酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるオレフィン 重合反応におけるベンゼン誘導体の溶媒および毒効果*

高橋 邦昌**, 浅野 真**, 米田 徳彦**, 大塚 博**

Oligomerization of Ethylene and Propylene with a Nickel Oxide-Silica-Alumina Catalyst in the Presence of Benzene Homologues*

by Kunimasa Takahashi**, Makoto Asano**, Norihiko Yoneda** and Hiroshi Ohtsuka**

Summary : Oligomerization of ethylene and propylene on a nickel oxide-silica-alumina catalyst (NiO-SA) was studied in the presence of benzene homologues.

In a series of experiments, benzene homologues were used as solvent. The reaction conditions were as follows : catalyst : Ni content of NiO-SA 7.5 wt%, amount used for a run 3.0 g, feed : ethylene or propylene 1.0 mole; solvent volume : 30 ml, reaction temp. for ethylene 30°C, for propylene 80~120°C, reaction time : for ethylene 30 min, for propylene 2~3 hr, stirring : 70 k.p.m..

In the presence of benzene homologue solvent, the activity of both olefins decreased rapidly in the following order :

On the other hand, the dimer selectivity increased with the decrease of olefin reactivity.

In another series of experiments, small amount of xylenes (0.5~5.0 g) was added to a mixture of the catalyst and solvent iso-octane in order to observe the poisoning effect of xylenes. In these cases, high dimer selectivity was maintained without losing high olefin activity. For example, when 0.5 g of *p*-X was added to 3.0 g of NiO-SA and 30 ml of iso-octane, 75 wt% of propylene conversion and 83 wt% of dimer yield (based on oligomer) were obtained.

Olefin oligomerization on NiO-SA was also observed to be poisoned by a small amount of ethanol. In this case, however, it was impossible to obtain a high yield of oligomers of high dimer selectivity.

It is suggested that the different poisoning behaviors of ethanol and xylenes are due to the difference in their electron donor strength. According to the experimental results shown in this paper, the weak acid sites produced by the addition of NiO to SA are considered to selectively promote the dimerization of olefins. These weak acid sites may not be so strongly poisoned by weak electron donors as xylenes. But they may be fatally poisoned by strong electron donors such as ethanol.

1 緒 言

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒 (以下 NiO-SA と略記) が通常の固体酸触媒とは異なるオレフィン重合特性をもつことは広く知られている。すなわち、小泉らは NiO-SA のエチレン重合能がプロピレン重合能よりも高いことを見だし、両オレフィンとも低次重合体が選択的に生成されることを見出した¹⁾。また尾崎らはアルコール類および一酸化炭素被毒酸化ニッケル-白土触媒によるエチレン重合実験の結果から、反応点と吸着点の存在を示唆した²⁾。また重水素交換酸化ニッケル-シリカ触媒のオレフィン重合反応を研究し、オレフィン二量化は酸点と低原子価ニッケル点の二元機構で進むとした³⁾。今井らも NiO-SA のオレフィン重合反応を研究し、酸化ニッケルを担持する結果生成した酸点がエチレン⁴⁾、プロピレン⁵⁾ を通じての活性点であるとした。そして NiO-SA のプロピレン重合

機構としてシクロブタン誘導体説を提唱した⁶⁾。佐野らは NiO-SA の表面構造を研究し、NiO 担持によって従来は強酸点ばかりであった SA の酸強度分布が変わり、弱酸点量が 50% 増すことを報告した。また、NiO-SA のプロピレン重合は Lewis 酸点と NiO の活性酸素 (塩基点) の二元機構によるとした⁷⁾。Clark らはプロピレン重合の結果から Carbonium Ion 説が適用しうるとした⁷⁾。著者らもさきにプロピレン重合の結果に基づいて Clark らの説が適用しうるとした⁸⁾。またエチレンとプロピレンの共重合実験の結果から、NiO-SA には SA に由来する usual active sites と NiO 添加に由来する special active sites が共存する可能性を示唆した⁹⁾。

著者らは本報で、ベンゼン誘導体を NiO-SA の溶媒に用いるとエチレンおよびプロピレン重合能がベンゼン環の π 電子密度の増加によって顕著に抑制されること、またこれらを触媒毒に用いると高いオレフィン重合能を保って二量体選択率 (生成オリゴマーに占める二量体留分の割合) が増加することを報告する。そして、ベンゼン誘導体被毒 NiO-SA とエタノール被毒 NiO-SA のオレフィン重合能を比較した結果、NiO-SA の酸点のうち、ごく少量のベンゼン誘導体程度の弱塩基性物質

* 昭和 46 年 6 月 14 日受理

** 北海道大学工学部応用化学科 (札幌市北13条西8丁目)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University (West 8, North 13, Sapporo)

では被毒されない弱酸点がエチレンおよびプロピレンの二量化反応を支配していると結論した。

2 実験方法

2.1 触媒と試薬

NiO-SA の調製および焼成法とエチレンおよびプロピレンの純度は前報⁹⁾に示した。なお、触媒のNi担持量は7.5 wt%であった。イソオクタン、シクロヘキサンおよびモノクロルベンゼンは市販特級品をそのまま用いた。ベンゼンは製鉄化学(株)製をCaCl₂で脱水し、蒸留によって再精製して用いた。トルエンは市販特級品を、*o*-, *m*-および *p*-キシレンは日本瓦斯化学工業(株)製をベンゼンと同じ精製操作をした後用いた。

2.2 実験

反応器として上下かくはん式オートクレーブ(内容積300 ml)を用いた。溶媒と触媒を所定量オートクレーブに充てんし、乾燥窒素ガスで10 kg/cm²・G×2回内部空気を置換した。ベンゼン誘導体を溶媒として用いるときはただちにオレフィン(1 mol)を導入して所定温度と時間で反応を行なった。ベンゼン誘導体を毒として用いるときは、触媒・毒・イソオクタン混合物を室温で2時間かきまぜた後にオレフィンを導入し、重合反応を開始した。

2.3 生成物分析

前報⁹⁾に準じた方法でガス成分と沸点100°Cまでの液成分を分取した。

ガス成分の分析はイソキノリン・カメライトカラム⁹⁾によった。液成分の一部は水素添加し⁹⁾、オレフィン組成と同時に液生成物(ヘキセン類)の炭素鎖骨格存在量を決定した。分析には日立K-23型G.C. [F.I.D., Golay Column (squalane 45 m)]を用いた。

質量分析計は日立RMU-6E型を用いた。

3 実験結果

3.1 ベンゼン誘導体を溶媒としたエチレン重合

モノクロルベンゼン(Cl-B), ベンゼン(B), トルエン(T), *p*-キシレン(*p*-X), *o*-キシレン(*o*-X), *m*-キシレン(*m*-X)および脂肪族パラフィンとしてイソオクタン(*i*-O), π 電子をもたない六員環化合物としてシクロヘキサン(C.H.)をそれぞれ溶媒としてNiO-SAのエチレン重合能を観察した。

Reaction conditions: 30°C, 30 min and 70 k.p.m.
Catalyst: Ni=7.5 wt%, 3.0 g, Solvent: 30 ml,
Ethylene: 1.0 mol.

Fig. 1. The Effect of Solvents on Ethylene Oligomerization

Fig. 2 The Effect of Solvents on Ethylene Oligomerization —Isomer Distribution of Ethylene Dimers—

得られた結果を実験条件とともに Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

Fig. 1 に示すごとく、イソオクタンおよびシクロヘキサンのエチレン転化率は95 wt%前後であり、両者の差はほとんど認められなかった。一方、ベンゼン誘導体の溶媒効果は明らかに認められ、NiO-SAのエチレン転化率は、

$$\text{Cl-B} > \text{B} > \text{T} > \text{p-X} \approx \text{o-X} \geq \text{m-X}$$

の順で減少した。*p*-X, *o*-X および *m*-X のエチレン転化率は約4 wt%であり、Cl-B, B, T および X の間に認められた大きな差異はなかった。

二量体選択率はエチレン転化率の減少とは逆に増加し、X では100 wt%となった。

ブテン-1 選択率(ブテン異性体中のブテン-1 含量)はエチレン転化率の挙動と類似の傾向を示した(Fig. 2)。またブテン-2の異性体比(*cis/trans*)はCl-B, B, T では1以下であるが、X では1を越えた。この傾向はエタノール被毒 NiO-SA では認められない現象である。

3.2 ベンゼン誘導体を溶媒としたプロピレン重合

エチレン重合と同じ溶媒を用いて NiO-SA のプロピレン重合能の変化を観察した。得られた結果を、実験条件とともに Fig. 3 および Fig. 4 に示した。

溶媒としてイソオクタンおよびシクロヘキサンを用いた NiO-SA のプロピレン転化率は約70 wt%で両者の差は認められなかった(Fig. 3)。溶媒にベンゼン誘導体を用いると NiO-SA のプロピレン転化率はエチレン重合の場合と同じ減少傾向を示し、

$$\text{Cl-B} > \text{B} > \text{T} > \text{p-X} \approx \text{o-X} \geq \text{m-X}$$

の順で減少した。

二量体選択率は転化率と同じ減少傾向を示した。

Reaction conditions: 80°C, 2 hr and 70 k.p.m.
Catalyst: Ni=7.5 wt%, 3.0 g, Solvent: 30 ml,
Propylene: 1.0 mol.

Fig. 3 The Effect of Solvents on Propylene Oligomerization

Fig. 4 The Effect of Solvents on Propylene Oligomerization
—Isomer Distribution of Propylene Dimers—

Fig. 4 に二量体組成を示した。プロピレン転化率の減少とともに 4-メチルペンテン-1 の選択率が増し、対照的に *cis*-, *trans*-4-メチルペンテン-2 のそれが減少した。他の成分に変化は認められなかった。

3.3 キシレン類を触媒毒としたエチレンおよびプロピレン重合

3.1 および 3.2 でキシレン類を溶媒として用いた NiO-SA のエチレンおよびプロピレン重合能は著しく阻害されることを示した。本節では *p*-, *o*- および *m*-キシレンを触媒毒としてそれぞれ 0.5~5.0 g NiO-SA・イソオクタンに添加してエチレンの重合およびプロピレンの重合を行なった。

Reaction conditions: 30°C, 30 min and 70 k.p.m. Catalyst: Ni=7.5 wt%, 3.0 g, Solvent: *i*-Octane 30 ml (with xylene), Amount of xylene added: 0.3~1.6 mmol/g-cat., Ethylene: 1.0 mol.

Fig. 5 The Effect of Xylene Addition as a Catalyst Poison on the Activity of NiO-SA for Ethylene Oligomerization

エチレンの重合結果を Fig. 5 に実験条件とともに示した。キシレン類 (0.3~1.6 mmol/g-cat.) の添加によりエチレン転化率は *o*-X > *p*-X > *m*-X の順で減少し、溶媒効果同様毒効果も見いだされた。しかし、エチレン転化率はこれらを溶媒として用いたときは約 4 wt% であったのに対し 50~70 wt% 前後の値を示した。一方、二量体選択率は無被毒 NiO-SA (Fig. 1 のイソオクタン参照) では約 70 wt% であるのに対し、85~95 wt% と増加した。すなわち、キシレン類を触媒毒に用いると NiO-SA のエチレン重合能をある程度保持したまま二量体選択率を高めることができることがわかる。なお、ブテン-1 選択率は 71~76 wt% であった。

Reaction conditions: 80°C, 2 hr and 70 k.p.m., Catalyst: Ni=7.5 wt%, 3.0 g, Solvent: *i*-Octane 30 ml (with xylene), Amount of xylene: 15.7 mmol/g-cat. and 1.6 mmol/g-cat., Propylene: 1.0 mol.

Fig. 6 The Effect of Xylene Addition as a Catalyst Poison on the Activity of NiO-SA for Propylene Oligomerization

Fig. 6 に 15.7 mmol/g-cat. の *o*-, *p*- および *m*-X を触媒毒とした場合と 1.6 mmol/g-cat. の *p*-X を触媒毒とした場合の NiO-SA のプロピレン重合能を観察した結果を実験条件とともに示した。なお、溶媒にイソオクタンを用いたが、その量は毒とともに 30 ml とした。

15.7 mmol/g-cat. のキシレンを加えたときの NiO-SA のプロピレン転化率は 23~29 wt% であり、転化率は *p*-X > *o*-X > *m*-X の順で減少する傾向を示した。また、二量体選択率は *p*-X < *o*-X < *m*-X の順であり、*m*-X では約 85 wt% に達した。

1.6 mmol/g-cat. の *p*-X を加えたとき、プロピレン転化率は 75 wt% であり、無被毒 NiO-SA の場合と変化はなかった。一方、二量体選択率は約 83 wt% に達した。

いずれの場合でも、プロピレン二量体の炭素鎖骨格は 2,3-ジメチルブタン型、2-メチルペンタン型および *n*-ヘキサン型の 3 種類であった。また二量体選択率が増しても二量体のオレフィン組成には変化が認められなかった。

3.4 NiO-SA によるプロピレン高重合物の質量分析

ベンゼン誘導体を溶媒とした NiO-SA のプロピレン重合生成物のうち三量体以上の高沸点生成物の炭素数分布を質量分析によって求めた。得られた結果を実験条件とともに Table 1 にまとめた。

高沸点生成物を容易に分析できるように反応条件を 120°C, 3 hr と通常の条件 (80°C, 2 hr) よりも過酷にした。得られた生成物を蒸留によって沸点 100°C までの成分と 100°C 以上の成分に分離した。100°C までの成分は常法によって組成と炭素鎖骨格存在量を定量し、二量体選択率を求めた。100°C 以上の成分は日立 RMU-6 E 型質量分析計によって質量分布を求めた。得られたデータを、ASTM Designation: D 2424-67, Standard Method of Test for Hydrocarbon Types in Propylene Polymer by Mass Spectrometry の計算法と付表に従って計算し、オレフィンの炭素数分布を求めた。なお、分析機器が異なるので 100°C 以上の成分中に含まれるオレフィン、パラフィン、アルキルベンゼンおよびアルケニルベンゼン等の定量値には信頼性がないので削除した。

Table 1 Mass Spectrometric Analysis of Propylene Oligomers Produced by NiO-SA

Reaction conditions: 120°C, 3 hr, 70 k.p.m.

Catalyst: Ni=7.5%, 3.0 g

Propylene: 1.0 mol

Mass spectrometer: Hitachi RMU-6 E Type

Solvent	C.H.	i-O	B	T	p-X
Propylene Conversion (wt%)	89.9	89.9	83.7	74.7	57.0
Dimer Selectivity (wt%)	41.9	48.2	47.2	49.8	76.2

Carbon Number Distribution of Propylene Oligomers Boiling Higher Than 100°C.

Solvent	C.H.	i-O	B	T	p-X
Carbon Number					
6	0	35.0	26.9	25.2	29.7
7	0	0	0	0	0.1
8	0	0	0	0	0
9	50.2	46.5	57.2	40.6	56.8
10	1.0	0	0	0	0
11	0.8	0	0	1.0	0
12	39.9	18.5	15.0	25.5	13.4
13	0.3	0	0	0	0
14	0.3	0	0	0	0
15	7.6	0	0.9	7.8	0
16	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0

120°C, 3 hr という条件下ではシクロヘキサンおよびイソオクタン溶媒のときプロピレン転化率は約 90 wt% に達した。また B, T および p-X でも転化率は 80°C, 2 hr の場合の 2~3 倍に達した (Fig. 3 参照)。しかし Fig. 3 同様溶媒効果は明らかであり、プロピレン転化率は B > T > p-X の傾向を示した。また二量体選択率は p-X > T > B の順であり、Fig. 3 の場合の傾向とは異なっていた。

100°C 以上の生成物の炭素数分布はシクロヘキサン溶媒で多少の乱れが認められるが、ほぼ 3 の倍数分布を示した。また重合度は最高五量体であり、二~三量化が主反応であった。また分取除去されたはずのヘキセン留分が 30 wt% 前後含まれており、蒸留が完全でないことが明らかとなった。

3.5 エタノール (以下 EtOH と略記) 被毒 NiO-SA によるオレフィン重合

水, アルコールおよびエーテルが NiO-SA のエチレン重合能を抑制することは、尾崎によって報告された²⁾。著者らは、EtOH 被毒 NiO-SA のオレフィン重合能と二量体選択率および二量体組成の変化を観察した。得られた結果を Fig. 7~10 に示した。

Fig. 7 および Fig. 8 に示すように、EtOH 被毒 NiO-SA のエチレンおよびプロピレン重合能は EtOH 量とともに低下し、0.5~0.7 mmol EtOH/g-cat. で消失した。またオレフィン重合能の減少とは逆にオレフィン二量体選択率は増加し、触媒の致死条件付近で 100 wt% に達した。

Fig. 9 にエチレン二量体組成を示した。ブテン-1 選択率は 0.3 mmol EtOH/g-cat. で 80 wt% に達した。しかし、それ以上の EtOH 量では逆に減少した。一方、ブテン-2 の異性

体比 *cis/trans* は 0.3 mmol/g-cat. で 1 となり、以降一定となった。

Fig. 10 に EtOH 量の増加に伴うプロピレン二量体組成の変化を示した。EtOH 量の増加によって 4-メチルペンテン-1 の選択率が増加し、相対的に *cis*-, *trans*-4-メチルペンテン-2 選択率が減少した。他の異性体選択率は EtOH 量に対し、ほぼ一定値を保った。

Reaction conditions: 30°C, 30 min and 70 k.p.m.
Catalyst: Ni=7.5 wt%, 3.0 g, Solvent: *i*-Octane 30 ml, Ethylene: 1.0 mol.

Fig. 7 The Effect of Ethanol Addition as a Catalyst Poison on the Activity of NiO-SA for Ethylene Oligomerization

Reaction conditions: 80°C, 2 hr and 70 k.p.m.
Catalyst: Ni=7.5 wt%, 3.0 g, Solvent: *i*-Octane 30 ml, Propylene: 1.0 mol.

Fig. 8 The Effect of Ethanol Addition as a Catalyst Poison on the Activity of NiO-SA for Propylene Oligomerization

Fig. 9 The Effect of Ethanol Addition on Ethylene Oligomerization
—Isomer Distribution of Ethylene Dimers—

Fig. 10 The Effect of Ethanol Addition on Propylene Oligomerization
—Isomer Distribution of Propylene Dimers—

4 考 察

ベンゼン誘導体を溶媒もしくは触媒毒に用いた NiO-SA のオレフィン重合反応の結果について考察した。

1) ベンゼン誘導体の活性抑制の程度を無被毒 NiO-SA の活性と比較するための基準溶媒として, π 電子を持たないイソオクタンおよびシクロヘキサンの性能を比較した。

Fig. 1, 3 および Table 1 の結果より, 両溶媒下での NiO-SA のオレフィン重合能がほぼ同じであることがわかる。両者の相違点は Table 1 の質量分析の結果に見られる。すなわち, プロピレンオリゴマーの炭素数分布がイソオクタンでは 3 の倍数であるのに対し, シクロヘキサンでは 10~14 の炭素数のオレフィンが微量存在する。またシクロヘキサンを溶媒とした重合反応の二量体選択率はイソオクタンのそれよりも低い。

以上の結果に基づき, NiO-SA の活性を測定する基準溶媒としてイソオクタンを用いた。

2) ベンゼン誘導体を溶媒に用いると NiO-SA のオレフィン重合能が抑制される (Fig. 1, 3 および Table 1)。

Brown らは HCl とベンゼン誘導体との間の π 錯体生成能は置換基によって異なり, $\text{Cl-B}(0.87) < \text{B}(1.00) < \text{T}(1.51) < p\text{-X}(1.64) < o\text{-X}(1.85) < m\text{-X}(2.07)$ なる相対的序列が成立することを報告した¹⁰⁾。

この序列は Fig. 1, 3 および Table 1 の NiO-SA のオレフィン重合能の低下傾向と一致する。しかし, Fig. 3 に示すように NiO-SA のプロピレン転化率が Cl-B(83), B(43), T(28), X(12~18) と溶媒の異なるごとに半減し, エチレン重合の場合も同様の傾向を示すのに対し, π 錯体生成能にはこれほどの差はない。この事実はベンゼン環の π 錯体生成能が少し増加して弱い活性点 (弱酸点) との結合力が増すと NiO-SA のオレフィン重合能の阻害が著しくなることを意味する。

一方, Fig. 5 および Fig. 6 に示すようにキシレン類を触媒毒として用いると, 毒量が少ないときはオレフィン重合能はほとんど阻害されず, 無被毒 NiO-SA に近い転化率を保ったまま二量体の選択率を高めることができる。すなわち, キシレン類はオレフィン三量化以上の高重合反応を促進する重合活性点 (強酸点) を選択的に被毒する。しかし, キシレン類が溶媒

として大過剰量存在するときは強酸点だけへの選択的吸着が不可能であり, オレフィン二量化反応に活性な弱酸点も被覆される結果オレフィン重合能が低下する。しかし, ベンゼン誘導体と NiO-SA の弱酸点との結合力は強固ではないので, Table 1 に示すように高い反応温度では切断され, B, T, X ともに高いプロピレン転化率と二量体選択率を同時に得ることが可能となる。

質量分析の結果は, NiO-SA によるプロピレン重合反応では SA による類似条件下でのプロピレン重合反応にみられるオレフィン炭素数のばらつき (生成物の解重合反応による) が生じないこと, 重合が主として二~三量化で停止していることを示す。この現象はイソオクタンとベンゼン誘導体でみられ, π 電子には関係がない。よってこれらの事実は SA に NiO を担持することで解重合反応や高重合反応に有効な SA の強酸点 (固体りん酸触媒, 濃硫酸および $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ ではプロピレンの三~四量化や生成物の解重合が容易に進むことより強酸点と考えられる) の強度が弱められていることを示唆する。実際, 佐野らは NiO の担持によって SA の強酸点が減じ, 弱酸点が 50% 以上増加する事実を見いだした⁹⁾。なお, NiO の添加と酸点強度の減少との関連については, NiO-SA において酸点とともに重要な活性点と考えられる塩基性点の性質の研究の報告¹¹⁾ において詳細な検討を加える予定である。

なお, 質量分析の結果は沸点 100°C までの蒸留によってすべてのヘキセン留分を分取することは不可能であり, 高沸点オレフィン中には 30% 前後のヘキセン留分が残存することを示す。よってすべてのプロピレン重合実験を通じて実際の二量体選択率は蒸留によって得られた値よりも常に高いことがわかる。一方, プロピレン反応量が少なくかつ溶媒の沸点が 100°C 以上のときは, 高沸点留分中に残存するヘキセン絶対量が多くなるため, 見かけの二量体選択率は著しく減少するのは明らかである。したがって, ベンゼン誘導体を溶媒としたプロピレンの重合反応で二量体選択率が転化率とともに減少する (Fig. 3) のは, 上記原因による必然的誤差と考えられる。よって実際にはベンゼン誘導体を溶媒としたプロピレン重合 (80°C, 2 hr) でも, 毒として用いた場合と同様, 二量体選択率は変化せず, 重合能のみが影響をうけるものと推定される。

3) EtOH もキシレン類同様 NiO-SA のオレフィン重合能を阻害する。しかし EtOH とキシレン類とは NiO-SA に対する毒作用の様式が明らかに異なっている。

EtOH を 0.5~0.7 mmol/g-cat. 添加すると NiO-SA のオレフィン重合能はほとんど消失し, オレフィン二量体は 100 wt% に達する (Fig. 7 および Fig. 8)。しかし, キシレン類の毒効果として認められたような高いオレフィン転化率を保って二量体選択率を高めること (Fig. 5 および Fig. 6) はできない。この両者の毒作用の相違は lone pair 電子供与体と π 電子供与体の電子供与力の相違によると考えられる。すなわち, 鍵谷らは液状有機化合物の電子供与性の尺度を研究し, ベンゼン誘導体等の π 電子とエーテル, ビリジン等の lone pair 電子とではその電子供与力に 5~10 倍の差があることを報告した¹²⁾。EtOH は lone pair 電子供与体であり, その電子供与能が強いため NiO-SA に少量加えられた場合, 強酸点に選択的に吸着することなく弱酸点にも吸着する可能性が高いと考えられ

る。したがって、毒量の増加とともに強酸点が被毒されて二量化反応が支配的になる。しかし、同時に二量化反応に有効な弱酸点も被毒されるためオレフィン重合能自体も減衰していく。一方、キシレン類のような π 電子供与体はその電子供与能が弱く、NiO-SAに少量加えられたとき、強酸点から選択的に吸着し、弱酸点は生き残ると考えられる。

4) NiO-SAの特異な触媒能として、温和な条件下で高いエチレン重合能を有すること¹¹⁾、およびプロピレン二量体中にSAによる重合では数%の存在しか認められない n -ヘキサン型炭素鎖骨格オレフィンが約30 wt%存在すること¹²⁾などが知られている。

Fig. 4および**Fig. 10**に示すごとく、NiO-SAをベンゼン誘導体で被毒した場合も、EtOHで被毒した場合も、プロピレン二量体組成の変化の傾向はまったく同じである。すなわち、プロピレン転化率の減少と並行して4-メチルペンテン-1選択率が増し、その分だけ cis -, $trans$ -4-メチルペンテン-2選択率が減っている。一方、被毒物質の種類によらず二量体炭素鎖骨格の存在比は一定であり、2,3-ジメチルブタン型(4~8 wt%)、2-メチルペンタン型(62~68 wt%)および n -ヘキサン型(27~32 wt%)の3種類の骨格が存在する。また、いずれの実験でも3-メチルペンタン型は0.3 wt%以下しか存在しなかった。

これらの事実はNiO-SAの酸点はプロピレン二量体の二重結合を移動する異性化能はもつが、炭素鎖骨格を変える異性化能はほとんどもっていないことを示唆する。よってNiO-SAの直鎖二量体の選択的生成は、その酸点の作用のみに基づくものでないことは明らかである。

著者らは前報⁹⁾で、NiO-SAにはusual active sitesとspecial active sitesとが存在するとして、エチレン-プロピレン共重合の反応機構を考えた。またNiO-SAは酸点とともにフェノール吸着点(塩基点)が存在し、オレフィン重合能は両者に支配されている可能性を発表した¹³⁾。

本報で得られた知見から、NiO-SAのusual active sitesは弱酸点であり、これが温和な条件下のNiO-SAのオレフィン二量化能を制御しているといえよう。

一方、special active sitesが塩基点自身なのか、それとも塩基点と弱酸点との協力触媒作用をspecial active sitesの作用としては握しているのかは疑問であり、さらに検討の余地がある。

エチレン二量体組成も酸点被毒によって変化する。特に**Fig. 2**に示すごとくキシレン類を溶媒とした重合では $cis/trans$ 比が1を越えるのに対し、**Fig. 9**に示すようにEtOH被毒では最大1にとまるなど、毒物質の電子供与能の大小によって挙動が異なる。しかし、二量体組成は塩基点被毒でも変化するこ

と¹¹⁾、エチレン重合能は塩基点に強く支配されていること¹³⁾などから考えて、上述の挙動を酸点強度との関連のみで説明することは若干問題がある。したがって、エチレン二量体組成の変化はプロピレン二量体の炭素鎖骨格選択性の問題とともに、酸塩基両機能触媒の観点から検討することが望ましいと考え、この見地から研究を続行中である。

5 結 び

本報ではベンゼン誘導体を溶媒および触媒毒に用いてNiO-SAのオレフィン重合能と二量体生成能の変化を観察した。同時にEtOH被毒NiO-SAのオレフィン重合能と二量体生成能も観察した。その結果、キシレン類で被毒したNiO-SAでは高いオレフィン重合能を保持して高い二量体選択率をうることの可能なことを見いだした。そしてSAに担持されたNiOに由来する弱酸点がNiO-SAのオレフィン二量化能を支配していると結論した。しかし、弱酸点も強酸点もそれぞれ単独ではプロピレン二量体中の直鎖炭素鎖骨格を形成する能力はもたないことを見いだした。したがって、前報に述べた、いわゆるusual active sitesは弱酸点と考えられるが、直鎖型成分をつくる能力があると推定されるspecial active sitesの本質についてはまだ十分に理解することはできなかった。しかし、これが触媒上の塩基点と密接な関連があることは明らかなので、special active sitesが塩基点のみであるのか、あるいは塩基点と酸点との協同作用をspecial active sitesとしては握しているのかを明らかにするために研究を続行中である。

参 考 文 献

- 1) Koizumi, M. et al., *J. Osaka City Univ.*, **4**, series C (1953).
- 2) 斯波忠夫, 尾崎 萃, 日化, **74**, 295 (1954); 尾崎 萃, **75**, 1 (1955); 尾崎 萃, **77**, 100 (1957).
- 3) Kimura, K., Ozaki, A., *J. Catalysis*, **18**, 271 (1970).
- 4) Uchida, H., Imai, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 995 (1962).
- 5) Imai, H., Hasegawa, T., Uchida, H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 45 (1968).
- 6) 佐野正勝, 景山芳輝, 大塚俊郎, 青村和夫, 触媒(触媒討論会予稿), **13**, 73 (1971).
- 7) Hogan, J.P., Clark, A. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 752 (1955).
- 8) 高橋邦昌, 佐々木 治, 青村和夫, 大塚 博, 北大工研究報告, **53**, 201 (1969).
- 9) Takahashi, K., Yoneda, N., Ohtsuka, H., *Bull. of Japan Petrol. Inst.*, **13**, (1), 55 (1971).
- 10) Brown, H. C., Brady, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3570 (1952).
- 11) 高橋邦昌, 浅野 真, 米田徳彦, 大塚 博, 投稿予定.
- 12) 角田裕三, 鎌谷 勤, 触媒(触媒討論会予稿), **13**, 52 (1971).
- 13) 高橋邦昌, 西 秀樹, 浅野 真, 米田徳彦, 大塚 博, 触媒(触媒討論会予稿), **13**, 77 (1971).