

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1) ソルベイ三塩化チタンの導入

ルモックス技研 志賀昭信

住友化学は伊モンテカチーニ社からポリプロピレン(PP と略す)の製造技術を導入し、62年12月から大江製造所(当時)でPPの生産をはじめた。私は63年12月から89年3月までの間大江と千葉でPPの触媒とプロセスの開発に携わった。この時期は日本の石油化学工業が欧米技術の導入で始まり、自社技術開発、技術供与へと進んだ時代であり、同時に東京オリンピック、大阪万博、第1次、第2次オイルショック、構造不況(共販会社設立)と時代の荒波にもまれ続けた時でもあった。この時代をPPと過ごした技術者の現場を記して置くのも意味があるのではなかろうか。冗長な記述をお赦しいただきたい。

第一部：愛媛県、新居浜市、大江の地

63年12月～66年3月：触媒開発開始以前1年半の京大化研市川研究室での派遣研究を終えて帰新、ポリプロピレンの重合研究を担当することになった。上司はAさん。当時、PP繊維は染色ができず夢の繊維が悪夢の繊維に変わり、プラスチックとしては低温での脆性と耐候性不足で用途開発は苦難の道であった。

Aさんはその低温脆性の改良を担当。フィルム用途にエチレンランダム共重合体を、成形品用途にPP-EPブロック共重合体(PPとEPの重合ブレンド)を開発上市、改良。バッチ重合か連続重合か？ 連続重合プロセスにおける滞留時間分布の問題の対策は？ 等々が緊急な問題だったらしい。

与えられたテーマ

- ・ポリプロピレン分子量分布の重合時間依存性： J. C. W. Chien 文献の工業条件下での追試と解釈。
- ・n-ヘプタン/n-ブタノール/水、三成分系の気液平衡データ及び分配係数決定：ヘキササン/メタノール/水系をn-ヘプタン/n-ブタノール/水に変更し触媒分解・脱灰・溶媒回収工程連続化のための基礎データ採取。
- ・重合粒子分子量の粒径依存性の原因解明：粒子径が大きいほど分子量が小さい、でもそれで差し当たり困ることはない。三塩化チタンが僅かに酸化され、生成するチタニルクロリドが微量だが分子量の非常に高いPPを与える、それが原因。謎解きは面白かったがそれだけのこと。
- ・重合槽攪拌機の検討：現状の通称モンテ翼で問題はないらしい、検討の意義がわか

らぬ。

・購入重合溶媒 n-ヘプタンを自製コマース
シャルヘプタンに変更：不都合ないかと。
意義はわかるが面白いテーマではない。

与えられるテーマに碌なものはない。しかし
ゆっくり考える時間が有ったのは幸いだ
った。攪拌では動力を翼と邪魔板の組み合
わせで、高濃度スラリーに淀みをつくら
ず如何に混合、伝熱、ガス溶解拡散の効率を
上げるかという本質的(しかし教科書には
記述の無い)問題に行き当たったし、溶媒問
題では芳香族炭化水素(トルエン)が触媒
の第3成分的作用をもちアイソPP(ヘプ
タン不溶部)収率を向上させることを明らか
にした。このときヘプタン移送に使用した
ビニールチューブから可塑剤(フタル酸エ
ステル類)が抽出されこれも第3成分の作
用を持つという現場ならではの問題にもぶ
つかりながら次第に触媒への興味を深めた。

65年4月

U1さん新入配属、

65年暮

F1さん新居浜研究部から転入。

注) 新居浜研究部重合担当グループの主力は同年11月スター
トの中央研究所(高槻市)へ移動

66年春

Aさん、U1さん中間試験班に移動、プロ
ックコポリマーの研究を引き継ぐ。M1さ
ん新入配属。

67年4月：触媒開発開始

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TiCl₃触媒の製法研究を正式なテ

ーマに格上げした。

67年春～

TiCl₃触媒の製法研究開始、M1さんとM2
さん(八幡浜工66年卒業)が担当。TiCl₄
の有機アルミ還元によるTiCl₃の製造に関
するヘキスト社特許を追試。

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。

一方、中間試験班では67年4月T1さんが
第三研究室中間試験班新入配属されW1さ
ん(長崎工65年卒業)と組む。初仕事は溶
剤回収工程の合理化(灰分水抽出プロセス)。
千葉PP課で起業化。先ずこれを片付け、
68年1月

PP製造プロセス検討会をスタート。71年6
月まで続けた。メンバーはA、S1(PP課)、
U1、T1、M1、志賀。検討項目は①無溶媒
液相重合(BPP)、②気相重合、③TiCl₃DR
触媒(M1さんの命名)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。
BPP(Bulk Polymerization of Propylene)
とはU1さんの命名。

触媒性能ネックのため無溶媒液相重合を行
ってもヘプタン可溶部(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、大した合理化に成らない。PP触媒は高
活性、高立体規則性、良好な粒子性状の3
拍子が揃っていなければ成らないことを納
得。粉碎による活性化ではパウダーインジ
ェクション用グレードとしての目標達成不
可能と判断した。それでは粉碎工程を含ま

ない粒子性状の良い $TiCl_3$ DR 触媒の実力は？ $TiCl_3$ 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 $TiCl_3$ 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。

69年7月

$TiCl_3$ DR 名付け親の M1 さん転勤。失敗の原因が判り、さらに 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(タクティシティーと分子量)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ように思われる。

注) 住友化学誌 22 巻 No.1 59 (1972)

ところが、折りしも世の中は公害問題深刻化、生産も量より質へ、触媒もいいけど…との声。第一次機能性ポリマーの時代。DR 触媒失敗の原因も分り、さあもう一度、というところで…方向転換、行方も知れぬポリオレフィン機能化の道へ。挫折、休職。

72年7月

復職、再び触媒開発に。戻って見ると M3 さんが PE 課から PP 課に異動、以前は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していた。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。

翌年3月から K1 さんが PP の物性研究を担当。

72年9月から M4 さんがメンバーに加わる。液化プロピレン重合用 100ml オートクレーブを考案、触媒重合評価実験効率が格段に向上した。あとは触媒を待つばかりである。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おり、また一方、 $MgCl_2$ 担持触媒は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。

73年春

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 T2 さん (PP 課長) に特許を手渡し、真偽質問をお願いする。矢張り本物と。

Y さん(研究部長)動く。73年3月 F2 さん転入、4月 U2 さん新入配属、連休返上で条件検討、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った。

73年7月

ソルベイ $TiCl_3$ の中規模試作に成功。愛称 DAL-1,-2 2 バッチ分、計約 40kg ができた。

73年8月

PP 課の HDPE 試製造設備を転用した 30m³

重合槽にて BPP-1 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（液化プロピレン下重合／液相プロピレン向流置換）の開発を決定。 3RB 起業：プロセス開発リーダーに M3 さん、起業計画を T3 さん、プロセス設計は H1 さん。 Y2 さんがプロピレン向流置換洗浄塔設計を担当。ポリマー設計は K1 さん、触媒開発は志賀。 3RB プロセス開発用触媒は中間試験設備で試作供給、担当は F1 さん、N1 さん。 3RB 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と思う。触媒自製の自信がついた。

74 年秋

ソルベイ触媒導入契約成立。

75 年 1 月

触媒技術導入チーム（A、M3、志賀）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）、部署の役割り、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

3RB 起業完成、スタート。どこから話しが伝わったのか定かでないが、飛び込んできたのが米大石油企業 E 社からの技術引合である。指揮を取られたのが N 取締役技術部長、直接の交渉は技術部 H、外国部 T の両氏、我々は固唾を飲んでなりゆきを見つめた。少ないカードが最大限に使われ見事に成約。

79 年 E 社に BPP プロセスの技術供与。自信がついた。

（その 1 完。 その 2：自社触媒 DX シリーズの開発につづく。） 20/08/2010