



Title	アルカリ触媒によるプロピレンの2量化反応（第1報）：アルカリ金属触媒によるプロピレンの2量化反応
Author(s)	尾崎, 毅洋; Ozaki, Takehiro; 米田, 徳彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 50, 127-137
Issue Date	1968-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40901
Type	departmental bulletin paper
File Information	50_127-138.pdf



アルカリ触媒によるプロピレンの2量化反応 (第1報)

— アルカリ金属触媒によるプロピレンの2量化反応 —

尾崎 毅洋* 米田 徳彦*

青村 和夫** 大塚 博*

(昭和43年8月30日受理)

Dimerization of Propylene with Alkali Catalysts (I)

— Dimerization of Propylene with Alkali Metal Catalysts —

Takehiro OZAKI, Norihiko YONEDA, Kazuo AOMURA
and Hiroshi OHTSUKA

(Received August 30, 1968)

Abstract

Dimerization of propylene was investigated in the presence of alkali metal catalysts.

Under optimum reaction conditions (reaction temperature: 180°C, reaction pressure: 200 kg/cm², reaction time: 5 hrs, amount of catalyst: 0.05 mol/1 mol propylene), the following results were obtained. propylene conversion rate: 84.7%, liquid polymer yield: 63.8% (feed propylene base), 75.4% (reacted propylene base), dimer content in liquid polymer: 94.4%. The conversion rate of propylene increased with the increase of reaction temperature and reaction time. However, under severe reaction conditions, unfavorable thermal decomposition occurred resulting in a decrease in liquid polymer yield and the migration of double bonds from the 1-to 2-position in the dimer molecules was observed.

By adding ethyl alcohol to the reaction mixture after the reaction, from which the unreacted propylene was expelled prior to this treatment, an evolution of an appreciable amount of propylene was observed. This result suggested the existence of $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:]^- \text{K}^+$ in the reaction mixture as a reaction intermediate.

1. 緒 言

アルカリ金属は、アルキルベンゼンの側鎖アルキル基のアルキル化反応、オレフィンの異性化反応、オレフィンの重合反応などに対し触媒活性を有する。

このうち、オレフィンの2量化反応に対して、Pines¹⁾らが詳細に研究しており¹⁾、プロピレンの2量化に対する反応機構についても Shaw²⁾らの報告がある²⁾。また、Wilkesはカリウム

* 応用化学科第3講座

** 工業分析化学第2講座

がプロピレンから4-メチルペンテン-1を得るのに適した触媒であると報告している³⁾。これらの重合反応の機構はいずれもアルキル金属とオレフィンとより形成されるアリルカルバニオン (allyl carbanion) が中間体になるものとして説明されている。

本研究では、カリウム触媒によりプロピレンの2量化反応を行ない、その最適反応条件を検索し、反応生成物の組成についてもカルバニオン中間体説に基づいて考察を行なった。

2. 実験方法

重合実験は内容積 500 cc の上下電磁攪拌式オートクレーブを用いて行なった。

実験装置の組合わせを Fig. 1 に示す。

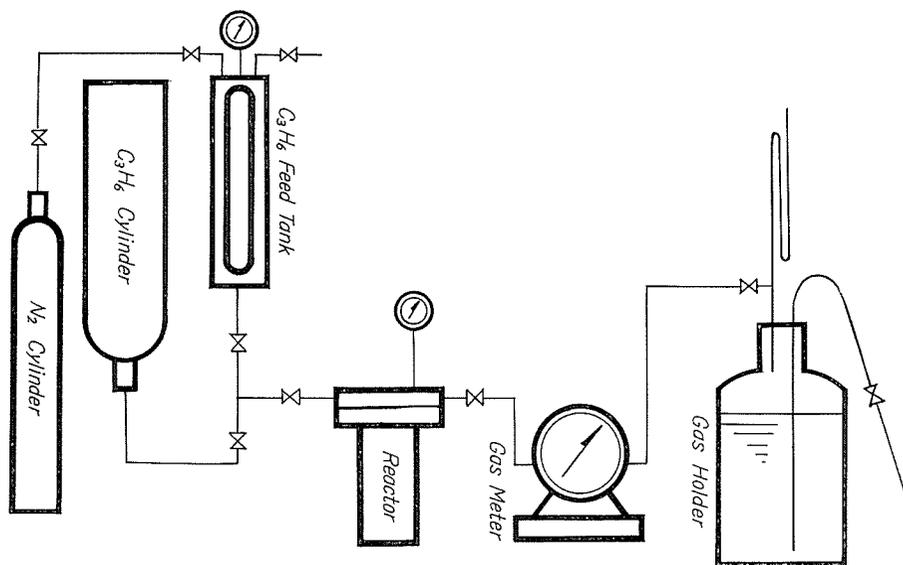


Fig. 1. Experimental Apparatus.

重合実験に先立ち、オートクレーブ内は、50 kg/cm² の窒素で3回置換を行ない、しかるのち原料プロピレンを加圧計量器 (計量用耐圧ガラス付) により所定量オートクレーブ内に導入する。反応温度までの昇温時間は40分とした。

反応生成油は100 cc 枝付フラスコにより、その50 cc を単蒸留し、~75°C 留分までをプロピレン2量体として分留した。生成2量体の組成分析はガスクロマトグラフ (T.C.P.; 3 m, カラム温度; 40°C, キャリアガス; 水素) および赤外分光光度計などによった。

なお、以下の図表に用いられるプロピレン転換率、重合油収率、2量体選択率ならびに2量体収率は次の定義にしたがって計算を行なった。

プロピレン転換率 (Propylene Conversion %)

$$= \frac{\text{試料プロピレン } (\ell) - \text{未反応プロピレン } (\ell)}{\text{試料プロピレン } (\ell)} \times 100 (\%)$$

重合油収率 (Polymer Yield)

$$= \frac{\text{重合油得量 (g)}}{\text{試料プロピレン (g)}} \times 100 (\%)$$

2量体選択率 (Dimer Content)

$$= \frac{\text{2量体得量 (g)}}{\text{重合油得量 (g)}} \times 100 (\%)$$

2量体収率 (Dimer Yield)

$$= \frac{\text{2量体得量 (g)}}{\text{試料プロピレン (g)}} \times 100 (\%)$$

3. 実験結果ならびに考察

3.1. 反応温度の影響

反応温度を 125~225°C までに種々変化させ、反応圧力 200 kg/cm²、反応時間 5 時間、触媒量 0.05 モル・カリウム/1 モル・プロピレンの条件下でプロピレンの重合反応を行なった結果を Fig. 2 に示す。

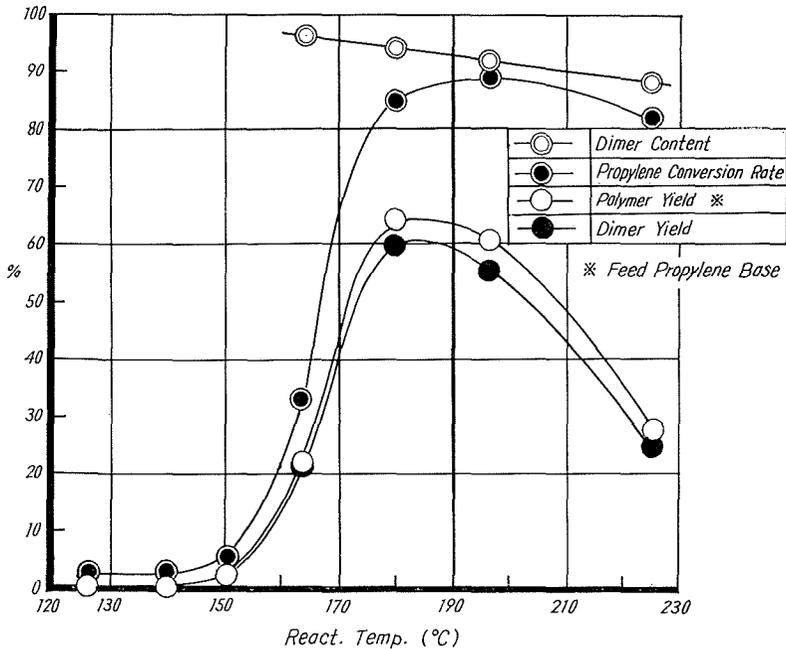


Fig. 2. Effect of Reaction Temperature.

Fig. 2 から明らかなようにプロピレン転換率は反応温度の上昇とともに増加し、200°C 前後を最大としている。一方重合油得率は反応温度 180°C に最大値をもち、さらに反応温度を上昇させると低下する。反応温度が 200°C 以上で重合油得率が著しく減少する理由は、反応後の

廃ガス中にメタン、エタン、プロパンが多くなることが認められると同時に、触媒に付着するスラッジ状物質が増加することなどから、原料プロピレンや生成油が熱分解類似の反応を受けているためと考えられる。また、2量体選択率が反応温度の上昇とともに低下の傾向を示すのは、反応温度の上昇に伴い3~4量体の生成が増加するためと考えられる。

生成2量体組成の反応温度による影響を Table 1 に示す。本反応において、4-メチルペンテン-1 の生成が主反応であるが、反応温度の上昇とともに2重結合の移動による異性化反応が顕著になるため熱力学的に安定な4-メチルペンテン-2 の生成が多くなり、その結果、表中における A/(B+C) 値が減少している。

Table 1. Effect of Reaction Temperature on Dimer Composition

React. Temp. (°C)	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H%	I%	J%	A/(B+C)
164	73.17	5.58	15.02	0.55	0.00	3.79	0.00	0.81	0.69	0.39	3.55
180	50.4	8.63	27.7	2.53	0.44	2.20	0.42	1.96	4.06	1.65	1.39
197	41.7	11.14	35.32	3.56	0.36	0.82	0.20	1.69	3.82	1.40	0.897
226	29.53	14.31	39.11	5.45	1.31	0.91	0.29	1.32	6.19	1.58	0.552

A : 4 Methyl Pentene 1

E : Hexene 1

I : 2 Methyl Pentene 2

B : 4 Methyl Pentene 2 (cis)

F : 2 Methyl Pentene 1

J : Hexene 3

C : 4 Methyl Pentene 2 (trans)

G : Hexene 2 (cis)

D : 2 Methyl Pentane

H : Hexene 2 (trans)

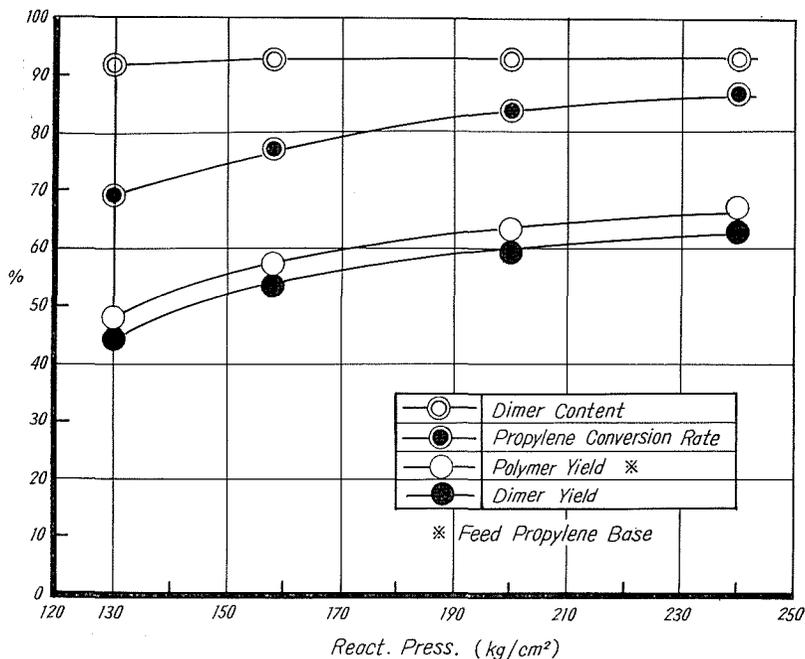


Fig. 3. Effect of Reaction Pressure.

3.2. 反応圧力の影響

反応圧力の反応におよぼす影響についての結果を Fig. 3 に示す。なお他の反応条件は、反応温度 180°C、反応時間 5 時間、触媒量 0.05 モル・カリウム/1 モル・プロピレンとした。

Fig. 3 からプロピレン転換率、重合油得率などは反応圧力の上昇とともに増加するが、200 kg/cm² 以上の反応圧力下では大きな差はなくなることがわかる。また 2 量体選択率はほぼ一定で反応圧による影響はほとんど認められない。生成 2 量体組成 (Table 2) に対しても反応圧力のおよぼす影響はほとんどない。

Table 2. Effect of Reaction Pressure on Dimer Composition

React. Press. (kg/cm ²)	A %	B %	C %	D %	E %	F %	G %	H %	I %	J %	A/(B+C)
130	53.43	8.50	25.42	2.56	0.45	2.12	0.35	1.62	3.95	1.60	1.58
158	52.23	8.65	25.20	2.93	0.62	2.61	0.52	1.75	3.92	1.57	1.54
200	50.4	8.63	27.7	2.53	0.44	2.20	0.42	1.96	4.06	1.65	1.39
240	50.53	8.38	27.33	2.96	0.47	2.00	0.48	1.52	4.62	1.71	1.42

A : 4 Methyl Pentene 1

B : 4 Methyl Pentene 2 (cis)

C : 4 Methyl Pentene 2 (trans)

D : 2 Methyl Pentane

E : Hexene 1

F : 2 Methyl Pentene 1

G : Hexene 2 (cis)

H : Hexene 2 (trans)

I : 2 Methyl Pentene 2

J : Hexene 3

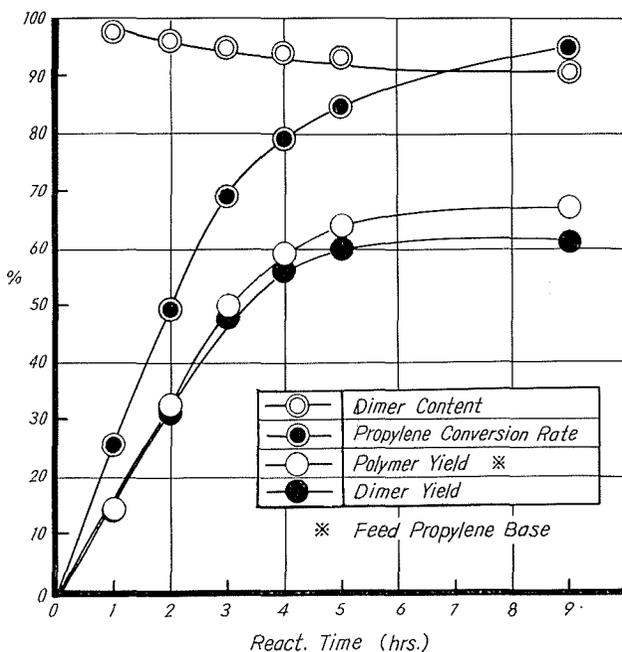


Fig. 4. Effect of Reaction Time.

3.3. 反応時間の影響

反応温度 180°C, 反応圧力 200 kg/cm², 0.05 モル・カリウム/1 モル・プロピレンの条件下で反応時間を種々変化させた結果を Fig. 4 に示す。

反応時間とともにプロピレン転換率は増加するが、重合油得率は反応時間5時間以上でほぼ一定となる。この理由は反応時間が長い場合、生成物の分解反応が生じ、スラッジ状物質の生成が顕著になるためであると考えられる。また、2量体選択率は反応時間とともに減少する傾向が認められるが、反応時間とともに3~4量体の生成が著しくなるためと考えられる。

Table 3 および Fig. 5 に生成2量体組成に対する反応時間の影響を示す。反応時間が長くなるにしたがい、2重結合の異動による異性化が生じ、成分 A の量や F の量が減少し、B, C, あるいは D や I が増加する。すなわち熱力学的に不安定な α -オレフィンが最初生成する

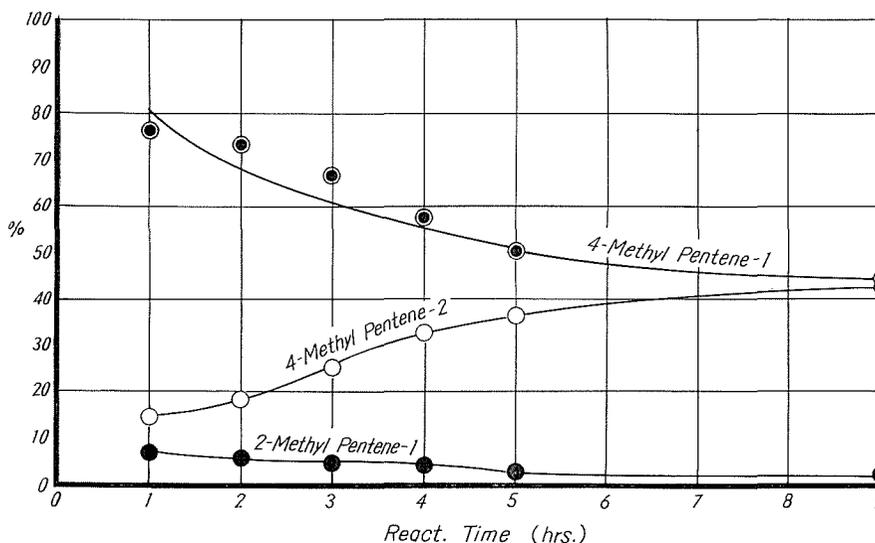


Fig. 5. Effect of Reaction Time on Dimer Composition.

Table 3. Effect of Reaction Time on Dimer Composition

React. Time (hrs.)	A %	B %	C %	D %	E %	F %	G %	H %	I %	J %	A/(B+C)
1	76.26	4.72	9.99	0.74	0.00	5.54	0.00	0.99	1.10	0.66	5.18
2	73.2	5.17	12.28	0.96	0.11	5.04	0.00	1.48	0.85	0.93	4.19
3	66.76	6.28	18.60	1.10	0.16	3.17	0.26	1.57	1.33	0.77	2.68
4	57.72	7.58	24.46	1.40	0.26	2.43	0.44	2.08	2.52	1.11	1.80
5	50.4	8.63	27.7	2.53	0.44	2.20	0.42	1.96	4.06	1.65	1.39
9	44.2	10.07	32.55	4.43	0.48	0.90	0.45	1.47	4.17	1.27	1.04

A: 4 Methyl Pentene 1

E: Hexene 1

I: 2 Methyl Pentene 2

B: 4 Methyl Pentene 2 (cis)

F: 2 Methyl Pentene 1

J: Hexene 3

C: 4 Methyl Pentene 2 (trans)

G: Hexene 2 (cis)

D: 2 Methyl Pentane

H: Hexene 2 (trans)

がこれが次第に安定な内部オレフィンに異性化することが認められる。

3.4. 触媒量の影響

反応温度 180°C, 反応圧力 200 kg/cm², 反応時間 5 時間, 導入プロピレン量 4.16 モルの条件下で触媒量を種々変化させたときの結果を Fig. 6 に示す。0.05 モル・カリウム/1 モル・プロピレンの触媒量まではプロピレン転換率, 生成油得率ともに増加するが, それ以上に触媒を用いても大きな影響は与えない。2 量体選択率は触媒量によらず, ほぼ一定であり, 生成 2 量体組成 (Table 4) も触媒量によって大きな影響を与えない。

以上の諸結果より, カリウム触媒によるプロピレン 2 量体を得るための最適反応条件は,

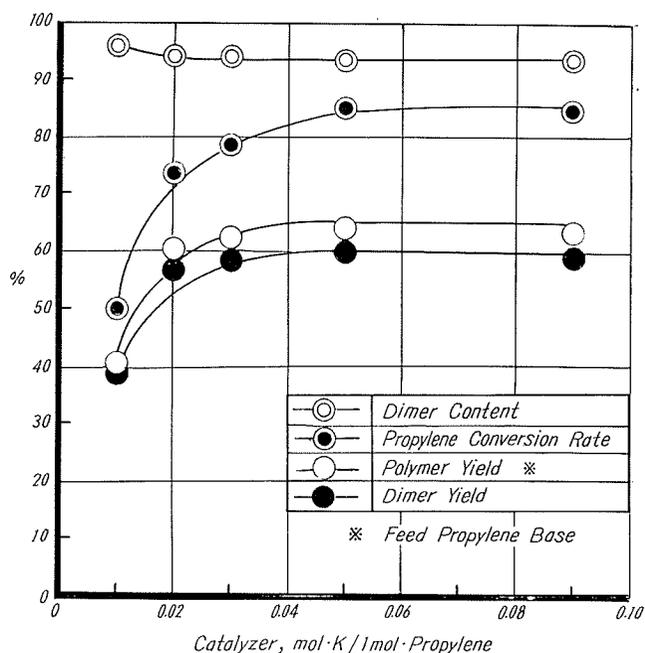


Fig. 6. Effect of Catalyst Amount on Dimer Composition.

Table 4. Effect of Catalyst Amount on Dimer Composition

Catalyst / 1 mol mol K / Prop.	A %	B %	C %	D %	E %	F %	G %	H %	I %	J %	A/(B+C)
0.01	55.78	6.59	23.48	0.91	0.97	2.80	0.31	1.53	6.16	1.47	1.86
0.02	53.6	7.92	26.07	1.73	0.44	2.45	0.58	2.04	3.84	1.34	1.58
0.03	56.8	8.25	25.27	1.93	0.14	2.03	0.12	1.56	2.87	1.01	1.69
0.05	50.4	8.63	27.7	2.53	0.44	2.20	0.42	1.96	4.06	1.65	1.39
0.09	54.25	8.34	26.0	3.14	0.43	2.26	0.30	1.55	2.82	0.92	1.58

A: 4 Methyl Pentene 1

B: 4 Methyl Pentene 2 (cis)

C: 4 Methyl Pentene 2 (trans)

D: 2 Methyl Pentane

E: Hexene

F: 2 Methyl Pentene 1

G: Hexene 2 (cis)

H: Hexene 2 (trans)

I: 2 Methyl Pentene 2

J: Hexene 3

反応温度 180°C、反応圧力 200 kg/cm²、触媒使用量 0.05 モル・カリウム/1 モル・プロピレン、反応時間 5 時間であり、得られる結果は Table 5 のごとくである。また、生成 2 量体組成は 4-メチルペンテン-1: 50.4%、4-メチルペンテン-2: 8.63% (シス), 27.7% (トランス), 2-メチルペンテン-1: 2.20%, 2-メチルペンテン-2: 4.06%, その他ノルマルヘキセン類である。

3.5. ナトリウムを触媒とするプロピレンの重合反応

カリウム触媒によるプロピレン重合反応における最適反応条件下で、ナトリウムを用いて反応を行なった結果を Table 5 に示す。

Table 5. Dimerization of Propylene with Alkali Metal Catalysts at Optimum Conditions

Catalyst	Propylene (mol)	Rate of Propylene Conversion (%)	Polymer Yield (%)	Dimer Content (%)	Dimer Yield (%)
Na	4.18 ^(a)	1.28	0	—	—
K	4.16 ^(b)	84.7	63.8 ^(c) 75.4 ^(d)	93.4	59.6

(a) Pure C₃H₆ was used

(c) Feed propylene base

(b) *P-P* fraction was used

(d) Reacted propylene base

React. Conditions

React. temp.: 180°C

React. press.: 200 kg/cm²

React. time: 5 hrs.

Amount of Catalyst: 0.05 mol/1 mol propylene

Table 5 から明らかなように、ナトリウムは本反応条件下ではほとんど活性を示さない。本反応の反応機構から考えて、触媒として用いられる金属はカチオンとして作用することから、より電子を放出しやすいアルカリ金属が強力な触媒作用を有するものと考えられる。

Table 6 に種々のアルカリ金属のイオン化エネルギー、電気陰性度、結合解離エネルギー、仕事関数などを示す。これより、ルビジウムやセシウム金属は本反応において良好な触媒となりうることが予想される。

Table 6. Properties of Alkali Metals

Alkali Metal	Energy of Ionization	Electro-Negativity	Bond Energy	Work Function
Cs	89.2	0.4	41	1.81~1.96
Rb	95.8	0.5	39	2.09~2.16
K	99.5	0.6	42.7	1.60~2.26
Na	117.7	0.7	47	1.60~2.28
Li	123.5	0.8	58	2.42~2.49

3.6. 反応機構に対する実験考察

一般にカリウムのような塩基触媒に促進されて進行する反応に対しては、カルバニオンをその反応中間体として便宜上考え、得られた実験事実を説明することができる。しかし、今ま

でカルバニオンは実験的に確認されていない。

本研究において得られた諸結果からも、とくにイオン化しやすいアルカリ金属程活性が高いという事実より、イオン化したアルカリ金属とプロピレンの結合により反応中間体として $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:]^-\text{K}^+$ の存在が考えられる。

一般に有機金属化合物が安定に存在することや、カルバニオンの共鳴 $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:]^-$ が考えられることなどから、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:]^-\text{K}^+$ がもし存在するならば、このものは比較的安定なものと思われる。そこで、反応終了後未反応ガスを全部窒素置換し、ついでエチルアルコールを反応系に加えてみた。

Fig. 7 に未反応ガスのガスクロマトグラム、Fig. 8 に窒素置換後の反応容器中のガスのガスクロマトグラム、Fig. 9 にエチルアルコールを加えたのちの反応容器中のガスクロマトグラムをそれぞれ示す。

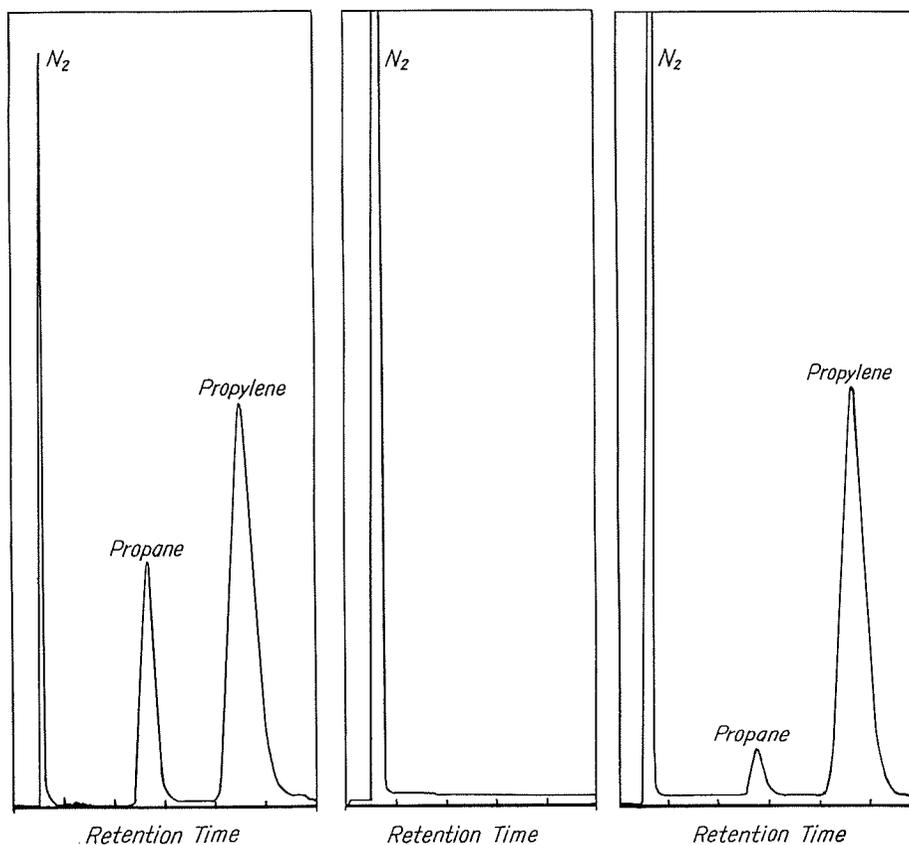


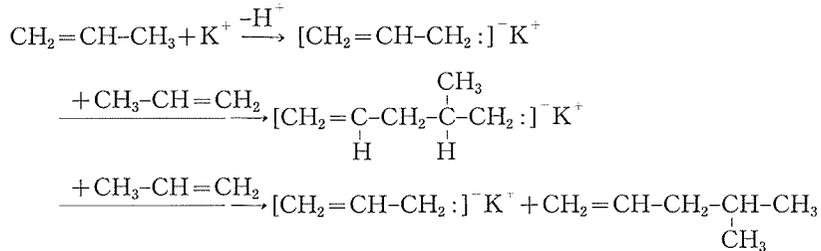
Fig. 7. Gas Chromatogram of the Gas Phase in the Reactor after Reaction. (Before replacing with N₂)

Fig. 8. Gas Chromatogram of the Gas Phase in the Reactor. (After replacing with N₂)

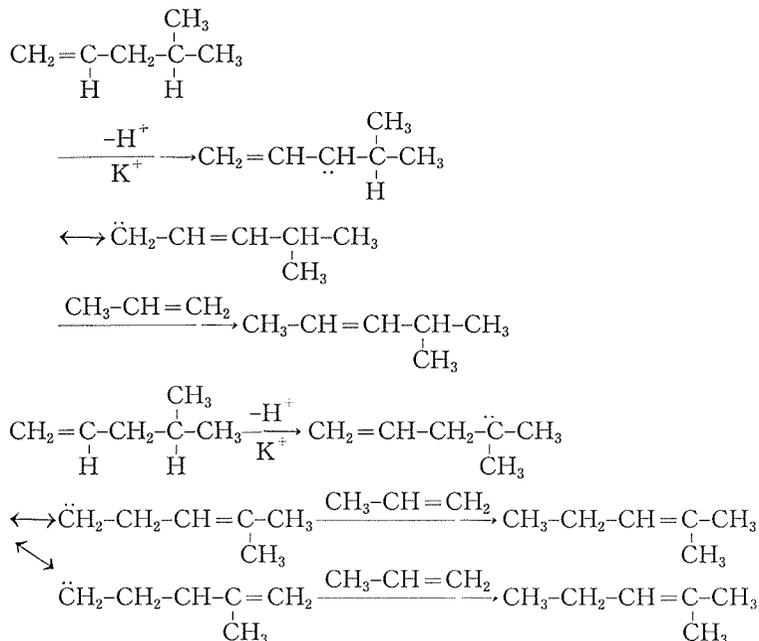
Fig. 9. Gas Chromatogram of the Gas Phase in the Reactor. (After replacing with N₂ followed by C₂H₅OH Addition)

プロピレン重合反応後の未反応ガスは、窒素、プロパン、プロピレンから成り立っており、エチルアルコールを加えたことによって発生するガスは同様に、プロパン、プロピレンから成るが未反応ガスに比してプロピレンの量が非常に多い。したがって、反応系内の液相中に溶解していた未反応ガスがエチルアルコールを加えたことにより、遊離してきたものとは考えられず、反応系内の $[\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2:]^- \text{K}^+$ がエチルアルコールと反応してアルコラートおよびプロピレンの発生が生起するものと考えられる。すなわちこの大量のプロピレンの発生は反応系内における $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}:]^- \text{K}^+$ の存在を肯定する一つの有力な実験事実とみてよい。

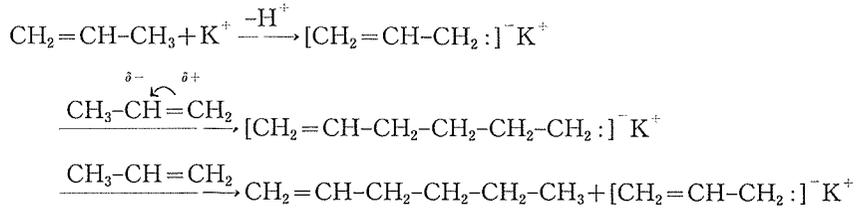
ここに、イオン化しやすい金属ほどプロピレンの2量化反応に対し触媒活性が大であること、4-メチルペンテン-1が主生成物であり、生成物のほとんどが $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\overset{\text{C}}{\text{C}}$ 型であること、 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:]^- \text{K}^+$ が反応系に存在することなどから次のような反応機構が考えられる。



また、アリル位置置換の性質 (allylic substitution) から、上式で生成する4-メチルペンテン-1からプロトンが下式のように脱離されアルカリ金属が2重結合移動触媒として作用し、4-メチルペンテン-2、2-メチルペンテン-2、などが生成する。



また、ノルマルヘキセン類は次のようにして生成するものと考えられる。



3.7. ま と め

カリウム触媒のもとでのプロピレンの2量体反応において、反応温度 180°C、反応圧 200 kg/cm²、反応時間 5 時間、触媒量 1 モル・プロピレンに対し 0.05 モル・カリウムの条件下で最良の結果 [プロピレン転換率 84.7%、重合油得率 63.8% (試料プロピレン基準)、75.4% (反応プロピレン基準)、2量体選択率 93.4%] を得た。この場合の生成2量体組成は、4-メチルペンテン-1: 50.4%、4-メチルペンテン-2: 8.63% (シス)、27.7% (トランス)、2-メチルペンテン-1: 2.20%、2-メチルペンテン-2: 4.06%、その他ノルマルヘキセン類であった。

本反応において反応時間を長くすることや反応温度を高くすることはプロピレン転換率を上昇させるが、2量体選択率は低下し、また、生成2量体中の2重結合の移動や熱分解類似の反応が生ずることが認められた。反応圧は 200 kg/cm² 以上では反応におよぼす影響はあまり認められなくなった。

また、反応後未反応プロピレンを除去した反応系にエチルアルコールを加えることにより、プロピレンの発生を認めた。このことから、反応系内には $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2:]^- \text{K}^+$ が存在することが考えられ、このものが反応中間体として作用するとして、生成する種々2量体生成物を反応機構的に説明することができた。

参 考 文 献

- 1) V. Mark and H. Pines: J. Am. Chem. Soc., **78**, 5946 (1956).
- 2) A. W. Shaw, C. W. Bittner, W. V. Bush and G. Holzman: J. Org. Chem., **30**, 3286 (1966).
- 3) J. B. Wilkes: 7th World Petroleum Congress, **5**, 299 (1967).