



特集

化学品合成触媒： 「環境にやさしい触媒プロセス」

(株)日本触媒 研究開発本部
技監 常木 英昭

●はじめに

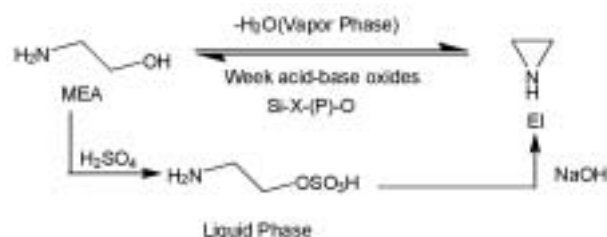
まず当社の概要について簡単に紹介させていただきます。当社は、触媒技術をベースに酸化エチレンやアクリル酸などの基礎化学品をつくり、それを有機合成や高分子合成に使って事業を展開しています。現在は、紙おむつの原料になっている高吸水性樹脂が主力の会社です。最近では電子情報材料にも力を入れていますし、触媒の中では環境浄化触媒として自動車の排ガス処理や火力発電所における脱硝触媒などを作っています。創業以来、当社はずっと気相酸化反応を事業化してきました。私自身もはじめは酸化触媒に関わってきましたが、その後に酸化触媒から離れ、現在は酸塩基触媒の分野で仕事をしています。1つはエタノールアミンを脱水してエチレンイミンを作ること。そして、アンモニアとエチレンオキシドを反応させてジエタノールアミンだけを作る。このような技術を開発してきました。

化学工業における触媒の役割は、製法転換と原料転換にあると思います。製法転換は試薬を使う有機合成を、触媒を使うと省資源・省エネルギー、廃棄物が出ないというプロセスに転換できることになります。また原料転換はこれまでも触媒が大きな役割を担ってきましたが、石油の枯渇、化石資源を使わない時代に向けての原料転換が必要になってきますので、触媒は今後さらに重要な役割を果たしていくだろうと考えられます。最近5年間の触媒学会の技術部門の賞をみると、製法転換と原料転換に関するものが非常に多いことが分かります。そのうち2つが当社の受賞実績です。本日は「環境にやさしい触媒プロセス」と題して、(1)エチレンイミン製造用触媒プロセス、(2)ジエタノールアミン選択的製造法の開発、(3)バイオマスを原料とする化学品合成、これらのことについて話させていただきます。

●エチレンイミン製造用触媒プロセス

モノエタノールアミン (MEA) を分子内で脱水

環化させてエチレンイミン (EI) を製造するには Wenker 法が用いられており、現在もまだ使われています。この方法は大量の硫酸や水酸化ナトリウムなどの副原料を必要とし、更にこれがそのまま廃棄物となる非常に環境負荷の高い方法である。我々は直接気相で脱水環化する触媒を開発し、副原料を使用せず廃棄物も生じない触媒プロセスを開発しました。このプロセスを企業化したのは少し前のことになりますが、当時から触媒を使うことによって環境負荷を低減するというコンセプトで開発を進めており、このコンセプトは最近の時代の要請によく適合しており、持続可能社会実現に寄与するものです。



スキーム1 MEAからのEI合成ルート。

気相反応で直接 MEA を分子内脱水環化させて EI を合成する試みが WO_3 系・ Nb_2O_5 系など種々の酸性酸化物で行われていたが、これらの触媒は選択性・触媒寿命などの触媒性能において十分でなく、その



講師 常木 英昭 氏



ため気相反応による EI 合成は工業化に至りませんでした。我々は発想を変えて塩基触媒の探索から開始し、弱い酸・弱い塩基の協奏作用によって EI が効率的に合成できることを見出しました。

比較的弱い酸である SiO_2 と塩基性元素との 2 元酸化物が比較的良い性能を示し、さらに第 3 成分としてリンを加えた触媒がさらに優れた性能 (EI 選択率 80-85mol%) を示しました。

この反応は EI 生成に不利な平衡反応であるので、原料 MEA 濃度は小さい方が好ましいのですが、生産性や生成物捕集に問題があります。それを解決するため原料濃度は 100% で反応系全体の圧を下げる減圧法を開発しました。また触媒上への炭素状物質の付着 (いわゆるコーキング) による劣化や活性成分の飛散による劣化などへの対策を組み込んで実用的な触媒プロセスを構築し企業化しました。

●ジエタノールアミン選択的製造法の開発

エタノールアミン類の工業的な生産方法として、主にエチレンオキシド (EO) とアンモニア水とを反応させる方法 (以下安水法) が行われています。安水法では活性水素に対する EO 付加を制御することができないため逐次反応の中間生成物であるジエタノールアミン (DEA) を選択的に製造できない。そのため使用量が急増している除草剤グリホサートの原料である DEA は消費量が大きく伸びているものの、従来法では図 1 の従来法に示すように DEA 生成比率を高めようとすると副生するトリエタノールアミン (TEA) がそれ以上に増加するために DEA と TEA の生産量のバランスが取れず増産することが困難であり、DEA 選択性の高い触媒開発が望まれていました。DEA を図 1 の右側に示す新法

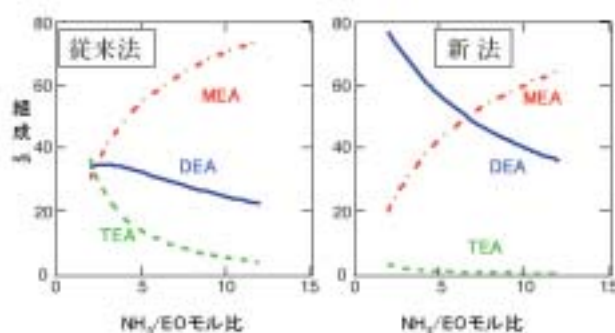


図1 原料モル比を変化させた場合の生成物分布の変化 (計算値)

のように選択性よく製造するには単なる化学的な方法では困難であり、我々はゼオライトの分子オーダーの細孔を利用することを考えました。

図 2 に示すようにゼオライトの細孔はエタノールアミン類の大きさと同じオーダーであり、実際に吸着実験を行ってみると MEA、DEA の分子径よりわずかに大きな細孔を持つ ZSM-5 で分岐している TEA と直鎖の MEA、DEA の差を認識できることを見出しました。これを基に触媒の開発を進めました。

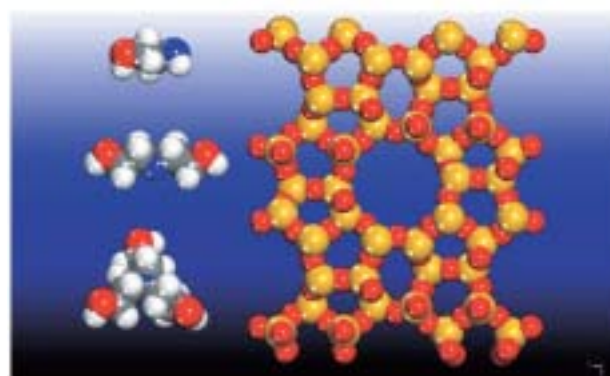


図2 ゼオライトの細孔構造とエタノールアミン類分子構造の比較

この触媒プロセスの開発にはこの他にも技術的に、いくつかの課題がありました。それらの課題と、それらを克服した要素技術を上げると

- ・活性向上 ← ゼオライト触媒の活性を向上させる希土類元素修飾
- ・微量副生成物低減 ← バインダーを用いないゼオライト成形法
- ・触媒寿命 (触媒劣化の克服) ← 高温・高圧のアンモニアを用いる触媒再生法



・生産性向上（EO 濃度増大）← 断熱型反応器内でアンモニアの気化潜熱を利用した除熱法
これらの課題を解決して実用的な触媒プロセスを構築し企業化することができました。現在5万トン／年の能力のプラントが稼働しています。

●バイオマスを原料とする化学品合成

バイオマスを有効活用することは、地球温暖化問題における化石燃料由来のCO₂削減や石油資源の枯渇問題における脱石油化学の観点から近年注目を集めています。有望なバイオマスの一つと考えられる植物性油脂は、長鎖脂肪酸のトリグリセリドを主成分としており、メタノールとのエステル交換により得られる脂肪酸メチルエステル（FAMES: Fatty acid methyl esters）は軽油を代替可能なバイオディーゼル燃料（BDF: Biodiesel fuel）としての利用が

世界的に進められています。また、副産するグリセリンは様々な有用化学品の原料としての利用が期待される。従来は均一系アルカリ触媒を用いる方法で製造されていますが、触媒が使い捨てであり、触媒除去に多量の水が必要で、遊離の脂肪酸との反応での石けん副生の問題がある。また副生するグリセリンの回収工程は酸析・中和・濃縮・ろ過・蒸留の工程が必要で煩雑であり、大量の廃水・廃塩が発生するなど、必ずしも環境に優しいとは言えません。

我々は、これらの問題点を解決し、廃棄物を出さず製造コストを低減しうるBDF／グリセリン併産製造技術について、新規な不均一系固体触媒の開発と、これを用いる製造プロセスの開発研究を行いました。その中で遷移金属を含む高結晶性化合物が活性・選択性・触媒寿命などに優れた性能を示すことを見出しました。

この触媒を用いて図4に示すパイロット装置で、実証試験を行い、プロセスを確立しています。パイロット試験の結果、99%以上の高い収率と従来法と同様の品質のBDFが得られるだけでなく、副生するグリセリンは相分離するだけで純度98%以上のものが得られ化学品原料にはそのまま使用可能であることが実証できました。（なおこの研究は一部RITEからの助成金を受けて実施した）

BDFの製造の際1／10量のグリセリンが副生する。このグリセリンの用途が問題となっているため、我々はグリセリンを気相で脱水反応させアクロレインを得て、さらに酸化してアクリル酸を製造するプロセスを検討しています。水酸基が3個もある非常



図3 BDF実用化イメージ



図4 BDF 製造パイロットプラント

に反応性の高いグリセリンを原料とするため、副生
物も多く触媒の寿命にも多くの課題がありましたが、
ベンチレベルの試験を経て、パイロット試験に進め
るべく技術開発を行っています。

質疑応答

＜問＞セシウムは減らないのでしょうか。

（答）セシウムは減りません。

＜問＞バイオディーゼルフuelの話ですが、これ
までの石油化学と異なり、植物原料を使ったときに
は違った問題がでてくるとされます。その辺りは
いかがなのでしょう。

（答）今回のパイロットでは油脂としてパーム油
を使っていますが、パーム油は精製度がいろいろ違
います。精製度が低いのはいろんなものが入って
いて、触媒に影響してきます。ある程度精製しな
いと厳しいというのが実感です。大豆油の方が触
媒にはいいみたいです。天然物に由来する原料を
用いる場合触媒へ、いろいろなものが入ってくる
こともあるのではないかと思います。

＜問＞具体的にはどんなものが入っているの
でしょうか。

（答）カルシウム、リンなどが入っていますが、
それが入っていても使えるレベルに触媒の方で何
とか対応しています。

