



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	合成A型ゼオライトの触媒作用（第1報）：種々のカチオン変換体による1,2-ブチレンオキシドの異性化反応
Author(s)	青村, 和夫; Aomura, Kazuo; 新田, 昌弘 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 67, 171-178
Issue Date	1973-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41124">https://hdl.handle.net/2115/41124</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_171-178.pdf



# 合成 A 型ゼオライトの触媒作用 (第 1 報)

——種々のカチオン交換体による 1,2-ブチレンオキシドの異性化反応——

青村 和夫\* 新田 昌弘\* 松本 繁美\*

(昭和 47 年 11 月 30 日受理)

## Catalytic Properties of Synthetic Zeolites A Type (I) Isomerization of 1,2-Butylene Oxide over Various Cation Exchanged Forms

Kazuo AOMURA, Masahiro NITTA, Shigemi MATSUMOTO

(Received November 30, 1972)

### Abstract

The catalytic activities and selectivities for the isomerization of 1,2-butylene oxide in the presence of zeolites A exchanged with each of Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ag, Zn and Cd ions were investigated in a flow system at 453~513 K.

The products were butyraldehyde, methyl ethyl ketone, trans-, cis-crotyl alcohol and n-butyl alcohol, and the selectivity of those formation reactions was constant for all types of cation exchanged zeolites.

The reaction rate decreased the concentration of butylene oxide in the feed increased and the activation energy of this reaction was 132.1 kJ/mol.

The catalytic activities were found to vary in the order of Zn-5A > Cd-5A > Mg-5A > Ag5-A > Ca-5A > Li-5A, Sr5A > 4A, K-5A ≈ 0, and to correlate with electronegativities of exchanged cations and acid amounts at the strength of  $H_0 \leq +4.8$ , respectively.

From the results mentioned above, it appears that the active sites of zeolite A exchanged with these cations are the Brönsted acid which are the structural hydroxyl group polarized by cation and the rate determining step of the isomerization reaction is the formation process of carbonium ion produced by a cleavage of carbon-oxygen bond of butylene oxide absorbed on the zeolite surface.

## 1. 緒 言

合成ゼオライトの触媒作用に関する研究は数多くなされている<sup>1)</sup>。しかしその大部分は X 型、Y 型ゼオライトおよびモルデナイトに限られ、A 型ゼオライトに関する報告は極めて少ない。その理由は A 型ゼオライトの細孔径が 3~5 Å と小さく、反応する分子が限られるということに起因している。しかし A 型ゼオライトは他のゼオライトに比べて、明瞭な分子ふるい作用をもち、また結晶構造をはじめ、その物性が詳細に調べられている<sup>2)</sup>。また A 型ゼオライトが酸性を示すことを考えれば固体酸の触媒作用を究明するうえに多くの利点を有している。著者らは 1,2-ブチレンオキシドの異性化反応を例にとり、各種カチオン交換 A 型ゼオライトの触媒作用について検討を行なったところ、酸性質と触媒活性および選択性との間に興味ある結果が得られ

\* 工業分析化学第二講座

たので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置および操作方法

図-1に示す通常の常圧流通管式反応装置によりブチレンオキシドの異性化反応を行なった。原料ブチレンオキシドはマイクロフィーダーにより一定量供給し、キャリアガス（窒素）は還元銅-ケイツウ土およびシリカゲル

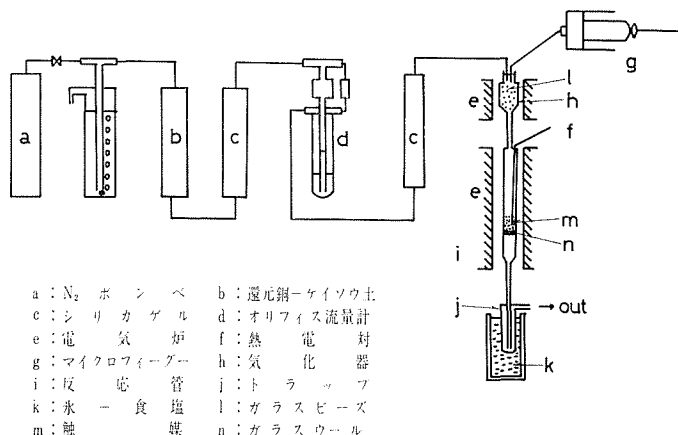


図1 反応装置

により脱酸素、精製したものをオリフィスで流量を調節し供給した。

内径 12 mm のバイレックス製反応管に 2 g のゼオライト触媒 (16~20 メッシュ) をつめ、673 K で窒素気流中、3時間焼成した後、所定の反応温度に設定しブチレンオキシドを供給して反応を開始した。反応管出口の食塩-氷トラップ (253~263 K) で生成物を捕集し、これをガスクロマトグラフィーにより分析した。カラム充填剤は acetyl tributyl citrate、恒温槽温度 328 K、カラム長さ 5 m である。比較のため行なった各種カルシウム塩触媒の場合も上述の方法に準じて行なった。

活性の比較はブチレンオキシド減少の初速度で行なった。初速度  $V_0$  (mol/g cat hr) は次式により求めた。

$$V_0 = \frac{FP\alpha}{W} \quad (\text{mol/g cat hr})$$

$F$ : ブチレンオキシド+窒素の供給量 (mol/hr)

$P$ : ブチレンオキシドの分圧

$W$ : 触媒重量 (g)

なおブチレンオキシドの転化率  $\alpha$  は次の定義に従った。

$$\text{転化率} = \frac{\text{全反応生成物}}{\text{未反応ブチレンオキシド} + \text{全反応生成物}}$$

### 2.2 触媒および試料

使用したゼオライトはユニオンカーバイド社製モレキュラーシーブ 5A および 4A を母体とし、これを各種金属イオンの塩化物 (銀イオンのみ硝酸塩) 溶液に浸すことによりカチオン交換を行なった。交換は交換イオンの 5 倍当量を含んだ 1 N 水溶液中で 80~90°C の湯浴下で 20 時間 (約 1 時間毎によく振り混ぜる。) 行なった。この操作を 2 回繰り返す。濾過した後、脱イオン水で塩素イオンがなくなるまで洗浄後、120°C で 10 時間乾燥し、これを塩化アンモニウム飽和水溶液の入ったデシケーター中に保存した。なお塩素イオンの検出は 10% 硝酸銀水溶液により行なった。

イオン交換率は母体中のイオン量とつぎのようにして求めた交換後のそのイオン量とから算出した。イオン交換した 4A ゼオライト中に残存するナトリウム量は原子吸光分析により、また

イオン交換した 5 A ゼオライト中の残存するカルシウム量は原子吸光分析およびキレート滴定、ナトリウム量は原子吸光分析により分析した。測定試料は一定量のゼオライトを 1 N-HCl に溶解し、これを一定濃度に希釈して調製した。

### 2.3 酸性質の測定

固体酸の酸性質測定に用いられる通常のアミン滴定法<sup>3)</sup>により行なった。この場合ゼオライトの細孔径が KA\* を除いて 4~5 Å と小さいので分子径の大きい指示薬はゼオライトの内部表面へ吸着しないが、ブチルアミンの分子径は約 4 Å であるからゼオライトの内部表面へ吸着できるのでこの方法は適当と考えた。滴定は 3~4 日間で行なった。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 A 型ゼオライトの酸性質

一般に X 型、Y 型ゼオライトはシリカーアルミナ同様、強酸点を有し、その量も多いことが知られている<sup>4)</sup>。一方、A 型ゼオライトの酸性質については細孔径が小さいのでアミン滴定法の適用が困難と考えられたためか、その報告は見当たらない。しかしアミン滴定法の原理から考えて前述のように滴定に十分時間を費やすことにより測定は可能であった。

これは次の実験結果より確かめられた。すなわち、指示薬がゼオライト外部表面で酸性色を示しているところへ少量のアミンを滴下していくと指示薬は塩基性色にもどるが、時間の経過により再び酸性色を示す。これはアミンがゼオライト内部表面へ徐々に拡散していくことを示すものである。表-1 にアミン滴定により得られた A 型ゼオライトの酸性質測定結果を示す。銀イオン交換体はそれ自身着色しているため指示薬の変色が不鮮明で測定不可能であった。酸強度、酸量とも X 型および Y 型ゼオライトにくらべてかなり少ないが交換カチオンの種類により酸性質が著しく変化していることがわかる。二価カチオンで交換したものはストロンチウムを除いて強酸点 ( $H_0 \approx -5.6$ ) を有し、全酸量も多いが、一価カチオンで交換したものは Li 5 A のみ中程度 ( $H_0 \approx +1.5$ ) の強さの酸性を示すが全酸量は少ない。ゼオライトの酸性は Ward<sup>3,4)</sup> により Y 型ゼオライトについて詳細に報告されている。すなわち 773K 以下の焼成ゼオライトにおいてはブレンステッド酸点が大部分であり、より高温で焼成するとルイス酸点を発現する。またその酸性発現機構はつぎのように考えられている。

表 1 ゼオライトの酸性質

触媒	$H_0$					カチオンの 電気陰性度
	酸量 mmol/g					
	+4.8	+3.3	+1.5	-3.0	-5.6	
Zn 5 A	0,140	0,122	0,100	0,057	0,043	8.30
Cd 5 A	0,121	0,083	0,084	0,013	0,009	7.30
Mg 5 A	0,078	0,070	0,065	0,008	0,004	6.60
Ca 5 A	0,038	0,029	0,020	0,006	0,003	5.20
Sr 5 A	0,016	0,014	0,007	0	0	4.95
Li 5 A	0,014	0,010	0,008	0	0	2.95
4 A	0	0	0	0	0	3.00
K 5 A	0	0	0	0	0	3.00
Ag 5 A	着色のため測定不能					4.20

\* [KA はカリウムイオン交換 A 型ゼオライトを意味する。また K5A とは 5 A を母供としたカリウムイオン交換 A 型ゼオライトを意味する。

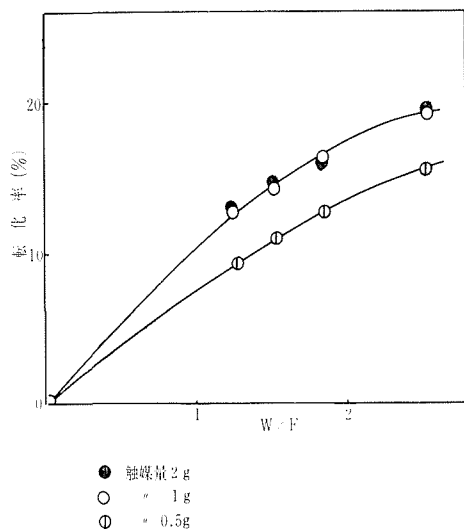


図2 外部拡散の影響

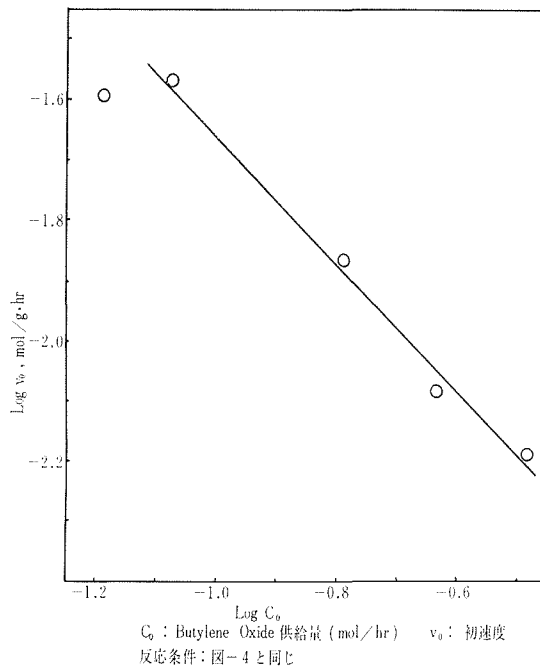


図3 反応初速度の濃度の依存性

すなわち、カチオンに配位した水分子が解離することにより放出されたプロトンが近くの格子酸素に付加しブレンステッド酸点を形成するが、より高温ではこれらの配位水と構造水酸基が脱水除去されるためカチオン自身がルイス酸点として作用する。



したがって、カチオン M の分極力が強いほど、プロトンは放出し易くなり、その結果、酸性は増大する。本研究の場合、焼成温度が、673K なので Y 型と同様な酸性発現機構を仮定すれば酸点の大部分はブレンステッド酸点である。これらの酸性発現機構の妥当性は、3.3 において述べるようにカチオンの電気陰性度と酸量との対応関係からほぼ支持された。

### 3.2 物質移動の吟味と初速度式

触媒を使用しない場合には熱分解および熱異性化反応は 673 K まで起こらなかったが 723 K,  $F=1.58$  mol/hr において微量のアルデヒドを検出したので反応温度は 673 K 以下で行なった。

触媒を使用して反応温度 513 K 以上の場合には生成物中の水が検出された。しかし 513 K においては約 0.3% 以下なので無視した。 $W/F$  を一定に保ち、 $F$  および  $W$  を変化させることにより外部拡散の影響を調べた結果を図-2 に示す。この結果より以下の実験においては  $F$  は 0.4 mol/hr 以上とした。内部拡散の影響は小粒径 (16~20メッシュ) の触媒を用いることにより無視した。また逆混合は  $dp/L$  ( $dp$ : 触媒粒径,  $L$ : 反応管長) が約 0.003 なのでないものとした。

ブチレンオキシドの流量および窒素流量を変化させ  $W/F$  を一定に保ち反応初速度の濃度依存性を調べた。図-3 に見られるように反応はブチレンオキシドに関して -1 次であった。したがって本反応の初速度式は、 $V_0 = k_0 C_0^{-1}$ 、(ただし  $k_0$ : 定数,  $C_0$ : ブチレンオキシドの初濃度) で表される。これは Hougen-Watson の方法により導かれる表面反応律速の速度式

$$V = k'(C_{B,0} - C_R/K)/(1 + K_{B,0}C_{B,0} + K_R C_R)^2$$

(ただし  $k'$ : 定数,  $K_{B,0}, K_R$ : 吸着平衡定数,  $C_R$ : 生成物濃度,  $K$ : 反応平衡定数) に反応初期条件  $C_R \approx 0$ , を入れ, プチレンオキシドの吸着が強いと仮定して与えられる初速度  $V_0 = k'/C_{B,0}$  に相当し, 本反応が表面反応律速であることを推定させるものである。

### 3.3 触媒活性と酸性質との関係

A 型ゼオライト触媒の活性と交換カチオンの種類との関係を表—2 に示す。表に示すように交換カチオンの種類により活性が著しく異なるのは触媒活性は酸性質と密接に関係があるためと思われる。つぎに各ゼオライトの酸性質と活性との関係を図—4 に示す。すなわち, 酸強度  $H_0 \leq +4.8$  の酸量と活性との間には直線関係が成立した。一方, 生成物の組成は種々のイオン交換ゼオライト触媒間であまり異なっていない。したがってゼオライト上の酸点はその強弱に関係なく一様に活性に寄与しているものと考えられる。

A 型ゼオライトの酸性質は交換カチオンの電気陰性度と関係を有するであろうことが示唆されている<sup>7)</sup>が, その妥当性は本研究において図—5 に示される結果によって支持される。そこで図—6 にカチオンの電気陰性度と触媒の活性との関係を示した。図—6 に示されるようにカチオンの電気陰性度と活性との間には正の相関関係が認められる。これは電気陰性度の大きいカチオンで交換したゼオライトほど反応に有効な活性点を生じることを示唆するものである。すなわち, A 型ゼオライト上で起きるプチレンオキシドの異性化反応はゼオライト中のカチオンにより生じた酸点により進行するものと考えられる。図—6 のプロットが多少バラツクのはカチオン交換率が異なるためで, そのカチオン特有の効果が完全に発現されていないことに帰因するものであろう。そこでカチオン交換率の影響をみるため亜鉛イオンで交換率の異なる数種の触媒を作り, 活性との関係を調べた。結果を図—7 に示す。交換率がほぼ 70% 以上であればそのカチオン交換ゼオライト特有の酸性および活性を発現する。このことはゼオライトの細孔径とカチオン交換率との関係からも説明できる。すなわち, 4A ゼオライトのナトリウムイオンの  $1/3$  以上を二価カチオンで交換することにより有効細孔径は  $4 \text{ \AA}$  から  $5 \text{ \AA}$  へと広がり, 同時に吸着能が著しく増大する。この後  $2/3$  以上二価カチオンで交換すると吸着能はほぼ一定になる。同時に触媒

表 2 A 型ゼオライトの触媒活性

触 媒	交 換 率 (%)	初 速 度 (mol/cat-g.hr)	生 成 物 分 布 (%) <sup>*</sup>					A/K
			A	K	C(t)	C(c)	BuOH	
Zn 5A	79	$1.43 \times 10^{-2}$	57.2	2.20	16.7	15.1	8.74	26.3
Cd 5A	81	$1.23 \times 10^{-2}$	63.6	2.37	14.5	13.9	6.38	27.0
Mg 5A	72	$8.60 \times 10^{-3}$	60.2	2.09	18.5	15.5	3.59	30.0
Ca 5A	96	$2.51 \times 10^{-3}$	72.5	2.53	9.39	9.40	5.73	28.6
Sr 5A	86	$2.73 \times 10^{-4}$						
Ag 5A	76	$6.20 \times 10^{-3}$	72.4	14.7	9.69	10.7	3.60	49.3
Li 5A	69	$3.40 \times 10^{-4}$	55.0	2.11	19.1	17.5	7.00	26.0
K 5A	79	0						
Zn 4A	81	$1.48 \times 10^{-2}$	58.3	2.19	16.1	15.9	7.51	26.6
Mg 4A	76	$8.49 \times 10^{-3}$	60.3	2.31	17.6	16.9	3.00	26.1
Ca 4A	82	$2.56 \times 10^{-3}$	69.4	2.39	10.40	9.99	7.11	29.0
4A	-	0						

<sup>\*</sup> A: プチルアルデハイド, K: メチルエチルケトン, C(t): trans-クロチルアルコール, C(c): cis-クロチルアルコール, BuOH: n-プチルアルコール

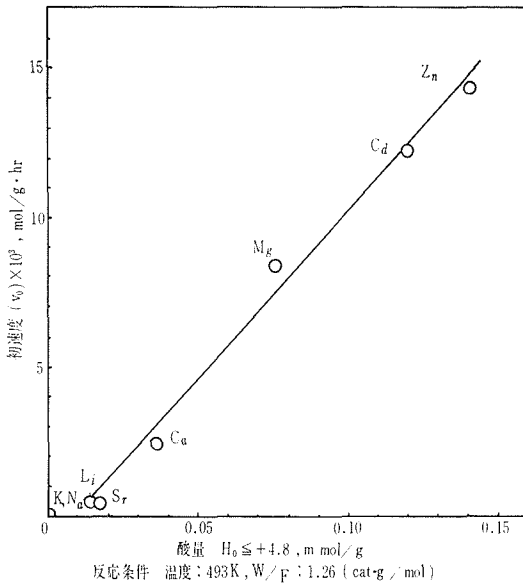


図4 A型ゼオライトの活性と酸性との関係

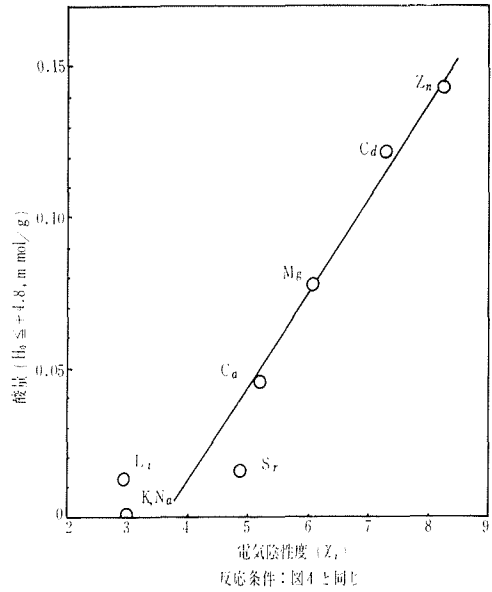


図5 酸性と電気陰性度の関係

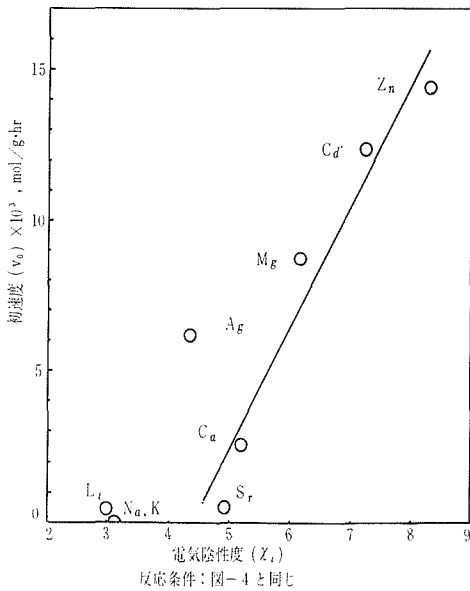


図6 初速度と電気陰性度の関係

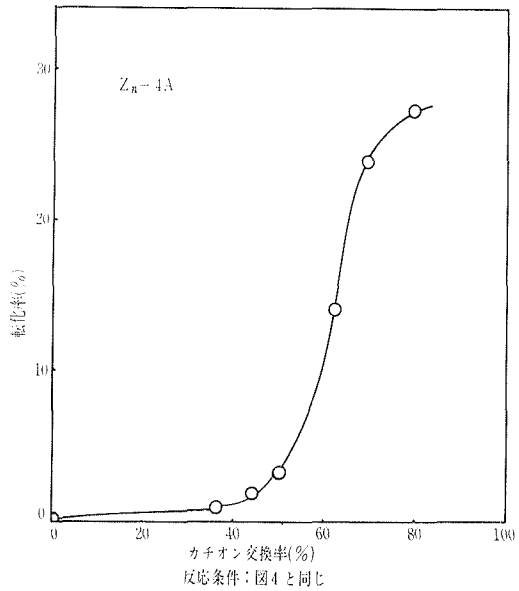


図7 カチオン交換率と活性との関係

活性も同様な傾向を示す。またカチオン交換 A 型ゼオライトの吸着能は同一カチオンで交換しても母体カチオンが異なると微妙に変化することが知られている<sup>23</sup>。そこで 4A(NaA) と 5A (CaNaA) を母体にした場合の差を調べてみたが、結果は表-2 に示されるように Zn と Mg のカチオン交換体に母体カチオンによる影響はみられなかった。

### 3.4 カチオン交換と選択性との関係

種々のカチオン交換ゼオライト触媒による反応生成物組成を表-2 に示す。主生成物はブチルアルデハイであり、他にメチルエチルケトン、trans-,cis-クロチルアルコール、それに水素化さ

表3 カルシウム塩触媒の選択性

触 媒	生 成 物 分 布 (%) *						A/K
	A	K	C(t)	C(c)	BuOH	C·A	
CaO	28.4	45.6	0	0	17.6	8.50	0.642
CaCl <sub>2</sub>	53.8	46.2	0	0	0	0	1.16
Ca <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	23.9	10.6	25.4	19.0	14.3	0	2.10
CaSO <sub>4</sub>	33.4	2.20	42.2	22.2	0	0	14.9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	74.2	3.71	10.7	9.70	0	1.64	20.0

\* 記号は表2と同じ

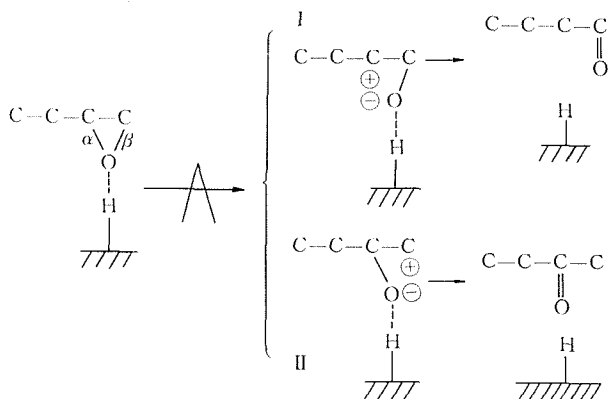
れた n-ブタノールが検出された。ブチルアルデハイドは反応体分子の炭素—酸素結合の  $\alpha$  開裂により生成し、メチルエチルケトンが  $\beta$  開裂により生成したと思われる。そこで、いまブチルアルデハイドとメチルエチルケトンとの比をとってみると A 型ゼオライトについては Ag 5 A を除いてほぼ一定 (26~30) であり、 $\alpha$  開裂が優先されていることがわかる。銀イオン交換ゼオライトが他と大きく異なる結果をもたらす原因は不明であるが、他の反応についても見出されている<sup>7),8)</sup>。クロチルアルコールおよび n-ブチルアルコールは  $\alpha$  開裂によって生ずるが、さらに酸素原子へ水素の移動が伴う。

他の固体酸塩基触媒との相異をみるため、種々のカルシウム塩触媒を用いて本反応を行なったところ表—3 に示すように生成物組成が A 型ゼオライト触媒のそれと大きく異なった。金属塩触媒によるプロピレンオキシドの異性化反応において触媒の酸塩基性<sup>9)</sup> および金属イオンの hard, soft など<sup>10)</sup> の性質により開裂の仕方が変化するという報告があるが、本実験の結果によると金属イオンは同じでもあっても、陰イオンが異なればやはり開裂の仕方が変化する事が明らかとなった。また A 型ゼオライトでは陰イオンに相当するものは格子の (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> で同じであり、また結晶構造も全て同じであるから、選択性支配因子は交換カチオンおよび細孔径に帰される。そして前者より後者の寄与が大である。すなわちカチオンは活性点であるブレンステッド酸点を形成し反応を促進するが、その際ゼオライト特有の分子ふるい効果をうけ、細孔径より大きい分子は吸着、脱離しえないという原理<sup>11)</sup> に従い、ケトンより分子径の小さいアルデハイドの生成が有利となり選択性が決定される。

### 3.5 異性化反応機構

以上の結果から A 型ゼオライト触媒によるブチレンオキシドの異性化反応はつぎの機構により進行すると推定した。

触媒上の活性点にブチレンオキシドが吸着し、炭素—酸素結合の開裂過程が律速となる。2級カルボニウムイオン I を生ずる開裂の方が1級カルボニウムイオン II を生ずる  $\beta$  開裂より起こりやすく、またそれによって生成する分子は前者のアルデハイドの方が小さいので細孔内の拡散からも有利である。したがってブチルアルデハイドを優先的に先成する。クロチルアルコ



ールの生成についてはゼオライト触媒上のプロトンがとり入れられたか、分子内の水素移動によるかは検討を必要とするが trans/cis がほぼ1であるので  $\alpha$  関裂と同時にプロトンまたは水素移動が起こるのではなく関裂とプロトン（水素）移動が二段階で起こるものと推定される。

#### 引用文献

- 1) Turkevich, J., Y. Ono: "Advance in Catalysis," 20 (1969) p. 135, Academic Press.
- 2) 高石, 遊佐: 触媒, 13 (1971), 5, p. 149.
- 3) 松崎, 福田, 小林, 久保, 田部: 触媒, 11, (1969), 6, p. 211.
- 4) "ゼオライトとその利用", (昭42), p.174. 技報堂.
- 5) Ward, J. W., J. Catalysis: 9, (1964), p. 225.
- 6) Ward, J. W: ibid 10, (1969) p.34.
- 7) 新田, 田部, 服部: 石油誌, 15, (1972), 2, p. 113.
- 8) Ward, J. W., J. Catalysis: 14, (1969), p. 365.
- 9) 岡本, 今中, 寺西: Bull, Chem, Soc, Japon, 45, (1972),5, p. 1353.
- 10) 松本, 斎藤, 米田: 触媒, 11, (1969), 4, p. 202.