



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オレフィンガス重合用固体磷酸觸媒に関する研究（第3報）
Author(s)	大塚, 博
Citation	Memoirs of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8(2), 38-66
Issue Date	1949-08-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37753
Type	departmental bulletin paper
File Information	8(2)_38-66.pdf



Theory of the Slot Oscillator

by

Tadashi Matsumoto

Received 20th Nov. 1948.

Contents

Introduction	29
1 Fundamental Equations of Magnetic Current Oscillator.	29
2 Fundamental Considerations for Slot Oscillator.	31
3 Calculation of Radiation Impedance of Linear Magnetic Current Oscillator.	32
4 Radiation Impedance when Length and Width of the Slot are varied.	33
5 Resonance Character of Radiation Power.	35
6 Electric Current Distribution on the Conductor Surface Around the Slot.	35
Conclusion	37

Introduction

This is a theoretical study on the radiation from magnetic current oscillator or slot oscillator.

The experimental studies on electro-magnetic screening had been investigated by Dr. Y. Asami, who found the fact that intense electro-magnetic wave emerges through narrow slot of suitable length on metal plate or metal enclosure.

Upon this fact, some experimental studies to utilize such slot as a kind of aeriels were performed with various interesting results. On the other hand, a theoretical discussion on these phenomena which the author has treated assures their theoretical foundation. As will be mentioned later, slot oscillator must be a magnetic current oscillator, hence properties of the magnetic current oscillator must be clarified. In the following paragraphs these properties will be explained in detail.

1. Fundamental Equations of Magnetic Current Oscillator.

The fundamental equations of Magnetic current oscillator can be deduced similarly to those of electric current oscillator.

Now, let ρ^* be the volume density of free magnetic charges and $\mathbf{P}^*$ be the vector quantity defined by,

$$\rho^* = -\nabla \cdot \mathbf{P}^* \quad \dots \dots \dots (1, 1)$$

Then the magnetic current density $\mathbf{i}^*$ is expressed as

Pyrophosphoric acid being most powerful, the phosphoric acid on the catalyst surface must be in the "pyro-form". It is the well-known fact that orthophosphoric acid changes gradually into pyrophosphoric acid and the latter into metaphosphoric acid on heating. Hence there may be two possible ways for maintaining the acid on the catalyst surface in the "pyro-form". First, orthophosphoric acid is converted into pyrophosphoric acid by heating in a vessel made of noncorrosive material. Second, orthophosphoric acid is adhered to the carrier and converted into pyrophosphoric acid on the catalyst surface by heat treatment. We adopted the latter as it was more suitable for industrial preparation.

(2) The Kinds of the Carriers.

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

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

I divided conventional carriers into three groups:

(I) Active charcoal, animal or bone charcoal.

(II) Silicious earths (diatomaceous earths).

(III) Acid clays, kaolin.

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

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

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

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

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

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

The apparent specific gravity of typical silicious earths of good quality lies between 0.1 and 0.41. The smaller is the apparent specific gravity, the greater is the acid holding capacity. But, on the other hand, small apparent specific gravity of the carrier often lowers the mechanical

strength of the finished catalyst, though the latter is highly modified by the method of pilling.

Silicious earth used as carrier must be as pure as possible, because the impurities have harmful influence on the activity of the finished catalyst. Of the impurities, iron compounds have the most powerful effect. The influence of the impurities is too large to explain it by their high reactivity to phosphoric acid which causes naturally the consumption of the free acid. The action of the impurities is not clear in the present state, but it may be a kind of surface phenomena, as, in the case of the same acid content, the larger is the adsorptive power of the carrier, the greater is the influence of the impurities.

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

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

(3) The methods of Activation of the Catalyst.

(i) Activation by Heat Treatment.

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

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

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

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

shorter than in the former case.

According to my experimental results, the former method takes too long time for obtaining highly active catalysts by the removal of water to put it into industrial use. It usually takes a few days to obtain the finished catalyst. While the latter method, when properly applied, gives effective catalysts in comparatively short time. The most favorable temperature range is 300 to 350 deg. C., and under this condition the treatment requires 10 to 20 hours.

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

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

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

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

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

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

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

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

(ii) Activation by Steaming.

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

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

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

Steaming being more effective than heat treatment for the removal of water, the time required

for preparing the catalyst may be reduced to a considerable degree by pertinent combination of steaming and heat treatment.

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

(4) Regeneration of the Catalyst.

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

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

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

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

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

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

目 次

(第 3 報)

第 6 章	固體燐酸觸媒の擔體 (Ⅱ) 珪藻土の擔體性能	43
第 1 節	珪藻土の性状	43
第 2 節	珪藻土と燐酸との反應	48
第 3 節	珪藻土の擔體性能	50
第 4 節	珪藻土中の不純物の擔體性能に及ぼす影響	57
第 7 章	稀燐酸を直接原料とする固體燐酸觸媒の製造	61
第 1 節	概 説	61
第 2 節	實 験	62

(第 4 報)

第 8 章	固體燐酸觸媒の工業的製造法に對する所見	67
第 1 節	固體燐酸觸媒の工業的製造法に對する所見	67
第 2 節	固體燐酸觸媒の賦活及び再生	70
第 3 節	固體燐酸觸媒の成型並びに強度	77
第 4 節	スチーミング作業を中心とした固體燐酸觸媒製造法試案	83
第 9 章	固體燐酸觸媒の存在の下に於るオレフィンガスの重合	85
第 1 節	酸性觸媒によるオレフィンの重合反應機構	85
第 2 節	オレフィンガスの常壓下に於ける重合	104
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	108
第 10 章	總 括	116

第6章 固体磷酸觸媒の擔體 (II)

珪藻土の擔體性能

第4章に於て、固体磷酸觸媒の擔體としての性能を諸種の物質に就て觀察した結果、酸保持力、酸との反応性、産出量、價格等の點より見て、珪藻土が工業的に最も優秀な擔體である事を結論した。然し、珪藻土も其の種類並びに夾雜物の含有量等によつて其の擔體性能に非常な差がある。

本邦産珪藻土に就ては東京工大河島千尋、素木洋一兩氏の詳細な研究¹⁾がある。著者は20種以上の珪藻土に就て其の擔體性能を検したが、是等の珪藻土を、上記兩氏の報告に基いて、主として其の珪藻セルの構造より4系統に分類した。各系に屬する珪藻土同志は夫々唯1種の珪藻セル、或は共通の數種のセル混合物より成り夾雜物の含量を異にする程度である。故に1系統の珪藻土は不純物含量が僅少な場合は比重、吸着性、化學組成等が近似し、従つて擔體性能も略等しい。各系統の純品は夫々其の有する珪藻セルの種類に特有の擔體性能を示すが、不純物の含量が或程度以上になると之れが擔體性能に及ぼす影響は決して看過出来ない。

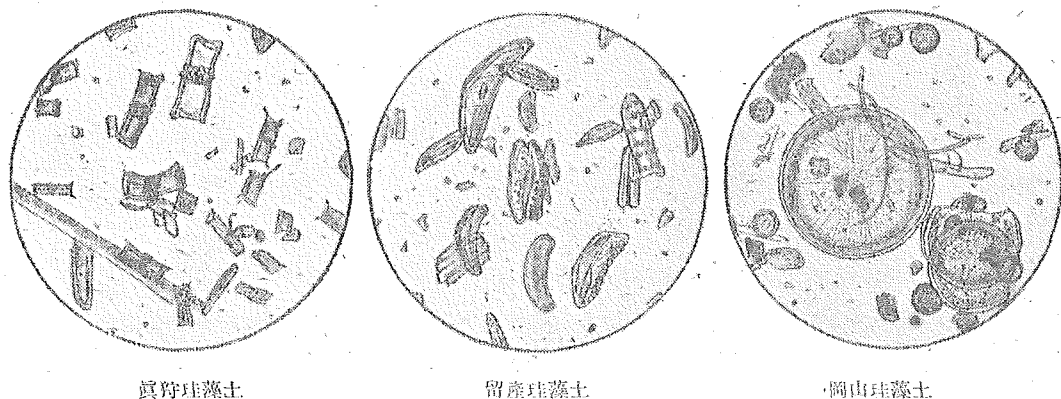
本章に於ては、各珪藻土の物理、化學的性狀と其の擔體性能とを比較検討し、以て兩者の關聯を明かにせんとするものである。

第1節 珪藻土の性狀

1. 珪藻土の分類

珪藻土を300倍程度の顯微鏡下に檢すれば容易に其の珪藻セルの形態並びに構造を知る事が出来る。

著者は、上述の如く、著者の蒐集した試料珪藻土を珪藻セルの種類によつて次の4系統に分類した。(第6-1圖参照)



第6-1圖 珪藻土の種類

1) 大日本窯業協會雑誌, 第49集 第577號, 昭16, 1月に第1報より引續き同誌に多數の報告を連載す。

(i) 岡山系珪藻土

岡山縣を始め全國に廣く産出する珪藻土で圓形の中に放射狀に小孔の配列する *Cyclotella* 系の珪藻セルより成る。*Cyclotella* 系セルは大小様々のものが混在してゐるが殆ど他の系統のセルを含まない。岡山産ラヂオライトは此の系の純品であるが、本論文に於て屢々試料とした珪藻土 B は *Cyclotella* 系珪藻セルの他に若干の夾雜物を含むものである。

(ii) 留産系珪藻土

全國に廣く産するが、北海道虻田郡喜茂別村比羅岡（留産）に極めて不純物の少い良品が出る。*Navicula* 系、*Cymbella* 系、*Eunotia* 系、*Paralia* 系、*Pinnularia* 系、*Synedra* 系、*Fragilaria* 系等の珪藻セルが混在してゐるが、圓形の *Cyclotella* 系、*Coosinodiscus* 系のセルは殆ど含まぬが、存在しても極めて少量である。

(iii) 眞狩系珪藻土

殆ど *Melosira* 系珪藻土のみよりなるものである。

比較的産出の少い種類で、河島氏の調査によつても、北海道以外では、朝鮮、鹿兒島、三重、福島等に其の例を見るのみである。然も、是等は相當不純物を含むらしい。

此の系の最も純粹なものは北海道虻田郡眞狩村に産出するもので、セルの中央部に節を有する藻を寸斷した如き特異の形狀のセルのみより成り、極めて軽い。

昭和17年、著者の調査により、後述の如く、磷酸觸媒の擔體として全國一なる事が知られたが産出量が少いのが缺點である。

(iv) 無セル珪藻土

顯微鏡下に珪藻のセルらしきものは全然見當らぬが、化學分析によれば90%程度の珪酸を含む種類である。珪藻土と言ふよりは珪酸土と言つた方が適當かも知れない。比重大で吸着力も乏しく擔體性能も不良であるから擔體としての詳細な試験は行はなかつた。本節に示す試料珪藻土中、珪藻土 C が此の種類に屬する。

2. 珪藻土の嵩比重（見掛比重）

珪藻土の嵩比重は珪藻土を構成する珪藻の種類並びに原土中に夾雜する不純物によつて極めて顯著に影響されるものであるから、珪藻土の品位を判定する重要な資料の1である。

著者の採用した嵩比重の測定法は獨逸に於て所謂 *Rüttelgewicht* と呼ばれるもので、乾燥した原土粉末を目盛を刻した管狀硝子器中に秤量採取し、之れを机上の一定の高さより反覆落下せしめた場合の試料の占める體積を管の目盛によつて讀み取り、重量と體積の比をとる方法である。原土の乾燥は 150°C で行ひ、目盛筒は試験管大のものを用ひた。試料は目盛筒に $1.3 \sim 5\text{gr}$ （嵩によつて異なる）秤量して、之れを机上 5cm の高さから1000回反覆落下した後の試料の體積を測定する。

斯くの如くして測定した各珪藻土の嵩比重を第6-1表に示す。

第6-1表 珪藻土の嵩比重

珪藻土種類	眞狩(白) ⁽¹⁾	眞狩(赤) ⁽¹⁾	留 産 ⁽²⁾	岡 山 ⁽³⁾	珪藻土B ⁽⁴⁾	珪藻土C ⁽⁵⁾
嵩 比 重	0.10	0.11	0.23	0.29	0.41	0.40

- (1) 眞狩(白)は眞狩産珪藻土の最純品、眞狩(赤)は之れに少量の不純物を混じたもの。
- (2) 留産は留産珪藻土の最純品。
- (3) 岡山は岡山産ラデオライトにて、岡山系珪藻土の純品。
- (4) 珪藻土Bは岡山系珪藻土に不純物を混入するもの。
- (5) 珪藻土Cは珪藻セルの認められない珪酸土。

眞狩産珪藻土の嵩比重は他種のものに比して著しく小さい。之れは此の珪藻土を構成する珪藻セルが薄壁の中空圓筒状のもので、セル集合體の中間空隙が極めて大なる爲であらう。他の珪藻土の純品は大體嵩比重0.2前後のものである。アルミナ、酸化鐵等の不純物が混入すれば當然 嵩比重は大きくなるから、同種の珪藻土ならば嵩比重は或程度純度の目安になる。

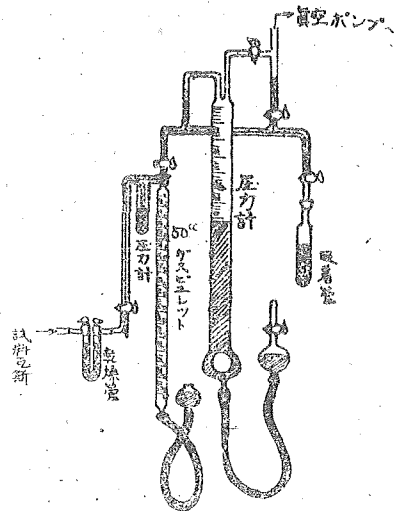
3. 珪藻土の吸着性

珪藻土の表面積の大小は2に示した嵩比重の大小によつて大體比較し得るのであるが、尙之れを具體的に示す爲に各珪藻土の吸着力を測定してみた。

測定に用ひた装置は第6-2圖の如きものである。

試料珪藻土は豫め200°Cに於て1晝夜乾燥し、之れを0.5gr前後秤量して、吸着管(内容積約10cc)に入れる。次に装置内全部を $1/1000$ 耗程度の眞空に引きながら吸着管を外部より電氣爐によつて400°Cに加熱する事を5~6hr繼續して吸着管内の珪藻土の脱着を行ふ。

珪藻土に吸着せしめるガスとして98%の純度を有するノルマルブテンを用ひた。試料ガスはガスビュレットに採取し、眞空に保つた吸着装置内に少量宛導入し1回の導入後15minの吸着時間を與へて後装置内の壓力増加を測定する。實驗中大氣壓と室温とを常に測定してガス導入量をN.T.P.に換算し、又装置内の容積は既知であるから、装置内の壓力を測定すればガスの吸着された量もN.T.P.に於て算定出来る。斯くの如き操作を繰返して、装置内の壓力が丁度760mmになつた時迄のガス吸着量を各珪藻土に就て測定すれば次の結果を得る。



第6-2圖 珪藻土吸着能測定装置

試料珪藻土	珪藻土嵩比重	ブテンガス吸着量/1gr 珪藻土	温 度
供 知 安	—	21.8cc	28~29°C

留 産	0.23	30.0cc	16~18°C
堀 内	—	20.3cc	26~30°C
岡山ラヂオライト	0.29	25.3cc	24~25°C
珪 藻 土 C	0.40	15.2cc	19~20°C
眞 狩	0.10	42.2cc	19~20°C
(カ オ リ ン)	—	11.6cc	19~23°C

即ち、眞狩珪藻土の吸着力最も大きく、留産、岡山珪藻土が之れに次ぐ。俱知安珪藻土は留産系、堀内珪藻土は岡山系であるが何れも相当量の不純物を含むので同系の純品よりも吸着力が劣る。珪藻土Cは珪藻セルが認められない珪藻土で比重が大きく、吸着力もカオリン程度である。

大體に於て、不純物少く、嵩比重の小さい珪藻土程吸着力が大きいと言ひ得るわけである。

4. 珪藻土の化學成分

珪藻土の主成分は勿論含水珪酸であるが、其の他にアルミナ、酸化鐵等を主體とする外部より混入した不純物が存在する。本章第4節に述べる如く、是等の不純物は珪藻土を固體磷酸觸媒の擔體として用ひた場合に其の擔體性能に重大な影響を及ぼすから、擔體珪藻土の化學組成を明らかにして置く事は絶対に必要である。珪藻土によつては相当量の有機物を含むものがあり、是等は灰綠色を帯びてゐるのが普通である。珪藻土中に有機物が存在する時は硫黄分を検出する事が屢々あり此の種の珪藻土は煅焼に際して亞硫酸ガスを放出する。

(I) 珪藻土の分析法

珪藻土の分析は次の方法によつた。

(i) 試料の調製

珪藻土を粉砕して35meshの篩を通し、150°Cで48hr乾燥したものを試料とする。

(ii) 灼熱減量

約1grの試料を白金坩堝中に秤量し、之れを15~20分間灼熱する操作を繰返して、恒量を得た時の試料の減量を算出する、此の灼熱減量は珪藻土中の結合水並びに有機物の量に相當するのである。

(iii) 珪酸(シリカ)

試料約0.5grを白金坩堝中に秤量し、炭酸ソーダ・炭酸カリ混合物と共に熔融せしめる。融塊は之れを6N鹽酸を以て處理すれば、炭酸ガスを發生しつつ溶解し、珪酸ゲルを沈澱せしめる。此の沈澱を蒸發乾固して更に乾燥し、乾燥粉末を12N鹽酸で濕して後熱水で抽出して、熱水不溶分を熱2N鹽酸及び溫湯で洗滌する。此の洗液は熱水可溶分と合して再び蒸發乾固し鹽酸で處理する操作を繰返して混入した少量の珪酸を沈澱せしめ之れを濾別する。濾液はアルミナ、酸化鐵等の定量に用ひる。熱水不溶分は粗珪酸であるから、之れを後に濾液より回收した珪酸と共に白金坩堝に入れ、恒量を得る迄灼熱して秤量する。次で此の坩堝中の沈澱を少量の硫酸で濕して弗化水素を以て

處理し、加熱して珪酸分を弗化珪素として揮發せしめ最後に灼熱して秤量し、前の重量との差を以て純珪酸含量とする。

(iv) アルミナ及び酸化鐵

(iii)の粗珪酸を濾別した濾液を少量の 2N 鹽化アンモン溶液と共に煮沸した後、6N アンモニア水を滴下して、鐵分、アルミ分を水酸化物として沈澱せしめる。此の沈澱を溫湯で洗滌後濾過し、更に 2% 硝酸アンモン溶液で洗滌する。濾液及び洗液は酸化カルシウム、マグネシア等の定量に用ひる。沈澱は先きに粗珪酸を弗化水素を以て處理して純珪酸分を揮發せしめた際の殘渣を含む白金坩堝に入れて灼熱し恒量として秤量する。之れでアルミナ、酸化鐵の含量を得る。

坩堝中のアルミナ及び酸化鐵は酸性硫酸カリと共に熔融して硫酸鹽に變じ、融塊を水に溶かす。此の溶液中に於ては鐵は Fe^{+++} の形に在るから、溶液に硫化水素を通じて之れを Fe^{++} の形に還元する。然る後、溶液に硫酸を加へ精製した炭酸ガスを通じつゝ加熱して硫化水素を逐出する。此の操作が終了すれば過マンガン酸カリ溶液を以て液中の硫酸鐵 $FeSO_4$ を定量し、其の結果より酸化鐵の含量を算出する。先きにアルミナ、酸化鐵の含量を得てゐるから、之れと酸化鐵の量との差によつてアルミナの含量が判明する。

(v) 酸化カルシウム及びマグネシア

アルミニウム及び鐵を濾別した濾液、洗液を合して適當に濃縮し、之れを醋酸酸性として、鹽化アンモンを加へ 80~90°C に加熱する。此の液を攪拌しながら 0.5N 醋酸アンモン溶液を加へて醋酸カルシウムの沈澱をつくり、液が微アルカリ性となる迄アンモニア水を加へて暫時放置して後沈澱を濾別し醋酸アンモン溶液を以て洗滌する。沈澱は白金坩堝に入れて灼熱恒量とし酸化カルシウムとして秤量する。

マグネシアは醋酸カルシウムを濾別した濾液に就て定量するのであるが、珪藻土中にはマグネシアは殆ど存在しないから、アルカリ酸化物と共に其の定量を行はなかつた。

(2) 珪藻土の化學成分

(1)の分析法によつて各珪藻土の化學分析を行つた結果を第6-2表に示す。先きの第6-1表と對

第6-2表 珪藻土の化學成分(%)

珪 藻 土	眞符(白)*		眞符(赤)*		留 産*		岡 山*		珪藻土B*		珪藻土C*	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
灼熱減量	4.58	4.58	6.10	6.10	5.17	5.17	4.30	4.30	7.40	7.40	2.91	2.91
SiO ₂	89.57	90.00	83.12	83.78	82.57	82.57	86.52	86.28	70.20	69.35	90.60	90.91
Fe ₂ O ₃	0.98	0.92	4.96	5.72	1.49	1.53	1.47	0.85	4.68	4.19	1.42	1.06
Al ₂ O ₃	0.99	0.57	1.80	2.30	2.61	2.66	2.00	2.12	7.15	6.11	1.36	1.29
CaO	1.89	1.10	1.52	1.37	3.19	3.30	2.20	2.61	3.54	4.19	2.29	2.16
合 計	98.01	97.17	97.50	99.27	95.03	95.23	96.49	96.16	92.97	91.24	98.58	98.33

(* 第6-1表の註參照)

照して、珪酸以外の不純物を含む珪藻土は同系統の純品と比較して嵩比重が大となる事が分る。

5. 珪藻土の加熱による變化

第5章に詳述した如く、固體磷酸觸媒の製造工程の中最も重要なものとして熱處理がある。此の熱處理中に擔體である珪藻土の構造に變化を生ずるか否かを觀察する爲に本小節の實驗を行つたのである。

珪藻土の加熱による變化を測定する裝置としては、大島、福田式連續精秤裝置を用いた。此の裝置は大體次の原理によつて加熱物質の連續精秤を行ふ。即ち、白金皿に試料を入れて之れを石英スプリングに白金線を以て吊す。此の白金線の中に鐵の小圓筒があり、其の周圍にはソレノイドが設けられてゐる。白金皿を電氣爐中に入れて加熱すれば、加熱によつて試料の重量が減少し、從つて鐵の小圓筒の位置が上昇するわけであるが、此の際ソレノイドの電流を調節して磁力を増し鐵圓筒を原位置に止めて置く。試料の重量減が著しくなれば當然鐵圓筒を静止せしめる爲にはソレノイドの電流を増加してやらねばならぬ。仍て、豫めソレノイド電流と重量の變化との關係が分つてゐれば重量の變化を連續的に知る事が出来るわけである。

此の裝置によつて、眞狩珪藻土、留産珪藻土、岡山産ラヂオライトの3種に就て其の加熱による重量變化を測定して見たが結果は全く共通であつた。即ち、試料 0.1gr をとつて、之れを毎分 4~5°C の溫度上昇率で 500~600°C 迄加熱して行つた狀況を觀察すると、各珪藻土は加熱當初先づ重量を減じ 150~200°C に到つて略重量が一定になり 400°C 位迄は重量に殆ど變化がない。而して 400°C を過ぎると重量は徐々に減じて行くが、550°C 邊迄の加熱による重量減は試料重量の 10% 程度である。

此の實驗結果によつて、各珪藻土は 150~200°C に於て附着水の大部分を失ひ、400°C 邊迄は變化なく、400°C 以上になつて徐々に結合水を失つて行くと言ふ事が分る。仍て、通常の 300°C 前後の熱處理工程中に於ては、擔體珪藻土には變化の起らぬ事、並びに珪藻土の乾燥は 150~200°C に於て充分に達成し得る事を確認し得た。

第2節 珪藻土と磷酸との反應

第4章に於て略述した如く、純粹な珪藻土は磷酸とあまり反應しない。然し、珪藻土表面は明らかに磷酸に侵されるのであるから、珪藻土と磷酸との反應はたとへ量的には僅少であつても、磷酸觸媒の表面狀態に變化を及ぼし、從つて觸媒の接觸性に若干の影響を與へる事は考へられる。仍て、本節に於ては、第1節に述べた各系統の珪藻土の代表的なものとして、眞狩(白)珪藻土、留産珪藻土、岡山産ラヂオライトの3者を選んで、是等と磷酸との反應狀況を比較觀察して見た。

1. 磷酸觸媒の分析

上記3種の珪藻土を 150°C に於て 48hr 乾燥したものを擔體として、之れに略 1:3 の割合で 90% 正磷酸を混合し、150°C で 5hr 乾燥後粉碎して更に 250°C で 24hr 熱處理して試料とした。此の熱處理操作の際の觸媒の重量減少を測定して、熱處理中の磷酸の亡失量とすれば(擔體の重量減少は

ないものとする), 完成觸媒に於ける擔體と磷酸との含量比を推算出来る。

次に此の觸媒粉末の一定量を取り, 蒸溜水に入れて3hr煮沸後濾過して, 熱水不溶分を洗液が酸性を呈しなくなる迄洗滌する。熱水不溶分は乾燥後秤量する。濾液, 洗液は之れを合して, 其の中に含有する磷酸分を Schmitz 氏法で定量を行ふ。

熱水不溶分は更に10%苛性カリ溶液と共に2hr煮沸して, 前と同様にアルカリ可溶分, アルカリ不溶分に分ち, 此の兩者に就て磷酸分を定量する外, 珪藻土の分析法に準じて, 珪酸, アルミナ, 酸化鐵等を定量する。

是等の分析結果を綜合して第C-3表に示す。

第C-3表 磷酸觸媒の分析

試料珪藻土	眞狩(白)	留産	岡山	
珪藻土重量	44.85 gr	29.18 gr	40.42 gr	
90 % 正磷酸添加量	124.17 gr	100.19 gr	121.95 gr	
熱處理減量	43.33 gr	30.95 gr	40.76 gr	
熱處理後の重量比 { 擔體 { 磷酸	33.0%	29.6%	33.2%	
	67.0%	70.4%	66.8%	
完成觸媒の { 熱水可溶分	79.79%	75.22%	62.05%	
	アルカリ可溶分	12.97%	17.74%	24.52%
	アルカリ不溶分	7.24%	7.04%	13.43%
熱水可溶分中 P_2O_5	57.94%	48.03%	51.62%	
アルカリ可溶分中 P_2O_5	7.18%	12.29%	9.85%	
アルカリ不溶分中 P_2O_5	—	—	—	
アルカリ可溶分中 { SiO_2	7.30%	3.59%	} 分析行はず。	
	Al_2O_3	—		0.40%
	Fe_2O_3	—		0.43%
アルカリ不溶分中 { SiO_2	4.71%	5.63%	13.43%	
	Al_2O_3	0.58%	0.71%	—
	Fe_2O_3	1.78%	0.54%	—

2. 實驗結果に對する考察

完成觸媒中の磷酸が全部遊離磷酸の形にあるものとするれば, 其の磷酸分と熱水可溶分とは略一致しなければならぬ筈であるが, 實驗結果に於ては相當の開きがある。之れは分析試料に完全な平均成分のものを取り得なかつた爲で已むを得ぬ事と思はれる。

熱水可溶分中の P_2O_5 が全部ピロ磷酸の形にあるものとする, 熱水可溶分中のピロ磷酸量は, 眞符に於て72.6%, 留産に於て60.0%, 岡山に於て64.6%となり, 留産を除いては熱水可溶分に略

匹敵し、觸媒上の磷酸で水溶性のものは殆ど遊離ピロ磷酸の形にあると考へてもよいのであらう。

アルカリ可溶分は擔體中のアルカリ可溶成分、並びに擔體成分と磷酸との反應生成物を含む。アルカリ可溶分中に見出される P_2O_5 は擔體成分と結合した磷酸を示すものであつて、各珪藻土に就て遊離磷酸と結合磷酸との比は略 5~6:1 である。結合磷酸は觸媒の接觸作用には與らないものと考へられるからアルカリ可溶分中の $P_2O_5\%$ は小さい事が望ましい。岡山産ラヂオライトは他の系統の珪藻土に比して、アルカリ可溶分が特に多く、又、アルカリ可溶分中の珪酸量が多い事が認められるが、此の事實はラヂオライトの珪酸質が特にアルカリに可溶性がある事に基くのか、或は其の珪酸質が磷酸と反應し易い事に基くものであるかは本節の實驗のみでは明らかにする事は出来なかつた。

全般的に見て、眞狩珪藻土觸媒は他種の珪藻土觸媒に比して、水溶性分多く、アルカリ可溶分中の P_2O_5 量少く、最も磷酸と反應し難い事が推測せられる。

第3節 珪藻土の擔體性能

第1節に於て各種珪藻土を觀察し、夫等のセルの形狀よりして大體之れを岡山系、留産系、眞狩系の3系統に分類し、各系統に屬する珪藻土の代表的なるものに就て物理的性狀、化學的組成等を示した。又、第2節に於ては、是等珪藻土の磷酸との反應性を觀察したが本節に於ては、是等3系統の珪藻土の磷酸觸媒擔體としての性能を比較し、之れが其の物理、化學的性狀と如何なる關係があるかを論じたいと思ふ。

純粹な珪藻土は珪藻セルのみより成り、不純物の混入が殆ど認められない。従つて、其の化學組成は珪酸と結合水であつて不純物に由來する酸化鐵、アルミナ等の含有量は微量である。第1節に示す如く純粹な珪藻土の珪酸含量は大差なく、又、之れと磷酸との反應も共通の問題であるから、各系統の純粹珪藻土の擔體性能に差異ありとすれば其の原因を夫等の物理的性狀に歸せねばならぬ。

岡山系統の純品として岡山ラヂオライトを、留産系の純品として留産白珪藻土を、眞狩系の純品として眞狩白珪藻土を選定した。

1. 觸媒調製法

珪藻土 100 重量に黒鉛 30 重量を混和したものを擔體とし、之れに 50% 正磷酸 400 重量を添加してよく攪拌し、200°C に於て乾燥後成型する。觸媒は更に 200°C に於て 8hr 乾燥後規定の熱處理を行つて完成品とする。

2. 重合實驗

1 の處方によつて調製した觸媒の性能をノルマルブテンを試料とする重合實驗により觀察した結果を次に示す。反應溫度は 200°C、空間速度は 40 とした。

第6-4表 擔體珪藻土を異にする固体磷酸觸媒の性能
(成型觸媒乾燥 200°C - 8hr, 徑 4mm 押出機成型)

擔體	熱 處 理 溫 度	250°C	250°C	250°C	275°C	300°C	300°C	300°C
	熱 處 理 時 間	12hr	25hr	48hr	12hr	5hr	8hr	12hr
眞 狩	試料オレフィン容積	20.1/	18.3/	19.9/	19.7/	9.6/	9.6/	9.0/
	反應オレフィン容積	17.7/	10.5/	17.0/	12.2/	7.2/	8.5/	7.7/
	反 應 率	88.2%	57.5%	85.5%	62.0%	75.5%	88.5%	85.5%
	重合油/10/試料オレフィン	25.6cc	—	23.9cc	15.0cc	19.4cc	21.9cc	21.1cc
珪 藻 土	熱 處 理 溫 度	300°C	300°C	325°C	350°C	350°C	350°C	
	熱 處 理 時 間	16hr	20hr	12hr	12hr	24hr	48hr	
	試料オレフィン容積	9.3/	9.0/	19.1/	19.5/	18.7/	20.9/	
	反應オレフィン容積	7.9/	7.1/	10.7/	13.9/	16.3/	12.7/	
	反 應 率	85.0%	78.9%	56.0%	71.3%	87.0%	68.7%	
	重合油/10/試料オレフィン	18.1cc	14.5cc	12.0cc	17.4cc	24.4cc	16.0cc	

擔體	熱 處 理 溫 度	250°C	250°C	275°C	300°C	300°C	300°C	300°C
	熱 處 理 時 間	25hr	48hr	20hr	5hr	12hr	20hr	30hr
岡 山	試料オレフィン容積	18.9/	17.7/	19.5/	9.6/	8.8/	9.4/	9.4/
	反應オレフィン容積	7.2/	8.5/	16.2/	3.6/	6.9/	6.8/	6.8/
	反 應 率	38.3%	48.0%	83.2%	37.1%	75.3%	72.8%	72.4%
	重合油/10/試料オレフィン	1.9cc	7.1cc	20.7cc	5.2cc	16.5cc	14.4cc	14.7cc
珪 藻 土	熱 處 理 溫 度	325°C	350°C	350°C	350°C			
	熱 處 理 時 間	20hr	20hr	24hr	48hr			
	試料オレフィン容積	18.6/	18.8/	19.2/	19.3/			
	反應オレフィン容積	8.1/	10.4/	9.9/	8.9/			
	反 應 率	43.5%	55.3%	51.5%	46.0%			
	重合油/10/試料オレフィン	9.1cc	13.6cc	10.7cc	9.6cc			

擔體	熱 處 理 溫 度	250°C	250°C	250°C	275°C	300°C	300°C	300°C
	熱 處 理 時 間	14hr	25hr	48hr	14hr	5hr	12hr	14hr
留 産 珪 藻 土	試料オレフィン容積	19.1/	16.4/	18.4/	19.3/	9.7/	9.3/	18.9/
	反應オレフィン容積	11.8/	4.0/	6.8/	9.2/	5.9/	7.6/	11.0/
	反 應 率	61.8%	24.1%	37.1%	47.7%	60.8%	82.3%	58.2%
	重合油/10/試料オレフィン	14.7cc	2.4cc	6.0cc	11.9cc	9.3cc	24.9cc	14.3cc

留 産 珪 藻 土	熱 處 理 溫 度	300°C	300°C	325°C	350°C	350°C	350°C	
	熱 處 理 時 間	20hr	28hr	14hr	14hr	24hr	48hr	
	試料オレフィン容積	8.8/	9.5/	20.6/	18.4/	18.2/	19.3/	
	反應オレフィン容積	4.8/	5.7/	17.8/	9.5/	9.3/	5.6/	
	反 應 率	54.5%	60.0%	86.3%	51.6%	51.1%	29.0%	
	重合油/10/試料オレフィン	14.2cc	11.1cc	25.2cc	11.2cc	10.7cc	4.1cc	

第6-5表 岡山珪藻土を擔體とする固體磷酸觸媒の性能

(成型觸媒の乾燥時間を異にした場合の比較)

(1) 成型觸媒乾燥 200°C-4hr (徑8mm 錠劑)

熱 處 理 溫 度	300°C						
熱 處 理 時 間	10hr	16hr	18hr	20hr	22hr	24hr	
試料オレフィン容積	21.9/	18.4/	20.5/	22.8/	18.3/	17.9/	
反應オレフィン容積	11.1	5.9/	11.9/	18.0/	7.4/	8.7/	
反 應 率	50.5%	32.1%	58.0%	79.0%	40.5%	48.5%	
重合油/10/試料オレフィン	9.2cc	4.9cc	11.0cc	18.9cc	7.9cc	8.9cc	
熱 處 理 溫 度	350°C						
熱 處 理 時 間	6hr	8.5hr	10hr	12hr	14hr		
試料オレフィン容積	18.4/	18.9/	18.5/	18.3/	18.6/		
反應オレフィン容積	11.4/	11.9/	10.0/	13.4/	10.9/		
反 應 率	62.0%	63.2%	54.2%	72.0%	58.7%		
重合油/10/試料オレフィン	14.7cc	13.2cc	11.1cc	15.0cc	13.7cc		

(2) 成型觸媒乾燥 200°C-8hr

熱 處 理 溫 度	300°C							
熱 處 理 時 間	10hr	12hr	14hr	16hr	18hr	20hr	22hr	24hr
試料オレフィン容積	18.3/	18.9/	10.4/	20.7/	18.3/	19.6/	19.1/	18.1/
反應オレフィン容積	12.2/	9.0/	7.2/	12.8/	10.0/	13.1/	7.2/	8.0/
反 應 率	66.5%	47.6%	69.3%	61.9%	54.7%	66.8%	37.7%	44.2%
重合油/10/試料オレフィン	8.5cc	9.3cc	13.1cc	8.5cc	10.9cc	16.3cc	7.1cc	8.3cc
熱 處 理 溫 度	350°C							
熱 處 理 時 間	6hr	8.5hr	10hr	12hr				
試料オレフィン容積	19.6/	20.0/	18.5/	19.1/				
反應オレフィン容積	10.2/	13.8/	9.1/	11.2/				
反 應 率	51.9%	68.8%	49.3%	58.7%				
重合油/10/試料オレフィン	8.4cc	16.5cc	9.5cc	14.4cc				

(3) 成型觸媒乾燥 200°C 12hr

熱 處 理 温 度	300°C						
熱 處 理 時 間	8hr	10hr	12hr	14hr	16hr	18hr	
試料 オレフィン 容 積	21.7/	19.7/	19.9/	18.6/	21.0/	19.2/	
反 應 オレフィン 容 積	9.4/	9.6/	11.6/	7.8/	10.1/	8.6/	
反 應 率	43.2%	48.7%	58.0%	42.0%	48.1%	44.8%	
重合油/10/試料オレフィン	10.26c	9.7cc	10.1cc	7.3cc	9.5cc	3.6cc	

熱 處 理 温 度	350°C						
熱 處 理 時 間	4hr	6hr	8hr				
試料 オレフィン 容 積	21.8/	20.1/	20.0/				
反 應 オレフィン 容 積	13.1/	9.7/	6.6/				
反 應 率	60.1%	48.2%	33.0%				
重合油/10/試料オレフィン	12.8cc	8.7cc	4.3cc				

第 6-6 表 岡山珪藻土を擔體とする固体磷酸觸媒の性能
(性能不良なるもの) I

熱 處 理 温 度	250°C							
熱 處 理 時 間	4hr	8hr	12hr	16hr	20hr	24hr	28hr	32hr
試料 オレフィン 容 積	10.0/	9.5/	9.4/	9.3/	9.4/	9.3/	9.0/	8.7/
反 應 オレフィン 容 積	3.3/	2.9/	5.1/	3.8/	5.2/	5.9/	4.0/	5.1/
反 應 率	33.0%	30.5%	54.3%	40.8%	55.4%	63.5%	44.5%	58.7%
重合油/10/試料オレフィン	1.4cc	0.5cc	1.6cc	8.0cc	7.8cc	3.0cc	6.7cc	8.4cc

熱 處 理 時 間	36hr	40hr	44hr	48hr	52hr			
試料 オレフィン 容 積	8.8/	9.6/	9.6/	9.1/	10.2/			
反 應 オレフィン 容 積	4.1/	3.4/	6.8/	6.1/	3.0/			
反 應 率	46.6%	35.4%	70.8%	67.1%	29.4%			
重合油/10/試料オレフィン	8.2cc	5.1cc	6.8cc	6.0cc	3.9cc			

熱 處 理 温 度	400°C							
熱 處 理 時 間	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	12hr	14hr	16hr
試料 オレフィン 容 積	10.4/	10.0/	10.3/	9.1/	9.6/	10.2/	9.5/	9.0/
反 應 オレフィン 容 積	5.1/	3.9/	4.6/	4.6/	4.1/	4.6/	4.1/	4.1/
反 應 率	49.0%	39.0%	44.7%	50.5%	42.7%	43.0%	43.2%	45.6%
重合油/10/試料オレフィン	5.8cc	7.5cc	5.3cc	9.9cc	7.3cc	2.5cc	4.7cc	6.7cc

第6-7表 岡山珪藻土を擔體とする固體磷酸觸媒の性能
(性能不良なるもの) II

熱 處 理 溫 度	300°C							
熱 處 理 時 間	8hr	10hr	12hr	14hr	16hr	18hr	20hr	22hr
試料オレフィン容積	10.1/	9.9/	10.5/	9.5/	9.0/	8.9/	9.5/	10.3/
反應オレフィン容積	2.7/	3.6/	2.4/	4.2/	3.4/	3.2/	3.0/	4.1/
反 應 率	26.9%	36.4%	22.9%	44.2%	37.8%	36.0%	31.6%	39.8%
重合油/10/試料オレフィン	2.5cc	2.7cc	2.5cc	2.6cc	2.2cc	4.5cc	4.2cc	3.1cc
熱 處 理 時 間	24hr	26hr	28hr	30hr	32hr	34hr	36hr	38hr
試料オレフィン容積	9.6/	9.6/	9.6/	9.9/	9.2/	9.1/	9.0/	9.5/
反應オレフィン容積	3.8/	4.9/	3.0/	4.4/	3.4/	4.0/	4.1/	4.0/
反 應 率	39.6%	51.1%	31.3%	44.1%	37.0%	45.0%	45.6%	42.1%
重合油/10/試料オレフィン	5.7cc	4.9cc	5.6cc	5.6cc	4.7cc	5.0cc	6.7cc	5.1cc
熱 處 理 時 間	40hr	44hr						
試料オレフィン容積	9.4/	8.6/						
反應オレフィン容積	3.9/	4.4/						
反 應 率	41.5%	51.2%						
重合油/10/試料オレフィン	6.9cc	7.4cc						

第6-8表 岡山珪藻土を擔體とする固體磷酸觸媒の性能
(性能不良なるもの) III

熱 處 理 溫 度	350°C							
熱 處 理 時 間	2hr	4hr	6hr	8hr	10hr	12hr	14hr	16hr
試料オレフィン容積	9.2/	9.2/	9.5/	8.8/	9.4/	9.6/	10.1/	9.9/
反應オレフィン容積	4.7/	4.4/	4.5/	3.5/	3.5/	3.7/	4.3/	3.8/
反 應 率	51.1%	49.9%	47.4%	39.8%	37.2%	38.3%	42.6%	38.4%
重合油/10/試料オレフィン	7.2cc	7.3cc	8.6cc	6.8cc	5.3cc	6.8cc	6.7cc	6.1cc
熱 處 理 時 間	18hr	20hr	22.75hr	24hr	26hr	29hr	30hr	32hr
試料オレフィン容積	10.1/	9.4/	9.1/	9.3/	9.7/	9.7/	10.3/	10.1/
反應オレフィン容積	4.3/	3.5/	3.4/	3.9/	3.7/	4.0/	5.4/	4.9/
反 應 率	42.6%	37.2%	37.4%	42.0%	38.1%	41.3%	52.4%	48.5%
重合油/10/試料オレフィン	5.9cc	7.2cc	6.6cc	8.3cc	5.1cc	7.3cc	6.0cc	8.7cc
熱 處 理 時 間	34hr	36hr	38hr	40hr	42hr	44hr	46hr	
試料オレフィン容積	8.2/	8.9/	8.9/	9.8/	9.3/	9.0/	9.0/	

反応オレフィン容積	4.0/	4.5/	3.3/	4.4/	3.1/	3.2/	2.7/
反 應 率	48.8%	50.6%	37.1%	45.0%	33.4%	35.5%	30.0%
重合油/10/試料オレフィン	7.7cc	7.1cc	6.5cc	5.8cc	3.6cc	3.9cc	—

第6-9表 岡山珪藻土を擔體とする固体磷酸觸媒の成型前の乾燥の影響

成型觸媒乾燥：200°C-8hr 熱處理：300°C-20hr (徑9mm 錠劑)

成型前の乾燥	1hr	2hr	3hr	4hr	5hr	6hr	7hr	8hr	9hr
試料オレフィン容積	10.0/	10.2/	10.2/	10.5/	10.3/	10.3/	9.8/	10.2/	9.9/
反応オレフィン容積	4.2/	3.2/	3.6/	6.0/	4.3/	3.2/	4.5/	3.1/	3.2/
反 應 率	42.0%	31.4%	35.3%	57.2%	41.8%	31.1%	45.9%	30.4%	32.4%
重合油/10/試料オレフィン	7.8cc	4.9cc	5.9cc	10.0cc	5.8cc	4.5cc	8.2cc	5.9cc	4.4cc

第6-10表 岡山珪藻土の熱處理の擔體性能に及ぼす影響 (I)

珪藻土と黒鉛との混合物を300°C-20hr熱處理す。成型觸媒乾燥：200°C-8hr (9mm 錠劑)

熱 處 理		300°C-20hr	300°C-24hr	300°C-28hr	300°C-32hr	300°C-36hr
第1回	試料オレフィン容積	8.9/	10.5/	9.7/	10.0/	9.9/
	反応オレフィン容積	5.2/	4.9/	2.5/	2.9/	4.5/
	反 應 率	58.4%	46.7%	25.8%	29.0%	45.5%
	重合油/10/試料オレフィン	8.2cc	4.8cc	4.3cc	3.1cc	4.4cc
第2回	試料オレフィン容積	10.1/	10.2/	10.0/	10.2/	10.2/
	反応オレフィン容積	3.5/	4.2/	3.2/	2.7/	3.2/
	反 應 率	24.8%	41.1%	32.0%	26.5%	31.4%
	重合油/10/試料オレフィン	7.1cc	4.7cc	4.5cc	3.3cc	2.9cc

第6-11表 岡山珪藻土の熱處理の擔體性能に及ぼす影響 (II)

珪藻土と黒鉛との混合物を400°C-20hr熱處理す。成型觸媒乾燥：200°C-8hr (9mm 錠劑)

熱 處 理		300°C-16hr	300°C-20hr	300°C-24hr	300°C-28hr	300°C-32hr	300°C-36hr
第1回	試料オレフィン容積	8.9/	9.3/	9.0/	9.6/	9.6/	9.1/
	反応オレフィン容積	4.6/	4.1/	2.7/	4.0/	3.4/	4.1/
	反 應 率	51.7%	44.1%	30.0%	41.7%	35.4%	45.1%
	重合油/10/試料オレフィン	6.3cc	7.1cc	2.9cc	5.6cc	6.7cc	9.0cc
第2回	試料オレフィン容積		9.6/	10.0/	9.9/	10.0/	10.0/
	反応オレフィン容積		3.5/	3.8/	3.6/	3.6/	2.4/
	反 應 率		36.5%	38.0%	36.4%	36.0%	24.0%
	重合油/10/試料オレフィン		5.4cc	5.5cc	5.4cc	5.6cc	3.1cc

第6-12表 眞狩—岡山配合珪藻土を擔體とする固體磷酸觸媒の性能

(1) 眞狩/岡山配合比 = 5 : 5 (重量) (徑 10mm 錠劑)

成型觸媒の乾燥條件	200°C-4hr	200°C-4hr	200°C-8hr	200°C-8hr
熱 處 理 條 件	300°C-12.5hr	300°C-20hr	300°C-12hr	300°C-20hr
試料オレフィン容積	19.1/	18.3/	18.3/	18.1/
反應オレフィン容積	12.9/	11.6/	13.9/	12.7/
反 應 率	67.6%	63.4%	76.0%	70.2%
重合油/10/試料オレフィン	17.5cc	16.1cc	15.3cc	15.5cc

(2) 眞狩/岡山配合比 = 3 : 7

成型觸媒の乾燥條件	200°C-4hr	200°C-4hr	200°C-8hr	200°C-8hr
熱 處 理 條 件	300°C-12hr	300°C-20.5hr	300°C-13hr	300°C-20hr
試料オレフィン容積	19.6/	18.5/	20.9/	18.9/
反應オレフィン容積	9.6/	11.7/	8.9/	6.1/
反 應 率	49.0%	63.3%	42.6%	32.3%
重合油/10/試料オレフィン	11.0cc	8.7cc	6.7cc	10.9cc

(3) 眞狩/岡山配合比 = 3 : 10

成型觸媒の乾燥條件	200°C-4hr	200°C-4hr	200°C-8hr	200°C-8hr
熱 處 理 條 件	300°C-12hr	300°C-20hr	200°C-12hr	300°C-20hr
試料オレフィン容積	19.5/	19.1/	18.6/	22.5/
反應オレフィン容積	10.6/	8.4/	10.4/	12.3/
反 應 率	54.4%	44.0%	55.9%	54.7%
重合油/10/試料オレフィン	13.3cc	11.5cc	14.3cc	10.9cc

3. 實驗結果に對する考察

第6-4表に於て、眞狩白珪藻土、岡山珪藻土及び留産珪藻土の擔體性能を比較する時には、眞狩珪藻土が隔段に優秀な性能を有する事が分る。眞狩珪藻土を擔體として使用すれば觸媒の活性は極めて大きく、又、最大活性を得るに要する熱處理時間も最短である。岡山珪藻土と留産珪藻土の擔體性能は略近似してゐる。斯くの如く眞狩珪藻土の他に優れてゐる原因は根本的に言へば珪藻セルの構造にあり、外見的には大なる表面積を有する事に存すると考へられる。本章第1節2, 3を見ても明らかであるが、此の珪藻土は最小の嵩比重と抜群の吸着力を有してゐる。

尤も、珪藻土に磷酸を加へて熱處理する途中、時々觸媒粉末を採取して附着磷酸を洗ひ出した後、残つた珪藻土を顯微鏡下に檢する時は、熱處理の進行に伴つて、各珪藻土に特有の珪藻セルの形は次第に壞れ、熱處理數時間後にはセルの構造を判定出来ない程度に變形してしまふから、全表

面積に大きな變化を生ずる程の崩壊は起らぬとしても、珪藻土の表面は磷酸に侵される事は事實である。

本章第2節で各系統の珪藻土の磷酸との反應を觀察すれば、擔體性能の著しく良好な眞狩珪藻土は他種の珪藻土に比して遊離磷酸量多く、磷酸と反應し難いから、此の性質も其の物理的性状と合せて擔體性能の向上に貢獻してゐるかもしれない。

第6-4表、第6-5表の實驗結果と第6-6表乃至第6-8表の實驗結果とを比較すれば岡山珪藻土を擔體とする時は、同一製造法を適用しても非常に性能の異なる觸媒を生成する事が認められる。此の現象は觸媒粉末の成型前の乾燥時間を種々に變じてみても(第6-9表参照)、擔體珪藻土を酸を添加するに先立つて熱處理しても(第6-10表、第6-11表参照)、匡正する事は不可能であり、全く珪藻土本來の性質と考へざるを得ない。即ち、岡山ラヂオライトの珪藻セルの構造が複雑であつて同一條件を以て熱處理しても熱處理効果が時によつて異なる爲であるとも考へられるし、又、其れと同時に、第2節第6-3表の實驗結果に見る如く、珪藻土中にアルカリ可溶分並びに可溶性珪酸(或は磷酸と容易に結合する珪酸)が多い事にも原因するのではないかと思はれる。

仍て、岡山ラヂオライトを擔體として磷酸觸媒を製造する際には、第8章に述べるスチーミング操作を熱處理と結合して行ふ事が必要である。適當なスチーミングを適用すれば熱處理のみを行つた場合の性能の不同は或程度調整される。

又、眞狩珪藻土の様な良質の珪藻土を配合する事も効果があり、ラヂオライトに等量の眞狩珪藻土を配合したものを擔體とすれば熱處理のみによつて、大體性質の均一な觸媒が得られる。(第6-12表参照)

斯くの如く、純粹な珪藻土に於ても、其の種類によつて擔體性能に非常な差がある。故に、磷酸觸媒の擔體として珪藻土を選定する場合には、眞狩珪藻土の如き、嵩比重小さく、吸着力大きく磷酸との反應も微弱である様な種類を選ばねばならぬ。然し、又一方、如何なる種類の珪藻土でも純粹な品でさへあれば、適當な製造工程を適用する事によつて、優秀な觸媒を製出し得る事をも併せて銘記すべきである。

第4節 珪藻土中の不純物の擔體性能に及ぼす影響

前節に於て、眞狩系珪藻土が固體磷酸觸媒の擔體として卓越した性能を有する事を示したが、此の珪藻土試料は眞狩白珪藻土と言はれるもので、産地に於て純粹な珪藻土分を選別したものである。眞狩白珪藻土を選別した残りは眞狩赤珪藻土と呼ばれ、其の生産量は白珪藻土の2倍に達する。此の赤珪藻土も珪藻セルの種類は全く白珪藻土と同一であり、不純物の含量もさして多量ではないので、之れも磷酸觸媒の擔體に使用し得る見込で其の擔體性能を検した處、意外にも性能著しく低下し、他種珪藻土の純品の性能にも遙に劣る状態なので、不純物の影響の輕視すべからざる事を知つたのである。眞狩赤珪藻土の擔體性能を第6-13表に示す。觸媒組成は眞狩赤珪藻土に黒鉛を30%配合し、珪藻土に對し4倍量の90%正磷酸を添加したものである。

第 6-13 表 眞狩赤珪藻土の擔體性能

(成型觸媒 10mm 錠劑, 成型觸媒乾燥 200°C-8hr)

珪 藻 土		熱 處 理	300°C-8hr	300°C-12hr	300°C-16hr	300°C-20hr
眞 狩 (赤)		試料オレフィン容積	19.0/	17.3/	18.4/	18.9/
		反應オレフィン容積	9.4/	8.8/	9.4/	10.0/
		反 應 率	49.5%	50.8%	51.0%	52.9%
		重合油/10/試料オレフィン	7.9cc	10.1cc	12.0cc	12.4cc
眞 狩 (白) 2	混 合 物	試料オレフィン容積	19.6/	18.6/	20.9/	19.5/
		反應オレフィン容積	8.5/	11.0/	14.7/	12.2/
		反 應 率	43.3%	59.2%	70.3%	62.5%
		重合油/10/試料オレフィン	9.4cc	11.3cc	13.1cc	14.2cc
眞 狩 (赤) 1		試料オレフィン容積	19.6/	18.6/	20.9/	19.5/
		反應オレフィン容積	8.5/	11.0/	14.7/	12.2/
		反 應 率	43.3%	59.2%	70.3%	62.5%
		重合油/10/試料オレフィン	9.4cc	11.3cc	13.1cc	14.2cc
眞 狩 (白)		試料オレフィン容積	9.6/	9.5/	9.3/	9.9/
		反應オレフィン容積	8.5/	8.5/	7.9/	7.1/
		反 應 率	88.5%	89.5%	85.0%	78.9%
		重合油/10/試料オレフィン	21.9cc	24.2cc	18.1cc	14.5cc
岡 山 (ラヂオライト)		試料オレフィン容積		8.8/		9.4/
		反應オレフィン容積		6.9/		6.8/
		反 應 率		75.3%		72.8%
		重合油/10/試料オレフィン		16.5cc		14.4cc

第 6-14 表 眞狩白, 赤珪藻土の化學成分の比較

化 學 成 分	白 珪 藻 土		赤 珪 藻 土	
	I	II	I	II
揮發分 (主として結合水)	4.58%	4.58%	6.10%	6.10%
SiO ₂	89.57	90.00	83.12	83.78
Fe ₂ O ₃	0.98	0.92	4.96	5.72
Al ₂ O ₃	0.99	0.57	1.80	2.30
CaO	1.89	1.10	1.52	1.37
Na ₂ O, K ₂ O, MgO etc.	1.99	2.83	2.50	0.73

(第 6-2 表参照)

眞狩赤珪藻土の化學成分を白珪藻土と比較してみれば、上掲の表に示す如く、不純物中の Al₂O₃, CaO, Na₂O + K₂O + MgO 等の含量は略等しく、Fe₂O₃ の量のみが白の約 1% に比して赤は 5~6% である。

斯かる見掛上少量の不純物が果して珪藻土の擔體性能に影響するや否やを確認する爲に更に、眞狩白珪藻土に酸化鐵、アルミナ、酸化銅等を種々の割合で混じたものを擔體として前と同じ處方で觸媒をつくり、其の擔體性能を観察した。其の實驗結果を第 6-15 表~第 6-17 表に示す。

第6-15表 眞狩白珪藻土の擔體性能に對する酸化鐵の影響

成型觸媒 10mm 錠劑, 成型觸媒乾燥 200°C-8hr, 觸媒熱處理 300°C-12hr

珪藻土に酸化鐵を混和した場合

珪藻土に對する酸化鐵添加量	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %
試料 オレフィン 容 積	9.0/	9.2/	9.1/	9.4/	9.6/
反 應 オレフィン 容 積	7.7/	6.6/	4.3/	3.0/	4.1/
反 應 率	85.5%	71.8%	48.0%	31.7%	42.7%
重合油/10/試料オレフィン	21.1cc	11.0cc	10.0cc	3.4cc	5.5cc

磷酸に酸化鐵を添加した場合

珪藻土に對する酸化鐵添加量	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %
試料 オレフィン 容 積	9.0/	9.3/	9.3/	9.4/	10.3/
反 應 オレフィン 容 積	5.7/	5.1/	3.9/	1.9/	2.2/
反 應 率	63.3%	54.8%	41.9%	20.2%	21.4%
重合油/10/試料オレフィン	15.1cc	8.2cc	6.0cc	0.4cc	痕跡

第6-16表 眞狩白珪藻土の擔體性能に對するアルミナの影響

成型觸媒 10mm 錠劑, 成型觸媒乾燥 200°C-8hr, 觸媒熱處理 300°C-12hr

珪藻土に對するアルミナ添加量	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %
試料 オレフィン 容 積	10.0/	8.9/	9.2/	9.2/	9.3/
反 應 オレフィン 容 積	7.6/	6.4/	6.5/	5.0/	2.6/
反 應 率	76.0%	72.0%	70.6%	54.3%	28.0%
重合油/10/試料オレフィン	15.0cc	9.1cc	11.4cc	8.7cc	2.8cc

第6-17表 眞狩白珪藻土の擔體性能に對する酸化銅の影響

成型觸媒 10mm 錠劑, 成型觸媒乾燥 200°C-8hr, 觸媒熱處理 300°C-12hr

珪藻土に對する酸化銅添加量	5 %	10 %	15 %
試料 オレフィン 容 積	9.0/	9.2/	9.2/
反 應 オレフィン 容 積	6.1/	6.5/	6.5/
反 應 率	67.8%	70.7%	70.7%
重合油/10/試料オレフィン	17.2cc	15.2cc	14.5cc

實驗結果の示す如く、珪藻土に對する不純物の混入は明らかに其の擔體性能を阻害する。特に酸化鐵の影響は最も大である。

是等不純物は觸媒の熱處理工程中に磷酸と反應する事は勿論であるが、例へば珪藻土の5%程度の酸化鐵が磷酸と反應したとしても、夫れによつて消費される磷酸の量は觸媒に保持されてゐる全磷酸量に比すれば極めて僅少であつて、斯かる僅少の遊離磷酸量の減少が觸媒の著しい活性低下

を招来するとは到底考へられない。

一方、留産珪藻土 (化學成分は第1節参照, Fe_2O_3 約1.5%含有) に對して5%の酸化鐵を添加したものを擔體として、眞符珪藻土の場合と同一組成の觸媒をつくり、酸化鐵の影響を検すれば次の第6-18表の如き結果を得る。

第6-18表 留産珪藻土の擔體性能に對する酸化鐵の影響

成型觸媒 10mm 鈍劑, 成型觸媒乾燥 200°C 8hr, 熱處理 300°C 14hr

酸化鐵添加量	0. %	5. %
試料オレフィン容積	10.3/	10.3/
反應オレフィン容積	6.5/	6.3/
反 應 率	63.1%	61.2%
重合油/10/試料オレフィン	14.8cc	14.6cc

即ち、留産珪藻土に於ては、眞符珪藻土に於けるよりも5%の酸化鐵添加の影響が階段に少く殆ど無視し得る程度である。

又、第4章、第5章等に於て多數の重合實驗に使用した擔體である珪藻土Bは岡山系の珪藻土で

あるが、約7%強の酸化鐵を含むにも不拘 (本章第1節、珪藻土の化學成分の項参照)、使用中に於て格別の不純物の影響が認められなかつた。

故に、酸化鐵を主とする不純物の影響は眞符系珪藻土に於て最も著しく、他種の珪藻土では其の影響が比較的小さいと言ふ事になる。

今、此の理由を考へるのに、眞符珪藻土は他種の珪藻土に比して非常に大きい表面積を有する。従つて、各種珪藻土に對し同じ割合で磷酸を添加した場合には、珪藻土の單位表面積當りに配當される磷酸の量は眞符珪藻土に於て最も少なくなる。此の單位表面積當りの磷酸量が少い事が不純物の影響を著しく受ける原因であらうと推察される。

此の推察に基いて、眞符赤珪藻土に對する酸添加量を増加して不純物の影響が如何に變ずるかを觀察したものが第6-19表の實驗である。實驗結果の示す如く、酸添加量の増加は明らかに不純物の影響を減殺する事が認められる。

第6-19表 擔體に對する酸添加量と不純物の影響との關係

(觸媒の製法、重合反應條件は第6-15表のものと同じ)

珪藻土:90%正磷酸重量比	1:4		1:6	
	眞符白	眞符赤	眞符白	眞符赤
試料オレフィン容積	9.5/	17.3/	9.4/	10.2/
反應オレフィン容積	8.5/	8.8/	7.4/	5.9/
反 應 率	89.5%	50.8%	78.8%	57.8%
重合油/10/試料オレフィン	24.2cc	10.1cc	16.8cc	9.0cc
不純物による活性低下率	$\frac{50.7}{89.5} \times 100 = 56.7\%$		$\frac{57.8}{78.8} \times 100 = 73.4\%$	

今迄、述べ來つた處を綜合して不純物の影響を考へれば、不純物としては酸化鐵の影響が最も

大きく、甚だしい場合は其の數%の存在が觸媒活性を略半減せしめる。不純物は嵩比重軽く、表面積の大なる珪藻土に於て最も著しい害を與へる。之れは表面積大なる珪藻土に於ては單位表面積當りの磷酸量が少くなる爲と考へられ、此の磷酸量を増加する事によつて不純物の影響を緩和し得る。

酸化鐵を主とする不純物が如何なる機構によつて觸媒の接觸作用を阻害するかは未だ明確に知るを得ないが、要するに此の作用は一種の表面現象であつて、觸媒表面に散在する不純物の金屬原子が磷酸の接觸作用に對して、おそらくは電氣的に、何等かの影響を及ぼす事に由來し、觸媒の單位表面積に於ける酸量の増加は此の金屬原子の存在に基く電氣的効果を減殺するものであると考へられる。

第7章 稀磷酸を直接原料とする固体磷酸觸媒の製造

第1節 概 説

現在、磷酸觸媒の製造には、すべて乾式磷酸製造法による70%以上の高濃度の磷酸を使用してゐる。然し、かかる濃磷酸の供給が不足となつた場合には、濕式磷酸製造法の製品である濃度30%程度の稀磷酸を原料とせざるを得ない。

斯くの如き事態の勃發に備へて、本章に於ては、30%程度の稀磷酸を濃縮する事なく磷酸觸媒製造の直接原料となし得るや否やを検討して見た。

30%稀磷酸を磷酸觸媒製造の直接原料とする場合に、之れに伴ふ困難は次の如きものである。

(i) 磷酸觸媒は通常擔體1重量に對し、3~4重量の90%正磷酸を配合して製造するから、此の磷酸量を30%磷酸に換算する時には、擔體1重量に對し、9~12重量の磷酸となる。此の多量の磷酸を製造工程中觸媒上に安全に保持せしめる爲には吸着力の極めて大なる擔體を選定しなければならぬ。

(ii) 完成觸媒を得る迄に磷酸に伴ふ多量の水分を逐出しなければならぬから、熱處理に長時間を要し、且つ、觸媒が脆弱になる惧れがある。

此の困難を克服する爲に、先づ吸着力の極めて大なる珪藻土を發見する事に努め、多數の珪藻土に就て試験した結果、前記(第6章参照)眞狩珪藻土を最優秀品と認めた。仍て、此の珪藻土を主體とする事に決定して、觸媒に對する熱處理効果を増大し、觸媒強度を増加する目的で、之れに20~30%の黒鉛を配合した。又、多量の稀磷酸を擔體に附着せしめ、且つ、酸に伴ふ水分を可及的短時間に逐出する爲には、稀磷酸の添加を數回に分割して行ひ、此の酸添加の間に熱處理を挿入する方法を案出した。

斯くの如き、擔體並びに觸媒製造方式の改良によつて、稀磷酸を直接原料とする事に伴ふ前記の困難は殆ど除き得るのであつて、以下に其の實驗結果の詳細を記録する。

第2節 實 験

I. 〔珪藻土 1 ; 90%正磷酸 3〕の組成を有する稀磷酸觸媒の試製。

(此の系統の觸媒を CM 系觸媒とする)

1. 觸媒の製法

眞狩産珪藻土を 150~200°C に於て乾燥したもの 100 に黒鉛粉末 20 をよく混和して、之れに 30%正磷酸 900 を 2 回に分けて添加する。即ち、第 1 回には酸全量の 60% ($900 \times 0.6 = 540$) を添加して、擔體と酸とを混和して 150°C に於て粉末狀を呈する迄乾燥する。此の乾燥に要する時間は凡そ 2~3hr であり、此の間に時々攪拌する方がよい。次に第 2 回の酸添加 (磷酸全量の 40%, $900 \times 0.4 = 360$) を行ひ、再びよく混和した後、押出成型機で成型可能な程度迄 150°C に於て乾燥する。之れに約 2~3hr を要する。斯くして得た觸媒粉末を押出式成型機により徑 4mm の短棒狀に成型し、成型觸媒を更に 150°C に於て 8hr 乾燥後、規定の熱處理を行つて製品とする。黒鉛以外の配合擔體を使用した時も製法は全く同様である。但し、配合擔體として眞狩産以外の珪藻土を使用した時は眞狩珪藻土+配合珪藻土の全量を 100 として之れに 900 の 30% の正磷酸を添加した。

2. 珪藻土+黒鉛を擔體とする觸媒 (CM-20G 觸媒) に於ける熱處理の影響

首題の稀磷酸觸媒に就て熱處理の觸媒性能に及ぼす影響を觀察した實驗結果を次の第 7-1 表に示す。重合實驗條件は次の如くである。

試料オレフィン：ノルマルブテン 反應溫度：200°C 觸媒量：50gr 空間速度：40。

第 7-1 表 CM-20G 系觸媒に於ける熱處理の影響

熱 處 理	200°C-48hr	200°C-72hr	300°C-8hr	300°C-12hr
試料オレフィン容 積	15.7	26.8	29.3	27.1
反應オレフィン容 積	8.8	7.8	26.0	21.1
反 應 率	41.0%	29.0%	88.8%	77.6%
重合油/10/試料オレフィン	7.9cc	2.6cc	21.5cc	19.0cc
熱 處 理	300°C-18hr	300°C-36hr	350°C-8hr	350°C-12hr
試料オレフィン容 積	28.7	27.0	29.2	9.1
反應オレフィン容 積	11.0	6.8	15.4	2.3
反 應 率	38.4%	25.0%	52.8%	25.0%
重合油/10/試料オレフィン	10.0cc	3.4cc	13.6cc	痕跡

上述の實驗結果によれば、熱處理 300°-8hr 觸媒は性能も良好であり、強度も相當大である。

3. 配合擔體を異にする稀磷酸觸媒の性能

眞狩珪藻土を主體として、配合擔體に種々の物質を使用した稀磷酸觸媒による重合實驗結果を

第7-2表に示す。觸媒の熱處理は一樣に 300°C-8hr とした。斯くの如く種々の配合擔體を添加する理由は、これによつて觸媒の強度を増し、成型を容易ならしめ様とする爲である。此處に掲げた配合擔體は何れも此の目的に對しては有効であつた。重合條件は1と同様、表中配合擔體は次の記號で表す。

K…カオリン G…黒鉛末 H…骨炭末

A…酸性白土 Ac…活性炭素末 B…珪藻土*

例 CM-20H/300-8 とは眞珪藻土100に骨炭末20を配合したものを擔體とし、これに30%正磷酸 900 (90%正磷酸として300)を加へ、成型乾燥後 300°C-8hr の熱處理を施した觸媒なる事を示す。

第7-2表 配合擔體を異にする CM 系稀磷酸觸媒の性能

觸 媒	CM-50K/300-8	CM-30G/300-8	CM-20H/300-8	CM-20B-10G/300-8	CM-20Ac/300-8	CM-20A/300-8
試料オレフィン容積	4.24l	9.6l	9.33l	45.8l	12.6l	18.7l
反應オレフィン容積	2.30l	2.1l	1.75l	34.2l	3.32l	12.2l
反應率	24.4%	22.1%	18.8%	73.2%	26.3%	65.3%
重合油/10/試料オレフィン	少量	少量	1.7cc	20.3cc	3.2cc	11.8cc

之等の觸媒は何れも CM-20G 觸媒に比して強度が大であるが、性能は之れに及ばない。CM-20B-10G/300-8 が稍良好な位である。觸媒の強度は CM-30G/300-8 が最も大であつたが性能が劣惡である。

4. CM 系觸媒に對する結論

CM-20G 系觸媒は相當優秀な性能を有するが、實驗結果の示す如く、熱處理條件が最適點より少しく異動すると觸媒の性能の低下が可成著しい。此の事は工業的作業の場合に危険性を伴ふ。又觸媒の強度を増加せしめる爲には黒鉛の添加量を20%よりも更に増加せしめるのが最も有効であつたが、黒鉛添加量の増大は觸媒性能の低下を招來する。仍て、CM 系稀磷酸觸媒は工業的製造に適當ならずと判定して、磷酸添加量を増加する事とした。

II. [珪藻土1:90%正磷酸4]の組成を有する稀磷酸觸媒の試製

(此の系統の觸媒を DM 系觸媒とする)

1. 觸媒の製法

觸媒製造法は CM 系觸媒と全く同様である。但し、珪藻土100に對して30%正磷酸1200を添加するわけであるから、磷酸の添加を3回に分けて行ひ、第1回に全量の45%、第2回に30%、第3回に25%を加へる。各回添加の間の乾燥は略2~3hrを要する。成型後の乾燥は150°Cに於て8hr行つた。成型觸媒熱處理に先立つ此の乾燥は觸媒の性能にはあまり影響しないが、觸媒に強度を與へるのに大に役立つのである。

* 第6章參照。

CM 系觸媒の場合の如く、觸媒の強度を増大し、成型を容易ならしめる爲に、黒鉛其の他の配合擔體を使用した、其の種類並びに配合割合は CM 系の時と同様の記號で示されてゐる。但し C なる記號は木炭末を表す。

2. DM-20G 系觸媒に於ける熱處理の影響

首題の黒鉛配合珪藻土を擔體とする稀磷酸觸媒に就て熱處理の觸媒性能に及ぼす影響を次の第 7-3 表に示す。重合の實驗條件は CM 系の場合と全く同様である。

第 7-3 表 DM-20G 系觸媒に於ける熱處理の影響

熱 處 理	200°C-48hr	200°C-72hr	200°C-8hr	300°C-12hr
試料オレフィン容積	28.2/	26.9/	27.6/	28.5/
反應オレフィン容積	9.75/	9.66/	22.3/	25.8/
反 應 率	33.6%	37.2%	80.8%	90.7%
重合油/10/試料オレフィン	6.4cc	5.0cc	22.1cc	21.6cc
熱 處 理	300°C-18hr	300°C-24hr	350°C-8hr	350°C-12hr
試料オレフィン容積	27.9/	26.8/	28.2/	29.1/
反應オレフィン容積	24.1/	21.3/	13.3/	18.1/
反 應 率	86.3%	79.0%	47.2%	62.2%
重合油/10/試料オレフィン	19.7cc	21.3cc	9.1cc	16.4cc

DM-20G 系觸媒の中、熱處理を 300°C に於て 12hr 前後行つたものは甚だ優秀な性能を示す。又、熱處理條件を最適點を中心として多少移動しても性能にあまり變化がないから、大量製造の場合に安全である。仍て稀磷酸より出發しても、簡単な製造操作によつて優秀な觸媒を得る確信が出來たわけである。

3. 性能、強度共に大なる稀磷酸觸媒の試製

2. に示した如く、DM-20G 系觸媒の適當な熱處理を行つたものは優秀な性能を有するが強度が不充分である。此の系の觸媒の性能を低下せしめる事無く、強度を増大する爲に種々の配合擔體を種々の割合で添加した觸媒を試製して見たが、結局、次の 3 種の觸媒が上述の要求を満足するものと認められた。即ち

DM-30G/300-12 (眞珪藻土 100, 黒鉛 30, 30%正磷酸 1200)

DM-20B-10G/300-12 (眞珪藻土 100, 珪藻土 B 20, 黒鉛 10, 30%正磷酸 1200)

DM-20C/300-12 (眞珪藻土 100, 木炭末 20, 30%正磷酸 1200)

(何れも成型後の乾燥 150°C-8hr, 熱處理 300°C-12hr)

の 3 種である。之等の觸媒の性能を次の第 7-4 表の重合實驗結果によつて示す。重合條件は前と同様であるが、觸媒を 100cc (約 70gr) 使用し、ノルマルブテンを 50/ 毎回通過せしめて、10/ 毎に反應率を算出した。反應溫度 200°C, 空間速度 40 は變更しない。

第7-4表 DM系稀燐酸觸媒の優秀なものゝ性能

DM-30G/300-12	I	II	III	IV	V	計
試料オレフィン容積	9.4/	9.7/	10.2/	11.0/	9.45/	49.7/
反応オレフィン容積	8.9/	9.2/	9.58/	10.4/	8.38/	46.4/
反 應 率	94.0%	95.0%	94.0%	94.7%	88.7%	93.3%
重合油/10/試料オレフィン	23.4cc	23.2cc	27.0cc	28.8cc	25.9cc	25.7cc
DM-20B-10G/300-12	I	II	III	IV	V	計
試料オレフィン容積	9.69/	9.0/	9.35/	9.91/	10.1/	48.1/
反応オレフィン容積	8.92/	7.84/	8.03/	8.08/	8.72/	41.6/
反 應 率	92.0%	87.1%	86.0%	81.6%	86.3%	86.6%
重合油/10/試料オレフィン	14.5cc	17.2cc	22.4cc	19.4cc	23.2cc	19.3cc
DM-20C/300-12	I	II	III	IV	V	計
試料オレフィン容積	10.1/	9.5/	9.9/	9.2/	9.4/	48.1/
反応オレフィン容積	10.0/	9.13/	9.44/	8.03/	6.37/	43.0/
反 應 率	99.4%	96.0%	95.3%	87.3%	67.7%	89.5%
重合油/10/試料オレフィン	21.3cc	24.8cc	25.3cc	25.6cc	23.4cc	24.0cc

實驗結果に示す如く、DM-30G/300-12 即ち黒鉛を珪藻土に對して30%配合したものが、最も性能が良好であり、又強度も大きい。(觸媒の強度に關しては第8章參照)。

DM-20C/300-12 も相當優秀で、又、黒鉛を木炭末で置換し得る利點があるが、觸媒の再生の場合、觸媒に附着する炭素狀物質を燃燒せしめる操作に於て木炭末が着火する恐れがある。仍て、DM-30G 觸媒を稀燐酸觸媒の基本型として、其の熱處理條件を更に詳細に觀察して見た。其の結果を次の第7-5表に示す。

第7-5表 DM-30G系觸媒に於ける熱處理の影響

DM-30G/300-10	I	II	III	IV	V	計
試料オレフィン容積	9.04/	9.16/	9.61/	9.09/	9.11/	46.0/
反応オレフィン容積	8.71/	8.63/	8.83/	8.51/	8.40/	43.1/
反 應 率	96.5%	94.2%	91.8%	93.4%	92.2%	93.8%
重合油/10/試料オレフィン	20.5cc	22.9cc	26.4cc	24.2cc	21.9cc	23.5cc
DM-30G/300-14	I	II	III	IV	V	計
試料オレフィン容積	9.1/	9.1/	9.35/	9.45/	9.13/	46.1/
反応オレフィン容積	8.69/	8.9/	9.16/	8.70/	8.2/	43.7/
反 應 率	95.5%	98.0%	68.0%	92.0%	90.0%	94.7%
重合油/10/試料オレフィン	24.7cc	27.2cc	27.8cc	27.2cc	27.0cc	26.8cc

DM-30G/300-16	I	II	III	IV	V	計
試料オレフィン容積	11.3/	9.15/	9.24/	10.1/	9.32/	49.1/
反応オレフィン容積	10.6/	7.95/	8.61/	9.28/	8.42/	44.8/
反 應 率	94.0%	87.0%	92.2%	85.9%	90.3%	91.4%
重合油/10/試料オレフィン	24.0cc	25.2cc	27.1cc	26.7cc	27.4cc	26.1cc

第7-4表より DM 30G/300-12	試料オレフィン容積	49.7/
	反応オレフィン容積	46.4/
	反 應 率	93.3%
	重合油/10/試料オレフィン	25.7cc

實驗結果の示す如く、DM-30G系觸媒の熱處理は300°Cに於て14hr附近が最適であるが、處理時間の多少の變動は性能に殆ど影響がない。此の系統の觸媒は性能、強度共に現在工業的に使用せられてゐる磷酸重合觸媒よりも遙に優秀である。

III. 實驗結果より得られる結論

眞狩珪藻土100に黒鉛末30を配合したものを擔體とし、之れに1200の30%正磷酸を45%, 30%, 25%の3回量に分けて添加し(此の添加割合は擔體と酸が緊密に混和出來て、しかも著しくべたつかぬ適量を多數の實驗結果に基いて決定したものであるから、多少の變更は勿論差支へない。)各回の酸添加毎に150°C*に於て充分乾燥する如くにして、最後の酸添加を終つて乾燥觸媒粉末を成型し成型後更に150°C*に於て8hr乾燥して後、300°Cに於て14hr前後熱處理する製造方式を採用すれば30%程度の稀磷酸を直接原料とする場合も、酸の濃縮、觸媒の熱處理時間の著しい延長等を必要とせずして、性能、強度共に優秀な重合觸媒を製出し得る事を認めた。

一般に擔體に少量の液體を浸漬せしめる様な場合には兩者の混和が不均一になる惧れがあるのであるが、本章の實驗によつて、均一混和が可能な程度迄液體を稀釋増量しても、之れの添加方法と熱處理とが適當であるならば、稀釋の影響は無視し得て、均質の觸媒を得べき事が期待される。此の製造原理は濃磷酸觸媒の製造に屢々應用し得て甚だ有効である。

* 此の乾燥温度は200°Cにても可。