酸化クロム触媒のプロピレン重合能と ESR 知見

(昭和 40 年 10 月 16 日 受理)

斯波 忠夫・施 鑑 洲・高島 喜七郎^{*1}

クロム含量、焼成温度、組成および担体等の異なる各種の酸化クロム触媒について、ESR 吸収より Cr^{5+} のシグナル強度を、また化学分析より Cr^{6+} の含量をそれぞれ測定し、さらにプロピレンの低圧気相重合反応を行ない、初期における重合活性と Cr^{5+} のシグナル強度および Cr^{6+} の含量との関連性を調べた。

担体が同一でクロム含量の異なる触媒においては、 Cr^{5+} のシグナル強度と活性との間に相関関係が見られたが、組成および担体の異なる触媒では相関関係はなかった。 Cr^{6+} の含量と活性との間では組成および担体が異なる触媒でも両者にはほぼ比例関係が見られ、プロピレンの重合には、 Cr^{5+} よりむしろ Cr^{6+} の方がより活性に密接な関係があることがわかった。

1 緒 言

オレフィンの重合に酸化クロム触媒が有効であることはよく知られているが、これまでこの種の触媒については、 Cr^{6+} が活性に関係があるといわれていた¹⁾。最近、酸化クロム触媒の研究に ESR を利用して、 Cr^{5+} と活性との関係について研究を行なった報告が幾つか見られる。

Bukanaeva²⁾ および Antufév³⁾ らは、シリカ・アルミナを担体とする酸化クロムを用いて、エチレン重合活性と Cr^{5+} 量との間によい平行関係があることを見出し、 Cr^{6+} 量と重合活性との間には関連性がないと報告している。また、Boreskov⁴⁾ らはアルミナを担体とした酸化クロム触媒について、 Cr^{5+} のシグナル強度と重合活性との間に同様な関係を見出したが、担体を異にする触媒については、相関関係は見られなかったとしている。また、Ayscough⁵⁾ らによれば、エチレン重合活性と Cr^{5+} シグナル強度との間に直接的な関係は見られなかったが、エチレン処理した触媒を水蒸気で置換したとき、その置換の前後におけるシグナル強度の増加量と活性との間には直線的な関係があったと報告している。アルミナを担体とする酸化クロム触媒の Cr^{5+} シグナル強度が、シリカ・アルミナ担体の場合より大きい、あるいは同程度にもかかわらず、活性はむしろ悪いというようなことがあって、 Cr^{5+} だけでは、活性との関係を説明しにくいようである。

本報では、シリカ・アルミナおよび単独シリカあるいは単独アルミナを担体とする各種酸化クロム触媒について、低圧気相下でプロピレンの重合反応を行ない、その重合活性と、賦活過程下における触媒の ESR 測定による Cr^{5+} シグナル強度との関連性を調べるとともに、化学分析により求めた Cr^{6+} 量と活性との関連性について検討した。また、担体を異にする 3 種の触媒について、その反応後における Cr^{5+} シグナルの変化について観察を行なった。

2 実験方法

2.1 触媒の調製

2.1.1 SAC-3~20 市販の低アルミナ、シリカ・アルミナを、濃度の異なる CrO_3 溶液につけ、シリカ・アルミナ担体に対し Cr としてそれぞれ 2.5, 5, 10, 15, 20 wt% 含浸せしめ、ニーダーでねり合せたのち、所定の大きさに成形し、120°C で乾燥し、500°C で 2 時間焼成したものを。

2.1.2 SAC-590~510 ケイ酸ナトリウムと硝酸アルミニウムを原料とし、沈着法によりシリカ含量が、90, 75, 50, 25, 10 wt% のシリカ・アルミナを調製し、さらにこれらに対し、Cr としてそれぞれ 5 wt% を含浸させ、同様に、ニーダーでねり合せたのち、成形、乾燥、焼成したものを。

2.1.3 SAC-5200~5600 上記の市販シリカ・アルミナに 5 wt% の Cr を含浸させ、ニーダーでねり合せたのち、120°C で乾燥したものを、それぞれ 200, 300, 400, 500, 600°C で 2 時間焼成したものを。

2.1.4 SC-5 エチルオルトシリケートの加水分解よりつくったシリカゲルに 5 wt% の Cr を含浸させ、ニーダーでねり合せたあと、120°C で乾燥し、500°C で 2 時間焼成したものを。

2.1.5 AC-5 アルミニウムイソプロポキシドからつくったアルミナに、5 wt% の Cr を含浸させたのち、上述と同様の過程でつくったものを。

2.1.6 PC-1 上記市販のシリカ・アルミナ担体に対し、 CrO_3 溶液を Cr_2O_3 として 5 wt% 含浸させたあと、120°C で乾燥し、500°C で 4 時間焼成したものを。

2.2 プロピレンの精製

高千穂化学(株)の市販品を、液体窒素トラップを用いて、3 回蒸留して精製した。純度 99.9% 以上。

2.3 触媒の化学分析

500°C で 2 時間真空脱気した粉末試料 300~400 mg に約 60 ml の水を加え、室温で 24 時間静置して Cr^{6+} を溶出し、残分をロ過後ヨードメトリー法で滴定し、これより Cr^{6+} 量を求めた。

2.4 電子スピン共鳴吸収

日本電子(株)の JES-3110-X の ESR 装置を用い、X-Band, 100 $\text{kc} \cdot \text{sec}^{-1}$ で、賦活過程下の触媒および反応後の触媒をそれぞれ室温で測定した。試料は、真空脱気したままで 3 mmφ のパイレックス管に封じ込んだものを用いた。賦活直後の各種触媒の Cr^{5+} シグナルは、いずれもほぼ同一の形を示していたので、それ

*1 Tadao SHIBA, Chien Chou SHIH, Kishichiro TAKASHIMA. 東京工業大学：東京都目黒区大岡山。

1) A. V. Topchiev, et al., *J. Polymer Sci.*, 34, 129 (1959); 日本特許公告 32-987, 33-8299.

2) F. M. Bukanaeva, et al., *Kinetika i Kataliz*, 3, 358 (1962).

3) V. V. Antufév, et al., *ibid.*, 3, 353 (1962).

4) G. K. Boreskov, et al., *Kinetics and Catalysis*, 5, 379 (1964).

5) P. B. Ayscough, et al., *J. Catalysis*, 4, 278 (1965).

らの相対的な比較をするうえで、簡単のために、触媒の単位重量あたりのシグナルの高さで、強度を示した。

2.5 重合活性の測定

封鎖系循環式反応装置(図1)を用い、約 400 mg の触媒を 500°C、2 時間、 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg で加熱脱気処理したのち、初圧約 300 mmHg で、所定の温度で、プロピレン重合反応を行なった。圧の変化速度から重合速度を求めたが、重合初期においては、ほぼ 1 次式に従ったので、 $-dp/dt = kp$ なる 1 次式における反応速度定数 k をもって、重合活性をあらわした。

図1 封鎖系定容循環反応装置

A: 反応管 B: 電熱炉 C: 温度指示計
D: 電磁式循環ポンプ E: マノメーター F: テブラーポンプ

3 実験結果と考察

3.1 重合活性の温度依存性

シリカ・アルミナ担体の3種の酸化クロム触媒(SAC-3, 5, 10)について、0~250°Cの温度範囲で重合を行なったときのアレニウスプロットを図2に示す。これからわかるように、0°Cから反応温度が上昇するにつれて反応速度が増大し、約115°Cで最大となり、さらに反応温度を上昇させてゆくと、かえって反応速度は減少している。そして、115°C付近より低温側で正の見掛けの活性化エネルギーを示し、高温側で負の活性化エネルギーを示す二つの領域にわかれた。クロム含量の異なるこの3種の触媒とも、その重合活性はほぼ同様な温度依存性を示し、見掛けの活性化エネルギーは、低温側で2.0~2.2 kcal/mol、高温側で、

図2 酸化クロム触媒のアレニウスプロット
○—○: SAC-3 △—△: SAC-5 ×—×: SAC-10

-5.8~-6.8 kcal/mol であった。

3.2 焼成温度と活性

表1に示すように、焼成温度の上昇につれて活性は漸次増大し500°Cで最大値を示し、600°Cになると急に活性は低下する。しかるに、 Cr^{5+} シグナル強度と Cr^{6+} 量はともに焼成温度の低いところで大きく、温度上昇につれて漸次減少し、600°Cでは著しく減少する。このことは、焼成温度による触媒の色合の変化からも、ほぼこの傾向が見られる。すなわち、200~400°Cで焼成した触媒は大体黄色(低温ほど黄色が濃い)を呈し、500°Cでは黄緑色、600°Cでは緑色となっている。このことから、600°C付近まで焼成温度を上げると、 Cr^{3+} がより多く生成していることがわかる。このとき、活性も低下していることから、クロムが3価まで還元されると活性がなくなってしまい、より高い原子価で存在することが必要と思われる。

表1 酸化クロム触媒の焼成温度と活性との関係

試験番号	触媒種類	焼成温度(°C)	$k \times 10^{-3}$ ($\text{min}^{-1}/\text{g} \cdot \text{cat}$)	Cr^{6+} 含量 (%)	Cr^{5+} シグナル強度
PP-65	SAC-5200	200	11.90	1.75	459
PP-66	SAC-5300	300	13.00	1.77	374
PP-68	SAC-5400	400	13.07	1.66	394
PP-16	SAC-5500	500	13.18	1.28	253
PP-69	SAC-5600	600	6.67	0.28	108

つぎに一定時間焼成した触媒について Cr^{5+} シグナル強度の対数と焼成温度の逆数をプロットしてみると、図3(A)のようになり、その傾斜から -2.96 kcal/mol の値を得た。酸素の存在下において、触媒の焼成温度を上げてゆくと、 CrO_3 は熱分解を受けるが、その熱平衡を考えると高温ほど Cr_2O_3 の方に平衡がよっているので、高温焼成ほど Cr^{3+} が多く、 Cr^{6+} あるいは Cr^{5+} 量は少なくなっていると思われる。

図3 焼成および脱気温度における酸化クロム触媒の Cr^{5+} シグナル強度のプロット
(A): 焼成 (B): 脱気

3.3 脱気温度の影響

SAC-5の触媒について、脱気温度を変えて賦活したとき、活性および Cr^{5+} シグナル強度におよぼす影響を見たのが図4で、低温脱気ほど活性はよくなく、 Cr^{5+} シグナル強度も小さくなっている。この触媒は、水および酸素などによって被毒されることがわかっているが、低温脱気ほど、触媒は吸着されている水分あ

図4 脱気温度の重合活性および Cr^{5+} のシグナル強度に及ぼす影響

るいは酸素など脱離されにくく、また CrO_3 の酸素引き抜きによる Cr^{6+} から Cr^{5+} への移行速度もおそくなり、高温脱気のときより活性も Cr^{5+} のシグナル強度も、ともに小さいものと思われる。

脱気温度の影響をみるかぎり、活性と Cr^{5+} シグナル強度とが平行関係にあるが、上記の水などの被毒の影響が大きいためこれだけで活性とシグナル強度とを結びつけることは無理であろう。

次に、 Cr^{5+} シグナル強度の対数と脱気温度の逆数をプロットしてみると、図3(B)のようにほぼ直線となり、 0.79 kcal/mol の活性化エネルギーが得られた。焼成温度 T_0 および脱気温度 T_E と Cr^{5+} シグナル強度 $[\text{Cr}^{5+}]$ との関係は次式であらわせる。 $[\text{Cr}^{5+}] = ce^{2.96/RT - 0.79/RT}$ ただし、 c は定数である。

3.4 クロム含量の異なる酸化クロム触媒の活性と Cr^{5+} および Cr^{6+} との関係

クロム含量の異なる5個の触媒 (SAC-3~20) について ESR 測定を行なった。3420 ガウス付近で、鋭い Cr^{5+} シグナル (g 値 = 1.977) が現わ、れいづれも同一の形を示していた。

これらの触媒について、 100°C で重合を行なったときの活性と Cr^{5+} シグナル強度および Cr^{6+} 量との関係を図5に示す。クロム添加量が5 wt % のとき重合活性は最大となり、それより添加量が増すと、かえって活性は減少していることがわかる。また、

図5 酸化クロム触媒の活性と Cr^{5+} のシグナル強度および Cr^{6+} 含量との関係

Cr^{5+} のシグナル強度および Cr^{6+} 含量がともに、ほぼ活性と平行な関係を示していることが認められた。このことは、重合活性に、 Cr^{5+} あるいは Cr^{6+} が寄与しているものと思われる。

クロム添加量を増すと、 Cr^{5+} シグナル強度も Cr^{6+} 含量も、かえって減少しているのは、おそらく、担体表面上でのクロム分布に最適範囲量があり、それより添加量が多いと、クロムが群島状を呈し易く、分散度が悪くなり、さらに熱的に不安定となるため、容易に分解、還元をうけて Cr^{3+} にまでなるのであろう。触媒の色からもそのことはみとめられた。

3.5 担体を異にする酸化クロム触媒の ESR

シリカ・アルミナ、単独シリカおよび単独アルミナを担体とする3種の酸化クロム触媒について、賦活後および反応1時間後における ESR 測定の結果を、それぞれ図6および図7に示す。図6において、単独シリカ担体の触媒 (SC-5) の Cr^{5+} シグナルに、もうひとつ突出した部分が見られるが、それ以外は、3種の触媒ともほぼ同じ形をしている。反応1時間後のシグナルの変化は、図7のように、シリカ・アルミナ担体のもの (SAC-5) は少しシグナル強度が減り、シリカ担体のものは消失しかかり、アルミナ担体のものは完全に消失している。これは反応中、 Cr^{5+} が還元されるためで、事実、 Cr^{3+} のブロードなシグナルは、 Cr^{5+} とは逆に反応後増大していた。担体により差異の生ずるのは、クロムと担体との相互作用の強弱に基づくものであろう。

つぎに、反応1時間後の SC-5 触媒を、ふたたび大気中に24時間放置のち ESR シグナルを測定すると、図8のように Cr^{5+}

図6 担体を異にする酸化クロム触媒の賦活後における Cr^{5+} のシグナル

図7 担体を異にする酸化クロム触媒の反応1hr後における ESR 吸収

図8 SC-5 触媒 (反応後) の大気中24hr 放置後のシグナル

シグナルはふたたび回復した。SAC-590 でも同様であった。これは Ayscough⁵⁾ らの考えによれば、オレフィンと Cr^{5+} との間にできている電子対結合が、水によってこわされて、シグナルとしては復活するとしている。

3・6 組成の異なる酸化クロム触媒の活性とクロムイオン価

シリカ・アルミナ組成の異なる数種の酸化クロム触媒について、 100°C で重合反応を行なったときの活性と Cr^{6+} 含量との関係を図 9 に示す。 Cr^{6+} 含量と活性との間には、かなり相関関係が見い出された。

つぎに、以上のように条件の異なる触媒すべてについて、すなわち、焼成温度、クロム含量、組成および担体を異にする十数種の酸化クロム触媒について、 100°C における重合反応活性と Cr^{5+} シグナル強度および Cr^{6+} 含量との関係をまとめてプロットしたのが、それぞれ図 10 および図 11 である。図 10 において、活

図 9 組成の異なる酸化クロム触媒の活性と Cr^{6+} 含量との関係

図 10 各種酸化クロム触媒の活性と Cr^{5+} のシグナル強度との関係

図 11 各種酸化クロム触媒の活性と Cr^{6+} 含量との関係

性と Cr^{5+} シグナル強度との間では、かなりばらつきがあり、一定の関連性は見い出されなかった。一方、図 11 においては、活性と Cr^{6+} 含量との間に、ほぼ比例的な関係があることが見い出された。

なお、本研究において全重合活性におよぼす担体のみの影響はほとんど無視された。

4 結 論

(1) $0\sim 250^\circ\text{C}$ におけるプロピレンの低圧重合において、クロム添加量の異なる 3 種の酸化クロム触媒を用いたとき、いずれも重合活性にはほぼ類似の温度依存性が見られた。すなわち、 115°C 付近までは、反応温度の上昇につれて活性が増大し、これより高温では、かえって活性が減少した。アレニウスプロットから見掛けの活性化エネルギーとして、 $0\sim 115^\circ\text{C}$ で $2.0\sim 2.2\text{ kcal/mol}$ 、 $115\sim 250^\circ\text{C}$ で、 $-5.8\sim -6.8\text{ kcal/mol}$ であった。

(2) 同一組成のシリカ・アルミナを担体とする触媒においては、焼成温度 500°C 、脱気温度 500°C およびクロム添加量 5 wt % のときに最大の活性が得られた。

(3) 担体の異なる触媒では、シリカを担体とするものが最も活性が大きく、シリカ・アルミナ担体がこれにつぎ、アルミナ担体のものは最も活性が低かった。

(4) 同一担体の触媒においてクロム添加量を変えたとき、 Cr^{5+} のシグナル強度と活性との間にはほぼ相関関係が見られたが、担体が異なるときは、相関関係はみられなかった。

(5) 各種の酸化クロム触媒について、 Cr^{6+} 含量と重合活性との間に、相関関係が見られ、両者の間にほぼ比例関係があった。

(6) 以上からプロピレンの低圧重合の活性には、 Cr^{5+} よりむしろ Cr^{6+} の方がより密接な関係があることがわかった。

本研究に対し御討論下さった慶伊教授ならびに ESR 測定において御協力下さった慶伊研究室の小野、今井の両氏に厚く感謝いたします。また著者の一人施は、中華民国国家長期発展科学委員会派遣海外研究員として日本滞在中の一切の費用を同委員会から賜わった。ここに深甚の謝意を表します。