

博士論文

工業化を目的とした各種触媒プロセスの開発
—ボトルネック課題の抽出とその解決策—

瀬戸山 亨

第一章 はじめに	6
1-1 研究の背景	6
1-2 触媒プロセスのボトルネック課題の分類	6
1-3 具体的な触媒反応のボトルネック課題とその解決法	7
第二章 分子の嵩高さの違いに起因する拡散阻害とその解決法	12
2-1 研究の背景	12
2-2 実験方法	12
2-3 結果と考察	13
2-3-1 触媒探索・基本触媒設計	13
2-3-1-1 触媒の酸性質設計	13
2-3-1-2 複合酸化物触媒の探索	17
2-3-1-3 多孔性 SiO ₂ 担体担持触媒の開発	18
2-3-2 原料・生成物の拡散シミュレーション	19
2-3-3 工業的触媒調製法の検討	21
2-3-4 工業プロセス化検討	23
2-4 まとめ	25
2-5 参考文献・特許	26
第三章 逐次反応による収率低下、副反応阻害とその解決法	27
3-1 研究の背景	27
3-2 Pd系触媒によるシクロヘキセン (CHE) の酸化的アセタール化の検討	27
3-2-1 研究の背景	27
3-2-2 実験方法	30
3-2-3 結果と考察	30
3-2-3-1 酸化的アセタール化用のアルコールの選択	30
3-2-3-2 エチレングリコール溶媒系の最適化による失活のない触媒の探索	32
3-2-4 まとめ	37
3-2-5 参考文献	38
3-3 1,3プロパンジオール(PDO)存在下でのアクロレイン (ACR) の Pd 触媒 による酸化アセタール化反応および選択的 PDO 製造プロセスに関する研究	39
3-3-1 研究の背景	39

3-3-2	実験方法	40
3-3-3	結果と考察	41
3-3-3-1	アクロレイン (ACR) の保護工程検討	41
3-3-3-2	VDO の PDO 存在下での酸化的アセタール化	42
3-3-3-3	加水分解および水素化工程	43
3-3-3-4	全体プロセスと得られた PDO の品質	44
3-3-4	まとめと今後の展望	45
3-3-5	参考文献	47
3-4	エチレングルコール (EG) の存在下、Fe 担持 USY 触媒による 液相酸素酸化によるシクロヘキサノン (CHN) の酸化的開裂反応 におけるカルボニル基のアセタール化	48
3-4-1	研究の背景	48
3-4-2	実験方法	49
3-4-3	結果と考察	50
3-4-3-1	Fe イオン交換触媒/ship-in-bottle 触媒の検討	50
3-4-3-2	Fe 担持 USY 触媒による酸化的アセタール化	53
3-4-4	まとめと今後の展望	55
3-4-5	参考文献	56
第四章	超短寿命触媒の工業プロセス化	57
4-1	有機触媒による液相ベックマン転位反応	57
4-1-1	研究の背景	57
4-1-2	実験方法	59
4-1-3	結果と考察	60
4-1-3-1	アミド種の選択・反応最適化検討	60
4-1-3-2	マイクロフロー型反応器を用いた中間体の同定、反応機構解析	61
4-1-3-3	想定反応機構、失活機構	62
4-1-3-4	失活種の再生	64
4-1-3-5	触媒リサイクルとスケールアップ検討、経済性評価	65
4-1-4	まとめと今後の展望	66
4-1-5	参考文献	68
4-2	ゼオライト触媒によるエチレンのプロピレンへの転換反応(ETP 反応)	69
4-2-1	研究の背景	69
4-2-2	実験方法	71

4-2-3	結果と考察	73
4-2-3-1	高選択率触媒設計	73
4-2-3-2	失活触媒の再生法検討、反応機構解析	76
4-2-3-3	触媒の耐久性試験	79
4-2-3-4	ETP プロセスの工業的応用についての考察	80
4-2-4	まとめと今後の展望	82
4-2-5	参考文献および出願特許	83
第五章 発熱反応における熱力学的平衡制約と反応速度制約の両立		86
5-1	研究の背景	86
5-2	高 Si/Al 比を有する修飾 ZSM-5 触媒によるブテン類 (+higher オレフィン) とメタノールからの高温反応プロピレン製造プロセス	86
5-2-1	研究の背景	86
5-2-2	実験方法	87
5-2-3	結果と考察	88
5-2-3-1	MTO 反応を用いた触媒探索	88
5-2-3-2	BTP 触媒探索	90
5-2-3-3	BTP 反応の速度論的考察	93
5-2-3-4	オレフィンのゼオライト上への吸着実験による BTP 反応の 優位性の検証	97
5-3	まとめ	98
5-4	参考文献と出願特許	99
第六章 化学品およびその製造プロセスのカーボンニュートラル化		100
6-1	研究の背景	100
6-2	CH ₄ と CO ₂ を原料とする改質反応新触媒プロセスの開発	103
6-2-1	研究の背景	103
6-2-2	実験方法	107
6-2-3	結果と考察	108
6-2-3-1	Ni/ BaYMn ₂ O ₅ 触媒による Dry Reforming 反応	108
6-2-3-2	Ni/ BaYMn ₂ O ₅ 触媒による酸化的 CO ₂ 改質反応	110
6-2-3-3	酸化的 CO ₂ 改質反応に適した複合酸化物の検討	112
6-2-3-4	アルカリ土類金属の役割	114
6-2-3-5	反応経路についての考察	115
6-2-3-6	工業的なプロセス運転条件の検討	116
6-2-3-7	Mn の役割	118

6-2-4	まとめと今後の検討の方向性	119
6-2-5	参考文献	124
6-3	バイオマス化学品の選択と製造法	126
6-3-1	研究の背景	126
6-3-2	検討概要と考察	127
6-3-2-1	化学原料としてのバイオエタノール	127
6-3-2-2	バイオエタノールに基づく生産体系	130
6-3-2-3	フルフラールを原料とする THF/PTMG 製造	133
6-3-3	まとめと今後の展望	135
6-3-4	参考文献	136
6-4	人工光合成という観点でのソーラー水素製造、およびそれを用いた CO ₂ 資源化による化学品製造技術開発戦略	137
6-4-1	研究の背景	137
6-4-2	人工光合成プロジェクト(ARPCChem)の位置づけ	137
6-4-3	Project 概要と技術開発状況	141
6-4-3-1	可視光応答型水分解触媒によるソーラー水素の製造	141
6-4-3-2	H ₂ /O ₂ の安全分離	147
6-4-3-3	CO ₂ とソーラーH ₂ からのオレフィン合成	148
6-4-4	まとめと今後の展望	149
6-4-5	参考文献	156
第七章	終わりに	158
	謝辞	160

第一章 はじめに

1-1 研究の背景

1983年に三菱化成（現在の三菱ケミカル）に入社以来、多くの触媒プロセスの開発、機能性無機材料の開発やその事業化に関わってきた。ここで触媒関係に限定し、少なくとも自分が直接研究を実施した、あるいは研究の主導的立場であった40件程度を集約すると、実用化され会社の事業として実施されたが、新興国の安価品の台頭によって事業を終了したもの、国内で新規プロセスとして事業化後さらに海外展開し事業として継続されているもの、あるいは大型パイロットによる技術実証が完了・ライセンス活動中のもの、あるいはベンチプロセスでの運転まで完了し他社との共同開発へ移行したもの等、企業として事業化を検討するフェーズおよびそれ以降の領域に到達したものがある一方、残念ながら、そういう工業化レベルの研究開発には到達できずに基礎研究の段階でとどまったもの（終了）、次のステージの検討への移行の時期をうかがっているもの等、様々である。

企業での技術開発は、事業化して始めてその価値が具現化するということには疑問の余地がないが、企業での研究活動を通じて強く感じるのは、“**新しい製品の開発・プロセス開発による事業化を目的とした研究開発の成功の可否は、基盤技術として構築してきた科学力・技術力の複合化、構造化が可能であるか？／複合化・構造化が実現できるか？にかかっている場合が多い**”ということである。

そういう視点で自分自身の大きくかかわった開発事例をいろいろ振り返ると、“上位概念としていくつかのカテゴリーに大半が分類可能である。ひとつの工業技術・プロセスを完成させるには数多くの要求項目を満足させる必要があるが、高難度の課題では、時間と労力(費用)をかければ何とかなる問題以外に、**技術・プロセス完成のための本質的ボトルネック課題**が存在し、それを科学的視点あるいは技術的視点で第一優先課題として解決しない限り一步も先に進まない”ということに気づかされるが多かった。

本論文では、主に触媒反応における一般化しうる上位概念としての“**触媒反応束縛要因**”すなわち“**ボトルネック課題**”をいくつか例示し、それらを回避する手段、打破する手段を触媒設計・プロセス設計としてどのように考え、実施してきたかについて紹介し議論する。

1-2 触媒プロセスのボトルネック課題の分類

これまでの企業における研究開発を通じて経験してきた具体的なボトルネック課題には以下のようなものがあり、個人的な経験以上に、これは共通性が高いと思う。すなわち

- ☆ 原料および生成物（ポリマー）の嵩高さが大きく異なる場合、その拡散経路をどのように設計し、反応本来の特徴を具現化するか？
- ☆ 逐次反応の存在によって目的生成物の選択性を維持しにくい場合、その維持の為にど

のような反応経路を設計するか？

- ✧ 触媒種の寿命または TON (Turn Over Number) が一般的に工業技術として採用するには小さすぎる場合、どのような再生法を考えるべきか？
- ✧ 発熱反応における原料および生成物の間の熱力学的平衡制約と、活性化エネルギー的視点での速度向上効果をどのように両立させるか？
- ✧ 21 世紀になり顕在化してきた気候変動問題の主要因と考えられる化石資源の燃焼に起因する CO₂ 排出の削減について、化学原料、化学プロセスとしてどのように対処すべきか？

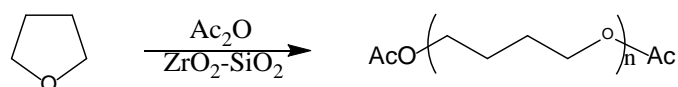
という 5 項目である。

1-3 具体的な触媒反応におけるボトルネック課題とその解決法

以下に具体的な触媒反応のそれぞれについて、抱えているボトルネック課題とその解決法の基本コンセプトについて説明する。

① 重合反応における拡散速度を考慮した触媒設計

無水酢酸存在下でのテトラヒドロフラン (THF : C₄H₈O) の固体酸触媒による開環重合反応による数平均分子量 (Mn) 2000 程度のオリゴマー (Oligomer-THF として 30 量体程度) であるポリオキシテトラメチレングリコールジアセチル (PTME) を製造する触媒系において合成原料および生成物 (ポリマー) の嵩高さが大きく異なる為、それらの触媒活性部位への接近、脱離は拡散速度によって支配される。工業化したメソ細孔により構成される ZrO₂-SiO₂ 触媒はこのメソ領域での拡散速度を考慮して設計された世界初の多孔性酸化物重合触媒である。



ここでは

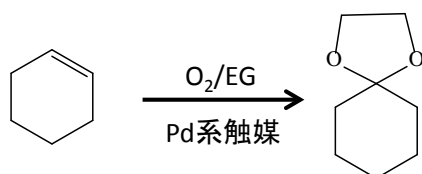
- 最終製品に存在してはならない高分子量体を生成する触媒活性点の排除
 - 原料モノマーと生成物オリゴマーの拡散速度の差を考慮した反応場の設計
- の二つのボトルネック課題が存在した。

② 液相酸化反応における不安定な目的物の保護法としての酸化的アセタール化

酸化反応において、目的物がカルボニル化合物、あるいはエポキシ化合物である場合、それら自身の反応性が高い為に、逐次反応によってカルボン酸への逐次酸化、エポキシの分解、燃焼といったことが起こりやすく、目的物を高選択的に得ることが難しい場合が多

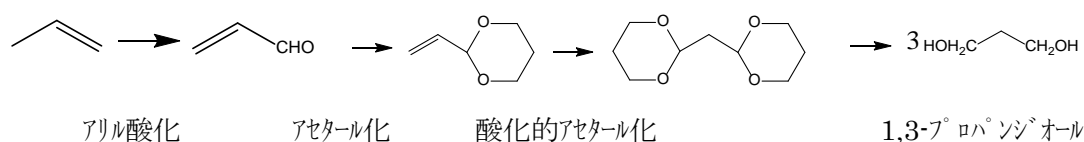
い。均一系触媒系、不均一触媒系の双方の酸化反応において、このボトルネック課題である**逐次酸化**の抑制例を三例報告する。

②-1 エチレングリコール存在下でのシクロヘキセン (CHE) の Pd 触媒による酸化的アセタール化反応



カプロラクタムの基幹原料であるシクロヘキサノン、シクロヘキサンの酸化法で工業的に製造されているが、低転化率にもかかわらず、70～%程度の選択率の非効率プロセスである。ベンゼンの部分水素化によるシクロヘキセン製造が工業化されたことにより、シクロヘキセンの酸化でシクロヘキサノンを効率することができれば最も効率的なプロセスになりうる可能性がある。**低転化率かつ低選択率というボトルネック課題**に対して、エチレングリコール (EG) によるアセタール形成によるカルボニル基の安定化による逐次酸化の抑制を狙った Wacker 型酸化反応触媒を開発した。

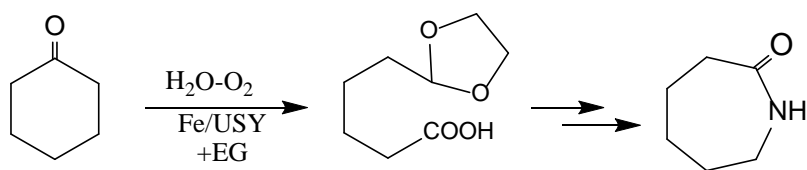
②-2 1,3 プロパンジオール(PDO)存在下でのアクロレイン (ACR) の Pd 触媒による酸化的アセタール化反応および選択的 PDO 製造プロセスに関する研究



上式において、反応性の高いアルデヒド基をまず保護し、その後、酸化的アセタール化を進行させ、最後に水の存在下でアセタール分解+水素化によって高選択的に目的とする PDO を製造することができる。ここでは

- アリル酸化における逐次酸化の抑制
 - プロセス負荷（プロセス運転に要するエネルギー）の低減
- の二つのボトルネック課題があった。この酸化的アセタール化について上記記載の Pd 系触媒系をベースにして本反応での最適化を検討した。

②-3 エチレングリコール (EG) の存在下、Fe 担持 USY 触媒による液相酸素酸化によるシクロヘキサノン (CHN) の酸化的開裂反応における対応するカルボニル基のアセタール化



既存のカプロラクタム (CL) 製造は CHN の NH_2OH ・硫酸塩によるオキシム化 (不安定で安全な取り扱いの難しい NH_2OH の製造工程を含むことになる) の後、シクロヘキサノンオキシムを硫酸による Beckmann 転位 (硫安の副生) により目的物を得る手法が採用されている。CHN の酸化開裂反応で 5-ホルミルペンタン酸 ($\text{HOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) が生成可能になればその還元アミノ化+環化のみで、硫安副生のない CL 製造が実現できる理想的な反応経路を作ることができる。ここでは

- 酸化的開裂に有効な活性種の同定または発見
- ホルミル基の逐次酸化の抑制

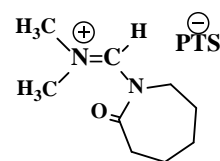
の二つのボトルネック課題があった。均一系触媒の発展系としての Fe 担持ゼオライトを用いた酸化開裂触媒とアセタール化を組み合わせると比較的高い転化率、選択率の両立に成功した。

③ 超短寿命触媒を用いる工業プロセス化

触媒寿命は長ければ長いほど、工業プロセスとしては使いやすいと一般的考えられる。実際開発の歴史の長い完成度の高い触媒では 10 年以上の長寿命の触媒もあるが、これを追求するあまり長い研究開発時間を要してしまい、完成の時期が遅れてしまったということも多い。実際 2 章で紹介する PTMG の触媒開発でも、緩やかな活性低下が存在する為、「それを押さえろ！」という要請に対して「劣化した分、補給すればよい」というコンセプトを周囲に納得してもらうために 1 年以上を必要とした。この程度の劣化であればまだしも、触媒寿命として数 10 秒～数分間しかない場合、普通に考えれば「使い物にならない。論外！」という風に安易に結論づけてしまう場合が多いが、触媒の反応機構、失活の原因を徹底的に追求した上でエレガントな再生法を提案できる場合もある。こうした超短触媒寿命というボトルネック課題の解決事例を均一系触媒、固体触媒で一例ずつ紹介する。

③ -1 シクロヘキサノンオキシム (CHOM) + ジメチルホルムアミド (DMF) より誘導される有機触媒による液相ベックマン転位反応によるカプロラクタムの製造プロセス

この反応系ではパラトルエンスルホン酸無水物の存在下で、CHOM と DMF を接触させて得られる右図の構造のイミニウムカチオンが触媒として作用し CHOM から CL を得ることができるが、TON=20 程度で完全失活する為、その失活種の構



造、生成機構を解明した後、失活種の再生法を見出し、ベンチ規模で長期運転を実施することができた。この系では、

- 不安定な反応中間体の同定
- 反応機構の解明

という二つのボトルネック課題が存在した。

③ -2 ゼオライト触媒によるエチレンのプロピレンへの転換反応 (ETP 反応) プロセス

オレフィンを別のオレフィンに選択的に転換する反応 (Inter Conversion 反応) において熱力学的平衡組成から大きくずれた組成を目指そうとすると、分子サイズと同等程度の細孔径を有する固体酸性を有するゼオライトが好ましい。しかしながらその有効サイズは 3.8\AA 以下となり、Inter-conversion 中に発生する嵩高いオレフィンによって細孔閉塞が起こり急激な失活が起こりやすい。この解決手段として理にかなった反応機構を推定し、ここからの演繹法により、Al と Si のみから形成される固体酸ゼオライトであるにもかかわらず、細孔内に蓄積した炭素 (コーク) を単純な水素化分解のみで除去、減少させることで流動床プロセスによる高転化率+高選択率 ETP プロセスを開発中である。まだ継続研究中の案件ではあるが、この系では

- 高転化率化での高プロピレン選択率実現の触媒設計
- 触媒失活物質である炭素析出の短期間での酸化/スチーム改質型分解以外の再生方法が高難度のボトルネック課題でありその解決に取り組んでいる。

④ 発熱反応における熱力学的平衡制約と反応速度制約の両立

発熱反応は平衡的に低温ほど生成物側にシフトしやすいので低温が有利であるが、これは低い反応速度ということになり生産量を確保するには多量の触媒を必要とすることになる。結果的に“そこそこの温度での、そこそこの目的物収率での触媒プロセス”になってしまう。ここでは

- 高 Si/Al 比を有する修飾 ZSM-5 触媒によるブテン類 (+higher オレフィン) とメタノールからの高温反応プロピレン製造プロセス

について議論する。メタノールを原料とする低級オレフィン合成は MTO 反応 (Methanol to Olefin) 反応として知られている。若干の発熱反応であり、高反応測度を得るには高温での反応が有利であるが、副生する水蒸気 (steam) によって、高温ではゼオライトの脱アルミが進行し触媒の失活が激しく進行し、結果的に 450°C 以下の温度でしか反応できない。この反応では

- 高温での水蒸気耐久性のある触媒系をどうやって実現するか?
- 高温においてコーキングが少なく、且つ高い目的物選択率をどのように実現するか?

かという二つのボトルネック課題が存在した。高 Si/Al の MFI 型触媒の表面就職と速度論的プロセス設計により、大型パイロット運転で技術実証し、現在ライセンス活動中である。

⑤ 化学品およびその製造プロセスのカーボンニュートラル化

21 世紀に顕在化し深刻化している気候変動問題の主要因は人類の産業活動における化石資源燃焼による温暖化ガス（Green House Gas : GHG）である CO₂ の排出大量排出による温室効果である。化石資源燃焼による排出 CO₂ 量を如何に削減するかが 21 世紀の最大の人類にとってのボトルネック課題である。エネルギー産業と同様、化石資源に関わりの深い化学産業にとって、これは当然真剣に取り組むべき課題である。我々は、以下の三つの視点で取り組んでいる。すなわち

- CFP 的視点でよりましな化石資源である CH₄ を如何に化学資源化するか？
- Carbon Neutral に近いバイオマスからどのような化学品を作るか？
- 人工光合成という視点で可視光水分解によるソーラーH₂ 製造と CO₂ からどのような化学品を作るか？

である。最初の CH₄ 活用については、具体的な研究結果について報告・議論する。バイオマス由来化学品およびソーラーH₂ 利用については詳細な研究内容については触れず、研究の必要性・方向性・技術開発戦略について紹介する。

第二章 分子の嵩高さの違いに起因する拡散阻害とその解決法

2-1 研究の背景

これは 1994～1999 年に検討した開発課題であり、2000 年に三菱化学四日市事業所で 2 万トン/年の新設プラントの稼働を開始し、その後の海外展開を含めて発展してきた現役の化学プロセス技術の開発に関わるものである。

テトラヒドロフラン(THF: C_4H_8O)の開環重合により得られるポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)は伸縮性に富む弾性繊維(商品名 Spandex)の原料であり、具体的な出口商品としてのスポーツウェア、ストッキング等は、一般消費者にも馴染み深いものであり、世界規模では数 10 万トン/年の生産規模に達している。

研究を開始した 1994 年時点では、市場が急拡大する時期であったが、それまでに採用されていた工業的製造技術は、プラントあたり年産数千トン程度の製造が可能であれば、需要に対して十分であった為、基本的にバッチプロセスでの生産が主流であった。

実際、三菱化学(現在の三菱ケミカル)においては、フルオロ硫酸を触媒とするプロセスを採用していた。このプロセスでは、反応終了後にフルオロ硫酸エステル加水分解、次いでそれにより生成する廃触媒をカルシウムイオンで中和・固体化、濾別することが必要であった。数平均分子量(Mn) 2000 程度の PTMG を 5000 トン製造する場合でも、数 100 トンにも及ぶ廃触媒を処理することになるという Green Chemistry からは程遠いプロセスであった。したがって需要拡大に対応した数万トン/年のプロセスを想定した場合、従来法では膨大な廃触媒処理の問題に加えて、フルオロ硫酸の高い腐食性を回避する為の高級材質の使用(使用に耐えうるのは Hastelloy 合金か、鉛の内張り容器)が必要であり高い建設費が避けられない、さらに時間当たりの生産性の低いバッチプロセスでの高い人件費等の諸問題が顕在化することになり、大型連続プロセスに適用可能な固体触媒が待望されていた。

こうしたいくつかの克服すべき課題要請を受けて基本となる固体触媒の開発を、2 年間の基礎的な探索検討期間を含め約 5 年間の研究開発を経て 2000 年に生産能力 2 万トン/年の工業プロセスが四日市事業所に完成した。そこまでの研究開発内容について報告する。

2-2 実験方法

2-2-1 ゼオライト触媒触媒調製、反応実験手法

ベータ型触媒は PQ 社から購入した Si/Al 比の異なるゼオライトを数種類準備した。このものを所定温度、一定の水蒸気共存下で窒素焼成した粉末を触媒とした。

一般的な反応条件を以下に示す。

- 触媒: 2.10 g (ゼオライトは吸湿性が高いので吸着水を除去する目的で、400℃、窒素気流中にて 3 時間前処理後、速やかに反応容器である攪拌子を入れた 3 角フラスコに移す)

- 反応：上記触媒と THF:60.0 g、 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$:9.95g を混合し、40℃にて 5 時間反応。
- 分析：触媒をろ別後、路液を GPC で分析し、得られた PTME の分子量、分子量分布を測定。THF は GC-FID にて定量し、GPC と GC の両方からマスバランスを確認。

2-2-2 ゼオライトの酸性質同定のための py-IR の測定

py-IR 装置は研究室に常設の吸着実験装置をそのまま使用した。

吸着実験手順は以下の通りとした。

1. セル内にペレット化した触媒を設置後 400℃にて一定時間排気後、室温まで降温する。
2. 室温にてピリジン(py)-吸着を実施し、一定時間保持する。
3. 所定昇温速度にて設定温度まで昇温後、1 時間保持後 py-IR を測定する。

2-2-3 複合酸化物触媒の調製

テトラエトキシシラン (TEOS) に M/Si を考慮して各種金属硝酸塩を添加し、アンモニアにより加水分解する sol-gel 法を採用し、硝酸塩を分解した。ろ過・乾燥後、それぞれの複合酸化物を所定の焼成温度で処理し触媒性能を比較した

2-2-4 多孔性担体に担持した複合酸化物触媒の調製

シリカ担体に所定量の金属塩および TEOS と金属塩を中和する当量の 1.2 倍の尿素を含むエタノール溶液を含浸し、エバポレーターにてエタノールを除去後、120℃にて 12 時間乾燥機に静置後、室温にて水洗し硝酸アンモニウムを除去後、再び 120℃にて 12 時間乾燥した後、所定温度で焼成した。得られた触媒はなるべく外気に触れないようにして。すみやかにバッチ反応を実施した。

2-3 結果と考察

2-3-1 触媒探索・基本触媒設計

2-3-1-1 触媒の酸性質設計

我々が研究を開始した段階で、既に二つの会社が連続プロセスを工業的に稼働させていた。BASF 社と旭化成社であった。BASF 社は酸処理した活性白土（商品名 Tonsil）を触媒とし無水酢酸(Ac_2O)の存在下、PTMG 両末端水酸基がアセトキシ化された PTME を先ず製造し、これを加アルコール分解して PTMG とする方法を採用しているのに対し、旭化成社は脱水ヘテロポリ酸を触媒とし、その配位水を用いて THF から直接 PTMG を作るプロセスを採用していた。PTMG ユーザーの多くは PTMG を原料としてそのウレタンを製造している。一般にウレタン化反応は反応が速く反応温度に敏感である為、制御が難しい。必然的に PTMG スペックについては均一な品質が要求される。この観点から従来品と同等

の数平均分子量 $M_n=2000$ と分子量分布 $M_w/M_n=2.0$ 程度を与えやすい触媒系が求められた。

一方、触媒反応の中間種としてのカルボニウムカチオンの安定性を考慮すると、アセチルカルボニウムカチオンが、ヒドロカルボニウムカチオンよりも安定である。即ち、実質的なその中間種濃度が高いと考えられる。更に停止反応後に得られる PTME の方が PTMG よりも酸に対して安定ということも期待できる (Figure 2-1)。こうした推定に基づいて、酸化物をベースに Ac_2O 存在下での触媒探索を実施した。

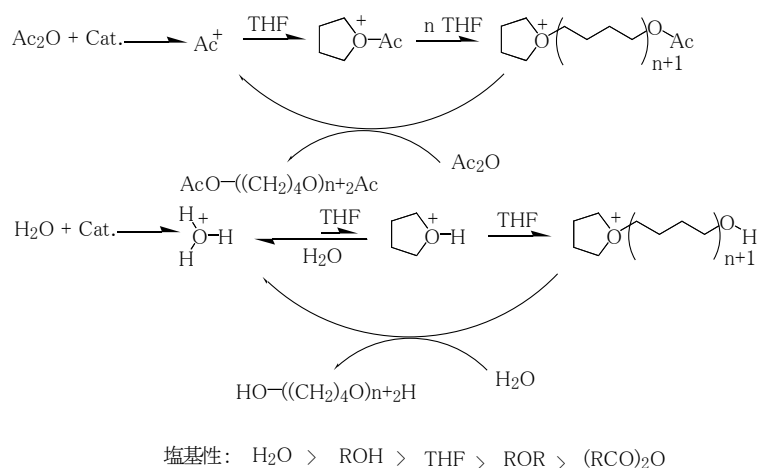


Figure 2-1 Reaction mechanism of polymerization of THF combined with water and that with acetic anhydride as promoter to form active intermediate

ゼオライトはミクロ構造結晶体であり、構造がきちんと定義できる点で触媒探索を実施する上で設計思想が反映しやすい有用なものであり、結晶性であるが故に高い安定性という優れた特性も保有している。実際、高温反応での工業的実用例が多く見られるのはこの優れた耐久性に負うところが大きい。そこで我々も各種ゼオライトを用いてスクリーニングを実施した。

この中で BEA 構造を有するベータ型ゼオライトのみが、それまでのフルオロ硫酸触媒により得られる PTMG に近い M_n および M_w/M_n を与えたので、以後はベータ型ゼオライトをベースにその修飾処理による触媒開発を実施した。ここでの解決すべき課題は

- ① $M_n=2000$ 程度の PTME を生産すること
- ② $M_w/M_n=2.0$ 程度を達成すること
- ③ 不純物、特に高分子量 PTME を副生しないこと

の 3 点であった。これらの課題に対して、ベータ型ゼオライトの Si/Al 比の調整、高温焼成、スチーミングによる脱アルミといった処理の効果を検討した。結果を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Optimization of BEA type zeolite for THF polymerization

<Si/Al₂ 比の効果>

Si/Al ₂ 比	Mn/10 ³	Mw/10 ³	Mw/Mn	収率/ %
25	1.22	4.12	3.4	55
50	0.76	3213	4.2	21
100	0.61	14.4	24	34

H-beta; 2.10 g (400 °C、N₂ 気流中 3h 前処理), THF; 60.00 g, (CH₃CO)₂O; 9.95 g, 40 °C, 5 h.

<水蒸気処理条件の影響>

処理温度/°C	Mn/10 ³	Mw/10 ³	Mw/Mn	収率/ %
760	0.94	2.18	2.3	48
900	0.77	1.26	1.6	51
1000	0.86	1.50	1.8	8

H-beta(Si/Al₂=25); 2.10 g (3h 水蒸気処理), THF; 60.00 g, (CH₃CO)₂O; 9.95 g, 40 °C, 5 h.

<焼成温度の影響>

焼成温度/°C	Mn/10 ³	Mw/10 ³	Mw/Mn	収率/ %
400	0.98	3.32	3.4	54
900	0.70	1.29	1.8	48
1000	0.75	1.13	1.5	45

表に示すように、①および②の課題である“数平均分子量 Mn および分子量分布 Mw/Mn の調整”は比較的簡単に達成できた。

これに対し③の課題はそれほど簡単ではないということが判明した。すなわち、この PTME をメタノールによるアルコリス反応により脱酢酸メチルにより得られる PTMG に変換することで明らかになった。すなわち高分子量の PTMG は、ごく微量存在していても著しく粘度を上昇させる為、ろ別が難しく、高分子量体がそのまま残存するとウレタン化反応において所望の分子量のウレタンが得られない、反応温度の制御がしづらい、場合によっては攪拌できなくなる等、悪影響が深刻となる。したがって、このような高分子量 PTMG は存在してはならないと結論した(減らすのではなく無くするという意味である)。

ここで酸性質 (Bronstead 酸、Lewis 酸の分類、およびそれらの酸強度) と、得られる PTME の分子量の間の相関を調べることを目的として、ピリジン吸着による酸性質を測定して微妙に変化する各酸性質のスペクトル強度とそのゼオライトを触媒として得られる PTME の分子量の関係を GPC 上での分布パターンとして相互比較した。

Figure 2-2 に GPC 上の PTME の分子量と py-IR スペクトル上の酸点由来のピーク位置の関係を示す。

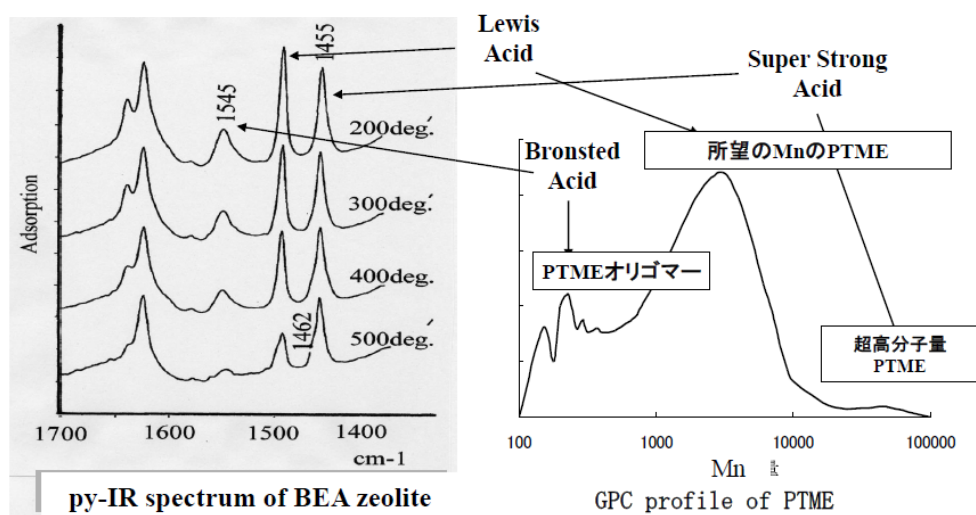


Figure 2-2 Relationship between the acid characters assigned by py-IR and Mn of PTME obtained by polymerization by BEA zeolite catalyst

SAR 調整、スチーミング、高温焼成によって得られた各種の修飾処理を施したベータ型ゼオライト触媒におけるオリゴマーPTME、所望の M_n を与える PTME、および分子量数万以上の超高分子量 PTME の GPC 上での生成物分布の変化と、py-IR の各種ピーク強度の変化を相互比較し、酸性質による生成 PTME 分子量について考察した。その結果、以下の様に結論した。

- $M_n=2000$ 程度の所望の PTME の生成には Lewis 酸点が関与している
- $M_n=500$ 程度のオリゴマーPTME の生成には Bronstead 酸点が関与している
- $M_n>50000$ の高分子量体 PTME の生成には超強酸点が関与している

これに従えば Lewis 酸点のみを保有する触媒を設計すべきであり、特に超強酸点を有する様な触媒は除外すべきであると結論した（オリゴマーPTME は、工業プロセスでは薄膜蒸留等で除去可能であるので、分離不能の対象は超高分子量体のみと結論した）。

ベータ型ゼオライトに各種修飾を施すことによって（酸処理による脱アルミ、スチーミング処理、シリル化等）、超強酸点はある程度減らすことはできたが完全除去は困難であり、結果的に微量の超高分子量 PTME は常に残存する。

また他のゼオライト、例えば ZSM-5、モルデナイト、マゼイト等のピリジン吸着測定を実施した場合でも超強酸点の量を少なくすることにより超高分子量体を減少させることはできたが、依然として微量の超高分子量体の生成は避けられなかった。

この超強酸点の存在は高 Si/Al 比の強酸型ゼオライトに共通するもの、必然的に存在するものではないか？ すなわちマイクロ細孔内に存在する酸点と考え、探索検討を一年以上かけた後であったがゼオライト系触媒での検討をここで断念し、Lewis 酸点のみを有する複合酸化物系の触媒へ方向転換した(結果的にこの方針転換は正しかった)。

2-3-1-2 複合酸化物触媒の探索

固体 Lewis 酸触媒の探索は、基本的にアルミノシリケートというゼオライトの酸性質の解析による必要な酸性質の assignment という立脚点があったので、シリカを含む複合酸化物の中から選ぶことにした。(Table 2-2)。

Table 2-2 Catalytic performance of mixed oxides on THF polymerization

触媒(5mol%MOx-SiO ₂)	Mn/10 ³	Mw/10 ³	Mw/Mn	収率/ %
SnO ₂ / SiO ₂	1.94	4.98	2.6	45
ZrO ₂ / SiO ₂	1.94	4.21	2.2	40
Hf O ₂ / SiO ₂	1.78	3.61	2.0	34
Al ₂ O ₃ / SiO ₂	0.94	1.65	1.7	24
Ga ₂ O ₃ / SiO ₂	0.92	1.81	2.0	10
Fe ₂ O ₃ / SiO ₂	3.10	6.61	2.1	9

触媒:2.0 g、THF ; 40 g、無水酢酸 4.98g

反応温度 : 40℃、反応時間 : 5 時間

触媒活性を有する添加物としては Al、Ga、Zr、Hf、Sn、Fe であり数平均分子量もこの順番に大きくなる。複合酸化物としての酸強度と数平均分子量の間には良い相関があり生成するアセチルカルボニウムカチオンへの THF の求核付加反応である開始反応、又は連鎖成長に酸強度が支配的な影響を与えていることになり興味深い。

一方、反応活性は Sn>Zr>Hf>Al>Ga>>Fe の序列であるが、Fe 以外の系での反応速度は工業的に十分な生産性につながる事がプロセスシミュレーションで判明した。

Sol-gel 法での活性点の分散が良好でほぼ同程度の活性点数であれば、反応に寄与するカルボニウムカチオンの濃度が大きく関与することになる。Mn として 2000~3000 程度を与える触媒が高活性である点は幸運であると同時に興味深い。これら候補触媒の中から

- 所望の Mn2000 程度に厳密に調整可能かどうか？
- 耐酸性、強度は十分か（無水酢酸の一部は酢酸に加水分解される。またまたスラリー反応条件での摩耗強度の必要性）？
- 触媒製造コストとして十分安価か？

という視点で、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ にその後の開発の焦点を絞ることとした。

2-3-1-3 多孔性 SiO_2 担体担持触媒の開発

固体触媒の研究の多くの研究の対象はモノマーからモノマーへの変換である場合が多く、ポリオレフィンの製造に関わる場合の様な高分子製造用の触媒とは、嵩高い分子の拡散を考慮する必要の有無によって設計思想が大きくことなるはずである。

ポリオレフィンの場合、分子量として数万～数十万に及ぶため、モノマーに比較して十分大きい生成物になる為、基本的に MgCl_2 や粘土の微小サイズの真球に近い担体の外表面に触媒である錯体を担持・固定化して真球状のモルフォロジーが保持されるように工夫され、高分子量のポリマーが取扱い容易な固体として製造される場合が多い。

これに対し、本研究の様な分子量 100 以下のモノマーから分子量数千程度のオリゴマー（PTMG の場合、 $\text{Mn}=2000$ 、 $\text{Mw/Mn}=2.0$ であれば 30 量体程度である）を製造する触媒の場合、こういったことが工業触媒として必要であろうか？

モノマー変換触媒開発の一般的なから視点で PTMG という分子を眺めると“これほど嵩高くては、すぐに固体触媒担体に存在する細孔内では拡散が不十分になる可能性が高い”と推察され、ある程度の大きな細孔径を有する多孔性酸化物が有効であろうと推測した。

そこでまず当時急速に脚光を浴びつつあったメソ多孔体 MCM-41 に Al をドーブした触媒を用いてその性能を評価した。バッチ反応では Mn 、 Mw/Mn の双方ともに目標とする $\text{Mn}=2000$ 、 $\text{Mw/Mn}=2.0$ 程度が達成できたので、打錠成型後、整粒した触媒を用いて固定床流通装置で評価した。その結果を Figure 2-3 に示す。

この場合得られる Mn は 1000 程度であり、所望の分子量よりはかなり小さめであったがこのこと自体は細孔の閉塞という意味では負荷が小さいと考えることができる。

結果的に Al-MCM41 はバッチ反応では十分高活性であり分子量分布も広くなく期待が持てたが、これを固定床連続反応にかけたところ急激な失活、分布の広がりが明らかになった。また XRD による構造解析ではメソ構造は全く消滅し不定形になっていた。これにより

- MCM-41 の有する 3nm 程度の細孔径、一次元構造は PTME の拡散には不十分である
- MCM41 は本反応程度のかかなりマイルドな反応条件ですら非常にもろく化学的な耐久性が足りない

と結論した。MCM-41 型のメソ多孔体は現在でもよく研究されているが、未だ殆ど工業的な使用に耐えるような実例は無い。この理由は化学的な安定性が不十分なこと、実際の製造コストがかなり割高になること等であり、市販の多孔性シリカ担体を代替するだけの魅力に乏しいことに大きな要因があると考えられる。

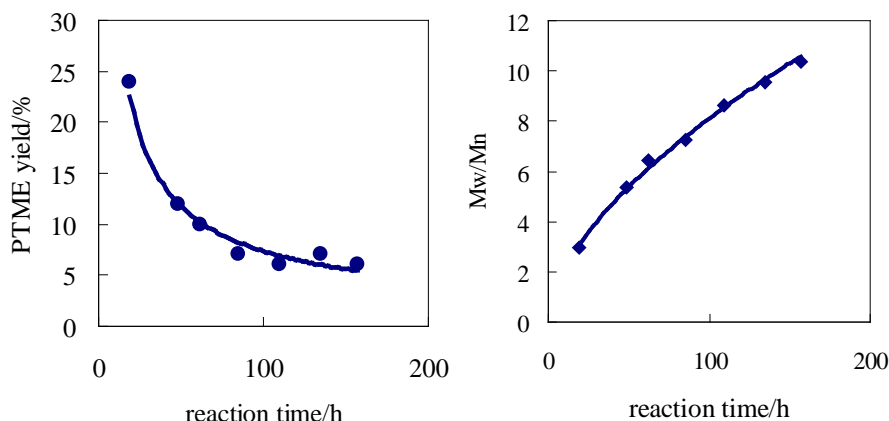


Figure 2-3 Time course of catalytic performance of Al-MCM41 on THF polymerization

触媒：5mol%Al/MCM41（20～40 メッシュ整粒）：2 g

反応温度：40℃ THF Feed: 12g/時 無水酢酸 Feed:2g/時

2-3-2 原料・生成物の拡散 シミュレーション

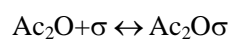
PTMG の品質として最も重要な物性値の一つは分子量分布 M_w/M_n である。これは粘度とほぼ一次の相関にあり、ウレタン化反応を制御する為の支配因子のひとつである。従って工業プロセスにおいては、数平均分子量 M_n 、及び M_w/M_n はなるべく一定値を保つことが必要となる。2-3-1-3 で検討した各種触媒では、多少の触媒組成、調製条件の違いによって、活性が違う、 M_n が違う、 M_w/M_n が違う、触媒劣化の様子が違うという現象が起こった。この原因として、これまでに述べてきたように基質、生成物の細孔内拡散の影響があると考え、細孔内での基質、生成物の生成、その拡散の様子のシミュレーションを試みた。シミュレーションの前提として以下の様な仮定を置いた。

- (a) 触媒粒子は球状であり、基質、生成物は球の軸方向に自由に動く
- (b) それらの動きはそれぞれの拡散定数に支配される
- (c) 反応はオキソニウムカチオンの生成によって開始される
- (d) 連鎖成長確率は一定とする
- (e) 停止反応はオキソニウムカチオンへの無水酢酸の攻撃によって起こり PTME 脱離によって完了する

以下にこれらの仮定を速度式として記述する。

<反応速度式>

■ 開始反応



$$r_1 = k_1 [\text{Ac}_2\text{O}] \theta_v$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta_{\text{Ac}_2\text{O}}$$



$$r_2 = k_2 ([\text{THF}] - [\text{THF}]^e) \theta_{\text{Ac}_2\text{O}}$$

■ 生長反応

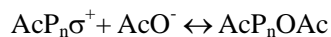


$$r_p = k_p ([\text{THF}] - [\text{THF}]^e) \theta_{\text{AcPn}}$$

↓ 1 ~ n



■ 停止反応



$$r_5 = k_5 [\text{AcO}^-] \theta_{\text{AcPn}}$$

σ ; 触媒上の活性点, P_n ; THF の n 量体, r ; 反応速度, k ; 反応速度定数, θ ; 活性点の被覆率 (θ_v ; 非被覆活性点の割合).

実験データから見積もられる速度定数、反応成績を用いて細孔内での濃度変化をシミュレーションした。結果を Figure 2-4 に示す。ここでは直径 1 mm の球状触媒のメソ細孔が貫通している反応場での原料および生成物の濃度変化をシミュレーションした。

これによれば THF、 Ac_2O 共に触媒粒子（球）の外表面でほぼ反応は終了している。特に相対的に使用量の少ない Ac_2O は転化率が高くなるとその大部分が消費されてしまい、 Ac_2O 自身の濃度が細孔内部では極端に低くなる。これは連鎖成長が続いている場合であれば停止反応が起こり難い方向に作用する。即ち粘度が高く拡散にくい高分子量の PTME が生成しやすいことになり、このような状態では M_w/M_n が広がる傾向につながると予測される。

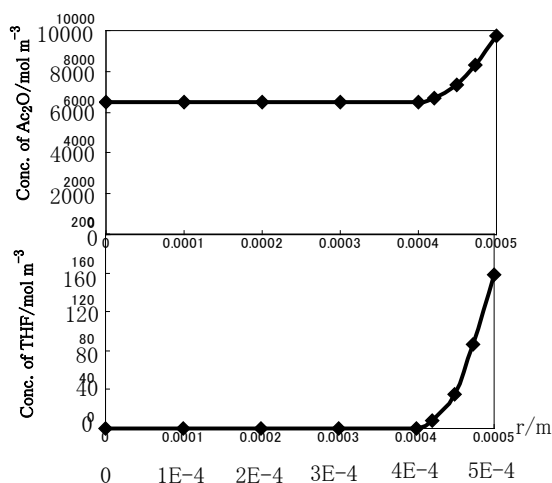


Figure 2-4 Simulation result of the change of concentration of THF and Ac_2O diffusing in porous catalyst sphere

また同様に PTME 濃度変化をシミュレーションしたところ(Figure 2-5)、同様に外表面の近傍内側で最高濃度に達する結果となった。THF、Ac₂O の濃度は反応により低下するのでそれらの濃度低下と生成物拡散の影響によりの特に外表面への拡散がスムーズに進行できるかどうかは重要な問題であり、Mw/Mn 細孔径への依存性があることの説明がこれにより可能となった。

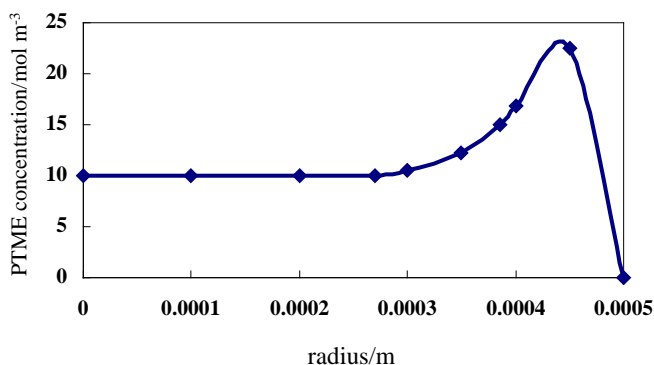


Figure 2-5 Simulation result of the change of concentration of PTME diffusing in porous catalyst sphere

2-3-3 工業的触媒調製法の検討

そこで、より細孔径が大きく均質な細孔サイズを持った市販のシリカ担体を用いて細孔内部に活性点を固定化するという手法で触媒を調製し反応に供した。

重合結果を Table 2-3 に示す。平均細孔径として 10nm をほぼ境界として、それ以上の大細孔径のシリカ担体が十分な活性に寄与し、ある程度の寿命も期待できることが判った。

Table 2-3 Dependency of catalytic performance of THF polymerization to pore size of SiO₂ as a support of catalyst composed of ZrO₂ and SiO₂

担体	表面積/m ² g ⁻¹	細孔径/nm	Mn/10 ³	Mw/Mn	収率/ %
CARiACT Q-10 ^(a)	300	10	2.10	2.0	27
CARiACT Q-15 ^(a)	200	15	2.51	2.0	20
CARiACT Q-30 ^(a)	100	30	2.47	2.1	20
CARiACT Q-50 ^(a)	80	50	2.51	2.1	17
D-150-120A ^(b)	390	12	1.74	1.9	21
Sairisia430 ^(b)	300	17	1.47	2.0	22

(a) 触媒; 1.0 g、THF、30 g、(CH₃CO)₂O;1.5 g、40℃、5 時間

(b) 触媒; 1.1 g、THF、30 g、(CH₃CO)₂O;5.0 g、40℃、5 時間

Figure 2-6 にカタログに記載されている商品名 “CARIACT” の細孔分布を示す。MCM-41 に対して、大きめのメソ細孔が比較的均一に調整できていると思われる。バッチ反応では平均細孔径 10nm 以上(Q-10)で十分な反応成績を得ることができたがこれ以上の細孔径を有する担体を用い $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ を固定床流通装置で評価したところ、長時間反応を経過すると、ある閾値以上の細孔径担体の場合は活性が安定するが、それ以下では次第に Mw/Mn が広がりを見せた（この部分は工業触媒の実態にかかわるので不掲載とする）。すなわち、予想していた通り、生成物の拡散阻害が起こっていると示唆される結果であった。

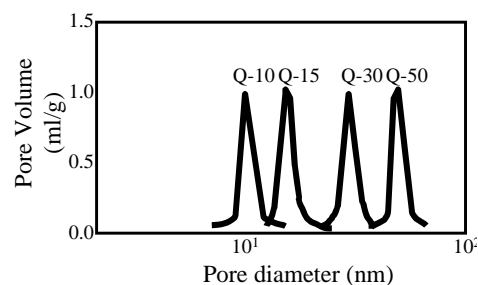


Figure 2-6 Comparison of pore size among commercially available SiO_2

そこで細孔内拡散に関するシミュレーションを実施することとした。Figure 2-7 に触媒活性点の数を軸方向に変化させた場合の Mw/Mn の変化の予測結果を示す。図から判るように表層担持 (egg-shell) 型の触媒活性点の分布が最も狭い Mw/Mn を与える。これに対し外表面に大部分の活性点が分布しているが指数関数的に減少しつつ触媒球体内部にも活性点を有するものは最も広い Mw/Mn を与え、全体が均一に担持されている場合よりも好ましくない。

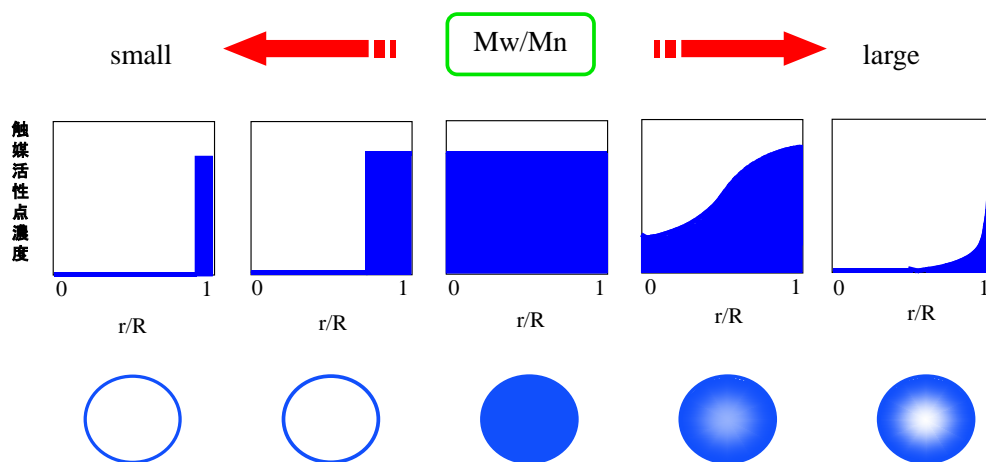


Figure 2-7 Dependency of Mw/Mn of PTME to the distribution of active sites existing in the porous sphere heterogeneous catalyst

このシミュレーション結果に基づき、工業触媒としては、外表面担持型の触媒を製造することとし工業化することができた。外表面担持の具体的な手法は工業触媒のノウハウに属するものであり、ここでは詳細は述べることができないが、このシミュレーション結果

が直接的に反映された活性点分布になっている。

2-3-4 工業プロセス化検討

三菱化学のプロセスは固体酸スラリーによる連続プロセスとして四日市事業所に西暦2000年8月に2万トン/年の生産能力で稼動を開始した (Figure 2-8)。



Figure 2-8 Commercialized Process of PTMG production by means of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst

生産能力：2万トン・PTMG/年 三菱ケミカル四日市事業所

工業化されたプロセスの Process Flow Diagram を Figure 2-9 に示す。

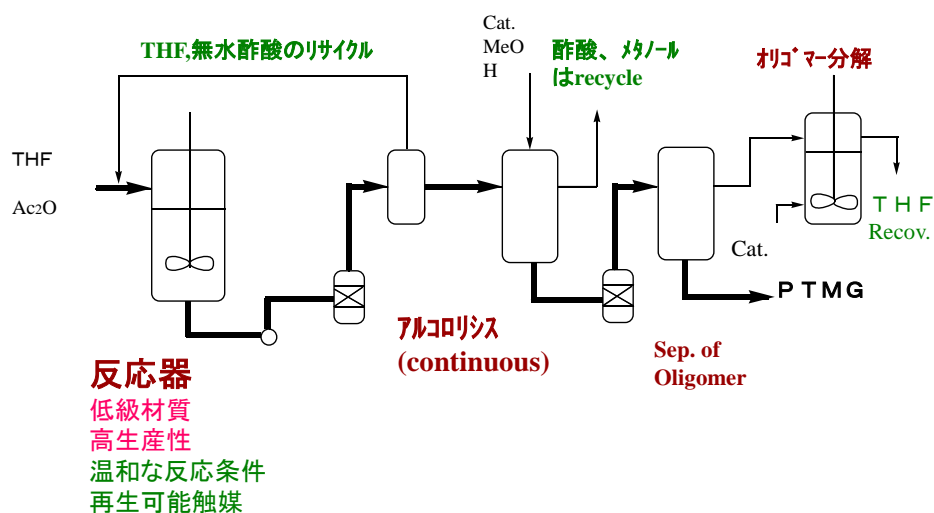


Figure 2-9 Process Flow Diagram of commercialized PTMG production Process

このプロセスは、それまでのフルオロ硫酸を触媒とするバッチプロセスに比較して、同等規模の生産能力であれば（2万トン/年）建設費を4割程度削減できる見積もることができた。これは主に高生産性の連続プロセスであることに起因している。アセチルオキシニウムカチオン種を用いる反応系を選択した結果である。

工業プロセスの特徴としては

- 活性の劣化分を新触媒/再生触媒の添加により補償することが出来、同時に品質の安定が可能になった
- バッチプロセスでは発生していた大量の触媒廃棄物が無くなった

の二点を大きなメリットとして掲げることが出来る。一方、基本的に固体 Lewis 酸触媒であり必然的に水に弱い。ごく微量の水の被毒によるゆるやかな活性低下は起こるが、緩やかであるので微量の触媒添加で安定した製品品質を保つことができる。劣化した抽出触媒は付着物を燃焼除去すれば基本的に活性を回復できる為、廃棄物の少ない環境調和型のプロセスといってよい。(このような点を評価されて、2002 年度に石油学会賞技術賞、2007 年度に“GSC 賞経済産業大臣賞”を受賞した。)

一方、得られた PTMG を従来顧客に同一スペックで販売するのには予想以上の苦労があった。PTMG は 1990 年代においては、機能化学品やファインケミカルズの範疇に属するものであった。そこでは PTMG のユーザーとの間で個別の関係を構築してそれぞれのウレタン化に適した品質を作り上げていた。こうした状況下で拡大してバルク化学品に近い生産量に到達して標準化したものをどう使いこなすかという現実的な課題があった。

我々は技術開発にあたって、なるべく汎用的な PTMG／高純度の PTMG を作ることを心がけたが、従来顧客との作りこみで一定スペックとなっていたので、それまでの PTMG スペックにどう調整するかについては、工場現場で一方ならぬ苦労があったようである。

細孔径の大きな担体を使用していることの効果であると考えているが、副生物の一つである環状エーテルは我々の触媒系ではかなり少ない (Figure 2-10 の○●は環状エーテルであり Maldi-TOFMS で分析)。

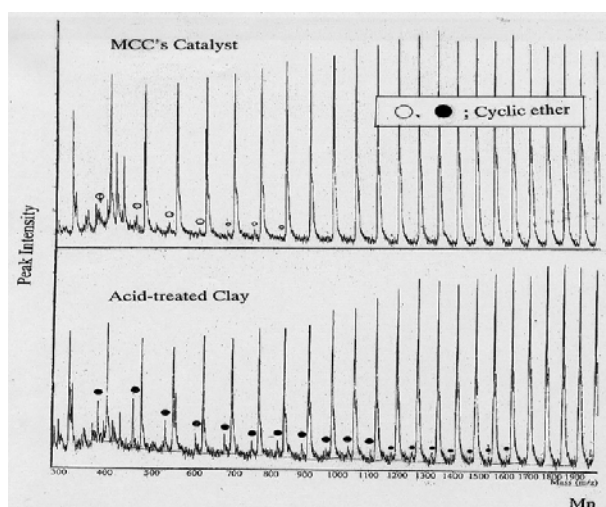


Figure2-10 Comparison of the amount of cyclic oligomer obtained by $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst with that by acid-treated clay catalyst

環状エーテルは、生成物の拡散が不十分な場合、末端位置のアセチル基の活性点への再会合で生成すると考えられるが、末端水酸基を持たない為、ウレタン化反応に不活性であり反応後そのまま残存する。その製品品質に与える影響は小さくない。基本的に悪影響を及ぼす微量不純物を減らすことにもオリゴマーの拡散を考慮した触媒設計が反映されたことになった。

2-4 まとめ

本触媒開発のボトルネック課題は

- 超高分子量体を生成する触媒活性点の排除
 - 基質と生成物の嵩高さの違いによる拡散速度の違いを考慮した反応場設計
- の2点であった。検討開始後、1年経過した時点でそれまで検討していたベータ型ゼオライト開発を断念・中止し、複合酸化物触媒に切り替えたことが大きな転換点であったに思う。

工業製品における品質要求は極めて厳しい為、超高分子量体を減らすことはできても完全にゼロと見做せるレベルでなければ製品化できないということの認識、さらに拡散シミュレーションを早い段階で取り入れたことが工業かにつながった大きな要因であったと思う。

企業の研究では化学工学の専門家が触媒プロセス開発にかかわるのは、一般的に触媒の基本設計が完了し、大型ベンチ、パイロットが稼働始めるあたりからであるが、この検討では多孔性 SiO_2 を担体として使い始めた段階で協力をお願いして有益な知見を数多く得ることができた。結果的に触媒系のスケールアップにも大きく寄与し、触媒量として $2\text{g} \Rightarrow 30\text{g} \Rightarrow \sim 10\text{ トン}$ (本格規模) という完全にスケールアップの実検討工程をスキップして工業化することができた。

以上のようなことから、ボトルネック課題を的確に把握し、それに対する触媒設計上の解決策、速度論的な解決策を提案・実現することによって短期間で工業技術の完成に至ったと考えている。重合反応をメソ細孔内で進行させる触媒によって工業化したという点では世界で最初の事例であった。原料と生成物の分子サイズの違いに依存するが、この触媒系に限定しても $\text{Mn}=800\sim 4000$ 程度は調整可能であり、他の基質に対しても適用できる一般性のある触媒設計の概念であると考えている。

2-5 参考文献・特許

1. M. Matsui, T. Yoshikawa, Y. Funaishi., Japanese Patent 52-32799 (1977) Mitsubishi Kasei.
: 三菱化成出願のフルオロ硫酸触媒プロセスに関する特許
2. H. Mueller, O. H. Huchler, H. Hoffmann., US Patent 4,189,566 (1980) BASF.
: BASF の酸性白土（酸処理したモンモリロナイト）触媒プロセスに関する特許
3. A.Aoshima, S. Tonomura, R. Mitsui., Japanese Patent 63-30931 (1988), Asahi Kasei
: 旭化成の部分脱水したヘテロポリ酸触媒プロセスに関する特許
4. T. Setoyama, Y. Kabata, K. Kobayashi., Japanese Patent 8-231706 (1996), Mitsubishi Kasei
: 三菱化成の $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 触媒プロセスに関する特許
5. T. Setoyama, Y. Kabata and K. Kobayashi, T. Kawai, A. Nakanishi., Catalysis Today 73 (2002) 29- 37 : 同上触媒に関する論文
6. B.P.Perline, K.D.Schmitt, J.C.Vartuli, US Patent 5,105,051 (1992) Mobil Oil
: ZSM-5 の合成法特許
7. “反応工学 改訂版(1993)” 橋本 健治 著 培風館
8. T. Saegusa, S. Matsumoto., 高分子化学 Vol.27 (1970) No.308 865-877
: THF 開環重合の解説
9. T. Endo, T. Sudo., ネットワークポリマー Vol.30 No.5 (2009) 250-260
: カチオン重合総説

第三章 逐次反応による収率低下、副反応阻害とその解決法

3-1 研究の背景

触媒反応において目的物選択率は並行反応、逐次反応における反応速度によって支配される。特に逐次反応において目的物が不安定であれば逐次反応によって急激に選択率が低下してしまう。気相反応の場合、生成物は触媒層から速やかに移動するため、逐次反応の速度が非常に早くない限り、選択率低下は少なく済む。たとえば固定床 MTO 反応の場合、400℃以上の温度において、一次生成物のエチレン、プロピレンのオリゴマー化反応速度は触媒活性点である Al 由来の酸点の量を減らすことによりある程度抑制可能である。

これに対し、液相触媒反応においては、液相中に常に触媒が存在している為、目的物は常に逐次反応の対象になる。特に液相酸化反応において、目的物がカルボニル化合物である場合、それら自身の反応性が高い為に、逐次反応によってカルボン酸への逐次酸化、縮合反応、燃焼といったことが起こりやすく、目的物を高選択的に得ることが難しい場合が多い。

たとえばカプロラクタム (CL) の原料として重要なシクロヘキサノン (CHN) は工業的にはシクロヘキサン (CHX) の無触媒酸素酸化、あるいはコバルト触媒による酸素酸化で製造されているが、前者では、CHX 転化率 5%以下、後者でも 20%を超える程度であることに加え、目的物選択率も前者で 80%を超える程度、後者では 70%程度であり、いずれにせよ極めて非効率なプロセスである。この為、未反応の CHX を大量にリサイクルすることになり、極めてエネルギー効率の低いプロセスである。

目的物が逐次反応のほぼ最終化合物である p-キシレンからのテレフタル酸製造がほぼ定量的な収率で得られるのとおよそ対照的である。したがって酸化反応における目的生成物の逐次反応を如何に抑えるかは大きなボトルネック課題である。

本章では、均一系触媒系、不均一触媒系の双方の液相酸化反応において、目的物がカルボニル化合物である場合の酸化的アセタール化を利用した逐次酸化の抑制例を報告する。

3-2 Pd 系触媒によるシクロヘキセン (CHE) の酸化的アセタール化の検討

3-2-1 研究の背景

カプロラクタム製造技術の開発とは直接的に関与していなかったが、旭化成はベンゼンの部分水素化で CHE を製造、それを水和反応によりシクロヘキサノール (CHL) とし、それを硝酸酸化反応によりアジピン酸を製造するプロセスを 1990 年代に工業化した。

CHL の脱水素により CHN を得ることは、既存の技術（当時、三菱化学は CHX 酸化により得られる CHN+CHL 混合物の脱水素反応触媒プロセスにより CHN に転換する触媒技術を工業化していた）を用いても製造可能であったが、より直接的には CHE の酸素酸化で直接合理的である。また、旭化成の部分水素化触媒の特許制約を受けない（と判断された）CHE

製造用の自社触媒にもある程度目処が立っていた。すなわち、従来の非効率性を打破する目的で、CHE の Wacker 型の酸化による CHN の効率的な製造プロセスの可能性について検討することとした。Figure 3-2-1 に検討当時の三菱化学の工業プロセス、および技術開発として自身が関わったベンゼンを出発物質としてカプロラクタムを製造する触媒プロセスの俯瞰図を記す。既存の工業プロセスにおける CHN 収率が非常に低いので、CHE から CHN が高転化率、高選択率で得られるのであればその価値は非常に高いことは容易にわかるだろう。

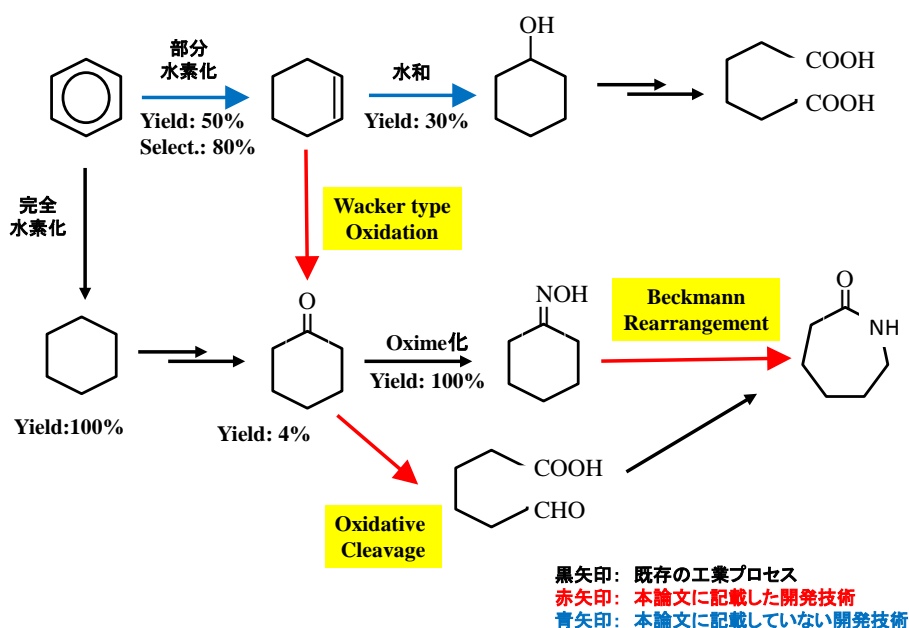


Figure 3-2-1 Proposed noble catalytic processes for the production of caprolactam

Wacker 酸化は、一般的にエチレンを酸化反応でアセトアルデヒドに変換するプロセスと認識される場合が多く、最も古くかつ最も有名な Pd 触媒を用いた工業プロセスである。この反応は CuCl_2 存在下、水溶媒中で進行し、エチレン酸化によって生成した Pd(0) は酸素酸化によって活性な Pd(II) に戻る¹⁾。触媒成分として塩化物を用いている為、反応器の腐食懸念が大きく高級材質を使用せざるを得ない為、建設費（投資額）が大きくなり経済性の観点から今日ではほとんど利用されていない。

また Pd(II) とエチレンによるこの酸化反応をそのまま長鎖オレフィンの酸化に適用すると、末端オレフィンの場合でもアルデヒドではなくケトンを生じる。CHE のような内部オレフィンの場合、反応速度が末端オレフィンよりも遅い為、オレフィンの異性化に起因するケトン体とアリル酸化生成物の混合物になってしまう。また環状オレフィンは直鎖状の内部オレフィンよりもかなり不活性であるとされる²⁾。CHE での見かけの酸化反応速度

はエチレンの場合の反応速度の約 1/100 程度と報告されている。

本論文では Pd-Cu-Fe-Diol 系の多段階酸化について報告するが、この研究以前に Figure 3-2-2 に示す二つの多段階酸化についても検討した。

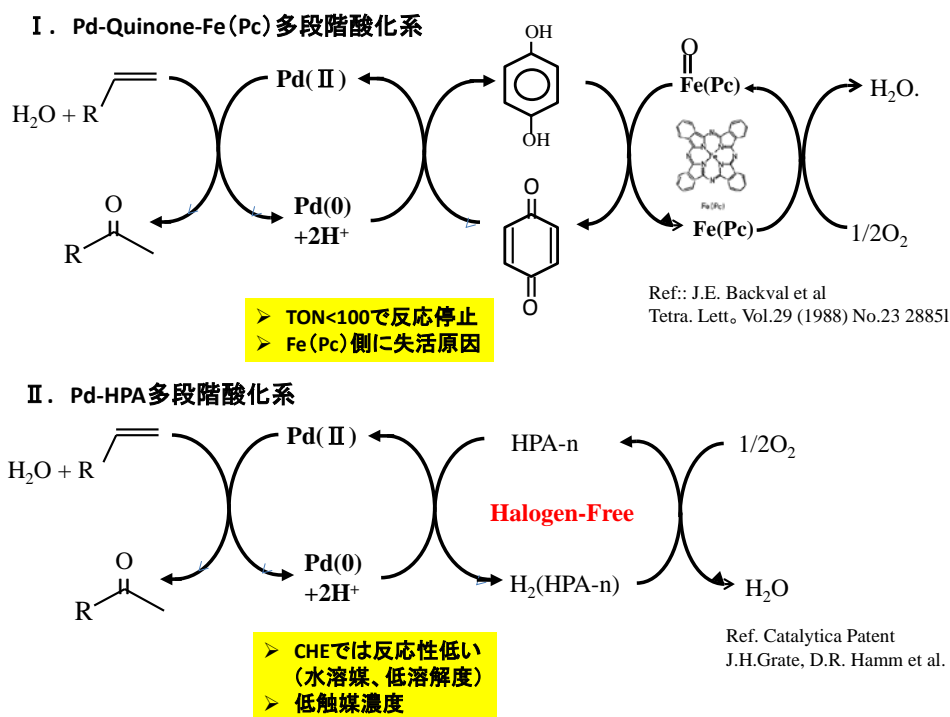


Figure 3-2-2 Proposed reaction scheme of multi-step Wacker type oxidation

この内、(I)の系における Fe(Pc) はフタロシアニン鉄であり、酸性雰囲気でも安定性の高い酸素受容体であり、しかも非常に安価な化合物であり、これを用いた効率的な酸化が進行するのであれば、工業的な適用も視野に入ると考えられる。実際のところ、Pd/Quinone/Fe(Pc)=1/2/1 の組成において、TON=50 程度が 15 分程度の短時間で反応が進行したが、ここで完全に反応が停止した。この失活した反応液に Pd(II) 金属塩、Fe(Pc)、Quinone をそれぞれ添加した実験から、失活要因は Fe(Pc) の不活性化であることが推測される結果を得た。おそらくは本来なら Wacker 酸化に寄与する酸素受容体である Fe(Pc)=O が酸素で架橋した Dimer 構造の Fe(Pc)-O-Fe(Pc) を形成することにより、酸素が不活性化したのではないかと推測したが、開発の時間的制約があった為、検討はここで中断した。Fe(Pc) 自身は多くの有機溶媒に不溶であるがそれでも Dimer 化したのであれば Fe(Pc) 等を何らかの無機マトリクスに固定・孤立させる手法が可能であれば触媒の失活を抑制できる可能性があると考えている。

一方、(II)の Pd-HPA(ヘテロポリアニオン)系は、Cl 等の腐食性のハロゲンイオンを含まないこと、(I)の系に比較して全体の構成成分が少なく単純である等の工業プロセスとして

は魅力的なものであるが、基本的に水溶媒系であることにより CHE の低い溶解度に起因して CHN の生成が殆ど確認できなかったことに加え、キャタリティカ社の特許に記載された欠損 Keggin 型構造のヘテロポリアニオン合成が煩雑であり、反応時の pH 調整が活性に敏感であった等のいくつかの克服すべき課題の存在を考慮して検討対象から除外した。

こうした2種類の多段階酸化プロセスの検討を経て、より可能性の高い **CHE 酸化触媒プロセス**について考察し検討することとした。すなわち液相 CHE 酸化において反応が停止しない触媒反応系の開発において、競合技術である水和反応がほぼ 100% 選択率で CHL を生成するプロセス技術である為、酸化反応においても高い CHN 選択率を目指して、目的生成物の CHN の逐次酸化に対する設計に加え、こうした腐食性の問題、反応速度の問題もボトルネック課題として考慮し検討した。

3-2-2 実験方法

- アセタール化溶媒の探索のための反応

0.1mmol の $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ と 0.2 mmol の Cu/Fe 助触媒を 20mmol の CHE を加えた 10ml の溶媒に添加後、容器を密閉し（高圧仕様のオートクレーブ；安全弁は設置してある）、純酸素 0.1MPa 下で 40℃、5 時間、攪拌反応を実施した。

- エチレングリコール溶媒系での条件見当

採用した標準的な反応条件として、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2/\text{CuCl}_2$ 触媒、エチレングリコール溶媒を用いて酸素圧 0.1MPa にて 40℃、または酸素圧 0.7MPa、80℃の条件で反応を実施した。

3-2-3 結果と考察

3-2-3-1 酸化的アセタール化用のアルコールの選択

最初に、CHE の水溶媒中での Wacker 型酸化を実施したところ、CHE の転化率が低い条件でも CHN 収率は 50% 以下であり、短時間で Pd ブラックが析出して失活した。実際、CHN 収率は CHN の 2-cyclohexanone への逐次酸化、更なる逐次酸化生成物へと変化していく為、高くならない。すなわち非常に逐次酸化されやすい。また CHE の転化率が向上しないのは、前述のとおり、環状オレフィンの C=C 二重結合の低い反応性と CHE の水への溶解性が低いことにも起因している。この CHE の溶解性の問題を解決する手法として有機溶媒を利用することが考えられるが DMF 溶媒⁴⁾、chlorobenzene と dodecane または sulfolane と水の混合溶媒⁵⁾、3-methylsulfolane と N-methyl pyrrolidone の組み合わせ溶媒⁶⁾、alcohols⁷⁾ 等が報告されている。これらの溶媒系の仕様により CHE の転化率は向上が期待できるが依然として逐次酸化と Pd ブラックの析出は避けられない。従って目標とすべきは“**逐次酸化が起こりにくく、また Pd 触媒が失活しない**” Wacker 型の触媒系を設計することである。

液相酸化において水溶媒による酸化が Green Chemistry の視点から好ましいとする説もあるが、工業的視点からはこれは必ずしも正しくない。例えば不揮発性であり、酸化反応雰

囲気で安定な有機溶媒であっても高い生産性と生成物の分離負荷が小さい（～目的物選択率が高い）のであれば、溶解度の低い水溶媒系の反応よりも好ましい。

ここで着目したのはアルコール系溶媒を用いた CHE 酸化では、CHN は逐次的にアセタールを生成するということである。Figure 3-2-3 にこの CHE 酸化反応の並行反応、逐次反応の関係を示す。Table 3-2-1 に各種アルコール溶媒での反応結果を示す。

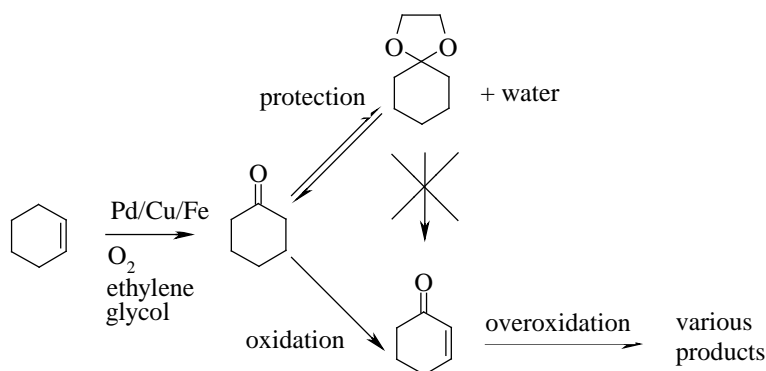


Figure 3-2-3 Palladium-catalyzed oxidation of cyclohexene to either cyclohexanone or to 1,4-dioxaspiro[4,5]decane.

Table 3-2-1 Palladium-catalyzed oxidation of cyclohexene in various solvents

Solvent	ketal/ketone	cyclohexanone/2-cyclohexenone
Ethylene glycol	> 1000	no overoxidation
1,3-Propanediol	4.3	19.3
1,4-Butanediol	0.9	5.7
2,3-Butanediol	7.5	25.3
1,2-Cyclohexanedimethanol	4.5	18.7
Ethanol	0	1.3

^a 0.1 mmol Pd(CH₃CN)₂Cl₂, 0.1 mmol FeCl₃, 0.1 CuCl₂, 20 mmol cyclohexene in 10 ml solvent are stirred at 40 °C and 0.1 MPa oxygen for 5 hours

これらの結果から、アルコール溶媒を用いることでアセタールが選択的に生成し、逐次酸化が起きにくくなることが判った。

特にエチレングリコールの場合は特筆すべき反応結果となった。エチレングリコールを用いた場合、CHN のアセタール体である 1,4-dioxaspiro[4,5]decane がほぼ 100% 選択率で得られたのに対し、エタノール溶媒の場合、アセタール体は検知できず CHN のみであった。

エチレングリコール溶媒系で形成されるアセタール基は逐次酸化に対し非常に安定(不活性)であり、副生成物は検出されなかった。これに対し、エタノール溶媒の場合はアセタール形成能がない為、結果的に CHN の 2-cyclohexenone(2-CHEN)への逐次酸化が進行し、その生成比は CHN/(2-CHEN)=1.3 となった。この逐次酸化が進行した反応液を分析すると、GC 上には数多くの未同定の（逐次酸化物と考えられる）不純物が確認された。また、これ以外の炭素数の多いジオール類はアセタール形成にはそれほど有効でないことも明らかになった。すなわちエチレングリコールを最も有望なアセタール化剤と結論した。このエチレングリコールが単なるアセタール化剤なのか、それ以外の機能もあるかについては後段で考察する。

3-2-3-2 エチレングリコール溶媒系の最適化による失活のない触媒の探索

以上のようにエチレングリコール溶媒を選択することにより逐次酸化が抑制できることが明らかになり、この前提で Pd ブラックの析出=失活のない触媒系の探索を実施した。反応温度、酸素分圧をいろいろと変更した場合の反応結果を Table 3-2-2 に示す。

Table 3-2-2 Palladium-catalyzed oxidation of cyclohexene with different Cu and Fe co-catalyst compositions.

Entry	Pd	Cu	Fe	MPa	T (°C)	STY (mol/l/h)	Remark
1a	0.1	0.1	0	0.1	40	0.0076	Pd-black
2a	0.1	0	0.1	0.1	40	0.0083	chlorination
3a	0.1	0.1	0.1	0.1	40	0.0083	clear solution
4b	0.1	0.1	0	0.7	80	0.348	Pd-black
5b	0.1	0	0.1	0.7	80	0.498	chlorination
6b	0.1	0.1	0.1	0.7	80	0.556	clear solution

^a 0.1 mmol Pd(CH₃CN)₂Cl₂ was stirred with either 0.1 mmol FeCl₃ or 0.1 mmol CuCl₂ or 0.1 mmol of both, 20 mmol cyclohexene in 10 ml ethylene glycol at 40 °C and 0.1 MPa oxygen for 5 hours.

^b 0.1 mmol Pd(CH₃CN)₂Cl₂ was stirred with either 0.1 mmol FeCl₃ or 0.1 mmol CuCl₂ or 0.1 mmol of both, 20 mmol cyclohexene in 10 ml ethylene glycol at 80 °C and 0.7 MPa oxygen for 1 hour.

興味深いことに、助触媒として CuCl₂ のみを用いた場合は、Pd ブラックが析出するのに対し (entry 1,4)、CuCl₂ の代わりに FeCl₃ を用いた場合には Pd ブラック析出は起こらない。また活性も多少向上する。しかしながら、Pd(CH₃CN)₂Cl₂/FeCl₃ のみの構成では、生成物中にクロル化された副生成物が微量検出された。これは工業的な実施を考えた場合、特に精製系の材質として耐腐食性の材料を使うことになり、好ましくない化合物であり、同

時に触媒の一部がそれに消費・失活しているということも示唆している点からも好ましくない。そこで助触媒として CuCl_2 と FeCl_3 の両方を組み合わせて使用したところ、活性が向上したことに加え、Pd ブラック析出がないのはもちろん、塩素化物もまったく検知できなくなった(Entry3,6)。

一般的な Wacker 酸化反応を本系に当てはめると、以下の Figure 3-2-4 のように考えることができる。

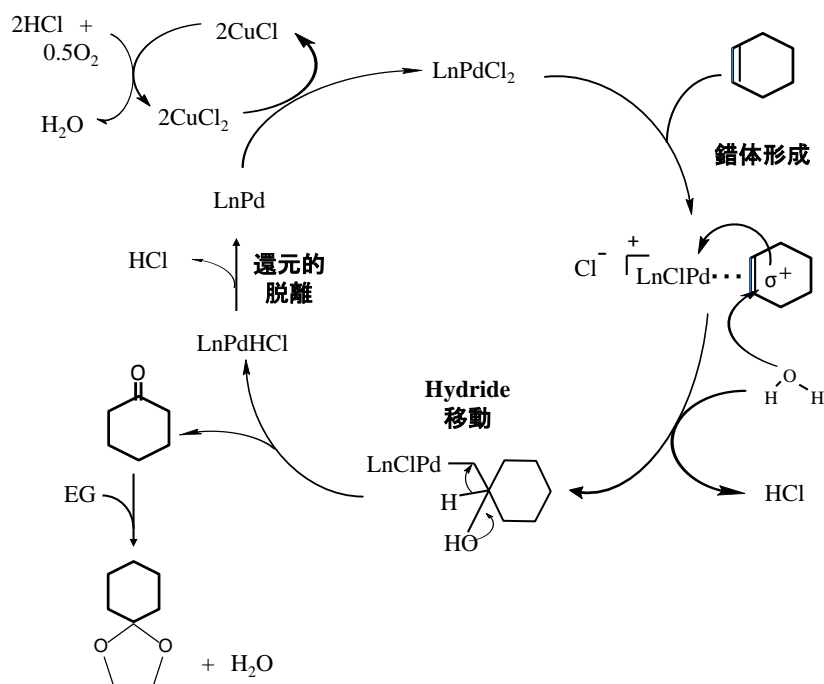


Figure 3-2-4 Expected Reaction mechanism of Wacker type oxidation working under Pd/Cu/EG/CHE system

反応機構から考察すると、本反応系においては、 CuCl_2 単独での Pd(II) の再酸化能力は不十分であり、Pd 析出が起こる。これに FeCl_3 の添加により触媒系の再酸化速度が向上し、Pd(0) の再酸化が円滑に進行し、Pd ブラックの析出が抑制されている。

過去の報告例によれば $\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$ の組み合わせ使用の場合は、Cu(I) の Cu(II) への酸化を Fe(III) が促進している可能性があるとし唆されており⁹⁾、Redox 電位の異なる $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl}$ 及び $\text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2$ を組み合わせた多段階の電荷移動を通じて反応に関与していると考えのが合理的だろう。Cl 化反応活性の低い CuCl_2 が Pd の Redox にきちんと関与し、 FeCl_3 が関与しない為、CHE が遊離した HCl と関与する確率が低くなり、副反応が抑制されていると考えられる。Table3-2-3 及び Table3-2-4 に本反応に関与する金属イオンの Redox 電位、および HASB 則に基づく金属イオン、反応基質の酸・塩基性としての Hard 性、Soft 性の分類を示す。

Table 3-2-3 Redox potential of corresponding ions for

Wacker type oxidation in Pd/Cu/Fe/EG/CHE systems

Redox reaction	Redox potential
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77V
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.15V
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.92V
$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.59V
$\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$	0.79V
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.07V
	0.90V

Table 3-2-4 Categorization of ions and

substrates defined by HASB discipline

Hard Acid H^+ Fe^{3+}	Hard Base Cl^- H_2O EG
Mild Acid Fe^{2+}	Cu^{2+}
Pd Soft Acid	CHE Bz O_2 Soft Base

PdCl_2 と比較して PdO 及び $\text{Pd}(\text{OH})_2$ の Redox 電位は低いとされているが、HASB 則的な観点では Hard 性の低い H_2O 及び EG が Pd^{2+} に対して相互作用を持つことによって Redox 電位は Cu 及び Fe の関与する Redox 電位に近いところまで低下していることが予想される。すなわちエチレングリコールは単なるアセタール化試剤として反応に関与している以上に配位子として機能していると考えられる。

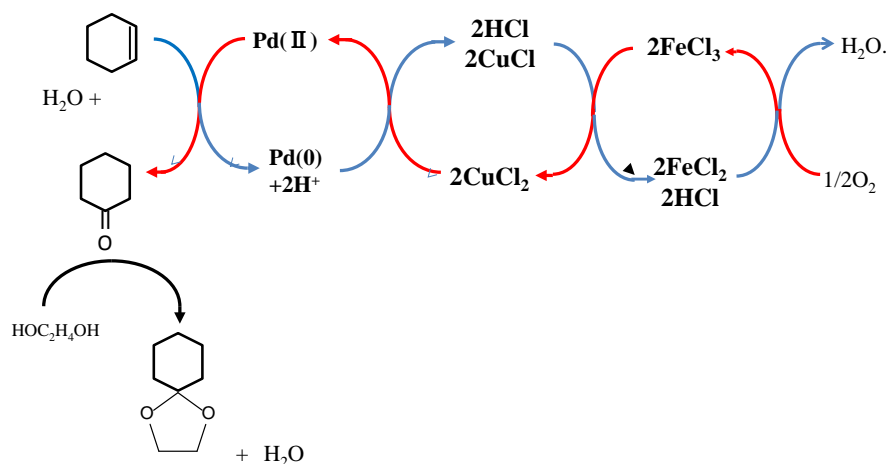
Redox サイクルとして $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Fe}$ なのか、 $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Cu}$ のどちらかを考える場合、Table 3-2-3 における Redox 電位で Cu と Fe に着目すると $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Cu}$ のサイクルの方が正しいようにも見えるが、EG との相互作用は PdCl_2 に限定されるわけではなく FeCl_3 に対する配位子効果も期待できる。これにより $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の Redox 電位が相対的に低下すると考えれば、 $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Fe}$ の順でサイクルが形成されていると考えることもできる。

Pd-Fe の組み合わせでも反応が進行している為、Pd と Fe のそれぞれの Redox 電位が近いレベルにあることは示唆されるがこの場合は Cl 体が生成している。これに対し Pd-Cu の組み合わせでは Pd ブラックの析出はあること、Cl 体の副生がないことを考慮すれば、 $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Fe}$ の方が起こっている実験結果をよく説明できると考えている。すなわち Figure 3-2-5 に示す反応機構が最も妥当であろうと考察した。具体的に Redox 電位を測定すれば、この問題の実際の反応機構は容易に確定できるであろう。

この反応機構を発展的に考えれば、(II) $\rightleftharpoons \text{Fe(III)}$ の Redox は必ずしも FeCl_3 である必要はなく、活性種の形成にはヘテロポリ酸、Fe フタロシアニン等の非ハロゲン系化合物で Redox が機能するものであれば有効に機能する可能性が高いと考えている(実験は未実施)。

この研究に先立ち、Pd-Quinone-Fe(Pc)系、および Pd-HPA 系の検討を実施したことについて紹介したが、たとえば Fe(Pc) の場合ではおそらく Fe(Pc)=O の会合による μ -Oxo-dimer により Fe(Pc) が不活性化するという推定が事実であれば、 Fe(Pc) を isolate する(例えば固体触媒に担持する、あるいは高分子に grafting することができれば不活性種の形成は避けられるし、Pd-HPA 系の場合であれば Pd-HPA-Quinone 系の有効性はすでに報告例がある。アセタ

ール化については HPA 自身が有効な触媒系になるので Halogen-free という特徴がより強調できるかもしれない。現状においては CuCl_2 、 FeCl_3 等、Cl が必須である。アニオンサイトとして Br、OAc 等の金属塩では本反応は極めて低活性である。反応が水溶液系でなくジオール溶媒中での反応であり、ハロゲン腐食の程度は小さいが、ハロゲン free は腐食懸念が一掃されるので理想的であり、そうした触媒開発が今後望まれる。



**Figure 3-2-5 Proposed mechanism of Wacker type oxidation
in Pd/Cu/Fe/EG/CHE system**

また環境負荷が小さい溶媒として水が好ましい、有機溶媒は好ましくないという考え方もよく耳にするがこれは必ずしも正しいとは言えない。分離に要するエネルギーが小さいこと、溶媒の蒸気圧が十分低くプロセス上の安全性が確認できれば有機溶媒系の方がより環境負荷が小さくなる。Pd-HPA 系においては、例えば Pd-HPA-(Quinone)-Diol 系のような構成で HPA を固体触媒として扱うことができれば非常に有望な触媒系になりうると考えられる。HPA はその構成元素数が非常に多く、分子量が数千にもなる嵩高い水溶性化合物であり、酸点、酸化活性点数が重量に比較して大きくない点は弱みとなっているが、逆に有機溶媒中で固体触媒として取り扱うことができれば状況は一変する。特に生成物と HPA を容易に分離できることができる点は大きなメリットになると思う。

この $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2/\text{CuCl}_2/\text{FeCl}_3$ の組み合わせ触媒系は反応温度、酸素圧力の双方を上げても Pd 析出を起こさない。Table 3-2-4 に活性向上を目的とした条件検討結果を示す。

例えば、反応温度を 80℃から 100℃に挙げれば活性は約 2 倍に向上する。しかしながら生成速度の上昇は、その分、水の副生量も上昇するということを意味し、これはアセタール体の生成には好ましくない。実際、アセタール化していないフリーの CHN の逐次酸化物である 2-CHEN の量は 80℃では 3%であるのに対し、100℃では 6%に増加している。

また entry 12-14 では、触媒量を 0.3mmol に増量し、それに見合った酸素圧力に昇圧し、温度を 70℃に抑えた場合であるが、この場合は速度の向上が確認できた。この反応速度 (=

生産性) は工業的実施には十分なレベルと言ってよいが、高転化率時の環境下での副生する水の影響によるアセタールの加水分解によるフリーの CHN の選択率が上昇してしまう。この悪影響がどの程度かを見極める必要がある。

Table 3-2-4 Increasing the STY by increasing reaction temperature, oxygen pressure and catalyst concentration without Pd-deactivations

Entry	T (°C)	MPa	STY (mol/l/h)	Remark
7	70	0.7	0.403	clear solution
8	80	0.7	0.556	clear solution
9	90	0.7	0.892	clear solution
10	100	0.7	1.054	clear solution
11	70	0.5	1.927	clear solution
12	70	0.7	3.190	clear solution
13	70	0.9	4.445	clear solution

* : Entry 7-10: 0.1 mmol Pd(CH₃CN)₂Cl₂, 0.1 mmol FeCl₃ and 0.1 mmol CuCl₂ were stirred with 20 mmol cyclohexene in 10 ml ethylene glycol/2 ml benzene mixture at different temperatures and 0.7 MPa oxygen for 1 hour.

* : Entry 11-13: 0.3 mmol Pd(CH₃CN)₂Cl₂, 0.3 mmol FeCl₃ and 0.3 mmol CuCl₂ were stirred with 20 mmol cyclohexene in 10 ml ethylene glycol/2 ml benzene mixture at 70 °C and different pressures.

ところで、この系ではベンゼンを共溶媒として添加しているがこれは工業プロセスとして意味深い。工業的に CHE を使用する場合、ベンゼンの部分水素化によって得ることになるので¹¹⁾、抽出蒸留でそれなりに分離できるとはいえ、なるべくその工程のエネルギーロスを小さくしたい。またベンゼン相が存在する場合、アセタール体はエチレングリコール相からベンゼン相に抽出されることになり、同時にエチレングリコール相での水によるアセタールの加水分解、それによるフリーの逐次酸化を抑制できていると考えられる。

このような高触媒濃度、高酸素圧力条件下で、CHE 転化率 90~95%において、CHN およびアセタール体の含量選択率 75~80%、生成測度 4.4mol/ 1・時に到達できた。2-CHEN の生成は避けられないが、これはメタノール溶媒中で Raney-Ni によって簡単に CHN に変換できるので¹⁰⁾、工業プロセスにおいてはこの部分も目的物に加えることができる。

当時の研究はここで終了したが、その後ゼオライト分離膜の研究を進めているが、その利用によって副生水によるアセタール選択率低下の問題を克服できる可能性があると考えている。

水分子の大きさは 2.8Å程度であり、メタン、メタノール等の小分子よりも 1Åほど小さい。また酸素分子も 3.3Å程度であり、精密な分子ふるい機能を有する分離膜であれば、水

のみを反応系外に除去できる可能性がある。Table 3-2-5 に我々の開発した CHA 型ゼオライト膜 (Al-silicate 膜) による PV (Pervaporation) 性能を示す。多くの有機溶媒に対して高選択的に水を除去できることは明らかであり、この膜を本 Wacker 型酸化反応に適用した場合、CHE 高転化率領域において効率的に副生水を除去し、アセタール体の高選択的生成が維持できる可能性がある。分離膜を用いた反応分離についてはメタノール合成やアンモニア合成等の熱力学的平衡制約のある気相反応系を主に主検討課題にしているが、液相 Wacker 型酸化においても、その適用によって逐次酸化を徹底的に抑え、一般的に困難とされる逐次酸化を含む系においても 100% 近い転化率で目的物の選択的製造ができる可能性がある。

Table 3-2-5 Performance of zeolite membrane for water removal by pervaporation

混合物	温度	Q (kg/m ² *h)	P (mol/m ² *s*Pa)	透過H ₂ O濃度	α
EtOH / H ₂ O =14/86	70C	1.3	6.6*10 ⁻⁷	99.95%	300
酢酸 / H ₂ O =50/50	70C	5.0	3.0*10 ⁻⁶	99.93%	1300
AT / H ₂ O =50/50	40C	1.6	3.8*10 ⁻⁶	99.99%	15000
IPA / H ₂ O =70/30	70C	5.9	3.3*10 ⁻⁶	99.99%	32000
THF / H ₂ O =50/50	50C	3.1	4.2*10 ⁻⁶	99.97%	3000
NMP / H ₂ O =50/50	70C	5.6	3.3*10 ⁻⁶	>99.95%	10000

3-2-4 まとめ

CHE の Pd 触媒を用いた Wacker 型酸化反応において高活性かつ選択的な触媒系の設計に成功した。Pd(CH₃CN)₂Cl₂ を主触媒とし、CuCl₂ と FeCl₃ を組み合わせた助触媒系を用いエチレングリコールを溶媒として採用することで CHN の選択的なアセタール化によって逐次酸化が抑制され、全反応の律速過程である Pd(0) の再酸化が円滑に進むことにより反応速度自身の向上、Pd ブラック析出による劣化も起こらない系となった。反応温度、反応圧力を上げて非常に生産性の高い触媒系を構成することができるが、複成する水によるフリーの CHN の 2-CHEN への逐次酸化においてベンゼンを共溶媒として使用することでアセタール体のベンゼン相への抽出効果により抑制することができた。これはベンゼンの部分水素化経路で得られる CHE を想定した場合、プロセスとして極めて合理的なものである¹²⁾。

3-2-5 参考文献

1. a) J. Smidt, *Angew. Chem.* (1958) **3** 176
b) J. Smidt, *Chem. and Ind.* (1962) 54
2. M. Kolb, E. Bratz, and K. Dialer, *J of Catal.* (1977) **2** 399
3. M.T. Musser “cyclohexanol and cyclohexanone” in Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim 2005
4. W.H. Clement, C.M. Selwitz., *J. Org. Chem.* (1964) **29** 241
5. T.K. Shioyama US4507506
6. D.R. Fahey, E.A. Zuech., *J. Org. Chem.* (1974) **39** 3276
7. W.G. Lloyd, B.J. Luberoft, *J. Org. Chem.* (1969) **34** 3949
8. H.E.B. Lempers, T. Setoyama., WO 018276
9. CuCl is not soluble in alcoholic solvents. When a solution of FeCl₃ is added to CuCl it is rapidly oxidized to CuCl₂ and smoothly dissolves. This effect is also observed with metallic Cu. A solution of FeCl₃ smoothly oxidizes and dissolves metallic Cu.
10. H. Jäger, R. Kagmer, *Arch. Pharmaz.* (1960) **293** 898
11. H. Ishida, *Catal Surv. Asia.*, 241 (1997) 241 旭化成 部分水素化
12. a). JP 1987-16736 旭化成 部分水素化
b) JP 1995-285892 三菱化学 部分水素化
13. J. E. Backvall, R. B. Hopkins., *Tetra. Lett.* Vol.29 (1988) No.23 2885-2888
14. I. V. Koxhenikov *Chem. Rev.* (1998) **98**, 171-198
15. S. Sugita, M. Hayashi, T. Takewaki, US 8376148, JP 2010-43366, JP 2012-39272
三菱化学のゼオライト分離膜特許
16. J. Tsuji. “Palladium Reagents and Catalysts” First Edition 2004, Willey, 29-35
17. (a) R. G. Person, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (22) 1964 p-3533-3539
(b) R.G. Parr, R.G. Person., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (26) 1983 p-7512-7516
HASB 則
18. 化学便覧 基礎編 6 版 日本化学会編 (丸善) 5 章 電気化学 52 節 電解質
金属イオンの Redox 電位

3-3 1,3 プロパンジオール(PDO)存在下でのアクロレイン (ACR) の Pd 触媒による酸化的アセタール化反応および選択的 PDO 製造プロセスに関する研究

3-3-1 研究の背景

この反応の全体反応スキームを以下の Figure 3-3-1 に示す。

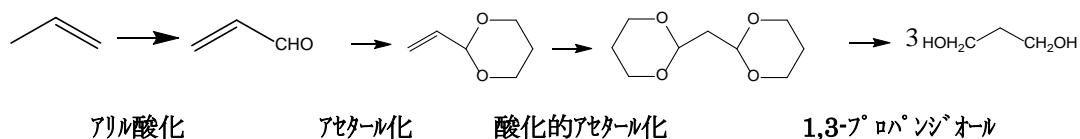


Figure 3-3-1 Reaction Scheme of PDO via oxidative acetalization

この研究課題は、前節の CHE の Wacker 型酸化に引き続き検討した。シクロヘキサノンの Wacker 型酸化的アセタール化は触媒プロセスとしてはかなり質の高いものに仕上げる事ができたが、残念ながら当時の事業拡大戦略の優先度の判断で、事業化に向けた開発には進まないことになった。そこで液相酸化反応の逐次酸化というボトルネック課題の解決法として有効であることを実証できた“酸化的アセタール化触媒プロセス”の概念を他に拡張できないか？”という視点で検討したのが本課題である。

1,4-ブタンジオールよりも炭素鎖の一個短い 1,3-プロパンジオールの製造法については、主に海外の化学企業において Figure 3-3-2 に示すような各種のプロセスが提案されていた。

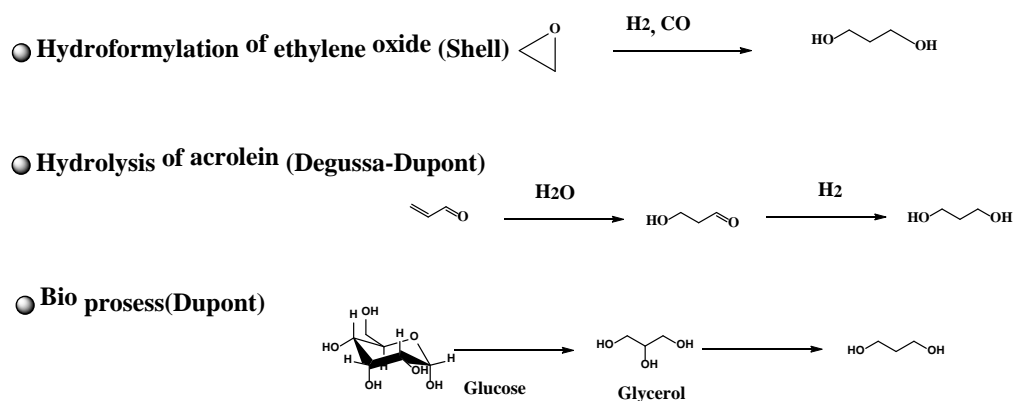


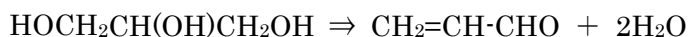
Figure 3-3-2 Proposed process for 1,3-propanediol production

この中で、エチレンオキシドのヒドロホルミル化ルートは、エチレンオキシド自身の取り扱い上の安全性の問題から製造場所が限定されることに加え、ヒドロホルミル化が反応条件として過酷であるにもかかわらず生産性は高くない。一方、アクロレインの水和は難度の高い反応で選択率が高くなく、また副生物が多く、生成物も非常に不安定である

ためスケールアップは相当高難度であろうと結論した（この水和反応の反応液を定法に従って GC 分析すると数回でカラムが使えなくなる、あるいはマイクロシリッジが固着して使えなくなるほどである）。

これらの企業の中で、Du pont 社はその誘導品として PDO とテレフタル酸とのポリエステル（PTT と通称される。PET の E のエチレングリコールが P（1,3-プロピレングリコールに代替された名称）が、優れた物性（ナイロン並みの柔軟性、伸縮性と防汚性（シミがつきにくい））を有するバイオ由来の原料から合成できるとしている。この優れたポリマー物性による商品価値を考慮して PDO の合理的な製造法についてまず基本的な戦略を考えた。

三菱化学はプロピレンの気相酸化法によるアクリル酸を製造・販売していた。現行技術はプロピレンを気相酸化によりアクロレインに変換後、連続的にアクロレインを別触媒で気相酸化してアクリル酸に変換する二段法を採用している。すなわちアクロレインは既存の触媒技術で生産可能である環境は保有している。アクロレインの水和は前述の通り、必ずしも工業プロセスとしてみれば好ましいものではない。一方、グリセリンの脱水でアクロレインを以下のように触媒法で製造できる可能性がある。すなわち将来はバイオマス由来のアクリル酸が製造可能になりうるかもしれない。



実際、ヘテロポリ酸系触媒、複合酸化物触媒等で検討されている。

このような背景から、アクロレインを原料とした高選択的な PDO 合成法の可能性を考え、前述のジオール共存下での Wacker 型酸化的アセタール化の触媒プロセスを検討した。以下のような全体の反応スキームの実現を目指した(Figure 3-3-3)。

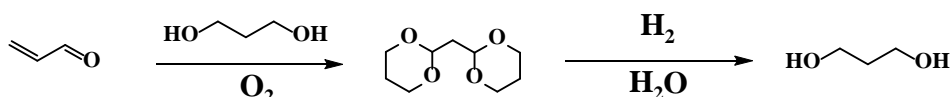


Figure 3-3-3 Overall reaction scheme of PDO from ACR

3-3-2 実験方法

このプロセスは複数の反応の組み合わせであり、原料、生成物が多岐にわたる。以下の Figure 3-3-4 にそれらの略称を記す。3 工程の基本的な実験方法を以下に示す。

● アクロレインのアセタール化

実験条件：触媒量（粉末、顆粒）を 1ml としてカラムに充填し、PDO+ACR 混合溶液を上段に敷き、出口流量制御下でカラム下部から流出した生成物を GC 分析した。

● 酸化的アセタール化

VDO を基質として前節で紹介した Wacker 型 Pd-Cu-Fe 触媒を用いた酸化的アセタール化を実施した。主触媒として $\text{Na}_4\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ (モル比 1:1:1) を採用した。前節と同じ

反応容器をもちいて VDO を PDO 共存下で反応させた。反応条件と結果を以下に示す

● DAC の加水分解+水素化反応

触媒系：7%Ru/Al₂O₃（加水分解は無触媒で進行するので水素化触媒のみ）

反応条件：反応温度 90℃、水素圧力：2MPa H₂O/原料=2（モル比）

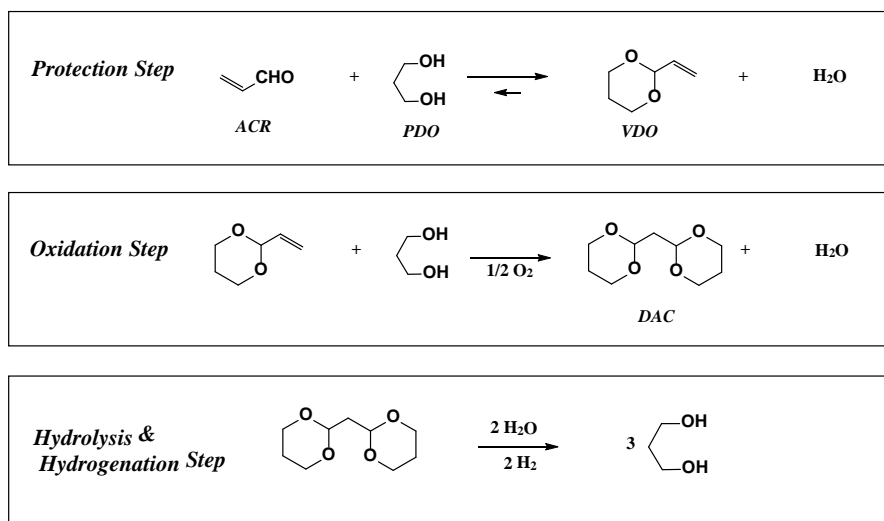


Figure 3-3-4 Reaction scheme for PDO production including three successive catalytic reactions

3-3-3 結果と考察

3-3-3-1 アクロレイン（ACR）の保護工程検討

ACR のアルデヒド基はアクリル酸の製造時の反応温度以下でも十分に反応性が高い。水和反応の場合、ビニル基の反応以外にアルデヒド基の反応も進行しやすい為、各種の副生物が生まれる。したがってビニル基の酸化を考える以前に、アルデヒド基の反応性を抑制する必要がある。この目的で各種のジオール類でのアクロレインのアセタール化を検討した。ジオールとして PDO を使用したのは、Figure 3-3-4 に示すように、最終的に PDO のみが得られるのに対し、エチレングリコール（EG）使用では、PDO と EG を蒸留分離する必要が生じ、エネルギー消費量が大きくなるだろうと判断した為である。固体酸を用いたこのアセタール化の反応結果を示す(Table 3-3-1)。

表から明らかなように ACR のアセタール化は、ほぼ 100%の選択率で進行する。ごく微量の副生成物である HDO は加水分解、水素化によって PDO のみを与えるので 100%選択率と言える。また VDO の STY で示される生産性は極めて大きく、後段の反応の収率を 100%と仮定した場合、2 万トン/年の PDO 生産規模の場合、たかだか 260kg の安価なイオン交

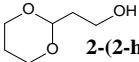
換樹脂で十分と推定される。

以上により、ACR の VDO への変換は全く問題なく進行することと結論した。

Table 3-3-1 Result of protection reaction of ACR with PDO catalyzed by solid acid

Catalyst	PDO/ACR	Temp. (K)	ACR Conv.(%)	VDO Select.(%)	VDO STY Kg/kg-cat·hr
Amberlyst15	0.96	294	70.0	>99.9 *	550
Acid treatment Montmorillonite	0.96	294	70.0	100.0	16

*: HDO was detected.



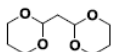
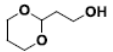
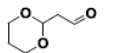
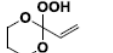
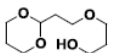
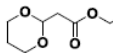
2-(2-hydroxyethyl)-1,3-dioxane; HDO

実験条件： 触媒を 1ml としてカラムに充填し、PDO+ACR 混合溶液を上段に敷き、出口流量制御下でカラム下部から流出した生成物を GC 分析した。

3-3-3-2 VDO の PDO 存在下での酸化的アセタール化

次に VDO を前節で紹介した Wacker 型 Pd-Cu-Fe 触媒を用いた酸化的アセタール化を検討した。今回は主触媒として $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2\text{-CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ （モル比 1:1:1）ではなく、 $\text{Na}_4\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ （モル比 1:1:1）を採用した。前節と同じ反応容器をもちいて VDO を PDO 存在下で反応させた。反応条件と結果を以下に示す。Table-3-3-2 に示す。

Table-3-3-2 Oxidative acetalization of VDO to DAC under the presence of PDO

Results	Conv.%	100	M.B.%	99.9
Selec.(%)		DAC	83.5 %	→ 3 PDO
		HDO	9.9 %	→ 2 PDO
		MAC	4.8%	→ 2 PDO
radical reaction		VDOPO	1.1%	→ 1 PDO + nPrOH
acid - catalysed		HEDO	0.5%	→ 1PDO + DPG
Overoxidation			0.2%	→ 1PDO + others

Reaction condition: 80°C、 $\text{PO}_2=0.7\text{MPa}$ 600 rpm

驚くべきことに、加水分解＋水素化反応後の最終生成物を見ると、DAC、HDO、MAC 以外のラジカル反応副生物 VDOPO、酸反応生成物 HEDO、逐次酸化反応生成物の含量選択率でも 1.8%程度であり、一貫収率としてみれば 98%以上への選択率で ACR の PDO への変換が可能であることが示唆された。

この結果に基づき、酸化工程の Process Flow Diagram を Figure 3-3-5 に示す。

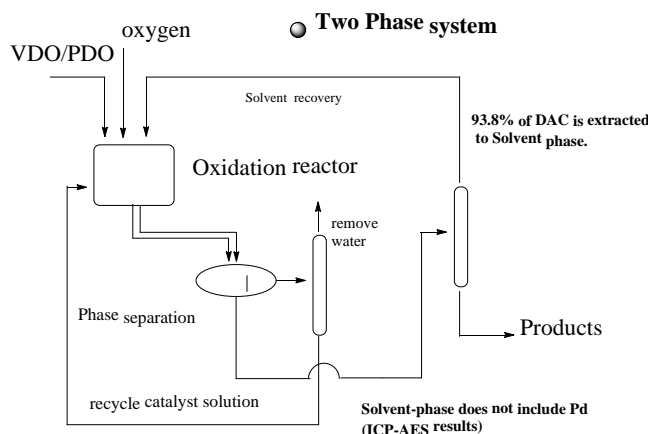
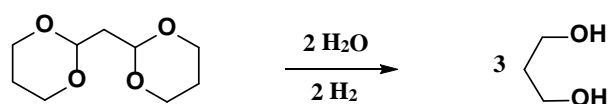


Figure 3-3-5 Process Flow diagram of Oxidation step of VDO

3-3-3-3 加水分解および水素化工程

酸化工程でえられた DAC を主生成物とする反応液は、加水分解＋水素化によって PDO に変換される。反応式として表記すれば、下図のように 1 モルの DAC に対して 2 モルの H_2O 、2 モルの H_2 で 3 モルの PDO を生成することになる。



DAC の加水分解は、平衡反応であり、この工程のみで反応させた場合、平衡制約を受けることになるのに対し、水素化反応を共存させた場合、水素化で得られる PDO は DAC と何ら平衡関係にないので、加水分解工程の平衡制約は回避できることになる。このような観点で反応系を探索した。その結果

触媒系：7%Ru/ Al_2O_3 （加水分解は無触媒で進行するので水素化触媒のみ）

反応条件：反応温度 90℃、水素圧力：2MPa H_2O /原料=2（モル比）において

PDO-STY=1.48kg/kg-触媒・時に、生成液中の H_2O 含有量<8wt%

という期待通りの反応成績を得ることができた。微量の副生物が生成するのでその分離工

程を含めた最適化した工程の Process Flow Diagram を Figure 3-3-6 に示す。

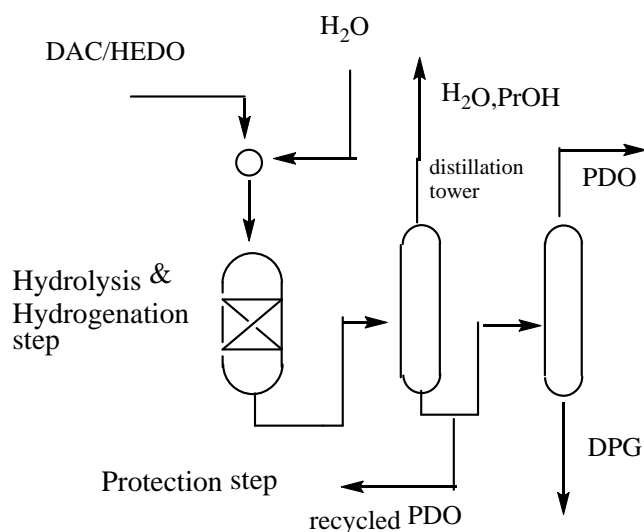


Figure 3-3-6 Process Flow diagram of hydrolysis/hydrogenation step

図に示すように、非常にコンパクトなプロセスを組むことができる。副生物のプロパノールの分離は PDO との沸点差が大きい為、エネルギー負荷は小さい。また唯一の主たる副生物である PDO 二量体 (DPDO) と PDO は蒸留分離によって分離される。

3-3-3-4 全体プロセスと得られた PDO の品質

以上のような 3 工程を連結した ACR から PDO までの一貫 Process Flow Diagram を Figure 3-3-7 に示す。

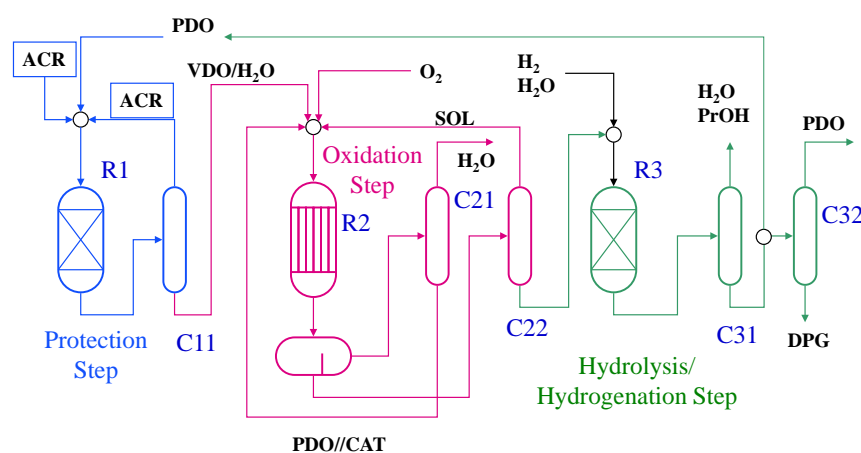


Figure 3-3-7 Process flow diagram of PDO production from ACR

このプロセスの最後の蒸留工程によって得られる PDO の品質をシミュレーションによって算出したところ、以下のような不純物を含むことが予測された。

Impurities (after distillation)

Impurities	HDO	HPA	DPG	PrOH	H ₂ O
ppm	220-260	80-120	35-55	<20	-

これに対し、ポリエステル原料として必要な PDO の品質として (HDO+HPA) の含量濃度として 250ppm 以下であることが必要とされている。これらの副生物生成量の加水分解/水素化工程の反応条件依存性を検討した。結果を Table 3-3-3 に示す。

Table 3-3-3 Dependency of the yield of side products to the hydrogenation condition

PTT quality	HDO(including HPA)	Capability of process to achieve these needs	*
	>0.3%	0.7-1MPa H ₂ , <80°C	
	0.1-0.2%	2-3MPa H ₂ , from 80 to 100°C	
	< 250 ppm	10MPa H ₂ , from 80 to 100°C	

これにより、反応温度を 80～100℃、反応圧力を 10MPa とすることで、不純物濃度を大幅に低下させることが可能になった。この場合、比較的蒸留負荷の大きかった PDO の蒸留工程を省略し、水素化生成物かたプロパノール等の低沸点副生物を除去するのみで製品化できる可能性があることが示唆された。

水素化圧力を低くして蒸留によって PDO を分離するか？ 水素化圧力を高くして蒸留工程を省略するか？ のどちらを選択するかは、建設費とエネルギー消費量、それによって導出される PDO の製造コストによって決定されるが、それらはあくまで経済性の議論であるのでここでは、それについては言及せず、触媒性能とそのプロセス設計の合理性についての言及にとどめることとする。

3-3-4 まとめと今後の展望

この触媒プロセスは、自身が企業で手掛けたプロセスの中で最もユニークな触媒プロセスのひとつであると思っている。幸運にも ACR のアセタール化は EG よりも PDO の方が選択的に進行する。プロセス全体として、生成物（+副生物）の数を減らす、分離の負荷を減らすというコンセプトを満足させるためにジオールとして EG ではなく、PDO を選定したが、化学的反応性がこうしたエネルギーの効率的利用の指向性に重なったことは大きかった。CHE の場合は EG がアセタール化には最適なジオールであった。このアセタール化については基質によって好ましいジオールは異なるようである。

この研究開発は、プロセスとしては申し分のないものに仕上がろうであったが、その当時は PDO 自身の有望な用途開発が不十分で (PTT 自身もまだ試作販売レベルであった)、

大きな市場が期待できない環境であったため、スケールアップ等の技術開発は棚上げとなり、10 余件の特許出願と技術パッケージを作り上げるところで止まり今日にいたっている。

それからほぼ 10 年が経過した 2017 年の現在においては、PTT と含めいくつかの製品で市場が拡大しそうな気配が見えてきている段階である。新規の化学品製造プロセスを生み出すことがどれほど大変かを示す事例である。

その一方、前節でも言及したがゼオライト分離膜を以下のような反応分離に適用することは、化学産業に大きなインパクトを与えていると考えている。

- CO/H₂からの CH₃OH 合成における CH₃OH の膜分離による平衡回避
- N₂/H₂からの NH₃ 合成における NH₃ の膜分離による平衡回避

このような熱力学的平衡を破る反応分離プロセスの構築によって、過去 50 年～1 世紀にわたりプロセスの限界であった平衡依存型プロセスの革新に取り組んでいるが、一方“ジオール存在下での Pd 系触媒による酸化的アセタール化において生成する水を分離膜によって除去することは、プロセス上の革新をもたらす”可能性もある。

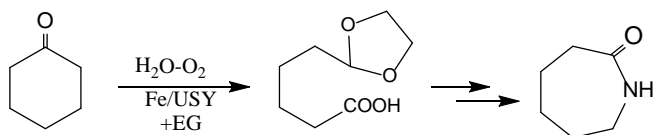
古典的な Wacker 型触媒の場合、Pd,Cu の塩化物を使用している為、反応中に発生する HCl が特に水溶液系の場合、反応器を激しく腐食する為、高級材質の使用を余儀なくされた。これに対しジオール溶媒中での反応では水は副生物であるが、その存在により逐次酸化の原因となる。ここで水が分離によって除去できればほぼ非水系の反応になり、逐次酸化の抑制はもちろん、耐腐食性の反応器材質という工学的なボトルネックが解消されることになることが期待できる。

具体的な Wacker 型酸化反応へのゼオライト分離膜の適用検討は実施していないが、前節でも紹介したように我々が開発したアルミノシリケート CHA 型構造のゼオライト膜は、水と有機溶媒との分離性能(浸透蒸発 : pervaporation)が極めて高く殆どの有機溶媒に対して、選択的に水を浸透気化によって除去できることがわかる。エタノールやイソプロパノールよりも嵩高いPDOおよび基質であるVDOを対象にした本酸化反応では水のみが容易に分離できると考えられる。ゼオライトの 8 員環細孔径は 3.6～3.8 Å 程度であり、O₂ の分子サイズより少し大きい程度である。シリル化処理やイオン半径の大きいカチオンでのイオン交換により O₂ の透過量を抑制することも可能なので酸化的アセタール化にゼオライト膜を加えて選択的に生成した水を除去できる可能性は高いと考えている。さらに CHE の EG 存在下での Wacker 型酸化に比較して、本項で検討した VDO から DAC への転換反応の方が、高転化率領域でも高い選択率が達成できているのでより反応分離への適合性が高いと考えている。Wacker 型酸化に代表されるハロゲン含有触媒の腐食性というボトルネック課題に対し、その解決手段としてこれまで“非ハロゲン系の触媒開発”という方向性で研究がなされてきたが、本系の発展系として“ジオール共存系での Wacker 型酸化的アセタール化+水の反応分離”という新しい方向性もありうるのではないだろうか？

3-3-5 参考文献

1. H. Biebl, K. Menzel, P. Zeng., Appl. Microbiol. Biotechnol. (1999) 52 289-297
グリセリン発酵法 PDO
2. E.E. Johnson, L. Lehmann, Bioresource Technology (2016) Vol.209 P1-7
グリセリン発酵法 PDO
3. US 6140543A Du pont の水和法
4. WO2010047405A1 (Alkema)、WO2013018572A1(日本触媒) グリセリン脱水による
アクロレイン製造
5. A.P. Zeng, H. Biebl., Advances in Biochemical engineering and Biotechnology
Springer VBH (2002) Vol 74 240-258 PDO の工業的製造法レビュー
6. Y. Tanaka, H. Lempers, J. Takahara, T. Setoyama., Liquid phase aerobic Oxidation;
Industrial applications and Academic Perspective Edited by S.S. Stahl, P.L. Alsters
(2016) Wiley Online Library, Chapter 11 三菱化学における Wacker 型液相酸化の各
種応用例
7. S. Sugita, M. Hayashi, T. Takewaki, US 8376148, JP 2010-43366, JP 2012-39272
三菱化学のゼオライト分離膜特許
8. JP 2002-0618, JP 2002-177805, JP2004-0122、JP2004-018479
：三菱化学の酸化性的アセタール化を含む PDO の特許

3-4 エチレングルコール (EG) の存在下、Fe 担持 USY 触媒による液相酸化によるシクロヘキサノン (CHN) の酸化的開裂反応におけるカルボニル基のアセタール化



3-4-1 研究の背景

既存のカプロラクタム (CL) 製造はベンゼンの水素化によるシクロヘキサノール製造、シクロヘキサノールの酸化によるシクロヘキサノン (CHN)、およびシクロヘキサノール (CHL) 混合物の製造、混合物中の CHL の脱水素反応による CHN の製造、CHN の $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{硫酸塩}$ によるオキシム化 (不安定な NH_2OH の製造工程を含むことになる) の後、シクロヘキサノンオキシムを硫酸による Beckmann 転位 (硫酸の副生) により目的物を得る手法が採用されている。この非常に長い反応ルートを合理的な高効率反応に置き換えることが最大のボトルネック課題である。そうした課題にたいする解決策として、CHN の酸化開裂反応で 5-ホルミルペンタン酸 ($(\text{HOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH})$)、アジポアルデヒド酸: 以下 ADL と略す) が生成可能になればその還元アミノ化+環化のみで CL 製造が実現できる理想的な反応経路を作ることができる。具体的な技術上の課題は

- 酸化的開裂に有効な活性種的设计(発見)
- ホルミル基の逐次酸化の抑制

であった。

三菱化学では、1980 年初に CHN の FeCl_3 を触媒として水溶液中で酸化的開裂反応により ADL が得られることを見出し、その性能向上について検討していた。検討結果の一部を以下に示す。経緯を以下に紹介する (Figure 3-4-1)。

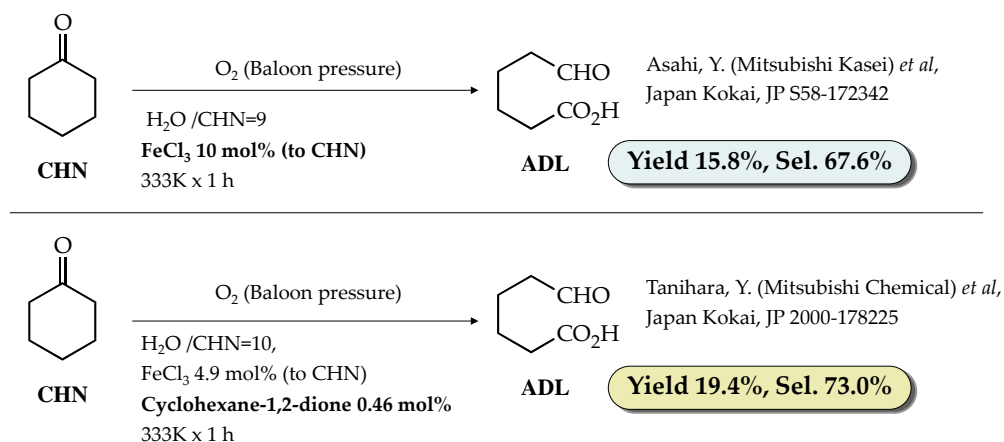


Figure 3-4-1 Liquid phase oxidation of cyclohexanone catalyzed Fe-based homogeneous catalyst

FeCl₃を用いた系では低活性ながら 70%前後の ADL 選択率で反応が進行する。しかしながらこれらの系では、触媒である FeCl₃は徐々に加水分解して水酸化鉄 (Fe(OH)₃) を生成すること、また副生する 2-Cl シクロヘキサノンによって ADL が分解し高い選択率が望めないこと、水溶液からの生成物の分離をどのように行うか？(上記の実験では溶媒抽出後エステル化して LC 分析を実施していた)、水溶液が強酸性であり、反応器材質として高価な耐腐食性の材料を使う必要があること等の諸問題があった。したがって、

- 非ハロゲン系触媒への変更
 - 高い目的物選択率が得られる可能性のある触媒系の設計
- という課題を設定し検討した。

これに先立つ均一系触媒の検討において、最終的には Fe(III) (CHDO) (bi-Py)(H₂O)₂ (ここで CHDO:Cyclohexane-1,2-dione、bi-Py:2,2'-bipyridyl) と Cl を含まない触媒系でも反応が進行することが確認できたこと、および CH₄ の酸化反応によるメタノール製造触媒として Fe イオン交換アルミノシリケート (ZSM-5) が低活性ながらメタノール生成活性を有するという報告があり、固体酸性を有するゼオライトに Cl-フリーの Fe 錯体を Ship-in-bottle 法で作成した触媒、Fe イオン交換ゼオライトに配位子導入したものといった固体触媒を調製し、その CHN 酸化開裂活性について検討した。

3-4-2 実験方法

3-4-2-1 触媒調製

- Ship-in-Bottle 型および Fe イオン交換ゼオライト

H-Y 型ゼオライト (Si/2Al=2~55) の粉末を硫酸第一鉄の水溶液に添加し、60℃にて 1 時間イオン交換する。⇒ イオン交換後、固体をろ別後、脱塩水で洗浄後、120℃にて一晩乾燥する。⇒ 乾燥粉末を所定の温度 (400~900℃) にて窒素雰囲気中で 4 時間熱処理を加える。⇒ 得られた粉末を元素分析 (XRF) し、Fe の含有量を決定する。これを Fe イオン交換ゼオライトとする。⇒ Fe イオン交換量に対して当量のアセチルアセトン(あか c)、2,2'-bipyridyl、ビフェノール等を含むメタノール溶液に Fe イオン交換ゼオライトを添加し配位子として導入する。⇒触媒をろ別、メタノール洗浄後、60℃にて乾燥したものを Ship-in-Bottle 触媒とする。

- Cat A: Si/2Al=55 の H-USY (東ソー、以下 USY(55)) を硫酸第一鉄水溶液に添加し 60℃にて 1 時間イオン交換後、ろ過・洗浄、乾燥後、窒素雰囲気中、900℃で 4 時間処理した。これにより 0.5wt%Fe/USY が得られた。

- Cat B: Cat.A で反応を実施後、反応液をろ別した触媒をメタノールで洗浄後、80℃にて 3 時間減圧乾燥後、400℃にて 4 時間空気焼成後、配位子を導入した。

- 沈殿法 Fe 担持ゼオライト

所定の Si/2Al の H-Y 型ゼオライト粉末を上記の手法でイオン交換する ⇒ 水溶液の Fe 含有量に対して当量 (2 価) 以上の NH_3 を水溶液として添加し Fe イオンを沈殿させる ⇒ 場合によっては、ろ過・洗浄後、この操作を繰り返して Fe 含有量を増やす ⇒ 乾燥後、窒素雰囲気、 750°C で 4 時間処理したものを沈殿法 Fe 担持ゼオライトとする。

● Si/2Al=55 の H-USY (東ソー) を硫酸第一鉄水溶液に添加し、 60°C にて 1 時間イオン交換後、2.7 倍当量の NH_3 を含む水溶液を添加し、Fe イオンを固定化する ⇒ ろ過、乾燥、洗浄後、 750°C 、窒素雰囲気処理後、3.9wt%-Fe 担持 USY を得た。

3-4-2-2 酸化反応

酸化反応は、Figure 3-4-2 に示すような反応器で実施した。反応においては純酸素の風船を利用し、ほぼ大気圧での反応とした。

<反応例>

CHN/ H_2O /触媒 = 1.5g/15g/2.0g を反応器にセット後、 85°C 、1.5 時間反応を実施した。

触媒をろ別後、有機層を CHN で 2 回抽出し、生成物を GC および LC にて分析した。

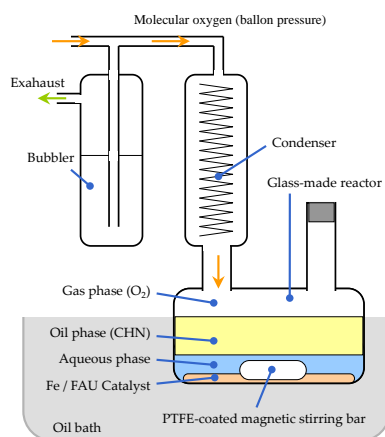


Figure 3-4-2 Reaction apparatus for oxidative cleavage of CHN

3-4-3 結果と考察

3-4-3-1 Fe イオン交換触媒/ship-in-bottle 触媒の検討

Table 3-4-1 に各種の Fe 固定化触媒の活性の比較を示す。表から Fe をイオン交換した USY ゼオライトは単独でも、低収率ながら ADL を生成する能力がある。これに対し、2,2'-ビピリジルと 2,2'-ビフェノールを Fe に対して 1 モル当量同時に配位させた触媒、およびアセチルアセトンに 1 当量配位させた触媒は均一系 FeCl_3 触媒に対して、多少低いながらも、同等といってよいレベルの活性を示す。Cat A および Cat B の比較から、イオン交換を経由した触媒はゼオライトに強く固定されておらず、Cl-free の均一系触媒がゼオライトケーシング内にゆるく保持された形態であるだろうということが推察される。

これに対し、沈殿法で Fe の担持量が 3.8wt% になった触媒は、配位子をまったく導入しない状態で均一系触媒を上回る収率で ADL が得られたが、その選択率は 38% と、均一系のそれに比べると極端に低い。副反応が起こっていることが予測される。

Table 3-4-1 Comparison of catalytic performance among various Fe loaded catalysts

Entry	Catalyst	ADL yield(%)	Note
1	0.47wt%Fe/USY(55)	0.5%	
2	0.47wt%Fe/USY(55) Bipy(1eq)-bph(1eq)	6.6%	反応後のFe Leaching率 5.6%
3	0.47wt%Fe/USY(55) acac(1eq) (Cat A)	5.1%	
4	0.44wt%Fe/USY(55) acac(1eq) (Cat B)	4.7%	
		ADL選択率	
5	3.8wt%Fe/USY(55)	9.3%	38%
6	FeCl ₃ (homogeneous)	8.4%	72%

反応条件： CHN/H₂O/触媒=1.5g/15g/2.0g、反応温度：85℃、1.5 時間反応、PO₂=0.1MPa

Figure 3-4-3 に、この沈殿法 Fe/USY55 触媒を用いた連続流通反応での生成物収量の経時変化を示す。

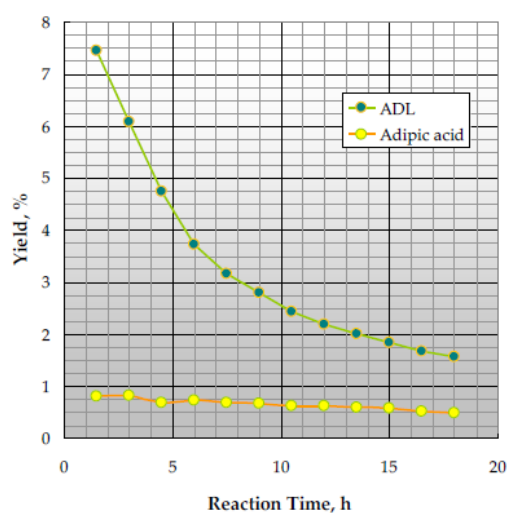


Figure 3-4-3 Change of product's yield through continuous flow reactor

Conditions: 1L Autoclave, CHN / water / cat = 1 / 10 / 1.5 (重量比) , 85℃,
0.8 MPa - 4% oxygen(酸素分圧として 1 気圧相当), $\theta_T = 1.5$ hr

この結果から、主生成物である ADL の収率が経時的に減少していることが明らかになった。ADL が逐次酸化されたアジピン酸の収率はほぼ一定であることから、ADL が何

らかの副生物へ変化しているであろうことが推測される。ADL の末端アルデヒド基は十分に反応性が高い。一般的に脂肪族アルデヒドは酸、または塩基によってアルドール縮合を起こすことが知られている。この触媒系においては担体が USY55 であり、USY55 の強い固体酸性がこの活性低下（アルドール縮合か？）に関与している可能性があると考えた。

本反応における固体酸性の関与について調べるために、USY55 以外の担体を用いて、同様に調製した触媒についてその活性を調べた。結果を Table 3-4-2 に示す。

Table 3-4-2 Dependency of catalytic performance of supports having solid acidity

Support	触媒	ADL yield
Amorphous	Fe/SiO ₂	Non-active ~ 0 %
Mesoporous	Fe/MCM-41	
Feイオン交換 /ゼオライト	Fe/HY(6)	Very low ~ 0.5%
	Fe/USY(55)	
	Fe/MFI	
	Fe/BEA	
沈殿法Fe/ ゼオライト	Fe/MWW	High ~ 10%
	Fe/USY(55)	

この表からわかることは SiO₂、MCM-41（Al-free）のような固体酸性を有しないものは全く不活性であること、Fe イオン交換ゼオライトは担体であるゼオライトの種類、酸性質によらず低活性であること、沈殿法 Fe/USY では格段に活性が向上していることがわかる。沈殿法 Fe/USY（55）の焼成温度を考慮すると、Fe は USY の super cage の内部である程度の大きさのナノクラスターを形成していることが予想される。

沈殿法 Fe/USY において Si/2Al を変化した場合の触媒の XRF 分析、MAS-NMR の結果と反応結果の関係を調べた。定性的な結果であるが以下のようなことが分かった。

① Fe/USY（55）：骨格外 Al の量は少ない。

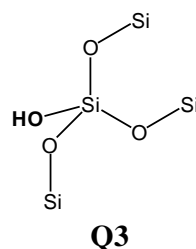
Al の溶出は少ない。高酸化活性。Q3-Si 少ない。

② Fe/USY（30）：骨格外 Al の量が多い。

Al の leaching は多い。中酸化活性。Q3-Si は多い。

③ Fe/USY（20）：骨格外 Al の量が多い。

Al の溶出は多い。低酸化活性。Q3-Si は多い。



この状態を調べるために、沈殿法 Fe/USY(55)の EXAFS 測定解析結果を Table 3-4-3 に示す。

Table 3-4-3 EXAFS analysis of precipitated Fe/USY

Fe / USY (55)		
	$R(\text{\AA})$	CN
Fe-Fe	2.97	0.58
Fe-O	1.90	3.1
	3.41	6.4

* : 三菱化学分析部門への依頼分析

ここで示された Fe-O の距離は、FeO(OH)の距離に消え編めて近く、FeC₂O₄、FePO₄ のそれとは異なる。また Fe-Fe 間の距離は金属 Fe のそれとは大きく異なり、メタンモノオキシゲナーゼ (MMOH) のそれと比較的近い。また XANES スペクトルから Fe の配位構造は Tetrahedral 構造もしくは歪んだ Octahedral 構造に帰属される。

Figure 3-4-4 に MMOH の構造との類似性から予測される USY (55) 上の隣接した Fe 二量体の構造の推定図を示す。Super-cage という限定された空間の内部であり、バルクの酸化鉄とは異なった状態であることは確かであろう。また酸性質が残存していることも酸滴定で確認されているので、

- ① ゼオライトの強い固体酸性
- ② 限定された空間内部での歪んだ酸化鉄クラスターの協奏効果によって本酸化か入れる反応が進行していることが推察される。

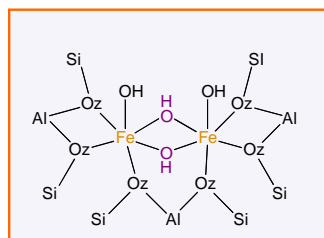


Figure 3-4-4 Expected structure of grafted Fe ions

3-4-3-2 Fe 担持 USY 触媒による酸化的アセタール化

このような固体触媒による液相酸化反応においては、生成物の分離という利点はあるものの Figure 3-4-3 に示したような急激な活性劣化が進行しては実用化には程遠い。前 2 節で報告したように、反応により生成したアルデヒド基、ケトン基はジオール類によるアセタール化によって保護することができる。

この目的で、系中にエチレングリコール (EG) を添加して反応を実施した。EG の添加量を変化させた場合の活性挙動を Figure3-4-5 に示す。EG 量を 80vol%程度まで増加させることによって無添加時の 5.8%収率が、16%程度まで大きく向上するがそれ以上の EG 量

の増加では急激に活性が低下し、EG のみでは全く活性を示さないことから本反応においては水の存在は必須であるが、その量はそれほど多くある必要はなく、EG の存在によって速やかにアセタール化が進行すると考えられる。

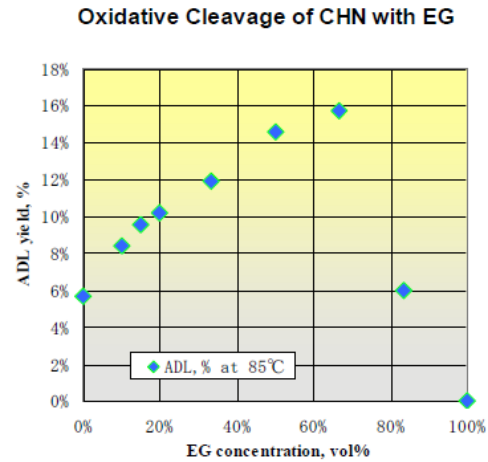


Figure 3-4-5 Effect of EG concentration to activity

さらに反応条件を最適化した検討結果を Table 3-4-4 に示す。

Table 3-4-4 Optimization of oxidative cleavage by the combination with acetalization

Stage	Media	Time	ADL Yield	Selectivity	STY
Precipitation Catalyst	Water	1.5 h	9.3%	38%	0.011 kg-ADL/L/h
Optimization of Solvent	EG-Water	1.5 h	20.4%	70%	0.031 kg-ADL/L/h
Optimization of Catalyst	EG-Water	1 h	33.5%	72%	0.040 kg-ADL/L/h

水溶媒系に比較して 4 倍近い 33.5%収率で ADL が得られ、同時に EG 未添加での低い選択率が解消され、均一系 FeCl₃ 触媒系と同等の選択率が得られている。転化率を考慮すると ADL の保護によって逐次酸化反応が抑制されていることは明らかであり、酸化的アセタール化という手法が本反応系においても有効であることが明らかになった。

Figure 3-4-6 に EG 共存系の活性の安定性を流通反応系で検討した。

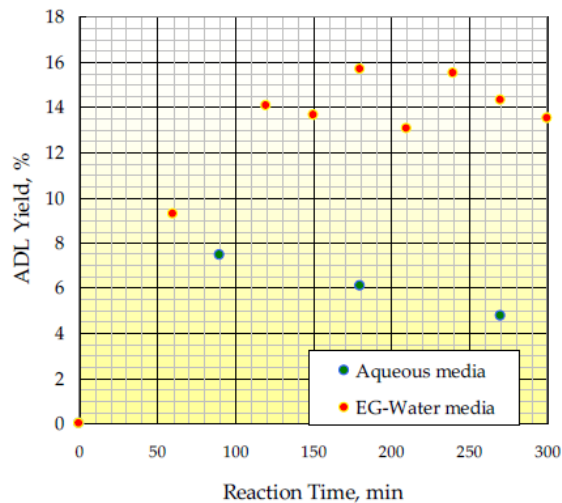


Figure 3-4-6 Comparison of catalytic performance of Fe/USY(55) with or without EG

Conditions: 100 mL glass reactor, CHN / water / EG / cat = 1 / 5 / 10 / 2.5 (重量比)
触媒濃度 : 16.8 wt% slurry), 85℃、PO₂=1atm θ_T = 1.0 h,

EG 無添加では低収率であるにもかかわらず、活性低下が認められるのに対し、EG 添加系では高収率で比較的安定した活性が得られ、アセタール化によって副反応が抑制された結果であると考えられる。

3-4-4 まとめと今後の展望

均一系の FeCl_3 に代わり、沈殿法 Fe/USY 触媒により CH_4 の酸化的開裂反応により ADL が生成することを見出した。活性点は USY の super-cage 内に形成されたナノサイズの Fe 酸化物 cluster であることが推察された。Fe-Fe 間距離、Fe の配位環境から CH_4 をメタノールに変換する MMOH (メタンモノオキシヒドロゲナーゼ) の Fe-dimer に類似した活性点が形成されていると考えられる。この酸化開裂反応には水の存在が必須であるが、EG を共存させることにより、4 倍以上の活性が発現し、またアルデヒド基のすみやかなアセタール化が進行し、副反応が抑制され安定活性が得られることが分かった。

この研究は、時期が早すぎた研究であったと回顧する。今日、 CH_4 の酸化による低温メタノール合成や、 NO_x の尿素分解触媒 (SCR 触媒) に、Fe, Cu 等を担持したゼオライトが検討され、一部は工業化されているが、我々はかなり早い段階で、そうした触媒が液相酸化で有為な活性を確認できたことは意義深いと思っている。特に強酸性のアルミノシリケートゼオライトの $\text{Al-O}^--\text{Si}$ のアニオン site が Cu, Ni, Fe 等の遷移金属イオンに対して無機配位子として機能し、特に複核クラスターが形成されることによって通常の遷移金属酸化物とは異なる特異的な活性点を形成するということが CH_4 の部分酸化を中心課題としてサイエンスとして認知度が上がってきている。我々の知見として、

- 無機配位子としての性質はゼオライトの結晶構造、また配位位置に大きく依存する
- ゼオライト固有の酸性質と酸化触媒としての複核クラスターの共存が C-H 結合の活性化には必要

ということはつかんでいる。また検討は未実施だが、一般的な遷移金属に拘ることなく、酸化反応ではより高活性を示す、Pd, Rh のような白金族金属イオンと無機配位子としてのゼオライトの組み合わせは未着手の領域であり、新しいサイエンス領域が開ける可能性があるのではないかと考えている。

何度か触れたが、社内のカプロラクタム事業の事業環境の変化によって研究室レベルの検討で棚上げとなったが、遷移金属担持ゼオライト触媒を用いた液相酸化反応は今後の発展の可能性を考えると非常に意義深いものがあつたと考えている。

3-4-5 参考文献

1. 特開昭 58-172342
2. 特開 2000-178225
3. K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 12317
4. D. Schroder, K. Schwartz., *Angew. Chem. Int. Ed.* 29 (1990) 1433
5. K. Yoshizawa, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, 86, (2013) 1083
6. B.E.R. Synder, P. Vanelderen, L.H. Bottger, E.I. Solomon., *Nature* 536 (2016) 317
7. V. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiari, J.A.V. Bokhoven., *Science* 356 (2017) 523–527
9. H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 10096–10115
10. K. Narsimhan, K. Iyoki, D. Kinberly, R. L. Yuriy., *ACS Cent. Sci.* (2016) (2) 6 424-429
11. M. Kodera, S. Ishiga, Y. Kawahara. T. Tsuji, K. Sakurai, Y. Hitomi, Y. Shiota, P.K. Sajith, K. Yoshizawa, K. Mieda, T. Ogura., *Chem. Eur. J.*, 22 (2016) 5924-5936

第四章 超短寿命触媒の工業プロセス化

4-1 有機触媒による液相ベックマン転位反応

4-1-1 研究の背景

三菱化学にとってカプロラクタム事業は 1980 年代の後半までは、全事業の中で最も収益性の高い事業のひとつであった。その生産はいくつもの決して効率的ではないプロセスの組み合わせで構成されており、しかも硫安（硫酸アンモニウム）を大量に複製する技術であるため、巨大な既設のプロセスインフラの存在を無視することができず、巨額の投資が必要な新技術での新設というよりも、既存プロセスにそのまま導入（retrofitting）可能な技術に限定せざるを得ない状況であった。

ここで紹介する技術は既設のベックマン転位反応プロセスへの適用を想定し、ベンチスケールでの繰り返し実験によりスケールアップの可能性を検証するところまではできたが、実際はカプロラクタム事業がポリエステル事業の急発展により、停滞・縮小する時期に重なり、検討はそこで棚上げになった。その後、本事業から完全に撤退したが、これは当時、研究担当者としての視点ではカプロラクタム（6-Nylon）と競合するのは 6,6-Nylon と考えていたが、実際はポリエステルであったということに、研究終了後に実感されたことであった。企業研究者としての自身の価値観に新しい見方を加えてくれた事例である。

本検討においては、ごく短時間で失活する均一系触媒をどのように再生するかというボトルネック課題に対して、マイクロリアクターによる速度論解析、NMR を用いた反応中間体の同定を通じて、今振り返れば 1990 年代半ばに有機触媒プロセス（当時は“有機触媒”という表現はまだなかった）を提案することができた。

6-ナイロンの原料であるカプロラクタム（CL）は、ベンゼンの水素化によるシクロヘキサン（CHX）製造⇒CHX 酸化によるシクロヘキサノン（CHN）製造（無触媒空気酸化法とコバルト触媒酸化法の 2 種類がある）⇒CHN と NH_2OH （ヒドロキシルアミン）によるシクロヘキサノンオキシム（CHO）製造⇒CHO の発煙硫酸による Beckmann 転位反応による CL 製造という多段プロセスで製造される。前章の CHN の酸化開裂反応の項でも述べたが、この非効率な多段プロセスを抜本的な新ルートに置き換えることができればまさに本質的ボトルネック課題の解決と表現してよいだろうが、この研究当時、すでに 6-Nylon の市場の成長は小さくなっており、新触媒技術による新たな設備投資を積極的に行う環境ではなくなっていた。その為、全行程の一部に新技術を導入して大きな経済効果が得られるのであれば設備投資の対象になるといったような環境であった。

三菱化学の製造法を Figure 4-1-1 に示す。三菱化学では最初の CHX 酸化を無触媒法で実施し、生成するシクロヘキサノール（CHO）と CHN 混合物(KA-oil)をホウ酸エステルとして逐次酸化を抑制するプロセスを採用していたが、CHX 転化率は 5%程度であり、未反応 CHX を大循環するプロセスであった。KA-oil は気相脱水素触媒によって含まれる CHL を

このプロセスではオキシム化工程、Beckmann 転位工程で硫安が副生するが、特に Beckmann 転位工程では 1kg のカプロラクタムあたりで約 1.5kg の硫酸アンモニウムを副生する。(オキシム化工程と合わせると、実に 2.3kg の硫安になる)

る高温気相反応プロセスの工業化はこの方向での検討のひとつの大きな偉業であろう¹⁾。このプロセスでは活性点は **MFI** 骨格中の弱い酸性を示すシラノールネストとされており、高温での反応により弱い吸着状態にあるカプロラクタム前駆体の脱離を容易にしていると考えられている。

The reaction scheme illustrates the synthesis of 3-methylpyridine from cyclohexanone. The starting material, cyclohexanone, is converted to cyclohexanone oxime. This oxime can follow two pathways: 1) a direct dehydration to cyclohexanone, which then undergoes a series of steps (enolization, aromatization, and methylation) to yield 3-methylpyridine; 2) a reaction with acrylonitrile to form a 6-cyano-1,2-dihydropyridine intermediate. This intermediate is in equilibrium with its tautomer, 2-cyano-1,2-dihydropyridine, which is then methylated to form 2-methyl-2-cyano-1,2-dihydropyridine. This methylated intermediate can either undergo dehydration to form 2-methyl-2,3-dihydropyridine (which then aromatizes to 3-methylpyridine) or further reaction to form a tricyclic intermediate (1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3,4-tetraazepine-5,6-dione) before finally yielding 3-methylpyridine.

58

これらの副生物の生成はカプロラクタムの熱安定性に起因すると考えられる部分が多く、気相反応に伴う精製工程の負荷を考慮すると、発煙硫酸を用いた従来のプロセスと同程度の反応温度での液相プロセスが別の方向性として考えられた。我々は既存設備の転用を意識して常圧－低温での液相 Beckmann 転位反応についてパラトルエンスルホン酸 (PTS)、ジメチルホルムアミド (DMF) 及びシクロヘキサノンオキシム (OXM) よりなる触媒系を検討した。

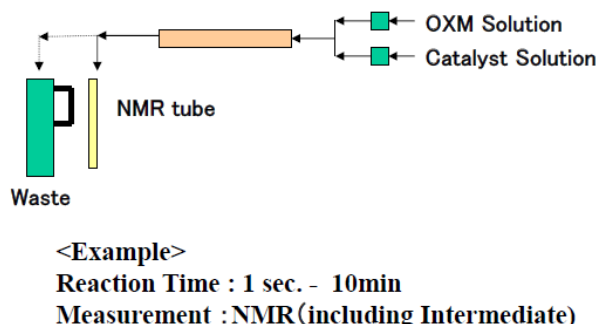
4-1-2 実験方法

4-1-2-1 液相 Beckmann 転位反応

脱気、乾燥後、アルゴン雰囲気にした三口フラスコに溶媒を導入し、所定温度まで昇温した。ここにアミド化合物、酸無水物、シクロヘキサノンオキシム (OXM) を量論量添加し触媒種を形成させる。この後、所定量の OXM を添加し、所定時間反応させ、触媒をクエンチし、分液した溶液に含まれる各種生成物を GC,LC 分析で定量した。

4-1-2-2 マイクロリアクターを用いた速度論的解析

Figure 4-1-3 に示すようなマイクロフロー型反応器 (MFR) と NMR を連結した装置により活性種、反応機構、失活の原因等を調べた。



Tubular Reactor

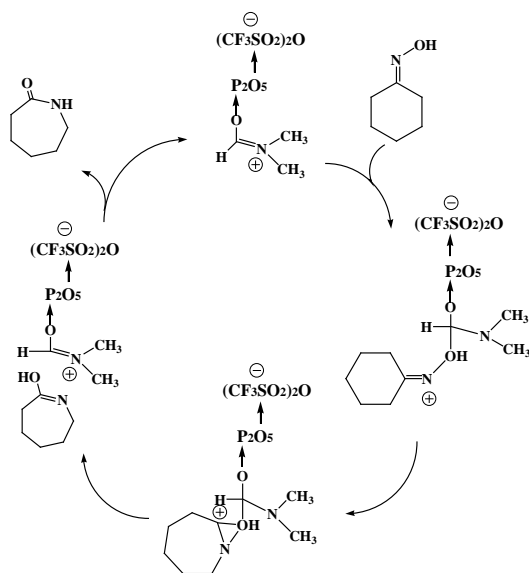
Figure 4-1-3 Micro Flow Reactor(MFR) equipped with in-situ-NMR

MFR においては、チューブの長さや液の供給速度を調整することによって接触時間を自由に制御することができる。これに加え、反応容器がステンレス製のキャピラリーであり、反応熱の除熱が十分機能する為、特定の温度での反応速度を正確に見積もることができる。反応液は MFR 出口で、すばやくクエンチされそのまま NMR 測定を実施した。

4-1-3 結果と考察

4-1-3-1 アミド種の選択・反応最適化検討

泉らは DMF と五酸化リン (P_2O_5) とトリフルオロメタンスルホン酸無水物($(CF_3SO_2)_2O$) の組み合わせで OXM の Beckmann 転位反応が進行することを報告していた²⁾。泉らの提案した反応機構を Figure 4-1-4 に示す。この系では DMF から誘導されるイミニウムカチオンが活性種であり、それを誘導する脱水剤として P_2O_5 と $(CF_3SO_2)_2O$ を用いている。この系では TON=20 以上が得られており、この回転で反応は停止していると報告されている。発煙硫酸を用いた工業的 Beckmann 転位反応プロセスと同等の温度条件での触媒反応であり十分に評価に値すると考えた。



**Figure 4-1-4 Reaction mechanism of BeckmannRearrangement
catalyzed by P_2O_5 -(CF_3SO_2)₂**

そこでパラトルエンスルホン酸無水物 (PTSA) を脱水剤として使用し、イミニウム前駆体としてのアミド種の効果を調べた。結果を Table 4-1-1 に示す。

Table 4-1-1 Comparison of amide for LBR reaction

Amide						
TON	0	11.4	6.5	5.3	1.0	1.1

Reaction Condition: PTSA: 0.92 mmol OXM: 17.7 mmol, Amide: 8.0 ml

Reaction Temp. : 373K, Retention Time.: 10 min.

各種のアミド化合物と PTSA を混合して生成するイミニウムイオンを触媒として、反応温度 100℃、10 分の反応を実施した。その結果、DMF が最も高い活性を示し、TON=11.4 (PTSA 規準) を与えた。

このことは反応の活性部位自身にはアミド骨格はあまり関与せず OXM から誘導されるイミニウム種が強く関与していることを示唆している。また反応は水の存在に極めて敏感であり、試薬の脱水・反応雰囲気での水の排除の為の装置上の工夫に細心の注意を払い、反応時間を延長し、OXM の濃度を最適化することにより反応温度 100℃、反応時間 20 分で OXM 転化率=100%,TON=25 を得た。

以下触媒系として PTSA-DMF-OXM について詳細に検討した。

4-1-3-2 マイクロフロー型反応器を用いた中間体の同定、反応機構解析

この触媒系では 100% 転化率が得られるが、TON=25 程度で失活する。通常の工業プロセスではこの程度の TON ではプロセスを構築するのは不可能である。そこで活性向上の可能性の有無、触媒系の最適化、プロセスの構築を目的として各種中間体の同定、反応機構(失活機構)を明らかにすることを目的として MFR を用い、一定温度・反応時間を厳密に制御した速度解析を実施した。生成物は反応器出口でクエンチしそのまま NMR により構造解析を実施した。構造確定後、標品を作成し、GC、LC 等で生成量を定量した。

具体的な同定法として HMQC、HMBC 法を用いた。Figure 4-1-5-a,b に HMQC³⁾、HMBC⁴⁾による反応中間体の同定例として DMF-CL および DMF-OXM の NMR スペクトルを示す。DMF-OXM、DMF-OXM 及び Adduct-A(Figure 4-1-6)はこの方法により構造決定された。

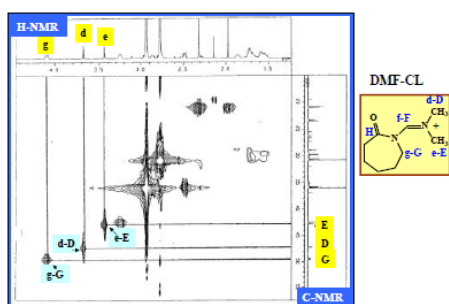


Figure 4-1-5a HMQC spectra of DMF-CL
Intermediate

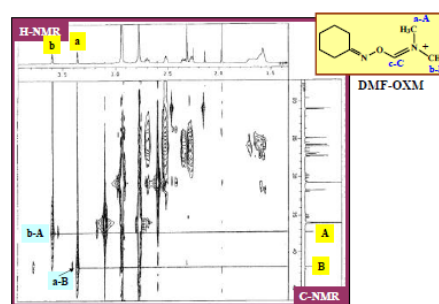


Figure 4-1-5b HMBC spectra of DMF-OXM
intermediate

Figure 4-1-6 に本反応にかかわる原料、中間体、生成物の構造式の一覧を示す。DMF-CL および DMF-OXM, および Adduct-A は NMR を駆使して構造を確定した。

これに対し反応中間体として NMR では観測できなかったが、計算化学的手法でその構造の妥当性が支持され反応速度の大きさ、反応機構及び生成物分布から妥当と考えられる反

応中間体の存在も示唆されるた。図中の DMFCL-IM 及び CLCL-IM がそれに該当する。

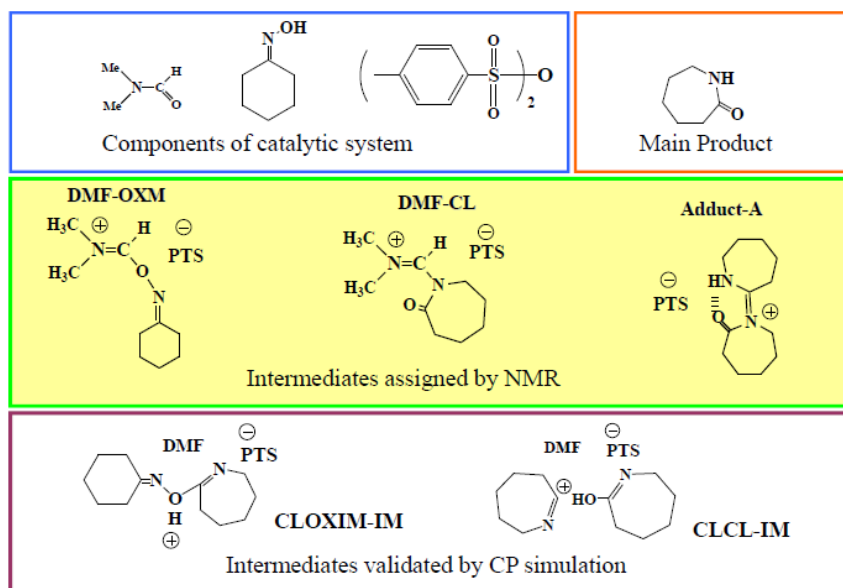


Figure 4-1-6 Substrates, intermediates and products of liquid phase Beckmann rearrangement

4-1-3-3 想定反応機構, 失活機構

残念ながらこの段階では、触媒の TON はただか 25 程度であり、より大きな TON が得られないと工業化するには程遠いレベルであるとの判断から、活性向上を図るために反応機構解析を実施し、触媒反応の詳細を調べ、特に失活の原因について調べることにした。まず反応生成物、反応中間体の濃度の温度依存性、濃度の接触時間依存性を調べた。実験結果の一例を Figure4-1-7 に示す。

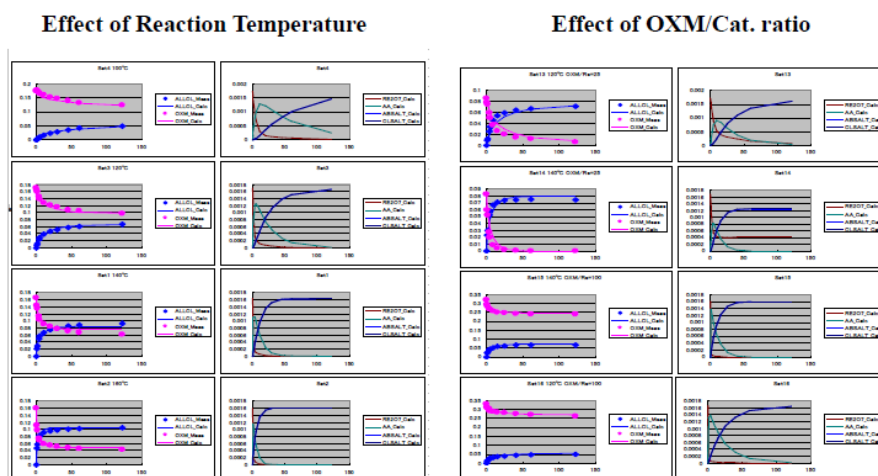


Figure 4-1-7 Kinetic study of liquid phase Beckman Rearrangement

また予め調製した DMF-PTSA-OXM から誘導されるイミニウム種 (DMF-OXM) 及び DMF-PTSA-CL から誘導されるイミニウム種 (DMF-CL) いずれも過剰の OXM 存在下で Beckmann 転位触媒活性を調べた。(Figure 4-1-8)

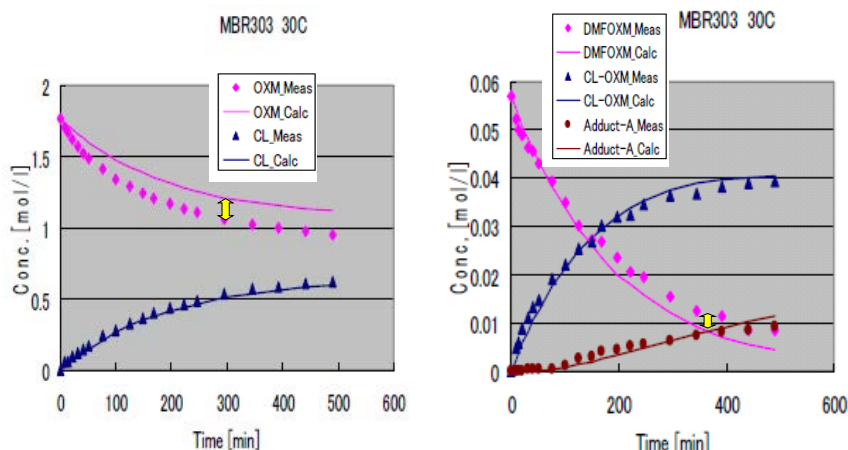


Figure 4-1-8 Simulation results of product's concentration based on the proposed reaction mechanism and the corresponding experimental values

このような方法論を用い、その実験結果と幾つもの考えられる反応機構に基づいて導出した速度式において、その速度定数のみを変数としてシミュレーションした結果を比較することにより提案した反応機構およびその反応速度の妥当性を検証した。

一連の提案された反応機構の中で最も実験結果を精度よく再現し、妥当性が高いと考えられる反応機構を Figure 4-1-9 に示す。図中の赤字は各素反応の活性化エネルギーを示す。

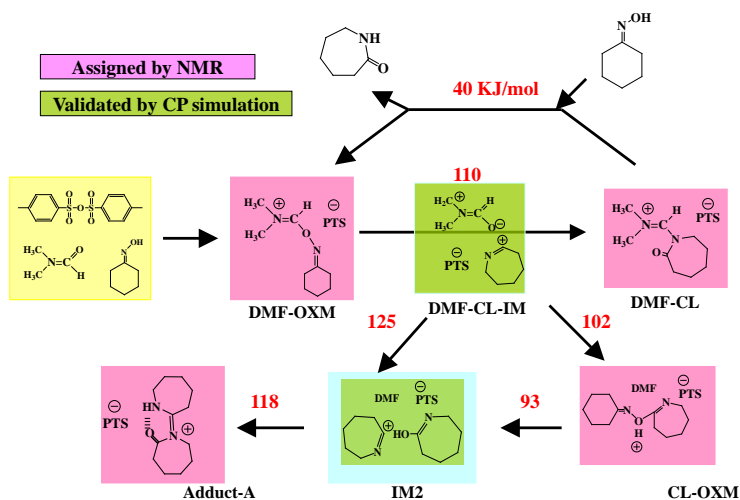


Figure 4.1-9 Proposed reaction mechanism of liquid phase Beckman Rearrangement

この反応機構によると OXM を出発原料とした場合、一次生成物である DMF-OXM は速やかに DMF-CL に骨格異性化される。この“**DMF-CL が真の触媒活性種**”であり、過剰の OXM の存在によって触媒的に CL が生成する。DMF-OXM から DMF-CL が生成する際の中間体である DMFCL-IM は OXM および CL との相互作用によって二種類の不活性種に転位する。活性化エネルギーの大きさから比較すると OXM との相互作用によって生成する CL-OXM が優先的に生成すると考えられる。

この CL-OXM は熱力学的に最も安定な Adduct-A に転位する。この“**Adduct-A は完全な失活種**”であり、安定に存在し、触媒機能はない。

以上のように、“**本液相 Beckman 転位反応は OXM 又は CL と DMF の相互作用によって生成するイミニウムカチオンによる自己触媒的な反応**”であることが判る。これにより、アミド種として DMF が最も高活性を発現するが、アミド自身は活性中心部位にはあまり関与していないという前述の結果が合理的に説明できる。

4-1-3-4 失活種の再生

一方、本検討では脱水剤として PTSA を用いている。この反応系では触媒活性種のイミニウムカチオンは対アニオンとして存在するパラトルエンスルホン酸から誘導されたパラトルエンスルホン酸アニオン (PTS^-) によって安定化されていると考えられる。

実際、PTSA-DMF とシクロデカノンオキシムを原料として Beckmann 転位反応を行うと TON は 150 を超える結果が得られた。疎水性でかつ嵩高いオキシムでは TON が 6 倍以上になった。これは活性種の安定性と基質、中間体等の親・疎水性のバランスの重要性が強く示唆される結果である。近年注目されている有機触媒の中で酸・塩基反応への適用例で石原等は活性種の浸水性・疎水性のバランスに着目している。本反応もこうした有機触媒的な構造を結果的にとっているのではないかと考えている⁵⁾。本研究ではアニオン前駆体は PTSA に固定したが、一層の活性の向上の為にはアニオン側の構造についても設計することが必要であろう。

以上のように PTSA-DMF-OXM 系によって OXM が触媒的 Beckmann 転位反応により CL に変換されることは判った。しかしながら PTSA 自身が高価であり、これをリサイクルしなければ工業的に有為な経済性は得られないと考えられた。そこで安定であると考えられる失活種 Adduct-A の分解、それに伴う活性種の再生について検討した。

Adduct-A は非水系では安定であるが、加熱下、水の存在で CL とパラトルエンスルホン酸(PTS)に定量的に加水分解できることが判った。この PTS は等量のアンモニアにより PTS アンモニウム塩 (PTS-NH_4) に変換可能である。更に PTS-NH_4 に硫酸を加えると、硫酸アンモニウムと PTS が生成する。また PTS はそれ自身ではトルエンに溶解するが、PTS の水付加体はトルエン不溶である。これを利用してトルエン抽出により PTS と硫酸アンモニウムを相分離することができる。更にこの PTS は無水酢酸と接触させれば PTSA を製造することができ、触媒種の形成に再利用できる。一連の再生スキームを Figure 4-1-10 に示す。

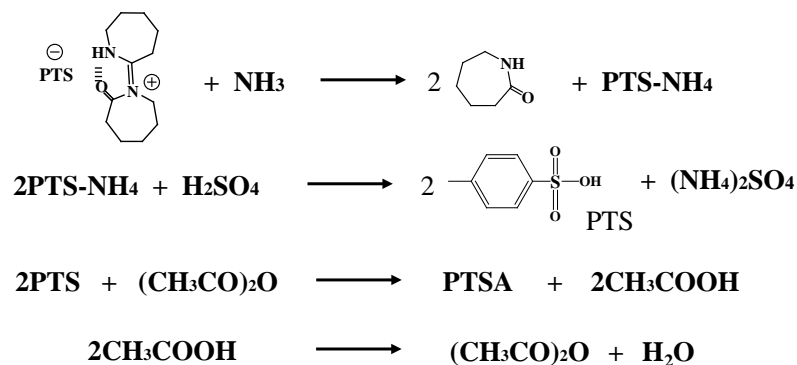


Figure 4-1-10 Reaction scheme of regeneration process

Figure 4.1-11 に再生工程を含む全反応スキームを示す。

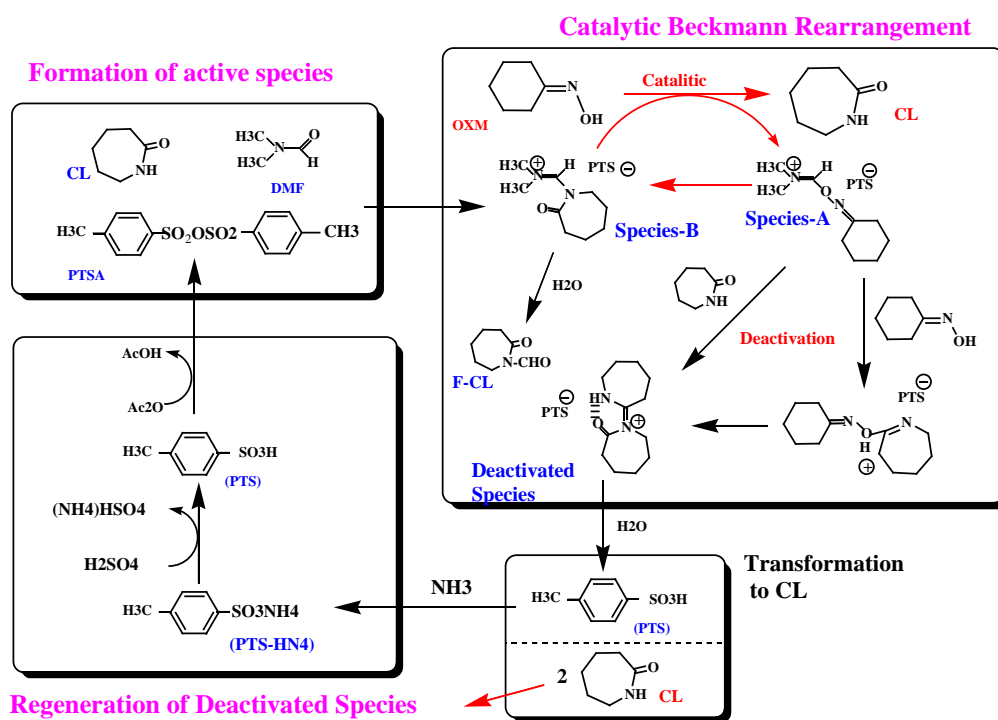


Figure 4-1-11 Overall Reaction scheme of Liquid Phase Beckmann Rearrangement

4.1-3-5 触媒リサイクルとスケールアップ検討、経済性評価

これらの知見に基づいて 5L-スケールの反応で recycle 試験、及び既存の方法による CL の精製検討を実施した。そのプロセスフローを Figure 4-1-12 に示す。

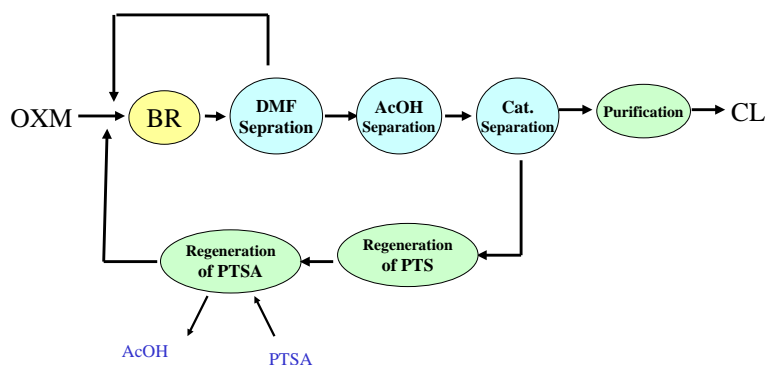


Figure 4-1-12 Process flow Diagram of Liquid phase Beckman Rearrangement

この結果、この 5L スケールにおいて 10 回以上の再生を繰り返し、精製工程を経て得られた CL の品質を確認したところ、微量不純物濃度及び着色指数（APHA）の双方で工業品質を満たす高純度の CL を得ることができた⁶⁾。強酸性物質を使用しているので DMF 等が分解あるいは加水分解を受け、生成した副生物によってプロセスの recycle が不能になるのではないかと懸念したがその心配はなかった。従来プロセスにおける発煙硫酸、オリウム等を使う条件とほとんど類似の環境であることが幸いしたのでと考えている。

詳細に触れることはしないが、この液相 Beckmann プロセス、住友化学の気相 Beckmann プロセスのいずれかを選択、また OXM の製造技術として ENiChem 社によって技術確立された MFI 構造の Titanosilicate (TS1) 触媒による $\text{CHN} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ からの硫安副生のない液相アンモオキシム化を組み合わせたプロセスと既存プロセスを経済性比較した。その結果、この技術が完成できれば、他のどのプロセスよりも高い経済性を持ちうる可能性があることが示唆された。その主な理由は、反応条件が温和であり、分離工程に蒸留塔のエネルギー消費型のプロセスを使用せず、晶析法を使用していることが大きい為である。

4-1-4 まとめ

PTSA-DMF-OXM により構成される液相 Beckmann 転位反応を検討した。マイクロロー型反応器を活用して反応中間体の同定及び反応速度解析を実施した。それにより素反応過程の同定とその活性化エネルギー、更に全体の反応機構を考察した。真の触媒活性種は DMF-CL により構成されるイミニウムカチオンであることが強く示唆された。TON が 20 以上に達したところで失活するが、この失活種から熱分解→中和により PTSA を再生できた。スケールアップ実験で得られる CL の品質は工業グレードを満足するものであった。

この反応における科学的なボトルネック課題は、高々 TON=20 程度で触媒が完全失活してしまうことであったが、100℃程度の液相反応である為、有機合成的な反応を組み合わせることによって触媒を再生しリサイクルすることが可能になり、それらのプロセスに要する

エネルギーが大きい為、従来プロセスとの比較においては十分な経済性を発現する可能性があること、また TS-1 触媒と (Ti 含有の MFI 構造のゼオライト) の組み合わせであれば、ほぼ硫安の副生のない CL の製造技術となりうると考えられる。

この論文においては、CL の製造のプロセスになりうる幾つかの工程に関わる新触媒プロセスについて紹介しているが、2017 年の現在において、CL から誘導される 6-Nylon は合成繊維としてはポリエステルに席卷されてほぼその事業的地位を失い、機能性エンブラとしての用途が中心になっている為、生産量としての拡大が期待できにくい状況である。したがって新触媒、新プロセスの開発意欲は起きにくい環境にある。既存プロセスは、LCA 的な観点かに立てば、問題が数多くあり、触媒研究者にとっては面白い課題がみつかるのだが民間企業での積極的な研究を期待することはできないだろう。

本研究で MFR を使った速度論と反応機構解析を駆使した触媒プロセス設計の有効性を示すことはできたのではないかと思う。高度な分析機器を殆ど使うことなく、速度論・反応機構解析の為に微分型反応器を研究者自身が考案することだけでもこの程度の研究開発はできるのである。こうした方法論は他にも応用可能であり、そういう展開を期待したい。

4-1-5 参考文献、その他

- 1) H. Ichihashi and H. Sato, Appl. Catal. A:General, 221 (2001) 351
- 2) H. Sato, H. Yoshioka, Y. Izumi, J. Mol. Catal. A: Chemical, 149 (1999) 25
- 3) HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Correlation*) は、直接共有結合した異種核間の相関を観測する二次元NMR法である。 ^1H - ^{13}C HMQCスペクトルから、ある水素原子に直接結合した炭素原子を特定できる。以下のHMBCや他のNMRスペクトルと組み合わせて有機化合物の分子構造解析に使用する。
- 4) HMBC(*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) は、共有結合 2 あるいは 3 離れた異種核間の相関を観測する二次元 NMR 法である ^1H - ^{13}C あるいは ^1H - ^{15}N HMBC スペクトルから、有機化合物の部分構造を構築し、その部分構造を連結して、分子構造を決定することができる。
- 5) K. Ishihara, S. Nakagawa, A. Sakakura., J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 4168
- 6) US6489474, WO2004/011428, JP2003-238519, JP2004-59554 assigned to Mitsubishi Chemical
- 7) H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, Catal. Surv. Asia, 7 (2003) 261 住友化学 気相ベックマン転位触媒
- 8) H. Ichihashi, H. Sato, Appl. Catal. A. 221 (2001) 359 各種気相ベックマン転位触媒の性能比較
- 9) K. Narasaka, H. Kusama, Y. Yamashita, H. Sato., Chem. Lett. (1993) 489-492 : Re 触媒の液相 Beckmann 転位
- 10) “反応工学 改訂版(1993)” 橋本健治著 培風館

<出願特許> イミニウム触媒に関する出願

- 1) 特開 2001-302602
 - 2) 特開 2001-302603
 - 3) 特開 2001-072658
 - 4) 特開 2001-019670
- 他 4 件

4-2 ゼオライト触媒によるエチレンのプロピレンへの転換反応

4-2-1 研究の背景

この技術は 2005 年ころに検討を開始しいまだに検討を継続している研究課題である。

エチレンおよびプロピレンは石油化学産業の基幹原料であり、現在は主にナフサクラッカーおよびエタンクラッカーで生産されている。反応温度が高いほど小分子であるエチレン生成に優位であり、一般的に、ナフサクラッカーでのプロピレン/エチレンの生成割合は最大 0.6 程度である¹⁾。

一方、プロピレン誘導品の市場拡大傾向はエチレンのそれよりも多少大きい。主に中東および北米での新設エタンクラッカーの立ち上げがあり、エタンクラッカーではナフサクラッカーに比較するとプロピレン生成割合が少ない為、結果的にプロピレン不足になりやすい。こうした環境下、プロピレン誘導品の方が機能化＝付加価値化を図りやすく、この傾向は特に先進国で顕著である。これにより生じたエチレンとプロピレンにおける需要と供給の不均衡が近年大きくなってきている²⁾。

この不均衡の調整にこれまでいくつものプロセス技術が提案されている。メタノールをプロピレンに転換する MTP(Methanol to Propylene)プロセス³⁾、2-ブテンとエチレンのメタセシス反応によりプロピレンを製造する OCU(Olefin Conversion Unit)プロセス⁴⁾等が広く普及しているが、これらは間接的な多段階プロセスであり、導入時に大きな設備投資が必要になる。すなわちオレフィン製造技術として効率的に生産比率を調整できるものがないということが本質的ボトルネック課題である。

一方、グリーンサステナブルテクノロジー (GSC) 的な視点の必要性が近年特に強まっており、石油、石炭等の化石資源燃焼による CO₂ 排出が地球温暖化の主要因の一つであるとされている⁵⁾。そこでバイオマス燃料やバイオマス由来の化学品は CO₂ 排出削減が可能という観点で大きく注目されている。そうした中でバイオエタノールが最も有望な環境負荷の小さい燃料であり世界的にも普及が進んでいる⁶⁾。確かにバイオエタノールは LCA(Life Cycle Assessment)的な視点では環境負荷が小さいが、燃料として見るとガソリンに比較すると 7 割程度の単位体積あたりのエネルギーしか有していない⁷⁾。これはエネルギーの価値としてみるとバイオエタノールは化石資源燃料との比較において劣位であるということである。したがってバイオエタノールの用途として大規模 CO₂ 削減の可能性のあるものを探すことは重要である。化学プロセスとしてエタノール脱水反応によるエチレン製造は簡単な技術であり、それを利用したバイオポリエチレンは既に事業化されている⁸⁾。これに対しバイオプロピレンをエタノール由来のエチレンを用いた OCU プロセスで製造するのではエチレンの二量化工程を含める必要があり、設備投資が大きくなり経済合理性が得にくい。一般的な学術研究のレベルでもバイオプロピレンの製造に関しては報告例が極めて少ない⁹⁾。

こうした背景を考慮した結果、エチレンからのプロピレンへの直接変換、およびバイオ

エタノールを原料としたバイオプロピレン製造は、十分有為な触媒プロセス技術になりうると結論した。

さて、近年の固体触媒の発展の主たる要因のひとつは合成ゼオライトの多様性に追うところが大きいのは事実である¹⁰⁾。一般的に FAU、MOR、MFI、BEA、および MWW 型のゼオライトが多様な酸触媒反応に利用されている。またアルミノシリケートばかりでなくアルミノフォスフォシリケート (ALPO) やシリコアルミノフォスフォシリケート (SAPO) も数多くの工業プロセスに利用されている¹¹⁾。一般的にこうしたアルミノシリケートや ALPO/SAPO 類縁体は中細孔径、大細孔径を有しており、それらにより関連する反応における高選択率が実現している。最も有名な工業化事例の一つが MTP プロセスにおける高 Si/Al 比を有する MFI 型のゼオライトの例である。しかしながらこの触媒系ではブテン類以上の炭素数の大きいオレフィンが副生し、プロピレン収率向上にはリサイクルが必要である。すなわち 5.5 Å という中細孔は C4+オレフィン生成を抑制し高いプロピレン収率を得るには大きすぎるということである。

一方、SAPO-34 として知られる CHA 型シリコアルミノフォスフェートも MTO 反応において特異的な性能を示す¹²⁾。3.8 Å という小さめの 8 員環細孔により、SAPO-34 は 40mol% プロピレン、40mol% エチレン、10%mol ブテン類の生成物収率を与える。しかしながらプロピレン収率としてこれ以上に高いレベルはあまり期待できず、プロピレン/エチレン比 (Propylene/Ethylene ratio: PER) は 1.2 程度が上限である。SAPO-34 の酸性質はあまり強くないことにより、低級オレフィンのオリゴマー化およびその分解活性が高くない為、そうした反応を経由したプロピレン生成能 (オレフィンの Inter-conversion 機能) は殆どないことを示唆している¹³⁾。

また殆ど全てのゼオライト触媒によるオレフィン生成反応ではコーキングによる失活が避けられない¹⁴⁾。これは細孔の閉塞を伴う為、MFI、BEA、FAU 等の分子の拡散チャンネルの発達した多次元構造を有する中細孔径、大細孔径のゼオライトが反応に有効であるとされるのが通例であった。この観点からすると CHA 型の小細孔径 8 員環ゼオライトでは失活は不可避と考えてよい。MFI、BEA、MOR、FAU 等の構造のゼオライトにおいて高 Si/Al 比のものは強い Brønsted 酸性を発現するが¹⁵⁾、酸強度という点では CHA 構造の SSZ-13 はこれらに匹敵、見方によっては中細孔のゼオライトのそれらを凌駕するという報告例もある¹⁶⁾。

さて、多くの工業化されたゼオライト触媒はその優れた触媒性能に加え、ゼオライトの製造自身が経済性を損ねない程度に安価であることが必要である。一般的に工業化されたゼオライトは安価な原料を使用しなければ実現しにくい、構造規定剤 (Structure Directing agent :SDA) の原料コスト中に占める割合が大きいのでこの部分を如何に小さくするかが重要である。CHA 型構造のアルミノシリケートである SSZ-13 は強い酸性質を保有することが報告されており、またその酸強度が MTO に好結果をもたらすとの報告例もある¹⁶⁾。

参考として Figure 4-2-1 に片田等による各種ゼオライトの NH₃-TPD および酸性水酸基の

IR-band 位置の測定結果を示す。CHA 型 Aluminosilicate である SSZ-13 が 8 員環三次元構造であり、十分な酸強度を期待できることが判る。

ETP 反応においては、このような小細孔径のゼオライトが有効であると推測したが、これまでにそうした報告例はない。

また SSZ-13 が工業触媒として利用された例はこの研究開始当時はなかった。

(2016 年においては SCR 触媒の担体として工業化されたという報告例がある) その主な理由は、これまで述べてきたように以下の 2 点であると考えられる。

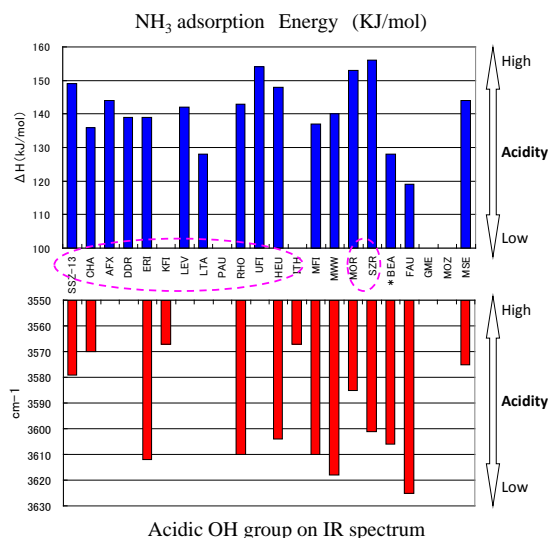


Figure 4-2-1 Evaluation of zeolite acidity defined by TPD and IR

すなわち

- SSZ-13 を触媒として用いる有望な触媒反応が考えられなかった
 - 工業スケールで安価に SSZ-13 が製造できると思われていなかった
- という二点である。

以上、化学原料の供給事情のボトルネック課題であるオレフィンの生産比率の調整に有効と考えられるエチレンの Inter-conversion 反応には多くの技術的難題があることが想定された。触媒スクリーニング、触媒構造・組成・修飾法最適化、反応機構解析、再生法探索、触媒寿命評価、プロセス設計による経済性評価等、いろいろな検討を実施し、また継続している。一連の研究について以下に紹介する。

4-2-2 実験方法

4-3-2-1 触媒調製

CHA 型のアルミノシリケートゼオライトである SSZ-13 は文献記載の水熱合成法に従い調製した¹⁷⁾。代表的な SAR=25 の SSZ-13 の合成法は以下の通り。

25% Trimethyladamantammonium hydroxide (TMAdAOH) 水溶液 47.3g (SACHEM 社製) と 1M NaOH 水溶液 116g (Kishida Chemical Co., Ltd.) を脱塩水 296g に添加し攪拌する。

これに Aluminum hydroxide (4.26g, 53.5% Al₂O₃ 相当、Aldrich) を添加し、激しく攪拌する。Aluminium hydroxide が完全に溶解したのを確認後、Fumed Silica Aerosil 200 を 33.6g (Aldrich 社) をゆっくり添加し、さらに 2 時間攪拌を継続する。種晶として SSZ-13 (SAR=15) を理論収量に対して 5wt% 相当添加し、さらに 15 分攪拌する。このスラリーをテフロンビーカーに移し、ステンレス製オートクレーブに設置する (ビーカーは内筒としてオートクレーブ

に fit する設計)。433K で 155rpm の攪拌か 42 時間水熱合成を実施する。所定時間反応後、空冷し、生成物をろ別、脱塩水でよく洗浄後 383K で一昼夜乾燥する。得られた粉末をパイレックス反応間に移し、853K で空気流通下 6 時間焼成して SDA(Structure Directing agent)等を燃焼除去する。得られた Na 型 SSZ-13 を 2N NH_4NO_3 水溶液で 353 K にて 2 時間イオン交換する操作を 2 回実施する。得られた NH_4 -型ゼオライトを乾燥後、823K、3 時間の焼成処理によって H-SSZ-13 を得る。

MFI, RTH, UFI, MWW および SAPO-34 の製造についても文献記載の合成に従った¹⁸⁾。

4-3-2-2 Post 修飾処理

プロピレン選択率向上のためのシリル化処理を各種実施した。代表的なシリル化処理を以下に示す。

TEOS(99%, Kishida Chemical Co. Ltd.)2.3 g と 7.7g hexamethyldisiloxane (98%, Tokyo Chemical Ind. Co. Ltd.)の混合溶液に 1g の H-SSZ-13($\text{Si}/\text{Al}_2=25$) に添加する。この混合溶液を N_2 雰囲気中で 6 時間還流することでシリル化する。室温まで冷却後、ろ別し、アセトン洗浄し 373K で乾燥する。同様に TEOS の代わりに 2.2g の dimethoxydimethylsilane (97%, Tokyo Chemical Ind. Co. Ltd.) を用いて同様の手順でシリル化を実施した。

4-3-2-3 触媒のキャラクタリゼーション

各種物性と触媒活性の関係の理解のために定法に従い各種物性測定を実施した。(測定は三菱化学科学技術センターに常設してある装置を用いた依頼分析)

- ◆ 元素分析による Si/Al ratio
- ◆ 比表面積と細孔分布
- ◆ NH_3 -TPD and Py-TPD
- ◆ コーク前駆体の分析は以下の通り

反応後触媒 1g を HF 水溶液に添加し、固形物を溶解させる。ついで HF を水酸化ナトリウムで中和後、それに含まれる有機物をトルエンで抽出した。抽出された有機物を GC-MS を用いて同定した。

4-3-2-4 反応および再生

- ◆ 固定床反応装置を用いた触媒性能評価

ETP 反応は固定床流通装置を用いて常圧条件で評価した。200mg の触媒を石英反応管(6mm OD/4mm ID)の中央部に設置し、623K に加熱した。この反応器に 30mol%のエチレンを 58ml h^{-1} (ethylene WHSV = 0.37 h^{-1})で供給した。20 分間反応継続後、100% 純度の水素を 448 ml h^{-1} (WHSV=0.20 h^{-1}) で供給し触媒の再生層さを開始した。15K/分の昇温速度で 773K まで昇温し、この温度で 5 分間保持後、10 K/分の速度で 623K まで降温し、ここで再び反応を開始する。この 1 連の操作を繰り返し実施した。

ETP 反応の生成物はオンラインガスクロ分析 (Varian, 490-GC) 装置で実施した。分析には capillary columns (Varian, Pora PLOT Q/ CP-Sil 5CB) と TCD を用いた。

◆ その他の触媒再生実験

空気焼成再生については、直接空気を導入すると大きく発熱し触媒に悪影響を与える懸念から、まず N_2 希釈した空気で燃焼を開始し、記録計上の温度上昇を確認しながら最後は空気を導入して燃焼・酸化再生を完了させた。スチーム改質型再生においては 20vol% スチーム濃度に制御してスチーム含有 N_2 を供給した。水素雰囲気再生については 2.1 に示した水素再生処理時の SV と同一条件の水素ガス供給とした。

◆ 触媒の長期耐久性試験

反応は 623K にて 20 分、再生は 773K にて 5 分とし、昇温、降温速度は 2.1 に上述した条件とした。評価期間中、炭素バランスを確認するためにガス生成物の定量分析を継続した。評価は 2500 時間経過時点まで継続した。

4-2-3 結果と考察

4-2-3-1 高選択率触媒設計

Figure 4-2-2 に各種のゼオライト (未修飾 H 型) の ETP 反応の性能を横軸にエチレン転化率、縦軸にプロピレン選択率として比較した。これらの中で 80% 以上のエチレン転化率領域におけるプロピレン選択率として最も高い値を示した。同様の CHA 型のシリコアルミノフォスフェートである SAPO-34 は 60% 以下のエチレン転化率では比較的良好な選択率を示すが 80% 以上のエチレン転化率領域では 40% 以下のプロピレン選択率しか得られない。

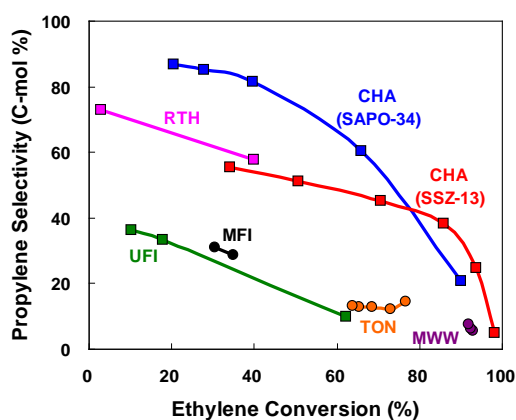


Figure 4-2-2 Propylene selectivity in the ETP reaction on zeolites at 623 K as a function of ethylene conversion

Figure 4-2-3 に ETP 反応における転化率、プロピレン選択率、プロパン転率の経時変化の時間変化の Si/Al 依存性 (SAR) を示す。

全てのゼオライトにおいて選択的プロピレン生成が始まるまでに誘導期が存在する。反応開始後 1 時間以内ではエチレン転化率は 90% 以上であるがプロパンが主生成物であり、ごく少量のプロピレンしか生成しない。エチレン転化率が 60% 以下になるとプロピレン選

収率が緩やかに上昇しはじめ、6 時間で反応を停止した。失活した触媒は濃緑色を呈しており黒色ではない。この色は多環芳香族化合物に近い色でありチャコールのような黒色ではないことが確認された。

Figure 4-2-4 に SSZ-13 触媒における生成物ブタン類、ブテン類の生成量の経時変化を示す。反応初期においては、イソブタンおよびイソブテンが検知された。イソブテンの動力学的直径は約 5.0 Å であり、SSZ-13 の細孔径 3.8 Å より十分大きく、イソブテンおよびそれよりも嵩高いオレフィン類はゼオライト細孔内ではなく、外表面で生成していると考えるのが妥当である。また熱力学的平衡の見地からみると反応初期におけるイソブテンの生成量が他のブテン類よりも大きいのは妥当であろう。(Appendix. A 参照) 反応開始後 1 時間でイソブテンはほぼ検出されなくなり、直鎖ブテン類が主生成物

になる。このことは外表面に存在する酸点が反応初期に異性化やオレフィンの分解に関与するが、オレフィンと酸点の強い相互作用でコークを生成し急激に失活することを示唆していると考えられる。外表面でのコーク生成が終わると、その後は細孔内の酸点のみが触媒活性点として働き、直鎖ブテン類よりも小さな直鎖オレフィンのみを生成すると考えられる。したがって、あらかじめ外表面酸点を除去すればより高いプロピレン選択率が得られるであろうという仮説をたてた。そこで各種のシリル化処理を試みた。Figure 4-2-5 に各種のシリル化処理を施した SSZ-13 での触媒性能を示す。特に TEOS でシリル化処理した触媒は転化率 60% で 90% 以上のプロピレン選択率を示した。

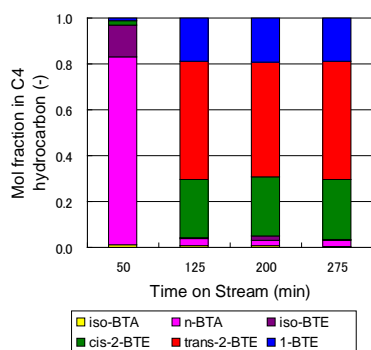


Figure 4-2-4 Distribution of butenes and butene in the product of the ETP reaction

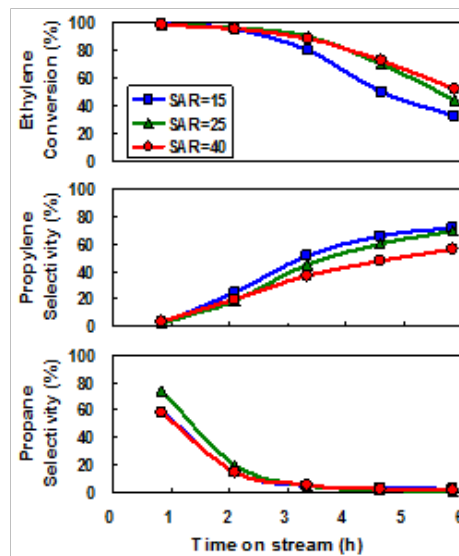


Figure 4-2-3 Time course of the catalytic conversion, the propylene selectivity, and the propane selectivity of SSZ-13 having various SAR at 623K.

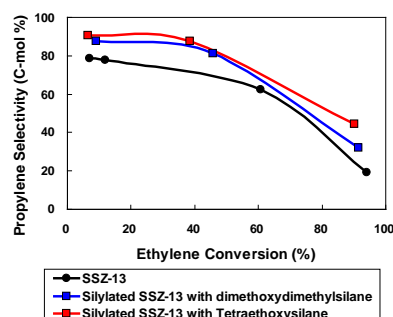


Figure 4-2-5 Effect of silylation of SSZ-13 on ETP reaction

Figure 4-2-6 および Figure 4-2-7 にシリル化 SSZ-13 のアンモニアおよびピリジンを用いた TPD 分析結果を示す。吸着アンモニア量の減少量はゼオライトの比表面積におおむね比例していると考えられる。しかしながらシリル化処理後の触媒においてはピリジン吸着量からわかるように細孔内部に一定量の酸点が残っておりこれが高選択的のプロピレン生成に関与していると考えられる。これらの結果は外表面酸点の除去は不十分でも、残存する外表面酸点は即座にコーキングにより被覆されてしまい、プロピレン生成に殆ど悪影響を及ぼさないと考えられる。

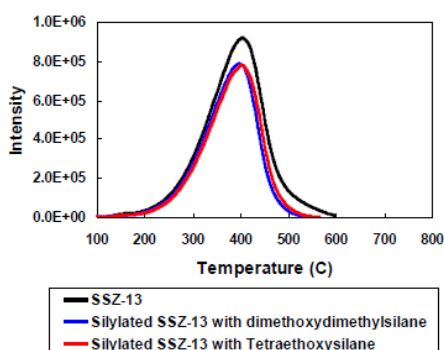


Figure 4-2-6 NH₃-TPD profile of silylated SSZ-13

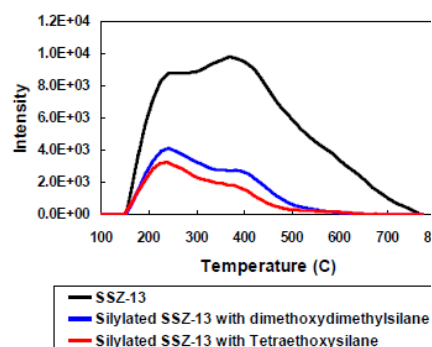


Figure 4-2-7 py-TPD of silylated SSZ-13

TEOS によるシリル化処理の最適化により、85%のエチレン転化率において 90%超のプロピレン選択率が得られ、ワンパス収率として 75%超が達成可能になった。またエチレン転化率として 20%から 85%という広い転化率領域において 90%超のプロピレン選択率が維持されているのは面白い特徴であり、流動床の触媒プロセス想定した場合、プロピレン/エチレン比を広い範囲で調整できる可能性があることを示唆している。

エチレン、プロピレン、ブテン類の間の熱力学的平衡組成という観点からは、ブテン類、特にイソブテンが主生成物になるはずであるが

(Appendix. C 参照)、シリル化された SSZ-13 では、細孔径による形状選択性が強く作用し、イソブテンの生成は完全に抑制されている。したがって、プロピレンの最大収率はエチレンとプロピレンの間の熱力学的平衡によって制御されることになる。Figure 4-2-8 に示すプロピレンの最大収率は熱力学的平衡の上限値に達しているといっていよう。

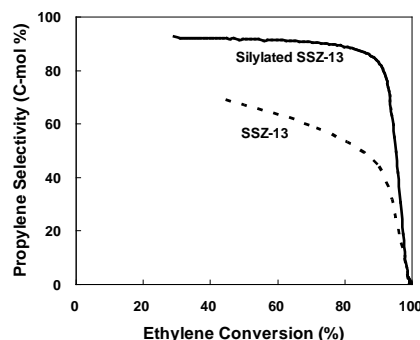


Figure 4-2-8 Propylene selectivity versus ethylene conversion in ETP reaction over the optimally silylated SSZ-13

4-2-3-2 失活触媒の再生法検討、反応機構解析

シリル化処理した SSZ-13 による ETP 反応は失活が早い為、工業化を意識した場合、流動床プロセスとしての開発が必要になり、失活触媒をどう再生するかが key の要素技術になる。そこで、失活触媒の① 空気燃焼法再生 ② 反応温度より高温でのスチーム改質 ③ 反応温度より高温での水素雰囲気処理 の 3 種類の再生法を検討した。

Figure 4-2-9 (a) に 3 種類の再生法によるエチレン転化率とプロピレン選択率を示す。また Figure 4-2-9 (b) に fresh 触媒との比較としてエチレン転化率とプロピレン選択率の挙動の変化を示す。

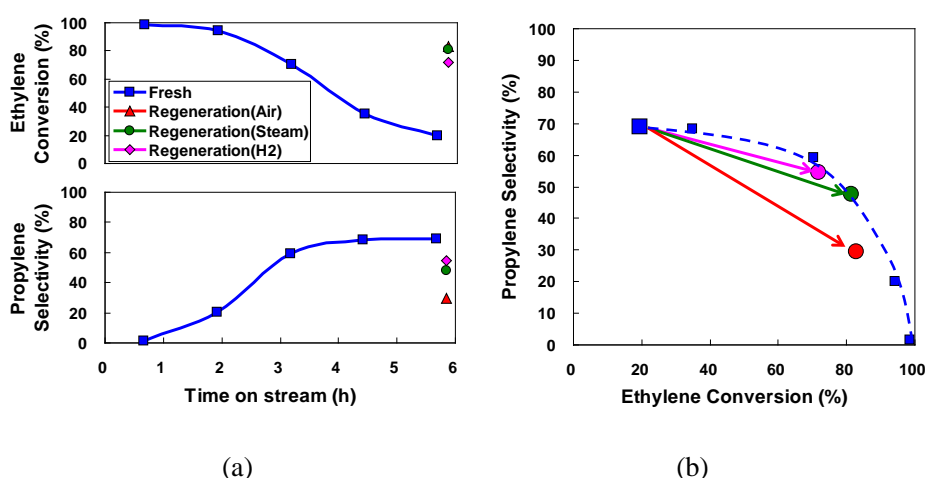


Figure 4-2-9 Comparison of catalytic performance of regenerated catalysts

空気焼成後は触媒の色は濃緑色から白色に変化する。この処理の場合、触媒は Fresh 触媒の開始時と同様のエチレン転化率を与えるが、初回と同様にまずプロパンが初期の主生成物となり、言っての誘導期間を経た後、選択的なプロピレン生成と急激な失活が起こる。すなわちカーボンが除去された触媒系では誘導期間が必ず存在することになり、その時間の長さ（1 時間前後）を考えれば工業的に採用しうる再生法ではないと結論付けられる。

反応温度より高温でのスチーム改質では、再生触媒の色は濃緑色を維持しており、コークは完全除去されたわけではないこと示唆される。この処理によって再生触媒は高いプロピレン選択率を維持したままエチレン転化率がある程度回復する。その意味では有効な再生法に見えるが、スチーム処理の繰り返しによりゼオライト骨格からの脱アルミが進行することはよく知られている。

Figure 4-2-10 にスチーム処理前後の SSZ-13 の ²⁷Al MAS NMR spectra 変化を示す。このスペクトル変化から一回のスチーム処理だけで活性のある tetrahedral 配位の Al の脱 Al が進行していることが明らかである。したがってスチーム処理も触媒再生法としては不適合であると結論される。

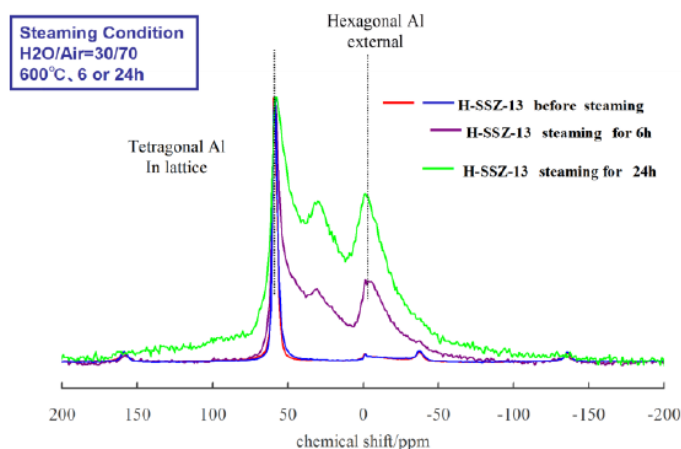


Figure 4-2-10 ^{27}Al MAS NMR spectra of the SSZ-13 before and after the steaming

反応温度より高温での水素雰囲気処理では、誘導期間なく高い選択率は維持されたままエチレン選択率が向上する。言い換えれば、失活触媒は水素雰囲気処理によって再生できると結論できる。水素化分解活性を示すいかなる活性金属も含まない単純に Si と Al のみにより構成されるゼオライトがコークの水素化分解活性を示すということであり、この触媒再生法は流動床プロセスにおいて適用可能と考えられる。さらに再生工程で水（スチーム）が一切生成しない為、スチーミングによる脱アルミによるゼオライトの本質的な失活も完全に回避できることが期待できる。したがって水素化雰囲気処理は革新的なコーク再生法になりうると考えられる。

そこで ETP 反応の反応／再生機構を調べる目的で触媒上に付着したコーク成分の元素分析を実施した。具体的には以下のシリル化した 3 種類の触媒について分析した。

- A) ETP 反応開始後 1 時間の触媒： この段階では高いエチレン転化率でプロピレン選択率が向上し始めている（シリル化処理していない触媒ではこの時間経過ではまだプロピレンの高転化率現象は発現していない）。
- B) ETP 反応開始後 3 時間の触媒： この段階では低いエチレン転化率と高いプロピレン選択率が発現している。
- C) ETP 反応開始後 3 時間後に反応を停止し、水素化雰囲気処理を 1 時間処理した触媒： この触媒は高いプロピレン選択率を維持したままでエチレン転化率が回復している。

Figure 4-2-11 にこれらの触媒のコーク成分の化学分析を GC-MS で実施した結果を示す。

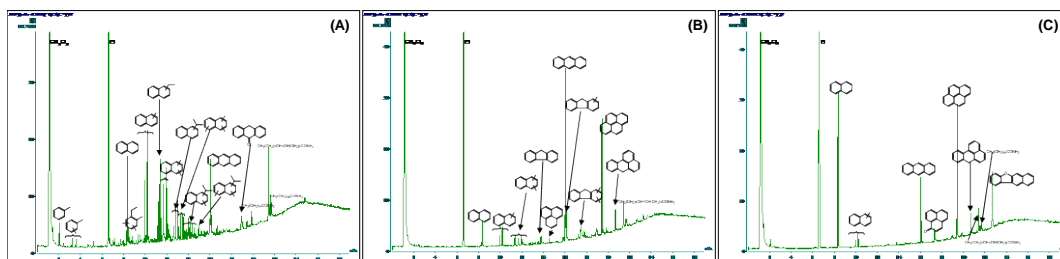


Figure 4-2-11 GC-MS analysis of coke molecules extracted by organic phase after solving by HF solution.

(A) catalyst after 1 h ETP reaction (B) catalyst after 3 h ETP reaction

(C) catalyst after 1 hour regeneration

触媒 A の主なコーク成分はアルキルナフタレン類である。触媒 A が得られる前の誘導期においては主なガス状生成物はプロパンであり、これはまずエチレンのオリゴマーがまず起こり、次いで脱水素芳香族化が進行し、それに付随してプロパンが生成すると考えられる。触媒 A 上の酸性サイトでの芳香族のアルキル化が起こる場合、8 員環細孔径と同程度の動力的直径を有する小分子サイズであるエチレンやプロピレン、プロパンは細孔から外部へ抜け出せると考えられる。

触媒 B においては、さらに芳香族化が進行した多環芳香族アルキル体が主生成物になっている。この段階では細孔の内部は嵩高い分子によって占有されてしまい、更なるコーキングが進行していると考えられる。

触媒 C においては、多環芳香族化合物が分解され嵩の小さい多環芳香族化合物に変化している様子が観察される。このことは一般的な水素化分解活性を示すような金属種を含まない単純に Si と Al のみによって構成されるゼオライトで水素化分解が進行していることを示している。我々の知る限りでは単純なアルミノシリケートが水素化分解活性を示した最初の事例ではないかと思う。

プロピレン合成については2-ブテンとエチレンのメタセシス反応や長鎖オレフィンの分解に經由による生成についての報告があるが¹⁸⁾。ETP 反応の反応機構は従来提案されている反応機構とは異なっていると考えられる。

実験結果からの考察により、Figure 4-2-12 に示すような ETP 反応/再生機構を提案したい。Schulz 等は MFI 触媒での MTO、MTP、MTG 反応におけるコーク生成のメカニズムについて報告している¹⁹⁾。それによれば主たるコーク前駆体はポリアルキルベンゼンであり少量のナフタレン誘導体も検知されている。ここでは嵩高い多環芳香族誘導体の生成は MFI の Channel 構造（サイズ制御）によって著しく抑制されていると主張している。SSZ-13 を用いた ETP 反応では、アクセスする細孔径は 8 員環と狭いものの、Cage の大きな内部空間はナフタレン誘導体、アントラセン誘導体のような嵩高い多環芳香族類の生成を可能にしていると推察できる。それら多環芳香族化合物の脱アルキル化によって生成した各種のガス状

生成物の中で 8 員環を通過可能な小分子のみ、すなわちメタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、直鎖ブテンの一部のみが細孔を通じて外部に抜けることができると思われる。外表面酸点のシリル化处理が実施されている為、抜け出したオレフィン類の異性化やオリゴマー化は起こらない。こうした反応機構によって ETP 反応の高いプロピレン選択率発現は説明できる。オレフィン生成は反応式の上では、アルケニル芳香族類の水素化分解、アルキル芳香族類の脱アルキル化によって生成するとかけるが、GC-MS で確認されたコーク前駆体はその双方を含んでいる。また再生過程においては cavity 内部の酸点で多環芳香族化合物の水素化分解によってより分子量の小さい多環芳香族化合物に変化していることは明らかである。すなわち純粋なアルミノシリケートである SSZ-13 が芳香族化合物の環構造の開裂反応に活性を有するということを意味している。現時点では ETP 反応機構の詳細はこれ以上明らかではないが SSZ-13 の強い酸性質が関与しているのではないかと考えている²⁰⁾。誘導期におけるプロパンの生成、高いプロピレン選択率、直鎖ブテンのみの生成（イソ体の生成がない）、水素化处理により活性の完全回復といった ETP 反応に特異的な実験結果はこうした反応／再生機構をよく説明している。

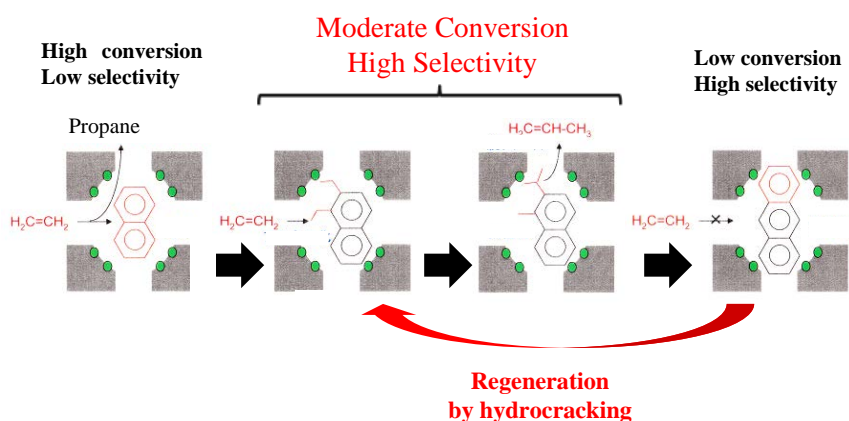


Figure 4.2-12 ETP Reaction Mechanism of reaction and the following regeneration

4-2-3-3 触媒の耐久性試験

反応時間と再生時間、およびその温度を最適化した後、固定床流通装置で反応・再生繰り返し実験によって触媒の耐久性(寿命)評価実験を実施した。

Figure 4-2-13 に結果を示す。2500 時間にわたり高い転化率、目的物選択率が維持されることが明らかになった。

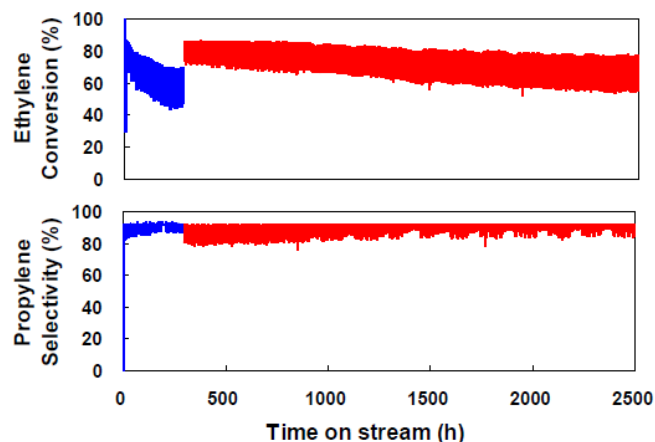


Figure 4-2-13 Life test of ETP catalyst by means of fixed bed reactor

4-2-3-4 ETP プロセスの工業的応用についての考察

ETP 触媒プロセスは多くのプロセスと組み合わせることができる。最も興味深いと思われるのはエタンクラッカーとの組み合わせである。Figure 4-2-14 にそのプロセスフロー案を示す。ここではETP ユニットはクラッカー反応器の直後に連結可能であり、クラッカーで生成した Crude-エチレンが精製・分離工程を経ずに ETP 反応に導入される。また ETP 反応器はほぼ常圧付近で運転される為（多少微加圧（ $\sim 0.2\text{MPa}$ ）が流動床運転には必要）、加圧操作、低温分離を新たに必要としない。これはプロセスとして見た場合、精製エチレンを使用せざるを得ない公知のメタセシスを含む OCU プロセスとの比較においておおきな利点である。OCU ではエチレンの二量化反応が採用されており、そこでは高压液化エチレンが 2-ブテンに変換され

ついでメタセシス反応によって 2-ブテンとエチレンから 2 分子のプロピレンが生成される。この多段プロセス 高压反応に対して、ETP 反応は一段の常圧反応であるところに本質的な違いがある。

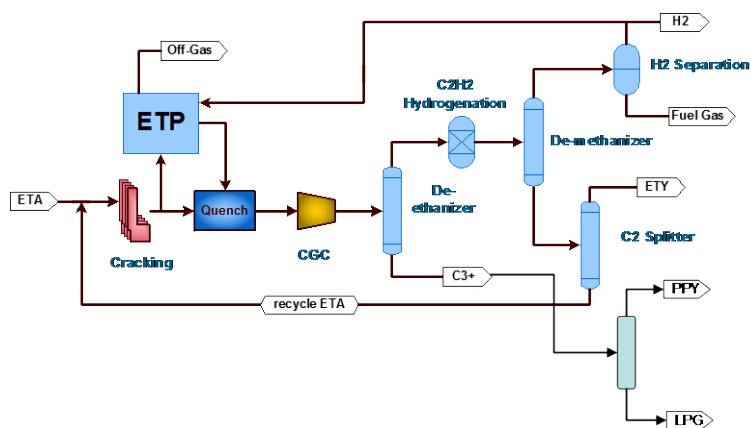


Figure 4-2-14 Process flow diagram of ETP combined with Ethane cracker

エタンクラッカーとETP反応の組み合わせは最も効率的な **“Ethane to Propylene”** プロセスであり、特にシェールガスに多く含まれるエタンを用いたプロピレン製造として興味深い。シェールガス中に含まれるプロパン脱水素（PDH）に対しては明らかに設備的に小さく分離工程に要するエネルギーも小さいと考えられる。

Figure 4-2-15 にエチレン単独の場合の ETP 反応の生成物分布の時間変化とエチレン／プロピレン混合物を用いた場合の ETP 反応の生成物分布の時間変化を示す。エチレン単独の場合はエタンクラッカーの場合のエチレン／プロピレンの生産量調整、混合物利用の場合はナフサクラッカーのエチレン／プロピレンの生成割合をベースにそれが ETP 反応によってどう変化するかを示すことになる。混合系においては原料中に含まれるプロピレンはETP反応には不活性でエチレンのみがプロピレンに変化してプロピレン収率が向上している。このことはナフサクラッカーにおいても、ETP 反応と連結することでプロピレンを富化できる可能性があることを示している。ナフサクラッカー単独でのエチレン／プロピレン比の変更はクラッカーの反応温度の可動範囲のみの為、極めて限定的である。ナフサクラッカーではエチレン⇒プロピレン⇒ブタジエン⇒ブテン類 の順に分離されている為、既設のナフサクラッカーでは（エチレン+プロピレン）のみ混合物を取り出すことはできない。先に高沸点成分から分離するプロセスも一部には存在するが、ナフサクラッカー新設時に最も合理的な（エチレン／プロピレン）比可動型のプロセスとして設計するのが最も合理的であろう。

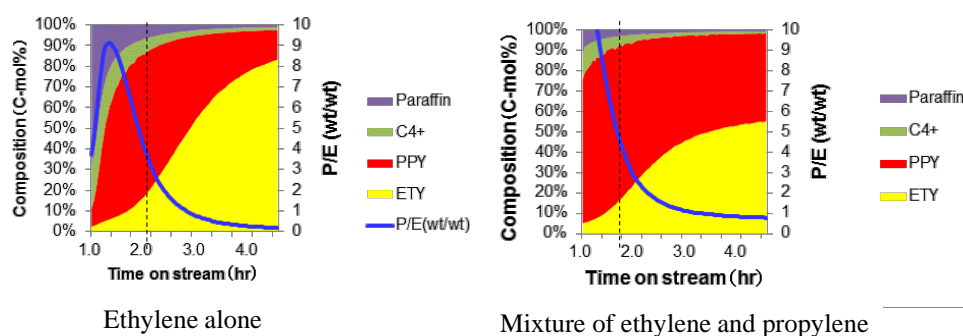


Figure 4-2-15 Comparison of ETP performance between ethylene alone and mixture of ethylene and propylene as a substrate

一方、バイオエタノールは環境負荷の小さい燃料としてその利用が拡大してきている。またバイオエタノールを原料としたバイオポリエチレンの応用について複数の化学会社が提案している。しかしながらエタノールからのプロピレンの直接製造については岩本の報告例があるのみであるが、そこでは脱炭酸反応が関与しており炭素効率が低い。もしバイオエタノールから脱水によって得られたバイオエチレンを ETP 原料とすればバイオプロピレンを直接製造することができ、これが最も単純で経済合理性の高いバイオプロピレンの製造法になるだろう。Figure 4-2-16 に想定させるプロセスフローを示す。

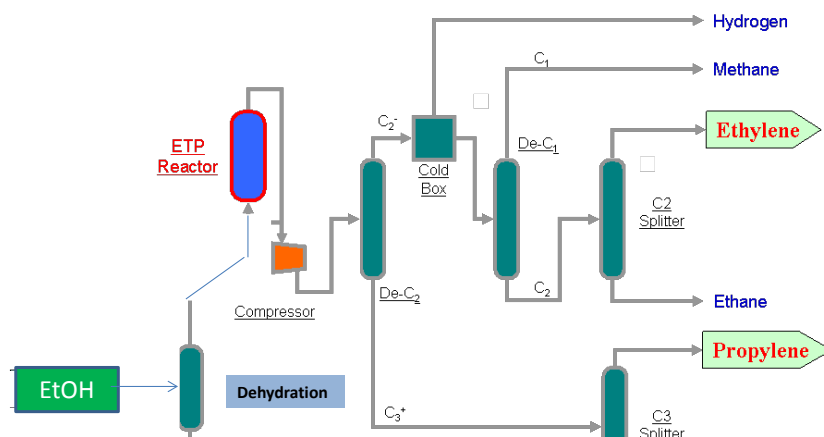


Figure 4-2-16 Bio-propylene process by means of ETP process

この図では、エチレン、プロピレンの併産プロセスとなっているが、未反応のエチレンを燃料とした場合、蒸留設備はプロピレン蒸留塔のみとなる。またプロピレンの用途次第では圧縮機もほぼ不要になる場合も想定できる(ポリプロピレン以外の用途は本来加圧である必要はない)。こうしたバイオエタノールから直接プロピレンを作るプロセスとしてのETPの適用は、バイオエタノールの価格次第であるが、最もLCA的に好ましくかつ少ない設備投資額、安価な製造コストの3項目を同時に満足できる可能性を秘めている。

4-2-4 まとめと今後の展望

本研究における課題は

- 如何に高いプロピレン選択率を実現するか？
- 極端に短い反応時間（急速な失活）をどう克服するか？

の2点であった。前者については、未修飾のH-SSZ-13触媒反応初期の生成物分布を丁寧に実施し、考察することで、その化学的な対策として理に叶ったものである。

これに対して後者の課題については直感力に依存するところが多かったのは事実である。しかしながらMTO等の反応において芳香族化合物の生成、アルカンの生成が確認されているということは反応中にヒドリド移行が起こっているのは事実であり、水素化反応が起こってもよいのではないかと推察した。これは真にボトルネック課題であったが、これをまったく独自の再生法として確立できたことの意義は大きいと思う。常識にとらわれずに想像し、その真偽を確かめるのに労を惜しまなければ新しい発見・技術革新につながるということを示せた事例であると思う。

今後も本技術の工業化に取り組んでいくが、ETP触媒の基本コンセプトはオレフィンのInter-conversion反応である。高度な設計によってプロピレン⇒エチレン、エチレン⇒直鎖ブテン類等の選択製造も可能になると考えている。

4-2-5 参考文献・出願特許

- 1) a. T. Ren, M.K. Patel, K. Blok., *Energy* vol.33, issue5 (2008) 817-833
b. <http://www.tvk.hu/repository/713326.pdf>
- 2) [http://www.chemsystems.com/report/research/docs/prospectus/mc09propylene technology pros.pdf](http://www.chemsystems.com/report/research/docs/prospectus/mc09propylene%20technology%20pros.pdf)
- 3) <http://www.ihs.com/products/chemical/technology/pep/reviews/methanol-to-ptopylene-by-Lurgi.aspx>
- 4) <http://www.petrochemconclave.com/presentation/JosedeBarros.pdf>
- 5) <http://globalwarming.com/>
- 6) B. H. Hagerdal, M. Galbe, G. Zacchi., *TRENDS in Biotechnology* Vol.24 No.12 (2011) 549-556
- 7) a.: "Aircraft Fuels." *Energy, Technology and the Environment* Ed. Attilio Bisio. Vol.1 New York: John Wiley and Sons, Inc., (1995) 257-259
b.: J. J. Eberhardt, U.S. DOE -2002 Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Workshop San Diego, California - August 25-29 (2002)
c.: A. Farrell, R. Plevin., *Science* Vol.311 No.5769 (2006) 506-508
- 8) <http://chemmonitor.com/technologies/201111027141/biopolyethylene-produced-braskem.com.html>
- 9) T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 12. (2010) Page 2541-2554.
- 10) <http://www.iza.-structure.org/databases/>
- 11) a.: J. Haw, D. Marcus., *Top. In Cat.* 34. (2005) 41-48.
b. F. J. Keil, *Microporous and Mesoporous Materials* Vol.29, issue.1-2 (1999) 49-66
- 12) A. Sassi, M.A. Wildman, J.F. Haw., *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2294.
- 13) J. Haw, W. Song, D. Marcus, J. Nicholas., *J. Am. Chem. Soc.* 36. (2003) . 317-326.
- 14) a.: M. Bjorgen, S. Svelle, F. Joensen, F. Bonino, U. Olsbye., *Journal of Catalysis* 249 (2007) 195-207
b.: B. Arstad et. al. *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126: 2991-3001.
- 15) M. Niwa, N. Katada, Kazu Okumura., *Springer Series in Materials Science*, Vol. 141, Springer, (2010)
- 16) a. N. Katada, H. Igi, J. H. Kim, M. Niwa., *J. Phys. Chem. B* (1997) 101, 5969-5977
b. S. Bordiga, L. Regli, C. Lamberti, A. Zecchina et al, *J. Phys. Chem. B* (2005) 109, 7724-7732
- 17) a.: S. I. Zones, R A. Van Nordstrand, *Zeolites* 8 (1988) 166
b.: S. I. Zones, US Patent 4 544 538 (1985)
- 18) a.: MFI : van Koningsveld, H., van Bekkum, H. and Jansen, J.C. *Acta Crystallogr.*, **B43**, (1987) ;27-132
b. : RTH Vortmann, S., Marler, B., Gies, H. and Daniels, P. *Microporous Materials*, **4**,

- (1995) 111-121
- c. : UFI C.S Blackwell et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, (2003) 1737-1740
- d.: MWW : M.E.Leonowicz, J.A. Lawton, S.I. Lawton, M.K.Rubin., *Science*, **264**, (1994) 1910-1913
- e. : SAPO-34 : B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen., *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6092-6093
- 19) a: M. Iwamoto, *Catal. Surv. Asia.*, 12 (2008) 28.
- b: M. Taoufik, E. LeRoux, J.T. Cazat, J.M. Basset., *Angewandte Chem. Inter. Edition*, vol.46, issue.38 (2007) 7202-7205
- 20) H. Schulz, *Catalysis Today* Vol.154 issue3-4 (2010) 183-194

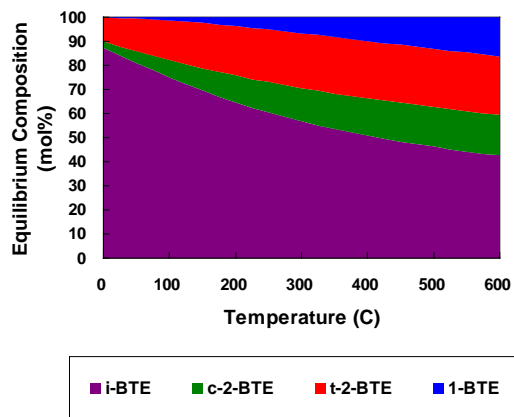
<ETP 出願特許>

- 1 . JP2007291076、 WO2007/114195 : Zeolite catalyst for ETP
- 2 . WO2010/128644 : Modified zeolite catalyst for ETP
- 3 . JP2011011207 : Catalyst regeneration by steam
- 4 . JP2011078962、 WO2011/019037 : Catalyst regeneration by H₂
- 5 . JP2011079818 : Reaction condition (H₂ co-feed)
- 6 . JP2011121859 : Zeolite Synthesis
- 7 . JP2011102209 : Zeolite Synthesis
- 8 . JP2011079819 : Modified zeolite catalyst for ETP
- 9 . JP2013063865 : Zeolite modification
- 10 . JP2013075276 : Zeolite modification

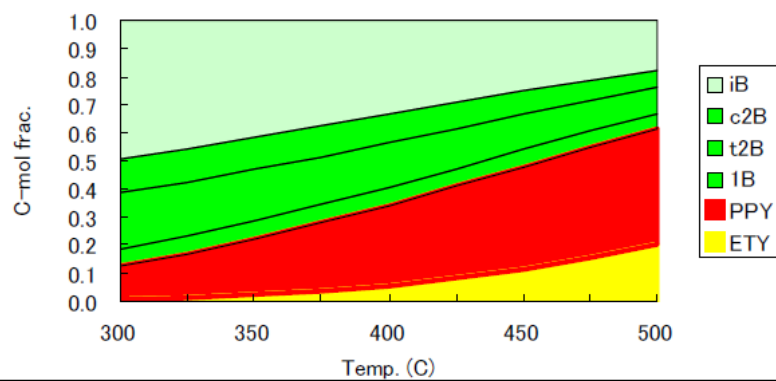
Appendix. A

Molecule	Kinetic diameter (nm)
ethylene	0.39
propylene	0.45
1-butene	0.45
cis-2-butene	0.49
trans-2-butene	0.43
i-butene	0.50

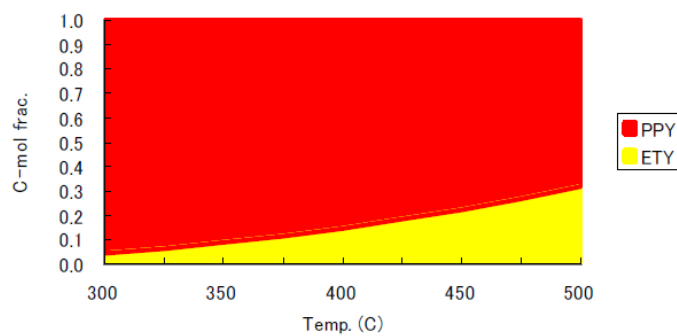
Appendix. B



Appendix. C



Thermo-dynamical equilibrium among ethylene, propylene and butenes
From 30vol.% ethylene



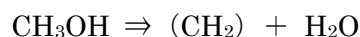
Thermo-dynamical equilibrium among ethylene, propylene
From 30vol.% ethylene

第五章 発熱反応における熱力学的平衡制約と反応速度制約の両立

5-1 研究の背景

発熱反応は平衡的に低温ほど生成物側にシフトしやすいので低温が有利であるが、これは低い反応速度ということになり多量の触媒を必要とすることになる。一方、反応温度を上げれば、その速度向上によって高い生産性、設備のコンパクト化等によってプロセスとして経済的に好ましいものになるが、高温化によるコーク析出、触媒の熱的劣化等の問題が生じやすい。結果的に“それなりの温度での、それなりの目的物収率での触媒プロセス”となってしまう、経済的最適値からは乖離した触媒プロセスになる場合が多い。

メタノールから低級オレフィン類を製造する MTO 反応 (Methanol to Olefin) では、



で明らかのように、メタノール 1 モルから必ず H_2O が 1 モル生成する。これは通常、 350°C 以上の温度では高温スチームとして存在することを意味する。MTO 反応に用いられる触媒であるゼオライトの耐スチーム性の限界から、一般的に $400\sim 450^\circ\text{C}$ 程度の反応温度が採用される場合が多い。MTO 反応の生成物であるオレフィン類は、接触時間が長くなるとオリゴマー化、異性化、不均化さらに芳香族化等が進行しやすくなり、目的物選択率の低下を引き起こしやすい。反応温度が低い場合、生産性を確保するために触媒量を増やすことになる。結果的に工業プロセスにおいては、触媒層高が厚くなり、差圧 (ΔP) が大きくなる。このことは反応が加圧状態になるということを意味し、これにより接触時間が長くなり目的物収率の低下という悪循環におちいる。すなわち **MTO 反応のボトルネック課題は“生産性向上に必要な反応の高温化に限界が存在する”**ということである。ここではこの課題に取り組んだ研究を紹介する。

5-2 高 Si/Al 比を有する修飾 ZSM-5 触媒によるブテン類 (+higher オレフィン) とメタノールからの高温反応プロピレン製造プロセス

5-2-1 研究の背景

この研究は石油化学の原料多様化の研究開発の一部である。研究の開始は 2002 年ころでエチレン + メタノール \Rightarrow プロピレン + H_2O

という反応を想定していた。当時はプロピレンの旺盛な需要に対して、その供給がナフサクラッカーの P/E(プロピレン/エチレンの生成比)の限界により制限があったこと、中東でエタンクラッカーでの安価なエチレンが生産され始めた時期であり、購入メタノールとの組み合わせでも中東であればエタンクラッカーとの組み合わせで安価なプロピレン製造が可能であろうという仮説に基づいて開発を開始したが、予想以上に高選択性を得ることが難しかった。また Figure 5-1 に示すように、日本国内のナフサクラッカーから得られるオレフィン (エチレン) は中東のエタンクラッカーのそれとの比較において圧倒的に製造コ

スト劣位であり、製造量の多い汎用化学品の事業においては国際競争力は殆どないという状況であり、事業の世界展開においては、安価な基幹化学原料（オレフィン）の製造技術の確立、それにより原料保有の国、海外企業とのアクセス権の確保が必要であるという結論に達し、一連の”原料多様化“の技術開発を遂行した。

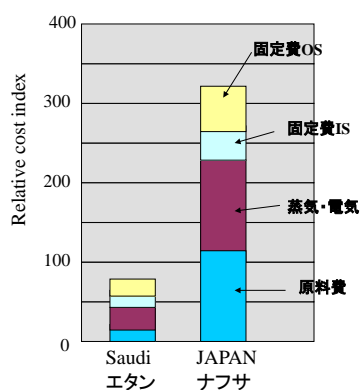
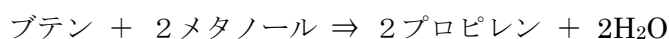


Figure 5-1 Comparison of production cost of ethylene providing from naphtha cracker in Japan and that from ethane cracker at middle East

その中で、原料としてナフサクラッカーにおいて、ブタジエン分離後の、燃料として利用される場合の多い炭素数 4 以上のオレフィン混合物を原料として、メタノールとの組み合わせでもプロピレンを製造できれば、国内での適用、海外展開においても安価な製造技術になりうると考えた。



メタノールを使用するものの、エチレンより反応性の高いブテン類を原料とすることによって、より大きな反応速度、より安価なプロピレンが製造できる可能性がある。ブテンとメタノールからのプロピレン製造を目指した反応を、この節では BTP (Butene to Propylene) 反応と呼ぶ。

5-2-2 実験方法

5-2-2-1 触媒調製

Si/Al 比の異なるゼオライト (Al-MFI 型および MCM-22) は文献、特許記載の標準的な水熱合成法で Al の添加量を調整して合成した。超高 Si/Al 比を有するゼオライトの場合 Si/Al > 1000 の場合は、Al 原料は使用せず、Si 原料に含まれる Al イオンが成り行きでゼオライトに取り込まれる手法を用い、得られたゼオライトを XRF 分析することによって Si/Al 比を決定した。またホウ素添加品については B₂O₃ の形態のものを所定の B/Si に調整して水熱合成を実施した。水熱合成によって得られたゼオライトはろ別、洗浄、120℃で 1 昼夜

乾燥後、550℃にて 5 時間空気流通下で残存 SDA を除去後、2N の NH_4NO_3 水溶液を用いて 80℃×2 時間のイオン交換を実施後、乾燥した粉末を 550℃にて 2 時間空気流通下で処理しプロトン型ゼオライトとしたものを整粒して反応に用いた。

5-2-2-2 MTO 反応、BTP 反応

基質としてメタノール、1-ブテンまたはイソブテンを用い、固定床流通装置で反応を実施した。充填触媒量は 0.1g、または 0.2g とし、触媒の予想される活性、実験の目的によって触媒量を選んだ。生成物はオンラインの GC-FID にて分析した。

5-2-2-3 FT-IR を用いたゼオライト吸着種解析

詳細は、参考文献を参照。

5-2-3 結果と考察

5-2-3-1 MTO 反応を用いた触媒探索

まず、どのような触媒が BTP 反応に適しているかを探索する前に、独自の視点で MTO 反応においてプロピレン製造に本質的に適した触媒を見出し、それを BTP 反応に適用するアプローチを考えた。

MTP 触媒として比較的高 Si/Al 比を有する ZSM-5 が有効であることが知られていたもので、その周辺をまず検討した。Figure 5-2 に Si/Al=150 の ZSM-5 と Al-free の B-MFI ゼオライトを触媒として用いた場合の MTO 反応におけるメタノール転化率依存性を調べた。

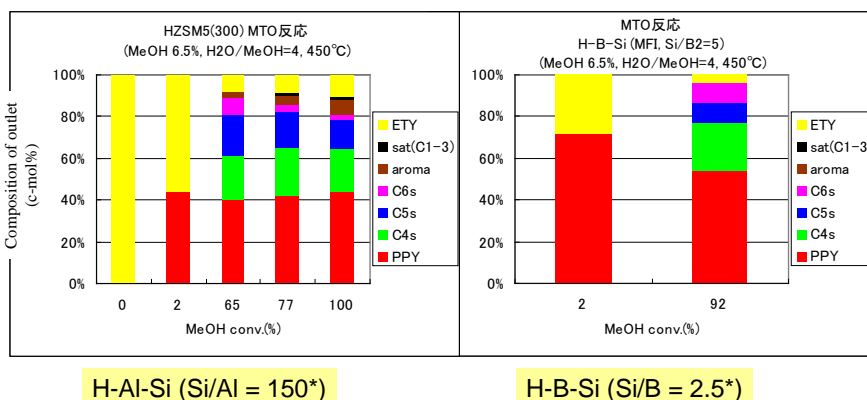


Figure 5-2 Comparison of Al-MFI and B-MFI for MTO catalyst as a function of methanol conversion

MTO 反応においては、通常活性が発現するとされる 450℃の反応温度で、MeOH 濃度を低くすることで、一次生成物が逐次反応を起こしにくい条件を採用することで、対象とな

るゼオライト触媒の持つ本質的初期反応挙動を比較することとした。

Al-ZSM-5 は予想通り、プロピレン、ブテン類を生成しやすいが、高転化率領域では長鎖のオレフィン以外に、芳香族化合物を生成する。これに対し、B-MFI は強酸点を含まない為、高 MeOH 転化率が得にくい、92%転化率において、全く芳香族類を生成せず、プロピレン+ブテン類の含量選択率として 80%を与える。芳香族類を生成しにくいということは最も好ましい性質であり、コーキングによる劣化の可能性が低い。

そこでこの触媒を用いて 550℃の高温での MTO 反応を実施した。結果を Figure 5-3 に示す。

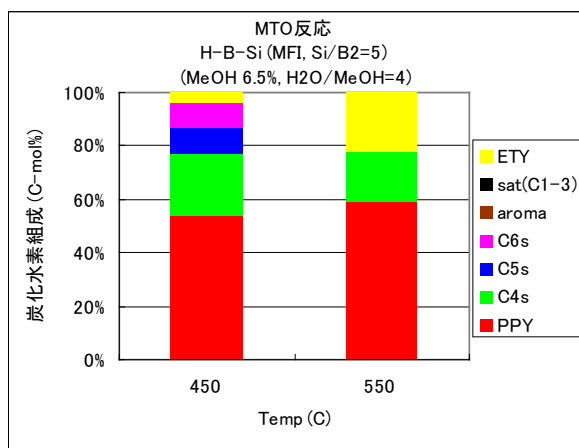
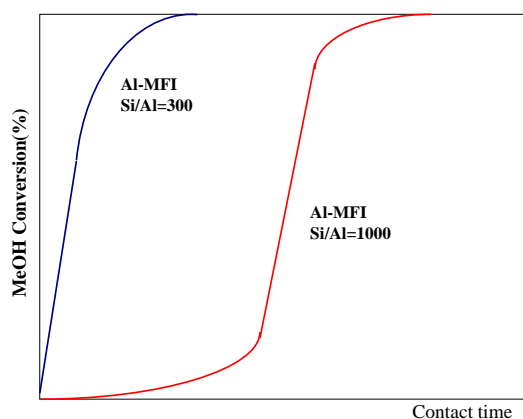


Figure 5-3 Effect of reaction temp. on product distribution over B-MFI

B-MFI は、殆ど Al を含まないことによる低活性を、550℃という高温反応を採用することによって克服することができた。これに加えて生成物としてエチレン、プロピレン、ブテン類のみしか与えないという非常に好ましい結果が得られた。

一方、Al-ZSM-5 触媒において Si/Al=300 の場合と 1000 の場合で MTO 反応転化率の接触時間依存性を調べたところ Figure 5-4 に示すような興味深い結果が得られた。通常 Si/Al=300 は高 Si/Al 比と分類され、MTO 反応ではこの程度、あるいはそれ以下での Si/Al で反応に用いることが多い。Si/Al=1000 は、一般的には Silicalite(Al-free)に分類される場合もあるほどで、Si 原料に不純物として微量含まれる Al イオンがそのまま MFI に取り込まれることによって得られるほど、ごく微量である。この超高 Si/Al のゼオライトの場合、接触時間がある閾値を超えたあたりで急激に転化率が上昇するのに対し、Si/Al=300 では比較的短い接触時間で高いメタノール転化率が得られている。この違いは、超高 Si/Al の場合、ある程度の転化率に達した時点で、生成物自身がメタノールと容易に反応しやすくなるためメタノールの消費が加速されるのに対し、Si/Al=300 程度では、この Al 由来の活性点濃度でもメタノールを直接転換する触媒機能を十分保有しているのではないかと考えた。超高 Si/Al のゼオライトは MTO の一時反応物のメタノールによる増反反応に活性を有する、すなわち長鎖オレフィンとメタノールとの反応に適しているのではないかと考えた。



**Figure 5-4 Dependency of methanol conversion on contact time
by Al-MFI(300) and Al-MFI(1000) as MTO catalysts**

これらの結果より、BTP 反応の候補触媒として Al を含まない B-MFI および高 Si/Al のゼオライトを探索することとした。

5-2-3-2 BTP 触媒探索

上記の仮説に基づき、高 Si/Al ゼオライト(作りうる範囲で)、および B-MFI を触媒とする BTP 反応を実施した。それに起因する反応性の低さを考慮して 550℃という通常の MTO では採用しない高温で反応を実施した。結果を Table 5-1 に示す。

Table 5-1 Comparison of catalytic performance on BTP reaction over various zeolites

Catalyst	BTE SV Hr ⁻¹	Conv.(%)		Selectivity (%)				
		C4+	MeOH	PPY	ETY	C ₁₋₄ paraffin	BTX	PPY +ETY
Target		50.0	100	70.0	20.0			90.0
H-Al-MFI (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =340)	6.6	57.4	100	56.9	20.2	14.0	8.8	77.1
H-Al-MFI (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =1100)	2.2	55.0	100	65.8	22.4	7.2	4.6	88.1
H-B-Al-MFI (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =620)	3.3	41.3	100	71.5	21.0	4.4	3.2	92.5
H-B-Al-MFI (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =324)	6.6	50.6	100	69.1	23.5	4.5	2.8	92.7
H-Al-MWW (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =31)	6.6	55.2	100	53.3	23.9	13.0	9.8	77.2

550C, i-BTE/MeOH/N₂(vol%) = 15/ 15/ 70

550℃の反応温度ではメタノールは 100%転化したのに対し、ブテンは一部のみ転化した。Al-MFI では Si/Al=1100 でも Si/Al=346 と同等のブテン転化率を示すのに対し、B を導入した触媒はやや低いブテン転化率を与える結果となった。選択率という点では Al-MFI(1100)および B-Al-MFI において高いプロピレン選択率が得られ、エチレン+プロピレン含量選択率も 90%前後と極めて高い結果となった。

超高 Si/Al 比の MFI を触媒とした BTP 反応の小スケール固定床流通装置による触媒寿命試験結果を Figure 5-5 に示す。反応温度は 450℃、550℃の 2 点を採用した。いずれの場合にも 200 時間という反応時間内では顕著な活性の低下は認められず、安定した反応成績が得られた。興味深いことに 450℃の場合に比較して 550℃の方が高いプロピレン選択率を与える。熱力学的平衡の観点では、高温ほど短鎖のオレフィンの方が主体になるはずであるが、本触媒ではプロピレンの選択率が約 40%(450℃)から 58%(550℃)と著しく向上した。このことはこの超高 Si/Al の MFI 触媒においては、生成物は熱力学的平衡支配ではなく、速度論支配、すなわち、ブテン類のプロピレンへの反応速度、拡散が十分に早いということの意味していると思われる。なお、B 含有の触媒は触媒寿命の点で問題があることがわかり、この時点で検討対象から除外した。

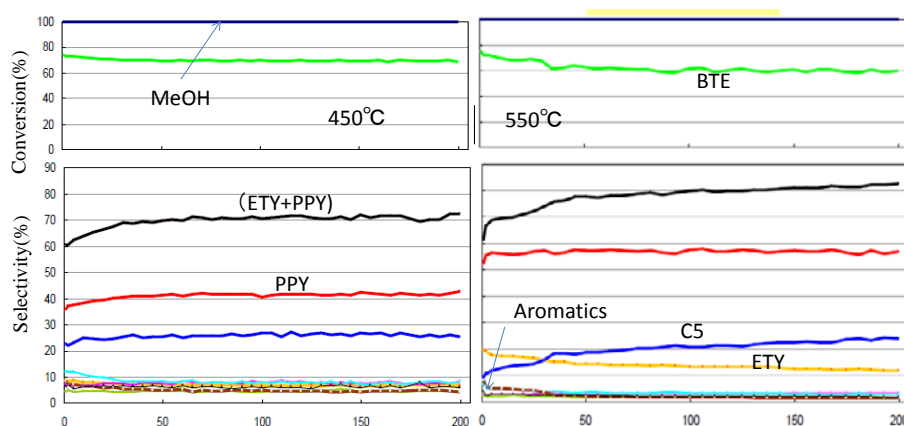


Figure 5-5 Dependency of catalytic performance of Al-MFI(1100) on reaction temperature

触媒：80% H-Silicalite +20% SiO_2 -binder (押出成型 1-3mm)

反応：450-550℃, MeOH=10%, 1-BTE/MeOH=2, MeOH WHSV=0.625 h^{-1} , H_2O =0%

またこの触媒の使用前と、通算 1500 時間の反応に供した後の Al-NMR のスペクトル変化を Figure 5-6 に示す。

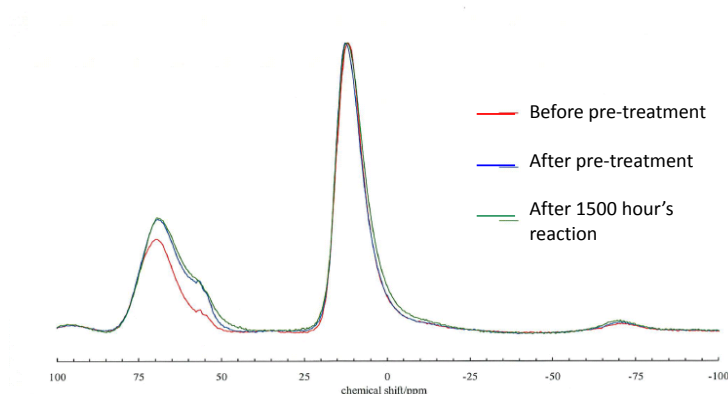


Figure 5-6 Comparison of signals of Aluminum coordination of catalyst before/after the practical reaction on Al-NMR

*: Signals are normalized by the intensity of the signal of reference material located at 10 ppm

この NMR 測定において Al のシグナルが弱い為、定量的な議論がしにくい、reference 資料の 10ppm のシグナルを用いて、それぞれのスペクトルを規格化して相互比較できるようにした。この結果から 70ppm に位置する 4 配位 Al の強度が殆ど変化しておらず長時間反応において酸性質・酸量が維持されていることがわかる。

これらの結果から BTP 反応用に設計した超高 Si/Al-MFI 型ゼオライトは触媒性能、触媒の安定性の観点で十分工業化に耐えるものと判断した。この超高 Si/Al-MFI 型ゼオライトをベースにその後、いくつかの修飾処理を加えた後、成型した工業化仕様の触媒を、180 トン/年のプロピレン生産能力を有するパイロットプラントに搭載・長時間反応を実施し、工業プロセスを確立した（この部分は事業化研究であり、本論文の主旨とは異なる内容であるので、その詳細については触れない）。Figure 5-7 に BTP パイロットの全容を示す写真を添付する。余談だが本パイロットの建設費は、第二章で紹介した PTMG の本格プラントの建設費と同レベルであった。たかだか 180 トン/年のプロピレンの生産規模にもかかわらずこれほどの費用がかかるのは、化学プラントにおける基礎化学原料の純度、成分の一部リサイクル、高温反応の為の熱源確保等、いくつもの避けがたい必要条件がある為である。ナフサクラッカー、エタンクラッカー、従来型の MTO プロセスに比較して建設費、製造コストで優位性のある新しいプロセスについては、それが信頼性におけるものであればこの程度の研究投資は許容できるレベルのものであったと考えている。



Figure 5-7 Pilot process of BTP having a capacity of 180 ton
production of propylene annually

5-2-3-3. BTP 反応の速度論的考察

この BTP プロセスは従来の MTP プロセスに比較すると、反応を高温化することによって触媒量を 1/10 程度に低減すると同時に、高いプロピレン収率が得られていると考えている。このことを説明する為に、速度論データ、およびその解析を実施した。

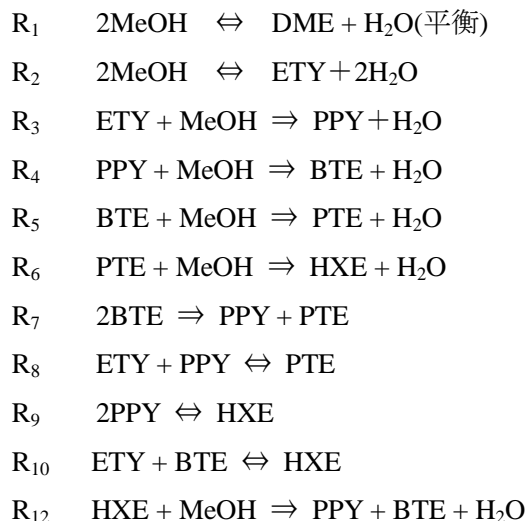
具体的には BTP 反応を素反応の組合わせとして表記し、各素反応の実反応速度を実験的に測定し、BTP 反応の反応性、特に生成物分布、温度依存性等と実実験データと比較し、反応機構・反応速度の妥当性について調べた。

BTP 反応にかかわる素反応を反応の種類ごとで分類した結果を Table 5-2 に示す。

Table 5-2 Categorization of various elementary reactions including BTP reaction

主反応	副反応
DME、オレフィン生成反応	芳香族・パラフィンの生成反応
$2\text{MeOH} \rightleftharpoons \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HXE} + 3\text{Olefin} \longrightarrow \text{BZ} + 3\text{Paraffin}$
$2\text{MeOH} \longrightarrow \text{ETY} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{PPY} + \text{BTE} + 3\text{Olefin} \longrightarrow \text{TL} + 3\text{Paraffin}$
オレフィンのメチル化反応	$\text{ETY} + \text{PTE} + 3\text{Olefin} \longrightarrow \text{TL} + 3\text{Paraffin}$
$\text{ETY} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{PPY} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{BTE} + 3\text{Olefin} \longrightarrow \text{XY} + 3\text{Paraffin}$
$\text{PPY} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{BTE} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{PPY} + \text{PTE} + 3\text{Olefin} \longrightarrow \text{XY} + 3\text{Paraffin}$
$\text{BTE} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{PTE} + \text{H}_2\text{O}$	芳香族のメチル化反応
$\text{PTE} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{HXE} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{BZ} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{TL} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{HXE} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{PPY} + \text{BTE} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{TL} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{XY} + \text{H}_2\text{O}$
オレフィン同士の反応	
$2\text{BTE} \rightleftharpoons \text{PPY} + \text{PTE}$	
$\text{ETY} + \text{PPY} \rightleftharpoons \text{PTE}$	
$2\text{PPY} \rightleftharpoons \text{HXE}$	
$\text{ETY} + \text{BTE} \rightleftharpoons \text{HXE}$	

この分類をベースに、収率として検知可能な生成物を対象として、Langmuir-Hinshelwood 反応機構に基づき、以下のような反応速度式を組み立てた（代表的なもののみ）。



一方、各種の基質を用いることによって実験的に反応速度定数を見積もることができる。代表的な実験例を Figure 5-8 に示す。

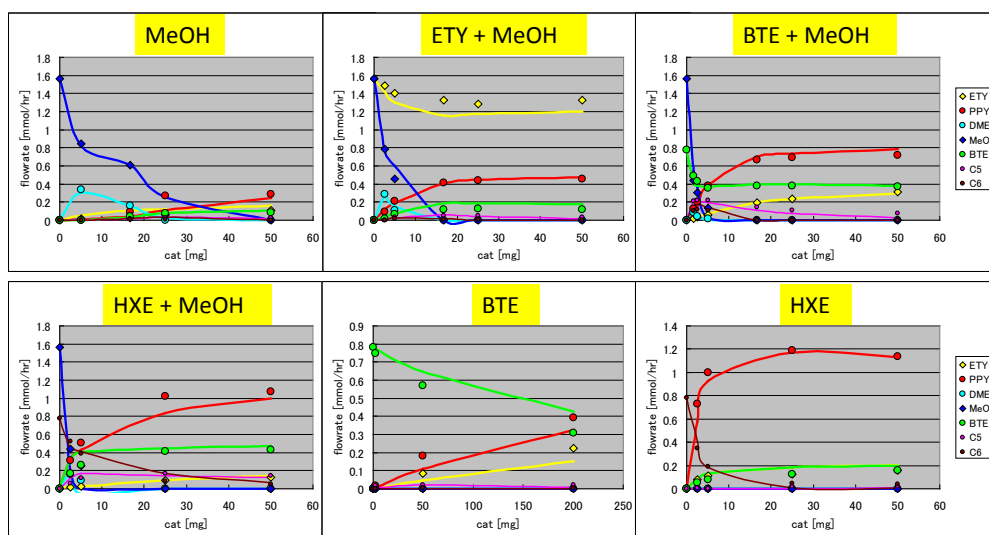


Figure 5-8 Experimental kinetic study of MTO reaction over hyper high Si/Al-MFI zeolite

これらの結果から Al-MFI(1100)において得られる反応速度定数、次数を得ることができた。工業触媒は Al-MFI(1000)とは異なるものであるが、Al-MFI(1000)の simulation 結果で、想定される工業プロセスの触媒必要量、生産性、目的物選択率等がある程度予測することが可能になるのでここでは具体的な数字の記載は避けることにしたい。

この最適化した反応速度常数を用いた場合の生成物の濃度の接触時間依存性のシミュレーション結果と実験結果の比較を Figure 5-9 に示す (曲線が simulation 結果。◆、■、▲、etc 等は実験値)。かなりよく一致しており、シミュレーションによって得られた速度定数が妥当であることを示している。またこれに基づくプロピレンの生成速度は

$$r = \frac{k \cdot P}{(1 + K_{MeOH} \cdot P_{MeOH} \cdot P_{H_2O}^{-1} + K_{ETY} \cdot P_{ETY} + K_{PPY} \cdot P_{PPY} + K_{BTE} \cdot P_{BTE} + K_{PTE} \cdot P_{PTE} + K_{HXE} \cdot P_{HXE})}$$

で表現することができる。

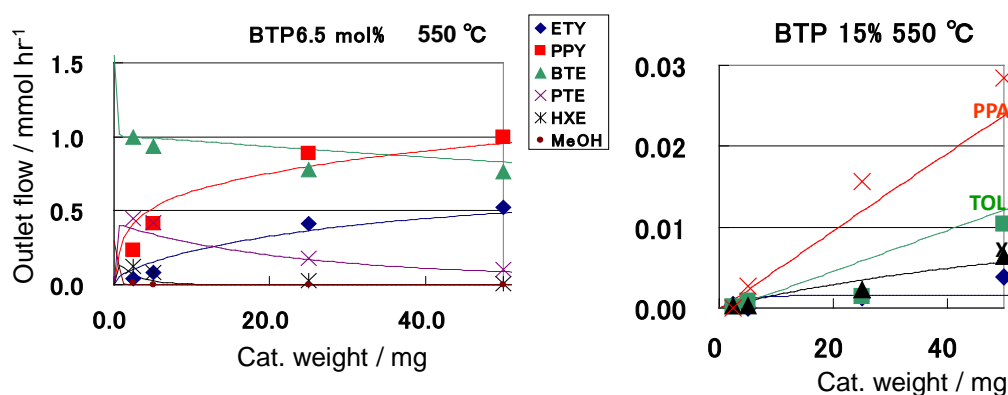


Figure 5-9 Comparison of product's yield between simulation and experimental result as a function of contact time

この解析結果から以下のようなことが判る。

- MTO 反応においては少なくとも $MeOH_2^+$ の生成が反応律速になっていると考えられる。 $CH_2:$ が生成した場合、それと $MeOH_2^+$ との反応は早い、 $CH_2:$ の生成速度はそれほど速くないと考えられるので、 $MeOH_2^+$ および $CH_2:$ の生成過程が反応律速になっていると考えられる。
- ブテン、ペンテン等の $MeOH_2^+$ による増炭反応の速度はエチレンおよびプロピレンの増炭反応速度に比べて十分早い。
- ペンテンの開裂反応よりもヘキセンの開裂反応が格段に速い。このことは高温にもかかわらず、プロピレンの選択的生成が進行しやすい。結果的にエチレン生成量が少ないことに寄与していると考えられる。

これらの結果により、MTO 反応と BTP 反応の速度論的な違いを概念的に Figure 5-10 に示す。BTP 反応では、主たる出発原料をメタノールではなくブテン類としたことにより、逐次的なヘキセンへの増炭反応およびヘキセンの分解によるプロピレン生成が円滑に進行

するのに対し、MTO 反応ではメタノールの酸点への吸着および CH_2 種の生成が反応律速になっているので大きな反応速度が得られないと考えられる。BTP 反応においては、反応温度を $\sim 550^\circ\text{C}$ という高温に設定しているため、発熱反応における温度効果を直接的に高生産性に反映させることができる。高温反応による速度向上により、実プラントでは触媒充填量を少なくすることができる。その結果、小さな圧力損失しか発生しないため、実接触時間を長くすることになり、高いプロピレン選択率が維持される。具体的な数字の公表はできないが（ライセンス事業上の機密事項）、従来の MTP 触媒プロセスと比較して、20 万トン／年のプロピレンの生産を想定した場合、触媒量は大幅削減、プロピレン収率の大きな向上が見込める。

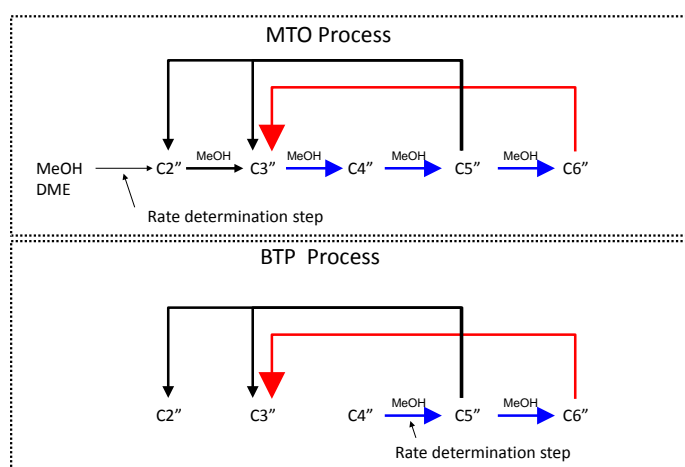


Figure 5-10 Comparison of productivity of propylene between MTO and BTP

これらの速度論的考察および実験結果から、原料のブテン/メタノール比を変化させた場合の生成物分布の挙動を Figure 5-11 に示す。ここでは未反応の長鎖のオレフィンのリサイクルを考慮した工業プロセスに近い想定となる。結果的に BTE/MeOH を大きく変更してもある程度安定したエチレン、プロピレン生成量を確保できる。すなわち広い BTE/MeOH 比が BTP プロセスに適用できることが判った。

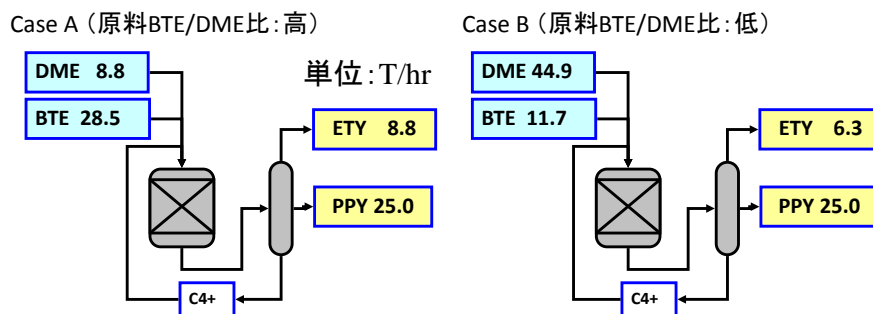


Figure 5-11 Dependency of product distribution on MeOH/BTE feed ratio

5-2-3-4. オレフィンのゼオライト上への吸着実験による BTP 反応の優位性の検証

以上のように速度論的に BTP 反応の高生産性について議論してきたが、その妥当性を検証する為に、ゼオライトへのオレフィン吸着種の吸着力の強さを赤外分光法的な手法で検討した。結果を Figure 5-12 の(A)、(B)に示す。

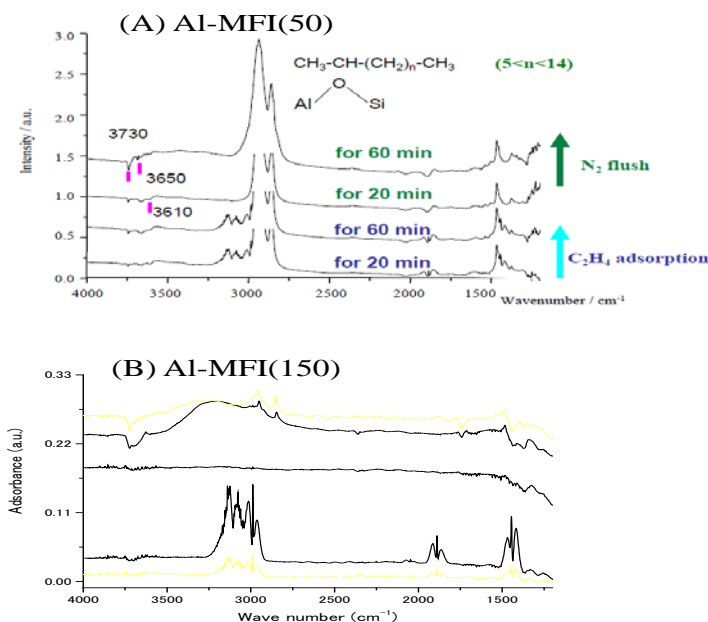


Figure 5-12 FT-IR Differential spectra of the zeolites

(A) Exposed to ethylene, then successively purged by N₂

(B) Exposed to ethylene, then successively purged by N₂ and finally exposed to methanol

実際の BTP 触媒の Al 含有量は非常に少ないので、積算回数を増やしても、議論できるほどの強度を持ったスペクトルは得にくい。そこで Si/Al=50 と 150 の Al-MFI でのエチレン吸着(200℃)⇒ 弱い吸着種、および気相エチレンの N₂ 雰囲気での除去⇒ 除去後にメタノール吸着という連続操作によって表面の吸着種について調べた。

(A) において低い Si/Al の Al-MFI 型ゼオライトでは、表面に吸着したエチレンの吸着は強く、さらにオリゴマー化が進む。このオリゴマーとしてブテンを考えれば、ブテン類もゼオライトの酸点に強く吸着するであろうことが予測される。ここにメタノールが共存した場合は、表面に吸着したエチレンオリゴマーに対してメタノールが相互作用を持つことになる。

これに対して(B)においては、エチレンの吸着は極めて弱く、N₂ 雰囲気ではエチレン由来の吸着種は除去される。その後のメタノール暴露でメトキシ種の吸着が確認できることから、高 Si/Al の MFI 型ゼオライトの酸点は Si/Al=20~50 程度の強い B 酸性を有するものとは本質的に異なる弱いものであり、表面における吸着はオレフィンオリゴマーよりもメタノール吸着種が優先すると考えられる。このことは前節の速度論的解析結果、すなわち

MeOH₂⁺の形成および、CH₂: との反応が律速になると考えられる。

以上によりゼオライト表面吸着種の同定・その挙動解析結果は、前節で述べた速度論解析結果を支持するものである。

5-3 まとめ

本研究課題は技術的には工業化できるレベルにまで仕上げることに成功し、現在ライセンス活動中である。日本においては MTO プロセスによる工業化事例はない。その理由は簡単に言ってしまうと”国内において典型的な MTO プロセスでは経済性がない”ことに尽きる。BTP プロセスは国内では燃料評価(安価)の C₄+成分を原料とすることができること、および高温で高生産性を達成できるという 2 つの利点を有しており、これは十分に世界展開技術であると考えている。この研究開発においては“従来の MTO 反応の本質的ボトルネック課題は副生する水(スチーム)の存在が触媒であるゼオライトの脱アルミを促進する為、高生産性を期待できる高温反応が困難である”ということにいち早く結論し、その課題解決に取り組み、BTP プロセスとして仕上げることができた。このプロセスでは、よく知られている Al-MFI ゼオライトを使用した、この発展系としては驚くべきことにスチームをキャリアとして用いても 500℃以上の反応温度で殆ど劣化しないゼオライト触媒も開発中である。

5-4 参考文献・出願特許

1. D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holman, Micro. & Meso. Materials, 29 1999 191
2. <http://icis.com/resources/news/2014/05/02/9777829/basf>
3. U. Muller, TOCAT-7 proceeding 2014, PL-2
4. Q. Zhu, J. N. Kondo, T. Setoyama, M. Yamaguchi, K. Domen and T. Tatsumi. Chem. Commun., 2008, 5164-5166.
5. Q. Zhu, J. N. Kondo, T. Setoyama, M. Yamaguchi, K. Domen and T. Tatsumi. Chem. Commun., 51 2015 16952-16955
6. S. Fadaeeraeyeni, M. Sohrabi, S.J. Royae., Petroleum Science and Technology, Volume 33 2015 issue 11 p 1093-1100 Tayler Francis online
7. S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.P. Lillerud. S. Kolboe M. Bjorgen,. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (46) 14770-14771 : ZSM-5 での MTO の速度論、反応機構
8. U. Olsbye, S. Sevelle, M. Bjorgen, P. Beato, T.V.W. Jansens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Litterud,. Angewande Chem. Int. Ed. 2012 Vol. 51 issue 24 5810-5831 :ポアサイズとオレフィン選択性
9. P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu., ACS Catal. 2015 5(3) 1922-1938 : MTO 触媒全体 Review
10. .Wang, et al., Catalysis Today, 113 2006 102-114 : SAPO34 触媒による MTO
11. “反応工学 改訂版(1993)” 橋本健治著 培風館

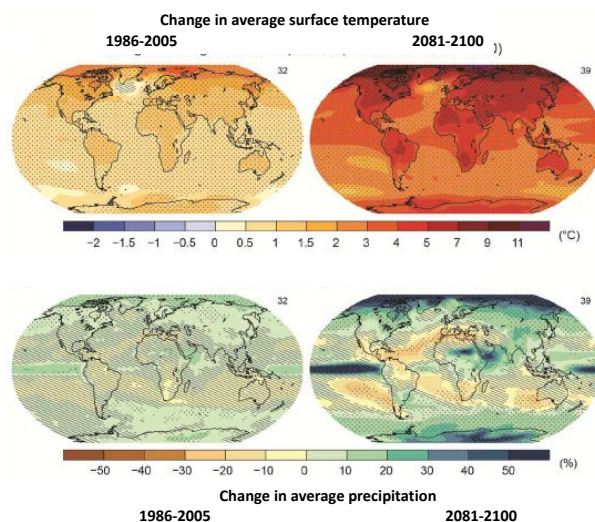
<出願特許>

1. 特願 2006-262841 出願日 : 2006/09/27,
BTP 反応、触媒組成 (第 1 世代) を規定 (パラメータ)
2. 特願 2006-112254 出願日 : 2006/04/14
BTP 反応条件を規定 (原料比、濃度)
3. 特願 2006-255503 出願日 : 2006/09/21, 特願 2006-255504 出願日
BTP プロセス、分離工程+リサイクルの詳細規定
4. 特願 2006-255505 出願日 : 2006/09/21
BTP 反応、触媒成型品の Na 濃度・圧壊強度を規定
5. 特願 2006-260808 出願日 : 2006/09/26
クラッキングプロセスと BTP のインテグレーション
6. 特願 2006-262839 出願日 : 2006/09/27
BTP 反応、触媒構造 (MWW) を規定
7. 特願 2006-260809 出願日 : 2006/09/26
エチレン二量化+BTP プロセス
8. 特願 2006-260810 出願日 : 2006/09/26
ETP+BTP プロセス

第六章 化学品およびその製造プロセスのカーボンニュートラル化

6-1 研究の背景

地球規模の気候変動問題の主要因であると考えられる”人類の産業活動における化石資源燃焼により大量発生する CO₂ の温室効果 “が閾値を超えると地球の平均気温上昇が加速し 21 世紀末には人類にとって破局的な環境に至るであろうということは、今日においては大部分の科学者の共通認識といってよい。Figure 6-1-1 に IPCC の第五次報告書に記載されているこのまま温暖化が続いた場合に予測される 21 世紀末の気温の上昇、降水量の変化の予測をしめす。化石資源由来の CO₂ 排出の地球規模での大規模削減は、まさに 21 世紀の世界が直面する人為的に発生したボトルネック課題である。



**Figure 6-1-1 Expected future of global environment influenced
by the climate change**

この深刻な課題に対して、21 世紀末において産業革命以前との比較で 2℃以下の温度上昇に留めることができれば、かろうじて破局は回避できるであろうとされている。この為には創エネ、畜エネ、消(費)エネのすべての工程で大幅な効率向上、再生可能資源(含エネルギー)の導入が必要になる。国際エネルギー機関 (IEA) の見積もりによれば、単位エネルギー 生成あたり現状の 1/2 程度の CO₂ 排出量しか許容できない(Figure 6-1-2)ことになる。こうしたことを実現するには大規模の再生可能エネルギーの導入は必然と思われるかもしれないが、その一方で Figure 6-1-3 に示す IEA の報告書では、世界全体でみると、エネルギーの大部分は化石資源のままで、その占有率は多少低下するものの、2040 年においても依然として 70%程度は維持しているであろうとしている。

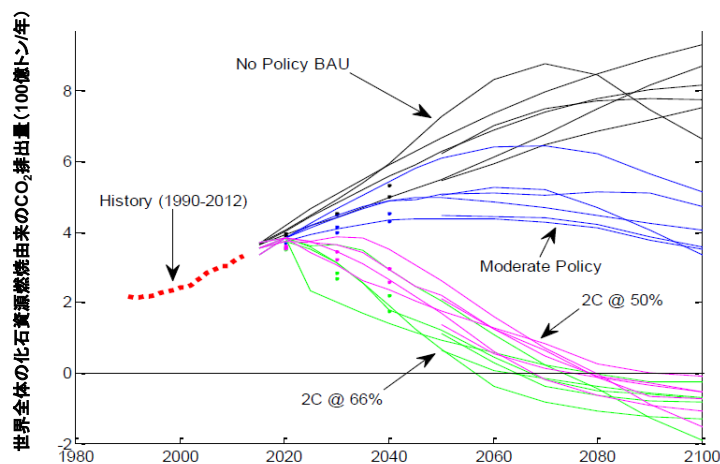


Figure 6-1-2 Scenario for the mitigation of CO₂ emission to avoid the catastrophic climate change at the end of 21st century

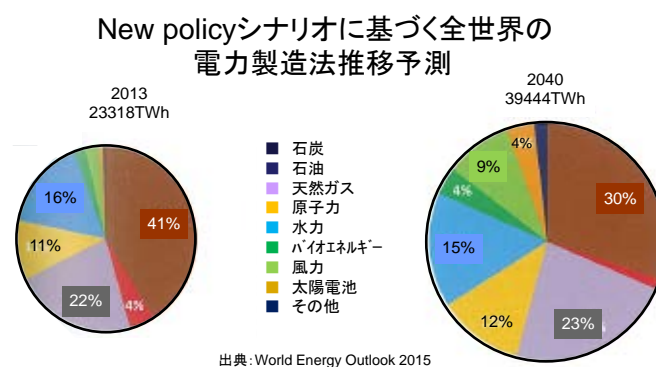


Figure 6-1-3 Expected energy supply by various resources based on the New policy Scenario

再生可能資源・エネルギーが期待以上に普及できない大きな理由は、それが導入されるべき既存の産業が巨大なインフラを築いており、しかもそれらの提供するエネルギーや商品が十分安いことにある。少なくとも、それらを代替・駆逐していくには同等程度の製品価値＝製造コストが必要になるが、多くの再生可能資源・エネルギーでは実現されていない。この技術的な障壁を超えない限り、気候変動問題の抜本的な解決策は生まれないはずである。エネルギー産業と同様、化石資源に関わりの深い化学産業にとって、これは当然真剣に取り組むべき課題である。化学産業の取り組むべき方向性として以下の三つを提案する。

① CFP 的視点で、よりましな化石資源である CH₄を如何に化学資源化するか？

近年、米国における非在来型の化石資源であるシェールガスの採掘技術革新によって、シェールガス、シェールオイルが在来型化石資源と十分競合できる水準になったことが起爆力となり、全体としてみると化石資源の低価格で入手しやすい状況は当面継続するとと思われる。こうした環境下、化石資源の中で単位エネルギー生成量あたりの CO₂ 排出量が最も小さい CH₄ を利用した新しい化学プロセス技術が、これまで主流であった石油化学に置き換わりうる環境は CH₄ の価格次第では実現可能なはずである。石油化学に対する

- 技術互換性（既設の巨大産業インフラとの折り合い＝ケンカせずにスッと入り込める）
- LCA 的視点での低 CO₂ 排出の実現
- 既存化学品に対し少なくとも同等の製造コストの実現

の 3 ボトルネック課題を解決することは規模的な観点でまず取り組むべきことであろう。

② Carbon Neutral に近いバイオマスからどのような化学品を作るか？

バイオマスを原料とする化学品は、原料が CO₂ と水を原料とする光合成によるものであるが、無条件に Carbon Neutral と思われる場合が多いようだが、実際には化学品に変換する以前の化学原料中間体（セルロース、グルコース、ヘミセルトース等）を得る工程での化学変換、分離、精製に大きなエネルギーを消費する（CO₂ 排出と等価）ことが多く、そうしたものは Carbon Neutral から遠い。また高付加価値の機能化学品を少量作るとは収益を追求する企業の研究としては良いが、これは CO₂ 排出削減という、バイオマスに本来期待していた本筋からずれてしまう。バイオマス原料として何を用い、どのようなプロセスでこういった化学品を作るかについては真剣に議論しなければならない。

③ 人工光合成という視点で可視光水分解による solar-H₂製造と CO₂からどのような化学品を作るか？

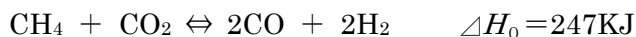
究極の再生可能資源の化学品製造という観点では、太陽光と水と CO₂ から自然界の光合成の生産性を凌駕すると同時に、大規模生産が可能でかつ経済的に利益を生むものでなければならない。自然界の光合成の太陽光変換効率は 0.2%程度とされている。これをどれほどまでに向上させると同時にどういう化学品をどういう化学プロセスで作るかを考える必要がある。

これらの中で検討を終了したものについては情報を公表できるが、一部の現在継続中の研究課題では機密性の観点から公表できないものもある。この観点から①については、具体的な研究課題とその研究結果について報告・議論する。②および③については詳細な研究内容については触れず、研究の必要性・方向性について検討中の研究課題について見解を述べたいと思う。

6-2 CH₄ と CO₂ を原料とする改質反応新触媒プロセスの開発

6-2-1 研究の背景

CH₄ と CO₂ を原料とした改質反応は、一般に “Dry Reforming” 反応と呼ばれ近年注目を集めている。この反応は反応式として次式のように示される。



化学物質にだけ着目すると CO₂ が CO に変換されており、CH₄ も無駄なく変換されているように見えるが、大きな吸熱反応であり、反応を進行させるには外部から大きな熱量を投入しての 800℃ 以上の高温が必要とされており、この外部から投与される加熱エネルギーを考慮して実際の LCA 的視点での CO₂ 排出量を考える必要があり、CO₂ を反応させる為に、反応した以上の CO₂ を排出することになりかねない。またこの H₂/CO=1 の組成は

- オレフィン合成： $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow$ オレフィン類 + H₂O
- 燃料合成（FT 反応）： $\text{CO} + 2\text{H}_2 \Rightarrow$ パラフィン類 + H₂O

に代表される生産量の大きい化学品製造には水素が不足している。

CH₄ の水蒸気改質の場合、 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H_0 = 205\text{KJ}$ に対して、

CH₄ の部分酸化は $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_0 = -37\text{KJ}$ と表現できる。

水蒸気改質は大きな吸熱反応であるが、H₂/CO=2 よりも過剰生成する水素は $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H_0 = -242\text{KJ}$ の反応を後段で実施することにより、吸熱反応をほぼ相殺することができる。 Figure 6-2-1 にこれまでに実用化または実用段階近くまで開発の進んだ幾つかの改質プロセスの特徴をまとめた。いずれのプロセスにおいても、吸熱反応を酸化反応と組み合わせて熱的に相殺するように工夫されている。

Table 6-2-1 Comparison of profiles of various reforming technologies

Type	Tubular Reforming	Auto Thermal Reforming	Combustion+ Reforming	Partial Oxidation
Reaction Scheme	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ Non catalytic combustion \Rightarrow Reforming	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ Catalytic combustion \Rightarrow Reforming	$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ Side Reaction $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Heat Supply	From outside	Autogenous supply by oxidation		
Outlet Temp. (°C)	750—950	900—1100	900—1100	700—900
Reaction Pres. (MPa)	1—4	2—6	2—4	—2
GHSV(hr ⁻¹)	Some 10 ³ s	Some 10 ³ s -Some 10 ⁴ s	Some 10 ⁴ s	Some 10 ⁶ s
H ₂ /CO ratio	0.5—4.8	1.0—3.8	1.0—3.8	1.8—2.1

しかしながら千代田化工の Simulation によればこれらのプロセス技術は Figure 6-2-1 に示すように CH₄ 使用量、CO₂ 排出量、建設費において大差がない。特に部分酸化は発熱反応であるので大きな Impact があって良さそうであるが、建設費としては Auto thermal 法に比較して 20% 近く削減できている一方、プロセス運転に要するエネルギー、CH₄ 使用量が殆ど同一レベルである。

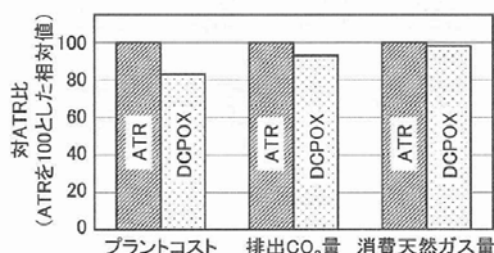


Figure 6-2-1 comparison of investment cost, process

energy and CH₄ consumption by technology

ATR: Auto thermal, DCPOX: Partial oxidation

CH₄ の部分酸化は Table 6-2-1 に示す通り CO 酸化、H₂ 酸化といった副反応が起こりうるし、水蒸気改質と完全燃焼を組み合わせたケースと区別が付きにくい。したがって反応成績だけでみると部分酸化と水蒸気改質の寄与率がどうなっているかが極めて重要である。Rh 触媒による部分酸化反応は GHSV が 10⁶ hr⁻¹ レベルというあまり類を見ないような非常に大きな線速で進行する。この高線速である為に酸化反応熱は反応系に生成ガスの保有エネルギーとして系外に排除されていると考えられる。すなわち、千代田化工が提案している Rh/ZrO₂-CeO₂+MgO 触媒は、本質的に部分酸化を主反応とする触媒系と考えられる。これに対し、現状の Dry Reforming 触媒は Ni 系、および Ru 系触媒が知られているが、酸化的改質を含んでおらず極めて大きな吸熱反応であり、また生成する H₂/CO=1 相当の比率はメタノール合成、FT 反応に繋ぐには H₂ 生成割合を大きくする必要がある。

すなわち Dry Reforming 反応をより魅力的なものにするには、この吸熱反応を発熱型部分酸化反応と同一温度領域で組み合わせて吸熱/発熱を相殺させ、真の意味で CO₂ を化学原料化することも一つの選択肢になりうる。したがって CO₂ 改質反応を部分酸化反応と同程度まで低温化することは十分に意義があると考えられる。

このような化学反応上の本質的ボトルネック課題がある一方、コークスガス (COG) の利用は Dry Reforming が吸熱反応であるにも関わらず、原料問題として有効に活用できる可能性がある。以下、そのロジックを説明する。

COG は石炭からコークスを製造する際の副生物であり、多少の組成変動幅はあるが H₂ を 60vol%、CH₄ を 30vol% 程度含有している。また得られるコークスと COG の重量比は 9:1 程度である。計算を単純化するために、(コークス+COG) の含量 100 g について考えてみる。この 100g の中には

コークス : 90 g ⇒ 炭素 (C) として 7.5 モル

COG : 10 g ⇒ CH₄: 8 g (0.5 モル) H₂: 2 g (1 モル) が含有されている、

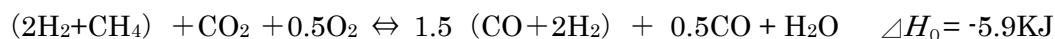
ここでコークスおよび COG の保有エネルギー量は、その燃焼エネルギーより

コークス : 7.5 × 395 = 2963 KJ、COG : 0.5 × 810 + 1 × 286 = 691 KJ なので

コークス側が全体の約 80% のエネルギーを保有している。これに加え燃焼による CO₂ 排出

量は、コークス側：7.5 モル、COG 側：0.5 モル となる。

CFP (Carbon Foot Print) という観点で、石炭からのコークス製造に要するエネルギーは生成物であるコークスおよび COG が保有するエネルギー比に分配されるべきなので COG の場合、 $0.5/(7.5+0.5) = 6.3\%$ 程度の寄与、すなわちコークス製造時の必要エネルギーの 6.3%という極めて小さなエネルギーが COG に分配されることになる。したがって COG はそのまま利用するのであれば、CFP 的視点では優れた資源であるといえる。実際、



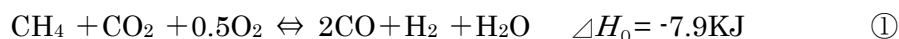
と表すことができ、ほぼエネルギーが相殺された状態で(5.9KJ は大きな値ではないという認識)、投入された CO₂ の 50%を合成ガス製造に寄与させることができると期待できる。

一方、CCS の技術開発が進んでおり、NEDO プロジェクトでは、将来的には 2 円/kg-CO₂ 以下の運転エネルギーコストを目標としており、貯蔵(Storage)を除いた捕集(Capturing)までであれば、より安価な CO₂ の利用が将来的には期待できる。石炭由来ではあるが水素を過剰に含有している COG と非常に安価な CO₂ から合成ガス (H₂/CO=2) を製造することは CFP 的観点と経済的観点を同時に満足できるものであると考えられる。

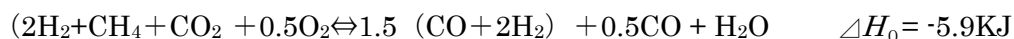
Dry Reforming は大きな吸熱反応である為高温ほど有利であり、一般的には 850℃以上で現実的とされており耐熱性の必要性から高級材質を必要とする。また改質反応は一般的には原料 CH₄ の供給形態の点で高压反応として実施される。部分酸化以外の吸熱型改質反応では、高压であることは高転化率を得るには不利な方向であるが、高級材質を使わざるを得ないという制約上、反応装置はコンパクトにする必要があり高压が好ましい。この平衡制約と建設費由来の経済性の trade-off の関係はあまり議論されていないが、本質的ボトルネック課題であるといえる。こうした観点からあるべき Dry-reforming プロセスは

- 一般的な反応器材質が使用できる適度な反応温度であること (低建設費)
- 未反応物の回収工程を考慮した moderate な反応圧力であること(高転化率)
- 上記 2 条件を満たしつつ十分な反応速度が得られる触媒であること(高生産性)

が求められる。したがってなるべく低温化したプロセスが好ましいことになり、結果的に Dry Reforming に酸化反応を組み合わせる



とすることで、この反応の低温化ができないかという視点で検討することとした。COG が原料であれば、これに 2H₂ が加わるので、上述の



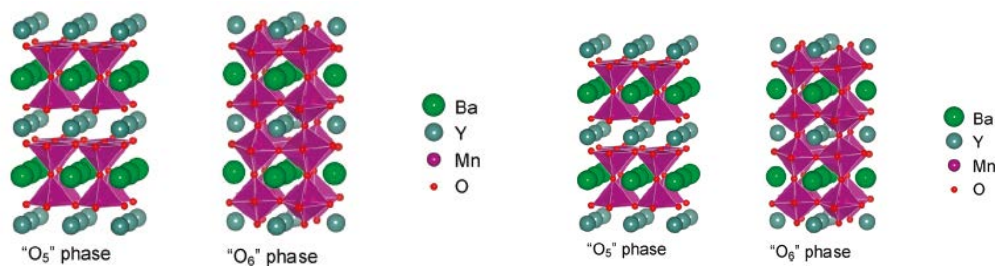
の反応によって CO₂ の資源化が可能になるというロジックである。

最終的には H₂ の補填を必要としない部分酸化+Dry Reforming の同一温度領域での反応プロセスを目指す、その前段階としては、生成する H₂/CO 比が低くても構わない①式の部分酸化型 Dry Reforming の低温活性型触媒系を探索することとした。

この研究課題とは別に無機機能性材料探索として共同研究を実施していた本橋教授 (現在、神奈川大教授、研究当時は北海道大学准教授) から提案されたダブルペロブスカイト

構造を有する BaYMn_2O_5 は、その酸素吸蔵能力（Oxygen storage Capacity : OSC）が母材料重量に対して 3.75wt%であり、公知の $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ の 2.8wt%を凌駕する。また酸素の吸収・脱離のリサイクル実験の結果(500℃で酸素吸蔵 \leftrightarrow 5% H_2/Ar の繰り返す)として 200 回のリサイクル試験で全く性能が低下しなかった。同様に共同開発したブラウンミラーライト構造を有する $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ の OSC は 3.3wt%であり、同様のリサイクル試験（500℃にて $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{N}_2$ にてリサイクル）においても極めて優れた安定性を示した。この二つの構造を Figure 6-2-2 に示す。 また BaYMn_2O_5 の高温での O_2 吸収脱離リサイクル試験結果を Figure 6-2-3 に示す。

これらの化合物はこれまで触媒担体として利用されたことは調査した限り確認できなかったが、500℃近辺で酸素の吸着・脱離特性の応用展開として有効であれば非常に興味深い。一方、酸化的改質に有効な触媒の担体として $(\text{ZrO}_2+\text{CeO}_2)+\text{MgO}$ が 700℃以上において Rh 触媒との組み合わせで有効に機能しているという触媒も前述の通りである。したがって、これらの複合酸化物が、Dry Reforming 反応の低温化に有効かという視点で酸化的改質反応用触媒として可能性を検討することとした。



(a) ダブルペロブスカイト構造 BaYMn_2O_5

(b) ブラウンミラーライト構造 $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$

Figure 6-2-2 Structure of mixed oxide crystal having large oxygen storage capacity

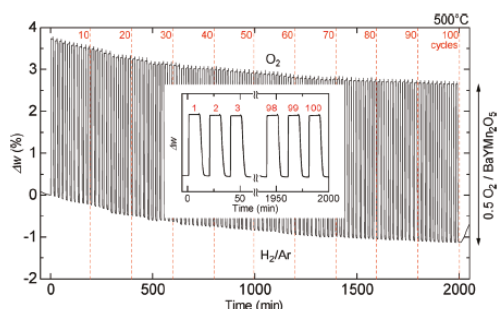


Figure 6-2-3 Stability of BaYMn_2O_5 by intake/release of O_2 at 773K

The gas flow was switched every 10 min. from O_2 to 5% H_2 diluted Ar and vice versa

6-2-2 実験方法

6-2-2-1 触媒調製

以下に代表的な触媒の調製例を3つ示す。

● Ni 担持 BaYMn₂O₅

① BaYMn₂O₅ の合成

各酢酸溶液を所定量はかり取り、脱塩水に溶解させて混合水溶液を調製した。この混合水溶液を蒸発乾固し、空気雰囲気化で 350℃にて 1 時間の仮焼成を実施した。この仮焼成物に対し 10wt%相当のクエン酸を溶解させたエタノール溶液を加え、乳鉢で粉碎混合後、窒素雰囲気にて 950℃で 12 時間焼成して目的物を得た。

② Ni 担持

得られた BaYMn₂O₅ を硝酸 Ni 水溶液に含浸し、蒸発乾固後、空気流通下で 700℃にて 2 時間焼成して目的の触媒を得た。

● Ni 担持 Ca₂AlMnO₅ の合成

① Ca₂AlMnO₅ の合成

各硝酸塩を所定量はかり取り、脱塩水に溶解させて混合水溶液を調製した。この混合水溶液を蒸発乾固し、空気流通下、1000℃にて 5 時間の仮焼成を実施したのち、さらに 1250℃にて 5 時間追加焼成し目的物を得た。

② Ni 担持

得られた Ca₂AlMnO₅ を硝酸 Ni 水溶液に含浸し、蒸発乾固後、空気流通下で 650-700℃にて 2 時間焼成して目的の触媒を得た。

● Ni 担持 Mg_pAl_qMn_rO_x

① Mg_pAl_qMn_rO_x の合成

各硝酸塩を所定量はかり取り、脱塩水に溶解させて混合水溶液を調製した。この混合水溶液を蒸発乾固後、空気流通下で 850℃にて 5 時間焼成して目的物を得た。

② Ni 担持

Ni 担持量を規定して、上記の二つの触媒と同様の操作で触媒を調製した。

これ以外の Ni/Al₂O₃、Ni/MgO、Ni/CeO₂ 触媒については Al₂O₃ として JRC-ALO2(比表面積 285m²/g)、MgO は水酸化マグネシウム(キシダ化学)を空気流通下で 800℃にて 2 時間焼成したもの、CeO₂ として JRC-CEO2 (比表面積 123m²/g) のものを用いて上述の方法に準拠して触媒を調製した。

6-2-2-2 反応評価

● Dry-Reforming 反応

触媒 0.1g をガラス反応管に充填し、前処理として 750℃、1 時間の H₂ 処理を行った。前処理後、反応温度を所定温度に設定し、CH₄/CO₂=1 の混合ガスを 10cc/min. 流通させた。経過時間ごとに発生ガスを 1 時間テトラバッグに捕集し、マイクロ GC 分析で CH₄ 転化率

および CO/H_2 比を求めた。反応温度の影響については $600\sim 800^\circ\text{C}$ まで昇温させながら各温度での触媒性能を分析した。

● 酸化的 CO_2 改質

酸素含有の原料ガス供給を行う場合は、 CO_2 に酸素(空気)を混合した後に CH_4 ガスと混合するように配置し爆発危険性を回避した。また万一反応管内で CH_4 の燃焼・爆発が起きても燃焼が継続しないように消炎径を考慮した空隙充填を実施した。 800°C の CH_4 の消炎径が 1.5mm であることからアルミナ顆粒 ($0.6\text{--}1\text{mm}$) を 5g 、触媒層入口側に充填した。触媒との境界には石英ウールを少量敷いた。

6-2-2-3 CO_2 -TPD

Mg_4AlO_x と $\text{Mg}_4\text{AlMnO}_x$ それぞれ 95mg に対してカーボンブラック 5mg を添加し、よく混合した資料に対し、 CO_2 と N_2 の混合ガス (CO_2 : $1\text{cc}/\text{min}$ 、 N_2 : $9\text{cc}/\text{min}$) を流通させながら、 $25^\circ\text{C}/\text{min}$ で 800°C まで昇温し、そこで 2 時間保持した。この間の重量変化を測定した。

6-2-3 結果と考察

6-2-3-1 $\text{Ni}/\text{BaYMn}_2\text{O}_5$ 触媒による Dry Reforming 反応

Figure 6-2-4 に各種の担体に担持した Ni 触媒の Dry Reforming 活性の比較を示す。図から BaYMn_2O_5 が特に 600°C 程度の低温域で活性を示すこと、および $600\sim 800^\circ\text{C}$ の広い温度領域で $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 程度で安定している点は重要である。低温域では活性が低いため CO_2 転化率は低い。このため、生成した水素は $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ の逆シフト反応により消費されてしまう。低い温度で H_2/CO 比が 2 に近いことは BaYMn_2O_5 がこの逆シフト反応を抑制していることになり、 Al_2O_3 や MgO を担体とした場合にはない特徴である。なお CeO_2 担体では炭素析出が激しく、反応開始後 1 時間程度でコークの成長により反応器内部で閉塞し反応を継続できなかった。このような BaYMn_2O_5 の特性に着目して 8 時間程度の連続運転を 750°C にて実施したところ、転化率 70%程度、 $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 程度で安定に推移した。

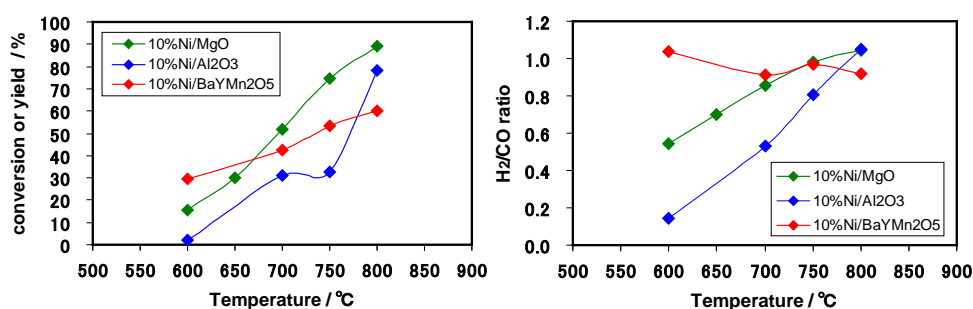


Figure 6-2-4 Comparison of catalytic performance of dry reforming by Ni/support

そこで Ni/BaYMn₂O₅ について性能最適化として触媒粒子径等について検討したところ、触媒の微粒子化による活性向上効果が確認できたので、この微粒子化した触媒を用いて 600℃での反応、触媒量を増やしての転化率の向上検討、Ni 添加量の最適化検討を実施したが、600℃では炭素析出が起り、8 時間程度で閉塞し反応を継続できなかった。3wt%Ni/BaYMn₂O₅ を用いた評価結果を Figure 6-2-5 に示す。その結果、緩やかな活性低下が確認され、開始後 8 時間程度で閉塞が起っている(急激なカーボン析出で見かけ転化率は向上するが、H₂、CO の収率は低下している)。

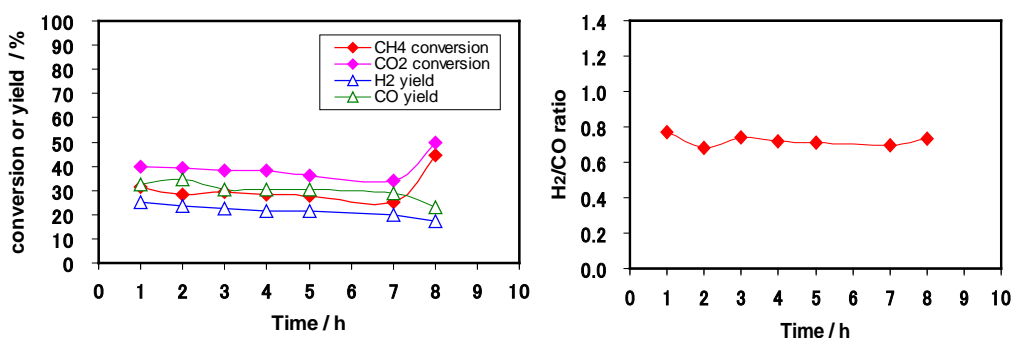


Figure 6-2-5 Catalytic performance of Ni/ BaYMn₂O₅ at 873K

反応温度を低温化するためにはこのカーボン析出の抑制が鍵となる。そこでカーボン析出抑制に有効とされるアルカリ土類金属イオンの添加を検討した。具体的には理論量の BaYMn₂O₅ に対し Ba として定められた過剰量を添加して混合水溶液から触媒を調製した。

Figure 6-2-6 に 750℃での Ba として 0.3%過剰の触媒の活性評価を示す。また Table 6-2-2 に Ba 過剰量を変化させた場合の反応結果をまとめた。その結果、750℃においては Ba を過剰に添加することによって活性が向上すると同時に、活性は安定し、かつカーボン析出が抑制できた。また過剰量を大きくするほどその効果が大きいことがわかった。

しかしながら量論組成の触媒において、反応後大きな重量変化が確認された。これは XRD 分析の結果、BaYMn₂O₅ が分解し、BaCO₃、MnO₂ 等を生成していることに起因していることが判明した。この原因と工業触媒候補としての妥当性については後述する。

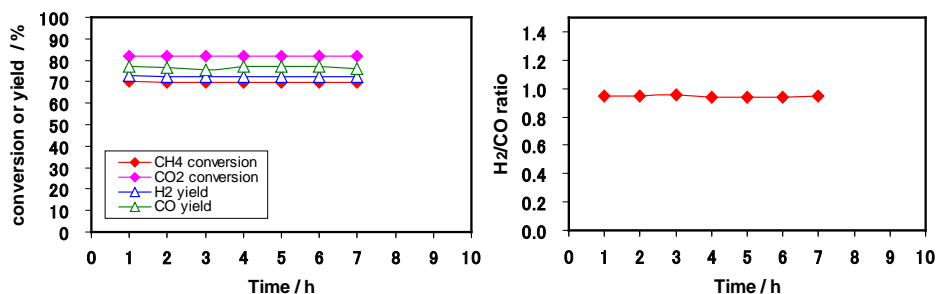


Figure 6-2-6 Catalytic performance of 3%Ni/ Ba0.2-BaYMn₂O₅ at 1023K

Table 6-2-2 Effect of excess Ba addition to the catalytic performance and to carbon deposition

試料	反応温度 / °C	反応時間 / h	重量減少量 / %	析出炭素量 / g/g-cat
3%Ni/Ba _{0.2} -BaYMn ₂ O ₅	750	7	6.6	0.066
3%Ni/Ba _{0.8} -BaYMn ₂ O ₅	750	4	1.3	0.013
3%Ni/Ba ₂ -BaYMn ₂ O ₅	750	7	1.0	0.01
3%Ni/BaYMn ₂ O ₅	750	8	25	0.25

このように Ba を過剰添加することによって高活性が発現かつ安定化し、さらにカーボン析出が抑制された。そこでこの効果が 600℃でも発現するかについて検討した。結果を Figure 6-2-7 に示す。

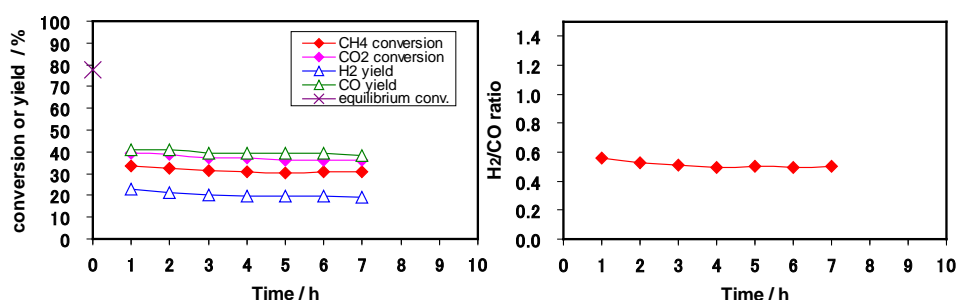


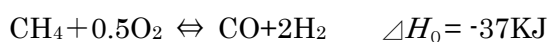
Figure 6-2-7 Catalytic performance of 3%Ni/ Ba_{0.2}-BaYMn₂O₅ at 873K

その結果、600℃においては、CH₄転化率は30%程度と低く、量論組成の触媒と同程度であり、しかも緩やかな活性低下が確認された。さらに H₂/CO 比も 0.6 程度であり、改質反応で生成した H₂が Water gas シフト反応の影響で消費されていることが強く示唆される結果となった。すなわち、単純な Dry Reforming 反応においてこの触媒系での低温化には限界があると結論した。

6-2-3-2 Ni/ BaYMn₂O₅ 触媒による酸化的 CO₂ 改質反応

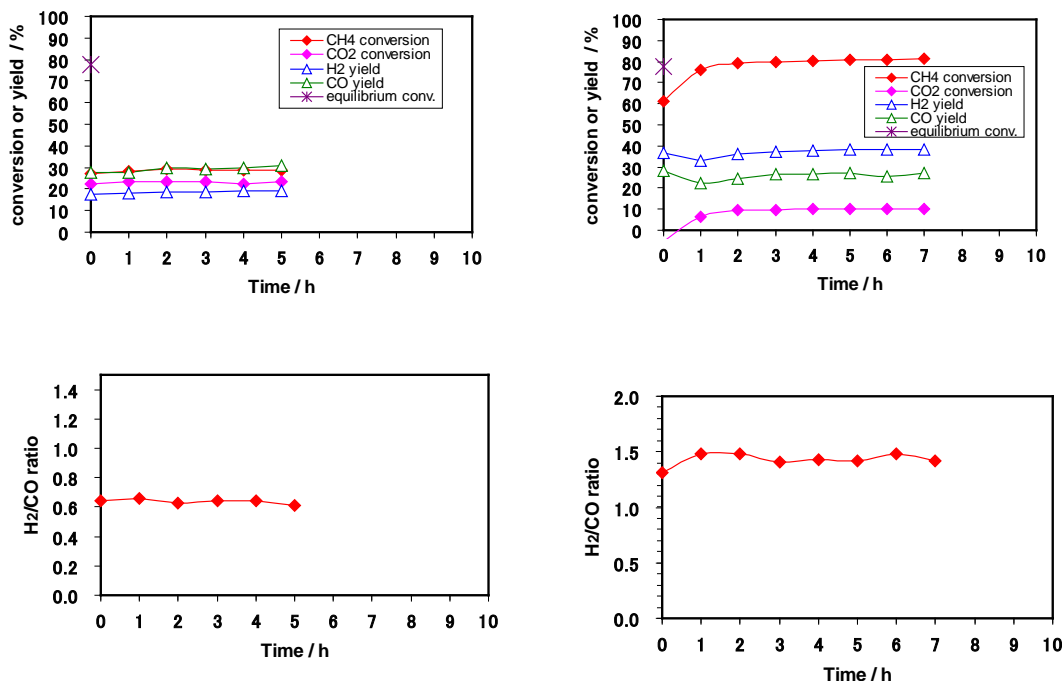
そこで BaYMn₂O₅ の 500℃付近での他に類を見ない酸素の吸収・脱離特性に着目して、単純な Dry Reforming ではなく酸化反応を組み込んだ形式を検討することとした。前述したとおり CH₄の水蒸気改質は後段の酸化反応と組み合わせて工業化されている。

部分酸化反応は



であり、この小さな発熱を伴う部分酸化反応だけで進行するのが理想的である。この部分

酸化反応と Dry Reforming と組み合わせとして、酸素の導入量（純酸素として導入）を変えた 600℃での反応結果を Figure 6-2-8 に示す。



(a) CH₄:CO₂:O₂=5:5:0.5 (cc/min)

(b) CH₄:CO₂:O₂=5:5:3 (cc/min)

Figure 6-2-8 Effect of O₂ concentration to oxidative CO₂ reforming

by 3%Ni/BaYMn₂O₅ at 873K

酸素導入量が少ない状況では、通常の活性、選択率ともに Dry Reforming とほとんど変わらない結果だが、酸素導入量を部分酸化に必要な当量程度まで増加させると、CH₄ 転化率向上、CO₂ 転化率低下、H₂/CO 比が向上し、Dry-Reforming よりも部分酸化反応が優先するような結果となっている。これは BaYMn₂O₅ が CH₄ の低温部分酸化に有効である可能性を示唆していると考えられる。しかしながら CO₂ 転化率が低くなっている原因については、部分酸化ではなく CH₄ の燃焼反応 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_0 = -810\text{KJ}$ によって生成した H₂O と CH₄ による水蒸気改質が優先的に進行したのではないかと考えることもできるのでこの段階での反応機構を特定することはできないと考えた。

一方、工業触媒プロセス的な視点で見ると、600℃という温度は反応器材質の水素脆性という点では中途半端で、脆化の起こりやすい温度域にあたる。逆に 700℃以上の高温が好ましいということで化学エンジ会社は高温での反応を採用しているということが幾つかの会社をヒヤリングして判った（情報の詳細については開示できない）。前述のように部分酸化的改質も実質的に 750℃以上で実施されているので許容できる反応温度として 750℃での実験結果を Figure 6-2-9 に示す。

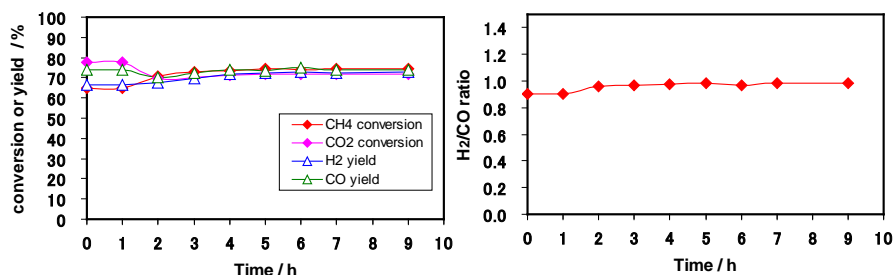


Figure 6-2-9 Oxidative CO₂ reforming catalyzed by 3%Ni/BaYMn₂O₅ at 1023K

CH₄:CO₂:O₂=5:5:2.5(cc/min)

Figure 6-2-4 との比較によって、この温度では CH₄ 転化率、CO₂ 転化率が単純な Dry-reforming に比較して 58%程度から 70%と明らかに向上していることに加え、H₂、CO は、ほぼ 100%選択率で得られている。CO₂ 転化率が CH₄ 転化率と同一ということは、いわゆる Dry Reforming のみが進行していることに見えるが、生成物中に O₂ が残存していないことから、部分酸化がきれいに進行したとも考えられるが、その場合、H₂/CO 比は 2 に近づいてよいはずであるがそうではなく 1 に近い。完全酸化によって生成した H₂O によって水蒸気改質反応が一部進行する可能性はあるが、大部分は Dry Reforming であり完全酸化によって吸熱反応が補償されたと考える方が妥当であろう。すなわち BaYMn₂O₅ 担体では 750℃において Dry Reforming と完全酸化反応の双方が反応成績に関与していると考えられる。水蒸気改質にせよ Dry Reforming にせよ一般的には 900℃以上で運転されることが多いので 750℃程度の温度で CH₄ 転化率を 100%近くまで向上させることができれば触媒プロセスとしては意義がある。

ところで、BaYMn₂O₅ は量論比の担体は BaCO₃ 等に分解し、大きく重量変化していることを前述した。この現象は残念ながら Ba 過剰添加系でも確認された。BaCO₃ の熱分解温度は 1740℃(9MPa)であり、CO₂ を基質とする Dry Reforming 条件では、一旦生成した BaCO₃ は分解しない。副反応による水の生成、それによる BaYMn₂O₅ の加水分解が多少進行すれば、結晶組成からのずれることにより構造破壊が進行すると考えられる。この段階で 1000 時間の触媒寿命試験を実施し、その安定性は確認できたが、触媒組成が変化しているのは事実であり、実機レベルでの長期の触媒寿命および信頼性という視点は材料の安定性、構造の確定性という点から使いづらい。そうした理由から BaYMn₂O₅ と同等以上の触媒性能と安定性を有する複合酸化物担体を酸素吸蔵能 (OSC) の大きな複合酸化物から探索することとした。

6-2-3-3 酸化的 CO₂ 改質反応に適した複合酸化物の検討

上記のような観点から大きな OSC を示す各種材料に着目してその触媒性能を検討した。

具体的にはブラウンミラーライト型の $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ 、 CaMnO_3 、 MnWO_4 、 $\text{Mg}_p\text{Al}_q\text{Mn}_r\text{O}_x$ 等を幅広く検討したが、比較的高い性能、良好な性能を示した複合酸化物の触媒性能と長期安定性を Figure 6-2-10 に示す。

その結果、 $\text{Ni/Mg}_4\text{AlMnO}_x$ 触媒が特異的に 200 時間にわたって CH_4 の平衡転化率（約 98%）に到達しそのまま安定活性を維持できることが判った。

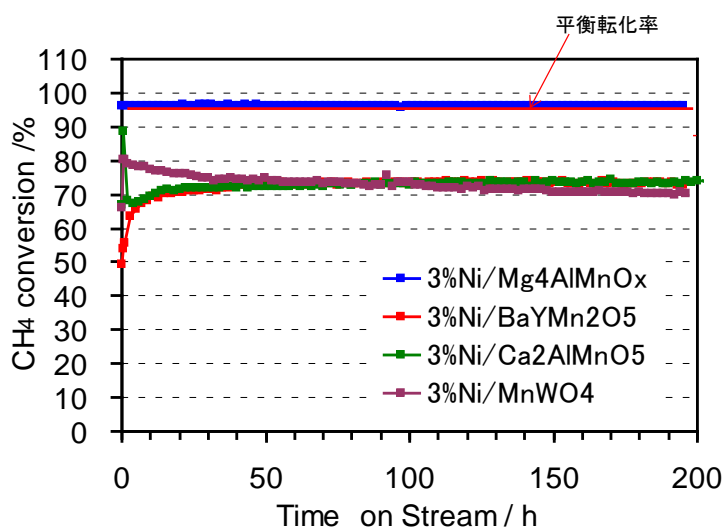
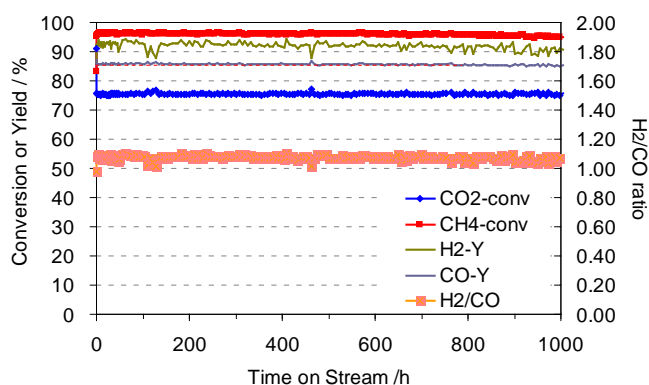


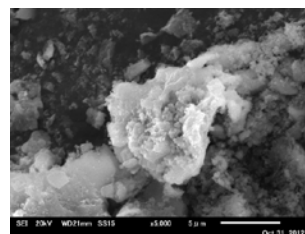
Figure 6-2-10 Comparison of mixed oxide as a support of Oxidative CO_2 reforming

$\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2=5:5:1(\text{cc}/\text{min})$, Reaction Temp. : 1023K

さらにこの触媒を用いて反応時間を 1000 時間に延ばした場合の具体的な反応成績と、反応後の触媒の SEM 写真を Figure 6-2-11 に示す。その結果、反応後の触媒の SEM 写真から全く炭素析出が起こっていないことが確認できた。



(a) Catalytic Performance of 3%Ni/ $\text{Mg}_4\text{AlMnO}_x$



(b) SEM-image of catalyst after 1000 hours

Figure 6-2-11 Catalytic stability of $\text{Ni/Mg}_4\text{AlMnO}_x$

Reaction Temp 1023K, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2=5:5:1 (\text{cc}/\text{min})$

この結果から Ni/Mg₄AlMnO_x 触媒は 750℃という温度領域において、他の候補触媒に比較して、特異的に CH₄ および CO₂ を高転化率で CO/H₂ に転換しておりコーク析出も認められないことが確認できた。また Mg₄AlMnO_x の構造は XRD の結果より反応後も変化していないことが確認できた(特定結晶構造には帰属できない。非晶質ではなく幾つかの複合酸化物の混合状態と考えるべきだろう)。

6-2-3-4 アルカリ土類金属の役割

この Ni/Mg₄AlMnO_x 触媒の安定性と高活性（～低温活性）は何に起因するのだろうか？
まず安定性について考える。アルカリ土類金属炭酸塩の分解温度は、以下のようである。

MgCO₃ : 600℃、CaCO₃ : 1339℃(10.2MPa)、BaCO₃ : 1740℃(9MPa)

即ち、MgCO₃ が特異的に低く、想定している改質反応温度よりも低く、たとえ炭酸塩が生成してもこれは反応条件下では分解してしまう。したがって Dry Reforming 条件下では MgCO₃ は存在しえない為、安定な複合酸化物として存在しやすいと考えられる。実際の構造が特定できないので可能性のある仮説として Mg は他のアルカリ土類金属に比較してイオン径が小さく、同一の結晶構造内での同系置換という状況を考えれば一定の空間内に収まりやすいと考えられる。

一方高活性の要因はどうだろうか？ 低温で反応が進行する為には、より小さな活性化エネルギーで反応が進行する触媒であることが前提になる。活性化エネルギー変化は

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

で表され、右辺のエンタルピー項が小さい、エントロピー項が大きければ活性化エネルギー変化は小さくなる。Dry Reforming は吸熱反応である為、エンタルピー項には期待できない一方、この反応は $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \Rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ のように分子数が増加するエントロピー増大型の反応である。したがってこのエントロピー増大を促進するような触媒設計は高活性化に寄与できると考えることができる。

Mg₄AlMnO_x は他の BaYMn₂O₅ や Ca₂AlMnO₅ に比較して結晶中の嵩高いアルカリ土類金属イオンの構成比率が高く、結晶構造の空隙率が高い。したがって他の結晶構造よりも無理なく CO₂ を拘束できるのではないかと考えられる。一方 CH₄ の活性化は Ni 触媒によって進行するが、Ni 触媒と Mg₄AlMnO_x の組み合わせによってエントロピー増大型の反応が円滑に進行するのではないかと推測している。Dry Reforming 用の触媒としては MgO 等のアルカリ土類金属を含む酸化物が好適とされている。その具体的な役割について言及した解釈は殆どみられないが、上述のように CO₂ の捕捉機能という観点でみると合理的ではないだろうか？

この Mg の役割についての仮説の妥当性を検証するための実験として Mg-Al-Mn-O 系の触媒の構成比を変えた各種の触媒を調製し、Mg 含有量と触媒活性および触媒安定性について評価・比較した。反応条件として

触媒 0.025g(0.2-0.6mmφ 打錠品)、反応温度 750℃、CH₄/CO₂ = 5/5 ml/min、20 時間ライ

フト、通常の 4 倍の供給負荷をかけ、活性差、安定性差を見やすくした。

結果を Figure 6-2-12 に三角図として示す。活性に着目すると、最適組成範囲 (mol 分率) として $0.3 < \text{Mg} \leq 0.9$ かつ $0.1 \leq \text{Al} < 0.7$ または $0 \leq \text{Mn} < 0.2$ であり、Mg が過剰に存在し、相対的に Al が少ないか、それを補償する Mn が適量存在することが必要である。Mg の過剰量存在は必然のように見える。一方、触媒の安定性に着目すると、最適組成範囲 (mol 分率) として $0.5 < \text{Mg} \leq 0.9$ かつ $0.1 \leq \text{Al} < 0.7$ か $0 \leq \text{Mn} < 0.2$ であり、やはり Mg 過剰の系が優れている。

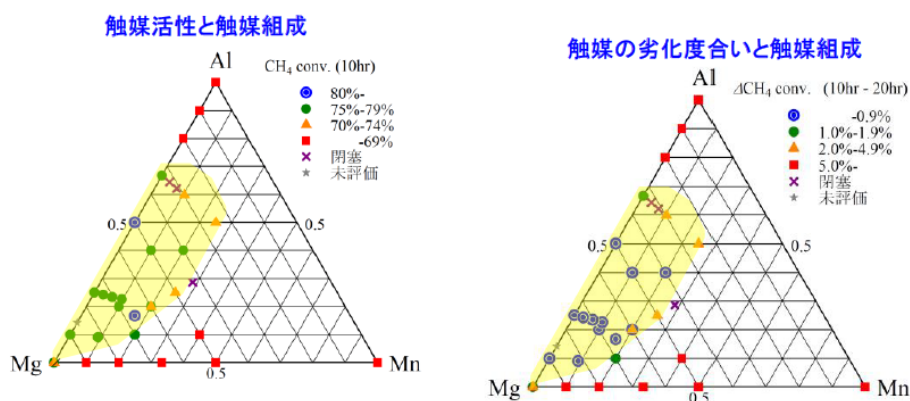


Figure 6-2-12 Relationship between element composition and activity/stability of catalyst

一般的にアルカリ土類金属の添加は改質触媒の安定性向上に寄与するとされているが具体的な寄与・反応機構について言及されていることは少ない。前述した過剰の Mg の存在が活性の向上、安定性の向上の双方に寄与していることは、この組成比を変動させた実験によってもその妥当性が裏付けられたと考えている。繰り返しになるが、Dry Reforming は大きな吸熱反応なので、エンタルピー的な観点では進行しにくいと考えられるが、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ と分子数が 2 倍になるエントロピー的には極めて有利な反応である。したがって、塩基点に捕捉された CO_2 が CH_4 との相互作用で中間体を形成する過程が反応律速であれば、その頻度を大きくすることが活性向上につながると考えることができる。エントロピー増大型の反応における触媒設計のコンセプトとして独自性の高いものであると考えている。

6-2-3-5 反応経路について

次に、Ni/Mg₄AlMnOx 触媒系での具体的な反応経路について考察する。CH₄ と CO₂ の転化率差は CH₄ の Dry Reforming に加え、部分酸化または完全酸化が同時進行していることによると考えられるが、H₂/CO 比がほぼ 1.0 に近いとはいえ H₂ > CO であることから、完全酸化の寄与はあまり大きくなく Dry Reforming の H₂/CO=1 と部分酸化の H₂/CO=2 の分

配によって H_2/CO 比が決定されていると考えるべきであろう。したがって転化率差を Dry Reforming と部分酸化の二つの寄与に分配すると、 CO_2 転化率 75%、 CH_4 転化率 98%の場合、 CH_4 転化率 98%は Dry Reforming：部分酸化=75%:23%程度の寄与となり、ほぼ 3:1 程度に分配されると考えることができる。

同様の実験を $Ni/BaYMn_2O_5$ 系で実施した場合、 CO_2 転化率 60%、 CH_4 転化率 75%、 $H_2/CO=1$ であったことから、この場合の Dry Reforming:部分酸化=60%:15%と割り振ることもできるが、前節で議論したようにこの触媒系は Dry-Reforming 完全酸化の組み合わせと考える方が妥当性が高い。複合酸化物の種類により、Dry Reforming、部分酸化活性、完全酸化の寄与の大きさ、割合が異なると考えられる。

6-2-3-6 工業的なプロセス運転条件の検討

この研究を実施していた当時は、 CO_2 をどうやって資源化するかに主眼があり、またプロジェクトの検討期間に制限があった為、この条件検討はここまでであったが、 O_2 導入量を増やして $CH_4:CO_2:O_2=2:2:1$ の割合まで増やし、部分酸化の寄与率の上限がどれほどまでか確認する必要がある。この寄与が大きければ Dry Reforming の大きな吸熱反応を反応器の内部で酸化反応と組み合わせることが可能になり、ある程度相殺できることになる。

一般的な CH_4 改質反応は天然ガスから直接、あるいは LNG を原料とする為、結果的に 2～3MPa 程度の加圧条件で実施されるのが通例であり、これにより結果的に反応器が小型化されることになり、高温耐久性を示す高級材質の使用量を減らすことができている。

これに対し COG はほぼ常圧である為、同様の理由で反応器を小型化するためにある程度の加圧は必要になる。Figure 6-2-13 に加圧条件での平衡転化率のシミュレーション結果を示す。

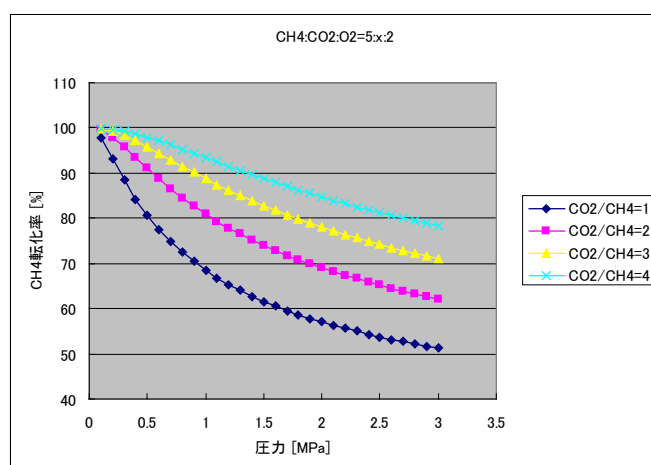


Figure 6-2-13 Dependency of CH_4 conversion to reaction pressure

Simulation result at 1023K

CO₂ 過剰系は高い CH₄ 転化率を得るには有利だが、それでも 90%以上の転化率を得るには CO₂/CH₄ > 2 かつ圧力 > 0.5MPa が必要になると考えられる。0.5MPa 程度の加圧条件であれば圧縮機の購入コスト、またその運転エネルギーもそれほど大きくない。

Figure 6-1-14 に 0.5MPa, 750°C, CO₂/CH₄=1 での Ni/Mg₄AlMnO_x の反応結果を示す。100 時間の連続反応では全く活性低下が認められず安定した生成物分布を維持できることが確認できた。天然ガスを CH₄ 源と考えた場合、一般的な水蒸気改質を実施しようとする場合とは異なり、CO₂ の使用、O₂ の使用が必要になるので、それらの分離・圧縮工程に必要なエネルギーの負担を考えると CH₄ の圧力を多少下げて、全体のエネルギー使用量を小さくする場合の方が合理的だと考えている。そのような観点からこの 0.5MPa という加圧系での反応はある程度、工業化時の圧力に近いのではないかと思う。但しこの CO₂/CH₄=1 の条件では CH₄ 転化率は 80%程度とほぼ前述した平衡転化率に達しており、20%程度の CH₄ が反応後に残存する状況である。工業的な観点からは、後述する CO₂ 過剰系にして CH₄ 転化率を向上させる手法、あるいは分離膜によって未反応 CH₄ と CO+H₂ 混合ガスを分離するといったプロセス上の追加措置が必要となる。

理想的には CH₄ の低温部分酸化による H₂/CO=2 の合成ガス製造が求められるが、現状の Ni/Mg₄AlMnO_x 系の触媒では部分酸化よりも Dry Reforming の寄与が大きく、理想形には到達できていないが加圧条件下でも触媒のコーキング劣化は抑制できたということは工業的な観点からは十分に評価できる。現実的にこの触媒を工業的に使うとすれば CH₄ の転化率を 100%近くまで向上させる何らかの工夫が必要になる。

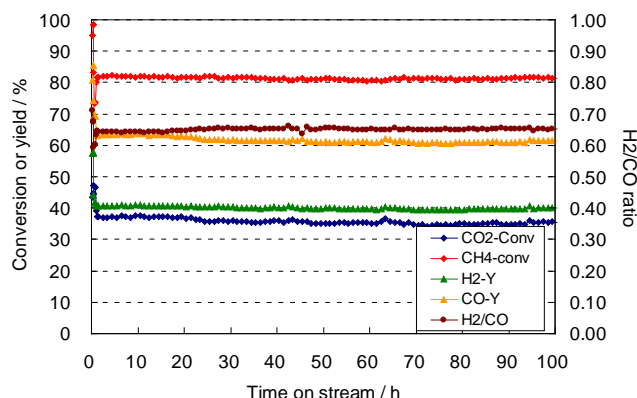


Figure 6-2-14 Catalytic performance of Ni/Mg₄AlMnO_x under pressurized condition

Cat. MD-01(量産試作品): 1.5%Ni/Mg₄AlMnO_x:1g、φ0.6-1mm

反応条件 : CH₄/CO₂/O₂=33.3/66.6/7.0 ml/min, GHSV~3000hr⁻¹

反応温度 750°C (触媒層下部) 反応圧力 0.5 MPaG

そこで CO₂ 過剰雰囲気での Dry Reforming 反応を実施した。Figure 6-2-15 に結果を示

す。(反応温度 750℃)

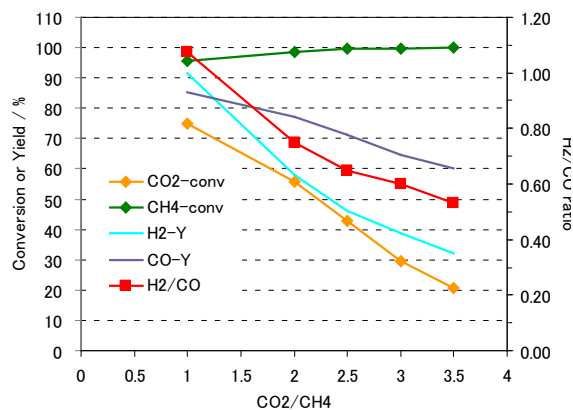


Figure 6-2-15 Effect of CO₂/CH₄ ratio to catalytic performance of 3%Ni/BaYMn₂O₅

その結果、CO₂/CH₄比を向上させることにより CH₄をほぼ 100%近くまで押し切ることが可能になった。特に CO₂/CH₄=2 の条件で 200 時間の寿命試験を実施したところ、CH₄押し切りレベルの 99%転化率が維持され安定であることが判り、工業化時のプロセス運転上、現実的な反応条件を得ることができた。

6-2-3-7 Mn の役割

この Ni/Mg₄AlMnO_x 触媒における Mn の役割について考察する。酸化反応および Coking 抑制との関与を明らかにする為に、CO₂-TPD を用いて Mn の存在が O₂ 非存在下でのカーボンの分解に関与するかを調べた。その TPD スペクトルを Figure 6-2-16 に示す。

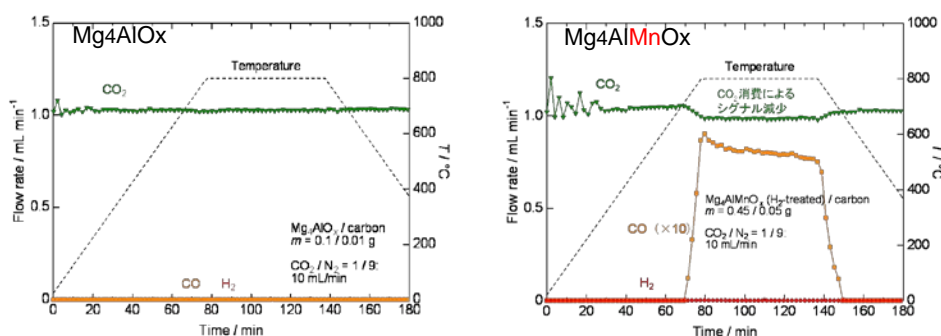


Figure 6-2-16 Comparison of Carbon decomposition activity of mixed oxide with or without Mn

驚くべきことに、酸化物中に Mn が存在することにより Mg₄AlMnO_x は Ni 無しで単独に

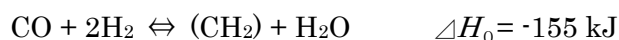
O₂ 非存在下で、CO₂によりカーボンを酸化分解する触媒能を有することがわかった。

酸素の存在下でのカーボン質の燃焼も当然起こりうるが、この酸素非存在下でのカーボン質の CO₂ 分解は興味深い特徴であり、あまり知られていない現象である。これが Ni/Mg₄AlMnO_xのすぐれた触媒安定性に寄与していると考えられる。またカーボン析出により劣化した触媒は CO₂ 富化条件での処理によって再生可能であることを示唆している。(このことは実際、スケールアップした実験で確認したがここではこれ以上言及しない)

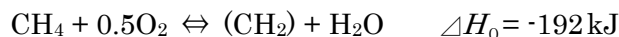
6-2-4 まとめと今後の検討の方向性

中程度の温度領域において大きな酸素の吸収脱離能を有する結晶性複合酸化物に担持した Ni 触媒によって、CH₄と CO₂からの Dry Reforming 反応、および酸化的 CO₂ 改質反応によって H₂、CO を比較的低温で製造可能な触媒について検討した。特に 750℃というそれほど高くない反応温度において Ni/Mg₄AlMnO_xを触媒として非常に高い活性、安定性を有する触媒を開発し、触媒構成成分の役割について明らかにした。

しかしながら、750℃という温度は従来の改質反応に比較して 200℃程度は低くなっているが、反応器材質という観点では高級材質の使用が求められる領域であり、中途半端な反応温度である。水素脆性の観点からも好ましいのは 500℃以下の温度領域である。また得られた合成ガスからのオレフィンの合成反応は



という発熱反応であり、さらに CH₄からの一貫反応として表記すると



と発熱反応になるので、改質反応を経由しない部分酸化反応が低温で進行する触媒を開発できればプロセスのエネルギー使用量の抜本的削減という意味で大きなインパクトがある。近年、強酸性型のアルミノシリケートゼオライトに Cu、Ni、Fe 等を担持した触媒が 300℃以下での CH₄の部分酸化による CH₃OH の製造の可能性があるとの幾つかの報告例がある。それらによると、例えば Cu/モルデナイト触媒においては Cu の 2 核クラスターが強酸性ゼオライトの Al-O-Si の無機配位子場上に形成され、メタンモノオキシゲナーゼ様の構造を形成しており、これが CH₄の活性化を可能にしているとしている。第 3 章で記載したシクロヘキサノンの酸化的開裂反応で Fe 担持強酸性アルミノシリケート (USY) が有効な触媒であることを紹介した。また自動車排ガスに含まれる NO_x の分解触媒として Cu/SAPO 系、あるいはアルミノシリケートを SCR 触媒として実用化してきた実績・知見から、特定の遷移金属イオンを強酸性アルミノシリケートに担持した触媒が CH₄の部分酸化に有望であろうということは合理性があると考えている。

しかしながら多くの報告例での CH₃OH の収率は極めて低い。部分酸化反応生成物である CH₃OH は酸素存在かでより高収率を求めようとしても、CH₃OH 自身の反応性が高すぎるため、逐次酸化 (= 完全酸化) の影響を受けやすいと考えられる。CH₃OH をより安定な形態、たとえば CO+2H₂ への改質反応に変えていく仕組みを組み合わせることが有効では

ないかと考えている。実際、 CH_4 活性化に有効なアルミノシリケートは CHA 構造、MOR 構造等の 8 員環細孔を有するものが大半であるが、低収率の域をでない。8 員環細孔径と CH_3OH の分子サイズを比較すると、 CH_3OH の細孔外への移動は束縛されやすく逐次酸化を受けやすいと考える。細孔内で CH_4 の CH_3OH への部分酸化、 CH_3OH の $2\text{H}_2/\text{CO}$ への改質反応が近傍で進行する触媒が有効ではないかと考えられる。この概念図を Figure 6-2-17 に示す。

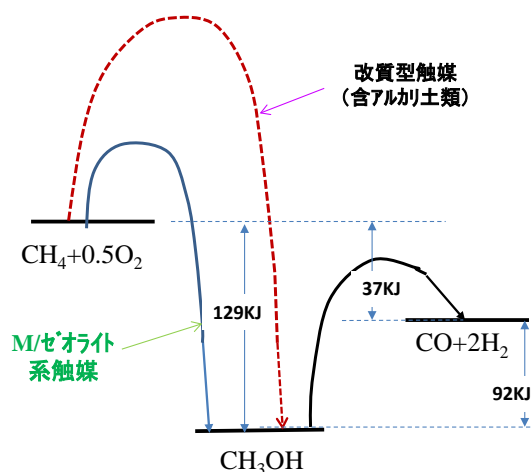


Figure 6-2-17 Expected oxidative reforming of CH_4 from an
Energetic view point

Ni 触媒等による CH_4 の水蒸気改質、Dry Reforming の活性化エネルギーは 100kJ/mol 以上と報告されている。近年報告されている遷移金属担持ゼオライト触媒のそれは相当小さい数字になっていると考えられる。吉澤らのシミュレーション結果はこの活性化エネルギーの大幅な低下を示唆している。また生成物として CH_3OH が直接製造できれば、 CO/H_2 からの CH_3OH 合成工程がスキップできるので非常に魅力的ではあるが、 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ の熱力学的平衡を考えれば、常圧、 $>300^\circ\text{C}$ 以上の条件では $\text{CO} + 2\text{H}_2$ に平衡が偏るのでより現実的であろう。

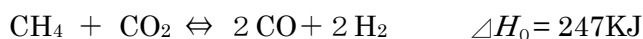
最近の遷移金属担持ゼオライト触媒の CH_4 の低温活性化事例は強酸性アルミノシリケートゼオライトの無機配位子としての有効性を示しているが、酸化反応雰囲気であるので主触媒の金属イオンの酸素親和性を考慮する必要があるが、この点はあまり検討されていない領域である。改質反応は一般的に高温反応であり、白金族に代表される易還元性の金属種が主触媒として採用されることが多い。Ni 触媒の採用においては担体に MgO 等のアルカリ土類金属酸化物を利用する等の還元性を促進するような工夫がなされており Ni-Mg-O 固溶体として Ni が還元状態に近い状態で保持されておりこれによりカーボン析出が著しく抑制されている。Table 6-2-3 に 1000K での金属酸化物の酸素親和性の比較を示すが、この表から見ると低温 CH_4 部分酸化活性を有する触媒は酸素親和性が高い遷移金

属イオンが多い。加えて強酸性アルミノシリケートとの相互作用は酸素親和性を高める方向に寄与すると考えられるが、低温域白金族とゼオライトを組み合わせた系についての事例は殆ど報告されていない。アルミノシリケートゼオライトの酸強度制御、細孔構造に起因する無機配位子としての設計の多様性を考慮すると、数多くの組み合わせ・可能性があり十分に検討に値すると思われる。

CH₄の活性化については以上のように考えており、それ自身が非常に意義のある高難度の化学課題なので、今後の検討に期待したい。

一方、CO₂を化学資源として低温活性化することはできるのだろうか？

ここで Dry reforming 反応の本質について考えてみよう。以下のように



で表されるが、この大きな吸熱反応が高温とはいえ進行するのは

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

のエントロピー効果の寄与が大きいのはこれまで議論してきたとおりである。我々の検討結果、あるいは関連文献等ではアルカリ土類金属を含有する触媒が多く、これは本文で議論したように、アルカリ土類金属イオンと CO₂の酸・塩基的な相互作用によって束縛された CO₂が CO と H₂という CO₂に比較して相互作用が弱くなる生成物に変換されるというエントロピー的に有利な方向が活用されているとみるべきだろう。現状の Dry-reforming 触媒は高温でしか作動しない。一方、前述の遷移金属担持ゼオライト触媒による部分酸化では CH₄の C-H 活性化に有効な触媒サイトを提供できるが、CO₂の吸着については設計されていない。現状の Dry-reforming 触媒においての Ni、Pd 等の C-H 活性化 site と Ba イオンの CO₂吸着 site が共存できている実績から、CO₂と吸着相互作用を持ちうる塩基性 site と C-H 結合を活性化しうる Cu/アルミノシリケートのような低温活性化触媒と共存できるのではないかと考えている。すなわち C-H 結合の活性化が実現できた後、それが部分酸化を受けるのか、CO₂改質を受けるのか両方の方向性がある。ひとつは発熱反応、もうひとつは吸熱反応でありその共存は熱マネージメント（相殺）という意味で有効であろう。

また CH₄の O₂による部分酸化は H₂/CO=2 の理想的な組成の合成ガスにつながるが、その発熱量は Dry Reforming の吸熱量の 37kJ/247KJ=15%程度にすぎないので、完全な吸熱補償はできない。しかしながら CH₄の完全酸化であれば 810KJ/247KJ=3.3 倍にもなるので、一部完全酸化が起こるような部分酸化触媒を開発すれば、反応器内での熱補償が可能になる。

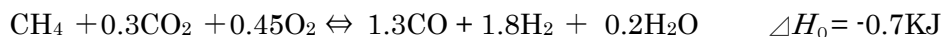
Table 6-2-3 Comparison of the affinity to oxygen
by metal oxide

Oxide	pO	
PtO	-1.3	Easily reduced Hardly oxidized
PdO	-1.1	
Rh ₂ O	4.2	
NiO	16.2	Easily oxidized Hardly reduced
CuO	16.2	
FeO	20.6	

pO = -LogP(O₂) for oxygen in equilibrium at 1000 K



たとえば上記の 3 式の寄与が順に 0.4、0.5、0.1 であれば、全体として



となり、殆ど熱補償が必要なく CO_2 が資源化できる。したがって、今後こうした酸化能を有する触媒を用いた酸化的 CO_2 改質触媒の開発が望まれる。こうした観点から CH_4 の酸化的改質、メタノール合成、MTO 反応によるオレフィン合成の理想的なプロセスフローを Figure 6-2-18 に示す。 CO_2 を化学資源化するには、酸化的改質、メタノール合成、MTO 反応等の発熱反応の排熱を利用できる温度領域での Dry-reforming 技術が可能であれば理想的であろう。

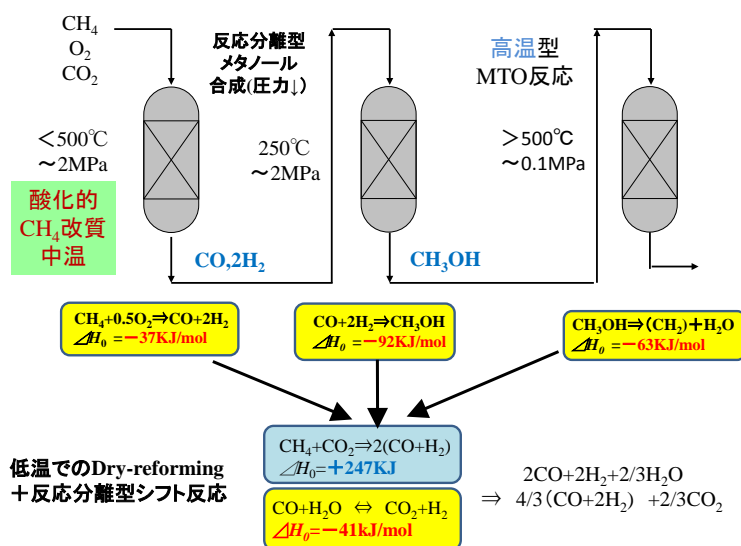


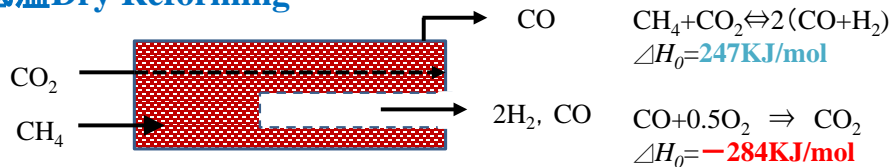
Figure 6-2-18 Idealistic catalytic process from CH_4 to olefins
from an energetic view point

以上、実験結果があまりない段階での考察について述べたが、最も重要な課題は CH_4 の部分酸化触媒としての遷移金属イオン担持強酸性アルミノシリケート触媒による部分酸化反応によって CH_3OH または $2\text{H}_2 + \text{CO}$ が十分な反応速度+選択率で達成しうるかであろう。何度も触れてきたがこの研究課題はここ数年大きな注目を集め始めている。これはゼオライト科学の深化・進化によってある程度問題解決可能なレベルになりつつあるのではないかと思う。我々も十分意欲を持って研究に取り組むが、日本のゼオライト科学に関する研究者が真剣に取り組むべき課題ではないかと思う。

具体的な技術戦略としては Figure 6-2-19 に示すような反応分離型の改質反応が実現すれば革新的と言えるだろうが、分離膜用のゼオライト材料、その分離膜としての合成技術確

立、新規の改質触媒設計と超高難度の課題解決が必要であろう。

1) 低温Dry Reforming



- CH₄押切の為CO₂/CH₄>1、CO₂は分割供給
- 生成したH₂は膜分離し、CO₂+H₂→CO+H₂O(低温有利)を抑制
- 膜分離により透過CO/非透過CO=1とする
- COを吸熱補償に利用するとCO₂固定にならないが、高付加価値化は実現

触媒候補
 $\text{Ni} + \alpha / (\text{Mg}_4\text{Al} + \beta) (\text{Mn} + \gamma)$

Niの還元性↑ ΔS↑ CO₂によるC分解能↑

2) 低温酸化的改質



- O₂は分割供給。N₂添加し爆発回避
- 生成したCO、H₂は膜分離し、逐次酸化を抑制

触媒候補
 遷移金属／Al-Silicate
 Cu, Ni, Rh／CHA, AEI等

Figure 6-2-19 Expected innovative technology of CH₄ reforming system working at moderate reaction temperature

6-2-5 参考文献

CH₄ の CO₂ 改質に関連するもの

1. D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige., Appl. Catal. A, 408 (2011) 1-24
 2. K. Tomishige J. Jpn. Petrol. Inst. 50 (2007) 287-298
 3. 富重 圭一、藤元 薫、石油学会誌、44 (2001) 65-79
 4. K. Tomishige, K. Fujimoto., Catalysis Surveys from Japan, 2 (1998) 3-15
 5. D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holman., Micro. & Meso. Materials, 29 (1999) 191 : 合成ガス転換反応の反応熱
 6. a) S. Ayabe, H. Omoto, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi., Applied Cat. A: General 246 (2003) 261
b) www.itcp.kit.edu/.../73_07_SurfSciCatal_8NGCS_Natal_Schaedel_OD_SROf-NGonRh.pdf オートサーマル改質
 7. S. Kado, K. Imagawa, A. Kiryu, F. Yagi, T. Minami, H. Kawai, K. Kawazuishi, K. Tomishige, A. Nakamura and Y. Suehiro., Catal. Today, 171. (2011) 97-103 : 千代田化工の部分酸化改質
 8. a) K. Imagawa, A. Nagumo, R. Kanai, T. Minami, K. Tomishige and Y. Suehiro., Natural Gas Conversion VIII (2007) 415-420 Elsevier B.V : 千代田化工の部分酸化改質
b) K. Imagawa, T. Minami., PETROTECH 31 (2008) 4 p-57-61
 9. a) U. Olsbye et al., Ind. Eng. Chem. Rev. 36 (1997) 5180-5188
b) D. Parhare, J. Spivey., Chem. Soc. Rev. 2014 43 7813
c) E. Kikuchi, S. Uemiya et al., 石油学会誌 33 (1990) 3 152-157
各種改質触媒の活性化エネルギー比較
 10. N. Hadian, M. Razaei., Fuel 113 (2013) 571-579 : CO₂+O₂ 共存下改質
 11. F. Meshkani, M. Razaei, M. Andache., J. Ind. Eng. Chem., 20 (2014) 1251-1260 : CO₂ 改質、オートサーマル、CO₂+O₂ 共存下改質比較
 12. T. Motohashi, Y. Hirano, Y. Masubuchi, K. Ohshima, T. Setoyama and S. Kikkawa., Chemistry of materials 25 (2013) 372-377 : 高容量酸素吸蔵材の特性
 13. T. Motohashi, T. Ueda, Y. Masubuchi, T. Takiguchi, T. Setoyama, K. Ohshima, E. Kikkawa., Chemistry of materials, 22 (2010) 3192-3196 : 高容量酸素吸蔵材の触媒応用
- 以下は遷移金属担持 Al-silicate ゼオライトによる CH₄ からの CH₃OH 合成
14. Sushkevich et al., Science 356 (2017) 523-527
 15. H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed, 50 (2011). 10096-10115
 16. K. Narsimhan, K. Iyoki, D. Kinberly, R. L. Yuriy., ACS Cent. Sci. (2)6 (2016) 424-429

17. M.H. Mahyuddin, A. Staykov, Y. Shiota, M. Miyanishi, K. Yoshizawa., *Inorg. Chem* (2016) 55 2771
18. B.E.R. Synder, P. Vanelderen, L.H. Bottger, E. I. Solomon,. *Nature* 536 (2016) 317
19. T. B. Reed, *Free Energy of formation of binary Compounds*, MIT press, Cambridge, MA. P.67 (1971)

<出願した特許>

1. 特願 2012-135218
2. 特願 2013-076347
3. 特願 2013-096341

6-3 バイオマス化学品の選択と製造法

6-3-1 研究の背景

バイオマスを原料とする化学品は、原料が CO_2 と水を原料とする光合成によるものである為、Carbon Neutralと言われる場合が多いようだが、実際には Figure 6-3-1 に示すように化学品に変換する以前の化学原料中間体（セルロース、グルコース、ヘミセルトース等）を得る工程での化学変換、分離、精製に大きなエネルギーを消費する（ CO_2 排出と等価）ことも考慮する必要がある。そうした観点で化石資源由来の化学品と比較すべきである。

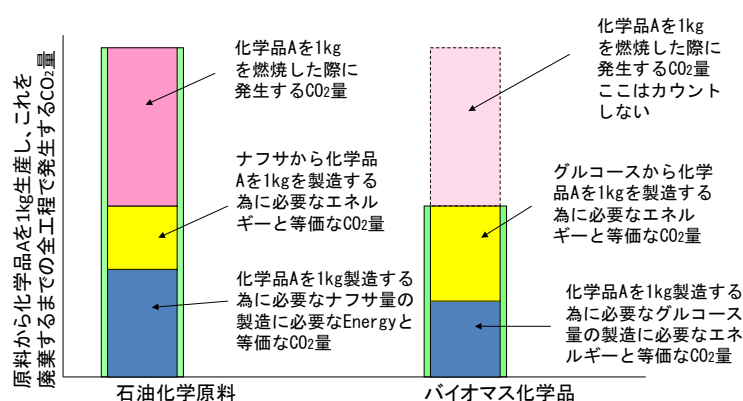


Figure 6-3-1 Comparison of Carbon foot print between petrochemical and bio-mass derived chemical

また高付加価値の機能化学品を少量作るとは収益を追求する企業の研究としては良いが、これは大幅な CO_2 排出削減への寄与という、バイオマス化学品に本来期待していた本筋からずれてしまう。Figure 6-3-2 に再生可能エネルギーとしての今後の市場規模の拡大予測を示す。図から明らかなようにバイオマス燃料の普及は風力発電、太陽光発電に比較してはるかに規模が小さく、また市場成長もあまり期待できないことがわかる。

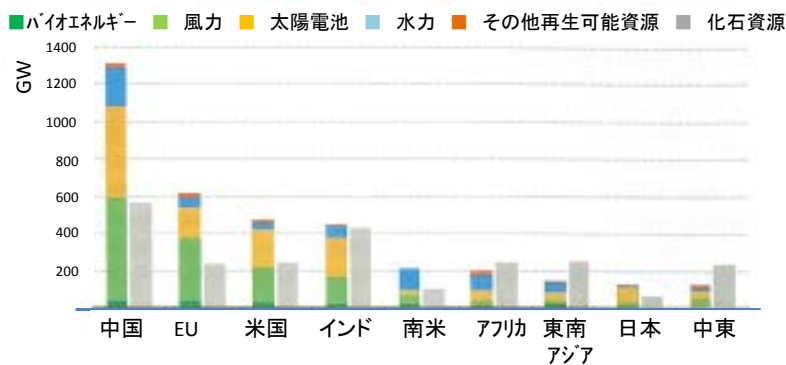


Figure 6-3-2 Expected newly installed renewable energies on New policy Scenario

これはエネルギーとしてみた場合、バイオマスエネルギーは他の再生可能エネルギーに比較して魅力がないからにはほかならない。したがってバイオマス原料として何を用い、どのような製造技術でこういった製品を作るかについては真剣に議論しなければならない。このことをよく理解するために Figure 6-3-3 を示す。この図において縦軸は各種有機物の単位重量当たりの燃焼熱量を示す。化石資源に比較するとバイオマス（Carbohydrate：炭水化物）のそれは著しく低い。これはエネルギーとしては極めて劣位であるということを意味する。バイオマス誘導品の中で、またグリセロールやフルフラールはエネルギー保有量は、ほぼ石油化学誘導品モノマーと同等であることから、やはりエネルギーとしての利用には不向きであり、何らかの誘導品化によって付加価値を向上させることが必要であろう。同時に高付加価値化製品の生産量が一定規模以下であっては、本来の目的である CO₂ 削減効果がほとんど期待できない。したがってバイオマス化学品を考える場合、その生産量と製造コスト（価格）のバランスを深く考察する必要がある。この生産量と製造コストのインバランスがバイオマス化学品の実用化におけるボトルネック課題と考えられる。これが十分考慮されない場合は、商品として成立しない。以下にこうした考えに基づいて実施してきた戦略提案、研究活動について紹介する。

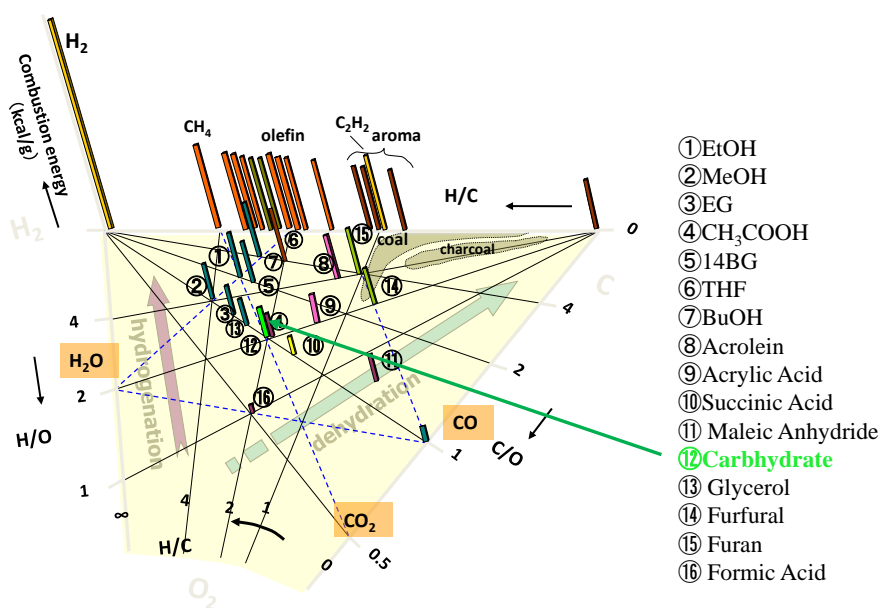


Figure 6-3-3 Comparison of combustion energy among various chemicals

6-3-2 検討概要と考察

6-3-2-1 化学原料としてのバイオエタノール

バイオエタノールは近年、自動車燃料等に添加材として利用され普及が拡大基調にあるが、エネルギー評価という観点ではガソリンの発熱量 7880Kcal/KL に対し、エタノールのそれは 5056kcal/KL と 6 割程度に過ぎない。燃料としてみれば同じ体積（タンク）で 2/3 程度のエネルギーしか得られないわけであり、明らかに質の悪いエネルギーと言わざるを得ない。一方エタノールの脱水でエチレンを得る場合、 $C_2H_5OH \Rightarrow C_2H_4 + H_2O$ なので、収率 100%として、1kg のエチレンを得るのに $(46/28)=1.64kg$ のエタノールが必要になる。Table 6-3-1 の原油価格を変数として、ナフサ製造コスト、エチレン製造コストの概略値を示す。（ナフサクラッカーは世界標準化された技術なので、プロセス運転に要するエネルギーはほぼ共通であり、ナフサ、エチレンの製造コストは原油価格から見積もることができる）たとえばエチレン製造コストを 60 円/kg とした場合、脱水工程のプロセス運転費用を無視して 100%収率のエタノールコストとした場合、エタノール単価は $60/1.64=36.6$ 円/kg=29 円/リットル という非常に安価な価格が要求されることになる。バイオエチレンが市場で認知されるには、少なくとも化石資源から得られるエチレンと少なくとも同等の製造コストの実現が必要であろう。これが実現できれば、再生可能資源であるという選択肢が初めて有効に機能し、多くの場合、バイオエチレンが優位に立てるであろう。しかしながらこれは現状では極めて困難な値であるといえる。また化石資源の価格は経済情勢、政治情勢によって変動し、制御不能であるといつてよい。バイオエタノールの燃料としての普及が思った以上に進まないことと本質的に同じ製造コストの問題に直面することになる。しかしながらエネルギー利用においてエタノールはそのエネルギー密度という観点で不利な状況を克服する二次的な戦略を組みえないが、化学品の場合、エタノールを何らかの機能化学品によって付加価値を与えることができる点で違う戦略をとることができると考えた。したがって、化石資源由来のオレフィンと競合しても十分な事業環境を構築する為の、より安価なバイオマス原料への追求という戦略で、製紙業界と協力して、木質系バイオマス残渣を利用したセルロース、ヘミセルロース、リグニンの安価製造技術の開発を NEDO 事業として実施した。

**Table 6-3-1 Expected naphtha and ethylene production
cost as a function of crude oil price**

原油価格 (\$/bbl)	ナフサ製造コスト 円/L	エチレン製造コスト 円/kg
40	～28	～60
60	～42	～90
80	～56	～120
100	～70	～150

1 \$ = 100¥

このセルロース、ヘミセルロース、リグニンの三成分の分離・精製の技術的課題は以下の二つであると考えている。

- リグノセルロースという概念で三成分が必然的に存在するという前提で分離・精製を考える限り製造コストには下限界がある。
- バイオマスを自然界の光合成に依存する場合、その成長速度の限界から、単位面積・単位時間当たりの生産性が低い。

木質系バイオマスに含まれる三成分を安価に分離・精製するのはほぼ不可能と言ってよい。上述のバイオエタノールを化学原料としてのバイオエチレン原料として使用するには三成分の分離⇒セルロース精製⇒グルコース発酵⇒エタノール⇒バイオエチレン という製造プロセスになるが、微量不純物による悪影響、精製負荷・収率、水溶媒からの分離、発酵工程における酵素価格等、コスト上昇につながる要因が数多くあり、現実的に 30 円/L 程度の製造コスト達成は極めて困難である。

これに加え、生産性については、太陽光による光合成の変換効率は、一般的に 0.1%程度とされており効率が低いうえに、一定の収穫量を得るのに数か月を必要とする。多結晶 Si 太陽電池の変換効率は現在、16%を超えるレベルで商業化されているのに比較してあまりに生産性が低い。Table 6-3-2 に各種のバイオマスの生産性を示す。

Table 6-3-2 Comparison of productivity of various Bio-mass

トウモロコシ	140	
大豆	... 450	
ヒマワリ油 ..	960	
パーム油	... 6000	
マイクロAlgae ..	17500	[手取り収率]
マイクロ Algae .	.45000-140000	[理論値]
(リットル-oil/ヘクタール・年)		

木質系バイオマスの伐採残渣等であればある程度の安価は期待できるが、森林からの木材の移送コストが発生する為、それを安価に抑えるためには比較的短距離移送に限定せざるを得ない。この前提で生産可能なバイオエタノールは年産～5 万トン程度であり、バイオエチレンとしては 3 万トン／年程度にしかない。この程度では大規模な CO₂ 削減という意味での寄与は期待外れである。木質系バイオマスから離れて穀物に目をやると、トウモロコシ、大豆はさらに生産性が低いことに加え、食用と競合する場合はそれがさらに深

刻な課題となりうるので除外すべきである。一方、バイオ Diesel 油として普及しつつあるパーム油の経済性はそれなりに確保できていることを考慮すると、最低限この程度の生産性が必要、好ましくは藻類なみの生産性を追求すべきであろう。安価にバイオエタノールにつながると考えていた木質系バイオマスであったが、これまでの結果を総合的に考えれば、現状の科学技術、木材産業のインフラを考慮すると、バイオエタノールの安価製造にはつながりにくい結論せざるをえない。すなわち方法論、プロセスとして大きな CO₂ 削減効果が期待できるバイオマス化学品が解決しなければならないボトルネック課題は解決できないということである。

個人的な見解であるが、まず三成分分離・精製の煩雑さを軽減するためには、例えばリグニンをほとんど含まない（好ましくはゼロ）とか、セルロースとヘミセルロースの構成比率が可変であるとか、“従来の植物という概念から切り離したような新しいバイオマス”を追求すべきであろう。それに加えそうした新しいバイオマスが植物工場のような狭い面積で構成酸性で生産されることが必要になるのではないかと考えている。

これらの二つのボトルネック課題の解決には、遺伝子工学・代謝工学を駆使した“バイオマス改変”が必要であろう。こうした研究も基礎的な段階ではいくつか始まっており、注意深く進捗を見守っているが、日本が世界に勝ちうるにはこうした新しい最先端科学で突破口を開く必要があろう。

6-3-2-2 バイオエタノールに基づく生産体系

前節でバイオエタノールからの脱水法によるバイオエチレンについて少し触れた。実際 Braskem、三井化学等は、バイオポリエチレンを上市している。これは比較的容易な事業化戦略である。すなわち、現在のナフサクラッカー、エタンクラッカーから得られる低級オレフィンの誘導品をバイオオレフィンから製造することが可能になれば、現在の誘導品製造技術をほぼ同様に使用可能であり、誘導品もバイオマス由来というアドバンテージを加えて事業展開できるので非常に有利な環境を構築できることになる。

以上の様な考察から、バイオエチレン、バイオプロピレン、バイオ直鎖ブテン（バイオブタジエン原料）をバイオエタノールから安価に作りうる触媒プロセス技術を開発することとした。すなわち、本質的なバイオエタノールの安価製造技術はその完成まで時間がかかると考え、その出口側戦略として“バイオオレフィンの製造技術”を目指すこととした。Figure 6-3-3 にオレフィン転換の要素技術を示す。

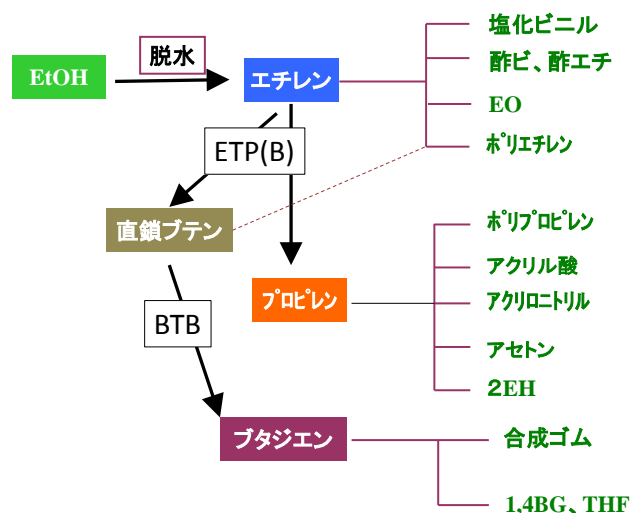


Figure 6-3-3 Desired key catalytic technologies for biomass derived chemicals

ETP: Ethylene to propylene ETPB: Ethylene to propylene and butenes

BTB: Butenes to butadiene

酢ビ: 酢酸ビニル 酢エチ: 酢酸エチル EO:エチレンオキシド 2EH:2 エチルヘキサノール (可塑剤)

1,4-BG: 1,4-ブタンジオール

上記の戦略によればエチレンからプロピレンおよび直鎖ブテンを製造技術する技術と直鎖ブテンをブタジエンに変換する二種類の技術で事足りる。第四章で紹介した ETP(Ethylene to Propylene) 触媒プロセスはナフサ/エタンクラッカー出口に直結した粗エチレンの高選択的プロピレンへの転換プロセスだが、この技術は以下の Figure 6-3-4 に示すようにバイオエタノールを原料とすることもできる。

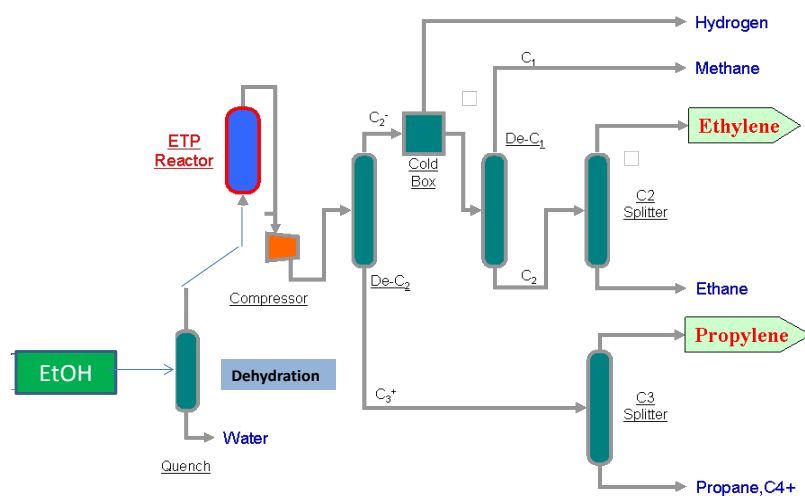


Figure 6-3-4 Application of bio-ethanol to ETP process

この ETP プロセスに使用する触媒は 8 員環 3 次元構造の Almino-silicate ゼオライトを基本にしているが、モルフォロジー上の類似性はあるが別の構造に分類されるアルミノシリケートゼオライトにより、(プロピレン+直鎖ブテン) を併産可能な触媒プロセスも開発可能であろう。

これらの触媒プロセスは化石資源原料の中での原料多様化技術を第一優先として研究開発を実施してきたが、上述のようにバイオエタノールを原料とすることで、バイオ化学品を現在の石油化学製品の生産体系に合理的に組み込むことができる。出口側戦略としては成功した開発案件であり、おそらく、化石資源の原料多様化で技術実証することになるだろう。将来、バイオエタノールが安価に調達できるようになった段階では、規模の大きなバイオマス化学品の生産ルートの主体になっていくことが期待できると考えている。バイオエタノール原料による ETP の CO₂ 削減のインパクト予測を Table 6-3-3 に示す。この削減率を前提とし、2030 年までにエチレン/プロピレンの世界市場が年率 2% で一定成長と仮定した場合、以下のようなシミュレーション結果を得ることができた。

① 2020 年までに新設クラッカーの 1/3 に ETP が導入。

⇒ CO₂ 削減量 (as CFP) ~6600 万トン/年

② 2021 年から 2030 年の間に既設の ETP プロセスの原料がバイオエタノールに転換+2021 年以降の ETP プロセスは全てバイオエタノール原料

⇒ CO₂ 削減量(as CFP) ~20 億トン/年

バイオエタノールがカーボンニュートラルであるという立場に立てば数億トンをはるかに超える CO₂ 削減が可能になるのである。原料多様化として化石資源である石油を CH₄ に帰ることによってもある程度の効果を上げることはできるがこれほどの効果にはなりえない。バイオエタノールの化学原料化が実現した場合の CO₂ 削減効果の期待値がどれほど大きいかが判るだろう。ボトルネック克服のための新規技術の開発に大きく期待すると同時に、それ以前にバイオエチレン、プロピレン等への変換技術は完成さるべきであろう。

Table 6-3-3 Expected CO₂ reduction by introducing ETP combined with various resources

Process	エチレン 生産量(万t/年)	プロピレン 生産量(万t/年)	相対CO ₂ 排出量	カーボンフットプリント
N-Cracker	50	30	1.0	656 万トン/年
E-Cracker	80		0.76	
N-Cracker+OCU	10	70	1.10	
E-Cracker+OCU	16	64	1.00	
N-Cracker+ETP	20	60	1.00	
E-Cracker+ETP	20	60	0.60	
EtOH--ETP	20	60	0.26	
EtOH-- Dehydration	80		0.10	N-cracker:ナフサCracker E-Cracker:エタンCracker

6-3-2-3 フルフラールを原料とする THF/PTMG 製造

前述のバイオエタノールを基幹原料とするバイオマス化学品は最も規模的な大きさが期待できるが、その展開はバイオエタノールの価格次第であり、当面はそれほど大きく発展しないだろう。これはエチレン誘導品、プロピレン誘導品等で機能化学品として、事業開始直後から十分な利益が得られるものは種類も限定されるし量も大きくないからである。たとえばメタロセン触媒による機能性ポリオレフィンの場合、年産 1 万トンを超えるものは数が限定されるし、反応雰囲気極めて敏感な触媒を使用しているため、微量不純物（水分を含め）の影響が顕著にみられる場合が多いので、バイオエタノールから誘導されるオレフィン類を原料とすることは技術的にもそれほど簡単ではない。

こうしたことから、バイオエタノール以外のバイオマス原料を用いた化学品で CO₂ 排出削減にある程度の規模間をもって比較的短期間のうちに寄与できるものはないかについて考察し対象を見出し、必要な技術開発を実施してきた。

考察の基本的な考え方として

- 化石資源原料製造ルートが煩雑であり、経済性の観点で合理性に欠ける化学品
- 結果的に化学品の製造コストがそれほど安価でなく、またその誘導品の価格が高かつ市場拡大が期待できる化学品
- バイオマス原料からの製造ルートが上記に比較して合理的な化学品であり、製造コスト、LCA 的 CO₂ 排出量の少なさで優位に立ちうる化学品

という前提で考えた。その結果、

ヘミセルロース ⇒ フルフラール (FRL) ⇒ フラン ⇒ THF (または 1,4-BG) ⇒ PTMG
という製造ルートが最も有望であろうと結論した。

FRL はヘミセルロースの(酸)熱分解により得られる。ヘミセルロースはリグノセルロースからの三成分分離において、最初の加水分解で比較的容易に分離できる。ヘミセルロースの構成成分はペントース (5 単糖) であり、セルロースの構成成分であるグルコース (6 単糖) と異なり、食物と競合することもないことに加え、この除去によってセルロース、グルコースからのバイオエタノールの発酵法による阻害もなくなるといった点で有利である。全体の変換プロセス俯瞰図を Figure 6-3-5 に示す。

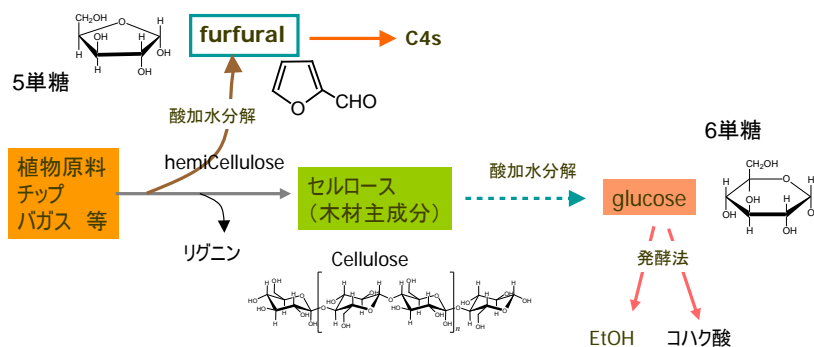


Figure 6-3-5 Process flow for the conversion of lignocellulose to chemicals

第2章で紹介した THF の開環重合による PTMG は三菱化学の生産する化学品の中で極めて独自性の高い化学品である。現在 1,4-BG および THF は、

ブタジエン \Rightarrow (液相酸化) \Rightarrow 1,4-ジアセトキシブテン \Rightarrow (水素化) \Rightarrow 1,4-ジアセトキシブタン \Rightarrow (加水分解) \Rightarrow 1,4-BG および THF

という反応ルートで製造されている。FRL 製造ルートは Figure 6-3-6 に示すように極めて単純であり、将来的には 14-BG、n-ブタノール(燃料)への転換技術開発により、さらなる量的拡大の可能性も十分である。

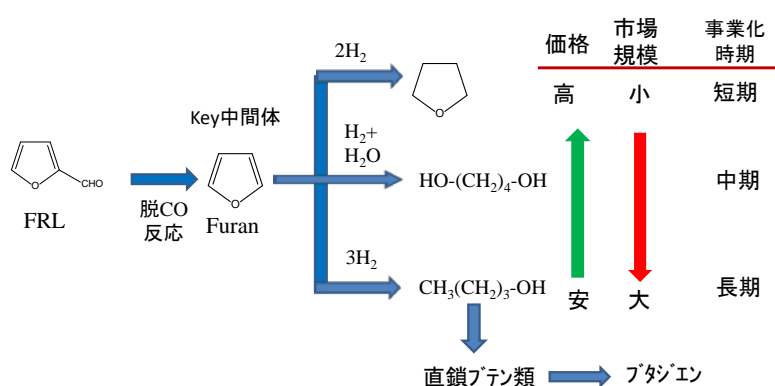


Figure 6-3-6 Application of FRL as a resource of various C4 chemicals

FRL からの転換反応を各種検討した結果、FRL の脱 CO 反応は、触媒反応として少ないエネルギー投与で効率的に進行する反応であり、独自の触媒によって、250℃程度の反応温度で高生産性／高選択的に製造できることを実機展開につながるスケールでの pilot 運転規模で確認している（前述の NEDO プロジェクト）。また FRN の THF への水素化（固定床気相反応）、THF/1,4-BG 併産（液相水素化）も極めて高収率で得られることも実証できている。

また CO₂ 削減量としては化石資源を用いた製造ルートに比較して劇的な削減効果が期待できる。現在稼働中の化石資源原料プロセスとの比較において、プロセス運転に必要なエネルギー消費量が 4 割程度まで削減可能である。これは化石資源ベースではブタジエン精製工程の負荷、その後の多段工程をへて強引に THF を製造するのに対し、5 単糖の基本骨格をそのまま利用していることに起因するところが大きい、これに加え、FRL 法ではこれにバイオマス原料分として 2kg-CO₂/kg-THF の分も削減分（カーボンニュートラル分）として加えられる。間違いなくバイオマス由来の化学品の中で、化石資源ルートのそれとの比較で最大の CO₂ 削減が期待できる化学品であろう。

6-3-3 まとめと今後の展望

以上、バイオマス由来化学品の中で GSC 的観点および経済的観点で有望でありかつ意味のあるバイオマス化学品、および製造ルートについて私見を述べると同時に、これまでの開発検討の概略を紹介した。バイオマス化学品が CO₂ 削減という意味で大きな意味をもつまでには、まだまだ時間がかかると思っているが、それに向けて化学的観点、経済的観点で最も有望なプロセスの技術的基盤は出来上がりつつある。すなわちバイオマス化学品の出口側の要素技術を固めるという意味では一定以上の成果をあげることにより、日本の化学産業の技術力の維持・それによる世界展開(発信)の芽が育ち始めることを期待している。

しかしながらバイオマス化学品の大規模社会実装の為に有望と考えた“木質系バイオマスからのバイオエタノールへの変換プロセス”は期待したほど安価な製造法にはなりえないし生産量としても限界がありそうであり、大規模社会実装の為に切り札とはなりえないだろう。その意味でボトルネック課題克服には至らないだろうと思う。

本章で繰り返し述べてきたが、バイオマス化学品の大規模社会実装の為に

“成長速度が非常に早く、分離・精製が容易な新しいバイオマスを創造すること”

をまず第一優先で解決すべきであろう。これには代謝工学、遺伝子工学、化学工学、触媒科学といった異分野融合の協力が必要であり、一企業が単独で解決できるような簡単な課題ではない。気候変動問題への貢献という意味でも十分インパクトの大きな課題であり、日本の産官学の協力で推進すべき課題だろう。

6-3-4 参考文献

1. http://report.mitigation2014.org/spm/1pcc_wg3_ar5_summary_for_policymaker_approved.pdf : 気候変動問題の重要性
2. [www.whitehouse.gov/.../fact-sheet-us-china-joint-announcement-climate-change-and-clean-energy](http://www.whitehouse.gov/the-press-office/2014/11/19/fact-sheet-us-china-joint-announcement-climate-change-and-clean-energy)-cGC and GSC : 米国、中国の気候変動問題への対応変化
3. P. T. Anastas, M. M. Kichhoff., Acc. Chem. Res. (2002) 35、686 : グリーンケミストリーの初期定義
4. M. Hayashi, M. Yamaguchi, Y. Yoshikawa, T. Takewaki, T. Setoyama, World Patent WO 2010/128644 A1 (2010) : ETP 特許
5. [www.gii.co.jp/.../infi320556-global-green-chemicals-market.html](http://www.gii.co.jp/inf/320556-global-green-chemicals-market.html) : バイオマス化学品における CO₂ 排出削減
6. G. M.J. Harrison STL J. Appl. Phycol. (2009) 21 493-507 : バイオマスの生産性
7. http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/ibr_arra_uop.pdf (and USDOE) : バイオ燃料の工業化 trial
8. [www.braskem.com.br/site.aspx/plastic-green](http://www.braskem.com.br/site.aspx?plastic-green)
9. [www.plasticsnews.com/.../braskem-introducing-ldpe-made-from-sugarcane-ethanol](http://www.plasticsnews.com/braskem-introducing-ldpe-made-from-sugarcane-ethanol) : バイオエタノールの化学品展開
10. M. Balat, H. Balat., Applied Energy 86 b (2009) 2273 : コーン発酵によるエタノール
11. a) www.forbes.com/sites/.../the-coming-food-crisis-blame-ethanol/
b) www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2430252/ : 食糧との競合問題
12. a) www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4051588/
b) Bioenerg. Res. (2008) 1 .20 : 代謝工学による植物改変
13. “Applied Chemistry of wood” published from (Kyoritsu schuppan at 1983)
: 木質系バイオマスの利用
14. [ww.myriant.com/.../myriant-produces-succinic acid and lactic acid from non food cellulosic. Feedstocks.cfm](http://www.myriant.com/.../myriant-produces-succinic-acid-and-lactic-acid-from-non-food-cellulosic-feedstocks) : バイオコハク酸
15. <http://www.m-kagaku.co.jp/products/business/polymer/sustainable/> : イソソルバイドポリマー
16. [http://www.icis.com./blogs/green-chemicals/2011/05/avantium-starts-bio-polyester.html](http://www.icis.com/blogs/green-chemicals/2011/05/avantium-starts-bio-polyester.html) : FDCA ポリエステル
17. <http://www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com/en/ieabiorefinery.htm> : バイオマスエネルギー

6-4 人工光合成という観点でのソーラー水素製造、およびそれを用いた CO₂資源化による化学品製造技術開発戦略

6-4-1 研究の背景

この第六章では、21 世紀のボトルネック課題として深刻に受け取られ始めた“人類の産業活動に起因する CO₂ 排出による地球温暖化”（より広義には地球規模の気候変動）にどう化学産業として対応できるかについて、CO₂ 排出量のより小さくできる化石資源の新奇な化学プロセスの開発、バイオマス化学品の可能性について言及してきた。この章では更に最も理想的な形態として“可視光水分解によって得られるソーラー水素と排出 CO₂ を原料とした化学品合成”について、これまでの研究の経緯についてまず紹介する。

この研究に企業研究者として取り組むきっかけは、2002 年当時、東京工業大学に在職中の堂免教授による GaN-ZnO 固溶体光半導体粉末触媒による可視光による水の完全分解の論文（JACS）に触れたことである。論文を読んですぐに堂免教授との共同研究を開始し、その後、JST-CREST “革新的環境ナノ触媒”（研究統括：御園生誠教授）の中で堂免教授が光半導体触媒、筆者と辰巳敬教授がオレフィンの Inter-conversion の研究で参画、基礎研究を継続した後、さらに三菱化学ファンドでの国内外 7 大学 8 研究室のチームによる“可視光水分解触媒の研究”（リーダー：堂免教授）を経由して基礎研究として十分な知見・技術を蓄積した後、2012 年よりソーラー水素と CO₂ から基幹化学原料であるエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの効率的な製造法の技術開発を目標とする“人工光合成化学品製造プロセス（Artificial photo synthetic Chemical Process：ARPCChem”（当初、経済産業省直轄の委託事業、3 年目より NEDO の委託事業、全期間 10 年）を開始し、現在に至っている。

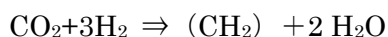
2002 年の共同研究開始時においては、かろうじて可視光領域に吸収端を持つ GaN-ZnO 固溶体光半導体粉末触媒を用いて 0.1% 程度の可視光変換効率（Conversion of solar energy to hydrogen：STH）であったが、2016 年には 3.0% を超え、2021 年度末の最終目標 10.0% に向かって精力的な研究が実施されている。この研究の位置づけ、プロジェクト概要、研究の方向性について個人的な見解を紹介するが、検討中のプロジェクトということもあり、科学的・技術的な詳細については触れないこととする。

6-4-2 人工光合成プロジェクト(ARPCChem)の位置づけ

再生可能資源は、理想的には CO₂ 排出ゼロとされており、風力発電、太陽電池といった手段でエネルギーに変換される。太陽光は AM1.5 の条件下では、1KW/m²・時程度の希薄なエネルギー資源である。このため多結晶型シリコン太陽電池の効率が 15% を超えた現状においても、補助金によりモジュールの製造コストを一部負担してなんとか営利事業として成立するといった事例が殆どである。これは本質的に希薄な太陽光エネルギーを高効率で変換することが技術的に高難度であることに加え、最終製品が（電気）エネルギーであることに問題があると考えている。人類の産業活動、社会生活を支える電気エネルギーは

基本的に安価であることが前提・必要条件となる。このことは、短期間で設備投資の償却を完了して十分な利益を得にくいということを意味する為、企業にとっては事業性（高い収益性）という意味で躊躇せざるを得ない。エネルギー事業の持つそのような厳しい束縛条件に対して、可視光水分解により得られるソーラー水素は排出 CO₂ と組み合わせることによってエチレン、プロピレン等の基幹化学原料を製造することができる。

ここで排出 CO₂ の製造コストについて考えると、CCS (Carbon Capture and storage) 技術において、最も技術的難易度が高く設備導入コストの中で占める割合の大きな storage を含まないので、NEDO の開発目標を参考にすると、CCS が実用化される時期においては高くとも 2¥/kg・CO₂ 程度は期待できると考えている。こうした環境下で sola-H₂ と排出 CO₂ からのオレフィン合成を考えると、反応式として



となるので、収率 100% の場合、1kg の(CH₂)製造に 44/14=3.1kg の CO₂ が必要になる。すなわち排出 CO₂ の製造コストが上述のように十分安価である環境化では、オレフィンの製造コストはソーラー水素の製造コストに大きく依存すると考えられる。

人工光合成が社会実装される時期は 2030 年以降を想定した場合、この時点でのソーラー水素の製造コストが化石資源由来のそれと同等であれば、温暖化抑制のための CO₂ 削減に向けた各種の施策が実施されることが期待できると考えている。国際エネルギー機関(IEA)は将来の化石資源の国際取引価格についていくつかのシナリオを提案している。

その中で、安価な化石資源価格を予測する Low Oil Policy Scenario が最も将来予測として妥当だろうと考えている。なぜなら地球温暖化は抑制の為の CO₂ 削減に対する世界規模での取り組みが進む中で、化石資源を積極的に利用しようとするのはごく一部の発展途上国に限定されると考えるべきであろう。実際、先進国では最も CO₂ 排出の大きい石炭エネルギーに関連する企業への投資家の資金引き上げ(Divestment)が顕在化してきている。このシナリオによれば 2030 年時点での原油価格は 70US\$/バレル程度と予測されている。天然ガス価格はこれに連動する為、その価格はほぼ予測できる（微妙な変動はあるが、大局的にみればほぼ一定の比率で価格変動が起こる）。一般的に天然ガスの主成分である CH₄ の水蒸気改質をベースとした H₂ 製造技術は完成された工業技術と見做されており、化石資源価格が予測できれば、多少のぶれはあろうが、H₂ 製造コストはおおよそ推定できる。

我々の試算によれば原油価格 70US\$/バレルの場合、予想される H₂ 価格は 350¥/kg・H₂（または 30¥/Nm³・H₂）程度が予測される。したがってそれと競合する環境で市場価値・競争力を持つという前提で“ソーラー水素の目標製造コスト 350¥/kg・H₂”を設定することができる。

次に CO₂ 削減効果について紹介する。排出 CO₂ とソーラー水素を原料としたオレフィン製造技術はどれほどの CO₂ 削減効果がある期待できるのだろうか？ 製造コストが同等であれば、CO₂ 削減効果が大きいことは製品価値の向上に反映されるだろう。削減量に応じた経済的な付加価値が与えられる時代になりつつある。

一方、CH₄ を原料とする場合、現在の技術では水蒸気改質、オートサーマル法、部分酸化法のいずれにおいても、ナフサクラッカー法よりも CO₂ 排出量が多い。具体的な CO₂ 排出量は、開発した企業の機密事項である場合が多いので正確な値は判らないが、Figure 6-4-1 にオートサーマル法（ATR）と千代田化工の部分酸化法（DCPOX）のプロセスの比較を示す。両者に CO₂ 排出量、建設費等に大きな差がないのは 6 章 2 節で言及したように高温反応であることの負担が非常に大きい、部分酸化法の方が多少低温化できている分、CO₂ 排出量が小さいとされている。

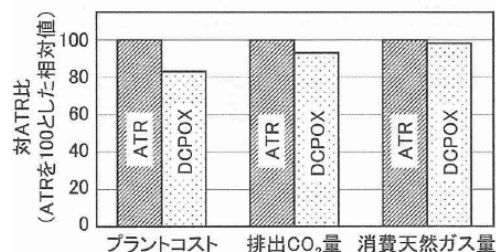


Figure 6-4-1 Comparison between ATR and DCPOX

一方、各種化学品・燃料等の製造プロセスの CO₂ 排出量の比較を参考例として Figure 6-4-2 に示す。

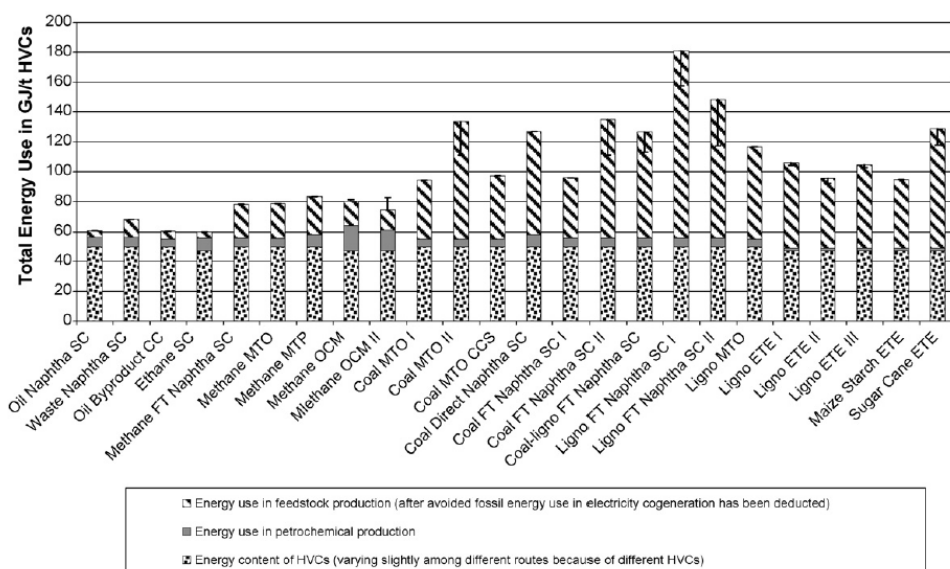


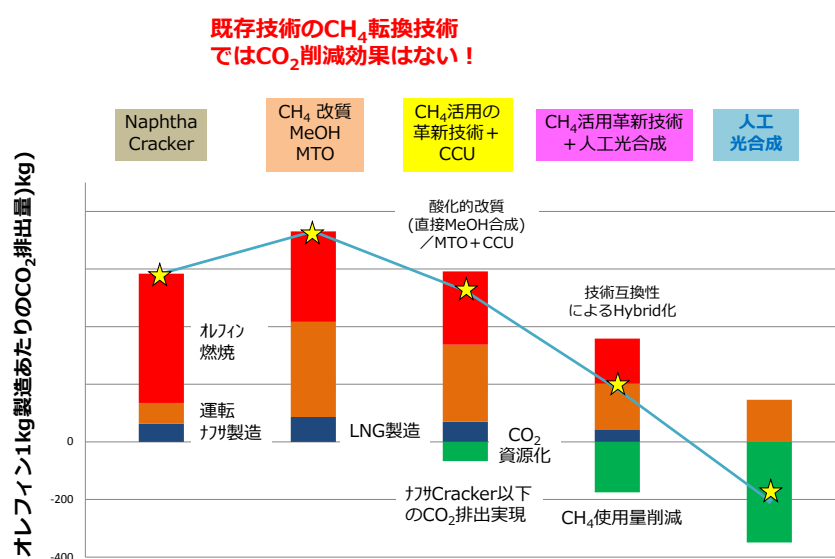
Figure 6-4-2 Total energy consumption in various routes to high value chemicals

HVC: High Value Chemicals, SC: Steam Cracking, OCM: Oxidative coupling of methane, ETE: Ethanol

この報告では、ナフサクラッカーに比較して、CH₄ ⇒ CO/H₂ ⇒ CH₃OH ⇒ オレフィンの製造ルートはプロセス運転の為にエネルギー消費量は大きいとされている。これは前述のとおり CH₄ 改質が高温運転であることに加えて、高圧・平衡制約のある CH₃OH を経由してオレフィンを再合成しているのに対し、ナフサクラッカーは高温を必要とする点は同じだが目的物がクラッキングによって直接生成する為、再合成工程なしで分離・精製で

きる為であると考えられる。

筆者らも独自にナフサクラッカー、現在の CH_4 改質法 $\Rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 合成 $\Rightarrow \text{MTO}$ 反応、六章 2 節で言及した CH_4 の低温改質経由、直接 CH_3OH 合成経由のオレフィン製造、人工光合成によるソーラー H_2 と CO_2 からのオレフィン合成、およびこれらを組み合わせた場合に予想される各工程のプロセスエネルギー、LCA(全工程一貫の CO_2 排出量)を推算した。結果を Figure 6-4-3 に示す。



**Figure 6-4-3 Comparison of carbon footprint among various technologies
for olefin production**

Figure 6-4-2 の結果と同様に現状の CH_4 改質では CO_2 削減効果は得られない。 CH_4 の低温改質、 CH_3OH によって初めてナフサクラッカーに対する優位性が得られる。また人工光合成を部分的に加えることで急激に CO_2 削減効果が表れ、もしすべて人工光合成で化学原料を作れるようになると CO_2 は排出される側から吸収する側に変化することになる。現状の改質経由でも人工光合成と組み合わせれば CO_2 排出量は小さくなるし、またナフサクラッカーにおいてオンサイトで発生する CO_2 を原料としてソーラー H_2 と組み合わせることで CO_2 排出は削減できるが、 CO_2 と H_2 からのオレフィン合成は CO/H_2 からの CH_3OH 合成、 MTO 反応と極めて互換性が高い為、組み合わせとしては CH_4 原料系がナフサ原料系がより好ましいと考えられる。但し低温改質と部分酸化を組み合わせた CO_2 資源化は含めていないが、これが可能になれば一層の CO_2 削減が期待できる。革新的な CH_4 低温活性化技術が待望される。

実際 CH_4 活用技術は大規模に実用化されており、おそらく人工光合成型のプロセスに先行して普及が進むと考えられる。したがってその双方に互換性のある技術として、できる

限りエネルギー利用効率の高い（＝低 CO₂ 排出）オレフィン製造技術を目指すべきであろう。いずれにせよ人工光合成型の化学品製造プロセスの社会実装に先立って産業インフラとして確立すべきものである。特に CO₂ の資源化（CCU：U は utilization）は近年、注目を集め始めているが実用化技術としてインフラ整備を進めるべきであろう。これは人工光合成型化学品製造プロセスとして後段のオレフィン合成技術が CH₄ と CO₂ 原料からのプロセス技術として工業化され、その償却完了以降に、可視光水分解プロセスが導入されるのであれば、その部分の設備投資・減価償却を考慮するのみであり、全体プロセスとして製造コスト削減の環境整備がしやすいからである。

以上のように、人工光合成プロセスにおけるソーラー水素製造コストの目標、およびオレフィン合成における CO₂ 削減効果の期待値、および社会実装の為の技術導入シナリオについて方向性を示した。こうした数値目標の実現、シナリオが遂行できれば社会実装につながる道が拓けるであると考えている。

6-4-3 Project 概要と技術開発状況

“人工光合成化学品製造プロセス（Artificial photo synthetic Chemical Process：ARP-Chem）”プロジェクトは 10 年間の研究開発を想定した大型プロジェクトとして 2012 年に経済産業省直轄で開始され、2014 年に NEDO プロジェクトとして引き継がれた。

このプロジェクトの目的は、従来の化石資源依存型の石油化学からの脱却、特に資源・環境問題の本質的解決をめざし、化石資源の燃焼によって排出された CO₂ と、太陽光照射下で光半導体触媒によって水を分解して得られる水素（ソーラー水素）を原料として、エチレン、プロピレン等の化学原料を製造する技術を確立し、ナフサクラッカーの一部を代替し、大幅な CO₂ 削減を目指すものである。具体的には、以下の三開発課題がある。

- ① 光触媒による水分解による水素/酸素の製造
- ② 分離膜を用いた水素の安全分離
- ③ 合成触媒を用いた水素と CO₂ からの低級オレフィン製造

これら三課題について、東京大学と東京理科大を中心とするアカデミアと、三菱化学、富士フィルム、住友化学、三井化学、INPEX、TOTO といった民間企業を中心とする技術組合が協力して研究・開発を進めている。この中で、特に①の光触媒については東京大学内に、企業研究者を含めた集中研究室が設置され、数十名の研究者が精力的な研究を遂行している。

以下に具体的な研究課題とその概況について紹介する。

6-4-3-1 可視光応答型水分解触媒によるソーラー水素の製造

可視光応答型水分解触媒は、2002 年に当時東工大在籍の堂免教授による GaN・ZnO 固溶

体型光触媒により世界で初めて、可視光照射下で水素、酸素が量論的に生成した成果が起点となり、国内外で爆発的な研究開発が開始されてきているが、ホンダフジシマ効果の発見以来、日本の光半導体触媒の研究分野では、数多くの知見・ノウハウの蓄積の進んできており、日本が終始世界をリードしてきている。

光半導体による水分解の形式としてはいろいろな反応形式がある。その中で“**粉末一段型光触媒**”が、高活性が実現できれば理想的な触媒系であろう。前述の可視光域での完全水分解が初めて実現可能となった“**GaN-ZnO 系光触媒**”はこの触媒系に分類できる。

しかしながら、その高活性化は新材料光半導体を発明・設計できるかにかかっている。光半導体として p 型半導体は水素製造、n 型半導体は酸素製造の役割を担うが、一個の粉末触媒においてこの両機能を満足する材料は、2017 年の現在に至るまで GaN-ZnO 以外にあまり知られていない。粉末一段型光触媒による可視光照射下での太陽光の水素への変換効率は 0.5% 以下であるというのが現状である。またこれに加え、同時に水素および酸素が量論比で生成するので、それらを安全に分離する手法・プロセスについても考慮しなければならない。

これに対し、“**光半導体電極型の触媒**”では、p 型、n 型光触媒を独立して開発することができる。さらに水素／酸素を最初から分離できる可能性があり、安全面での優位性がある。プロジェクトでは両触媒系とも検討を進めている。

光半導体を利用したソーラー水素の製造技術としては、本節で紹介している“光半導体触媒”による直接的水分解と、光半導体を利用した太陽電池（PV）による電気エネルギーの製造とその電気をを用いた電気分解による水素製造に分類される。二つの方式の違いを Figure 6-4-4 に示す。

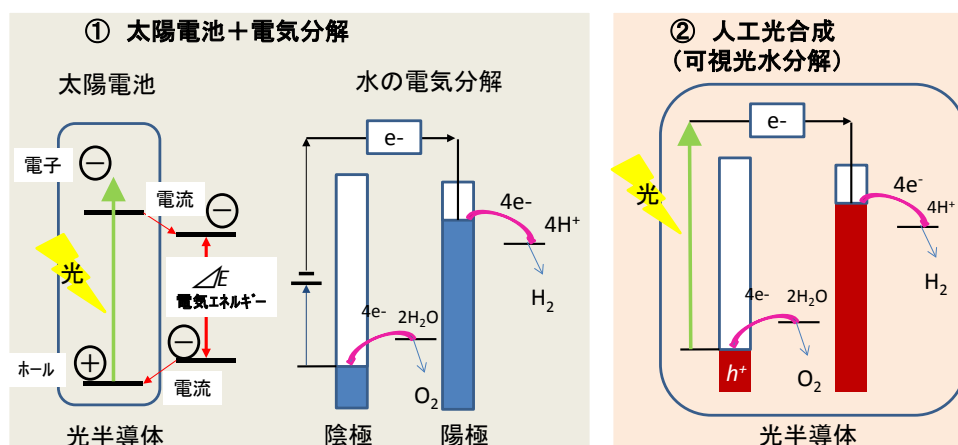


Figure 6-4-4 Comparison of water splitting with PV plus electrolysis and photo-catalytic system

太陽電池と電気分解の場合、太陽エネルギーを電気に変えるステップを経由する。この

為その電気を利用しての電気分解では、通常のアルカリ電気分解で $\sim 55\text{KWh/kg-H}_2$ 、近年実用化されつつある Solid Oxide Electrochemical Cell(SOEC)でも $\sim 45\text{KWh/kg-H}_2$ のエネルギーを必要とするとされている。2017 年時点での日本国内の電気料金（一般家庭用）は $15\sim 17\text{円/KWh}$ 程度であり、前節で述べた 2030 年のソーラー水素製造コスト目標値からすると電気代だけで 2 倍以上になる。これに加え電気分解槽の設備コストの減価償却+プロセスの運転コストを合わせるとさらに 70円/KWh が加算されると予測される。これにさらに太陽電池の設備コスト(償却費)が加算されることになる。後段の電気代+償却費+プロセス運転コストだけで化石資源との比較において全く検討の対象になりえないレベルである。前述の電気代 $15\sim 17\text{円/KWh}$ は化石資源を利用した場合の電気代であり、現状においては再生可能エネルギー由来の電気代はそれよりも相当割高なのが現状である。

したがって何らかの安価な電力を調達できない限り、この形式で得られたソーラー水素を化学原料合成に利用することはできないだろう。風力発電、太陽電池による電気代が非常に安価になったという報告・報道がよくみられるが、多くの場合 30 年以上の非常に長い減価償却期間を設定してコストを軽減しようとしている場合が大半であり、ひとつの恣意的誘導値と言ってよい。更に化学品製造プロセスの場合生産量の多寡に依存するが、その償却期間は $5\sim 7$ 年程度であり、よほどの大スケールで初めて 10 年程度を設定する。したがってエネルギー生産を目的としたような償却期間は化学品製造目的ではほとんど受け入れられない。(事業化のモチベーションが発生しない)

これに対し、光触媒反応では、太陽光のエネルギーが直接、水素製造に利用されるので、電気分解のような電気代コスト問題は発生しない。光エネルギーを電気エネルギーに一度変換後、化学変換することと、直接光エネルギーを化学変換することは大きく違うのである。

プロジェクトでは最終年度の 2021 年度末に太陽光変換効率（**Solar Energy Conversion To Hydrogen : STH**）10% をめざし開発を進めプロジェクト中間年の 2016 年までに設定した幾つかの STH 目標値を予定通りクリアしてきた結果、現状 3.0%以上の変換効率を達成するに至っている。今後、 $\text{STH}=10\%$ に向けて技術的難易度は格段に上がっていくと予想されるが何とか最終目標を達成したいと考えている。Figure 6-4-5 にプロジェクト開始から 2016 年度までの性能向上の様子と目標値を示す。長波長域に吸収端を有し、且つ欠陥の少ない光半導体、助触媒の選定、界面設計等の諸課題を総合的

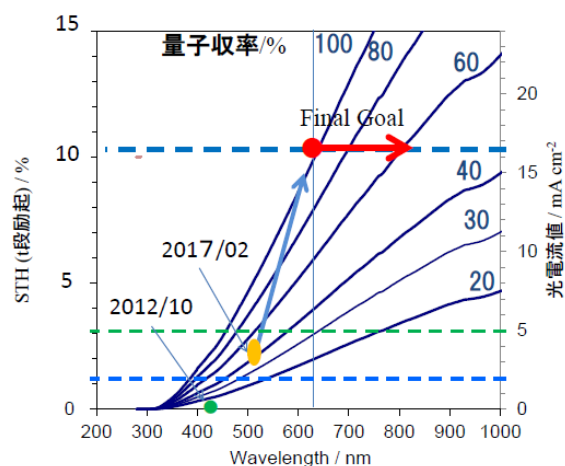


Figure 6-4-5 Progress of the performance of water splitting catalyst and the final target

に解決していく必要がある。

さて STH=10%の光触媒性能のイメージ化の為に、Table 6-4-1 に AM.1.0（赤道直下）AM.1.5(日本の緯度相当)での単位面積あたりの水素／酸素の生成量、および 100 トン/年、10 万トン/年の水素を製造する場合の必要面積を示す。

国内での 100 トン/年の水素生産で 2 ヘクタール程度、中東で(赤道直下緯度相当)で 10 万トン/年の生産能力で 12km²程度というのはそれほど非現実的ではない。前者は気候が(比較的)温暖な日本における技術実証目的のスケールアップ検討規模(pilot 設備)であるし、後者は水素 10 万トン/年は化学品 20 万トン/年強の生産能力に相当するので、通常の石油化学コンビナートの主力品生産量程度であり、同時にコンビナートの敷地面積と同水準であるといえる。

**Table 6-4-1 Estimation of production amount of hydrogen and oxygen
by water splitting under visible light**

場所		AM. 1.5 (日本)	AM.1.0(赤道直下)
年間太陽光照射	照射時間(時)	1900	4000
	Energy(KWh)	1400	2600
太陽光の水素への変換効率 (%)		10	10
年間ガス生成量 kg/m ²	水素	4.3	7.9
	酸素	34.4	63.2
設定水素量生成に必要な 光触媒面積	100トン/年	2.35 ヘクタール	
	10万トン/年		12.7 km ²

また同時に生成する酸素の価値について十分考慮すべきである。酸素の生成量は重量基準では水素の 8 倍になる。この基準では酸素を主生成物といってもおかしくない。純酸素は、製鉄、発電、化学プロセスで大量に使用されており、一般的に PSA 法、深冷分離法で製造されているが、特に化学製品製造用途としてのオンサイト使用を考えると、これら既存技術での液化プロセスでの製造は必ずしも必要ないはずである。人工光合成プロセスでの酸素副生は、こうした観点で、オンサイト型プロセスとしての製造において十分価値があると考えられる。すなわち、ソーラー水素製造コストの算出に当たり、副生酸素コストを考慮することは十分な合理性があると考えられている。

さて人工光合成の大規模な社会実装の時期を 2030 年ごろとした場合、その時点での化石資源由来の水素の製造コストを考える必要がある。化石資源由来水素はその時代に確実に存在し、ソーラー水素と競合するからであり、ソーラー水素は少なくとも同等程度の製造コストである必要があるだろう。ここで前述した IEA の Low oil policy Scenario をベースに、水素、および酸素をそのまま製品とした場合の、可視光水分解モジュールが経済的合理性を満たすための推算結果を Table 6-4-2 に示す。

ここでは大型化学プロセスでの一般的な設備投資に対する減価償却期間、および返済利率を採用した。また原油価格 70US\$/バレル時の想定水素価格 350¥/kg、酸素価格 10¥/kg に基づいて計算した。日照時間の関係から、日本国内での水素/酸素生成量は赤道直下 AM.1.0 の約 1/2 程度にしかない。モジュール作成にかけられる費用は、経済合理性の観点から利益がゼロの場合の償却期間内売上よりも小さくなければならない。社会実装が、日照時間の長い緯度の低い地域であるべきという前提では、AM.1.0 での 2.5 万円/m² がモジュール製造コストの上限値となる。日本国内における限界モジュールコストはその半額程度とかなり厳しいが、社会実装が海外での大型化学プラントと考えれば、技術実証ステップと位置付けることができ、そこに重点を置くべきであると考え。

Table 6-4-2 Estimation of the required module manufacturing cost based on the expected prices of H₂ and that of O₂

場所		AM. 1.0 (赤道直下)	AM.1.5 (日本)
単位面積あたりの 年間ガス生成量	水素	7.9kg/m ²	4.3kg/m ²
	酸素	63.2kg/m ²	34.4kg/m ²
想定されるガス価格*	水素	350円/kg	350円/kg
	酸素	10円/kg	10円/kg
ガスの経済的価値 (A)	10年累積	3.4万円	1.85万円
減価償却条件	利子	4%/年 複利	
	10年償却 (B)	初期投資の1.36倍の金額を 10年で返済	
限界モジュールコスト (利益ゼロ)	A/B	2.5万円/m²	1.36万円/m²
参考データ	Case	製造コスト	製造コスト
2030年時点で予測される 水素製造コスト	low oil policyシナリオ 70ドル/バレル	産油国/産ガス国 では、相当な安 価での水素製造 は可能	350円/kg-H ₂
	new policyシナリオ 100ドル/バレル	?	500円/kg-H ₂

それでは光触媒の性能、その製造コストという観点からこのモジュールコストは実現可能かを次に考察する。

光触媒の層厚および比重は、一般的な光半導体の例から、それぞれ 2 μm、3.0g/cm³程度と考える。この場合、 $2 \times 10^{-4} \times 3 \times 10^4 = 6\text{g/m}^2$ の単位面積当たりの触媒量が予想される。光触媒モジュールの作成コストは触媒コストとそのモジュール化コストの総計である。詳細は触れないが、触媒モジュールの低コスト化の実現には、一般的な半導体プロセスの製造法であるスパッター法（真空法）は回避すべきだと考えている。Table 6-4-3 に真空法の材料製造コストの検討例、文献記載値の比較を示す。すなわち、可視光水分解触媒は大規模な薄膜として使用されるが、その面積に敷き詰める触媒薄膜を積層して 1kg になるまで圧膜化した場合の電気代として計算した。

この表では CIGS の場合での重量単価は 40 万円/kg を超える。また表中の数値は回収率を考慮していないので、それを考慮すると太陽電池材料である CIGS の重量当たりの製造コストは 50 万円/kg 程度と考えるとよい。いくつかの候補材料ははるかに薄膜成長速度が小さい為、その分大きなエネルギー投入(=高製造コスト)にならざるを得ない。希少金属の使用をなるべく少なくするという元素戦略的観点と同時に、このような LCA 的観点で CO₂ 排出をなるべく減らすという意識付けが今後大きくなっていくと考えている。

**Table 6-4-3 Estimation of manufacturing cost of various inorganic materials
by sputtering process**

対象材料 (比重)	Ta (16.69 g/cm ³)	Ti (4.506 g/cm ³)	Cu-In-Ga-S (~ 4.2 g/cm ³)
堆積速度@200 W rf スパッタ	3.3 nm/min ⁵⁾	1.8 nm/min ⁵⁾	90 nm/min ⁴⁾
10 cm 角 ¹⁾ 薄膜 1kg 分の厚み ⇒ 1kg の材料を製造	0.599 cm =5.99 x 10 ⁶ nm	2.219 cm =2.219 x 10 ⁷ nm	235.8 cm ³ → 9.434 cm (5cm 角 薄膜 ⁵⁾) = 9.434 x 10 ⁷ nm
堆積時間	3.0 x 10 ⁴ h	2.1 x 10 ⁵ h	1.74 x 10 ⁴ h
スパッタ分電気代 ³⁾ @ 1kWh = 16.1 円 ³⁾	~ 96,000 円	~ 660,000 円	~ 110,000 円
真空系・冷却系電気代分 ~ 1.1 kW ³⁾ も合算した電気代	~63万 円	~430万 円	~ 42万 円⁵⁾

- 1) ターゲット-基板間距離 150 mm として、膜むらが無視できる最大面積。
- 2) 真空ポンプ、冷却水循環装置などで、この 3~10 倍の電力は必要と考えられる。
- 3) 東京電力・業務用電力データ http://www.tepco.co.jp/ep/corporate/plan_h/plan04.html
- 4) Nie and Ellmer, J. Appl. Phys. 115, 084902 (2014); ターゲット-基板間距離 ~ 80 mm. ターゲットは Cu-Ga (15wt% Ga) & In. いずれも 200 W.
- 5) その他、社内装置実績を各種採用

この値をもとに、触媒モジュールコストの推定結果を Table 6-4-4 に示す。

表から明らかなように、スパッター法を製造法として利用することは製造コストという意味では採用不可と言ってよいだろう。触媒自身の単位面積あたりの材料コストは明らかに小さいので、どのような製造プロセスを採用するか、どのようなモジュール構造にするかが極めて重要である。

スパッター法による大きな電力の消費は、大量の CO₂ 排出と等価である。具体的な数字は触れないが、例えば償

Table 6-4-4 Estimation of the manufacturing cost of water splitting catalytic modules by various technologies

想定光触媒 物性 および 価格	密度(g/cc) および 厚さ(μm) 材料単価 (円/kg)	4			
		10	2	10	
原料コスト(円/kg)	800	4000	800	4000	
薄膜技術		塗布		スパッター	
膜化コスト(円/m ²)		200	3200	16000	
製造コスト(円/m ²)	1000	4200	4000	20000	

変換効率	10				20
立地	AM.1.0	AM.1.5	AM.1.0	AM.1.5	AM.1.5
限界モジュールコスト (千円/m ²)	25	13.6	25	13.6	27.2

参考 材料価格(千円/kg)		*1: これまでの実績 により推定 *2: 実験結果より推定
石化プロセス触媒 ^{*1}	2~20	
ゼオライト ^{*1}	2~10	
二次電池正極材 ^{*1}	10~20	
CIGS ^{*2}	500	

却期間 10 年間の CO₂削減効果以上の CO₂排出がモジュール作成時に起こっている（モジュール作成コストが H₂/O₂ の累積売上額を上回るということは、まさにこの事態を意味する）。世界のアカデミアの研究の多くが高い太陽光変換効率を追求することを志向しているが、これは基本的に太陽電池での変換効率の向上と同じ方向性での研究であり、その性能の現状から考えるとスパッター法での効率向上努力は経済的な観点ではほとんど意味がないと考えている。

6-4-3-2 H₂/O₂ の安全分離

また、水分解触媒シートを安価に製造するためには、Figure 6-4-6 に示すような水素生成 p 型半導体触媒、酸素生成 n 型半導体触媒のそれぞれの粉末が同一基板上に高分散した光触媒シートが理想的な形態の一つと想定している（ただしこの楕形光触媒シートは現状ではスパッター法で作成したものである）。この場合、H₂/O₂=2 の爆発組成の混合ガスから、どのような手法で安全に水素を取り出すかは極めて重要である。

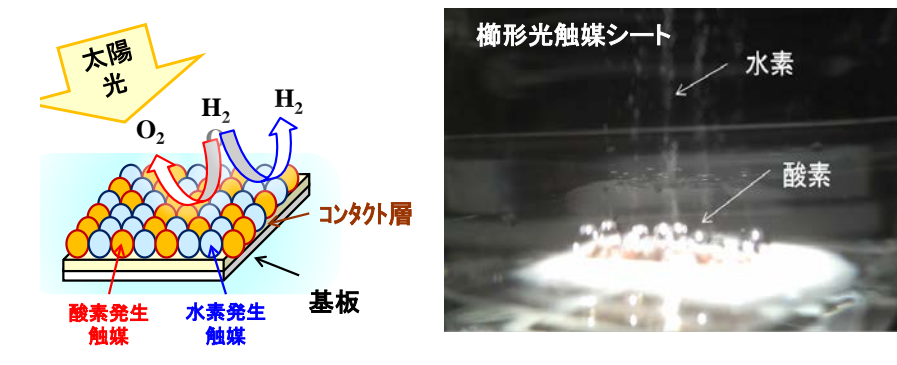


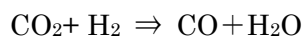
Figure 6-4-6 Photo catalyst sheet for water splitting prepared by coating technique

- この分離においては以下の二つの基本コンセプトで分離法が検討されている。すなわち
- ① 分子サイズとして 2.9 Å の水素と 3.3 Å の酸素の大きさを認識できる分子篩設計
 - ② H₂/O₂=2 の混合ガスが爆発しても、その現象を持続しないための空間設計

である。これはサイエンティフィックな課題というよりもテクノロジー上の課題である。光触媒の性能向上と同等に、この H₂/O₂ の安全分離の意味が極めて大きいことは研究担当者が認識を共有するところであり、知財権の確保という視点でノウハウとしての秘匿を含めて慎重に検討されている。

6-4-3-3 CO₂とソーラーH₂からのオレフィン合成

CO₂とH₂からのオレフィン合成については、



のCO形成反応を経由した後、

(A) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ という2段法

(B) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \Rightarrow (\text{CH}_2) + \text{H}_2\text{O}$ という一段法

の二種類に分類される。

ARPCChem プロジェクトで十分な成果達成のためには

1) 水分解触媒による目標性能相当の高活性の実現

2) オレフィン製造技術として、従来技術をはるかに凌駕する触媒プロセスの実現

の二つが重要であると考えている。

この2)の課題に対して(A)のルートをどう目標設定したかについてまず説明する。

メタノール合成は、Cu-Zn 系触媒により工業的に確立された技術であり、～250℃、8MPa程度の条件で収率 50%程度のリサイクルプロセスである。この収率は、反応が熱力学的平衡制約下にあるからであり、この構図は 50 年近く変わっていない。ARPCChem プロジェクトでは、この平衡反応の制約を回避できる革新プロセスを目指してゼオライト分離膜を利用した低反応圧力・高収率を目指した反応分離プロセスを検討している。

MTO 反応において工業化技術としては、ZSM-5 によるプロピレンを目的生成物とする固定床 MTP プロセス、SAPO-34 触媒（CHA 構造の Aluminophosphosilicate）触媒によるエチレン、プロピレン、直鎖ブテンを 4:4:1 程度の炭素モル比で生成する流動床 MTO プロセスの二種類に大別される。

あまり認識されていないが MTO 触媒プロセスに共通する本質的な問題は、メタノール原料由来により生成するスチームによりゼオライト自身の構造が破壊され触媒劣化を引き起こす現象を抑制するために、比較的低温である 450℃以下の温度で反応させる必要があるということに起因している。このことは第五章でも触れたとおりである。MTO 反応は反応速度の温度依存性が大きい為、反応温度は高ければ高いほど生産性という観点では好ましい。

工業化されている ZSM-5 の場合では、スチーム耐性は 450℃が限界であるが、この温度では反応速度に限界がある。それを相殺・補償するために大量の触媒を搭載する必要があり、結果的に触媒層高が高くなり、大きな差圧が発生、そのために低線速の加圧条件になってしまい逐次反応の進行等によって選択率が低下する。一方、SAPO-34 触媒では細孔径が小さく、基質、生成物の分子サイズと同等程度であるため、コーク等の生成による触媒劣化が非常に早く、350℃程度の反応温度が限界であり、コーキングが加速される高温での反応は論外である。

このような観点から ARPCChem プロジェクトでは高温スチーム耐久性があり目的物オレフィン選択率の高い触媒プロセスを検討している。Figure 6-4-7 に反応分離型メタノール合成および高温反応での MTO 反応の連続プロセスを示す。

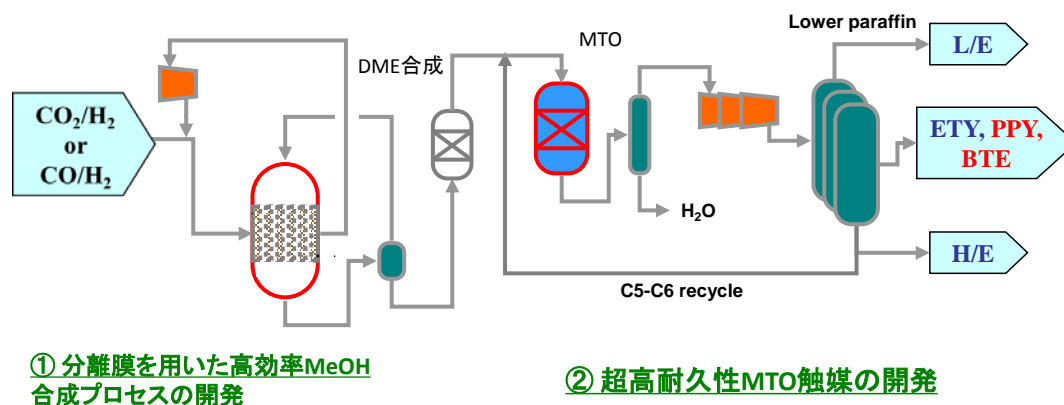


Figure 6-4-7 Innovative process of olefin synthesis combined with reactive membrane separation for methanol synthesis and MTO process using hyper stable catalyst under high temperature steam condition

前段のメタノール合成工程では分離膜を用いることにより 3MPa、230～250℃という条件で平衡収率をはるかに超えるメタノール収率を達成することが可能になった。また後段の MTO プロセスではこれまで殆ど工業化を目指した開発検討はされたことのない新奇ゼオライトにより高温での長時間のスチーム耐久性を確認することができた。

これら二つの触媒プロセスは十分革新性の高いものであり、小型パイロット規模でのスケールアップ検討を実施中である。

6-4-4 まとめと今後の展望

以上、三つの検討課題についてその進捗について紹介してきたが、事業化に向けてどのような考え方・戦略を持ち、どのようなロードマップを想定しているかを紹介したい。

化石資源を用いた化学品のコスト構成は Figure 6-4-8(a)のように償却は完了しても、化石資源の原料コストは厳然として存在する“原料依存型”のコスト構成であるのに対し、人工光合成型化学品のコストは Figure 6-4-8(b)に示すように、償却完了後は原料が水と CO₂だけに、原料コストは極端に小さくなるが、低いエネルギー密度の太陽エネルギーを原料としているだけに初期投資が大きく償却コストの大きい“償却費依存型”のコスト構成である。しかしながら、償却が完了すれば、化石資源由来の化学品に比較して相当安価な製造コストが期待できる。

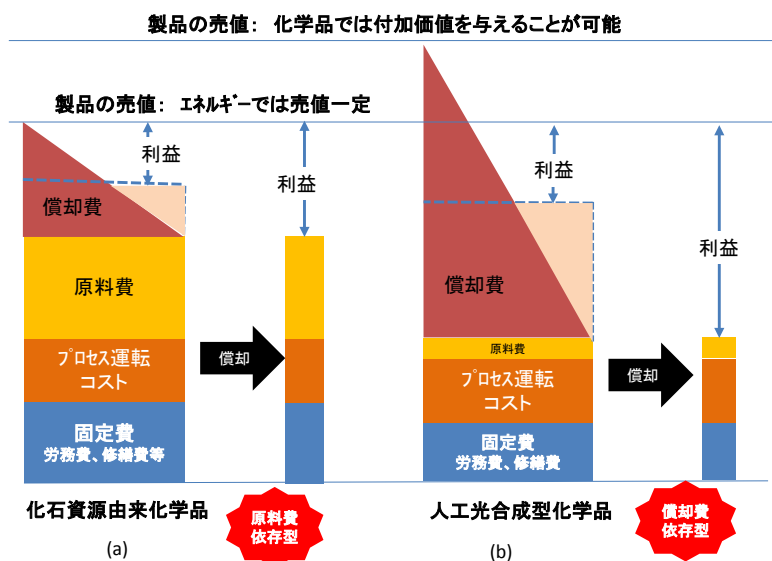


Figure 6-4-8 Comparison of cost composition between fossil-resource derived chemical and artificial Photo synthetic chemical

このことは人工光合成型化学品の場合、償却完了後は大きく利益率が向上するということを意味しており、それほど生産規模が大きくななくても高付加価値品を対象にすることにより高収益性を確保することができる。大規模な CO₂ 削減という本来の目的とは少しずつれているようにも思えるが、工業化実績がない“人工光合成型化学品製造プロセス”の実証という意味では現実的な選択ではないだろうか？ Figure 6-4-9 に中規模程度の生産量の機能化学品（数万トン/年）への人工光合成型化学原料の適用の可能性の一例を示す。

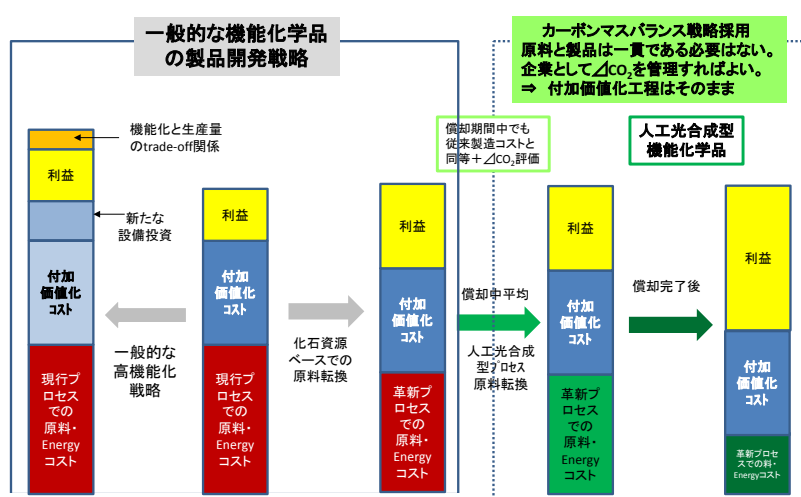


Figure 6-4-9 Application of solar hydrogen to value added chemicals

実際日本の化学産業においてはナフサクラッカー設備は老朽化しておりエチレン等の基幹化学原料のコスト競争力は高くなく、より付加価値の高い機能化学品を指向してきた。結果的に売上高当たりのエネルギー使用量の少なさ（Energy Intensity）は、ドイツ、米国の化学産業を上回り、世界最高水準にある。これは、日本の化学産業の高機能化戦略の賜物である。この状況でさらに人工光合成プロセスによって CO_2 を資源化することは更なる Energy Intensity の低下を可能にする。気候変動の主要因とされる CO_2 の排出削減の要求は今後世界的に強まっていくだろう。その視点から CO_2 削減と製品の付加価値化が両立できれば、日本の化学技術を世界に発信することができるだろう。その観点で”人工光合成化学プロセス“を日本が世界に先駆けて確立することは重要である。

また人工光合成プロセスは太陽光照射時間帯でしか稼働できない。夜間、雨天等の日照が期待できない時間の操業をすべて人工光合成プロセスでまかなおうとすると水素タンクでの貯蔵が必要になりさらにそのために規模を拡大する必要性が生じ非現実的である。この解決策として最も合理的なのは CH_4 原料化学品との複合化である。 CH_4 由来の化学品は CO/H_2 経由である。近年 CH_4/CO_2 を原料として CO/H_2 を製造する Dry Reforming の工業化検討が進んでいる。この技術は CO_2 の資源化という意味では人工光合成型プロセスと共通している。すなわちこの CO_2 を資源化するという観点で CH_4 ・ CO_2 ・ソーラー水素を組み合わせた Smart-Grid 型化学プロセスを組み立てることが可能である。このプロセスの概念図を導入順を含めて Figure 6-4-10 に示す。まず化石資源由来の水素と CO_2 からの機能化学品製造を部分的に導入する(①)、この部分の償却が完了した後、機能化学品目的でソーラー水素を導入する(②：ただし機能化学品は従来通りでプロセスの新規導入は必要ない)、最後に、ソーラー水素の償却が完了し、利益率が向上した後、利益の一部をソーラー水素の増産に振り向けて CO_2 排出削減規模の拡大を進める (③)。

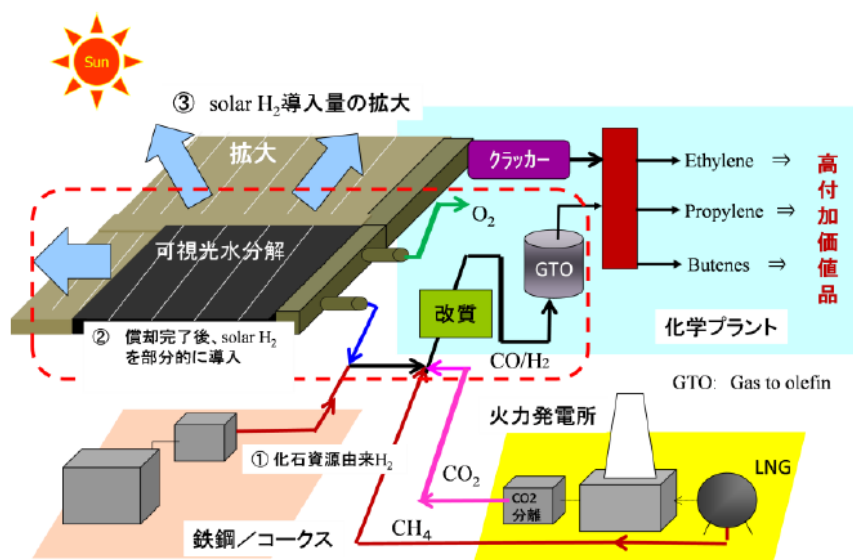
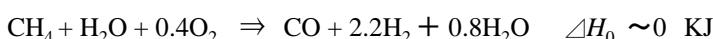


Figure 6-4-10 Strategy for the deployment of solar hydrogen into chemical process combined with emitted CO_2

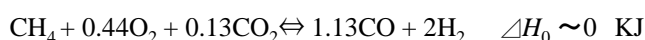
前述したようにナフサ原料ケースに比較して CH₄活用は CO₂削減が可能である。さらに CH₄+CO₂ を組み合わせた原料系では更なる削減が原理的には可能である。すなわち CO₂ の資源化という点で化石資源と人工光合成をつなぐことができる。CH₄+CO₂ の資源化は人工光合成のプロセスインフラを整えるという意味で大きい。CH₄からの CO/H₂経由のオレフィン合成に対して人工光合成におけるオレフィン合成が技術的に互換性を有していれば、プロセス技術としての移管も円滑に進むだろう。シェールガスの利用が進む中で CH₄ の化学原料としての利用も CFP 的な観点で当然進むと考えるのが合理的である。また GTL (FT) プロセスとの類似性も高いことから、まず CH₄+CO₂ での社会実装が先行し、その償却が終わったところに人工光合成プロセスが社会実装され、規模が拡大していくという流れが最も合理的であろう。Figure 6-4-11 に CH₄活用、CO₂資源化、人工光合成が社会実装されるまでの LCA 的な観点での技術の将来展開のあるべき姿の一例を示す。必然性、経済合理性を満足させる形での段階的な社会実装であるべきであろう。

酸化的水蒸気改質：現在の改質技術は全てこの分類



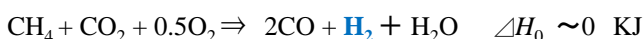
CO₂を化学資源とする為には

① 酸化改質+CO₂改質



*：化石資源のみでやりくり/少量のソーラー-H₂の導入

② 酸化CO₂改質



* H₂/CO=2に対する不足分の補充が必要



③ ソーラー-H₂の本格導入

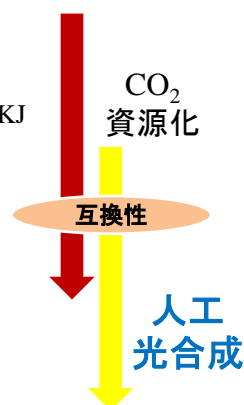
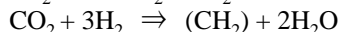


Figure 6-4-11 Expected stepwise installation of innovative chemical technologies
focusing on drastic mitigation of CO₂ emission

Figure 6-4-12 に再生可能エネルギーの今後の普及予測を示す。再生可能エネルギーは今後、発展途上国を中心に拡大していくことが予想される。特に太陽光発電や風力発電が中心になっており、これらについては今後大幅なエネルギー単価の低下が予測されている。すなわち、技術革新がない限り低価格化競争に陥ることになると考えられる。

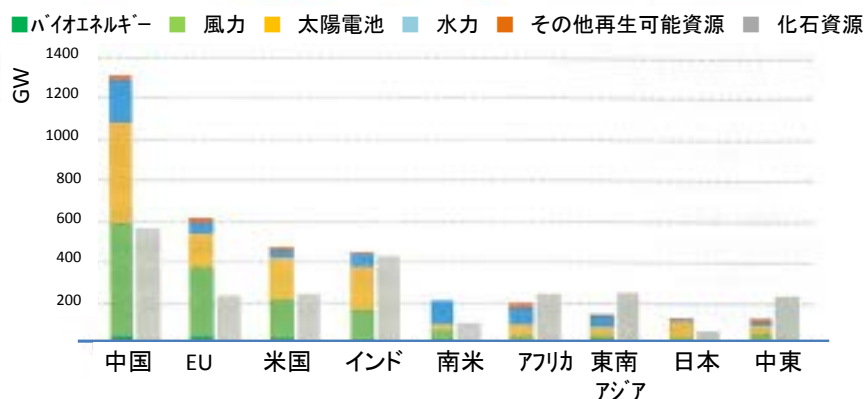


Figure 6-4-12 Expected market growth of renewable energies based on the new policy scenario

2015 年度における全世界での太陽光発電量は 228GW/年に達している。導入された地域が AM.1.5 相当であり、主に多結晶 Si 太陽電池が導入されていることから推定すると、太陽電池の導入面積は、1000～2000km²に達している。人工光合成の社会実装の開始時期は 2030 年頃を想定している。この時期の太陽光発電導入面積は 5000～10000km²を程度に成長すると考えてもおかしくない。この低価格市場に参入するのではなく、付加価値化学品の原料としてソーラー水素を活用するのであれば、1000km²の可視光水分解触媒シートの導入で変換効率 10%時にソーラー水素として約 800 万トン/年の生産、オレフィンとして約 1800 万トン/年の生産となり、これは現在の日本の化学産業の年間オレフィン生産量の 2 倍強に相当する。2013 年時点での日本の化学産業は、総売上高 42 兆円、利益額 15 兆円規模だが、汎用化学品+機能化学品で売上高の約 8 割の 34 兆円、利益額は 7 割強の約 11 兆円となっている（残りは医薬品）。したがって 800 万トン/年規模のソーラー水素は、約 70 兆円/年規模の売り上げ規模に相当する。また 1000km²の光触媒モジュールの導入費用は 25 兆円規模になる。将来において人工光合成のかかわる新産業の規模は 100 兆円/年規模と見ることできる。また Figure 6-3-7 で示したように、償却期間中は製造コストの大半が減価償却費であり、償却終了後は、劇的に製造コストが低下する為、利益率も急上昇することになる。この利益の一部を CCS の運用費にあてれば、化石資源が依然として利用され続けても CO₂排出を劇的に削減できる道が拓けるかもしれない。

このように長期的な国としての新産業創生戦略として人工光合成型基幹化学原料製造プロセスは大きく貢献できる可能性があり、社会実装を目指した着実な技術開発および事業化までの現実的なビジネスモデルが求められる。

ビジネスモデルの一例をあげる。前提となるのはあくまで安価な水分解モジュールが提供できるか否かにかかっている。水分解モジュールの製造コストの上限は 2.5 万円/m²程度であることは前述したとおりであるが、これは利益ゼロの場合の製造コストである。安価であればあるほど好ましい。仮に 1 万円/m²で実現できれば 1.2km²で $10^4 \times 1.2 \times 10^6 = 120$

億円の設備投資で1万トン・H₂/年 (A.M=1.0) となり、それにより生産できるオレフィン量は2万トン/年程度が期待できる。メタロセンポリオレフィンとかポリメチルメタクリレート (PMMA) のような機能化学品を対象にすれば無理のない生産量であるし、必要面積としても既設の化学コンビナート内の敷地に収まる程度であり、既設であるだけに土地の購入費用は既設事業でカウントされている為、新たなコストとしてはカウントしなくて済む。また前述の Figure 6-3-9 で説明したように、誘導品自身は工場を新設する必要はなく、原料をソーラー水素と CO₂ 由来と見做すだけでよい。企業としての CO₂ 削減量は正にカウントされるので、そうした炭素源を見做し入れ替える手法が一般化できれば問題はない。このような取り組みは一企業が単独で取り組めるものではない。どのような取り組みが必要だろうか？

日本の GDP が 500 兆円/年規模から成長を止めて久しい。

Figure 6-4-13 に日本の産業の世界市場の中での市場占有率(横軸)と、市場規模(縦軸、バルーンの大きさが事業規模)に関する 2014 年度の調査報告書の結果を例示する。産業規模が大きくなるには右上に位置する巨大な産業を創造することが必要になる。過去 10 年間に於いて、日本の産業競争力は自動車、化学、鉄鋼産業以外は衰退の一途を辿っている。これは 20 世紀型のテクノロジー主導の製品、プロセスでは、開発途上国のキャッチアップが容易になり、もはや日本にとって差異化の手段になりえないことが大きな要因である。

人工光合成型化学品製造(プロセス)は、最先端科学である光半導体触媒による可視光水分解触媒開発に加え、H₂/O₂=2 の爆発性混合ガスから安全に H₂ を取り出す未だ誰も工業規模で挑戦したことのない革新技術、ソーラー水素と CO₂ からオレフィン合成を製造するに当たり、平衡回避の為に高温高压の反応分離、従来の合成ゼオライトの常識を覆す超スチーム耐久性 MTO の触媒等、いくつもの差異化されたサイエンスおよびテクノロジーの組み合わせによって初めて実用化の可能性が見えてくるものであり、Figure 6-4-14 に示すように世界市場の中で日本発の技術の寡占率が高く大きな産業として成長できる潜在力を”人工光合成型化学品“は有している。そのような目標にむけて国家技術戦略として社会実装を目指すべきであろう。

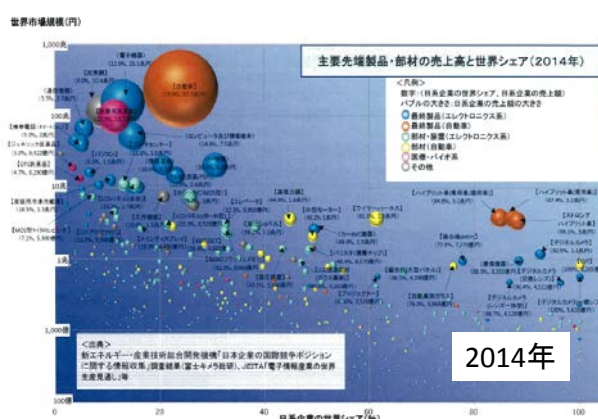


Figure 6-4-13 Scale and share rate of businesses relating Japanese industry in the world

(化学ビジョン研究会報告書より)

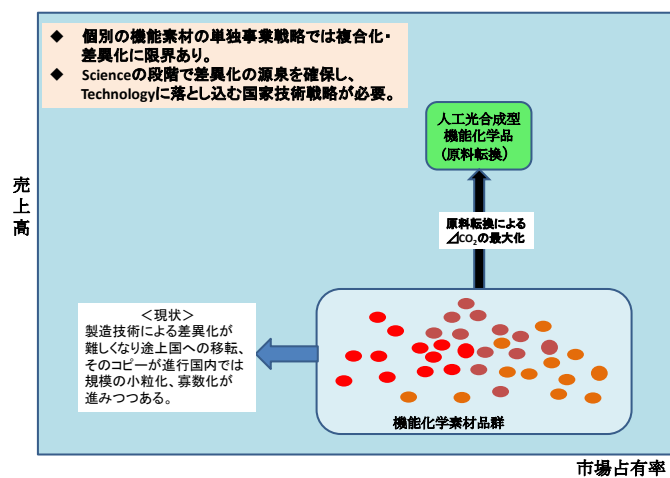


Figure 6-4-14 Strategy for application of solar hydrogen to value added chemicals aiming a huge contribution for the mitigation of CO₂

6-4-5 Reference

1. A. Fujishima, K. Honda., *Nature* 238 (1972) 37-38 : ホンダフジシマ効果
2. K. Maeda, T. Takata, K. Domen., *J. Am. Chem. Soc.* (2005) 127 8286-8287
: 一段型粉末可視光水分解
3. (a) T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, K. Domen., *Chem. Sci.* (2013) 4 1120
(b) T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen., *Chem. Soc. Rev.* (2014) 43 7529-7535.
: 二段型光半導体電極触媒
4. a) S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarbi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers
and D. G. Nocera., *Science* 334 (2011) 645.
b) E. L. Warren, H. A. Atwater, N. S. Lewis., *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 747
: シリコン太陽電池担持助触媒による電気分解的水素製造
5. J. S. Luo, J. H. Im, M. T. Mayer, M. Schreuer, MD. K. Nazeeruddin, N. G. Park,
S. D. Tirrey, H. J. Fan and Michael Gratzel., *Science* 345 (2014) 1593
: Perovskite 太陽電池+電気分解複合モジュール
6. www.meti.go.jp/policy/tech_promotion/kenkyuu/saishin/46.pdf : ARPChem 紹介
7. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> : 太陽光スペクトルパターン
8. www.toyota.co.jp/jpn/tech/environment/fev/response.jp/article/2014/11/19
: 水素ステーション
9. <http://www.nature.com/news/solar-energy-springtime-for-the-artificial-leaf-1.15341> : 海外の人工光合成
10. I. Abe., 水素エネルギーシステム Vol.33 No.1 (2008) 19-26
: 電気分解による水素製造コスト見積もりはこの文献に基づいて実施。
11. (a) T. Takata, C. Pan, M. Nakabayashi, N. Shibata and K. Domen., *J. Phys. Chem. C*, (2009) 133, 19386;
(b) Y. Ham, T. Hisatomi, Y. Goto, Y. Moriya, Y. Sakata, A. Yamanaka, J. Kubota and K. Domen., *J. Mater. Chem. A*, (2016) 4 3027. : 改良型一段法粉末触媒
12. Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, L.D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada and K. Domen., *Nat. Mater.*, (2016) 15 611 : 光触媒シート
13. A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, M. Takashima, T. Hisatomi, K. Maeda, T. Setoyama, T. Teranishi and K. Domen., *Euro. J. Inorg. Chem.*, 4 (2014) 767-772
: GaN-ZnO系触媒の助触媒検討
14. K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T. Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Setoyama, T. Teranishi and K. Domen., *Ange.Chem. Int. Ed.* 49(2010) 4096-4099 : GaN-ZnO系触媒のCore-shell型助触媒検討
15. A. Xiong, G. Ma, K. Maeda, T. Takata, T. Hisatomi, T. Setoyama, J. Kubota and K.

- Domen., Catalysis Science & Technology 4 (2014) 325-328. : 光触媒パネル検討
16. T. Setoyama, T. Takewaki, K. Domen and T. Tatsumi., Faraday Disc. (2017) 198 509-527 : NEDO 人工光合成 PJ の技術進捗紹介
17. JP Pat., 2016-068084, JP Pat., 2016-028812 : 三菱ケミカルのゼオライト膜特許.
18. <https://energy.gov/sites/prod/files/2016/12/f34/SEAB-CO2-TaskForce-FINAL-with%20transmittal%20ltr.pdf> : DOE の CCU についての技術方向性議論
19. M. Yoshioka, T. Yokoi, T. Tatsumi, ACS Catal., (2015) 5 4268-4275.
: 超スチーム耐久性 MTO 触媒の物性
20. K. Imagawa, T. Minami., ペトロテック 31 (2008) 4 p56-61 : 千代田化工の CH₄ 部分酸化プロセス
21. T. Ren, M. K. Patel., Resources, Conservation and Recycling 53 (2009) 513-528 : 各種化学品製造技術のプロセス Energy 比較
- * : 以下は各種オレフィン製造技術の CO₂ 排出量見積もりに使用した資料 (一部の情報は調査会社の非公開 Report であり学術文献ではない)
- (1) IHS Chemical Process Economics Program Review 2014-06
A. Pavone, S. Naqvi and J. Lacson., Methanol Process Summary : MeOH 製造プロセスの CO₂ 排出量
- (2) http://www.cms-cfp-japan.jp/calculate/verify/pdf/CO2kansanryo_db_ver4_jp_20120406.pdf : MTO プロセスの CO₂ 排出量
- (3) http://ghg-santeikohyo.env.go.jp/files/calc/h28_coefficient.pdf : オレフィン製造に必要な Energy 使用量 (電力) の CO₂ 等価量試算
- (4) SRI report (193) : 合成ガス製造に必要な Energy 量の CO₂ 換算

第七章 おわりに

石油化学産業における触媒化学プロセスを用いたいわゆる化成品製造技術は、1990 年代にほぼ完成域に達し、改良検討としていくらかの性能向上はあるとしてもその向上分は費用対効果という意味では大きな研究投資を投入するほどのものはなくなっていた。したがって石油化学産業における化成品製造触媒は 20 世紀末にはほぼ終焉期に入っていたのではないかと考えている。これに伴い、日本の化学企業の多くは、高付加価値化という観点で触媒反応というよりは有機合成的な手法、あるいは加工技術を駆使した手法によって高収益化を図ってきた。この戦略はある程度機能し、日本の化学産業が自動車産業に次ぎ大きな産業セクターとして出荷額 43 兆円/年、収益 15 兆円/年規模になっている。

これに対し 21 世紀に入り 15 年以上を経過した現在は、気候変動による地球温暖化、各種の環境汚染といったエネルギー・環境問題が顕在化している。これによって排ガス触媒、バイオマス化学品といった 20 世紀の主役であった化石資源から誘導される化成品触媒とは違った方向の触媒プロセス技術が求められるようになってきている。

こうした観点から日本のアカデミアにおける触媒科学も、化石資源を利用した化成品製造を目的とした触媒科学から、環境・エネルギーに関わる課題解決を目指した触媒科学に変容すべき時期に来ているのは明らかだと思う。

自身の 35 年に近い企業での研究生活を振り返ると、まさに上述のような解決すべき課題に取り組んできたと思う。2000～2002 年にかけて、BASF、Du Pont、DSM、Sasol、SABIC、Exxon、Dow、GE-plastic 等、世界の大手化学企業の研究所を訪問し、その後の研究の方向性を考えるヒントを得る機会を持てたことは有用だったと思う。

本論文でいくつか取り上げた様に、触媒反応を工業技術へと発展させるには、それぞれの触媒反応において本質的にそれを解決しない限り工業技術にはなりえない” ボトルネック課題 “が存在し、それを特定し、その解決のための科学的手法を提案し実践することが必要である。この特定を間違えると、本来到達できるはずの技術的な高みに到達ことができない為、たとえ工業化されたとしても、遅かれ早かれ淘汰され消えゆく運命になっていく。触媒開発に限らずそうした事例を数多く見てきたように思う。

本論文ではボトルネック課題を見極めてその対応をしたつもりだが、この中でも第二章で紹介した THF の開環重合触媒の開発においては、Lewis 酸触媒の本質的に水に弱いので液相懸濁床において触媒の一部拔出、新触媒の供給で高い生産性、品質を確保できるのでこのプロセスの採用を主張したが、固定床で劣化の少ない触媒に仕上げるべきだとの一部の強い主張からやらなくても良い検討で 1 年以上を浪費した。最終的に液相懸濁床が採用されることになって事なきを得たが、気相酸化固定床で実績のあった関係者が” 固定床が理想像 “という思い込みで Lewis 酸触媒の本質からずれたプロセスを主張した事例である。

またここで紹介していない事例として 2 例紹介する。たとえばトルエンの液相酸化で製造される安息香酸は低転化率下ではベンズアルデヒドを副生する。価格的に高価なベンズ

アルデヒドの収率をあげようとする技術開発で助触媒を添加して安息香酸前駆体のベンズアルデヒド収率を向上させようとする課題では、Co 触媒系での反応機構、素反応速度を考慮すると当然限界があるはずであるがそうした考察が不十分であった為、2 年間に近い時間の浪費の後、安息香酸の気相水素化に課題を変更して事業化に至った。また別の事例では、ある機能性材料の合成法を複数ルートで検討したが、最終的に最も安価な製造技術になるはずの本命合成ルートの開発スピードが思ったよりも遅かった為、本命でない製造法がそこそこのレベルに達した段階で、そちらに検討の主体を移した結果、最終製品の品質問題、製造コストという点で競争力のないものになってしまったということある。研究サイドは本命ルートを推進すべきだと思っても、事業化までのロードマップ^oが優先された結果、道を誤った事例である。

ボトルネック課題を解決するための方法論は数多くあり、技術の発展に伴い今後いよいよ多くの手法が可能になっていくだろう。個人的な見解として、触媒反応のボトルネック課題の特定には

- 反応機構の特定
- 反応速度論的な反応機構の解析

という 2 要件を満足させる検討が最初のステップになると考えている。この解析手法としてどういう分析技術を用いるかはさまざまな選択肢があるが、いずれにせよ実際の反応結果をよく再現できる反応機構、速度速度式でなければならない。これをベースにそれが工業的に意味をもつ生産性につながるレベルであるかを定量化し、不足していればどの程度向上させる必要があるかという目標設定が必要になる。

また本論文ではいろいろの反応にゼオライトを使用しているが、これはゼオライトが結晶性の材料であり、酸触媒としての活性点の位置、遷移金属導入においてもその導入位置を特定しやすいこと、細孔径が選択可能で分子認識ができるといった”触媒設計““できる因子を多く保有しているからである。

第六章で 21 世紀の世界が要求する環境・エネルギーのボトルネック課題とその解決のための触媒について言及したが、この解決にはまだまだ時間がかかるし、我々が提案している方法論以外にも方向性はあるかもしれない。触媒研究に関わる若い世代が自分たちの視点でボトルネック課題を特定しその課題解決に取り組んでくれることを期待したい。

謝辞：

本研究は多くの共同研究者との建設的な研究活動の成果である。第二章の THF 開環重合触媒設計には、具体的な触媒調製、反応評価を主体となって実行してくれた小林光治研究員、加幡良雄研究員、シミュレーションを担当してくれた川合友宏研究員の大きな貢献があった。第三章の Pd 触媒による酸化的アセタール化においては、Hans Lempers 研究員、高原 潤研究員のターゲット化合物の研究はとても優雅な触媒系の設計の実現につながった。また同章、鉄/ゼオライト触媒設計においては藤井克研究員の積み上げ型の研究が全く新しい触媒系の開発に繋がったと思う。第四章前半の液相 Beckmann 転位触媒開発においては、河原木裕二研究員、藤田直子研究員、藤井克研究員、小林光治研究員、辻秀人研究員、滝沢健一研究員、手塚真研究員、松岡毅研究員、その他黒崎事業所の研究補助スタッフ、(株)三菱化学科学技術研究センター・分析物性部門の担当者、同・計算科学部門の担当者等、研究に協力してくれた研究者の総数は 20 名を超える。また同章後半のエチレンの inter-conversion に関しては、林幹夫研究員、原雅寛研究員、角野由美子研究員、山口正志研究員、大島一典研究員、加藤直樹研究員、西岡大輔研究員、武脇隆彦研究員、S.バラチ研究員等、三菱化学内の研究者にお加え、辰巳敬東工大名誉教授、近藤淳子東工大教授、横井俊之東工大助教の寄与が大きい。第五章の BTP 触媒開発においては、山口正志研究員、林幹夫研究員、角野由美子研究員、加藤直樹研究員、大島一典研究員、岩出慎二研究員、水島事業所・解析部門スタッフに協力いただいた。また第六章前半の CH₄ と CO₂ からの CO/H₂ 製造用触媒開発においては、藤本康弘研究員、大島一典研究員、池宮桂研究員による実験的な触媒開発、久米次正博研究員によるプロセスシミュレーションの寄与は大きかった。同章中盤のバイオマス由来の化学品開発においては辻秀人研究員、大越徹研究員の繊細かつ深く考慮された研究戦略によるところが大きい。また最後の可視光水分解光触媒を起点とする”人工光合成“については、堂免一成東京大学教授をはじめとする研究所のスタッフ、三菱化学社内においては堤内出研究員、青島敬之研究員、武脇隆彦研究員、原雅寛研究員、小野塚博研究員、角野由美子研究員、玉井美佐研究員、遠藤光悦研究員、仮谷伸子研究員、秋山誠司研究員、および分析物性部門スタッフ等、実に数多くの研究者との密接なコラボレーションによって数多くの成果が生まれた。この場を借りて深い謝意を表したいと思う。

<了>