HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸性觸媒によるオレフィンの異性化に關する研究（第二報） ： 特に正ブタノールの脱水異性化に對する燐酸觸媒の壽命に就いて
Author(s)	大塚, 博; 青村, 和夫
Citation	北海道大學工學部彙報, 2, 93-110
Issue Date	1949-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40449
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_93-110.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

酸性觸媒によるオレフィンの異性化に關する研究

(第二報)

(特に正ブタノールの脫水異性化に對する燐酸觸媒の壽命に就いて)

教授 大塚 博
講師 青村和夫

Studies on the Isomerization of Gaseous Olefins

(especially on the life of solid phosphoric acid catalyst for dehydration-isomerization of n-butanol)

Prof. H. Ohtsuka
Lect. K. Aomura

Abstract

Solid phosphoric acid catalytically dehydrates n-butanol and simultaneously isomerises a part of n-butene thus produced to iso-butene at temperatures between 300–400°C.

The aim of our work is to prepare the solid phosphoric acid catalyst which has a long life and high activity.

In this report, we observed the catalytic behaviours of many solid phosphoric acid catalysts of different compositions and carriers in order to find out the best method of catalyst preparation.

Our experimental results may be summerized as follows:

1. The more phosphoric acid holds the catalyst, the longer is its life. The best catalyst we obtained has the following composition, which shows high activity over 27 days.

Catalyst composition:

Makkari diatomaceous earth	100 parts
90% H_3PO_4	600 parts
Graphite powder	30 parts
Drying	8 hrs. at 200°C
Heat treatment	12 hrs. at 300°C 5 hrs. at 350°C

2. To obtain the effective catalyst, the more acid has the catalyst, the more severe heat treatment is required.

The optimum heat treatment condition for the following catalysts is respectively as mentioned below :

	Catalyst Composition	Heat Treatment
A. Makkari diatomaceous earth	100 parts	300°C—16 hrs.
90% H_3PO_4	400—500 parts	
B. Makkari diatomaceous earth	100 parts	300°C—12 hrs. and 350°C— 5 hrs.
90% H_3PO_4	600 parts	

3. In the case of using such diatomaceous earth as having comparatively small adsorption surface (consequently having small acid holding power), the catalyst required "steaming" (blowing with superheated steam) followed by heat treatment to secure its highest activity.

4. The loss of catalytic activity is mainly caused by loss of phosphoric acid from catalyst surface. Appreciable evaporation of phosphoric acid is observed under the reaction conditions. In one example, the catalyst lost about 40% of the total acid after 23 days' use. The evaporation of acid is accelerated by the presence of steam.

5. The by-product polymer oil is mainly consisted of butene dimer, which has an octane number of 75 by C.F.R. motor method.

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

目　　次

序　論 …… 95
I. 正ブタノールの脱水異性化反應 …… 95
§ 1. 正ブタノールの脱水反應の特性 …… 95
§ 2. ブテン異性化反應の特性 …… 96
§ 3. 脱水及び異性化反應の連關性 …… 97
II. 實驗裝置及び實驗方法 …… 97
§ 1. 實驗裝置及び操作 …… 97
§ 2. 分 析 方 法 …… 98
§ 3. 計 算 方 法 …… 100
III. 實驗の部　A. 基 礎 實 驗 …… 100
§ 1. 反應溫度の影響 …… 101
§ 2. 流 速 の 影 響 …… 102
IV. 實驗の部　B. 特に觸媒の壽命に就いて …… 104
§ 1. 磷酸量の影響 …… 104
§ 2. 觸媒の熱處理による影響 …… 105
§ 3. 液 狀 生 成 物 …… 108
總　括 …… 110

序　　論

航空燃料であるイソオクタンは，本來製油所の副生ガス中に存在するブテンを原料として合成せられるものであるが，石油資源の乏しい我が國に於ては，戰時中經濟問題を無視して醱酵法による正ブタノール，並びにアセチレンより合成せられる正ブタノールを其の主要原料とした．即ち，正ブタノールの脫水によつて得られるブテンを直接原料として，其の重合によりイソオクテンを得，之に水素添加してイソオクタンを製出したのである．

然るに，正ブタノールの單なる脫水によつて生ずるブテンは殆ど正ブテンのみより成り，之より合成したイソオクタンのオクタン價は 80—85 を示すに過ぎない．仍て，製品イソオクタンのオクタン價を 90 以上にする爲には，正ブテンの一部，少くもその 25% をイソブテンに異性化する必要がある．從つて，正ブタノールの脫水觸媒として，單に脫水能力のみならずブテンの異性化能力をも併せて有するものが要求せられる事になつた．

ブテンの重合觸媒として使用される固體燐酸觸媒が，同時に正ブタノールの脫水異性化觸媒として優れた性能を示すことは當研究室の石丸健氏の報告[1]によつて明らかにされてゐる．

合同酒精株式會社旭川工場に於ても此の固體燐酸觸媒を正ブタノールの脫水異性化觸媒として工場作業を開始したのであつたが，脫水異性化の反應溫度が高いのに加へて，觸媒の組成，製造方法が必ずしも適當でなかつたので，觸媒の壽命が僅々1週間程度であつた．

本研究は特に固體燐酸觸媒の製造方法を改良して，その壽命を延長する目的で行はれたものである．幸に，後述の如く，研究室に於ては相當の成果を擧げ得たのであるが，工場試驗を行ひ得なかつた事は眞に遺憾である．

I. 正ブタノールの脫水異性化反應

§1. 正ブタノールの脫水反應の特性

親水性ゲル觸媒及び酸性觸媒によるブタノールの接觸脫水は極めて容易な反應であつて，300°C 以上の高溫に於てはその反應速度も極めて速かで，接觸時間 2—3 秒以內で定量的に完了する．然して此の場合の反應は次式に示される樣な吸熱反應であつて

$$n\text{-}C_4H_9OH\,(g) \xrightarrow{300\sim400^\circ C} C_4H_8\,(g) + H_2O\,(g) - (10.9\sim12.5)\,\text{Kcal}$$

300～400°C に於ては略 12 Kcal となる．即ち，Stanley[2] 氏等によれば

$$n\text{-}C_4H_8 + H_2O \rightleftarrows n\text{-}C_4H_9OH$$

の平衡恒數 $K_P = \dfrac{P_{C_4H_9OH}}{P_{H_2O} \times P_{C_4H_8}}$ は溫度の上昇する程小となり，即ち，低溫程脫水反應には熱力

1) 北海道大學工學部彙報，I, 24 (1948).
2) Stanley, Youell and Dymock; J. Soc. Chem. Ind., 53, 205 (1934).

學的に不利であり，又，反應速度も低下する故反應溫度を或る程度以下に下げる事は出來ない．更に又，低溫に於てはエーテル及びエステル生成の如き副反應が有利に進行する．然るに又或る程度以上の高溫に於ては熱力學的には有利であるが，此の場合には生成物の分解，縮合の如き2次反應，又觸媒によつては脫水素反應によるアルデヒドの生成等が起る．又更に考へられる事はブタノールの熱に對する安定性であつて，工業的に最も問題となる鐵は 350°C に於てブタノールを分解する性質があり，又，アルミニウムは 200°C に於て既にブタノールとアルコラートを生成して多量の水素を發生しアルミニウムは溶解して液狀となる．又銅は 350°C 迄は殆んど影響を與へないが 400°C 以上になると分解作用は急速に增加する．

§ 2. ブテン異性化反應の特性

ブテンの異性化反應の熱力學的意義に就いては既に石丸氏が第1報[1] に於て詳細に論じてゐるので此處に於てはその要約のみを述べる．次式

$$n\text{-}C_4H_8 \rightleftarrows i\text{-}C_4H_8$$

に於て副反應として當然考へられる正ブテンの重合，イソブテンの重合，正ブテン，イソブテンの共重合は考へずに Serebryakova 及び Frost[2] 氏等の實驗的測定により得た實驗式

$$\log K_P = \frac{304}{T} - 0.528 \pm 0.02$$

及び Pitzer[3] 氏の測定した熱力學的ポテンシヤルから此の反應の平衡恒數 K_P を算出した．又，次式

$$\Delta F_T^\circ = \left(\Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_P^\circ\, dT\right) - T\left(\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T}\, dT\right)$$

より

$$\Delta F_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \qquad (\Delta C_P^\circ = 0 \text{ として})$$

此の式に 25°C に於けるガス狀オレフインの生成熱[4] 及びエントロピーの値を用ひて自由エネルギーの變化を求め

$$K_T = e^{\Delta F_T^\circ / RT}$$

よりブテン異性化反應の種々の溫度に於ける平衡恒數を算出した．

又，Pitzer[5] 氏の提出してゐる次式

$$R\ln K_T = -\Delta F/T = \sum (\Delta H_0 - F_T)/T - (1/T)\sum \Delta H_0$$

1) 石丸 健：北海道大學工學部彙報，1, 24 (1948).
2) Serebryakova and Frost; Refiner, 20, 66 (1941).
3) Pitzer; J. Chem. Phys., 5, 477, 754 (1937).
4) Rossini and Knowlton; J. Research, Natl, Bur, Standards, 19, 339 (1937).
5) Pitzer; Chem. Rev., 27, 49 (1940).

之にブテンに對する $\frac{H_T^\circ - F_T}{T}$, ΔH_0° の値を用ひてブテン異性化の平衡恒數を計算した.

以上の Rossini, Knowlton, Pitzer 氏等の提出せる式により計算された平衡恒數の値[1] よりみて正ブテンのイソブテンへの異性化反應は溫度の上昇と共に減少し，從つて，正ブテンの異性化反應は出來るだけ低溫で行つた方がイソブテンの收率は增すわけである．然し一方に於て反應速度は著しく低下し，又低溫殊に 200°C 附近は全く同種の觸媒によるブテンの重合反應の最適溫度なる故[2] 或程度以下の低溫にする事も限定されるわけである.

§ 3. 脫水及び異性化反應の連關性

ブタノールの脫水反應とそれに對應するブテンの異性化反應とは全く同種の觸媒により促進されるが，その反應條件中，ブタノールの脫水はその副反應を考慮しないと高溫程有利であり，又，ブテンの異性化反應は低溫程有利である事が熱力學的に證明され，純理論的には脫水反應と異性化反應とを別々に行つた方が有利であると考へられる．然し工業的見地からみて兩反應に 2 種の裝置を要する事，及び前述の樣に異性化反應と重合反應の最適溫度が殆んど一致してゐる事，又，此の重合反應が水蒸氣の添加により相當程度迄防止出來る事は實驗結果に於て述べるが，此の水蒸氣に脫水された水がそのまゝ利用出來る事等により兩反應を同時に行はしめた方が有利ともみられ，又，水蒸氣による活性低下，その他，反應機構の共通性に關する Hugh, Ingold[3], Whitmore[4] 氏等の說が必ずしも首肯出來ないが，是等總てを考へ併せて工業的に再檢討を要する問題である.

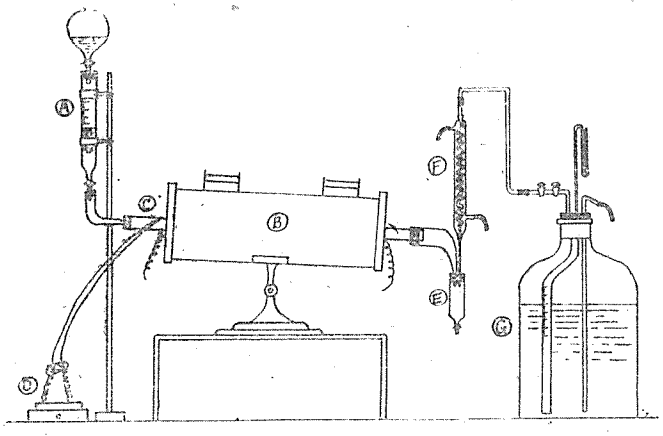
又，重合工程に於て正ブテンとイソブテンの共重合を利用する事により相當高オクタン價のイソオクタンが得られる事が豫測される．前述の Rossini, Knowlton, Pitzer 氏等の式による計算値よりみて，400°C 附近に於てイソブテン—正ブテンの平衡恒數の最低値が大體 1.0 であり，此の溫度に於て脫水異性化反應を行へばイソブテン，正ブテンの等容積の混合ガスが得られるわけであるが，異性化の工程に於て正ブテンの一部はイソブテンに轉換して共重合に有利となり，又，過剩の正ブテンは發熱の抑制劑となる．從つて，無理にイソブテンの得率を上げるよりは反應條件を調節してイソブテンの得率を大體 30% に保つ事が觸媒の壽命を大ならしめ，高性能觸媒による大規模運轉の場合には有利である．此の爲 280°C 位より反應を開始し觸媒の活性低下に從つて反應溫度を 300°, 350°, 400°C と順次に上昇せしめる事が考へられる.

II. 實驗裝置及び實驗方法

§ 1. 實驗裝置及び操作

本研究に使用した裝置は第 1 圖に示す通りである．即ち，原料ブタノールは目盛附フラスコ A

1) 第 I 報參照.
2) 大塚　博；北海道大學工學部紀要, Vol. 8, Vol. 9 (1947).
3) Hugh, Ingold; Trans. Faraday Soc., **34**, 185 (1938).
4) Whitmore; J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932).



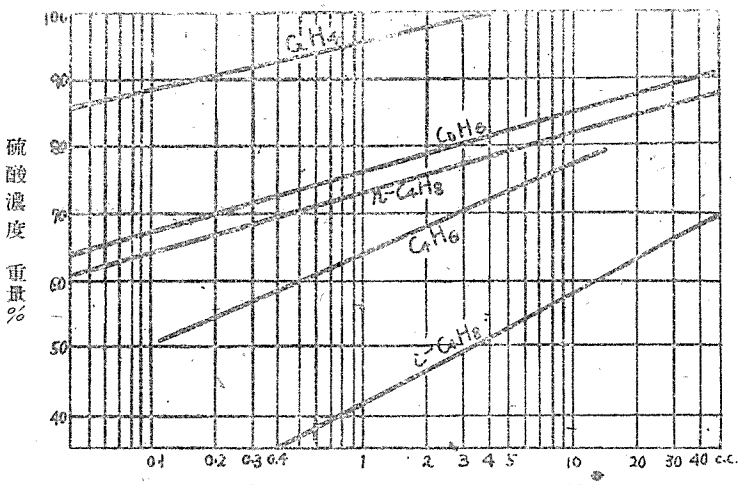
第1圖 裝 置

より所要の流速により反應管Cに滴下される．反應管は長さ約1m，内徑約2.5cmの石英管で電氣爐Bにより反應温度に加熱され，温度は反應管と電氣爐の間に挿入された熱電對により測定される．反應管を出たガスは受器Eにより生成水，生成油が除かれた後冷却器Fを經てガス溜Gに捕集される．ガス溜は一定時間毎に取換へガス分析の試料とする．

§2. 分 析 方 法

本實驗に於ける生成ガスは大部分ブテンであり，正ブテンとイソブテンの總和とその中のイソブテンの含有量を正確に求める必要があるが，その他のものは此の場合必要としない．ブテンの主な分析法としては種々あるが，硫酸吸收法，低温分離法，鹽酸ガス法，ハロゲン化物を生成する方法等で是等は試藥，濃度，接觸時間等の相違により更に細別されてゐる．

此の中硫酸吸收法によるイソブテンの吸收は古くより行はれ，Ipatieff[1] 氏は66%の硫酸によりイソブテンの吸收を認めたが，Dobryanski[2] は硫酸吸收量の對數と硫酸濃度の重量%による關係を求め，第2圖の様に直線關係になる事を認め，その結果によるとイソブテンの吸收には63～64%硫酸が最適となる．その後Orsat型ガス分析裝置によるガス分析法が廣く行はれたが，然し是等の方法には次の様な缺點がある．即ち，少量の正ブテンはイソブテンと共に吸收される事，硫酸がブテンにより飽和されればブテンは兩者の接觸による

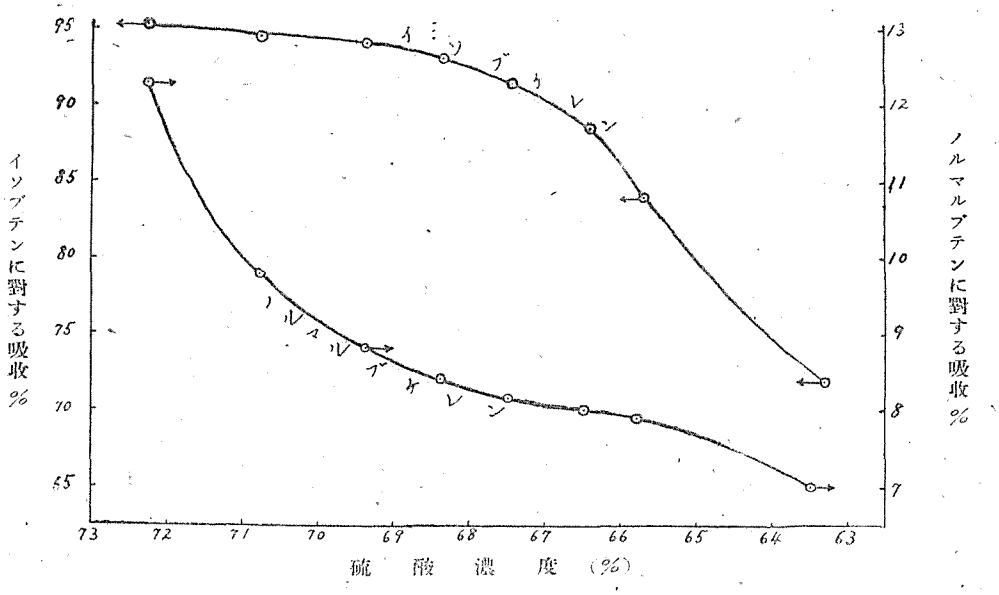


第2圖 硫酸濃度と炭化水素ガス吸收量との關係

1) Ipatieff; Ber., **34**, 506 (1901).
2) Dobryanski; Neftyanoe. Khoz, **9**, 565 (1925).

溫度上昇のため却つて分離してくる事，ピペツト内に生成した重合油による誤差の大きい事等が擧げられる．

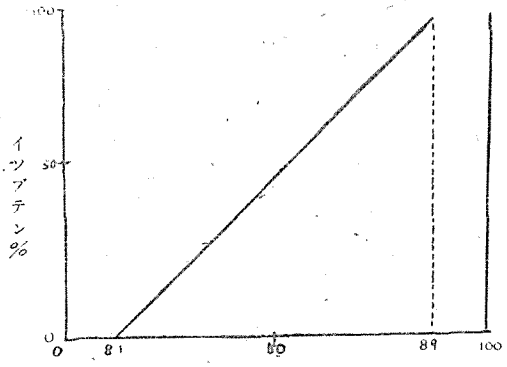
それで著者等は是等の缺點を除くため次の様な分析法を採用した．即ち，生成ガス中の正ブテンとイソブテンの和を全ブテンとして Hempel 型ガスピペツトを用ひ，87% 硫酸に吸收せしめて測定した．



第3圖　イソブテン，正ブテンの各濃度の硫酸に對する吸收率

イソブテンの測定には，先づ第3ブタノールの脫水により純イソブテンを作り，又一方，正ブタノールをベントナイトにより脫水し，之を 87% 硫酸を通過せしめてイソブテンを含有しない純正ブテンを作り，之等の各濃度の硫酸に對する溶解量を次の如き方法により測定して第3圖の如き曲線を得た．即ち，第4圖の如き容積約 80 cc，外徑約 3.7 cm の圓筒狀の硝子製ガスピペットを用ひ，此の中に 50 cc の試料ガスと硫酸を採取し，之を溫度 20°C の恒溫槽の中で5分間毎秒1回の定速回轉を行はしめ，各濃度の硫酸による純イソブテン及び純正ブテンの吸收曲線を求めた．次に此の線圖を基にして，今例へば 67% 硫酸に

第4圖
回轉ガスピペット



第　5　圖

より純イソブテン，純正ブテンの吸收%を求めて夫々 89%，8.1% を得，之により第5圖の線圖を作製し，之によりイソブテン含有率を決定した．

即ち，前と同様の回轉ガスピペツトを用ひ，同樣の操作により吸收%を測定して第5圖によりイソブテン%を求め，此の値を全ブテン%で割つてオレフイン基底のイソブテン%とした．

副生重合油は未反應ブタノール及び含有ブテンを充分なる水洗により除いた後，エングラー蒸溜器により蒸溜して2重體 (~150°C) 及び3重體 (150°C~) に分け，Ostwald-Sprengel の比重壜により比重を測定し，尙2重體に就いては臭素價，オレフイン%，オクタン價 (C.F.R. モーター法) を測定した．生成水の或るものに就いては B. Schmitz の方法により含有する遊離燐酸量を測定した．

§3. 計 算 方 法

實驗終了後，滴下ブタノール總量，生成ガス量，副生重合油量，生成水量を測定し，脫水率，異性化率，ブテン得率，空間速度等を次式により計算した．

$$\text{脫 水 率} = \text{生成ガス量}(l) / \text{原料ブタノールガス量}(l) \times 100$$

$$\text{ブテン得率} = \frac{\text{使用ブタノール重量}(g) - \text{重合油量}(g)}{\text{使用ブタノール重量}(g) \times \frac{56}{74}} \times 100$$

$$\text{異性化率} = \text{生成イソブテン量}(l) / \text{原料ブタノールガス量}(l) \times 100$$

$$\text{空間速度} = 1\,\text{hr 滴下ブタノール量 (cc)} / \text{觸媒充塡部容積 (cc)}$$

III. 實驗の部　A. 基 礎 實 驗

以下に使用する正ブタノールは合同酒精株式會社旭川工場に於て，ブタノール－アセトン醱酵法により製造したもので，觸媒は眞狩 (北海道虻田郡) 及び岡山産の珪藻土に燐化學 (富山) 製の 90%正燐酸を混和し之にグラファイト 3% を加へ，200°C に於て8時間乾燥し，その後種々の溫度，時間による熱處理を行ひ，之を每回 100 cc 使用した．之に對してブタノールは每時間 20 cc，即ち，空間速度 0.2 にて滴下した．

觸媒略記號
- M = 眞狩産の珪藻土使用
- K = 岡山産の珪藻土使用
- d.e.f. = 珪藻土 100 重量に對して夫々 400, 500, 600 重量の 90% 正燐酸を使用した事を示す．
- 200—8 = 200°C の乾燥器で 8 hrs. 乾燥した事を示す．
- 300—12 = 300°C の電氣爐で 12 hrs. 熱處理した事を示す．
- st—1 = スチーミング，即ち 300°C の加熱水蒸氣により 1 hr 乾燥した事を示す．

§1. 反應溫度の影響

當研究室試製 dM-30G/300-16, dM-30G/200-8/300-12, 協和化學富士工場製觸媒を夫々 100 cc 用ひ，空間速度 0.4～0.5，反應溫度 350°～450°C に於て脫水異性化反應を行つた結果は第1表，第2表，第3表に示す通りである．

實驗結果：

第　1　表

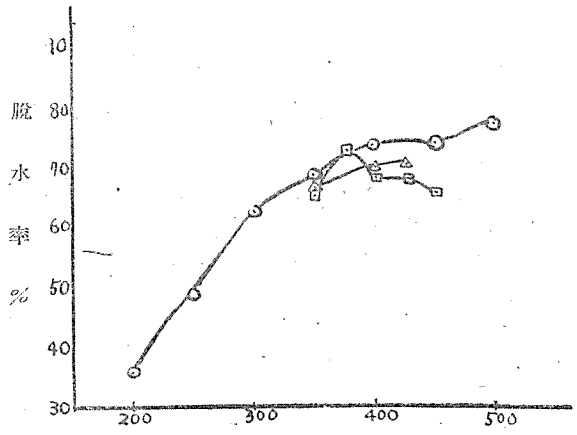
觸　　媒		dM-30G/300-16　100 cc				
反應溫度	°C	350	375	400	425	450
ブタノール使用量	cc	44	37	42	42	41
ガス生成量	(N.T.P.)l	9.18	8.55	9.26	9.20	8.30
全ブテン	%	88.6	88.0	87.2	87.4	89.8
ブテン生成量	(N.T.P.)l	8.14	7.52	8.08	8.02	7.45
イソブテン	%	29.5	33.0	32.0	30.8	28.0
イソブテン生成量	(N.T.P.)l	2.7	2.83	2.97	2.83	2.32
脫水率	%	66.1	72.5	68.7	68.2	65.0
異性化率	%	22.0	27.4	25.2	24.1	20.2

第　2　表

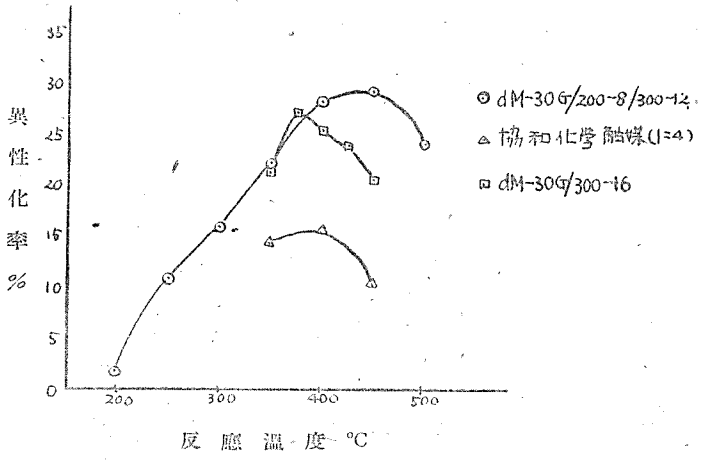
觸　　媒		dM-30G/200-8/300-12　100 cc						
反應溫度	°C	200	250	300	350	400	450	500
ブタノール使用量	cc	60	30	30	40	40	30	30
ガス生成量	(N.T.P.)l	5.0	3.78	4.69	6.26	7.31	5.96	6.26
全ブテン	%	94.4	83.2	89.0	98.0	90.0	82.4	81.6
ブテン生成量	(N.T.P.)l	4.72	3.22	4.18	6.13	6.58	4.91	5.12
イソブテン	%	5.5	22.2	25.6	32.0	38.4	40.0	31.5
イソブテン生成量	(N.T.P.)l	0.26	0.72	1.07	1.96	2.53	1.97	1.61
脫水率	%	35.2	48.0	62.3	68.4	73.4	73.0	76.2
異性化率	%	1.93	10.7	15.9	21.9	28.2	29.3	24.0

第　3　表

觸　　媒		協和化學富士工場製觸媒 (1:4)　100 cc		
反應溫度	°C	350	400	425
ブタノール使用量	cc	44.5	42.0	45.7
ガス生成量	(N.T.P.)l	8.9	9.1	9.4
全ブテン	%	93.0	89.7	89.0
ブテン生成量	(N.T.P.)l	8.28	8.17	8.37
イソブテン	%	21.5	22.8	16.0
イソブテン生成量	(N.T.P.)l	1.8	1.8	1.3
脫水率	%	66.0	69.5	69.5
異性化率	%	14.4	15.3	10.2



第 6 圖



第 7 圖

實驗結果に對する考察：

以上の實驗結果より考察するに，一般に脫水率は溫度の上昇と共に增加し，特に 300°C より脫水率は增加し，　400°C 乃至 450°C より稍減少する傾向を示してゐる．これは脫水反應と共に溫度の上昇による分解反應及び脫水素反應も促進してゐるためと考へられ，觸媒の種類によつて脫水反應が，分解及び脫水素反應よりも大きく利く場合には 500°C 迄却つて脫水率の增加する場合もあり得る．

又，異性化率は 400°C 迄は漸次增加の傾向にあり，それ以上の溫度に於ては概して低下を示してゐる．これは異性化反應の熱力學的平衡と反應速度とによるもので，0.2 といふ空間速度に對して 375°～400°C に於て概して良い異性化率を與へてゐるが，この場合も脫水の場合と同樣に，矢張り觸媒の種類により相當異つた値を與へてゐる．

結局，脫水異性化反應に於ては 350°C～400°C が最適條件と見られ，此の溫度範圍に於て大なる活性を有し，且つ長期の使用に耐へ得る觸媒を發見する事が最も問題となるのである．

§2. 流速の影響

流速又はブタノールの滴下速度，即ち空間速度は脫水と異性化の兩反應を行はしめる場合，兩反應の特性，即ち反應速度，反應率，副生成物等に相當著しい影響があると考へられ，第 1 報に於て石丸氏が詳細なる實驗を行つてゐるが，その中 dM-30G/200-8/300-12 の觸媒を使用して，反應溫度 300°C 及び 400°C に於て，空間速度を 0.1 より 0.4 迄變化して行つた場合の結果に就いてみると

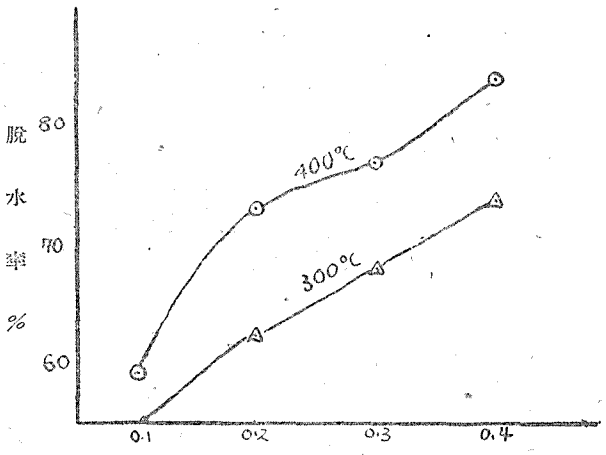
第　4　表

觸　媒	dM-30G/200-8/300-12　300°C			
空間速度	0.1	0.2	0.3	0.4
ブタノール使用量　cc	35	30	30	40
ガス生成量　(N.T.P.)l	4.36	4.69	5.18	6.79
全ブテン　%	97.0	89.0	88.0	91.2
ブテン生成量　(N.T.P.)l	4.23	4.18	4.56	6.69
イソブテン　%	35.0	25.6	27.0	25.6
イソブテン生成量(N.T.P.)l	1.48	1.07	1.23	1.59
重合油生成量　g	8.8	4.4	3.5	4.6
重合油 / 100 cc ブタノール	25.0	14.6	11.7	11.5
脫水率　%	54.0	62.3	67.8	74.6
異性化率　%	18.3	16.0	18.3	18.0

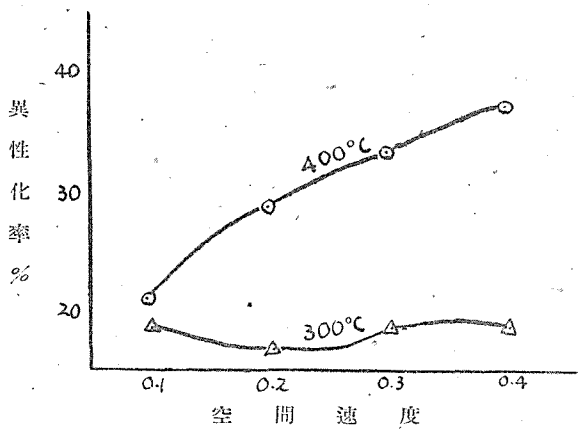
第　5　表

觸　媒	dM-30G/200-8/300 12　400°C			
空間速度	0.1	0.2	0.3	0.4
ブタノール使用量　cc	30	40	30	40
ガス生成量　(N.T.P.)l	4.41	7.31	5.86	8.30
全ブテン　%	89.8	90.0	88.0	91.0
ブテン生成量　(N.T.P.)l	3.96	6.58	5.15	7.55
イソブテン　%	35.0	33.4	42.8	43.0
イソブテン生成量(N.T.P.)l	1 39	2.53	2.21	3.25
重合油生成量　g	2.6	2.2	2.0	1.0
重合油 / 100 cc ブタノール	8.7	5.5	6.7	2.5
脫水率　%	59.0	73.4	76.8	84.3
異性化率　%	20.7	28.3	32.9	36.3

以上の第1報の報告に見られる様に脫水率，異性化率共に空間速度の大なる程良い結果を與へてゐるが，重合油の生成量は反應溫度 300°C，400°C 共に空間速度の增加と共に減少する傾向を示してゐる．之は異性化反應の速度からみても空間速度の小なる方が好結果を與へる様に豫想されるが，脫水異性化反應に於ては空間速度と共に脫水率が增加するためブテンの異性化も促進される結果となり，又，重合油の生成は空間速度の大なる程減少する事は當然豫想される事で，特に



第　8　圖



第 9 圖

低溫に於ける程重合反應の反應溫度に好適となる故，特に 300°C に於て重合油の生成は著しいと結論されてゐる．

然し，本研究は石丸氏の實驗に先行して行はれた爲に，取敢へず工場運轉の作業條件である 0.2 を採用して行つた．

IV. 實驗の部

B. 特に觸媒の壽命に就いて

1. 燐酸量の影響

此の實驗に使用せる觸媒は珪藻土 1 重量に對して 90% 正燐酸を夫々 4, 5, 6, 重量加へ，これに黒鉛を 0.3 添加したものを成型後 200°C で 8 hrs. 乾燥，300°C で 12 hrs. 熱處理して毎回 100 cc 使用した．空間速度は約 0.2 とし，反應溫度は生成ブテン中のイソブテンを 30% 前後に保ち，且つ，觸媒の壽命を大ならしめるため先づ 275°C より開始し，異性化率減少の傾向にある時は漸次上昇せしめ，400°～450°C に至るも尙イソブテン%が 20% より低下する時は觸媒の壽命盡きたるものとして實驗を終了した．

尙，本實驗は晝夜連續して行つたもので，4～6 hrs. 毎に全ブテン%，イソブテン%，生成水及び生成油の重量を測定した．その結果を示すと第 6 表の如くである．

實驗結果：

第　6　表

觸　媒 (100 cc)		30G/200-8/300-12			協和化學富士工場製	
		dM	cM	fM	1 : 3.5	1 : 4
作業日數		9日16.5時	17日4時	17日17時	13日	18日8時
作業時間	hrs.	232.5	412	424.6	312	440
ブタノール使用量	cc	3009	7259	7657	5566	5752
平均空間速度		0.13	0.19	0.18	0.18	0.13
平均ブテン	%	98.0	98.5	98.5	98.0	96.5
平均イソブテン	%	26.8	28.6	28.2	27.0	27.3
重合油	g	100	301	921	319	434
重合油 / 100 cc ブタノール		3.0	4.1	12.1	5.7	7.5
ブテン得率	%	94.7	95.0	80.5	92.8	87.5
廢觸媒狀態		良	良	不良	不良	極不良

實驗結果に對する考察：

反應溫度が低い程觸媒の壽命の長い事は明らかに豫想されるが，以上の 5 種の觸媒による實驗

結果より燐酸を多く保持してゐる觸媒は壽命が長く，イソブテンの％も大きい．これは後述の様に廢觸媒及び生成水中の燐酸の分析結果により明らかの様に，イソブテンの生成量の少くなつた觸媒に於ては燐酸含有量が著しく減少してゐた．又，溫度の上昇時には燐酸量に比してイソブテンの生成量は大であつた．重合油の生成量は燐酸量に從つて增加し，從つてブテン得率は減少する．

以上要するに燐酸量の大なる程壽命が長くイソブテンの生成量も大であり，一方に於てブテン得率は減少するが，結局，觸媒の活性低下の最大原因は觸媒中の燐酸の亡失するためである．

燐酸の減少は脫水により生ずる水蒸氣のため燐酸が取去られるためと豫想されるので，今觸媒として協和化學富士工場製觸媒 (1：4) を使用し，ブタノール 100 容量に對して水 10 容量添加したものを使用して實驗を行つた結果を第7表に示す．

第 7 表

觸媒		協和化學富士工場製觸媒 (1：4)	
使用ブタノール		純ブタノール	10％水添加ブタノール
作業日數		18日8時	11日6時
作業時間	hrs.	440	270
ブタノール使用量	cc	5752	4540
平均空間速度		0.13	0.17
平均ブテン	％	96.5	98.5
平均イソブテン	％	27.3	22.0
重合油生成量	g	434	191
重合油/100cc ブタノール		7.5	4.2
ブテン得率	％	87.5	94.5
廢觸媒狀態		不良	不良

即ち，觸媒の壽命は 18 日 8 hrs. より 11 日 6 hrs. に低下し，燐酸の亡失を水分が大いに促進する事が明らかになつたが，夫れと同時に，水分の添加は副生重合油の生成を著しく抑制する事が認められた．

§2. 觸媒の熱處理による影響

觸媒の熱處理の意義及び目的に就いては著者等の1人（大塚博）の研究[1]により明らかであり此處ではその詳細は述べないが，要するに燐酸中の最も活性の大なるピロ燐酸のメタ燐酸への轉移と，觸媒の保有する微量なる附着水分の除去が最も問題であつて，此のために熱處理を高溫 (250°C 以上) で短時間行ふ場合と，低溫 (150°～200°C) で長時間行ふ場合とが考へられ，觸媒の保持する燐酸量に依つてその最適條件を見出す事が研究されたが，その結果より本實驗に於ては 300°～350°C の溫度に於ける熱處理を採用した．

1) 300°C で熱處理を行つた場合

今，dM 系及び eM 系觸媒を 200°C で 8 hrs. 乾燥後，300°C に於て 12, 16, 20, 26 hrs., 及び 300°C に於ける 12 hrs. の熱處理後 1 hr のスチーミングを行つた 8 種の觸媒に就いての實驗結果を示すと第8表，第9表の通りである．

實驗結果：

1) 北海道大學工學部紀要, 8, 11 (1948)

第 8 表

觸媒	dM-30G/200 S 100 cc			
300 C に於ける熱處理時間	12 hrs.	16 hrs.	20 hrs.	12 hrs. + st 1 hr
作業日數	9日16.5時	14日12時	12日3時	6日6時
作業時間 hrs.	232.5	347	291	30
ブタノール使用量 cc	3009	6532	5319	3250
平均空間速度	0.13	0.19	0.18	0.22
平均ブテン %	98	99.1	99.3	98.2
平均イソブテン %	26.8	19.1	18.2	23.4
重合油生成量 g	100	327	220	75.3
重合油/100cc ブタノール	3.0	5.0	4.2	2.3
ブテン得率 %	94.7	91.6	93.0	96.3
廢觸媒狀態	良	良	良	良

第 9 表

觸媒	eM-30G/200 S 100 cc			
300°C に於ける熱處理時間	12 hrs.	16 hrs.	20 hrs.	26 hrs.
作業日數	17日4時	24日14時	23日10時	4日6時
作業時間 hrs.	412	589.8	561.5	102
ブタノール使用量 cc	7259	8420	10380	1960
平均空間速度	0.19	0.14	0.19	0.19
平均ブテン %	98.5	98.5	99.1	98.5
平均イソブテン %	28.6	22.8	25.0	16.2
重合油生成量 g	301	752	944	27
重合油/100cc ブタノール	4.1	9.0	9.2	1.4
ブテン得率 %	95.0	88.3	85.0	98.5
廢觸媒狀態	良	良	良	良

實驗結果に對する考察：

dM 系及び eM 系觸媒の 300°C に於ける熱處理時間は 16 時間より 20 時間に於いて觸媒は最高の壽命を示し，それ以上の dM 系觸媒に於ける 12 時間熱處理後のスチーミング 1 時間，及び eM 系觸媒に於ける 26 時間熱處理によつて觸媒の壽命は急激に低下してゐる．又，壽命の長い程ブテン得率は低下してゐるが，之は矢張り重合觸媒との關聯上，異性化觸媒として優秀なものは重合反應にも好適である事を示してゐる．

2) 350°C で熱處理を行つた場合

實驗結果：

第　10　表

觸　媒　100 cc	dM 30G/200 8		eM 30G/200-8			fM 30G/200-8	
熱　處　理	350 6	300-16	300-11 350- 5	300-16	350-8	300-12	300-12 350- 5
作業日數	7日6時	14日12時	15日11時	24日14時	18日	17日17時	27日23時
作業時間 hrs.	174	347	370.5	590	432	424.6	670.5
使用ブタノール cc	3185	6532	6422	8420	7808	7657	12146
平均空間速度	0.18	0.19	0.18	0.14	0.18	0.18	0.18
平均ブテン %	98.3	99.1	98.0	98.5	99.0	98.5	98.4
〃 イソブテン %	23.4	19.1	24.1	22.8	19.6	28.2	25.0
重合油生成量 g	94.5	327	98.5	752	671	921	1165
重合油 / 100 cc ブタノール	3.0	5.0	1 5	8.4	8.6	12.1	9.6
ブテン得率 %	96.1	91.6	98.2	88.3	89.2	84.3	88.3
廢觸媒狀態	良	良	良	良	不良	良	良

實驗結果に對する考察：

dM 系，eM 系の觸媒に於て 350°C の熱處理は全々効果がなく，却つて 300°C の場合より劣つてゐるのは燐酸量が少いために附着水分の除去よりもメタ燐酸への轉移の方が大きいためと思はれる．然し，fM 系の觸媒に於ては 350°C に於ける熱處理は極めて効果的で凡ゆる觸媒の中で最高の壽命を示してゐる．之は珪藻土が極めて多量の燐酸を保持してゐるためにメタ燐酸への轉移の割合は附着水分の除去に比して少いためと考へられる．

3)　300°C に於けるスチーミングの影響

スチーミングとは約 300°C の過熱水蒸氣を觸媒層に通過せしめる操作で，之に依つて岡山産の珪藻土の如き酸保持量に限度（岡山産の珪藻土に 4 倍以上の酸を保持させる事は困難である）のある擔體を用ひた觸媒を賦活する目的のために行つた．

スチーミングによる効果は之が熱處理と如何に組合はされるかに依つて定まるもので，熱處理條件の決定に基いてスチーミングが行はれ，極力完全なる熱處理の後に之を行ひ，更にその後熱處理を行ふのが最も効果的な方法である．特にスチーミングは觸媒の强度を低下せしめ，從つて壽命を縮める原因ともなるので，眞狗の珪藻土の如き酸保持量は大きいが觸媒に强度を與へない擔體に對して利用する事は不適當で，スチーミング後に更に熱處理を行ふ必要があるのである．

スチーミングが觸媒の性能を向上せしめる機構については未だ明らかでないが，とにかく水蒸氣の流れによつて觸媒表面の陽子數が增加するためとも考へられるが，種々の重合實驗の結果に徵しても，所謂ストリツピングなる作用によつて熱處理後の更に微量の水分が强い過熱水蒸氣の通過によつて除去されるためと考へるのが妥當である．

實驗結果：

第 11 表

觸媒	dM-30G/200-8		dK-30G/200-8			
熱處理	300-12	300-12/st-1	300-14	300-16/st-1	st-3/300-1	st-1/300-16
作業日數	9日10時	6日6時	9日12時	5日3時	18日	21日
作業時間 hrs.	232.5	150	228	123	432	504
使用ブタノール cc	3009	3250	4310	2436	7882	9391
平均空間速度	0.13	0.22	0.19	0.20	0.18	0.19
平均ブテン %	98.0	98.2	98.6	99.0	99.0	99.1
平均イソブテン %	26.8	23.4	21.5	14.7	28.6	24.3
重合油生成量 g	100	75.3	97.5	84.0	672	960
重合油/100cc ブタノール	3.0	2.3	2.2	3.6	8.5	10.2
ブテン得率 %	94.7	96.3	95.7	94.2	83.5	83.0
廢觸媒狀態	良	不良	良	良	良	良

實驗結果に對する考察：

以上の實驗結果からみて，眞狩産の珪藻土を使用した場合にはスチーミングを行つても効果がない．之は眞狩産の珪藻土の様に嵩比重が小さく，從つて酸保持能力の大きいもので自己の酸保持能力に對して充分な酸を保持してゐない場合には効果がなく，又，眞狩珪藻土による觸媒は岡山珪藻土製の觸媒に比して著しくその强度が劣るため，スチーミング後の長時間の實驗に耐へ得ないためと考へられる．

一方，岡山産珪藻土による觸媒に對してスチーミングを行つた場合は，熱處理のみによるよりも著しく壽命を增し，然してスチーミングのみで後の熱處理を行はなかつた場合には却つて壽命がなく，後の熱處理も1時間により顯著に壽命が長くなり，前の熱處理に於ける最適條件，即ち 300-16 の熱處理を行つた場合が最も壽命大で，dK 系の觸媒にして 21 日の壽命を示してゐる．

§3. 液狀生成物

ブタノールの脫水異性化による液狀生成物は觸媒の種類，反應條件等により相違があるが，例へばアルミナの如き重合作用の弱い觸媒を使用した場合には液狀生成物は未反應ブタノール，ブチルアルデヒド等で脫水素作用の著しい觸媒，例へば，アルミナにカドミウム，鉛等の酸化物を添加したものはブテンの脫水素したものが水素と共にブタヂエンを生成する事が豫想されるが，燐酸觸媒の場合にはブテンの重合による可成多量の重合油が副生する．

1) 生成水

次の實驗による生成水に就いて之を濾過してメチルオレンヂ1滴を加へた結果赤變し，强酸性なる事を知つた．即ち，*N*/10 *NaOH* により滴定を行つた結果，ピロ燐酸も總て正燐酸に變化してゐる故，次式により計算して

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

生成水總量 1998.5 gr 中には 195.9 gr の正燐酸を含有する事が認められた．即ち，始めに觸媒に加へられた燐酸 500 gr 中の 195.9 gr，40% が觸媒より生成水中に移つてゐる事になり，之が觸媒の壽命低下の最大原因となる事を確認した．

觸　　媒	cM-30G/200-8/300-16
壽　　命	23日
ブタノール使用量 cc	10380
全ブテン　%	99.0
イソブテン　%	25.0
ブテン得率　%	85.0
生成水　g	1998.5
生成油　g	944.0

2) 副生重合油

燐酸觸媒による正ブタノールの脫水異性化の場合に副生する重合油の性狀は前述の如く觸媒の種類，反應條件によつても異り，又，その生成量も一樣ではない．唯，同一系統の觸媒に於ては保持する燐酸量と共に重合油は增加する．又，前述の樣にブタノールに水を加へる事により重合油は著しく減少する．又，空間速度，反應溫度によつても相當左右され，次表に示される樣に空間速度の增加と共に重合油の生成は減少し，又，反應溫度が低い程重合油の生成は著しい．

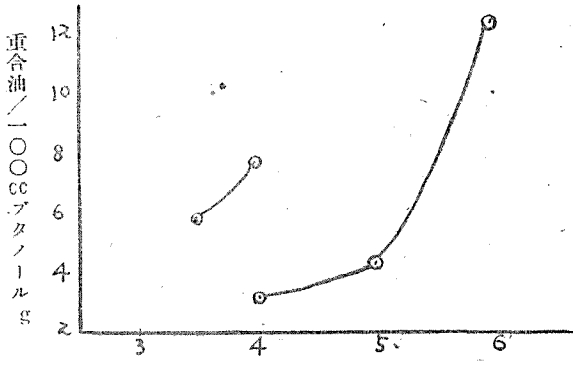
第 12 表

觸　　媒	重合油總量 (g)	重合油/100 cc ブタノール
dM	100	3.0
eM	301	4.1
fM	921	12.1
協和化學 1:3.5	319	5.7
協和化學 1:4	434	7.5

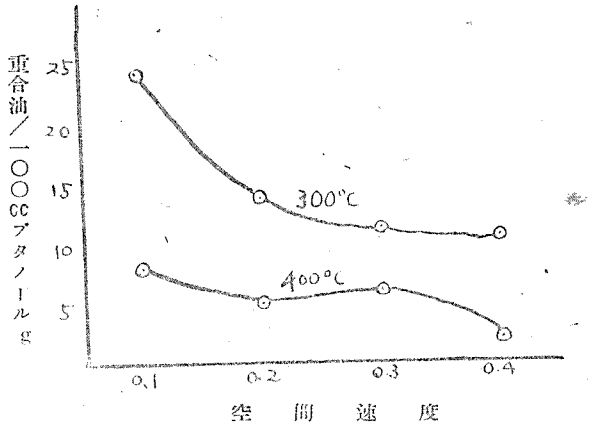
第 13 表

dM-30G/200-8/300-12	反應溫度 ℃	空間速度 0.1	0.2	0.3	0.4
重合油 g/100 cc ブタノール	300	25.0	14.6	11.7	11.5
	400	8.7	5.5	6.7	2.5

生成油の性狀は一樣ではなく 18 種の副生油に就いて行つた實驗結果は 次表の通りである．



第 10 圖



第 11 圖

第　14　表

性　　状			最　　高	最　　低	平　　均
ブタノール ブテン含量		%	34.6	5.0	13.9
蒸溜結果	初　溜	℃	90.0	27.0	50.0
	10%溜出溫度	℃	109.0	40.0	75.0
	50%溜出溫度	℃	122.0	111.0	116.0
	90%溜出溫度	℃	231.0	144.0	181.0
	乾　點	℃	253.0	179.0	213.0
2重體性狀	150℃ 以下	%	94.7	82.8	89.9
	比　重	d_4^{20}	0.7670	0.7155	0.7315
	オレフイン	%	97.0	64.6	86.88
	臭 素 價		147.5	92.33	124.0
	オクタン價		——	——	75.0
3重體 (150℃ 以上)		%	13.2	3.1	8.1
3重體比重		d_4^{20}	0.8720	0.8110	0.8371

總　　括

正ブタノールの脫水異性化觸媒として現在壽命の短い事が最大缺點であるので，特に壽命に就いて觸媒の實驗を行つた．即ち，眞狩産の珪藻土の如き酸保持量の極めて大きい擔體に可及的多量(擔體の 6 倍量)の燐酸を保持させたものが最も壽命が長く，晝夜連續して 27 日以上の性能を示した．

次に觸媒能力向上のために各種の熱處理を行つた結果，dM, eM 系の觸媒に於ては 300℃ に於て 16 時間熱處理を行つたものが良く，350℃ 以上では却つて効果がなく，fM 系の觸媒に於ては 300℃ で 12 時間の熱處理を行つた後，更に 350℃ で 5 時間熱處理を行つたものが最高の活性を示した．

又，岡山産の珪藻土の場合は酸保持量に限度があるので (擔體の 4 倍量)，これを賦活するためにスチーミング操作を施した所，之と熱處理を組合せる事によつて著しい性能の向上をみた．

次に液狀生成物の試驗を行つた結果，生成水中に觸媒中の燐酸の 40% が存在することを認め，活性低下の最大原因が觸媒より燐酸の遊離にある事を廢觸媒中の燐酸の分析と合せて確認した．又，副生重合油に就いて種々の實驗を行つた結果，觸媒の燐酸量の多い程重合油も多く，空間速度の增加並びに溫度の上昇と共に減少し，又，その性狀には觸媒の種類，反應條件により著しい差があり平均して 13.9% の未反應ブタノール及びブテンを含有し，2 重體は殘りの 89.9% を占め，3 重體は 8.1% で 2 重體のオクタン價を C.F.R. Motor 法により測定した結果 75.0 であつた．