



Title	酸化ニッケル・珪藻土触媒の研究：比較的高温におけるプロピレン接觸重合反應に對する速度式
Author(s)	川口, 信一
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 72-79
Issue Date	1955-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/22481">https://hdl.handle.net/2115/22481</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P72-79.pdf



# 酸化ニッケル・珪藻土触媒の研究

## 比較的高温におけるプロピレン接触 重合反応に対する速度式

川口 信一

(大阪市立大理工学部)

さきに酸化ニッケル・珪藻土触媒によるプロピレン接触重合反応を 0°C 定容で追跡し、得られた初速度に関する速度式を昨年触媒化学討論会に報告したが、その結論は次の通りであった。

(1) 反応に先行する van der Waals 吸着は数分以内に事実上平衡に達し、10 分以後数時間までの実測 (圧一時間) 曲線は所謂 Elovich 式

$$\frac{dq}{dt} = ae^{-aq} \quad (I)$$

で表現される。

(2) Elovich 積分式の直線図示の外挿から  $t=0$  における平衡吸着量 ( $v$ ) 及び初速度 ( $R_0$ ) を決定したが、この吸着量はまずまず van der Waals 吸着と見做し得るもので、初圧を広範囲に変えて求めたプロピレン吸着等温線は BET 式に適合する。

(3) 初速度の圧変化は形式的に BET 函数で表わされるが、初速度 ( $R_0$ ) を吸着量 ( $v$ ) に対して目盛ると横軸 ( $v_0$ ) を切る直線が得られ、

$$R_0 = k_1^0(v-v_0)$$

なる式が成立する。即ち触媒表面における「有効吸着量」に関し一次である。

(4) 「無効吸着量」 $v_0$  の触媒組成による変化は NiO 含量の増加に伴ないほぼ直線的で、一方見掛けの速度定数  $k_1^0$  は NiO 含量の減少と共に増大する。

(5) ここに得られた初速度は van der Waals layer から反応活性点への化学吸着の段階に対応するものと推論した。

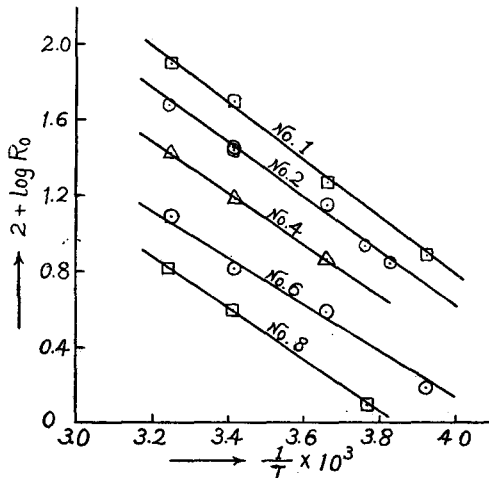
(6) *p*-dimethylaminoazobenzene をベンゼン溶液から吸着させると赤色を呈することより、この触媒が表面酸性を有することが明らかで、オレフィン重合反応がシリカ・アルミナ触媒における同様に carbonium ion mechanism で進行するものと考えた。

その後温度効果を調べて賦活エネルギーを求め、又比較的高温 (56°~140°C) における time course を表わす速度式を得たので、これらについて報告し御批判御教示を仰ぎたい。

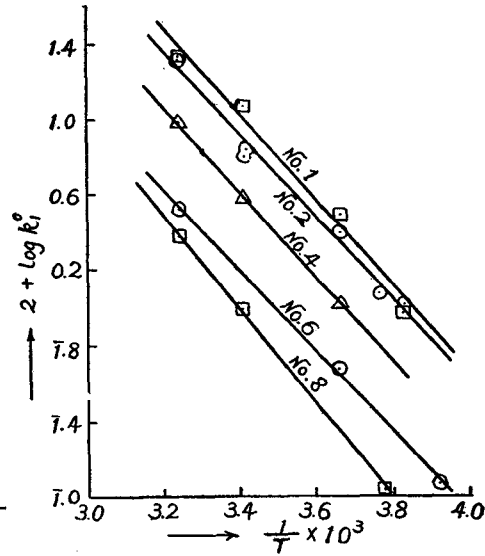
### [1] 比較的低温 (-18°~35°C) における初速度 に関する賦活エネルギー

前と同様に Elovich 式を用いて初速度を決定し Arrhenius plot を作ると第 1 図の如くなる。この際 van der Waals 吸着後の「反応に対する初圧」が大體揃う様に初圧を調節した。得られた見掛けの賦活エネルギーを第 1 表の上の行に示す。今化学吸着乃至反応に関与する

活性点の数及び「無効吸着量」 $v_0$ がこの温度範囲に於て変らないと仮定すれば、 $\log\left(\frac{R_0}{v-v_0}\right)$  vs.  $\frac{1}{T}$  plot から  $k_1^0$  に refer した賦活エネルギーが得られることになる。結果を第2図及び第1表の下の行に示す。



第 1 圖



第 2 圖

第 1 表 酸化ニッケル珪藻土觸媒に對するプロピレン化學吸着  
初速度の賦活エネルギー (-18~35°C)

觸 媒 番 號	1	2	4	6	8
酸化ニッケル %	8.6	18.0	38.3	56.6	79.5
$R_0$ に對する賦活エネルギー $E_1$ Kcal/mole	7.1	6.5	5.9	5.9	6.1
$k_1^0$ に對する賦活エネルギー $E_1$ Kcal/mole	9.2	10.2	10.5	10.1	11.2

孰れも觸媒組成による顕著な変化を示さない。

[2] 比較的高温 (56~140°C) における初速度に  
關する賦活エネルギー

No. 2 觸媒 (NiO, 18%) を用い実験温度を高めたところ、温度が高くなるにつれて Elovich 式の適応範囲が次第に短くなっていくのが認められた。即ち 56° (アセトン蒸気浴), 80° (ベンゼン) では 100 分前後まで, 100° (水) では 70 分くらいまで, 140° (キシレン) になると 50 分くらいまでしか適用出来なくなる。適応範囲が短くなるにつれ  $t=0$  への外挿の誤差が大きくなる懼れがあるが、得られた初速度  $R_0$ 、及び依然として  $R_0 = k_1^0(v-v_0)$  が成立し且つ  $v_0$  が変らないと仮定した場合の速度定数  $k_1^0$  は第3図の如く Arrhenius 式に合い、賦活エネルギー

は夫々

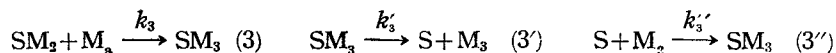
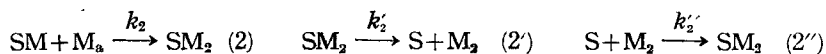
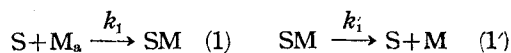
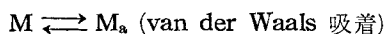
$$E_1' = 0.73 \text{ Kcal/mole,}$$

$$E_1 = 2.1 \text{ Kcal/mole}$$

となる。これは低温における  $E_1' = 6.5 \text{ Kcal/mole}$ ,  $E_1 = 10.2 \text{ Kcal/mole}$  に比し遙かに小さい値であるが, van der Waals layer における「有効吸着量」が  $35^\circ\text{C}$  と  $56^\circ\text{C}$  の間で不連続的に減少する為か, 或いはまた触媒表面自体にその因を帰すべきものか未だ明らかでない。

[3] 比較的高温 ( $56^\circ\sim 140^\circ\text{C}$ )  
における time course を  
表わす速度式の誘導

この様に反応温度が高くなるにつれて Elovich 式の適応範囲が短くなることは, 化学吸着にその後の反応段階が重なって来ていることを示唆する。今考え得る過程を列挙すると次の如くである。



ここに  $M$ ,  $M_a$  は気相及び van der Waals layer のプロピレン分子,  $S$ ,  $SM$ ,  $SM_2$  等は夫々裸の活性点及び monomer, dimer 等の surface complex を示す。従つてある時刻における over-all rate は最も一般的には

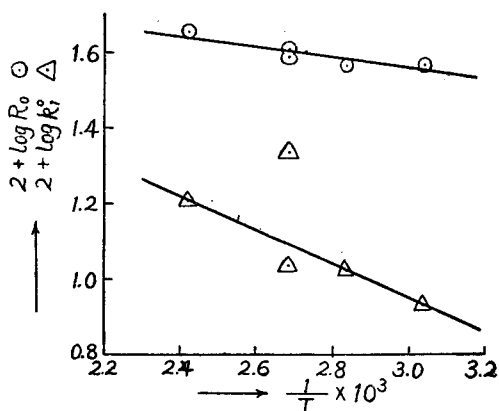
$$\text{Rate} = [M_a] \{k_1[S] + k_2[SM] + k_3[SM_2] + \dots\}$$

で与えられる。小泉氏の報告<sup>1)</sup>によれば, この触媒によるオレフィン重合反応の速度が monomer 分子量の増大に伴なつて顕著に減少し, エチレン, プロピレン, ブチレンでは大体 100:10:1 の比になる。この事実より上記 (2), (3) 等の附加反応段階の速度定数が  $k_2 > k_3 > \dots$  と順次小さくなると考え得る。従つてもし (1'), (2') 等の脱離が夫々相拮抗する (2), (3) 等の附加段階よりも遅い場合には, Surface complex は時間的に先ず  $SM$  から  $SM_2$ ,  $SM_3$  等が次第に多くなり, over-all reaction は非定常的に進行するであろう。これに反しもしどこかで附加反応よりも脱離の方が早くなるとそれ以後の附加反応は押えられ, 定常状態に到達するであろう。

この複雑な反応系の一般的な速度式を導くことは不可能で, 今ここに二三の簡単な場合についてのみ考えることにする。

Case 1. monomer の化学吸着 (1) と第一段の附加反応 (2) を含む速度式。

(3) 以下の附加反応及び dimer の脱離 (2') が無視し得る様な段階に対応する速度式を求



第 3 圖

める際、取扱いを容易にする為附加反応 (2) の速度が専ら [SM] によつて支配され、monomer 濃度  $[M_a]$  の変化には実質的に depend しないと仮定すると次の式が書ける。

$$-\frac{d\theta_0}{dt} = ae^{-a(1-\theta_0)} = \frac{a}{aat+1} \quad (\text{A})$$

$$\frac{d\theta_1}{dt} = ae^{-a(1-\theta_0)} - k_2\theta_1 \quad (\text{B})$$

$$\begin{aligned} -\frac{dp}{dt} &= X \left\{ ae^{-a(1-\theta_0)} + k_2\theta_1 \right\} \\ &= X \left\{ -2 \frac{d\theta_0}{dt} - \frac{d\theta_1}{dt} \right\} \end{aligned} \quad (\text{C})$$

ここに化学吸着速度を Elovich 式で表わし  $a$ ,  $a$  は定数,  $\theta_0$ ,  $\theta_1$  は裸の活性点 S 及び monomer complex SM の fraction で,  $X$  は単位換算因子である。

(A) より

$$\theta_0 = 1 - \frac{1}{a} \ln(t+t_0) + \frac{1}{a} \ln t_0; \quad t_0 = \frac{1}{aa}$$

これを (B) に代入し,  $t=0$  の時  $\theta_1=0$  の条件を用いて解くと

$$\theta_1 = \frac{e^{-(k_2t+k_2t_0)}}{a} \left[ \left\{ \ln(t+t_0) - \ln t_0 \right\} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(k_2t+k_2t_0)^i - (k_2t_0)^i}{i \cdot i!} \right]$$

従つて (C) より

$$\begin{aligned} \frac{a}{X}(P_0-P) &= \{ \ln(t+t_0) - \ln t_0 \} \{ 2 - e^{-(k_2t+k_2t_0)} \} \\ &\quad - e^{-(k_2t+k_2t_0)} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(k_2t+k_2t_0)^i - (k_2t_0)^i}{i \cdot i!} \end{aligned}$$

但し  $P_0$  は  $t=0$  における van der Waals 吸着平衡成立後の「反応に対する初圧」である。右辺第 2 項無限級数の leading term は  $k_2t$  であるが第 1 項に対して無視すると

$$\frac{a}{X}(P_0-P) = \{ \ln(t+t_0) - \ln t_0 \} \{ 2 - e^{-(k_2t+k_2t_0)} \}$$

之を変形すると

$$\log \left[ 2 - \frac{\frac{a}{X}(P_0-P)}{2 \cdot 3 \{ \log(t+t_0) - \log t_0 \}} \right] = - \frac{k_2t + k_2t_0}{2 \cdot 3} \quad (\text{II})$$

を得る。従つて定数を適当に選べば左辺の函数が時間に対して直線になる筈である。しかし実測 (圧—時間) 曲線の初期部分に Elovich 式を適用することは  $k_2(t+t_0) \approx 0$  としていることであり, それから得られた  $t_0$ ,  $a/X$ ,  $P_0$  の値を用いれば, 初期の Elovich 式適用範囲に於ては (II) 式は成立しないであろう。又見掛けの速度定数  $k_2$  は monomer 濃度  $[M_a]$  を含む故, 初圧をいろいろ変えた場合 BET 函数の様な圧変化を示すだろうと期待される。

次に (2) 反応が進行して dimer complex  $SM_2$  が増して行くと, それに続く附加反応 (3) 又は dimer の脱離 (2') の寄与が次第に増大すると考えられる。

**Case 2.** 附加反応 (2) と (3) を含む速度式

$k_3 \gg k_2$  即ち dimer の脱離 (2') が附加反応 (3) に比し十分遅い場合には、先ず (2) に (3) が重なつて測定にかかることになる。今簡単の為 monomer が極めて速かに吸着平衡に達し、 $t=0$  において平衡吸着率  $\theta_1^0$  をとり、そして反応経過に伴ないこの活性点被覆率が全体として変わらないと仮定すると、Case 1 と同様に速度式は次の如くなる。

$$-\frac{d\theta_1}{dt} = k_2\theta_1 \quad (D)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_2\theta_1 - k_3\theta_2 \quad (E)$$

$$\begin{aligned} -\frac{dP}{dt} &= X(k_2\theta_1 + k_3\theta_2) \\ &= X\left(-2\frac{d\theta_1}{dt} - \frac{d\theta_2}{dt}\right) \end{aligned} \quad (F)$$

(D) より

$$\theta_1 = \theta_1^0 e^{-k_2 t}$$

これを代入して (E) を解くと ( $t=0$  で  $\theta_2=0$ )

$$\theta_2 = \frac{\theta_1^0}{1-K} (e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t}); \quad K = \frac{k_3}{k_2}$$

従つて (F) より

$$\frac{1}{X\theta_1^0} (P_0 - P) = \frac{1-2K}{1-K} (1 - e^{-k_2 t}) \left\{ 1 + \frac{1}{1-2K} \left( \frac{1 - e^{-k_3 t}}{1 - e^{-k_2 t}} \right) \right\}$$

を得る。そして  $k_2 t$ ,  $k_3 t$  がともに 1 より十分小さい時は

$$\frac{1 - e^{-k_3 t}}{1 - e^{-k_2 t}} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_3}{2k_2} (k_2 - k_3) t + \dots$$

$$= K \left[ 1 + \frac{1}{2} (k_2 - k_3) t + \dots \right]$$

$$\cong K$$

$$\therefore \frac{1}{X\theta_1^0} (P_0 - P) = 1 - e^{-k_2 t} \cong \frac{k_2 t}{1 + k_2 t}$$

$$\therefore P_0 - P = \frac{X\theta_1^0 k_2 t}{1 + k_2 t}$$

之を変形すると

$$\frac{1}{P_0 - P} = \frac{1}{X\theta_1^0} + \frac{1}{X\theta_1^0 k_2} \frac{1}{t} \quad (III)$$

即ち  $\frac{1}{P_0 - P}$  が  $\frac{1}{t}$  に対して直線 plot を与える筈である。そして縦軸を切る截片と傾斜の比から  $k_2$  が得られる。

**Case 3.**  $k_2 \gg k_3$ ,  $k_3$  即ち monomer の化学吸着平衡が成立し、dimer の脱離 (2') が附加反応 (2), (3) に比し十分速い場合には、比較的すみやかに定常状態に達して (2) が律速的になり、over-all reaction は一定の活性点被覆率  $\theta_1$  にて、van der Waals 吸着と同じく気相圧

に関する 1 以下の次数で進行するであろう。

**Case 4** 附加反応 (2) と dimer の脱離 (2') を含む速度式

$k_2 > k'_2 \gg k_3$  の場合即ち附加反応 (3) が無視出来るが附加反応 (2) は脱離 (2') より速いという場合には、定常状態に達すれば dimer の脱離 (2') が律速的になるであろうが、その前に (2) と (2') が重複して測定にかかってくる段階があると期待される。Case 2 と同様に速度式をたてると

$$\begin{aligned} -\frac{d\theta_1}{dt} &= k_2\theta_1 - k'_2\theta_2 \\ \frac{d\theta_2}{dt} &= k_2\theta_1 - k'_2\theta_2 \\ -\frac{dp}{dt} &= X(k_2\theta_1 + k'_2\theta_2) \end{aligned}$$

Case 2 と異なる点は dimer の脱離によつて空いた活性点が速かに monomer によつて吸着され SM complex が再生されることである。Case 2 と同様活性点被覆率  $\theta_1^0$  が反応経過によつて変わらないとすると

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_1^0$$

従つて

$$-\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = (k_2 + k'_2)\theta_1 - k'_2\theta_1^0 \quad (\text{G})$$

$$-\frac{dp}{dt} = X\{(k_2 - k'_2)\theta_1 + k'_2\theta_1^0\} \quad (\text{H})$$

(G) より

$$\theta_1 = \frac{k'_2}{k_2 + k'_2}\theta_1^0 + \frac{k_2}{k_2 + k'_2}\theta_1^0 e^{-(k_2 + k'_2)t}$$

これを (H) に代入して積分すると

$$\frac{1}{X\theta_1^0}(P_0 - P) = \frac{2k_2k'_2}{k_2 + k'_2}t + \frac{k_2(k_2 - k'_2)}{(k_2 + k'_2)^2}\{1 - e^{-(k_2 + k'_2)t}\}$$

Case 2 と同様  $(k_2 + k'_2)t$  が 1 に比し十分小さい場合につき

$$1 - e^{-(k_2 + k'_2)t} \doteq \frac{(k_2 + k'_2)t}{1 + (k_2 + k'_2)t}$$

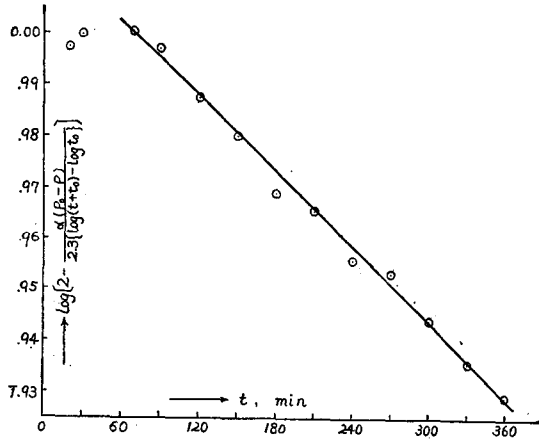
とおくと

$$\frac{1}{X\theta_1^0}(P_0 - P) = k_2t \left\{ \frac{1 + 2k'_2t}{1 + (k_2 + k'_2)t} \right\}$$

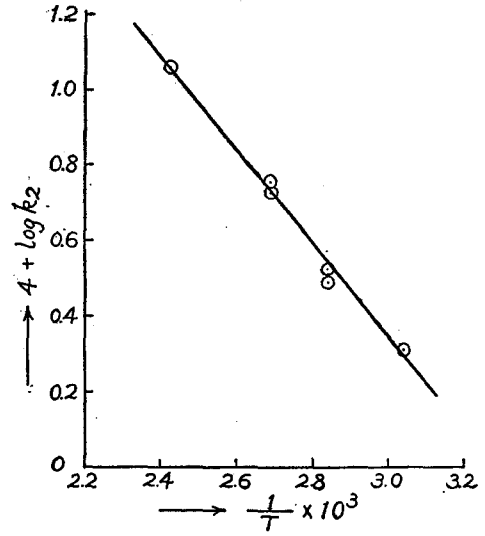
両辺の逆数をとると近似的に

$$\frac{1}{P_0 - P} \doteq \frac{k_2 - k'_2}{X\theta_1^0 k_2} + \frac{1}{X\theta_1^0 k_2} \cdot \frac{1}{t} \quad (\text{IV})$$

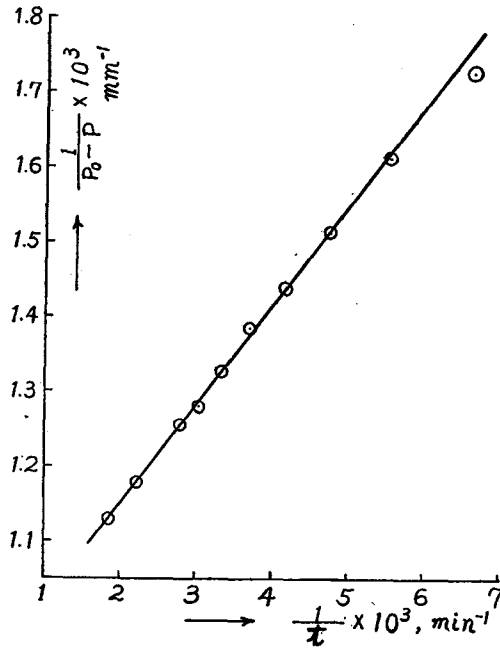
と (III) 式と同じ形にすることが出来る。従つて  $\frac{1}{P_0 - P}$  vs.  $\frac{1}{t}$  の直線 plot を得ても, mechanism が Case 2 又は Case 4 のいずれに該当するか即断することは出来ない。



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

## 〔4〕 測定値に対する速度式の適用

先に掲げた触媒 No. 2 (NiO, 18%) について得た (圧-時間) 曲線に対し速度式 (II) を適用すると, 第4図に一例を示す如く良く適合して直線が得られる。そして各温度において得られた附加反応 (2) の見掛けの速度定数を示すと第2表の如くなる。

第2表 速度式 (II) の適用によつて得られた  
附加反応 (2) の見掛けの速度定数  $k_2$

実験番号	温度 (°C)	測定時間範囲	(II) 式適應範圍	$k_2$ (min·g) <sup>-1</sup>
133	56	5時間まで	70分~5時間	$2.0_5 \times 10^{-4}$
124	80	6 "	50"~6 "	$3.3_3$ "
129	80	6 "	130"~6 "	$3.2_2$ "
131	100	6 "	70"~6 "	$5.3_2$ "
127	100	9 "	70"~4 "	$5.6_7$ "
134	140	4 "	70"~4 "	11.5 "

$k_2$  に対する Arrhenius plot (第5図) から見掛けの賦活エネルギーとして

$$E_2' = 5.7 \text{ Kcal/mole}$$

を得る。

この様に各温度において4~6時間までの測定結果は初期部分を除き速度式 (II) で再現出来る。そしてこれらに対して (III), (IV) の型の速度式を採用しても直線 plot は得られない。

速度式 (III), (IV) はその誘導の仮定より見ても, 当然 (II) 式の合わなくなる実験後期に対して適用すべきである。残念ながら現在までのところ長時間測定結果を持たないが, 唯一つの例 Run-127 に対し (III), (IV) の型の plot を行くと, 第6図の如く9時間までの測定値一ぱいによくあてはまる。

以上の結果より見て, 酸化ニッケル・珪藻土触媒によるプロピレン触媒重合反応は, 140°C 以下の温度では容易に定常状態に達しない複雑な反応経過を示し, 先ず van der Waals 吸着に続いて化学吸着が優先し, 次には表面における dimerization が主になつてくる。そして trimer 生成反応或いは dimer 脱離の過程が実測速度に寄与してくるのは更に遅れる様である。

## 文 献

- 1) 小泉正夫, 「化学の研究」第9集, 第33頁 (1951).