



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三フツ化ホウ素系触媒に関する研究（第1報）
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 187-208
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40739">https://hdl.handle.net/2115/40739</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_187-208.pdf



# 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第1報)

大塚 博 青村和夫  
佐藤秀雄 長谷川博章  
米田徳彦

## Studies on the Boron Trifluoride Catalyst.

Hiroshi OHTSUKA, Kazuo AOMURA, Hideo SATO  
Hiroaki HASEGAWA, Norihiko YONEDA

### Abstract

Boron trifluoride is a recently developed catalyst for hydrocarbon reactions. It is generally used in the form of complex with organic and inorganic substances. In the present report, the catalytic behavior of boron trifluoride-water complex in the reaction of benzene with butylene was observed and discussed.

$\text{BF}_3$ -water complex was easily produced by introducing  $\text{BF}_3$  gas into water. The saturate solution of  $\text{BF}_3$  in water at room temperature had the following composition:  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0.96:1$  (mole ratio). To determine the amount of  $\text{BF}_3$  in water, the modified pH titration method proposed by C. A. Wamser and H. F. Flisk was successfully used.  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HBF}_3\text{OH}$  and  $\text{B}(\text{OH})_3$  were found in the  $\text{BF}_3$ -water solution.

The active forms of  $\text{BF}_3$ -water complex in  $\text{BF}_3$ -catalysis could not be pointed out.

However, it might be said that those active ones were unstable on heating. When the saturate solution of  $\text{BF}_3$ -water was heated at  $70^\circ\text{C}$  for a while, it liberated about 35% of absorbed  $\text{BF}_3$  and lost practically its catalytic activity at the same time.

In the case of alkylation of benzene with n-butylene under atmospheric pressure, the  $\text{BF}_3$ -water catalyst gave best results between  $30\sim 50^\circ\text{C}$ .

Main reaction product was sec-butylbenzene. Minor products were dibutylbenzene and polymers. Detailed discussions were also made on the catalyst deterioration in the course of the reaction.

(Chemical Engineering Laboratory, Engineering Department, Hokkaido University, Sapporo, Japan)

### 目 次

1. 緒 言 .....	188
2. 三フッ化ホウ素の製法 .....	189
3. 三フッ化ホウ素および水の配位化合物 .....	190
3.1 配位化合物の生成 .....	190
3.2 三フッ化ホウ素-水配位化合物中の $\text{BF}_3$ の濃度定量とその反応に対する検討 .....	192
3.2.1 PH法の概略とその検討 .....	192
3.2.2 塩化カルシウム添加法の概略とその反応に対する検討 .....	194

3.3	三フッ化ホウ素—水配位化合物中の三フッ化ホウ素の安定性	196
4.	三フッ化ホウ素—水系触媒によるアルキル化反応	197
4.1	三フッ化ホウ素—水系触媒の触媒作用の特異性	197
4.2	アルキル化反応装置および実験方法	198
4.3	導入ガス中のブチレン濃度の反応に及ぼす影響	200
4.4	反応温度のアルキル化反応に及ぼす影響	201
4.5	触媒の活性持続について	201
4.6	プロピレンをアルキル化剤とした場合の アルキル化反応における中間体より反応過程の考察	204
5.	アルキル化反応生成物	205
6.	総括	207

## 1. 緒言

三フッ化ホウ素系の触媒は Friedel-Crafts 型触媒の一種であって、 $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , などとともに電子受容体として働く酸として、最近種々の反応に対する触媒として注目されている。三フッ化ホウ素は 1808 年 Sir Humphy, Gay-Lussac および Thenard らによって発見された物質であって、標準状態で、無色、刺激臭を有する比重約 2.3 の非燃性の気体である。三フッ化ホウ素の諸性質については多くの研究があるが、USSR の A. V. Topchiev が 1951 年までの研究をまとめ<sup>1)</sup>、また、その後多くの研究結果を発表している。電子構造論的には  $\text{BF}_3$  の B-F 結合が  $\text{Sp}^2$  の電子軌道を有することから、当然正三角形の頂点に 3 ケの F 原子が存在し、その中心に B 原子がおさまることになるが、ラマンスペクトル、電子線回折等による分析の結果によると、F-F 結合間隔 2.25 Å、B-F 結合間隔 1.30 Å、 $\angle\text{FBF}$  120° であり平面構造を有している。Octet Theory より考えて B 原子が最外殻電子 3 ケしかもたないことから、 $\text{BF}_3$  を構成する B 原子においては 3 組の電子対のみよりなく、Electron Sextet となり電子

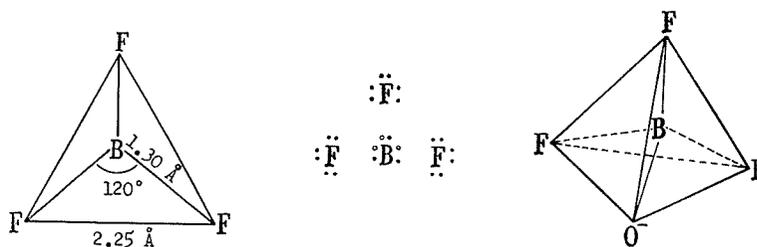


Fig. 1. Structure of Boron Trifluoride.

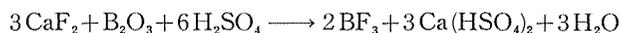
対 1 対不足となる。したがって、 $\text{BF}_3$  は B 原子に電子対を受けいれて新しい原子価状態になるうとする強い傾向を有する。それゆえ、酸素原子や窒素原子等を含む化合物、すなわち、Lone Pair を有する化合物と容易に結合する。そして結合した  $\text{BF}_3$  分子はその構造を平面状態より正四面体構造に移して負に帯電することになる。このような構造を有することから化学的にも非常に活性な物質であり、強力な電子受容体として働くが、また、平面構造を有する  $\text{BF}_3$  は立体的な障害も少なく、つぎのような有機、無機の化合物と容易に反応し、これらといわゆる配位

化合物(錯合体)をつくり易い。すなわち、三フッ化ホウ素と配位化合物をつくる物質は無機塩、水、硫化水素、無機酸、ハロゲン酸、アンモニア、アルコール、カルボン酸、エーテル、エステル、アルデヒド、ケトン、N, P 原子を含む有機物等にわたっている。しかし、数多くの物質との反応には今日でもいまだ明確にされていない点が多く、触媒として有効なリン酸、硫酸、水などとのいわゆる Complex についても多くの研究はあるが、十分に満足な結果は報告されていない。また前述のように三フッ化ホウ素はきわめて活性が強いので、かえって分析が困難であり適切な分析法は確立されていない。

本研究においては三フッ化ホウ素触媒について、これを芳香族炭化水素のアルキル化反応触媒として使用した場合の反応特性を検討するとともに触媒物質の適切な分析法を開発してその本質を究明することを目的としている。

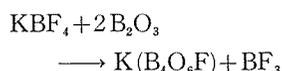
## 2. 三フッ化ホウ素の製法

三フッ化ホウ素は一般的にはフッ素化合物とホウ素化合物とを一しよにして加熱すれば得られる。最も一般的に知られている実験室的製法はつぎのとおりである。



この方法は三フッ化ホウ素の最初の研究者として知られている Even Davy が 1811 年に用いたもので今日でも多くの研究者によってしばしば利用されている。

また、W. Hellriegel によるとフルオホウ酸カリウムを酸化ホウ素と加熱するのが最もよい方法といわれる。



三フッ化ホウ素を触媒として用いる場合には、副生するフッ化水素等の不純物はかえって助触媒として働くことが多いのでとくに除去する必要はない。

本実験においては以上のような種々の製法について検討した結果、森田化学 KK 製フロオボロンより Fig. 2 の

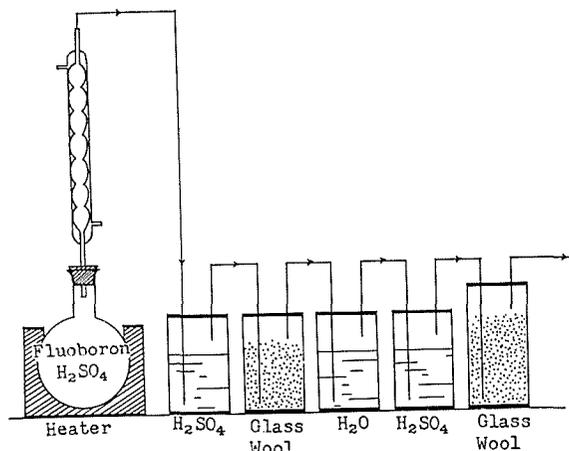


Fig. 2. Flow Sheet of Boron Trifluoride Generation.

ような装置を用いて三フッ化ホウ素を発生させた。フロオボロンの組成はフッ素:56.2%, ホウ素:12.1%, ナトリウム:20.5%, 酸素:10.4%, であって、濃硫酸を加えて加熱することにより次式のように三フッ化ホウ素を発生するものと考えられる。



### 3. 三フッ化ホウ素および水の配位化合物

#### 3.1 配位化合物の生成

前述の方法によって生成した三フッ化ホウ素を一定温度 (0~10°C) の恒温槽中の吸収装置に吹きこむことにより  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  のような配位化合物が得られる。反応は 24.5 Kcal/mol の発

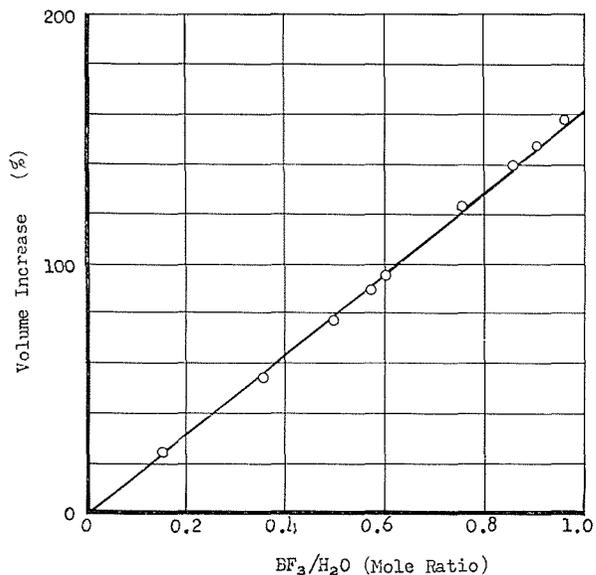


Fig. 3. Relation between the  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Mole Ratio and the Volume Increase.

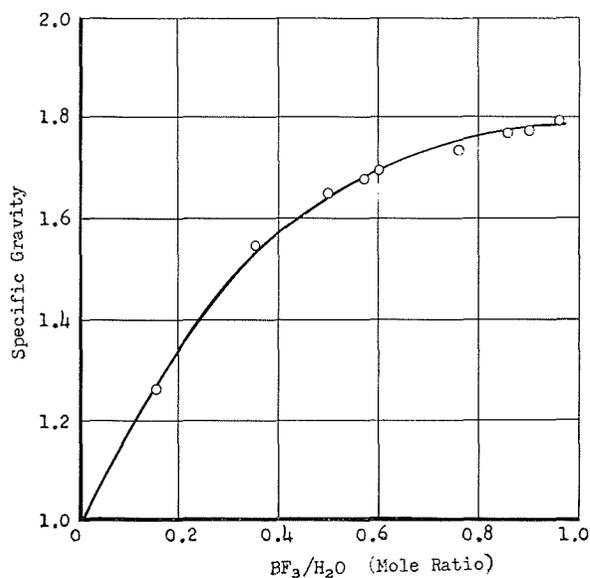


Fig. 4. Relation between the  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Mole Ratio and the Specific Gravity.

熱反応で、とくに反応の初期においては著しく、また、反応生成物は最初の水の体積に対して約2.5倍になるから注意を要する。水銀による重量法によってキャリプレートしたガラス製吸吸管に一定温度で水に三フッ化ホウ素を吸収させ、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比と体積および比重との関係を観察した著者らの実験結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

水 100 g に対して室温において約 5 g 以上の三フッ化ホウ素を吸収した水溶液は Fe, Zn などの金属とはげしく反応し、水素と考えられるガスを発生する。57.1 g (モル比 0.15) の重量増の時に吸吸管の底部にホウ酸 ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) と考えられる白色粉末状結晶が生成する。さらに吸収の進行にともない、重量増、体積増がおこり、同時に白色結晶も増加し、浮遊しはじめる。この溶液の比重が 1.522 になった時に白色結晶は完全に液面に浮上する。なお、 $\text{B}(\text{OH})_3$  の比重は 1.435 である。200 g の三フッ化ホウ素が吸収されたときを最大として (モル比 0.53) 白色結晶は減少しはじめ、362.3 g の三フッ化ホウ素を吸収して恒量となったもの (モル比 0.96) には浮遊結晶はきわめて少量となる。また、モル比 0.55 以上のものは、そのまま室温に静置すると浮遊結晶が次第に減少し数日後には完全に溶解してしまうことが認められるが、モル比 0.5 以下のものは数カ月後においても浮遊結晶が減少する傾向はほとんど認められない。なお、この飽和溶液にホウ酸を添加するとかなりの量が溶解する。 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比 0.96 の飽和溶液は無色透明、油状の重い液体で、空気中においてはげしく発煙する。 $0^\circ\text{C}$  においては水 100 g に対して 375 g の三フッ化ホウ素が吸収される (モル比 0.99)。三フッ化ホウ素と水との反応を次式のように考えて



1 モルの水に 1 モルの三フッ化ホウ素が吸収されると考えると、100 g の水に対して 377.0 g の三フッ化ホウ素が吸収されねばならない。著者らの実験結果によると吸収モル比と吸収温度との関係は Fig. 5 のとおりで、この関係を extrapolate すると  $-10^\circ\text{C}$  付近において 1:1 の吸収が成立することになる。Topchiev らの報告によると  $0^\circ\text{C}$ 、大気圧で 322 g 吸収することが報告されているが、その測定方法の詳細は不明である。

一般に含酸素化合物である無機物に三フッ化ホウ素は多量に吸収されるといわれているが、著者らの実験によると、硫酸、硝酸等にはその 1 モルに対して 1/10 モル前後しか吸収されず、また、ホウ酸にはほとんど吸収されない。一方、無水ホウ酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、無水リン酸 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、オルトリン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、ピロリン酸 ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) 等には、その 1 モルに対して等モル以上吸収されるが、これらは水の場合と異なった吸収機構によるものかどうかは明確ではない。

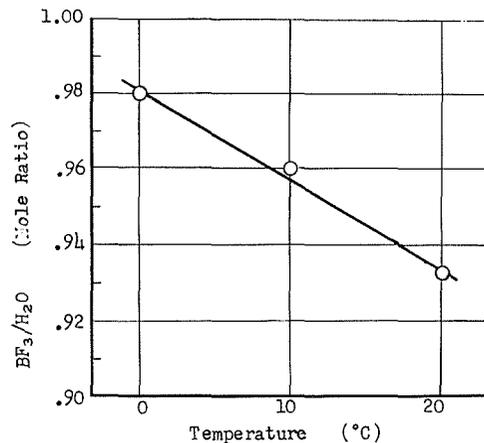


Fig. 5. Relation between the Absorption Temperature and the  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Mole Ratio.

### 3.2 三フッ化ホウ素一水配位化合物中の $\text{BF}_3$ 濃度定量とその反応に対する検討

水に吸収された三フッ化ホウ素の濃度は最初の重量との差によって一応判定することができる。しかし、試料が少量の場合とか、反応途中における濃度を測定することは難しい。また、 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  配位化合物中のいかなる形態のものが触媒として最も有効であるかを知るためには、その種々の形態について分析できればよいわけである。水との配位化合物中の  $\text{BF}_3$  定量法については種々報告されているが、本研究に利用して十分にその目的を達しうるような方法は見当たらないようである。

著者らは既往の 2, 3 の報告を検討し、これらを若干改良して使用することにした。

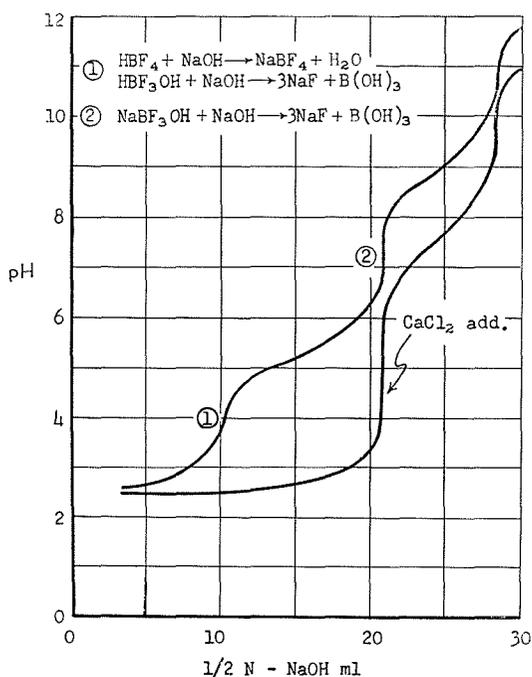
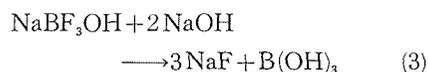
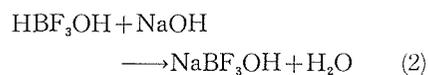
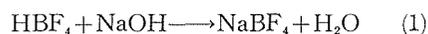


Fig. 6. Typical Boron Trifluoride Titration Curve.

#### 3.2.1 pH 法の概略とその検討

三フッ化ホウ素の希薄溶液中における pH の変化により定量する方法は 1948 年に C. A. Wamser によって報告されている<sup>2)</sup>。著者らは一定量の水に三フッ化ホウ素を吸収させ、その重量増によって濃度既知となったものをさらに希釈して 0.1~0.2 M  $\text{BF}_3$  濃度としたものを試料とし N/2 NaOH で滴定することにより実験を行なったが、その場合の pH 変化曲線を Fig. 6 に示す。この場合認められる 3 カ所の変曲点に対し Wamser は 1951 年に次のような中和式を提出した<sup>3)</sup>。



すなわち、三フッ化ホウ素の希薄水溶液中には少なくとも  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HBF}_3\text{OH}$ , および  $\text{B(OH)}_3$  の 3 成分が存在するものと仮定して、第 1 の変曲点は pH 3~4 (Wamser の報告では pH 3.2) 付近で、これは  $\text{HBF}_4$  および  $\text{HBF}_3\text{OH}$  の中和を示している。第 2 の変曲点は pH 7~8 (Wamser の報告では pH 7.3) 付近で、これは第 1 の中和点で生成した  $\text{NaBF}_3\text{OH}$  の中和を示している。最後の変曲点は pH 10 (Wamser の報告では pH 10.4) 付近で最初から存在する  $\text{B(OH)}_3$  および第 2 の中和点で生成した  $\text{B(OH)}_3$  の中和を示している。

著者らの行なった実験結果によると、第 2 の変曲点はかなり明確であるが、第 1 の変曲点は Wamser の報告ほど明確には認められない。いま Fig. 6 にみられるように、第 1 当量点 10.20 ml, 第 2 当量点 21.50 ml として  $\text{BF}_3$  含有量を計算してみると、

試料中の  $\text{BF}_3$  含有量 (重量増より計算したものは

$$4.023 \text{ g } \text{BF}_3/\text{試料 } 1,000 \text{ ml}$$

第 1 当量点から第 2 当量点までの  $\text{N}/2 \text{ NaOH}$  消費量は

$$21.50 - 10.20 = 11.30 \text{ ml}$$

(2) 式より  $\text{HBF}_3\text{OH}$  を中和するに要する  $\text{N}/2 \text{ NaOH}$  量は

$$11.30/2 = 5.65 \text{ ml}$$

ゆえに、この試料中に存在する  $\text{HBF}_3\text{OH}$  量は

$$\frac{86 \times 5.65 \times 0.5060}{1,000} = 0.2457 \text{ g}$$

ただし、0.5060 は  $\text{NaOH}$  の規定度、86 は  $\text{HBF}_3\text{OH}$  の分子量、また、 $\text{HBF}_4$  を中和するに要した  $\text{N}/2 \text{ NaOH}$  量は 4.55 ml、よって試料中に存在する  $\text{HBF}_4$  の量は次のようになる。

$$\frac{88 \times 4.55 \times 0.5060}{1,000} = 0.2026 \text{ g}$$

ただし、88 は  $\text{HBF}_4$  の分子量。

つぎに  $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  の反応により  $\text{HBF}_3\text{OH}$  と  $\text{HBF}_4$  が次式のように生成すると考えて、その生成に必要な  $\text{BF}_3$  量を計算すると



0.2457 g の  $\text{HBF}_3\text{OH}$  生成に必要な  $\text{BF}_3$  量は次のとおりである。

$$0.2457 \times 68/86 = 0.1942 \text{ g}$$

ただし、68 は  $\text{BF}_3$ 、86 は  $\text{HBF}_3\text{OH}$  の分子量。

同様に 0.2026 g の  $\text{HBF}_4$  生成に必要な  $\text{BF}_3$  量は次のとおりである。

$$0.2026 \times \frac{68 \times 4}{88 \times 3} = 0.2087 \text{ g}$$

したがって本試料中に含有される  $\text{BF}_3$  量は次のとおりである。

$$0.1942 + 0.2087 = 0.4029 \text{ g}$$

すなわち、4.029 g/1,000 ml となり、重量増より計算した前記 4.023 g/1,000 ml の値とかなりよい一致を示している。ここで最も重要なことは pH 変化曲線における第 1 当量点の正確な値のきめ方であって、たとえば、適当な塩類添加などにより最初の試料液の pH を下げるなどの方法を考える必要がある。

つぎに、 $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  の反応における (4)、(5) 式の妥当性について考えてみよう。もし、第 2 当量点および第 3 当量点より求められる  $\text{B}(\text{OH})_3$  の量と、(3)、(4) 式より求められる  $\text{B}(\text{OH})_3$  の量とを比較し、良い一致を示すならば、(4)、(5) 式の仮定は正しいと考えてよいであろう。いま、

第3当量点までに要する N/2 NaOH 量を 29.20 ml として, B(OH)<sub>3</sub> の量を計算すると, B(OH)<sub>3</sub> の中和に要する N/2 NaOH 量は次のようになり,

$$29.20 - 21.50 = 7.70 \text{ ml}$$

$$\text{B(OH)}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaH}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

(6) 式より B(OH)<sub>3</sub> 量を算出すると次のようになる。

$$\frac{62 \times 7.7 \times 0.5060}{1,000} = 0.2308 \text{ g}$$

ただし, 62 は B(OH)<sub>3</sub> の分子量。

すでに存在している B(OH)<sub>3</sub> の量は (4) 式より次のとおりで,

$$62/264 \times 0.2026 = 0.0476 \text{ g}$$

中和滴定の結果生成する B(OH)<sub>3</sub> の量は (7) 式



より次のようになる。

$$62/86 \times 0.2457 = 0.1771 \text{ g}$$

よって全 B(OH)<sub>3</sub> 量は次のとおりである。

$$0.1771 + 0.0476 = 0.2247 \text{ g}$$

両者の差は  $0.2308 - 0.2247 = 0.0061 \text{ g}$  となる。一般にホウ酸の定量には, ホウ酸はきわめて弱い酸で,



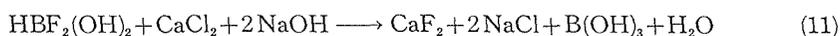
のように電離する (電離定数:  $5.5 \times 10^{-10}$ ) ことから (6) 式を用いたが, 一般にホウ酸のアルカリ滴定の場合には多価アルコール (マンニト, グリセリン等) を加えることにより H [H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, 多価アルコール] の形として苛性ソーダ溶液で滴定することが多いので, この場合においても pH 7 まで中和された液に, マンニト, グリセリン等を加えて滴定を行なったほうがよりよい結果が得られるであろう。

### 3・2・2 塩化カルシウム添加法の概略とその反応に対する検討

三フッ化ホウ素の希薄溶液に塩化カルシウムを加え, メチルオレンジを指示薬としてアルカリで滴定する方法は 1947 年に Harry F. Flisk ら<sup>4)</sup> によって報告されたものであるが, もともとこの方法は諸外国において市販されているボンベ入りの三フッ化ホウ素中に含有される不純物を分析するためのものであった。この方法の概要はつぎのとおりである。前述の pH 法と同程度の三フッ化ホウ素希薄溶液に塩化カルシウムおよびメチルオレンジを加え, まず, その赤色が消失するまで N/2 NaOH を加える。赤色が消えたならば, 穏かに加温してしばらく放置すると再び赤色を示すから再度アルカリで滴定し, 中和された試料溶液を 20~30 分煮沸する。このようにして三たび赤色を呈した試料溶液に注意深くさらにアルカリを加え, その終点をもつ

て中和点とする。Flisk らは 1 ml の 1 N NaOH は 0.02260 g の  $\text{BF}_3$  に相当すると報告しているが、これに相当する式は発表されていない。著者らは注意深くこの方法の再現性等について検討したが、充分な塩化カルシウムを加え、pH 法の時と同一の試料についてその pH 変化を観察した結果、Fig. 6 に示されるように変曲点は 2 カ所あり、pH 法における第 2 および第 3 当量点と正確に一致していることが認められた。

Wamser が提出している塩化カルシウムと三フッ化ホウ素と苛性ソーダとの反応式は次のとおりである。



したがって、塩化カルシウムを加えた場合の第 2 当量点が  $\text{B}(\text{OH})_3$  の中和によるものとする、この場合の第 1 当量点は  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HBF}_3\text{OH}$ ,  $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$  および  $\text{HBF}(\text{OH})_3$  をまとめて中和したものと考えざるをえない。しかし、 $\text{HBF}_4$  は塩化カルシウム添加に無関係に中和されるのであるから、 $\text{HBF}_4$  の中和による当量点が独立に存在するように考えられる。実験結果からは第 1 当量点までの pH はかなり低く  $\text{HBF}_4$  の中和によると考えられる変曲点は認められない。また、なぜ塩化カルシウムを加えた場合の当量点と pH 法の場合の第 2 当量点と一致するかはこれだけのデータから結論を出すことは難しいが、(9), (10) 式で消費される NaOH のモル数が pH 法で消費される (1), (2) 式および (3) 式で消費される NaOH のモル数に等しいことから、 $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{HBF}(\text{OH})_3$  の量はきわめて僅かなものと考えられる。そして、(9) 式と (10) 式を比べた場合、その反応速度は (10) 式の方が著しく大きいと考えれば、塩化カルシウムを加えた場合の当量点が pH 7 までに 1 カ所に現われることになる。

いま、pH 法の場合と同様に 1,000 ml 中に 12.41 g の  $\text{BF}_3$  を含む溶液を調製し、その 25 ml を採取して塩化カルシウム法による三フッ化ホウ素の定量を行なった場合、その第 1 当量点の反応式を (10) 式でのみ表わされると仮定すると、1 N NaOH の 1 ml と当量の  $\text{BF}_3$  は 0.02262 g となり Flisk らの提出している 0.02260 g と非常によく一致することが認められた。したがって (10) 式を塩化カルシウム法の中和点を表わす式と考えて差支えないものと考えられる。

使用した三フッ化ホウ素希薄溶液中には、3.014 g の  $\text{BF}_3$  を含有するから、必要塩化カルシウム量を (10) 式より算出すると 2.543 g となる ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  としては 3.463 g)。

いま、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  として) を 3.0, 3.5, 4.0, 5.0, 7.0, 10.0 および 15.0 g それぞれ加えて前述のような実験を行ない、添加量の影響をみたところ、消費された N/2 NaOH 量はそれぞれ 25.19, 26.07, 26.44, 27.15, 27.20 および 27.10 ml (3 回の実験による平均値) であって 5 g 以上加えた場合にきわめてよい一致を示すことが認められた。

さて、三フッ化ホウ素は水溶液中では  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HBF}_3\text{OH}$ ,  $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{HBF}(\text{OH})_3$  等の種々

の成分の存在が考えられている。それにもかかわらず、なぜ  $2\text{HBF}_3\text{OH} + 3\text{CaCl}_2 + 6\text{NaOH} \longrightarrow 3\text{CaF}_2 + 6\text{NaCl} + 2\text{B}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (10)$  のみによって前述のような満足な結果が得られたかについて考察する。これに対して、Flisk とも  $1\text{ m}\ell\text{-}1\text{ N NaOH} = 0.02260\text{ g BF}_3$  の根拠を示していないので明確ではない。

三フッ化ホウ素の希薄溶液中には前述のように、少なくとも4種類以上の成分の存在が考えられ、そのなかでも、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{HBF}_3\text{OH}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_3$  については古くから知られている。

Wamser は  $\text{HBF}_4$  の平衡関係を次式で与えている。



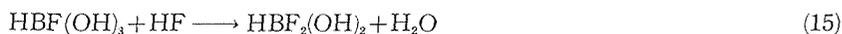
この平衡関係に対する温度の影響は与えられていないが、もし、高温になった時に  $\rightarrow$  の方に進むと考えると、



同時に生成する HF は次式のように最初からあるホウ酸と反応して  $\text{HBF}_3\text{OH}$  を生成する。



この反応は Wamser によると非常に速いものとされている。さらに Wamser は、



の反応も存在し、かつ、その速度は非常に速いと述べている。したがって、(13)、(14)、(15) および (16) 式に示される反応は温度の上昇により速にかつ完全に行なわれるものと考えられる。また、塩化カルシウムを添加せず、NaOH 溶液とのみ加熱した場合、次式



によって反応が進むが、この場合、常に含有  $\text{BF}_3$  よりの計算値に対するよりも低い値を示すことから、塩化カルシウムは触媒的な役割を果しているものと考えても良いであろう。

以上の推論と実験結果はきわめて明確に一致することから考えて、前述のような過程に従って反応が進むと考えて差支えないものと考えられる。

### 3・3 三フッ化ホウ素—水配位化合物中の三フッ化ホウ素の安定性

3・1の方法によってつくられた三フッ化ホウ素—水配位化合物には、温度により水に対する  $\text{BF}_3$  吸収量の差がみられること、温度の上昇により  $\text{BF}_3$  ガスが離脱すること、飽和と考えられる  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  中の  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比が1とならないことなどの理由により  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  の錯結合はそれほど安定でないものと考えられる。この配位化合物を触媒として使用するためには、当然、反応条件下における触媒の安定性が重要な因子となるわけである。本節においてはこの配位化合物中に強制的に乾燥空気を送入し、種々の温度における  $\text{BF}_3$  ガス離脱量を測定し、錯結合の安定性を観察した。

本実験に使用した装置はガラス製の内容積  $20\text{ m}\ell$  の目盛付 U 字管型のもので、これに試料

を入れ、塩化カルシウムにより脱水された一定温度の空気を吹きこんだ。なお、空気の流速は同容器に水を入れて空試験を行なった結果、その重量減が無視できる 5 l/hr とした。

試料の  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  配位化合物は室温で恒量となったもので、水 100 g に対して 352 g の  $\text{BF}_3$  を含有している。30, 50 および 70°C において行なった実験結果は Fig. 7 のとおりである。

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  の結合の安定度は温度により相当に異なり、たとえば、30°C において短時間のうちに離脱する三フッ化ホウ素の錯結合はとくに不安定で単に溶解しているとも考えられる。また、70°C においては含有  $\text{BF}_3$  中の 35% が離脱するが、これは後述するように 70°C においては触媒活性が特に低下する一原因と考えられる。

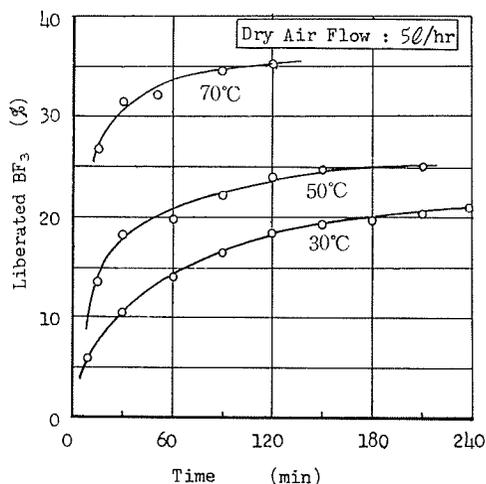


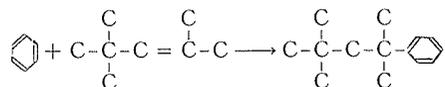
Fig. 7. Stability of Boron Trifluoride.

#### 4. 三フッ化ホウ素—水系触媒によるアルキル化反応

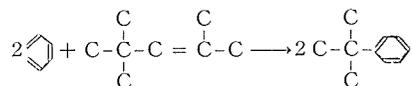
##### 4.1 三フッ化ホウ素—水系触媒の触媒作用の特異性

三フッ化ホウ素系触媒は種々の反応に使用され、特異な触媒作用を呈することが報告されている。たとえば、1936年に Ipatieff により Depolyalkylation (解重合アルキル化) ということが始めて用いられたが、三フッ化ホウ素系触媒はこの反応にとくに有効であると 1958年に J. T. Kelly ら<sup>5)</sup> が報告している。

ベンゼンにたとえばジイソブチレンをアルキル化させる時、ふつうは、

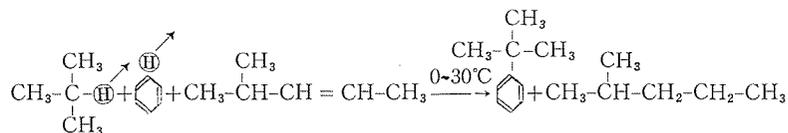


のように、いわゆる Intact Alkylation により、オクチルベンゼンが生成されるが、三フッ化ホウ素系触媒を使用すると、



tert-ブチルベンゼンが生成する。これは、ジイソブチレンがまず解重合し、ついでベンゼンに作用するのであるが、勝野<sup>6)</sup>はこの解重合についてくわしく述べている。また、Kelly らもこれについて述べているが、要するに三フッ化ホウ素系触媒はほかの触媒に比べて Depolyalkylation において、2~5 倍の接触性を示すとしている。しかし、 $\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$  を用いた場合

にはブチレンの解重合の困難さからエチルベンゼンの生成は認められない。また、Kelly ら<sup>7)</sup>は同触媒による Dehydroalkylation について報告している。すなわち、次式のようにオレフィンの存在下でイソパラフィンを脱水素させて芳香族にアルキル化させるものである。

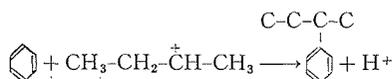


この種の反応に対して一般の酸性触媒よりもはるかに強力に芳香族の 90% 以上がアルキル化されると述べている。これらのほかにも Disproportionation, Transalkylation, Isomerization 等の反応に対して特異な接触性を示すという報告が多い。

Friedel-Crafts 型触媒による芳香族炭化水素のアルキル化反応機構に関しては、多くの文献に種々述べられている。BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系触媒の場合、触媒を H<sup>+</sup>・BF<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> と考えると、これが、たとえばブチレン-1 に対し、



のように作用して sec-ブチルカルボニウムイオンを生成する。この場合、C-C-C-C<sup>+</sup> 型のカルボニウムイオンが生成しても C-C-C<sup>+</sup>-C 型に転位するであろうし、また、C-C=C-C 型のオレフィンの場合でも同様に sec-ブチルカルボニウムイオンが生成し、これがただちにベンゼンと反応して次式のように、



sec-ブチルベンゼンを生成するものと考えられる。

#### 4.2 アルキル化反応装置および実験方法

三フッ化ホウ素-水系触媒は常温で比重約 1.77 の液体であり、触媒活性は比較的低温の 0~100°C で發揮されるので、本実験は常圧において気液不均一系半回分式の攪拌形式で行なった。反応装置の概要は Fig. 8 のとおりである。反応器は 500 cc の 4 ツロフラスコで恒温槽に入れられ、1,300 rpm の攪拌器を有している。流量計に四塩化炭素を用いたが、ブチレンの吸収に

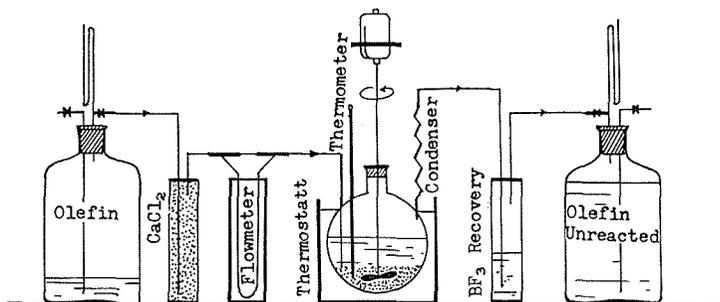


Fig. 8. Apparatus for the Alkylation of Benzene with Olefin.

よる誤差はほとんど無視しうる。ベンゼンの1回使用量は130 cc (1.5 モル), 導入ガス流速は約2.2 l/hr でブチレン純度50%になるように乾燥空気希釈したものである。反応前後のブチレンの量を標準状態に換算し、ブチレン吸収量をもって触媒活性を表わした。ブチレンは異性化率の小さいベントナイト触媒によりn-ブタノールを脱水して製した。このガスクロマトグラフによる分析結果はFig. 9に示すとおりで、T.C.P.によるとブチレン-1およびi-ブチレンのピークは重複するがテーリングのほとんど認められないことよりi-ブチレンはほとんど存在しないものとみて差支えなからう。このほか、ごく微量のプロピレン、i-ブタン、n-ブタン等が生成するが無視しうる程度である。前3者の生成割合はその面積比から

$$\begin{aligned} & \text{ブチレン-1:trans ブチレン-2:cis ブチレン-2} \\ & = 3:5:3 \end{aligned}$$

であるが、脱水反応条件の相違により僅か異なる。

なお、同試料の赤外線吸収スペクトルを容量785 ml,

$d=30$  mm の NaCl セルを使用して測定したところ、ほぼ同様の結果が得られ、i-ブチレンの生

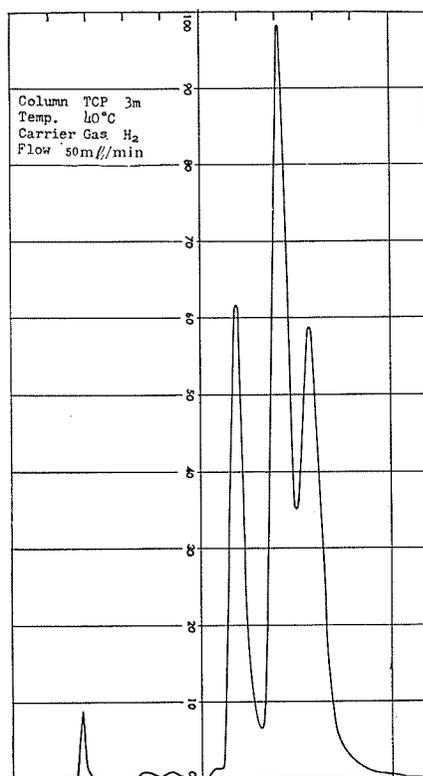


Fig. 9. Gaschromatogram of the Butylene Isomer.

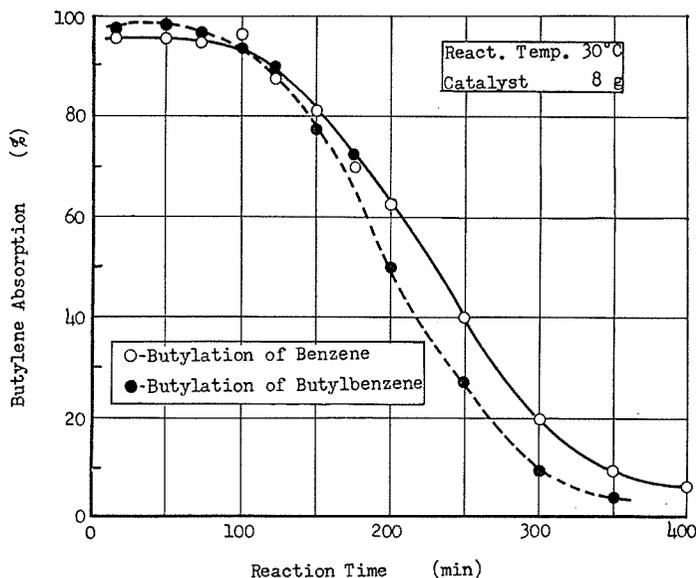


Fig. 10. Butylation of Benzene and Butylbenzene.

成は無視しうる程度であった。

以上のようにして反応を行なわせた場合、反応の進行に従って反応系中の組成は順次変化する。BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 触媒により次式のような2つの反応を行なわせたところ

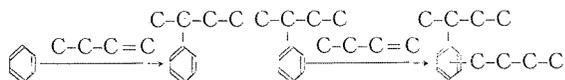


Fig. 10 に示すように両反応とも同じように進行することが認められた。その結果、媒触活性の反応系の組成変化に及ぼす影響は無視しうるとして実験を進めた。

#### 4.3 導入ガス中のブチレン濃度の反応に及ぼす影響

導入ガス中のブチレン濃度のアルキル化反応に及ぼす影響は Fig. 11 に示すとおりである。高濃度のブチレンガスを使用した場合、非常に少ない触媒量でも高い吸収率を示すが、たとえば、アルカー法の場合にもみられるように、オレフィン濃度がかなり低くても、ほかの触媒と異なり触媒量を十分に使用すればアルキル化率を向上させることが可能である。

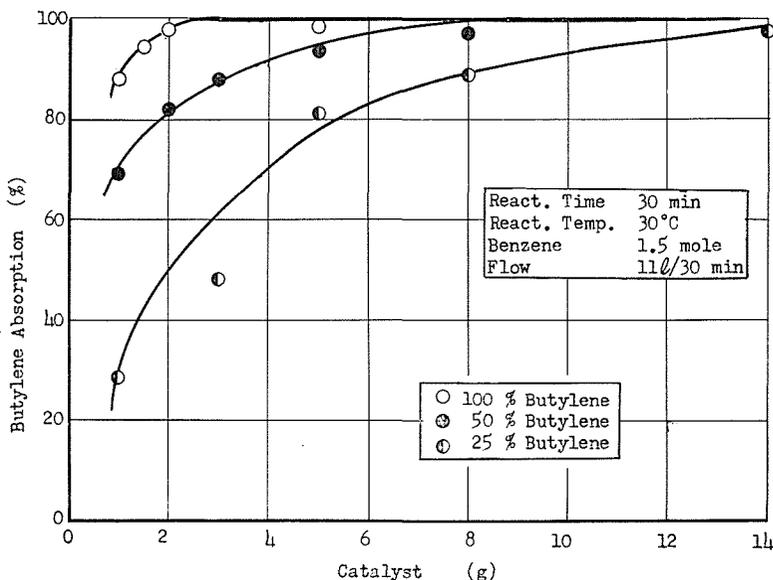


Fig. 11. Effect of the Butylene Concentrations.

本実験においては、50%のブチレンを含有するガスを使用した場合に、ほかの反応条件の影響が最も顕著に現われることを認めたので今後の実験には50%ブチレンを使用することにした。低濃度のオレフィンを使用する場合にはオレフィン以外の不活性ガスに同伴して反応系外に排出されるBF<sub>3</sub>量が大となるためとくに触媒量の影響は著しいのである。ただ、BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O触媒を使用するとアルキル化反応における最適反応温度はほかの触媒によるそれと比べて比較的低温であるため、芳香族へのオレフィン溶解度が大きくなり、したがって反応率が大きい特徴を有する。

#### 4.4 反応温度のアルキル化率に及ぼす影響

反応温度の影響は当然触媒量とも関連性を有するものと考えられるので、いま、触媒量を1~20 gまで変化させ、反応温度0~80°Cまでの間について行なった実験のうち、触媒量1, 3 および 8 g 使用した場合の実験結果を Fig. 12 に示す。反応温度0°Cの場合にはブチレン導入直後までは1部ベンゼンの氷結が認められたが、反応時間が5分以上経過しブチレンガスの吸収

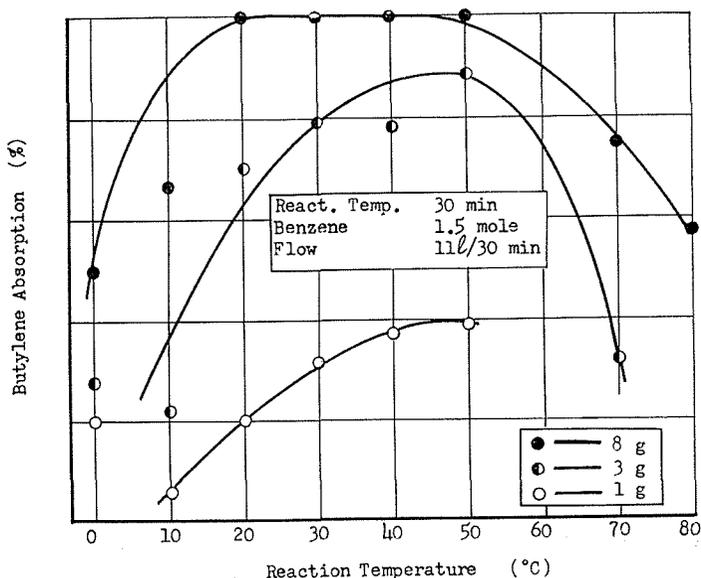


Fig. 12. Effect of the Reaction Temperatures.

が行なわれて反応系の組成が変化し、同時に反応熱が生成し始めるとベンゼンの結晶は消失し、反応時間7~10分経過すると反応系内の温度は0°Cを維持できるようになった。とくに触媒量が十分に存在する時は反応系の温度上昇の傾向は著しかった。反応温度が50°C以上になるとブチレン吸収率の低下は著しくとくに70~80°Cになると急激に低下した。触媒量8 g, 反応温度30°C以上になると反応系からのBF<sub>3</sub>ガスの離脱が認められた。反応系中の触媒層の観察によると、反応のあまり進行しない状態の時は触媒は茶褐色を呈し、反応器壁に付着してもベンゼンにより直ちに洗い落とされるが、反応の著しい進行に伴ない、触媒は白濁して細かな粒状を呈し、かつ相当の粘性を有して反応器壁に強固に付着することが認められた。種々の反応温度におけるブチレン吸収率は40~50°Cにおいて最も高く、この間が最適反応温度と考えられる。70°C以上になると前述のように触媒からBF<sub>3</sub>の離脱が大きな原因となって触媒活性は著しく低下する。また、リン酸-BF<sub>3</sub>触媒の場合には反応温度15°C以下の場合、不活性となった触媒中には重質油(オレフィンポリマーと考えられる)の存在が認められ、これが触媒活性低下の大きな原因と考えられたが<sup>8)</sup>、BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O触媒の場合にはこのような現象は認められなかった。

#### 4.5 触媒の活性持続について

本方式のような半回分式方法で実験を行なう場合、反応系の組成変化を起し、それによ

ってブチレン収吸速度が変化すると、ブチレン+ベンゼン→ブチルベンゼンの反応を観察することは難しい。組成変化の主体となるのは当然ブチルベンゼンの生成であり、ブチレンポリマーの生成はごく少量である。この組成変化による影響については前に若干述べたが、ブチルベンゼンにブチレンが配向する場合、立体的障害による困難性はほとんど認められなく、反応時間 250 分以後になるとジブチルベンゼンよりトリブチルベンゼンの生成による種々の障害が観察される程度である。

Fig. 13 は最初に使用する触媒量を種々に変化させ、反応時間の経過によるブチレン吸収率を観察したものである。この場合、当然反応温度が問題となるが、触媒中の  $\text{BF}_3$  離脱が比較的

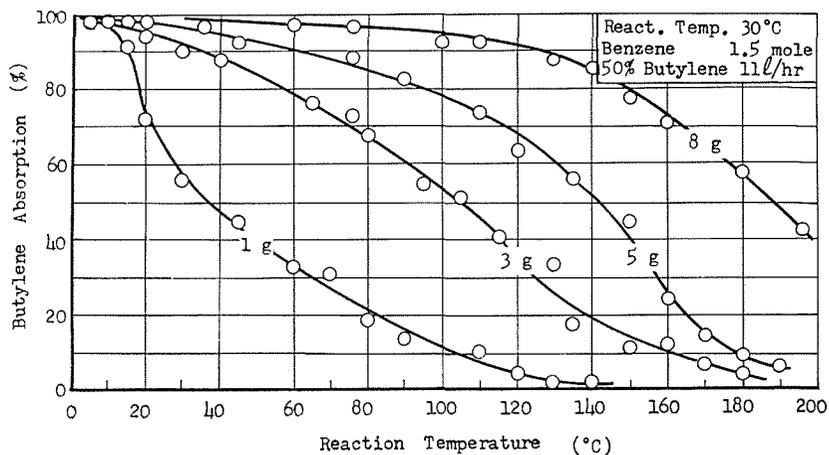


Fig. 13. Relation between the Catalyst Activity and the Reaction Temperature.

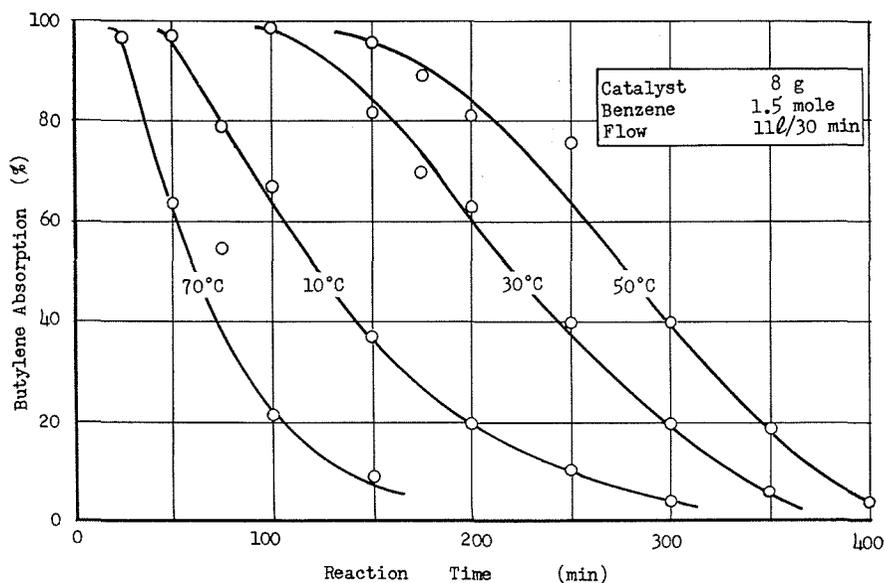


Fig. 14. Relation between the Catalyst Activity and the Reaction Time under the various Reaction Temperatures.

少なく、しかも高活性を呈する  $30^{\circ}\text{C}$  で行なった。触媒量が  $8\text{ g}$  以下の場合には触媒活性持続時間は著しく短かいことが認められたので、つぎに触媒量を  $8\text{ g}$  として種々の反応温度における触媒活性持続時間を観察した。Fig. 14 にみられるように  $50^{\circ}\text{C}$  で反応を行なわせた場合に最も長く触媒活性は持続され、 $10^{\circ}\text{C}$  以下および  $70^{\circ}\text{C}$  以上の場合の活性低下は著しい。比較的低温においては触媒中の  $\text{BF}_3$  濃度は高濃度に維持されるにもかかわらず活性が低くかつ活性低下の著しいのは反応速度が著しく遅くなるからと推察される。 $50^{\circ}\text{C}$  における触媒中の  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比は約  $0.7$  であり、触媒がこの組成にある時に最大活性を示している。この反応条件において、ある反応温度における最大  $\text{BF}_3$  濃度は必然的にきまるので、一定モル比以上の濃度の影響については不明である。また、種々の温度における  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系の中の三フッ化ホウ素の形態は前述のように当然異なるものと考えられ、この形態の変化が触媒活性にいかなる影響を与えるかはきわめて興味ある問題であり、前章で述べたとおり分析法の進歩と相まって解決されるべき問題である。

Fig. 15 は種々の  $\text{BF}_3$  濃度の触媒を用いて触媒活性を観察したものである。既知濃度の触媒は、室温で水に  $\text{BF}_3$  を飽和させたもの ( $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比  $0.94$ ) に、さらに計算量の水を添加して種々のモル比のものを作成した。

$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比  $0.51$  ( $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の組成をもつ) の触媒を使用した場合、生成油中に明らかにブチルベンゼンの存在が認められた。 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の組成を有する触媒は Topchiev はアルキル化反応において触媒活性をもたないと述べている。本実験のようにしてつくった  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比  $0.5$  のものと Topchiev のいう  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のものとがその組成において完全に同一なも

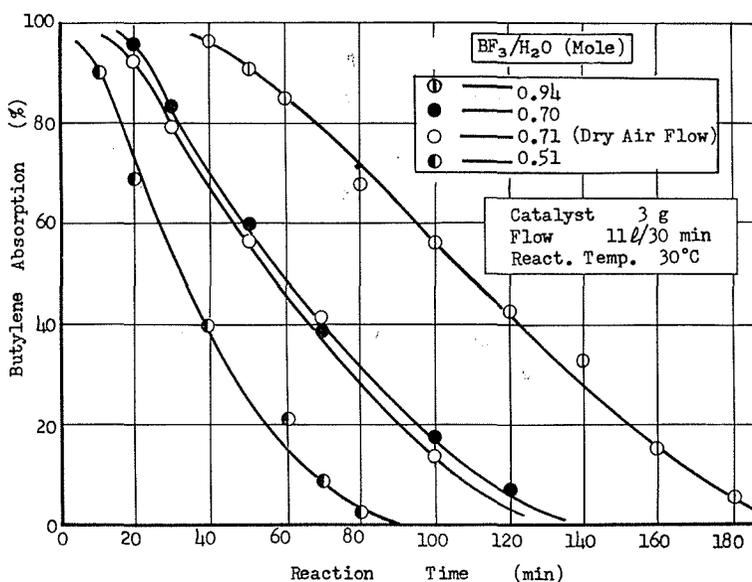


Fig. 15. Relation between the Activity of the Catalyst having various Compositions and the Reaction Time.

のかどうかは今後の研究が必要であろう。BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O モル比がこれより低い場合にはアルキル化反応における触媒活性は全く認められないが、BF<sub>3</sub> 濃度の増加とともに触媒活性は強くなり、さらに 0.9 以上になると BF<sub>3</sub> 濃度による触媒活性への影響は認められず、ほぼ一定の活性を示す。また、BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 飽和錯合体に 30°C において乾燥空気を通じて恒量 (BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O モル比 0.7) となったものと最初から 0.7 のモル比になるようにつくった触媒の活性はほとんど同一であることが認められた。しかし、0.9 のモル比の触媒が反応進行中に 0.7 のモル比に低下する過程において高い反応率を示すことより、飽和 BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 錯合体中における不安定な BF<sub>3</sub> の存在が触媒活性に大きな役割りを果していることも考えられる。

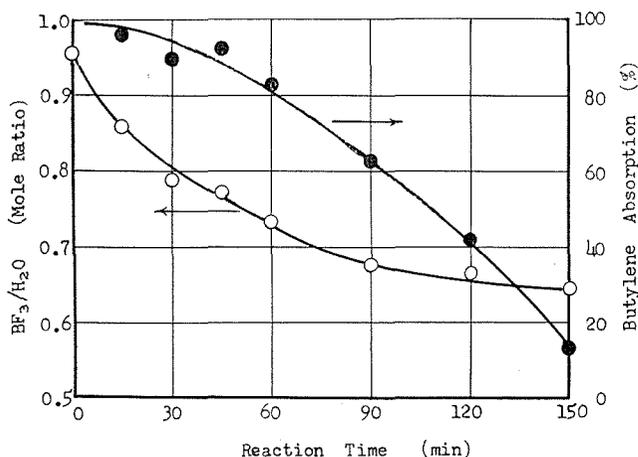


Fig. 16. Relation between the Catalyst Activity and the Decrease of the BF<sub>3</sub> from the Catalyst.

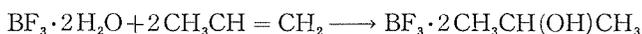
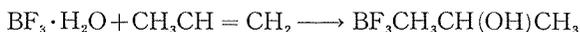
上述のように反応時間の経過に従って BF<sub>3</sub> 濃度は変化する。この変化とブチレン吸収率との関連性を観察したのが Fig. 16 である。反応開始後約 15 分で BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O モル比は急激に低下する。この間におけるブチレン吸収率の変化はきわめて少ないが、モル比が 0.7 より減少すると反応時間の経過とともにモル比の減少速度は小さいが、ブチレン吸収率は著しく低下しており、この実験結果からも、0.7 以上に含有されている触媒中の BF<sub>3</sub> が触媒活性に大きな影響をもつものと考えられる。

#### 4.6 プロピレンをアルキル化剤とした場合のアルキル化反応における 中間体より反応過程の考察

アルキル化反応中において触媒活性の充分にある触媒は灰色不透明であるが、これは反応系を静置するとさらに生成油と分離して沈降する。これを生成油と分離して室温に放置すると、5~10 分位でかなりの発熱が起こり、さらに油層部と茶褐色の触媒層との 2 層に分離する。油層部を分析の結果、多量のジアルキルベンゼンの含有されることが認められた。また、この触媒層を 0°C に放置すると発熱は起こらないが、やはり次第に油層を形成し、油層中のジアルキルベンゼンの量は放置時間とともに増加することが認められた。また、最初の触媒層をただち

に水中に入れると油層が形成され、この中には生成物の組成とほぼ変わらないベンゼン、モノイソプロピルベンゼンおよび未反応のプロピレンの存在が認められた。

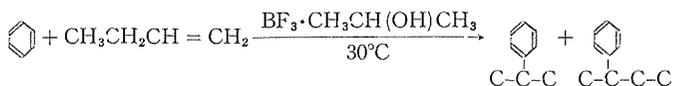
以上の実験結果に基づいて考察を行なうと、アルキル化反応中における  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系触媒層にはベンゼンおよびアルキルベンゼンが存在すると同時に、相当量のオレフィンの存在が認められ、これらは室温でもベンゼンにアルキル化反応を起こすものと考えられる。この場合  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系触媒とプロピレンのみの Complex,



の生成が考えられるが、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系触媒にプロピレンのみを通したときその生成油はプロピレン5量体以上と考えられる粘稠な油であった。もし上式のような Complex が生成するとすれば、これは水により容易に分解してアルコール(この場合はイソプロピルアルコール)になるはずであるが、得られた粘稠な生成油に水を加えたものに Bitto 法によるアルコール定性反応を試みたところ陰性であった。しかし、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  系にプロピレンを通した場合この系にベンゼンが存在する場合に比較してプロピレンの吸収率は著しく早く低下することが認められた。また、 $\text{BF}_3$  をイソプロピルアルコールに吸収させてつくった次式の化合物、



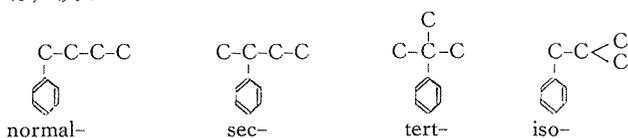
を使用してブチレンによるベンゼンのアルキル化反応を行なわせた。



この場合、 $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  は触媒としての活性もアルキル化試薬としての効果もきわめて僅かしか認められず、プロピルベンゼンもブチルベンゼンもいずれも理論生成量の5%以下の収率であった。これらの実験結果よりオレフィンと  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  触媒との結合のためには芳香族化合物の存在が大きな役割りを果しているものと考えられ、これらの間の結合体がアルキル化反応における中間体として働いていることが推察されるのである。

## 5. アルキル化反応生成物

アルキル化反応終了後の生成油は触媒層と分離された後、十分に水洗し、後完全に脱水を行なった。つぎに理論段数80段程度の性能を有する同心管型精留装置により精留を行ない、その後ガスクロマトグラフおよび赤外線分光光度計で分析を行なった。主生成物のモノブチルベンゼンには、次の



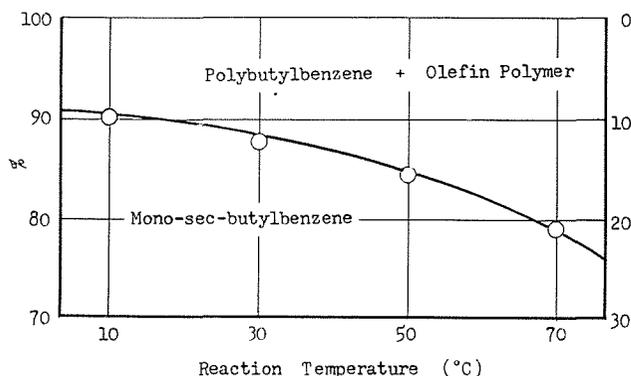


Fig. 17. Relation between the Reaction Temperature and the Composition of the Butylbenzene.

Tab. 1. Conversion of Butylene to sec-Butylbenzene

React. Temp. °C	Butylene conducted		Butylbenzene produced		Conversion %
	ℓ	Mole	g	Mole	
10	5.22	0.233	27.8	0.207	89.1
30	5.31	0.238	25.2	0.188	79.0
50	5.15	0.230	21.3	0.159	69.2
70	5.30	0.236	22.7	0.170	72.0

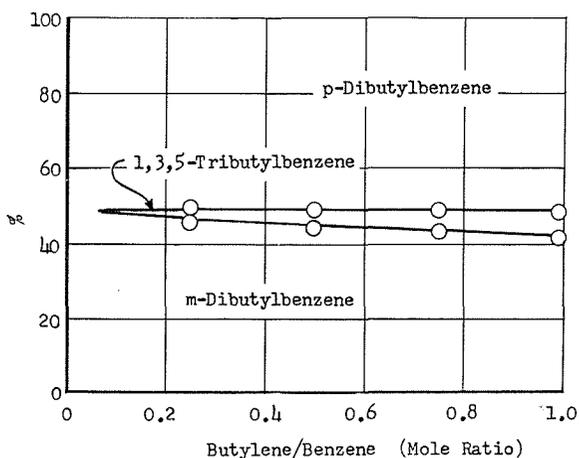


Fig. 18. Relation between the Butylene-Benzene Mole Ratio and the Composition of the Polybutylbenzene.

の4異性体の存在が考えられるが、前述のようにsec-ブチルベンゼンのみ存在することがガスクロマトグラムより認められた。生成油の一例について、モノsec-ブチルベンゼン、ポリブチルベンゼン(重合油も若干含む)の生成と反応温度との関係をFig. 17に示したが、低温で反応させるほどモノブチルベンゼンの生成量は多かった。また、ブチレンのモノsec-ブチルベンゼンへの転換率は、Tab. 1にみられるように反応温度が低いほど大きい、反応温度が50

°C以上になるとほとんど変化はない。副生成物としてはジアルキルベンゼンおよびオレフィンポリマーを生成するが、ジアルキルベンゼンの組成はメタおよびパラ-ジアルキルベンゼンがほとんどである。オルトジアルキルベンゼンはほとんど生成せず、むしろ、1, 3, 5-トリアルキルベンゼンの生成することがガスクロマトグラムの同定により認められた。また、Fig. 18に示

されるようにベンゼン/オレフィンのモル比に関係なく、ジアルキルベンゼン中のメタおよびパラ異性体の生成割合はほとんど一定でメタ 41~43%、パラ 55~58% である。一方アルキル化剤にプロピレンを用いた場合には、ジアルキルベンゼン中にオルトジプロピルベンゼンの生成が認められたが、一例として反応温度 20°C の場合ジプロピルベンゼン中のメタ、パラおよびオルトの生成割合は 39%、41%、20% であった。

## 6. 総 括

三フッ化ホウ素触媒について、その触媒特性を検討し、同時に、ブチレンによるベンゼンのアルキル化反応を行なわせ、反応特性および生成物の組成等について検討を加えた。結果を総括すると次のとおりである。

まず、三フッ化ホウ素の製法について既往の文献を参照し、二三の方法について実験を行なった結果、ホウフッ化ソーダと無水ホウ酸の混合物であるフロオボロンに濃硫酸を加えて加熱することにより割合に容易に三フッ化ホウ素を発生させることができた。

三フッ化ホウ素と水との配位化合物の組成についてはいまだ明確にされていない点が多いが、まず、三フッ化ホウ素を水に吸収させた場合の性状の変化を観察した。この場合、得られる化合物中の  $\text{BF}_3$  含有量は重量増によっても大体の値を知ることができるが、本研究の目的を達するために組成分析法について検討を加えた。すなわち、pH 法と塩化カルシウム添加法とについて Wamser および Flisk らによって発表されている方法に対して詳細な検討を加え、著者らの目的とする触媒物質としての三フッ化ホウ素分析に対する適切性、応用性について論じた。

また、三フッ化ホウ素を触媒物質として使用するためには、触媒として使用される形態における安定性が問題となるわけで、とくに反応温度付近における安定性について検討した。

三フッ化ホウ素を芳香族炭化水素のアルキル化反応触媒として使用した場合の種々の反応特性について実験を行なった。ブチレンをアルキル化剤として使用した場合の原料ガス中のブチレン濃度の反応に及ぼす影響、反応温度のアルキル化率に及ぼす影響、触媒の活性持続時間等について実験を行ない、また、プロピレンをアルキル化剤として、アルキル化反応中における中間体を追跡し、反応機構に関する検討を行なった。また、反応生成物を詳細に分析し、アルキル化生成物と反応条件中の種々の因子との関連性について検討した。

(本研究の一部は第 5 回石油学会講演会 (昭 37)、および第 6 回石油学会講演会 (昭 38) で講演した)。

## 引用文献

- 1) A. V. Topchiev, S. V. Zargorodnii and Ya. M. Paushkin: *Boron Fluoride and its Compound as Catalysts in Organic Chemistry*, Pergamon Press. (1959), cf. A. Basarow: *C. R. Acad. Sci., Paris*, **78**, 1698 (1874), **79**, 483 (1874).
- 2) C. A. Wamser: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1209 (1948).
- 3) C. A. Wamser: *ibid.*, **73**, 409 (1951).
- 4) H. F. Flisk and C. F. Swinehart: *Anal. Chem.*, **19**, 28 (1947).
- 5) R. J. Lee, H. M. Knight and J. T. Kelly: *Chem. Abst.*, **52**, 18269c (1958), *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1001 (1958).
- 6) 勝野正治: *工化誌*, **44**, 831 (1941).
- 7) H. M. Knight and J. M. Kelly: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1355 (1959).
- 8) 大塚・青村・長谷川・米田: 第5回石油学会講演要旨集, 昭和37年9月, 於東京.