いた触媒調製が盛んに研究されているが、一方で安価な物質を用いて表面性質の特性化をはかることによって新機能触媒を調製する努力も必要と考えられる。特に貴金属の資源をもたない国にとっては重要な研究課題となり得る。

本研究はこのような観点から、天然の粘土鉱物であるカオリンの高温焼成による表面酸性質の変化を調べ、カオリン特有の固相変化^{1)~3)}との対応性を調べることから出発した。さらに、高温焼成試料表面の触媒機能を調べる目的で、比較的良く研究され、基本的な反応機構が知られているプロピレンオキシドの開環異性化反応^{4)~9)}をモデル反応として採用した。この物質はブレンステット酸、強い塩基点上ではオリゴマー、あるいは重合物質を形成することも知られている。^{10), 11)}さらに、骨格異性化反応によってアリルアルコール、アクロレイン等が生成し、これらが生成するには塩基点の関与を必要とすることも知られている。^{6)~9)}したがって、この異性化反応の生成物を調べることによって塩基点の存在について知見を得ることが可能であ

* 連絡先

る。

2. 実 験

流通反応器では反応初期のいわゆる清浄表面に対応する反応挙動に関する情報が得られ難い。この理由からガスクロマトグラフを用いるパルス反応法を採用した。プロピレンオキシド(POと略記)の開環異性化反応はガラス管壁でも起こるので、反応管には560°C, 2h, 大気中で焼鈍した内径2mmのPyrexガラス管を、触媒床にはアセトン洗浄ガラスウールを使用した。ブランク反応テストでは反応温度450°CでPO全反応率は1%以下であった。なお、各反応ごとに新しい反応管を使用した。

POは市販試薬(東京化成(株), 純度99%以上)を3回真空蒸留したもので、これを4vol%にHeで希釈してフラスコに蓄留した。パルスは1.88mlのループ付5方ガラスコックを用いて送し、パルスサイズ 4×10^{-7} mol(stp), パルス間隔約40分であった。ガス分析にはDEGS 15wt%/C-22充てんカラム(4mmφ×6m, 85°C)を用い、キャリアーには市販のHe(純度99.99%)をそのまま用い、流速は13.3ml·min⁻¹(stp)一定とした。生成物の同定はクロマトグラムの保持時間とIR吸収スペクトルによって確認した。

比表面積は蒸留N₂を用いたBET法で測定し、吸着ピリジン(Py), 吸着CO₂のIR吸収スペクトルは日立赤外分光光度計215型を用い、室温, *in situ*で測定した。また、カオリンの組成分析は蛍光X線分析装置(理学電機 No. 9578)を用い、ビードサンプル法、粉末法を併用して定量した。

酸量の測定は0.01Nのハメット指示薬, 0.01N *n*-ブチルアミン溶液を用いた滴定法で行い、塩基量測定には同濃度の安息香酸溶液を用いた。ベンゼンは市販特級試薬(関東化学)で開封後2日以内でのみ使用した。

触媒として用いたカオリンはキンダ化学のChina Clay(300メッシュ)である。この約1gを高純度アルミナセラミックSSA-S(日本陶業(株))のポートおよび同セラミック管を炉し

ん管とするシリコニット電気炉を用いて大気中、2時間焼成した。焼成後の試料の取扱いは可能な限り乾燥窒素ガスをパージしたグローブボックス中で行い、反応に使用するまで窒素ガス中に保管した。

3. 実験結果と考察

3.1 バルク組成

500°C 焼成カオリンの蛍光X線分析による組成は酸化物として SiO₂ 71.1, Al₂O₃ 27.4, K₂O 0.9, Na₂O 0.3, Fe₂O₃ 0.07, TiO₂ 0.19 wt% であった。MgO, CaO, Cu₂O, ZnO および S は 0.001 wt% 以下であった。K₂O 以下の不純物は高温の焼成で表面層に濃縮すると考えられるが、本実験は大気中焼成であるので安定な酸化物形態で存在するであろう。塩基性物質は PO の重合反応に活性をもつが、開環異性化反応には不活性であった。TiO₂ は Al₂O₃, SiO₂ と同程度の活性をもつ¹²⁾が、以下の理由で TiO₂ の影響は無視できる。もし、高温の焼成ほど TiO₂ の表面濃縮が著しく起こり、これが L 酸点発現の主要因であるならば *n*-ブチルアミン吸着量は焼成温度の高いほど増大し、PO 異性化反応の比速度も増大することになる。本実験の結果では前者の傾向は全く観測されていない(3.3 参照)。また、900~1,500°C で焼成した純 TiO₂ 上では PO 異性化反応の比速度は高温焼成試料ほど増大した。¹²⁾ しかし、カオリン焼成試料では 1,100°C で最大値を与えるが、より高温側では逆に減少している (Fig. 4 参照)。

Fe₂O₃ については、γ 相であればスピネル構造で空格子点をもつが、600°C 以上では α 相となるため、表面濃縮が起きて PO に対し Table 3 のような活性をもつことはないと考ええる。

3.2 比表面積変化と構造

カオリンの焼成にともなう比表面積の変化を Table 1 に示した。700, 900~1,000, および 1,300°C で急速に比表面積が減少し、固相反応の起きていることがわかる。

カオリンは加熱により 4 種類の構造変化を起こすことが知られており、水またはクリスバライト (SiO₂) の遊離による高アルミナ複合酸化物すなわちムライトに段階的に変化する。^{1)~3)}

メタカオリンでは Al³⁺ は 4 配位 (カオリナイトでは 6 配位) で二次元的配列も保っている。約 980°C で起こる Al-Si スピネル構造は結晶度の悪い等軸晶系の結晶相で 4 配位 Al³⁺ が種々の割合で Si⁴⁺ によって置換された構造になっている。さらに加熱するとクリストバライトの遊離が進行し、Al₂O₃/SiO₂=1/1 の遷移過程のムライト構造をとる。結晶相のしっかりしたムライト構造は 1,100°C 付近からも生成するが 1,300°C 以上で急速に成長し熱的には極めて安定といわれている。本研究のように高温領域の焼成においても Eqs. (2)~(4) のようにバルク構造からのクリストバライトの抜け出しによって生ずる空格子点の存在が考えられ、適当な反応系に対し活性を有することが予測される。Table 1 の比表面積の変化は上記の結晶構造の変化と良く対応し、遊離したクリストバライトの PO に対する異性化活性は無視できる。[†]

3.3 酸量、塩基量の変化

所定温度で焼成した試料を再び真空系内、450°C, 1時間 排気脱水したのち、試料管を乾燥空気で満たし、すばやく 10 ml のベンゼンを投入し、共栓付三角フラスコに移した。これにハメット指示薬 3 滴を加え、2~3 時間かけて *n*-ブチルアミンを滴下した。測定された酸量を Table 1 に示してある。500, 700°C 焼成試料の H₀≤+3.3 の酸量は 0.022 mmol・g⁻¹ で Benesi の報告値¹³⁾ 0.02 mmol・g⁻¹ (米国サウスカロライナ産カオリン) と同程度である。H₀≤+3.3, H₀≤+4.8 の両酸量は焼成温度とともに減少している。後述するように 1,500°C 焼成試料も活性を有するので H₀≤+4.8 の単位表面積当たりの酸量 (酸密度 mmol・m⁻²) を求めると、メタカオリン、Al-Si スピネル構造をとる焼成物表面とムライト系の構造をもつ表面の酸密度に差異がみられ、その比は 2.6 対 1 であった (Table 1)。これは明らかに比表面積変化より小さく、高温の焼成過程で新たに酸点が発現していることを示唆する。

Table 1 Physicochemical Properties of Kaolin Samples Calcined at Various Temperatures for 2 h in Air

Calc. Temp. (°C)	Surface Area (m ² ・g ⁻¹)	Acidity		Basicity H ₀ ≥+7.2 (mmol・g ⁻¹)	Acid Density H ₀ ≤+4.8 (mmol・m ⁻² ×10 ²)	Site-site Length (nm)
		H ₀ ≤+4.8 (mmol・g ⁻¹)	H ₀ ≤+3.3 (mmol・g ⁻¹)			
500	7.50	0.205	0.020	0	2.73	0.27
700	7.24	0.190	0.013	0	2.63	0.28
900	5.05	0.132	0.007	0	2.61	0.28
1,000	4.67	0.113	0.005	0	2.42	0.29
1,100	2.81	0.029	0.003	0	1.03	0.44
1,300	1.25	0.011	0.002	0	0.88	0.48
1,500	0.49	0.0037	0.000	0	0.74	0.52

Estimated from moles of *n*-Butylamine adsorbed.

[†] 1,000, 1,050°C 焼成シリカゲル上では Table 2 と同じ反応条件で全転換率はそれぞれ 6.2, 0.2%, *n*_{AA}/*n*_{PA} は 0.1, 0.0 であった。

Fig. 1 Infrared Spectra of Pyridine Adsorbed on Kaolin Calcined at 500°C for 2 h in Air (r.t., 200, and 400°C show evacuation temperatures, and BG implies background)

一方、 $H_0 \geq +7.2$ の指示薬プロモチモールブルーを用いて塩基量の測定を試みたが十分な発色を示さなかった。

3.4 ピリジン吸着

大気中、500°C、2時間焼成したディスクを IR *in situ* セルに移し、400°C、1時間排気した。これに室温で Py 16 Torr を導入し 30 分吸着させたのち、室温 15 分、他の排気温度では 30 分、 10^{-4} Torr 水準で排気し、吸着 Py の IR 吸収スペクトルを測定した (Fig. 1)。カオリンの構造による吸収が $1,470 \sim 1,650 \text{ cm}^{-1}$ の領域にあるので十分な強度をもつスペクトルは得られ難いが、 $1,445 \sim 1,448 \text{ cm}^{-1}$ に L 酸点上の吸着 Py に帰属されるピークは 400°C 排気後も確認できた。また $1,000^\circ\text{C}$ 焼成ディスク上でも微弱であるが $1,445 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークを確認している。

塩基点上への CO₂ 吸着を試みたが該当する IR 吸収ピークは得られなかった。しかし、この結果は塩基点の存在をすべて否定するものではない。

3.5 プロピレンオキシドの異性化反応

所定温度で焼成した試料 8.3 mg を反応管に充てんしたの

PA : propionaldehyde, AA : allyl alcohol
AC : acetone

Fig. 2 Variation in Conversion to Main Products with Pulse Number over Kaolin Calcined at 1,100°C for 2 h in Air (reaction temperature 300°C, catalyst weight 8.3 mg, pulse size 4.0×10^{-7} mol of propylene oxide)

ち、430°C に加熱し、He キャリヤー中で 2 時間処理した。

異性化生成物はプロピオンアルデヒド (PA)、アリルアルコール (AA)、アセトン (AC)、アクロレイン (ACR)、1-プロパノール (PrOH) であった。反応のマスバランスの検討結果、触媒上への沈着物の生成が認められたが 900°C 焼成試料上で 2.4%、他は 1% 以下であった。

Fig. 2 は $1,100^\circ\text{C}$ 焼成試料、反応温度 300°C で得られた反応の経時変化を示している。ACR, PrOH への転換率は 1% 以下で経時変化もなかったもので示していない。清浄表面の触媒性能を評価するには初回パルスの結果が最適であるが、Fig. 2 のように転換率の変動が小さいのでデータの信頼性を高める目的で第 1~3 パルスの平均値で反応結果を整理した。

種々の焼成カオリン試料上で得た反応結果を Table 2 にまとめた。AC, ACR および PrOH への転換率は全体に小

Table 2 Conversion Data on Propylene Oxide over Kaolin Samples Calcined at Various Temperatures for 2 h in Air *a)

Cal. Temp. (°C)	Conversions (mol %)						$\frac{n_{AA}^{*c})}{n_{PA}}$
	PA	AA	AC	ACR	PrOH	PLM *b)	
500	71.3	13.6	4.2	1.8	1.8	0.0	0.191
700	67.4	15.8	2.8	1.3	0.9	0.2	0.234
900	47.2	15.5	1.6	0.6	0.5	2.4	0.328
1,000	46.8	14.8	1.6	0.6	0.2	0.7	0.316
1,100	70.1	15.4	2.6	1.0	0.9	0.0	0.220
1,300	27.9	6.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.215
1,500	8.4	1.6	0.5	0.0	0.0	0.0	0.190

*a) Reaction conditions : cat. 8.3 mg, temp. 300°C, pulse size 4×10^{-7} mole.

*b) PLM implies polymer-like materials.

*c) Mole ratio of AA to PA produced.

Fig. 3 Dependence of the Specific Formation Rates of Main Products on Calcination Temperature (reaction temperature 300°C)

く、かつ高温域焼成ほど一様に低下した。PA も同様の傾向をもつが、1,100°C 焼成では 500°C と同程度生成した。一方 AA の生成は 1,100°C までほぼ一定でより高温域では急激に低下した。

焼成温度によって比表面積は著しく変化する。各異性化物の比生成速度と焼成温度の関係は非常に興味ある結果を与えた (Fig. 3)。すべての比生成速度は 1,100°C で極大を示し、AC 以外はより高温域で再び減少した。PA の比生成速度が 1,000°C まで変化しない事実は PA 生成に関与する活性点密度に変動のないことを示唆する。一方カオリナイトからメタカオリンを生成する場合の脱水反応が 500~600°C で全て完了することは考え難い。AA の比生成速度の 1,000°C までの漸増は緩慢に起こる脱水過程とメタカオリンおよび Al-Si スピネル構造への固相変化の過程で発現する活性点の増加によるものと考えられる。

すべての比速度が極大となる 1,100°C は Al-Si スピネル構造から遷移過程ムライト構造への相転移温度に相当する。Table 1 の酸密度はこの温度で急激に減少し、酸強度も強くなる傾向はない。PA, AA の比生成速度は 1,300, 1,500°C 焼成後は漸減するが、1,000°C 以下の試料に比べると高い水準を保持している。約 980°C 以上で生成するクリストパライト SiO₂ が PO 異性化反応に活性を示さないことは別途確認されている。したがって遷移過程ムライトおよびムライト表面上の活性点の性格は同一で、単に酸点あるいは塩基点の減少によるものと考えられる。

Fig. 4 は PA および AA の比生成速度と $H_0 \leq +4.8$ の酸密度の関係を示している。焼成温度 1,100°C 以上では PA, AA の比生成速度は酸密度に比例している。一方、より低温域

Fig. 4 Relationships between Specific Rates and Acid Densities (reaction temperature 300°C)

では AA は酸密度の増大につれやや減少し、PA は全く依存性を示さず、しかも両者とも酸密度の大きさに比べて比生成速度は異常に小さい。これらの結果は 1,000°C 以下の焼成試料上の酸点の一部は反応に関与していないことを示唆している。

ここで、滴定法で酸量を求めたときの *n*-ブチルアミンが End on 型で L 酸点上に吸着し、吸着種間の相互作用はないものとするとき *n*-ブチルアミンの全吸着分子数は

$$a \text{ [mmol/g]} = \frac{aN \times 10^{-3}}{S} \text{ [molecules/m}^2\text{]} \quad (5)$$

ここで *a* は *n*-ブチルアミンの吸着モル数、*N*, *S* はアボガドロ数、比表面積である。

一方、触媒表面上の酸点が均一に分散し、六方最密充填構造をとると仮定すると、一辺 *l* [m] からなる表面上に存在する酸点の数は、

$$\left(\frac{l}{\delta} + 1\right) \left(\frac{l}{\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \delta} + 1\right) \approx \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{l^2}{\delta^2} \quad (6)$$

単位表面積当たりでは

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\delta^2} \text{ [site/m}^2\text{]} \quad (7)$$

となる。ここで δ は酸点間距離で $\delta \ll l$ である。Eq. (5) と (7) を等値において $H_0 \leq +4.8$ の酸量から δ を推定した。その結果は Table 1 の最右欄の数値となる。1,000°C 以下では 0.27~0.29 nm, 1,100°C 以上では 0.44~0.52 nm となり、酸点間距離に明らかな差異のあることがわかる。Figs. 3, 4 で見られる両焼成領域の比生成速度の大きな差異はこの酸点間距離と反応分子サイズの対応性に起因していると考えられる。酸塩基の概念から酸点と塩基点は最近接位置に対を作って存在すると考えられるので、例えば焼成温度 1,100°C 以上の場合には酸点-塩基点の平均的距離は 0.22~0.26 nm と推定される。一方 PO 分子の長径は約 0.42 nm で、またメチル基炭素とエポキシ環酸素との直線距離は約 0.25 nm と見積られる。したがって活性点間距離と PO 分子の骨格の長さとは非常に良い対応性を有している。

Fig. 5 Plots of $\log(1/(1-x_i))$ against Reciprocal Temperature on Kaolin Calcined at 1,000°C [x implies conversion and i is PA, AA, or AC]

Table 3 Apparent Activation Energy

Calc. Temp. (°C)	ΔE (kJ · mol ⁻¹)		
	PA	AA	AC
900	34	59	—
1,000	39	62	19
1,100	32	66	21
1,300	40	61	—
1,500	38	61	—

すべての異性化生成物の生成速度は反応温度とともに一様に増大した。PA、AA および AC の生成は PO の一次反応であり、パルス反応における一次反応則¹⁵⁾も満足した。Fig. 5 は、1,000°C 焼成試料上で得た反応結果のアレニウスプロットである。得られた各異性化反応の見かけの活性化エネルギーを Table 3 に示す。1,100°C 焼成試料の場合に PA の活性化エネルギーがやや小さく、AA ではやや高い傾向をもつが特に有意差があるとは言えない。これらの結果は焼成温度の差異によらず各異性化物への反応経路は同一であり、試料表面の酸密度あるいはバルク構造の変化にも影響されないことを示唆している。なお、反応温度の変化は特に AA の生成をより促進

し、AA と PA の生成速度比 n_{AA}/n_{PA} は 250, 275, 300, 325 °C の順に 0.18, 0.25, 0.32, 0.40 と著しく大きくなった。他の焼成試料でも同様の結果を与えた。これは反応温度の高いほどメチル基水素の酸素原子上への移動速度が増大すること起因する。この水素移動は塩基点の関与を必要とする。⁷⁾ 固体塩基物質の一つであるアルミナ高温焼成物上では 0.6~0.8 の n_{AA}/n_{PA} が得られており¹⁵⁾、Table 2 と比較するとかなり高い。したがって、既述のように指示薬プロモチモールブルーを発色できず、CO₂ 吸着の IR 吸収スペクトルを与え得ない程度の塩基点が高温で焼成されたカオリン上に存在すると解釈される。

3.6 ピリジン、ジクロロ酢酸による被害効果

1,000°C 焼成試料を 400°C、真空排気処理したのち、室温で Py 16 Torr に 30 分さらした。これを反応管につめ、キャリア中で 300°C、30 分脱離させて反応活性を測定した。このあと順次 25°C 間隔で脱離温度をあげて同様の測定をした

Fig. 6 Relation between Degree of Pyridine-Poisoning and Desorption Temperature of Pyridine Adsorbed on Kaolin Calcined at 1,000°C (reaction temperature 300°C)

[The degree of poisoning for each product is determined from $1-(r_i/r_0)$, where r_i and r_0 are the rates of formation obtained over poisoned kaolin and non-poisoned, respectively]

Table 4 Poisoning Effects of Dichloroacetic Acid (DCAA) on Kaolin Calcined at 1,000°C for 2h in Air *a)

Desorption Temp. (°C)	Conversion *c) (mol %)						$\frac{n_{AA}}{n_{PA}}$
	PA	AA	AC	ACR	PrOH	PLM	
(non-poisoned)	46.8	14.8	1.6	0.6	0.2	0.7	0.316
300 *b)	24.0	5.7	1.1	0.0	0.0	1.6	0.238
400 *b)	35.1	12.5	1.7	0.5	0.3	1.5	0.356

*a) Kaolin sample was exposed to DCAA 10 Torr for 0.5 h at room temperature.
*b) DCAA-poisoned sample was kept at a given temperature for 0.5 h in a stream of helium carrier.
*c) Reaction temperature 300°C.

(Fig. 6). すべての異性化反応が抑制を受け、AA への異性化が最も抑制され、脱離温度依存性も大きい。被毒率 100 および 0% に外挿すると PA, AA, AC 生成に関与する酸点の強度範囲の比較が可能となる。この結果、PA, AA, AC はそれぞれ 130~460, 220~420, 140~370°C の温度範囲で表面上に吸着している Py によって被毒されていることになる。AA の生成には三者の中では最も狭い領域の比較的強い L 酸点が寄与していることがわかる。

塩基点の被毒には CO₂ と DCAA⁷⁾ を用いた。前者は全く抑制効果を示さなかった。室温で DCAA 5 Torr に 30 分さらした試料 (1,000°C 焼成) 上で得た結果は Table 4 に示した。AA の生成が著しい抑制を受けていることが明らかである。ここで問題となるのは PA, AC への異性化が抑制されることである。DCAA が塩基点に吸着する場合には [I] と [II] の吸着状態が考えられる。即ち、L 酸点も被毒を受け、PA, AC の生成率が低下したと解釈される。吸着状態 [II] では塩基点上の H⁺ はブレンステッド酸として働き、PO のオリゴマー化に寄与していることが PLM 生成率の増大 (Table 2 の約 2 倍) によって説明される。

以上の結果、高温焼成カオリン上には L 酸点と同時に塩基点の存在が確認され、PA は L 酸点上で、AA は L 酸点と塩基点の共役系で生成することも再確認された。なお、AC の生成は Brönsted および L 酸双方で起こると考えられている¹⁶⁾ が、Fig. 4 によれば塩基点の関与の可能性⁷⁾ も考えておく必要がある。

4. 結 言

以上の結果から、1,100°C 以上で焼成したカオリン (ムライト構造をもつ) の表面上に酸性点 (L 酸) および塩基点として働くサイトの存在することが明らかとなった。当然これらは強度の弱いものであるが、酸量に関しては測定可能であった。塩基点に関しては二酸化炭素吸着を起こし得ず、滴定法でも測定不可能であったが、ジクロロ酢酸の室温吸着を可能とした。このような酸塩基性が安定なムライトセラミックスの表面にも存在すると考えられる。本実験では、加熱による結晶構造の変化 (固相反応の進行) 途中に、これを外部から中断する方法をと

った。このことは表面組織の不均一性あるいは配位不飽和なサイトの発生をうながしていると考えられる。

一般的に固体内の主な物質移動は空位を介するものであり、空位濃度は高温ほど増大する。さらに格子点を飛び出して移動する数も増大する。結晶中の空位あるいは格子欠陥すなわち配位不飽和なサイトが活性点として働くことは良く知られている。カオリンの場合、クリストバライトの結晶外への拡散移動 (Eqs. (2)~(4)) が高温下で促進され、ムライト構造の表面上に L 酸点、塩基点が生成したものと考えられる。このような表面の酸性、塩基性はプロピオンアルデヒド、アリルアルコール生成に最大限に寄与している。一方、1,000°C 以下の表面の酸量、酸強度はすぐれているにもかかわらず十分には機能していない。考えられる一つの原因は酸点間距離もしくは酸点-塩基点間距離とプロピレンオキシドの分子径、骨格構造との整合性であった。

References

- 1) Brindley, G. W., Nakahira, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 311, 314, 319 (1959).
- 2) Steadman, R., Touell, R. F., *Nature* (London), **180**, 1066 (1957).
- 3) Hashimoto, K., Hamano, K., *Seramikkusu no Kiso*, p. 163, (1975), Kyoritsu Shuppan.
- 4) Garter, R. I., Delgass, W. N., Boudart, M., *J. Catal.*, **18**, 90 (1970).
- 5) Yonezawa, S., Shimizu, K., *Yuki Gosei Kagaku*, **26**, 719 (1968).
- 6) Coudurier, M., Mathieu, M. N., Prettre, M., Imerik, B., Degeorges, M. E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1968**, 1821.
- 7) Imanaka, T., Okamoto, Y., Teranishi, Sh., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1353 (1972).
- 8) Okamoto, Y., Imanaka, T., Teranishi, Sh., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 4 (1973).
- 9) France, G., Mathieu, M. B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 2891.
- 10) Price, C. C., Osgan, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4786 (1956).
- 11) Furukawa, J., Tsuruta, T., Saegusa, T., Sakata, Ry., Kakogawa, G., Kawasaki, A., Harada, M., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1269 (1959).
- 12) Tajika, T., Ayame, A., *unpublished*.
- 13) Benesi, H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5490 (1956).
- 14) Bassett, D. W., Habgood, H. W., *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960).
- 15) Abe, M., Ayame, A., *unpublished*.
- 16) Arata, K., Akutagawa, S., Tanabe, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1097 (1975).

Summary

Solid Acidity of Higher Temperature-Treated Kaolin and Isomerization of Propylene Oxide

Masaki ABE and Akimi AYAME

Department of Industrial Chemistry, Muroran Institute of Technology,
27 Mizumoto, Muroran, Hokkaido 050

The acidity and basicity of kaolin surfaces calcined at 500 to 1,500°C in air were measured by titration with *n*-butylamine and benzoic acid using the Hammett reagent and by infrared analysis of the adsorbed pyridine and carbon dioxide. The activity for ring-opening-isomerization of propylene oxide was determined by the use of a pulse reaction technique.

With increasing calcination temperature, acidity decreased accompanying the solid phase transformation of kaolin in a manner similar to the surface area. Kaolin calcined at 500 to 1,000°C, which had a metakaolin or Al-Si spinel structure, showed a constant acid density of $\sim 0.026 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2}$ ($H_0 \leq +4.8$). The acid density of the sample calcined at 1,100°C (transient mulite structure) was $\sim 0.010 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2}$, and at higher temperatures it decreased gradually (**Table 1**). The acid was Lewis-acidic in nature (**Fig. 1**).

In the isomerization of propylene oxide, the main products were propionaldehyde, allyl alcohol, and acetone. Acrolein and 1-propanol were observed as byproducts (**Table 2**). The specific rate of formation of the main products depended largely on the calcination temperature, that is, the specific rate of a sample calcined at 1,100°C was about two times that of the sample calcined at 500 to 1,000°C (**Fig. 3**). Concerning samples calcined at temperatures above 1,100°C, the specific rates of propionaldehyde and allyl alcohol

were directly proportional to their acid densities, while below 1,000°C the specific rates were very small although their acidities were stronger and acid densities greater (**Fig. 4**).

The acid site-site distance estimated from the moles of *n*-butylamine adsorbed was $\sim 0.28 \text{ nm}$ for the samples calcined at temperatures below 1,000°C and $0.44 \sim 0.52 \text{ nm}$ above 1,100°C (**Table 1**). The latter values were very close to the size of propylene oxide molecule. The fact suggests that closeness of the active site-site distance to the molecular size of the reactant effectively promotes the catalytic reaction.

Pyridine-poisoning effects decreased in the order: allyl alcohol > propionaldehyde > acetone, and a comparison of their acid strengths responsible for their formation was made (**Fig. 6**). The presence of a base site could not be confirmed from the result of the infrared measurements using carbon dioxide nor from that of the titration method employing bromothymol blue (**Table 1**). Dichloroacetic acid was, however, adsorbed to retard all type of propylene oxide isomerization; and, its most pronounced poisoning effect was observed in the formation of allyl alcohol (**Table 4**).

From the results observed, it was evident that Lewis acid sites and weaker base sites persisted on the kaolin surface calcined at temperatures higher than 1,000°C.

Keywords

Isomerization, Kaolin, Propylene oxide, Solid acid