



Title	三フッ化ホウ素処理アルミナの触媒活性点の性質
Author(s)	伊藤, 光臣; Itoh, Mitsuomi; 松浦, 寛次郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 29-36
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41046
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_29-36.pdf



三フッ化ホウ素処理アルミナの触媒活性点の性質

伊藤光臣* 松浦寛次郎* 鈴木章*

(昭和45年9月30日受理)

Nature of Catalytically Active Sites on BF₃-treated Alumina

Mitsuomi ITOH* Kanjiro MATSUURA* Akira SUZUKI*

Abstract

An account was given on the surface acidic properties of a series of BF₃-treated alumina ranging in precalcination temperature from 300° to 1000°C. It was found that alumina dehydrated at around 400–500°C were converted by BF₃ adsorption to solid acids with strong Brönsted sites indicative of the maximum total acidity for each acid strength. Their catalytic activities in carbonium ion-type reactions did not correspond to the n-butylamine acidities as a function of precalcination temperature.

The Lewis acidity of a series of BF₃-alumina was measured by means of a spectrophotometric study of chemisorbed triphenyl chloride and an ESR study of adsorbed perylene. The influence of the preheating temperature on the Lewis acid composition in total acidity was examined with respect to the reaction activity and selectivity for dehydration of n-butyl alcohol, and isomerization of 1-butene. From a quantitative comparison of the two types of acid sites with the selectivity in the above reactions, it was indicated that the Lewis acidity observed by the former method provided a better coincidence with the reaction profile.

It was concluded that the acid sites on the BF₃-aluminas differ, depending on the precalcination temperature of alumina. Whereas Brönsted sites exist mainly on the surface of catalyst calcined at relatively low temperatures up to around 600°C, the Lewis acid sites became of important portions in total acidity when preheated above 700°C. The concentration of hydroxyl groups and the Lewis acid sites as aluminum ions partially exposed at a few special sites in the surface were discussed as important factors contributing to the existence of the two different types of acid sites.

1. 緒 言

固体酸触媒として知られるシリカ・アルミナやアルミナなどの酸化物を三フッ化ホウ素 (BF₃) で処理するとキュメンのクラッキングをはじめとした種々の酸触媒反応にすぐれた活性を示す。この BF₃-酸化物系の触媒作用についてはかなりの報告がなされているが¹⁻⁵⁾、酸性の測定や発現する酸点の構造など酸性質の研究は殆んど行なわれていない。アルミナに関しては BF₃ 吸着により生成する表面化学吸着種が赤外分光法によって調べられ、その吸着点は表面の残存 OH

* 合成化学工学科 有機合成化学講座

基と格子状酸素であろうと推定された⁶⁾。吸着生成種と酸性質および触媒活性との関連性については報告されていないが、BF₃吸着によるアルミナの酸発現には脱水温度により著しく趣の異なる表面 OH 基が重要な役割を果していると考えられる。

本報では酸化物として加熱脱水により含水量や結晶形態などの表面性状が異なる一連の中間アルミナを選び、吸着調製した BF₃・アルミナ触媒の酸性質と触媒活性、および B 酸あるいは L 酸であるかの酸点の種類とアルコールの脱水反応、ブテンの異性化でのオレフィンの選択性との関連性を、主として表面 OH 基の面から調べ BF₃ 処理による酸発現の機構を含めた固体酸性の解明を試みた。

2. 加熱脱水されたアルミナの表面

アルミナの熱変化については水和物が脱水して 1100~1200°C で α-アルミナになる中間に多くの変態を経由することが知られている¹⁰⁾。この変態がアルミナ自身あるいはこれを担体とする

Table 1 Surface Properties of Aluminas

Calcination temperature (°C)	Surf. ^{a)} area (m ² /g)	Pore ^{b)} volume (ml/g)	Avg. pore dia (Å)	Hydroxyl ^{c)} content (OH/g × 10 ⁻²⁰)	X-ray diffraction pattern
A-130					bayerite, some boehmite
A-300	256	0.34	27		some <i>eta</i>
A-400	250	0.39	31	11.4	some <i>eta</i>
A-450	238	0.42	34	10.2	essentially <i>eta</i>
A-500	233	0.43	37	7.7	essentially <i>eta</i>
A-600	213	0.41	39	5.1	<i>eta</i>
A-700	183			5.8	<i>eta</i> , some <i>theta</i>
A-800	166	0.43	52	4.5	<i>eta</i> and <i>theta</i>
A-900	124			2.8	<i>theta</i>
A-1000	78	0.30	77	1.8	<i>theta</i> and <i>alpha</i>

a) by nitrogen adsorption

b) by a convenient method described by Benesi et al. (13)

c) by a method using C₂H₅MgBr described by Sato et al. (14)

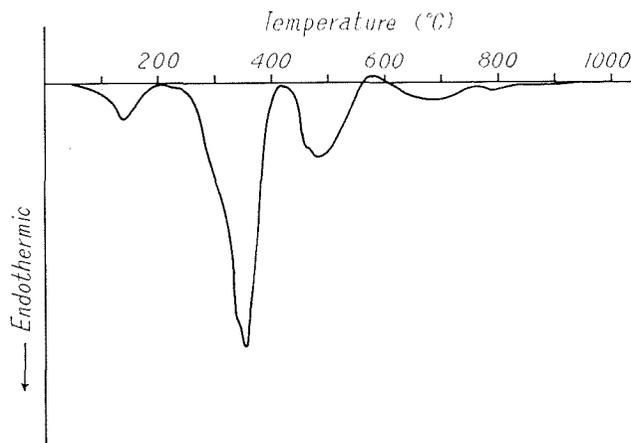
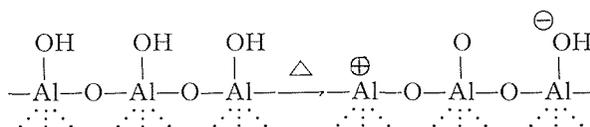


Fig. 1. Differential Thermal Analysis of Bayerite (Rate of heating; 10°C/min)

場合の触媒作用を複雑化している原因の一つであり、含水量とともに活性に大きな影響を与える。

結晶性アルミナ水和物としてアルミニウム・イソプロポキシドの加水分解によって得たバイアライトを加熱脱水すると、アルカリなどの不純物の少ないアルミナが得られる。このバイアライトの加熱では表-1にみられるように、 γ -アルミナを生じ、 θ 、 α -アルミナへと転移していく。BF₃吸着を行なう前の一連の中間アルミナの表面積、細孔体積および表面 OH 基を一緒に示してある。含水量の変化では、図-1の示差熱分析結果にみられるように 200~600°C で大部分の構造水がとれる。加熱による脱水量は 600°C までは急激に増加するが、以後殆んど変化しなくなり¹¹⁾、同時に表面 OH 基も比例的に減少していく結果から、普通考えられているように脱水は 2 個の OH 基から 1 分子の水がとれて進行すると説明される。また 400~600°C では表面積と細孔体積の測定からアルミナは最も多孔性となっていることがわかる。



このように表面性状の異なるアルミナが示す酸性については通常、上のような不完全配位となったアルミニウム原子による L 酸点が考えられる¹²⁾。さらに脱水が進行すると結晶格子に歪が生じ、残存 OH 基がこの歪の影響を受けて水和Lewis酸の作用をしたり、またはこの歪自体が強い L 酸として作用するとも解釈される。従って、焼成温度の違いによりアルミナの酸性はかなり異なると考えられるが、強い L 酸である BF₃ が吸着する場所は残存 OH 基あるいは Al-O-Al 結合および Al-O[⊖] における塩基点であろう。BF₃ 吸着量は吸着前の残存 OH 基量とほぼ比例関係にあることから、BF₃ は主として表面に残存した OH 基と吸着、錯合体を形す成であろう。Peri¹⁵⁾ はアルミナ表面の赤外吸収スペクトルを調べ、それぞれ異なった酸挙動を示す OH 基が 3~5 種存在すると報告している。表面に形成される配位錯合体の数および安定性はこのような吸着前の残存 OH 基の量や酸挙動の違い等により著しく異なり、従ってアルミナの脱水温度が発現する酸点の構造に与える影響は特に大きい。

3. 表面酸性

ブチルアミン滴定法¹⁶⁾による全酸量は表-2および図-3にみられるようにアルミナの前焼成

Table 2 Surface Properties of BF₃-treated Aluminas

Catalyst and precalcination temperature (°C)	Surf. area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Avg. pore dia (Å)	Amount of BF ₃ adsorbed (mmol/g)	Surf. coverage (%)	Acidity (meq/g at indicated pKa)			
						-5.6	-3.0	+1.5	+3.3
BA-300	200	0.22	25	4.1	88	0.03	0.12	0.16	0.22
BA-400	192	0.23	22	3.2	71	0.19	0.23	0.28	0.30
BA-450	190	0.30	31	2.6	59	0.16	0.		
BA-500	158	0.29	35	2.2	60	0.16	0.23	0.27	0.30
BA-600	134	0.29	43	2.1	67	0.06	0.19	0.24	0.27
BA-700	130								
BA-800	119	0.25	41	1.9	68	0.02	0.07	0.13	0.13
BA-900	111								
BA-1000	67	0.17	51	1.0	58	—	—	0.03	0.03

温度が 400~500°C でいずれの強度の酸点も最大となり、以後焼成の進むにつれて漸減していく。BF₃ の吸着は大部分可逆的であるため配位錯合体は不安定であると考えられるが、Topchiev ら³⁾ によると吸着は一部不可逆であり表面錯合体はかなり安定であるとされている。著者らは一連の BF₃ 処理後のアルミナの酸点は大部分 $pK_a \leq -3.0$ の比較的強い酸であること、さらに室温で吸着させた BF₃・アルミナとこれを窒素気流中 350°C で再加熱したものの全酸量を比較した場合 $pK_a \leq -5.6$ の強酸点の減少量が $pK_a \leq -3.0$ よりずっと少ないこと¹¹⁾ を明らかにしており、ある程度以上の安定性をもつ配位錯合体が形成されるときには強酸点として測定される酸が発現しうると考える。

現在、比較的信頼出来るものとして一般に行なわれているピリジン吸着法⁸⁾ は固体表面に吸着したピリジンの赤外吸収スペクトルが B 酸 (1540 cm⁻¹) と L 酸 (1450 cm⁻¹) で大きな差が生じることを利用したものである。しかし、BF₃-酸化物系の場合、表面吸着種と考えられる BO 結合の大きな吸収が 1300~1600 cm⁻¹ に現われるため現状ではこのピリジン吸着法は適用し難い。従って、本研究においては L 酸のみを測定する方法としてペリレンラジカルの濃度¹⁷⁾ と塩化トリチルの化学吸着量¹⁸⁾ を測定し、これらの測定値とブテンの異性化反応などにおける選択性の違いとの関係から総合的に酸点の構造を考察した。BF₃ と残存 OH 基との吸着により発現する酸点の種類別測定結果を表-3 に示す。まずペリレンを触媒に吸着させ、その表面で生成するカチオンラジカルの濃度を ESR で測定した値は BA-500 を除くと、0.3~1.3×10⁻³ meq/g で全酸量と比べると極端に少ない。後述するように、L 酸性が反応に関与している事実が十分に考えられることからこの値はそのまま L 酸量とみなし難い²⁰⁾。即ち、電子 1 個を吸収する点 (酸化点) がそのまま電子対を吸収する点 (L 酸点) とはならないとする解釈が妥当であろう。一方、塩化トリチルの化学吸着量の測定値はかなり大きく、特に BA-800 など高い前焼成温度のものでは全酸量に対してかなりの割合になる。全酸量からそれぞれこの値を差し引いて B 酸量とすると (表-3 と図-2)、アルミナの焼成温度の上昇につれて B 酸量の占める割合が小さくなる。この方法につい

Table 3 Acidity of BF₃-treated Aluminas

Catalyst	Surface acidity (meq/g)			
	Total acidity ^{a)}	Lewis acidity		Brönsted ^{d)} acidity
		Adsorbed ^{b)} Ph ₃ CCl	Perylene ^{c)} radicals	
BA-300	0.16	0.005	0.30×10 ⁻³	0.155
BA-400	0.28	0.039	0.32	0.241
BA-500	0.27	0.028	3.90	0.242
BA-600	0.24	0.024	1.26	0.216
BA-700	0.20	0.013	0.52	0.187
BA-800	0.13	0.028	0.62	0.102
BA-900		0.020	0.96	
BA-1000	0.03	0.010	0.42	0.020

a) acidity at $pK_a \leq +1.5$, each catalyst was heated at 350°C after adsorption of BF₃ at room temperature.

b) a method described by Leftin and Hall (18)

c) see literature cited (17)

d) the value estimated from the difference between total acidity and the amount of adsorbed Ph₃CCl.

ては、最近 Hirschler ら¹⁹⁾により、 Cl^- ひき抜きによるよりも酸化された塩化トリチルが B 酸と反応して生成するトリチルイオンを測定している、との批判がなされているがこの反応における光促進効果など解決されるべき点も残っているようである。

以上の酸性測定の結果から、アルミナの前焼成温度の違いにより発現する酸量は大幅に異なり、その酸の種類も 400~500°C の範囲では表面は大部分 B 酸であるが、800°C 以上になると L 酸の占める割合も増す。総じて B 酸の割合が優勢な表面酸性が考えられる。

4. 触媒作用

BF_3 処理後の一連のアルミナの触媒反応活性はどれくらいか、選択性はどうかは興味ある問題である。表-4 にはカルボニウムイオンタイプの機構で進行すると考えられる反応の触媒活性を、また *n*-ブチルアルコールの脱水反応²⁰⁾ および 1-ブテンの異性化²¹⁾ での生成オレフィン選択性を表-5 に示す。

アルミナの前焼成温度と活性との関係(表-4 と 図-3) では 400~500°C と 800°C 付近で活性の極大がみられる。これは *n*-ブチルアルコールの脱水反応の場合を除いた一連の反応について、 BF_3 ・アルミナ触媒に共通した現象でありどの強度の酸点においても全酸量と活性の間に簡単な

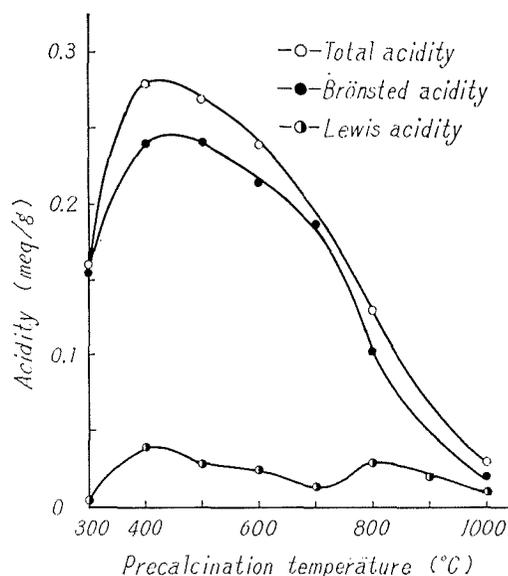


Fig. 2. Influence of Preheating Temperature on Acidity-composition of BF_3 -treated Alumina Catalysts

Table 4 Activity for Various Model Reactions

Catalyst*	Cumene cracking at 365°C (mol %)	<i>o</i> -Xylene isomerization at 350°C (mol %)	Toluene disproportionation at 500°C (mol %)	Propylene polymerization at 200°C $k(\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$
BA-300	56.0	8.2	0.66	4.57
BA-400	77.3	15.4	1.35	7.13
BA-450				8.44
BA-500	74.3	13.4	1.29	6.54
BA-600	65.5	11.6	1.17	4.38
BA-700	76.1			5.38
BA-800	83.5	13.8	1.36	8.15
BA-900				3.92
BA-1000	73.2	7.4	0.94	2.04
A-600	—	—	—	—
SA-600	85.8	9.8	1.85	
ZnS-500	—	—	—	—
SPA-350	19.6			

* A (Al_2O_3), SPA (solid phosphoric acid), SA ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

比例関係はみられない。

次に各触媒の酸の種類と *n*-ブチルアルコールの脱水反応およびブテンの異性化反応での生成オレフィンの選択性との関係を調べる。*n*-ブチルアルコールの脱水反応は異性化も同時に起こるためかなり複雑で反応機構についても未解決の問題も多いが、固体酸表面では B 酸, L 酸の酸の種類の違いによりその生成ブテン異性体の選択性が異なってくる。即ち, B 酸点ではカルボニウムイオン機構で脱水が進行し, 主として安定な 2 級カルボニウムイオンから 2-ブテンがより多く生成する²²⁾。またこの生成ブテンは同時に B 酸による異性化をうけて平衡値に近づく予想される。一方, L 酸点での脱水反応はアルコールとのコンプレックス機構などにより 1-ブテンが生成²³⁾ し, 最終的には 1-ブテンの

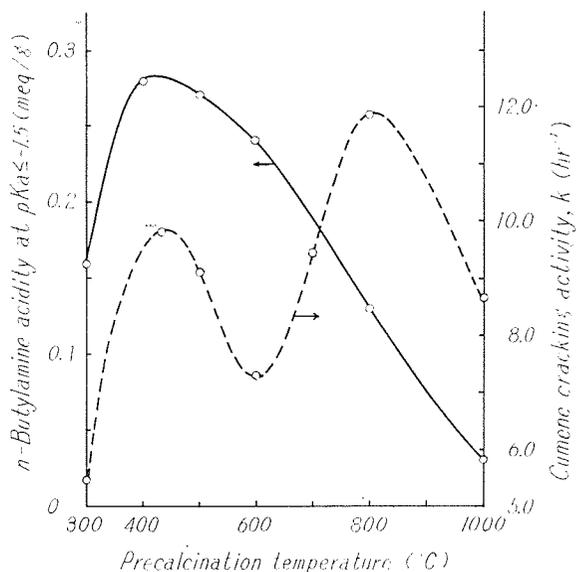


Fig. 3 Acidity and Catalytic Activity in Cumene Cracking

Table 5 Activity and Selectivity in *n*-BuOH Dehydration and 1-Butene Isomerization over Various Solid Acids

Catalyst ^{a)} and preheating temperature (°C)	Dehydration of <i>n</i> -BuOH at 270°C				Isomerization of 1-butene at 30°C		
	conv. (%)	n-butene isomer distribution (%)		<i>cis/trans</i>	activity <i>k</i> , (min ⁻¹ ·g ⁻¹)	product selectivity (<i>cis/trans</i>)	<i>E_a</i> (kcal/mol)
		1-butene	2-butene				
BA-400	98.3	24.4	75.6	0.71	0.203	0.94	
BA-500	98.1	26.2	73.8	0.79	0.175	0.85	6.0
BA-600	83.8	27.7	72.3	0.92	0.079	1.00	
BA-700	81.0	25.7	74.3	0.93	0.089	1.70	
BA-800	71.1	30.1	69.9	1.10	0.102	2.06	7.5
BA-900	56.3	37.3	62.7	1.27	0.083	1.80	
SPA-350	92.0	18.2	81.8	0.79			
SA-500	100	21.5	78.5	0.81	0.069	0.93	
AB-700	100	21.7	78.3	0.85			
A-500	89.8	72.3	27.7	1.72	0.063 ^{b)}	5.40	16.8
BA-500-P	87.0	24.6	75.4	0.85			
BA-900-P	40.1	15.6	84.4	0.98			
BA-500 ^{c)}	100	21.1	78.9	0.65			
BA-900 ^{c)}	100	20.7	79.3	0.92			
A-600 ^{c)}	100	31.1	68.9	2.32			

a) AB (Al₂O₃-B₂O₃), BA-500-P (perylene-poisoned BA)

b) Reaction at 130°C

c) Dehydration of *sec*-butyl alcohol

異性化の場合に近い *n*-ブテンの組成が期待される。実際の反応結果についてみると、前焼成温度に対して生成 2-ブテンの異性体の選択性に著しい差がみられる。BA-400 や BA-500 では主として 2-ブテンが生成し、その異性体組成比は 0.7~0.8 で固体リン酸やシリカ・アルミナ、アルミナ・ボリアなど B 酸タイプの固体酸での結果と非常に近いことから、ほぼ B 酸によるカルボニウムイオン機構が考えられる。800°C 以上になると生成 1-ブテンの組成が増加し、且つ *cis* 体が優先的に生成し L 酸である純アルミナでの反応結果に近くなる。従って、アルミナの前焼成温度の違いによって BF₃ 処理アルミナの酸の種類は大きく 2 つのグループに別けられる。これはペリレンであらかじめ L 酸点を選択的に被毒した場合の結果 (表-5) から明らかなである。なお、ブテンの他に生成してくる水やエーテルの影響などの問題は残るが、*sec*-ブチルアルコールの脱水反応からも上記酸タイプの違いによる整理は妥当であろう。

1-ブテンの異性化反応においても前焼成温度の違いにより同じような傾向がみられる。即ち BA-500 と SA-500 など酸測定性からは B 酸が考えられるものでは 2-ブテン異性体の組成比は 1 に近いが、BA-800 や純アルミナでは *cis* 体が比較的多く生成する。ブテンの異性化反応ではアルミナとシリカ・アルミナでその 2-ブテン異性体の組成が著しく異なり、定性的には主として L 酸および B 酸での異性化機構の違いによるものと解釈される²⁴⁾。

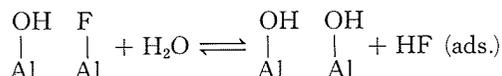
以上、BF₃ 処理したアルミナの触媒活性はアルミナの前焼成温度により著しい差違がみられ 400~500°C と 800°C の温度域で活性の極大がみられる。生成オレフィンの選択性の違いから整理すると、前者の 400~500°C の焼成域では主として B 酸、後者では比較的 L 酸の割合が大きくなっていくと結論され、これは先の酸性測定における結果およびブテン異性化の活性化エネルギーにみられる傾向とも一致する。

5. BF₃ の吸着と酸発現の機構

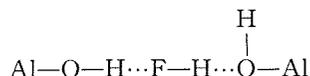
脱水したアルミナ表面の残存 OH 基へ BF₃ が吸着することにより生成する表面化合物は、Rhee と Basila⁶⁾ により主として Al-O-BF₂ と Al-F であると報告されている。即ち、BF₃ の吸着に伴って 3700 cm⁻¹ のアルミナ表面 OH 基の吸収が消え、代りに 3700~2800 cm⁻¹ に幅広い水素結合した OH と 1390 cm⁻¹ に BO 結合の吸収が現われる。一般に吸着錯合体の形成は加熱温度による表面性状の違い、特に表面 OH 基の数などの要素のみならず吸着時の BF₃ 圧、温度に著しく影響をうける。著者らの場合、BF₃ は全て単分子層以下で吸着しており BF₃ 吸着条件は比較的 Rhee ら⁶⁾ に近いいため、通常の活性化温度である 500°C 付近では吸着による表面化合物の生成は次のように進行すると予想される。

- (1) BF₃ が塩基点 (残存 OH 基と Al-O-Al の O 原子) に吸着する。
- (2) 化学吸着した BF₃ が隣接 OH 基と即座に反応して HF を発生し、Al-O-BF₂ を形成する。
- (3) Al-O-HF₂ が近くにある別の残存 OH 基と反応して再び HF を発生、Al-O-BF-O-Al となる。
- (4) HF が残存 OH 基と反応して AlF と H₂O になる。

これらの表面化合物の生成と酸発現の関係についての報告はないが、単に BF₃ と表面 OH 基が吸着配位して B 酸となる酸発現のモデルより、上記の (2)~(4) で生成した HF と H₂O および AlF が関与する機構がフッ素化アルミナの酸発現^{25),26)} に近い状態で考えられる。これはたとえば AlF と H₂O との相互作用から次のように



吸着した HF が表面 OH 基と強く水素結合して B 酸を発現する。あるいは O 原子が F 原子で



置換されて L 酸性のより増加した Al 原子に吸着した H₂O 分子が解離して B 酸を発現する。BF₃ 処理後のアルミナ表面の場合、フッ素化アルミナのそれとかなり異なっていると思われるが、A-500 などの残存 OH 基が十分に存在する状態では BF₃ 吸着により生成する表面化合物のうち AlF と H₂O が関与する上記に近いモデルで B 酸点が発現するであろう。

一方、800°C 以上の高温で脱水されると、吸着点としての表面 OH 基量もきわめて少なく表面もひずんだ状態になっており、従って BF₃ 吸着量そのものも少ない。このような高温脱水処理されたアルミナ表面への BF₃ 吸着で生成する表面化合物は実測されていないが、400~500°C で脱水した場合とかなり違うことが予想され、B 酸点の発現とともに純アルミナのもつ L 酸性が増大するようなモデルが推定される。

文 献

- 1) C. J. Plank: U. S. Patent, 242,871 (1947).
- 2) Ya. M. Paushkin, Yu. S. Lipatov: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **76**, 547 (1951).
- 3) A. V. Topchieva, A. P. Ballod: *ibid.*, **90**, 1051 (1953).
- 4) T. V. Antipina, E. H. Avdonika: *Zh. Fiz. Khim.*, **33**, 192 (1959).
- 5) G. H. Hervert, D. Grove, C. B. Linn: U. S. patent, 3114,785 (1963).
- 6) K. H. Rhee, M. R. Basila: *J. Catalysis*, **10**, 243 (1968).
- 7) 田部浩三・竹下常一: 酸塩基触媒, 産業図書 (1966).
- 8) E. P. Parry: *J. Catalysis*, **2**, 371 (1963).
- 9) T. R. Hughes, H. M. White, R. J. White: *ibid.*, **13**, 58 (1969).
- 10) H. C. Stumpf, A. S. Russel et al: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1398 (1950).
- 11) 松浦寛次郎・吉井洋一・鈴木 章・伊藤光臣: 工化, **73**, 656 (1970).
- 12) S. G. Hindin, S. W. Weller: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1501 (1956).
- 13) H. A. Benesi, R. U. Bonnar, C. F. Lee: *Anal. Chem.*, **27**, 1963 (1955).
- 14) M. Sato, T. Kanbayashi, Y. Shima: *J. Catalysis*, **7**, 342 (1967).
- 15) J. B. Peri, R. B. Hannan: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960).
- J. B. Peri: *ibid.*, **69**, 211, 220 (1965).
- 16) O. Johnson, *ibid.*, **59**, 827 (1955).
- 17) J. J. Rooney, R. C. Pink: *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1632 (1962).
- 18) H. P. Leftin, W. K. Hall: *2nd International Congress on Catalysis, Paris, Preprint of the paper*, No. 65 (1960).
- 19) A. E. Hirschler, J. O. Hudson: *J. Catalysis*, **3**, 239 (1964).
- 20) 松浦寛次郎・吉井洋一・福田弘之・鈴木 章・伊藤光臣: 工化, **74**, 50 (1971).
- 21) 松浦寛次郎・鈴木 章・伊藤光臣: 日化関連学協会秋季大会要旨集, p. 53 (1970).
- 22) H. Pines, J. Manassen: *Advances in Catalysis*, **16**, 49 (1966).
- 23) 村上雄一・神鳥彰徳: 触媒, **6**, 285 (1964).
- 24) J. W. Hightower, W. K. Hall: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 778 (1967).
- 25) J. B. Peri: *J. Phys. Chem.*, **70**, 1482 (1966).
- 26) I. D. Chapman, M. L. Hair: *J. Catalysis*, **2**, 145 (1963).