

電気伝導度測定による塩化アルミニウムの触媒作用の研究, I.

各種の炭化水素に対する作用

久保田 利秋

Study on the Catalytic Action of Aluminium Chloride by means of the Conductance Measurements, I. Action on various Hydrocarbons

TOSHIAKI KUBOTA

I 緒言

塩化アルミニウムは炭化水素の異性化、分解、重合或はアルキル化反応等の多くの反応に触媒として作用することはよく知られており、この反応の生成物並びにその機構についての報告は数多く呈出されている。然し電気伝導度を測定した研究は数少く、E. Wertyporoch¹⁾及び村上氏等²⁾のアルキルハライドと芳香族炭化水素及び塩化アルミニウムの混合溶液中にての測定、更に又最近では様々の塩基を加えた場合のニトロベンゼンと塩化アルミニウム溶液中の測定³⁾が行われているにすぎない。著者は正ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の炭化水素と塩化アルミニウムの反応を調べ、これ迄提出されている機構を確めるために反応中に於ける塩化アルミニウム触媒層の電気伝導度を測定し、殊に反応との関連性に重点を置いてその触媒作用を研究した。

II 実験方法

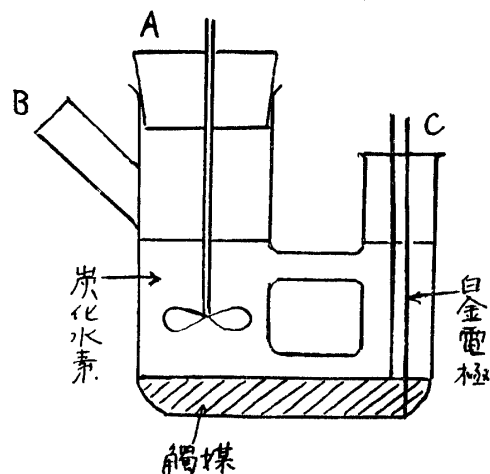
1. 試料

塩化アルミニウムは市販のものを再度昇華し、特に完全に無水の塩化アルミニウムを得る様にするために最後の昇華は昇華装置より直接反応容器に塩化アルミニウムを昇華し込んだ。炭化水素の中、正ヘプタンはオクタン価決定に用いられる標準試料を再蒸溜して使用し、又シクロヘキサンは市販のものを蒸溜により精製して用いた。ベンゼンは常法の如く精製し、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン等は相当アルコールのアルミナ触媒により脱水精製して得たものを用いた。

2. 反応装置及び伝導度測定装置

反応容器の大略は Fig. 1 に示す。A は昇華装置とすり合せになっていて塩化アルミニウムはこの口より直接昇華し込まれる。重量秤量後直ちに B より一定量の炭化

Fig 1



水素が入れられる。A の口より攪拌器と寒暖計が挿入され恒温槽に入れられる。C には白金電極が入れられていて触媒層の電気伝導度の変化が測定される。塩化アルミニウム触媒それ自身及び炭化水素は共に高抵抗であるから最初は電気伝導度は測定出来ないが、反応が起ると触媒表面層は半液状となりこの部分が低抵抗であるから電気伝導度が容易に測定される様になる。電極の位置は固定されているので、試料の量が夫々一定であればその絶対値は免も角として電気伝導度測定値の相対的な比較は出来るものと考えられる。事実この測定は再現性もっていて後述の実測値は二又は三回の測定値の平均をとったものである。電気伝導度の測定装置は前に報告した装置⁴⁾と同じものを用いた。

III 実験結果

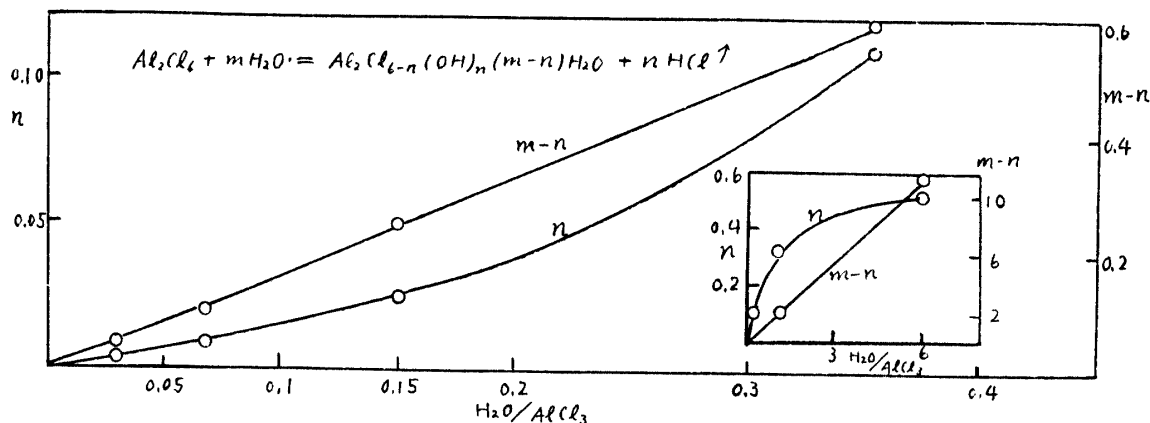
1. 正ヘプタン

完全に無水の塩化アルミニウムは飽和炭化水素とは反応し難く僅かの水分を含んだ塩化アルミニウムが活性で

あって, D. P. Stevenson⁵⁾ によればパラフィンの異性化反応に対して $Al_2Cl_5(OH)_{0.5}$ といふ触媒が活性であると考えている。著者は活性のある触媒として $Al_2Cl_6-n(OH)_n$

なる型のものを考えた。即ち湿気中に放置した触媒を夫々重量増加を測ると共にアルミニウム(重量分析)と塩素(F. Mohr 氏法)を定量分析し Fig.2 結果を得た。Fig 2 の

Fig. 2



$Al_2Cl_6-n(OH)_n(m-n)H_2O$ の n の値は 0.5 以下の値では Stevenson の云ふ如く, Al_2Cl_6 と $Al_2Cl_5(OH)$ 又は $AlCl_3$ と $HOAlCl_2$ の混合物であるか或は $AlCl_3$ と hydroxyaluminium chloride の solid solution であるか分らないが, この様な type のものが触媒作用を有するものと考え

られる。以下簡単のためにこの触媒をその一つ $HOAlCl_2$ で表わすことにする。先ず正ヘプタンに対して水分の作用を調べたが反応条件と反応生成物の分析結果を Table 1 に示す。ここで異性化溜分というのは反応生成液中の $79^{\circ}\sim 97^{\circ}C$ の溜分の量 (gr) を示す。これは主としてイ

Table 1.

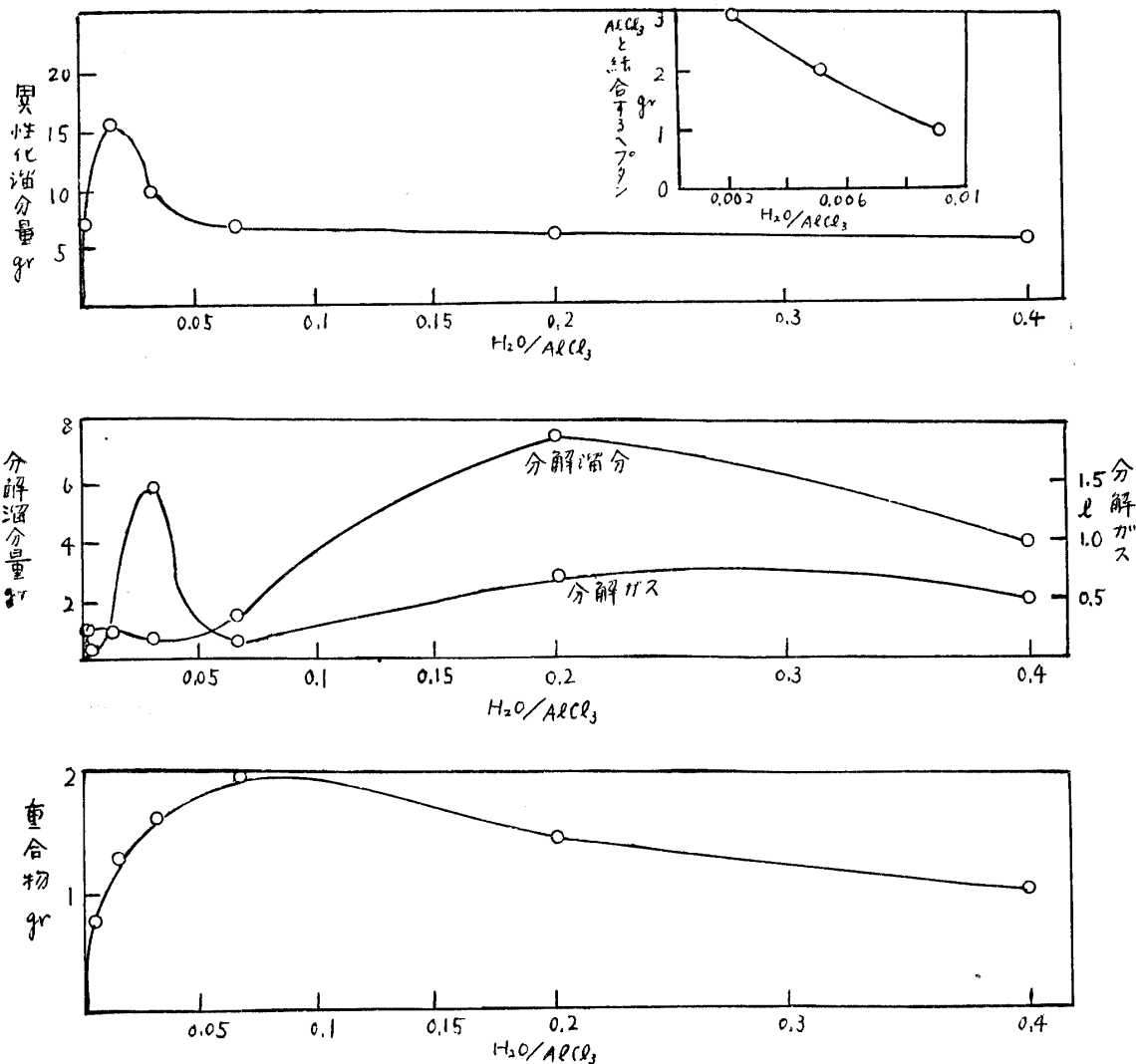
n heptane 60.0 cc 温度 80°C
 $AlCl_3$ 10.0 gr 反応時間 1 hr
 攪拌 120 r.p.m.

H ₂ O の 量 mole.	H ₂ O/ $AlCl_3$ mole. ratio.	分解ガス cc	HCl (ガスと共に 出る) gr	分解溜分量 I gr	異性化溜分量 II gr	重 合 物 III gr	全反応量 I+II+III+ ガス gr
0	0	0	0	0	0	0	0
0.0003	0.004	微量	—	0	4.8	—	4.8
0.0005	0.006	110	0.085	0.3	16.2	1.0	11.8
0.001	0.015	量 微	—	1.4	16.6	4.0	22.0
0.002	0.03	1570	0.462	6.1	10.4	1.5	22.1
0.004	0.06	30	0.189	1.9	12.7	2.3	17.0
0.015	0.20	660	0.254	9.5	6.5	1.7	19.4
0.030	0.40	620	0.222	4.6	5.1	0.8	12.0

ソヘプタン溜分である。次に分解溜分とは主としてペンタン溜分であるが $79^{\circ}C$ 以下をとり, 重合物の重量は $98^{\circ}C$ 以上の溜分をとった。尚之を図で表わすと Fig. 3 の如くである。極く微量の水分があると正ヘプタンと塩化アルミニウムが結合するため反応後の塩化アルミニウム層の重量は増加し更に少しだけ水が増加するとこの結合したと思われる錯化合物は減少して, その代りに異性化溜分量が増加し水と塩化アルミニウムのモル比 0.015 附近にその極大があり, これ迄の水分量の所では塩化ア

ルミニウムの色は変わらないが, このモル比 0.03 の所で分解ガスは最も多く塩化アルミニウムの色の変化があり, モル比 0.2 の所で最もペンタンに分解し反応後の塩化アルミニウムは赤褐色の泥状物となる。このことは A. L. Glasebrook⁶⁾ がペンタンの分解に於て水の量のモル比 0.2 の所が最適であると述べているのと一致している。以上の場合の反応と同時に起る塩化アルミニウム触媒層の電気伝導度の変化は Fig. 4 に示される。Fig. 4 より分ることは水の全然ない場合は全く比伝導度は測定出来な

Fig. 3



い位に小さく、少量の水分の入った触媒では水分と塩化アルミニウムのモル比0.015に於て伝導度は時間と共に最大に増大する。又この組成の触媒は異性化活性も最大であった。更に0.015以上の水を含有させた場合はすべて伝導度の曲線はそれ以上高くなり、そして分解生成物の量が多くなる。次に正ヘプタンとエチレンのアルキル化を調べた結果は、Fig. 5の如くなる。44°C、45°Cではたとえエチレンを通じて伝導度の変化は認められず又反応液の屈折率の変化もなかったが、65°C、70°Cに於てはエチレン又は正ヘプタン夫々単独に塩化アルミニウムと反応させた場合の伝導度に比して著しく高い伝導度の値を示すと同時に屈折率は減少した。又70°Cの場合には途中より伝導度は下降したがこの所で屈折率は上昇した、更に又塩化アルミニウムに水の代りに四塩化炭素を加えるとパラフィンの分解反応が低温で起ることがE. OttoのC. D. Nenitzescu⁸⁾の人々により知られている

が、著者はこの場合にも正ヘプタン、塩化アルミニウム及び四塩化炭素の電気伝導度の変化を調べたが、水の場合伝導度の変化の起らない55°Cに於て、もはや伝導度の上昇が著しく起る。その時間的変化を示すと、Fig 6の如くである。図に示した如く初めの混合溶液の屈折率1.3925であったのが分解のため1.3915に減少した。

2. シクロヘキサン

シクロヘキサンと塩化アルミニウムの反応は前述のD. P. Stevenson⁹⁾により研究されているが、シクロヘキサンの異性化反応に対し純粋の完全に無水の塩化アルミニウムは触媒の活性を持たず、少量の水の存在で非常に活性になること又側鎖反応が少く、異性化の生成%が屈折率を測定することにより定められること等が知られている。著者はこの反応に水を入れた場合と入れない場合との反応中の屈折率の変化と伝導度の変化を調べFig. 7の結果を得た。図より明かな如く水を入れた場合には屈

Fig. 4

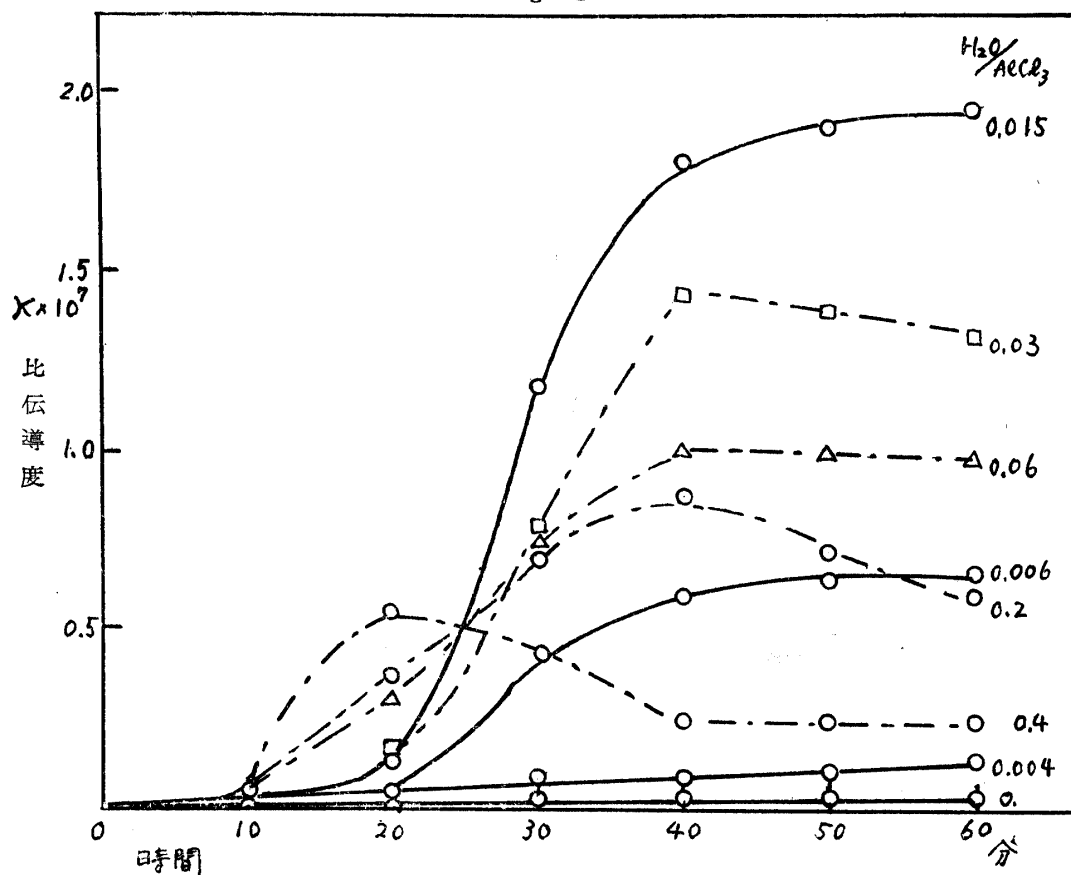


Fig. 5

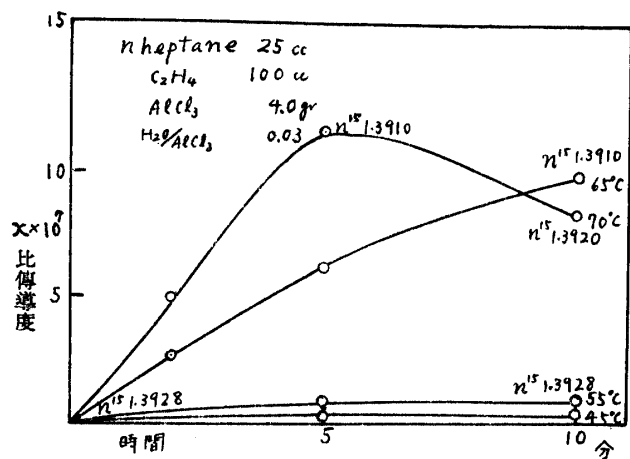
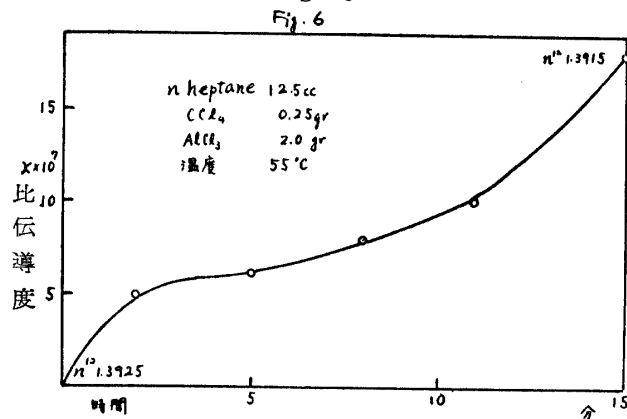


Fig. 6



折率が変化すると同時に伝導度も著しく上昇することが分った。

3. ベンゼン

トルエンと塩化アルミニウムとの反応は H.C. Brown⁹⁾の研究があり、この報文中で塩化アルミニウムはトルエンと塩酸の存在のときのみ反応し中間化合物を作ると述べている。著者は塩化アルミニウムを昇華後湿気中で水分を吸収した触媒及び乾燥空気中に於てその水分を吸

収した状態より更に塩酸ガスを相当放出させた触媒を用いてベンゼンとの反応を調べた。ベンゼン、塩化アルミニウム系の伝導度の変化の結果を Fig. 8 に示す。昇華直後の塩化アルミニウムの場合は初め少し上昇するが変化は少い。微量の水分が吸収された触媒では伝導度の上昇が著しい。更に又一且水分を吸収した塩化アルミニウムでも塩酸ガスが外に放出されればその触媒では伝導度の変化は再び低くなる。

4. エチレン、プロピレン、イソブチレン

C. M. Fontana¹⁰⁾ は臭化アルミニウム触媒によるプロ

Fig. 7

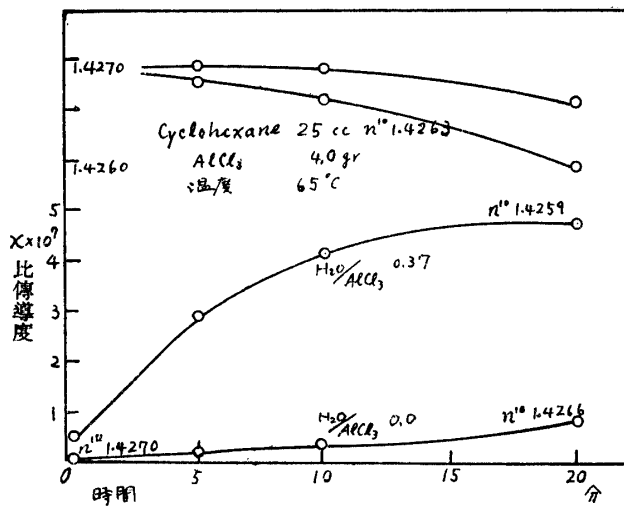
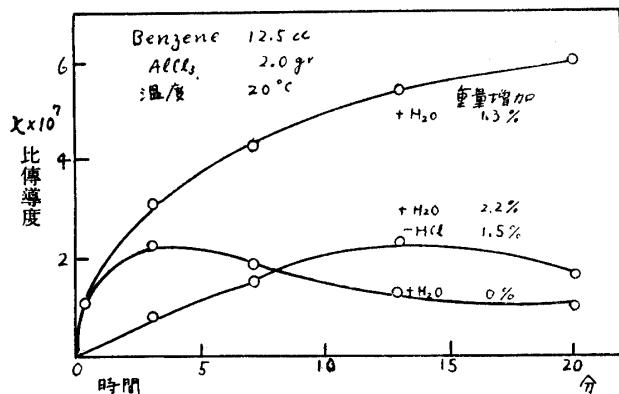


Fig. 8



ビレンの重合のためにも臭化水素が必要であることを述べている。且重合のときの熱発生量よりその反応速度を研究している。著者も伝導度の変化をエチレン、プロピレン、イソブチレンについて微量の水分を含んだ塩化アルミニウム触媒の場合に調べたがその結果を Fig. 9 に示す。最も容易に重合すると考えられるイソブチレンに於て伝導度は時間と共に下り、エチレンの場合に伝導度の上昇が最も著しい。

IV 考 察

正ヘプタンの場合の機構を Herman Pine, Wackher⁽¹⁾ 等が正ブタンの異性化の場合に考えた反応機構より類推すると、次に示す様な機構で反応が起っていると考えられる。

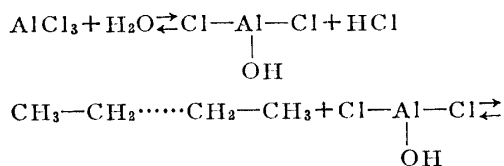
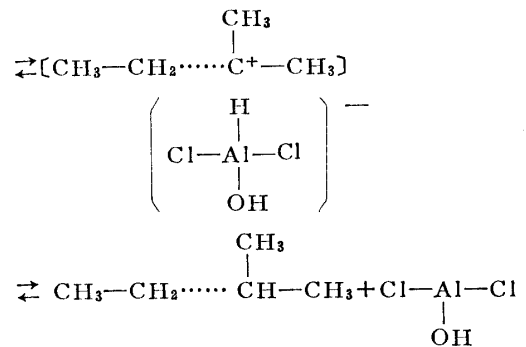
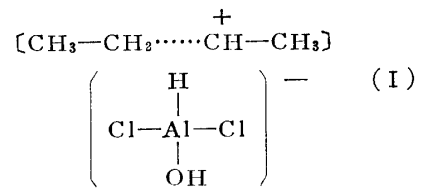
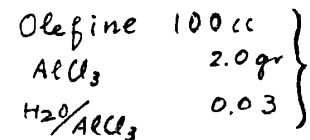
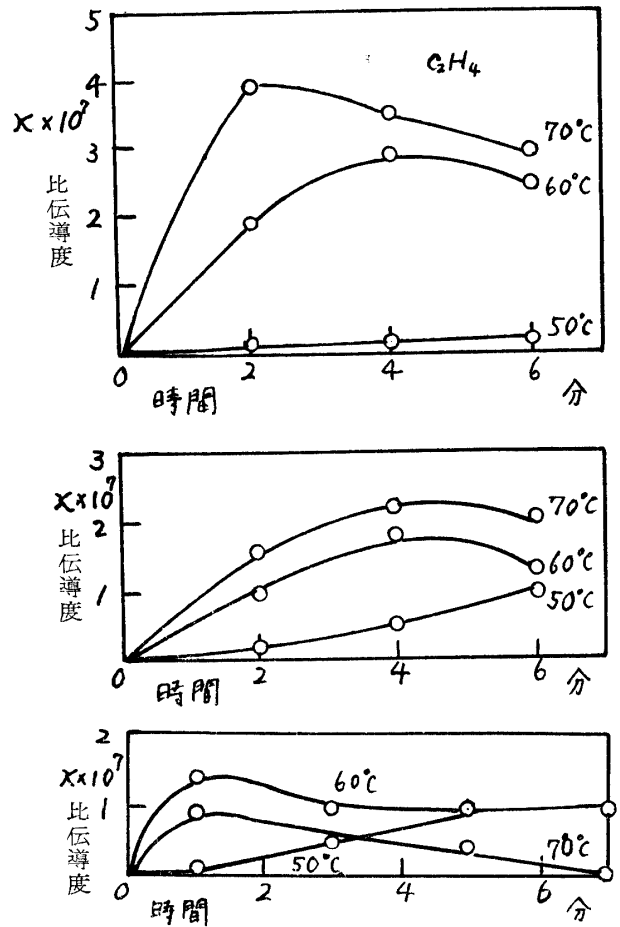


Fig. 9



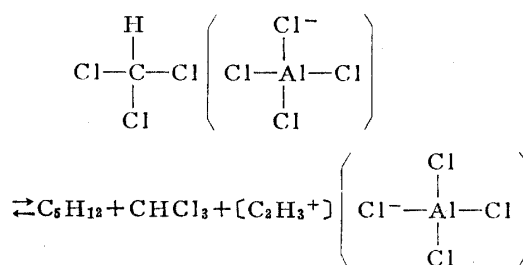
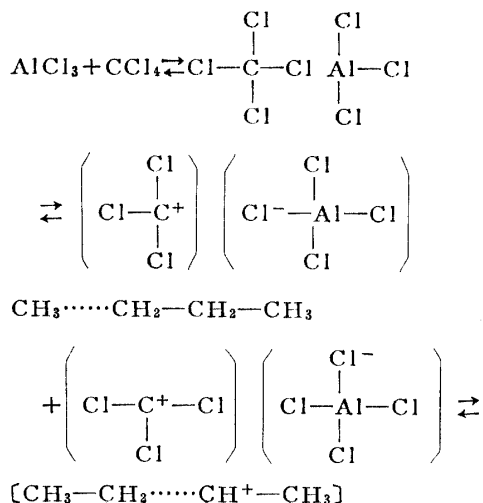
正ヘプタンと塩化アルミニウムとが少量の水の存在でイオン性中間化合物 (I) を生じ異性化反応が進行する。

これより更に水分が多くなるとイオン性中間化合物に於けるH原子が溶媒和されてその移動が妨げられるため異性化より分解が起り易くなり分解が起ると出来たエチレンが触媒と作用して、後に述べるオレフィンと塩化アルミニウムとの伝導度の変化の場合と同様伝導度の低下が起るものと推測される。更に水が多くなると HOAlCl_2 が水で蔽われその活性が低下するためイオン性中間化合物そのものの生成が妨げられ分解も起りにくくなると考えられる。又これと別に水と塩化アルミニウムのモル比 0.09 及び 0.39 に於て反応中に反応系に直流電圧を加えると Table. 2 に示す様に著しく分解ガスの発生が促進させる。

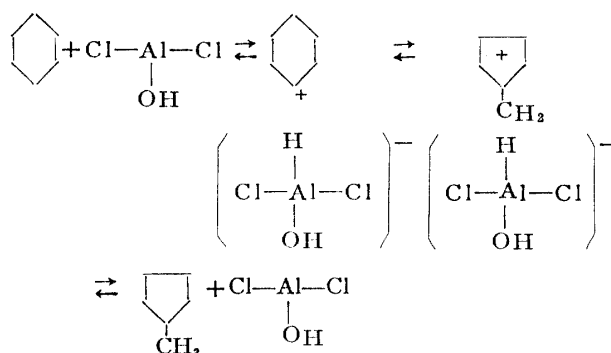
Table. 2
分解ガスの泡の数 (温度 65°C, 1分間)

直流電圧 V	$\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$ mole ratio	
	0.09	0.37
0	27	30
10	30	39
20	47	40
30	70	52

これはイオン性中間化合物が直流電圧のため陽イオン、陰イオンに分離されプロトン移動が妨げられるため分解が促されると考えられこれも上述の分解機構を支持する実験事実の一つである。次にエチレンを加えた場合の高い伝導度は E. Wertyporoch¹⁾ が考えた様な中間化合物が出来てこれが彼の所謂真正塩であるため高い伝導を示すと考えられる。又四塩化炭素を加えた場合、この様に分解が促進されるのは四塩化炭素が次に示す様な機構でクロホルムに還元され外に出るため水分のある程度入った分解の場合と同様プロトン供給源がなく分解が起り易くなるためと考えられる。

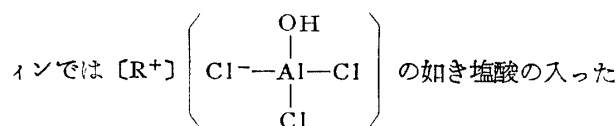
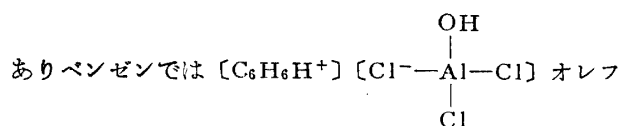


次にシクロヘキサンの場合は前述の機構と同様

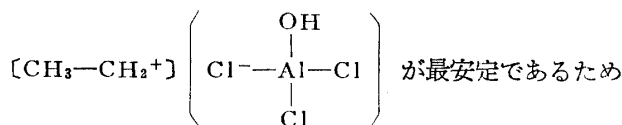


矢張り HOAlCl_2 との間にイオン性中間化合物が出来ると考えて実験結果がよく説明出来る。

尚ベンゼン、オレフィンの場合には共に塩酸が必要で



イオン性中間化合物が出来ており、エチレンのときに最も伝導度の上昇が著しいのはそのイオン性中間化合物



と考えられる。

V 総括

要するに本研究により先づ不均一系に於ける塩化アルミニウムの炭化水素に対する触媒作用が従来多くの研究者により予想せられていた様にイオン性中間化合物のため発揮されるのであろうということ的支持する有力な実験的根拠が得られたのであり、更に極少量の水分の必要なること特にベンゼン、オレフィンと塩化アルミニウムとの反応には塩化水素の存在が是非必要であることも一層明確になり、又アルキル化、分解、重合の起るときには反応の進行と共に伝導度の低下することが之等の反応に特性的なものとして観察されたことも興味ある事実

である。

本研究に際し京大工学部多羅間教授に数々の御指導を賜った事を深謝します。

文 献

- 1) E. Wertyporoch, Z. Phys. Chem., **162**, 398 (1932)
- 2) 村上増雄, 湯川泰秀, 日本化学雑誌, **71**, 277 (1950)
- 3) Ross. E. Van Dyke, H. E. Crawford, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2018 (1951)
- 4) 久保田利秋 西京大学学術報告, **1**, 12 (1952)
- 5) D. P. Stevenson, O. Beeck, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2890 (1948)
- 6) A. L. Glasebrook Ibid., **58**, 1944 (1936)
- 7) E. Otto. Angew. Chem. **54**, 142 (1941)
- 8) C. D. Nenitzeseu. Ber., 66B, 1892 (1933) **67B**, 1135 (1934)
- 9) H. C. Brown, H. W. Pearsall, J. Am. Chem. Soc., **74**, 191 (1952)
- 10) C. M. Fontana, G. Kidder. Ibid., **70**, 3745(1948)
- 11) Herman Pines, Wackher. Ibid., **68**, 1642 (1946)
(1954年12月2日受理)