酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレンの低次重合反応^{*1,*2}

I. 触媒表面の状態とその性質

(昭和44年6月4日受理)

佐野 正勝・四ツ柳 隆夫・青村 和夫^{*3}

セミ共沈法で調製した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレンの低次重合反応を行ない、触媒表面の状態と活性との関係について検討した。種々の温度における触媒の活性化処理および添加するニッケルの濃度によって触媒の平均細孔径が調節でき、生成重合油中の C_6 成分はこの平均細孔径に大きく依存していることが明らかとなった。また、赤外線吸収スペクトルの測定結果より、この触媒の表面ではニッケルイオンが、シリカ-アルミナ中のアルミニウムイオンと一部置換していることが認められた。さらに、触媒に対するプロピレンの吸着速度は、Roginsky-Zeldovich 式で整理でき、また、その吸着速度は触媒の酸点には必ずしも依存しなかった。シリカ-アルミナおよび酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の吸着反応の活性化エネルギーは、それぞれ 1.41 kcal/mol および 2.64 kcal/mol で与えられた。

1 緒 言

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒は、エチレン、プロピレンなどの2量体反応に効果的な役割を果たすことが報告されている¹⁻⁴⁾。この触媒について特に注目すべき特徴の一つは、 n -オレフィン生成の選択性に対する活性の高いことである。触媒のこのような作用機構に関しては、いままで主として触媒自体の酸量と関連させて論じられてきた⁴⁾。しかし、それだけでは、明確に説明できない多くの問題を残している。

佐々木⁵⁾は、セミ共沈法により酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を簡単な方法で作成し、高圧流通法を用いてプロピレンの低次重合を行ない、共沈法で作成した触媒と同じように高活性を示すこと、2量体あるいは n -オレフィンの選択性に対して極めて高い活性のあることを報告している。しかし、触媒の活性化機構および活性点の性質などについての知見は十分でない。

この論文では、佐々木の調製法よりなるセミ共沈法で作成した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒表面の状態とその表面の性質とを検討し、触媒の活性化機構を従来の報告とは異なった角度より検討し、さらに、2量体の選択性に対する反応機構について新しい知見を得ることを目的としている。

2 実験方法

2.1 触媒の調製

種々のニッケル量を含む酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒は、次のようにして調製した。種々の濃度の市販1級硝酸ニッケル水溶液に、これにあらかじめ 500°C で6時間、空气中で焼成し、200

メッシュ以下に粒子を揃えた触媒化成(株)製 FCC 用シリカ-アルミナを加え、触媒表面に十分硝酸ニッケルを浸漬させる。次に硝酸ニッケル水溶液とはほぼ同濃度の炭酸アンモニウムを、ニッケルが完全に沈殿するまで加えかきまぜる。十分かきまぜた後、約20時間室温に放置する。これをろ過し、110°C で3時間乾燥後、所定の温度において空气中で活性化して試料とした。

2.2 反応および生成物の分析

プロピレンの重合反応には、前報⁶⁾で報告した静止系定容反応装置(内容積 120 ml)を用いた。反応管は横型で用い、シリコーンゴムを通して注射器で直接気相における反応生成物を抜きとれるようになっている。触媒 1g を幅約 10 mm、長さ約 30 mm の磁性ポートに入れ、これを反応管中に入れ室温で約2時間排気し約 5×10^{-4} mmHg に保ち、これを反応温度 200°C で約 5×10^{-4} mmHg の減圧にした後、プロピレンを 430 mmHg 反応系に導入し、3時間反応後、反応成分を気相において採取しゴーレイカラムを使用して GC (FID) で分析した。

2.3 吸着速度の測定

触媒に対するプロピレンの吸着速度の測定には2.2で用いた定容反応装置をそのまま使用した。すなわち、触媒 1g を反応容器中に磁性ポートで入れ、室温で 1×10^{-4} mmHg まで排気し、さらに 100°C で2時間加熱排気し、到達真空度 1×10^{-4} mmHg まで排気後、温度を 50°C に下げ吸着を行なった。なお、プロピレンの初圧はすべてほぼ 370 mmHg であった。一定時間吸着後、圧力減少から吸着された気体のモル数を求め、Roginsky-Zeldovich 式⁷⁾より速度定数 k を算出した。

2.4 表面積および細孔体積の測定

表面積は通常の BET 法によった。細孔体積の測定は Benesi⁸⁾の方法によった。すなわち、触媒 1g を 15×20 mm の秤量びんに取り、130°C で数時間乾燥し、秤量した後径約 160 mm の真空デシケーターに入れる。デシケーター中には一定量の四塩化炭素と n -セタンの混合物が入っており、デシケーターの口は目盛付冷却トラップ、マノメーター、真空ポンプ等に連結されている。次に真空ポンプにより、四塩化炭素が蒸発してトラップに 10 ml

*1 この報文を「放射線照射固体酸触媒による酸触媒反応(第2報)」とする。

*2 前報(第1報)、佐野正勝、斎藤克紀、四ツ柳隆夫、青村和夫、工化、72、667 (1969)。

*3 Masakatsu SANO, Takao YOTSUYANAGI, Kazuo AOMURA 北海道大学工学部：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) 森川、工化、41、694 (1938)。

2) 小泉、日化、64、257、263、794 (1943)。

3) 斯波、尾崎、日化、74、295 (1953)；尾崎、日化、75、1、4、6 (1954)；77、888 (1956)。

4) 内田、今井、Bull. Chem. Soc. Japan, 35、989、995 (1962)；38、925 (1965)；41、45 (1968)。

5) 佐々木 治、北海道大学工学部修士論文 (1966)。

6) 佐野、斎藤、四ツ柳、青村、工化、72、667 (1969)。

7) Roginsky & Zeldovich, Acta Physicochem., 1, 499 (1934)。

8) H. A. Benesi, R. U. Bonnar, Anal. Chem., 27, 1963 (1955)。

集まるまで吸収させる。その後、そのまま室温で 10 時間吸着が平衡に達するまで放置する。デシケーターの蓋をとり、ただちに秤量びんに蓋をして秤量する。同時に空試験を行なって、秤量びん中の四塩化炭素量の補正を行ない、細孔体積を計算した。

2.5 赤外吸収スペクトル

日立製作所製 EPI 2 型赤外線分光光度計を用い、KBr 錠剤法により測定した。

3 実験結果

3.1 赤外線吸収スペクトルによる触媒表面状態

セミ共沈法で作製した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の赤外線吸収スペクトルを測定した結果、シリカ-アルミナ触媒と同じ場所に OH の伸縮振動 (3470 cm^{-1})、Si-O の伸縮振動 ($1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) および Si-O の変角振動 (800 cm^{-1}) に基づく吸収が認められ、酸化ニッケル添加による新しい吸収は認められなかった。しかし、Si-O による伸縮振動 ($1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) は酸化ニッケルの添加により低波数側にシフトしており(図 1)、このシフトの割合は、ニッケル添加量の増加により明らかに大きくなることが認められる。

図 1 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の赤外線吸収スペクトル

a: 0% Ni, b: 6.8% Ni, c: 12.6% Ni, d: 14.1% Ni

3.2 生成物の分布と触媒中のニッケル濃度との関係

気相成分は主として炭素数 4, 5, 6 のパラフィンおよびオレフィンよりなる。炭素数 6 のオレフィン主として 4-メチルペンテン類と *n*-ヘキセン類とよりなり、これに若干の 2-メチルペンテン類の生成が認められる。これらの生成経路は、Shephard⁹⁾の反応機構によって説明される。生成物の分布と触媒中のニッケル濃度との関係を図 2 に示す。ニッケル濃度の増加にしたがって気相中の (C_4+C_5) 成分は徐々に減少するが、一方、 C_6 成分は急激に増加し、ニッケル濃度 14.1% 付近で極大値をとる。 C_6 成分の変化については佐々木⁵⁾の実験結果とまったく同じ傾向を示すが、同実験において C_4 , C_5 成分を分析していない。 C_4 , C_5 成分はほぼ等量であることから、これらは主として 3 量体 C_6 の解重合により生成したものと考えられる。

触媒の種々の性状とニッケル濃度との関係を図 3 に示す。表面積および細孔体積は、ニッケル濃度の増加にともない図に示され

図 2 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の触媒組成と成分変化との関係

○, (C_4+C_5) 成分, ⊙, C_6 成分

図 3 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒の触媒組成と表面積、細孔体積および平均細孔径との関係

触媒: 600°C, 6 時間焼成

るように徐々に減少するが、平均細孔径 ($\bar{r}=4V/S$, $\bar{r}$ =平均細孔径 (Å), V =細孔体積 (ml/g), S =表面積 (m^2/g)) はニッケル濃度 7% 付近で最小値を示している。

3.3 触媒活性化温度と生成油成分との関係

触媒の活性化温度と生成油の成分変化との関係を図 4 に示す。 (C_4+C_5) 成分の生成量は、いずれも $400\sim 500^\circ\text{C}$ で極大値を示し、この点を境として活性化温度の上昇にともない急激に減少する。一方、 C_6 成分は 600°C で極大値を示し、以後活性化温度の増加にともない (C_4+C_5) 成分と同様に急激な減少を示す。

次に活性化温度と表面積、細孔体積および平均細孔径との関係を図 5 に示す。表面積および細孔体積は活性化温度の増加にともない減少するが、平均細孔径は図から明らかなように、 600°C で極大値を持つ曲線を示している。 300°C 焼成触媒の細孔体積が異状に小さい原因は、焼成温度が低いためにニッケルが完全に酸化ニッケルになっていないためと思われる。

3.4 触媒に対するプロピレンの吸着速度

シリカ-アルミナ触媒に対するプロピレンの吸着量の時間的変化の一例を図 6 に示す。この場合の吸着速度は、Roginsky-Zeldovich 式⁷⁾で整理されることがわかった。すなわち、

9) F.E. Shephard, J.J. Rooney, C. Kemball, *J. Catalysis*, 1, 379 (1962).

図4 成分変化と触媒活性化温度との関係 (Ni 6.8 wt%)
○: (C₄+C₅) 成分, ⊙: C₆ 成分

図5 触媒活性化温度と表面積、細孔体積および平均細孔径との関係 (Ni 6.8 wt%)

$$dV/dt = k \exp(-\alpha V) \quad (1)$$

ここで V =吸着量, t =時間, k =($V=0$)における吸着速度, α =定数である。(1)式を積分し, 初期条件 $t=0$, $V=0$ を代入すると

$$V = 2.303/\alpha \log(t+1/\alpha k) - 2.303/\alpha \log 1/\alpha k \quad (2)$$

(2)式において, k =定数, $1/\alpha k = t_0$ として $\log(t+t_0)$ 対 V をプロットすれば直線が得られる(図7)。このプロットの勾配 $2.303/\alpha$ から α を求めることができる。この結果とそれぞれの $\log(t+t_0)$ における V の値とから(2)式により k を求めた。このようにして求めた吸着速度 k と触媒中のニッケル濃度との関係を図8に示す。図から明らかなように, ニッケル濃度7%付近で吸着速度は, シリカ-アルミナのみの場合の約2倍となる。この

図6 シリカ-アルミナ触媒のプロピレン吸着量の時間的变化
初圧: 376 mmHg, 吸着温度 50°C, 触媒: 600°C, 6時間焼成

図7 吸着量 V と時間 $(t+t_0)$ との関係

図8 触媒組成とプロピレン吸着速度との関係
触媒: 600°C, 6時間焼成, 初圧: 376~379 mmHg

点以後ニッケル濃度の増加にともない吸着速度はかえって減少する。ニッケル濃度 14.1% 触媒の吸着速度は, シリカ-アルミナ触媒のそれよりも低下する。

シリカ-アルミナ触媒および 6.8% ニッケル含有触媒の Arrhenius プロットを図9に示す。シリカ-アルミナのみに比べてニッケル 6.8% の添加により, 活性化エネルギーが約2倍に増加する

図 9 吸着速度のアレニウスプロット

I : シリカ-アルミナ触媒, II : 酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒 (Ni 6.8 wt%)

ことがわかる。

4 考 察

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によりプロピレンの2量化反応を行なわせると、シリカ-アルミナの場合に比較して活性が増大すると同時に選択性に対する活性も増大することは、最近内田らの報告⁴⁾に見られる。その場合の触媒活性化機構および触媒作用機構の解明については、まだ不十分な点が多い。本報告では触媒活性化機構を究明するに先だって、まず触媒表面の性状について考察する。

4.1 触媒の表面状態

セミ共沈法で作製した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒上のニッケル原子の存在状態については、IR スペクトルにより検討する。図1に示されるように、Si-O伸縮振動を示す波数は、1000~1200 cm⁻¹の範囲内で低波数側にシフトしている。このことより、次のように推論される。Royら¹⁰⁾は層状構造をとるニッケルを含む種々のケイ酸塩を合成し、これの赤外吸収スペクトルを検討した結果、ケイ酸塩のアルミニウム原子を一部ニッケル原子で置換した化合物の吸収は、いずれも初めの吸収位置より低波数側にシフトすることを認めた。この理由として、彼らはケイ酸塩中のアルミニウム原子をニッケル原子が置換した場合には、Ni²⁺のより小さな分極力と、Al-O-Siのより大きな分極力との差によって波数のシフトが起こるものと考えた。著者らの実験結果においても、波数 1000~1200 cm⁻¹の範囲に吸収極大点を持つ Si-O伸縮振動のシフトは、ニッケルの添加により低波数側へ移動していることを認めたが、これも同様に触媒中のアルミニウム原子が一部ニッケル原子で置換されたためと考えられる。また、シリカ-アルミナ単独でもプロピレン重合能および吸着能を有するが、酸化ニッケルのみではこのいずれの能力をも持たないことがわかった。したがって、本触媒が重合能を示すのは、先に図1からその存在を推論したように、両成分が互いに置換した形で結合した化合物かあるいはこれに近い集合体のためと考えざるを得ない。尾崎ら⁹⁾はこのような化合物を活性表面と呼んでいる。この活性表面は当然酸化ニッケルとシリカ-アルミナとの接触面に存在する

ものと考えられるが、この接触面はシリカ-アルミナに対するニッケル濃度が増すにしたがって増加するが、それ以上ニッケルが増してもシリカ-アルミナとの接触面を増加することなしに、酸化ニッケル自身の表面のみを増すにすぎないものと考えられる。このことは、平均細孔径の測定結果からも同時に推定し得るところである。すなわち、図3から明らかなように、添加したニッケルの濃度が増すにしたがって、触媒の表面積および細孔体積はほぼ直線的に減少している。一方、平均細孔径はニッケル濃度7%付近で最低値をとるが、このことは、ニッケル原子はシリカ-アルミナ触媒の細孔径の大きい方より順次侵入していき、ニッケル量が7%以上になるとそれ以上細孔へは入らず、シリカ-アルミナ触媒表面上に酸化ニッケルとして凝集してくるためと考えられる。その結果、平均細孔径は再び増加してくるが、これはイオン結晶である純酸化ニッケルの平均細孔径(実測値 69.5 Å)に近づくためである。

平均細孔径と C₆ 成分生成率との関係については図10より明らかなように、触媒の細孔径はニッケル濃度および触媒活性化温度により変化するが、いずれも 41~43 Å の細孔径を有する触媒が最大の C₆ 成分生成率を示している。内田ら⁴⁾は、アルミニウ

図 10 触媒の平均細孔径と C₆ 成分(%) との関係

1: 純酸化ニッケル (600℃), 2: シリカ-アルミナ (600℃), 3: ニッケル 14.1% (600℃), 4: ニッケル 12.6% (600℃), 5: ニッケル 6.8% (600℃), 6: ニッケル 6.8% (500℃), 7: ニッケル 6.8% (700℃)

ムの濃度を種々に変えた酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒を用いてエチレンの重合を行なった場合に、触媒の平均細孔半径が最小の時触媒活性が最大であったと報告している。その時の細孔半径は 21 Å であるとしている。著者らの用いた触媒においても、プロピレンの低次重合反応における2量体の最大生成率を示す細孔直径は 42~43 Å であり、エチレン重合とプロピレン重合との差異はあるが、平均細孔径に関しては、内田らの実験結果とよく一致している。

4.2 触媒表面の性質

図8から明らかなように、触媒に対するプロピレンの吸着速度 k は、ニッケル濃度7%付近で最大を示し、この点以後、ニッケル濃度の増加にしたがって減少する。Peers¹¹⁾が解釈しているように、吸着速度が活性点の数 (n) の変化に依存するものと考えて、このことを

10) R. Roy, V. Stubican, Z. Kristallogr., 115, 200 (1961).

11) A. M. Peers, J. Catalysis, 4, 672 (1965).

$$n = n_0 \exp(-\alpha V) \quad (3)$$

(n_0 : V_0 の時の活性点の数, α : 定数) 式で表わされると仮定すると, 古市¹²⁾の提出している吸着反応の速度式

$$k = k_0 n_0 \exp(-E/RT) \quad (4)$$

(n_0 : 活性点の数, k : 吸着速度, k_0 : 定数) により, もし活性化エネルギーが一定であれば, k と n_0 は比例関係にあることになる。内田⁴⁾が報告しているように, この触媒の酸点を活性点と考えるならば, 酸点の数と吸着速度 k とをプロットすれば, 両者は直線関係を示すことが予想される。佐々木⁵⁾のキノリン吸着による酸量測定結果によると, 酸量は 0% Ni < 6.8% Ni < 12.6% Ni < 14.1% Ni のように, ニッケル量の増加により酸量は増加しているにもかかわらず, 初期吸着速度 k は前述のように極大点を有する変化を示し, 予想される結果とは必ずしも一致しない。この関係が満足されない原因としては, 酸点以外に他の種類の活性点が存在すること, および前に一定と仮定した吸着反応の活性化エネルギーも変化することなどが考えられる。

図 9 より, シリカ-アルミナ触媒単独および 6.8% ニッケル添加触媒の吸着反応の活性化エネルギーは, それぞれ 1.41 kcal/mol および 2.64 kcal/mol で与えられる。一般に活性化エネルギー (ΔE) は, 律速素反応の活性化エネルギー (ΔE_c) と速度決定平

衡反応 (ΔQ_d) との差, すなわち $\Delta E = \Delta E_c - \Delta Q_d$ で表わされる¹³⁾。吸着に際しては, まず触媒上にプロピレンが物理吸着し, 次に物理吸着の状態から化学吸着の状態に移行するものと考えられる。ここで用いた多孔性触媒の不均一反応から考えて, この場合物理吸着過程が速度決定平衡反応と考えられ, 物理吸着過程から化学吸着過程へ移行する過程が律速素反応と考えられる。したがって両触媒上におけるプロピレン吸着では, 速度決定平衡反応が吸熱反応あるいは (ΔE_c) より小さい発熱の反応であれば (ΔE) > 0 となって吸着速度は温度とともに増大する。前述した (4) 式から, 活性化エネルギーが大きくなると吸着速度は減少しなければならないはずである。しかし, 図 9 から明らかなように, この予想とは必ずしも一致しない。ただこの場合の吸着速度 k については活性点の数 n_0 に関する知見がまだ正確に得られていないので, 今後検討を要する問題を含んでいる。

以上のように, 吸着反応の活性化エネルギーが両方の触媒で著しく異なる原因としては, 触媒作用に関係する (1) 活性点の構造の安定性, (2) 異なった種類の活性点の生成, (3) 吸着ガスに対する親和性などがあり, これらを考慮して論じなければならないと思われる。

12) 古市隆三郎, 北海道大学学位論文 (1968)。

13) 化学, 22, 177 (1967)。

酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒によるプロピレンの低次重合反応^{*1,*2}

II. 活性点の性質

(昭和 44 年 6 月 4 日 受理)

佐野 正勝・四ツ柳 隆夫・青村 和夫^{*3}

セミ共沈法で調製した酸化ニッケル-シリカ-アルミナ触媒に γ 線を照射し, プロピレンの低次重合反応を行なった。未照射の場合に比較して, γ 線照射により生成物中の気相成分中には C_6 成分だけが增加し, 一方, ($C_4 + C_6$) 成分には変化がなかった。また, γ 線照射により触媒中の酸点には増加が認められないこと, 塩基 (n -ブチルアミン) による被毒処理によって, シリカ-アルミナ触媒単独では触媒活性が全然認められないにもかかわらず, 酸化ニッケルの添加によって触媒活性が認められることおよび水素還元処理によって活性が低下することなどの実験結果から, この種の触媒が高活性を示す原因は, 活性点となる酸点にばかり依存するのではなく, 酸点以外に寄与する活性点の存在を予想した。さらに予想された活性点を酸化ニッケル中の正孔と考えて, この種の触媒が高活性を示す原因について検討した。

1 緒 言

酸化ニッケル-シリカ-アルミナは, プロピレンの低次重合反応において高い活性を示し, 特に, 2 量体および n -オレフィンの選択性に対して, 高い活性を有することが報告されている¹⁻⁴⁾。

しかし, 触媒の活性化機構および 2 量体選択性に対する反応機構については, いまだ十分解明されているとはいえない状態である。

著者らは以前より純酸化ニッケルに対する γ 線照射効果を研究し, その固体表面の異なる性質を検討してきたが⁵⁻⁷⁾, さらに最近になって, シリカ-アルミナ触媒に γ 線を照射し, モデル反応として酸触媒反応であるプロピレン低次重合およびクメンクラッキング反応を選び, 活性向上と触媒作用機構について論じてきた⁸⁾。

*1 この報文を「放射線照射固体酸触媒による酸触媒反応 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 佐野正勝, 四ツ柳隆夫, 青村和夫, 工化, 72, 2393 (1969)。

*3 Masakatsu SANO, Takao YOTSUYANAGI, Kazuo AO-MURA 北海道大学工学部: 札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) 森川, 工化, 41, 694 (1938)。

2) 小泉, 日化, 64, 257, 263, 794 (1943)。

3) 斯波, 尾崎, 日化, 74, 295 (1953); 尾崎, 日化, 75, 1, 4, 6 (1954); 77, 888 (1956)。

4) H. Imai, H. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 989, 995 (1962); 38, 925 (1956); 41, 45 (1968)。

5) T. Yamashina, M. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1801 (1965)。

6) 山科俊郎, 佐野正勝, 日化, 87, 553 (1966)。

7) T. Yamashina, T. Nagamatsuya, M. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2257 (1968)。