

論文の内容の要旨

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

氏名 瀬戸山 亨

第一章 はじめに

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、企業での研究開発を通じて、“特定の製品開発・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？／実現できるか？にかかっている場合が多い”ということを感じてくる。

そういう視点で自身の強くかかわった開発事例を振り返ると、“上位概念としていくつかのcategoryに大半が分類可能であり、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歩も先に進めない”ということに気づかされるが多かった。

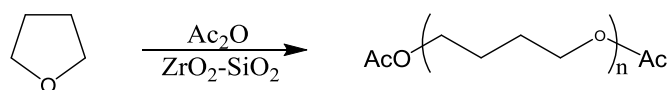
本論文では、主に触媒反応における一般化しうる上位概念としての“触媒反応束縛要因＝ボトルネック課題”をいくつか例示し、それらを回避する手段、打破する手段を触媒設計・プロセス設計をどのように考え、実施してきたかについて議論する。

具体的な課題とそれに基づいた検討内容の概要を以下に列記する。

第二章 分子の嵩高さに起因する拡散阻害とその解決法

無水酢酸存在下でのテトラヒドロフラン (THF : C_4H_8O) の固体酸触媒による開環重合反応による数平均分子量 (M_n) 2000 程度のオリゴマー (Oligomer-THF として 30 量体程度) であるジアセチル体 (PTME) を製造触媒においては原料および生成物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というボトルネック課題が存在した。細孔径がよく制御されたメソ多孔体内に Lewis 酸性を有する $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 複合酸化物を担持させることにより、メソ領域での拡散速度を考慮して設計して所望の分子量、触媒劣化を抑制

することにより、世界初の多孔性酸化物重合触媒プロセスの工業化に成功した。現在、三菱ケミカル(株)四日市事業所で 2.5 万ト/年のプラントが稼働し、また海外でも稼働している。



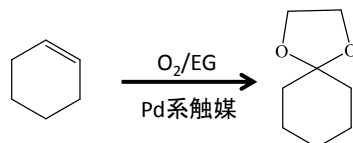
第三章 逐次反応による収率低下、副反応阻害とその解決法

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というボトルネック課題が存在する。生成するカルボニル基をアセタール化することによって安定化・逐次酸化を抑制する方法論について均一系触媒系、不均一触媒系の双方の事例を議論する。

① 均一系 $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3$ -ジオール触媒系による極性オレフィンの液相酸化反応

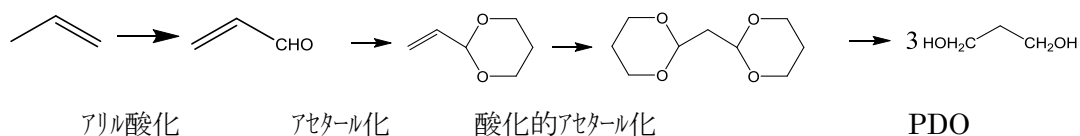
触媒系の基本設計検討について示す。これに基づくその応用 2 例を示す。

- 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¹⁾は、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～%程度の選択率というボトルネック課題が存在した。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。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い、高転化率かつ高選択率を示す Wacker 型酸化反応触媒を開発した。

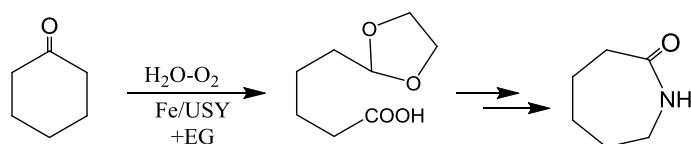
- 1,3 プロパンジオール(PDO)存在下でのアクロレイン (ACR) の Pd 触媒による酸化的アセタール化反応および選択的 PDO 製造プロセスに関する研究



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り 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およびプロセス負荷の低減という二つのボトルネック課題に対して、前述の Wacker 型触媒系をベースにした酸化的アセタール

ル化反応を検討した。

- ② 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 (不均一系触媒)



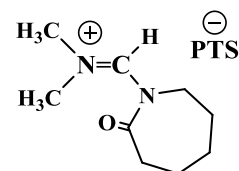
既存のカプロラクタム (CL) 製造は CHN の NH_2OH ・硫酸塩によるオキシム化 (不安定で安全な取り扱いの難しい NH_2OH の製造工程を含むことになる) の後、シクロヘキサノンオキシムを硫酸による Beckmann 転位 (硫酸の副生) により目的物を得る手法が採用されているが、CHN の酸化開裂反応で 5-ホルミルペンタン酸 ($\text{HOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) が生成可能になればその還元アミノ化+環化のみで、硫酸副生のない CL 製造が実現できる理想的な反応経路を作ることができる。ここでは“酸化開裂に有効な活性種の同定または発見”、“ホルミル基の逐次酸化の抑制”という二つのボトルネック課題に対し、Fe イオン交換ゼオライト触媒による CHN の酸化開裂反応触媒の設計+生成物の EG による保護という方法論に取り組んだ。

第四章 超短寿命触媒の工業プロセス化

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。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。こうした事例を均一系触媒、固体触媒で一例ずつ紹介する。

- 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というボトルネック課題に対し、不安定な反応中間体の同定、反応機構の解明に基づく触媒再生法を開発し、ベンチ規模での技術を実証した。



- 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が、その有効サイズは 3.8 \AA 以下となり、

Inter-conversion 中に発生する bulky な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るというボトルネック課題が存在した。この解決手段として妥当な反応機構を推定し、そ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、減少させることで数千時間の触媒寿命試験においても安定な反応成績を継続することができた。工業プロセスとしての ETP プロセスのいろいろな適用可能性について議論する。

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

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ボトルネック課題が存在する。MTO 反応(Methanol to Olefin)反応は、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劣化が激しい為、結果的に 450°C 以下の温度でしか反応できない。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。このプロセスは大型パイロット設備技術実証した。その意味で工業化レベルまで完成できた技術である。

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

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 の排出を如何に削減するかは 21 世紀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

- 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？
- 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？
- 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？

である。①については、具体的に CH₄+CO₂ による CO/H₂ 製造、いわゆる Dry-reforming 反応用触媒として高酸素吸収脱離能力を有するペロブスカイト系複合酸化物を担体とする Ni 触媒の低反応温度化について、CO₂ 資源化の第一段階の最も現実的な方法論としての位置づけについて議論する。②については企業での研究内容の概略、今後の研究の方向性について、③については、気候変動問題の現状と取組の必要性、NEDO” 人工光合成 “プロジェクトにおける可視光水分解による solar-水素の製造、この solar-水素と CO₂ からの炭化水素製造技術開発を通じて考えている研究開発の方向性について見解を述べる。