



MgCl₂ 触媒担体の構造に対する粉碎時間とドナー化合物の影響

和田 透

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 マテリアルサイエンス系

キーワード：X 線全散乱, Pair distribution function, Ziegler-Natta 触媒, MgCl₂

1. 背景と研究目的

ポリオレフィンの製造において重要な役割を果たす MgCl₂ 担持型 Ziegler-Natta 触媒は, TiCl₄, MgCl₂, ドナー (配位性の有機化合物) によって構成される. ドナーの主な役割は, MgCl₂ 表面上において活性中心である Ti 種近傍に吸着することによって活性点の立体特異性を向上させることである. 一方で, 触媒一次粒子 (10 nm 以下の MgCl₂ 微結晶) の表面を覆うことで, 担体である MgCl₂ の構造に影響を与え, 間接的に触媒性能に影響を与えている可能性もある. 本研究では, 触媒のモデルとして MgCl₂ と単純なドナーである安息香酸エチル (ethylbenzoate, EB) を共粉碎した試料を調製し, 粉末エックス線回折, pair distribution function (PDF) 解析を用いてドナーが MgCl₂ 担体の構造に与える影響について検討した.

2. 実験内容

試料はボールミルによって調製した. 0.5 L のステンレスポットに MgCl₂ (25 g) と EB (2.3 mL) を導入し, 235 個のステンレスボールと共に所定の時間遊星ボールミルによって粉碎した. MgCl₂ のみと EB を添加した試料を調製し, それぞれ DM-xx, EB-xx とした (xx は粉碎時間 (h)).

3. 結果および考察

図 1 に示した粉末 X 線回折の結果より, 粉碎により結晶子が微小化することがわかった (ドメインサイズの微小化による回折ピークのブロード化). また, Cl-Mg-Cl 層の重なり (c 軸方向) に関与する 15° の (003) 面のピークが EB 存在下ではブロードになっていることから, EB は MgCl₂ の c 軸方向の再凝集を阻害していると考えられる. 一方, 図 2 に示した PDF では, 長距離領域 (b) においては結晶子の微小化による減衰が顕著に見られ, 各試料の傾向は粉末 X 線回折の結果と良く一致した. しかし, 単距離領域 (a) では各サンプル間に目立った違いは無く, 結晶格子の歪み等といった構造の変化を捉えることはできなかった. 今後は, 実触媒に用いられる化学的な合成法によって得られた試料を測定対象としつつ (結晶径がより小さくなる), ドナーが担体構造に与える影響について引き続き検討する.

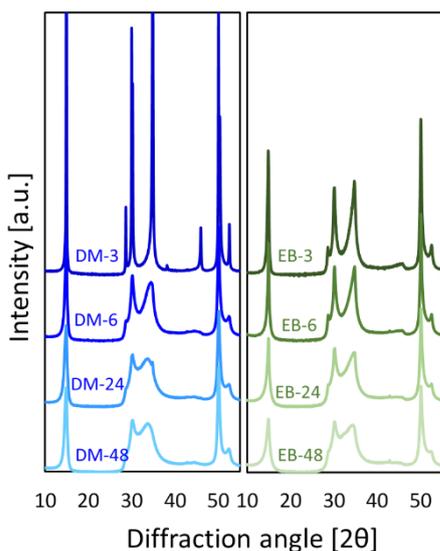


図 1. 粉末 X 線回折結果

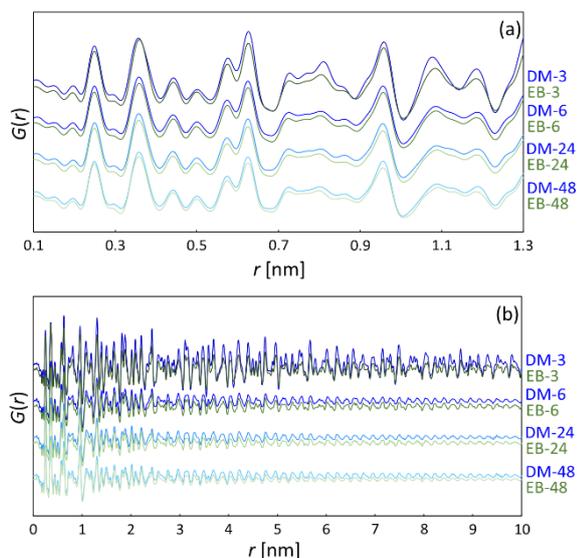


図 2. PDF, (a) : 短距離領域, (b) : 長距離領域