γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒によるプロピレンの 低次重合およびクメンのクラッキング反応

(昭和43年8月23日受理)

佐野正勝^{*1}・斎藤克紀^{*2}・四ッ柳隆夫^{*1}・青村和夫^{*1}

γ 線を照射したシリカ・アルミナ触媒により、プロピレンの低次重合反応およびクメンのクラッキング反応を行なった。両反応において、触媒に γ 線を照射することにより活性増加がみられた。この場合、照射による表面積の変化は見られなかった。従来、 γ 線照射による活性増加は、照射によって増加した酸性度に依存するといわれているが、本実験の結果によると、種々の酸強度における酸量は、照射によっていずれも減少するにもかかわらず触媒活性は増加した。この活性増加は、水素吸着量および導電率の測定結果から、むしろ放射線照射によって生成した格子欠陥と密接な関係があることが認められた。さらに、格子欠陥の一つをなすと考えられるカラーセンターを活性点と考えて反応機構を考察した。

1 緒 言

シリカ・アルミナ触媒に放射線を前照射し、酸触媒反応における触媒活性を向上しようとした研究は少ないが、従来、いくらか報告がある。満谷¹⁾は、種々の固体酸触媒に放射線を前照射し、そのなかでシリカ・アルミナ、固体リン酸触媒はプロピレン重合反応に対して正の効果、活性アルミナは負の効果のあることを認めている。さらに電子線を照射したシリカ・アルミナは、クメンクラッキング反応において活性の変化はなかった。一方、Hentz²⁾も -196°C でシリカ・アルミナ触媒によるクメンクラッキング反応を行ない、 γ 線照射によって触媒活性の増加を認めた。

しかしながら、用いる触媒、線源の種類あるいは研究者によって必ずしも実験結果は一致しておらず、極端な場合には結果がまったく逆の場合もあり^{3,4)}、また、照射による触媒活性向上の原因に関しても酸点であるとか、欠陥であるとかいわれており、統一性のないのが現状である。

著者らは被照射および未照射のシリカ・アルミナを触媒として使用し、固体酸触媒のテスト反応として、よく研究されているクメンのクラッキング反応を流通系で、また、プロピレンの低次重合反応を静止系で行ない、 γ 線照射による触媒活性向上の原因を追求するとともに、従来提出されている諸説に対して種々の検討を加え、酸性触媒に対する放射線照射効果に対して一つの統一的見解を提案した。

2 実験装置および実験方法

2.1 触 媒

13% アルミナを有する触媒化成(株)製のシリカ・アルミナを、フルイで200メッシュ以下の粒度にそろえ、電気炉内で種々の温度で空气中6時間加熱し、デシケーター中で空冷して試料とした。

2.2 γ 線照射

γ 線照射は、北海道大学理工系 RI センターに設置されている⁶⁰Co 照射装置を用いて行なった。すなわち、触媒 10 ml を約 20 ml のガラスびんに入れ、密栓して線源筒内に入れ室温で照射し

た。線量率は 3.5×10^5 r/hr であった。

2.3 クラッキング反応装置および重合反応装置

クメンクラッキング反応：通常の流通系を一部改良した装置を用いた。すなわち、直径 20 mm、長さ約 500 mm のパイレックス製反応管を縦型で用いた。反応管の下部より入るガラス製熱電対保護管(先端は少し広げてある)の先端に、反応管上部よりガラスウールをしきつめ、シリカ・アルミナ触媒 2.5 g を成型しないでそのまま充填した。その結果、触媒の落下は認められなかった。反応物質(クメン)を気体で導入するために、管の前部に気化器を設け、その上部にあるテフロンコック付ビュレットにより、常に一定流量を落下させるようにした。また、キャリアーガスとして窒素を用い、ニードルバルブで流量を 16 ml/min まで読みとれるようにした。液状生成物はガスクロマトグラフィーにより TCP カラムで分析した。生成物は未反応クメン、ベンゼンおよび *p*、*m*-ジイソプロピルベンゼンよりなるが、クメン、ベンゼン以外は少量で無視できたので、一定時間反応後におけるベンゼンとクメンのモル比 (M_B/M_C) により触媒活性を比較した。

プロピレン重合反応：通常の静止系定容反応装置(内容積 120 ml)で圧力減少を測定することにより反応速度定数を算出し、触媒活性を比較した。触媒 0.5 g を反応容器中に入れ、反応開始前 10^{-4} mmHg まで排気し、さらに反応温度で約 1 時間加熱排気し、到達真空度 1×10^{-4} mmHg まで排気後、プロピレン約 350 mmHg を導入し反応させた。

2.4 試 薬

プロピレン：三菱油化(株)四日市工場製(純度はほぼ 100%)をシリカゲルで脱水して用いた。

クメン：和光純薬工業(株)製(1級)をシリカゲルで脱水後蒸留して用いた。

ベンゼン、*n*-ブチルアミン：いずれも和光純薬工業(株)製でシリカゲルで脱水後蒸留して用いた。また、*n*-ブチルアミン溶液の濃度は、ブロムクレゾールグリーンを指示薬とし、トリクロル酢酸を用いて標定した。

2.5 赤外吸収スペクトル

日立製作所製 EPI 2 型赤外線分光光度計を用い、KBr 錠剤法により測定した。

2.6 表 面 積

通常の BET 法によった。

2.7 導電率の測定

導電率の測定には直流法を使用し、ポテンショメーターから

*1 Masakatsu SANO, Takao YOTSUYANAGI, Kazuo AO-MURA 北海道大学工学部：札幌市北 12 条西 8 丁目。

*2 Yoshinori SAITO 亜細亜石油：函館市上磯郡上磯町。

1) 満谷昭夫、江口 保、浜本義人、工化、68, 107 (1965)。

2) R. R. Hentz, *J. Phys. Chem.*, 68, 68 (1964)。

3) P. J. Lucchesi, et al., *J. Chem. Phys.*, 31, 558 (1959)。

4) R. J. Mikovsky, et al., *J. Catalysis*, 1, 345 (1962)。

1 V の電圧を印加し、このとき流れる電流を標準負荷抵抗 (100 k Ω , 10 k Ω) における電圧降下として測定した。また、この増幅器としては、大倉電気(株)製の高感度差動増幅型のマイクロボルトメーター (Model AM 2001) を使用した。

2・8 酸量および酸強度の測定

酸量は、Tamele⁵⁾ のアミン滴定法により測定した。酸強度はハメット指示薬を用いる Benesi⁶⁾ 法を用いた。

2・9 触媒の被毒操作

触媒約 2 g を、*n*-ブチルアミンおよびハメット指示薬の 0.1% ベンゼン溶液約 20 ml に浸漬し、約 10 時間放置後、11 G 2 のガラスフィルターでろ過し、乾燥ベンゼン 100 ml で余分の塩基を洗い流し、約 30 mmHg の減圧下で一昼夜乾燥した。

3 実験結果

3・1 γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒によるクメン分解反応
種々の温度で活性化したシリカ・アルミナ触媒のクメンのクラッキング反応における活性およびその酸量との関係を図 1 に示す。500°C で焼成した触媒が最大の活性を示すが、500°C を越すと活性は急激に低下する。しかし 700°C を越すと 900°C までは活性はほとんど変化しない。酸量も $pK_a = +3.3$, $pK_a = +1.5$ のハメット指示薬を用いた場合に、活性とほぼ似たような傾向で変化する。

500°C で焼成した触媒の活性および酸量を、照射線量に対してプロットしたのが図 2 である。触媒活性は 1×10^7 r までは未照射の場合とまったく同じであるが、さらに照射量を増すとこの線量付近より 5.1×10^7 r 付近では、未照射の場合にくらべてクメンの分解率は約 35% 以上増加する。しかし、 $pK_a = +3.3$, および $pK_a = +1.5$ における酸量はほぼ一定であり、 γ 線照射によって触媒活性は著しく増大するが酸量には変化なく、対応した関係は認められない。

3・2 γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒によるプロピレン重合反応

プロピレンの重合反応におよぼす触媒熱処理温度の影響を図 3

図 1 クメン分解活性と酸量の関係

●: $pK_a = +3.3$, ○: $pK_a = +1.5$

図 2 γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒によるクメンクラッキング活性と酸量の関係

●: $pK_a = +3.3$, ○: $pK_a = +1.5$

に示す。プロピレンの初圧は 340~350 mmHg で、図 3 は圧力減少を反応時間に対してプロットしてある。触媒焼成温度の相違により、触媒活性は明らかに変化する。

次にこれらの結果を Tamele⁶⁾ の速度式

$$dx/dt = k(a-x)/(1+bx)$$

a = 初圧 (mmHg), x = 圧力減少 (mmHg), k, b = 定数

を使用して解析し、速度定数 k を触媒活性として、酸量とともに触媒焼成温度に対してプロットすると、図 4 のような関係が得られる。従来、プロピレンの重合反応においては、触媒活性と酸性度との間に相関関係の存在することが報告されているが^{5,6)}、本実験においても同様に図 4 に示すような相関関係が認められた。

次に 400°C で焼成した触媒に γ 線を照射した場合の活性におよぼす照射線量の影響を図 5 に示す。図 5 は反応温度 100°C の場合である。この結果を前述の速度式を用いて解析し、同時に、導電率ともども照射線量に対してプロットした(図 6)。触媒活性は 1×10^7 r 照射した場合には約 21 倍に増大するが、それ以上照射するとかえって低下した。照射による触媒活性の増加は、反応温度を高くしても、触媒焼成温度を変えてもともに認められた。

照射線量と触媒活性との関係に興味あることは、すでに著者らの報告⁷⁾ にもあるように、クメン分解の場合と同じく特定の線量以下では、未照射の場合とほとんど差がないが、ある線量以上になると急激に活性増加の認められることである。また、導電率は

図 3 シリカ・アルミナ触媒によるプロピレン低圧重合 (100°C)

●: 300°C 焼成, ○: 400°C, ◐: 500°C, ■: 600°C, □: 700°C

5) M. W. Tamele, *Discussions Faraday Soc.*, 8, 270 (1950).
6) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, 61, 970 (1957).

図4 プロピレン重合活性と酸量 ($pK_a = +3.3$) の関係 図5 γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒によるプロピレン低次重合 (100°C)○: 未照射, ●: 5.1×10^6 r, ◐: 1×10^7 r, ●: 2.4×10^7 r 図6 γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒によるプロピレン重合活性と導電率の関係

活性と同じような変化を示すが、表面積は照射によって変化しないことが知られた。

照射、未照射触媒について酸強度分布を測定した結果を図7に示す。図から明らかなように、 γ 線照射によっていずれの酸強度においても全酸量は減少するが、特定範囲の酸強度の酸量はむしろ増加する。すなわち、酸度関数 H_0 が $+1.5$ から -5.6 の範囲の酸強度をもつ触媒の酸量は、未照射の場合、ほぼ 0.1 mmol/g であるが、 $5.1 \times 10^7 \text{ r}$ および $1 \times 10^8 \text{ r}$ 照射した場合にはおのの 0.18 mmol/g , 0.26 mmol/g に増加している。

図7 γ 線照射したシリカ・アルミナ触媒の酸量と酸強度の関係○: 未照射, ●: 1×10^7 r, ◐: 5.1×10^7 r, ●: 1×10^8 r

3.3 γ 線照射したシリカ・アルミナによるプロピレン重合反応に及ぼす被毒の影響

照射した触媒を前述の方法で被毒し、プロピレンの低次重合反応を行なった。図8に結果を示す。図8は反応時間の経過に伴う圧力減少を示したものである。未照射無処理の場合、図に示されるように反応が急速に進行するが、この触媒を強塩基である n -ブチルアミンで被毒した場合、図8に示されるように反応は全然起

図8 被毒したシリカ・アルミナ触媒によるプロピレン低次重合 (150°C)

○: 被毒なし ($k = 2.2 \times 10^{-2}$), ●: n -ブチルアミン被毒, 未照射, ◐: n -ブチルアミン被毒, $3.3 \times 10^7 \text{ r}$ 照射 ($k = 2.14 \times 10^{-4}$), ●: バターイエロー被毒, $1.0 \times 10^8 \text{ r}$ 照射 ($k = 1.55 \times 10^{-3}$)

こらないが、 3.3×10^7 r で照射した触媒を *n*-ブチルアミンで被毒したものについては、明らかに反応が起こっている。このことより照射によって増加した活性は、常に酸点だけに依存するものではないことが明らかである。

処理条件の異なった触媒の活性を測定した結果を表 1 に示す。気体の吸着は、反応条件下で 1 時間化学吸着させた後排気し、プロピレンを導入した。未照射の場合、水素、酸素処理した触媒の活性は無処理にくらべて約 1/10~1/13 に減少するが、触媒の酸量には変化がないことを示している。また、照射中の温度は、低温ほど活性が高いことを示している。

表 1 プロピレン重合活性におよぼす触媒前処理効果
(触媒: 500°C, 6 hr 焼成, 初圧: 350 mmHg, 温度 150°C)

	触媒活性 k	酸量 (mmol/g, $pK_a = +3.3$)
無処理 (未照射)	6.5×10^{-2}	0.362
H ₂ 処理 (未照射)	6.7×10^{-3}	0.373
O ₂ 処理 (未照射)	8.2×10^{-3}	0.398
真空中 (室温 2.0×10^7 r)	1.4×10^{-2}	—
真空中 (-196°C , 2.2×10^6 r)	5.6×10^{-2}	—

4 考 察

図 2, 6 から明らかなように, γ 線を照射した触媒を使用してクメン分解反応およびプロピレン重合反応を行なわせた場合, 照射効果は, いずれも特定の線量以上照射した場合に著しく現われる。この原因を大きく分けると次の二つが考えられる。すなわち, (1) 照射前にすでに存在する活性中心が照射によって強い活性中心に変化する。(2) 照射によって新しい活性中心が生成する。前者について Hentz²⁾ は, シリカ・アルミナに γ 線を照射すると, 正孔と電子を生成すると述べている (カラーセンターの生成)^{8,9)}。そこでこうして生成した正孔は Al 原子に捕獲されている。

つまり正孔が 1 個生成したために, Al 原子付近にいた H⁺ が移動しやすくなると考えている。また, 従来この種の触媒に放射線を照射することにより, 酸性度が増加するという報告^{10,11)}や, その結果, 活性増加の原因を酸性度に結びつけて考えている報告も見受けられるが¹⁾, 本実験においては, このようなことは観測できなかった。したがって照射による活性増加の原因は, 触媒表面の酸性度のみによっては説明できない。すなわち, このことは, 図 8 に示されるように, 触媒表面の酸点を強アルカリで被毒した場合, 未照射触媒は *n*-ブチルアミンによって完全に被毒され活性を示さないが, 一方, 照射した触媒を同様に *n*-ブチルアミンで被毒しても, なお活性を有しており, したがって, これは酸点

以外の活性点によるものと考えられる。

原, 池辺¹²⁾は, 石油接触分解触媒の作用機構について考察し, 炭素析出触媒でも酸性はほとんど減っていないことから, 酸性中心と吸着中心との 2 元的な相互作用が, 活性を支配していると推察している。この吸着中心の考えは, 著者らの実験で, 図 8 および表 1 の結果から妥当であると考ええる。

照射触媒の酸点を強アルカリで被毒して酸性度が失われているにもかかわらず, 活性が保有されているということより, 放射線照射によって生じた各種欠陥が, 活性増加の一原因となっているものとまず考えた。このことは, 照射, 未照射触媒の水素吸着等温線を測定すると, 各平衡圧における吸着量は, クメン分解で最大の活性を示す 5.1×10^7 r 照射した触媒が, 他の未照射および照射触媒にくらべてまさっていることから明らかである。このことより, 原らの吸着中心は, 欠陥にあると考えてもよいと思われる。

照射によって固体中にできる欠陥は, カラーセンター, 空孔および格子間原子であることはよく知られている^{13,14)}。また, 照射による導電率の増加については, キャリヤーとしての水¹⁵⁾のほか電子, 正孔の増加が考えられるが, 図 6 から明かなように, 2.4×10^7 r 以上照射すると導電率はかえって減少し, 同時に活性も低下している。このことより, 触媒の導電率に密接な関係のあるキャリアたとえば水および欠陥が, 触媒活性とある関係を持っているとみなしてよいであろう。

シリカ・アルミナ触媒に γ 線を照射した場合, 特定の線量から活性が減少し, それとともに導電率も減少する理由については次の二つが考えられる。すなわち, まず第 1 に, 照射によって放出された電子の一部は, 酸中心のプロトンによって捕獲され水素原子になる。この場合, 低温ならば触媒表面に安定な形で存在するが¹⁶⁾, 室温程度の温度では, 水素原子は触媒表面のヒドロキシルグループと反応して水を生成し, 表面から脱離する¹³⁾。このことは本実験において, 赤外吸収スペクトルの結果から, 照射によって触媒表面の OH 濃度が減少することからも認められた。第 2 に照射によってはじきだされた電子を捕獲する欠陥は, 主に酸素空孔と考えられる。この欠陥は, 照射によってはじきだされた電子を捕獲する以前に OH⁻ が一部捕獲されている場合には, 照射によって生成した電子の侵入が妨害される。したがって, この場合には, 電子および正孔の再結合が起こるものと考えられる。

以上の実験結果および考察から, 照射によって生成した欠陥のうちで, カラーセンターは, 活性中の一部であることが明らかである。なお, 本実験中でこのようなカラーセンターの生成に基づく着色も認められている。

以上のことからたとえば, クメンクラッキング反応の機構を考えると次のようになる。

- 8) Y. A. Mishchenko, G. K. Boreskov, *Kinetics & Catalysis* (USSR), 6, 760 (1965).
- 9) E. A. Rojo, R. R. Hentz, *J. Phys. Chem.*, 70, 9 (1966).
- 10) 山本大生, 日化, 83, 115 (1962).
- 11) C. Barter, C. D. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 68, 2381 (1964).
- 12) 原 伸宜, 池辺 清, 三田幸太郎, 工化, 59, 1402 (1956).

- 13) G. B. Pariiskii, Yu. A. Mishchenko, V. B. Kazanskii, *Kinetics & Catalysis*, 6, 558 (1965).
- 14) G. M. Muha, *J. Phys. Chem.*, 70, 1390 (1966).
- 15) M. A. Cook, et al., *J. Phys. Chem.*, 86, 358 (1954).
- 16) P. H. Emmett, R. Livingston, H. Zeldes, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, 60, 126 (1962).

すなわち、(1)でクメンカチオンラジカルが生成し、(2)のように分解して、カルボニウムイオンとベンゼンラジカルが生成する。このカルボニウムイオンが、(3)、(4)で示されるようにクラッキング反応の推進を行なうとするものである。また、ベンゼンラジカルは、(5)でカルボニウムイオンから $H^{\oplus}$ を得て再びベンゼンカチオンラジカルとなり、(6)で触媒中の電子を得てベンゼンを生成する。

以上のように、シリカ・アルミナ触媒に γ 線を照射することによる活性上昇の原因を、カラーセンターに基づくものとして説明した。しかしながら、他の欠陥も活性増加の原因になりうると考えられるが、現段階においては、反応におよぼす作用機構に関しては適切な解釈を与えるにいたっていない。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会一部講演)

ロジウム触媒によるオレフィンのオキシおよび異性化反応

(昭和 43 年 8 月 8 日 受理)

山 口 光 男^{*1}

ロジウム触媒によるオレフィンのオキシおよび異性化反応の反応速度について定量的な検討が行なわれ、オレフィンおよび触媒の濃度、水素および一酸化炭素分圧、温度などの因子に対する相関性が求められた。

ロジウム触媒によるオキシ反応の速度はコバルト触媒のそれと異なりオレフィンの濃度に無関係であり、実験の結果はつぎのような速度式で表わすことができた。

$$V = k[Rh] \frac{P_{H_2}}{1 + KP_{CO}}$$

一方加圧一酸化炭素存在下、ロジウム触媒によるオレフィンの異性化反応の速度もオレフィンの濃度に無関係であり、また一酸化炭素の分圧の増大とともに低下することがわかった。

以上の結果にもとづいて反応の機構が提出された。

1 緒 言

オキシ反応についてコバルトカルボニルを触媒とする反応の研究は枚挙にいとまがない。コバルトと同一外殻電子構造をもつロジウムおよびイリジウムカルボニルによる反応についても最近ばつばつ報告に接するようになり、それらの特徴が明らかになってきた。著者らはすでにコバルト²⁾およびイリジウムカルボニル³⁾についてそれを触媒とするオキシ反応の特徴、動力学などについて検討を行ないそれらの比較を行ってきたが、ロジウムカルボニルを触媒とするオキシ反応の動力学的特性を明らかにし、その反応経路について推測を行なうため、オクテン-1 のオキシ反応について検討を試みた。

2 オキシ反応

2・1 実験の方法

2・1・1 試 料

1) 触媒：反応の触媒には硝酸ロジウムの水溶液 (2 g/l) を用いた。これは塩化ロジウムとカセイカリより水酸化ロジウムを得、洗浄後硝酸に再溶解して得た。反応にあたりオートクレーブに仕込んだ硝酸ロジウムは 2・1・2 にのべる方法により反応を開始する以前には完全にカルボニル化されることを確かめた。

2) オレフィン：反応には Phillips 社製 Pure Grade のオクテン-1 をあらかじめ再蒸留して使用した。

3) 溶媒：市販特級のトルエンを再蒸留して用いた。

4) ガス：一酸化炭素 (以下 CO と記す) はギ酸を硫酸で脱水し発生した CO をアルカリで洗浄、炭酸ガスを除去したのち接触的に酸素除去したものを用いた。

水素は市販ボンベ入りのものを接触的に脱酸素して用いた。

2・1・2 反応の方法 反応は内容積約 200 ml の上下カキマゼ式オートクレーブを用い、一般につぎのような方法で行なった。

まずオートクレーブに所定濃度のオクテン-1、トルエン溶液

*1 Mitsuo YAMAGUCHI 三菱化成工業株式会社中央研究所：川崎市久本鴨居町。

1) 若松，工化，85，227 (1964)；H. C. Ниянмов，А. М. Рудковский，Нефтехимия，198 (1963)。

2) 丹羽，山口，触媒，3，261 (1961)。

3) 山口，触媒，9，160 (1967)。