ヘテロポリ酸およびそれらの塩による 2-プロパノールの脱水反応¹⁾²⁾

(1981年6月3日受理)

早川 延清**・奥原 敏夫・御園生 誠*・米田 幸夫

中心(ヘテロ), ポリ原子の異なる種々のヘテロポリ酸およびそれらの塩を用いて 2-プロパノールの脱水反応を検討した。酸型の触媒活性序列は, $H_3PW_{12}O_{40} \gg H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} = H_3PW_{10}V_2O_{40} = H_3PMo_{10}V_2O_{40} = (SiO_2 \cdot Al_2O_3) \geq H_4SiMo_{12}O_{40}$ であった。塩の場合, ナトリウム, セシウムなどのアルカリ金属塩はニッケル, 銅塩よりも高活性を示した。

モリブデン, バナジウムを含むヘテロポリ酸では反応中に活性の低下がみられたが, 高い活性を示す $H_3PW_{12}O_{40}$ や $H_4SiW_{12}O_{40}$ ではそのような活性低下はみられない。活性低下した $H_3PMo_{12}O_{40}$ を酸素処理すると初期活性は回復し, 触媒が酸化状態にもどることから, $H_3PMo_{12}O_{40}$ の活性低下は触媒の還元に関与していると考えられる。

$H_3PW_{12}O_{40}$ の H^+ を Na^+ で置換すると酸量ばかりではなく, 酸強度も低下した。2-プロパノールの脱水活性は $Na_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ のナトリウム量を増加させるにつれ, 単調に減少するが, プテンの異性化活性は複雑な変化を示した。このようなプテン異性化反応と 2-プロパノール脱水反応の挙動の相違は前者の反応が表面で起こるのに対して, 後者ではヘテロポリ酸の表面近傍のバルク層でももに進行しているためと考えられる。

1 緒 言

ヘテロポリ酸およびその塩の触媒作用が注目されている。一般に酸化物触媒の表面組成, 構造はバルク内部とは異なっており, 複雑である。一方, $H_3PW_{12}O_{40}$ などの A 型 12-ヘテロポリ酸は熱的に比較的安定な Keggin 構造³⁾ と呼ばれる明確な構造を有し, バルクとともに表面も規定しやすい。すなわち, ヘテロポリ酸は酸化物触媒のモデル物質として考えることができる。Keggin 構造(一次構造)は水などの存在によって変化しないが, その配列の状態(二次構造)は変わりやすい。この二次構造の変化がヘテロポリ酸の触媒作用を理解する上で重要である²⁾。 H_2O 以外に, アルコールなどの含酸素有機化合物, ピリジンなどの含窒素化合物はバルク内すなわち Keggin ユニットの間に容易に入りこみ, さらにバルク内部にある種の反応に重要な寄与をしていることが指摘されている⁴⁾。

ヘテロポリ酸の触媒としての特徴は, 酸性質と酸化力の二元機能を合わせ持つことであり, これまで種々の反応に活性を示すこ

とが報告されている⁵⁾。アルコール類の脱水反応⁵⁾⁶⁾, メタノールの炭化水素への転化反応⁷⁾, Friedel-Crafts 型反応⁸⁾, カルボン酸の分解反応⁹⁾ などの酸触媒反応や, アルデヒドの部分酸化反応¹⁰⁾, 酸化脱水素反応¹¹⁾, オレフィンの液相酸化反応¹²⁾ などに

- 4) a) 坂田勘治, 小西康雄, 御園生 誠, 米田幸夫, 触媒, 21, 307(1979); K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, April, 1979, Coll-101.
- b) K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1980, 151.
- c) 奥原敏夫, 早川延清, 笠井 厚, 御園生 誠, 米田幸夫, 触媒, 22, 226(1980).
- d) T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1981, 391.
- 5) 大竹正之, 小野田 武, 触媒, 17, 13(1975); 18, 169(1976).
- 6) a) H. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya, Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, p. 1416, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- b) 五十嵐 哲, 松田敏昭, 萩野義定, 石油誌, 22, 331(1979); 松田敏昭, 五十嵐 哲, 萩野義定, 石油誌, 23, 30(1980).
- 7) Y. Ono, T. Mori, T. Keii, Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, p. 1414, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981; A. Kasai, T. Okuhara, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1981, 449.
- 8) K. Nomiya, Y. Sugaya, S. Sasa, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2089(1980); K. Nomiya, S. Sasa, M. Miwa, *Chem. Lett.*, 1980, 1075.
- 9) M. Otake, T. Onoda, *J. Catal.*, 38, 494(1975).

東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷

** 東京大学工学部受託研究員(住友化学工業株式会社)

- 1) この報文を“ヘテロポリ化合物の触媒作用(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, p. 1047, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- 3) a) G. A. Tsigdinos, *Topics Current Chem.*, 76, 1(1978).
- b) 佐佐木行美, 松本和子, 化学の領域, 29, 1(1975).

有効である。

すでに著者らは、赤外分光法を用いた吸着ピリジンの昇温脱離の結果などから、ヘテロポリ酸はほぼ均一な、しかも純粋な Brönsted 酸であり¹³⁾、また、種々の酸触媒反応において $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ よりも高活性であることを示した¹⁴⁾。この酸性質や酸化力、ヘテロポリ酸を構成する中心原子やポリ原子を変えること、また金属塩とすることにより変化する特徴は、特定の反応に有効な触媒を設計する上で有利である。

本研究は中心原子、ポリ原子の異なる種々のヘテロポリ酸を 2-プロパノールの脱水反応に適用しヘテロポリ酸の酸触媒特性を明らかにすることを目的とした。さらに、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の部分 Na 塩を調製しその酸性質の測定および酸触媒反応の活性を調べ、Na の置換効果を検討した。

2 実 験

2.1 触 媒

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ は日本クライマックスモリブデンデベロップメント (株) 製を用いた。 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ は Na_2SiO_3 (小宗化学) と Na_2MoO_4 (小宗化学) を原料とし、Tsigdinos の方法¹⁴⁾で合成した。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は Na_2WO_4 と Na_2HPO_4 から、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は Na_2WO_4 と NaSiO_3 からそれぞれ HCl 存在下で合成した¹⁵⁾。 $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ は文献¹⁶⁾にしたがって合成した。これらのヘテロポリ酸のエーテル抽出は Drechsel 法¹⁷⁾にしたがい、50°C の湯浴でエーテルを除去し、水を加えたのち、ふたたび 50°C で濃縮した。室温で水から再結晶させ、KOH を入れたデシケーター中で乾燥させた。得られたヘテロポリ酸の赤外吸収スペクトルは文献¹⁸⁾と一致した。ヘテロポリ酸の金属塩は Tsigdinos の方法¹⁴⁾に準じて調製した。すなわち、Na, Cs 塩は炭酸塩の水溶液を、Ni, Cu 塩は $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (関東化学, 特級) の粉末をヘテロポリ酸の水溶液にはげしくかきまぜしながら加え、50°C で蒸発乾固した。

含水量の測定は石英製スプリングバランスを用いて行なった。

- 10) a) 大原 隆, 触媒, 19, 157(1977).
b) S. Nakamura, H. Ichihashi, Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, p.755, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- 11) M. Otake, T. Onoda, Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, p.780, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981; 秋元正道, 土田美隆, 越後谷悦郎, 触媒, 22, 82(1980).
- 12) K. I. Matveev, E. G. Zhizhina, N. B. Shitova, L. I. Kuznetsova, Kinet. Katal., 18, 380(1977); K. Urabe, F. Kimura, Y. Izumi, Proc. 7th Intern. Congr. Catalysis, Tokyo, 1980, p.1418, Kodansha, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, 1981.
- 13) M. Furuta, S. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, Chem. Lett., 1979, 31.
- 14) G. A. Tsigdinos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 13, 267(1974).
- 15) J. C. Bailar, "Inorganic Syntheses", ed by H. S. Booth, McGraw-Hill, New York (1939) Vol. 1, p. 132.
- 16) P. P. Smith, M. T. Pope, Inorg. Chem., 12, 331(1973); G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, ibid., 7, 437(1968).
- 17) 日本化学会編, "新実験化学講座", 丸善 (1977) 8, p.1413.
- 18) C. R. Deltcheff, R. Thouvenot, R. Frank, Spectrochim. Acta, Part A, 32, 587(1976).

表面積は流通式ガスクロマトグラフ法で測定した N_2 吸着量から BET 法で算出した。 SiO_2 担持ヘテロポリ酸は、 SiO_2 ゲル (Davison 社製: 259 m^2/g) にヘテロポリ酸の水溶液を滴下し、混合することにより調製した。溶液は SiO_2 表面が均一にぬれる程度の量に調節した。

2-プロパノール (以下 *i*-PrOH と記す) の脱水反応は、He をキャリアーガスとするパルス法および流通法で行なった。反応管はバイレックスガラス製 (内径 6~8 mmφ) で触媒は 0.05~0.20 g 充填した。触媒を He 気流中、所定の温度で 1 時間前処理し、反応温度で *i*-PrOH を導入し反応を行なった。パルス法ではマイクロシリンジで、流通法では恒温槽中の気化器で *i*-PrOH を一定の分圧に調整して供給した。*i*-PrOH, プロピレンの分析はガスクロマトグラフで行なった (Porapak T 1 m, 120°C)。**i*-PrOH の脱水反応では、プロピレンのみが生成した。比較のため行なったブテンの異性化反応はパルス法で行ない、分析には、VZ-7 (6 m, 0°C) を用いた。 O_2 処理 (3.3) による触媒からの脱離物は、反応管出口で液体窒素トラップにより捕集し、真空系で容量測定を行なうとともに、ガスクロマトグラフで組成を分析した。赤外吸収スペクトルの測定は閉鎖循環系に直結した赤外セル中で行ない、試料は Si 板にうすくぬりつけたもの (~5 mg) を用いた。

3 結 果

3.1 表面 積

酸型のヘテロポリ酸は一般に表面積は大きくない (5~20 m^2/g) が、Cs, K 塩¹⁹⁾は大きな表面積を有する。表 1 に、種々のヘテロポリ酸の処理温度による表面積の変化を示してある。 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ では 100~150°C の前処理で最大の表面積 (~20 m^2/g) となる。含水量は室温, 100, 200, 300°C 排気で、Keggin 構造あたり 5, 1.5, 1.0, 0 分子であり、多くの結晶水は 100°C 以下の温度で除去される。表面積変化は脱水と直接には関連していない。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は処理温度によらず、ほぼ一定の表面積 (~5 m^2/g) を有している。W をポリ原子にもつ $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ も同様の結果を示したが、Mo, V をポリ原子にもつヘテロポリ酸では、300°C 処理で表面積は大きく低下する。Na, Ni 塩の表面積は、原料のヘテロポリ酸よりも小さい。Cs 塩にすると表面

Table 1 Surface area of heteropolyacids and their salts

Catalyst	Surface area (m^2/g) Evacuation temperature (°C)		
	100	200	300
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	17.6	20.6	2.2
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	19.9	19.6	11.1
$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	21.8	22.5	4.3
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	4.9	5.2	5.3
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	4.8	4.9	4.7
$\text{H}_3\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	6.3	6.8	3.5
$\text{Cs}_3\text{HSiMo}_{12}\text{O}_{40}$	168.0	156.2	138.5
$\text{Ni}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	2.7	2.7	3.8
$\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	3.7	3.8	3.7
$\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	2.3	2.6	2.8
$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0.6	1.0	0.8

- 19) 江口浩一, 山添 昇, 清山哲郎, 日化, 1981, 336.

Table 2 Catalytic activities for dehydration of 2-propanol over heteropolyacids and their salts

Catalyst	Activity		
	Pulse method ^{a)} (% conversion)		Flow method ^{b)} (10 ⁻² mmol/min·g) Steady
	Initial	Steady	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	85	85	162
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	43	41	30.8
H ₃ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	62	23	6.8
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	63	24	6.2
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	66	30	4.3
H ₃ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	72	26	7.0
Cs ₃ HSiMo ₁₂ O ₄₀	—	—	9.4
Ni ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀ ^{c)}	19	16	2.3
Cu ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀ ^{c)}	31	20	—
Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀	—	—	38.9
SiO ₂ ·Al ₂ O ₃	—	—	6.1

a) Catalyst; 0.2 g, *i*-PrOH; 1 μ l, 100°C.

b) Catalyst; 0.1~0.2 g, *i*-PrOH; 2.4%, He; 100 ml/min, 125°C (SiO₂·Al₂O₃; 0.05 g).

c) 125°C.

積はいちじるしく増加する。

H₃PW₁₂O₄₀ を SiO₂ ゲルに担持した触媒の表面積は、見かけ上、SiO₂ ゲル自身の表面積に測定誤差範囲内で一致した。

3.2 *i*-PrOH の脱水反応

表2に中心原子、ポリ原子の異なる種々のヘテロポリ酸およびその塩による *i*-PrOH の脱水活性を SiO₂·Al₂O₃ と比較して示した。パルス法による初期、定常活性および流通反応による定常活性を合わせて示した。流通法の定常活性において H₃PW₁₂O₄₀ はきわめて高い値を示し、大竹らの結果⁹⁾と一致する。SiO₂·Al₂O₃ にくらべると、重量あたりで30倍、表面積あたりでは、2000倍の活性を示した。また、他のヘテロポリ酸でも SiO₂·Al₂O₃ と同等の活性を有することがわかる。パルス法の結果からわかるように、H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀ などの W 系では活性の低下がまったくないのに対して、Mo や V を含むヘテロポリ酸では活性の低下がみられ、ほぼ定常となる第6パルス以降では、1/2~1/3に低下する。100°C における酸型の活性序列は、重量あたりでつぎのようである。

Cs 塩 (Cs₃HSiW₁₂O₄₀) はやや高活性であるが、Ni, Cu 塩では活性は低い。Na₃PW₁₂O₄₀ はかなりの高活性を示している。

3.3 経時変化と活性の回復

流通反応による H₃PW₁₂O₄₀ と H₃PMo₁₂O₄₀ の *i*-PrOH の脱水反応の経時変化を図1に示した。H₃PW₁₂O₄₀ では反応開始2時間後でも活性の低下はみられない。一方、H₃PMo₁₂O₄₀ では活性が低下し、1時間後で定常活性になる。図2に H₃PMo₁₂O₄₀ を用いたときのパルス法による物質収支を示した。第5パルスまでは不可逆吸収 (または吸着) が起こっており、その量は Keggin ユニットあたり、*i*-PrOH として 0.12 分子に相当する。活性低下のない H₄SiW₁₂O₄₀ では、このような不可逆吸収 (吸着) は少なく、H₃PMo₁₂O₄₀ の 1/3 程度であった。

図3に H₃PMo₁₂O₄₀ 上の *i*-PrOH 脱水反応の活性におよぼす O₂ 処理の影響を示した。定常活性にいたる前 (図3-(a)), 後

Fig. 1 Activity changes for dehydration of *i*-PrOH over H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀ (Flow method)

○: H₃PMo₁₂O₄₀ (0.07 g) at 150°C

●: H₃PW₁₂O₄₀ (0.20 g) at 100°C

The catalysts were pre-treated at 150°C for 1 h. *i*-PrOH; 2.4%, He carrier; 100 ml/min

Fig. 2 Material balance of dehydration of *i*-PrOH on H₃PMo₁₂O₄₀

○: Propylene, ●: *i*-PrOH, □: Propylene + *i*-PrOH

H₃PMo₁₂O₄₀ (0.2 g) was pretreated at 150°C for 1 h. Reaction temp.; 100°C, *i*-PrOH; 1 μ l, Flow rate (He); 30 ml/min

(図3-(b))で *i*-PrOH の供給を止め、反応温度で O₂ 処理を行なうと活性は初期値まで回復した。しかし、反応の進行とともに同様の活性低下がみられた。He キャリヤーのみの供給 (図3-(b), (d)) では活性の回復はみられない。

この反応中のヘテロポリ酸の状態を調べるために、反応条件下での赤外吸収スペクトルを測定した。H₃PMo₁₂O₄₀ の例を図4に示した。H₃PMo₁₂O₄₀ に 150°C で *i*-PrOH を接触させると、P-O, Mo-O-Mo に基づく吸収は減少していることがわかる。これは還元状態のスペクトルとよく似ている²⁰⁾。ところが、150°C で O₂ を導入すると、10 分でもとのスペクトルにもどる。H₃PW₁₂O₄₀ で同様の実験を行なったところ、このような変化はみられず、反応前後の Keggin 構造のスペクトルは同一であった。

表3には、*i*-PrOH の脱水反応を流通法で行なったのちの H₃·

20) a) H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 1978, 1183.

b) K. Katamura, T. Nakamura, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda, *ibid.*, 1981, 89.

Fig. 3 Effect of the treatment with O_2 on the activity for dehydration of i -PrOH over $H_3PMo_{12}O_{40}$

$H_3PMo_{12}O_{40}$ (0.2 g) was treated at $150^\circ C$ for 1 h. i -PrOH; 2.4%, Carrier (He); 100 ml/min, $150^\circ C$
(a) : i -PrOH stopped, O_2 (20% in He) supplied (1 h)

(b) : i -PrOH stopped (1 h)

(c) : i -PrOH stopped, O_2 supplied (1 h)

(d) : i -PrOH stopped (1 h)

$PMo_{12}O_{40}$ を O_2 処理し、そのときに生成した気体を分析した結果を示した。 O_2 処理をしないとき (He キャリヤーのみ) にくらべ、 O_2 処理では H_2O のほかに、 CO_2 およびプロピレンの脱離が多くみられ、とくにプロピレンとしての脱離は Keggin 構造あたり 0.5 分子であった。反応後の触媒は濃紺色であり、還元色を呈したが、 O_2 処理後では黄緑となり、明らかに低還元状態である。

O_2 共存 (20%) で i -PrOH の脱水反応を行なうと、活性の低下の速度は遅くなり、約 2 時間後に定常となった。定常活性は O_2 なしの場合と一致した。

3.4 活性の前処理温度依存性

$H_3PW_{12}O_{40}$ による i -PrOH の脱水反応の活性は、150, $300^\circ C$ の前処理ではほぼ同じであった。比較のため、 cis -2-ブテンの異性化反応の前処理温度依存性を調べると、低温処理の方が高活性であり、 $50^\circ C$ 処理では $300^\circ C$ 処理の 6 倍の活性を示した。

3.5 担持効果

図 5 に、 SiO_2 ゲルに担持した $H_3PW_{12}O_{40}$ による i -PrOH の脱水反応の活性を $H_3PW_{12}O_{40}$ 重量あたりで示した。比較のため、同触媒による cis -2-ブテンの異性化の活性も合わせて示した。 i -PrOH の脱水反応では、担持量が 40 wt% までは一定の活性を示し、このときの活性は無担持 $H_3PW_{12}O_{40}$ にくらべ 4~5 倍であった。一方、ブテンの異性化では 20 wt% まではほぼ同じ活性を示すが、60 wt% では急激に低くなる。低担持触媒の活性は無担持に比べ、25 倍以上の活性を示した。すなわち、担持することによる活性の増大の効果は、ブテンの異性化の方がいちじるしく大きい。

3.5 $H_3PW_{12}O_{40}$ の部分 Na 塩の活性

$H_3PW_{12}O_{40}$ の部分 Na 塩 ($Na_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$) による i -PrOH の脱水反応の反応次数と活性化エネルギーを調べた。 W/F が一定の条件における F (i -PrOH 4.7% を含む流量) 依存性を調べると $F \geq 100$ ml/min の条件では反応率 14% ($100^\circ C$) で一定となり、したがって、この条件下では境界拡散の影響はない。こ

Fig. 4 IR spectra under the reaction conditions ($150^\circ C$, i -PrOH 10 mmHg) and after treatment with O_2 ($H_3PMo_{12}O_{40}$)

a : Evac. at $150^\circ C$ for 30 min

b : 90 min after i -PrOH was added

c : Evac. $150^\circ C$ for 10 min after b

d : 10 min after O_2 (170 mmHg) was added to c

e : 80 min after d

Table 3 Gases formed during the treatment of O_2 over $H_3PMo_{12}O_{40}$

Treatment ($150^\circ C$)	Gases formed (ml S. T. P.)			
	i -PrOH	H_2O	C_3H_6	CO_2
none after reaction ^{a)}	0	0.40	0.17	<0.01
O_2 (17%) for 1 h after reaction ^{b)}	0	1.10	0.77	0.10

$H_3PMo_{12}O_{40}$; 0.2 g, Flow rate; 100 ml/min, Carrier gas; He.

The dehydration of i -PrOH (2.4%) was performed at $150^\circ C$ for 1 h, then, the supply of i -PrOH was stopped. After that i -PrOH in the system was purged for 25 min.

a) Desorbed gases were collected by a liquid nitrogen trap for 1 h.

b) Desorbed gases were collected by a liquid nitrogen trap for 1 h at $150^\circ C$ in the stream of O_2 gas (17%).

の条件で i -PrOH の圧依存性を調べると、反応速度は i -PrOH の分圧に依存しなかった (i -PrOH の圧を 1.17~3.52% の間で変化させた)。

活性化エネルギーを求めるために、まず反応温度を変化させ、再現性を検討した。 $100^\circ C \rightarrow 80^\circ C \rightarrow 100^\circ C$ と反応を行なうと、2 度目での活性は 2 倍ほど高く、低温を経験すると高活性になった。100, $125^\circ C$ で各 30 分反応を行ない、その後 $90 \sim 105^\circ C$ の

Fig. 5 Activity changes with the loading amount of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on SiO_2

- : Dehydration of *i*-PrOH (Flow method, *i*-PrOH; 2.4%, He; 100 ml/min, 100°C)
 ● : Isomerization of *cis*-2-butene (Pulse method, 0.2 ml, He, 50 ml/min, 50°C)

Fig. 6 Influence of temperature on dehydration rate constant of *i*-PrOH over $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

- : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ◐ : $\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,
 ◑ : $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, ● : $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Fig. 7 Thermal desorption of NH_3 from $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

- : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ◐ : $\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$,
 ◑ : $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, ● : $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Table 4 Catalytic activities of $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Catalyst ^{a)}	Conversion (%)	
	Dehydration ^{b)} of <i>i</i> -PrOH	Isomerization ^{c)} of <i>cis</i> -2-butene
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	9.5	17.3
$\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	6.6	14.1
$\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	4.2	36.3
$\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	2.3	17.7

a) 0.1 g.

b) Flow method : *i*-PrOH ; 4%, He ; 200 ml/min, 100°C.

c) Pulse method : *cis*-2-Butene ; 0.2 ml, He ; 30 ml/min, 50°C.

Fig. 8 IR spectra of $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ after thermal desorption of NH_3

- a : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (evac. at 320°C)
 b : $\text{NaH}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (at 300°C)
 c : $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (at 300°C)
 d : $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (at 300°C)

範囲で反応速度を測定したところよい再現性が得られた。そこで、この処理のあと活性化エネルギーを求めたのが図6である。 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ による *i*-PrOH 脱水反応の活性化エネルギーは、Na の置換量によらず 23 ± 0.5 kcal/mol であった。

表4に、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ による *i*-PrOH の脱水活性と、*cis*-2-ブテンの異性化活性を比較して示した。*i*-PrOH の脱水反応では、Na の量が増加するにつれて活性は単調に減少するが、ブテンの異性化反応では、複雑な変化を示す。

つぎに、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の酸強度を調べるため NH_3 を吸着させ、昇温脱離を行なった。結果を図7に示した。 NH_4^+ (~ 1415 cm^{-1}) の赤外吸収強度を排気温度に対してプロットすると、Na

の量が増加するにつれて、 NH_4^+ がより低温で消失することがわかる。図8に、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の NH_3 の昇温脱離実験における 300°C 排気 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では 320°C) 後の赤外吸収スペクトルを示した。いずれの場合も Keggin 構造はたもたれていることがわかる。

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ に吸収された NH_3 の量は 160°C から 300°C 排気でも変わらない。ビリジンの昇温脱離では、 300°C 排気でもビリジンが Keggin 構造あたり3分子残っており、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ に吸収されている NH_3 は Keggin 構造あたり3分子と考えられる。

4 考 察

4.1 ヘテロポリ酸の酸性質と活性

多くのヘテロポリ酸は有色であるために指示薬法による酸強度測定は不可能である。大竹らは無色の $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ について調べ、 $pK_a < -8.2$ の強い酸強度をもっと報告している⁵⁾。著者らは、より一般的に酸測定に用いることのできるビリジン吸着法で調べたところ、ビリジンはヘテロポリ酸のバルク全体にわたって吸収され、 100°C 付近の排気で H^+ の数に対応するビリジンが残留した^{4c)}。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では 300°C 排気によってもこのビリジンは脱離しない^{4c)}。 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 上のビリジンが 300°C 排気でほとんど消失することから²¹⁾、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の Brönsted 酸よりも強い Brönsted 酸を有すると考えられる。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は $300\sim 350^\circ\text{C}$ の真空排気でも、Keggin 構造は安定であるが、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ では 300°C 排気で Keggin 構造は部分的に破壊され、ビリジンはそれにもなまって脱離してくる。このことは、このビリジン吸着法によっても正確な酸強度は決定できないことを意味する。

表2の結果から、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ はヘテロポリ酸の中でもっとも活性が高く、さらに $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ にくらべてはるかに高活性である。 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面酸量 (Lewis 酸 + Brönsted 酸) は、 $120\text{ }\mu\text{mol/g}$ であり²¹⁾、酸点あたりで活性は、 8×10^{-8} 分子/site $\cdot\text{s}$ である。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のバルク全体の酸量は $1042\text{ }\mu\text{mol/g}$ であり、バルク内すべての H^+ が反応に有効と見積っても、 25×10^{-8} 分子/site $\cdot\text{s}$ である。このようにヘテロポリ酸が高活性であるのは、酸性が強いことが一因と考えられる。この観点から、本実験で用いたヘテロポリ酸の中では、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ がもっとも強酸といえる。塩の中では $\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$ がかなりの活性を示している。 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の Cs 塩は Cs を過剰にしてもかなりの酸性塩 ($\text{Cs}_3\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40}$) となり^{2a)}、表面積の大きいこの塩に存在する H^+ が働いている可能性が大きい。しかし、 $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ でも活性を示す場合があり、調製時に溶液に残ったわずかの $\text{H}_3\cdot\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ が沈殿した Cs 塩の表面に吸着して酸性を示すことも考えられる。Na 塩については後で述べる。

新山らは金属イオンの電気陰性度が $i\text{-PrOH}$ の脱水活性と相関があると主張しているが、Ni, Cu などの遷移金属塩の場合も量論、均質性の問題が残ると思われる。これら遷移金属の活性は、モリブドケイ酸の場合、酸型、Cs, Na 塩にくらべて高くない。

4.2 活性低下の原因

活性の高い $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ などの W 系ヘテロポリ酸では活性低

下がみられず、逆に低活性の $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ などの Mo 系ヘテロポリ酸では活性低下がみられること、さらに W 系では不可逆吸着量が少なく Mo 系で多いことから、活性低下の原因は強い酸点による重合によるものではないと考えられる。活性低下のみられた Mo 系や V を含む触媒は酸化力を有し、酸化反応に活性を示すことが知られている^{10b)}。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は酸化反応にきわめて低活性であること、また水素還元により測定した酸化力も $\text{Mo}\gg\text{W}$ であること^{20b)}から、活性低下はヘテロポリ酸の還元されやすさに関連があると考えられる。図4に示したように、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ は反応中は還元状態にあり、酸素処理によって酸化状態にもどること、さらに、図3に示したように酸素処理によって初期活性が回復する事実は、この考えを支持している。活性低下のない $\text{H}_3\cdot\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では反応中、このような還元は起こっていない。

表3から、酸素処理によって H_2O とプロピレンの脱離が顕著であり、 CO_2 の生成はこれにくらべて少なく、吸収された化学種が完全酸化によって除かれたのではなく、ヘテロポリ酸の酸化にもなまって脱離したことを示している。この不可逆吸着種がアルコールのままかプロピレンになっているかはいまのところ明らかではない。

酸素共存下で反応を行なうと活性低下はゆるやかになるが、やはり活性低下が起こるのは、酸素によるヘテロポリ酸の再酸化速度よりも活性低下の速度が大きいことを意味している。

4.3 ヘテロポリ酸の触媒特性

$i\text{-PrOH}$ を $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ に室温で接触させるとバルク内に容易に吸収され、室温排気後でも Keggin 構造あたり6分子残留する。一方、エチレン、ブテンなどの炭化水素は Keggin 構造あたり $0.1\sim 0.2$ 分子にすぎず、表面への吸着である^{4d)}。また、 $i\text{-PrOH}$ の吸収には H_2O が影響するが、プロピレンの吸着には影響を与えないことから²²⁾、反応中、アルコールはバルク内に存在しうが、オレフィンも吸収されていないと考えられる。すなわち、 $i\text{-PrOH}$ の脱水反応においては、ヘテロポリ酸の表面のみならず、表面近傍のバルク層が反応に関与することが十分考えられる。図5に示したようにヘテロポリ酸を SiO_2 ゲルに担持すると、ブテンの異性化反応の活性の増加する程度は $i\text{-PrOH}$ の脱水反応のそれにくらべて5倍以上である。このことは、 SiO_2 ゲルに担持することによりヘテロポリ酸の表面積が増大し、表面で起こるブテンの異性化反応では効果的に活性が増加するのに対して、 $i\text{-PrOH}$ の脱水反応ではバルクの数層も反応に関与することに起因すると結論できる。

新山らは、 $i\text{-PrOH}$ の脱水反応を $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ の Fe 塩を用いて行ない、 $i\text{-PrOH}$ の供給を止めてもプロピレンの生成は続き Keggin 構造あたり、約1分子に相当する量が脱離することを見いだしている²²⁾。著者らは、エタノールの脱水反応を行ない、生成物の圧力依存性、エタノールの昇温脱離実験などにより表面はおもにエーテル生成に、バルクはエチレンの生成に寄与していると結論している^{4d)}。 $i\text{-PrOH}$ の脱水反応活性は触媒の前処理温度に依存しないが、ブテンの異性化反応活性は大きく依存する。ブテンの異性化反応は含水量と密接な関係があり、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の表面状態は結晶水の量によって大きく変化しうることが推定される。

21) J. Take, H. Kawai, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2428(1977).

22) 斎藤吉則, 米田則行, 新山浩雄, 越後谷悦郎, 第46回触媒討論会(A), 3P07(1980).

4.4 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の酸性質と反応性

ヘテロポリ酸の酸性(強度・量)を制御することは、酸触媒反応における副反応、反応物の毒作用の抑制など触媒機能を設計する上で重要であろう。ヘテロポリ酸の酸性質を制御する方法の一つとして Na による部分置換を試みた⁴⁰⁾。 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=0\sim3$) のバルク酸性質を NH_3 の吸収-昇温脱離で調べると、図 7 のように、Na の量が増加するにつれて酸量ばかりではなく、酸強度も低下する。300°C 排気までは Keggin 構造がたもたれている(図 8) ことから、少なくともこの温度までの昇温脱離実験によりヘテロポリ酸の酸性を評価できる。300°C 排気で残留する NH_4^+ の割合は、160°C 排気時を 100% とすると、 $x=0, 1, 2, 3$ でそれぞれ 95, 51, 17, 0% である。

Na 置換すると酸強度は一定ではなく広い分布になることが図 7 からわかる。また、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ から予想される H^+ の量よりも、 NH_4^+ が多く存在すること、とくに $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ でも H^+ が存在することがわかる。この理由の一つは、調製時に起こる $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ の部分的な加水分解((1)式)によるものと推定される^{3a)}。

事実、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を NaOH で滴定していくと量論値をすぎても pH の上昇はみられない。調製された Na 塩は、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ のほかに、 $\text{Na}_x\text{H}_{7-x}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 、 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{WO}_4$ などが部分的に含まれているものと推定される。 $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ の K 塩の構造は、やはり Keggin 構造をたもっていることがすでに報告されており^{3b)}、図 8 で赤外吸収スペクトルが Na の置換により、ほとんど変化しないのは、この理由にもよると考えられる。

Na 塩の活性は表 4 に示したように、 $i\text{-PrOH}$ の脱水反応では、Na 量の増加によって単調に減少するが、ブテンの異性化反応活性は複雑な変化をしている。この相違の理由の一つは、すでに述べたように、反応の場の相違に基づくものであり、 $i\text{-PrOH}$ では、反応がバルクで起こるため、バルクの平均的酸性質を反映するのに対して、ブテンの異性化反応では表面の複雑な酸性質によって異なった挙動と示すものと解釈している。

図 6 に示したように、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 上の $i\text{-PrOH}$ 脱水反応の活性化エネルギーは、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ で Na の量によらず $23 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ であった。 $i\text{-PrOH}$ の脱水反応の活性化エネルギーは、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ では $32 \pm 1.3 \text{ kcal/mol}$ ²³⁾、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ では $34.2 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ ²⁴⁾、 Al_2O_3 では $30.5 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ ²⁵⁾ と報告されており、 $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ はこれらいずれよりも小さい活性化エネルギーを示した。このことは、ヘテロポリ酸が強い酸であることに対応するものと思われる。また、Na の量によって活性化エネルギーが変わらない理由はいくつか考えられる。Na 塩の酸強度に分布があっても、実際に働いているのは、おもに強い酸である、あるいは反応中に生成する多量の H_2O のために、酸性が見かけ上、平均化されるなどである。現在のところ、この点についての明確な結論は得られていないが、ヘテロポリ酸を用いたときの活性化エネルギーが小さいことから、前者の可能性が大きいと考えている。

(1980 年 4 月、日本化学会第 41 春季年会；1980 年 10 月、触媒討論会(B)講演)

23) J. Take, T. Matsumoto, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 1612(1978).

24) C. L. Kibby, W. K. Hall, *J. Catal.*, 29, 144(1973).

25) H. Knözinger, A. Schegilila, *ibid.*, 17, 252(1970).

Dehydration of 2-Propanol over Heteropolyacids and Their Salts*

Nobukiyo HAYAKAWA**, Toshio OKUHARA, Makoto MISONO*
and Yukio YONEDA

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku,
Tokyo 113 Japan

** Present adress: Sumitomo Chemical Industry Co. Ltd.;
Anegasaki Kaigan, Ichihara-shi 299-01 Japan

Dehydration of 2-propanol was investigated over various heteropolyacids having different central (hetero) and poly atoms and their salts. The order of the catalytic activity for acid form was as follows;

In the case of salts, those of alkali metals such as Cs, Na were more active than Cu and Ni salts.

It was demonstrated that deactivation took place when the heteropolyacid catalyst contained Mo or V, while no such deactivation was observed for $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, which showed rather high activities. An oxygen treatment of the deactivated $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ made the catalyst to regain the initial activity and the oxidized state, indicating that the deactivation was caused by the reduction. The substitution of H^+ in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ with Na^+ resulted a

decrease not only in the acid amount but also in the acid strength.

The activity for the dehydration of 2-propanol decreased monotonously with the increase of the Na amount in $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, but the activity for the isomerization of butene showed a complicated change as the amount of Na increased.

This different behavior in catalysis between the isomerization of butene and the dehydration of 2-propanol strongly suggests that the former reaction occurs only on the surface and the latter proceeds mainly in the bulk near the surface of the heteropolyacid.

† Catalysis by Heteropoly Compounds. II.