



種々のドナー化合物及び調製法が Ziegler-Natta 触媒の δ - MgCl_2 担体に与える影響

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, 粉末 X 線回折, Pair distribution function, Ziegler-Natta 触媒, MgCl_2

1. 背景と研究目的

MgCl_2 担持型 Ziegler-Natta (ZN) 触媒は工業的なポリオレフィンの製造において主要な役割を果たしている。十分な性能を有する触媒を得るためには、担体である MgCl_2 を活性化（物理的粉砕や化学的処理など）し、PXRD 上でブロードなパターンを示すような不規則な構造（ δ - MgCl_2 と呼ばれる）にする必要がある。我々はこれまで当該ビームラインを利用し、 δ - MgCl_2 の構造を原子 PDF 解析と X 線回折を併用して定量的に解析することに成功してきた（実験番号 201706107, 201706157, 201803029, 20180468）。今回の実験では触媒の性能に大きな影響を与えるドナー（エステルなどの配位性の有機化合物）やこれまで解析してこなかった溶解析出法で得られた触媒の測定を実施した。

2. 実験内容

MgCl_2 をドナー共存下、アルコールとデカンに溶解させ、 TiCl_4 に滴下することで触媒を得た[1]。用いたドナーに従って各触媒を以下のように名付けた：触媒 1（ジブチルフタレート（DBP））、触媒 2（2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン（DE））、触媒 3（安息香酸エチル（EB））。各触媒を直径 0.3 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに封入し、BL5S2 にて X 線散乱実験を実施した（ $\lambda = 0.69 \text{ \AA}$, $2\theta = < 132^\circ$ ）。

3. 結果および考察

得られた PXRD 及び PDF の結果を図 1 に示した。 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ から調製した触媒（図中破線）と比較したところ、DBP を含む触媒のみ調製法により δ - MgCl_2 の構造が大きく異なることが判明し、ドナーの種類と調製法のいずれも δ - MgCl_2 の構造にとって重要であることが示唆された。今後は本実験で得られた構造の違いと触媒特性を照らし合わせることにより、構造と性能の相関についての議論を実施する。

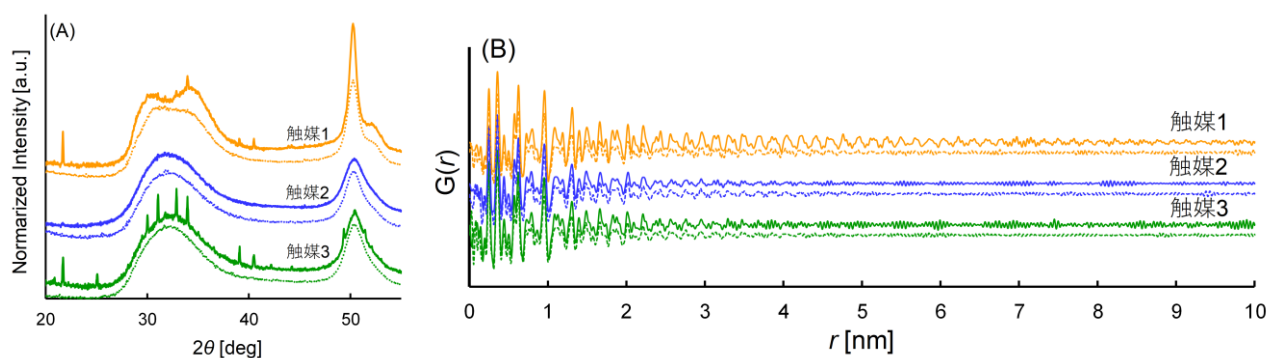


図 1. A) PXRD と B) PDF. 破線は $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を用いて調製した触媒の結果（実験番号:201804068）。PXRD パターン上のスパイク様のピークは不純物($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)によるもの。

4. 参考文献

1. Y. Hiraoka, S. Y. Kim, A. Dashti, T. Taniike, and M. Terano, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 510-515.