



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オレフィンガス重合用固体燐酸觸媒に関する研究（第1報）
Author(s)	大塚, 博
Citation	Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8(1), 11-31
Issue Date	1948-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37740
Type	departmental bulletin paper
File Information	8(1)_11-31.pdf



オレフィンガス重合用 固体燐酸觸媒に関する研究(第1報)

教授 大 塚 博

(昭和22年1月15日)

Studies on the Solid Phosphoric Acid as Polymerization Catalyst for Olefin Gases.

Hiroshi Ohtsuka

Abstract

In the course of preparation of the solid phosphoric acid, the following factors may influence on its catalytic activity:

- (1) The state of phosphoric acid on the catalyst surface.
- (2) The kinds of the carriers.
- (3) The methods of activation of the catalyst.

We will discuss fully on these factors.

(1) The State of Phosphoric Acid on the Catalyst Surface.

As the raw materials of the solid phosphoric acid are commercial orthophosphoric acid and some porous carrier and the catalyst is activated by heat treatment, there may exist three phosphoric acids on the finished catalyst surface.

These are ortho-, pyro- and metaphosphoric acid.

According to the experimental results, pyrophosphoric acid has the highest catalytic activity, then follows orthophosphoric acid, and metaphosphoric acid is quite inactive.

Such difference in activity is supposed to be due to the stereochemical structure of the acids.

Prof. H. Horiuchi has the opinion that the first step of polymerization or isomerization of olefins in the presence of acid catalyst is the "proton-exchange" between the acid and the hydrocarbons. Pyrophosphoric acid, he says, has the most favorable structure for the "proton-exchange". While, metaphosphoric acid molecules connect with each other in a fibre-form and almost all the protons belonging to the acid are used as the connecting joints, and so the acid becomes inactive owing to the lack of catalytically active protons.

The structures of the three acids were examined by Prof. S. Yamaguchi by means of electron diffraction.

Pyrophosphoric acid being most powerful, the phosphoric acid on the catalyst surface must be in the "pyro-form". It is the well-known fact that orthophosphoric acid changes gradually into pyrophosphoric acid and the latter into metaphosphoric acid on heating. Hence there may be two possible ways for maintaining the acid on the catalyst surface in the "pyro-form". First, orthophosphoric

acid is converted into pyrophosphoric acid by heating in a vessel made of noncorrosive material. Second, orthophosphoric acid is adhered to the carrier and converted into pyrophosphoric acid on the catalyst surface by heat treatment. We adopted the latter as it was more suitable for industrial preparation.

(2) The Kinds of the Carriers.

Materials used for catalyst carriers usually have high adsorptive power and give a large contact surface.

To add to these properties, the carriers for phosphoric acid are required not to react with the acid and to hold as large amount of acid as possible.

I divided conventional carriers into three groups:

(I) Active charcoal, animal or bone charcoal.

(II) Silicious earths (diatomaceous earths).

(III) Acid clays, kaolin.

Those belonging to the group I, have comparatively small maintaining power for phosphoric acid, though they hardly react with the acid.

Group II is the most important. Silicious earths being mainly consisted of hydrated silica as shown by the name, they are attacked by phosphoric acid only slightly. The oxides of iron, aluminum and other metals, found in silicious earth as impurities, react appreciably with the acid. Silicious earth can hold a large amount of acid. Three to four parts of acid may be contained safe in one part of it.

Group III is represented by adsorptive clays. These may be considered as aluminum silicates accompanied with iron or some other metal compounds as impurities. Alumina to silica ratio being usually 2 to 6 in them, they are fairly reactive to acid. Their acid holding capacity is small.

Comparing the above three groups, it may be admitted to say that group II, that is silicious earth, is the best carrier for phosphoric acid from the industrial and economical standpoints.

But here, we must notice that there are many kinds of silicious earths having different adsorptive power in very wide range due to different surface area respectively. I investigated almost all kinds of silicious earth found in Japan in order to find out the most suitable ones for manufacturing the solid phosphoric acid. These of excellent quality were found in Okayama Prefecture, Miyagi Prefecture, and in Hokkaido.

For industrial preparation of the catalyst, a kind of silicious earths produced in Okayama prefecture was used.

The apparent specific gravity of typical silicious earths of good quality lies between 0.1 and 0.41. The smaller is the apparent specific gravity, the greater is the acid holding capacity. But, on the other hand, small apparent specific gravity of the carrier often lowers the mechanical strength of the finished catalyst, though the latter is highly modified by the method of pilling.

Silicious earth used as carrier must be as pure as possible, because the impurities have harmful influence on the activity of the finished catalyst. Of the impurities, iron compounds have the most powerful effect. The influence of the impurities is too large to explain it by their high reactivity.

to phosphoric acid which causes naturally the consumption of the free acid. The action of the impurities is not clear in the present state, but it may be a kind of surface phenomena, as, in the case of the same acid content, the larger is the adsorptive power of the carrier, the greater is the influence of the impurities.

We used graphite powder for improving the properties of the solid phosphoric acid. The amount of addition of graphite powder is twenty to thirty percent of the weight of silicious earth, though the addition up to fifty percent does no harm.

The composition of our typical catalyst is as follows: 400 parts of 90% orthophosphoric acid, 100 parts of silicious earth, 30 parts of graphite powder.

(3) The methods of Activation of the Catalyst.

(i) Activation by Heat Treatment.

The mixture of orthophosphoric acid and silicious earth (containing graphite) is dried at temperatures near 200 deg. C. until the state of the catalyst powder becomes suitable for pilling. Then it is made into pills, and the pills undergo heat treatment.

The principal aim of heat treatment, in my opinion, is to remove the small quantity of water strongly adhered to the catalyst surface. The conversion of orthophosphoric acid into pyrophosphoric acid is completed in comparatively short time before the water removal is finished. The water adhered to the catalyst surface can not be removed by mild drying, and its existence considerably decreases the activity of the catalyst, even though its amount is only enough to form monomolecular layer of water over the surface.

When the catalyst surface is covered or partly covered with thin film of water, the protons of phosphoric acid on the covered portion of the surface may combine with water molecules to form hydroxonium ions and may adsorb more water molecules by their ionic force around them. Hence, the existence of water on the catalyst surface greatly decreases the number of free active protons (not coated with water). I think this is the reason why small amount of water on the surface so remarkably lowers the activity of the catalyst.

As mentioned above, orthophosphoric acid on the catalyst surface is almost completely converted into pyrophosphoric acid during heat treatment. But, at the same time, a part of pyrophosphoric acid gradually changes into inactive metaphosphoric acid. As pyrophosphoric acid is comparatively stable below 250 deg. C., two methods of heat treatment are theoretically possible. Namely, the first method is to heat the catalyst pills below 250 deg. C. for avoiding the conversion of pyrophosphoric acid into metaphosphoric acid, though it requires fairly long time to remove the adhered water (low temperature treatment). The second method is to treat the catalyst under higher temperatures than 250 deg. C. (high temperature treatment). In this case, the formation of metaphosphoric acid is inevitable to some degree, but the time required for too water removal is much shorter than in the former case.

According to my experimental results, the former method takes the long time for obtaining highly active catalysts by the removal of water to put it into industrial use. It usually takes a few days to obtain the finished catalyst. while the latter method, when properly applied, gives ef-

fective catalysts in comparatively short time. The most favorable temperature range is 300 to 350 deg. C., and under this condition the treatment requires 10 to 20 hours.

During my study on heat treatment of solid phosphoric acid, I found very interesting relation between the heating time and the activity of the finished catalyst.

In the course of heat treatment, activity of the catalyst increases first up to the highest peak and then decreases. This tendency is quite natural. The higher is the temperature of treatment, the steeper is the slope of the activity-time curve. This fact is also self-evident.

At first I expected that the activity-heating time relation would be obtained as a smooth curve. But the curve actually obtained was not smooth but notched. This notched curve means that the activity of the catalyst does not increase (or decrease) steadily but fluctuates with heating time.

I propose here an explanation for this fluctuation of the catalyst activity during heat treatment, but this problem may require further discussion.

During the heat treatment, two competitive dehydrating actions proceed on the catalyst surface. The one is the removal of adhered water to increase the free protons, and the other is the dehydration in pyrophosphoric acid molecules to produce metaphosphoric acid, which causes to decrease the free protons.

If we assume the activity of the catalyst is proportional to the number of the free protons on its surface, the increase of the catalytic activity by a certain duration of heating shows the increase of free protons by this heat treatment, which is the difference of the appearing and disappearing protons caused by the above-mentioned two dehydrating actions.

The rate of the removal of adhered water, or the rate of increase of free protons, is fairly different at every stage of heat treatment, while the dehydration of pyrophosphoric acid, or the diminution of free protons, is considered to proceed rather steadily during the course.

Hence, at a certain stage of heat treatment, it is possible to notice the fall of the catalytic activity as compared with that in the preceding stage, even though there prevails a general tendency towards increasing the activity.

(ii) Activation by Steaming.

When silicious earth used as carrier has extremely high adsorptive power, the catalyst becomes sufficiently active by heat treatment only. But, in most cases, we apply the "steaming" to the catalyst after heat treatment to obtain its highest activity.

The treatment of the catalyst with superheated steam is called "steaming". The steam temperature lies between 300 to 350 deg. C. and the time required for this treatment is a few hours. Steaming is equally effective when applied before and after heat treatment. But it usually follows heat treatment.

In my opinion, the action of steam is "stripping". The water strongly adhered to the catalyst surface may be stripped off by steam flow. This action of steam is very similar to that of "stripping steam" used in petroleum distillation.

Steaming being more effective than heat treatment for the removal of water, the time required for preparing the catalyst may be reduced to a considerable degree by pertinent combination of

steaming and heat treatment.

Mild heat treatment is always necessary after steaming, as the latter usually lowers the mechanical strength of the catalyst.

(4) Regeneration of the Catalyst.

Regeneration of the solid phosphoric acid catalyst was not applied to industry in Japan, as the poly-plant operation was always discontinued by choking of the reaction tubes.

The surface of the catalyst is gradually covered with carbonaceous materials (probably highly condensed or polymerized products of olefins) during use and this decreases the activity of the catalyst. Hence regeneration of the catalyst is achieved by removing the carbonaceous materials from its surface.

In our laboratory, the spent catalyst having about 50% activity of the fresh catalyst was treated with inert gas containing 2% of oxygen for a few hours at 350 deg.C. By this treatment about ninety percent of the original activity was recovered.

As the catalyst towers of the poly-plants in Japan are heated by means of hot pressure water circulation, it is difficult to elevate the tower temperature over 200 deg. C. Consequently, if regeneration were applied to industry, it could not be done in the catalyst towers, unless the heating medium is changed.

When the solid phosphoric acid catalyst is used for the dehydration of butanol, the fall of catalytic activity is partly due to the loss of phosphoric acid caused by high operating temperature. Accordingly, recovery of the activity of the spent catalyst by regeneration is quite difficult in this case.

(Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering,
Hokkaido University)

目 次

(第 1 報)

緒 言	16
第 1 章 序 論	16
第 2 章 實驗裝置及實驗方法	18
第 1 節 原料オレフィンの製造	18
第 2 節 固体磷酸觸媒によるオレフィンガスの常壓重合法	19
第 3 節 液状磷酸觸媒による重合法	21
第 4 節 磷酸の定性分析	21
第 5 節 磷酸の定量分析	23
第 3 章 磷酸觸媒中の磷酸の形態に就て	23
第 1 節 各種磷酸の重合反應に對する接觸性	23
第 2 節 磷酸の形態と其の接觸性との關聯	26
第 3 節 正磷酸の加熱による變化	28
第 4 節 摺體に對する酸の添加法	30

(第 2 報)

第 4 章	固体磷酸觸媒の擔體 (1) 各種擔體の性能	32
第 1 節	擔體の具備すべき條件	32
第 2 節	擔體を異にする固体磷酸觸媒の性能	32
第 3 節	ピロ磷酸と擔體との反應	39
第 4 節	各種擔體の性能に對する結論	40
第 5 節	配合擔體としての黒鉛の效果	41
第 5 章	固体磷酸觸媒の熱處理	44
第 1 節	熱處理の意義	44
第 2 節	低温に於ける熱處理	46
第 3 節	高温に於ける熱處理	52
第 4 節	高温熱處理に於ける熱處理時間の影響	54

緒 言

本研究はイソオクタン合成の重合工程に使用する固体磷酸觸媒の工業的製造法の完成を目的としたものであつて、昭和 20 年 3 月に一應満足すべき結果を得たのであるが、當時陸軍燃料廠の委託研究であつた爲に公表出来なかつたものである。

本研究の豫備實驗の一部を先きに北大工學部紀要⁽¹⁾に報告した事があるが、研究の終了に際して稿を改め 綜合報告を提出する事にした。

第 1 章 序 論

オレフィンの重合反應に對して接觸性を有するものとして報告されてゐる物質は多數あるが、是等を系統的に分類すると次の如くなる。

- (1) 金 屬
- (2) 金屬酸化物、硫化物
- (3) 中性鹽
- (4) 吸着性物質
- (5) 金屬ハロゲン化物
- (6) 無機酸、無機酸酸性鹽

是等の中、重合用觸媒として工業的に重大な意義を有するものは、(5)、(6) である。

此の (5)、(6) に屬する觸媒を利用する事によつて、オレフィンの重合反應は、近年、其の應用方面に新境地を開拓した。高級潤滑油の合成、並びに高オクタン價配合燃料の合成が之れである。

高級潤滑油の合成の場合には、目的とする重合生成物は高分子の高度重合體であり、高オクタン價燃料の合成の場合には、夫れがガソリン溜分に含まれる比較的低級オレフィンであるから、之等の反應を促進すべき觸媒の種類も自ら異つて来る。

(5) に屬する鹽化アルミニウムは強烈な重合觸媒であつて、専ら高分子の重合生成物を合成する

(1) Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido Imp. Univ., Vol. 6, No. 3, 1941.

反應に於て賞用されてゐる。同族の3 弗化硼素、鹽化亞鉛等は鹽化アルミニウムに比して作用が遙に溫和である爲、輕質オレフィンの合成に適してゐる。然し、今日、工業的に輕質オレフィンを合成する場合には、(6) の觸媒が廣く用ひられ、之等ハロゲン化物が使用された例は殆ど聞かない。

(6) に屬する觸媒は、所謂、酸性觸媒と稱せられるもので、高オクタン價燃料、特にイソオクタンの合成工業に於ては、之等酸性觸媒によるオレフィンガスの接觸重合の工程が其の根幹をなしてゐる。

酸性觸媒の代表的なものは硫酸と燐酸である。硫酸は強力な重合觸媒であるから、反應條件によつては鹽化アルミニウムに近似した作用をも呈するが、溫和な條件を採用すれば、輕質オレフィンの合成觸媒としても好適である。然し、エチレン、プロペンの如き、硫酸と比較的安定なエステルをつくるオレフィンの重合には不適當であつて、専らブテン類の重合に對して使用されてゐる。硫酸を觸媒とする接觸重合法は Shell Development Co. によつて工業化せられ、今日に於ては、更に之れを基礎として、硫酸觸媒によるアルキル化法が發達してゐる。

燐酸は硫酸よりも溫和な重合觸媒であり、輕質オレフィンの合成に對しては最も使ひ易い觸媒である。即ち、燐酸による重合は過度重合體の生成に基く損失を極小に止め得るし、又、一般に燐酸エステルが硫酸エステルに比して分解し易い爲に、エチレン、プロペン等のオレフィンをも好收率で重合せしむる事が出来る。

燐酸を工業的に重合觸媒として使用する場合には、之れを適當な擔體に附着せしめて、所謂、固體燐酸觸媒の形とする。Universal Oil Products Co. によつて工業化された接觸重合法は、此の固體燐酸觸媒を使用するものである。

硫酸、燐酸以外の酸性重合觸媒としては、酸性燐酸鹽が比較的知られてゐる。著者の研究によれば、銅、ニッケル、コバルト、カドミウム等の酸性燐酸鹽は固體燐酸觸媒に匹敵する優秀な重合觸媒であるが、今日の處、金屬原料等の關係で、本邦に於ける發展の餘地は大に制限されるものと考えられる。

從來發表せられてゐる燐酸を觸媒とするオレフィンガスの重合に關する研究は、其の殆ど全部が V. N. Ipatieff 氏並びに其の協同研究者によつて行はれたものである。

Ipatieff 及び Pines 兩氏⁽¹⁾ は 90% 正燐酸を觸媒として高壓 (エチレン初壓 60 atm) に於てエチレンの重合を行つた。其の結果、反應溫度 250~330°C 間では、パラフィン、オレフィン、ナフテン及び芳香族を含む重合油を得た。パラフィン含量は低沸點溜分に大であつたが、芳香族は 225°C 以上の溜分中に認められた。オレフィンも殆ど重合油の全溜分中に存在したが、330°C で重合を行つた場合 60°C 以下の溜分中には含まれてゐなかつた。ナフテンは 110°C 以上の溜分中に見出された。

エチレンの接觸重合の際認められた興味ある事實はイソブタンの生成である。250°C に於てはイ

(1) Ipatieff & Pines, Ind. Eng. Chem., 27, 1364, 1935.

ソブタン生成量は反応エチレンの 2.5% であつたが、330°C に於ては其の 18.8% に達した。

各反応温度を通じて重合油の溜出範囲は大體 225°C 以下 60%, 225°C 以上 40% であるが、反応温度の上昇に伴ひ、110~225°C 溜分が減少する。

Ipatieff 氏等⁽¹⁾ は又、固體磷酸を觸媒として小型連續式重合装置によつてエチレンの重合を行つた。作業壓力を 35 atm, 反應温度を 300~325°C として、エチレン導入速度を 1 kg の觸媒に對して 93~210 l に變じたが、各實驗に於てエチレン 100 m³ 當り約 100 l の重合油を得、其の 60% 強は 200°C 以下に溜出するガソリン分であつた。此のガソリンの性状は、比重 (D₁₅) 0.711, ゴム質生成量 (銅皿法) 10 mg/100 cc, 蒸氣壓 (Reid 法, 100°C) 6.5 lbs/□", オクタン價 (C.F.R. モーター法) 82, 混合オクタン價 (オクタン價 44 の標準燃料 A₃ に 25% 混合) 96, と報告されてゐる。

プロペンの重合に關してもやはり Ipatieff 氏等⁽²⁾⁽³⁾ の報告がある。

反應温度 135~200°C, プロペン初壓 1~15 atm 程度の比較的溫和な實驗條件の下では、プロペンは殆どオレフィンのみよりなる重合油を生成する。此の重合油は 40~230°C 間に全部溜出し、其の主成分は、分溜、水素添加、元素分析、硫酸洗等による試験の結果、ノネンであると認定された。

反應條件が強烈となれば、重合油中にはオレフィン以外の炭化水素が含まれて来る。即ち、低沸點溜分には多量のパラフィンが存在し、115°C 以上の溜分にはナフテンを含有し、更に高沸點の溜分には芳香族が認められる様になる。

プロペンは、ブテンの重合に使用した磷酸を觸媒として使用すると、新しい磷酸を觸媒とした時よりも重合し易い事が認められたが、プロペンにブテンを少量混合しても、プロペンの重合能力はプロペン單獨の時よりも増加する。プロペン、ブテンの混合ガスを、重合して得た重合油中には、プロペン重合の主生成物である、ネンや、ブテン重合の主生成物であるオクテンの他に多量の C₇-オレフィンが見出され、プロペンとブテンの共重合が生起して居る事が知られるのである。

ブテン類は磷酸の存在に於て容易に重合するが、重合に對する活性は、イソブテン、2-ブテン、1-ブテンの順である。是等を低温で重合せしめる時にはブテンの 2 重合體、3 重合體を主成分とする簡単な組成の重合油を得るが、重合温度が高い時には重合油の成分が複雑となる。

ブテン類の重合の際にも、イソブテンの存在が 1-ブテン及び 2-ブテンの重合に對する活性を増加する傾向がある。又、ブテン類は磷酸によつて重合と同時に異性化を起す事が認められてゐる。⁽⁴⁾

第 2 章 實驗装置及び實驗方法

第 1 節 原料オレフィンの製造

重合實驗の試料オレフィンとしては、プロペン、ノルマルブテン及びイソブテンの 3 種を用ひた。

(1) Ipatieff & Corson, Ind. Eng. Chem., 28, 860, 1933.

(2) Ipatieff, Ind. Eng. Chem., 27, 1067, 1935.

(3) Ipatieff & Pines, Ind. Eng. Chem., 28, 684, 1936.

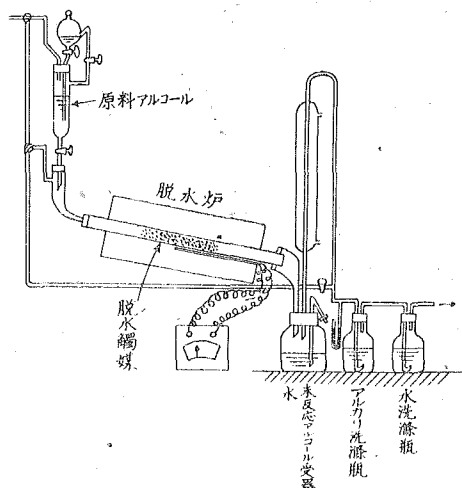
(4) Ipatieff, Pines & Schaad, J. Am. Chem. Soc., 56, 2696, 1934.

エチレンは他のオレフィンガスに比して重合反應に對する活性が著しく弱いので、本報の如き常壓實驗の場合には之を除外したのである。

試料オレフィンガスは夫れ夫れ相當するアルコール類の脱水によつて得られ、適當な製造條件を選択すればオレフィン純度を 98% 以上に保つ事は容易である。オレフィン以外の不純物は大部分置換ガスに使用した窒素である。プロペンはイソ或はノルマルプロピルアルコールより、ノルマルブテンはノルマルブチルアルコールより、イソブテンはイソブチルアルコールより製した。ブテン類の製造に際しては脱水觸媒によるブテンの異性化に注意しねばならぬ。プロペンの製造にはカオリン（白陶土）を脱水劑として用ひたが、ノルマルブチルアルコールの脱水をカオリンによつて行ふ時は、生成するノルマルブテンが一部異性化され著量のイソブテンを生成する事がある。仍て種々の脱水觸媒に就て其の異性化能を試験した結果、ベントナイト⁽¹⁾が最も異性化能力が少い事を認めたので、ノルマルブチルアルコールの脱水にはベントナイトを使用し、特に純試料が要求される場合には、生成するブテンを更に 66~68% 硫酸を浸漬した輕石を充填した塔を通過せしめて精製した。斯くして製したノルマルブテンは殆どイソブテンを含まないが、1-ブテン及び2-ブテンの混合物である事は當然である。然し、1-ブテン、2-ブテンの分離、或は定量は行はず、常に同一脱水條件で製造したブテンを試料とし、この中の 1-ブテン、2-ブテンの含有量は略一定であると假定した。

イソブテンの純粹なものを製するには、第3ブチルアルコールを無水酢酸で脱水するのが最良の方法であるが、多量の重合試料を此の方法で製造する事は困難なので、イソブチルアルコールをベントナイトで脱水したものをイソブテン試料とした。此の者は常に少量⁽²⁾のノルマルブテンを伴ふ。

脱水觸媒であるカオリン、ベントナイト等は適量の水と混和してジュラルミン製多孔板に塗りつけて乾燥せしめる事により、徑、高さ共に略1cmの圓筒形に成型して使用する。脱水温度は何れの場合も 400°C 前後である。アルコール脱水装置を第2-1圖に示す。



第2-1圖 アルコール脱水によるオレフィンガス製造装置

第2節 固体燐酸觸媒によるオレフィン

ガスの常壓重合法

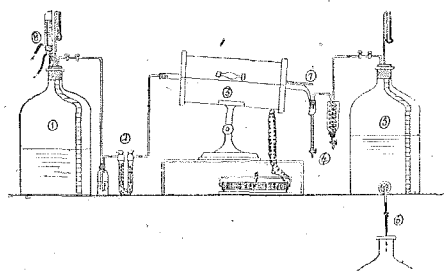
固体燐酸を使用するオレフィンガスの常壓重合

(1) ベントナイトの異性化能力は其の産地によつて異なる様である。著者の使用したものは異性化能力が乏しいが、ベントナイトが常に左様であるとは限らない。

(2) 通常 5% 以下。

實驗は全部次の第2—2圖に示す如き装置によつて行つた。

試料はガス溜①に採取され、ガス溜の目盛と溫度、壓力測定により、其の正確な容量を計量され



第2—2圖 固体觸媒によるオレフィン
ガス重合装置

た後、溢流装置を附した注水器③より注入される水と置換されて、等速度で、乾燥管②を経て反応管③に送り込まれる。反応管は内径8 cm、長さ約50 cmのテレックス硝子管で、中央部に觸媒を充填して、外部より電氣爐で加熱して所求の反應溫度に保たれる。反應溫度の測定は⑦なる溫度計によつて行ふ。反應管内で生起する重合反應により生成した重合油は受器④に溜り、未反應のガスはガス溜⑤に回収される。ガス流速の調節はガス溜⑤の排水管に附し

たスクリュウcock⑥で行はれる。ガス溜①の試料が全部送り込まれたら、①の出口を閉ち、⑤に回収したガスの正確な計量を爲す。

實驗に先立つて装置内に窒素ガスを通じ、充填した觸媒が貯藏中水分を吸収した場合は、此の乾燥をも併せて行ふ。實驗終了後も再び窒素ガスで装置内を洗滌し、反應管内に附着する重合油を受器④に逐出した後、重合油量を測定する。反應溫度が高い時は重合油の殆ど全部が受器④に溜るか、反應溫度が低い時には、反應管内に附着して、窒素ガス洗滌によつて始めて逐出される重合油量が相當多い。

試料として多量のオレフィンを使用する時は①の代りに大型ガス溜を用ひ、オレフィンガスの計量、流量の調節等はガスメーターによつて行ふ。

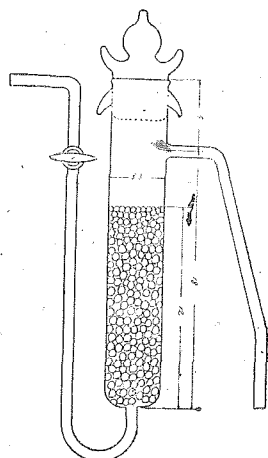
試料ガスと回収ガスのガス分析結果と、前記の如く測定したガス容積とより、實驗に使用された純オレフィンと反應後回収された純オレフィンの容積が標準狀況に於て算出される。而して、

試料オレフィン容積－回収オレフィン容積＝反應オレフィン容積
とし（何れも N. T. P.）

$$\frac{\text{反應オレフィン容積}}{\text{試験オレフィン容積}} \times 100 = \text{反應率} \quad \text{とする。}$$

一方、オレフィンの分子量を M とし、其の 1 l の重量を $M/22.4$ gr と假定して、今、反應オレフィン 1 l 當り a gr の重合油が得られた場合、重合油得率は

$$\frac{a}{\frac{M}{22.4}} \times 100 \quad \text{なる式によつて算出する。}$$



第2—3圖

第3節 液状磷酸觸媒による重合法

觸媒として液状磷酸を使用する場合には次の第2-3圖に示す如きガラス製反應管を使用した。反應管内にはガラス製小球を充填して酸とオレフィンガスとの接觸を良好ならしめる。反應管は水浴又はグリセリン浴中に浸して所求の反應溫度に保つ。試料導入装置、重合油受器、未反應ガス回收装置等は固体磷酸の場合と全く同様のものを使用した。重合油は一部反應管内の磷酸上に溜り、一部は受器内に凝縮する。

第4節 磷酸の定性分析

磷酸觸媒の研究に於ては、正磷酸、ピロ磷酸、メタ磷酸の定性試験を行ふ事が屢々必要である。文献によれば上記3種の磷酸の定性試験には次の如き試薬が擧げられてゐる。

第2-1表 正磷酸、ピロ磷酸、メタ磷酸の定性試験

試 薬	正 磷 酸 の 反 應	ピ ロ 磷 酸 の 反 應	メ タ 磷 酸 の 反 應
○ 硝 酸 銀	黄色沈澱	白色結晶狀沈澱	白色ゲル狀沈澱
鹽 化 バリウム	沈澱なし、アルカリ溶液に於ては白色沈澱	沈澱なし、アルカリ溶液に於ては白色沈澱	白色沈澱
○ ア ル ブ ミ ン	沈澱なし	沈澱なし	白色沈澱
醋 酸 亜 鉛	沈澱なし	白色沈澱	沈澱なし
○ モ リ ブ デ ン 酸 ア ン モ ン (硝 酸 溶 液)	黄色沈澱	沈澱なし	沈澱なし
○ ル テ オ 鹽 化 コ バ ル ト	直ちに沈澱を生せず	直ちに赤黄色沈澱を生ず	直ちに沈澱を生せず
ア ル ミ ニ ウ ム 鹽	白色沈澱 (醋酸に可溶)	白色沈澱 (醋酸に不溶)	白色沈澱 (醋酸に不溶)
コ バ ル ト 鹽	青色沈澱 (醋酸に可溶)	赤色沈澱 (醋酸に不溶)	赤色沈澱 (醋酸に不溶)
蒼 鉛 鹽 (アルカリ溶液)	沈澱なし	沈澱なし	白色沈澱

上記の定性試験の中、○印を附したものが比較的明瞭であつて、他のものは結果が不明瞭である。3種の磷酸を含む可能性のある試料に就て、正磷酸の存在を確認する爲には、硝酸銀、若はモリブデン酸アンモンによる黄色沈澱の生成を見ればよい。又、メタ磷酸の存在はアルブミンの添加による白色沈澱の生成で判定出来る。ピロ磷酸の検出は、試料中に正磷酸を含まぬ時は硝酸銀とアルブミンを併用する事によつて容易に行ひ得るが、正磷酸が存在する時にはルテオ鹽化コバルトによらねばならぬ。

1. 硝酸銀による定性試験

試料溶液が中性である時は、之れに硝酸銀の稀溶液を加へる事によつて、容易に上記の反應（磷酸銀の生成、正磷酸銀黄色、ピロ磷酸銀、メタ磷酸銀白色）により定性試験が出来る。試料溶液が酸性である時は之れにアルカリを添加して略中和した後硝酸銀溶液を加へねばならぬ。

硝酸銀溶液による定性試験の際注意せねばならぬ事は、試料中に正磷酸が殆ど存在しない時でも黄色沈澱（おそらくはピロ磷酸が正磷酸に轉移する事に基くらしい）を生成する場合がある事である。之れは硝酸銀を過量に加へた場合に起り、試験條件を適當に選擇する事により、回避可能である。

2. アルブミンによる定性試験

卵の白味を水で稀釋したものを試薬とする。試料中にメタ磷酸を含む時は検試液を中和後此の試薬を添加する事により蛋白の凝固に基く白色沈澱を生ずる。メタ磷酸の含量が少い時は検試液が白濁する程度である。

3. モリブデン酸アンモンによる定性試験

専ら正磷酸の検出に用ひる。モリブデン酸アンモンの稀溶液（硝酸酸性）を添加すれば正磷酸は燐モリブデン酸アンモンの黄色沈澱を形成する。正磷酸の含量が少い時には検試液が黄色に着色する程度であり、屢々加温を必要とする。

4. ルテオ鹽化コバルトによる定性試験

ルテオ鹽化コバルト ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) は次の方法によつて製する。

結晶鹽化コバルト 100 gr 鹽化アンモン 30 gr の可及的濃溶液に 20% アンモニア水を添加の最初に生ずる沈澱が消失する迄加へる。次で硝酸銀 57 gr を鹽化アンモンで沈澱して得た鹽化銀を 20% アンモニア水に溶かしたものを上記のコバルト鹽溶液に加へ、40°C で 24 hr 加温すると（室温で 2 日間放置してもよい）、銀とルテオ鹽との沈澱が出来る。上澄液を傾瀉によつて分離した後、沈澱中のルテオ鹽を 25°C の水で抽出する。抽出液は水浴上で 80°C に温め濃鹽酸を液が濁濁する迄加へ、後、攪拌しながら流水で冷却すれば、殆ど純粹なルテオ鹽化コバルトが晶出して来る。先きのアンモニア性上澄液を濃鹽酸で酸性とすれば、鹽化銀、プルプレオ鹽化コバルト ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) と共に少量のルテオ鹽化コバルトが沈澱する。之れを回収するには 20°C の水を可及的少量用ひて沈澱中より抽出し、抽出液に 1/2 容の濃鹽酸を徐々に加へてルテオ鹽を晶出せしめるのであ

る。此の操作により約 80 gr のルテオ鹽化コバルトが得られ、他に約 15 gr のブルプレオ鹽化コバルトを副生する。

ルテオ鹽を用ひて燐酸の定性試験を行ふのは、特に他の燐酸の存在の下でピロ燐酸を検出する場合である。ルテオ鹽の水溶液と中和した試料溶液とを共に氷冷しておいて徐々に混合すれば、ピロ燐酸が存在する時は直ちに赤黄色の美麗な結晶が生成する。正燐酸、メタ燐酸の場合には液が着色する程度で暫時放置して漸く沈澱の生成が認められる。ルテオ鹽の添加を常温で行ふ時には、正燐酸、メタ燐酸による沈澱の生成を速めるから結果が不明瞭となる。

第5節 燐酸の定量分析

燐酸の純度を檢し、或は觸媒に附着してゐる燐酸の全量を測定する等の場合に屢々應用される方法である。

斯くの如き場合には、著者は Schmitz 法の改良法である重量分析法を採用した。之れは正燐酸或は正燐酸鹽中の燐をピロ燐酸マグネシウム ($Mg_2P_2O_7$) として定量する方法である。試料中にピロ燐酸根、メタ燐酸根を含む際には、之等を豫め正燐酸根に變じねばならぬ。ピロ燐酸、メタ燐酸の正燐酸への轉換は試料溶液に硝酸を加へて加熱沸騰せしめる事によつて容易に達成せられる。通常の P_2O_5 として 0.1 gr 程度を含む檢試液ならば稀硝酸を添加して 30 分間加熱沸騰せしめれば上記の轉換は完全に行はれる事を認めた。(硝酸を加へずして加熱する時は加熱後 2.5 hr 位經過しても尙ピロ燐酸根、メタ燐酸根の存在が檢出される)。

固體燐酸觸媒中の全燐酸を定量するには、觸媒を粉碎してよく攪拌し、平均成分を有する一定量の試料を採つて、之れを水と共に相當時間加熱して試料中の溶性燐酸全部を水中に溶出せしめ、擔體殘渣を濾別して、之れを溶液が酸性を呈しなくなる迄よく水洗し、洗液を濾液に加へて檢試液とする。

第3章 燐酸觸媒中の燐酸の形態に就て

第1節 各種燐酸の重合反應に對する接觸性

燐酸には多數の種類がある。是等の中より重合用觸媒を選択する場合には、重合反應に對して接觸性の大きなものを探るべきは勿論であるが、尙、化學的に安定であつて、分解、變質、若は重合油と結合する等の恐れなく、物理的性質も亦適當で長期の使用が可能であるものを選定しなければならぬ。

燐酸の代表的なものに就て、其の物理、化學的性状を略記すれば 第3—1表 の如くであつて、上記の條件を満足する可能性のあるものを表中より摘出すれば、僅かに 5 酸化燐の水化物、即ち、正燐酸、ピロ燐酸、メタ燐酸の3種を挙げ得るのみである。

仍て、著者は、工業的に利用し得る可能性ある是等3種の燐酸に就て、其のオレフィンガスの重合

反應に對する接觸性を比較した。其の實驗結果は第3—2表～第3—4表に示されるもので、第3—2表、第3—3表は液狀磷酸を使用した場合、第3—4表は磷酸を珪藻土に浸漬せしめた所謂固體磷酸觸媒を使用した場合である。

第3—1表 各種 磷酸の性質

名 稱	分 子 式	融 點	化 學 的 性 質
正 磷 酸	$H_3PO_4 (P_2O_5 \cdot 3H_2O)$	33.6~42.5°C	水を失つて、ピロ磷酸、メ タ磷酸に變ずる
ピロ磷酸	$H_4P_2O_7 (P_2O_5 \cdot 2H_2O)$	61°C	水を失つて、メタ磷酸に變 ずる
メタ磷酸	$HPO_3 (P_2O_5 \cdot H_2O)$	昇 華	重合して、低蒸氣壓の重合 體を生成する
過 磷 酸	$H_3P_2O_6$	—	不 安 定
重 過 磷 酸	$H_4P_2O_8$	—	不 安 定
次 磷 酸	$H_4P_2O_6$ 或は H_2PO_3 ($P_2O_5 \cdot 3H_2O$)	55°C + $2H_2O$ = 80°C + H_2O = 70°C	融點以上の溫度で分解し、 180°C に於て燐化水素發生 する
正 亞 磷 酸	$H_3PO_3 (P_2O_3 \cdot 3H_2O)$	70.1~74°C	140°C に於て、燐化水素を 發生する
ピロ亞磷酸	$H_4P_2O_5 (P_2O_3 \cdot 2H_2O)$	—	水と反應して正亞磷酸とな る
メタ亞磷酸	$HPO_2 (P_2O_3 \cdot H_2O)$	—	水と反應して正亞磷酸とな る
次 亞 磷 酸	H_3PO_2	17.4~26.5°C	100°C に於て燐化水素を發 生する

第3—2表 液體磷酸の接觸性の比較

試料オレフィン：イソブデン		試料導入速度 = 5 l/hr		
反 應 温 度	50°C	75°C	100°C	
ビロ 燐 酸				
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	10.1 l	9.80 l	9.64 l	
反応オレフィン容積 (N.T.P.)	2.58 l	3.12 l	3.47 l	
反 應 率	25.6%	31.8%	36.0%	
重 合 油 生 成 量	4.8cc	7.2cc	9.0cc	

90% 正 磷 酸			
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.74 l	9.83 l	9.47 l
反応オレフィン容積 (N.T.P.)	1.00 l	1.33 l	1.51 l
反 應 率	10.3%	13.5%	16.0% ^a
重 合 油 生 成 量	0.4cc	1.8cc	3.7cc
メ タ 磷 酸	殆ど接觸性無し		

實驗に使用したピロ磷酸は正磷酸より後述の方法で製したもので、濃度約 90%，残餘は附着水分である。正磷酸は 90% の濃度を有するものを使用した。第 3—3 表 に示す如く、正磷酸は其の濃度を増せば接觸性は増加するが、100% 正磷酸によつて得られる反應率も 27% 前後で、正磷酸の接觸性はピロ磷酸の夫れには及ばない。

第 3—3 表 種々の濃度の正磷酸の接觸性

試料オレフィン：イソブテン	反應溫度：75°C			試料導入速度：5 l/hr	
正 磷 酸 濃 度	90.3%	93.2%	97.8%	100.%	ピロ磷酸
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.83 l	9.88 l	9.69 l	左の 3 者の結果より外挿法にて算出して	9.80 l
反応オレフィン容積 (N.T.P.)	1.33 l	1.78 l	2.38 l		3.12 l
反 應 率	13.5%	18.0%	24.6%		31.8%
重 合 油 生 成 量	1.8cc	3.3cc	5.6cc		7.2cc

第 3—4 表 固体磷酸の接觸性の比較

試料オレフィン：イソブテン	反應溫度：50°C		試料導入速度：1.86 l/hr	
觸 媒	正 磷 酸	ピ ロ 磷 酸	メ タ 磷 酸	
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.42 l	9.55 l	9.54 l	
反応オレフィン容積 (N.T.P.)	3.74 l	8.70 l	1.89 l	
反 應 率	39.7%	91.1%	19.8%	
重 合 油 生 成 量	6.4cc	20.7cc	痕 跡	

本實驗に使用した固體磷酸觸媒の製法を次に略記する。製法の詳細は第4節に於て述べる。

正磷酸—珪藻土觸媒

90% 正磷酸 4 部，珪藻土 1 部をよく混和し，薄層に伸ばして 75°C に於て 1 晝夜乾燥する。

ピロ磷酸—珪藻土觸媒

90% 正磷酸 4 部を砂浴上で加熱し，ピロ磷酸に完全に轉移して後，珪藻土 1 部を加へ，よく混和して薄層に伸ばし 150°C に於て 1 晝夜乾燥する。

メタ磷酸—珪藻土觸媒

棒狀メタ磷酸 4 部を砂浴上で加熱して溶解し，約 250°C に加熱して可及的水分を逐出した後珪藻土 1 部を加へ，よく混和して薄層に伸ばし 150°C に於て 1 晝夜乾燥する。

上述の實驗結果よりして，オレフィンの重合反應に對してピロ磷酸の接觸性最も強く，正磷酸之れに次ぎ，メタ磷酸の接觸性は極めて微弱である事が明かとなつた。ピロ磷酸はメタ磷酸に比して接觸性遙に大きく，特に固體磷酸の形で使用する場合には，正磷酸觸媒の状態が不良である爲，兩者の接觸性の間には更に大なる差を生ずる。

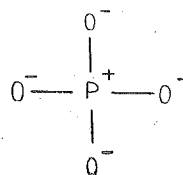
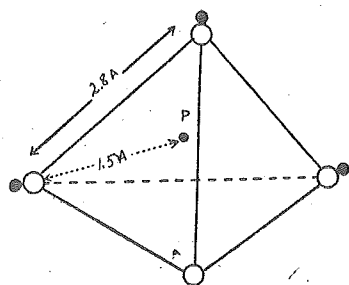
仍て，本節の實驗により，オレフィン重合用磷酸觸媒に於ては，磷酸がピロ磷酸の形態にある時其の觸媒は最も強力であると言ふ結論を得る。

第 2 節 磷酸の形態と其の接觸性との關聯

前節に述べた，正磷酸，ピロ磷酸，メタ磷酸の重合反應に對する接觸性の差異は，結局，是等 3 種の磷酸の形態の相違に基くものと考へられる。

北大觸媒研究所所員山口成人氏の電子線廻折による研究によれば，磷酸の形態は次に示す如くである。

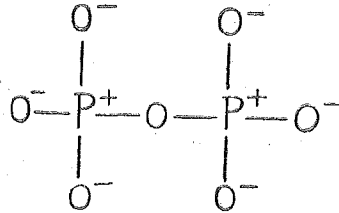
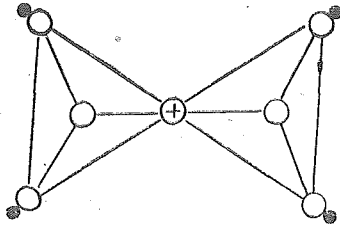
正 磷 酸 (H_3PO_4)



○..... O^- ，●..... H^+

P 原子を中心とする正 4 面體の各頂點に O^- が位置し，此の O^- に H^+ 即ち陽子が 1ヶ宛合計 3ヶ結合してゐる。電子配置は上方の圖の如くで， P^+ は SP^3 結合を形成してゐる。

ピロ 磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)



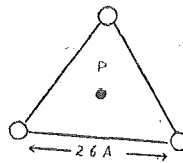
○..... O^- , ⊕.....中性O原子, ●..... H^+

P を中心とする正4面體が2ヶ縮合してゐる。正4面體の歪みは認められないから、電子配置は上圖右方の如くで、正磷酸の場合と同じく、 P^+ は SP^3 結合を形成してゐる。

メタ 磷酸 (HPO_3)

○..... O^- , ●..... H^+

P 原子を中心とする正3角形の略頂点 O^- にか位置する。故に P 原子は SP^2 -結合を形成してゐる。



堀内壽郎氏の提唱する酸による重合反應の機構に従へば (第9章第1節5参照), 重合反應は酸とオレフィンとの陽子交換によつて達成される。即ち、酸の陽子がオレフィンに添加されると同時に酸分子がオレフィンより陽子を褫奪する。故に酸觸媒は陽子放出能力とオレフィンよりの陽子褫奪能力とを有しなければならぬ。

磷酸の場合には放出される陽子は勿論 O^- に附屬する H^+ であり、オレフィンより陽子を奪ふものは H^+ を附屬してゐない O^- である。放出すべき陽子數が多く、又、之れに適當な均衡を保つて陽子を奪ふ箇所が多ければ多い程接觸作用は大きいと一應概念的に考へられるので、上掲の磷酸の形態に基いて3種の磷酸の陽子數と空位の O^- 數を算出すれば次の如くなる。

	H^+	空位の O^-
H_3PO_4	3	1
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	4	2
HPO_3	1	2

此の結果によれば、ピロ磷酸が正磷酸より接觸性が大である事は説明出来るとしても、メタ磷酸の接觸性が非常に微弱な事が充分了解出来ない。

次に各磷酸の構造を見ると、正磷酸、ピロ磷酸に於ては、P 原子は O^- の構成する正4面體の中心に位置してゐる。然るに、メタ磷酸に於ては P 原子は O^- の構成する正3角形の中心に位する。仍て、メタ磷酸に於ける P 原子の電荷の外界に對する影響は、前2者の夫れに比して明らかに大きいものと考へられる。此の P 原子電荷の影響は O^- による陽子の褫奪に對し妨害的に働くに違ひ

ない。然し一方、上掲の構造に従つて、3種の酸に於ける O^- に對する H^+ の結合エネルギー（靜電氣的エネルギー）を堀内壽郎氏が計算した結果によれば

正磷酸に於て	-11.97 eV
ピロ磷酸に於て	-11.13
メタ磷酸に於て	- 8.92

であつて、メタ磷酸に於て H^+ の O^- に對する結合は最も弱い。此の事は重合反應の活性化熱を減少せしめる結果となるから、此の點だけより見れば、メタ磷酸の存在に於て最も容易に重合反應が進行する事になる。

即ち、陽子供給源と陽子攫奪箇所の數より見ても、酸の構造に基く陽子の遊離傾向より見ても特にメタ磷酸の接觸性が他の磷酸に比して著しく劣る理由が判明しない。

然るに、最近に於ける、堀内、山口兩氏の研究によれば、メタ磷酸分子は其れの有する唯1ヶの陽子によつて分子相互間に水素結合を形成して連結してゐる事が認められた。之れはアルコール等によくある現象であつて、メタ磷酸がガラス狀の外観を示す事實とよく一致する。又、擔體表面にメタ磷酸を附着せしめた場合も、メタ磷酸分子は相互に連結して、纖維狀をなし、其の一端を以て擔體に附着してゐると言ふ。

此の研究によつて、メタ磷酸の重合反應に對する接觸性の微弱な理由が略判明したわけであつて即ち、メタ磷酸の1分子に付唯1ヶの陽子は、大部分の分子に於て分子間の水素結合に利用せられ、觸媒表面に露出陽子として配列されるものは極めて少い事が接觸性の微弱な原因である。

正磷酸、ピロ磷酸に於ては、陽子數が多いから、たとへサイボタキシス現象等によつて陽子の一部分が水素結合に利用されてゐても時間的の平均に於て常に相當數の陽子が觸媒表面に配列せられてゐるから、大きい接觸性を現すわけである。

第3節 正磷酸の加熱による變化

正磷酸は通常 85~90% の濃度で市販せられ容易に入手し得る磷酸であるから、磷酸觸媒を製造する際も之れを原料とするのが最も便利である。

正磷酸を加熱すれば次第に其の水分を失つてピロ磷酸に變じ、更に強熱すれば一層水分を減じてメタ磷酸に轉移する事は古くから知られてゐる。文献によれば、正磷酸の稀溶液を 150°C 迄加熱する時は殆ど 100% の正磷酸より成るシロップ狀の液體を生成する。150~160°C 間に於ては此の正磷酸の脱水は極めて徐々に行はれるが、240°C に到れば脱水反應は相當顯著に進行し、 $P_2O_5:H_2O$ の mol 比は、100% 正磷酸の 1:3 に比して、1:2 $\frac{2}{3}$ ~1:1 $\frac{1}{2}$ となる。正磷酸よりピロ磷酸及びメタ磷酸の生成が認められる最低溫度は詳かでないが、正磷酸のピロ磷酸への轉移は 230~260°C に於ては未だ充分ならず、メタ磷酸の生成は 290°C 附近より始まると報ぜられてゐる。加熱溫度以外に、反應系内に存在する水分が上記3種の磷酸間の轉移に影響すべき事は論を俟たない。

著者の行つた正磷酸の加熱試験の結果は上述の報告と些か異つてゐる。即ち、90% 正磷酸を砂浴上に於て加熱した結果は次の第3—5表の如くである。

第3—5表 正磷酸の加熱による変化

加熱温度 (hr)	温 度 (°C)	試料重量 (gr)	$P_2O_5 : H_2O$ mol 比 (定量分析)	定 性 試 験		
				正 磷 酸	ピロ磷酸	メタ磷酸
0	20	50.0	1 : 4.05	+	—	—
1/3	98	—	—	+	痕跡	—
1	179	—	—	+	+ 少量	—
1 1/2	210	—	—	+ 少量	+ 多量	—
2	210	42.9	1 : 2.30	—	+	—
3	210	42.8	1 : 2.21	—	+	—
5 1/2	210	42.2	—	—	+	痕跡
6 1/2	210	42.2	1 : 2.12	—	+	痕跡
9 1/2	210	42.1	1 : 2.01	—	+	痕跡
19 1/2	210	42.1	1 : 2.01	—	+	痕跡

第3—5表の数字に基いて、加熱による正磷酸の重量減並びに $H_2O : P_2O_5$ mol 比の変化を圖示したものが次の第3—1圖である。

正磷酸の加熱による変化を観察して、次の結論を得る。

a) 90% 正磷酸の加熱する時は、100°C 近傍に於て微量ではあるが早くもピロ磷酸の生成が認められる。

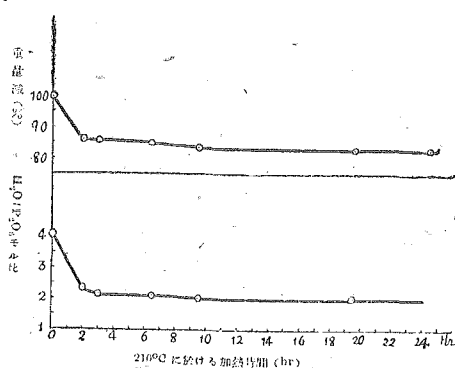
b) 90% 正磷酸が加熱により先づ 100% 正磷酸となり次でピロ磷酸となるのは明かであるが、轉移點附近に於ては、正磷酸の濃縮に與る分子外脱水と、ピロ磷酸の生成に與る分子内脱水とが同時に進行する形跡がある。

c) 200°C に加熱して相當時間經過すれば、正磷酸は完全にピロ磷酸に變ずるが、尙若干の附着水を残す事は、 $P_2O_5 : H_2O$ の mol 比が 1 : 2 とはならない事、並びに試料の重量減の状態から察知される。

d) 200°C 附近に於て長時間加熱を繼續すれば、少量のメタ磷酸の生成は見られるが、此の温度に於てはメタ磷酸の生成量は僅少である。

e) 加熱温度を 260°C 附近迄上昇させればメタ磷酸の生成は著しくなる。

f) 要するに、正磷酸を 200°C 附近に於て、一定時間以上加熱する時は其の殆ど全部がピロ磷酸



第3—1圖 正磷酸の加熱による変化

に變ずる。ピロ磷酸は此の溫度に於て極めて安定で、メタ磷酸への轉移は事實上殆ど起らない。従つて、試料の重量減も此の狀態に於ては極めて緩慢で、加熱試料の重量は略一定となる。仍て、正磷酸を約 200°C に加熱する事により容易にピロ磷酸を生成せしめる事を得るわけである。

第 4 節 擔體に對する酸の添加法

磷酸をオレフィンガス重合用觸媒として使用する場合には、通常之れを適當な擔體に浸着せしめ、所謂、固體磷酸の形で使用する。

第 1 節に於て、各種磷酸中ピロ磷酸がオレフィンの重合反應に對して最も大なる接觸性を有し、且、觸媒として適當な安定度を有する事を知つたから、固體磷酸觸媒の製造に際しても、擔體上の磷酸がピロ磷酸の形を保持する如く觸媒の調製條件を選定すべきである。

即ち、第 3 節に述べた如く、正磷酸が適當なる加熱により容易にピロ磷酸に變ずる事に着目して、固體磷酸觸媒製造の基本方式を定めれば、酸の添加形式を異にする次の 2 法が考へられる。

固體磷酸觸媒調製法 (1)

正磷酸を 200°C 近傍に於て加熱し、定性試験により正磷酸が全部ピロ磷酸に變じた事を確認した後、適當量の擔體を加へ、よく兩者を攪拌混和し、混和物を熱處理する。

固體磷酸觸媒調製法 (2)

正磷酸をそのまま擔體に添加して混和し、混和物を熱處理して、擔體上で正磷酸をピロ磷酸に變化せしめる。

(1) 法による觸媒も、(2) 法による觸媒も、磷酸と擔體との混合割合が一定で、熱處理條件が同一であれば、同等の性能を有すべき筈であつて、此の點を確認するが爲に次の實驗を行つた。

即ち、90% 正磷酸 4 部と擔體として珪藻土 1 部とを原料とし、一方は (1) 法により、90% 正磷酸をピロ磷酸に變じた後珪藻土と混じ、他方は (2) 法に基き、正磷酸と擔體とを先きに混和し、加熱によつて擔體上でピロ磷酸を生成させる。斯くの如くして得た處の原料を同じくし、製法を異にする 2 種の觸媒の重合反應に對する接觸性を比較した處が、次の第 3-6 表に示す如き結果を得た。

第 3-6 表 製法を異にする固體磷酸觸媒の接觸性

試料オレフィン：イソブテン		試料導入速度：1.86 l/hr		
反 應 溫 度	50°C		150°C	
觸 媒 調 製 法	(1)	(2)	(1)	(2)
試料オレフィン容積(N.T.P.)	9.55 l	9.91 l	10.19 l	9.92 l
反應オレフィン容積(N.T.P.)	8.70 l	8.96 l	9.93 l	9.64 l
反 應 率	91.1%	90.5%	97.5%	97.3%
重 合 油 生 成 量 /10 l 通 過 オレフィン	21.7cc	22.1cc	27.2cc	27.6cc

第3—6表の實驗結果は上記2種の觸媒の接觸性が殆ど同等である事を示し、満足すべき所期の結果が得られたわけである。

仍て、固體燐酸觸媒製造の根本方式は、上記(1)、(2)の何れによるも差支へない。固體燐酸觸媒の創始者である Universal Oil Products Co. に於ては、其の製造初期には(1)法、即ち、正燐酸を豫めピロ燐酸に變じて後擔體に添加する方法を採用して居つた様である。然し、我が國に於て工業的に固體燐酸觸媒を製造する際には(2)法を採るべきであると考へる。何となれば熱燐酸は著しい腐蝕性を有するから大量の正燐酸をピロ燐酸に變ずる煮詰装置の材料の選擇が難問題となるからである。工業的に使用可能と考へられる材料は珪素鐵であるが、之れの供給が本邦に於て不充分であるのは周知の事實である。(2)法を採用すれば正燐酸よりピロ燐酸への轉移は擔體上で熱處理爐中に於て行はれるから正燐酸の煮詰装置は全く不要となる。又、後述の如く、正燐酸のピロ燐酸への轉移は擔體上で熱處理初期に於て極めて容易に達成される。

本章に於ては、要するに、固體燐酸觸媒の製造法中、酸の添加様式に關する根本方針を述べたに過ぎないのであつて、以下章を逐つて固體燐酸觸媒の工業的製造法を決定すべき基礎的諸元に就て詳述したいと思ふ。