

報 文 1

ポリイソブチレン製造プロセスの開発

一般財団法人石油エネルギー技術センター 石油基盤技術研究所 さとう こういち
 ペトロリオミクス研究室 佐藤 浩一
 (前 中央技術研究所 燃料研究所 プロセス・触媒グループ)



1. はじめに

ポリイソブチレンは、イソブテンの重合による長鎖状炭化水素によって構成されており、通常の条件下では極めて安定な物質で、無色透明で不純物を含まず、高粘ちょう性を有する半固体状のポリマーである(図1)。



図1 ポリイソブチレンの外観

ポリイソブチレンの特徴として、人体に無害であること、気密性が高いこと、また皮膚に対して低刺激性であることが挙げられる。人体に無害である特徴を生かし、食品添加増粘剤として用いられている。また、高い気密性を生かして、工業用として、複層ガラスのシーラントとして用いられている。加えて、皮膚への低刺激性を生かして、医療用として、人工肛門基材にも使用されている。

当社は、川崎製造所のナフサクラッカーから得られるC4留分(ブタジエン抽出後の留分)を原料として、自社開発の重合プロセスにより、1962年より国産初の液状ポリマーである「日石ポリブテン」を販売してきた。この日石ポリブテンは、潤滑油用途および工業用途として広く使われてきている。その技術をもとに、需要家の要請を受け、さらに重合度を高めた、分子量3万から6万に至るポリイソブチレンを、1980年より国内で初めて製造を開始した。当社ポリイソブチレンは、食品添加用としての「ハイモール」および工業用としての「テトラックス」という商品名で販売を行ってきている。ポリイソブチレンは、その旺盛な需要にも支えられ、当社は技術改良を重ね、生産能力として当

初の2,000トン/年より現在の7,000トン/年まで、高品質を維持しながら増強してきており、世界でもシェアが高い商品となっている。世界需要としては安定した成長が見込まれることより、当社では高品質なポリイソブチレンのさらなる増産を検討しており、2019年度に増強を計画している。その一環として、触媒を含めたプロセスの改良を行ってきた。本稿では、当社で増産に向けて改良した製造プロセスについて、その技術概要を紹介する。

2. 製造プロセスの開発

ポリイソブチレンは、イソブテンを原料として、 BF_3 (三フッ化ホウ素) や AlCl_3 (塩化アルミニウム) といったルイス酸と水のような開始剤を触媒として用いる、いわゆるカチオン重合によって製造される。プロセスとしては、図2に示すように、C4留分を前処理し不純物などを除いた後、触媒を用いて重合させ、その重合液を触媒失活・除去工程にかけ、さらに未反応のC4留分ならびに低分子量の軽質分を除去する精製工程を経た後に製品とする。分子量は3万~6万程度である。

これまで当社では、重合用触媒として、固体である塩化アルミニウムを用いていた。反応器への供給方法としては、分散剤によりスラリー化して使用している。したがって、固体と液体の懸濁した状態、すなわち不均一系触媒のためハンドリングが難しく、少量の触媒を安定的に供給することが難しいなどのデメリットがあった(図3)。そこで、この問題を解決するため、触媒が溶剤に完全に溶解する、いわゆる均一系触媒への切り替えを検討した。

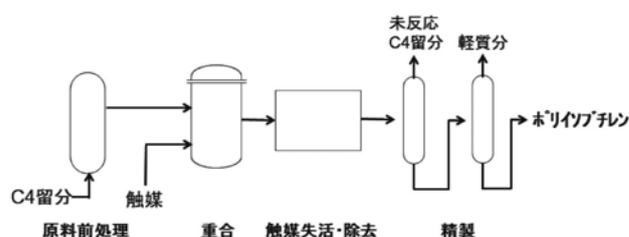


図2 ポリイソブチレン製造プロセス(概略)



従来触媒 (不均一系：スラリー状) 新触媒 (均一系：溶液状)

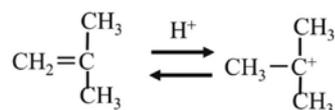
図3 重合用触媒

触媒の能力を評価するため、500ccの連続完全混合槽型反応器を用いて検討を行った。その代表的な結果を表1に示す。新触媒は塩化アルミニウムに比べ、触媒活性として10～100倍程度高く、非常に高活性であることが分かった。その結果として、使用触媒量を減らすことができ、触媒失活工程など後段への負荷を軽減することができた。塩化アルミニウムのようなLewis酸触媒によるイソブテンのカチオン重合においては、図4に示す通り、水のような開始剤と反応することで発生したプロトンを用い、それが基質であるイソブテンに付加することで、3級炭素上にカチオンが発生する(開始反応)。そのカチオンがイソブテンと反応していくことで、炭素鎖が成長しポリマーとなっていく(成長反応)。当社のプロセスにおいて、反応の開始剤としては水が用いられているが、量が多すぎる場合は逆に触媒を失活させてしまう。図5に ^{27}Al -NMR(核磁気共鳴)による触媒の状態のスペクトルを示す。新品の触媒で顕著であった130ppmのピークが、失活した触媒では減少し、代わりに100ppm付近のピーク(Alにさらに水由来の水酸基が付いたものと推定)が顕著となっていることが確認される。図6に、触媒に対する水分量を変えた時の、イソブテン転化率への影響を示す。水の量には最適値があり、その範囲を外れると触媒活性が著しく低下することが分かった。

表1 500cc 連続完全混合槽型反応器での触媒の評価

	塩化アルミニウム	新触媒
必要触媒量(相対値)	1	1/50
管理水分量(相対値)	1	1/10

開始反応



成長反応

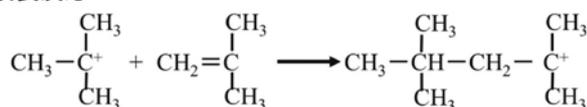


図4 カチオン重合反応機構による開始反応および成長反応

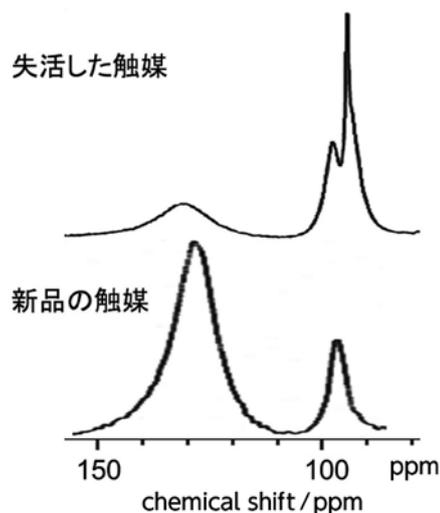


図5 新触媒の ^{27}Al -NMR スペクトル

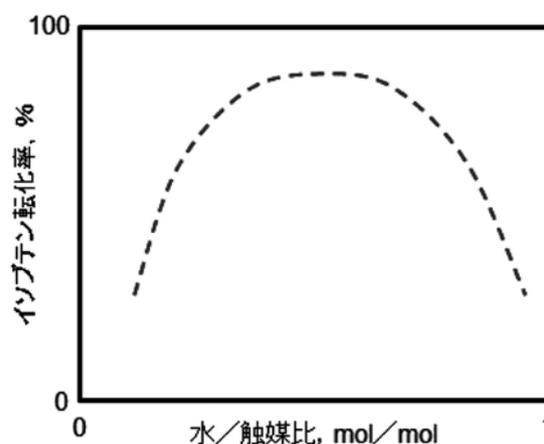


図6 新触媒に対する水の量とイソブテン転化率の関係

このように、触媒に対する水の量は範囲が限定されており、新触媒で活性が上がった分、水分を非常に厳密に制御する必要がある。そこで、原料中の水分量を常時監視・制御することで、水/触媒比を最適値に保つ運転方法を取ることとした。

また、新触媒においては現行の塩化アルミニウムより2桁ほど使用量が少ないということもあり、C4留分中の不純物の影響をより受けやすいということがある。不純物としては、ブタジエン抽出溶剤として使用しているDMF(ジメチルホルムアミド)や含酸素化合物などが挙げられる。したがって、新触媒の適用にあたり、開始剤としての水の量の制御と共に、他の不純物の除去も必要である。そのため、原料前処理として、従来水分の除去を主目的とした吸着剤を使用していたが、新触媒採用に合わせ、水以外の不純物の除去も可能なものを採用することとした。

新触媒の特徴としては、塩化アルミニウムに比べ、成長ポリマー鎖末端のカチオンが、他のポリマー鎖や原料中のブテンと反応する、いわゆる連鎖移動反応が起きにくく、そのため成長反応が進行しやすいという利点がある。昨

今、ナフサクラッカーにかける原料の多様化により、C4 留分中のイソブテン濃度が低下する傾向がある。そのため、現状ではそれに合わせて製造条件を最適化する必要があり、これは生産効率の悪化につながっている。一方、新触媒においては、原料イソブテンの濃度変動の影響を受けにくく、また、その成長反応の選択性の高さにより、従来より高い温度で運転できるというメリットも期待できる。実験室における検証では、同一の分子量を得るための重合温度を緩和できることが見出された。カチオン重合においては、高分子量体を得るためには運転温度を下げる必要があり、その点では生産における省エネルギーにも貢献することとなる。

新触媒については実験室レベルでの検討を踏まえ、川崎製造所の実装置にて段階的にテスト運転を行い、その製品をお客様に評価していただいていた。2014 年度より実装置の触媒を新触媒に切り替えて生産を行ってきている。原料イソブテン濃度の変動影響が低減され、得られたポリイソブチレンについても従来と変わらない高品質を維持したまま、必要触媒量を減らすことができた。

3. おわりに

当社は、ナフサクラッカーから生成される C4 留分を用い、食品添加用増粘剤としても使用される高品質なポリイソブチレンを 30 年以上製造・販売している。今回の触媒切り替えを通し、さらに高品質なポリイソブチレンを多くのお客様に供給できる準備が整ってきている。今後、さらなる製造・品質の改善を続けながら、増産を目指していく所存であり、そのための研究開発を引き続き行っている。