$$E_{0.8}^{323}=1.4 \times 10^6 \text{ erg/cm}^2$$

(加熱現像 100°C, 10 min)

$$E_{0.8}^{323}=1.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^2$$

PVBr-DPA 系と PVBr-TPH 系とを、同じ加熱現像をした場合 (100°C, 10 min) で比較すると、後者の方が前者より約 2 倍の感光度をもっていることがわかる。なお PVBr-TPH 系 (100°C, 10 分加熱現像) の感光度は、ジアゾ化合物を利用している Kalvar 7 BTC の感光度^{*3}のおよそ 1/6 に相当する。

以上に示した感光度は感光層の厚さが約 7.8~9.8 μ の場合であるが、膜厚を増せば濃度も増加する。したがって感光度も増加する。しかしながら、膜厚が増加するにしたがって、未露光部の熱カブリが目立ってくる。感光層の厚さが、PVBr-TPH 系の場合で、少なくとも 20 μ 位までは目立つ熱カブリを生じない。したがって、膜厚を 15~20 μ 程度にすれば、感光度は上に記した

^{*3} Kalvar 7 BTC の感光度は $E_{0.8}^{323}=2.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^2$; A. H. Sporer, *Phot. Sci. Eng.*, 8, 35 (1964) より引用。

ものよりももう少し増加させることが可能であると思われる。

PVBr を陽画感光材料として利用するには、まだ感光度、分光感度などで問題になる点が多い。TPH 以上に有効な増感剤をみいだすとともに、PVBr 自身の改良 (より容易に着色しやすくする、いいかえればより容易に長いポリエンを形成しやすくすること) が必要であろう。

増感剤として使用した DPA, TPH の作用機構は不明である。光イオン化による電子供与反応か、あるいはラジカルが PVBr の分解の開始に関与しているものと思われる^{*4}が、今後検討したい。また着色の原因をポリエンのみによるものとしてきたが、増感剤として添加した DPA, TPH が関係していることもありうるので、この点も今後検討して行きたい。

(昭和 44 年 5 月, 日本写真学会春季講演会)

^{*4} DPA, TPH の光イオン化については、次の文献がある; G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2801 (1942).

金属リン酸塩の固体酸性^{*1}

(昭和 44 年 12 月 3 日 受理)

多田 旭男^{*2}・山本 靖夫^{*3}・伊藤 光臣^{*2}・鈴木 章^{*2}

オレフィンの低分子重合のように、酸によって触媒される反応における金属リン酸塩の触媒活性はその酸性によると考えられるので、各種金属リン酸塩の酸量、酸強度を測定し、その酸性発現機構を推定した。その結果、ナトリウム、あるいはカルシウムのリン酸塩は固体塩基性を示し、他の金属のリン酸塩は固体酸性を示すことがわかった。一般に金属リン酸塩の酸量は熱処理温度の上昇とともに増加し、200~300°C で最大に達した後、減少する。示差熱解析の結果によると、最適温度で熱処理した金属リン酸塩は含水塩構造から無水塩構造に移行する中間水和物の構造をとっていると推定される。また各種金属リン酸塩の酸量の最大値と中心金属イオンの電気陰性度との間には良い相関関係が認められたが、このことはそれぞれの酸量が金属イオンの電子吸引力によって支配されることを示唆している。これらのことから金属リン酸塩の酸性は結合水の脱離によって生じる空軌道と残存する結合水とを共する特殊な構造に由来するものであり、金属イオンの電子吸引効果によって残存する水がブレンステッド酸性を示し、また空軌道がルイス酸性を示すと考えられる。

1 緒 言

金属リン酸塩の触媒作用に関する研究は種々なされており、例えばオレフィンの低分子重合、オレフィンの高分子重合¹⁾、エチレンオキシドの高分子重合²⁾、アルコールの脱水³⁾、オレフィンの水和⁴⁾、アルコールのアミノ化⁴⁾、4,4-ジメチルメタジオキサンの分解^{5,6)}等の反応において金属リン酸塩が良い触媒活性を示

すことが知られている。このように金属リン酸塩は触媒としての有用性が高いが、その触媒作用の本質に関する研究はきわめて少なく、現在のところは上記の反応が他のいわゆる固体酸触媒によっても触媒されるので、触媒作用は酸性によるものと考えられている。これまでにジルコニウム、チタン、バナジウムのリン酸塩¹⁾、アルミニウムリン酸塩⁷⁾が固体酸とされているが、酸量、酸強度が測定されているのはジルコニウムリン酸塩²⁾、アルミニウムリン酸塩⁷⁾だけであり、しかも、これらの酸量は一つの酸強度についてしか測定されていない。

したがって金属リン酸塩の触媒作用を解明するためには、各種金属リン酸塩の酸量、酸強度を測定して固体酸としての位置付けをし、その固体酸性と触媒活性との関係を研究することが必要であると考えられる。そこで本研究では各種金属リン酸塩の酸量、

^{*1} この報文を「金属リン酸塩の触媒作用に関する研究 (第 1 報)」とする。

^{*2} Akio TADA, Mitsuomi ITOH, Akira SUZUKI 北海道大学工学部合成化学工学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

^{*3} Yasuo YAMAMOTO アジア石油株式会社：横浜市鶴見区大黒町。

1) 鍵谷, 清水, 左納, 福井, 化工, 66, 841 (1963).

2) 鍵谷, 左納, 清水, 福井, 化工, 66, 1893 (1963).

3) M. E. Winfield, "Catalysis, Vol. VII", P. H. Emmett (Ed.) Reinhold Pub. Corp., New York (1960) p. 93.

4) 日本化学会編, "化学便覧 (応用編)", 丸善 (1965) p. 1163.

5) IG Farbenindustrie AG, D. R. P., 741, 152 (1943).

6) British Hydrocarbon Chemicals Ltd. Brit. P. 873, 875 (1961).

7) K. Kearby, "Actes Deuxieme Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, Vol. 2", Éditions Techniq, Paris, (1961) p. 2567.

酸強度を測定し、さらにその酸性発現機構の考察を試みた。

2 実験方法

2.1 試薬および試料

2.1.1 ベンゼン 特級ベンゼンを硫酸、アルカリ洗浄し、金属ナトリウムで乾燥した後、蒸留し使用した。

2.1.2 *n*-ブチルアミン 市販特級品をそのまま使用した。

2.1.3 ハメット指示薬 ブロムチモールブルー (pK_a 7.1), ジメチルイエロー (pK_a 3.3), ベンゼンアゾジフェニルアミン (pK_a 1.5), ジシンナマルアセトン (pK_a -3.0), ベンザルアセトフェノン (pK_a -5.6), アントラキノン (pK_a -8.2) はすべて市販特級品を使用した。

2.1.4 金属リン酸塩 $FePO_4 \cdot 4H_2O$, $AlPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Na_3(PO_4) \cdot 12H_2O$ は市販品をそのまま使用し、ホウ素、チタン、クロムのリン酸塩は鍵谷らの方法²⁾に準じて調製した。銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、マンガンのリン酸塩は下記の反応によって得られる沈殿を1昼夜静置した後、ろ過して十分に水洗し、100°C で乾燥したものをを用いた。これらの反応によって生成するリン酸塩は結合水を有する正リン酸塩であると考えられる。

銅リン酸塩：希リン酸水溶液に炭酸銅を溶かした溶液を 70~80°C に加熱する。

ニッケルリン酸塩：硝酸ニッケル水溶液とリン酸2水素ナトリウム水溶液とを混合する。

アルミニウムリン酸塩：塩化アルミニウム(6水塩)水溶液とリン酸ナトリウム水溶液を混合する。

亜鉛リン酸塩：硫酸亜鉛水溶液とリン酸水素2ナトリウム水溶液とを混合し、70~80°C に加熱する。

マンガンリン酸塩：塩化マンガン水溶液に過剰のリン酸水素2ナトリウムを加える。

酸量、酸強度測定に供した試料は上記の金属リン酸塩を 100~150 メッシュに粉碎した後、100~800°C の間の所定の温度で3時間、空气中で熱処理し、真空デシケーター中で放冷したものである。

2.2 酸量、酸強度測定

精秤した測定試料約 0.5 g をベンゼン 10 ml を入れた共栓付三角フラスコに入れる。それに、ハメット指示薬のベンゼン溶液(0.1%) 0.2 ml を加えて約2時間放置後、0.1 N の *n*-ブチルアミンのベンゼン溶液を 2 ml のマイクロピレットを用いて少量加え、振とうする。約1時間後に振とうを止め、*n*-ブチルアミンを少量追加して再び振とうする。このような操作を反復して中和平衡に達せしめた。滴定の終点は指示薬の酸性色が塩基性色に変る点とし、変色点は肉眼で観察した。滴定所要時間は約20時間である。以上の方法は変色点を肉眼で観察できる白色試料にのみ適用できる。有色試料の場合、原理的には酸量既知の白色固体を有色試料に混合したものの全体の酸量を求め、それから白色固体のみの酸量をさし引くことにより求められるが、本研究では田部らの方法⁸⁾に従って直接有色試料と白色固体を混合せずに、それぞれを互いに混じらないように隔て、しかも指示薬や *n*-ブチルアミンは、両者の間を自由に移動できるようにした測定容器を用いた。

8) 田部, 渡辺, 触媒, 4, 360 (1962)。

2.3 示差熱解析

三田村理研(株)製の示差熱解析装置を用いて試料の水和量の変化を測定した。比較試料には α -アルミナを、試料ホルダーはニッケル製のものを使用した。なお昇温速度は 10°C/min である。

3 実験結果と考察

3.1 金属リン酸塩の酸量、酸強度

種々温度で熱処理した金属リン酸塩の酸量、酸強度測定の結果を図1~7に示した。図1は鉄リン酸塩の結果であるが、酸量は熱処理温度の変化により大きく変化している。無処理の状態ではほとんど酸性を示さないが、熱処理温度の上昇とともに酸量は増加し、250°C 付近で最大に達した後、減少してゆく傾向が見られる。図には $pK_a \leq -3.0$ の酸量までしか示していないが、これは $pK_a \leq -5.6$, -8.2 の酸点が認められなかったためである。図2~4はそれぞれ銅、亜鉛、アルミニウムのリン酸塩の結果を示したものであるが、熱処理温度に対する酸量の変化のようすは鉄リン酸塩のそれに良く似ている。銅、亜鉛、アルミニウムのリン酸塩の最大酸強度はそれぞれ pK_a -3.0, 1.5, -5.6 である。

図1 鉄リン酸塩の酸量、酸強度の加熱処理による変化
●: $pK_a \leq -3.0$, ○: $pK_a \leq 1.5$, ×: $pK_a \leq 3.3$

図2 銅リン酸塩の酸量、酸強度の加熱処理による変化
●: $pK_a \leq -3.0$, ○: $pK_a \leq 1.5$, ×: $pK_a \leq 3.3$

図 3 亜鉛リン酸塩の酸量，酸強度の加熱処理による変化
○： $pK_a \leq 1.5$ ×： $pK_a \leq 3.3$

図 4 アルミニウムリン酸塩の酸量，酸強度の加熱処理による変化

○： $pK_a \leq -5.6$ ，●： $pK_a \leq -3.0$ ，○： $pK_a \leq 1.5$ ，×： $pK_a \leq 3.3$

ニッケル，クロム，マンガン，マグネシウムのリン酸塩の測定結果をみるとやはり酸量が熱処理温度に対して山型の分布を示す傾向が見られたので，これらを図示することは省略し，それぞれの最適温度における酸量の値すなわち最大酸量を図7に示した。このような酸量～熱処理温度曲線はニッケル⁹⁾，銅¹⁰⁾，鉄¹¹⁾，アルミニウム，亜鉛，マグネシウム等¹²⁾の硫酸塩においても認められる。これは金属リン酸塩と金属硫酸塩の酸性発現の仕組みが類似していることを示唆している。

ここで興味あることは同じ金属のリン酸塩でも，それが含水塩

図 5 ホウ素リン酸塩の酸量，酸強度の加熱処理による変化
○： $pK_a \leq -5.6$ ，●： $pK_a \leq -3.0$ ，○： $pK_a \leq 1.5$ ，×： $pK_a \leq 3.3$

図 6 チタンリン酸塩の酸量，酸強度の加熱処理による変化
○： $pK_a \leq -5.6$ ，●： $pK_a \leq -3.0$ ，○： $pK_a \leq 1.5$ ，×： $pK_a \leq 3.3$

であるか無水塩であるかによって酸量，酸強度の値が大きく異なることである。アルミニウムリン酸塩の含水塩は図4のような酸量酸強度を示すが，無水塩（市販 $AlPO_4$ ）の pK_a 3.3, 1.5 における酸量はそれぞれ 0.02, 0.01 meq/g であった。これは結合水が酸性発現と密接な関係を有していることを意味する。このような観点から図1～4の曲線の持つ意味を推測すると，結合水の量は無処理あるいは低温処理の状態のように多くても，また高温処理ないしは無水塩の状態におけるように少なくとも不適当であり，ちょうど適量だけ存在するときに酸量が最大になると考えられる。

次にホウ素，チタンのリン酸塩の結果を見ると酸量～熱処理温度曲線が鉄，銅等のリン酸塩のそれと大きく異なっていることが

9) K. Tanabe and R. Ohnishi, *J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, 10, 229 (1962).

10) K. Tanabe, C. Mugiya, *ibid.*, 14, 101 (1966).

11) 豊島，田部，吉岡，肥塚，生駒，日化 22 年会講演予稿集 I, p. 383 (1969).

12) 河口，長谷川，山本，栗田，第 23 回触媒討論会予稿集，p. 140 (1968).

図7 最適温度で熱処理した各種金属リン酸塩の酸量, 酸強度

(1): B-300℃, (2): Al-250℃, (3): Ti-250℃, (4): Fe-270℃,
(5): Cr-250℃, (6): Cu-250℃, (7): Ni-250℃, (8): Mn-250℃,
(9): Zn-250℃, (10): Mg-250℃

わかる。ホウ素, チタンのリン酸塩の場合には無処理 (100℃ で熱処理済) の状態で酸量がほぼ最大になっているが, このような傾向はジルコニウムリン酸塩の場合²⁾ にも認められる。この低温域で現われる酸性はこれらのリン酸塩が比較的加水分解を受けやすいことを考えると, 恐らく空気中の水蒸気により加水分解を受けて表面に生じた H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} に基づくものであると推定される。しかし 250℃ 付近の高温域において現われる酸性は水蒸気の影響を無視できるので加水分解に基因するものとは考えられない。それは鉄, 銅等のリン酸塩の酸性発現と同じ機構に由来するものであると考えられる。

ナトリウム, あるいはカルシウムのリン酸塩はいずれも pK_a -3.0, 1.5, 3.3 の指示薬で酸性色を呈せず, pK_a 7.1 の指示薬で塩基性色を示したので, これらはリン酸リチウム¹³⁾ と同様に固体塩基といえる。これらは無処理の状態でも塩基性を呈するが, これは加水分解を受けて表面に OH^- 基を生じるためと考えられる。しかし 250℃ で熱処理したのも塩基性を示すということは興味深いことである。

図7は各種金属リン酸塩の最適処理温度における酸量を pK_a に対してプロットしたものである。なおチタン, ホウ素の場合には $\text{pK}_a \leq -5.6$ の曲線の極大値を与える処理温度における酸量を採用した¹⁴⁾。これまでに種々の固体酸触媒の酸量, 酸強度が報告されている¹⁴⁾ ので, それらと図7を比較してみると, 一般に金属リン酸塩は金属硫酸塩と同様に中程度の強さの酸点を有する固

体酸であるといえる。同じ金属のリン酸塩と硫酸塩の酸量を比較してみると一般に硫酸塩の方がリン酸塩よりも多い¹⁵⁾ ので, 単純に酸量のみが問題となるような反応においては硫酸塩の方がより高い高性を示すだろう。しかし硫酸塩の大部分が水溶性であるのに対してリン酸塩のほとんどが非水溶性であるので, 水和, 脱水等のように水が関与する反応においては両者の活性の優劣を簡単には予測できない。

3.2 金属リン酸塩の示差熱解析

3.1 において金属リン酸塩の中心金属に配位している結合水の量が酸性発現と密接な関係を有していると推定したので, 次に示差熱解析により熱処理温度の変化に伴う結合水の量の変化を検出した。図8は測定結果の数例を示したものであるが, これらの試料はいずれも 500℃ 以下に分解点や融点を有しないので吸熱ピークは主として付着水や結合水の脱離に基因すると考えられる。これらの示差熱曲線のみからでは各温度における脱水状態を定量的に知ることはできないが, 3.1 の酸量～熱処理温度曲線と対応させて見ると次のような現象が, すべての試料に共通して認められる。すなわち, 熱処理温度の上昇につれて脱水が進行すると酸量が増加して行き, 大きな吸熱ピークのテーリングの中間段階に対応する温度付近で最大に達した後, 減少して行き吸熱反応が完全

図8 金属リン酸塩の示差熱曲線

(a): ホウ素リン酸塩 (b): チタンリン酸塩
(c): アルミニウムリン酸塩 (d): 鉄リン酸塩

に終了した状態, つまり無水塩の状態では酸量がほとんどゼロになるということである。このことは含水塩構造から無水塩構造に至る中間状態で酸量が最大となることを意味する。

3.3 金属リン酸塩の酸性発現を支配する因子

各種金属リン酸塩の酸量～熱処理温度曲線が互いに類似していることは, これらの酸性発現機構が互いに類似していることを示

13) F. M. Scheidt, *J. Catalysis*, 3, 372 (1964); G. Fowler, J. Fitzpatrick, *U. S. P.* 2,426,264 (1947).

14) 田部, 竹下, “酸・塩基触媒”, 産業図書 (1966) p. 159.

*4 この温度域における酸性は鉄, 銅等のリン酸塩の酸性発現と同じ機構に由来すると思われる。

15) 伊藤, 多田, 駒野, 鈴木, 日化室蘭地方大会講演要旨集, p. 44 (1969).

唆する。もしそうであれば類似点は酸量の最大値を与えるような状態において最も顕著に認められる筈である。その類似点の一つは 3・2 で明らかになったように、最も有効に酸性を発現するためには金属リン酸塩が含水塩から無水塩に至る中間水和物の状態をとる必要があるということである。これは結局、結合水の量が酸性発現を支配する因子の一つであることを示している。

次にすべての金属リン酸塩がそのような中間水和物の構造をとった場合、図 7 の酸量序列を決定する因子について考察する。金属リン酸塩の酸性が仮に金属イオンのルイス酸性によるか、あるいは金属イオンに配位した水分子の分極に基づくブレンステッド酸性によるにしてもその酸量、酸強度は金属イオンの電子吸引力の強い影響を受けると考えられるので各種金属リン酸塩の全酸量の最大値^{*5}を金属イオンの電気陰性度 X_1 に対してプロットしたところ図 9 に示したような良い相関関係が認められた。Iczkowski ら¹⁶⁾によれば、この X_1 は金属イオンの電荷数 z 、イオン化ポテンシャル I と、 $X_1 = (\partial I / \partial z)$ の関係にあるとされているので、金属カチオンの電子親和力を表わす指標とも解釈できる。なお X_1 の値は次式¹⁷⁾を用いて算出した。

$$X_1 = (1 + 2z) X_0$$

図 9 各種金属リン酸塩の酸量と金属イオンの電気陰性度 X_1 との関係

ここで z は金属イオンの電荷数、 X_0 は中性原子の電気陰性度を表示している。図 9 でプロットが原子価の違いによりほぼ 2 群に分かれたことは次のように解釈される。すなわち中心金属の原子価が異なるために金属リン酸塩の立体構造も異なり、酸性発現に対する金属イオンの電子吸引力の実効値^{*6}に差異を生じるためであると考えられる。均一系で金属イオンの酸性の強弱が問題となる場合、各金属イオンの X_1 と次の加水解離反応

の解離定数 pK_a との間には原子価の差異に無関係に良い直線関

係が認められている¹⁷⁾。なお M は金属を表わし、 α は原子価を表わす。したがって図 9 のように直線が折れ曲がるのは不均一系の特質を示すものといえよう。結局、図 9 は金属イオンの電気陰性度が金属リン酸塩の酸量、酸強度を支配する因子であることを意味する。

金属化合物の固体酸量と X_1 との関係を研究した報文は未だないが、本研究の結果は一般に金属化合物の同族体の酸量序列が、 X_1 によって決定されるということを示しており、至適触媒予測の上からもきわめて興味深い。

3・4 金属リン酸塩の酸性発現機構

本研究に用いた金属リン酸塩の構造は明確ではない。一般に金属リン酸塩はリン酸またはリン酸塩（リン酸ナトリウム、リン酸アンモニウム等）と金属化合物との反応によって得られるので、出発原料の変更とそれに伴う調製条件の変化によって生成する金属リン酸塩の性状は多少変化すると考えられる。しかし、それにも増して熱処理条件の影響が大きくその性状を変化させるであろうことは 3・1 の酸量～熱処理温度曲線より容易に予想される。したがって酸性発現に関する厳密な議論はそれぞれの金属リン酸塩の化学組成、構造等が判明した段階においてなされるべきものであろうが、ここでは本研究の結果と既往の知見を基にして定性的な考察を試みることにする。

チタン、ホウ素のリン酸塩は 100℃ 前後ではほぼ最大酸量を示すが、この酸性発現はすでに 3・1 で述べたように加水分解によって生じた H_3PO_4 に基因するものであろう。実際、ホウ素リン酸塩の中には BPO_4 の他に H_3BO_3 や H_3PO_4 が存在することが確認されている¹⁸⁾。

しかし、鉄、銅、アルミニウム等のリン酸塩においては酸量が 300℃ 付近で最大になっている。この温度付近では空气中に存在する水蒸気の影響は無視できるので、これらの酸性発現は低温域におけるチタン、ホウ素のリン酸塩のそれとまったく異質なものであると考えられる。金属リン酸塩の酸性発現が結合水の量、中心金属イオンの電気陰性度、立体構造によって影響を受けるということを考慮すると、金属リン酸塩がある特殊な「構造」をとったときに最も有効に酸性を発現すると考えられる。最大酸量を示す状態における構造が明らかでないので、その「構造」を図示できないが、酸発現構造が詳細に研究されている金属硫酸塩と金属リン酸塩との間に構造上の本質的差異は考えられないとすると、硫酸塩もリン酸塩も酸素原子にかこまれたイオウまたはリンのユニット（4 面体）と、水分子にかこまれた金属イオンのユニット（4 面体、8 面体等）との結合体と考えられるから、恐らくその「構造」は硫酸ニッケルの酸発現構造¹⁹⁾にきわめて類似したものであると推定される。したがって金属リン酸塩の高温域で見られる酸性は次のようにして現われると類推される。すなわち、熱処理によって結合水の脱離が起きると空軌道（例えば Ni では sp^3d^2 軌道）が生じ、これが典型的なルイス酸とされている BF_3 や $AlCl_3$ の空の p 軌道と同様に塩基に対して電子受容体、つまりルイス酸点として作用し、また空軌道の発生に伴って、残存する結合水は金属イオンの電子吸引効果を受けて分極を起こし、HOH

*5 ここでは図 7 の $pK \leq 3.3$ の酸量をさす。

*6 立体構造による遮蔽効果を考慮した実際に有効な値の意。

16) R. P. Iczkowski, J. L. Margrawe, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961).

17) K. Tanaka, A. Ozaki, *J. Catalysis*, **8**, 1 (1967).

18) C. B. Dale, C. M. Sliepcevich, R. P. White, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 913 (1956).

19) T. Takeshita, R. Ohnishi, T. Matsui, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4077 (1965).

のHがプロトンに近い状態となり、これがブレンステッド酸点として作用すると考えられる。

鍵谷¹⁾は金属リン酸塩の重合活性を研究し、活性のある状態は吸着水がほとんどなくなった非晶性で、かつ P-OH 結合の残った Acid Salt の状態であるとしている。つまり固体酸としての活性を示すのは P-OH の H⁺ であるとしたわけである。またリン酸塩のイソプテン重合活性を検討した島²⁰⁾は正リン酸塩は活性を示さないが酸性リン酸塩は活性を示すことを見出し、反応はプロトン機構で進行すると結論した。金属リン酸塩の触媒活性は P-OH の H⁺ によるという点で両者の結論は一致している。

しかし、本研究によりプロトンを有しないと考えられてきた正リン酸塩も熱処理することにより酸性を示すことが明らかになった。正リン酸塩の場合には P-OH 結合がないので、その酸性発

現機構は酸性リン酸塩のそれとは明らかに異なるものであり、上述のようにある特殊な「構造」に基因するものと考えられる。この「構造」が発現する酸性質(酸点の数、酸点の強度、酸の種類)は空軌道の数、残存結合水の量等に依存するので、何種かの中間水和物が混在する触媒表面には幾つかの異なった「構造」が形成されると考えられる。すなわち酸強度の異なった酸点が生じ、酸強度分布が現われると考えられる。また、金属リン酸塩のみならず金属硫酸塩においても、強い酸点が多くなると弱い酸点も多くなるという現象が認められるが、これは相対的に強い酸点が多くなると酸点間の相互作用が顕著になり、それまで測定できなかった弱い酸点の酸強度が増す結果、測定できる弱い酸点が増加することによって思われる。

(昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会講演)

20) 島, 太田, 触媒 (北大触研), 3, 112 (1948).

ニッケル・リン触媒によるニトロベンゼンの気相水素化反応^{*1,2}

(昭和 44 年 12 月 6 日 受理)

佐 田 進^{*3}

水溶液中で次亜リン酸ナトリウムによりニッケル塩を還元してニッケル・リン触媒 (Ni=57.1, P=8.0 wt%) を製造し、この触媒を用いてニトロベンゼンの気相常圧水素化反応を流通法で行なった。生成物は大部分アニリンであったが、触媒活性は触媒の熱処理 (窒素雰囲気中) による結晶化によって急激に増大した。しかし反応温度 200~230°C において結晶化前後の触媒について速度表式を求めたところ水素分圧に 0 次で同形のつぎの式がえられた。

$$r = \frac{dx}{d(W/F)} = \frac{kP_N}{1 + KP_N}$$

P_N はニトロベンゼン分圧、 k および K は定数、 F は供給ニトロベンゼンの流量 (mol/hr) であり、 x は生成アニリンモル分率を示す。350°C 熱処理の結晶性 Ni-P 触媒 (触媒重量 W : 触媒 0.0625 g + 不活性銅粉 4.5 g) の場合は $k = 6.4 \cdot 10^6 \exp(-18,000/RT)$, $K = 20.2$ であり、230°C 熱処理の無定形 Ni-P 触媒 (W : 触媒 0.25 g + 銅粉 9.0 g) の場合は $k = 4.5 \cdot 10^8 \exp(-11,100/RT)$, $K = 24.3$ であった。また無定形 Ni-P 触媒は短時間 (220°C で 17 分以上) の水素処理によって活性が増大した。

1 緒 言

ニッケル・リン触媒 (以下 Ni-P 触媒と略す) は、水溶液中で次亜リン酸ナトリウムによりニッケル化合物を還元して製造するもので、触媒の主成分は金属ニッケルと単体リンである。この両成分の化合形態は、触媒製造時には無定形のニッケルと、ニッケル・リン金属間化合物 ($Ni_{1.8}P$) の混合物であるが、触媒を窒素中で約 350°C に加熱した場合は結晶性のニッケルと Ni_3P の混合物となることが既報¹⁾で判明している。前報^{*2}ではこの触媒のエチレン水素化能について研究し、速度表式が純ニッケル触媒のそれと異なることを報告した。本報では、この Ni-P 触媒を用いてニトロベンゼンの気相常圧水素化反応を行ない、その触媒能を

検討した。とくに結晶化前後の触媒能について比較検討した。

2 実 験

2.1 Ni-P 触媒

製造法は第 1 報¹⁾の B 法と同様で、水酸化ニッケル 7 g と次亜リン酸ナトリウム $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 24 g^{*4} を含んだ 300 ml の溶液 (pH=12) を調製して、これを加熱してニッケル沈殿を析出させる。この沈殿を口過したのち乾燥して触媒とする。予備実験にはこの Ni-P 触媒と所定量のカオリンを水でよく混和し、射出成形して風乾したカオリン担持 Ni-P 触媒 (径 3 mm, 長さ 2 mm) を作って用いた。本実験では無担体の Ni-P 触媒 (約 250 メッシュ) をそのまま使用したが、反応熱による温度上昇を防ぐため、反応に不活性な電解銅粉 (150~200 メッシュ) を混合して触媒層を形成させた^{*5}。

触媒の分析を第 1 報¹⁾と同様に行ない、ニッケルとリンの含有率を求めた。

2.2 触媒反応

反応原料のニトロベンゼンは市販 1 級品を用いた^{*6}。水素と窒

*1 この報文を「次亜リン酸ナトリウム還元法によるニッケル・リン触媒の研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 佐田 進, 工化, 71, 957 (1968).

*3 Snumu SADA 茨城大学工学部工業化学科: 日立市中成沢.

*4 第 1 報の「 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 8 g」の 8 g は 24 g の誤記であったので訂正する。

1) 佐田 進, 白崎高保, 森川 清, 工化, 71, 626 (1968).

*5 不活性銅粉を混合した例としては文献 2) がある。