



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	燐酸触媒によるプロピレンの重合. 第1報 : 常圧重合に於ける高次重合体の生成に就いて
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 15, 211-233
Issue Date	1956-12-18
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40589">https://hdl.handle.net/2115/40589</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_211-234.pdf



# 燐酸触媒によるプロピレンの重合 (第1報)

常圧重合に於ける高次重合体の生成に就いて

大 塚 博  
青 村 和 夫  
神 野 政 昭

(昭和31年9月30日受理)

## Polymerization of Propylene with Solid Phosphoric Acid Catalyst. (Part I)

Preparation of High Polymer in Ordinary Pressure Polymerization.

Hiroshi OHTSUKA  
Kazuo AOMURA  
Masaaki KANNO

### Abstract

The demand for  $C_{12}$ - $C_{15}$  olefins has increased with its use as a raw material of surface-active agents during the last decade. Among the polymers of olefins, butylene dimer is a well known product used as a starting material for the production of commercial iso-octane, and the tetramer obtained from propylene is the most important product as a raw material for synthetic detergents.

Further to the polymerization of butylene studied in our laboratory, an experiment on the polymerization of propylene in the presence of solid phosphoric acid catalyst was carried out.

There may be five factors that control the degree of polymerization of gaseous olefins as follows:

- i) kinds and components of the catalyst
- ii) compositions and purities of the raw olefin gases
- iii) reaction pressure
- iv) reaction temperature
- v) space velocity of the olefin gases.

The present article is intended to present a discussion on the influence of reaction temperature and space velocity upon the polymerization of propylene with the aid of solid phosphoric acid catalyst. Experiments were performed in a continuous operation. The reaction conditions and the properties of polymer products were fully investigated.

Propylene gas was prepared by dehydration of iso-propanol over bentonite catalyst at about  $360^{\circ}\text{C}$ , and it was proved to have the purity of about 99%. The apparatus and catalyst used have been described in the previous reports.

The polymerization was carried out at the temperatures in the range of 175–300°C and at the space velocity of 20–100. For the conversion of propylene into polymers, the temperature between 250°C and 275°C, the space velocity from 30 to 40 were found to be most suitable.

The polymer was separated into various fractions by rectification. The influence of the reaction temperature and the space velocity on the weight of subdivided products was observed, and it was found that the temperature and the space velocity are related with the distribution of the main components of the products obtained. The higher the reaction temperature or the smaller the space velocity, the richer were the lower and higher boiling components.

Various tests of the main fractions of product polymers were investigated. Judging from the data of specific gravity, refractive index, average molecular weight, iodine value, S.P.L. test and the color reaction of aromatic compound, the composition of the produced polymers is very complicated and it suggests the presence of some amounts of aromatic compound. It is clearly observed from the investigation of the rectification curves that fairly large amounts of hydrocarbons are produced whose carbon numbers are not a multiple of three, which are presumably derived from primary products by secondary polymerization and depolymerization during the course of the reaction.

## 目 次

I. 緒 論 . . . . .	2
II. 常圧重合に於ける各種重合体生成に関する理論的考察 (特に高次重合体を目的とした場合) . . . . .	4
III. 重合実験 . . . . .	6
1. 実験装置, 触媒, 試料及び実験方法 . . . . .	6
2. 実験結果及びその考察 . . . . .	7
IV. 生成重合油の成分分布 . . . . .	9
1. 実験結果 . . . . .	10
2. 重合条件と成分分布との関係 . . . . .	11
V. 生成重合油の性状及び組成 . . . . .	12
1. 測定事項及び測定方法 . . . . .	12
2. 実験結果及びその考察 . . . . .	14
VI. 高次重合体の解重合に基く高重合体及び低重合体の生成 . . . . .	18
1. 試料, 装置, 実験方法 . . . . .	20
2. 実験結果及びその考察 . . . . .	21
VII. 総括及び結論 . . . . .	21

## I. 緒 論

ペトロケミカルスの原料として使用される低級オレフィンの中, プロピレンはエチレン, ブチレンと共に極めて重要である。即ち, イソプロピルアルコールを経てアセトンの合成, クモール法によるアセトン及びフェノールの合成, 又, 合成グリセリンの製造等, プロピレンの石油化学的用途は可成り広い。又, プロピレンを2重合又は3重合させる事により高オクタン価

ガソリン成分となるが、プロピレンの稍高次の重合体に就いてもその化学的用途は最近可成り拓けてきている。即ち、 $C_{12} \sim C_{15}$  のオレフィン\* は表面活性剤として、人絹の加工剤、プラスチックの安定剤、ペイント等の乳化剤等としての用途が開拓されつつあるが、就中、合成洗剤の原料としてはその優秀性が認められ用途も拡大しつつある。

低級オレフィンの重合反応に於いて、その重合度を左右する諸因子としては次の5項目が考えられる。即ち

- i) 触媒の種類, 組成
- ii) 原料ガスの組成, 純度
- iii) 反応圧力
- iv) 反応温度
- v) 原料オレフィンの空間速度

プロピレンの重合用触媒としては燐酸、燐タングステン酸、三弗化臭素酸、シリコンタングステン酸等が有り、触媒の種類により反応条件も異り、生成重合油の性状も異なる事は当然考えられる。これらの触媒の中、燐酸は古くより重合触媒として工業的にも広く使用され航空ガソリンの製造を行つてきたが、最近では液状燐酸が再び特に高次重合体生成を目的として研究されている。ただ此の場合に問題になるのは装置の腐蝕であつて、大規模になれば更に耐腐蝕性の装置材料を使用する事の困難性が問題となる。それ故、燐酸を成るべく固体燐酸触媒の形で使用して、反応条件の適当な選択により目的とする4量体留分を増加せしめるか、或は助触媒の有効なる使用により高沸点留分を左右する如き方法が最も望ましいと考えられる。本実験は後で詳述する一定の固体燐酸触媒を使用して実験を行つた。原料ガスとして工業的に使用されるものは石油精製の場合に副生するオレフィンガスの中のプロピレン、プロパンの混合物 (*P-P* 留分) であるが、本報に於いては市販の *i*-プロピルアルコールの脱水により製造した純プロピレンガスを使用した。又、此の種の反応に於ける反応圧力は或る程度高い事は望ましいが、反応圧力の影響については後報にゆずり本報に於いては常圧により反応を行つた。反応温度は極めて重要な影響を有するものであり、重合度を増すためには或る程度の反応温度が必要であるが、又、或る程度以上の高温になると却つて一旦生成した重合油が逆に解重合反応を起す事も考慮しなければならない。原料ガスの流速即ち空間速度も反応温度と同様に極めて重要であり、必要な重合度を有する重合油を得るためには適当な空間速度があり、余り遅い空間速度は重合油の時間的収量を減らすばかりでなく却つて解重合、分解等の好ましくない反応を惹起するものとも考えられる。

本報は重合度を左右する上記5項目中、後の2項目、即ち反応温度と空間速度がプロピレンの重合度に如何なる影響を及ぼすかを検討したものであつて外の3項目に就いては続報で述べる予定である。

\* 本報に於いてはこれらを高次重合体とよぶ。

## II. 常圧重合に於ける各種重合体生成に関する理論的考察 (特に高次重合体を目的とした場合)

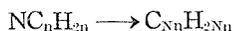
オレフィンの重合反応の機構に対しては種々の学説が提出され、生成物の構造を推定しているが、これらは何れも極めて特殊な場合のみであつて一般的ではない。即ち、一次的にはオレフィンの数分子が結合するが、それと同時に二重結合の位置や側鎖の移動による種々の異性体の生成、更にこれら異性体同志の種々の組合せの重合反応による多種多様の重合体の生成、又、これらの重合体が熱や触媒の接触作用を受けて再び低分子のものに分裂する解重合反応等も同時に生起して重合反応は益々複雑になる。唯、これらが一度に全部生起するわけではなく、反応条件の選定により、その中の一部が特に有力に起るという事は当然考えられるのであつて、如何なる条件の場合に如何なる重合体が生成され易いかという事が問題になるわけである。前述の如く、これに対して完全な説明を与えるような学説は未だなく、特に反応生成物が高次になれば特定の生成物の推定は極めて困難ではあるが、今、プロピレンの重合の場合、生成する各種重合体の構造を予知する種々の実験、及び、オレフィンの重合機構に関する一般通則等を適用してみるに、生成物の種類によつて次の5種の反応に分けて考える事が出来る。即ち

- i) 高級オレフィンへの重合
- ii) 生成オレフィンの環状パラフィンへの異性化
- iii) 環状パラフィンの脱水素による芳香族の生成
- iv) オレフィンの直接芳香族への環化
- v) オレフィンと iii) により生じた水素による鎖状パラフィンの生成

今、これについて更に詳しく考察してみるに、低級オレフィンを重合させる場合には、或る温度、圧力が必要であり、又、此の場合に於ける反応の容易さはオレフィンの種類、例えば鎖状オレフィンと環状オレフィン、或はモノオレフィンとジオレフィン等によつても異なる事は当然である。又、一般に正オレフィンが  $N$  分子重合して高級オレフィンを生成する場合の温度の影響を自由エネルギーの方から考察してみると、此の場合の温度と自由エネルギーの関係は次式により与えられる。



$$\Delta F_T^\circ = -20,320 + 33.26 T$$



$$\Delta F_T^\circ = (N-1)(-20,320 + 33.26 T)$$

$$T = 611^\circ K (338^\circ C) \text{ の時 } \Delta F_T^\circ = 0$$

即ち、自由エネルギーの値が零となる温度は重合するオレフィンの分子数には関係なく一定であるが、同一温度に於ける場合に就いて考えてみると、先ず  $338^\circ C$  以下の場合には、自由エネルギーは負の値を有し、又、 $338^\circ C$  以上の場合には正の値を有する。そして  $N$  分子重合の

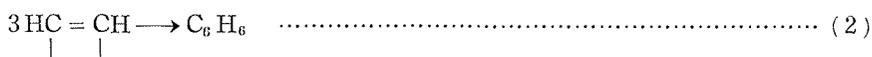
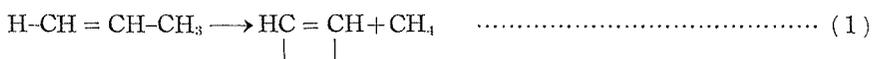
場合には2分子重合の場合の  $\frac{2}{N}(N-1)$  倍の絶対値を有する。即ち、338°C以下ではNが大になる程  $\Delta F_T$  の値は小になり、338°C以上ではNが大になる程  $\Delta F_T$  の値は大になる。要するに、338°C以下では重合反応の場合の重合体の分子数が大きくなり易く、338°C以上にすると2分子重合の方が多分子重合より却つて起り易いという事になる。

但し、低級オレフィンの中でエチレンのみは例外で490°Cで  $\Delta F_T$  が零となるがその他の正オレフィンは338°Cで零となる。

以上の各正オレフィンの熱に対する安定度よりみて、余り高温に於いて重合反応を行わせることは高次重合体を目的とする場合には熱力学的に決して有利とは考えられない。此の様にオレフィンの高次重合は熱力学的に低温反応故、なるべく低温度で反応を行わせるのが望ましいが然し又、反応を進行させるためには低温には限度があるわけで、此の点より触媒、空間速度等の適当な選択によりなるべく低温に於いて反応を行わせる事が、高次重合体を目的とする場合には有利であると考えられる。

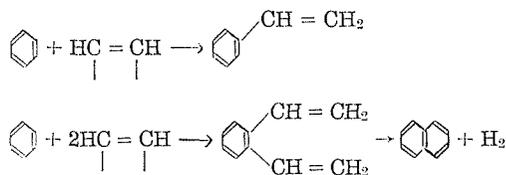
オレフィン重合体は重合反応の第1次生成物である事は確かであるが、この重合体の一部はオレフィンの環化作用の結果環状パラフィン(ナフテン)に変化し、又一部はオレフィンより対応ナフテンへ異性化するものと考えられ、この反応はクラッキングの温度程度に於いては熱力学的に一応は可能であり、又実際に生成物中、特に高沸点留分中に種々の構造を有するナフテン誘導体が相当量存在する。又低級オレフィンの重合の場合に或る程度温度が高くなつてくると、生成物中には相当量の環状オレフィン及び芳香族炭化水素の存在する事が実験的に報告されている。芳香族炭化水素は熱に対して最も安定で普通の条件では仲々分解されずむしろ縮合反応の方が優勢である。即ち、縮合反応により芳香族炭化水素は益々大分子になり、複雑な環状化合物となるが此の場合に結合力の弱い方の水素を放出する故、生成物の炭素含量は益々増大し比重、屈折率は益々大きくなつていく傾向がある。最初のオレフィンより如何にして芳香族炭化水素を生成するかは極めて興味ある問題であり、種々の仮説も提出されている。

芳香族生成に関して大別するとナフテンの脱水素反応によるものと、オレフィンの直接環化によるものが考えられる。例えばシクロヘキサンは完全に脱水素してベンゾールとなり一部脱水素によるシクロヘキセンの如きものは認められない。最近の石油工業に於ける改質法の如くナフテン系炭化水素が存在する場合には、これの脱水素反応を主とする芳香族炭化水素の生成は割合に容易とは考えられるが、原料がプロピレンである場合には特に次の如く考えるのも妥当である。即ち、プロピレンは次式の如く、

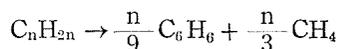
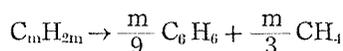
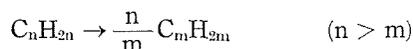


ベンゾール誘導体となるものと考えられるが、然しながら此の場合に相当量のアセチレンを捕集出来ないのは(1)に比して(2)の反応速度の方が著しく速いためと考えられる。又、此の

場合には生成したベンゾールが更に発生機のアセチレンと結合して、次式の如く容易にスチロール、ナフタリンを生成する場合も説明出来、又、同様にしてアントラセン、フェナントレンの生成も考えられる。



又、一度生成した高級オレフィンに次式の如く



一度、低級オレフィンに分解した後、前述の如く環化すると考えれば良い。又、オレフィンを加熱すると反応ガス中に著量のエチレンが存在する事は実験的に広く認められているが、エチレンは重合触媒の存在によつてブチレンに重合し、接触時間が長いとブチレンは脱水素してブタジエンになる事も報告されている。このエチレンとブタジエンは縮合してシクロヘキセンを生成する事は考えられるし、又、これは脱水素してベンゾールとなる事は熱力学的にも妥当であると考えられる。この様にしてオレフィンとジオレフィンとからも種々の芳香族炭化水素の生成が説明出来る。又、高沸点留分中に芳香族と共に認められる著量のパラフィン系の炭化水素はオレフィンの環化によるナフテンとナフテンより脱水素した水素により、オレフィンを水素添加した鎖状パラフィンとがあり、共に存在すると考えられる。斯くの如く、オレフィンより鎖状及び環状のパラフィン並びに芳香族炭化水素の生成する事は確かであり、又事実これらの存在が認められるのであるが、オレフィンの重合により高級オレフィンの生成を目的とする場合には如何にしてこれら副反応を防ぐかが非常に重要な問題であり、ここに触媒、接触時間、反応温度、反応圧力等の諸因子に対する検討が必要となつてくるわけである。これらの個々の問題については次の各項の実験結果に基づき詳細なる考察を行う。

### III. 重合実験

#### 1. 実験装置、触媒、試料及び実験方法

実験は普通の充填触媒法で行い、反応管は内径 30 mm、長さ 50 cm の硬質ガラス製でこれを横型で使用した。

触媒は北海道虻田郡真狩産の珪藻土を 20% の硝酸及び塩酸で洗滌して酸化鉄その他の不

純物を除去した後、大量の水により塩素イオンのなくなるまで洗滌し、これを乾燥、粉碎したものを担体とし、それに90%正磷酸を担体の4倍重量、及びグラファイトを担体の重量に対して30%添加したものを良く混和し、これを200°Cのオーブンで6時間乾燥後錠剤成型機により径8mm、高さ5mmの円筒状に成型したものである。此の成型触媒を熱処理による活性化を行つたが活性化に使用した装置は径15cm、長さ37cmの18-8不銹鋼のロータリーキルン型式で環状電気炉の中を毎分6~10回の回転を行う。炉内に送り込まれる乾燥空気は毎時250ℓ前後で、炉内はアスピレーターにより若干減圧に保つてある。活性化温度は300°C、活性化時間は2.5時間である(活性化に関する詳細は別に報告する)。上記の如き熱処理により充分活性化された触媒を毎回50cc宛使用した。

本実験に使用したプロピレンは小宗化学製のi-プロピルアルコール (b.p. = 82.4°C,  $d_4^{20} = 0.7851$ ,  $n_D^{20} = 1.3775$ ) をベントナイト脱水触媒により360°Cで脱水して製したもので純度は約99%である。

ガス留に採取された純プロピレンは正確に計量された後触媒層に送られ、生成重合油を受器に捕集した後、未反応ガスはガス留に回収される。プロピレンの分析はヘンベル型ガス分析装置により87%硫酸に吸収させて行つた。

## 2. 実験結果及びその考察

反応温度175, 200, 225, 250, 275, 300°Cの各々の場合に於いて空間速度を20, 30, 40, 50, 80, 100に交えて行つた実験結果をまとめると第1表の如くである。

尚、反応率、空間速度の算出は次式による。

$$\text{反応率 (\%)} = \frac{\text{反応オレフィン容積 } \ell \text{ (S. T. P.)}}{\text{試料オレフィン容積 } \ell \text{ (S. T. P.)}} \times 100$$

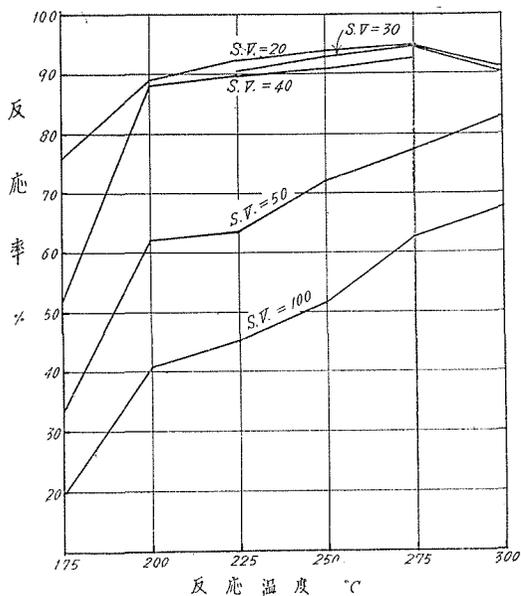
$$\text{空間速度} = \frac{\text{試料オレフィン容積 } \ell \text{ (S. T. P.)/hr}}{\text{触媒充填部容積 } \ell}$$

プロピレンはこれを軽度に重合させた場合も3量体、4量体或いはより高次の重合体が必ず生成するし、又、特に4量体生成を目的としても大部分を4量体とする事は無理である。反応率と高次重合体の生成量には必ずしも比例的な関係はなく、反応率が良くても4量体の量が特に多いとは限らないが、反応率が低いと生成重合油総量の収率は当然悪く、従つて反応率の低い事は未反応ガスの循環を考慮する場合以外には好ましい事ではない。

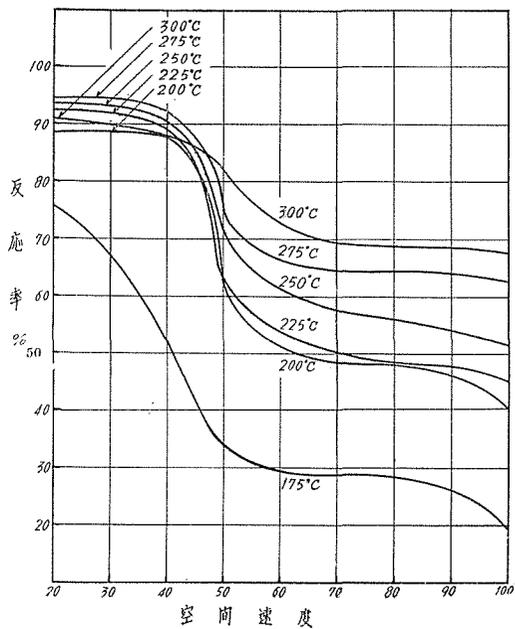
反応温度の反応率に及ぼす影響は、空間速度をいろいろ変化させた場合に略々各実験とも同じ傾向を有する。即ち、250°C以下ではプロピレンは充分反応せず従つて反応率は低い。又275°C以上では後述する如く、一旦生成した重合油が再び分解又は解重合を起す事により、反応率は却つて低下している。この傾向は特に空間速度の遅い場合に著しいが、これは高温に於ける接触時間が長いためとみられ、従つて空間速度をあげてゆくとこの傾向はみられない。重合油収率の点からみても略々同じ傾向にあり以上の事を立証している。又、反応率を空間速度

第1表 実験結果

実験番号	反応温度 (°C)	空間速度	反応時間 (hr)	試料 オレフィン (ℓ)	反応 オレフィン (ℓ)	反応率 (%)	生成重合油		
							cc	gr	cc 10% 試料 オレフィン
158	175	100	2.0	9.7	1.9	19.6	3.4	3.5	3.5
160	〃	80	2.5	9.7	2.8	29.0	4.0	3.3	4.1
163	〃	50	4.0	9.4	3.1	33.4	7.0	5.5	7.5
156	〃	40	5.0	9.6	5.0	52.0	7.5	5.8	7.8
161	〃	20	7.0	6.9	5.2	75.8	8.4	6.3	12.2
147	200	100	2.0	9.6	3.9	40.6	5.3	4.5	5.5
154	〃	80	2.5	9.6	4.4	48.0	6.0	4.5	6.8
155	〃	50	4.0	9.5	5.9	62.0	12.0	8.5	12.0
145	〃	40	4.6	8.3	6.5	88.0	14.0	10.0	16.8
149	〃	20	8.0	7.6	6.7	88.7	11.7	12.0	15.0
110	225	100	2.0	9.4	4.2	45.0	8.5	6.7	9.1
119	〃	50	4.0	9.6	6.1	63.2	13.4	9.8	14.0
129	〃	40	5.0	9.8	8.6	89.4	18.3	12.3	18.7
134	〃	30	6.0	8.6	7.7	90.2	17.6	13.0	20.4
135	〃	20	8.0	7.9	7.3	92.2	12.8	9.6	16.2
109	250	100	2.0	9.7	5.0	51.4	12.1	9.3	12.5
143	〃	50	3.5	8.7	6.3	72.0	13.8	10.0	15.8
128	〃	40	5.0	9.7	8.8	90.7	19.6	14.0	20.2
133	〃	30	6.0	8.8	8.2	92.8	16.2	12.1	20.6
132	〃	20	8.0	7.9	7.4	93.6	14.8	11.0	16.9
111	275	100	2.0	9.3	5.8	62.5	12.4	9.5	13.3
142	〃	50	3.5	8.9	6.9	77.2	14.4	10.1	16.3
127	〃	40	5.0	9.5	8.8	92.5	17.4	12.5	18.3
130	〃	30	6.6	9.7	9.2	94.5	18.6	13.2	19.1
131	〃	20	8.0	7.9	7.4	94.4	12.3	9.0	15.6
140	300	100	2.0	9.5	5.9	67.5	13.2	9.8	14.0
141	〃	80	2.5	9.7	6.6	68.2	12.7	9.0	13.1
137	〃	50	4.0	9.6	8.0	82.7	17.6	13.0	18.4
138	〃	30	6.0	9.0	8.1	90.1	17.0	12.5	18.9
139	〃	20	7.0	7.1	6.4	91.1	9.8	7.1	14.0



第1図 反応温度と反応率の関係



第2図 空間速度と反応率の関係

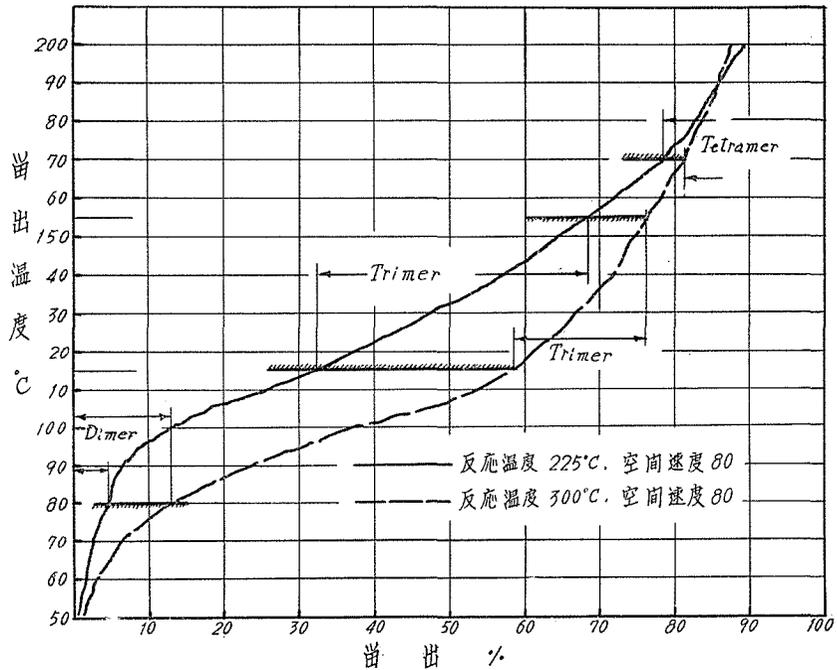
の方から考察してみるに、空間速度 20 より 40 までは各反応温度共殆んど同じ反応率で、それ以上速くすると減少している。此の場合には、反応温度の高い程空間速度を大にしても反応率は低下せず、又、重合油収率は空間速度 30, 40 で最大値を示している。

以上の諸点よりみて、空間速度 30~40 に於いて、250~275°C の反応温度で反応を行わせた場合に、反応率、重合油収率共に好収率を示している。これらの種々の条件下に於ける生成重合油の諸性状に就いては後述する。

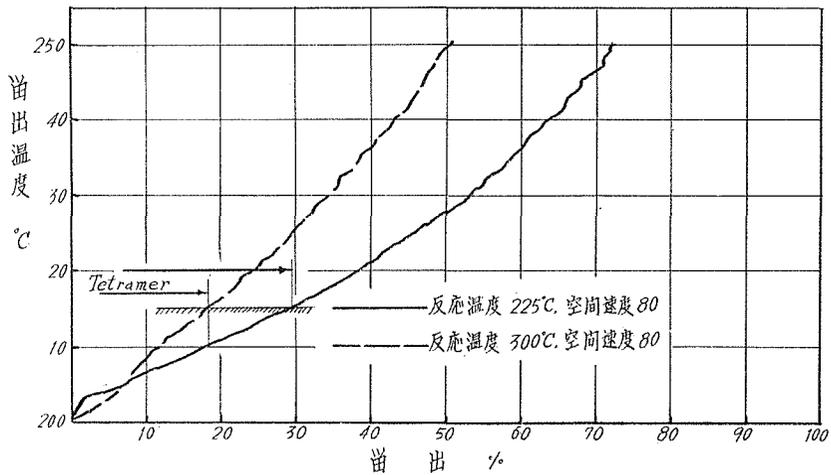
#### IV. 生成重合油の成分分布

重合油の性状を詳細に調べるために、先ずこれをエングレー蒸留に附し、各留分に於けて採取すると同時に成分の分布をみた。これを図に示すと第3図~第7図の如くである。

1. 実験結果



第3図 生成重合油の蒸留曲線 (I) 200°C 以下の留分



第4図 生成重合油の蒸留曲線 (II) 200°C 以上の留分

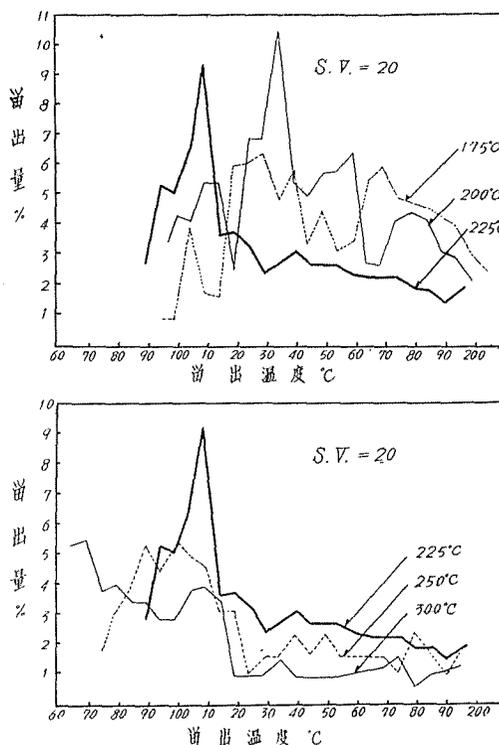
## 2. 重合条件と成分分布との関係

反応温度 225°C の場合と 300°C の場合との生成重合油の蒸留曲線を比較してみると第3図及び第4図の如く、反応温度の高い場合の重合油は低い場合に比べて明かに低沸点留分に富んでいると同時に、これの200°C以上の留分の蒸留曲線をみると反応温度の高い場合の生成油は高沸点留分にも富んでいる。両者の蒸留曲線は200°C前後で交わり反応温度が高いと低沸点留分及び高沸点留分が共に多くなり、従つて200°C前後の留分が減少している傾向がみられる。又、更に種々の反応温度、及び空間速度に於ける重合油成分の分布状態をみると、各々、一定の空間速度に於いてはいずれも、反応温度が高い程、重合油成分は低沸点留分が多く、反応温度が低くなると沸点の高い留分が多くなっている。又、一定の反応

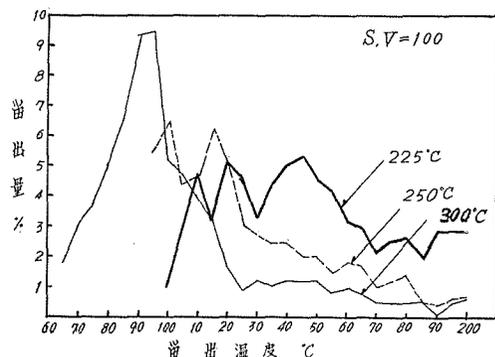
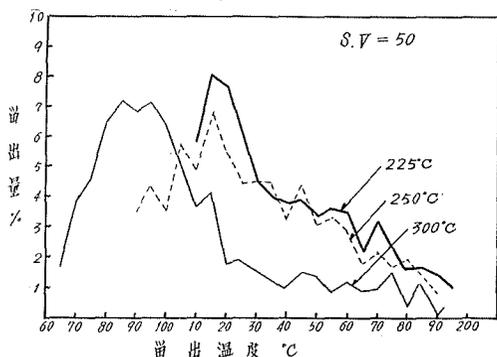
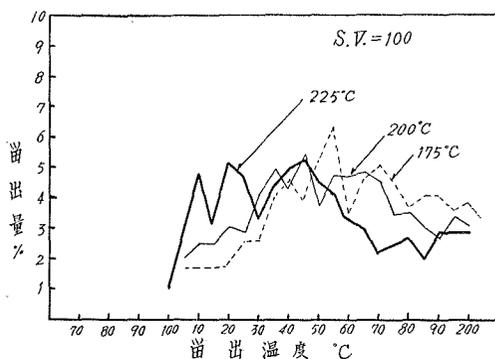
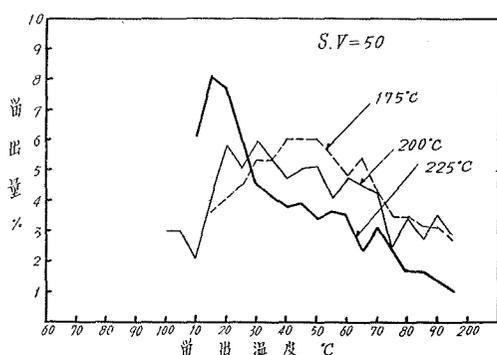
温度に於いて空間速度が小になる程低沸点留分が多く、空間速度が大になるに従つて重合油の沸点は高い方に偏してくる(第5図、第6図、第7図を縦に通してみると良い)。

一般に、空間速度が小で反応温度が高い場合には高次重合体も相当生成するわけであるが、これらの高次重合体は生成はするが蒸留の際、200°C前後迄に留出しないものであると、矢張り一旦は生成した後、更に触媒の接触作用を受けて解重合を起し、低沸点留分及びオレフィンガス等に分解してしまうものが考えられる。後者に対しては、同じ空間速度に於いては反応温度の高い程、又、同じ反応温度に於いては空間速度の小なる程、此の傾向が著しい事よりも推論出来るわけである。又、200°C以上の重合油成分の分布に対しては第4図にその1例を示した如く、反応温度が高い程、又、空間速度が小なる程、高沸点留分が多く、又逆に反応温度が低い程、空間速度が大なる程、低沸点留分が多いという結果になつている。此の事は反応条件が苛酷になれば一旦生成した高次重合体が解重合を起して低次重合体となるものと、一方、解重合により生じた低級オレフィンが生成重合油の一部と更に重合し、より高次の重合体を生成するためと考えられる。

以上要するに、反応温度が高く、空間速度が小なる場合の重合油中には低沸点留分及び高沸点留分が増加して中間留分が減少しているという結果となり、これは生成重合油の解重合が重要な原因と考えられる。解重合に関しては後章に於いて詳述する。



第5図 重合油の成分分布図 (I)



第6図 重合油の成分分布図 (II)

第7図 重合油の成分分布図 (III)

## V. 生成重合油の性状及び組成

### 1. 測定事項及び測定方法

生成重合油の諸性状を調べるために次の如き項目について実験を行つた。

#### i) 比重

ピクノメーターを使用し  $d_4^{20}$  を測定した。

#### ii) 屈折率

Abbe 氏屈折計を使用し  $n_D^{20}$  を測定した。

#### iii) 平均分子量

氷点降下法によりベンゾールを溶媒として常法に従つて測定した。

#### iv) 呈色反応

芳香族炭化水素の定性反応としては濃硫酸を加えてその際の呈色をみる方法等の外に2,3の方法が提案されている。その中で五塩化アンチモンの特有の呈色による方法は試料も少く、色も鮮明故広く使われている\*。此の方法は溶媒に四塩化炭素を用い、この1~2ccに試料を約0.1g溶解し、これに五塩化アンチモンをその倍量の四塩化炭素に溶解したものを数滴加える事により生ずる次表の如き特有の色によりその存在を確認する方法である。

\* Ber. 46, 2215 (1913).

炭化水素	呈色	備考	炭化水素	呈色	備考
ベンゾール	黄赤色	同時に沈澱 〃	アントラセン	深緑色	同時に沈澱
トルオール	赤色		アントラキノン	煉瓦色	〃
キシロール	暗赤色		フェナントレン	褐色	
ジフェニル	黄赤色		ジフェニルメタン	緑色	
ナフタレン	黒紫色		トリフェニルメタン	緑色	
インデン	暗赤色				

本法による場合も又、他の方法の場合でも試料中に存在する芳香族炭化水素が2種以上数種に及ぶ場合には、その色調は混合物の色を呈するため、芳香族炭化水素の種類を識別する事は困難であり、特別な場合を除きその存在を確認するに止まつた。尚この場合の呈色の程度をⅠ, Ⅱ, Ⅲで表した。

#### v) 沃素価

臭化ピリジン法により常法に従つて行つた。尚、沃素価測定値よりオレフィンの含有率の算出は次の式より求めた。即ち

$x$ : オレフィン含有% (wt.)

$M$ : 平均分子量 (試料の平均分子量をとると若干誤差を生ずるがオレフィンとパラフィンの分子量に余り差がないので、この値を以て試料のオレフィン平均分子量とした)。

とすると

$$x = \frac{(\text{沃素価測定値})}{253.8} \times M (\%)$$

又は

$$x = \frac{(\text{沃素価測定値})}{(\text{オレフィンの理論沃素価})} \times 100 (\%)$$

但し、此の場合のオレフィンの理論沃素価はオレフィンの炭素数により異り次の如き値を有する。

オレフィンの炭素数	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
理論沃素価	905	604	453	362	302	259	226	201	181	165

オレフィンの炭素数	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>
理論沃素価	151	140	130	121	114	107	101	96	91

## vi) S. P. L. 試験

一般にオレフィン，不飽和環状化合物，含酸素化合物は S. P. L. (無水燐酸と濃硫酸との混液) に溶解する故，本実験の如き実験より得られる試料に対しての S. P. L. 吸収量はオレフィン及び不飽和環状化合物を表し，未吸収量は飽和炭化水素を表すものと考えてよい。

本法は無水燐酸 30 g を濃硫酸 (96%) 100 cc に溶解したものを試薬とし，これの 20~25 cc と試料 5 cc とを共栓，目盛付頸長フラスコに入れて 5 分間振盪後，遠心分離機により分離させ目盛により吸収量を読むものである。この場合に特に注意すべき事は S. P. L. は極めて吸湿し易く，吸湿によりその効力を減ずる故，調製後速かに使用するのが望ましい。又，オレフィン及び芳香族等の含量が多い試料に対しては S. P. L. を増すか，或いは試料を S. P. L. に吸収されない適当な炭化水素で稀釈して試験を行わないと正確な結果を示さない。

## vii) 精留試験

本試験に使用した精留装置は当研究室で試作したもので次の如き構造及び性能を有する。

分留管は内径 12 mm，長さ 1850 mm で此の中にはニクロム製のシングルターンヘリックスが充填してある。分留管は外側に電熱用ニクロム線を巻いた，外径約 40 mm の硝子管により保温され，その外側は更に外径約 65 mm の硝子管により支持されている。塔頂部には球面磨合せによる還流装置が有り，還流比を任意に調節出来る様になっている。本精留塔の性能はベンゾール，四塩化炭素により蒸発速度 150~200 cc/hr，還流比 30~40 で最小理論段数は約 60 である。

## 2. 実験結果及びその考察

生成重合油について前記の如き性状試験を行つた結果を示すと第 2 表の如くである。尚，この場合の試料の記号は次の如くである。

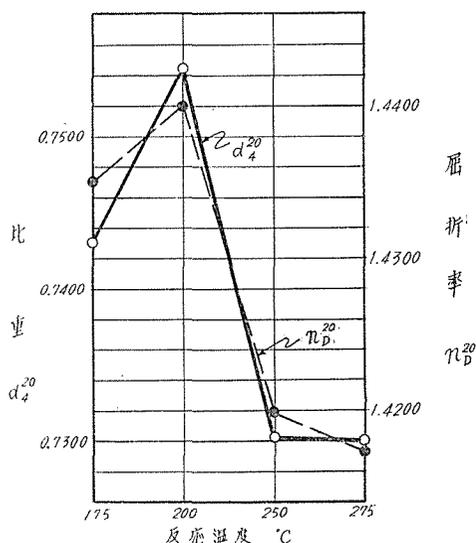
- |   |   |                     |
|---|---|---------------------|
| <p>A: 実験番号 157, 反応温度 175°C, 空間速度 40<br/>         B: 実験番号 144, 反応温度 200°C, 空間速度 40<br/>         C: 実験番号 128, 反応温度 250°C, 空間速度 40<br/>         D: 実験番号 127, 反応温度 275°C, 空間速度 40</p>                               | } | の生成重合油の 200°C 以下の留分 |
| <p>E: C の 200°C 以上の留分<br/>         F: E を更に分留した 200~250°C の留分<br/>         G: E を更に分留した 250°C 以上の留分<br/>         H: 実験番号 127 による生成重合油の S. P. L. による非溶解分<br/>         I: 実験番号 128 による生成重合油の S. P. L. による非溶解分</p> |   |                     |

A, B, C, D の試料について行つた各項の測定事項に就いて比重，屈折率，平均分子量を純粋な炭化水素の恒数と比較してみると  $C_8 \sim C_9$  の鎖状炭化水素の恒数と近似している。但し第 2 表の値は生成重合油の 200°C 以下の留分の平均値故，平均組成が推定出来るのみであるが，細分した留分に就いては精留のところでも述べる。又，各留分共軽度の芳香族の呈色反応を呈すが後述の精留結果からみてもベンゾールは特に生成せず，もう少し複雑な環状化合物となつ

第2表 重合油性状 (I) 種々の反応温度に於ける重合油の性状

試料	試験項目							
	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	M. W.	呈色	I. V.	S. P. L. (%) $x$	I.V. よりの オレフィン (%) $y$	$x-y$ (%)
A	0.7431	1.4350	123	+	178	94.7	86.3	8.4
B	0.7529	1.4400	126	+	169	92.5	84.0	8.5
C	0.7318	1.4198	128	+	172	94.5	86.8	7.7
D	0.7315	1.4172	125	+	170	94.1	83.8	10.3

ている様に思われる。又、S. P. L. 吸収量が 92~94% で、これらは不飽和鎖状及び環状の炭化水素と考えられるが、残りの 6~8% 中には、これらの生成重合油は 200°C 迄の留分故、S. P. L. に吸収されない様な不飽和高重合体が存在するとは考えられず、従つて、飽和鎖状及び環状化合物と推定される。又、これら試料の沃素価の測定値と平均分子量とより算出した試料中のオレフィン%は約 84~87% である。S. P. L. による吸収量はオレフィン及び芳香族の炭化水素と



第8図 種々の反応温度に於ける重合油の比重及び屈折率

考えられる故、この両者の差は略々芳香族と見做し得るわけである。沃素価より不飽和%の算出は試料が高沸点留分になるに従つて若干の誤差の生ずる事は免れないが、大体に於いて 8% 程度の芳香族が生じていると考え得るわけである。又、反応温度と生成重合油の比重及び屈折率の関係をみると第8図に示される様に、反応温度 200°C に於ける生成油の比重、屈折率が共に最大で反応温度のこれより低い場合及び高い場合の生成重合油の比重、屈折率は共に小である。此の事は、175°C の場合には反応が極めて軽度に行われて軽質の重合油が多いためと考えられ、反応温度が 250°C を越えると重合油の解重合等により再び軽質油が増してくる為

に比重、屈折率共に小になつてくるものと考えられる。それ故、反応温度が 250°C の場合 (上記 C 試料) の生成重合油の 200°C 以上の留分及び 200°C 以下の留分中の S. P. L. 未吸収油分に就いて性状試験を行つてみた。

E は 200°C 以上の留分で、F, G はこれを更に分けたものであるが、E に関しては比重、屈折率共にこの平均分子量に相当する鎖状炭化水素の値とは著しく異り、又、呈色反応の様子からみても相当量が環状化しているものと考えられる。E を更に 250°C で分けた F, G 留分に関しても当然同様の傾向にあり、F 留分については、此の留分に鎖状化合物が存在するにして

第3表 重合油性状 (II) 200°C以上の留分及びS.P.L.未吸収油の性状

試料	試験項目			
	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	M. W.	呈色
E	0.8628	1.4838	191	++
F	0.8318	1.4650	181	++
G	0.9047	1.5090	258	+++
H	0.7289	1.4112	142	—
I	0.7215	1.4070	139	—

第4表 重合油性状 (III) 種々の空間速度に於ける重合油の性状

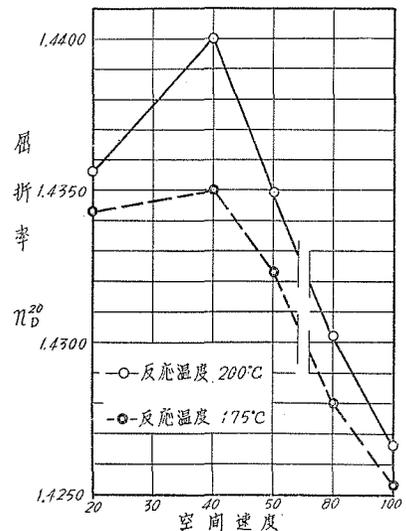
試験項目	反応温度	S. V.				
		20	40	50	80	100
$n_D^{20}$	175°C	1.4343	1.4350	1.4323	1.4280	1.4253
	200°C	1.4356	1.4400	1.4339	1.4302	1.4266

も、比重、屈折率からみて極めて僅かであり、G留分は特に複雑な環状化合物によつて占められているものと考えられる。又、S.P.L.に不溶解のH, Iは比重及び屈折率の測定値よりみてパラフィン系炭化水素であろうと考えられる。

反応温度175°C及び200°Cで空間速度を種々に変化した場合の生成重合油の屈折率を示すと第4表、及び第9図の如くである。即ち、空間速度40で最高値を示し、空間速度がこれより大又は小になると屈折率が小になる事は矢張り分子が小さくなつてみるとよいであろう。

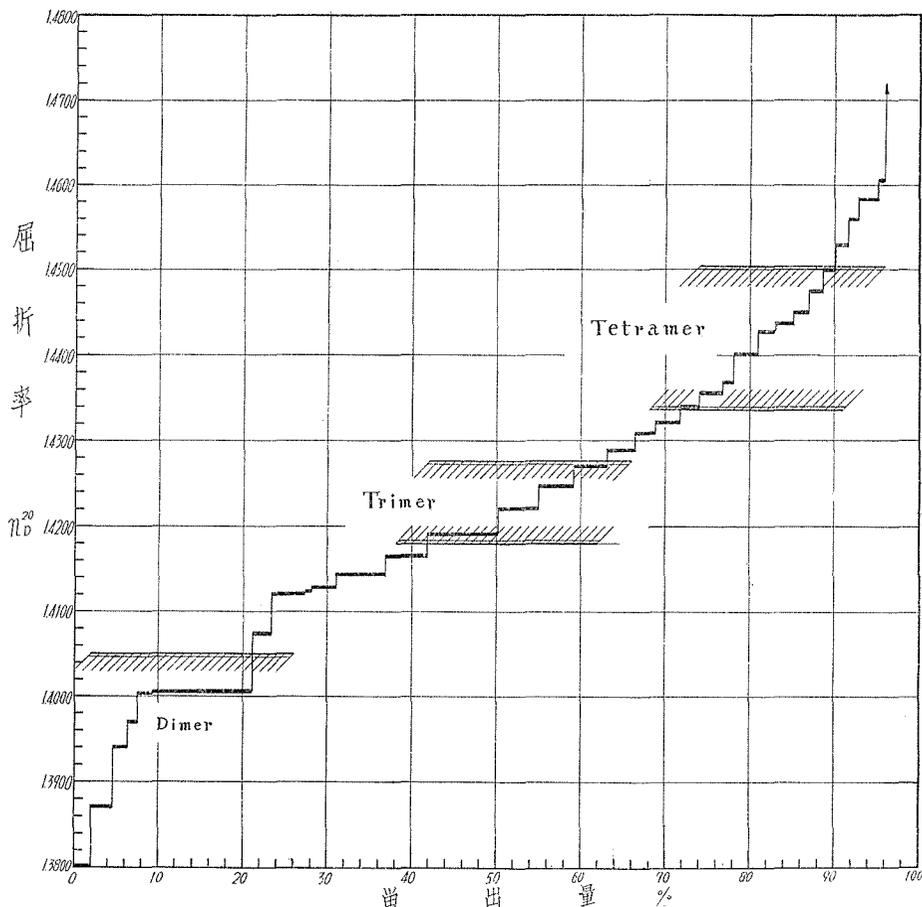
又、反応温度200°C、空間速度40の代表的な場合の生成重合油を先ずエングレー蒸留で粗蒸留した後、前記精留塔により精留を行つた各留分の性状は第5表の如くである。又、此の場合の蒸留性状を屈折率及び温度で表わしたのが第10図及び第11図である。

第10図及び第11図にみられる主な留分について、沸点、比重、屈折率及び分子量を純化合物の恒数と比較したのが第6表である。プロピレンの重合体の中で第1次重合体として生成を予想されるものは2-メチルペンテン-3であるが、これは直ちに2-メチルペンテン-2に異性化し易く、実験的にも各恒数共良く測定値と一致している。又、3-メチルペンテン-2は反応条件が若干苛酷な場合とか、或は前記ヘキセンがプロピレンと重合して生成したノネンが再び解重



第9図 種々の空間速度に於ける重合油の屈折率



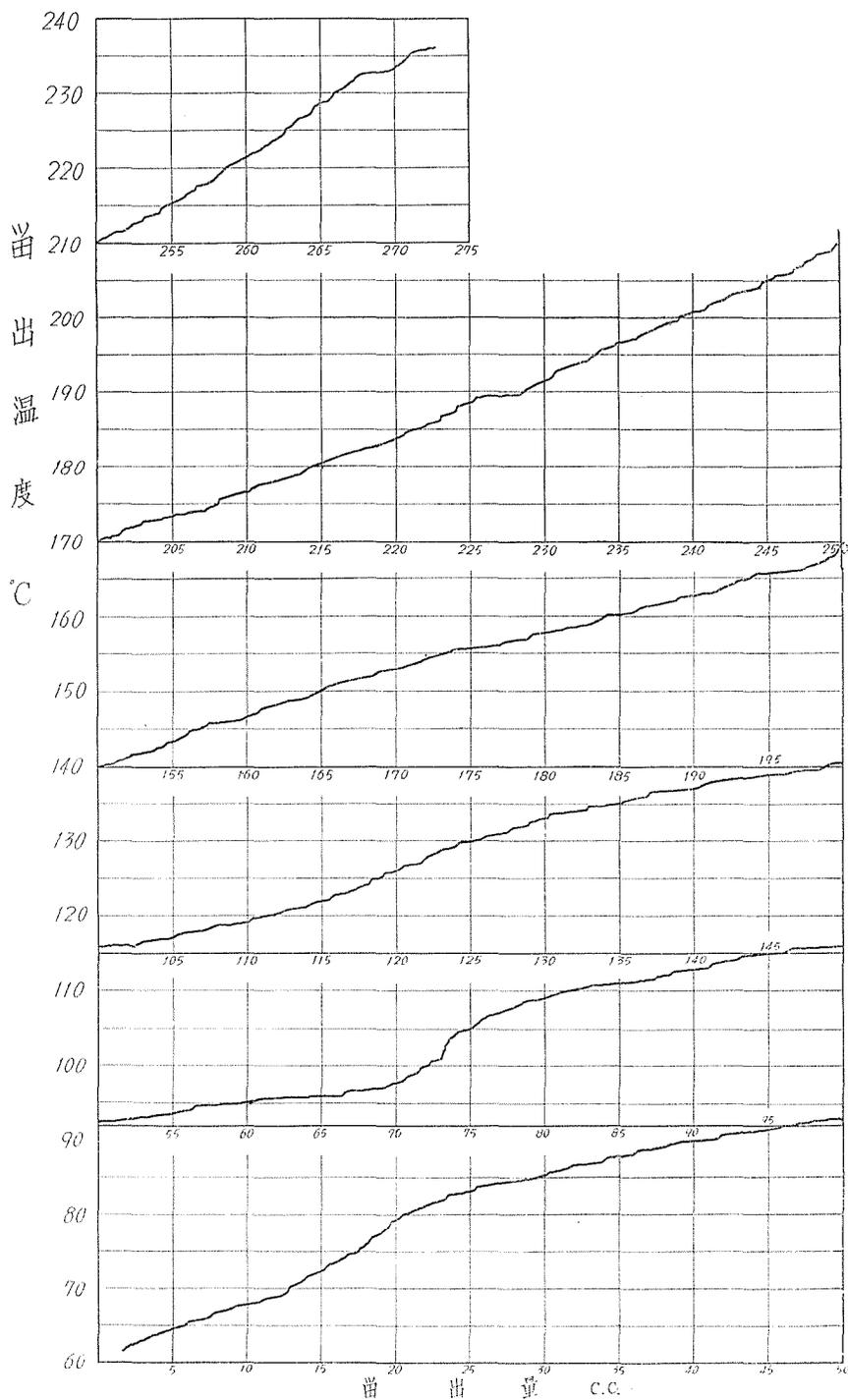


第 10 図 精 留 曲 線 (I)

合した場合に生成を推定されるものである。それ以上の高重合体となると、これらはプロピレンより如何なる径路を経て生成したものであるかの確認は極めて困難であり、ここでは述べない。ただ割合に留出量の多いところの恒数を測定したところ、表に掲げた化合物の各恒数と極めて近似し、これらのものは相当生成しているのではないかと思われる。これら以外の種々の異性体も数多く生成している事は蒸留曲線よりも略々推察され、又、炭素数3の倍数以外の重合体、即ち  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{11}$  等の生成している事は略々確実である。これらの生成の径路に就いては未だ不明であるが、重合反応以外の、解重合、異性化、水素移動、脱水素、環化等の極めて複雑な反応の結果生成したものと考へざるを得ない。

## VI. 高次重合体の解重合に基づく高重合体及び低重合体の生成

オレフィン類の重合及び解重合は或る温度、圧力の下に於いては可逆反応であり、一般的には高温低圧では解重合反応が有力であり、又、低温高圧では主として重合反応が起る。オレ



第 11 図 精留曲線 (II)

第 6 表 重合油性状 (V) 精留による重合油の性状

化合物名	沸点 (°C)		比重 ( $d_4^{20}$ )		屈折率 ( $n_D^{20}$ )		分子量	
	理論値	実測値	理論値	実測値	理論値	実測値	理論値	実測値
2-メチルペンテン-2	66.0	66.0	—	—	1.3984	1.3980	84.0	84.3
3-メチルペンテン-2	67~68	68.0	0.6981	0.6831	1.4002	1.4000	98.1	96.7
2-メチルヘブテン-1	119.2~119.5	111.8	—	—	1.4122	1.4128	98.1	—
5-メチルヘブテン-2	117.2~117.6	111.8	—	—	1.4120	1.4128	98.1	—
2-メチルヘブテン-2	120~122.7	120.5	0.7248	0.7788	1.4172	1.4164	112.1	121.4
3-メチルオクテン-2	143~145 (734 mmHg)	142.8	$d_{25}^{25}$ 0.759 (0.7409)	0.7449	1.4247	1.4246	126	125
2-メチルオクテン-2	146	145.3	—	—	1.4240	1.4253	126	—
4-メチルノネン-3, (4)	161~164	160.4	0.7483 ( $d_{25}^{25}$ )	0.7480	1.4293	1.4289	140.1	138.6
5-メチルデセン-4	185	189	0.7578 ( $d_{25}^{25}$ )	0.7710	1.4330	1.4356	154.1	150.6

フィンの解重合反応は、他の脱水素反応及びパラフィンとジオレフィンへの分裂反応等の分解反応に比べて最も容易なものであり、特にオレフィンの分子量が大になるに従つて安定度が低下して解重合し易くなる。それ故一度生成した高級オレフィンを或る温度、圧力の下に長時間存在させた場合に、もとのオレフィン又はそれ以外の低級オレフィンを生ずる事は当然といわねばならない。精留による実験結果より  $C_{10}$  の倍数以外のいろいろな炭素数の炭化水素が生成している事が推定されるので、解重合反応及びその生成物の性状に関する次の如き実験を行った。

### 1. 試料, 装置, 実験方法

試料油は前記実験による生成重合油の 215~250°C の留分で、その性状は次の如くである。

比 重:  $d_4^{20} = 0.8165$

屈 折 率:  $n_D^{20} = 1.4546$

平均分子量: M.W. = 220

色 : 黄 色

呈色反応: 五塩化アンチモンにより暗赤色を呈す

蒸留曲線: 別図の如し

本実験は流動法により行い、重合実験に使用した装置と同様なものを用いた。試料油は滴下装置より、重合実験に使用した触媒と同じ触媒 50 cc を充填した反応管にガスとして空間速度が 80 になるように滴下した。解重合油は受器に、分解ガスはガス留に各々捕集した。解重合による生成油は分留した後、別に定める所の諸試験を行い、又、捕集したガスはフィーバーガス分析装置を使用して分析した。猶、原料油滴下速度は次の如き計算により決定した。即ち、前記試料油を全部オレフィンと仮定し、その諸恒数より平均炭素数を 16 とすれば分子量は 224 となる故、比重より原料 1 モルの液容量を算出すると約 275 cc となる。今、触媒量を 50 cc と

し空間速度を80(ガス)とするためには原料油(ガス)の流速は4ℓ/hrとなる故、この流速を得るためには原料油の滴下速度は比例計算により50 cc/hrとなる。即ち、触媒50 ccを使用して前記試料油を50 cc/hrの流速で滴下すると空間速度が80になるわけである。

解重合実験は常圧で行い、反応温度は試料油の沸点範囲である250°C及び300°Cを用いたが、比較する為に固体燐酸触媒の代りに径約8 mmの硝子管を1 cm位に切つた切片を充填した場合を白試験として同時に行つた。

## 2. 実験結果及びその考察

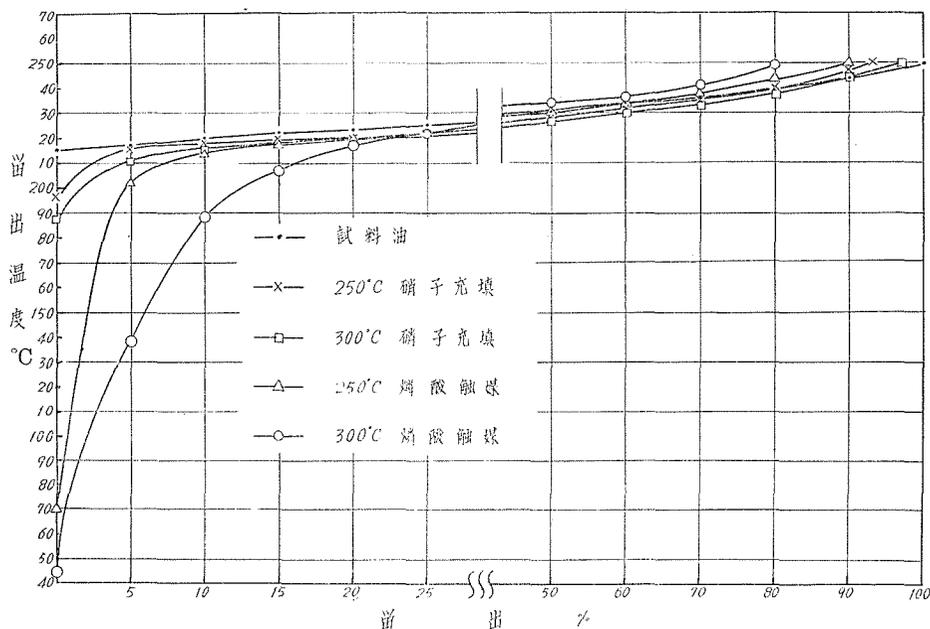
第7表 試料油及び解重合油の性状 (留出%)

試料 留出温度	触媒 反応温度 試料油	硝子管充填		燐酸触媒	
		250°C	300°C	250°C	300°C
初留~215°C	0	5.0	10.0	11.0	18.0
215~250°C	100	88.0	87.0	78.0	62.0
初留~250°C	100	93.0	97.0	89.0	80.0
250°C~	0	6.0	2.2	10.0	14.7
全留出量	100	99.0	99.2	99.0	94.7
生成ガス及び残油	0	1.0	0.8	1.0	5.3

沸点範囲215~250°Cの重合油を用いて解重合に関する実験を行つた結果、触媒の存在又は熱の作用により明かに解重合反応の行われている事が確認された。実験結果よりみて硝子切片を充填した場合より燐酸触媒を使用した場合の方がはるかに解重合が行われており、又、全実験を通して温度の高くなる程解重合反応が進んでいる事が認められる。又、これと同時に250°C以上の高沸点留分も増加しており、この傾向は解重合により低沸点留分の増加するのと同じであり、解重合の進む程、中沸点留分(215~250°C)が減少している。又、反応の際に僅かの分解ガスが生じ、この量は解重合反応の進む程多くなる傾向があるが、これはガス分析によりその殆んどがプロピレンと思われる。これらから、解重合により低沸点留分が生ずると同時にプロピレンを生じ、これが更にお互に重合したり、又、中沸点留分と共重合して更に高次の重合体を形成しているものと考えられる。解重合実験は唯一種の流速についてのみ行つたが、此の流速が更に遅くなる程、解重合反応が多く行われる事は当然考えられ、これらの事は重合反応の場合の重合油成分分布状態と反応条件との関係と極めて良く一致し、重合反応の場合に温度が高い程、又空間速度が遅い程解重合反応が強烈に起る事が証明されるわけである。

## VII. 総括及び結論

固体燐酸触媒を使用してプロピレンの重合を行い、特に高次重合体(炭素数12前後)を目的とした場合に、種々の反応条件中、本報は常圧重合に於ける反応温度と空間速度が重合油性状に如何なる影響を及ぼすかを実験し、併せてその場合に生成した重合油の性状に就いて詳細



第 12 図 試料油及び解重合油の蒸留曲線

なる実験を行つた。その結果を総括すると次の如くである。

オレフィンの常圧重合に於いて、特に高次重合体を目的とする場合には、反応温度の可及的に低い方が望ましい事は理論的に推論したが、実験的にも反応温度が高くなるに従つて重合体は高低に偏し、中留分が減少している事を認めた。此の場合の低重合体とは2量体附近、高重合体は5量体以上であり、目的とする4量体附近を成るべく収量良く得る為には全体の反応率が低下しない程度の低温、即ち225°C前後が適当と認められた。これに対して当然適当な試料ガス空間速度があるわけで、これは30~40が適当である。

又、生成重合油については精留試験の他に比重、屈折率、平均分子量、芳香族呈色反応、沃素価、S.P.L. 試験により諸恒数を測定し、その性状を検討した。生成重合油は極めて複雑な組成を有し、各反応条件に於ける重合油の各留分とも多少の相違はあるが何れも芳香族の呈色反応を呈する。又、S.P.L. に吸収されないパラフィン系の炭化水素の存在も認められた。比重、屈折率、分子量は略々その留分に相当する値を示し、芳香族呈色反応の著しい留分については、鎖状炭化水素には見られない極めて大きな比重及び屈折率の値を示した。又、S.P.L. 吸収量と沃素価よりのオレフィン算出値との間には若干の差があり、これは芳香族炭化水素と考えられる。

又、プロピレンの重合に於ける生成物の中、2量体の主なもの及び3量体の一部はオレフィン重合に関する一般通則より略々推察可能であり、精留結果と比較してみても比重、屈折率など殆んど一致している。然し、それ以上の高次になると前記重合油の複雑性、及び主として

生成し得べき重合油にしても極めて多種多様に亘るためその類推は不可能に近い。然しながら精留結果よりみても主生成物と考えられるものが若干存在している事は伺い知られる。

これらの複雑性の一端をなすものは重合反応と同時に起る解重合反応のためと思われ、解重合反応は重合の際の反応条件が烈しくなる程多く起る事が認められた。

要するに固体磷酸触媒の存在に於けるプロピレンの常圧重合に於いて、高次重合体を目的として反応温度、空間速度を変化させた場合、その反応は極めて複雑で生成重合油も多種に亘り、目的とする4量体留分は20%程度である。この外に触媒及びその担体の種類を変える事により反応条件及び生成物も多少変化するものと思われ、又、加圧反応になればその圧力の変化に伴い、更に好結果が得られるものと予想される。

(本研究の1部は昭和31年2月 日本化学会常会、昭和31年4月 日本化学会第9年会で講演した。)