HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三フッ化ホウ素触媒に関する研究（第6報） ： リン酸-ケイソウ土（固体リン酸）および水-活性炭に対するBF3の吸着
Author(s)	米田, 徳彦; 相米, 正道; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 65, 109-117
Issue Date	1972-12-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41100
Type	departmental bulletin paper
File Information	65_109-118.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

三フッ化ホウ素触媒に関する研究 (第6報)

リン酸-ケイソウ土(固体リン酸)および水-活性炭に対する BF_3 の吸着

米田徳彦* 相米正道*
青村和夫** 大塚 博*

(昭和47年4月28日受理)

Studies on BF_3 Complex Catalyst (VI)

BF_3 Adsorption on the Solid Phosphoric Acid and Moistened Active Charcoal

Norihiko YONEDA Masamichi SOMAI
Kazuo AOMURA Hiroshi OHTSUKA

Abstract

Solid phosphoric acid (S.P.A.) was prepared by the following procedure: 120 g of 88~90% ortho phosphoric acid and 70 g of water were mixed with 30 g of kieselguhr and 10 g of graphite. The catalyst mass was made into pellets (3 mmϕ×4 mmh) by using a perforated plate. The pellets were dried at 110°C for 1 hr and then calcined at 120~250°C in a rotary kiln. BF_3 adsorption on S.P.A. was conducted at room temperature and under atmospheric pressure.

The amount of adsorbed BF_3 on S.P.A. decreased with the increase of calcined temperature up to 170°C. In case of the catalysts calcined at 170°C and higher, the amount of BF_3 adsorption became almost constant (around 0.12 g BF_3 per 1 g S.P.A.). It was found that BF_3 was mainly adsorbed by water accompanying phosphoric acid and that phosphoric acid itself, especially that treated at high temperatures, hardly adsorbed BF_3 presumably due to its stereo-chemical structure under the circumstance.

Active charcoal in the form of pellets (2 mmϕ×5 mmh) was dried at 200°C for 5 hrs. The charcoal pellets were moistened with water vapor in a closed vessel. BF_3 adsorption on the pellets was conducted in a 300 cc autoclave under pressures of 30 kg/cm^2 of BF_3 for 1 hr. One gr. of dry active charcoal held 0.43 gr of BF_3. The amount of BF_3 adsorption increased with the increase of the adsorbed water on charcoal. And the adsorbed BF_3 reacted with water on the charcoal to produce BF_3-H_2O complex. However, the BF_3-H_2O complex seemed to adhere rather weakly to the charcoal surface, so that it was easily expelled by aeration.

1. 緒 言

三フッ化ホウ素(以下 BF_3 と略記)は強力な電子受容体として作用するので,電子供与体の性質を有する酸素,窒素,イオウなどの原子を含む分子(水,無機酸,ハロゲン酸,アルコール,カルボン酸,エーテルなど)と配位していわゆる BF_3 系錯体を形成する[1)~3)]。

* 応用化学第2講座
** 工業分析第2講座

これらのBF_3系錯体のなかでも，とくにプロトン源を有するH_2O, H_3PO_4, CH_3COOHなどとの錯体はより強力なプロトン酸として作用する[3]。したがって，そのような分子を含有する固体（結晶水，構造水などを含む無機塩，固体リン酸，吸着水をもつ固体など）にBF_3を配位させたものもプロトン酸として作用することが予想され，炭化水素のアルキル化，重合，異性化などの反応に対して固体触媒として用いうることが期待される。このような観点に立った研究はほとんどなく，わずかに結晶水を有する無機塩に対するBF_3の吸着についてKellyらの報告[4]があるのみである。

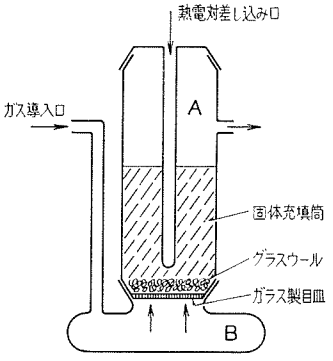
本研究では，ケイソウ土に担持したリン酸（固体リン酸），および活性炭に吸着した水などに対するBF_3の吸着を行ない，得られた結果に対して若干の考察を加えたものである。

2. 実験方法

i) 固体リン酸の調製法：本実験に用いた固体リン酸は，プロピレン低分子重合のための触媒として大塚によって開発された調製法[5]にしたがった。調製混合比は次のとおりである。

けいそう土（北海道虻田郡真狩産）：	30 g
88～90% オルトリン酸	： 120 g
グラファイト	： 10 g
水	： 70 g

けいそう土とグラファイトを十分に混合した後，これに必要量の水で希釈したオルトリン酸を均一に混入する。ねばり気のあるこの混合物をアルミ製の多穴板（一つの穴は径4 mm，高さ4 mm）にヘラでぬりつけ，約100～105°Cの恒温乾燥器中で1時間乾燥する。しかるのち，その50 ccを内容積400 ccのロータリキルンの中で種々の温度で30分間加熱処理をおこなう。この場合キルン温度より約50°C高いプレヒーターで加熱された空気をキルン内に吹きこむ。本実験では熱処理温度を110°C, 130°C, 150°C, 175°C, 200°Cおよび240°Cに変化させ，触媒強度，担体上のリン酸の形態およびBF_3吸着量などの関係を考察する。



第1図　BF_3吸収装置

ii) 活性炭：ツルミコールK.K.製（直径2 mm，高さ5 mmの粒状の活性炭を用いた。

iii) BF_3吸収装置：第1図に示すとおりのものであり，A, B 2つの部分から成っている。

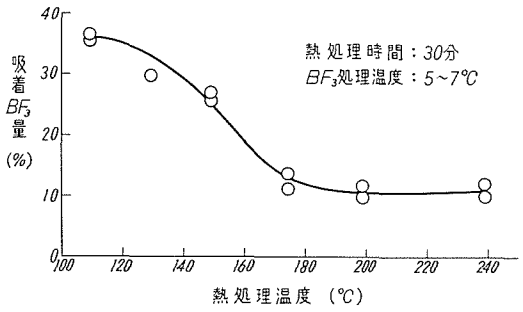
Aのガラス目皿およびガラスウール上に所定量の固体リン酸または活性炭をつめ，これにBF_3をガス導入口より吹き入れる。このさいかなりの発熱を伴なうので容器の外部を氷水で冷却し，所定温度を保つ。BF_3の吸収に伴なって水分が出るようなときは目皿を通して容器Bにたまるようになっている。

3. 実験結果ならびに考察

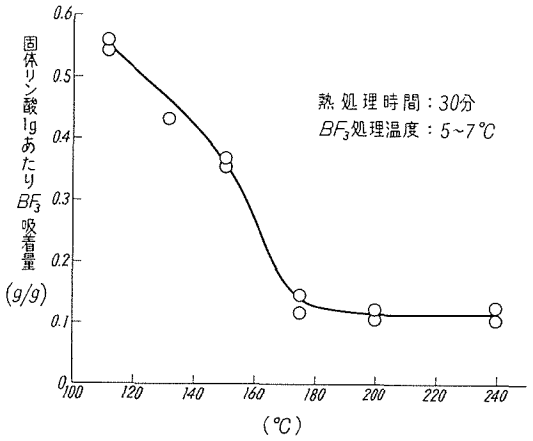
3.1 固体リン酸に対するBF_3の吸収

3.1.2 BF_3ガスの吸収

前節で述べた方法で調製した種々の焼成温度で処理した固体リン酸を第1図に示す装置によりBF_3を吸収させた結果を第1表に示す。また，熱処理温度とBF_3吸収量（%）の関係を第2図に，熱処理温度と固体リン酸1 g当りに吸収するBF_3量（g/g）の関係を第3図に示す。



第2図　熱処理温度と BF_3 吸着量



第3図　熱処理温度と固体リン酸1gあたりの BF_3 吸着量

第1表　固体リン酸熱処理温度と BF_3 吸着量

熱処理温度 (℃)	担体採取量 (g)	吸着 BF_3 量 (g)	吸着された BF_3 量 (%)*	担体1gあたりの BF_3 吸着量 (g/g)
未処理	13.0	8.5	39.4	0.654
	13.0	9.0	40.8	0.694
110	13.1	7.3	36.0	0.563
	13.0	7.1	35.2	0.547
130	13.0	5.6	30.1	0.430
	13.0	7.6	37.4	0.583
150	13.0	4.8	27.0	0.369
	13.0	4.7	26.2	0.358
	13.0	4.8	26.9	0.368
175	13.0	1.9	12.8	0.146
	13.0	1.54	10.6	0.117
	13.0	1.98	13.2	0.152
200	12.9	1.6	11.3	0.114
	13.0	1.49	9.8	0.124
240	13.0	1.48	10.2	0.113
	5.1	0.678	11.8	0.133

○ プレヒーター温度は熱処理用キルン温度＋約50℃
○ BF_3 吸着温度 5~7℃
○ 熱処理時間 30 分

* $BF_3\% = \dfrac{BF_3\text{ 量}}{\text{担体量}+\text{吸着 }BF_3\text{ 量}} \times 100$

第2図および第3図から明らかなように，BF_3 吸収量は固体リン酸の熱処理温度によって大きな影響をうける。熱処理温度が高くなるにつれ吸収 BF_3 は減少するが，180℃ 以上になるとほぼ一定となる。熱処理温度の低い固体リン酸は BF_3 吸収量が多いが，非常にもろく容易に崩壊する欠点があり，175℃ 以上で熱処理をおこなった場合にはじめて固定床触媒として用いうる機械的強度を有するようになることが認められた。

3.2　固体リン酸の水分含有率

熱処理温度を高くするにつれて BF_3 吸収量が減少するが，この理由の一つとして固体リン酸中の水分含有量が大きな役割をしていることが考えられる。

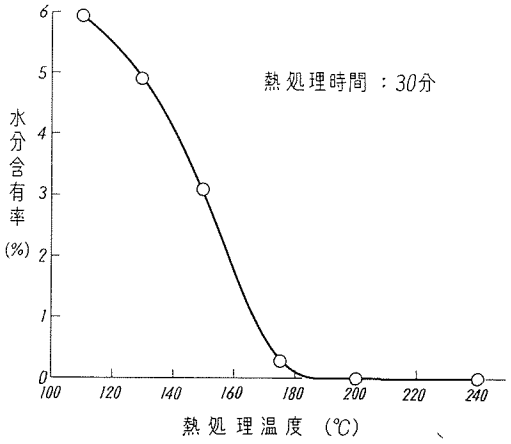
そこで，種々温度で熱処理した固体リン酸中の水分を測定するため，マツフル炉中で150℃，10時間恒温乾燥させその重量減をもって含有水分量とした結果を第2表および第4図

第2表　固体リン酸熱処理温度と水分含有率

熱処理温度 (℃)	試料採取量 (g)	乾燥後重量 (g)	減量 (g)	水分含有率 (%)
未処理	2.6905	2.3550	0.3355	12.47
110	2.0741	1.9500	0.1241	5.98
130	1.9755	1.8780	0.0975	4.94
150	1.9401	1.8797	0.0604	3.11
175	1.4696	1.4655	0.0041	0.28
200	3.5525	3.5520	0.0005	—
240	3.1205	3.1204	0.0001	—

に示す。

この場合，オルトリン酸の分子内水分の脱水によりピロリン酸になるさいの重量減が考えられるが，青村はこの程度の熱処理ではオルトリン酸⟶ピロリン酸の変化はほとんどおこらないことを認めている[6]ので第2表に示される重量減は分子外の脱水の結果によるものとしてさしつかえないと考えられる。



第4図　熱処理温度と水分含有率

第2表から明らかなように，オブン中で100℃，1時間，さらにロータリキルンで110～150℃の熱処理を30分間おこなっても固体リン酸中にはかなりの水分が含有していることがわかる。また，熱処理温度が高くなるにつれて含有水分が減少しているが，その傾向はBF_3吸着量と良い一致を示している。したがって，固体リン酸中の水分がBF_3吸着量におよぼす影響が大きいことはほぼ明らかであるが，その他のリン酸に吸着するBF_3や担体であるけいそう土の細孔に包含されるBF_3なども考慮しなければならない。次に熱処理温度と細孔体積との関係を観察する。

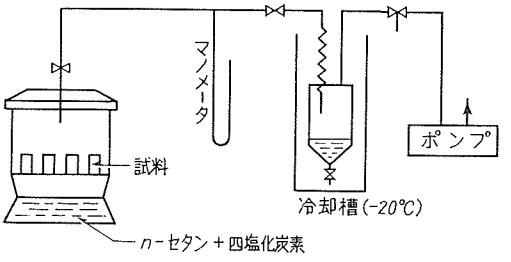
3.3　固体リン酸の細孔体積

細孔体積とBF_3吸着量の間には何らかの関係があるものと考えられるので，種々温度で熱処理した固体リン酸の細孔体積を測定した。

細孔体積の測定には，5% のセタンを添加して蒸気圧を低下させた四塩化炭素を室温で平衡になるまで試料に吸着させ，その吸着量より細孔体積を知る方法を用いた。

測定装置は第5図に示すとおりで，測定方法の概要は次のとおりである。

15×20 mm の秤量瓶中に試料 1～2 g をとり，径が 16 cm の真空デシケーターに入れる。デシケーター下部には5% セタンを添加した四塩化炭素を入れておき，目盛付冷却トラップ，アノメータおよび真空ポンプに連結されてい



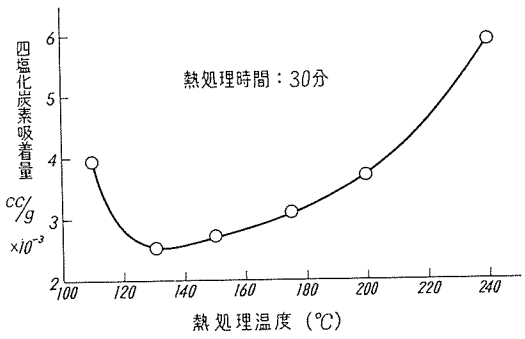
第5図　細孔体積測定装置

第3表　固体リン酸熱処理温度と細孔体積

熱処理温度 (℃)	試料採取量 (g)	補正後の CCl_4 吸着量 (g)	単位重量当りの CCl_4 吸着量 (g/g)	単位重量当りの CCl_4 吸着量 (cc/g)
110	0.8993	0.0056	0.006227	0.00391
130	0.9469	0.0038	0.004001	0.00251
150	0.8595	0.0041	0.004370	0.00274
175	0.8624	0.0043	0.005012	0.00313
200	0.9812	0.0051	0.005809	0.00364
240	0.9047	0.0086	0.009505	0.00597

る。ポンプにより吸引を四塩化炭素が蒸発してトラフツに10 mℓ集まるまで続ける。この装作により系内の空気はほとんど全部放出される。この状態で室温で約10時間放置する。直ちに秤量して同時に空試験をおこなって補正をおこない試料の細孔体積を計算する。

実験結果を第3表および第6図に示す。



第6図　熱処理温度と細孔体積

3.4　固体リン酸のBF_3吸着に関する考察

固体リン酸の細孔体積は熱処理温度の増加とともに増加していることを前節で知った。しかし，予備実験の結果けいそう土自身の熱処理による変化はほとんど生じていないので，細孔体積の増加は次の2つの理由によりおきるものと考えられる。すなわち，熱処理工程中にセルが破壊されることにより増加するものと，リン酸によりセルのporosityが増加するために増加するものとである。また，熱処理温度が低いと，十分に脱水されずに残っている水が細孔をうめてしまうため，細孔体積が小さいことも考えられる。また，熱処理温度110°Cにおける細孔体積が210°Cの場合とほぼ同じ程度の値を示しているが，これは脱水されていない水に対し四塩化炭素が親和性をもっているためと考えられ，したがって110°Cの場合の測定された細孔体積は正確なものとはいえない。

BF_3吸着量が細孔体積にのみ依存するものであるならば熱処理温度の上昇とともにBF_3吸着量が増加しなければならない。しかし，第3表に示される実験結果からは，BF_3吸着量は減少しており細孔体積には依存していないように考えられる。

次に，固体リン酸表面に存在すると考えられるリン酸に対する吸着量について検討をおこなってみる。

原料の混合比から固体リン酸中に含まれる諸量は重量％で表わすと次のとおりである。

グラファイト	：	0.7 wt%
けいそう土	：	13.5
100% オルトリン酸	：	48.8
水	：	37.0
計	：	100.0%

種々の熱処理温度によって残存する水分を第2表に示されるものとすると，それぞれの熱処理温度における固体リン酸は第4表に示される組成をもつことになる。ただしこの組成が決定されるためには次の仮定が入っている。

(1)：　水分含有率は3.2に述べた方法による実験結果から得られた値である。

(2)：　オルトリン酸は本実験でおこなった熱処理の範囲では消費されたり，あるいはピロリン酸への転位がない。ここで，(1)については3.2に考察したように問題はないと考えられる。また，(2)については青村の実験結果[6]より90% オルトリン酸を200°Cで10時間乾燥しても消費されるリン酸は無視小であるとしているし，また，オルトリン酸のピロリン酸への転位は210°Cであると報告されていることから，200°Cでの熱処理ではある程度の転位が生じている可能性もあるが，それ以下の熱処理温度では無視小として考えてもよい。

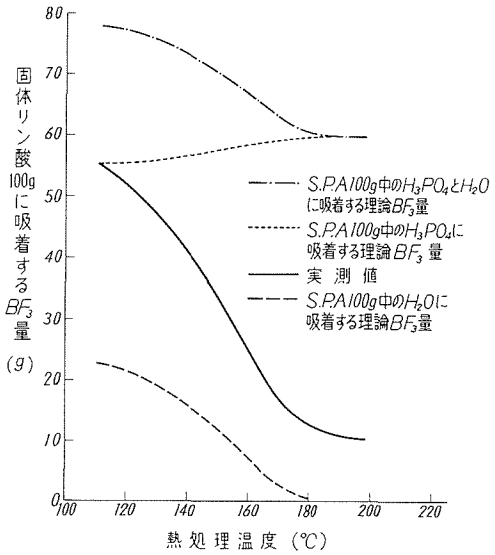
これらの仮定に基づいた第4表の結果から，固体リン酸中に占めるオルトリン酸，グラファイト，けいそう土などは熱処理温度の上昇とともに増加している一方，水は減少していることが

第4表　固体リン酸熱処理温度と組成変化

熱処理温度 (℃)	重量組成 (%)			
	グラファイト	ケイソウ土	H_3PO_4	水
未処理	0.877	17.5	69.2	12.5
110	1.01	20.2	72.8	6
130	1.02	20.4	73.6	5
150	1.03	20.6	75.4	3
175	1.07	21.4	77.2	0.3
200	1.07	21.5	77.4	0

認められる。

ここで，グラファイトやけいそう土には BF_3 が吸着しないことから，固体リン酸中への BF_3 の吸着の対称となるのは H_3PO_4 および H_2O である。第7図に BF_3 が固体リン酸中に存在するすべての H_3PO_4 および H_2O に吸着されるものとして計算した BF_3 吸着量（ただし H_3PO_4 および H_2O それぞれ1モルに対し BF_3 1モル吸着するものとする）と実測値を示す。



第7図　熱処理温度と BF_3 吸着量

第7図から明らかなように，固体リン酸に吸着する BF_3 量の実測値（図中実線）は，固体リン酸中に含有する水に対する理論吸着量（図中破線）よりも大きい。このことは，BF_3 が固体リン酸中の水の他にリン酸にも吸着していることを意味している。しかし，熱処理温度による BF_3 の吸着量の変化（図中実線）は，固体リン酸中のリン酸に対する理論 BF_3 吸収量（図中点線）に対する傾向とは一致していない。すなわち，もしリン酸にのみ BF_3 量が依存しているならば，熱処理温度の増加に応じて BF_3 吸収量も増加しなければならない。BF_3 吸収量の実測値に最も近い曲線は，水とリン酸の合計された理論 BF_3 吸収量（図中一点破線）ではなく，むしろ，水に対しての理論 BF_3 吸収量（図中破線）である。

したがって，固体リン酸にも BF_3 は吸着するが，高温処理された固体リン酸ではその量は減少する。その理由として，(1)：固体リン酸中の表面に分布するリン酸量が少なくなること，(2)：BF_3 吸着にとって有効な幾何学的配置をリン酸がとらなくなること，などが考えられるが，(1)についてはその可能性が少ないことから(2)の可能性が大きい。このほか，熱処理温度の上昇とともに細孔に単に吸蔵される BF_3 も考慮すると実際にリン酸に吸着している BF_3 量はとくに高温処理したものほど少ないといえる。

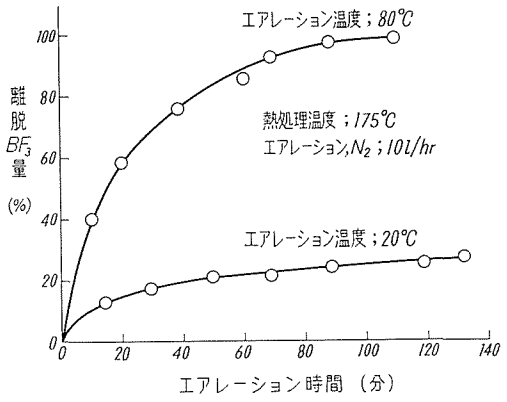
3.5　固体リン酸-BF_3 の安定性

種々の温度で熱処理をおこなった固体リン酸に BF_3 を吸着させ，これを第1図に示したものと同様の装置で乾燥 N_2 ガスを吹きこみ，BF_3 を離脱させた結果を第8図および第9図に示す。第9図は種々熱処理温度で得られた固体リン酸に BF_3 を吸着させ，20℃で N_2 ガスを吹きこみ，その BF_3 の安定性を観察した結果であり，第8図は175℃で熱処理して得られた固体リン酸に

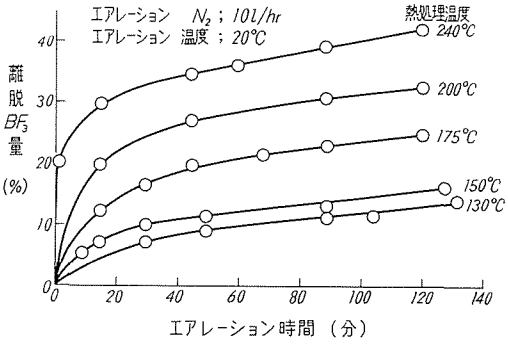
BF_3 を吸着させ，20°C と 80°C で N_2 ガスを吹きこみその安定性を観察したものである。

熱処理温度の高い程，固体リン酸に吸着されている BF_3 は不安定であり，たとえば，175°C で熱処理した固体リン酸に吸着している BF_3 は，80°C で N_2 ガスを吹きこむとほとんどすべての BF_3 が容易に離脱してしまう。

前節で述べたように，固体リン酸に吸着する BF_3 は，H_2O に吸着するもの，H_3PO_4 に吸着するものおよび細孔に吸蔵されているものの3つに分けられる。なお，液状 BF_3 系錯体について通気による BF_3 の安定性を調べた実験では BF_3-H_2O 系が最も安定でついで BF_3-H_3PO_4 系である。また，固体の細孔に吸蔵されているような BF_3 はこのような通気実験に対してはかなり不安定であろうと考えられる。固体リン酸の熱処理温度が高くなる程単位量に含有される H_2O 量は減少し，H_3PO_4 は増加しかつ細孔体積も増加することから，第9図に示される高温処理の固体リン酸-BF_3 ほど BF_3 が不安定であるという実験結果は一応は説明できる。



第8図　通気による固体リン酸中の BF_3 の離脱量



第9図　通気による固体リン酸中の BF_3 離脱量

また，高温処理した固体リン酸ほど，その単位量あたりの H_3PO_4 が増加するにもかかわらず，BF_3 の吸着量が少なくかつ吸着された BF_3 量が不安定であることから，固体リン酸の表面とくに細孔内部に分布している H_3PO_4 は，この細孔内部に侵入してくる BF_3 に対して，吸着できるような立体配置を取っていないものと考えられる。たとえば，担体としてのけいそう土に含まれる SiO_2，Al_2O_3 からなる格子中に H_3PO_4 が組みこまれることなどが考えられる。

この点については X 線回折や赤外線吸収スペクトルを測定することにより検討することが可能であるが，X 線では識別困難であり，また，赤外線吸収スペクトルを観察した結果現われる吸収はブロードなものであって測定できなかった。回折格子つきの赤外線吸収スペクトル測定装置がこの点必要であろう。なお，Miller らはオルトリン酸の赤外吸収スペクトルは 1,030～1,000 cm^{-1} にあると報告している[7]。

いずれにしても固体リン酸表面に存在するリン酸の状態に対し本質的な検討がなされなければ以上の実験結果を正確に説明することはできない。

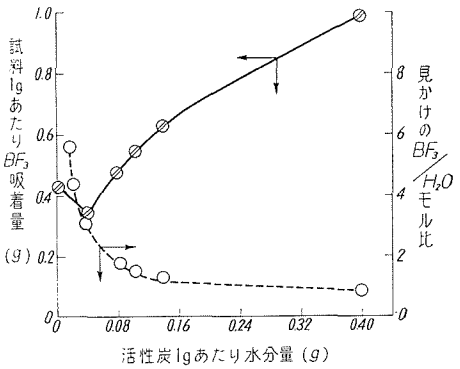
3.6　活性炭に対する H_2O と BF_3 の吸着

マッフル炉中で 200°C, 5 時間乾燥した活性炭（ツルミコール K.K. 製，直径 2 mm，長さ 5 mm の粒状）をシャーレにとり，これを下部に蒸留水を満たした減圧乾燥器に入れ，水浴中 90°C に加熱する。気化した水蒸気は活性炭に吸着するから，この活性炭を三角フラスコに入れ 300 cc オートクレーブ中室温で BF_3 初期圧 30 kg/cm^2 で 1 時間 BF_3 を吸着させる。BF_3 圧が平衡に達するのは約 15 分である。活性炭に吸着させる水分量を種々変化させ，これに BF_3 を吸着した結果を第

第5表　活性炭に対する水分吸着量と BF_3 吸着量

活性炭採取量 (g)	水分吸着量 (g)	活性炭1gあたりの水分 (g/g)	BF_3 吸着量 (g)	見かけの BF_3/H_2O (モル比)	試料1gあたりの BF_3 吸着量 (g/g)
15.3	0	0	6.47	—	0.426
14.9	0.31	0.02	6.68	5.64	0.438
15.0	0.6	0.04	7.09	3.12	0.338
15.0	1.2	0.08	7.69	1.69	0.475
15.1	1.62	0.108	9.18	1.5	0.55
15.0	2.1	0.14	10.9	1.37	0.638
15.1	6.0	0.399	20.7	0.916	0.983

5表および第10図に示す。水を吸着していない活性炭はその1gにつき約0.43g BF_3 を吸着している。この吸着は物理吸着によるものと考えられる。活性炭1gあたり0.04gの水が吸着したものは，その BF_3 吸着量は水を吸着していない活性炭よりも減少している。その理由は，活性炭の細孔の部分に水が吸着したため，BF_3 が物理吸着するのに有効な細孔面積が減少したためと考えられる。しかし，活性炭への水の吸着量が増加するにしたがって活性炭の表面全体を水が覆うようになり，この水に化学吸着する BF_3 が多くなるため単位重量当りに吸着する BF_3 量も増加してくる。このことは，BF_3 の吸着により活性炭中の見かけの BF_3/H_2O モル比が吸着水の増加に応じて減少していることからも明らかであり，また，活性炭のほぼ全表面積を水が覆ったときには，その水1モル当りに吸着される BF_3 が1モル以下になることからも，たとえ加圧下で BF_3 を吸着させても細孔に物理吸着した一部の水に対しては BF_3 は化学吸着できないと考えることにより説明がつく。



第10図　活性炭中の水分量と BF_3 吸着量

このようにして活性炭に吸着した BF_3-H_2O 錯合体は，ただの物理吸着であるため通気操作に対しかなり不安定で BF_3-H_2O として活性炭より容易に離脱する傾向が認められた。

4. 結　　言

種々条件下で熱処理した固体リン酸に BF_3 ガスを吸着させ吸着量，吸着後の機械的強度などについて検討した結果，固体リン酸の熱処理温度が高いほど，BF_3 吸着量は減少したが180°C以上では BF_3 吸着量はほぼ一定となった。しかし，熱処理温度が170°C以下の場合には強度がもろくなる傾向が生じた。次に固体リン酸中の水分含有量について測定した結果，熱処理温度が高くなるにつれ，含有水分量は減少し，この傾向は BF_3 吸着量と良い一致をみせた。

次に固体リン酸の細孔体積を測定した結果，熱処理温度の上昇とともに増加したが，この点と BF_3 吸着量とは一致しなかった。したがって細孔に吸蔵される BF_3 量は非常に微量と考えられた。また，種々熱処理温度における固体リン酸の組成について観察し，これらの組成と BF_3 吸着量との関連性を検討した結果，固体リン酸中のリン酸にはある程度の BF_3 は吸着するが，高温処理した固体リン酸には単位あたりのリン酸量が増加しているにもかかわらず，BF_3 吸着量が減

少することが認められ，この理由としてBF_3吸着にとって有効な幾何学的配置をリン酸が熱処理によって構造的にとれなくなるためではないかと考えられた。また，固体リン酸-BF_3系錯体のBF_3の安定性について観察した結果，高温処理した固体リン酸に吸着しているBF_3は非常に不安定であることが認められた。

活性炭に種々割合いの水分を吸着させ，これらに対するBF_3の吸着について観察した。その結果，活性炭そのものにはBF_3が微量物理吸着するが，ごく微量の水分を吸着した活性炭は，水分によってBF_3が物理吸着するべき細孔をふさぐためか，BF_3吸着量は減少した。しかし，活性炭への水の吸着量が増加するにしたがって，活性炭表面全体に水がおおうようになり，この水に化学吸着するBF_3量が増加した。しかし，このように活性炭に吸着したBF_3-H_2O系錯合体は，単に活性炭に物理吸着しているのみであって，非常に不安定であることが考えられ，通気実験によっても容易にBF_3が離脱することが確認された。

参考文献

1) Topchiev A. V. et. al: "Boron Fluoride and its Compound as Catalyst in Organic Chemistry" Pergamn Press, New York (1959).
2) 大坂太一郎: 化学工業, 842 (1964).
3) 青村和夫, 米田徳彦: 石油と石油化学, 34 (1967).
4) Knight. H. M,. Kelly. J. T.: Ind. Eng. Chem., **51**, 1355 (1959).
5) 大塚 博: 固体リン酸触媒に関する研究, 北大工学部研究報告 (1947～1948).
6) 青村和夫: 博士論文.
7) Miller, Wilkins: Anal. Chem., **24**, 1253 (1952).