

ポリプロピレン製造プロセスの変遷と現状

住友化学(株) 生産技術センター
佐藤 秀樹
小川 弘之

Review on Development of Polypropylene Manufacturing Process

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Process & Production Technology Center
Hideki SATO
Hiroyuki OGAWA

Polypropylene (PP) is a typical commodity plastic and has been widely used in many application fields including packaging films, industrial components and miscellaneous goods, due to its excellence in properties such as stiffness, heat resistance and processability in addition to light weight material density and also a relatively low price. The continued demands from the market for higher performances have stimulated, particularly in recent time, the improvement of PP manufacturing processes with newly created ideas. This review describes, mainly based on the information published in literature and patents, an outline of the development history of PP manufacturing processes and an introduction to recent progress, including our own technologies.

はじめに

ポリプロピレン (PP) は、比重が低く、剛性、耐熱性、加工性に優れるという物性上の特徴を有し、また比較的低価格であることから、フィルム、自動車・家電などの工業部品、雑貨など、様々な用途に用いられている。1954年にイタリアのG. Nattaらが高分子量・高結晶性のPPを合成することに成功¹⁾してから50年以上を経て、PPの世界総需要量は、今や約4,700万t (2008年予測)もの量までに至っているが、他の素材や樹脂の代替もさらに進み、今後も年平均6%程度と、汎用樹脂の中で最も高い成長率が見込まれている²⁾。

このようなPP市場の隆盛は、触媒性能の飛躍的な進展とともに成し遂げられた製造プロセスの大幅な改良・簡素化によって支えられてきた。また、上記のPPそのものの特徴に加え、エチレンなどの他の α -オレフィンと共重合することによって透明性や低温での耐衝撃性などを大幅に改良してきたことなども大きな要因であろう。近年、品質に対する要求のさら

なる高度化に伴い、その製造プロセスにも様々なアイデアや工夫が組み込まれてきている。本稿では、主に特許・文献情報に基づき、PP製造プロセスのこれまでの変遷とその現状について、当社開発技術も交えて概括する。

PP製造プロセスの変遷

PP製造プロセスは、主に原料精製工程、重合工程、後処理工程、造粒工程から構成されている。原料精製工程は、プロセスの最上流工程であり、プロピレン等のモノマーや他に使用する溶媒等の原料・副原料から、水、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、硫化カルボニル等のプロセスに影響する微量な不純物を除去する工程である。なお、この工程はPP製造プラントの上流に位置する原料製造プラントに設置される場合もあるが、いずれにしてもプロセス安定化のためには基本的に必要な工程である。重合工程は、プロピレンと、必要に応じてエチレンなどのコモノマーとを、重合活性を有する触媒と接触させて重合させ

る工程である。主触媒は工業的にはほとんどが粒子状のものが用いられる。主触媒は直径数百Åの一次粒子が凝集して数十μmの二次あるいは三次粒子を形成している場合が多い。重合反応は、触媒粒子の活性点で起こり、生成したPPが析出して触媒を一次粒子に分裂してゆくが、触媒形状を逸脱することは少なく、これらは凝集した元の触媒形状に相似なPP粒子として形成される³⁾。後処理工程は、重合工程で得られたPP粒子から、不要な成分である触媒残渣、溶媒、副生されるアタックチックポリマー（略記：AP、プロピレンユニットのメチル基が主鎖に対して不規則に配列した非結晶性ポリマー）を除去する工程である。このうち、触媒を除去する操作を脱灰と称する。また、重合工程で溶媒を使用する場合には、その回収・精製工程も含まれる。造粒工程は、プロセスの下流工程であり、後処理されたPP粒子に添加剤やフィラー等を溶融混練してペレット化する工程である。近年は触媒性能や安定剤賦与方法の改良によって、造粒せずに大粒径のPP粒子のまま直接出荷される場合もあるが、まだわずかな例に限られており、造粒工程を完全に省略するまでには至っていない⁴⁾。なお、さらに下流には、貯蔵・包装・出荷などの工程も商業

プラントでは不可欠であるが、PP製造プロセスに特有なものではないので、本稿では触れない。

これらの工程のうち、特に後処理工程については、化学製造プロセス進展の代表例の一つに挙げられるほどの大幅な改良・簡素化が図られてきた。PP製造プロセスは、この技術進歩に応じて、第一世代（脱灰・脱AP）、第二世代（無脱灰・脱AP、無溶媒）、第三世代（無脱灰・無脱AP）の三世代に区分される。また、重合方法によって、溶媒重合プロセス、バルク重合プロセス、気相重合プロセスに分類される。PP製造プロセスの変遷を、各世代の代表重合プロセスの所要工程によって整理したものをFig. 1に示す。なお、Fig. 1では、いずれのプロセスでも基本的に共通して必要となる最上流の原料精製工程と下流の造粒工程は割愛している。

このようなPP製造プロセスの変遷について、当社が開発した各世代の代表重合プロセスを例にとり、以下に概説する。

1. 溶媒重合プロセス

溶媒重合プロセスは、PP粒子が溶媒中にスラリー状に分散しているため、スラリー重合プロセスとも呼ばれ、かつて主流であった第一世代の代表的な製造プロセスである。Fig. 2に当社で開発した第一世代の溶媒重合プロセスを示す⁵⁾。当社の溶媒重合プロセスは、当初、PPを世界で始めて工業化したイタリアのMontecatini社から技術導入したものであったが、その後当社独自で数多くの技術改良を行い、複数の企業にライセンス供与したものである。

溶媒重合は、リアクターとして攪拌機付きオートクレーブを用い、温度50～80℃、圧力1MPa程度の条件で、重合阻害物質を除去したヘキサンやヘプタンなどの不活性化炭化水素溶媒存在下にて行われる。第一世代では、後処理工程として、未反応プロピレンの分離・回収、脱灰（アルコールによる触媒の分解・除去）、水洗、遠心分離、乾燥を経て、PP粒子を得る。また、かつては重合量の1割以上も副生したAPを分離する工程も必要であり、そこでは重合溶媒への可溶性を利用してAPが分離される。このように工程が複雑であるだけでなく、特に脱灰で使用する大量のアルコールや水を回収溶媒から分離精製するためのコスト負担が大きかった。その後、第二世代では、触媒の活性が改良されたことから、脱灰工程が省略され、多量のアルコールや水も不要となった。このようにプロセスの簡素化が図られたものの、副生APを除去する工程までも省略するには、重合活性を上げることに加えて、AP副生割合の低減が可能で高立体規則性を与える優れた触媒の出現を待たねばならなかった。

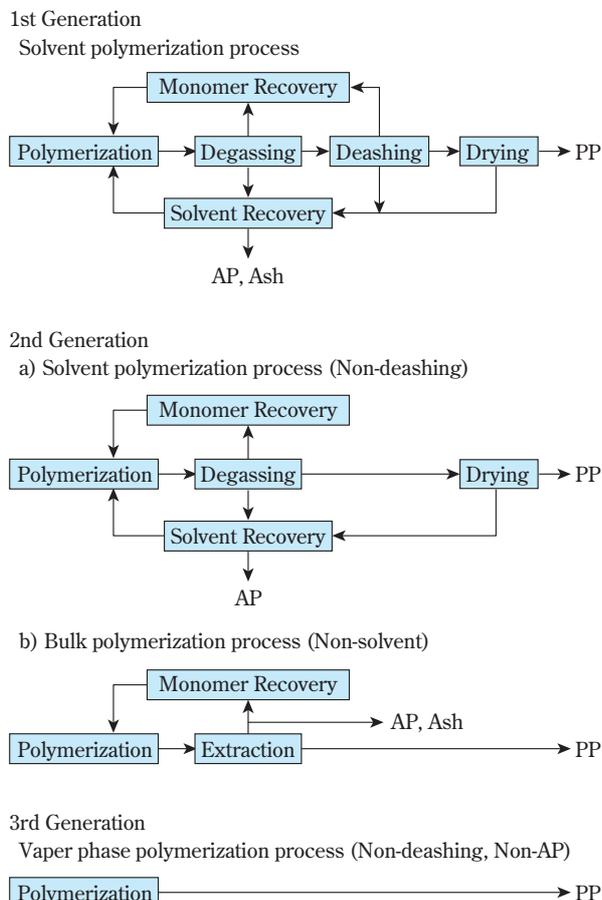


Fig. 1 Polypropylene manufacturing process

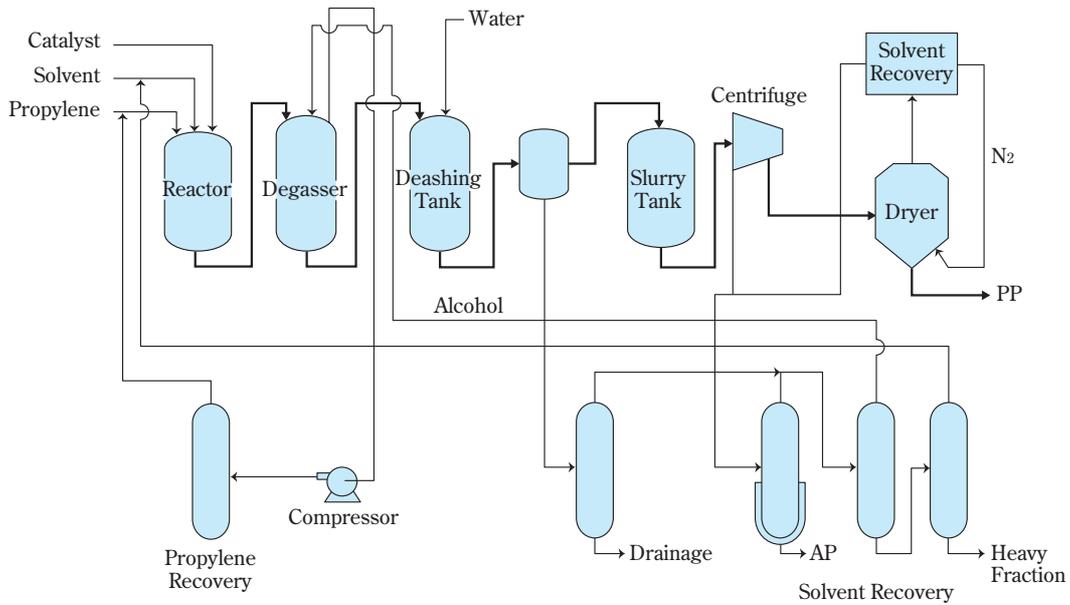


Fig. 2 Schematic flow diagram of Sumitomo's solvent polymerization process

2. バルク重合プロセス

バルク重合プロセスは、塊状重合プロセスとも呼ばれ、ヘキサンやヘプタンなどの溶媒は使用せず、液化プロピレン中で重合するものである。原材料であるプロピレンモノマーを溶媒としても活用することによってプロセスの簡略化を目指したのである。液化プロピレン以外の溶媒を主プロセスでは使用しないため、溶媒回収に要していたスチーム、電気等のエネルギーコストが大幅に低減された。バルク重合プロセスは、第二世代の代表的なプロセスの一つであるが、第一世代とも並存し、第三世代が主流となった現在もプロピレンホモポリマーの製造には有利な場合もあり、多様な商業プロセス群の一翼を担っている。Fig. 3に当社で開発した第二世代のバルク重合プロセスを示すが、第一世代の溶媒重合プロセス (Fig. 2) と比較すれば、非常に簡素化されているこ

とがわかる。この当社プロセスは、いくつかの企業にもライセンス供与し、非常に高い評価を得ている。独自に開発した特殊な内部構造を有する連続抽出塔を使用していることが特徴である⁵⁾。また、自社開発の高性能触媒を用いることに加え、精製液化プロピレンを用いた向流洗浄工程を設けることで、世界に先駆けて、脱灰、副生AP除去工程を大幅に簡素化させることに成功した。

バルク重合プロセスの一般的な運転条件は、温度が概ね50～80℃、圧力はほぼプロピレンの蒸気圧であり、温度によって変化するが2～4MPaの範囲である。モノマーである液化プロピレンを溶媒に用いるため、重合反応速度が速く、滞留時間も短縮され、容積効率も大幅に改善されることから、同一生産能力を得るためのリアクターサイズは従来に比して小型化できる。ただし、高生産性でありながら装置を小型化すると、重合熱除去に必要な除熱面積が不足してしまう。このため、攪拌槽型リアクターの場合には、ポリマーの付着防止対策を施した特殊な外部熱交換器が採用されている。一方ではまた、反応容積に対して除熱面積が広くできるループ型リアクターも実用化されている。

バルク重合プロセスは、このように多くの利点を有するプロセスであるが、インパクトコポリマーと称すポリマーの製造には不向きである。インパクトコポリマーは、比較的分子量のプロピレンホモポリマー成分と、比較的高分子量のエチレン-プロピレンコポリマーであるゴム成分との混合物からなり、PP本来の特徴である優れた剛性をできる限り保持しつつ、同時に低温での衝撃強度を改良したもので、

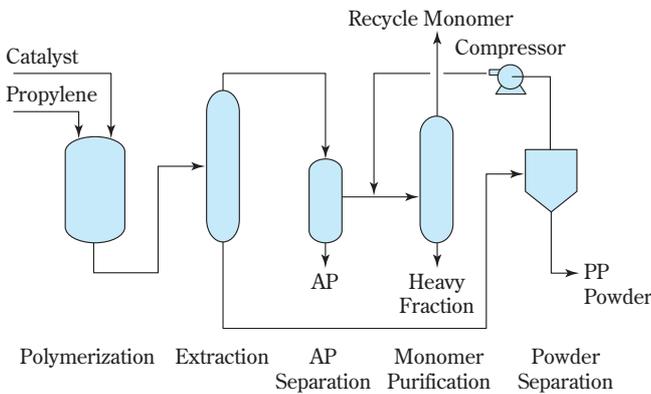


Fig. 3 Schematic flow diagram of Sumitomo's bulk polymerization process

主として自動車用部品をはじめとする射出成形用途に用いられている。工業的には、前者を重合した後、引き続き後者を重合することによって得られ、連続製造する場合には、各々の成分を重合するリアクターが個々に必要である。ゴム成分を重合するには反応組成を高エチレン濃度にする必要があるが、バルク重合では、液化プロピレン中で所要エチレン濃度が得られるまでにエチレンを溶解させようとする全体反応圧力が高くなってしまいうため、ほとんど実用化はされていない。また、液化プロピレン中にゴム成分が溶解するため、ゴム成分含量に制限があることも課題であった。

3. 気相重合プロセス

気相重合プロセスは、広義にはモノマー単独で行うバルク（塊状）重合プロセスの範疇に入るが、液化プロピレン中ではなく、プロピレンガス中で重合を行うために、従来のバルク重合とは異なるプロセスとして扱われる。第三世代のプロセスとして位置づけられるが、その歴史は意外と古く、第一世代が主流であった時代に既に技術は存在していた。その頃の気相重合では、非常に多く副生するAPを分離する工程がないために品質面では劣り、製品は特殊用途に限定されていた。しかし、その後の触媒性能の飛躍的な向上によって、脱灰、脱AP操作を完全に省略するとともにプロセスの更なる簡素化も達成され、高性能で多様な品質の製品を製造できる第三世代としての地位を得たのである。Fig. 4に当社で開発した第三世代初期のインパクトコポリマー製造用の気相重合プロセスを示す⁶⁾。インパクトコポリマー製造には少なくとも2基のリアクターが必要であり、ゴム成分も重合できるように、後段のリアクターにはモノマーであるエチレンの供給ラインが設置されている。なお、インパクトコポリマー以外であれば、1基

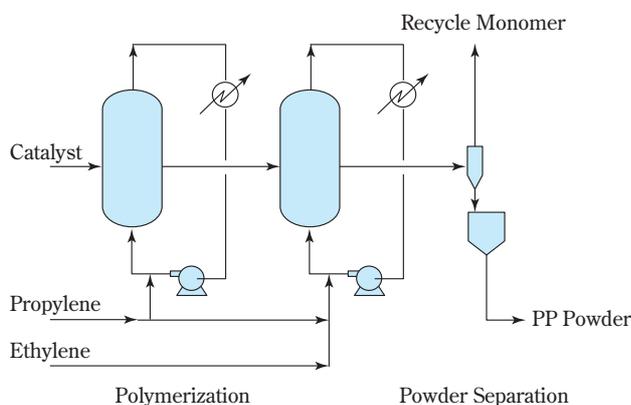


Fig. 4 Schematic flow diagram of Sumitomo's vapor phase polymerization process

のリアクターでも基本的に製造可能である。一般的な運転条件は、温度が50～80℃、圧力が1～2MPa程度の範囲である。リアクターとしては、攪拌槽、流動層等、各社で様々な形式のものが開発されたが、建設費、変動費に多少の違いがあるものの、それらの違いは最終製品のコスト差を決定付けるものではなく、メーカー間の競争は製品の品質面で主に行われていると言われる⁷⁾。当社もプロセスの更なる改良とともに、自社開発の高性能な触媒技術をベースとする多様なポリマーデザインを商業化することにより、品質面での大幅な進展を図っている。

PP製造プロセスの現状

近年、PPの品質に対する要求性能がさらに高度化するに伴い、その製造プロセスにも様々なアイデアや工夫が組み込まれてきている。これらの品質改良に主眼をおいたプロセス開発動向を俯瞰すると、いずれもひとつの方向を目指しているようである。すなわち、分子量分布や組成分布を多様化させるために重合反応の態様や条件を大きく変化させる一方で、それに伴って起こりがちな生成ポリマー粒子構造の不均一化を最小限にとどめる試みがなされている。具体的な方法には大きく二つの方向性がある。ひとつは、循環型リアクターによる生成ポリマー粒子内の均一性改良であり、もうひとつは、滞留時間分布狭化型リアクターによる生成ポリマー粒子間の均一性改良である。

以下に、気相重合プロセスを対象を絞り、要求性能によるポリマー粒子構造の均一性改良を目指したリアクターの形式や構成の違いに焦点を当てつつ、特許・文献情報をもとに、近年開発されてきた技術を当社開発技術も含めてレビューする。

1. 循環型リアクターによる粒子内の均一性改良

生成ポリマー粒子内の均一性改良は、主として分子量分布を多様に制御することを指向したものである。すなわち、成形品の衝撃強度などの物理的特性を改善できることから、PPの分子量は高いほうが望ましいものの、一方で加工が難しくなる。そこで、その改善のためには低分子量成分を適度に含有させることが必要で、結果的に分子量分布の広いPPが望ましい。この概念自体は特に目新しいものではなく、幅広い分子量分布のPPを得るために、従来のプロセスでは、回分式重合において一連の反応の中で分子量を変化させるか、異なる分子量を与える条件に設定した複数の完全混合型リアクターを単純に連結させて連続重合する方法が用いられてきた。ただし、回分式重合は生産性が非常に劣るために、特殊用途

Distribution of Composition/Molecular Weight	Distribution of Residence Time	Model Structure of Particle (Red-color portion indicates schematically a part polymerized in the second stage.)
(a) Perfect mixing type reactor	wide	wide
(b) Circulation type reactor (excluding impact co-polymer manufacturing)	narrow	wide
(c) Narrow residence time distribution type reactor (including batch type reactor)	narrow	narrow

Fig. 5 Schematic structure of polymer particle produced by two polymerization zone type reactor

に限定されて採用されているだけで、広く普及はしていない。連続重合の場合でも、生成ポリマー粒子間には滞留時間分布があるため、粒子ごとに分子量分布が異なり、また、ひとつの粒子内であっても分子量の異なる成分が偏在することは避け難い。これらプロセスにおける生成ポリマー粒子構造の概念図をFig. 5に示す。Fig. 5(a)に示したような、生成ポリマー粒子内における各成分の偏在は、特に高分子量成分と低分子量成分との分子量差が大きい場合には、成形加工においてフィッシュアイと呼ばれる溶融混練不良の欠陥（強度低下、外観不良の原因となる）を生じてしまうことから大きな問題となっていた。このような問題を解決するため、Fig. 5(b)に示したような、粒子内の均一性が改良されたポリマー粒子構造の生成が望まれており、既にいくつかの改善策が実現されてきている。

以下に、その一例として、循環型リアクターの開発事例を紹介する。Fig. 6にその概念を示したリアクター（本稿ではExternal circulation fluidized bed type reactor (1)と呼ぶ）は、燃焼炉や流動触媒接触分解装置（FCC）などで利用されている高速流動層（Riser部）と移動層（Downcomer部）を連結した外部循環流動層をPP製造リアクターに応用したものである^{8), 9)}。

Riser部は、ガス流速が高い（粒子終末速度以上の0.8～5m/s）ため、粒子とガス間の熱伝達係数がかなり大きく（非循環型流動層に比べ3割増）結果的にエネルギー消費が大きく改善されると言われている¹⁰⁾。しかし、このようなランニングコストの削減以上に、粒子内の均一性の品質面への効果が注目に値するものと思われる。このリアクターでは、Riser部から高速で排出されたPP粒子とガスを内装サイクロンで分離し、液化プロピレンを最上部に供給してガスバリアー

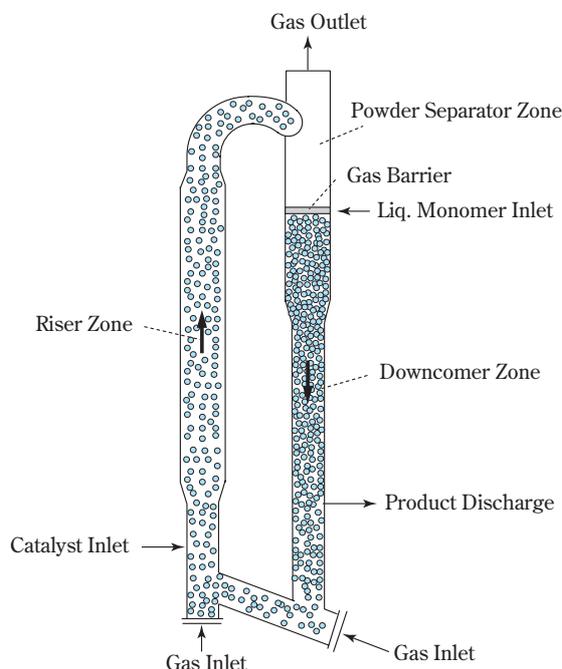


Fig. 6 “External circulation fluidized bed type reactor (1)”

を形成させることで、分子量調節のための連鎖移動剤である水素の濃度を低減させてからDowncomer部へPP粒子を降下させることができる。このため、高水素濃度のRiser部では低分子量成分を、低水素濃度のDowncomer部では高分子量成分を、それぞれ重合することが可能となり、Riser部とDowncomer部の各部の滞留時間を短く、かつ、逆混合なしで繰り返し循環重合させることによって、粒子内における分子量の異なる成分含量を均一にできるとされる^{10), 11)}。なお、このプロセスは、当初はRiser部とDowncomer部をそれぞれ独立したリアクターとして構成されていた¹²⁾が、その後は上記のようなループ状の一体型の構成

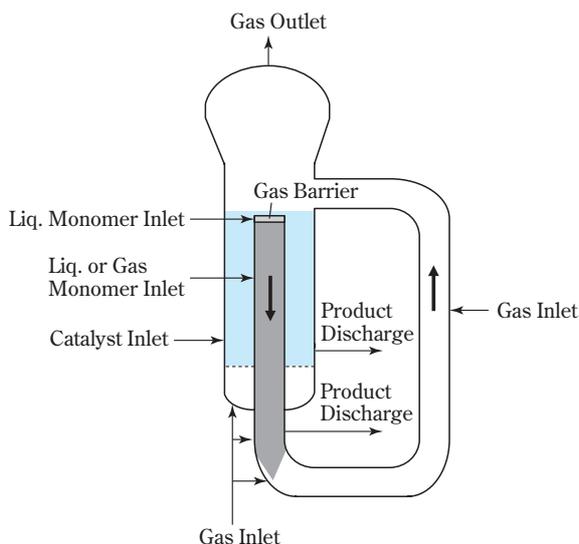


Fig. 7 “External circulation fluidized bed type reactor (2)”

に改良されている。また、Fig. 7にその概念を示すように従来の流動層型リアクターに外部循環機能を付与した構成のリアクター（本稿ではExternal circulation fluidized bed type reactor (2)と呼ぶ）も提案されている¹³⁾。

以上、外部循環流動層の適用例について述べてきたが、内部循環流動層の適用例もいくつか報告されている¹⁴⁾。例えば、Fig. 8にその概念を示すように、従来の流動層型リアクター内に移動層部を設けて内部循環機能を付与した構成のもの（本稿ではInternal circulation fluidized bed type reactorと呼ぶ）も提案されている¹⁵⁾。基本的な改良の考え方は、上述した外部循環流動層と同様と思われ、移動層の最上部に液化プロピレンを供給してガスバリアーを形成させて内部循環することにより、粒子内における分子量

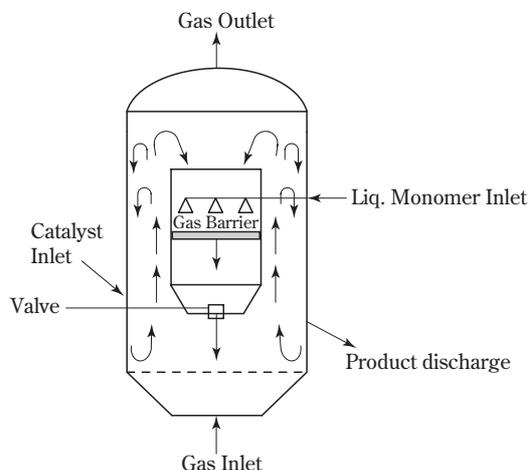


Fig. 8 “Internal circulation fluidized bed type reactor”

の異なる成分の偏在を抑制できるとされる。特に移動層部からのPP粒子の排出量を独立に制御することで、高分子量成分を重合させる移動層部と低分子量成分を重合させる流動層部のそれぞれの滞留時間の比率を任意に制御できることから、ループ型の外部循環リアクターよりもさらに多様なポリマーデザインが可能になるとされる。

これら循環型リアクターは、分子量分布を多様に制御することが可能であるが、同様にモノマー濃度も各重合領域で制御することにより、モノマー組成分布も多様にデザインすることが可能となる。しかしながら、インパクトコポリマーを製造する場合には、ホモポリマー重合領域において、モノマーをほぼ完全に分離する必要があり、循環型リアクターを単独で適用することは困難である。このため、生成ポリマー粒子内の偏在改良までには至らないものの、Fig. 5(c)に示したような、粒子間の均一性が改良されたポリマー粒子構造の生成を目指した、後述するプロセス開発が行われている。

2. 滞留時間分布狭化型リアクターによる粒子間の均一性改良

生成ポリマー粒子間の均一性改良は、上述のように、主としてインパクトコポリマーのような、モノマーをほぼ完全に分離したプロピレンホモ重合領域と、モノマー濃度が高い共重合領域という、組成が大きく異なる重合領域が同時に必要な場合に大きな品質改良効果が期待される。以下、インパクトコポリマーの製造を例に、滞留時間分布狭化型リアクターが必要な理由を説明する。

インパクトコポリマーを連続重合する場合には、比較的分子量のプロピレンホモポリマー成分と、比較的高分子量のエチレン-プロピレンコポリマーであるゴム成分とを、それぞれ別のリアクターで重合する必要があることは既に述べたとおりである。商業生産プロセスとして採用されているものは、攪拌槽型、流動層型などの形式の違いがあるものの、リアクター内でポリマー粒子は通常は完全混合に近い状態で混合される¹⁶⁾。このため、インパクトコポリマーを生産するために最も単純な2槽連続プロセスでは、各槽の滞留時間分布に起因して最終的に生成されるポリマーは、ホモポリマー成分、ゴム成分の量が低いものから高いものまで混合したものとなる。高ゴム成分含有ポリマー粒子が含まれると、熔融混練時に分散不良を招き、外観悪化や耐衝撃性の低下といった品質低下を引き起こすことも既に述べたとおりである。このような機構に基づく品質低下を防ぐため、特に前段の滞留時間分布狭化を目的にプロセス改良がなされてきた。

上記の考え方から、高品質のものを製造するべく滞留時間分布を狭化するために、直列に接続する反応装置の数を増やした多槽反応装置が適用されてきた。しかし、PPの高性能化とともに低コスト化への要求も同時に高まっており、単純にリアクター数を増加させる従来の手法では限界がある。このような観点から、より少ない数のリアクターで、しかしながらポリマー粒子の滞留時間分布を狭化できる重合プロセスの開発も行われてきている。例えば、Fig. 9(a)にその概念を示すような横型多室攪拌気相重合リアクター（本稿ではHorizontal, mechanically stirred type reactor(1)と呼ぶ）が開発されている¹⁷⁾。これは、装置内を仕切り板で複数に分割したもので、粒子の逆混合を完全には抑制できず、滞留時間によって幅があるものの、リアクター1器で完全混合型リアクターを3~5槽直列に配したものと同等程度には滞留時間分布を狭くすることができるとされている¹⁸⁾。Fig. 9(b)にその概念を示すリアクター（本稿ではHorizontal, mechanically stirred type reactor(2)と呼ぶ）は、上記Fig. 9(a)に記したリアクターの改良型と言え、仕切り板を下部ではなく、上部に設置することで、上部気相部でのガス混合を抑制して分子量分布や組成分布の制御性を向上できたとされている¹⁹⁾。なお、これら横型多室攪拌気相重合リアクターは、攪拌軸の重力によるたわみの問題などから、スケールアップに難があるとされているが、近年大型化が実現されてきている²⁰⁾。

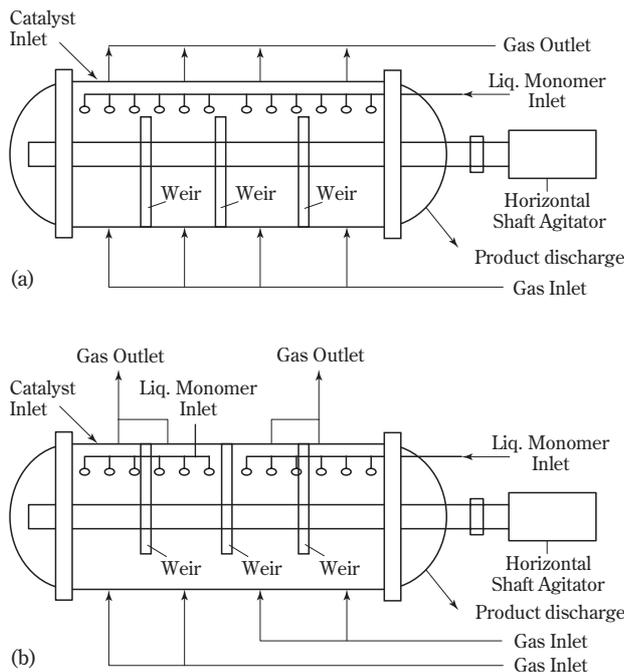


Fig. 9 “Horizontal, mechanically stirred type reactor (1) (2)”

一方、比較的スケールアップが容易な流動層を鉛直方向に多段化したものも報告されている^{21)~24)}。特にFig. 10にその概念を示したリアクター（本稿ではMulti-stage fluidized bed type reactorと呼ぶ）は、各段の滞留時間分布を均一にするために、後段の重合領域となる下部ほど容積を増加させるとともに、各段に仕切り板も多数設置することで逆混合を抑制したものである²⁴⁾。この仕切り板は、平板熱交換器となっており、また、冷却ジャケットも設けることで、重合熱を除去して、各段の温度の均一化も図っている。このように装置構造は非常に興味深いものであるが、複雑である点に難があると考えられる。また、ガス流路が上段ほど小さくなるために、上段ではガス空塔速度が非常に高速となることから、各段に別個のガス排気口も設ける必要があると考えられる。

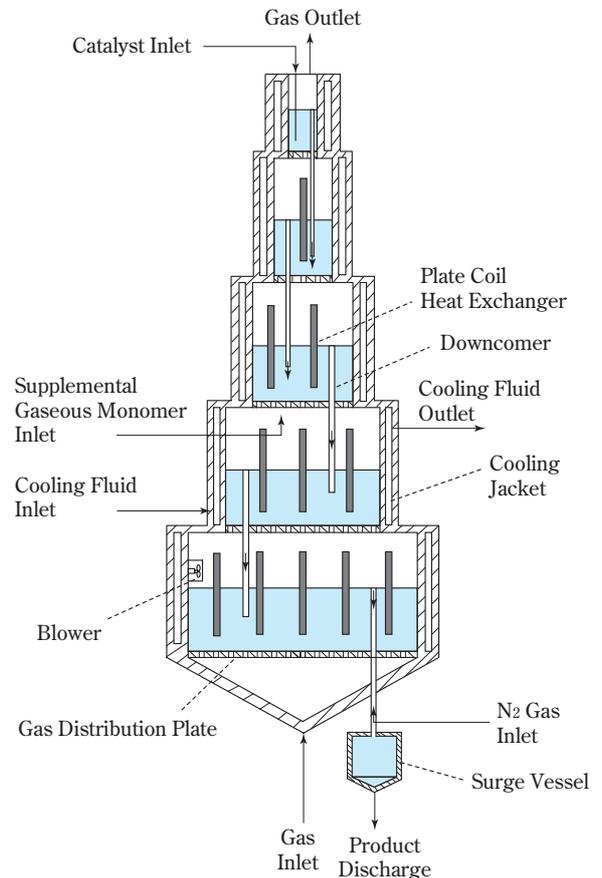


Fig. 10 “Multi-stage fluidized bed type reactor”

また、粒子成長度合いによって生成ポリマー粒子の粒径が異なることから、粒子の分級を利用して滞留時間分布を狭化する方法も報告されている^{25)~29)}。その中でも、Fig. 11に示す当社で開発した一事例（本稿ではFluidized bed type reactor with particle segregation zoneと呼ぶ²⁹⁾）は、従来の流動層型リア

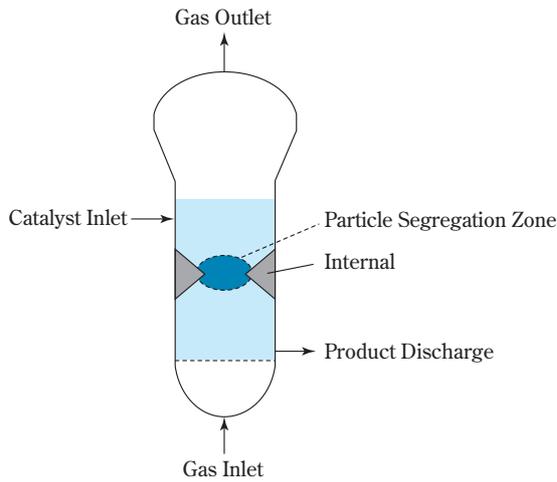


Fig. 11 “Fluidized bed type reactor with particle segregation zone”

クターに内装物を設置して、装置内にガス空塔速度が異なる鼓型の領域を形成させ、その空塔速度差によって粒子を偏析させることで、未成長ポリマー粒子のショートパスを抑制できる、ユニークな発想に基づくものである。既設の従来型の流動層リアクターであっても、簡便な改造で済むことも大きな利点である。

以上のような攪拌槽型、流動層型といった従来からある装置をベースに改良したもの以外にも、例えば Fig. 12 にその概念を示すような管型気相重合リアクター（本稿では Tubular type reactor と呼ぶ）も報告されている³⁰⁾。これは、装置の長さと同径の比が100以上の管型装置であり、一定距離ごとにサイクロンによる固気分離と循環ガスコンプレッサを有するものの、粒子は逆混合がほとんどないことから、滞留時間

分布が極めて狭い。しかし、装置長さが200mでも滞留時間は15分程度と、一般に数時間は必要な気相重合での滞留時間を十分に確保できない点が工業化にあたっての大きな課題になるものと考えられる。

他にも、例えば当社で開発した移動層リアクターを用いる方法を挙げることができる^{31), 32)}。これは、除熱不良で溶融塊化しない程度までポリマー粒子を従来型装置で成長させた後に、2段目以降で非循環型の移動層リアクターを用いるというプロセスである。このプロセス構成であれば、2段目以降では滞留時間分布をほとんど生じず、かつ、十分な滞留時間を確保できるものと考えられる。

おわりに

本稿では、PP製造プロセスの変遷と現状について、特許・文献情報に基づき、当社開発技術も交えてレビューした。特に品質改良を目的としたプロセス開発動向に主眼をおいてまとめたが、これ以外にも、安定運転を目的とした多くの技術改良や、プロピレンの超臨界域で運転することでポリマー粒子とモノマーの分離効率を向上させて高温重合を可能にするプロセス³³⁾など、多様なプロセスが開発されてきている。既に巨大な市場が形成されているPPではあるが、その製造プロセスは完成を遂げているわけではなく、絶えることのない市場からの要求に応えるため、また触媒をはじめとする基盤技術あるいは各種の周辺技術の発達に伴って、今後も更なる進化が望まれている。当社においても、これまで蓄えてきた自社技術をさらに磨き上げ、品質面でもコスト面でも、市場において魅力ある商品を提供できるプロセスを開発していきたいと考えている。

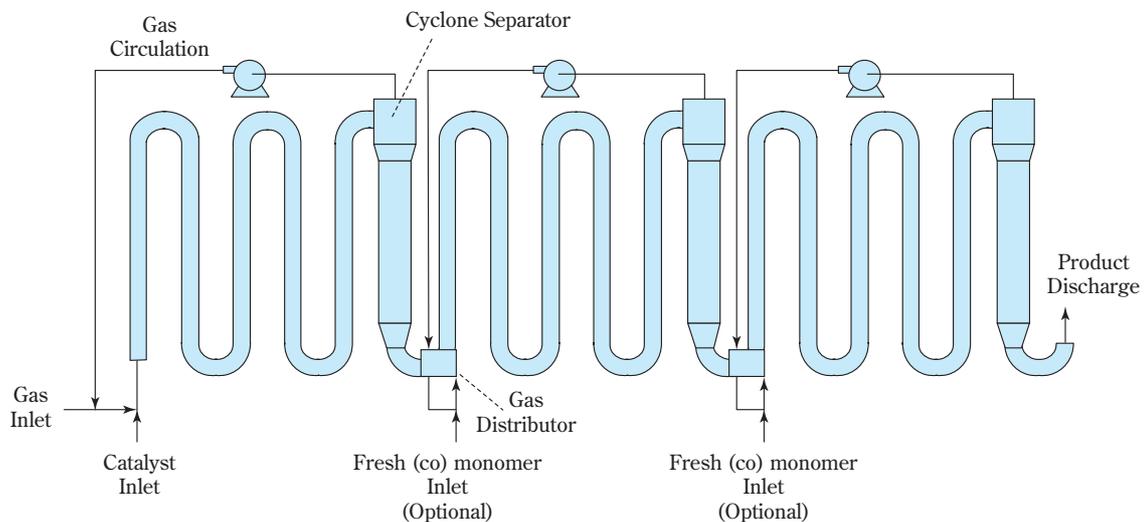


Fig. 12 “Tubular type reactor”

引用文献

- 1) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzaniti and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
- 2) “世界の石油化学製品の今後の需要動向”, 経済産業省 (2008).
- 3) 志賀 昭信, 佐々木 俊夫, 住友化学, 1984-II, 15 (1984).
- 4) “平成15年度～16年度成果報告書 地球温暖化防止新技術プログラム「製造工程省略による省エネ型プラスチック製品製造技術開発」”, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2005).
- 5) 志賀 昭信, 松山 紀由, 角五 正弘, 橋本 渾, 住友化学, 1980-II, 52 (1980).
- 6) 角五 正弘, 貞利 甫, 高良 博征, 磯畑 重蔵, 小川 弘之, 住友化学, 1986-II, 4 (1986).
- 7) K. B. Sinclair, *Hydrocarbon Processing*, **July**, 81 (1985).
- 8) Montell, International Patent WO97/04015 (1997).
- 9) Montell, European Patent 1012195-A (2000).
- 10) M. Covezzi and G. Mei, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4059 (2001).
- 11) A. de Vries and N. Izzo-Iammarrone, *DECHEMA Monographs*, **137**, 43 (2001).
- 12) Spherliene and Himont, European Patent 574821-A2 (1993).
- 13) Basell, International Patent WO2004/033505 (2004).
- 14) G. Weickert and C. Dittrich, *Chemie Ingenieur Technik*, **77** (8), 977 (2005).
- 15) Universiteit Twente, European Patent 1484343-A1 (2004).
- 16) J. J. Zacca, J. A. Debling and W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 4859 (1996).
- 17) スタンダード・オイル・カンパニー, 特公昭59-21321 (1984).
- 18) C. J. Dittrich and S. M. P. Mutsers, *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 5777 (2007).
- 19) チッソ(株), 特許第2504452号公報 (1996).
- 20) 宮崎 耕造, “化学プロセス - 基礎から技術開発まで -”, 化学工学会編, 東京化学同人 (1998), p.191.
- 21) Phillips, U.S. Patent 2936303 (1960).
- 22) Union Carbide Chem., International Patent WO98/47611 (1998).
- 23) 住友化学工業(株), 特開2003-277412 (2003).
- 24) Phillips, U.S. Patent 5235009 (1993).
- 25) チッソ(株), 特開昭55-116716 (1980).
- 26) 宇部興産(株), 特開平7-286004 (1995).
- 27) 三菱化学(株), 特開平10-120741 (1998).
- 28) 三菱化学(株), 特開平10-120742 (1998).
- 29) 住友化学(株), 特開2006-348275 (2006).
- 30) Elenac, International Patent WO00/49055 (2000).
- 31) 住友化学(株), 特開2007-84645 (2007).
- 32) 住友化学(株), 特開2007-112976 (2007).
- 33) *Hydrocarbon Processing*, **March**, 136 (1999).

PROFILE



佐藤 秀樹
Hideki SATO
住友化学株式会社
生産技術センター
主任研究員



小川 弘之
Hiroyuki OGAWA
住友化学株式会社
生産技術センター
主席研究員
(現職：嘱託研究員)