



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	リン酸触媒によるプロピレン重合油の構造について : 第2報. C9炭化水素
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, 37, 1-17
Issue Date	1965-06-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40764
Type	departmental bulletin paper
File Information	37_1-18.pdf



リン酸触媒によるプロピレン重合油の構造について

第2報 C₉炭化水素

大塚 博
青村 和夫
川端 正紀

Structures of Propylene Polymers produced by Catalytic Polymerization with Solid Phosphoric Acid

II C₉ Hydrocarbons

Hiroshi OHTSUKA
Kazuo AOMURA
Masanori KAWABATA

Abstract

In this report, the structures of propylene trimers, obtained by pressure polymerization with solid phosphoric acid catalyst, were investigated.

As a result of FIA analysis, it was shown that with the exception of olefins no other hydrocarbon groups were present in the C₉ fraction.

A part of the fraction was hydrogenated to paraffin in order to determine the skeleton structures of the hydrocarbon component.

Rectification, gas chromatography and infrared spectroscopy were conducted on the original and the hydrogenated C₉ fractions in order to clarify their components.

The following hydrocarbons were found in the C₉ fraction and their existence was also predicted by the carbonium ion theory.

4, 6-Dimethylheptene-2 (trans)

or

4, 6-Dimethylheptene-3

and

2, 3, 5-Trimethylhexene-1.

1. 緒 言

石油工業において生産されるオレフィンガスを、適当な触媒の存在下で重合させることにより、オレフィン重合油が得られる。これは、合成洗剤の原料であるドデシルベンゼンや、燃料、潤滑油の酸化防止剤であるアルキルフェノール類など、石油化学原料として、ますます、用途が広がっている。このオレフィン重合油の性状は、原料オレフィンガスの種類、触媒、反

応条件などにより著しく異なる。これらが石油化学原料としてより広く、より多く使用されるためには、これら重合油の組成、構造などのさらに詳細な検討、説明が必要である。

本報告は、プロピレンを固体リン酸触媒の存在下で、加圧重合させた場合に得られる重合油のうち、C₉留分の組成、構造を究明しようとするものである。

2. 実験方法

C₉留分は、C₉留分の場合¹⁾より、はるかに多数の異性体を含み、ただ単に、精密蒸留、ガスクロマトグラフィ、赤外線吸収法等の組み合わせでは、その組成解析が困難である。したがって精密蒸留により、できるだけ少数成分の混合物に分離した留分に対して、水素添加を行ない、オレフィンパラフィンに変えて、これにガスクロマトグラフ、赤外線分光光度計などの分析機器を使用して解析を行なった。

2.1 精密蒸留による成分の分離

本実験に使用した精密蒸留装置は、協和 V-DL コンセントリック型精密分留装置で、その性能は、全還流時間；2時間以上、滴下速度；90～120 滴/分、還流比；1：30 で、理論段数；80 段である。

2.2 ガスクロマトグラフィによる分析ならびに単一成分の分離採取

本実験に使用したガスクロマトグラフは、島津製作所製 GC-2 A 型および GC-2 B 型である。操作条件は、カラム；PEG 6000、カラム内径；4 mm、長さ；3 m、温度；80°C、キャリアーガス；水素、流速；30 cc/min である。

ガスクロマトグラフィによる単一成分の分離採取については、クロマトグラム上の各ピークが、ベースラインまで下って切れる理想的な分離をするものがなかったため、別報¹⁾による方法に従った。

2.3 水素添加装置

サンプル量が少ないこと、常圧で反応させられ比較的操作简单であるなどを考えて、ハーシュバーグ (Hershberg) 式接触還元装置を使用した。

触媒としては、予備実験の結果、白金黒が適当であることが認められたので、これを反応温度 50°C で使用した。

2.4 赤外線分光光度計による分析

本実験においては、日立製作所製 EPI-2 型赤外線分光光度計を常法に従って使用した。

3. ガスクロマトグラフィによる主成分数の解析

ガスクロマトグラフィで成分数の検索を行なう前に、反応温度 150°C で加圧重合反応により生成したプロピレン重合油の精密蒸留を行なった。その C₉留分の精留曲線は、Fig. 1 に示すとおりである。

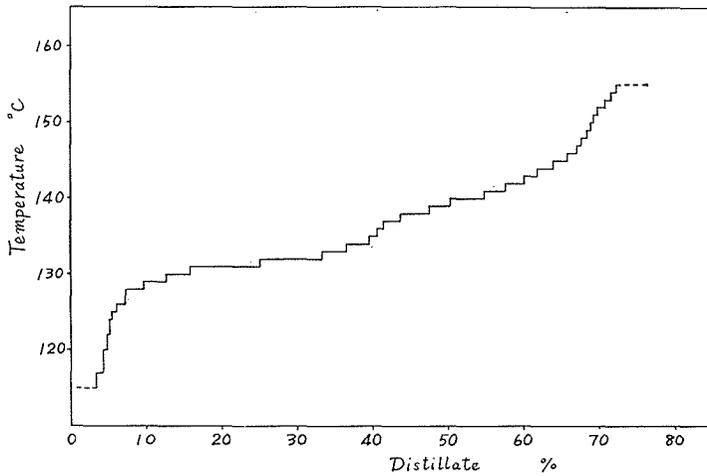


Fig. 1. Rectification Curve of C₉ Fraction of the Propylene Polymer

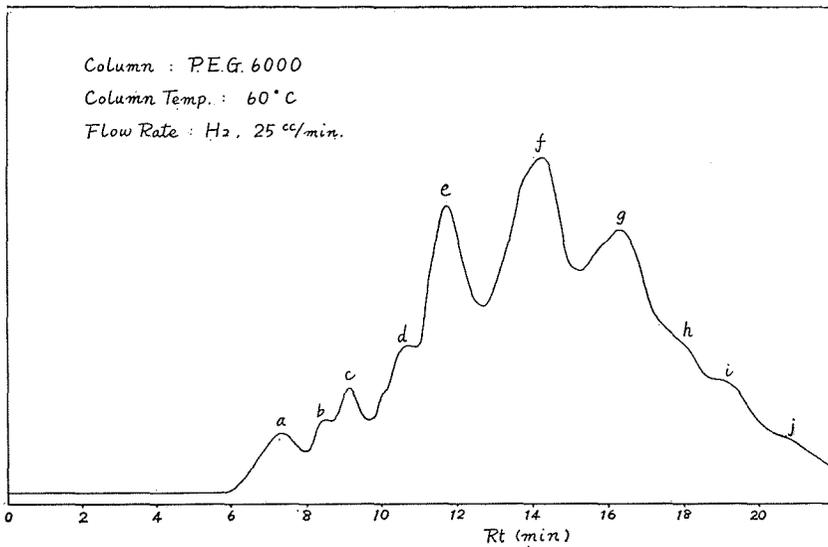


Fig. 2. Gaschromatogram of C₉ Fraction of the Propylene Polymer

ガスクロマトグラム上の注目するピークの成分の沸点が推定できると、すでに確認されている物質については、比較することができるので、Fig. 2のガスクロマトグラム上で命名した各ピークに着目して、これらの分布状態を調べた。2~3°C範囲でカットした精留分のガスクロマトグラムから各ピークについてその含有量を求め、曲線として表したものが、Fig. 3の分布曲線である。ただし、各成分の沸点を推定するのが主目的であるので、多少の歪みを修正して理想的な曲線として表わしてある。

このうち C₉ 留分と考えられる成分は、*n*-ノナンの沸点である 150.8°C と、*n*-オクタンの沸

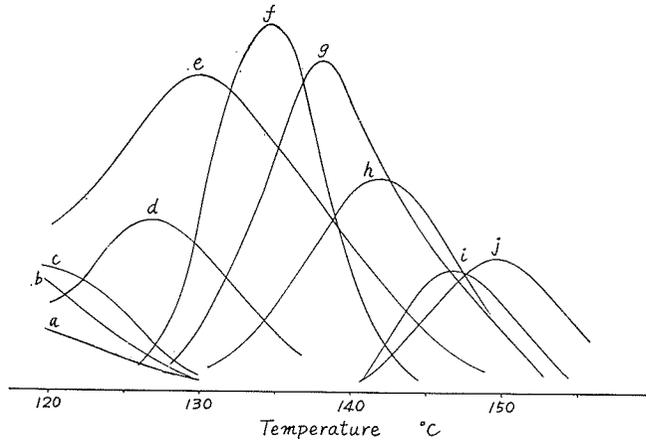


Fig. 3. Component Distribution Curves of C_9 Fraction of the Propylene Polymer

点である 125.6°C の間に含まれるものと考えられるので、少なくとも、d, e, f, g, h, i, j の 7 成分の含有が推定される。

4. オレフィンの水素添加

C_9 留分中に含まれるパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の分離は、FIA 法により容易になされる。パラフィン系炭化水素、芳香族炭化水素については、ガスクロマトグラフによる分離採取後、赤外線吸収スペクトルの解析という従来行ってきた方法をとることが可能である。オレフィン系炭化水素では、このような方法では解析困難である。しかし、 C_9 パラフィンについては、オレフィンに比較して、標準チャートが割合豊富に得られているし、異性体の数が比較的少なく赤外線吸収スペクトルの解析のみによってもある程度構造推定が可能である。それで、オレフィンの分析についても、これを水素添加してパラフィンに変じてその構造を解析する方法を採用した。

まず、 C_9 留分を FIA 法²⁾により分析したところ、パラフィン系炭化水素、芳香族炭

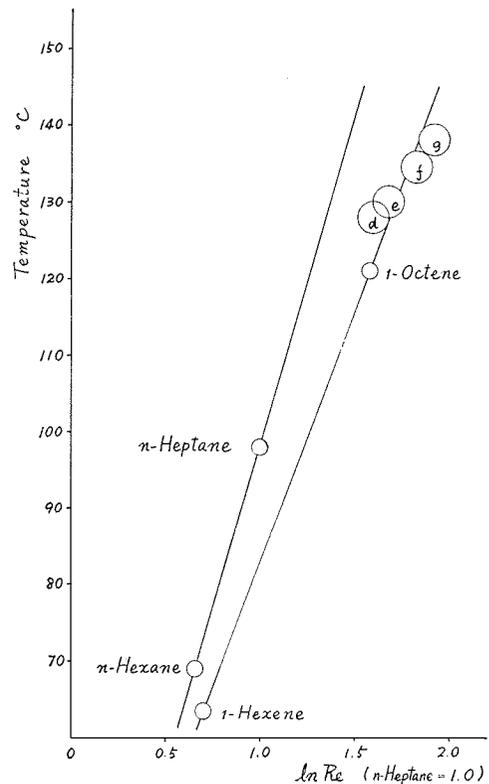


Fig. 4. Relation between the Boiling Point and the \ln (Relative Retention) of the Component Hydrocarbons

化水素は、いずれも存在せず、すべてオレフィン系炭化水素であることが認められた。

なお、ガスクロマトグラフィにおいて、TCP、PEG などのような極性の強い充填剤を使用した場合、種々の物質の沸点に対して、その Retention Volume あるいは、Relative Retention の対数をプロットすると、各同族体に関しては、ほぼ直線のえられることが一般に認められている⁹⁾。Fig. 3 の分布曲線から推定した沸点を用い、Fig. 4 でこの関係を観察したところ、いずれもオレフィン系炭化水素であることが確認された。

4.1 水素添加して生じたパラフィンの主成分数の解析

数回の分別蒸留の結果、比較的良好に分離された沸点 130°C と推定される留分 e と、同じく 134.5°C と推定される留分 f のガスクロマトグラムを Fig. 5 に示す。これらを、それぞれ水素添加した結果は、Fig. 6 に示されるように、少なくとも留分 e_H については 2 成分、留分 f_H については 3 成分の存在が認められた。

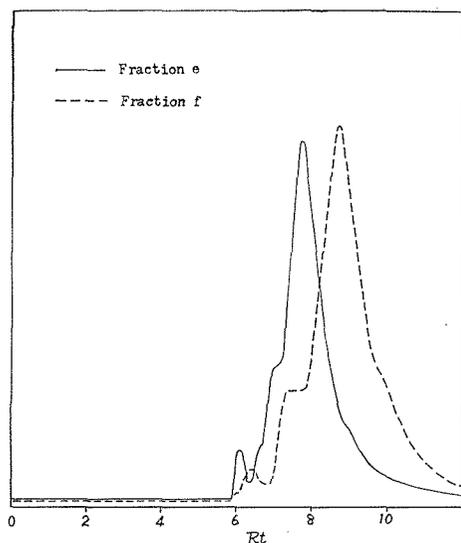


Fig. 5. Gaschromatogram of the Fraction e and f

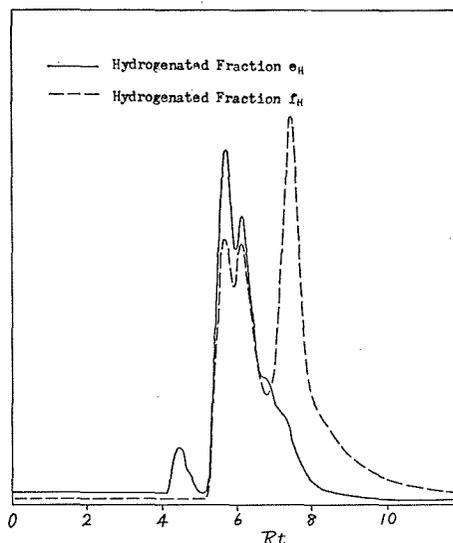


Fig. 6. Gaschromatogram of the Hydrogenated Fraction e_H and f_H

4.2 分離採取の結果

Fig. 7 および Fig. 8 は、水素添加した留分 e_H および留分 f_H を、ドライアイス-アセトンを寒剤とした、トラップをガスクロマトグラフに装置して分離採取したもののガスクロマトグラムである。分離成分 e_{H-1} , f_{H-1} , f_{H-3} は、比較的良好に分離されているが、 e_{H-2} , f_{H-2} は、それぞれ e_{H-1} , f_{H-1} と Retention Time が接近しているために、その分離採取は、技術的にきわめて困難で、本実験ではついに単一成分として Fig. 7 以上に分離することはできなかった。したがって、 e_{H-2} については、 e 成分全体を水素添加したものと、単一成分として採取した e_{H-1} 成分の赤外線吸収スペクトルを互いに比較して推定を行なう。 f_{H-2} についても、 f_{H-1} 成分と f_{H-1} , f_{H-2} を f_{H-3} と分離した f'_H 成分の赤外線吸収スペクトルを比較した。

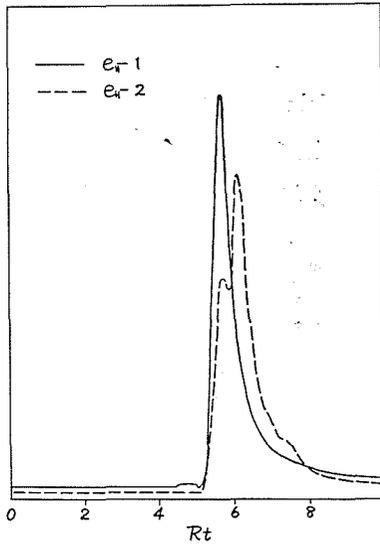


Fig. 7. Gaschromatogram of the Hydrogenated Fraction e_H after Separation

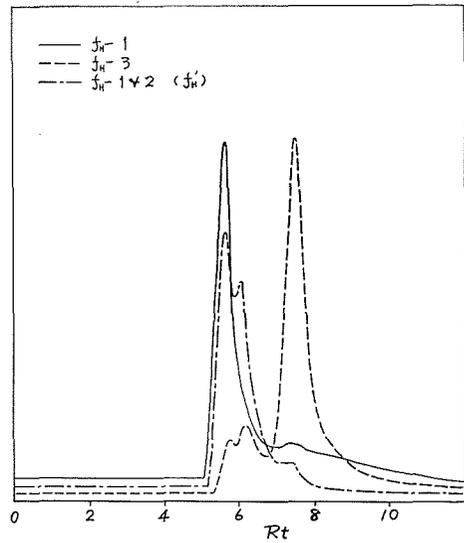


Fig. 8. Gaschromatogram of the Hydrogenated Fraction f_H after Separation

5. 赤外線吸収によるプロピレン重合油の構造解析

一般にオレフィン重合油を赤外線吸収法によつて分析を行なう場合に、オレフィンの二重結合の数種のタイプにより、吸収帯およびその強度が異なる。これと、水素添加生成物の骨格構造の究明とあいまって、オレフィン構造の推定が可能となるわけである。

すなわち、オレフィンのタイプを知るには、 $1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 領域がよく、これらの振動数は、二重結合の炭素原子に隣接する水素原子の変角振動の振動数であつて、 1000 cm^{-1} 以上では非常に弱い。また、パラフィンの特性基の各種の吸収についても種々の報告⁴⁾がなされているが、やはり $1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ の指紋領域に多くの吸収があらわれており、主にこの領域を中心にして解析を行なつた。

5.1 プロピレン重合油の赤外線吸収スペクトル

留分 e および留分 f の赤外線吸収スペクトルは、それぞれ Fig. 9, Fig. 10 のとおりである。

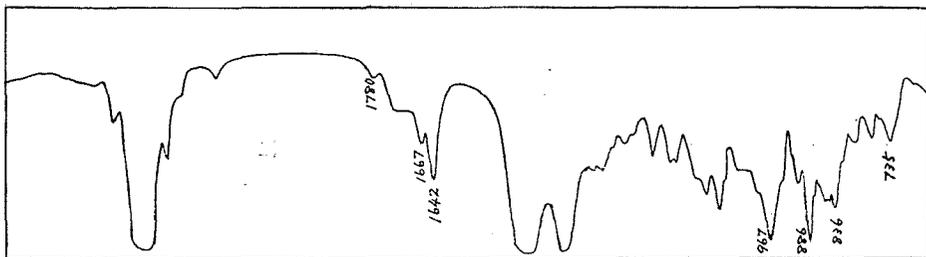


Fig. 9. Infrared Spectrum of the Fraction e

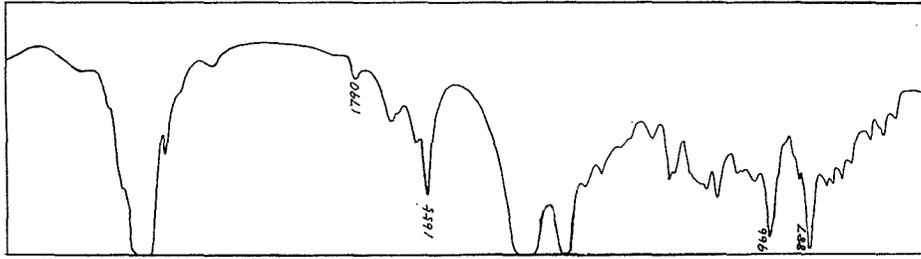


Fig. 10. Infrared Spectrum of the Fraction *f*

これらのスペクトルにおいて、強い吸収の現われているのは、3000~2800, 1667, 1655, 1642, 1465, 1382, 967, 887, 840~800, および 736 cm^{-1} であるが、これらの振動のうち、オレフィンの構造に特に関係のある主なものについて解析すると次のとおりである。

1655 cm^{-1} ; RR'C=CH₂ 型オレフィンの C=C 伸縮振動による吸収

1642 cm^{-1} ; RCH=CH₂ 型オレフィンの C=C 伸縮振動による吸収

967 cm^{-1} ; RCH=CHR' (trans) 型オレフィンの面外変角振動による吸収

886 cm^{-1} ; RR'C=CH₂ 型オレフィンの面外変角振動による吸収

840~800 cm^{-1} ; RR'C=CHR'' 型オレフィンの CH 面外変角振動による吸収

また、弱い吸収として認められるもののうちオレフィンの構造と関係のあるものは次のとおりである。

1780 cm^{-1} 付近; RR'C=CH₂ 型オレフィンの面外変角振動の倍音による吸収

1667 cm^{-1} ; RR'C=CHR'' 型オレフィンの C=C 伸縮振動による吸収

1305 cm^{-1} ; RCH=CHR' (trans) 型オレフィンの面内変角振動による吸収

5.2 水素添加によるパラフィンの赤外線吸収スペクトル

Fig. 11 および Fig. 12 に水素添加した留分 *e_H*, 留分 *f_H* のそれぞれの赤外線吸収スペクトルを、また、Fig. 13 以下にこれらの各成分をガスクロマトグラフにより分離採取したものの赤外線吸収スペクトルを示す。

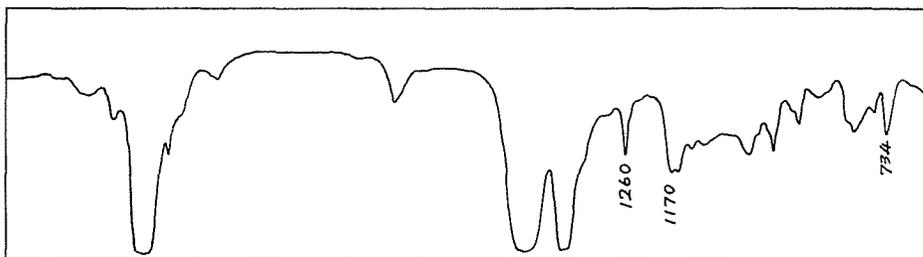


Fig. 11. Infrared Spectrum of the Hydrogenated Fraction *e_H*

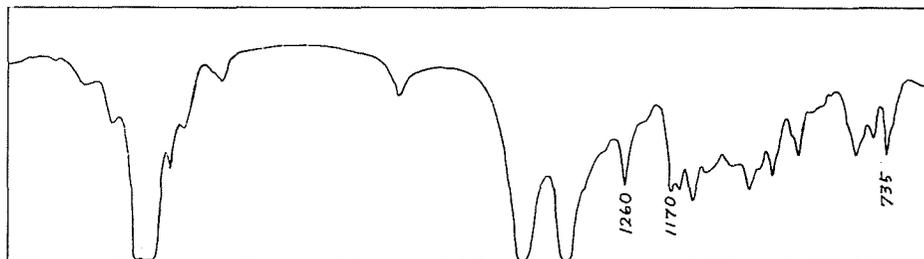
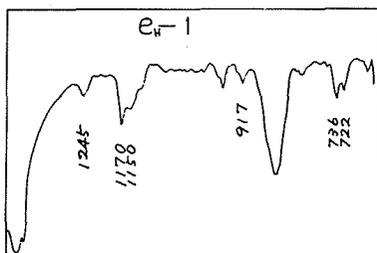
Fig. 12. Infrared Spectrum of the Hydrogenated Fraction f_H 

Fig. 13. Infrared Spectrum

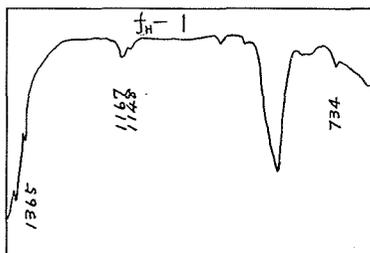


Fig. 14. Infrared Spectrum

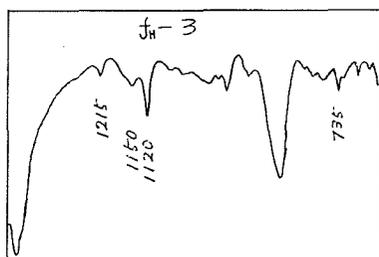


Fig. 15. Infrared Spectrum

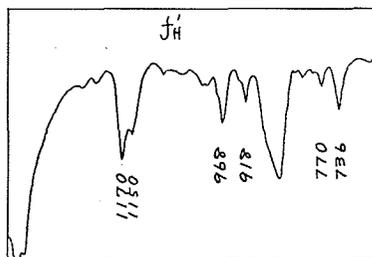


Fig. 16. Infrared Spectrum

これらの吸収のうち、飽和炭化水素としての特性を現わすものは、 CH_3 基および CH_2 基の伸縮および変角振動である $3000\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ および $1470\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ の領域を除外すると、次のとおりである。

1260 cm^{-1} ; これは、 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{R} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 型のパラフィンによる吸収と考えられる。

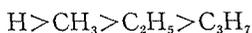
1170 cm^{-1} および 1150 cm^{-1} ; 前者の吸収は、 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ 型のパラフィンによるもので

あり、この特性吸収は、 917 cm^{-1} にもみられる。後者の吸収は、 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ 型のパラフィンの吸収と考えられる。

734~735 cm^{-1} ; これは, n -プロピル基 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ の型のパラフィンの吸収と思われる。なお, $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$) 型のパラフィンの吸収として現われる 725~720 cm^{-1} の吸収は, 全く存在していない。

5.3 C₉ オレフィンの生成機構

プロピレンより C₉ オレフィンが, Whitmore⁵⁾ らの提唱したカルボニウムイオン機構に従って一次的に生成すると仮定すれば, 次のように考えられるであろう。また, 一般に分極の方向は, 二重結合の両側についている置換基の電気陰性度の大小によって左右されるが, 電気陰性度は

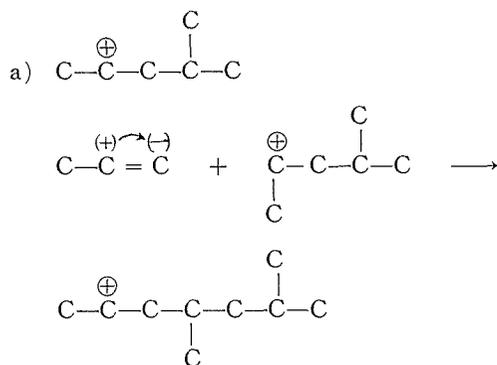


のように, 置換基の分子量の大きいものほど小さい。したがってプロピレンでは (I)



のように分極するのがふつうである。しかし, (II) のような分極もある程度の存在が予想されるが, リン酸触媒により (II) のような分極を経て生成したと考えられる C₉ オレフィンはきわめて少ないので, 主として (I) の分極について生成物を推論する。

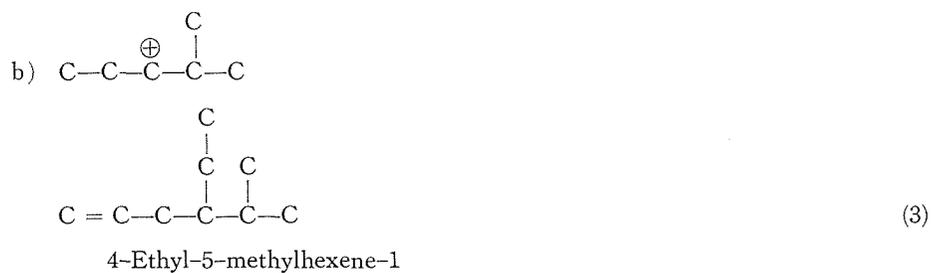
まず, 二量体生成の中間体であるヘキシルカルボニウムイオンがプロピレンと反応する場合は次のような C₉ オレフィンが生成する。



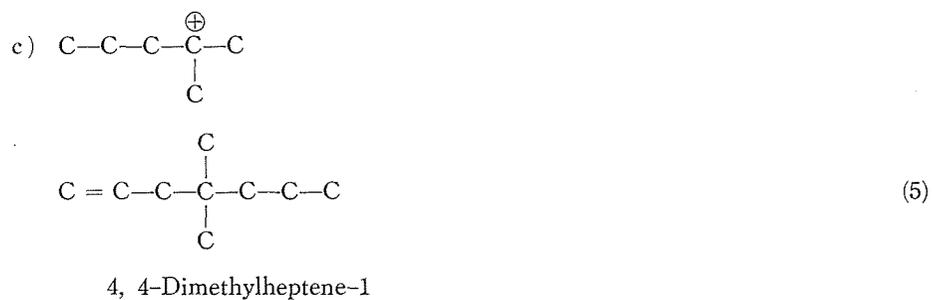
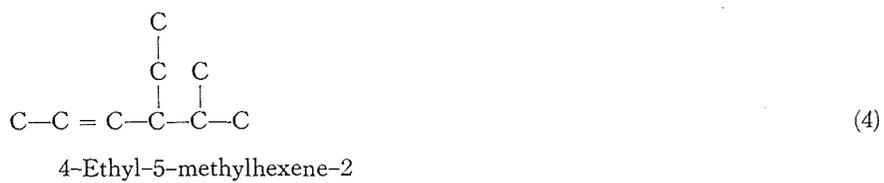
したがって



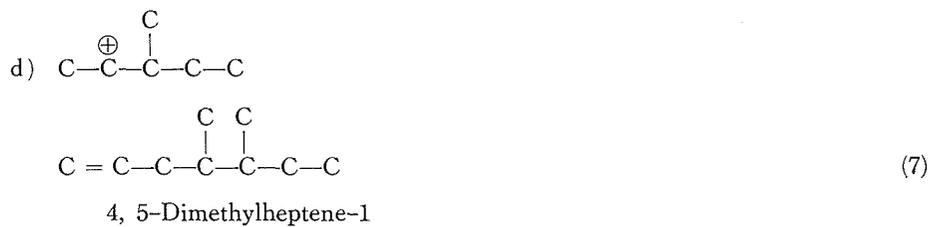
および



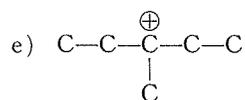
および



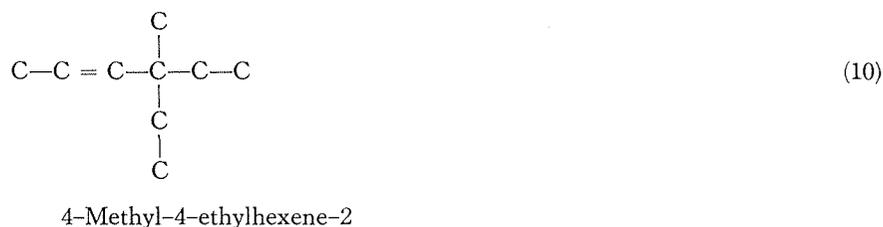
および



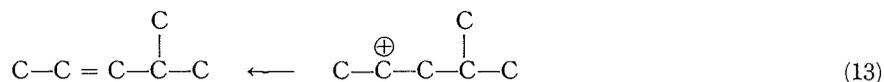
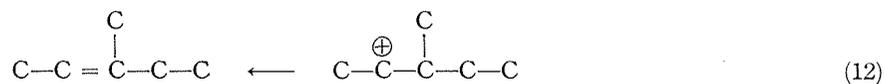
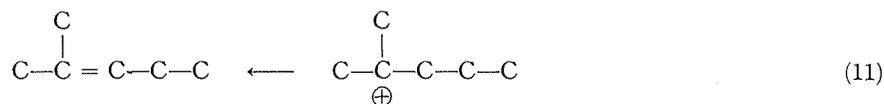
および



および

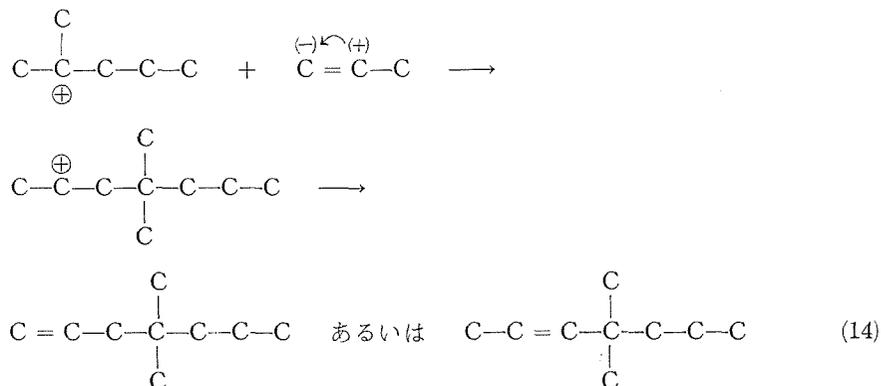


次に、プロピレンがカルボニウムイオンとなり既成の二量体と反応する場合であるが、一般に分子量の大きいもののほうがよりカルボニウムイオンになりやすいと考えられるので、比較的少ない反応と予想される。リン酸触媒により生成した C_6 オレフィン中には、2-メチルペンテン-2、3-メチルペンテン-2、4-メチルペンテン-2などの存在が多いが、これらはそれぞれ次のようなカルボニウムイオンから生成された公算が大きい。

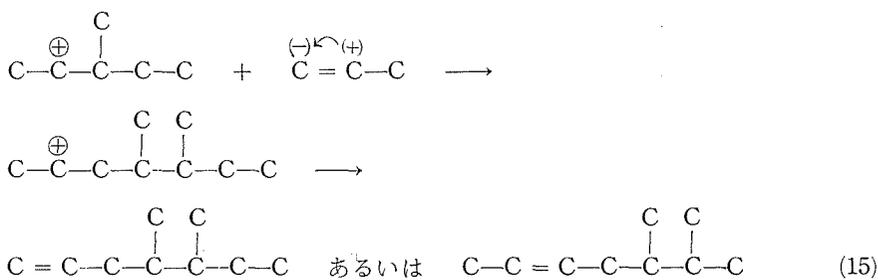


リン酸触媒によるプロピレンの重合体中で最も生成量の多いのは C_6 オレフィンであるが、これは前述のヘキシルカルボニウムイオンが C_6 オレフィンとなって安定化するよりも、このヘキシルカルボニウムイオンがさらにプロピレンと反応して C_9 オレフィンを生成する反応速度のほうが速いからである。したがって、 C_9 オレフィン中には、この3種のヘキシルカルボニ

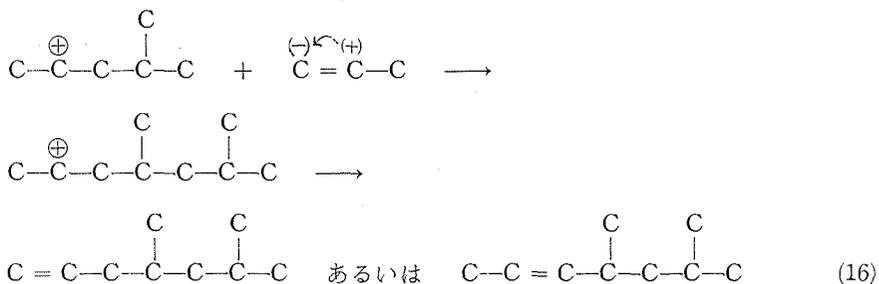
ウムイオンとプロピレンと反応して生成した構造を有するものが多いと考えることはきわめて妥当である。すなわち、



4, 4-Dimethylheptene-1 or 2



4, 5-Dimethylheptene-1 or 2

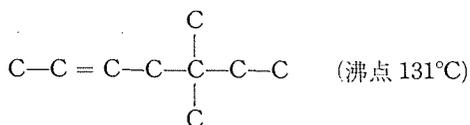


4, 6-Dimethylheptene-1 or 2

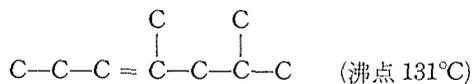
5.4 C₉ オレフィンの構造の解析

(1) e 成分

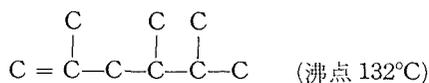
この成分は、成分分布曲線から沸点 130°C 近傍と推定されたが、これに近い沸点を有する C₉ オレフィンには、5.3 における (2), (16) 沸点 130°C, (5), (14) 沸点 131°C, (6), (14) 沸点 131°C のほか



5, 5-Dimethylheptene-2



4, 6-Dimethylheptene-3



2, 4, 5-Trimethylhexene-1

があり、これらを水素添加した場合に得られるパラフィンとしては、



2, 4(4, 6)-Dimethylheptane



4, 4-Dimethylheptane



3, 3(5, 5)-Dimethylheptane



2, 3, 5(2, 4, 5)-Trimethylhexane

の4つが存在する。

e_H-1 成分を分離採取した場合の赤外線吸収スペクトル (Fig. 13) では、1245, 1170, 1150, 917, 736, 722 cm^{-1} の各吸収が強くあらわれているが、API 標準チャートに載っている19種のパラフィンの中には、これと一致するものはない。しかし、この赤外線吸収スペクトルにお

いて、1170, 917 cm^{-1} の $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ 型、および 1150 cm^{-1} の $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ 型パラフィ

ンの特性吸収が支配的であることから、前記のパラフィンのうち (1') である可能性が最も大きい。

精留分 *e* の赤外線吸収スペクトル (Fig. 9) では、 $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (trans), $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$, $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 型の各オレフィンの吸収が一通り認められるが、先に構造推定した



4, 6-Dimethylheptene-2



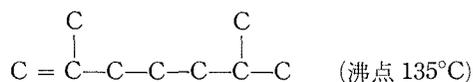
4, 6-Dimethylheptene-3

のいずれかである可能性が大きく、(17) は 4-メチルペンテンの中間体である $\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ とプロピレンより理論的に生成可能なものであり、(18) はその二重結合が内部に移動したものである。

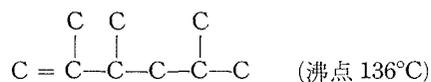
eu-2 成分については、少量のため前述のように分離採取することができなかつたので、比較によつて解析を行なつた。しかし、二つのスペクトルにおいて最も異なる点は、 1260 cm^{-1} および 734 cm^{-1} の二点だけであり、推定することさえ困難である。

(2) *f* 成分

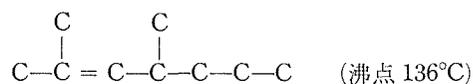
沸点 135°C 付近の C_9 オレフィンには、5・3 における (8) 沸点 135°C , (9) 沸点 136°C のほか



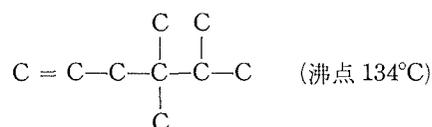
2, 6-Dimethylheptene-1



2, 3, 5-Trimethylhexene-1



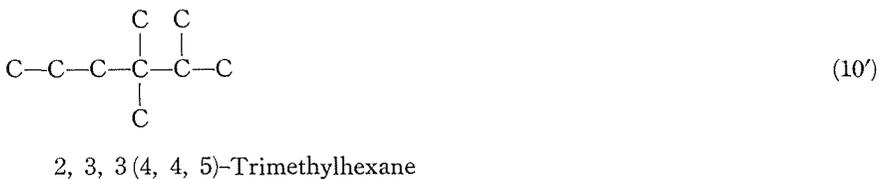
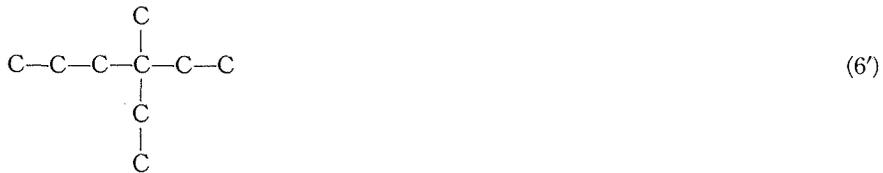
2, 4-Dimethylheptene-2



4, 4, 5-Trimethylhexene-1

などがある。

これらを水素添加して生成するパラフィンは、次の6種である。

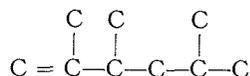


f_{H-1} は、試料の量が十分ではなく読みにくいが、 f_H 混合成分の赤外線吸収スペクトルと比べて類似性が強い。これは、結果として十分に分離できなかったためと思われる。

API 標準チャートには、(8')および(10')のパラフィンが含まれているが、 f_H のスペクトルは、これらよりむしろ、3-メチルオクタンに類似している。しかし、 f_H は混合物であり、 f_{H-1} の分離状態が思わしくないとするれば、解析することは難しい。

f_{H-3} の赤外線吸収は、2, 3, 5-トリメチルヘキサンの API 標準チャートとほぼ一致した。

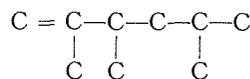
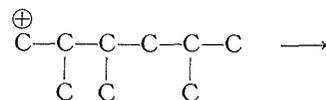
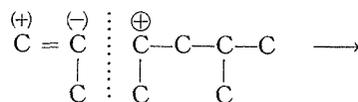
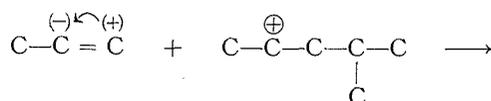
精留分 f の赤外線吸収スペクトルによると、 $1655, 887 \text{ cm}^{-1}$ などの $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ 型オレフィンの特性吸収が支配的であるので、



2, 3, 5-Trimethylhexene-1

と考えられる。

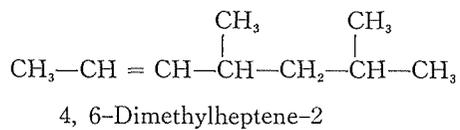
この2, 3, 5-トリメチルヘキセン-1の生成機構については、プロピレンの分極を $\overset{(+)}{\text{C}}-\overset{(-)}{\text{C}}=\overset{(-)}{\text{C}}$ と考えて、これがヘキシルカルボニウムイオンに作用するとすれば、5・3で述べたようにトリメチル型の生成物は生成しない。しかし、 $\overset{(-)}{\text{C}}-\overset{(+)}{\text{C}}=\overset{(+)}{\text{C}}$ 型の分極もある程度の存在が考えられるので、これが次のような構造のヘキシルカルボニウムイオンと反応する場合には、次式に示すように2, 3, 5-トリメチルヘキセン-1の生成も理論的に推論可能である。



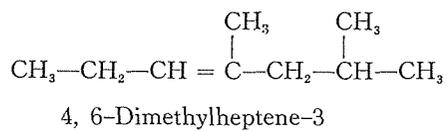
6. プロピレン重合油における C₉ オレフィンの 構造解析に対する総括

固体リン酸触媒によるプロピレンの加圧重合によって生成した重合油中の C₉ 留分を、精密蒸留によって分留したもの、および、これを水素添加して生成した飽和炭化水素に対して、ガスクロマトグラフィ、赤外線吸収法などにより分析し、これを API 赤外線吸収スペクトルデータと比較することにより、生成されている C₉ 炭化水素の構造を確認する方針で研究を行った。

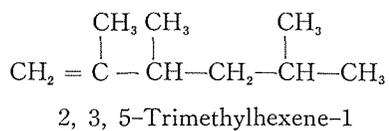
FIA 分析法などにより、C₉ 留分はすべてオレフィンで、飽和炭化水素、芳香族炭化水素は、全く存在していないことが認められた。水素添加して生成された C₉ パラフィンの異性体は理論的に 35 種類存在するが、本研究で使用したガスクロマトグラフ充填剤で十分な分離採取ができないなどの理由で、構造解析はきわめて困難であった。この中で存在が確認された成分は、



または



および



などである。

引用文献

- 1) 大塚・青村：石油学会誌，**3**，38 (1960).
- 2) ASTM Designation：D 1319-55 T.
- 3) Tenney：*Anal. Chem.*，**30**，2 (1958).
- 4) McMurry：*et al.*，*Anal. Chem.*，**24**，318 (1952).
Colthup：*J. Opt. Soc. Am.*，**40**，397 (1950).
Lunde：*et al.*，*J. A. C. S.*，**77**，1647 (1955).
- 5) Whitmore：*I. E. C.*，**26**，94 (1934).