プロピレンの重合反応における $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒の活性劣化機構

(昭和 46 年 3 月 15 日 受理)

長谷川英司・吉田 博・米田徳彦・大塚 博・青村和夫^{*1}

BF_3 系触媒とオレフィンとの相互作用を解明することを目的として、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒を用い、プロピレンの重合反応を行ない、触媒活性の持続性、活性劣化触媒の構造などを観察した。また、 H_2SO_4 触媒について同様の実験を行ない、比較検討し、その結果、つぎのような知見が得られた。

プロピレン重合反応における触媒活性の持続性はつぎの順序であった： $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4 > \text{BF}_3\text{-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。重合反応における触媒の活性持続性はベンゼンのプロピル化反応の場合より短く、活性劣化が早期に起こる。 BF_3 系触媒で得られるオリゴマーはプロピレンの 3~7 量体であるが、同条件で H_2SO_4 触媒では、得られるオリゴマーは微量である。

活性劣化触媒はいずれも触媒とプロピレンから生成されるエステル類似物質の構造をしており、活性劣化の主な原因はこのエステル類似物質の生成蓄積による有効触媒の消費に起因している。

BF_3 系触媒では触媒とプロピレンとの安定なエステル類似物質を生成する過程において、生成するイオン対あるいは分極性分子が、プロピレン重合反応の中間体となって反応が進行する。しかし、 H_2SO_4 触媒ではこの中間体は安定な酸エステルへと進行するため、プロピレン重合反応の進行はきわめて微量である。

1 緒 言

著者らは以前より BF_3 系錯体の芳香族炭化水素のオレフィンによるアルキル化反応における触媒作用、とくに触媒活性の持続性および活性劣化の原因などについて研究してきた¹⁻⁵⁾。

本報告では BF_3 系触媒とオレフィンとの相互作用を解明することを目的として、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒を用い、プロピレンの重合反応を行ない、触媒活性の持続性、活性劣化触媒の構造などを観察した。また、 H_2SO_4 触媒について同様の実験を行ない比較検討し、その結果、つぎのような新しい知見が得られたので報告する。

プロピレン重合反応における触媒活性の持続性はつぎの順序であった： $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4 > \text{BF}_3\text{-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。また、アルキル化反応に比較して、活性劣化は早期に起こる。

活性劣化の原因はこれらの触媒とプロピレンとの間にエステル類似物質を生成するためである。

BF_3 系触媒では安定なエステル類似物質を生成する過程において、生成するイオン対あるいは分極性分子がプロピレン重合反応の中間体となる。 H_2SO_4 触媒ではこの中間体は安定なエステルへと進行するため、プロピレンの重合反応の進行はきわめて少量しか起こらない。

2 実 験

2.1 触媒調製法

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ および $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 錯体は所定量の蒸留水および市販

の正リン酸（濃度 87.0%）に BF_3 （市販ボンベ入り）を発熱に注意しながら、一定温度で導入することにより調製した。87.0% 正リン酸 100 g に対し、 BF_3 は 114 g 吸収され、 H_3PO_4 および H_2O に対してはほぼ当モルの BF_3 が吸収された。

2.2 試 薬

正リン酸（濃度 87.0%）、硫酸（濃度 96.0%）は和光純薬（株）製の試薬特級品をそのまま用いた。溶媒としてのシクロヘキサン、四塩化炭素など（いずれも和光純薬（株）製の試薬特級または一級品）は塩化カルシウムで脱水したのち、蒸留したものを用いた。プロピレンはポリプロピレン製造用の純度 99.9% のもの（三菱油化（株）製）を用いた。

2.3 実験方法

実験は攪拌装置、プロピレン導入口、未反応プロピレン流出口、温度計差し込み口および反応物取出し口等を備えた五つ口フラスコに所定量の触媒と溶媒とを採り、これにプロピレンを一定流速（0.4 l/min）で導入し、重合反応を行なった。

2.4 分析方法

生成物（プロピレン重合油）の分析は減圧蒸留によった。活性劣化した触媒の構造は IR（日立（株）製 EPI-G 22 型）、NMR（日本電子（株）製 3 H 60 型）、pH メーター（東亜（株）製 HM 5 A 型）などで分析した⁶⁾。

3 実験結果

3.1 プロピレン吸収率の経時変化

シクロヘキサン中で、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ および H_2SO_4 をそれぞれ触媒として、反応温度 10°C、プロピレン導入速度 0.4 l/min でプロピレンの重合反応を行ない、プロピレン吸収率の経時変化を観察した。結果を図 1 に示す。

図 1 から明らかなようにいずれの触媒を用いた場合も反応初期には導入プロピレンは反応系に 100% 吸収され、かつ、しばらくの間、高吸収率を保つ。しかし、ある反応時間後にはプロピレン吸収率は急激に低下し、ついには 0% となった。触媒単位モル当たりのプロピレン吸収に対する活性持続性は $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4 \gg$

*1 Eishi HASEGAWA, Hiroshi YOSHIDA, Norihiko YONEDA, Hiroshi OHTSUKA, Kazuo AOMURA 北海道大学工学部：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) Norihiko Yoneda, Kazuo Aomura, Hiroshi Ohtsuka, *Bull. Japan Petr. Inst.*, 8, 19 (1966).

2) Norihiko Yoneda, Kazuo Aomura, Hiroshi Ohtsuka, *Bull. Japan Petr. Inst.*, 9, 26 (1967).

3) Norihiko Yoneda, Eishi Hasegawa, Kazuo Aomura, Hiroshi Ohtsuka, *Bull. Japan Petr. Inst.*, 11, 54 (1969).

4) 米田徳彦, 長谷川英司, 青村和夫, 大塚 博, 工化, 72, 1743 (1969).

5) 長谷川英司, 米田徳彦, 青村和夫, 大塚 博, 工化, 73, 1124 (1970).

6) 長谷川英司, 米田徳彦, 青村和夫, 大塚 博, 工化, 74, 903 (1971).

図 1 プロピレン吸収率の経時変化

反応条件 反応温度：10℃，プロピレン導入速度：0.4 l/min，溶媒：シクロヘキサン

—○—： H_2SO_4 (0.22 mol)，—○—： $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ (0.23 mol)，—●—： $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ (0.12 mol)，—●—： $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ (0.14 mol) によるベンゼンのプロピレンによるアルキル化

触 媒	理論重合油生成量(g)	重合油生成量(g)	回 収 率 (%)
H_2SO_4	18.7	微量	0
$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$	23.9	15.3	64.0
$\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$	39.0	27.3	70.0

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{SO}_4$ の順に高く，プロピレン重合油生成量もこの順に大であるが， H_2SO_4 を用いた場合は重合油生成量は非常に微量であった。重合油の組成はプロピレンの 3~7 量体（主生成物は 5 量体）であった。

なお，プロピレン重合と同様の機構で進行すると考えられるベンゼンのプロピレンによるアルキル化反応の場合の吸収率経時変化の一例を $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒について図 1 に併せて示す。この場合は重合反応の場合に比較して著しく活性持続性が良い。

つぎに各触媒によるプロピレン重合反応を行ない，触媒活性の持続性，活性劣化触媒の構造およびその性質に関して行なった実験結果について述べる。

3.2 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒によるプロピレン重合反応

触媒の活性低下の原因を究明することを目的として， $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒を用いてプロピレン吸収率が 0% になるまでに反応系に吸収されたプロピレン量（以下，プロピレン全吸収量と記す）を観

図 2 触媒量とプロピレン全吸収量との関係

反応条件 溶媒：シクロヘキサン，プロピレン導入速度：0.4 l/min，触媒： $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比=0.97)
反応温度 —●—：10℃，—○—：30℃

察した。結果を図 2 に示す。

同一触媒量のもとでは反応温度の高い場合のほうが，プロピレン全吸収量は大きである。また，反応温度 10℃ の場合には，触媒量の増加に従ってプロピレン全吸収量は直線的に増加するが，30℃ の場合には直線的に増加せず触媒量が多くなるとプロピレン全吸収量は著しく増加する。

つぎに，触媒中の BF_3 濃度 ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比で示す) を種々変化させた場合の触媒量とプロピレン全吸収量との関係を，反応温度 10℃ で行なった実験結果を図 3 に示す。

いずれの BF_3 濃度の触媒の場合でも触媒量とプロピレン全吸収量との間には直線関係があり，また，その傾きは $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の大きい触媒ほど大である。なお， $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.55 の触媒を用いた場合はプロピレン重合油生成量は微量であった。

$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.50 の触媒について種々の反応温度におけるプロピレン吸収率の経時変化を図 4 に示す。

反応温度 10℃ の場合には，プロピレンの吸収が反応初期に認

図 3 触媒量とプロピレン全吸収量との関係（触媒中の BF_3 濃度の影響）

反応条件 溶媒：シクロヘキサン，反応温度：10℃，プロピレン導入速度：0.4 l/min
 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 —○—：0.98，—○—：0.86，—●—：0.75，—○—：0.68，—○—：0.61，—●—：0.55

図 4 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.50 の触媒を用いたときのプロピレン吸収率の経時変化（反応温度の影響）

反応条件 触媒： $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.50，50 g，プロピレン導入速度：0.4 l/min，溶媒：イソオクタン
反応温度 —○—：70℃，—●—：50℃，—○—：30℃，—●—：10℃

められるがすぐに低下し、重合油はほとんど生成しない。しかし、反応温度の高い場合にはプロピレン全吸収量は増加し、重合油生成量も増加する。この場合のプロピレン吸収率は経時とともに次第に増加し、最大値をとったのち再び下降する。

また、プロピレン吸収率の経時変化は溶媒の種類によって大きく左右され、極性溶媒を用いた場合は一般的に触媒の寿命は大となり、吸収率低下も緩慢になる。極性溶媒を用いた場合（たとえばニトロベンゼン）は無極性溶媒（たとえば四塩化炭素）を用いた場合より、生成重合油の低沸点成分が大であった。詳細は次報に報告する。

シクロヘキサン中でプロピレンの重合反応を行なった場合の活性劣化触媒の NMR を図 5 に示す。

得られた NMR スペクトルは $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 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の場合の活性劣化触媒のそれとまったく同じであり⁵⁾、本反応における活性劣化触媒の組成は $\text{CH}_3\text{-CH-BF}_3\text{OH}$ および $\text{CH}_3\text{-CH-H}_2\text{OBF}_3\text{OH}$ の両者からなるものと考えられる。なお、この劣化触媒をベンゼンと混合して室温に静置すると、しばらくして反応を起こし、イソプロピルベンゼンが生成した^{5,7)}。

図 5 活性劣化した $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の NMR スペクトル

反応条件 反応温度: 10°C , プロピレン導入速度: 0.4 l/min ,
溶媒: シクロヘキサン

3.3 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒によるプロピレン重合反応

$\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒によるプロピレン重合反応を種々の触媒量、反応温度で行ない、プロピレン吸収率の経時変化およびプロピレン全吸収量を観察した。結果を図 6 および図 7 に示す。

触媒量とプロピレン全吸収量との間には直線的な関係が認められるが、単位触媒量（モル）当たりのプロピレン吸収量、重合油生成量等は $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒に比較して多い。また、プロピレン吸

図 6-1 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒によるプロピレン吸収率の経時変化

反応条件 溶媒: シクロヘキサン, 反応温度: 10°C , プロピレン導入速度: 0.4 l/min
触媒量 —○—: 10g, —○—: 15g, —●—: 20g, —●—: 30g

図 6-2 触媒量とプロピレン全吸収量との関係

反応条件 触媒: $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$, 溶媒: シクロヘキサン, 反応温度: 10°C ,
プロピレン導入速度: 0.4 l/min

図 7-1 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒によるプロピレン吸収率の経時変化 (反応温度の影響)

反応条件 溶媒: シクロヘキサン, 触媒: $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$, 20g, プロピレン導入速度: 0.4 l/min
反応温度 —○—: 10°C , —○—: 30°C , —●—: 50°C , —●—: 70°C

図 7-2 反応温度とプロピレン全吸収量との関係

反応条件 溶媒: シクロヘキサン, プロピレン導入速度: 0.4 l/min ,
触媒量: 20g
触媒 —○—: $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$, —●—: H_2SO_4

収率低下も $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒に比較して緩慢である。反応温度を上昇させると、プロピレン全吸収量、重合油生成量は著しく増大した。生成重合油はプロピレンの 3~7 量体で、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合と大差ない。

触媒活性の劣化した $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒の NMR スペクトルを図 8 に示す。 δ 値 $1\sim 2\text{ ppm}$ に表われる H^1 シグナルは CH_3 基に基づくものと考えられるが、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合と比較して複

7) 米田徳彦, 青村和夫, 大塚 博, 北海道大学工学部研究報告, 40, 149 (1966).

図 8 活性劣化した $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒の NMR スペクトル

雑である。

この劣化触媒を加水分解すると三層に分離する。この上層油および中層油の NMR, IR スペクトル等を図 9～図 12 に示す。

上層油の NMR スペクトルには OH 基の H' シグナルが存在しないことおよび P=O , P-O-C などの結合による IR 吸収スペクトルが認められることから、次式のようなトリイソプロピルリ

図 9 加水分解により生成した上層油の NMR スペクトル

図 10 加水分解により生成した中層油の NMR スペクトル

図 11 活性劣化した $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒の加水分解生成物(上層油)の IR スペクトル 図 12 活性劣化した $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒の加水分解生成物(中層油)の IR スペクトル

ン酸 [C] と考えられる。なお、その pH 値は中性を示した。

中層油はその NMR, IR スペクトルより、ジおよびモノイソプロピルリン酸 [B] および [A] と考えられる。上層油は水に難溶であるが、中層油は若干水溶性であり、pH 値は 1.6 を示した。

一方、ガスクロマトグラフ分析などにより、下層油中には加水分解に用いた水とジイソプロピルエーテルおよびイソプロピルアルコールなどが多量に認められた。

3.5 H_2SO_4 触媒によるプロピレン重合反応

96.0% H_2SO_4 を触媒としてシクロヘキサン中でプロピレンの重合反応を反応温度 10～50°C で行ない、触媒量とプロピレン全吸収量との関係を観察した。結果を図 13 および図 7-2 に示す。

図 13 触媒量とプロピレン全吸収量との関係

反応条件 溶媒：シクロヘキサン，触媒：96% H_2SO_4 ，反応温度：10°C，プロピレン導入速度：0.4 l/min

プロピレン全吸収量は触媒量の増加とともに増加するが、反応温度によってプロピレン全吸収量は変化しない。すなわち、反応温度、触媒量に無関係に触媒単位量当たりのプロピレン吸収量は常に一定であり、このことは $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ と大きく異なる点である。また、重合油生成量は微量である。

H_2SO_4 触媒の場合にプロピレン吸収率の 0% となった触媒層を加水分解し、生成した油の NMR および IR スペクトルを観察した。結果を図 14 および図 15 に示す。

これらのスペクトルおよびこの加水生成物の pH は 7.0 であることから、劣化した H_2SO_4 触媒は主としてジイソプロピル硫酸であると考えられる。

図 14 硫酸エステルの NMR スペクトル

図 15 硫酸エステルの IR スペクトル

4 考 察

前述のように、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ および H_2SO_4 触媒によるプロピレン重合反応におけるプロピレン吸収率の経時変化は、いずれの場合も類似の傾向を示し、最初、反応系に 100% 吸収されていたプロピレンもある反応時間後には次第に吸収されなくなり、触媒活性も同時に消失する。このようにして活性の劣化した触媒はいずれの場合も、その NMR、IR スペクトルなどの分析結果より（イソプロピル-触媒）という構造を有している。すなわち、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒を例にとると活性劣化触媒は次式 (1) のようにプロピレンと触媒 HBF_3OH の結合によって、そのほとんど全部がエステル類似物質 [II] に変化していることを示す。

一方、本触媒によるプロピレン重合機構は次式のように考えられる。

上式において、 $\overset{\delta+}{\text{C}_6}\text{H}_{13} \cdots \overset{\delta-}{\text{BF}_3}\text{OH}$ 、 $\overset{\delta+}{\text{C}_9}\text{H}_{19} \cdots \overset{\delta-}{\text{BF}_3}\text{OH}$ 、 $\dots$ 、 $\overset{\delta+}{\text{C}_{18}}\text{H}_{37} \cdots \overset{\delta-}{\text{BF}_3}\text{OH}$ 、 $\overset{\delta+}{\text{C}_{21}}\text{H}_{43} \cdots \overset{\delta-}{\text{BF}_3}\text{OH}$ 等はきわめて不安定であって、直ちに C_6H_{12} 、 C_9H_{18} 、 $\dots$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{42}$ 等のオレフィンと HBF_3OH を与える*2。これらの極性分子が不安定であることは、劣化触媒中にこのような構造のエステル類似物質が存在しないことから明らかである。

一方、重合反応にあずからなかった [I] はより安定なエステル類似物質 [II] へと進行し、その蓄積は有効な触媒 (HBF_3OH) の消費になり触媒の劣化原因となる。この場合、[II] の生成蓄積量は反応系へのプロピレン導入量によって定まるから、触媒活性の低下するまでに吸収されるプロピレン全吸収量は触媒量に対して直線的に増加する（図 2 の反応温度 10°C の場合）。しかし、図 2 における反応温度 30°C の場合、これらの間に直線関係がなくなる。これは一度、生成した [II] が反応温度により分極性分子となり、さらにプロピレン重合油を与えることにより、触媒の再生が行なわれるためと考えられる。

また、図 2 にみられるように同一触媒量のもとで反応温度が高い場合のほうが生成重合油が多いことは、上式のように [II] の分解が反応温度の高い場合に容易であり、[II] の生成蓄積が困難になることを示している。

[II] の生成蓄積は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みられたが、アルキル化反応の場合には触媒量とプロピレン全吸収量（反応プロピレン量）の間には直線的な関係がなく、触媒量の増加はプロピレン全吸収量の著しい増加を生じた。このことはプロピレン重合反応で得られる活性劣化触媒にベンゼンを混合させたときにイソプロピルベンゼンが生ずることから明らかのように、[II] と芳香族炭化水素との反応が比較的容易な

*2 生成するオレフィンの炭素数が増加すると、オレフィンよりパラフィンとしての性質が増して反応性が低下する。したがって、 C_6H_{12} 、 C_9H_{18} などは比較的反応しやすいが、 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{42}$ などは反応性がとぼしくなる。

めであろう。すなわち、プロピレン全吸収量は導入されてくるプロピレンと触媒との結合によって生ずる [II] の生成 ((1)式) 速度と、反応温度などの条件によって定まる [II] の分解 ((6)式) 速度との割合によって左右される。

$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が 0.5 に近い触媒ではその組成が主として $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ と考えられるが、このような触媒を用いたときには、導入プロピレンは $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ と結合して、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{OBF}_3\text{OH}$ を生成し、また、プロピレン重合油はほとんど得られない。すなわち、(2)~(5) 式の反応はほとんど起きないものと考えられる。しかし、このような $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の低い触媒でも、反応温度の上昇により (2)~(5) 式の反応が進行し、プロピレン重合油が得られる。このような場合の活性劣化触媒の NMR スペクトルを観察すると図 6 のようになる。反応温度 10°C の場合は $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{OBF}_3\text{OH}$ に基づく H^1 シグナルしか与えないが、 50°C 、 70°C の場合には $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2\text{OBF}_3\text{OH}$ に基づく H^1 シグナルも得られることから、 $\text{H}_3\text{OBF}_3\text{OH}$ からなる触媒が反応とともに一部 HBF_3OH に変化したことを示している。このことは次式のようにプロピレンが触媒中の水と反応して、アルコールを生成するためと考えられる。

なお、一般に $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 低モル比の $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒により得られる重合油は $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 高モル比の触媒に比較して、低沸点留分を与える。

一方、溶媒を種々変えることにより、触媒の活性持続性、重合油生成量が大きく変化する。活性劣化の原因は溶媒を変えた場合でも [II] の生成蓄積によるものと考えられる。極性のある溶媒を用いた場合のほうが、無極性の溶媒の場合より [II] の生成蓄積が困難な理由は、イオン対あるいは分極性分子である [I] への溶媒の介入 (ion separated solvent) 作用^{8,9)}、あるいは溶媒和作用¹⁰⁻¹²⁾ により、[I] → [II] への進行を困難にさせているためと考えられる。なお、活性劣化した触媒 [II] にニトロベンゼンを加えると、[II] の分解反応が促進されることから、ニトロベンゼンは [II] の分解反応 ((6)式) に大きく寄与していることがわかる。

また、極性溶媒の場合には無極性溶媒の場合に比較して、若干低分子の重合油を与える傾向があることは、[I] の反応性が溶媒和等により低下し、 C_{15} オレフィン、 C_{19} オレフィン等との反応 ((4)式および(5)式) が進まなくなるためと考えられる。このような極性溶媒の本反応における効果はきわめて興味ある問題であり、今後検討を要する。

$\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 触媒を用いるときは、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒に比較して触媒単位モル当たりのプロピレン全吸収量、重合油生成量が著しく多く、また、プロピレン吸収率低下の割合もいくぶん緩慢となる。

この触媒で得られるプロピレン重合油は $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合と同様のものであり、重合反応機構は $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合について示した式 (2)~(5) に類似のものと考えられる。

この触媒の活性劣化機構も $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合と同様、プロピレンとの結合による触媒の消費のためである。ただ、次式のように触媒 1 mol にプロピレン 3 mol が結合してはじめて、プロピレン吸収率が 0% になるところが、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合と異なっている。

[A'] あるいは [B'] 等のプロピレンの結合した触媒がさらに導入されてくるプロピレンに対して重合能を有するかどうかは明らかでないが、触媒単位モル当たりには得られる重合油生成量が、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の場合よりも著しく多いこと、活性劣化が生じてからのプロピレン吸収率の低下割合が比較的緩慢なことなどから、すくなくとも [A'] についてはプロピレン重合能を有すると推定される。

反応温度を上昇させた場合にプロピレン全吸収量、重合油生成量が増加することは $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ の触媒の場合と同様であり、触媒とプロピレンとの安定な結合物質の生成が、反応温度によって左右されることを示している。

一方、 H_2SO_4 触媒ではプロピレン吸収率の経時変化は BF_3 系触媒の場合と同様の傾向を示すが、プロピレン重合油はほとんど生成しない。この場合、導入されてくるプロピレンは次式のように H_2SO_4 との結合にのみ用いられている。

H_2SO_4 触媒の場合は反応温度を上昇させた場合でもプロピレン全吸収量は常に一定であるから、(9)式の反応が生ずるだけである。また、ニトロベンゼンなどの極性溶媒を用いた場合でも、重合油はほとんど生成せずジイソプロピル硫酸のみが生成した^{*3)}。

*3) 硫酸を触媒とするオレフィンによるアルキル化、重合等の研究¹³⁻¹⁷⁾は数多いが、硫酸とオレフィンとの反応によって生成するエステルについて、言及しているものはほとんどない。

- 8) 浅原照三編，妹尾 学，新井 健 著，“有機化学反応における溶媒効果”，産業図書 (1970) p. 50.
- 9) S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956).
- 10) 戸倉仁一郎，化学，**17**, 575 (1962).
- 11) N. Tokura, Y. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **36**, 200 (1963).
- 12) S. Winstein, A. H. Fainberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).

- 13) J. S. Naworski, P. Harriott, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.*, **8**, 397 (1969).
- 14) J. F. Mosby, L. F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **5**, 183 (1966).
- 15) J. E. Hofmann, A. Schreisheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 953 (1962).
- 16) C. A. Zimmerman, J. T. Kelley, J. C. Dean, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, **1**, 124 (1962).

$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ および H_2SO_4 触媒の場合、プロピレンはこれらのプロトン酸と結合して酸エステルを生成するのは同様であるが、 H_2SO_4 触媒の場合には、中間体として生成した硫酸エステルはきわめて安定であって、この中間体を経て重合反応は進行しないことがわかった。重合反応が進行するためにはプロピレンにプロトンを与えることにより、イオン対あるいは分極性分子を形成する必要がある。この場合、プロピレンに対する反応性はこのイオン対あるいは分極性分子を構成するアニオンの種類（すなわち、プロトン酸の種類）により左右されるものと考えられる。このイオン対が安定なエステルを生成する方向に進行する容易さは前述のように反応条件等によっても影響を受けるが、反応物質の種類によっても左右される。反応物質として、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンおよびプロピレンを考えたとき、たとえば、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ とプロピレンとの間で形成されると考えられるイオン対（分極性分子）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BF}_3\text{OH}$ の反応性はベンゼン>トルエン>エチルベンゼン>イソプロピルベンゼンの順に大きく、プロピレンに対する反応性は最も小さい。そのため重合反応の場合には容易に安定な物質 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BF}_3\text{OH}$ を生成し、したがって、活性劣化現象が早く生ずるのである。

また、 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ および H_2SO_4 触媒によるプロピレン重合反応で、 H_2SO_4 触媒の場合に安定な中間体を生成し、重合反応はほとんど起こらず、安定な硫酸エステルを生成する。そのため、触媒の活性劣化が早期に起きる。

17) L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1447 (1953).

なお、イオン対を構成するアニオン側のどのような性質が、その反応性を左右するかについては、現在検討中である。

5 結 言

BF_3 系触媒とプロピレンとの相互作用を解明することを目的としてプロピレン重合反応を行ない、つぎのような知見が得られた。

プロピレンの重合反応における触媒活性の持続性はつぎの順であった： $\text{BF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4 > \text{BF}_3\text{-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{SO}_4$ 。重合反応における触媒の活性持続性はベンゼン類のプロピル化反応の場合より短く、早期に活性の劣化が生じた。また、 BF_3 系触媒による重合反応で得られたオリゴマーはプロピレンの 3~7 量体であり、主生成物は 5 量体であった。しかし、同条件下での H_2SO_4 触媒を用いた場合に得られるオリゴマーは微量であった。

どの触媒の場合にも、ある反応時間後は触媒活性が急激に低下した。活性劣化触媒を NMR, IR など分析した結果、アルキル反応の場合と同様に、劣化触媒はいずれも触媒とプロピレンとより成るエステル類似物質を生成していた。したがって、活性劣化の原因はエステル類似物質の生成蓄積による有効触媒の消費に起因することがわかった。

BF_3 系触媒では触媒とプロピレンとの安定なエステル類似物質を生成する過程において、生成するイオン対あるいは分極性分子がプロピレン重合反応の中間体となる。しかし、 H_2SO_4 触媒ではこの中間体は安定な酸エステルへと進行し、プロピレン重合反応の進行はきわめて少量しか起こらない。そのため、活性劣化は著しく早く起きる。

シリカ-アルミナ触媒によるエタノール脱水反応における速度支配過程の遷移

(昭和 45 年 1 月 6 日 受理)

坂 井 徹・温 井 和 夫・大 井 信 一^{*1}

固体触媒を用いる接触反応における触媒細孔内拡散の影響と触媒細孔特性との関連を見出す目的で、種々の粒子径をもつシリカ-アルミナ触媒を用いてエタノールの脱水反応を常圧、350~435°C で行なった。用いた触媒は粉末状 (35/42, 20/24, 16/20 メッシュ) および球状 (10/12, 9/10, 8/9, 7/8, 6/7 メッシュ) の各種で、比表面積、細孔容積および平均細孔半径が等しく、平均細孔長さとして細孔の数が異なっている。

細孔内拡散と表面反応過程に対する温度効果のちがいを、アーレニウス・プロットに屈曲点が見られた。すなわち用いた触媒の種類により活性化エネルギーは、それぞれ高温部では 17.5~20.4 kcal/mol, 低温部では 31.7~37.9 kcal/mol であり、いずれの場合も前者は細孔内拡散、後者は表面反応速度支配過程とみなされた。この両速度支配過程の遷移する温度（両直線の延長の交点）は細孔長さや密接な関係を示し、細孔長さが長くなるほど遷移温度は低温へ移行した。遷移温度 T (°C) を平均細孔長さ $\bar{L}$ (cm) の逆数に対して点綴した結果直線関係がえられ、つぎの実験式によって相関されることがわかった。

$$T = \frac{0.2724}{\bar{L}} + 386.0$$

1 緒 言

多孔性固体触媒を用いる接触反応における物質移動過程には、外部境界内拡散抵抗と触媒粒子細孔内拡散抵抗がある。

境界内拡散抵抗が無視できる操作条件のもとでは、細孔内拡散抵抗と表面反応抵抗の相対的大きさによりその速度過程がいずれ

かに支配されるが、反応速度に対する細孔内拡散の影響を検討する場合には一般に触媒有効係数の評価が行なわれている¹⁾。

しかるに、細孔内拡散は細孔構造と密接に関係するので、直接この両者の関係を明らかにしようという試みがなされている。

拡散定数と速度定数に対する温度効果の相違から、触媒全表面が反応にあずからない場合には、アーレニウス・プロットが高温部でまがり、傾きが小になり、高温で細孔内拡散が律速となる反

^{*1} Tohru SAKAI, Kazuo NUKUI, Nobuichi OHI 富山大学工学部：高岡市中川園町。

1) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916 (1939).