三フッ化ホウ素-アルミナ触媒の酸性と *n*-ブチルアルコールの脱水活性^{*1,*2}

(昭和 45 年 5 月 16 日 受理)

松浦寛次郎・吉井洋一・福田弘之・鈴木章・伊藤光臣^{*3}

種々の温度であらかじめ加熱処理したアルミナから調製した一連の BF_3 -アルミナ触媒の Lewis 酸量の測定を試み、全酸量に占める Brönsted 酸および Lewis 酸の割合と *n*-ブチルアルコールの脱水活性と生成ブテンに対する選択性との関係から固体酸性を調べた。

ペリレンラジカルの ESR 測定により求めたラジカル活性点は全酸量に比べて極端に少なく、かつ反応活性との関係からみて酸化点はそのまゝ“L 酸点”とみなし難い。予備焼成温度の違いによる表面酸性の変化は塩化トリチルの化学吸着量を Lewis 酸量とした場合の方が *n*-ブチルアルコールの脱水反応における生成ブテンに対する選択性およびペリレン被毒による影響などの反応結果と比較的よく合致した。

BF_3 -アルミナ触媒の酸性はアルミナの予備焼成温度が 400~700°C では全酸量の 80~90% が Brönsted 酸で占められるが、800~1000°C の高温で焼成したものについては Lewis 酸が十分に大きな割合となってくる。*n*-ブチルアルコールの脱水反応において、比較的低温で予備焼成した前者のグループでは 2-ブテンが多く生成 (70~80%) し、その異性体組成比 (*cis*-2-ブテン/*trans*-2-ブテン) も、一般に代表的な Brönsted 酸型の触媒とされる固体リン酸、アルミナ-ボリア、シリカ-アルミナに近い。一方、800~1000°C で予備焼成した後者のグループではアルミナなどの L 酸型の触媒とほぼ同じ反応活性を示すことが明らかとなった。

1 緒 言

著者ら¹⁾は先にアルミナの予備焼成温度を種々変化させて調製した一連の BF_3 -アルミナ触媒が BF_3 吸着を行なう前のアルミナの表面 OH 基に起因する Brönsted 酸 (以下 B 酸と記す) 型のかなり強い固体酸性を有し、その単位表面積当りの全酸量はアルミナを 500~600°C で焼成した場合に最大となること、さらにクメンのクラッキングなどの芳香族炭化水素の転化反応においてシリカ-アルミナに匹敵する活性が見出されることを報告した。

最近、固体酸触媒の触媒能の解明を行なう上でその表面酸性については酸量や強度のみならず B 酸, Lewis 酸 (以下 L 酸と記す) の酸点の種類の確認および定量がより重要視されるようになっており、その測定法もかなり報告²⁾されているが、タイプ別酸点と実際の反応活性との関連について検討された例は比較的少ない。Mapes³⁾や Parry⁴⁾によりピリジンなどの窒素塩基の吸着型を赤外吸収スペクトルから調べる方法が知られて以来、シリカ-アルミナ⁵⁾、ゼオライト⁶⁾およびフッ素化アルミナ⁷⁾などの酸点のタイプ別測定が行なわれ、*o*-キシレンの異性化活性などとの

関係が論じられている。 BF_3 処理したアルミナの場合、吸着物の B-O 結合の大きな吸収 (1380 cm^{-1} 付近) が存在するため上記の赤外吸収スペクトルによる方法は適用し難い。

本報では塩化トリチルの化学吸着量ならびに吸着ペリレンのラジカル濃度をそれぞれ測定して一連の BF_3 -アルミナ触媒の酸性を調べ、脱水とともに異性化も起る *n*-ブチルアルコールの脱水反応における生成ブテンの選択性と比較してその表面酸性を総括的に検討した。

2 実 験

2.1 触媒の調製

既報¹⁾と同じ方法によりパイヤライトを乾燥窒素気流中で 3 時間、300~1000°C の所定温度で加熱したものを室温、大気圧下で 5 分間 BF_3 と接触させた後、未吸着分を排気除去した。酸量測定にはあらかじめ 200 メッシュ以下に篩分けたアルミナを用いた。表面積は液体窒素温度での窒素吸着による BET 法により求めた。触媒反応に用いたアルミナはパイヤライトを 400 および 600°C で焼成したもの、アルミナ-ボリアは同じくパイヤライトから泉⁸⁾の方法に準じて調製したものを使用前に 700°C で焼成した。固体リン酸、シリカ-アルミナは市販品を 60~80 メッシュに揃えて加熱焼成したものをそのまま使用した。

2.2 酸量の測定

2.2.1 全酸量 粉末状に調製した試料を Johnson の方法⁹⁾に準じ *n*-ブチルアミン滴定法で測定した。用いた Hammett 指示薬はジメチルイエロー ($\text{p}K_a + 3.3$)、ベンゼンアゾジフェニルアミン ($\text{p}K_a + 1.5$)、ジシナマルアセトン ($\text{p}K_a - 3.0$) およびベンザルアセトフェノン ($\text{p}K_a - 5.6$) であった。

2.2.2 L 酸 量

(i) 吸着ペリレンの ESR スペクトルによる測定 ペリレン、アントラセンなどの多環芳香族化合物を触媒に吸着させ、その表面の生成ラジカル濃度を測定した。すなわち、触媒 (0.2 g) をブレイカブルシールのついた硬質ガラス製のサンプルチューブ (図 1) にとり室温で軽く脱気した後、300°C で 1.5 時間真空処理

8) 泉 有亮, 斯波忠夫, 工化, 66, 699 (1963).

9) O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 59, 827 (1955).

*1 この報文を「三フッ化ホウ素処理したアルミナ触媒に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 松浦寛次郎, 吉井洋一, 鈴木 章, 伊藤光臣, 工化, 73, 656 (1970)。

*3 Kanjiro MATSUURA, Yoichi YOSHII, Hiroyuki FUKUDA, Akira SUZUKI, Mitsuomi ITOH 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。

1) 松浦寛次郎, 吉井洋一, 鈴木 章, 伊藤光臣, 工化, 73, 656 (1970)。

2) 田部浩三, 竹下常一, “酸塩基触媒”, 産業図書 (1965) p. 161。

3) J. E. Mapes, R. P. Eischens, *J. Phys. Chem.*, 58, 1059 (1954)。

4) E. P. Parry, *J. Catal.*, 2, 371 (1962)。

5) J. W. Ward, R. C. Hansford, *ibid.*, 13, 154 (1969) など。

6) J. W. Ward, *ibid.*, 9, 225 (1967), 10, 34 (1968); T. R. Hughes, H. M. White, *J. Phys. Chem.*, 71, 2192 (1967); Y. Watanabe, H. W. Habgood, *ibid.*, 72, 3066 (1968)。

7) T. R. Hughes, H. M. White, R. J. White, *J. Catal.*, 13, 58 (1969)。

($\sim 1 \times 10^{-5}$ mmHg)を行なってから封じ切った。吸着用液体試料としてペリレン、アントラセンなどのベンゼン溶液を調製し、約 10 ml を真空脱気処理により非凝縮性ガスの排気を行ない封じ切った後ブレイカブルシールをこわして触媒とよく混合させた。

ESR 測定は日本電子製 JES -P-10 を用い常温で 10kc/sec の磁場変調により行なった。生成ラジカル濃度は DPPH (ジフェニルピクリルヒドrazil) のベンゼン溶液 (1×10^{-3} mol/l) を用いて定量した。

図 1 ラジカル測定法容器
a: 触媒, b: 吸着液(ペリレンなど),
c: ブレイクオフシール, d: 排気口

(ii) Leftin および Hall の方法¹⁰⁾による測定 あらかじめ 300°C で真空加熱処理した触媒 1.0 g に塩化トリチルのシクロヘキサン溶液 (1×10^{-2} mol/l) を素早く加えときき振り混ぜながら室温で 24 時間暗所に放置して吸着させてからシクロヘキサンを用い物理吸着物を抽出除去する。次に水-シクロヘキサンの混合物で 24 時間抽出して得た黄色の化学吸着物(塩化トリチル)の濃硫酸溶液について 420 m μ の UV 吸収強度からトリフェニルカルビノールの濃硫酸溶液を標準液として定量した。

2.3 表面 OH 基の測定

有機金属試薬(エチルマグネシウムブロミド)と触媒表面の水酸基との反応により生成する炭化水素ガスを Sato ら¹¹⁾の方法により定量した。触媒(0.2 g)を石英製反応管にとり、300°C で 2 時間真空加熱処理をした後室温まで冷却し、脱酸素および乾燥処理した窒素で系を大気圧に戻す。次に反応管を 30°C の恒温槽に入れ触媒粉末をスターラーで攪拌しながらエチルマグネシウムブロミドの *n*-ブチルエーテル溶液(約 1 mol/l) 1.5 ml を反応管についたシリコン栓を通して注入し、生成エタンの経時変化を測定した。注入した溶液の体積および溶媒の蒸気圧による誤差を空テストにより補正した。発生ガス量はいずれも反応開始後 20~30 分ではほぼ一定になったので 1 時間後のものをとった。

2.4 *n*-ブチルアルコールの脱水反応

既報¹⁾のクメンのクラッキング反応の場合と同じ流通式反応装置を用いて行なった。液状生成物および未反応アルコールについては炭酸カリウムにより生成水を塩析した後、トルエンを内部標準として未反応アルコールを定量した。脱水活性は生成エーテルがほとんど無視できたので、いずれも反応初期 15 分間のアルコール転化率で表示した。ガス状生成物は液化捕集後室温にて気化させ、水素炎ガスクロマトグラフ(スクアラン 90 m)により分析、ブテン異性体であることを確認しその組成を計算した。

2.5 1-ブテンの異性化反応

定容循環式装置(内容積 413 ml)を用い、1-ブテン初圧 300

mmHg, 反応温度 30°C で行なった。分析は一定時間毎に反応系より採取し、ガスクロマトグラフ(プロピレンカーボネート・活性アルミナ 6 m)で行ない別に測定した圧変化を Tamele の式¹²⁾により整理し一次反応速度定数 k で反応活性を表示した。

2.6 ペリレンによる触媒被毒

500°C および 900°C で焼成したアルミナから得られた BF₃-アルミナ触媒(以下 BA-500 および BA-900 の形で記す)を所定濃度のペリレンのベンゼン溶液に一昼夜浸した後、120~130°C で蒸発乾固させたものをペリレン被毒触媒とした。

3 結 果

3.1 BF₃ 処理したアルミナの全酸量

室温で BF₃ 吸着処理したままのアルミナの酸量は $H_0 \leq -5.6$ の比較的強い酸点でも BA-600 の場合、最大 21×10^{-4} meq/m² が測定されるが、大部分は可逆吸着であるため一般の触媒反応温度では著しく減少する¹⁾。この触媒を窒素気流中、300°C で加熱した後の酸性質を単位表面積当りの量で図 2 に示した。 $H_0 \leq +3.3$ の弱い酸点については 600°C の予備焼成温度のとき最大酸量を示すが、 $H_0 \leq -5.6$ などの比較的強酸点では 450~500°C の少し低い温度で最大酸量が得られた。

図 2 BF₃-アルミナ触媒の全酸量

—○—: $H_0 \leq +3.3$, —□—: $H_0 \leq +1.5$, —●—: $H_0 \leq -3.0$,
—■—: $H_0 \leq -5.6$

3.2 L 酸量と表面 OH 基の数

BF₃-アルミナ触媒をペリレンやアントラセンなどのベンゼン溶液と接触させると、それぞれの吸着液に固有の着色が観察された。代表的なペリレンを例にとると、触媒を接触させると同時に鮮やかな青紫色を呈し、かつ焼成温度の違いにより着色の度合も異なった。これら一連の BF₃-アルミナ触媒表面で生成したペリレンラジカルの ESR 測定を行ない、そのラジカル濃度を定量した値を表 1 に示した。生成ラジカルはその超微細構造からほぼ等間隔

10) H. P. Leftin, W. K. Hall, *2nd International Congress on Catalysis, Paris* (No. 65) 1960.

11) M. Sato, T. Kanbayashi, N. Kobayashi, Y. Shima, *J. Catal.*, **7**, 342 (1967).

12) M. W. Tamele, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 270 (1950).

表 1 BF_3 処理したアルミナの L 酸量

アルミナ 予備焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ペリレン・ラジカル 濃度の定量による値		Ph_3CCl の化学吸着 量の測定による値	
	($\text{spin}\cdot\text{g}^{-1}$)	(active sites $\cdot\text{m}^{-2}$)	($\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}$)	(active sites $\cdot\text{m}^{-2}$)
300	0.18×10^{18}	0.09×10^{16}	0.25×10^{-4}	1.5×10^{16}
400	0.19 "	0.10 "	2.03 "	12.2 "
450	0.88 "	0.46 "	—	—
500	2.34 "	1.48 "	1.77 "	10.6 "
600	0.76 "	0.57 "	1.79 "	10.7 "
700	0.31 "	0.24 "	1.00 "	6.0 "
800	0.37 "	0.31 "	2.35 "	14.1 "
900	0.58 "	0.52 "	—	—
1000	0.25 "	0.38 "	1.49 "	8.9 "

な 9 本の吸収線が実測されること、また後述するように Rooney および Pink¹³⁾ の場合と同様、シリカ-アルミナで 9 本線を観測しているのでペリレンのカチオンラジカルと同定した。測定された“L 酸点”(酸化点)はアルミナの焼成温度によりかなり異なり、全酸量(図 2)でみられるように 500 $^{\circ}\text{C}$ 付近で大きな値を示し以後漸減していくが、800~900 $^{\circ}\text{C}$ の高温域で焼成した場合、再び大きくなる。この方法により求めた量は BA-500 を除くと全般的に $0.1 \sim 0.6 \times 10^{16}/\text{m}^2$ であり、シリカ-アルミナの $\sim 0.2 \times 10^{16}/\text{m}^2$ ¹³⁾ に近い。

Leftin ら¹⁰⁾ の方法により塩化トリチルの化学吸着量から求めた値(表 1)は BA-300 を除いて $6.0 \sim 14.0 \times 10^{16}/\text{m}^2$ で、ペリレンラジカルの定量値の約 7~46 倍であるが、アルミナの予備焼成温度に対する全般的な傾向は似ている。この値を仮に“L 酸量”として全酸量($H_0 \leq +1.5$)から差し引いて B 酸量を計算すると全酸量に占める B 酸、L 酸量が表 2 および図 3 のように表わされる。

表 2 BF_3 -アルミナ触媒の表面酸性

アルミナ予 備焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	表面積 (m^2/g)	表面 OH 基の 数($\text{OH} \times 10^{-18}/\text{m}^2$)	単位表面積当りの酸量($10^{-4}\text{meq}/\text{m}^2$)		
			全酸量*	L 酸量	B 酸量
300	200	—	8.00	0.25	7.75
400	192	4.67	14.58	2.03	12.55
450	190	4.29	—	—	—
500	158	3.39	17.08	1.77	15.31
600	134	2.41	17.91	1.99	16.12
700	130	2.28	15.38	1.00	14.38
800	119	2.72	10.92	2.35	8.57
900	111	2.38	—	—	—
1000	67	2.33	4.48	1.49	2.99

* $H_0 \leq +1.5$ の酸量

BF_3 処理を行なう前のアルミナの加熱に伴う表面 OH 基の数の変化を表 2 に示した。これは既報¹⁾の脱水に伴う重量変化に対応し、焼成温度の上昇とともに BF_3 の吸着点が漸減していくことを示唆している。

3.3 n-ブチルアルコールの脱水反応

300~1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した一連の BF_3 -アルミナ触媒による n-ブチルアルコールの脱水活性と生成 2-ブテンの異性体組成比を図 4 に示す。脱水活性はアルミナの焼成温度を 400~500 $^{\circ}\text{C}$ にとると最大を示し全酸量とほぼ比例しているが、生成 2-ブテンの異性体組成比は予備焼成温度に対して著しい差異がみられた。固体リン酸、シリカ-アルミナおよびアルミナ-ボリア(以下 SPA-, SA- および AB- と記す)など代表的な固体酸とペリレン被毒した BF_3 -アルミナなどの反応活性を表 3 に示した。使用した固体

図 3 BF_3 -アルミナ触媒の酸性質

—○—: 全酸量, —●—: B 酸量, —□—: L 酸量

図 4 n-ブチルアルコールの脱水活性と選択性

反応温度 270 $^{\circ}\text{C}$, SV 4.0 hr⁻¹

酸の酸タイプの違いにより生成ブテンの組成が大きく異なる。すなわち、BA-400 から BA-700 までの比較的低い温度で予備焼成したものは 2-ブテンが多く生成し、その異性体組成比も平衡値¹⁴⁾に近くなり、SPA-350, AB-700 および SA-500 などの B 酸型の固体酸に似た結果が得られた。一方、BA-800 から BA-1000 の高温で焼成したアルミナから調製したものでは L 酸とされている純アルミナ(A-400 など)と反応結果は似ており、1-ブテンが多く生成し、2-ブテンの異性体組成比も B 酸型の場合と比べて大きい。

ペリレン被毒触媒による反応活性は BA-500 と BA-900 で調

13) J. J. Rooney, R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1632 (1962),

14) J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. E. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, **36**, 559 (1946),

表 3 種々固体酸による *n*-ブチルアルコールの脱水反応^{*1}

触媒と 焼成温度 (°C)	転化率 (%)	生成ブテンの組成 (%)			(cis-2-ブテン/ trans-2-ブテン)
		1-ブテン	trans-2-ブテン	cis-2-ブテン	
BA-300	82.6	25.9	36.4	37.7	0.97
" 400	98.3	24.4	31.4	44.2	0.71
" 450	98.0	25.5	32.7	41.8	0.78
" 500	98.1	26.2	32.5	41.3	0.79
" 600	83.8	27.7	34.6	37.7	0.92
" 700	81.0	25.7	36.0	38.3	0.93
" 800	71.1	30.1	35.9	34.0	1.09
" 900	56.3	37.3	35.0	27.0	1.27
" 1000	39.4	26.5	36.9	36.6	1.01
S PA-350	92.0	18.2	36.2	45.6	0.79
SA-500	100.0	21.5	35.0	43.5	0.81
AB-700	100.0	21.7	36.0	42.3	0.85
A-400	89.8	72.3	17.5	10.2	1.72
" 600	98.0	57.1	26.2	16.8	1.55
BA-500P	87.0	24.6	34.7	40.7	0.85
" 900P	40.1	15.6	41.8	42.6	0.98
BA-500*2	100.0	21.1	31.2	47.7	0.65
" 900*2	100.0	20.7	38.0	41.3	0.92
A-600*2	100.0	31.1	48.1	20.8	2.32

^{*1} 反応温度 270°C, SV 4.0 hr⁻¹^{*2} sec-BuOH の脱水反応

べ、後者において大きな被毒効果がみられた (表3の BA-500P および BA-900P)。sec-ブチルアルコールでの結果は BA-500 が *n*-ブチルアルコールの場合と近いことが認められた。

3.4 1-ブテンの異性化反応

B 酸, L 酸の全酸量に占める割合の顕著な差が考えられる BA-400, 500 と BA-800 および代表的な固体酸である SA-500 による 1-ブテンの異性化活性と 2-ブテンの異性体組成比を調べ表 4 に記した。BF₃-アルミナ触媒では異性化活性は全酸量にほぼ比例するが, 生成ブテンの (cis-2-ブテン/trans-2-ブテン) は *n*-ブチルアルコールの脱水反応の場合と同様, アルミナの予備焼成温度の違いにより著しく異なり, BA-400, 500 では BA-800 に比べてかなり小さく, B 酸型の SA-500 により近い値を示した。

表 4 1-ブテンの異性化反応*

触 媒	異 性 化 活 性 $k \times 10^2 (\text{min} \cdot \text{g}^{-1})$	2-ブテンの異性体組成比 (cis-2-ブテン/ trans-2-ブテン)
BA-400	15.27	2.08
BA-500	10.20	2.42
BA-800	8.33	3.60
SA-500	4.77	1.10

^{*} 反応温度 30°C, 1-ブテン初圧 300 mmHg, 触媒量 0.25 g

4 考 察

4.1 L 酸点と B 酸点

ペリレンのラジカル濃度および塩化トリチルの化学吸着量を測定して求めた“L 酸量”はアルミナの予備焼成温度による変化ではほぼ似た傾向を示すが, 前者での値が非常に小さいことが注目される。ペリレンラジカルの ESR 測定による値に関する報告は比較的少ないが, BF₃-アルミナについての著者らの実測値は前述のように Rooney ら¹³⁾のシリカ・アルミナの測定値に近い。シリカ・アルミナに吸着したペリレンなどの ESR スペクトルにおよぼす酸素効果が問題にされているが^{13,15,16)}, 観測結果は必ずしも一致していない。たとえば Rooney ら¹³⁾は $\sim 0.2 \times 10^{14}/\text{m}^2$, Hall ら¹⁶⁾は $2 \times 10^{16}/\text{m}^2$, さらに今井ら¹⁷⁾は $5 \times 10^{14}/\text{m}^2$ のよう

に異なった測定値が報告されている。最近, Hirschler ら¹⁸⁾はこの測定法に関して種々検討を加え, ある程度以上の強い B 酸点 (60% 硫酸より強い H_R 酸強度) は電子授体としての酸素と一語に働いてカチオンラジカルを生成すると述べている。すなわち, Aalbersberg ら¹⁹⁾のいうように,

なる反応で生成したラジカルがスピン濃度に影響を与えると考えられる。しかし, ここに関与する酸素は水素処理などにより除かれない表面の構造上のものを考えている¹⁸⁾が, これに対する実験的裏付けはない。また L 酸点のみを有する塩化アルミニウムの場合でもこの酸化反応は起る¹⁷⁾ことなどより, 酸素効果については解明されるべき点が多い。仮にこの方法による測定値をラジカル活性点 (酸化点) の数としても, これをそのまま“電子対を吸引する”L 酸点とすることには問題がある。たとえば, 表 1 のラジカル濃度の測定値のうち最大の BA-500 で $2.5 \times 10^{-6} \text{ meq}/\text{m}^2$ にしか該当せず, 表 2 の全酸量 (BA-500 で $17.08 \times 10^{-4} \text{ meq}/\text{m}^2$) に比べ極端に小さく後述するように L 酸性の反応に与える影響が十分に考えられることなどから, 酸化点をそのまま L 酸点とする方法は検討の余地がある。

塩化トリチルの化学吸着量による値は Leftin ら¹⁰⁾の測定したシリカ・アルミナに近く ($5 \times 10^{16} \text{ sites}/\text{m}^2$), $H_0 \leq +1.5$ の全酸量に對してかなりの割合を占める。この測定法については L 酸点による Cl⁻ ひき抜きからトリチルイオンが生成するよりも, 塩化トリチルがまず酸化され, これが B 酸と反応して生成するトリチルイオンを測定しているという批判がなされている¹⁸⁾が, SiO₂-HF や SiO₂-BF₃ の B 酸, L 酸の確認,あるいは上記酸化反応における光の促進効果では L 酸による Cl⁻ ひき抜きも促進される可能性も考え得るなどの問題もある。一般に固体酸触媒による 1-ブテンの異性化反応については B 酸型の触媒では生成 2-ブテンの異性体組成比が平衡値に近い値となるのに対し, 純アルミナなどの L 酸型の触媒ではその比は平衡値からずれて大きな値となることが知られている²⁰⁾が, 表 4 の結果ではアルミナの予備焼成温度の違いにより生成 2-ブテンの組成は大きく異なり, BA-800 などではその大きな組成比 (cis-2-ブテン/trans-2-ブテン) から L 酸性の強さが十分に示される。従って BF₃-アルミナの L 酸量としてはペリレンラジカルの ESR 測定による極端に小さな値より, 塩化トリチルの化学吸着量から求めた値が実際の酸性に近い。表 2 では L 酸量と全酸量および B 酸量の間の量関係が示され, これにより 400~700°C では全酸量の 80~90% が B 酸点であるが, 800~1000°C の高温で予備焼成したものでは B 酸の割合は減少し 40~65% を L 酸点が占めるようになることがわかる。

B 酸点の発現はアルミナ表面の残存 OH 基と BF₃ の配位によるものとして報告した¹⁾が, 有機金属試薬との交換反応により求めた表面 OH 基の数を BF₃ 処理後の B 酸量と仮定すると BA-800 では $45 \times 10^{-4} \text{ meq}/\text{m}^2$ に当り全酸量から L 酸量を差し引いて求めた値の約 5.3 倍となる。これは表面 OH 基のうち B 酸点として実際に測定にかかる量 ($H_0 \leq +1.5$ の酸強度をもつ全酸量

17) 今井治夫, 小野嘉夫, 慶伊富長, 触媒, 7, 332 (1965).

18) A. E. Hirschler, J. O. Hudson, *J. Catal.*, 3, 239 (1964).19) W. I. Aalbersberg, J. Gaaf, E. L. Macmor, *J. Chem. Soc.*, 1961, 905.20) たとえば, H. R. Gerberich, W. K. Hall, *J. Catal.*, 5, 99 (1966).15) D. M. Brower, *Chem. Ind. (London)*, 1961, 77.16) W. K. Hall, *J. Catal.*, 1, 5g (1962).

からの値)は比較的少なく、 BF_3 と表面 OH 基の吸着に際しての量的な問題を考慮に入れても加熱焼成後のアルミナ表面の残存 OH 基の酸挙動の違いにより惹き起こされる現象と考えられる。この“B酸量”はそれぞれ測定法の異なる全酸量、L酸量から求めた値であるなどの理由から厳密な比較はし難いが、表面 OH 基からのB酸量は他の測定法による値に比べ一般に相当大きな値²¹⁾になるようである。

4・2 酸性と *n*-ブチルアルコールの脱水活性

n-ブチルアルコールの脱水反応は脱水とともに異性化も起るため、かなり複雑でその応機構について未解決の問題も多々ある。固体酸触媒によるこの反応は Pines ら²²⁾や村上ら²³⁾によればB酸、L酸の酸点のタイプの違いによりその生成ブテン異性体の組成が異なると報告されている。

B酸型の触媒では次のようにカルボニウムイオン機構²²⁾で脱水は進行し、主として安定な2級カルボニウムイオンから2-ブテンがより多く生成する。この生成ブテンは同時にB酸による異性化をうけて平衡値に近づく²⁰⁾ことが予想される。この機構によれば

ばB酸型の触媒で *sec*-ブチルアルコールの脱水反応を行なうと、*n*-ブチルアルコールの場合と同じような結果が期待されるが、表3の BA-500 と BA-500* はほぼこれを満足している。これはB酸型でないと考えられる BA-900* および A-600* と比較すると一層明確となる。また、一般にB酸型の固体酸とされている SPA-350, AB-700 および SA-500 では生成2-ブテンの組成が約80%を占め、その異性体組成比も平衡値に近い。

一方、L酸型の触媒での脱水応はアルコールとのコンプレックス機構²³⁾などにより1-ブテンが生成し、最終的には1-ブテンの異性化反応の場合に近い *n*-ブテンの組成が期待される。これは表3の結果でみると、L酸とされる純アルミナ、すなわち A-

400 および A-600 の生成1-ブテンが60~70%と多く、その異性化により生成した2-ブテンの異性体組成比も1.6~1.7とB酸触媒での値に比べて大きいなどの事実から十分に説明される。

以上、B酸型あるいはL酸型の酸点のタイプの違いにより *n*-ブチルアルコールの脱水反応の生成ブテンの組成が異なってくることを示したが、 BF_3 -アルミナ触媒についても、図3のようにアルミナ予備焼成温度の違いにより全酸量に占めるB酸、L酸の割合が変化すれば脱水反応においてその酸性に対応した生成ブテンの組成が期待される。すなわち、酸測定からB酸が大部分を占める BA-400 から BA-700 では2-ブテンが75%を占め、その異性体組成比も0.7~0.9と SPA-350 などのB酸型の触媒での結果に近い。一方、L酸の占める割合のかなり大きい BA-800 から BA-1000 では A-400 および A-600 に近い反応結果が得られた(表3)。これらを応機構の面から詳細に検討すれば、脱水とともに異性化も起ること、また生成してくる水やエーテルの影響など問題点は残るが、酸タイプの違いによる上記のような反応性の整理は十分に行ないうる。たとえば、1-ブテンの異性化反応における生成2-ブテンの異性体組成比の大きな差(表4)およびB酸型の BA-500 と L酸型により近い BA-900 をそれぞれペリレンで被毒した場合の反応結果の違い(表3の BA-500 P および BA-900 P)をはじめ *sec*-ブチルアルコールでの反応との比較などからも妥当とされよう。従って、 BF_3 -アルミナ触媒の酸性はアルミナの予備焼成温度が700°C くらいまでは表面 OH 基が相当残っているため BF_3 吸着により発現する酸点が大部分を占めるが、800~1000°C と焼成温度が高くなり表面 OH 基の絶対量が減少していくに従い BF_3 吸着の効果が小さくなり、純アルミナのもつL酸点の割合が多くなっていくものと説明される。このB酸、L酸の酸測定が実際の触媒反応の反応機構その他に関与する活性点の測定となるためには、タイプ別酸点のよりの確な測定が今後に残された問題であろう。

(1970年4月、日本化学会第23年会一部発表)

ESR 測定について有益な助言と協力をいただいた北海道大学工学部相馬研究室の土橋宣昭、山之内昭介の両氏に謝意を表する。

21) 松本英之, 触媒, 11, 220 (1969).

22) H. Pines, J. Manassen, *Advan. Catal.*, 16, 49 (1966).

23) 村上雄一, 神島彰徳, 触媒, 6, 285 (1964).