



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三フツ化ホウ素系触媒に関する研究（第4報）：アルキル化反応におけるBF ₃ -H ₂ O錯体の活性型（HBF ₃ OH）について
Author(s)	長谷川, 英司; Hasegawa, Eishi; 米田, 徳彦 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 53, 233-240
Issue Date	1969-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40934
Type	departmental bulletin paper
File Information	53_233-240.pdf



三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第4報)

— アルキル化反応における $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体の
活性型 (HBF_3OH) について —

長谷川英司** 米田徳彦* 四ツ柳隆夫**
青村和夫** 大塚 博*

(昭和43年12月2日受理)

Studies on the Boron Trifluoride Catalyst (IV)

— On the Active Form (HBF_3OH) of $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$
Complex Catalyst in the Alkylation Reaction —

Eishi HASEGAWA, Norihiko YONEDA, Takao YOTSUYANAGI,
Kazuo AOMURA and Hiroshi OHTSUKA

(Received December 2, 1968)

Abstract

The active form of $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex catalyst in the alkylation of benzene with propylene was considered to be a proton donor substance ($\text{H}^+\text{BF}_3\text{OH}^-$) formed by the combination of BF_3 with H_2O .

In this paper, the durability of $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex catalyst was studied with special reference to the behaviors of the active form $\text{H}^+\text{BF}_3\text{OH}^-$ in the catalyst.

The experimental results were summarized as follows:

1) The catalyst was inactive at the reaction temperature of $10\sim 50^\circ\text{C}$, when the $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio of the catalyst was 0.5 or lower. However, at the reaction temperature of 70°C , the $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex having low $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio such as 0.4 showed some catalytic activity.

2) When the content of HBF_3OH in the catalyst was kept constant, the total amount of absorbed propylene was greatly affected by the BF_3 concentration in the catalyst and the reaction temperature.

3) At the reaction temperature of 10°C , the higher the BF_3 concentration in the catalyst, the longer the life of the catalyst. Generally speaking, high BF_3 concentration in the catalyst favored the durability of the catalyst. For example, 0.9 and higher $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio at the reaction temperature of 30°C and 0.80 and higher $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio at the reaction temperature of 50°C gave a long life to the catalyst, respectively.

4) These values of the $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio in the catalyst corresponded to the compositions of the stable $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ complexes at 30°C and 50°C .

* 応用化学第三講座

** 工業分析化学第二講座

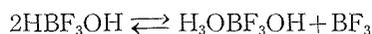
5) In the case of reaction temperature of 70°C, the total amount of reacted propylene increased with the decrease of the BF₃ concentration in the catalyst contrary to the results obtained at lower reaction temperatures. However, in this case, hydration of propylene accompanied the alkylation reaction to a remarkable extent.

6) The total amount of absorbed propylene also increased with the decrease of the feed rate of propylene. This tendency was remarkable especially when using the catalyst having high BF₃/H₂O mole ratios.

7) The main cause of the deterioration of BF₃-H₂O catalyst in the alkylation of benzene with propylene was considered to be the chemisorption of propylene to the catalyst to form the ester-like substance (C₃H₇⁺...BF₃OH⁻).

1. 緒 言

BF₃/H₂O モル比 0.5 以上の BF₃ 濃度の BF₃-H₂O 錯体は、主として HBF₃OH と H₃OBF₃OH の二種の物質から成っていると考えられている¹⁾。HBF₃OH は不安定で次式のよりに BF₃ を遊離して H₃OBF₃OH になろうとする傾向がある。



アルキル化反応において BF₃-H₂O 錯体中の触媒活性を有する形は上述の HBF₃OH と考えられている¹⁾。すなわち、HBF₃OH は強いプロトン酸 H⁺BF₃OH⁻ であってオレフィンをカルボニウムイオン化する能力をもち、触媒として作用する。

本報告では BF₃-H₂O 錯体を触媒とす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、BF₃-H₂O 錯体中の HBF₃OH に着目し、種々の BF₃/H₂O モル比の BF₃-H₂O 錯体中の HBF₃OH 含有量を一定にした場合における、触媒活性の低下するまでに吸収されるプロピレンの全吸収量やアルキル化反応生成物の収率およびその組成分布などを、種々の反応条件下において観察し、その特性を検討した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 実験装置

アルキル化反応装置としては、500 cc の 4 つ口フラスコを用い、充分脱水したベンゼン 1 モルと所定量の触媒を加え（液相不均一系）、一定反応温度（10～70°C）で充分攪拌しながらプロピレンを一定流速（0.2～0.4 l/分）で導入することによって反応を行なった²⁾。主生成物はイソプロピルベンゼン（クメン）であり、FID ガスクロマトグラフィにより定量した。

2.2 触媒量のとり方

HBF₃OH 量を一定にしたときの、種々 BF₃ 濃度の触媒量 W (g) の決め方は次のとおりである。

いま、触媒中の BF₃ 濃度 M (BF₃/H₂O モル比であらわす) のものを W (g) とったとき、そ

のうち $x(g)$ は HBF_3OH , $y(g)$ は $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ の形で存在すると考える。

すなわち,

$$x+y=W \quad (1)$$

$$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O} \text{ モル比}=M \quad (2)$$

であらわされる。ただし, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が 0.5 以上の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体についての場合である。

HBF_3OH , $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ の分子量はそれぞれ, 85.8, 103.8 であるから

$$x(g) \text{ 中に含まれる } \text{BF}_3 \text{ 量は } \frac{67.8}{85.8} x \quad (3)$$

$$x(g) \text{ 中に含まれる } \text{H}_2\text{O} \text{ 量は } \frac{18.0}{85.8} x \quad (4)$$

となり, 同様に

$$y(g) \text{ 中に含まれる } \text{BF}_3 \text{ 量は } \frac{67.8}{103.8} y \quad (5)$$

$$y(g) \text{ 中に含まれる } \text{H}_2\text{O} \text{ 量は } \frac{36.0}{103.8} y \quad (6)$$

となる。

(2)~(6) 式より次式が成立する。

$$\frac{\text{BF}_3}{\text{H}_2\text{O}} \text{ モル比} = M = \frac{\frac{1}{67.8} \left(\frac{67.8}{85.8} x + \frac{67.8}{103.8} y \right)}{\frac{1}{18} \left(\frac{18}{85.8} x + \frac{36}{103.8} y \right)} = \frac{\frac{x}{85.8} + \frac{y}{103.8}}{\frac{x}{85.8} + \frac{2y}{103.8}}$$

$$\therefore M = \frac{103.8x + 85.8y}{103.8x + 171.6y} \quad (7)$$

(1) 式より $y=W-x$ を (7) 式に代入すると,

$$M = \frac{103.8x + 85.8(W-x)}{103.8x + 171.6(W-x)}$$

これを W について解くと,

$$W = \frac{67.8M + 18}{171.6M - 85.8} x = \frac{0.79M + 0.21}{2M - 1} x \quad (8)$$

すなわち, 既知 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 $M(M>0.5)$ の錯体について HBF_3OH 含量を決められた値 x になるようにサンプリングするには, 上式(8)に従って $W(g)$ 秤りとれば良いわけである。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 触媒中の BF_3 濃度の影響

種々 BF_3 濃度 ($M>0.5$) の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体について, HBF_3OH 量を一定 (反応温度 10°C

のときには 8.0 g, 反応温度 30~70°C では 4.0 g) となるような触媒量のもとで, プロピレン導入速度 0.3 l/分 で導入してアルキル化反応を行ない, 活性低下が生ずるまでに吸収するプロピレン量を観察した。結果を Fig. 1 に示す。

上記アルキル化反応生成物のガスクロマトグラフによる分析結果を Table 1 に示す。

Table 1 に示されるように, 活性低下が生ずるまでに吸収されたプロピレン量とイソプロピルベンゼン生成量, および吸収されたプロピレン量とアルキル化反応に消費されたプロピレン量とは, ともにほぼ直線関係にあることが認められる。また, Fig. 1 において反応温度 10°C のときには触媒中の BF_3 濃度の増加とともに, プロピレン吸収量はほぼ指数的に増加している。これは HBF_3OH 量が一定であっても触媒中の BF_3 濃度の高い $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体を用いた

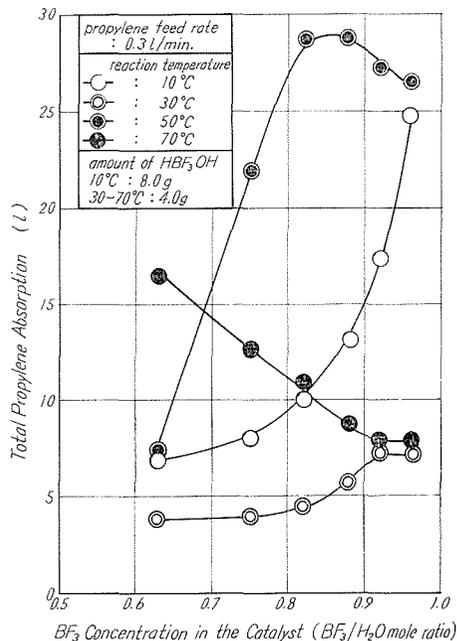


Fig. 1. Relationship between BF_3 concentration in the catalyst and total propylene absorption (effect of reaction temperature).

Table 1. Relationship between BF_3 concentration in the catalyst and distribution of products (effect of reaction temperature).

BF_3 concentration in the catalyst, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio	propylene absorbed and distribution of products	reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)			
		10	30	50	70
0.96	P	1.12	0.35	1.21	0.37
	B	37.0	75.5	31.8	84.0
	I	58.2	18.5	53.5	12.9
	D	3.2	2.9	5.7	1.2
	T	—	0.9	1.8	0.1
	I/100 P (I+D+T)/100 P	0.52 0.55	0.53 0.64	0.44 0.51	0.35 0.39
0.92	P	0.80	0.34	1.22	0.36
	B	63.7	71.5	15.0	85.7
	I	31.4	18.9	67.5	11.7
	D	0.7	2.7	9.2	1.1
	T	—	0.4	1.5	0.1
	I/100 P (I+D+T)/100 P	0.39 0.41	0.55 0.65	0.55 0.64	0.34 0.36

BF ₃ concentration in the catalyst, BF ₃ /H ₂ O mole ratio	propylene absorbed and distribution of products	reaction temperature (°C)			
		10	30	50	70
0.88	P	0.54	0.26	1.30	0.41
	B	82.0	79.0	13.3	73.5
	I	14.2	14.1	71.0	21.3
	D	1.3	2.0	11.7	1.4
	T	—	0.2	2.4	0.1
	I/100 P (I+D+T)/100 P	0.27 0.29	0.54 0.63	0.55 0.65	0.52 0.56
0.82	P	0.42	0.22	1.30	0.50
	B	86.0	84.2	13.0	77.0
	I	9.0	9.2	72.0	19.8
	D	0.8	0.2	12.2	1.4
	T	—	—	2.6	0.1
	I/100 P (I+D+T)/100 P	0.22 0.23	0.42 0.43	0.55 0.67	0.40 0.43
0.75	P	0.37	0.18	1.00	0.58
	B	92.4	91.0	37.8	68.1
	I	4.0	4.4	54.2	27.5
	D	—	—	5.9	2.3
	T	—	—	1.7	0.2
	I/100 P (I+D+T)/100 P	0.11 0.11	0.25 0.25	0.54 0.62	0.48 0.49
0.63	P	0.32	0.18	0.33	0.75
	B	91.7	91.3	71.5	50.5
	I	1.3	3.2	23.0	42.8
	D	—	—	1.6	5.0
	T	—	—	0.2	0.3
	I/100 P (I+D+T)/100 P	0.04 0.04	0.18 0.18	0.69 0.74	0.57 0.64

P: Propylene absorbed (mole)
 B: Benzene (mole %)
 I: Isopropyl benzene (mole %)
 D: Diisopropyl benzene (mole %)
 T: Triisopropyl benzene (mole %)

ときには、触媒の活性低下が生じ難いことを示している。反応温度 30°C では、触媒中の BF_3 濃度の増加とともにプロピレン吸収量は多くなるが、その傾向は反応温度 10°C のときほど顕著でない。一方、反応温度 50°C では触媒中の BF_3 濃度が $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.85 の場合に、触媒活性の持続性(吸収されたプロピレン量)は最大となる。ところが、反応温度 70°C ではこの活性持続の最大値が触媒中の BF_3 濃度 ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比)の小さい方へ移動する傾向がみられる。これは $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体は高温ほど不安定であり、それぞれの温度で触媒が安定に存在しうる限界があるためと考えられる。この限界以上に水に吸収されている BF_3 は容易に脱離するため、反応温度 10°C では $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が 0.96 で最大の活性持続性を示すのに比べて、反応温度 30°C では $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.92, 反応温度 50°C では $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.85 で最大の活性持続性を示すのである。

3.2 反応温度の影響

種々の BF_3 濃度の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体で、 HBF_3OH 量で 4.0 g の触媒量を用いて、活性の低下するまでに吸収されたプロピレン量と反応温度との関係を観察した。結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から反応温度 30°C でアルキル化反応を行なうときには触媒中の BF_3 濃度の高いほうが良いが、反応温度 50°C では $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が 0.88 のものが良く、反応温度 70°C では $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.63 の触媒が良く、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の高い $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体を用いても、反応温度が高くなるにつれプロピレン吸収量は減少してくることがわかる。なお、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が小さい場合には、(8) 式による触媒のとり方によると使用触媒量が反応器に対して比較的多くなること、および $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.5 前後の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体ではプロピレンの水和反応が著しく生起することがこれらの原因と考えられる。

Fig. 3 には HBF_3OH として 4.0 g で $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.96 の触媒を用い、種々の反応温度において活性が低下するまでプロピレンを導入させた場合の生成物組成を示す。

$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.96 の場合には、反応温度 40~50°C で最大のイソプロピルベンゼンを生

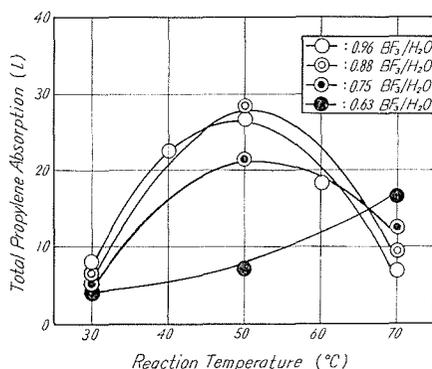


Fig. 2. Relationship between reaction temperature and total propylene absorption (effect of BF_3 concentration in the catalyst).

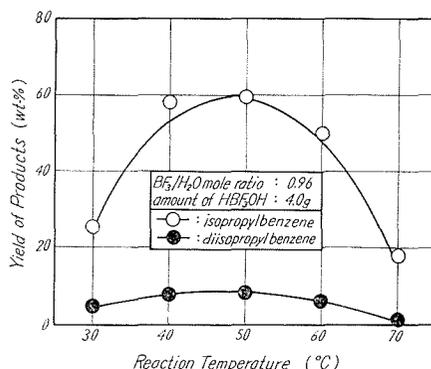


Fig. 3. Relationship between reaction temperature and yield of products

成している。これは一般に反応速度は高温ほど大であるから触媒が安定であれば高温ほど活性の持続性も良いことになるが、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体は高温ほど不安定であるので、反応温度 40~50°C で触媒活性の持続性が最大となり、イソプロピルベンゼンの生成も最大となる。

3.3 プロピレン導入速度の影響

種々の BF_3 濃度の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体を触媒として (触媒量は HBF_3OH として 4.0 g) 反応温度 30°C でベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応を行ない、プロピレンの導入速度を変えて触媒活性の低下するまでに、吸収されたプロピレン量を観察した。実験結果を Fig. 4 に、生成物の分析結果を Table 2 に示す。

Fig. 4 からどのプロピレン導入速度の場合にも、活性低下するまでに吸収されたプロピレン量は、触媒中の BF_3 濃度の増加につれ、ほぼ半対数的に増加していることがわかる。これは、 HBF_3OH 量を一定にとっても、触媒中の BF_3 濃度が高いときには、触媒の活性低下が生じ難いことを示している。また、プロピレン導入速度が小さい場合ほど、活性低下するまでに吸収されるプロピレン量は大きく、とくに

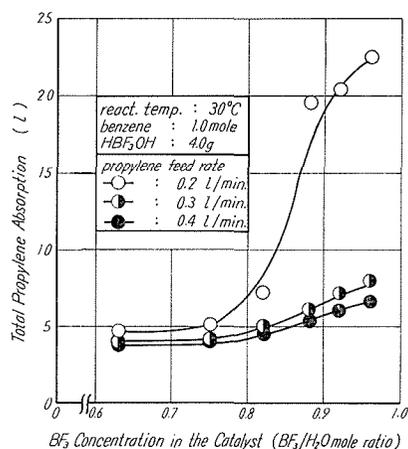


Fig. 4. Relationship between BF_3 concentration in the catalyst and total propylene absorption (effect of propylene feed rate).

Table 2. Relationship between BF_3 concentration in the catalyst and distribution of products (effect of propylene feed rate).

BF_3 concentration in the catalyst, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ mole ratio	products	distribution of products (wt %)		
		0.2 l/min.	0.3 l/min.	0.4 l/min.
0.96	B	28.0	66.0	73.2
	I	52.0	24.8	15.9
	D	16.8	5.3	3.9
	T	3.0	2.1	1.1
0.92	B	29.8	63.0	75.0
	I	49.0	25.8	14.9
	D	16.2	4.8	3.0
	T	2.7	0.9	0.6
0.88	B	36.2	71.6	76.5
	I	47.5	19.7	14.3
	D	12.8	3.7	2.4
	T	1.5	0.5	0.4
0.82	B	74.5	80.4	81.5
	I	18.0	13.5	10.8
	D	1.0	0.4	1.7
	T	—	—	0.2
0.75	B	85.2	88.6	92.3
	I	11.3	6.5	5.1
	D	0.9	0.2	0.1
	T	—	—	—
0.63	B	86.3	89.6	92.0
	I	6.8	4.8	2.9
	D	—	—	—
	T	—	—	—

B: Benzene

I: Isopropyl Benzene

D: Diisopropyl Benzene

T: Triisopropyl Benzene.

reaction temperature: 30°C

benzene used: 1.0 mol.

amount of HBF_3OH : 4.0 g

$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の大きいほど、その傾向は顕著である。

第2報³⁾で報告したように、触媒の活性低下の原因は主として触媒と一部のプロピレンとがエステル様結合を有する物質をつくり、この物質が触媒活性を有しないためと考えられる。このエステル様結合の生成は、触媒中の BF_3 濃度や反応温度によって左右されるが、プロピレン導入速度、すなわち触媒とプロピレンとの接触時間によっても大きく左右されることが考えられる。すなわち、プロピレン導入速度が小さいときには系内のプロピレン量が少量のため、この活性を有しないエステル様物質の生成も当然少なく、エステル様物質の生成に関与しない残りの部分の触媒も多く存在するわけである。新触媒がこのエステル様物質の分解を促進し、触媒活性を再生するという前報^{3),4)}の実験結果からも明らかなように、プロピレンの導入速度が小さい場合には、エステル生成に関与しない部分の触媒が多量に存在するわけであるから、この触媒のエステル分解作用により、触媒の活性低下は起こり難いのである。

4. 総 括

アルキル化反応に対して活性を有するのは $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体中の HBF_3OH であると想定し、種々の反応条件下でベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応を行ない、次のような結論が得られた。

活性を有すると考えられる HBF_3OH 量が一定であっても、その触媒能力（触媒活性の持続性、活性低下が生ずるまでに吸収されるプロピレン量）は一定とならず、触媒中の BF_3 濃度の大きい錯体のほうが大であった。

反応温度についてみると、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が 0.96 の場合、 $40\sim 50^\circ\text{C}$ でプロピレン吸収量が最大であった。触媒中の BF_3 濃度が高いものは、高温ほど不安定でありそれぞれの温度で触媒が安定に存在しうる限界があり、ある反応温度における触媒活性の持続の最大値はこの安定限界の濃度とほぼ一致した。たとえば、反応温度 50°C の場合、安定に存在しうる触媒中の BF_3 濃度は $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.88 であり、この場合にプロピレン吸収量は最大値を示した。

プロピレン導入速度も触媒活性の持続性に大きく影響し、導入速度が大きいほどプロピレン吸収量は少なく、導入速度が小さいほど触媒の活性持続性のよいことが認められた。

結論として、触媒の活性低下は触媒が一部のプロピレンとエステル様結合物質をつくることにより起こるが、この物質の生成は触媒中の BF_3 濃度、反応温度、およびプロピレン導入速度によって大きく影響されることを認め、これらについて考察した。

引用文献

- 1) C. A. Wamser: J. Am. Chem. Soc., **73**, 409 (1951).
- 2) 大塚 博・青村和夫・佐藤秀雄・長谷川博章・米田徳彦: 工学部研究報告, **35** (昭 39. 6), p. 187-208.
- 3) 米田徳彦・青村和夫・大塚 博: 工学部研究報告, **40** (昭 41. 3), p. 149-162.
- 4) Norihiko Yoneda, Kazuo Aomura and Hiroshi Ohtsuka: Bull. Japan Petr. Inst., **8** (1966), p. 19-26.