



Title	三フッ化ホウ素系触媒に関する研究（第3報）：ベンゼンのジイソブチレンによるDepolyalkylationにおけるBF <sub>3</sub> 系錯合体の触媒作用
Author(s)	米田, 徳彦; Yoneda, Norihiko; 鈴木, 勝彦 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 45, 67-80
Issue Date	1967-12-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40843">https://hdl.handle.net/2115/40843</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	45_67-80.pdf



# 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第3報)

— ペンゼンのジイソブチレンによる Depolyalkylation  
における  $\text{BF}_3$  系錯合体の触媒作用 —

米田 徳彦\* 鈴木 勝彦\*

青村 和夫\*\* 大塚 博\*

(昭和42年9月1日受理)

## Studies on Boron Trifluoride Complex Catalysts (III)

— The Depolyalkylation of Benzene with Diisobutylene  
in the presence of  $\text{BF}_3$ -complex catalysts —

Norihiko YONEDA, Katsuhiko SUZUKI

Kazuo AOMURA, Hiroshi OHTSUKA

(Received September 1, 1967)

### Abstract

The depolyalkylation of benzene with diisobutylene for preparing tert-butyl benzene was carried out in the presence of some  $\text{BF}_3$ -complex catalysts ( $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ ).

In this report, the effect of reaction conditions, such as catalyst amount,  $\text{BF}_3$  concentration of the catalyst, reaction temperature, feed velocity of olefin or time of maturing after olefin addition, were observed and discussed.

Among the catalysts used, the  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  complex catalyst gave the best results. The optimum reaction temperature was 30–50°C.

It was observed that the catalytic activity of the  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  complex was strongly influenced by its  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  mole ratio. The catalyst was quite inactive where the  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  mole ratio was 0.5 and lower. Where the  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  mole ratio was between 0.5 and ca 0.8, the catalyst was active for the polymerization and depolymerization of diisobutylene, but only slightly active for the tert-butylation of benzene with diisobutylene. The catalytic activity for the depolyalkylation of benzene with diisobutylene became predominant, when the  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  mole ratio of the catalyst was in close proximity with 1.

The life of the catalyst was also observed. Repeated use of the catalyst caused a gradual deterioration in its activity. The activity of the spent catalyst was restored to some extent by treating the catalyst with  $\text{BF}_3$ .

\* 応用化学第三講座

\*\* 工業分析化学第二講座

## 1. 緒 言

1936年, Ipatieff および Pines らは  $10^{\circ}\text{C}$ , 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  触媒のもとでベンゼンにジイソブチレンをアルキル化させたところ, tert-ブチルベンゼンやジ-tert-ブチルベンゼンなどの tert-ブチル化合物が得られることを認め, ジイソブチレンの depolymerization 生成物によるベンゼンの alkylation という意味でこの反応を depolyalkylation と名づけた<sup>1)</sup>. その後, Lee らはトルエンのジイソブチレンによる depolyalkylation を種々の触媒についておこない, tert-ブチルトルエンが  $\text{FeCl}_3$  や 99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  触媒で 10~30%, UOP 固体リン酸触媒で 40%,  $\text{AlCl}_3$  およびトルエンスルホン酸触媒で 66~68% の収率でそれぞれ得られることを認め, さらに,  $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  触媒では 80%, used  $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  触媒 (一度触媒として用いたものを再使用したもの) では 90% 以上の高収率で得られたと報告している<sup>2)</sup>. また, Sanford は低温 ( $-40\sim 0^{\circ}\text{C}$ ) でトルエンおよびベンゼンのジイソブチレンによるアルキル化反応を  $\text{AlCl}_3$  触媒でとくに直接アルキル化を目的として行なっている<sup>3)</sup>. Sanford の実験結果によるとジイソブチレンのベンゼンへの直接アルキル化はトルエンに比較して困難であり, また反応温度が高くなるに従ってポリマーや直接アルキル化生成物は減少すると報告している. 彼らの別の報告では  $\text{AlCl}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  触媒を用い, トルエンに対しジイソブチレンを作用させた場合には高収率 (84.7%) で tert-オクチルトルエンが生成し tert-ブチルトルエンはほとんど生成しないと述べている<sup>4)</sup>. また, トリイソブチレン, テトライソブチレンなどを用いるとベンゼンに対しては tert-ブチルベンゼンやオクチルベンゼンが生成物になる. 一方トルエンの場合はトリイソブチレンを用いたときはオクチルトルエン, ドデシルトルエン, ブチルトルエンをほぼ 2:1:1 の割合で生成しヘキサデシルトルエンの生成量は少ないという. また, Kelly らはキシレン異性体の tert-ブチル化による分離法に対しジイソブチレンを tert-ブチル化剤として用いている<sup>5)</sup>.

本報告において, 著者らは, ベンゼンのジイソブチレンによる depolyalkylation における  $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  および  $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$  などの  $\text{BF}_3$  系錯合体の触媒作用について検討した結果について報告する.

## 2. 実験方法

$\text{BF}_3$  系錯合体の製法とほぼ同様である. ジイソブチレンは, 丸善石油製のものを分留し, その  $100\sim 105^{\circ}\text{C}$  留分を用いた. NMR およびガスクロマトグラフィーによる分析によると, 2,2,4-トリメチルペンテン-1 が 75.0%, 2,2,4-トリメチルペンテン-2 が 23.5%, その他 1.5% である.

アルキル化反応装置としては 100cc 3 口 (ジイソブチレン滴下漏斗, 温度計, 攪拌機付) フラスコを用いた.

また, 以下の表および図に記されているジイソブチレン (D.I.B.) 反応率, ベンゼン反応率, tert-ブチルベンゼン (t-B.B.) 収率, t-B.B. 選択率などは次の式によった.

$$\text{反応率 (\%)} = \frac{\text{原料} - \text{未反応量}}{\text{原料}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{生成量}^{**}}{\text{原料}^*} \times 100$$

\* ベンゼンとジイソブチレンの等量混合物の重量

\*\* tert-ブチルベンゼンの生成量

ベンゼンベースの選択率 (%)

$$= \frac{\text{t-B.B. に変化したベンゼン量}}{\text{反応ベンゼン量}} \times 100$$

$$= \frac{\text{生成 t-B.B. mol}}{\text{反応ベンゼン mol}} \times 100$$

ジイソブチレンベースの選択率 (%)

$$= \frac{\text{t-B.B. に変化した D.I.B. 量}}{\text{反応 D.I.B. 量}} \times 100$$

D.I.B. ベースの選択率は、原料芳香族と D.I.B. とを化学量論的に当量用いている場合、D.I.B. が 100% 反応しているときは収率と同じ値となる。以後の実験でとくにことわらない場合はベンゼンベースの選択率である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ベンゼンのジイソブチレンによる depolyalkylation における $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系

##### 錯合体の触媒作用

##### 3.1.1 触媒量の影響

実験結果を Table 1 に示す。

ベンゼンの反応率、t-B.B. の収率は触媒量の増加とともに上昇するが、触媒量が 8 g 以上

Table 1. Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (I)  
(Effect of Catalyst Amount)

		React. time : 60 mins React. temp.: 20-25°C Benzene : 19.5 g (1/8 mol) *D.I.B. : 14.0 g (1/8 mol) *D.I.B. was charged in first 5 mins during reaction					
Catalyst	g	3.0	5.0	8.0	12.0	18.0	24.0
	mol	0.04	0.06	0.10	0.15	0.22	0.29
Conversion							
D.I.B.	%	100	100	100	100	100	100
Benzene	%	28.6	41.9	49.7	54.3	48.6	53.8
t-B.B. yield	%	6.0	15.5	32.3	29.6	28.7	31.5
Selectivity	%	21.5	36.6	63.9	55.6	58.8	57.7

になると触媒量に無関係に一定になる。また、触媒量が 8 g 以下の場合でも D.I.B. の反応率は 100% である。しかし、これらの t-B.B. への転換量は非常に少ない。すなわち、D.I.B. は非常に分解しやすく触媒量が少ない場合でもトリイソブチレンあるいはそれ以上の高次重合物に変化する。しかし、ベンゼンに depolyalkylation させるにはある一定量以上（この場合は約 8 g）の  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  触媒が必要である。

### 3・1・2 原料モル比の生成物に及ぼす影響

ベンゼンと D.I.B. の反応初期モル比をいろいろ変化させた場合の生成物に及ぼす影響について実験した。結果を Table 2 に示す。

**Table 2.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (II)  
(Effect of Benzene/D.I.B. Mole Ratio)

		React. temp. : 20-25°C D.I.B. : 14.0 g (1/8 mol) *See Table 1 Cat., $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ : 12.0 g							
Benzene/D.I.B. mole ratio		1	1	2	2	4	4	4	4
React. time	min	60	180	60	180	60	120	180	240
Composition of product									
D.I.B.	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzene	%	12.1	0.3	29.6	23.7	61.6	55.5	48.0	46.8
t-B.B.	%	37.1	43.4	36.0	45.6	15.0	22.5	35.4	34.3
Others	%	50.8	56.3	34.4	30.7	23.4	22.0	16.6	18.9
Conversion									
D.I.B.	%	100	100	100	100	100	100	100	100
Benzene	%	71.0	97.0	51.3	61.0	18.0	26.0	35.9	37.8
t-B.B. yield	%	36.3	42.5	34.4	43.6	14.5	21.7	34.1	33.0
Selectivity									
D.I.B. base	%	26.4	30.6	34.4	43.6	23.2	34.9	55.0	53.2
Benzene base	%	73.3	65.0	67.0	61.9	65.0	67.3	76.5	70.0

予想されるように、ベンゼン/D.I.B. モル比を大きくとれば t-B.B. の収量や D.I.B. ベースの選択率は増加するが、ベンゼンベースの選択率はほぼ 70% でベンゼン/D.I.B. モル比の影響をほとんど受けない。

### 3・1・3 D.I.B. の滴下速度の影響

実験結果を Table 3 に示す。

D.I.B. の滴下時間の長短にかかわらず D.I.B. はほとんど完全に反応しているが、ベンゼン反応率は滴下時間の短いほど大きい。したがって、ベンゼンベースによる選択率は上昇する。しかし、t-B.B. の収率はいずれの場合も 30% 前後でほぼ一定である。このようにベンゼンの反応量が大きいにもかかわらず t-B.B. の収率が大きくならない理由は、D.I.B. の滴下時間の短い場合、すなわち後反応時間が長い場合は D.I.B. の解重合物とベンゼンとの間に種々のアルキル化反応が起こり  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_7$ , や  $\text{C}_4\text{-C}_6\text{-C}_4$  などのアルキルベンゼンの副生があるため

**Table 3.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (III)  
(Effect of Feeding Time of D.I.B.)

		React. temp. : 20-25°C React. time (in total): 60 mins D.I.B. : 14.0 g Benzene : 19.5 g Cat., $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ : 12.0 g				
Feeding time	min	0*	5	30	50	
Conversion						
D.I.B.	%	100	100	100	100	
Benzene	%	57.4	54.3	46.1	47.1	
t-B.B. yield	%	30.8	29.6	30.2	31.7	
Selectivity	%	53.5	55.6	65.7	67.3	

\* All D.I.B. was added just before the reaction.

と考えられる。これらの物質のガスクロマトグラフィーによる分析によると D.I.B. の滴下速度が速い場合のほうがこれらの物質が多く生成していることが認められた。このような副反応を避ける点からは D.I.B. の滴下速度を遅くしたほうが良いと考えられるが、t-B.B. の収率に対しては滴下速度の影響はほとんど認められない。しかし、この実験では D.I.B. の滴下速度の影響と同時に後反応時間の影響も入ってくるため 3.1.4 で後反応時間の影響について実験する。

#### 3.1.4 反応時間の影響

反応温度 20~25°C において一定反応時間後、反応系に多量の水を加えて触媒を分解することにより反応を完全に中止させ、そのときの生成物を分析した結果を Table 4 および Fig. 1 に示す。反応系に D.I.B. を加え終わった瞬間 (5 分後) には D.I.B. はほぼ 30% ほど未反応のま

**Table 4.** Depolyalkation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (IV)  
(Effect of Reaction Time at 20-25°C)

		D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene: 19.5 g Cat., $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ : 12.0 g															
React. time	min	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90	120	150	180	240	360	540
Composition Product																	
D.I.B.	%	31.6	30.6	17.5	12.3	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzene	%	55.9	47.8	44.7	42.2	36.9	35.3	31.3	29.6	26.6	24.7	22.5	23.7	24.4	22.5	21.0	
t-B.B.	%	11.9	17.2	26.5	28.7	29.4	26.9	37.2	39.0	36.0	43.8	48.5	47.5	45.6	48.7	46.6	46.3
Others	%	0.6	5.3	11.3	16.8	31.8	37.8	31.5	29.7	34.4	29.6	26.8	30.0	30.7	26.9	30.9	32.7
Conversion																	
D.I.B.	%	27.8	30.0	61.4	80.0	94.3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Benzene	%	9.2	21.5	26.6	30.7	39.4	42.0	48.7	48.7	51.3	56.4	59.8	63.1	61.0	60.0	63.1	65.7
t-B.B. yield	%	11.3	16.4	25.4	27.4	28.1	25.7	35.6	37.4	34.4	41.9	46.2	45.5	43.6	46.5	44.5	44.2
Selectivity	%	72.7	78.6	94.1	90.0	71.4	62.2	72.7	76.8	67.0	73.6	77.5	71.6	61.9	81.5	77.8	67.2

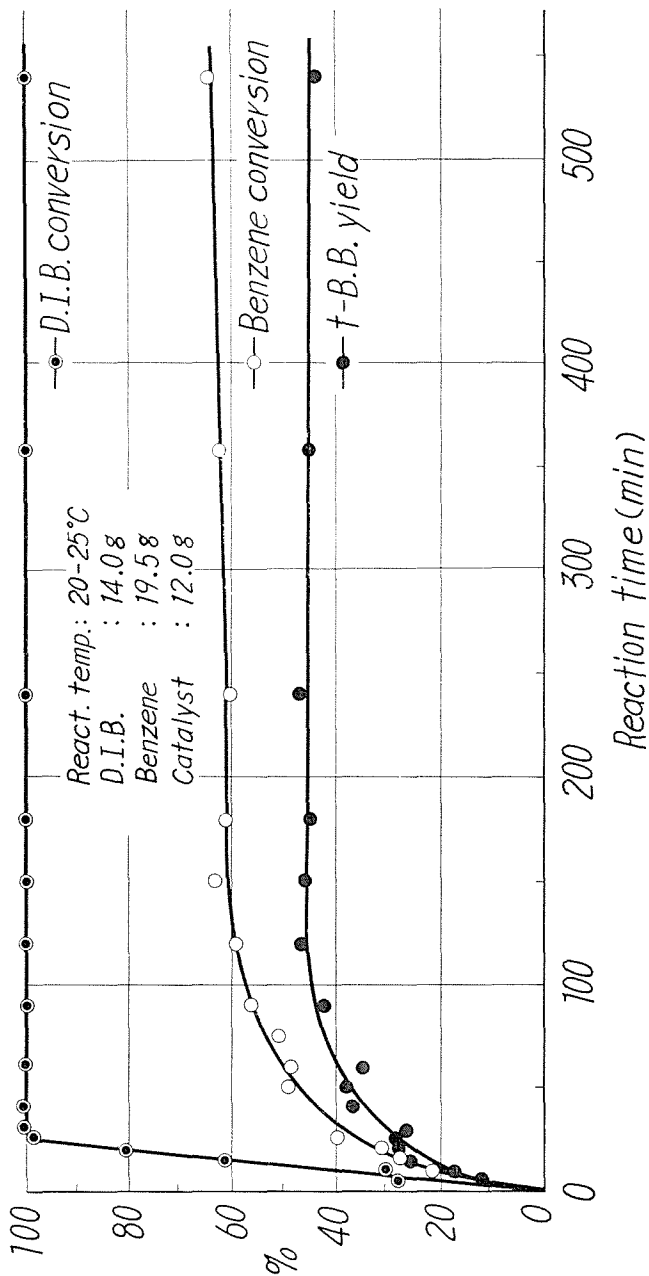


Fig. 1. Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst  
 (Effect of the Reaction Time)

ま系内に残存する。しかし、後反応時間が長くなるに従って次第に反応して30分後にはほぼ100%反応する。

一方ベンゼンは、D.I.B. が反応し終わった後も反応する傾向があり、120分後によりやくほぼ60%の反応率で一定となる。また、t-B.B. の収率はベンゼンの反応率とほぼ併行しており、120分後に45%とほぼ一定となり、それ以上後反応時間を長くしても変化しない。結局120分以上 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ で処理すると生成物間に平衡が成立するものと思われる。また、ベンゼンとベースの選択率は反応時間に関係なくほぼ一定である。 $\text{C}_8$ の生成はほとんど認められない。

D.I.B. がほぼ完全に反応した後もt-B.B. が生成してくる理由としては、D.I.B. が重合してトリイソブチレン以上の重合体となり次にこれらとベンゼンとの間にdepolyalkylationが起こった結果であると考えられる。この場合、t-B.B. の生成のほかにも $\text{C}_5$ 、 $\text{C}_7$ などの生成することも考えられるのでこのことを確かめるために次の種々の試料とベンゼンとの混合物に $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯合体を加え20~25°Cで120分攪拌した。

- D.I.B. とベンゼンとの反応生成物の沸点200°C以上の留分。(t-B.B. は含まない)
- D.I.B. を $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ で重合させた生成物の沸点200°C以上の留分。氷点降下法による分子量測定では平均分子量268(ほぼイソブチレン4~5量体に相当)
- イソブチレンを $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ で重合させた生成物の150°C以上の留分で平均分子量は152(ほぼイソブチレン3量体以上)
- D.I.B. とベンゼンとの反応生成物を精密分留した重合油、沸点235°Cで平均分子量は228(ほぼイソブチレン4量体に相当)

実験結果をTable 5に示す。

**Table 5.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  (V)  
(Depolyalkylation with Depolymerization and  
Polymerization Products of D.I.B.)

		React. temp. : 20-25°C React. time : 120 mins Benzene : 19.5 g Cat., $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ : 12.0 g Olefin : 14.0 g *See Table 1			
Olefin		A	B	C	D
Benzene conversion	%	23.5	16.4	22.6	28.2
t-B.B. yield	%	18.5	13.5	19.4	23.0

いずれの場合にもt-B.B. の生成が認められ、このことからTable 4およびFig. 1に示されるようにD.I.B. が反応し終わったあともt-B.B. が生成することが説明される。

次に、D.I.B. 35gに $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  24gを加えて攪拌した場合に生成する重合油は処理時間5分のものはD.I.B. の90%以上が重合してイソブチレンの3~4量体になった。また、処理時間

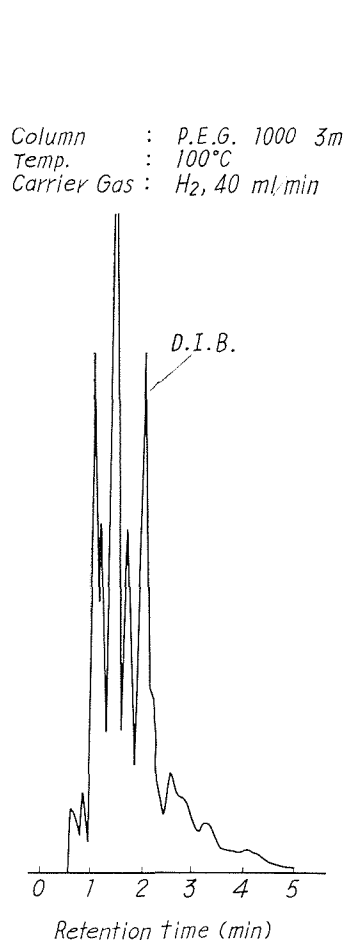


Fig. 2-1 Gaschromatogram of Depolymerization and Polymerization Products of D.I.B. with BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (~100°C Fraction)

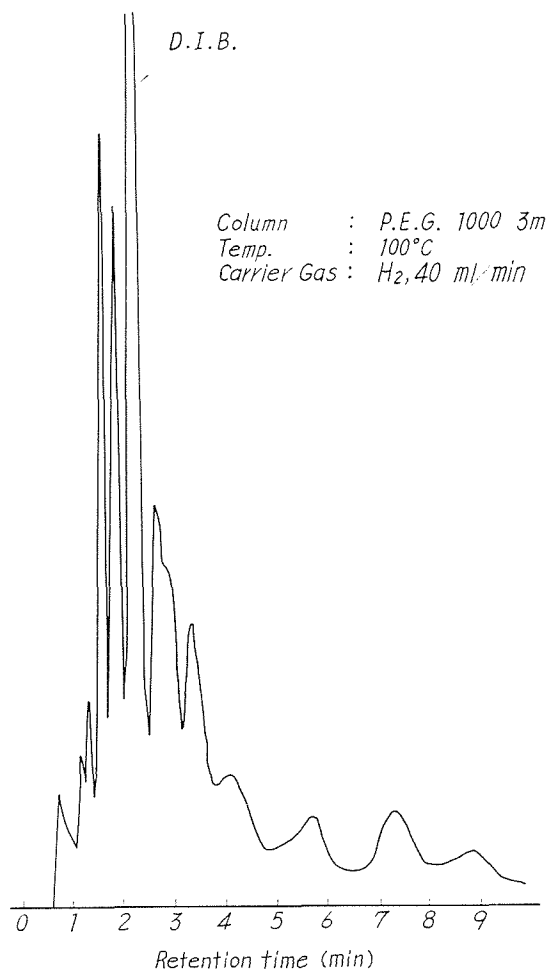


Fig. 2-2 Gaschromatogram of Depolymerization and Polymerization Products of D.I.B. with BF<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (100-120°C Fraction)

30分のもはその75%が沸点300°C以下の重合体であった。これらの反応における生成物のうち、D.I.B.の沸点以下の留分および100~120°C留分のガスクロマトグラムをFig.2に示す。

Fig.2より明らかなようにD.I.B.はC<sub>8</sub>以下の炭化水素にも分解していることが認められる。たま、各ピークの物質はC<sub>5</sub>~C<sub>12</sub>の種々のオレフィンやパラフィンから成るものと考えられる。

### 3・1・5 反応温度の影響

反応時間120分の場合の反応温度の影響を観察した。結果をTable6に示す。

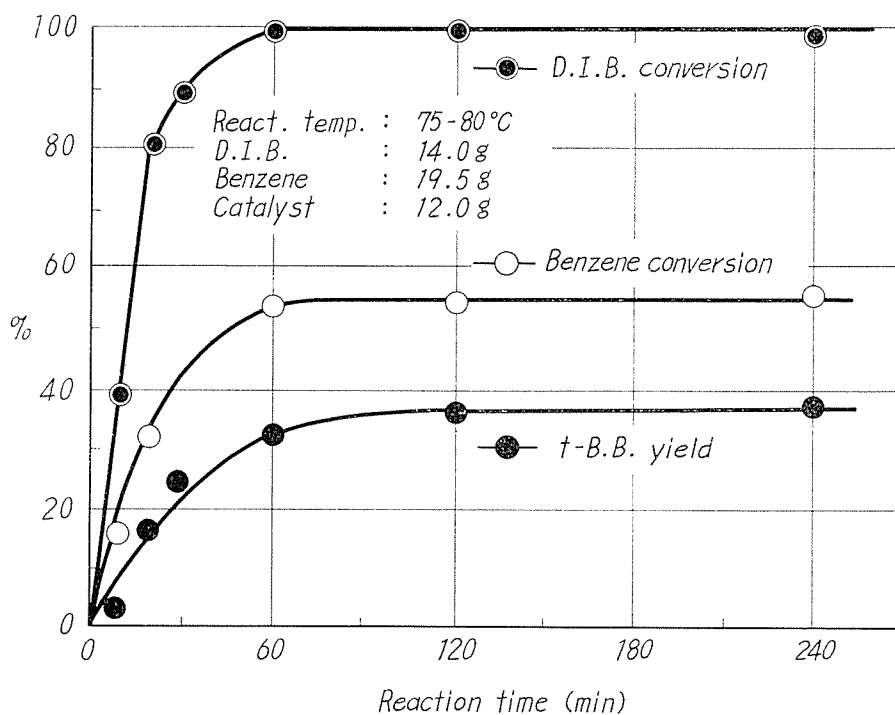
20°C以下の反応温度の場合D.I.B.およびベンゼンの反応率、ならびにt-B.B.の収率が悪いのは反応速度が遅いためと考えられる。また、反応温度が低いほどc1ccccc1-C<sub>8</sub>の生成が多くなる傾向があるが、その生成量は非常にわずかである。60°C以上でt-B.B.の選択率が低下す

**Table 6.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (VI)  
(Effect of Reaction Temperature)

		React. time : 120 mins D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene : 19.5 g Catalyst : 12.0 g				
React. temp.	°C	5~10	20~25	35~40	50~55	75~80
Conversion D.I.B.	%	89.2	100	100	100	100
Benzene	%	48.2	59.8	58.3	57.1	53.9
t-B.B. yield	%	30.8	46.2	45.4	47.2	36.4
Selectivity	%	65.0	77.5	78.5	83.9	68.5

**Table 7.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (VII)  
(Effect of Reaction Time at 75-80°C)

React. time	min	10	20	30	60	120	240
Conversion D.I.B.	%	39.3	80.0	89.4	100	100	100
Benzene	%	15.9	31.8	50.7	54.4	53.9	55.5
t-B.B. yield	%	3.0	16.4	23.9	31.6	36.4	37.4
Selectivity	%	19.4	54.2	47.5	59.3	68.5	68.5

**Fig. 3.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst  
(Effect of Reaction Time)

るのはジソブチレン重合物とベンゼンとの反応による  $\text{C}_5$ 、 $\text{C}_7$  その他の高次アルキルベンゼン類の生成のためと考えられる。

次に反応温度 75~80°C の場合の反応時間の影響を観察した結果を Table 7 および Fig. 3 に示す。

反応温度 20~25°C の場合 (Table 4 および Fig. 1) と比較してみると D.I.B. は共に 30 分でほぼ 100% 反応しているが、ベンゼンの反応率と t-B.B. の収率とは反応温度 20~25°C の場合 120 分ではほぼ一定になるのに対し 75~85°C の場合は 60 分ではほぼ一定になっている。一方、これらの一定値は反応温度 20~25°C の場合のほうが 75~80°C の場合よりもそれぞれ約 10% ほど高い。このような結果が得られるのは、生成物間の平衡組成が温度によって異なるためと考えられる。

### 3.1.6 触媒の $\text{BF}_3$ 濃度の影響

種々の  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比の  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体を触媒として用いた結果を Table 8 に示す。

**Table 8.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (VIII)  
(Relationship between the Catalyst Activity and  $\text{BF}_3$   
Concentration of the Catalyst).

		React. time : 60 mins React. temp.: 20-25°C D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene : 19.5 g Catalyst : 12.0 g					
$\text{BF}_3$ conc. of the catalyst	wt %	64.9	70.0	73.6	75.1	77.0	78.2
$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio		0.49	0.62	0.77	0.80	0.89	0.95
Conversion							
D.I.B.	%	7.0	75.7	100	100	100	100
Benzene	%	—	2.5	26.2	32.3	58.5	54.3
t-B.B. yield	%	—	1.5	17.6	17.9	22.7	29.6
Selectivity	%	—	60.0	66.1	46.2	39.5	55.6

$\text{B}_3\text{F}/\text{H}_2\text{O}$  モル比が 0.5 以下では D.I.B. もベンゼンもほとんど反応しないが、0.5 以上になると D.I.B. は反応するようになり 0.77 以上では 100% 反応している。しかし、ベンゼンの反応率は D.I.B. ほど高くなく  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比 0.77 以上でようやく相当の大きさとなり、それからモル比の増大とともに増加している。また、t-B.B. の収率も  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比が高くなるにつれて増加し最も高い  $\text{B}_3\text{F}/\text{H}_2\text{O}$  モル比のときに最大となる。すなわち、 $\text{B}_3\text{F}/\text{H}_2\text{O}$  モル比が 0.5~0.77 の間では D.I.B. の分解に対する触媒活性は充分にあるが depolyalkylation に対する触媒活性は小さい。したがって、depolyalkylation を効果的に行なうためには、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比がなるべく 1 に近い  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体を用いなければならない。

### 3.1.7 触媒を再使用した場合の活性と触媒中の $\text{BF}_3$ 濃度変化

**Table 9.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (IX)  
(Repeated Use of the Catalyst)

		React. temp.: 20-25°C D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene : 19.5 g								
Experimental No.		5~11	5~12	5~13	5~14	5-15	5~16	5~17	5~18	5~19
Times of Repetition		1	2	3	4	5	6	1	2	3
React. time	min	60	60	60	60	60	60	120	120	120
BF <sub>3</sub> conc. of the catalyst	initial	78.2	72.8	68.6	65.5	62.4	60.3	78.2	71.0	58.8
	final	72.8	68.6	65.5	62.4	60.3	57.0	71.0	58.8	43.1
Cat. amount	g	13.2	12.5	12.3	12.0	11.5	10.9	13.0	12.6	11.8
Conversion	D.I.B.	100	100	89.3	90.0	70.7	29.2	100	100	98.0
	Benzene	57.0	42.6	32.6	26.8	10.3	9.8	53.7	17.9	1.6
t-B.B. yield	%	29.0	29.0	22.1	12.9	6.0	—	48.1	12.8	0.9
Selectivity	%	51.4	68.8	72.1	49.0	5.0	—	88.5	71.5	45.0

一度反応に使用した触媒を、原料 (D.I.B. とベンゼン) を新しくして再び触媒として用いた場合の活性および触媒中の  $\text{BF}_3$  濃度の変化などについて実験した。結果を Table 9 に示す。

触媒の使用回数の増加に従って触媒中の  $\text{BF}_3$  濃度は減少し D.I.B. 反応率、ベンゼン反応率、t-B.B. 収率なども減少する。しかし、Table 8 の  $\text{BF}_3$  濃度の対応するそれと比較した場合 Table 9 のほうの側がいずれも高い値を示しており、また  $\text{BF}_3$  濃度がみかけ上  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  モル比 0.5 以下になっても (使用回数 4 回のとき) 活性があるように見える。これは実際に  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  が 0.5 以下になったためでなく  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体になんらかの物質 (多分高次の重合物と考えられる) が蓄積あるいは付着して触媒中の  $\text{BF}_3$  濃度がみかけ上希釈されたためと考えられる。このことは Table 9 において触媒の 1 回の使用時間の長い場合 (Ex. No. 5-17~19) のほうがみかけ上その  $\text{BF}_3$  濃度の減少割合が大きいためからもうなずける。なお、一度用いた触媒のほうが良いという Lee 氏らの報告は後反応時間の影響があるためであろうと考えられる。

次に一度活性の低下した触媒に  $\text{BF}_3$  ガスを再吸収させて触媒活性の再生を試みた。

結果を Table 10 に示す。この場合、多量の  $\text{BF}_3$  が吸収され触媒活性はかなり再生されているが完全にもとの活性ある

**Table 10.** Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  Catalyst (X)

(Activation of the Spent Catalyst)

		React. time : 60 mins React. temp. : 20-25°C D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene : 19.5 g Catalyst : 12.0 g		
		Catalyst	Spent	Activated
BF <sub>3</sub> conc. of the catalyst	wt %		67.2	74.0
Conversion				
D.I.B.	%		100	100
Benzene	%		20.6	42.6
t-B.B. yield	%		14.0	27.8
Selectivity	%		58.6	78.5

状態には回復しない。このことから、触媒活性を低下させる原因としては触媒中の  $\text{BF}_3$  濃度の低下 ( $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体からの  $\text{BF}_3$  の離脱) と触媒への重合物などの何らかの結合あるいは付着という2つのことが考えられる。ベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応においては原料プロピレンの  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体への結合が触媒活性を低下させる原因であると先に報告したが<sup>6)</sup>, D.I.B. の場合は D.I.B. と  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体との結合ははっきりとは認められなかった。しかし、触媒と D.I.B. あるいは D.I.B. 高次重合物とのなんらかの結合あるいは付着が活性低下への原因であると考えられる。触媒とこれら物質との結合状態についてはさらに検討する必要がある。

### 3.2 リン酸, 硫酸およびこれらの $\text{BF}_3$ 錯合体の depolyalkylation における触媒作用

市販のオルトリン酸および硫酸を触媒とした場合の実験結果を Table 11 に示す。

Table 11. Depolyalkylation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Catalyst

Catalyst		87% $\text{H}_3\text{PO}_4$			96% $\text{H}_2\text{SO}_4$			81% $\text{H}_2\text{SO}_4$	
		20~25	20~25	75~80	20~25	20~25	50~60	0~5	80~90
React. temp.	°C	20~25	20~25	75~80	20~25	20~25	50~60	0~5	80~90
React. time	min	60	360	60	60	360	60	180	60
Cat. amount	g	20.0	20.0	12.0	12.0	20.0	12.0	25.0	20.0
Material									
D.I.B.	g	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	28.0	14.0
Benzene	g	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
Conversion									
D.I.B.	%	24.2	34.5	25.6	89.5	100	—	100	11.3
Benzene	%	—	3.1	2.5	20.0	32.1	—	60.0	—
t-B.B. yield	%	—	—	1.0	4.8	6.9	—	4.1	—
Selectivity	%	—	—	—	23.9	25.3	—	9.0	—

87%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を用いた場合, D.I.B. の反応率はかなり悪くまた t-B.B. の生成はほとんど認められず反応温度が高い場合にわずかに生成するのみである。

硫酸の場合, 81%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いたときはリン酸の場合と同様ほとんど活性がないが 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  のときは D.I.B. はほぼ完全に反応する。しかし, t-B.B. の生成は少なく, ベンゼンベ

Table 12. Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  Catalyst

D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene: 19.5 g									
React. temp.	°C	20~25	20~25	55~60	75~80	75~80	75~80	85~90	75~80
React. time	min	60	240	60	60	120	180	60	240
Cat. amount	g	12	24	12	12	12	12	12	12
Conversion									
D.I.B.	%	91.0	100	100	100	100	100	100	100
Benzene	%	10.5	29.2	46.6	47.2	59.0	50.3	52.9	59.5
t-B.B. yield	%	6.9	23.0	20.9	27.5	39.9	45.1	32.5	40.3
Selectivity	%	63.7	78.8	44.8	58.2	69.3	89.6	61.5	68.5

ースの選択率は悪い。また、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  触媒と異なって、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_8$  や高次アルキルベンゼン類の生成が多い。また、 $60^\circ\text{C}$  の場合はベンゼンのスルホン化が激しい。

次に 87%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  および 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に  $\text{BF}_3$  を吸収させたものを触媒として用いた場合の結果を Table 12, Table 13 に示す。

Table 13. Depolyalkylation with  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  Catalyst

		D.I.B. : 14.0 g *See Table 1 Benzene: 19.5 g					
React. temp.	$^\circ\text{C}$	20~25	20~25	20~25	20~25	50~60	80~90
React. time	min	60	180	240	60	60	60
Cat. amount	g	12	12	12	24	12	12
Conversion							
D.I.B.	%	100	100	100	100	100	—
Benzene	%	37.5	33.8	36.9	41.0	24.1	—
t-B.B. yield	%	6.0	17.3	18.8	13.7	7.5	—
Selectivity	%	18.1	50.0	50.7	33.4	30.8	—

$\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  触媒を用いた場合、反応温度の上昇とともにベンゼンの反応率および t-B.B. 収率が高くなり  $90^\circ\text{C}$  で  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  触媒を用いた場合とほぼ同じ程度の反応率および収率が得られる。 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体は  $70^\circ\text{C}$  以上になると分解が激しいがこの反応において  $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  錯合体は  $90^\circ\text{C}$  でも充分使用可能であった。

硫酸に  $\text{BF}_3$  を吸収させたものは  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$  と考えられる錯合体であるが、depolyalkylation における触媒活性は硫酸よりも高い。しかし、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体ほどの活性は示さない。また、反応温度が高くなるとスルホン化が顕著になる。

結局、リン酸、硫酸ならびにこれらに  $\text{BF}_3$  を吸収させた触媒は  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体触媒にくらべて depolyalkylation に対する活性は低く、また、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体触媒では、D.I.B. によるベンゼンの直接アルキル化の結果生ずる  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_8$  やさらに高次のアルキルベンゼン類の生成が少ないのにくらべてこれらの触媒では多く生成する。このように同じプロトン酸触媒でありながら、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  錯合体が他のプロトン酸よりも depolyalkylation に対して大きな活性を示すことについて理論的な説明は今日までのところされていない。これらのプロトン酸の酸度関数などを考慮して、今後検討すべき問題と思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) Ipatieff, V. N. and Pines, H.: J. Am. Chem. Soc., **58**, 1056 (1936).
- 2) Lee, R. J., Knight, H. M. and Kelly, J. T.: Ind. Eng. Chem., **50**, 1001 (1958).
- 3) Sanford, R. A., Konach, S. M. and Friedman, B. S.: Ind. Eng. Chem., **51**, 1455 (1959).
- 4) Sanford, R. A., Konach, S. M. and Friedman, B. S.: *ibid.*, **52**, 679 (1960). J. Am. Chem. Soc., **75**, 6326 (1953).

- 5) Kelly, J. T., King, J. R. and Knight, H. M.: *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 293 (1962).
- 6) a. 米田, 青村, 大塚: 北海道大学工学部研究報告, **40**, 149 (昭 41-3).  
b. Yoneda N., Aomura K. and Ohtsuka H.: *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **8**, 19 (1966).
- 7) 米田, 青村, 大塚: 第7回石油学会研究発表会講演要旨, p 101, (1964).