UDC 542.97 : 546.48.185-35 : 546.284

65. 石黒武雄, 大塚昭信: 燐酸カドミウム-シリカ系触媒: 表面酸性の発現と
イソプロパノール接触気相分解反応について

Takeo Ishiguro and Akinobu Otsuka: Cadmium Phosphate-Silica Catalysts:
Surface Acidity and Catalytic Vapor-phase Decomposition of Isopropanol.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto*)

Several kinds of catalyst of cadmium phosphate-silica system of different component ratio were prepared and their surface acidity was measured by the indicator-absorption method. Using these catalysts, catalytic vapor-phase decomposition of isopropanol was carried out to examine their activity. It was thereby discovered that by mixing cadmium phosphate in silica, which had a very weak surface acidity and had virtually no activity of dehydrating isopropanol, surface acidity appeared and such a catalyst had marked activity of dehydrating isopropanol. The surface acidity of the catalyst of this system was stronger than that of alumina alone but weaker than that of a catalyst of silica-alumina system. On the other hand, in the catalyst of cadmium phosphate-acid clay system, the catalyst surface failed to form active center of dehydrogenation until the content of cadmium phosphate reached around 40%, and the catalytic vapor-phase decomposition of isopropanol was mainly the dehydrogenation reaction.

(Received August 20, 1958)

著者等は従前酸化カドミウム¹⁾ および燐酸カドミウム²⁾ をはじめとする週期律表第 5, 6 族元素の酸素酸のカドミウム塩類の数種についてその物理化学的性質およびイソプロパノールの接触気相分解反応活性度を測定し, その結果いずれも脱水素活性を主とし脱水活性は反応温度が高くなつてはじめて一部発現してくるに過ぎないことを発見した. ところが上記カドミウム化合物中脱水素活性がもつとも大きな触媒の 1 つである燐酸カドミウムに単独ではイソプロパノールの分解活性を殆んど有しないシリカを加え, 燐酸カドミウム-シリカ系触媒とすると脱水活性が強く発現する事実が知られた. そこで燐酸カドミウム-シリカ系触媒についてその成分比を種々かえて表面酸性度の定性的判定およびイソプロパノールの接触気相分解反応を行なつた結果について報告する.

実験方法

触媒 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ の製法は従前の方法²⁾ による. シリカゲルの製造に当つては 3 N 水ガラス水溶液に 3 N HCl 水溶液を加え最終 pH 3 において生じた沈殿, および 3 N HCl 水溶液に 3 N 水ガラス水溶液を加えて pH 3 に保つた溶液を蒸発して得たゲル状物を尹取後共に Cl^- が消失するまで水洗し前者を $\text{SiO}_2\text{-I}$, 後者を $\text{SiO}_2\text{-II}$ とする. 酸性白土は 3 N HCl で 5 時間煮沸活性化したものを用いた. $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ -シリカ触媒は焼成時 $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ としてその含量が 5, 10, 20, 40, 60, 80% となるように湿つた状態でシリカゲル ($\text{SiO}_2\text{-I}$) と混合し, また $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ -酸性白土触媒の場合も同様に 10, 20, 40, 60, 80% の $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む混合物をつくり, これを成型後 110° で乾燥し反応に先立ち 450° で 2 時間焼成を行なつた.

表面酸性度 試料触媒の表面酸性度の定性的判定に当つては Walling³⁾ あるいは原, 池辺⁴⁾ の方法に準じた. 即ち試料約 0.5 g を粉末にし加熱脱水した後精製ベンゼン中に浸漬し, これにバターイエロー (BY) およびメチルレッド (MR) の 0.1% ベンゼン溶液を数滴々下し触媒表面に色素を吸着させ, この時の固相試料の呈色を観察する.

イソプロパノールの接触気相分解反応 従前発表の方法^{1,2)} と同様である.

実験結果と考察

$\text{SiO}_2\text{-I}$, II , 燐酸カドミウム-シリカ系, 燐酸カドミウム単独各触媒の BY および MR による呈色の模様と触媒 1 g を用い 300° でイソプロパノールの接触気相分解反応を行なつた結果を Table I に示す.

* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 石黒, 大塚: 本誌 78, 454(1958).

2) 石黒, 大塚: 本誌 78, 1383(1958).

3) C. Walling: J. Am. Chem. Soc. 72, 1164(1950).

4) 原, 池辺: 工化 56, 722(1952).

Table I. 表面酸性度およびイソプロパノール分解活性

実験 番号	触 媒	指示薬の呈色		試料滴 下速度 (g/min)	総ガス 発生量 (cc NTP)	ガス発生率(%)	
		MR*	BY**			プロピレン	水素
1	SiO ₂ -I	淡赤	黄	0.061	70	—	—
2	SiO ₂ -II	淡赤	黄	0.063	70	—	—
3	5% Cd ₃ (PO ₄) ₂ -SiO ₂	赤	淡赤	0.061	940	77.4	2.9
4	10% "	赤	淡赤	0.063	960	74.4	7.0
5	20% "	赤	淡赤	0.064	1050	74.3	11.6
6	40% "	赤	淡赤	0.064	880	55.4	17.2
7	60% "	赤	淡赤	0.061	850	42.1	30.7
8	80% "	赤	淡赤	0.064	770	18.7	41.7
9	Cd ₃ (PO ₄) ₂	微赤	無	0.063	860	2.5	69.1
10	Na 被毒 10% Cd ₃ (PO ₄) ₂ -SiO ₂	淡赤	黄	0.064	210	0.2	17.2
11	10% CdO-SiO ₂	—	—	0.063	450	6.8	28.6

* メチルレッド変色範囲 pH 4.4~6.2 (赤~黄)

** バターイエロー変色範囲 pH 2.9~4.0 (赤~黄)

シリカは I, II 共 MR により淡赤色を呈し弱い表面酸性性をあらわすが, BY の如く低い pH 範囲で変色する色素によつて呈色しない. また磷酸カドミウムは MR で極く微に赤色を呈するが BY によつて全然呈色しない. これに反し磷酸カドミウム-シリカ系においては MR, BY 共に赤色を呈し, ここに各成分単独のものよりも強い表面酸性度を有することが知られる. なお従前報告したシリカ-アルミナ系触媒⁵⁾は MR, BY によつて共に濃赤色に呈色する.

イソプロパノールの接触気相分解に当り分解ガスの発生量は時間と直線関係にあり, 滴下開始後 20 分から 70 分まで 50 分間のガス発生量を表中総ガス発生量として示す. ガス発生率はガス分析値より上記時間中に発生したプロピレンの mol 数および水素の mol 数を求め, 原料イソプロパノールの mol 数で割つた値である.

SiO₂-I, II 共にイソプロパノールの分解活性を殆んど示さない. ところがこれに 5%の磷酸カドミウムが混ぜられた触媒はかなり強い脱水活性を示し, 磷酸カドミウムが増加するにしたがい脱水素活性が徐々に増すが脱水活性には著しい変化がない. そして磷酸カドミウムが 40%以上となるにおよんではじめて脱水活性が減少しはじめる. 著者等の調製した触媒は単にシリカゲルを混合する方法によつたもので, 加えられた磷酸カドミウムは後に考察を行なうようにある種の酸性中心を触媒表面に作ると考えられるが, 磷酸カドミウムが多くなるにしたがい単独に触媒表面に分散された部分をまじ脱水素活性も直線的にやや増加するのであらうと察せられる. この模様は Fig. 1 の如くである. なお実験 No. 10 は 10%磷酸カドミウム-シリカ触媒を Na の含量が 0.5%となるよう

Fig. 1. Composition of Catalyst (Ca₃(PO₄)₂-SiO₂-system) and Catalytic Activity in Decomposition of Isopropanol. Fig. 2. Composition of Catalyst (Cd₃(PO₄)₂-acid clay-system) and Catalytic Activity in Decomposition of Isopropanol.

希薄 NaOH 水溶液を加え、水浴上で水分を除去して製した触媒を用い、同様の処理を行なった後実験を行なったもので触媒上の酸性中心は Na によつて被毒されその脱水活性はもとの実験 No. 4 に比べ大幅に劣化する。つぎに燐酸カドミウム-酸性白土系の模様は Fig. 2 の如くである。酸性白土は天然固体酸の 1 種でその構成々分は SiO_2 , Al_2O_3 が主で他に Fe_2O_3 , CaO , MgO の存在が知られている。これを酸で処理すると単独に存在する Al_2O_3 以下の不純物は溶出され、 Si-O-Al の結合部と過剰の SiO_2 が残り固体酸としての機能を強く発揮する。これに燐酸カドミウムを加えると成分中の遊離の SiO_2 と燐酸カドミウムは一部酸性中心の形成に費され、酸性中心の数が多少増加する。しかしこの際すでに酸性白土上には強い酸性中心が数多く存在しており、プロピレンへの転化率は 90%に近いので、ここに僅かな弱い酸性中心が増加されてもこの反応条件下では転化率を増大せしめるまでにはいたらず、燐酸カドミウム 40%の付近までその活性は著しい変化を示さない。しかし 40%以上になるとシリカの場合と同様の理由で脱水活性は低下し始める。

以上従前から触媒表面の酸性中心におけるプロトンの授受によつて説明されているアルコール類の脱水反応が、シリカのみでは活性が殆んどなく、これに単独に製した燐酸カドミウムを湿つた状態で混合することによつてその脱水活性が増大すること、またこれをアルカリで処理することによつて脱水活性が大幅に減少すること、および定性的にはあるが指示薬吸着法により触媒表面が両成分単独のものよりも強い酸性色を呈することなどから察して触媒表面になんらかの形の酸が形成されたことは疑いない。さてシリカ-アルミナ系触媒に関する報告⁵⁾の中にその酸性発現の機作の紹介を行なったが、今もしカドミウムが配位数 4 の状態でシリカの格子中に入ることがあるとすればここにアルミナ-シリカ、マグネシア-シリカと類似の酸性中心の発現が考えられる訳であるが、従来この種の酸性中心に関する研究は酸化物混合系の二、三を除きその例をみず、また著者等の実験結果から酸性中心の構造にまで言及するのは困難である。なおシリカと単独に製した酸化カドミウムとをゲル状に混じて製した触媒では酸性中心の生成は困難な模様でイソプロパノール分解活性は脱水素を主とした (No. 11)。

つぎに燐酸カドミウム-シリカ系触媒の表面酸性の度合とそれに関連しこの種触媒の用途についての考察を行なうと、まずその表面酸性度は指示薬呈色反応およびイソプロパノール接触分解反応の結果から察してさほど大きくはないが常態におけるアルミナ触媒よりも大きい (アルミナは同様の操作によつた場合シリカ同様 BY で呈色しない)。だが一般にアルコール類の脱水反応などの如く比較的弱い酸性中心で進行するような反応においては合成シリカ-アルミナ系触媒の如く強い酸性度をもつた触媒はむしろ不適當である場合が多い。何故ならば今この反応を簡単に反応物の触媒表面活性点への化学吸着過程、およびこうして生じた活性化反応物から生成物が脱離する過程と分けて考えた時、酸性度の強い触媒は第一段の吸着過程に対し強い活性を示すが同時に生成物が触媒表面から脱離しがたく第二段の速度を減じ、一方重合、分解等副反応を行なう確率をまし反応の選択性を減ずる。反応物がアンモニア、アミン等プロトン受力、あるいはエレクトロン授与力の強い物質即ち塩基度の強い物質である場合には特にこの作用は大きく、今後燐酸カドミウム-シリカ系触媒の有効な用途も自らこの観点のもとに考究されるべきであると信ずる。