

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	瀬川 敦司		指導教員 (主):	吉田 尚弘	
Student's Name			Academic Supervisor (main)		
			指導教員 (副):	岡本 昌樹	
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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 段法の検討を行った。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。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ため、反応を 4 段階に分割して、各段で選択率 95%、4 段トータルで 80%を目指すこととした。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ブタジエン収率 75%を目標とした。 第 2 章では、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、環境にやさしい非 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-SiO₂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 含有量を 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、酸点による副反応を抑制することに成功し、アセトアルデヒド選択率 95%を達成できた。触媒耐久性試験において、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、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。この反応にはイソプロパノール（IPA）を水素ドナーとした Meerwein-Ponndorf-Verley 還元が有効であると考え、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 触媒の適用を検討した。 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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 5 wt%、焼成温度 500 °C が最適であることを明らかにした。触媒の XPS 測定による結合エネルギー（すなわち Zr-O-Si 結合数）の変化から ZrO_2 の分散度を推定し、ベンズアルデヒドアンモニア滴定により ZrO_2 の触媒活性点の量を測定した。 ZrO_2 の分散度が高く、活性点の量が多いときに高活性であることを明らかにした。

さらに液相における長期耐久試験を実施、2,200 h 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=18 mol/mol 条件で目標である 95% を達成した。

第 4 章では、4 段目、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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比（11 以下）かつシラノール基が少なく、疎水性（ Q^4 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 °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 $\text{H}_2\text{O-TPD-MS}$ 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。この事実と ^{29}Si MAS NMR と ^{27}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すことにより、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と推測した。

第 5 章では、4 段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、未反応原料のリサイクルを含むプロセスシミュレーションを実施した。ブタジエンのプロセス収率は 76.4% となり、目標の 75% を達成できることがわかった。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学環境学	専攻	申請学位（専攻分野）：	博士	（工学）
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	瀬川 敦司		指導教員（主）：	吉田 尚弘	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員（副）：	岡本 昌樹	
			Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

1,3-Butadiene is an essential chemical that is mainly used to produce polymers for automobile tires. It is obtained as a byproduct from fractions resulting from the steam cracking of naphtha where ethylene is the main product. However, the increased usage of shale gas for ethylene production is expected to lead to the decrease of butadiene supply. On the other hand, the demand for bio-butadiene is increasing from the viewpoint of sustainability and environmental protection.

In this study, a four-step continuous butadiene production method from bioethanol was developed. The first step is acetaldehyde production from bioethanol, the second step is crotonaldehyde production from acetaldehyde, the third step is crotyl alcohol production from crotonaldehyde, and the fourth step is 1,3-butadiene production from crotyl alcohol.

At the first step, eco-friendly non-chromium catalysts for acetaldehyde production through bioethanol dehydrogenation were developed. They were consisting of copper and calcium silicate. The suppression of acid sites of the catalysts led to high acetaldehyde selectivity.

At the third step, $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts for Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of crotonaldehyde were developed and the long-term catalyst durability over 2,200 h was confirmed.

At the fourth step, optimal silica-alumina was selected from commercially available solid acid catalysts. It was found silica-alumina catalysts with few silanol groups and a low Si/Al ratio were preferable for crotyl alcohol dehydration. Furthermore, it was shown that the decrease of the catalytic activity was due to water adsorption and the activity was recovered by drying treatment.

Based on the results obtained from this study and the information on the existing production method for the second step, process simulation on four-step continuous butadiene production method was carried out. As a result, the butadiene yield of 76.4% was achieved, exceeding the target of 75%.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).