



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	三フッ化ホウ素系触媒に関する研究（第8報）：BF ₃ を担持した固体触媒によるベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応
Author(s)	米田, 徳彦; Yoneda, Norihiko; 武者, 孝典 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 65, 127-136
Issue Date	1972-12-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41099
Type	departmental bulletin paper
File Information	65_127-136.pdf



三フッ化ホウ素系触媒に関する研究 (第8報)

BF₃を担持した固体触媒によるベンゼンの
プロピレンによるアルキル化反応

米田 徳彦* 武者 孝典*
青村 和夫** 大塚 博*

(昭和47年4月28日受理)

Studies on BF₃ Complex Catalyst (VIII)

Alkylation of Benzene with Propylene in the Presence
of BF₃ Supported on Solid Catalysts

Norihiko YONEDA Takanori MUSA
Kazuo AOMURA Hiroshi OHTSUKA

Abstract

The catalytic behaviors of BF₃ supported on solid catalysts, such as BF₃-phosphoric-kieselguhr (BF₃-S.P.A.), BF₃-moistened active charcoal and BF₃-inorganic hydrate compounds, in the alkylation of benzene with propylene were observed and discussed.

The alkylation reaction was conducted in a continuous flow reactor under atmospheric pressure and at reaction temperatures of 10~70°C.

In the case of the BF₃-S.P.A. catalyst, it was necessary to use the S.P.A. calcined at higher temperatures which have a high mechanical strength. The activity of the catalyst was very high in the early stage of reaction, but it deteriorated gradually with time due to the desorption of BF₃ from the catalyst. The life of the catalyst was longer at a reaction temperature of 30°C than at 60°C.

In the case of using BF₃-moistened active charcoal as catalyst, the desorption of BF₃-H₂O from the active charcoal took place more rapidly than in the case of BF₃-S.P.A. catalyst, hence the deterioration of the catalyst activity was remarkable.

Among the BF₃-inorganic hydrate compounds, BF₃-CuSO₄·5H₂O had an excellent catalytic activity and comparatively long catalytic life.

1. 緒 言

著者らはこれまでに BF₃-H₂O や BF₃-H₃PO₄ などの液状 BF₃ 系錯体を触媒として、オレフィン (主としてプロピレン) による芳香族炭化水素のアルキル化反応を行ない、その触媒特性などについて系統的な研究を行ってきた^{1)~5)}。一方、前報において、固体リン酸、水などを吸着した活性炭⁶⁾、あるいは結晶水を有する無機塩⁷⁾ に対し、BF₃ を比較的安定に吸着させることがで

* 応用化学第三講座

** 工業分析化学第二講座

きるものがあることを見出した。本報では、これらを固定床流通系反応器の触媒として用いることについての検討をベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応を例として行なった。

2. 実験方法

触媒： 前報^{6,7)} に準じて BF_3 を吸着させた固体リン酸，活性炭，結晶水などをもつ無機塩を用いた。

アルキル化反応装置： アルキル化反応装置は第1図に示す通りである。

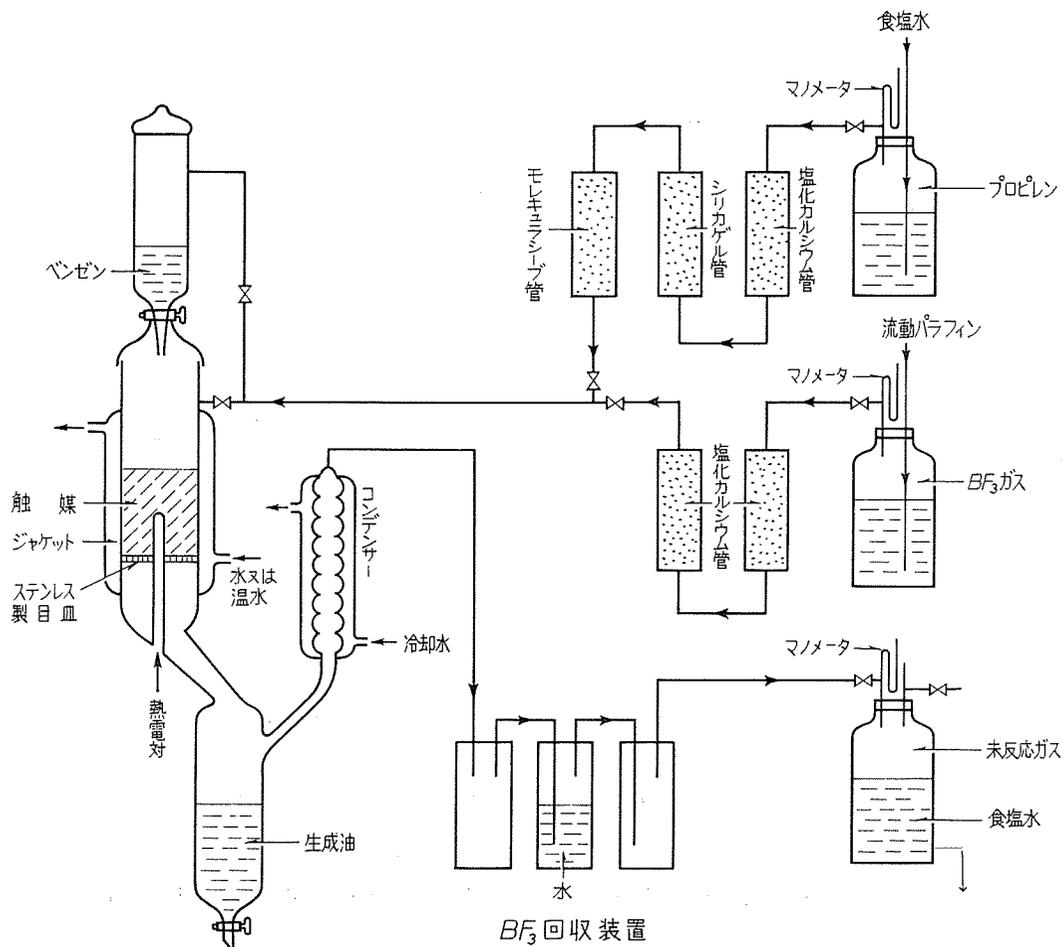


図1 アルキル化反応装置

第1図において、反応管は高さ25 cm 内容積約50 ccの水ジャケットを付したガラス製で、この下部に触媒担持用のステンレス製目皿をつけ、グラスウールを敷いてこの上に触媒を充填する。

反応系の温度調節は水ジャケット内に温水をとうすことによりおこなう。ベンゼンは内容積100 ccのチャージャーよりコック調節により一定流速で反応管へ滴下する。プロピレンガスは20 lのガラスビン中より塩水置換により送入し、塩化カルシウム管、シリカゲル管およびモレキュラシープ管を通して脱水したのち反応管へ導入する。また、 BF_3 ガスはナフテン類を主とし

た流動パラフィン置換により 20 ℓ ビン中より送入し、塩化カルシウム管を通したのち反応管へ導入する。

未反応プロピレンガスは BF_3 補集のための水の入ったガス吸収装置 (ガラス球入り) を通したのち、未反応ガスホルダーに導く、トラップ中に補集された BF_3 はトラップ中の水約 0.3 g を塩化カルシウム法により分析する。生成物および未反応ベンゼンなどの液状炭化水素はコンデンサーのついた受器に補集する。

反応生成物の分析: アルキル化反応生成油を十分に水洗、脱水したのちガスクロマトグラフィ (カラム; P.E.G. 6000 3 m, 150°C, H_2) により分析した。

3. 実験結果

3.1 固体リン酸- BF_3 系触媒によるベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応

本触媒を用いるベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応については、すでに活性の持続性や生成物について観察されているが⁸⁾、本節では反応経過時間と触媒よりの離脱 BF_3 量などに注目して実験をおこなった結果をのべる。

前報⁶⁾で指摘したように、固体リン酸触媒は BF_3 ガスの吸着により強度が弱まるため、固体リン酸- BF_3 系触媒として用いるためには固体リン酸製造に 175°C 以上の熱処理が 30 分必要である。

第 1 表にアルキル化反応温度 30°C および 60°C のそれぞれについて、ベンゼン/プロピレンモル比 3.0, プロピレン導入速度 67 cc/cc/hr の条件下で、プロピレン反応率の経時変化および反応系より離脱して BF_3 トラップより補集された BF_3 量などについて示す。

また第 2 図にはプロピレン反応率の経時変化を示す。第 2 図より明らかなように

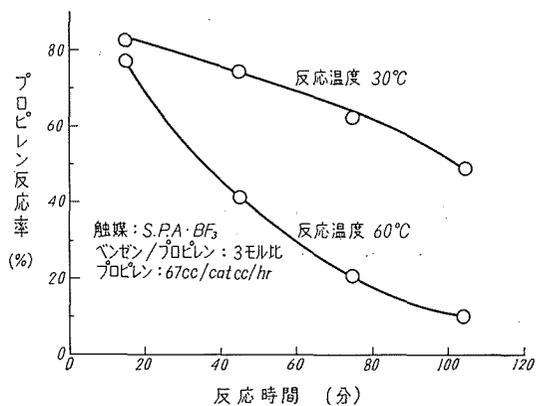


図 2 反応率の経時変化

表 1 固体リン酸- BF_3 触媒によるアルキル化反応

触媒調査条件

固体リン酸熱処理条件: 175°C, 熱処理時間: 30分, 採取量: 16.0 g (30 cc)
 BF_3 吸着温度: 7.0°C, BF_3 吸着量: 2.04 g, 触媒量合計: 18.04 g

反応温度 (°C)	反応経過時間 (分)	30分間に導入されたプロピレン (ℓ)	30分間に導入されたベンゼン (g)	30分間に補集された未反応プロピレン (ℓ)	プロピレン反応率 (%)	補集された BF_3 (g)	系中に存在する BF_3 (g)
30	0~30	1.0	10.5	0.17	83	—	2.04
	30~60	1.0	10.8	0.35	75	—	2.04
	60~90	1.0	10.4	0.38	63	0.32	1.72
	90~120	1.0	10.5	0.51	49	0.53	1.19
60	0~30	1.0	10.5	0.22	78	—	2.04
	30~60	0.95	10.3	0.53	42	0.04	2.00
	60~90	1.05	10.3	0.84	21	0.42	1.58
	90~120	1.0	10.5	0.90	10	0.50	1.08

反応経時とともにプロピレン反応率は次第に低下する。この原因は第1表に示されるように反応系外で捕集されたBF₃量が、すなわち、触媒からの離脱BF₃量が反応経過時間とともに増加していることと関連づけられる。また、反応温度60°Cの場合の方が30°Cの場合より触媒活性低下の傾向が著しいことは、固体リン酸-BF₃系錯合体が高温なほどBF₃を離脱しやすいためと思われる。

3.2 活性炭に担持したBF₃-H₂O系触媒によるアルキル化反応

活性炭を担体としてこれにまず水を吸着させ、さらにこのものにBF₃を飽和になるまで吸着させたものを触媒として、ベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応を反応温度50°C、反応時間、プロピレン導入速度67cc/cc/hr、ベンゼン/プロピレンモル比3.0でおこなった。実験結果を第2表および第3図に示す。

先に指適したように水を吸着していない活性炭でもその1gにつき約0.43gのBF₃を物理吸着する。しかし、このものの触媒活性はほとんどないことが第3図よりわかる。

一方、微量の水分の存在で急速に触媒活性が生じてきており、この活性はBF₃-H₂O系錯体のプロトン酸としての働きのためと考えられる。

また、触媒活性の経時変化は第4図に示すとおりで、活性低下の様式は前節の固体リン酸-BF₃触媒で得られた結果と類似している。このことから活性炭担持のBF₃-H₂O系錯合体触媒の場合もその活性低下の原因にBF₃の離脱が考えられる。

しかし、活性低下が生じた直後反応を中止し、未反応プロピレンガスホルダーの置換水量を調節して、約30秒間反応系を5~10mmHg程度減圧したのち、再び反応を開始すると活性が再生する現象が認められた。この事実は、触媒活性低下がBF₃の離脱によるとする説明では解釈できない。むしろ、触媒表面が原料ベンゼンやプロピレンおよび生成物などによって覆われて、活性点が消失したために低下が起きると考えれば、反応系を減圧したことにより触媒表面よりこれらの物質を除去し、再び活性

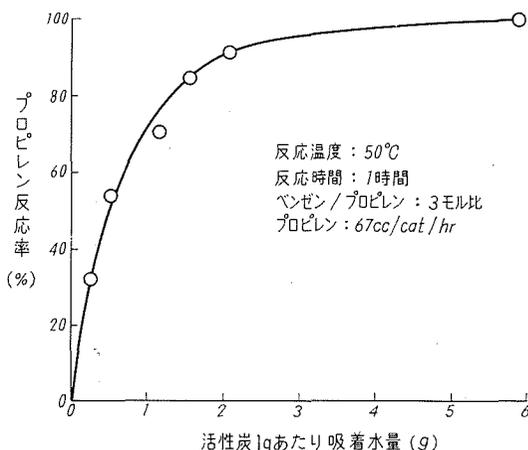


図3 アルキル化反応におよぼす活性炭-BF₃触媒中の水の影響

表2 活性炭-水-BF₃触媒によるアルキル化反応 (実験条件 本文参照)

担体量 (g)	水分量 (g)	BF ₃ 吸着量 (g)	触媒量 (g)	未反応プロピレン量 (ℓ)	プロピレン反応率 (%)
15.3	0.	6.5	21.8	—	0
14.9	0.31	6.7	21.9	2.04	32.0
15.0	0.6	7.1	22.7	1.43	52.3
15.0	1.2	7.7	23.9	0.85	71.7
15.1	1.6	9.2	25.9	0.44	85.2
15.0	2.1	10.9	28.0	0.19	93.8
15.1	6.0	20.7	41.8	0.03	99.2

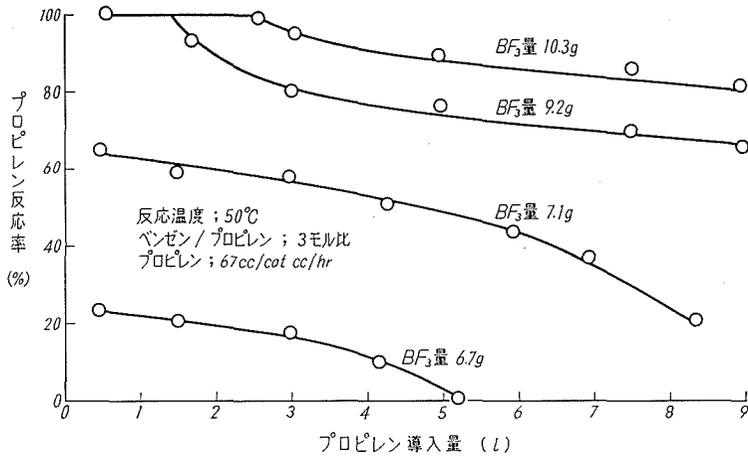


図4 活性炭-BF₃触媒中のBF₃量とプロピレン反応率経時変化

点を有する触媒表面が現われて活性再生がおこなわれたと説明できる。

3.3 結晶水を含む無機物にBF₃を吸着させた触媒

結晶水あるいは構造水を含む無機化合物にBF₃を吸着させた物質を触媒として、ベンゼンのプロピル化をおこない、その触媒能などについて観察した。

まず、これらの担体を第3表に示すように触媒としての適、不適について考察する。

一般に水和量が多く潮解性を有するものは触媒担体として不適當である。これらはBF₃の吸着量が他に比較して多いが、BF₃の吸着にしたがって結晶水などが浸出し、触媒として機械的強度が弱くなり、成型することが困難である。また、結晶水を持たないSiO₂、α-Al₂O₃、Ca(OH)₂およびモレキュラシーブなどはBF₃を若干吸着するが、それらは不安定で容易に遊離し、また、

表3 種々無機物担持BF₃の触媒としての適、不適

触媒担体として不適當なもの	反応活性を有しないもの
CaCl ₂ ·4H ₂ O	SiO ₂
CaCl ₂ ·6H ₂ O	α-Al ₂ O ₃
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Ca(OH) ₂
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	モレキュラシーブ 4A
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·10H ₂ O	モレキュラシーブ 5A
	モレキュラシーブ 13X
	CaCl ₂
	CuSO ₄ ·H ₂ O

担体として適し反応活性を有するもの

吸着媒	担体採取量 (g)	反応温度 (°C)	30		50	
			BF ₃ 吸着量 (g)	プロピレン吸着量 (ℓ)	イソプロピルベンゼン生成率 (%)	プロピレン吸着量 (ℓ)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	25.0	12.0	9.8	70	7.4	74
CuSO ₄ ·5H ₂ O	25.0	17.1	19.0	73	16.2	70
BaCl ₂ ·2H ₂ O	25.0	8.2	7.2	75	5.3	70
H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	25.0	1.5	1.8	62	1.2	68

本実験でおこなった条件下では触媒活性を示さなかった。 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は結晶水をもつが、この物質は BF_3 を吸着せず、したがって活性を示さない。これについては次節でのべる。

触媒として十分な機械的強度をもち、かつ十分な活性を有するものには $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などがあるが、とくに $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が優れている。これらは BF_3 吸着量の多いもの程反応プロピレン量も多い。

また、 $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は BF_3 の吸着により外観上の変化も見られず強度も十分であったが、ベンゼンあるいはプロピレンと接触すると褐色に変化し、もろくなり適当な担体とは言えない。しかし、理論 BF_3 吸着量に比較して実測 BF_3 吸着量がかなり少ないにもかかわらず、ある程度のプロピレン化が進行する例外的な担体であると言える。

3.4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 担体による $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系錯体触媒

前節で述べた $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などの金属塩結晶水に結合した BF_3 はいずれも触媒活性をもつが、これらのうち $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は触媒成型の点でいくらか難があり、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が最も適当なものとして観察された。

本節では $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を担体とする $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系錯体触媒についてベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応をおこない、その触媒能などについて観察する。

なお、本触媒の調製法は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬製 1 級品) を乳鉢で粉砕し、150 メッシュ以下にふるい分けたものを錠剤成型器で直径 10 mm、長さ 5 mm 程度の粒状にし、 $0\sim 5^\circ\text{C}$ で BF_3 を吸着させた。得られた触媒はポリエチレン容器に貯蔵した。 BF_3 吸着法は前報⁶⁾ に述べた方法による。

3.4.1 反応温度とプロピレン反応率

一定触媒量のもとで反応温度を $30\sim 70^\circ\text{C}$ に変化させ、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 27.3 g (10 cc) に 13.2 g の BF_3 を吸着させたものを触媒とし、ベンゼン 0.474 モル/hr、プロピレン 340 cc/cc/hr、ベンゼン/プロピレンモル比 3.12 の実験条件下で反応をおこなったときのプロピレン反応率を観察した結果を第 4 表および第 5 図に示す。

反応温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$ ではプロピレン反応率はほとんど変化はないが、 50°C 以上になると次第にプロピレン反応率が低下してくる。また、 70°C 以上の反応温度は第 1 図の反応装置の限界を越えるものであり行なえなかった。

30°C よりも 50°C において反応率が低くなるという現象は、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系錯体触媒の場合と

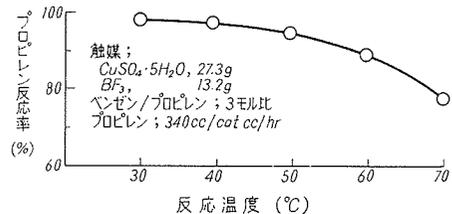


図 5 反応温度と反応率

表 4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\text{-BF}_3$ 系触媒によるアルキル化反応 (実験条件 本文参照)

反応温度 (°C)	ベンゼン 導入量 (g)	導入プロピレン		未反応 プロピレン (ℓ)	導入 ベンゼン+ プロピレン (g)	生成油 (g)	プロピレン 反応率 (%)
		(ℓ)	(g)				
30	73.8	6.81	12.8	0.13	86.6	85.3	98.0
40	74.3	6.80	12.8	0.12	87.1	85.0	98.2
50	73.2	6.78	12.7	0.32	85.9	84.8	95.3
60	74.0	6.83	12.8	0.68	86.8	85.3	90.0
70	73.2	5.82	12.8	1.48	86.0	84.0	78.2

全く逆である。すなわち、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系錯体の場合の活性低下が原料プロピレンの吸着によるために、反応温度が低いほどその傾向が強くなり活性低下が早くおきるが、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O-BF}_3$ 系錯体触媒の場合は、活性低下原因が BF_3 の離脱によるためと考えられ、したがって、 30°C よりも 50°C においてプロピレン反応率が低くなるものと思われる。

3.4.2 原料モル比とプロピレン反応率およびイソプロピルベンゼン生成率ならびに生成物分布

触媒活性低下の影響を受けないような十分量の触媒 ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 54.2 g (20 cc) に 27.3 g の BF_3 を吸着) のもとで、反応温度 30°C 、反応時間 2 時間において、ベンゼンとプロピレンのモル比を種々変化させ、生成物分布を分析した。実験結果を第 5 表および第 6 図に示す。

ベンゼン/プロピレンモル比 (B/P) が約 2 以上でプロピレン反応率は 98% 以上となり、また、イソプロピルベンゼン生成率は B/P が 3 以上で 90% の一定値となる。B/P が小さいとき、プロピレン反応率が低下している原因はプロピレンの接触時間が短かいためと考えられる。副生成物

表 5 ベンゼンプロピレンモル比の影響

ベンゼン/プロピレン (モル比)	プロピレン導入力 (ℓ)	ベンゼン導入力 (g)	プロピレン反応率 (%)	イソプロピルベンゼン生成率 (%)
0.386	18.0	24.6	84.3	48
1.68	7.2	40.2	97.3	78
3.12	6.8	73.9	98.9	90
4.42	8.0	120.0	98.9	89

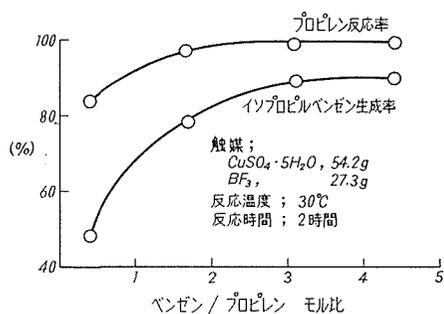


図 6 原料モル比の影響

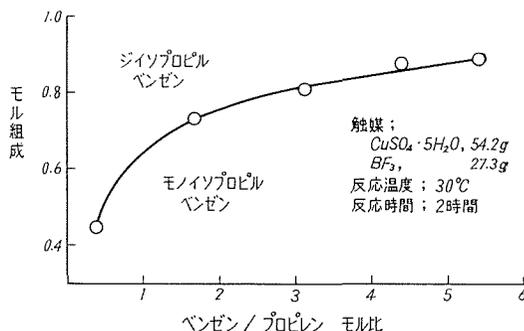


図 7 原料モル比と生成物組成

表 6 原料モル比と生成物組成

原料モル比	モル組成		D.I.P.B. の配向分布		
	I.P.B.	D.I.P.B.	o-	m-	p-
0.386	45.2	54.8	24.2	32.6	43.5
1.68	74.5	25.5	18.6	37.2	44.2
3.12	82.0	18.0	18.5	40.0	41.5
4.42	88.2	11.8	24.6	34.3	41.9
5.40	88.0	12.0	18.0	32.1	49.9

I.P.B: イソプロピルベンゼン,

D.I.P.B: ジイソプロピルベンゼン

としてプロピレンポリマ (2~4 量体) がわずかに認められたが、B/P が3以上ではイソプロピルベンゼン生成量の1%以下の値である。

工業的におこなわれている固体リン酸触媒によるイソプロピルベンゼン生成反応では、反応温度 250°C, 17.5 atm, 2.5 L.S.V. のもとで B/P が7以上必要であるとされており、この場合のプロピレン転換率は90%、イソプロピルベンゼン生成率92%といわれている。

第5表の実験条件下で得られた生成物組成分布を、第6表および第7図に示す。

B/P が大きくなるにつれ、生成物中に占めるイソプロピルベンゼンの割合が増加してくるのは当然であるが、B/P が4以上では大差なくなってくる。

ジイソプロピルベンゼンの異性体分布をみると、B/P の値にかかわらずパラ置換体が40~50%で最も多く、ついでメタ置換体が0~40%、オルト置換体が18~25%であった。AlCl₃触媒ではメタ置換体が非常に多くなるのが常であるが、本触媒ではむしろパラ置換体が多く、異性化能がAlCl₃に比して弱いためと考えられる。また、この傾向はBF₃-H₂O系錯体を用いたアルキル化生成物におけるジアルキルベンゼン異性体分布とほぼ同様である。なお、トリイソプロピルベンゼンの生成もごくわずかに認められそのうち1.2.4置換体が最も多く、ついで1.3.5置換体、1.2.3置換体であったがこれらはB/Pが1.7以上でいずれも無視量であった。

3.4.3 触媒量の影響

本触媒の活性の持続性は最初高度の活性を示すがある時点より次第に活性低下をする。第7表に反応温度30°C、ベンゼン/プロピレンモル比3.12、プロピレン流速7.5 ℓ/hrの条件で、触媒量(吸着BF₃量)とプロピレン反応率が20%に低下するまでに反応した全プロピレン量との関係を示す。

第7表において単位CuSO₄·5H₂OあたりのBF₃吸着量B/Aがいろいろであるが、その値が大きい程単位触媒量当りに反応するプロピレン量C/Aが多くなっている。

表7 触媒量と反応率

CuSO ₄ ·5H ₂ O 採取量		BF ₃ 吸着量 B (g)	B/A	プロピレン 反応量C (ℓ)	C/A	イソプロピル ベンゼン生成率 (%)	C/B
A (cc)	(g)						
5	12.8	6.3	1.26	2.3	0.46	80	0.4
10	27.3	13.2	1.32	14.8	1.48	76	1.1
10	27.3	18.9	1.9	26.4	2.64	74	1.4
15	40.2	23.8	1.6	38.2	2.54	78	1.7

このことから、本触媒の調製において、なるべくBF₃吸着量を多くするように条件を選ばねばならない。また、CuSO₄·5H₂O単位量あたりの吸着量BF₃量B/Aが少なくとも、用いた触媒量が多くて全BF₃量Bが大であれば、単位BF₃あたりの反応プロピレン量C/Bが大であることから、この実験範囲内ではなるべく触媒量を大にとった方が経済上効果的であるといえる。一方、イソプロピルベンゼン生成率は触媒量、吸着BF₃量などによらず、74~80%でほぼ一定である。

3.4.4 触媒からのBF₃の離脱と活性低下の関係

固体担体にBF₃系錯合体を担持させた触媒の活性低下の主たる原因として、これまで触媒からのBF₃の離脱によることを指摘してきた。この点についてCuSO₄·5H₂O-BF₃系錯体触媒を用いてBF₃の離脱の比較的はげしい65°Cを反応温度として、CuSO₄·5H₂O, 27.3 g, 吸着BF₃量13.2 g, プロピレン流速9.6 ℓ/hr ベンゼン/プロピレンモル比3.1の条件下で検討してみる。なお、離脱BF₃量の測定は第1図のBF₃トラップ中の水を一定反応時間ごとにサンプリングし、塩化

表8 反応にともなう触媒からのBF₃の離脱

要した1/2N-NaOH (cc)	採取量1g中に含まれるBF ₃ (計算値) (g)	補集器に補集されるBF ₃ (計算値) (g)	離脱BF ₃ (%)	プロピレン導入量 (ℓ)
—	—	—	0	2.5
0.8	0.0095	0.4	3.41	3.6
4.7	0.0480	2.40	18.2	5.3
6.0	0.0706	3.53	26.7	10.0
6.3	0.0742	3.71	28.1	13.0

カルシウム法でBF₃の定量をおこなった。実験結果を、第8表および第8図に示す。

第8図から明らかなように、プロピレン反応率が低下する直前にBF₃の離脱が認められ、さらに反応率の低下につれ急激にBF₃離脱が起きている。しかし、その後はBF₃の離脱は緩慢とはなるがほぼ直線的である。活性が十分にあるときにBF₃の離脱が認められない理由は、導入プロピレンガスの反応率が100%であるため、第1図の反応管以降のガスの流れが全くなく、離脱したBF₃が反応管内に滞留しているためと考えられる。

したがって、導入プロピレン反応率が低下すると反応管以降に未反応プロピレンの流れが生じ、それに伴って離脱BF₃がBF₃トラップにとらえられるため、みかけ上BF₃の離脱量が急激になったものと思われる。このように考えると、触媒からのBF₃の離脱は反応開始後一定速度で生じているものと思われる。

以上のことからBF₃ガスを反応の初期から少量ずつ反応系に原料とともに送入すると、プロピレン反応率を100%の状態に非常に長く保つことができることが認められた。しかし、プロピレンガス送入圧を同一に保たなければ反応系を定常に保たせることが不可能であるため、この点での改良が望まれる。

また、活性低下が見られたのちにBF₃のみを送入して活性の再生をおこなうと、ある程度の効果は認められるが、必ずしも再生のおこらない場合もあった。この現象は原料ベンゼンやプロピレンあるいは生成物などにより触媒表面が覆われ、新たな原料に対して触媒が有効に接触することができないためと考えられる。ちなみに、反応系を約20mmHg程度の減圧にすることにより活性の再生がおこることが認められた。

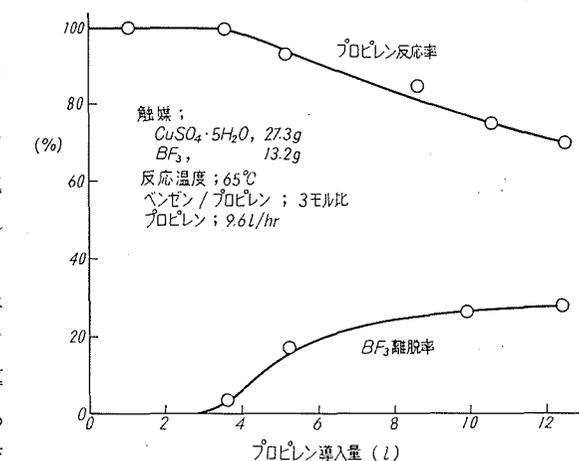


図8 プロピレン反応率の経時変化と触媒からのBF₃離脱率

5. 結 言

ベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応において、固体リン酸、吸着水を有する活性炭、結晶水をもつ無機塩などにBF₃を吸着させたものの触媒作用について観察した。

これらのプロトン供与体を有する固体に吸着したBF₃は、BF₃-H₃PO₄やBF₃-H₂Oとして作

用するものと考えられ、結晶水を含まない無機物やシリカ・アルミナなどに吸着された BF_3 よりも比較的安定に吸着しており、温和な反応条件 (常圧, $20\sim 70^\circ\text{C}$) でアルキル化反応触媒として有効であった。しかし、 175°C 以下で熱処理をおこなった固体リン酸に BF_3 を吸収させたものは機械的強度の点で触媒として用いるには困難であった。また、 175°C 以上の熱処理をおこなった固体リン酸は機械的強度の点ですぐれているが、 BF_3 吸着量は少なく、かつ、不安定であって触媒の活性持続性も短かかった。その理由として担体表面の H_3PO_4 が熱処理により BF_3 の吸着に対し有効な立体配置をとらなくなるため、容易に BF_3 が離脱するためではないかと考えられた。

固体リン酸に比較して、活性炭に担持された水に対しては、 BF_3 吸着量も多く、機械的強度も充分であったが、アルキル化反応をおこなうことにより容易に担体から $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系錯体が離脱し、触媒活性の持続性が短かく、満足すべき結果は得られなかった。

一方、無機塩水和物に対して吸着された BF_3 は、以上の物質に比較して安定であり、離脱の問題もあまりないが、触媒としての強度や成型時のもろさ、あるいは BF_3 の吸着にともなう結晶水の浸出現象などの諸点から、検討された種々物質のうちでは $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が最も触媒として適当であることを見出した。

この硫酸銅- BF_3 系触媒を用いてアルキル化反応を種々反応条件下でおこなった結果、反応温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 、ベンゼン/プロピレンモル比 2.5 以上で、プロピレン反応率はほぼ 100%、イソプロピルベンゼン生成率約 80% の値を得た。しかし、この触媒についても反応の経時とともに活性が低下することが認められ、その原因として原料プロピレンの触媒への結合、ベンゼンおよび液状生成物の触媒表面への付着などのほか、 BF_3 の触媒からの離脱も大きな原因と考えられた。

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**, 151 (1964).; **40**, 149 (1966).; **45**, 67 (1967).; **53**, 233 (1969).; **56**, 105 (1970).
- 2) N. Yoneda, K. Aomura, H. Ohtsuka, 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) 大塚 博: 化学工業, 868 (1966).; 986 (1966).
- 5) 青村和夫, 米田徳彦: 石油と石油化学, 34 (1967).
- 6) 米田徳彦, 相米正道, 大塚 博: 北大工学部研究報告, (1972).
- 7) 米田徳彦, 武者孝典, 青村和夫, 大塚 博: 北大工学部研究報告, (1972).
- 8) 大塚 博, 青村和夫, 長谷川博章, 米田徳彦: 石油学会第 5 回研究発表会, 東京 (1963).