
化成品・機能材研究 10 年の歩み

Recent Activities in Research of Chemicals and Functional Materials

鈴木 利英(Toshihide Suzuki) 羽多野 仁美(Hitomi Hatano) 松本 泰次(Taiji Matsumoto)

要旨：

化学研究部門は主に化学事業部の化成品事業，樹脂事業，磁性材事業の製品事業戦略を支援するために，種々の技術開発，製品開発を行うとともに，製鉄所関連，グループ会社関連，環境関連の研究開発も行ってきた。このうち化成品・機能材関連の研究開発の主なものに無水フタル酸製造用流動触媒の開発，Li イオン 2 次電池負極材用球晶の開発，スタンパブルシートの開発がある。

Synopsis：

In order to support the strategic operations of the Chemical Division, concerning mainly products, such as coal chemicals, plastic materials and magnetic materials, the Chmical Laboratory has achieved various technical and product developments. Over the past years, the research has also been diversified to matters and articles in other fields, such as those pertaining to steel works, group companies and environmental protection. This paper describes some R & D results relating to the fluidized-bed catalyst for phthalic anhydride, meso-carbon microbeads for the negative electrode of Li ion secondary battery and plastic composite stampable sheets.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Recent Activities in Research of Chemicals and Functional Materials



鈴木 利英
Toshihide Suzuki
技術研究所 化学研究
部門長



羽多野 仁美
Hitomi Hatano
技術研究所 化学研究
部門 主任研究員(課
長)



松本 泰次
Taiji Matsumoto
技術研究所 化学研究
部門 主任研究員(課
長)

要旨

化学研究部門は主に化学事業部の化成品事業、樹脂事業、磁性材事業の製品事業戦略を支援するために、種々の技術開発、製品開発を行うとともに、製鉄所関連、グループ会社関連、環境関連の研究開発も行ってきた。このうち化成品・機能材関連の研究開発の主なものに無水フタル酸製造用流動触媒の開発、Li イオン 2 次電池負極材用球晶の開発、スタンパブルシートの開発がある。

Synopsis:

In order to support the strategic operations of the Chemical Division, concerning mainly products, such as coal chemicals, plastic materials and magnetic materials, the Chemical Laboratory has achieved various technical and product developments. Over the past years, the research has also been diversified to matters and articles in other fields, such as those pertaining to steel works, group companies and environmental protection. This paper describes some R & D results relating to the fluidized-bed catalyst for phthalic anhydride, meso-carbon microbeads for the negative electrode of Li ion secondary battery and plastic composite stampable sheets.

1 緒 言

この 10 年間、当社化学事業部は製品事業戦略として、大きくは (1) 石炭化学を基盤とする展開、(2) 樹脂事業の拡大、(3) 酸化鉄からソフトフェライトまでの磁性材事業の展開を図ってきた。

化学研究部門では、主にこれらの事業展開を支援するため、(1) については触媒化学、合成化学、炭素化学などを要素技術に、たとえば化成品分野では、コールタールから派生する芳香族化合物の高付加価値製品 (β -メチルナフタレン、分散剤向けナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 (NSF) など) の開発や、当社のみが実施している流動床方式による無水フタル酸製造用高活性触媒の開発を行ってきた。ピッチを原料とする高機能性炭素材料分野では、Li イオン 2 次電池負極材用球晶 (KMFC) の開発、選択的炭化水素の吸着能をもつ球状活性炭素繊維の開発 (技術開発促進事業 (RITE) 参加) や宇宙往還機用耐酸化コーティング ACC (advanced carbon-carbon composite) 材の開発 (川崎重工業(株)と共同研究)を中心に進めてきた。

(2) については、多角化を図るために進出した樹脂事業である (a) スタンパブルシート (ケーブラシート(株)で実施) および (b) コンパウンド事業 (K-LNP 社で実施) について、複合材料化、ポリマーアロイ化などを要素技術にして、(a) については自動車の犬

井材ほか多くの用途を持つ軽量、高剛性膨張材料の開発、南洋材代替ほかの用途を持つボードの開発やリサイクル技術の開発を、(b) についてはポリプロピレンをマトリックス樹脂とする高強度、高弾性率長繊維強化樹脂、ポリカーボネート系高しゅう動性ポリマーアロイの開発などを中心に進めてきた。

(3) の磁性材料については本号に別掲する。さらに化学研究部門では、バイオ関連として DHA (ドコサヘキサエン酸) 製造技術の開発や、鉄鋼およびグループ会社関連で NO_x 低減建材の開発、そして環境分野では塩化ビニルを含む廃プラスチックからの脱塩素、微粉化技術の開発などを進めている。

本稿では、上記のうち化成品・機能材研究として、無水フタル酸製造用触媒の開発、KMFC の開発およびスタンパブルシートの開発について紹介する。

2 無水フタル酸製造用触媒の開発研究

当社は流動層酸化プロセスで、ナフタレンを原料として約 3 万 t/y の無水フタル酸を製造している。触媒には SiO_2 に担持した V_2O_5 触媒を使用し、 350°C 前後で空気酸化している。本触媒は活性成分である V_2O_5 と $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ($\rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) が共融体状態で作用すると言われているが、実機使用中に流動性の低下、活性の低下などの現象が見られ、この 10 余年化学事業部とともに原因の特定と対策検討、触媒の改良・開発を実施してきた

* 平成10年11月17日原稿受付

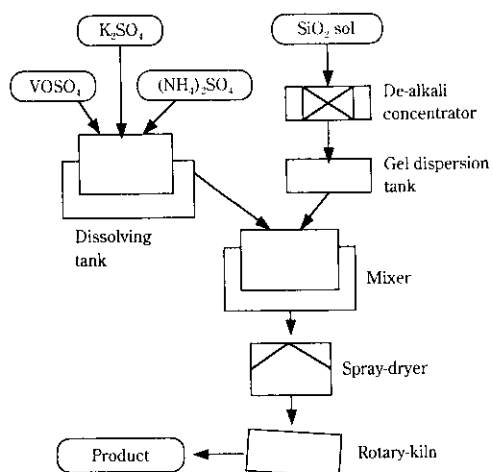


Fig. 1 Production diagram of B and C catalyst

2.1 破碎型触媒 A の改良

設備稼働当初は米国から輸入した破碎型触媒 A (SiO₂ 担体に活性成分を含浸し破碎したもの) を使用していた。この触媒の問題点は触媒自身の磨耗飛散が多いことと活性の経時低下が大きいことであった。劣化後の触媒を分析した結果、触媒粒子が器壁と接触した際に器壁などの磨耗によって触媒に Fe が混入し、この Fe が K₃Fe(SO₄)₃ の結晶を形成し、触媒機能発現に必要な共融体状態を取れなくなっていることが分かった。実機から抜き出した触媒に、室温で細孔容積以下の水を添加し攪拌することにより、酸化活性が回復することを、ベンチスケールの実験で見出した。この操作を行った触媒の X 線回折で、K₃Fe(SO₄)₃ の結晶ピークの減少が確認されたことから、2K₃Fe(SO₄)₃ → 3K₂SO₄ + Fe₂(SO₄)₃ の形で複塩が分解し共融体構造が復活したものと考えられた。しかし、反応を続けていくと水が飛散して再度活性が低下した。実機反応中に触媒内部に継続的に水を供給することは困難であり、この方法は実用的な再生法にはならなかった。Fe の混入は角のある破碎型触媒が器壁を磨耗して起きることから、触媒の球形化を検討した。組成は触媒 A とほぼ同じで、ゾル混合スプレー法 (Fig. 1) で調製した球形触媒 B を開発し、実機触媒を総入れ替えた。以後触媒中に K₃Fe(SO₄)₃ はほとんど見られなくなった⁹⁾。

2.2 球形触媒 B の改良

触媒 B は耐磨耗性が高く初期活性も高かったが、時間の経過とともに触媒同士が一部融着し、流動性が徐々に低下していった。触媒を EPMA で調べると活性成分構成元素が外表面に移動しており、外表面での S/K 比が低下していた。共融体構成成分である K₂S₂O₇ から SO₃ が揮散し、融点の高い K₂SO₄ になって表面の一部が固化し、粒子同士を凝集させるためと推定された。そこで K の一部を Cs に置換して硫酸塩の融点を下げた触媒 C を開発した。K/Cs 比と融点の関係を Fig. 2 に、触媒 B、C の組成を Table 1 に示す。この触媒を磨耗飛散する触媒 B の補充触媒として実機採用したところ、流動性が回復した。また触媒 C は B に比べ約 20% 活性が高かった²³⁾。

2.3 触媒 C の改良

実機反応器内で触媒 C の比率がさらに高くなるにつれて再度流動性の低下が見られた。K と Cs には最適比があると考え、比率を

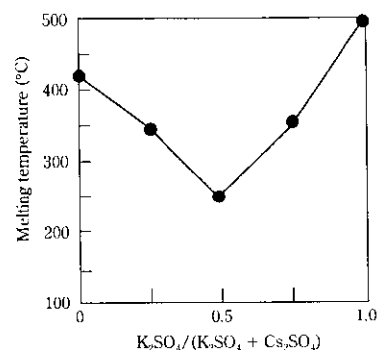
Fig. 2 Effect of K₂SO₄/(K₂SO₄ + Cs₂SO₄) mass ratio on melting temperature of active components

Table 1 Composition of B and C catalysts (%)

	B catalyst	C catalyst
V ₂ O ₅	4	4
K ₂ SO ₄	15	7.5
Cs ₂ SO ₄	0	7.5
SO ₃	5	5
SiO ₂	Balance	Balance

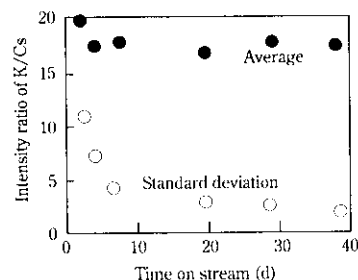


Fig. 3 Changes in average and standard deviation of K/Cs-ratio with an increase of time on stream

変えた触媒を試作し評価した。Cs が多くなると共融点は低くなり反応温度で共融体を取りやすくなるものの、共融体の粘度が高くなることが分かった。また K と Cs の最適比率は反応面 (活性、選択性など) と流動性面では異なることが分かった。したがって、活性、流動性ともに満足する比率は操業条件や触媒の経時変化によって異なる可能性が高い。

触媒 C の改良として K と Cs の比率を最適化した新触媒を開発するよりは、状況に応じて触媒 B と触媒 C の混合物で対応できる方法を検討した。触媒 B (Cs なし) と触媒 C (Cs あり) を 1:3 で混合しナフタレンの空気酸化実験をベンチスケールの流動層反応器で行い、定期的に触媒の一部をサンプリングして EPMA にて分析した。混合直後は測定した全粒子のうち 1/4 にあたる粒子に Cs が検知されなかったが、反応開始 1 日後から測定した全粒子に Cs が検知された。測定した各粒子の K/Cs 比の標準偏差は Fig. 3 に示すように経時的に減少しており各粒子の K/Cs 比が平均化していくことがわかった。EPMA スペクトルおよび SEM 写真から触媒粒子外表面への活性成分の濃縮が観測されたことより、反応中に活性成分が触媒間を相互に移動して平均化してゆくことが推定される⁹⁾。この現象を利用して、実機では状況に応じて触媒 B 単独、または触媒 C 単独または両者混合して補充することによって最適の K/Cs 比を保持し、流動性能を長年に維持することができるようになった。

現在、この方法を継続中であるが、触媒総入れ替えまでの期間を当初予定より長くできる見込みであり、触媒コストの低減が可能になると期待している。

3 KMFC (Kawasaki mesophase fine carbon) の開発研究

KMFC は、平均粒径が十数 μm の炭素質の粉末である。これは、コールタールを原料として独自技術により世界で初めて工業生産に成功した材料である。コールタールあるいはコールタールピッチを $350\sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理すると、光学的に等方性のピッチマトリックス中に光学的異方性を呈する小球体（メソフェーズ小球体）が生成する。1977 年に、九州工業試験所（現在の九州工業技術研究所）の山田らは、溶剤によってピッチマトリックスを溶解させることでこの小球体が分離できることを報告した⁵⁾。同時に山田らはこの小球体が自己焼結性を持ち、高密度・高強度炭素材料原料として優れた特性を示すことを報告した。

当社は鉄鋼生産の副産物として生成するコールタールを原料とする国内有数のタール蒸留メーカーであり、タールピッチの付加価値向上を目的とした研究開発を行ってきた。その中で、この山田らの研究に着目し、基礎研究から工業的研究へと発展させ、商品開発に成功した。1987 年に自己焼結性を持つ高密度・高強度炭素材料用途に KMFC の製造販売を開始した。さらに、近年では機器の小型化にともなう Li イオン 2 次電池の著しい伸張の中で、KMFC の黒鉛粉末が負極材として優れた性質を示すことが明らかになり、1991 年に Li イオン 2 次電池負極材原料として採用され、現在にいたっている。

当社は化学事業部千葉工場に 360 t/y の設備を有していたが、需要の増加に応えるため、1996 年には同設備を 840 t/y に増強し、さらに 1997 年には同事業部水島工場に 1200 t/y の設備を建設した。当社では、こうした流れの中で研究開発を進めてきており、以下にその概要を述べる。

KMFC の製造プロセスは Fig. 4 に示すように、コールタールピッチを原料とし、熱処理、溶剤抽出とろ過分離、乾燥と仮焼、および分級の工程からなっている⁶⁾。コールタールやコールタールピッチは芳香族化合物の複雑な混合物であり、かつ、炭素材にいたるまでに複雑な熱反応が生ずるため、KMFC の製造プロセスの研究開発では高品質を達成することに加えて、品質安定度を高く維持するための開発を行ってきた。

タールピッチを原料とする炭素材の製造では、原料品質と熱処理の条件が製品の品質に大きく影響すると言われているが、KMFC の製造でも原料品質との関係を明かにする研究開発を行ってきた⁸⁾。その結果、原料ピッチの品質と熱処理の条件によって炭素材の特性が制御できることを明らかにしてきた。品質の安定の観点からは、熱処理工程では、原料の品質と熱処理の条件を厳密に管理することで安定度を高めることが可能となる。溶剤抽出とろ過分離工程ではピッチマトリックスをタール系溶剤で抽出し、ろ過により球晶を分離する。この工程では球晶粒子の周囲にマトリックス中の重質成分である β 成分（トルエンに不溶でキノリンに可溶な成分）の一部を残存させて抽出する。この β 成分により高密度・高強度炭素材料の製造に不可欠な自己焼結性が発現する。乾燥と仮焼工程では、分離したメソフェーズ小球体を再度 $300\sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理を行ない、残存する溶剤と軽質成分の除去を行なうとともに、 β 成分の一部ををさらに α 成分（キノリン不溶成分）に熱的に転換させ、自己焼結性の制御を行なっている。これら一連の工程に関する研究開発では、

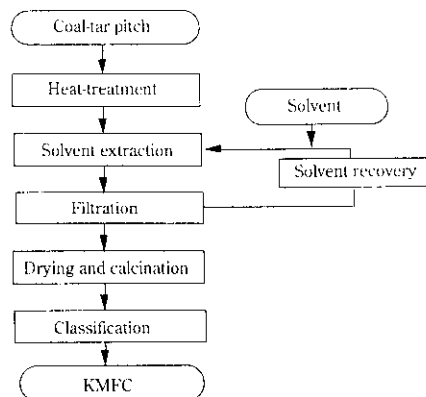


Fig. 4 Process flow diagram for KMFC manufacturing

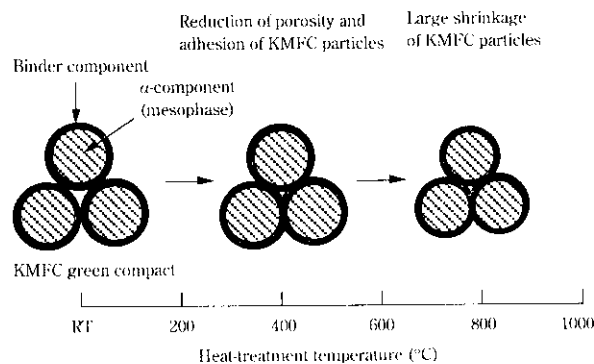


Fig. 5 A model of sintering mechanism of KMFC green compact

β 成分による自己焼結性についての検討を行ってきた。KMFC の自己焼結のメカニズムについては、Fig. 5 に示すように $400\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲と 600°C 以上の温度範囲に分けて考えることができる。まず、成形によって KMFC は成形体として密に充填される。 $400\sim 600^\circ\text{C}$ では、仮焼工程で調整された β 成分が溶融し、成形体の気孔を減少させると同時に KMFC 粒子間の癒着が進行する。 600°C 以上では六方層状構造の成長と積層構造の緻密化が進行し KMFC 粒子そのものの収縮が進行する⁹⁾。こうしてバインダーを用いることなく、高密度で高強度の炭素材料を製造できる。こうした研究開発を通じて、 β 成分の役割を認識し、KMFC の自己焼結性の管理につなげている。

高密度・高強度炭素材料用以外の用途として、KMFC は易黒鉛化性の微粒の炭素質粉末であることから、最近では Li イオン 2 次電池負極材の原料として優れた性質を示すことが星野ら¹⁰⁾ や辰巳ら¹¹⁾ によって報告されている。Li イオン 2 次電池は従来の Ni-Cd 電池や Ni-水素電池と比べて、出力電圧が高いこととエネルギー密度が高いことから、ポータブル機器の電源として需要が伸びてきている。この電池の負極材原料として KMFC が注目されているが、この用途では KMFC を成形することなく黒鉛化し、微粒で利用されたが、最近では、高密度・高強度炭素材料原料としての KMFC の研究開発に加えて、負極材原料としての高性能化の研究開発も進めている。

当社は、永年培ってきた技術をもとに、さらなる品質の安定化と向上に向け研究開発を行ってきており、また、種々の用途でお客様よりいただいた要求を満足すべく研究開発を進めてきている。

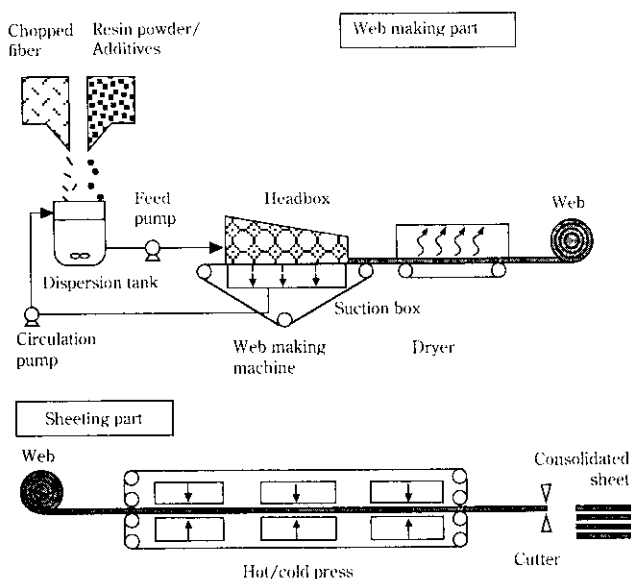


Fig. 6 Schematic illustration of the manufacturing process of stampable sheet with paper making method⁽¹²⁾

4 スタンパブルシート研究

4.1 経緯

1990年2月に、当社は住友化学工業(株)、伊藤忠商事(株)、タキロン(株)との4社の合弁で、ケーブラシート(株)を設立し、熱可塑性樹脂複合材料である、スタンパブルシートの製造販売事業に参入した⁽¹²⁾。研究開発の歴史は、英国 Arjo Wiggins 社の泡抄紙法によるスタンパブルシート製造の導入技術を基盤にして、実証プラントでの操業技術の確立のための基礎実験から始まった。最近では、コールドモデル(実機の1/4スケール)を利用した、繊維の配向制御など実機規模での改良開発を行ない、実機での技術・プロセス開発に直接フィードバックしている。

一方、材料・製品開発は、自動車向けバンパービームに代表されるフロー成形用途開発から始まった。ここ数年は、泡抄紙法により製造されるスタンパブルシートの特徴である膨張性を活かした、自動車向けトリム材を始めとする膨張成形用途へと開発対象をシフトしてきた。

本章では、ケーブラシート(株)、当社化学事業部とともに行ってきた研究開発の流れにそくして、過去の成果と今後の方向性について述べる。

4.2 技術・プロセス開発

抄紙法スタンパブルシートの製造工程の概要を Fig. 6 に示す。製造工程は、ウェブと呼ぶ強化材でガラス繊維とマトリックス樹脂である PP のウェブを形成する工程と、ウェブを熱プレスによりシート状物にする工程から構成される。

ウェブ抄紙部においては、水に界面活性剤を添加・攪拌して、泡液を生成させた分散槽に、原料である補強用繊維と熱可塑性樹脂を投入する。原料液は、抄紙機に送られ、マニホールドと呼ばれる多岐管により幅方向に、均一に量的分配をしながら、ヘッドボックス内で吸引ろ過され、メッシュベルト上に、中間製品のウェブが連続的に堆積・形成される。さらに、湿潤状態のウェブは乾燥機を通過

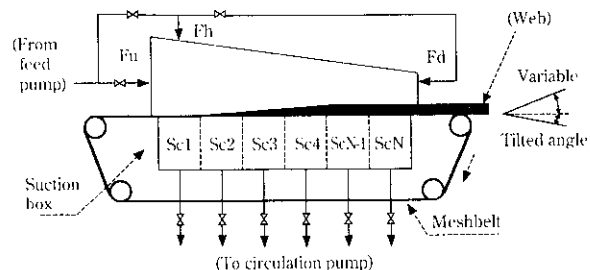


Fig. 7 Schematic illustration of the model web making apparatus⁽¹²⁾

し、リールに巻取られる。

ヘッドボックス内で、液は下側からの吸引により消泡しながら通過し、メッシュベルト上に、繊維および樹脂粒子が順次堆積する。ウェブの基本特性である繊維の配向、地合(表面)は、ヘッドボックス内での泡液の流れ場と吸引パターンにより、決定される。圧縮性流体である泡液の流動解析と Fig. 7 に示すモデル抄紙装置を用いた実験結果をもとに、実機のヘッドボックスおよびマニホールドを改良し、幅方向の日付け変動抑制と繊維の配向制御に、実機での品質制御技術として確立されている⁽¹³⁾。

一方、熱プレス工程で、まずウェブはリールから、張力制御しながら繰り出され、予熱・加熱プレスで、熱可塑性樹脂の融点以上の温度で、加圧される。この過程で、補強繊維間への十分な樹脂の含浸を行なった上で、引続く冷却プレスで、固化され、緻密なスタンパブルシートとなる。

多孔質材料であるウェブの熱伝導は、表面の接触による伝熱律速となること、また補強繊維間への十分な樹脂の含浸により形成される基本構造が、最終製品の物性を支配することが、伝熱計算および物性予測モデルを用いたシミュレーションと実験から明らかになった。生産性向上と品質向上の両面から、実機での操作因子(温度、圧力など)の最適化へとフィードバックされている。

4.3 材料・製品開発

中間基材である「KP シート」は、遠赤外線などが用いて、樹脂の融点以上に加熱され、金型内で所定形状を付与されながら、冷却固化される。適用可能な成形方式は、フロー成形、スタンピング成形、真空成形、膨張成形などである⁽¹⁴⁾。

開発当初は、フロー成形用途特に自動車向け準構造部品をターゲットにして、高強度化、一方向材、外観改良などの材料設計と開発を行ってきた。その後、シート加熱時に繊維のスプリングバックすなわち、元のウェブの状態まで戻ろうとする復元力により膨張することを利用して、繊維強化樹脂多孔体を得ることのできる、膨張成形用の材料開発に対象をシフトしてきた。

繊維強化樹脂多孔体の材料としての特徴は、面剛性に優れる機械特性および各種物理刺激に対するダンピングあるいはインシュレーターとしての機能にある。前者は、ケーブラシート(株)の主力製品のひとつである自動車天井トリム材として応用され、さらに日付の大きいハネル状の材料として、「KP ボード」、「KP ハネル」としても製品展開を開始している。また、後者は、たとえば吸音材料としての材料設計と開発に応用され、自動車のエンジンカバーの吸音材として実用化されている⁽¹⁵⁾。

これまで、数多くの分野や用途での材料開発を通じて、部品としての実用特性と材料としての基礎特性の関係を明確にし、特性の支配要因を絞り、要素として一般化することが重要であり、開発のノ

ウハウとして蓄積されている。さらに、材料開発のみならず、基本的には技術サービスではあるが、流動解析などの金型・成形技術、また構造解析、熱振動解析などのシステムとしての製品設計技術も用途開発において不可欠である。粘弾性と弾塑性挙動等の樹脂複合材料特有の材料特性を考慮した解析技術の開発を通じて、差別化要素となる長繊維強化材料の衝撃特性¹⁰⁾といった実用特性の評価や材料開発へのフィードバックもあわせて行なってきた。

4.4 今後の研究開発課題

技術開発では、2000 年以降の部品リサイクル本格化を控えて、すでに検討を開始している。材料としてのリサイクル性の確立およびリサイクル製品の開発まで含めた技術開発が重要課題となる。

一方、材料開発面では、「KP シート」、「KP ボード」、「KP パネル」と製品展開を進めており、複合化がキーワードとなっている。基材ベースでの複合化と、製品として異種材料との複合化を支える、材料設計および接合・接着技術の開発が大きな柱となる。

参 考 文 献

- 1) 信澤達也、高木嘉則、鈴木利英：第 78 回触媒討論会 (A)、7D22 (1996)
- 2) 浅見幸雄、青野利直、岩崎 守：化学工学会第 24 回秋季大会要旨集、F104 (1991)
- 3) 青野利直、岩崎 守、田代 進、浅見幸雄、広岡 昇：アロマチックス、**45**(1993)、290
- 4) 斉間 等、岡武幹生、信澤達也、鈴木利英：第 81 回触媒討論会、(A)1P02 (1998)
- 5) 山田泰弘、柴田 薫、木田英昌：炭素、**88**(1977)、2
- 6) 福田典良、本間 信、長沢 健、村西泰行、阿部 博：川崎製鉄技報、**18**(1986)3、289
- 7) 福田典良、長山勝博、本間 信：川崎製鉄技報、**21**(1989)4、335
- 8) T. Mukae, M. Kunitake, H. Hatano, and N. Fukuda: Extended Abstracts of Science and Technology of Carbon, 673 (1998)
- 9) 長山勝博、島居孝行、羽多野仁美、福田典良：川崎製鉄技報、**24**(1992)2、83
- 10) 星野謙一、村上哲也、大塚 敦、尾崎義幸、渡辺庄一郎、高橋由衣：National Technical Report、**40**(1994)、455
- 11) K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghib, N. Iwashita, S. Higuchi, and Y. Sawada: J. Electrochem. Soc., **143**(1996)、1923
- 12) 竹原亜生、杉辺英孝：川崎製鉄技報、**24**(1992)2、102
- 13) 内田祐一、吉川文明、花谷誠二：川崎製鉄技報、**29**(1997)4、189
- 14) 吉武裕幸、西村 治、瀬 公一、荒木 豊、久保秀穂：プラスチックエージ、**42**(1992)9、124
- 15) 藤巻雅美、長山勝博、佐藤義廣：川崎製鉄技報、**29**(1997)4、196
- 16) 尾野友重、久保秀穂、副田直彦：川崎製鉄技報、**29**(1997)4、202