(日本化学会誌, 1976, (4), p. 698~700)

リン酸アルミニウムの触媒性質に対する硫酸イオンの添加効果

(1975 年 7 月 14 日 受理)

伊藤 英信・多田 旭男*

1 緒 言

硫酸アルミニウムを出発原料として沈殿法によりリン酸アルミニウム触媒を調製するさい、リン酸アルミニウム触媒に硫酸イオンが残存すると 1-ブタノール脱水反応活性が増加することを示唆する結果が既報¹⁾の研究で得られた。一方、アルミナ触媒の場合にはまったく逆の現象が報告されている²⁾。この相反する二つの現象は硫酸イオン含有率の相違に起因すると考えられる。そこで本研究ではリン酸アルミニウム触媒の触媒性質に対する硫酸イオンの添加効果を検討した。

2 実 験

リン酸アルミニウムは硝酸アルミニウム 9 水塩とリン酸の等モル水溶液に 10% アンモニア水を pH が 7 になるまで滴下し、得られた沈殿を 100°C で 20 時間乾燥後、原則として 400°C で 3 時間焼成して調製した。

硫酸イオンの添加は含浸法で行なった。まず、焼成済みの触媒 5 g を脱気し、100 ml の硫酸アンモニウム、あるいは硫酸アルミニウムの水溶液に室温で 3 時間浸漬したのち、濾過し、100°C で 12 時間乾燥、400°C で 3 時間焼成した。

1-ブタノール脱水反応は通常の連続流通法とパルス法で行ない、1-ブテン異性化反応はパルス法で行なった。なお、反応管中における触媒の予備処理は行なわなかった。

3 結果と考察

表 1 はリン酸アルミニウムの 1-ブタノール脱水反応における活性、および選択性に対する硫酸アンモニウムの添加効果を示したものである。硫酸アンモニウムを含浸済みの触媒を Soxhlet 抽出器を用いて 27 時間熱水抽出し、ベンジジン法³⁾によって硫酸イオンを定量した結果、 AlPO_4 -I, II, III の硫酸イオン含有率はそれぞれ 3, 7, 11 wt% であった。むろん抽出時間にはなんら積極的根拠はなく、したがって硫酸アンモニウムが完全に抽出されたという保障はないが、これらの結果は一般に、浸漬時間を一定にして浸漬液の濃度を増すと含有量が相対的に増すことを意味する。表より硫酸イオンはリン酸アルミニウム触媒に対して活性促進と抑制というたがいに背反する作用を有することがわかる。すなわち、硫酸イオンを少量添加されたリン酸アルミニウム触媒の活性はいちじるしく向上するが、あまり多く添加すると逆に活性は抑制されてしまう。また、生成物の分布をみると硫酸イオンを少量添加することによってブテンがエーテルより優先的に生成するようになり、ブテン組成はほぼ平衡組成⁴⁾(1-: 17.9%, *trans*-2-: 51.2%, *cis*-2-: 30.9%) となる。

表 2 はリン酸アルミニウムの表面積、酸強度、酸量に対する硫酸イオンの添加効果を示したものである。 AlPO_4 -III では表面積が、 AlPO_4 の 1/10 以下となり、また酸強度が顕著に減少しており、硫酸イオンによる活性抑制効果はこれら表面性質の変化で説明できる。しかしながら、 AlPO_4 -I, II における活性向上の事実

Table 1 Catalytic activities and selectivities of aluminum phosphate catalysts containing various amounts of SO_4^{2-} for the dehydration of 1-butanol^{a)}

Catalyst	Conversion (mol%)	Selectivity (%)		Distribution of butene isomers (mol%)		
		Dibutyl ether	1-Butene	1-	<i>trans</i> -2-	<i>cis</i> -2-
AlPO_4	62.7	85.8	14.2	37.5	34.0	28.5
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ treated AlPO_4 -I ^{b)}	96.9	1.3	98.7	22.2	42.7	35.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ treated AlPO_4 -II ^{c)}	87.7	1.1	98.9	25.2	37.9	36.9
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ treated AlPO_4 -III ^{d)}	4.2	0	100	—	—	—

a) The reaction was carried out at 270°C by a conventional flow method using no carrier gas; catalyst, 4 ml (16~30 mesh); 1-butanol, 9 ml (liq.)/hr. A sample of reaction effluent collected for 30 min was analyzed by gas chromatography.

b), c), and d) 5% soln., 10% soln., and 20% soln. were used as an impregnating soln., respectively.

* 北見工業大学工学部工業化学科, 090 北見市公園町

1) 多田旭男, 吉田正敏, 日化, 1973, 856.

2) 梶目清一郎, 工化, 59, 602(1956).

3) 日本分析化学会編, “分析化学便覧”, 丸善 (1971) p. 221.

4) E. F. Meyer, D. G. Stroz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 6344 (1972).

Table 2 Surface properties of aluminum phosphate catalysts containing various amounts of SO_4^{2-}

Catalyst	Surface area ^{a)} (m^2/g)	Acid amount ^{b)} (mmol/g)			
		$H_0 \leq 1.5$	$H_0 \leq -3.0$	$H_0 \leq -5.6$	$H_0 \leq -8.2$
AlPO_4	217	0.603	0.599	0.579	0
$\text{AlPO}_4\text{-I}$	—	0.493	0.503	0.489	0
$\text{AlPO}_4\text{-II}$	101	0.292	0.276	0	0
$\text{AlPO}_4\text{-III}$	18	0.493	0	0	0

a) Surface areas were determined by applying the BET method to the adsorption isotherm of nitrogen at -196°C .

b) The acidic amounts and strengths of samples were measured by conventional amine titrating method using various Hammett indicators.

は表面積や酸強度という概念のみでは説明しがたい。したがって活性促進効果, および選択性の変化の解明には新しい視点に立った検討が必要であろう。

硫酸イオンによる活性促進効果, および特徴的な選択性は, 焼成温度を 400°C 以上に上げた場合でも認められる。すなわち, AlPO_4 と $\text{AlPO}_4\text{-I}$ の 1-ブタノール脱水反応活性転 (化率) を比較すると, 500°C で焼成した場合, 前者は 60.9% であるのに対し, 後者は 100%, 600°C では前者 39.6%, 後者 91.3% であり, また, 生成物においては前者はエーテルを多く生成するが, 後者はブテンを選択的に生成する。硫酸アンモニウムは 490°C で分解, 蒸発してしまうことを考慮すると, これらの結果は硫酸イオ

ンがアンモニウム塩以外の形で存在することを示唆している。

つぎに触媒活性に対するアンモニウムイオンの影響を検討するために硫酸アンモニウムのかわりに硫酸アルミニウムを添加したリン酸アルミニウム触媒について 1-ブタノール脱水反応, 1-ブテン異性化反応を検討したところ, 硫酸アンモニウムの場合とはほぼ同様な活性促進効果が認められた (表 3)。したがって, 硫酸アンモニウムの活性促進作用におけるアンモニウムイオンの寄与は少ないと思われる。また硫酸アルミニウム触媒 (硫酸アルミニウム 18 水塩を 100°C で加熱し融解固化させたのち, 400°C で 3 時間焼成) と硫酸アルミニウムを少量添加したリン酸アルミニウム触媒の活性を検討すると, 後者は金属硫酸塩の中でもっとも酸強度が強く, かつ酸量も多い前者⁷⁾と同等の活性を有することがわかる。

従来, 硫酸イオンはアルミナ触媒に対して触媒毒となるといわれている²⁾が, 表 2 の事実を考慮すると, その含有量が少ない場合にはアルミナ触媒でも促進作用が現われると推測される。そこでアルミナ触媒 (McIver ら⁷⁾の方法に準じて調製した) についても若干の検討を加えてみた (表 3)。その結果, 少量の硫酸イオン添加により 1-ブタノール脱水反応, および 1-ブテン異性化反応の活性の向上が認められた。したがって従来の報告²⁾との不一致は硫酸イオンの含有量の相違に基づくものであると思われる。

結局, リン酸アルミニウムでもアルミナでも, 硫酸イオンが活性促進剤となるか触媒毒となるかはその含有量によると結論される。

Table 3 Catalytic activities and selectivities of aluminum phosphate, aluminum sulfate, and alumina catalysts^{a)}

Catalyst	Dehydration of 1-butanol			Isomerization of 1- and <i>trans</i> -2-butene			
	Conversion (mol%)	Selectivity (%)		Conv. of 1- (mol%)	<i>trans</i> -/ <i>cis</i> -	Conv. of <i>trans</i> -2- (mol%)	<i>cis</i> -/ 1-
		1-Dibutyl ether	1-Butene				
AlPO_4	69	41	59	3.9	0	0	0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ treated AlPO_4 ^{b)}	100	0	100	72.3	1.56	53.4	1.16
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ treated AlPO_4 ^{c)}	80	4	96	68.6	1.63	47.7	1.26
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	78	7	93	66.3	1.55	49.4	1.16
Al_2O_3	63	24	76	27.6	0.88	0	0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ treated Al_2O_3 ^{d)}	75	8	92	70.1	1.62	52.1	1.98

a) Both reactions were carried out at 270°C by using a pulse reactor with a hydrogen carrier. Catalyst: 50 mg (16~30 mesh), flow rate: 83 ml/min, pulse size: 2 μl (1-butanol) or 3.7 ml -NTP (1-butene).

b), c), and d) 5% soln., 4.3% soln., and 10% soln. were used as an impregnating soln., respectively.

5) M. Misono, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Catal.*, 10, 88 (1968).

6) K. Tanabe, "Solid Acids and Bases", Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York, London (1970) p. 80.

7) D. S. McIver, H. H. Tobin, R. T. Barth, *J. Catal.*, 2, 485 (1963).

The Effects of the Addition of Sulfate Ions on the Catalytic Property of Aluminum Phosphate

Hide Nobu ITOH and Akio TADA

*Department of Industrial Chemistry, Kitami Institute
of Technology ; Kitami-shi 090 Japan*

The catalytic activity and selectivity of aluminum phosphate containing sulfate ion for the dehydration of 1-butanol and the isomerization of 1-butene were investigated as a function of the content of sulfate ion. The sulfate ion showed a promoting effect when the content was low, but showed a poisoning effect when it was high. The selectivity was also affected remarkably by the addition of sulfate ion. The correlation between the catalytic activity and the acidic property was also discussed.