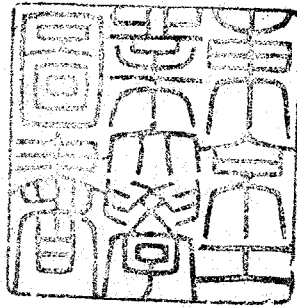


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体酸・塩基両機能触媒に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	新山浩雄
Author(English)	HIROO NIYAMA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第490号, 授与年月日:1971年12月15日, 学位の種別:課程博士, 審査員:越後谷悦郎
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第490号, Conferred date:1971/12/15, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

固体酸・塩基両機能触媒に関する研究



新山 浩雄

目 次

第一章	緒 論	1
第二章	酸塩基性度の測定	
2-1	序	7
2-2	試薬の調製	15
2-3	実験操作	17
第三章	アルカリ土類金属ケイ酸塩の酸塩基性	
3-1	序	22
3-2	アルカリ土類金属ケイ酸塩の酸塩基性	26
3-3	アルカリ-アルカリ土類金属ケイ酸塩の 酸塩基性	
	— その酸性制御を中心として —	39
3-4	MgO 含量の異なる $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 融媒の 酸塩基性	43
第四章	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 融媒によるアルコールの脱水、脱水素 反応について	
4-1	序	53
4-2	融媒	56

4-3	反応装置 および 方法	56
4-4	試 薬	58
4-5	結 果	59
4-6	考 察	69
4-7	各種ケイ酸塩の触媒活性	80

第五章 エタノールよりのブタジエン合成反応
—いわゆる Lebedev Process について—

5-1	序	84
5-2	触媒	86
5-3	反応装置 および 方法	86
5-4	結果 および 考察	88
5-5	結 論	113

第六章 アルコールとケトンの水素移行反応

6-1	序	115
6-2	実 験	118
6-3	平衡の計算	119
6-4	結果 および 考察	119

第七章 総 括

引用文献

144

第一章 緒論

固体酸触媒は、炭化水素の分解、重合、異性化、アルコールの脱水、エステル化等々、多くの工業反応に使われており、その作用機構について多くの研究がなされてきた。しかしながら、得られた実験結果はそれ自体しばしば相反し、或いは、結果は同じでもその解釈は相反するような例が多々みられる。これらの混乱の原因としては次のような事が考えられる。

(1) 酸の型について

B酸、L酸^{*1*2}という区別を余りに重視することによって本末転倒になるおそれもあるが、クメンのクラッキングが $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 上で容易におこり、 Al_2O_3 上ではおこらないという事実⁽¹⁾、ほか多くの事実が酸の型の差異で説明されている⁽²⁾⁽³⁾ところから実験的に、それらの量を測定する

*1 プロトン酸、非プロトン酸という用語のオカ内容に則していると思われるが、慣例に従い、こう呼ぶことにする。

*2 L酸上に反応物が吸着し、それが新しいB酸点を生成するような事実も指摘されている。

方法は確立されていない。現在まで提案されている方法としては、トリチルクロライドが L 酸と選択的に反応するという事実を利用した Leftin-Hall の方法⁽⁴⁾、カルビノール系指示薬が B 酸のみと反応するという事実を利用した Hirshler の方法⁽⁵⁾、B 酸、L 酸に配位したアンモニア、ピリジン等は分光学的に区別し得るという事実に基づいた Eischens,⁽⁶⁾ Parry⁽⁷⁾ の方法がある。

前二者の方法については、種々の疑問があり、現在は余りおこなわれていない。分光学的方法によるものが現存も、とも秀れていると考えられるが、この方法は、B 酸と L 酸の比を求めるものであり、^{*}後述の酸の強度とも関連してくるため、測定法として確立しているとはいえない。

*1 原理的には B 酸量、L 酸量は定量的に求め得るものであるが、Beer の法則の適用性、触媒のウェハースを均一につくることなど難しい等の難点があり、現在信用しうるのは大抵は $^{\circ}$ 比だけであると思う。

(2) 酸の強度について

Hammett の酸度函数により、原理的には B 酸の強さは定義されている。^{*1} しかし L 酸については定義はされていない。これらの二つの問題点により、あらゆる実験事実はアクロバチックな論理構成により説明されてしまうが、その説明は発展性のないものとなっている。更に、

(3) いわゆる固体酸触媒上には酸性点以外の化学的活性をもつ点が存在する。

酸点 (2 電子受容点)^{*2} の他に、酸化点 (1 電子受容点)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、還元点 (1 電子供与点)⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、塩基点 (2 電子供与点)⁽¹³⁾ 等々の存在が $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 等、典型的固体酸上に

*1 実験的には、二、三の批判がなされている。

強酸-強塩基型の中和滴定であるかどうかについて、小林らの批判⁽⁸⁾。

吸着平衡が達成されているかどうかについて、武、米田らの批判等⁽⁹⁾。

*2 プロトン授出点を 2 電子受容点と考えることはできる。

存在することだ実証あるいは推察されている。^{*1 (14)}

もちろん固体酸触媒でもその酸性のみをその触媒作用の根源として持つ場合がある(或いは多い)ことは否定できないが、反応によってはその他の性質を持つ点に関与する場合もあり得る

この研究では次の問題点、すなわち通常の固体酸触媒上には酸点以外に塩基点が存在し触媒作用に関与しているという作業仮説のもとに、酸点および塩基点の接触作用におよぼす影響について研究した。

酸・塩基点が存在するとした場合その両者が反応に関与する型式としては、以下の三つが考えられる。

- (1) 酸点、塩基点がそれぞれ独立に反応に関与する。——
並列反応型式——
- (2) 一つの反応がいくつかの素過程にわかれ、その一つ一つに酸点、塩基点がそれぞれ作用する。——逐次
反応型式——

*1 通常の固体酸とよばれる酸化物は絶縁体であるので表面に酸点と塩基点があっても中和することはできない。

(3) 反応の一つの素過程に 酸点、塩基点 が同時に関与する。—— 協奏反応型式 ——

(1) は、 $R \begin{matrix} \xrightarrow{a} P_1 \\ \xrightarrow{b} P_2 \end{matrix}$ で表わされる反応であり、この反応の例として アルコールの脱水、脱水素反応をおこなった。

(2) は、 $R \xrightarrow{a} I \xrightarrow{b} P$ のような反応であり、この例として エタールよりのブタジエン合成反応についておこなった。

(3) は $\begin{matrix} R_1 \xrightarrow{a} R_{1a} \\ R_2 \xrightarrow{b} R_{1b} \end{matrix} \bigg\} \rightarrow P$ のような型式の反応で、この例として アルコールとアルデヒドの水素移行反応をおこなった。

酸、塩基触媒に関する研究は、次の二つのプロセスを通して行われるべきであろう。

(1) ある反応に 酸点、塩基点 がどのように関与しているか。→ どのような酸性質、塩基性質が触媒に対し要求されているのかを明らかにすること。

(2) そのように要求されている酸性質、塩基性質をもっている触媒をいかにして製作するか。

この方法論を常に念頭において研究をおこなった。この論文では、前記のプロセスとは逆転するが便宜上、第三章において (2) の問題を、^{以下} 第四章において (1) の問題に

ついて考えた。

現在の時点において 固体酸触媒に比べ、固体塩基の研究はあくれている。更に、酸・塩基両機能触媒についてはほとんど研究されていない。しかしながら、酸・塩基の概念は本来、対の概念であり、塩基の触媒反応に対する重要性を否定するものではない。この跋行は まったく偶然にも 我々の要求する化学製品が酸による触媒作用をうける反応により 得られることが多かったという経済的要因に基づいている。

しかし 日々に新しい化学反応は見出されており、将来、塩基触媒を用いた重要なプロセス 或いは酸・塩基を適当に制御した触媒を必要とする反応が開發されることは十分予期される。この意味でも 意義のあるテーマと考えて研究をおこなった。

第二章 酸・塩基性度の測定

2-1 序

固体表面の酸性度の測定には現在まで多くの方法が提案され、用いられてきた。それらの方法は次のようなものである。⁽¹⁾⁽²⁾

液体塩基による中和滴定（イオン交換を含む）、気体塩基の化学吸着量測定、各種機器を用いた吸着種のスเปクトル測定による方法、これらの測定は本質的には固体塩基の測定にも適用可能である。しかしここでとりあつかうのは酸点と塩基点の共存するような触媒である。

その観点より、適用可能な方法を考えてみる。

◎ 液体塩基による中和滴定

○ 水溶液中での測定

Thomas⁽³⁾らはシリカアルミナを KOH 溶液にいれ、消費される KOH の量を滴定により求めている。また、Holm ら⁽⁴⁾は中性塩（酢酸アンモン）溶液に触媒を分散させ、 $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$ を交換させて液中に放出されるプロトン量を測定し、酸量としている。

この方法は明らかに、酸・塩基型触媒には適用でき

ない、なごらこれらの触媒は H^+ と共に OH^- を液相に放出し得る。このため 酸量、塩基量の差を測定してしもうからである。

○ 非水溶液中での測定

多くの酸性度、塩基性度の測定がこの方法によりなされている。⁽⁵⁾⁽⁶⁾ この原理は次のようなものである。

Hammett の酸度函数は

$$H_0 = -\log a_{H^+} f_B / f_{BH^+}$$

として与えられる。ここで a_{H^+} はプロトンの活量、 f_B 、 f_{BH^+} は中性塩基、およびそのプロトン付加体 (共役酸) の活量係数である。共役酸の解離定数 K_a は

$$K_a = a_{H^+} a_B / a_{BH^+} = a_{H^+} C_B f_B / C_{BH^+} f_{BH^+}$$

従って

$$\log C_{BH^+} / C_B = pK_a - H_0$$

$C_{BH^+} / C_B = 1$ のとき、すなわち 或る pK_a の中性塩基を半分だけ共役酸に変える酸の強さが H_0 である。そこで中性塩基として指示薬を用い、塩基により滴定すれば、その色の変化より $C_{BH^+} / C_B = 1$ の点で求められ、或る

H₀より強い酸点の量が必要である。^{*1}

これは塩基性度測定にも全く同様に適用できる。^{*2}

この方法を酸、塩基型触媒に適用するためには、次のことに注意することが必要とされる。

- ① 変色が酸または塩基の - オによりのみ呈されるものであるか否か。
- ② その変色機構が本来その呈色を示す構造と同一であるか否か。

フェノールフタレンを指示薬として $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ の塩基性度を測定したとき、茶色（または肌色）の変色が認められた。この変色はフェノールフタレンを濃硫酸に加えた時も観測され、かつそれは水を加えると消失した。従ってそれは塩基的性質のみによる変色であるとは考えられない。

*1 緒論にのべたように、小林らによれば、中和が強酸-強塩基型でないため、肉眼の観察では $C_{\text{BH}^+}/C_{\text{B}}=1$ の点は正確には求められないという。

*2 $\text{BH} \rightleftharpoons \text{B}^- + \text{H}^+$ という解離を考慮して、

$$\text{H}_- \equiv -\log a_{\text{H}^+} f_{\text{B}^-} / f_{\text{BH}} = pK_{\text{BH}} - \log (C_{\text{BH}} / C_{\text{B}^-})$$

また、米田⁽⁷⁾により提案されたニトロアニリン系指示薬に
 いても、やゝ異常な呈色^{*)}が認められた。^{*)} また、
 例えば、フェノールフタレンの桃色の呈色はそのOH⁻付加
 体に帰せられるといわれる。しかし実際に表面の塩基点
 はOHのみではなく、O⁻、O₂⁻等々も含まれよう。また
 酸指示薬を用いた時も、それのL酸に吸着した時(電荷
 移動錯体)とB酸に吸着した時(プロトン付加体)とで
 呈色は異なる。

この事実も重要な問題であるが、この研究では、その
 問題は考えないこととした。

◎ 気体酸・塩基の吸着

○ 動的な方法

パルス法により、酸または塩基を注入し、その保持容
 量より吸着平衡定数を求める方法がある。⁽⁸⁾⁽⁹⁾ しかしこの方法
 は吸着等温線が直線型である場合のみ原理的に適用

*1 更に4-ニトロアニリン($pK_{BH} = 18.4$)では塩基性色を示
 すが、2,4,ジニトロアニリン($pK_{BH} = 15$)、2,4,6トリニ
 トロアニリン($pK_{BH} = 12.2$)では塩基性色を示さな
 い。等の異常現象もみられた。

可能となる。実際の実験条件下ではこのような状況は決して期待されない。したがってパルス量を変えて、0に外挿し保持容量を求めねばならない。ところで保持容量とパルス量との関係が0付近で急激に変化するため、結果の信頼性は小さい。

またステップ応答により残余濃度曲線を求め、それを解析する方法も提案されている。

Wicke⁽¹⁰⁾, Grueckauf⁽¹¹⁾に従ってこの理論を述べる。触媒層の任意の点において、吸着平衡を仮定し、物質収支をとると、次の関係を得る。

$$\frac{W_0}{S} \frac{\partial C}{\partial x} = -\gamma \frac{\partial q}{\partial t}$$

$$\left[\begin{array}{ll} C ; \text{濃度} & W_0 ; \text{流量} \\ q ; \text{吸着量} & S ; \text{断面積} \\ \gamma ; \text{充填率} & x ; \text{触媒層の長さ} \end{array} \right]$$

$$q' \equiv \frac{dq}{dC} \text{ とおくと } \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{dq}{dC} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \text{ であるので}$$

$$\frac{W_0}{S} \frac{\partial C}{\partial x} + \gamma q' \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

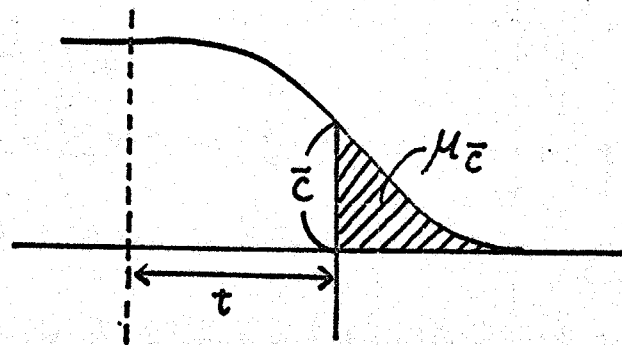
この式より或る濃度 C をもつ場所と時間の関係を導いてみる。その時 q' は定数とみなせる。

$$x = \frac{W_0}{S\gamma} \frac{t}{q'} \left[\begin{array}{l} S\gamma x = m \text{ (触媒量)} \\ W_0 t = v \text{ (洗い出しに要したキャリアガス量)} \end{array} \right]$$

従、 z 流出ガス濃度 $\bar{c}$ の時、 Q 触媒層にのびている量 $\mu_{\bar{c}}$ は

$$\mu_{\bar{c}} = \int_{c=0}^{c=\bar{c}} q \, dm = \bar{q} \bar{m} - v \bar{c}$$

$$\bar{q} = \frac{\mu_{\bar{c}} + v \bar{c}}{\bar{m}}$$



上図のように、 $\mu_{\bar{c}}$ 、 $\bar{c}$ 、 t は与えられるので $\bar{q}$ と $\bar{c}$ の関係をおめることができる。

その例を 図 2-1 に示した。

吸着剤として 気体 (蒸気) の酸、塩基 を使用すれば、酸、塩基性質を知ることができる。

図 2-2 をみると、Freundlich 型の吸着等温線が得られている。しかしこのようにして得られた等温線より、クラジウス-クラペイロンの式を用いて吸着熱をおめると吸着量の小さい時ほど小さな吸着熱を与える。装置に

適当な工夫を加え、非常にわずかな濃度で測定し、*1
更に装置による乱れを補正しても、*2この傾向はかわら
ない。

従って、現在のところその原因は不明である。

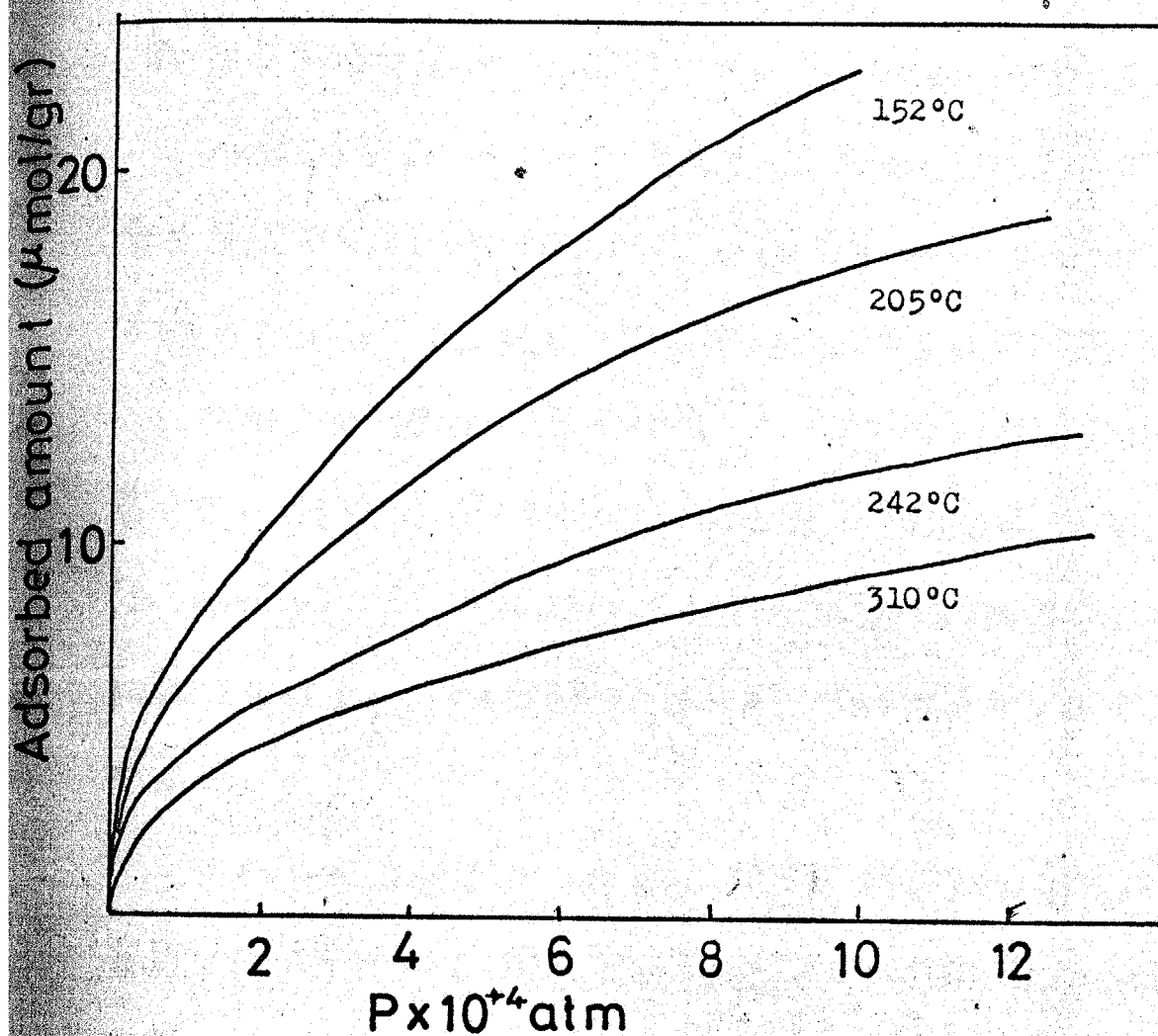
○ 静的な方法

通常、真空系に接続されたガラス製吸着管に精密な
スプリング・バランスをとりつけ、それにより、吸着による触媒
の重量増加を測定するものである。この装置は通常、真空
系でおこなうことができる。したがって触媒の表面状態
を一定に保つことにより再現性がよい。

この場合、重量増加が本当の意味で吸着したガスの量
を与えるか否かが重要な問題となる。すなわち、吸着
ガスが反応して表面に残渣としてのところ可能性を注意し
なければならぬ。従って安定なガスを使用することが

*1 流出ガスを長時間 1分～30分トラップし、その間の捕集物を
を測定し平均濃度を求めた。この方法で 10^{-3} mm Hg 程度
の濃度で流出するガスを測定できた。

*2 補正にも単純な仮定をおかないと解析的な解が得
られない。もっとよい補正法を用いければ、うまく補正で
きる可能性はある。

Fig. 2-1 Adsorption isotherms of pyridine on CaO SiO_2 .

Heat of adsorption

at	$q = 5$	mol/gr	6.3kcal/mol
	$q = 8$	mol/gr	6.6kcal/mol
	$q = 10$	mol/gr	6.6kcal/mol
	$q = 15$	mol/gr	8.5kcal/mol

重要となる。

⑩ 分光学的手法による測定

吸着種を IR 等により同定し、Beer の法則より、その量を測定することができる。しかし定量性にはとほしく、この方法のみによる測定は信頼性にかけるように思う。^{*1}

Ward は彼の一連の研究⁽¹²⁾でゼオライトにピリジンを吸着させて、配位型およびピリジウム型の特性吸収の高さ (Intensity) より、それぞれの型の吸着量の相対的な量を比較している。この方法はあくまで相対値のみを与えるものである。

これらの考察より我々は非水溶液やでの滴定を特に重視した。しかし指示薬の変色などに問題がある時は、重量法によって、気体酸、気体塩基の吸着量を求め、酸性度、塩基性度とした。

2-2 試薬の調製

滴定法に用いた試薬

*1 現在のところ、Pyridine、アンモニア等を吸着させ、その B 酸型吸着種、L 酸型吸着種の比が求められている。

ベンゼン；特級ベンゼンに金属ナトリウムを加え、四日以上
放置後、蒸留して用いた。

ルブチルアミン；和光純薬製特級ルブチルアミンに金属
ナトリウムを加え、蒸留した。この操作のみでは
完全に脱水できなかったため、再度金属ナトリウム
により処理してから、直ちに所定量を脱水ベンゼン
中に入れ、滴定液とした。滴定液の規定度は、0.01
N HCl により、フェモルブルーとクレゾールレッドの混合
指示薬（変色点、pH 8.3）を用いて決定した。

安息香酸；和光純薬製試薬を濃硫酸デシケーター中に保
存し、適時そのおよ用いた。規定度は上と同じ指
示薬を用い 0.01 N KOH により決定した。

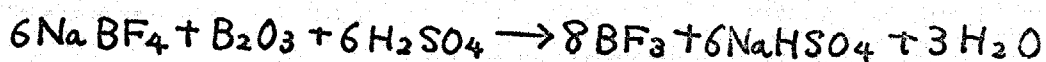
指示薬；	ニュートラルレッド	$pK_a + 6.8$
	メチルレッド	$+ 4.8$
	ジメチルイエロー	$+ 3.3$
	ベンゼンアゾジフェニルアミン	$+ 1.5$
	ベンザルアセトフェノン	$pK_a - 5.6$
	フェールフタレン	$pK + 9.3$
	2, 4, 6 トリニトロアニリン	$pK_{BH} + 12.2$
	2, 4 ジニトロアニリン	15.0
	4 ニトロアニリン	18.4

いづれも試薬をデシケーター中に保存し、適時脱水ベンゼンにとかし(0.1wt%)使用した。

吸着実験の試薬

ピリジン；和光純薬製特級試薬に水酸化ナトリウムを投入し、四日以上放置後、蒸留して用いた。

BF₃；次の化学反応を利用してつくった。⁽¹³⁾



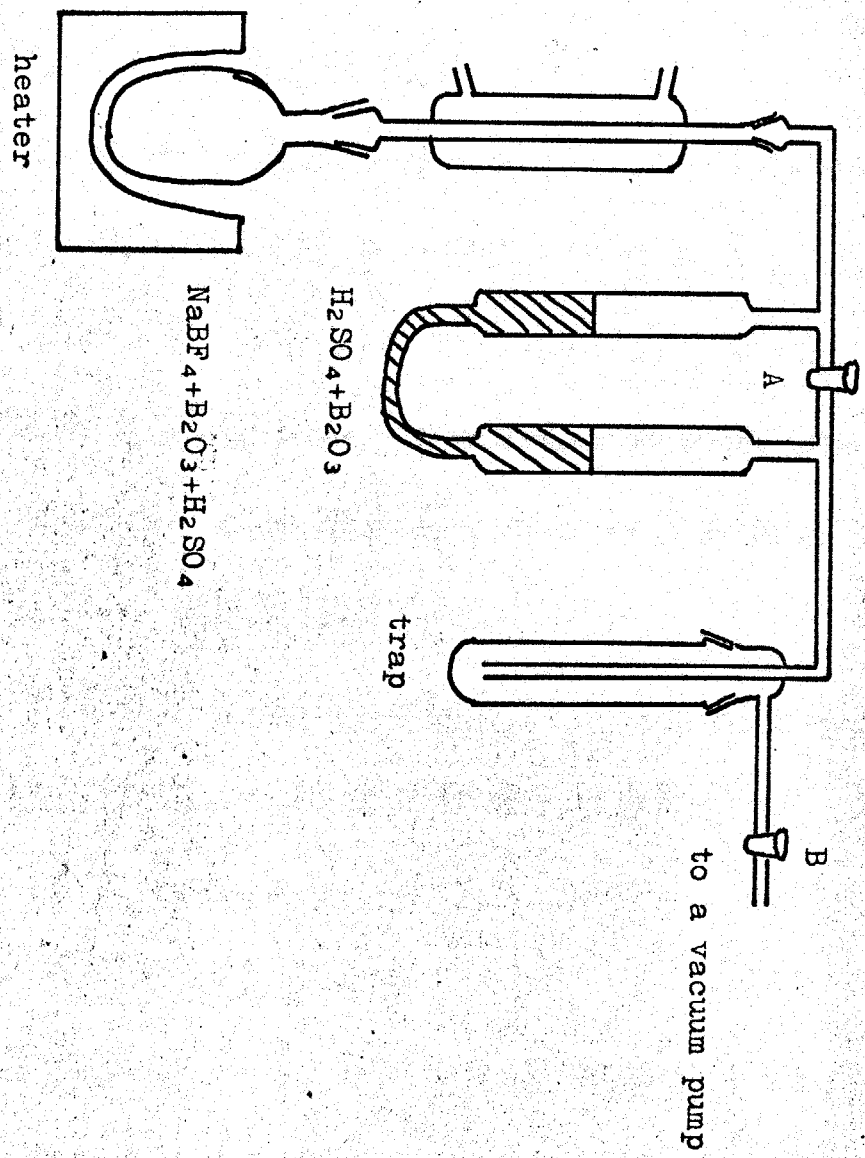
NaBF₄ 100gr と B₂O₃ 17gr をよく混合し、ナス型フラスコに入れ、冷却しながら濃硫酸を 100 ml 加える。図 2-2 に示すような反応系にフラスコを接続した後、コック A、B を開け排気する。A、B を閉じ、マントルヒーターにより反応器を加熱し、生成した BF₃ を濃硫酸-B₂O₃ 液を通して不純物を除いた後、液体チッソでトラップする。得られた BF₃ は数回気化、液化をくりかえし精製した後、ガスダマにたくわえられる。

2-3 実験操作

○ 滴定—アミン滴定法

触媒を 600°C 1 時間電気炉で焼成(吸着有機物を除

Fig. 2-2 Preparation of BF_3 .



くため) した後、通常の真空系脱気装置により、 300°C 2.5時間 10^{-5}mmHg で排気する。室温に下げ、系内に乾燥チッソを導入した後、触媒をとりだし、所定量の *n*-ブチルアミンを含むベンゼン中に手早く投入する。四日後指示薬を入れ変色を観察した。

触媒が少量しか得られなかった場合には、同じ前処理をあらたな触媒をベンゼン中に投入し指示薬を加えてから1日2回少量づつ *n*-ブチルアミン・ベンゼン溶液(約 0.002N) を加え滴定した。この方法と前に述べた方法 (Benesi 法) とはほとんど有意差のない結果を与える。

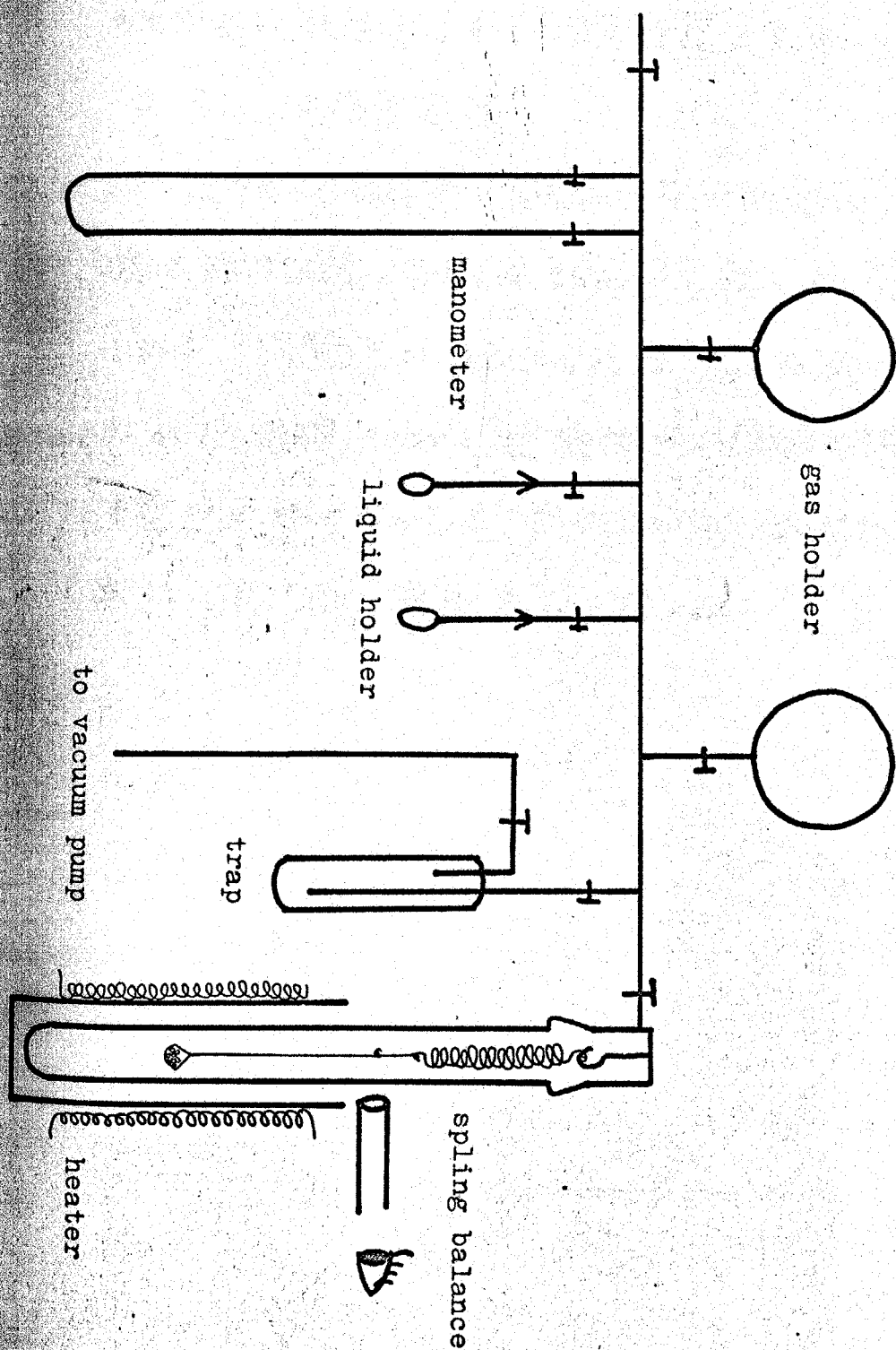
○ 滴定—安息香酸滴定法

触媒の前処理は、上記のアミン滴定法と全く同じである。指示薬を触媒—ベンゼンに加え、安息香酸のベンゼン溶液(約 0.002N) により1日2回少量づつ加え滴定した。

○ Pyridine 吸着量測定

装置を図 2-3 に示した。石英製バスケット(重量 83mg) に $0.15\sim 0.3\text{gr}$ の触媒をのせ、石英製スプリング・バランスによりつるす。(感度 $10\text{mg}/\text{div}$) バスケット部分は、外部より任意の温度で加熱できる。 350°C で3時間排気した後 200°C に温度を下げ、 25mmHg の圧になるまで

Fig. 2-3 Apparatus for the gravimetric measurements of pyridine and BF_3 adsorption.



セリジンを導入する。1～1.5時間後に重量は一定となり、吸着平衡になったと認められた。その後液体チッソにより気相のセリジンをトラップし、重量が一定となった時のセリジン吸着量をもって酸性度とした。

○ BF_3 吸着量測定

セリジン吸着量の測定と同じ前処理をおこなない、室温に下げた後、 BF_3 を25mmHg導入し、吸着平衡に至らしめる。重量増加が認められなくなった後、温度を 100°C にあげ、気相の BF_3 を液体チッソによりトラップする。重量が一定になったら更に 200°C 、 300°C と温度を階段状に上げ、同一操作をおこなった。

第三章 アルカリ土類金属ケイ酸塩の酸・塩基性

3-1 序

第一章で述べたように、酸・塩基触媒作用の研究の初性面に關する最終目的は、その酸・塩基性制御ということにつき
る。2成分系触媒におけるその制御法については、いくつかの方法が考えられる。

- (1) 2成分の組合せをかえる。
- (2) その混合比をかえる。
- (3) 処理条件をかえる。(特にその前処理温度をかえる)
- (4) せまい意味での触媒調製法をかえる。(混和法、共沈法など)

この内、我々は研究法として有効であると思われる(1), (2)の方法を採用してあつた。

(3)の方法は $Al_2O_3^{(1)}$, $MgO^{(2)}$, $CaO^{(3)}$, 金属硫酸塩⁽⁴⁾等多くの固体酸, 固体塩基で研究されているが, $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, $SiO_2 \cdot MgO$ など2成分系触媒ではあまりおこなわれていない。我々の経験では多成分系固体酸触媒は前処理に敏感でないように思われる。(ゼオライトは例外)

(4)の方法は研究方法としてはあまり有効ではない。

なぜなら調製法を変えることにより、表面のどのような化学的構造が変わるのかを、現在の時点では予測できない以上、結果としてあらわれた酸性的性質を解析できないと思われるからである。

(1)の方法は最も基礎的なものでありながら、いままでなされてこなかった分野である。この理由は使用に耐える2成分系固体酸の酸点が非常に特殊な成因によるものであり、例えば $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は非常に強い酸点を持つが、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ はふつうの意味での強い固体酸性を帯びない。⁽⁵⁾ など化学的常識つまり“周期律表の同じ族に属するものは類似の性質を示す”が当てはまらず系統的研究がなされにくい素地があったためである。しかしながら、使用に耐える固体酸をみつけるためには使用に耐えないものとの差を見出すことが必要である。その意味で、上記の化学的常識にたしかえて研究することにした。

この考えに基づき、 SiO_2 とアルカリ土類金属酸化物の複合酸化物を選んだ。選んだ根拠は次のことによる。

(1) SiO_2 は2成分系固体酸の一つの成分として最もよく使用されているものである。

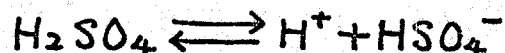
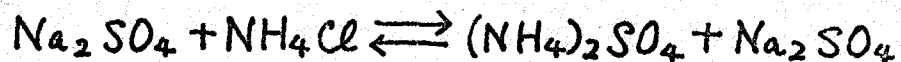
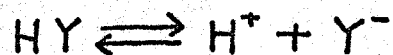
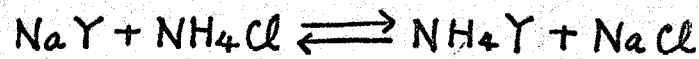
(2) $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ は通常の意味で固体酸として認められ、

使用されている。

(3) アルカリ土類金属は全て ケイ酸塩をつくりやすく、またその結晶学的構造にも相互に類似性がある。

(4) アルカリ土類金属はその電気陰性度が小さく塩基的性質も表れ得ると推察される。

次に特にその固体酸的控制を目的として アルカリ金属の添加を試みた。最近その固体酸的特性が注目されているゼオライトは アルミノケイ酸のアルカリ塩と考えられるものである。これは次式の類似性を考えれば明らかであろう。



従って アルカリ土類金属ケイ酸塩にアルカリ金属イオンを添加し、その結晶構造が充分安定化する条件を与えた上で NH_4^+ イオンで交換し、焼成すれば新しい型の固体酸が得られる。なぜなら、アルカリ土類金属ケイ酸塩がそれ自体酸性をもつとすれば、その表面構造は $\text{H}_x\text{M}_y\text{Si}_z\text{O}_w$ となっている筈である。(Thomas⁽⁵⁾によればシリカアルミナは HAlSiO_4 という表面

構造をもっている。)

このような $H_x M_y Si_z O_w$ という構造は不安定なものであるが、アルカリ金属水酸化物存在下では安定するだろう。なぜならアルカリ土類金属ケイ酸塩がそれ自体酸性をもつことにより、アルカリ金属水酸化物の塩基性を中和するように働くからである。

(2) の方法による制御法は多くの2成分系触媒において用いられているものであるが、固体酸・塩基という観点よりなされたものはない。固体酸の制御としては斯波らの詳細な研究がある。⁽⁶⁾

触媒作用は一般に表面の化学的構造と物理的構造(細孔構造, 表面積, 等々)の函数としてあらわされる。このような組成比の異なる各種触媒において、後者の影響は小さいと思われ、触媒活性と表面の化学的性質との対応性について研究がしやすい。このためその準備をかねて、 MgO 含量の異なる4種の $SiO_2 \cdot MgO$ および SiO_2 , MgO の6種の触媒の酸・塩基性度を比較した。

また酸点・塩基点が相互に近接して存在するかどうか、あるいはおたがいに相互作用をおよぼし得るかどうかは酸・塩基触媒作用の解明、設計に重要な指針を与えると

考えられる。そのため 表面水酸基の挙動を特に OH-
D₂O 交換性 および Pyridine 吸着の際の OH 基の変化
などに 重点をおいて 分光学的に調べた。

3-2 アルカリ土類金属ケイ酸塩の酸・塩基性

3-2-1 調製法

○ 試薬

SiO₂ ゾル 日産化学製 スーパークラス O

SiO₂ 含有量 20~21%

Na₂O 含有量 0.02% 以下

pH 3.0~4.0

粒子径 10~20 mμ

Mg(OH)₂ 国産化学製 (試薬最純)

Ca(OH)₂ 和光純薬製

Sr(OH)₂ "

Ba(OH)₂ "

シリカゾルと M(OH)₂^{*1} を乾燥後のモル比が 1:1 に調
るように秤量後、両者を混合し 手早く石川式攪潰機にうつし、

*1 この節では M をつて アルカリ土類金属一般をあらわす。

3時間 混練した。得られたゲルは乾燥器 ($100\sim 120^{\circ}\text{C}$)
 中に一昼夜放置し乾燥した。(Catalyst-A') このA'を
 600°C 3時間 焼成したものを Catalyst-A とよぶ。

また A' (10gr) をガラス製試験管にいれ, conc. NH_4OH
 溶液 15 ml および 10 ml の水と共にオートクレーブにいれ, 290°C
 で所定の時間 $80\sim 90\text{kg}/\text{cm}^2$ で水熱合成をおこなった。
 得られた触媒は数回イオン交換水で洗浄後, 上と同じ条件で
 乾燥, 焼成した。この触媒を Catalyst-B とよぶ。

ステンレス・スチール製 オートクレーブより混入することが心配
 された鉄イオン, クロムイオン等の不純物は黄血塩による化学
 分析, 蛍光分析⁽⁷⁾ などにより測定にかからない程度であること
 を確かめた。

3-2-2 結果 および考察

○結晶性と表面酸性

A, B 兩系列の触媒のX線回折線図を図3—1, 図3—2
 に示した。A系列の触媒は いづれもX線的に無定型である。
 アンモニア水溶液中で水熱合成をすることにより $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ を
 除いて, 結晶性のよいケイ酸塩が生成する。それらは ~~図~~
~~表 3-1~~ ~~図 3-1, 図 3-2~~ に示したように 同定された。 $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$

Fig. 3-1 X-Ray diffraction patterns of catalyst-B series

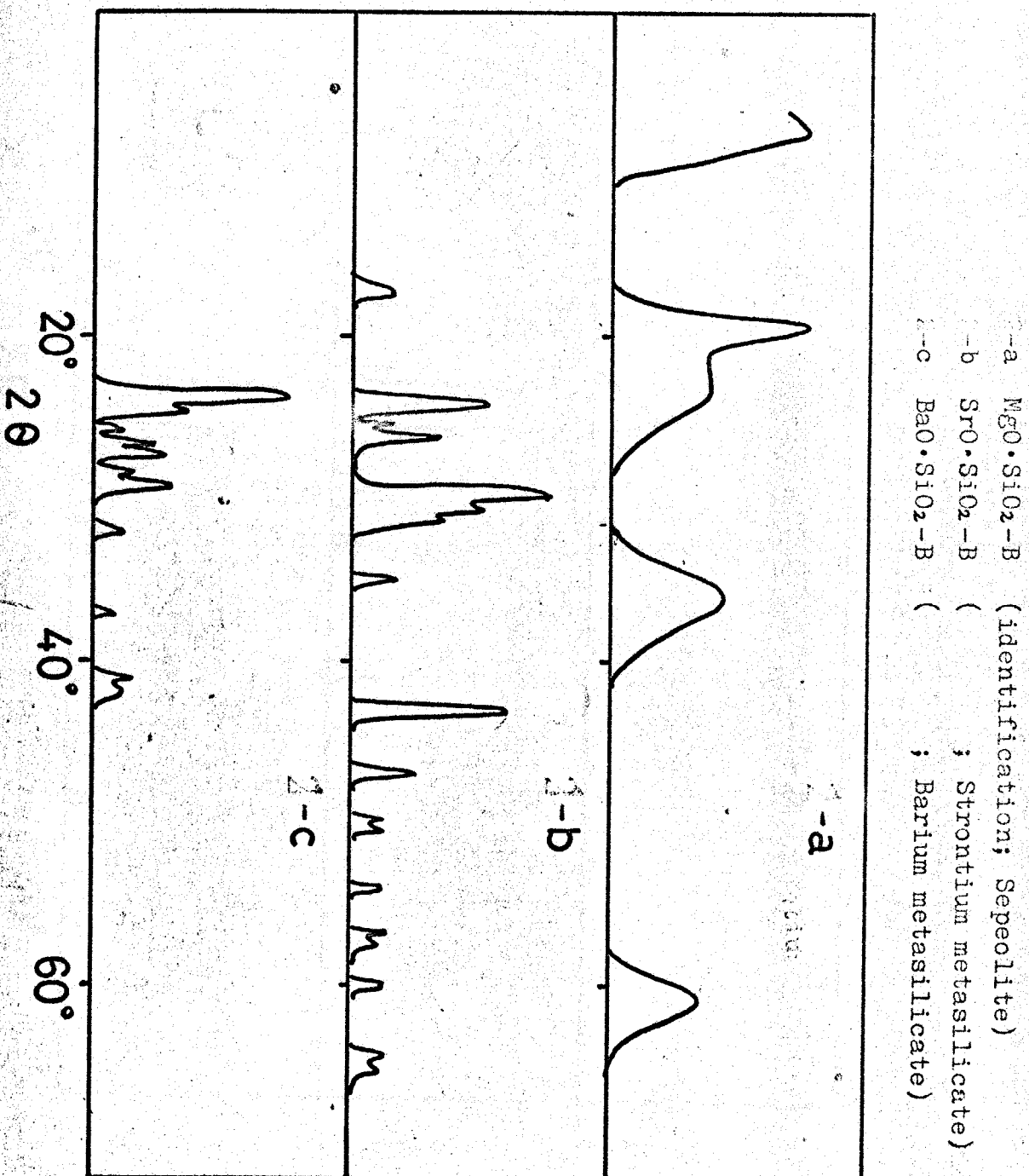


Fig. 3-2 X-Ray diffraction patterns of $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ having different treating times.

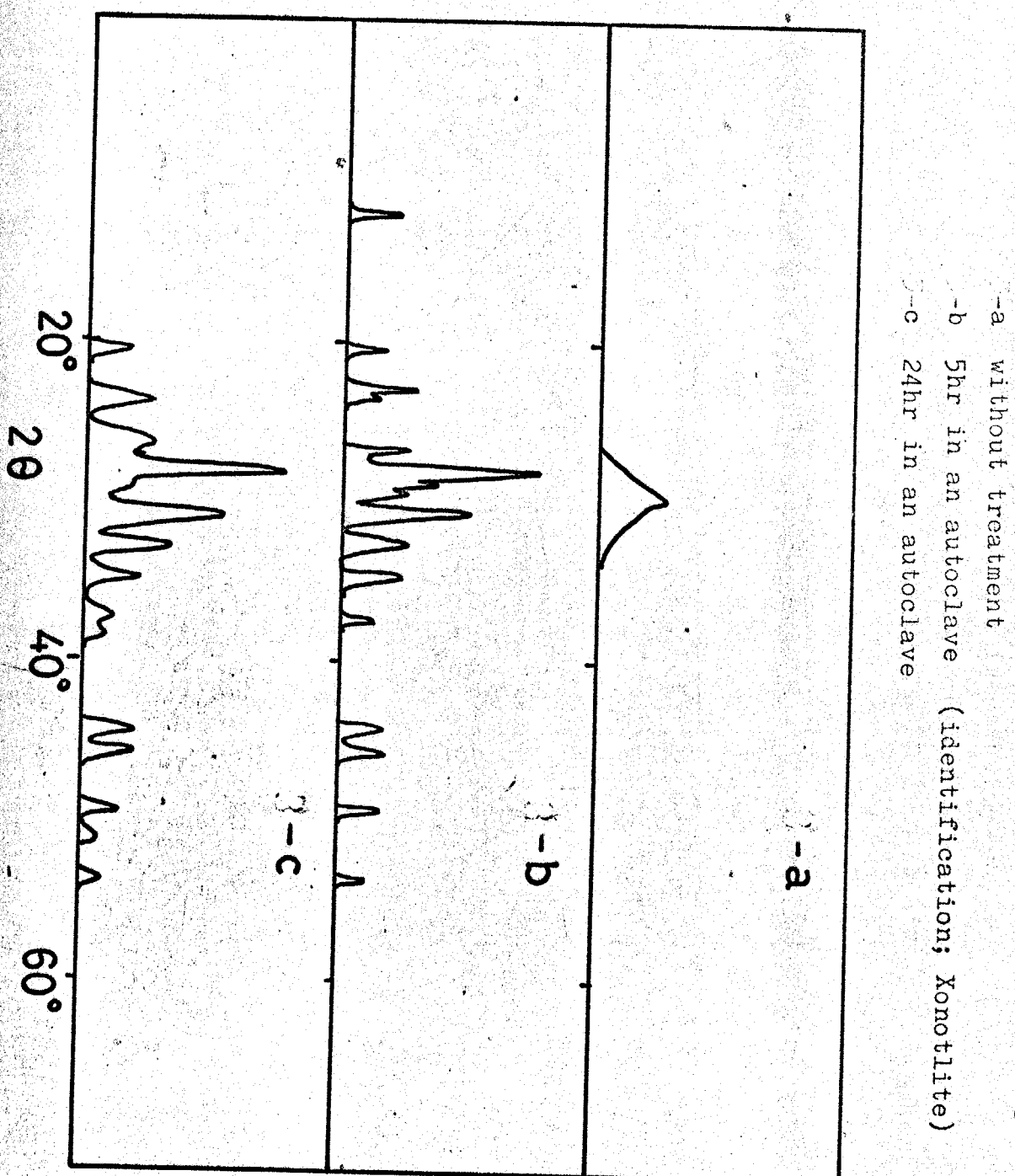


Table 3-1 Structures and surface properties of the catalysts.

Catalyst	Structure	Surface area(m ² /gr)	Maximum acid strength(H ₀)	Acidity meq/gr	Acidity * ¹ 10 ⁻⁷ eq/m ²	Basicity meq/gr	Basicity 10 ⁻⁷ eq/m ²
MgO SiO ₂ -A	Amorphous	125	+1.5	0.203	16.2	0.05	40
MgO SiO ₂ -B	Specillite	194	-5.6	0.443	22.4	* ³	* ³
CaO SiO ₂ -A	Amorphous	17.9	+6.8	0	0	0.065	36.3
CaO SiO ₂ -B	Xonotllite	45.7	+3.3	0.034	7.5	0.063	13.7
SrO SiO ₂ -A	Amorphous	34.2	* ²	0	0	0.054	15.8
SrO SiO ₂ -B	Strontium metasilicate	9.0	+3.3	below 0.003	below 3.3	0.017	18.9
BaO SiO ₂ -A	Amorphous	4.7	* ²	0	0		
BaO SiO ₂ -B	Barium metasilicate	2.0	+4.8	0	0	0.006	30.3

*¹ Measured at H₀=3.3 .

*² No acidic colour was observed.

*³ Abnormal colour was observed.

は かなり結晶性がわるい。 図3—2には $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ について水熱合成時間による回折線の変化を示した。結晶性は合成時間5時間のものが最もよい。

図3—3には $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の酸性度と合成時間の関係を示した。結晶化度とは直接的関係が認められず合成時間と共に酸量は増加する。

また 図3—4に示したように $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の酸性的性質(酸強度、酸量)は水熱合成により増すが、合成時間が長くなるとかえって減少する。

このように酸性度、酸強度と結晶性、最適合成時間とは複雑な関係を示し、統一的な説明は困難である。

○各種ケイ酸塩の酸性

表3—1には各種ケイ酸塩の表面酸性、塩基性を示した。A系列の融媒は $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を除いては通常の意味での固体酸といえるものはない。 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ の酸性もかなり弱いものである。このが前記のような条件下での水熱合成により、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ も固体酸といえる性質を示し、また $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ も多少の酸性を示す。表面積当りの酸性度、酸強度は、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ となる。また表面積それ自体の大きさの序列も同じである。

Fig. 3-3 The change of the acidity ($H_0 \leq +3.3$) of $CaO \cdot SiO_2$ during hydrothermal synthesis.

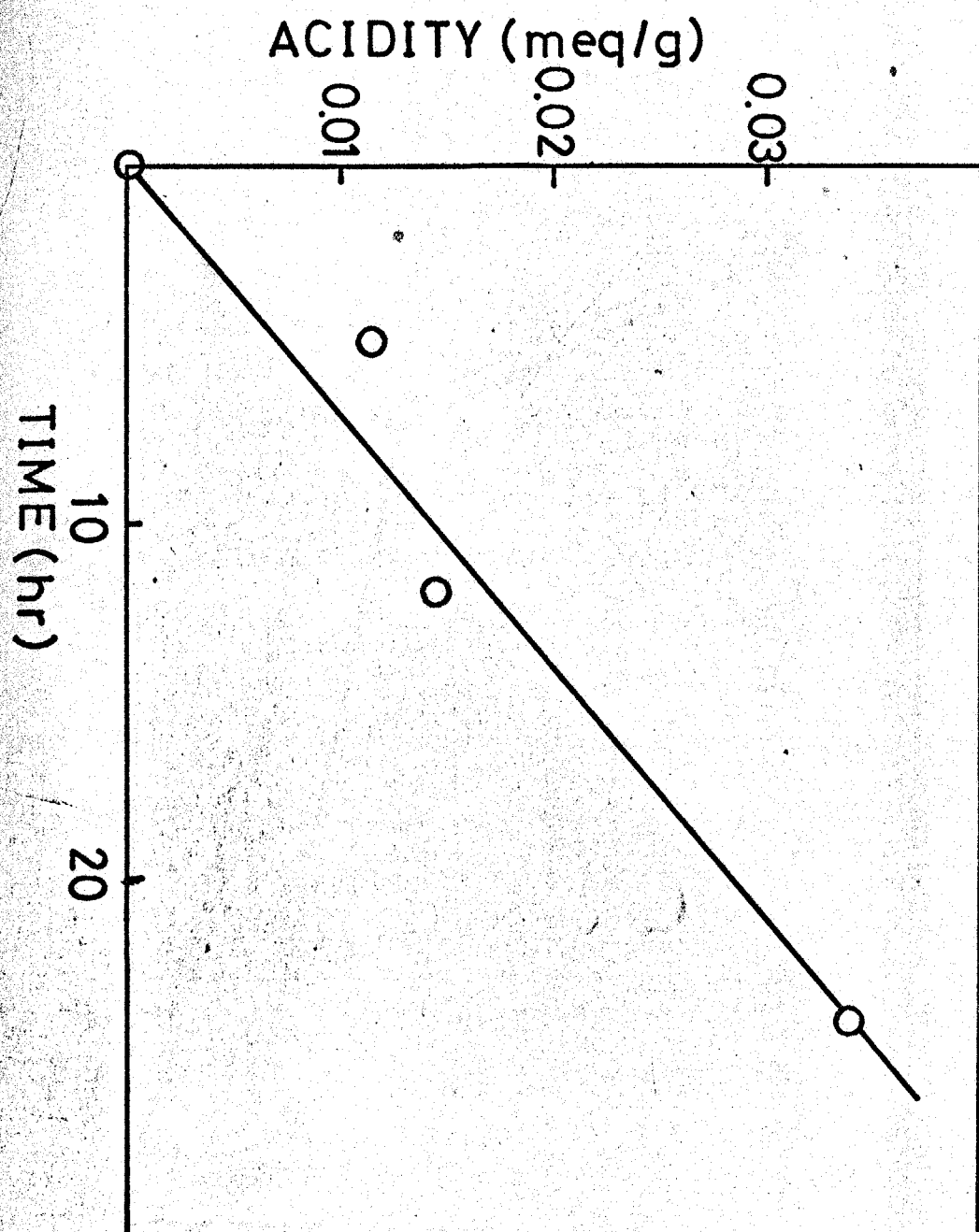
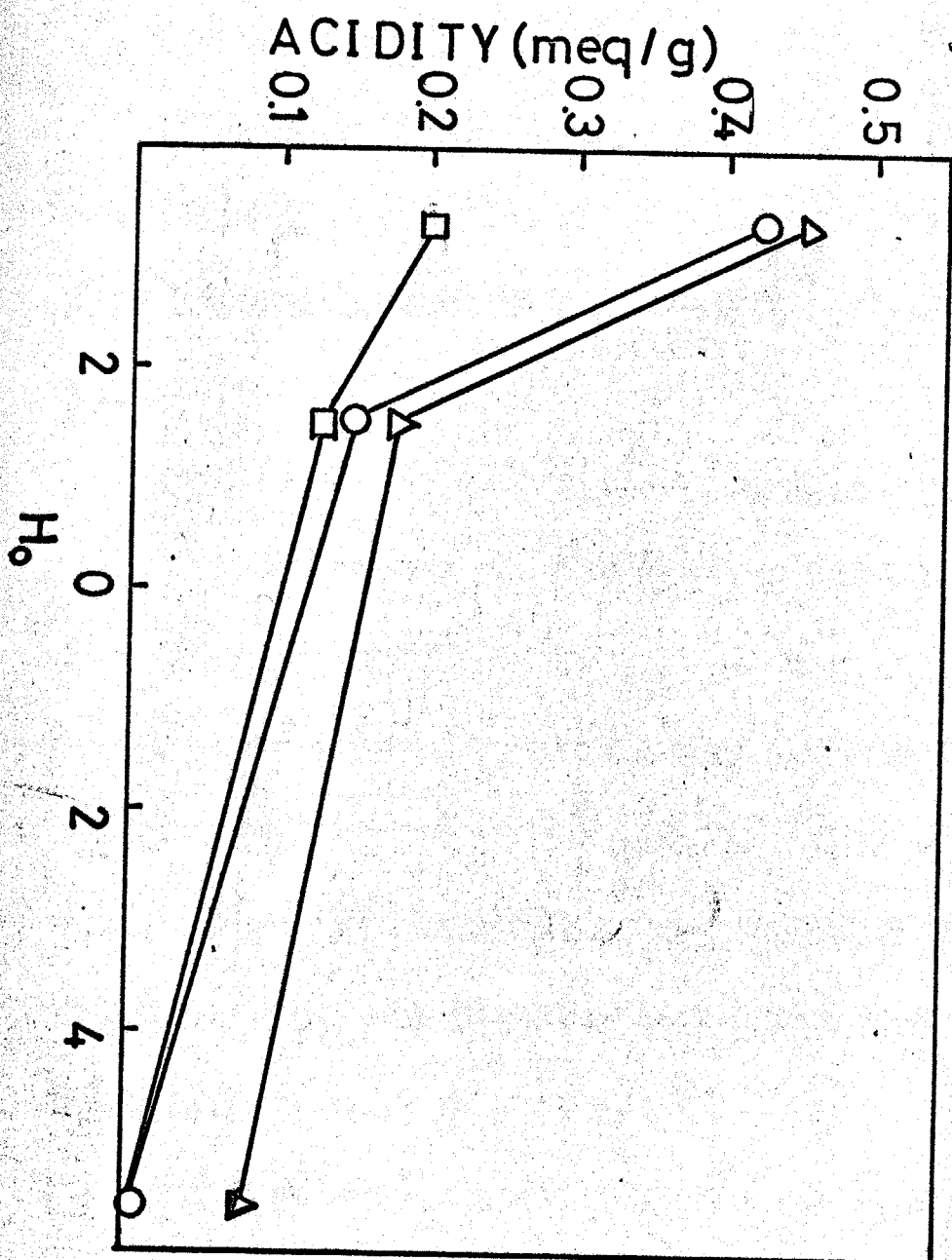
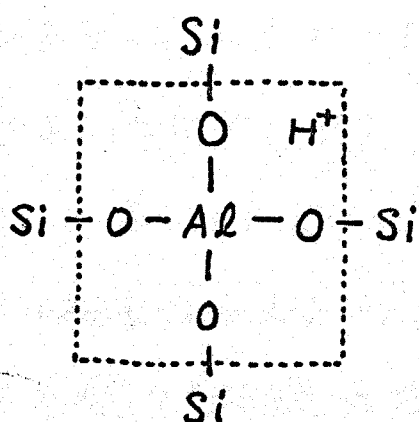


Fig. 3-4 Acid strength distributions of $MgO \cdot SiO_2$ treating different times
—□— without treatment —△— 5hr —○— 24hr in an autoclave



この序列は 周期律表の上よりの順となっている。

Thomas⁽⁵⁾は $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}$ など多くの固体酸の表面酸性が SiO_4 (シリカテトラヘドラ) と同型置換し得る金属に起因すると推定し、次のモデルを提出した。



すなわち 四面体の中心に存在する Si 原子と Al 原子が同型置換をおこなす。Si は四価、Al は三価であるため、1ヶの Al-O 結合は $\frac{1}{4}$ valance unit の不飽和性をもつ。

従って 触媒調製時に必然的に存在する水などより電子をうけとり、一ヶ電気的に中性を保つため、プロトンは酸性 OH 基として近傍に保持する。

固体酸性がこのようにして生ずるのであれば、中心金属の電気陰性度が酸性質に大きな影響を与えるであろう。なぜなら、中心金属よりの部分的な電荷移動が、結合の不飽和性を緩和し、OH の酸性的解離をおこなうと推察されるからである。従って予想される酸性質の序列は $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ であり、それは実験結果と一致する。

Ramberg⁽⁸⁾は簡単なシリケートの"安定性"を評価する尺度として"希ガス構造のカチオンの大きさが増すにつれ、またそのカチオンの荷電が少なくなるにつれ、シリケートは安定となる"という一般則を提出している。一般にシリケートを作る際にはSi-O結合は強くなり-O-M結合は弱くなる。その差であるところのシリケート生成熱(発熱)は酸素の分極の度合とよい対応性がある。(分極が増すにつれ、生成熱は大)ここで得られた酸性質、表面積がこのシリケートの^{シリ}安定性とよい対応性を示すことは注目すべきことである。

○各種ケイ酸塩の塩基性

表3—1には塩基性度の値も同時にあげてある。塩基性点でどのような化学構造に起因するかについては二つのことと考えられる。

- (1) アルカリ土類金属ケイ酸塩の表面酸素イオンまたは水酸イオン
- (2) 融媒調製法の不完全さにより必然的に存在すると思われる非結合性のアルカリ土類酸化物の酸素イオンまたは水酸イオン

水熱合成により塩基性度が減少するという事実(2)の原因による塩基点があることを示す。

しかし $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{B}$ について Frenke 法^{*1} による非結合性 CaO の量を測定したところ 0.02 mmol/g (0.04 meq/gr) であった。この値は非結合性 CaO のすべて表面に単分子層として存在するとしても (このような状況は考えにくい) 塩基性度 0.063 meq に比べて小さい。

したがって (1) の原因による塩基点も存在するといえよう。あるいは、これらのケイ酸塩は適当な条件下で調製すれば、酸点と共に塩基点をも持つことがわかる。

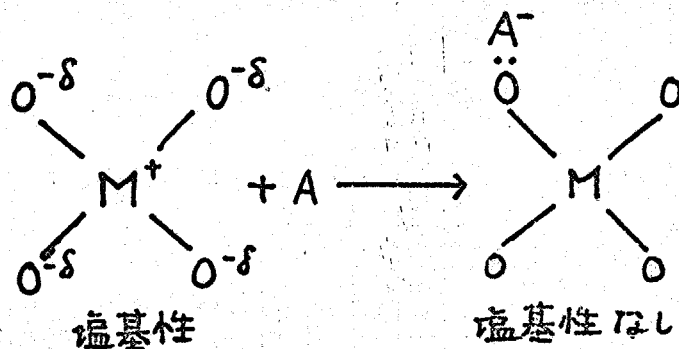
塩基性度については測定できなかったが、表面積当りの塩基性度は B 系列において $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$

^{*1} 非結合性 CaO の定量 — modified Frenke method⁽⁹⁾

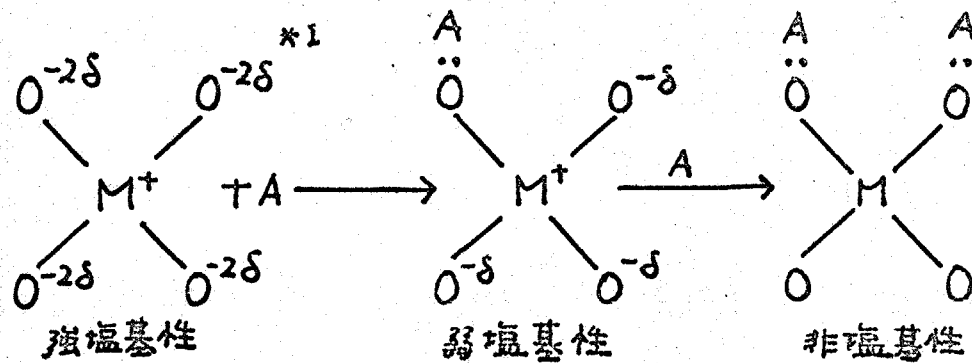
1 gr の $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{B}$ 触媒の細粉を エンマイアー フラスコにいれ、9 ml のアセト酢酸エステル、60 ml のイソブタール、15 ml のエーテルと共に還流しながら 3 時間加温 (CO_2 の入らぬようソーダライムにより系を保護する) 触媒を口過した後、イソブタールで洗淨し、抽出された CaO を滴定する。滴定は 0.2 N の過塩素酸のイソブタール溶液によりチモルブルーのイソブタール溶液を指示薬としておこなう。

> $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ となり 酸性度の序列と逆転する。これはアルカリ土類金属の塩基としての強度の序列と一致する。この事実も酸点モデルと同じように、中心金属の電気陰性度の差に起因するとみなしてよいであろう。なぜならば中心金属の電気陰性度が小さい程、随接酸素イオンはオクテットを完成しやすく、塩基点として働くようになると考えられるからである。この考えは本来 塩基としての強度と関係するものであるといえるかもしれない。しかし金属イオンは常にいくつかの酸素イオンにとりかまれている。そして中心金属の電子授与性は各結合に均等におよぼされよう。

一オ 塩基性度の測定にあたっては、安息香酸のような酸性物質の吸着量を測定している。一分子の安息香酸の酸素イオン上への吸着は他の $\text{M}-\text{O}$ 結合に影響をおよぼし、他の酸素イオンの電荷密度を減少せしめ、その吸着をおこりにくくすると考えられる。



しかしもし中心金属の電気陰性度が非常に小さければ、

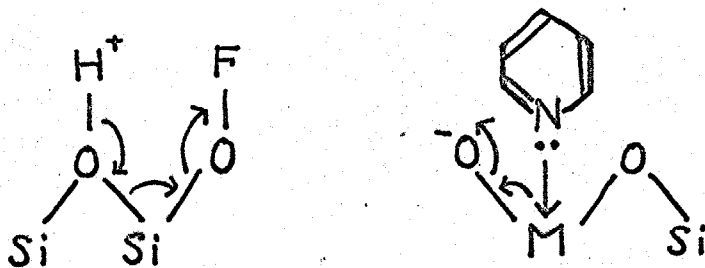


すなわち 2つの塩基点が存在すると見かけ上 測定される
こととなる。^{*2} 従って 塩基性度と塩基強度とは独立に
変るものとは考えられない。

このような誘起効果は フッソ置換シリカ触媒が強い酸性
をもつという事実⁽¹⁰⁾、また 後章で述べるように 酸点に対する被
毒が 被毒効果のみにとどまらず、隣接塩基点を生成、または
強度を増すと考えられることなどにより支持されよう。

*1 2δ には特に意味はない。単に電荷密度が上の式より
大であると考えてほしい。

*2 このような点が 酸・塩基性度測定の一つの問題点で
ある。また触媒表面の不均一性を見かけ上示すこと
ともなる。



3-3 アルカリ-アルカリ土類金属ケイ酸塩の酸・塩基性

— その酸性制御を中心にして —

3-3-1 触媒の調製

前節で述べた $\text{CaO-SiO}_2\text{-A}'$ 15gr とアルカリ金属水酸化物をモル比で $\text{CaO:SiO}_2:\text{MOH} = 1:1:1$ となるようにとり、水 25 ml と共に試験管にいれオートクレーブ中で 24 時間 290°C で水熱合成をおこなった。圧力は約 80 kg/cm^2 であった。

得られた触媒は数回洗浄した後 600°C 3 時間焼成した。

得られた触媒はそのままで酸性はなく、活性も認められない。^{*1} この触媒を塩化アンモン水溶液により、イオン交換をおこなった。^{*2} 交換液の濃度は 1.726 N , 10 ml,

*1 アルコールの脱水活性 (後述)

*2 あらかじめ何回も水洗し、水洗操作ではアルカリ金属がとけ出ないことを確かめてからおこなった。但 LiOH-CaO-SiO_2 では水洗により Li が溶出するのでこの触媒については水洗はおこなわない。

交換日数は4日とした。イオン交換量は溶液の NH_4^+ の減少量をキレート滴定⁽¹¹⁾により求めそれより算出した。

3-3-2 結果および考察

得られた触媒は いづれも結晶性のよいものであった。
X線回折図^{の一部}を図3-5-1に示した。

この結晶性はイオン交換、またその後の焼成により変化しない。^{*1} 表3-2-1に各種触媒のイオン交換性を示した。
 $\text{LiOH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は構造が不安定なためか、 Ca^{++} , Li^+ 共に大量に溶出する。しかし $\text{NaOH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $\text{KOH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は一価イオン同士の交換があまりやさしいことがわかる。

表3-3-1に示したように、アルカリ金属型ではほとんど酸性を示さない触媒がプロトン交換により、酸性を示す。特に $\text{KOH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は酸強度、表面積 共に大きく増加し、通常の固体酸といえる程の活性を示す。

*1 $\text{KOH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ についての結果。他のものは実験しなかったもので不明。"イオン交換"により結晶性が変化しないとはその"イオン交換"が真の意味でのイオン交換であったことを示す。

Fig. 3-5 X-ray diffraction patterns of KOH CaO SiO₂.

- a) Before exchange with NH₄. b) After the exchange.
c) After calcination at 600°C.

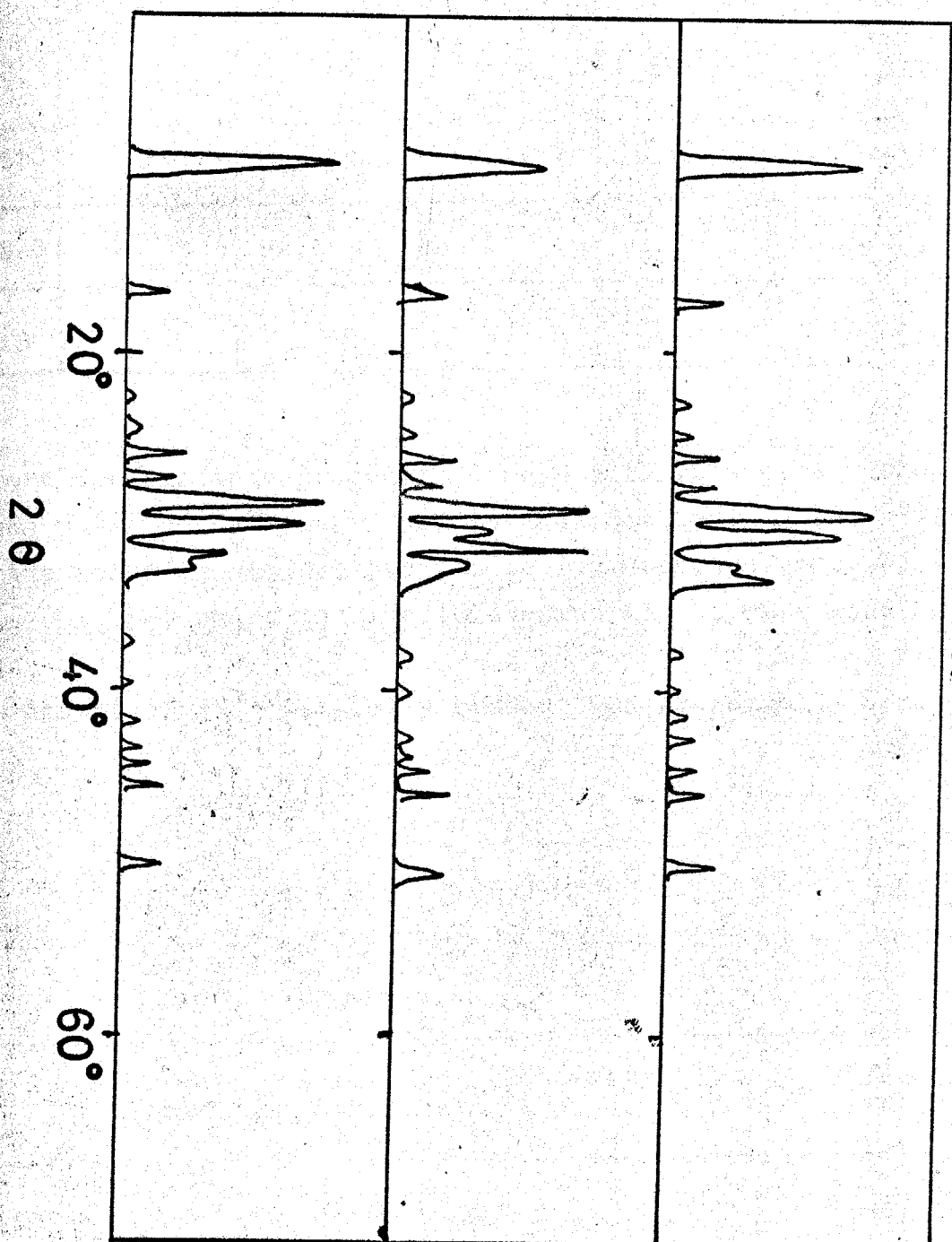


Table 3-2. Ion exchange properties

Catalyst	wt. of Catalyst	Amount of Cation in the exchanged soln.		decrease of NH_4^+	exchanged M^+	ion exchanging capacity
		Ca^{++}	NH_4^+			
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	4.51gr	5.21mmol	6.59mmol	10.67mmol	0.25mmol	0.055 meq/gr
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	5.51	0.76	15.4	1.86	0.34	0.062
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	6.16	1.04	13.85	3.40	1.3	0.211

- 1 Before ion exchange procedure, these catalysts were washed several times until no Ca^{++} was found in the solution. Then cation found in the solution was believed to be ion-exchanged one.
- 2 This catalyst had a considerable solubility in water and so did not wash.
- 3 The amount of NH_4^+ initially present was 17.26mmol.

Table 3-3 Surface properties of proton exchanged alkali-alkaline earth silicates.

Samples	Surface Area m^2/gr	Acid Strength (H_0)	Acidity *1		Basicity	
			meq/gr	10^{-7}eq/m^2	meq/gr	10^{-7}eq/m^2
$\text{OH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	9.6	+6.8			0.004	4.2
$\text{OH} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	18	+3.3	0.015	8.3	0.014	7.8
$\text{H} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	155	+1.5	0.08 *2	5.2	0.04	2.6

* 1 $\text{H}_0 > +3.3$

* 2 Acidity ($\text{H}_0 > 1.5$) was 0.015 meq/gr

固体酸である必要條件は、それがアルカリ金属イオンと塩をつくり、それがイオン交換性をもつことであろう。逆にいえば、アルカリと固体酸を形成し得る物質とを、結晶構造の安定化するような条件を与えて複合酸化物をつくり、更にイオン交換とすることにより、このように酸強度を制御することができるといえる。

3-4 MgO含量の異なる $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 触媒の酸・塩基性

3-4-1 触媒の調製

$\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$; 日産化学製シリカゾル(スノーテックスO)と和光純薬製水酸化マグネシウムを所定量とり、石川式攪潰機により、3時間 混ネイした。乾燥器中(100°C)に一昼夜放置した後、600°C 3時間 電気炉で焼成した。

SiO_2 ; 上記のシリカゾルを湯浴上で蒸発、ゲル化した後、乾燥器中に一昼夜放置し、その後 600°C で3時間 焼成した。

MgO ; 前記の水酸化マグネシウムを 600°C 3時間 電気炉で焼成した。

3-4-2 実験

酸性度はアミン滴定法及びヒポリジン吸着量測定を併用した。実験法は前章に詳述した。

○ IRによる表面水酸基の挙動の測定

ディスクの製作

試料である薄い板状のディスクをつくるには、次のようにしておこう。⁽¹²⁾ 酸媒をメノウ乳鉢で極微粒子にし、20～30 mg をとり、赤外分光器用の直径 20 mm の KBr 錠剤成型器によってディスクをつくる。

図 3-6-b に示すような薄い紙を円の端にいれると長方形に近いディスクができる。圧縮圧は 300 kg/cm^2 、3 分間圧縮した。

操作

成型されたディスクは IR 用セル(図 3-6-a)に固定されたサンプルホルダーにはさむ。IR セルは通常の真空系(図 3-6-c)に接続できる。IR セルはそのまま加熱できるようにしておく。セル内の温度分布は約 20°C 程度であった。系内の圧力は 10^{-4} mm までに行うことができる。

3-4-3 結果 および考察

表3-4-1に各種触媒の酸性度、塩基性度を示した。アミン滴定法による酸性度とヒリジン吸着法によるそれとは絶対値においては差があるが、傾向においては一致している。以下の考察においては気体酸、気体塩基吸着量をそれぞれ酸性度、塩基性度の尺度とすることとする。

酸性度はMgO含量50%を極大にほぼ対称形となり、一方塩基性度はMgO含量と共に増大する。(図3-7) =成分系の触媒設計についての一つの提案として出された白崎の⁽¹³⁾考えを適用してみる。

彼は触媒調製時にはA、B兩成分は無定形ガラス状態にあり、A-Bの結合力はA-A、B-Bに等しいという仮定のもとにA-Bという配列をとる確率を計算している。

固体酸性がSi-O-Mgという結合様式に帰せられるものと考えると、そのような様式のあらわれる確率は $f(1-f)$ 。(fはMgOの仕込み分率 すなわち $\frac{\text{Mg原子}}{\text{Si原子} + \text{Mg原子}}$) 一方、Mg-O-Mgという結合様式により塩基性点が生じると考えれば、そのような様式のあらわれる確率は f^2

Fig. 3-6 IR cell and the vacuum system to which IR cell was attached.

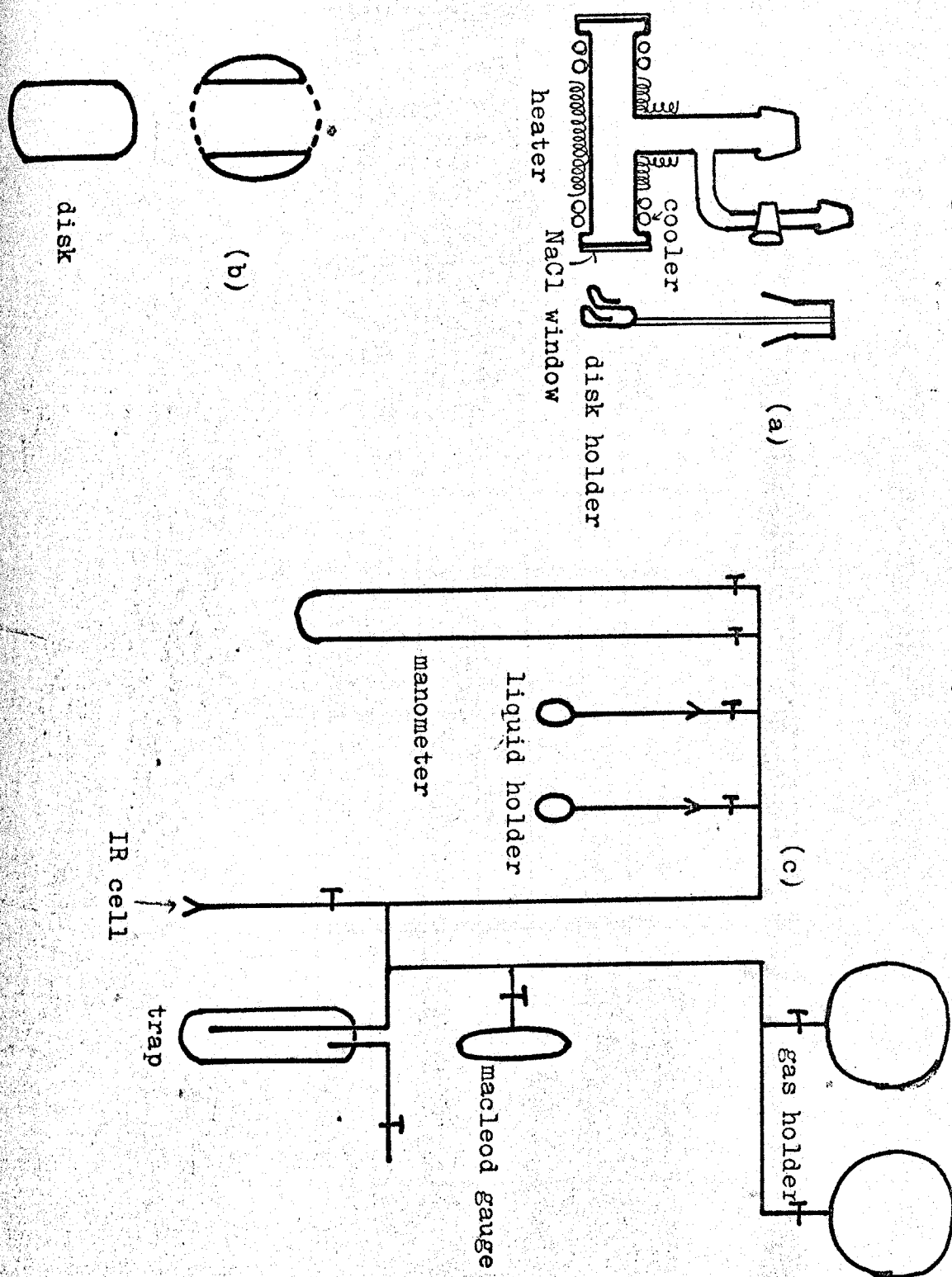
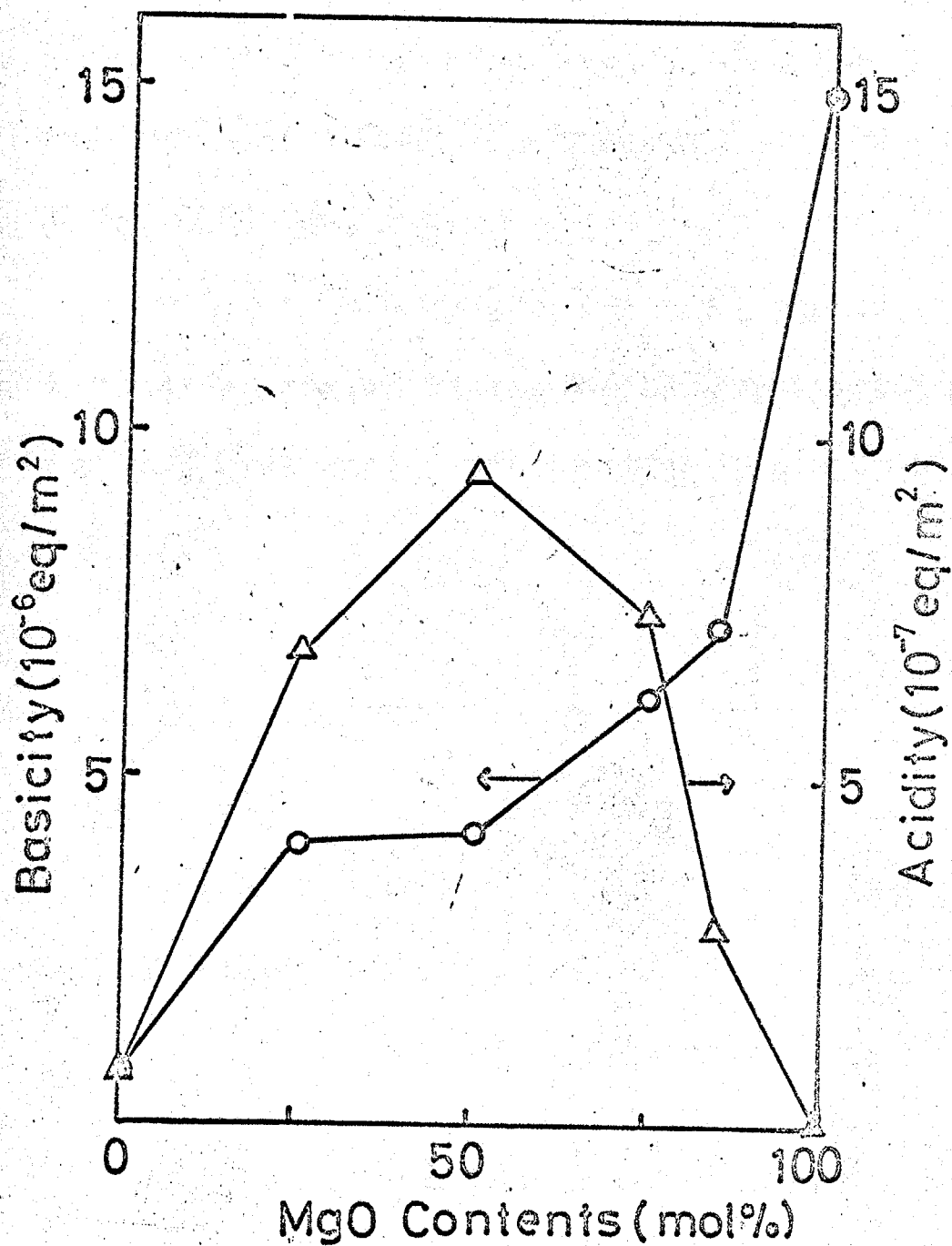


Table 3-4 Acidity and basicity of SiO₂ MgO catalysts.

Catalysts	Surface area m ² /gr	Acidity			Basicity BF ₃ adsorption at 300°C 10 ⁻⁶ eq/m ²
		Benesi's method Acidity H ₀ >3.3 10 ⁻⁶ eq/m ²	Maximum acid strength H ₀	Pyridine adsorption at 200°C 10 ⁻⁶ eq/m ²	
SiO ₂	233			0.09±0.02	0.8±0.2
O 25% MgO	251	1.29±0.1	+1.5	0.68±0.1	4.0±0.5
MgO 50% MgO	338	2.14±0.1	-3.0	0.94±0.1	4.2±0.5
SiO ₂ 75% MgO	117	2.14±0.2	+1.5	0.74±0.1	6.2±0.5
85% MgO	133	1.31±0.2	+1.5	0.28±0.05	7.2±0.5
MgO	50			0	15.0±2

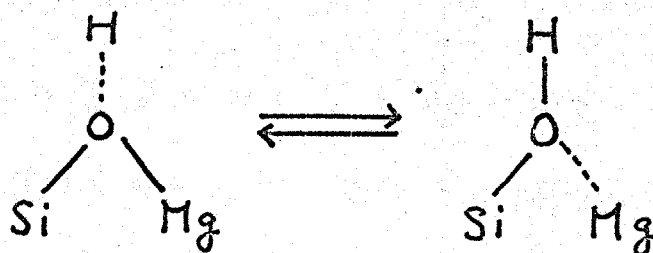
Fig. 3-7 The correlation between acidity or basicity and MgO contents.

- △— acidity (pyridine adsorption at 200°C)
—○— basicity (BF_3 adsorption at 300°C)



従って 酸性度 $A = k_a f (1-f)$ 、塩基性度 $B = k_b f^2$ において、偏差を最少とするように k_a, k_b を決める^{*1} と $k_a = 3.6 \times 10^{-6} \text{ eg/m}^2$, $k_b = 13 \times 10^{-6} \text{ eg/m}^2$ となる。理論値と実験値との対応を図 3-8-3 に示した。酸性度とはより一致がみられる。塩基性度は酸性度 v.s. MgO 含量の曲線程の一致はみられないが、一応傾向を説明し得るとしてよい。

この考察に化学的意味を与えたとすれば、 Si-O-Mg という結合 (Mg は MgO_4 四面体構造をとるとして) はその不飽和性により、プロトンと近傍に持つということである。



従って 酸点の数は $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ という結合様式をもつ中間の酸素数である。

計算してみると Si-O の距離は $3.0 \text{ \AA}$ また Mg-O 。

*1 例えば、 $SD = \sum_{i=1}^6 \{A_i - k_A f_i (1-f_i)\}^2$ とおき、 SD を最少とする k_A を求める。

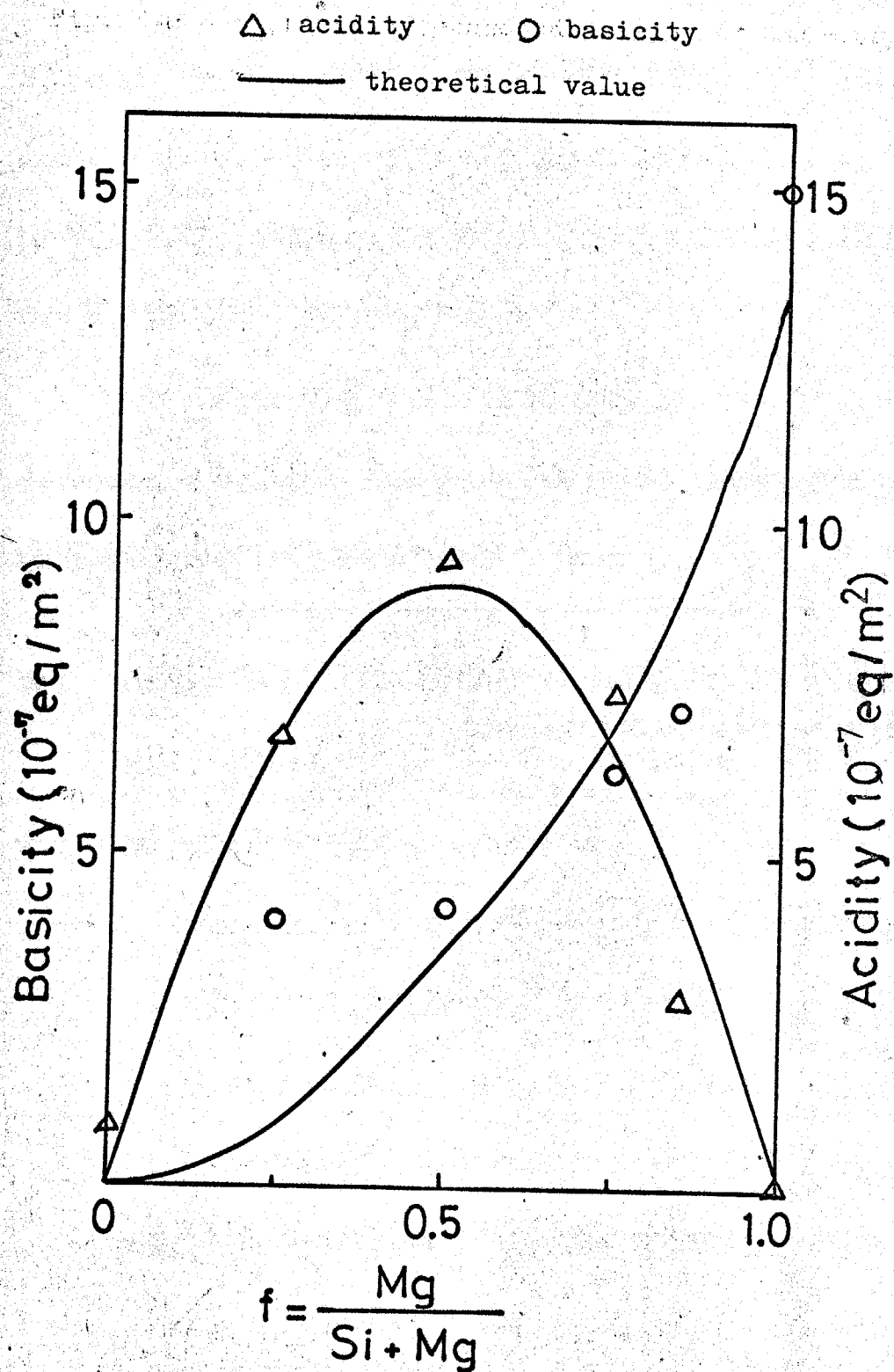
の距離は MgO_4 と SiO_4 が同型置換しているのと同じと考える。単位 SiO_4 (MgO_4) の占める断面積は $9 \times 10^{-16} cm^2$ 、単位表面積当りにこの単位格子は、 1.1×10^{-15} 存在する。従って表面の酸素数は 2.2×10^{15} となる。

$f = 0.5$ について考えると、 $Si-O-Mg$ 型酸素は $2.2 \times 10^{15} \times 0.25 = 5.5 \times 10^{14} site/cm^2$ 、酸素点の数は $9.5 \times 10^{-7} eg/m^2 = 5.7 \times 10^{13} site/cm^2$

一オ. 塩基点について考えると $Mg-O-Mg$ 型酸素数は $2.2 \times 10^{15} \times 0.25 = 5.5 \times 10^{14} site/cm^2$ 、塩基点数は $4.2 \times 10^{-6} eg/cm^2 = 2.5 \times 10^{14} site/cm^2$ であり、あまりよい一致とはいえない。

この原因についても種々考えられるが、このような粗い近似のもとに、このような議論をしては無意味である。重要と思われることは酸素点が SiO_2 と MgO の結合が必要とされるのに対し、塩基点は SiO_2 と MgO の特別な結合様式により生成するのでなく、一オ的に MgO に帰することからであるということである。

Fig. 3-8 Comparison of measured acidities or basicities with calculated values.



酸・塩基点相互作用

図 3-9-4 に $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 融媒 (MgO 含量 85%) の IR スペクトルを示した。4種の OH 基の存在が認められる。^{*1} 3500 cm^{-1} のブロードな吸収は一般に水素結合した OH 基であるとされている。我々の実験においてもこの吸収ピークは高温長時間排気により減少することより、水素結合した OH 基であると特定された。

重水と表面 OH 基の交換性状を図 3-10 に示した。

3650 cm^{-1} の OH 基は、高波数のそれらに比べ交換しやすい。一般に塩基性 OH 基は高波数領域に存在し、^{*2} また H-D 交換を

*1 OH 基であることは、次図 3-10 の D_2O による交換をうけることにより認められる。
 3720 cm^{-1} の吸収は 3650 cm^{-1} の強い吸収の肩に在るため、排気条件、分光器の分解能によってはみきれないこともある。

*2 振動数 ν は次式で与えられる。

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu; \text{換算質量} \quad k; \text{力の定数}$$

この場合 μ は各種の OH 基について等しいと考えられるので、力の定数 k が大きい程、振動数は大きくなる。従って塩基性 OH 程高波数領域に存在することを意味する。しかし、実際に塩基強度と OH 基の位置とは必ずしも相関性がないといわれる。⁽¹⁴⁾ 波数からのみ、酸性・塩基性を決めるのは、従ってやや危険である。

おこしにくいと思われる。従って 3840 cm^{-1} , 3720 cm^{-1} の吸収は、塩基性OHと考えてよいであろう。

図3-11-5にOH基の水添加、ピリジン添加による変化を示した。微量の水を加えても塩基性OHの吸収強度に大きな影響はみられない。ピリジンを吸着させてもそのOH基に大きな影響はない。^{*1} ところが図3-11-5に示るように、ピリジンを吸着させておいて微量の水をその後吸着させると、塩基性OHの吸収は大きく増大する。再排気により、塩基性OHの吸収は吸着ピリジンの減少と共に減少する。

この事実とは酸点に吸着したピリジンが隣接した酸素イオンの電荷密度を増加せしめ、塩基点をつくり、これに水が解離吸着し、塩基性OH基を形成するためである。すなわちピリジン等の塩基を吸着させることにより、新たな塩基点を生じさせることができる。または元々存在する塩基点の強度を増すことができる。酸・塩基の制御の一つの方法とすることができる。

*1 この事実もそのOH基が塩基性であることを支持している。

Fig. 3-9 IR spectra of surface hydroxyl group.

1. evacuated at 350°C for 3 hr.
2. evacuated at 340°C for 12 hr.
3. rehydrated at room temperature by traces of water.
(c.f. Fig. 3-11)
4. evacuated again at 340°C for 3 hr and then pyridine
was adsorbed. (c.f. Fig. 3-11)

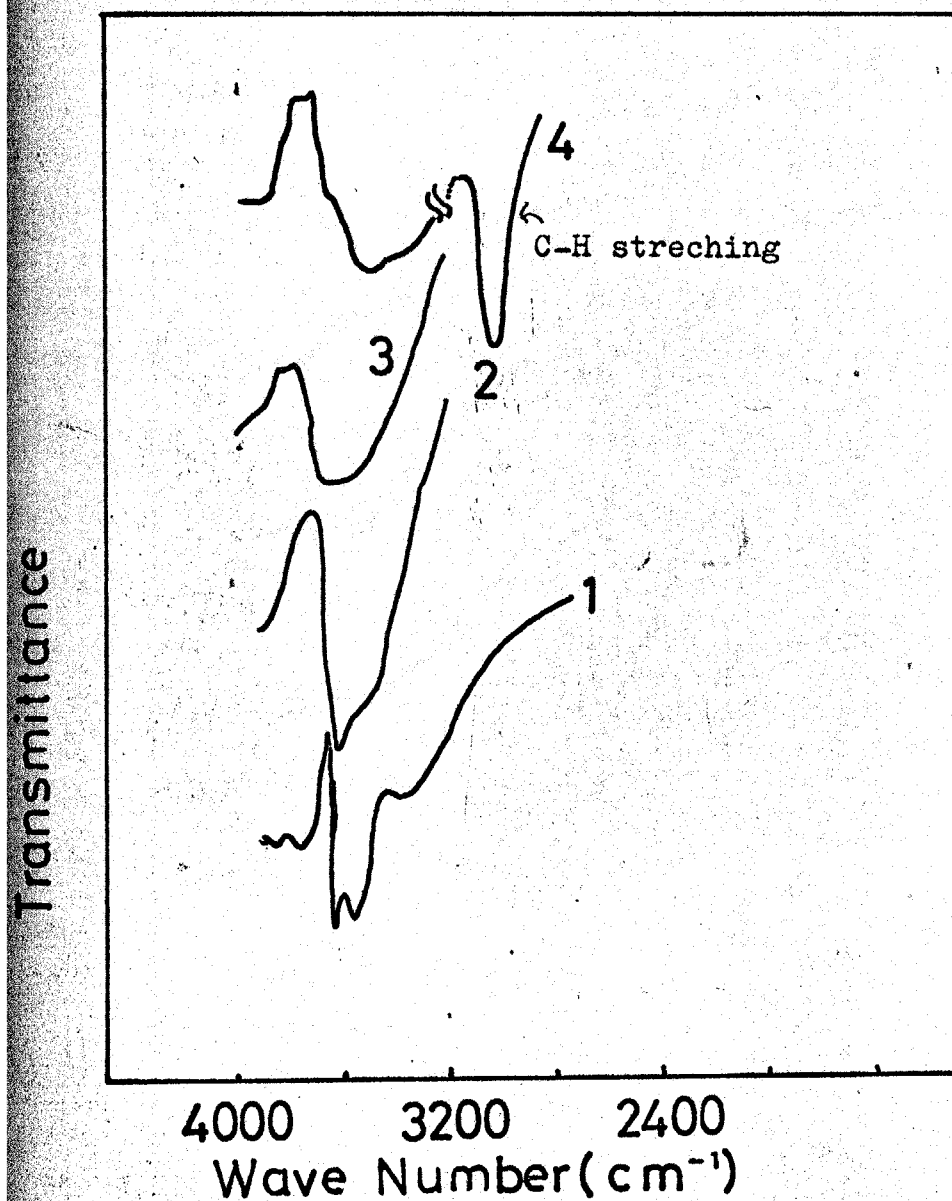


Fig. 3-10 IR spectra of surface hydroxyl group.

1. evacuated at 350°C for 6hr.
2. exchanged with D_2O at 350°C for 1hr and then evacuated at 350°C for 1hr.
3. exchanged with D_2O again at 350°C for 1hr and then evacuated at 350°C for 1hr.
4. exchanged with D_2O again at 350°C for 1hr and then evacuated at 350°C for 3hr.

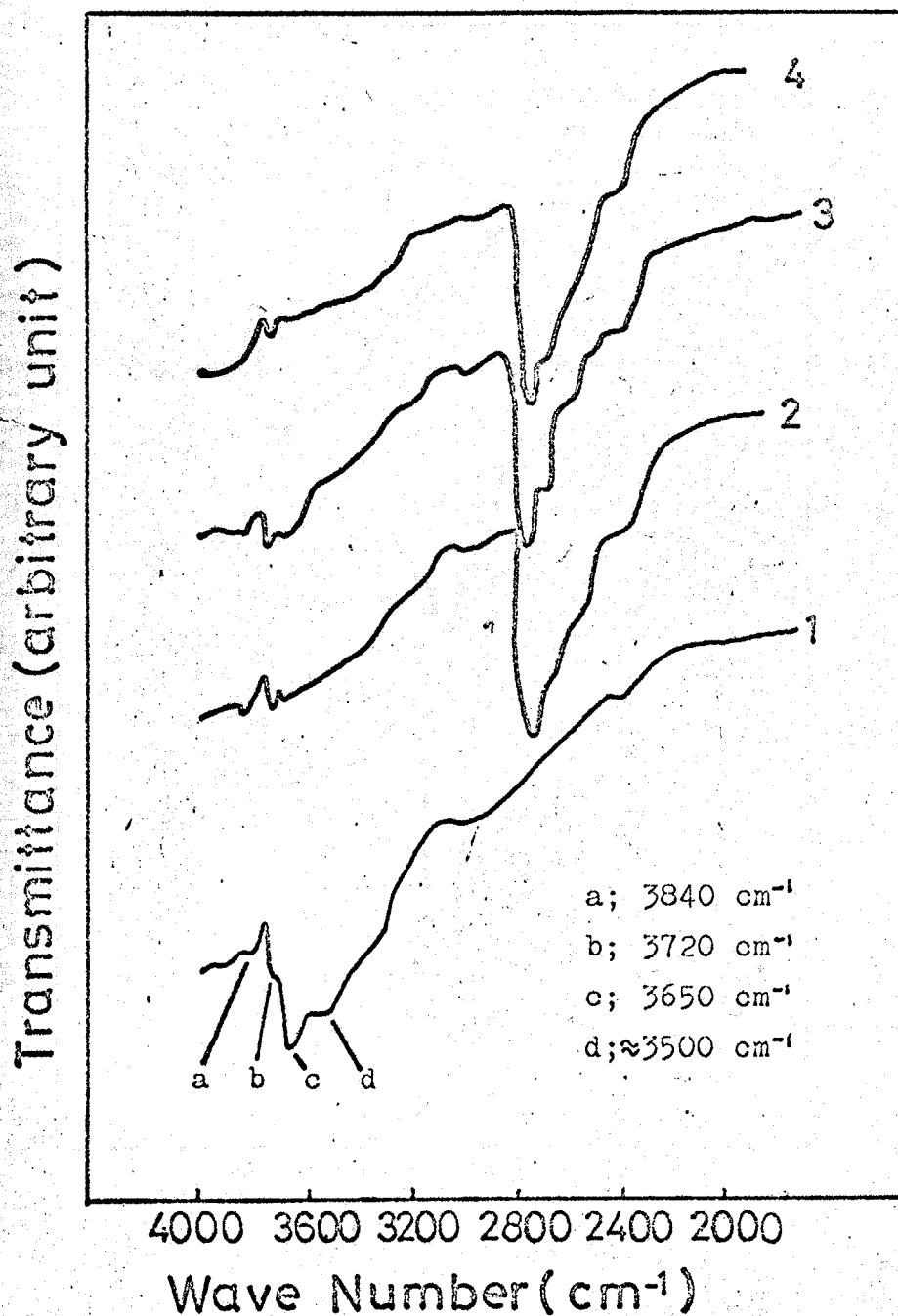
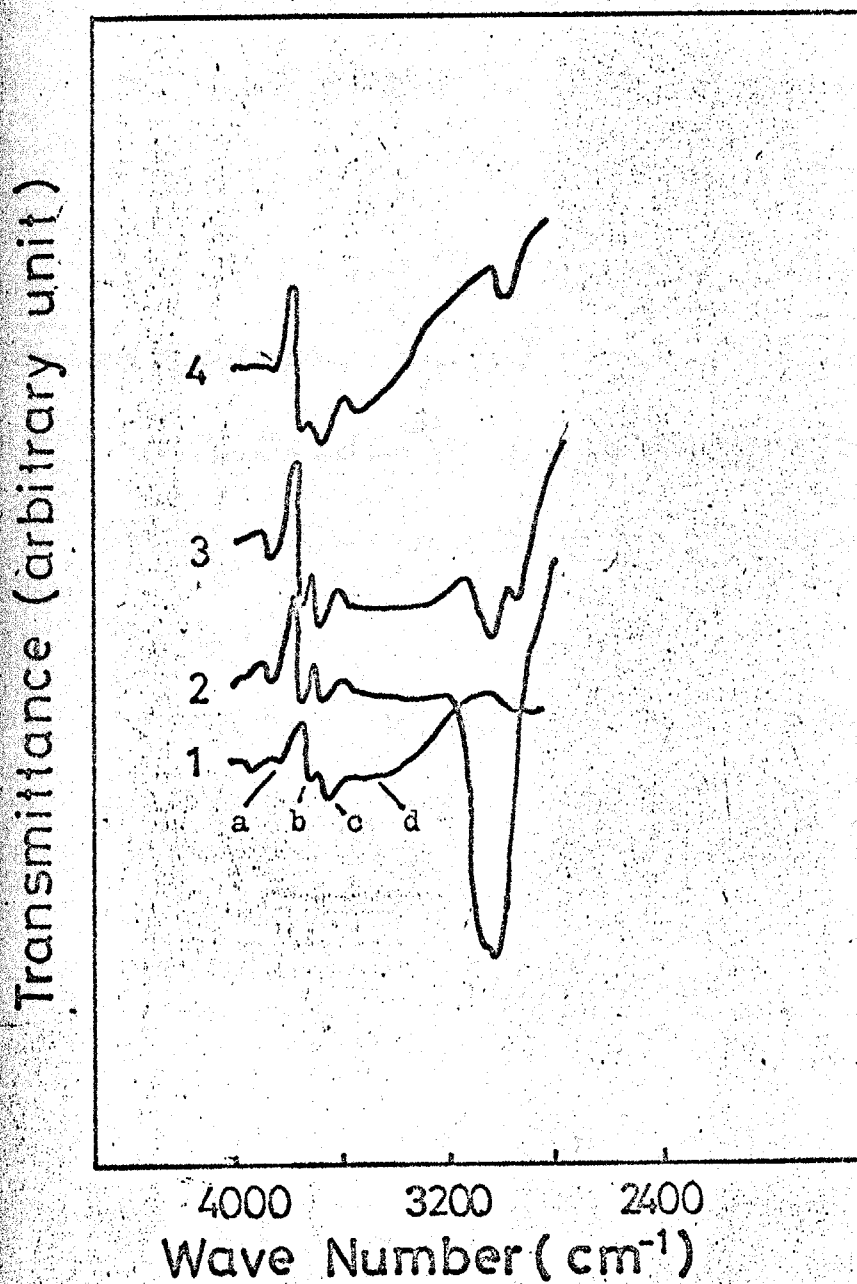


Fig. 3-11 The effects of pyridine adsorption on surface hydroxyl group.

1. evacuated at 340°C for 3hr
2. rehydration by traces of water under atmosphere of pyridine
3. evacuated again at room temperature for 0.5hr
4. evacuated at 100°C for 0.5hr



第四章 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 触媒によるアルコールの 脱水・脱水素反応について

4-1 序

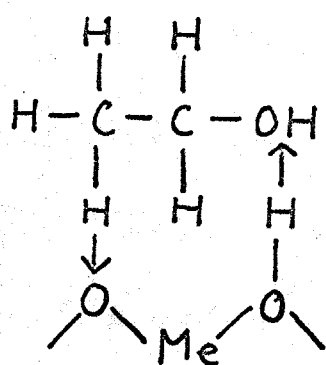
各種酸化物上にアルコールを流すとその酸化物の種類により、脱水反応あるいは脱水素反応がおこる。従ってこの反応の選択性は固体の物性の反映でありと考えられ、表面のどのような性質が選択性を定めるかについて多くの研究がなされている。⁽¹⁾

Ballandin⁽²⁾は彼の多電子理論に基づき、表面の幾何学的構造と反応物の構造との適合性が選択性を定めると考えている。

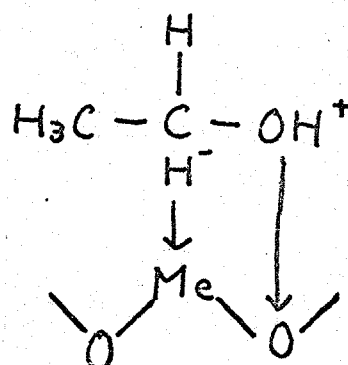
Eucken⁽³⁾, Wicke⁽⁴⁾らは多くの金属酸化物について次式で定義される η と選択性との間により平行性が認められると報告している。

$$\eta = \frac{(\text{陽イオン半径})^3}{(\text{陽イオン当りのモル体積})(\text{陽イオンの荷電})}$$

η の大きな程、脱水素選択性の増すことから次の機構を提案している。



脱水反応



脱水素反応

この機構は脱水素反応に対しては金属のH⁻引きぬき能が重要な役割を果たすとみなし、陽イオン半径が増すにつれ、金属の表面に露出することと意味していると考えられる。

田中ら⁽⁵⁾は⁽⁵⁾の物理的意味は表面の酸・塩基性であることを示し、彼等の提案による酸・塩基性パラメーターX_iとエタノールの脱水素選択率との関係を示した。

Szabo⁽⁶⁾らはギ酸の分解^{*}を種々の酸化物上であこない、半導体的性質に着目し、整理しようと試みている。

脱水・脱水素選択性の問題をはなれて、それぞれの反応の機構について述べる。多くの研究がアルコールの脱水反応についておこなわれている。γ-アルミナ上でのアルコールの脱水については荒井⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾らのIR, Flash Desorption等

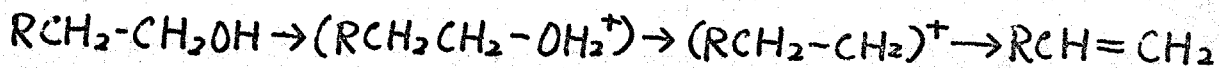
*1 ギ酸の脱水・脱水素反応選択性はエタノールのそれと非常によい関係が得られている。

を用いた詳細な研究がある。それによれば、中間体は金属アルミニウムに配位したアルコキシ型でその分解が律速である。

Schwab⁽¹⁰⁾らは β -アルミナ上での $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ の脱水反応生成物が $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ であり、 OH と共に離脱する水素は、カルビノール炭素についたものではなくメチル基の水素であることを示した。

Eucken⁽¹¹⁾はこの結果と前に述べたように η と脱水選択率がよい相関性を示すことより、前述の交換機構を提案している。この交換機構は酸・塩基協奏反応である。

また、 η -系での反応との類似性よりプロトン付加型カルボニウムイオンを経由して進む機構も考えられる⁽¹¹⁾。



一方、脱水素反応については殆んどわかっていない。

金属触媒によるアルコールの脱水素については多くの研究があるが、酸化物触媒による脱水素とは異なると思われる。

銅触媒によるエテル、プロピルブチルアルコールの脱水素反応、速度は殆んど同じであり、 n -オイソプロパノールのそれは、前記の η -アルコールの約5倍の値を示す⁽¹²⁾。この事實はカルビノール炭素についた水素引きぬきが重要なステップに

なっていることを示すと考えられる。Euckenらの機構は、この金属上での脱水素との類似性を仮定していると考えられるが、根拠は必ずしも充分であるとは考えられない。

この節の目的は以上に述べた既往の研究に基づきアルコールの脱水、脱水素選択性の根源を明らかにすることにある。

4-2 触媒

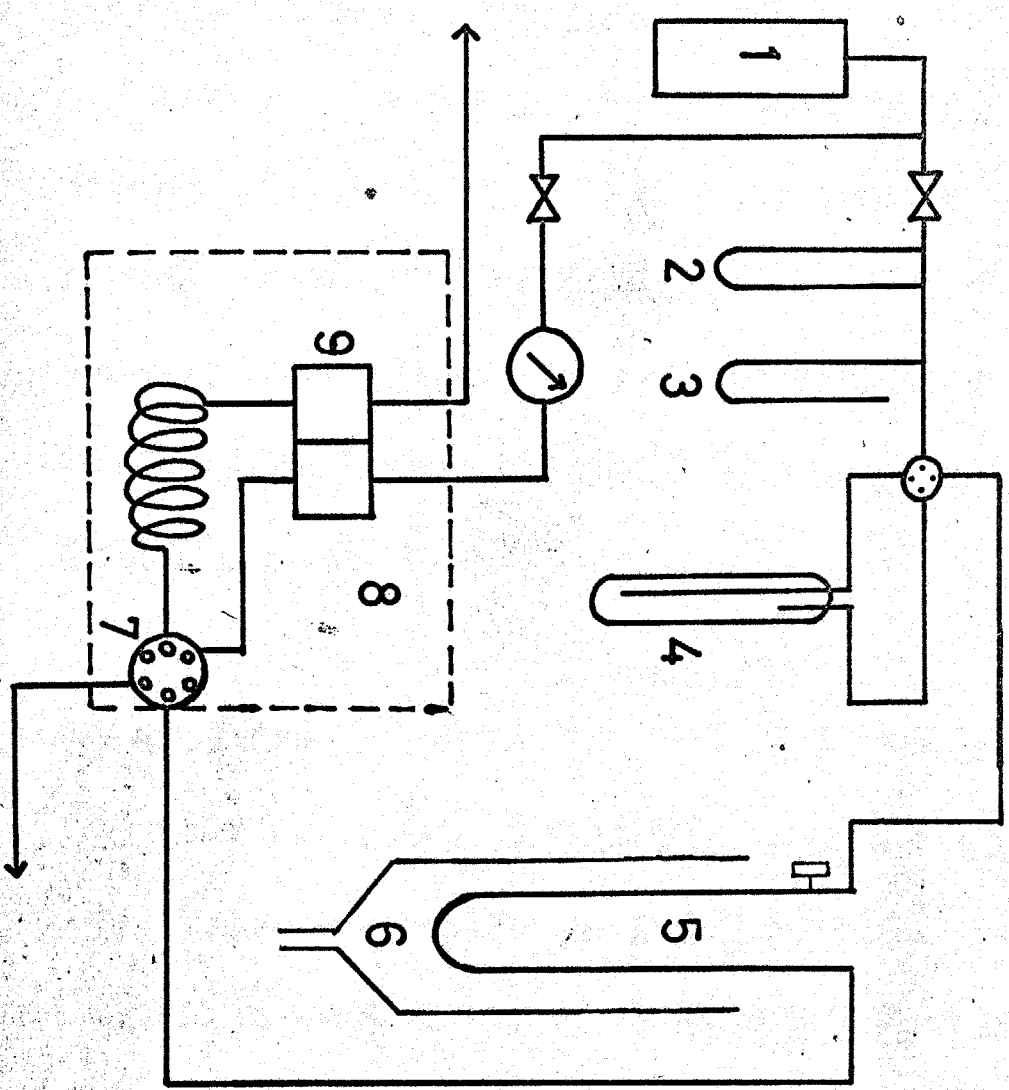
前章で述べたアルカリ土類金属ケイ酸塩のうち、酸・塩基性度がおよそ等しく、活性もかなり高いとして $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を用いた。

触媒の製法は3-2-1に述べた。比表面積は $46 \text{ m}^2/\text{gr}$ 酸性度 ($\text{H}_0 < +3.3$) は 0.034 meq/gr 塩基量 ($\text{H}_- > +9.1$) は 0.063 meq/gr である。

4-3 反応装置および方法

通常の固定層流通式反応装置によりおこなった。フローシートを図4-1に示した。キャリアーガス水素により、一定温度に保たれた蒸発器より一定分圧のアルコールが系内に導入される。蒸発器は並列に2ヶ設置しており、2つの原料を

Fig. 4-1 Flow diagram.



1. Hydrogen cylinder
2. Orifice flow meter
3. Manometer
4. Evaporator
5. Reactor
6. Fluidized bath
7. Sampling cock
8. Thermostat
9. Thermal conductivity cell

交互に導入できる。また反応管上部にはシリコンゴム製のキャップがっており、そこから被毒物質を導入できる。分析はガスクロマトグラフィーによりおこなった。キャリアーガスは水素、分析カラムは各種原料により異なるがジブチルセバケート (DBS) およびポリエチレングリコール (PEG 6000, 9000) を適宜 組み合わせあるいは長さを調整して用いた。

4-4 試薬

アルコールは全て和光純薬製特級のものをそのまま用いた。なお、*n*-プロパノールを金属ナトリウムで処理し、完全に脱水したものをを用いて毒性に有意差は認められなかった。

重水素化 *n*-プロパノールは次のようにして得た。⁽¹³⁾ 金属ナトリウムを理論量の約10倍の *n*-プロパノール中に徐々に投入し、水素の発生のなくなるまで放置する。得られたナトリウムプロポキシドのアルコール溶液を通常の真空系に取り付けたフラスコに入れ、徐々に排気し、液体窒素によりトラップする。殆んどすべてのアルコールが除かれた後、フラスコはマントルヒーターにより加熱され、

10^{-3} mm Hg で 24 時間排気する。その後真空を保ったまま、 D_2O をナトリウムプロポキシドの半分量導入し、一昼夜放置後、生成蒸気を液体窒素のトラップにより集めた。得られた液体はガスクロマトグラフィー および IR スペクトルにより、 C_3H_7OD であることが確認された。 C_3H_7OH の量は無視できる程度であった。

ピリジンは和光純薬製特級試薬を水酸化ナトリウムにより脱水し、蒸留して用いた。

フェノールは硫酸マグネシウムより脱水し、減圧蒸留して用いた。

4-5 結果

○ ピリジン および フェノール による被毒

触媒活性が定常になった後、ピリジンおよびフェノール^{*1} を触媒層上部のゴム製注入口からマイクロシリンジにより $10 \mu l$ 注入した。その時の活性の変化を図 4-2 および図 4-3 に示した。

*1 フェノールは常温で固体のため、少量のベンゼンに溶解して注入した。ベンゼンの注入は活性に全く影響しない。

Fig. 4-2 The effect of pyridine injection on the decomposition of n-butanol

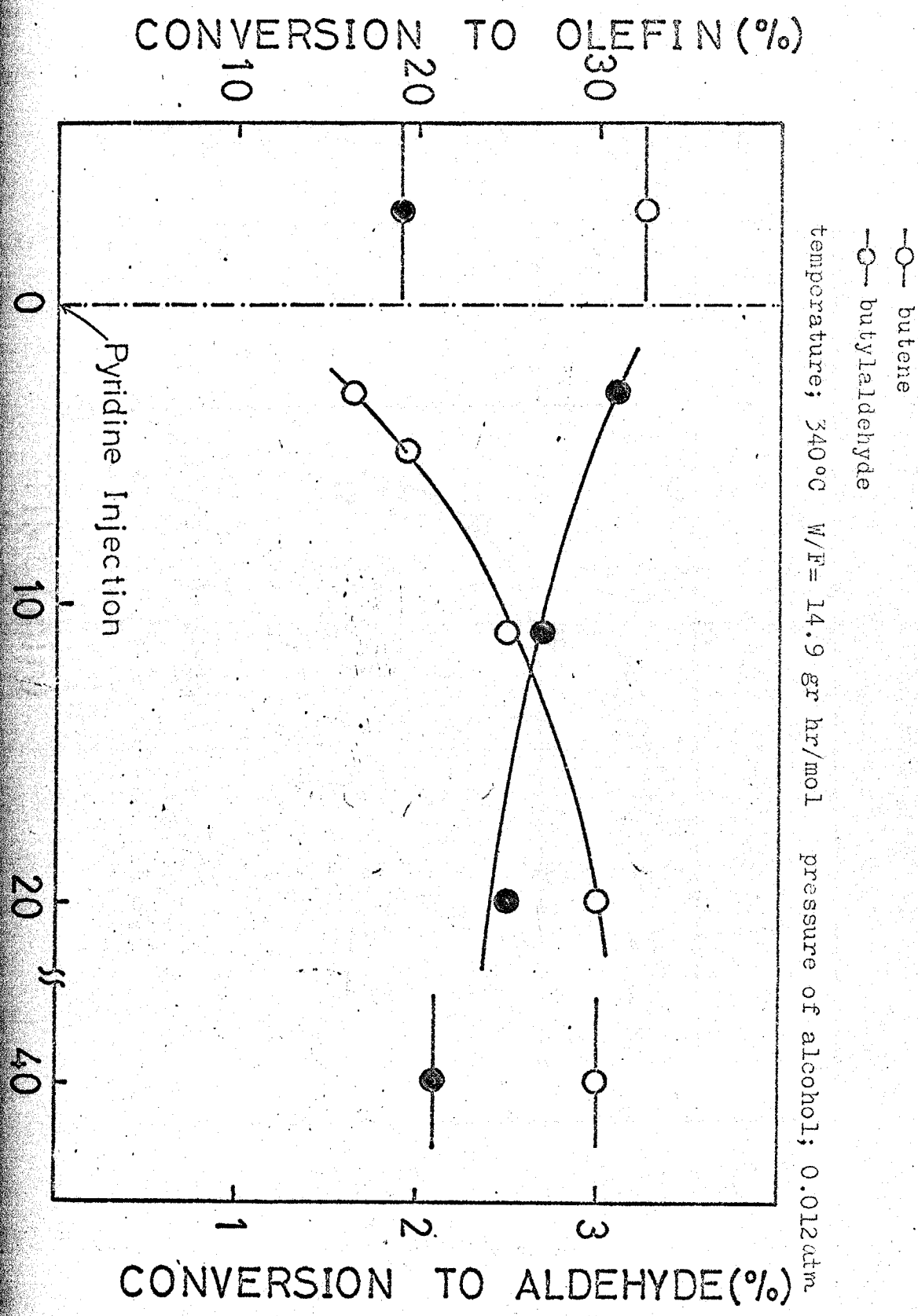
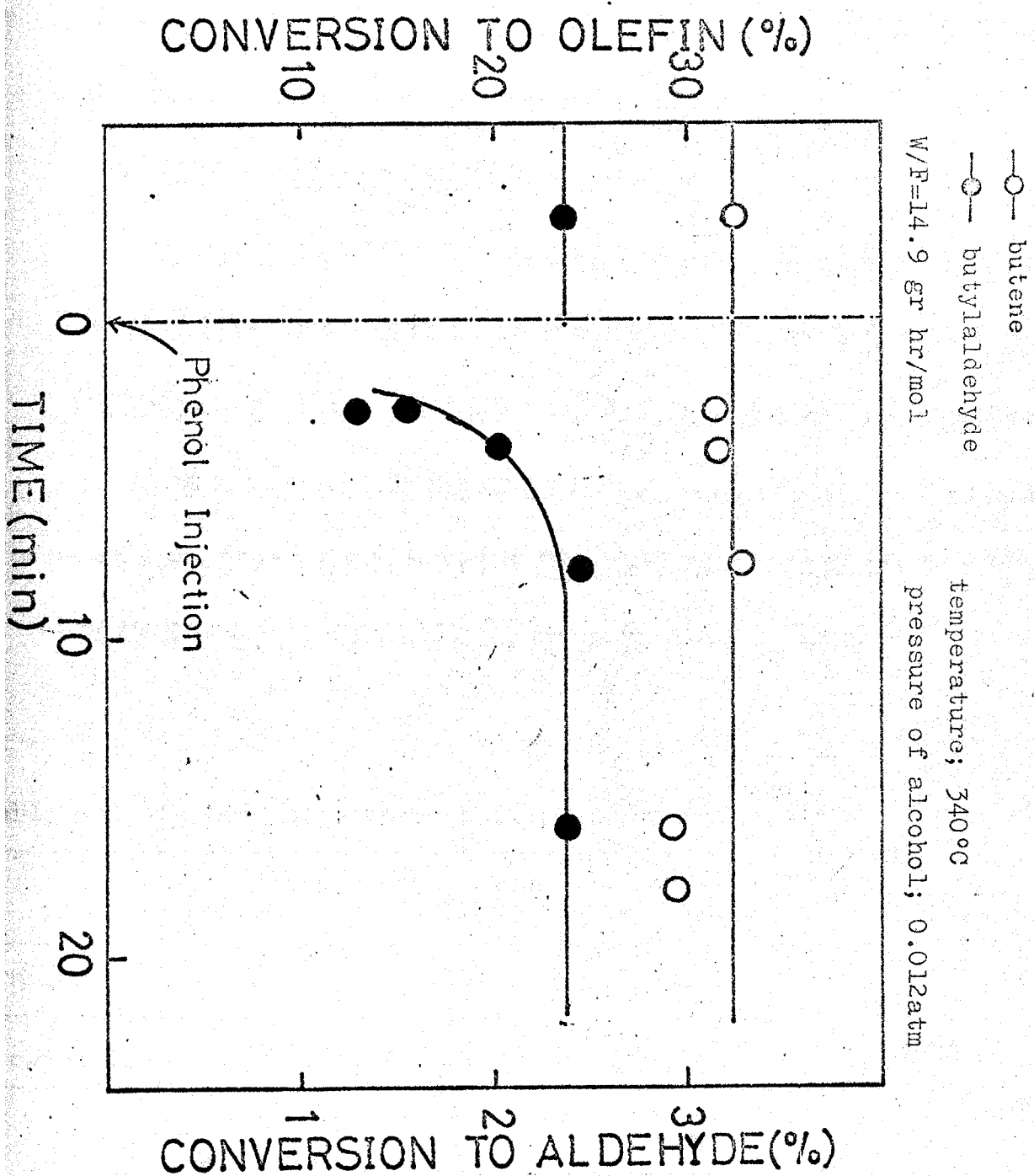


Fig. 4-3 The effect of phenol injection on the decomposition of n-butanol



ポリジンの注入により、脱水の活性はおさえられ、一オ脱水素活性は大きく上昇する。フェールの注入は前者に対しては、影響なく、後者に対しては減少をもたらす。

○ 同位元素効果の測定

C_3H_7OD および C_3H_7OH を入れた蒸留器を並列に触媒層前にあき、ミオコックの切替により、どちらか一方を、触媒層に入れる。原料を切替えてから30分後にサンプリングし、活性を求める。実験は $C_3H_7OH-C_3H_7OD-C_3H_7OH-C_3H_7OD-C_3H_7OH$ の順でこない平均値をもって活性を示した。 k_D/k_H の比を表4-1に示す。

Table 4-1 Isotope effects on both reaction rates.

	Conversion(%)		Isotope effects k_D/k_H
	n-PrOH	n-PrOD	
Hydration	1.58	1.51	0.96
Hydrogenation	1.11	0.59	0.53

Reaction temperature; 340°C

Partial pressure of alcohol; 0.1atm

Feed rate of carrier gas; 0.134mol/hr

Weight of catalyst; 1.0gr

○ 各種アルコールの反応性

エタノール、*n*-プロパノール、ブタノール、*iso*-プロパノール、*t*-ブタノールを原料として反応をおこない反応性を比較した。活性は定常活性をもって比較した。各種アルコールによる反応結果を図4-4～4-8に示す。

表4-2に、用いた原料アルコールと生成物を示した。

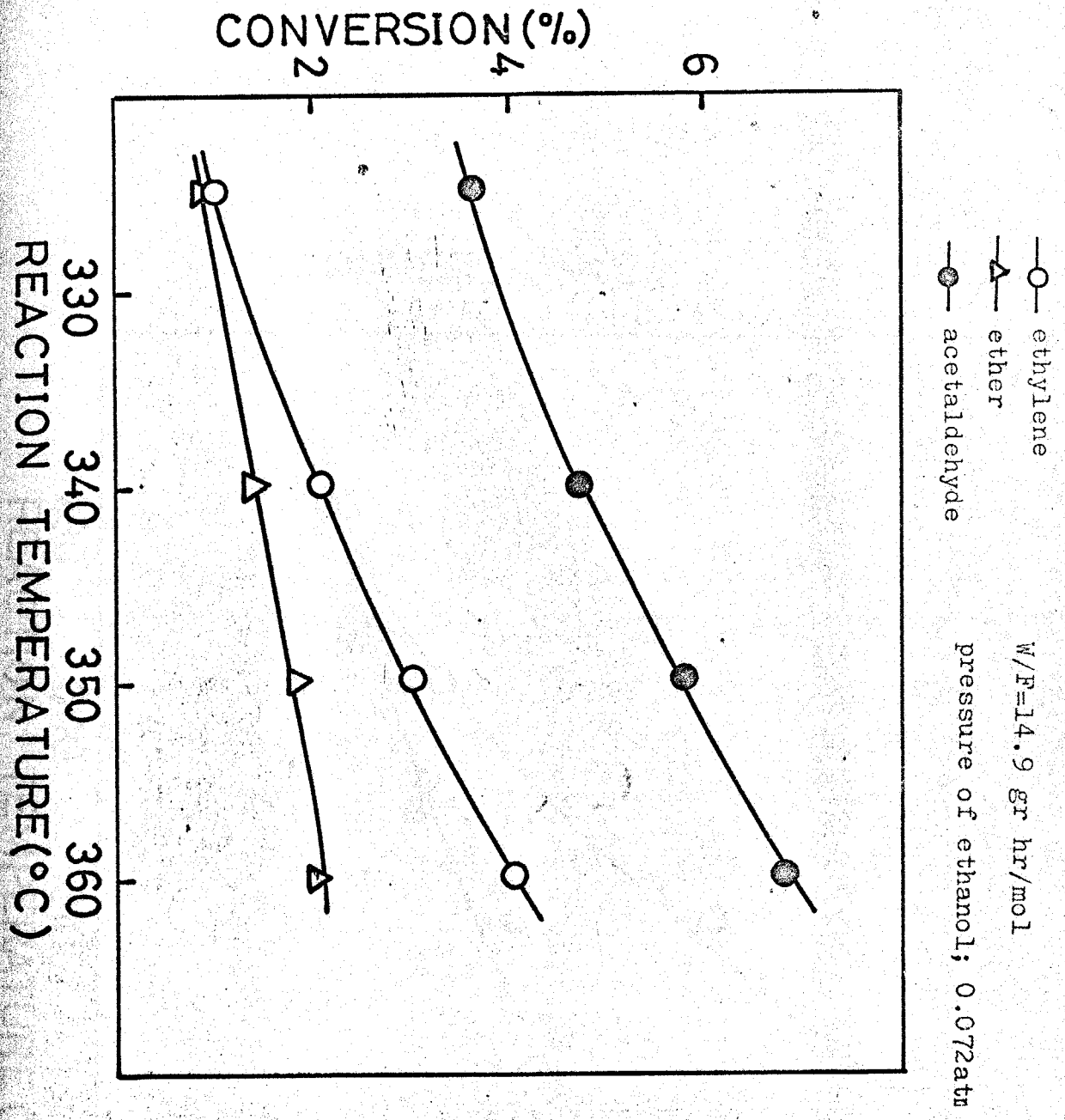
Table 4-2 Reactants used and their corresponding products. *¹

Reactants	Products
Ethanol	Ethylene, Ether, Water, Acetaldehyde * ²
<i>n</i> -Propanol	Propylene, Water, Propionaldehyde
<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Butene, Water, <i>n</i> -Butylaldehyde
<i>iso</i> -Propanol	Propylene, Water, Acetone
<i>t</i> -Butanol	<i>iso</i> -Butene, Water

*¹ 水素も生成しているはずであるが、水素キャリアーガスのガスクロを用いたため検出されない。

*² 高温において trace 量のブタジエン生成。第5章参照

Fig. 4-4 Decomposition of ethanol



W/F = 14.9
P_{EtOH} = 0.072 atm
T_{EtOH} = 330-360 °C

Fig: 4-5 Decomposition of n-propanol

—○— propylene
—●— propionaldehyde

W/F = 14.9 gr hr/mol
pressure of alcohol; 0.072

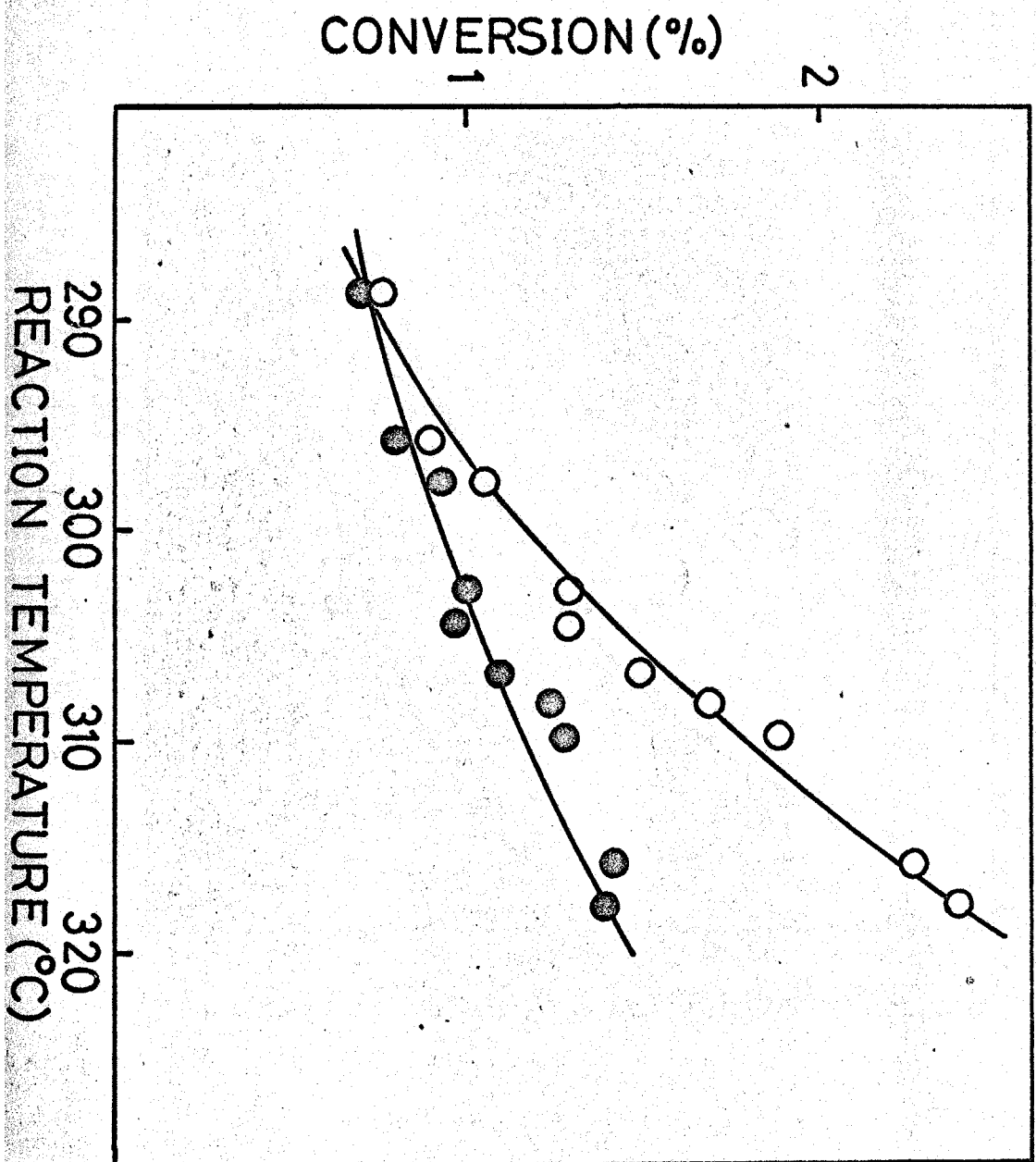


Fig.4-6 Decomposition of n-butanol.

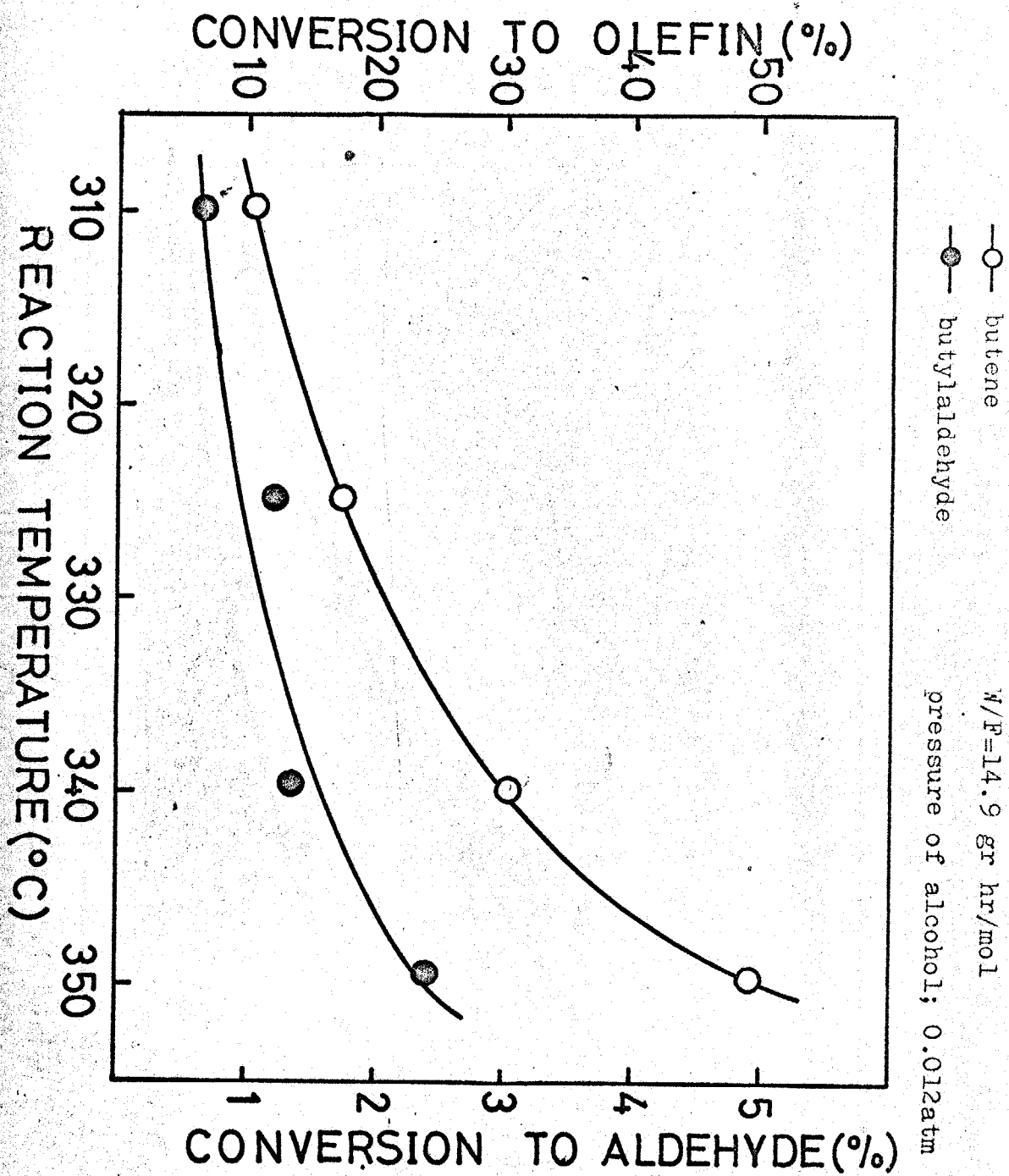


Fig. 4-7 Decomposition of iso-propanol

—○— propylene
—●— acetone

W/F=14.9 gr hr/mol
pressure of alcohol; 0.072 atm

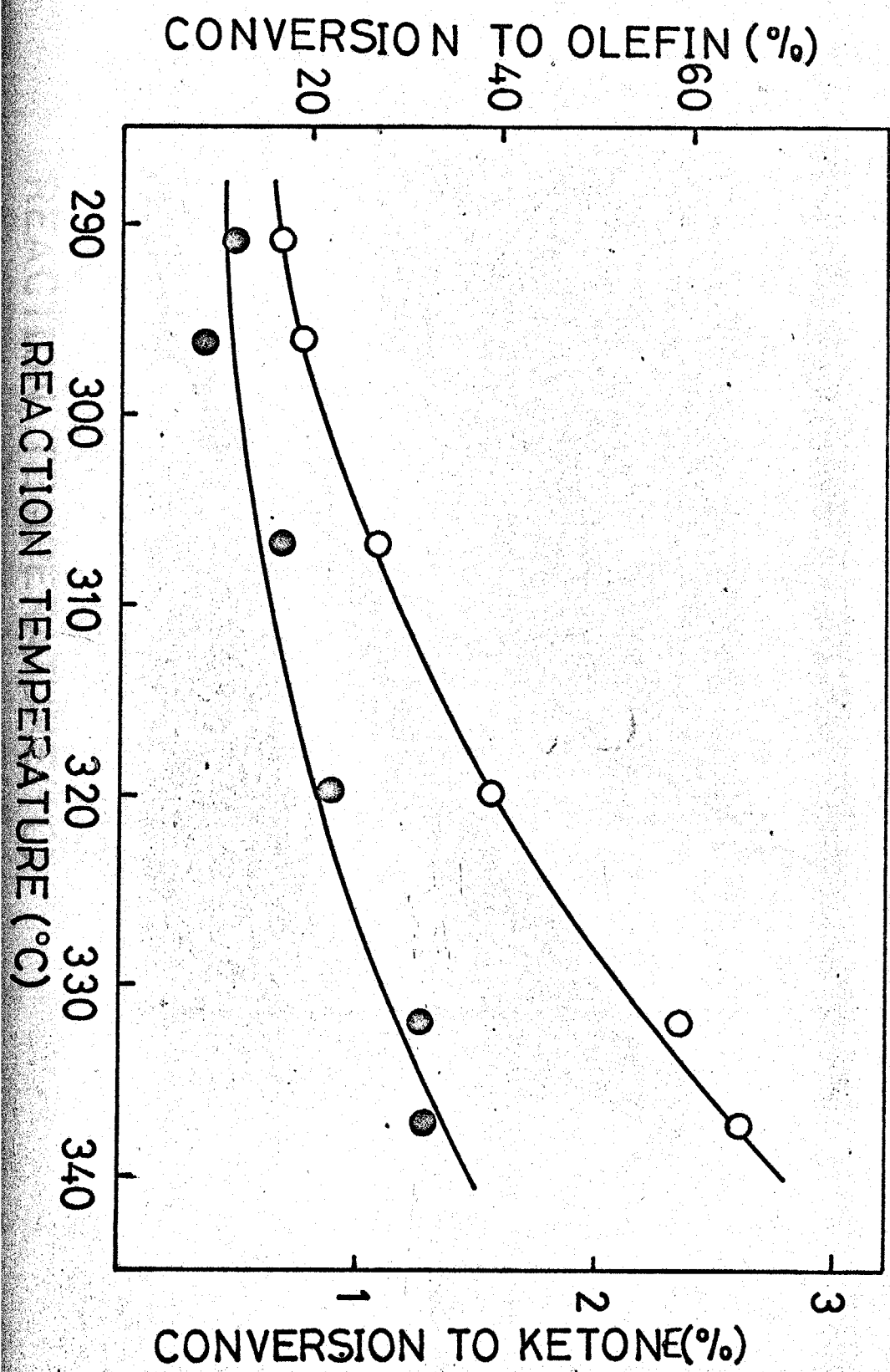
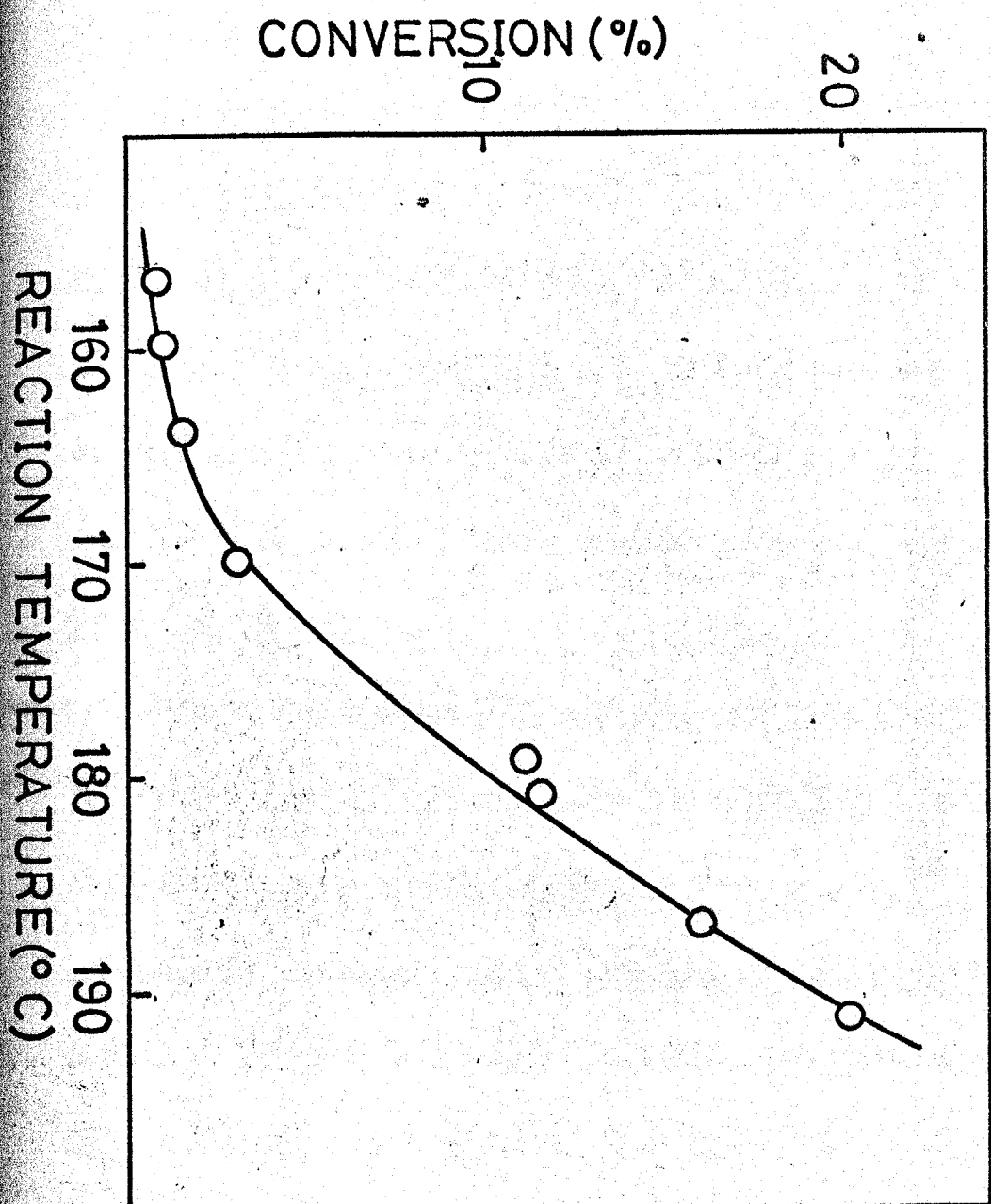


Fig 4-8 Dehydration of t-butanol

W/F=14.9 gr hr/mol

pressure of alcohol; 0.072atm



4-6 考察

図4-2, 図4-3より脱水反応が酸点により, また脱水素反応が塩基点により触媒作用を受けているということは推察される。ピリジンの注入により, 脱水素活性が上昇することについては後述する。また表4-1より脱水素反応の律速過程はアルコール性OHの開裂であるといえる。

k_0/k_H の値 0.53 は *zero point energy difference* より計算した値に近い。^{*1}

アルコールの分解反応の反応点はいくつかのことより, 脱水反応に対してはアルコール性OHの酸素原子であり, 脱水素反応に対してはOH基の水素であるといえよう。^{*2} 即ち,

aliphatic group に属している原子は反応点自体ではなく, 反応点に影響を与える原子, あるいは原子集団 (官能基) として存在している。その意味で反応性序列を *aliphatic group* の性質と関連して考えてみよう。

*1 次頁に後述

*2 律速段階に参与する反応点ではないという意味である。

先ず, このように仮定して話を進めようという意味で考えてほしい。

注.

前頁*1 $A \rightarrow A^* \rightarrow B + C$ の反応について遷移状態理論によれば反応速度定数は次式で与えられる。

$$k_{\text{rate const.}} = \frac{kT}{h} \frac{Q_A^*}{Q_A} e^{\Delta E/RT} \quad (Q; \text{分配函数})$$

アルコールのOH基をODに置換した場合それぞれの反応速度定数の比は $k_{OH}/k_{OD} = e^{-\Delta E_{OH} + \Delta E_{OD}}$ となる。

なるとなれば"回転、並進の分配函数への寄与はそれぞれ小さい、またH-D置換の全体の質量への影響は無視できる。また反応座標に与えた(OHの伸縮)振動以外は全てキャンセルすると考えてモラー一次近似としてはよい。従ってOH伸縮振動のゼロ点エネルギーの差のみが同位体効果の原因であると評価してよい。"⁽¹⁴⁾

$$\text{従って} \quad \ln \frac{k_{OD}}{k_{OH}} = \frac{h}{2kT} (V_{OD} - V_{OH})$$

$$\text{ここで} \quad h = 6.63 \times 10^{-27} \text{ erg. sec}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg. } ^\circ\text{K}$$

$$T = 340 + 273 = 613^\circ\text{K}$$

また V_{OH} , V_{OD} は IR スペクトルより求められる。

$$V_{OH} = 3630 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \times 3 \times 10^{10} \text{ (cm)} = 10.89 \times 10^{13}.$$

$$V_{OD} = 2660 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \times 3 \times 10^{10} \text{ (cm)} = 7.98 \times 10^{13}$$

$$\text{従って} \quad \ln \frac{k_{OD}}{k_{OH}} = \frac{-6.63 \times 10^{-27} \times 2.91 \times 10^{13}}{2 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 613} = -1.15$$

$$\frac{k_{OD}}{k_{OH}} = 0.34$$

図4-9に Taft σ^* ⁽¹⁵⁾と それぞれのアルコールの反応性との関係を。また、図4-10には カルボニウムイオン生成熱⁽¹⁶⁾と反応性との関係を示した。いずれも反応性尺度としては 310°C アルコール分圧 55 mmHg での値を内挿 外挿により求めた。^{*1}

両図とも 脱水反応に対する^{負の}。脱水素反応に対しては正の相関性を示している。^{*2} これらの図の横軸はいずれも電子をおしだす能力を示していると考えられる。従って、脱水反応は *aliphatic group* が電子をおしだす能力が大きくなればなる程、おこりやすくなり、一方 脱水素反応はそれがお少さくなればなる程、大きくなるといえる。換言すればアルコール性 OH の塩基性が増すにつれ脱水がおこりやすく、一方酸性が増すにつれ脱水素がおこりやすくなるといえる。

一般に、Hammett 則を始めとする LFER 則は熱力学量と

^{*1} エタノールに対しては 脱水反応速度 = エチレン生成速度 + エーテル生成速度

^{*2} 緒言で述べた金属上で α アルコールの反応性序列と異なることに注意。

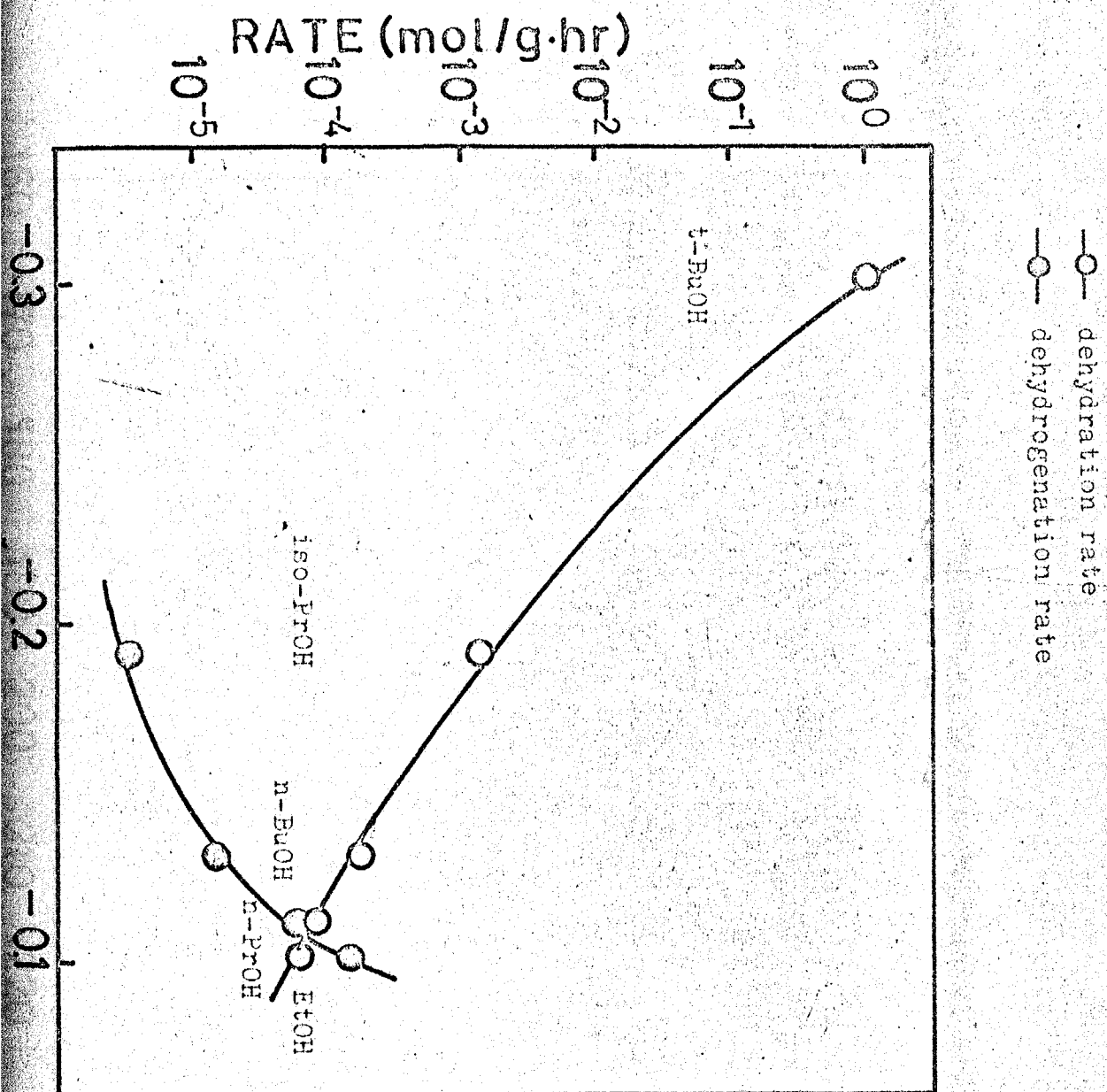
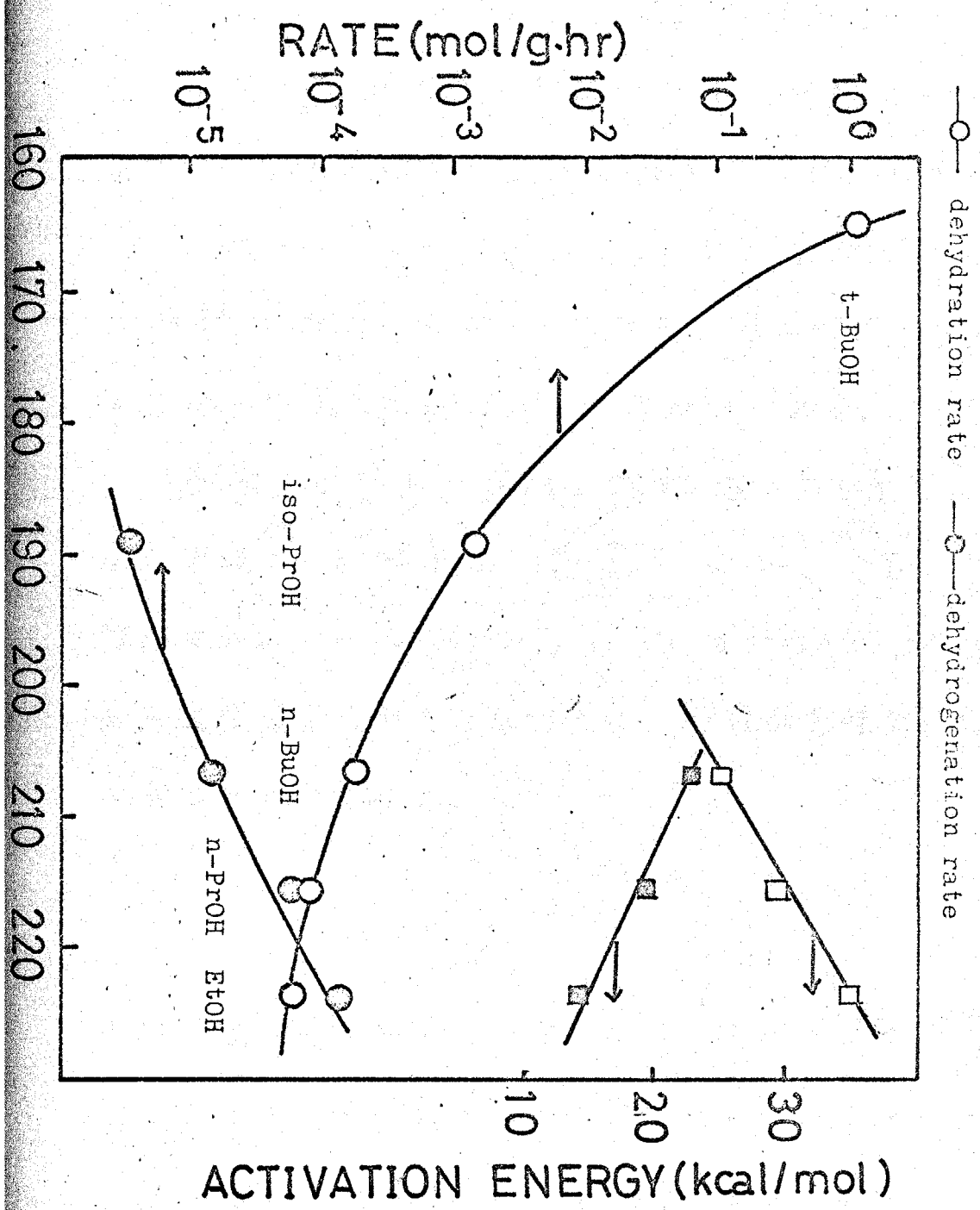
Fig. 4-9 Correlation between Taft's σ^* and Reactivity of Alcohols.

Fig. 4-10 Correlation between $\Delta H^\ddagger$ and reactivity of alcohols



反応速度の対数と時間の直線性を要求している。⁽¹⁷⁾ しながら、①直線性を要求する根拠は必ずしも明確なものではない。②5点のプロットではこの関係が直線であるのか曲線で結ぶべきかは明らかにできない。

これらのことを考慮し、ここでは実験データに忠実に曲線で結んでおく。ただ図4-9より図4-10の方がより直線に近いことだけはいえる。

各種アルコールに対し、活性化エネルギーおよび反応次数^{*1}を測定し、結果を表4-3に示した。

活性エネルギーは $\log r$ v.s. $1/T$ のプロットより求めた。反応速度式と求めていないので、厳密な意味での活性化エネルギーではない。

*1 反応次数の測定にあたっては、測定温度が等しいことおよび微分反応管の仮定がなりたつことが必要である。この二つの条件を同時に満たすことはできなかった。しかし *t*-butanol を除くアルコールについては、各実験温度間のへだたりはそれほど大きくはなく、おおむねその比較はできると思われる。

Table 4-3. Dehydration and dehydrogenation of five alcohols.

Reactants	Reaction temperature	Rate of reaction(mol/gr hr)* ³		Activation energy(kcal/mol)		Reaction orders	
		Dehydration	Dehydrogenation	Dehydration	Dehydrogenation	Dehydration	Dehydrogenation
Ethanol	320 ~ 360°C	7.0×10 ⁻⁵ * ¹	1.8×10 ⁻⁴	35 * ²	14	0 at 320°C	0.3 at 320°C
n-Propanol	290 ~ 320°C	8.6×10 ⁻⁵	6.2×10 ⁻⁵	29	19	0 at 310°C	0.5 at 310°C
n-Butanol	310 ~ 350°C	1.7×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁵	26	23	0.1 at 310°C	0.5 at 310°C
i-Propanol	290 ~ 340°C	1.5×10 ⁻³	3.5×10 ⁻⁶	23	17	0 at 300°C	0.5 at 300°C
t-Butanol	150 ~ 190°C	1.3		33		0 at 160°C	

*¹ Sum of ethylene and ether formation.

*² Activation energy of ethylene formation. Activation energy of (ethylene + ether) formation was 31 kcal/mol.

*³ Reaction conditions were; temperature 310°C
pressure of alcohol 0.072atm

表に示したように 脱水反応については 反応次数は 0 であり "活性化エネルギー" は 真のキのである。

脱水素反応については 0.3 ~ 0.5 の反応次数を示した。この次数は Langmuir 吸着等温式の 1 次より 0 次への遷移領域を示していると考えられよう。しかし、反応次数はそれ程大きくかわらない。

Van Reijen ⁽⁴⁾ によれば、反応速度式を (1) 式のような次数表現により記した時、みかけの活性化エネルギー E は (2) のように表わされる。

$$r = k_0 P_A^m \quad \text{--- (1)}$$

$$E \equiv -R \left(\frac{\partial \ln r}{\partial 1/T} \right)_p = E' + m \Delta h_A^\circ \quad \text{--- (2)}$$

$$\text{ここで } E' = h_x^\circ - h_A^\circ (\text{ads})$$

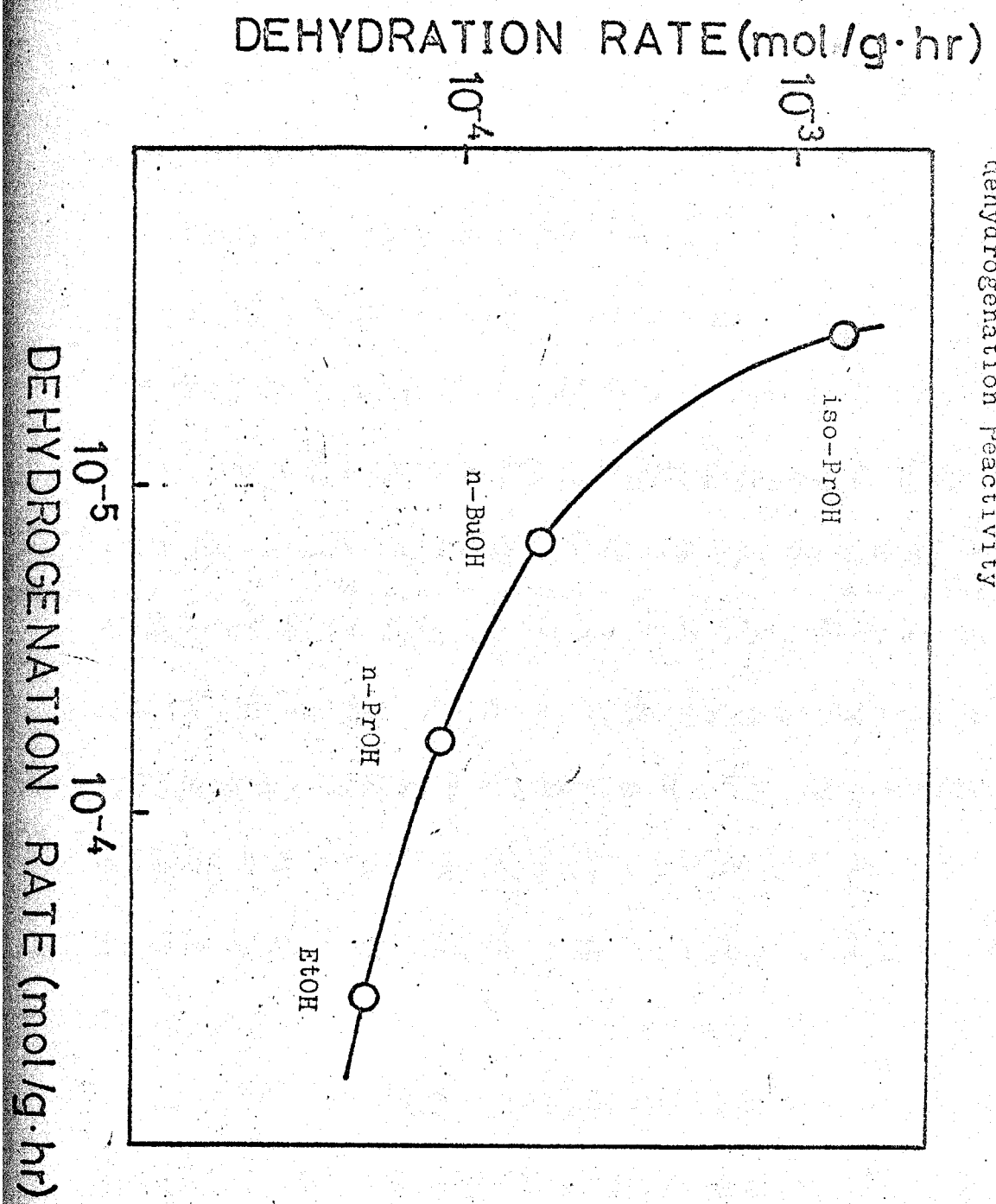
Δh° ; 気相と吸着相のエンタルピー差

h_x° ; 活性錯合体のエンタルピー

見かけの活性化エネルギーは 真の活性化エネルギー E' より m 倍の Δh_A (吸着熱) を引いたキのである。しかし m の値が比較的近いので 相互の "反応性" 即ち "吸着のあこりやすさ" とその吸着物の "反応のあこりやすさ" の 或る函数を比較することはできよう。

オーアルコールの系列に対しては、アルコールの酸性が

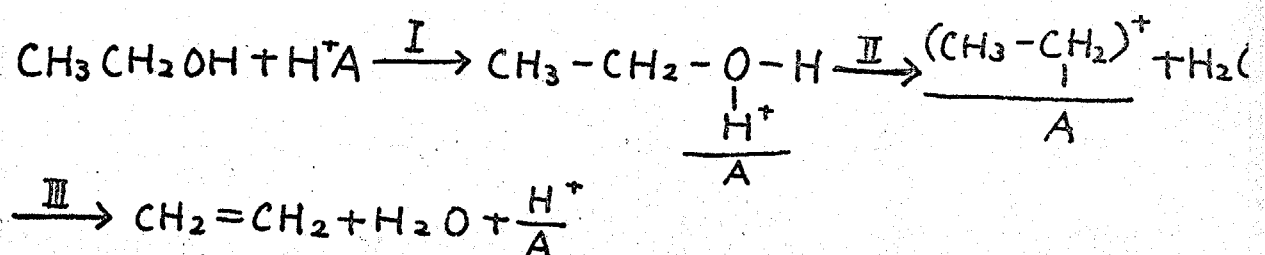
Fig. 4-11 Correlation between dehydration reactivity and dehydrogenation reactivity



増すにつれ、脱水の活性化エネルギーが減少し、脱水素の活性化エネルギーが増加する。これは上の考察を支持するものである。

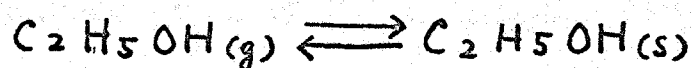
第ニアルコール、第ニアルコールをき含む一般性のある序列は得られない。第ニアルコール、第ニアルコールが大きな活性化エネルギーを持つにもかかわらず、反応性が大きいという事実はこのような脱水反応性に富むアルコールでは第ニアルコールが反応しないような多くの弱い酸点上で反応が主として進んでいるのであらうと思われる。逆にいえば、第ニ、第ニアルコールと第ニアルコールでは available な活性点数が異なることゝ図 4-9, 図 4-10 において直線性を示さない原因であるとき考えられる。LFER 則は本来活性点数は一定として考えて成立しているからである。

以上述べた結果及び考察よりそれぞれの反応に対し、反応機構を次のように考えた。エタノールを例にとり示すと
脱水反応



反応性序列より考えて III が律速 であるとは考えられない。
 なぜなら III を律速 とすると 脱水反応は 0 次の次数をも
 ているので $C_2H_5^+$ の表面濃度は一定、従って 反応性序列
 は カルボニウムイオンの安定性序列 と逆にならねばなら
 ない。(不安定な程 反応性が大きくならねばならない)
 オールコール内の活性化エネルギーとカルボニウムイオン
 の安定性序列は予測と明らかに異なっている。

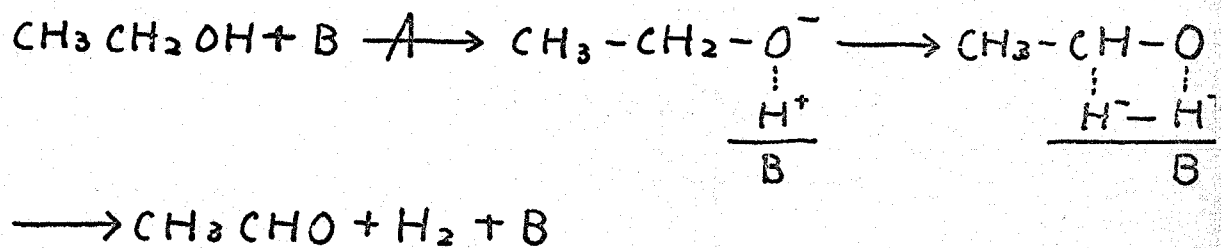
また I が律速 とすると 反応次数の I が予期される事実
 に反する。但し、I の過程が 次の 2 過程よりなり、後者
 律速であれば 必ずしも説明不能ではない。



しかし $C_2H_5OH(s)$ という状態 (0 次反応という次数と
 説明するには かなり強い吸着を考えねばならない) の物理
 的意味が明確でない。例えは オレフィンよりカルボニ
 ウムイオンを生ずる際には、その予備段階としてプロトンと
 オレフィンの二重結合との π 錯体が形成され、それから
 σ 錯体 (通常のカルボニウムイオン) に変化することが考えら
 れている。しかし アルコールへのプロトン付加の予備段階
 としては、表面の OH (プロトン) とアルコールの水素結合の生成

以外には考えにくい。その過程はこのような高温では
原系にわたる、というであろう。従って段階ⅠとⅡの
内ではⅡが律速である可能性が強い。

脱水素反応



同位元素効果及び反応性序列から考え、アルコール性OH
がプロトンとして断裂する過程Ⅰが律速である。

ヒリジン吸着により脱水素活性が上昇するという前述
の事実に対しては次のような原因が考えられる。

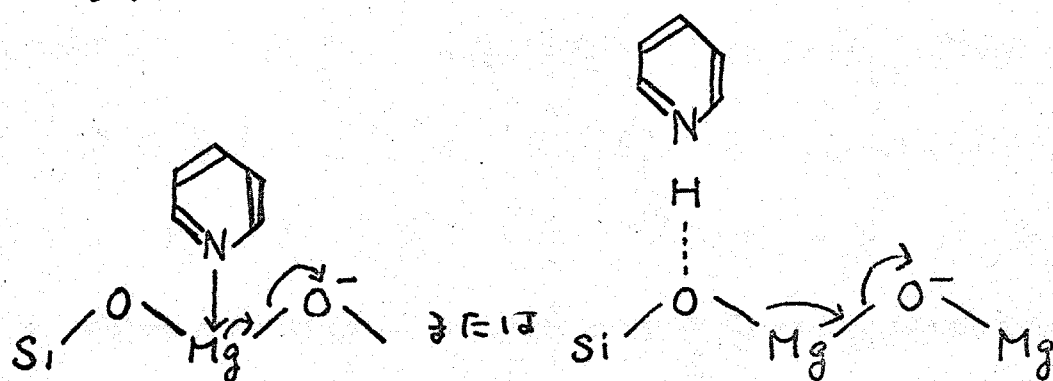
(1) 酸点の被毒により脱水素活性が減少する。従って触媒
層内におけるアルコール濃度が増加し、脱水素速度が増加
する。

(2) ヒリジンの吸着が新たな塩基点をつくる。

前者は6.70%にもおよび、脱水素活性の上昇を説明できな
い。なぜなら脱水素反応速度の圧依存性は0.5次であ
り、触媒層内の平均分圧の上昇はただだか15%にすぎ
ない。(30%の脱水反応率から0になったとして) 従っ
てこの原因による脱水素反応率の増加率はただだか7~8%

であり(1.9% → 2%)、1.9% が3%以上になる実験結果はとうてい説明できない。従ってこの現象は第三章で述べた酸点、塩基点の相互作用に帰せられるべきものである。

すなわち、



このような事実は酸・塩基触媒反応の設計に一つの指針を与えるものである。

4-7 各種ケイ酸塩の触媒活性

第三章において述べた酸性度、塩基性度の異なる各種ケイ酸塩を用いて n-ブタールの脱水、脱水素反応をおこなった。その活性、選択性と酸・塩基性度との対応関係を調べた。

用いた触媒は、3-2で述べた B 系列の $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ である。 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ では

脱水反応のみみあはる。^{*1} $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (前節参照), $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ については脱水、脱水素両反応が観測される。これらの結果を図4-12, 4-13に示した。

350°C における反応速度^{*2}と触媒活性の尺度として表4-4に示した。この表で選択性は全消費速度に対する脱水素反応速度として定義している。塩基的性質が増すにつれ、脱水素選択性が増加している。酸性度当りの脱水反応速度は一定値を示さない。酸強度の大きな触媒ほど単位酸量当りの反応速度も大きい。従って酸強度と反応活性にかなりの影響をおよぼしているといえる。一方、塩基性度当りの脱水素反応速度は比較的一定の値を示す。

*1 このことは触媒表面上に酸点のみみあはることと意味しない。酸点の数の塩基点に比べ、非常に大きく、あるいは酸強度が大きければある温度域で脱水反応のみみ観測されることは十分予想される。

*2 $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ は活性が少く、350°C でやっと観測される程度であったので、この条件を活性の尺度とした。

Fig. 4-12 Dehydration of n-butanol over $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ $W/F = 14.9 \text{ gr hr/mol}$

pressure of alcohol; 0.012 atm

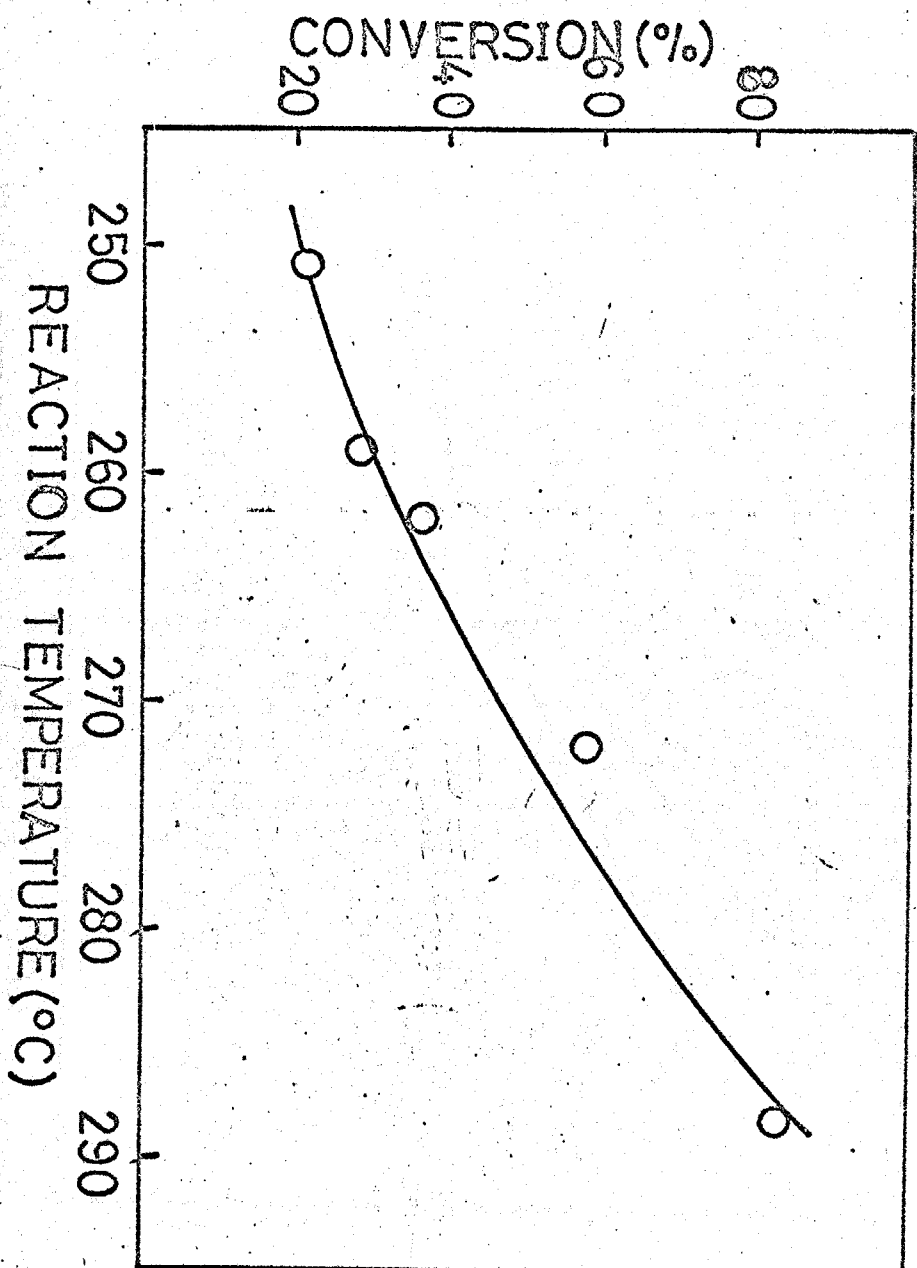
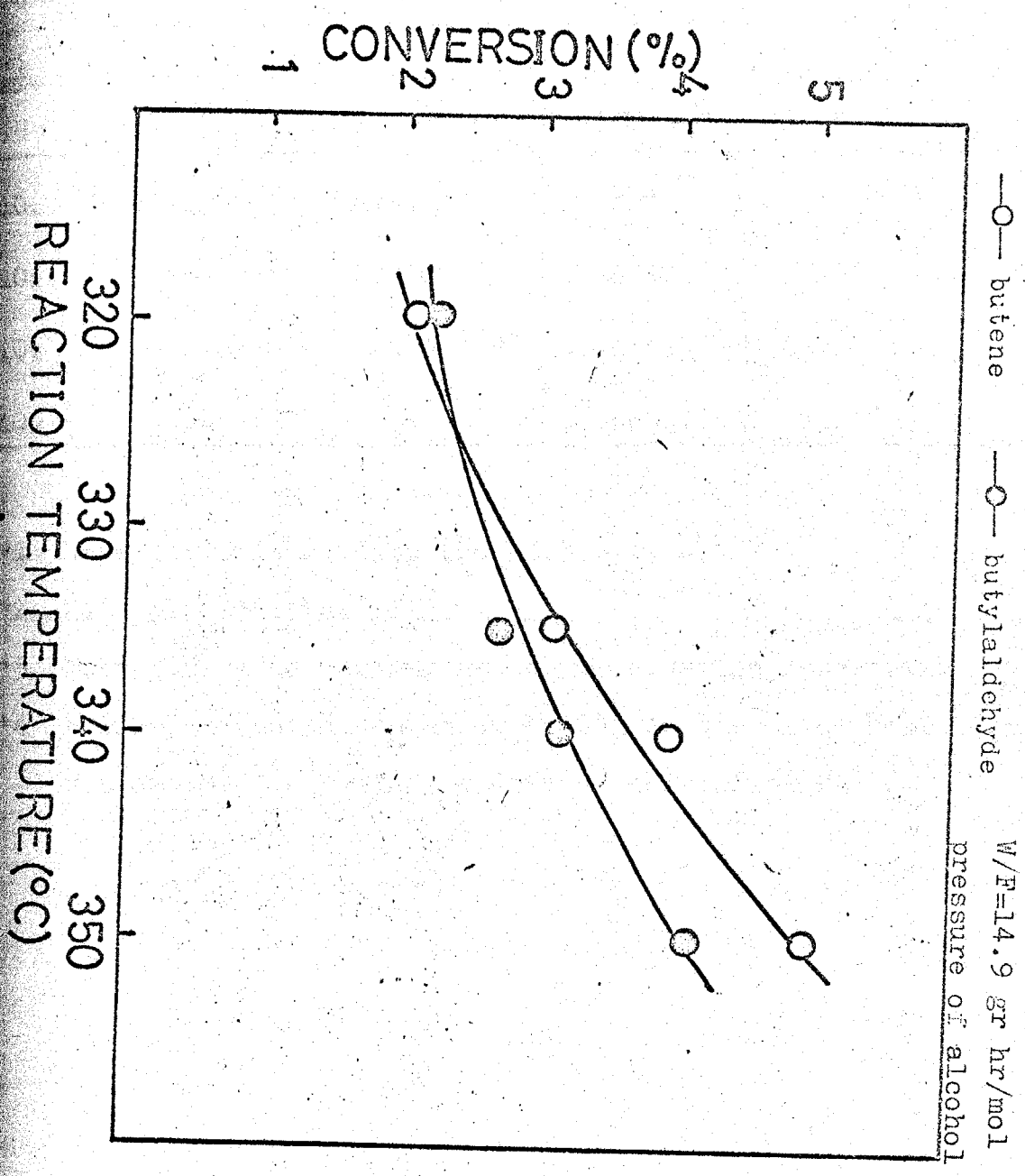


Fig. 4-13 Dehydration and dehydrogenation of n-butanol over $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$



4-4. Catalytic activity of various alkaline earth silicates.

Silicates	Dehydration rate		Dehydrogenation rate		Selectivity* ³
	mol/gr·hr	mol/meq·hr* ¹	mol/gr·hr	mol/meq·hr* ²	
SiO ₂	65×10 ⁻³	147×10 ⁻³	————	————	0
SiO ₂	2.8×10 ⁻³	82×10 ⁻³	0.18×10 ⁻³	2.9×10 ⁻³	0.06
SiO ₂	0.018×10 ⁻³	12×10 ⁻³ * ⁴	0.015×10 ⁻³	0.88×10 ⁻³	0.45
SiO ₂	0.0097×10 ⁻³	————	0.0065×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	0.40

*1 Rate per unit acidity (H₀+3.3)

*2 Rate per unit basicity

*3 Selectivity is defined as dehydrogenation rate/total rate.

*4 Acidity measured was below 0.003, so the value of 0.0015 was assumed to be the acidity of this catalyst.

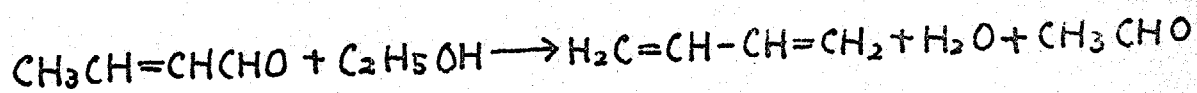
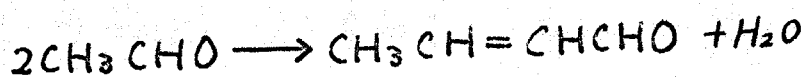
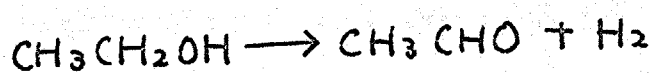
第五章 エタノールよりのブタジエン合成反応

——いわゆる Lebedev Process について

5-1 序

エタノールよりのブタジエン合成反応は、その工業的有用性^{*1}により、第二次大戦前から 1950 年代まで多くの研究がなされてきた。その触媒には MgO -Kaoline, MgO - SiO_2 , SiO_2 - Ta_2O_5 等々の 2 元系あるいは 3 元系酸化物触媒が用いられている。

反応機構論的には Gorin 等⁽¹⁾の研究, Kagan⁽²⁾等, Quattlebaum 等⁽³⁾の研究があり、次のように考えられている。⁽⁴⁾



またエタノールとアセトアルデヒドの集合により 1,3-ブタジオールを経るという説もある。また Kagan⁽²⁾は、次のプロセス。

*1. 現在はエタノール分解の副生成物として或いはブテンの脱水素、酸化脱水素より安価に得られるため、この方法は殆んどおこなわれていない。

は同時に起っている脱水素反応により生じた活性水素原子によりクロトンアルデヒドが還元され、それより生じたクロチルアルコールの脱水によりブタジエンが生成するとした。
 一オ. Gorin 等⁽¹⁾, Quattlebaum 等⁽²⁾はアルコールによる脱酸素 (Deoxygenation) であるとしている。

既往の研究によれば、触媒の条件として「脱水能」と「脱水素能」をもつことと規定している。しかしその二つの能力をもつ典型的な触媒である金属—固体酸 ($\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}-\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}-\text{Al}_2\text{O}_3$) 等を用いた報告がなされていないことから、脱水能, 脱水素能という現象論的表現は正確でないと同時に発展性がない。

前章でアルコールの脱水、脱水素能がそれぞれ触媒の酸性、塩基性に帰せられることがわかった。前記の活性の高いといわれる触媒の多くが酸、塩基性両機能をもつと思われることに注目すれば、この「脱水能」は酸性に「脱水素能」は塩基性に書き換えることができると考えられる。
 この章では前章の結果の上にたち、この反応の機構と酸、塩基がどのように関与するかを説明することを目的とした。

5-2 触媒

MgO 含量の異なる各種の $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ を用いた。前章までに用いていた各種アルカリ土類金属ケイ酸塩の多くは表面積が小さく、十分な活性を示したのは $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のみである。ここでは酸性、塩基性の異なる数種の、また少量の触媒が必要とされたので、この系列の触媒を用いた。

調製法は 3-4-1 に詳述した。

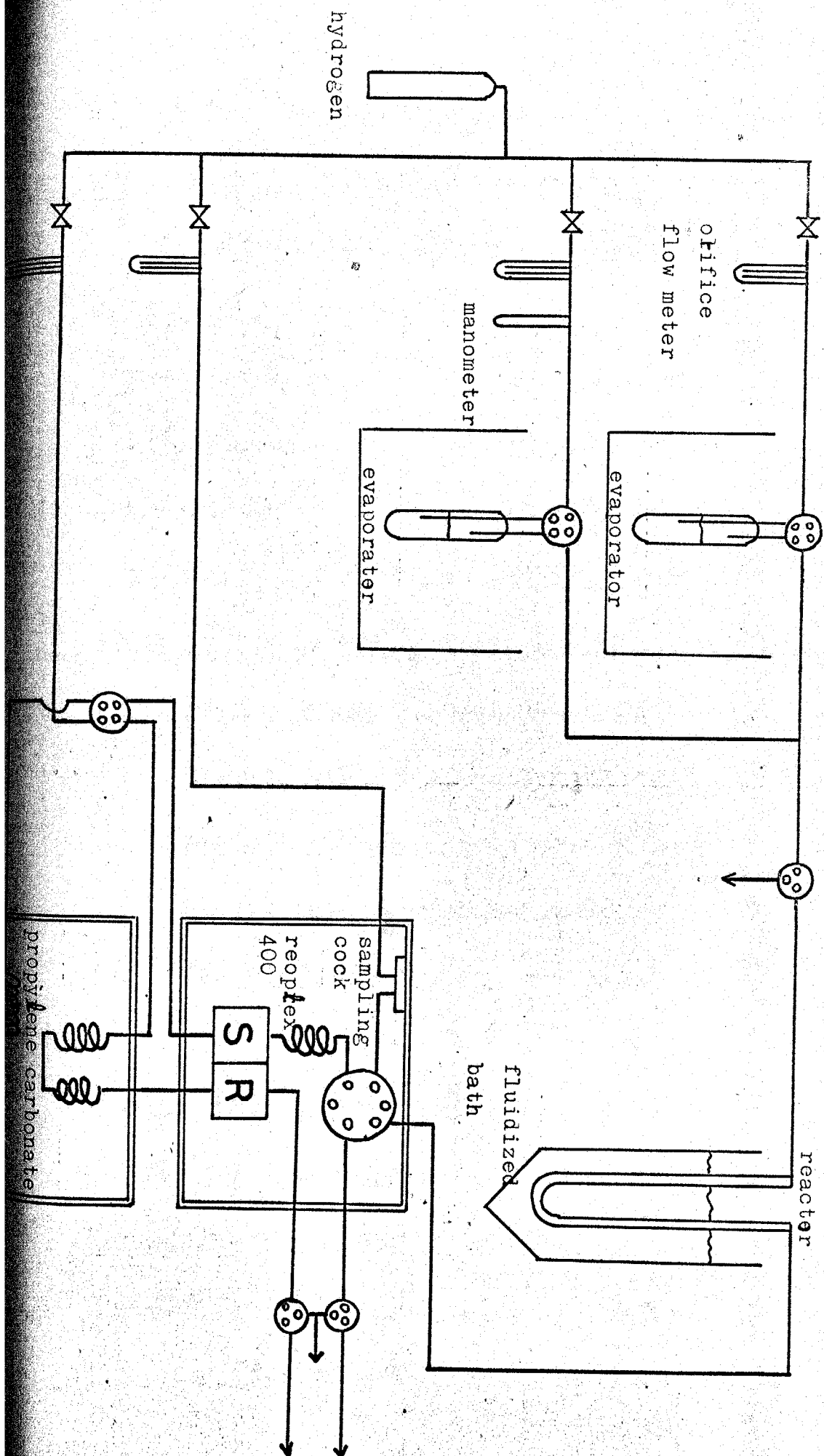
触媒の酸性度、塩基性度、表面積等は 3-4-3 に記してあるが、必要に応じ再掲することにした。

5-3 反応装置 および方法

フローシートを図 5-1 に示した。

ほとんど前節において用いたものと同じである。混合原料を用いる場合および酸、塩基物質による被毒の影響を調べするために 2つの蒸発器を異なる温度に設定できるように水浴中にあき、その両者の蒸発温度および、ここを通るキャリアーガス水素の量を適当に制御することにより、望む分圧の原料を含むガスをおくることができる。

分析は中間セル方式によるガスクロマトグラフィーを用いた。分析カラムは液体成分の分離用に Reoplex 400 (カラム温度



55°C) 6m 気体成分の分離のために Propylene Carbonate (カラム温度 常温) 2m を用いた。

生成率の定義は 消費アルコール量と基準として 次のようにした。

エーテル生成率	$2M_{-O-} / M$
アセトアルデヒド "	M_{CHO} / M
エチレン "	$M_{C_2'} / M$
ブタジエン "	$2M_{C_4''} / M$

$$M \equiv M_{OH} + M_{C_2'} + M_{CHO} + 2M_{-O-} + 2M_{C_4''}$$

M_{OH} ; 未反応アルコールのモル数

$M_{C_2'}$; 生成エチレンのモル数

M_{CHO} ; 生成アセトアルデヒドのモル数

M_{-O-} ; 生成エーテルのモル数

$M_{C_4''}$; 生成ブタジエンのモル数

5-4 結果 および 考察

触媒活性は初期においてかなりの劣下を示すが 8 時間後にほぼ一定となる。活性のテストはすべてこの 8 時間後の定常状態においておこなった。図 5-2, 5-3 に、接触時間による生成率の変化を典型的な例として示した。

Fig. 5-2 The effects of contact time on the conversion to all the products.

Temperature; 380°C Pressure of ethanol; 0.1 atm
Catalyst; SiO₂ MgO (50 mol% MgO) 1.0 gr

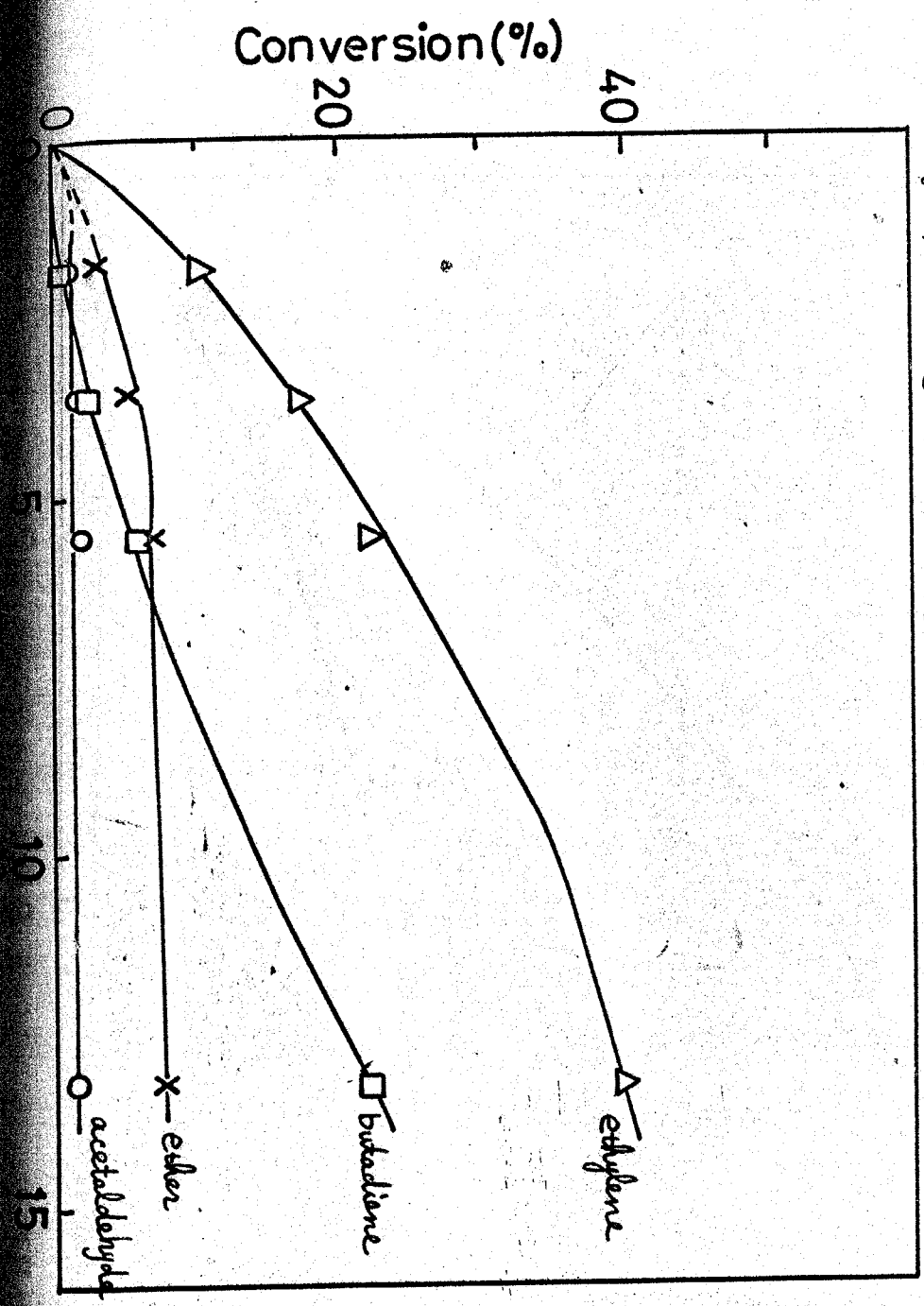
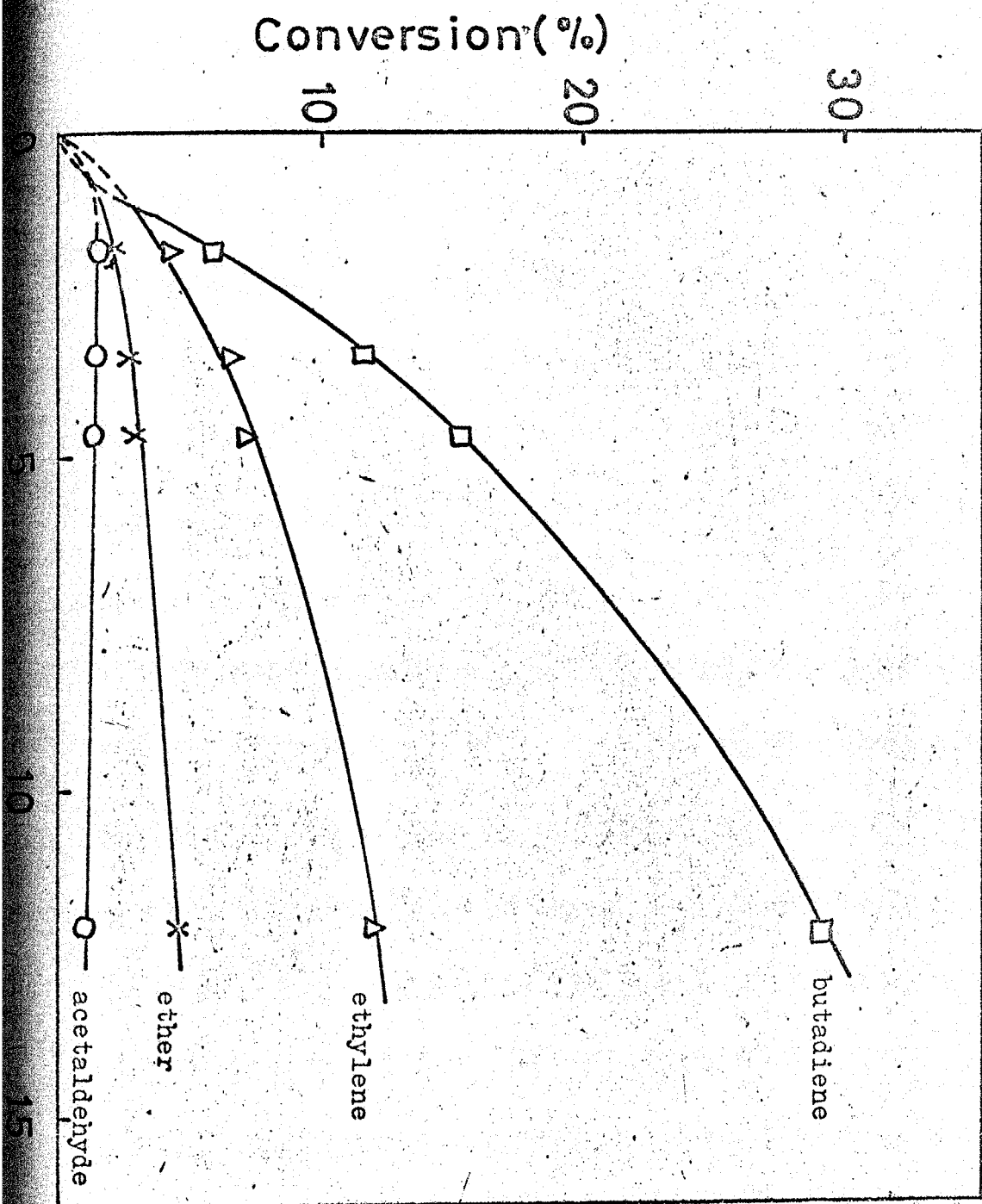


Fig. 5-3 The effects of contact time on the conversion to all the products. *Catalyst: SiO_2MgO (95mol% MgO).*
 temperature; 380°C pressure of ethanol; 0.1 atm



ブタジエン生成量が逐次反応の最終生成物特有の誘導期間をもち、持っていることがわかる。一オ.アセトアルデヒド、エーテルは逐次反応の中間生成物としての挙動を示す。

○ 各種原料による反応結果

ブタジエン生成に着目し、各種の原料による反応をみる。結果を表5-1に示した。また、代表的例として、エタノールに対し $1/10$ 量のアセトアルデヒドを添加した場合について図5-4に示した。^{*1}これらの図および表において転化率はエタノールのみを原料とした時と比較できるように定義している。これらの場合、触媒としてはSMG75を用いた。この触媒は後にも示すように最もブタジエン生成活性が大きいというわけではない。この触媒においてはブタジエン生成量と共にエチレン、エーテル等の生成もかなり大きく、従って、系に種々のじょうらんを加えた時（被毒、中間体の添加）ブタジエン以外の生成物の

*1 図5-4においてアセトアルデヒド添加時におけるアセトアルデヒドへの転化率は当然ながら本来の“転化率”ではない。流出物中のアセトアルデヒド分率（モル数変化を考慮して）である。

挙動を知ることが^{と考えた}できるためである。

○ 反応経路について

既往の研究はすべてアセトアルデヒドを中間体と考えている。接触時間の影響を調べた結果もこのことをうづける。問題はまず C_2 material より C_4 material を得る過程がアセトアルデヒドの縮合(アルドール縮合)か、アセトアルデヒドとエタノールの縮合であるかを知ることにある。

後者は中間体として 1,3-ブタンジオールを与えるはずであるが、1,3-ジオールはそれ自体この条件下でブタジエンを与えない。また IPA とアセトアルデヒドを原料として用いた時、 C_5 は生成せず、ブタジエンを生成することより前者が妥当である。

次の問題は、アセトアルデヒドより生成したクロトンアルデヒドがどのような経路を経て、ブタジエンに転化するかということである。

アセトアルデヒドおよびクロトンアルデヒド単独ではブタジエンは生成しない。ところがクロトンアルデヒドをエタノール中に混ぜて反応させると急激にブタジエン生成がおきる。またエタノールのかわりに、 n -プロパノールを用いてもブタジエンが生成し、同時にプロピオンアルデヒドが生成する。

Table 5-1 Butadiene formation from various kinds of reactants.

Run No.	Reactants	Partial Pressure	Conversion to butadiene	By-products
1	ethanol	0.1	0.11	
2	acetaldehyde	0.1	trace	crotonaldehyde
3	crotonaldehyde	0.01	trace	
4	1,3-butanediol	0.01	trace	
5	ethanol	0.1	0.31* ¹	
	acetaldehyde	0.01		
6	ethanol	0.1	0.36* ¹	
	crotonaldehyde	0.01		
7	n-propanol	0.1	0.18* ²	propionaldehyde
	crotonaldehyde	0.01		
8	iso-propanol	0.1	0.08* ³	acetone
	acetaldehyde	0.01		

Reaction Conditions;

Catalyst; SiO₂ MgO (75 mol% MgO) 1.0 gr

Reaction temperature; 380°C

Carrier gas; H₂ 100 ml/min stp

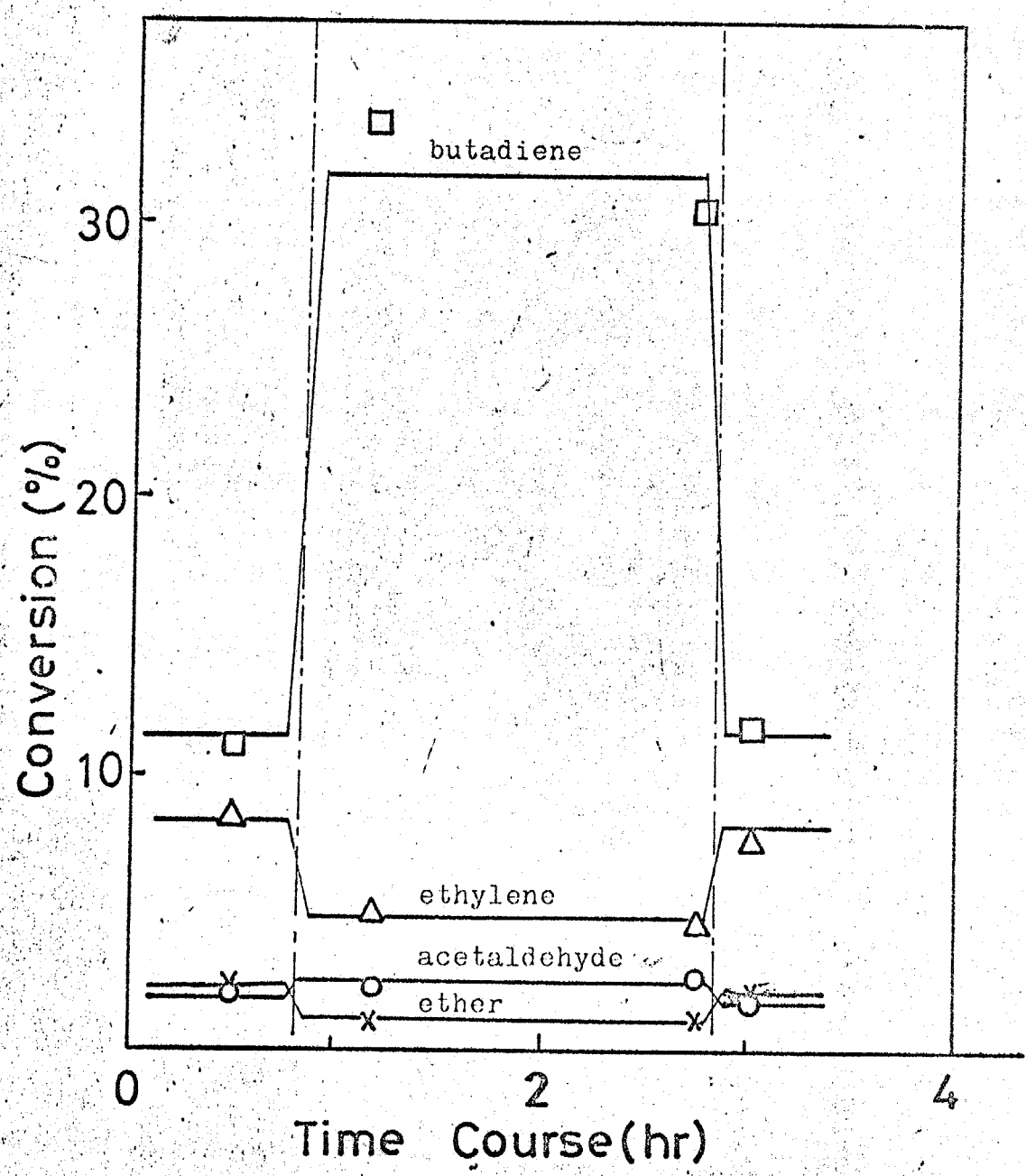
*¹ butadiene produced x 2
ethanol fed

*² butadiene produced x 2
n-propanol fed

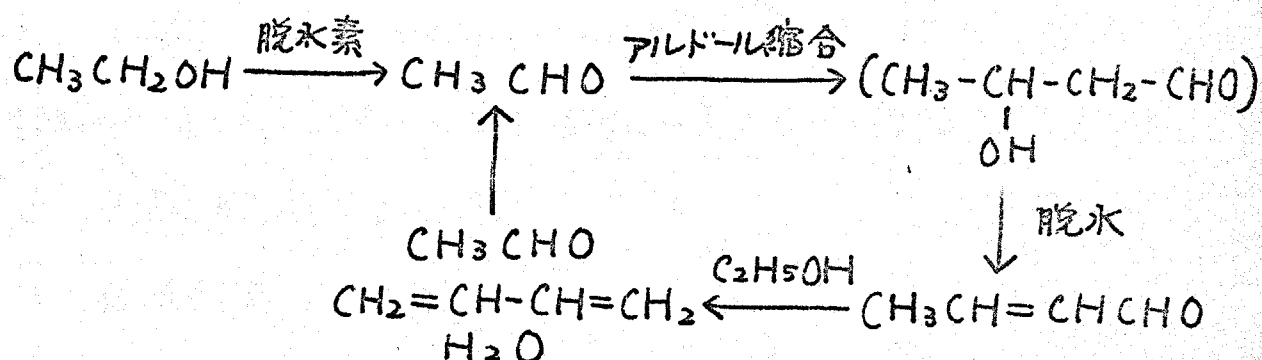
*³ butadiene produced x 2
iso-propanol fed

Fig. 5-4 The effects of acetaldehyde addition.

(Reaction conditions were given in table 5-1)

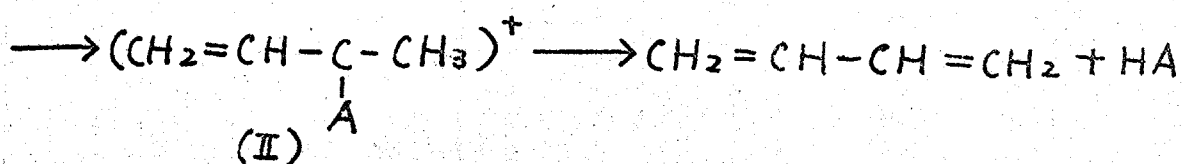
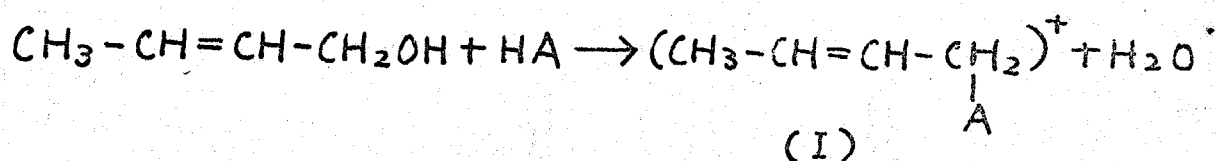


すなわち、Quattlebaum⁽³⁾の指摘するように クロトンアルデヒドのアルコールによる脱酸素反応 (Deoxygenation) があることを示すものである。すなわち、反応経路は次のものであることがわかった。



最後のプロセス すなわち アルコールによる脱酸素反応は第六章においてあらためて研究の対象とした。その結果、この過程はアルコールよりアルデヒドへの水素移行とひき続いておこる脱水反応であることがわかった。

従って クロトンアルデヒド以後の過程はクロチルアルコールを経ている。クロチルアルコールの脱水機構については、この実験ではわからない。しかし前章の結果、既往の研究より、一応 次のように推定できよう。



この機構はカルボニウムイオンの安定性 ($\text{II} > \text{I}$) および、カルボニウムイオンにおいては分子内の水素移行が容易にあこるという事実⁽⁵⁾により支持されよう。(I)のカルボニウムイオンより1,2,ブタジエンを経て、その異性化により、1,3,ブタジエンを得るというOstromislenski 等⁽⁶⁾の機構は、我々の実験では1,2,ブタジエンを検出することからできなからたので一応除外しておく。^{*1}

○ 律速段階について

次にこの機構に基づいて、律速段階を考えてみる。表5-1に示した結果を最初の脱水素(アセトアルデヒド生成)過程律速という仮定のもとに整理してみる。このことは図5-4においてアセトアルデヒドをアルコールの10%加えても、流出アルデヒド量はほとんど変わらないという事実をふまえて

*1 もちろん完全に否定できるわけではない。しかしアルコールの脱水反応中にはオレフィン異性化の活性点はより強い吸着力をもちアルコールにより占められているため、オレフィンの異性化はこの条件下で容易にあこるにきかわらう。生成オレフィンも平衡組成にあることはほとんどない。従って我々の場合も1,2,ブタジエンを経ていけば、検出されてもよいと思われる。

第一近似として妥当である。

run 5 に対し 理論生成量を計算してみる。この系ではエタノール 1 に対し アセトアルデヒド 0.1 を添加している。

エタノール単独より (アセトアルデヒド添加に

無関係) 生成するブタジエン量 0.11

アセトアルデヒド → ブタジエンの過程は早いので

全部がブタジエンに転化すると考えて 0.10 ($i=1$)

その際副生するアセトアルデヒドの量は 0.05 で

これも直ちに反応してしまう 0.05 ($i=2$)

更に その際 副生するアセトアルデヒドよりの

ブタジエン生成量は 0.025 ($i=3$)

このサイクルは無限にくりかえされるので 全ブタジエン生成量は

$$0.11 + \sum_{i=1}^{\infty} 0.1 \times 2^{-(i-1)} = 0.31$$

これは実験値と全く一致している。

また run 6 について計算してみると。

エタノール単独より生ずるブタジエン量 0.11

クロトンアルデヒドよりの生成量はクロトンアル

デヒド一分子より ブタジエン一分子が主

成することを考えて 0.20

その際副生するアセトアルデヒドよりのブタジ

エン生成量は $\dots\dots\dots \sum_{i=1}^{\infty} 0.1 \times 2^{-i}$

従ってブタジエン全生成量は

$$0.11 + 0.20 + \sum_{i=1}^{\infty} 0.1 \times 2^{-i} = 0.41$$

このようにして計算した結果を表5-2に示す。

Table 5-2. The theoretical conversion assuming that the first dehydrogenation step was rate determining

Reactants	partial pressure	theoretical conversion of alcohol	experimental value	run No. in Table 1
propanol	0.1	$0.11 + 0.10 + \sum_{i=1}^{\infty} 0.1 \times 2^{-i} = 0.31$	0.31	5
acetaldehyde	0.01			
propanol	0.1	$0.11 + 0.10 \times 2 + \sum_{i=1}^{\infty} 0.1 \times 2^{-i} = 0.41$	0.36	6
acetaldehyde	0.01			
propanol	0.1	$0.10 \times 2 = 0.20$	0.18	7
acetaldehyde	0.01			
propanol	0.1	0.10	0.08	8
acetaldehyde	0.01			

これらは非常によく一致しているといえる。すなわち、アセトアルデヒド生成律速であるという仮説は確かめられた。

○ 酸点, 塩基点の役割

——ヒリジン, フェノールによる被毒——

図4.5-4にみられるように、アセトアルデヒド添加はブタジエン生成量の急激な増加と共に他の生成物、

すなわち、酸点上で起こる脱水反応生成物であるエチレン、エーテル^{*1}の約50%にあやぶ減少をもたらす。添加されたアセトアルデヒドはすべてブタジエンへの反応経路に存在するのであるから、この阻害はブタジエン生成への中間体が酸点上に吸着していることを示すものである。このことをより確かめるため、酸、塩基物質の添加をおこなった。

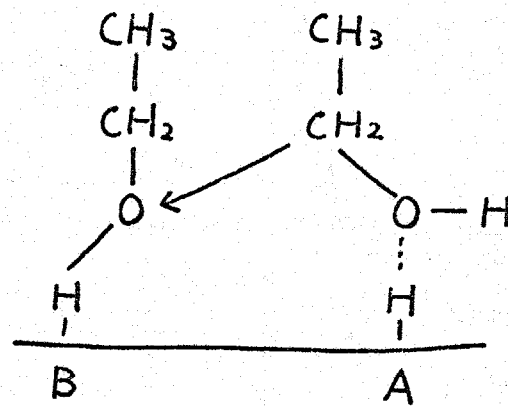
図5-5にピリジン添加の影響を、また図5-6にはフェノールの添加の影響を示した。ピリジン添加により、ブタジエン生成量は大きく増加する。この結果は図4-2に対応するものであり、やはり吸着ピリジンのI効果による塩基点の生成または強度の増加に帰せられるものである。ブタジエン生成の律速段階はエタノールの脱水素であり、それは塩基点に帰せられるものである。この考えは合理的である。ところがピリジン分圧を増すと、ブタジエン生成の増加割合は減少する。すなわち、ピリジン分圧0.01 atm.の時は約8割の増加を示すのに対し、0.02 atm.の時は約4割の増加を示すのみとなる。ピリジンを或る程度以上添加すると、それは

*1. エーテルについては、酸点のみが関与しているかどうか疑いもある。次頁参照

前頁*1. 通常酸点上で起こるとされているエーテル生成が、酸、

塩基いづれによっても被毒をうけるという事実もまた一つの興味ある問題である。本節の目的からは離れるので詳しくはふれないが原因は次のいづれかであろう。

(1) エーテルが次図で示される協奏反応機構により生成する。



(2) となりあった酸点に吸着したアルコール同士の反応により生成する。この酸点の間に塩基点が存在するため、酸性物質がその塩基点に吸着し、アルコールの相互作用をまたげず。

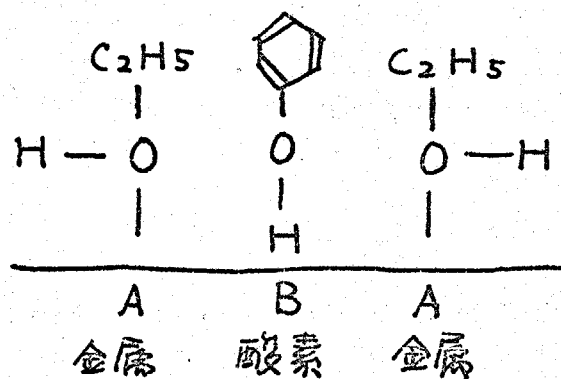


Fig. 5-5 The effects of pyridine addition.

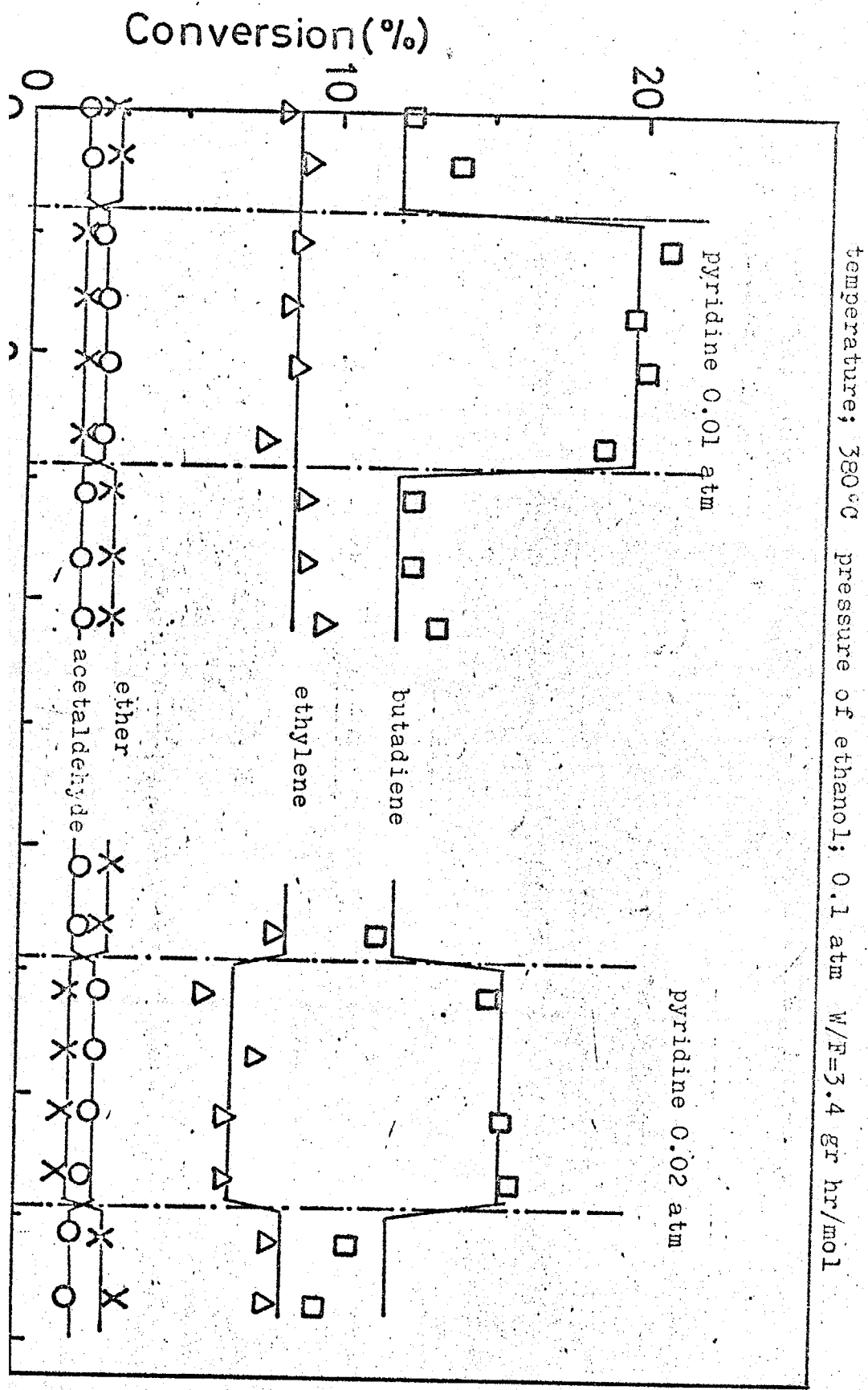
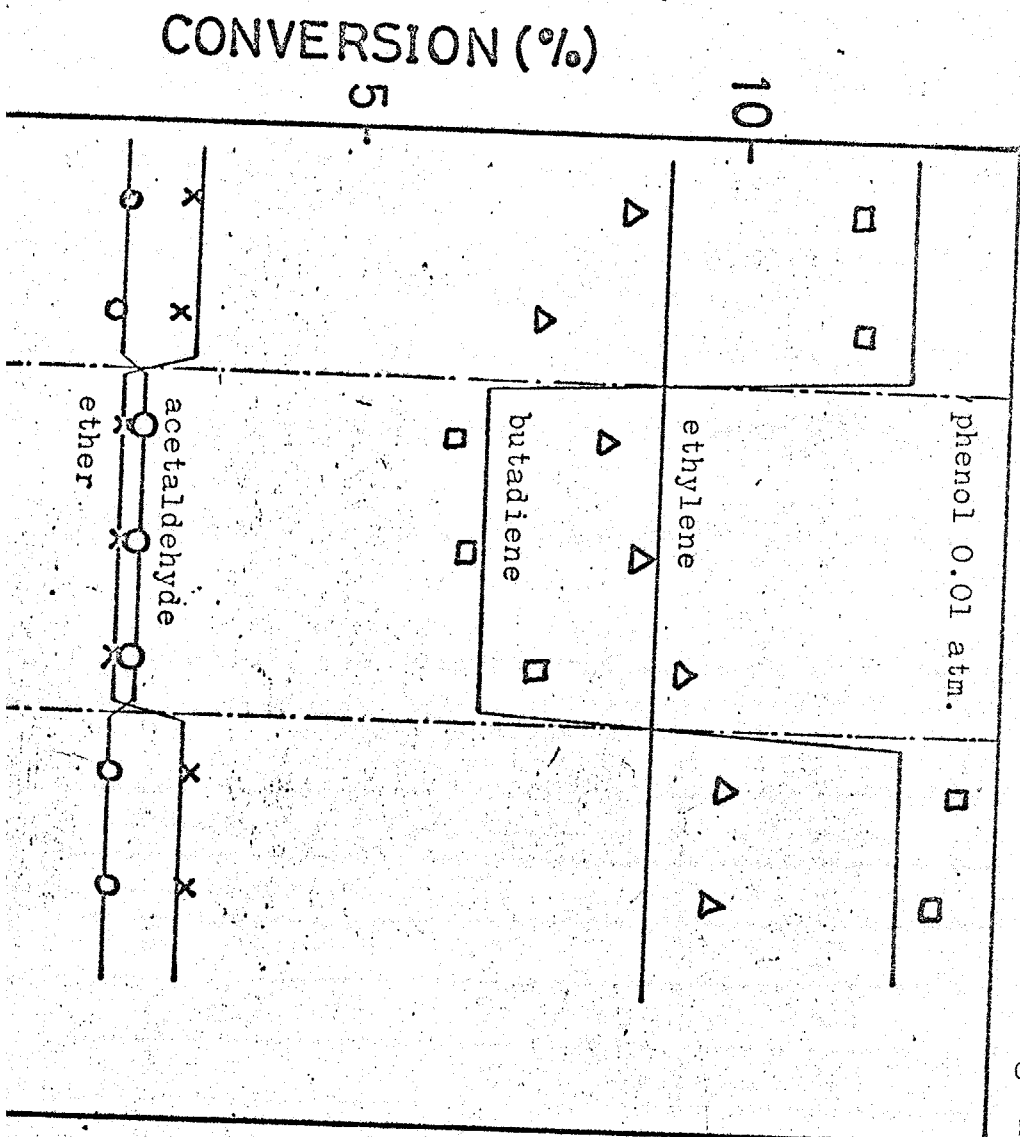


Fig. 5-6 The effects of phenol addition.
 temperature; 380°C pressure of ethanol; 0.1 atm $W/F=3.4$ gr hr/mol



塩基点を増大させるという促進作用のみではなく、かえってその後の酸点を必要とする過程を阻害すると考えられる。

同時に前着においてはエチレン^{生成}の毒効果はほとんど認められ^(ピリジン分圧の低い場合)ないのに対し、後着においては、かなりの被毒効果が^(ピリジン分圧の高い場合)認められる。またフェノールは被毒により、ブタジエン生成量は急激に減少し、アセトアルデヒド生成量が増大する。これらの結果をまとめて表にすると次のようになる。

Table 5-3. The behaviour of products when pyridine or phenol was added.

Products	Pyridine	Phenol
Butadiene	○	×
Acetaldehyde	○	○
Ethylene	×	—
Ether	×	×

○ increase × decrease

アセトアルデヒド生成が酸塩基のいつれによっても促進作用を受けるという事実は興味深い。ピリジンの添加により促進されるというのは、前記のI効果によるものであると考え

*1 次頁に後述

てよいであろう。この増加の割合がブタジエン生成量の増加の割合に近いという事実はこの考えをうづける。ところがフェール添加によってブタジエン生成が減少するにもかわらぬ。アセトアルデヒド生成量が増加するという事実はアルデヒド $\rightarrow$ ブタジエンの過程にも更に塩基点の存在が必要とされるということを示している。

○ 反応活性と酸性度・塩基性度との対応

第三章で既に述べたが MgO 含量の異なる $SiO_2 \cdot MgO$ 触媒では表面積当りの塩基性度は MgO 含量と共に増し、一価酸性度は MgO 含量の50%のものが最大値をとる。図3-7を再び掲げておく。これらの各種の酸性度・塩基性度をもつ触媒による反応結果を図5-7~5-12に示した。

380°C アルコール分圧 0.1 W/F = 3.63 mol/g. hr という条件下での単位触媒重量当りの活性(転化率)および単位表面積当りの活性(反応速度)と MgO 含量との関係を図5-13および図5-14に示した。

ブタジエン生成活性は MgO 含量 85% で最大を示す。これは酸性度にも、塩基性度にも対応性がなく、その両者の適当な大きさのところで活性が最大を示すことを示している。

SMG 75 触媒では律速段階は最初の脱水素過程(アセ

Fig.5-7 Conversion against the reaction temperature.

Catalyst; SiO_2 W/F=3.4 gr hr/mol Pressure of ethanol; 0.1 atm.

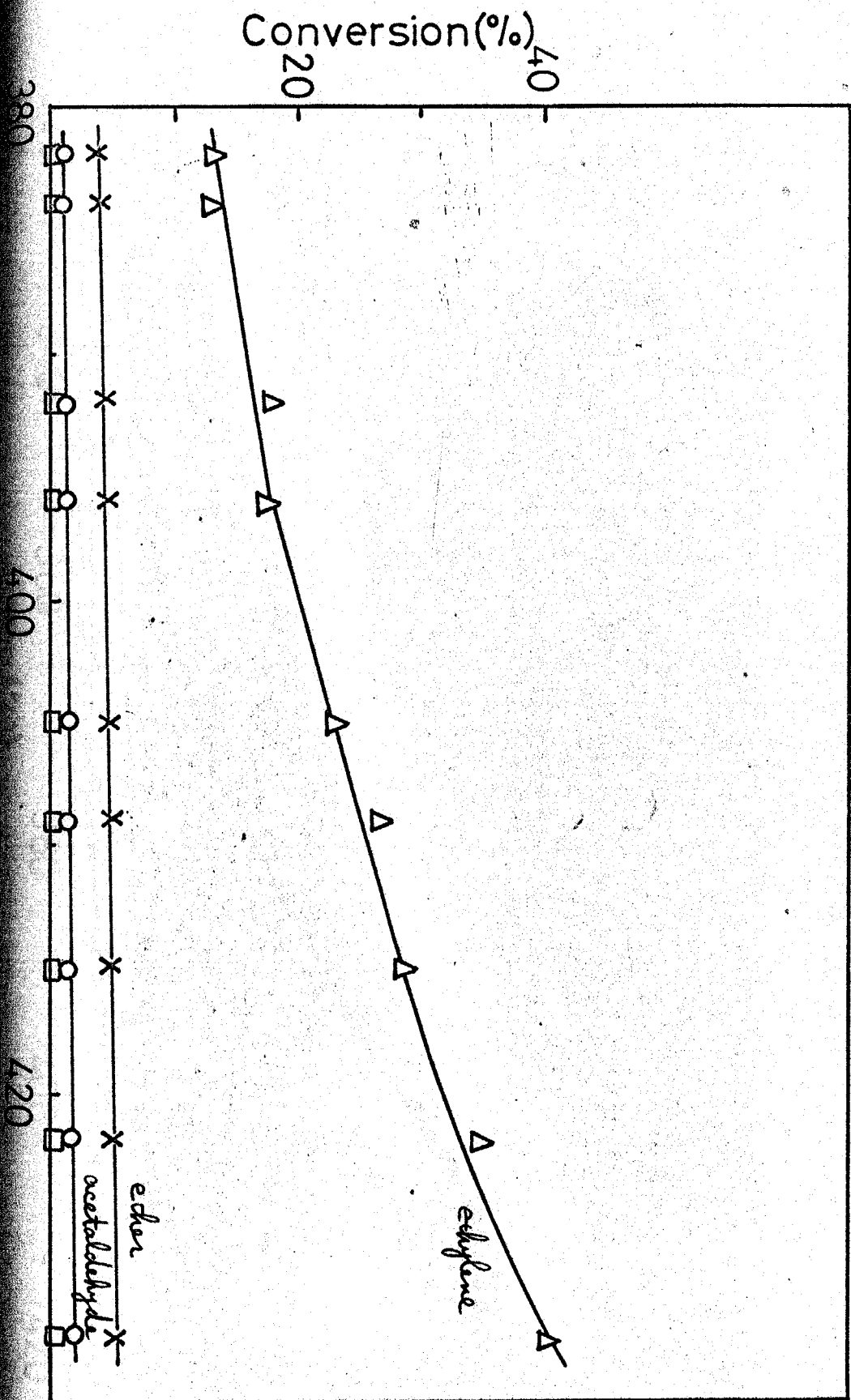


Fig. 5-8 Conversion against the reaction temperature.

Catalyst; SiO_2 MgO (25 mol% MgO) $W/F=3.4$ gr hr/mol
 Pressure of ethanol: 0.1 atm.

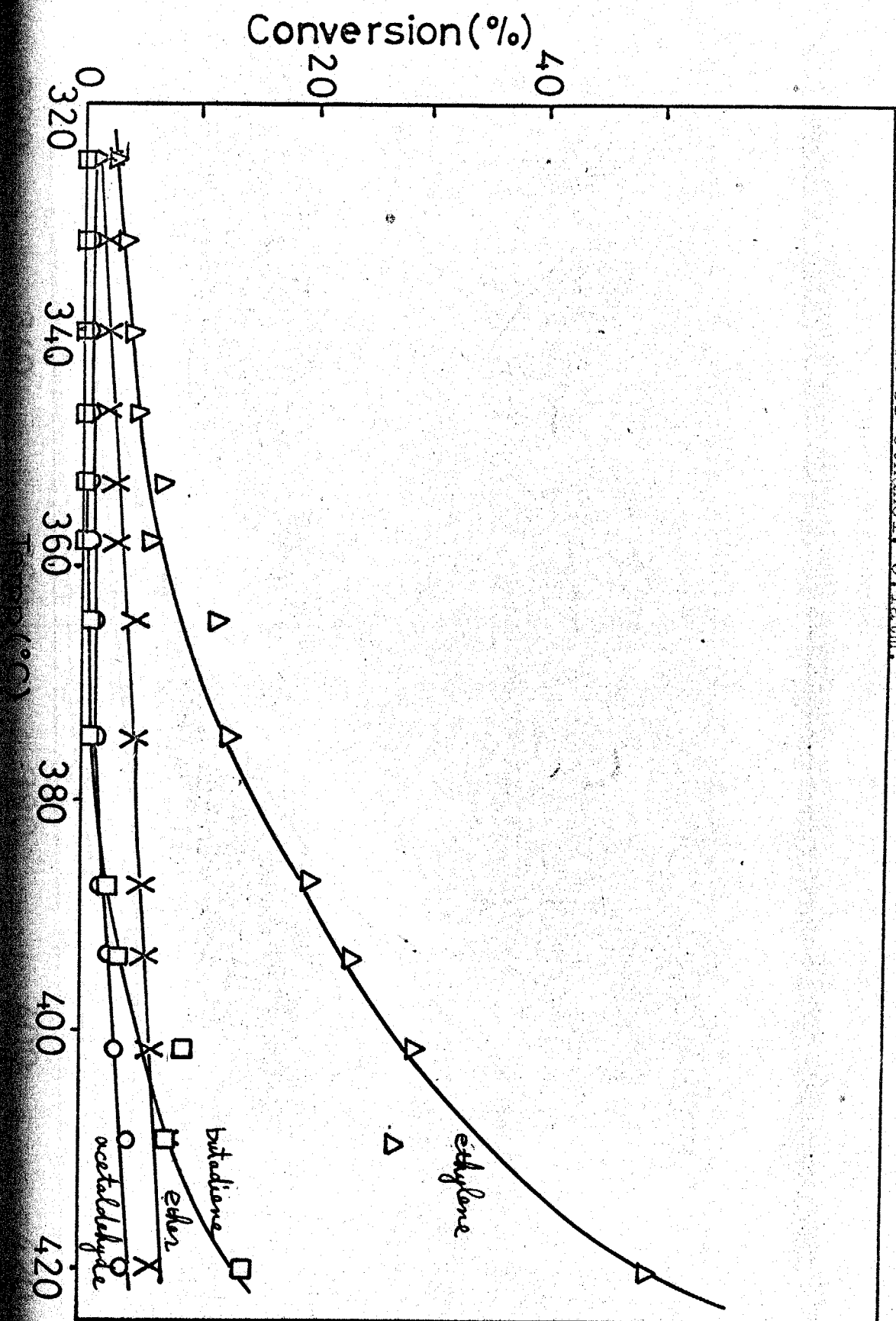


Fig. 5-9 Conversion against the reaction temperature.

Catalyst; SiO_2 MgO (50mol% MgO) $W/F=3.4$ gr hr/mol
 Pressure of ethanol; 0.1 atm

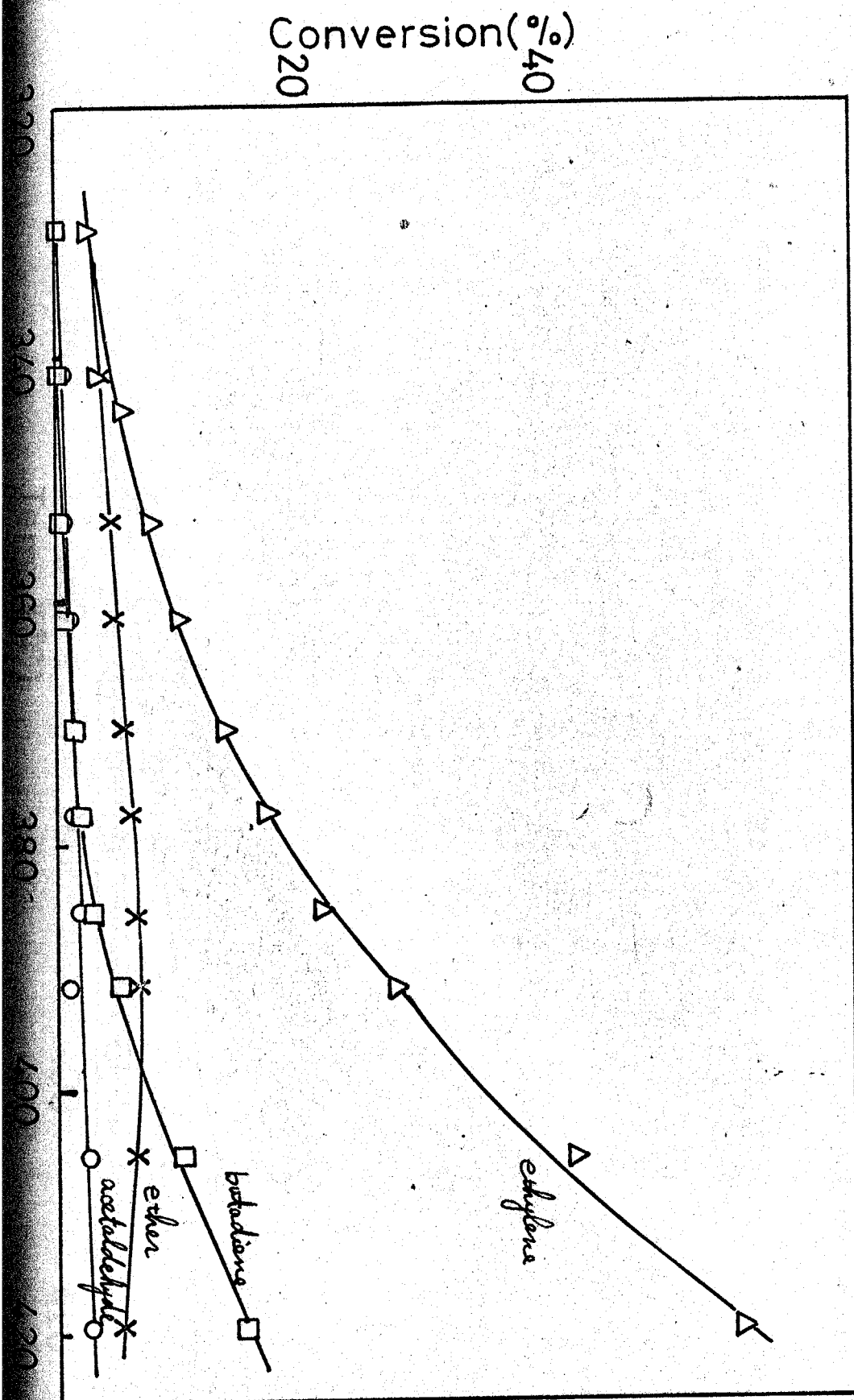


Fig. 5-10 Conversion against the reaction temperature.

Catalyst; SiO_2 MgO (75 mol% MgO) $W/F=3.4$ gr hr/mol
Pressure of ethanol; 0.1 atm.

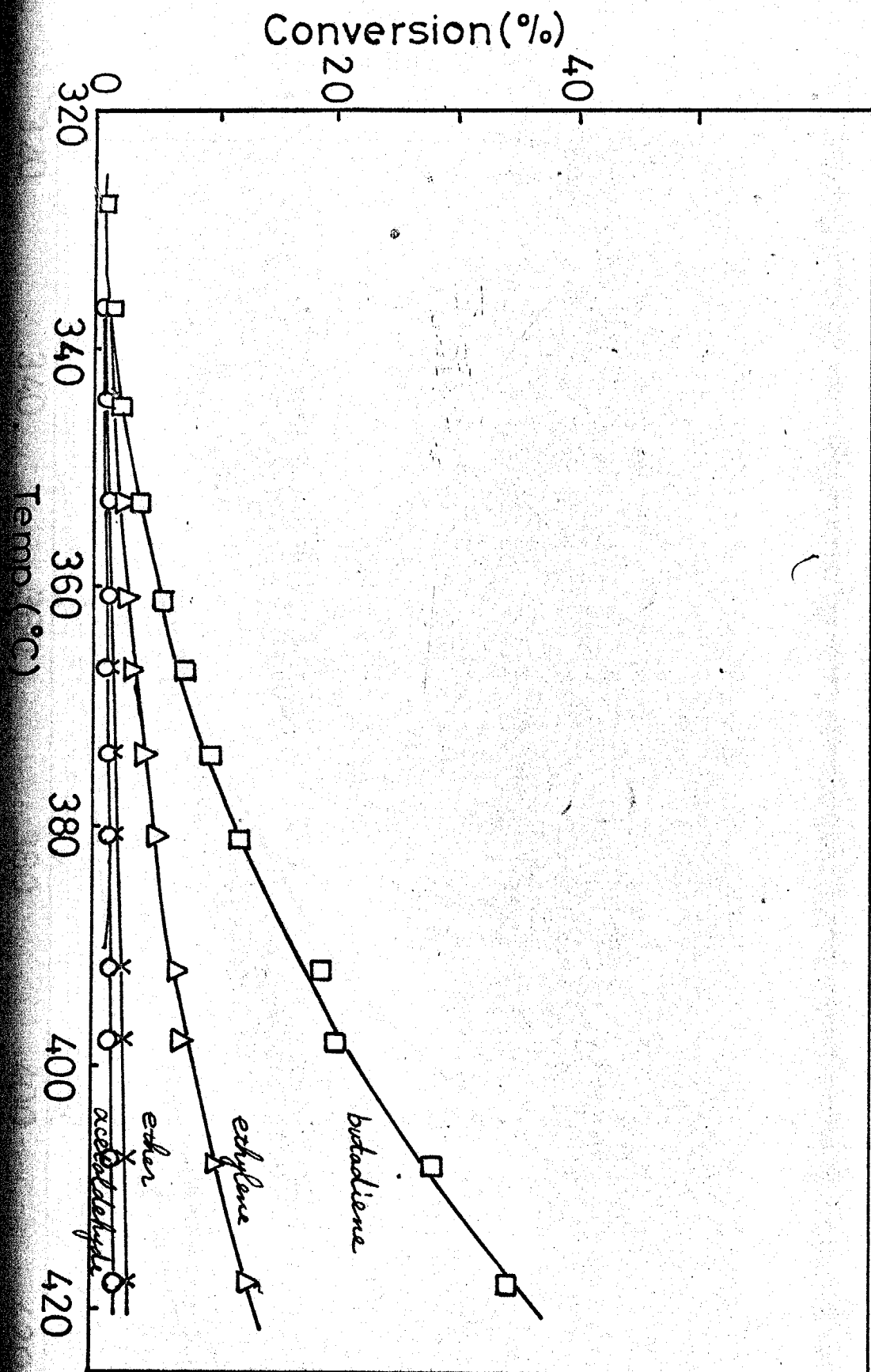


Fig. 5-11 Conversion against the reaction temperature.

Catalyst; SiO_2 MgO (85 mol% MgO) $W/F=3.4$ gr hr/mol
Pressure of ethanol; 0.1 atm

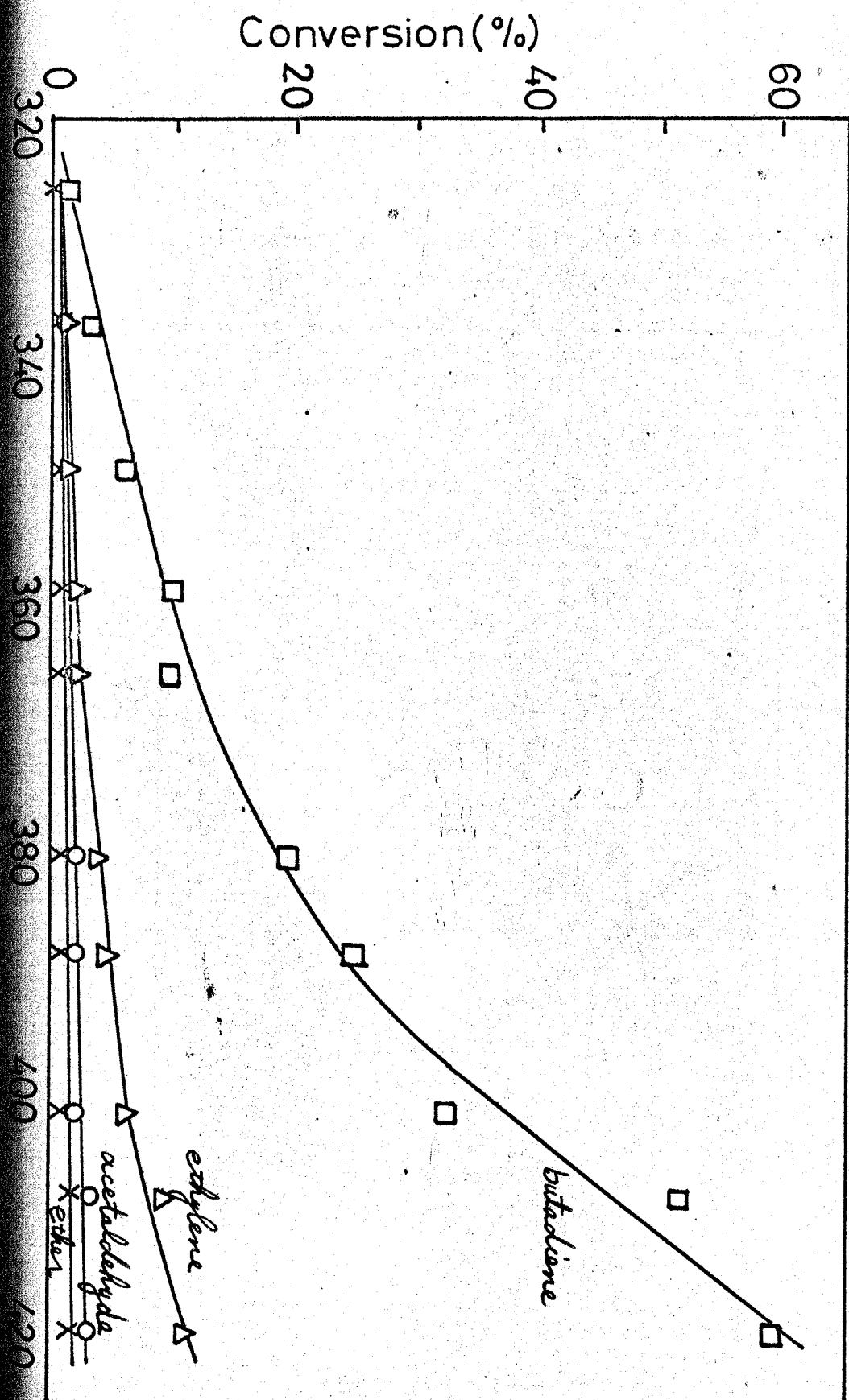


Fig.5-12 Conversion against the reaction temperature.

Catalyst; MgO W/F=3.4 gr hr/mol Pressure of ethanol; 0.1atm.

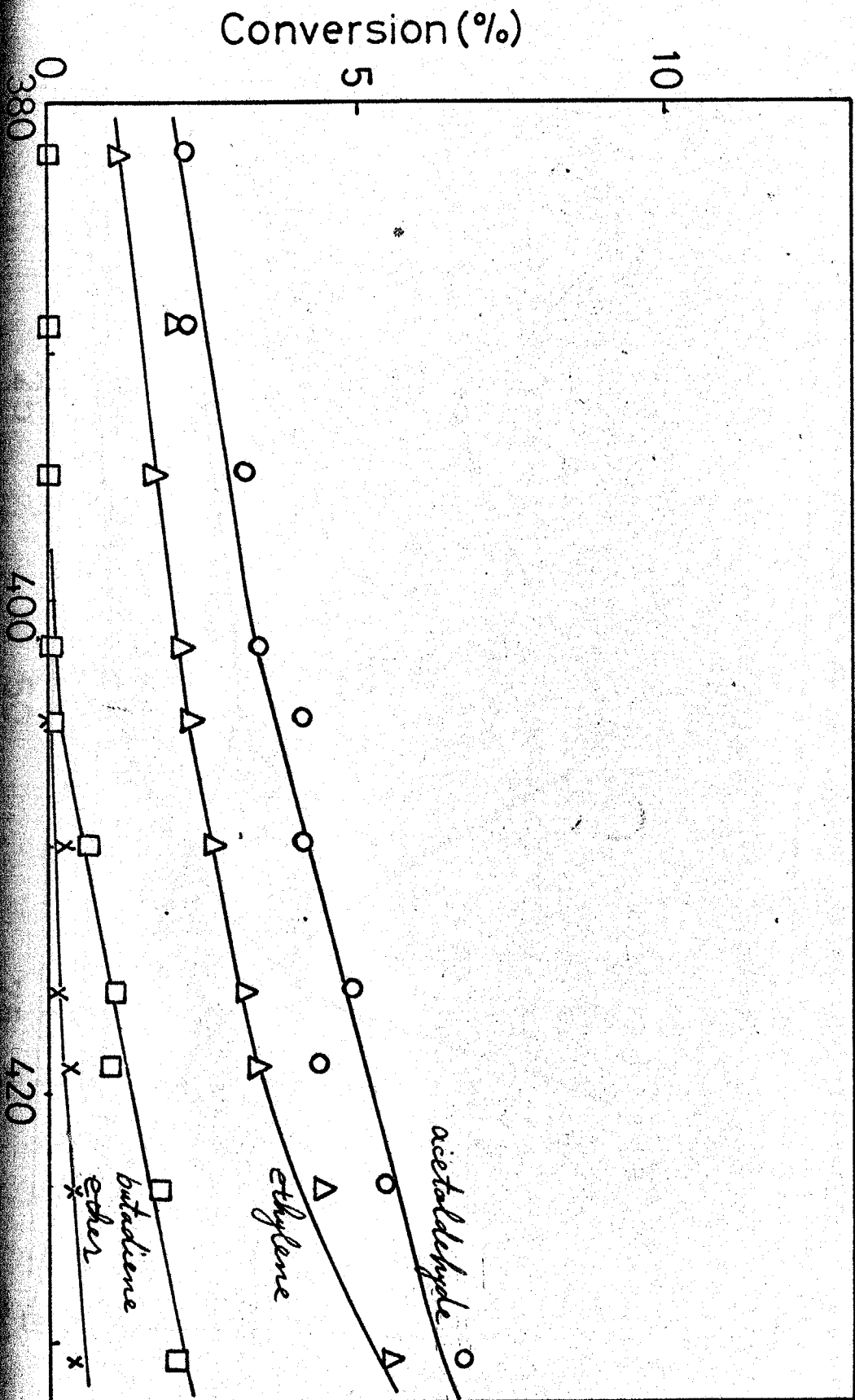


Fig. 5-13 The effects of MgO contents on the conversion to all the products.
temperature; $380^{\circ}C$, $W/F=3.6$ gr hr/mol, partial pressure of ethanol; 0.1

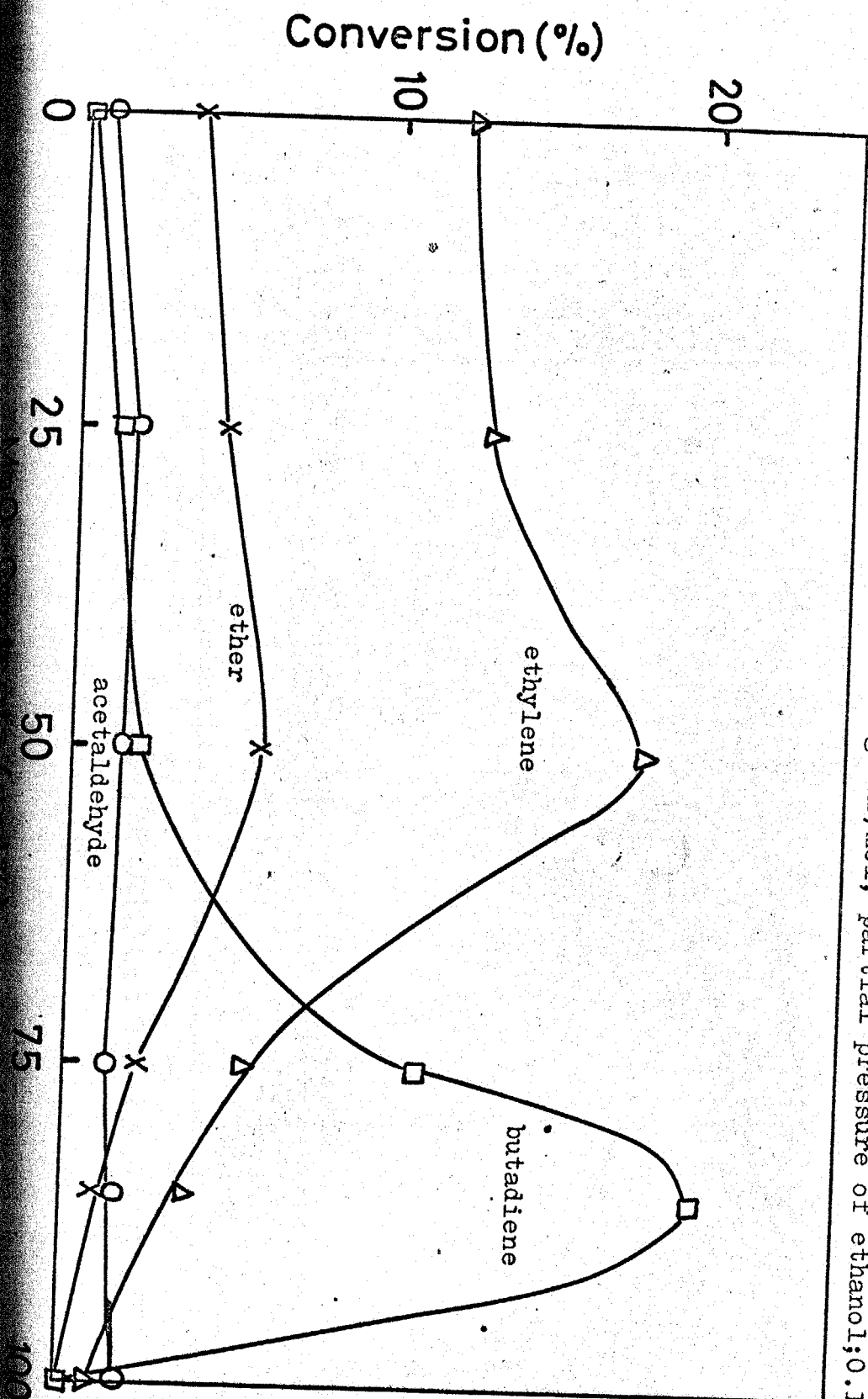


Fig. 5-14 Rate of production of butadiene or ethylene against MgO contents.

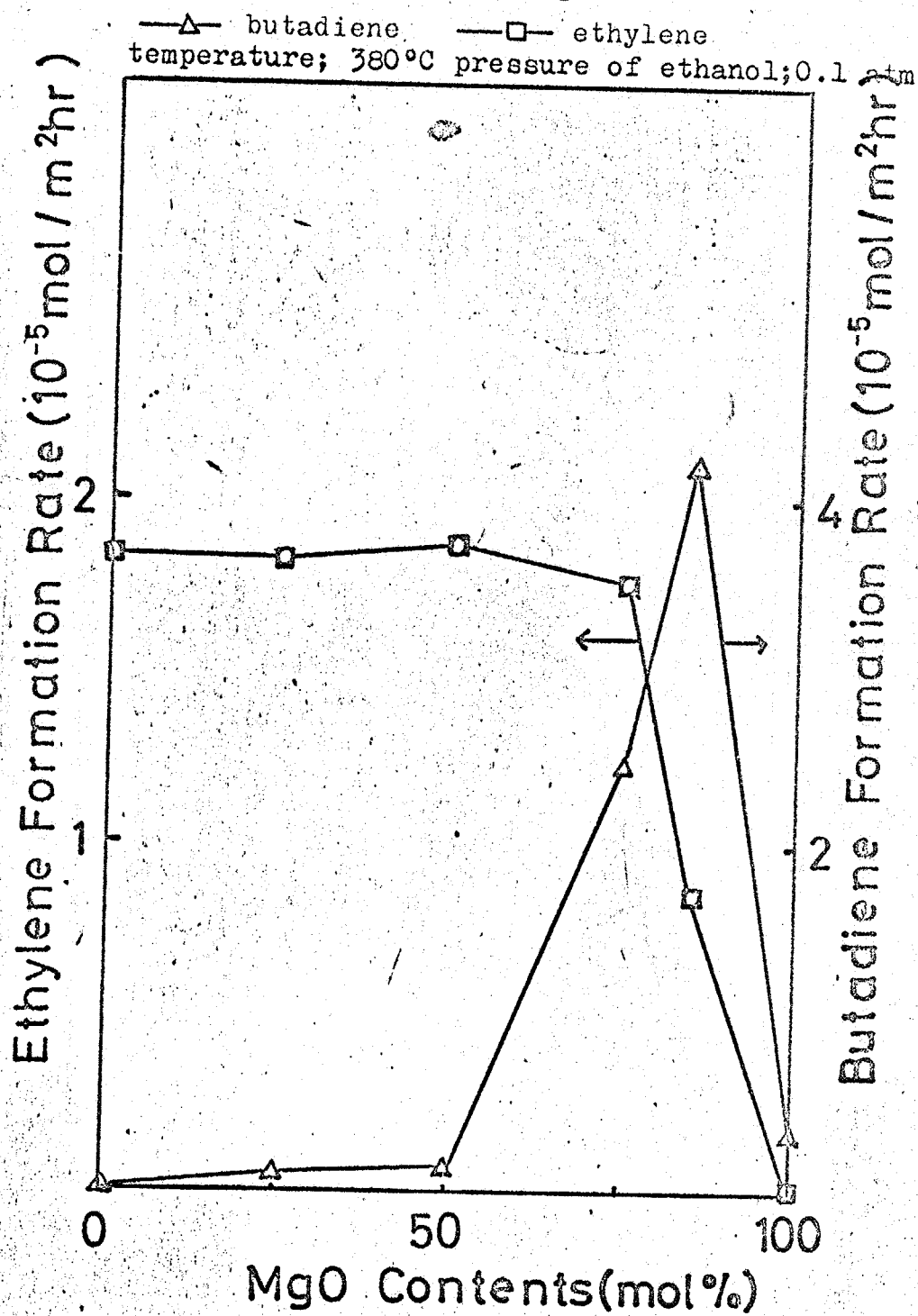
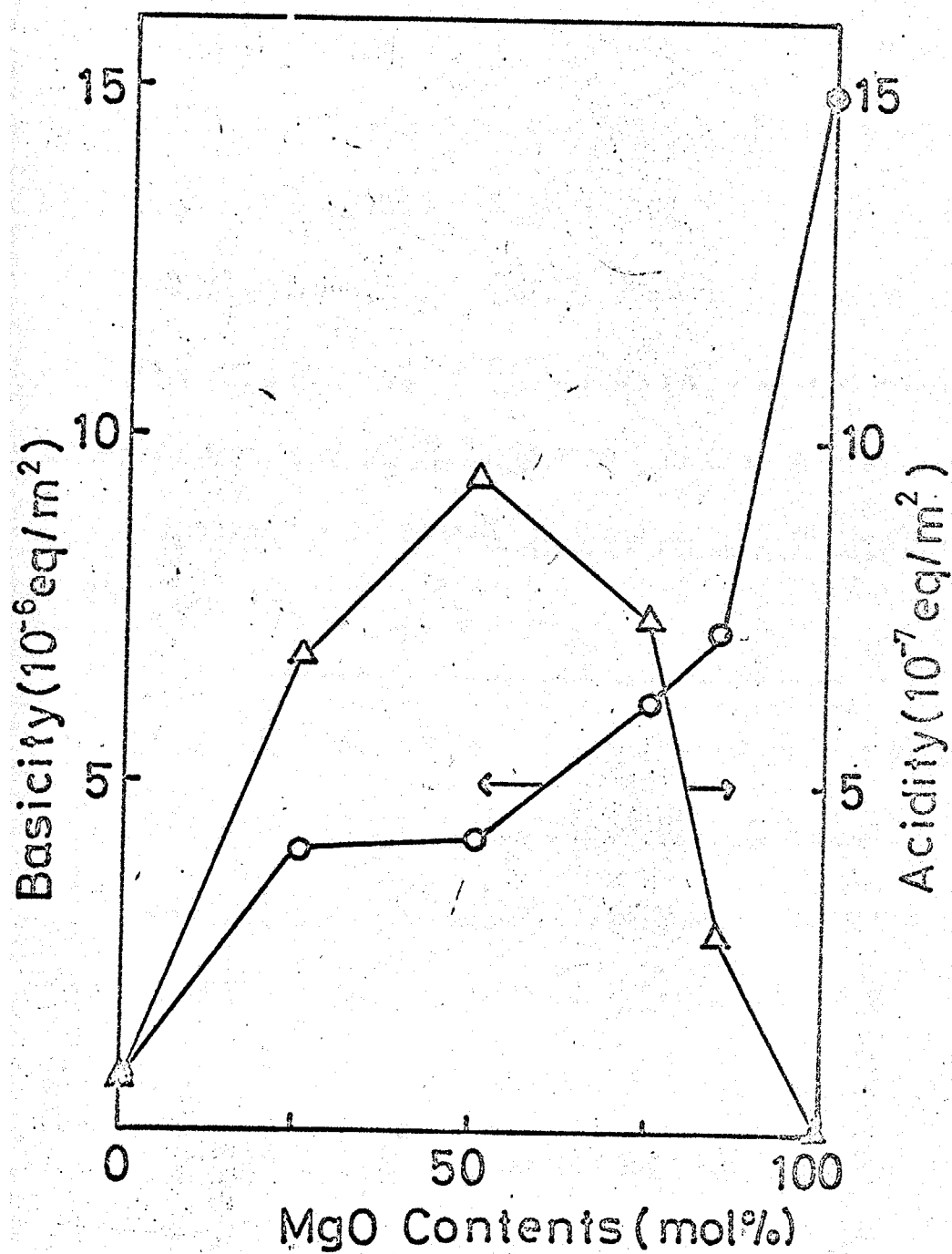


Fig. 3-7 The correlation between acidity or basicity and MgO contents.

- △— acidity (pyridine adsorption at 200°C)
—○— basicity (BF_3 adsorption at 300°C)



トアルデヒド生成) すなわち塩基点により触媒作用をうける過程である。従って、少なくとも SMG75 より酸性的性質の強い触媒では、その脱水素過程が律速であろうから、塩基性度が増すにつれ、活性が増加する。MgO において、脱水素能が大きいと予測されるにもかかわらず、ブタジエン生成能が小さいのは、おそらくその後の酸による触媒作用をうける段階が律速となっているためであろう。MgO 触媒においては、反応器出口に黄色の液体が付着し、それは IR による分析によれば、クロトンアルデヒドおよび OH 基をもつ未確認物質であったこともそれをうらづける。また 380°C における各生成物の生成速度の圧依存性^{*1}を表 5-4 に示した。

*1 図 5-2, 図 5-3 に示したように、この反応は並列反応とはいえない。従って、圧依存性をきとめるための縮略反応速度を与える流通法の基礎式、 $rdw = Fy_0 dx$ は必ずしも適用できない。しかしながら各生成物、特にブタジエンの生成がアルコールによる阻害をうけるか否かを知るためには十分である。

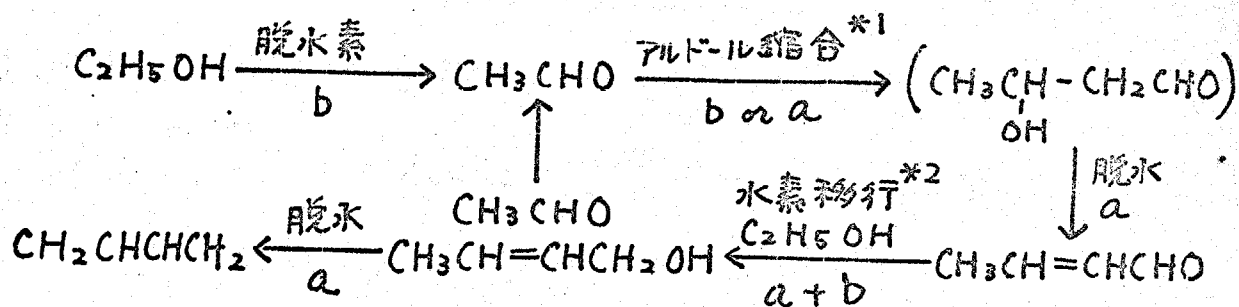
Table 5-4. Reaction orders for the formation of each products.

Catalysts (MgO contents)	Products			
	Butadiene	Acetaldehyde	Ether	Ethylene
25	-0.12	0.58	0.79	0.37
50	-0.31	0.48	0.77	0.33
75	-0.28	0.79	0.78	0.35
85	0.35	0.70	0.72	0.35

ブタジエン生成が 酸的特性が強い触媒において 負の
次数をもち、塩基的になると正の次数をもちこゝとは注
目すべき点である。

5-5 結論

反応経路 および酸、塩基点の役割は次のように考えら
れる。



*1, *2 次頁

すなわち、酸・塩基が逐次的に作用する機構であり、従って酸・塩基の共に適当量存在する MgO 含量 85% の触媒が最大活性を示す。律速段階は SMG 75 の場合、最初の脱水素過程である。

*1. アルドール縮合は酸触媒でも塩基触媒でもあけるとされている。⁽⁷⁾ この反応系でどちらの活性点上で起こっているかは現在のところ明らかでない。

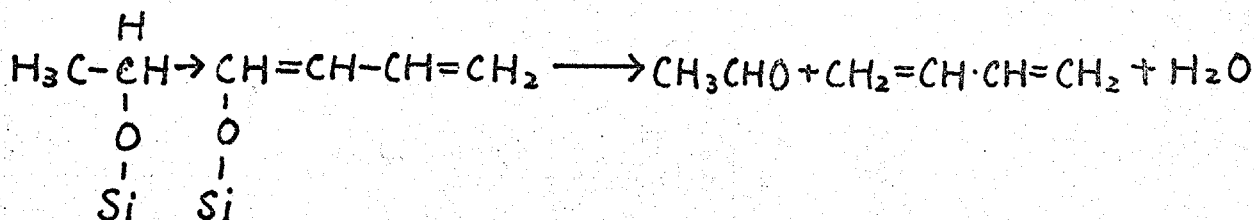
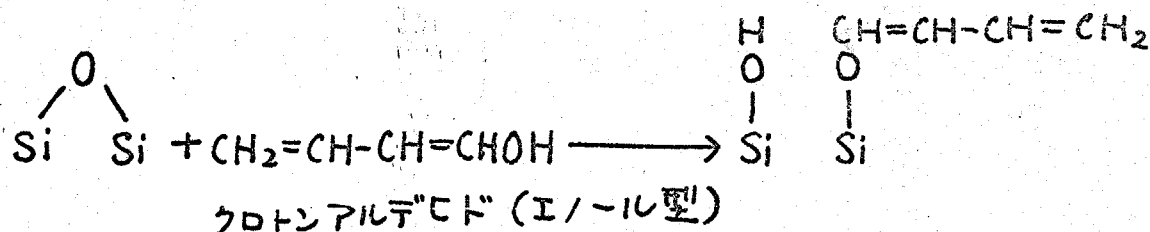
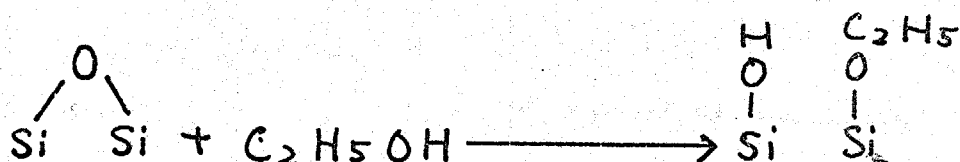
*2. この過程については次章参照。

第六章 アルコールとケトンの水素移行反応

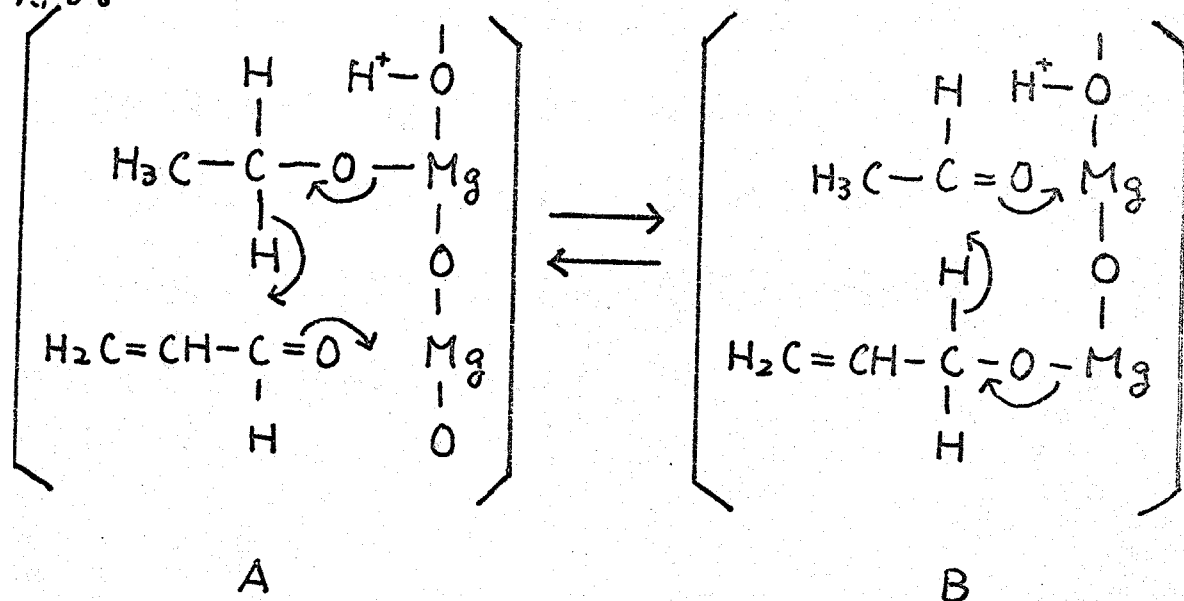
第五章において Lebedev process の一過程としてエタノールとクロトンアルデヒドの間に水素移行反応が起っていると推察された。この水素移行反応の機構および酸・塩基点の果たす役割についてこの章で検討する。

6-1 序

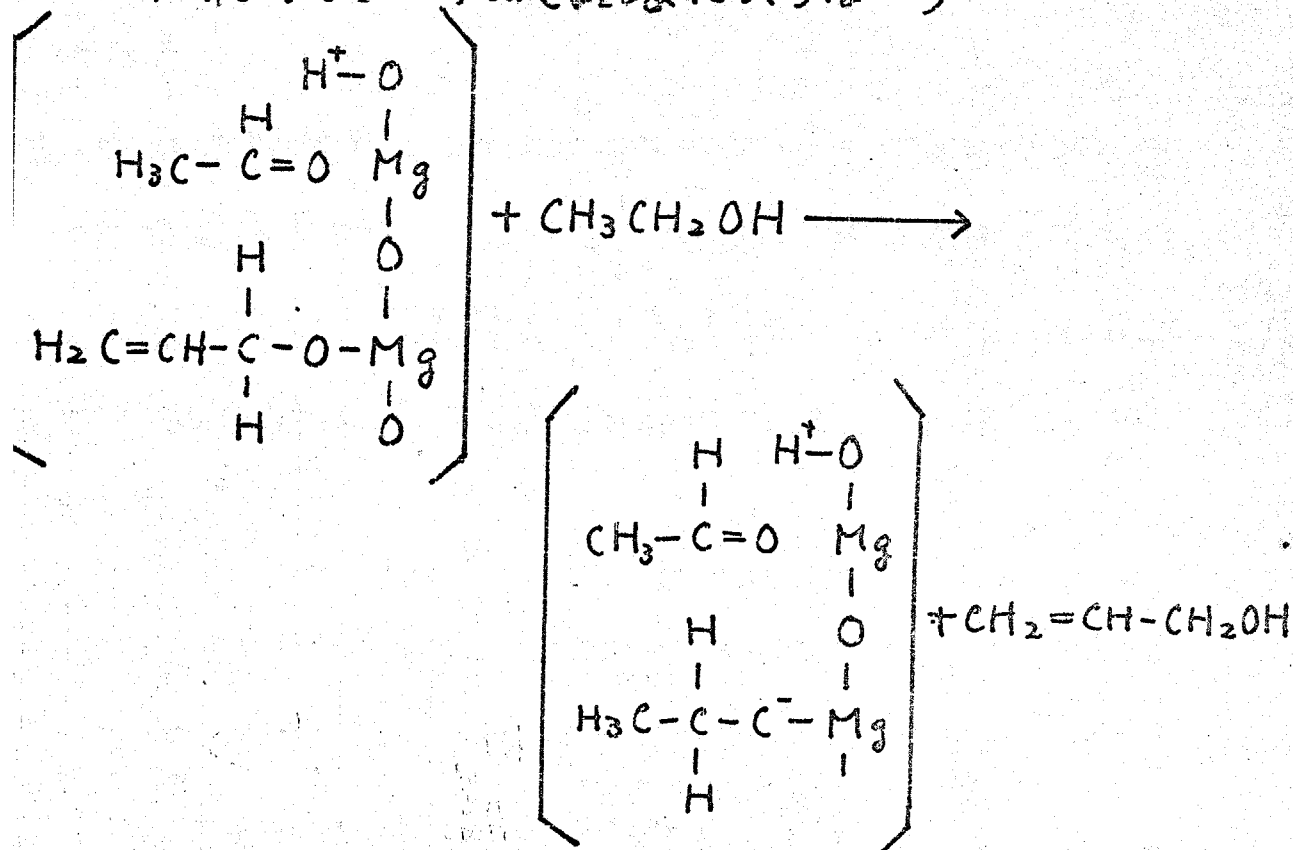
Quattlebaum 等¹⁾はエタノールよりのブタジエン合成反応中にアルデヒドのアルコールによる脱酸素反応 (Deoxygenation) が起っていることを示し、高純度 SiO_2 がこの過程に高い触媒能を示すことを見出し、次の機構を提出した。



アクロレインが近くに吸着することにより 2つの共鳴中間体を得る。



Bの状態の時に気相のエタノールとの交換をもち、
 アリルアルコールを生成する。(Aの状態の時の交換は、お
 まじ生成物を与えるため反応経路に入らない)



また CaO ⁽⁶⁾ を用いた報告もある。

このようにいくつかの報告は見られるが、その反応機構、活性点の性質については確立しているとはいえない。この章ではアセトンとエタノール、*n*-プロパノール、2-ブタノール間の水素移行反応を酸性度、塩基性度と関連づけることを目的とした。

6-2 実験

触媒；3-4で述べた各種 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 触媒および SiO_2 , MgO を用いた。調製法は3-4に述べた。

反応装置；通常の固定層流通法反応装置を用いた。詳細は前章に記した。

酸・塩基性度測定；酸性度は200℃におけるセリジンの不可逆吸着量をもちて示した。塩基性度は300℃における BF_3 の不可逆吸着量をもちて示した。詳細は2-3に記した。

試薬；試薬類はすべて和光純薬製特級のものをそのまま用いた。^{*1}

*1 金属ナトリウムにより高度に脱水したアルコール、硫酸マグネシウムにより脱水したアセトンを用いても結果はかわらない。

6-3 平衡の計算⁽⁷⁾

表 6-1 に各反応の平衡定数と平衡転化率を示した。平衡転化率は小さいため、動力学的研究はおこなないに
いか 幸いにもほとんどすべての触媒において反応次数は、
あまり大きくなかった。

6-4 結果および考察

○ 水素移行反応の証明

以下に述べる事実により、この反応は分子間水素移行反
応であることが確認された。^{*1}

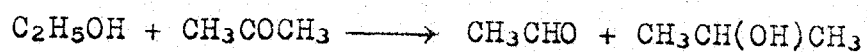
(1) キャリー-ガスをヘリウム、チッソでおこなっても反応
結果に変化がみられない。(水素は純粋にキャリー-ガス
の役割のみを果たしている) (図 6-1 参照)

(2) アルコール脱水素、ケトンの水素化はこの反応条件下
ではおこなない。

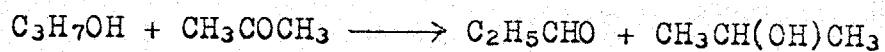
○ エタールアセトン系

*1 アルコールの脱水素により生ずる活性化された水素によ
るケトンの水素化という逐次反応機構は後述のア
ルコールの反応性序列より否定される。

Table 6-1. Equilibrium constants and conversions
for these reactions.



Temperature(°K)	K_p	$X_e(\%)$
300	3.04×10^{-3}	5.2
400	1.19×10^{-2}	9.8
500	2.78×10^{-2}	14.3
600	5.00×10^{-2}	18.3



Temperature(°K)	K_p	$X_e(\%)$
300	8.15×10^{-3}	8.3
400	2.00×10^{-2}	12.3
500	4.81×10^{-2}	18.0
600	7.96×10^{-2}	22.0



Temperature(°K)	K_p	$X_e(\%)$
300	0.755	46.5
400	0.689	45.4
500	0.667	44.9
600	0.665	44.8

経時変化を図6-1に示した。活性は初期やや急激に、2時間後よりゆるやかに減少する。

また接触時間の影響を図6-2に示した。生成IPAと生成アセトアルデヒドの量は一致せず、その差は接触時間の大きい時程大きい。一オ.消費アセトンと消費エタノールの量は比較的近い値を示す。

この生成量の不一致はアルデヒドの二次的の縮合であると思われる。これらのことより活性試験は次のようにおこなうこととした。

- (1) 反応成績は生成IPA量をもってあらわす。
- (2) 活性テストは2時間後に開始し、8時間後に終了し、その間の平均的値をもって反応成績を記述する。例えば160, 180, 200, 220°Cでの転化率を求める際、実験は次の順でおこなう。

160°C 180 200 220	220 200 180 160
	
2~5 hr.	5~8 hr

反応温度の影響、反応次数の測定等代表例として図6-3, 6-4に示した。

○ n-プロピanol-アセトン

活性の経時変化および生成IPAと生成プロピオンアル

Fig. 6-1 Activity changes of the catalyst in the hydrogen transfer reaction between ethanol and acetone.

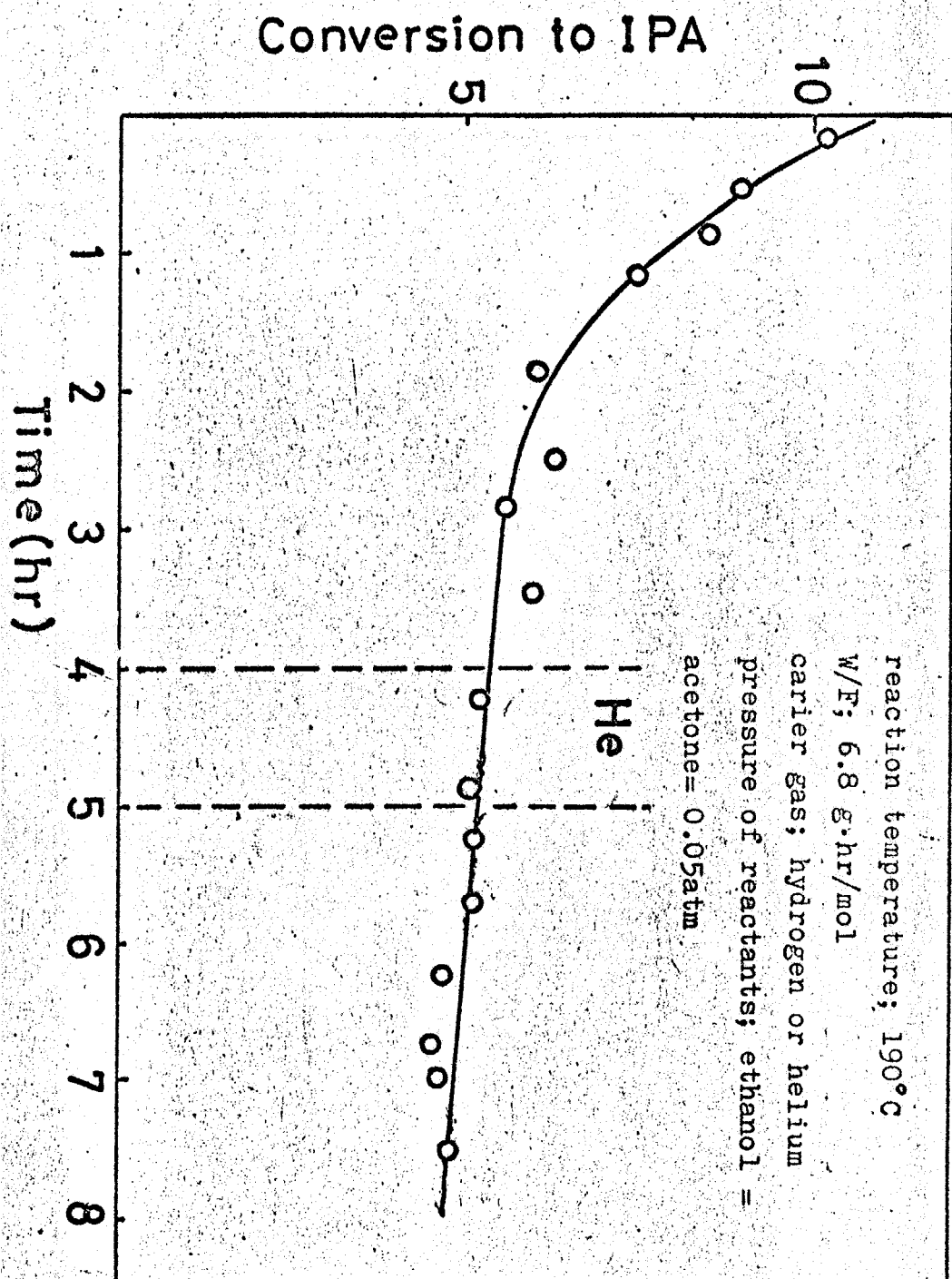
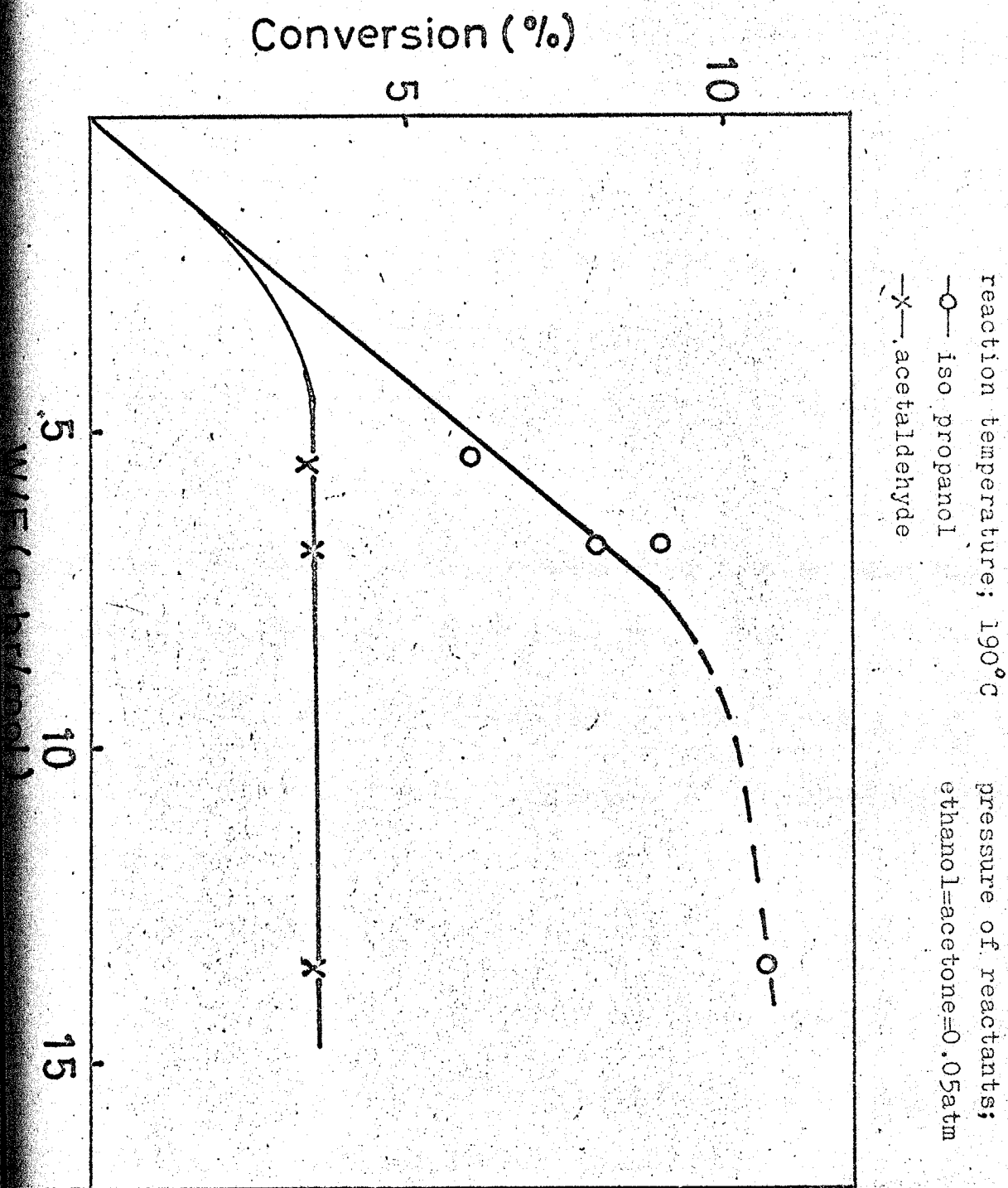


Fig. 6-2 The effects of contact times.



デヒドの不一致は、この場合にも認められた。従って実験方法はエタノール-アセトン系に準じておこなった。結果を図6-5に示した。

○ 2-ブタノール-アセトン

活性は初期やや急激な劣下を示すが、2時間後より一定となる。また生成MEK(メチルエチルケトン)は、ほぼ生成IPAに等しい。反応成績は前二者と統一するため、IPA生成量をもって示した。

反応温度の影響、次数の測定などをそれぞれ代表例として図6-6, 6-7に示した。

触媒により、活性に非常に大きな差があるため、触媒量を50mg~2grの間で適当量とり、同一温度域で実験できるようにした。

○ 反応性序列

アセトンとエタノール, n-プロパノール, 2-ブタノールの200°Cにおける反応速度を内挿または外挿しておめ、表6-2に示した。反応性序列は2-ブタノール $\gg$ n-プロパノール $>$ エタノールとなった。

第四章で示したように、アルコールの脱水素反応はそのOH基のプロトンの離脱が律速的であり、それより予測され

Fig. 6-3 Hydrogen transfer reaction between ethanol and acetone.

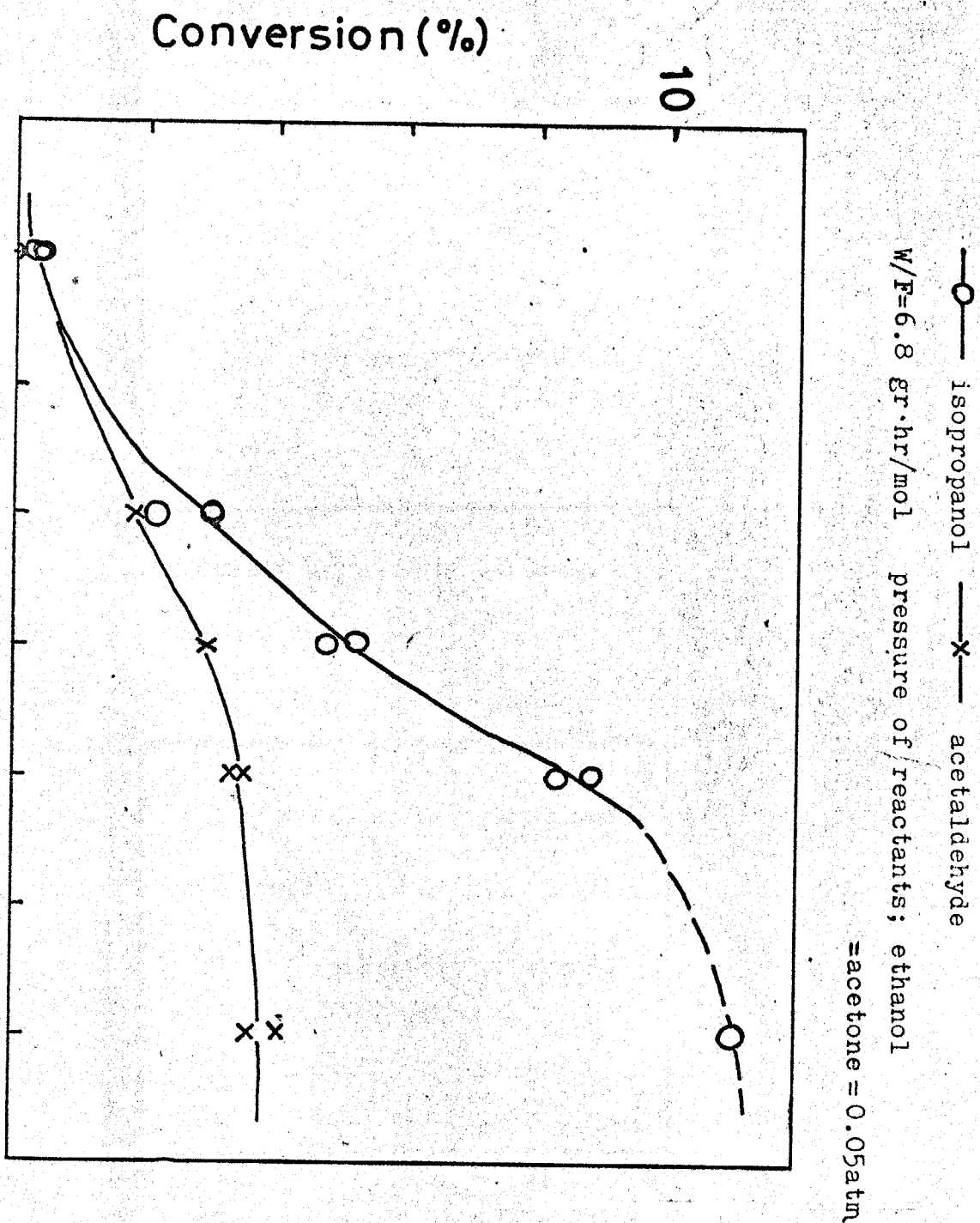
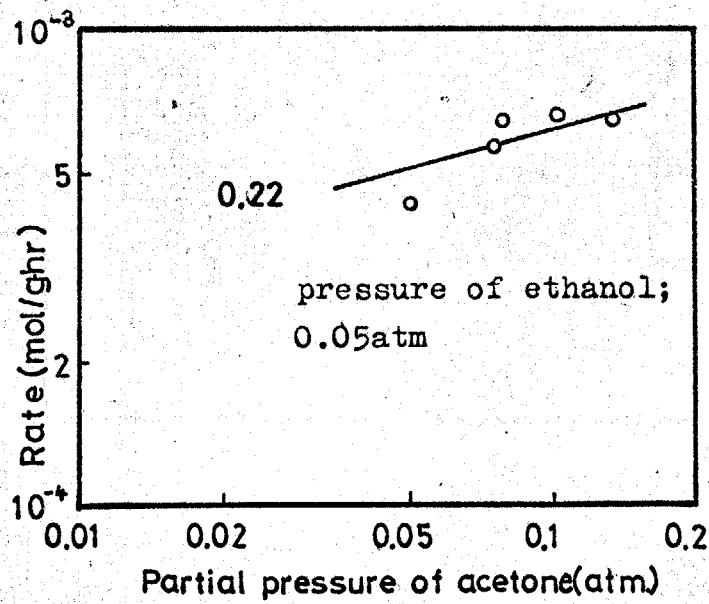
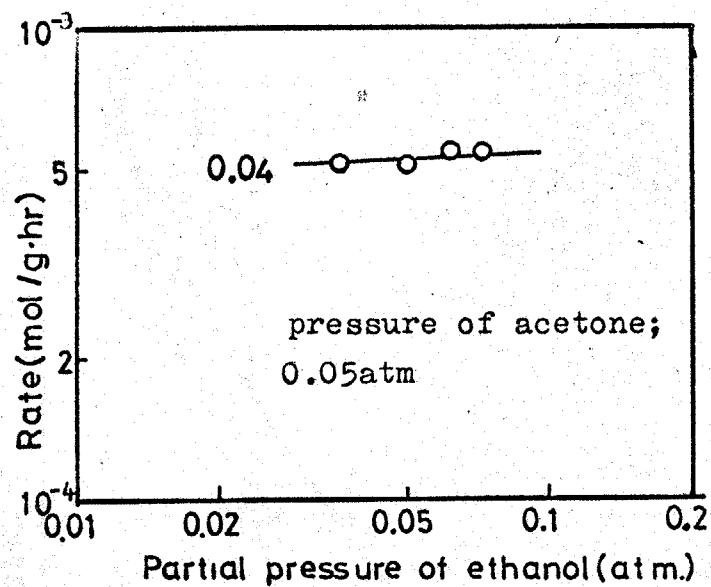


Fig. 6-4 Estimation of reaction orders in ethanol and acetone.

reaction temperature; 200°C

catalyst; SiO₂ MgO (85mol% MgO)



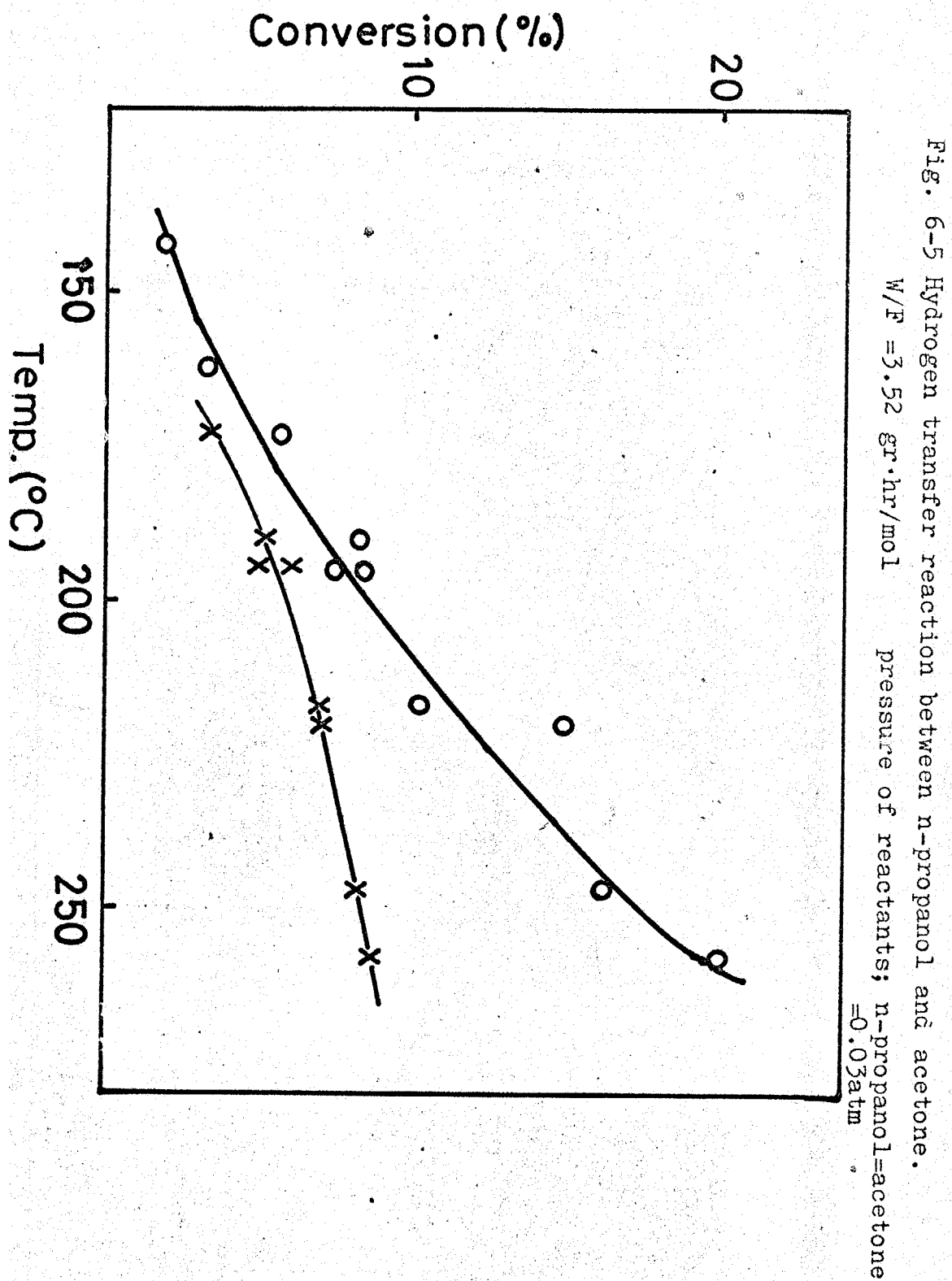


Fig. 6-6 Hydrogen transfer reaction between 2-butanol
and acetone.

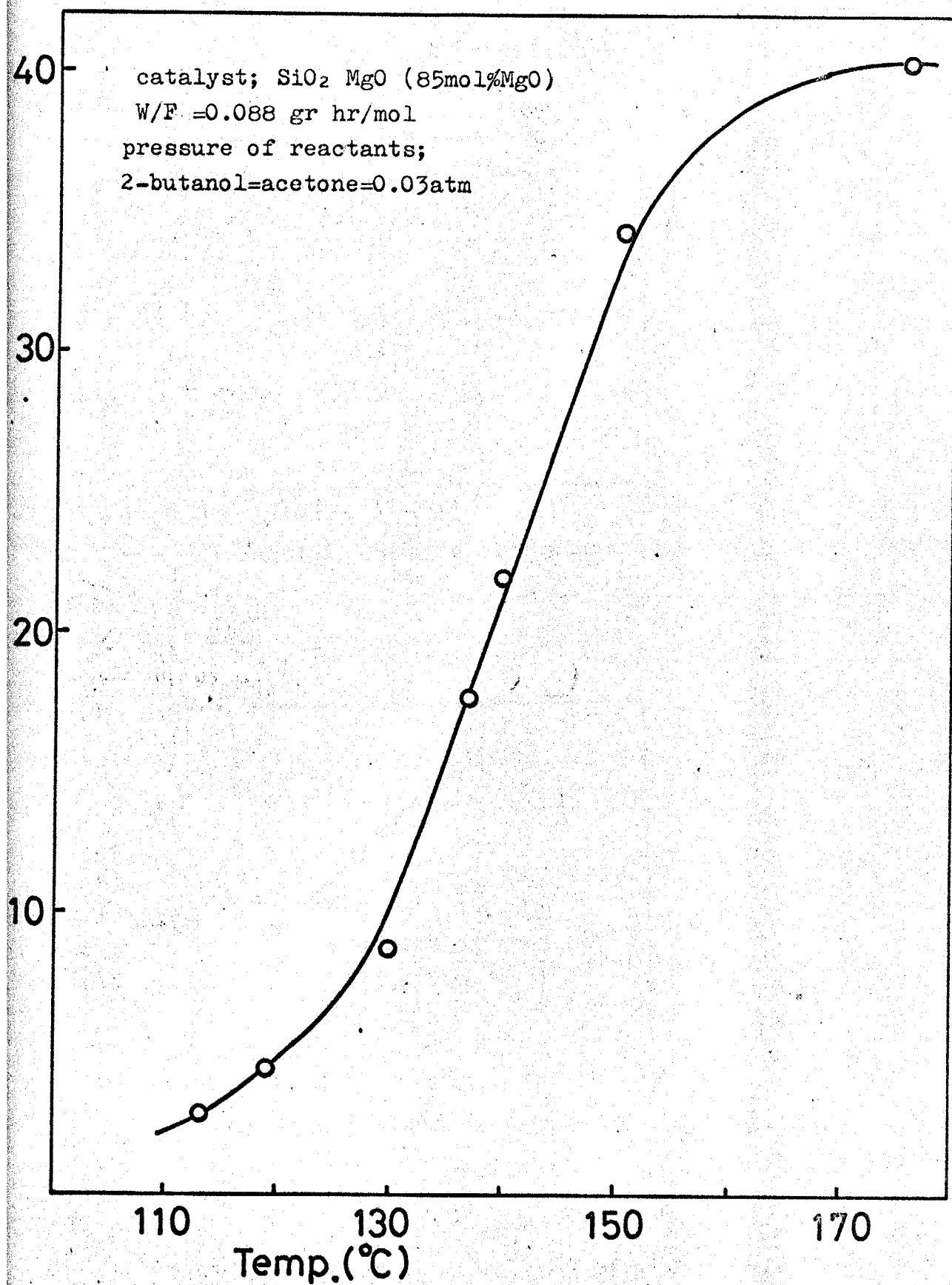


Fig. 6-7 Estimation of reaction orders in 2-butanol and acetone.

reaction temperature; 140°C
catalyst; SiO₂ MgO (85mol%MgO)

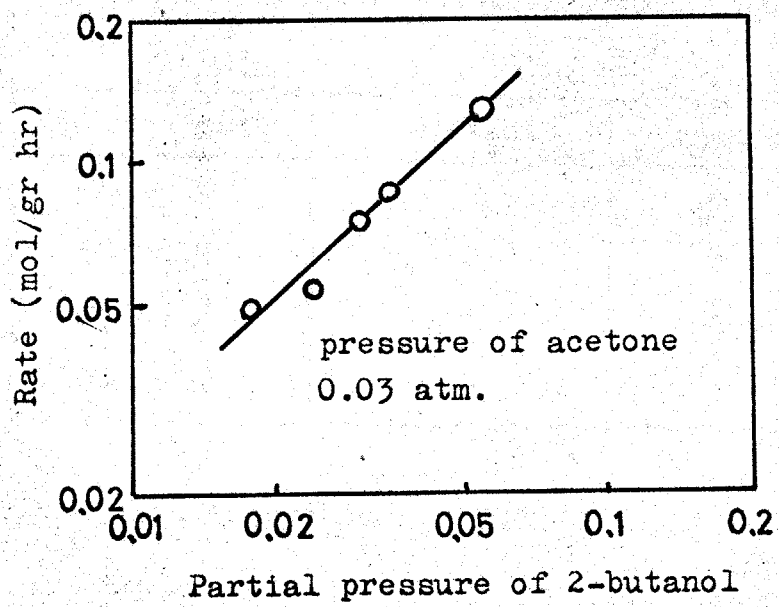
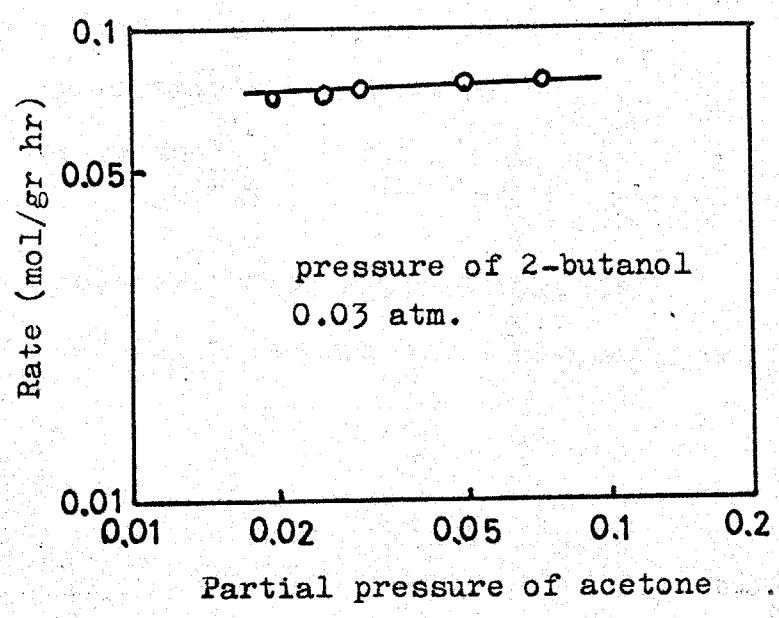


Fig. 6-2 Reactivity of alcohols in the hydrogen transfer reaction.

alcohol	reaction rate at 200°C	reaction order in alcohol
ethanol	4.7×10^{-4} mol/g hr	0 at 200°C
n-propanol	7.2×10^{-4}	
2-butanol	1.02	1 at 140°C

catalyst; $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ (85 mol% MgO)

partial pressures of reactants; alcohol=acetone=0.03atm.

Fig. 6-3 Reaction order in both reactants in the hydrogen transfer reaction between ethanol and acetone.

MgO contents	ethanol	acetone
25 mol%	0	0
50 mol%	0	0
85 mol%	0	0.2
100 mol%	0	0.8

reaction temperature; 190°C

る反応性序列は 2-ブタノール < n-プロパノール < エタノール
である。水素移行反応はこの序列とは全く逆の傾向を
示す。

この事実はアルコールよりの水素離脱が OH の切断
ではなく、 α -CH の切断を律速段階としておこなうことを示
している。この α -CH の切断はプロトン供与ではな
い。おそらく、ハイドライドイオン供与によりおこなうと思わ
れる。なぜなら H^- の離脱はその α -炭素にアルキル基
が多く結合している程おこなやすく、またアルキル基が長い
程おこなうやすいと考えられるからである。

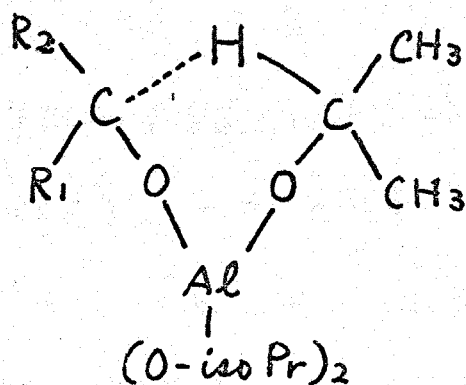
α 位の炭素より H^- が離れるのであれば、それは塩基点
による活性化にかなっているのである。このことは反応次数
に関する考察により確からしいと思われる。すなわち、不均一
触媒反応における反応次数は吸着の強さを示していると考え
られる。エタノール-アセトン系において反応次数はエタノール
について 0 次、2-ブタノール-アセトン系において反応次数は
2-ブタノールに大略 1 次である。後者は $140^\circ C$ における
値であるが、吸着量は温度上昇と共に減少するゆえ、 $260^\circ C$
でもし実験したとしても 1 次である。従って吸着の強さは
エタノール > 2-ブタノールである。アルコールの酸性を考慮

すると、この吸着の強さの序列はアルコールが塩基点に吸着することを示している。

○ 反応機構

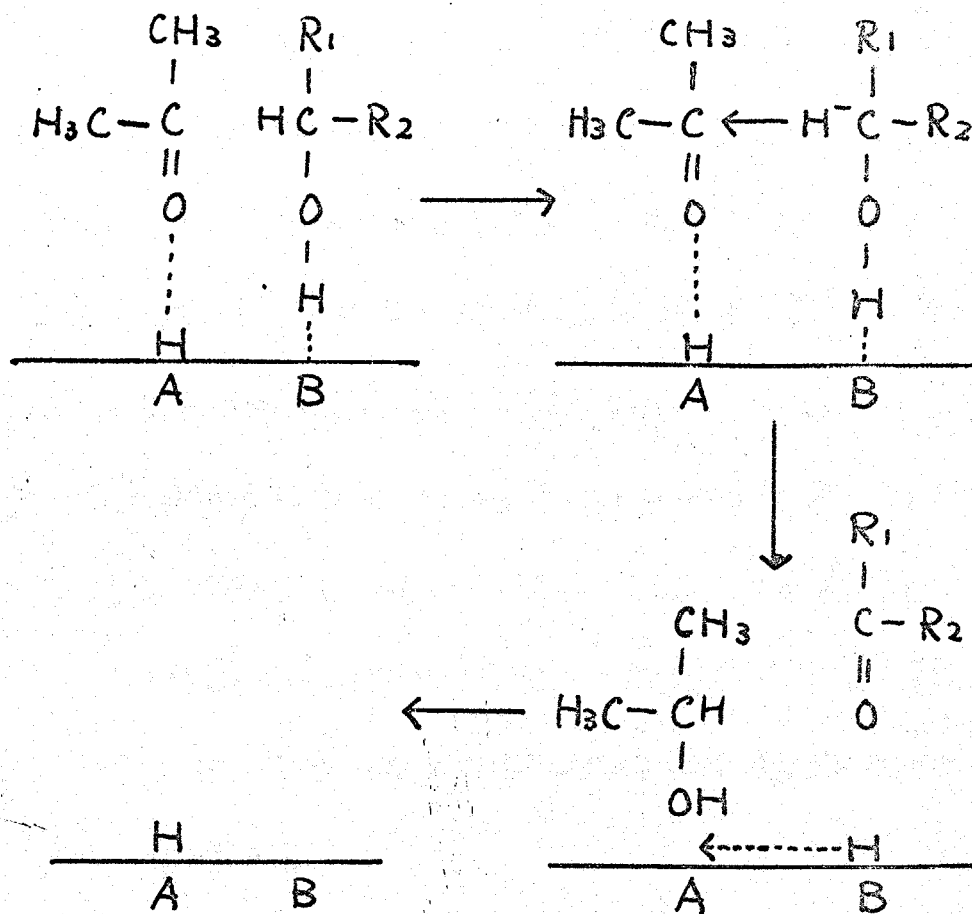
アルミニウム イソプロポキシドによるアルデヒドの還元は Meerwein-Ponndorf-Verley 還元とよばれている。Al(O-iso Pr)₃ は典型的 Lewis 酸である AlCl₃ と同じように電子対をうけいれ、オクテットを完成する傾向をもち、アルデヒド、ケトン等を配位させる。

重水素トレーサーによる研究⁽⁸⁾、立体化学的研究⁽⁹⁾により、下記の環状中間体の存在が推定されている。



Al(O-iso Pr)₃ はアルミナ触媒上にイソプロパノールが吸着した型と同じである。

このM-P-V還元との類似性と前に述べた反応性序列より反応機構としては次のように考えられる。



すなわち 酸点にアセトンが吸着し、カルボニル炭素が *electrophile* となる。-OH 隣接した塩基点にはアルコールが吸着し、カルボニル炭素の *nucleophilicity* が増す。そして α -CH は活性化され、ハイドライドイオンの移行がおこり、同時に酸点よりプロトンを引き抜いてアルコールをつくる。塩基点にのこったプロトンは酸基の上に移り活性点は再生される。このモデルにより、反応性序列、エタノールと2-ブタノールの反応次数の差異等を矛盾なく説明できる。更にこの反応機構は次の事実により支持される。

(1) 第三章に述べたように、酸点、塩基点は隣接して存在し、お互いに相互作用をおよぼす。この反応において、アセトンの酸点に対する吸着は隣接塩基点を生成または強度を強め、アルコールの活性化を容易にするであらう。

(2) アセトンの吸着状態を知るために、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ (85% MgO) 触媒上での吸着アセトンのIRスペクトルを測定した結果 次のことがわかった。(図 6-8 参照)

イ. 触媒の表面OHはアセトン吸着により低波数 shift をおこす。これはカルボニル炭素と酸性OHの相互作用を意味する。

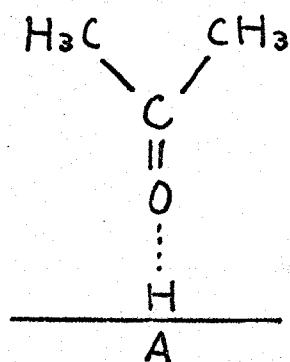
ロ. $\text{C}=\text{O}$ の特性吸収 (1730 cm^{-1}) は吸着により低波数側にシフトする。(1695 cm^{-1})*1.

ハ. $\text{C}-\text{O}$ - 重結合の吸収はみられない。

アルコールのみ。アルコール、アセトン共存下のIRスペクトルの測定も2こゝろみたが、はっきりした結果は得られなかった。ただここで述べたようなOHの挙動、アセトン $\text{C}=\text{O}$ のshift等は

*1 ケトンの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の酸への配位に際しての低波数側への変化量をきって、酸の強さを表わすこと⁽¹⁰⁾はなされている。

アルコール共存下でも認められ、アルコールによる阻害のないことを示している。従ってアセトンの吸着状態は次のようなものである。



(3) エタノール-アセトン系において MgO 含量の異なる数種の触媒を用いて反応次数を測定した結果アルコールについての次数はいずれも 0、一オアセトンについての次数は MgO 含量が増すにつれ (酸性的性質が減少するにつれ) 大きくなる。(表 6-3 参照)

○ 酸性度・塩基性度との対応

各種 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 触媒の活性とその MgO 含量との関係を図 6-9 に示した。酸性度、塩基性度と MgO 含量との関係を再びあげておく。

エタノール-アセトン系においては活性は塩基性度とよい相関性がみられる。一オ 2-ブタノール-アセトン系は全く塩基性度、酸性度と相関性がみられない。第五章で述べた

Fig. 6-8 IR spectra of adsorbed acetone.

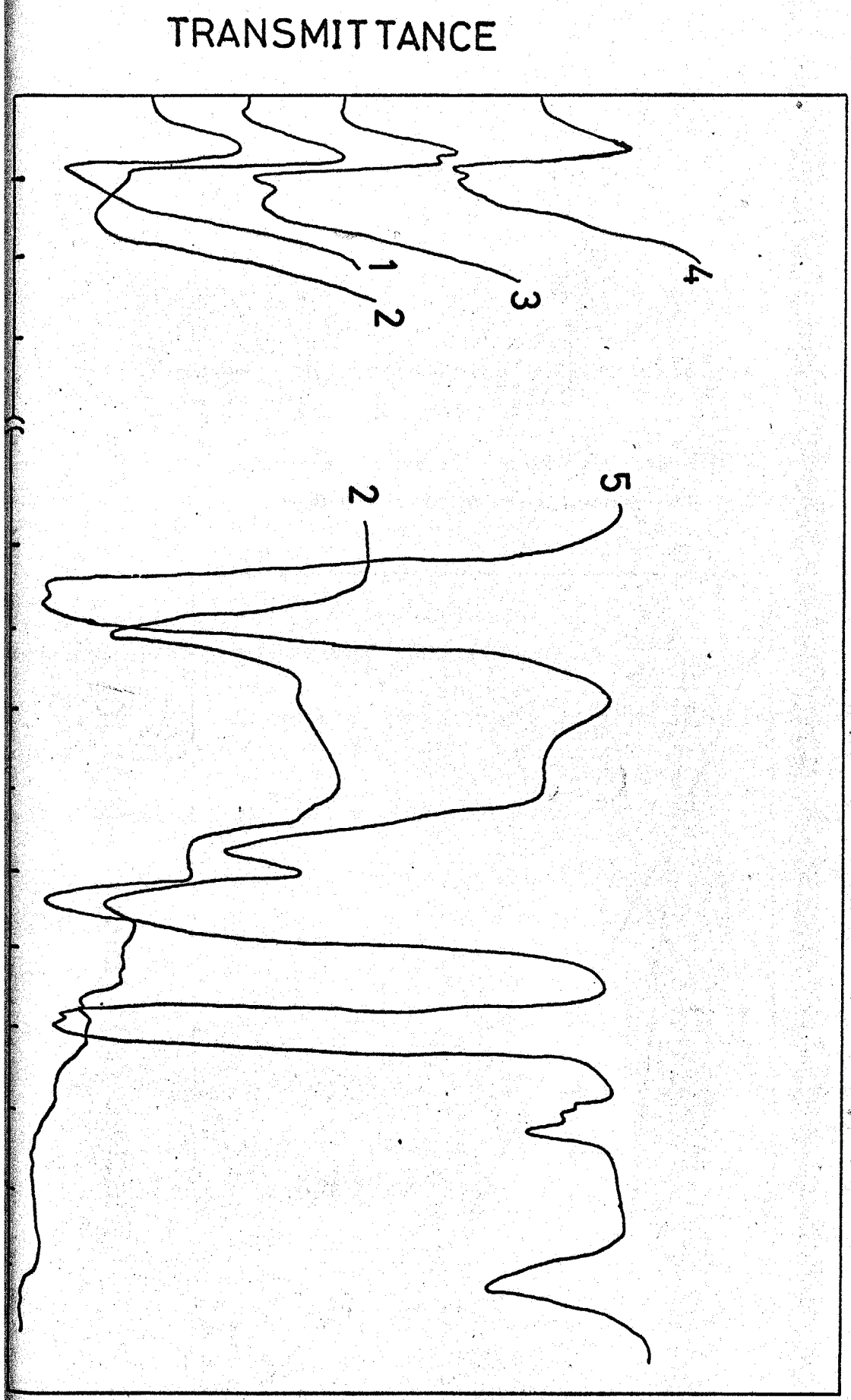
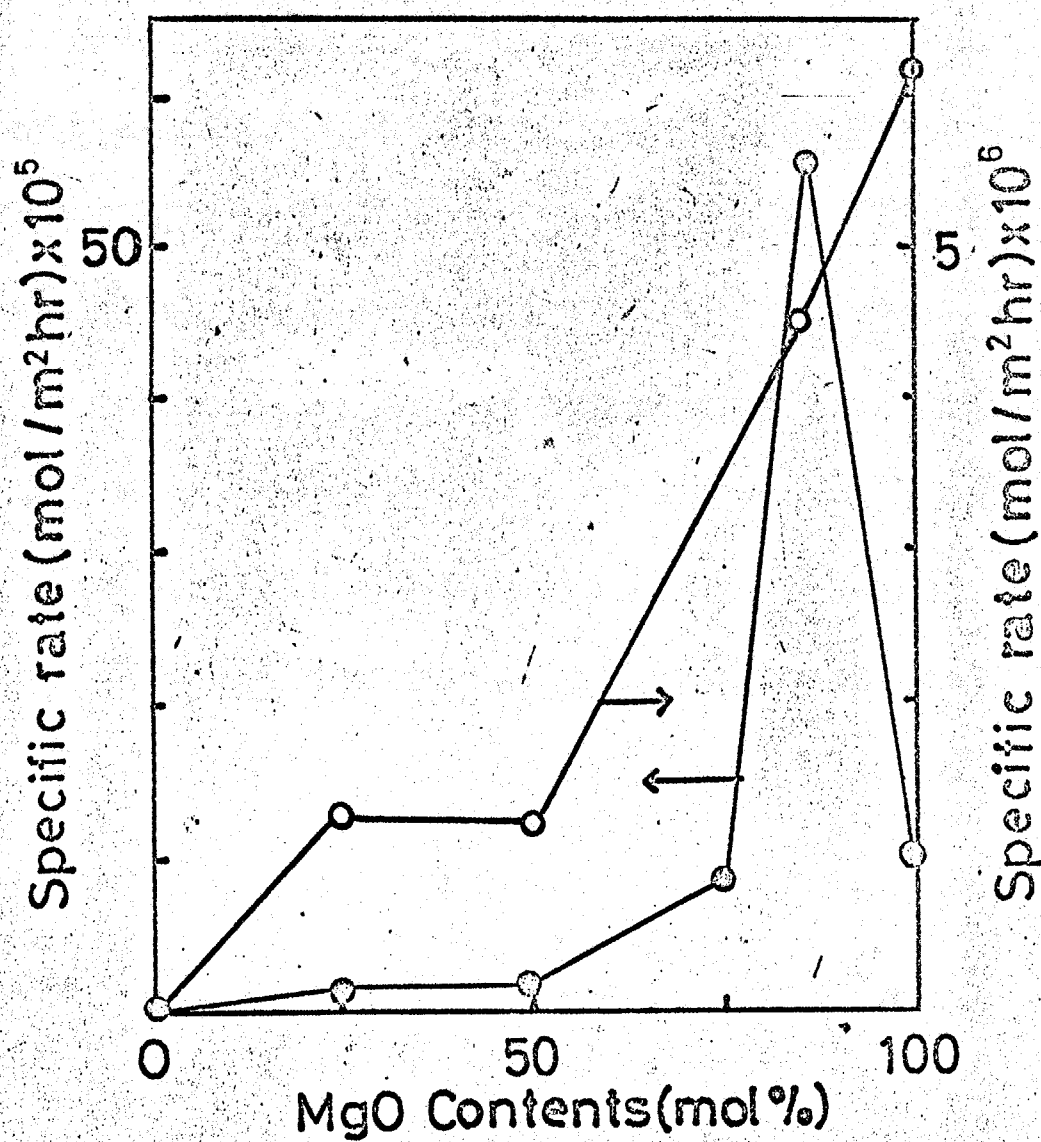


Fig. 6+9 The correlation between catalytic activity and MgO contents.

—○— ethanol—acetone at 200°C
—●— 2-butanol—acetone at 140°C



ブタジエン生成活性とはよい相関性がある。5-2においてブタジエン生成活性がこのような傾向を示す理由は、酸・塩基点が逐次的に関与する反応として理解できた。この反応においては、前に与えたような反応機構より酸点・塩基点が協奏的に作用するとして理解できよう。

エタノールはカルビノール炭素にメチル基のみが結合しており、その炭素の *nucleophilicity* は小さい。従って、反応に必要な2つの活性化、すなわち、アルコールの塩基点による活性化およびアセトンの酸点による活性化のうち、前者が最重要なプロセスとなる。従って活性は塩基性度と平行性が成立つ。一方、2-ブタノールはカルビノール炭素に2つのアルキル基が結合しているため、その炭素の *nucleophilicity* はきときとかなり大きい。従って両者の活性化の難易は *comparable order* になり、酸・塩基の適当な 85% MgO 触媒が活性の極大を示すと考えられる。

第七章 総括

第六章までの結果をまとめておく。

- I. 通常、固体酸といわれている触媒は実際には酸・塩基触媒と考えられるべきものである。通常 "固体酸" と呼ばれているのは 単に塩基点が強い酸点と共存しているため、その一定の反応温度域で酸点上での反応のみが優先しておこなうためである。
- II 固体酸・塩基性の制御法について 2, 3 の提案をした。
 - (1) 通常の固体酸といわれる $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ の MgO のかわりに周期律表の同じ族に属する CaO , SrO , BaO を用いて、酸性的な性質を調べたところ 酸の量、強度 次 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ という。アルカリ金属の電気陰性度の序列と一致する。この酸性質の序列は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ という結合の不飽和性の度合と考えることが出来る。また塩基性度については逆に $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の順となる。
 - (2) 前記のケイ酸塩中、それ程強い酸性をもたない $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を用い、その酸性質を強化する方法として、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ のアルカリ塩をつくり、それをプロトン交換す

る方法により、酸性質を強化できることを見出した。

- (3) $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 触媒の MgO 含量をかえることにより、酸・塩基性質を制御できる。酸性度は MgO 含量 50% が最大となるのに対し、塩基性度は MgO 含量と共に増す。このことより、酸点生成には Si と Mg のある結合が必要とされるのに対し、塩基点は一方向的に Mg に帰因するといえる。

Ⅲ そのような酸・塩基両機能をもち触媒を用いて各種の接触反応をおこなない。酸点、塩基点の役割を明らかにした。

- (1) 酸点、塩基点が並発的に作用している例として、アルコールの脱水、脱水素反応の選択性を定める要因を説明した。

アルコールの脱水、脱水素選択性は触媒の酸性度、塩基性度およびアルコール自身の酸性度、塩基性度により定まることが示された。

- (2) 逐次的に作用している例としてエタールよりのブタジエン合成反応について研究した。 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ (MgO 含量 75%) のものでは、アルコールの脱水素過程が律速である。従って塩基度が増すにつれ、反応活性が増す。しかし MgO

触媒になると最後の異性化を伴う脱水過程が律速となるため、活性が低いと考えられる。収率を上げるには酸・塩基性を適当に制御する必要がある。

- (3) 協奏的に作用する例としてアルコール-アセトンの水素移行反応をおこなった。アルコールは塩基点、にアセトンは酸点に吸着し、その間に H^- の移行を律速として水素が移行する。

H^- を与えにくいエタノールにおいては塩基点による活性化が最も重要なプロセスとなるため、活性は塩基性とよい比例性がある。

一オ. 比較的 H^- を与えやすい 2-ブタノールとアセトンとの水素移行反応においては、両者の活性化の難易度は同程度とみなすため、活性は酸・塩基性の適当なものが最大となると考えた。

- (4) 酸点、塩基点には相互作用が存在する。ピリジン吸着により、塩基性 OH 基が生成すること、また、アルコールの脱水、脱水素反応中にピリジンを添加すると、脱水反応をおこなうと同時に、脱水素反応の活性を増大させる。またエタノールよりのブタジエン合成反応においてもそのような事実が見られる。

一般に、酸・塩基触媒反応の設計は次の手順によりおこなえばよいであろう。

第一にその反応に酸・塩基点がどのような役割を果たしているかを明らかにする。特に律速段階である反応が酸点・塩基点、いずれの上でおこなわれるかを知ることが重要である。

第二に種々の方法で酸・塩基性度を変えて、反応成績の応答を調べる。その結果、どのような強度の、或いはどのような量比の酸・塩基触媒が必要とされるかを知り、よりよい触媒を見つける手がかりとなる。

第三に望ましくない副反応をおさえる、或いは望む反応を促進させるために、酸・塩基物質の添加を試みることである。

第一章引用文献

- (1) 斯波忠夫, 青沼孝正, 吉田和昭, 服部英, 佐藤正雄,
触媒, 6, 176 (1964).
- (2) S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Oblad, J. Am. Chem.
Soc., 77, 535 (1955).
- (3) 総説として
斯波忠夫, 触媒, 5, 126 (1963).
斯波忠夫, “触媒工学講座 2” P186 (1966) 地人書館.
斯波忠夫, 慶伊富長, 尾崎萃, “触媒化学概論” P125
(1969), 共立出版.
- (4) H. P. Leftin and W. K. Hall
2nd International Congress on Catalysis, NO 65 (1960).
- (5) A. Hirschler, J. Catalysis, 2, 428 (1963).
- (6) J. E. Mapes and R. P. Eischens, J. Phys. Chem.,
58, 1059 (1954).
- (7) E. P. Parry, J. Catalysis, 2, 371 (1963).

- (8) 小林 純一, 樋口 泉, 触媒, 4, 49 (1962).
- (9) 河合 治之, 野瀧 泰昭, 武 純一郎, 米田 幸夫,
触媒, 11, 79 (1969).
- (10) B. D. Flockhart, J. A. N. Scott and R. C. Pink,
Trans. Farad. Soc., 62, 730 (1966).
- (11) B. D. Flockhart, I. R. Leith and R. C. Pink
J. Catalysis, 9, 45 (1967).
- (12) C. Hoang-Van, and S. J. Zeichner, J. Catalysis,
16, 69 (1970).
- (13) K. H. Rhee and M. R. Basile,
J. Catalysis, 10, 243 (1968)
- (14) 田部 浩三, 竹下 常一 "酸・塩基触媒" p162 (1966)
産業図書.

第二章引用文献

- (1) 総説と17 田部浩三, 竹下常一, “酸・塩基触媒”
P162 (1966), 産業図書.
- (2) “ 服部英, 触媒, 7, 487 (1965).
- (3) C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949).
- (4) V. C. F. Holm, G. C. Bailey and A. Clark, J. Phys. Chem., 63, 129 (1959).
- (5) O. Johnson, J. Phys. Chem., 59, 827 (1955)
- (6) H. A. Benesi, J. Am. Chem. Soc., 78, 5490 (1956).
- (7) 武純一郎, 菊地宜二, 米田幸夫, 触媒, 10, 127 (1968).
- (8) 野崎文男, 西山護, 越後谷悦郎, 森川清,
石油学会誌, 7, 410 (1964).
- (9) 服部英, 東工大学位論文 (1968).
- (10) E. Wicke, Angew. Chemie, 15, 1319 (1947).

- (11) E. Grueckauf, *Nature*, 156, 789 (1945).
 ibid, 160, 301 (1947).
- (12) J. W. Ward, *J. Catalysis*, 10, 34 (1968).
 " *ibid*, 9, 225 (1967).
 " *J. Phys. Chem.*, 70, 1178 (1966). etc"
- (13) 日本化学会編 "実験化学講座 9" p437 (1966) 丸善.

第三章 引用文献

- (1) 林克彦 東工大修士論文.
- (2) O. V. Krilov, Z. A. Markova and I. I. Iretyakov,
Kinetics and Catalysis, 6, 107 (1965).
- (3) 飯塚時男, 服部英, 田部浩三, 大野泰熙, 相馬純吉,
触媒, 11, 90 (1969).
- (4) K. Tanabe and R. Ohnishi, *J. Res. Inst. Catalysis*,
Hokkaido Univ., 7, 120 (1959).
- (5) 第二章文献 (3).
- (6) 第一章文献 (1).
- (7) 岩崎岩次 “分析化学概説”, (1961), 学術図書.
- (8) W. Eitel “Silicate Science 1” P6 (1964),
Academic Press, New York.
- (9) E. E. Pressler, S. Brunauer and D. L. Kantro,
Anal. Chem., 28, 896 (1956).

- (10) I. D. Chapman and M. L. Hair, *J. Catalysis*,
2, 145 (1963).
- (11) 上野景平 “キレート滴定法” p332 (1969), 南江堂.
- (12) 才=章文献 (9).
- (13) 白崎高徳, 触媒, 11, 83 (1969).
- (14) M. L. Hair “Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry”
p133 (1967) Marcel Dekker, Inc., New York.

第四章 引用文献

- (1) 総説として P. Mars, "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis", (1960), Elsevier Pub. Co. Amsterdam.
- (2) A.A. Ballandrin, "Advan. Catalysis 10", (1958), Academic Press. New York.
- (3) A. Eucken, *Naturwissenschaften*, 36, 48 (1949).
- (4) E. Wicke, *Z. Electrochem.*, 53, 279 (1949).
- (5) K. Tanaka and K. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1862 (1964).
- (6) Z. G. Szabo and F. Solimosi, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 301, 225 (1959).
- (7) H. Arai, J. Take, Y. Saito and Y. Yoneda, *J. Catalysis*, 9, 146 (1967).
- (8) *ibid*, 10, 128 (1968).
- (9) H. Arai, Y. Saito and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 312 (1967).

- (10) G. M. Schwab, O. Jenkner and W. Leitenberger,
Z. Electrochem., 63, 461 (1959).
- (11) 触媒学会編 “触媒工学講座10” p790 (1967),
地人書館.
- (12) W. G. Palmer and F. H. Constable, Proc. Roy. Soc.,
107A, 255 (1925).
- (13) A. Murray and D. L. Williams “Organic Synthesis
with Isotopes II” p1340 (1958) Interscience
Pub. Inc. New York.
- (14) L. Melander “Isotope Effects on Reaction Rates”
p17 (1960) Ronald Press.
- (15) M. S. Newman ed. “Steric Effects in Organic
Chemistry” (1956) John Willey and Sons Inc.
New York.
- (16) I. Mochida and Y. Gonedo, Bull. Chem. Soc.,
Japan, 40, 2711 (1967).

(17) レフラー, グルンワルド 著, 都野雄甫 訳 "有機反応速度論" 第六章以下 (1968) 広川書店.

(18) L. L. Van Reijen and C. A. Schuit, "Advan. Catalysis 10", P242 (1958).

第五章引用文献

- (1) Yu. A. Gorin, J. Gen. Chem. USSR, 16, 283
(1946) C. A., 41, 685 (1947)
Zhur. Obshchei Khim., 19, 664 (1949)
C. A., 44, 1006 (1950).
- (2) M. Ya. Kagan, G. D. Lyubarskii and O. M.
Podurousskaya. Bull. Akad. Sci. USSR
Classe. Sci. Chim (1947) 173 C. A.
- (3) W. M. Quattlebaum, W. J. Joussaint and
J. T. Dunn, J. Am. Chem. Soc., 69, 593 (1947).
- (4) 総説とLZ P. H. Emmett ed. "Catalysis 7" p109
(1960) Reinhold Pub. Co. New York.
- (5) D. M. Brouwer, C. Maclean and E. L. Macker
Discuss. Farad. Soc., 39, 121 (1965).
- (6) I. I. Ostromislenski, J. Russ. Phys. Chem. Soc.,
47, 1494 (1915), "Catalysis 7" p110
- (7) 小方茅郎 "有機反応論" p279 (1967) 丸善

第六章引用文献

(1) 第五章文献(3)

(2) H.E. Jones, E.E. Stahly and B.B. Corson,
J. Am. Chem. Soc., 71, 1822 (1949).

(3) L. Kh. Freidlin, V. Z. Sharf and E. N. German
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser Khim., 4, 777
(1968) C. A. より引用

(4) S. A. Ballard, H. D. Finch and D. E. Winker
"Advan. Catalysis 10" P759 Academic Press
New York and London.

(5) 小才芽郎 "有機反応論" P306 (1967) 丸善

(6) Y. Sächter and H. Pines, J. Catalysis 11,
147 (1968)

(7) D. R. Stull, W. F. Westrum Jr. and G. C. Sinke.
"The Chemical Thermodynamics of Organic
Compounds" (1969) John Wiley & Sons
Inc. New York.

- (8) E. D. Williams, K. A. Krieger and A. R. Day,
J. Am. Chem. Soc., 75, 2404 (1953).
- (9) L. M. Jackman, A. K. Macbeth and J. A. Mills,
J. Chem. Soc., 2641 (1947).
- (10) 多羅間 公雄, 有機合成協會誌 27, 2 (1969).

謝 辞

本研究の遂行にあたり 終始御指導いただきました
越後谷 悦郎 教授に心からの謝意を表します。

また学部および修士課程の卒業研究において 固体
酸触媒というテーマを与えて下さり、さらに研究思想
と方法論 等に、多くの面で御教示いただきました
東工大名誉教授 森川 清 先生に感謝の意を表します。

この研究の一部を担当していただいた越後谷 研 森井
三郎氏、小林 厚夫氏、前田 清一郎氏に御礼を申
上げます。

また多くの面で研究に協力、示唆をいただきました
現神戸大学助教授 正井 満夫氏、現日本合成ゴム
産辺 徹氏をはじめ 旧森川・越後谷 研、越後谷
研、白崎 研の皆様 に心より感謝いたします。

1971年 2月

新山 浩雄