

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

Ziegler-Natta オレフィン重合工業触媒 ポリプロピレン(PP)のプロセス開発を経験した技術者の備忘録

ルモックス技研 志賀昭信

Ziegler-Natta 触媒は 20 世紀に発明された最重要触媒の三指に入るであろう。¹⁾ Ziegler-Natta 触媒の学術的論文、総説、成書は多数あり、例えばポリエチレン、ポリプロピレンについては企業技術者による優れた成書もある：松浦一雄、三上尚孝編著「ポリエチレン技術読本」工業調査会(2001)、エドワード・P・ムーア・Jr. 編著「ポリプロピレンハンドブック」工業調査会(1998)。

しかし企業内の開発の多くはノウハウとして秘匿され、限られたものしか公開されてこなかった。21 世紀も 10 年を経過した。往時新触媒の導入・製造プロセスの確立、そして独自触媒の開発・製造プロセスの革新に携わった技術者も次第に少なくなる中、技術者の記憶の中にあるものを書き留めておくことは意味のあることではなかろうか。もとより一技術者の経験の範囲は狭いものであるが多くの技術者の証言記録といったものが集まれば意味のあるものになるだろう。

初期の PP 工業プロセスに関わったものとして記憶の中にある PP 用工業触媒の記述を試みる。一つの例となれば幸いである。

1. Natta 触媒とは

Natta 触媒とは三塩化チタンとジエチルアルミニウムクロリド： $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ (DEAC)からなる触媒である。アビスン社は $\text{TiCl}_3\text{-EtAlCl}_2$ (EADC)-電子供与体(例えばエステル類)の三成分系特許を申請、特許係争。モンテカチニ社(Natta 触媒)は $2\text{EtAlCl}_2 + \text{D} = \text{Et}_2\text{AlCl} + \text{AlCl}_3\text{-D}$ により DEAC が生成するゆえ無効を主張。詳しくは忘れ

たが両者特許は成立。この中で電子供与体が $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 系でも規則性向上に効果の有ることを知った。

2. 三塩化チタンの製法

2.1. 三塩化チタンの製法その 1: 水素、金属アルミニウム還元法

三塩化チタンの製法には高温下、四塩化チタンを水素で還元する方法と金属アルミニウムで還元する方法がある。前者 TiCl_3H は還元剤残渣の HCl を含まないが後者 TiCl_3A には 1/3 当量の AlCl_3 が固溶体として含まれる。これらをボールミルで磨砕したものをそれぞれ TiCl_3HA (水素還元 activated の意)、 TiCl_3AA (Al 還元 activated の意)と呼び重合触媒として使用された。 TiCl_3HA は不純物を含まないで学術研究には好まれたが、製法が容易で安価な TiCl_3AA が工業触媒の主流となった。²⁾ 日本では PP の技術導入当初から米スローファース社の TiCl_3AA が使われたと思う。 TiCl_3AA にはヘプタン溶媒定温(70°C?)定圧(6~7 kg/cm²?)重合による平均重合活性、HIP(heptane insoluble part)%、ポリマー粉体かさ密度、粒度分布が添付されており、ポリマー粒度分布から TiCl_3AA の粒度を計算する方法がスローファース社の technical bulletin に記載されていた。³⁾

2.2 三塩化チタンの製法 その 2: 有機アルミ化合物還元法

四塩化チタンを DEAC で還元すると褐色 TiCl_3 が得られる、これを 100°C 程度の高温で熱処理すると紫色 TiCl_3 となり重合触媒となる。触媒性能は TiCl_3AA とほぼ同等で

ある。最大の特徴は得られたポリマー粒子が球形で粒度分布が非常にシャープで微粉がないことである。

このため触媒製造コストは高いが重合パウダーをペレットにせずそのまま成形加工するパウダーインジェクション用グレードが ICI 社から上市されていた。

四塩化チタンの還元条件、すなわち TiCl_4 濃度、DEAC 濃度、添加順序、添加速度、還元温度、溶媒の種類等によって得られる褐色 TiCl_3 の性質が変化し熱処理後の紫色 TiCl_3 の性能に影響する。最も大きな影響が出るのは溶媒の種類であり、アルカン(n-ヘプタンが最適)以外の脂環式炭化水素、芳香属炭化水素は使用できない。理由は還元反応時に生成するエチレンがその場で重合し、ポリエチレンとして生成褐色 TiCl_3 に混在する、そのポリエチレンの共存状態が次の熱処理による結晶変換に影響を与えるためと推察するが詳細は分かっていない。還元温度 0°C 付近の低温で数十 wt% 程度の高濃度 TiCl_4 ヘプタン溶液に高濃度 DEAC ヘプタン溶液を滴下して $\text{TiCl}_3/\text{EADC}$ 混合微粒子の凝集体をつくる、その出来ばえが熱処理後の紫色 TiCl_3 の性能を決める、現在にも通ずる“ナノ粒子生成過程のなぞ”が存在する。

2.3 ソルベイ三塩化チタン

1970 年代初頭、活性、規則性、粒子性状がいずれも格段に優れた三拍子揃ったいわゆる第二世代 Solvay TiCl_3 が登場した。⁴⁾ 有機アルミ化合物還元法の第一段階で得られる褐色 TiCl_3

^{注1} をヘプタン溶媒に懸濁させ TiCl_3 分とほぼ当量のジイソアミルエーテル(DIAE)を加え 35°C で処理しエーテル処理固体とする。この段階で EADC は DIAE によって錯化除去され代わりに褐色 TiCl_3 には DIAE が錯化している。さらに第三段階としてエーテル処理固体を 40 容量%の TiCl_4 ヘプタン溶液に懸濁し 65°C で処理すると紫色 Solvay TiCl_3 が調製される。触媒は粒子径がおおよそ 20μ の球状粒子で粒径分布が非常にシャープで微粉が無い。有機アルミ化合物還元法の特徴がそのまま保たれている。そして何より高活性、高規則性である。比表面積が大きく粉末 X 線回折スペクトルで

はピークが非常にブロードになっており微細 TiCl_3 結晶の凝集体であると示唆される。ポイントは合成をいずれの段階も低温 ($60\sim 70^\circ\text{C}$ 以上にしない) で通し、結晶成長を防いでいる点であろう。 TiCl_4 処理ではほとんどアモルファスな TiCl_3 エーテル錯体から低温でエーテルを抜きながら微結晶凝集体を形成する。高濃度 TiCl_4 廃液の処理は厄介であるが反応晶析の一種として有用な手法と思われる。

^{注1} 彼らは還元固体と称し β 型結晶形を呈すとしているがむしろ還元物残渣の $\text{EtAlCl}_2(\text{EADC})$ を含んだアモルファス TiCl_3 と見なした方が妥当であろう。

3. 第三世代塩化マグネシウム担持触媒

Natta 触媒の発明は Ziegler 触媒の発明を見てなされたものである。三井石油化学工業(株)はいち早く Ziegler 法 HDPE を技術導入し幾多の困難を克服し一大産業に育てられ、触媒を HDPE 用 Mg 担持触媒から革新的 PP 用 Mg 担持触媒へと発展させられた。その経緯は是非旧三井石油化学の方に語っていただきたいと思う。

4. 反応晶析法としてみた TiCl_4 処理

1960 年代の早い時期に Solvay は HDPE 用触媒として $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ を TiCl_4 で処理し $\text{Mg}\cdot\text{O}\cdot\text{TiCl}_3$ なる結合で TiCl_4 を固定化した担持触媒特許を公開している。当時は PP 担当でもあり、こんなことができるのか、表面の結合はどうなっているのだろう、と通り一遍の印象は持ったがそれ以上考えることはなかった。Solvay が TiCl_4 処理を知りながら、なぜ PP 用 Mg 担持触媒に手をつけなかったのだろうか？

時は移り 10 年以上が過ぎる、Solvay TiCl_3 特許が公開されその導入を決める。一連の技術受領の打合せが終わり会食時の一般的な質疑、情報交換になった際、丁度発表されたばかりであった三井・モンテ両社による Mg 担持触媒についての意見を求めた。“興味はない”と。Solvay TiCl_3 提供者の立場が言わせたことかもしれないが次の新触媒開発への問題意識としてはどうかという疑問を抱いた。Solvay TiCl_3 に対する自信が過信になろうとしていたのかもしれない。 TiCl_4 処理という優れた方法を持ちながらその後オレフィン重合新触媒開発のニュースを Solvay から聞くことはなかつ

た。SolvayTiCl₃特許の発明者とTiCl₃技術供与チームのリーダーとが別人であること、その後そのリーダーはファインケミカルズ部門に転じたとのことなどSolvay社の方針があったと推察されるが・・・。

金属アルコキシド、混合金属アルコキシドをTiCl₄処理すると対応する金属塩化物の微結晶が得られる。三価のTiアルコキシドとMgアルコキシドの混合物からはTiCl₃微結晶とMgCl₂微結晶の混合微粉体を得られる。重合に供するには姿の良い凝集体にしなければならない。ここでも有機アルミ化合物還元法による三塩化チタンの製法の知識が役立った。

重合触媒 - 重合プロセス - ポリマー物性 - 用途別グレードが強く結びついているポリオレフィン工業にある技術者として色々考えさせられることがあると思っている。
(了)

追記 三塩化チタンの構造解析について「表面科学」に上梓した。⁵⁾ 合わせてご参

照いただければ幸いである

- 1) a) Ziegler K. 特公昭 32-1545 特公昭 32-10596 b) German P 973626(1953) Ziegler K.
- c) Italian P 535712 (1954) Montecatini, d) Italian P 537425 (1954) Montecatini
- 2) a) USP 3032510 (1962) Esso Res. & Eng. Co b) USP 3128252 (1964) Esso Res. & Eng. Co c) USP 3130003 (1964) Esso Res. & Eng. Co
- 3) Stauffer, "Technical Bulletin Titanium Trichloride" August (1959)
- 4) a) ソルベイ 特開昭 47-34778 b) German P 2213086 (1972) Solvay & CIE
- 5) 志賀昭信 表面科学 32, 294-301 (2011)