



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オレフィンガス重合用固体磷酸触媒に関する研究（第4報）
Author(s)	大塚, 博
Citation	Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8(2), 67-122
Issue Date	1949-08-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37752
Type	departmental bulletin paper
File Information	8(2)_67-122.pdf



オレフィンガス重合用 固体磷酸觸媒に関する研究 (第4報)

教授 大 塚 博

(昭和23年12月1日)

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

Hiroshi Ohtsuka

第8章 固体磷酸觸媒の工業的製造法に対する所見

前章迄の研究に於て、固体磷酸觸媒の組成並びに製造條件に就て検討したが、本章に於ては是等の研究より得られた総合的な結論に基いて、固体磷酸觸媒の工業的製造法に対する著者の所見を述べると共に、工業用充填觸媒として當然考慮すべき、觸媒の再生、觸媒の成型法及び強度の問題に關し論じたいと思ふ。

第1節 固体磷酸觸媒の工業的製造法に対する所見

1. 酸の添加

第3章に於て述べた如く、總ての磷酸の中で重合反應に對する接觸性の最も大なるものはピロ磷酸であるが、工業的に觸媒製造原料として用ひられるのは濃正磷酸であつて、これは擔體上で乾燥並びに熱處理工程中にピロ磷酸に變するのである。

擔體に對する酸の添加量は擔體の種類により、或は使用者側の要求により種々異なるが、大體に於て、其の擔體が安全に保持し得る最大限近く迄磷酸を添加したものが其の後の處理法さへ適當ならば最も好結果を得る様である。磷礦石資源の乏しい本邦では、磷酸を節約する事は望ましいが、要は磷酸の單位量當り可及的大量のイソオクタンを製産する事が目的なのであるから、擔體に對する磷酸の添加量を減する事が直接に磷酸の節約を意味するものではない。

擔體に添加すべき磷酸量が決定され、これより生じたピロ磷酸が完成觸媒に於ては擔體上に安定に保持されるとしても、最初に擔體と濃磷酸とを混和する事が必ずしも容易でない場合がある。

見掛上、擔體に對して酸が多すぎる感がある時には、最初は擔體と酸を大體混和して一應乾燥させる。而して乾燥粉末となつてから之れをエツデランナー其他の混和機にかけて充分混和し、其後の處理にうつるのである。斯かる場合最初から機械混和を行ふと、觸媒は速かに吸濕して餅狀となり、乾燥に非常な長時間を要するのみならず、完成觸媒の性能も低下する。酸量が擔體に對して1回に添加する事が不可能である程多い時には、第7章の稀磷酸觸媒製造の際適用した如く、酸を數回にわけて擔體に添加し、其の都度乾燥を繰返せばよい。

又、酸が見掛上少量で擔體との均一混和が困難である場合には酸を適度に稀釋して其の容量を増じて使用しても性能、熱處理時間等には殆ど影響がない。90%正磷酸を72%に稀釋して使用した場合の完成觸媒の性能を次の第8-1表に示す。擔體は眞符珪藻土に黒鉛を30%添加したもの、磷酸添加量は90%の酸として珪藻土に對し4倍重量である。

第8-1表 72%正磷酸を直接原料とした固體磷酸觸媒の性能
(徑10mm 錠劑，成型觸媒乾燥 200°C-8hr)

熱 處 理 條 件	300°C-8hr	300°C-10hr	300°C-12hr	300°C-14hr	300°C-16hr
試料 オレフィン 容 積	18.7/	19.5/	20.0/	21.4/	18.1/
反 應 オレフィン 容 積	15.4/	17.1/	18.0/	17.0/	15.1/
反 應 率	82.3%	87.7%	90.0%	79.4%	83.4%
重合油/10/試料オレフィン	22.5cc	22.6cc	19.3cc	18.7cc	20.1cc

(試料オレフィン：ノルマルブテン，反應溫度 200°C，空間速度 40)

2. 擔體の選擇

第4章及び第6章に述べた如く、固體磷酸觸媒の擔體としては珪藻土を最適とする。但し、珪藻土は純品を使用すべきであつて、酸化鐵，アルミナ等の不純物の存在は著しく擔體性能を害する。特に酸化鐵の影響が最も著しい。是等不純物の影響は明らかに觸媒の表面狀態に變化を及ぼす事であつて、擔體の表面積に對して酸の附着量が少い時程顯著に現れる。従つて吸着力の大きい良質の珪藻土程不純物の含量に注意せねばならぬ。

珪藻土としては不純物少なく、嵩比重の小さく、吸着力大なるもの程良好な擔體性能を示し、觸媒の製造法も簡單になる。第6章に述べた眞符系珪藻土は本邦に於ける最も優秀な珪藻土であるが、遺憾乍ら生産量が少い。然し、單獨に使用しても相當量の觸媒製造は可能であるし、若し之れを配合珪藻土(第6章第3節参照)、として他の珪藻土に混用すれば更に多量の觸媒の原料たり得る。眞符珪藻土を使用すれば觸媒の製造時間は短縮せられ、製造法は簡單となり、且、製造條件の多少の變動は性能に大きく影響せず、而も完成觸媒は常に最高の性能を示す。仍て、此の珪藻土は磷酸觸媒の擔體として100%に利用すべき事を推奨するものである。

眞符珪藻土を主擔體として當研究室に於て試製した固體磷酸觸媒の性能を現行の工業觸媒と比較すれば次の如くである。

第8-2表 各種固体磷酸觸媒の性能の比較

觸 媒 種 類	現行觸媒 1 號	現行觸媒 2 號	現行觸媒 3 號	米國 U.O.P. 社 重 合 觸 媒	北大甲 2 號 重 合 觸 媒
試料オレフィン容積	30.6/	18.9/	18.3/	19.0/	45.9/
反應オレフィン容積	15.0/	16.2/	11.2/	17.1/	42.6/
反 應 率	49.1%	85.8%	60.8%	90.0%	92.9%
重合油/10/試料オレフィン	10.6cc	19.3cc	14.5cc	26.6cc	24.5cc

(試料オレフィン：ノルマルブテン，反應溫度 200°C，空間速度 40)

岡山珪藻土は現行固体磷酸觸媒の擔體として専ら使用されてゐるものであるが，産出量が大なる事と，後述の如く完成觸媒の機械的強度が大である事が長所であるが，擔體性能は最下位である。特に第6章第3節に述べた如く擔體性能が甚だ不同であつて，然も此の原因は珪藻土本來の構造に基くらしく之れを調整する事は出来ない。幸い，次節に述べるスチーミングの操作を適當に觸媒製造工程に組合せれば，其の性能の不同は殆ど償はれて高性能の觸媒を得る事が出来る。

配合擔體として黒鉛を添加する事は，觸媒の成型を容易にし強度を増すのみならず，熱處理効果を促進し，觸媒の壽命を延長するから是非推奨したい。

珪藻土に對して，骨炭末，活性炭末，木炭末等を配合する事は，含酸量の少い割に性能の良好な觸媒を得る場合があるから，成型に支障さへなければ良策の1つであるが，斯かる炭素系擔體を配合した時は，觸媒の再生に當つて充分な注意が要求される。何となれば是等の物質は比較的着火溫度低く，再生に當つて，觸媒上に附着する高重合體を緩慢燃焼せしめる際着火燃焼する恐れがあるからである。参考の爲，大島，福田式熱天秤によつて，活性炭並びに活性炭—珪藻土 1:1 混合物の着火溫度を観察した處，活性炭單獨の場合は約 450°C，活性炭，珪藻土混合物の場合は約 460°C であつて，觸媒再生の際，局部的には此の程度の溫度に達し得る危険性がある。

3. 觸媒の乾燥

觸媒の乾燥とは，酸と擔體とを混和して成型する迄の乾燥，並びに成型觸媒の熱處理に先行する乾燥を指す。前者は觸媒粉末を成型可能になる迄乾燥するものであるから，觸媒の組成と成型法が一定すれば略一定時間となるからあまり問題はない。唯，乾燥を効果的に行つて此の乾燥時間を短縮し得る様に努むべきである。

後者即ち成型觸媒の乾燥は本章第3節に述べる如く，完成觸媒の強度と密接な關係がある。乾燥時間の長い方が觸媒の強度が増大する傾向があるから，熱處理前に於て觸媒に充分な強度を與へる如き最小の乾燥時間を選定すればよい。

4. 觸媒の熱處理

觸媒の熱處理は，第5章に於て詳述した如く，固体磷酸觸媒の製造工程中最も重要な段階であり，完成觸媒の性能は此の工程に於て殆ど決定される。

熱處理は 300°C 近傍の溫度に於て最も便利に行ひ得るが，完成觸媒の性能は熱處理溫度の變化

に相當敏感に影響せられ（第5章、第6章の實驗結果参照）、又、各熱處理溫度に於て熱處理時間と共に不規則な波狀の増減を示すから（第5-5圖参照）、兩者の影響が交錯して、熱處理條件の管理は決して容易ではない。之に加ふるに、工業的の熱處理爐に於ては爐内の溫度を均一に保つ事は甚だ困難である場合が多いから、研究室に於て決定された觸媒製造法を工業化する場合には、特に其の熱處理條件を工場の熱處理爐の溫度勾配を容認して如何に修正すべきかを慎重に検討しなければならぬ。此の點が解決して始めて、熱處理爐内の任意の箇所の溫度を觀測する事によつて熱處理作業の管理が可能となるわけである。

第2節 固體燐酸觸媒の賦活及び再生

1. スチーミングによる賦活

第6章に述べた如く、眞符產珪藻土の如き表面積の廣い珪藻土を擔體とする時には熱處理のみによつて優秀な觸媒を調製し得、且つ其の性能も常に略一定してゐるが、岡山產ラヂオライトの如く比較的表面積の小さい珪藻土を擔體とする場合は熱處理のみを施した觸媒の性能はあまり良好でないのみならず、概して性能が不同である。然し此處にスチーミングと言ふ操作を併用する時には製品觸媒の品質は著しく改善せられ従つて性能の不同も調整される。

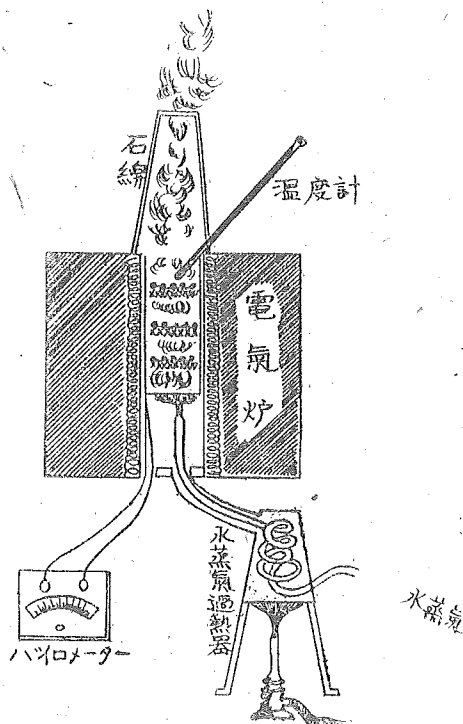
スチーミングとは觸媒を 300°C 前後の過熱水蒸氣を以て處理する操作である。本小節に於ては此のスチーミングによる燐酸觸媒の賦活に就て若干の觀察を行つてみたいと思ふ。

(1) スチーミングによる賦活實驗

(イ) スチーミングの効果的に行はれた場合

試料觸媒：岡山產ラヂオライト 100、眞符產珪藻土 30 の混合物に 黒鉛 30 を配合したものゝを擔體とし、之れに 90% 正燐酸 520 を添加し混和乾燥後成型する。成型觸媒は 200°C で 8hr 乾燥後 300°C で熱處理する。

スチーミング條件：上述の 300°C で熱處理した觸媒に 300°C の過熱水蒸氣を 7hr 通じたる後更に 300°C で 0.5hr 乾燥する。相當多量の水蒸氣を使用する。スチーミングの裝置は第 8-1 圖に示す。



第 8-1 圖 燐酸觸媒のスチーミング裝置

第8-3表 効果的なスチーミングの実験例

觸媒の熱処理	300°C-12hr	300°C-16hr	300°C-20hr	300°C-24hr	300°C-28hr
試料オレフィン容積	9.2/	9.3/	9.1/	9.5/	9.4/
反応オレフィン容積	6.2/	5.8/	7.2/	7.1/	6.3/
反 應 率	67.3%	62.3%	79.2%	74.7%	67.1%
重合油/10/反応オレフィン	11.0cc	12.4cc	16.0cc	14.7cc	13.6cc

觸 媒	上段の スチーミング	上段の スチーミング	上段の スチーミング	上段の スチーミング	上段の スチーミング
試料オレフィン容積	9.0/	10.3/	8.9/	10.1/	9.1/
反応オレフィン容積	7.2/	8.4/	7.2/	8.0/	7.8/
反 應 率	80.0%	81.5%	81.0%	79.2%	85.7%
重合油/10/試料オレフィン	16.7cc	15.8cc	16.7cc	15.3cc	18.1cc

(試料：ノルマルブテン，反応温度 200°C，空間速度 40，以下の実験も同様)

(ロ) スチーミングが効果的ならざる場合

試料觸媒：岡山産ラヂオライト 100 に黒鉛 30 を混合したものを擔體とし，90% 正磷酸 400 を添加混和して乾燥成型後成型觸媒を 200°C で 8hr 乾燥後 300°C で熱処理する。

スチーミング条件：上述の 300°C で熱処理した觸媒に 300°C の過熱水蒸気を 1hr 通じた後更に 300°C で 0.5hr 乾燥する。水蒸気の導入速度は (イ) の場合に比し緩慢である。

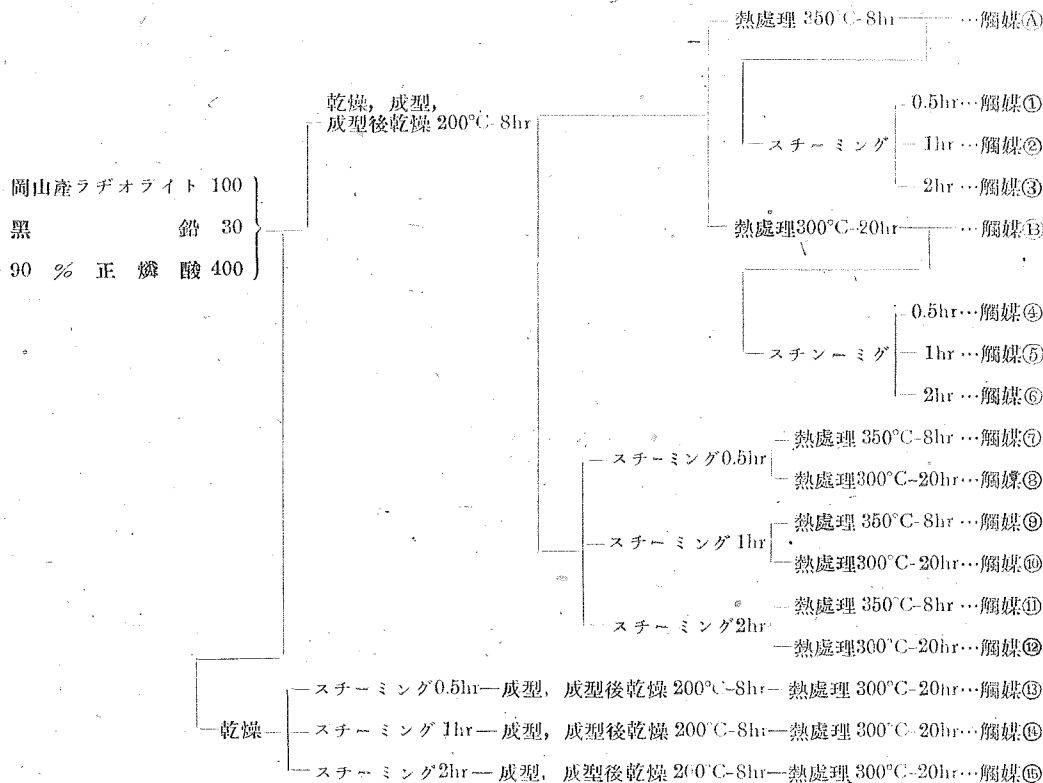
第8-4表 効果的ならざるスチーミングの実験例

觸媒の熱処理	300°C-20hr	300°C-24hr	300°C-28hr	300°C-32hr	300°C-36.5hr
試料オレフィン容積	9.0/	9.9/	9.0/	9.4/	10.4/
反応オレフィン容積	4.9/	5.0/	5.9/	4.5/	6.4/
反 應 率	54.5%	50.5%	65.6%	47.9%	61.5%
重合油/10/試料オレフィン	9.5cc	9.6cc	12.8cc	9.7cc	10.9cc

觸 媒	上段の スチーミング	上段の スチーミング	上段の スチーミング	上段の スチーミング	上段の スチーミング
試料オレフィン容積	10.0/	9.2/	10.2/	8.0/	9.0/
反応オレフィン容積	3.7/	3.6/	5.6/	2.9/	4.6/
反 應 率	37.0%	39.1%	55.0%	36.2%	51.1%
重合油/10/試料オレフィン	5.1cc	9.1cc	2.9cc	5.1cc	8.7cc

(ハ) スチーミングの時期とスチーミング時間

岡山産ラヂオライト 100 に黒鉛 30 を混合したものを擔體とし，之れに 90% 正磷酸 400 を混和した觸媒に就て，次の如く，スチーミングを成型直前，熱処理直前，熱処理直後の各時期に於て，夫々スチーミング時間を變じて行つて見た。其の結果を第8-5表に示す。



(スチーミングは何れも 300°C にて行ひ, 終了後 300°C にて 0.5hr 乾燥する)

第 8-5 表 スチーミングの時期とスチーミング時間との影響

觸 媒	(A)	(B)	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
試料 オレフィン 容積	9.2/	9.2/	9.5/	9.8/	9.3/	9.8/	9.2/	9.7/	9.0/
反應 オレフィン 容積	4.2/	4.3/	6.1/	6.3/	6.4/	6.7/	7.6/	7.2/	5.0/
反 應 率	45.7%	46.8%	64.2%	64.3%	68.8%	68.8%	82.5%	74.3%	55.5%
重合油/10/試料オレフィン	8.9cc	7.6cc	14.1cc	12.2cc	10.1cc	12.5cc	15.8cc	17.5cc	10.7cc

觸 媒	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮
試料 オレフィン 容積	8.4/	10.1/	8.9/	9.2/	9.1/	9.3/	9.3/	9.1/
反應 オレフィン 容積	5.1/	7.9/	7.3/	6.2/	6.9/	6.7/	7.5/	7.2/
反 應 率	60.7%	78.2%	82.2%	67.4%	75.9%	72.1%	80.7%	79.0%
重合油/10/試料オレフィン	8.3cc	14.4cc	18.9cc	11.4cc	13.2cc	17.1cc	16.9cc	18.7cc

(2) 實驗結果に對する考察

燐酸觸媒の性能を向上せしめる目的で行はれるスチーミングなる操作が有効に働くか否かは全くスチーミング條件の如何によつて決定される。即ち, スチーミングの溫度, スチーミングの時間

並びに水蒸気の通過量が適當であつて始めて其の効力を發揮し得るのである。

(1)の實驗(i), (ii)を比較すれば明らかである如く、水蒸気の導入速度が或程度以上でないと、スチーミングの温度や時間が適當であつてもスチーミングは効果的に行はれない。(ii)の實驗の場合には水蒸気の導入速度が遅すぎて規定時間内に導入された水蒸氣量が不足だつた爲に、他の條件は(i)の實驗と同様であるにも拘らずスチーミング効果が認められないのである。

スチーミングの温度並びに時間は全く觸媒の熱處理と組合せて決定すべきであつて、熱處理條件が決定して始めて之れに附帶すべきスチーミング條件が定まつて来る。多數の實驗結果に基く著者の經驗によればスチーミングの温度は 300°C 前後に規定するのが作業に便利で且つ大過ない。而してスチーミング時間を熱處理と組合せて考へればよい。例へば、(ii)の實驗に於て採用した熱處理に對しては 300°C -1hr 程度のスチーミングが最も適當である事が實驗結果に現れてゐる。熱處理の不充分な時はスチーミングに充分な時間をかけねばならぬが、熱處理を充分に行つて、スチーミング操作が均一に行はれる範圍に於て輕度のスチーミングを之れに結合する方が有利である。

(ii)の實驗結果の示す如く、スチーミングは觸媒の成型直前でも熱處理直前でも熱處理直後でも之れを適當に行ふ時には常に効果的である。仍て、上述の3時期の中最も便利な時期にスチーミングを行へばよい。現行の工業觸媒に於ては常に觸媒の熱處理後、最後の仕上げとしてスチーミングを適用してゐるが、スチーミング操作は觸媒の強度を低下させるから、觸媒の強度が充分でない時には寧ろ之れを熱處理に先行せしめた方がよい。(本章第3節3の(2)参照)

最後にスチーミングが燐酸觸媒の性能を向上せしめる機構であるが、之れに就ては未だ明確な説明を與へる事が出来ない。觸媒上の燐酸のメタ燐酸に轉移したものを水蒸氣の作用によつてピロ燐酸に戻すと考へる人もあるが、メタ燐酸を生成すべき熱處理工程に先行してスチーミングを行つても充分性能向上の効果が見られるのであるから(實驗(ii)参照)、此の説は全く否定し得ないとしてもスチーミング効果の極めて僅かの部分を説明してゐるに過ぎない。又、水蒸氣の酸素原子が觸媒表面の燐酸の燐原子(餘剰正電荷を有する)によつて引付けられる結果、水素原子の方が陽子化して觸媒表面の有効陽子を増加せしめると言ふ鹽化アルミニウムに對する水若は鹽酸の賦活機構(此の場合はアルミニウム原子が水の酸素原子若は鹽酸の鹽素原子を電氣的に吸引する)に類似した考へ方も、少量の水分の存在が寧ろ觸媒の重合反應に對する活性を阻害する事を實證する多數の實驗例に徴して肯定出来ない。著者はスチーミングの効果は熱處理によつて充分除去し切れなかつた觸媒上の水分を多量の水蒸氣が觸媒粒子の表面を通過する際所謂ストリッピング(Stripping)によつて水蒸氣相に持ち去る(勿論此の際燐酸の一部も水蒸氣相に移る)事に基くものとするのが最も妥當であると考へるのである。

2. 廢觸媒の再生

(1) 觸媒の活性低下の原因

一般に充填觸媒は使用中次第に其の活性を低下してゆくが、燐酸觸媒の場合、此の活性低下の

原因と考へられるものが3ある。即ち第1は觸媒中の燐酸の揮發亡失、第2は觸媒中のピロ燐酸の不活性なメタ燐酸への轉移、第3は過度重合の結果生成した炭素狀物質の觸媒表面への沈積である。第1、第2、の原因による活性低下は不可逆的のものであつて之れを回復する事は殆ど不可能であり、再生の對照とはなり得ない。此の燐酸の亡失若は轉移が如何なる程度に進行するかを觀察する爲に、燐酸觸媒 80gr を常壓重合の反應管に入れて之れを 200°C に加熱しつゝ、6l/hr の速度で窒素ガスを通じ、此の操作による觸媒中の遊離燐酸量の變化を測定してみた。試料燐酸觸媒は眞狩産珪藻土 100 に黒鉛 20 を混合したものを擔體とし、之れに 90 % 正燐酸 600 を混和し、乾燥、成型後、200°C で 72hr 熱處理したものである。遊離燐酸量の變化を次の第 8-6 表に示す。

即ち、觸媒の水可溶分中の P_2O_5 % は熱ガスの通過により、始めは漸減し、相當期間の後には逆に徐々に増加して行く。後期に於ける P_2O_5 % の増大は燐酸が分子内の水を失つて轉移する事に基くと思はれるが、要するに使用中に於ける遊離酸量の變動は相當長期に亘つて比較的緩慢であつて従つて、上述の第 1、第 2 の原因に基く觸媒の活性低下は通常の重合條件下に於てはあまり著しいものではないと推察される。

仍て、觸媒の活性低下の主原因は觸媒表面に對する炭素狀物質の沈積であると考へられるのであるが、此の原因による活性低下は適當な方法によつて回復し得る可能性がある。本小節に於ては、緩慢燃焼法によつて觸媒表面の炭素狀物質を焼却して廢觸媒の再生を試みた結果を報告する。

(2) 緩慢燃焼法による廢觸媒の再生

廢觸媒としては工場に於て使用済のものが最も適當であるが、現在の處は夫れが得難い狀況であるから、研究室に於て調製した觸媒を重合油（イソブテン 3 重體、4 重體混合物）と共に 200 ~ 250°C に於て加熱して、高重合體を觸媒表面に附着せしめて人爲的に其の活性を低下させたものを試料とした。原觸媒は、眞狩産珪藻土 100 に黒鉛 30 を混合したものを擔體とし、之れに 90 % 正燐酸 400 を添加して、乾燥成型し、成型觸媒を 200°C に於て 8hr 乾燥後、500°C に於て 12hr 熱處理したもので、重合實驗によつて其の性能を検すれば次の如くである。

試料：ノルマルブテン 反應溫度：200°C 空間速度：40

試料オレフィン容積	9.6l
反應オレフィン容積	8.7l
反 應 率	90.5%
重合油/10l 試料オレフィン	24.0cc

第 8-6 表 固體燐酸觸媒に於ける
遊離燐酸量の變化

経過日數	遊離燐酸量 (P_2O_5 % を以て示す)
試料觸媒	62.66%
第 5 日目	59.54%
第 7 日目	58.72%
第 12 日目	54.09%
第 18 日目	59.18%
第 23 日目	61.05%
第 28 日目	61.64%

(i) 廢觸媒の再生實驗

(1) 廢觸媒 (A) : 原觸媒をイソブテン重合油と共にオートクレーブ内で 200°C に於て 2hr 加熱する。

再生觸媒 (1) : 廢觸媒を 300°C に保ち 10% の酸素を含む窒素ガスを 5/hr の流速にて 1hr 通じる。

再生觸媒 (2) : 同上の操作で處理時間を 2hr とする。

第8-7表 廢觸媒の再生實驗 (I)

觸媒	廢觸媒 (A)	再生觸媒 (1)	再生觸媒 (2)
試料オレフィン容積	7.8/	9.4/	9.1/
反應オレフィン容積	4.2/	5.9/	4.1/
反應率	54.5%	63.2%	45.0%
重合油/10/試料オレフィン	17.0cc	12.0cc	10.0cc

(試料 : ノルマルブテン, 反應温度 : 200°C, 空間速度 : 40, 以下の實驗も同様)

(2) 廢觸媒 (B) : 原觸媒をイソブテン重合油と共に丸底フラスコに入れ逆流凝縮器を附して 200°C に於て 0.5hr 加熱する。

廢觸媒 (C) : 同上の操作で 200°C に於ける加熱時間を 1hr とする。

再生觸媒 (3) : 廢觸媒 (B) に對し, 300°C に於て, 4% の酸素を含む窒素ガスを 1/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (4) : 廢觸媒 (C) に對し同上の再生操作を適用する。

第8-8表 廢觸媒の再生實驗 (II)

觸媒	廢觸媒 (B)	再生觸媒 (3)	廢觸媒 (C)	再生觸媒 (4)
試料オレフィン容積	9.4/	9.2/	8.9/	9.1/
反應オレフィン容積	6.9/	8.1/	6.0/	7.3/
反應率	74.0%	87.5%	67.5%	80.8%
重合油/10/試料オレフィン	25.0cc*	21.0cc	24.0cc*	18.0cc

* 觸媒に附着してゐた重合油が溜出した爲に重合油量多し。

(3) 廢觸媒 (D) : 原觸媒をイソブテン重合油と共に丸底フラスコに入れ逆流凝縮器を附して 200~250°C に於て 10日間加熱する。

再生觸媒 (5) : 廢觸媒 (D) に對し 300°C に於て 2% の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (6) : 廢觸媒 (D) に對し同上の操作で再生用ガスを 3hr 通じる。

再生觸媒 (7) : 再生觸媒 (6) に對し更に 330°C に於て 2% の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (8) : 再生觸媒 (7) に對し更に 350°C に於て 2 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (9) : 再生觸媒 (7) に對し更に 350°C に於て 2 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 2hr 通じる。

再生觸媒 (10) : 再生觸媒 (7) に對し更に 350°C に於て 2 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 3hr 通じる。

再生觸媒 (11) : 再生觸媒 (10) に對し更に 350°C に於て 2 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (12) : 再生觸媒 (11) に對し更に 350°C に於て 6 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (13) : 再生觸媒 (11) に對し更に 350°C に於て 6 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 3hr 通じる。

第 8-9 表 廢觸媒の再生實驗 (III)

觸 媒	廢觸媒 (1)	再生觸媒 (5)	再生觸媒 (6)	再生觸媒 (7)	再生觸媒 (8)
試料 オレフィン 容 積	9.5/	9.5/	9.5/	9.4/	9.4/
反應 オレフィン 容 積	4.2/	6.9/	7.0/	7.3/	7.3/
反 應 率	44.6%	72.2%	73.5%	77.0%	77.0%
重合油/10/試料オレフィン	8.0cc	17.0cc	16.0cc	18.0cc	19.0cc

觸 媒	再生觸媒 (9)	再生觸媒 (10)	再生觸媒 (11)	再生觸媒 (12)	再生觸媒 (13)
試料 オレフィン 容 積	9.6/	9.5/	9.5/	9.5/	9.0/
反應 オレフィン 容 積	7.6/	7.5/	7.3/	7.1/	6.2/
反 應 率	79.4%	79.2%	76.7%	75.2%	68.8%
重合油/10/試料オレフィン	18.0cc	18.0cc	17.0cc	17.0cc	15.0cc

(二) 廢 觸 媒 (E) : 原觸媒をイソブテン重合油と共に丸底フラスコに入れ逆流凝縮器を附して 200~250°C に於て 8 日間加熱する。

再生觸媒 (14) : 廢觸媒 (E) に對し 400°C に於て 2 % の酸素を含む窒素ガスを 2/hr の流速で 1hr 通じる。

再生觸媒 (15) : 同上の操作で 3hr 通じる。

再生觸媒 (16) : 同上の操作で 4hr 通じる。

第 8-10 表 廢觸媒の再生實驗 (IV)

觸 媒	廢 觸 媒 (E)	再生觸媒 (14)	再生觸媒 (15)	再生觸媒 (16)
試料 オレフィン 容 積	9.3/	8.8/	9.1/	8.5/
反應 オレフィン 容 積	5.5/	5.7/	4.1/	3.0/

反 應 率	58.7%	64.8%	44.6%	35.4%
重合油/107試料オレフィン	20.0cc	10.0cc	9.0cc	6.0cc

(ii) 實驗結果に對する考察

實驗 (f) は豫備實驗であつて、之れにより炭素狀物質の沈着による觸媒活性の低下は緩慢燃焼によつて或程度回復し得る事を知つた。但し、實驗 (f) に於て採用した如き 10% の酸素を含む窒素ガスを 300°C で 5l/hr の速度で通じると言ふ再生條件に於ては燃焼が急激に行はれる爲再生効果も著しからず、過度に行ふ時は却つて觸媒の性能を低下せしめる。此の實驗結果よりして、再生ガスは更に酸素含量の小なるものとし再生ガス通過速度も緩徐にする事にした。

實驗 (d) は炭素沈着による活性低下があまり著しくない状態で再生を行つた場合で、此の際は 4% の酸素を含む再生ガスを緩やかに少時間通すのみで觸媒の性能は殆ど 100% 迄回復する。

實驗 (a), (c) は工場に於ける使用後廢觸媒の如く、相當量の炭素狀物質が沈着して性能が略最初の 1/2 に低下したものに就て再生を行つた實驗で、實驗結果の示す如く、2% 程度の酸素を含む再生ガスで 300~350°C に於て緩やかに數時間處理する事によつて最初の活性の 80~90% 迄回復出来る。然し、再生のやり過ぎは却つて害があり、再生時間が過度に延長されたり、再生溫度が 400°C 以上にも昇つたりすると酸素含量の少い再生ガスを使用しても活性低下を來す。

要するに、燐酸觸媒の炭素狀物質沈着による活性低下は、酸素含量の少い窒素ガス (若は燃焼ガス) を緩やかに通じて 350°C 以下で行ふ緩慢燃焼法によつて回復する事が可能であり、原觸媒の活性の 80% 以上の活性を有する再生觸媒を得る事が出来る。但し、過度に再生を行ふ事は危険であるから再生條件の管理は特に嚴格に行はなければならぬ。

第3節 固体燐酸觸媒の成型並びに強度

1. 觸媒の強度の有する工業的意義

一般に充填觸媒に對しては其の單位重量當り可及的大量の製品を出すべき事が要求されてゐる。此の要求を満足せしめる爲には、充填觸媒は性能高く、壽命永く、耐毒性強く、且、機械的強度が大でなければならぬ。

現在工業的に使用されてゐる固体燐酸觸媒は、性能、壽命、耐毒性の點では略満足すべき域に達してゐるが、其の機械的強度に對しては最近迄あまり顧みられなかつた憾がある。

固体燐酸觸媒は從來主として製油ガス中のブタン・ブテン溜分 (ブテンを 20% 前後含有する) の重合に使用せられ、其の際は觸媒の機械的強度があまり問題にならなかつた事は、後に記する如く、米國 U. O. P. 會社製の重合觸媒の強度の極めて小なる事からも察知出来る。

然るに、最近、我が國に於てブタノールを原料とするイソオクタンの合成が工業化せられ、ブタノールの脱水異性化によつて製出されたブテン・イソブテンの混合ガスを固体燐酸觸媒を以て重合させる事になつたが、此の時に到つて觸媒の強度と云ふものが大問題になつた。即ち、現行の固体燐酸觸媒はブタノールの脱水異性化によるブテンの重合に使用する時は次第に崩壊して數日なら

ずして反応管を閉塞せしめ、未だ觸媒に充分の活性があるにも不拘、作業を中止しなければならぬ場合が屢々あるのである。

ブタノールの脱水異性化によるブテンが何故に固體燐酸觸媒を崩壊せしめるかと言ふ根本問題は未だ充分に検討されてゐないが、重合の作業が満足に行はれた場合にも反応管の閉塞が生起するとすれば、原料ガスに原因があるとしなければならぬ。

ブタノールより出發するブテンガスは相當精製しても少量の未反應ブタノール及び水分を伴ふ事は考へられる。水分が觸媒を崩壊せしめる有力な原因となり得る事は燐酸觸媒の本質上當然の事であるから、若し相當量の水分が反応管内に導入された時には之れが反応管閉塞の原因となるであらう。然し、實際作業に於ては水の分離は比較的良好に行はれ、反応管内に短時日の中に觸媒を崩壊せしめる程の水分が導入されるとは考へられぬ。又、ブタノールも反応管内に入るブテン中に明らかに其の存在が認められるが、重合の反応管内の 150°C 程度の温度では固體燐酸觸媒によるブタノールの脱水等の反應は殆ど生起しない筈である。現に、著者が某イソオクタン工場で重合反応管内に入るブタノールの其の後の變化を觀察した場合も、ブタノールは殆ど變化せず重合反応塔を素通りしてゐる事が認められた。

然らば、最後に主原料であるブテンガスに就て考へれば、ブタノールの脱水異性化によるブテンガスは全部がオレフィンであるから 100% が反應成分である。一方、製油ガス中のブタン・ブテン溜分は反應成分としては 20% 内外のブテンを含むのみで他の 80% は反應しないブタンである。従つて反応管内に於てブタノールの脱水ガスの方が製油ガス中のブタン・ブテン溜分よりも遙に盛な重合反應を生起する事は當然考へられる。

此の猛烈な重合反應に伴ふ諸現象が反應塔内の觸媒を軟化させる主原因ではあるまいか、即ち觸媒の軟化は 100% オレフィンであるブタノールの脱水異性化ガスにとつては宿命的な現象ではあるまいかと著者は推測する。若し此の推測が正しいとすれば、原料ガスを適當な物質で稀釋すれば觸媒の崩壊は防止し得る筈であるが、此の作業は煩雜であるのみならず、イソオクタンの生産量を低下せしめる事になる。

仍て、今日に於ては、重合觸媒崩壊の責任を觸媒側に負はせて、100% オレフィンであるブタノール脱水異性化ガスを重合せしめても崩壊し難い様な觸媒を製造する事が必要である。

觸媒に如何なる性質を附與すれば崩壊を防止し得るかと言ふ問題は、崩壊の原因が判明しない以上完全に解決する事は出来ないが少くも觸媒の機械的強度を増加する事が甚だ有効であるのは次の實例に徴するも明らかである。

觸 媒 名	觸媒荷重試験 ¹⁾	作業繼續日數 ²⁾
現 行 觸 媒 1 號		
A	21kg	4~5日

1) アムスラー氏荷重試験機による、數ヶの觸媒の平均値。

2) 某イソオクタン工場に於ける實績による。原料はブタノール脱水異性化ガス。

B	6.5kg	2日
現行觸媒 2 號	40kg	4~6日
現行觸媒 3 號	8.5~20kg	—
試製觸媒 1 號 ¹⁾	35kg	9日
米國U.O.P.會社重合觸媒	10kg以下	—

上掲の如く、現行の觸媒の強度は 40kg 以下であるが、作業を少くも 1 ヶ月繼續せしめる爲には 100kg 内外の強度を有する事が必要ではないかと推定される。

觸媒の強度を増大する事は、重合装置の作業繼續日数を延長し、觸媒の再生を便ならしめるが、一方、反應管より廢觸媒の取出しを容易ならしめる事も作業休止日数を減少し、廢觸媒の回收率を増加する爲に必要である。

著者は觸媒の強度増加と、廢觸媒取出しの簡易化とを目標として種々の研究を行つたが其の内容を以下に記述する。

2. 觸媒の成型法

現在工業的に使用されてゐる固體磷酸觸媒は總て錠劑成型機によつて成型されてゐる。然し、著者は錠劑成型機が固體磷酸觸媒の成型機としては後述の如き種々の欠點があるのを認めて、之れを押出成型機を以て置換する事を企圖し、株式會社小池製作所の協力を得て、特に磷酸觸媒の成型に適する押出成型機を考案し略成功の域に達した。

本小節に於ては錠劑成型機と押出成型機の磷酸觸媒成型機としての得失を論じ併せて著者の考案による押出成型機を紹介する。

(1) 錠劑成型機

現在磷酸觸媒の成型に使用してゐる錠劑成型機は藥品錠劑成型用のものと全く同じ形式のものである。錠劑製品としては徑 6~10mm のものが最も多く、高さは徑に略等しい。

成型の機構を述べれば、固定された臼の上下に可動の杵があり、上の杵は臼の中の觸媒粉末を壓縮成型し、下の杵は成型された觸媒を臼より押出すのに用ひられる。下の杵により押出された成型觸媒は前後に運動する粉末充填器によつて突出され、同時に充填器は臼の上に少時間停止して主として移動の際の慣性を利用して臼の中に觸媒粉末を充填する。充填器が後退すれば上の杵が降下して臼中の粉末を略 1/2 の容積に壓縮する。此の操作を繰返すのである。

此の錠劑成型機を固體磷酸觸媒の成型に使用しつゝある現状を見ると次の様な欠點が認められる。

(i) 錠劑の製造能力が小さく、相當多數の成型機を設備しても、此の成型が觸媒工場の隘路となる事が多い。

1) 著者の處方により、通常の錠劑成型機にて成型したもの。強度の割に作業繼續日数の長いのは、觸媒中に黒鉛を含有する爲反應熱の擴散が充分に行はれた爲と思はれる。

(ii) 磷酸觸媒は吸濕性且腐蝕性の粉末である爲に、臼や杵に附着して作業を不便ならしめるのみならず、之れを腐蝕し、屢々臼、杵の取換が必要となる。又、従つて成型機の故障が多い。

(iii) 粉末充填器から觸媒粉末が充分に臼の中に充填されない爲に成型觸媒の強度が小さい。

(iii) の成型觸媒の強度の問題に就ては種々研究してみたが、錠劑成型機でも手動式のものを用ひて臼中に充分に觸媒粉末を充填して成型すれば、完成觸媒の荷重試験強度 100kg 程度のものをつくるのは極めて容易であり、200kg 以上の強度を有する錠劑も多數混合してゐる。故に、工場で使用してゐる機動式錠劑成型機を使用して最高 50kg 程度（多くは夫れ以下）の強度を有する錠劑より得られないのは全く臼中に充填される觸媒粉末量が不充分である事に基く。従つて、徑の大なる錠劑をつくる時の方が臼の穴が大きいから、徑の小さい場合に比して粉末の充填量が多くなり觸媒の強度も遙に大となる。又、輕質の、従つて擔體性能の良好な、珪藻土を使用した場合には觸媒粉末が輕くなるから臼中へ充填不充分となり、完成觸媒の強度が小となる結果となる。

仍て、錠劑成型機を以て強度大なる觸媒を製造する爲には、臼の深さを増すと共に充填器の形を改良して粉末の臼中への落下を容易ならしめ、且、充填器の臼上に滞在する時間を長くして、外部より震動、衝撃等により粉末の落下を促す等の方法が考へられるが、之等の考案は觸媒の壓縮比を増加し、錠劑成型の 1 行程の所要時間を延長せしめるものであるから、先きに欠點として挙げた製造能力の小なる事、腐蝕がひどく故障が多い事等に一層拍車をかける結果を招來してしまふ。故に現在の錠劑成型機は磷酸觸媒の成型機としては不適當であり、之れを改良するとしても前途は見込薄であると考へられるのである。

(2) 押出成型機

押出成型機は一般に圓筒形の筒中に充填された物質に一方より壓力をかけて他方の小孔より之れを押し出し、押し出された物質を適當に切断する形式のものであるが、從來、一名濕式成型機と呼ばれる位に、原料に濕潤度を持たせ粘土狀の塊として成型機に壓入する事が多い。

此の押出成型觸媒に強度を與へる爲には當然強壓をかけねばならぬから、若し磷酸觸媒の如きものを原料とする場合に之れを濕潤した塊として用ひる時には、此の強壓の下に水分が絞り出されて、均質な成型觸媒を得る事が不可能となるのみならず、成型作業自體が困難になる。故に、磷酸觸媒は押出成型を行ふにしても、適當に乾燥した粉末として之れに充填しなければならぬ。又、觸媒の押し出しをスクリュエを用ひてやる形式のものもあるが、磷酸觸媒粉末をスクリュエで攪拌する時にはベトベトになつて遂にはスクリュエを停止せしめてしまふ。磷酸觸媒粉末の加壓には簡單なピストン式を採用するのが最善の策である。

以上の 2 點に留意して押出成型機を試作し、之れを使用してみると、觸媒粉末は容易に成型せられ、腐蝕も皆無ではないが錠劑成型機の場合程問題にならず、従つて故障も少く、成型能力は甚だ大である事を認めた。此の試作押出成型機による成型觸媒の完成品の強度は荷重試験 40~50kg 程度であつたので、強度を更に増加すべく成型機を改良し、第 2 回の試作成型機を作つた。此の成型

機は3本の押出圓筒を有し、3聯装のピストンにより充填觸媒粉末は各筒毎に順次押出されて行く。動力は1HP 電動機より齒車を経てピストンに傳へられる。

此の成型機は0.5×1m程度の床面積を占めるのみであるが、平均強度80~100kgの觸媒を工業的規模に於て生産し得る。

著者の處方による磷酸觸媒は總て珪藻土に對し30%の黒鉛を含有してゐるが、此の黒鉛の存在が押出成型機の場合にも、錠劑成型機の場合にも豫想以上に成型作業を圓滑ならしめる事が認められた。

3. 觸媒の強度に影響する諸因子

本小節に於ては、固体磷酸觸媒の製造工程中の諸操作が觸媒の強度に對して如何に影響するかを觀察した結果を報告する。

(1) 觸媒の強度と熱處理の關係

此處に於ける熱處理とは觸媒の成型前の乾燥、成型後の乾燥並びに第5章に於て述べた本格的の熱處理のすべてを含むものとする。

(i) 成型前の乾燥の影響

磷酸と擔體とを混和して成型可能になる迄乾燥するのであるが、觸媒粉末が成型可能である乾燥状態は可成廣範圍であるから、前乾燥状態の種々異つた成型觸媒を得る事が出来る。成型前の乾燥時間を異にした觸媒の強度を比較すれば次表の如くである。擔體は眞狩珪藻土に30%の黒鉛を添加したもので、酸添加量は珪藻土に對し4倍である。

成 型 前 乾 燥 時 間	1hr	5hr	10hr
成型後8hr乾燥したものゝ強度	47kg	123kg	—
熱處理 300°C-12hr を適用したものゝ強度	101kg	114kg	70kg

(強度は荷重試験を以て示し、數ヶの錠劑の平均値である)

即ち、成型前の乾燥は成型觸媒の強度に對してあまり大きな影響はないが、乾燥が不充分でも乾燥が過度でも觸媒強度は小となる傾向を示してゐる。以上は錠劑成型の場合の例であるが、押出成型に於ては成型前の乾燥の強度に對する影響は更に小となる様である。但し、過度に乾燥した觸媒粉末は押出成型機にかけるときは抵抗が大きく、成型が圓滑に行はれない場合がある。

(ii) 成型後の乾燥の影響

著者の觸媒製造法によれば成型觸媒を更に數時間200°Cに於て乾燥するのであるが、此の成型後の乾燥は觸媒の強度を増加する爲に甚だ効果的である。次表に示す如く、成型後の乾燥時間が長い程觸媒の強度は増大する傾向がある。此の例にとつた觸媒の擔體は岡山珪藻土で他の處方は(i)の例と全く同様である。

成型後乾燥時間(200°C)	4hr	8hr	12hr
乾燥觸媒平均強度	58kg	132kg	180kg

(iii) 熱處理の影響

多數の實驗結果に徴すれば、熱處理時間の延長は大體觸媒強度を増加する傾向にある。然し、(ii) に述べた成型後の乾燥により觸媒に充分な強度を與へれば其の後の熱處理は強度に殆ど無關係となる事は次の表に示す如くである。故に、熱處理前に觸媒に強度を與へる事は、熱處理條件を全く性能の向上のみの目標として選定し得る爲に甚だ有利である。

熱處理時間 (300°C)	0hr	8hr	10hr	12hr	14hr	16hr
完成觸媒平均強度	196kg	139kg	147kg	215kg	191kg	175kg

(擔體は眞珪堊土、他の處方は (i), (ii) の例と同じ。成型觸媒乾燥 200°C-8hr)

(2) 觸媒の強度とスチーミングとの關係

第2節に於て述べた如く、スチーミングを適當に行ふ時は觸媒の活性を著しく増大せしめるが一方スチーミングは觸媒の強度を低下せしめる。岡山珪堊土を擔體とする觸媒に就て其の例を示せば次の如くである。

成型觸媒乾燥條件 熱處理條件	200°C-12hr			
	350°C-4hr			
スチーミング條件	行はず	300°C-0.5hr	300°C-1hr	300°C-1hr
スチーミング時期		熱處理後	熱處理後	熱處理前
完成觸媒平均強度	150kg	54kg	43kg	76kg
完成觸媒によるノルマルブテン反應率	60.1%	77.2%	75.0%	87.7%

上掲の例の如く、スチーミングは觸媒強度を著しく減ずるが、之れを熱處理に先行させる時には或程度強度低下が防止出来る事が知られる。

(2) 結 論

固體磷酸觸媒に強度を與へる要素は2ある。其の1は觸媒粉末の機械的強壓による接着であり、其の2は觸媒粉末の化學的融着である。

第2の化學的融着の原因となるものは、第6章第2節に於て述べた珪堊土と磷酸との反應である。珪堊土は磷酸と殆ど反應せず其の表面が僅かに磷酸によつて侵されるだけであるが、此の珪堊土表面と磷酸との反應が、觸媒粒子が極めて近距離に壓縮されてゐる時には粒子相互の融着を招來するものと考へられる。成型觸媒が乾燥若は熱處理の工程に於て其の強度を増加するのは此の原因に基く。

従つて、此の化學的融着による強度増大の効果は觸媒の成型後に珪堊土表面と磷酸との反應が進行する如き場合でなければあまり期待出来ないわけである。即ち、觸媒粉末の乾燥が長時間に亘つて行はれ、珪堊土と磷酸との反應が、此の粉末状態に於て略完了してしまふならば、此の粉末を成型し更に熱處理しても粉末の化學的融着による觸媒の強度増加の現象は殆ど起らない。成型前に過度に乾燥した觸媒の強度が完成状態に於てあまり大きくないのは此の爲である。

一般に自動式炭劑成型機に於ては、之れに適する粉末の乾燥状態が、押出成型機の場合に比し

て高い乾燥度を要求するから、此の乾燥度を得るに至る乾燥期間中に珪藻土と磷酸との反應が殆ど完了してしまふので、錠劑成型觸媒の強度は専ら機械的強壓のみによつて與へられる事になり、化學的融着は之れに與る事僅小である。然るに、押出成型機は珪藻土と磷酸との反應が未だ充分進行してゐない程度の乾燥度の觸媒粉末を容易に成型し得るから、押出成型觸媒は機械的強壓に加へて、乾燥、熱處理工程中に化學的融着に基く著しい強度増加が見られる。此の點も確に押出成型機の一つの利點である。而して、成型觸媒の乾燥と言ふ操作は、此の期間内に化學的融着による強度増加を完成させる目的で行はれるものである。

觸媒の強度の點より見ても、スチーミングは成るべく行ひたくない。此の爲にはスチーミングを行はずとも高性能の觸媒を製出し得る様、擔體珪藻土並びに熱處理條件を選定せねばならぬ。

已むを得ずスチーミングを行ふ場合には、之れを熱處理に先行せしむべきである。又、適當なスチーミング装置によつて、第2節の例に示した如く、成型前のスチーミングを採用し、其の後、觸媒粉末を押出成型機にかけ、成型、乾燥後熱處理を行へば、スチーミングによる強度低下はおそらく防止し得るのではないかと思はれる。

成型觸媒の形狀並びに強度と性能との關係は多數の實驗に就いて觀察したが、成型觸媒の徑を4mmより10mmの間で變じた場合、並びに荷重試験強度が300kg以下の場合、何れも觸媒の形狀、強度が性能に影響する事實は認められなかつた。従つて上述の範圍では、成るべく強度の大きい大型の觸媒を使用して差支へないわけである。

第4節 スチーミング作業を中心とした固體磷酸觸媒製造法試案

既述の如く、スチーミング操作は磷酸觸媒表面に残存する微量の水分を除去する爲に非常に効果的であつて、熱處理によつて除き得ない水分をよく逐出し、僅々30分のスチーミングの脱水効果は數時間の熱處理の夫れに匹敵する。従つて、從來の製造工程に於て、熱處理を主、スチーミングを従に考へてゐるのに對し、スチーミングを主とする製造工程を採用すれば觸媒の製造時間を著しく短縮し得る筈である。

然るに、一方、スチーミングは觸媒の強度を著しく低下させるから、此の問題を解決すれば、スチーミング作業を主とする製造法が確立されるわけである。

以上の理由により、本節に於てはスチーミング作業を主とする磷酸觸媒の製造實驗を行ひ、完成觸媒の性能並びに強度を検討してみた。

1. 實驗結果

第8-11表 岡山珪藻土を擔體とする觸媒のスチーミング仕上成績 (I)

觸媒組成：岡山珪藻土 100, 黒鉛 30, 90%正磷酸 400
(成型後 200°C に於て 8hr 乾燥し直にスチーミング (300°C-3hr) を行ふ。)

スチーミング後乾燥時間	スチーミング 前の 觸 媒	300°C-0.5hr	300°C-1hr	300°C-2hr	300°C-3hr
試料オレフィン容積	10.1%	10.1%	10.1%	10.0%	10.2%

反 應 オ レ フ ィ ン 容 積	3.2l	8.4l	8.3l	7.9l	7.8l
反 應 率	31.7%	83.1%	82.1%	79.0%	76.5%
重合油/10l 試料オレフィン	2.3cc	19.3cc	18.1cc	17.0cc	15.9cc
觸 媒 平 均 強 度	83kg	65kg	—	—	101kg

(反應溫度 200°C, 空間速度 40, 試料 n-ブテン)

第 8-12 表 岡山珪藻土を擔體とする觸媒のスチーミング仕上成績 (II)

[スチーミング條件, 重合條件, 觸媒組成, 成型後乾燥條件全部前表と同じ]

スチーミング後乾燥時間	スチーミング 前 の 觸 媒	300°C-0.5hr	300°C-1hr	300°C-2hr	300°C-3hr
試 料 オ レ フ ィ ン 容 積	10.3l	10.0l	10.1l	10.5l	10.3l
反 應 オ レ フ ィ ン 容 積	2.8l	7.2l	7.5l	7.9l	8.2l
反 應 率	27.2%	72.0%	74.2%	75.2%	79.6%
重合油/10l 試料オレフィン	1.6cc	15.5cc	15.8cc	15.0cc	16.5cc
觸 媒 平 均 強 度	91kg	58kg	94kg	149kg	140kg

第 8-13 表 岡山, 眞狩配合珪藻土を擔體とする觸媒のスチーミング仕上成績

{ 觸媒組成: 岡山珪藻土 50, 眞狩珪藻土 50, 黒鉛 30, 90%正磷酸 400
成型後 200°C に於て 8hr 乾燥し, 直ちにスチーミング (300°C-1hr) を行ふ。 }

スチーミング後乾燥時間	スチーミング 前 の 觸 媒	300°C-1hr	300°C-2hr	300°C-3hr	300°C-4hr
試 料 オ レ フ ィ ン 容 積	10.2l	10.2l	10.5l	10.6l	9.5l
反 應 オ レ フ ィ ン 容 積	2.7l	8.9l	9.4l	9.3l	8.0l
反 應 率	26.5%	87.3%	89.5%	87.8%	84.2%
重合油/10l 試料オレフィン	2.6cc	20.3cc	19.6cc	17.4cc	16.9cc
觸 媒 平 均 強 度	101kg	36kg	40kg	40kg	57kg

(重合條件は前表と同じ)

2. 實驗結果に對する考察

岡山珪藻土を擔體とする觸媒は完成觸媒の性能は反應率 75~80% 程度のものであるが, スチーミングを主とする製造處理を行つても, スチーミング後の乾燥を適當に行へば充分な強度を有するものが得られる。故に, スチーミング前の觸媒の強度が 80kg 以上ならば, 此の操作によつても 100kg 以上の強度を有する完成觸媒を得る事が可能である。

然るに, 岡山珪藻土, 眞狩珪藻土 5:5 の配合擔體を使用したものは, スチーミング仕上げ後の完成觸媒の性能は反應率 80% 程度で良好であるが, 其の強度がスチーミング前の觸媒に比して半減する憾みがある。従つてスチーミング前の觸媒の強度が少くも 150kg 位なければ, ブタノール脱水ガス用の重合觸媒に對して, 本節の方式の製造法を適用する事は不安である。然し, 石油精製所の副成ガス用の重合觸媒製造の場合は何等差支へない¹⁾。要するにスチーミングを中心として觸媒の

1) 此の場合には觸媒強度 20-30kg 程度で長期の使用に耐え得る。

製造時間の短縮を企圖する本節の試案は工業的に充分な意義を有するものと考へられる。

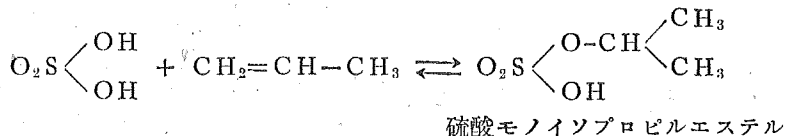
第9章 固體磷酸觸媒の存在の下に於るオレフィンガスの重合

第1節 酸性觸媒によるオレフィンの重合反應機構

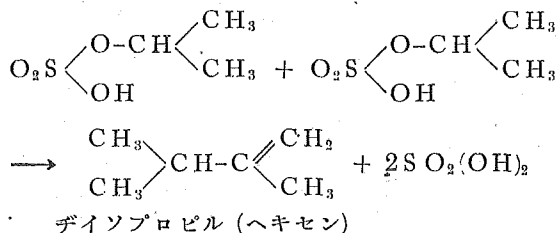
酸の存在の下に於けるオレフィンの重合反應の機構に對しては從來多くの研究者が種々の假説を提唱してゐるが、未だ全面的に承認せられてゐるものはない。本節に於ては是等の學說中著名のもの2, 3に就て論述する。

1. Ipatieff 氏の研究¹⁾

Ipatieff 氏はエチレン、プロペン、ブテン等を、加壓の下で、低溫に於て硫酸と反應せしめ、エチレンよりはデエチルエステルを、プロペンよりは少量の重合油とイソプロピルエステルを、ブテン類よりは重合油を得た。此の結果よりして、オレフィンが硫酸の存在で重合する経路は、先づオレフィンが硫酸と反應して硫酸エステルとなり、硫酸エステルが分解して重合油（原料オレフィンの重合體）を生成すると考へたのである。エチレン、プロペンのエステルは比較的安定であるから低溫に於ては分解せずに分離し得る、ブテン類のエステルは不安定で生成すると直ちに分解してしまふ。反應溫度を高くすれば、エチレン、プロペンの場合でも、中間體であるエステルの生成は認め難くなり、反應生成物として重合油のみを得る。例へば、プロペンの場合は、



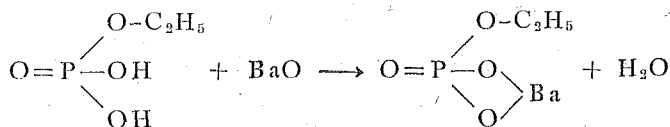
の如くエステルを生成し、此のエステルが次の如く分解して重合體を遊離し、酸は再生される。



更に同氏はエチレンを初壓 100atm で95%正磷酸と共に約 200°C に加熱した。此の條件でエチレンの壓力は反應の進むに従つて降下し、約 60atm に到つて一定となつた。此の點で加熱を中止して反應生成物を點検して見ると殘留ガスは全部エチレンであつた。液狀生成物は之れを氷水に注ぐと殆ど油分を分離する事無く全部水に溶解する。氷水は磷酸1容に對して1容位を加へたのである。此の溶液を 60°C に加溫しつゝ、炭酸バリウムと水酸化バリウムを液が弱アルカリ性を呈する迄加へ、沈澱する磷酸バリウムを濾別する。此の濾液にアルコールを加へれば再び白色針狀の結晶が沈

1) Ipatieff, "Catalytic Reactions at High Pressures & Temperatures". p. 593.

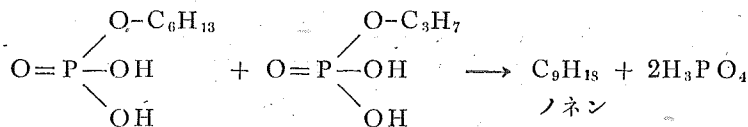
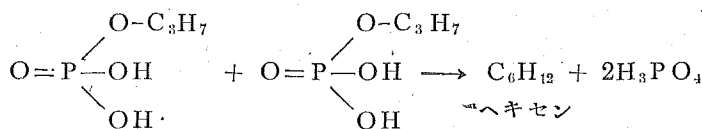
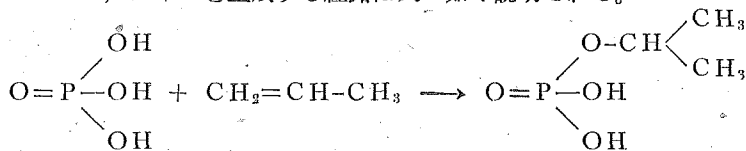
澱する。此の結晶は分析の結果次の反応によつて生成した燐酸モノエチルエステルのバリウム鹽である事が確認された。



つまり、最初の液状生成物は、燐酸と燐酸モノエチルエステルとの混合物であつたのである。

同様の操作によつて、プロペンと燐酸とより燐酸のイソプロピルエステルを得る事が出来た。

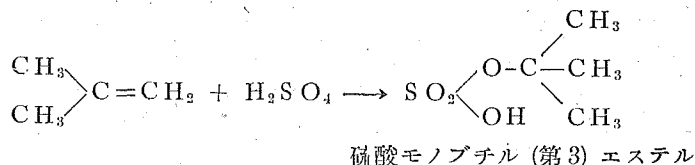
即ち、是等の實驗結果は、燐酸を重合觸媒として用ひた場合も、硫酸の時と同様、燐酸エステルが重合反應の中間體となる事を示すものである。仍て、燐酸の存在の下にプロペンより其の重合體であるヘキセン、ノネンを生成する経路は次の如く説明される。



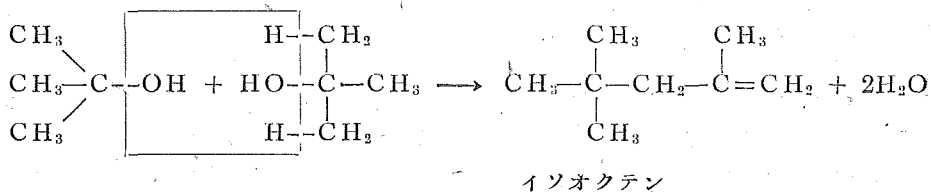
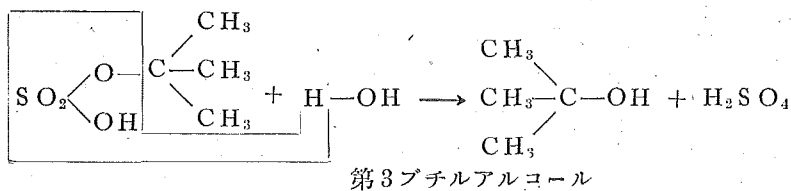
燐酸のヘキシルエステル 2 分子より同様にしてドデセンが生成されるものであらう。一般にプロペン重合油中にノネンが多量存在し、ヘキセンが少量であるのはヘキセンがヘキシルエステルとして反應を繼續して行く爲と思はれる。

斯くの如く、酸類を觸媒としてオレフィンの重合を行ふ場合には第 1 段の反應としてオレフィンが酸と結合してエステルを形成する事は略確實性があると假定して Dunstan 氏¹⁾ の行つた實驗の如く、酸が稀薄である時には、エステルより重合體に移る間に、エステルの加水分解によるアルコールの生成、其のアルコールの脱水等の現象が認められる。此の場合の反應經過は次の如く説明すればよいであらう。

稀硫酸によるイソブテンの重合

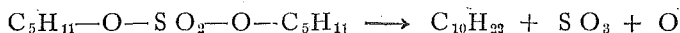


1) Dunstan, J. Inst. Petr. Tech., 22. 347. 1936.

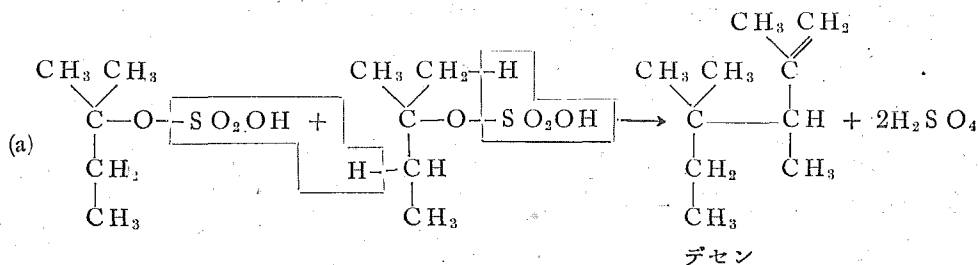


上記の Ipatieff 氏の説はオレフィン重合の第1段階である眞重合反應の機構と第1次重合體である高級オレフィンの生成経過とをよく説明してゐるが、更に同氏は硫酸による重合の際、或は燐酸による重合でも反應條件の苛烈な時に生起する、所謂、錯重合 (Conjunct Polymerization) をも同様の経路で説明し様と試みた。

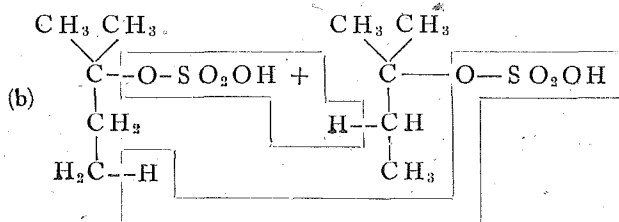
アミレンを 0°C に於て 92% 硫酸で處理した場合、反應生成物は大部分オレフィンであるが、低沸點溜分には $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ に相當するパラフィンの生成を見、又、高沸點溜分には不飽和環狀化合物の存在が認められた。 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ なる飽和炭化水素の生成に對しては次の如き反應を想定した。

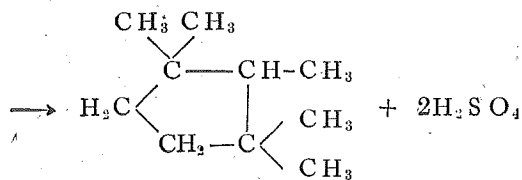


又、環狀化合物の生成の経路は、オレフィンの硫酸エステルが分解する時に、重合體として同じくオレフィンを生成する際と水素原子脱却の様式が異なると考へるのである。即ち、エステルの分解が次の (a) の様式で行はれればオレフィンを生成し、(b) の様式で行はれれば環狀化合物であるナフテンが得られる。



(オレフィン)



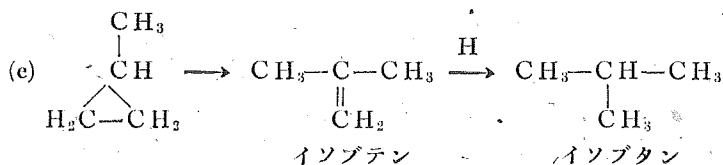
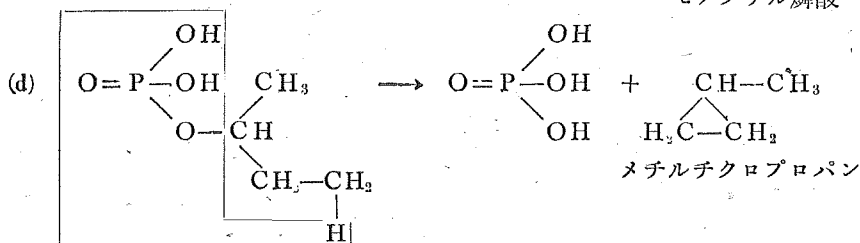
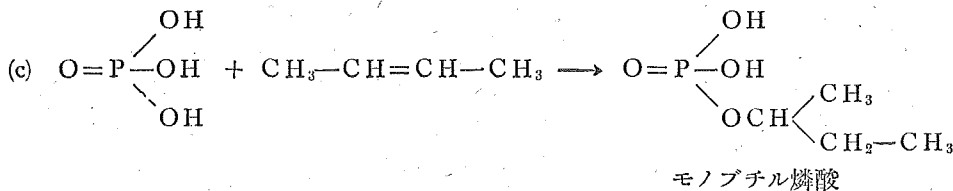
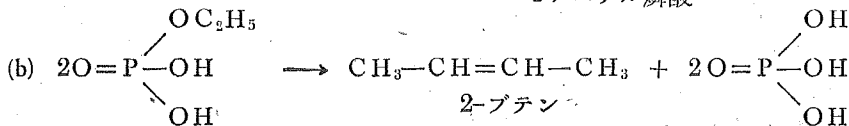
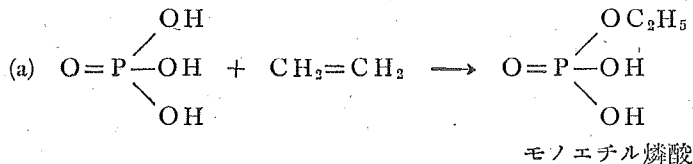


ペンタメチルチクロペンタン

(ナフテン)

(b)の如くして生成したナフテンは、酸や鹽化アルミニウムの存在では、直ちに水素原子を放出して1環若くは多環の不飽和炭化水素に移行する可能性は充分にあり、遊離した水素原子はオレフィンを水素添加してパラフィンをつくつたり、或は上述のエステルよりパラフィンを生成する時副生した發生機の酸素原子と化合して水を生じ、更に無水硫酸と結合して硫酸を再生すると言ふのである。

* 又、同氏はエチレンを燐酸の存在で加壓下に重合せしめた時に、ガス狀生成物中にイソブタンを見出したが、此のイソブタンの生成経路に對しては次の如く説明してゐる。



イソブテンの水素添加に使用される水素はナフテンの脱水素等の際発生したものである。

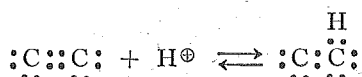
Ipatieff 氏のオレフィンの重合反應の機構に對する説は上述の如くであるが、“Conjunct Polymerization” に於けるオレフィン以外の炭化水素の生成過程に關しては未だ疑問の點が多々ある様である。

2. Whitmore 氏の研究¹⁾

Whitmore 氏は酸性觸媒のオレフィンを重合する作用は、夫れの有する水素イオンの働きであると考へ、プロトンの媒介によるオレフィンの重合反應の機構を次の如く説明した。

一般に、HX (Xはハロゲンの如き強負電荷を有する基) なる分子を容易に附加するオレフィンは又重合し易い。

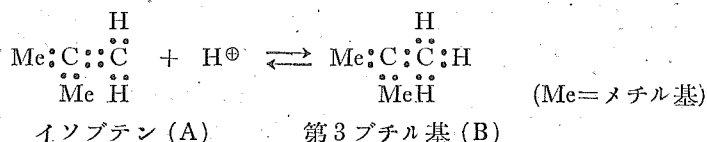
HXの附加する場合も、重合の場合も其の反應の第1段階はオレフィンの2重結合に對するプロトン(酸性觸媒より來る)の添加である。



此の反應によつて、一方の炭素原子(上圖左方)は6箇の電子しか有しない事になるので正電荷を帶び、其の爲に次の如く變化する可能性を生じて來る。

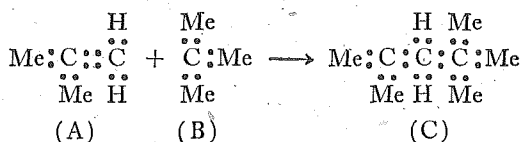
- (a) 負電荷を有するイオンとの結合。前記 X の如きものを附加する。即ち此の場合はオレフィンに對する HX の附加反應となる。
- (b) プロトン附加の逆反應を起し、附加したプロトンを放出して原オレフィンに戻るか、又は別のプロトンを放出して他のオレフィンに變ずる。
- (c) プロトンを放出すると共に炭素連鎖の構造をも變じて他のオレフィンになる。(異性化)
- (d) 重合を起す。之れはオレフィンにプロトンが添加すると同様の形式で2重結合の一方の炭素にプロトン附加により正電荷を帶びたオレフィン基が附加する。此の結果、やはりプロトンを有する大なるオレフィン基が生じ、同様にして更に大分子のものに進行しプロトンを放出して安定なオレフィンが遊離する迄繼續される。

プロトンの媒介による重合反應の機構をイソブテンを例にとつて示せば次の如くである。

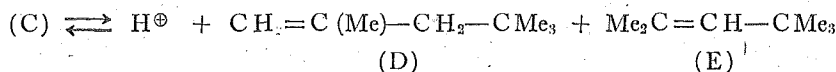


第3ブチル基(B)は更にイソブテン分子(A)に附加する。

1) Whitmore, Ind. Eng. Chem., 26, 94, 1934.

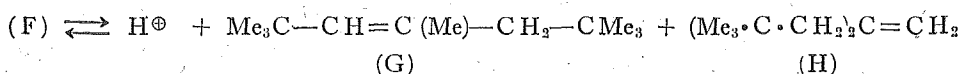
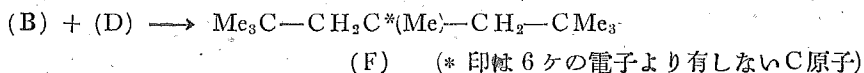


(C) は正電荷を帯びてゐるが、プロトンを放出すると共に 6 ケの電子より有しない炭素原子は隣りのメチル基、或はメチレン基より 1 組の電子を取つて 2 重結合をつくり安定なオレフィンとなるので、此の反應により 2 種のオレフィン異性體を生ずる。



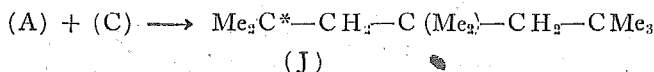
斯くして $\text{H}^{\oplus}$ は再生される。即ち、此の反應は水素イオンを有する物質の存在により促進される。實際、イソブテンの重合によるダイソブテンは、2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 (D) と 2, 4, 4-トリメチルペンテン-2 (E) を 4 : 1 の割合で含んでゐる。

此の段階に於ては、3 種のオレフィン、即ち、イソブテン (A)、2 種のダイソブテン ((D) 及び (E)) 並びにプロトンを有する遊離基 (B) 及び (C) が共存してゐる事になるから、是等の種々の組合せによつて更に種々の高級重合體が生成して来る。例へば (B) と (D) が反應したとすれば、先づ中間體 (F) を生成し、(F) はプロトンを放出して安定なオレフィンとなるが、プロトンを放出する様式によつて 2 種の異性體 (G) 及び (H) が出来る。

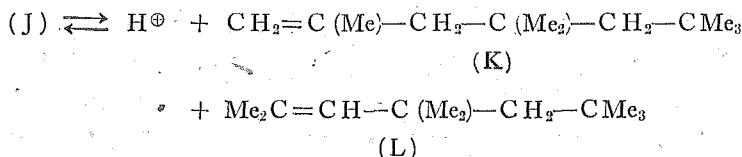


實際、トリイソブテン中には 2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプテン-3 (G) 及び不整デベンチルエチレン (H) を含む。(B) と (E) の結合によればエチレンの 4 置換體であるトリイソブテンが生成する筈であるが、かゝる物質はイソブテンの重合によるトリイソブテン中には見出されてゐない。

(A) と (C) とが結合する時は、



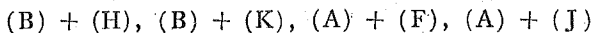
の如く、(J) なる中間體をつくり、之れは次の如くプロトンを放出して、オレフィン (K) 及び (L) を生成する。



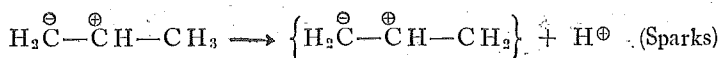
2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプテン-1 (K) 及び 2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプテン-2 (L) は何

れもトリイソブテン中に見出される。

同様に、テトライソブテンの異性體も、次の如き組合せによつて生成するものが存在する可能性がある。



Whitmore 氏の説によれば、反應の媒介者であるプロトンは酸性觸媒から來るのであるが、Sparks 氏等¹⁾ は此のプロトンの媒介作用は酸性觸媒の有無に拘らず行はれるものであつて、従つてプロトンは外部より來るものでなく、オレフィン分子自身が放出するものであると言ふ説を提唱してゐる。



3. Baker 氏の研究

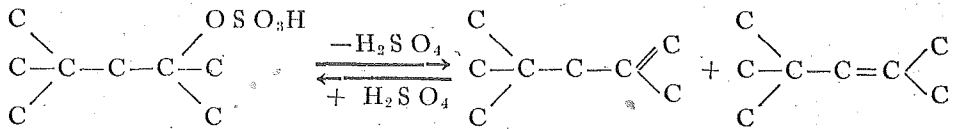
Brooks, Humphrey 兩氏の實驗によれば、オレフィンを 85% 硫酸に溶解せしめたものに氷水を加へれば直ちにオレフィンの種類に對應するアルコールの生成を見るが、此の條件ではオレフィンと硫酸とが結合して生ずる酸性硫酸エステル加水分解速度は極めて緩慢であつた。又、100% 硫酸によつてはヘキセンよりアルコールを得る事は出来なかつた。是等の事實はオレフィンよりアルコールが生成する場合、硫酸エステルを其の中間體として考へる事が必ずしも必要でないと言ふ事を示すものである。之れを更に演繹すれば、酸性觸媒は確かにオレフィンの 2 重結合の附活を促進するには違ひないが、其の附活は、Ipatieff, Whitmore 兩氏が考へた如く、オレフィンの 2 重結合の箇所に觸媒が實際に結合して中間體をつくらなくても（勿論、中間體をつくる場合もあらうが）行ひ得るのではなからうかと言ふ事になる。

即ち、酸性觸媒がオレフィンの 2 重結合に附加しないでも、之れが 2 重結合に近接した場合に 2 重結合の炭素原子は附活されると言ふ考へ方である。（當然、之れに引續いてプロトンの添加は行はれるが、プロトンの添加によつて附活が開始されると言ふ Whitmore 氏の説とは異なる。）此の説は Baker 氏等によつて支持されるもので、之れによつて再びオレフィンの重合、異性、加水等の反應を考へて見れば次の如くである。

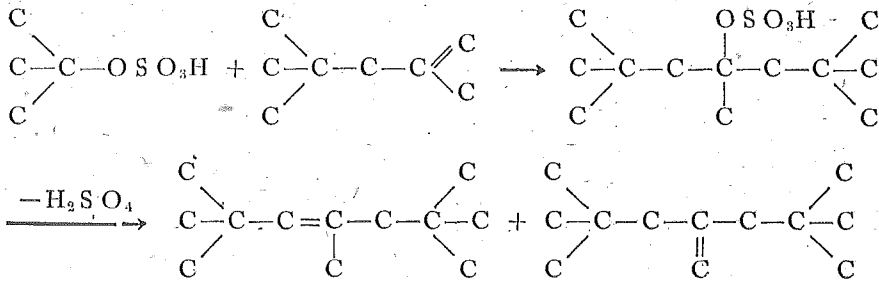
プロペンの重合及び加水



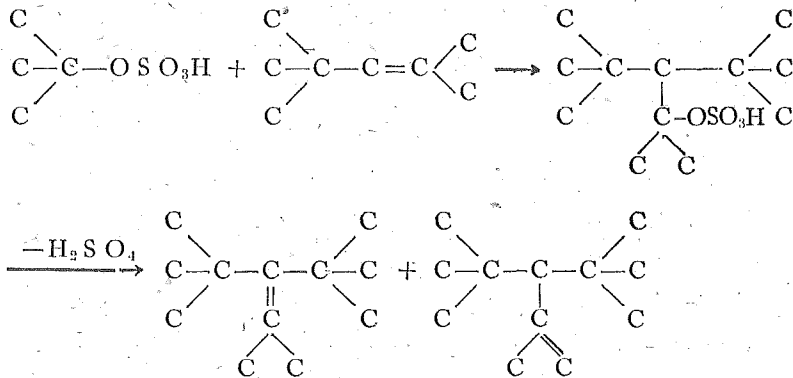
1) Sparks, Rose & Frolich, Trans. Faraday Soc., 35, 1040, 1939.



又、同様に3重化に対しても第3ブチルエステルと2重體との結合によるものと考へるのである。



或は、



同氏は此の説によつてイソブテン以外のオレフィン類の重合、並びに共重合の反應經過を説明し、之れによる豫想生成物が實際確認された反應生成物とよく一致する事を示してゐる。

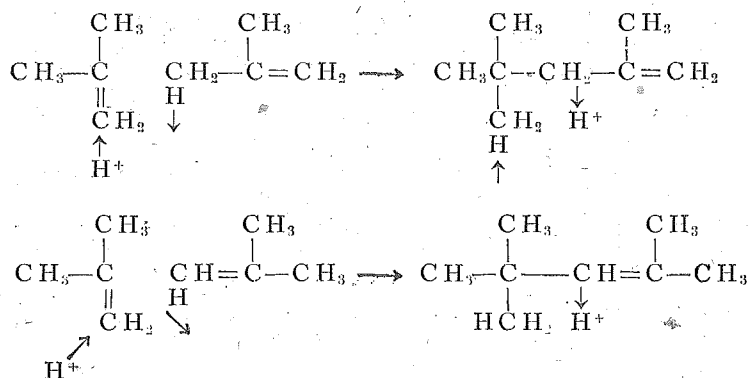
5. 堀内壽郎氏の研究¹⁾

堀内壽郎氏は最近、量子統計力學的反應速度理論に據つて、酸性觸媒によるオレフィンの重合並びに異性化反應の機構を提出した。

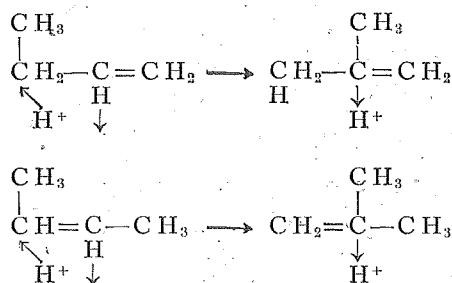
堀内氏の説は觸媒表面に陽子が露出してゐる事を前提とする。而して、觸媒上の1陽子が炭化水素の1炭素原子に近附き、一方、他の炭素原子に結合してゐる水素原子が、陽子を安住せしむべき觸媒上の場所に近附いてゐる状態から、量子力學的共振によつて、其の陽子及び水素原子が役割を取換へた状態に移行する事によつて重合又は異性化が起るとするものである。

イソブテンの重合

1) 堀内壽郎, 觸媒研究所報告第9號,



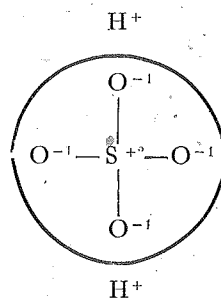
ノルマルブテンの異性化



即ち、堀内氏の提唱する機構は前記 Baker 氏のものと甚だ似てゐるが、同氏は此の機構の下に反応の生起する可能性が、従来発表せられた諸機構に従ふ可能性に比して最も大である事を理論的に説明してゐる。

山口成人氏の電子線による研究（第5章参照）によれば、硫酸若しくは燐酸の水素原子は陽子となつて硫酸イオン又は燐酸イオンに附着したまゝ自由表面に露出してゐる事が示されてゐる。重合反応若しくは異性化反応の第1段階としてオレフィンの炭素原子に移行する陽子は此の酸觸媒の陽子であつて、同時に酸の酸素原子が他の炭素原子に附屬して居る水素原子を奪ふわけである。従つて、堀内氏の機構に従へば酸性觸媒が重合又は異性化反応に有効である爲には、夫れが陽子をオレフィンに對して放出する能力と、オレフィンより水素原子を褫奪する能力とを兼備せねばならぬ。後者の強弱に對しては酸根種類並びに其の中心たるべき原子（硫酸の場合には硫黄原子、燐酸の場合には燐原子）が大なる影響を及ぼす事になる。

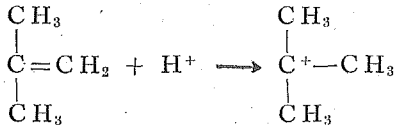
堀内氏は酸性觸媒の例として硫酸をとり、其の電子状態の最も代表的なものとして、種々の想定した電子状態の中で最低エネルギー値を示す次の構造を選定した。



エネルギー—77.5e.v.

而して、此の電子状態の硫酸を觸媒とする場合の重合反応に於ける活性化熱を、同氏の機構、

Whitmore 氏の機構並びにエステル生成を想定する機構に就いて計算した。此の計算の結果によれば、同氏の機構による活性化熱は 23 Cal (2 重結合の移動の場合は 31 Cal) であるのに對し、Whitmore 氏の機構は其の第 1 段階である



の反應に於て既に 40 Cal の活性化熱を要する。又、エステル生成の場合はエステルの形成に對して 33 Cal の活性化熱が必要である。

仍て、活性化熱の著しく大きい Whitmore 氏の機構は最も生起し難いものとして、堀内氏の機構とエステル生成の機構とを更に比較して次の結論に到達した。

即ち、2 重結合の移動の如き異性化反應の場合には、エステル生成に於ても堀内氏の機構に於ても、夫々の臨界状態への移行に伴ふエントロピー増加の差異はないわけであるから、活性化熱の大小によつて直ちに反應速度を比較し得る故に、同氏提出の機構による反應はエステル生成による反應と大體同じ速度か又は少し速く進む。重合反應の場合は單量體 (Monomer) に就て 2 分子的である堀内氏の機構によれば、單量體が常溫常壓附近に在る時臨界系生成によるエントロピー増加 ΔS^* は、單量體に就て 1 分子的であるエステル生成のものに比して約 7 單位少い。然るに反應速度 V を支配する活性化遊離エネルギー ΔF^* は活性化熱 ΔX^* 、 ΔS^* 及び反應速度と次の關係に在るから、

$$\Delta F^* = \Delta X^* - T\Delta S^* = RT \log V + \text{恒數}$$

堀内氏提出の機構に於て、 $-T\Delta S^*$ が例へば $7 \times 400 \div 3 \text{ Cal}$ 位エステル生成の場合より大きくても ΔX^* の方が 10 Cal 以上も小さいから、結局反應速度はエステル生成の場合よりも速い事になる。従つてエステル生成を経由する重合及び異性化反應は生起の可能性はあるが主要な経路ではない。

更に堀内氏は次の諸觀點よりして、同氏提出の機構が他の可能なる機構に比して最も生起し易いものである事を強調してゐるのである。

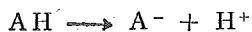
(1) 同氏提出の機構に於て重合反應の活性化熱がエステル生成のものよりも小さくなるのは、陽子の中和と其の逆操作中性水素原子の陽子化を同時に起す事により、陽子中和が單獨に起る時に要すべき大きな仕事を或程度迄對償する爲であると考へ得る。尙、堀内氏の機構に於ては觸媒に電子状態に變化を生ぜず、反應の惰性は陽子若は中性水素原子と之れを附けてゐる陰性原子との相互作用のみに在るのであるから、界面の陰性原子の上に陽子が坐つてゐる様な觸媒に於ては何れも同じ機構で同じ位の活性化熱で反應が起ると言ひ得る。

(2) 堀内氏は先きに酸鹽基接觸反應を解析して、

(i) 變化を受ける分子が陽子を受取る段階



(ii) 陽子を放出する段階



(iii) 陽子を受取ると同時に放出する段階としてゐるが、此處に述べた堀内氏の機構は (iii) の型に屬し、Whitmore 氏の機構の第 1 段は (i) に屬する。前述の如く特に硫酸觸媒に於ては、(iii) が進行して (i) が實際的に進行しないのであるが、界面の陽子授受の反應に於ては均一系に於けるよりも一層 (iii) のみが主動的に進行し得る事は次の如く推論される。均一系に於ては (i) の反應によつて生じた陽イオンは水和によつて安定されるが、界面に於ては之れが出来ない。従つて (i) の反應によつて生じた中間状態のエネルギーが著しく高くなつて實際的に進み得ない事になる。又、(ii) の反應によつて生じた陰イオンも均一系に於ては陽イオンと同様に水和によつて安定化されるが、表面に陽子が安定に在り得る程陰性の原子が表面に並んでゐる觸媒の表面に於ては到底陰イオンは安定に存在し得ない。従つて (ii) は更に起り難い。

(3) 中性の吸着水素原子が陽子と同様の役割をして重合、異性化を起す機構に就て考へる。中性水素原子は原子核の有効荷電が小さい爲に遠くまで反撥力を及ぼすけれども、此の反撥ポテンシャルは堀内氏の機構に於ける活性化熱の中に重要な因子として含まれてゐるわけであるから、之れを以て、堀内氏の機構による重合、異性化反應が起り得ないとする事は出来ない。又、逆に考へれば中性水素原子は夫れが吸着してゐる原子に陽子程密着してゐないから、之れを引き出すに要する仕事小さく、却つて重合、異性化が起り易いとも豫想される。然し、一方中性水素原子は陽子と異り荷電の變化を伴ふ事なしに一つの原子から他に移り得るから、重合や異性化の如き多數の原子が關係し、原子間の距離にも異動を生ずる様な反應よりも、簡単な水素添加反應の方が優勢に進行する可能性がある。

(4) 陽子と水素原子との性質を兼備してゐる様な H_2^+ が陽子の役割をして重合、異性化を起す場合を考へると、此の時は一方の炭素原子に同時に 2 個の水素原子が着くと同時に他方から 2 個の水素原子が H_2^+ となつて抜けて行かなくてはならぬ。従つて此の機構が考へられる場合は極めて限られるのみならず、此の反應の活性化熱も可成大きくなる事が豫想せられるから、此の機構は陽子の授受の機構に較べて非常に起り難いものとする事が出来る。

6. オレフィン重合體の構造に對する Wachter 氏の研究¹⁾

前述の如く、オレフィンの重合反應の機構に對しては、多くの學者によつて種々の説明が與へられて居り、之れによつて重合體中に存在が確認されてゐる成分の生成の經路を一應推測し得るのである。然し、原料オレフィンの構造が分つて居たとしても、重合反應によつて之れより生成すべき總べての重合體の構造を理論的に豫知する事は到底不可能である。

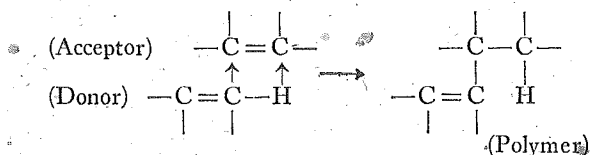
1) Wachter, Ind. Eng. Chem., 30, 822, 1938.

單にオレフィンの數分子が結合すると云ふ一見簡單に見える重合反應に於ても、之れを詳細に觀察する時には、オレフィンは結合と同時に其の2重結合の位置や炭素連鎖の構造を變じて多數の異性體を生成するのみならず、更に進んで是等重合體同志又は原料オレフィンと重合體が同様複雑さで反應してゐる事が知られるのである。原料オレフィンの2重結合のみを考へても、例へばペンテン (C_5H_{10}) よりデセン ($C_{10}H_{20}$) を生成する場合、デセンの異性體として實に377種を考へ得るのである。勿論、重合の條件によつて是等異性體の一部が生成されるのであるが、如何なる反應條件で如何なる構造の重合體が生成されるかと言ふ問題に對する完全な説明が現在の處では未だ與へられてゐない。

Wachter 氏は此の問題の解決に對する一助として、重合反應に對する數種の法則を提唱し、之れを以て重合體の構造を決定する指針とした。此の法則は反應生成物が $C_{16} \sim C_{20}$ 以下のオレフィンである様な比較的簡單な重合反應に適用されるものである。然し、此の説も例へば2重結合の兩側の炭素原子が水素原子を有しない様な場合には適用し得ないわけであつて、重合體構造判定の參考とするには便利であるが、一般に重合反應の進行經過の探求に對する明確な指針とする事は出来ない。以下に同氏の説の大略を紹介する。

Wachter 氏はオレフィン重合の第1段階は、一方のオレフィンの2重結合の兩側の炭素に對して、他方のオレフィンの2重結合の片側の炭素に附屬してゐた水素原子、及び其の水素原子を失つた残余のオレフィン基が夫れ夫れ附加される反應であるとしてゐる。

即ち、重合反應の第1段階はオレフィンの2重結合に水素や臭素が附加される様式と本質的に同一であると考へたのである。此の考を圖示すれば次の如くなる。



従つて、一方のオレフィンの2重結合は他方のオレフィンの分裂部分によつて飽和されるわけであつて、此の2重結合を失ふ方のオレフィンを“Acceptor”と稱し、他方の水素原子とオレフィン基とに分裂するオレフィンを“Donor”と呼ぶ。

通常、鎖状炭化水素に在つては、 $C-C$ の分裂に要するエネルギーは82.5Calで、 $C-H$ の分裂に要するエネルギーは100Calと算定されてゐるから、一般には $C-C$ の分裂の方が $C-H$ の分裂よりも生起する機会が多い筈であるが、此の點に對してWachter氏は、“觸媒表面に於ける $C-C$ 分裂に要する見掛けの賦活エネルギーは $C-H$ 分裂に要するものよりも大となる場合があり、又、2重結合の存在は $C-H$ の結合を著しく弱める”と云ふ森川氏等の説¹⁾を引用してオレフィンより水素原子が分離する可能性を説いてゐる。

1) Morikawa, Trenner & Taylor, J. Am. Chem. Soc. 59, 1103, 1937.

單獨のオレフィンが重合する時には、Donor, Acceptor の區別をする必要はないが、異種のオレフィンが結合する時には、何れが Donor であり、何れが Acceptor であるかを定めねばならない。Acceptor は其の2重結合が飽和される方のオレフィンであるから、賦活され易い2重結合を有する方が Acceptor となるものと考へられるのであるが、何れのオレフィンの2重結合が活性化され易いかを判定するのは、2重結合に對するハロゲン化水素の添加等で、或る程度の豫想は出来るにしても仲々困難な事である。重合の條件によつてはオレフィンの一部は Acceptor として働き、他部は Donor として働くと言ふ事も考へられる。然し、多數の實驗の結果から、オレフィンの活性は概ね次の通則に従ふ事が知られる。而して之等の通則により活性が強いと判定されたオレフィンを Acceptor とするわけである。

〔通則1〕 オレフィン同族體の重合に對する活性はエチレンより高級のオレフィンになるに従つて順次増加し、ペンテン類に到つて最大となる。

〔通則2〕 炭素連鎖の構造も2重結合の活性に著しい影響を與へる。一般に、2—メチル1—プロペン、2—メチル—2—ブテンの如き第3級オレフィンは、其の異性體である第2級ブテン類、第3級ペンテン類よりも活性が強い。

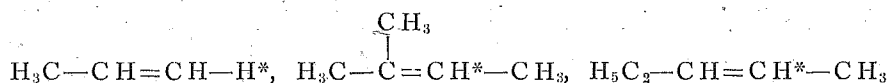
通則1及び2によつて各オレフィンの活性を示せば次の如き順序になる。

エチレン<プロペン<第2級ブテン類<2—メチル—1—プロペン<2—メチル—1及び2—ブテン>第2級ペンテン類>高級オレフィン類

〔通則3〕 オレフィンの2重合體及び3重合體は、原料オレフィンよりも重合し難い。例へば2—メチル—1—プロペンのオクテンへの重合はオクテンよりヘキサデセンへの重合より遙かに容易に行はれる。2重合體は勿論3重合體よりも重合し易い。

次に Donor 或は Acceptor 分子に於て、重合の第1段階に關與すべき活性原子はどれか、と言ふ問題に對しては更に適用性の廣い通則がある。

〔通則4〕 重合の第1段階に於て、Donor となるオレフィン分子から分離する活性水素原子は、分子の端にあつて2重結合を有する炭素原子に附屬するものか、或は2重結合の兩端の炭素原子の中で小さいアルキル置換基を有する方に附屬するものである。即ち、次に示す分子式で*印を附したのが活性水素原子である。

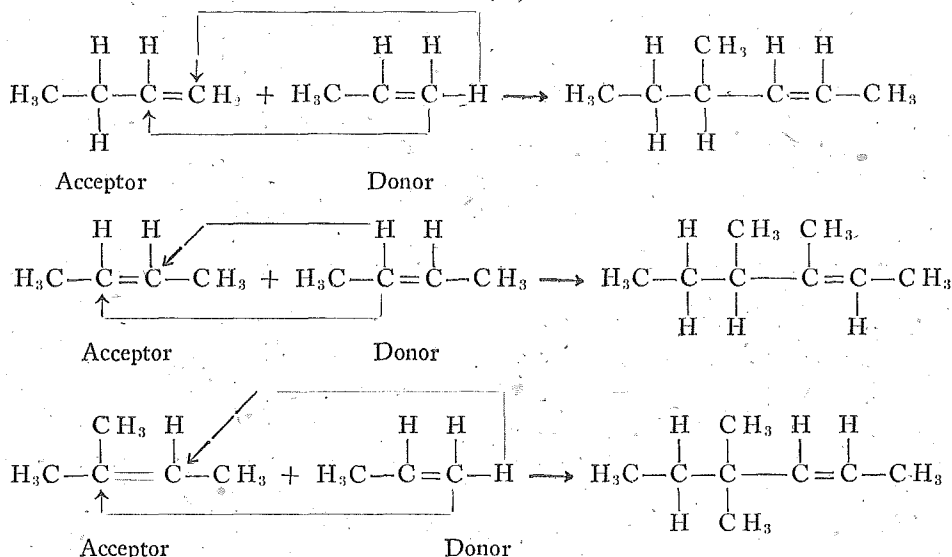


従つて、Acceptor 分子の2重結合の兩端の炭素の一方には、此の活性水素原子が附加し、他方には其の水素原子を失つたオレフィン基が添加される。

〔通則5〕 Donor 分子から分離した活性水素原子は、Acceptor 分子の端にあつて2重結合を有する炭素原子か、或は2重結合の兩端の炭素原子の中で小さいアルキル置換基を有する方に附加する。

Acceptor 分子に2重結合を有する第3級炭素がある時には、Donor 分子から分離したオレフィン基は常に此の炭素原子に附加する。

上述の通則を例示すれば次の如くである。

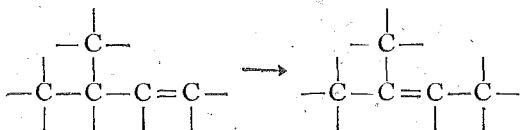


オレフィンの重合反応に對して活性を有する觸媒は、オレフィン、若くは其の重合體の構造を變化せしめる能力を有する場合が多い。従つて、オレフィンは重合と同時に其の構造に變化を受ける可能性がある事を考慮して重合體の構造を觀察せねばならぬ。重合が輕度に行はれ、且反應生成物を可及的速かに反應系から取り除いた場合には、重合生成物中には簡單な眞重合反應の結果生じた所謂1次重合體が大部分を占め、異性體の數も少ないが、重合が高度に行はれ、反應生成物が相當時間反應圈に滞留する様な場合には、眞重合反應に引續いて、異性化反應が顯著に起るから、多數の異性體を種々の割合で含む複雑な重合生成物が得られる。

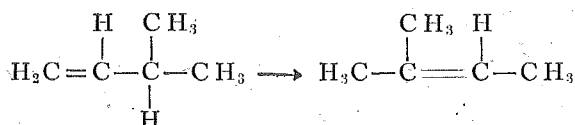
接觸重合の場合に起る接觸的な異性化の傾向は大體次の通則に總括して示す事が出来る。

〔通則A〕 $\text{C} \cdots \text{C}-\text{C}=\text{C}$ の如き構造を有するオレフィン (例、1-ブテン) は、 $\text{C} \cdots \text{C}=\text{C}-\text{C}$ の如き構造のオレフィン (例、2-ブテン) に比し一般に不安定であつて、熱や觸媒の存在の下では後者に變じ易い。

〔通則B〕 第2級オレフィンは其の2重結合に對して α の位置に第3級炭素原子を有する時には第3級オレフィンに變じ易い。

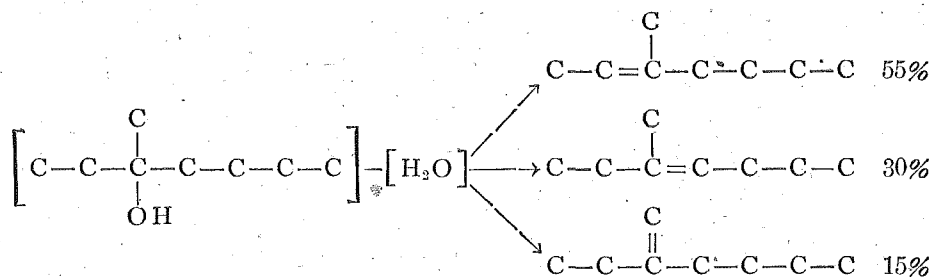


此の好例は3-メチル-1-ブテンの2-メチル-2-ブテンへの轉移である。

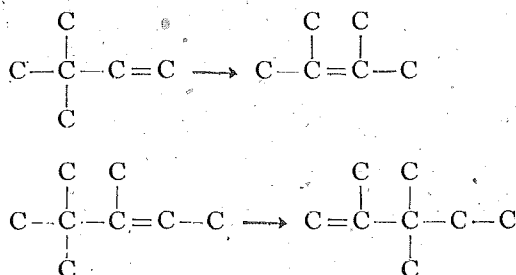


〔通則C〕 第3級アルコールの脱水によりオレフィンをつくる場合、アルコールに附属する種々のアルキル基の中で、其の水素原子を水酸基に與へて水をつくる傾向は次の順で減少する。

イソプロピル>エチル>ノルマルプロピル>ノルマルブチル>ノルマルヘプチル>メチル
 仍て、3-メチル-3-ヘプタノール の脱水に於ける生成物の分布は次の如くである。



〔通則D〕 第4級炭素原子が、2重結合を有する第2級、或は第3級炭素原子に對して、 α の位置に在る時には、次に示す如く、所謂ビナコール型の轉移を行ふ可能性が多い。

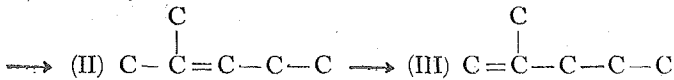


上述のオレフィンの重合並びに異性化に對する通則に基づいて考へる時には、 α -オレフィン同志の重合によつて直鎖狀の重合體が出来ない理由、第2級オレフィン同志の重合によつても第3級オレフィンを生ずる理由等が明らかになる。次に簡単なオレフィンの重合に就て Wachter 氏の提唱する通則を適用した2, 3の例を示す。

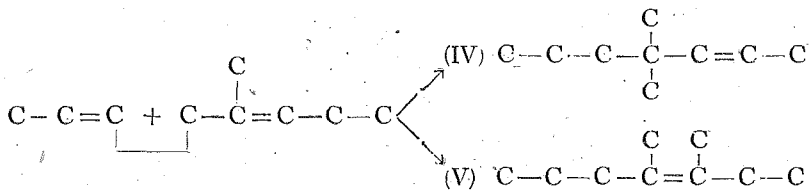
プロペンの重合

プロペンの重合に於ては、第1次重合體は 2-メチル-3-ペンテン であらうと豫想される。之れは直ちに異性化して 2-メチル-2-ペンテン となり、後者の一部は 2-メチル-1-ペンテン となる。主生成物は 2-メチル-2-ペンテン (II) である。

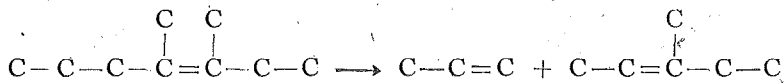




此の豫想はプロペンを軽度に重合した場合にはよく適中する。然し、プロペンを燐酸を觸媒として 200°C, 約 70atm の條件で重合せしめる時には、重合生成物中の主なるヘキセンは上記 (II) の 2-メチル-2-ペンテン と 3-メチル-2-ペンテン である。後者の生成を説明する爲には、此の重合條件の下に於ける主生成物であるノネン類の生成を考慮しなければならない。プロペンと其の2重合體の代表者である 2-メチル-2-ペンテン (II) との結合が最も合理的なノネンの生成過程である。即ち、



(V) のノネンは比較的不安定で、異性化したり、或は、此の重合條件の下で一部解重合する傾向がある。



即ち、(V) の解重合の生成物として、3-メチル-2-ペンテン が生成するものと考へられる。

ブテンの重合

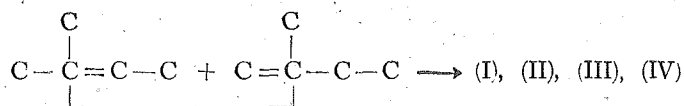
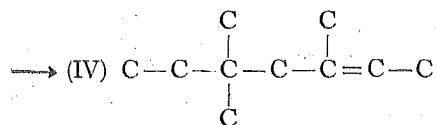
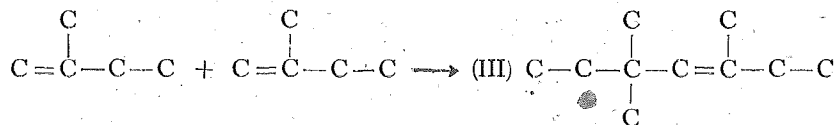
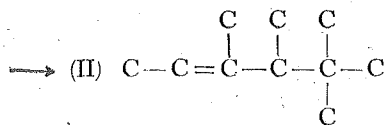
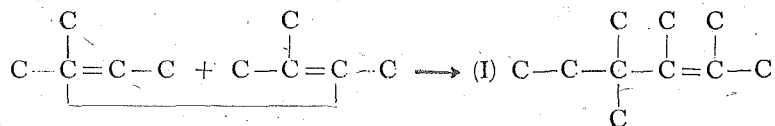
2-メチル-1-プロペンを燐酸を觸媒として、150°C, 40atm の條件で重合させた場合の重合油中には相當量の 2, 3, 4-トリメチル-ペンテンを含む。此のオクテンは 2, 4, 4-トリメチル-2-ペンテンのピナコール型轉移によつて生じたものであらう。

2-ブテンの重合に於ける重合油の主成分は 3, 4-ジメチル-2-ヘキセンであつて、これは重合の通則から豫知出来る第1次重合體である。然し、之れの轉移によつて生ずる可能性のある、3, 4-ジメチル-3-ヘキセンは未だ發見されてゐない。

2-メチル-1-プロペン と 2-ブテンとを重合せしめる時には、其の主成分は重合通則によつて豫想せられる通り、2, 2, 3-トリメチル-3-ペンテン であつて、此の他に之れの異性化した生成物である、2, 3, 3-トリメチル-1-ペンテンを含む。

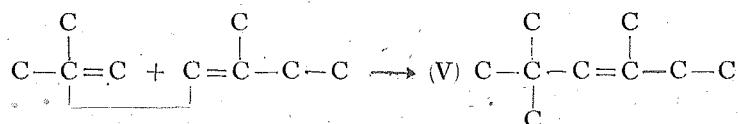
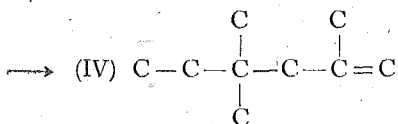
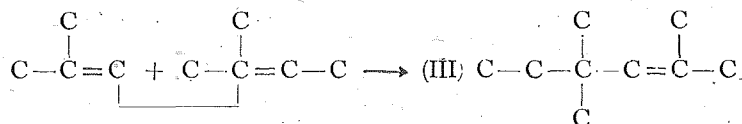
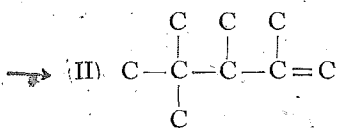
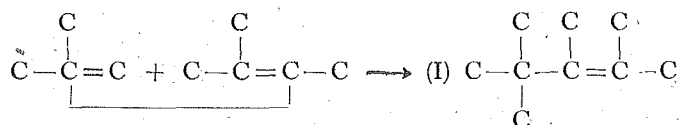
2-メチル-2-ブテンの重合

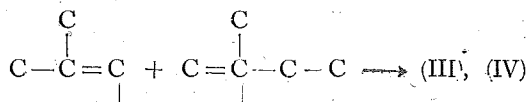
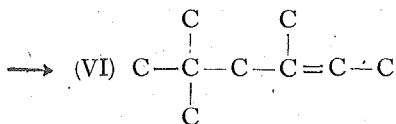
2-メチル-2-ブテンは容易に 2-メチル-1-ブテンに轉移するから、其の重合生成物としては、前者の重合體、後者の重合體、前者と後者の共重合體 (Cross Polymer) 等が考へられる。



2-メチル-1-プロペンと2-メチル-2-ブテンとの重合

前と同様にして、2-メチル-1-プロペンと2-メチル-2-ブテンとの重合による重合生成物は次の式によつて豫想せられる。





7. 諸學說に對する検討

酸性觸媒がオレフィンの重合反應を促進する場合、夫れに附屬する陽子が接觸作用の原動力となるのは間違ひない事實であるが、其の陽子の接觸作用の様式に對して種々の説が提出せられてゐるわけである。

既述した諸研究者の重合機構に對する説明を通觀する時には、之れを2種に大別出来る。即ち、其の1は酸の接觸作用の過程に於て、酸とオレフィンとの結合によるエステル形成を想定するものであり、其の2は酸に附屬する陽子の移行を主體として接觸機構を論ずるものである。Ipatieff氏勝野氏等の説は前者に屬し、堀内氏、Whitmore氏、Baker氏等の説は後者に屬する。

第1章に於て述べた如く、特に均一系に於ける重合反應では酸とオレフィンとの結合によるエステルの存在が確認されてゐる場合があるが、此の事實は決してエステル中間體説の絶對性を保證するものでもなければ、堀内氏の提唱する陽子交換説を否定するものでもない。確かに酸を觸媒としてオレフィンの重合反應を行ふ場合にはエステルが生成する可能性があり、又之れが實在する場合もあるが、此のエステルは重合體に到る中間體と考へられる一方、重合體がその生成の過程に於てエステルを必ずしも經由せず、エステルは重合反應に伴ふ副反應生成物であるとも見做し得る。即ち、エステル形成をめぐつて解決すべき問題は、此のエステルが重合體生成の主たる中間體であるか、或は副反應の終局生成物であるかと言ふ事である。

假にエステルが重合體生成の中間體であるとすれば、重合反應の條件下に於て、オレフィンと酸は容易にエステルをつくり、又其のエステルは容易に分解しなければならぬ。即ち、エステルの反應條件下に於ける安定度と言ふものが非常に問題になる。エステルの安定度はオレフィンの種類、並びに酸の種類により當然異なるから、オレフィンと酸の種類が異つた場合に夫々非常に異つた重合反應經過を示すものは之等の間に形成されるエステルの安定度の差異に基くものと考へられる。

ノルマルブテンを硫酸に吸収せしめたものにイソブテンを通ずる時は明らかにノルマルブテンとイソブテンの共重合體が得られ、又、硫酸を擔體に保持せしめて之れにブテンを通じ重合を行はしめる時に、ブテン中のイソブテン含有量の多い場合は硫酸は長期に亘つて接觸作用を示すが、イソブテン量の含量少なき場合は硫酸の活性が速かに減退する等の實驗事實¹⁾はエステル中間體説を

1) 大塚博，未發表研究。

裏書きすると共に、エステルが重合反応の進行と密接な関係を示すものと思はれる。

エステルを中間體としても、Ipatieff 氏の説の如く、重合體の形成はエステル相互間の反應によるものとする考へと、勝野氏、Kondakov 氏の説の如く、エステルとオレフィンの反應によるものとする説とがある。エステルの安定度其他の點より考へて、特に固體觸媒の表面等に於ては、後者の機構の生起する可能性が多い様に思はれるが決定的な判定は下し得ない。

兎に角、エステル中間體説を検討する爲には主として均一系に於ける重合反應の詳細な觀察が必要である。

一方、陽子の移行を主體として重合反應が進行すると言ふ説に就ては、Whitmore 氏の説は、エステルの加水分解に對する酸の接觸作用を説明した同氏の説を擴大したもので、何等實驗的の根據はない。特に重合反應の推移に密接な関係を有する酸根の影響に就て何等論述してゐない處に大なる不安がある。

堀内氏の説は陽子授受による重合反應の進行が最も可能性ある事を主として活性化熱に對する理論的計算の結果に基いて主張するもので、此の方面の機構の説明に對する新しい試みであり、酸根の影響も既述の如く明らかに活性化熱の計算に算入されてゐる。現在の處、同氏の説を否定する如き實驗事實は見出されない様であるが、同氏の説を確立する爲には多數の實驗事實が之れによつて明快に解明されねばならぬ。

斯くの如く、酸性觸媒の存在の下に於けるオレフィン類の重合並びに異性化反應の機構の解明は學術的に非常に興味ある問題であるが、本論文の有する工學上の目的とは大分離れるので他日の研究問題として改めて取り上げたいと考へてゐる。

第2節 オレフィンガスの常壓下に於ける重合

本節に於ては、プロペン、ノルマルブテン並びにイソブテンの固體磷酸觸媒存在の下に於ける重合反應を種々の反應溫度に於て觀察した結果を報告する。

1. 重合實驗

重合實驗は何れも第2章の第2-2圖に示した裝置によつて行つた。重合條件は其の都度之れを示す。

(i) プロペン、ノルマルブテン、イソブテンの重合

(a) 重合實驗

觸媒使用量：50gr

觸媒形狀：酒の糟を破碎した如き小片

試料導入速度：1.86/hr.

第9-1表 プロペンの重合

実験番号	SP-40	SP-51	SP-53	SP-54	SP-47
反応温度℃	100	125	150	175	200
試料オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	9.9	9.6	9.7	9.6	9.4
反応オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	2.3	2.4	2.6	3.2	6.0
反応率%	23.1	24.6	26.4	33.7	64.2
重合油生成量cc	0.5	1.1	1.2	2.3	9.1
重合油/試料オレフィンcc	0.05	0.1	0.1	0.2	1.0
重合油/反応オレフィンcc	0.2	0.5	0.5	0.7	1.5
重合油比重(D_{15}^{15})	—	—	—	—	0.7412
重合油収率%	—	—	—	—	59.4

実験番号	SP-48	SP-46	SP-41	SP-44	SP-45
反応温度℃	225	250	275	300	325
試料オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	9.6	9.5	9.7	9.7	9.6
反応オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	7.8	7.9	7.5	7.8	7.4
反応率%	81.8	83.3	78.2	80.4	76.6
重合油生成量cc	13.4	13.8	12.6	14.1	12.4
重合油/試料オレフィンcc	1.4	1.5	1.3	1.5	1.3
重合油/反応オレフィンcc	1.7	1.8	1.7	1.8	1.7
重合油比重(D_{15}^{15})	0.7352	0.7252	0.7293	0.7183	0.7145
重合油収率%	67.3	70.3	66.4	69.3	65.0

第9-2表 ノルマルブテンの重合

実験番号	SP-17	SP-20	SP-19	SP-21	SP-22
反応温度℃	100	125	150	175	200
試料オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	10.2	9.7	10.1	10.3	9.3
反応オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	3.30	4.10	5.9	7.70	8.0
反応率%	32.5	42.4	58.0	74.8	86.0
重合油生成量cc	4.6	8.3	13.8	19.7	21.3
重合油/試料オレフィンcc	0.5	0.9	1.4	1.9	2.3
重合油/反応オレフィンcc	1.4	2.0	2.4	2.6	2.7
重合油比重(D_{15}^{15})	—	—	—	—	—
重合油収率%	—	—	—	—	—

実験番号	SP-23	SP-24	SP-25	SP-26	SP-13
反応温度℃	225	250	275	300	325
試料オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	9.5	9.2	8.7	9.3	9.7
反応オレフィン容積(N.T.P.)ℓ	7.8	7.1	6.6	7.8	5.3

反 應 率 %	81.3	76.8	76.0	78.8	75.6
重 合 油 生 成 量 cc	20.7	19.3	18.5	17.0	17.0
重合油/試料オレフィン cc	2.2	2.1	2.1	2.2	1.8
重合油/反応オレフィン cc	2.7	2.7	2.8	2.7	2.3
重 合 油 比 重 (D_{15}^{15})	—	—	—	—	—
重 合 油 收 率 %	—	—	—	—	—

第9-3表 イソブテンの重合

實 験 番 號	SP-62	SP-61	SP-60	SP-28	SP-29	SP-30	SP-31
反 應 温 度 °C	25	50	75	100	125	150	175
試料オレフィン容積 (N.T.P.) l	10.0	9.9	9.8	9.7	10.1	9.9	9.8
反応オレフィン容積 (N.T.P.) l	8.4	9.0	9.3	9.1	9.8	9.6	9.6
反 應 率 %	83.1	90.5	94.1	94.0	97.5	97.3	97.5
重 合 油 生 成 量 cc	19.0	21.9	24.3	23.7	26.9	27.2	26.2
重合油/試料オレフィン cc	1.9	2.2	2.4	2.4	2.7	2.7	2.7
重合油/反応オレフィン cc	2.3	2.5	2.6	2.6	2.7	2.8	2.8
重 合 油 比 重 (D_{15}^{15})	0.7418	0.7453	0.7506	0.7403	0.7457	0.7315	0.7306
重 合 油 收 率 %	68.3	74.5	79.0	77.0	81.8	79.7	80.1

實 験 番 號	SP-32	SP-33	SP-34	SP-42	SP-36	SP-39	
反 應 温 度 °C	200	225	250	275	300	325	
試料オレフィン容積 (N.T.P.) l	9.6	9.5	9.7	9.6	9.8	9.8	
反応オレフィン容積 (N.T.P.) l	9.1	8.7	8.7	8.2	8.1	7.5	
反 應 率 %	94.2	92.0	90.3	85.1	82.7	76.9	
重 合 油 生 成 量 cc	22.8	23.3	23.6	23.3	23.1	21.1	
重合油/試料オレフィン cc	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4	2.2	
重合油/反応オレフィン cc	2.5	2.7	2.7	2.9	2.8	2.3	
重 合 油 比 重 (D_{15}^{15})	0.7225	0.7289	0.7121	0.7138	0.7157	0.7087	
重 合 油 收 率 %	73.0	77.9	77.1	81.3	81.5	79.6	

(b) 重合油の蒸溜試験

反応温度 250°C に於けるプロペンの重合油, 反応温度 200°C に於けるノルマルブテン重合油, 並びに反応温度 150°C に於けるイソブテン重合油の蒸溜試験結果に基づいて作成した成分々布圖を第9-1 圖として示す。

(ii) ノルマルブテン, イソブテンの重合 (I)

觸媒使用量: 50gr

觸媒形状: 徑7mm錠劑

試料導入速度: 4l/hr

第9-4表 ノルマルブテンの重合

反 應 温 度	125°C	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C
試料 オレフィン 容 積	9.3/	9.2/	9.2/	9.3/	9.5/	9.2/	9.3/	9.3/
反応 オレフィン 容 積	4.3/	5.8/	6.3/	7.0/	6.2/	6.0/	6.0/	5.5/
反 應 率	46.3%	62.6%	68.0%	75.2%	65.5%	65.7%	64.3%	58.9%
重合油/10/試料オレフィン	7.3cc	22.3cc	16.2cc	19.0cc	16.6cc	14.0cc	12.9cc	10.1cc

第9-5表 イソブテンの重合

反 應 温 度	50°C	75°C	100°C	125°C	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C
試料 オレフィン 容 積	9.0/	9.2/	9.1/	9.2/	9.1/	9.3/	9.3/	9.1/	8.7/
反応 オレフィン 容 積	7.1/	8.3/	8.6/	9.2/*	9.0/	8.4/	8.1/	6.8/	5.6/
反 應 率	78.7%	90.3%	94.2%	99.2%	98.2%	91.0%	87.2%	75.2%	64.9%
重合油/10/試料オレフィン	18.6cc	20.5cc	21.9cc	19.1cc	24.2cc	23.7cc	22.7cc	18.1cc	9.3cc

* 四捨五入の結果試料と等容積となる。

(iii) ノルマルブテン, イソブテンの重合 (II)

觸媒使用量: 100cc

觸媒形状: 径4mm 圓筒 (押出成型)

試料導入速度: ノルマルブテンに對し 4l/hr

イソブテンに對し 5l/hr

第9-6表 ノルマルブテンの重合

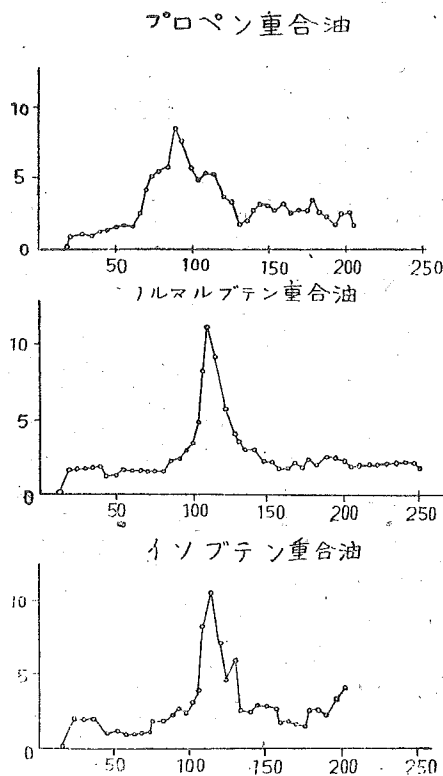
反 應 温 度	125°C	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C
試料 オレフィン 容 積	19.1/	18.3/	18.8/	46.1/	17.8/	19.2/	19.2/	17.6/
反応 オレフィン 容 積	10.3/	15.7/	17.6/	41.7/	16.3/	14.8/	15.4/	12.5/
反 應 率	53.8%	85.8%	93.7%	94.7%	91.8%	76.8%	80.5%	71.3%
重合油/10/試料オレフィン	10.7cc	20.0cc	26.6cc	26.7cc	14.9cc	20.0cc	19.0cc	16.5cc

第9-7表 イソブテンの重合

反 應 温 度	100°C	125°C	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C
試料 オレフィン 容 積	18.8/	20.0/	19.3/	19.0/	19.9/	19.1/	20.9/	18.7/	19.4/
反応 オレフィン 容 積	18.3/	18.9/	18.2/	18.4/	18.3/	17.4/	19.2/	17.0/	17.8/
反 應 率	96.9%	93.5%	94.5%	97.3%	92.1%	91.2%	92.0%	90.9%	91.8%
重合油/10/試料オレフィン	15.9cc	24.7cc	25.0cc	21.0cc	27.9cc	27.7cc	21.6cc	18.5cc	16.5cc

2. 實驗結果に對する考察

1に示した3組の重合實驗は(i)より(iii)に至るに従ひ順次活性の強い固体燐酸觸媒を使用した



第9-1圖 オレフィン重合油の成分々布圖

の重合油では原料オレフィンの2重體であるオクテンが主成分であり、少量の3重體、4重體の存在が認められる。然るにプロペンの重合油に於ては原料オレフィンの2重體であるヘキセンの含量は寧ろ少なく、3重體であるノネンが主成分である。之れはプロペン2重體であるヘキセンが尙活性の強いオレフィンであるから、反應圈内に於て更に重合若くは解重合を生起し、より安定なノネンに移行する爲であつて當然豫想される結果である。

第3節 イソオクタン製造の際のブテン高重合體生成に對する考察

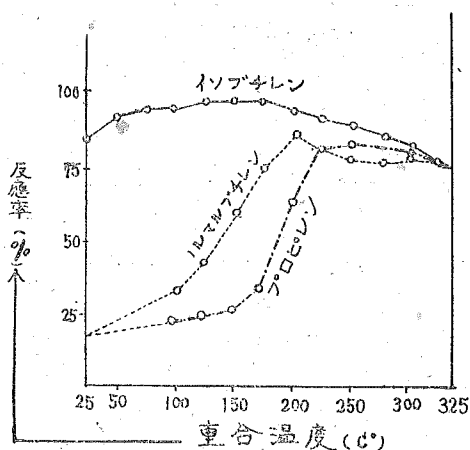
現在、我が國に於ては、接觸重合法は専らイソオクタン合成の1工程としてブテンの重合に對して適用されてゐる。従つて、ブテンの重合に於ける目的物はブテン2重體であるイソオクテンである。第2節に述べた如く、ブテン重合油の主成分はブテン2

ものであるが、各オレフィンガスの重合反應に對する活性は各組の實驗を通じ全く同じ傾向を示してゐる。

イソブテンは他のオレフィンガスに比して格段に重合し易く、固體磷酸觸媒の存在の下では常溫に於てもよく重合する。重合の最適溫度は150°C附近であるが、100~200°Cの間では重合反應に對する活性に大差はない。ノルマルブテン、プロペンもイソブテンに比すると活性が弱いが磷酸觸媒によつて容易に重合する。ノルマルブテンの重合最適溫度は200°C附近、プロペンの夫れは250°C附近であるが、何れもイソブテンに比して最適溫度範圍が狭い様である。(i)の重合實驗に就て、各オレフィンガスの反應率の反應溫度に伴ふ變化を示せば第9-2圖の如くである。

エチレンは最も安定なオレフィンガスであつて、本節に於て採用した如き常壓重合によつては殆ど重合しない。

重合油は何れの場合も殆どオレフィン系炭化水素より成るが、少量のパラフィン系炭化水素を含む形跡がある。第9-1圖に示した成分々布圖に見る如く、ブテン類



第9-2圖 各オレフィンガスの反應率の反應溫度に伴ふ變化

重體であるが、3重體、4重體等の高重體も相當量副生してゐる。イソオクタン₂の收率を増加する爲には當然2重體の生成を促進し、3重體以上の高重體の生成を抑制しなければならぬ。

本節に於ては重合の反應條件が是等高重合體の生成に如何に影響するかを検し、併せて高重合體生成の経路を實驗的に觀察した結果を報告する。

1. 重合條件とブテン3重體生成との關係

(1) 反應温度の影響

ノルマルブテンを試料として、種々の温度に於て重合を行つて得られた重合油に就て、2重體と3重體以上の高重合體との生成割合を比較した實驗結果を次の第9-8表に示す。重合觸媒としては本小節の實驗共通に眞狩産珪藻土100に黒鉛30を混合したものを擔體とし之れに90%正磷酸400を添加し、乾燥成型後、300°Cに於て14hr熱處理したものを用いた。試料オレフィンの空間速度は40に保つた。

第9-8表 重合油成分に對する反應温度の影響

反 應 温 度		100°C	125°C	150°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C
重 合 實 驗	試料オレフィン容積	40.3ℓ	60.0ℓ	41.0ℓ	61.5ℓ	50.3ℓ	39.9ℓ	59.7ℓ	57.8ℓ	9.2ℓ
	反應オレフィン容積	6.8ℓ	24.1ℓ	22.0ℓ	32.4ℓ	32.8ℓ	22.6ℓ	25.7ℓ	27.7ℓ	2.7ℓ
	反 應 率	16.9%	40.2%	53.7%	52.7%	65.4%	56.6%	43.0%	47.9%	29.4%
	重合油cc/10ℓ試料オレフィン	1.2cc	7.6cc	14.3cc	13.1cc	16.0cc	14.4cc	10.1cc	10.6cc	4.2cc
重 合 油 蒸 溜 試 驗	初 溜	/	43°C	42°C	37°C	36°C	42°C	45°C	40°C	
	乾 點		207°C	204°C	180°C	211°C	220°C	216°C	216°C	
	2 重 體(I)*		85.4%	86.5%	91.1%	81.1%	82.7%	87.6%	86.8%	
	3, 4 重 體(T+T)**		11.6%	10.7%	8.9%	17.6%	13.6%	9.7%	10.5%	
	蒸 溜 殘 渣		3.0%	2.8%	—	1.3%	3.7%	2.7%	2.7%	
	D/(T+T)		7.4	8.1	1.02	4.6	6.1	9.0	8.3	

* 初溜~150°C溜分, ** 150~乾點溜分。

(2) ブテン組成の影響

原料ブテン中のイソブテン含有量の重合油成分に對する影響を觀察した結果を第9-9表に示す。重合觸媒は(1)と同様、試料オレフィンの空間速度は40、反應温度は170°Cとした。

第9-9表 重合油成分に對する原料ブテン中のイソブテン含量の影響

イ ソ ブ テ ン 含 量		3.6%	23.0%	40.0%	52.0%	70.0%
重 合 實 驗	試料オレフィン容積	61.5ℓ	46.3ℓ	40.1ℓ	17.7ℓ	21.3ℓ
	反應オレフィン容積	32.4ℓ	33.9ℓ	35.1ℓ	15.1ℓ	19.5ℓ
	反 應 率	52.7%	73.2%	87.4%	85.3%	91.6%
	重合油cc/10ℓ試料オレフィン	13.1cc	19.2cc	25.2cc	22.6cc	23.9cc

重合油蒸溜試験	初 溜	37°C	41°C	43°C	48°C	45°C
	乾 點	180°C	208°C	203°C	203°C	205°C
	2 重 體 (D)	91.1%	86.8%	84.4%	84.3%	82.4%
	3, 4 重 體 (T+T)	8.9%	11.7%	12.3%	12.1%	14.5%
	蒸 溜 殘 渣	—	1.5%	3.3%	3.6%	3.1%
	D/(T+T)	10.2	7.4	6.9	7.0	5.7

(3) 空間速度の影響

試料ブテンの空間速度を 20~80 の間に變じて重合實驗を行つた結果を第 9-10 表に示す。試料はノルマルブテンを用ひ、反應溫度は 200°C とした。觸媒は前と同様である。

第 9-10 表 重合油成分に對する試料空間速度の影響

試 料 空 間 速 度		20	40	60	80
重 合 實 驗	觸 媒 使 用 量	100cc	100cc	50cc	50cc
	試料オレフィン容積	50.1l	51.9l	52.2l	51.3l
	反應オレフィン容積	44.6l	42.0l	26.9l	22.9l
	反 應 率	89.1%	80.8%	51.6%	44.7%
	重合油/10l 試料オレフィン	21.7cc	20.7cc	12.2cc	10.7cc
重合油蒸溜試験	初 溜	32°C	50°C	41°C	32°C
	乾 點	245°C	248°C	271°C	256°C
	2 重 體 (D)	78.6%	79.7%	78.1%	81.5%
	3, 4 重 體 (T+T)	20.2%	18.8%	21.0%	16.5%
	蒸 溜 殘 渣	1.2%	1.5%	0.9%	2.0%
	D/(T+T)	3.9	4.2	3.7	4.9

(4) 實驗結果に對する考察

固體磷酸觸媒の存在の下に於ける重合反應の進行狀態に影響する因子としては、反應溫度、反應壓力、原料ガス組成、原料ガス流速の 4 を擧げる事が出来る。本節に於ては、常壓、氣相の重合實驗によつて、反應壓力を除く他の 3 因子の影響を觀察したわけである。

反應溫度は、第 9-8 表に示す如く、ブテンの反應率には著しく影響をするが、生成重合油中の 2 重體/高重合體比 (D/T+T) にはあまり明らかな影響を與へない様である。反應溫度と 2 重體/高重合體比の間には何等規則的な關係は認められない。

之れに反し、原料ブテンの組成は 2 重體の得率に對して大なる影響を與へる。即ち、原料ブテン中のイソブテン含量が多い程、2 重體の得率が減じて高重體の生成が著しくなる。従つて、原料ブテン中のイソブテン含量が増大すれば、製品イソオクタンのおクタン價は高くなるであらうが、其の得量は減少する事となる。

空間速度、即ち原料ブテン導入速度の 2 重體得率に對する影響は常識的に推察せられる如くで

あつて、空間速度の大なる程高重合體の生成は抑制せられ、2重體得率は増加する。第9-10表に於て、空間速度40と60の重合實驗に於て、此の結論と逆の結果が得られてゐるのは、前者が觸媒を100cc、後者が50cc使用した爲、觸媒使用量の結果に基く誤差と考へられる。

實際作業の場合には、原料ブテン中のイソブテン含量は略一定して居るから、此のブテン組成に對して最も適當な反應溫度を選定し、反應壓力と空間速度とを調整する事によつて2重體得率を最大ならしめればよい。

2. ブテン2重體の解重合に基く3重體の生成

ブテン3重體の最も普通な生成経路はブテンとブテン2重體との反應によるものである。然し、ブテン2重體が酸性觸媒と共存する時にはブテンが存在しなくても3重體が生成する可能性があるわけであつて、本小節に於ては此の可能性を實驗的に具現する事を試みた。

(1) 實 驗

先づ、ブテン2重體を硫酸と共に3頸フラスコに入れ、逆流凝縮器を附して、一定溫度に於て一定時間攪拌し、硫酸によるブテン2重體の變化の狀況を觀察した。反應條件並びに實驗結果を第9-11表に示す。表中 $(n-C_4H_8)_2$ はノルマルブテン2重體を $(i-C_4H_8)_2$ はイソブテン2重體を表はす。

第9-11表 硫酸によるブテン2重體の變化

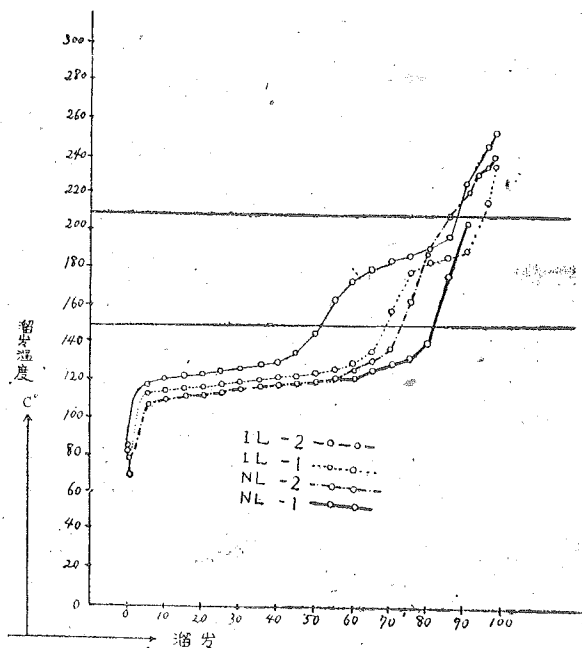
實 驗 番 號		IL-1	NL-1	IL-2	NL-2
試 料	種 類	$(i-C_4H_8)_2$	$(n-C_4H_8)_2$	$(i-C_4H_8)_2$	$(n-C_4H_8)_2$
	重 量	50gr	50gr	50gr	50gr
硫 酸	比 重 (D_{15}^{15})	0.7424	0.7263	0.7424	0.7263
	濃 度	70.1%	70.1%	70.1%	70.1%
反 應	重 量	100gr	100gr	100gr	100gr
	溫 度	75°C	75°C	75°C	75°C
反 應 時 間		2hr	2hr	4hr	4hr
反應生成物	得 量	47gr	47gr	46gr	48gr
	得 率	94.0%	94.0%	92.0%	92.0%
	比 重 (D_{15}^{15})	0.7565	0.7424	0.7645	0.7484
	$(C_4H_8)_2$ 含有量	68.4%	81.7%	51.1%	77.8%

本實驗による反應生成物の蒸溜試驗結果は第9-12表並びに第9-3圖の如くである。

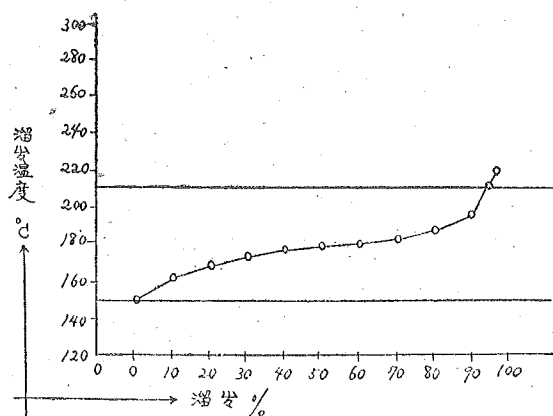
第9-12表 反應生成物の蒸溜試驗

實 驗 番 號		IL-1	NL-1	IL-2	NL-2
試 料	種 類	$(i-C_4H_8)_2$	$(n-C_4H_8)_2$	$(i-C_4H_8)_2$	$(n-C_4H_8)_2$
反 應	溫 度	75°C	75°C	75°C	75°C
反 應	時 間	2hr	2hr	4hr	4hr

初 溜	83°C	71°C	84°C	78°C
乾 點	235°C	240°C	253°C	230°C
初溜~150°C 溜 分	68.4%	81.7%	51.1%	77.8%
150°C~210°C 溜 分	26.0%	8.9%	36.2%	13.5%
210°C~乾 點 溜 分	3.3%	7.2%	10.4%	7.3%
蒸溜殘渣及損失	2.3%	2.2%	3.7%	2.4%

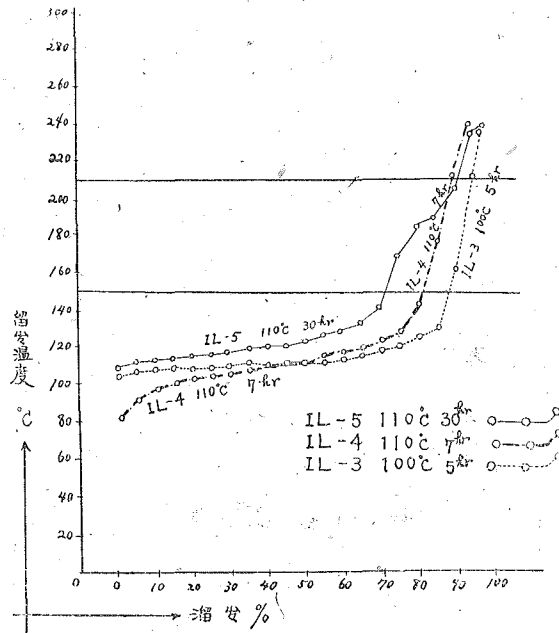


第9-3圖 反應生成物の蒸溜曲線



第9-4圖 反應生成物3重體溜分の再蒸溜曲線

次に、硫酸の代りに固體燐酸觸媒をブテン2重體に加へて、前と同様の操作により2重體の2次的變化を觀察した。觸媒は眞狩白珪藻土、黒鉛、90%正燐酸1:0.3:4の割合の混合物で、之れを300°Cで16hr熱處理して粉末のまゝ使用した。實驗結果並びに反應生成物の蒸溜試驗結果を第9-13表、第9-14表及び第9-5圖に示す。



第9-5圖 反應生成物の蒸溜曲線

第9-13表 燐酸觸媒によるブテン2重體の變化

實驗番號		IL-3	IL-4	IL-5
試料	種類	(i-C ₄ H ₈) ₂	(i-C ₄ H ₈) ₂	(i-C ₄ H ₈) ₂
	重量	50gr	50gr	100gr
觸媒使用量		20gr	20gr	40gr
反應溫度		100°C	110°C	110°C
反應時間		5hr	7hr	30hr
反應生成物	得量	30gr	23gr	55gr
	得率	60%	56%	55%
	2重體含有量	26.7gr	21.6gr	39.6gr
	2重體含有率	89.0%	77.2%	72.0%
觸媒に附着した重合油	重量	11gr	12gr	26gr
	試料に對する%	22.0%	24.0%	26.0%

第9-14表 反應生成物の蒸溜試験

實 驗 番 號	IL-3	IL-4	IL-5
反 應 溫 度	100°C	110°C	110°C
反 應 時 間	5hr	7hr	30hr
初 溜	105°C	82°C	108°C
乾 點	233°C	235°C	246°C
初溜 ~ 150°C 溜 分	89.0%	77.2%	72.0%
150°C ~ 210°C 溜 分	6.0%	12.9%	18.5%
210°C ~ 乾 點 溜 分	1.7%	4.5%	7.6%
蒸溜殘渣及損失	3.3%	5.4%	1.9%

(2) 實驗結果に對する考察

實驗結果の示す如く、ブテン2重體は酸性觸媒の存在の下に於て一部解重合を起し、解重合によつて生じたブテンと2重體が反應してブテン3重體を生成する事が明らかになつた。反應生成物中の3重體の存在は第9-3圖、第9-5圖の蒸溜曲線に於て明確に認められ、第9-4圖の3重體溜分の再蒸溜曲線によつて其の存在を決定的ならしめる。

酸性觸媒として先づ硫酸を用ひたのは、其の強力な接觸作用を利用して反應を促進し、短時間で反應の推移を觀測する爲であつた。磷酸は特に低温に於て接觸作用が微弱であるから所期の結果を得る迄は長時間を要するが、反應の経過は硫酸の場合と全く同様である。

此のブテン2重體の2次的變化に基く3重體の生成はイソブテン2重體に於て著しく、ノルマルブテン2重體に於て緩慢である。仍て、重合原料であるブテンガス中のイソブテン含量が大きい程、生成する2重體の2次的變化の傾向が強い事が豫測される。

2重體の2次的變化によつて生ずる3重體の量は3重體の全量に對してあまり大なるものではないかも知れないが、本小節の實驗によつて、重合装置に於て、試料の空間速度を過小にしたり、必要以上に長い反應管を使用したりする事は高重合體の量を増加する有力な原因となる事が知られるのである。

3. ブテン4重體の生成

2の實驗結果によつて見ても、ブテン4重體の生成速度は3重體の生成速度に比し緩慢であつて其の生成量も僅少である。然し、ブテン4重體もイソオクタン合成に際しては歓迎すべからざる副生物であるから、此の生成を抑制する爲に、之れが生成経路を明らかにしておく必要があるので本小節の實驗を行つた。

ブテン4重體の生成経路として2通りの路が考へられる。即ち、其の1はブテンとブテン3重體との重合であり、其の2はブテン2重體相互の重合である。

前者即ちブテンとブテン3重體との重合反應を觀察する爲に、ブテン3重體と硫酸との混合物を逆流凝縮器を附したフラスコに入れて攪拌しつゝ、之れに5l/hrの速度でイソブテンを導入して

見た。其の實驗結果を第9-15表に示す。

第9-15表 プテン3重體とイソブテンの反應

硫 酸	濃 度	70.1%	70.1%	70.1%
	重 量	30gr	30gr	30gr
ブ テ ン 3 重 體 使 用 量		50gr	50gr	100gr
反 應 溫 度		75°C	75°C	75°C
反 應 時 間		4.5hr	10hr	10hr
導 入 イ ソ ブ テ ン 容 積		9.86l	29.1l	29.8l
反 應 イ ソ ブ テ ン 容 積		9.76l	28.6l	29.4l
反 應 率		98.8%	98.4%	98.7%
反 應 生 成 物	全 重 量	70.0gr	112.0gr	161.4gr
	増 加 量	20.0gr	62.0gr	61.4gr
重 合 油 蒸 溜 試 験	初 溜 乾 點	57°C	53°C	40°C
		227°C	205°C	218°C
	初 溜 ~ 150°C 溜 分	溜 出 量	21.6gr	43.4gr
		溜 出 %	30.9%	43.2%
	150°C ~ 210°C 溜 分	溜 出 量	45.5gr	56.9gr
		溜 出 %	65.0%	50.8%
	210°C ~ 乾 點 溜 分	溜 出 量	0.9gr	0
		溜 出 %	1.3%	0
	蒸 溜 殘 渣 及 損 失		2.8%	6.0%
				6.3%

此の實驗の反應條件は、ブテン2重體が3重體に移行し、或はブテン2重體がブテンと結合するのに充分な條件であるが、實驗結果の示す如く、ブテン3重體とイソブテンとの反應は殆ど生起してゐない。従つて、ブテン4重體は主としてブテン2重體の重合によつて生成されると考へるのが妥當であらう。此の意味に於ても、ブテン2重體を2次的變化を起す如き條件下に於て反應管内に滞留せしめる事は禁物である。

本實驗の結果より知られる興味ある事實は反應圈内にブテン3重體が多量に存在する時は導入されたブテンが殆ど2重體のみを形成すると言ふ事である。第1の實驗では導入された約10lのイソブテンは殆ど全部が2重體に變じてゐる。第2の實驗では約30lのイソブテンが導入された爲に反應系内のブテン2重體濃度が増加して之れが3重體への移行を促進した傾向が認められる。第3の實驗ではブテン3重體の量を増加した爲に30lのイソブテンを導入しても、反應したイソブテンの略全量がブテン2重體の形で止り、多量のブテン3重體の存在が2重體の3重體への變化を阻止する事を明らかに示してゐる。

第10章 總 括

本研究はオレフィンガス重合用固體磷酸觸媒の製造工程中に於て完成觸媒の性能に影響すべき諸因子に對して詳細なる觀察を行ひ、仍て得られる結論に基いて最も合理的な工業的製造法を確立する事を目的としたものであつて、併せて固體磷酸觸媒の存在の下に於けるオレフィンガスの重合反應機構を著者の得た實驗結果の範圍で検討した。

固體磷酸觸媒は磷酸を適當な擔體に保持せしめて熱處理等の方法で活性化したものであるから觸媒の性能に影響すべき因子としては、(1) 觸媒表面に於ける磷酸の形態、(2) 擔體の種類、(3) 活性化の方法等が考へられ、又、工業的には、(4) 觸媒の成型法、並びに (5) 廢觸媒の再生等の問題を論じねばならぬ。是等の事項に對する本研究に於ける觀察の結果を總括すれば次の如くである。

(1) 觸媒表面に於ける磷酸の形態

固體磷酸觸媒の使用條件下に於て安定な磷酸は、正磷酸、ピロ磷酸、メタ磷酸のみである。従つて、此の3種の磷酸のみが重合觸媒として使用し得るわけであるが、3種の磷酸のオレフィンガスの重合反應に對する活性化を比較すると、ピロ磷酸が最も大であつて、正磷酸が之に次ぎ、メタ磷酸は殆ど活性がない。斯くの如き活性の差異は、3種の磷酸の電子線廻折による構造と、堀内壽郎氏の提唱する陽子授受による重合反應機構とを併せ考へる時には、ピロ磷酸に於ては、オレフィンと磷酸間の陽子授受の機會が最も多く、メタ磷酸に於ては陽子が磷酸分子間の水素結合として使用せられ殆ど表面に現れてゐないと言ふ想定によつて略明らかに説明出来るものと考へられる。

仍て觸媒上の磷酸はピロ磷酸の形とすべきであるが、ピロ磷酸は最も普通に工場製産の行はれてゐる正磷酸を 200°C 近傍に加熱する事によつて容易に生成するものであるから、觸媒表面にピロ磷酸を保持せしめる爲には次の2法が考へられる。即ち、正磷酸を豫め加熱によつてピロ磷酸に變じて後擔體に添加する方法、並びに正磷酸を擔體に添加して、擔體上でピロ磷酸に轉移せしめる方法である。然し、前者は正磷酸の煮詰に珪素鐵の如き耐酸材料を要する不便があり、後者は後述の熱處理による活性化の途上に於て容易に達成せられるものであるから、工業的には後者を採用すべきである。

(2) 擔體の種類

固體磷酸觸媒の擔體として特に要求せられる點は、磷酸保持量の大なる事、並びに磷酸と反應し難い事である。珪藻土、白土類、炭素系擔體(骨炭、活性炭等)に就いて觀察した範圍では、酸保持量の最も大なるものは珪藻土であり、白土類之れに次ぎ、炭素系擔體は比較的小である。又磷酸と最も反應し難いのは炭素系擔體であり、珪藻土は僅かに反應し、白土類は相當に反應する。是等の各擔體に就ては夫々適當な磷酸の添加量があり、最高の活性を示す酸擔體比に於て、炭素系擔體並びに珪藻土は優秀な觸媒をつくるが、白土類を擔體とする觸媒の性能は前2者よりものゝものに劣る。之れは前2者の觸媒表面に於ては擔體と反應しない遊離磷酸が多く、従つて有効陽子数が多い爲で

あると考へられる。尙、擔體に要求せられる工業的要素として、成型の容易な事、多量に産出し價格の低廉な事等を考慮に入れれば、珪藻土が最良の擔體であると結論し得る。

然し、珪藻土に就ても、其のセルの種類、純度等によつて擔體性能に大差がある。珪藻セルの種類は擔體表面積の大小を決定し、従つて酸保持力、吸着力に影響する。一般に、純品に就て言へば、嵩比重小さく、吸着力が大なるものが高い擔體性能を現はす。嵩比重が大で表面積の小なるものは接觸面積が小となるのみならず、熱處理による活性化の効果が不充分となるから、擔體としての性能が悪く、且、其の性能が不同である。

仍て、擔體として使用する珪藻土の種類によつて、磷酸の添加量、熱處理條件等を夫々決定しなければならぬ。

珪藻土の純品は殆んどシリカより成り、若干の結合水を伴ふものであるが、他に酸化鐵、アルミナ等を主成分とする不純物が混在してゐる。是等不純物の珪藻土の擔體性能に及ぼす影響は相當に著しいが、幸ひに、不純物の極めて少い珪藻土を得る事は工業的に容易である。不純物中では酸化鐵が最も惡影響を及ぼし、之れの含量が數%に達すれば珪藻土の擔體性能は著しく阻害される。かゝる不純物の有害作用の機構は明らかでないが、同一酸保持量であるならば表面積の廣い珪藻土程不純物の影響が大きく、酸保持量を増加するに従つて其の影響が次第に微弱となつて行く事から考へて、此の有害作用は磷酸と不純物が接觸表面に露出して存在する事による一種の表面現象に基づくものであると推察される。

要するに、觸媒の性能に關する限り、擔體としては、嵩比重が小で、表面積の大きい珪藻土の純品を使用するのが最もよい事になる。

著者は擔體として使用する珪藻土に黒鉛を配合する事を創案した。黒鉛の配合は觸媒の成型を容易ならしめるのみならず、觸媒中の熱傳導を良好ならしめる爲に熱處理の効果を促進し、反應時に於ける觸媒層の局部蓄熱を防止し得る。上述の黒鉛の配合効果はすべて工場試験により實證せられた。黒鉛の配合量は珪藻土 100 に對して 10~50 が適當で、嵩比重の小さい珪藻土程黒鉛を多く加へる。黒鉛の配合量は珪藻土 100 に對し 50 程度迄は觸媒の性能に影響はない。

(3) 觸媒の活性化

(i) 熱處理による活性化

重合反應に對して最も強力な接觸性を有するピロ磷酸を擔體に添加しても、其のまゝ觸媒として使用する時には決して充分な性能を現すものではない。固體磷酸觸媒が最高の性能を發揮する爲には熱處理の工程が絶対に必要である。

熱處理の最大の目的は觸媒表面に残留する微量の水分を除去する事であると考へる。觸媒表面に存在する微量の水分が觸媒の性能を著しく阻害する事は著者の實驗により明らかに觀察されてゐる。斯くの如き水分は觸媒表面に於て磷酸の有する露出陽子を被覆して之れをヒドロキシニウムイオン化して陽子の接觸性を低下せしめるものと推察される。

熱處理の工程は觸媒表面の微量水分を除去して接觸表面に於ける有効陽子數を増加せしめるものであるが、一方に於て、ピロ燐酸を不活性なメタ燐酸に轉移せしめる惧れがある。此處に於て、熱處理をメタ燐酸への轉移を極小に止め得る低温（略 250°C 以下）に於て長時間行ふか、高温（略 300°C 以上）に於てメタ燐酸の生成の顯著とならぬ中に急速に有効陽子を短時間で増加せしめるかの 2 法が考へられる。此の兩者を比較検討の結果、前者即ち低温熱處理は、觸媒に充分な活性を興へる爲に長時間（2、3 日に及ぶ事がある）を要するのみならず作業中に吸濕した水分の逐出が甚だ困難である事より工業的には不適當であると言ふ結論に達した。高温熱處理に於てもあまり温度が高いと觸媒が最高性能に達する時間は短いが、メタ燐酸の生成が迅速で最適條件範圍が極めて狭く、工場操作が危険であるから、熱處理温度は 300~350°C 程度が適當である。此の温度に於ては表面積の大なる珪藻土を擔體とした時は 10hr 前後、表面積の比較的小なる珪藻土を擔體とした時は 20 hr 前後で最高活性に達する。

高温熱處理に於て、熱處理時間と觸媒活性との關係を見ると、熱處理時間が増加すると共に觸媒活性は或る最大値迄増大し、更に熱處理時間を延長すれば活性は却つて低下する。又、熱處理温度の高い程此の觸媒活性の山は急峻となり、山の頂點（最大活性値）は熱處理時間の短かい方に移動する。

是等の結果は極めて當然の事であるが、此の實驗に於て觀察せられた興味ある事實は、各熱處理温度（高温熱處理の場合）を通じて此の活性の山は決して平滑なものではなく、熱處理時間の増大と共に鋸齒狀に増減を示しながら最大活性値に達し、それを過ぎると再び鋸齒狀に活性が降下して行く事である。即ち、最大活性値に達する以前に於ても熱處理時間の進行したものの方が其の前期のものより小さい活性を示す事があり、最大活性値を過ぎて活性降下の傾向にある時でも熱處理時間の長いものゝ活性が其の前期のものに比して大なる活性を示す事があるのである。

これは一見奇異な現象の如く見えるが、觸媒の活性は觸媒上に現存する有効陽子數に略比例すべきものであり、有効陽子の數は熱處理によつて被覆水分が除去されて増加し、又同時にメタ燐酸の生成によつて減少するものであるから、次の如く考へれば説明出来ると思ふ。

觸媒の表面は決して平坦ではないから、觸媒表面の被覆水の除去は熱處理の工程に於て單位時間に一定面積宛規則的に行はれるものではない。従つて、熱處理の各時期に於て單位時間に露出する有効陽子の數には甚だ不同がある。一方、メタ燐酸の生成（即ち有効陽子の消滅）は熱處理の各時期に於て多少の不同があらうが大體一定速度で進行するであらうから、熱處理を一定時間行つた事による觸媒活性の上昇即ち有効陽子數の増加（其の時期中に増加した陽子數と消滅した陽子數との差）は一定値にならないのは勿論、正の値をとる事もあり負の値をとる事もあり得る筈である。従つて最大活性値を示す以前に於ても有効陽子數増加が負號をとる時には熱處理が進行してゐるにも不拘、其の前の時期よりも活性が低下する。又、最大活性値を過ぎた時でも有効陽子數増加が正號をとる場合には熱處理が過ぎてゐるにも不拘、其の前の時期よりも活性が上昇するわけである。

(ii) スチーミングによる活性化

固體磷酸觸媒の擔體として嵩比重の小さい表面積の廣い珪藻土を使用した時には、熱處理のみによつて高性能の觸媒を製出し得るが、比較的嵩比重の大きい表面積の小さい珪藻土を使用した場合には熱處理のみによつては活性を充分に向上せしめ得ず、且、完成觸媒の性能が不同である事が屢々ある。

斯かる際にはスチーミングと稱する操作を熱處理と併用する事によつて上述の弊害を完全に除去する事が出来る。

スチーミングとは 300°C 程度の過熱水蒸氣を以て觸媒を處理する方法である。スチーミングは觸媒の成型前（粉狀）に適用しても、成型觸媒の熱處理前に行つても、又、熱處理後に行つても常に有効である。

スチーミングの磷酸觸媒を活性化する機構は明らかでないが、著者は此の活性化の主力をなすものはスチーム・ストリッピングによる觸媒表面の微量水分の除去であつて、熱處理では除去し得なかつた水分も此の操作によつて逐出されるものと考へてゐる。従つてスチーミングを有効ならしめるには常に或る程度以上の水蒸氣を吹き込む事が必要であり、又、それを過度に行ふ時には磷酸の亡失量が過大になる爲に却つて觸媒の活性が低下する。

斯くの如くスチーミングは熱處理よりも更に有効な活性化の方法であるから、之れと熱處理を適當に組合せる事によつて觸媒の活性化に要する時間を著しく短縮し得る。

然し、一方、スチーミングは成型觸媒の強度を低下せしめるから、スチーミングのみによる活性化は不利であり、又、スチーミングの時期も熱處理に先行せしめなければならぬ。熱處理は一般に觸媒強度を増大せしめるものであるから、適當な乾燥によつて充分な強度を興へた成型觸媒を次にスチーミングによつて活性化し、最後にスチーミングによる強度低下を熱處理によつて回復せしめるのが最も合理的な觸媒製造法である。

(4) 觸媒の成型法

固體磷酸觸媒はオレフィンガスの重合觸媒として相當長期の活性を有するものであるが、重合工場に於ては屢々磷酸觸媒が反應管内で使用崩壊して管を閉塞し、觸媒が未だ充分な活性を保有するにも不拘作業を中止せねばならぬ事がある。之れは特にブタノールの脱水ガスの如く原料ガス中の反應成分であるオレフィンの濃度が高い時に生起し易い現象である。

觸媒の崩壊を防止する爲には重合條件の調制も必要であるが、先づ觸媒の強度を増大せしめる事が先決問題である。従つて、觸媒の成型法が工業的には最も重要な研究事項となる。

觸媒が充分な強度を有する時には、反應管内に於ける崩壊を可及的防止し得るのみならず、觸媒の反應管よりの取出し、廢觸媒の再生、觸媒の輸送等の總ての點に於て有利である。

従來は固體磷酸觸媒を工場生産する際觸媒の成型には殆ど錠劑成型機を使用してゐた。

磷酸觸媒は吸濕性、腐蝕性を有するから、之れを錠劑成型機によつて成型する時には、成型機

の臼と杵の摩耗腐蝕が甚だしく短期間の中に屢々取換を必要とするのみならず、吸濕性の粉が臼中に順調に落下しない爲に觸媒粉に強壓がかゝらず従つて成型觸媒の強度が充分に出ない。又、成型機の處理能力が小さく、上述の原因によつて、故障修理、掃除等の爲に機械が遊ぶ時間が多い。

錠劑成型機は其の構造上、觸媒粉に強壓をかけ様とすれば、錠劑1ヶをつくる1サイクルの時間が延長されるから従つて處理能力が減ずる。又、強壓をかける事によつて機械の損耗は一層甚だしくなる。仍て、錠劑成型機によつて強度大なる觸媒を成型し様とすれば、此の形式の成型機の欠點を助長する事になるから、之の改良に對しては殆ど期待出來ない。

磷酸觸媒の強度を増大する要素は2ある。其の1は觸媒粉に強壓をかける事であり、其の2は強壓をかけられて接近した觸媒粒子の表面で磷酸が擔體と反應する事による硬化である。熱處理によつて觸媒の強度が増大する現象は後者によるものである。即ち、擔體である珪藻土は僅かに磷酸と反應すると言ふ事を述べたが、此の磷酸と擔體との反應は觸媒の性能に對しては好ましからざる事であるが成型觸媒の強度を増す爲には効果的に働く。磷酸と擔體との反應は磷酸と擔體とを混合して成型に適當な程度迄乾燥する間に最も盛に行はれるから、錠劑成型機の如く、相當な乾燥粉を原料として要求するものは、觸媒粉表面の反應の大部分が行はれた後で成型を行ふので成型觸媒の強度を増す爲に、此の反應を充分に利用する事が出來ない。

錠劑成型機は斯くの如き種々の欠點を有するので、著者は磷酸觸媒の成型を押出式成型機による事を提案し、此の目的に最も適當と思はれる押出成型機を考案した。此の押出成型機は構造が簡單で處理能力が大きく錠劑成型機の數倍の能力を有するのみならず、機械部分を丈夫に製作しておけば殆ど故障がおこらぬ。又、磷酸と擔體との反應が未完成の状態の觸媒粉を使用し得るから、強壓をかけると共に熱處理中の化學的強度増大効果を充分に活用し得るので成型觸媒の強度が大きく工場製産に於て好成績を収た。

(5) 廢觸媒の再生

磷酸觸媒の使用中に於ける活性低下の原因は主として觸媒表面への過重合炭素狀物質の沈積であつて、磷酸の亡失とか、不活性型への轉移は重合反應に於て採用する150°C程度の反應溫度では殆ど生起しないと考へてよいから、之等に基く活性低下は極めて僅かである。

従つて、觸媒表面を被覆する炭素狀物質を除去する事によつて廢觸媒を再生する事が可能である。著者は此の炭素狀物質の除去に緩慢燃焼法を採用し、2%程度の酸素を含む窒素ガスを以て約350°Cに於て數時間廢觸媒を處理する事によつて、廢觸媒の活性を原觸媒の活性の80~90%に迄回復せしめる事に成功した。

以上に要約した研究の結果により、固體磷酸觸媒の工業的製造法に對する成案を得たので、次に此の固體磷酸觸媒によるオレフィンガスの重合反應に對して若干の觀察を行つた。其結果を次に述べる。

(1) 各種オレフィンガスの重合反應に對する活性

エチレン、プロペン、ノルマルブテン、イソブテンの4種のオレフィンガスの中にエチレンは最も安定で重合し難い。プロペン、ノルマルブテン及びイソブテンを常圧に於て燐酸觸媒によつて重合せしめると、イソブテンは最も重合し易く、重合の最適温度は $100\sim 175^{\circ}\text{C}$ の廣範圍に亘る。ノルマルブテンの重合最適温度は 200°C 附近、プロペンは 250°C 附近で兩者の重合反應に對する活性は略近似してゐるが、ノルマルブテンの活性が稍大である。此の兩者の重合最適温度範圍はイソブテンの夫れに比して非常に狭い。

(II) 酸性觸媒によるオレフィンガスの重合反應機構

燐酸、硫酸等の酸性觸媒によるオレフィンガスの重合反應機構に對しては多數の學説がある。是等を検討してみると2の系統に分類出来る。即ち、其の1は原料オレフィンより其の重合體に至る中間體として、觸媒である酸とオレフィンとの結合によるエステル生成をを想定するものであり、他の1は酸の重合作用を酸の有する陽子のオレフィンへの添加、或は酸とオレフィンとの間の陽子交換によつて説明し、必ずしもエステル生成を必要としないものである。

酸性觸媒の重合反應に對する接觸性の原動力は酸の有する陽子にある事は殆んど決定的な事實であるが、陽子の作用形式に上述の系統の説明があるわけである。オレフィンの重合反應に於て中間體と想定されてゐるエステルが確認された場合が屢々ある。然し、之れはエステル中間體説を承認する爲の必要條件ではあるが、充分條件ではない。之れはエステルが中間體ではなく副反應生物である可能性があるからである。

要するにオレフィンガスの重合反應機構を全面的に解明し得る定説は未だないが、各オレフィンのエステルの安定度、並びにエステルの重合體への分解の難易等を理論的並びに實驗的に研究する事が重合反應機構を明らかにすべき有力な一手段であると考へられる。

(III) ブテンの重合に於ける高重合體の生成

ブテンの重合を工業的に行ふ場合には、イソオクタンの合成を目的とする事が最も多いのであるから、此の際ブテンの2重體である1-イソオクテン以外に3重體、4重體等の生成する事は好ましくない。

重合反應の進行程度を規定する因子としては、反應温度、反應壓力、接觸時間(空間速度)、原料ガス組成(ブテンの重合の場合には原料ガス中のノルマルブテン、イソブテンの含有比)の4を挙げ得るが、著者が常壓實驗によつて、反應壓力を除く3の因子の影響を觀察した結果は次の如くである。即ち、反應温度は高重合體の生成にあまり影響しない。接觸時間は常識で考へられる如く短かい程高重合體の生成は少くなる。原料ガスの組成は高重合體の生成に對し最も大なる影響を有し、イソブテン含量が多い程高重合體の生成が顯著である。

實驗結果によれば、ブテン3重體は原料ブテンとブテン2重體との反應によつて生成するのみならず、ブテン2重體の解重合によつて生成するブテンとブテン2重體との結合によつても生成せられる事が認められる。而して、イソブテンを多く含む場合のブテン2重體はノルマルブテンを主

原料とするブテン2重體に比して容易に解重合する。此の事實がインブテン含有の多いブテンガスの重合に於て3重體が多く生成せられる原因である。

ブテン4重體はブテンとブテン3重體との結合によるよりも、ブテン2重體相互の重合によつて生成せられる機會が多い。此の場合もイソブテンを多く含む原料のブテン2重體の方が容易に2重化を起し易い事が當然期待せられる。