

無水塩化アルミニウム触媒の活性度の比較に関する研究

(第4報)* 塩化セチルによるベンゼンのセチル化の場合に就て

浅 岡 忠 知
安 川 三 郎
宮 守 博

Comparison of the Catalytic Activities of Various Anhydrous Aluminium Chloride:—

IV. The Activity in the Cetylation of Benzene with Cetyl Chloride.

Tadatomo ASAOKA
Saburo YASUKAWA
Hiroshi MIYAMORI

The writers hitherto presumed the activity order of various AlCl_3 by two general methods, one of which is based on the shortening of the induction period of the reaction between Al particles and CCl_4 with AlCl_3 , and the other is related to the co-ordination heats of AlCl_3 with various solvents.

However supposing that some modification or discrepancy may be proved for the activity order or effectiveness order of the AlCl_3 catalyst which is used for each actual catalytic reaction as the representative of one series among the various series AlCl_3 catalytic reaction, we have continued the comparison studies for that each actual catalytic reactions.

Namely the catalytic activities of various AlCl_3 have been compared for the polymerization reaction of cetene and the alkylation reaction of benzene with cetene.

In the present paper, the similar comparison is continued for the alkylation reaction of benzene with cetyl chloride. The results obtained may be summarized in the following:—

- (i) The catalytic activities of 9 sorts of AlCl_3 are presumed from the properties (viscosity, mean molecular weight, ring content) of respective reaction product and it is observed that the activities depend not only on the sort of catalysts but on the application state of that.
- (ii) It seems that the compact catalysts have better effectiveness at powdered state and the porous catalysts have reversely better effectiveness at small grain state for this reaction taking the mean molecular weight of respective reaction product as a measure of effectiveness.
- (iii) It is disclosed that the width of the two limit value representing the properties of respective reaction product became narrower for this reaction than the other two reactions previously studied, i. e., the polymerization reaction of cetene and the alkylation reaction of benzene with cetene. Moreover for this reaction the more viscous products are obtained by the small grain state of catalysts instead of the powdered state one against to the result obtained for the case of the alkylation reaction of benzene with cetene. These facts are explainable by the solubility of AlCl_3 in cetyl chloride.

- (iv) The effects of addition of hydrogen chloride to the catalysts are also investigated. These results showed that there are increase of activity as previous experiments for white series catalysts and further on the contrary decrease of activity for yellow series catalyst.

(1) 緒 言

著者等は無水塩化アルミニウム（以後 AlCl_3 と記す）触媒の活性度を比較する一般的方法として先ず Al 粒と CCl_4 との反応の反応誘導期間の短縮効果を用いる事及び実質上は溶媒和熱の比較に相当する種々の溶媒への溶解熱の測定値を用いる事を試みて来たが、これ等については欠点なしとは云えず、実際には各系統の AlCl_3 触媒反応に就て各触媒の活性度又は有効度の順位が補正或は改変される筈であると言う予想の下に種々の実際の反応に就ての比較に進んだのである。

オレフィン重合反応としてセテンの重合の際の10種類の AlCl_3 の活性度の比較を行つたのが第2報³⁾であり、次いでオレフィンによるベンゼンのアルキル化反応を対称としてセテンを使用して7種類の AlCl_3 の活性度を比較したのが第3報⁴⁾である。本報に於てはこれに引続いて塩化アルキルによるベンゼンのアルキル化反応について塩化セチルを用いて9種類の AlCl_3 につき略同一条件下での反応生成物の性質を検討してそれ等の活性度の比較を行つたものであつて、この比較のためには前報同様に各反応生成物の粘度及び平均分子量の測定値並びに環分析の結果を基底とした。

(2) 試料及実験方法

(I) 試料 AlCl_3 は前報と同じもの6種類に新しく3種類（次に×印を附す）を加えた次記の9種類である。鹿印一級品(A)，日本曹達株式会社二本木工場研究室試料の5種（白色粒状品，微帯緑白色樹状品，黄色多孔質粉状品，白色多孔質小粒品，白色大樹状品×），富山化学試薬級品×，林純薬一級品×及び kahlbaum 品。塩化セチルは化学用セチルアルコール (M. p. 49.8°C) を五塩化燐と共に $127\sim 130^\circ\text{C}$ で5時間反応せしめて後，常圧蒸溜によつてオキソ塩化燐を溜出除去し，次に約2m.m. の減圧下にて $158\sim 165^\circ\text{C}$ の溜分を集め，この減圧分溜を2~3回繰返して精製せるものを使用した。その諸性質は B. p. $158\sim 165^\circ\text{C}/2\sim 3\text{m.m.}$ (純品の B. p. $158\sim 163^\circ\text{C}/2\text{m.m.}$)，M. p. $15.2\sim 15.5^\circ\text{C}$ ， n_D^{20} 1.4520， d_4^{20} 0.8578 であつた。ベンゼンは市販一級品を基とし，これを再溜した B. p. 80.0°C ， n_D^{20} 1.5006 のもの及びこれを氷結精製せる n_D^{20} 1.5005 のものを使用した。

(II) 実験装置 反応容器は内容 200c.c. の硬質硝子製の三つ口フラスコで中央の口には水銀封付の攪拌棒を，一方の側の口には滴下漏斗を，他方の側の口には寒暖計及び硝子曲管を備えたもので，曲管の先には塩化カルシウム管を連結している。この実験の反応に於ては塩化水素の発生があるのでその逃出路を設けている点が前報の装置と異なるだけである。寒暖計の球部は反応液中に漬けるようにし，攪拌棒の翼は扁平でその直径が約20m.m. の円盤状のもの1個を器底より2~3m.m. 位の隙間を保つように取付けたものであつた。その回転数はスライダックに依つて 360 r.p.m. 程度に調節された。又反応容器の一部を水浴につけて可及的に内容物を恒温ならしめた。

(III) 実験方法 よく乾燥した反応容器に先ずベンゼン 13.0g を入れる。一回の反応に使用するベンゼンの量は 15.0g (0.192 モル) であるが，後から滴下する塩化セチルの融点は既記の如く割に高いために冬季等の室温にて固化する事を防止するためにこれに加える分を 2.0g だけ残しておくのである。さて攪拌下に反応容器中のベンゼン中へ 2.000g (0.015 モル) の AlCl_3 を加え，所定の温度 ($9.5\sim 10.5^\circ\text{C}$) に保ちつつ滴下用漏斗より 23.0g (0.088 モル) の塩化セチルと 2.0g のベンゼンとの混合物を約2時間がかりにて略同速度で（詳しくは滴下の初期はやや遅目にし，後期はやや

早目にして) 添加し, 更に攪拌を続けつつ同温度に3時間保ちて後, 常法により水にて分解し, 洗滌脱水後の精製物より一定条件下(約160~170°C/25~35m.m.)にて未反応のベンゼンを溜去したもについてその諸性質を測定した。

反応生成物に就いて, 粘度, 屈折率, 比重, 平均分子量及びアニリン点の測定等を行つた。粘度は普通の Ostwald 型粘度計(前報に使用のそのもの)で各試料 10.0c.c. が 20.0°C に於て流出に要した時間(秒)を以て代行し(η^{20} と仮に記す), 屈折率はアツペ屈折計を使用して n_D^{20} を, 比重は容量 2.0c.c. のピクノメーターを用いて測定し d_4^{20} を得た。平均分子量は精製ベンゼンを使用して氷点降下法によつて決定し, アニリン点は規定の装置により測定し芳香環含有率の算出の資とした。

(3) 実験結果及び考察

(I) 実験結果 本実験に於て得られた $AlCl_3$ 触媒の種類及びその使用状態と, 反応生成物の諸性質即ち粘度, 平均分子量及び芳香環含有率との関係は表-1 に纏められる。但し屈折率, 比重, 比屈折及びアニリン点の値の掲載は省略した。

表-1 $AlCl_3$ の種類及びその使用状態と反応生成物の性質

実験 番号	$AlCl_3$		反応生成物の性質			後図の Plot の印
	種類	使用状態	粘度(η^{20})秒	平均分子量	芳香環 %	
1	一級品(A)	小粒状	456.0	329	27.7	⊙ (小)
2	"	粉状	429.9	334	27.5	⊙ (粉)
3	白色粒状品	小粒状	458.8	325	27.9	○ (小)
4	"	粉状	422.5	333	27.8	○ (粉)
5	白色多孔品	小粒状(原)	430.0	347	30.6	△ (小)
6	"	粉状	415.0	331	27.7	△ (粉)
7	黄色粉状品	小粒状(原)	432.4	332	28.9	× (小)
8	"	粉状	434.8	340	29.0	× (粉)
9	"	微粉状(原)	414.9	321	28.4	×' (微)
10	"	粉状 + HCl	418.6	333	28.1	×'' (粉)
11	一級品(林)	小粒状	437.7	338	28.0	◎ (小)
12	"	粉状	408.3	324	26.6	◎ (粉)
13	"	"	414.0	328	25.1	"
14	"	大塊状	449.8	328	26.3	◎' (大)
15	"	粉状 + HCl	408.6	343	29.4	◎ (粉)
16	微帯緑白色品	小樹状(原)	431.0	333	30.4	□ (小)
17	"	粉状	428.3	340	28.3	□ (粉)
18	カールバム品	小粒状(原)	419.0	358	33.8	▲ (小)
19	"	粉状	279.8	293	23.8	▲ (粉)
20	富山化学品	小粒状	429.0	348	30.1	⊗ (小)
21	"	粉状	418.9	344	28.8	⊗ (粉)
22	"	"	410.8	348	28.4	"
23	"	粉状 + HCl	411.0	350	29.7	⊗ (粉)
24	"	小粒状 + HCl	444.8	326	24.9	⊗ (小)
25	大樹状品	小粒状	444.4	335	26.7	⊗ (小)
26	"	粉状	428.1	342	27.7	⊗ (粉)

表-1 中の第4欄(粘度)と第5欄(平均分子量)との関係を plot すれば 図-1 が得られ, 第4欄(粘度)と第6欄(芳香環%)との関係を plot すれば 図-2 が得られ, 更に第6欄(芳香環%)

と第5欄(平均分子量)との関係をplotすれば 図-3 が得られる。

図-1 反応生成物の粘度と平均分子量との関係

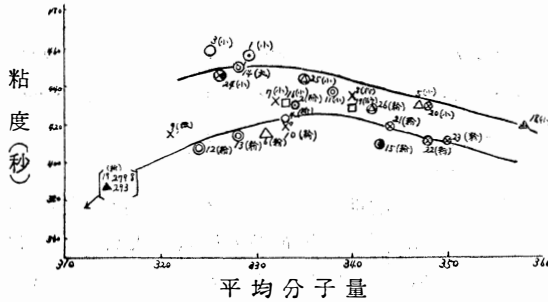


図-2 反応生成物の粘度と芳香環含有率との関係

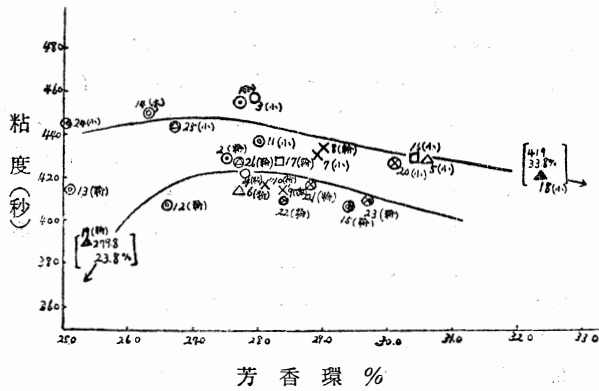
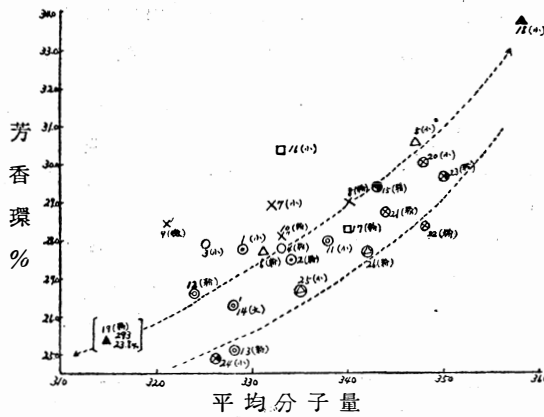


図-3 反応生成物の芳香環含有率と平均分子量との関係



(II) 実験結果の考察 本研究に於ても反応生成物の諸性質は $AlCl_3$ の種類並びにその使用状態によつて差異を認められたが、その差異の程度は既報のセテンの重合の場合、セテンによるベンゼンのセチル化の場合に比して減少を来たしている。即ちこれを一括すると次の表-2 が得られる。

本研究に於て各触媒による反応生成物間の差異が減少した事は、塩化セチル中への $AlCl_3$ の溶解度とこの反応に於ては塩化水素の発生を伴う事より理解される所である。

図-1 より(小)の小粒状は(粉)の粉状より上位にある事即ち全般的に粘度が高い事が認められ、これは前報と逆になる訳であるが、この場合は塩化アルキルがベンゼンよりもアルキルベンゼンに溶解し易い為攪拌下に於ても粉状と比較すれば界面層の動揺の少いと推定される所の粒状の

表—2 AlCl₃ 触媒反応の種類と反応生成物の性質の数値の範囲

	セテンの重合反応	セテンによるセチル化反応	塩化セチルによるセチル化反応
粘度(η^{20})の範囲	約 100~1,170	400~ 590	400~ 460
平均分子量の範囲	約 250~ 540	330~ 400	326~ 360
芳香環%の範囲	—	21~ 30	25~ 30.5

方がチアルキル化が起り易い為の結果であると説明される。今仮りに各生成物の平均分子量の大小を以て有効度の比較とすれば、粉状については概して硬質系の触媒は優れ、多孔質系のそれは劣つている。然し小粒状についてはこれが大体逆になつて多孔質系のものが反つて優れている事が認められている。これは又全般的に概括して硬質系のものは小粒状より粉状の方が、多孔質系のものは粉状よりも小粒状の方が有効性が大と云う結果になる。

小粒状と粉状との有効性の順位は正確に逆になつてはいないが、小粒に分割した際の粒の大きさの差、粉碎した時に特にふわふわしたもの等のある事を考慮に入れて略逆になつていものと見做して取扱つて行く事とした。これを在来の結果と合致させるには、小粒状では活性度と有効度は逆で、粉状では併行とすれば良いし、セテンによるセチル化反応の際に粒状では白色系が、粉状では黄色系が優れている事についても、色と共に質の硬軟を考慮に入れば余り矛盾する所はない。又塩化水素瓦斯の添加の影響については、白色系のものに添加した際に活性度の増加を来すと云う従来の結果に対して、本研究に於ても白色系粉状品に添加した場合にも、白色系小粒品に添加した場合にも上記の解釈からすれば共に活性度の増加を示しているし、その上黄色系のものに添加した際には反つて活性度の低下を来すと事が認められた。

図—2 は分子量が或程度以上増加したものの粘度が低下しているのは、チアルキル化合物の位置の異性体の生成も一応考慮されるが環含有率の増加によつて説明するのが妥当である事を示している。このことは 図—3 よりも諒解される。又モノセチルベンゼンの環含有率27.2%よりも大であるものの多い事は側鎖の一部の環化が推定されるが、一方に於て反応生成物中に残つている塩化セチルのためにアエリン点が低くなつた事もその原因の一部として見逃し得ない事実である。結局この環含有率は比較的の数値としての価値を認めて使用したものである。

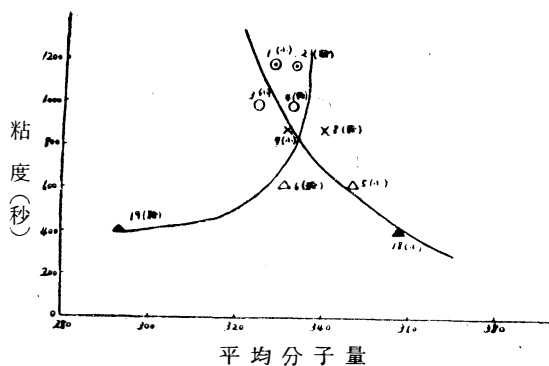
図—4 はセテン重合の際に粉状触媒で得られた反応生成物の粘度と、現在の反応で同じ触媒の粉状並びに小粒状の際に得られた反応生成物の平均分子量を両軸に採つて plot して比較してみたもので、この図からして小粒状と粉状とでは有効度が逆になる事及び有効度は多孔質系では小粒状が、硬質系では粉状の方が大である事が知られる。

(4) 総括

(i) 9種類の無水塩化アルミニウムに就て、塩化セチルによるベンゼンのアルキル化の際の触媒の活性度或は有効度とその種類並びに使用状態との関係を調べた。

図—4 セテン重合の際との有効度の比較

縦軸：セテン重合生成物の粘度
横軸：本反応生成物の平均分子量



- (ii) 本反応については平均分子量の大なる反応生成物を得るには粉状では硬質系の触媒が優れ、小粒状では多孔質系の触媒が優れている事が判つた。
- (iii) セテンの重合反応及びセテンによるセチル化反応に比して本反応では反応生成物の性質の差異の範囲が減少した。又セテンによるセチル化反応の場合と逆に本反応では触媒を小粒状にした場合の方が粘度の高い生成物が得られた。これ等の事については AlCl_3 の塩化セチル中への溶解度等から説明される。
- (iv) 塩化水素の添加の影響についても調べて、従来の結果と同じく白色系触媒にては活性度の増加する事を認めた他に、黄色系触媒にては反つて活性度の減少を来たす事も認めた。

終りに臨み AlCl_3 試料の一部は日本曹達株式会社二本木工場研究室より戴いた事を記して謝意を表する。

— 文 献 —

※ 日本化学会第8年会（昭和30年4月3日）にて発表

- 1) 浅岡忠知：本誌 **3**, 49 (1951)；**4**, 52 (1953)；浅岡，安川，荒館：本誌 **4**, 58 (1953)
- 2) 浅岡，安川：本誌 **5**, 37 (1954)
- 3) 浅岡，安川，作道：本誌 **5**, 41 (1954)
- 4) 浅岡，安川，真田：本誌 **6**, 42 (1955)
- 5) A. W. Francis：Chem. Revs. **43**, 257 (1948)