

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## Natta プロピレン重合触媒

ポリプロピレン(PP)のプロセス開発を経験した触媒技術者の物語

(元住友化学) 志賀昭信

### はじめに

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 年以上が経過した。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昨今、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。

### 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、特許係争が起こる。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。詳細は忘れたが両者パテントは成立。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。まず三塩化チタンの製法を述べる。

### 三塩化チタンの製法

#### 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  $\text{TiCl}_3\text{H}$  は還元剤残渣の  $\text{HCl}$  を含まないが後者  $\text{TiCl}_3\text{A}$  には 1/3 当量の  $\text{AlCl}_3$  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  $\text{TiCl}_3\text{HA}$  (水素還元 activated の意)、 $\text{TiCl}_3\text{AA}$  (Al 還元 activated の意)と呼び重合触媒として使用された。 $\text{TiCl}_3\text{HA}$  は不純物を含まないので学術研究には好まれたが、製法が容易で安価な  $\text{TiCl}_3\text{AA}$  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トローファー社の  $\text{TiCl}_3\text{AA}$  が使われていたと思う。 $\text{TiCl}_3\text{AA}$  にはヘプタン溶媒定温(70°C?) 定圧 (6~7 kg/cm<sup>2</sup>?) 重合による平均重合活性、HIP(heptane insoluble part)%、ポリマー粉体嵩密度、粒度分布データが添付されており、ポリマー粒度分布から  $\text{TiCl}_3\text{AA}$  の粒度を計算する方法がストローファー社の technical bulletin に記載されていた[3]。

## 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  $\text{TiCl}_3$  が得られる、これを 100°C 程度の高温で熱処理すると紫色  $\text{TiCl}_3$  となり重合触媒となる。触媒性能は  $\text{TiCl}_3\text{AA}$  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  $\text{TiCl}_4$  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  $\text{TiCl}_3$  の性質が変化し熱処理後の紫色  $\text{TiCl}_3$  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  $\text{TiCl}_3$  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 10 wt% 程度の高濃

度  $\text{TiCl}_4$  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  $\text{TiCl}_3$  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。

## 3) ソルベイ三塩化チタン

1970 年代初頭、活性、規則性、粒子性状のいずれもが格段に優れた第二世代 Solvay  $\text{TiCl}_3$  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  $\text{TiCl}_3$ <sup>注1</sup> をヘプタン溶媒に懸濁させ  $\text{TiCl}_3$  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  $\text{TiCl}_3$  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  $\text{TiCl}_4$  ヘプタン溶液に懸濁し 65°C で処理すると紫色 Solvay  $\text{TiCl}_3$  が調製される。触媒は粒子径がおおよそ 20 μ 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  $\text{TiCl}_3$  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 (60~70°C 以上にならない) で通し、結晶成長を防いでいる点であろう。 $\text{TiCl}_4$  処理でアモルファスな  $\text{TiCl}_3$  エーテル錯体から低温でエーテルを抜きながら  $\text{TiCl}_3$  微結晶凝集体を形成する。高濃度  $\text{TiCl}_4$  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。<sup>注1</sup> 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  $\text{TiCl}_3$

と見なした方が妥当であろう。

## PP：重合触媒と重合プロセスの開発

### 1) ソルベイ三塩化チタンの導入と 無溶媒液相重合(BPP)開発経過

67年4月：ICI プロパセン F-11 を見て吃驚。パウダーインジェクション用グレードを開発するとの名目で  $\text{TiCl}_3$  触媒の製法研究を正式なテーマに格上げした。

$\text{TiCl}_4$  の有機アルミ還元による  $\text{TiCl}_3$  の製造に関するヘキスト社特許の追試に掛かる。製造の諸条件：有機アルミ種、試薬濃度、還元温度、混合順序、時間、熱処理温度、時間と触媒性能：重合速度、ヘプタン不溶部収率 (HIP%)、重合ポリマー粒子性状の関係を明らかにしてゆく。

68年1月 中間試験メンバーを中心に PP 製造プロセス検討会をスタート。

71年6月まで続けた。

検討項目は①無溶媒液相重合(BPP)、②気相重合、③ $\text{TiCl}_3$ ：愛称 DR 触媒(有機アルミ還元法三塩化チタン)の実用化であった。しかし触媒活性不足のため気相重合は断念。無溶媒液相重合(BPP)を行っても HIP%が低くヘプタン可溶部(HSP)除去が必要で加圧状態での液化プロピレンの分離器(耐圧デカンター?) 或いは溶媒洗浄を要し、大した合理化にならない。PP 触媒は高活性、高立体規則性、良好な粒子性状の三拍子の揃うことが必要なることを納得。ところで粒子性状の良い DR 触媒の実力は?

DR 触媒の中規模試作に掛かる。

69年5月中間試験設備 200L 攪拌槽にて 20kg の愛称 DR 触媒を試作、失敗。原因は溶媒にコマーシャルヘプタンを使った

こと。コマーシャルヘプタン中の芳香族、ナフテン類が還元反応に悪影響、還元は起こるが熱処理による活性化ができなくなる。実験室では n-ヘプタンを使用していたのでそんなことになるとは予想もしなかった。

折よく 100MHz H-NMR が新居浜に導入されたことで PP のマイクロタクティシティーが触媒に依存している実験データを手にすることが可能となった。これにより重合触媒と PP の構造と PP の溶媒への溶解性、固体物性との関係についてある種の啓示を受けた。注 住友化学誌 22巻 No.1 59 (1972)

ところが折しも世の中は公害問題深刻化、生産も量より質へ、触媒もいいけれど…との声、第一次機能性ポリマーの時代。中断。

72年5月 担当者レベルであった PP 製造プロセス検討会が製造所レベルに格上げされ PP 合理化検討会として発足。PP 事業の業績改善が全社レベルの重点課題となったらしい。11月末頃ソルベイ公開特許公報を読む。ショック! その性能の優れたること、その記述の詳細なること、抜け道のなきこと、しかし半信半疑。

当時、住友化学は自社技術 HDPE プロセス企業化の進退決定最終段階にあった。住化 HDPE は V 系触媒を使用するためポリマー着色の問題を抱えていた。一方、世の中は  $\text{MgCl}_2$  担持触媒の性能向上が著しく無脱灰プロセスが出現し始めていた。多分住化上層部は企業化中止を決めていたのだろう。その幕引きであろうか世界の HDPE メーカーの調査が行われた。皮肉なことだが幸運にも(??)、HDPE プロジェクトチームが 73年2月にソルベイ社訪問予定とのこと、メンバーの方に特許を手渡し真偽の確

かめをお願いする。矢張り本物。

条件検討、中間試験設備での中規模試作の準備に掛かる。このとき DR 触媒の経験がフルに役立ち、73 年 7 月ソルベイ  $TiCl_3$  の中規模試作に成功。愛称 DAL-1,-2。二バッチ分、計約 40kg ができた。

73 年 8 月 HDPE 試製造設備を転用した 30m<sup>3</sup> 重合槽にて BPP 方式で PP の現場試作、大成功。副生アタクティック PP の大幅減は云うに及ばず重合ポリマー粒子の粉体特性（形状、密度、流れ性）の素晴らしさを見て触媒の導入と BPP 本格プロセスの開発を決定。プロセス開発用触媒は中間試験設備で試作供給、BPP プロセススタートまでに計四、五十バッチ：約 500kg 弱の触媒を供給した。触媒自製の自信があった。74 年秋、ソルベイ触媒導入契約成立。75 年 1 月 ソルベイ社を訪問。

中規模試作を重ねることにより触媒の製造ノウハウも蓄積されていたので技術自体の理解、習得は極めて容易であった。感心したのは彼らの仕事の進め方である。プロジェクト構成（研究／工場／本社）、チーム編成（合成／評価／分析）、部署の役割、責任範囲の明確なことは部外者の我々にも感じられた。それにしてもリーダーの大きな権限と責任、強いリーダーシップ、しかし強圧的ではない、年の功？否、人柄？どうも違う、ではチームのもつ自信、余裕を醸し出すもとは？ 彼らの持つ論理的思考と契約に基づく行動規範ではなからうか。約束が約束通りに、当たり前前かがり前に進められていく。アルゴン雰囲気下（水分、酸素濃度のモニター付き）での物質の取り扱い装置、40 万ドル也。当時、1 ドルは 360 円、住友化学

の研究予算とは桁が違う。しかし必要なものは必要、制御された条件のもとで信頼性の高いデータを得る、その上で簡便法を考える、急がば廻れ、結局その方が得である。問題が生じたとき戻るべき原点を知っていないと研究開発はできない、必要なものは必要、明解である。

76 年 7 月 BPP プロセス完成、スタート。米石油大企業某社から技術引き合が飛び込んできた。固唾を飲んでなりゆきを見守る。79 年 某社へ BPP プロセスの技術供与成約。

## 2 自社触媒と気相重合プロセスの開発

ソルベイでの技術受領の打合せが終わり会食時一般情報交換の際、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であろう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。 $TiCl_4$  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ソルベイ社から聞くことはなかった。

金属アルコキシド、混合金属アルコキシドを  $TiCl_4$  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  $TiCl_3$  微結晶と  $MgCl_2$  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。当時ブロックコポリマー（PP と EP ゴムの重合ブレンド物）がその優れた剛性と耐衝撃性の故に自動車バンパー材、家電製品ハウジング材として大きな市場を作りつつあった。ブロックコポリマーの重合中ゴム成分は重合ポリマー粒子内に保持されていることが必要であるから

気相重合プロセスが適している。それには高活性化のために微結晶をさらに微細化し、かつ球形で大きな空間容積を持つ凝集体に仕上げる工夫が必要であった。Mg アルコキシドと三価のTi アルコキシドを混合したアモルファス混合物を作り、それを (n-Bu)<sub>2</sub>O/TiCl<sub>4</sub> で処理することによって Cl 化し、微細 TiCl<sub>3</sub> と微細 MgCl<sub>2</sub> を析出させる。触媒の粉末 X 線回折では極端にブロード化したスペクトルしか得られず結晶の微細化が確かめられた。触媒から四価の Ti は検出されなかった。触媒をのぞみの凝集体に仕立てるにはアモルファス混合物の段階で工夫をしておく必要がある、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粒子性状制御の経験と知識が、役立ち気相重合用触媒が誕生した、85 年春のことである。

実験室で高性能触媒ができたからといって直ぐ実用になると云うほど事は簡単ではない。重合触媒は PP の物性と深い関わりがある。PP にはホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーが有りそれぞれが用途に応じて多数のグレードに分かれている。代表的なグレードについて品質上の問題がないことを確かめた上で新触媒は実用に供される。ラボでできた触媒が重合パイロットで評価選別され、触媒パイロットでできた触媒を用いて代表グレードを試製造しユーザー評価を受ける、これだけの手順を要する。触媒合成実験室/触媒パイロット/重合パイロット/PP 課小型製造ラインという理想的なラインナップで実用化を進めているのだがそれでも 1 年、2 年は直ぐ経ってしまう。その間にも触媒性能の向上を図り味方を増やしながらか起業化

の時期をじっと待つ。88 年中央気相重合プロセス起業化決定。

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す

### 謝辞

本稿で述べた触媒とプロセスの開発は 100 名を超える多くの上司、先輩、同僚、後輩の協力、指導、励ましのもとになされたものである。以下 5 名のほぼ同年輩のチームリーダーに代表になっていただき関係者全員に謝辞を捧げる。

角五正弘(ポリマー物性)、佐々木俊夫(触媒合成)、玉置一忠(事業企画)、橋本渾(設計)、松山紀由(プロセス設計建設運転管理)。

### 文献

- 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)