HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究（第9報） ： ベンゼンのエチレンによるアルキル化反応におけるBF3およびBF3-H2O触媒 |
| Author(s) | 米田, 徳彦; 千葉, 晃; 大塚, 博 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 65, 137-147 |
| Issue Date | 1972-12-16 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/41097 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 65_137-148.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 三フッ化ホウ素系触媒に関する研究　(第9報)

## ベンゼンのエチレンによるアルキル化反応における $BF_3$ および $BF_3$-$H_2O$ 触媒

米田徳彦*　千葉　晃*　大塚　博*

(昭和47年4月28日受理)

## Studies on $BF_3$ Complex Catalyst (IX)

### The Alkylation of Benzene with Ethylene in the Presence of $BF_3$ and $BF_3$-$H_2O$ Catalyst

Norihiko YONEDA　Akira CHIBA　Hiroshi OHTSUKA

**Abstract**

The catalytic behavior of $BF_3$ and $BF_3$-$H_2O$ complex in the alkylation of benzene with ethylene was observed.

The reaction was conducted in a 365 cc autoclave under pressures up to 50 kg/cm$^2$.

In the case of using $BF_3$-$H_2O$, ethylene conversion rate and yield of ethylbenzene increased with the increase of $BF_3/H_2O$ ratio of catalyst, initial reaction pressure and amount of catalyst. However, when the $BF_3/H_2O$ ratio and the reaction time were kept constant ($BF_3/H_2O$ molar ratio=0.95, reaction time=2 hrs), ethylene conversion rate and ethylbenzene yield gave almost constant values in the reaction temperature range of 40~150°C. Above 150°C, ethylbenzene yield commenced to decrease and ethane formation was observed.

The maximum yield of ethylbenzene (80%, based on reacted benzene) was obtained under the following reaction conditions; Catalyst, $BF_3/H_2O$ molar ratio=0.95, Catalyst/Etylene molar ratio=1, Benzene/Ethylene molar ratio=6, Reaction temp.=60C, Initial reaction pressure=30 kg/cm$^2$ and higher. Reaction time=3 hrs.

In the case of using $BF_3$ as catalyst, the maximum yield of ethylbenzene (70% based on the reacted benzene) was obtained under the following reaction conditions; Catalyst $BF_3$=0.23 moles, Benzene=1.0 mole, Ethylene=0.43 moles, Initial reaction pressure=45 kg/cm$^2$, Reaction temp.=100°C, Reaction time=2 hrs.

The effect of water addition to the reaction system was also observed in the case of using $BF_3$ catalyst. Water addition was found to be quite effective for increasing the product yield.

The yield of ethylbenzene was as high as 90% based on the reacted benzene under the following reaction conditions; Catalyst $BF_3$=0.21 moles, The amount of water added $BF_3/H_2O$=2, Benzene=1.5 moles, Ethylene=0.25 moles, Reaction temperature=100°C, Initial reaction pressure 35 kg/cm$^2$, Reaction time=2 hrs.

* 応用化学第三講座

## 1. 緒 言

著者らはこれまでベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応における $BF_3$–$H_2O$ 系触媒の作用機構について系統的に研究し多くの知見を得てきた[1)~3)]。ところでオレフィンとしてエチレンを用いた場合，一般にプロピレンによる場合よりも苛酷な反応条件を要する。工業化されている触媒としては，塩化アルミニウム，固体リン酸，シリカ-アルミナなどの例がある。

塩化アルミニウムを触媒とする Dow 法は反応温度 90～100°C，反応圧 5 lb/in$^2$ の条件下で液相法であり，塩化アルミニウムによる反応塔の腐蝕の問題があるといわれる[4)]。固体リン酸触媒を用いる U.O.P 法および酸性シリカ-アルミナを触媒とする Koppers 法は反応温度 230～350°C，反応圧 600～900 lb/in$^2$ の反応条件下で気相法でおこなわれる[5),6)]。一方，$BF_3$ 系触媒を用いる Alkar 法は，無水の $\gamma$-アルミナまたは $\theta$-アルミナに $BF_3$ を加圧吸着させた物質を触媒として，反応温度 90～130°C，反応圧 36 気圧で $BF_3$ ガスを微量ずつ常に導入しながら反応をおこなうといわれている。

上述のように反応条件が苛酷なため，硫酸を触媒とするときはエチレンの硫酸化やベンゼンのスルホン化反応などの望ましくない副反応を併発するため好ましくない。したがって，エチル化反応の触媒は固体触媒が多く液体触媒はほとんど使用されていない。$BF_3$–$H_2O$ 系触媒は，硫酸のような副反応を併発するおそれはなく，液相触媒として用いるにはこの点かっこうのものと考えられる。

本報においてはオートクレーブを用いて，$BF_3$–$H_2O$ 系錯合体触媒によりベンゼンのエチレンによるアルキル化をおこない，種々反応条件下におけるその活性などについて考察するとともに，あわせて $BF_3$ のみを触媒としたときの触媒活性を検討し，かつ，この場合の水添加の活性におよぼす影響などについても考察する。

## 2. 実 験 方 法

$BF_3$ および $BF_3$–$H_2O$ 触媒；前報[1)] に準じて調製した。

エチレン；三菱油化 K.K 製 (99.8%) をそのまま用いた。

その他試薬はいずれも市販品を蒸溜，乾燥後用いた。

エチル化反応実験；反応は内容積 365.5 cc の電磁誘導回転攪拌式オートクレーブを用いて行なった。

**a) $BF_3$–$H_2O$ 錯体を触媒とするとき**

オートクレーブ中にベンゼンおよび $BF_3$–$H_2O$ 錯体を所定量充填後，オートクレーブ内を 10 kg/cm$^2$G のチッ素で 3 回置換した。次に計算圧 (後述) のエチレンを導入後ヒータを用いて約 30 分間で所定反応温度より 10°C 低い温度まで昇温した。しかるのち，攪拌 (200 rpm) を開始して反応熱により所定反応温度にして (約 5 分間で) 次いで回転数を 1000 rpm にした。なお反応系の状態は気 (エチレン)-液 (ベンゼン)-液 (触媒) の不均一系である。反応開始時間は，攪拌 (200 rpm) 開始時とした。

**b) $BF_3$ ガスを触媒とするとき**

オートクレーブ中に所定量のベンゼンを充填後 10 kg/cm$^2$G チッ素で 3 回置換し，ついで $BF_3$ ボンベより直接オートクレーブ中に $BF_3$ ガスを計算圧 (後述) 導入し，さらにエチレンを計算圧導入した。以後の操作は $BF_3$–$H_2O$ 錯体触媒の場合と同様である。

**c) $BF_3$ ガスの充填方法**

$BF_3$ の圧縮係数は，20°C, 0°C および −20°C において圧力 40 kg/cm² までの値が第1図のように報告されている[7]。

第1図の圧縮係数 $Z$ が本実験の場合にも適用できるとして，充填すべき $BF_3$ 量を次のようにして求めた。

今，50 mℓ のベンゼンを充填すると，オートクレーブ内容積が 365.5 mℓ であるから空間容積は 315.5 mℓ となる。20°C で 0.25 モルの $BF_3$ を充填するとすれば $BF_3$ ガスが $PV=nZRT$ の式にしたがうとして，

$$P=\frac{nZRT}{V}=\frac{(0.25)(0.082)(293.2)}{0.3155}Z=19.06\,Z$$

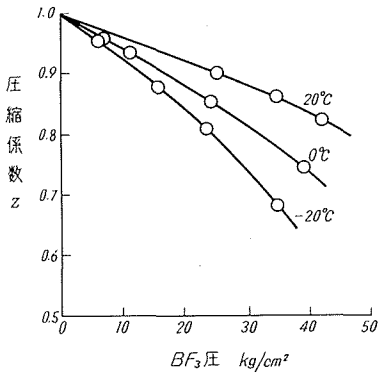


**図1**　$BF_3$ ガスの圧縮係数

第1図において，上式と 20°C の $Z$ 曲線との交点を求めると $Z=0.94$, $P=18.0$ kg/cm² を得る。

実際に，オートクレーブ中に 50 mℓ のベンゼンを充填し，18.0 kg/cm²G まで $BF_3$ を充填し，ついで洗気ビン中の水に排気吸収させたところ 17.1 g の重量増が認められた。この値は $BF_3$ の 0.25 モルにあたり，計算値 0.25 モルと良い一致を示す。同様に $BF_3$ を 7.0 kg/cm²G まで充填したときは，計算値 0.0935 モルに対し実測値は 0.0944 モル，40.0 kg/cm²G 充填した場合は計算値 0.564 モルに対し実測値 0.565 モルでいずれの場合もよい一致を示す。

**d) エチレンの充填法**

触媒として $BF_3$-$H_2O$ 系錯体を用いるときは，ベンゼンおよび触媒をオートクレーブ中に加え，空間容積を求めて充填すべきエチレンの圧力を次のようにして求めた。

たとえば，実験条件をベンゼン/エチレンモル比 6，触媒/エチレンモル比 3 になるようにしておこなう場合，エチレンを 0.2 モル用いると，触媒は 0.6 モル ($BF_3/H_2O$ モル比 0.91；52.4 g すなわち 29.9 mℓ)，ベンゼンは 1.2 モル (93.7 g すなわち 106.5 mℓ) それぞれ必要である。したがって，オートクレーブ内容積 365.5 mℓ であるから，触媒とベンゼン充填時の空間容積は 365.5−(29.9+106.5)=229.1 mℓ となる。反応温度 22°C=295.2°K として $PV=ZnRT$ より

$$P=\frac{ZnRT}{V}\qquad\therefore\quad Pr=\frac{ZnRT}{PcV},\quad\left(Pr=\frac{P}{Pc}\right)$$

よって，

$$Pr=\frac{(0.2)(0.082)(295.2)}{(50)(0.2291)}=0.422\,Z$$

ただし，$Pc=50$ atm, $Tc=283.2$°K である。エチレンの $Z$ 線図より，$Pc=0.422\,Z$ の直線と $Tr=295.2/283.2=1.04$ の交点を求めて $Z=0.875$, $Pr=0.39$ を得る。したがって，初期圧 $P$ は次のごとく求まる。

$$P=PrPc=(0.39)(50)=19.5\text{ atm}\fallingdotseq 20.1\text{ kg/cm}^2\text{G}$$

同様にして，エチレン 0.12 モル，0.26 モル，0.328 モル用いた場合の初期圧はそれぞれ 10.0 kg/cm² G, 33.0 kg/cm² G および 41.0 kg/cm² G となる。

触媒に $BF_3$ ガスを用いたときは，$BF_3$ とエチレンを混合ガスの状態方程式にしたがうものとして，種々の割合の混合ガスについての臨界温度 $Tc$ と臨界圧 $Pc$ を求めた。これを第2図に示す。

以下例をあげて説明する。

ベンゼン0.573モル充填後のオートクレーブ空間容積は0.3155 $\ell$ であるが，これに $BF_3$ を16 kg/cm$^2$ G まで24°Cにて充填した。第1図より $T$=297.2°K として $Z$=0.95 を得るから，$BF_3$ のモル数 $n$ は

$$n = PV/ZRT$$
$$= (16.0)\,(0.3155)/(0.95)\,(0.082)\,(297.2)$$
$$= 0.218 \text{ モル}$$

さらに，エチレンを0.29モル充填するとすれば，$BF_3$ とエチレンモル比は0.218/0.29＝0.752であるから第2図より $Tc$=273.2°K，$Pc$ =49.64 atm を得る。

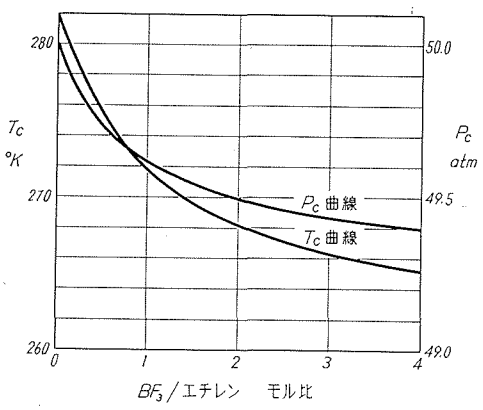


図2 $BF_3$-エチレン混合ガスの $P_c$, $T_c$ 曲線

$$Tr = 297.2/273.2 = 1.09, \quad Pr = P/49.64$$
$$Pr = \frac{nZRT}{PcV} = \frac{(0.29)\,(0.082)\,(297.2)}{(49.64)\,(0.3155)} Z = 0.451\,Z$$

**e) 反応後の処理方法**

所定の時間反応をおこなったのち，オートクレーブを約30分で常温まで急冷し，未反応ガス，生成油などのとり出しをおこなった。

まず未反応ガスを水の入った洗気ビン中に一度通して，$BF_3$ を吸させたのちガス捕集ビン(水置換)に採取した。しかるのち，その一部をヘンペル式ガス分析法にて発煙硫酸に吸収させ，吸収された部分をエチレンとみなした。

液状生成物は200 m$\ell$ 容量のビーカへ直接取り出した。また，既知重量の脱脂綿を用いてオートクレーブ内壁などの付着物をふきとり，物質収支の誤差を少なくするようにした。生成油と触媒層とを分離後，油層部を洗滌水がメチルオレンジで赤色を呈さなくなるまで充分水洗し，塩化カルシウムを適量加えて乾燥した。生成物の分析は精留，GLC および IR によった。

## 3. 実験結果ならびに考察

### 3.1 $BF_3$-$H_2O$ 系錯体を触媒とする反応

#### 3.1.1 反応初期圧の影響

ベンゼンのエチレンによるアルキル化反応を反応温度20～30°Cで，反応初期圧（オートクレーブへのエチレン充填圧）を10～41 kg/cm$^2$ G に種々変化させ，反応初期圧の影響を観察した。結果を第3図に示す。

本実験の条件下では反応は気—液の不均一系でおこなわれている。したがって，気相均一反応と異なり，圧力の反応平衡におよぼす影響はほとんどないと考えられる。このような観点からすれば一概に反応初期圧が高いほど反応率が良くなるとはいえないことになるが，実験結果をみると反応初期圧の高いもの程エチレン反応率，エチルベンゼン収率が良くなっており，反応初期圧が反応にとって何らかの要因となっている可能性がある。この要因として，エチレンの液相への溶解が考えられる。

第4図に示されるように，ベンゼンへのエチレンの溶解度は20°Cではエチレン圧の増加に比例して増加する。

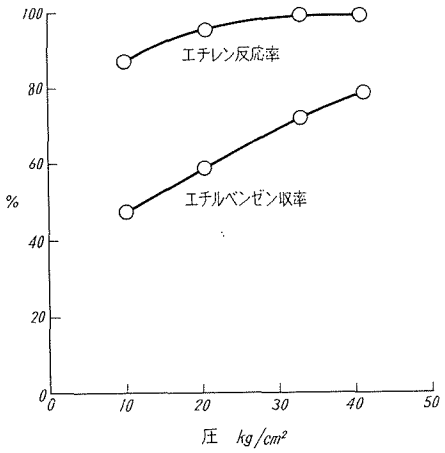


図3　反応初期圧の影響（実験条件本文参照）

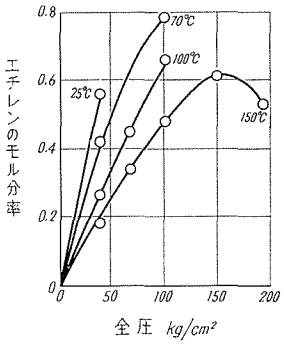


図4　ベンゼンへのエチレンの溶解度

しかし，単にベンゼンへのエチレンの溶解のみを考えるときは，ある圧力で液相からのエチレンの逃散能と平衡に達するはずであるが，本実験において反応終圧はほとんど常圧近く（1～2 kg/cm² G）になっていた。このようなことからエチレンの触媒層への吸収もかなりあると思われる。なお，反応終圧がほとんど常圧になることから常圧でこの反応が進行すると考えられるが，常圧半回分式の反応方法ではエチレンの反応系への吸収はほとんどなく，またアルキル化もほとんどおきていなかった。

### 3.1.2　反応温度の影響

反応初期圧 31～40 kg/cm² G，ベンゼン/エチレンモル比 6.0，触媒/エチレンモル比 3 の実験条件下において，反応時間 2 時間で反応温度を 10～200°C に変化させ，ベンゼンのエチル化反応をおこなった。

エチレンの充填は各反応温度に達したのちおこなったが，反応温度 100°C 以上の場合はベンゼンの蒸気圧を無視できず正確なエチレン充填量が測定できないため，室温でエチレンを充填したのち加熱をおこない反応温度に達してから撹拌をおこなう方法をとった。このため，200°C の実験では反応初期圧が 80 kg/cm² G となった。実験結果を第 5 図に示す。

反応温度の上昇とともにエチレンの反応率は増加し，40°C 以上でいずれも 100% 近くなる。エチルベンゼン収率も反応温度の上昇とともに増加し，55°C～150°C で 60% とほぼ一定となるが，200°C では 40% に低下する。

反応温度 150°C 以上では反応後の触媒の活性にも大きな変化が

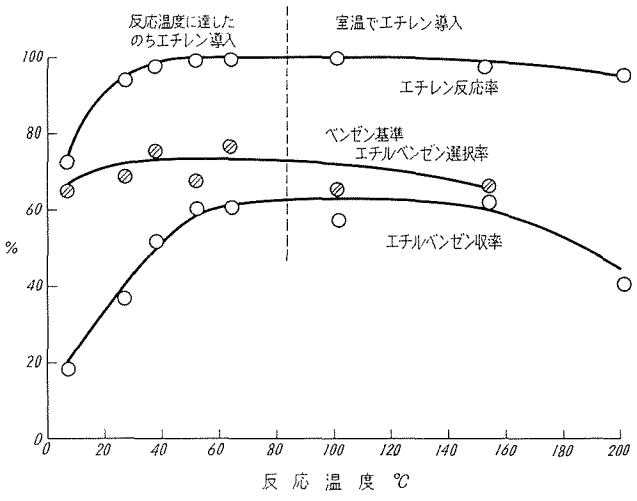


図5　反応温度の影響（実験条件本文参照）

みられ，粘性を増し，黒緑色となっていた。また，反応終了後の触媒中の $BF_3$ 濃度は反応温度が高い程低下した。反応温度 200°C の場合はガス中にエタンが存在した。

### 3.1.3　反応時間の影響

ベンゼン/エチレンモル比 6，触媒/エチレンモル比 3，反応温度 60°C，エチレン充填圧 30 kg/cm$^2$ G で反応時間 30 分，1 時間，2 時間および 3 時間におけるエチレンの反応率，エチルベンゼン収率，および触媒中の $BF_3$ 濃度の変化などを測定した。実験結果を第 6 図に示す。

ベンゼン基準のモノエチルベンゼン選択率は反応時間 30 分で極端に悪いが反応時間 1 時間以上ではモノエチルベンゼン選択率は 81～85% でほぼ一定となる。触媒中の $BF_3$ 濃度も，反応時間 1 時間後はほぼ一定でほとんど変化しない。触媒中 $BF_3$ 濃度の低下は触媒からの $BF_3$ の離脱とともにエチレンや重合物の付着等によるものと考えられる。

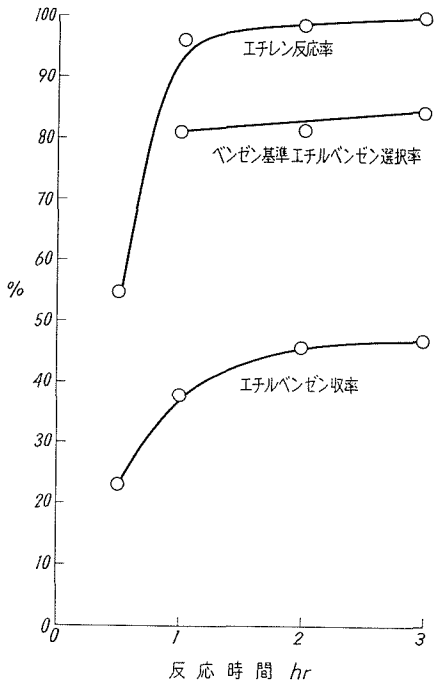


図6　反応時間の影響（実験条件本文参照）

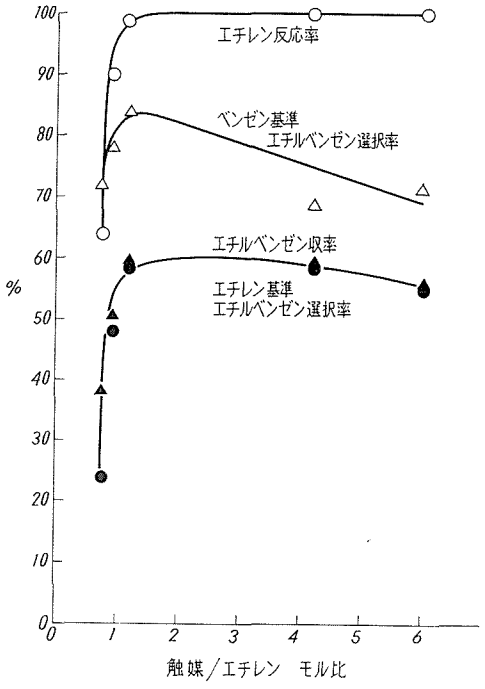


図7　触媒量の影響（実験条件本文参照）

### 3.1.4　触媒量の影響

ベンゼン/エチレンモル比 6，反応温度 60°C，反応時間 2 時間で触媒量を種々変化させてアルキル化反応をおこなった。実験結果を第 7 図に示す。

エチレン反応率，エチルベンゼン収率はともに触媒/エチレンモル比 1 のところを境にして大きな変化が認められる。また，エチレン基準のエチルベンゼン選択率をみると，触媒/エチレンモル比 0.75～1.20 の間でほぼ直線的に上昇しているが，それ以上ではほぼ一定となる。この理由として，触媒—エチレンの相互作用により生ずる反応中間体とベンゼンとの反応が，アルキル化反応において，律速段階になっているとすれば説明ができる。

触媒中の $BF_3$ 濃度の低下は触媒量の少ないほど著しいが，当然予想される結果である。

### 3.1.5　ベンゼン/エチレンモル比の反応生成物におよぼす影響

反応温度 60°C，反応時間 2 時間でベンゼンとエチレンのモル比を種々変化させ，反応生成物

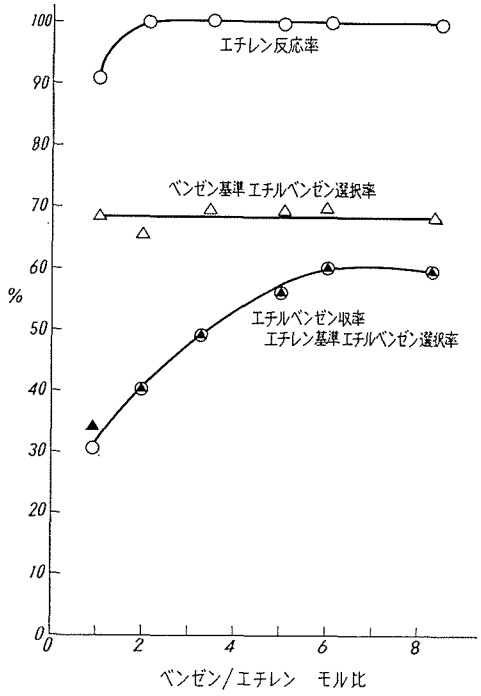


図8　ベンゼン/エチレンモル比の影響
（実験条件本文参照）

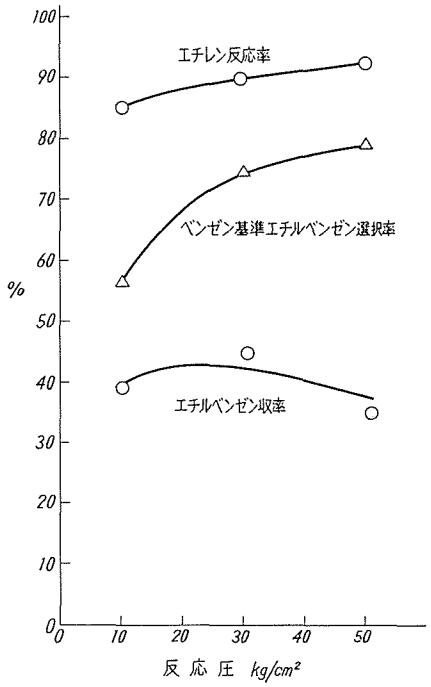


図9　反応圧の影響（実験条件本文参照）

におよぼす影響について観察した。実験結果を第8図に示す。

エチレン基準のエチルベンゼン選択率は当然予想されるように ベンゼン/エチレンモル比 を大きくとれば高くなるが，ベンゼン/エチレンモル比 6 以上ではほとんど変らなくなる。しかし，ベンゼン基準のエチルベンゼン 選択率をみると ベンゼン/エチレンモル比にかかわりなく一定であった。

### 3.1.6　反応圧の影響

窒素によりバック圧をかけることによってオートクレーブ内を常に一定圧に保ち，反応温度 60°C，ベンゼン/エチレンモル比 6，触媒/エチレンモル比 3 で 10 kg/cm² G，20 kg/cm² G および 50 kg/cm² G の反応圧における反応の様子を観察した。実験結果を第9図に示す。

エチレン反応率およびエチルベンゼン選択率が反応圧とともに向上する傾向が認められる。

### 3.1.7　触媒中の $BF_3$ 濃度の影響

ベンゼン/エチレンモル比 6，触媒/エチレンモル比 3，反応温度 60°C，反応初期圧 30 kg/cm² G，反

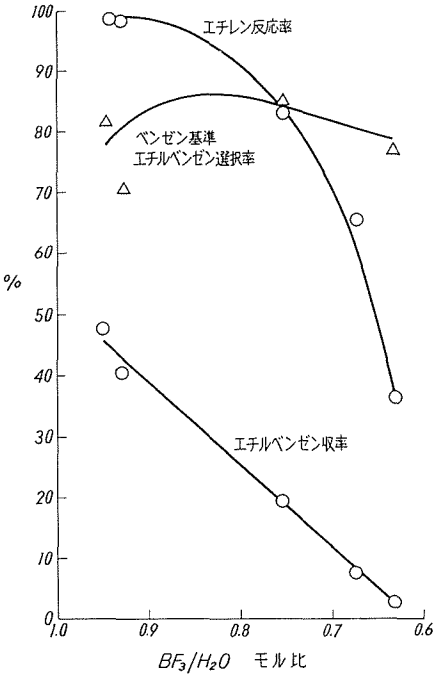


図10　触媒の $BF_3/H_2O$ モル比の影響
（実験条件本文参照）

応時間2時間で触媒中の $BF_3/H_2O$ モル比を種々変化させてベンゼンのエチル化をおこなった。実験結果を第10図に示す。

触媒中の $BF_3/H_2O$ モル比の低下とともにエチレン反応率，エチルベンゼン収率はともに減少することが認められる。この結果より $BF_3/H_2O$ 系錯体を触媒とする場合はなるべく $BF_3$ 濃度の高い錯合体を用いた方がよいことがわかる。

### 3.2　$BF_3$ を触媒とする反応

#### 3.2.1　触媒量の影響

反応温度100°C，ベンゼン/エチレンモル比2，初期圧36～47 kg/cm² G，反応時間3時間で触媒としての $BF_3$ 量を0.02～0.24モルに変えてベンゼンのエチル化反応をおこなった。実験結果を第11図に示す。

第11図からわかるように，本実験に使用した $BF_3$ は特別に $H_2O$ などのプロモータを加えなくとも反応を進行させることが可能である。反応系に対する水などの不純物については，できるかぎりさけるように注意したが完全であるとは言いがたい。したがって，本実験の結果から $BF_3$ のみの触媒活性について論ずることはできないが，$BF_3$-$H_2O$ 系錯体触媒を用いたときにくらべて反応速度は非常におそく，反応時間3時間ではエチレンは完全に反応しなかった。しかし，触媒量の増加とともにエチレン反応率およびエチルベンゼン収率は増加する傾向があり，また，エチルベンゼン選択率は触媒量を多量に用いた方が良い結果を与えている。触媒量が少ないときはポリエチルベンゼンの方が多量に生成する傾向が認められた。この傾向は，$BF_3$-$H_2O$ 系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の場合にも認められたものである。

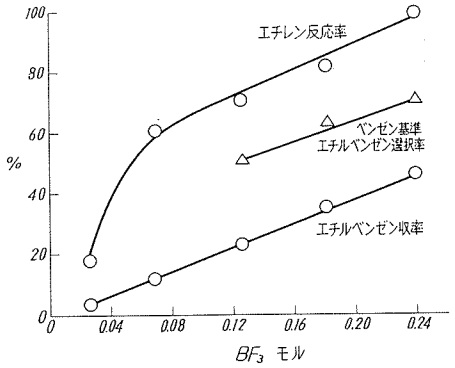


**図11**　$BF_3$ を触媒とする反応（触媒量の影響）（実験条件本文参照）

#### 3.2.2　反応温度の影響

ベンゼン/エチレンモル比2，$BF_3$ ガス0.23～0.24モル，反応時間3時間でベンゼンのエチル化反応を反応温度20～200°Cに変化させておこなった。実験結果を第12図に示す。

第12図からわかるように，反応温度100°Cでエチレン反応率およびエチルベンゼン収率がいずれもいくらか低下する傾向が認められる。また，反応温度によらず，反応終了後初めの充填 $BF_3$ の85～100% を回収できた。

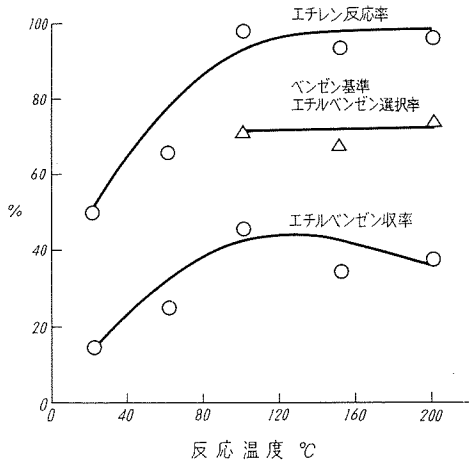


**図12**　$BF_3$ を触媒とする反応（応反温度の影響）（実験条件本文参照）

#### 3.2.3　$H_2O$ の添加効果

$BF_3$ を0.22～0.24モル使用して，ベンゼン/エチレンモル比2，反応温度100°C，反応時間2時間でベンゼンのエチル化反応をおこない，水の添加効果について観察した。なお，$H_2O$ はオートクレーブ中にベンゼンとともに最初に計算量加え，しかるのちエチレンと $BF_3$ をそれぞれ加えた。

実験結果を第13図に示す。

水の添加量が増加するにしたがってオートクレーブ内の圧力降下は早くなるが，充填 $BF_3$ 量に対しちょうど当モルの水を加えた点を境にして再び圧力降下はおそくなる。この場合，加えられた水に対する $BF_3$ ガスの吸収による圧降下と，エチレンの反応による圧降下が同時に起きるものと考えられるため，圧降下速度と反応速度とを直接むすびつけることはできないが，$H_2O$ の添加とともに反応速度が著しく速められることは明らかである。

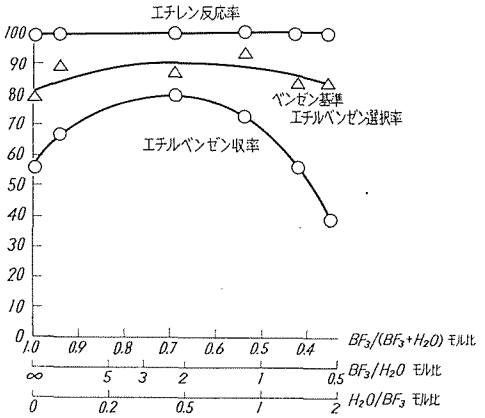


**図13**　$BF_3$ を触媒とする反応（$H_2O$ 添加の影響）
（実験条件本文参照）

エチレン反応率は反応時間2時間でいずれもほぼ100%となるが，エチルベンゼン収率は $BF_3/H_2O$ モル比2に相当するところで最大値をとる。また，$BF_3/H_2O$ モル比1以下になるとエチルベンゼン収率はかなり低下する。しかし，先に第11図に示したようにあらかじめ $BF_3/H_2O$ モル比0.5～1の $BF_3$-$H_2O$ 系錯体をつくっておき，これについて反応をおこなった結果よりも，第13図において $BF_3/H_2O$ モル比0.5～1に相当する結果の方がエチルベンゼン収率が高い値を示している。この理由は本節でおこなった実験条件下では，オートクレーブ内に最初から仕込んである水と，その後で充填される $BF_3$ が第13図に表示された $BF_3/H_2O$ モル比の錯合体に完全にならないためで，一部 $BF_3$ が遊離の収態で存在し，その遊離 $BF_3$ が触媒活性を示すためと考えられる。

### 3.2.4　$BF_3$-$H_2O$ および $BF_3$-$2H_2O$ に $BF_3$ を添加した場合の触媒活性

ベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応では，反応温度50°Cまでは $BF_3$-$2H_2O$ に相当する錯体は触媒活性をもたないが[2]，反応温度70°Cになるとかなりの活性を示すことが認められた[3]。しかし，エチレンによるアルキル化反応においては，$BF_3$-$2H_2O$ 錯体は反応温度60°Cでは触媒活性を示さなかった。

そこで，反応温度100°C，初期圧36～40 kg/cm² G にて $BF_3$-$2H_2O$ 錯体を触媒としてエチレンによりベンゼンのアルキル化をおこない，その活性を観察し，また，$BF_3$-$2H_2O$ およびベンゼンをあらかじめオートクレーブ中に加えておき，これに $BF_3$ を添加していった場合の触媒活性についても観察した。実験結果を第14図に示す。

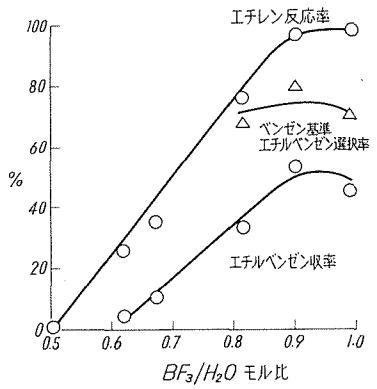


**図14**　$BF_3$-$2H_2O$ 触媒による反応
（$BF_3$ 添加の影響）
（実験条件本文参照）

第14図の横軸は $BF_3$-$2H_2O$ と $BF_3$ を添加した量から，相当する $BF_3/2H_2O$ モル比に計算したものである。$BF_3$-$2H_2O$ はこの条件下でも活性がないことがわかる。また，加えられた $BF_3$ によりほぼ $BF_3/H_2O$ モル比に比例して触媒活性が生じてくることが認められる。この理由は次式のようにしてこの反応条件下でアルキル化反応に活性な $HBF_3OH$ が生じてきたためと考えられる。

$$BF_3\text{-}2H_2O + BF_3 \rightleftharpoons 2HBF_3OH$$

## 4. 結 言

$BF_3$ 系錯体および $BF_3$ を触媒として，オートクレーブを用いて，ベンゼンのエチレンによるアルキル化反応をおこない，その触媒特性などを考察した。

$BF_3$–$H_2O$ 系錯体を触媒とするとき，エチレンは常圧では反応はほとんど進行せず，プロピレン，*n*-ブチレン，イソブチレンなどのオレフインに比して著しく反応性が低いことが認められたが，反応性を高くすれば容易にエチル化反応は進行した。

この場合，反応初期圧（エチレン充填圧）の高いほど，エチレン反応率，エチルベンゼン収率などがよくなり反応終圧は1～2気圧であった。また，一定反応条件下で反応温度のみを種々変化させた場合，反応温度が高いほどエチレン反応率は良く 40°C 以上では 100% 反応した。また，エチルベンゼン収率は反応温度 50～150°C の広い範囲で最も高い一定値を示した。したがって，本反応は 30 kg/cm² G および 50°C の反応圧および温度で充分進行することが判った。なお反応温度が 200°C 以上になるとエチルベンゼン収率は低下し，エタンの副生が認められた。反応終了後の触媒中の $BF_3$ 濃度は，反応温度が高い場合ほど濃度低下率がはげしく，これは錯体の分解によるためと考えられた。

反応時間の影響について観察した結果，充分な触媒量を用いた場合1時間の反応でエチレンはほとんど反応し，エチルベンゼン選択率は 80～85% であった。

触媒量が少ないときは，エチレン反応率，エチルベンゼン収率，エチルベンゼン選択率などはいずれも低下するが，触媒/エチレンモル比1以上に触媒量をとると，ベンゼン基準およびエチレン基準のエチルベンゼン選択率は一定値を示した。また，ベンゼン/エチレンモル比の上昇とともにエチルベンゼン選択率は上昇したが，モル比6以上になるとほぼ一定の値を示した。

窒素によってバック圧をかけることによりおこなった実験の結果，反応圧の上昇とともにエチルベンゼン選択率は上昇した。また，触媒中の $BF_3$ 濃度が高いほど，エチルベンゼン収率などに対して良好な結果を与えた。

$BF_3$ ガスを触媒として，同様のベンゼンのエチル化反応をおこなった。その結果，反応温度 30°C 以上で反応は進行し，100°C で最も良い結果を得た。この場合，エチルベンゼン収率，選択率などはともに触媒量の増加とともに上昇した。

充填 $BF_3$ は反応終了後その 85% 以上が回収可能であった。

$BF_3$ ガスを触媒とするとき，$H_2O$ を添加すると，反応速度は著しく速くなり，充填 $BF_3$ に対し当モルの $H_2O$ を加えたときに，これが最大となり，最高の活性を示した。また，エチルベンゼン収率は $BF_3/H_2O$ モル比が2になるように $H_2O$ を添加した場合に最も良い結果を与え，1以下になると収率は次第に低下し，0.5 以下では触媒活性はほとんど消失する。

## 参 考 文 献

1) 大塚 博，青村和夫，米田徳彦・他： 北大工学部研究報告，**35**, 187 (1964)；**40**, 149 (1966)；**45**, 67 (1967)；**53**, 233 (1969)；**56**, 105 (1970).

2) Yoneda, N. Aomura, K. Ohtsuka, H. et al: Bull. J. Petr. Inst **8**, 19 (1966)；**9**, 26 (1967)；**11**, 54 (1969).

3) 米田徳彦，長谷川英司，青村和夫，大塚 博： 工化誌，**72**, 1743 (1969)；**73**, 1124 (1970)；**74**, 903 (1971)；**74**, 908 (1971).

4) Mitchell, J. E.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **42**, 293 (1946).

5) Mattox, W. G.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **41**, 463 (1945).
6) Boundly. R. H.: "Styrene-its Polymers, Copolymers and Derivatives", p. 28, Reinhald Pub. Co., New York (1952).
7) 竹崎嘉真・他： 石油誌, **7**, 564 (1964).