

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	バイオエタノールを原料とした、4段階連続プロセスによる1,3-ブタジエン製造法の開発
Title(English)	
著者(和文)	瀬川敦司
Author(English)	Atsushi Segawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11023号, 授与年月日:2018年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉田 尚弘,岡本 昌樹,田巻 孝敬,本倉 健,横井 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11023号, Conferred date:2018/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 30 年度

学位論文

「バイオエタノールを原料とした、  
4 段階連続プロセスによる  
1, 3-ブタジエン製造法の開発」

東京工業大学

総合理工学研究科

化学環境学専攻

瀬川 敦司

# 目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	2
1.2 現在のブタジエン製造	2
1.2.1 1,3-ブタジエンについて	
1.2.2 現在の製法および供給と需要	
1.3 ブタジエン目的製造とバイオブタジエン	8
1.3.1 ブタジエン目的製造方法	
1.3.2 バイオブタジエンへの要望	
1.3.3 エタノールからのブタジエン製造～過去の商業プロセス	
1.3.4 エタノールからのブタジエン製造～これまでの1段法の研究	
1.4 エタノールからブタジエン～4段階反応	12
1.4.1 4段階反応の紹介	
1.4.2 1段目反応 (エタノール⇒アセトアルデヒド)	
1.4.3 2段目反応 (アセトアルデヒド⇒クロトンアルデヒド)	
1.4.4 3段目反応 (クロトンアルデヒド⇒クロチルアルコール)	
1.4.5 4段目反応 (クロチルアルコール⇒1,3-ブタジエン)	
1.5 本研究の目的	17
1.5.1 第1章のまとめと本研究の目的および目標	
1.5.2 第2章の目的と取り組み	
1.5.3 第3章の目的と取り組み	
1.5.4 第4章の目的と取り組み	
1.5.5 第5章の目的と取り組み	
第1章 参考文献	20

<b>第2章 バイオエタノールの脱水素によるアセトアルデヒド製造検討</b> . . . . .	<b>23</b>
2.1 はじめに . . . . .	24
2.2 実験 . . . . .	25
2.2.1 触媒調製	
2.2.2 反応試験	
2.2.3 キャラクターゼーション	
2.3 結果と考察 . . . . .	26
2.3.1 Cu-CaO-SiO <sub>2</sub> 触媒によるエタノール脱水素活性評価	
2.3.2 高転化率と高選択率の両立	
2.3.3 市販銅クロム触媒との比較	
2.3.4 プロセスフローデザイン	
2.4 まとめ . . . . .	37
第2章 参考文献 . . . . .	38
<b>第3章 クロトンアルデヒドの選択的水素化によるクロチルアルコール製造検討</b>	<b>39</b>
3.1 はじめに . . . . .	40
3.2 実験 . . . . .	42
3.2.1 触媒調製	
3.2.2 反応試験	
3.2.3 キャラクターゼーション	
3.2.3.1 XPS 測定	
3.2.3.2 ベンズアルデヒド-アンモニア滴定 (BAT 法)	
3.2.3.3 熱重量分析と表面積測定	
3.3 結果と考察 . . . . .	44
3.3.1 バッチリアクターを用いた、クロトンアルデヒドの MPV 還元	
3.3.1.1 ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 触媒の表面積が触媒活性に及ぼす影響	
3.3.1.2 Zr 担持量が触媒活性に及ぼす影響	
3.3.1.3 焼成温度が触媒活性に及ぼす影響	
3.3.1.4 IPA/クロトンアルデヒド比が触媒活性に及ぼす影響	
3.3.2 管式フローリアクターを用いた、クロトンアルデヒドの MPV 還元	
3.3.2.1 液相での触媒耐久試験	
3.3.2.2 気相での触媒耐久試験	
3.3.3 新規な液相プロセスフローデザイン	
3.4 まとめ . . . . .	61
第3章 参考文献 . . . . .	62

<b>第4章 クロチルアルコールの脱水による1,3-ブタジエン製造検討</b> . . . . .	<b>64</b>
4.1 はじめに . . . . .	65
4.2 実験 . . . . .	65
4.2.1 固体酸触媒	
4.2.2 反応試験	
4.2.3 キャラクターゼーション	
4.3 結果と考察 . . . . .	67
4.3.1 クロチルアルコール脱水条件の検討	
4.3.2 固体酸触媒スクリーニング	
4.3.3 触媒劣化と再生	
4.3.4 劣化触媒上での水のふるまい	
4.3.5 好適なシリカアルミナの性質	
4.3.5 プロセスフローデザイン	
4.4 まとめ . . . . .	86
第4章 参考文献 . . . . .	87
<b>第5章 4段反応連結プロセスの構築</b> . . . . .	<b>88</b>
5.1 はじめに . . . . .	89
5.2 実験 . . . . .	89
5.2.1 プロセスシミュレーションソフトウェア～VMG Sim™	
5.2.2 シミュレーション実施に際しての前提条件	
5.3 結果と考察 . . . . .	91
5.3.1 1段目プロセス (エタノール⇒アセトアルデヒド)	
5.3.2 2段目プロセス (アセトアルデヒド⇒クロトンアルデヒド)	
5.3.3 3段目プロセス (クロトンアルデヒド⇒クロチルアルコール)	
5.3.4 4段目プロセス (クロチルアルコール⇒1,3-ブタジエン)	
5.3.5 4段連結プロセスの構築	
5.4 まとめと課題 . . . . .	120
第5章 参考文献 . . . . .	122

<b>第6章 結論</b> . . . . .	<b>123</b>
6.1 本研究のまとめ . . . . .	124
6.2 今後の課題と展開 . . . . .	126
6.3 エタノールからのブタジエン製造～最近の研究紹介 . . . . .	127
第6章 参考文献 . . . . .	129
<b>謝辞</b> . . . . .	<b>130</b>

# 第 1 章

## 序論

## 第1章 序論

### 1.1 本研究の背景

1,3-ブタジエンは、さまざまな合成ゴム、特に自動車用タイヤ原料として欠くことのできない重要な基礎石油化学品である。世界のブタジエン生産量は 1000 万 t/y を超えており [1-1]、その需要は年々増加すると予測されている [1-2]。現在、ブタジエンはナフサのスチームクラッキングによるエチレン製造時の連産品としてその 95%が生産されている [1-3,1-4] が、米国に端を発したシェールガス革命により、安価なシェールガス由来のエタンを原料としたエタンクラッカーによるエチレン製造量が増加し [1-4]、ナフサを原料とした従来のエチレン製造法の競争力は低下している。エタンからのエチレン製造ではブタジエンは連産品として得られにくく [1-5]、ブタジエンの供給が年々増加する需要に追いつかないと予測されている [1-2,1-6]。そこでブタジエン目的製造法の開発が必要となる。また環境対応の観点から各タイヤメーカーが材料のサステナブル化を進めており [1-7,1-8]、バイオブタジエンに対する需要が増していく [1-9]と考えられることから、本研究では、従来の石油系原料ではなく、バイオエタノールを原料とした、4段階連続プロセスによるバイオブタジエン製造法の開発を行った。4段階連続プロセスとは、(1段階目)エタノール脱水素によるアセトアルデヒド製造、(2段階目)アセトアルデヒドのアルドール縮合によるクロトンアルデヒド製造、(3段階目)クロトンアルデヒドの選択水素化によるクロチルアルコール製造、(4段階目)クロチルアルコール脱水による 1,3-ブタジエン製造の4つの反応を連続して行うプロセスである。

### 1.2 現在のブタジエン製造

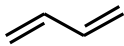
#### 1.2.1 1,3-ブタジエンについて

1,3-ブタジエン (1,3-butadiene) は、分子式  $C_4H_6$  (分子量 54.0916) で表される、弱芳香を持つ無色の気体 (bp.  $-4.4\text{ }^\circ\text{C}$ ) である (Table 1.1)。

二重結合を二つ持つ、最も単純な共役ジエンであることから、PBR (ポリブタジエンゴム)、SBR (スチレン-ブタジエンゴム) といった合成ゴム、ABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン) 樹脂などの原料として使用され、工業的に非常に重要な基礎石油化学品である。中でも SBR は耐熱性、耐摩耗性、機械強度、加工性に優れていることから自動車向けタイヤ製造において欠くことのできない樹脂である。



Table 1.1 Nature of 1,3-Butadiene

分子式	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
構造	
外観	無色の気体
分子量	54.0916
沸点	-4.4 °C
融点	-108.9 °C
蒸気圧	281 kPa (25 °C)
溶解性	水：735 ppm (25 °C) エタノール、エーテル、 ベンゼンなど有機溶剤に可溶
引火点	-85 °C
CAS登録番号	106-99-0
発がん性	あり

### 1.2.2 現在の製法および供給と需要

エコカーの普及により日本におけるガソリン需要は減少する一方で、世界的にはアジアを中心に自動車は増加しており、さらに電気自動車のようなエコカーが主流になったとしてもタイヤは必ず必要であることから、ブタジエンの需要は年々増加すると見込まれている。世界のブタジエン生産量は年間 1000 万トンを超えており、その 95%はナフサのスチームクラッキング法によるエチレン製造時の連産品として生産されている[1-1,1-3]。連産品ゆえ、ブタジエン需要に合わせ、ブタジエン製造だけを増やすことはできない。

ナフサクラッカーでは、ナフサのスチームクラッキング（水蒸気共存下での熱分解、触媒不使用）により、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族を得ることができる (Fig. 1.1)。

ナフサは原油を蒸留分離して得られる 30~230 °C程度 (C5~C12 程度) の留分の総称である。原料ナフサは水蒸気と混合され、750~850 °Cにされた分解炉内の多数の管内を通過、ここで熱分解反応が起こる。反応は Fig. 1.2 に示すようにフリーラジカル機構により進行する。C-C 結合が切断され、ラジカルが生成することで反応が開始され、β開裂機構によりオレフィンが生成する[1-10]。原料ナフサにはナフテン類(シクロヘキサン環を含む化合物)や芳香族も含まれており、ベンゼン、トルエン、キシレンはナフテン類からの脱水素化物あるいは原料に含まれていた芳香族由来と考えられる。炭化水素の熱分解は数百種類の反応が同時に進行する複雑な反応であり、これらは高温下で速く、短時間かつ低炭化水素分圧下で行われるほど二次反応が抑制される。

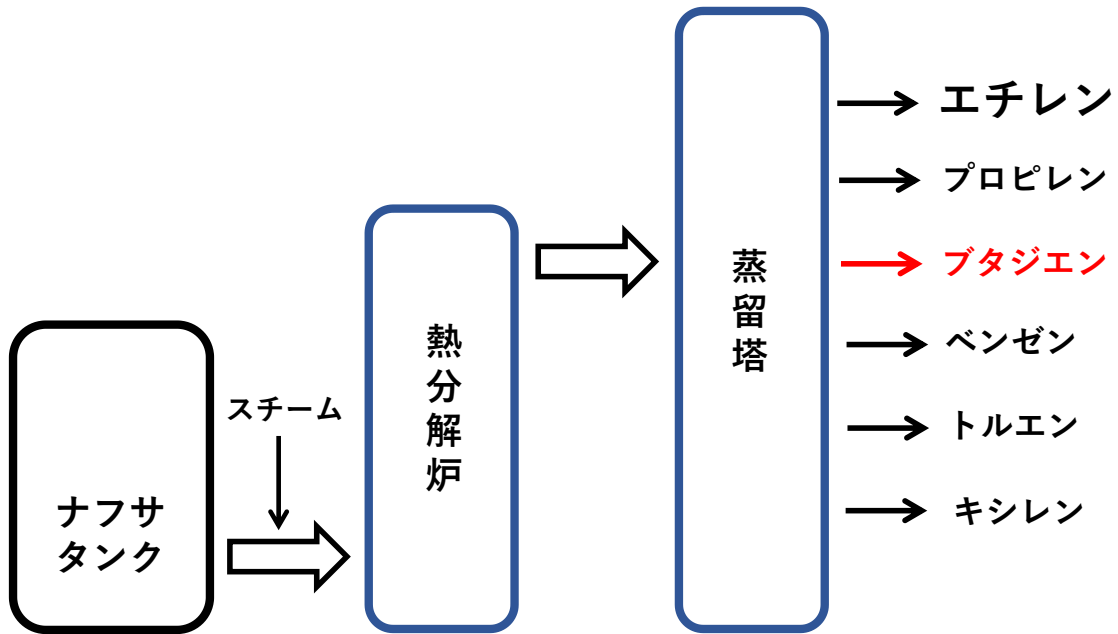
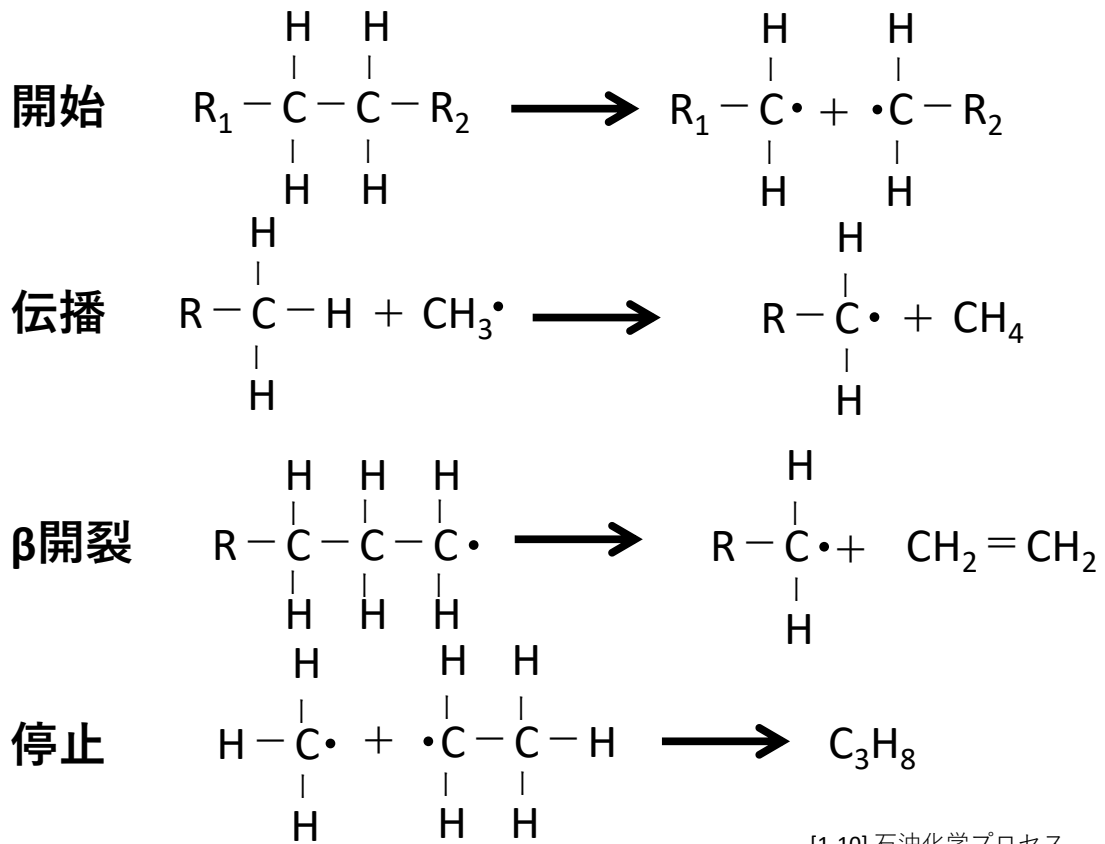


Fig. 1.1 Production of ethylene and co-products by naphtha steam cracking



[1-10] 石油化学プロセス

Fig. 1.2 Free radical reaction mechanism

分解炉を出たガスはただちに 400-600 °Cに急冷され、それ以上の分解を防ぐ。冷却された分解ガスからまず C10 以上の重質成分が分離される。次に冷却塔の上部から水を噴霧して水分と C5~C9 成分を凝縮分離する。ガスは圧縮機で昇圧して分離工程に送られ、水素、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、ブテン、ブタジエンは各々蒸留塔にて順次純成分に分離される[1-11, 1-12]。Table 1.2 にナフサを含む各石油化学原料からスチームクラッキングにより得られる生成物の代表的な収率を示す[1-10]。原料により、生成物組成が大きく変わることがわかる。

Table 1.2 Representative product yield from petrochemical raw materials

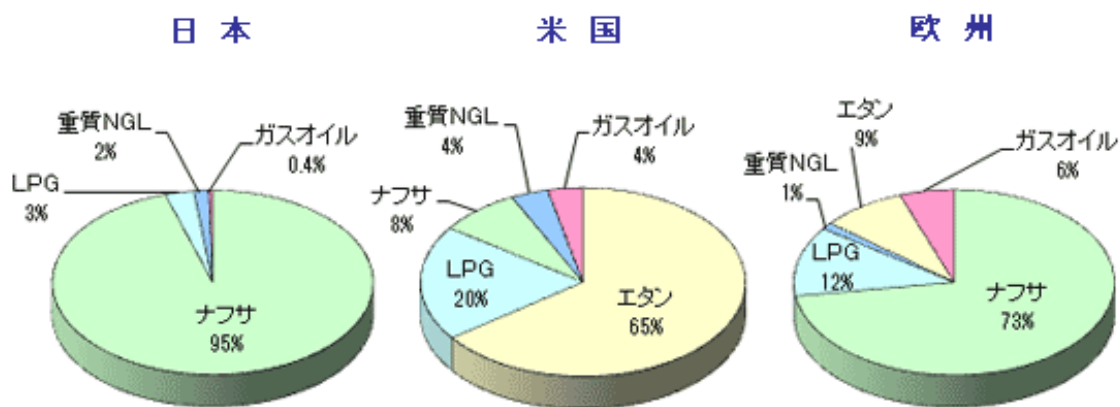
原料	エタン	プロパン	n-ブタン	フルレンジナフサ	常圧ガスオイル	減圧ガスオイル
収率 wt%						
H <sub>2</sub>	4.07	1.48	1.20	0.86	0.66	0.57
CH <sub>4</sub>	2.92	25.00	19.57	14.60	11.49	10.10
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.35	0.54	0.79	0.68	0.39	0.35
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	54.07	37.41	39.80	30.05	26.40	25.50
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	35.00	4.11	3.95	3.90	3.43	2.90
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0.06	0.47	1.07	0.87	0.70	0.75
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.80	12.46	15.53	16.70	13.23	14.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.16	6.34	0.20	0.35	0.26	0.25
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.11	4.04	4.00	4.70	4.94	5.09
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.18	0.87	1.84	4.95	3.89	3.50
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.20	0.08	5.00	0.40	0.10	0.11
C <sub>5</sub> 留分	0.26	1.65	1.39	3.65	2.78	3.00
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> 非芳香族	0.38	0.27	1.11	2.20	1.28	1.25
ベンゼン	0.27	2.68	1.94	5.30	7.34	6.60
トルエン	0.08	0.59	0.46	4.40	3.06	2.75
C <sub>8</sub> 芳香族	—	0.57	0.38	1.73	1.93	2.00
C <sub>9</sub> ~200 °C	—	0.91	0.87	1.55	2.96	2.80
分解燃料油	0.09	0.53	0.90	3.11	15.16	18.48
計	100	100	100	100	100	100

[1-10] 石油化学プロセス

ナフサスチームクラッキング法によるブタジエン製造時には沸点の近いブテンとブタジエン分離のため、抽出蒸留という手法が用いられる。日本ゼオンのブタジエン精製技術、GPB (ゼオン・プロセス・オブ・ブタジエン) 法が有名であり、これは DMF に対する溶解度の差を利用して、ブタジエンの見かけの沸点を変えて蒸留を行うものである。通常、比揮発度は沸点順になり、イソブテン(-6.9 °C)、1-ブテン(-6.3 °C)、1,3-ブタジエン(-4.4 °C)ではほとんど差がなくなり蒸留分離できない。抽出溶媒として DMF を使用することで比揮

発度を大きくかえる事ができ、蒸留による分離が可能となる[1-13~1-15]。その他、ブタジエンの抽出蒸留法として、BASF 法(抽出溶媒として NMP (*n*-メチルピロリドン)を使用)、JSR 法(低沸点のアセトニトリルを用いることで運転温度を下げ、省力化)が知られている[1-10]。

一方、米国に始まったシェールガス革命により、シェールガス中に含まれるエタンを原料としたスチームクラッキング法による、安価な競争力の高いエチレン製造量が増加している。2011 年の日・米・欧におけるエチレン原料構成比は日本と欧州ではナフサがそれぞれ 95%、73%であるのに対し、米国ではエタンが 60%を占めており、ナフサは 8%にすぎない[1-16]。(Fig. 1.3)

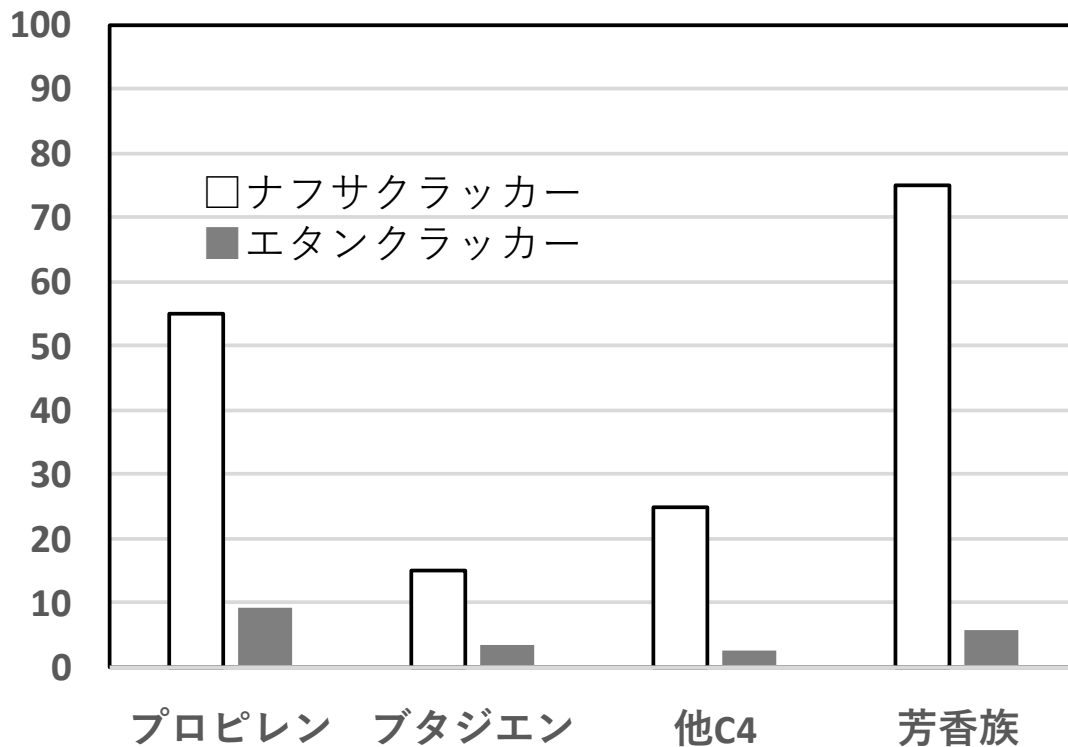


[1-16] 原料ナフサの動向 石油化学工業協会

Fig. 1.3 Japan, US, Europe ~ Raw material composition for ethylene production (2011)

Fig. 1.4 にナフサクラッカーおよびエタンクラッカーから得られる連産品製造量(エチレン製造量を 100 とした場合)を重量比で比較した結果を示す[1-5]。

エタンクラッカーではプロピレン、ブタジエン、芳香族のいずれも大きく減少することがわかる。エチレン製造量を 100 とした場合、ナフサクラッカーではブタジエン製造量が 15 であるのに対し、エタンクラッカーでは 3.5 まで低下する。

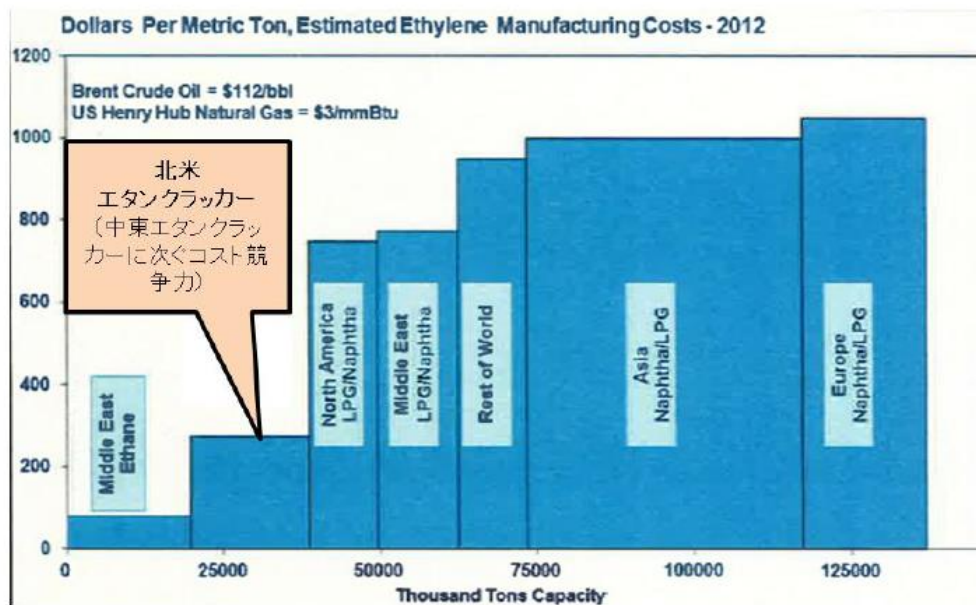


[1-5]をもとに作図

Fig. 1.4 Production ratio of co-products when ethylene production amount is 100

経済産業省の資料[1-17]によると、2012年時点での各地クラッカーによるエチレン製造コスト比較では、米国エタンクラッカーによるエチレン製造コストは約300ドル/tと中東エタンクラッカーの約100ドル/tに次いで競争力が高いのに対し、日本（アジア）のナフサクラッカーでは約1000ドル/tと3倍ものコストを要する。（Fig. 1.5）

その結果、ナフサクラッカーの競争力が弱まり、ナフサ由来のエチレンが減ることで連産品のブタジエン製造量も減少し、ブタジエンの需要の伸びに供給が追いつかなくなる懸念がある。石油化学工業協会「シェールガスが我が国石油化学産業に及ぼす影響に関する調査研究結果について」（2013年5月）[1-6]によると、ブタジエンはエタンから生産されないため不足ポジションが続き、米国向けにブタジエン及びその誘導品の輸出が増加し、ブタジエン新製造技術への期待が高まるとある。



(出典) : Wood Mackenzie 提供資料

[1-17] 石油化学産業の市場構造に関する調査報告

Fig. 1.5 Estimated ethylene manufacturing costs 2012, Dollars per metric ton

### 1.3 ブタジエン目的製造とバイオブタジエン

#### 1.3.1 ブタジエン目的製造法

そこでブタジエンの目的製造法が注目されている。ブタジエン目的製造法は大きく3種ある。第一に *n*-ブタンの直接脱水素法、第二にブテン (1-ブテンと 2-ブテンの混合物) の酸化脱水素法[1-11]、そして第三にエタノール法である。*n*-ブタンの直接脱水素は、1940年代に Houdry により、工業プロセスとしての運転が開始された。当初はブテン類の製造を目的としていたが、戦争後、Houdry はさらに改良を加え、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒による脱水素システムを商業化し、ブタジエンの製造につなげた。これが現在の Catadiene プロセスへと発展している。他に Shell や Gulf、Dow が同様の脱水素技術を実用化した[1-18]。

ブタジエン収率向上のために平衡上高温および常圧以下の低圧が必要であり、相当な量のコークが触媒上に蓄積する。よって複数のリアクターを切り替えながら、連続的に反応を行いつつ、コークを燃焼 (with air) させることによる触媒再生が必須であり、その再生サイクルは 10-20 min と短く、その際の発熱は脱水素の吸熱に供給される[1-18]。

ブテン酸化脱水素法は Petro-Tex Chemical Corp. (現在の TPC) により、1965年に商業化され、Oxo-D プロセスと呼ばれている[1-18]。酸化脱水素は発熱反応であり、不可逆反応であるため、平衡に支配されず、直接脱水素と比較し、低温での反応が可能である。よってコーク蓄積の影響も小さく、長期の運転が可能となる。

他にブテン酸化脱水素プロセスとしては、旭化成ケミカルズの BB-FLEX プロセス

[1-19,1-20]、三菱ケミカルの BTcB プロセス[1-20]が知られている。BB-FLEX プロセスは実証試験を経て、量産プラント設置を検討中である。三菱ケミカルは、2017年9月に世界的なブタジエン抽出ライセンサーである Air Liquide E&C 社とプロセスライセンスに関する協業契約を締結し、ブタジエン製造から精製までをパッケージ化した技術ライセンスビジネスを展開すると発表した[1-21]。

昭和電工は余剰見込みのエチレンからアセトアルデヒドを製造し、これを原料にブタジエンを得るプロセスについて、実証検討を行っている。ブタジエン 10 万 t/y 規模の新設備を大分に建設する構想がある[1-20]。これは後述の American process (2 段法) と呼ばれる技術の応用である。

### 1.3.2 バイオブタジエンへの要望

エタノール法では、バイオエタノールを原料とすることで、環境にやさしいバイオブタジエンを製造できる。近年環境対応技術が重視されていることからバイオブタジエンに対する要望は高まっている。(株)ブリヂストンは 2050 年までにタイヤ製造に関するすべての材料をサステナブル化 (100%サステナブルマテリアルタイヤ) すると宣言している[1-7,1-22]。

また仏ミシュランは、タイヤの原材料についても持続可能な物質を使用することを目指す「バイオ・バタフライ・プロジェクト」として、Axens、IFP、ミシュランが協業して、2020 年までに「バイオエラストマー」を創ることを明らかにした[1-8]。

さらにミシュランは、2048 年までに原材料の 80%に持続可能な物質を使用したミシュラントイヤを製造するとともに、すべてのミシュラントイヤを 100%リサイクルすると発表した (2018 年 6 月) [1-23]。このように世界 No.1 と No.2 のタイヤメーカーがサステナブルなタイヤ原料を求めていることから、バイオブタジエンへの要望は高まっている[1-9]と言える。またブタジエン需要家からすると原料の多様化は安定供給にもつながり、この側面からも従来の石油由来とは異なるブタジエンの登場が望まれている。

### 1.3.3 エタノールからのブタジエン製造～過去の商業プロセス

エタノールからブタジエンを製造する技術は古く 1940 年代から知られている。戦時中のロシアでは、エタノールからブタジエンを 1 段で製造する Lebedev process [1-24]により、9 万 t/y ものブタジエンが、さらにほぼ同時期にアメリカ合衆国では、32 万 t/y ものブタジエンが American process [1-24, 1-25, 1-3]と呼ばれる 2 段法 (エタノールからアセトアルデヒドを経てブタジエンを得る) にて工業製造されていた。Lebedev process (1 段法) と American process (2 段法) の比較を Table 1.3 に示す。

Table 1.3 Butadiene from ethanol ~ Past commercial processes

	過去の商業プロセス	
	1 段法 : Lebedev process	2 段法 : American process
	国家プロジェクト	Carbide & Carbon Chem. Corp
年代	1930~1960?	1942~1950?
地域	ロシア、東欧	アメリカ、インド
規模	9万t/y (ロシア国内生産量の73%)	32万t/y (アメリカ国内生産量の60%)
触媒	ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MgO-SiO <sub>2</sub>	1 段目 : CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2 段目 : Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>
温度	400 - 420°C	1 段目 : 270 - 300°C 2 段目 : 350°C
転化率	77%	63%
選択率	51%	63%

Lebedev process では ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> などの酸塩基触媒を用いて、400 ~ 420 °C にてエタノール原料から 1 段でブタジエンを製造していた。American process はまず 1 段目として CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒を用いた脱水素反応 (270~300 °C) を実施し、アセトアルデヒドを得て、2 段目として Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 触媒にて 350 °C にてブタジエンを製造するものである。ラボレベルでのブタジエン最高収率は、Lebedev process で 56%、American process で 64% と報告されている。触媒の耐久性について、データは開示されていないものの、1 段法で 12 h 程度、2 段法で 120 h 程度との記載がある [1-24]。エタノール法は、ナフサスチームクラッキング法と比較し、コスト競争力に劣るため、エタノール法によるブタジエンの工業的生産は、現在ほとんど行われていない。

#### 1.3.4 エタノールからのブタジエン製造～これまでの 1 段法の研究

その一方で、いまだ研究段階ではあるものの、現在でもバイファンクショナルな酸塩基触媒を用いた 1 段法によるブタジエン製造検討が盛んに行われている。従来と比較し、高い転化率と選択率、よりシンプルなプロセスを実現できる可能性がある。エタノールからブタジエンを得る際には脱水素反応と脱水反応など複数のステップが必要である [1-4, 1-26, 1-27]。これらの反応はバイファンクショナルな酸塩基触媒により進行すると考えられ、例えば脱水素反応を進行させる塩基触媒、脱水反応を進行させる酸触媒がひとつの反応器中で機能することが求められる。



Duan らは、バイオマス由来のブタンジオール類の脱水によるブタジエン生成に関する Review[1-28]の中で、さまざまな触媒がエタノールからブタジエン生成に機能することを紹介している。この Review で紹介された 2015 年までの結果を Fig. 1.6 にまとめた。

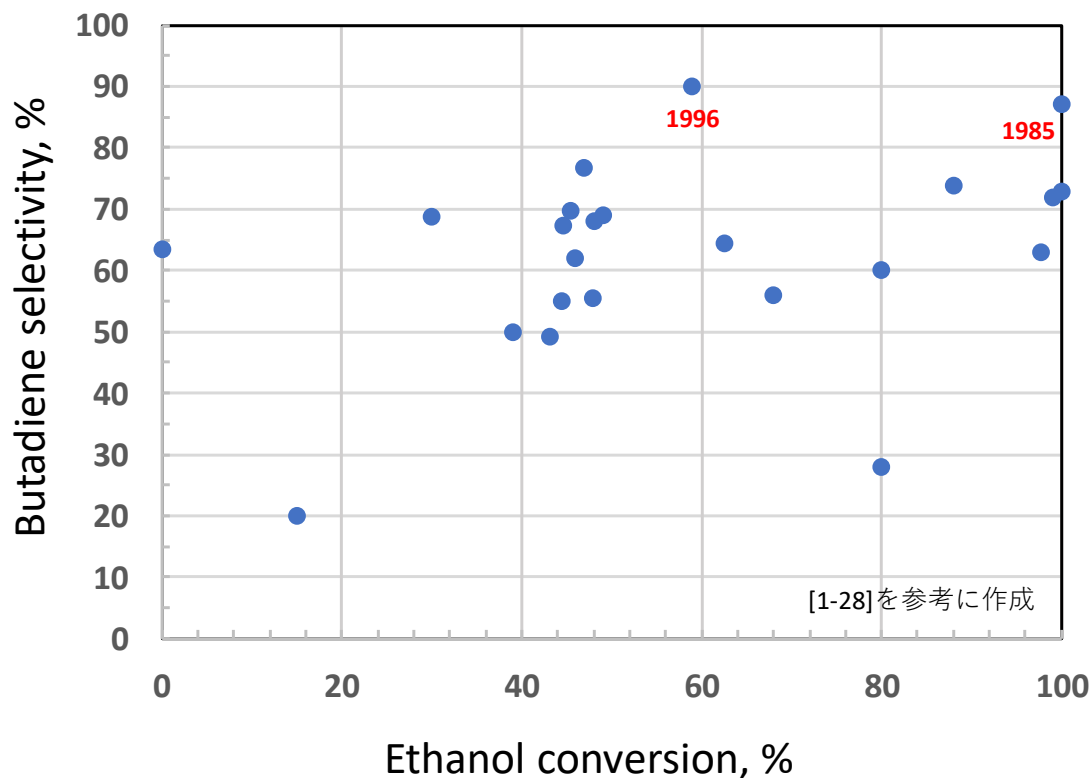


Fig. 1.6 Past studies of one step method (~ 2015)

Fig. 1.6 にて最も右上にプロットされている点、すなわち高エタノール転化率と高ブタジエン選択率を同時に実現した結果が 1985 年の大西らの報告である。大西らは  $\text{Na}_2\text{O-MgO-SiO}_2$  触媒にて、 $350\text{ }^\circ\text{C}$  でエタノール転化率 100%、ブタジエン選択率 97% を報告した[1-29]。これは驚異的な結果であり、エタノールを原料とした高効率なバイオブタジエン製造の可能性を予感させたが、WHSV (Weight Hourly Space Velocity : 重量空間速度 ~ 連続反応装置において、原料供給速度 (重量/時間) の触媒重量に対する比) =  $0.15\text{ h}^{-1}$  と小さく、現実的とはいえない条件での評価であった。原料エタノールを効率的にブタジエンに変換するという観点から、80%以上の高ブタジエン選択率が得られた結果に着目すると 1996 年の北山らの結果[1-30]が注目に値する。 $\text{NiO-MgO-SiO}_2$  触媒にて、 $280\text{ }^\circ\text{C}$  でエタノール転化率 59%、ブタジエン選択率 90% を報告したものであるが、WHSV などブタジエン生産性に関する情報は不明である。Fig. 1.6 に示したように 2015 年までの報告においては、現実的な条件においてブタジエン選択率 80%以上となる結果はほとんど報告されていない。

## 1.4 エタノールからブタジエン～4段階反応

### 1.4.1 4段階反応の紹介

エタノールからブタジエンへのステップは4段階に分割されることが報告されている (Fig. 1.7) [1-31~1-33]。1段階目はエタノールの脱水素によりアセトアルデヒドを製造するプロセス、2段階目はアセトアルデヒドのアルドール縮合によりクロトンアルデヒドを製造するプロセス、3段階目はクロトンアルデヒドの選択的水素化によりクロチルアルコールを製造するプロセス、4段階目はクロチルアルコールの脱水反応により、1,3-ブタジエンを製造するプロセスである。

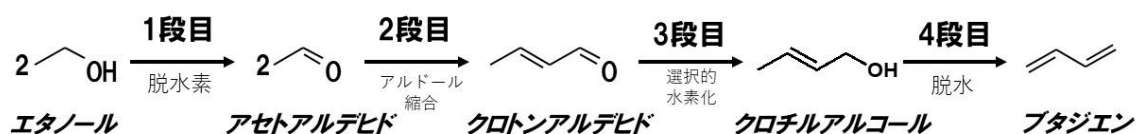


Fig. 1.7 Production of butadiene by four-step method

バイオエタノールからブタジエンを製造する場合、バイオエタノールの確保が必須である。バイオエタノールはバイオ燃料としても使用されており、その需要は増大する方向であり、必ずしも安価な入手しやすい原料とはいえない。この場合、製造コストに占める原料コストの割合が大きくなると考えられ、高い反応選択性が必要である。

1.3.4 に記したように基礎研究段階ではあるものの、1段にてブタジエンを製造する検討が数多く行われている。その一方で1段法にてブタジエン選択率80%を達成するのは容易ではない。

1.3.3 で述べたようにエタノールからブタジエンを製造する方法として1段法、および2段法（アセトアルデヒドを経由）が報告されているが、4段階に分割した4段法の報告例はない。1段法、2段法ともブタジエン選択率が80%を超える結果がほとんど報告されていない以上、Fig. 1.7 のように反応を4段階に分割して、各段階の選択率を高め、4段トータルで高選択率を目指すという方法も可能性がある。例えば4段それぞれの反応で95%の選択率を達成できれば4段トータルでのブタジエン選択率は80%を超える（81.5%）。

以下に各段の研究開発状況を紹介する。

#### 1.4.2 1 段階反応 (エタノール⇒アセトアルデヒド)

1 段階目は、脱水素によりエタノールからアセトアルデヒドを得る反応である。(Fig. 1.8)

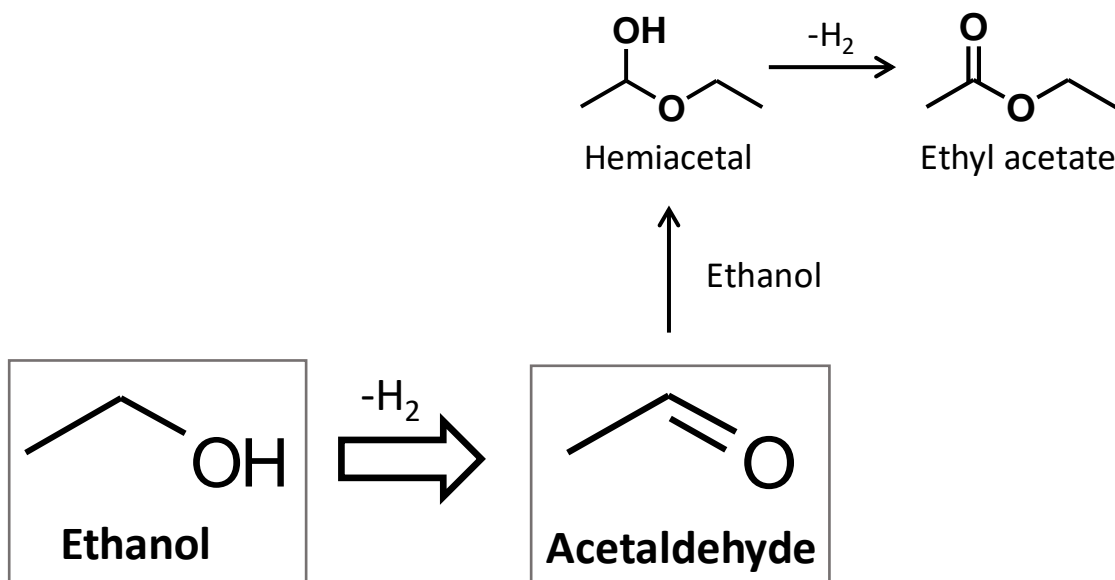


Fig. 1.8 1st step: Production of acetaldehyde from ethanol (Dehydrogenation)

アセトアルデヒドは世界で年間 100 万トン以上製造される重要な化学品である[1-34]。大部分のアセトアルデヒドはエチレンの直接酸化により生産されており[1-3]、酢酸や *n*-ブタノール、酢酸エチル、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒドなど多くの化合物の原料として使われている[1-35]。バイオエタノールの脱水素により得られるバイオアセトアルデヒドは、ブタジエンに限らず、環境にやさしい、バイオベースの化学品の原料としても使用可能である[1-36]。

1931 年に Adkins らが copper chromite 触媒がさまざまな化学品に対し、脱水素活性を示すことを報告した[1-37]。以来、copper chromite 触媒は数多くの研究がなされ、Cu<sup>0</sup> や Cu<sup>2+</sup> だけでなく、Cu<sup>+</sup>種も生成、触媒活性に影響を与えるとする論文も発表されている[1-38]。Rao らは copper chromite 触媒を還元すると、Cu<sup>0</sup>が増加し、CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> から CuCrO<sub>2</sub>が形成されると報告した[1-38]。

copper chromite 触媒によるエタノール脱水素に関する論文は数多い。主な生成物はアセトアルデヒドと酢酸エチルである。生成アセトアルデヒドと原料エタノールが反応し、生成したヘミアセタールを経由して酢酸エチルが得られる[1-39,1-40]。(Fig. 1.8) アセトアルデヒド生成には低圧条件が好ましい[1-40]。

一方、copper chromite 触媒は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に Cr<sup>3+</sup>を含んでいる。有毒な Cr<sup>6+</sup>を含んでいるわけではないが、触媒の大量製造時、実生産における触媒使用時、さらには使用后触媒廃棄時など Cr<sup>3+</sup>だけでなく、Cr<sup>6+</sup>を形成する危険性を常に考慮しなければならず、環境にやさ

しい触媒とはいえない。すなわち環境にやさしい非クロム系触媒への要望は高い。

カルシウムシリケートは BET 比表面積  $100\sim 130\text{ m}^2/\text{g}$  を有する多孔質物質であり、これまで liquid absorber[1-41]や floating carrier[1-42]などに使用され、主として医療や医薬領域で注目を集める素材である。一方、カルシウムシリケートは触媒担体としても有望である。シリカにカルシウムを加えることでシリカに由来する酸性質の抑制が可能になるだけでなく、成形性や触媒強度の向上も期待できる[1-43,1-44]。さらには従来シリカ上に Cu を高分散担持させるのは困難であることから [1-45,1-46]、カルシウムシリケート担体ならば Cu の分散度を向上させられる可能性もある。

1 段階反応においては、従来の copper chromite 触媒に代替可能な非クロム系 Cu 触媒の開発が求められており、カルシウムシリケートを担体として適用できる可能性がある。

#### 1.4.3 2 段階反応 (アセトアルデヒド⇒クロトンアルデヒド)

2 段階反応は 1 段階目の生成物であるアセトアルデヒドを原料とし、アルドール反応にてアセトアルドールを経てクロトンアルデヒドを得る反応である。(Fig. 1.9)

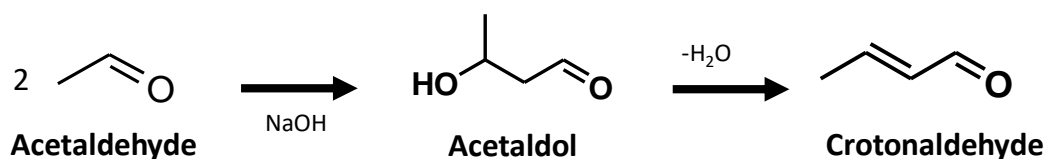


Fig. 1.9 2nd step: Production of crotonaldehyde from acetaldehyde (Aldol condensation)

クロトンアルデヒドは鋭く刺すような臭いを有する、反応性に富んだ液体 (Bp.  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) である。古くから工業生産されている化合物であり、工業的にもアセトアルデヒドを原料とした製造法が採用されており、ブタノールやクロトン酸、ソルビン酸などの各種化学品および医薬品原料に使用される。現在の国内製造業者は JNC 株式会社であり、毒劇物取締法における毒物に該当する[1-47]。

この反応は 1872 年以來、知られており、アセトアルデヒドからアセトアルドールを経て、脱水によりクロトンアルデヒドを生じる (Fig. 1.9) [1-48,1-49]。古くは  $10\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  の低温でアルカリ触媒の存在下、バッチプロセスにより、製造されていたが、需要増とともに  $20\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  の高温、連続プロセスにて生産されるようになった[1-50]。

10 万トン/年のブタジエン製造用 2 段階プロセスとして、クロトンアルデヒド製造を考えると、バッチプロセスではなく、連続プロセスを採用する必要がある。先の文献[1-50]および特許[1-51]をもとにクロトンアルデヒド製造用高温連続プロセスの特徴を Table 1.4 にまとめた。リアクターは多管式熱交換器を備えており、冷却水にて  $20$  から  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  を維持しながら反応を行う。反応後、アセトアルデヒド、アセトアルドール、水を含む粗生成物は希酢酸で中和後、アセトアルドールの脱水工程を経てクロトンアルデヒドが製造される。

脱水工程はほぼ定量的に進行し、未反応のアセトアルデヒドはリサイクルされる。文献[1-48]によると、通常のワンパス反応率は42~43%、クロトンアルデヒド選択率は97%前後である。1.4.2に述べた1段目、後述する3段目および4段目反応と異なり、本2段目反応は、製造法が工業的に確立されている。

Table 1.4 Industrial continuous production process of crotonaldehyde  
Conditions and reaction results

Catalyst	0.02 - 0.10% NaOH
Reaction temp.	20 - 50 °C
Contact time	6 - 30 min
Pressure	Atmospheric
Neutralization	Dilute weak acid (acetic acid)
Acetaldehyde conversion	30 - 50 %
Crotonaldehyde selectivity	93 - 97 %

#### 1.4.4 3段目反応（クロトンアルデヒド⇒クロチルアルコール）

3段目反応では、2段目の生成物であるクロトンアルデヒドを原料として、選択的水素化反応にて、カルボニル基のみを水素化し、オレフィンを残したクロチルアルコールを製造することが必要である (Fig. 1.10)。副生物として、オレフィンも同時に水素化された1-ブタノールやオレフィンのみ水素化された *n*-ブチルアルデヒドが得られる可能性があるが、これらの化合物を生成した場合、4段目で目的のブタジエンを得ることはできない。つまりこの反応ではいかに目的物（クロチルアルコール）の選択率を向上させられるかがポイントである。

クロトンアルデヒドのような不飽和アルデヒドを選択的に水素化し、クロチルアルコールのような不飽和アルコールを得る検討は数多くなされている。またここで得られる不飽和アルコールは、医薬品や農薬、香料などの原料[1-52, 1-53]となることから、アカデミアに加え、企業もこの反応に注目している。

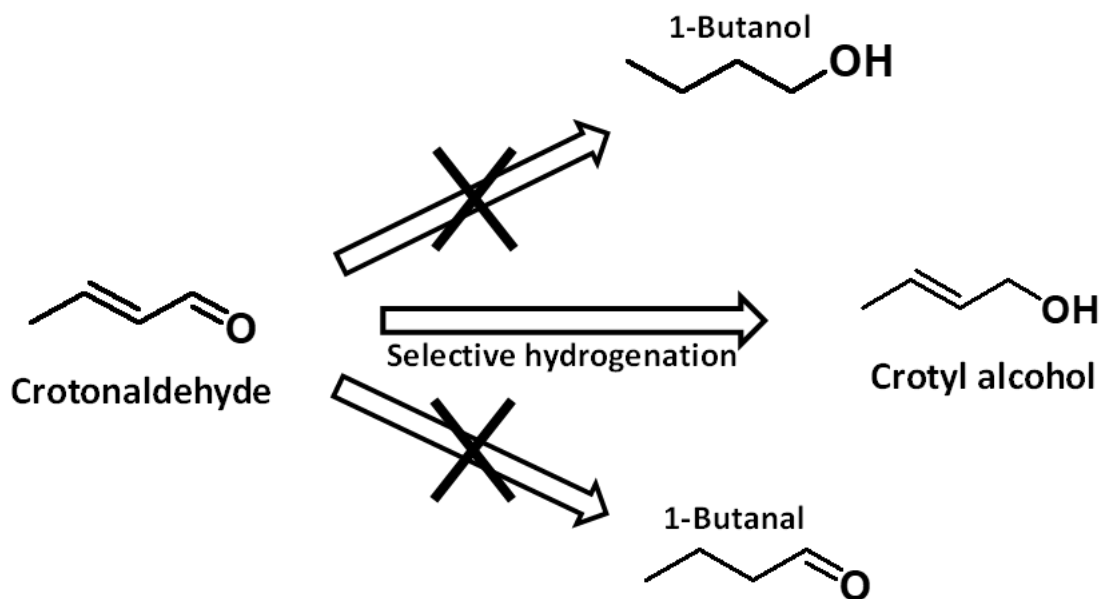


Fig. 1.10 3rd step: Production of crotyl alcohol from crotonaldehyde  
(Selective hydrogenation)

この反応には、1920年以來知られている Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 還元の利用が可能と思われる [1-54~1-57]。イソプロパノールを水素ドナーとし、商業的に入手可能な安価な前駆体から調製可能な触媒を用いて、高いクロチルアルコール選択率を実現できるかどうかポイントである (Fig. 1.11)。

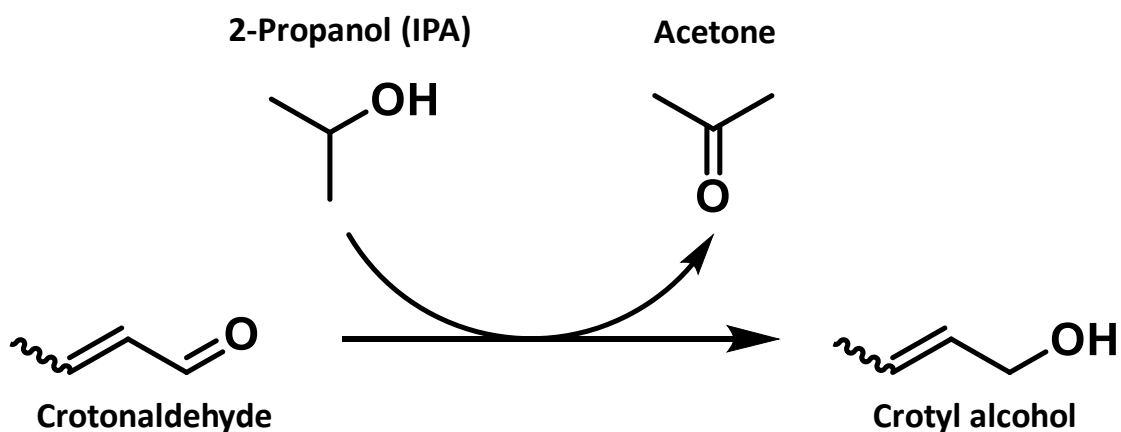


Fig. 1.11 3rd step: Production of crotyl alcohol from crotonaldehyde  
(Meerwein – Ponndorf – Verley Reduction)

#### 1.4.5 4 段階目反応 (クロチルアルコール⇒1,3-ブタジエン)

4 段階目は、3 段階目の生成物であるクロチルアルコールの脱水により、最終目的物である 1,3-ブタジエンを得る反応である (Fig. 1.12)。脱水反応であるため、固体酸触媒の適用が適当と思われる。

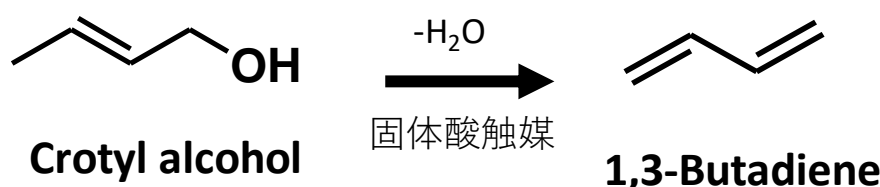


Fig. 1.12 4th step: Production of 1,3-butadiene from crotyl alcohol (Dehydration)

市川らは、バイオ由来の 1,3-ブタンジオールから得られる C4 の不飽和アルコールの脱水反応を固体酸上で行った結果を報告している。彼らは、TiO<sub>2</sub>触媒にて 53%のクロチルアルコール転化率と 71%のブタジエン選択率を、シリカアルミナ触媒にて 77%のクロチルアルコール転化率と 93%のブタジエン選択率を報告した[1-58]。Ochoa らは、シリカマグネシア触媒にて 99.9%のクロチルアルコール転化率と 86%のブタジエン選択率を報告した[1-59]。さらに Sun らは、市販のシリカアルミナ触媒にて、99%のクロチルアルコール転化率と 97%のブタジエン選択率を、さらに Ag/シリカアルミナ触媒にて、99%のクロチルアルコール転化率と 95%のブタジエン選択率を報告した[1-60]。ここで Ag/シリカアルミナ触媒は市販のシリカアルミナ触媒よりも優れた耐久性を示したが、触媒劣化の原因はコーク生成によるとの結論であった。

このような多くの研究者の検討を踏まえると、4 段階目反応は、入手可能な市販固体酸触媒の選定と触媒劣化対策が課題になると考えられる。

### 1.5 本研究の目的

#### 1.5.1 第 1 章のまとめと本研究の目的および目標

第 1 章では、本研究の題目である「4 段階連続プロセスによる、バイオエタノールからの 1,3-ブタジエン製造法の開発」における背景、すなわち、現在のブタジエン製造法から、シェールガスの台頭による将来の需給バランスの崩れ、ブタジエン目的製造法開発の必要性を説明した。さらにこれまでのブタジエン目的製造技術を紹介したうえで、世界のタイヤメーカー各社が環境対応技術として、タイヤ材料のサステナブル化を進めていることから、バイオブタジエンへの要望が高まっていること、エタノールからのブタジエン製造法の歴史、現在の検討状況を説明した。そしてこの反応が 4 段階 (エタノール⇒アセトアルデヒド⇒クロトンアルデヒド⇒クロチルアルコール⇒ブタジエン) に分割できる (Fig. 1.7) こと、4 段階各段における現在の検討状況と課題について述べた。

本研究の目的は、「バイオエタノールを原料とした、4段階連続プロセスによる1,3-ブタジエン製造法の開発」、すなわちエタノールからのブタジエン生成反応を4段階に分割し、それぞれの反応ごとに選択率を高めることで、4段階トータルの選択率で従来の検討結果を上回ること、具体的には、4段階各段の選択率を95%以上とし、4段階トータルでのブタジエン選択率80%以上を目指す。さらに4段階を連結した連続製造プロセスを構築し、プロセスシミュレーションを行い、4段階法による工業的製造の可能性を検証する、具体的には4段階連続製造プロセスにて、ブタジエンプロセス収率75%以上の達成を目標とする。

以下、本研究の目的を達成するための各章での目的と取り組みを説明する。

### 1.5.2 第2章の目的と取り組み

第2章「バイオエタノールの脱水素によるアセトアルデヒド製造」では、4段階反応の1段階目、エタノール脱水素によるアセトアルデヒド製造検討結果について述べる。1.4.2で説明したように1段階目反応では、従来のcopper chromite触媒に代替可能な、環境にやさしい非クロム系Cu触媒である、CuO-CaO-SiO<sub>2</sub>の開発を目的とする。目標は、アセトアルデヒド選択率95%以上、そのためには副反応をいかに抑制するかがポイントである。副反応抑制のために何が必要か、同時に転化率を向上させるためにはどうすればよいのか、さらに触媒耐久性についても検討する。

### 1.5.3 第3章の目的と取り組み

1.4.3で説明したように4段階反応の2段階目については工業的製造法が確立されているため、検討は行わない。第3章「クロトンアルデヒドの選択的水素化によるクロチルアルコール製造」では3段階目反応、クロトンアルデヒドの選択水素化反応(MPV還元)によるクロチルアルコール製造を目的とする。

具体的には、イソプロパノールを水素ドナーとし、商業的に入手可能な前駆体および担体から調製したZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を用いて、高クロチルアルコール選択率(目標95%)、高クロトンアルデヒド転化率、高耐久性を同時に目指した検討結果について述べる。選択的水素化の反応機構についても検討する。選択率を高めるためだけでなく、耐久性を大幅に向上させるための条件について述べる。

### 1.5.4 第4章の目的と取り組み

第4章「クロチルアルコールの脱水による1,3-ブタジエン製造」では、4段階反応の4段階目、最終目的物であるブタジエンを得るためのクロチルアルコールの脱水反応に適した市販の固体酸触媒の選定を目的とする。

具体的には、シリカアルミナ、ゼオライト、 $\gamma$ -アルミナを用い、高クロチルアルコール転化率(目標95%)と高ブタジエン選択率を同時に達成できる固体酸を選定し、さらに触媒の劣化原因や再生方法の検討を行う。特に触媒劣化要因については、生成した水か、コ



ークか、どちらの影響が大きいのか、 $\text{H}_2\text{O}$ -TPD や  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR の測定結果から考察を行う。

#### 1.5.5 第5章の目的と取り組み

エタノールからブタジエンを製造するためには、前述の4つの反応を連結し、連続的に運転する必要がある。この4段階反応を連続的に実施するプロセスについては報告例がなく、新たな開発が必要である。第5章「4段反応連結プロセスの構築」では、各段階のプロセス構築から、原料のリサイクルを考慮した、新規な4段連結の連続プロセスの構築を目的とする。

原料をバイオ由来の含水エタノール（エタノール/水 = 96/4 w/w）とし、ブタジエン製造量を約10万トン/年とした場合の4段を連結した連続製造プロセスの検討を実施する。まず各段が独立していると仮定し、第2、3、4章で検討した実験結果に基づき、原料導入から反応、生成物分離（蒸留塔の数など）、目的物および原料のリサイクルを含むプロセス構成を策定する。2段目のみ実験結果がないため、文献を参考にプロセス構成を定める。そのうえで各段プロセスにおける目的物の収率、未反応原料の回収率を高める方針でシミュレーションを実施する。プロセスシミュレーションソフトウェアとしてVMG Sim™を用い、VMG Japan社の協力のもとで検討を行う。実験に基づく反応結果を入力し、分離工程、主として蒸留塔のシミュレーションを実施し、各段における目的物の収率、未反応原料の回収率をできるだけ高められるよう蒸留塔の段数などの仕様を決定する。次いで4段の各プロセスを連結し、原料のリサイクル込みで全体プロセスのシミュレーションを行い、ブタジエンプロセス収率75%達成を目標としたプロセス設計を行う。

## 第1章 参考文献

- [1-1] S. Farzad, M. A. Mandegari, J. F. Görgens, *Bioresour. Technol.* 2017, 239, 37-48.
- [1-2] JSR2016 の進捗 <http://www.jsr.co.jp/pdf/ir/presentation/20141205nif.pdf>
- [1-3] C. Angelici, B. M. Wechhuysen, P. C. A. Bruijninx, *ChemSusChem* 2013, 6, 1595-1614.
- [1-4] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky, E. Taarning, *ChemSusChem* 2014, 7, 2527-2536.
- [1-5] 「石油化学」から「資源化学」へ シェール革命と現代的石炭化学のインパクト  
ARC リポート (RS-970) 旭リサーチセンター  
<https://www.asahi-kasei.co.jp/arc/service/pdf/970.pdf>
- [1-6] 石油化学工業協会「シェールガスが我が国石油化学産業に及ぼす影響に関する調査研究結果について」(2013年5月) <https://www.jpca.or.jp/pdf/20130523shalegas.pdf>
- [1-7] ブリジストン HP <https://www.bridgestone.co.jp/sc/readyfor2050/interview/vol1/>
- [1-8] ミシュラン-Axens-IFP 「バイオバタフライ」  
<http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/biobutterfly.pdf>
- [1-9] バイオブタジエンの記事 (2014年)  
<http://www.biobasedpress.eu/2014/07/opportunities-biobased-butadiene/>
- [1-10] 石油化学プロセス 石油学会/編 第3刷 2006, 21-46.
- [1-11] W. C. White, *Chemico-Biological Interactions* 2007, 166, 10-14.
- [1-12] <http://www3.scej.org/education/ethylene.html>
- [1-13] 日本ゼオン HP [http://www.zeon.co.jp/locations/domestic/to\\_manufacture.html](http://www.zeon.co.jp/locations/domestic/to_manufacture.html)
- [1-14] 日本ゼオン HP <http://www.zeon.co.jp/business/enterprise/license/license2.html>
- [1-15] <https://pirika.com/JP/DIY/Dist.html>
- [1-16] 「原料ナフサの動向」石油化学工業協会  
<https://www.jpca.or.jp/4stat/01aramashi/03nafusa.htm>
- [1-17] 石油化学産業の市場構造に関する調査報告  
(産業競争力強化法第50条に基づく調査報告) 平成26年11月7日 経済産業省  
<http://www.meti.go.jp/press/2014/11/20141107001/20141107001a.pdf>
- [1-18] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó, *Appl. Catal. A: Gen.* 2001, 221, 397-419.
- [1-19] 旭化成 有価証券報告書 2011, 21  
[https://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/jp/ir/library/financial\\_report/pdf/120j\\_0630.pdf](https://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/jp/ir/library/financial_report/pdf/120j_0630.pdf)
- [1-20] 佐藤豊、石油化学業界の現状と未来、*化学と教育* 2013, 61, 9426-429.  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/61/9/61\\_KJ00008952627/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/61/9/61_KJ00008952627/_pdf)
- [1-21] 三菱ケミカル プレスリリース 2017年9月7日  
[https://www.m-chemical.co.jp/news/2017/\\_icsFiles/afieldfile/2017/09/07/20170907j.pdf](https://www.m-chemical.co.jp/news/2017/_icsFiles/afieldfile/2017/09/07/20170907j.pdf)

- [1-22] ブリヂストン HP <https://www.bridgestone.co.jp/csr/environment/resources/>
- [1-23] ミシュランプレスリリース 2018 年 6 月 25 日  
[https://www.michelin.co.jp/JP/ja/news/2018\\_1/0625.html](https://www.michelin.co.jp/JP/ja/news/2018_1/0625.html)
- [1-24] B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley, E. E. Stahly, *Ind. Eng. Chem.* 1950, 42, 2, 359-373.
- [1-25] B. B. Corson, E. E. Stahly, H. E. Jones, H. D. Bishop, *Ind. Eng. Chem.* 1949, 41, 1012-1017.
- [1-26] M. D. Jones, C. G. Keir, C. D. Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams and D. C. Apperley, *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 267-272.
- [1-27] H. Niiyama, S. Morii and E. Echigoya, *Bulletin of The Chemical Society of Japan* 1972, 45, 655-659.
- [1-28] H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, *Chem Lett.* 2016, 45, 1036-1047.
- [1-29] R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1613.
- [1-30] Y. Kitayama, M. Satoh, T. Kodama, *Catalysis Letters* 1996, 36, 95-97.
- [1-31] M. D. Jones, C. G. Keir, C. D. Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams, D. C. Apperley, *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 267-272.
- [1-32] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky and E. Taarning, *ChemSusChem* 2014, 7, 2527-2536
- [1-33] H. Niiyama, S. Morii, E. Echigoya, *Bulletin of The Chemical Society of Japan* 1972, 45, 655-659.
- [1-34] P. Liu, E. J. M. Hensen, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 14032.
- [1-35] A. G. Sato, D. P. Volanti, D.M. Meira, S. Damyanova, E. Longo, J.M.C. Bueno, *J. Catal.* 2013, 307, 1.
- [1-36] I. C. Freitas, S. Damyanova, D. C. Oliveira, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014, 381, 26.
- [1-37] H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 1091.
- [1-38] R. Rao, A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *J. Catal.* 1997, 171, 406.
- [1-39] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Catal. Today* 2013, 203, 202.
- [1-40] E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, *Chem. Eng. J.* 2012, 179, 209.
- [1-41] H. Yuasa, D. Asahi, Y. Takashima, Y. Kanaya, K. Shinozawa, *Chem. Pharm. Bull.* 1994, 42, 2327.
- [1-42] H. Yuasa, Y. Takashima, Y. Kanaya, *Chem. Pharm. Bull.* 1996, 44, 1361.
- [1-43] K. Tabata, H. Shimizu, T. Moriyama, Patent JP2007-289855 (Japanese). 2006
- [1-44] T. Tsuji, K. Tabata, T. Sugiya, A. Nakashima, Patent JP WO2014/034879 (Japanese). 2013
- [1-45] P. Munnik, M. Wolters, A. Gabrielsson, S. D. Pollington, G. Headdock, J. H. Bitter, P.

- E. de Jongh, K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 14698.
- [1-46] S. Qing, X. Hou, Y. Liu, H. Xi, X. Wang, C. Chen, Z. Wud, Z. Gao, *RSC Adv.*, 2014, 4, 52008.
- [1-47] 16817 の化学商品 2017 年度版 (化学工業日報社)
- [1-48] 田中敏行、野沢玲吉 *有機合成化学* 1975, 33, 10, 756-760.
- [1-49] A. Wurtz, *Bull. Soc. Chim. France*, 1872, 1, 17, 436
- [1-50] *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 231
- [1-51] 岩波八尋、石川誠、香月俊二、岡野丈志、*JPA* 1987-195341, 1987
- [1-52] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 1-49.
- [1-53] S. Apxuac, M. A. Aramendía, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, V. Montes-Jiménez, F. J. Urbano, V. Borau, *Catal. Today* 2012, 187, 183-190.
- [1-54] H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* 1925, 444, 221.
- [1-55] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* 1926, 39, 138.
- [1-56] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1925, 37, 537.
- [1-57] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1925, 37, 871.
- [1-58] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, 256, 106-112.
- [1-59] J. V. Ochoa, C. Bandinelli, O. Vozniuk, A. Chieregato, A. Malmusi, C. Recchi, F. Cavani, *Green Chem.* 2016, 18, 1653-1663.
- [1-60] D. Sun, S. Arai, H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, *Appl. Catal. A Gen.* 2017, 531, 21-28.

## 第2章

# バイオエタノールの脱水素による アセトアルデヒド製造検討

## 第2章 バイオエタノールの脱水素によるアセトアルデヒド製造

### 2.1 はじめに

第1章 1.4.2 で述べたように、環境にやさしい非クロム系 Cu 触媒への要望は高い。本章では、Cu-CaO-SiO<sub>2</sub> 触媒の開発を行い、組成や反応条件を最適化し、市販の銅クロム触媒との比較を行った結果について報告する。銅クロム触媒系は、第1章 1.3.3 の Table 1.2 で説明した、過去の商業プロセスのうち、American process と呼ばれる 2 段法（エタノールからアセトアルデヒドを経てブタジエンを得る）の 1 段目反応で採用されていた[2-1]。

エタノール脱水素反応による生成物は主にアセトアルデヒドおよび酢酸エチルである。酢酸エチルは、生成アセトアルデヒドと原料エタノールが反応し、生成したヘミアセタールを経由して得られる[2-2,2-3]。アセトアルデヒド生成は低圧条件が好ましい[2-3]。

Carotenuto らは市販の銅クロム触媒にてエタノール脱水素による酢酸エチル製造を検討、240 °C、2 MPa 条件で 64%のエタノール転化率と 99%の酢酸エチル選択率を報告した[2-2]。また Santacesaria らは、市販銅クロム触媒 BASF Cu-1234 にて、240 °C、2 MPa 条件で 61%のエタノール転化率と 98%の酢酸エチル選択率を報告している[2-3]。Chang らは、稲わら由来の rice husk ash (>99% SiO<sub>2</sub>) に銅を担持した触媒にて、300 °C、常圧条件で 80%のエタノール転化率と 3 h 後の触媒活性劣化を報告した[2-4]。この論文では、300 °C以下の低温では、アセトアルデヒド選択率は 100%であると仮定できるとする論文[2-5, 2-6, 2-7]を引用していた。しかし、Cu/SiO<sub>2</sub>触媒を評価した他文献[2-8, 2-9]では、低温でのアセトアルデヒド選択率は 100%に達しておらず、Cu/SiO<sub>2</sub>触媒にて 100%のアセトアルデヒド選択率を達成するのは難しいと思われる。さらに Chang らは、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加が Cu<sup>0</sup>表面積増大に寄与し、触媒活性が高まること、Cu シンタリングを抑制し、6 h 後でも活性低下がほとんどないことを報告している[2-10]。彼らの結果は、高い触媒活性のためには表面 Cu<sup>0</sup>量の増大が重要であることを示すものである。

他に非 Cr 系 Cu 触媒の研究を紹介する。Freitas らは Cu/ZrO<sub>2</sub>にてエタノールを原料した検討を行い、常圧にて Cu 量が酢酸エチルとアセトアルデヒドの選択率に与える影響を調べた[2-11]。Inui らは、Cu-Zn-Zr-Al-O 触媒にて、150 °C-0.8 MPa 条件で 51%のエタノール転化率と 93%の酢酸エチル選択率を報告した[2-12]。彼らはさらにさまざまな化合物について、考えられる反応経路を示した。また Cu/graphite と Cu/graphene 触媒は、無水あるいは含水エタノールを原料として、98-100%のアセトアルデヒド選択率および 3 h の安定性 (250 °C) を示した[2-13]。

第2章では、1.4.2 で述べたように市販のカルシウムシリケートを担体とした非クロム系 Cu 触媒の開発を行う。本章では、①環境にやさしい非クロム系 Cu 触媒である Cu-CaO-SiO<sub>2</sub>を開発し、②触媒組成と反応条件の最適化により、アセトアルデヒド選択率 95%以上、エタノール転化率 40%以上（未反応分はリサイクルを想定）を達成し、③触媒耐久性を確認し、④工業製造向けプロセスフローを提案することを目標とした検討結果を報告する。

## 2.2 実験

### 2.2.1 触媒調製

80 °Cの水酸化ナトリウム水溶液中に硝酸銅三水和物（富士フィルム和光純薬製）の水溶液を攪拌しながら滴下し、得られた沈殿物をろ過で回収、イオン交換水で洗浄する。洗浄後の沈殿物を再び水に拡散し、カルシウムシリケート( $2\text{CaO}\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $x=4-5$ ,  $y=2-3$ ; 平均粒径 30  $\mu\text{m}$ 、商品名, FLORITE R; 富田製薬製)[2-14, 2-15]を添加、混合攪拌後、ろ過して得られた固体を 120 °Cで乾燥し、シリンダー状に押し出し成形後、450 °Cにて 5 h 焼成して、Cu-CaO-SiO<sub>2</sub>触媒を調製した。比較用には市販の銅クロム触媒 BASF Cu0203T を用いた。

### 2.2.2 反応試験

純正化学製のエタノール（純度 99.5%）にイオン交換水をエタノール/水=96/4 w/w の比で混合し、Feed として用いた。イオン交換水を混合した理由は、原料として含水バイオエタノールを想定しているからである。触媒は反応前に次の手順で水素還元処理を行った。約 2 g の触媒を流通式反応管（内径約 10 mm）に充填し、触媒層を 120 °Cに加熱する。1000 mL/min の窒素と 10 mL/min の水素を導入し、触媒層温度 150 °Cを 90 min 維持する。その後、400 mL/min の窒素と 100 mL/min の水素を導入し、触媒層 200 °Cで 20 min 維持し、還元処理を完了した。

エタノール/水の混合 Feed は 200 °Cに加熱され、ガス相としてキャリアガスなしで反応器に導入された。反応は 225~330 °C、常圧にて行った。Weight hourly space velocity (WHSV)は Feed 中のエタノールを基準として 7~37 h<sup>-1</sup>とした。反応条件は WHSV と反応温度を変えることで設定した。触媒の耐久試験も同様の方法で行った。

液、ガスともすべての生成物はドライアイス/メタノールを満たしたタンクにてガスバグ中に回収した。液は Gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) により分析し、ガスは体積を測定した。反応前後の重量ベースのマテリアルバランスは、回収したガスを水素と仮定したとき、98~100%であった。液生成物は、Agilent Technologies GC6850（Agilent 19091Z-436E 157HP-1 methyl siloxane capillary column (60.0 m 長、0.25 mm 内径、0.25  $\mu\text{m}$  厚) と Flame ionization detector を使用)にて分析した。校正は市販標準化合物にて行い、生成物は GC-MS にて確認した。エタノール転化率(mol %)とアセトアルデヒド選択率 (mol %) および収率 (mol %) は次式により決定した。

$$\text{エタノール転化率} = \{1 - (\text{未反応エタノール} / \text{Feed 中エタノール})\} \times 100$$

$$\text{アセトアルデヒド選択率} = (\text{アセトアルデヒド収率} / \text{エタノール転化率}) \times 100$$

$$\text{アセトアルデヒド収率} = (\text{生成アセトアルデヒド} / \text{Feed 中エタノール}) \times 100$$

### 2.2.3 キャラクターゼーション

触媒の組成は X-ray fluorescence (XRF, ZSX Primus II, Rigaku Corporation)にて決定した。触媒の BET 比表面積や細孔容積は窒素吸着法(BELSORP mini, BEL Japan)にて測定した。触媒の酸量は Temperature-programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD) 法にて測定した (BEL-CAT, Microtrac BEL Corporation)。触媒表面 Cu 原子数は、Cu と N<sub>2</sub>O との反応によって生成する N<sub>2</sub> (2Cu + N<sub>2</sub>O → Cu<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>)を測定することによって求めた。約 0.15 g の触媒を反応管 (インコネル 600 製、内径 8 mm) に充填し、水素還元後、90 °Cで N<sub>2</sub>O をパルス法にて供給し、生成した N<sub>2</sub>を GC で測定した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 Cu-CaO-SiO<sub>2</sub>触媒によるエタノール脱水素活性評価

Table 2.3.1.1 に調製した 4 種類の触媒 (CAT-1~4) の化学組成、BET 比表面積、細孔容積、アンモニア吸着量、表面 Cu<sup>0</sup> 量を示す。CuO 量は CAT-1 の 17 wt%から CAT-4 の 55 wt%にわたり、BET 比表面積や細孔容積は 4 種の触媒でほとんど差が見られない。アンモニア吸着量は CAT-2, 3, 4 ではほぼ等しく、0.13 mmol/g-cat であったのに対し、CAT-1 では 0.24 mmol/g-cat であり、CAT-1 では酸点の数が多いことが示唆された。表面 Cu<sup>0</sup> 量と CuO 量には相関があり (Fig. 2.3.1.1)、表面 Cu<sup>0</sup> 量は触媒調製時の仕込み CuO 量によって決定されると考えられる。

Table 2.3.1.1 Properties of catalysts

Entry	Chemical composition wt%			Surface area m <sup>2</sup> /g	Pore volume mL/g	NH <sub>3</sub> adsorption mmol/g	Surface Cu <sup>0</sup> μmol/g
	CuO	CaO	SiO <sub>2</sub>				
CAT-1	17	24	59	98	0.65	0.24	80
CAT-2	40	17	43	82	0.50	0.13	149
CAT-3	47	15	38	86	0.48	0.13	n.d.
CAT-4	55	12	33	88	0.48	0.13	232
Commercial CuCr-Cat	60 wt% Cu - 10 wt% Cr <sup>1)</sup>			7	0.14	n.d.	n.d.

1) BASF CuO203T, the information from the manufacturer.



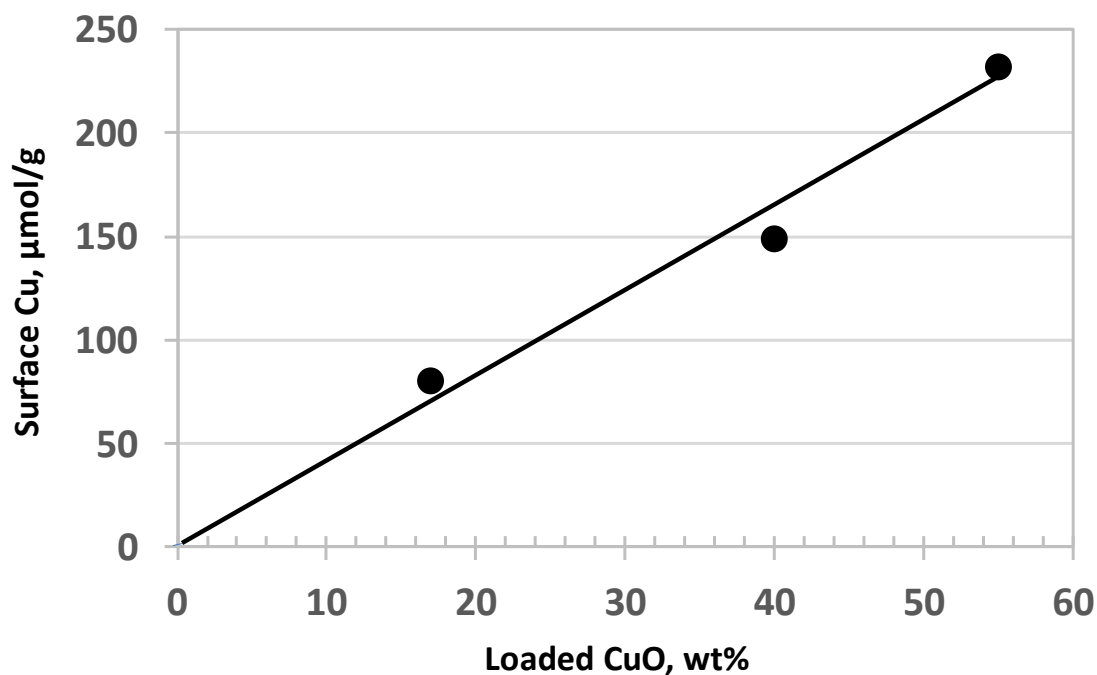


Fig. 2.3.1.1 The relationship between loaded CuO and surface Cu

CAT-1 と CAT-2 について、WHSV = 20 h<sup>-1</sup> 条件で評価した結果および生成物組成を Table 2.3.1.2 に示す。CAT-1 に関して、反応温度が 250 °C から 330 °C へ上昇するとともにエタノール転化率は 22% から 66% へ増加し、アセトアルデヒド選択率は 91.8 から 86.6% へ低下した。同様に CAT-2 に関して、反応温度を 250 °C から 325 °C へ上げると転化率は 26% から 76% へ増加し、選択率は 94.0 から 91.6% へ低下した。すべての反応条件において、生成物の選択率から計算される水素量と生成ガスの増加量はほぼ等しかった。

Table 2.3.1.2 Catalytic performance for ethanol dehydrogenation (WHSV = 20 h<sup>-1</sup>)

Entry	Temp. °C	Ethanol conv. %	Acetaldehyde selectivity Cmol%	By-product selectivity Cmol%							
				Ethers	Ethyl acetate	1-Butanal	2-Butanone	2-Butanol	Crotonaldehyde	Crotyl alcohol	Other
CAT-1	250	22	91.8	1.7	3.0	0.4	1.0	0.1	0.0	0.5	1.4
	280	41	90.7	0.9	3.9	1.0	1.7	0.2	0.3	0.9	0.4
	330	66	86.6	0.6	5.5	2.4	2.1	0.2	0.8	1.1	0.8
CAT-2	250	26	94.0	1.2	2.1	0.3	0.6	0.0	0.0	0.2	1.6
	285	56	94.1	0.5	2.1	0.9	0.7	0.0	0.4	0.4	1.0
	325	76	91.6	0.4	2.8	2.4	0.7	0.0	0.5	0.1	1.5

Fig. 2.3.1.2 に検出された副生物の考え得る生成ルートを示す。Fig. 2.3.1.2 に示すとおり、副生成物は大きく3種類に分けられる。アルコールの分子間縮合により生成するエーテル類、アセトアルデヒドの分子間反応（アルドール反応）により生成するアセトアルドール誘導体、エタノールとアセトアルデヒドの反応により生成するヘミアセタール誘導体である[2-12, 2-16]。どの反応も触媒上の酸点により促進される。

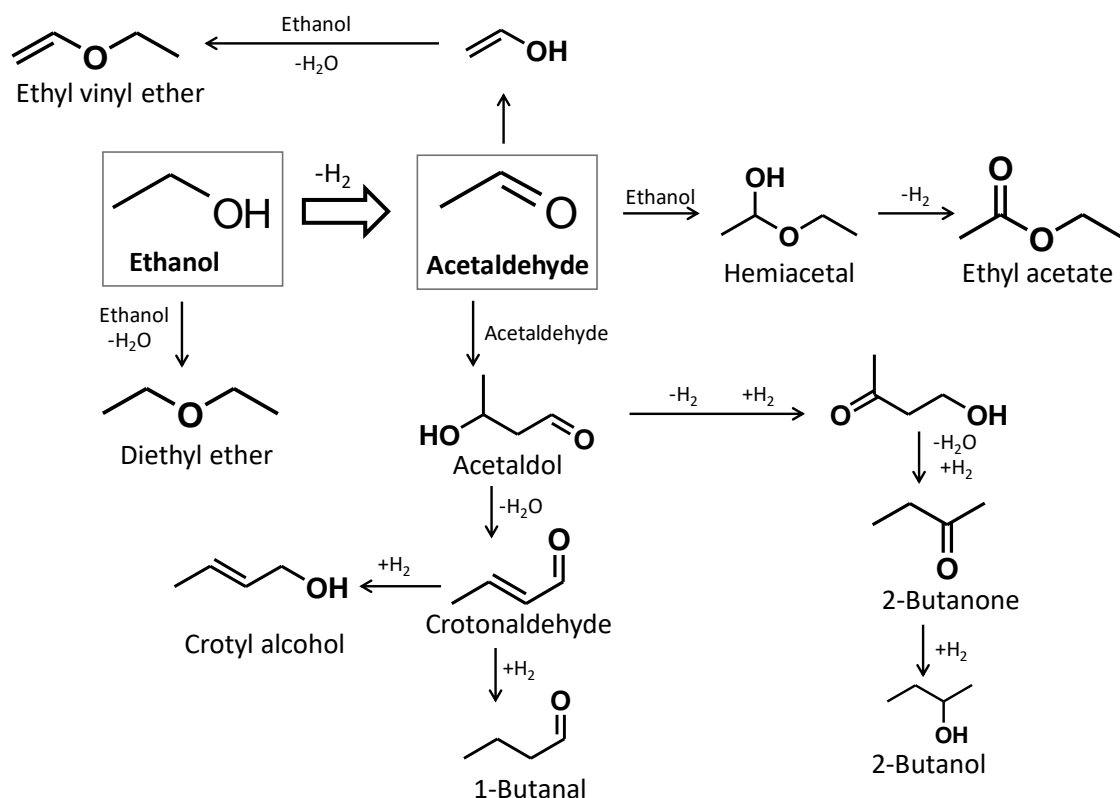


Fig. 2.3.1.2 Possible byproduct formation routes over copper and calcium silicate catalysts

Table 2.3.1.2 におけるエーテル類はジエチルエーテルとエチルビニルエーテルの合計であり、エーテル類の選択率はCAT-1, 2ともに温度の上昇とともに低下しており、エーテル副生を避けるためには高温が好ましいことがわかる。高温では転化率が上がり、エタノール分圧が低下するためにアルコールの分子間縮合が抑制されたものと思われる。

CAT-1, 2ともに酢酸エチル選択率は反応温度の上昇とともに増加しており、酢酸エチル抑制のためには低温が好ましいことがわかる。高温ではエタノール転化率の上昇とともに生成したアセトアルデヒドの分圧が上がり、エタノールとの反応が促進されたと考えられる。

1-ブタナール、2-ブタノン、2-ブタノール、クロトンアルデヒド、クロチルアルコールはアセトアルドール誘導体であり、アセトアルデヒドを原料としたアルドール反応を経由し

て生成される。2-ブタノンと2-ブタノールは、Fig. 2.3.1.2 に示したようにアセトアルドールの脱水素、水素化を経て形成されることが報告されている[2-12]。これらアセトアルドール誘導体も反応温度の上昇とともにCAT-1では2.0、4.1、6.6%と、CAT-2では1.1、2.4、3.7%と増加しており、アセトアルデヒド分圧が高くなったためにアセトアルデヒド同士の反応が促進され、アセトアルドール誘導体が増加したものと思われる。なおTable 2.3.1.2におけるOthersは未同定副生物と重質物の合計である。

エタノール転化率につき、CAT-1とCAT-2の結果を比較するとCAT-2の方が高活性であることがわかる(Table 2.3.1.2)。これはCAT-2のCuO量は40%とCAT-1の17%と比較して多く、さらに表面Cu<sup>0</sup>量もCAT-2の方が多いため、高活性となっているものと思われる。またアセトアルデヒド選択率についてもCAT-2の方が高い値となっている。各副生物の選択率につき、CAT-1とCAT-2の結果を比較すると250-330℃の幅広い範囲でCAT-2の方がCAT-1よりもエーテル選択率、酢酸エチル選択率、アセトアルドール誘導体選択率がともに低い結果となっている(Table 2.3.1.2)。エーテル生成、ヘミアセタール生成、アセトアルドール生成ともに触媒の酸点により促進される反応である。CAT-1、CAT-2のNH<sub>3</sub>吸着量はそれぞれ0.24 mmol/g、0.13 mmol/g (Table 2.3.1.1)であり、担体のカルシウムシリケートは0.28 mmol/gであることから触媒上の酸点は担体由来であると思われる。CAT-1ではCAT-2に比べ、酸点が多いことから、CAT-1では副生物の選択率が上がり、アセトアルデヒド選択率が低下したのに対し、CAT-2では副生物生成が抑制され、アセトアルデヒド選択率が向上したものと思われる。CAT-1とCAT-2ではアセトアルデヒド製造のためにはCuO含有量が多く、酸点の少ないCAT-2が好ましいことがわかった。

次にCuO含有量をさらに増やした触媒についての検討を行った。Fig. 2.3.1.3とTable 2.3.1.3にWHSV = 25 h<sup>-1</sup>におけるCAT-2 (CuO, 40 wt%), CAT-3 (CuO, 47 wt%), CAT-4 (CuO, 55 wt%)の反応結果と生成物組成を示す。

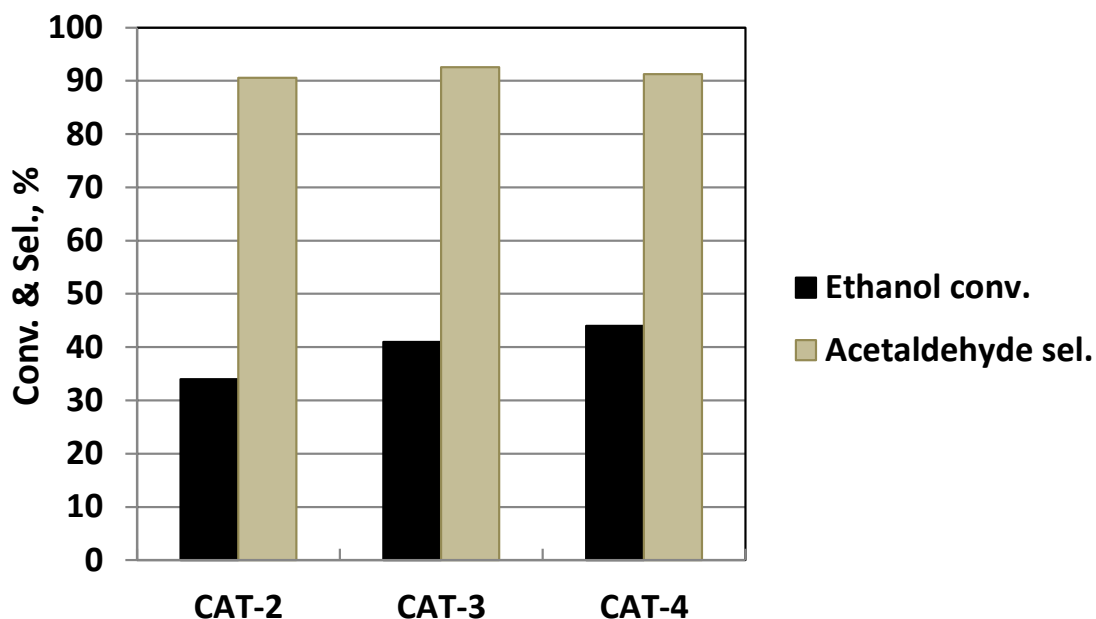


Fig. 2.3.1.3 Catalytic performance for ethanol dehydrogenation (260 °C, WHSV = 25 h<sup>-1</sup>)

Table 2.3.1.3 Catalytic performance for ethanol dehydrogenation (WHSV = 25 h<sup>-1</sup>)

Entry	Temp. °C	Ethanol conv. %	Acetaldehyde selectivity Cmol%	By-product selectivity Cmol%							
				Ethers	Ethyl acetate	1-Butanal	2-Butanone	2-Butanol	Croton-aldehyde	Crotyl alcohol	Other
CAT-2	240	21	93.5	1.3	2.8	0.2	0.8	0.0	0.0	0.2	1.1
	260	34	90.6	1.0	4.7	0.4	1.9	0.2	0.0	0.5	0.7
CAT-3	230	19	95.4	0.3	1.6	0.2	0.5	0.6	0.0	0.2	1.3
	260	41	92.6	0.2	3.6	0.6	1.4	0.1	0.0	0.5	0.9
CAT-4	230	20	94.8	0.3	1.8	0.2	0.5	0.7	0.0	0.2	1.6
	260	44	91.3	0.2	4.0	0.6	1.6	0.1	0.0	0.5	1.6
	310	69	86.8	0.2	5.1	1.8	2.0	0.1	1.8	0.5	1.6

CAT-2, 3, 4 においても反応温度の上昇とともにエタノール転化率は増加し、アセトアルデヒド選択率は減少した。260 °Cの反応結果からエタノール転化率は CAT-2 で 34%, CAT-3で41%, CAT-4で44%であり、これはCuO量および表面Cu<sup>0</sup>量の増加(Table 2.3.1.1)で説明できる。CuO量の違いの割には、CAT-3とCAT-4の転化率は差が小さいように見える。化学平衡計算ソフト HSC Chemistry for Windows を用いて、エタノール脱水素反応について、常圧、気相での平衡組成を計算した。Fig. 2.3.1.4 に計算結果を示す。

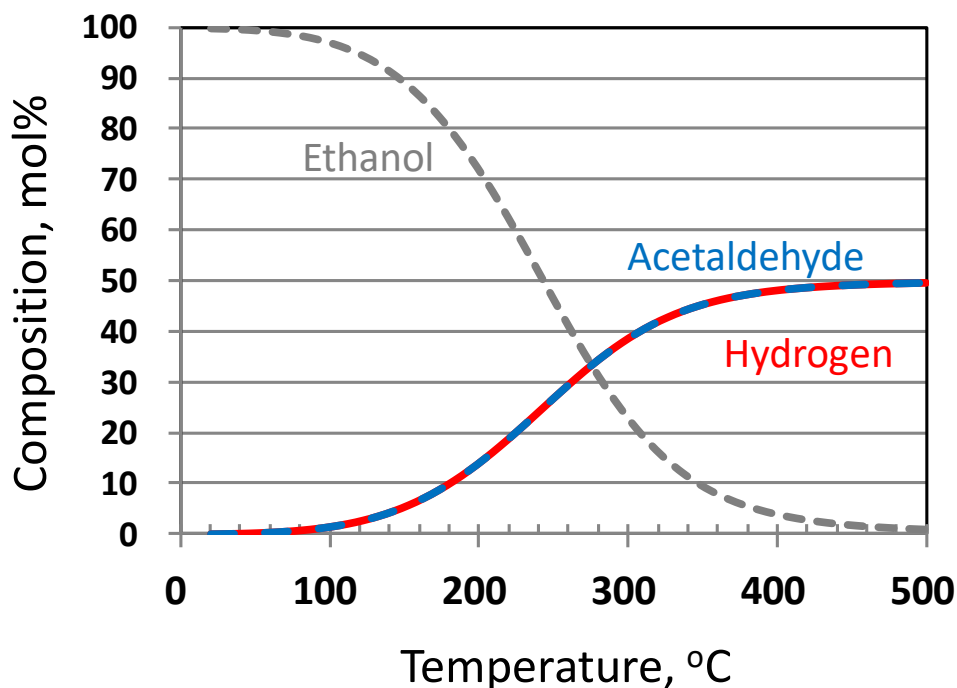


Fig. 2.3.1.4 Result of equilibrium calculation

この反応における 260 °Cでの平衡転化率は約 60%であり、このため CuO 量の違いの割には CAT-3 と CAT-4 の転化率の差が小さいと思われる。また NH<sub>3</sub> 吸着量は 3つの触媒とも 0.13 mmol/g と同一であり、反応温度 230-240 °Cにて、どの触媒もアセトアルデヒド選択率が 93-95%と高い値を示した。(Table 2.3.1.3) 3つの触媒間に大きな差はないと思われる。

### 2.3.2 高転化率と高選択率の両立

2.3.1 で述べたように 230-240 °C、エタノールの WHSV = 25 h<sup>-1</sup>条件でアセトアルデヒド選択率は 93-95%と高い値を示した (Table 2.3.1.3) が、エタノール転化率が 20%程度と工業生産を考えると高いとはいえない。エタノール転化率が低いと工業生産時、エタノールリサイクル量が増加し、コスト増につながる。そのため、エタノール転化率はコスト面から少なくとも 40%以上が望ましい。高いアセトアルデヒド選択率を維持しながら、エタノール転化率を向上させるために高温、高 SV 条件を検討した。

Fig. 2.3.2.1 と Table 2.3.2.1 に CAT-2, 3, 4 について WHSV = 37 h<sup>-1</sup>、反応温度 270-290 °C 条件の反応結果と生成物組成を示す。

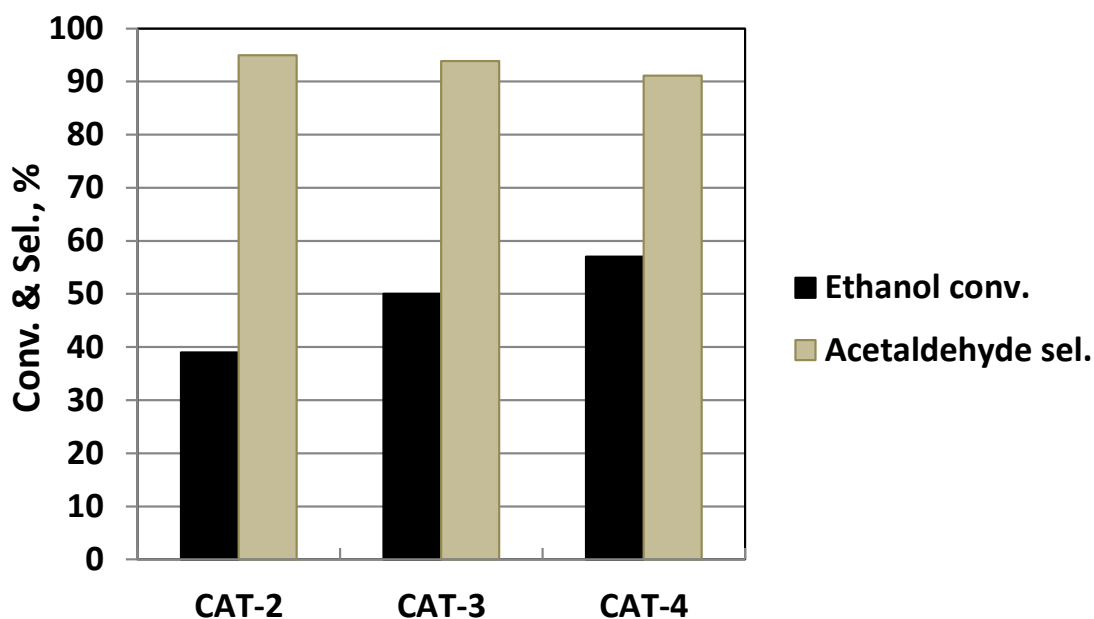


Fig. 2.3.2.1 Catalytic performance for ethanol dehydrogenation (WHSV = 37 h<sup>-1</sup>)  
(Reaction temp. CAT-2: 270, CAT-3: 280, CAT-4: 290 °C)

Table 2.3.2.1 Catalytic performance for ethanol dehydrogenation (WHSV = 37 h<sup>-1</sup>)

Entry	Temp. °C	Ethanol conv. %	Acetaldehyde selectivity Cmol%	By-product selectivity Cmol%							
				Ethers	Ethyl acetate	1-Butanal	2-Butanone	2-Butanol	Crotonaldehyde	Crotyl alcohol	Other
CAT-2	270	39	95.0	0.2	2.2	0.4	0.7	0.0	0.2	0.3	1.0
CAT-3	280	50	93.9	0.1	2.6	0.6	1.0	0.1	0.0	0.4	1.3
CAT-4	290	57	91.1	0.1	3.6	1.0	1.5	0.1	0.9	0.5	1.1

反応温度を 270~290 °C に上げることで、どの触媒でも高いアセトアルデヒド選択率を維持しながら、エタノール転化率を向上させられることがわかった。高 SV 条件により、目的生成物のアセトアルデヒドを経由したヘミアセタール誘導体およびアセトアルドール誘導体の副生が抑制できただけでなく、エタノール転化率が向上したためにエタノールの分子間縮合によるジエチルエーテル副生も抑制されたためと思われる。

CAT-2 について、200 °C 還元後と 270 °C × 5 h の脱水素反応後の触媒につき、XRD 測定を行った。測定結果を Fig. 2.3.2.2 に示す。使用前後で XRD パターンに差はなく、Cu<sup>0</sup> の結晶子サイズも 7 nm を維持する結果であった。このことは銅のシンタリングは起こらないことを示している。

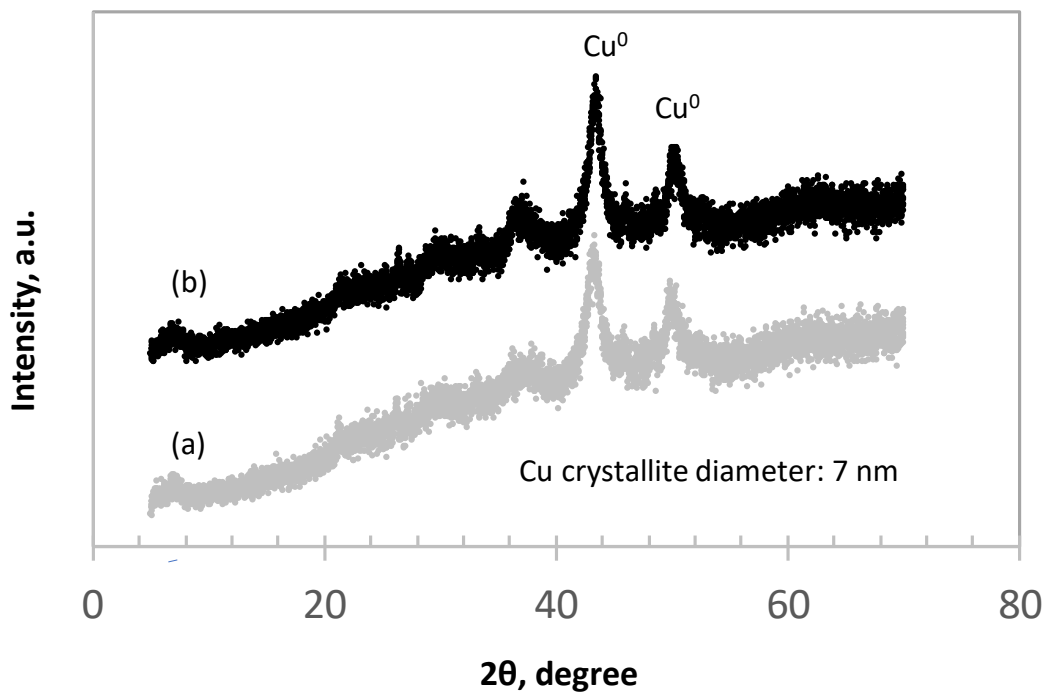


Fig. 2.3.2.2 XRD patterns for CAT-2 after:

(a) H<sub>2</sub> reduction at 200 °C; (b) Dehydrogenation for 5h at 270 °C

この条件で最も高いアセトアルデヒド選択率(95.0%)を示した CAT-2 について、260 °C、WHSV = 37 h<sup>-1</sup> 条件で約 20 h の連続運転を実施した結果を Fig. 2.3.2.3 に示す。20 h の間、エタノール転化率は約 40%、アセトアルデヒド選択率は約 95%に維持され、触媒劣化は観測されなかった。

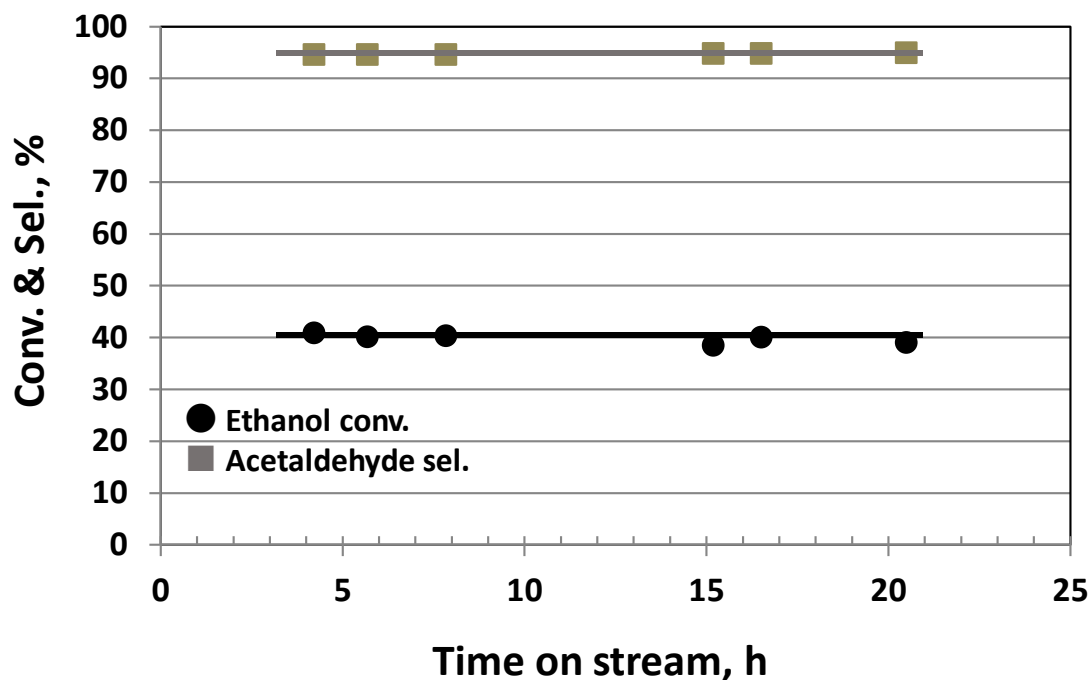


Fig. 2.3.2.3 Durability test over CAT-2 (Reaction temp.: 270 °C, WHSV= 37 h<sup>-1</sup>)

以上より、カルシウムシリケート担体を用いた、CuO 量 40%以上の触媒 (CAT-2, 3, 4) で反応条件を最適化する (高温、高 SV 条件が好ましい) ことで、高エタノール転化率と高アセトアルデヒド選択率を同時に達成できることがわかった。

### 2.3.3 市販銅クロム触媒との比較

市販の CuCr 触媒として、60 wt% の Cu と 10 wt% の Cr を含む BASF-Cu0203T (Table 2.3.1.1 参照) の活性評価をさまざまな反応条件で行った結果を Fig. 2.3.3.1 と Table 2.3.3.1 に示す。反応温度 225~350 °C にて、エタノール転化率は 27% から 73% にわたる一方でアセトアルデヒド選択率は 86% から 92% となった。市販 CuCr 触媒は、CAT-2, 3, 4 と同様に高温、高 WHSV 条件で高いエタノール転化率と高いアセトアルデヒド選択率を示した。330 °C、WHSV = 14 h<sup>-1</sup> 条件でエタノール転化率 42%、アセトアルデヒド選択率 92.2% と Cu-CaO-SiO<sub>2</sub> 触媒とほぼ同様の結果となった。



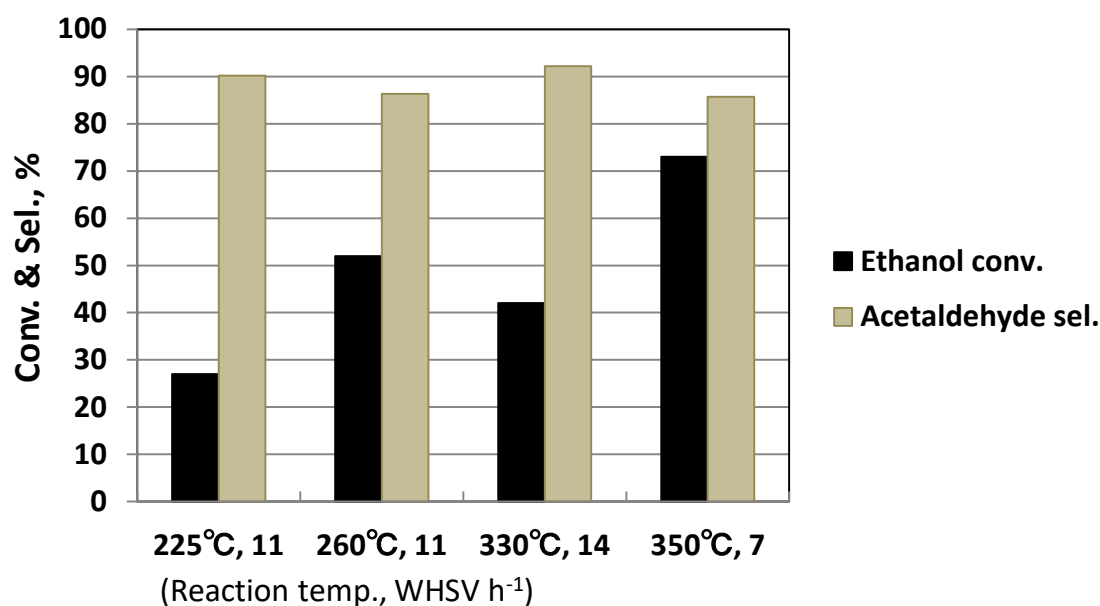


Fig. 2.3.3.1 Catalytic performance over a commercial CuCr catalyst for ethanol dehydrogenation

Table 2.3.3.1 Catalytic performance over commercial CuCr catalyst for ethanol dehydrogenation

Temp. °C	WHSV h <sup>-1</sup>	Ethanol conv. %	Acetaldehyde selectivity Cmol%	By-product selectivity Cmol%							
				Ethers	Ethyl acetate	1-Butanal	2-Butanone	2-Butanol	Crotonaldehyde	Crotyl alcohol	Other
225	11	27	90.2	0.0	5.9	0.4	1.3	0.2	0.0	0.9	1.1
260	11	52	86.3	0.0	6.7	1.1	3.1	0.2	0.0	0.9	1.7
330	14	42	92.2	0.8	2.0	2.1	0.0	0.0	1.3	0.1	1.5
350	7	73	85.7	0.6	3.9	4.7	0.1	0.0	2.1	0.1	2.8

一方、Cu-CaO-SiO<sub>2</sub>触媒は市販 CuCr 触媒と比較し、低温、高 SV で使用可能という点で優位である。市販 CuCr 触媒は打錠成型品であり、表面積も 7 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.14 mL/g と小さいのに対し、Cu-CaO-SiO<sub>2</sub> 触媒は押出し成型品であり、表面積、細孔容積がともに大きい (82-98 m<sup>2</sup>/g、0.48~0.65 mL/g) ことが理由と思われる (Table 2.3.1.1 参照)。以上より、Cu-CaO-SiO<sub>2</sub> 触媒は環境にやさしい触媒として CuCr 触媒代替品になりえることがわかった。

### 2.3.4 プロセスフローデザイン

今回の反応結果に基づいたアセトアルデヒド製造フローを Fig. 2.3.4.1 に示す。本検討においては原料として 4 wt%の水を含むエタノールが使用されており、工業的製造時においても無水エタノールではなく、含水エタノールを原料として使用できる優位性がある。

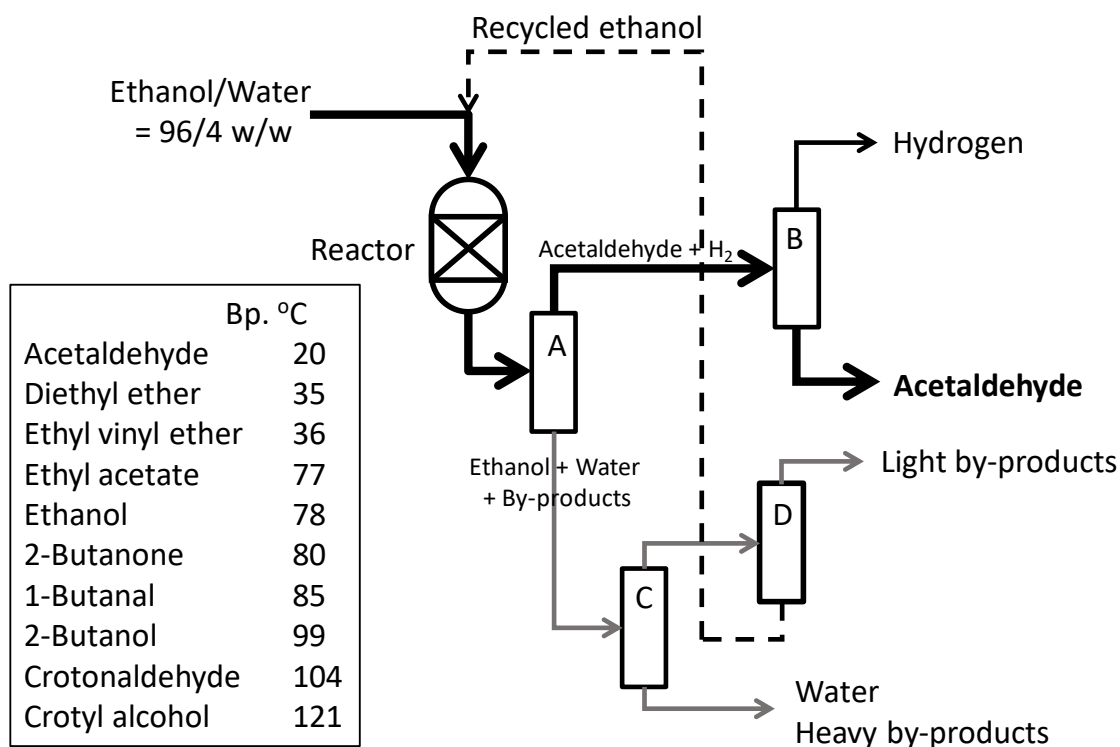


Fig. 2.3.4.1 Process flow scheme for acetaldehyde production

Fig. 2.3.4.1 において、エタノール/水 (96/4 w/w) 原料が予備加熱され、反応器に供給される。脱水素後、原料を含む全生成物が冷却され、蒸留塔 A に送られ、生成したアセトアルデヒド (bp. 20 °C) と水素が分離される。続いて蒸留塔 B にて、水素とアセトアルデヒドが分離される。蒸留塔 A からの未反応エタノール (bp. 78.5 °C)、水、副生物の混合物は、蒸留塔 C に移され、未反応エタノールおよび軽質副生物の混合物が除かれる。ここで軽質副生物はジエチルエーテル (bp. 35 °C)、エチルビニルエーテル (bp. 36 °C)、酢酸エチル (bp. 77 °C) および未同定軽質物を含む。未反応エタノールと軽質副生物は蒸留塔 D にて分離され、エタノールはリアクターにリサイクルされる。蒸留塔 C からは、水および重質副生物の混合物が分離され、重質副生物はクロチルアルコール (bp. 121 °C)、クロトンアルデヒド (bp. 104 °C)、2-ブタノール (bp. 99 °C)、1-ブタナール (bp. 85 °C)、2-ブタノン (bp. 80 °C)、および未同定の重質物からなる。

リサイクルされるエタノールから沸点の近い酢酸エチルや 2-ブタノンを蒸留分離するこ

とは難しく、要求される製品アセトアルデヒドの純度、リサイクル時の副生物の蓄積を考慮したうえで、蒸留塔の理論段数（能力）を最適化することが必要である。さらに脱水素反応により得られた副生水素を触媒前処理や他プロセスで有効利用することも可能である。第5章「4段反応連結プロセスの構築」では、本章で得られた反応結果に基づき、ブタジエン連続製造プロセスのシミュレーションを行い、リサイクル時の副生物の蓄積の影響や蒸留塔の仕様（段数）、副生水素の有効利用について述べる。

## 2.4 まとめ

Cuおよびカルシウムシリケートからなる非クロム系触媒を工業的に入手可能な前駆体から調製することができた。この触媒は、従来のCuCr触媒を代替する、環境にやさしい触媒として使用できる可能性のあることがわかった。40 wt%以上のCuOを含む触媒を高温、高SV条件で使用することにより、目標としていたアセトアルデヒド選択率95%を達成することができた。副反応として、エーテル、アセトアルドール誘導体、ヘミアセタール誘導体の生成が認められた。これらは触媒上の酸点により進行する反応であること、酸点はカルシウムシリケート由来であると考えられる。CuOの担持量を40 wt%以上にすることにより、カルシウムシリケートの酸量が減少、結果として、酸触媒による副反応を抑制することに成功、高いアセトアルデヒド選択率を達成することができた。さらに触媒耐久性試験においては、エタノール転化率40%、アセトアルデヒド選択率95%を20 h維持し、劣化が見られないことを確認した。

なお本章における内容は、下記投稿論文にて公表済みである。

Segawa, Atsushi; Nakashima, Akio; Nojima, Ryoichi; Yoshida, Naohiro; Okamoto, Masaki  
Acetaldehyde Production from Ethanol by Eco-Friendly Non-Chromium Catalysts  
Consisting of Copper and Calcium Silicate

*Industrial & Engineering Chemistry Research* (2018), 57(35), 11852-11857

## 第2章 参考文献

- [2-1] B. B. Corson, E. E. Stahly, H. E. Jones, H. D. Bishop, *Ind. Eng. Chem.* 1949, 41, 1012-1017.
- [2-2] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, *Catal. Today* 2013, 203, 202.
- [2-3] E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, *Chem. Eng. J.* 2012, 179, 209.
- [2-4] F. W. Chang, Y. Kuo, K. C. Lee, *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 246, 253.
- [2-5] Y. J. Tu, Y. W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 2618
- [2-6] N. Takezawa, C. Hanamaki, H. Kobayashi, *J. Catal.* 1975, 38, 101
- [2-7] J. Franckaerts, G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* 1964, 19, 807
- [2-8] N. Iwasa, N. Takezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1991, 64, 2619
- [2-9] A. G. Sato, D. P. Volanti, I. C. de Freitas, E. Longo, J. M. C. Bueno, *Catal. Commun.* 2012, 26, 122
- [2-10] F. W. Chang, W. Y. Kuo, H. C. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* 2005, 288, 53.
- [2-11] I. C. Freitas, S. Damyanova, D. C. Oliveira, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno, *J. Mol. Catal. A Chem.* 2014, 381, 26.
- [2-12] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, *J. Catal.* 2002, 212, 207.
- [2-13] M.V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 2016, 102, 426.
- [2-14] Available electronically at <http://www.tomitaph.co.jp/english/index.html>
- [2-15] Available electronically at <http://www.tomitaph.co.jp/english/data/FLORITE.pdf>
- [2-16] M. J. L. Gines, E. Iglesia, *J. Catal.* 1998, 176, 155.

## 第3章

# クロトンアルデヒドの 選択的水素化による クロチルアルコール製造検討

### 第3章 クロトンアルデヒドの選択的水素化によるクロチルアルコール製造検討

#### 3.1 はじめに

目的物である 1,3-ブタジエンを得るためには、2 段階反応で製造したクロトンアルデヒドのカルボニル部分のみ選択的に水素化し、クロチルアルコールを得る必要がある。この選択的水素化反応は、ブタジエン製造における 1 工程というだけでなく、不飽和アルデヒドから不飽和アルコールを得る反応として、医薬品、農薬、香料などの製造[3-1, 3-2]においても広く検討され、多くの報告がなされており、企業やアカデミアからも注目されている。

水素を用いた、不飽和アルデヒドの選択的水素化により不飽和アルコールを高選択率で得る報告も数多い[3-3~3-6]。これらの報告の大部分は、バッチリアクターにて貴金属触媒を用いた高圧反応である。

カルボニル基のみ選択的に還元する方法として、Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction (MPV 還元)が 1920 年代から知られている[3-7~3-10]。C=C 二重結合の還元の方が熱力学的には有利であるにもかかわらず[3-1]、C=O カルボニル基のみを水素化することができる。MPV 還元は水素ドナーとして、アルコールが必要であり、非貴金属触媒にて低温、低圧のマイルドな条件で実施可能である。活性点となる金属がルイス酸としてふるまうことでアルデヒドとアルコールを伴う六員環遷移状態が形成され、アルコールからカルボニル基へのヒドリド移行が進行することで反応が開始される[3-11, 3-12]。

さまざまな触媒で MPV 還元が進行することが知られている。Zr beta-ゼオライト[3-13]、ホウ素アルコキシド [3-14] はそれぞれシンナミルアルコール、3-メチル-2-ブテノールを高い選択性で生成する。Radhakrishnan らは、固体塩基触媒としてリン酸カリウムを用い、イソプロピルアルコール (IPA) を水素ドナーとし、さまざまな芳香族アルデヒドとの反応で 100%の選択性を報告している[3-15]。Aramendia らは、ハイドロタルサイト-Mg/Al にて 99%のクロチルアルコール選択性を達成している[3-16]。

ZrO<sub>2</sub> は MPV 還元用触媒として最も優れたもののひとつとして知られている。Minambres らは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で修飾した ZrO<sub>2</sub> 触媒を用いて、88%のクロチルアルコール選択率を達成した[3-17]。Axpucac らは、ZrO<sub>2</sub> 触媒にてクロトンアルデヒドと IPA の MPV 還元を液相および気相反応で報告している[3-2]。Komanoya らはシクロヘキサノンと IPA の MPV 還元における ZrO<sub>2</sub> の塩基点の重要性を明らかにした[3-18]。共同研究先の神戸大西山研究室では、Zr 触媒および Sn 触媒での MPV 還元活性について報告している[3-19~3-24]。そしてその中で ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒にて 63%のクロチルアルコール収率が得られることを報告し、ZrO<sub>2</sub> 上の Zr<sup>4+</sup> が MPV 還元の活性点であると結論づけている[3-25]。ZrO<sub>2</sub> 触媒は高活性かつ安価なので工業的製造に適していると言える。

本研究では、Fig. 3.1.1 に示す通り、水素ドナーとして IPA を用い、クロトンアルデヒドの MPV 還元を行う。IPA のような 2 級アルコールはエタノールのような 1 級アルコールよ

りも MPV 還元向けの水素ドナーとして優れていることが知られている [3-25]。ZrO<sub>2</sub> 触媒、クロトンアルデヒド、IPA を含む六員環の推定遷移状態を Fig. 3.1.2 に示す [3-2, 3-19]。IPA が水素ドナーとして使われる場合は必ずアセトンが生成されるので、アセトンから IPA を再生するための設備も備える必要がある。

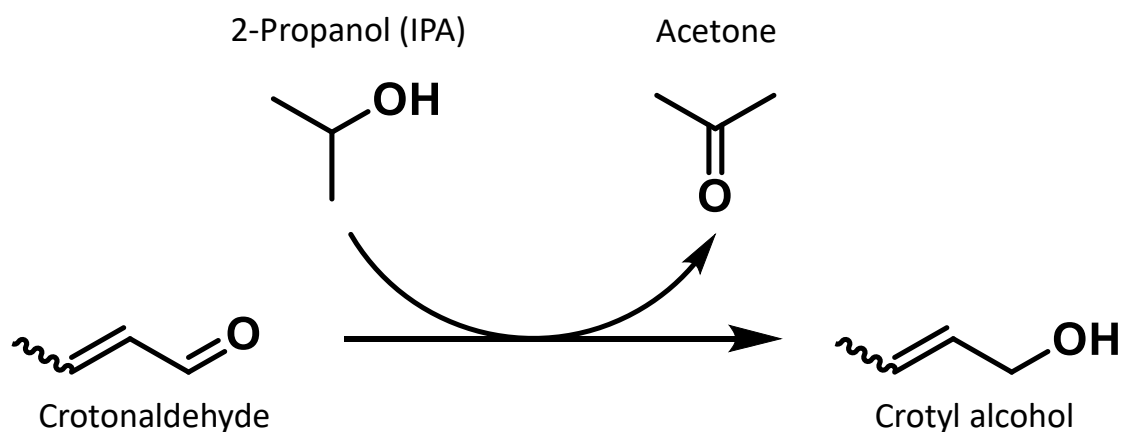


Fig. 3.1.1 Crotyl alcohol production via MPV reduction

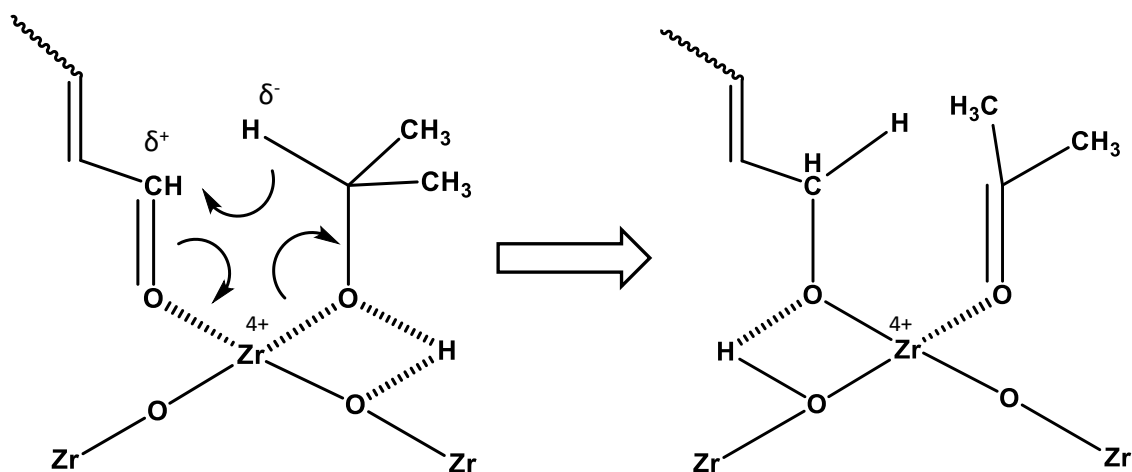


Fig. 3.1.2 MPV reduction of crotonaldehyde with IPA  
via proposed six-membered ring transition state

これまでに紹介したように、クロトンアルデヒドの MPV 還元において高選択的にクロチルアルコールが得られる多くの論文があるが、長期耐久に関するデータはほとんど見られない。本研究の目的は、市販の安価な前駆体から調製される ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒にて、クロトンアルデヒドの MPV 還元によるクロチルアルコールの工業的製造可否を判断することで

ある。すなわち本研究においては、①最適な  $ZrO_2/SiO_2$  触媒を決定すること、②触媒耐久性を確認すること、③工業的製造のためのプロセスフローを設計することに注力する。

## 3.2 実験

### 3.2.1 触媒調製

商業的に入手可能なシリカである、富士シリシア化学(株) "CARIACT Q" (球状、0.85 ~ 1.70 mm、Q6, Q10, Q30, Q50) を触媒担体として使用した。商業的に入手可能な Zr 試薬である硝酸ジルコニルニ水和物 ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、富士フィルム和光純薬(株) 製) を触媒前駆体として使用した。Zr は硝酸ジルコニル水溶液を用い、Incipient wetness impregnation 法により担持した。Zr 担持サンプルは 120 °C で終夜乾燥後、220 ~ 650 °C で 2 ~ 5 h 焼成した。得られた触媒は前処理なしに使用した。

### 3.2.2 反応試験

市販クロトンアルデヒド (富士フィルム和光純薬(株) 製、純度 99%、沸点 104 °C) および市販の無水 IPA (関東化学(株) 製、純度 99.7%、沸点 82 °C) を精製なしにそのまま使用した。初期活性試験用に 30 mL のステンレス製オートクレーブを使用した。 $ZrO_2/SiO_2$  触媒 500 mg、IPA/クロトンアルデヒド比 = 2 mol/mol (3.3.1.4 除く)、触媒中の Zr/クロトンアルデヒド比 = 0.02 mol/mol (5 wt% Zr/ $SiO_2$ ) とした。具体的には、1.13 mL (13.7 mmol) のクロトンアルデヒドと 2.10 mL (27.4 mmol) の IPA、500 mg の触媒をオートクレーブに仕込み、反応温度 130 °C、反応時間 3 h、窒素加圧 0.5 MPa(gauge) 液相反応とするため条件にて、実験を行った。

耐久試験では、管式フローリアクターに 15 または 50 mL の触媒 (5 wt% Zr/ $SiO_2$ ) を充填した。原料の IPA/クロトンアルデヒド比を液相反応では 4 ~ 18 mol/mol、気相反応では 4 mol/mol とし、Liquid hourly space velocity (LHSV) を IPA とクロトンアルデヒドの混合物ベースで 0.5 ~ 2.5  $h^{-1}$  にして、液相反応では 115 ~ 130 °C、1.0 MPa(gauge)、気相反応では 130 ~ 150 °C、常圧の条件にて反応を実施した。液相条件では原料はリアクターへアップフローで供給し、圧力調整弁を使用して、原料と反応生成物両方が液相を保つようにした。一方、気相反応では原料をダウンフローで供給した。フローリアクターは SUS316 (500 mm 長、内径 16 mm) 製であり、3つの電気ヒーターを備えている。ひとつは原料のプレヒート用、他2つは触媒層加熱用に使用した。例として、2,000 h を超える液相での長期耐久試験は 50 mL (33 g) の触媒 (5 wt% Zr/ $SiO_2$ ) を用い、原料 (IPA/クロトンアルデヒド比 = 4 mol/mol) の LHSV を 0.5  $h^{-1}$  (25 mL/h = 20 g/h) として実施した。

LHSV は次の式で定義される。

$$LHSV = (\text{室温で 1 h に供給される、クロトンアルデヒドと IPA の混合物 (液体) の体積}) / (\text{触媒容積})$$



生成物分析は Agilent Technologies GC6850 ガスクロマトグラフにて Agilent 19091Z-436E HP-1 メチルシロキサンキャピラリーカラム(60.0 m長, 内径 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$  film) と FID 検出器 (flame ionization detector) を用いて行った。反応生成物は GC-MS にて確認を行ったうえで、市販の標準品を用いて検量線を作成した。クロトンアルデヒド転化率 (mol%) とクロチルアルコール選択率 (mol%) は次の式によって決定した。

クロトンアルデヒド転化率 =  $\{1 - (\text{未反応クロトンアルデヒド} / \text{Feed 中クロトンアルデヒド})\} \times 100$

クロチルアルコール選択率 =  $(\text{クロチルアルコール収率} / \text{クロトンアルデヒド転化率}) \times 100$

(クロチルアルコール収率 =  $(\text{生成クロチルアルコール} / \text{Feed 中クロトンアルデヒド}) \times 100$ )

### 3.2.3 キャラクターゼーション

#### 3.2.3.1 XPS 測定

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) スペクトルは PHI X-tool spectrometer (ULVAC-PHI 社) にて共同研究先の神戸大学西山研究室の協力を得て測定した。単色 Al K  $\alpha$  線 (1486.6 eV) を励起に使用し、X線管は 100 W にて操作した。Zr 3d 結合エネルギーは 103.3 eV におけるシリカ担体の Si 2p ピークにて校正した。データ処理は ULVAC-PHI 社の Multipak を用いて行った。

#### 3.2.3.2 ベンズアルデヒド-アンモニア滴定 (BAT 法) [3-20, 3-26]

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の表面の活性点の量を調べるためにベンズアルデヒド-アンモニア滴定 (benzaldehyde-ammonia titration (BAT) method) を共同研究先の神戸大学西山研究室の協力を得て実施した。通常のプロ-型反応装置を用いてパルス実験を行った。約 20 mg の触媒をパイレックスガラス管 (内径 4 mm) に充填し、250 °C にて He 下で 1 h 前処理後、ベンズアルデヒド (1  $\mu\text{L}$ ) をパルス法にて導入し、十分に吸着させた。温度を 400 °C に上げ、20 min 保持し、2 mL のアンモニアを導入し、ベンズニトリルを生成させ、ベンズニトリルが検出されなくなるまでアンモニアをパルス法で導入した。ベンズアルデヒドとアンモニアの反応で得られたベンズニトリルの量は、GC-FID (GC-8A, Shimadzu, 2 m Silicone DC 550 カラム使用) にて測定した。このときカラム温度を 210 °C とし、GC とオープン間のラインを 220 °C とした。ZrO<sub>2</sub> 表面に吸着したベンズエートアニオンの量は検出されたベンズニトリル全量から計算した。

#### 3.2.3.3 熱重量分析と表面積測定

熱重量示差熱分析 (Thermogravimetric- differential thermal analysis (TG-DTA)) を

Shimadzu DTG-60 を用い、試料約 20 mg とし、Air 流通下、温度を室温から 600 °C まで 10 °C/min で上昇させる条件で行った。

触媒の表面積、細孔容積、平均細孔径は、BELSORP mini (BEL Japan 社) を用い、窒素吸着法にて測定した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 バッチリアクターを用いた、クロトンアルデヒドの MPV 還元

##### 3.3.1.1 ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の表面積が触媒活性に及ぼす影響

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒のスクリーニングを目的にオートクレーブ型バッチリアクターを用いた活性試験を行った。4 種のシリカ担体に対し、Zr 担持量が 5 wt% になるよう Zr/SiO<sub>2</sub> 触媒を調製した。得られた 4 種の触媒の BET 比表面積、細孔容積、平均の細孔径を Table 3.3.1.1 に示す。

Table 3.3.1.1 Typical properties of 5 wt% Zr/SiO<sub>2</sub> catalysts <sup>1)</sup> with different SiO<sub>2</sub> supports

Entry	Silica	Surface Area m <sup>2</sup> /g	Pore Volume ml/g	Ave. Pore Dia. nm
S-1	Q6	341	0.56	6.6
S-2	Q10	273	0.88	13
S-3	Q30	116	0.96	33
S-4	Q50	75	0.98	52

1) Calcined at 500 °C for 5 h

表面積は S-1 の 341 m<sup>2</sup>/g から S-4 の 75 m<sup>2</sup>/g まで減少するのに対し、細孔容積と平均細孔径はともに S-1 から S-4 で増加した。Table 3.3.1.1 に示したすべての触媒の細孔容積は 0.56 mL/g 以上、平均細孔径は 6.6 nm 以上であり、どの触媒もクロトンアルデヒドと IPA の反応には十分な大きさを有していると考えられる。よって、触媒の表面積が活性に及ぼす影響を調べた。Fig. 3.3.1.1 に 4 種の 5 wt% Zr/SiO<sub>2</sub> 触媒 (500 °C、5 h 焼成実施) の表面積とクロトンアルデヒドの MPV 還元活性 (クロトンアルデヒド転化率とクロチルアルコール選択率) の関係を示す。

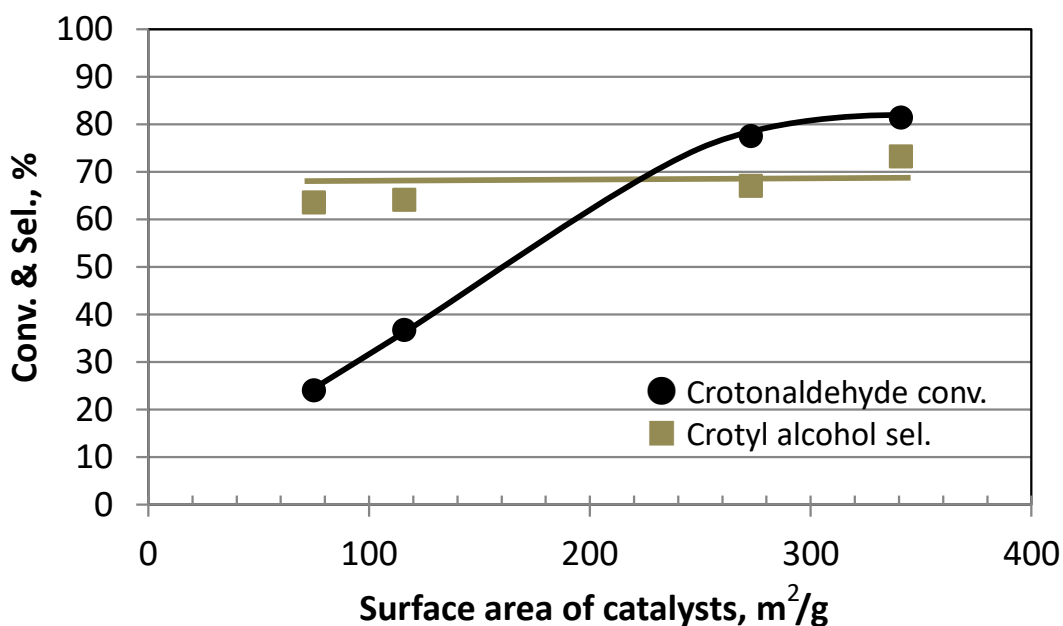


Fig. 3.3.1.1 Effect of surface area on catalytic performance in MVP reduction of crotonaldehyde (Batch reactor)

Reaction conditions:

Temp. 130 °C x 3 h, Pressure 0.5 MPa (gauge)

Feed : IPA/Crotonaldehyde= 2 mol/mol

触媒に含まれる Zr と原料のクロトンアルデヒドのモル比を 2 mol% とし、水素ドナーとして IPA を原料のクロトンアルデヒドに加え、アルデヒドに対するアルコールの混合モル比 (IPA/クロトンアルデヒド) を 2 とした。反応は 130 °C で 3 h、窒素下、0.5 MPa (gauge)、液相条件で実施した。クロトンアルデヒド転化率は触媒の表面積とともに増加した。表面積が 270 m<sup>2</sup>/g より大きい触媒 (Table 3.3.1.1 の S-1 と S-2) が最も高い転化率 (約 80%) を示した。表面積の大きな触媒では Zr が高分散されたと思われる。反応生成物はクロチルアルコールおよび炭素数が 4 より大きな重質物であり、クロチルアルコール選択率は触媒の表面積にかかわらず、約 70% と変化しなかった。SiO<sub>2</sub> 担体そのものはクロチルアルコール選択率にほとんど影響を与えないためと思われる。(Zr を担持しない SiO<sub>2</sub> 上では反応は進行しない[3-25].)

本検討では、重質物が副生物として得られた一方で、炭素数 4 の化合物、例えば 1-ブタノール、1-ブタナール、3-ブテン-2-オール、3-ブテン-1-オールは GC 分析では検出されなかった。GC-MS 分析の結果、主な副生物は C8 の不飽和アルデヒド (化学式は C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O) であると同定された。Ordonsky らは、ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒のシラノール基由来のブレンステッ

ド酸と Zr-O 由来のルイス酸と弱い塩基上でアセトアルデヒドの縮合が進行すると報告している[3-27]。これは C8-アルデヒドがクロトンアルデヒドの縮合により生成し得ることを示すものである。

シリカ担体としては、S-1 の Q6 がクロトンアルデヒドの MPV 還元には最も適しているとしてこれを選定した。

### 3.3.1.2 Zr 担持量が触媒活性に及ぼす影響

Fig. 3.3.1.2 にオートクレーブ型バッチリアクターにおけるクロトンアルデヒド MPV 還元反応について、触媒活性に対する Zr 担持量の依存性を示す。

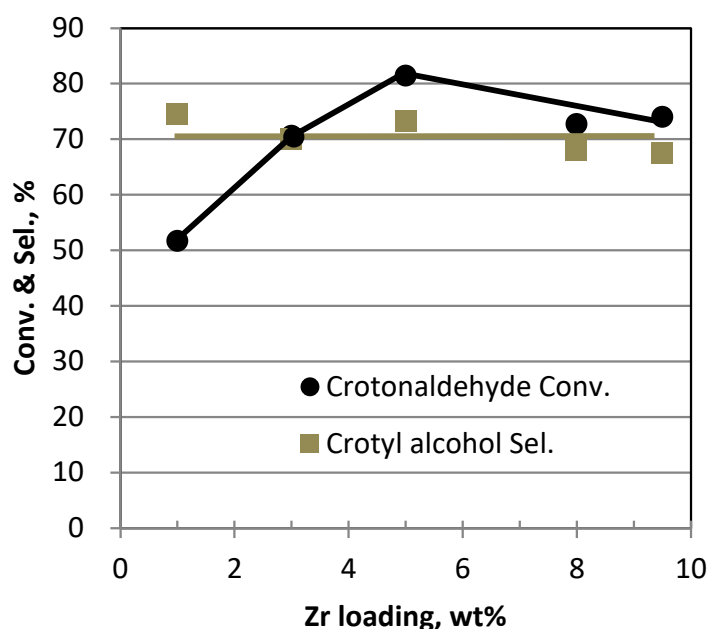


Fig. 3.3.1.2 Effect of Zr loading on catalytic performance in MVP reduction of crotonaldehyde (Batch reactor)

Reaction conditions:

Temp. 130 °C x 3 h, Pressure 0.5 MPa (gauge)

Feed : IPA/Crotonaldehyde= 2 mol/mol

シリカ担体 S-1 (Q6) に Zr 担持量が 1, 3, 5, 8, 9.5 wt% となるように Zr を担持した 5 つの触媒を調製した。水素供与体として IPA を原料のクロトンアルデヒドに加え、アルデヒドに対するアルコールの混合モル比 (IPA/クロトンアルデヒド) を 2 とした。触媒量を 500 mg とし、反応は 130 °C で 3 h、窒素下、0.5 MPa(gauge)、液相条件で実施した。

クロトンアルデヒド転化率は、Zr 担持量 5 wt%までは触媒上の Zr 量とともに向上した。しかし 5 wt%を超えるとクロトンアルデヒド転化率は低下した。

Fig. 3.3.1.3 に Zr 担持量を変えた触媒について、Zr 3d XPS スペクトルを示す。181.8 と 184.2 eV の 2 つのピークは  $\text{ZrO}_2$  サンプルで観測され、それぞれ  $\text{Zr } 3d_{5/2}$  と  $\text{Zr } 3d_{3/2}$  に帰属されている [3-28~3-30]。Table 3.3.1.2 にそれぞれの触媒について、 $\text{Zr } 3d_{5/2}$  と  $\text{Zr } 3d_{3/2}$  の結合エネルギーを示す。

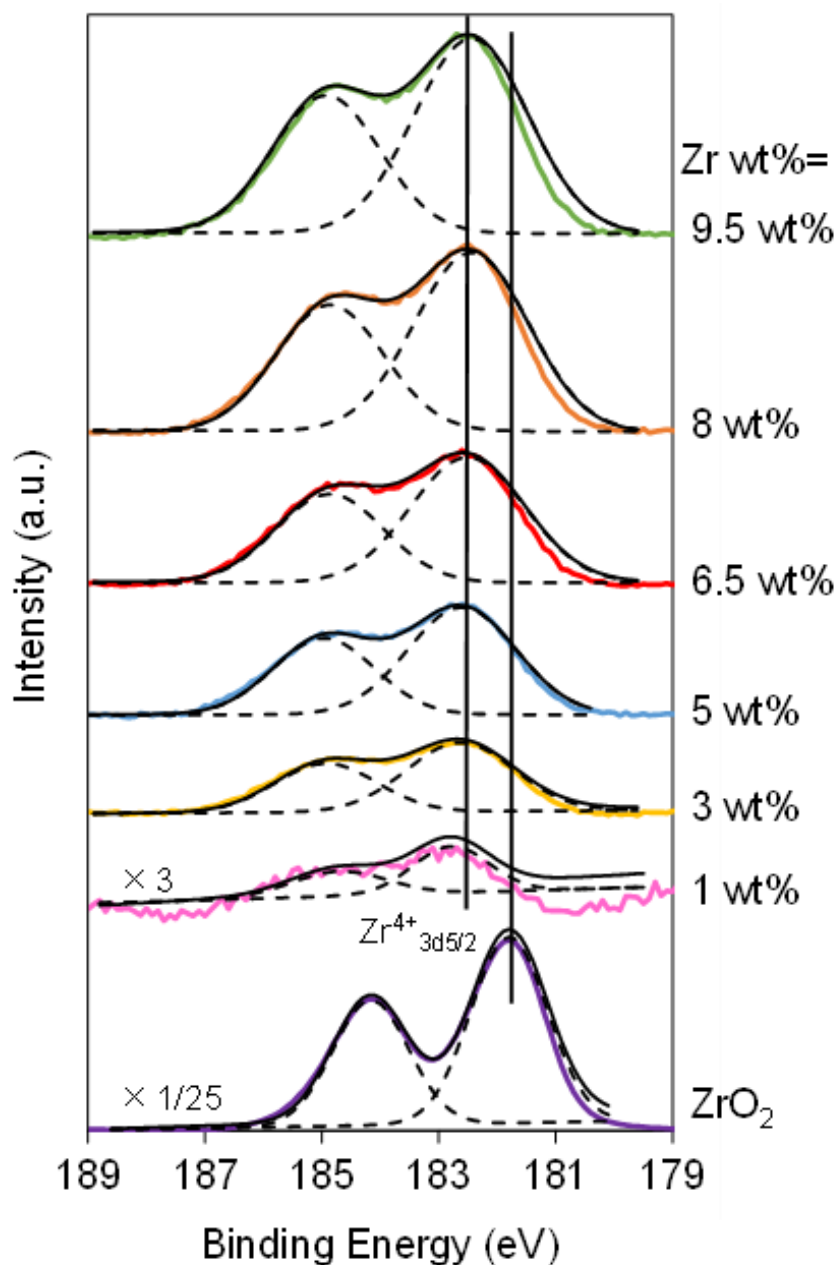


Fig. 3.3.1.3 Effect of Zr loading on XPS spectra of Zr supported on S-1

Table 3.3.1.2 Effect of Zr loading on binding energy

Entry	Zr loading [wt%]	Binding Energy [eV]	
		3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>
1	9.5	184.8	182.3
2	8	184.8	182.3
3	6.5	184.8	182.4
4	5	184.8	182.4
5	3	184.8	182.5
6	1	184.7	182.8
7	ZrO <sub>2</sub>	184.2	181.8

Zr 3d<sub>3/2</sub> について、結合エネルギーのピークシフトは強度が小さいために見えにくいものの、Zr 3d<sub>5/2</sub> については Zr 担持量が多くなるほどバルク ZrO<sub>2</sub> のピークに近づいており、Zr 分散度が低下していることが示唆される。XPS 分析結果と Fig. 3.3.1.2 の活性評価結果より、Zr 担持量が 5 wt% を超えると Zr 粒子の凝集が進むと考えられる。一方、クロチルアルコール選択率は Zr 担持量にかかわらず、約 70% とほとんど変化しない。この結果は、クロトンアルデヒドの MPV 還元には、Zr 担持量 5 wt% が最適であることを示すものである。

### 3.3.1.3 焼成温度が触媒活性に及ぼす影響

ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の焼成温度がクロトンアルデヒド転化率とクロチルアルコール選択率に及ぼす影響を Fig. 3.3.1.4 に示す。

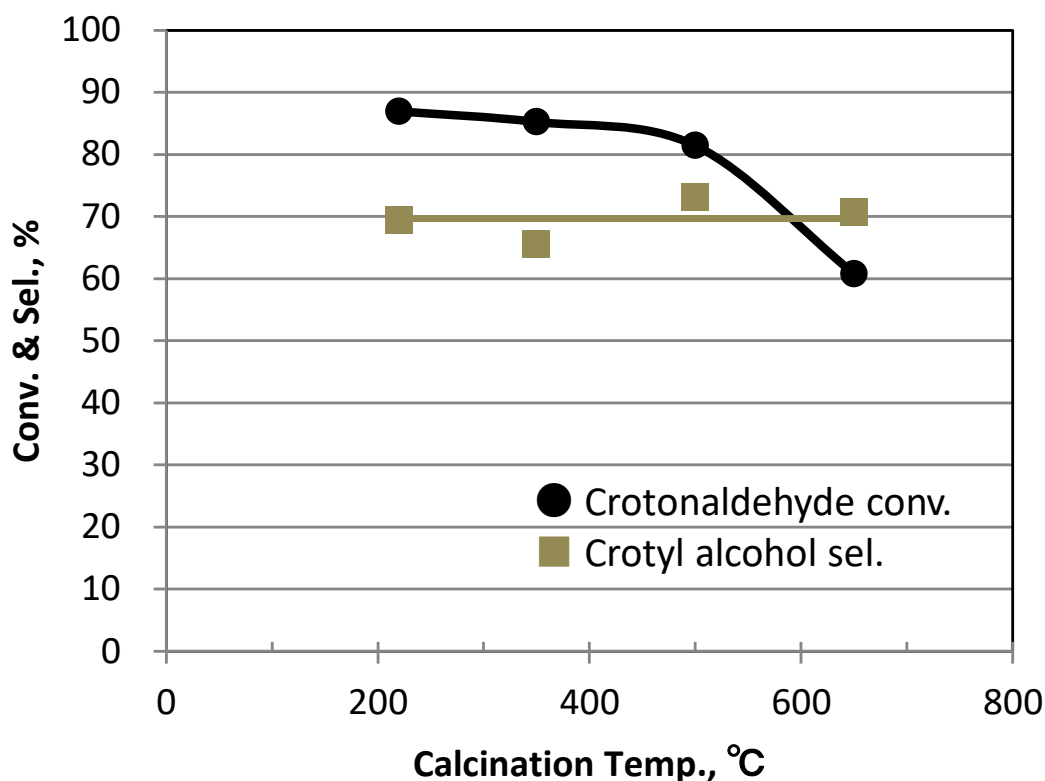


Fig. 3.3.1.4 Effect of calcination temperature on catalytic performance in MVP reduction of crotonaldehyde (Batch reactor)

Reaction conditions:

Temp. 130 °C x 3 h, Pressure 0.5 MPa (gauge)

Feed : IPA/Crotonaldehyde= 2 mol/mol

シリカ担体 S-1(Q6)を用いて 5 wt%-Zr/SiO<sub>2</sub> 触媒を 220 から 500 °C で 5 h 焼成、650 °C では 2 h 焼成した。触媒に含まれる Zr と原料のクロトンアルデヒドのモル比は 2 mol% とし、水素供与体として IPA を原料のクロトンアルデヒドに加え、アルデヒドに対するアルコールの混合モル比 (IPA/クロトンアルデヒド) を 2 とした。反応は 130 °C で 3 h、窒素下、0.5 MPa(gauge)、液相条件で実施した。Zr 前駆体として用いた硝酸ジルコニル二水和物 (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) は 200 °C 以上で分解することが知られている [3-31]。

焼成温度が 220 °C から 500 °C へ上昇する際、クロトンアルデヒド転化率は 87% から 81% へと徐々に低下した。650 °C の焼成温度ではクロトンアルデヒド転化率は 61% へと急激に低下した。

これらの触媒について、Zr 3d XPS スペクトルを Fig. 3.3.1.5 に示す。

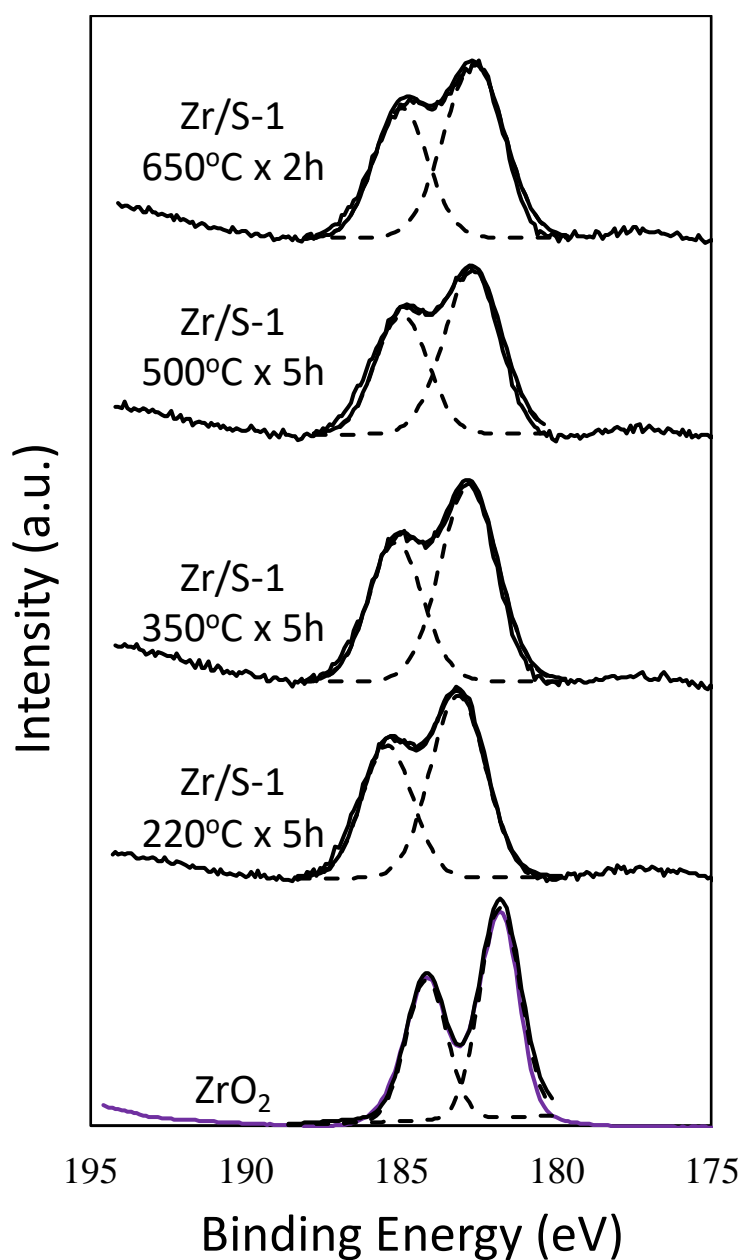


Fig. 3.3.1.5 Effect of calcination temperature on XPS spectra of Zr supported on S-1

すべての  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  触媒について、Zr  $3d_{5/2}$  と Zr  $3d_{3/2}$  に帰属されるピークはバルクの  $\text{ZrO}_2$  サンプルと比較し、高結合エネルギー側へシフトしている。Zr 3d の結合エネルギーが高い理由は、Si-O-Zr 結合が存在する場合、Zr の電気陰性度が Si より低いために Zr の正電荷がバルク  $\text{ZrO}_2$  (4 価 ( $\text{Zr}^{4+}$ )) より高くなるためであると説明される [3-28, 3-29]。Sushkevich らは、Zr がゼオライト BEA 骨格に組み込まれると Si-O-Zr 結合が形成され、Zr-BEA において高い Zr 3d 結合エネルギーが観測されることを報告している [3-29]。また



Sancho らは、Zr をドーブしたメソポーラスシリカが  $ZrO_2$  よりも高い Zr 3d 結合エネルギーを示すと述べており [3-32]、このことも Zr がシリカ骨格に組み込まれたという考え方を支持している。Fig. 3.3.1.5 における Zr 3d ピークの高エネルギー側へのシフトは、Si-O-Zr の存在を示唆するものである。

XPS 分析により得られた Zr 3d 結合エネルギーおよびベンズアルデヒド-アンモニア滴定 (Benzaldehyde-ammonia titration、BAT 法) [3-26] によって測定されたベンズニトリル (BN) と Zr のモル比 (BN/Zr) を Table 3.3.1.3 にまとめる。BAT 法では、触媒表面の金属酸化物の塩基点に吸着したベンズアルデヒドと導入されたアンモニアの反応により生成したベンズニトリル量を測定することで触媒表面の塩基点の量を求めることができる。つまり測定されたベンズニトリル量は触媒表面の金属酸化物の量と相関があることになる [3-20]。

Table 3.3.1.3 Effect of calcination temperature on XPS and BAT

	XPS analysis		BAT titration
	$3d_{3/2}$ *) eV	$3d_{5/2}$ *) eV	Benzonitrile/Zr mol/mol
Zr/S-1 650°C x 2h	185.0	182.6	0.26
Zr/S-1 500°C x 5h	185.0	182.7	0.40
Zr/S-1 350°C x 5h	185.2	182.8	0.37
Zr/S-1 220°C x 5h	185.4	183.2	0.36
$ZrO_2$	184.2	181.8	-

\*) Binding energy of Zr 3d

MPV 還元は  $ZrO_2$  上の塩基点によるプロトン引抜きにより進行し、続いてルイス酸点 ( $Zr^{4+}$ , Fig. 3.1.2 参照) でアルコキシドが形成される [3-18, 3-19]。共同研究を行った西山研究室のグループは、塩基点の量 (-O- on  $ZrO_2$ ) が MPV 還元に影響を与えると主張している。 $ZrO_2$  上の塩基点の量は対応するルイス酸 ( $Zr^{4+}$ ) 量と同等であり、この反応で活性点として機能する。BAT 法は  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$  といった塩基性酸化物上の塩基点の量を測定するのに優れた方法として知られている。一方、 $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$  といった酸性酸化物上にはベンズアルデヒドはほとんど吸着しない [3-26, 3-33~3-35]。

Table 3.3.1.3 に示した Zr に対するベンズニトリル (BN) の mol 比は、BAT 法によって求められたベンズニトリル量を触媒に含まれる  $ZrO_2$  の量で割った値であり、BN/Zr モル比は触媒中の  $ZrO_2$  の分散度を示す。500 °C あるいはそれ以下の温度で焼成された触媒の分散度は 0.40 程度であった。BAT 法においては、吸着されたベンズアルデヒドとアンモニアの反応は 400 °C でなされるため、400 °C 以下で焼成された触媒について、BN/Zr 比は少な目に見積もられている可能性がある。350 °C 以下で焼成された触媒の実際の  $ZrO_2$  分散度は、BAT 法による BN/Zr 比から求められるものより高い可能性がある。650 °C、500 °C で焼成された  $ZrO_2/SiO_2$  触媒について、BAT 法で見積もられる BN/Zr 比は、それぞれ 0.26 と 0.40 であり、500 °C を超える焼成温度では Zr 種の凝集が進行し、MPV 還元活性が低下することが示唆される。

触媒の焼成温度が 220 °C から 500 °C を増加するとき、Table 3.3.1.3 に示した Zr  $3d_{3/2}$  ピークにかかる結合エネルギーが 185.4 から 185.0 eV へ、Zr  $3d_{5/2}$  ピークでは 183.2 から 182.7 eV へ減少する。これは低温焼成では Si-O-Zr 結合が形成されることを示し、触媒表面上で  $ZrO_2$  が分散され、高いクロトンアルデヒド転化率につながったと思われる。高温で焼成すると  $ZrO_2$  が焼結し分散度が低下する、すなわち Si-O-Zr 結合の数が減少すると考えられる。このことは結合エネルギーが小さくなる結果と一致した。一方でクロチルアルコール選択率は、焼成温度 220~650 °C において、約 70% とほとんど変化していない。ZrO<sub>2</sub> 分散度はクロチルアルコール選択率にほとんど影響を与えないものと思われる。

これらの結果は、クロトンアルデヒドの MPV 還元向けの  $ZrO_2/SiO_2$  触媒には 220~500 °C に最適な焼成温度が存在することを示すものである。私は耐久試験向けの触媒の焼成温度を 500 °C に決定した。なぜなら耐久試験においては、例えば触媒の再生などに高温処理が必要と予想されるからである。

#### 3.3.1.4 IPA/クロトンアルデヒド比が触媒活性に及ぼす影響

IPA とクロトンアルデヒドのモル比 (IPA/クロトンアルデヒド) がクロトンアルデヒドの MPV 還元活性 (液相) に及ぼす影響を調べた。500 °C 焼成した 5 wt% Zr/ $SiO_2$  (S-1, Q6) 触媒を液相にてオートクレーブ型バッチリアクターにて評価した結果を Fig. 3.3.1.6 に示す。IPA/クロトンアルデヒド混合モル比は 2~10 とした。

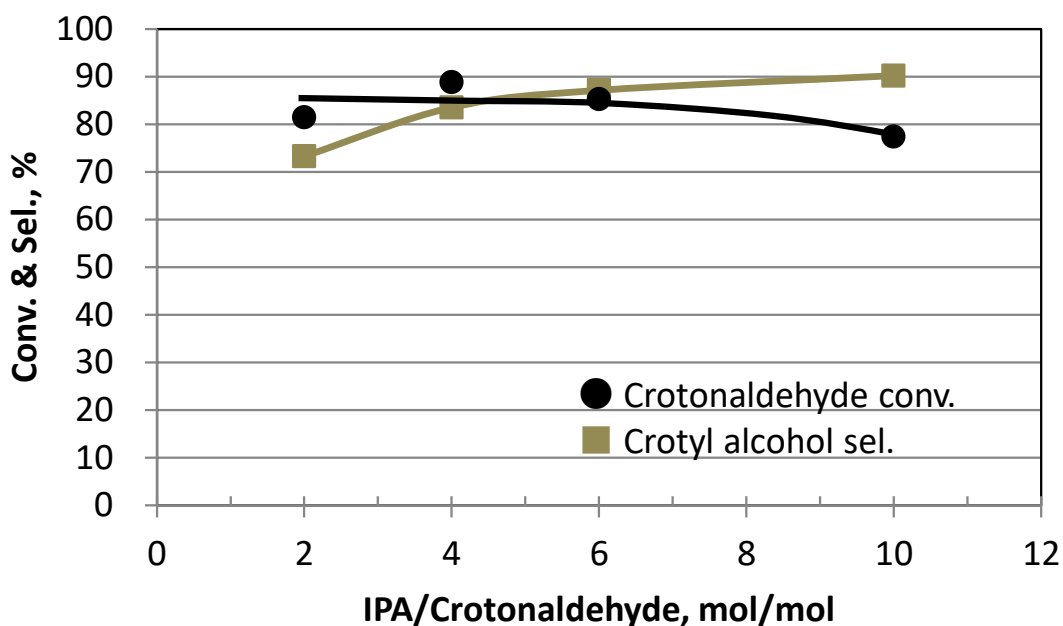


Fig. 3.3.1.6 Effect of IPA/Crotonaldehyde ratio on catalytic performance in MVP reduction of crotonaldehyde (Batch reactor)

Reaction conditions:

Temp. 130 °C x 3 h, Pressure 0.5 MPa (gauge)

IPA/クロトンアルデヒド比が2から10へ増加するにつれ、クロトンアルデヒド転化率は90%から80%へと徐々に低下したものの、クロチルアルコール選択率は73%から90%へ増加した。Fig. 3.3.1.7にIPA/クロトンアルデヒド比が反応物の組成に与える影響を示す。

IPAを増やすと重質物の収率が低下し、クロトンアルデヒドの縮合が抑制され、クロトンアルデヒドとIPAの反応が促進されるものと思われる。これらの結果は、原料中のIPA量を最適化することでクロチルアルコール選択率を制御しうることを示すものである。ZhuらはZr beta-ゼオライト触媒を用いて、クロトンアルデヒドのMPV還元にて100%のクロチルアルコール選択率を報告している[3-13]が、この実験ははるかに高いIPA/アルデヒド比(約64)でなされており、それが高い選択率につながっている。一方、工業的な製造を考えると水素ドナーであるIPAを再生のうえ、リサイクルする必要がある、コスト面から考えると使用するIPA量はできるだけ低く抑えたい。Fig. 3.3.1.6より、IPA/アルデヒド比=10 mol/molでのクロチルアルコール選択率は90%であり、目標選択率95%に届いていない。クロチルアルコール選択率とIPA/アルデヒド比はトレードオフの関係にあり、経済性を考えるとIPA/アルデヒド比として15 mol/mol以下が現実的である。

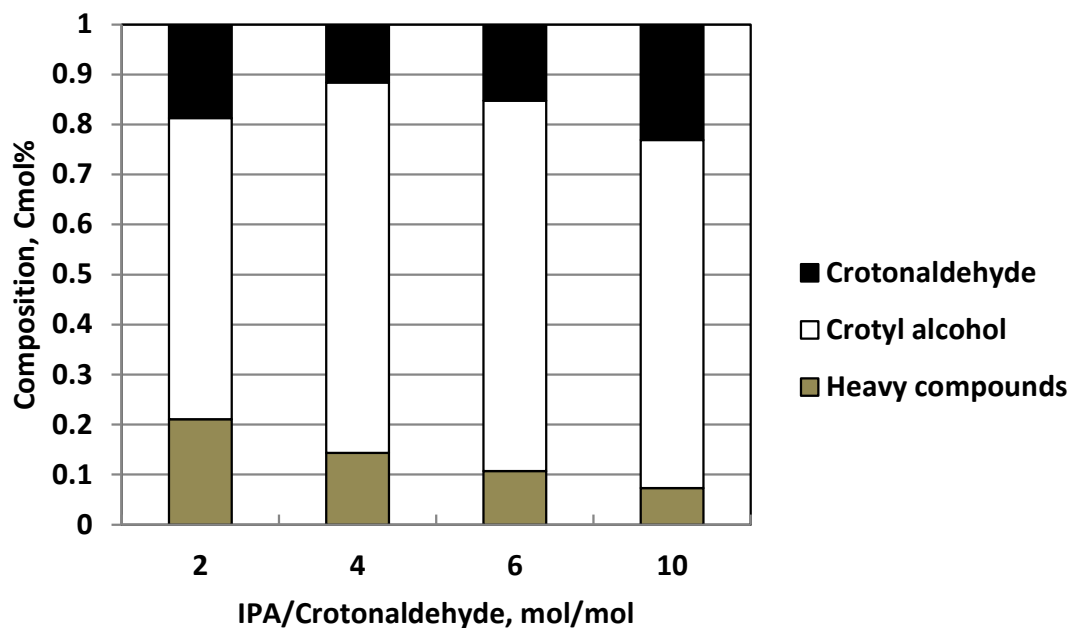


Fig. 3.3.1.7 Effect of IPA/Crotonaldehyde ratio on reaction mixture composition (Batch reactor)

### 3.3.2 管式フローリアクターを用いた、クロトンアルデヒドのMPV還元

#### 3.3.2.1 液相での触媒耐久試験

MPV還元に関して、固定床の管式フローリアクターを用いた連続的な耐久試験結果はほとんど報告されていない。液相での耐久試験として、Zrベースのモノリスシリカマイクロリアクターによるシクロヘキサノン (bp. 155 °C) のMPV還元が報告されている[3-36]。2-ブタノールを水素ドナーとし、エタノール洗浄による8回の触媒再生を含み、48 hの安定した耐久性を示した。固定床の管式フローリアクターを用いた検討としては、BattilocchioらがさまざまなアルデヒドとケトンについてのMPV還元結果を報告している[3-37]。

工業的製造を考えた場合、連続的なフローリアクタープロセスが望ましい。バッチリアクターでの結果から最適であった触媒につき、固定床管式フローリアクターを用いた耐久試験を実施した。耐久試験は液相と気相、両方について行った。液相における長期耐久試験の結果を Fig. 3.3.2.1 に示す。

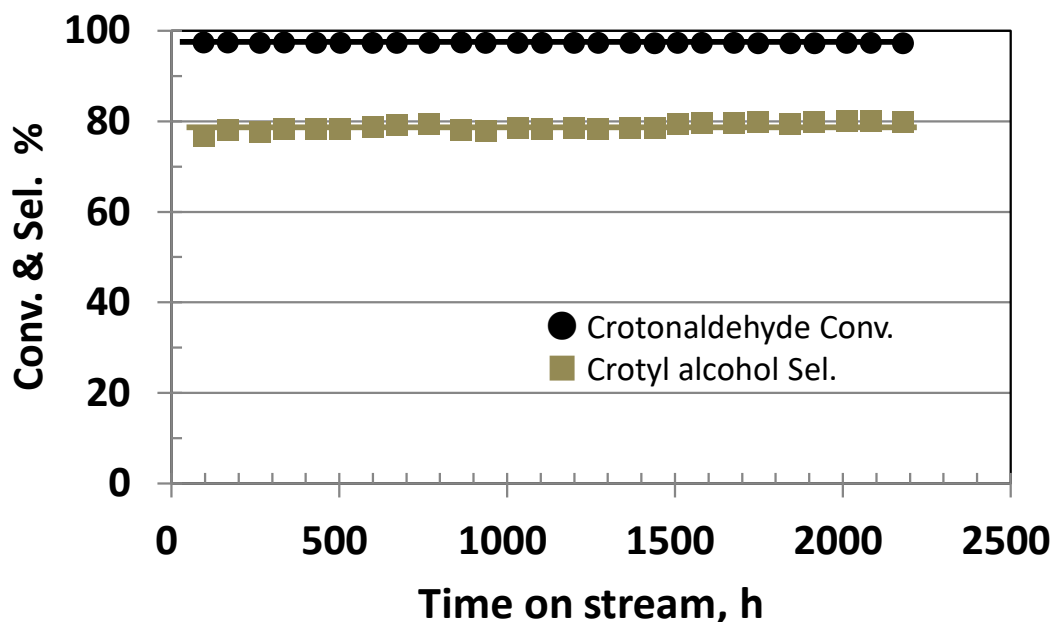


Fig. 3.3.2.1 Durability test in liquid phase (Tubular flow reactor)

Reaction conditions:

Temp. 130 °C, Pressure 1.0 MPa (gauge), LHSV= 0.5 h<sup>-1</sup>

Feed : IPA/Crotonaldehyde= 4 mol/mol

触媒として、5 wt% Zr/SiO<sub>2</sub> (S-1、500 °C焼成品) 50 mL を使用し、原料の IPA/クロトンアルデヒド比を 4 mol/mol とし、LHSV = 0.5 h<sup>-1</sup>、反応温度 130 °C、液相を維持するため圧力を 1.0 MPa(gauge)とした。

2,200 h に亘り、触媒活性は非常に安定しており、劣化は認められなかった。原料と生成物の重量から計算したマテリアルバランスはほぼ 100%であった。この間、クロトンアルデヒド転化率 97%、クロチルアルコール選択率 80%が維持された。私の知る限りでは、一般的な管式フローリアクターを用いた MPV 還元において、2,200 h を超える触媒耐久性が報告された例はない。

クロトンアルデヒド転化率 (97%) は Fig. 3.3.1.5 に示したバッチリアクターでの結果 (83%、IPA/クロトンアルデヒド=4) より大きい結果となった。これはフローリアクターにおける触媒と基質の接触時間がバッチリアクターよりも長かったためと思われる。

液相耐久試験における生成物の GC 分析結果から、未同定の重質化合物が生成していることがわかった。一方、検出された炭素数 4 の化合物はクロチルアルコールのみであり、ブチルアルデヒドや 1-ブタノールなどは検出されなかった。GC-MS の分析結果から主要な重質化合物は C8-不飽和アルデヒドであることがわかった。3.3.1.1 で述べたようにクロチ

ルアルコールの縮合により生成したものである。

工業的な製造においては、原料であるクロトンアルデヒドが高価なため、クロチルアルコールの選択率を向上させることが重要である。そのためにはアルデヒドの縮合を抑制する必要がある。3.3.1.4 で述べたように IPA/クロトンアルデヒド比を増やすことでアルデヒドの縮合を抑制し、クロチルアルコール選択率を向上させることができる。Fig. 3.3.2.2 に IPA の割合を高めた原料を用いた耐久試験の結果を示す。反応は固定床管式フローリアクターにて行い、触媒として、5 wt% Zr/SiO<sub>2</sub> (S-1、500 °C焼成品) 15 mL を使用し、反応温度を 115~125 °C とし、圧力は液相を維持するために 1.0 MPa(gauge) とした。IPA/クロトンアルデヒド比は 14~18 mol/mol とし、混合原料の LHSV は 1.5~2.5 h<sup>-1</sup> とした。

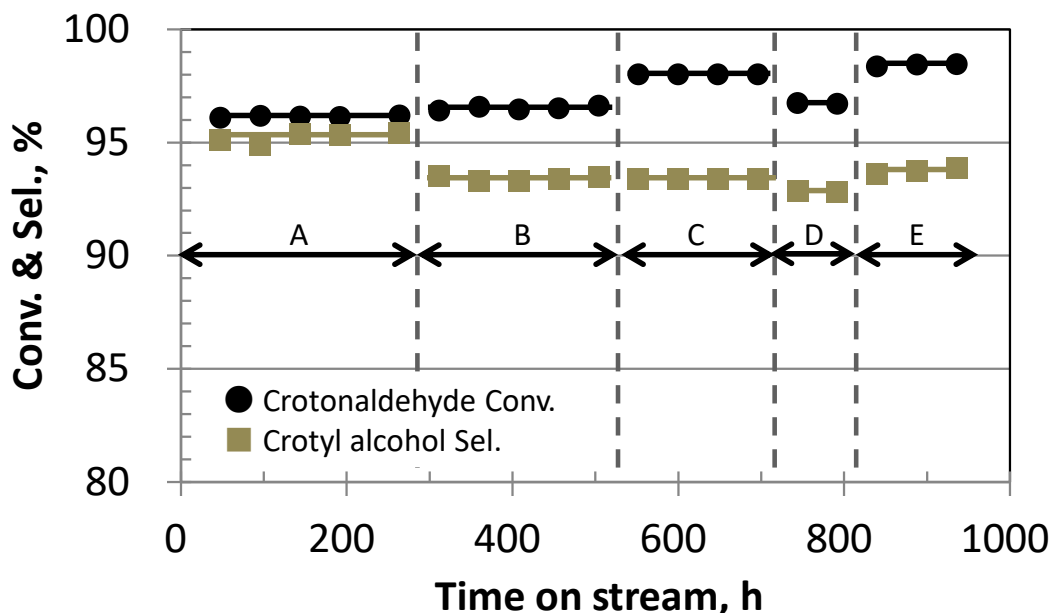


Fig. 3.3.2.2 Durability test in liquid phase, effect of IPA/Crotonaldehyde ratio on catalytic performance (Tubular flow reactor)

Reaction conditions:

A: Temp. 120 °C, LHSV=2.5 h<sup>-1</sup>, Feed: IPA/Crotonaldehyde=18 mol/mol

B: Temp. 120 °C, LHSV=2.0 h<sup>-1</sup>, Feed: IPA/Crotonaldehyde=14 mol/mol

C: Temp. 120 °C, LHSV=1.5 h<sup>-1</sup>, Feed: IPA/Crotonaldehyde=14 mol/mol

D: Temp. 115 °C, LHSV=1.5 h<sup>-1</sup>, Feed: IPA/Crotonaldehyde=14 mol/mol

E: Temp. 125 °C, LHSV=1.5 h<sup>-1</sup>, Feed: IPA/Crotonaldehyde=14 mol/mol

IPA/クロトンアルデヒド=18 mol/mol (A in Fig. 3.3.2.2) でクロトンアルデヒド転化率とクロチルアルコール選択率はそれぞれ 96%および 95%に達し、300 h に亘り、劣化は認められなかった。原料中の IPA 量を増やすことで、管式フローリアクターを用いた連続的な反応においても選択率が向上することが確認できた。この方法は、クロチルアルコール選択率 95%という当初の目標を達成できるものの、使用 IPA が増えることがコスト増大につながる点で不利である。300 h では、触媒はそのままに原料の混合比を 18 から 14 に低減した。混合比 14 (B in Fig. 3.3.2.2) では転化率と選択率はそれぞれ 96%と 94%であった。原料中の IPA 量を減らすことでクロチルアルコール選択率はわずかに低下した。550 h では、混合原料の LHSV を 2.0 から 1.5 h<sup>-1</sup>へ減らした (C in Fig. 3.3.2.2)。LHSV の引き下げは選択率には影響しなかったが、転化率は 96%から 98%へ向上した。混合比を 14 とすることで、反応温度 120~125 °Cでクロチルアルコール選択率 94%を達成できる (B, C, E in Fig. 3.3.2.2)。一方、クロトンアルデヒド転化率は反応温度とともに向上し (C, D, E in Fig. 3.3.2.2)、LHSV の増大とともに減少する (B, C in Fig. 3.3.2.2)。

固定床管式フローリアクターを用いた連続的な反応における長期耐久試験の結果により、高いクロトンアルデヒド転化率と高いクロチルアルコール選択率、および長期耐久性を同時に達成できることがわかった。

### 3.3.2.2 気相での触媒耐久試験

工業的製造を考える場合、反応圧力は低い方が好ましい。ここでは常圧、気相でのクロトンアルデヒド MPV 還元を検討した。Fig. 3.3.2.3 に横軸を時間とし、ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒にて、固定床管式フローリアクターを用いて、クロトンアルデヒドの MPV 還元 (気相) を実施した結果を示す。触媒は液相の耐久試験で用いたものと同じ 5 wt% Zr/SiO<sub>2</sub> (S-1、500 °C焼成品、50 mL) とした。

IPA とクロトンアルデヒドの沸点はそれぞれ 82 °Cと 104 °Cであることから、原料、生成物とも気相を保てるよう反応温度を 130~150 °Cとした。反応圧力を除けば Fig. 3.3.2.1 に示した液相での耐久試験と同条件である。

反応開始直後はクロトンアルデヒド転化率とクロチルアルコール選択率はともに 90%を超え、良好な結果を示したが、18 h で転化率は 96%から 34%へ急激に低下した。18 h で反応温度を 140 °Cに、24 h で 150 °Cに上げたものの、転化率が再び上昇することはなかった。選択率は初期の 90%から 44 h 後に 75%まで低下し、液相反応と異なり、触媒劣化が認められた。

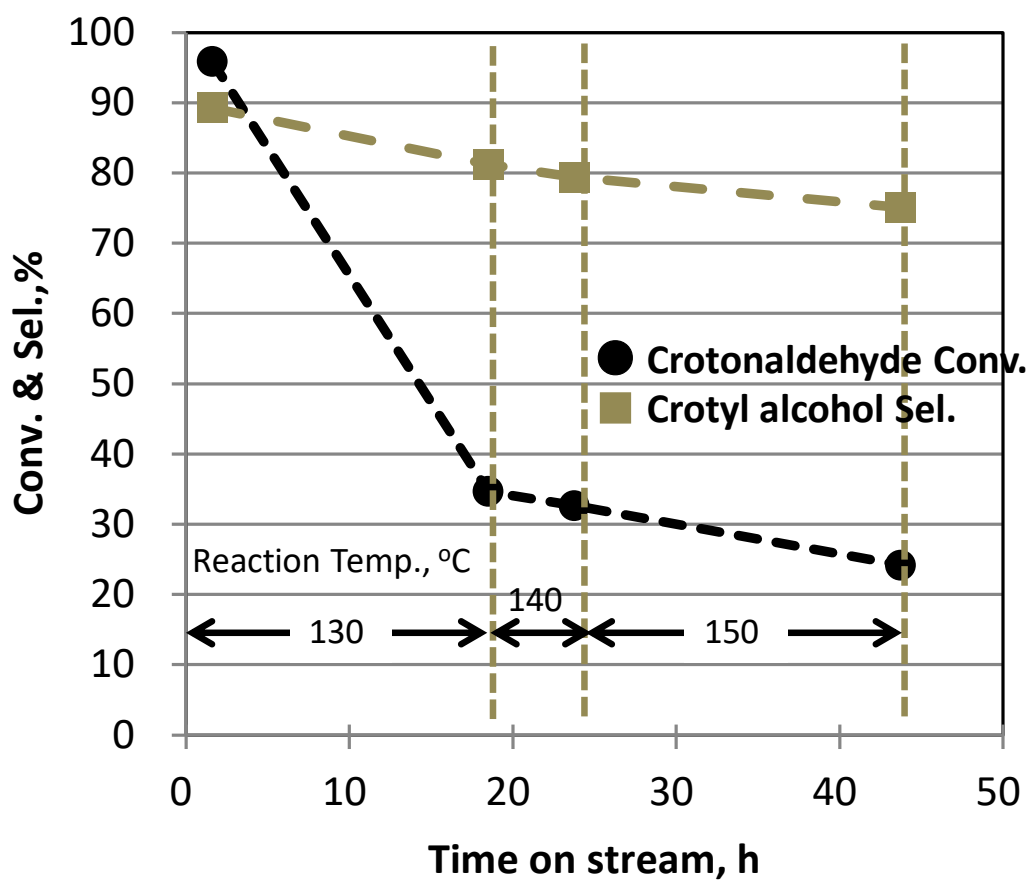


Fig. 3.3.2.3 Durability test in gas phase (Tubular flow reactor)

Reaction conditions:

Temp. 130 ~ 150 °C, LHSV= 0.5 h<sup>-1</sup>

Feed : IPA/Crotonaldehyde=4 mol/mol

触媒は、反応開始時は白色であったが、反応後は赤橙色に変化していた。副生物が触媒上に蓄積され、活性点が覆われたために触媒が劣化したと思われる。Fig. 3.3.2.4 に赤橙色に変化した使用後触媒の TG-DTA 分析結果を示す。150~600 °Cの温度範囲で 16.1%の重量減少が観測され、300 °Cと 500 °Cのふたつの発熱ピークは触媒上の重質な副生物の燃焼によるものと考えられる。



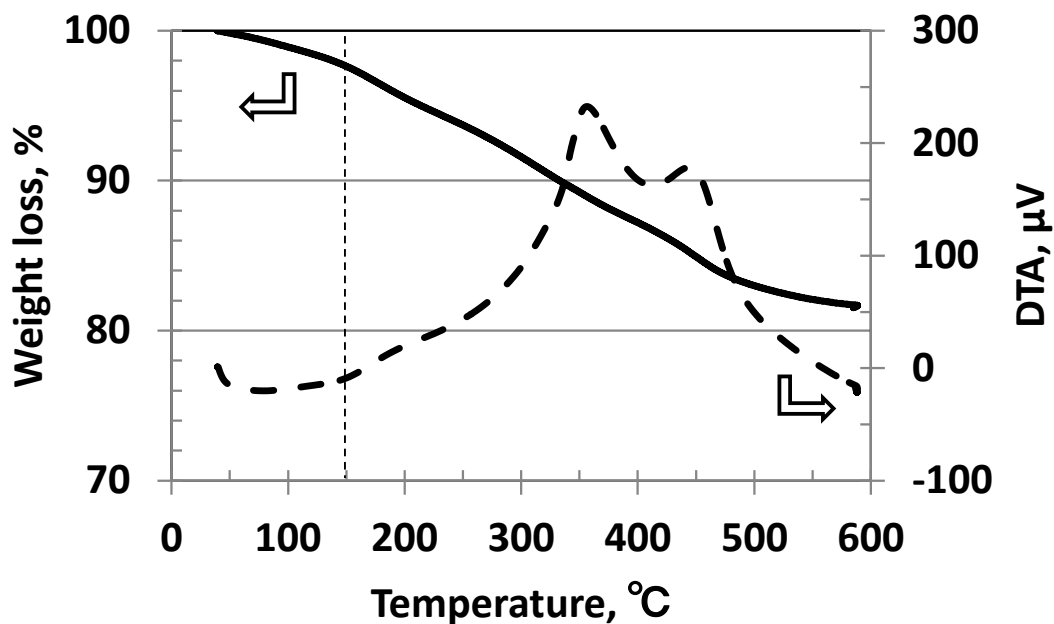


Fig. 3.3.2.4 TG-DTA of the reddish-orange catalyst after the reaction

触媒の耐久性につき、気相と液相で大きな違いがある。液相反応における使用後触媒は白色のままであり、触媒上に蓄積した副生物は認められなかった。気相反応における使用後触媒上に蓄積した重質副生物はIPA（液体）に容易に溶解したことから、液相反応においては、原料中に含まれるIPAが副生物を溶解し、触媒表面を洗浄することで、触媒上への副生物の蓄積を妨げていたと推察される。この結果より、本反応を工業製造に適用する場合は、気相ではなく、液相が適していることがわかった。次項に述べる工業製造に向けたプロセスデザインでは、液相反応を想定した設計を行う。

### 3.3.3 新規な液相プロセスフローデザイン

これまでの結果に基づき、私はクロチルアルコールの工業的製造に向け、新たな液相反応連続フロープロセス（IPA再生システムを含む）を提案する。提案したプロセスフローをFig. 3.3.3.1に示す。

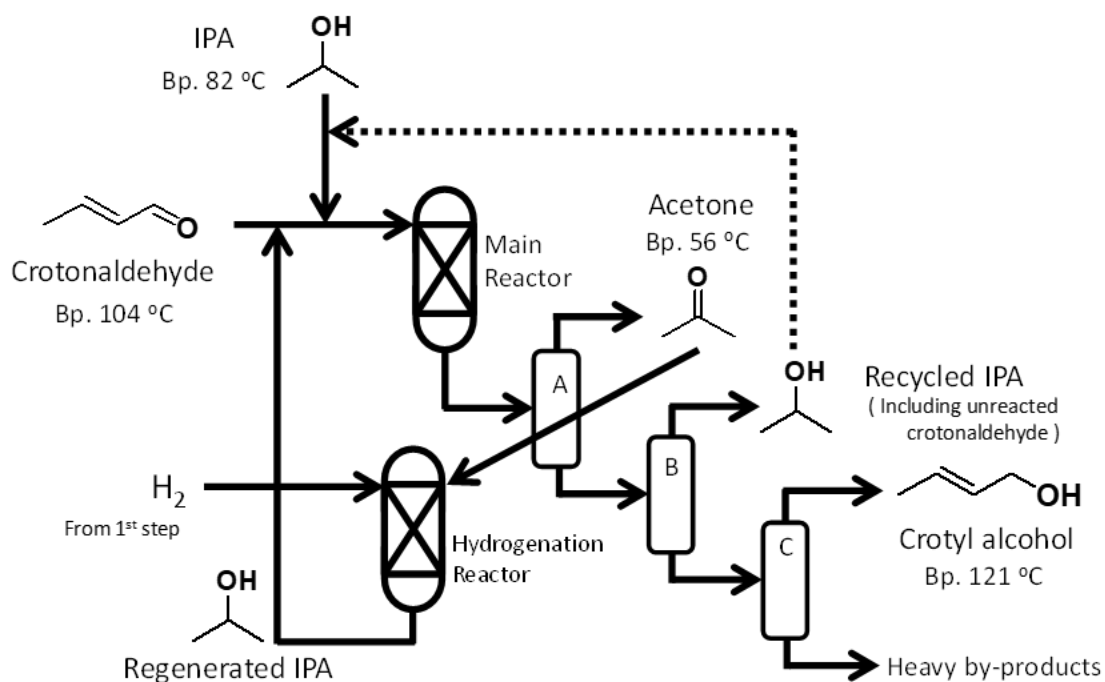


Fig. 3.3.3.1 Process flow scheme that includes IPA regeneration

クロトンアルデヒド (Bp. 104 °C) は IPA (Bp. 82 °C) と混合された後、予備加熱され、触媒を充填したメインリアクターに供給される。MPV 還元後、水素ドナーである IPA から生成したアセトン (Bp. 56 °C) は蒸留塔 A にて分離され、水素化リアクターに供給される。ここでアセトン水素化のために水素が必要となるが、この水素は 1 段目のエタノール脱水素反応で得られる副生水素を使用する想定である。アセトン水素化して IPA を得る反応については、IPA-アセトン-水素のケミカルヒートポンプシステムがよく知られており、技術的にはほぼ確立されている [3-38~3-40] ことから、このシステムを本プロセスに組み込むことが可能と思われる。再生された IPA はクロトンアルデヒドと混合され、再び水素ドナーとして使用される。蒸留塔 A でアセトン分離後の重質分は蒸留塔 B に送られ、未反応 (過剰) の IPA とクロトンアルデヒドが分離される。蒸留塔 C では重質副生物が分離され、高純度のクロチルアルコールが生成される。

一方、クロトンアルデヒドの直接水素化法については、高い転化率と高い選択率を達成した結果が数多く報告されている [3-3~3-6, 3-41, 3-42]。ほとんどの研究は貴金属触媒にてバッチリアクターにて行われており、フローリアクターを用いた長期耐久試験の結果は知られていない。この事実は、少なくとも現時点では IPA 再生を含む MPV 還元法が直接水素化法より信頼性が高いことを示すもので、私は今回提案したプロセスがクロチルアルコール、さらには 1,3-ブタジエンの工業的製造を可能にすると信じている。

### 3.4 まとめ

本研究において、クロトンアルデヒドを原料とし、MPV還元経由でのクロチルアルコールの工業的製造の可能性を示すことができた。ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は、容易および大量に入手可能な担体および前駆体から調製され、その仕様はバッチリアクターでの活性試験および触媒キャラクタリゼーションにより最適化された。XPS測定による結合エネルギーの増大からZr-O-Si結合の生成が示唆され、BAT法によりZrO<sub>2</sub>の分散度を評価した。650℃焼成で触媒活性（クロトンアルデヒド転化率）が大幅に低下した理由はBAT法によるZrO<sub>2</sub>分散度の低下から説明され、さらにXPS測定による結合エネルギーの低下、すなわちZr-O-Si結合数が減少する結果とも一致した。

管式フローリアクターを用いた、液相における長期耐久試験により、クロチルアルコールが安定に製造できることがわかった。IPA/クロトンアルデヒド比を適切に制御することで、高転化率、高選択率を達成し、触媒劣化なしに連続的で安定なクロチルアルコール生産が可能になることを示した。工業的製造を想定した、IPA再生を含む、連続生産プロセスを提案した。クロチルアルコール選択率については、IPA/クロトンアルデヒド=18 mol/mol条件で第3章の目標である95%を達成したものの、工業生産時は使用IPAを削減した方がコスト的に有利と考え、第5章での連続プロセス検討時はIPA/クロトンアルデヒド=14 mol/mol条件、転化率98%、選択率94%を採用することとした。

なお本章における内容は、下記投稿論文にて公表済みである。

Segawa, Atsushi; Taniya, Keita; Ichihashi, Yuichi; Nishiyama, Satoru; Yoshida, Naohiro; Okamoto, Masaki

Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Crotonaldehyde over Supported Zirconium Oxide Catalysts Using Batch and Tubular Flow Reactors

*Industrial & Engineering Chemistry Research* (2018), 57(1), 70-78

### 第3章 参考文献

- [3-1] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl. Catal., A* 2005, 292, 1.
- [3-2] S. Apxuac, M. A. Aramendía, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, V. Montes-Jiménez, F. J. Urbano, V. Borau, *Catal. Today* 2012, 187, 183.
- [3-3] K. Taniya, H. Jinno, M. Kishida, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, *J. Catal.* 2012, 288, 84.
- [3-4] J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, J. J. Delgado, R. Raya-Miranda, F. J. Urbano, *Appl. Catal., B* 2014, 154-155, 369.
- [3-5] M. Bidaoui, C. Especel, S. Sabour, L. Benatallah, N. Saib-Bouchenafa, S. Royer, O. Mohammedi, *J. Mol. Catal. A: Chem* 2015, 399, 97.
- [3-6] M. Tamura, K. Tokonami, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.* 2016, 6, 3600.
- [3-7] H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* 1925, 444, 221.
- [3-8] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* 1926, 39, 138.
- [3-9] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1925, 37, 537.
- [3-10] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1925, 37, 871.
- [3-11] R. Cohen, C. R. Graves, S. T. Nguyen, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 14796.
- [3-12] J. C. van der Waal, P. J. Kunkeler, K. Tan, H. van Bekkum, *J. Catal.* 1998, 173, 74.
- [3-13] Y. Zhu, G-K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* 2006, 241, 25.
- [3-14] B. Uysal, B. S. Oksal, *Appl. Catal., A* 2012, 435–436, 204.
- [3-15] R. Radhakrishnan, D. M. Do, S. Jaenicke, Y. Sasson, G-K. Chuah, *ACS Catal.* 2011, 1, 1631.
- [3-16] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz, F. J. Urbano, *Appl. Catal., A* 2003, 249, 1.
- [3-17] J. F. Minambres, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2011, 338, 121.
- [3-18] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 26540.
- [3-19] S. Nishiyama, S. Anzai, S. Tsuruya, *Catalysts and Catalysis, 84th CATSJ Meeting Abstracts* 1999, 41, 389. (Japanese)
- [3-20] K. Taniya, A. Izumi, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, *Mat. Sci. Forum*, 2010, 658, 420.
- [3-21] S. Nishiyama, T. Kubota, K. Kimura, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 120, L17.
- [3-22] K. Takagi, H. Izumida, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Chem. Eng. Japan*, 2005, 10, 801.
- [3-23] S.C. Tsang, R. Burch, S. Nishiyama, D. Gleeson, N.A. Cruise, A. Glidle, V. Caps, *Nanostruct. Mater.*, 1999, 12, 999.

- [3-24] R. Burch, V. Caps, D. Gleeson, S. Nishiyama, S.C. Tsang, *Appl. Catal. A: Gen*, 2000, 194-195, 297.
- [3-25] S. Nishiyama, M. Yamamoto, H. Izumida, S. Tsuruya, *J. Chem. Eng. Japan*, 2004, 37, 310.
- [3-26] M. Niwa, S. Inagaki, Y. Murakami, *J. Phys. Chem*, 1985, 89, 2550.
- [3-27] V. V. Ordonsky, V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010, 333, 85.
- [3-28] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, E. Taarning, *Green Chem.* 2015, 17, 2552.
- [3-29] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, S. Tolborg, E. Taarning, *J. Catal.* 2014, 316, 121.
- [3-30] Z. Bo, T. Minhui, Y. Jian, W. Lei, *Chin. J. Catal.* 2012, 33, 914.
- [3-31] T. Tagawa, *Yokohama Kokudai Kankyo-ken Kiyou*, 1987, 14, 41. (Japanese)
- [3-32] C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal., A* 2012, 433-434, 179.
- [3-33] M. Niwa, Y. Matsuoka, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4519.
- [3-34] M. Niwa, K. Suzuki, M. Kishida, Y. Murakami, *Appl. Catal.* 1991, 67, 297.
- [3-35] N. Naito, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 7206
- [3-36] A. Koreniuk, K. Maresz, J. Mrowiec-Białoń, *Catal. Commun.* 2015, 64, 48.
- [3-37] C. Battilocchio, J. M. Hawkins, S. V. Ley, *Org. Lett.* 2013, 15, 2278.
- [3-38] M. Xu, Y. Duan, F. Xin, H. Xiulan, X. Li, *Appl. Therm. Eng.* 2014, 71, 445.
- [3-39] L. M. Gandia, A. Diaz, M. Montes, *J. Catal.*, 1995, 157, 461.
- [3-40] Y. Chung, J. Kim, Y. Yeo, H. K. Song, *Energy*, 1997, 22, 5, 525.
- [3-41] F. Delbecq, Y. Li, D. Loffreda, *J. Catal.*, 2016, 334, 68
- [3-42] Q. Yu, X. Zhang, B. Li, J. Lu, G. Hu, A. Jia, C. Luo, Q. Hong, Y. Song, M. Luo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 392, 89

## 第4章

### クロチルアルコールの脱水による 1,3-ブタジエン製造検討

## 第4章 クロチルアルコールの脱水による1,3-ブタジエン製造検討

### 4.1 はじめに

クロチルアルコール (2-ブテン-1-オール) は、医薬品や農薬、香料などの製造に使用される[4-1, 4-2]だけでなく、脱水反応により、本研究の目的物である1,3-ブタジエンを得ることができる。これまでの3章で述べたように、バイオエタノールを原料とし、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロチルアルコールを経由する4段反応[4-3~4-5]にて目的物のバイオブタジエンが得られる。

第1章で述べたように、これまでにさまざまな固体酸触媒にてC4の不飽和アルコールからブタジエンを得る研究がなされており、クロチルアルコールについても高い転化率と選択率、さらには触媒劣化が報告されている[4-6~4-8]。

本研究では、ブタジエンの工業的製造を念頭に置いて、①クロチルアルコールの脱水に好適な固体酸触媒の選定、②触媒の劣化原因を明らかにし、再生方法を検討、③触媒再生を含む連続プロセスフローの策定に注力する。ブタジエン選択率 95%、クロチルアルコール転化率 95%を目標とした検討を行う。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 固体酸触媒

9種の市販固体酸触媒を準備した。内訳は6種のシリカアルミナ (CAT-1~6)、2種のゼオライト (CAT-7, 8)、1種の $\gamma$ -アルミナ (CAT-9) である。富士シリシア化学 (株)、エヌ・イー・ケムキャット (株)、東ソー (株)、住友化学 (株) などからの提供品を使用した。すべての触媒は0.85~1.40 mmのサイズに整粒され、使用前に130 °Cで12 h乾燥した。

#### 4.2.2 反応試験

市販クロチルアルコール (アルドリッチ、純度 99%、沸点 121°C) と *n*-ヘキサン (富士フィルム和光純薬 (株)、純度 96%以上、沸点 69°C) は試薬をそのまま使用した。原料はクロチルアルコールと *n*-ヘキサンの混合物とし、*n*-ヘキサンは希釈剤として用いた。管式フローリアクター (内径 10 mm) に 3 mL の触媒を充填し、活性評価を行った。反応は 170 ~250°C、常圧、気相にて実施した。クロチルアルコールベースの液空間速度 (liquid hourly space velocity, LHSV-CA) は 0.75~1.5 h<sup>-1</sup>とした。

生成物分析は Agilent Technologies GC6850 ガスクロマトグラフにて Agilent 19091Z-436E HP-1 メチルシロキサンキャピラリーカラム(60.0 m 長, 内径 0.25 mm, 5  $\mu$ m film) と FID 検出器 (flame ionization detector) を用いて行った。反応生成物は GC-MS にて同定を行ったうえで、市販の標準品を用いて検量線を作成した。クロチルアルコール転化率 (mol%) と 1,3-ブタジエン選択率 (mol%) は次の式によって決定した。

クロチルアルコール転化率 =  $\{1 - (\text{未反応クロチルアルコール} / \text{Feed 中のクロチルアルコール})\} \times 100$

ブタジエン選択率 =  $(\text{ブタジエン収率} / \text{クロチルアルコール転化率}) \times 100$

(ブタジエン収率 =  $(\text{生成ブタジエン} / \text{Feed 中のクロチルアルコール}) \times 100$ )

マテリアルバランスは、反応前後における原料と生成物の重量差から計算し、98%以上であった。

#### 4.2.3 キャラクターゼーション

熱重量 (TG) 分析 (Thermogravimetric analysis) は Shimadzu DTG-60 を用い、次の条件で測定した。サンプル量約 15 mg とし、窒素流通下、室温から 600 °C まで 10 °C/min で昇温し、300 から 600 °C での重量減少を測定し、さらに 600 °C にて窒素を空気に切り替え、10 min 保持、その際の重量減少を測定した。本検討では、窒素下で 600°C までの昇温で脱離する、比較的軽質なコークをソフトコークと定義し、600°C 燃焼 (空気下) により初めて脱離する、重質なコークをハードコークと定義した。

触媒の酸性質は、NH<sub>3</sub>-TPD を組み込んだ IR 質量分析計 (Infrared-mass spectroscopy, NH<sub>3</sub>-IRMS-TPD) にて測定した[4-9]。約 10 mg のサンプルを 500 °C 乾燥後、100 °C でアンモニアを吸着させ、500 °C まで 10 °C/min で昇温し、10 °C ごとに IR と MS 測定を実施した。1264 と 1465 cm<sup>-1</sup> 付近の IR ピークがそれぞれルイス酸上のアンモニアおよびブレンステッド酸上の NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の振動によると帰属した。MS 測定からのピーク面積および NH<sub>3</sub>-TPD 結果より、ルイス酸とブレンステッド酸量を計算した[4-10, 4-11]。NH<sub>3</sub>-IRMS-TPD 測定は (株) 日産アークにて実施した。

触媒に含まれる Al と Si 量は (株) 日立ハイテクサイエンス製 PS-3500 DD II を用いて、Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) 測定から求めた。

<sup>29</sup>Si と <sup>27</sup>Al 固体 DD-MAS-NMR (Dipolar decoupling magic-angle spinning nuclear magnetic resonance) 測定は室温にて Varian NMR System 500 を用いて、共鳴周波数 99.28 MHz (<sup>29</sup>Si)、130.22 MHz (<sup>27</sup>Al) として実施した。NMR スペクトルの波形分離は、Mestrelab Research S. L. 社の MestReNova にて行った。

H<sub>2</sub>O-TPD-MS (Temperature-programmed desorption mass spectroscopy) 測定はマイクロトラック・ベル (株) の Multitask TPD を用い、50~60 mg のサンプルにて、50 mL/min のヘリウム流通下、室温から 700 °C まで 5 °C/min で昇温する条件で実施した。



### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 クロチルアルコール脱水条件の検討

市販固体酸触媒 (CAT-1~9) の性状および触媒会社名を Table 4.3.1.1 に示す。6 種のシリカアルミナ (CAT-1~6) の BET 比表面積についてはどれも 400 m<sup>2</sup>/g 前後とほとんど差が見られなかった。一方 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol/mol)比は 4~19 であった。また触媒の充填密度は 0.38 g/mL (CAT-4)から 0.90 g/mL (CAT-5)と幅のある結果となった。

Table 4.3.1.1 Properties of catalysts

	Silica-alumina <sup>1)</sup>						Zeolite <sup>1)</sup>		$\gamma$ -Alumina <sup>1)</sup>
	CAT-1	CAT-2	CAT-3	CAT-4	CAT-5	CAT-6	Mordenite CAT-7	HZSM-5 CAT-8	CAT-9
Surface area <sup>2)</sup> m <sup>2</sup> /g	385	396	448	386	400	400	380	330	190
Packing density g/mL	0.46	0.48	0.62	0.38	0.90	0.77	0.59	0.65	0.89
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol/mol	4.1	4.5	11	19	7.2	10	18	40	-
Q <sup>4</sup> / (Si sum) <sup>3)</sup> %	62	53	53	71	32	43	-	-	-
Brønsted sites	0.18	-	-	-	0.14	-	-	-	0.03
Lewis sites <sup>4)</sup> mmol/g	0.16	-	-	-	0.04	-	-	-	0.18

1) From Fuji Silysia Chemical Ltd., N. E. CHEMCAT Corporation, Tosoh Corporation, Sumitomo Chemical Company, Ltd., etc.

2) Data from the suppliers

3) Calculated from <sup>29</sup>Si NMR

4) From NH<sub>3</sub>-IRMS-TPD

シリカアルミナ CAT-1 を用いて、クロチルアルコールのみを原料 (希釈剤や不活性ガスなし) とし、175 °Cにてクロチルアルコールの LHSV (LHSV-CA) を 1.0 h<sup>-1</sup> とし、反応を実施した。反応開始後 20 min における反応物組成を Fig. 4.3.1.1 に示す。

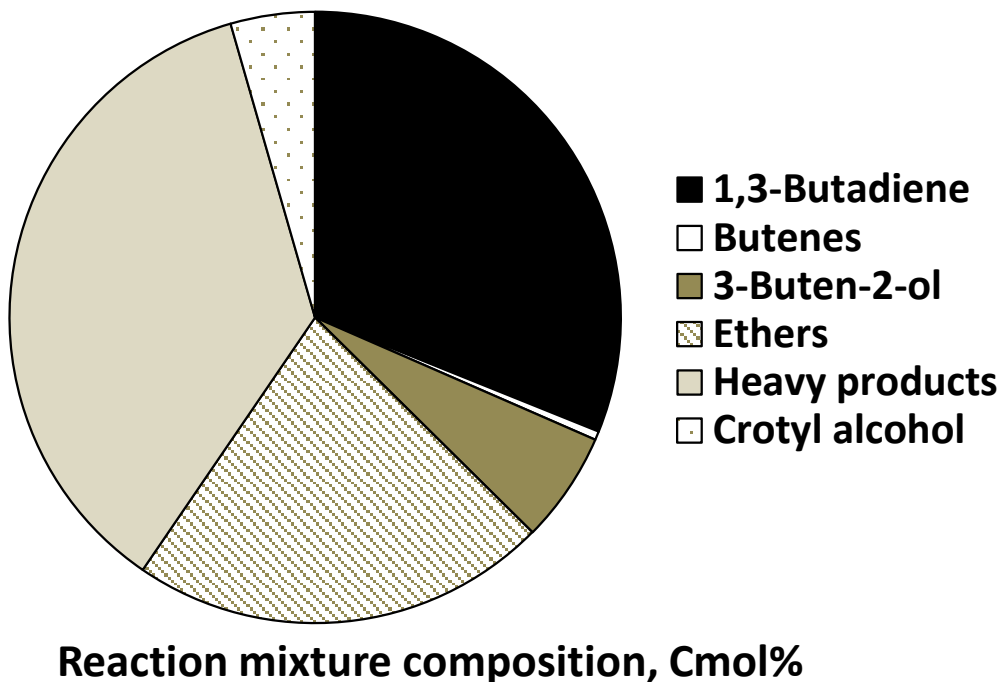


Fig. 4.3.1.1 Reaction mixture composition on crotyl alcohol dehydration without any diluent  
 Reaction temp.: 175 °C, LHSV-CA (Crotyl alcohol): 1.0 h<sup>-1</sup>

クロチルアルコール転化率は 96%と高かったが、目的物である 1,3-ブタジエン選択率は 30%と低く、エーテル類や重質物など多くの副生成物が検出された。考えられる副生成物生成ルートを Fig. 4.3.1.2 に示す。この反応では重質物だけではなく、エーテル類、ブテン類、アルコール類が形成される。例えばクロチルアルコールの脱水とそれに続く水和により、3-ブテン-2-オールが形成され、さらにクロチルアルコールと 3-ブテン-2-オールの分子間脱水により、エーテル類が形成される。

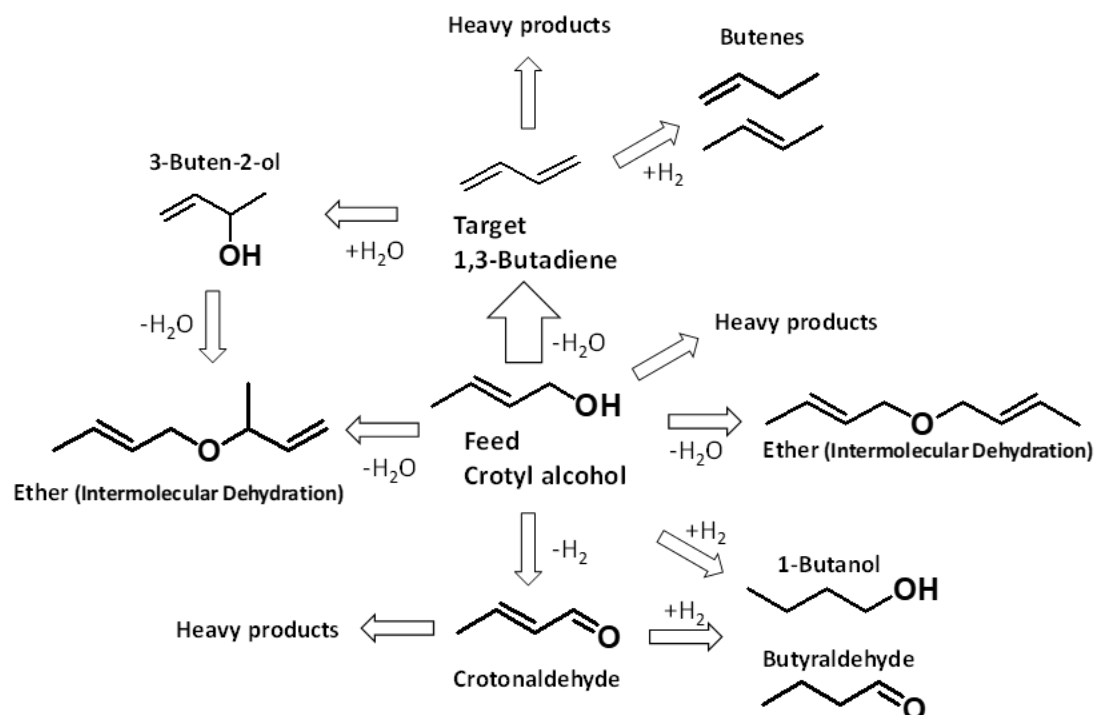


Fig. 4.3.1.2 Possible by-product formation routes over silica-alumina

分子間脱水や重質物生成といった基質同士の反応を抑制するためには、基質の分圧を下げる、すなわち希釈条件が有効である。クロチルアルコールを *n*-ヘキサンで希釈し、希釈条件が触媒活性に及ぼす影響を Fig. 4.3.1.3 に示す。

クロチルアルコールベースの LHSV を同一条件 ( $LHSV-CA = 1.3 \text{ h}^{-1}$ ) とし、反応温度  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  でクロチルアルコールと *n*-ヘキサンの混合比、*n*-ヘキサン/クロチルアルコール比を 2~9 w/w まで変化させた。クロチルアルコール転化率とブタジエン選択率は両者とも *n*-ヘキサン/クロチルアルコール比の増加とともに上昇した。*n*-ヘキサン/クロチルアルコール比が 5 以上のとき、選択率と転化率がともに目標値である 95% を超えた。*n*-ヘキサン/クロチルアルコール比の増加によりブタジエン選択率が上昇した理由は、希釈により分子間反応が抑制され、目的反応である分子内脱水が促進されたためと思われる。また希釈によりクロチルアルコール転化率が上昇した理由は、上記の目的反応促進に加え、触媒活性低下が抑制されたためと考えている。*n*-ヘキサン/クロチルアルコール比を制御することで、高ブタジエン選択率と高クロチルアルコール転化率を同時に達成できることがわかった。

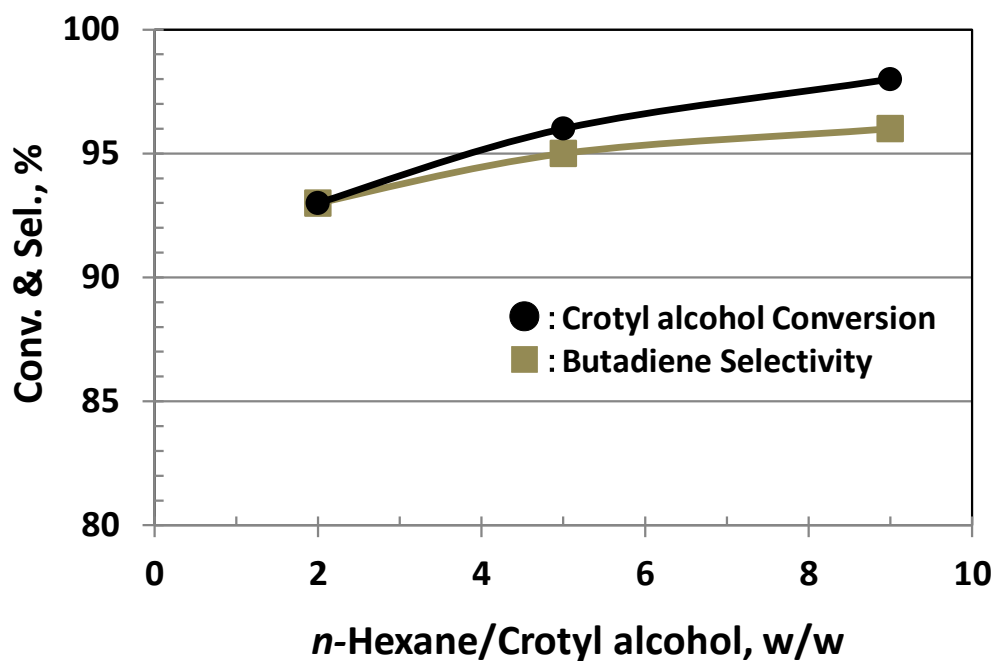


Fig. 4.3.1.3 Effect of *n*-hexane/crotyl alcohol ratio on catalytic performance over CAT-1  
 Reaction temp.: 250 °C, LHSV-CA (Crotyl alcohol): 1.3 h<sup>-1</sup>

#### 4.3.2 固体酸触媒スクリーニング

クロチルアルコール脱水に好適な触媒を選定するために Table 4.3.1.1 の9種の市販固体酸触媒につき、反応温度 250 °C、*n*-ヘキサン/クロチルアルコール= 5 w/w、LHSV-CA =1.5 h<sup>-1</sup> の条件で活性評価試験を行った。反応開始後 20 min の結果を Fig. 4.3.2.1 に、6 h 後の結果を Fig. 4.3.2.2 に示す。

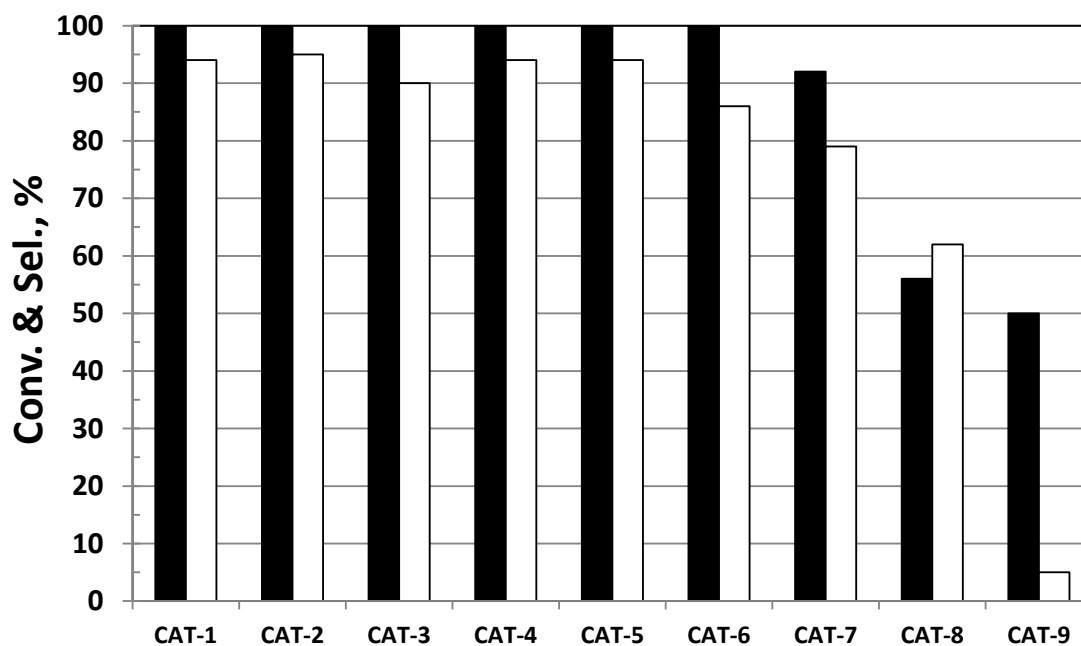


Fig. 4.3.2.1 Results of crotyl alcohol dehydration over conventional solid acids  
 Initial crotyl alcohol conversion (■) & butadiene selectivity (□)  
 Reaction temp.: 250 °C, LHSV-CA: 1.5 h<sup>-1</sup>, *n*-hexane/Crotyl alcohol (CA)= 5 (w/w)

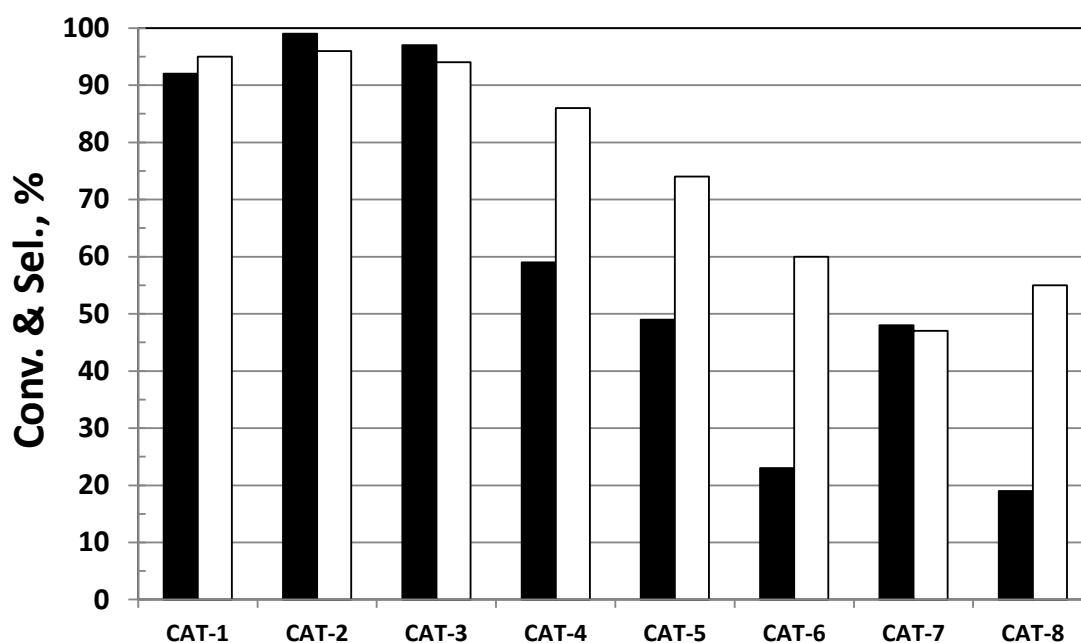


Fig. 4.3.2.2 Results of crotyl alcohol dehydration over conventional solid acids  
 Crotyl alcohol conversion (■) & butadiene selectivity (□) after 6h  
 Reaction temp.: 250 °C, LHSV-CA: 1.5 h<sup>-1</sup>, *n*-hexane/Crotyl alcohol (CA)= 5 (w/w)

シリカアルミナ6種 (CAT-1~6) で反応初期 (20 min) のクロチルアルコール転化率は100%、ブタジエン選択率は90%前後であった。CAT-4~6では6h後の転化率、選択率がともに大きく低下した。また2種のゼオライト (CAT-7, 8) では、転化率と選択率が初期 (20 min) から低く、6h後はさらに低下した。 $\gamma$ -アルミナ (CAT-9) は初期の転化率、選択率がともに非常に低かった。このように市販品9種の固体酸触媒の活性は、触媒ごとに大きく異なる結果となった。

9種の市販固体酸触媒のうち、CAT-1、5、9についてのNH<sub>3</sub>-IRMS-TPD測定結果をFig. 4.3.2.3~4.3.2.5に示す。

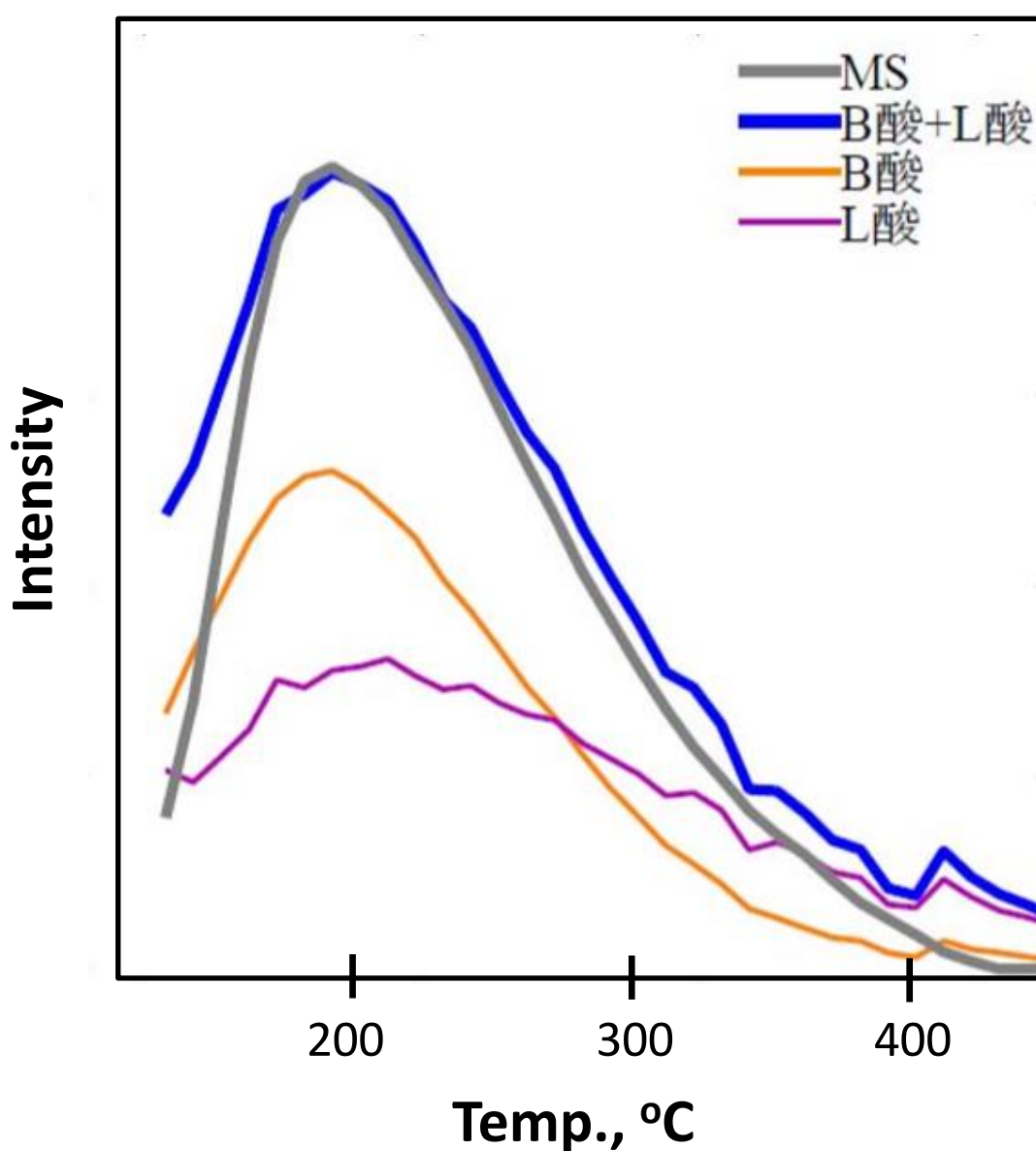


Fig. 4.3.2.3 NH<sub>3</sub>-IRMS-TPD pattern of silica-alumina (CAT-1)

Fig. 4.3.2.3 より、CAT-1 (シリカアルミナ) では、ブレンステッド酸点が 150~350 °C、ルイス酸点が 150~400 °Cに観測された。Fig. 4.3.2.4 より、CAT-5 (シリカアルミナ) では、ブレンステッド酸点が 150~350 °C、ルイス酸点が 200~400 °Cに観測された。ブレンステッド酸点が大部分でルイス酸点が少ない点で特徴がある。Fig. 4.3.2.5 より、CAT-9 ( $\gamma$ -アルミナ) では、ルイス酸点が 150~300 °Cに観測され、CAT-5 とは逆にブレンステッド酸点が少ない。

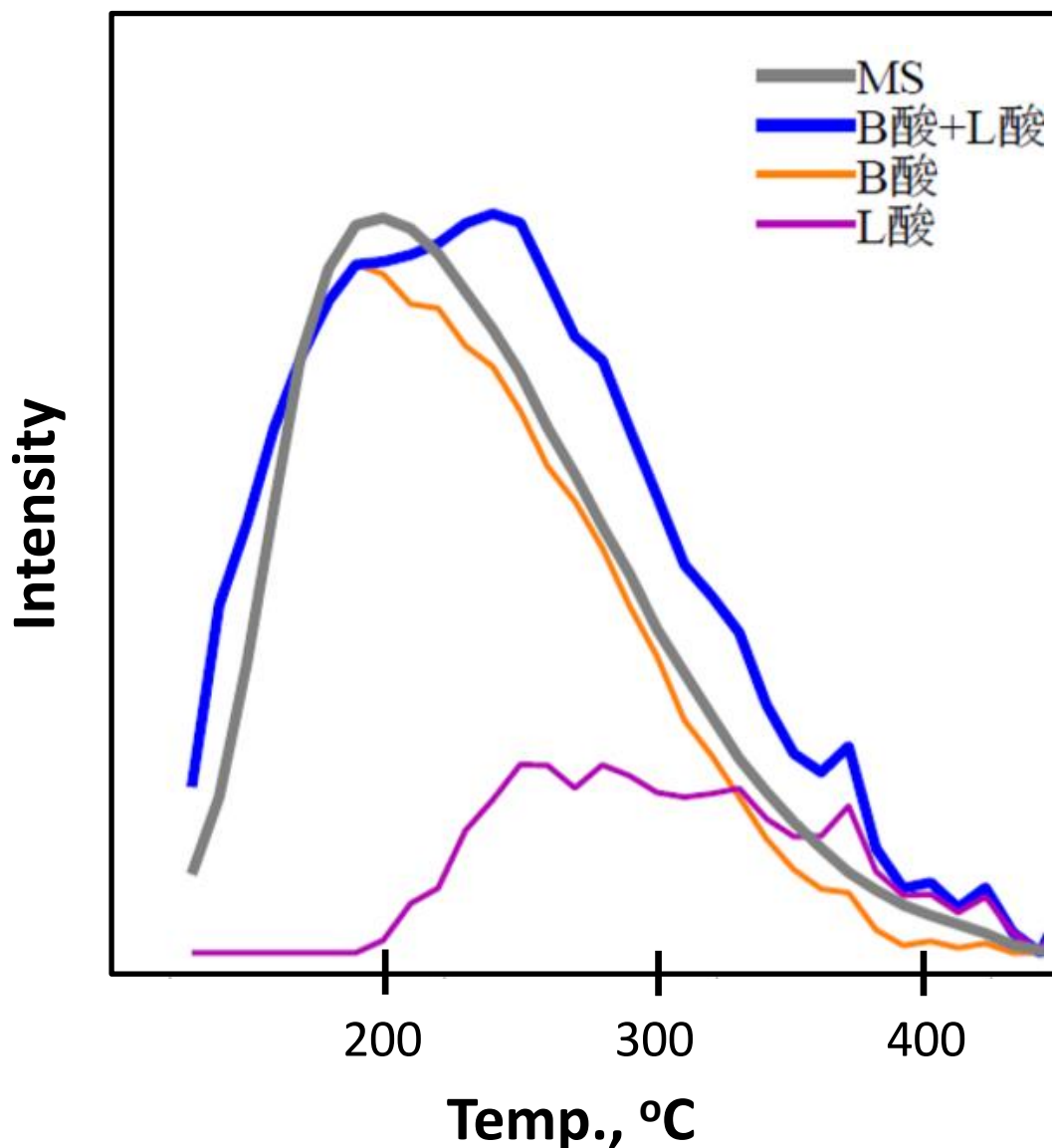


Fig. 4.3.2.4 NH<sub>3</sub>-IRMS-TPD pattern of silica-alumina (CAT-5)

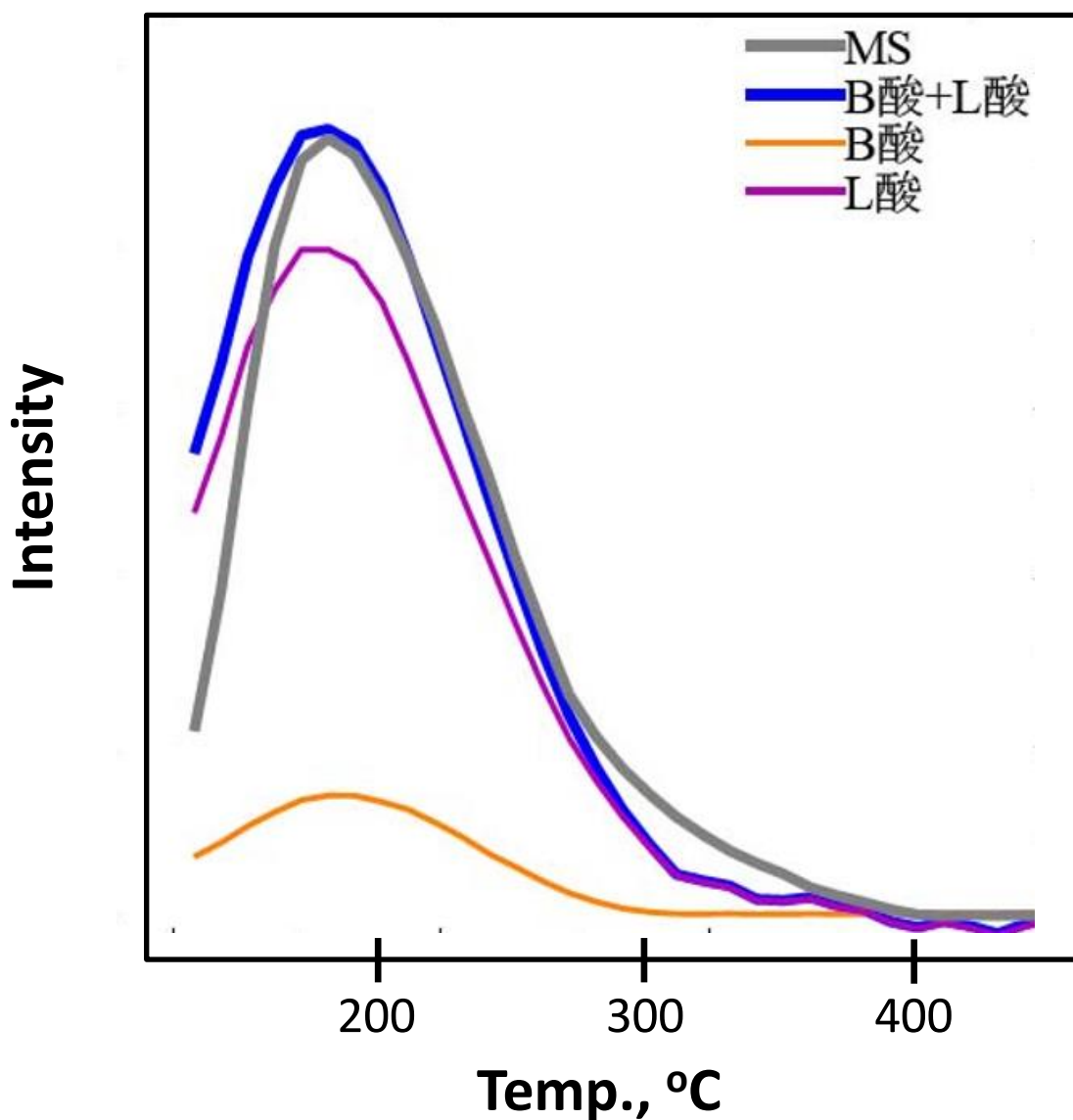


Fig. 4.3.2.5 NH<sub>3</sub>-IRMS-TPD pattern of γ-alumina (CAT-9)

6 h 後において、CAT-4~6 の活性（転化率、選択率）が大きく低下したのに対し、CAT-1~3 の活性はほぼ維持されていた。

Table 4.3.1.1 にあるように CAT-1~3 の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は低く（4~11）、酸点の数が多い触媒が好ましいことがわかる。さらにブレンステッド酸点の数が多い触媒（CAT-1, 5）がルイス酸点を多く有する触媒（CAT-9）より高活性を示した。Hong らはイソプロパノール（IPA）の脱水反応において、多くのブレンステッド酸点を有する触媒が高 IPA 転化率と高プロピレン選択率を示したことを報告した[4-12]。Sun らは市販のシリカアルミナ触媒が市販の γ-アルミナよりもクロチルアルコール脱水に適していることを報告している[4-8]。こ



これらの結果より、触媒上には、ルイス酸点よりブレンステッド酸点が存在することが重要と考えられる。

ゼオライトである CAT-7 (モルデナイト) と CAT-8 (HZSM-5) はブレンステッド酸点を有している[4-13]ものの、クロチルアルコール転化率、ブタジエン選択率ともに低く、急激な活性低下が観測された。CAT-7 と CAT-8 は強い酸点を有していると考えられる。またゼオライトであることから細孔が小さい。そのため、反応によって生じたコークによって容易に細孔閉塞が起こり、活性が低下したと推測される。

これまでの結果から、クロチルアルコール脱水反応向け固体酸触媒として、ゼオライトや $\gamma$ -アルミナよりもシリカアルミナが好適であることがわかった。以降の検討では、シリカアルミナの中でも反応成績が優れていた CAT-1~3 のうち、CAT-1 を用いて、触媒劣化原因や再生検討を行う。さらにシリカアルミナの中でもどのような性質も持つものが適しているのか考察を行う。

#### 4.3.3 触媒劣化と再生

CAT-1 を用い、異なる反応条件にて、反応時間がクロチルアルコール転化率に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 4.3.3.1 に示す。反応温度 170 または 200 °C、*n*-ヘキサン/クロチルアルコール混合比 (w/w) は 5 または 11、LHSV-CA は 0.75 h<sup>-1</sup> に固定して反応を行った。

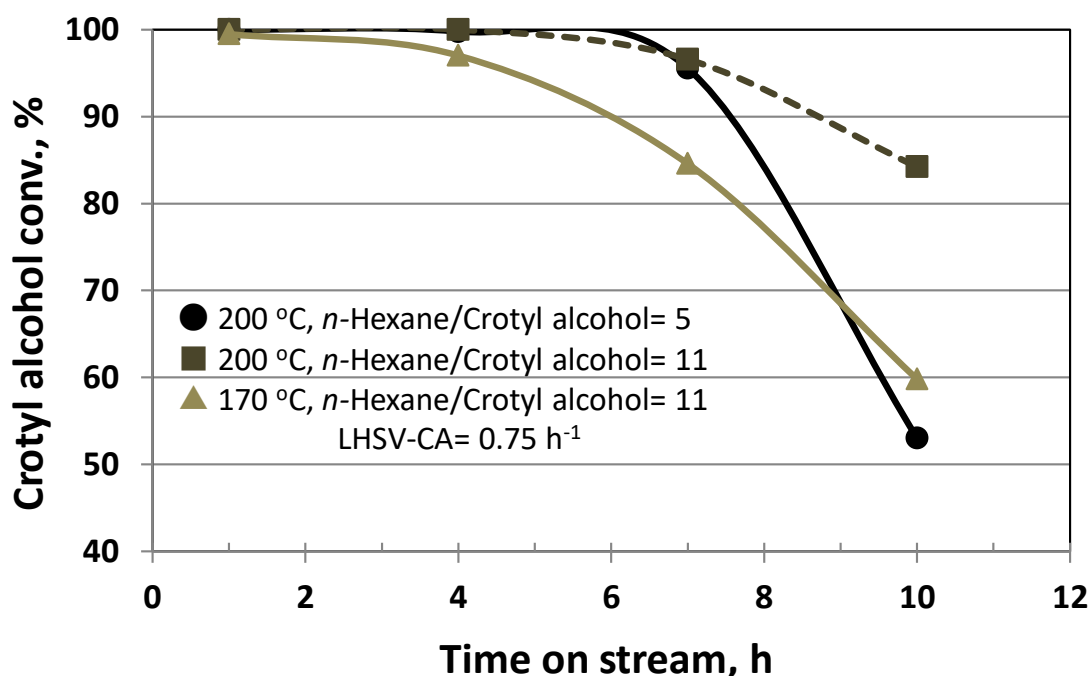


Fig. 4.3.3.1 Effect of reaction time on crotyl alcohol conversion over CAT-1 in different conditions

検討した3条件いずれにおいてもクロチルアルコール転化率は7 h前後で急激に下がり、触媒活性低下が示唆された。反応後10 hで触媒上に蓄積したコーク量をTG分析により測定した結果をTable 4.3.3.1に示す。

Table 4.3.3.1 Coke on CAT-1

Reaction temp. °C	Feed ratio <i>n</i> -hexane/CA* w/w	Coke on cat (soft coke - hard coke) wt%
200	5	30.6 (29.8 - 0.8)
200	11	22.5 (21.8 - 0.7)
170	11	21.2 (20.8 - 0.4)

\*Crotyl alcohol

反応温度と *n*-ヘキサン/クロチルアルコール混合比 (w/w) を 200 °Cと 5、200 °Cと 11、170 °Cと 11 の3条件を検討し、コーク蓄積量は順に 30.6%、22.5%、21.2%であった。170 °Cと比が 11 の条件ではコーク蓄積量が最も少ない 21.2%であったにもかかわらず、転化率の低下すなわち触媒活性低下が最も速い 4 h から観測された。この事実は触媒活性低下の原因が触媒上へのコーク蓄積ではない他の何かである可能性を示している。さらに反応時間がブタジエン選択率に及ぼす影響を調べた結果を Fig. 4.3.3.2 に示す。

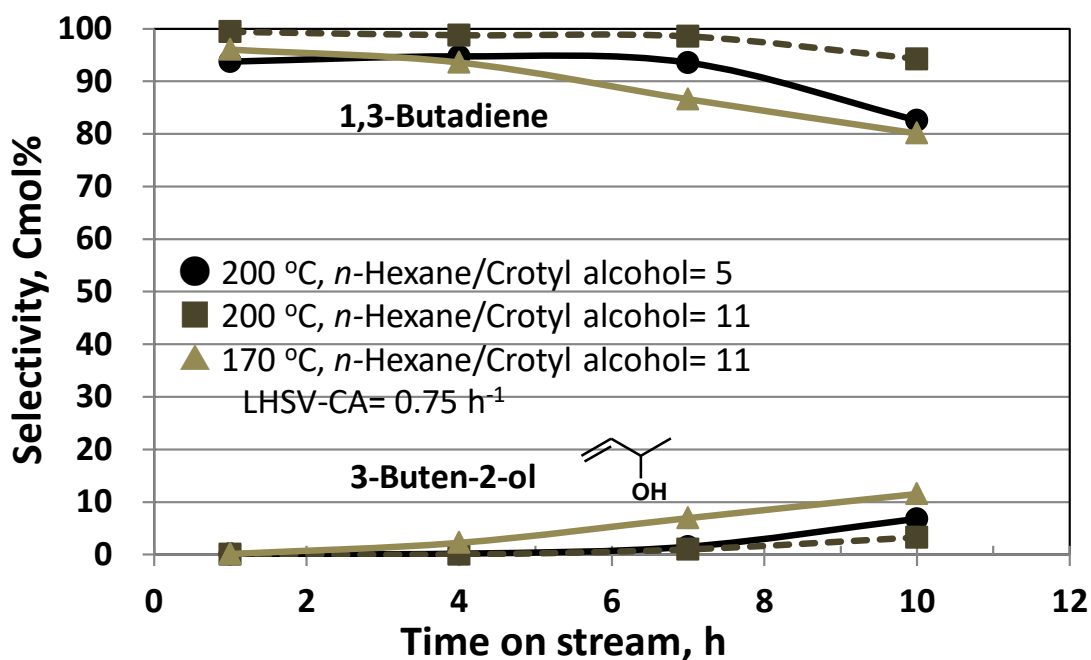


Fig. 4.3.3.2 Effect of reaction time on selectivity over CAT-1 in different reaction conditions

ブタジエン選択率は全ての反応条件においてクロチルアルコール転化率の低下とともに低下し、ブタジエンの代わりに3-ブテン-2-オールが生成が見られた。反応後7 h以降では液体反応物中に相分離した水が観測され、水が触媒活性に影響を与えていることが示唆された。触媒上の酸点が、クロチルアルコール脱水によって生成した水により、反応阻害されたことで転化率が低下したと推測される。

反応初期に3-ブテン-2-オールは観測されなかったが、3-ブテン-2-オールはクロチルアルコール転化率とブタジエン選択率の低下とともに検出された。活性点近傍に水が存在することで触媒上では脱水より水和反応が進行しやすい状態になると思われる。この結果、クロチルアルコールの脱水により生成したブタジエンの水和反応が起こり、3-ブテン-2-オールが副生したと考えられる。

Sun らは市販シリカアルミナにてクロチルアルコールの脱水を行い、急激な触媒劣化を報告しており[4-8]、本研究と同じ結果と思われる。彼らは触媒劣化要因を触媒上へのコーク蓄積であると説明している。彼らの実験は260 °C、常圧、水素共存下で行われており、本研究の実験は170~200 °C、不活性ガス (*n*-ヘキサン) 共存下で実施された。彼らの論文においては3-ブテン-2-オールの生成は報告されていない。この反応は170~200 °C程度の低温でも進行すること、低温の方がコーク劣化しにくいと予想し、本研究は彼らより低温で行った。しかし、低温のために水の影響が大きくなり、3-ブテン-2-オールが生成したと考えられる。つまり3-ブテン-2-オールの生成こそ触媒上への水の影響を示す証拠と考えている。

次に触媒の加熱処理が触媒活性に与える影響を調べた。反応温度は200 °C、*n*-ヘキサン/クロチルアルコール混合比 (w/w) は5、LHSV-CA は0.75 h<sup>-1</sup>条件で反応を行った。CAT-1の触媒活性低下後の触媒加熱の効果を Fig. 4.3.3.3 に示す。

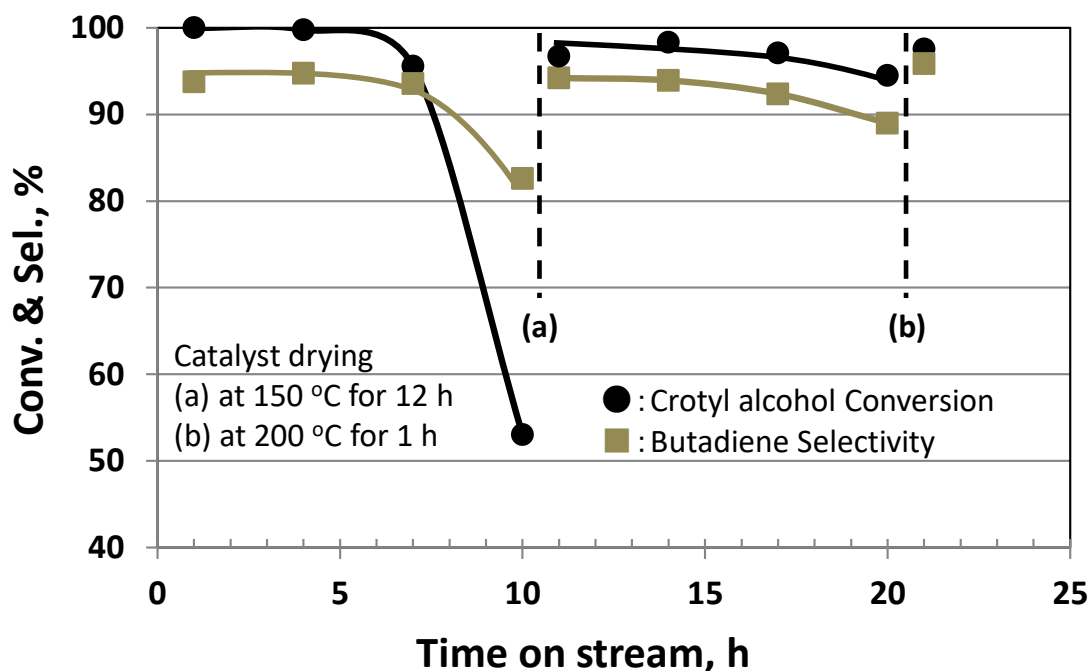


Fig. 4.3.3.3 Effect of reaction time on catalytic performance

over CAT-1 including catalyst drying

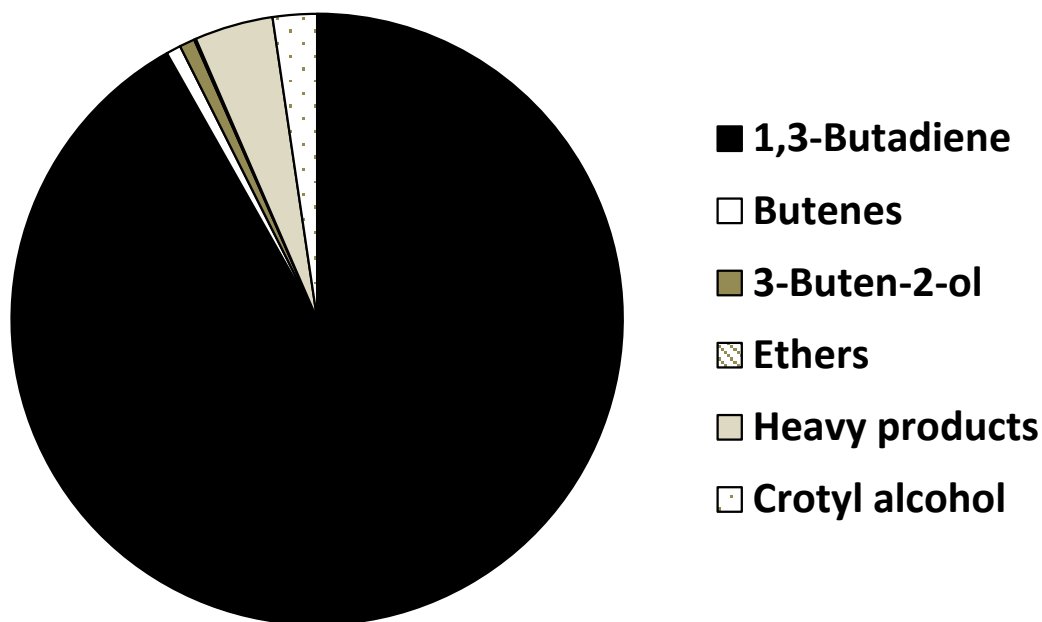
Reaction Temp.: 200 °C, *n*-Hexane/Crotyl alcohol (CA): 5 w/w, LHSV-CA: 0.75 h<sup>-1</sup>

触媒劣化が 10 h で観測された際、原料の供給を停止し、空気存在下で触媒を 150 °C、12 h 加熱した。触媒加熱後、クロチルアルコール転化率とブタジエン選択率は回復し、3-ブテン-2-オールは検出されなかったため、触媒活性低下の主原因が水吸着であると示唆される。さらに 20 h 経過し、2 回目の触媒活性低下後、窒素流通下で 1 h、触媒を再び加熱した。加熱後の触媒活性は再び回復し、触媒の加熱が触媒再生に効果的であることがわかった。コーク除去には 300 °C 以上の加熱が必要 (Table 4.3.3.1) であることから、加熱処理で除去されるのは主として水と考えられる。21 h における触媒上のコーク量は 28.6% (ソフトコーク:28.0%、ハードコーク:0.6%) であり、Table 4.3.3.1 の 10 h でのコーク蓄積量(30.6%) と比較し、増加しているわけではない。10 h での加熱条件は 150 °C×12 h、21 h では 200 °C×1 h であり、150~200 °C での加熱処理、すなわち乾燥で触媒が十分に再生されることがわかった。

これは触媒活性低下の主原因が水吸着であることを示し、多量のコーク生成にもかかわらずコーク蓄積ではないことを意味している。触媒上の大部分のコークは比較的軽質なソフトコークであり、触媒上で動きやすいと思われ、触媒上の活性点は必ずしもソフトコークで覆われていたわけではなかったと推測される。

7 h までの結果 (Fig. 4.3.3.3) から得られる平均の生成物組成を Fig. 4.3.3.4 に示す。平均

クロチルアルコール転化率とブタジエン選択率はそれぞれ 98%と 94%であり、エーテル類の選択率はクロチルアルコールの希釈により大幅に抑制された (0.1%)。3-ブテン-2-オールは 0.8%、ブテン類は 0.8%、重質物 (C4 アルコールと C4 アルデヒドを含む) は 4.2%であった。低温ではコーク蓄積の影響より、水吸着の影響の方が大きいことがわかった。



**Reaction mixture composition, Cmol%**

Fig. 4.3.3.4 Average reaction mixture composition over CAT-1

#### 4.3.4 劣化触媒上での水のふるまい

固体酸触媒の  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定により、Si の環境を議論することができる。ケミカルシフトは Si 原子の周囲の構造を示す。四面体 Si 原子を  $Q^n$  と名付ける。ここで Q は  $\text{SiO}_4$  四面体を、 $n$  はこの四面体に結合している他の四面体 Si 原子の数を表す [4-14]。Table 4.3.1.1 に示した全 Si 原子中の  $Q^4$  割合は、共鳴周波数 -92 ppm を  $Q^2$ 、-101 ppm を  $Q^3$ 、-109 ppm を  $Q^4$  として計算したものである。Fig. 4.3.4.1 に CAT-1 の  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルと  $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$  が形成されているとした場合の波形分離結果を示す。この結果より、CAT-1 の  $Q^4$  割合は 62% (Table 4.3.1.1) と算出されるが、その一方で  $Q^3$  と、Si(1Al)、すなわち 3 つの -O-Si- とひとつの -O-Al- に結合した四面体 Si 原子とを区別することはできない。同様に  $Q^2$  と、Si(2Al)、すなわち 2 つの -O-Si- と 2 つの -O-Al- に結合した四面体 Si 原子も区

別することはできない[4-15, 4-16]。Q<sup>4</sup>のみが-O-Al-の影響を受けずに算出可能である。

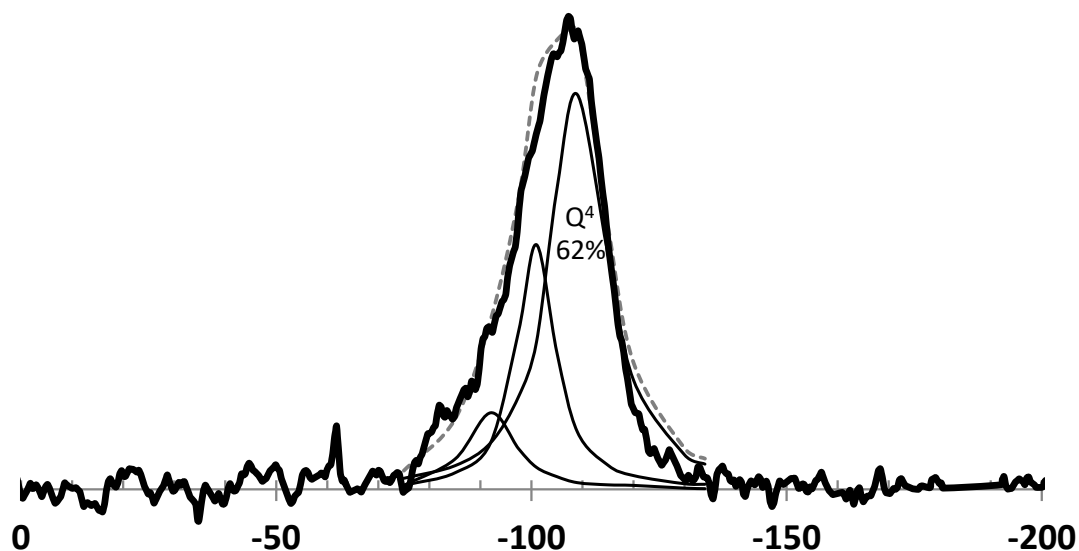


Fig. 4.3.4.1 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of CAT-1 and the result of the waveform separation

170 °C、*n*-ヘキサン/クロチルアルコール= 11 (w/w), LHSV-CA =1.5 h<sup>-1</sup> 条件で、反応開始後 5 h にて活性低下した CAT-1 の <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルを反応前の CAT-1 のスペクトルとともに Fig. 4.3.4.2 に示した。2つのスペクトルはほぼ重なっており、反応前後の違いを見出すことが難しい。

同様に活性低下した CAT-1 の <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルを反応前の CAT-1 のスペクトルとともに Fig. 4.3.4.3 に示した。スペクトルは3つのピークからなり、共鳴周波数は 3, 29, 57 ppm であり、それぞれ 6 配位、5 配位、4 配位 Al に帰属される[4-15~4-18]。2つのスペクトルはほぼ重なっており、<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトル同様、反応前後の違いを見出すことが難しい。

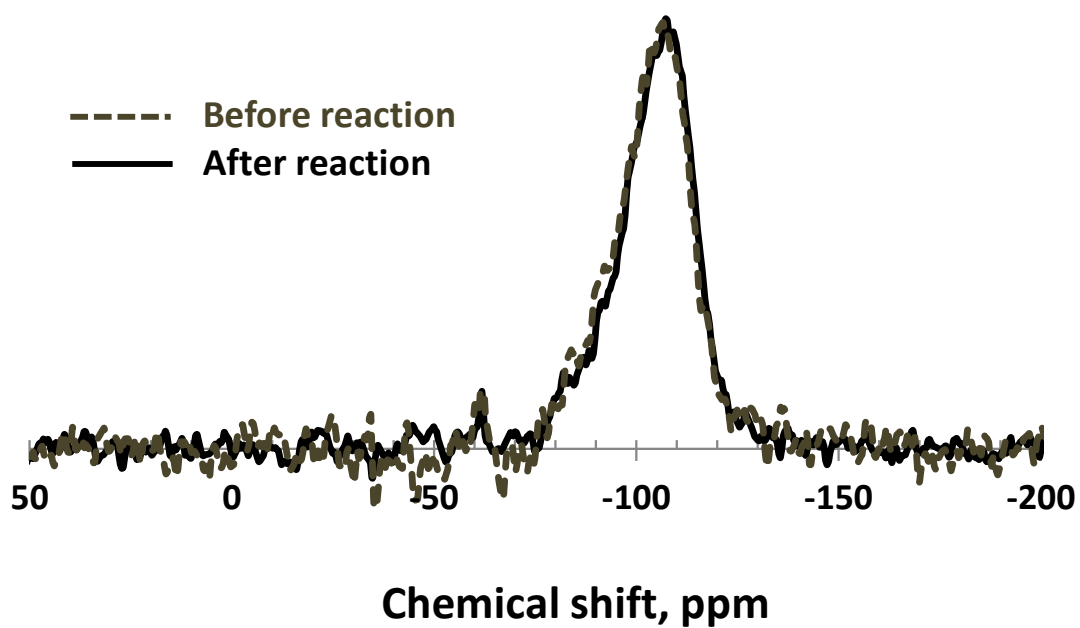


Fig. 4.3.4.2 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of CAT-1 before and after the reaction

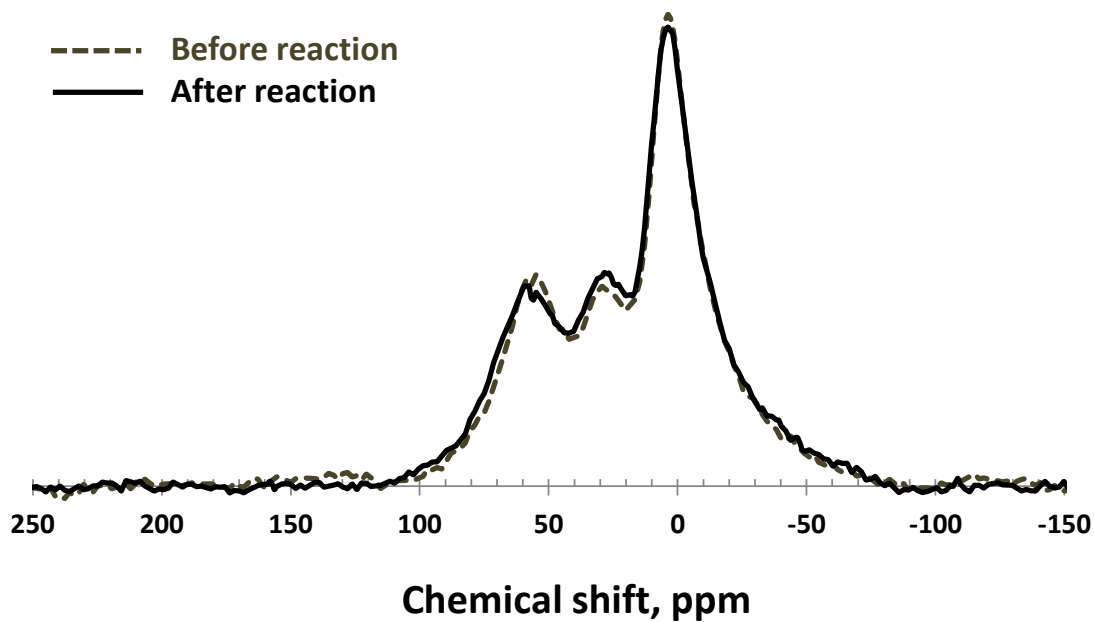


Fig. 4.3.4.3 <sup>27</sup>Al MAS NMR spectra of CAT-1 before and after the reaction

水吸着の影響を明らかにするために、反応前、130 °C×12 h 乾燥後および反応後の CAT-1 (170 °C、*n*-ヘキサン/クロチルアルコール= 11 (w/w)、LHSV-CA =1.5 h<sup>-1</sup> 条件で、5 h 反応) につき、H<sub>2</sub>O-TPD-MS 測定を実施した。結果を Fig. 4.3.4.4 に示す。

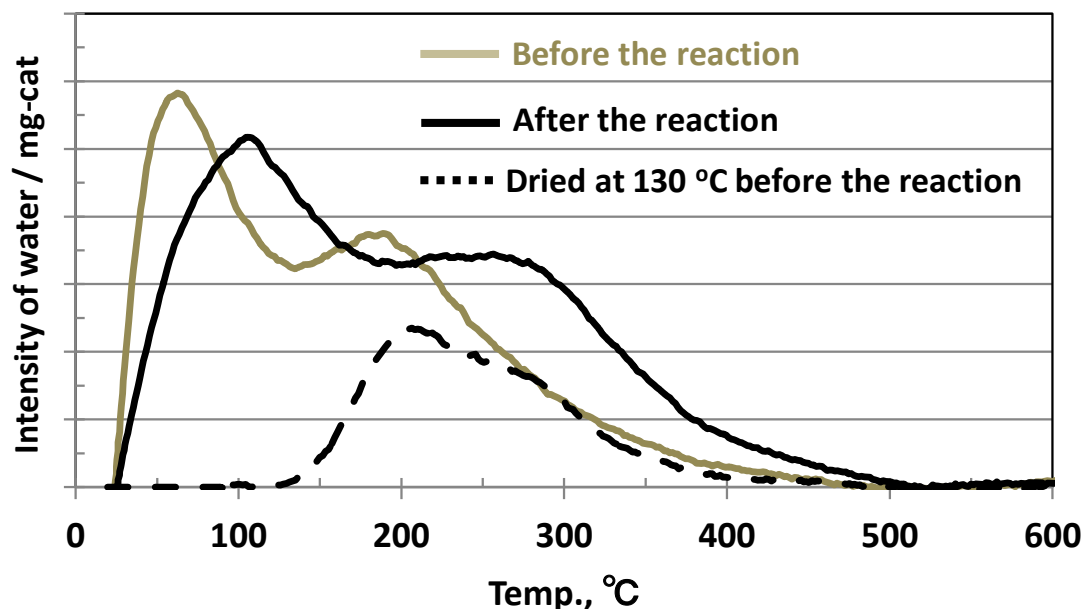


Fig. 4.3.4.4 H<sub>2</sub>O-TPD of CAT-1 before and after the reaction

反応前および後では2つの水脱離ピークが検出されたのに対し、130 °C乾燥後では高温側ピークが1つだけ、低温側ピークは観測されなかった。反応後の低温側水脱離ピークはおよそ100 °Cであるのに対し、反応前では50 °C程度であった。反応前の低温側ピークは130 °C乾燥で取り除かれていることから、このピークは主に物理吸着水の脱離ピークと思われる。一方、反応後の低温側脱離ピークは150~200 °Cの触媒乾燥で取り除かれると考えられる。このピークに由来する水が触媒活性の低下に大きく影響していると思われる。すなわち反応中、生成した水が触媒上に吸着する。水の吸着により、触媒表面の親水性が増し、クロチルアルコールの吸着が阻害されたために失活したのではないかと推測する。

触媒再生には直接関係がないが、反応後の高温側脱離ピークは約250 °Cであり、反応前あるいは130 °C乾燥後の約200 °Cより高い。50 °Cの差はどこから来るのか。反応後の高温側ピークは反応中の触媒上のSi-O-Si、Si-O-Al、Al-O-Alの加水分解物からの脱水による水と思われる。一方、反応前後の<sup>29</sup>Si NMRと<sup>27</sup>Al NMRスペクトルには差がなかった。反応後の高温側脱離ピークはSi-O-SiやSi-O-Alからの水脱離というよりむしろ主にシリカアルミナ中のアルミナリッチ領域[4-19]の6配位Al-O-Alの加水分解物からの水脱離である



と考えられる。6 配位 Al-O-Al の加水分解は Si-O-Si の場合と異なり、反応前後で  $^{29}\text{Si}$  NMR と  $^{27}\text{Al}$  NMR スペクトルに影響を与えない。反応前の高温側脱離ピークは触媒中にもとから存在する OH 基からの脱水であり、170 °Cでの反応後に生じた加水分解物からの脱水より脱離しやすいと思われる。これが 50 °Cの差につながったと考えられる。6 配位 Al-O-Al の加水分解は触媒活性に影響を与えないと思われ、実際に活性は 150~200 °C程度の低い温度での乾燥で回復している。さらに 6 配位 Al-O-Al の加水分解物には水が吸着しやすいと思われる。加水分解物に吸着した水は 150~200°Cの乾燥で脱着するが、その一方で反応前の物理吸着水より強く吸着していると思われ、これが反応後の低温側脱離ピークが約 100 °Cへシフトした理由と考えられる。

Si-O-Al の加水分解も Al-O-Al の加水分解と同様に進行するように思われる。しかし  $^{29}\text{Si}$  NMR の結果からは Si-O-Al から Si-OH への転化のため化学シフトに差が現われにくく、 $^{27}\text{Al}$  NMR (Fig. 4.3.4.3) からは 4 配位 Al が 5 または 6 配位 Al への変化があるように見えない。さらに、Si-O-Al の加水分解はブレンステッド酸点の減少につながるが、仮に Si-O-Al の加水分解が起こったとしても、150~200°Cという低温での触媒加熱では脱水により再度 Si-O-Al が形成され、活性が回復することはないと思われる。そのため、Si-O-Al の加水分解はほとんど進んでいないと考えた。

また Table 4.3.4.1 に H<sub>2</sub>O-TPD 測定時の水脱離量を示す。触媒 (CAT-1) に含まれる Si 量は 11.8 mmol/g-cat、Al は 5.7 mmol/g-cat であり、脱離した水の量と比較し、極端に大きな値ではなく、NMR 測定時に変化があれば十分に検出できると思われる。

Table 4.3.4.1 The amount of water desorption in H<sub>2</sub>O-TPD

	低温側 mmol/g-cat	高温側 mmol/g-cat	脱離量 mg/g-cat
反応前	0.60	1.47	37
反応後	0.83	1.57	43
130°C乾燥後	-	0.66	12

以上をまとめると、反応中、触媒の酸点で水が生成し、その水は触媒上、特にアルミナリッチ領域の 6 配位 Al-O-Al の加水分解物の表面にたやすく吸着する。水の吸着により、触媒表面の親水性が増し、クロチルアルコールの吸着が阻害されたと推測する。

#### 4.3.5 好適なシリカアルミナの性質

4.3.2 にて固体酸触媒のスクリーニングを実施し、クロチルアルコール脱水反応にはゼオライトや $\gamma$ -アルミナよりもシリカアルミナが適していることを述べた。ここでは好適なシリカアルミナの性質について述べる。

$Q^4$  の割合が高いシリカアルミナは、シラノール基が少ないために疎水性を示し、反応で生じた水を吸着しにくいと思われる。Table 4.3.1.1 より  $Q^4$  の割合が 50%以上のシリカアルミナ (CAT-1~3) は 6 h 後でも高い活性を示し、劣化傾向がほとんど見られない (Fig. 4.3.2.2)。CAT-4 は、CAT-1~3 と比較し、 $SiO_2/Al_2O_3$  比が 19 と大きく、6 h 後の活性低下は酸量が少なかったためと思われる。CAT-1~3 と同じように CAT-5 と CAT-6 の  $SiO_2/Al_2O_3$  比は低い (それぞれ  $SiO_2/Al_2O_3=7, 10$ ) ので、これらの触媒はクロチルアルコール脱水に好ましいと考えられる。さらに CAT-5 の充填密度は CAT-1 の約 2 倍なので、CAT-5 の反応時のブレンステッド酸量は 0.13 mmol/mL-cat と計算され、CAT-1 のそれ (0.08 mmol/mL-cat) よりも多い (Table 4.3.1.1)。しかしながら、CAT-1~3 と異なり、CAT-5 と CAT-6 は  $Q^4$  の割合が低く (それぞれ 32%と 43%)、CAT-1~4 と比較し、親水性を示すと思われる、水吸着の影響を受けやすかったと思われる。また CAT-1 は CAT-5 と異なり、ルイス酸量が多く、脱水反応で生成する水の存在により、ルイス酸点がブレンステッド酸点として機能することで、CAT-1 が良好な結果を示した可能性もある。

4.3.2 でゼオライト (CAT-7 と 8) の急激な活性低下原因をコークによる細孔閉塞ではないかと推測した。これまでの検討で、3-ブテン-2-オール生成が水の影響を示す証拠と考えている。CAT-7 と 8 の検討においても 3-ブテン-2-オール生成が認められたことから、ゼオライトについてもコーク劣化だけでなく、水吸着による触媒活性低下の可能性が示唆された。

4.3.4 において、CAT-1 では Al-O-Al の加水分解により生じた Al-OH 上に水が吸着することで触媒表面が親水性となり、クロチルアルコールの吸着が阻害され、活性が低下したと説明した。一方、CAT-1 は  $Q^4$  割合が 62%と高く、疎水性であるために好適であるとの説明と矛盾しているように見える。Fig. 4.3.4.3 に示した  $^{27}Al$  MAS NMR スペクトルより、CAT-1 ではシリカアルミナの B 酸点を発現する 4 配位 Al の割合が高いわけではなく、むしろ 6 配位 Al の割合の方が高く、アルミナリッチ領域の存在が示唆される。つまり CAT-1 は B 酸点に加え、アルミナリッチ領域を有し、シラノール基が少ないという性質を持つ。これまでの説明からアルミナリッチ領域の存在は触媒活性を低下させると考えられる。クロチルアルコール脱水に理想的な固体酸は、B 酸点を有し、シラノール基が少なく、アルミナリッチ領域の少ないシリカアルミナと考える。今回、すべてのシリカアルミナについて  $^{27}Al$  MAS NMR 測定を実施したわけではないが、恐らく CAT-1~6 のすべてが 6 配位 Al の割合が多く、活性低下につながるアルミナリッチ領域を有していると思われる。

シリカアルミナを用いた、170~200 °Cでの脱水反応では、生じた水の吸着により、クロチルアルコールの吸着が阻害されるが、150~200 °Cでの乾燥により、触媒が再生できるこ

とを示した。クロチルアルコール脱水に適したシリカアルミナは、低  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比（11 以下）かつシラノール基が少なく、疎水性（ $\text{Q}^4$  の割合が 50% 以上）であり、今回検討した中では、CAT-1~3 がこの条件を満たし、高いクロチルアルコール転化率と高いブタジエン選択率を示すことがわかった。

#### 4.3.6 プロセスフローデザイン

これまでの検討結果に基づき、工業的製造に向けた連続プロセスフロー（触媒再生工程含む）を Fig. 4.3.6.1 に示す。

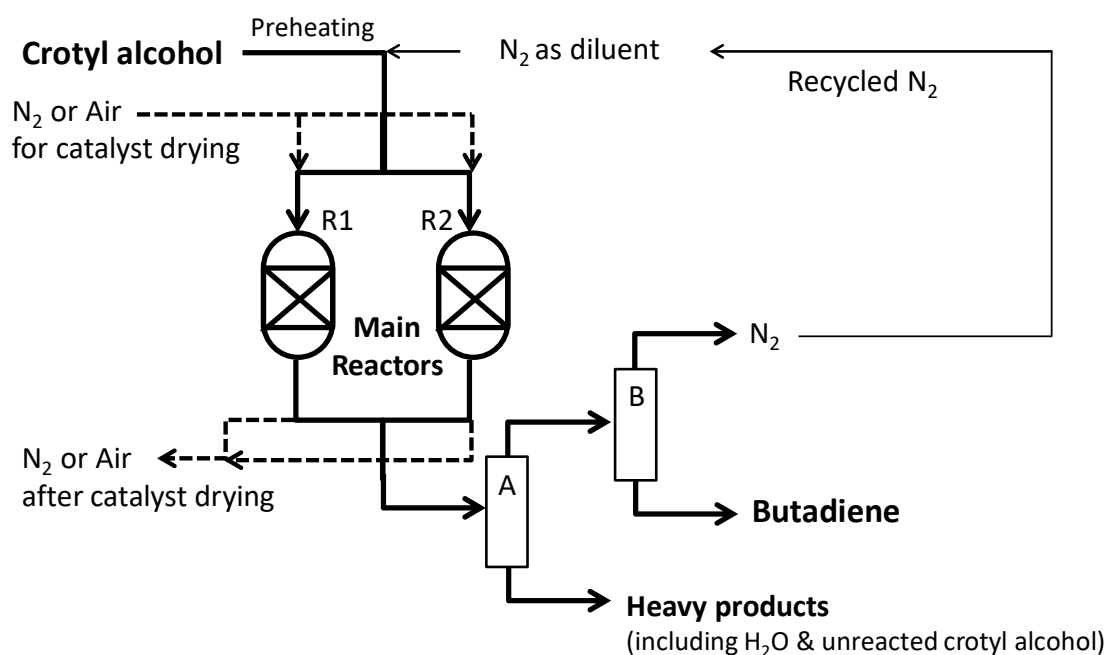


Fig. 4.3.6.1 Process flow scheme that includes catalyst drying system for continuous production

工業的製造では、希釈剤としては *n*-ヘキサンではなく、窒素が安価なうえ、気化エネルギーが不要という点で適当である。今回提案した工程において、クロチルアルコールは予備加熱により、気化した後、窒素と混合され、混合ガスは固体酸触媒を充填したメインリアクターR1に供給される。脱水反応後、生成したブタジエンと窒素の混合物が蒸留塔Aにて分離される。さらにブタジエンは蒸留塔Bにて窒素から分離され、窒素は再利用される。蒸留塔Aからの重質物は炭素数が4より大きい化合物というだけでなく、反応生成物である水や未反応クロチルアルコール、C4-アルデヒド、C4-アルコールを含んでいる。ブタジエン収率を向上させるためにこの重質物から未反応クロチルアルコールを蒸留分離してリサイクルすることも可能である。

触媒活性が比較的高い状態で、原料はもう一方のメインリアクターであるR2に切り替え

られ、メインリアクターR1 に対しては、触媒再生のため、窒素または空気が 150~200 °C で供給される。150~200 °C 乾燥による触媒再生が可能ならば、反応温度と再生温度を同一にできるため、コストおよび再生時間短縮という点で有利となり、頻繁な触媒再生も可能になる。触媒上へのコーク蓄積の影響が水吸着より大きくなった場合は、触媒は高温、空気が流通下で焼成するような再生条件にも対応可能である。

2つのメインリアクターを交互に再生することで連続的にブタジエンを製造することができる。Fig. 4.3.3.3 に示すような劣化挙動から、例えばクロチルアルコール転化率が 97% を切る点で触媒再生を行うとするとクロチルアルコール転化率 98~99%、ブタジエン選択率 94~95%が期待できる。単離されたブタジエンは、蒸留では分離しにくい少量のブテン類を含む。Fig. 4.3.3.4 に基づく計算から、得られるブタジエン純度は 99%程度となると想定される。

#### 4.4 まとめ

クロチルアルコール脱水による 1, 3-ブタジエン製造検討を行った。市販のシリカアルミナ触媒を用い、クロチルアルコールを希釈することで、分子間反応が抑制され、ブタジエン選択率および収率が向上した。一方、この反応では触媒活性低下が観測される。触媒活性低下の原因は、従来コークと考えられていたが、150~200 °C の乾燥処理で触媒活性が回復すること、活性低下とともに 3-ブテン-2-オール（クロチルアルコールの脱水と水和で生成）が生成することから、170~200 °C という低温反応では、活性低下原因はコークというより水の影響が大きいことを明らかにした。

反応前後のシリカアルミナの H<sub>2</sub>O-TPD-MS 測定の結果、反応後の水脱離ピークが高温側にシフトすることがわかった。この事実を <sup>29</sup>Si MAS NMR と <sup>27</sup>Al MAS NMR 測定結果を加え、反応後の水脱離ピークの高温シフトはシリカアルミナのアルミナリッチ領域の 6 配位 Al-O-Al の加水分解が進んだためと考察した。その加水分解物の表面に反応で生成した水が吸着し、触媒表面の親水性が増し、クロチルアルコールの吸着が阻害された結果、触媒活性が低下したのではないかと推測した。

低 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 (11 以下) かつシラノール基が少なく、疎水性 (Q<sup>4</sup> の割合が 50%以上) のシリカアルミナが本反応に適していることを見出した。またアルミナリッチ領域 (6 配位 Al-O-Al) が少ないシリカアルミナならばさらなる性能向上が期待できる。例えばメソポーラスシリカ調製時に Al を導入する場合、単核で組み込まれやすいため、アルミナリッチ領域の少ないシリカアルミナを調製できる可能性がある。

さらに 2本のリアクターを使用しての触媒の交互再生システムを備えたブタジエン連続製造プロセスを提案した。

第 5 章「4 段反応連結プロセスの構築」においては、本章の反応結果に基づき、*n*-ヘキサン希釈条件、クロチルアルコール転化率 99%、ブタジエン選択率 95%とした、プロセスシミュレーションを実施する。

#### 第4章 参考文献

- [4-1] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A* 2005, 292, 1-49.
- [4-2] S. Apxuac, M. A. Aramendía, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas, V. Montes-Jiménez, F. J. Urbano, V. Borau, *Catal. Today* 2012, 187, 183-190.
- [4-3] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky, E. Taarning, *ChemSusChem* 2014, 7, 2527-2536.
- [4-4] H. Niiyama, S. Morii, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972, 45, 655-659.
- [4-5] M. D. Jones, C. G. Keir, C. D. Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams, D. C. Apperley, *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 267-272.
- [4-6] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, 256, 106-112.
- [4-7] J. V. Ochoa, C. Bandinelli, O. Vozniuk, A. Chiericato, A. Malmusi, C. Recchi, F. Cavani, *Green Chem.* 2016, 18, 1653-1663.
- [4-8] D. Sun, S. Arai, H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, *Appl. Catal. A Gen.* 2017, 531, 21-28.
- [4-9] M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, T. Kanougi, T. Atoguchi, *J. Phys. Chem., B* 2005, 109, 18749-18757.
- [4-10] S. Suganuma, Y. Murakami, J. Ohyama, T. Torikai, K. Okumura, N. Katada, *Catal. Lett.* 2015, 145, 1904-1912.
- [4-11] D. Sun, Y. Yamada, S. Sato, S. Suganuma, N. Katada, *Appl. Catal. A Gen.* 2016, 526, 164-171.
- [4-12] E. Hong, H.-I. Sim, C.-H. Shin, *Chem. Eng. J.* 2016, 292, 156-162.
- [4-13] C. P. Nash, A. Ramanathan, D. A. Ruddy, M. Behl, E. Gjersing, M. Griffin, H. Zhu, B. Subramaniam, J. A. Schaidle, J. E. Hensley, *Appl. Catal. A Gen.* 2016, 510, 110-124.
- [4-14] F. Brunet, T. Charpentier, S. L. Caer, J.-P. Renault, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2008, 33, 1-11.
- [4-15] Y. T. Kim, K. -D. Jung, E. D. Park, *Appl. Catal. B: Environ.* 2011, 107, 177-187.
- [4-16] E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, P.C.M.M. Magusin, A.E. Coumans, J.A.R. van Veen *J. Catal.* 2010, 269, 201-218.
- [4-17] K. Mardkhe, K. Keyvanloo, C. H. Bartholomew, W. C. Hecker, T. M. Alam, B. F. Woodfield, *Appl. Catal. A: Gen.* 2014, 482, 16-23.
- [4-18] W. O. Parker Jr., S. Wegner, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012, 158, 235-240.
- [4-19] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D.A J. M. Lighthart, W. Chen, F. Maugé, M. S. Rigutto, J.A. Rob van Veen, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 21416-21429.

## 第 5 章

### 4 段反応連結プロセスの構築

## 第5章 4段反応連結プロセスの構築

### 5.1 はじめに

これまでの3章で、エタノールを原料としたブタジエン製造4段プロセスのうち、1段目のエタノール脱水素によるアセトアルデヒド製造（第2章）、3段目のクロトンアルデヒドの選択水素化（MPV還元）によるクロチルアルコール製造（第3章）、4段目のクロチルアルコール脱水による1,3-ブタジエン製造（第4章）についての触媒開発および選定、さらに反応条件の最適化を実施した結果について述べた。本章では、4段反応のそれぞれにつき、プロセス検討を実施したうえで、各プロセスを連結し、新規な4段連続フロープロセスとした検討を行ったので、その結果について報告する。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 プロセスシミュレーションソフトウェア～VMG Sim™

プロセスシミュレーションは、ソフトウェアとしてVMG Sim™ (Ver. 8.0)を用い、VMG Japan社の協力のもとで実施した。VMG Sim™はVirtual Materials Group社（カナダ）が開発したソフトウェア[5-1]で、オイル&ガス産業の工業プロセス向けシミュレーターであり、ガス処理、LNG施設、石油精製、重質油、ガス化などさまざまなプロセス向けに世界中で使用されている。20,000を超える化合物の取り扱いに対応し、プロセスデザインから、用役削減、原料削減を行い、プロセス生産性（利益）を向上させる。

#### 5.2.2 シミュレーション実施に際しての前提条件

本検討では、原料をバイオ由来の含水エタノール（エタノール/水 = 96/4 w/w）とし、ブタジエン製造量をおよそ10万トン/年とした場合のプロセスを想定した。前3章での検討結果から1段目のエタノール転化率を50%、アセトアルデヒド選択率を95 mol%、3段目のクロトンアルデヒド転化率を98%、クロチルアルコール選択率を94 mol%、4段目のクロチルアルコール転化率を99%、ブタジエン選択率を95 mol%とした。また2段目のアセトアルデヒドからクロトンアルデヒド（アルドール縮合）を得るプロセスは実用化された製造プロセスを参考にアセトアルデヒド転化率50%、クロトンアルデヒド選択率を95 mol%として計算を行った(Table 5.2.2.1)。なお4段トータルの選択率は80.6%であり、目標の80%をわずかに超えた。

Table 5.2.2.1 Conversion and selectivity of each stage used for process simulation

	転化率 %	選択率 %	備考
1段目 エタノール ⇒ アセトアルデヒド	50	95	第2章より
2段目 アセトアルデヒド ⇒ クロトンアルデヒド	50	95	工業製造実績より 1.4.3参照
3段目 クロトンアルデヒド ⇒ クロチルアルコール	98	94	第3章より
4段目 クロチルアルコール ⇒ 1,3-ブタジエン	99	95	第4章より

各段における反応については、本来は反応条件を変えたデータを取得し、反応速度を含めたシミュレーションを行うところであるが、今回は、反応条件を一定とし、原料組成、生成物組成を与える手法でシミュレーションを行った。

まず各段が独立していると仮定し、各段における目的物の収率および原料の回収率を高める方針でシミュレーションを実施した (5.3.1~5.3.4)。具体的には、実験結果に基づき、各段での反応前後の組成を決定し、その組成をもとに主反応だけでなく、副反応を含め、起こり得る反応を全て書き出した。次いで反応後の各段における目的物とリサイクルすべき原料を分離するため、原料および生成物の沸点に基づき、蒸留塔の数などを決定し、プロセスデザインを策定した。

続いてそのプロセスデザインをベースに、目的物やリサイクル原料の回収率を向上させる方針でシミュレーションを行い、蒸留塔の段数などを算出し、各プロセスの仕様の詳細を決定した。それにより各段の目的物が主成分となる次段原料の組成および量、各段の入口へリサイクルすべき未反応原料の組成と量を求めた。

次いで4段の各プロセスを連結し、原料のリサイクルを含めた4段連続プロセスの検討を行った (5.3.5)。反応結果をもとに原料のリサイクル込みでブタジエン収率75%以上を目標としたプロセス設計を行った。5.3.1~5.3.4の検討で定めた各段の目的物を主成分とした生成物 (副生物含む) を次段の原料とする一方で、未反応原料を回収し、副生物とともに各段の入口にリサイクルする形で4段連続プロセスについてのシミュレーションを実施した。リサイクル未反応原料の純度と組成によっては、リサイクルを繰り返すごとに不純物 (副生物) が蓄積し、リサイクル量が増えてしまい、プロセス効率が悪化するだけでなく、



計算が収束しない（プロセスが成立しない）状態となる可能性がある。このようにして、リサイクル込みの 4 段連続プロセスを構築し、その用量を 4 段に分けて示した。最後に構築した 4 段連続プロセスについての課題（改良案）を挙げる(5.4)。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 1 段目プロセス（エタノール⇒アセトアルデヒド）

第 2 章での検討結果をもとに原料のエタノール転化率を 50%、アセトアルデヒド選択率を 95 mol%とした場合のプロセス検討を行った。転化率が 50%と低いためプロセスとしては原料のリサイクルが必須となるが、本項ではまずはリサイクルを想定せず、ワンスルーで反応させた場合に得られる蒸留分離後の生成物がどのような組成となるのか、シミュレーションを行った。Fig. 5.3.1.1 に 1 段目反応で想定される副反応、副生成物を示す。

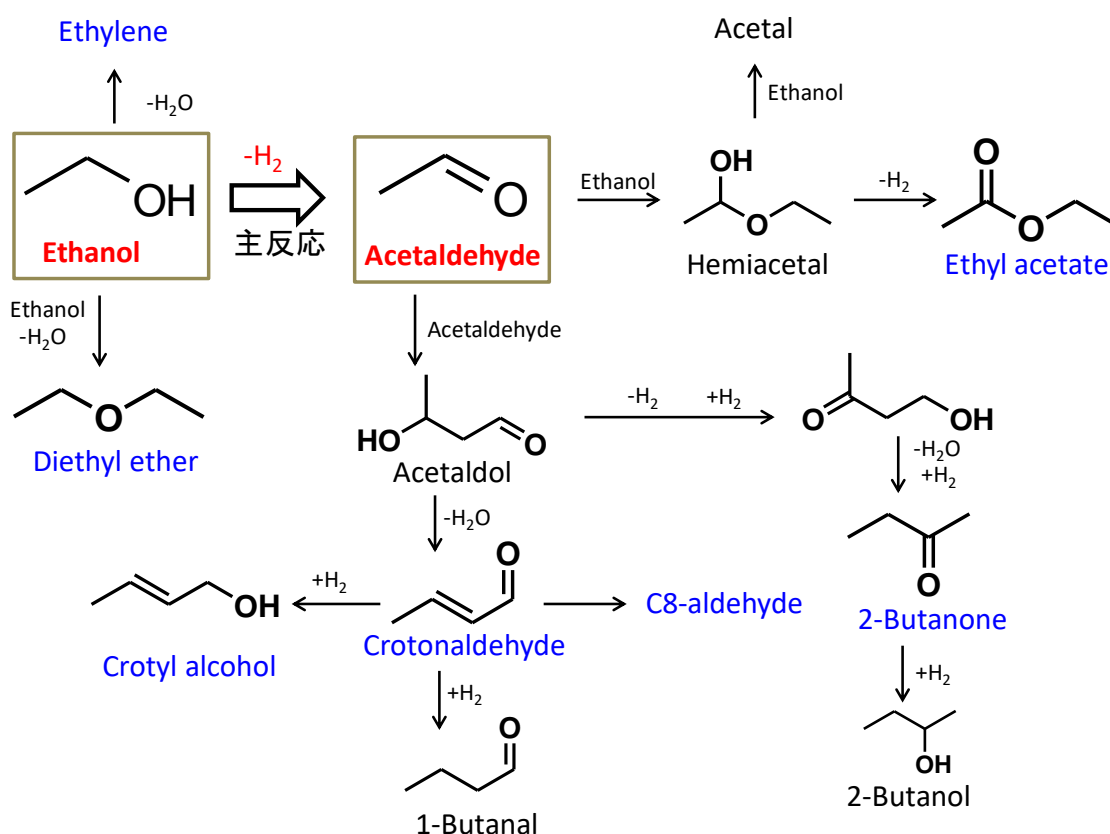


Fig. 5.3.1.1 Possible reaction routes and products in 1<sup>st</sup> step

図中、青字で記した化合物が今回のシミュレーションで考慮した副生物である。Table 5.3.1.1 にシミュレーションに用いた反応前後の原料組成と生成物組成を、Table 5.3.1.2 に

原料および生成物の沸点を示す。副生重質物については、C8-aldehyde (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O) であると仮定して計算を行った。

Table 5.3.1.1 Fresh feed and reaction mixture compositions used for process simulation  
(1<sup>st</sup> step: ethanol dehydrogenation)

	<b>Fresh Feed</b>	<b>1段目反応器出口</b>
	<b>wt%</b>	<b>wt%</b>
<b>HYDROGEN</b>	<b>0.00</b>	<b>2.04</b>
<b>ETHYLENE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.04</b>
<b>ACETALDEHYDE</b>	<b>0.00</b>	<b>43.75</b>
<b>ETHANOL</b>	<b>96.00</b>	<b>48.00</b>
<b>DIETHYL ETHER</b>	<b>0.00</b>	<b>0.03</b>
<b>n-BUTYRALDEHYDE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.70</b>
<b>METHYL ETHYL KETONE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.04</b>
<b>ETHYL ACETATE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.95</b>
<b>CROTONALDEHYDE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.08</b>
<b>CROTYL ALCOHOL</b>	<b>0.00</b>	<b>0.15</b>
<b>ACETAL</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
<b>C8H10O</b>	<b>0.00</b>	<b>0.02</b>
<b>WATER</b>	<b>4.00</b>	<b>4.19</b>
	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table 5.3.1.2 Boiling point of possible compounds  
(1<sup>st</sup> step: ethanol dehydrogenation)

	Bp. °C
Hydrogen	-253
Ethylene	-104
Acetaldehyde	20
Diethyl ether	35
Ethyl acetate	77
Ethanol	78
2-Butanone	80
1-Butanal	85
2-Butanol	99
Acetal	103
Crotonaldehyde	104
Crotyl alcohol	121
C8-aldehyde	171

原料は含水バイオエタノール（エタノール/水 = 96/4 w/w）とし、生成物組成は第2章での検討結果をもとに副生成物の種類と量を定めた。Fig. 5.3.1.2 にこれまでのデータから想定されるプロセスデザインを示す。反応生成物と原料を分離する蒸留塔 T1、水素とアセトアルデヒドを分離する蒸留塔 T2、エタノールを分離する蒸留塔 T3 の3本の蒸留塔を設定した。また Table 5.3.1.3 には Fig. 5.3.1.2 に示したプロセスデザインに基づき、シミュレーションを行った結果、得られた各工程における Stream data を示す。最終的に得られる目的物（アセトアルデヒド）とリサイクルすべき原料（エタノール）の蒸留におけるロスをできるだけ少なくするという方針に基づき、シミュレーションを実施し、蒸留塔の仕様を決定した。

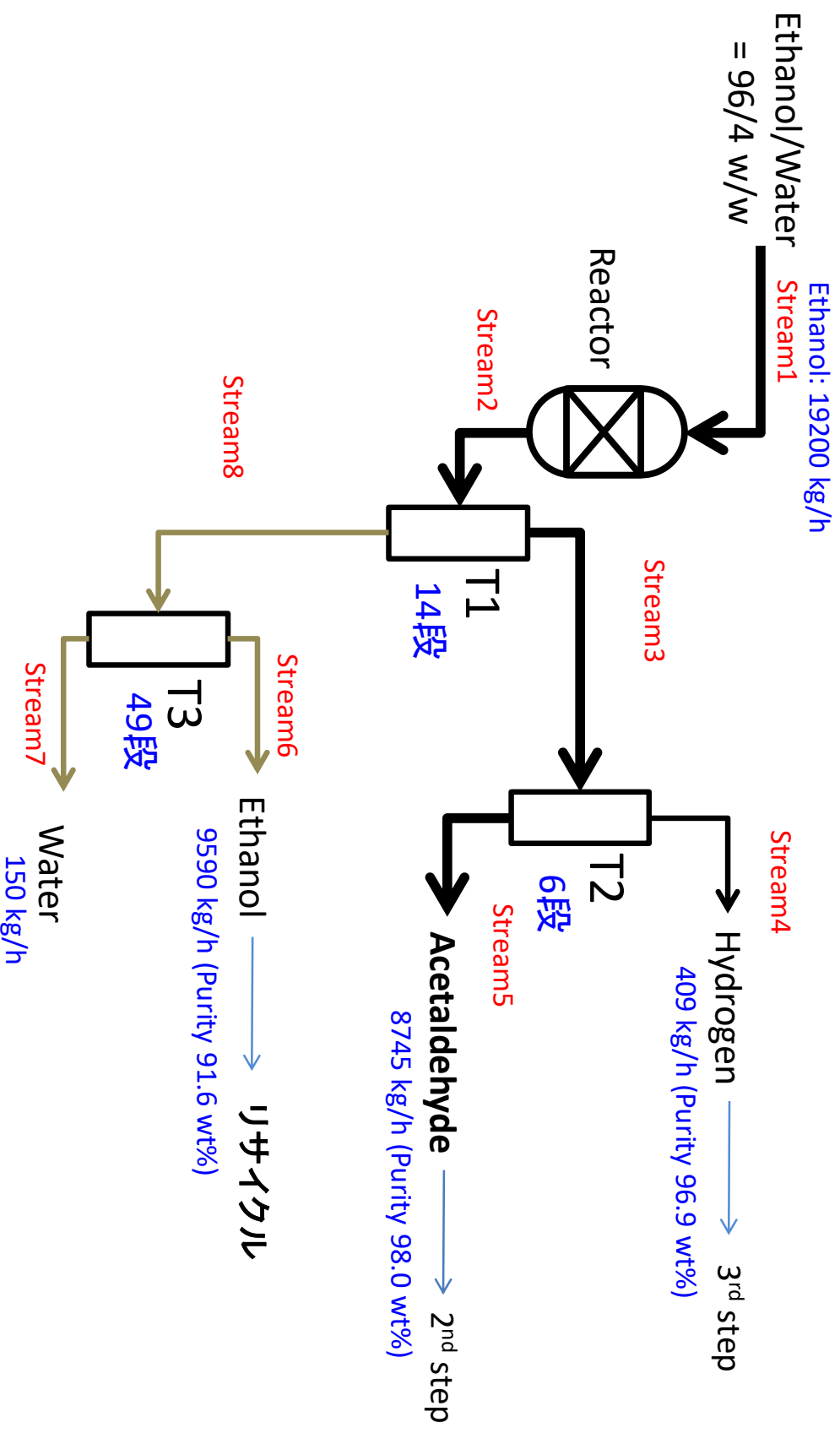


Fig. 5.3.1.2 Process flow scheme of acetaldehyde production

Table 5.3.1.3 Stream data of acetaldehyde production (1<sup>st</sup> step)

Name	Stream1	Stream2	Stream3	Stream4	Stream5	Stream6	Stream7	Stream8	
VapFrac	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
T [C]	20.0	350.0	6.6	-58.9	101.4	79.0	100.1	84.8	
P [kPa]	202.65	202.65	105.00	2100.00	1150.00	105.00	130.00	130.00	
<b>MassFlow/Composition</b>	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	
<b>HYDROGEN</b>	0.000	0.020	0.044	0.969	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.00	408.96	408.96	408.96	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>ETHYLENE</b>	0.000	0.000	0.001	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.00	8.46	8.46	8.46	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>ACETALDEHYDE</b>	0.000	0.438	0.936	0.011	0.980	0.000	0.04	0.000	
	0.00	8750.00	8749.96	4.62	8745.35	0.04	0.00	0.00	
<b>ETHANOL</b>	0.960	0.480	0.001	0.000	0.001	0.916	0.001	0.000	
	19200.00	9600.00	9.79	0.00	9.79	9590.04	0.17	9590.21	
<b>DIETHYL ETHER</b>	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	
	0.00	6.89	6.89	0.01	6.88	0.00	0.00	0.00	
<b>n-BUTYRALDEHYDE</b>	0.000	0.007	0.004	0.000	0.004	0.010	0.000	0.009	
	0.00	139.41	38.97	0.00	38.97	100.44	0.00	100.44	
<b>METHYL ETHYL KETONE</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	
	0.00	7.50	0.79	0.00	0.79	6.71	0.00	6.71	
<b>ETHYL ACETATE</b>	0.000	0.009	0.012	0.000	0.012	0.008	0.000	0.008	
	0.00	189.97	108.74	0.00	108.74	81.23	0.00	81.23	
<b>CROTONALDEHYDE</b>	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	
	0.00	16.51	0.00	0.00	0.00	16.51	0.00	16.51	
<b>CROTYL ALCOHOL</b>	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.161	0.003	
	0.00	30.78	0.00	0.00	0.00	1.05	29.73	30.78	
<b>ACETAL</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
<b>C8H10O</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023	0.000	
	0.00	4.42	0.00	0.00	0.00	0.14	4.28	4.42	
<b>WATER</b>	0.040	0.042	0.001	0.000	0.002	0.064	0.815	0.077	
	800.00	837.10	13.69	0.00	13.69	673.10	150.32	823.42	
<b>Total</b>	1.00	20000.00	1.00	9346.25	1.00	422.05	1.00	8924.20	1.00
	20000.00	20000.00	9346.25	422.05	8924.20	10469.24	184.50	10653.75	

ここで Stream1 は原料の含水エタノールを示し、エタノールを 19200 kg/h (96 wt%)、水を 800 kg/h (4 wt%) 導入したケースで計算を実施した。エタノール 19200 kg/h は約 10 万 t/y のブタジエン (収率 100%の場合) が製造できる量に相当する。ここで Stream2 は脱水素反応 (@350 °C) 後の反応混合物組成を示し、エタノール転化率 50%、アセトアルデヒド選択率 95 mol%から 8750 kg/h のアセトアルデヒドが得られる (未反応エタノールは 9600 kg/h)。

蒸留塔 T1 にて軽質生成物 (水素+アセトアルデヒド) と重質原料 (エタノール+水) とを分離した。Stream3 は分離後の軽質部分の組成を示しており、T1 を 14 段とすることで、アセトアルデヒドは 8750 kg/h とほぼロスなく分離できていることがわかる。次に蒸留塔 T2 にて水素とアセトアルデヒドの分離を行う。水素 (Bp. -253 °C) とアセトアルデヒド (Bp. 20 °C) の分離には高圧と低温が必要であり、ここではコンプレッサーを用いて昇圧し、冷凍機からのブライン液を用いて冷却することで分離を試みた。T2 を 6 段としたシミュレーションの結果、水素が主成分となる T2 塔頂部 (コンデンサー) は -90 °C、1200 kPa の条件が必要であり、このとき得られた水素は 409 kg/h、純度は 96.9%となった (Stream4)。水素を主成分とする Stream4 は 3rd step の選択水素化プロセスにて生成するアセトンの水素化に使用される。アセトアルデヒドが主成分となる Stream5 ではアセトアルデヒドは 8745 kg/h、純度 98.0%であり、蒸留分離時のアセトアルデヒドロスは非常に少なく、約 0.057%まで抑制できた。この Stream5 が 2 段目反応 (アセトアルデヒド⇒クロトンアルデヒド) の原料として供される。

一方、T1 で分離した重質分から未反応エタノールを回収する必要がある。Stream8 が T1 分離後の重質分組成を示し、ここでエタノールは 9590 kg/h で純度 90.0%である。さらにこれを蒸留塔 T3 で分離した T3 を 49 段とすることで、エタノールは 9590 kg/h、純度は 91.6%となった。Stream2 (リアクター直後) の未反応エタノールは 9600 kg/h であったことから、蒸留分離の過程で回収できなかったエタノールは約 0.10%と少量に抑えることができた。T3 で分離された重質分 Stream7 は 81.5%が水 (150 kg/h) であり、その他、クロチルアルコール (10.5 wt%)、C8 重質物 (2.3 wt%) が含まれており、この留分は除去される。

Stream6 はリアクター手前にリサイクルされる留分である。エタノール (9590 kg/h、純度 91.6%) 以外の成分としては、水 (6.4 wt%) の他、*n*-ブチルアルデヒド (1.0 wt%)、エチルアセテート (0.8 wt%)、クロトンアルデヒド (0.2 wt%) などがあり、これら不純物がエタノールとともにリサイクルされることになる。その影響については、5.7 の 4 段連続プロセス構築時に検討を行う。

### 5.3.2 2段目プロセス (アセトアルデヒド⇒クロトンアルデヒド)

2段目反応はアセトアルデヒドを原料とし、アルドール縮合にてクロトンアルデヒドを得る反応である。第1章で述べたようにこの反応によるクロトンアルデヒド連続製造プロセスはすでに確立されている。[5-2, 5-3]

第1章の Table 1.3 に示した、この連続プロセスにおけるアセトアルデヒド転化率は30～50%、クロトンアルデヒド選択率は93～97%であることから、我々のプロセスではアセトアルデヒド転化率を50%、クロトンアルデヒド選択率を95 mol%としてプロセスシミュレーションを行うこととした。先に述べた1段目、後述する3段目および4段目反応と異なり、本2段目反応はその製造法が工業的に確立されている。よって本検討においては、触媒を用いた反応検討は実施せず、全体プロセス設計のために工業的な製造で得られた結果を用いることとした。

アルドール縮合は可逆反応で発熱を伴う。室温でも反応が進行するため、反応温度に応じて反応時間を決める必要がある。また高温では不飽和カルボニル化合物などの副生物を生成しやすい。[5-2] 2段目反応で想定した主反応および副反応を Fig. 5.3.2.1 に示す。文献[5-3]を参考に反応温度を50 °Cと低い温度に設定した。50 °Cでの反応後、アセトアルデヒド、アセトアルドール、水を含む粗生成物は希酢酸で中和後、アセトアルドールの脱水工程を経てクロトンアルデヒドが製造される。脱水工程での反応温度を100 °Cと設定した。

実験結果がないために副反応に関する情報は十分ではないが、ここでは副反応としてアルドール反応がさらに進んで重質アルデヒドが生成するケースを想定した。シミュレーションにおいては C8-aldehyde ( $C_8H_{10}O$ ) が副生すると仮定して計算を行った。Table 5.3.2.1 にシミュレーションに用いた反応前後の原料組成と生成物組成を示す。クロトンアルデヒドはアセトアルドールを経由して生成するため、クロトンアルデヒド選択率を94 Cmol%、アセトアルドール選択率を1 Cmol%とし、副生 C8-aldehyde 選択率を4 Cmol%とした。Table 5.3.2.2 に原料および生成物の沸点を示す。中間生成物のアセトアルドールの沸点は83 °C (20 mmHg) であり、85 °C以上で脱水してクロトンアルデヒドを生成する。ここではほぼすべてのアセトアルドールが100 °Cでの脱水反応を経て、クロトンアルデヒドとなるとし、1 mol%のアセトアルドールが未反応物として残り、リサイクルされると仮定した。

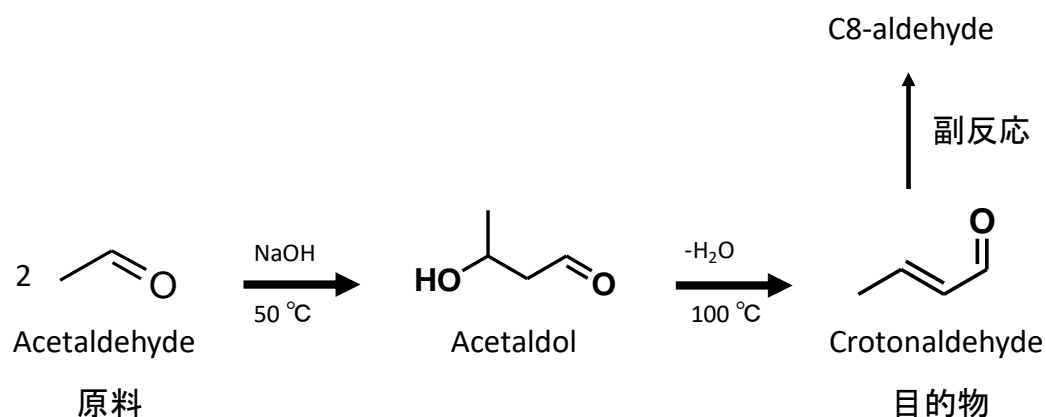


Fig. 5.3.2.1 Possible reaction routes and products in 2<sup>nd</sup> step

Table 5.3.2.1 Fresh feed and reaction mixture compositions used for process simulation  
(2<sup>nd</sup> step: aldol condensation of acetaldehyde)

	Fresh Feed	2段目反応器出口
	wt%	wt%
<b>WATER</b>	<b>0.00</b>	<b>10.38</b>
<b>ACETALDEHYDE</b>	<b>100.00</b>	<b>50.00</b>
<b>CROTONALDEHYDE</b>	<b>0.00</b>	<b>37.39</b>
<b>ACETALDOL</b>	<b>0.00</b>	<b>0.50</b>
<b>C8H10O</b>	<b>0.00</b>	<b>1.73</b>
	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table 5.3.2.2 Boiling point of possible compounds  
(2<sup>nd</sup> step: acetaldehyde aldol condensation)

	Bp. °C
Acetaldehyde	20
Acetaldol *	83 /20 mmHg
Crotonaldehyde	104
C8-aldehyde	171

\*) Acetaldol は85°Cで脱水してクロトンアルデヒドを生成



Fig. 5.3.2.2 に 2 段目反応であるクロトンアルデヒド製造プロセスを示す。未反応のアセトアルデヒド、生成したクロトンアルデヒド、アセトアルドールを分離するために 3 本の蒸留塔を設定した。また反応後に生成した酢酸ナトリウム水溶液を油水分離する工程を追加した。

Table 5.3.2.3 に Fig. 5.3.2.2 で示した各 Stream の組成(wt%)および流量 (kg/h) を示す。原料のアセトアルデヒド(Stream1、4035 kg/h、純度 100%)に 30%NaOH 水溶液を加えることでリアクターにてアルドール反応が進行し、アセトアルドールが生成する (~50 °C)。その後、反応塔下部から供給される希酢酸 (4%酢酸水溶液) により、アルカリ中和され、反応の進行が停止する。このとき、塔下部は約 100 °Cまで加熱され、脱水反応が進行、アセトアルドールからクロトンアルデヒドが生成する (Stream2)。この後、反応液はセトラで油水分離され (常温)、生成した酢酸ナトリウム水溶液は分離除去され、目的物のクロトンアルデヒドと未反応のアセトアルデヒドなど (Stream3) が蒸留塔 T1 に送られる。この反応系では、触媒 (NaOH) は中和されてしまうため、再利用はできない。

蒸留塔 T1 にてアセトアルデヒドが分離される。この反応で想定した化合物の中では、アセトアルデヒドは沸点が約 20 °Cと他成分に比べ低く、分離しやすいと考えられる。シミュレーションにより、蒸留塔 T1 の仕様を 8 段とすることでアセトアルデヒドを純度 98.9%で分離 (Stream4、2016 kg/h) できることがわかった。またこのときのアセトアルデヒドロス分を 0.049%まで抑制することができた。蒸留塔 T2 にて目的物であるクロトンアルデヒドを分離する。蒸留塔 T2 の仕様を 25 段とすることで蒸留後のクロトンアルデヒド純度は 99.2 wt% (Stream6、1492 kg/h)、クロトンアルデヒドのロス分は 1.1%とできることがわかった。さらに蒸留塔 T3 (18 段) において、未反応のアセトアルドールと副生した重質物 (シミュレーションでは C8-aldehyde を想定) の分離を行い、アセトアルドール (Stream8、20 kg/h) を回収する。回収されたアセトアルドールは未反応のアセトアルデヒドと同様にリサイクルされる。分離された重質物 (Stream9、62 kg/h) は燃料として使用する。

2 段目反応は実際に行っていないため、副生物の影響などを十分に見積もれていない可能性がある。またプロセスそのものも改良の余地があると思われるが、今回はこの結果を用いて 4 段連結プロセスの検討を行うこととする。

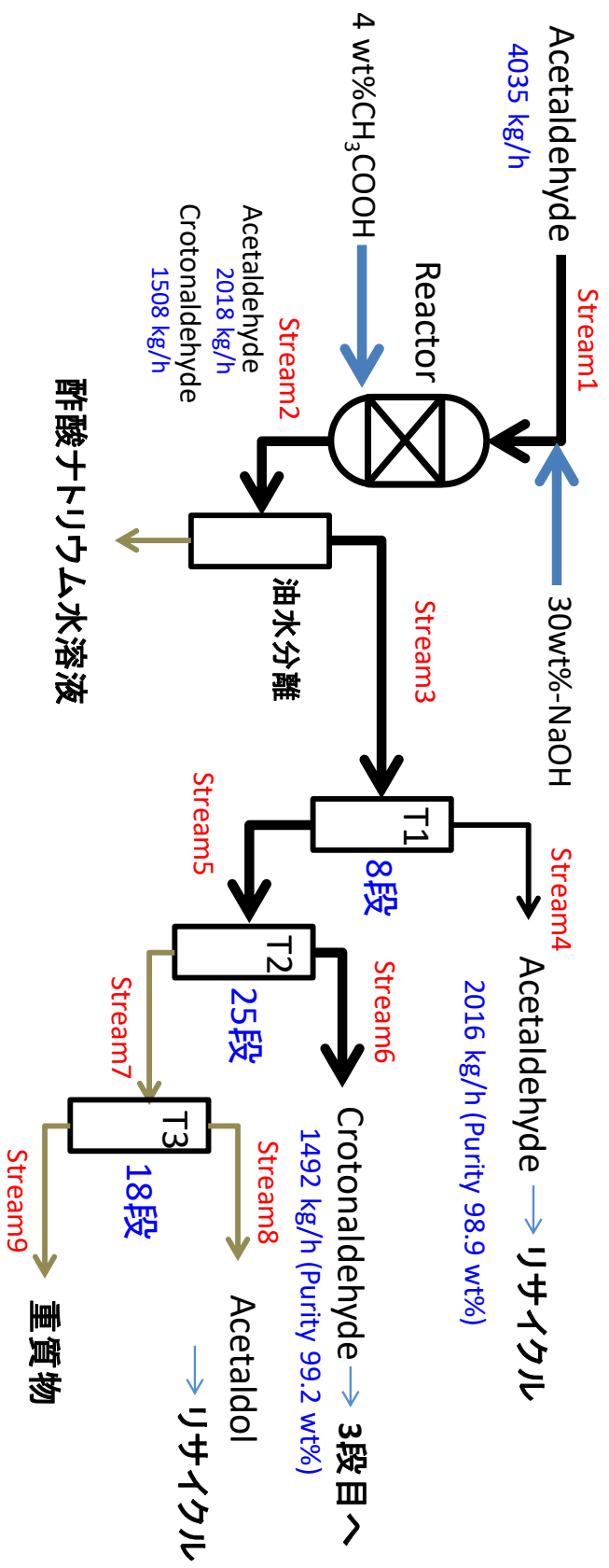


Fig. 5.3.2.2 Process flow scheme of crotonaldehyde production

Table 5.3.2.3 Stream data of crotonaldehyde production (2<sup>nd</sup> step)

Name	Stream1	Stream2	Stream3	Stream4	Stream5	Stream6	Stream7	Stream8	Stream9
VapFrac	0.00	0.70022	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T [C]	20.0	100.0	20.0	21.6	109.7	101.8	162.5	152.2	216.3
P [kPa]	201.325	201.325	101.325	105.00	115.00	105.00	130.00	105.00	130.00
<b>MassFlow/Composition</b>	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction
WATER	0.000	0.298	0.004	0.002	0.007	0.007	0.000	0.000	0.000
ACETALDEHYDE	<b>1.000</b>	<b>0.384</b>	0.555	<b>0.989</b>	<b>0.001</b>	0.98	0.000	0.000	0.000
CROTONALDEHYDE	0.000	0.287	<b>1508.54</b>	0.008	16.86	<b>0.936</b>	0.000	0.000	0.000
ACETALDOL	0.000	0.004	20.18	0.000	0.013	20.18	0.000	0.000	0.000
C8H10O	0.000	0.013	69.92	0.000	0.044	69.92	0.000	0.278	<b>62.00</b>
ACETIC ACID	0.000	0.009	48.00	0.000	0.000	0.48	0.005	0.016	0.000
SODIUM HYDROXIDE	0.000	0.006	30.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000
Total	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	4035.00	5260.10	3632.28	2038.20	1594.08	1503.51	90.58	28.55	62.02
	0.00	1565.96	15.66	4.82	10.84	10.84	0.00	0.00	0.00
	<b>2017.50</b>	<b>2017.50</b>	<b>2017.50</b>	<b>2016.52</b>	0.98	0.98	0.00	0.00	0.00
	<b>1508.54</b>	<b>1508.54</b>	<b>1508.54</b>	16.86	<b>1491.68</b>	<b>1491.66</b>	0.01	0.01	0.00
	20.18	20.18	20.18	0.00	20.18	0.02	20.16	<b>20.16</b>	0.00
	69.92	69.92	69.92	0.00	69.92	0.00	69.92	7.93	0.00
	48.00	48.00	48.00	0.00	0.48	0.00	0.48	0.46	0.02
	30.00	30.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

### 5.3.3 3段目プロセス (クロトンアルデヒド⇒クロチルアルコール)

3段目プロセスはクロトンアルデヒドからクロチルアルコールを製造する工程である。第3章でも述べたようにクロトンアルデヒドのC=C二重結合ではなく、カルボニル部分のみ選択的に水素化することが求められる。Fig. 5.3.3.1に3段目プロセスのシミュレーションに際し、想定した反応を示す。第3章での結果から、目的物のクロチルアルコール以外に*n*-ブチルアルデヒドやブタノール、ブテン類、重質物 (C8-aldehyde を仮定) が生成するものとした。第3章での検討結果から、イソプロパノール (IPA) を水素源とした水素移行反応 (MPV還元) を適用することでカルボニル水素化反応のみを選択的に進めることができることがわかっている。その他、IPAが脱水素されることにより生成するアセトンを再利用するためにアセトンを水素化するプロセスが必要となる。ここで1段目のエタノール脱水素反応で得られた副生水素を利用することとした。つまり3段目工程は、クロトンアルデヒドの選択水素化と副生アセトンの水素化を含むプロセスとなる (Fig. 5.3.3.1)。アセトンの水素化については、第3章でも説明した通り、古くから検討されてきた反応であり、転化率、選択率とも100%で進行すると仮定してシミュレーションを実施した。

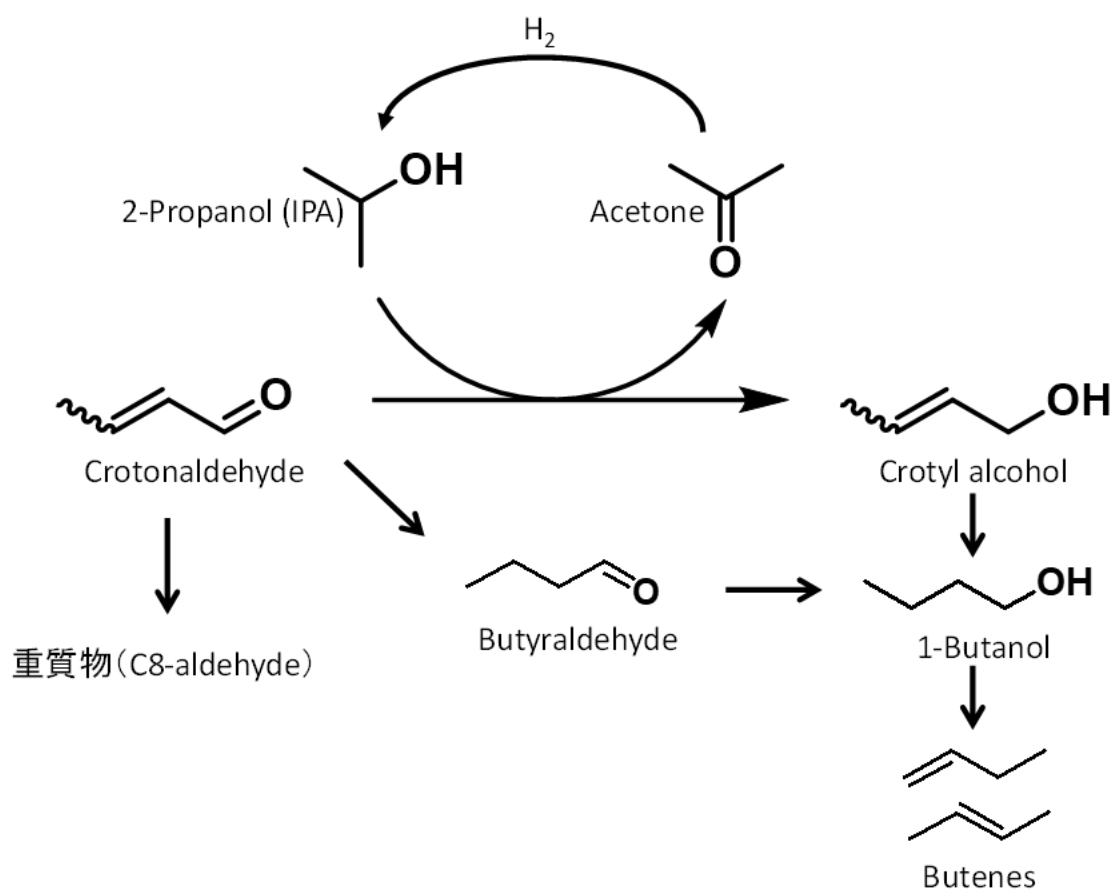


Fig. 5.3.3.1 Possible reaction routes and products in 3<sup>rd</sup> step

まずクロトンアルデヒドの選択水素化プロセスについて考える。Table 5.3.3.1 にシミュレーションに用いた反応前後の原料組成と生成物組成を、Table 5.3.3.2 に原料および生成物の沸点を示す。第3章での結果をもとにクロトンアルデヒド転化率を98%、クロチルアルコール選択率を94 mol%とした。Fig. 5.3.3.2 にクロトンアルデヒドの選択水素化プロセスを示した。反応後に沸点順にアセトン、IPA、クロチルアルコールを順に分離するため、3本の蒸留塔を設定した。

Table 5.3.3.1 Fresh feed and reaction mixture compositions used for process simulation  
(3<sup>rd</sup> step: MPV reduction of crotonaldehyde)

	<b>Fresh Feed</b>	<b>3段目反応器出口</b>
	<b>wt%</b>	<b>wt%</b>
<b>BUTENES</b>	<b>0.00</b>	<b>0.06</b>
<b>ACETONE</b>	<b>0.00</b>	<b>17.52</b>
<b>ISOPROPANOL</b>	<b>77.50</b>	<b>59.37</b>
<b>n-BUTYRALDEHYDE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.08</b>
<b>CROTONALDEHYDE</b>	<b>22.50</b>	<b>0.45</b>
<b>n-BUTANOL</b>	<b>0.00</b>	<b>0.18</b>
<b>CROTYL ALCOHOL</b>	<b>0.00</b>	<b>21.75</b>
<b>C8H10O</b>	<b>0.00</b>	<b>0.49</b>
<b>WATER</b>	<b>0.00</b>	<b>0.09</b>
	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table 5.3.3.2 Boiling point of possible compounds  
(3<sup>rd</sup> step: MPV reduction of crotonaldehyde)

	Bp. °C
Butenes	-6.3 - 3.7
Acetone	56
IPA	83
1-Butanal	85
Water	100
Crotonaldehyde	104
1-Butanol	117
Crotyl alcohol	121
C8-aldehyde	171

原料としてクロトンアルデヒド (2250 kg/h) と IPA (7750 kg/h) の混合物 (Stream1) を想定、両者はリアクター手前で混合される。その混合比は IPA/クロトンアルデヒド = 4 mol/mol (= 3 wt/wt) とした。第 3 章では IPA/クロトンアルデヒド = 2~18 mol/mol を検討したが、ここでは IPA/クロトンアルデヒド = 4 mol/mol の条件でシミュレーションを実施した。MPV 還元を行うリアクターの反応条件は第 3 章での結果を受け、130 °C、1.1 MPa と液相を保てる条件とした。シミュレーションの結果、得られた各 Stream データを Table 5.3.3.3 に示す。

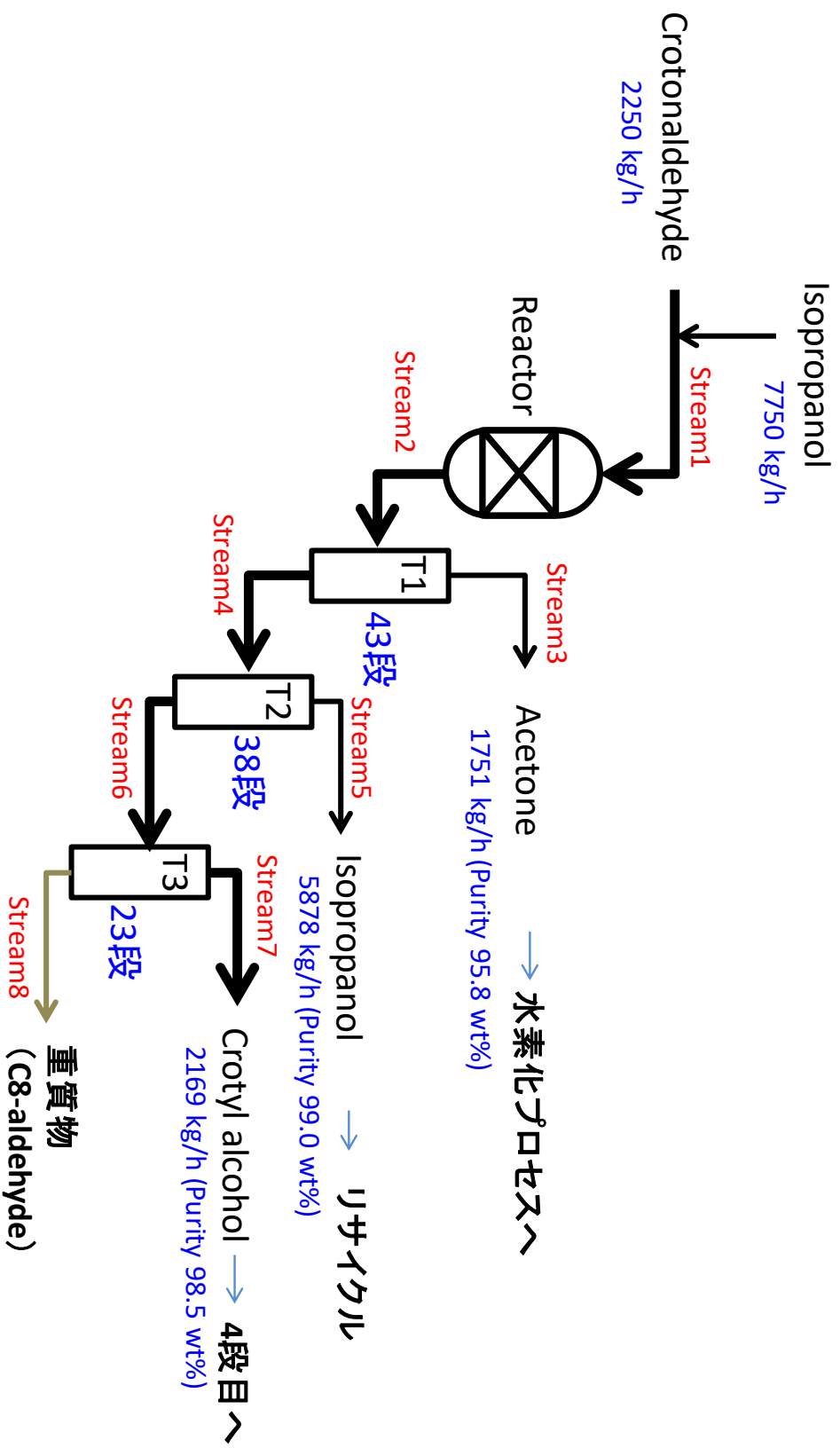


Fig. 5.3.3.2 Process flow scheme of crotyl alcohol production

Table 5.3.3.3 Stream data of crotyl alcohol production (3<sup>rd</sup> step)

Name	Stream1	Stream2	Stream3	Stream4	Stream5	Stream6	Stream7	Stream8
VapFrac	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T [C]	130.0	130.0	57.7	98.3	83.8	130.6	122.4	185.6
P [kPa]	1101.325	1101.325	105.00	150.00	105.00	130.00	105.00	150.00
<b>MassFlow/Composition</b>	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction
	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
<b>BUTENE</b>	0.000	0.001	0.003	5.96	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>ACETONE</b>	0.000	0.175	0.958	1750.43	0.000	1.75	0.000	0.000
<b>ISOPROPANOL</b>	0.775	0.594	0.032	5937.14	0.719	5877.77	0.990	5877.77
<b>n-BUTYRALDEHYDE</b>	0.000	0.001	0.001	1.85	0.001	5.98	0.001	5.98
<b>CROTONALDEHYDE</b>	0.225	0.005	0.000	45.00	0.006	45.00	0.008	44.57
<b>n-BUTANOL</b>	0.000	0.002	0.000	17.99	0.002	17.99	0.000	0.02
<b>CROTYL ALCOHOL</b>	0.000	0.218	0.000	2175.43	0.286	2175.43	0.001	6.49
<b>C8H10O</b>	0.000	0.005	0.000	49.07	0.006	49.07	0.000	0.00
<b>WATER</b>	0.000	0.001	0.005	9.15	0.000	0.00	0.000	0.00
<b>Total</b>	1.00	1.00	1.00	1827.01	1.00	8172.99	1.00	5936.57
	10000.00	10000.00	1827.01	8172.99	1.00	2236.42	1.00	2201.16
								1.00
								35.26



反応後 (Stream2) はクロチルアルコール (2175 kg/h) とアセトン (1752 kg/h) が生成し、大部分の IPA (5937 kg/h) はそのまま未反応物として残る。反応後の混合物 (Stream2) は蒸留塔 T1 に導入され、まず最も沸点の低いアセトン (沸点 56 °C) が分離される。蒸留塔 T1 の仕様を 43 段とすることで純度 96.3%、1751 kg/h のアセトンを分離できることがわかった (Stream3)。蒸留塔 T1 におけるアセトンロスはずかに 0.10% である。このアセトン留分は続く水素化プロセスへと送られる。アセトン分離後の Stream4 は蒸留塔 T2 に導入され、IPA (沸点 83 °C) が分離される。蒸留塔 T2 の仕様を 38 段とすることで純度 99.0%、5878 kg/h の IPA が分離できることがわかった (Stream5)。また Stream5 には未反応のクロチルアルデヒドが 0.8 wt% (45 kg/h) 含まれるが、この留分はそのままリアクターにリサイクルされる想定である。

IPA 分離後の Stream6 は蒸留塔 T3 に導入され、この反応の目的物であるクロチルアルコール (沸点 121 °C) が分離される (Stream7)。蒸留塔 T3 の仕様を 23 段とすることで純度 98.5%、2169 kg/h のクロチルアルコールを得ることができた。反応後に生成したクロチルアルコール量 (2175 kg/h) と比較し、クロチルアルコールロスを 0.30% に抑制することができる見込みである。このクロチルアルコールは最終工程である 4 段目に送られる。またこの蒸留塔 T3 で 35kg/h の重質成分 (C8-アルデヒドを想定) が分離される。こちらは反応系にリサイクルすることはせず、燃料として使用する。

次に Stream3 で分離したアセトン水素化プロセスについて述べる。Fig. 5.3.3.3 にアセトン水素化プロセス工程を示す。

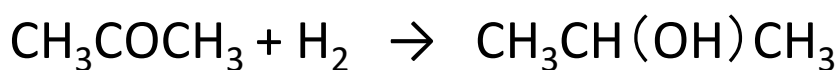
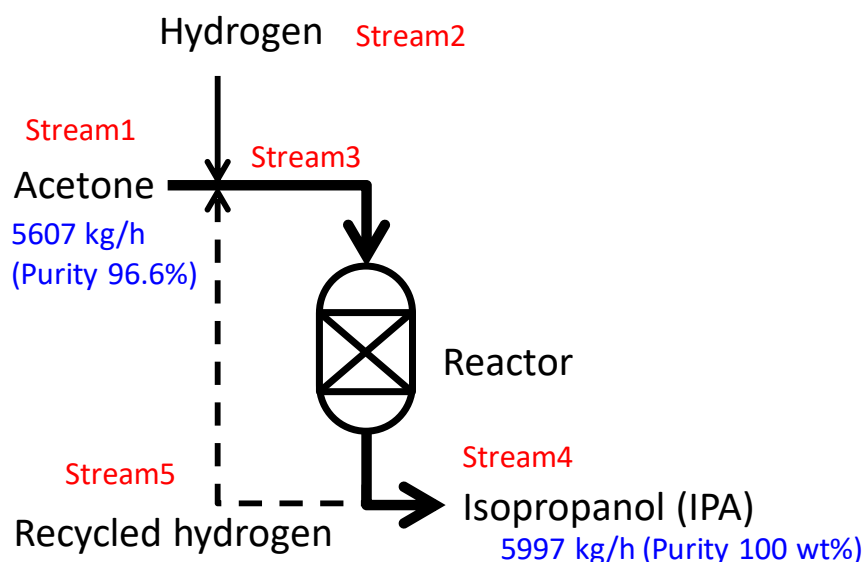


Fig. 5.3.3.3 Process flow scheme of acetone hydrogenation in 3rd step

第3章で説明した通り、IPA-アセトン-水素の反応系はケミカルヒートポンプなどで検討されており、ほぼ確立していると考えられる[5-4~5-6]。本検討では、アセトン水素化プロセスは転化率、IPA 選択率とも 100%で反応が進行すると仮定して計算を行った。Table 5.3.3.4 にアセトン水素化に関する Stream Data を示す。

Table 5.3.3.4 Stream data of acetone hydrogenation (3<sup>rd</sup> step)

Name	Stream1		Stream2		Stream3		Stream4		Stream5	
VapFrac	0.00		1.00				0.00		1.00	
T [C]	57.0		58.0		100.0		60.0		20.0	
P [kPa]	105.00		1200.00		1150.00		1100.00		1200.00	
<b>MassFlow/Composition</b>	Fraction	kg/h	Fraction	kg/h	Fraction	kg/h	Fraction	kg/h	Fraction	kg/h
HYDROGEN	0.000	0.00	1.000	193.35	0.047	287.82	0.000	0.00	1.000	94.48
ETHYLENE	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
<b>ACETONE</b>	<b>0.966</b>	<b>5607.01</b>	0.000	0.00	0.920	5607.01	0.000	0.00	0.000	0.00
<b>ISOPROPANOL</b>	0.034	197.06	0.000	0.00	0.032	197.06	<b>1.000</b>	<b>5997.41</b>	0.000	0.00
ACETALDEHYDE	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
Total	1.00	5804.07	1.00	193.35	1.00	6091.89	1.00	5997.41	1.00	94.48

3 段階プロセス (Fig. 5.3.3.2) の Stream3 組成を想定 (ただし不純物除く) し、96.6 wt% のアセトン、3.4 wt% の IPA を原料 (Stream1) とし、当量の水素 (Stream2)、反応後リサイクルされる水素 (Stream5) と混合、約 1.5 倍当量の水素と反応させ、100% の IPA (Stream4) が得られるとした。

#### 5.3.4 4 段階プロセス (クロチルアルコール⇒1,3-ブタジエン)

4 段階目はクロチルアルコールを脱水して、最終目的物の 1,3-ブタジエンを得るプロセスである。第 4 章での反応結果に基づき、考えられる反応を Fig. 5.3.4.1 に示す。図中、青字で示した化合物を副生物としてシミュレーションを行った。本シミュレーションに用いた反応前後の組成を Table 5.3.4.1 に示す。

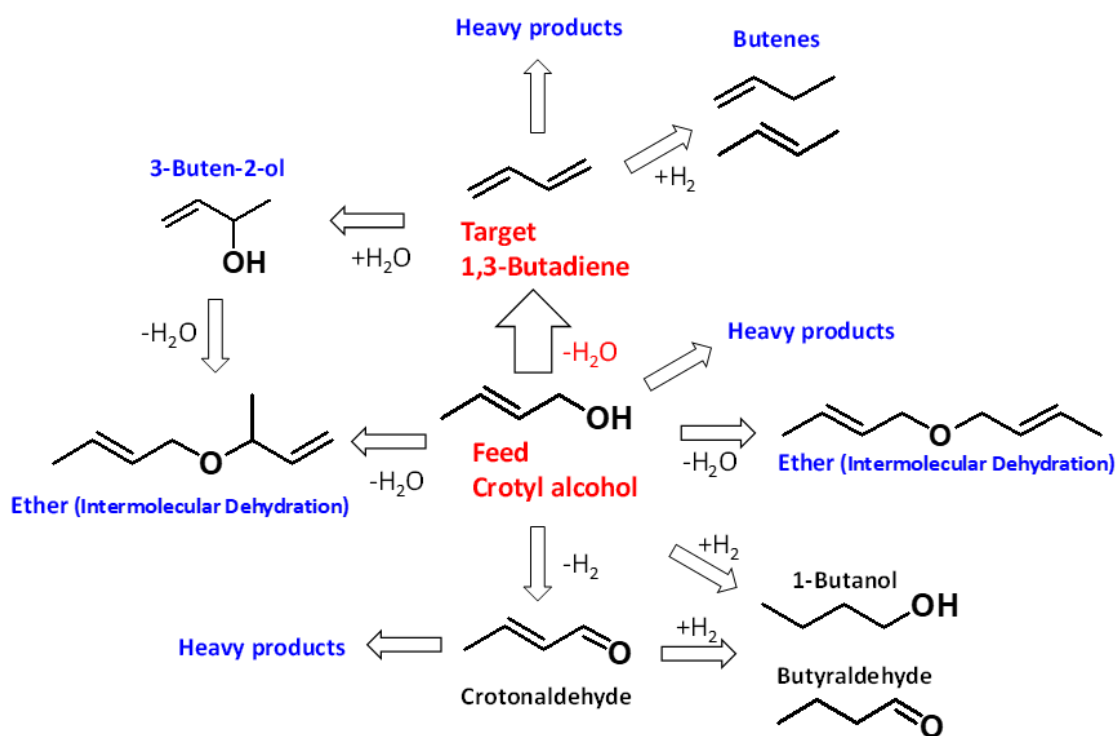


Fig. 5.3.4.1 Possible reaction routes and products in 4<sup>th</sup> step

反応はヘキサン 5 倍希釈 ( $n$ -ヘキサン/クロチルアルコール = 5/1 w/w) 条件とし、クロチルアルコールの転化率を 99%、ブタジエン選択率を 95%とした。また転化率が 99%と高いため、未反応クロチルアルコールのリサイクルを行わないこととした。副反応としては、ブテン、C8-エーテル、3-ブテン-2-オール、ブチルアルデヒド、および重質物として C8-aldehyde を想定した。Table 5.3.4.2 に想定される化合物の沸点を、Fig. 5.3.4.2 にクロチルアルコール脱水プロセスを示す。

Table 5.3.4.1 Fresh feed and reaction mixture compositions used for process simulation  
(4<sup>th</sup> step: crotyl alcohol dehydration)

	Fresh Feed	4段目反応器出口
	wt%	wt%
<b>n-HEXANE</b>	<b>83.33</b>	<b>83.33</b>
<b>1,3-BUTADIENE</b>	<b>0.00</b>	<b>11.76</b>
<b>BUTENES</b>	<b>0.00</b>	<b>0.11</b>
<b>C8-ETHER</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
<b>3-BUTEN-2-OL</b>	<b>0.00</b>	<b>0.09</b>
<b>n-BUTYRALDEHYDE</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>
<b>CROTYL ALCOHOL</b>	<b>16.67</b>	<b>0.17</b>
<b>C8H10O</b>	<b>0.00</b>	<b>0.48</b>
<b>WATER</b>	<b>0.00</b>	<b>4.06</b>
	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Table 5.3.4.2 Boiling point of possible compounds  
(4<sup>th</sup> step: crotyl alcohol dehydration)

	Bp. °C
Butenes	-6.3 ~ 3.7
1,3-Butadiene	-4.4
n-Hexane	68
1-Butanal	85
3-Buten-2-ol	97
Water	100
Crotyl alcohol	121
C8-Ether	141
C8-aldehyde	171

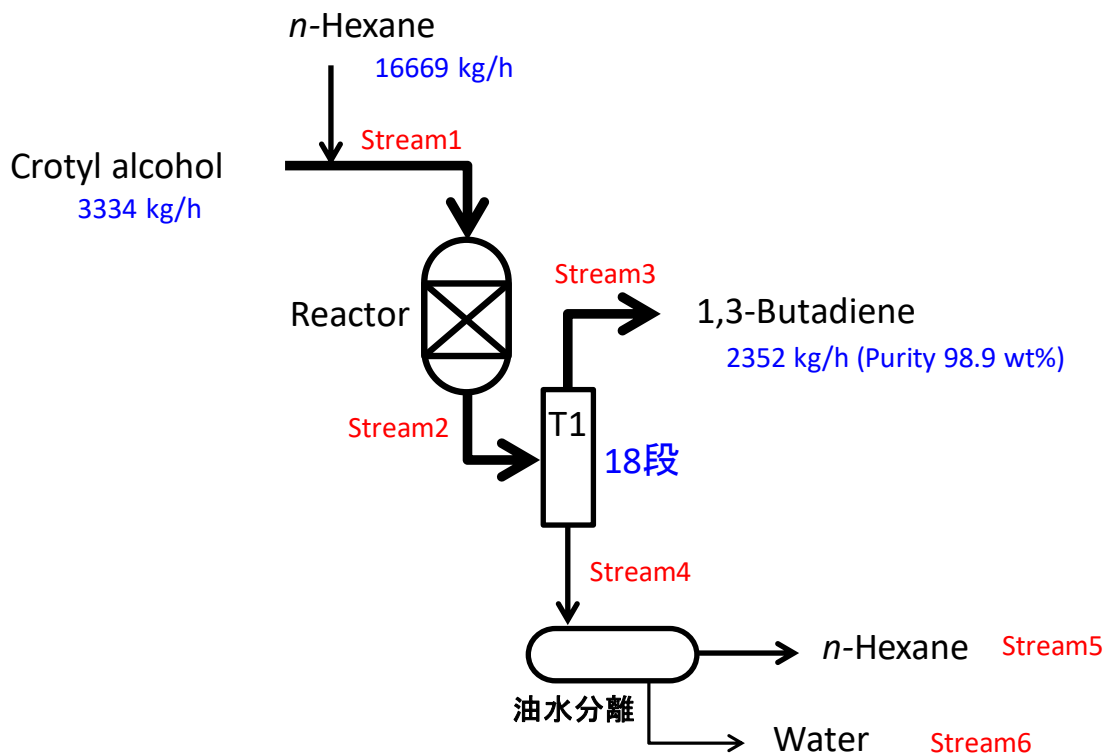


Fig. 5.3.4.2 Process flow scheme of crotyl alcohol dehydration in 4th step

蒸留塔 T1 1 本のみを設定し、ブタジエンおよび軽質成分（ブテン類）と *n*-ヘキサンおよび重質成分に分離し、最終目的物であるブタジエンを得るシンプルなプロセスとした。Table 5.3.4.3 にシミュレーションで得られた 4 段階プロセスの Stream Data を示す。

*n*-ヘキサンの 5 倍希釈したクロチルアルコール (3334 kg/h) を原料とし (Stream1)、得られた生成物 (Stream2) を蒸留塔 T1 にて分離する。ブタジエン (沸点 -4.4 °C) と *n*-ヘキサン (沸点 68 °C) が大きいため、分離は比較的簡単であり、T1 を 18 段とすることでほぼロスなく、反応で得られたブタジエンを回収できる (Stream3) ことがわかった。Stream3 で得られたブタジエンは 2352 kg/h、純度は 98.9% と計算された。このとき不純物はほぼブテン類 (0.10 wt%) であり、必要に応じ、精製を行う。T1 で蒸留後の *n*-ヘキサン (94.6%) を含む重質成分 (Stream4) については、油水分離することで水を除き、*n*-ヘキサンをリサイクルする (Stream5)。このとき *n*-ヘキサン純度は 99.1% であり、反応前と比較し、ロスを 0.03% に抑制できる見込みである。

Table 5.3.4.3 Stream data of butadiene production (4<sup>th</sup> step)

Name	Stream1	Stream2	Stream3	Stream4	Stream5	Stream6
VapFrac	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T [C]	200.0	200.0	26.6	95.3	95.3	95.3
P [kPa]	201.325	201.325	300.00	300.00	300.00	300.00
MassFlow/Composition	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction	Fraction
n-HEXANE	0.833	0.833	0.001	0.946	0.991	0.004
	16669.12	16669.12	1.93	16667.19	16663.95	3.24
1,3-BUTADIENE	0.000	0.118	0.989	0.000	0.000	0.000
	0.00	2351.60	2351.60	0.00	0.00	0.00
1-BUTENE	0.000	0.001	0.010	0.000	0.000	0.000
	0.00	22.89	22.89	0.00	0.00	0.00
C8-ETHER	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.00	0.22	0.00	0.22	0.22	0.00
3-BUTEN-2-OL	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004
	0.00	18.60	0.01	18.60	15.23	3.37
n-BUTYRALDEHYDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	0.00	0.05	0.00	0.05	0.04	0.00
GRUTYL ALCOHOL	0.167	0.002	0.000	0.002	0.002	0.008
	3333.82	33.34	0.00	33.34	27.04	6.30
C8H10O	0.000	0.005	0.000	0.005	0.006	0.000
	0.00	95.18	0.00	95.18	94.97	0.20
WATER	0.000	0.041	0.000	0.046	0.001	0.984
	0.00	811.95	0.34	811.61	10.18	801.44
Total	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	20002.95	20002.95	2376.76	17626.18	16811.63	814.55

### 5.3.5 4 段連結プロセスの構築

5.3.1~5.3.4で得られたプロセス検討結果をもとに4段連結の連続フロー製造プロセスの検討を行う。4段連結プロセスを検討するにあたり、次の点に留意した。これまでの検討と同様にプロセス収率向上のため、原料のロスを極力減らし、蒸留塔でしっかりと分離する方針を変えず、蒸留塔の仕様は5.3.1-5.3.4で定めたものとし、さらに原料リサイクル時の課題を明らかにするためリサイクル時に原料に混入してくる副生成物の影響を確認することとした。Fig. 5.3.5.1に各段でのリサイクルを含めた4段連結プロセス概要を、Table 5.3.5.1~5.3.5.4に4段連結プロセスとした場合の各段におけるStream Dataを示す。

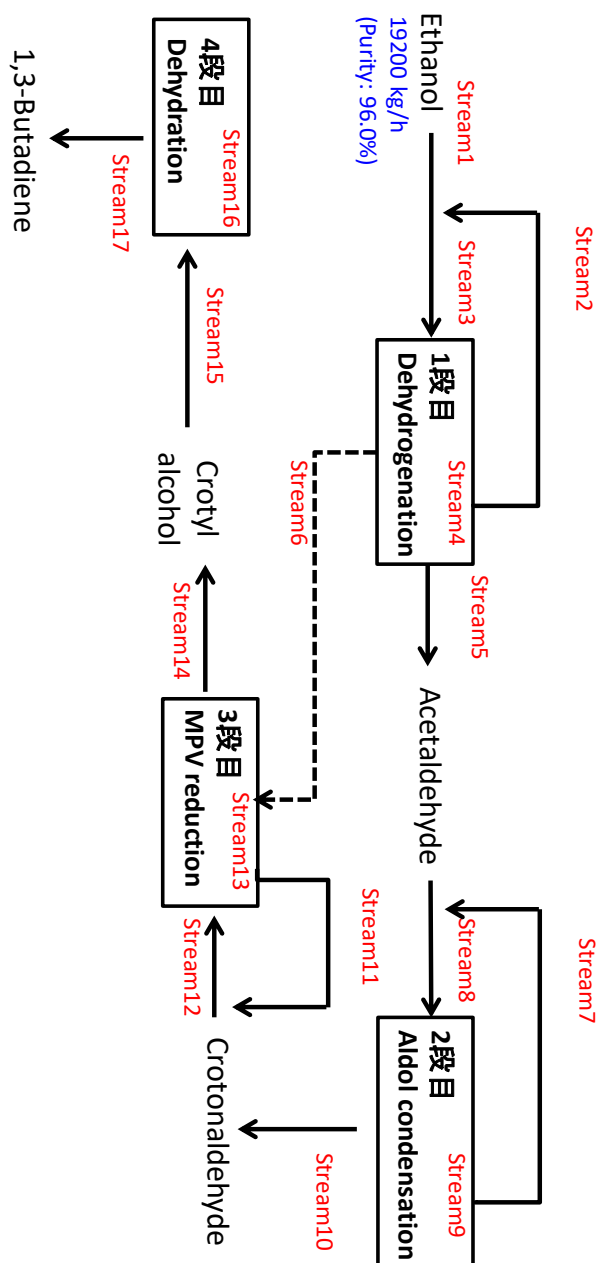


Fig. 5.3.5.1 Four-stage continuous process outline

Table 5.3.5.1 Stream data of continuous butadiene  
production from ethanol (1<sup>st</sup> step; Stream 1-6)

	1段目原料	リサイクル	1段目反応前	1段目反応後	2段目原料	3段目用水素
Name	Stream1	Stream2	Stream3	Stream4	Stream5	Stream6
T [C]	20.0	73.9	350.0	350.0	108.0	-90.0
P [kPa]	101.33	105.00	235.00	185.00	1250.00	1200.00
Mass Flow [kg/h]	20000.00	34531.00	54531.00	54531.00	17276.29	801.53
<b>Mass Fraction [Fraction]</b>						
HYDROGEN	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.978
ETHYLENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.021
ACETALDEHYDE	0.000	0.001	0.000	0.308	0.972	0.001
DIETHYL ETHER	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
n-BUTYRALDEHYDE	0.000	0.149	0.094	0.100	0.010	0.000
ETHYL ACETATE	0.000	0.254	0.161	0.169	0.013	0.000
ETHANOL	0.960	0.515	0.678	0.339	0.001	0.000
METHYL ETHYL KETONE	0.000	0.027	0.017	0.018	0.001	0.000
WATER	0.040	0.055	0.049	0.051	0.003	0.000
CROTONALDEHYDE	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
CROTYL ALCOHOL	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
C8H10O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>MassFlows [kg/h]</b>						
HYDROGEN	0.00	0.00	0.00	784.00	0.00	784.00
ETHYLENE	0.00	0.00	0.00	16.70	0.02	16.68
ACETALDEHYDE	0.00	17.82	17.82	16802.29	16784.68	0.85
DIETHYL ETHER	0.00	0.00	0.00	8.23	8.23	0.00
n-BUTYRALDEHYDE	0.00	5132.25	5132.25	5439.76	178.79	0.00
ETHYL ACETATE	0.00	8759.01	8759.01	9198.04	221.38	0.00
ETHANOL	19200.00	17781.11	36981.11	18490.55	19.14	0.00
METHYL ETHYL KETONE	0.00	934.89	934.89	967.33	9.55	0.00
WATER	800.00	1884.24	2684.24	2756.08	54.49	0.00
CROTONALDEHYDE	0.00	21.20	21.20	21.72	0.00	0.00
CROTYL ALCOHOL	0.00	0.48	0.48	41.00	0.00	0.00
C8H10O	0.00	0.02	0.02	5.31	0.00	0.00



Table 5.3.5.2 Stream data of continuous butadiene production from ethanol (2<sup>nd</sup> step; Stream 7-10)

	リサイクル	2段目反応前	2段目反応後	3段目原料
	Stream7	Stream8	Stream9	Stream10
T [C]	20.4	50.0	100.0	101.3
P [kPa]	105.00	500.00	170.00	105.00
Mass Flow [kg/h]	25167.62	42443.89	43596.57	13158.64
<b>Mass Fraction [Fraction]</b>				
ACETALDEHYDE	0.667	0.791	0.385	0.001
DIETHYL ETHER	0.333	0.197	0.192	0.001
n-BUTYRALDEHYDE	0.000	0.004	0.004	0.014
ETHYL ACETATE	0.000	0.005	0.005	0.017
ETHANOL	0.000	0.000	0.000	0.001
METHYL ETHYL KETONE	0.000	0.000	0.000	0.001
WATER	0.000	0.001	0.106	0.003
CROTONALDEHYDE	0.000	0.000	0.291	0.962
ACETIC ACID	0.000	0.000	0.001	0.000
CROTYL ALCOHOL	0.000	0.000	0.000	0.000
ACETALDOL	0.000	0.000	0.004	0.000
C8H10O	0.000	0.000	0.011	0.000
SODIUM HYDROXIDE	0.000	0.000	0.001	0.000
	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>MassFlows [kg/h]</b>				
ACETALDEHYDE	16781.79	33566.47	16798.68	16.80
DIETHYL ETHER	8371.24	8379.48	8379.48	8.33
n-BUTYRALDEHYDE	2.07	180.86	180.86	178.78
ETHYL ACETATE	1.04	222.42	222.41	221.38
ETHANOL	0.13	19.27	19.27	19.14
METHYL ETHYL KETONE	0.06	9.60	9.60	9.55
WATER	4.38	58.88	4604.07	41.66
CROTONALDEHYDE	6.90	6.91	12671.12	12663.00
ACETIC ACID	0.00	0.00	48.47	0.00
CROTYL ALCOHOL	0.00	0.00	0.00	0.00
ACETALDOL	0.01	0.01	167.68	0.00
C8H10O	0.00	0.00	464.93	0.00
SODIUM HYDROXIDE	0.00	0.00	30.00	0.00

Table 5.3.5.3 Stream data of continuous butadiene production from ethanol (3<sup>rd</sup> step; Stream 11-14)

	リサイクル	3段目反応前	3段目反応後	4段目原料
	Stream11	Stream12	Stream13	Stream14
T [C]	56.5	130.0	130.0	130.7
P [kPa]	105.00	1101.33	1101.33	130.00
Mass Flow [kg/h]	64863.00	201014.48	201014.48	12281.90
<b>Mass Fraction [Fraction]</b>				
HYDROGEN	0.000	0.000	0.000	0.000
1-BUTENE	0.000	0.000	0.000	0.000
ACETALDEHYDE	0.000	0.000	0.000	0.000
DIETHYL ETHER	0.002	0.001	0.001	0.000
ACETONE	0.004	0.001	0.054	0.000
n-BUTYRALDEHYDE	0.189	0.062	0.064	0.000
ETHYL ACETATE	0.222	0.073	0.073	0.000
ETHANOL	0.047	0.015	0.015	0.000
METHYL ETHYL KETONE	0.012	0.004	0.004	0.000
ISOPROPANOL	0.493	0.771	0.716	0.000
WATER	0.027	0.009	0.009	0.000
CROTONALDEHYDE	0.004	0.064	0.001	0.000
n-BUTANOL	0.000	0.000	0.000	0.000
CROTYL ALCOHOL	0.001	0.000	0.061	0.993
C8H10O	0.000	0.000	0.001	0.006
	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>MassFlows [kg/h]</b>				
HYDROGEN	1.42	1.42	1.42	0.00
1-BUTENE	8.82	8.82	17.03	0.00
ACETALDEHYDE	16.20	33.00	33.00	0.00
DIETHYL ETHER	103.10	111.43	111.43	0.00
ACETONE	250.95	250.95	10952.99	0.00
n-BUTYRALDEHYDE	12238.49	12417.28	12858.13	0.00
ETHYL ACETATE	14383.60	14604.98	14604.98	0.00
ETHANOL	3045.94	3065.08	3065.08	0.00
METHYL ETHYL KETONE	752.77	762.32	762.32	0.00
ISOPROPANOL	32002.26	154995.09	143924.02	0.03
WATER	1770.87	1812.52	1887.48	0.00
CROTONALDEHYDE	253.26	12916.26	258.33	0.42
n-BUTANOL	0.00	0.00	23.82	1.80
CROTYL ALCOHOL	35.34	35.34	12238.41	12201.90
C8H10O	0.00	0.00	276.06	77.75

Table 5.3.5.4 Stream data of continuous butadiene production from ethanol (4<sup>th</sup> step; Stream 15-17)

	ヘキサン追加	4段目反応後	Butadiene
	Stream15	Stream16	Stream17
T [C]	200.0	200.0	26.6
P [kPa]	340.00	340.00	300.00
Mass Flow [kg/h]	73291.38	73291.38	8698.17
<b>Mass Fraction [Fraction]</b>			
1-BUTENE	0.000	0.001	0.010
1,3-BUTADIENE	0.000	0.117	0.989
DIETHYL ETHER	0.000	0.000	0.000
n-HEXANE	0.832	0.832	0.001
n-BUTYRALDEHYDE	0.000	0.000	0.000
1-buten-3-ol	0.000	0.001	0.000
WATER	0.000	0.041	0.000
CROTONALDEHYDE	0.000	0.000	0.000
n-BUTANOL	0.000	0.000	0.000
CROTYL ALCOHOL	0.166	0.002	0.000
C8H10O	0.001	0.006	0.000
	1.000	1.000	1.000
<b>MassFlows [kg/h]</b>			
1-BUTENE	0.00	83.78	83.78
1,3-BUTADIENE	0.00	8606.92	8606.06
DIETHYL ETHER	0.00	0.81	0.00
n-HEXANE	61009.51	61009.51	7.06
n-BUTYRALDEHYDE	0.00	0.18	0.00
3-buten-2-ol	0.00	68.09	0.02
WATER	0.00	2971.76	1.24
CROTONALDEHYDE	0.42	0.42	0.00
n-BUTANOL	1.80	1.80	0.00
CROTYL ALCOHOL	12201.90	122.02	0.00
C8H10O	77.75	426.10	0.00

Table 5.3.5.1 (1 段目) より、エタノールは 19200 kg/h (水 800kg/h) にて供給され (Stream1)、1 段目 (エタノール転化率は 50%、アセトアルデヒド選択率 95%) で生成したアセトアルデヒド (Stream4) が蒸留分離され、2 段目に 16785 kg/h、純度 97.2% (Stream5) にて送られる。一方、蒸留分離後の未反応エタノール (Stream2) は 1 段目入口にリサイクルされ、原料エタノール (Stream1) と混合され、Stream3 として 1 段目に導入される。ここで Stream2 におけるリサイクルされたエタノール純度は 51.5% と低い。これは副生した *n*-ブチルアルデヒド (沸点 85 °C) やエチルアセテート (沸点 77 °C) がエタノール (沸点 78 °C) に近い沸点を持つため、リサイクル時に濃縮されることによる。

1 段目で得られた Stream5 が 2 段目の原料となる。Table 5.3.5.2 (2 段目) より、2 段目の反応前組成は Stream5 とリサイクル成分の Stream7 を混合したものとなる。このとき 2 段目反応前 (Stream8) のアセトアルデヒドは 33566 kg/h、純度 79.1% となっている。これは Stream7 のリサイクル成分 (未反応アセトアルデヒド + 副生物) が加わり、全体の流量が増加し、純度が低下したためである。ここでアセトアルデヒド転化率を 50%、クロトンアルデヒド選択率を 94 Cmol%、アセトアルドール選択率を 1 Cmol%、C8-aldehyde 選択率を 4 Cmol% とすると、蒸留分離後で 3 段目に供給される原料はクロトンアルデヒド 12663 kg/h、純度 96.2% と計算された (Stream10)。一方、リサイクル成分である Stream7 では 33 wt% ものジエチルエーテルが含まれている。2 段目反応ではジエチルエーテルの副生は想定していないので、これは 2 段目原料 (Stream5) にわずかに含まれていたジエチルエーテル (0.048 wt%) が原因と思われる。ジエチルエーテルは沸点 35 °C と低く、2 段目反応後にリサイクルされるアセトアルデヒド (沸点 20 °C) との分離が十分でなく、リサイクル時に蓄積され、Stream7 にて高濃度になったものと思われる。

Table 5.3.5.3 (3 段目) より、反応前 (IPA 追加後) の Stream12 では加えた IPA 量をクロトンアルデヒド (12916 kg/h) の 14 倍 mol とし、第 3 章での反応条件に合わせた形でシミュレーションを行った。このとき第 3 章での反応結果に合わせ、クロトンアルデヒド転化率を 98%、クロチルアルコール選択率を 94% とした。クロトンアルデヒドのリサイクル (Stream11) 成分では副生物であるブチルアルデヒドやエチルアセテートの蓄積が観測される。反応、蒸留分離後では 12201 kg/h、純度 99.3% のクロチルアルコールが得られると計算された (Stream14)。

Table 5.3.5.4 (4 段目) ではヘキサンを追加 (クロチルアルコールの 5 倍重量) し、原料とし (Stream15)、リサイクルなしでクロチルアルコール転化率を 99%、ブタジエン選択率を 95% としてシミュレーションを実施した。反応、蒸留分離後、8606 kg/h、純度 98.9% のブタジエンが得られると計算された (Stream17)。Fig. 5.3.5.2 にシミュレーションにより得られた情報をまとめて示す。この結果より、原料エタノール 19200 kg/h から上記のブタジエンが製造できる計算となり、その収率は 76.4% であり、目標のプロセス収率 75% 以上を達成することができた。

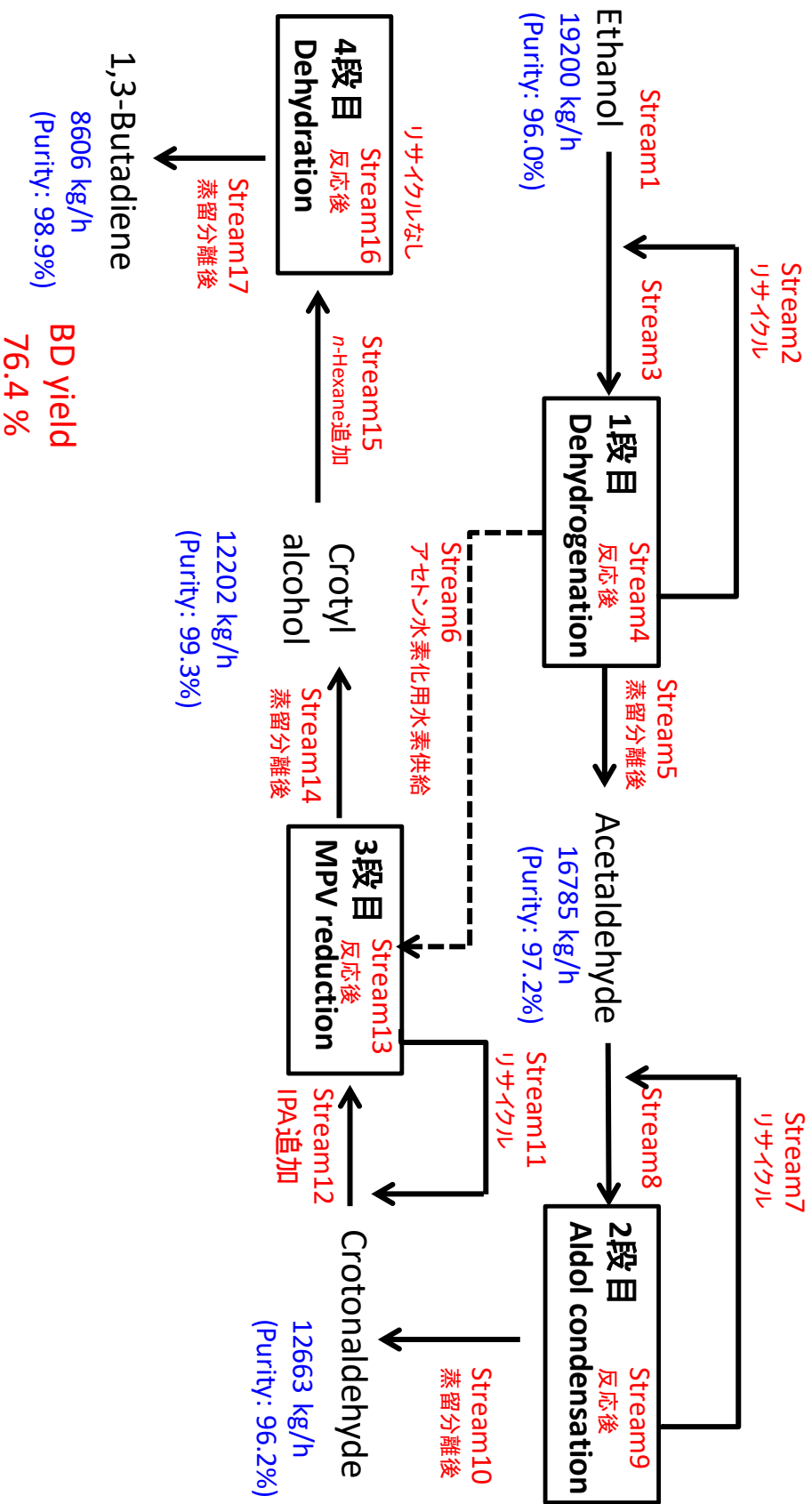


Fig. 5.3.5.2 Details of four-stage continuous process

VMG Sim™では、プロセス計算だけでなく、目的物製造に必要な用役の試算も可能である。今回検討した4段連結プロセスの用役試算結果をTable 5.3.5.5に示す。

Table 5.3.5.5 Calculated results of required utility

	1段目	2段目	3段目 含水素化	4段目	合計
スチーム MW	31	17	53	13	114
電力 kWh	5223	10	108	11	5352

Table 5.3.5.5より、プロセス全体で必要なスチーム量は114 MWであり、電力は5352 kWhであることがわかった。中でも電力は大部分の5223 kWhが1段目によるものである。これはアセトアルデヒドと水素を分離回収するために高圧と低温が必要（水素が主成分となる蒸留塔の塔頂部のコンデンサーで-90 °C、1200 kPaの条件）であり、ここではコンプレッサーによる昇圧、冷凍機からのブライン液を用いた冷却による分離を行ったため、結果として使用電力が増大する結果となった。

#### 5.4 まとめと課題

各段の反応結果（2段目除く）をもとに4段反応を連結した連続フロープロセスを構築した。各段の反応選択率を上げ、未反応原料のリサイクルを行うことで、4段を連結したプロセスについてもシミュレーション上、高いブタジエン収率（76.4%）が得られることがわかった。一方、構築した4段連結プロセスは、現時点では「つなげてみただけ」というレベルであり、まだまだ改良が必要で、多くの課題が残っている。

1段目のアセトアルデヒド製造では、前述の通り、水素を分離するためのコンプレッサーと冷凍機により、使用電力が増大、ブタジエン製造コストを引き上げる結果となっている。得られる水素やアセトアルデヒド純度を下げることで、コンプレッサーや冷凍機の負荷低減、膜分離など他の分離方法の検討などが必要であろう。また触媒の耐久性、触媒再生の必要性、方法など検討課題が残っている。

2段目のクロトンアルデヒド製造については、実験結果を持ち合わせていないために副生物についての情報が不十分であり、プロセスの最適化という点で課題が残っている。NaOHによるアセトアルドール生成（50 °C）、脱水によるクロトンアルデヒド生成（100 °C）

をひとつの反応器で行う想定であるが、転化率が 50%程度であることを考えると、反応器を 2 段とし、未反応のアセトアルデヒドをあらかじめ分割してから、脱水工程に進んだ方が副反応の影響を低減できる可能性がある。NaOH を酢酸で中和し、油水分離という工程を想定しているが、この分離方法が十分なのかどうか別途検討が必要である。

3 段目のクロチルアルコール製造は 4 段反応の中で最も実用プロセスに近づいていると思われる。触媒の耐久性が確認されているうえに触媒も安価なプレカーサーから調製可能であり、反応条件もマイルドである（第 3 章参照）。一方、高いクロチルアルコール選択率（94%）のためには、水素供給源である IPA を mol 比で原料の 14 倍も加えなければならず、IPA リサイクルにかかる用役、IPA ロス、アセトン水素化プロセス設置など製造コスト増大の懸念がある。アセトン水素化プロセスについても本検討では、転化率、選択率ともに 100% で進行すると仮定してシミュレーションを実施したが、実用検討時は確認が必要である。さらには水素供給源として IPA ではなく、エタノールさらには水素そのものを使えるとなお好ましい。1 段目反応で得られた水素がそのまま 3 段目に導入でき、選択的水素化を進めることができれば製造コストを大きく引き下げることができる。

4 段目のブタジエン製造は第 4 章で述べた通り、触媒再生プロセスの検討が必須である。反応時に生成する重質物として、シミュレーションでは C8-aldehyde を想定したが、実用プロセス検討時には、生成したブタジエン由来の重質物（コーク）の影響も考慮する必要がある。また今回のシミュレーションでは希釈剤として *n*-ヘキサンを用いたが、実プロセスでは生成物の分離を考えると、窒素あるいはメタンのような不活性なガスの使用が好ましい。窒素ならばガスで分離してリサイクル、メタンならば分離ガスを燃料として使用することも可能である。

4 段連結プロセスにおいても課題がある。リサイクル時の副生物の濃縮は用役費増大だけでなく、さらなる副反応進行につながる可能性があり、できるだけ抑制しなければならない。具体的には蒸留塔の数を増やす、段数を増やすといった対策が考えられるが、製造コスト増大の方向である。触媒のさらなる選択率向上の検討も必要である。またリサイクル時に混合される副生物が反応に及ぼす影響を別途確認する必要がある。このように今回、構築した 4 段連結プロセスは、今後のさらなるブラッシュアップにより、まだまだ性能向上させることができる。

## 第5章 参考文献

- [5-1] Virtual Materials Group 社の URL <https://virtualmaterials.com/>
- [5-2] 田中、野沢、アルドール縮合とその工業技術、有機合成化学 第33巻 第10号(1975)  
756
- [5-3] Encyclopedia of Chemical Processing and Design P.231-238
- [5-4] M. Xu, Y. Duan, F. Xin, H. Xiulan, X. Li, Appl. Therm. Eng. 2014, 71, 445.
- [5-5] L. M. Gandia, A. Diaz, M. Montes, J. Catal., 1995, 157, 461.
- [5-6] Y. Chung, J. Kim, Y. Yeo, H. K. Song, Energy, 1997, 22, 5, 525.



## 第 6 章

### 結論

## 第6章 結論

### 6.1 本研究のまとめ

本研究では、バイオエタノールを原料とした4段連続プロセスにより、環境にやさしい1,3-ブタジエンを高選択、高収率で製造する検討を行った。

第1章では、ブタジエンを取り巻く需給環境、すなわち自動車産業の伸びとともに需要増が見込まれるものの、シェールガス革命により、従来法でのブタジエン製造の競争力が低下し、ブタジエン目的製造法の開発が必要となることを説明した。さらに近年、環境対応技術が重視され、タイヤメーカーが材料のサステナブル化を推し進めている中でバイオブタジエンへの要望が高まっていること、バイオエタノールからのブタジエン製造に関する過去の商業実績から、最近の研究開発動向を概観した。

本研究では、エタノールからのブタジエン選択率80%を目標とし、反応を4段階に分割した4段法の検討を行う。エタノールからブタジエンを製造する方法として1段法、および2段法(アセトアルデヒドを経由)が報告されているが、4段階に分割した4段法の報告例はない。1段法、2段法ともブタジエン選択率が80%を超える結果がほとんど報告されていない(Fig. 1.6)以上、反応を4段階に分割して、各段階の選択率を高め、4段トータルで高選択率を目指すという方法も可能性がある。

4段階の1段目はエタノールからのアセトアルデヒド製造、2段目はアセトアルデヒドからのクロトンアルデヒド製造(工業製造実績あり)、3段目はクロトンアルデヒドからのクロチルアルコール製造、4段目はクロチルアルコールからのブタジエン製造である。4段それぞれの反応(工業製造実績のある2段目を除く)における目標選択率を95%とし、トータルのブタジエン選択率80%達成を目標とした。さらに4段連続プロセスを構築し、プロセスシミュレーションを行い、反応物のリサイクルを含めたトータルのブタジエン収率75%を目標とした検討を行うこととした。

第2章では、4段階の1段目、バイオエタノールからのアセトアルデヒド製造検討を行った。従来のCuCr系触媒を代替する、環境対応の非Cr系触媒の開発を目的とした。触媒担体として容易におよび大量に入手可能なカルシウムシリケートを用い、CuO-CaO-SiO<sub>2</sub>触媒の検討を行い、40 wt%以上のCuOを含む触媒を高温、高SV条件で使用することにより、目標としていたアセトアルデヒド選択率95%を達成することができた。副反応として、エーテル、アセトアルドール誘導体、ヘミアセタール誘導体の生成が認められた。これらは触媒上の酸点により進行する反応であり、酸点はカルシウムシリケート由来であると考えられた。CuOの担持量を40 wt%以上にするにより、カルシウムシリケートの酸量が減少した。その結果として、酸点による副反応を抑制することに成功し、高いアセトアルデヒド選択率を達成することができた。さらに触媒耐久性試験においては、エタノール転化率40%、アセトアルデヒド選択率95%を20 h維持し、劣化が見られないことを確認した。

第3章では、4段階の3段目、クロトンアルデヒドからのクロチルアルコール製造検討を

行った。クロトンアルデヒドからクロチルアルコールを得るためには、C=C結合を残し、C=O結合のみ選択的に水素化する必要がある。この反応にはIPAを水素ドナーとしたMPV還元が有効であると考え、ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒の適用を検討した。ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は、容易および大量に入手可能な担体および前駆体から調製でき、Zr担持量5wt%、焼成温度500℃が最適であることを明らかにした。XPS測定による結合エネルギーの増大からZr-O-Si結合の生成が示唆され、BAT法によりZrO<sub>2</sub>の分散度を評価した。結合エネルギーの変化すなわちZr-O-Si結合の生成とZrO<sub>2</sub>分散度は相関が認められ、XPS測定による結合エネルギーの増大がZr-O-Si結合数の増加、そして触媒活性向上につながるということがわかった。

液相における長期耐久試験を実施、2,200h超に亘り、クロチルアルコールを安定に製造できることを示した。クロチルアルコール選択率については、IPA/クロトンアルデヒド=18mol/mol条件で目標である95%を達成した。一方、工業生産時は使用IPAを削減した方が経済的に有利であることから、連続プロセス構築時はIPA/クロトンアルデヒド=14mol/mol条件、転化率98%、選択率94%を採用することとした。

第4章では、4段階の4段階目、クロチルアルコールから最終目的物である1,3-ブタジエンを得る検討を行った。脱水反応は酸で進行するため、市販の固体酸から最適な触媒を選定、低SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比(11以下)かつシラノール基が少なく、疎水性(Q<sup>4</sup>の割合が50%以上)のシリカアルミナが適していることを見出した。*n*-ヘキサン希釈条件を最適化することでブタジエン選択率95%以上を達成することができた。

一方、この反応では触媒活性の低下が必ず観測される。活性低下の原因は、従来コークと考えられていたが、150~200℃の乾燥処理で触媒活性が回復すること、活性低下とともに3-ブテン-2-オール(クロチルアルコールの脱水と水和で生成)が生成することから、170~200℃という低温反応では、活性低下原因はコークというより水の影響が大きいことを明らかにした。

反応前後のシリカアルミナのH<sub>2</sub>O-TPD-MS測定の結果、反応後の水脱離ピークが高温側にシフトすることがわかった。この事実により<sup>29</sup>Si MAS NMRと<sup>27</sup>Al MAS NMR測定結果を加え、反応後の水脱離ピークの高温シフトはシリカアルミナのアルミナリッチ領域の6配位Al-O-Alの加水分解が進んだためと考察した。その加水分解物の表面に反応で生成した水が吸着し、触媒表面の親水性が増し、クロチルアルコールの吸着が阻害された結果、触媒活性が低下したのではないかと推測した。

第5章では、4段階連続プロセス構築検討を行った。第2章から第4章で得られた反応結果と工業的製造実績のある2段階目(アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒド製造)の反応成績(文献情報)をベースに4段階反応を連結した連続フロープロセスを構築した。まず4段階それぞれについてのプロセスフローを考え、反応後の分離工程において生成物や原料のロスを極力減らす方針でプロセスシミュレーションを実施し、蒸留塔の数や段数など分離工程の仕様を定めた。次いで4段階を連結し、未反応原料のリサイクルを含む4段階連続プロセスのシミュレーションを実施、ブタジエンのプロセス収率は76.4%となり、目

標の 75%を達成できた。

## 6.2 今後の課題と展開

第2章から第5章で得られた結果をもとに各章における今後の課題と展開について述べる。

第2章では、CuO-CaO-SiO<sub>2</sub>触媒にて、エタノールから選択率 95%でアセトアルデヒドを得ることができたが、触媒の耐久性は 20 h 程度しか確認できておらず、実製造を考えた場合、長期の耐久性確認が必要である。触媒の劣化が認められる場合は、触媒の再生検討も必要となる。工業製造に向け、触媒の大量製造や成形方法の検討も課題である。エタノールからのアセトアルデヒド合成以外にも CuCr 触媒は用いられている。さらに環境にやさしい非 Cr 系触媒として、CuCr 触媒代替を用いる酢酸エチル製造など他の反応への適用が十分可能であり更なる展開が期待できる。

第3章では、MPV還元によるクロトンアルデヒドからクロチルアルコール製造を行った。最適化された ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は液相での MPV 還元にて 2,200 h を超える長期耐久性能が確認されており、高強度なシリカ担体も容易に入手可能であることから、この反応を工業的に実施する場合の課題は触媒の大量製造検討くらいでその難易度も低いと思われる。今回はクロトンアルデヒドのみの検討であったが、本触媒は他のアルデヒドやケトンに適用可能と思われる。特に医薬品や農薬、香料などの中間体となり得るさまざまな不飽和アルコールを製造するため、対応する不飽和アルデヒドや不飽和ケトンへの展開も十分可能であると考えられる。

一方、MPV 反応では、水素ドナーとして IPA などのアルコールが必要であり、経済性を考えると大きな課題である。特に IPA の使用量を現在の 14 mol 倍から削減することが望まれている。低 IPA 条件での選択性向上が課題である。さらにアルコールではなく、水素で直接水素化できれば対応するアルデヒドやケトンの再生が不要となり、経済的なメリットは大きい。

第4章では、市販の固体酸触媒を用いて、クロチルアルコールの脱水反応による 1,3-ブタジエン製造検討を行った。触媒の活性低下が大きな課題であり、乾燥処理で活性が回復することを示したが、実製造を目指す検討としては運転時間が短く、さらなる長期の耐久性試験が必須である。水が活性低下の主要因であると推測しているが、その一方でコーク生成も確認されており、運転時間が長くなればコーク劣化の影響も大きくなってくると思われる。また今回は希釈剤として *n*-ヘキサンを使用した。実プロセスでは窒素あるいはメタンのような不活性ガスを想定しているので、その検討も必要である。また本検討で選定されたシリカアルミナは他のアルコールの脱水反応にも適用可能と思われる。

第5章では、4段階連続プロセスの検討を行ったが、5.4でも述べたように実プロセス化を考えると課題は山積である。1段目では水素分離にコストがかかる点が課題、2段目は副生成物の詳細について見直す必要がある。3段目は IPA の再生とリサイクルにかかるコス

トが課題、4 段目はコークの影響含めた触媒再生プロセスの詳細検討が必要である。4 段階連続プロセスは多くの改良の余地があり、コスト、性能の両面からの性能向上が期待できる。

### 6.3 エタノールからのブタジエン製造～最近の研究紹介

本論文の最後にバイオエタノールを原料としたブタジエン製造につき、2016 年以降に発表された研究内容を紹介する。本論文の 4 段法は 2014 年度で触媒調製条件および反応条件の検討を終了し、その時点でブタジエン選択率 80%、ブタジエン収率 76%は世界最高レベルであった。しかしその後もエタノールからのブタジエン直接合成は活発な研究領域であり、さまざまな基礎研究結果が報告されている。

第 1 章の 1.3.4 の Fig. 1.6 に示した 2015 年以前の研究結果に 2016 年以降に発表された研究結果を重ねてプロット (□) したものを Fig. 6.3.1 に示す[6-1]。2016 年以降、高いブタジエン選択率が数多く報告されていることがわかる。

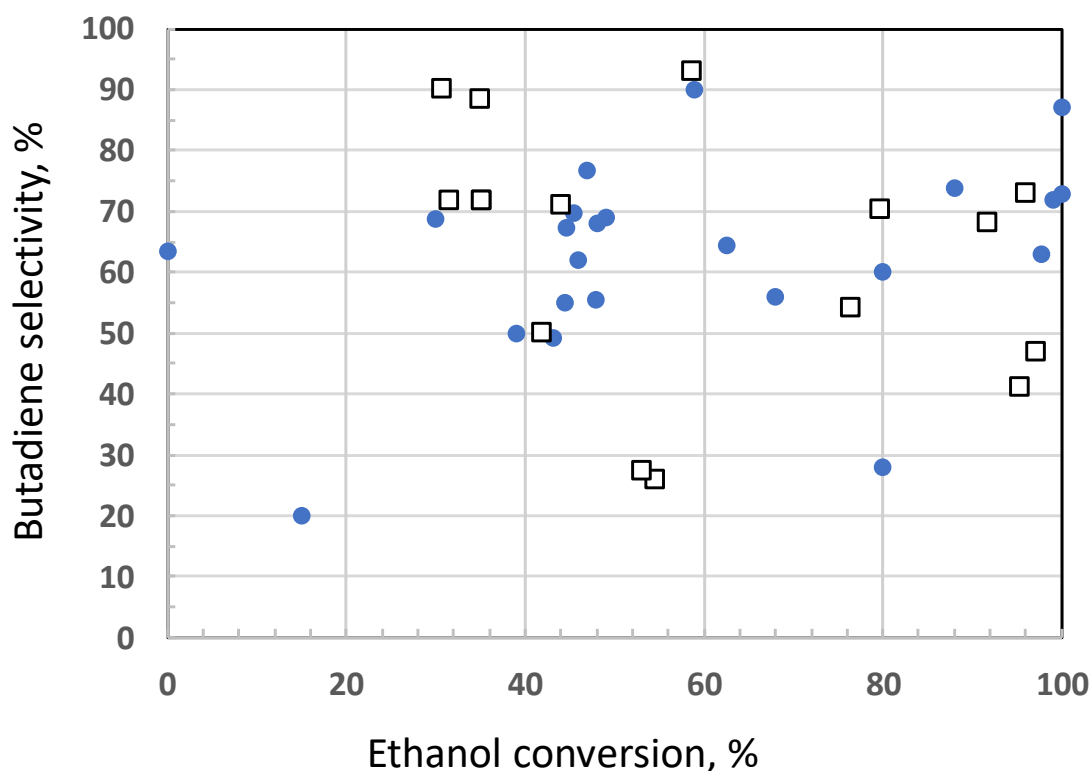


Fig. 6.3.1 Recent studies of one or two step method (2016～)

Gao らは 550 °C で焼成した 2 wt% ZrO<sub>2</sub>/Nano-SiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、エタノールとアセトアルデヒドの混合原料にて、320 °C、常圧、WHSV = 1.8 h<sup>-1</sup> 条件で転化率 58%、ブタジエン選択率 93% を報告している [6-2]。また Cheong らは、mesocellular siliceous foam (MCF) 上に Cu または ZrO<sub>2</sub> を分散させた触媒を用いて、2 段反応にてエタノール転化率 96%、ブタジエン選択率 73% を達成している [6-3]。Kyriienko らは、Ta-SiO<sub>2</sub>/Zeolite (TaSiBEA) 触媒を用いて、エタノール/アセトアルデヒド混合原料にて、転化率 30-45%、ブタジエン選択率 80-90% を報告している [6-4]。Klein らは、エタノールを原料とした 2 段反応で、2 段目触媒として Zeolite-β 系触媒にてブタジエン選択率 72% (転化率は 35%) を達成したと報告している [6-5]。一方、触媒の耐久性についてはほとんど述べられていない。

上記のように最近発表された多くの研究結果に共通するのが、原料をエタノールだけでなく、アセトアルデヒドとの混合物としているか、あるいはエタノール脱水素を経由する 2 段法としている点である。アセトアルデヒドとの混合原料の場合、エタノール脱水素工程が別に必要となることから、今後、新たに工業製造プロセスを考える場合、2 段法を想定した設計が適当と思われる。

本論文で述べた「バイオエタノールを原料とした、4 段階連続プロセスによる 1, 3-ブタジエン製造法の開発」において得られた触媒開発、プロセス設計の知見は 4 段法に限るものではなく、新たな 2 段法への展開も十分に可能と考える。

## 第6章 参考文献

- [6-1] H. Duan, Y. Yamada, S. Sato, *Chem Lett.* 2016, 45, 1036-1047.
- [6-2] M. Gao, H. Jiang, M. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 439, 1072-1078.
- [6-3] J. L. Cheong, Y. Shao, S. Tan, J. R. Sherman, X. Li, Y. Zhang, *ACS Sus. Chem. Eng.*, 2016, 4, 4887-4894.
- [6-4] P. I. Kyriienko, O. V. Larina, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk, M. Svitlana, S. Dzwigai, *Catal. Commun.*, 2016, 77, 123-126.
- [6-5] A. Klein, K. Keisers, R. Palkovits, *Appl. Catal. A*, 2016, 514, 192-202.

# 謝辞

本研究は、東京工業大学大学院博士後期課程に社会人として在籍（2015年10月～2018年9月）し、岡本昌樹准教授のご指導のもと、実施したものです。

第一に岡本昌樹先生に最大級の感謝の気持ちを表したいと思います。社会人博士課程の私を受け入れてくださったこと、研究室のゼミに参加させていただいたこと、お忙しいにもかかわらず、月に1回は打ち合わせの時間を取って下さり、丁寧にご指導くださったことなど、数え上げればきりがありません。研究者、教育者として優れているだけでなく、人間として素晴らしいひとで、岡本先生にご指導いただけたという事実だけでこの大学に在籍した甲斐があったと感じています。

化学環境専攻長の吉田尚弘教授にも感謝申し上げます。指導教官としてお世話になっただけでなく、研究が行き詰ったときに相談に乗っていただき、進むべき道を示してくださいました。また常に進捗を気にかけてくださいました。

お忙しい中、博士論文審査委員をつとめてくださった本倉健准教授、田巻孝敬准教授、横井俊之准教授、誠にありがとうございました。

追加実験の実施やゼミなどでお世話になった岡本研究室の学生みなさまにも御礼申し上げます。研究室の雰囲気がよいので、私もゼミの時間を楽しみにしていました。

化学環境専攻事務の遠藤さんにも大変お世話になりました。学位申請に関する質問に対し、内規に照らし合わせた上で素早く的確な回答をいただきました。

第2章では、触媒調製を担当してくださった堺化学工業株式会社の野島良一氏、中島彰夫氏には大変お世話になりました。

第3章では、神戸大学の西山覚教授、市橋祐一准教授、谷屋啓太助教に御礼申し上げます。特に谷屋先生には投稿論文作成時のディスカッションなど大変お世話になりました。

また本内容を博士論文として公開することを許可してくださった JXTG エネルギー株式会社の五十嵐仁一取締役常務、社会人博士課程に在籍する私を支えてくださった関浩幸氏、小出隆太郎氏、木村信啓氏に感謝いたします。さらに第4章で重要な役割を果たした一條竜也氏にも感謝いたします。

最後に家族、特に妻には多大なる迷惑をかけました。感謝の言葉しかありません。

2018年11月