HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルカリ触媒によるプロピレンの2量化反応（第2報） ： ナトリウム-カリウム合金触媒およびナトリウム-炭酸カリウム系触媒によるプロピレンの2量化反応
Author(s)	尾崎, 毅洋; 米田, 徳彦; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 50, 139-148
Issue Date	1968-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40904
Type	departmental bulletin paper
File Information	50_139-148.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アルカリ触媒によるプロピレンの2量化反応 (第2報)

── ナトリウム-カリウム合金触媒およびナトリウム-炭酸カリウム系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 (II)

— Dimerization of Propylene with Sodium-Potassium Alloy Catalyst and Sodium-Potassium Carbonate System Catalyst —

Takehiro OZAKI, Norihiko YONEDA, Kazuo AOMURA and Hiroshi OHTSUKA

(Received August 30, 1968)

Abstract

The catalytic behaviors of sodium-potassium alloy and sodium-potassium carbonate system in the dimerization of propylene were observed.

Sodium and potassium carbonate themselves did not show catalytic activity in the dimerization of propylene. However, sodium-potassium alloy and heat treated sodium-potassium carbonate mixture showed good catalytic activity comparable to that of potassium metal.

In the case of sodium-potassium carbonate cataylst, the K^+ ion presumably produced by the cation exchange of the carbonate was considered to play an important role in the catalysis. For a sufficient explanation of the high activity of the alloy catalyst, further discussion will be necessary. The alloy catalyst showed the highest activity around the eutictic mixture composition.

1. 緒 言

前報[1]においてプロピレンの低分子重合反応に対し，カリウムは十分な触媒活性を有するがナトリウムはほとんど触媒活性をもたないことを述べた。

* 応用化学科第3講座
** 工業分析化学第2講座

本報においては，カリウムよりも安価なナトリウムに活性を持たせる目的でナトリウム-カリウム合金触媒，ナトリウム-炭酸カリウム系触媒を用いてプロピレンの低分子重合を試みた。

2. 実験方法

重合実験は前報[1]と同様の操作により行なった。ナトリウム-カリウム合金触媒は，所定の組成にナトリウムおよびカリウムを混合し，オートクレーブ中で窒素雰囲気中で所定の温度に上昇して製した。また，ナトリウム-炭酸カリウム触媒はそれぞれ所定量をオートクレーブ中に入れ窒素雰囲気中で所定の温度，所定の時間焼成を行なったものを用いた。

3. ナトリウム-カリウム合金触媒による反応

3.1. 合金組成の反応におよぼす影響

反応温度 180°C，反応圧 200 kg/cm²，反応時間 5 時間，0.05 モル・合金/1 モル・プロピレンの条件下で合金中のナトリウムとカリウムの比を種々変化させ，プロピレン重合反応を行なった。

結果を Fig. 1 に示す。

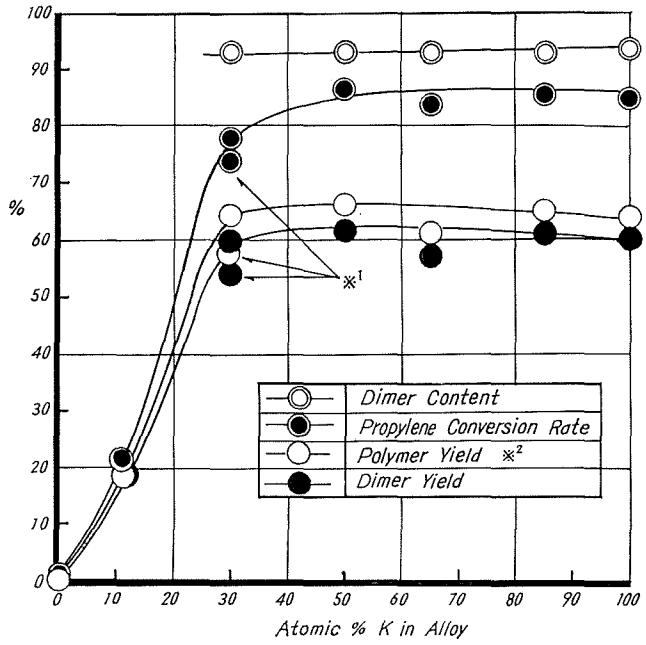

Fig. 1. Effect of the Composition of Alloy on the Propylene Dimerization.

※1 Results obtained with the Corresponding amount of K metal to that Contained in the K-30-Na-70 Atomic % alloy.

※2 Feed Propylene Base.

また，合金中のカリウム含有量と触媒活性との関係を Fig. 2 に示す。なお，図中に合金中のカリウム含有量に相当するカリウム単独触媒を使用した場合を併記した。

カリウム含有量が 50 atomic % 以上の組成の合金はカリウム単独触媒と同程度の活性を示し，また使用する触媒中のカリウム絶対量について比較すると，ナトリウム-カリウム合金はカリウム単独触媒よりも触媒活性が大きい。

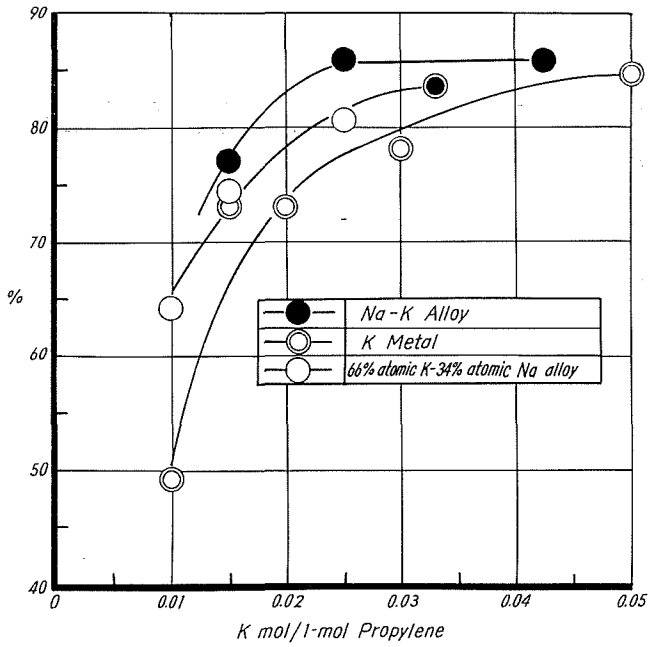

Fig. 2. Effect of the K-Base Catalyst Amount on the Propylene Conversion Rate.

● ···The amount of K was changed by changing the alloy composition.

○, ◎ ···The amount of K was changed by changing the total catalyst amount.

Table 1. Effcet of Composition of Alloy on Dimer Composition

Alloy, atomic %	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H+I%	J %	A/(B+C)
K 30 Na 70	38.55	9.38	34.2	1.42	1.17	1.26	1.38	10.64	2.00	0.885
K 50 Na 50	38.1	9.68	36.0	1.72	1.06	1.10	1.01	9.68	1.58	0.835
K 66 Na 34	40.3	10.0	32.0	2.44	1.05	1.46	0.90	10.0	1.79	0.960
K 85 Na 15	42.6	10.67	32.4	2.71	0.43	1.41	0.58	7.66	1.65	0.989
K 100	50.4	8.63	27.7	2.53	0.44	2.20	0.42	6.02	1.65	1.39

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

次にナトリウム-カリウム合金触媒を用いたときの生成2量体組成を Table 1 に示す。カリウム単独触媒の場合その触媒量によらず生成2量体組成はほとんど変化しなかったが，合金触媒ではカリウム含有量が少なくなるにつれ，A/(B+C) 値が減少する傾向が認められる。このことは合金を形成しているナトリウムが2重結合の移動に対し活性を有するためと考えられる。

3.2. 触媒量の影響

カリウム 66 atomic %，ナトリウム 34 atomic % の合金触媒を用いて反応温度 180°C，反応圧力 200 kg/cm², 反応時間5時間で触媒量を種々変化させてプロピレンの重合反応を行なっ

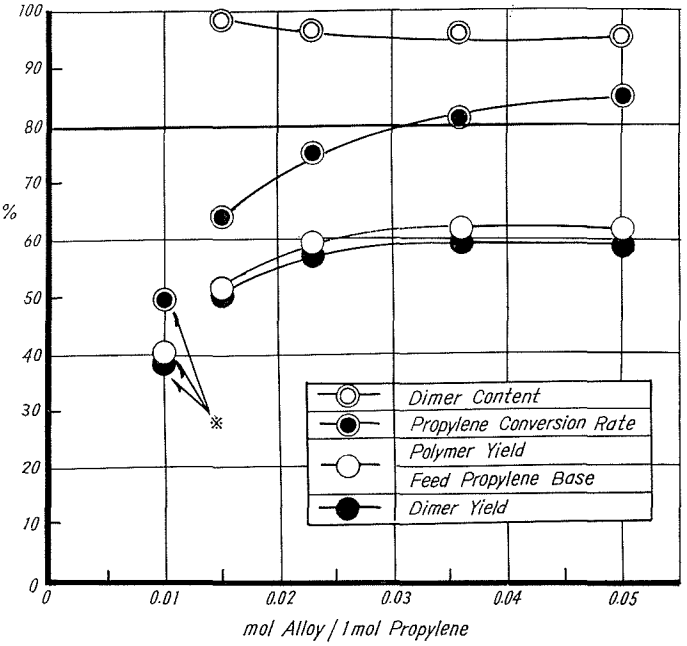

Fig. 3. Effect of the Alloy Catalyst Amount on the Propylene Dimerization.

※ Results obtained with the Corresponding amount of K-metal to that containd in 0.015 mol of the K-66, Na-34 atomic % alloy.

Table 2. Effect of Catalyst Amount on Dimer Composition

Catalyst mol Alloy / 1 mol Prop.	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H%	I%	J%	A/(B+C)
0.015	63.0	5.92	20.8	0.55	0.12	3.08	0.49	2.61	2.19	1.21	2.36
0.023	51.0	7.99	28.3	1.07	0.80	2.08	0.90	2.79	3.78	1.28	1.405
0.036	46.6	8.60	30.7	1.14	0.62	1.50	1.06	3.00	5.29	1.59	1.185
0.050	47.2	7.85	30.8	1.28	0.74	1.50	0.86	2.86	5.06	1.86	1.22

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 Metnyl Pentene 2
J: Hexene 3

た。結果を Fig. 3 に示す。また合金中のカリウム含有量と触媒活性との関係を Fig. 2 に示す。なお，カリウム単独触媒の場合を併記した。

この場合も，合金触媒のほうが，そのカリウム絶対量について比較したときは，カリウム単独触媒よりも活性が大きいことが認められる。

Table 2 には生成2量体組成を示した。

4. ナトリウム-炭酸カリウム触媒によるプロピレンの重合

4.1. 焼成温度の影響

K_2CO_3/Na＝1.25 比として，0.05 モル Na/1 モル・プロピレン，反応温度 180°C，反応圧 200 kg/cm², 反応時間5時間で反応を行なったときの，触媒の焼成温度の反応におよぼす影響を観察するために行なった実験結果を Fig. 4 に示す。焼成時間は3時間に一定した。

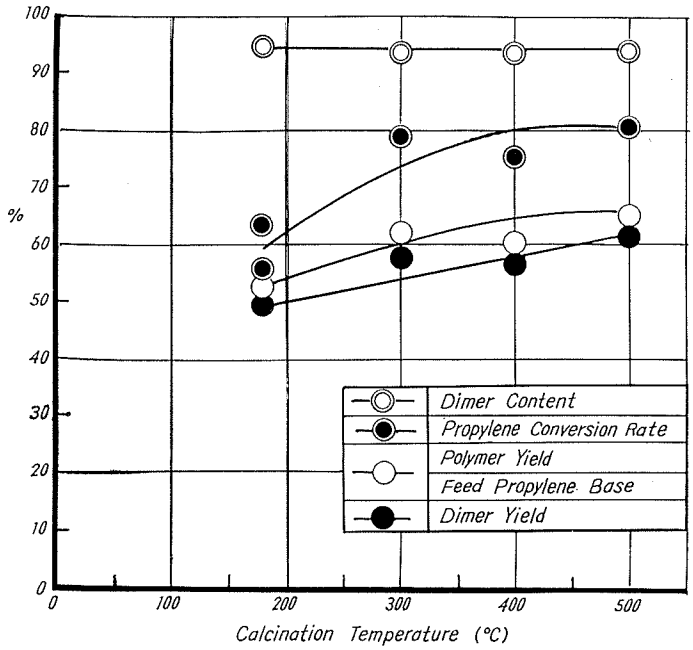

Fig. 4. Effect of Calcination Temperature of the Na-K_2CO_3 Catalyst on the Propylene Dimerization. (Calc. Time: 3 hrs)

触媒焼成温度が高くなるにつれてプロピレン転換率などが上昇し，500°C において焼成したものは，カリウム単独触媒と同程度の触媒活性を示す。なお，実験装置の耐熱限度のため焼成温度は 500°C までとした。

前報において，本反応における中間体として $[CH_2=CH-CH_2:]^-K^+$ の存在を考え，実験結果を検討したが，ナトリウム-炭酸カリウム系触媒がこのような高活性を示す理由を $2Na+K_2CO_3 \rightleftharpoons 2K+Na_2CO_3$ のようなアルカリ金属の交換反応が生成しているためと考えた。すなわ

ち，この場合も，正三角形構造の CO_3 とイオン結合的に結びついている K^+ あるいは Na^+ がその交換過程でプロピレンと結合して同様に $[CH_2=CH-CH_2:]^-K^+$ を形成するものと考えられる。

また，生成2量体組成を Table 3 に示す。

Table 3. Effect of Calcination Temperature on Dimer Composition

Calcination Temp. (°C)	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H+I%	J%	A/(B+C)
180	51.6	9.10	27.2	1.88	0.40	1.75	0.47	6.48	1.12	1.42
300	21.6	10.45	40.4	2.28	2.83	0.66	1.21	18.7	1.82	0.424
400	30.7	10.47	39.0	1.62	1.12	1.06	1.10	13.2	1.72	0.620
500	39.4	9.48	32.9	2.22	1.23	1.30	0.75	10.84	1.80	0.929

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

4.2. 反応温度の影響

反応圧 200 kg/cm², 反応時間5時間, 媒触量 0.05 モル・ナトリウム/1 モル・プロピレン, $K_2CO_3/Na=1.25$, 触媒焼成温度 180°C, 3時間で反応温度を種々変化させた結果を Fig. 5 に示す。

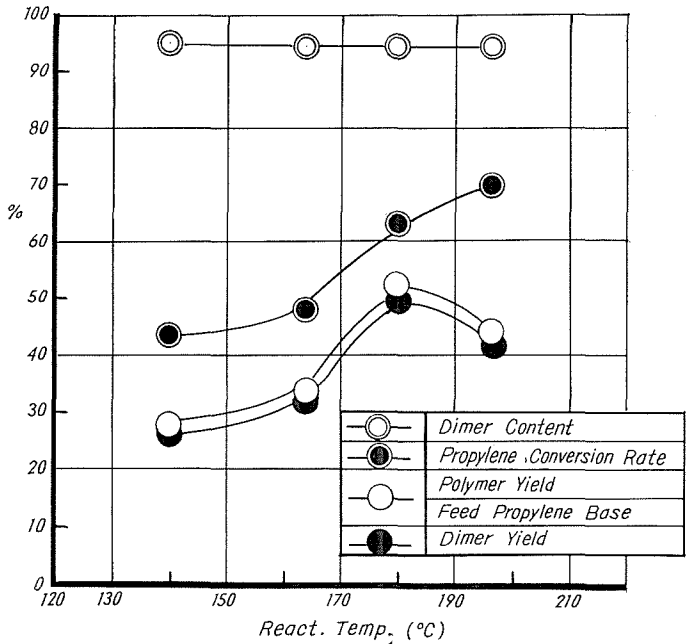

Fig. 5. Effect of Reaction Temperature on the Dimerization of Propylene.

Table 4. Effect of Reaction Temperature of Dimer Composition

React. Temp. (°C)	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H%	I%	J%	A/(B+C)
140	67.2	4.22	13.69	1.44	0.82	5.77	0.19	0.99	4.78	0.99	3.75
164	57.2	5.91	19.28	1.61	1.52	4.22	0.41	1.61	7.07	1.22	2.27
180	51.6	9.10	27.2	1.88	0.40	1.75	0.47	1.62	4.86	1.12	1.42
197	33.7	10.52	37.3	1.89	1.35	0.92	1.35	2.82	6.92	1.69	0.704

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

カリウム単独触媒では反応温度が 160°C 以下では活性がほとんどないが本触媒では 160°C 以下でもかなりの触媒活性を示す。

この結果は 160°C 以下の触媒の焼成過程あるいは反応時において $2Na+K_2CO_3 \rightarrow 2K+Na_2CO_3$ のアルカリ金属の交換反応がおこり，生ずる K^+ が反応に関与するためと考えられる。

Table 4 に生成2量体組成を示した。

4.3. 触媒中 K_2CO_3/Na 比の反応におよぼす影響

反応温度 180°C，反応圧 200 kg/cm², 反応時間 5 時間，0.05 モル Na/1 モル・プロピレン，触媒焼成温度 180°C，焼成時間 3 時間の条件下で触媒組成 K_2CO_3/Na 比を 0.7～2 に変化させた

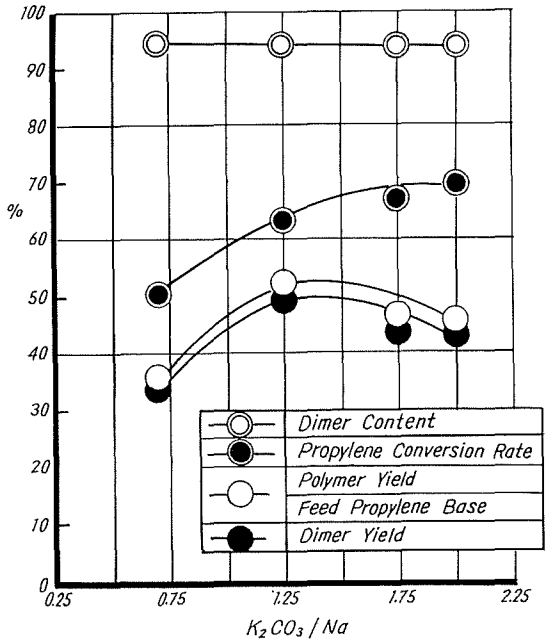

Fig. 6. Effect of Ratio K_2CO_3/Na in Catalyst on the Dimerzation of Propylene.

Table 5. Effect of the Ratio of K_2CO_3/Na in the Catalyst on Dimer Composition

K_2CO_3/Na	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H%	I%	J%	A/(B+C)
0.7	46.7	7.49	27.05	1.44	1.49	2.45	1.09	2.53	8.32	1.53	1.35
1.25	51.6	9.10	27.2	1.88	0.40	1.75	0.47	1.62	4.86	1.12	1.42
1.75	42.8	8.76	30.79	3.00	1.19	1.63	0.77	2.15	7.19	1.70	1.18
2	46.2	7.66	27.4	2.28	1.08	2.26	1.24	2.82	6.92	2.19	1.316

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

ときの反応を観察した。結果を Fig. 6 に示す。K_2CO_3/Na 比が 1.25 以上の触媒を用いたときはほぼ一定の触媒活性を示す。また，生成2量体組成を Table 5 に示す。

なお，K_2CO_3 単独では，これを 500°C に焼成したものでもプロピレンの重合反応に対し触媒活性を示さなかった。

4.4. 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, K_2CO_3/Na＝1.25, 焼成温度 180°C, 焼成時間 5 時間の条件下で触媒量を種々変化させた場合の結果を Fig. 7 に示す。また，生成2量体組成を Table 6 に示す。

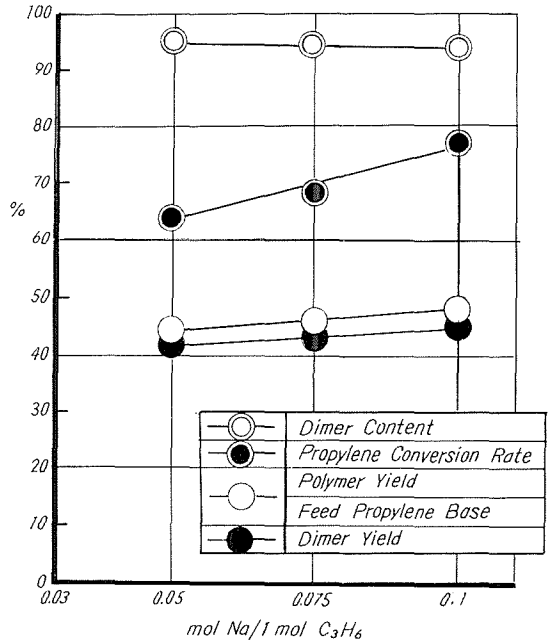

Fig. 7. Effect of Amount of Catalyst on the Dimerization of Propylene.

Table 6. Effect of Catalyst Amount on Dimer Composition

Catalyst /1 mol mol Na / Prop.	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H%	I%	J%	A/(B+C)
0.05	47.35	8.27	27.61	2.08	1.09	2.04	0.65	2.12	7.11	1.68	1.32
0.075	44.0	8.25	27.81	3.40	1.71	2.19	0.85	2.47	7.69	1.59	1.22
0.10	41.3	8.82	30.69	3.07	1.33	1.61	0.88	2.12	8.73	1.44	1.047

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

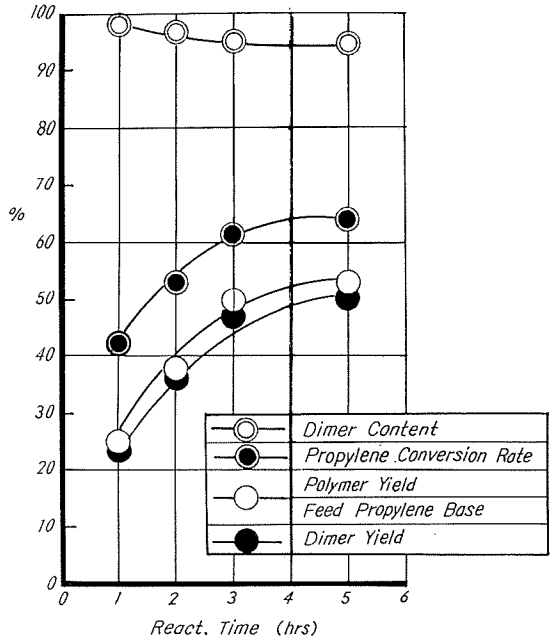

Fig. 8. Effect of Reaction Temperature on the Dimerization of Propylene.

Table 7. Effect of Reaction Time on Dimer Composition

React. Time (hrs)	A%	B%	C%	D%	E%	F%	G%	H%	I%	J%	A/(B+C)
1	60.2	6.73	18.65	2.20	0.63	4.22	0.24	1.53	4.47	1.05	2.37
2	59.2	6.81	19.41	1.44	0.64	4.02	0.51	2.20	4.39	1.40	2.26
3	52.7	7.42	25.63	1.25	0.51	2.60	0.61	2.50	5.40	1.36	1.59
5	51.6	9.10	27.2	1.88	0.40	1.75	0.47	1.62	4.86	1.12	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

4.5. 反応時間の影響

反応温度 180°C，反応圧力 200 kg/cm^2，K_2CO_3/Na＝1.25，焼成温度 180°C，焼成時間 3 時間の条件で，反応時間を種々変化させて反応を観察した。結果を Fig. 8 に示す。

また生成 2 量体組成を Table 7 に示す。カリウム単独触媒の場合と比較すると，反応 5 時間では活性は低いが，反応初期では，カリウム触媒の場合よりも反応率が高い。

本反応機構は次のようなものと考えられる。

$$CH_2=CH-CH_3+K^+ \xrightarrow{-H^+} [CH_2=CH-CH_2:]^-K^+ \quad \cdots\cdots(1)$$

$$[CH_2=CH-CH_2:]^-K^+ + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow [CH_2=\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2:]^-K^+ \quad \cdots\cdots(2)$$

$$[CH_2=\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2:]^-K^+ + CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow [CH_2=CH-CH_2:]^-K^+ + CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \quad \cdots\cdots(3)$$

ここで (1) の反応はプロピレンからプロトンがはなれて，これとイオン化したアルカリメタルとの付加過程であり，(2) の反応は $C=C-\bar{C}\leftrightarrow\bar{C}-C=C$ という共鳴エネルギーをプロピレンの付加により失う過程である。Na-K_2CO_3 触媒はアルカリメタルの交換時に生ずる K^+ イオンによって活性を示すものと考えられるが，カリウム単独触媒の場合と比較して，反応の初期段階ではナトリウム-炭酸カリウム触媒のほうが高活性であることから，アルカリ金属陽イオンが反応に関与する段階が律速，すなわち (1) が律速段階となっているものと考えられる。

5. ま と め

カリウムをナトリウムとの合金の形で，プロピレンの 2 量化反応の触媒として用いるとカリウムを単独で用いた場合よりも少ない量のカリウム量で十分な触媒活性を示すことが認められた。

また，炭酸カリウムやナトリウムは単独では触媒活性をもたないが，これらをカリウムと混合し焼成して用いると十分な触媒活性をもつことが認められた。

合金触媒がカリウム触媒より高活性を有することはナトリウムの溶媒効果等を考えれば一応説明はできるが，この問題の究明に対しては，さらに研究を続行中である。

また，ナトリウム-炭酸カリウム系触媒の活性に対してはアルカリ金属の交換により K^+ や Na^+ が生ずることで説明をしたが，これについても活性化の原因をさらに明確にすべく種々のカリウム塩とナトリウムとの系を用いて実験を続行中である。

参 考 文 献

1) 尾崎毅洋・米田徳彦・青村和夫・大塚　博：北海道大学工学部研究報告，1，**50** (1968).