

の純 $\gamma$ をとり 80° の定浴器に入れ、これに逆流防止瓶及び N/50 苛性ソーダ溶液 50cc を入れたフラスコを連結し真空ポンプで減圧として (10~11mm) アルカリが適度に bubble する様に毛细管を附した。一定時間 (2.5~3 時間) 後苛性ソーダの消費量を測り更に Volhard 法に依つてアルカリ中の鹽素を定量した。その結果先づ純 $\gamma$ は一部昇華する爲にフラスコ内は 10mg 位の減量を見たが融點は變らなかつた。アルカリ中の鹽素は殆ど痕跡程度に過ぎなかつたが、N/50 苛性ソーダ消費量は 0.6~2cc で結果に可成り差があつた。これは bubble に依る空気中の炭酸ガスに基くものと考えられる。以上の結果から純 $\gamma$ からは鹽素を含む酸性ガスは發生しないと考えられる。

更に粗 BHC 50g (二種) 又は純 $\gamma$  3g と N/50 苛性ソーダ 50cc とをデシケーターに入れ 40° に 1 ヶ月間保存した後苛性ソーダの消費量及びアルカリ中の鹽素を定量した結果、前者から吸収したガスを鹽酸ガスとして計算した値、及び後者を鹽酸に換算した値は可成りよく一致して居る。

	N/50 NaOH 消 費 量	Control との差	對應する HCl	Cl 定量に依る HCl
Control	12.28cc	--	—	0.0mg
BHC (A)	22.98	10.70 cc	7.81mg	7.08
BHC (B)	24.56	12.28	8.96	8.66
$\gamma$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	15.83	3.52	2.57	2.15

以上の結果から粗製品からは鹽酸ガスと想定せられるガスを可成り發生し、これが刺戟臭の一部をなして居ると考えられる。又純 $\gamma$ もこの場合は鹽酸ガスを發生して居ると考えられるがこれはデシケーター中の湿度及び溫度に基くものと思われるが引續き研究中である。

(昭和 24 年 3 月 7 日 受理)

## エチレンの高重合反応に関する研究 (第3報)

### エチレンの高壓に於ける接觸重合

#### Macropolymerization of Ethylene. III

#### The Catalytic Polymerization of Ethylene under the High Pressure

児玉信次郎・田原秀一・谷口五十二

Shinziro Kodama, Hideichi Tahara and Isoji Taniguchi

エチレンの接觸重合に関する研究は従来より甚だ多く、Ni, Co, Cu, に就ては森川, 小中, Hoffman, Otto, Atkinson<sup>1)</sup> 等があり、AlCl<sub>3</sub> に就ては Stanley, Nash, Sullivan, Ipatieff, Waterman, Hall<sup>2)</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> については Ipatieff, Peters, 小中<sup>3)</sup>, アルミナに就ては Egloff,

Smolenski, 小中<sup>4)</sup> 等があるが、これ等は全て常圧又は50~60気圧の中圧であり、生成物も潤滑油程度までの比較的 low molecular weight のものである。

最近谷氏<sup>5)</sup> は2000気圧前後に於て反應管内に銅板を挿入した場合、反應に及ぼす影響は大きく第1段反應の開始温度を低下せしめ、第2段反應の反應速度を著しく増大せしめることを認めている。

吾々は1000~1500気圧に於て、Ni, Co, Cu, AlCl<sub>3</sub>, 燐酸, ZnCl<sub>2</sub>, アルミナ, 酸性白土を用いた場合、これ等觸媒の第2段反應の反應速度並びに生成物に及ぼす影響について得られた結果の二、三について報告する。

### 實 験 之 部

原料ガス及び反應装置——前報に於けると同様反應管の内径は12mm, 内容積42ccのものを用い、原料エチレンは C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:99.7%, O<sub>2</sub>:0.024% のものを用いた。

觸媒の調製——Ni, Co, Cu, は夫々市販の硝酸鹽を炭酸ソーダにて沈澱、乾燥したるもので Ni は 350°C 前後, Co は 300°C, Cu は 350°C で夫々1時間半程度還元したものを AlCl<sub>3</sub> は市販のものを昇華精製したものを, ZnCl<sub>2</sub> は市販のものを脱水したのみで, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> は市販のものを珪藻土に吸収させ、アルミナは日新化學製のものを使用した。

實驗結果——得られた結果は第1表の如くである。表中反應速度恒數とは本反應を全て正確に一次反應式に従うものと考えすることは出来ないが、燐酸の場合を除いては大體約1時間の間は一次反應速度式  $dp/dt = -kp$  に従うので比較に便利の爲一次反應として速度恒數を求めた。尙ほ軟化點とは従來と同様生成物の軟化域を示したものである。

第 1 表

實驗番號	觸 媒 の 種 類 及 添 加 量 (g)	最高壓 (atm)	反應溫度 (°C)	速度恒數 ( $k \times 10^4$ )	生 成 物	
					軟 化 點 (°C)	分子重
B-95	ナ シ	1595	253	0.50	102~103.5	13,600
B-112	ナ シ	1505	250	0.40	102~109	
B-91	シリカゲル 3 Ni 3	1250	230	0.93	93~102	
B-93	Ni 26	1305	235	1.67	86~96	8,200
B-94	Ni 12	1495	230	1.09	98~104	
B-104	Co 19	1400	〃	1.13	93~97	8,700
B-100	Cu 9	1520	〃	0.96	90~94	
B-98	AlCl <sub>3</sub> 7	530	15	3.38	液 狀	
B-99	〃 6	935	15	3.40	B. P. 162°C 以上	
B-106	ZnCl <sub>2</sub> 14	1330	230	1.23	液 狀	
B-111	〃 8.5	1425	250	1.01	B.P. 182°C 以上 101~104	
B-108	{ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 3.8 Kieselguhr 1.7	1430	230	1.68	液狀及 102~107	
B-110	{ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 3.2 Kieselguhr 1.3	1470	250	1.80	液狀及 102~106	
B-105	酸性白土 5	1640	〃	0.67	102~107	
B-109	アルミナ 10	1498	〃	0.68	98~102	

上表中 B. P. とは Boiling Point を示す。

表から知られる如く、Niの活性度は比較的強く、反應速度はNi添加量の増加と共に増大し、Ni 26grでエチレンのみの場合の約10倍程度に達している。Co, Cuの場合もNiの場合とあまり變らない様に思われた。

$\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ の反應速度はNi等に比して更に大きく $\text{AlCl}_3$ に於ては約6gr添加した場合でも常温で壓力夫々530氣壓, 935氣壓に於て、Ni 26grの場合の大體2倍位の速さで反應することが認められた。又 $\text{H}_3\text{PO}_4$ の耐久時間は甚だ短かく反應後40~50分で觸媒作用の殆んど認められなかつたアルミナ及び酸性白土と殆んど同一速度になる事が認められた。

生成物の性質に關しては、一部分を除いては軟化點及び沸點しか測定しなかつたが、軟化點より考へてNi, Co, Cuを使用した場合、分子量はエチレンのみの場合に比較して多少減少することが認められたが、速度恒數の變化に比して増減は小さい様であつた。

$\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ を使用した場合は大部分は潤滑油程度の液狀生成物が得られ、 $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ の場合、固體生成物は反應管の觸媒の存在しないエツプル等の部分に認められたのみであつた。尙ほ $\text{AlCl}_3$ の場合、B-93, B-99の如く壓力を變化させた時も生成物は外觀上殆んど差異が認められぬ様に思われた。

アルミナ、酸性白土を添加した場合は、反應速度に於けると同様生成物に於てもエチレンのみの同條件に於ける生成物と殆んど差異のないことが認められた。

### 總 括

壓力大體1000~1500氣壓に於て、Ni, Co, Cu,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , アルミナ, 酸性白土を用いてエチレンの重合を行つた場合、觸媒作用は、 $\text{AlCl}_3$ 最も著しく、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ 之に次ぎ、Ni, Co, Cuも相當作用の大なることが認められたが、アルミナ、酸性白土は殆んど觸媒作用を持たない様に思われた。而して上述の條件に於て、Ni等の場合と、 $\text{AlCl}_3$ 等の場合に於て、生成物の甚だしく異なる理由に關しては更に詳細なる研究が必要であるが、 $\text{AlCl}_3$ 等酸觸媒の場合は、Ipatieff 其の他の人<sup>6)</sup>によつても認められている如く、活性分子の脱活が水素轉移等により連鎖の成長に比して甚だしく速くなるためであると考えられる。

### 文 献

- 1) 森川(工化, 昭和13, 41, 674), 小中(工化, 昭和12, 40, 523, 昭和11, 39, 906), Hoffman (Pet. Times, 23, 508, 1930), Otto (Brennenstoff. Chem. 8, 321, 1927), Atkinson (Ind. Eng. Chem. 26, 1120, 1934).
- 2) Stanley (J. Soc. Chem. Ind. 49, 349T, 1930; Pet. Times, 24, 799, 1930; J. Inst. Pet. Tech. 16, 830, 1930), Sullivan (Ind. Eng. Chem. 23, 604, 1931), Waterman (Trans. Farad. Soc. 32, 251, 1936), Ipatieff J. Am. Chem. Soc. 57, 1616, 1935; ibid. 58, 915, 1936), Hall (J. Inst. Pet. Tech. 23, 679, 1937; ibid. 24, 471, 1938).
- 3) Ipatieff (Ind. Eng. Chem. 27, 1364, 1935; J. Gen. Chem. 6, 321, 1936), Peters (Brennenstoff. Chem. 366, 1936). 小中(工化, 昭13, 41, 21)
- 4) Egloff. (J. Inst. Pet. Tech. 19, 800, 1933), Smolenski (Brit. Abst. 191, 1955), 小中(工化, 昭12, 39, 477)
- 5) 谷(高分子化學, 昭23, 第4報)
- 6) Ipatieff (前出)

(昭和24年2月28日受理)