

2006年度 GSC賞 経済産業大臣賞

固体ヘテロポリ酸触媒によるグリーンプロセスの開発

Development of Green Chemical Processes Catalyzed by Solid Heteropolyacids

国立大学法人北海道大学大学院

独立行政法人製品評価技術基盤機構

昭和電工株式会社

奥原 敏夫

御園生 誠

中条 哲夫、内田 博、辻 勝行

ヘテロポリ酸触媒は、わが国が基礎研究と工業化研究をともに先導してきた、いわば『日本発の触媒』である。ヘテロポリ酸を液相で用いる酸触媒および酸化触媒反応、さらに固体触媒として用いる酸化触媒反応を利用した工業プロセスは既に存在するが、固体酸触媒として工業化した例はこれまでに存在しなかった。本研究成果は、固体ヘテロポリ酸触媒の基礎的理解に立脚し、緊密な産学連携による担持ヘテロポリ酸触媒に関する基礎・応用研究を展開して、「エチレンと酢酸からの酢酸エチル合成」及び「エチレンの直接酸化による酢酸合成」の2つの競争力のあるグリーンプロセスを完成させたものである。

1. 基礎・応用研究

固体ヘテロポリ酸触媒の基礎研究では御園生、奥原を中心とした大学の貢献が大きい。

1) 固体ヘテロポリ酸触媒の基本コンセプト (図1)

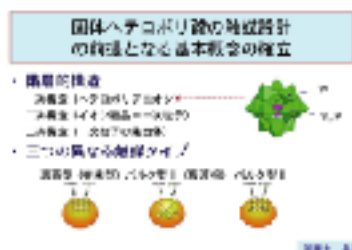


図1 固体ヘテロポリ酸に関する基盤研究の成果

ヘテロポリ酸が固体状態でもその分子性を維持し、1次、2次、3次構造からなる階層的構造を有すること、さらに触媒作用として表面型、擬液相型（バルク-I型、バルク-II型）の3種類があることを見出し触媒設計の必須概念を確立した。

2) 固体ヘテロポリ酸の高機能化

擬液相状態では、表面だけでなく固体内のプロトンが触媒作用を発現する特殊反応場として機能する。一方、プロトンをセシウムなどで部分中和すると、極めて高い触媒活性が発現することを見出し、多くの酸触媒反応に応用可能であることを示した。

3) 精密制御した担持ヘテロポリ酸触媒とその応用

化学的反応性の低いシリカ担体に薄層均一担持することで、高性能化（活性、選択性、安定性）を実現した。外表面に存在する酸とバルク内部にある酸量を別個に測定する手法も確立した。

2. 工業プロセスの大幅な改良

上記の基礎研究が刺激となり、昭和電工では工業触媒開発時にヘテロポリ酸を候補触媒として選択してその実用化に傾注してきた。工業化検討初期には期待した運転成績が得られず困難に直面したが、奥原、御園生らと緊密な協同研究体制を構築して、以下に示す環境負荷の小さい競争力あるプロセスとして完成させた。産学連携によるグリーンケミストリ

ーの好事例と言えよう。

1) 酢酸エチル合成

昭和電工は酢酸エチルのトップメーカーであり、エチレンと酢酸からの酢酸エチル合成反応を古くから検討してきた。1998年にインドネシアの関連会社にて年産5万トンの商業プラントを建設稼動した後、産学連携によりプロセス改善に取り組んだ。

第一世代触媒では、エチレン二量化によるブテン副生が原因で触媒が当初の期待より大幅に短命であることが判明し、触媒とプロセス両面から改良を実施した。触媒改良としては、担体の純度や細孔分布を考慮して最適な工業担体を選択した。ヘテロポリ酸の種類、担持手法も改良した。また、プロセス面でも運転条件（温度、原料組成比、循環ガスの管理）を緻密に制御し触媒劣化の進行を大幅に抑制した。上記に加え、種々の細かな改良も行い、以上の総合力で飛躍的に触媒寿命と生産性を向上させた（図2）。

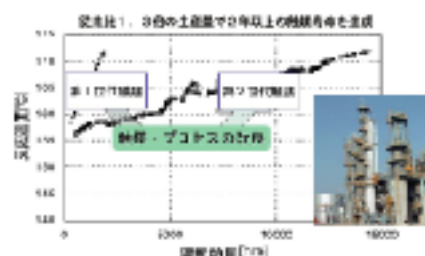


図2 酢酸エチル触媒・プロセス改良の効果

本プロセスのLCA評価はエステル化法よりも格段に優れている。

2) エチレンの直接酸化による酢酸合成

昭和電工が開発したエチレンの直接酸化による酢酸合成は、パラジウムとヘテロポリ酸を組み合わせた触媒を用いた独創的な合成プロセスである。1997年より年産10万トン規模の商業運転を大分で行い、上記の知見を応用展開した触媒改良等を実施して現在年産13万トンまで性能を向上させた。

(連絡先: Katsuyuki_Tsuji@sdk.co.jp)