



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2報）
Author(s)	大塚, 博
Citation	Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8(1), 32-57
Issue Date	1948-02-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37745
Type	departmental bulletin paper
File Information	8(1)_32-57.pdf



オレフィンガス重合用 固体磷酸觸媒に関する研究(第2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. II

Hiroshi Ohtsuka

第4章 固体磷酸觸媒の擔體(1) 各種擔體の性能

第1節 擔體の具備すべき條件

優良な固体磷酸觸媒を得る爲には其の擔體は次の條件を具備するものでなくてはならぬ。

1. 表面積の大なる事
2. 酸の保持量の大なる事
3. 成型が容易で強度大なる成型觸媒を得る事
4. 磷酸と反應し難い事

之等の條件中、表面積の大なる事は如何なる觸媒の擔體に對しても要求せられる事であるが、他の3項は特に固体磷酸觸媒の擔體として必要な事項である。即ち、多量の磷酸を安全に保持する擔體は性能、壽命共に大なる觸媒をつくる素質がある。又、磷酸を含む擔體粉末は若干の吸濕性を有する事は避けられないが、之れが可及的容易に成型せられ、堅硬な觸媒を得る事が望ましい。最後に擔體は磷酸に對して廣い接觸面積を與へ其の接觸作用を効果的ならしむべきものであるから、磷酸と反應する事によつて其の作用を阻害する事があつてはならぬ。

本章に於ては、上記2,4の條件に準據して各種擔體の優劣を論ずる。2の條件は1の條件とも密接な關係がある。3の成型の問題は工業的に甚だ重要であるから、第8章に於て詳論する。

第2節 擔體を異にする固体磷酸觸媒の性能

1. 同一含酸量を有し擔體を異にする固体磷酸觸媒の活性の比較

(1) 觸媒調製法

種々の擔體に就て、擔體對ピロ磷酸混合比略1:2の固体磷酸觸媒を調製した。調製法は次の如くである。擔體と酸(ピロ磷酸)とを所求の割合によく混合し、150°Cに於て24hr熱處理する。此處で觸媒を粉碎して錠劑機にかけて成型し、成型觸媒を更に24hr熱處理を行ふ。擔體の種類によつては成型し難いものがあるから、之等は連續48hr熱處理する。熱處理前後の觸媒の重量を測

定し、其の減量を擔體の水分失量並びにピロ燐酸の水分失量及び揮發量の合計を考へる。擔體の水分失量は第4—2表により計算出来るから殘餘はピロ燐酸の失量とする。斯くの如き計算より調製後の觸媒中の擔體とピロ燐酸との割合を推定算出出来る。觸媒番號 J—25 以降のものは豫め擔體を 150°C で 48 hr 乾燥して後ピロ燐酸と混和したから、熱處理中の減量はすべてピロ燐酸の失量とした。各觸媒の組成は次の第4—1表に一括して示す。熱處理後の酸と擔體との割合は酸が全部遊離酸の形で残るものと假定して算出したもので酸と擔體との反應は考へてゐない。調製後の觸媒の中には之れを水で抽出した時極少量の PO_4^{3-} を検出し得るものもあるが、觸媒はすべて使用に先立つて 200°C の熱空氣により乾燥するから、使用時に於ける觸媒上の燐酸は殆どピロ燐酸の形にあるものと見て差支へないのであらう。

第 4—1 表 擔體を異にする各種固体燐酸觸媒の組成

觸 媒 の 形 狀	熱處理後重量 %	熱處理後重量 (gr)		熱處理前重量 (gr)		混 合 比 (重量)	媒 質	觸 媒
		全 量	各 量	全 量	各 量			
粒 狀	65.5	{	392.1	{	405.4	2	ピロ 燐 酸	J—6
	34.5					1	カオ リ ン	
粒 狀	66.7	{	131.4	{	133.5	2	ピロ 燐 酸	J—17
	33.3					1	輕石 (粒 狀)	
濕潤せる粒 狀	67.6	{	133.4	{	135.4	2	ピロ 燐 酸	J—18
	32.4					1	活性炭 (粒)	
錠 劑	55.5	{	93.5	{	106.6	2	ピロ 燐 酸	J—19
	36.5					1	マ グ ネ シ ャ	
粒 狀	67.6	{	111.1	{	120.8	2	ピロ 燐 酸	J—20
	32.4					1	珪 藻 土	
錠 劑	64.2	{	85.1	{	105.0	2	ピロ 燐 酸	J—21
	35.8					1	黃 土	
錠 劑	71.4	{	99.3	{	101.3	2	ピロ 燐 酸	J—22
	23.6					1	骨 炭 末	
錠 劑	66.0	{	197.4	{	219.6	2	ピロ 燐 酸	* J—16
	34.3					0.5	骨 炭 末	
	32.7					0.5	珪 藻 土	

觸 媒 番 號	酸 及 擔 體	混 合 比 (重量)	熱處理前重量(gr)		熱處理後重量(gr)		熱處理後 重 量 %	觸 媒 の 形 狀
			各 量	全 量	全 量	各 量		
J-32 [*]	ピロ燐酸	2	165.6	248.4	230.8	148.4	64.2	錠 劑
	骨 炭 末	0.5	41.4			41.4	35.5	
	珪 藻 土	0.5	41.4			41.4		
J-23	ピロ燐酸	2	80.0	120.0	109.7	71.8	65.5	錠 劑
	骨 炭 末	0.5	20.0			18.7	34.5	
	マグネシヤ	0.5	20.0			19.2		
J-25	ピロ燐酸	2	80.0	120.0	108.6	68.6	63.2	錠 劑
	珪 藻 土	0.5	20.0			20.0	36.8	
	マグネシア	0.5	20.0			20.0		
J-39	ピロ燐酸	1	300.0	600.0	488.0	235.0	48.2	錠 劑
	酸性白土	1	300.0			253.0	51.8	

* 珪藻土は珪藻土Bを使用(第6章参照)

第4-3表 含酸量同一で擔體を異にする

觸 媒 番 號	J-6	J-17	J-18	J-19	J-20
擔 體 種 類	カオリン	輕 石	活性炭(粒)	マグネシア	珪 藻 土
擔 體 ・ 酸 混 合 比	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2	1 : 2
觸 媒 容 積	65cc	97cc	70cc	75cc	100cc
觸 媒 重 量	47.6 gr	49.9 gr	50.0 gr	50.0 gr	50.0 gr
觸 媒 含 酸 量(計算値)	31.2 gr	32.7 gr	33.8 gr	31.8 gr	33.8 gr
試料オレフィン容積(N.T.P.)	9.55 l	9.56 l	8.82 l	9.36 l	9.40 l
反應オレフィン容積(N.T.P.)	3.44 l	1.83 l	4.61 l	3.86 l	3.20 l
反 應 率	36.0%	19.1%	52.3%	41.3%	34.0%
重 合 油 生 成 量	容 量	5.4cc	4.6cc	11.1cc	9.5cc
	重 量	3.8 gr	3.4 gr	7.8 gr	6.6 gr
重 合 油 得 率	44.2%	74.3%	67.7%	63.4%	56.6%
1 gr の 酸 に 對 する 反 應 率*	1.15%	0.58%	1.55%	1.30%	1.01%

* 反應率を含酸量にて除す

第4-2表 擔體の乾燥による減量

擔 體	試料採取量 (gr)	乾燥後重量 (gr)		乾燥前後 重量比
		24 hr 後	48 hr 後	
珪藻土*	30.0	26.8	26.8	0.894
カオリン	25.0	25.0	25.0	1.000
軽石	50.0	49.2	49.2	0.984
マグネシア	30.0	28.9	28.8	0.960
骨炭末	25.0	23.4	23.4	0.936
活性炭	30.0	28.8	28.8	0.960
黄土	25.0	21.8	21.8	0.872
酸性白土	30.0	25.3	25.3	0.844

* 珪藻土 B (第6章参照)

(2) 重合実験

第4-1表に示す組成の各固体磷酸觸媒に就て同一の反応条件の下で重合実験を行つた結果を第4-3表として掲げる。試料オレフィン、イソブテン、反応温度 150°C、ガス導入速度 5 l/hr である。

固体磷酸觸媒の活性比較

J-21	J-22	J-16	J-32	J-23	J-25	J-39
黄土 1 : 2	骨炭末 1 : 2	骨炭末}等量 珪藻土 1 : 2	同 左 1 : 2	骨炭末}等量 マグネシア 1 : 2	珪藻土}等量 マグネシア 1 : 2	酸性白土 1 : 2
52cc 50.4 gr 32.4 gr	62cc 50.5 gr 36.1 gr	75cc 49.8 gr 32.9 gr	85cc 50.0 gr 33.1 gr	63cc 49.9 gr 32.7 gr	75cc 50.0 gr 31.6 gr	50cc 55.8 gr 26.9 gr
9.49 l 1.01 l 10.8% 痕跡 — — 0.33%	9.48 l 8.08 l 84.9% 19.0cc 13.4 gr 66.6% 2.35%	9.41 l 8.72 l 92.6% 25cc 17.7 gr 81.2% 2.81%	9.25 l 8.94 l 93.9% 24.8cc 18.0 gr 80.5% 2.92%	9.23 l 7.74 l 83.9% 23.8cc 16.7 gr 86.4% 2.56%	9.50 l 3.63 l 38.2% 8.7cc 6.4 gr 70.5% 1.21%	9.41 l 1.89 l 20.1% 0.8cc 0.6 gr 4.7% 0.75%

(3) 實驗結果に對する考察

(2) の實驗結果に示す如く、擔體の種類によつて固體磷酸觸媒の性能には著しい相異がある。第 4—3 表中の 1 gr の酸に對する反應率の數字が大きい程擔體としての性能が良好であると考へられるのであつて、此の數字によれば骨炭末は最も優秀な擔體であり、珪藻土、カオリン等が之れに次ぐ輕石、マグネシアはあまり良好な結果を示さず、黃土、酸性白土は全く不良である。後述の 2. の實驗に使用した觸媒に就て見ても、之等は熱處理温度が高い爲に一般に本小節の觸媒よりも性能がよいが、此の擔體性能の傾向には變りない。

骨炭末は斯くの如く良好な擔體であるが、2 に示す如く酸保持量があまり大ならず、成型觸媒の強度もあまり大きくないので單獨で使用する事は得策ではない。然し、J-16 の如く、珪藻土の様な酸保持量の大きい擔體に配合する事は大に有利であらうと思はれる。

2. 擔體と磷酸との混合比の觸媒活性に及ぼす影響

本小節に於ては、個々の擔體に就て、酸の添加量を變じた時に、其の觸媒の活性が如何に變化するかを觀察し、併せて、各擔體の酸保持量を檢した。

(1) 觸 媒 調 製 法

充分に乾燥した擔體に約 97% のピロ磷酸を所求の割で混じ、200°C に於て 24 hr 熱處理後錠劑機により成型して完成品とした。熱處理前後の重量變化は測定しなかつたから、實驗結果に示す混合割合は最初のものである。

(2) 重 合 實 驗

イソブテンを試料として各觸媒に就て行つた重合實驗の結果を第 4—4 表として示す。反應温度は 150°C、試料導入速度は 5 l/hr である。

第 4—4 表 含酸量を異にする固體磷酸觸媒の性能

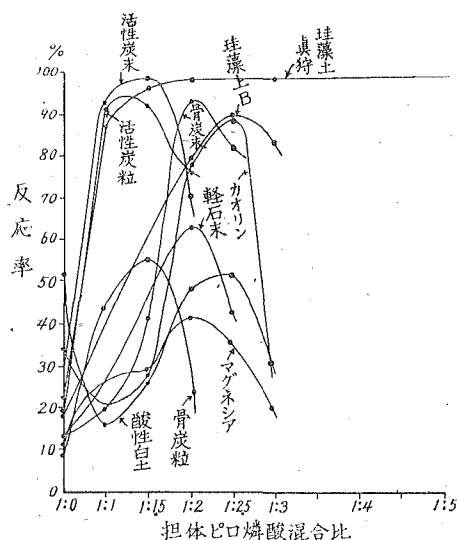
擔 體	擔 體 ・ ピ ロ 磷 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2			
骨 炭 粒	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.52 l	9.34 l	9.39 l	9.65 l			
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	0.89 l	4.03 l	5.26 l	2.2 l			
	反 應 率	9.3%	43.2%	56.0%	23.5%			
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	痕跡	9.4cc	13.2cc	0.83cc			
擔 體	擔 體 ・ ピ ロ 磷 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5		
骨 炭 末	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.34 l	10.0 l	9.55 l	10.09 l	9.12 l		
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	1.26 l	2.0 l	3.94 l	9.47 l	7.52 l		
	反 應 率	13.5%	20.0%	41.3%	93.9%	82.5%		
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	0.64cc	0.6cc	8.4cc	22.0cc	17.3cc		

擔 體	擔 體・ピロ 燐 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2			
活 性 炭 末	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	8.97 l	9.65 l	9.36 l	9.35 l			
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	2.62 l	8.96 l	9.24 l	6.06 l			
	反 應 率	29.2%	92.8%	98.9%	70.8%			
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	痕跡	22.8cc	24.2cc	13.8cc			
擔 體	擔 體・ピロ 燐 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2			
活 性 炭 粒	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.65 l	9.12 l	9.67 l	9.72 l			
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	1.91 l	8.39 l	8.98 l	7.36 l			
	反 應 率	19.8%	92.0%	92.3%	75.8%			
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	痕跡	22.6cc	23.4cc	19.1cc			
擔 體	擔 體・ピロ 燐 酸 混 合 化	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	
珪 藻 土 — B	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.39 l	9.75 l	9.32 l	9.56 l	9.50 l	9.07 l	
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	1.81 l	4.53 l	5.05 l	7.46 l	8.29 l	7.60 l	
	反 應 率	19.3%	46.5%	54.2%	78.2%	90.1%	83.7%	
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	3.8cc	11.3cc	14.4cc	22.8cc	22.9cc	18.3cc	
擔 體	擔 體・ピロ 燐 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5		
輕 石 末	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.55 l	9.55 l	9.66 l	9.65 l	8.65 l		
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	1.17 l	2.53 l	2.13 l	6.02 l	3.72 l		
	反 應 率	12.3%	26.5%	22.1%	62.9%	43.0%		
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	0.2cc	3.2cc	1.7cc	16.9cc	7.7cc		
擔 體	擔 體・ピロ 燐 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	
カ オ リ ン	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.46 l	9.57 l	8.73 l	9.31 l	9.07 l	9.07 l	
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	3.23 l	1.96 l	2.45 l	7.36 l	8.11 l	1.82 l	
	反 應 率	34.2%	20.5%	28.2%	79.1%	89.4%	20.1%	
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	6.6cc	1.67cc	3.8cc	22.8cc	23.8cc	1.3cc	
擔 體	擔 體・ピロ 燐 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	
酸 性	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.18 l	9.46 l	9.36 l	9.49 l	8.78 l	8.74 l	
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	4.95 l	1.48 l	2.37 l	4.59 l	4.57 l	2.71 l	

白 土	反 應 率	51.6%	15.7%	25.4%	48.4%	52.0%	31.0%	
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	12.4cc	痕跡	3.3cc	10.3cc	18.4cc	3.2cc	
擔 體	擔 體 ・ ピ ロ 磷 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	
マ グ ネ シ ア	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	8.89 l	9.45 l	9.41 l	9.28 l	8.61 l	8.80 l	
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	1.04 l	2.47 l	2.74 l	3.83 l	3.10 l	1.76 l	
	反 應 率	11.6%	26.2%	28.8%	41.3%	36.1%	20.0%	
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	痕跡	5.5cc	5.3cc	8.8cc	6.3cc	1.8cc	
擔 體	擔 體 ・ ピ ロ 磷 酸 混 合 比	1 : 0	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	1 : 5
珪 藻 土 — 眞 狩	試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.72 l	9.33 l	9.32 l	9.62 l	8.85 l	9.27 l	9.30 l
	反應オレフィン容積 (N.T.P.)	2.06 l	8.16 l	8.99 l	9.45 l	8.52 l	9.04 l	9.24 l
	反 應 率	21.2%	87.5%	96.5%	98.2%	96.3%	97.5%	99.4%
	重合油生成量 /10 l 通過ガス	1.85cc	24.5cc	26.8cc	21.8cc	21.7cc	26.2cc	27.2cc

(3) 實驗結果に對する考察

擔體と磷酸とが反應しないものと假定すれば、觸媒の活性は磷酸に覆はれた表面の廣さに略比例



第 4—1 圖 觸媒の含酸量と觸媒活性との關係

最も小である。

酸性白土、カオリン等に於て、少量の酸を添加した場合、觸媒の活性が原擔體よりも低下するのは、酸と擔體との反應に起因するものであらう。

するものと考へてよい。仍て、酸の添加量が擔體の全表面を被覆するに至る迄は、觸媒活性は酸の添加量と共に増加する筈である。而して、酸の添加が擔體の酸保持力の限度以上に行はれた場合には、擔體表面に安全に吸着される酸以外の餘剩を生じ、之れが擔體を圍焼して却つて接觸面積を減じ活性を減退せしめる事になる。第 4—1 圖に示す如く、各種擔體の酸保持力には大差がある。珪藻土が最も大なる酸保持力を有するが、珪藻土の種類によつて相當の差がある。眞狩産珪藻土は自重の 5 倍以上の酸を保持しても未だ其の酸保持力が飽和しないのに對し、珪藻土 B は自重の 3 倍の酸を保持する事が困難である。

カオリン、酸性白土等が珪藻土に次ぐ酸保持力を示し、活性炭、骨炭等の吸着性炭素物質は酸保持力

第3節 ピロ磷酸と擔體との反應

前節1に述べた如く、含酸量同一の固體磷酸觸媒では擔體が異なる時には其の活性に非常な差異がある。

此の大なる差異は一つには觸媒の物理的性狀の相異によるが、又一つは擔體と酸との間の反應に起因する事が甚だ多い。

固體磷酸觸媒の製造工程中に於ける、各擔體の磷酸との反應狀態に基いて是等を大體4種に分類する事が出来る。

第1種は磷酸と殆ど反應しない擔體であつて、骨炭末、活性炭等の炭素系擔體が之に屬する。例へば、觸媒番號 J—22 (本節第1節第4—1表参照) の骨炭末—ピロ磷酸觸媒は計算上のピロ磷酸保持量は全量の71.4%である。此の觸媒の0.1999 gr をとつて水に溶解せしめると、其の0.1385 gr 即ち、全量の69.3% が溶解する。此の可溶分を含む水溶液を0.1033 N の苛性ソーダ溶液で滴定すると14.55 cc を要して中和し、之れより酸性成分をピロ磷酸とし算出すれば0.1325 gr となる。又、同一可溶分水溶液中の P_2O_5 を Schmitz 氏法で定量すれば $Mg_3P_2O_7$ として0.1630 gr を得、此の P_2O_5 が全部ピロ磷酸の形にあるもとすれば、0.1310 gr のピロ磷酸に相當する。是等の結果を綜合すれば、骨炭末は殆どピロ磷酸と反應せず、ピロ磷酸は遊離酸の形で觸媒中に含まれ、之れが觸媒の水可溶分の殆ど全部を占めてゐる事になる。

第2種は磷酸と反應はするが其の反應があまり著しくない擔體である。珪藻土、輕石等が此の種に屬する。珪藻土は最も重要な擔體であるから、之れと珪藻土との反應は第6章に於て詳述する。輕石に就て言へば、觸媒番號 J—17 (本章第1節第4—1表参照) の輕石—ピロ磷酸觸媒に於ては遊離酸計算量は66.7% である。此の觸媒の水溶性部分は全量の62.3% であつて、之れを滴定法によつて分析すると觸媒全量の61.3% に相當するピロ磷酸を含む事が判明した。仍て、輕石は磷酸とあまり反應せず、添加したピロ磷酸の大部分が遊離酸の形で存在してゐるわけである。

第3種の擔體は磷酸と相當に反應するものである。カオリン、酸性白土等が之に屬する。カオリンはシリカとアルミナが主成分であり、酸性白土はシリカ、アルミナの他に著量の酸化鐵を含む。是等の擔體に於ては、主としてシリカ以外の成分即ちアルミナ、酸化鐵等が觸媒の製造工程中に磷酸と反應するのである。従つて是等を擔體とした固體磷酸觸媒に於ては、水溶性遊離磷酸量が計算値に比して著しく減じ、觸媒の水不溶分中のアルカリ可溶分は主としてアルミニウム及び鐵の磷酸鹽である。カオリンに比して酸性白土の方が磷酸と著しく反應する。特に此の傾向は酸化鐵含量が多いものに於て著しい。

第4種の擔體は磷酸と猛烈に反應するものである。マグネシア、黃土等が此の類である。是等は磷酸と混合するや猛烈に發熱して反應を開始し、熱處理するに及んで遊離磷酸を殆ど消費する迄反應が進行する。従つて是等は擔體と稱するのは不適當であつて、完成觸媒の組成は、マグネシアの場合はピロ磷酸マグネシウムとマグネシアであり、黃土の場合はピロ磷酸鐵と黃土の混合物である。

磷酸添加量が少い時には是等完成觸媒は全く酸性を呈しない事がある。

前1節の實驗結果と本節に述べた各擔體の磷酸との反應性とを對照して觀察すれば磷酸と反應し難い擔體程優秀な觸媒を製出してゐる事が知られる。但し、輕石は例外であつて、磷酸とあまり反應しないにも拘らず其の擔體性能が不良である。之れは輕石の表面狀態に原因するものと考へられる。

第4節 各種擔體の性能に對する結論

第1節に於て、固體磷酸觸媒の擔體としては、成型の問題を別に考へれば、酸保持力が大きく、磷酸と反應し難いものが最も好適である事を述べた。

此の見地から第2節、第3節の結果に基いて各種擔體の優劣を比較すれば、先づ、酸保持量の點では、珪藻土が最大、白土類之れに次ぎ、炭素系擔體は最下位にある。即ち、珪藻土は、種類によつて大差があるが、大體、自重の2.5~7倍位の磷酸を保持し得る。酸性白土、カオリン等の酸保持力は之れに次ぎ自重の略2~2.5倍の磷酸を安全に保有し得る程度である。活性炭、骨炭等に於ては自重の精々2倍迄の磷酸を幸ふじて保持し得るに過ぎない。

次に、磷酸との反應性を檢すれば、炭素系擔體は殆ど磷酸と反應せず、珪藻土と磷酸との反應も微弱である。白土類は磷酸と相當に反應するが、之れは白土成分中の主としてアルミナ、酸化鐵等が磷酸鹽を形成する爲である。マグネシア、黃土等に至つては猛烈に磷酸と反應する。仍て、磷酸に對する安定性は、炭素系擔體、珪藻土、白土類、マグネシア、黃土の順位となる。珪藻土の純粹なものは磷酸との反應は無視し得る程度であるが、之れに不純物（鐵化鐵、アルミナ等）を含む時は不純物と磷酸との反應を生起して擔體性能を低下させる。

是等の擔體を使用した固體磷酸觸媒の性能を第4—1圖に就て見れば、珪藻土並びに炭素系擔體を原料とするものが拙んでゐる。之れは全く、擔體が磷酸と反應せず、磷酸が有効な遊離磷酸の形で擔體表面に分布して居る爲であつて、他の擔體に於ては磷酸と反應する成分を含有し、是等との反應により遊離磷酸が消費されるのみならず、是等の存在が觸媒表面の狀態を惡化させる爲に擔體性能は低下する。同じ珪藻土でも純品である眞符白珪藻土と、不純物を含む珪藻土Bとを比較すれば其の性能には雲泥の差がある。（第6章第4節參照）

要するに、固體磷酸觸媒の擔體として好適なものは炭素系擔體と純粹な珪藻土である。然し、之れに產出量が豊富で價格が低廉であると言ふ工業的條件を加味すれば珪藻土が最も優秀な擔體であると斷じ得る。故に固體磷酸觸媒の擔體は今後珪藻土を主體とするものであるべきである。

斯くの如く珪藻土は固體磷酸觸媒の擔體として最も重要なものであるが、一概に珪藻土と言つても、珪藻セルの構造、不純物の含量等を異にした多數の種類があり、其の擔體性能を一律に論ずるわけにはゆかない。仍て、珪藻土の擔體性能に關しては特に章を改めて第6章に於て論述したいと思ふ。

第5節 配合擔體としての黒鉛の効果

前節迄の實驗結果により、固體燐酸觸媒の擔體としては珪藻土が最も良好である事は明かになつたが、擔體として珪藻土のみを使用する事は觸媒の工業的製造の場合必ずしも得策ではないと思はれる。即ち、珪藻土に燐酸を添加した觸媒粉末は吸濕性且つ腐蝕性であつて錠劑成型機にかけて成型する際成型が決して容易でないのみならず錠劑機の臼と杵を著しく損傷する。又、かゝる粉末を押出成型機により強壓をかけて押出す事は頗る困難である。故に珪藻土に對して成型を容易ならしめる如き物質を配合する事は甚だ有利である。

一方、重合反應の如き發熱反應に於ては觸媒層内の熱傳導を良好ならしめ局部過熱を防ぐ事は觸媒の損耗を防止し壽命を延長する爲に最も望ましい事であるから、觸媒擔體に熱傳導率の良好な物質を配合する事も又良案であらう。斯くする事により、觸媒の熱處理効果が促進出来るであらう事も當然期待出来る。

著者は此の觸媒の成型を容易ならしめ、熱傳導率を増加する配合物質として黒鉛を選定し、非常に好結果を得た。黒鉛は固體燐酸觸媒の成型を容易ならしめ、成型觸媒に強度を與へるのみならず、熱處理効果を促進し壽命を延長せしめる。成型に於ける黒鉛の効果は第8章第3節の觸媒の成型の項に於て述べる事とし、本節に於ては黒鉛による熱處理効果の促進並びに黒鉛添加量の限度等に就て報告する。觸媒の壽命延長に關する實例も第8章第3節に挿入した。

1. 黒鉛の添加による熱處理効果の促進

(1) 觸媒調製法

第4—5表 黒鉛を含む觸媒の調製條件

觸 媒 番 號	62	63	64	65	66
觸 媒 組 成 (重量比)	ピロ燐酸	3.63	3.63	3.3	3.3
	珪藻土 B	1.0	1.0	1.0	1.0
	黒 鉛	0.1	0.1	0.1	0.1
觸 媒 の 成 型 方 法	粉末のまま熱處理し、徑 8mm の錠劑に成型す。			押出機により、徑 5mm、長約 10mm の圓筒に成型後熱處理す。	
熱 處 理 溫 度	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C
熱 處 理 時 間	24 hr	48 hr	26 hr	24 hr	40 hr
觸 媒 番 號	67	68	DR-2	DR-5	DR-6
觸 媒 組 成 (重量比)	ピロ燐酸	3.3	3.3	3.3	3.3
	珪藻土 B	1.0	1.0	1.0	1.0
	黒 鉛	0.1	0.1	0	0

觸 媒 番 號	67	68	DR-2	DR-5	DR-6
觸 媒 の 成 型 方 法	65, 66 と同様		平打うどんの破片大の小片に成型後熱処理す。	押出機により、径5mm、長約10mmの圓筒に成型後熱処理す。	
熱 處 理 溫 度	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C
熱 處 理 時 間	48 hr	68 hr	24 hr	24 hr	36 hr

(2) 重 合 實 験

(1) の調製法による各觸媒の性能を比較した重合實驗の結果を第4—6表に示す。試料オレフィン
はイソプテン、反應溫度 150°C、ガス流速 5 l/hr、觸媒は毎回 50 gr を使用した。

第 4—6 表 黒鉛の熱處理効果に及ぼす影響

觸 媒 番 號	62	63	64	65	66
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.95 l	9.62 l	9.17 l	9.28 l	9.78 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	9.50 l	9.34 l	8.74 l	8.67 l	9.00 l
反 應 率	95.7%	97.1%	95.3%	93.5%	92.0%
重合油 / 10 l 通 過 ガ ス	28.0cc	26.0cc	24.8cc	24.8cc	26.2cc

觸 媒 番 號	67	68	DR-2	DR-5	DR-6
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.81 l	9.51 l	9.55 l	9.63 l	9.30 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	9.25 l	9.09 l	5.41 l	4.78 l	6.58 l
反 應 率	94.3%	95.6%	56.6%	49.6%	79.8%
重合油 / 10 l 通 過 ガ ス	26.6cc	26.0cc	13.0cc	8.9cc	14.4cc

(3) 實驗結果に對する考察

第4—6表に見る如く黒鉛添加による熱處理効果の促進は眞に顯著であつて、例へは黒鉛を添加して 200°C で 24 hr 熱處理した觸媒 65 の性能は、同一組成、同一熱處理條件の下で調製した黒鉛を含まぬ觸媒 DR-2、DR-5 の夫れに比して格段に良好である。DR-2 は特に熱處理が充分に行はれる様、薄片狀に成型してみたのであるが、押出機成型の DR-5 に比し僅に性能が向上してゐるに過ぎない。又、觸媒 62~64 の性能と觸媒 65~68 の性能とを比較する時は、黒鉛を含む觸媒に於ては、熱處理を粉末狀態で行つても、成型して行つても、其の効果に何等異なる處がない事が知られる。

2. 黒鉛添加量の影響

黒鉛添加の適量を知るのが本小節の目的である。

(1) 觸 媒 製 造 法

充分乾燥した眞狩産珪藻土を 25 gr 宛 1 単位としてとり、之れに種々の割合の黒鉛末を添加して兩者をよく混和する。此の擔體に珪藻土重量の 6.5 倍量の 90% 正磷酸を混入し、よく攪拌すると共に成型に都合よき濕度を得る爲一定量の蒸溜水を加へる。混合物は押出機にかけて棒狀に成型し、150°C に於て 5 hr 豫備乾燥後、250°C、200°C に於て夫々 24 hr 宛熱處理して製品とする。

調製觸媒の組成は次の如くである。

第 4—7 表 黒鉛添加量を異にする磷酸觸媒の組成

觸 媒 番 號	珪 藻 土	黒 鉛	黒鉛添加割合	90% 正 磷 酸	混 和 水
G 1	25 gr	0 gr	0 %	162.5 gr	30cc
G 2	25 gr	2.5 gr	10 %	"	"
G 3	25 gr	5.0 gr	20 %	"	"
G 4	25 gr	12.5 gr	50 %	"	"
G 5	25 gr	25.0 gr	100 %	"	"

(2) 重 合 實 験

上記の觸媒により、ノルマルブテンの重合を行つた結果を次に示す。觸媒使用量は毎回 50 gr、反應溫度 200°C、ガス流速は 2.5 l/hr とした。

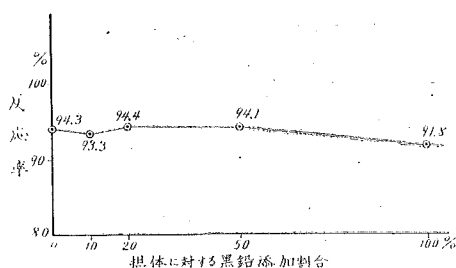
第 4—8 表 黒鉛添加量を異にする磷酸觸媒による重合實驗

觸 媒 番 號	G 1	G 2	G 3	G 4	G 5
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.46 l	9.25 l	9.37 l	9.39 l	9.20 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	8.92 l	8.63 l	8.84 l	8.84 l	8.45 l
反 應 率	94.3%	93.3%	94.4%	94.1%	91.8%
重合油生成量 / 10 l 通過ガス	24cc	22cc	24cc	25cc	23cc

從つて黒鉛添加量に對する反應率の變化を示せば第 4—2 圖を得る。

(3) 實驗結果に對する考察

重合實驗の結果によつて明らかなる如く、擔體珪藻土に對し 90% 位迄の黒鉛の添加は殆ど活性に影響がない。又、擔體と等量迄黒鉛を加へた時でも僅かに活性が減少するだけである。從つて觸媒の狀態に應じて成型に最も好適な黒鉛添加量を上記の範圍内で選擇すればよい。



第 4—2 圖 黒鉛添加量の磷酸觸媒の活性に及ぼす影響

第 5 章 固 體 燐 酸 觸 媒 の 熱 處 理

第 1 節 熱 處 理 の 意 義

固體燐酸觸媒の製造工程中熱處理は最も重要な工程であつて、此の適、不適が觸媒の性能の死命を制する鍵である。

熱處理の最大の目的は觸媒に伴ふ水分を可及的完全に除去する事である。擔體に正燐酸を直接添加した場合は觸媒上に於て正燐酸をピロ燐酸に變ずる事も熱處理の効果の一部に含まれるが、ピロ燐酸を擔體に添加した場合でも、良好な觸媒を得る爲には、熱處理の工程は絶対に必要である。又、熱處理は酸の擔體内部への滲透をも促進するものと考へられる。

燐酸觸媒に於ては觸媒中に殘存する水分が觸媒の活性に著しい影響を及ぼす事は、本章第 2 節、第 3 節の實驗結果に徴するも明らかである。

熱處理工程中觸媒に伴ふ水分の大部分は比較的短時間の中に失はれるに違ひない。而して、觸媒の重量は熱處理の進行と共に減じて遂に略一定値に達する。然し、觸媒の重量が略一定になつた點は決して熱處理の完了點を示すものではない。此の時期に於て、尙觸媒に保有せられる微量の水分が觸媒の活性に大なる影響を與へるのである。觸媒の重量が略一定になつた後更に適當時間熱處理を繼續する事によつて、此の微量水分は始めて充分に除去せられ、觸媒は最大活性を現す事になる。従つて、微量水分の除去が充分なものと不十分なものとは、熱處理による減量は殆ど相等しいのであらうが、其の性能に於ては雲泥の開きがある。

第 2 節の實驗結果を示す如く、燐酸觸媒は比較的輕度の熱處理によつて、反應性の強いイソブテンの重合に對しては充分大なる接觸性を現すのであるが、イソブテンに比して反應性の乏しいノルマルブテンの重合に對して効果的である爲には強度の熱處理を必要とする。

然らば、斯くの如き微量の水分が何故に燐酸觸媒の性能に斯くも大なる影響を與へるのであらうか？

酸の存在で、オレフィンが重合、若くは異性化反應を生起し、或はエステルが加水分解する現象は一般に酸鹽基觸媒反應 (acid-base catalysis) として取扱はれてゐるが、稀酸の存在でエステルが加水分解する場合と、濃酸の存在でオレフィンが重合若くは異性化を起す場合とは酸觸媒の接觸様式が異なる事が認められてゐる。

即ち、稀酸觸媒の場合には反應を媒介するものは、水溶液中に電離した酸の水素イオンであり、濃酸觸媒の場合は反應媒體は酸分子自身であると云はれる。(第 3 章第 2 節参照)

酸の分子が水溶液中に於ける水素イオンよりも遙に強力な觸媒作用を呈する事は幾多の實驗事實によつて證明されてゐるが、之に關しては、最近北大觸媒研究所の山口教授によつて行はれた甚だ興味ある研究がある。

山口氏が電子線廻折によつて濃酸液體中の濃酸分子の原子配列を觀察したが、之れによれば硫酸

又は磷酸に於ては、S 又は P 原子を中心とする正 4 面體の各頂點に O 原子が位置し、H 原子は陽子の状態で O 原子に結合してゐる。

酸の接觸作用は結局陽子の接觸作用に歸するのであるが、濃酸の場合には上述の如く表面に此の陽子が多數露出して居り、水溶液中の陽子は $H \cdot H_2O^+$ なるヒドロキソニウムイオンの形をとつて更に其の周圍に水分子を吸着して居る事を考へれば、濃酸の接觸作用が稀酸の接觸作用より遙に強烈であらう事は容易に想像される。つまり、濃酸と稀酸の接觸作用の差は露出した陽子と、水の衣をまとつた陽子との活性の差に歸せられるわけである。

固體觸媒表面の活性に關しては、特に金屬觸媒等に就て、Taylor 氏等の研究があり、これによれば觸媒表面には所謂活性點なるものが分布し、此の活性點は有効な接觸作用を呈するが他の部分は活性が極めて微弱である。而して、斯かる活性點群の合計面積は觸媒全表面積に比して非常に微小なるものであると言はれてゐる。

然し、少くも固體磷酸觸媒に關する限りは擔體に多量の酸を保持せしめると言ふ其の製造工程から考へても、觸媒の表面全體が活性を有するものとするが合理的であらう。勿論、表面狀態の違いにより、場所によつて活性に多少の差はあらうが、特に活性點と見做すべき様な拔群の活性を有する微小部分があるとは思はれない。

前記山口氏の研究によつても、濃酸分子の原子配列は之れが固體表面に吸着された場合も殆ど變化がないと言はれるから、固體磷酸觸媒の表面に於ても酸素原子に結合した陽子が全面的に露出してゐるものと想定出来るから、此の觸媒は全表面的に活性を有するものと考へたい。

今、此の表面に水分が吸着されてゐる場合には、其の水の層が極めて薄層であらうとも、酸の陽子中には水と結合し、且、水を吸着してヒドロキソニウムイオンの形をとるものが生ずる。又、此の電荷を有するイオンの周圍には水分子が吸着される。即ち、接觸性の弱い電離水素イオン型の水素原子が生成されるわけである。觸媒表面から水が漸次失はれてゆけば當然此のヒドロキソニウムイオンは減じて露出した陽子が増加してゆく。

要するに、固體磷酸觸媒の熱處理なる工程の最大の目的は、觸媒表面の水分を除去する事によつて、所求の反應を十分に促進し得る程度迄、觸媒表面の露出陽子數を増加せしめる事である。

斯くの如く考へれば、觸媒表面に分布する微量の水分と雖も、觸媒表面の露出陽子數に甚大な影響を及ぼし、従つて觸媒の活性に重大なる影響を與へる事を肯定し得る。

上述の如く、觸媒中の水分の充分な除去が熱處理の最大の目的である以上、熱處理は之れを高温で長時間行ふ程有効なわけであるが、一方、過度の熱處理は觸媒中のピロ磷酸を不活性なメタ磷酸に轉移せしめる危険がある。従つて、ピロ磷酸よりメタ磷酸への轉移が 250°C 附近より著しくなるものとすれば、熱處理を此の溫度よりも低溫度で行ふ方法と、 250°C よりも高溫度で行ふ方法とが考へられるわけである。前者、即ち、低温熱處理はメタ磷酸の生成を可及的防止し得るには違い無いが、觸媒中に最後迄殘存して、おそらくは強固に吸着されてゐる水分の除去に對する効果に多

分の疑問がある。又、後者、即ち、高温熱処理は觸媒の残存水分の除去並びに熱処理を短時間で完了せしめる爲には効果的であらうが、觸媒中のピロ磷酸がメタ磷酸に轉移する危険性を包藏する。此の兩者の何れが工業的に有利であるかを本章に於て比較検討してみたいと思ふ。

第 2 節 低温に於ける熱処理

1. 熱処理温度 150°C に於ける處理時間の影響

(1) 觸媒調製法

珪藻土 B (第 6 章参照) とピロ磷酸を、擔體：酸 (100%) = 1 : 3.5 の重量比に混合し、混合物は金屬板上に薄く展ばして、150°C に保つた乾燥器中に入れる。乾燥開始後 5 hr にして觸媒を金屬板よりはがし、小塊として蒸發皿に入れて乾燥を續ける。最初、混合物を乾燥器より取出して粉碎し、20 mesh 以下のものを約 100 gr 採つて錠劑となし之れを試料とする。斯くの如くにして、次の 10 種の 150°C に於ける熱處理時間を異にする觸媒試料を得た。之れを A 組觸媒と名づける。A 組觸媒の熱處理時間は次の第 5—1 表に示す如くである。

第 5—1 表 A 組 觸 媒 の 熱 處 理 時 間

觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間	觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間
A—1	24 hr	A—6	144 hr
A—2	48 hr	A—7	192 hr
A—3	72 hr	A—8	216 hr
A—4	96 hr	A—9	240 hr
A—5	120 hr	A—10	264 hr

(2) 重 合 實 驗

上記 10 種の觸媒に就て重合實驗を行つた結果を第 5—2 表に示す。但し、試料オレフィンとしてはイソブテンを毎回略 10 l 使用し、反應温度は 150°C、ガス流速は 5 l/hr、觸媒使用量は毎回 50 gr とした。

第 5—2 表 A 組 觸 媒 に よ る 重 合 實 驗

觸 媒 番 號	A—1	A—2	A—3	A—4	A—5
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.60 l	9.71 l	10.2 l	9.51 l	9.95 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	7.11 l	9.37 l	9.85 l	9.12 l	9.69 l
反 應 率	74.1%	96.3%	96.5%	95.9%	97.4%
重合油生成量 /10 l 通過ガス	19.0cc	28.5cc	26.5cc	24.7cc	28.8cc

觸 媒 番 號	A—6	A—7	A—8	A—9	A—10
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.24 l	9.74 l	9.93 l	10.17 l	9.95 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	8.82 l	9.41 l	9.70 l	9.99 l	9.56 l
反 應 率	93.6%	96.6%	97.7%	98.2%	95.2%
重合油生成量 /10 l 通過ガス	25.6cc	27.7cc	28.5cc	28.0cc	27.5cc

第5—2表の結果より、150°C に於ける熱處理時間の觸媒の活性（イソブテン反應率であらはず）に及ぼす影響を観察すれば第5—1圖の如くである。

(3) 實驗結果に對する考察

上掲第5—1圖に於て、96 hr 目と 144 hr 目の觸媒の活性が低下してゐるのは、乾燥器故障の爲熱處理溫度が低下し、觸媒が吸濕した事に基くものと考へられる。従つて、熱處理時間と觸媒活性との關係は第5—1圖 破線の如くなるものとするが妥當であらう。

即ち、150°C に於ける熱處理によれば、觸媒の活性は、或る一定乾燥時間後（本實驗に於ては約 48 hr 後）、急激に増大し、徐々に或る最大値に近づく。第5—1圖のイソブテン反應率—熱處理溫度曲線をみれば、150°C に於ける熱處理開始後凡

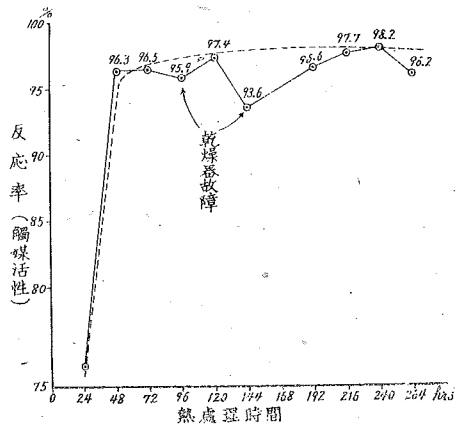
そ 48—72 時間で觸媒の熱處理は殆ど完成したかの如く考へられるが、之れはイソブテンの活性が非常に大きい爲であつて、試みに熱處理時間 48 hr の A—2 と、同じく 240 hr の A—9 とのノルマルブテンの重合に對する接觸性を比較すれば、次の如き大なる差異がある。

觸 媒 番 號	A—2	A—9
試料オレフィン容積	9.53 l	9.73 l
反應オレフィン容積	1.96 l	7.22 l
反 應 率	22.8%	74.2%
重合油生成量 /10 l 通過オレフィン	1.5cc	21.2cc

(觸媒量 50 gr, ガス流速 5 l/hr)

仍て、熱處理を 150°C に於て行ふ時には、充分強力な觸媒を得る爲には少くも數日間の熱處理を必要とする事が知られる。

又、偶然電熱器の故障の爲、水分の吸収は觸媒の活性を著しく低下せしめる事、並びに熱處理時



第5—1圖 150°C に於ける熱處理時間の觸媒の活性に及ぼす影響

間の影響は結局觸媒の含有する水分の影響である事が明らかになった。尙、一定時間熱處理を施して其の活性が略最大値に達した觸媒ならば、之れを多少吸濕せしめても、早期に再び乾燥すれば吸濕による活性低下を回復せしめる事をも知つたわけである。

2. 熱處理溫度 200°C に於ける熱處理時間の影響

此の小節に於ては、前小節1に於て熱處理溫度を 150°C として熱處理時間の影響を検したのに對し、熱處理溫度を 200°C とした場合の處理時間の影響を觀察し、併せて其の結果を前者と比較した。

(1) 觸媒調製法

比較の爲、1の場合と同様 150°C 熱處理の1組の觸媒をつくる。是等を B 組觸媒とする。珪藻土と磷酸との比は全く 1 と同様である。B 組觸媒を 150°C に於て 24 hr 乾燥したものを 20 mesh 以下に粉碎して、200°C にて熱處理し熱處理時間を異にする數種の觸媒をつくつた。之れを C 組觸媒と稱する。B 組、C 組觸媒の熱處理條件は次の如くである。

第 5—3 表 B 組、C 組觸媒の熱處理條件

觸 媒 番 號	150°C に於ける熱處理時間	觸 媒 番 號	150°C に於て 24 hr 乾燥後 200°C に於ける熱處理時間
B—1	24 hr	C—1	4 hr
B—2	72 hr	C—2	8 hr
B—3	76 hr	C—3	16 hr
B—4	120 hr	C—4	24 hr

(2) 重 合 實 驗

B 組、C 組觸媒に就て行つた重合實驗結果を第 5—4 表、並びに第 5—2 圖に示す。重合の條件は A 組觸媒の場合と全く同じく、50 gr の觸媒に對し、5 l/hr の速度でイソブテンを通じ 150°C に於て重合せしめるのである。

第 5—4 表 B 組、C 組觸媒による重合實驗

觸 媒 番 號	B—1	B—2	B—3	B—4	C—1	C—2	C—3	C—4
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	10.1 l	9.85 l	9.78 l	9.71 l	10.1 l	10.1 l	9.55 l	9.57 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	7.69 l	9.38 l	9.66 l	9.57 l	9.21 l	9.35 l	90.8 l	9.10 l
反 應 率	75.1%	95.2%	98.7%	98.6%	91.3%	92.5%	95.2%	95.1%
重合油生成量 / 10 l 通過ガス	20.3 cc	27.0 cc	27.4 cc	27.9 cc	25.4 cc	24.8 cc	27.3 cc	27.3 cc

(3) 實驗結果に對する考察

觸媒 B 組の實驗により、觸媒の熱處理時間と活性との關係は觸媒 A 組に於て結論した事が裏書きされたわけである。

觸媒 B 組の實驗と觸媒 C 組の實驗とを比較して考へ得る事は、200°C で熱處理する方が、150°C で熱處理するよりも遙に時間の經濟になると云ふ事である。但し、兩組の觸媒は全然同一成分であるにも不拘、B 組觸媒の活性最大値の方が、C 組觸媒の活性最大値よりも大きく出てゐる。之れは C 組觸媒の熱處理時間が僅か不足な爲であつて、觸媒を 200°C で熱處理しても、150°C で熱處理した觸媒と同等以上の製品を得る事は幾多の實驗結果より實證されてゐる。

以上はイソブテンに對する接觸性を觀察したものであるが、200°C 熱處理の觸媒のノルマルブテンに對する接觸性を見ると、次の實驗例に示す如くであつて、熱處理を 200°C で行つても、少くも 48 hr 以上の處理を適用しないと高性能の觸媒を得難い事が分るのである。

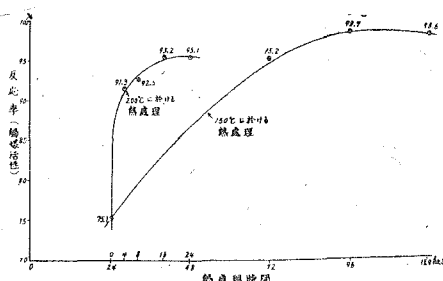
200°C に於ける熱處理時間	24 hr	48 hr
試料 オレフィン容積	10.1l	9.78l
反應 オレフィン容積	4.09l	6.70l
反 應 率	40.5%	68.5%
重合油 /10l 通過オレフィン	8.2cc	16.5cc

3. 觸媒の熱處理初期に於ける吸濕の活性に及ぼす影響

1 に於て、觸媒の熱處理が略完了して其の活性が最大活性値の近傍に達した時ならば、たとへ觸媒が吸濕しても、吸濕觸媒の活性は若干低下するが、之れを乾燥する事によつて活性を回復せしめ得る事を述べた。然らば、此の吸濕の機會を未だ熱處理初期にある觸媒に與へた場合には其の活性に對して如何に影響するであらうか？ 本小節に於ては此の點を特に觀察して見た。

(1) 珪藻土 B にピロ磷酸を、擔體：磷酸 = 1 : 3.5 の重量比に混合し、直ちに 150°C に保つた乾燥器に入れ 5 hr 後取出し小塊に碎き乾燥を繼續する。乾燥開始後 24 hr 目に全部の觸媒を乾燥器より取出し、廣口瓶に貯へ、順次取出して 20 mesh 以下に粉碎する。觸媒を相當多量にとつたから、此の粉碎と貯藏の間に觸媒は吸濕の機會があるわけで、特に防濕の設備をしなかつた爲、吸濕程度を異にする觸媒粉の混合物が得られた。此の粉末を可及的よく交ぜて、55 gr を單位として、150°C 及び 200°C に於て熱處理し、夫々の溫度に於て熱處理時間を異にする種々の觸媒を作成する。吸濕後の熱處理を 150°C で行つた觸媒を D 組、200°C で行つた觸媒を E 組とする。

各觸媒の熱處理時間は次の如くである。



第 5—2 圖 熱處理溫度の觸媒活性に及ぼす影響

第 5—5 表 D 組 觸 媒 の 熱 處 理 時 間

觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間	觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間	觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間
D—1	0 hr	D— 7	72 hr	D—13	144 hr
D—2	12 hr	D— 8	84 hr	D—14	168 hr
D—3	24 hr	D— 9	96 hr	D—15	192 hr
D—4	36 hr	D—10	108 hr	D—16	216 hr
D—5	48 hr	D—11	120 hr	D—17	240 hr
D—6	60 hr	D—12	132 hr		

第 5—6 表 E 組 觸 媒 の 熱 處 理 時 間

觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間	觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間	觸 媒 番 號	熱 處 理 時 間
E—1	0 hr	E— 7	24 hr	E—13	72 hr
E—2	2 hr	E— 8	32 hr	E—14	84 hr
E—3	4 hr	E— 9	40 hr	E—15	86 hr
E—4	8 hr	E—10	48 hr	E—16	108 hr
E—5	12 hr	E—11	56 hr	E—17	120 hr
E—6	16 hr	E—12	64 hr		

(2) 重 合 實 驗

觸媒 A, B, C の場合と全く同様の反應條件の下に、觸媒 D 及び E に就て行つた重合實驗の結果を次に示す。

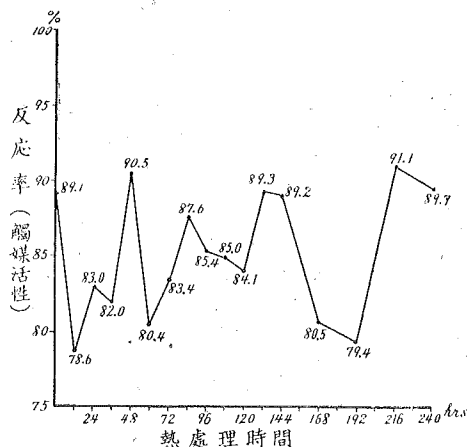
第 5—7 表 D 組 觸 媒 に よ る 重 合 實 驗

觸 媒 番 號	D—1	D—2	D—3	D—4	D—5	D—6	D—7	D—8	D—9
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.66 l	9.29 l	9.43 l	9.82 l	9.24 l	7.69 l	9.48 l	9.57 l	9.80 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	8.61 l	7.30 l	7.83 l	8.06 l	8.36 l	7.79 l	7.91 l	8.39 l	8.37 l
反 應 率	89.1%	78.6%	83.0%	82.0%	90.5%	80.4%	83.4%	87.6%	85.4%
重合油生成量 / 10 l 通過ガス	24.6cc	21.6cc	20.4cc	21.1cc	25.6cc	21.3cc	22.2cc	26.1cc	24.2cc
觸 媒 番 號	D—10	D—11	D—12	D—13	D—14	D—15	D—16	D—17	
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.63 l	9.54 l	9.65 l	9.28 l	9.51 l	9.22 l	9.69 l	9.80 l	
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	8.19 l	8.02 l	8.62 l	8.27 l	7.66 l	7.32 l	8.82 l	8.79 l	
反 應 率	85.0%	84.1%	89.3%	89.2%	80.5%	79.4%	91.1%	89.7%	
重合油生成量 / 10 l 通過ガス	24.9cc	—	24.9cc	23.2cc	23.1cc	21.7cc	25.8cc	24.0cc	

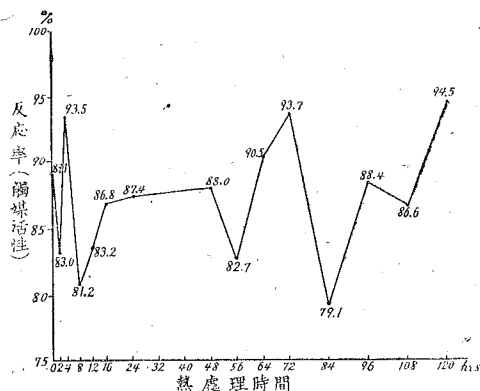
第5—8表 E組觸媒による重合實驗

觸 媒 番 號	E—1	E—2	E—3	E—4	E—5	E—6	E—7	E—8	E—9
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.66 l	9.50 l	9.26 l	9.56 l	9.83 l	9.40 l	9.75 l	—	—
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	8.61 l	7.89 l	8.65 l	7.76 l	8.19 l	8.16 l	8.53 l	—	—
反 應 率	89.1%	83.0%	93.5%	81.2%	83.2%	86.8%	87.4%	—	—
重合油生成量/10 l 通過ガス	24.6cc	22.8cc	26.2cc	21.4cc	23.9cc	24.3cc	25.4cc	—	—

觸 媒 番 號	E—10	E—11	E—12	E—13	E—14	E—15	E—16	E—17	
試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.57 l	9.80 l	9.74 l	9.53 l	9.60 l	9.64 l	9.52 l	9.52 l	
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	8.43 l	8.11 l	8.81 l	8.94 l	7.60 l	8.52 l	8.35 l	9.01 l	
反 應 率	88.0%	82.7%	90.5%	93.7%	79.1%	88.4%	86.6%	94.5%	
重合油生成量/10 l 通過ガス	25.0cc	23.2cc	23.6cc	27.3cc	20.3cc	25.6cc	23.6cc	27.8cc	



第5—3圖 D組觸媒による重合實驗結果



第5—4圖 E組觸媒による重合實驗結果

(3) 實驗結果に對する考察

D組及びE組觸媒による重合實驗の結果を見ると、熱處理時間と觸媒の活性との關係は甚だ不規則である。熱處理時間を延長すると共に觸媒の活性が漸次増加してゆく傾向は認められるが、觸媒の活性變化の狀態が全く不規則であるのは、熱處理初期の觸媒粉を吸濕せしめて之れを其後の熱處理試料にした時に觸媒粉の混合が不充分であつた爲に、各試料は夫々平均の吸濕程度が異つて居り、此の試料吸濕度の相違が熱處理後の觸媒の活性に反映して來た爲である。

斯くの如く、熱處理試料の吸濕度が完成觸媒の活性に著しく影響し、且つ完成觸媒の活性が如何に熱處理時間を延長しても、A組～C組觸媒の最大活性値に及ばないと云ふ事實は、熱處理初期に

於て、即ち、觸媒が略最大活性値を呈する迄熱處理が進行する前に吸収した水分の除去は甚だ困難である事を物語るものである。仍て、熱處理を低温に於て行ふ場合には熱處理初期に於て、觸媒に吸濕の機会を與へる事は極力回避すべきであると云ふ結論に達する。

4. 低温に於ける熱處理に對する結論

150°C 及び 200°C に於ける熱處理は、觸媒上のピロ燐酸のメタ燐酸への轉移を極力防止する目的で行つたものであつたが、實驗結果の示す如く、二つの大きな欠點がある。

即ち、

- (1) 高性能の觸媒を得る迄に非常に長時間を要する事
- (2) 熱處理前の吸濕度に完成觸媒の性能が大に影響せられる事

である。

此の二つの欠點は、熱處理の最大目的である觸媒中の水分除去が低温熱處理では充分に行はれ難い事に起因し、觸媒の工業的製造に於ては致命的なものである。仍て、低温熱處理は工業的に適當ならずと判定し、次に高温熱處理に就て觀察する事にする。

第 3 節 高温に於ける熱處理

1. 觸媒調製法

豫め 150°C~200°C に於て充分に乾燥した眞狩産珪藻土（第 6 章参照）1 に對し、90% 正燐酸 4 を添加して、よく攪拌後規定の熱處理を行ひ、完成觸媒粉を徑 8mm の錠劑に成型して試料とする。

2. 重合實驗

第 2 節に於ける如く、イソブテンを試料とする時には、其の重合反應に對する活性が大である爲に、觸媒の性能が或程度以上大なる場合には之れを比較する事が甚だ困難となるので、本節に於ては主としてノルマルブテンに就て重合實驗を行つた。反應溫度は 200°C、ガス流速は 4 l/hr、觸媒量は毎回 50 gr を用ひた。イソブテンの重合の際には反應溫度のみを 150°C とする。他の條件は同じである。

第 5—9 表 高温熱處理を適用した觸媒の性能

熱處理溫度	熱 處 理 時 間	8 hr	12 hr	18 hr	24 hr	48 hr
250°C	試 料 オレフィン容積	9.65 l	9.78 l	9.37 l	9.48 l	9.32 l
	反 應 オレフィン容積	3.67 l	3.64 l	4.64 l	7.19 l	6.90 l
	反 應 率	38.0%	37.2%	49.5%	75.9%	74.1%
	重合油/10% 試料オレフィン	6.1cc	7.3cc	9.2cc	18.5cc	18.5cc
300°C	試 料 オレフィン容積	9.53 l	9.50 l	9.25 l	9.43 l	9.30 l
	反 應 オレフィン容積	8.06 l	7.02 l	7.19 l	8.06 l	4.47 l

	反 應 率	84.6%	73.9%	77.8%	81.3%	48.1%
	重合油/10/試料オレフィン	23.4cc	20.4cc	21.6cc	22.2cc	10.1cc
350°C	試料オレフィン容積	9.02 l	9.53 l	9.50 l	9.62 l	9.45 l
	反応オレフィン容積	8.38 l	8.13 l	8.09 l	8.23 l	2.98 l
	反 應 率	89.5%	85.2%	85.1%	85.6%	31.7%
	重合油/10/試料オレフィン	26.4cc	23.7cc	25.8cc	25.1cc	3.0cc
参 考	觸 媒	150°C—48 hr 熱處理觸媒		200°C—48 hr 熱處理觸媒		
	試料オレフィン	イソブテン	ノルマルブテン	イソブテン	ノルマルブテン	
	試料オレフィン容積	8.83 l	8.93 l	9.43 l	9.05 l	
	反応オレフィン容積	6.94 l	2.45 l	9.31 l	6.29 l	
	反 應 率	78.6%	27.3%	98.7%	69.6%	
	重合油/10/試料オレフィン	21.4cc	1.0cc	23.8cc	17.2cc	

3. 實驗結果に對する考察

實驗結果の示す如く、250°C 以上の高温熱處理は、低温熱處理に比して遙に短時間で其の目的を達し得る。之れは全く高温に於て觸媒中の水分除去が速に行はれる爲であつて、熱處理は高温で行ふ程短時間で完結するのである。

一定の熱處理温度に對しては最適の熱處理時間があり、其れを過ぎると觸媒の性能が却つて低下するのは、明かに、燐酸の揮發損失が増加し、觸媒中のピロ燐酸が不活性なメタ燐酸に變化する爲である。然し、高温熱處理に於て豫想されたメタ燐酸の生成は、勿論、低温の場合よりは速かに進行するには違ひないが、完成觸媒の性能より見て、適當な熱處理時間を選択するならば、觸媒の性能に大害を及ぼす因子とはならない。メタ燐酸の生成により觸媒の性能が多少低下したとしても、觸媒に伴ふ微量水分の除去による大なる活性の向上が之れを償つて餘りあるのである。

本節に於ては 350°C 迄の熱處理の結果を示したが、熱處理を 400°C 以上で行へば熱處理時間は更に短縮し得る。然し、かくる高温に於ては、熱處理の最適條件範囲は極めて狭く、之れを外れば活性が著しく低下する惧れがあるのみならず、其の最大活性値の大さも 300°C、350°C の場合より却つて低下するのである。(次節参照)

本節の實驗結果よりして、工業的に固体燐酸觸媒を製造する際には、高温熱處理を採用すべき事が明らかとなつたので、更に第4節に於て高温熱處理を詳細に検討してみる。

第 4 節 高温熱処理に於ける熱処理時間の影響

1. 觸媒調製法

150°C~200°C に於て充分乾燥した眞狩産珪藻土 1 重量に黒鉛 0.3 重量を混和したものを擔體とし、之れに 90% 正磷酸 4 重量を添加、充分に攪拌後、200°C に於て乾燥し、乾燥粉末を押出成型機によつて徑 4 mm の圓筒狀に成型する。此の成型觸媒を更に 200°C に於て 8 hr 乾燥したものを基礎試料とし、之れに規定の熱処理を適用して完成觸媒とする。此の熱処理前の基礎試料の活性をノルマルブテンの反應率を以て示せば次の如くである。重合條件は 2. に述べるものと同様とした。

試料オレフィン容積 (N.T.P.)	9.0 l
反應オレフィン容積 (N.T.P.)	5.2 l
反 應 率	58.0%
重合油 / 10 l 試料オレフィン	11.1 cc

2. 重 合 實 験

250°C, 300°C, 350°C, 400°C に於て熱処理を行つた觸媒の活性が熱処理時間と共に如何に變ずるかを、ノルマルブテンを試料とする重合實驗によつて觀察した。觸媒使用量は毎回 50 cc, ブテン空間速度は 40, 反應温度は 200°C である。

第 5—10 表 250°C 熱處理觸媒の性能

熱 處 理 時 間	4 hr	8 hr	12 hr	16 hr	20 hr	24 hr	28 hr	32 hr	36 hr
試 料 オ レ フ イ ン 容 積	10.4 l	9.9 l	9.6 l	9.5 l	9.6 l	9.6 l	9.7 l	9.5 l	9.5 l
反 應 オ レ フ イ ン 容 積	7.7 l	7.2 l	6.0 l	6.0 l	6.3 l	7.1 l	7.6 l	7.0 l	7.0 l
反 應 率	73.9 %	72.6 %	62.5 %	63.2 %	65.7 %	74.0 %	78.4 %	73.7 %	73.7 %
重合油 / 10 l 試料オレフィン	18.8 cc	18.9 cc	15.4 cc	12.6 cc	15.7 cc	17.7 cc	19.6 cc	17.9 cc	18.4 cc
熱 處 理 時 間	40 hr	44 hr	48 hr	52 hr	56 hr	60 hr	64 hr	68 hr	72 hr
試 料 オ レ フ イ ン 容 積	9.4 l	9.6 l	9.5 l	8.7 l	9.1 l	3.7 l	9.2 l	9.6 l	9.2 l
反 應 オ レ フ イ ン 容 積	6.8 l	7.2 l	6.3 l	5.3 l	6.5 l	5.0 l	5.5 l	5.1 l	6.5 l
反 應 率	72.3 %	75.0 %	66.4 %	60.9 %	70.9 %	57.5 %	59.8 %	53.2 %	69.5 %
重合油 / 10 l 試料オレフィン	14.9 cc	18.8 cc	19.0 cc	13.2 cc	16.9 cc	13.2 cc	15.0 cc	12.0 cc	13.8 cc

第5-11表 300°C 熱処理觸媒の性能

熱 處 理 時 間	5 hr	8 hr	12 hr	16 hr	20 hr	24 hr	28 hr	32 hr	36 hr
試 料 オレフィン容積	9.6 l	9.6 l	9.5 l	9.3 l	9.0 l	9.3 l	9.3 l	9.1 l	9.5 l
反 應 オレフィン容積	7.2 l	8.5 l	8.5 l	7.9 l	7.1 l	7.8 l	8.0 l	7.2 l	7.7 l
反 應 率	75.0 %	88.5 %	89.5 %	85.0 %	78.9 %	83.9 %	86.0 %	79.0 %	81.0 %
重合油/10/試料オレフィン	19.3 cc	21.9 cc	24.2 cc	18.1 cc	14.5 cc	22.6 cc	19.5 cc	26.4 cc	19.0 cc
熱 處 理 時 間	40 hr	44 hr	48 hr	52 hr	56 hr	60 hr	64 hr	68 hr	
試 料 オレフィン容積	9.5 l	9.4 l	9.2 l	10.5 l	8.9 l	9.4 l	9.3 l	9.2 l	
反 應 オレフィン容積	7.8 l	8.0 l	6.7 l	8.5 l	6.4 l	5.7 l	6.4 l	4.8 l	
反 應 率	82.1 %	84.7 %	72.8 %	81.0 %	71.9 %	60.7 %	69.0 %	52.2 %	
重合油/10/試料オレフィン	21.1 cc	20.8 cc	18.5 cc	20.5 cc	18.5 cc	12.2 cc	11.8 cc	9.8 cc	

第5-12表 350°C 熱処理觸媒の性能

熱 處 理 時 間	2 hr	4 hr	6 hr	8 hr	10 hr	12 hr	16 hr	18 hr
試 料 オレフィン容積	8.7 l	8.4 l	8.9 l	8.7 l	9.7 l	9.1 l	9.1 l	9.2 l
反 應 オレフィン容積	7.4 l	6.6 l	5.8 l	7.1 l	6.8 l	5.3 l	6.9 l	6.1 l
反 應 率	85.1 %	78.5 %	65.2 %	81.6 %	70.2 %	58.2 %	75.3 %	66.5 %
重合油/10/試料オレフィン	13.8 cc	19.6 cc	18.0 cc	20.7 cc	16.5 cc	14.3 cc	14.8 cc	15.2 cc
熱 處 理 時 間	20 hr	22 hr	24 hr	28 hr	32 hr	36 hr	40 hr	44 hr
試 料 オレフィン容積	9.4 l	9.8 l	9.3 l	9.2 l	10.0 l	10.9 l	10.7 l	9.4 l
反 應 オレフィン容積	6.8 l	7.1 l	7.2 l	5.9 l	5.7 l	7.6 l	5.3 l	6.0 l
反 應 率	72.3 %	72.5 %	77.4 %	64.2 %	57.0 %	69.8 %	49.5 %	63.8 %
重合油/10/試料オレフィン	16.0 cc	16.9 cc	18.3 cc	17.4 cc	11.5 cc	17.4 cc	9.8 cc	14.9 cc
熱 處 理 時 間	48 hr	52 hr	56 hr	60 hr	64 hr	68 $\frac{1}{2}$ hr	72 hr	
試 料 オレフィン容積	9.5 l	9.5 l	9.0 l	9.5 l	10.7 l	9.4 l	9.7 l	
反 應 オレフィン容積	6.2 l	5.6 l	4.8 l	4.8 l	5.6 l	4.9 l	3.8 l	
反 應 率	65.3 %	59.0 %	53.3 %	50.5 %	52.3 %	52.2 %	39.2 %	
重合油/10/試料オレフィン	17.9 cc	12.1 cc	12.2 cc	10.5 cc	13.4 cc	11.2 cc	8.3 cc	

第 5-13 表 400°C 熱処理觸媒の性能

熱 處 理 時 間	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	5 hr	6 hr	7 hr	8 hr
試 料 オ レ フ イ ン 容 積	9.4 l	11.0 l	10.2 l	9.1 l	9.4 l	9.4 l	9.8 l	10.4 l
反 應 オ レ フ イ ン 容 積	7.6 l	7.9 l	7.8 l	7.3 l	8.2 l	7.5 l	6.6 l	7.1 l
反 應 率	80.9 %	71.8 %	76.5 %	80.2 %	87.2 %	79.8 %	67.8 %	68.3 %
重合油/10 l 試料オレフィン	20.0 cc	17.3 cc	18.1 cc	20.9 cc	22.9 cc	20.2 cc	14.4 cc	17.3 cc
熱 處 理 時 間	9 hr	10 hr	11 hr	12 hr	13 hr	14 hr	15 hr	16 hr
試 料 オ レ フ イ ン 容 積	10.0 l	9.2 l	9.5 l	9.1 l	10.5 l	10.0 l	9.3 l	9.6 l
反 應 オ レ フ イ ン 容 積	7.7 l	7.2 l	7.3 l	6.5 l	8.0 l	6.7 l	6.3 l	4.5 l
反 應 率	77.0 %	77.2 %	76.8 %	71.4 %	76.2 %	67.0 %	67.8 %	46.9 %
重合油/10 l 試料オレフィン	20.5 cc	19.6 cc	20.5 cc	16.1 cc	19.1 cc	15.6 cc	18.3 cc	10.4 cc
熱 處 理 時 間	19 hr	20 hr	22 hr	24 hr	26 hr	28 hr	30 hr	32 hr
試 料 オ レ フ イ ン 容 積	10.4 l	9.3 l	9.1 l	9.7 l	9.1 l	9.2 l	10.1 l	9.2 l
反 應 オ レ フ イ ン 容 積	4.6 l	5.9 l	5.8 l	4.9 l	4.1 l	3.4 l	1.9 l	2.9 l
反 應 率	44.2 %	64.5 %	63.8 %	50.5 %	45.1 %	37.0 %	18.8 %	31.5 %
重合油/10 l 試料オレフィン	9.6 cc	13.8 cc	15.4 cc	9.6 cc	9.4 cc	5.4 cc	3.5 cc	—
熱 處 理 時 間	36 hr	40 hr	44 hr	48 hr	52 hr			
試 料 オ レ フ イ ン 容 積	9.5 l	9.8 l	9.2 l	9.5 l	9.2 l			
反 應 オ レ フ イ ン 容 積	1.8 l	2.8 l	2.0 l	2.3 l	1.9 l			
反 應 率	19.0 %	28.5 %	21.7 %	24.2 %	20.7 %			
重合油/10 l 試料オレフィン	1.6 cc	2.6 cc	1.1 cc	1.1 cc	1.1 cc			

3. 實驗結果に對する考察

重合實驗の結果に基き、各熱處理溫度に於ける完成觸媒の活性（ノルマルブテンの反應率によつて示す）と熱處理時間との關係を圖示すれば第 5—5 圖の如くなる。

圖によつて明かなる如く、熱處理溫度が高い程最適熱處理時間は短かく、250°C に於ては 28 hr 前後、300°C に於ては 8~12 hr、350°C、400°C になると僅々數時間となつてゐる。勿論此の最適熱處理時間は熱處理前の觸媒の經歷、並に熱處理裝置により其の都度異なるものであるが、上述の傾向は常に認められ、又、當然豫想せられる處である。

然るに、第 5—5 圖より反應率（觸媒活性）—熱處理時間關係線を見れば、何れの熱處理溫度に於

けるものも、波状の起伏が認められる。之れは一見不規則な、實驗誤差に基く結果の様に思はれるが、第1節に於て想定した固体磷酸觸媒の表面状態を基礎として熱処理の機構を考へる時には之れも又當然期待される結果なのである。

即ち、熱処理工程中には、水分除去による觸媒表面の露出陽子の増加と、露出面に存在する酸の不活性型への轉移、若くは揮發に基く有効陽子の消失とが同時に進行し、前者の活性上昇効果と後者の活性低下効果との差を熱処理の進行に伴ふ活性上昇（正又は負）として我々が觀察するわけである。

磷酸の轉移並びに亡失に基く有効陽子の消失速度は熱処理温度が一定であれば大體露出面積に比例すると考へてよいから、熱処理が進行して水分の除去が行はれ露出面積が逐次増加するにつれて加速度的に増大するものと思はれる。

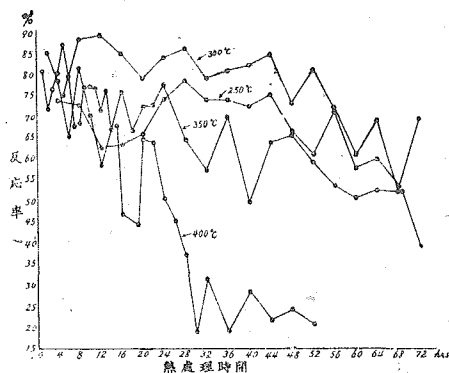
然るに一方、水分除去による露出陽子の増加は明らかに水分が除去せられて新たに露出した面積に比例する。觸媒表面は決して平滑ではないから、熱処理の進行と共に水分が除去されて露出面積が増加するには違いないが、其の増加割合は時期によつて甚だ異なるであらう。従つて熱処理の時期によつて、單位時間内に相當廣い面積が露出して露出陽子数が激増する時もあり、或は同じ單位時間に僅少の面積より露出しないで露出陽子数の増加も亦僅少である場合もある。

單位時間内に於ける露出陽子数と消失陽子数との差、即ち陽子増加数（正又は負）が其の時期に於ける觸媒の活性上昇（正又は負）と比例すべきものであるから、前者が熱処理の各時期に於て甚だ不同である以上、觸媒の活性上昇は熱処理が進行中或る時は正の値をとり、或る時は負の値をとる事は當然であり、従つて熱処理時間の進行に伴ふ觸媒活性の變化を示す線は第5—5圖の如く波状の起伏を示すのが自然で且つ合理的である。

斯く考へれば、熱処理温度の低い時は觸媒活性線の波状の起伏がゆるやかで、熱処理温度が高い時は之れが極めて急峻である事がよく了出出来る。（第5—5圖參照）

又、各熱処理温度に於ける熱処理の最適時間とは其の温度に於ける有効陽子数の最も多い時期であつて、此の最大有効陽子数は熱処理温度によつて異なるか、之れによつて最適熱処理温度も決定できるわけである。例へば、第5—5圖の眞狩産珪藻土に就ては熱処理温度として 300°C が最適である事が明かに看取される。

上述の如く、 250°C 以上の高温熱処理に於ては、熱処理時間と觸媒活性との關係を示す熱処理線は常に波状の起伏を示し、熱処理温度が異なる時には其の波の樣相が著しく異なつて来る。此の事實は磷酸觸媒の熱処理工程を管理する上に極めて重要な示唆を與へるものである。



第5—5圖 觸媒の熱處理時間と活性との關係