

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

住化PPプロセス開発小史 (その2) 自社触媒DXシリーズの開発

ルモックス技研 志賀昭信

話を触媒開発に戻す。第一回中規模試作成功後直ちに取り掛かったのがソルベイTiCl₃の謎解きである。以前から我々の触媒開発の進め方について触媒の構造解析を欠くという大きな弱点があることは意識していた。(判っていたが能力不足で私にはできなかつた。)ソルベイ特許はそれを白日のもとに曝した、・・・と同時にチャンスでもあった。主たる構造解析手段は非常にオーソドックスなもの、粉末X線回折と比表面積測定である。幸いなことにF2さんは「ポリエチレンの結晶構造の研究」で学位を取得されたX線解析の専門家であった。彼と新入社員のU2さんによってTiCl₃のX線回折測定の立ち上げがなされ、また当時普及し始めたGC法比表面積測定装置も購入し、74年には触媒の結晶構造と比表面積のデータを手にすることが出来るようになった。

さて前述の通り第Ⅱ世代PP製造プロセス用触媒としてソルベイTiCl₃の導入を決心した。課題は特許に抵触しない独自の触媒開発である。

75年3月 U2さん転出。

75年4月 01さん新入配属。四塩化チタンの還元条件と還元固体の組成、結晶構造、

ひいては最終TiCl₃の性能との相関に関する大量のデータが急速に蓄積されていった。ソルベイTiCl₃にはAlがほとんど含まれていない。

還元固体からAlを除くためにイソアミルエーテルで処理をする。するとエーテルの錯化した褐色のβ-TiCl₃が得られる。これを四塩化チタンで処理するとエーテルが除去され比表面積が飛躍的に増大すると同時に結晶相転移が起こって紫色のγ-TiCl₃となりしかも微結晶の凝集構造は保たれて粒子性状の良いソルベイTiCl₃が仕上がる。還元、エーテル処理を誤ると見事なβ-TiCl₃の結晶構造を持つ褐色のエーテル処理固体が得られる。しかし一旦こうなると四塩化チタン処理条件をどのように選んでも全然紫色γ-TiCl₃に変換できない。還元条件を誤るとAl除去のエーテル処理条件を強くしなければならぬ、すると四塩化チタン処理で触媒粒子がばらばらに壊れるか、さもなければ紫色γ-TiCl₃への変換できなくなる、いずれにしてもよい触媒は得られない。

75年8月 予ねて希望を出して置いた東大(理)田丸研への研究生派遣が実現。白羽の矢がたったのがH2さん、台風大雨東海道

線富士川鉄橋水没？の中を上京。表面電子分光測定技術習得の手掛かりができた。

75年9月 S1さん転入。新入社員としてポリマー物性研究を担当して一年半、様子が分ってきたところだけに触媒チームへの移動はちょっとしたカルチャーショックであった由。とにかくM4さん、S1さんで独自触媒開発の体制が整った。

比表面積が小さくしかし活性は大きいTiCl₃の探索が続けられた。そんなTiCl₃があり得るのだろうか？

少なくとも製法だけでもソルベイ法とは異なる独自の新法を見つけたい、比表面積はその後だ、そんな思いだったと思う。高活性三塩化チタン触媒はAlを含まない・・・だとするとAl成分を溶解抽出するには・・・多くのルイス酸とエーテルの組み合わせが試みられた。

M4さんが行き着いたのは酸化剤でTiCl₃を酸化しながらAl成分を抽出してはどうか？であった。脈有り、しかもすでに紫色γ-TiCl₃になっているTiCl₃DR触媒からもAl成分が抜けて触媒性能が上がる、粒子の崩壊もない。ここまできるとI₂のn-ブチルエーテル溶液を見つけるのにさほどの苦労は要らなかった。

76年9月 DX-I出願。

DX-Iの中には活性は高いのに比表面積が小さくソルベイ特許の範囲外のものがある。粒子性状と比表面積には相関があるらしい。微粉が多く粒子性状の悪いものの比表面積は概して大きい。DR触媒粒子を損なわずにAl、Ti成分を除去し得る錯化剤の組み合わせを風漬しに調べる。特定の三級アミンを混ぜると良い結果が得られる。扱いたくな

いチオエーテル類まで手を拡げることなく特許フリーの見通しがたったのは幸いだった。このTiCl₃は後にDX-IIとなりハンガリーのTVK社にBPPプロセスともども技術供与されることになる。

77年4月 M5さん、新入配属 遅ればせながら担持型触媒の探索を開始。

註) 74年、三井石化社とモンテカチーニ社からほぼ同時にPP用高活性担持型触媒の特許が公開され、両社は次世代PP製造プロセス用触媒を共同開発することが報じられた。我々はソルベイ型TiCl₃とBPPプロセスに自信は有していたが担持型触媒のもつ可能性には脅威を感じており、手を打たねばと思っていた。当時住友化学の重合触媒研究は高槻の中央研究所でLLDPE用を、新居浜大江研究部でPP用を、千葉研究部でも一部PP用をと3ヶ所で進められていた。いづこでも担持型触媒を対象としなければならぬ状況であったが開発担当者間の意思の疎通には苦労した。

77年9月 M4さん転出 H2さん田丸研から帰任

78年4月 H2さん、S1さん 中央研究所LLDPE研究グループに長期出張。

78年8月 H2さん出張に引き続き中央研究所に転出

“アルコキシ基成分を含んだ触媒を作りたい”がS1さんのこだわりであった。種々試みるが思わしい結果は得られない、・・・ S1さんが行き着いたのは“アルコキシチタンを有機アルミで還元し、得られるアモルファス還元固体をエーテル溶媒中で四塩化チタンで処理をする”であった。アルコキシ基を含有する3価のチタン化合物は四塩化チタンによって容易に塩素化され非常に微細なTiCl₃微結晶となる、活性は高く規則性

も良い、しかし四塩化チタン処理中に還元固体粒子が壊れ、触媒に微粒子が多く、得られるポリマーの粉体性状が悪い。

註) 先にも述べたが重合で得られるPPの粒子形状は触媒の粒子形状を鑄型拡大した関係になっている。これが不均一系触媒重合の特徴であり、古くから粒子形態を扱った多くの研究がなされている。大江研究部でも重合粒子超薄切片の電子顕微鏡による観察の試みが藤本さん、横山さんと2代にわたって続けられた。ついに横山さんが酸化オスミウム染色法を開発しチタン触媒を中心にPPがその回りを包み込んでいる様子を初めて目にすることができたのがこの頃であった。この不均一系重合の特徴が多様なポリオレフィンの気相重合プロセスを可能としている。

DR触媒、DX触媒は粒子がしっかりしている。四塩化チタンが有機アルミで還元される際に発生するエチレンがその場で重合し還元固体粒子のバインダーとして働いているに違いない。アルコキシチタンでは還元の際の発生エチレンがうまく重合しない、それゆえ粒子の強度がでない。ならば積極的にエチレンを加え重合させてはどうか、目論見は成功し四塩化チタン処理をしても粒子の崩壊は起こらなかった。DX-IVの誕生である。DX-IVに至って初めて住友化学独自の発明となる触媒を手にすることができたと言えよう。DX-IVがブロック共重合体製造のための主力触媒として使われるのは千葉へ移転してからの事となる。

79年7月 01さん転出 Y3さん転入 DX-IIの開発

80年1月 F2さん、M5さん転出 N2さん、K2さん転入

80年2月 DX-II完成

80年夏 ソルベイ米国特許成立。file historyを購入。詳細な対訳比較資料を作成してくれたのがN2さんである。審査過程のなかから突破口を探る。禁反言に該当する事項を見つける事ができた。DX-IIは“非抵触”として闘える根拠をえた。

81年4月 Y3さん田丸研に派遣

81年夏 ハンガリーTVK公社にBPPプロセス技術供与決定。E社の場合とは違いPP製造全プロセスパッケージの提供である。運転員のトレーニングも含まれる。当時まだ東側共産国であったハンガリーから少なからぬ数の人達を受け入れねばならない。東京本社K3、大江技術K4両氏の裏方の働きが先方に与えた信頼感で仕事はスムーズに流れた。触媒はDX-II。今度は触媒も含まれている、触媒製造プラントも提供しなければならない。幸い前述の中間試験設備は触媒試製造専用(略称:KCT)となっていた。

註) 後述の新パイロットプラント(KPL)の完成に伴い78年夏以降は触媒試作・試製造設備になり、83年夏以降千葉に移設(略称:CAT)された。

試作の際の不完全なデータをもとに触媒プラントを設計してくれたのが工務部のH1さんである。“設備を造るのが自分の仕事だ、まかせてくれ”の言葉が心強かった。しかし未経験の触媒乾燥工程では乾燥、篩分設備の試作・運転・改良の連続でF1さん、N1さんの中間試験班運転員と一体になった力仕事が続く。結局、20kg入り触媒コンテナに乾燥DX-II触媒を初めて充填できたのはTVK技術者受け入れ教育の最后83年7月初旬、明日から千葉移転のために解体開始、という時であった。

82年1月 N2さん転出 F2さん転入(品質保

証千葉移転準備)

82年4月 S2さん新入配属

82年7月 F2さん転出 次第に“大江エチレンプラント閉鎖・千葉へ移転”が現実味をおびてくる。

82年12月 DX-IV出願

83年7月 DX-III出願 KCT、KPL解体、千葉へ移転開始

83年8月 志賀、S1、K2、S3、N1（触媒パイロット担当）、K3（パイロット担当）千葉研究所に転勤

（その2 完。 その3：気相重合プロセスの開発、新居浜エチレンプラントの閉鎖、千葉工場への移転につづく。）

20/08/2010