



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化物触媒によるポリオレフィンの合成に関する研究（第1報）：モリブデンおよびクロム系触媒によるポリエチレンの合成
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 29, 35-51
Issue Date	1962-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40696
Type	departmental bulletin paper
File Information	29_35-52.pdf



酸化物触媒によるポリオレフィン の合成に関する研究 (第1報)

モリブデンおよびクロム系触媒による
ポリエチレンの合成

大 塚 博
青 村 和 夫
中 山 雄 二 郎

Studies on the Polymerization of α -Olefins

I. The Polymerization of Ethylene in the presence of Metal Oxide Catalysts

Hiroshi OHISUKA
Kazuo AOMURA
Yūjiro NAKAYAMA

Abstract

Ethylene was polymerized to high molecular polymers in the presence of metal oxide catalysts under medium pressure. Molybdenum trioxide on alumina gel and chromium trioxide on silica-alumina gel were used as the catalysts. The optimum conditions for the activation of the catalysts were as follows.

- a) $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst :
Activation Temperature : 450°C
Activation Time : 1-6 hr
Flow of Hydrogen : 30 ℓ /50 cc cat./hr
- b) $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst :
Activation Temperature : 500°C
Activation Time : 5 hr
Flow of Air : 5 ℓ /50 cc cat./hr

In the case of the pressure polymerization of ethylene, sodium metal was successfully used as a promotor for the metal oxide catalysts.

In the presence of the promoted $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst the best results were obtained. The experimental data are shown below :

- 1) Catalyst.
Catalyst used : 10 g
Cr-metal content of the catalyst : 3.5%
Activation temperature : 500°C
Activation time : 2 hr

- Activation gas : air : 5 l/50 cc cat./hr
 Sodium metal added : 10 g
- 2) Polymerization Experiment.
 Reaction temperature : 150°C
 Reaction pressure : 50 kg/cm²
 Reaction time : 2 hr
 Soluvent : Xylene : 200 cc
 Yield of solid polymer : 7.7 g/g cat.
- 3) Apparatus.
 A 50 cc autoclave with a magnetic stirrer.
- 4) Physical Properties of the Solid Polymer.
 Normal heptane soluble part : 25 wt %
 Xylene soluble part : 60 wt %
 Average molecular weight : (5-15) 10⁴
 Softening point : 130°C
 Crystallinity : 85%

(Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Engineering,
 Hokkaido University, Sapporo, Japan)

目 次

1. 緒 言	2
2. 実験装置および実験方法	3
2.1 触媒および原料オレフィン	3
2.2 常 圧 重 合	3
2.3 加 圧 重 合	4
2.4 物 性 の 測 定 法	4
3. 常圧重合による予備実験	5
3.1 酸化モリブデン—アルミナ触媒	5
3.2 酸化クロム—シリカアルミナ触媒	7
4. クロム系触媒による加圧重合	9
4.1 助触媒ナトリウムの添加量の影響	9
4.2 触媒活性化温度の影響	12
4.3 重合反応条件の影響	13
5. 加圧重合におけるモリブデン系触媒に対する助触媒添加の影響	15
6. 総 括	16

1. 緒 言

本研究は α -オレフィン、特にエチレン、プロピレンを原料として新しい中圧重合法によって、ポリエチレン、ポリプロピレンを合成することを目的としている。

低圧法および中圧法による α -オレフィン重合反応の特性は無分枝、高密度、高結晶性でしかも非常に高分子量のポリマーを生成することである。また、同時にエチレンの場合には線状

ポリマー、プロピレンの場合には立体規則性ポリマーが得られると云う特徴を有する。

中圧法の高分子ポリオレフィン重合反応に使用される触媒としてはクロム、モリブデン等の酸化物が知られている。

酸化モリブデン-アルミナ系触媒を使用する方法 (Standard 法), 酸化クロム-シリカアルミナ系触媒を主体として使用する方法 (Phillips 法) 等が特許に見られるが, それらの実施例^{11)~16)}はきわめて簡略に記述されているにすぎない。また, 2, 3 発表されている文献^{11), 12)}においても最も重要な触媒の製造法, 触媒活性化条件, 重合反応条件などについてはほとんど記載されていない。

本報の研究はモリブデンおよびクロムの両系統の触媒によるエチレンの重合反応を, 特に触媒活性化条件と助触媒添加の影響に着目して検討したものである。

2. 実験装置および実験方法

2.1 触媒および原料オレフィン

a) 酸化クロム-シリカアルミナ系触媒

SiO-Al₂O₃: 米国製 Fluid Cracking Catalyst を使用した。

CrO₃-SiO₂-Al₂O₃: 上記 SiO₂-Al₂O₃ を CrO₃ (市販 1 級品) 水溶液に浸し, 均一に CrO₃ が付着するようによく攪拌し, 100°C のオープン中で恒量になるまで乾燥する。この場合水溶液の CrO₃ の濃度を変化させることにより CrO₃ 含有率の異なる触媒を調製することができる。オートクレープによる加圧重合においては, この粉末状触媒をそのまま使用し, 固定床常圧重合においては, この粉末状触媒を成型機により直径 5 mm, 高さ 4 mm の円筒形に成型して使用した。

b) 酸化モリブデン-アルミナ系触媒

MoO₃-Al₂O₃: 米国製 Fluid Hydroforming 触媒 (MoO₃ 含有率 8%) を使用した。固定床常圧重合においては, クロム系触媒の場合と同様に粉末状触媒を成型機により直径 5 mm, 高さ 4 mm の円筒形に成型して使用した。

c) 原料オレフィン

エチレン: ボンベ詰の液化エチレン (三菱油化四日市工場製) でガスクロマトグラフによる分析結果 99.8% 以上の純度を有するものである。

2.2 常圧重合

触媒を活性化するには先ず成型触媒あるいは粉末触媒の一定量を測って石英管に入れる。MoO₃-Al₂O₃ 触媒の場合には電気炉により石英管中の触媒温度を一定に保ち, ボンベから乾燥水素ガスを一定流速で所定時間通すことにより MoO₃-Al₂O₃ 触媒を適当な低原子価状態に還元して活性化する。CrO₃-SiO₂-Al₂O₃ 触媒の場合には同様に触媒温度を一定に保ち, 乾燥空気を一定流速で所定時間通すことにより適当の原子価状態まで酸化して活性化する。触媒の活性化

後、触媒を充填した反応管を所定の重合温度に調節し、エチレンを一定流速で反応管に導入し重合反応を行なわせる。重合反応は発熱反応のため、反応開始と共に温度が上昇するので、所定の重合温度より5°C程度低い状態から反応を開始する。重合反応終了後常温まで放冷して反応管より触媒を取り出す。この場合の生成ポリマーはすべて触媒に付着しているため触媒の重量増加を測定し生成ポリマー量を算出する。触媒に付着したポリマーをn-ヘプタン、つぎにキシレンで抽出を行ない、生成ポリマーを液状部、n-ヘプタン抽出部、キシレン抽出部、抽出残部に分離する。n-ヘプタン、キシレンで抽出されたポリマーをよく乾燥し、軟化点、比粘度を測定する。

2.3 加圧重合

MoO₃-Al₂O₃ 触媒あるいは CrO₃-SiO₂-Al₂O₃ 触媒を粉末のまま石英管に入れ管状電気炉により常圧重合と同じ方法で活性化する。活性化後の触媒は空気中にさらされることなく溶剤と共にオートクレーブに仕込まれる。使用したオートクレーブは容量 500 cc、電磁攪拌式のもので触媒および溶剤を入れた後フランジを閉めオートクレーブ内の空気を 15 kg/cm² の窒素で 4 回置換する。つぎにオートクレーブを加熱し、攪拌しながら所定の反応温度に達したなら原料オレフィンを導入する。重合反応が進行し反応圧力が所定値以下に低下したなら元の圧力になるまで原料オレフィンを導入する。所定時間の反応が終了したならオートクレーブを一夜放置し室温まで冷却する。未反応ガスはガスメーターを通して抜き出し計量される。ガス抜き後オートクレーブを開く。助触媒に金属ナトリウムを添加した場合はメタノールを加えてこれを分解する。溶剤から固体ポリマーと触媒混合物を濾別分離し、減圧乾燥後秤量する。この固形物重量から触媒の重量を差し引いたものが固体ポリマーの得量である。

固体ポリマーと触媒の混合物を常圧重合の場合と同様の溶剤により抽出分離する。抽出ポリマーの物性測定は常圧重合の場合と同じである。

2.4 物性の測定法

a) 軟化点

内径 1 mm、長さ 60 mm の硝子毛細管に試料粉末を入れ、硫酸浴中で加熱して試料が軟化溶解し始める温度を測定し軟化点とした。

b) 比粘度および分子量

比粘度は Ubbelohde 型希釈粘度計 (下部球の容量 80 cc) により下記のような条件で測定した。

測定温度： 135°C±0.3°C

溶 媒： 酸化防止剤として 0.1 wt % の Phenyl-β-naphyl amine を含むデカリン。

恒温槽： 熱媒体にグリセリンを使用した。

分子量の計算式は下記の関係式¹⁹⁾によった。

$$[\eta] = 5.10 \times 10^{-4} \times \bar{M}_n^{0.725}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} : \text{固有粘度}$$

$$[\eta_{sp}] : \eta_r - 1 \quad \eta_r = \frac{t}{t_0}$$

t : 溶液の流下時間

t_0 : 溶媒の流下時間

$[\bar{M}_n]$: 分子量

比粘度の測定は窒素気流中で行なった。

3. 常圧重合による予備実験

本章においては、常圧重合による予備実験によって、モリブデン系、クロム系両触媒の活性を観察した結果を述べる。

モリブデン系触媒については、触媒還元時間と重合反応温度の影響を観察し、クロム系触媒については、媒触のクロム含有率、重合反応温度の影響、並びに触媒活性の経時変化をみた。なを、両系触媒による常圧重合ポリマーの溶剤抽出結果を記録した。

3.1 酸化モリブデン-アルミナ触媒

a) 還元時間の影響

モリブデンは MoO_3 という6価の型でアルミナと結合しており、オレフィン重合触媒として活性を有するためにはこれを還元してモリブデンを不安定な低原子価状態にしなければならない。触媒の還元状態は、還元温度と還元時間に支配される。還元温度を一応 450°C に一定し、還元時間のポリマー収率およびオレフィン変換率に対する影響を調たのが第1表である。

第1表 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の水素還元時間の影響

水素還元時間 (hr)	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	触媒量 (g)	全ポリマー量 (g)	触媒1g当り 生成ポリマー量 (g)	変換率 (%)
0	100	33.5	1.8	0.054	15.1
0.5	150	36.5	3.8	0.104	29.1
1	150	35.5	7.7	0.217	60.7
2	150	35.7	7.6	0.213	59.6
3	150	35.8	7.8	0.217	60.7
4	150	35.2	7.7	0.218	61.0
6	150	38.8	8.3	0.214	59.8
9	150	34.0	2.1	0.064	17.4
12	150	34.5	0.3	0.009	2.4

送入エチレン量 N.T.P. 10 ℓ (12.5 g)

反応管内径: 22 mm, 30 ℓ H_2 /50 cc cat./hr

還元温度 450°C , エチレン空間速度 40

第1表の結果より水素還元時間は1~6時間が適当であると言う結論が得られる。それ以上時間を増すと還元が進みすぎて重合反応に対して不活性な金属モリブデンの生成が多くなるため触媒活性はかえって低下している。

水素還元時間1~6時間の範囲ではほぼ等しい重合活性の触媒の得られることから MoO_3 の還元による変化, すなわち, モリブデンの低原子価状態への遷移は比較的速かにおこり, その後かなり長時間その状態を持続することが考えられる。

水素還元によって MoO_3 単結晶からモリブデン粒子の生成する経過を電子顕微鏡, 電子回析によって研究した文献¹⁴⁾によっても, 常圧, 500°C における5分間の還元で MoO_3 が MoO_2 と Mo に変化すると報告されている。また, 担体使用の影響についてはアルミナ担体に付着した MoO_3 は MoO_3 単独の場合よりも還元が困難であるが, これは MoO_3 が単に担体上に分散されて付着しているだけでなく, 担体のアルミナとある程度結合しているためと思われる。

b) 重合反応温度の影響

モリブデン触媒について反応温度の影響を観察した実験結果を第2表に示す。反応温度 150°C 付近で最大のエチレン変換率(約60%)が得られるが, 反応温度の上昇とともにポリマーの分子量は低下する傾向がある。

第2表 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒による常圧重合

I. 反応温度の影響

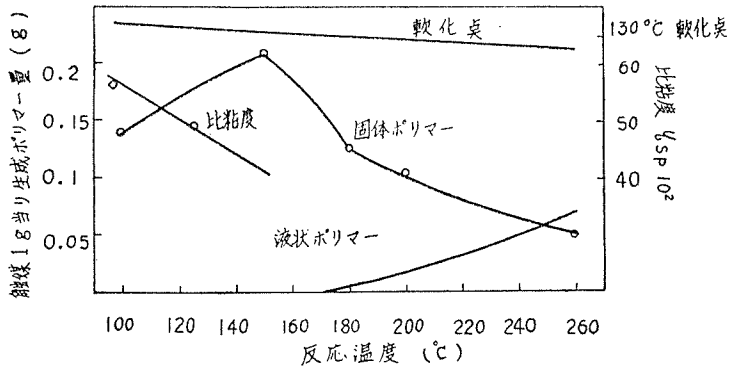
実験番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	触媒量 (g)	全ポリマー量 (g)	触媒 1g 当り 生成ポリマー量 (g)	エチレン変換率 (%)
63	100	36.0	5.0	0.14	38.8
64	120	35.7	5.3	0.15	41.6
82	140	34.0	6.0	0.18	49.6
56	150	35.8	7.8	0.22	60.7
83	160	34.5	6.0	0.17	48.7
68	180	35.3	4.3	0.12	34.2
61	200	30.3	3.8	0.13	35.2
71	230	35.0	3.2	0.10	25.6
62	260	35.0	3.6	0.10	28.8

送入エチレン量 N.T.P. 10 ℓ 触媒の水素還元条件 450°C , 3 hr, 30 ℓ $\text{H}_2/50$ cc cat./hr S.V. 40

II. 生成ポリマー抽出試験

実験番号	反応温度 ($^\circ\text{C}$)	全ポリマー量 (g)	液状部		n-ヘプタン抽出部		キシレン抽出部		抽出残部	
			g	%	g	%	g	%	g	%
63	100	5.0	0	0	0	0	1.1	22.0	3.9	78.0
56	150	7.8	0.1	1.3	0.2	2.6	1.0	12.8	6.5	83.3
68	180	4.3	0	0	0.6	14.0	1.0	23.3	2.7	62.7
61	200	3.8	1.0	26.3	0.2	5.3	1.6	42.1	1.0	26.3
62	260	3.6	2.4	66.7	0.2	5.6	0.3	8.3	0.7	19.4

抽出時間 24 hr

第1図 MoO₃系触媒による生成ポリマーの性状

3.2 酸化クロム-シリカアルミナ触媒

a) 触媒のクロム含有率の影響

クロムの6価より3価への移行が500°Cにおいて最もおこり易いことが知られている^{15),16)}ので活性化温度は500°Cに一定し、この温度で内径22mmの反応管に充填した触媒50ccに5ℓ/hrの乾燥空気を5時間通した場合の媒触のクロム含有率の影響について実験を行なった結果が第3表である。

第3表 CrO₃-SiO₂-Al₂O₃触媒のクロム含有率の影響

実験番号	Cr含有率* (%)	反応温度 (°C)	触媒量 (g)	全ポリマー量 (g)	触媒1g当り生成ポリマー量 (g)	エチレン変換率*** (%)
30	0	100	22.5	0	0	0
31	0.5	100	21.0	2.5	0.119	11.9
8	1.5	100	23.0	9.0	0.391	39.1
17	3.0	100	23.0	7.5	0.326	32.6
36	3.5	100	25.1	9.6	0.382	38.2
23	10.0	100	31.0	9.0	0.290	29.0
7	2.3	150	19.0	4.0	0.211	21.1
19	3.5	150	25.0	6.0	0.240	24.0
22	10.0	150	34.0	7.0	0.206	20.6

* 触媒全量中の金属クロム%

*** 触媒25gとして換算

第3表の結果よりクロム含有量が1.5~3.5%の場合に最も高いエチレン変換率を与えている。

酸化クロム-シリカアルミナ触媒の場合も、モリブデン-アルミナ触媒の場合と同様に活性化によりクロム原子価に変化が生ずるもので、調製した触媒中のクロムの原子価は6価(CrO₃)の形であるが、活性化の進行と共に低原子価の不溶性酸化物(Cr₂O₃)に変化する。同時にシリカアルミナは結合水の一部を放出し、さらに細孔構造に変化を生ずる。この場合クロムの形

第4表 CrO₃-SiO₂-Al₂O₃ 触媒による常圧重合

I. 反応温度の影響

実験番号	反応温度 (°C)	Cr 含有率 (%)	触媒量 (g)	全ポリマー量 (g)	触媒 1g 当り生成ポリマー量 (g)	エチレン変換率 (%)
34	60	3.5	23.0	2.0	0.087	8.7
35	80	3.5	23.0	3.0	0.130	13.0
36	100	3.5	25.1	9.8	0.391	39.1
6	120	2.3	21.5	7.0	0.326	32.6
21	130	3.5	27.0	6.0	0.222	22.2
19	150	3.5	25.0	6.0	0.240	24.0
11	180	1.0	15.0	3.0	0.200	20.0
20	200	3.5	29.0	2.0	0.069	6.9

送入エチレン量 N.T.P. 20 ℓ

触媒活性化条件 500°C, 5 hr, 5 ℓ dry air/50 cc cat./hr

エチレン空間速度 S.V. 40

II. 生成ポリマーの抽出試験

実験番号	反応温度 (°C)	全ポリマー量 (g)	液状部		n-ヘプタン抽出部		キシレン抽出部		抽出残部	
			g	%	g	%	g	%	g	%
36	100	9.8	0.2	2.0	1.5	15.3	4.3	43.9	3.8	38.8
6	120	7.0	0.4	5.7	1.5	21.4	3.0	42.9	2.1	30.0
21	130	6.0	0.2	3.3	1.0	16.7	1.7	28.3	3.1	51.7
19	150	6.0	2.2	36.6	1.5	25.0	1.6	26.7	0.7	11.7

抽出時間 24 hr

態が全て CrO₃, Cr₂O₃ の場合には触媒活性を示さず, また担体を使用しない場合には CrO₃ は 260°C ですでに Cr₂O₃ に変化することより考えてここでもシリカ-アルミナの作用が触媒活性に大きな影響を与えているものと考えられる。

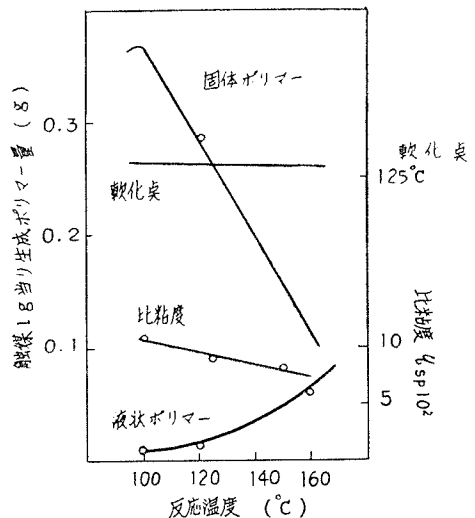
b) 重合反応温度の影響

クロム系触媒について反応温度の影響を観察した結果を第4表に示す。

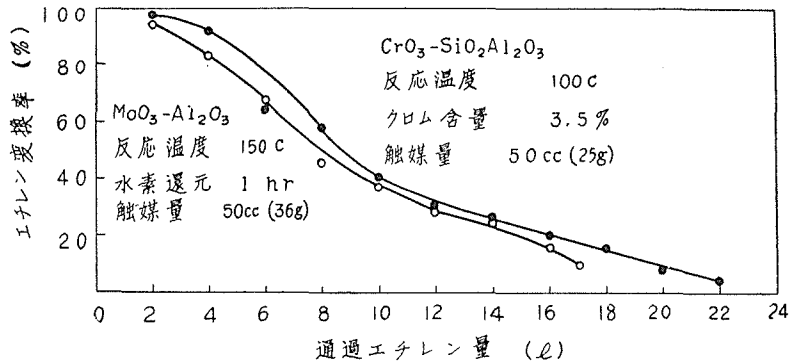
クロム系触媒は 100°C において最大のエチレン変換率を与えるが, 常圧変換率の点ではモリブデン系の触媒に劣る。反応温度が高くなるとポリマーの平均分子量が減少する傾向はモリブデン系触媒の場合と同じである。

c) 触媒活性の経時変化

触媒層に導かれるエチレン 1 ℓ ごとにその変換率を測定し, 時間とともに触媒活性が変化する



第2図 CrO₃ 系触媒による生成ポリマーの性状



第3図 クロム系触媒活性の経時変化

状態を調た。その結果を第3図に示す。

第3図に示されるように反応開始時におけるエチレン変換率(通過エチレン1ℓごとの反応率)はほとんど100%であるが、エチレン導入量が増加するにしたがって減少し、20ℓのガスが触媒層を通過した後はほとんど反応が起らない。これは生成したポリマーが触媒表面に付着して脱離せず、触媒の活性点を被覆しているために反応時間が経過して生成ポリマーが増加するにしたがって触媒活性が低下するものと思われる。

触媒の活性低下についてはモリブデン系触媒、クロム系触媒共に同一の傾向を有するが、これは固体触媒を使用する場合には触媒よりポリマーの脱離がなければ触媒g当たりの生成ポリマー量に限界があること、および、この両触媒ではその限界量がほぼ等しいことを示している。従って、本章の常圧重合実験におけるごとく、触媒を固定床の形で使用することは、触媒に付着するポリマーを比較的短時間で除去し得る触媒の再生法が発見されない限り、不利である。

4. クロム系触媒による加圧重合

クロム(金属クロムとして)3.5%を含有するCrO₃-SiO₂-Al₂O₃触媒を500°Cにおいて、2時間並びに6時間活性化した2種の触媒について、その各10gを使用して、反応温度150°C、反応圧力50kg/cm²、反応時間4時間の条件で、キシレン200ccを溶剤として加圧重合実験を行なったが殆んどポリマーが生成しなかった。(第5表、実験番号306, 383)

それで助触媒の添加について研究した結果、金属ナトリウムが助触媒として最も効果的に作用することを発見した。本章においては金属ナトリウム添加クロム系触媒による加圧重合実験について述べる。

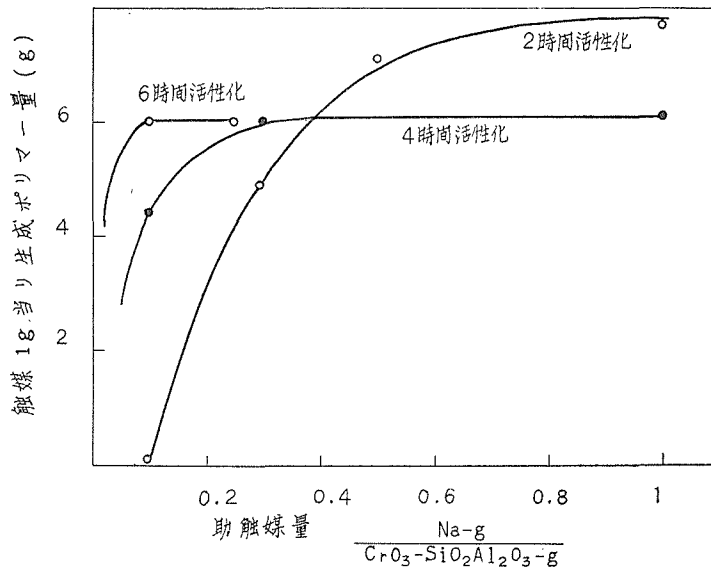
4.1 助触媒ナトリウムの添加量の影響

助触媒ナトリウム添加量のポリマー生成量並びにポリマーの性状に対する影響を第5表、第6表および第4図に示す。

第 5 表

実験番号	Na 添加量 (g)	触 媒 量 (g)	活 性 化 時 間 (hr)	反 応 時 間 (hr)	生 成 量 (g)	触 媒 1g 当 り 生 成 量 (g)	S.T.Y.
341	10	10	0	4	0	0	0
340	10	10	1	4.3	61.8	6.2	1.43
379	3	10	1	3.5	68.1	6.8	1.90
306	0	10	2	4	1.0	0.1	0
351	1	10	2	4	0	0	0
352	3	10	2	3	48.9	4.9	1.63
353	5	10	2	2	70.9	7.1	3.54
357	10	10	2	2	76.6	7.7	3.84
342	10	10	3	1.5	61.8	6.2	3.88
378	1	10	4	3.7	63.6	4.4	1.16
370	2.5	10	4	4	59.9	6.0	1.50
343	10	10	4	2.5	61.3	6.1	2.45
383	0	10	6	4	0	0	0
382	1	10	6	3.3	61.1	6.1	1.86
381	3	10	6	3	59.6	6.0	1.98

触 媒 { $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: クロム含有率 3.5%
 活性化温度 : 500°C
 溶 剤 : キシレン 200 cc
 反応圧力 : 50 kg/cm^2
 反応温度 : 150°C



第 4 図 助触媒添加量による影響

第 6 表

実験番号	活性化時間 (hr)	助触媒量 Na (g)	触媒 1g 当り生成量 (g)	抽出量 (%)		軟化点 (°C)		キシレン 抽出部 分子量 10^{-4}
				ヘプタン	キシレン	ヘプタン 抽出部	キシレン 抽出部	
340	1	10	6.2	22	53	—	132	—
357	2	10	6.6	25	53	119	129	12.7
342	3	10	6.2	22	44	—	133	11.3
343	4	10	6.1	28	38	117	131	8.9
351	2	1	0.65	—	—	—	—	—
352	2	3	4.9	23	64	—	130	1.9
353	2	5	7.0	20	73*	—	130	5.2
357	2	10	6.6	25	53	119	129	12.7

重合条件は 5 表と同じ。

抽出はヘプタン、キシレンで各々 10 時間行なった。

*は長時間行なった

助触媒として金属ナトリウムを添加した場合の影響は第 6 表および第 5 図に示されるように活性化時間によっても左右される。すなわち、活性化時間 2 時間の場合には主触媒に対して金属ナトリウムを重量比で 3:1 以上添加しないと高収率で固体ポリマーを得ることはできない。すなわち、最小 3:1 の助触媒添加が必要である。活性化時間を 4 時間、6 時間と長時間行なうと助触媒金属ナトリウムの添加量が主触媒 ($\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) との重量比で 3:1 よりも少なくとも良好な収率で固体ポリマーが得られる。すなわち、4 時間活性化の場合は 10:1、6 時間活性化の場合は 10:1 以下で良好な結果が得られるようになる。金属ナトリウムを過剰に加えても影響はみられない。

助触媒ナトリウムの作用として第 1 に考えられることは 6 価クロム、すなわち、高原子価クロムに作用して低原子価クロム、すなわち、3 価クロムまで還元することである。そしてその途中に重合反応に最も活性が大きいと考えられているクロム酸化物の状態が存在するのである。第 2 に反応系中に含まれる触媒毒、特に水、イオウ化合物等が金属ナトリウム添加によって結合除去されることが考えられる。

活性化時間による影響は活性化温度によるほど顕著に現われてこないが、これはクロム酸化物の原子価状態は活性化時間より活性化温度による影響の方が大きいという一般的通則からも当然のことと思われる。長時間活性化を行なうとナトリウム添加量が少量でも活性を示すのは低原子価状態のクロム酸化物がいくらか生成していること、また、高原子価状態でつぎの段階に移ろうとする不安定な状態に置かれているためと考えられる。

反応完結時間を考慮した空時収量 (Space Time Yield) に関しては主触媒対助触媒の重量比が 2:1 以上になると反応完結時間が短縮されるため空時収量は著しく上昇する。

生成ポリマーの分子量は活性化時間、助触媒添加量両者によって影響される。すなわち、第 6 表に示されるように活性化時間が長くなると分子量は低下してくる。また助触媒の添加量

が増加するにつれて分子量は増加する傾向を示している。

溶剤による抽出量についてみるとおのおの 10 時間抽出を行なった結果 n-ヘプタンに対しては約 25%，キシレンに対しては 50～60% 抽出される。後述のように $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+Na}$ 触媒によって得られるポリマーのキシレン抽出量は 30%， $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+LiH}$ 触媒によって得られるポリマーの抽出量は n-ヘプタンで 24 時間抽出を行なった場合には 13%，同様にしてキシレンの場合には 32% であった。以上抽出に関する種々の実験結果を比較するとこの触媒によって得られるポリマーのキシレン抽出量が最も多くなっている。

軟化点はいずれの場合においても 130～133°C できわめて高い値を示しているが、活性化時間、助触媒金属ナトリウム添加量の影響はみられない。

X 線回析による測定の結果結晶化度は 84.6～86.9% であった。なお、チーグラー法によって得られるポリマーの結晶化度は 80%¹⁷⁾，フィリップス法によって得られるポリマーの結晶化度は 95%¹⁷⁾ である。

4. 2 触媒の活性化温度の影響

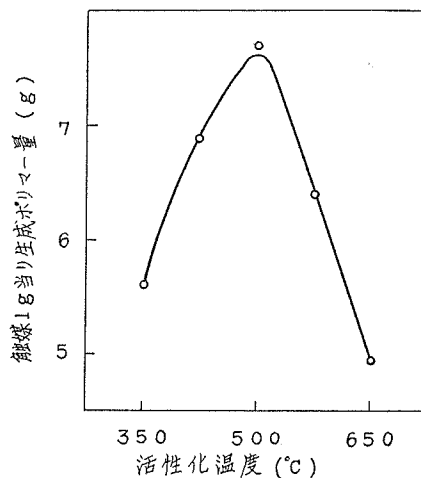
クロム 3.5% を含有する $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒 10 g と助触媒ナトリウム 10 g を併用する場合について、クロム系触媒の活性化温度のポリマー生成量、ポリマー性状におよぼす影響を観察した。活性化時間は 2 時間に一定した。

主な実験結果は第 7 表、第 5 図および第 8 表のとおりである。

第 7 表

実験番号	活性化温度 (°C)	活性化時間 (hr)	反応完結時間 (hr)	ポリマー生成量 (g)	触媒 1 g 当り生成量 (g)	S.T.Y.
347	350	2	2	56.2	5.6	2.80
392	425	2	3	68.9	6.9	2.30
305	500	2	2	76.6	7.7	3.83
345	575	2	3	64.4	6.4	2.15
344	650	2	2.7	49.3	4.9	1.82

反応温度 150°C 反応圧力 50 kg/cm²
溶 剤 キシレン 200 cc



第 5 図 触媒活性化温度による影響

第 8 表

実験番号	活性化温度 (°C)	触媒 1 g 当り生成量 (g)	抽出量 (%)		軟化点 (°C)		分子量 × 10 ⁻⁴ キシレン抽出部
			ヘプタン	キシレン	ヘプタン抽出部	キシレン抽出部	
346	350	7.6	—	—	—	133	—
305	500	7.7	23	52.6	—	132	11.3
345	575	6.4	27.5	55.5	—	132	7.0
344	650	4.9	23.5	68.5	—	130	5.3

抽出はヘプタン、キシレンで各々 10 時間行なった。

活性化温度とポリマー生成量との関係は第7表、第5図に示されるように活性化温度 450～500°C までの触媒を使用した場合に最も多量の固体ポリマーが生成する。活性化温度が 500°C を越えると急激に触媒活性の低下する原因は 6 価クロムが還元され、3 価クロム量が増加するためと考えられる。一般にクロム酸化物触媒は 6 価クロムから 3 価クロムに還元される途中において活性を示すことが知られている。すなわち、クロムは 6 価クロムから 3 価クロムへ転移する場合の中間体として考えられる Cr_5O_{13} , Cr_5O_{12} , Cr_5O_9 , Cr_6O_{15} などの非常に不安定な形で触媒活性を示すものと考えられる。

第8表に示されるように分子量は活性化温度を上昇すると低下する傾向を示している。また、軟化点は 130°C 前後で活性化温度による影響はほとんどみられない。

4.3 重合反応条件の影響

4.2 に使用したと同様の組成の触媒によって反応条件の影響を観察した結果を述べる。ただし、クロム系触媒の活性化温度は 500°C、活性化時間は 2 時間である。

第 9 表

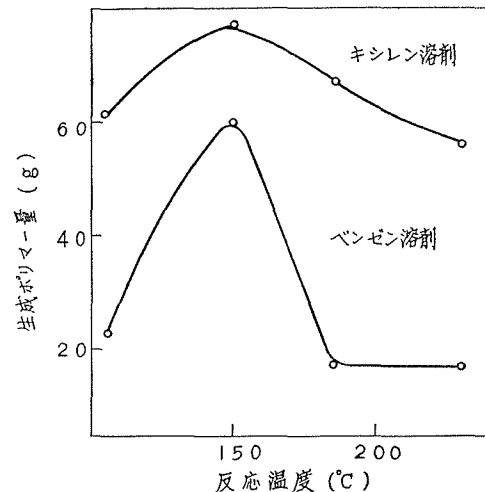
実験番号	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	溶 剤 (200 cc)	ポリマー生成量 (g)	触媒 1g 当り生成量 (g)	S.T.Y.
328	105	4	Benzene	22.7	2.3	0.7
304	150	1	Benzene	60.4	6.0	6.0
327	185	4	Benzene	17.7	1.8	0.4
303	230	4	Benzene	18.5	1.9	0.5
329	105	3	Xylene	62.5	6.3	3.1
305	150	2	Xylene	76.6	7.7	3.8
330	185	3.42	Xylene	65.5	6.7	1.9
302	230	4	Xylene	56.4	5.6	1.4

反応圧力 45～50 kg/cm² 触媒 $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10 g + Na 10 g

a) 反応温度による影響

加圧重合反応の場合には反応溶剤としてベンゼンおよびキシレンを使用した方が、反応温度 150°C の場合に固体ポリマーの生成量が最もよくなっている。第6図に示されるように溶剤にキシレンを使用した場合の方が反応温度による影響は少なくなっている。

反応温度が 150°C の場合に最も高活性を示すが、150°C より低温においては助触媒金属ナトリウムが溶剤中でまだ固体として存在して十分その作用を行っていないため活性は低い。また、反応温度が高い場合において



第6図 反応温度による影響

は溶剤の気化によってその機能が消失するため活性が低い、これは溶剤にベンゼン、キシレンを使用した場合を比較してキシレンを使用した場合の方が高温で多量の固体ポリマーが得られることから推察される。また、高温においては助触媒、溶剤によってクロム系触媒がさらに低原子価のものに還元されてしまうことも考えられる。そのほか、溶剤に対する原料エチレンの溶解度の減少も活性低下に対する大きな原因と考えられる。

b) 反応圧力による影響

第 10 表

実験番号	反応圧力 (kg/cm ²)	溶 剤 (200 cc)	反応時間 (hr)	ポリマー 生成量 (g)	触媒 1g 当 り生成量 (g)	S.T.Y.
317	20	Benzene	4	11.7	1.2	0.3
337	30	Benzene	4	30.1	3.0	0.8
338	40	Benzene	3.5	44.3	4.4	1.3
308	45.5	Benzene	1	57.7	5.8	5.8
304	50	Benzene	1	60.7	6.1	6.1
348	30	Xylene	2.6	56.5	5.7	2.2
350	40	Xylene	2	62.2	6.2	3.1
305	50	Xylene	2	76.6	7.7	3.8

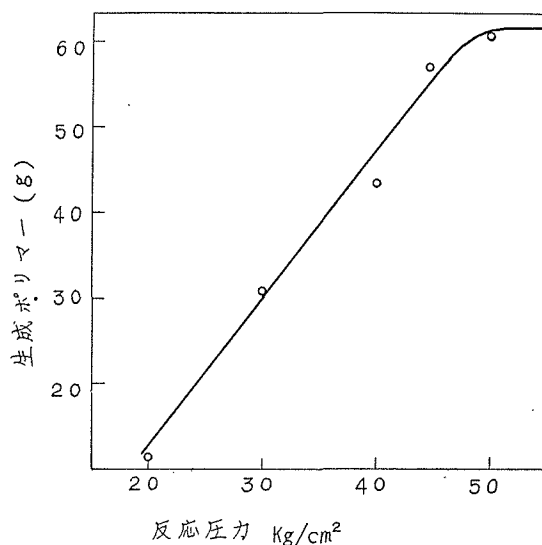
反応温度 150°C 触媒 Cr 系 10g+Na 10g

反応圧力のポリマー収率に対する影響は非常に顕著であり、反応圧力 20 kg/cm² の場合に触媒 1g 当たりの固体ポリマー生成量は 1.2g であるが、反応圧力が上昇するに従って増加し、反応圧力が 50 kg/cm² になると触媒 1g 当たりの固体ポリマー生成量は 6.1g に増加する。反応圧力が 50 kg/cm² を越えるとその影響はきわめて小さくなっていく。

反応速度は反応圧力が 45 kg/cm² 以上になると急速に増加し、空時収量も反応圧力が 45 kg/cm² 以上になると急激に増大している。

したがって反応圧力は 45~50 kg/cm² が最適条件と結論できる。低圧においては溶剤に対する原料オレフィンの溶解度が低下するため固体ポリマー収率は著しく少ない。

c) 反応条件の分子量におよぼす影響



第 7 図 反応圧力による影響

生成ポリマーの分子量は反応温度が高いほど小さくなっている。

反応圧力による影響に関しては、反応圧力が高くなるにつれて分子量も増加している。

第 11 表

実験番号	反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	溶 剤	触媒 1g 当 りポリマ ー生成 量 (g)	キシレン 抽 出 (%)	軟 化 点 (°C)		キシレン抽 出部分子量 ×10 ⁻⁴
						ヘプタン 抽 出 部	キシレン 抽 出 部	
328	105	50	キシレン	6.3	—	—	—	
357	150	50	キシレン	6.6	52.6	119	129	12.7
330	185	50	キシレン	6.7	47.0	—	131	10.5
302	230	50	キシレン	5.7	—	—	—	4.2
337	150	30	ベンゼン	3.0	43.0	—	—	ワック ス 状
308	150	45.5	ベンゼン	5.8	59.4	—	—	7.6
304	150	50	ベンゼン	6.1	60.3	120	130	9.0
348	150	30	キシレン	5.7	51.0	—	—	3.4
350	150	40	キシレン	6.2	53.0	—	133	7.6
357	150	50	キシレン	6.6	52.6	—	130	12.7

触媒 CrO₃-SiO₂-Al₂O₃ 10 g, Na 10 g
抽出はヘプタン, キシレン各々 10 時間行なった。

5. 加圧重合におけるモリブデン系触媒 に対する助触媒添加の影響

MoO₃-Al₂O₃ 触媒に対する諸種の助触媒添加の影響を観察した。基触媒の MoO₃ 含有量は 8%, 活性化温度 450°C, 活性化時間は水素導入量 0.6ℓ/cc cat./hr の下で 4 時間とした。実験結果を第 12 表に示す。

第 12 表

実験番号	触媒重量 (g)	助 触 媒	反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	反応時間 (hr)	溶 剤 (cc)	触媒 1g 当 り生成ポリ マー量 (g)	備 考
87	5.5	—	235	50	1.0	X-300	0.22	
104	2.0	—	230	50	4.0	B-200	0.16	
101	0.8	Na	235	50	3.5	X-200	11.00	
98	4.0	Na	235	50	2.0	X-200	8.8	
108	4.2	Na	150	50	2.5	X-200	5.95	
109	3.0	Na	150	50	2.5	B-200	7.00	
106	4.7	LiH	235	50	3.5	X-200	8.75	
85	5.0	(3.0) LiH	240	50	5.0	X-300	1.64	{ H-抽出 13% X-抽出 32%
88	4.0	(2.4) LiH	230	50	5.0	H-300	3.20	{ H-抽出 10% X-抽出 25%
122	15.0	(3.73) Al(C ₂ H ₅) ₃	105	50	0.2	B-200	1.50	

実験番号	触媒重量 (g)	助 触 媒	反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	反応時間 (hr)	溶 剤 (cc)	触媒 1 g 当 り生成ポリ マー量 (g)	備 考
126	10.0	(2.64) Al(C ₂ H ₅) ₃	150	50	4.0	B-200	0.25	
127	14.2	(3.98) Al(C ₂ H ₅) ₃	105	25		B-200	1.52	H-抽出 25% X-抽出 40%
128	10.0	(2.54) Al(C ₂ H ₅) ₃	105	50	1.0	B-200	2.42	H-抽出 18% X-抽出 48%
129	10.0	(2.54) Al(C ₂ H ₅) ₃	150	50	4.0	X-200	0.35	
131	11.0	(2.54) Al(C ₂ H ₅) ₃	105	50	2.0	X-200	0.84	

助触媒重量 () 以外触媒重量と同じ

触媒還元条件 450°C, 3 hr, 30 ℓ H₂/cat. 50 cc/hr

抽 出 時 間 24 hr

X-Xylene

B-Benzene

H-n-heptane

MoO₃-Al₂O₃ 触媒による重合反応においては、助触媒を全然添加しない場合には実験番号 87 および 104 に示されるように常圧重合反応の場合と同程度の固体ポリマーしか得ることができなかった。しかし、助触媒を添加すると急激にポリマー収率は増加してくることが認められた。助触媒としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびそれらの水素化物、LiAlH₂ 系統などが考えられるが本実験においてはこれらのうち助触媒として金属ナトリウム、水素化リチウム、トリエチルアルミニウムを使用して行なった。第 12 表に示されるように金属ナトリウムを添加した場合に MoO₃-Al₂O₃ 系の触媒として最高の重合活性が得られている(実験番号 101)。助触媒に金属ナトリウム、水素化リチウムを添加した場合には反応温度が 230 °C 前後の場合、トリエチルアルミニウムを添加した場合には 100 °C 前後の場合に多量の固体ポリマーを与えている。生成ポリマーの溶剤による抽出に関しては、金属ナトリウム、水素化リチウムを使用した場合には非常に抽出が困難であり、トリエチルアルミニウムを添加した場合に比較して高分子量のものが生成していると考えられる。

6. 総 括

酸化モリブデン系触媒および酸化クロム系触媒によるエチレンの重合反応における触媒活性化条件、触媒活性の変化および助触媒添加の影響について述べたが、これを総括すればつぎのとおりである。

活性化条件は MoO₃ 系触媒に関しては水素の十分存在する条件で活性化温度 450°C、活性化時間 1~6 時間行なった場合に最も高活性を示し、CrO₃ 系触媒に関しては乾燥空気の十分存在する条件下で活性化温度 500°C、活性化時間 5 時間の場合に最も高い活性を与えた。なお、クロム含有率に関しては 3.5% の場合に良好なエチレン変換率が得られた。

反応温度の影響に関しては常圧重合反応において MoO₃ 系触媒の場合に 150°C、CrO₃ 系触媒の場合には 100°C が最もよい結果を与えた。またこの場合の MoO₃ 系触媒と CrO₃ 系触媒

のエチレン変換率に対する活性は同程度のものであるが、 MoO_3 系触媒の方が CrO_3 系触媒よりはるかに分子量の大きいポリエチレンを生成することが認められた。

触媒活性の経時変化に関しては常圧重合反応においては固定床で触媒を使用するため触媒の活性を長時間維持することができず、触媒表面より生成ポリマーを溶解除去する適当な溶剤の必要であることを認めた。

$\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒に対しては金属ナトリウムが強力な助触媒となることを発見した。

金属ナトリウムを添加したクロム系触媒をエチレンの加圧重合に使用すれば、ポリマー収率はきわめて良好で、生成するポリマーのキシレン抽出量は50~60%と多量であって、しかも短時間に抽出される。ポリマーの軟化点は活性化条件、重合反応条件による影響はほとんどなくn-ヘプタン抽出部が120°C、キシレン抽出部が130°Cとかなり高い温度を示している。分子量に関しては希望する分子量のものを触媒活性化条件、重合反応条件、助触媒添加量を適当に組み合わせることにより得ることができる。

また、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対する助触媒としては種々の金属類を使用して実験を行なったところ金属ナトリウムを添加した場合に最も良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 日本特許公報, 昭 32-5746.
- 2) 日本特許公報, 昭 33-4095.
- 3) 日本特許公報, 昭 33-5139.
- 4) 日本特許公報, 昭 33-5743.
- 5) 日本特許公報, 昭 33-8991.
- 6) 日本特許公報, 昭 32-987.
- 7) 日本特許公報, 昭 33-1895.
- 8) 日本特許公報, 昭 33-4065.
- 9) 日本特許公報, 昭 32-6144.
- 10) 日本特許公報, 昭 34-10010.
- 11) A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Launing, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1152 (1956).
- 12) H. N. Friedlander, *J. Poly. Sci.*, **38**, 91 (1959).
- 13) N. G. Gayland, H. F. Mark, *Linear and Stereoregular Addition Polymer; Polymerization with controlled Propagation*, Interscience Pub. Inc., New York, (1959).
- 14) 上田隆三, 触媒化学, 化学増刊 2号, 138 (1957).
- 15) Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, **11**.
- 16) J. D. Stroupe, *J. Am. Soc.*, **71**, 569 (1949).
- 17) R. Vernon, J. P. J. Boeke, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1155 (1956).