



Title	リン酸-BF <sub>3</sub> 触媒によるペンタン留分のアルキル化
Author(s)	佐藤, 秀雄; Sato, Hideo; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 41, 231-250
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40800">https://hdl.handle.net/2115/40800</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_231-250.pdf



# リン酸-BF<sub>3</sub>触媒によるペンタン留分のアルキル化

佐藤 秀雄

青村 和夫

大塚 博

(昭和41年5月14日受理)

## Alkylation of Pentane Fraction with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-BF<sub>3</sub> Catalyst

Hideo SATO

Kazuo AOMURA

Hiroshi OHTSUKA

### Abstract

When straight run gasoline is used as the feed stock for naphtha cracking or naphtha reforming, its light fraction is usually removed. This light fraction, the so called "pentane fraction", mainly consists of C<sub>5</sub>-and C<sub>6</sub> paraffins. Its isoparaffin/normal paraffin ratio is about 50 : 50.

The alkylation of the pentane fraction with propene or isobutene in the presence of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-BF<sub>3</sub> catalyst was studied with special reference to the production of high octane motor fuel.

The olefins were conducted into the four necked-flask with a stirrer containing the pentane fraction and the catalyst under atmospheric pressure.

The products, separated from the unreacted pentane fraction, mainly consisted of isoparaffins with a small amount of olefin polymers.

Both olefins produced the mixtures of C<sub>5</sub>-and C<sub>6</sub> isoparaffins as the alkylates. In the case of isobutene, the main components of the alkylates were methylheptanes. While, in the case of propene, dimethylhexanes were the predominant components of the alkylates.

The maximum conversion of the pentane fraction into the alkylate was about 60%. This figure showed that a small part of normal paraffins presumably participated in the alkylation reaction.

### 1. 緒 言

石油ナフサの改質あるいはナフサ分解に際しては、原料ナフサとして直留ガソリン留分より予め軽質留分を除去したものを使用するのが常である。この軽質留分は、その性状については後に述べるが、いわゆるペンタン留分と称し、C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>成分を主とする各種パラフィンの混合物である。石油化学工業が発展するにつれてこの留分の量もますます増大してくる傾向にあるので早急にこれの利用の途を研究する必要に迫られている。筆者らはその一つとしてこれをア

ルキル化して高オクタン価自動車燃料とすることを目的とする一連の実験を行なった。

ノルマルパラフィンのアルキル化は、塩化アルミニウム触媒を用いれば進行はするが<sup>2)</sup>、副反応を伴うため高オクタン価アルキレートが得られ難く、また、他の触媒を用いても反応が容易に起こらないのであまり行なわれていない<sup>3)~4)</sup>。

この留分はノルマルパラフィンとイソパラフィンとをほぼ等量含む混合物である。本研究においてはこれを分離せずにそのままアルキル化することを試みた。

触媒としてリン酸-BF<sub>3</sub>の錯合体を用いた。この触媒はイソパラフィンその他のアルキル化反応に対して有効な触媒であり<sup>5)</sup>、また、ノルマルパラフィンの異性化に対しても活性を示し<sup>6)</sup>、筆者らもさきに芳香族のアルキル化に用いてきわめて高活性な触媒であることを確かめた<sup>6),7)</sup> こと等によるものである。

## 2. 試料ペンタン留分およびアルキル化剤オレフィンの性状

試料ペンタン留分の物理恒数、蒸留性状、組成等を次に示す。

なお、組成分析はガスクロマトグラフィーによったが、それを Fig. 1 に示す。

i-C<sub>5</sub> は大部分 2-メチルブタンであるが、ネオペンタンの存在も認められた。

i-C<sub>6</sub> は 2-メチルペンタンを主とするが、3-メチルペンタンおよび 2, 3-ジメチルブタンも

Component	Content (wt %)
i-C <sub>4</sub>	0.2
n-C <sub>4</sub>	4.9
i-C <sub>5</sub>	22.8
n-C <sub>5</sub>	40.6
i-C <sub>6</sub>	25.6
n-C <sub>6</sub>	5.1
i-C <sub>7</sub>	0.4
B.	0.4
Total	100.0

Ave. M. W. (Calc.) ca.	75
$d_{4}^{15}$	0.6394
$n_D^{20}$	1.3653
R. V. P. (kg/cm <sup>2</sup> )	1.08
Total Sulfur (%)	0.005
Engler Distillation	
IBP°C	31
10%	36
50	41.5
95	60
EP	72
Rec.%	98.5
Res.	0.5
Loss	1.0

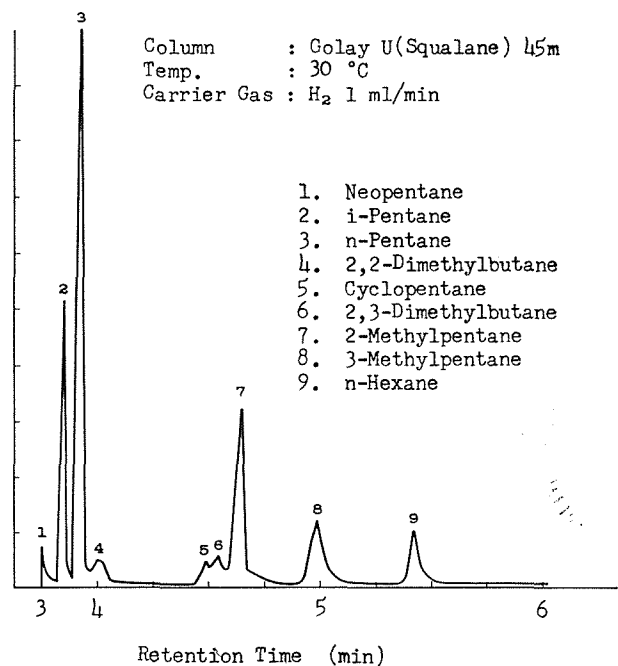


Fig. 1. Gaschromatogram of Sample Pentane Fraction.

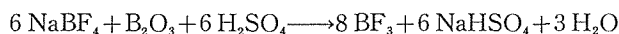
相当に含まれ、ネオヘキサンも微量存在する。

このほかシクロペンタンの存在がわずかながら認められた。

アルキル化剤オレフィンとしてのイソブテンは *t*-ブタノールの脱水によって得られたものを用いた。ブテン純度は 96% 以上で、そのほとんど 100% がイソブテンであった。プロペンは石油の P-P 留分から分離してボンベに充填してあるもので純度は 99% 以上であった。

### 3. 触 媒<sup>6),8)</sup>

フルオボロンと称するフッ化ホウ素酸ソーダに濃硫酸を加え、加熱して三フッ化ホウ素を発生させ、これを正リン酸に飽和になるまで吸収させて得たリン酸-BF<sub>3</sub>錯合体を触媒とした。



この詳細については省略するが、1 モルの H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (M.W.: 98) に吸収される BF<sub>3</sub> (M.W.: 68) の量は約 1.2 モルで、この錯合体 150 g 中に BF<sub>3</sub> 約 1 モル含まれる計算になる。比重は約 1.7 である。

### 4. 実験方法<sup>12)</sup>

アルキル化反応はすでに発表した<sup>6),7)</sup> 芳香族のアルキル化の場合と同様、500 cc 四ツロフラスコの反応器に試料ペンタン留分と触媒とを装入しておき、攪拌しながらこれにアルキル化剤オレフィンを導入するセミバッチ式で行なった。したがって、オレフィン導入時間がすなわち反応継続時間である。反応終了後、反応器内容物を静置して触媒を分離し、分離後の油分を水洗、脱水してから蒸留によって 72°C 以下の、未反応試料に相当する留分とそれ以上の反応生成油分とに分けた。反応生成油分は硫酸吸収法によって、重合油分とアルキレート分とを定量した。この場合容量 % と重量 % とが等しいと仮定した。反応オレフィン量は反応に用いたオレフィン容量と未反応オレフィン容量との差およびオレフィン純度とから計算によって重量で求めた。

### 5. 実験結果とその考察

#### 5.1 反応温度の影響

常圧実験で、沸点の低い試料を取扱うため、30°C をこえる反応温度を採用することはできなかった。第 1 表に示すように、-12~30°C 間における反応温度の影響を観察した。

ほとんどの実験をとおして、導入したオレフィンはそのほぼ 100% が反応したが、この量と生成アルキレートとの関係は次のように考えられる。オレフィンとしてブテンを用いた場合、その 1 モル (56 g) 全部が試料ペンタン留分のパラフィン 1 モル (75 g) と反応してアルキレート 1 モルをつくるような単純な反応の場合は生成アルキレート量は (56 g + 75 g =) 131 g となる。すなわち、反応オレフィンに対し 234 重量 % のアルキレートを生成することになる。プロ

第1表 反応温度の影響

反応温度	°C	0	18	30	-12	18	
試料ペンタン留分	g	48	48	48	50	50	
触媒	g	40	40	41	60	60	
ブテン導入速度	ℓ/hr	4.9	5.0	4.8	3.0	3.0	
反応継続時間	hr	2	2	2	2	2	
反応ブテン量	g	24.6	24.8	23.9	14.1	14.0	
反応後油分全量	g	62.3	69.7	65.2	64.0	58.7	
未反応留分	g	25.6	26.4	24.2	41.2	31.5	
油分全量中未反応留分	%	41.1	37.9	37.1	64.3	53.7	
試料の反応率	%	46.7	45.0	49.6	17.6	37.0	
反応生成油	g	36.7	43.3	41.0	22.8	27.2	
生成油中	アルキレート	g	35.2	40.4	39.4	19.6	26.3
		%	96.0	93.2	96.0	85.8	96.7
	重合油	g	1.5	2.9	1.6	3.2	0.9
		%	4.0	6.8	4.0	14.2	3.3
アルキレート/反応ブテン	%	143	163	164	139	188	
重合油/反応ブテン	%	6.1	11.7	6.7	22.7	6.4	

導入ブテンの反応率は総て100%程度であったので記入を省略する

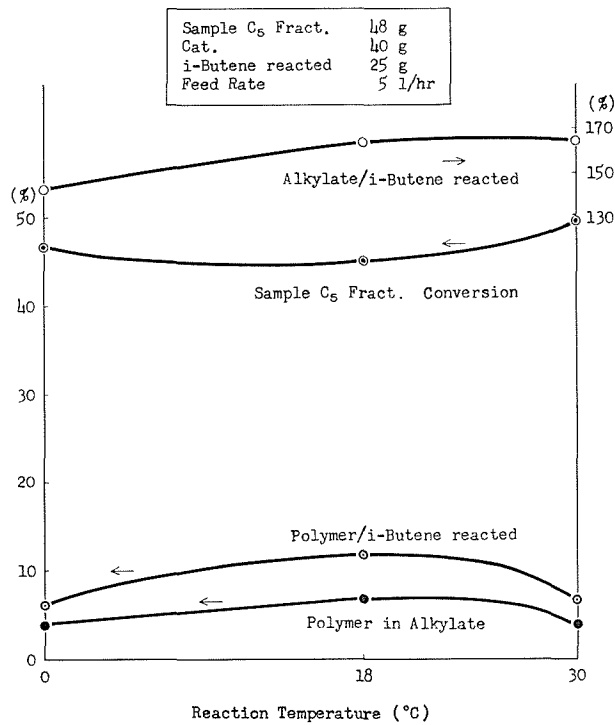


Fig. 2. Effect of Reaction Temperature.

ペンを用いる場合は279重量%となる。しかし実際の反応では反応したオレフィンの全部がアルキレートとはならず、その一部分が重合油になったり、パラフィン1モルに対し、オレフィンが2モルの割で反応したり、その逆の結果となるような、種々の副反応を伴うことが多い。常に併発する副反応は重合反応で、これが増すと前記数値が小さくなるのは当然である。

本実験では、反応温度範囲が比較的狭いので、反応温度の影響が明瞭に表われるほどの差は認められなかった。しかし強いていうならば、触媒量、導入ブテン量その他条件が同一の場合、高温によるほうが反応後油分全量中に占める未反応留分の割合が少なく、また反応生成油中の重合油割合も少ない傾向が認められた。これは高温でアルキル化反応速度が増加する割合に比較して、重合反応の速度増加が少ないことを示すものであり、反応オレフィンに対する生成するアルキレートの割合は反応温度の高いほうがよい。Fig. 2はこれを示している。

### 5・2 反応時間の影響

アルキル化におけるイソパラフィンの反応性は相当に大きいとされている<sup>2),9)</sup>。この試料にはノルマルパラフィンを含んでいるので一定量のオレフィンを、攪拌しながら一定時間に導入し、後さらに一定温度で攪拌を続け、とくに反応時間の影響をみることにした。6時間までの3つの実験について比較すると反応時間の長い場合にわずかに重合油が減少し、試料の反応率が増加していることが認められる程度で、ほとんど差がないことは第2表およびFig. 3から明らかである。表中の反応時間がたとえば0.5+2となっているのはオレフィンを30分間で導入した後2時間攪拌反応させたということである。

第2表 反応時間の影響

反応温度	°C	18	18	18	
反応時間	hr	0.5+0	0.5+2	0.5+6	
試料ペンタン留分	g	50	50	50	
触媒	g	40	40	40	
ブテン導入速度	ℓ/hr	9.7	9.4	9.3	
反応ブテン量	g	12.1	11.8	11.6	
反応後油分全量	g	59.0	60.2	59.5	
未反応留分	g	36.4	36.7	34.4	
油分全量中未反応留分	%	61.6	61.0	58.0	
試料の反応率	%	27.2	26.6	31.2	
反応生成油	g	22.6	23.5	25.1	
生成油中	アルキレート	g	20.8	22.1	23.5
		%	92.0	94.0	93.5
	重合油	g	1.8	1.4	1.6
		%	8.0	6.0	6.5
アルキレート/反応ブテン	%	172	187	202	
重合油/反応ブテン	%	14.8	11.8	13.8	

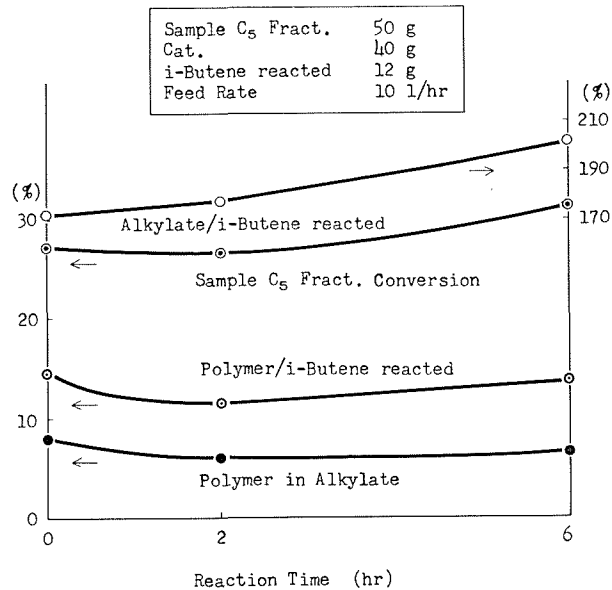


Fig. 3. Effect of Reaction Time.

### 5.3 オレフィン導入速度の影響

一定量の試料に対し、一定量のブテンを導入時間を変えて導入し、導入速度の影響を検討した。前述のように反応時間の影響はほとんど認められないから、オレフィン導入速度の影響は結局反応系内のオレフィン濃度の影響と考えてよい。第3表およびFig.4に示した結果が

第3表 ブテン導入速度の影響

反応温度	°C	18	18	18	18	
試料ペンタン留分	g	70	70	70	70	
触媒	g	37	36	37	37	
ブテン導入速度	ℓ/hr	2.6	3.2	9.5	19.3	
反応継続時間	hr	1.84	1.5	0.5	0.25	
反応ブテン量	g	11.9	11.9	11.8	12.1	
反応後油分全量	g	81.0	78.0	79.5	80.0	
未反応留分	g	52.5	56.9	60.6	59.6	
油分全量中未反応留分	%	64.8	73.0	76.2	74.5	
試料の反応率	%	25.0	18.7	13.4	14.9	
反応生成油	g	28.5	21.1	18.9	20.4	
生成油中	g	25.1	17.9	16.4	17.3	
	アルキレート	%	88.2	84.8	86.7	84.8
	g	3.4	3.2	2.5	3.1	
	重合油	%	11.8	15.2	13.3	15.2
アルキレート/反応ブテン	%	211	150	139	143	
重合油/反応ブテン	%	28.5	26.9	21.2	25.6	

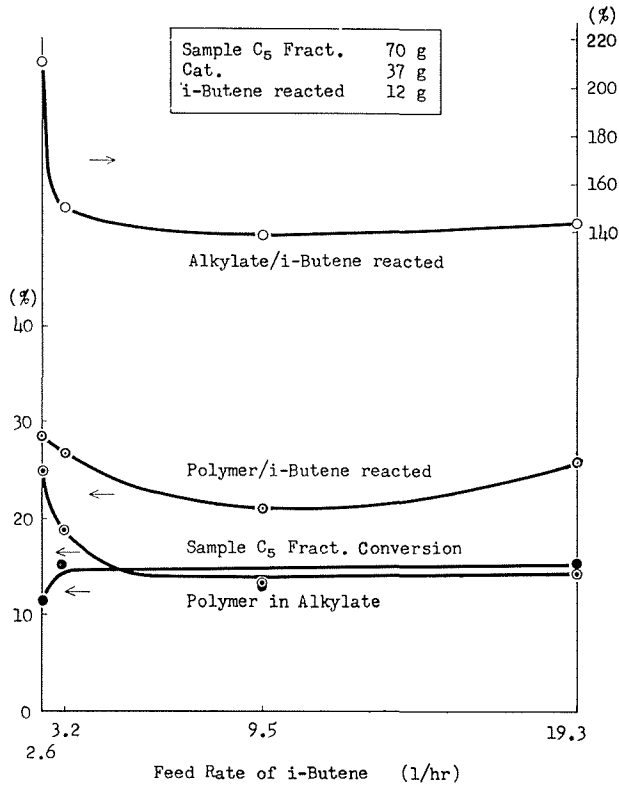


Fig. 4. Effect of Feed Rate of i-Butene.

ら、試料の反応率および反応ブテンに対するアルキレート割合ともに導入速度 3.2 l/hr 付近以下では相当によく傾向が明瞭である。とくに導入速度 2.6 l/hr の場合にはアルキレート/反応ブテン%が 211 と大きい、しかし重合油が 3.4 g 生成している。反応ブテン量が 11.9 g であるから、パラフィンと反応したブテン量はその差の 8.5 g である。さきに述べたようにオレフィン、パラフィンが 1 モルずつ反応する単純な反応では 8.5 g のブテンからは 19.9 g のアルキレートしか生成しない計算になる。しかし実験結果では 25.1 g のアルキレートが生成している。これは自己アルキル化のような副反応を伴った結果と推定される。また、この表の実験では全般的に重合油量が多いが、これは後にも述べるように試料に対する触媒量が比較的小ないためであろう。

さらに、オレフィン導入速度の小さい領域における実験結果を第 4 表および Fig. 5 に示す。これはオレフィンとしてプロペンを用いたものであるが、このように遅い導入速度のところでは一層明瞭に速度の影響がうかがわれる。この条件下では 0.75 l/hr 以下の導入速度で、試料の反応率が大体一定になり、導入プロペンすなわち反応プロペンに対するアルキレート生成割合もよい値を示している。

第4表 プロペン導入速度の影響

反応温度	°C	18	18	18	18	
試料ペンタン留分	g	50	50	50	50	
触媒	g	60	60	60	60	
プロペン導入速度	ℓ/hr	0.1875	0.375	0.75	1.5	
反応継続時間	hr	16	8	4	2	
反応プロペン量	g	5.4	5.6	5.2	5.3	
反応後油分全量	g	53.5	54.0	54.5	55.0	
未反応留分	g	34.6	34.9	37.3	45.0	
油分全量中未反応留分	%	64.7	64.7	68.5	81.8	
試料の反応率	%	30.8	30.2	25.4	10.0	
反応生成油	g	18.9	19.1	17.2	10.0	
生成油中	アルキレート	g	17.5	17.9	16.7	9.4
		%	92.7	93.5	97.2	94.3
	重合油	g	1.4	1.2	0.5	0.6
		%	7.3	6.5	2.8	5.7
アルキレート/反応プロペン	%	324	320	321	177	
重合油/反応プロペン	%	25.9	21.4	9.6	11.3	

導入プロペンの反応率も総ての場合ほとんど100%であった。

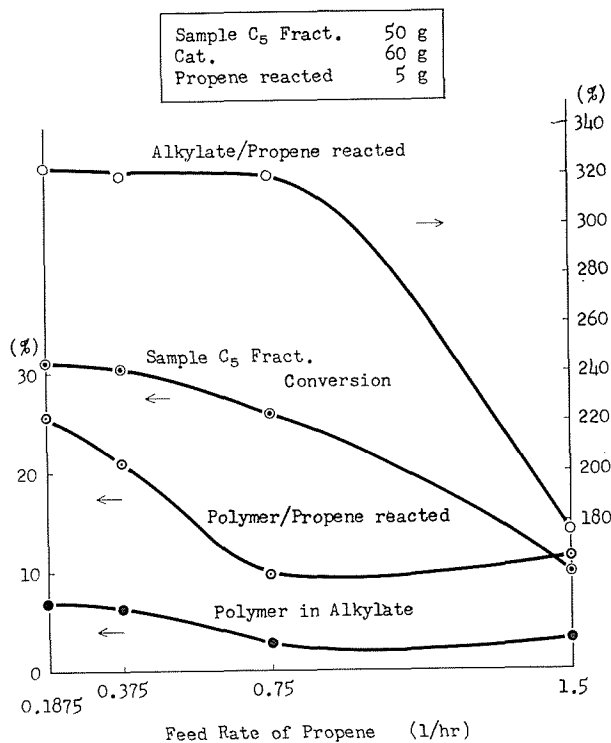


Fig. 5. Effect of Feed Rate of Propene.

## 5.4 オレフィン導入量の影響

一定量の試料に同一速度でオレフィンを導入し、導入し終わるまでの時間、したがって反応継続時間を変えることによって導入量を変化させた実験である。前にも述べたように反応時間による影響はあまりないので導入量の影響が観察できるはずである。第5表およびFig.6で明らかなように、すでに述べた導入速度の影響に劣らずオレフィン導入量の影響は大きい。導入ブテン量が多くなるに従って、アルキレートの反応ブテンに対する生成割合は小さくなり、重合油のそれは漸増するが、試料の反応率はほぼ一定値を示すようになる。試料の反応率が50~60%付近で一定となるということと、このペンタン留分中にはイソパラフィンとノルマルパラフィンとがほぼ50%ずつ含まれていることを考え合わせると、この条件でブテン導入量を増しても反応し難いノルマルパラフィンのほうはそれほど反応しないものといえる。

導入量についての実験はプロペンについても行ない同様の傾向のあることが認められた。これを第6表に示す。イソブテンによるものと比較して、プロペン導入量が多くなっても重合油の生成が多くなる点相異している。これは導入量が総体的に少ないことと触媒量が多いことが理由として考えられる。また、このオレフィン導入量を多くしたとき、重合油生成量のみでなく試料の反応率もその割に増加せず、ただアルキレート生成量のみが多くなっている。このことから試料パラフィンの反応率がある限度以上になってから導入されてくるオレフィンは、さきに生成したアルキレートにさらにアルキル化したり、生成アルキレートが分解してこれにアルキル化したり、いずれにしても分子量の大きいアルキレート量が多くなるものと

第5表 ブテン導入量の影響

反応温度	°C	18	18	18	18	18	
試料ペンタン留分	g	48	48	48	48	50	
触媒	g	40	40	40	40	40	
ブテン導入速度	ℓ/hr	4.6	5.0	4.7	4.8	4.8	
反応継続時間	hr	1	2	4	6	12	
ブテン導入量	g	11.6	24.8	46.9	71.4	145.3	
反応後油分全量	g	58.0	69.7	91.0	113.5	190.5	
未反応留分	g	37.8	26.4	24.2	19.4	22.7	
油分全量中未反応留分	%	65.1	37.9	26.6	17.1	11.9	
試料の反応率	%	21.3	45.0	49.5	59.6	54.6	
反応生成油	g	20.2	43.3	66.8	94.1	167.8	
生成油中	アルキレート	g	19.1	40.4	58.8	77.8	131.7
		%	95.0	93.2	88.0	82.7	78.5
	重合油	g	1.1	2.9	8.0	16.3	36.1
		%	5.0	6.8	12.0	17.3	21.5
アルキレート/反応ブテン	%	165	163	126	109	91	
重合油/反応ブテン	%	9.5	11.7	17.0	22.9	24.8	

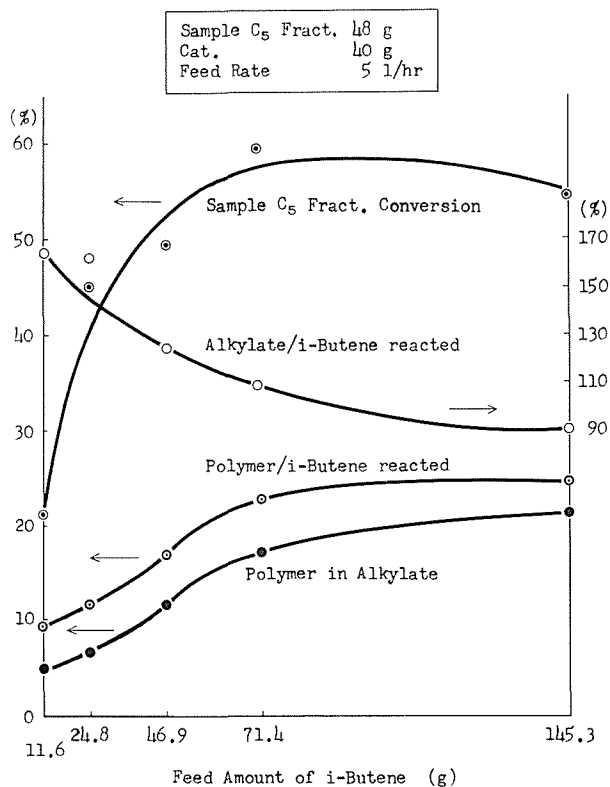


Fig. 6. Effect of Feed Amount of i-Butene.

第6表 プロペン導入量の影響

反応温度	°C	18	18	18	18	18	
試料ペンタン留分	g	50	50	50	50	50	
触媒	g	60	60	60	60	60	
プロペン導入速度	ℓ/hr	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
反応継続時間	hr	2	4	8	12	20	
反応プロペン量	g	2.5	5.2	10.8	16.3	26.9	
反応後油分全量	g	52.5	54.5	61.0	62.6	74.0	
未反応留分	g	43.8	37.3	28.1	20.6	19.2	
油分全量中未反応留分	%	83.4	68.5	46.1	32.9	25.9	
試料の反応率	%	12.5	25.4	43.8	58.8	61.8	
反応生成油	g	8.7	17.2	32.9	42.0	54.8	
生成油中	{ アルキレート 重合油	g	8.4	16.7	31.9	40.6	52.9
		%	96.7	97.2	97.0	96.7	96.6
		g	0.3	0.5	1.0	1.4	1.9
		%	3.3	2.8	3.0	3.3	3.4
アルキレート/反応プロペン	%	336	321	295	249	197	
重合油/反応プロペン	%	12.0	9.6	9.2	8.6	7.1	

考えざるをえない。反応生成油の蒸留結果からも高沸点のものが多く生成している傾向が明らかに認められた。

### 5.5 触媒量の影響および触媒活性の低下と回復

5.5.1 触媒量の影響を第7表およびFig. 7に示す。すなわち、試料パラフィン量と導入オレフィン量とが一定である場合、試料パラフィン量に対して触媒量を種々変化させた場合、試料パラフィンの反応率等に明瞭な影響が表われる。重量比で1:1位まで増加することによって、試料の反応率およびアルキレートのブテン比%の増加が大きく、重合油の生成は低下する。このことから、触媒はある限度量以上存在しなければ、重合反応に対して活性を呈してもアルキル化反応を十分に促進することができないものと考えられる。

5.5.2 触媒量は試料パラフィンに対して、重量比で最低1:1ぐらい使用するのが適量であることは5.5.1に述べたが、この量の触媒を用いてさらに反応を継続すればまもなく活性の低下が表われるはずである。第8表およびFig. 8は毎回反応後生成油から分離した媒触を用いてあらたに同一実験を6回行った実験結果である。(ただし、右端の実験については5.5.3で述べる。)始めから触媒量が多くないので2回目以後から活性の低下が急激に表われている。触媒活性の低下は反応中、触媒中のBF<sub>3</sub>が飛散したり、触媒と反応生成物との結合によるものと考えられるが<sup>(9), (11)</sup>、この実験でも使用回数が多くなるに従って触媒と生成油との分離が悪くなった。この生成油は必ずしも触媒に強固に結合しているものばかりでなく、少し時間をかけて静置すると自然に分離してくる量も相当にあった。反応中触媒と比較的強く結合する性質の油

第7表 触媒量の影響

反応温度	°C	18	18	18	18	18	
試料ペンタン留分	g	48	48	48	48	48	
触媒	g	5	10	20	40	60	
ブテン導入速度	ℓ/hr	4.7	4.7	4.7	5.0	4.8	
反応継続時間	hr	2	2	2	2	2	
反応ブテン量	g	23.7	23.5	23.6	24.8	24.1	
反応後油分全量	g	69.5	68.0	67.0	69.7	68.5	
未反応留分	g	39.0	37.6	34.6	26.4	24.9	
油分全量中未反応留分	%	56.2	55.3	51.7	38.9	36.3	
試料の反応率	%	18.7	21.7	27.9	45.0	48.1	
反応生成油	g	30.5	30.4	32.4	43.3	43.6	
生成油中	アルキレート	g	22.9	23.7	27.5	40.4	42.3
		%	75.0	78.0	84.9	93.2	97.1
	重合油	g	7.6	6.7	4.9	2.9	1.3
		%	25.0	22.0	15.1	6.8	2.9
アルキレート/反応ブテン	%	97	101	117	163	175	
重合油/反応ブテン	%	32.0	28.5	20.7	11.7	5.4	

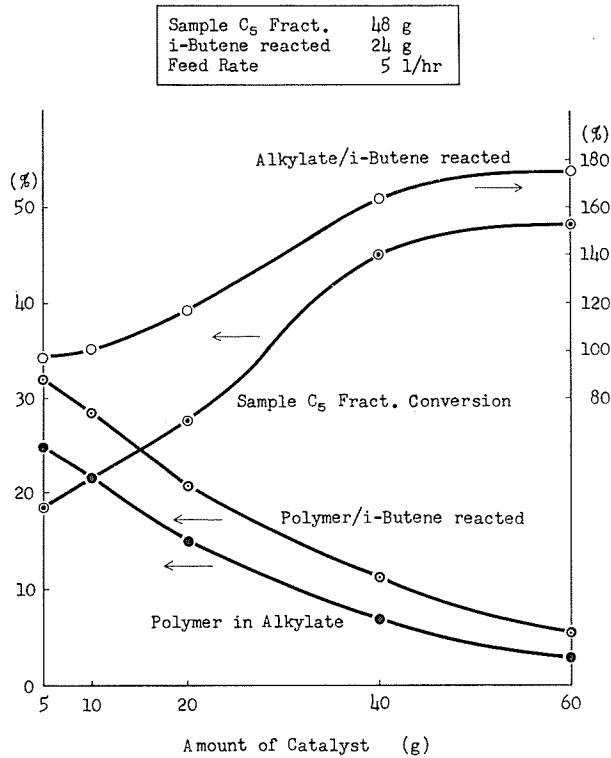


Fig. 7. Effect of Amount of Catalyst.

第8表 触媒活性の低下と回復

反応温度	°C	18	18	18	18	18	18	18	
触媒使用回数	回	1	2	3	4	5	6	BF <sub>3</sub> 吹込再生	
触媒量	g	42.0	42.5	40.6	40.0	40.5	42.0	45.0	
試料ペンタン留分	g	50	50	50	50	50	50	50	
ブテン導入速度	ℓ/hr	4.7	4.7	4.8	4.3	4.7	4.7	4.8	
反応継続時間	hr	4	4	4	4	4	4	4	
反応ブテン量	g	47.3	47.3	47.9	47.5	47.3	47.8	48.1	
反応後油分全量	g	93.5	95.5	93.2	90.7	93.1	95.5	95.5	
未反応留分	g	22.1	31.6	33.1	33.9	37.4	43.5	28.6	
油分全量中未反応留分	%	23.6	33.1	33.5	37.4	40.2	45.6	29.9	
試料の反応率	%	55.8	36.8	33.8	32.2	25.2	13.0	42.8	
反応生成油	g	71.4	63.9	60.1	56.8	55.7	52.0	66.9	
生成油中	アルキレート	g	65.6	53.1	47.5	43.2	41.9	38.0	57.5
		%	91.8	83.0	79.1	76.1	75.1	73.1	85.9
	重合油	g	5.8	10.8	12.6	13.6	13.8	14.0	9.4
		%	8.2	17.0	20.9	23.9	24.9	26.9	14.1
アルキレート/反応ブテン	%	139	112	99	91	89	79	120	
重合油/反応ブテン	%	12.3	22.8	26.3	28.6	29.2	29.4	19.6	

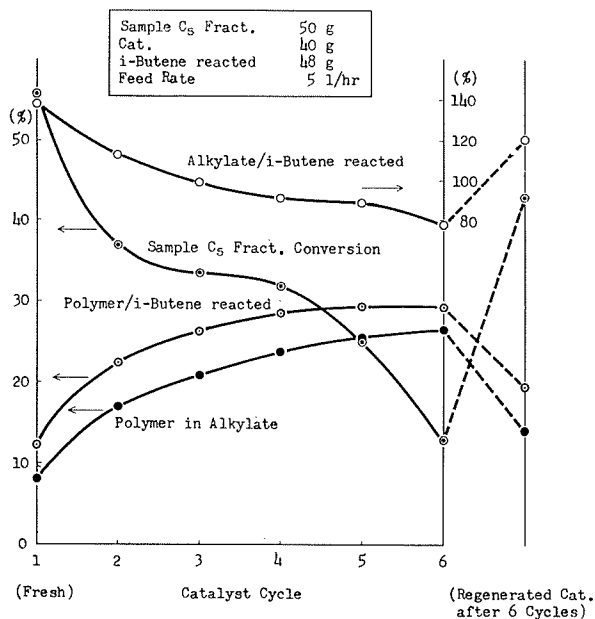


Fig. 8. Catalyst Life Test.

がいくらかでも生成すると、この油と触媒とのコンプレックスは親油性となり結合性のない油さえも分離が困難になるものと考えられる。

5.5.3 前第8表および Fig. 8 の右端に記した実験に用いた触媒は次のようにして得られたものである。第6回目のアルキル化反応終了後、反応生成物と触媒との混合物を分液ロート内で2時間静置して触媒層を分離した。このときの量は41.5 g, 27.5 ccであった。これをさらに3日間静置して、遊離浮上した0.9 g, 1 ccの油分を分離した。この廃触媒に BF<sub>3</sub> を吹込んだところさらに1 g, 1.3 ccの油分を遊離し、BF<sub>3</sub> を吸収してその量は6 g, 2 cc増加した。

このようにして得た触媒を用いた実験の結果をみると、相当に活性の回復することがわかる。

### 5.6 反応生成油の性状

反応終了後触媒を分離除去した油分から 72°C 以下の未反応に相当する留分を蒸留により分離した。

この未反応留分はアルキル化の進行程度によって、イソパラフィンとノルマルパラフィンの割合に、相異がでるのが当然と考えられたが予想したほどその割合に変化が見られなかった。Fig. 9 (b) のガスクロマトグラムはプロペンによるアルキル化反応によるもので、試料の反応率が31%のものの72°C 以下留分のものである。原料ペンタン留分のガスクロマトグラム (a 図) にくらべ、イソペンタン、イソヘキサンともそれぞれのノルマル成分にくらべて減少していることは明瞭であるが、それよりもネオペンタンの増加が顕著であるが目立つ。72°C 以下留分は比重、屈折率等が原料と近似しており ( $d_{4}^{25}$  0.6440,  $n_D^{25}$  1.3663), 沸点範囲が同じということで一応未反応留分としたが、この留分も全く未反応というのではなく相当の変化を受けていること

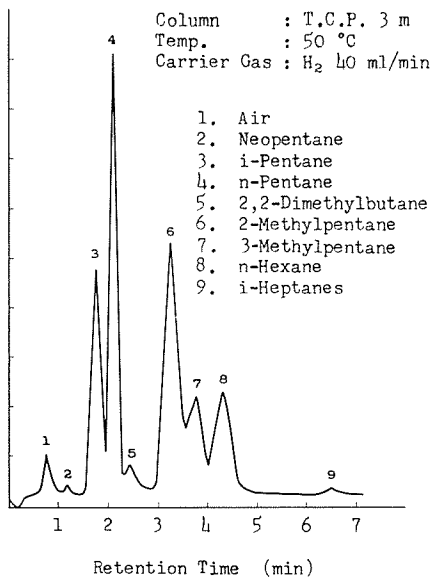


Fig. 9. (a) Gaschromatogram of Sample Pentane Fraction.

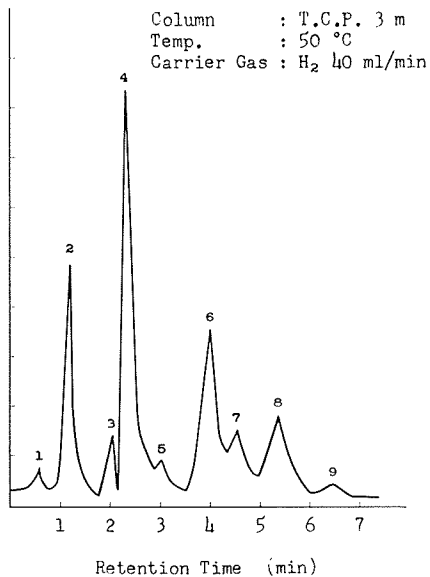


Fig. 9. (b) Gaschromatogram of the Pentane Fraction from the Alkylate.

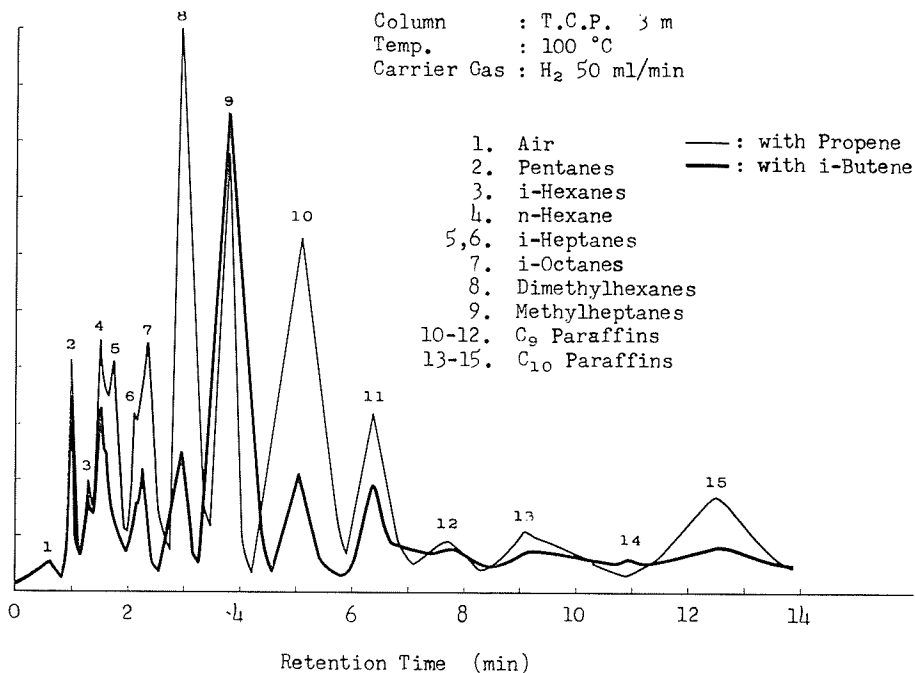
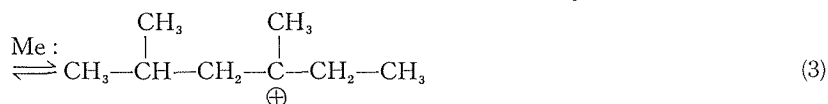
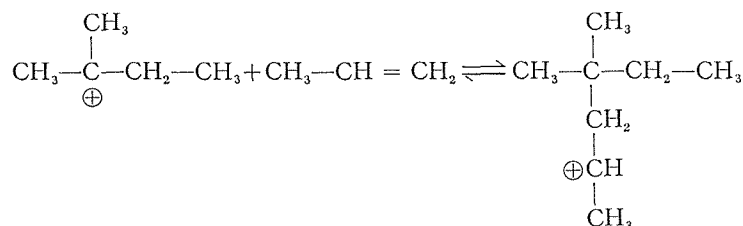
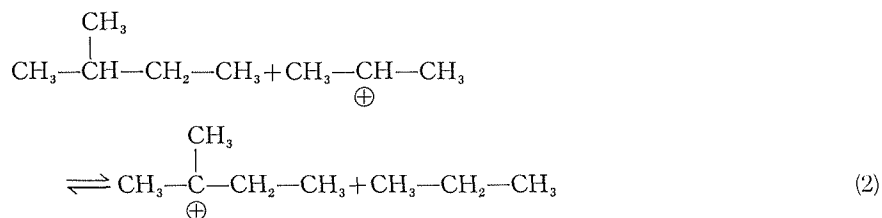
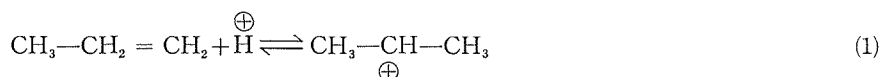


Fig. 10. Gaschromatograms of Alkylation Products with Propene and i-Butene.

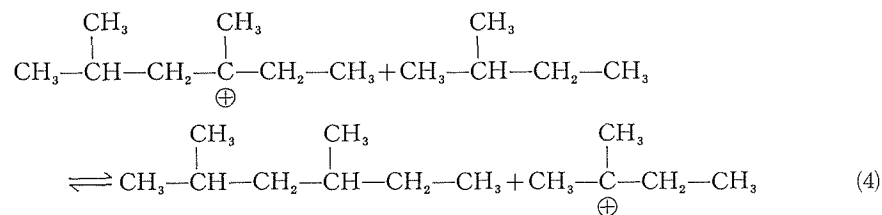
が明らかである。

72°C 以上の留分を反応生成油としたが、反応条件の変化によって重合油とアルキレートとの割合やアルキレート中に含有される種々の成分の組成比が変化することは当然である。しかし、その成分の種類にまで変化をおよぼすことはほとんど認められなかった。Fig. 10 にプロペンおよびイソブテンによるアルキレートのガスクロマトグラムを示したが、これら2つの間においても成分の種類はほとんど同一である。これも当然のことといえらることで、反応系内ではいずれの場合にも種々の反応が同時に生起し、ただ反応物間の量比が生成物の組成比となって表われるのと同様な結果になるものと考えられる。この図ではプロペンによる場合にはジメチルヘキサンが多くイソブテンによる場合にはメチルヘプタンが多いのが目立つが、これはこの例に限らず一連のどの実験の場合においても同様な特徴であった。

これらの生成過程を考えてみると、たとえばイソペンタンとプロペンとからジメチルヘキサンを生成する場合、カルボニウムイオン説によると

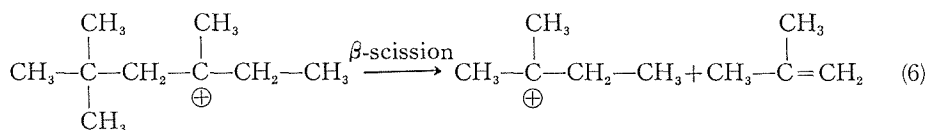
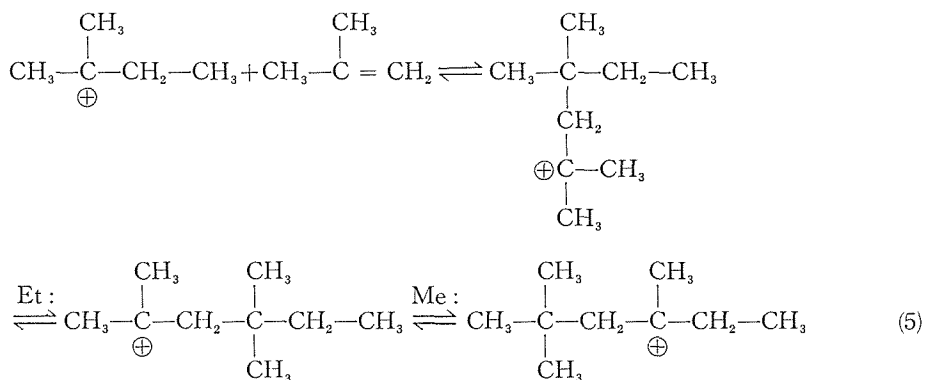


ここでメチル転移が起きて種々のジメチルヘキシルイオンとなるわけであるが、とにかく

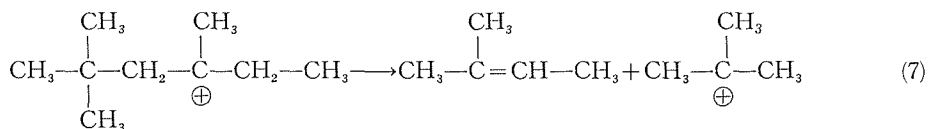


が考えられる<sup>9)</sup>。

また、イソペンタンとイソブテンとの場合は、前記(3)式にならない(5)式のようになり、次いで(6)式あるいは(7)式のような分解を経て、この分解生成物が反応物となって始めのようなアルキル化反応を起こす。



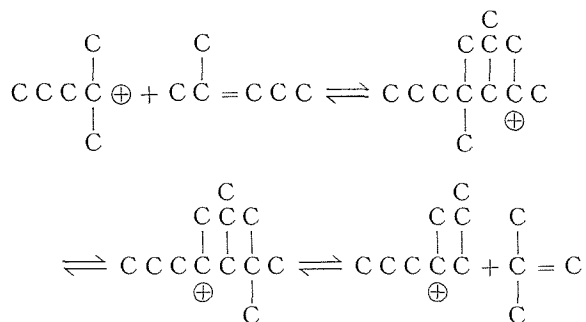
あるいは



このイソペンテンは(1)式以下にならない、イソペンタンと反応して、イソデシルイオンとなり、これは(7)式にならないイソヘキセンとブチルイオンとなる。

Karabatsosら<sup>10)</sup>によると、ここに生成するイソヘキセンは  $\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{C}$  または  $\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{C}$  の型とされている。

次いでこの2-メチルペンテン-2が、試料ペンタン留分中に含まれるイソヘキサンと反応して(3)式あるいは(5)式同様)下のようになる。



$$\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CCCCCCC} \\ \oplus \end{array}$$

ここに生成した CCCCCC はメチル転位を起こして種々のメチルヘプチルイオンとなり、

試料ペンタン中のイソパラフィンからヒドライドイオンをとって、メチルヘブタンとなることは(4)式と全く同様と考えられる。

しかし実際の反応系では試料中のパラフィン、オレフィンのみでなく、種々の反応生成物がさらに次の段階では反応物として作用し、種々の反応が起こり主反応がどれなのか明確に言いえないほど複雑になるであろう。

自動車燃料とする目的からいえば、生成物の組成は蒸気圧や酸化性、オクタン価を決定する要素として重要なのである。Fig. 11 にアルキル化反応後の油分の蒸留曲線を示したが、これはプロペンによるアルキル化で反応条件は第 6 表右端の欄に示したものである。(a), (b) 間の 200°C 以下のアルキレート量は大体 55% を占めている。これによると 80~100°C, 140~160°C 付近の留分が比較的多いが、これらはそれぞれ C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub> 付近のパラフィンに相当する沸点範囲である。オクタン価の測定は近日行なう予定であるが、反応生成物のガスクロマトグラムから

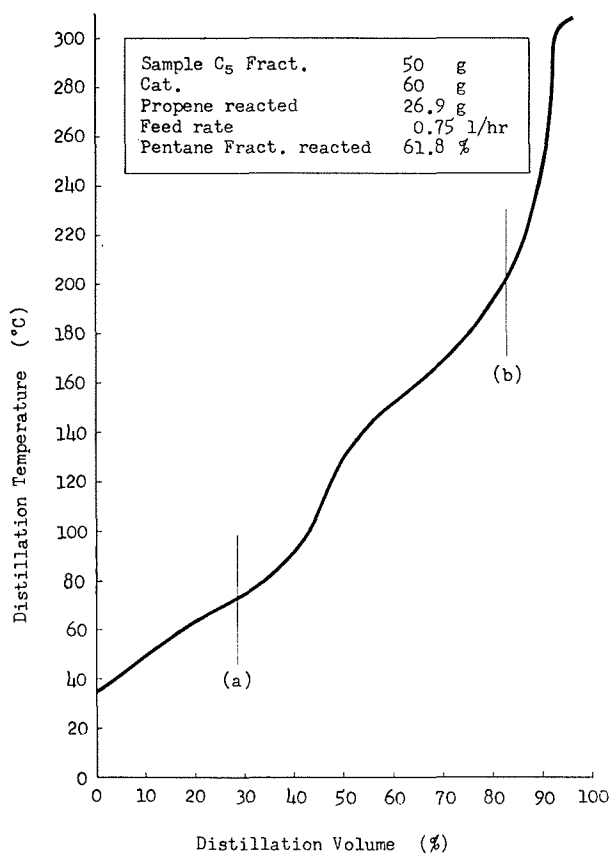


Fig. 11. Distillation Curve of the Reaction Products.

も、推定される反応機構からも、生成物は  $C_8$ ,  $C_9$  のイソパラフィンが主成分でオクタン価の高い自動車燃料として利用できるものと考えられる。

### 5.7 廃触媒に $BF_3$ を吹込むことによって遊離する油の性状

廃触媒に  $BF_3$  を吹込むことによって遊離する油分については5.5.3に述べたが、この油分の不飽和性を検討するため、赤外線分光分析と元素分析とを試みた。元素分析の結果を下に示す。比較のため、 $BF_3$  吹込み前、単に静置することによって遊離した油分のものおよびこの触媒による生成油の  $223^\circ C$  以上留分の分析結果をも併せ記す。

	I $BF_3$ 吹込みによって遊離した油	II 静置によって遊離した油	III 生成油の $223^\circ C$ 以上留分
炭 素 (%)	76.82	84.91	85.44
水 素 (%)	13.44	14.92	13.95
合 計 (%)	90.26	99.83	99.39
炭 素/水 素	5.72	5.68	6.12

理論的には炭素、水素の重量比は  $C_nH_{2n}$  では6,  $C_nH_{2n+2}$  では  $n=10$  のとき5.45,  $n=16$  のときは5.65 で数値の開きが小さいため、これをもとにしてオレフィン含有量を論ずるのは無理である。また、分子量の測定は行なわなかったが、粘稠性などからみても分子量は相当に大きいものと推定される。分子量が大きくなれば、硫酸吸収、沃素価測定、元素分析、赤外線分光分析いずれの場合にもオレフィン性が強く表われなくなる。しかし上の結果や赤外線分光分析の結果、あるいは油分が触媒から遊離するときの様子などを総合的にみた場合、この遊離油分がとくに不飽和性の強い油と断ずるのも無理なようである。また触媒に対する結合性も分子量が大きくなればオレフィン、パラフィンとも相い似たものとなるであろう。

従来、触媒活性の低下は一般に高度の不飽和炭化水素が触媒と結合してスラッジをつくることによるといわれているが<sup>13)</sup>、これは次のように考えるのがよいように思われる。すなわちスラッジの形成は触媒と高度不飽和炭化水素との結合のみによるものではない。触媒の親油性を増大するような触媒と炭化水素との結合物が形成されれば、これがとくに高沸点部の油分をだき込んでスラッジを形成することがありうる。またスラッジ形成とまで至らなくても、触媒と油分との結合によって相当に触媒の活性低下をきたすものと考えられる。なお元素分析 I の炭素、水素合計が90%にしかっていないのは炭化水素に結合した  $BF_3$  が存在したためであろう。

### 5.8 ノルマルパラフィンのアルキル化について

ノルマルパラフィンを混合物として含む場合、イソパラフィンがアルキル化されると同時に、ノルマルパラフィンもアルキル化されないかということを確認するのが本研究の目的の1つである。本実験の結果、ノルマルパラフィンの一部もアルキル化されることが明らかに認められた。すなわち、反応条件によって試料の反応率が試料中に含まれるイソパラフィン含量の49%を越えるものがいくつか認められたこと、および、まず試料ペンタン留分をアルキル化し、

アルキレートとなった分を除去してイソパラフィン含量が低下したものをさらにアルキル化した第9表の実験結果がそれを示すものである。同表の試料中のイソパラフィン%とは、左側のは試料ペンタン留分中のイソパラフィン含量であるが、右側のは最初の反応後アルキレートを除去し、これを試料としたのもし最初の反応でイソパラフィンのみがアルキル化されたとすれば計算上26.9%となるということである。[49.0-30.2=18.8, 18.8÷(100-30.2)=26.9] この試料のアルキル化率が28.8%となったのみでなく、この反応後にもなお相当量のC<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>イソパラフィンが存在することがガスクロマトグラムから明らかであった。さらに

第9表 未反応留分の再アルキル化

反応温度	°C	18	18	
試料ペンタン留分	g	50	50	
試料中のイソパラフィン	%	49.0	26.9	
触媒	g	60	60	
プロペン導入速度	ℓ/hr	0.375	0.375	
反応継続時間	hr	8	8	
反応プロペン量	g	5.6	5.4	
反応後油分全量	g	54.0	54.2	
未反応留分	g	34.9	35.6	
油分全量中未反応留分	%	64.6	65.6	
試料の反応率	%	30.2	28.8	
反応生成油	g	19.1	18.6	
生成油中	{ アルキレート 重 合 油	g	17.9	17.3
		%	93.7	93.2
		g	1.2	1.3
		%	6.3	6.8
アルキレート/反応プロペン	%	320	321	
重合油/反応プロペン	%	21.4	24.1	

純ノルマルペンタンを上と同一条件でアルキル化した結果、アルキレートの生成が明らかに認められた。このアルキレートはプロペンによるアルキル化の場合もイソブテンによる場合も、すでに反応生成油の性状のところで述べたと同様C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>のイソパラフィンが主成分であった。イソペンタンは微量しか認められなかった。ノルマルパラフィンが直接アルキル化されるとは考え難いので<sup>2)~4)</sup>、まず異性化してイソペンタンを生じこのほとんど全部が直ちにアルキル化されたものと考えられる。しかしオレフィンを加えずに純ノルマルペンタンのみを同一条件で処理してみたが、イソペンタンの生成はほとんど認められなかった。したがって混入しているノルマルパラフィンの相当量を同時にアルキル化する条件については、ノルマルペンタンが異性化されるのによい条件が加味されねばならないものと考えられる。

## 6. 総 括

(1) ノルマルパラフィン、イソパラフィンのほぼ等量の混合物をアルキル化する場合、触媒活性の強い条件下に、導入オレフィン量を多くすることによって、含まれるイソパラフィン量よりもやや多い程度のパラフィンをアルキル化することができた。これはノルマルパラフィンの一部もアルキル化されたことによるが、その量は僅少であった。アルキレートはブテン、プロペンいずれをアルキル化剤とする場合にもC<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>等のイソパラフィン混合物が主成分であった。

(2) オレフィン導入量をとくに多くしても重合油が極端に多くなるということもなく、分子量の大きいパラフィンの生成が多くなった。

(3) アルキル化反応速度は相当に速いが、触媒活性が十分に強くなければ重合反応が優先する傾向が表われる。触媒量は試料パラフィンに対しほぼ等量以上必要である。アルキル化と重合との競争反応はとくに触媒量の少ない範囲内においては、オレフィン導入速度や導入量による影響よりも触媒量による影響のほうが大きい。

(4) 触媒活性の低下は、触媒中の  $\text{BF}_3$  の飛散、あるいは反応中に生成するオレフィンポリマー等が触媒と結合することによるものらしく、またこの結合の強さは  $\text{BF}_3$  を補給することによって遊離する程度のものである。

(5) 活性の低下した触媒は  $\text{BF}_3$  を補給することによって結合油を遊離し、 $\text{BF}_3$  をあらたに吸収して活性を回復する。

本研究に対し北海道科学研究費の交付を受け<sup>12)</sup>、試料ペンタン留分は興亜石油会社より提供された。同社にはその他数々のご協力を得た。元素分析については薬学科元素分析室前田堯子さんの労をわずらわした。厚く感謝の意を表する。

#### 参 考 文 献

- 1) V. N. Ipatieff, A. V. Grosse, H. Pines and W. Komarewsky: J. Am. Chem. Soc., **58**, 913 (1936).
- 2) A. V. Topchiev, S. V. Zavgorodnii and Ya. M. Paushkin: "Boron Fluoride and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry", p. 120 (1959), Pergamon Press.
- 3) 雨宮登三: "石油化学", p. 421 (1963), 産業国書.
- 4) 小方芳郎: "有機反応論", p. 243 (1951), 国民科学社.
- 5) E. C. Houghes and S. M. Darling: Ind. Eng. Chem., **43**, 746 (1951).
- 6) 長谷川博章: "リン酸- $\text{BF}_3$  触媒による芳族被炭化水素のアルキル化反応に関する研究", (昭和37年修士論文), p. 14.
- 7) 大塚・伊藤・青村・佐藤・長谷川: "リン酸- $\text{BF}_3$  触媒による芳香族炭化水素のアルキル化," (昭和37年化学3学会連合大会講演).
- 8) 2), p. 19.
- 9) B. T. Brooks, C. E. Boord, S. S. Kurzt and L. Schmerling: "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", III p. 372 (1955), Reinhold Publishing Corporation.
- 10) G. J. Karabatsos and F. M. Vane: J. Am. Chem. Soc., **85**, 729 (1963).
- 11) 9), p. 370.
- 12) 佐藤秀雄: 北海道科学研究費報告書第7集, p. 54 (1965), 北海道.