塩化アルミニウムによるエチルシクロヘキサンの 異性化反応における芳香族炭化水素共存の影響*

——塩化アルミニウムの作用形態に関する一考察——

瀬川 博三**, 天野 杲***, 徳久 寛***

Effects of Aromatic Hydrocarbons upon Aluminum Chloride
Catalyzed Isomerization of Ethylcyclohexane*

——A Study on the Working State of Aluminum Chloride——

by Hirozo Segawa**, Akira Amano*** and Hiroshi Tokuhisa***

Summary : The effects of aromatic hydrocarbons upon aluminum chloride catalyzed isomerization of ethylcyclohexane have been investigated. Though the composition of the products was not affected, the isomerization was initially retarded and was then accelerated by the presence of the aromatic hydrocarbons. The extent of the retardation and the acceleration was found to be related with the basicity of the aromatic hydrocarbon added. In an atmosphere of hydrogen chloride, the isomerization was inhibited by the aromatic hydrocarbons.

These results provide an explanation for the fact that the retarding effect is attributable to the free aromatic hydrocarbons, whereas the accelerating effect is due to the increasing amount of aluminum chloride dissolved in aluminum chloride-aromatic hydrocarbon complex developed in the reaction system. The results also indicate that the isomerization takes place most effectively by selecting an appropriate ratio of the aromatic hydrocarbons to aluminum chloride and also to hydrogen chloride present in the system.

1 結 言

シクロアルカンはアルカンならびに芳香族炭化水素とともに石油の主要成分のひとつであり、石油精製あるいは石油化学工業において得られる各種の炭化水素留分、特に直留油、水素分解油などに多量に含有されている。これらのシクロアルカンは主として5員環および6員環構造のもので、容易に脱水素されて相当する芳香族炭化水素とすることができるから、今後の芳香族資源を考えるには母体となるシクロアルカン相互間の変換についての知識が必要であろう。

上述の観点から著者らはすでに前報¹⁾において、塩化アルミニウムによるC₈-シクロヘキサン類の液相異性化反応について実験的検討を加え、この種の反応の一般的特徴を明らかにした。すなわち、(1) 50~120°Cの温度範囲では、環側鎖の*cis-trans*異性化、エチル基側鎖の環のまわりへの分散による骨格異性化とその逆反応、および環員数の減少によるC₈-シクロペンタン類への骨格異性化が並行して行なわれる。(2) この温度範囲では分解、重縮合などはほとんど認められず、異性化反応の選択性はきわめて高い。(3) *cis-trans*異性化は骨格異性化よりもかなり速く進行する。(4) 異性化生成物のうち6員環構造を保持しているものでは1,3-ジメチル体が多く、1,4-ジメチル体がこれにつぎ、その他の異性体も含めて、反応はそれらに関する熱力学的平衡組成を保ちつつ進行する。(5) 異性化生

成物の数%は5員環構造のものであるが、それらについては上述の熱力学的規制は必ずしも成立せず、特に*n*-プロピルシクロペンタンは特異な挙動を示す。(6) アルケンおよびハロゲン化アルキルは通常のフリーデル-クラフツ反応にみられると同様の促進作用を有する。

塩化アルミニウムを触媒とする飽和炭化水素の反応において外見上最も特徴的なことは、反応が清澄な炭化水素相と固体状塩化アルミニウムだけからなる不均一相で進行する点にある。このことはred oilあるいはsludgeといわれる、錯合体相を含む不均一相で進行するアルキル化などの、通常のフリーデル-クラフツ反応とはまったく趣を異にしている。このような明確な相違にもかかわらず、上述の結論(6)に述べられているように、微量の添加物の影響について両種の反応に類似点が見いだされたことは、飽和炭化水素系における塩化アルミニウムの作用形態ないしは異性化反応の機構を推論するために重要な手がかりを与えるものであろう。

本研究は上述の点に特に留意して、塩基性度を異にする種々の芳香族炭化水素の共存下において、塩化アルミニウムによるエチルシクロヘキサンの異性化反応を詳細に検討したものである。従来ルイス酸を触媒とする反応では、芳香族炭化水素のような塩基性化合物は一樣に抑制作用を有するものとされていたのに対して²⁾、本反応の場合には抑制作用のほか興味ある促進作用が認められた。種々の制御された条件下でのこれら両作用の競合状況に基づいて、飽和炭化水素の反応における塩化アルミニウムの作用形態に関する知見が得られたのでここに報告する。なお、各種の炭化水素留分中のシクロアルカンは芳香族炭化水素と共存する場合が多い。したがって、シクロアルカン

* 昭和46年6月9日受理

** 株式会社クラレ 中央研究所(倉敷市酒津青江山2045-1)Central Research Laboratory, Kuraray Co., Ltd. (2045-1, Aoeyama, Sakazu, Kurashiki)

*** 東北大学工学部 Faculty of Engineering, Tohoku University

の異性化反応の工業的応用を検討する場合にも, 本研究の結果は有意義な資料となるものと考えられる。

2 実験

2.1 試薬

エチルシクロヘキサンは市販のものを金属ナトリウムによって乾燥後蒸留して使用に供した。このもののガスクロマトグラフ分析による純度は 99.8 mol % 以上で, 芳香族炭化水素および不飽和炭化水素による汚染はまったく認められなかった。異性化生成物の同定のための各種シクロヘキサン類およびシクロペンタン類は前報¹⁾に記載のものである。添加物として用いた芳香族炭化水素は市販の特級試薬をそのまま使用に供した。塩化アルミニウムは市販の特級試薬を, 適度の水分を含ませるために温度 13°C, 湿度 90% の空气中で 20 メッシュ以下に粉碎し, 全実験に必要なだけを同一条件下で小試験管に秤量, 分取し, 密封保存のものをを用いた。

2.2 実験操作および分析

反応装置, その操作および異性化生成物の分析は, すべて前報¹⁾に記載の方法に準じて行なった。

3 結果および考察

3.1 各種芳香族炭化水素の異性化速度に及ぼす影響

エチルシクロヘキサンに対して 10 mol % の塩化アルミニウムの存在下で所定量^{脚注 1)}の芳香族炭化水素を添加し, 温度 75°C において 180 分間反応を行なわせた。ただし, 芳香族炭化水素としては, トルエン, キシレンの 3 種の異性体およびトリメチルベンゼンの 3 種の異性体を用いた。

異性化生成物はいずれも前報¹⁾に示したと同じく主としてジメチルシクロヘキサン類であり, その限りでは芳香族炭化水素の添加の有無あるいは添加された芳香族炭化水素の種類による差異はまったく認められなかった。しかし, 異性化速度には顕著な影響がみられ, これをエチルシクロヘキサンの転化率と反応時間との関係によって示せば Fig. 1 のとおりである。Fig. 1 には比較のために, 芳香族炭化水素を添加しなかった場合の結果を×印のプロットで示してある。

添加物がトルエンのように塩基性度の弱いものである場合には, 初期の抑制期間を経て徐々に無添加の場合の基準速度に接近する。一方キシレン類を添加するときは, 初期の強い抑制期間とみられる 90 分を経過してから反応は促進されて, 基準速度に近い速さで進行する。この場合, 塩基性度の強い *m*-キシレンは塩基性度の弱い *o*-および *p*-キシレンよりも抑制効果は大きい。またトリメチルベンゼン類のようにさらに塩基性度の強いものを添加するときには, キシレンにおける抑制効果と塩基性度の関係から推察すると抑制効果は大きいと考えられるが, 促進効果が著しいために初期に存在すると考えられる抑制期間が不明りようになり, 自己触媒—自己禁止形の反応に特有

脚注 1) 3.5 に記すように芳香族炭化水素の最適添加量は種類によって異なっている。ここではおのおの芳香族炭化水素について最高の転化率を与える量 (キシレン類 3.5 mol%, トリメチルベンゼン類 3.0 mol%) を採用した。ただし, トルエンについては, 最適添加量が約 20 mol% と, キシレン類およびトリメチルベンゼン類と比較して非常に異なった値であるため, 別に 3.5 mol% 添加した場合について検討した。

Fig. 1 Effect of Aromatic Hydrocarbons (I)

のS字曲線²⁾を与えている。

上述の結果はアルキル化のような塩化アルミニウムなどのルイス酸を用いるフリーデルクラフツ反応が, 塩基性化合物である芳香族炭化水素の添加によって抑制されるという従来の定説³⁾ときわめて対照的であり, シクロアルカンの反応を解釈する上に重要な結果である。

3.2 芳香族炭化水素が存在する異性化反応系の色相変化

触媒として塩化アルミニウムを用いるシクロアルカンの反応は, その進行に従ってわずかながら反応系の着色を伴うが, おおむね清澄な炭化水素相と固体状の塩化アルミニウムからなる不均一相において行なわれる。しかし, 本実験のように芳香族炭化水素を加えれば, その種類に応じて反応系は明らかに異なった外観を呈する。この様相を正確に記述することは困難であるが, 反応の進行に伴ってしだいに黄色からかっ色に着色度を深め, 粘性ある錯合体相を含む不均一系が形成される。このような傾向は促進効果の大きい芳香族炭化水素の場合ほど明りようである。

反応系の色相変化についての上述の結果と, すでに 3.1 に述べた異性化速度に及ぼす芳香族炭化水素の影響とを総合すれば, 促進作用の発現には塩化アルミニウムと芳香族炭化水素とによって形成される錯合体が関与していることは明らかである。ただし, このことによって, 単に錯合体そのものが異性化活性の高い触媒であると断定することはできない。反応系における錯合体の役割については, 後に 3.5~3.7 に述べる結果

に照らして詳細に検討したい。

3.3 熟成された錯合体を触媒とする異性化反応

すでに3.1に述べた各種芳香族炭化水素の添加効果については次のように考えることができる。すなわち、初期にみられる一時的抑制作用の発現は、塩基性度の強い芳香族炭化水素が塩化アルミニウムと結合して、塩化アルミニウムに固有の触媒性能を劣化させることによる。しかし、この抑制作用の結果として生ずる塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との錯合体は、しだいに熟成されて強い触媒作用発現の母体となる。

上述の考察を確かめることを目的として、次にあらかじめ塩化アルミニウムと各種芳香族炭化水素とを75°Cにおいて30分間接触させて、生成する熟成されたスラリー状の錯合体を触媒としてエチルシクロヘキサンの異性化反応を試みた。ただし熟成時間を30分とした理由については3.4を参照されたい。この場合に得られる転化率と反応時間との関係はFig. 2に示すとおりであった。

× : No Additive
 ▲ : T (3.7 mol%)
 ● : *m*-X (3.6 mol%)
 □ : 1, 2, 4-TMB (3.1 mol%)
 ◇ : 1, 2, 3-TMB (3.0 mol%)
 △ : T (20 mol%)
 ○ : *p*-X (3.5 mol%)
 ◎ : *o*-X (3.6 mol%)
 ■ : 1, 3, 5-TMB (3.0 mol%)

Fig. 2 Effect of Aromatic Hydrocarbons (II)

Fig. 2をFig. 1と比較すれば、上述の熟成処理によって反応初期の一時的抑制作用は取り除かれ、はじめからかなり速く異性化が進行することがわかる。この傾向は塩基性度の弱いトルエンにおいてよりも、キシレン類やトリメチルベンゼン類においていっそう顕著である。しかし、トルエンの場合においてもその添加量を極端に増加させると、△印で示されるように速い速度で異性化反応が進行する。

このように初期に強い抑制作用を示す芳香族炭化水素ほど、その後の促進効果が著しく、その序列は、

1,3,5-トリメチルベンゼン ≥ 1,2,4-トリメチルベンゼン ≥
 1,2,3-トリメチルベンゼン > *m*-キシレン > *p*-キシレン ≈
o-キシレン > トルエン

の順で、それらの塩基性度¹⁾とほぼ対応している脚注²⁾。

3.4 錯合体触媒の熟成時間の影響

前節3.3に述べた塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との錯合体の熟成時間を60分までの範囲で変化せしめ、熟成時間と75°Cにおいて45分間反応させたときのエチルシクロヘキサンの転化率との関係を調べた結果はFig. 3に示されるとおりであった。ここで反応時間45分間における転化率を比較したのは、この付近において異性化反応速度がほぼ定常値に達するとみられることによる(Fig. 2参照)。ただし、エチルシクロヘキサンに対して、塩化アルミニウム10mol%および*m*-キシレン3.5mol%または1,3,5-トリメチルベンゼン3.0mol%の混合比となる条件で異性化を行なわせたものである。錯合体の熟成時間が長くなるに従って促進作用は大きくなるが、30分ではほぼ一定の活性に達し、それ以上に時間をかけてもほとんど変化しないことが知られる。

● : *m*-X ■ : 1, 3, 5-TMB
 Fig. 3 Effect of Aging Time

これまで芳香族炭化水素のトランスアルキル化などのように芳香族炭化水素そのものが反応物質である場合には、塩化アルミニウムとの錯合体が反応中に粘ちょう性を増し、比較的短時間に活性を失うものとされていた³⁾。しかし、本研究の対象とされるシクロアルカンの反応においては、ここにみられるように60分程度の時間では、錯合体の性質は実際に変化しないものとすることができる。このことは、求められる実測結果の解釈を容易にしている。また塩化アルミニウムを用いる反応を工業的に行なう場合の障害として、装置の腐食のほかにred oilの重質化にかかわる問題があるが、シクロアルカンの反応では後者の問題は著しく緩和されるものと考えられる。

なお3.1に掲げたFig. 1の結果では、キシレン類を添加した場合に促進作用の発現まで約90分を要しており、本節で求められた約30分よりもかなり長くなっている。これは3.1に述べた実験がはじめからエチルシクロヘキサンの存在下で行なわれたもので、塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との接触が本節の場合ほど緊密でなかったためと考えられる。

3.5 芳香族炭化水素の添加量の影響

エチルシクロヘキサンに対する塩化アルミニウムの添加量を10mol%とし、塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との錯合体の熟成条件を75°C、30分と定めて、芳香族炭化水素の添加

脚注 2) 芳香族炭化水素は、弱い親電子試薬に対してはπ-塩基として、また強い親電子試薬に対してはσ-塩基として作用する傾向を有する。したがって、ここでいう塩基性度の序列は、測定の際に用いられる試薬の強度によっては入れ代る可能性もあり、一義的に決定されたものではない。

量を変化せしめ、75°C において 45 分間反応させたときのエチルシクロヘキサンの転化率を調べた結果は Fig. 4 に示されるとおりであった。ここで反応時間 45 分間における転化率を比較したのは 3.4 に述べたのと同じ理由による。このような表示は便宜的なものにすぎないが、基準とする反応時間を変化させても以下の考察に重要な影響をもたらさない。

Fig. 4 Effect of the Amount of Aromatic Hydrocarbons

添加された芳香族炭化水素が少量のときは、異性化活性はいったん低下するが、その量を増すに従って極大点を経て再び低下している。活性が極大となるときの芳香族炭化水素の添加量はその種類によって異なり、エチルシクロヘキサンの対してキシレン類では約 3.5 mol %, またトリメチルベンゼン類では約 3 mol % 程度である。ここで芳香族添加量 0 というまでもなく固体状の含湿塩化アルミニウムが直接エチルシクロヘキサンの接触している状況に対応し、弱い異性化活性を有している。芳香族炭化水素としてトルエンを添加したときは極大点は認められないが、約 20 mol % と多量添加した場合に異性化反応は促進されている。このようにトルエンの場合はキシレン類やトリメチルベンゼン類と比べて最適添加量が異なり、反応促進効果と同じ理由で議論することは困難であろう。

3.6 塩化水素添加の影響

前節の Fig. 4 のような極大点を示すことの一つの原因として、試料の塩化アルミニウムにもともと含まれている水分およびその結果発生する塩化水素の影響を考慮することができよう。

ハロゲン化アルミニウムによるシクロアルカンの異性化反応に対する水の影響について、Stevenson ら⁹⁾ は空気中含湿させた塩化アルミニウムを用いた場合、異性化反応はあまり影響を受けないが、無水塩化アルミニウムを用いた場合は少量の水分が異性化反応の促進剤として有効であることを報告している。一方、ハロゲン化水素の影響について彼らの研究によるとハロゲン化水素は異性化反応促進作用を有していない。また、

Pines ら⁷⁾ は臭化アルミニウム-臭化水素系触媒を用いてメチルシクロペンタンのシクロヘキサンへの異性化反応を 25°C で行ない、異性化反応が起こらないことを認めている。しかし、少量のアルケンのような連鎖開始剤の存在下や紫外線照射下において、あるいは反応温度を 80°C まで高めることによって異性化反応は進行し、しかもこの場合臭化水素の濃度が高いほど異性化反応速度が速くなることを報告している。

著者らは実用的な見地からある程度空気中含湿させた塩化アルミニウムを用い、特に厳密には制御されていない通常の反応条件下において、塩化アルミニウム触媒に対する塩化水素の影響について調べた。Fig. 5 は塩化アルミニウムに随伴する塩化水素の含有量を変化させて異性化反応を行なったときの転化率の経時変化を示したものである。ただし、○印は本研究に使用した塩化アルミニウムをそのまま用いた場合の結果である。また乾燥空気中および乾燥空気下において 75°C で 30 分間加熱したものを触媒とした場合の結果を △印で表わした。これは ○印に比べて塩化水素含有量は少ない。塩化水素含有量をさらに少なくするために乾燥空気流を塩化アルミニウム表面に吹き付けながら、同様に 30 分間加熱した触媒を用いた結果を □印で示した。一方、●印のプロットは塩化水素含有量を最大にする目的で塩化アルミニウムを塩化水素気流下において、75°C で 30 分間加熱したものを触媒とした場合の結果である。Fig. 5 の結果からわかるとおり、本実験条件下では、異性化活性は塩化アルミニウムに含まれる塩化水素の量と対応し、Pines らの報告⁷⁾ と定性的に一致している。

そこで塩化水素含有量を変えた 3 種の塩化アルミニウムを触媒とした場合の芳香族炭化水素添加量の影響について、1,3,5-

●: $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ ○: AlCl_3 (damped with moisture)
△: AlCl_3 (dried in air) □: AlCl_3 (dried in air current)

Fig. 5 Effect of HCl to the Catalytic Activity of AlCl_3

トリメチルベンゼンを一例として検討した結果を Fig. 6 に示した。ただし、■印は Fig. 4 と同じプロットであり、本実験において統一して使用した含湿塩化アルミニウムの結果である。また塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との熟成を塩化水素気流下に行なった結果を●印であらわした。この場合、芳香族炭化水素の添加量が増すに従って異性化活性は低下し、■印

- : HCl-atmosphere
- : AlCl_3 is damped at 13°C (temp.) 90% (humidity)
- ▲ : AlCl_3 is damped at 10°C (temp.) 45% (humidity)

Fig. 6 Effect of 1, 3, 5-TMB

のような極大点は認められない。ここで塩化アルミニウムと芳香族炭化水素とが塩化水素の存在下において1対1錯合体を形成するものとすれば³⁾、芳香族炭化水素添加量 10 mol% は塩化アルミニウムの全量が錯合体を形成し、遊離の塩化アルミニウムは残されていない状況に対応する。このような錯合体を触媒とした場合においても異性化反応は進行するが活性は微弱である。Fig. 6 の▲印のプロットは気温 10°C、湿度 45% の条件下において粉碎、ひょう量された含湿量の少ない塩化アルミニウムを使用したときの結果であり、塩化水素の含有量は最も少ないと考えられる。この場合も芳香族炭化水素添加量の変化による明りょうな極大点は認められない。

このように適度に含湿させた塩化アルミニウムを触媒とした場合に限って異性化活性に極大点が現れる理由として次のような推論ができる。すなわち、芳香族炭化水素が関与するフリーデル-クラフツ反応でいわれているように、塩化アルミニウム-塩化水素-芳香族炭化水素の3成分からなる $\text{ArH}_2^+\text{AlCl}_4^-$ のような錯合体が異性化の有効な触媒であるとするれば、芳香族炭化水素の添加量が少ないときには、その量に従って上記の錯合体触媒は増加するが、系中に存在する塩化水素に対して過剰の芳香族炭化水素を添加すればかえって反応を抑制する効果が

現れ、結果として Fig. 4 に示されるように極大点をもった曲線が予想されることになる。もしもこの考察が妥当であれば、塩化水素を吹き込みつつ反応を行なわせる場合には、芳香族炭化水素の添加量の増加とともに錯合体触媒も増加を続け反応は速くなり、極大点は消滅するはずである。しかし、実験の結果では Fig. 6 の●印で示されるようにまったく逆の傾向を示し、芳香族炭化水素の添加量の増加とともに反応は遅くなっている。3.5 に述べた極大点をもった曲線が得られる直接の原因が、塩化アルミニウム中の水分によって発生する塩化水素にあるのではないこと、また $\text{ArH}_2^+\text{AlCl}_4^-$ のような錯合体が主たる触媒ではないことが推論される。しかし Fig. 6 の▲印のように塩化水素含有量の少ない塩化アルミニウムを触媒とした場合においても、芳香族炭化水素の増加に伴って反応は抑制され、明りょうな極大点が認められないことから塩化アルミニウム、塩化水素および芳香族炭化水素の3成分間の量的関係が、極大点を生ぜしめる原因となっているものと考えられる。

3.7 塩化アルミニウム、芳香族炭化水素およびシクロアルカンの相互溶解

塩化アルミニウムによるシクロアルカンの異性化反応は、シクロアルカン相、錯合体相および固体状の塩化アルミニウムの3相から成る不均一系で行なわれる。このうち錯合体相は芳香族炭化水素を添加するときのみ形成され、したがって促進作用の場を提供するものと考えられる。しかし、その組成および構造についてはいまだ不明な点が多く、red oil ということばで総称されている。著者らは錯合体相のいかなる特徴が最も直接的に促進作用と関連しているかを探索する方法のひとつとして、上記3相の相互溶解性について検討した。

芳香族炭化水素として 1,3,5-トリメチルベンゼン 2 mol% を添加してすでに述べた条件下で異性化反応を行なわせ、生成するシクロアルカン相および錯合体相を分離し、それぞれについて常法に従って塩化アルミニウム、シクロアルカンおよび芳香族炭化水素の存否を確かめた結果は Table 1 に示されたとおりであった。シクロアルカン相からは微量の塩素イオンが検出されたが、これは塩化アルミニウムがシクロアルカン相中に溶解しているためのものか、あるいは微粒子状で浮遊しているためのものか明らかでない。また芳香族炭化水素はその添加量が 2 mol% の場合にはシクロアルカン相から検出されなかったが、添加量を増せば溶解が認められた。しかし、この場合でもシクロアルカン相に存在する塩素イオンはきわめて少なく、錯合体はシクロアルカン相にはほとんど溶解していないことが知られた。

一方、錯合体相の分析結果によれば、この相にはほぼ全量の芳香族炭化水素のほかに、それに対して 4~10 mol% に及ぶシクロアルカンが溶解していることが知られた。また注目すべきは、錯合体が塩化アルミニウムと芳香族炭化水素の1対1付加化合物であるものとして、その錯合体にかなり過剰の塩化アルミニウムが溶解して錯合体相を形成しているということである。たとえば、1,2,4-トリメチルベンゼンに対する塩化アルミニウムのモル比を 1.0 および 5.0 として、75°C にて2時間かきまぜながら錯合体を熟成し、生成する錯合体相から固体状の塩化アルミニウムをろ別して得られる2種の試料について比重および異性化活性を比較したところ Table 2 に示される結果

脚注 3) 塩化水素存在下での塩化アルミニウム-芳香族炭化水素錯合体の組成比は芳香族炭化水素の種類および錯合体の生成条件によって異なるが、一般には1対1、あるいは2対1とされている⁴⁾。本論文では簡単のために以下1対1錯合体を基準とするが、錯合体組成が変化しても考察の本質に変わりはない。

Table 1 Detectable Components in Cycloalkane and Complex Phase

Components	Cycloalkanes	Aromatic Hydrocarbons	AlCl ₃
Phases			
Cycloalkane Phase	+	-	-
Complex Phase	+	+	+

が得られた。すなわち、錯合体調製時の塩化アルミニウムの仕込み量を増せば、これに伴って塩化アルミニウムの錯合体相への溶解量は増し、生成する錯合体の比重も増加することが知られる。これは塩化アルミニウムに随伴される塩化水素によって塩化水素と芳香族炭化水素とが $\text{ArH}_2 + \text{AlCl}_4^-$ のような錯合体を形成し、この錯合体が過剰の塩化アルミニウムに対するすぐれた溶剤として作用するためと考えられる。

Table 2 Properties of Complex Phase

AlCl ₃ 1, 2, 4-TMB (mol)	Density (at 75°C)	Catalyst Activity (Conversion of ECH)
1	ca. 0.99	3.4
5	ca. 1.88	17.3

上述の考察によれば、錯合体はそれ自体が有効な異性化触媒であるのではなく、シクロアルカンおよび塩化アルミニウムを適度に分極された状態で効率よく接触させるための媒体として作用しているものであることがわかる。したがって、錯合体相に溶解している塩化アルミニウムが異性化活性の高い触媒であり、異性化速度はその溶解量に支配されるものと考えられる。Table 2 に示された結果は定性的に上の考え方を支持している。ただし Table 2 における異性化活性の表示は、前記の2種の錯合体相試料の1mlを触媒としてエチルシクロヘキサン5mlに加え、75°Cにおいて反応開始後1時間におけるエチルシクロヘキサンの転化率によっている。

3.8 反応モデルに基づく考察

これまでの考察によれば、触媒として加えられる塩化アルミニウムには、それぞれ異性化活性を異にする3種の作用形態を想定することができる。これらのうち塩化アルミニウム-塩化水素系触媒 (HAICl₄^{脚注4}) と略記) が最も活性に富み、錯合体相に溶解している塩化アルミニウムがこれにつぎ、 $\text{ArH}_2 + \text{AlCl}_4^-$ のような錯合体を形成している状態が最も活性に乏しい。反応系中にはさらに固体状の塩化アルミニウムが存在するが、すでに数多くの報告^{9), 10)} によって無水塩化アルミニウムそのものには異性化活性はないことが知られている。前報¹⁾ で述べたようなシクロアルカン単体の反応は主として HAICl₄ の接触作用によって進行する^{脚注5)}。また本研究における芳香族炭化水素共存下での反応は、HAICl₄ のほかに溶解状態の塩化アルミニウムの触媒作用によっても進行し、したがって 3.3 に述べたような顕著な促進効果が現れる。ただし、これには塩化アルミニウム

脚注 4) HAICl₄ は Brown ら⁹⁾ の実験によって、その存在が疑問視されている。ここでは塩化水素によって活性化された含湿塩化アルミニウムを便宜的に HAICl₄ と表わしたものであって、特に厳密な意味をもつものではない。

脚注 5) この場合でもきわめて微量の不飽和性不純物などによって固体表面に錯合体相が形成されて、これを介して異性化が進行すると考えることができる。しかし、明確な錯合体相が存在しない以上、固体表面錯合体を固体触媒反応における吸着中間体と考えて、触媒機能を固体に帰属させるのが妥当であろう。

の溶剤としての錯合体形成が前提となるから、添加される芳香族炭化水素の種類によって促進効果に差異を生じ (3.1 および 3.3)、錯合体相形成のために熟成を要し (3.3 および 3.4)、熟成に従って外観にも変化を生じる (3.2)。また錯合体相が熟成される以前の段階では、遊離の芳香族炭化水素が被毒物質として作用し、したがって、反応初期に抑制作用がみられる (3.1)。このように上述の塩化アルミニウム触媒に関する3種の作用形態を仮定すれば、これまでに述べられているすべての観測結果も矛盾なく説明することができる。

芳香族炭化水素の添加量がエチルシクロヘキサンに対して約 2~4 mol% のときに異性化速度は極大を示し (3.5)、塩化水素のふん囲気下では芳香族炭化水素の増加とともに異性化速度が低下する (3.6) ことについてはすでに述べた。提案された反応モデルはこのようにきわめて特徴的な現象に対しても合理的な説明を与えるので、以下そのことについて詳しく述べる。

Fig. 7 は塩化水素を用いない場合の、また Fig. 8 は塩化水素のふん囲気下で行なわれる場合の異性化速度に対する芳香族炭化水素の添加量の影響を説明するためのものであって、基準線より上向きに促進作用を、下向きに抑制作用を表わした。図中の細い実線 a, b, c および d は、それぞれ HAICl₄ による触媒作用、溶解状態の塩化アルミニウムによる触媒作用、錯合体そのものによる触媒作用および遊離の芳香族炭化水素による抑制作用に対応し、これらの促進および抑制作用の大きさの序列を直線のこう配によって定性的に表示した。また太い実線は上記の各線の部分的寄与を相加して得られる。

Fig. 7 において芳香族炭化水素の添加量が少ないときは、塩化アルミニウムに随伴する塩化水素によって生じた HAICl₄ が芳香族炭化水素と反応して $\text{ArH}_2 + \text{AlCl}_4^-$ のような錯合体が形成され、高活性な HAICl₄ が消費される (a は芳香族炭化水素添加量 R 点まで比例的に下降。c は R 点まで比例的に上昇)。錯合体の生成に伴って、錯合体相中への HAICl₄ および塩化アルミニウムの溶解量は増加する (b も R 点まで比例的に

Fig. 7 Air Atmosphere

Fig. 8 HCl Atmosphere

a: AlCl₃-HCl b: AlCl₃ (dissolved)
c: Complex d: Aromatic Hydrocarbon

Fig. 7 & 8 Effect of Aromatic Hydrocarbon (III)

上昇)。芳香族炭化水素の添加量がR点にいたって固体状の HAICl_4 は消費されてしまい、それ以上の芳香族炭化水素を添加すれば錯合体相中へ溶け込んだ HAICl_4 が錯合体として固定される (a はR点以後平たん)。一方、錯合体の形成は、反応系内に存在するすべての HAICl_4 が芳香族炭化水素と反応するS点まで続く (c はS点までさらに比例的に上昇)。それに伴って、錯合体相へ溶解する塩化アルミニウムの量も増す (b もS点までさらに比例的に上昇^{脚注6)})。反応系内に随伴された塩化水素が錯合体形成によって消費されてしまえば、それ以上に芳香族炭化水素を添加しても錯合体は増加せず、錯合体相中の塩化アルミニウムは飽和に達する (b, c はいずれもS点以後は平たん)。ただしS点以後は遊離の芳香族炭化水素のために漸次抑制作用が増大する (d はS点以後比例的に下降)。これらを合成すれば提案された反応モデルから予測される結果として太い実線が得られ、すでに 3.5 で述べた実験結果をよく再現していることが知られる。また Fig. 6 の▲印のように反応系内に存在する塩化水素の量が少なく、塩化アルミニウム-塩化水素-芳香族炭化水素の3成分間で明りょうな錯合体相が形成されない場合には、Fig. 7 における a, b および c 線の寄与が小さく、芳香族炭化水素による抑制作用 d の影響が大きい。最適芳香族炭化水素添加量はS点付近にあり、その位置は反応系内に混入する塩化水素の量によって定まる。

次に Fig. 8 の場合には塩化水素が常に供給される状態にあるので、上記のS点のような飽和点は存在せず、また添加される芳香族炭化水素はすべて錯合体の形成に寄与し、遊離の芳香族炭化水素は存在しない。芳香族炭化水素の添加量の増加に伴って錯合体の量は増加し (c は添加量に比例して上昇)、錯合体相への HAICl_4 の溶解量も増加するが (b もR点までは上昇)、固体状の HAICl_4 は減少する (a はR点までは下降)。しかし、添加量がR点にいたって固体状の HAICl_4 が消費されてしまえば a は平たんとなり、それ以上の芳香族炭化水素を添加すれば溶解状態の HAICl_4 が錯合体として固定される (b はR点以後は下降)。これらを合成すれば 3.6 に述べた結果とよく一致する関係が得られる。

3.9 red oil についての補足的意見

上述の 3.7 および 3.8 にわたって提案された反応モデルは、異性化反応における触媒が、これまで普通に考えられていた HAICl_4 だけではなく、錯合体相中に溶解して拘束されている

塩化アルミニウムも関与していることを意味している。またこれまで red oil と呼称されてきたものの実体は、錯合体とそれに溶解している塩化アルミニウムとからなる錯合体相であり、反応はこの相の中で行なわれることになる。ただし red oil なるものを一般式 $\text{ArH}_2^+[\text{AlCl}_4 \cdot n \text{AlCl}_3]^-$ で表現される高級錯合体とし、式中の n は塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との比率によって定まるものとも考えることもできる。しかし、錯合体相における塩化アルミニウムの溶存状態が不明であるために、現在のところこれらの見解を区別することはできない。また後者の見解に従うものとしても、上記の一般式において n が特定の値をとるときに異性化活性の高い触媒になるという論法によって、本実験の結果を全く同様に説明することができる。

4 総括

塩基性を異にする種々の芳香族炭化水素の存在下で、含湿した塩化アルミニウムを触媒として、温度 75°C においてエチルシクロヘキサンに異性化反応を検討し、次の結果を得た。

(1) 異性化生成物の組成は、芳香族炭化水素の添加の有無あるいは添加された芳香族炭化水素の種類によって影響されない。(2) 芳香族炭化水素を添加すれば初期に異性化は抑制され、ついで反応の進行に伴って促進作用が認められる。(3) 促進作用が発現されるときには反応系の色相にも変化を生じ、red oil の存在が認められる。(4) 上の抑制作用および促進作用は、いずれも塩基性の強い芳香族炭化水素を添加する場合ほど顕著である。(5) あらかじめ熟成された塩化アルミニウムと芳香族炭化水素との錯合体を添加する場合には、上の抑制作用は消滅して促進作用だけが残る。(6) 本実験条件下では、熟成時間は30分で十分であり、それ以上の熟成は結果に影響しない。(7) 上の促進作用は芳香族炭化水素の添加量によって変化し、最高の促進作用を得るための最適添加量が存在する。(8) 異性化は red oil 中の塩化アルミニウムの溶解量が多いほど速く進行する。(9) 塩化水素のふん囲気下では芳香族炭化水素の添加によって異性化反応は阻害される。

以上の実験結果を合理的に説明するものとして、塩化アルミニウムの作用形態を次のように考えることができる。すなわち反応系内の塩化アルミニウムには塩化アルミニウム-塩化水素系として作用するもの、錯合体に溶解して red oil を形成しているものおよび錯合体として固定されて red oil の母体となるものの3種が存在し、それらの異性化活性は記載の順である。

引用文献

- 1) 瀬川, 倉田, 天野, 徳久, 石油誌, 13, (5), 350 (1970).
- 2) Boudart, M., "Kinetics of Chemical Processes" (1968) Prentice-Hall.
- 3) 森田, 安井, 石油誌, 10, (11), 809 (1967).
- 4) "石油炭化水素化学", 8, 11 (1954) 共立出版.
- 5) 大沼, "学位論文" (1969) 東北大学.
- 6) Stevenson, D.P., Beeck, O., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2890 (1948).
- 7) Pines, H., Abraham, B.M., Ipatieff, V.N., *ibid.*, 70, 1742 (1948); Pines, H., Aristoff, E., Ipatieff, V.N., *ibid.*, 75, 4775 (1953).
- 8) Brown, H.C., Wallace, W.J., *ibid.*, 75, 6268 (1953); Lieser, K.H., Pfluger, C.E., *Chem. Ber.*, 93, 176, 181 (1960).
- 9) Brown, H.C., Pearsall, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4681 (1951).

脚注 6) 厳密にはR点までは HAICl_4 および塩化アルミニウムの溶解量が増加する領域であり、R-S間は錯合体相中へ溶解していた HAICl_4 の量は減少するが、それを補うかたちで塩化アルミニウムの溶解量が増加する領域である。したがって、溶解 HAICl_4 と溶解塩化アルミニウムの触媒活性の大小によって b はR点で屈曲点を持ち、次の三つの場合が考えられる。

- 1) 溶解 HAICl_4 = 溶解塩化アルミニウムの場合
R点において屈曲点なし
- 2) 溶解 HAICl_4 < 溶解塩化アルミニウムの場合
R点において向上に屈曲
- 3) 溶解 HAICl_4 > 溶解塩化アルミニウムの場合
R点において下向に屈曲

本研究の結果からは溶解した HAICl_4 と塩化アルミニウムとを区別することはむずかしく、またそれらの触媒活性の大小関係も明らかにし難い。しかし 3.9 に述べるように溶存状態にある塩化アルミニウムが、高級錯合体として強く分極した状態にあるものとすれば、両者の触媒活性の間には大差ないものと考えられる。ここでは簡単のために1の場合に従って作図した。