塩化物濃度が低い場合でも、類似の部分構造を有する錯体が形成されと考えられ、沈殿が生成しないのは、錯体がリチウム塩の存在下では溶解することも一因と思われる。

最後に、反応機構について若干の考察を行なう。塩化物濃度が高い場合は水媒中における酸化と同様に^{5,6)}、反応速度は LiCuCl_2 濃度に二次、酸素濃度に一次の式で表わされ、その反応機構は次のようにいわれている²⁾。

以下省略

反応の律速は、酸素の配位した中間体の形成であるため反応は二次となるが、本実験のように塩化物濃度が低い場合でも LiCuCl_2 の酸化速度は濃度に二次となるので、同様な機構であると考えられる。

他方、銅塩濃度が低い場合、水媒中⁴⁾あるいはアクリロニトリル中⁷⁾での酸化速度は、 Cu(I) 濃度、および酸素濃度に比例すると報告されている。 LiCuCl(OAc) の場合も、酸化速度は濃度に対して一次の関係があり、同様な機構と考えられる次のようにな

5) A. S. Jhaveri, M. M. Sharma, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1 (1967).

6) F. Hine, K. Yamakawa, *Electrochim. Acta.*, **15**, 769 (1970).

7) R. D. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **19**, 56 (1966).

る。

以下省略

Fe(II) の酸素による酸化は、 Fe(II) 濃度に一次の反応で F^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, H_2PO_4^- によって促進される。これは、中間体である $(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{O}_2^-)$ が F^- などにより安定化されるためと説明されている⁸⁾。酢酸マンガンは錯体の形成によって Cu(II) を安定化するとともに、恐らくは下記のように中間体の安定にも寄与しており、これが反応を促進する原因であると考えられる。

LiCuCl_2 と LiCuCl(OAc) との反応性の相異および反応機構上の相異につき、さらに検討を進めるためには、困難ではあるが各銅錯体濃度の把握と均一相での正確な速度論的解析が必要であらう。

最後に、発表を許可された昭和電工株式会社に深く感謝致します。

8) J. Weiss, *Experientia*, **9**, 61 (1953); R. E. Huffman, N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4836 (1956).

酸化モリブデン-アルミナ系触媒による n -ブタンの異性化反応

(昭和46年4月9日受理)

宮本一郎^{*1}・小方英輔^{*2}・神谷佳男^{*2}・太田暢人^{*2}

n -ブタンの異性化反応を酸化モリブデン-アルミナ系触媒を用いて水素存在下常圧で行ない、その反応機構および触媒の反応への寄与について検討した。反応は、通常の常圧固定床流通式反応装置を用い、 400°C , $GHSV=5\sim 200$ の条件で行なった。異性化・分解および脱水素反応が並発的に起こり、異性化および分解反応は L 酸点での H^- 引抜きによるカルボニウムイオンを経由する機構で進行し、脱水素反応の一部も同じ機構で進行すると考えられる。

反応時において触媒は還元状態で関与している。 X 線回折の結果からモリブデンは少なくとも4価に還元されており、還元によって生じた anion vacancy が L 酸点として活性に寄与していると考えられる。また、モリブデンは触媒上でアルミナと適当な結合状態で存在することによって活性に寄与しており、アンモニア水に抽出されるような比較的結合の弱い部分が触媒活性の主体を占めている。

1 緒 言

n -パラフィンの異性化反応は、すでに種々の触媒に関して広汎な研究がなされ、その反応機構についても多くの検討がつけられてきた。金属酸化物-固体酸系触媒を用いた反応については、metalsite と B-acidsite による二元機構¹⁻³⁾、L-acidsite での

H^- の直接引抜きによって進行するカルボニウムイオン機構^{4,5)}、その他いくつかの機構⁶⁾ が提唱されているが、まだ十分には検討されておらず、また、触媒がどのような状態で関与しているかも明らかではない。

著者らは、 n -ブタンの異性化反応を酸化モリブデン-アルミナ系触媒を用い水素存在下常圧で行ない、その反応機構および触媒の寄与について検討した。その結果、反応は主として L-acidsite によって支配され、触媒のモリブデンの酸化状態およびアルミナ

*1 Ichirō MIYAMOTO 現在 東亜石油株式会社川崎製油所：川崎市水江町 1。

*2 Eisuke OGATA, Yoshio KAMIYA, Nobuto OHTA 東京大学工学部反応化学科：東京都文京区本郷。

1) P. B. Weisz, *Proc. 2nd Int. Cong., Catalysis*, **1**, 937 (1961).

2) P. B. Weisz, *Adv. Catalysis*, **13**, 137.

3) K. P. Laneau, 5th World Petroleum Congress, section 3, paper 3 (1959).

4) 小方, 神谷, 太田, 工化, **73**, 2582 (1970).

5) 小方, 神谷, 太田, 工化, **73**, 2587 (1970).

6) J. Walker, *Chem. Tech.*, **17**, 213 (1965).

との結合状態が反応の活性と選択性に影響を与えることを見出したので報告する。

2 実験

2.1 装置および方法

実験は通常の常圧固定床流通式反応装置を用いて行なった(図1)。反応原料は、流量計・乾燥器を経て定温に保たれた触媒層(反応管は内径 15 mm であり、外径 3 mm の温度測定用熱電対挿入管を含む。触媒層高は約 7 cm)へ導かれ、分析・流量測定の後系外へ排気される。反応管はパイレックス製で内径 3 mm、長さ 30 cm の予熱部を設けた。

図1 実験装置

A: 原料タンク, B: 流量計, C: 乾燥器, D: 差圧計, E: 電気炉, F: 加熱用砂流動層, G: 流動層用エア・ポンプ, H: 熱電対, I: 熱電対(温度調用), J: パイレックス製反応管, K: 触媒, L: ガスクロマトグラフ

反応原料には、*n*-ブタン(純度 99.0%)、水素(純度 99.95%)、窒素(純度 99.99%)を所定分圧で混合したものを用いた。触媒は、Mo/Al=1/50~1/2(原子比)のものを 15 ml 充てんした。反応は、触媒層温度 400°C(垂直方向での温度差 $\pm 0.5^\circ\text{C}$)、 $GHSV=5\sim 200$ 、*n*-ブタンおよび水素分圧がそれぞれ 1/10~2/5 および 1/10~2/3 の条件で行なった。

2.2 触媒

触媒は、試薬 1 級品をそのまま用いて含浸法で調製した。

まず、硝酸アルミニウムの 12.5% 水溶液を 2% アンモニア水に加え、pH 9.5 で水酸化アルミニウムを沈殿させ十分水洗する。この水酸化アルミニウムを 2% アンモニア水に懸濁させ、これにパラモリブデン酸アンモニウム 5% 水溶液を加え、水浴上でよく混合攪拌しながら蒸発乾固させる。ついで、550°C 空气中で 10 時間焼成し、必要な場合にはさらに水素気流中所定温度(400~600°C)で 2 時間処理した。

2.3 分析

反応生成物の分析はガスクロマトグラフで行なった。水素、窒素、メタンは Ar キャリヤー・モレキュラーシーブ 13X カラム(3m)、炭素数が 2 以上の炭化水素は He キャリヤー・DMS+EB(1:1)カラム(8m)で分析、定量した。

転化率および収率は原料のブタン基準で、物質収支は炭素基準で計算した。

触媒の物性を検討するために、ピリジン吸着法による酸性度測定⁷⁾と X 線分析(理学電機製 D-8 C 型使用)を行なった。

3 実験結果と考察

3.1 反応の様相

反応の主生成物は、異性化、分解および脱水素された $C_1\sim C_4$ の炭化水素であったが、転化率が高い場合には C_5 以上の炭化水素が少量生成するのが認められた。

図2に示すように、異性化および分解反応の収率は転化率とともに増加した。一方、脱水素収率も低転化率では同一傾向を示したが、転化率が 7% をこえる付近から転化率にかかわらずほぼ一定値を示した。

これら 3 種類の反応は主として並発的におこると考えられるが、脱水素反応の収率がほぼ一定値を示すのはブタン-ブテン間の平衡の存在(400°C における平衡値は $1.7 \times 10^{-2} \text{ atm}$)⁸⁾に基づくものであろう。

3.2 *n*-ブタン・水素分圧の影響

反応は、*n*-ブタン分圧にはほぼ 1 次、水素分圧に負の次数を示した(図3、図4)³⁾。

n-ブタンの活性点への吸着は弱く、水素は同一の活性点に強く

図2 反応の様相

触媒: Mo/Al=1/4, 温度: 400°C, $GHSV: 5\sim 180$
原料 $[\text{N}_2]: [\text{nC}_4]: [\text{H}_2]=4: 3: 3$
Δ: 異性化 (*iso* C_4), ○: 分解 ($C_1\sim C_3$), □: 脱水素 (C_4)

図3 *n*-ブタン分圧の影響

触媒: Mo/Al=1/25, 温度: 400°C, 原料: $[\text{H}_2]=1/3$
 $GHSV$ ○: 30, ●: 60, ●: 120

7) R. L. Richardson, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 405 (1957).

8) D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, p. 861 (1949).

図 4 水素分圧の影響

触媒: Mo/Al=1/25, 温度: 400°C, GHSV: 30, 原料: $[nC_4]=1/5$
 $\triangle$: 異性化, $\circ$: 分解, $\square$: 脱水素

吸着するか、あるいは、律速過程の逆反応を促進することによって反応を抑制すると推定される。

水素分圧については、脱水素反応はほぼ -1 次、異性化および分解反応はほぼ -0.4 次と異なった次数を示した。

3.3 触媒の Mo/Al 比の影響

反応の活性は触媒の Mo/Al 比の増大とともに増加し、その傾向は Mo/Al 比の小さい領域において著しい(図 5)。Mo/Al=1/10 の触媒と比較して Mo/Al=1/4 の触媒での活性の増加がそれほど大きくないことから過剰の量のモリブデンは活性にはあまり寄与していないと推定される。また、反応の選択性が Mo/Al 比によってはほとんど影響をうけなかったことから、本実験の範囲 (Mo/Al=1/50~1/2) では担持量によって触媒活性点の種類・分布はほとんど変化しないことがわかる。

3.4 触媒のアンモニア処理

触媒表面にはモリブデンがさまざまな状態で存在し、それぞれ反応に異なった寄与をしていると考えられるので、触媒のアンモニア抽出処理にともなう活性変化を検討した。

Mo/Al=1/4 の触媒 30 ml を 5% アンモニア水 200 ml 中に

図 5 触媒の Mo/Al 比と触媒活性

温度: 400°C, 原料 $[N_2]:[nC_4]:[H_2]=4:3:3$
 GHSV $\bullet$: 30, $\bullet$: 60, $\bullet$: 90, $\circ$: 120

*3 反応速度は分圧の変化の影響をうけないよう低転化率(2~4%)における単位時間、単位 n -ブタンあたりの反応率、選択率から求めた。

図 6 触媒のアンモニア抽出処理 (1)

温度: 400°C, 原料 $[N_2]:[nC_4]:[H_2]=4:3:3$

$\circ$: 抽出前の触媒 (S Mo/Al=1/4), $\bullet$: 抽出後の触媒 A (E(A))
 $\bullet$: 抽出後の触媒 B (E(B))

図 7 触媒のアンモニア抽出処理 (2)

温度: 400°C, GHSV: 10~150, 原料 $[N_2]:[nC_4]:[H_2]=4:3:3$

cat.	S	E(A)	E(B)
異性化	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$
分解	$\circ$	$\bullet$	$\bullet$
脱水素	$\square$	$\square$	$\square$

2 日間および 500 ml 中に 10 日間浸漬攪拌後別々・水洗したもの、を空气中 550°C で 10 時間焼成し、触媒 E(A) および E(B) を得た。これらの触媒の Mo/Al 比は抽出された酸化モリブデン量から計算して、それぞれ約 1/15 および約 1/25 であり、X 線回折の結果では遊離の酸化モリブデンの存在は認められなかった⁹⁾。これらの触媒は、アンモニア抽出処理をする前の触媒 (触媒 S) と比較して、活性は大幅に低下した (図 6) が、Mo/Al 比の等しいアンモニア抽出処理していない触媒とほぼ等しい活性を示した。S と比較して、E(A), E(B) における各反応の選択率 (同一転化率における収率) は、脱水素反応では減少、分解反応では増加し、異性化反応ではほとんど変化しなかった (図 7)。

アンモニア水に抽出されやすいモリブデンは相対的に脱水素反応を、抽出されにくいモリブデンは分解反応を促進しやすいことがわかる。

3.5 ビリジンおよび水の添加効果

反応系にビリジン (約 3 vol %) を原料とともに送入すると活性は大幅に低下した。特に、異性化および分解反応はほとんどおこらなくなり、脱水素活性は約 1/2 になった。ビリジンの添加を

9) 白崎, 申, 加藤, 森川, 触媒, 4, 337 (1962)。

図 8 ピリジンの添加効果

触媒: Mo/Al=1/4, 温度: 400°C, GHSV: 90

原料 [N₂]: [nC₄]: [H₂]=4: 3: 3

●: 転化率, △: 異性化収率, ○: 分解収率, □: 脱水素収率

図 9 水の添加効果

触媒: Mo/Al=1/4, 温度: 400°C, GHSV: 90

原料 [N₂]: [nC₄]: [H₂]=4: 3: 3

●: 転化率, △: 異性化収率, ○: 分解収率, □: 脱水素収率

やめた後も活性は長時間回復しなかった (図 8)。

異性化および分解反応は、完全な酸点支配であり、脱水素反応にも酸点が関与している。なお、ピリジンを追加した反応の後、空气中 550°C で再生処理をすると、触媒は元の活性を回復した。

反応系に水 (約 2 vol %) を原料とともに送入すると活性は低下した。異性化および分解の活性は大幅に低下し、脱水素活性もわずかに低下した (図 9)。水を添加しない時と比較して、各反応の選択性は変化しなかった。水の添加をやめると活性は速やかに回復した。

水の添加が反応の選択性には影響を与えずに量的な減少のみをひき起こすことから、水は活性点を一時被毒してその数を減少させていると理解される。これらの点から、反応の主活性点は L 酸点であろうと推定される。

3・6 還元処理の影響

反応開始時において、一酸化炭素、炭酸ガスおよび水の生成が認められ、それらの生成量は触媒のモリブデン担持量が多いほど増加した。*n*-ブタンは反応開始時にはほとんど反応せず、時間の経過とともに反応率が増加していき、一酸化炭素、炭酸ガスおよび水の生成がなくなるとともに定常に達した (図 10)。温度 400°C, GHSV=90, *n*-ブタンおよび水素分圧が 3/10 の条件下での反応において、定常に達するまでの時間は Mo/Al=1/25 の触媒で約

図 10 還元処理の影響 (1)

触媒: Mo/Al=1/2, 温度: 400°C, GHSV: 90

原料 [N₂]: [nC₄]: [H₂]=4: 3: 3

還元温度 □: 420°C, ■: 480, △: 540, ▲: 600, ○: 還元処理なし

図 11 還元処理の影響 (2)

触媒: Mo/Al=1/2, 温度: 400°C, GHSV: 90

原料 [N₂]: [nC₄]: [H₂]=4: 3: 3

還元温度 □: 420°C, ■: 480, △: 540, ▲: 600, ○: 還元処理なし

30 分, Mo/Al=1/2 の触媒で約 4 時間であった。一旦反応に使用した触媒を窒素でパージした後再反応させると速やかに定常に達するが、空气中で再生処理した後反応させた場合には新しい触媒と同様の過程で定常に達した。

反応時には、触媒は還元状態に関与していると考えられることから、触媒の還元処理の影響を検討した。所定温度 (400~600°C) で 2 時間還元した触媒 ((TH)MA とあわす。ただし、T=還元温度 (°C)) を水素雰囲気中よりとり出すことなくただちに反応に使用した。反応初期において、一酸化炭素・炭酸ガスおよび水の生成は認められず、活性が徐々に低下した後反応は定常に達した。還元処理を低い温度 (400~480°C) で行なった触媒は還元処理しない触媒 ((550 A)MA とあわす) よりやや高い活性を示したが選択性は変化しなかった (図 10, 図 11)。

反応時間の経過とともに活性変化が大きく異なることは、(550 A)MA は反応中に還元されて徐々に活性点を生じ、その活性点は (420 H)MA, (480 H)MA のそれと同種のものであり、これらの活性点は反応条件下では安定であることを意味しよう。

高い温度 (540~600°C) で還元処理を行なった触媒は活性が低く、反応の選択性では (550 A)MA に比べて分解反応が増加し、

図 12 触媒活性と酸性度

触媒: Mo/Al=1/2, 温度: 400°C, GHSV: 90

原料 [N₂]: [nC₄]: [H₂]=4:3:3

○: 還元処理しない触媒 ((550 A)MA), ●: 600°C で 2 時間還元した触媒 ((600 H)MA), ◐: 400°C で 2 時間還元した触媒 ((400 H)MA)

図 13 触媒の X 線回折図

(A): Al₂O₃, (B): MoO₃, (C): 機械的混合触媒 (Mo/Al=1/2)((550 A)M + (550 A)A), (D): 含浸法による触媒 (Mo/Al=1/2)((550 A)MA), (E): (D) を 400°C で 2 時間還元 ((400 H)MA), (F): (D) を 600°C で 2 時間還元 ((600 H)MA)

異性化反応が減少したが、脱水素反応はほとんど変化しなかった (図 10, 図 11)。また、(540 H)MA, (600 H)MA で特に活性低下が著しいのは、分解反応と関連して活性点上に炭素質が多く析出するためであろう。

活性の変化について検討するために、未使用の (550 A)MA, 活性が定常になるまで反応させた後の (400 H)MA と (600 H)MA 酸性度をピリジン吸着法で測定した。100°C におけるピリジン吸着量は触媒の活性と相関関係をもち、(400 H)MA がもっとも大きく、初期にほとんど活性のない (550 A)MA がもっとも小さかった (図 12)。反応が主として酸点支配であり、この酸点は触媒の適当な還元により生ずることが裏付けられる。

X 線分析を行なった結果、還元処理によって触媒上の酸化モリブデンは少なくともほぼ 4 価まで還元されていること¹⁰⁾が確認された。(550 A)MA ではモリブデンはほぼ 6 価 (MoO₃, Mo₄O₁₁,

10) 助野, 三村, 野村, 工化, 68, 1838 (1965)。

Mo₈O₂₃, Mo₉O₂₆ など) で存在し、(400 H)MA, (600 H)MA ではモリブデンは主として 4 価 (MoO₂) で存在している (図 13)。(400 H)MA と (600 H)MA の間では回折パターンに明確な差は認められなかった。ただし、この点は還元処理後 X 線分析するまでに空气中にさらされたりしたため、状態が多少変化した可能性があることを考慮に入れておく必要がある。

なお、触媒は還元処理によって、淡黄色ないし肌色からこげ茶色にかわり、室温で空气中に長時間さらしておいても変色せず、550°C の再焼成により元の色にもどった。

4 総 括

4.1 反応機構

これらの実験結果は、反応が主として L 酸点による H⁻ 引抜きによって開始されることを示している (図 14)。すなわち、*n*-ブタンは触媒上にカルボニウムイオンとして吸着し、このイオンを共通の中間体として、異性化・分解および脱水素生成物へ転化する。酸点の被毒実験から、異性化および分解反応はほとんど全てがこのような同一の経路によって進行しているが、脱水素反応の一部はこの経路を経ずに水素分子の直接引抜きのような反応で進行していることがわかる。反応原料中の水素は触媒表面の活性点へ解離吸着し、*n*-ブタンの吸着を妨げるか、*n*-ブチルカチオンから *n*-ブタンへ移行する反応を促進しているのであろう。また、水素の存在により、触媒表面への炭素質の析出が抑えられ、触媒の活性が維持されているのであろう。

図 14 反応機構図

4.2 触媒表面の状態

反応においては、酸化モリブデンがアルミナと適当な結合状態で存在することが必要である。

酸化モリブデンとアルミナを機械的に混合した触媒はほとんど活性がないが、この触媒 ((550 A)M + (550 A)A とあらわす) を 550°C 空气中で焼成すると異性化・分解および脱水素活性が出現する。酸化モリブデンとアルミナは約 300°C 以上の焼成で結合をつくるとされている点¹⁰⁾から、反応にはアルミナと結合した酸化モリブデンが重要な寄与をしていることが示される。触媒のモリブデン担持量を増加させると次第に遊離の酸化モリブデンが多くなり、活性も担持量の増加に見合うほど大きくならないという結果もこの点を支持する。X 線分析の結果でも、含浸法で調製した (550 A)MA と比較して (550 A)M + (550 A)A は明らかなちがいを示した。なお、(550 A)M + (550 A)A の X 線回折パターンは酸化モリブデン ((550 A)M) のパターンと一致している (図 13)。

触媒は反応条件下で還元されており、X線分析の結果ではモリブデンはほぼ4価になっていることが示されている。これは還元によって生ずる格子欠陥(anion vacancy)がL酸点として触媒活性に寄与することを示唆する。酸性度が還元によって増加することこの点を裏付ける。触媒を高い温度(540~600°C)で還元した時活性が低下するのは、還元時の焼結や反応時に炭素質の析出が多いためなどであろう。(400 H)MAと比較して(600 H)MAの酸性度が低いこと、(540 H)MA、(600 H)MAが(550 A)MA、

(420 H)MA、(480 H)MAより分解の選択性が高いことから説明が可能である。

アンモニア水抽出実験の結果は、この触媒では酸化モリブデンとアルミナはさまざまな強さで結合しており、比較的結合の弱いもの⁹⁾が触媒活性の主体を占めていることを示している。

(昭和45年11月19日、石油学会第13回研究発表講演会および昭和46年4月2日、日本化学会第24年会発表講演)

エタノールを用いるコハク酸イミドまたはピロリドンの *N*-アルキル化反応 に対するラネーニッケル触媒の展開条件の影響

(昭和46年4月26日受理)

水上 嘉久・松田 治和・松田 住雄^{*1}

コハク酸イミド、水素およびエタノールより、ラネーニッケル触媒を用いて、*N*-エチルピロリドンを合成する反応について、合金末の展開条件が、アルキル化活性に与える影響について検討した。また、とくに触媒中に最初から含まれる、または反応中に生成する金属酸化物とアルキル化活性との関係について検討する目的で、ピロリドンとエタノールより、*N*-エチルピロリドンを合成する反応も行なった。

その結果、コハク酸イミドを用いた反応において、ラネーニッケル触媒は強弱のアルキル化活性点を持ち、強い活性点は高いアルカリ濃度で展開した触媒に多く含まれ、弱い活性点は非常に低いアルカリ濃度で展開した触媒に多く含まれると推察された。ピロリドンを用いた反応において、触媒中の金属酸化物量の変化とアルキル化活性の変化が、おおむね一致した傾向を示し、酸化アルミニウムを多く含むように調製した触媒が、高いアルキル化活性を示したことから、触媒中に含まれる金属酸化物がアルキル化反応に大きく寄与すると推察した。

1 緒 言

ラネーニッケル(以下R-Niと略記)触媒を用いる水素化反応については多数報告があり、一般にその最適展開条件は被還元体により異なるといわれている。一方R-Ni触媒は水素化活性とともに、強いアルキル化活性を有するが、このアルキル化活性に対する展開条件の影響については現在のところ報告がない。著者らは前報¹⁾において、コハク酸イミド(I)、水素およびアルコール類より、R-Ni触媒を用いて*N*-アルキルピロリドンを合成するさいの、種々の反応条件が生成物分布におよぼす影響について報告した。著者らが既報¹⁾で取り扱ってきた反応は、水素化反応と同時にアルキル化反応を含むものであり、このような反応について、R-Ni合金末の展開条件とこの両種の活性との相関関係を調べることは興味ある問題である。そこで本報告では、前記の反応に対するアルキル化および水素化活性に与える展開条件の影響を調べると同時に、最適展開条件についても検討を試みた。またとくにアルキル化活性とR-Ni触媒中に最初から含まれる、または反応中に生成する金属酸化物との関係を調べる目的で、水素加圧下における、ピロリドン(V)とエタノールより*N*-エチルピロリドン(N)を生成する反応も試みた。Pinesら³⁾は水素気流中における還元ニッケル触媒を用いるアルコール類の反応で、式

(1)~(3)で示される化合物が生成すると報告した。また久保松ら⁴⁾はR-Ni触媒中に残存するアルミニウムが、水またはアルコールと反応して、酸化アルミニウムを生成すると報告した。

これらの報告から推察して、本報の研究はR-Ni触媒とエタノールを含む系であり、反応中に生成する金属酸化物はR-Ni触媒とエタノールまたは反応中に副生する水との反応によるものであると推察される。したがってR-Ni触媒とエタノールを加熱した場合の金属酸化物生成量の変化は、(V)のアルキル化反応中において生成する金属酸化物量の変化と同じ傾向を示すであろうということは充分推察できる。著者らは、水素加圧下におけるR-Ni触媒とエタノールを加熱する反応において、生成する金属酸化物量の展開条件による変化と、水素加圧下での(V)とエタノールより(N)を生成するアルキル化反応における生成物分布の変化との相関関係より、触媒中に含まれる金属酸化物のアルキル化活性に与える影響について検討した。

R-Ni触媒の展開時に触媒中に生成する酸化アルミニウムについて、Freelら⁵⁾は触媒中の細孔内に大部分存在すると報告し、久保松ら⁶⁾は触媒を水と加熱した場合、触媒中に残存するアルミニウムが、水と反応して酸化物となり、漸次触媒表面に析出する

*1 Yoshihisa MIZUKAMI, Haruo MATSUDA, Sumio MATSUDA 大阪大学工学部石油化学教室：吹田市宇山田上。

1) 水上嘉久、松田治和、松田住雄、工化、74, 699 (1971)。

2) 松田住雄、松田治和、水上嘉久、工化、73, 545 (1970)。

3) H. Pines, P. Steingaszner, *J. Catal.*, 10, 60 (1968)。

4) 久保松照夫、岸田早苗、触媒、4, 1 (1962)。

5) J. Freel, W. J. M. Pieters, R. B. Anderson, *J. Catal.*, 14, 247 (1970)。