

無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質 添加の影響の研究(第2報)

オレフィン類の重合触媒としての無水塩化アルミニウムおよび無水塩化鉄に対する各種金属無機塩類等の添加効果について

浅岡 忠知 安川 三郎 上田 和生
西 秀実 野崎 真吉

Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst: -II Effects of Various Metals and Inorganic Salts on the Aluminum Chloride or Ferric Chloride for the Polymerization of Olefins.

Tadatomo ASAOKA Saburo YASUKAWA Kazuo UEDA
Hidemi NISI Sinkiti NOZAKI

In the previous paper, about 10% increase of yields were shown by the addition of many sorts of metals, alloys and inorganic salts to the FeCl_3 catalyst for the two kinds of the reaction of ketone-synthesis.

Now the similar studies on the polymerization of olefins are carried out using AlCl_3 or FeCl_3 catalyst accompanied with various metals or inorganic salts, because these reactions are known to have the mechanism followed by the way of addition with HCl , but not produce HCl as the byproduct differing from the reaction of ketone-synthesis. The results obtained are given in the following summary.

(I) Effects of the 13 sorts of metals and 6 sorts of inorganic salts are studied for the polymerization of 3 sorts of olefins i.e. cetene, dodecene and cyclohexene with AlCl_3 or FeCl_3 .

(II) Many sorts of metals and inorganic salts gave the positive effects, but others of these substance gave the negative effects.

(III) These results roughly resembled with the outline for the effect of various metals and inorganic salts in the previous report.

1. 緒 言

前報¹⁾に於てはケトン合成反応の際の触媒としての無水塩化鉄に各種金属、合金類並びに塩類等を添加した際の添加効果について研究し、金属にも、合金にも、無機塩類にもそのケトン収率を10%以上増加するものが相当数ある事を明かにした。またこれに先だつて『無水塩化アルミニウム触媒に対する他物質添加の影響(第1報)』として「ケトン合成反応の際の鉄或はアルミニウムの添加効果について」²⁾なる本研究の予報に相当する研究を行い、粉状の無水塩化アルミニウムに対して鉄或はアルミニウムを添加する際に10~15%の収率の向上する事を認めている。

本報に於ては塩化水素が反応機構に関与するが、その副生をしないと云う点に於てケトン合成の場合と様相を異にするオレフィン類の重合反応を選び、類似の研究を行つたものである。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 無水塩化アルミニウムは市販一級の塊状品を粉碎して使用、無水塩化鉄は市販一級品の同程度の細粒を使用。セテンは化学用セチルアルコールを活性アルミナ或は酸性白土上で340~380°Cで脱水し、乾燥後減圧で3~4回蒸溜を繰返し、B.p.124~133°C/6mm, d_4^{20} 0.7731, n_D^{20} 1.4440 (純品は d_4^{20} 0.7812, n_D^{20} 1.4410) のものを集めて使用した。ドデセンは化学用ラウリルアルコールより上記と同様にして脱水し精溜して得たB.p. 64~74°C/4~6mm, d_4^{20} 0.7605, n_D^{20} 1.4329 (純品は d_4^{20} 0.7600, n_D^{20} 1.4327) のものを使用。シクロヘキセンは化学用シクロヘキサノールの硫酸脱水により製したものを3回精溜しB.p.82.2~83.6°C, d_4^{20} 0.8113~5, n_D^{20} 1.4473~5 (純品はB.p.82.3~82.7°C, d_4^{20} 0.8103, n_D^{20} 1.4468) のものを集めて使用した。

金属類は表-1 に掲げる13種類で市販の化学用またはそれに準ずるものである。

表-1 使用金属の概要

種類	状態	粒 度	使用量g	種類	状態	粒 度	使用量g
Mg	粒 状	50mesh下	0.18	Zn	粒 状	16~20mesh	0.48
Al	"	40mesh下	0.20	Mo	微 粉	—	0.71
Ti	"	20mesh	0.35	Sn	線状切片	16~40mesh	0.88
Cr	"	16~40mesh	0.38	Sb	微 粉	—	0.90
Fe	細 粉	—	0.41	W	"	—	1.36
Ni	微 粉	—	0.43	Pb	"	—	1.53
Cu	"	—	0.47	[Al(微)]	"	—	0.20]

無機塩類は、NaCl, CaCl₂, MgSO₄, Na₂SO₄, CaCO₃ 及び Na₂CO₃ の6種類で何れも市販一級品の粉状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は表-2 に示される。

表-2 実験条件

反 応 温 度	9.5~11.0°C
反 応 時 間	5 hrs
オレフィン使用量	セ テ ン 20.0g (0.0891モル)
	ド デ セ ン " (0.1188モル)
	シクロヘキセン " (0.2435モル)
触 媒 使 用 量	AlCl ₃ の場合 1.000g (0.00750モル)
	FeCl ₃ の場合 1.200g (0.00740モル)
金属類添加量	触媒と等モル (表-1中に記載の各金属の使用重量はFeCl ₃ と等モルの場合を示す。)
無機塩類添加量	触媒の1/2の重量

次に実験操作は、水銀封付攪拌棒、温度計、滴下用漏斗等を具備した内容約200mlの硬質硝子製三つ口フラスコを反応容器とし、この中に液状オレフィンを入れ、次に添加物たる金属又は塩類を加え、一定攪拌下(約360 r.p.m.)の下で粉状のAlCl₃または細粒状のFeCl₃を加えて上記の温度範囲で5hrs反応させて後、常法により分離精製したものにつき収量をしらべ、比重、屈折率及び平均分子量等を測定した。

3. 実験結果及び考察

(I) 実験結果 3種のオレフィンについて、AlCl₃の場合に得られた結果が表-3, 4および5であり、FeCl₃の場合に得られた結果が表-6, 7および8である。

表-3 セテンの $AlCl_3$ による重合の場合

実験番号	添加物の種類	重合生成物の性質				収量 g
		d_4^{20}	n_D^{20}	平均分子量	平均重合度	
CA-1	Cr	0.8270	1.4608	401	1.79	18.55
2	W	0.8230	1.4580	371	1.66	17.35
3	Mo	0.8214	1.4578	—	—	16.50
4	CaCO ₃	0.8207	1.4576	392	1.75	18.00
5	NaCl	0.8203	1.4560	434	1.94	16.95
6	Cu	0.8172	"	—	—	17.90
7	Mg	0.8163	1.4558	—	—	17.80
8	MgSO ₄	0.8149	1.4552	340	1.52	17.70
9	Blank	0.8146	1.4550	352	1.57	16.60
10	Sb	0.8144	1.4560	—	—	17.35
11	Al	0.8140	1.4550	353	1.58	16.30
12	Pb	0.8136	1.4542	335	1.50	17.20
13	Zn	0.8110	1.4544	326	1.46	18.30
14	Ti	0.8096	1.4530	—	—	"
15	Ni	0.8092	1.4543	346	1.54	18.80
16	Na ₂ SO ₄	0.8087	1.4520	319	1.42	17.80
17	CaCl ₂	0.8056	"	—	—	18.55
18	Fe	0.8023	1.4501	267	1.19	17.70
(セ テ ン)		0.7731	1.4440	224	1.00	

表-4 ドデセンの $AlCl_3$ による重合の場合

実験番号	添加物の種類	重合生成物の性質				収量 g
		d_4^{20}	n_D^{20}	平均分子量	平均重合度	
DA-1	Al	0.8431	1.4659	619	3.68	17.60
2	Fe	0.8420	1.4656	—	—	"
3	Ni	0.8411	1.4646	647	3.85	18.25
4	MgSO ₄	0.8403	1.4660	623	3.71	17.4
5	CaCO ₃	0.8397	1.4658	—	—	17.3
6	Sb	"	1.4661	669	3.98	16.9
7	Cu	0.8396	1.4652	639	3.80	16.95
8	Mg	0.8391	"	597	3.55	17.6
9	Na ₂ CO ₃	"	1.4660	651	3.88	17.5
10	Sn	0.8388	1.4650	—	—	17.9
11	CaCl ₂	0.8384	"	637	3.79	17.20
12	Na ₂ SO ₄	0.8382	1.4671	—	—	17.5
13	Mo	0.8358	1.4638	—	—	17.70
14	Ti	0.8346	1.4616	—	—	18.70
15	Blank	0.8319	1.4631	541	3.22	17.70
16	Cr	0.8316	1.4618	—	—	17.90
17	Zn	0.8239	1.4583	427	2.54	18.20
18	Al (微)	0.8213	1.4581	405	2.41	17.0
19	W	0.8174	1.4561	440	2.62	18.0
20	NaCl	0.8134	1.4545	353	2.10	18.15
21	Pb	0.7916	1.4460	262	1.56	15.7
(ド デ セ ン)		0.7605	1.4329	168	1.00	

表-5 シクロヘキセンの AlCl_3 による重合の場合

実験番号	添加物の種類	重合生成物の性質				収量 g
		d_4^{20}	n_D^{20}	平均分子量	平均重合度	
H _A -1	CaCO ₃	0.8385	1.4593	98	1.17	14.90
2	Mg	0.8377	1.4608	"	"	14.95
3	Sn	0.8360	1.4602	—	—	16.41
4	Na ₂ CO ₃	0.8356	1.4600	97	1.15	15.94
5	Al (微)	0.8352	1.4592	—	—	14.48
6	Na ₂ SO ₄	0.8348	1.4582	98	1.17	16.67
7	MgSO ₄	0.8346	1.4590	"	"	16.36
8	Ti	0.8330	1.4580	—	—	15.23
9	Blank	0.8324	1.4577	97	1.15	14.88
10	W	0.8320	1.4570	—	—	16.37
11	Ni	0.8315	"	—	—	15.68
12	Mo	0.8303	1.4571	—	—	15.00
13	CaCl ₂	0.8302	"	95	1.13	17.55
14	Fe	0.8300	1.4564	96	1.14	14.41
15	Cr	0.8295	1.4558	—	—	16.15
16	NaCl	"	1.4561	—	—	16.51
17	Sb	0.8286	1.4563	93	1.11	15.34
18	Cu	0.8253	1.4546	97	1.15	15.95
19	Al	0.8243	1.4577	92	1.10	15.00
20	Pb	0.8232	1.4538	—	—	14.98
21	Zn	0.8218	1.4523	93	1.11	16.33
(シクロヘキセン)		0.8114	1.4474	84	1.00	

表-6 セテンの FeCl_3 による重合の場合

実験番号	添加物の種類	重合生成物の性質				収量 g
		d_4^{20}	n_D^{20}	平均分子量	平均重合度	
C _F -1	W	0.7985	1.4471	264	1.18	18.86
2	Na ₂ SO ₄	0.7982	1.4470	285	1.28	18.50
3	Ni	0.7979	1.4469	—	—	18.00
4	Blank	0.7978	"	271	1.21	18.60
5	NaCl	"	1.4461	280	1.25	"
6	Ti	0.7966	1.4462	—	—	18.50
7	MgSO ₄	0.7960	"	—	—	18.00
8	Zn	0.7959	1.4463	—	—	18.25
9	Sn	0.7957	1.4462	284	1.27	18.60
10	Fe	0.7954	1.4465	273	1.22	16.00
11	Mo	"	1.4459	—	—	17.23
12	Al	0.7950	1.4463	253	1.13	18.58
13	Mg	0.7948	1.4460	268	1.19	18.50
14	CaCO ₃	0.7943	1.4454	—	—	16.10
15	Sb	0.7935	1.4453	275	1.22	17.70
16	Na ₂ CO ₃	"	"	—	—	16.86
17	Cr	0.7934	1.4458	290	1.29	18.00
18	CaCl ₂	"	1.4451	—	—	18.64
19	Cu	0.7916	1.4446	274	1.22	12.95
(セテン)		0.7731	1.4440	224	1.00	

表-7 ドデセンの FeCl_3 による重合の場合

実験番号	添加物の種類	重合生成物の性質				収量 g
		d_4^{20}	n_D^{20}	平均分子量	平均重合度	
D _F -1	Sb	0.7737	1.4368	177	1.05	18.15
2	Fe	"	1.4366	191	1.14	18.1
3	Na ₂ SO ₄	0.7734	1.4363	185	1.10	18.50
4	Ni	0.7733	1.4365	—	—	17.6
5	Mg	0.7732	"	205	1.22	17.9
6	Al	0.7731	1.4364	—	—	18.27
7	NaCl	0.7728	1.4365	202	1.20	18.92
8	Ti	0.7723	1.4362	—	—	18.15
9	Cr	0.7721	1.4368	203	1.21	18.4
10	MgSO ₄	0.7720	1.4367	—	—	18.1
11	W	0.7719	1.4363	—	—	17.8
12	Mo	0.7718	"	—	—	18.00
13	Zn	0.7717	"	190	1.13	18.5
14	CaCl ₂	0.7714	1.4361	186	1.11	18.2
15	Sn	0.7709	1.4354	203	1.21	18.00
16	Na ₂ CO ₃	0.7705	1.4357	—	—	18.18
17	Blank I	0.7706	1.4351	—	—	17.85
18	Blank II	0.7699	1.4354	200	1.19	18.35
19	CaCO ₃	"	1.4352	181	1.08	17.0
20	Cu	0.7685	1.4345	203	1.21	16.75
21	Pb	0.767	1.4350	179	1.07	17.8
(ドデセン)		0.7605	1.4329	168	1.00	

表-8 シクロヘキセンの FeCl_3 による重合の場合

実験番号	添加物の種類	重合生成物の性質				収量 g
		d_4^{20}	n_D^{20}	平均分子量	平均重合度	
H _F -1	Mg	0.8334	1.4507	101	1.20	13.66
2	CaCO ₃	0.8311	1.4509	—	—	11.69
3	Ti	0.8274	1.4507	93	1.11	15.80
4	CaCl ₂	0.8272	1.4500	96	1.14	15.66
5	W	0.8235	1.4492	—	—	14.18
6	Fe	0.8206	1.4495	91	1.08	15.22
7	Na ₂ CO ₃	0.8202	1.4505	90	1.07	13.15
8	Na ₂ SO ₄	0.8192	1.4489	87	1.04	16.04
9	Mo	0.8187	1.4494	—	—	11.73
10	MgSO ₄	0.8185	1.4490	—	—	16.34
11	Blank	0.8184	1.4488	85	1.01	16.23
12	Ni	0.8181	1.4484	—	—	14.87
13	Zn	0.8177	1.4489	—	—	13.21
14	Al	0.8175	1.4490	—	—	14.39
15	Cr	0.8168	1.4491	89	1.06	15.76
16	Sb	0.8163	1.4488	—	—	15.44
17	Sn	0.8158	1.4506	85	1.01	16.75
18	NaCl	0.8155	1.4499	—	—	16.85
19	Cu	0.8118	1.4481	93	1.11	12.82
(シクロヘキセン)		0.8114	1.4474	84	1.00	

これ等の表-3~8の数値から比重と屈折率を両軸とする図および比重と平均分子量（または平均重合度）を両軸とする図を作ると、図-1~12が得られる。図-6までがAlCl₃についてのもので、図-7以後はFeCl₃についてのものである。

図-1 AlCl₃によるセテンの重合物の性質に対する添加物の影響I [比重と屈折率]

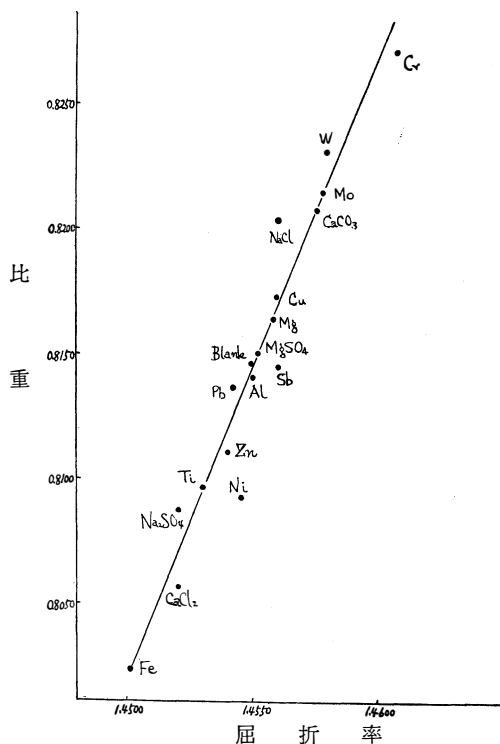


図-2 AlCl₃によるセテンの重合物の性質に対する添加物の影響II [比重と平均分子量(平均重合度)]

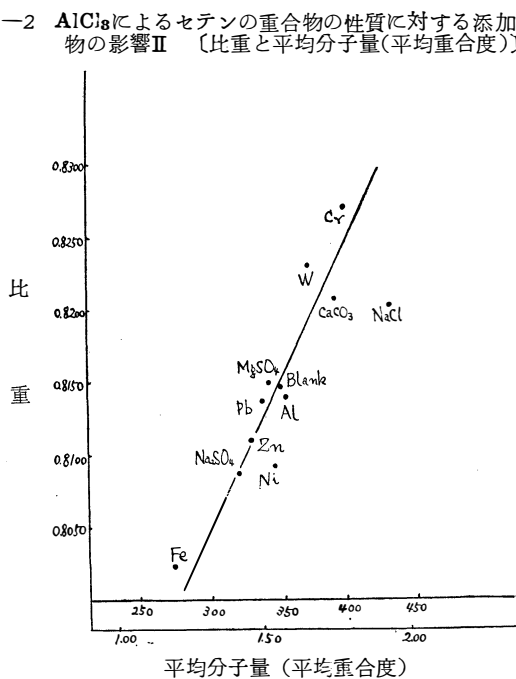


図-3 AlCl₃によるドデセンの重合物の性質に対する添加物の影響I [比重と屈折率]

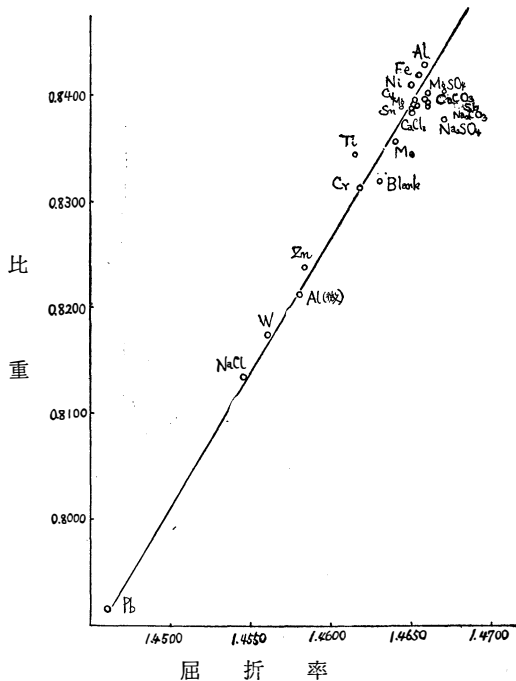


図-4 AlCl₃によるドデセンの重合物の性質に対する添加物の影響II [比重と平均分子量(平均重合度)]

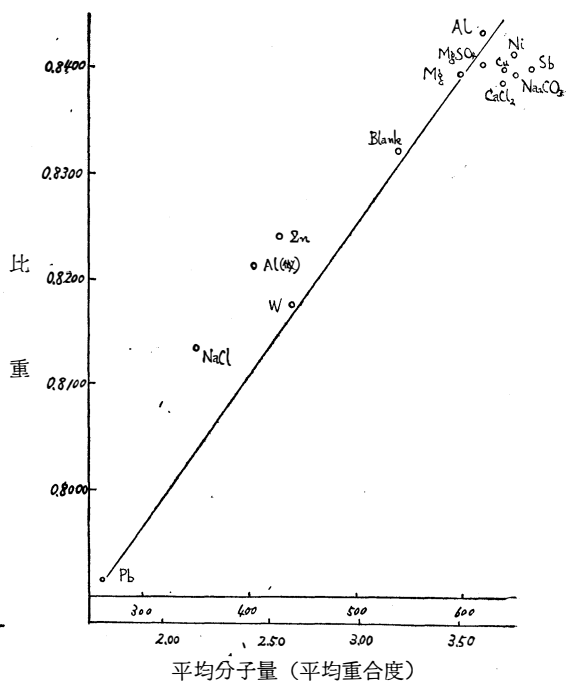


図-5 $AlCl_3$ によるシクロヘキセンの重合物の性質に対する添加物の影響I
〔比重と屈折率〕

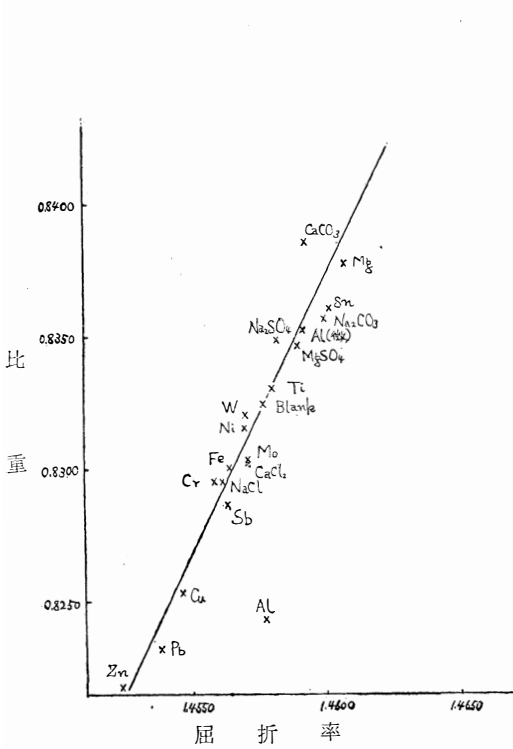


図-7 $FeCl_3$ によるセテンの重合物の性質に対する添加物の影響I
〔比重と屈折率〕

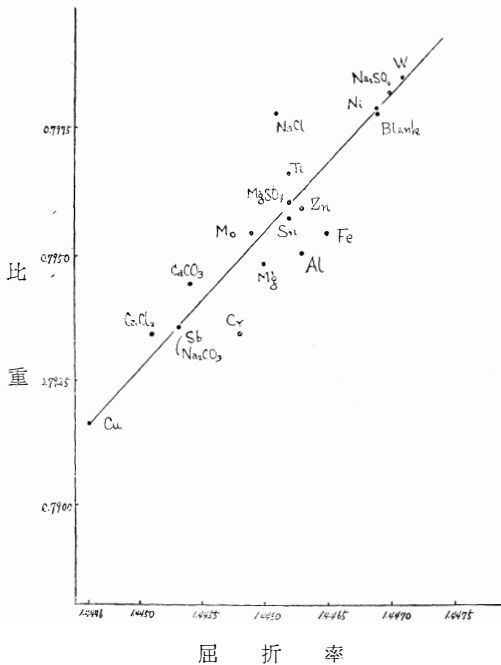


図-6 $AlCl_3$ によるシクロヘキセンの重合物の性質に対する添加物の影響II
〔比重と平均分子量(平均重合度)〕

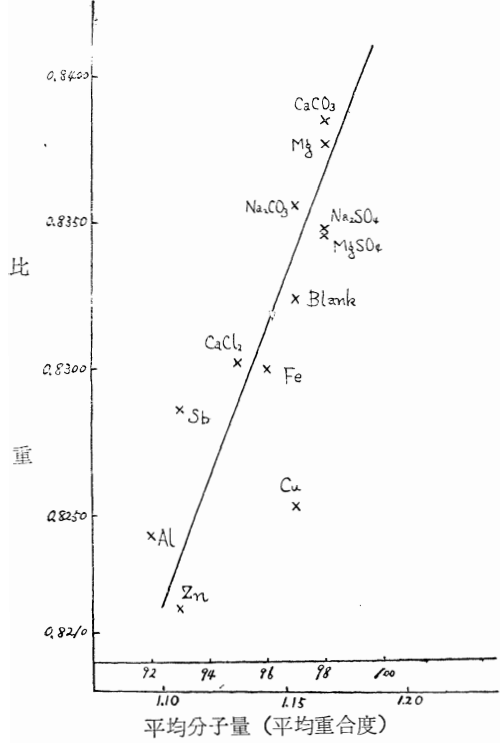


図-8 $FeCl_3$ によるセテンの重合物の性質に対する添加物の影響II
〔比重と平均分子量(平均重合度)〕

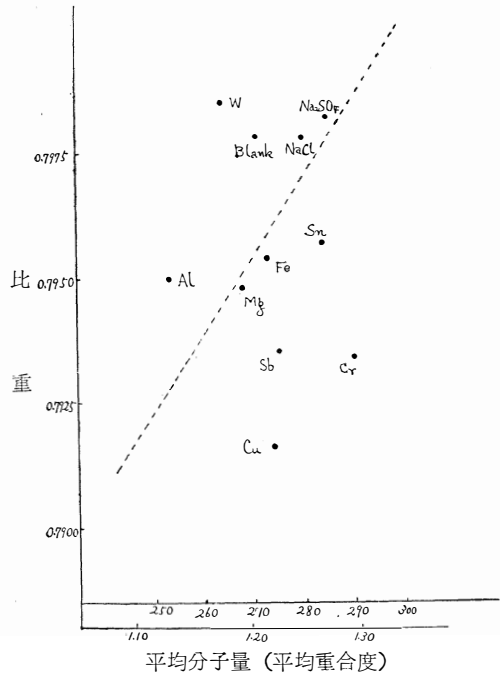


図-9 FeCl₃ によるドデセンの重合物の性質に対する添加物の影響I
〔比重と屈折率〕

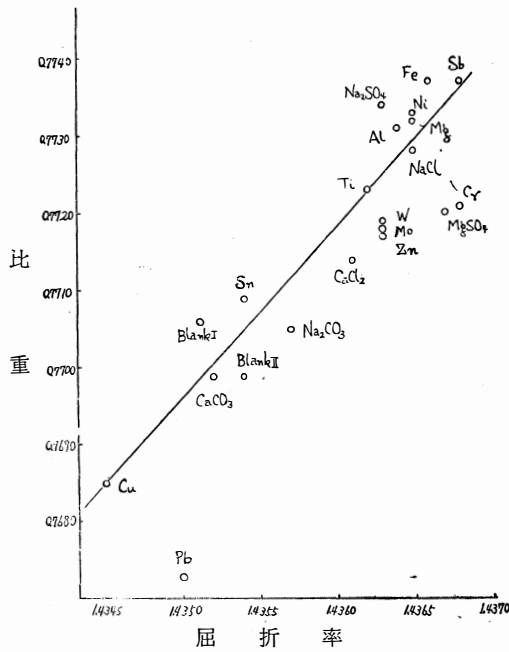


図-10 FeCl₃ によるドデセンの重合物の性質に対する添加物の影響II
〔比重と平均分子量(平均重合度)〕

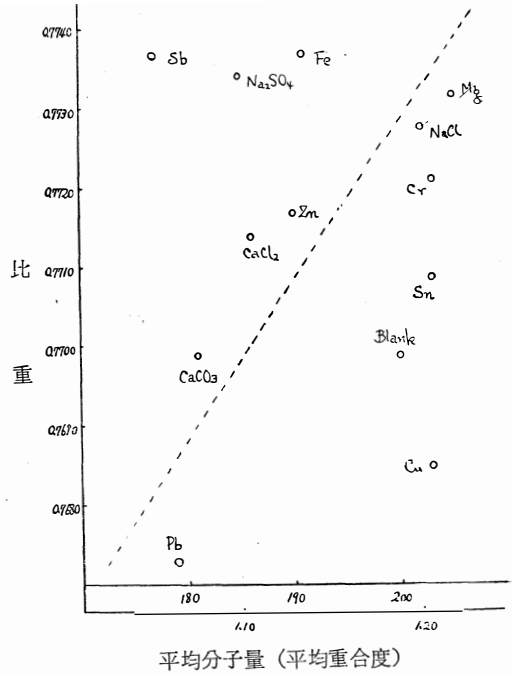


図-11 FeCl₃ によるシクロヘキセンの重合物の性質に対する添加物の影響I
〔比重と屈折率〕

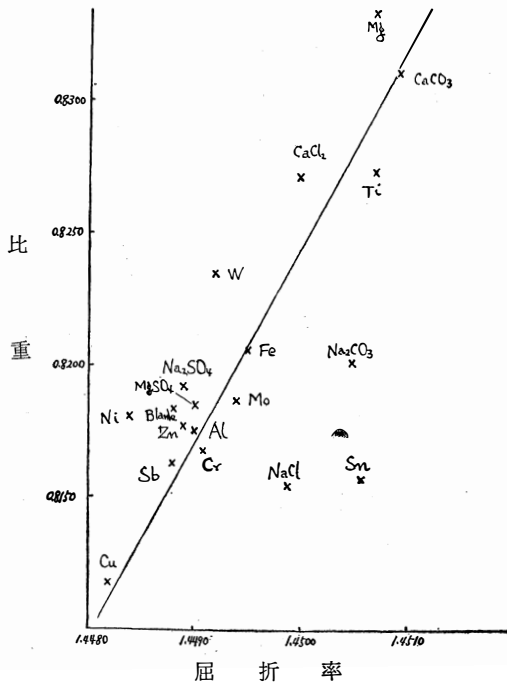
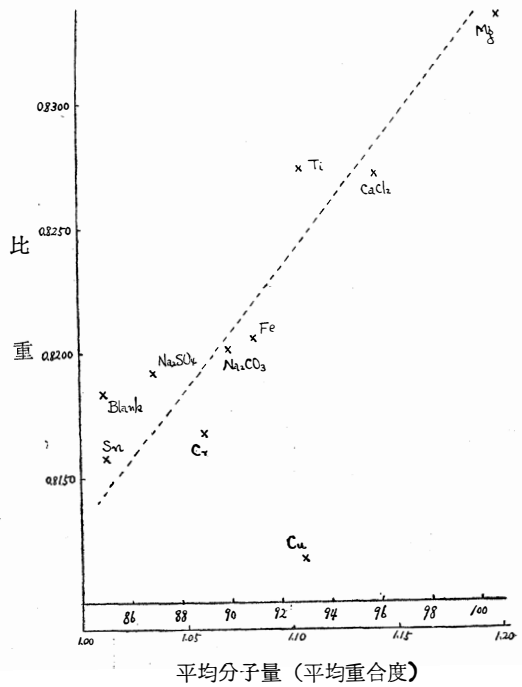


図-12 FeCl₃ によるシクロヘキセンの重合物の性質に対する添加物の影響II
〔比重と平均分子量(平均重合度)〕



(II) 実験結果の考察 触媒の差やオレフィンの種類の差で重合生成物の性質やその範囲が如何に変化するかと云う事を概括するために各反応別の重合生成物の性質の概数の巾を拾いあげてみると次の表-9および10がえられる。

表-9 重合生成物の性質の概括I AlCl_3 の場合

	セ テ ン	ド デ セ ン	シクロヘキセン
d_4^{20}	0.805~0.825=0.02	0.79~0.84=0.05	0.82~0.84=0.02
n_D^{20}	1.45~1.46=0.01	1.45~1.47=0.02	1.45~1.46=0.01
平均分子量	270~400=130	260~670=410	92~98=6
平均重合度	1.2~1.8=0.6	1.56~3.98=2.42	1.10~1.17=0.07

表-10 重合生成物の性質の概括II FeCl_3 の場合

	セ テ ン	ド デ セ ン	シクロヘキセン
d_4^{20}	0.792~0.799=0.007	0.768~0.774=0.006	0.812~0.833=0.02
n_D^{20}	1.445~1.447=0.002	1.435~1.437=0.002	1.448~1.451=0.003
平均分子量	250~285=35	180~205=25	85~101=16
平均重合度	1.1~1.3=0.2	1.08~1.22=0.14	1.01~1.20=0.19

表-9 よりは、平均分子量や平均重合度そのもの及びその巾はドデセンが最も大きくセテンがこれに次ぎシクロヘキセンは小であること、 d_4^{20} および n_D^{20} の巾はセテンとシクロヘキセンが略同じくドデセンが約倍であることが知られる。表-10 よりは、平均重合度は三者近似で AlCl_3 のシクロヘキセンの場合より大であるが、 d_4^{20} や n_D^{20} の巾は概してぐつと小である事が知られる。両表の比較によつてセテンおよびドデセンについては FeCl_3 よりも AlCl_3 による方が重合が進む事が判る。

更に既掲の諸図等よりして同じ平均重合度のものについては比重や屈折率が FeCl_3 によるものの方が小である事とか、 FeCl_3 重合の場合のプロットのバラツキ等が認められるが、これは FeCl_3 を触媒とする場合には重合反応の他に副反応例えば異性化や脱水素等が起る事を推定させるものである。

今添加物の影響をまとめるために重合生成物をその比重の順に並べたものを一括すると表-11および表-12が得られる。

表-11 AlCl_3 に対する添加物の種類と重合生成物の比重の順位

セテンの場合 $\text{Cr} > \text{W} > \text{Mo} > \text{CaCO}_3 > \text{NaCl} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{MgSO}_4 > \text{Blank} > \text{Sb} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ti} > \text{Ni} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{Fe}$

ドデセンの場合 $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{MgSO}_4 > \text{CaCO}_3 > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Sn} > \text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Mo} > \text{Ti} > \text{Blank} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Al}(\text{微}) > \text{W} > \text{NaCl} > \text{Pb}$

シクロヘキセンの場合 $\text{CaCO}_3 > \text{Mg} > \text{Sn} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Al}(\text{微}) > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{Ti} > \text{Blank} > \text{W} > \text{Ni} > \text{Mo} > \text{CaCl}_2 > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{NaCl} > \text{Sb} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Zn}$

表-12 FeCl_3 に対する添加物の種類と重合生成物の比重の順位

セテンの場合 $\text{W} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Ni} > \text{Blank} > \text{NaCl} > \text{Ti} > \text{MgSO}_4 > \text{Zn} > \text{Sn} < \text{Fe} > \text{Mo} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{CaCO}_3 > \text{Sb} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Cr} > \text{CaCl}_2 > \text{Cu}$

ドデセンの場合 Sb>Fe>Na₂SO₄>Ni>Mg>Al>NaCl>Ti>Cr>MgSO₄>W>Mo>Zn>
CaCl₂>Sn>Na₂CO₃>Blank>CaCO₃>Cu>Pb

シクロヘキセンの場合 Mg>CaCO₃>Ti>CaCl₂>W>Fe>Na₂CO₃>Na₂SO₄>Mo>MgSO₄
>Blank>Ni>Zn>Al>Cr>Sb>Sn>NaCl>Cu

この表-11と12を対比してみると、添加物の影響はAlCl₃とFeCl₃とに分けるよりもむしろオレフィンの種類によって分けた方が効果に共通性があると認められ、即ち下線を引いたものは同じオレフィンに於て類似の効果があると云う事が出来る。

特にAlとFeの添加効果を比較してみると、6つの場合のうち5つは、AlCl₃のときはAl>FeでありFeCl₃のときはFe>Alである。これは前報に於てFeCl₃によるケトン合成反応(2種類)についてFe>Alであった事と合致するものである。また前報との類似としてはTi, Ni, Mo, W等が大体良好でPbがよくない事が挙げられる。

更に今の場合ドデセンについて最も添加効果が大きいのである訳で、この場合と前報とを比較すれば前報に於てはNa₂CO₃とSbが悪くMgが余り良くなかつた事を除けば有効な金属や塩類等は略両者に共通であると見做す事が出来る。

以上の結果はオレフィン重合反応に於ても前報のケトン合成反応の場合の如く最適添加量があるものと考えれば順位の不一致等の点についても可成りの補綴が出来る事となつてくる。

尚添加物の効果については、その化学性による本来の助触媒作用の他に反応の中間機構に關与する塩化水素との反応性や、無水塩化物触媒の能力を低下する混在水分を除去する能力とか、更に異相系反応に於て添加物の物理的性質例えば粒度、分散性、親液性等が關与する筈である事等が推定されるが、上記の結果は添加物の化学的性質に重点がある事を示すと云える。

4. 総 括

(I) 3種のオレフィン即ちセテン、ドデセンおよびシクロヘキセンのAlCl₃またはFeCl₃による重合反応に於ける13種の金属並びに6種類の塩類の添加効果について検べた。

(II) 各種添加物の効果の概括は表-11および表-12に示され、相当数の添加物は正効果であつたが負効果のものも可成りあつた。

(III) 前報で得られたFeCl₃によるケトン合成の反応に対する各種添加物の効果と本報の結果とは極く大略に於て類似であつた。

(IV) 各種添加物について最適添加量の検討が省略された為、順位等の不一致が可成り生じたことと推定される。

文 献

※ 日本化学会第12年会(昭和34年4月3日)に発表

既報の「無水塩化鉄触媒に対する他物質添加の影響の研究(第1報)」を本研究の第1報即ち前報とする。

(1) 浅岡・安川・宮越・夏見:本誌 10, 41 (1959)

(2) 浅岡・安川・松井・島崎:日本化学会第10年会(昭和32年4月)に発表

[其の他は前報文献参照]