



Title	三フッ化ホウ素系触媒に関する研究（第2報）：BF ₃ -H ₂ O系触媒の活性低下について
Author(s)	米田, 徳彦; Yoneda, Norihiko; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 40, 149-162
Issue Date	1966-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40780
Type	departmental bulletin paper
File Information	40_149-162.pdf



三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第2報)

BF₃-H₂O 系触媒の活性低下について

米 田 徳 彦

青 村 和 夫

大 塚 博

Studies on Boron Trifluoride Catalyst

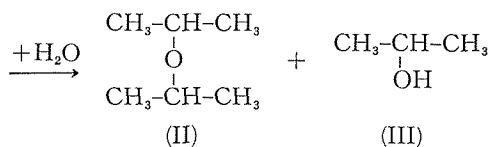
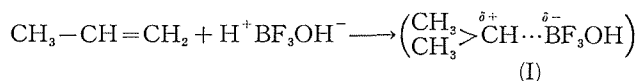
Part 2. The Deterioration of BF₃-H₂O Catalyst in Alkylation Reactions at Room Temperature

Norihiko YONEDA, Kazuo AOMURA and Hiroshi OHTSUKA

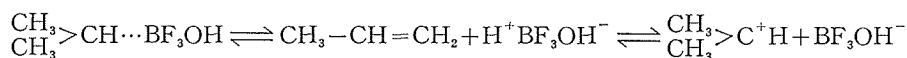
Abstract

The catalytic behaviors of the BF₃-H₂O catalyst in the alkylation of benzene with propylene were observed and discussed with special reference to the deterioration of the catalyst during the course of the reaction at room temperature. The activity of the BF₃-H₂O complex was very high and almost constant for some time in the early stage of the reaction, and then decreased very suddenly. The main cause of the catalyst deterioration was neither the desertion of BF₃ from the catalyst nor the accumulation of propylene polymers on the catalyst but the chemisorption of feed propylene to the catalyst.

By hydrolysis of the spent catalyst, isopropyl ether (II) and isopropyl alcohol (III) were obtained. This result suggested the existence of the ester type intermediate (I) presumably formed by a combination of the chemisorbed propylene with the catalyst.



And the following equilibrium relations might be considered.



The possibility of the spent catalyst regeneration by long standing or heating may be suggested by the above mentioned relations.

1. 緒 言

前報¹⁾に引きつづき、BF₃-H₂O系触媒による芳香族炭化水素のアルキル化反応における反応特性について報告する。

三フッ化ホウ素系錯合体を触媒として半回分式の反応系で芳香族炭化水素のオレフィンによるアルキル化反応を行なう場合、反応初期には100%の活性を示す。^{2),3),4),5)}しかし、この高度の触媒活性もある反応時間後には急激に低下し、ついには活性が消失する。このような三フッ化ホウ素系錯合体触媒の活性低下の原因に対しては明確な結論は得られておらず、わずかに次のような推論があるのみである。^{2),6)}

1) 三フッ化ホウ素系錯合体中の一部のBF₃は不安定に存在しているため反応経過とともに錯合体より容易に離脱する。その結果、錯合体中のBF₃濃度が希薄になるため触媒活性が低下する。

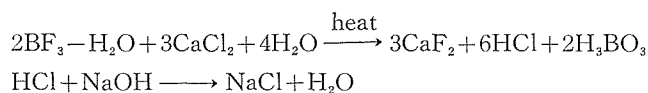
2) 反応経過とともに副生する比較的重いオレフィンポリマーが触媒表面に蓄積しそのため触媒活性が低下する。

著者らは以上の推論に対しさらに種々の実験結果より活性低下に対する新しい検討を行なった。

2. 実験方法

芳香族炭化水素のアルキル化反応装置は第1報に示すとおりで500 ccの4つ口フラスコを用い、反応温度20~70°C、常圧でほぼ100%純度のプロピレンを0.1~0.3 l/minで流通させた。

三フッ化ホウ素系触媒としてはBF₃-H₂O錯合体を使用した。これは水にBF₃ガスを一定温度に保ちながら導入することにより製した。なお、BF₃-H₂O錯合体中のBF₃濃度は次式によるアルカリ滴定によった。^{1),7),8)}室温で飽和のBF₃-H₂O錯合体は0.94~0.96 BF₃/H₂O(モル比)を示した。



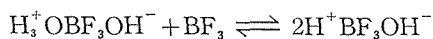
3. 実験結果および考察

3.1 反応温度と触媒活性の持続性との関係

触媒活性の持続性と反応温度(20~70°C)との関係をFig. 1に示す。

錯合体中のBF₃は、低温ほど安定に存在する¹⁾から、触媒活性の持続性が触媒中のBF₃濃度にも依存するならば反応温度が低いほど活性の持続性も大きいものと予想される。すなわち、著者らの実験結果によるとBF₃-H₂O錯合体の活性な形はH⁺BF₃OH⁻であって、これ

は次式のように遊離の BF_3 と安定な $\text{H}_3\text{O}^+ \text{BF}_3 \text{OH}^-$ とともに平衡関係にあると考えられる。



この観点からみると $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系において遊離の BF_3 は当然低温ほど安定であるから、低温ほど触媒の寿命は長くなるものと考えられる。しかし、実験結果によると反応温度 50°C で活性の持続性が最もよく、それ以下の反応温度ではかえって活性低下が著しく、反応温度 20°C で

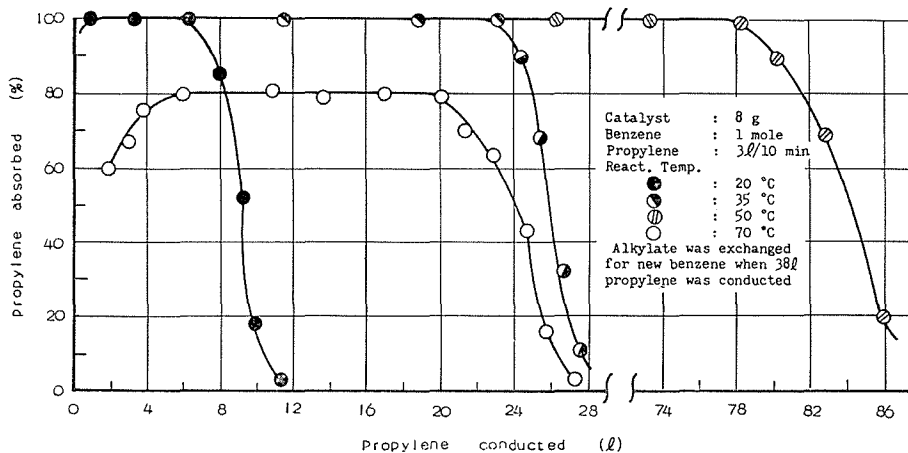


Fig. 1. Catalyst Life at various Reaction Temperatures.

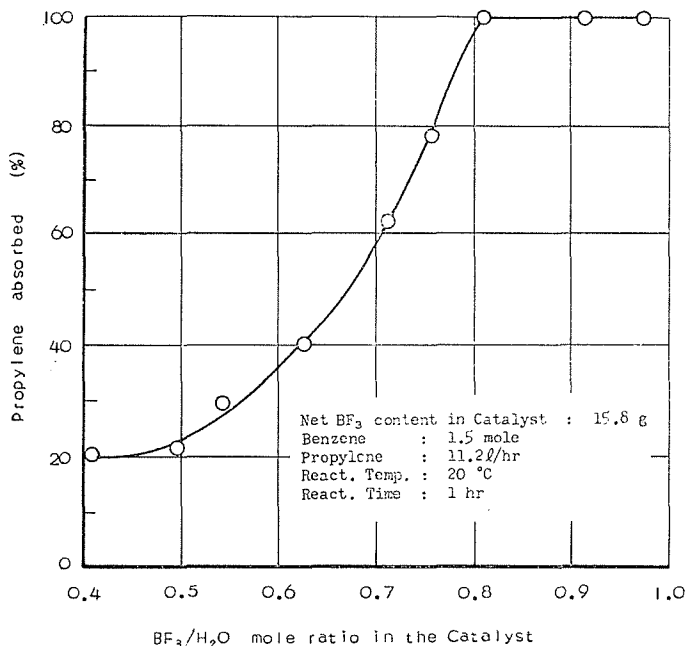


Fig. 2. Relationship between the Catalytic Activity and the $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ (mole ratio) in the $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ Complex Catalyst.

は極端に低い。

また、70°C で触媒活性が比較的小さい理由は室温で 0.94~0.96 BF₃/H₂O (モル比) を示す BF₃-H₂O 錯合体もこの温度においては 0.7 BF₃/H₂O 以下の低濃度になるためと考えられる。

3.2 触媒中の BF₃ 濃度と触媒活性との関係

BF₃ 系錯合体触媒は一般にその BF₃ 相対濃度がうすくなると活性が低下する。Fig. 2 は錯合体中に含有される BF₃ 絶対量を等しくした触媒を用いて反応温度 20°C で反応を行なわせた場合の反応系へのプロピレン吸収率を示したものである。錯合体中の BF₃/H₂O (モル比) が 0.8 以上の場合、錯合体は高度の触媒活性を示すがそれ以下になると活性は著しく低下することが認められる。そして BF₃/H₂O (モル比) が 0.5 以下でもプロピレンの吸収が認められるが、これはアルキルベンゼンには転換せず吸収の段階にあるものの多いことがガスクロマトグラムにより確かめられた。したがって、BF₃-H₂O 触媒は反応温度 20°C においてモル比 0.5 以下の場合、触媒活性を示さない。

3.3 廃触媒の特性

反応後、触媒層と生成油を注意深く分離する (Fig. 3)。

反応温度 20°C で得られた廃触媒を室温で静置すると、しばらくして発熱を伴ってなんらかの反応が起きる。その後、比較的透明な茶褐色の触媒層と、新たに生成した油層との 2 層に分離する。この油層 (Fig. 3, A) のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

この油層中には、生成アルキルベンゼンと比較して多量のポリアルキルベンゼンおよび

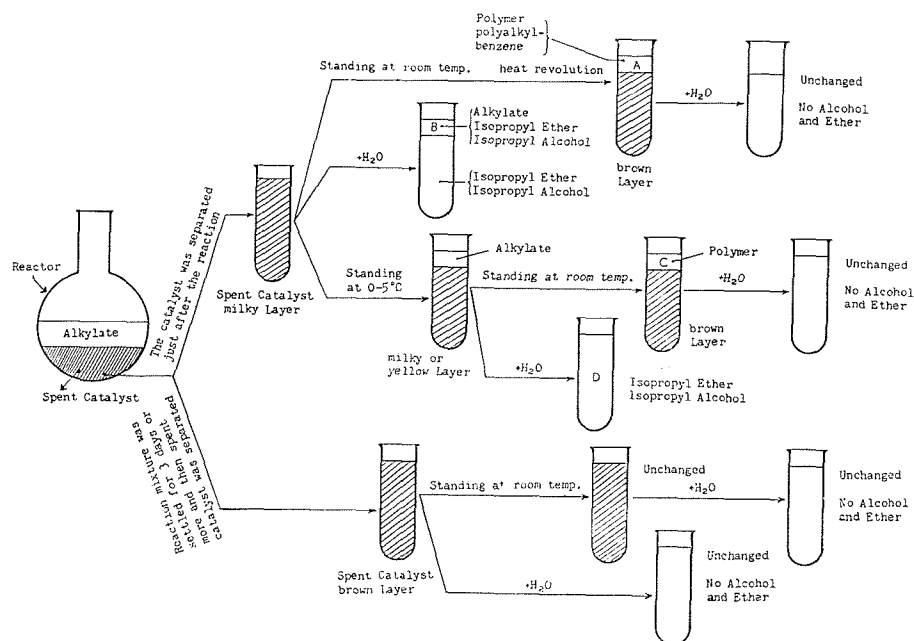


Fig. 3. Process Flow Sheet of the after Treatment of the Spent Catalysts.

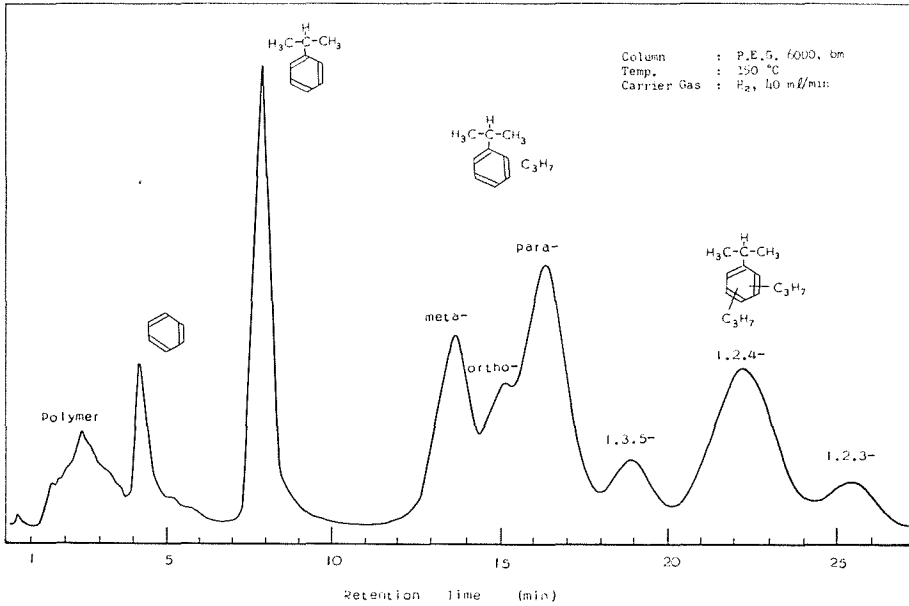


Fig. 4. Gaschromatogram of the Oily Product from the Spent Catalyst. (Fig. 3, A)

ロピレンポリマーの存在することが認められる。これらは触媒層中の完全に分離しえなかつた生成油と触媒層に吸着していた原料プロピレンとの反応によって生成したものと考えられる。

一方反応後、生成油と分離した触媒層を0~5°Cに静置すると、しばらくして生成アルキルベンゼンと同組成の油層を浸出する。この油層を分離した触媒層を室温に静置すると、さらに油を浸出して2層に分離する。このとき生じた油層中 (Fig. 3, C) には、Fig. 5に示され

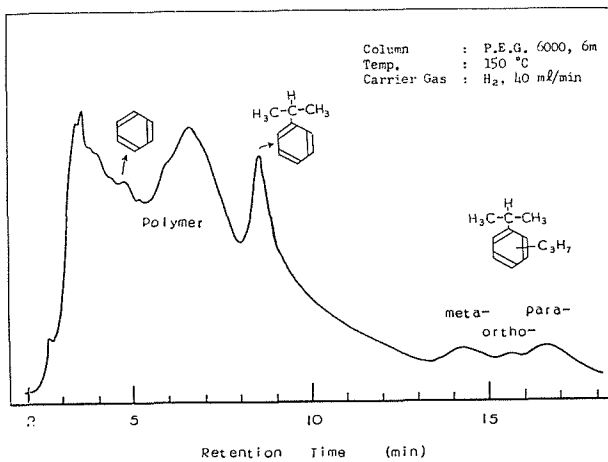


Fig. 5. Gaschromatogram of the Oily Product from the Spent Catalyst. (Fig. 3, C)

るガスクロマトグラムから明らかなように多量のプロピレンポリマーの存在していることが認められる。このポリマーは廃触媒に吸着していた原料プロピレンの重合反応によって生じたものと考えられる。

一方、均一な廃触媒をただちに水で希釈すると油層 (Fig. 3, B) を生ずる。この油層のガスクロマトグラムを Fig. 6 に示す。この油層中には多量のイソプロピルエーテルとイソプロピルアルコールおよびアルキル化生成油とほぼ同組成の芳香族炭化水素類の存在することが認められる。また水層中にもイソプロピルアルコールとイソプロピルエーテルが存在する。

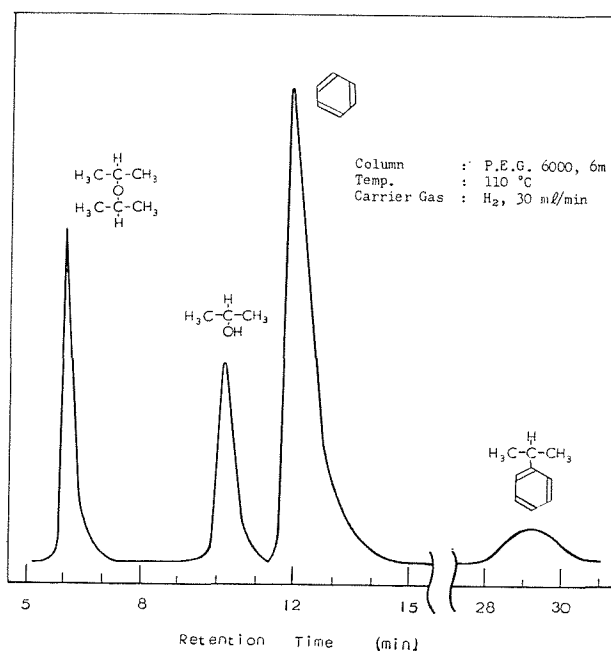


Fig. 6. Gaschromatogram of the Oily Product from the Spent Catalyst. (Fig. 3, B)

また廃触媒に物理吸着しているアルキル化生成油を $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ で分離した後、水で希釈すると (Fig. 3, D) 同様にイソプロピルアルコールとイソプロピルエーテルを検出できる。

以上の実験結果から原料プロピレンと触媒との間にある種の結合の存在していることが考えられ、この触媒とプロピレンとの結合が触媒活性低下の一つの原因であり、この結合は低温では安定であるが、室温以上では、不安定なものと考えられる。

なお、廃触媒のこれらの諸現象についてのくわしい考察は以下の節の実験結果とあわせて第4章において総括的に行なう。

3.4 反応時間経過による触媒中の BF_3 濃度変化

反応時間経過とともに、触媒中から BF_3 が離脱することは当然考えられる。そこで一定反応時間ごとにおける触媒中の BF_3 濃度変化を観察した。

Fig. 7は種々の反応温度においていずれも触媒が100%の活性を示しているときの触媒を一定反応時間ごとに分析した結果である。

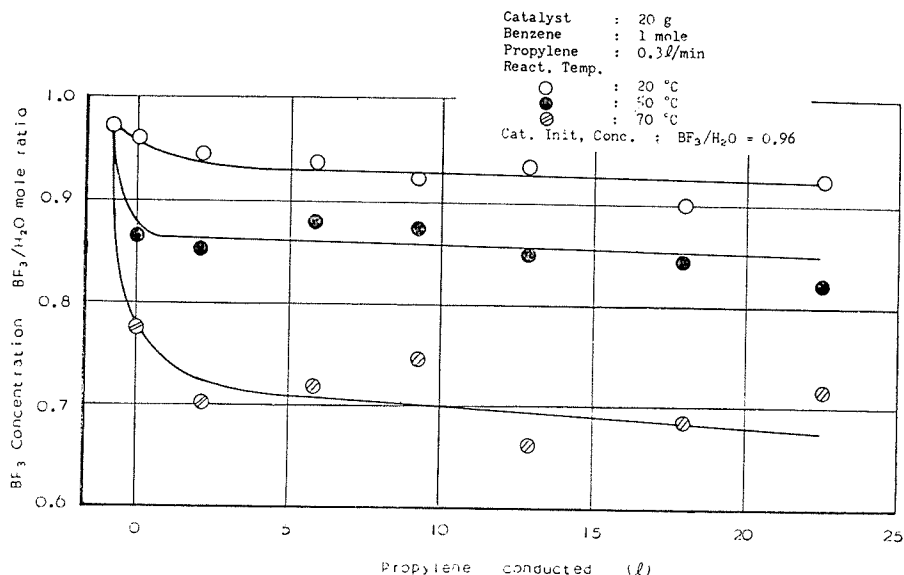


Fig. 7. Changes in the BF_3 Concentration of the Catalysts in the Course of the Reaction.

この場合、触媒中に原料プロピレンが吸着しているため、反応終了後ただちに分析すると分析値は真の値を示さない。したがって触媒中に吸着している原料プロピレンをとりぞくため、反応後反応系をそのまま3日間静置し、生成油と分離後分析した。触媒中にプロピレンが吸着していれば触媒を水で希釈したとき、エーテル臭がする。3日間の静置により生成油と分離された触媒は、反応温度 20°C の場合にはエーテル臭を呈さないが、反応温度 50°C および 70°C の場合にはわずかにエーテル臭が感知された。しかし、いずれの場合の分析値もアルキル化反応時間0における分析値と大きな差が認められないことから、触媒中に吸着したプロピレン量は3日間静置後には無視しうる。

Fig. 7から明らかなように、温度を上昇させただけで触媒中からの BF_3 の離脱が急激に起きていることが認められる。しかし、一定温度で反応を開始したあとの触媒中の BF_3 濃度はほぼ一定値を示している。このことから触媒からの BF_3 の離脱が触媒活性低下の主原因でないということがいえる。

Fig. 8は反応温度 20°C において連続的にアルキル化反応を行なわせた場合のプロピレン吸収率と触媒中の BF_3 濃度との関係を示している。

この場合、Fig. 7における反応温度 20°C の場合の触媒中の BF_3 濃度、 $0.92 \text{ BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ (モル比) より幾分低い分析値 0.9 (モル比) 前後を示している点もあるが、これは触媒の分析を即日に行なったため、触媒中からのプロピレンの離脱が完全でなかったからである。Fig. 8か

らもわかるように反応時間経過とともに触媒中からの BF_3 の離脱現象は、反応の初期においていくらか認められるが、その後の離脱量は無視しうるほど少量である。

また Fig. 8 において、活性の低下した触媒中の BF_3 濃度は 0.81~0.86 (モル比) 前後を示し、0.9 (モル比) よりも幾分低下しているが、これも触媒中に吸着されたプロピレンを完全に離脱しないうちに (1~2 日位の静置では完全でない。次節参照) 分析したためと思われる。

以上の実験結果から、触媒活性低下の主原因は触媒からの BF_3 の離脱による BF_3 濃度の低下によるものではなく、原料プロピレンの触媒への吸着によるものと考えられる。

また、オレフィンポリマーが触媒に蓄積することにより活性が消失するという報告⁹⁾がある。このことは Fig. 9 に示されるように、著者らによっても確かめられている。しかし、著者

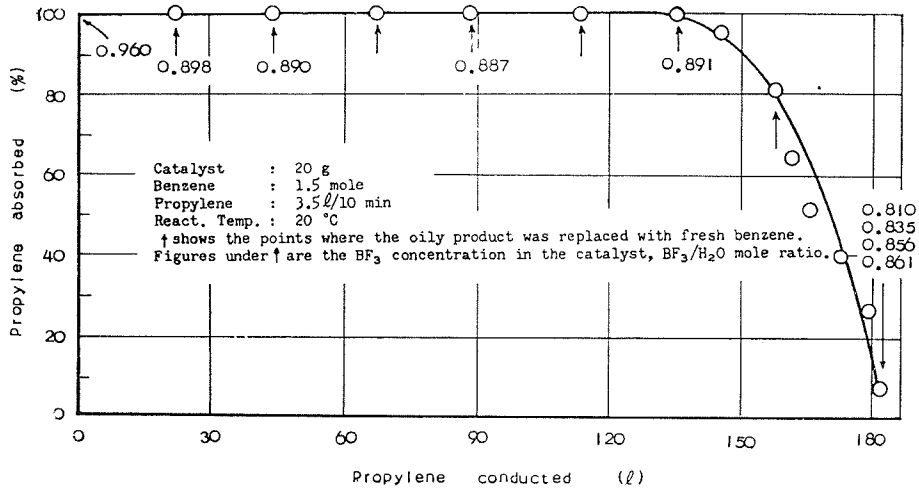


Fig. 8. Changes in the absorbed Propylene % and in the BF_3 Concentration in the Course of the Reaction.

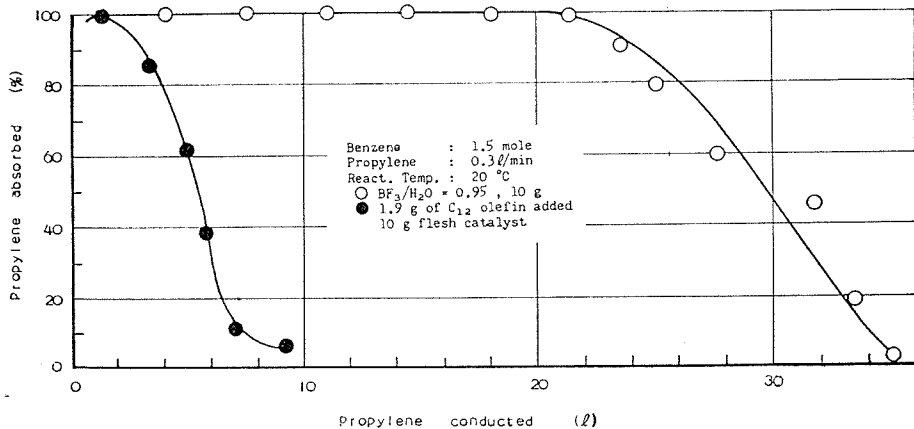


Fig. 9. Effect of the Olefin Polymers on a Catalytic Activity.

らの行なったベンゼンのプロピル化反応実験の条件下では、プロピレンポリマーの触媒への蓄積現象は顕著には認められなかった。

触媒へのプロピレンの吸着 (chemisorption) をさらに確かめるために次に示す実験を行なった。

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒 8.0 g, 反応温度 20°C で1モルのベンゼンに対しプロピレンを 0.3 l/min の流速で導入してプロピレーションを行なった。一定反応時間後に反応を中止し、触媒層を24時間、 $0\sim 5^\circ\text{C}$ に静置して物理吸着している生成油を分離した後、その7.5 gを水で 100 ml に希釈した (Fig. 3, D)。この水溶液を水素フレイムイオン検出装置を有するガスクロマトグラフで分析した結果を Fig. 10 に示す。これより明らかなように触媒に吸着されたプロピレンは加水反応を受けてイソプロピルエーテルおよびイソプロピルアルコールを生成し、これらのプロピレン誘導体は導入プロピレン量が多くなるとともに、すなわち反応時間が経過するとともに増加していることが認められた。

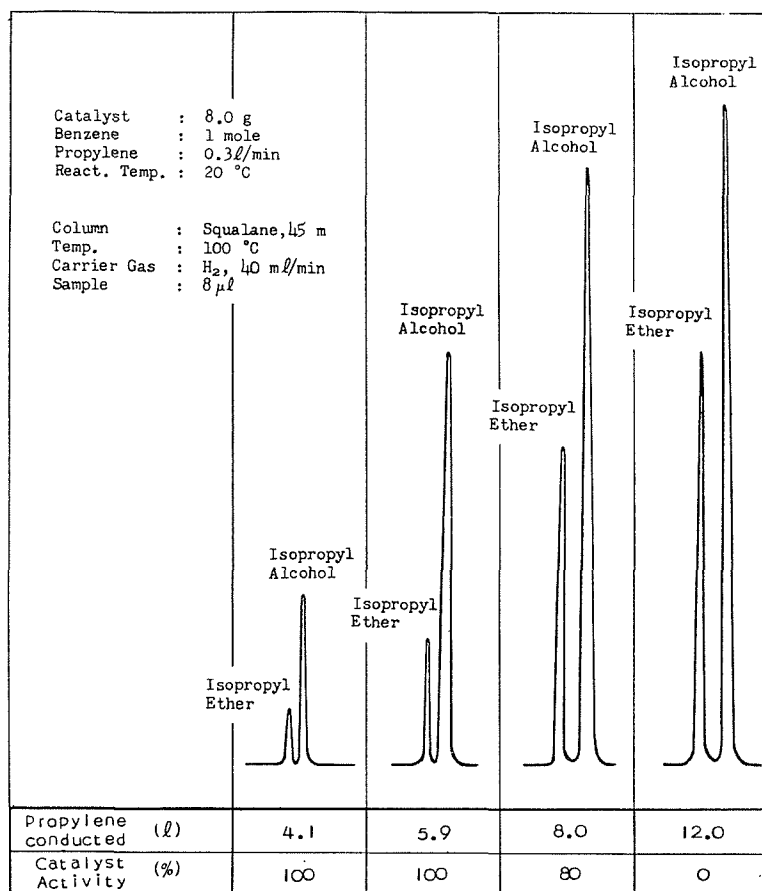


Fig. 10. Gaschromatograms of the Hydrolyzed Catalyst after Propylation Reaction. (Fig. 3, D)

これまでの実験結果によると、廃触媒層に化学吸着されているプロピレンは低温に静置するときは、比較的安定に存在するものと考えられる。しかし、廃触媒層を室温以上に静置するときは、吸着プロピレンは、しだいに重合反応を起こして、ポリマーとして触媒層に浸出してくる。

したがって、廃触媒層の BF_3 濃度は静置時間の経過とともにしだいに増加してくるわけである。

そこで活性の消失した廃触媒層を室温に静置し、一定時間ごとに触媒層の BF_3 濃度の分析を行なった。その結果を Fig. 11 に示す。これより廃触媒中の BF_3 濃度が静置時間の経過とともに増加し、始めの触媒中の BF_3 濃度 0.95 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ (モル比) に近づいてくることが認められた。この場合、アルキル化における反応温度が低い場合の触媒ほど触媒中の BF_3 濃度の回復が早く、また反応温度が高いほど遅い。反応温度 20°C の場合、約 5 日間の静置で廃触媒の BF_3 濃度はほとんど回復しているが反応温度 70°C の場合には 20 日経てようやく 70% 以上の BF_3

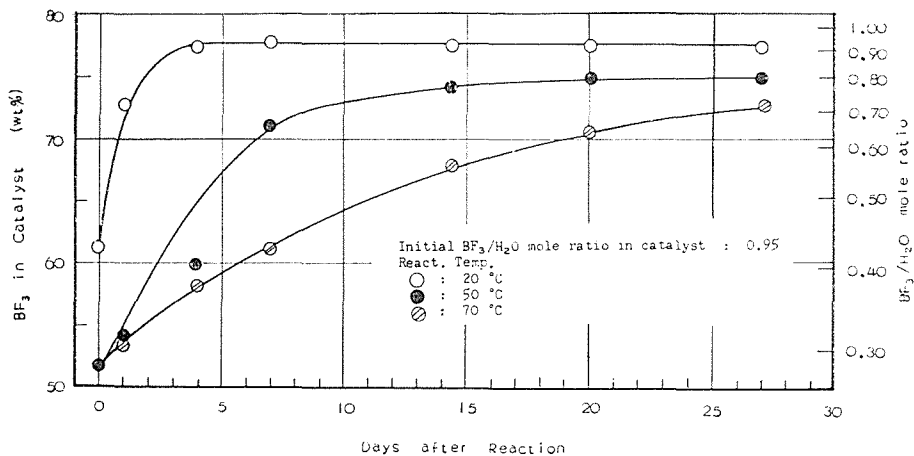


Fig. 11. BF_3 Concentration in the Spent Catalyst.

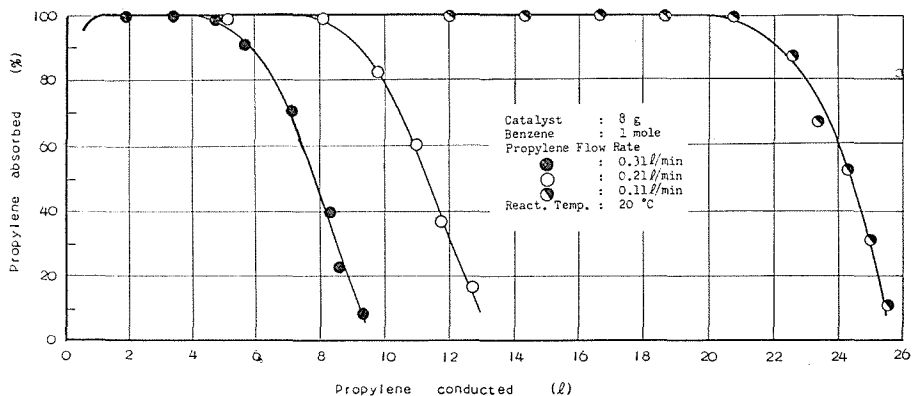


Fig. 12. Relationship between the Flow Rate of Propylene and the Catalyst Life.

濃度に回復することが認められた。

したがって、活性低下の一因である触媒層へのプロピレンの吸着は、反応温度が低いほど顕著に起こるが、しかしその触媒への吸着力は、反応温度が高い場合より弱いため脱着も容易で活性の回復も速かである。

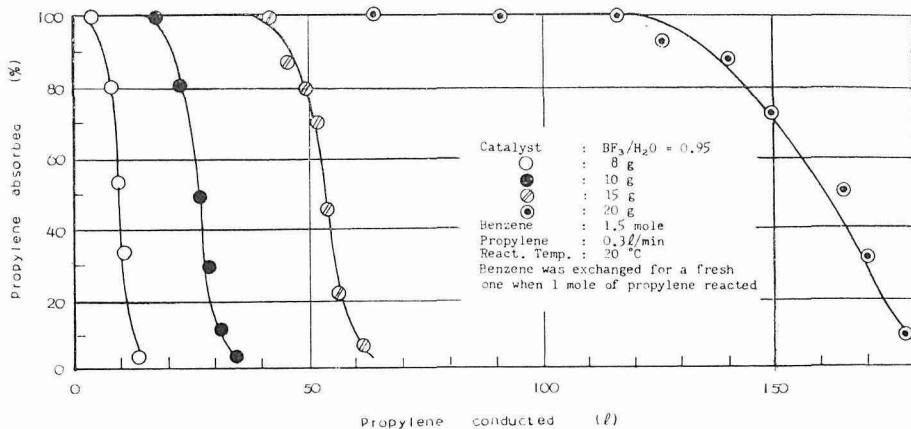


Fig. 13. Relationship between the Amount of the Catalyst and the Life of the Catalyst.

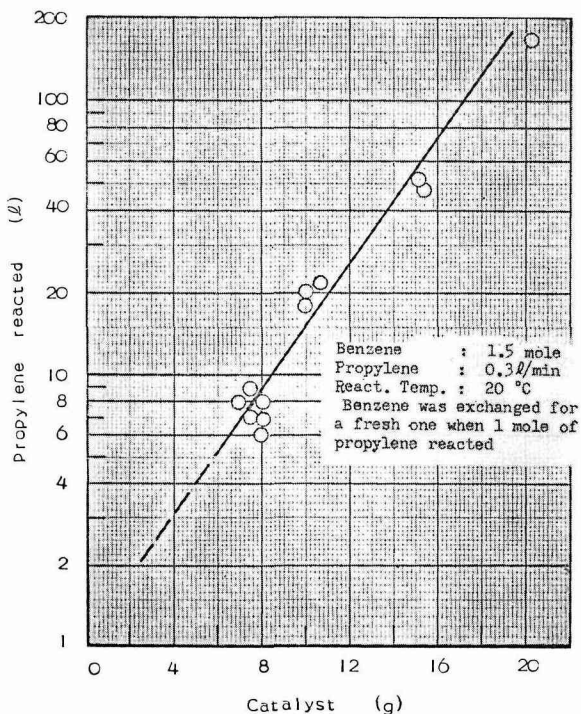


Fig. 14. Relationship between the Amount of the Catalyst and the Propylene reacted.

3.5 プロピレン導入速度と触媒活性の持続性との関係

反応温度 20°C において、一定触媒量 8.0 g のもとでプロピレン導入速度をいろいろ変えて触媒活性の持続性を検討した。

Fig. 12 に示されるように、プロピレン導入速度 0.31 ℓ /min では約 10 ℓ , 0.21 ℓ /min では約 14 ℓ , および 0.11 ℓ /min では約 26 ℓ のプロピレンが反応している。すなわち、触媒量が一定であるにもかかわらず、プロピレンの反応系への導入速度がおそいほど触媒活性が長く持続されることが認められた。

一方、一定のプロピレン導入速度 0.3 ℓ /min のもとで、触媒量を変化させた場合のプロピレン反応量をプロットしたものを Fig. 13 および Fig. 14 に示す。触媒量と反応プロピレン量とは一次には比例せず、両者は半対数的関係にある。

この実験結果からも明らかなように、原料プロピレンの触媒への吸着が活性低下の大きな原因と考えられるが、原料プロピレンの触媒への吸着は、可逆的なものである。そして触媒に

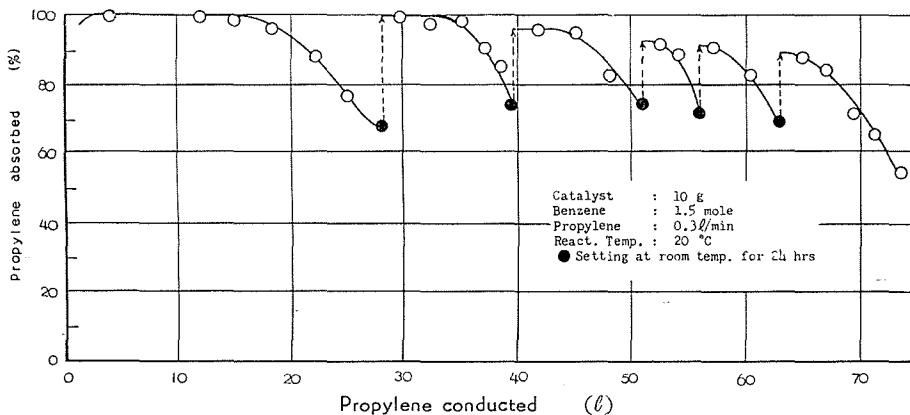


Fig. 15. Reactivation of the Catalyst Activity by Setting on the Room Temperature.

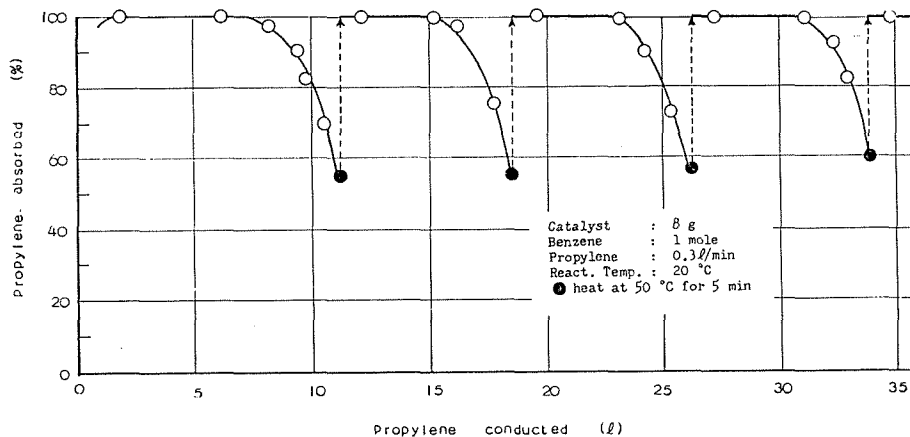


Fig. 16. Reactivation of the Catalyst Activity on Heating at 50°C.

吸着されたプロピレンは、反応系に存在する芳香族炭化水素とアルキル化反応を起こしたり、あるいはポリマーを生成して触媒中より遊離する。なお、吸着されているプロピレンが液相のポリマーとなると、しだいに触媒層から遊離するが、なぜプロピレンのままに遊離しないかは現在のところ不明である。

3.6 触媒活性の復活

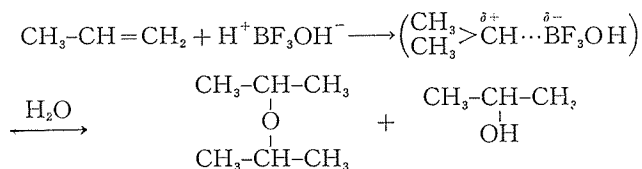
反応温度 20°C において、触媒活性の低下が起こった場合、ただちに反応を中止し一昼夜室温で静置したのち再びアルキル化反応を行なった。Fig. 15 からわかるように明らかに触媒活性の復活が認められる。

この場合、室温静置による活性復活には、ほぼ一日の静置を必要とするが、活性低下を起こしたときにただちに反応系を 50°C に上昇させると Fig. 16 に示されるように急速に活性が復活することが認められた。

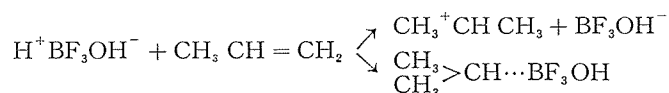
4. $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体触媒の活性低下に対する総括的考察

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体のアルキル化反応における触媒活性を低下させる主な原因は、錯合体よりの BF_3 の離脱や、プロピレンポリマーの触媒層への蓄積よりもむしろ原料プロピレンが触媒に化学吸着することにより $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体中の相対的な BF_3 濃度の減少をきたすためであることが実験結果より認められた。この場合、触媒に対する原料オレフィンの吸着現象は、アルキル化反応温度が低いほど著しいので、したがって触媒の活性低下も反応温度が低い場合ほど早く起こるものと考えられたが、この推論は反応温度と触媒活性の持続性についての実験結果とよく一致した。

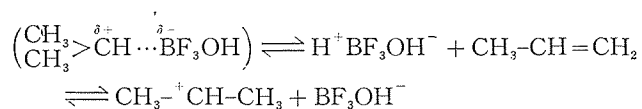
$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体にプロピレンの吸着している機構は、プロピレンの吸着していると考えられる $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体を加水分解することにより、エーテルおよびアルコールが得られることから、次式のように一種のエステル結合を有する中間体を経るものと考えられた。



そして、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体はアルキル化反応において、その触媒作用としてよく知られているように、プロトン供給体として働くが、同時に一部はオレフィンとエステルを形成するため、このエステル生成が触媒活性を失なわせる大きな原因となることが知られた。すなわち、次のように示される。



しかし、エステル状態とカルボニウムイオンとの間は可逆的なものであって次のような平衡関係が存在するものと考えられる。



以上の実験結果および考察から、活性の低下した触媒は、これを長時間静置するかあるいは加熱することにより上式を右に進行させることが可能となり、初期活性と同程度まで再生できることを実験的に確かめた。

引用文献

- 1) 大塚・青村・佐藤・長谷川・米田：北海道大学工学部研究報告, **35**, 187 (昭39-6).
- 2) 大塚・青村・長谷川・米田：第5回石油学会講演要旨集, (昭37-9).
- 3) 大塚・青村・米田：第6回石油学会講演要旨集, (昭38-9).
- 4) 大塚・青村・米田：第7回石油学会講演要旨集, (昭39-6).
- 5) 大塚・青村・米田：第8回石油学会講演要旨集, (昭40-9).
- 6) Lee, R. T., Knight, H. M. and Kelly, J. I.: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1001 (1958).
- 7) Swinehart, C. F. and Flisik, H. F.: *Anal. Chem.*, **19**, 28 (1947).
- 8) Wamser, C. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 409 (1951).