ニッケル-カーボン触媒の活性化と重合活性^{*1}

(昭和 41 年 7 月 8 日 受理)

田所 敏男・笠野 建司・細井 提吉^{*2}

ニッケル-カーボン触媒を用いて高重合度高密度ポリエチレンを合成した。ここで用いられた触媒はスタンダード触媒と異なり、水素による活性化、もしくは水素化物などの助触媒を必要としない改良スタンダード法ともいふべきもので、触媒の焼成と同時に重合活性が付与されるところに特徴を有する。エチレンの重合はこの触媒によると誘導期を示さずに進行し、得られるポリエチレンはメチル基数において高圧法ポリエチレンに類似し密度、末端不飽和基数は Marlex 50 にほぼ近く、内部不飽和基を含む構造をもっている。

1 緒 言

中圧法ポリエチレンはスタンダード法とフィリップス法がその主たるもので、ともに高密度ポリエチレンが得られることはよく知られている。スタンダード法によるポリエチレンの合成は現在酸化モリブデン触媒による方法が工業化されているが、ニッケル-カーボン触媒による方法は低重合度で分枝¹⁾が多いと伝えられ、これは工業化されていないようである。中圧法ポリエチレン合成法は、高圧法や低圧法と比較して反応装置や触媒の取り扱いなどの点で有利な方法と考えられるが、文献も少なく重合機構についても明かではない。酸化クロム触媒を用いるフィリップス法は生成ポリエチレンの構造からカチオン機構²⁾が考えられ、ニッケル-カーボン触媒を用いたスタンダード法はラジカル機構³⁾といわれているが詳細は不明である。ニッケル-カーボン触媒の特許⁴⁾によれば、熱分解容易なニッケル塩もしくはコバルト塩を担体カーボン表面に分散させ、1~20 mmHg の減圧下か常圧水蒸気中で熱分解させ、得られる NiO-カーボンを水素還元して活性化するか、金属水素化物を助触媒に用いて反応させるとされている。この場合水素による活性化あるいは助触媒は必須とされる。著者らはニッケル-カーボン触媒の重合反応機構の研究を行なっているが、硝酸ニッケルを熱分解する際高真空中で行なえば、それ自体エチレンの重合反応で高活性の触媒となりうることを見出した⁵⁾。これは水素による活性化もしくは助触媒を必要とせず、活性化を行なわない場合や助触媒を用いない場合にきわめて活性の弱いスタンダード法触媒と対照的である。この改良スタンダード法ともいふべき触媒によって得られるポリエチレンは高重合度、高密度であり、その構造についても興味が多い。以下改良スタンダード触媒について検討を加えたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 単量体 単量体として使用したエチレンは、日本石油

化学(株)製で高圧法ポリエチレン製造用のものをそのまま使用した。このエチレンは 18~20 ppm の酸素を含有し他に微量のブタンを含んでいる。

2.1.2 溶媒 溶媒に使用したキシレンは試薬特級品を常法によって精製し、金属ナトリウム上で蒸留脱水した。含水量 7.9×10^{-3} mol/l。

2.1.3 担体 触媒担体に用いた活性炭は武田薬品工業(株)製白鷺 C, 24-42 メッシュで窒素吸着による表面積は $1630 \text{ m}^2/\text{g}$ である (BET 法)。

2.1.4 無機塩、無機酸 すべて試薬特級品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 触媒調整方法 担体カーボンに所定量のニッケルを硝酸ニッケル水溶液から浸漬法で付着させ後、80~100°C で乾燥してニッケル担持カーボン触媒 (以下 Ni-C 触媒と略記) を得る。この触媒を所定温度で所定時間高真空中 (10^{-2} mmHg 以上) で焼成して活性化を行なった。このようにして得られた焼成後の活性を有する触媒は、窒素気流中に保存すれば数カ月にわたって活性を持続する。以下特に明記しない限り活性を有した触媒、すなわち焼成済のものを Ni-C 触媒と示すものとする。本報での研究にはすべて 5% ニッケルを担持させた。

2.2.2 担体処理方法 担体として用いるカーボンは必要に応じて酸処理を行なった。処理方法はつぎのようにして行なった。酸の 20% 水溶液 800 ml 中にカーボン 200 g を浸し、1 時間室温で放置後 70°C で 4 時間かきまぜながら処理し、後に水洗して 100°C で乾燥した。

2.2.3 ニッケルの定量およびガス分析 ニッケルの定量にはジメチルグリオキシム重量法を用いた。また触媒および担体から生成するガス分析には島津 GC-2B 型ガスクロマトグラフを使用した。

2.2.4 重合 重合反応は 200 ml の電磁かきまぜ式オートクレーブ (SUS 32 製) を使用した。このオートクレーブに所定量の触媒溶媒を窒素気流下で仕込み、重合反応温度まで加熱してエチレンを圧入した。反応は恒圧下において行ない、重合反応速度は直接生成ポリマー量から算出した。所定時間反応後オートクレーブを冷却すると同時に未反応エチレンを放出し、内容物を生成ポリエチレンと触媒に分離する。分離は熱キシレン抽出法により得られた熱キシレン可溶部から冷キシレン可溶部を除き、アセトン中に注入してよく洗浄し、減圧下 50°C で定量になるまで乾燥して生成ポリエチレン量とした。

*1 本報を「ニッケル-カーボン系触媒による重合研究 (第 1 報)」とする。

*2 Toshio TADOKORO, Kenji KASANO, Teikichi HOSOI 大協和石油化学株式会社四日市研究室：四日市市大協町。

1) E. P. Peters, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1879 (1957).

2) E. C. Curphey, *Brit. Plastics*, 31, 63 (1958).

3) 鶴田, 化学, 13, 614 (1958).

4) U. S. P., 2, 802, 814, 2, 692, 261, 2, 771, 463, 2, 727, 023, 2, 658, 059; B. P., 721, 046.

5) 日本特許申請中

2.2.5 ポリエチレンの物性構造 ポリエチレンの粘度はテトラリン中 100°C, Gullet ら⁶⁾の方法により測定して分子量に換算した。ポリエチレン中の不飽和基数は Cernia らの方法⁷⁾, メチル基数は Slowinski らの方法⁸⁾によった。密度は水-イソプロパノール系による密度勾配法により, また融点は島津 10-B 型示差熱分析装置によった。

3 実験結果および考察

3.1 担体処理剤

表 1 に種々の処理剤によって処理された担体を用いて触媒を調整し, これの重合活性の比較を示した。表 1 から明かなように処理剤としては硝酸がすぐれている。これは 3.2 で述べるように, カーボン末端が酸化されるためと考えられ, 酸化作用の弱い塩酸などでは効果がない。また塩酸の場合には残存塩素が触媒の活性を低下させると考えられ, この点については別に報告する予定である。硫酸やクロム硫酸混液なども強い酸化作用を有することはもちろんであるが, これらがまったく重合活性を示さないのはカーボンと一種の塩を形成⁹⁾し, これは熱安定性が良好なためだろう。硝酸処理によるカーボンでは, 事実 100°C 程度で酸化窒素の脱離が認められ, カーボンと塩が形成されたとしても容易に分解すると推定される。

表 1 担体処理剤の種類による重合活性変化

処 理 剤	重合収量 ^{a)} (g/cat·g)	生成ポリマー粘度 ^{b)}
未 処 理	0.052	0.490
H ₂ O	0.276	0.770
H ₂ O ₂ ^{c)}	0.227	1.085
HCl	0.045	0.811
HNO ₃	1.004	1.008
H ₂ SO ₄	0	—
H ₃ PO ₄	0	—
H ₂ SO ₄ -Na ₂ Cr ₂ O ₇	0	—

a) 重合反応: 120°C, 120 min, エチレン圧: 50 kg/cm², 溶媒: 100 ml, 触媒: 5 g

b) 100°C, テトラリン中の固有粘度 (0.1 g/100 ml)

c) 処理温度: 35~40°C

3.2 担体処理効果

表 1 に示したように触媒の高活性を得るためには硝酸処理が重要であるが, その効果は主としてつぎの二つが考えられる。一つはカーボン中に含有されている微量不純物の除去, ほかはカーボン末端構造の変化すなわち酸化である。カーボン中に含有される金属不純物を表 2 に示したが, いずれもきわめて少量である。スタンダード特許によれば, アルカリ金属は助触媒として添加されているので, 微量の金属不純物 表 2 カーボン中に含有されている不純物

含有金属	含有量 (ppm)
K	11.5 ^{a)}
Na	2.0 ^{a)}
Ca	コンダ ^{b)}
a) パーキンエルマー原子吸光装置で測定	
b) 発光分析法	

6) E. Gullet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, H. W. Coover, *J. Polymer. Sci.*, 47, 307 (1960).

7) Enrico Cernia, Corrado Mancini, Giorgio Montaudo, *J. Polymer Sci.*, B1, 371 (1963).

8) E. J. Slowinski Jr., H. Walter, P. L. Miller., *J. Polymer Sci.*, 19, 353 (1956).

9) “カーボンブラック便覧”, 丸善 (1950) p. 256.

表 3 アルカリ金属添加による影響

アルカリ金属	収量 (g/cat·g)	ポリマー粘度
無 添 加	1.243	1.008
添 加	1.226	1.000

反応条件: 触媒量 5.0 g, 溶媒 100 ml, 温度 120~122°C, 時間 120 min, エチレン圧 50~52 kg/cm²

表 4 カーボンの元素分析値

	C(%)	H(%)	O(%)
未 処 理	93.27	1.52	5.26
HNO ₃ 処 理	85.08	1.68	13.24

したがってカーボンの硝酸処理効果は末端構造の変化を行なわせるためのものであり, 末端酸化基の増加によって触媒活性化を容易にすると考えることができる。カーボンは硝酸処理によって著しく酸化されることは表 4 に示した元素分析値の酸素含有量から知ることができる。

3.3 担体カーボンからの CO 脱離

カーボンは加熱されることによって, CO, CO₂, H₂などを脱離してより大きな 6 員環構造へと縮合¹⁰⁾する。水素および水素化物の脱離はカーボンの元素分析値から考えても少ないことは明かであるから, ここでは触媒の活性化要因と推定される CO について検討を加えた。カーボンを窒素気流下加熱してゆくと CO の脱離がみられるが, 担体処理によって様子は異なる。この状況を図 1 に示したように, 酸化の程度に応じて CO の脱離量が異なることは明瞭で, この差が触媒の活性化の一因と考えられる。

図 1 加熱時におけるカーボンからの CO 脱離

窒素気流下, 昇温 2°C/min

●: 20% HNO₃ 処理, ○: 5% H₂O₂ 処理, ○: 未処理

3.4 硝酸塩の熱分解

硝酸ニッケルは 300°C 付近で次式にしたがって分解する¹¹⁾。

図 2 に窒素気流中で硝酸ニッケルを熱分解した場合の温度と, 生成酸素量との関係を示した。担体に SiO₂を用いた場合とカーボンをを用いた場合には著しく異なり, カーボン担体の場合には発生した酸素は直ちに担体と反応していることが明かである。

3.5 触媒焼成時の示差熱分析

触媒の焼成時における挙動が用いる担体によって著しく異なることは, 3.4 に述べたとおりであるが, 示差熱分析 (DTA) によ

10) J. W. Hassler, “Activated Carbon”, Chemical Publishing Corp. (1963).

11) 千谷, “無機化学(中)”, 産業図書 (1964) p. 1257.

図2 焼成時における酸素発生量

窒素気流中, 昇温 2°C/min
○: 5% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{SiO}_2$, ●: 10% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}$

図3 示差熱分析チャート

ふん囲気: 減圧下 (1 mmHg), 昇温: 4°C/min, 中性物質: α アルミナ
—: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -カーボン, - - - : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{SiO}_2$, ····: カーボン

れば、担体カーボン上では熱分解以外の反応が起こっていることが明瞭である。図3に DTA の結果を示したが、担体に反応性のない SiO_2 を用いた場合には、硝酸ニッケルの分解による吸熱が 225°C 付近にみられるのに反し、カーボン担体ではその吸熱を上回る発熱が観察される。発熱の大部分はカーボンの酸化によるものと思われるが、3・6 および 3・7 に述べる触媒活性化温度、ニッケルの還元温度から考えて 275~300°C に生ずる発熱のピークはニッケルの還元に基づくものであろうと推定される。

3・6 焼成温度の影響

高重合活性を有する触媒を得るためには、高真空中で焼成する必要があることはすでに述べた。焼成温度は酸化ニッケルの還元にも関係があると思われるので、その温度の影響を図4に示したように、焼成温度は 300°C で十分である。焼成時間の影響については別に報告するが、ここでは 16 時間とした。図5に酸化ニッケル担持グラファイトを CO 気流中で還元するときの温度効果を示したように、還元速度は 300°C 付近で急速となる。また図6に示したように焼成時に生成するガス中には CO は検出されない。このことは CO が還元剤として作用していることを示唆するものである。

3・7 ニッケルの平均含有酸素量

カーボン上で熱分解および一部還元されたニッケルの状態は 3 価、2 価および 0 価の混合物と推定される。すでに述べたように

図4 焼成温度と重合活性との関係

焼成時間: 16 hr, 反応圧力 (エチレン圧): 50 kg/cm², 反応時間: 120 min, 反応温度: 120°C

図5 NiO -グラファイトによる CO の酸化 (NiO の還元)

触媒 (NiO -グラファイト): 8.0 g, CO 流量: 30 ml/min

図6 焼成時における CO 発生状況

図2 と同一条件

焼成時にはニッケルの低原子価への還元が起こるが、カーボン上のニッケル混合物 (3, 2, 0 価の混合物) のニッケル原子に対する酸素原子数を重量分析より求めて表5に示した。この表から活性触媒はニッケル 1 原子に対して酸素原子数は 1 より小さく (1:1 のときは NiO に相当する) 0 価のニッケルの存在は明瞭である。

表5 活性触媒中の対ニッケル酸素量

焼成時間 (hr)	ニッケル 1 原子に対する酸素原子数
1.0	0.65
1.0	0.56
2.0	0.69
2.0	0.74
6.0	0.77
6.0	0.58
16.0	0.60

焼成温度: 300°C

3.8 高重合の活性種

担体にシリカ-アルミナまたはグラファイトなどを用いた場合には重合活性はまったく示さない。またこれらの担体を用いて触媒を焼成し、水素によって活性化しても重合活性はない。したがってカーボンと0価のニッケルと考えられる低原子価のニッケルとの間に錯体が形成され、それが活性種となるように思われるが、詳細については現在不明である。

3.9 重合

3.9.1 ビニルモノマーに対する触媒活性 エチレン以外の極性ビニルモノマーに対する活性について定性的に検討を加えた結果を表6に示した。

表6 極性ビニルモノマーに対する重合活性

モノマー	重合性	生成ポリマー 外観
スチレン	+	白色ポリマー
メタクリル酸メチル	-	
スチレン-メタクリル 酸メチル等モル混合物	-	
イソブチルビニルエーテル	+	油状
アクリロニトリル	-	

重合条件：60℃，N₂気流下，連続かきまぜ，モノマー 30 ml，Ni-C，2 g，
+は重合活性有，-は活性なし

メタクリル酸メチルやアクリロニトリルなどのアニオン重合性のモノマーに対してはまったく重合活性を示さず、むしろこの触媒は熱重合の禁止剤¹²⁾として作用した。これはカーボンによる熱重合の禁止作用と考えられる。

3.9.2 エチレンの重合 Ni-C触媒を用いてエチレンを重合させると図7に見られるように誘導期を示さず、すみやかに重合が

図7 エチレン重合における時間と収量との関係

温度：120℃，溶媒：キシレン 100 ml，触媒：Ni-C 5 g
エチレン圧：○：25 kg/cm²，●：40 kg/cm²，○●：50 kg/cm²，●●：60 kg/cm²，●●●：80 kg/cm²，●●●●：95 kg/cm²

12) G. Krans, J. T. Grurery, K. W. Rollmann, *J. Polymer Sci.*, 36, 564 (1959).

図8 重合速度の重合温度依存性

エチレン圧：50 kg/cm²，反応時間：30 min

進行する。モノマー濃度が一定である恒圧下の条件でも重合速度は時間とともに減少する。これは反応が不均一系で進行するから、反応速度は生成ポリエチレンの溶解速度に支配されるためと考えられる。初期反応速度におよぼす反応温度の影響は図8に示したが、見かけの全活性化エネルギーは 7.7 kcal/mol が得られ、鍵谷ら¹³⁾のチタンリン酸塩-トリエチルアルミニウム触媒を用いた場合に得られている 6.7 kcal/mol に類似している。

3.9.3 生成ポリエチレンの構造 得られたポリエチレンの構造を市販品と比較して表7に示した。表から明かなように高圧、中圧および低圧法ポリエチレンとは異なった構造を有していることがわかる。メチル基数は比較的多いが結晶化度も高い。また内部不飽和を含み新しい構造のポリエチレンと考えられる。

表7 ポリエチレンの構造⁴⁾

	Ni-C	D. Y. N. H.	Super Dylan	Marlex 50
密度 (g/ml)	0.95~0.96	0.91~0.92	0.93~0.95	0.96
不飽和基 (1000炭素数に対し)	3.0	0.6	0.7	1.5
不飽和部の分布(%)				
トランス	47	17	25	5
ビニル	53	15	43	94
ビニリデン	—	68	32	1
メチル基 (炭素数1000に対し)	25~31	21.5	3	1.5
結晶化度 (%)	70~79 ¹⁴⁾	64	87	93
融点 (℃)	125~132	112	128	137

本研究を行なうにあたり御指導を賜りました大阪市立大学箕浦有二先生に厚く御礼申し上げます。また発表を許可された会社当局，ならびに実験に協力された葛山正彦，橋本俊明，小西浩の諸氏に感謝いたします。

13) 鍵谷，工化，66，1140 (1963).

14) D. C. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1161 (1956).

15) X線回折法，J. B. Nichols, *J. Appl. Phys.*, 25, 840 (1954) の方法による。