



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BF ₃ およびBF ₃ -H ₂ O触媒
Author(s)	米田, 徳彦; Yoneda, Norihiko; 千葉, 晃 他
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



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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ Catalyst

Norihiko YONEDA Akira CHIBA Hiroshi OHTSUKA

Abstract

The catalytic behavior of BF_3 and $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, ethylene conversion rate and yield of ethylbenzene increased with the increase of $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ ratio of catalyst, initial reaction pressure and amount of catalyst. However, when the $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ ratio and the reaction time were kept constant ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio=0.95, reaction time=2 hrs), ethylene conversion rate and ethylbenzene yield gave almost constant values in the reaction temperature range of $40\sim 150^\circ\text{C}$. 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, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ molar ratio=0.95, Catalyst/Ethylene molar ratio=1, Benzene/Ethylene molar ratio=6, Reaction temp.= 60°C , 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 $\text{BF}_3=0.23$ 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 $\text{BF}_3=0.21$ moles, The amount of water added $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=2$, 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 、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 $230\sim 350^\circ\text{C}$ 、反応圧 $600\sim 900\text{ lb/in}^2$ 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 γ -アルミナまたは θ -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 $90\sim 130^\circ\text{C}$ 、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。 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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) $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 錯体を所定量充填後、オートクレーブ内を $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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/cm^2 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、

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

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 $Z=0.94$ 、 $P=18.0 \text{ kg/cm}^2$ 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、 $18.0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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 $7.0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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、 $40.0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 $365.5 - (29.9 + 106.5) = 229.1 \text{ ml}$ となる。反応温度 $22^\circ\text{C} = 295.2^\circ\text{K}$ として $PV=ZnRT$ より

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

よって、

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

ただし、 $Pc=50 \text{ atm}$ 、 $Tc=283.2^\circ\text{K}$ 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。

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

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 $10.0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、 $33.0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ および $41.0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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。

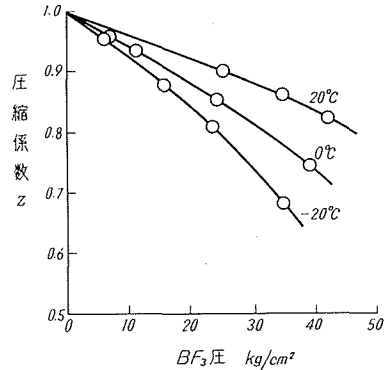


図1 BF_3 ガスの圧縮係数

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 ℓ であるが、これに BF₃ を 16 kg/cm² G まで 24°C にて充填した。第 1 図より $T=297.2^{\circ}\text{K}$ として $Z=0.95$ を得るから、BF₃ のモル数 n は

$$\begin{aligned} n &= PV/ZRT \\ &= (16.0) (0.3155)/(0.95) (0.082) (297.2) \\ &= 0.218 \text{ モル} \end{aligned}$$

さらに、エチレンを 0.29 モル充填するとすれば、BF₃ 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 $T_c=273.2^{\circ}\text{K}$, $P_c=49.64 \text{ atm}$ を得る。

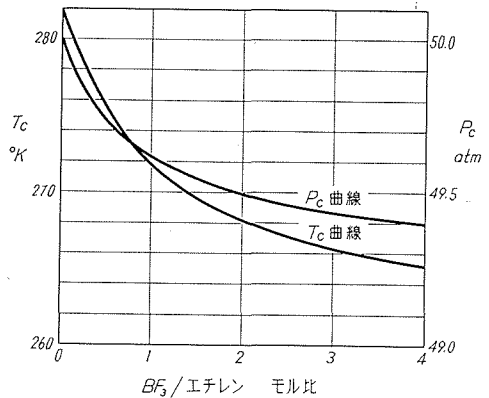


図 2 BF₃-エチレン混合ガスの P_c , T_c 曲線

$$Tr = 297.2/273.2 = 1.09, \quad Pr = P/49.64$$

$$Pr = \frac{nZRT}{PcV} = \frac{(0.29)(0.082)(297.2)}{(49.64)(0.3155)} Z = 0.451 Z$$

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、BF₃ 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 ml 容量のビーカーへ直接取り出した。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 BF₃-H₂O 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/cm² 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。

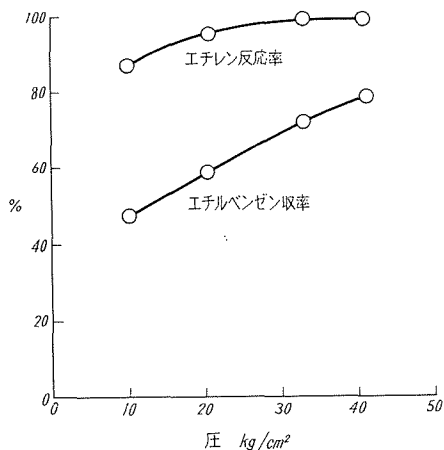


図3 反応初期圧の影響 (実験条件本文参照)

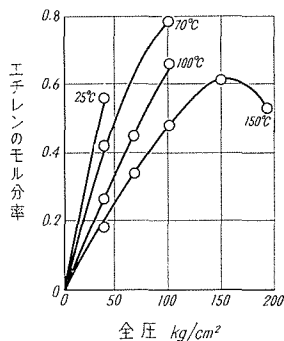


図4 ベンゼンへのエチレンの溶解度

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 ($1\sim 2$ 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 $31\sim 40$ 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 $10\sim 200^\circ\text{C}$ 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 以上の場合に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攪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、 $55^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 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

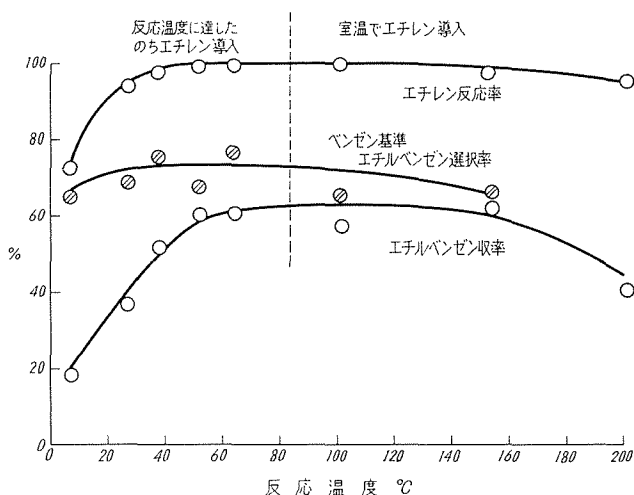


図5 反応温度の影響 (実験条件本文参照)

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 $30\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 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 $81\sim 85\%$ 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。

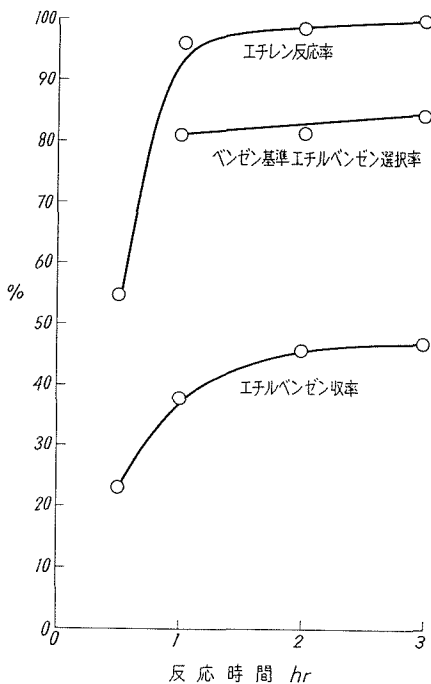


図 6 反応時間の影響 (実験条件本文参照)

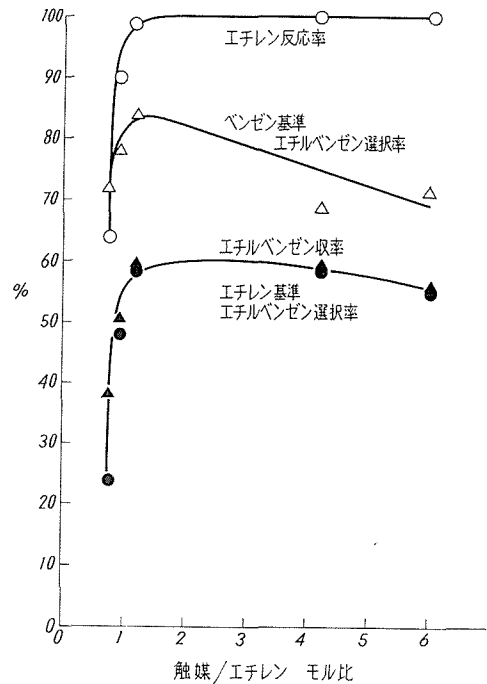


図 7 触媒量の影響 (実験条件本文参照)

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 $0.75\sim 1.20$ の間では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

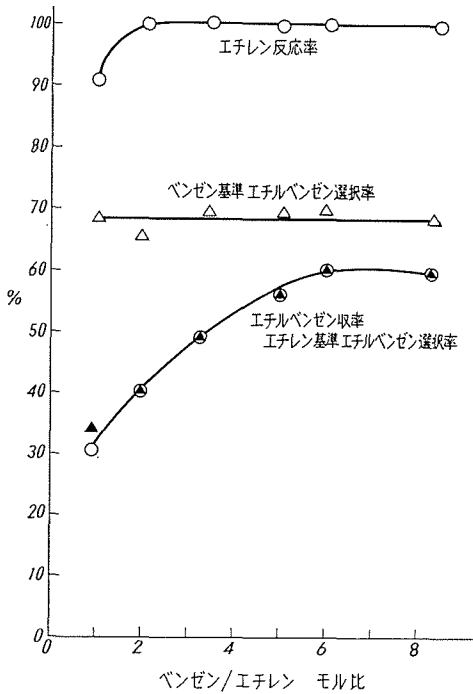


図8 ベンゼン/エチレンモル比の影響
(実験条件本文参照)

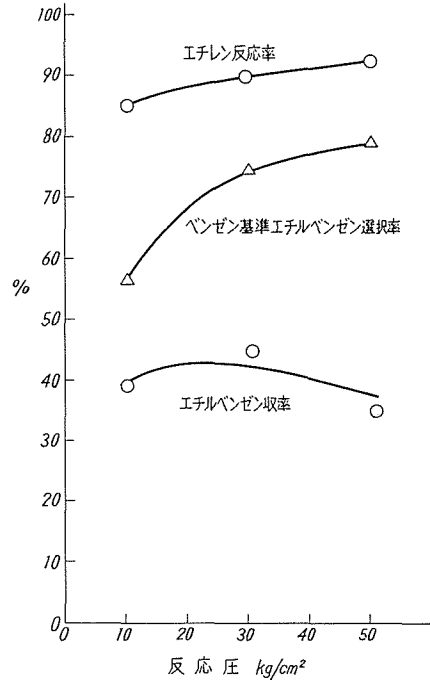


図9 反応圧の影響 (実験条件本文参照)

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らず一定であった。

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 $60^\circ C$ 、ベンゼン/エチレンモル比6、触媒/エチレンモル比3で $10 kg/cm^2 G$ 、 $20 kg/cm^2 G$ および $50 kg/cm^2 G$ 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 $60^\circ C$ 、反応初期圧 $30 kg/cm^2 G$ 、反

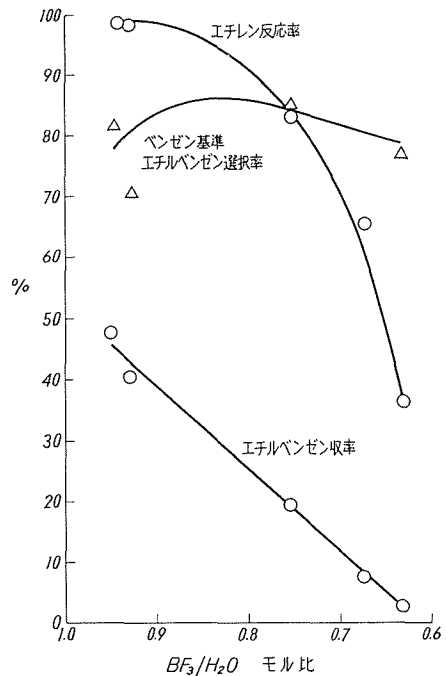


図10 触媒の BF_3/H_2O モル比の影響
(実験条件本文参照)

応時間2時間で触媒中の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 $36\sim 47\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、反応時間3時間で触媒としての BF_3 量を $0.02\sim 0.24$ 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、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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。触媒量が少なき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、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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。

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 $0.23\sim 0.24$ 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 $20\sim 200^\circ\text{C}$ 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 $85\sim 100\%$ を回収できた。

3.2.3 H_2O の添加効果

BF_3 を $0.22\sim 0.24$ 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。

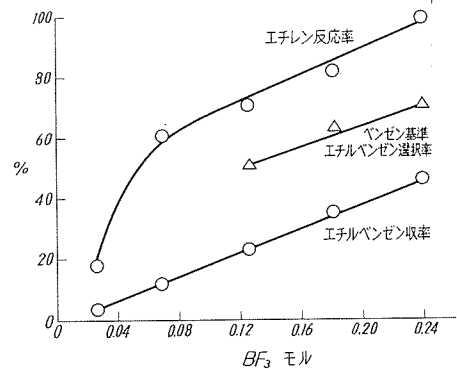


図11 BF_3 を触媒とする反応 (触媒量の影響) (実験条件本文参照)

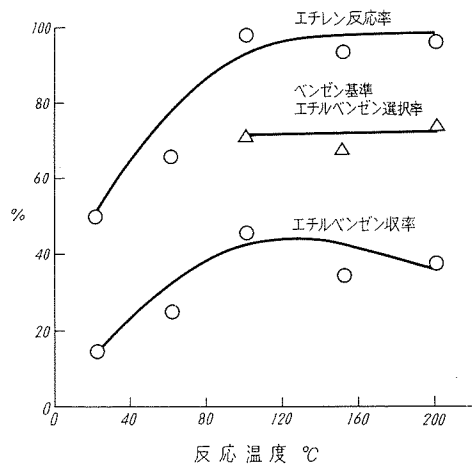


図12 BF_3 を触媒とする反応 (応反温度の影響) (実験条件本文参照)

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結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。

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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比2に相当するところで最大値をとる。

また、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比0.5~1の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の錯合体に完全にならないため、一部 BF_3 が遊離の状態で存在し、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 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 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、 $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 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 $36\sim 40\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ にて $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 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、 $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 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。

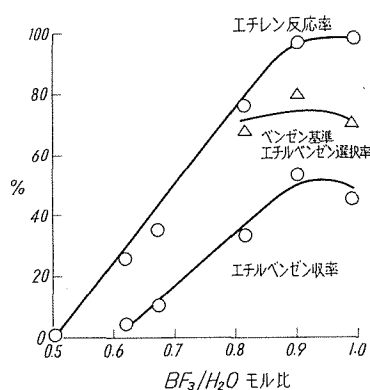


図14 $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 触媒による反応 (BF_3 添加の影響) (実験条件本文参照)

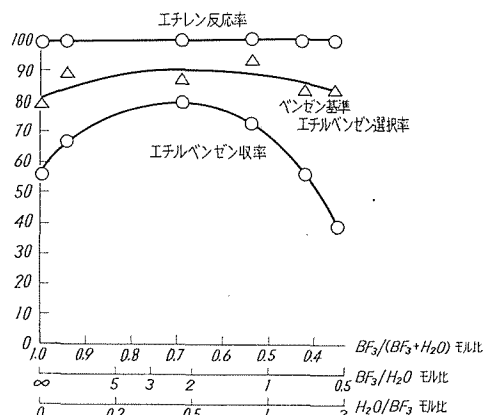
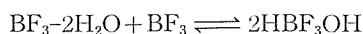


図13 BF_3 を触媒とする反応 (H_2O 添加の影響) (実験条件本文参照)

第14図の横軸は $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ と BF_3 を添加した量から、相当する $\text{BF}_3/\text{2H}_2\text{O}$ モル比に計算したものである。 $\text{BF}_3\text{-2H}_2\text{O}$ 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 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 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。



4. 結 言

BF₃系錯体およびBF₃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。

BF₃-H₂O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ィ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BF₃濃度は、反応温度が高い場合ほど濃度低下率ははげしく、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BF₃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。

BF₃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BF₃は反応終了後その85%以上が回収可能であった。

BF₃ガスを触媒とするとき、H₂Oを添加すると、反応速度は著しく速くなり、充填BF₃に対し当モルのH₂O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BF₃/H₂Oモル比が2になるようにH₂O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, Reinhold Pub. Co., New York (1952).
- 7) 竹崎嘉真・他: 石油誌, **7**, 564 (1964).