

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

高活性 $MgCl_2$ 担持 Ti 触媒

元三井化学 柏 典夫

本稿では、日本発の触媒で現在 PE および PP の工業生産用として世界で最も広く使用されている高活性 $MgCl_2$ 担持 Ti 触媒の開発と発展について、三井石化でこれに従事した筆者の体験や見聞を紹介したい。

我が国における PE および PP の工業化

第2次大戦後の 1952-53 年に見出された Ziegler-Natta(ZN)触媒は Ti や Zr 等の遷移金属化合物とアルキル Al 化合物の組み合わせからなり、低温、低圧下でエチレン、プロピレンを重合させることができる正に画期的な触媒であった。この触媒により、1956 年にはヘキスト社が独で HDPE を、1957 年にはモンテカチニ社が伊で PP を相次いで共にスラリー重合法で工業化した。

一方、戦争により壊滅的な打撃を受けた我が国の化学工業会社は欧米で目覚ましい発展を遂げていた石油化学に注目し、欧米の化学会社から先を争うような形で最新の技術を導入し、化学工業の急速な復興、発展と近代化を図っていった。

1958 年には、住友化学が ICI 法高圧ラジカル触媒 LDPE (年産 11,000 トン) を、三井石化が Ziegler 触媒法 HDPE (年産 12,000 トン) (Ziegler から直接に特許の国内独占実施権を得た旧三井化学が三井石化にサブ

ライセンス) をと、我が国では LDPE, HDPE がほぼ同時期に企業化がスタートした。(1959 年、昭和油化が ZN 触媒法とは異なるフィリップス法を導入し HDPE を工業化)

一方 PP に関しては PE とは異なり、高い立体規則性 (isoPP) が必要で Natta の見出した三塩化チタン触媒系以外に有力な触媒がなく「モンテ参り」と揶揄された激しい導入競争の末、Natta の協力を得て PP を工業化していた伊モンテカチニ社から三井、三菱、住友系 3 社がそれぞれライセンスを得て、HDPE に遅れること約 4 年後の 1962 年にほぼ時を同じくして別々に工業化した。PE に比べ優れた耐熱性、透明性、剛性を有し急速に需要を拡大していった。

従って、ZN 触媒は、我が国においては先ず HDPE で独占的に三井石化 1 社が、次いで PP では上記 3 社がその使用を開始し、これら各社は先発の利を享受することとなった。

(LDPE 用ラジカル触媒、HDPE 用フィリップス触媒も ZN 触媒と共に重要なポリオレフィン製造用工業触媒であるが本稿では触れない。

HDPE に話を進めると、他の多くの導入石油化学技術がすでに欧米で工業的なノウハウや実績が出来上がっていたのとは異なり、

導入時の Ziegler 触媒は、常圧、室温でエチレンが重合するという極めて画期的な触媒であったが、Ziegler から得られた情報は小さなガラス器具を用いた実験室段階のもののみであり、これを工業化するには、重合器、溶媒の選定、圧、温度、時間等重合挙動の把握や最適化、重合熱除去、移送、PE 中に含有される残留触媒抽出除去、精製、回収を含む全製造工程に亘るありとあらゆる装置の設計、製造運転等のノウハウを総て自前で作り上げる必要があった。

旧三井化学など三井グループの技術者を中心にチームが編成されて、工業化のための研究開発活動が実施され、これらの課題をひとつひとつ克服していった。1956 年には、折から来日中の Ziegler が開発現場を訪れ、講演と視察をおこなっている。

Ziegler が見出した灯油などの溶媒に可溶性な $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ といった原系の触媒では生成したポリマーが着色したくず糸状やかさ高く不揃いの微粒、粗粒の形をしており工業的にハンドリングすることが困難な状態であった。研究者達はこれを生成ポリマーの粒形制御や高かさ比重化が可能でスラリー重合に適した触媒系に自力で改良し企業化出来るまでに漕ぎつけた。1957 年、三井石化岩国工場内に公称年産 12,000 トン能力のバッチ式槽型スラリー重合器群の建設工事が始まり、1958 年 Ziegler 触媒を用いた我が国初の HDPE の工業生産が開始された。企業化当初は多分すべてが初めてづくめの連続で、頻発するトラブルに遭遇しながらも、何とか対処技術を蓄積しながら一応の安定生産に至ったのであろうが、それには大変な苦勞と相当の時間を要したと想像するに難くない。市場面では同じこ

ろ企業化された LDPE は包装材としての需要が増大しフィルム用途を中心に順調に販路を拡大していたが、HDPE は透明性、成型性で劣り、柱と期待したフィルム市場では全く振るわないという深刻な事態に遭遇した。(私見ではあるが、当時は Ziegler の PE と市場に既にあった LDPE との物性の大きな違いに十分な認識がなかったのではないか) そのため製品在庫はみるみる膨れ上がり倉庫からあふれ出ると云う有様であったといわれる。幸いにも今は語り草となっている神風ともいべきフラフープブームで在庫はあつという間に一掃され、これを切っ掛けに HDPE の良さや用途が見直された。分子量やその分布、密度などの認識や制御技術の進展と相まって、シャンプーや洗剤ボトル等の日用品、漁網ロープ、単車のフェンダーといった漁業、工業用品にまで用途が拡大していった。

こうした中、HDPE 生産設備は高度経済成長の波にのる旺盛な需要に支えられ、増強に次ぐ増強により 1964 年には公称能力年産 60,000 トンに達した。ライバル関係にあった昭和電工によるフィリップス法品も優れた品質を有する中空成型銘柄を中心に同様の発展を遂げたと伝えられる。

懸案であった触媒改良も進展し、溶媒中 TiCl_4 をアルキルアルミニウムで還元して得られる固体で粒形の揃った三塩化チタン ($\text{TiCl}_3 \cdot n\text{AlCl}_3$) と Et_2AlCl との組み合わせといった不均一触媒系が開発され、工業化された。この系により工業化当初の可溶性に近い触媒系で悩まされ続けた重合器内壁面などへのポリマー付着、除去や重合不安定などのトラブルから解放され、安定運転、稼働数増など生産効率の著しい向上

が達成された。(注、PP は技術導入当初から三塩化チタン触媒が使われていた。但し、PP用の三塩化チタンは $TiCl_4$ をAlや水素で還元後ボールミル粉碎して得られるもので、後から開発された前述のPE用より立体規則性が高く、 $TiCl_3AA$ や $TiCl_3HA$ と呼ばれ米ストーファー社等の外国触媒メーカーから供給されていた。また企業内での触媒研究ではPE,PPは別物として通常別々のグループで実施されていた。

この頃には更なる設備増強に対応すべく、バッチ法に代わる大量生産、低コスト化が可能な連続重合法スラリープロセスの開発が企画され、1967～1970年にかけて前述の三塩化チタン系触媒を用いた公称能力年産24,000～60,000トンの大型連続重合プラントが、相次いで操業を開始し、これに加え特許切れ新規参入による増設が続いたことで生産能力が大幅に増大した。製品毎のポリマーの構造設計やこれを具現化する改良三塩化チタン触媒、重合プロセスの開発が進み、市場に於いてはビールコンテナやスーパー包装袋といった新たな大型用途が開拓された。

高活性触媒の開発

三塩化チタン系触媒によって、PE,PPの商業生産が確立されたが、この系でも重合活性が低かったため、重合後のポリマー中には、多量の触媒成分(TiやCl)が残存した。このようなポリマーは触媒色の褐～紫に着色し、また成型時にはClによる金型発錆を起こすなどの問題を引き起こすため、製造プラントには、重合後のポリマーから残存触媒をメタノールで抽出除去する大掛かりな工程、脱灰工程が備えつけられてい

た。この工程には、重合工程を上回る大掛かりな抽出装置、メタノール分離、回収、重合溶媒精製、蒸留といった固定費増の要因となる数々の設備があり、また比例費増となるスチーム、電力などのエネルギーを大量に消費することが余儀なくされた。

PP製造ではこれに加え、重合で多量に副生する用途のないアタクチックPP(ataPP)を分離除去する工程とその処分が必要でありプラントをさらに複雑にしていた。

1970年代に勃発した中東戦争や石油ショックは、ナフサ、エネルギー、プラント建設コストなどの大幅な上昇を招き、過当競争も加わって企業の採算性を圧迫し、低コスト、省資省エネが時代の要求となった。また、脱灰や分離工程から出てくる廃液、廃棄物の処分は折から高まった環境、公害問題といった社会問題とも関わり、これらへの対処は産業の喫緊の課題になった。

これらの問題は、脱灰工程が省略され、合理化が達成された省資省エネグリーンプラントが実現できれば、一挙に解決できるが、そのためにはこれまでの性能レベルを遥かに超えた高活性触媒の開発が必須であった。

(高活性触媒開発の試みは既に1960年代半ばには開始されていたが、前述のような事業環境の変化が開発要求を加速した。) 共触媒にはClを含まない Et_3Al などを用い、Ti当たりの重合活性が、三塩化チタン系に比べ大雑把に言って100倍以上高いTi触媒を開発出来れば、触媒が全量製品中に残留してもその量は市場にある脱灰済みのPEよりも少なくなるため脱灰は不必要になるという理屈である。

当時の三塩化チタン系では重合に使用されるTiの0.1%以下程度しか活性種形成に

与っていないと云われており、もしこれを100%に高めることができれば、単純には活性を1000倍に上げることが可能となる。活性種形成効率を高める手段として、シリカ、水酸化CaやMgなど固体表面上に水酸基を持つ担体を用い、これとTiCl₄を反応させてTi化合物を担持展開させる方法が多く提案されたが、担持触媒当たりの活性は低く実用性には程遠いものに留まった。筆者は当時まだ社会人に成り立てほやほやであったがこのチャレンジなテーマに取り組むこととなり、爾来40年余にわたる研究活動がここに始まった。研究所の図書室に籠り既知のシリカなどとは異なる革新的な担体候補を見出すべく無機化合物の固体や結晶構造に関する出版本や文献などを調べた結果、TiCl₃と類似の固体構造を持つ無水MgCl₂を担体として選び、その微小結晶格子端子部にTiCl₄が固定された擬TiCl₃ともいふべき構造の担持触媒を発想するに至った。MgCl₂は白色、安価、無毒であり、Ti当たりの活性が高ければ着色の問題がなく、担持触媒当たりの活性が高ければ、MgCl₂由来のClによる発錆も防げると考えた。担持触媒の合成仮説は「高結晶性の無水MgCl₂にEtOHなどのアルコールを加えて付加物にすることで先ず結晶構造を変え、次にこれを大量のTiCl₄と反応させてアルコールを固体から引き抜く。MgCl₂結晶構造が再構築される過程で格子にTiCl₄が取り込まれ、その時点で結晶成長が止まりTiCl₄は結晶端子部に露出固定される」であった。実験により得られた粒状反応物はTi化合物を含有した微細粒子の凝集体であり、微細化されたMgCl₂結晶(X線)や300m²/g以

上にも広がった比表面積(原料 0.75m²/g)は前記の作業仮説を支持した。

この触媒はEt₃Alとの組み合わせで期待通りそれまでのTiCl₃系に比べTi当たり100倍以上のエチレン重合活性を示し脱灰不要目標をクリアした白色PEを生成した。こうして1968年、世界最初のMgCl₂担持Ti触媒特許の申請が三井石油化学によってなされた。なお、少し遅れてモンテエジソン社(伊)も同様の触媒を見出し、後のPPにおける三井—モンテ共同研究のきっかけとなった。

本触媒は工業化に向けた活性、粒形、粒径などの改良が加えられ、1970-1974年にかけて、LLDPE(溶液法)、HDPE(スラリー法)で相次いで工業化され無脱灰省資省エネプラントが実現した。製品の市場における評価は概ね良好であったが、既存品の置き換えでは微妙な品質の違いを顧客から指摘され、ポリマー物性や分析研究者の活躍に大いに助けられた。

プラントはその後活躍の場が海外ライセンスなどで世界に広げられ、現在では年産能力40万トンもの超大型設備が各地で稼働していると伝えられる。戦後の創業以来外国からの導入が常態化していた触媒技術が供与にと大きく変わったのである。

次に取り掛かった仕事はPEでの成功をPPに展開し、後発で形勢不利にあったPP事業の環境を一変させることであった。しかし高い立体規則性が求められるPP触媒ではNatta以来三塩化チタン—Et₂AlCl系が唯一無二と云えるほどに使用されており、MgCl₂担持Ti触媒系が立体規則性の乏しいTiCl₄とEt₃Al系を構成成分としていることからその企ては無謀とも考えられた。成功

するには、性能的に二律相反関係にある活性と立体規則性の両方を同時に飛躍的に上げる必要があり難度は PE に比べ格段に高い。その目標は三塩化チタン触媒系に対し活性で 100 倍以上、立体規則性の尺度の Isotactic Index(I.I)で 90%を脱 ata 済み市場 PP の 98%以上に上げるという途轍もなく高いハードルを越すことであった。

PE で開発した $MgCl_2$ 担持 Ti 触媒と Et_3Al の系で PP 重合を行ってみると、矢張り I.I は 30%と非常に低かったが、幸いなことに isoPP をつくる重合活性は目標に達していることが判った。即ちこの系で ataPP を生成する活性種のみを選択的に失活させることができれば、目的の触媒が得られるということになり、困難に立ち向かう研究者を励ます一筋の光明となった。選択失活させる手段としては、iso,ata 活性種の立体構造の違いを見分け、ata 活性種を選択的に失活させるルイス塩基が存在するとの仮説のもとに、重合系内にルイス塩基を加えるという方法を採用した。後にルイス塩基を Donor と名付け、予め Ti 触媒に共担持させたものを内部 Donor、重合時系内に添加するものを外部 Donor と呼ぶこととした。1975 年 $MgCl_2$ 担持 Ti 触媒を用いて同じ発想で研究を進めていた PP のパイオニアであるモンテエジソン社(旧モンテカチニ)との共同研究契約が締結され、両社一体となったプログラムでの研究開発が始まった。共同研究は相乗効果を生んで大成功を収め、有効な内部/外部 Donor (フタル酸エステル、有機シランアルコキサイド、ジエーテル) やその効率的な使用法が次々と見つかると同時に近しいと思われた触媒の性能目標 (活性 100 倍以上、I.I.98%以上) が達成さ

れた。この触媒系で製造された PP の Ti,および ata 含量は市場の脱灰、脱 ata 処理された PP と同等であり、遂に夢の無脱灰、無脱 ata が現実のものとなった。両社によって超大型化、合理化グリーン製造プラントが建設され、技術、品質両面で高い評価が与えられて国内外他社へのライセンスが相次いだ。以降世界中の各社でこの種の PP 触媒開発研究が活発となったが $MgCl_2/TiCl_4$ 内部 Donor — $AlEt_3$ 外部 Donor という前記の基本形は保持されていると考えている。

市場では PP と EPR (エチレン-プロピレンコポリマー) からなるブロックコポリマーが品質改良され自動車内装、外板、家庭電化製品ハウジングなどで需要を拡大し、気相やバルクを組み合わせた超大型プラントが建設され、これに適した大粒径や更なる高立体規則性の触媒が全世界で開発された。今では PP は最も安価なエンブラと評されるまでにその性能が向上している。

筆者にとっては、1960 年代半ば、研究所図書館の棚に在った無機結晶化学の本から発想スタートした $MgCl_2$ 担持 Ti 触媒がその後産業として要求される高い生産技術や市場からの厳しい品質の壁に遭遇しながらも、多くの研究者の参加とその英知を得て、今や合わせて世界で年産 1 億トンを超す PE と PP の多くや大半を生産する触媒にまで成長し、人々の日常生活向上は勿論、地球のグリーン化にも貢献している姿を見るにつけ誠に感慨深いものがある。

触媒は企業競争力の重要な源であり、その成果によっては市場における競合関係を一変させる効果が生まれるため経営側からの研究者に寄せる期待も大きい。

本稿の触媒に於いても、企業秘密の制約のため外部には公表されていない各企業の多くの研究者の絶えざる努力と不屈の研究者魂の物語があるであろうことをここに記しておきたい。

参考文献

柏、古城、藤田、木岡、触媒学会 Vol.43 No8,
621-626 (2001)

Kashiwa N, et al , Jp pat.1031698(1968)

Kashiwa N, Polymer J.1980,12,603

Kashiwa N ,J.Polym.Sci.,PartA:Polym.
Chem.2004,42,1