

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## PHILLIPS 触媒

元日本ポリエチレン(株) 三上 尚孝

### はじめに

高密度ポリエチレン製造用触媒を語る  
とき、PHILLIPS 触媒に触れずに済ますわけ  
にはいかないと云うことで筆者に話があつ  
たのだが、残念ながら触媒研究にタッチし  
たことはなくそのメカニズムや学術的な詳  
細を述べる事が出来ないが、ただ、昭和電  
工に入社後退社するまで生産と云う立場で  
関係していたので、開発の流れのようなも  
のを述べられたらと筆をとることにした。

PHILLIPS 触媒は、1951年に、高オク  
タンガソリンの収率改良の研究に従事して  
いた該社の J.P.HOGAN 及び R.L.BANKS 両  
研究者が偶然に見出したのだが、1956  
年には溶液法の商業プラントが稼働、高密  
度ポリエチレンが HOECHST 社の ZIEGLER  
触媒、スラリー法により送り出されたのと  
略同時期に世に初めて送り出された。

高圧(ラジカル重合)によらないでポリエ  
チレンが生産できるという画期的技術であ  
ったが故、欧米の著名な化学会社、例えば米  
国の UNION CARBIDE 社や ALLIED  
CHEMICAL 社、西欧の BRITISH  
PETROLEUM 社、BASF 社、SOLVAY 社な  
どまず9社がライセンスを受け、石油化学  
工業発展の中で高密度ポリエチレン、その  
中で PHILLIPS 法がある地歩を築くことに

なった。一方、日本では昭和30年代の初め  
は石油化学の勃興期にあり、各社がこぞつ  
て技術導入に走ったのだが、当該技術に関  
しては、導入交渉を行っていた古河化学が  
条件面で再検討を行うため帰国の途に着い  
た直後、昭和電工が-- ポリエチレンとい  
うことだけで、高圧法(低密度)ポリエチレン  
との詳細の差異を認識していたかは疑問だ  
と想像するが---当時、副社長の渡米、即  
決により、9社の中の1社のライセンス  
となった。

### 溶液法からスラリー法へ

昭和電工は1959年に溶液法プラント  
を稼働させたのだが、このプロセスでは、1  
958年にブテン-1との共重合も行われ  
ており、生産される製品は一応の用途範囲  
がカバーされていたものの、溶液法(溶媒は  
シクロヘキサン)と云うことで、反応温度1  
50℃前後、圧力30KG前後と云う条件で  
の触媒のプロダクティビティは数百KG/  
触媒KGにしか達せず、触媒除去工程が必  
要で、また溶媒に溶解したポリマーを溶媒  
と分離するのに多大なエネルギーを必要と  
していたため、いずれ消え去る運命にあつ  
たプロセスと云える。

一方、PHILLIPS 社は、1950年代の初

期にラボラトリーベースで開発したスラリー法を1961年に商業プラントとして稼働させたが、このプロセスで当初用いられた希釈剤はイソペンタンで、反応圧力は略40KG、反応温度はポリマーが膨潤・溶解しない温度と云うことで100℃近くに抑える必要があった。ただ、エチレンの重合速度は触媒活性、反応媒体中のエチレン濃度、反応温度、反応時間などによるが、スラリー法は溶液法とのプロセス条件の違いで、触媒のプロダクティビティは数千KG/触媒KG以上を示し（PHILLIPS触媒は、担体担持型触媒で担持される酸化クロムの重量は担体重量の1%程度なので、遷移金属当りの活性と云う点では百万近くの値となる）、高活性ZIEGLER触媒の開発が約10年待たなければならぬのと比較すると、PHILLIPS触媒はある意味で完成された触媒であつと言えるのではないかと思う。

また、このプロセスは脱灰不要と云う利点に加え、ポリマーと希釈剤の分離も希釈剤が低沸点のため容易で、更には、当該プロセスに用いられた反応器が所謂「ループリアクター」と呼ばれるもので、これは端的に言えばジャケット付きのドーナツ状パイプで、反応器としては、表面積が容積に比し大きいため反応熱除去に非常に有利で、また、パイプ内部は軸流ポンプで高速攪拌されるのだがデッドスペースがなく、ポリマー濃度も、溶液法では溶液粘度との関係で限界があつたのに対し、理論限界近くまであげられるという利点もあり、非常に優れたものと云うことが出来、まさに画期的な触媒でありまたプロセスであつた。

#### (PHILLIPS) スラリー法の課題

ただ、大きな問題点は、得られる製品のMFRが0.1を越えない高分子量のもので、当時の成形機では加工することが至難なものであつた点である。とは云っても、コスト面で圧倒的に有利なこの製品に、ライセンサー、ライセンサー各社、手を拱いていたわけではなく後工程(造粒工程など)で加工可能な分子量になるよう分子切断する技術開発とか、溶液法で得られる低分子量の製品とブレンドする技術開発とか或いはこのような高分子量のを直接成形した製品用途の探索が成形機の開発と相俟ってなされるなど種々の活用法が検討され、実用化されたのだが、これら技術は、後々、発展、或いは形を変えて利用されている。

勿論、上述のような利用の為の技術開発だけでなく、いかにして成型加工が可能な、MFRが少なくとも0.1を超える、出来ればポリプロピレンが世に出るまでの間、衝撃強度と相応の剛性を兼ね備えた汎用樹脂と云えば高密度ポリエチレンしか存在せず、主要用途であつた射出成形グレード用にMFRが3~10程度のものを得るための研究開発が触媒面からも精力的になされた。ただ、当該触媒の活性を発現させるにはクロムの原子価調整の為500~800℃程度の温度で賦活する必要があるが、この賦活条件で性能(触媒活性だけでなく得られる製品の分子量や分子量分布)が変化する点や、担体に担持すると云うことでシリカ、アルミナ等の担体種を選択に加え担体の粒径分布、比表面積、或いは細孔径とその分布によつても触媒性能が変化し、また、酸化クロム以外の添加物によるドーピング効果の影響とか検討すべき点は際限なかつた。更に、当時、例えば、担体の細孔内も含めた表

面積を知るにも手近に測定できる分析手段はなかったし(触媒に限らず、世の中の革新的技術は分析技術の進歩があつてなされているといつても過言ではないと思うのだが)、また、当該触媒は触媒毒に対し非常に敏感で(例えば、窒素パージされた配管であっても数ヶ月使用されていない配管で送給したエチレンでは満足に反応しない)、触媒の研究・開発は苦勞が多かつたように思う。また、当該触媒の特徴として、分子量の制御は ZIEGLER 触媒と異なつて重合温度により、低分子量のものを得るにはより高温にする必要があるが、スラリー法で高温にすればスラリー状態を維持できなくなり、多少でも有利にと云うことで、希釈剤もより貧溶媒であるイソブタンへと変化し、触媒開発と相俟つて MFR が1程度のは生産が可能となつたが、これを超えるものは結局 ZIEGLER 触媒の適用に待たざるを得なかつた。

ところで、触媒開発とは少しそれる話ではあるが、分子量制御を重合温度で行う点について、このこと自体何も云うことは無いのだが、このプロセスに限らず多かれ少なかれ反応器壁面にポリマーが付着しフエーリングを起こすが、この現象は重合温度によって左右され、このことが分子量制御のための温度制御に神経を使わなければならないということがあつた。これも対処法を見出したのだが、当初の発明は他社に特許出願で先を越されてしまった苦い記憶がある。ただ、この他社特許はクレームが限定的であつたため、急遽代替案で問題解決となつたが、このことで、往々にして発明・発見というのは不思議なことに略同一時期になされるということが度々あるので、特許出

願は時間との競争と云うのは当然としても、同時にクレームの仕方によってはただ単に競争相手にヒントを与えるものに成りかねないといふ教訓を得ることが出来た。

### さいごに

視点を変え、技術発展の流れと云う点で少し触れてみると、PHILLIPS 社は1968年にヘキセン コポリマーを上市しており、また、既に1969年に直鎖状低密度ポリエチレンをスラリー法で試作している。

一方、ライセンスであった UNION CARBIDE 社や BRITISH PETROLEUM 社が気相法プロセスへの開発へと繋げていったし、BASF 社は触媒をより最適化しスラリー法の MFR < 0.1 以下の製品で自動車のガソリタンク市場を席卷してきた。また、PHILLIPS 法での高密度ポリエチレンを語るに際し欠かせない点は、ZIEGLER 法のそれとは違つて、長鎖分岐を有し、特異な溶融挙動を示すことだが、昭和電工では、この特性を生かしたフィルム成形技術の開発に取り組み、これが契機でバランスフィルムの市場創出に成功したし、同時に、ZIEGLER 触媒を適用し BIMODAL RESIN を得る多段重合技術を完成させた。最近、CHEVRON PHILLIPS 社が、DUAL METALLOCENE 触媒を用い単段で類似のものを得る技術を開発したとの記事があるが、触媒の門外漢である筆者の疑問としては、分子量分布を随意に変えると云う点でのオペラビリティがどのようなものか知りたいところではある。全く素人の発想では、分子量制御を PHILLIPS 触媒では温度によることと ZIEGLER 触媒では水素濃度で行うことを考えれば、これらを

組合せた触媒であれば、単段で自由に分子量分布を制御した製品が得られるのではないかと考えてみたりもする。

最後に、こと PHILLIPS 触媒の発展・開発と云う点では、活性点と重合メカニズムに関してアカデミックな進展が見られるようになったのは極最近のことであるように思うが、これらを追っかけるには、筆者は関連業務を離れて年月が経過し過ぎており、若い人達の探究心に期待したいと思っている。