



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プロペン，ブテンの共重合によるC7オレフィンの生成
Author(s)	青村，和夫
Citation	工学部研究報告，8，288-307
Issue Date	1953-09-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40416
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_288-307.pdf



プロペン、ブテンの共重合による C₇オレフィンの生成

青 村 和 夫

(February, 1953)

Preparation of Seven-carbon Olefins by Catalytic Co-polymerization of Propene and Butene

Kazuo AOMURA

Abstract

Seven-carbon olefin is now an important starting material to produce octyl alcohol by the Oxo process.

C₇-olefin can be prepared by co-polymerization of propene and butene which are produced by fractional stabilization of petroleum refinery gas. This report deals with the preparation of C₇-olefins by co-polymerization of propene and butene under normal pressure in the presence of solid phosphoric acid. Propene and butene, when they co-exist, polymerizes more readily than single olefin alone. This suggests there happens co-polymerization of both olefins. And an appreciable amount of co-polymer is found in the product.

The optimum conditions for co-polymerization and the results are as follows:

Propene-butene ratio	:	50 : 50
Polymerization temperature	:	225°C
Conversion %	:	93.4% of propene, 92.0% of butene.

Judging from the distillation data, the main component (ca. 40% of total) of the liquid polymer is heptene, the co-polymerization product, and the amount of C₆-, C₈- & C₉-olefins is comparatively small.

目 次

緒 言	
§ 1. 概 説	289
§ 2. 実験装置, 觸媒及び実験試料	290
§ 3. 分 析 方 法	291
§ 4. 生成物に対する理論的考察	293
§ 5. プロペン及びブテンの最適反應温度	296
§ 6. プロペン-ブテン混合物の反應温度	298
§ 7. 225°C に於けるプロペン-ブテン各種混合比の影響	300
§ 8. 精溜による成分分布に就いて	302
§ 9. 總 括	306

緒 言

合成樹脂の可塑劑として注目されているオクチルフタレートの原料の一つである C_8 アルコール (オクチルアルコール) をオキシ法により得るためには, オキシ合成の反應よりみて當然 C_7 のオレフィンが必要であるが, この C_7 のオレフィン即ちヘプテンを得るには, 石油中の C_7 溜分を分溜法により得るか, 又は C_3, C_4 のオレフィン即ち, プロペン, ブテンの共重合により得るかの2法が考えられる。

本研究は後の方法, 即ち, プロペン, ブテンの共重合によるヘプテン生成に関する實驗結果である。

§ 1. 概 説

従来, オレフィンの接觸重合は殆ど固體磷酸觸媒により C_4 のブテンに對して選擇的に行われて航空燃料であるイソオクタンを製造していたのであるが, プロペン, ブテンの共重合に關しては未だ研究が行われておらず, 唯, Ipatieff^{1) 2)} 氏等は磷酸觸媒によるプロペンの重合を行い, 比較的溫和な條件の下では, その生成重合油は殆どオレフィンより成り, 主成分はノネンであり, 又, 反應條件が強烈となると, 生成重合油中にはオレフィン以外に, 低沸點溜分中には多量のパラフィン, 中沸點溜分中にはナフテン, 更に高沸點溜分中には芳香族の存在することを認めた。その場合に, プロペンはブテンの重合に使用した觸媒を使用すると, 新しい磷酸觸媒を使用したときより重合し易く, 更にプロペン中に少量のブテンを混入してもプロペンの重合能力は下らず, 却つてプロペン單獨のときよりも増加し, 生成重合油もノネンの外に C_7, C_8 オレフィンと推定される溜分を含んでいることを認めた。然し, 研究は特にプロペンの重合に關して行われたために C_7 オレフィンの生成に對しては實驗されなかつた。

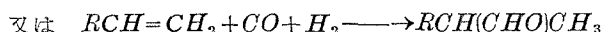
戦後, 合成樹脂, 合成纖維工業の急激な發展に伴い, 優秀なる可塑劑が大量に必要とされ,

1) Ipatieff, Ind. Eng. Chem., **27**, 1067 (1935)

2) Ipatieff & Pines, Ind. Eng. Chem., **28**, 684 (1936)

種々研究されてきたが、現在最も優秀とされているのはオクチルフタレートである。この原料の一つである無水フタル酸は種々の化学工業薬品の原料又は中間體として古くから知られているため、工業化も一應完成されて製品も量産されているが、もう一つの原料であるオクチルアルコールの製造に関しては種々の方法が提出されて検討されているが一長一短の得失を有している。

この方法の一つである Oxo Process は一酸化炭素と水素とより炭化水素を合成する Fischer-Tropsch 反応がその後も Ruhrchemie の研究者達により研究され、発展してきたものであるが、次式に示す如く、コバルト觸媒により一酸化炭素と水素をオレフィンに附加して、最初のオレフィンよりも炭素の1個多いアルデハイドを生ずる反応である。



このアルデハイドを還元することにより直ちに對應するアルコールが得られるわけである。それ故、オレフィンとしてオクテンを用いるとノニルアルデハイドよりノニルアルコールとなり、ヘプテンを用いるとオクチルアルデハイドよりオクチルアルコールが得られる。故に、オクチルアルコールを得るためにはヘプテンが必要となるわけである。

本研究はヘプテンを得る方法としてプロペンと正ブテン（以下ブテンと記す）の共重合を採用し、固体燐酸觸媒を使用して充填觸媒法により行つたが、これの流動觸媒法による研究は目下實驗中である。

§ 2. 實驗裝置、觸媒及び實驗試料

1. 實驗裝置

ガス溜に採取された試料ガスは、ガス溜の目盛、溫度、壓力及び大氣壓測定により正確に計量された後、溢流装置よりの注水により水と置換されて等速度で洗滌塔、乾燥塔を経て、反應管に送入される。反應管は内徑約3cm、長さ約50cmの石英管で中央部に觸媒を充填し、外側は環狀電氣炉により所定の反應溫度に加熱される。反應管を出た生成重合油は受器で捕集し、未反應ガスは冷却器を経てガス溜に捕集され計量される。

2. 觸 媒

觸媒は眞狩（北海道虻田郡）産の珪藻土を塩酸（20%）で洗滌後大量の水で塩素イオンの無くなるまで洗滌したものを乾燥、粉碎し、これを擔體としてそれに燐化學（富山縣）製の正燐酸を4倍重量、グラファイト30%添加したものを良く混和し、これを電氣オーブンで200°Cで8hrs.乾燥後錠劑成型機により直徑、高さ共に80mmの圓筒狀の型に成型し、更に電氣炉で300°Cで10hrs.熱處理を施したものである。これを毎回100c.c.宛使用した。

3. 實驗試料

ブテンは日本溶劑製の正ブタノールを精溜して117°Cの溜分を取り、これをベントナイト

脱水觸媒により 430°C で脱水後 68% 硫酸で洗滌してイソブテンを除去したものである。プロペンは小宗化学製の正プロパノールを精溜して 97°C の溜分を取りブテン同様脱水したもので、ブテン及びプロペンの純度は 98~99% で残りは空気である。脱水用ベントナイト觸媒は北海道産のベントナイトを水で混和し、多孔板により錠劑とし 110°C で数時間乾燥したもので正ブテンの異性化能力は極めて小さく 430°C における異性化率は 5% 以下である。

§ 3. 分 析 方 法

1. プロペン-ブテン混合ガスの分析法

ブテン-イソブテン混合ガスの分析法には非常に多くの方法が提出され利用されているが、プロペン-ブテン混合ガスに対しては性質の類似性により非常に困難なものと今まで餘り必要が無かつたからとでその分析方法は未だ研究されていなかった。著者はこの研究に先立つてプロペン-ブテン混合ガスの分析法について詳細な実験を行つた。¹⁾

プロペン-ブテン混合ガスの分析に當り、でき得る限り正確に然も迅速に多数の試料を處理する必要上操作の容易な方法として硫酸吸収法を採用し、常に一定温度、一定接觸時間、一定運動、一定濃度の新硫酸使用等の條件を豫め固定條件として規定することにより個人的誤差を最小限度にすると共に操作の容易をはかり、以上の如くにして行つた実験より種々の線圖を作成してこれを使用した。誤差も割合に少く、再現性もほぼ満足すべきものであつた。

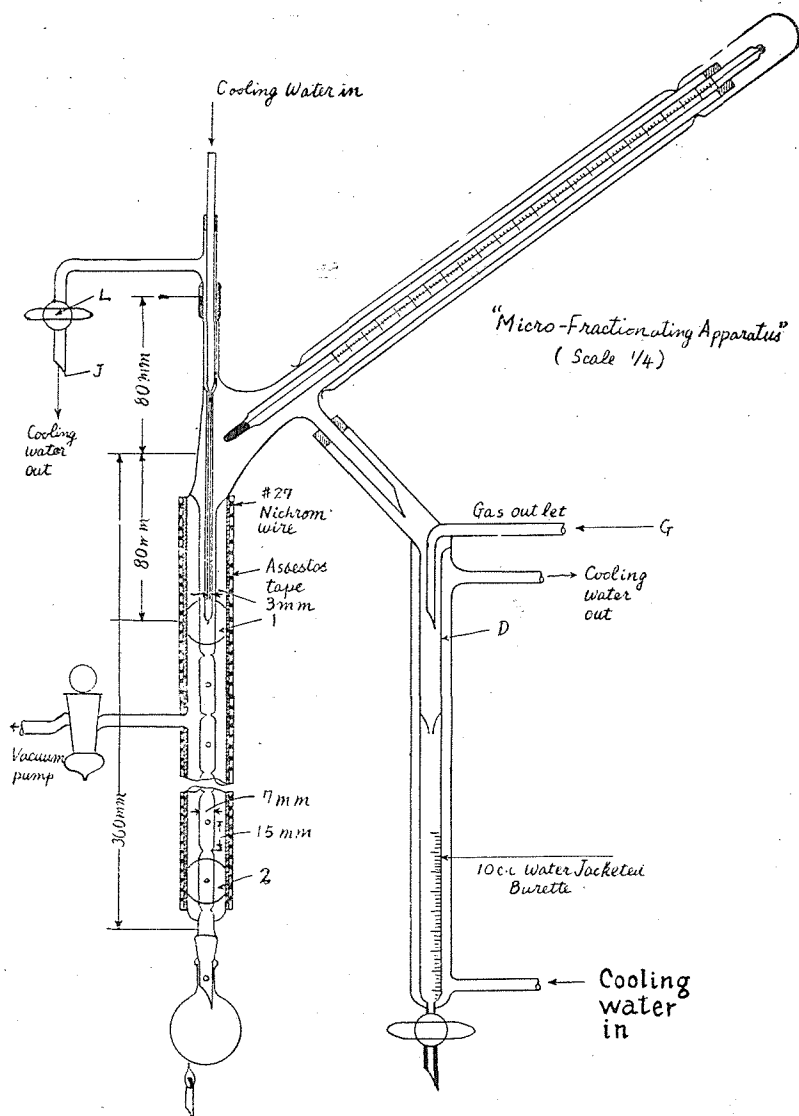
(詳細は別報参照)

2. 生成重合油の精溜による分析法

1 回の實驗による生成重合油は極めて少量なのでこれをエングレー蒸溜装置により粗溜した後第 1 圖に示す如きマイクロ精溜塔を使用して精密蒸溜による分析を行つた。

塔は内径 7 mm 長さ 360 mm のパイレックス製で、これは眞空外套で被われ、外側にアスベストテープと 27 番のニクロム線を捲きつけてある。冷却器は 100°C 以下のものに對しては水を通し、100°C 以上のものに對しては他の適當なものを通す。溫度計は水銀溜の小さい鋭敏なものを使用し、又その外側の Glass Jacket は石油系炭化水素の如き蒸發潜熱の比較的小さなものに對して必要なものである。蒸溜物は *D* で凝縮してコンデンサーで外側を冷却してあるビュレットに落ちる。*G* は減壓蒸溜の場合に眞空ポンプに連結する。塔は全部珪藻土及びアスベストで保温してあるが 1 及び 2 はのぞき窓で後方に豆電球を置いて見易くしてある。フラスコは試料 10 c.c. 及び 25 c.c. を入れる 2 種を用意し、マイクロブゼンバーナーにより液のレベル近くを加熱する (Bumping を避けるため)。蒸溜物を還流させるためにストップコック *L* で冷却水の量を調節し、これにより還流比を一定に保つが、この操作が最も重要であり、この場合石油炭化水素の如き蒸發潜熱の極めて小さなものに對して冷却水の代りに他の石油系炭化水素を通して還流比を調節する。還流比は 20~40、蒸溜物は 1 分間に 2~10 滴位で操作するのが良く、特に

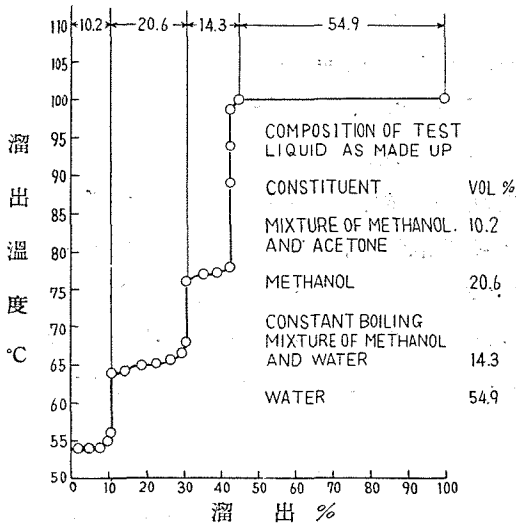
1) 青村、高橋、北海道大學工學部研究報告、第 8 號



第1圖 小型精密蒸溜装置

沸點の接近したものに對しては餘り速く溜出させない方が好結果であるが、又オレフィンの如き蒸發潜熱の小なるものでは餘り遅すぎると溫度計が正確な溫度を示さない懼れがある。蒸溜損失は極めて小さく10c.c.の試料に對して大體0.4c.c.程度で、蒸溜に要する時間は沸點の 15°C 位異なる2種の試料、例えば水とメタノール等の場合には30分位であるが、複雑なものになるに従つて更に多くの時間を要する。

第2圖はアセトン、メタノール、エタノール及び水の混合物15c.c.を蒸溜したときの蒸溜曲線である。



第2図 精溜曲線 (C.M. Cooper)

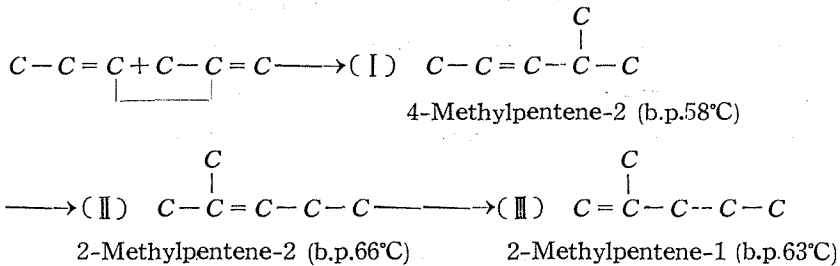
参考文献

1. Ind. Eng. Chem., **15**, 349, 1923.
2. ibid., **18**, 69, 1926.
3. ibid., **20**, 420, 1928.
4. J. Soc. Chem. Ind., **38**, 45, 1919.
5. Helv. Chim. Acta., **7**, 59, 1924.

§ 4. 生成物に対する理論的考察

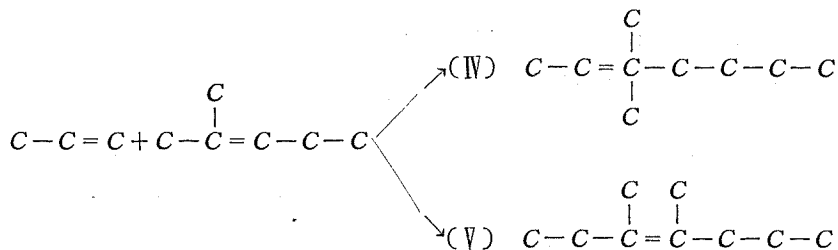
プロペンを燐酸觸媒により相當強烈な反應条件下で反應を行わせるとオレフィン系の炭化水素の外にパラフィン、ナフテン或は芳香族系

の炭化水素を生ずるようになるが、然し常壓で反應温度も200~250°C位の比較的溫和な条件下では生成物は殆どオレフィンであり、250°Cの場合の主生成物はノネンであることが認められているが、225°Cにおいては反應率は幾分下るが相當量のヘキセンを生成する。即ち、次式に示す如くプロペンの場合の第一次重合體は4-メチルペンテン-2と豫想されるが、これは不安定のため直ちに異性化して2-メチルペンテン-2となり更にその一部は2-メチルペンテン-1となる。

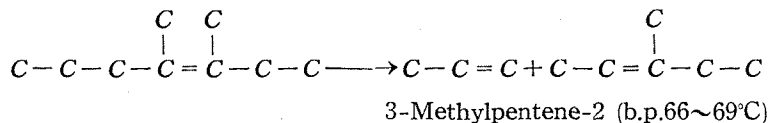


主生成物は(II)であり、これはプロペンを非常に軽度重合した場合であるが、これが更にプロペンと重合して合理的にノネンを生成する。

即ち、



この(V)のノネンは比較的的不安定で異性化したり又は一部解重合したりする傾向を有する。

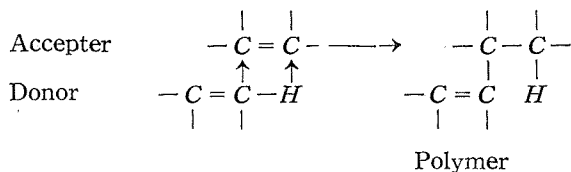


即ち、(V)の解重合の生成物として3-メチルペンテン-2が生成する。

以上の豫想により、プロペンの二重合體としては第一次重合體の4-メチルペンテン-2 (b.p.58°C), これの直ちに異性化した2-メチルペンテン-2 (b.p.66°C), これの一部異性化した2-メチルペンテン-1 (b.p.63°C) 及びノネンの解重合に基く3-メチルペンテン-2 (b.p. cis 66°C, trans. 69°C) の4種が考えられ、この中、4-メチルペンテン-2, 2-メチルペンテン-1は極めて少量で主成分は2-メチルペンテン-2と3-メチルペンテン-2であり、従つてプロペンの二重合體の沸點範圍は66~69°Cと考へて良いであらう。

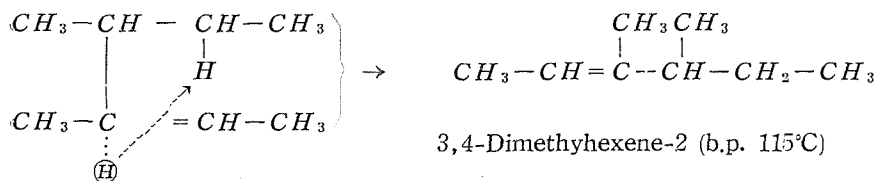
ブテンの異性體はブテン-1, ブテン-2及び2-メチルプロペン (イソブテン) の3種であるが本實驗では正ブタノールを脱水する際の異性化は極力抑え、又硫酸洗によりイソブテンを吸収させて除去してあるので今ブテン-1とブテン-2について生成物を考える。ブテン-1とブテン-2とに就いては一般にC……C=Cの如く端に二重結合を有するオレフィンとC……C=C—Cの如く中に二重結合を有するオレフィンに比較して不安定で、熱や觸媒の作用により前者は後者に變じ易いので正ブタノールの脱水によるブテン中には當然ブテン-2の方が多量に存在するものと考えられる。

ブテン-1とブテン-2の混合物であるブテンの重合の場合には、次式に示す如く一方のオレフィンの二重結合は他方のオレフィンの分裂部分によつて飽和されるのであるから、二重結合を失うオレフィンと水素原子とオレフィン基とに分裂するオレフィンとが考えられるわけであつて、今、前者のオレフィンを "Acceptor", 後者のオレフィンを "Donor" と稱すると、2種のオレフィンのいずれが Acceptor となりいずれが Donor となるかで生成物も異つてくるわけである。

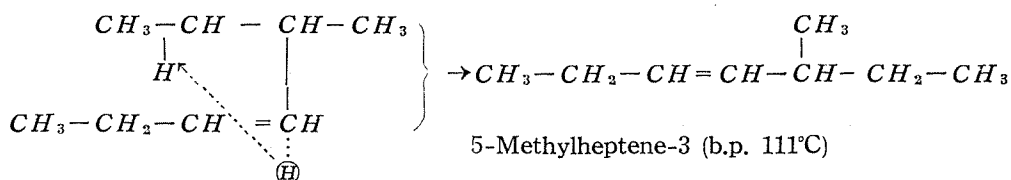


それ故、今、ブテンの次の4種の組合せについて生成物を考えてみると

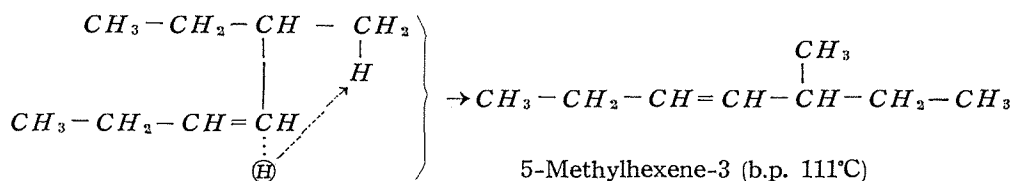
(1) Butene-2 (A) + Butene-2 (D)



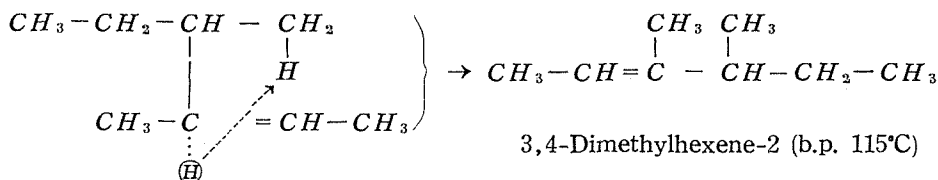
(2) Buten-2 (A) + Butene-1 (D)



(3) Butene-1 (A) + Butene-1 (D)



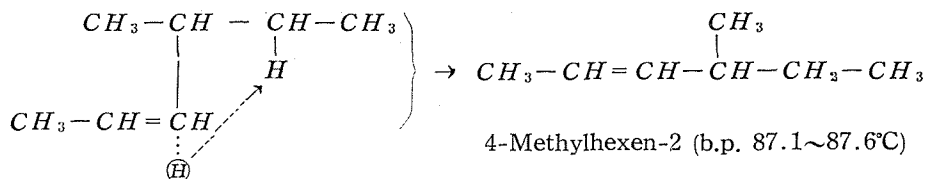
(4) Butene-1 (A) + Butene-2 (D)



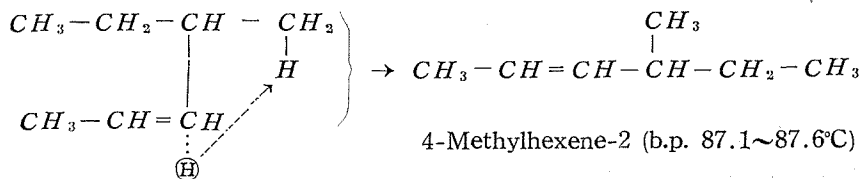
上式に示した如く、ブテン-1とブテン-2の重合による第一次生成物は 3,4-ジメチルヘキセン-2と5-メチルヘプテン-3の2種で、これ等が重合の通則からもほぼ理論的に推論でき、又、前述の如くブテン-1とブテン-2とでは構造上安定なブテン-2の方が試料中に多く存在するので、重合生成物においてもブテン-2の二重合體の3,4-ジメチルヘキセン-2の方が多量に存在することは當然である。それ故、沸点範囲もほぼ111~115°Cの間であるが、115°Cの沸点を有するものがブテン重合の第一次重合體中の大部分を占めるものと豫想される。

プロペンとブテンとの共重合生成物について同様に推論してみると

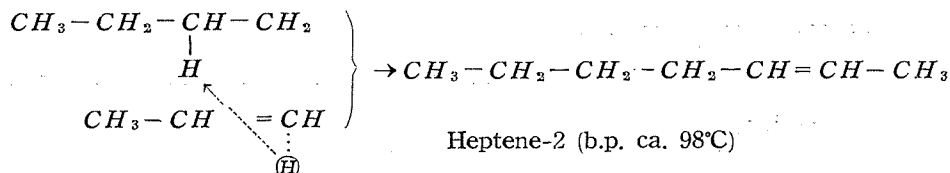
(1) Butene-2 (A) + Propene (D)



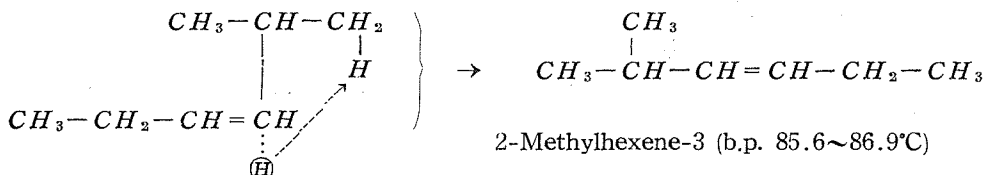
(2) Butene-1 (A) + Propene (D)



(2') Butene-1 (A) + Propene (D)



(3) Propene (A) + Butene-1 (D)



以上の反応の中、ヘブテン-2のできる反応について考えてみると、ブテン-1は左側のエチル基の感應効果により $\overset{\delta+}{\text{CH}_3}-\overset{\delta-}{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の如く分極し、プロペンも同様にメチル基の感應効果により $\overset{\delta+}{\text{CH}_3}-\overset{\delta-}{\text{CH}}=\text{CH}_2$ の如く分極していると思われる。それ故、分極の電子論より考えてもヘブテン-2の生成の可能性は考えられず、第一次重合體として最も生成の可能性の大きいのは4-メチルヘキセン-2と2-メチルヘキセン-3で、その沸点範囲は85~87°Cである。

以上の推論によりプロペンとブテンを重合させた場合の第一次重合生成物は2-メチルペンテン-2 (66°C), 3-メチルペンテン-2 (69°C), 3,4-ジメチルヘキセン-2 (115°C), 5-メチルヘブテン-3 (111°C), 4-メチルヘキセン-2 (87°C), 及び2-メチルヘキセン-3 (86°C)が主成分と考えられる。¹⁾

§ 5. プロペン及びブテンの最適反応温度²⁾

プロペン-ブテン混合ガスの最適反応温度を決定するためには先ず、プロペン及びブテン各々の最適温度から豫想によりその最適温度範囲を定め、その温度範囲において種々の温度及びプロペン、ブテンの各混合比について実験を行うことが最適と考えられる。

プロペン、ブテンの各について廣範圍の反応温度において行つた實驗結果は第1表及び第2表の如くである。

觸媒使用量 : 50 g

觸媒形状 : 酒槽を破碎した如き小片

試料導入速度 : 1.86 l/hr.

容積は總て N.T.P. で現す。

1) 沸点は全て Egloff ; Physical Constant of Hydrocarbons Vol. I. (1939) によつた。

2) 大塚 博, 北海道大學工學部紀要 Vol. 8, No. 1, No. 2. (1949)

第 1 表 プロペンの重合に於ける反応温度の影響

実験番号		SP-40	SP-51	SP-53	SP-54	SP-47
反応温度°C		100	125	150	175	200
試料オレフィン容積	l	9.88	9.56	9.67	9.58	9.37
反応オレフィン容積	l	2.29	2.35	2.55	3.23	6.02
反 應 率	%	23.1	24.6	26.4	33.7	64.2
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.		0.5	1.0	1.0	2.0	10.0

実験番号		SP-48	SP-46	SP-41	SP-44	SP-45
反応温度°C		225	250	275	300	325
試料オレフィン容積	l	9.57	9.47	9.67	9.65	9.59
反応オレフィン容積	l	7.83	7.89	7.46	7.76	7.35
反 應 率	%	81.8	83.3	78.2	80.4	76.6
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.		14.0	15.0	13.0	15.0	13.0

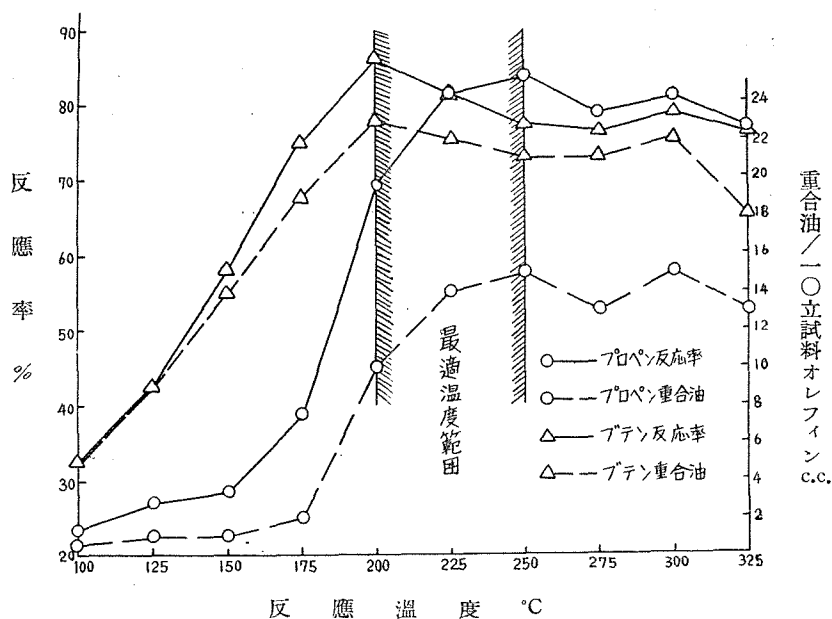
第 2 表 ブテンの重合に於ける反応温度の影響

実験番号		SP-17	SP-20	SP-19	SP-21	SP-22
反応温度°C		100	125	150	175	200
試料オレフィン容積	l	10.17	9.66	10.10	10.29	9.33
反応オレフィン容積	l	3.30	4.10	5.86	7.70	8.02
反 應 率	%	32.5	42.4	58.0	74.8	86.0
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.		5.0	9.0	14.0	19.0	23.0

実験番号		SP-23	SP-24	SP-25	SP-26	SP-13
反応温度°C		225	250	275	300	325
試料オレフィン容積	l	9.54	9.18	8.68	9.84	9.67
反応オレフィン容積	l	7.76	7.05	6.60	7.75	7.31
反 應 率	%	81.3	76.8	76.0	78.8	75.6
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.		22.0	21.0	21.0	22.0	18.0

このプロペンとブテンの場合の反応温度と反応率及び重合油収量との関係を圖で示すと第 3 圖の如くである。

第 3 圖に示されるように正ブテンの反応率は温度と共に上昇して 200°C 附近で最高に達し、それから 325°C まで徐々に下り始める。又、重合油の収量もほぼ同じ傾向を有し 200°C 附近が最高である。又、プロペンの反応率は 200°C 以下では極めて低い、それより急激に上昇して 250°C



第 3 図 プロペン及びブテンの最適温度範囲

で最高に達し、それ以上の温度では徐々に下り、重合油の収量においてもまた同様の傾向を有する。要するに正ブテンの最適反応温度は200°C、プロペンは250°Cであつて両者の混合ガスの反応温度範囲としては200~250°Cが適當であろうと推定される。

§ 6. プロペン-ブテン混合ガスの反応温度

今、この最適温度範囲と推定される200~250°Cの間において6:4, 5:5, 4:6 (プロペン:ブテン) の混合比のプロペン-ブテン混合ガスについて行つた実験結果は次の如くである。なお、比較のため、プロペン、ブテンのみの場合の実験も行つた。

觸媒使用量 : 100c.c.

試料導入速度 : 4l/hr.

第 3 表 プロペン-ブテン混合ガスの反応率及び重合油収量

プロペン-ブテン混合比	プロペン	ブテン	プロペン : ブテン		
			6 : 4	5 : 5	4 : 6
200°C の場合					
実験番號	32	35	13	45	16
反 應 率 %	77.7	94.0	87.5	82.5	82.0
重合油/10 l試料オレフィン c.c.	15.3	23.2	19.4	18.2	19.5

225 °C の場合

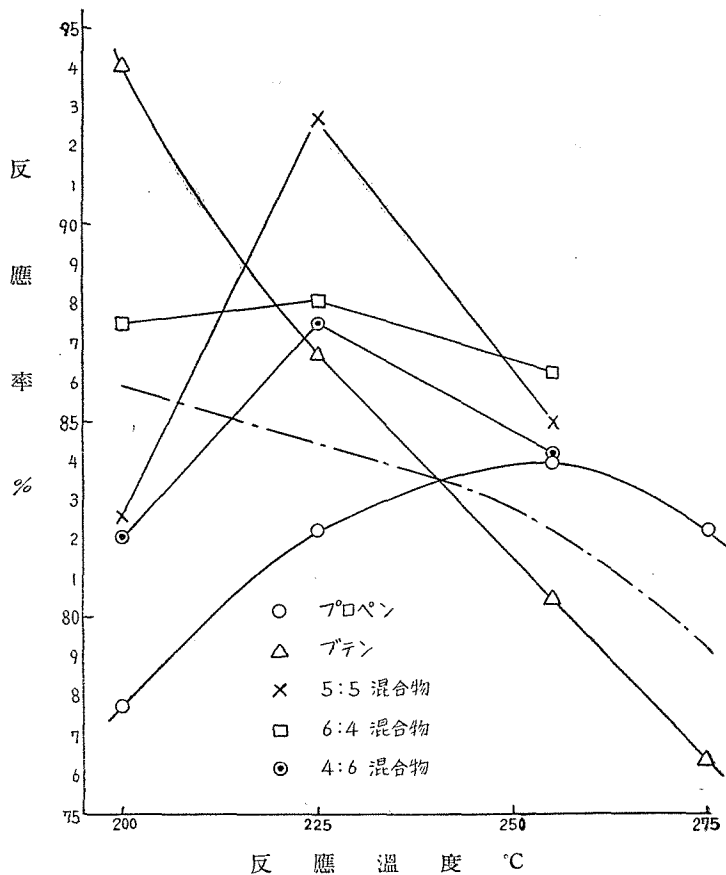
実験番号	33	36	39	40	41
反 應 率 %	82.2	86.7	88.1	92.7	87.5
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.	18.2	24.0	21.7	22.2	20.6

250 °C の場合

実験番号	34	21	15	4	26
反 應 率 %	84.0	80.5	86.3	85.0	84.2
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.	21.0	22.6	22.4	20.0	22.6

275 °C の場合

実験番号	47	49			
反 應 率 %	82.2	76.4	—	—	—
重合油/10 l 試料オレフィン c.c.	—	—	—	—	—



第 4 圖 プロペン-ブテン混合ガスの反応率

第4圖に示される如く、反應率はブテンのみでは200°Cにおける場合が最高で、それ以上溫度が高くなると低下し、プロペンのみの場合には200°Cより徐々に上昇して250°Cで最高に達し、それ以上の高温では反應率は低下する。

一方、プロペン、ブテンの混合ガスの場合において、200°Cはブテン重合の最適溫度故、もしブテンの過剰な程反應率が良ければ、共重合が餘り行われないうでプロペンはプロペンとブテンはブテンと重合していると考えられるが、然し、實際にはプロペン過剰な程、即ち、6:4の場合の反應率が4:6場合のそれよりも良いという結果で、共重合が行われていることを示している。又、50%宛用いた場合の225°Cにおける反應率が特に良いということも同じ理由であらう。

50%宛用いた場合に、もし共重合が全然行われずブテンはブテンと重合し、プロペンはプロペンとのみ重合したとすると破線で示したような反應率を示す筈である。それ故、破線より上に示された部分が必ず共重合している最低の量と考え得るわけである。然して225°Cにおいて50%宛の場合が最も反應率が良く、同様に共重合も最も行われているものと推定され、一般的にはプロペン過剰の場合の方が結果は良いようである。正確な結論は精密なる分析、又は蒸溜によらなければ實證されない。

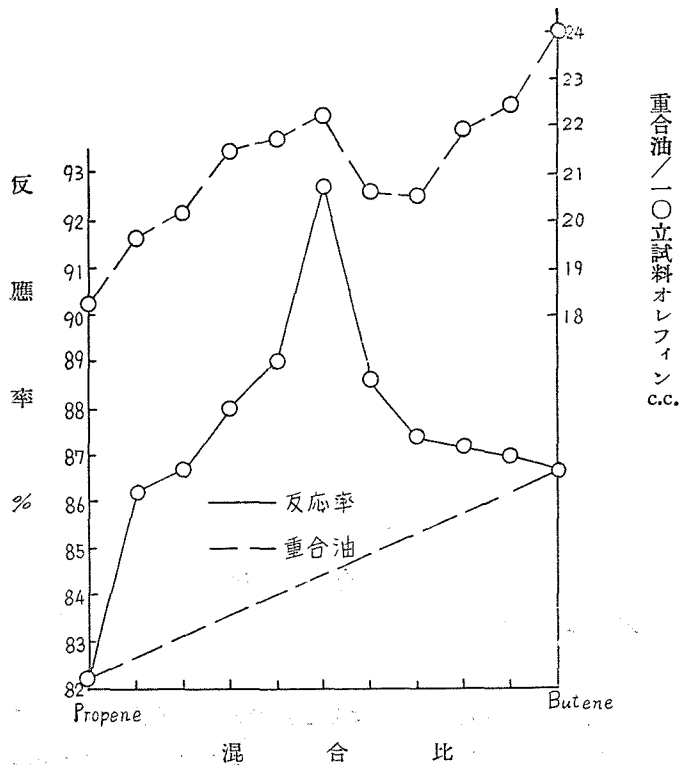
§ 7. 225°Cにおけるプロペン、ブテン各種混合比の影響

最適溫度である225°Cにおいてプロペン、ブテンの10%差の各種の混合比の混合ガスに対して混合比の影響について實驗した結果は第4表及び第5圖に示す如くである。

第4表 プロペン、ブテン混合比の影響(1)

實驗番號	33	48	37	38	39	40	41	42	43	44	36
混 合 比	プロペン	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9	ブテン
反 應 率 %	82.2	86.2	86.7	88.0	89.0	92.7	88.6	87.4	87.2	87.0	86.7
重合油/10l 試料オレフィンc.c.	18.2	19.6	20.1	21.4	21.7	22.2	20.6	20.5	21.9	22.4	24.0

即ち、225°Cにおいてはプロペン-ブテン混合ガスの反應率はプロペン、ブテン單獨の場合より極めて良く、§6で述べたようにもし共重合が全然行われず又、プロペン、ブテンが互に積極的に他のガスの重合の邪魔をせずにプロペンはプロペンと重合し、ブテンはブテンと重合したとするとほぼ破線で示されるような反應率曲線を示す筈である。然るにこれで示される反應率よりも相當良い結果を示しており、共重合は相當程度行われておるわけであり、その場合に50%づつプロペン、ブテンを使用すると他の割合の混合比の場合よりも共重合の程度は高いことが推察される。又、重合油の收量は必ずしも共重合の程度とは比例的ではなく、共重合が多く行われれば重合油收量は増すが、同時にブテンを多くすることにより又重合油收量も増加する。この場合、前者はC₇を主成分とし、後者はC₈を主成分とするためであらうと推察さ



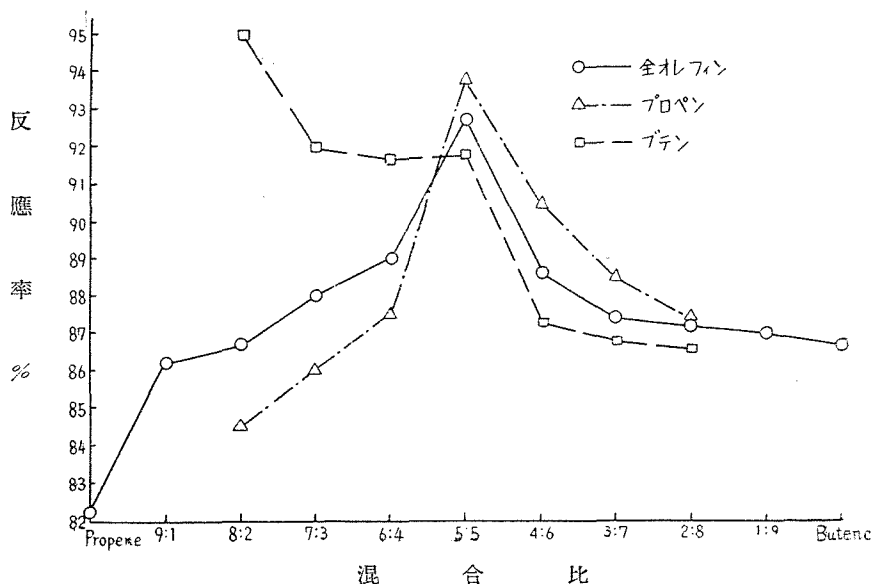
第 5 圖 プロペン-ブテン混合比の影響

れる。

又、この各種の混合比の混合ガス中のプロペン、ブテンが各如何に反応しているかを混合ガスの分析により調べた結果は第 5 表及び第 6 図である。

第 5 表 プロペン、ブテン混合比の影響 (Ⅱ)

実験番號		33	48	37	38	39	40	41	42	43	44	36
混 合 比		プロペン	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9	ブテン
試料 オレフィン 容積	プロペン容積 l	15.70	16.90	14.70	13.16	11.64	8.85	6.64	5.22	3.66	1.70	0
	ブテン容積 l	0	1.90	3.70	5.64	7.76	8.85	9.66	12.18	14.14	14.90	16.20
	全オレフィン容積 l	15.70	18.8	18.4	18.8	19.4	17.7	16.6	17.4	17.8	16.6	16.20
反応 オレフィン 容積	プロペン容積 l	12.90	—	12.44	11.33	10.20	8.30	6.01	4.62	3.20	—	0
	ブテン容積 l	0	—	3.52	5.19	7.12	8.13	8.70	10.58	12.26	—	14.10
	全オレフィン容積 l	12.90	16.22	15.96	16.52	17.32	16.43	14.71	15.20	15.46	14.43	14.10
反 應 率	プロペン反応率 %	82.2	—	84.5	86.0	87.5	93.8	90.5	88.5	87.4	—	—
	ブテン反応率 %	—	—	95.0	92.0	91.7	91.8	87.3	86.8	86.6	—	86.7
	全オレフィン反応率 %	82.2	86.2	86.7	88.0	89.0	92.7	88.6	87.4	87.2	87.0	86.7



第 6 圖 混合ガス中におけるプロペン及びブテンの反応率

第 6 圖で實線で示されているのは第 5 圖に示したのと同じく全試料オレフィンに対する全反応オレフィンの反応率であり、鎖線又は破線は試料オレフィン中のプロペン又はブテンに対する反応率（未反応ガスを分析して算出）プロペン又はブテンの反応率である。9:1 及び 1:9 の場合は一方のガスが僅少で分析が困難なためプロペン及びブテンの各々の反応率は表わされていない。プロペンの反応率はブテンの存在することによりプロペンのみの反応率に比して著しく良く同量のブテンの存在するときに最高の値を示し、この点を極大値として下り始めるが、かくの如く適当量のブテンの存在によりプロペンのみの場合より著しく反応率が良いということは相当量が C_7 オレフィン生成に關與しているためといえよう。又、ブテンについてみると、ブテンはプロペンに比して反応性が著しく強いためにプロペンの場合程顕著な変化はみられないが矢張同様に適当量のプロペンの存在によりブテンのみの場合より著しく高い反応率を示していることが分る。8:2 の場合、即ち、ブテンが極めて少量のときにブテンの反応率は 95% の高い値を示しているが、然しもしこの場合に 20% のブテン全部がプロペンと共重合してヘブテン生成に與つたとしても、その量は全部で 20% 故、一方が餘り少量であることはヘブテンの生成も當然少い筈である。要するにこの實驗結果からも 50% 宛の場合にヘブテン生成の可能性が最も大きいわけである。

§ 8. 精溜による成分分布について

以上の各々の生成重合油について § 3 で示した精溜塔により精溜した結果は第 6 表、第 7 表及び第 7 圖～第 9 圖である。

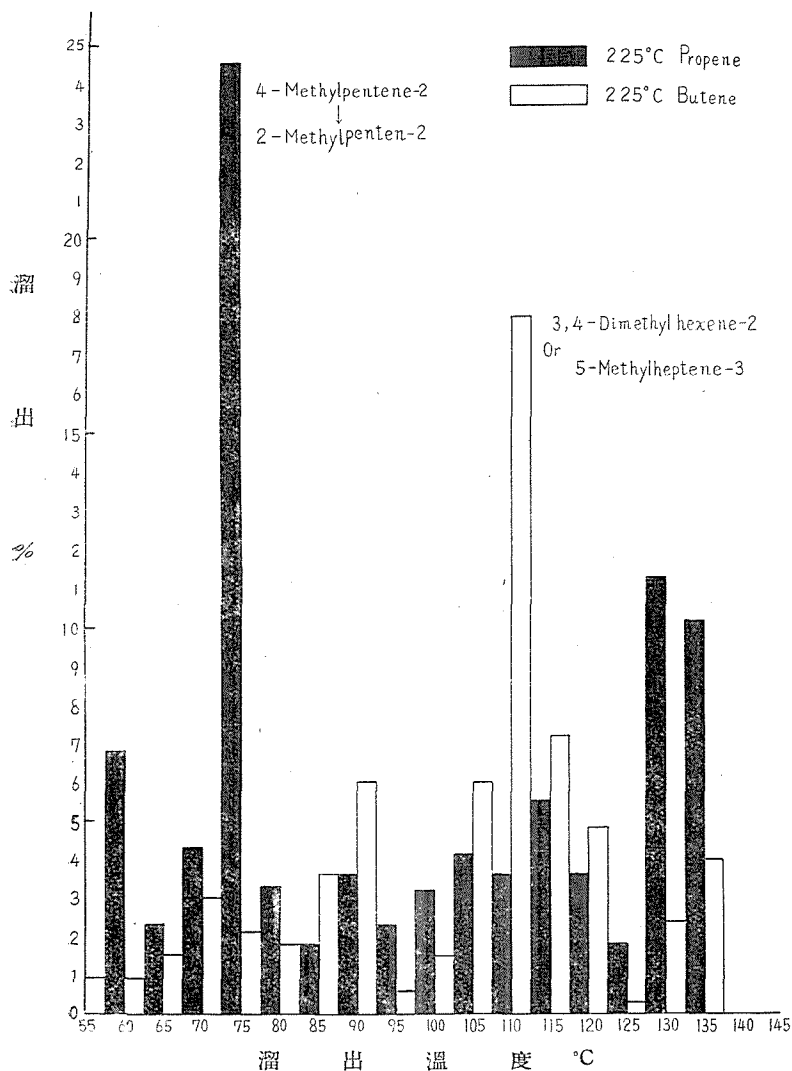
第 6 表 プロペン，ブテン各混合比における生成重合油の精溜による成分分布（溜出％）

プロペン ブテン 混合比	溜出温度 ℃ 反応 温度 ℃	～50	～55	～60	～65	～70	～75	～80	～85	～90	～95	～100
プロペン	225	—	—	6.8	2.3	4.3	24.6	3.3	1.8	3.6	2.3	3.2
9:1	〃	—	—	7.2	6.2	4.5	8.0	3.6	2.0	2.0	1.2	2.4
8:2	〃	—	—	0.7	3.0	1.1	1.4	4.0	7.0	8.0	2.4	3.6
7:3	〃	—	—	0.4	0.7	0.7	3.0	3.0	5.5	18.0	2.0	3.2
6:4	〃	—	—	—	—	2.1	4.6	0.4	9.2	20.4	5.8	1.3
5:5	200	—	0.5	0.5	0.5	1.5	2.0	2.5	3.0	17.5	8.5	2.5
5:5	225	—	0.7	2.0	1.3	2.0	2.5	6.0	5.3	22.5	8.7	1.0
4:6	〃	—	—	0.4	0.8	0.8	2.7	6.5	6.5	14.6	7.7	3.4
3:7	〃	1.2	—	—	—	2.6	2.7	1.7	2.4	5.3	10.0	10.6
2:8	〃	—	—	0.5	0.6	2.4	4.0	3.2	2.8	7.6	4.4	5.2
1:9	〃	—	1.5	0.5	2.0	0.5	2.0	1.0	2.0	2.5	2.0	11.0
ブテン	〃	—	0.6	0.9	0.9	1.5	3.0	2.1	1.8	3.6	6.0	0.6

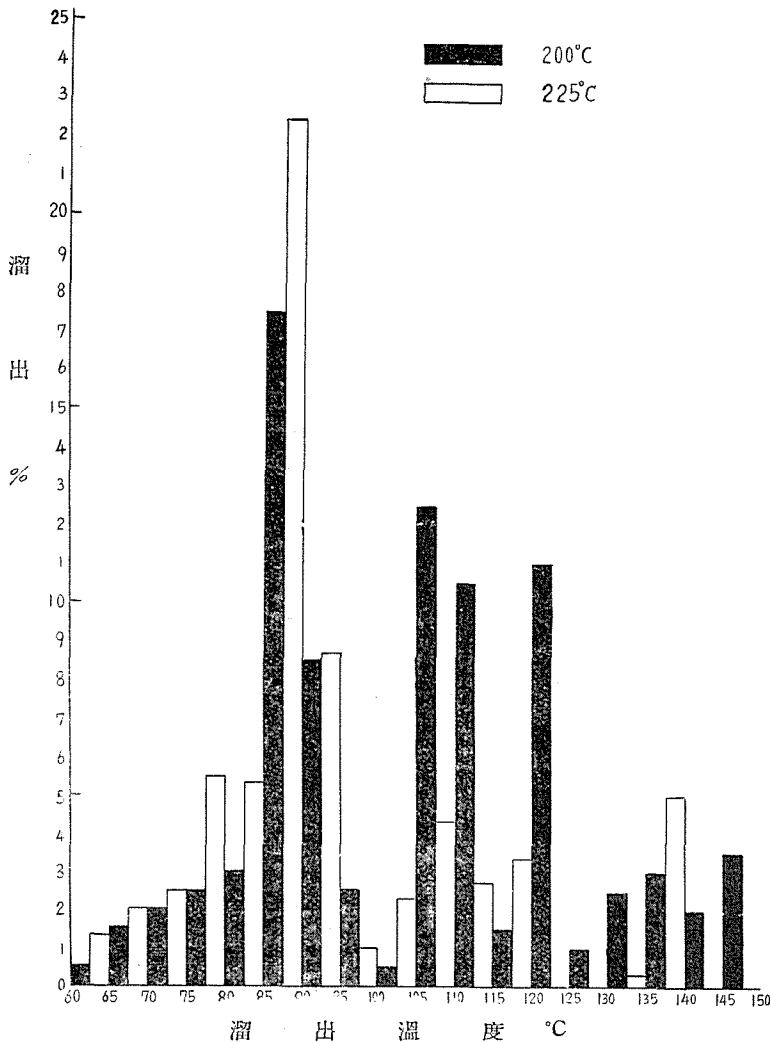
プロペン ブテン 混合比	溜出温度 ℃ 反応 温度 ℃	～105	～110	～115	～120	～125	～130	～135	～140	～145	～150
プロペン	225	4.1	3.6	5.5	3.6	3.6	1.8	11.3	10.2	—	—
9:1	〃	2.1	4.2	3.6	3.6	5.1	2.1	12.3	7.2	—	—
8:2	〃	9.0	14.2	3.6	0.7	1.8	10.0	—	—	—	—
7:3	〃	2.5	1.4	8.5	4.6	3.0	0.7	1.8	4.3	0.7	5.7
6:4	〃	13.0	0.8	5.4	13.0	1.3	3.0	1.3	—	—	—
5:5	200	0.5	12.5	10.5	1.5	11.0	1.0	2.5	3.0	2.0	3.5
5:5	225	2.3	4.3	2.7	3.3	—	—	0.3	5.0	—	—
4:6	〃	3.1	5.4	7.0	3.5	7.3	1.5	1.9	0.4	3.5	—
3:7	〃	10.1	14.6	11.5	1.2	5.3	1.8	3.0	2.4	3.0	2.4
2:8	〃	1.1	9.5	11.0	10.5	4.5	0.5	1.5	1.0	2.0	—
1:9	〃	—	11.0	12.5	5.5	8.5	1.5	0.5	1.0	1.5	—
ブテン	〃	1.5	6.0	18.0	7.2	4.8	0.3	2.4	4.0	—	—

第 7 表 プロペン、ブテン各混合比における生成重合油のC₆, C₇, C₈溜分(%)

プロペン ブテン 混 合 比	溜分 反 應 温 度 ℃	溜出温度 ℃	C ₆ オレ フィン	C ₇ オレ フィン	C ₈ オレ フィン	プロペン ブテン 混 合 比	溜分 反 應 温 度 ℃	溜出温度 ℃	C ₆ オレ フィン	C ₇ オレ フィン	C ₈ オレ フィン
			50～75℃	76～100℃	106～125℃				50～75℃	76～100℃	106～125℃
プロペン	225		40.0	12.2	16.3	5:5	225		8.5	43.5	10.3
9:1	〃		26.8	11.2	16.5	4:6	〃		4.7	38.7	23.2
8:2	〃		6.2	21.0	20.3	3:7	〃		6.5	30.0	32.6
7:3	〃		4.8	31.7	17.5	2:8	〃		7.5	23.2	35.5
6:4	〃		6.7	37.1	20.5	1:9	〃		6.5	18.5	37.5
5:5	200		5.0	34.0	35.5	ブテン	〃		6.9	14.1	36.0



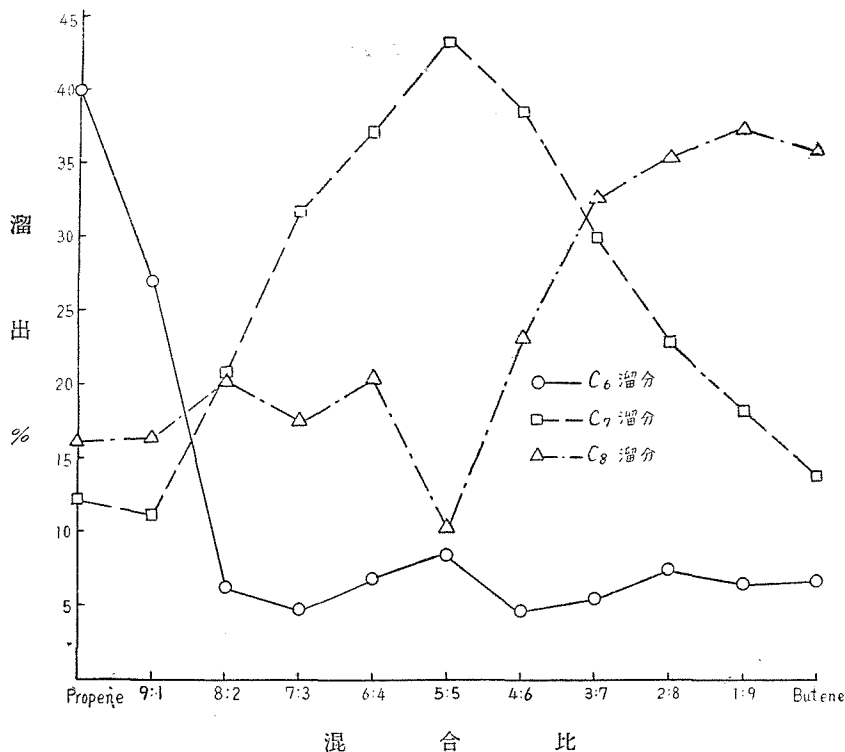
第 7 圖 精溜によるプロペン及びブテン重合油の成分分布圖



第 8 圖 精溜によるプロペン-ブテン共重合油の成分分布圖

生成重合油の精溜の結果、反応温度 225°C におけるプロペンの重合油の溜出は 70~75°C において最も多く次いで 130~140°C で約 20% の溜出を示している。これは反応機構及び反応条件からの推定の如く、前者は C_6 、後者は C_9 で反応条件が比較的温和のために C_6 が相當に生成している。又、ブテンは 115°C 附近に相當量が溜出し前述の如く、5-メチルヘプテン-3又は 3,4-ジメチルヘキセン-2又はこれの異性化したものと推定されるが、反応温度を 200°C にすると更にこの傾向が大になるであろうと思われる。又、共重合油の精溜結果は第 6 表に示される如く 85~90°C に相當量が溜出しているが、プロペン、ブテン量が 50% 宛に近くなるに従つて C_7 溜分も多くなり、この傾向は反応率曲線とほぼ一致している。

今、第 7 表の如く 50~75°C を C_6 溜分、76~100°C を C_7 溜分、106~125°C を C_8 溜分と

第 9 圖 共重合油中の C_6 , C_7 , C_8 溜分

して第 6 表よりの溜分を C_6 , C_7 , C_8 溜分に分けるとプロペンが90%以上存在すると C_6 溜分が極めて多いが80%以下では C_6 溜分は10%以下ではほぼ一定し、又、ブテンが多くなるにつれて C_8 溜分も多くなっているのはブテンはプロペンの存在に餘り影響されずにある程度重合することを示している。然し共重合の相當行われる附近では矢張り C_8 溜分も減少している。 C_7 溜分は50%宛の場合に最も多く、プロペン及びブテンが減少するに従つて減少している。第 9 圖に示される傾向は第 4 圖, 第 5 圖, 第 6 圖に示される反應率曲線の傾向と一致し、又、反應機構よりの推論の正しいことを示している。

なお、これは小型精溜装置で行つた實驗結果からの推論であるが、現在生成重合油を更に大量造つて大型の更に性能の良い精溜塔で實驗中である。その性能はベンゾール-四塩化炭素混合物系を使用した場合に蒸發速度 190c.c./hr. で理論段數 25 段、蒸發速度 220c.c./hr. で理論段數 22 段でその詳細については後報に報告する。

§ 9. 總 括

プロペンと正ブテンより C_7 オレフィンの生成に關する研究を行つたが、著者の先に行つた混合ガス分析法により反應率及び反應機構の考察を、又、マイクロ精溜装置を使用することに

より生成重合油の精溜による分析を行い、最初に重合理論の通則よりの理論的考察より推論した如く相当量の C_7 オレフィンを得たが、プロペン-ブテンの等量混合ガスを 225°C で反応させた場合に反応率及び重合油のヘプテン溜分は最高で、ヘプテン溜分の収量は約 40 % であつた。

(昭和27年4月、日本化学會第5年會(於東京)で講演)

(本研究は文部省科学研究費の一部でこれを行い、研究に當り大塚教授の御指導を戴き、又、實驗には助手高橋修君の援助を受けた。茲に篤く感謝する次第である。)