

氏 名	たか 高	はし 橋	ただ 忠	お 雄
授 与 学 位	工 学 博 士			
学位授与年月日	昭和 58 年 1 月 12 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項			
最 終 学 歴	昭和 31 年 3 月 東北大学工学部応用化学科卒業			
学 位 論 文 題 目	オレフィンの共不均化によるメチルブテン類の製造 に関する基礎的研究			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 天野 杲		東北大学教授 山口 格 東北大学教授 荻野 義定	

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

本論文は石油化学工業におけるブチレン留分の有効利用を目的として、2-ブテンとイソブチレンの共不均化によるメチルブテン類の製造法を確立することを目標とした基礎的研究についてまとめたものである。

オレフィンの不均化は、1964年に一般に知られるようになった反応でMo, W, およびReの化合物を主体とする固体触媒あるいは均一系触媒によって進行する。1966年には、プロピレンからエチレンとブテン類を得る不均化法が工業化された。不均化反応機構については、Wなどのカルベン錯体とオレフィンから、金属を含む四員環型中間体の生成を経て進行する機構が多く研究者によって支持されている。石油化学工業において、オレフィンの不均化は一次中間体の相互変換の方法として、また、特定のオレフィンの合成法として注目されている。現在、ナフサの熱分解生成物の中で、化学原料としての利用が最も遅れているものはブチレン留分である。将来、重質の石油留分が石油化学の原料として用いられるようになれば、この留分は一層過剰になると考えられる。なお、メチルブテン類は脱水素によって合成ゴム原料のイソプレンに転化される。

### 第 2 章 酸化タンゲステン触媒によるプロピレンの不均化

2-ブテンとイソブチレンの共不均化に用いる触媒の選定を目的として、プロピレンの不均化を

行った。実験には、 $\gamma$ - $Al_2O_3$ 、少量の $SiO_2$ を含む $Al_2O_3$ 、代表的な固体酸の組成に近い $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 、および $SiO_2$ ゲルを担体として、数種の含浸方法によって調製した $WO_3$ 触媒を用い、実用上有利であると考えた加圧流通反応装置を用いた。

実験の結果、不均化活性は $WO_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 触媒が最も高く、 $WO_3$ - $Al_2O_3$ 触媒、 $WO_3$ - $SiO_2$ 触媒の順序であった。 $WO_3$ - $Al_2O_3$ 触媒の活性は、含浸方法に影響されず、 $WO_3$ の担持量5~16 wt%の実験範囲ではその担持量にほぼ比例した。 $WO_3$ - $Al_2O_3$ 触媒および $WO_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 触媒は重合活性および二重結合移行活性をもち、選択性は比較的低かった。 $WO_3$ - $SiO_2$ 触媒は $WO_3$ 担持量5~11 wt%の実験範囲で、活性が担持量とともに増したが、その差は小さかった。この触媒では、300あるいは350℃で活性と選択性が低下した。この現象は触媒を予備還元することによって防止された。しかし、この触媒は400℃以上の反応温度では、十分に乾燥した原料によって活性化されるので、特別の予備処理を必要としないと考えられた。 $WO_3$ - $SiO_2$ 触媒は二重結合移行活性がかなり高く、2次的な不均化による副生成物も比較的多く生成した。

ここでの結果から、目的反応に対しては、 $WO_3$ - $SiO_2$ 触媒を比較的高い温度で用いるのが最も実用的であると考えられた。ただし、この触媒の二重結合移行活性が高いことが一つの問題として残った。

### 第3章 プロピレンとイソブチレンの共不均化

最も簡単な共不均化系であるとともに、メチルブテン類製造の反応系であるとも考えることもできるプロピレンとイソブチレンの共不均化について、 $WO_3$ - $SiO_2$ 触媒を用いて検討した。ここでは、実験技術上の問題から常圧の反応装置を用いた。

この反応系では、原料中のイソブチレンが約60 mol%のときメチルブテン類の生成が極大になった。また、広い原料組成の範囲で、エチレン、直鎖ブテン類、およびメチルブテン類以外の生成物はきわめて少なかった。モル比1:1の原料による高転化率に達する反応の結果でも、副生成物は比較的少なかった。モル比1:1の原料を用いた場合のプロピレン-プロピレン、プロピレン-イソブチレン、およびイソブチレン-イソブチレンの3種の1次メタセシスの初速度比を測定した。この比は、含浸触媒による温度450℃における反応では、130:70:1であった。また、反応の平衡値に対する二重結合移行の影響を考察し、二重結合移行によってメチルブテン類の平衡濃度が増すこと、および二重結合移行を経て進行する2次的な不均化による生成物の平衡濃度が比較的小さいことを明らかにした。

### 第4章 ブチレン類の共不均化

$WO_3$ - $SiO_2$ 触媒による2-ブテンとイソブチレン、1-ブテンとイソブチレン、および1-ブテンと2-ブテンの共不均化について検討した。

2-ブテンとイソブチレンの共不均化では、プロピレンと2-メチル-2-ブテンが生成し、生成したプロピレンの一部はさらにイソブチレンと反応して、エチレンと2-メチル-2-ブテンを生成する。また、触媒の二重結合移行活性によって、2-ブテンから1-ブテンが、2-メチル-

2-ブテンから2-メチル-1-ブテン等が生成する。実験の結果、2種の2-ブテン-イソブチレン系では、原料中のイソブチレンが約60mol%のとき、メチルブテン類の生成が極大となった。これらの系では、広い原料組成の範囲で、直鎖ペンテン類、直鎖ヘキセン類および2-メチルペンテン類が副生し、選択性が低かった。これらの副生物は1-ブテンが関与した反応の生成物である。一方、1-ブテンとイソブチレンの共不均化では、2-ブテンが関与する反応の生成物がむしろ主生成物となった。

各種2成分系ブチレン類のモル比1:1の混合物の共不均化におけるメタセシスの初速度比を測定し、ここでも、イソブチレン相互の反応が他の組み合わせの反応に比べて、きわめて遅いことを明らかにした。また、2-ブテン-イソブチレン系の理想的な条件下の共不均化における生成物の平衡値を計算し、2-メチル-2-ブテンの平衡濃度が、プロピレン-イソブチレン系における値の2倍以上であることを示した。

本章の結果から、2-ブテン-イソブチレン系で、選択的にメチルブテン類を生成させるためには、二重結合移行が起こらない反応条件を必要とすることが明確になった。

## 第5章 酸化タンゲステン-シリカ触媒に対する揮発性添加物の作用

WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>触媒の選択性を改善するために、添加物による反応の制御を意図して、有効な添加物を探索するための実験を行った。WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>触媒による1-ブテンの反応中に各種の揮発性物質をパルスとして、あるいは連続的に添加して、その効果を調べた。

触媒量0.50g、1-ブテン流量10ℓ(NTP)/hr、温度400℃の条件下の反応に5μℓの添加物をパルスとして注入した実験の結果、CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CHBr<sub>2</sub>、ブチルアミン、イソブチルアミンなどが不均化を促進し、二重結合移行を阻害した。水、エタノール、エチレングリコール、1-フルオロヘキサンなどは不均化を阻害し、二重結合移行を促進した。酢酸、酢酸エチル、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>、ピペリジンなどは両反応を阻害した。両反応を促進する添加物はなかった。

上と同様の反応条件で、12.5μℓ/hrの連続添加を行った結果では、CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、ブチルアミン、およびイソブチルアミンが不均化を促進し、二重結合移行を阻害した。しかし、CH<sub>3</sub>CHBr<sub>2</sub>およびジエチルアミンはパルス添加の結果に反して、連続添加では不均化を阻害した。添加効果が最も顕著なものはCCl<sub>4</sub>であり、その添加を継続することによって効果が増大し、添加を停止したとき、さらに不均化生成物が急増し、すぐまた低下した。CCl<sub>4</sub>などは触媒との反応によってそれを活性化し、CCl<sub>4</sub>自体は反応を妨げる作用をもつと考えられた。

## 第6章 四塩化炭素およびイソブチルアミンの添加効果

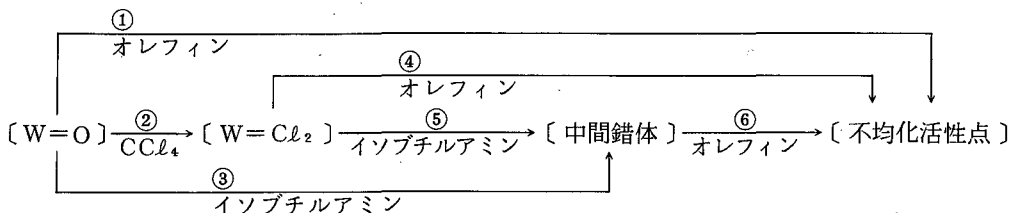
前章の結果から、CCl<sub>4</sub>とイソブチルアミンを選び、WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>触媒およびWO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>触媒による各種のオレフィンの反応に対する添加効果を詳細に調べた。

CCl<sub>4</sub>は1-ブテンの不均化を促進し、二重結合移行を抑制したが、WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>触媒-CCl<sub>4</sub>添加系では、なおかなりの二重結合移行が起こった。WO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>触媒-CCl<sub>4</sub>添加系は1

ーブテンを高い選択率でエチレンと3-ヘキセンに不均化した。この場合は触媒へのK<sub>2</sub>Oの添化と反応系へのCCl<sub>4</sub>の添加には相助的な効果が認められた。一方、2-ブテンとイソブチレンの共不均化では、WO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>触媒-CCl<sub>4</sub>添加系では好結果が得られず、イソブチルアミン添加系で良好な結果が得られた。すなわち、WO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>触媒-イソブチルアミン添加系が本研究の目的反応に対して最適な触媒系であって、高い選択率でメチルブテン類を生成した。結果の一例を表1に示す。表1は生成物を水素化して飽和炭化水素に変換して分析した結果であり、メチルブテン類はイソペンタンとして表示されている。

WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>触媒によるプロピレンの反応にCCl<sub>4</sub>を添加したあとで、イソブチルアミンを添加した場合、およ

びこれらを混合して添加した場合に、それぞれを単独で添加したとき以上に不均化が促進された。触媒中の塩素の定量から、CCl<sub>4</sub>によって触媒が塩素化されること、CCl<sub>4</sub>の添加を続けないうがかり、反応の継続によって触媒中の塩素が減少していくこと、また、イソブチルアミンの添加によって塩素の減少が速くなることを明らかにした。熱重量測定の結果から、触媒上には[W=O]結合があると推定し、これが不均化の潜在的な活性点であると考え、添加物による触媒の活性化機構を次の図式で矛盾なく説明することができた。



ここで、②→⑤→⑥と進む経路が最も速く、②→④および③→⑥がそれに次ぎ、①が最も遅い。

## 第7章 総括

本研究を総括した。

表1 WO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>触媒-イソブチルアミン添加系によるtrans-2-ブテンとイソブチレンの共不均化の例

触媒 2.00 g, 450°C, イソブチルアミン 25 μl/hr  
t-2-ブテン 10l(NTP)/hr, イソブチレン 10l(NTP)/hr

### 水素化後の分析値

生成物 (mol%)	添加前	イソブチルアミン添加時
エタン	0.14	1.25
プロパン	3.97	15.09
ブタン	45.67	33.06
イソブタン	45.99	34.21
ペンタン	0.26	0.66
イソペンタン	3.82	14.74
ヘキサン	0.04	0.11
2-メチルペンタン	0.03	0.17
3-メチルペンタン	0.03	0.44
2,3-ジメチルブタン	0.02	0.12
C <sub>7</sub>	0.02	0.11
C <sub>8</sub>	0.01	0.04

## 審査結果の要旨

石油化学工業では、石油の熱分解によって得られる各種のオレフィンを原料として多くの化学材料を製造している。しかし、炭素数4のオレフィンはいまだ十分には利用されていない。石油の重質化にしたがって熱分解によるこの留分のオレフィンの得率が増加するので、このものの利用技術の開拓が期待されている。本論文は、上記の点に着目して、2-ブテンとイソブチレンとの $WO_3$ 触媒による共不均化をイソプレン骨格の合成法としての立場から検討したもので、全編7章からなっている。

第1章は緒論である。

第2章では、触媒の担体の選定を目的として各種の担体付き $WO_3$ 触媒によるプロピレンの不均化を比較して、 $SiO_2$ が実用の面で優れた担体であることを見いだしている。

第3章では、前章の $WO_3/SiO_2$ を触媒としてプロピレンとイソブチレンとの共不均化を行った結果を述べており、共不均化と競合する反応としてプロピレンの不均化、イソブチレンの不均化、および共不均化生成物の二重結合移行の存在を指摘するとともに、この反応系の速度論的特徴に言及している。

第4章では、2-ブテンとイソブチレン、1-ブテンとイソブチレン、および1-ブテンと2-ブテンの共不均化を前章にならって解析した結果を述べており、イソプレン骨格生成への選択性を高めるためには二重結合移行を抑制する必要があることを明らかにしている。

第5章では、二重結合移行を抑制することを目的として60種におよぶ各種の添加物を試験した結果を述べており、四塩化炭素およびイソブチルアミンが顕著な効果を示すことを見いだしている。

第6章では、前章までの結果をさらに発展させて、触媒 $WO_3-K_2O/SiO_2$ と添加物イソブチルアミンとが本研究の目的のために最適の組合せであることを見だし、実用の可能性を示唆している。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文はオレフィンの共不均化によってイソプレン骨格を合成するための触媒および添加物を明らかにするとともに、共不均化の速度論に基礎資料を与えたもので、炭化水素化学ならびにその工業の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。