コバルト-カーボン触媒の水素処理効果とエチレン重合活性^{*1,*2}

(昭和 43 年 2 月 29 日 受理)

田所 敏男・細井 提吉・葛山 正彦・小西 浩^{*3}

1 緒 言

著者らは米国 Standard Oil 社特許であるニッケル、コバルト-カーボン触媒によるエチレン重合について一連の研究を行ない、水素による活性化あるいは助触媒が不要の触媒を見出した¹⁾。すなわち、カーボン上に担持された金属塩を単に高真空中で焼成すると、活性な触媒を得ることができた。ニッケル塩を用いた触媒(ニッケル-カーボン触媒)はエチレンの高重合活性を示し、水素で処理しても、あるいは助触媒を添加しても活性は焼成のみで得られるものに達しない²⁾。一方コバルト塩を用いた触媒(コバルト-カーボン触媒)は二量化反応を促進した³⁾。本報では、コバルト-カーボン触媒の水素処理および失活触媒の水素による活性化について検討し、活性点の種類に関して考察した。

2 実 験

実験方法および用いた試薬は前報^{2,3)}と同様である。コバルトの担持量はすべて 5 wt%，重合反応時間は 30 分とした。

3 実験結果および考察

コバルト-カーボン触媒(コバルト触媒と略記)は、400~450℃で焼成した触媒(高温焼成触媒と略記)が最高活性を示し、300℃で焼成した触媒(低温焼成触媒と略記)はきわめて低活性であることをすでに報告した³⁾。ニッケル-カーボン触媒(ニッケル触媒と略記)の水素処理では、高温焼成触媒(400~500℃焼成)と低温焼成触媒(290~300℃焼成)との間に差が認められたので²⁾、コバルト触媒についても両者に対して水素処理を試み、その結果を表 1 および図 1 にそれぞれ示した。また低温焼成触媒を空气中に 24 時間以上放置して完全に失活させた触媒(失活触媒と略記)についても検討し、水素処理によって活性化される様子を表 2 に示した。表 1 および図 1 から、焼成によって活性が得られた低温および高温焼成触媒は水素処理によって、活性の低下が認められる。このことは、ニッケル触媒の水素処理で考察したのと同様に、水素によって活性点が失活するためと考えられる。一方、表 2 から明らかなように、失活触媒は水素処理によって活性点の形成反応が起こっていると思われる。したがって、水素処理では活性点の失活と形成が同時に進行していると推論され、ニッケル触媒の場合と同様である²⁾。ニッケル触媒では 250℃で、低温焼成触媒

を水素処理すると著しい活性増加が見られたが、コバルト触媒では一様に活性低下があり、この点では異なっている。水素処理によって活性点が形成される温度は、表 2 および図 2 から高重合反応では 350℃付近、二量化反応では 300℃付近と考えられる。この温度はニッケル触媒の場合に比較して約 100℃高温側であり、コバルトの還元が困難なことにもとづくのであろう⁴⁾。コバルト触媒については、焼成温度の考察で高重合反応と二量化反応の 2 種類の活性点が存在することを予想した³⁾。高重合反応と二量化反応の最適水素処理温度が約 50℃異なることは、2 種類の

表 1 低温焼成触媒の水素処理効果

水 素 処 理 温 度 (℃)	時 間 (min)	ポリエチレン収量 ($\times 10^{-2}$ g/5g-cat)	粘 度 (η_{inh} , テトラ リン中 100℃)
なし		13.7	0.72
250	60	8.4	0.64
300	60	9.3	0.58
350	60	9.3	0.61

a) 水素量: 20 ml/g-cat・min.

b) 重合条件: 触媒量: 5.0 g, 溶媒: キシレン 100 ml, 温度: 120℃, エチレン圧: 50 kg/cm², 時間: 30 min, 回転数: 900 rpm.

図 1 高温焼成触媒の水素処理効果

触媒焼成温度 400℃, 時間 16 hr, 処理温度 0 は、無処理を示す。
重合条件: 表 1 と同じ

表 2 失活触媒の水素処理効果

水 素 処 理 温 度 (℃)	時 間 (min)	ポリエチレン収量 ($\times 10^{-2}$ g/5g-cat)	粘 度 (η_{inh} , テトラ リン中 100℃)
250	60	trace	—
300	60	6.1	0.55
300	180	7.7	0.49
300	180	8.3	0.38
350	60	6.3	0.41
350	180	9.0	0.47
400	60	4.3	0.38

a) 水素量, 重合条件は表 1 と同じ。

4) 山中, “触媒化学”, 日刊工業 (1961) p.187, 189.

*1 本報を「ニッケル-カーボン触媒による重合研究(第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報), 工化, 71, 1238 (1968).

*3 Toshio TADOKORO, Teikichi HOSOI, Masahiko KATSURAYAMA, Hiroshi KONISHI 協和油化株式会社: 四日市市大協町。

1) 日本特許申請中; 田所, 笠野, 細井, 工化, 70, 144(1967).

2) 田所, 細井, 葛山, 小西, 工化, 71, 1238 (1968).

3) 田所, 細井, 葛山, 小西, 工化, 70, 2372 (1967).

図 2 失活触媒の水素処理温度と二量化活性の関係

水素量: 20 ml/g-cat·min, 時間: 60 min

活性点が存在するとする考え方を支持するものである。萩原ら⁶⁾は担持コバルトの水素還元を X 線回折で調べ, 200~300°C では

主として Co(II) が存在し, 300°C 以上で β -Co になると報告している。また Schulz ら⁶⁾は, コバルト-カーボン触媒によるプロピレンの二量化反応で, Co(II) と触媒活性との相関を認めている。著者らが行なったエチレンの二量化反応では, 水素処理温度 300°C で最大活性を示すことから, 活性点形成時のコバルト原子価は Co(II) 付近と推定され, 高重合反応の活性点はより高い水素処理温度が要求されることから, Co(II) よりも低い原子価で形成されると予想される。

本研究を行なうにあたり御指導いただき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。また発表の機会を与えられた会社当局に感謝します。

- 5) H. Hagiwara, E. Echigaya., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2163 (1965).
- 6) R. G. Schulz, J. M. Schuck, B. S. Wildi., *J. Catalysis*, **6**, 385 (1966).

エチロール尿素, そのアルキルエーテルおよび二, 三の縮合物の薄層クロマトグラフィー^{*1,*2}

(昭和 41 年 11 月 28 日 受理)

蜷川栄作^{*3}・安部昭夫^{*4}・竹本正和^{*5}・金子良一^{*6}・齋木義和^{*7}

エチロール尿素類のペーパークロマトグラフィーを行なうさいはこの間に変化し易いから¹⁾, 周到な注意が必要である²⁾。一方これら化合物は気化し難いのでガスクロマトグラフィーによる分析が困難である。10°C 以下でカラムクロマトグラフィーを行なえば各成分に分離することは可能であるが, 簡便に検出し難く, 液体クロマトグラフィーにおいても同様の困難がある。

著者らはエチロール尿素類, そのエーテルならびに縮合物を短時間に再現性よく分析しうる薄層クロマトグラフィーの条件を検討したので, これについて報告する。

1 薄層クロマトグラフィーの方法および結果

セルロース粉末^{*8} 6.3 g を乳鉢中で摩砕し, 焼石膏 2.7 g と混合した後, 水 63 ml を加えて練る。これをガラス板に塗布, 室温乾燥し, 薄層の厚さを約 0.2 mm とする。この板を約 6°C のシリカゲル乾燥器中に 24 時間以上放置する。この条件で薄層の水

分含有量を一定とすること, および下記の操作を約 6°C の冷箱中で行なうことが, R_f 値の再現性を確実にするために必要である。試料塗布はガラス毛管を用い, 板の下端より 4 cm の位置に試料濃度に応じ 1~20 回行ない, 原点は径 2 mm 以内とする。メタノールに 2 cm 浸して展開するが, 約 40 分間を要する。室温で風乾後 10% エーテルリッヒ試薬⁹⁾を噴霧し, 50°C にて 60 分間加熱すると, 目的成分はそれぞれ黄色, 桃色または青色ハン点とし

表 1 尿素-アセトアルデヒド化合物の薄層クロマトグラフィー

試料標品	R_f 値 ^{a)}	発色	製法文献 ^{b)}
モノエチロール尿素	0.65	黄	1)
エーテル			
メチル	0.74	黄	1)
エチル	0.76	黄	1)
n-プロピル	0.76	黄	1)
n-ブチル	0.82	黄	1)
ジエチロール尿素	0.73	黄	1)
モノメチル	0.80	黄	1)
ジメチル	0.83	黄	1)
ジエチル	0.85	黄	1)
n-プロピル	0.84	黄	1)
ジイソプロピル	0.84	黄	1)
モノブチル	0.82	黄	1)
ジアリル	0.80	黄	1)
エチリデン尿素	0.45	黄	4)
2-オキソ-4-メチル-6-ウレイドヘキサヒドロピリミジン	0.40	桃	4)
2,7-ジオキソ-4,5-ジメチルデカヒドロピリミジン	0.35	青	4)
尿素	0.55	黄	

注 a) R_f 値は ± 0.02 で再現しうる。

b) 試料標品はこの文献の方法によって製造した。

*1 この報文を「尿素樹脂の研究 (第 15 報)」とする。

*2 前報 (第 14 報), 蜷川栄作, 齋木義和, 細野恭孝, 岡田洋子, 日化, 88, 206 (1967)。

*3 Eisaku NINAGAWA 富山大学教育学部: 富山市五福。

*4 Akio ABE 倉敷レイヨン株式会社富山工場: 富山市蓮町。

*5 Masakazu TAKEMOTO 住友ベークライト株式会社尼崎工場: 尼崎市。

*6 Ryōiti KANEKO 興国人綱パルプ株式会社富山支社: 富山市中島。

*7 Yoshikazu SAIKI 富山県立雄峰高等学校: 富山市赤江町。

*8 東洋科学産業株式会社製品, 200~300 メッシュ。

1) 蜷川栄作, 安部昭夫, 永森弘之, 金子良一, 竹本正和, 齋木義和, 日化, 87, 1343 (1966)。

2) 蜷川栄作, 富山大学教育学部紀要, 12, 47 (1964)。

3) F. Feigl, "Spot Test in Organic Analysis", Elsevier Pub. Co. (1960) p. 279.

4) 蜷川栄作, 齋木義和, 日化投稿中。