

UDC 541.128: 541.183.53.03: 661.183.6
542.936.7: 547.264

触媒の物理的構造による反応選択性

——モレキュラーシーブによるブタノールの脱水反応——

The Effect of Physical Structures of Catalysts on the Reaction Selectivity

——The Dehydration of C₄-Alcohols over 5A and 13X Molecular Sieves——

河 添 邦 太 朗・吉 田 澄 夫

Kunitaro KAWAZOE・Sumio YOSHIDA

1. 緒 言

合成ゼオライトとして知られるモレキュラーシーブはそのすぐれた吸着能力と同時に、脱水反応活性を持っていることが知られている。ゼオライトの結晶構造は、SiO₄ と AlO₄ とが 4 面体構造による 3 次元の格子を形成し、このアルミナ 4 面体の陰性電荷に当価な金属陽イオンが配位している。この金属陽イオンは、結晶中の大きな空洞、(約 12Å)に通ずる細孔の大きさある程度変える。

たとえば 5A 型モレキュラーシーブ (金属イオン比, Na⁺: Ca⁺⁺=7: 3) では、この細孔は約 5 Å の分子までを通過させうが、13X 型モレキュラーシーブでは、こ

の細孔はやや大きく、約 13 Å までの分子を通過させう。さらに吸着座、反応活性点はモレキュラーシーブの表面に存在するという、外部表面は、触媒全表面の 1% 以下であるということから、分子径が 5 Å 以上の側鎖炭化水素は 5A 型では吸着も、反応もうけにくい。分子径がほぼ 5 Å の直鎖炭化水素は 5A 型でも容易に吸着されたり、反応したりする。モレキュラーシーブのこの分子篩作用の化学反応に対する影響を解析するのが、本論文の目的である。

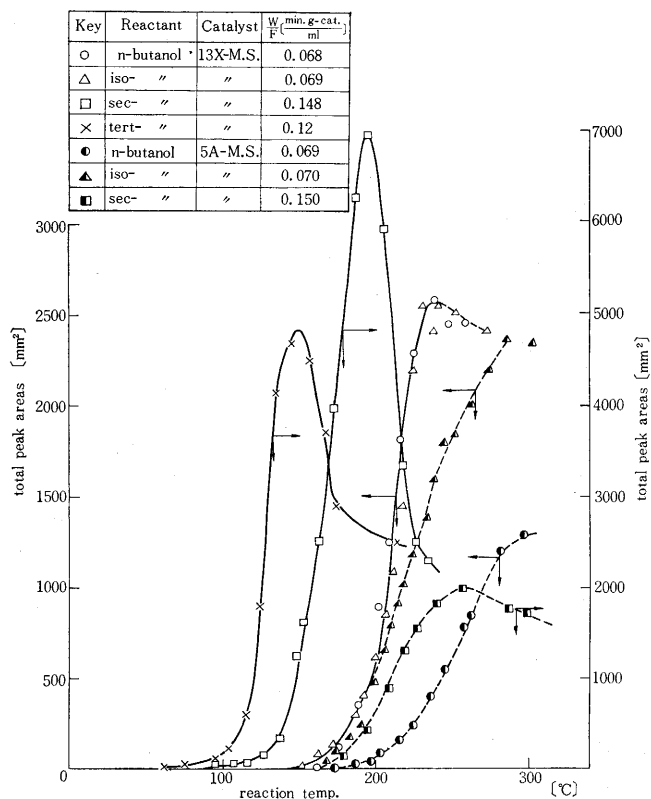
2. 実 験

実験は通常の流通系で行なった。すなわち電気炉にそう入した内径 18 mm のガラス管に一定量の触媒を充てんし、恒温槽で気化されたアルコールを N₂ によって Carrier し、反応管に導く。未反応アルコール、液状生成物は冷却器で液化除去し、ガス状生成物(おもにブテン異性体)を一定量注射器で採取し、分析はガスクロによって行なった。反応温度は触媒層中にそう入した C-A 熱電対により測定し、反応温度は、電気炉に接続するスライダックを調節することで、任意に変えられる。分析に用いたガスクロ分配剤は、Benzyl cyanide + AgNO₃ (30%) 6 m カラムを室温で用いたが、これにより iso- ブテン, trans- ブテンの分離はよくないが、1- ブテン, cis- ブテンの分離は良好であった。(carrier; H₂, 流速; 46 ml/min)

3. 実 験 結 果

n-ブタノール, iso-ブタノール, tert-ブタノールの、13X および 5A モレキュラーシーブを触媒として、脱水反応させた結果を図 1 に示した。図中縦軸は、生成されたブテン類のガスクロマトグラムピークの面積の総和を、横軸は反応温度を示す。reactant の反応管入口での分圧は 34 mmHg で一定である。なお、tert-ブタノールの場合は、13X による反応結果のみを図示した。

図 2, 図 3 は、それぞれの反応系で生成されるブテン異性体の組成比 (前図は trans-ブテン/cis-ブテン, 後図は cis-ブテン/1-ブテン) を反応温

図 1 Results of the dehydration of C₄-alcohols.

度に対してプロットしたものである。図中、Kilpatrick らによる値とは、熱力学的にもとまる平衡値を表わすものである。

4. 結果の検討

(1) 図1より、reactant が、iso-ブタノールまたは、sec-ブタノールの場合、同一反応条件で5Aによる反応生成ブテン類が、13Xによる場合よりも少ないことから、5Aが明らかに側鎖基を持つ分子に対して、立体的な反応阻害を及ぼすことが確かめられた。n-ブタノールについては、5A、13Xともほぼ同量のブテン類を生成するから、5A、13Xとも阻害作用は無い。なお温度上昇につれて側鎖分子の、5Aでの反応量が増加するのは、

(i) 高温では反応速度が十分速くなり触媒外部表面の寄与が大となる。

(ii) 温度上昇に連れて、分子の熱運動が大きくなり、低温では通りにくかった分子も、比較的細孔を通りやすくなる。

などの理由に基づくものと推定される。

(2) 図1の反応開始温度の差から、3級カーボン>2級カーボン>1級カーボンの順に、反応性が減少することが確かめられた。

(3) 生成ブテンの異性体が、分布を持っていることから、13X型、5A型とも、脱水反応活性のみならず、ブテンの異性化反応活性を持つことがわかった。iso-とtert-ブタノールの、脱水反応生成ブテンは大部分が iso-ブテンであること、それ以外のアルコールの場合は、ブテン4異性体の生成を見ることから、trans⇌cis 異性化反応、(trans or cis)⇌1-ブテン二重結合移動反応、n-ブテン→iso-ブテンの骨格異性化反応の活性は強いが、iso→n-ブテンの活性は弱い。13X型では低温において、1-butene を多く生成する傾向があるが、(図3参照) 高温では 13X、5Aとも、ブテン異性体分布は、ほぼ熱力学平衡値に達する。以上のことから、脱水反応は、いわゆるカルボニウムイオン反応中間体を経て起こると推定される。

(4) n-ブタノールの5Aによる脱水反応生成物中、低温において iso-ブテンの割合が、13Xによる場合に比較して、著しく少ないことから、生成物に対しても5A型は、立体的阻害作用を及ぼすことがわかった。

(5) いずれの反応系についても、ブテン生成量があ

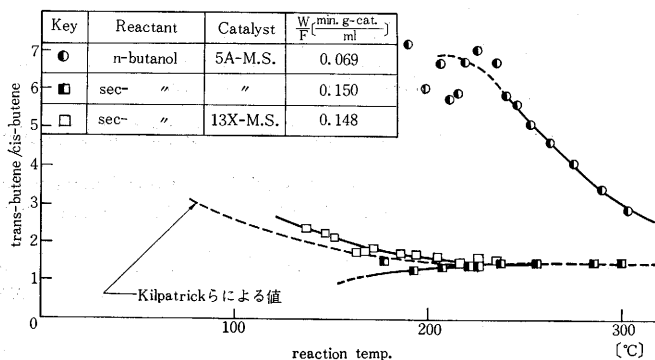


図2 trans-butene/cis-butene vs. reaction temp.

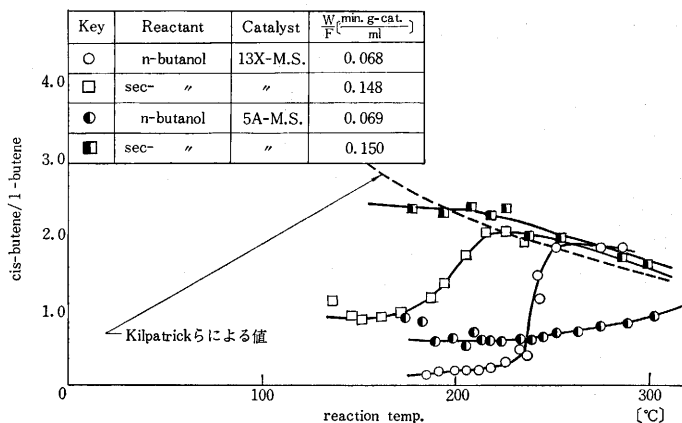


図3 cis-butene/1-butene vs. reaction temp.

る反応温度で max. を示した (図1 参照)。このことは、

(i) エーテル生成などの副反応が存在しないこと (予備実験結果より)。

(ii) 生成炭化水素の熱分解が、この実験の温度範囲では無視できること (予備実験結果より)。

(iii) 熱力学的検討より、アルコールの脱水反応の逆反応は非常に小さいこと。

などのことから、coke 生成により触媒が被毒されるためによるものと思われるが、この点に関しては目下検討中である。

(1966年10月4日受理)

文 献

- 1) P.B. Weisz; Erdöl und Kohle **18**, 525 (1965).
- 2) J.E. Kilpatrick, et. al.; J. Research Natl. Bur. Standards **36** (1946).