



Title	酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレンのオリゴメリゼーションに関する研究
Author(s)	高橋, 邦昌; Takahashi, Kunimasa; 佐々木, 治 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 53, 201-232
Issue Date	1969-03-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40939">https://hdl.handle.net/2115/40939</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	53_201-232.pdf



酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒による  
プロピレンのオリゴメリゼーション  
に関する研究

高橋 邦昌\* 佐々木 治\*\*\*

青村 和夫\*\* 大塚 博\*

(昭和43年12月2日受理)

Study of Propylene Oligomerization on Nickel  
Oxide-Silica-Alumina Catalyst

Kunimasa TAKAHASHI, Osamu SASAKI, Kazuo AOMURA  
and Hiroshi OHTSUKA

(Received December 2, 1968)

Abstract

In this paper, the oligomerization of propylene was studied in the presence of nickel oxide on silica-alumina catalyst. The effect of the catalyst carrier and reaction conditions on the composition of propylene oligomers, especially of dimers, were observed and discussed.

Silica-alumina used as catalyst carrier was a commercial catalyst for catalytic cracking. Its alumina content was 13 wt-% (dry base). The mixture of silica-alumina and bentonite was suspended in nickel nitrate solution. To this solution, ammonium carbonate solution was added to precipitate nickel hydroxide-nickel carbonate mixture on the carrier surface. This catalyst precipitate was filtered, washed and dried. The dry powder was pelleted. The catalyst pellets were activated by treating with hot air (600°C) for 6 hours.

A high pressure continuous flow system reactor was used for propylene oligomerization. The optimum reaction conditions were as follows: React. temp. 70~80°C, Press. 30~35 kg/cm<sup>2</sup>G, S. V. 750 g-propylene/ $\ell$ -cat·hr. Under these conditions, the reaction proceeded in liquid phase, when using the catalyst having 9.7 wt-% nickel, 91 wt-% of propylene conversion, 51 wt-% dimer yield and 58 wt-% dimer selectivity were obtained.

Optimum activation temperature of the catalyst was 500-600°C. A good parallelism was observed between the catalyst activity and acidity measured by the quinoline adsorption method and between the acidity and the nickel content of the catalyst.

The existence of nickel on the acid catalyst was found remarkably to favor the formation of normal olefins. N-hexenes content in propylene dimer was around 40 wt-%

---

\* 応用化学第三講座

\*\* 工業分析化学第二講座

\*\*\* 三菱油化

in the presence of the nickel oxide-silica-alumina catalyst in various ranges of nickel content. Isomerization of 4-methylpentenes was also carried out to confirm that n-hexenes were not the products of skeleton isomerization of isohexenes. The isomerization product mainly consisted of 2-methylpentenes and contained no normal components.

## 1. 緒 言

プロピレンの低重合体 (オリゴマー, Oligomer) は高オクタン価燃料, 界面活性剤, 可塑剤等の原料として年々需要が増加しつつある。触媒としてリン酸等の酸性触媒を使用すると主として, プロピレンの 3~5 量体範囲の炭素数を有する分枝性のオリゴマーを生成する。これらのうち, 4 量体は以前から ABS 原料として大量に使用されていたが, 洗浄廃水の生化学的分解が困難なため, 次第に直鎖性オレフィンに代替されてゆく傾向にある。また, プロピレンの 2 量体はイソプレンの原料として使用されるほか, ポリ-4-メチルペンテン-1 の原料として重要視されており, その選択的製造法が問題となってきた。

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ系の触媒はエチレンの選択的 2 量体触媒として知られているが, プロピレンの重合に関する報告はきわめて少なく, Phillips 社の A. Clark らの研究があるにすぎず, n-ヘキセンの生成に特徴があるとされている。

本研究は酸化ニッケル-シリカ-アルミナ系触媒によるプロピレンの低次重合反応において触媒調製方法, 触媒活性化機構などを検討するとともに, 現在まで行なわれていなかった生成物の組成, 構造の分析結果より, 2 量体生成機構の解明を行なうことを目的としている。

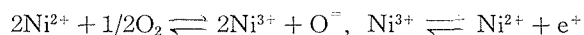
## 2. 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒に対する検討

### 2.1 金属酸化物触媒

シリカ-アルミナ触媒は固体酸触媒の代表的なもので, いわゆる酸型の反応に活性を示す。その活性を示す原因として Thomas ら<sup>1)</sup>は四面体構造のシリカ分子中の Si が一部三価の Al で置換されることにより, Brönsted 酸 (B 酸) として触媒能をもつと考えた。また, Tamele ら<sup>2)</sup>は電子欠如の Al が炭化水素から電子対を収受して p-軌道を充たすことにより, Lewis 酸 (L 酸) として働くものと考えた。数多くの実験結果より, シリカ-アルミナ触媒は B 酸および L 酸として働くことが一般に認められている。すなわち, Shephard ら<sup>3)</sup>はシリカ-アルミナは二種類の活性点を有し, B 酸点は重合反応に活性であり, L 酸点は重合反応には不活性で芳香族化, コーキング, 水素移行によるパラフィンの生成に活性であると結論した。また, A. Clark<sup>4)</sup>も酸性度の測定結果より重合反応においては B 酸点が有効であると主張している。

遷移金属の触媒活性は d 帯空孔と密接な関係を有する。すなわち, d-character の大きい金属ほど一般に水素の関与する反応に対して活性を有するとされている。そして酸型の反応には全く不活性であるが, 遷移金属酸化物になると, 条件により水素の関与する反応にも, また酸型の反応にも活性を示すという特徴を有する。

ところで、たとえばシリカ-アルミナに浸漬した遷移金属酸化物触媒のオレフィン重合反応に対する活性は、還元処理によりシリカ-アルミナ触媒のみの活性より低下するのに対し、酸化処理により活性は著しく増大する。この理由については明らかではないが、酸性度の増加によることは確かである。つまり、遷移金属酸化物は化学結合的には安定であるが、原子価を変え易いために、酸素の収受が容易で、したがって酸化により活性が大きく変化するものと考えられる。たとえば、酸化ニッケルは p 型の半導体で過剰酸素により、



のように正孔  $e^+$  を生成する。

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒による低級オレフィンの重合反応に対する報告は前述のようにきわめて少ないが、A. Clark ら<sup>5)</sup>による実験結果は次のとおりである。

触媒は浸漬法による Ni 含量 4.0 wt-% のもので、4 hr, 500 vol/vol-cat·hr の乾燥空気中で活性化する。反応は固定床加圧流通系で行ない次の結果が得られた。70~93°C において反応速度は最も大きい。反応速度はプロピレン濃度の増加するほど大となる。プロピレン転換率 80% における  $\text{C}_6$  成分の質量分析計による分析結果は次のとおりである (vol-%)。

4-Methyl Pentene-1	5	Hexene-2, 3	34
4-Methyl Pentene-2	50	Hexene-1	50
2-Methyl Pentene-2	10		

$\text{C}_9$  成分は主として Dimethyl Heptene, Trimethyl Hexene より成り n-Nonene はほとんど生成しない。反応はカルボニウムイオン機構により進行すると考えられるが、n-Hexene の生成は第一級カルボニウムイオンの生成によるものと考えざるを得ない。

A. Clark らの行なっている共沈法による高活性触媒の調製法には種々な困難な点があるので、本研究においてはより容易な方法による高活性触媒の調製を試みた。また、本触媒は酸性触媒と考えられるが、通常の酸性触媒によるオレフィンの反応性は炭素数が 5~6 までは炭素数が多くなるほど大になるのに対し、この系の触媒によると熱重合の場合と同じくエチレンが最も重合し易い。これは単に触媒の酸性のみでは説明できず、また、n-オレフィンの生成についても第一級カルボニウムイオンが第二級、第三級のカルボニウムイオンより容易に生成することの説明がきわめて困難である。本研究においては以上の三点を究明することに重点をおいている。

## 2.2 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の調製法に対する検討

一般に触媒活性はその調製法に依存することが大きい。従来行なわれている浸漬法および共沈法の場合、浸漬法 (Impregnation method) は一定組成のシリカ-アルミナ触媒に硝酸ニッケル水溶液を浸漬させ、これを脱水、乾燥、熱処理するもので、硝酸ニッケル水溶液の濃度を変化させることにより触媒中のニッケル含有量を自由に変えることが可能である。これに対し

て共沈法 (Coprecipitation method) は計算量のケイ酸ソーダ, 硝酸ニッケル, 硝酸アルミニウムの水溶液 (pH=8 にすること) を混合して沈澱を生成させ, これを乾燥, 熱処理して触媒を得るものでその組成はおのずから定まってくるのが特徴である。

以上の方法に対して本研究において採用した調製法は市販の F.C.C. 用シリカ-アルミナ触媒上でニッケルの沈澱を生成させるもので, ニッケルの含有量を自由に変えれるとともに触媒成型を容易にするために少量のベントナイトを加えるという特徴を有する。

本研究において使用している調製法のうち, Ni 含有量 4.9 wt-% の触媒の調製法を次に例示する。

F.C.C. 用シリカ-アルミナ (触媒化成工業 KK 製) の性状は Table 1 のとおりである。

前記シリカ-アルミナ 140 g に羽幌ベントナイト (100°C で乾燥したもの) 60 g を加え, この混合物を硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液 (濃度 0.874 mol/l) 210 ml + 蒸留水 500 ml の液中に激しく攪拌しながら 10 分間で加える。さらに 10 分間よく攪拌する。つぎにこのケン濁液に炭酸アンモン水溶液 (濃度 0.991 mol/l) 450 ml + 蒸留水 50 ml を 10 分間で添加, さらに 10 分間攪拌後, 15 時間熟成する。この液の pH は 7.1 前後である。これを濾過し, 総量 15 l の水で 7~8 回洗浄する。このようにして得られた淡緑色の沈澱に成型に容易な程度に蒸留水を加えて, 4×4 mm の多孔板にぬりつけ, 100°C のオープン中で 1 時間乾燥後成型触媒とする。直径 25 mm のシリカ製反応管に触媒を充填し, 40 分で 600°C まで昇温させ, その後 100 l/b-cat/hr の流速で乾燥空気を通しながら 600°C で 6 時間加熱し, さらに乾燥空気を通しながら 100°C まで冷却する。なお, 触媒中のニッケル含有量は硝酸ニッケル溶液量とそれに伴う炭酸アンモン溶液量とを変化させることにより自由に変えることができる。

### 2.3 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の磁化率測定による検討

(従来の調製法による触媒の磁化率との比較)

磁化率とは物体の磁化の強さ  $I$  と磁場の強さ  $H$  との比,  $x=I/H$  の  $x$  を指すが, Selwood の酸化ニッケル-アルミナ触媒に対する磁気的研究<sup>6)</sup>によるとニッケルの原子価は 2 以上であ

Table 1. Properties of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst

Loss of Ignition (wt-%)	9.46
Chemical Analysis	wt-% (dry base)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12.97
$\text{Na}_2\text{O}$	0.006
Fe	0.025
$\text{SO}_2$	0.25
$\text{SiO}_2$	86.75
Particle Size Distribution (micron)	wt-%
~420	100
~149	99
~105	91
~80	79
~40	17
~30	9
~20	2
Average Size	64 micron 250 mesh
Physical Properties	
A.B.D.	0.44 gr/ml
Surface Area	548 m <sup>2</sup> /g
Pore Volume	0.80 ml/g
Pore Diameter	58 Å

って、酸化ニッケルの場合は Valence Induction Effect によって、ニッケルの荷電状態は土台の担体に影響されるものと考えている。しかし、A. Clark<sup>7)</sup> や内田ら<sup>8)</sup> は酸化ニッケル-シリカ-アルミナの水素還元による実験結果より原子価 2 の正常値を認めている。A. Clark らの結果を是認すると種々のニッケル含有量における酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の磁化率の変化は、ニッケルの分散の程度に基づくニッケルイオン間の相互作用によって規制されると考えることができる。いいかえると原子価の変化がない場合、磁化率は単位ニッケルあたりの分散の程度を示す指数で、酸化ニッケルがかたまつた状態 (Clump) もしくはニッケルの原子間距離が接近している触媒においてはニッケル間の相互作用

によって、ニッケル 1 g 当りの磁化率は低い値を示すものと考えられる。A. Clark<sup>7)</sup> らによって求められた磁化率減少の割合と計算による平均 Ni-Ni 間の距離との関係は Fig. 1 のようになり、ニッケルイオン間の相互作用が NiO のかたまつた状態と共に磁化率減少に大きな働きをしている。そこで触媒活性はニッケル分散のよいものほど大きいことが当然考えられる。

当研究室において調製し活性化した触媒の Ni 含有量と磁化率との関係は次のとおりである。

測定法: Suck Smith's ring balance method

測定磁場: 6~7 KCL

測定温度: 20°C

試料ガラス管径: 4 mm

標準試料:  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 32.6 \times 10^{-6}$  cgs·emu

測定試料: 当研究室で調製した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒, Ni としてそれぞれ

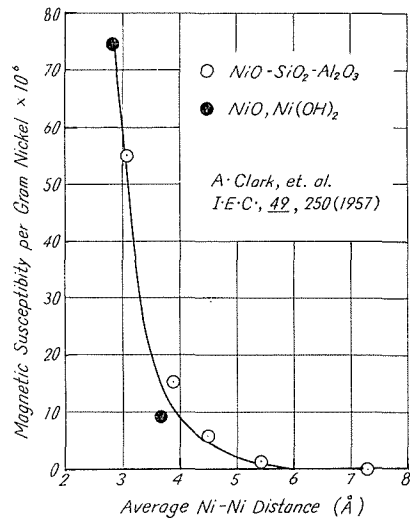


Fig. 1. Effect of Ni-Ni Distance on Magnetic Susceptibility.

Table 2. Magnetic Susceptibility of Nickel Catalysts

Sample	Weight (g)	Nickel Content (wt-%)	Strength of Magnetization	Mag. Susceptibility (cgs·emu/g-cat)	Mag. Susceptibility (cgs·emu/g-Ni)
Standard Material	0.1487	—	27.4 ± 0.05	32.6 × 10 <sup>-6</sup>	—
No. 1	0.0815	0	0.4 ± 0.05	1.1 × 10 <sup>-6</sup>	—
2	0.0860	6.1	2.0 ± 0.05	5.07 × 10 <sup>-6</sup>	83.4 × 10 <sup>-6</sup>
3	0.1315	17.1	7.9 ± 0.05	13.1 × 10 <sup>-6</sup>	76.6 × 10 <sup>-6</sup>
4	0.1336	43.7	11.6 ± 0.05	18.6 × 10 <sup>-6</sup>	42.5 × 10 <sup>-6</sup>

0, 6.1, 17.1, 43.7 wt-% を含む。

酸化ニッケル 0% の場合の磁化率はきわめて小さく、また、ベントナイト中の不純物の影響は無視することができる。A. Clark らによる共沈法触媒を浸漬法触媒と比較すると、磁化率の大きい共沈法触媒は磁化率の急激な低下 (NiO の凝集状態を示す) を示す浸漬法触媒に比べて、エチレンの重合活性は 50% 大であると報告されている。本研究において調製した触媒は共沈法に近い磁化率の値を示すことから、ニッケルの分散状態のかなり優れた触媒と考えられ、共沈法に匹敵する活性を示すことが期待される。一方、調製法が著しく簡便であり、一定品質の触媒が得られ易いという特長を有することは工業触媒として利用する場合には最も重要な点である。

#### 2.4 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の X 線回折による検討

磁化率の測定結果より本調製法による触媒中のニッケルの分散状態は著しく良好であることが認められたが、さらに本触媒中の酸化ニッケルが NiO の形で存在するか、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形で存在するかを X 線回折により確認することを目的として検討を行なった。触媒中の酸化ニッケルが凝集状態にあれば、触媒中のニッケル含有量が低い場合でも X 線回折には現われる。たとえば、浸漬法によるニッケル含有率 2 wt-% の触媒では酸化ニッケルの回折像が認められる。また、一方において、ニッケルの分散状態がきわめて良く、担体上でバラバラに存在すると考えられる触媒の場合には酸化ニッケルの回折像は認められないと予測される。

本実験における X 線回折の測定条件および結果は次のとおりである。

測定器械： 東芝自記 X 線回折装置, ABX 103 型

Target: Cu

Filter: Ni

Voltage: 30 kV

Current: 300 mA

Scanning Speed: 2°/min

Receiving slit: 0.1 mm

触媒中に酸化ニッケルとして 50% 以上存在すればいかなる調製法による触媒でも NiO の回折像が認められ、また、本調製法による場合は、炭酸ニッケル塩の強熱分解法に比べて触媒上における NiO の分散状態のはるかに良いことが認められる。

また、分解温度を変えることにより活性化温度の影響をみると (分解条件: 5 hrs/1000°C,

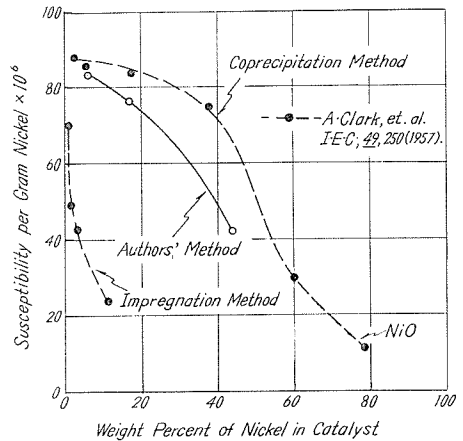


Fig. 2. Relationship between Susceptibility of Nickel and Nickel Content in the Catalyst.

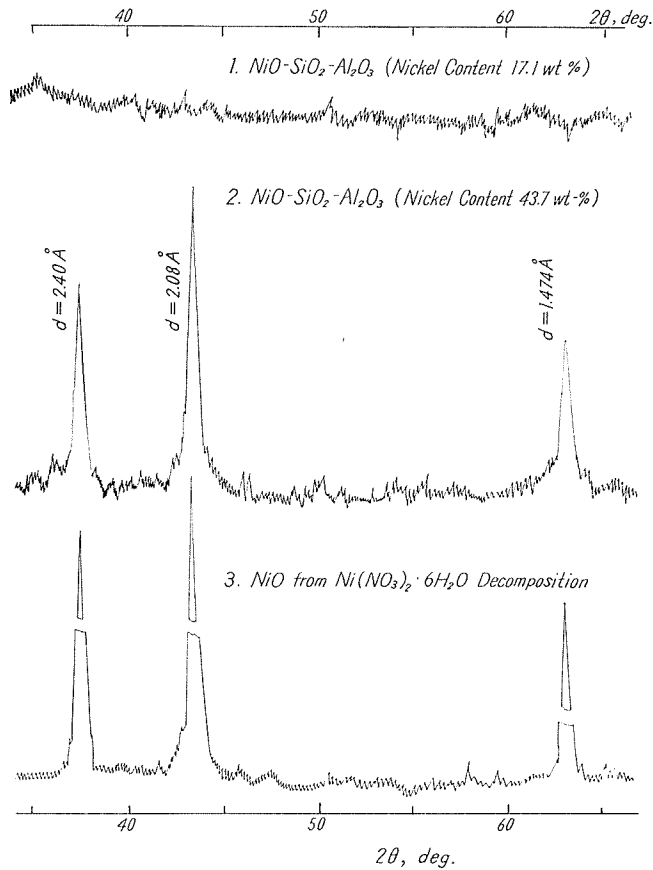


Fig. 3. X-ray Diffraction Charts of NiO and NiO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5 hrs/350°C), 高温焼成のものは結晶化が進んで緑色を呈し, 低温焼成のものは黒色を呈して結晶化はあまり進んでいないが, とともに NiO の存在が認められ, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在は認められない。したがって, 本調製法による酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒中のニッケルは NiO の形態を有しており, その担体上における分散状態はきわめて良好である。

### 3. 重合実験装置および実験方法

#### 3.1 試料プロピレン

試料プロピレンは東亜燃料工業 KK 和歌山工場製のものでガスクロマトグラフィーによる分析の結果, Table 3 に示す組成を有している。

#### 3.2 重合実験装置および実験方法

##### i) 重合実験装置

重合反応塔: 長さ 775 mm, 内径 46.5 mm, 肉厚 7 mm の特殊鋼製で 3 ブロックに分けたヒーターにより外部より加熱される。原料オレフィン は上部より導入され, 触媒層を経た反

応生成物は下部フランジ横側より取り出される。なお塔内容積は 1,260 ml である。

液面計付加圧原料計量器：軟鋼製円筒状で容器部の長さ 640 mm，外径 86 mm で，上下二段左右に分けて耐圧サイドグラスを有し，原料液化プロピレンを透視計量できる。測定可能量 1,550 ml，耐圧 175 kg/cm<sup>2</sup> である。

生成油受器：二重管式の硬質ガラス製で未反応ガスは下部まで延びている導入管により生成重合油中にバブルし，ミストが吸収される。実際には常圧にする時の未反応ガスの自己冷却効果のため外部冷却の必要はない。

#### ii) 重合実験方法

触媒 200 ml を反応塔内に充填し，系内の空気を窒素により完全に置換する。所定の反応温度とし，P-P 留分を導入して所定圧とする。以後所定の空間速度で P-P 留分を導入し，同時に所定の反応圧となるように未反応ガス排出弁を開く。

#### iii) 2 量体成分の分離定量法

蒸留により生成重合油 100°C 以下の留分をプロピレン 2 量体として分離採取し，これをガスクロマトグラフィーで分析した。なお，本実験における生成重合油の蒸留曲線は 100°C を境として大きな不連続点をもつため，100°C 以下の留分を 2 量体として取り扱った（ガスクロマトグラフィーでも確認）。

#### iv) 触媒の細孔体積

5% のセタンを添加して蒸気圧を低下させた四塩化炭素を室温で平衡になるまで試料に吸収させ，その値より細孔体積を知るもので窒素吸着法より簡便で迅速に結果が得られるという利点を有する<sup>9)</sup>。

#### v) 酸性度の測定法

つぎの三種類を検討使用した。

##### ◦Tamele 法<sup>2)</sup>

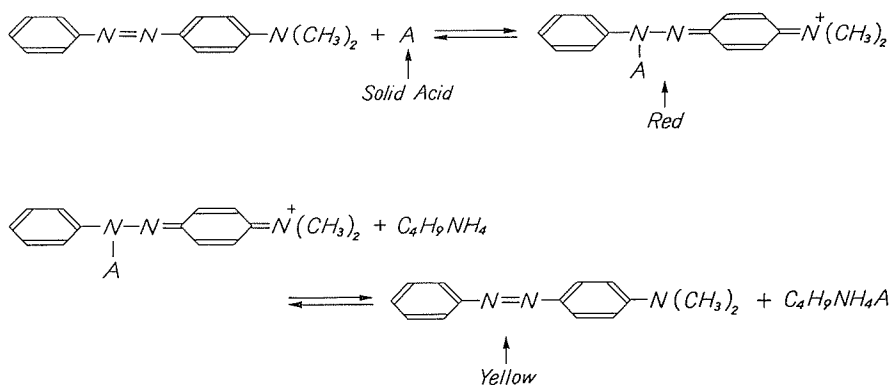
ここでは Johnson の改良法<sup>10)</sup>に従った。指示薬として p-ジメチルアミノベンゼンを用い，試料をベンゼン中にサスペンドさせ，n-ブチルアミンで滴定する。指示薬は滴定液より弱い塩基で酸性固体上では赤色を呈するが，滴定塩基にとって代わり，滴定終点で赤色は消失する。その過程の反応式は次のとおりである。

##### ◦酢酸アンモンによる塩基交換法

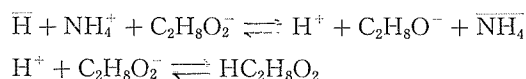
固体酸触媒のプロトン酸濃度を 0.1 N の酢酸アンモン水溶液による塩基交換，それにつづく pH 滴定によって定量する方法で，前述の n-ブチルアミンによる滴定は酸性点総数を測定

**Table 3.** Composition of Propane-Propylene Mixtures

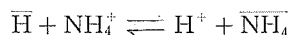
Component	wt-%
Ethane	8.2
Ethylene	0.3
Propane	30.3
Propylene	65.8
Butenes	0.7
Total	100.0



するのに対しプロトン酸濃度を測定する方法とされている。酢酸アンモンと固体酸触媒との塩基交換は次のように考えられる。



ただし、 $\bar{\text{H}}$ 、 $\bar{\text{NH}}_4$  はそれぞれ固体表面における水素イオン、アンモニウムイオン、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}^-$  は液相における各イオンで主要反応は次式で示される。



・キノリン高温吸着法<sup>11)</sup>

原らの方法<sup>12)</sup>を参考にして Milis らの方法を簡易化した。

#### 4. 重合実験結果と考察

##### 4.1 種々反応条件の重合率、2量体選択率、2量体収率におよぼす影響

重合実験結果を総括して Table 4 に示す。

Fig. 4 より明らかなように 80°C を超えるとプロピレン転換率および2量体選択率が顕著に低下する。Fig. 6 よりわかるように 35 kg/cm<sup>2</sup> は 80°C におけるプロピレンの気液平衡温度である。また、反応温度が下がると反応速度が減少し転換率は低下するが、とくに高次重合体生成速度の減少が大きいため2量体選択率は増大する傾向にある。50 kg/cm<sup>2</sup> の場合には同様にプロピレンの臨界温度 94°C 以上になると転換率が低下する。以上の実験結果よりプロピレンの2量体を高収率で得るためには反応温度を臨界温度以下にして系を液相に保つことが重要であることがわかる。

これに対して、グットイヤー社のイソプレン合成法に関する特許<sup>13)</sup>には、86.6 wt-% の SiO<sub>2</sub> と 13.3 wt-% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなるシリカ-アルミナ触媒および Houdry S-16 シリカ-アルミナ触媒に 3% の酸化ニッケルを担持させた触媒を使用した時に、プロピレンの転化率を上げると2量体選択率が低下すると述べられている。しかし、サイエンティフィックデザイン社で

Table 4. Result of Propylene Oligomerization Reaction  
—Effect of Reaction Condition—

Ex. No.	Reaction Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Reaction Temperature (°C)	Propylene Space Velocity (g/l-cat·hr)	Reaction Time (min)	Propylene Inlet (g)	Product Oil (g)	Propylene Conversion (wt-%)	Product Oil Yield (wt-%)	Dimer Selectivity (wt-%)	Dimer Yield (wt-%)
31	35	65	740	240	840	602	71.7	69.4	47.8	33.2
32	35	75	743	300	976	795	81.5	78.6	47.0	38.0
33	35	80	745	300	972	798	82.0	79.5	46.5	37.0
34	35	90~95	733	240	718	427	59.6	56.8	38.0	21.6
35	35	120	740	240	671	241	36.0	31.8	23.0	7.3
36	50	75~80	755	240	847	725	85.5	82.3	43.0	35.4
37	50	90~95	750	240	809	629	77.8	75.4	44.0	33.2
38	50	110	700	155	561	423	79.8	75.5	27.8	21.0
39	50	120	750	165	592	482	81.4	78.0	30.2	23.6
41	15	75	745	240	605	163	40.8	37.0	18.5	6.9
42	20	75	745	240	648	246	38.0	34.7	24.6	8.5
43	25	75	745	240	690	343	49.7	46.3	30.5	14.1
44	30	75	739	240	754	414	55.0	52.1	40.1	20.9
45	32	75	739	300	990	812	82.1	80.6	52.0	42.0
46	35	75	743	300	976	795	81.5	78.6	47.0	38.0
47	50	75~80	755	240	847	725	85.5	82.3	43.0	35.4
48	70	75	710	300	1084	766	72.8	70.6	43.5	31.7
51	35	75	370	210	495	402	81.3	75.6	42.9	32.4
33	35	80	745	300	972	798	82.0	79.5	46.5	37.0
53	35	80	920	120	603	448	74.2	69.9	54.5	38.1
54	35	80	1138	120	660	481	72.9	68.5	53.0	36.3
55	35	80~100	1300	160	821	456	56.6	52.2	43.5	22.7

Catalyst: Nickel Content=4.9 wt-%

Catalyst Volume=200 ml (75~76 g)

はこの種の触媒を使用する改良法として、反応系中に水またはアルコールを添加し、反応を気相で行なわせることにより2量体の収率を低下させることなくプロピレンの転換率を2倍に向上させようとしている<sup>14)</sup>。

反応を液相で行なわせることの必要性は Fig. 7 よりさらに明瞭である。Fig. 6 より明らかなように75°Cにおけるプロピレンの気液平衡圧は31 kg/cm<sup>2</sup>であるため、これ

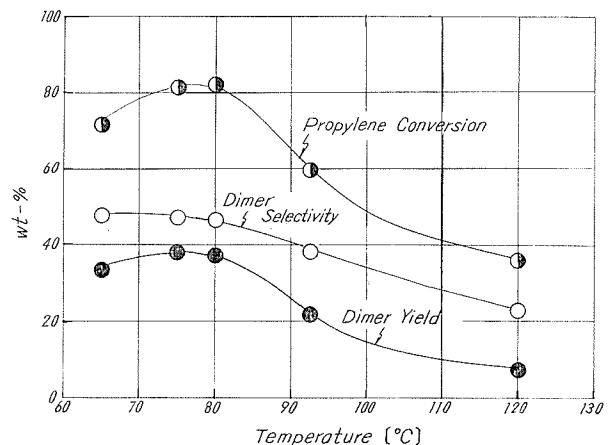


Fig. 4. Effect of Reaction Temperature (1)  
(Reaction Pressure=35 kg/cm<sup>2</sup> G.)

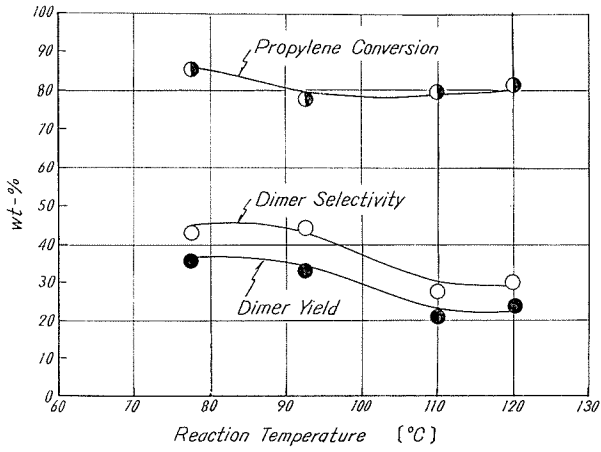


Fig. 5. Effect of Reaction Temperature (2) (Reaction Pressure = 50 kg/cm<sup>2</sup> G.)

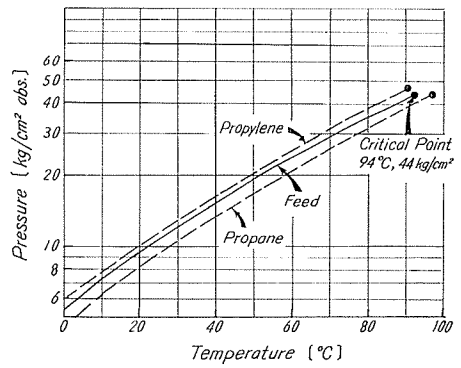


Fig. 6. Vapor-Liquid Equilibrium Curve of Propylene-Propane; recalculated from, B. Maxwell: "Data book of Hydrocarbon".

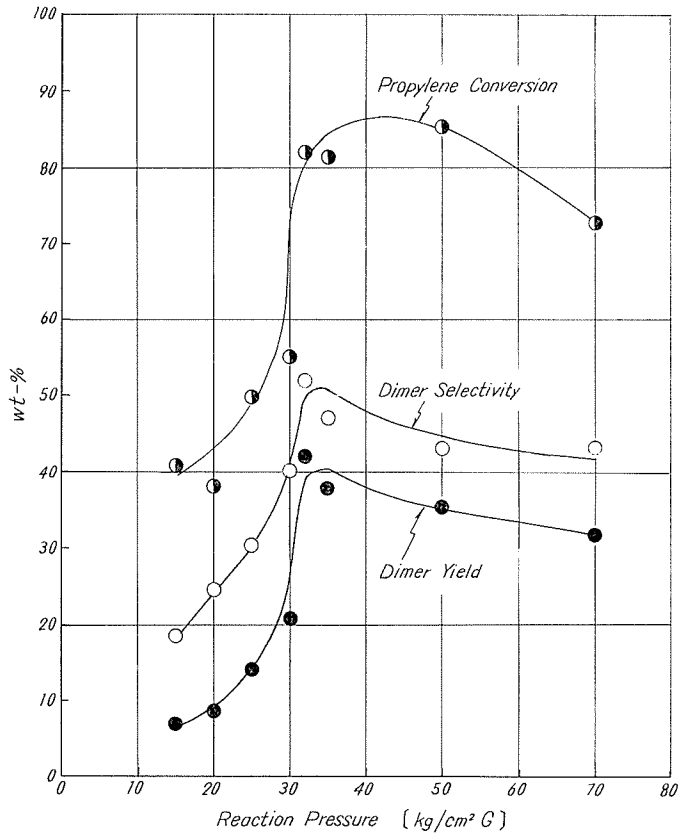


Fig. 7. Effect of Reaction Pressure (Reaction Temperature = 75°C.)

以下の圧力においては重合率，2量体選択率共急激に低下する。

空間速度が小になるとプロピレンと触媒との接触時間が大となるためプロピレン転換率は大きくなり，反応は高次に進むものと考えられる。本実験の結果では空間速度：750 g プロピレン/l-cat·hr まではプロピレン転換率は増大の傾向にあるが，それ以下ではほぼ一定値 82% を示す。一方2量体収率はほぼ 38% 前後の一定値を示して，空間速度のプロピレン転換率に与える影響は大きい，2量体収率にはそれほど影響を与えないことが判る。したがって，高収率で2量体を得るためには空間速度を大とすることにより転換率を低くおさえ，2量体収率を高めて原料プロピレンを循環させることが望ましいわけである。

#### 4.2 反応条件の生成重合油の成分分布に及ぼす影響

実験結果を総括して Table 5 に示す。また生成重合油を2量体，3量体および4量体の各留分に分け，これに対する反応温度，反応圧力との関係を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。

反応温度の低い領域では2量体留分が多く，反応温度が上昇して系が気相になると2量体留分は極端に減少し，4量体留分が増加する。また，反応圧力が気液平衡以下においては2量

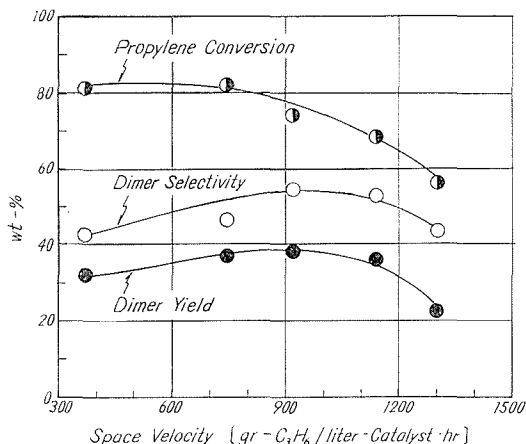


Fig. 8. Effect of Propylene Space Velocity on Propylene Oligomerization.

Table 5. Relation between Reaction Condition and Component Distribution of Product Oil

Ex. No.	Reaction Temperature (°C)	Reaction Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Dimer ~100°C (wt-%)	Trimer ~155°C (wt-%)	Tetramer ~185°C (wt-%)	C <sub>12+</sub> 185°C~ (wt-%)
31	65	35	47.8	33.5	9.7	2.2
33	80	35	46.5	38.0	9.5	1.8
34	90~95	35	38.0	34.0	19.0	2.4
35	120	35	23.0	38.0	26.0	9.8
41	75	15	18.5	21.0	39.5	13.7
42	75	20	24.6	25.0	35.0	9.0
43	75	25	30.5	28.0	30.0	3.6
44	75	30	40.1	31.0	15.0	6.6
45	75	32	52.0	27.0	14.0	2.8
33	80	35	46.5	35.0	9.5	1.8
36	75~80	50	43.0	34.0	13.5	3.0
48	75	70	43.5	25.0	22.0	2.5

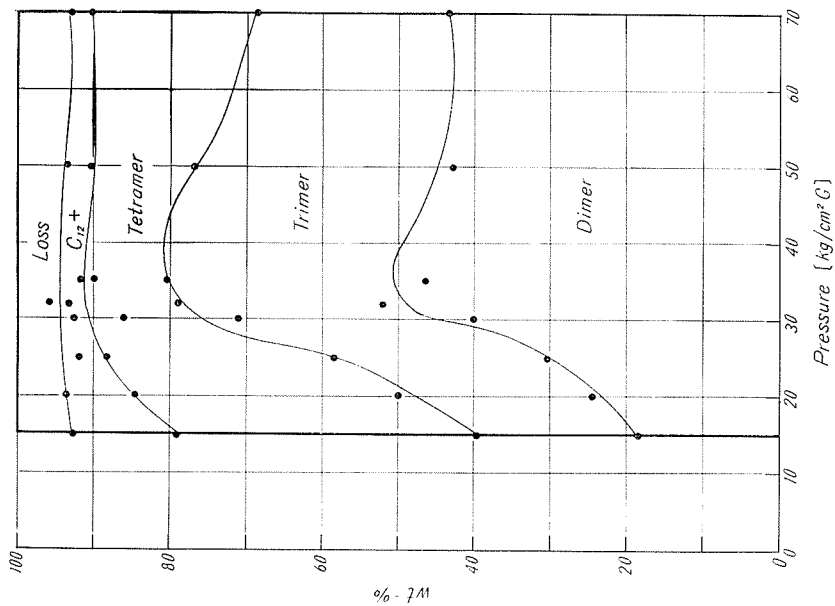


Fig. 10. Effect of Reaction Pressure on Distribution of Oligomers.

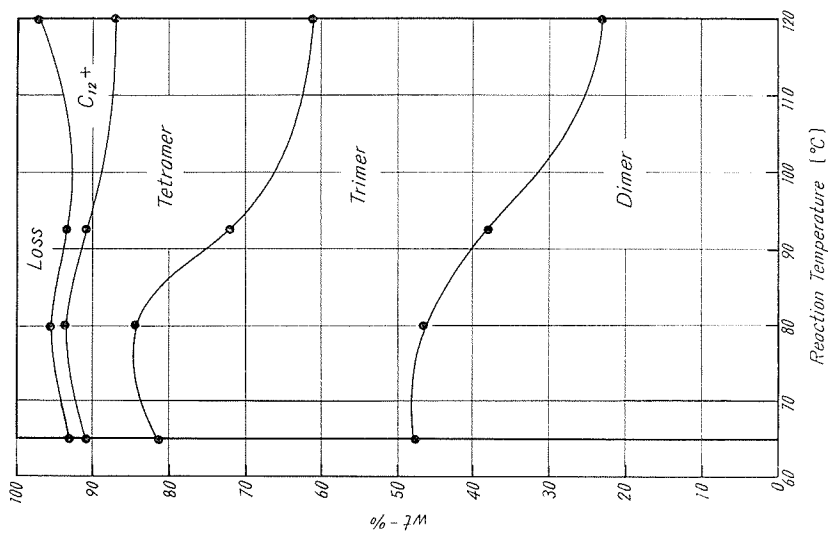


Fig. 9. Effect of Reaction Temperature on Distribution of Oligomers.

体, 3 量体留分が少なく, 4 量体留分が 50% 以上を占めている。反応圧力の増大と共に 2 量体, 3 量体留分が多くなり, 気液平衡圧をわずかに超えると 2 量体留分が多くなる。

以上の実験結果を総括して 2 量体収率の点からみた最適反応条件は次のとおりである。

反応温度: 70~80°C

反応圧力: 30~35 kg/cm<sup>2</sup>

空間速度: 750 g/ℓ-cat·hr (1 回通過の場合)

またこの反応条件下における生成重合油の成分分布は次のとおりである。

2 量体留分: 47~52 wt-%

3 量体留分: 27~38 wt-%

4 量体留分: 11~17 wt-%

### 5. 触媒活性に対する調製条件および活性化条件の影響

本反応に使用している酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を, 調製方法, 活性化条件および組成の点から検討し, 触媒の活性の変化を細孔体積, 酸性度の点から考察した。

#### 5.1 触媒調製時の沈澱剤および pH の活性に及ぼす影響

炭酸アンモン以外のアルカリを沈澱剤として, シリカ-アルミナ上にニッケル塩を沈着させ, 調製時の pH と触媒活性との関連性を検討した。なお, pH は沈澱剤を加え, 15 時間熟成後の上澄液について測定した。

炭酸アンモンを沈澱剤とする標準調製法では硝酸ニッケルに対しモル当量で 2.4 倍の炭酸アンモンの水溶液を用い pH 7.1 を得た。同様に当量以上の炭酸アンモン量を加減して pH 6.4, 7.5 を得た。また, pH 4.5 の場合は標準調製法に対してさらに 1N·HCl を加えることによって得た。なお, シリカ-アルミナ-ベントナイトに所定量の硝酸ニッケルを加えたものの pH は 4.7 であった。

Table 6. Effect of Precipitant and pH of Solution in Catalyst Preparation

Ex. No.	Catalyst Preparation Condition		Reaction Temperature (°C)	Reaction Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Propylene Space Velocity (g/ℓ-cat·hr)	Catalyst <sup>(a)</sup> Weight (g)	Propylene Conversion (wt-%)	Dimer Selectivity (wt-%)	Dimer Yield (wt-%)
	Precipitant	pH of Solution							
62	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + HCl	4.8	75	35	745	72.0	21.0	16.0	3.2
61	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.4	75	35	745	71.9	79.2	41.0	31.0
32	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.1 <sup>(b)</sup>	75	35	745	75.5	81.5	47.0	38.0
64	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.5	75	35	745	76.8	84.8	41.0	33.8
65	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.5	75	35	745	74.8	69.8	48.3	31.6
66	Na OH	8.0	75	35	745	76.8	74.4	47.0	34.0

(a) Catalyst Volume is 200 ml constant

(b) Standard Catalyst Preparation Method

なお、活性化の条件は同じく、600°C、6 hr、乾燥空気の空間速度 100 vol/vol-cat·hr である。

実験結果を Table 6 に示す。

触媒の活性は分散したニッケル塩の担体への十分な沈着と活性化時におけるニッケル塩の完全な分解によって生ずると考えられる。使用した沈澱剤の種類によっては、副生塩の水洗除去に難易を生じ、その結果微量残留塩の分解生成物が触媒活性に影響を及ぼすことも考えられる。また、ニッケルイオンと結合しうる物質 (Table 6 における HCl) の作用で、触媒表面のニッケルの分散状態および量的構成に変化を生ずることも考えられる。しかし、触媒活性とこれらの効果とを一義的に規定することはきわめて困難であり、おのおのの触媒に関して、pH、沈澱剤、ニッケル量とその原子価状態および分散状態などの諸要因による総合的判断を必要とする。

## 5.2 触媒活性化温度の触媒活性に及ぼす影響

触媒活性に影響を与える活性化条件の因子としては活性化温度、活性化時間、乾燥空気の流速などが考えられる。予備実験の結果活性化時間の増大とともに触媒活性は増加するが、5 時間以上ではそれほど変化せず、一定値への漸近的傾向を示すことが認められた。また、乾燥空気流速は 100 vol/vol-cat·hr 付近が最適であった。

触媒活性化温度の重合反応に及ぼす影響を Table 7 に総括して示す。また、活性化温度と触媒細孔体積および酢酸アンモンとの基塩交換法による酸性度との関係を Table 8 および Fig. 11 に示す。

Table 7 より、活性化温度の 2 量体選択率へ及ぼす影響はとくに著しくないが、500~600°C で重合率が極大値をもつことは明らかである。細孔体積は、温度の上昇とともに減少する傾向を示すが、比酸性度 (単位細孔体積当りの酸性度) は重合率と同様 500~600°C に最大値をもつ。

**Table 7.** Effect of Catalyst Activation Temperature on Propylene Oligomerization Reaction

Ex. No.	Catalyst Activation Temperature (°C)	Catalyst Weight (g)	Propylene Space Velocity (g/ℓ-cat·hr)	Reaction Time (min)	Propylene Inlet (g)	Product Oil (g)	Propylene Conversion (wt-%)	Product Oil Yield (wt-%)	Dimer Selectivity (wt-%)	Dimer Yield (wt-%)
71	300	82.2	746	300	927	333	35.9	34.0	62.0	21.1
72	400	75.5	736	240	768	491	64.0	61.8	45.2	27.9
74	500	72.7	746	120	534	434	81.3	76.5	46.1	35.3
32	600	75.5	745	300	976	795	81.5	78.6	47.0	38.0
75	700	79.6	750	120	531	408	76.7	71.6	54.5	39.0
73	800	74.9	738	240	803	460	57.4	56.8	47.0	26.2

Reaction Temperature: 75°C

Reaction Pressure : 35 kg/cm<sup>2</sup> G

(a) Catalyst Volume is 200 ml constant

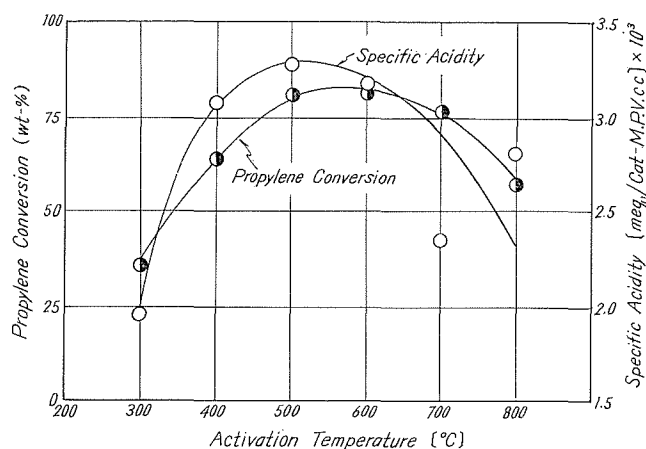
**Table 8.** Effect of Catalyst Activation Temperature on Micro Pore Volume and Acidity of Catalyst

Catalyst Activation Temperature (°C)	Micro Pore <sup>(a)</sup> Volume (cc/g-cat)	Acidity <sup>(b)</sup> (meq × 10 <sup>3</sup> /g-cat)	Specific <sup>(c)</sup> Acidity (meq × 10 <sup>3</sup> /cc-M.P.V.)
300	0.411	0.806	1.96
400	0.470	1.45	3.08
500	0.457	1.50	3.28
600	0.446	1.42	3.18
700	0.403	0.95	2.36
800	0.392	1.10	2.81

(a) adsorbed CCl<sub>4</sub> volume (cc) per 1 g Catalyst

(b) Acetic acid calculated from pH value of Base Exchange Method with Ammonium acetic acid [meq/gr-cat]

(c) Acidity per Unit Micro Pore Volume (meq/cc-M.P.V.)

**Fig. 11.** Correlation of Specific Acidity of Catalyst and Propylene Conversion at various Activation Temperatures.

さて、本触媒の活性化の内容として、次の二項が考えられる。

1) 炭酸ニッケルまたは水酸化ニッケルの分解による NiO の生成

本触媒の調製法により沈澱させた純ニッケル塩を、300°C で6時間加熱すると、NiO が得られるが、高温焼成に比較して結晶化度に差が見られた。これより、この焼成条件は、ニッケル塩の分解に対しては完全であると考えられる。また、NiO の結晶化度はニッケル含有率 4.9 wt-% では、NiO 分子の十分な分散により問題とならない。

2) 吸着物または分解生成物の触媒表面からの脱離

吸着物としては、成型過程その他における H<sub>2</sub>O が、分解生成物としては、NiCO<sub>3</sub> よりの CO<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> よりの H<sub>2</sub>O が考えられる。CO<sub>2</sub> の脱離は比較的容易と考えられるが、尾崎ら<sup>15)</sup>の研究より明らかなように、H<sub>2</sub>O の脱離が触媒活性に大きく影響すると考えられる。水の触媒

活性に及ぼす影響としては、触媒表面に生成されるプロトン酸と水の相関性が考えられる。Table 8 および Fig. 11 より、触媒の重合活性とプロトン酸の比酸性度はほぼ平行関係にある。また、重合活性の触媒焼成温度による変化は Fig. 12 に示す Holm らりがシリカ-アルミナ触媒について実験した結果と同一の傾向を示す。しかし、Fig. 12 のプロトン酸性度は活性化温度とともに大きくなっていく。これはプロトン酸が、水の脱離によって、重合反応に対して不活性なルイス酸に転換する過程が可逆的なことに起因している。

すなわち、水溶液における酸性度測定ではルイス酸は容易に再水和して、プロトン酸となり、結果として高いプロトン酸濃度を与える。これに対して、酸化ニッケル-白土系触媒は、650°C 以上の真空加熱処理により、再水和してもその活性を回復することができなかつたと報告されている<sup>15)-a)</sup>。

これより類推して、酸化ニッケル-シリカ-アルミナ系触媒においても 650°C 以上の加熱処理によって、プロトン酸点のルイス酸点への変化は不可逆的になると考えれば本触媒の高温活性化領域におけるプロトン酸性度の低下が説明される。以上のことより、本触媒の活性化温度による重合活性の変化は、プロトン酸濃度の変化によるものであり、その内容としては、低温度域より

300~500°C: 物理吸着水の脱離による活性化。

500~600°C: プロトン酸濃度の最大と一致する重合活性の最大点の出現。

600°C 以上: 化学吸着水の脱離によるプロトン酸のルイス酸への不可逆的变化による重合活性の低下。

などが考えられる。また、高温活性化に伴う触媒細孔体積の減少は触媒表面の半融によるものと考えられ、これが高温における触媒活性低下の一因と推察される。

### 5.3 ニッケル含有率の触媒活性に及ぼす影響

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるエチレンの重合活性は、共沈法によるとニッケル含有率 3~5 wt-% の場合に最大と報告されている<sup>7),16)</sup>。本研究の調製法による触媒の最高プロピレン重合活性を示すニッケル含有率とその活性を示す原因について検討する。

プロピレン重合反応の結果を Fig. 13 に示す。これより、酸化ニッケルを全然含まない場

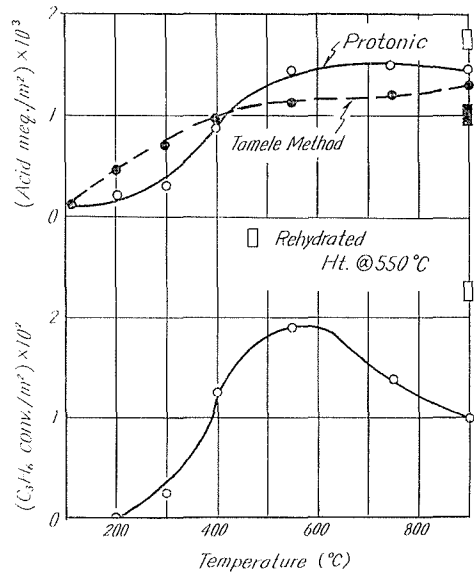


Fig. 12. Effect of Temperature of Heat Treatment on Acid Content and Polymerization Activity of Silica-Alumina containing 90% Silica  
J. Phys. Chem. 63, 131 (1959).

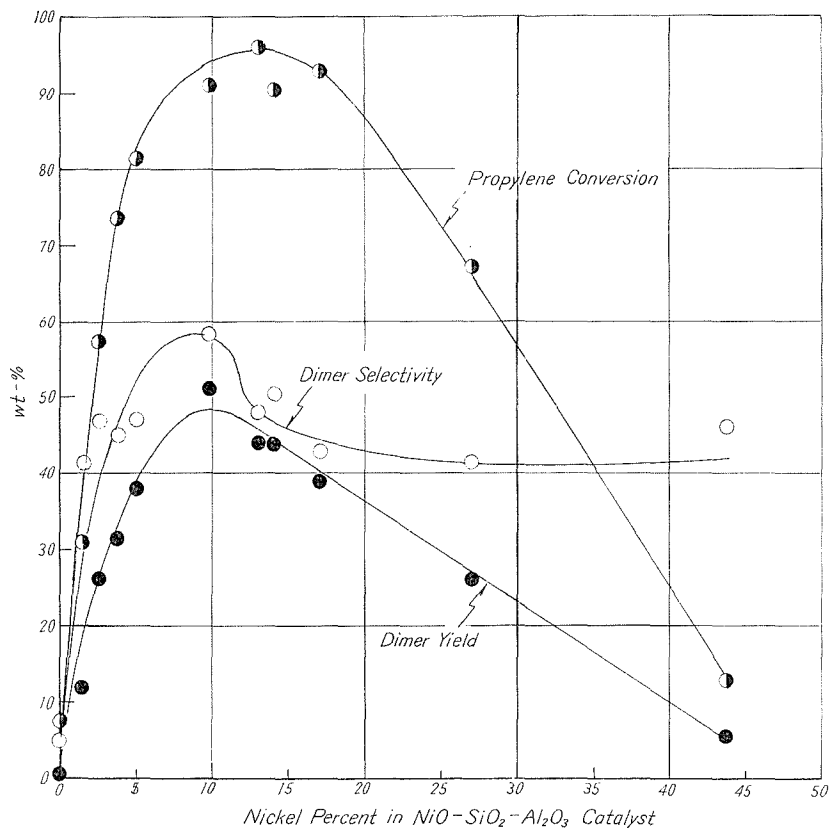


Fig. 13. Effect of Nickel Percent in  $\text{NiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst on Propylene Oligomerization.

合には重合活性はほとんど無く、生起する僅かの反応により高次重合体が生成するが、2量体選択率はきわめて小さい。酸化ニッケル量の増加とともに重合活性は増し、ニッケル含有率 13 wt-% で重合率 95 wt-% の最大値を示す。2量体選択率は重合活性最大点と異なり、ニッケル含有率 10 wt-% の場合に約 55 wt-% の最高値を示す。2量体収率も選択率同様、ニッケル含有率 10 wt-% で約 50% の最大値を示す。ニッケル含有率 13 wt-% 以上になると含有率の増加とともに重合活性は直線的に減少するが、2量体選択率は約 45 wt-% の一定値を保つ。

酸化ニッケル量の変化に伴う活性の変化の原因を検討するために行なったキノリンの高温吸着法による数種のニッケル含有率の触媒の酸性度測定結果を Fig. 14 に示す。これより、触媒酸性度は重合活性同様ニッケル含有率 13 wt-% に最大点を示し、定量的関係はみられないが、両者の曲線の傾向は全く一致することが認められた。

担体シリカ-アルミナに少量の酸化ニッケルを添加することにより、重合に対する活性点が生成され、重合率は飛躍的に増大する。しかし、酸化ニッケル自体は重合活性を有しないため(9参照)、担体に対してある割合の酸化ニッケルが添加されたとき、重合活性の最大点が形成される。

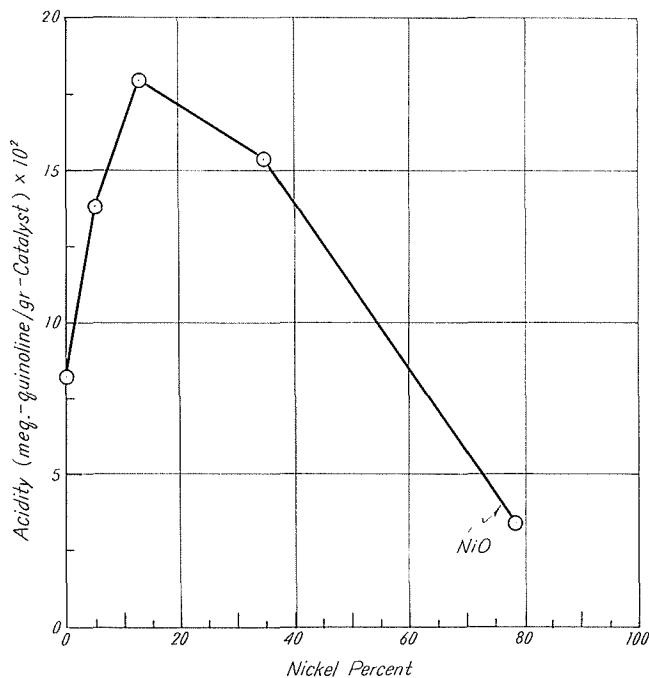


Fig. 14. Effect of Nickel Percent in NiO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst on Acidity measured by Vapor Phase Adsorption Method of Quinoline.

また、酸化ニッケルの添加はプロピレンの選択的2量体反応に対しても有効である。シリカ-アルミナの場合のみの場合のきわめて小さい2量体選択率に対し、少量の酸化ニッケル添加によりプロピレン2量体選択率は40%台となり、以後40%以上の値を保ち、重合活性のように酸化ニッケルのそれ以上の増大とともに低下することはない。すなわち、重合活性は、酸化ニッケルと担体シリカ-アルミナの協同作用によるのに対し、2量体選択性に対しては酸化ニッケルが大きく寄与しているものと考えられ、ニッケル含有率10 wt-%の時に2量体選択率が極大となる。

## 6. プロピレン2量体の構造

生成重合油より単蒸留により分離したプロピレン2量体留分 (b.p. 100°C 以下) の成分数決定とその構造解析を行ない、反応条件、触媒活性の変化による2量体組成の変化について検討した。

### 6.1 2量体成分の確認

2量体成分数はガスクロマトグラフによる分析を主体として、モレキュラー・シーブ5Aによって直鎖成分と側鎖成分を分離同定することで確かめ<sup>17)</sup>、その骨格構造は水素添加生成物をガスクロマトグラフおよび赤外線吸収スペクトルで分析することにより確認した。精留塔およびガスクロマトグラフで分取した成分について、その沸点、屈折率、赤外線吸収スペクトル、

核磁気共鳴吸収などを測定することにより、各成分の構造を決定した。

分析機器を次に記す。

ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC 2 A 型 (T.C.P. カラム, 4 mm×3 m)

日立製作所製 KGL 2 A 型 (ゴレイカラム U-45, 水素炎イオン化検出器)

赤外線分光光度計：日立製作所製 EPI-2 型

高分解能核磁気共鳴吸収装置：日本電子製 JNM-3 H-60

水素添加装置：ハーシェバーグ式 (アダムス酸化白金触媒使用)

精留塔：協和 VI-BL 型精留塔 (理論段数 80 段)

分析の結果、2 量体留分は少なくとも Fig. 15 の A~K の 11 成分よりなっており、おのおののピークは次の炭化水素であることが確認された。

A: 4-メチルペンテン-1

B: cis-4-メチルペンテン-2

C: trans-4-メチルペンテン-2

D: 2-メチルペンタン

E: 2-メチルペンテン-1

F: ヘキセン-1

I: 2-メチルペンテン-2

G, H, J: ヘキセン-2, 3 のトランスを主とし、シスを多少含む。

K: 2, 3-ジメチルブテン-2

すなわち 2 量体留分は少量のパラフィンを除くとすべて真重合生成物である。

## 6.2 2 量体組成の変化について

6.1 の分析結果に基づき、反応条件および触媒活性の変化による 2 量体組成変化を検討する。重合反応に影響を及ぼす反応条件のうち最も重要な因子は反応系の状態であり、反応温度、反応圧力がプロピレン-プロパン留分の液相臨界条件を満たさない場合には、重合率、選択率ともに顕著に減少する。またプロピレン空間速度が大きいほど重合率は減少するが、2 量体選択率は増大する。したがって、反応条件と 2 量体組成との関連性について総括的に検討する

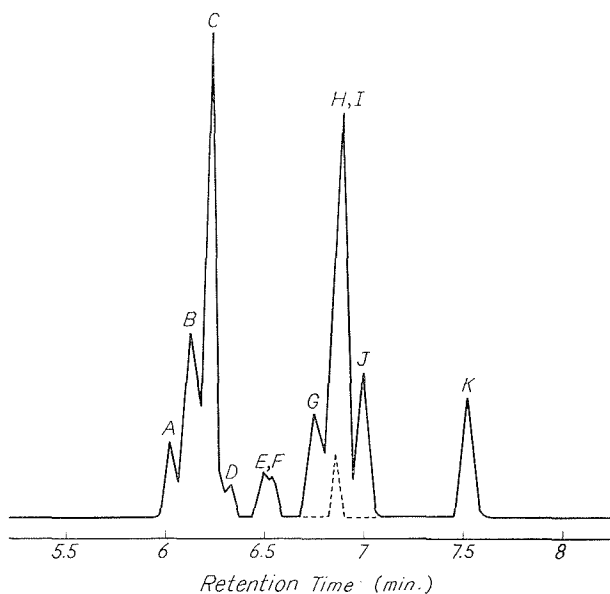


Fig. 15. Gaschromatogram of Dimer Fraction.

ためにはまず2量体選択率と2量体組成との関係について検討し、これより、反応が高次に進むに従って2量体組成がどのように変化するかを考察する。

また、既述の触媒活性の重合反応に及ぼす影響の検討より、触媒中のニッケル含有率が本触媒の特質形成の最重要因子と考えられるため、触媒活性の影響として触媒のニッケル含有率と2量体組成との関係についても併せて検討する。各成分の定量法は6.1の分析法に従った。

### 6.2.1 2量体組成と2量体選択率との関係

ニッケル含有率4.9 wt-%の触媒を用いた場合の反応条件と2量体選択率との関係を Fig. 16 に示す。図中、4-メチルペンテン-2 はシス-、トランス-異性体の混合物である。

n-ヘキセンおよび2,3-ジメチルブテン-2はその構造の直鎖性および対称性のため、2量体生成物中の他の異性体と比較して反応性に乏しく、高次重合体の出発原料となる可能性も低い。従って、2量体選択率の減少、すなわち、重合が2量化よりも高次に進む反応条件では、残存2量体中のn-ヘキセン類、2,3-ジメチルブテン-2の選択率が相対的に大きくなると考えられる。

2-メチルペンテン類は4-メチルペンテン類と比較した場合、熱力学的に安定であり、反応

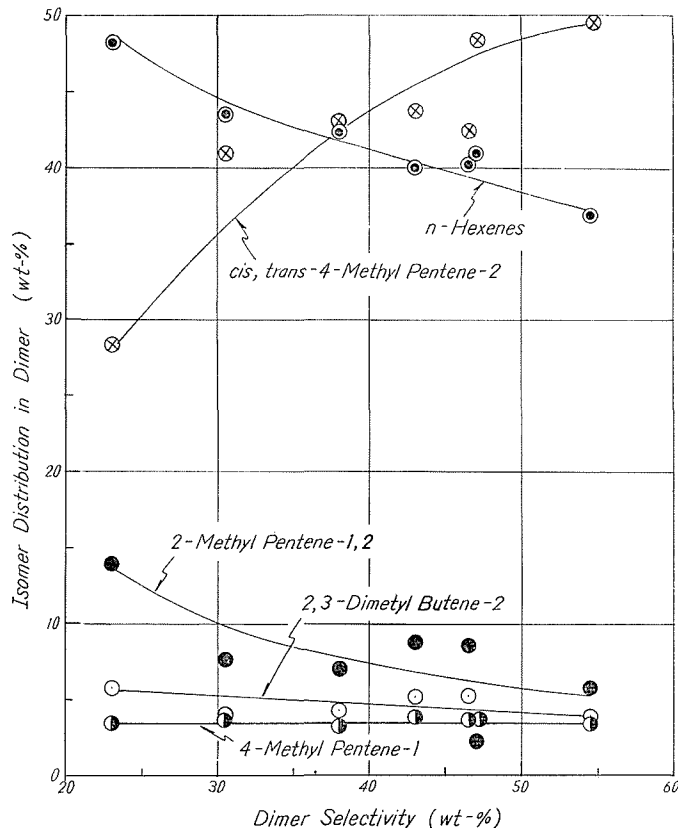


Fig. 16. Relation between Propylene Dimer Selectivity and Isomer Distribution in Dimer.

が高次に進む条件下では、その量が相対的に増すものと考えられる。これに反し、2量体選択率の低下に伴って4-メチルペンテン-2の量が減少する理由として、4-メチルペンテン-2が2量体中で最も反応性に富むため、高次重合生成物の出発原料となっているためと推定される。

### 6.2.2 触媒中のニッケル含有率の2量体組成に及ぼす影響

触媒中のニッケル含有率と2量体組成との関係を Fig. 17 に示す。図中、4-メチルペンテン-2はシス-, トランス-異性体の和で示される。

2量体中のn-ヘキセン量は、酸化ニッケルの微量添加によって急増し、以後一定値(約41 wt-%)を示している。2, 3-ジメチルブテン-2の割合もn-ヘキセンと同様、酸化ニッケル量に関係なく、約5 wt-%の一定値を保つ。

結局、酸化ニッケル含有量によって変化するのは、4-メチルペンテン類と2-メチルペンテン類で、Fig. 17 より明らかなように、互いに対称的な曲線となる。

4-メチルペンテン-1, -2の合計と2-メチルペンテン類との関係を Table 9 に示す。両者の和はニッケル含有率に左右されず、2量体中でほぼ一定の割合を示す。すなわち、酸化ニッケル量の2量体組成に及ぼす影響としては、二重結合の移動による4-メチルペンテンから2-

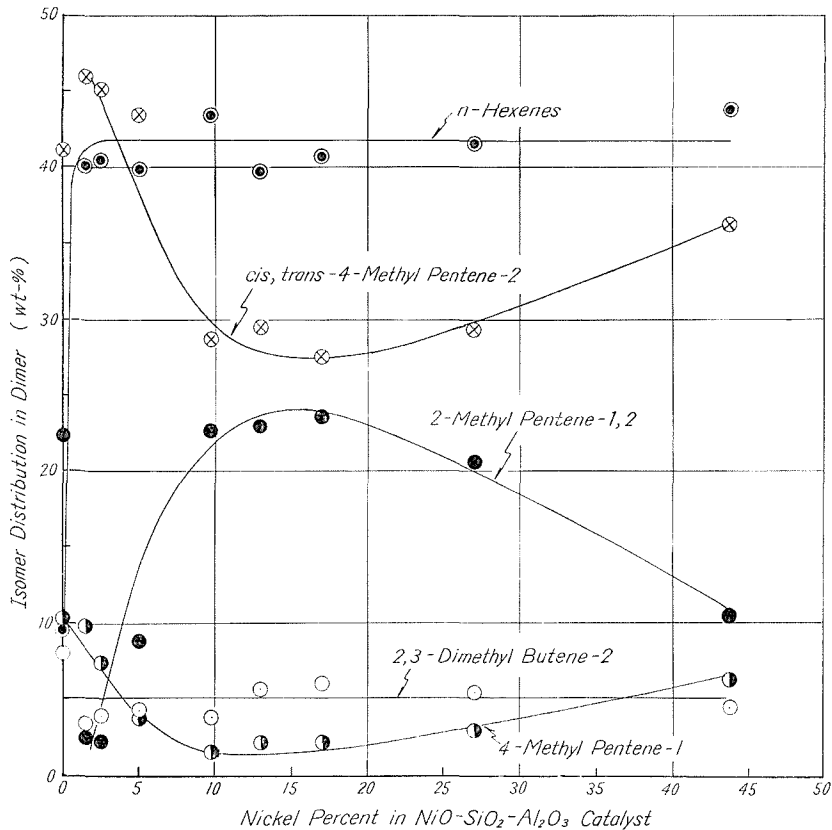


Fig. 17. Relation between Nickel Percent in  $\text{NiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst and Isomer Distribution in Dimer.

**Table 9.** Relation between Nickel Content in Catalyst and Quantity of 4-Methyl Pentenes and 2-Methyl Pentenes in Dimer Fraction

Catalyst Nickel Content (wt-%)	4-Methyl Pentenes (wt-%)	2-Methyl Pentenes (wt-%)	Total (wt-%)
1.4	55.7	2.5	58.2
2.6	52.4	2.2	54.6
4.9	47.3	8.8	56.1
9.7	30.2	22.7	52.9
12.9	31.7	22.9	54.6
17.1	29.8	23.6	53.4
27.1	32.3	20.7	53.0
43.7	42.5	10.5	53.0

**Table 10.** Relation between Nickel Content in Catalyst and ratio of 4-Methyl Pentene-2 to 4-Methyl pentene-1, ratio of trans-4-MethylPentene-2 to cis-4-Methyl Pentene-2

Catalyst Nickel Content (wt-%)	0	1.4	2.6	4.9	4.9	9.7	12.9	17.1	27.1	43.7
$\frac{4\text{-Methyl Pentene-2}}{4\text{-Methyl Pentene-1}}$	4.18	4.68	6.19	13.4	11.4	17.9	10.2	12.5	10.1	5.8
$\frac{\text{trans-4-Methyl Pentene-2}}{\text{cis-4-Methyl Pentene-2}}$	3.15	3.15	4.30	4.56	3.63	3.40	3.42	4.11	4.65	4.50

メチルペンテンへの異性化が顕著なものである。この二重結合の移動は、Table 10 に示すように、4-メチルペンテン間でもみられ、4-メチルペンテン-1 からより安定な 4-メチルペンテン-2 への移動が、酸化ニッケル量の変化に伴って起きている。しかし、Table 10 の 4-メチルペンテン-2 の trans/cis 比に一定の傾向がみられないことより、立体異性化も含めた骨格の異性化は酸化ニッケル量の変化によっては起きないものと考えられる。すなわち、2 量体生成物中の炭素骨格の選択は触媒中の少量の酸化ニッケルによって制約され、炭素骨格の量比をパラフィン型で示すと次のようになる。

n-ヘキサン型： 40%

2-メチルペンタン型： 55%

2, 3-ジメチルブタン型： 5%

このように、本触媒は 2 量体成分の二重結合異性化反応を進めるが、炭素骨格の異性化反応は起こさず、直鎖炭化水素生成に、他の酸化物重合触媒などと比較して、高い選択性をもつといえる。

## 7. 異性化反応に対する考察

前節の実験結果より明らかなように、本触媒によるプロピレンの重合反応において、n-へ

キセン類の直鎖炭化水素が相当量生成する。この *n*-ヘキセン類が一旦生成した側鎖を有するヘキセン類の異性化による生成物であるかどうかを検討するため、本触媒による *i*-ヘキセンの異性化反応を行なった。触媒はプロピレン重合反応に用いたものと同一調製法のものを使用した。試料ヘキセンは、重合反応で得られた2量体留分中の53~58°Cの沸点範囲のもので主として4-メチルペンテンよりなり、その組成は Table 11 に示すとおりである。

Table 11. Composition of Feed of Isomerization Reaction

Isomer	(wt-%)
4-Methyl Pentene-1	11.6
cis-4-Methyl Pentene-2	23.5
trans-4-Methyl Pentene-2	56.6
2-Methyl Pentane	4.3
Others (2-Methyl Pentenes, <i>n</i> -Hexenes)	4.0
Total	100.0

内容積 500 ml の電磁上下攪拌式オートクレーブに触媒、試料を充填し、中の空気を窒素で置換後 31 kg/cm<sup>2</sup>G に加圧し、反応温度までの昇温時間 45 分の条件で実験を行なった。実験結果を総括して Table 12 に示す。また、Ex. No. I-9 の生成物組成を Table 13 に示す。

異性化反応速度は、反応温度 80°C より 150°C に上昇させることにより著しく大となる。生成物中には2-メチルペンテンが多く、2-メチルペンタンもかなり生成している。異性化反応率を全生成物中に2-メチルペンテンが占める割合であらわし、その結果をニッケル含有率に対しプロットしたのが Fig. 18 である。

実験結果より明らかなように、4-メチルペンテン類の骨格異性化はほとんど認められず、2-メチルペンテン類への二重結合の移動のみが認められる。また、触媒中のニッケル含有率と2-

Table 12. Results of Isomerization Reaction of 4-Methyl Pentenes with NiO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

Ex. No.	Sample <i>i</i> -Hexene (g)	Catalyst			Reaction Condition			Product				
		Nickel Content (wt-%)	Weight (g)	Weight Ratio against Sample <sup>(a)</sup> (wt-%)	React. Temp. (°C)	Nitrogen Press. (kg/cm <sup>2</sup> G)	React. Time (min)	Re-gained (g)	Regain-ing Percent (wt-%)	C <sub>6</sub> Fraction in Sample (wt-%)	2-Methyl Pentene in C <sub>6</sub> Fraction (wt-%)	2-Methyl Pentene in Product (wt-%) <sup>(b)</sup>
I-1	60.2	17.0	9.0	14.9	80	40	240	48.7	89.6	94.0	2.6	2.4
I-2	59.1	17.0	8.9	15.0	150	50	240	48.5	90.0	69.5	31.5	21.9
I-3	58.9	0	8.9	15.1	150	50	240	48.1	93.4	66.0	19.5	12.9
I-4	59.1	2.6	8.9	15.0	150	50	240	51.0	86.2	60.5	23.6	14.3
I-5	59.0	4.9	8.9	15.1	150	50	240	50.9	92.0	76.5	19.5	14.9
I-6	58.2	9.7	8.9	15.3	150	50	240	48.0	92.8	47.0	38.0	17.8
I-9	57.3	13.0	8.8	15.3	150	50	240	51.4	89.6	39.0	49.6	19.4
I-7	59.1	24.5	8.9	15.0	150	50	240	50.3	90.3	71.4	19.2	13.7
I-8	59.0	54.5	8.9	15.1	150	50	240	50.9	92.5	87.7	11.4	10.0

(a) Sample *i*-Hexenes: 100

(b) (C<sub>6</sub> Fraction Percent in Product) × (2-Methyl Pentene Percent in C<sub>6</sub> Fraction) ×  $\frac{1}{100}$

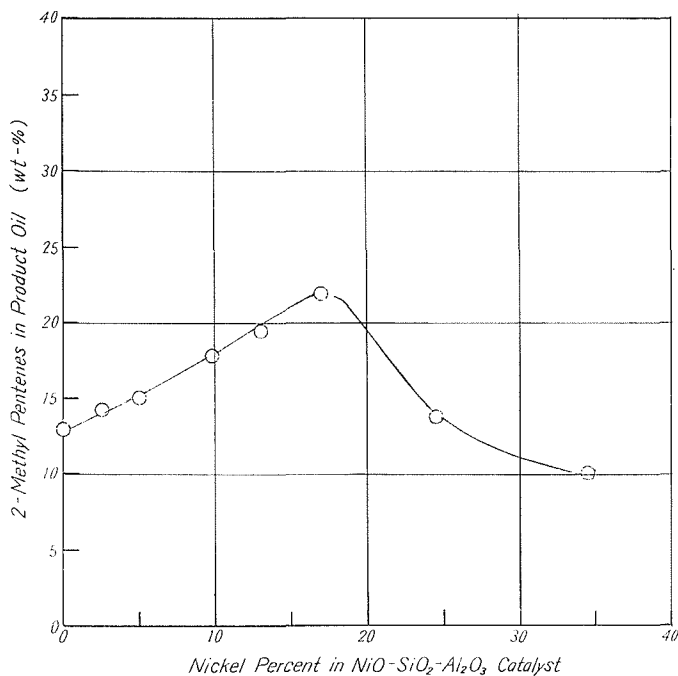
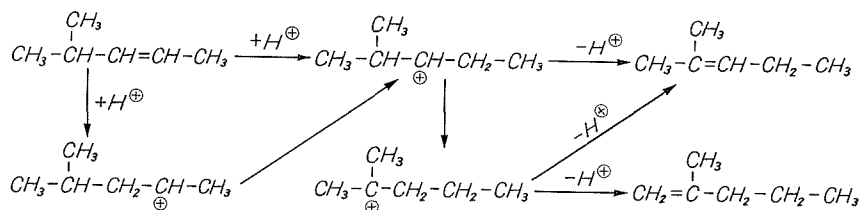
メチルペンテン生成量との関係を Fig. 18 にプロットしてあるが、ペンテン量の曲線 (Fig. 17) 同様、ニッケル含有率 17 wt-% に極大点をもち傾向は全く一致する。

以上より、触媒中の酸化ニッケルは 4-メチルペンテンの骨格異性化には全く関与せず、4-メチルペンテンより 2-メチルペンテンへの二重結合の異性化のみを促進するものと考えてよい。また、2-メチルペンテンの生成は担体のシリカ-アルミナの触媒作用によるものとする。

異性化反応機構を酸性触媒によるカルボニウムイオン説で説明すると次のようになる。

**Table 13.** Composition of Hexene Fraction produced by Isomerization Reaction (Ex. No. I-9)

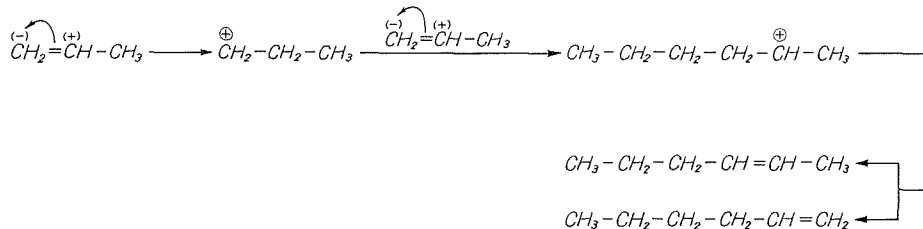
Isomer	wt-%
4-Methyl Pentene-1	4.3
cis-4-Methyl Pentene-2	13.4
trans-4-Methyl Pentene-2	18.2
2-Methyl Pentane	14.9
2-Methyl Pentene-1	6.1
2-Methyl Pentene-2	40.2
other <i>i</i> -Hexenes	2.9
<i>n</i> -Hexenes	trace
Total	100.0



**Fig. 18.** Effect of Nickel Content in the Catalyst on Double Bond Isomerization of 4-Methyl Pentenes.

プロピレン重合の最適温度 80°C における異性化反応速度は極めて小さく、150°C で著しく大きくなるのは、重合過程における異性化反応と異なり、上述のカルボニウムイオン生成が割合に高温でなければ起こらず、これが律速段階となるためと考えられる。

以上述べたことより、本触媒による n-ヘキセンの選択的生成は i-ヘキセンを経由する骨格異性化によるものでないことは明らかであり、カルボニウムイオン説により重合過程を説明するには、プロピレンの第一級カルボニウムイオンの生成を考慮せざるを得ない。すなわち、n-ヘキセンの生成反応機構として、次の過程が考えられる。



## 8. プロピレン 2 量化反応機構に対する考察

これまでの諸検討より、本触媒を酸性触媒と考えると、シリカ-アルミナなどの従来の固体酸触媒に比較して、温和な反応条件下における活性の大きいことが特徴である。酸性触媒による重合反応機構に対する種々の仮説のうち、Whitmore のカルボニウムイオン説<sup>18)</sup> を本触媒に適用し、プロピレン 2 量化の機構を総括したのが Fig. 19 である。図下段に示してある数値は最適反応条件下における各成分組成の百分率である。

Greenfelder<sup>19)</sup> によると、プロピレンのプロトン親和力は、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>⊕</sup> (図中 IV) のとき、 $\Delta H_{298}^{\circ} = -163$  kcal/mole であり、s-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>⊕</sup> (図中 III) のとき、 $\Delta H_{298}^{\circ} = -189$  kcal/mole である。したがって、第二級カルボニウムイオンの生成割合が大で、第一級カルボニウムイオンの生成割合はきわめて小さいものと考えられる。

現在までの多くの実験結果によると、シリカ-アルミナ触媒<sup>3)</sup> や固体リン酸触媒<sup>20)</sup> などの固体酸触媒によるプロピレン重合生成油の 2 量体留分中には、第一級カルボニウムイオン生成に由来する n-ヘキセン類の生成が認められない。しかし、一方において、酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレン 2 量体中には、約 40 wt-% の n-ヘキセンが含有されており、これは第一級カルボニウムイオンの生成を認めることにより、その生成は容易に説明しうる。酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を使用した場合に、第二級カルボニウムイオンよりもエネルギー的に不安定な第一級カルボニウムイオンが高い選択率で生成する理由として、酸化ニッケルの存在によることは確かであり、微量の酸化ニッケルの添加によっても、n-ヘキセン選択率は飛躍的に増大する。実験の結果よりも、この n-ヘキセンは i-ヘキセンよりの異性化生成物ではないことは認められているゆえ、酸化ニッケル添加により、選択的に生成したものと考えざるを得ないのである。



同一状態にしたものを、電気炉で 600°C, 6 hr 加熱処理した触媒。

S.A.-2: S.A.-1 の処理条件を 1000°C, 6 hr とした触媒。

NiO: 標準調製法の条件で、硝酸ニッケル溶液に炭酸アンモン溶液を滴加して得たニッケル塩を 600°C, 6 hr 加熱処理して得た酸化ニッケル。

M-1: S.A.-1 に上の NiO をニッケル含有率で 13 wt-% になるように加え、乳鉢で混合し、300°C, 1 hr 乾燥した触媒。

M-2: M-1 での S.A.-1 の代わりに S.A.-2 を用いた触媒。

N-S: 標準調製法によるニッケル含有率 4.9 wt-% の酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒。

N-S-H: N-S を水素雰囲気、450°C, 6 hr 還元処理した触媒。

## 9.2 実験結果

実験結果を総括して Table 14 に示す。

P-1 の結果より、標準触媒を用いた場合、重合率、2 量体生成物ともに流通系の標準反応条件による結果と全く一致することが判り、この条件で流通系との触媒活性の比較が可能となった。

P-3, P-5 の結果はほぼ一致し、重合生成物の屈折率は P-1 の  $n_D^{20}=1.4204$  に対し、P-3 の  $n_D^{19}=1.4538$ , P-5 の  $n_D^{20}=1.4551$  ときわめて大きな値を示していることより、相当な高次重合生成物が主体であることが推測される。P-3, P-5 の生成物中の 2 量体の成分数は等しいが、Fig. 20 のガスクロマトグラムに示すように、多種類の成分の混合物より成り、かつ主成分は 2-メチルペンタンであることより、相伴重合が主である。

P-7 の水素還元処理触媒による 2 量体生成物は通常の触媒 (N-S) による生成物と成分における相違はみられないが、2-メチルペンタン量がかなり多くなっていることが認められた。

以上の実験結果より、次の諸点が認められる。

1. 酸化ニッケルとシリカ-アルミナの機械的混合触媒はシリカ-アルミナとしての活性しか示さない。

Table 14. Result of Propylene Oligomerization Reaction in Auto-Clave

Ex. No.	Catalyst			Reaction Condition				Result		
	Signature	Weight (g)	wt-% to Propylene	Feed Propylene (g)	Reaction Temperature (°C)	Propylene Initial Pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	Reaction Time (min)	Propylene Conversion (wt-%)	Dimer Selectivity (wt-%)	Dimer Yield (wt-%)
P-1	N-S	8.9	15.1	58.6	80	34	180	79.8	45.5	36.0
P-2	M-1	9.0	15.3	58.6	80~100	35	200	6.8	—	trace
P-3	M-1	8.9	16.5	54.0	150	40	480	54.5	22.0	12.0
P-4	M-2	8.9	15.1	58.9	150	45	480	0	0	0
P-5	SA-1	8.9	15.4	57.7	150	45	480	51.2	16.0	8.2
P-6	NiO	8.9	15.2	58.6	150	50	480	0.2	—	trace
P-7	N-S-H	9.5	16.8	56.6	80~100	34	450	58.0	4.4	2.5

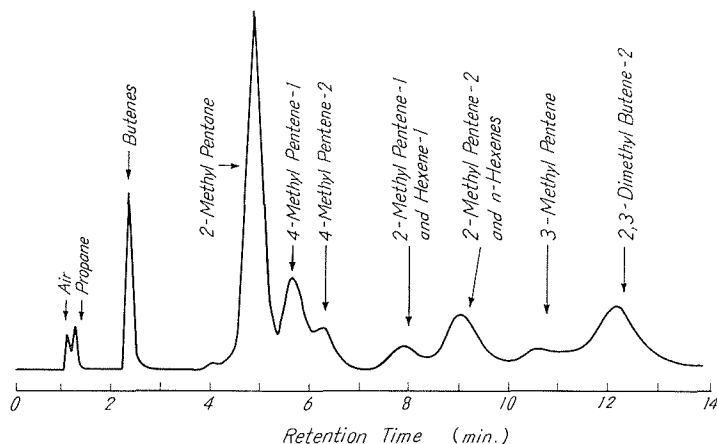


Fig. 20. Gaschromatogram of Dimer Fraction of Ex. No. p-3, p-5.

Gaschromatograph : Shimazu GC-2 A  
 Column : Tricresyl phosphate 4 mm  $\phi$   $\times$  3 m  
 Column Temperature: 40°C  
 Carrier Gas : H<sub>2</sub>, 40 cc/min.

2. シリカ-アルミナのみのはきはきわめて小さい。高温、長時間反応において、漸く重合活性は大となるが、生成物は複雑で、相伴重合が主体となる。

3. 酸化ニッケル自体は重合活性をもたない。

4. シリカ-アルミナは 1000°C 以上で熱処理すると活性を完全に失う。これは化学吸着水の完全な脱離が主な原因と考えられる。

5. 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を還元処理し、酸化ニッケルを金属ニッケルに近い状態にすると活性は大幅に低下し、とくに、2量体選択率の低下が顕著である。この残存活性は、低濃度酸化ニッケルをシリカ-アルミナ担体上に十分分散させた状態では、完全に還元することが不可能なために、ある程度残存している酸化ニッケルによるものと考えられる。事実キノリン吸着酸性度測定の結果 ( $12.70 \times 10^{-2}$  meq/g) は、標準触媒 (N-S) の  $13.94 \times 10^{-2}$  meq/g と S.A.-1 (Ni=0 wt-%) の  $8.22 \times 10^{-2}$  meq/g との中間の値をとり、この推測を裏付けている。

以上の結果より、酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の活性は触媒の調製、活性化を通じてのみ形成される酸化ニッケルとシリカ-アルミナ間の化学的結合状態に起因すると考えられる。この結合はシリカ-アルミナ触媒理論の例より考えて、Si-O-Ni 結合と考えられるが、この状態における活性の由来は、ニッケルの原子価が A. Clark や今井のいうように、2価の状態にあるならば、最も簡単な Thomas のシリカ-アルミナ触媒に対する理論を拡張し、次のようなモデルによって説明できる。酸化ニッケル量の増大による重合および異性化活性の増大は Fig. 21 のごときプロトン酸点の増大によって生ずると考えられる。しかし、ニッケル含有率 15 wt-% 以上では、一部の酸化ニッケルは遊離の状態で存在し、酸化ニッケル本来の不活

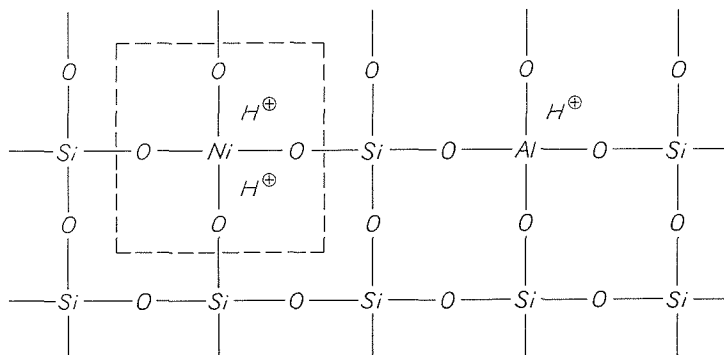


Fig. 21. Model for Active Sites of NiO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst.

性な傾向を増すと解釈される。活性化温度が高温な場合には、プロトン酸のルイス酸への不可逆変化とともに触媒表面の結合酸化ニッケル自体が構造的に不活性な型、たとえば NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に転化するために、触媒活性を低下せしめると考えるのが妥当である。

しかし、上記のモデルではニッケルの添加による重合活性点の増加は説明できても第一級カルボニウムイオンの安定存在に由来すると思われる n-ヘキセン類の選択的生成を説明することはできない。この点を明らかにするには触媒の表面状態を中心とした更に詳細な検討が必要である。

## 10. 総 括

本報告は酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレンのオリゴメリゼーションにおいて、とくに 2 量体反応に注目し、触媒の調製方法、反応条件の影響、触媒活性の影響、2 量体生成物の解析およびその組成変化、2 量体反応機構などに検討を加えたものである。

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の調製方法は従来報告にある共沈法、浸漬法とは異なり、中間的な新しい方法を用いた。すなわち、F.C.C. 用シリカ-アルミナ触媒に成型の際の結合剤として 30 wt-% のベントナイトを加えたものを担体とし、これを硝酸ニッケル水溶液にケン濁させ、炭酸アンモン水溶液を加えてニッケル塩を均一に沈澱させる。この沈着物を乾燥空気流通下、600°C に加熱して酸化ニッケルとする方法で、工業的見地からも簡便にして成型の容易な調製法といえる。触媒活性に大きな影響をもつ酸化ニッケルの分散性は、磁化率の測定結果より、共沈法にきわめて近い良好な分散状態にあることが確認された。

重合反応実験は触媒容量 200 ml の反応塔を用いた加圧流通系で、プロピレン濃度 66.1 wt-% のプロピレン-プロパン混合留分を用いて行なわれた。液相反応系、原料の臨界温度以下の反応温度、気-液平衡圧以上の反応圧力、においてのみ高重合率、高 2 量体収率が得られた。最適反応条件は反応温度：70~80°C、反応圧力：30~35 kg/cm<sup>2</sup>、プロピレン空間速度：750 g/l-catalyst・hr であり、この条件でニッケル含有率 9.7 wt-% の触媒をもちいてプロピレン重合率：91 wt-%、2 量体収率：51 wt-%、2 量体選択率：58 wt-% が得られた。

触媒活性の影響について酸化ニッケルの添加率および活性化温度の点から検討した。触媒活性化温度は 500~600°C が最適と認められた。活性化温度による重合活性の変化は酢酸アンモンとの塩基交換法で測定したプロトン酸濃度と平行関係にあることがわかり、本触媒もシリカ-アルミナ触媒同様、吸着水の脱離と関連したプロトン酸点の生成と重合活性との間に相関関係のあることが予想された。酸化ニッケル量の重合活性に対する影響はニッケル含有率 13 wt-% 付近に最大をもつ曲線を形成する。この重合活性とキノリン吸着による酸性度は同じ傾向を示し、酸化ニッケルの添加が酸性触媒としての活性を増大させることが明らかとなった。

2 量体留分はすべて炭素数 6 のオレフィンよりなる真重合反応生成物であることが種々の分析方法により確認された。

触媒中に少量の酸化ニッケルが存在すると 2 量体中の n-ヘキセン類の割合は飛躍的に増大するが、その後は酸化ニッケル量に関係なく約 41 wt-% の一定値を保った。本触媒の特異的生成物である n-ヘキセン類の生成原因が i-ヘキセン類よりの異性化に由るかを検討するため、4-メチルペンテンの異性化反応を行なった。結局、ニッケル含有量の多寡にかかわらず、炭素骨格の異性化は全く認められず、2-メチルペンテンの 2 重結合の異性化のみが酸化ニッケルの添加で促進され、ニッケル含有率 17 wt-% で最大となる結果が得られ、n-ヘキセン類の生成は i-ヘキセン類の異性化によるものでないことを認めた。

オートクレーブによる種々の触媒による重合実験結果より、酸化ニッケル自体は全く活性をもたず、担体のシリカ-アルミナとある種の結合状態にある時初めて大きな活性を示すことが認められた。この状態を Thomas のシリカ-アルミナ触媒に対する理論を拡張することによって説明した。

本報告の一部は日本化学会第 18 年会 (昭和 40 年 4 月 3 日) にて発表済みである。

#### 引用文献

- 1) Thomas: *Ind. Eng. Chem.*, **41** (1949), p. 2564.
- 2) Tamele, M. W.: *Dis. Fara Soc.*, **8** (1950), p. 270.
- 3) Shephard, P. E. et al.: *J. Catalysis*, **3** (1951), p. 28.
- 4) Clark, A.: *J. Phys. Chem.*, **63** (1959), p. 129.
- 5) Hogen, J. P., Clark, A. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **47** (1955), p. 752.
- 6) Selwood, P. W.: a) *Advances in Catalysis*, **3** (1951), p. 28; b) *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949), p. 2522.
- 7) Holm, V. C. F., Clark, A. et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **49** (1957), p. 250.
- 8) Uchida, H., Imai, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35** (1962), p. 989.
- 9) Benesi, H. A., Bonnar, R. U.: *Anal. Chem.*, **27** (1965), p. 1963.
- 10) Johnson, O.: *J. Phys. Chem.*, **59** (1955), p. 827.
- 11) Milis, G. A., Boedeker, E. R., Oblad, A. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950), p. 1554.
- 12) 原・池辺・三田: *工化誌*, **56** (1953), p. 377.
- 13) *British Patent*, 832, 475.

- 14) 特公昭 37-10651.
- 15) 尾崎 萃: a) 日化誌, **74** (1953), p. 295 ; b) *ibid.*, **75** (1954), p. 1, p. 4, p. 6 ; c) *ibid.*, **77** (1956), p. 888 ; d) 触媒, **14** (1957), p. 65.
- 16) 高橋彰・三田幸満, et al.: 工化誌, **66** (1963), p. 973.
- 17) 戸松俊春: 昭和40年度応用化学科卒業論文.
- 18) Whitmore, F. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **32** (1940), p. 778.
- 19) Greenfelder: 石油炭化水素化学, Vol. 4, p. 154.
- 20) 大塚 博・青村和夫: a) 石油誌, **3** (1960), p. 898 ; b) 北大工研究報告, **37** (1965), p. 1.