

メソ多孔性担体を用いた固体酸触媒による テトラヒドロフランの重合プロセス

Catalytic polymerization process of THF by solid acid supported on meso-porous material

(株)三菱化学グループ科学技術研究センター 合成技術研究所・所長 瀬戸山 亨
Tohru Setoyama
General Manager, Chemical Laboratory,
Mitsubishi Chemical Science and Technology Research Center Corp.

従来、有機合成的な手法で生産していた化学品の市場が急拡大した場合、それまでのやり方では、副生物の量、反応器のスケール、コストといった観点で大量生産を実施するには様々な問題が発生し、効率的な触媒的な製造法が求められることがある。本稿ではその実例としてTHFの開環重合を固体触媒による連続プロセスによって触媒廃棄物を年換算で4,000トン以上削減した工業化事例を紹介する。

本技術は、弾性繊維の原料として近年急激に市場が拡大しているポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) の新しい製造法であり、メソ細孔を有する固体酸を用いて無水酢酸の存在下、テトラヒドロフラン (THF) を連続的重合する低環境負荷型の工業プロセスである。

従来、三菱化学ではPTMGはフルオロ硫酸 (FSO₃H) を用いた重合、加水分解、水酸化カルシウムによるFSO₃Hの中和工程よりなる回分反応プロセスで生産されていた。このプロセスでは、触媒の腐食性が高く、運転上の注意・安全対策を必要とする為、高級材質の反応器の使用、その定期的整備・交換が必要なことに加え、製品1トンあたり約150kgの含フッ素産業廃棄物の発生といった環境負荷の極めて大きい技術であった。新プロセスにおいては、ZrO₂-SiO₂という複合酸化物を用いて無水酢酸の存在下でTHFを連続的に開環重合する触媒をプロセス全体の基本に据えている。この場合、反応中間体のカチオン種が安定で、平衡的に有利なため大きな反応速度を得ることができ、コンパクトな流通式反応器で高生産性が実現できた。従来のFSO₃Hを用いた場合と同一規模で比較して40%近くの建設費削減が達成された。

さらに触媒廃棄物量については製品1トンあたり1kg以下まで低減できている。また活性の低下した抜き出し触媒は付着した有機物を燃焼すれば容易に再生できることが確認されている。これらによりほぼ触媒廃棄物を実質的のゼロ近くまで低減できてい

る。年産3万トンのプロセスにおいて4,500トンの産業廃棄物が発生しなくなった計算となる。

一般に、固体触媒は生成物と触媒の分離が容易であり工業触媒としては有利な点が多いとされるが、重合反応においては、固体触媒担体の細孔内部での生成物の拡散が阻害される為、活性部位の閉塞・失活が起り易く、実用化例は殆どない。本技術においては数平均分子量2,000程度の高分子が拡散するに十分なナノ細孔を有するシリカ担体に、所望の酸強度を有する固体酸を高分散均一担持することによって、触媒活性の逐次的低下を抑えつつ、分子量分布、副生環状オリゴマー量、製品色調といった品質の優れたPTMGの工業生産が可能となった。

以上のように本技術は、取り扱い性および廃棄物の視点で環境負荷の大きな触媒を、取り扱いの容易な固体触媒にすることにより廃棄物量を実質的にゼロにしつつ、高い生産性と高品質を同時に実現したグリーン・サステイナブルインダストリアルケミストリーの実例である。近年GSCはCO₂廃棄量の低減技術・高効率プロセスに注目が集まりがちだが、工業的には本技術のような視点でのGSCの具現化も同様に重要である。

メソ多孔体の研究は1990年代以降、国の内外において盛んに研究されているが、本技術は、特に高い生成物の拡散という視点でメソ多孔体の触媒担体としての有用性、可能性について強く示唆するものであり今後の発展が期待される。