

## 論文の内容の要旨

論文題目 新規固体酸塩基触媒の開発および気相反応による反応性モノマー新製法への応用

氏名 嶋崎 由治

### 緒言

1970年代から、新規固体触媒の開発により環境負荷の大きい旧プロセスを環境に優しい「グリーンプロセス」に転換することを目的とした研究が活発に行われてきた。特に、脱水反応を利用したプロセスにおいては、副原料を用いる量論反応が多く、古くから「グリーンプロセス」への転換が切望されてきたが、工業化可能な性能を有する触媒が見出せず、古典的製法が近年まで続けられてきた。

本研究は、有用な反応性モノマーを気相反応により従来とは異なる反応ルートで製造する方法およびそれに用いる新規触媒の開発を目的とした。主として、ヒドロキシエチル基含有化合物を反応性モノマーに転化する気相脱水反応について検討し、弱い酸点、弱い塩基点を併せ持つ触媒が高性能を発現することを見出し、新規プロセスを工業実証した。

### 1. 固体酸塩基触媒を用いるグリコールエーテル類の気相分子内脱水反応によるビニルエーテル類の新規製造方法の開発

$\text{Cs}_2\text{O}$  と  $\text{SiO}_2$  から成る触媒がグリコールエーテル類をビニルエーテル類に転化する気相脱水反応において高性能を示すことを見出した [Eq.1, Table 1]。これは、世界初の直接脱水法の例となった。触媒の作用機構をパルス法や昇温 IR 測定などにより検討し、触媒表面のシラノール基が重要な働きをしていると推察した [Fig. 1]。

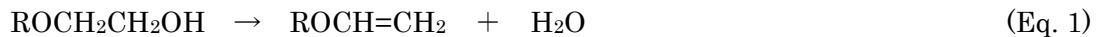
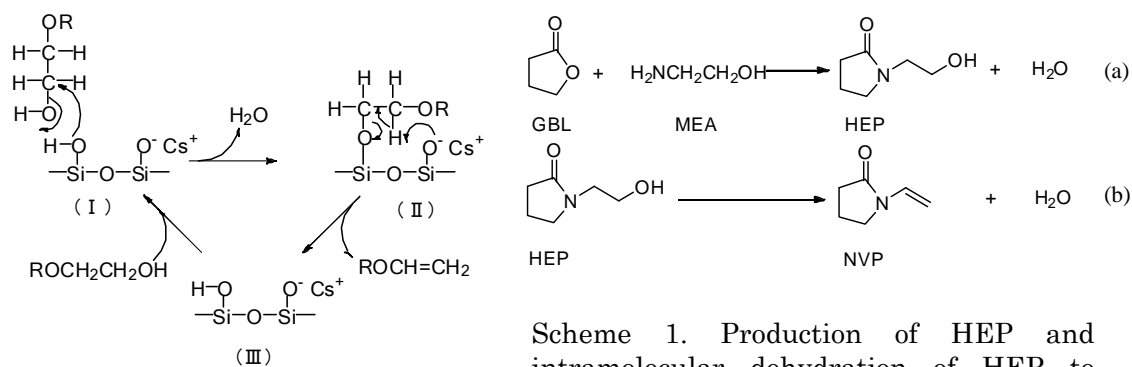


Table 1. Effect of alkali metals on the dehydration of EGE

Catalyst (molar ratio)	EGE Conversion (mol %)	EVE Selectivity (mol %)	AcH+EtOH Selectivity (mol %)
$\text{SiO}_2$	10.2	4.6	95.4
$\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1/20)	7.2	14.3	85.7
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1/20)	5.0	37.4	62.6
$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1/20)	28.5	82.4	17.6
$\text{Rb}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1/20)	41.5	85.8	14.2
$\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1/20)	72.5	84.4	15.6

Reaction conditions: EGE gas concentration, 5 vol % ( $\text{N}_2$  balance); GHSV, 1500  $\text{h}^{-1}$ ; reaction temp., 420 °C ( $\text{SiO}_2$  at 400 °C); catalyst, calcined at 500 °C for 2 h.



Scheme 1. Production of HEP and intramolecular dehydration of HEP to NVP.

Fig. 1. Proposed reaction mechanism.

2. γ-ブチロラクトンとモノエタノールアミンを原料とする、*N*-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの連続流通式製造プロセスの開発

次項の*N*-ビニルー2-ピロリドンの原料として*N*-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン(HEP)の工業化が必要となり、モノエタノールアミン(MEA)とγ-ブチロラクトンを出発原料とする連続製造法について検討した [Scheme 1-a]。H<sub>2</sub>O および MEA が反応系に共存することで収率が向上することを見出し、生産性に優れた連続製法を開発した。

3. 固体酸塩基触媒を用いる*N*-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンの気相分子内脱水反応による*N*-ビニルー2-ピロリドンの新規製造方法の開発

HEP の気相分子内脱水反応による NVP の製造方法および触媒について検討した [Scheme 1-b]。アルカリ金属酸化物と SiO<sub>2</sub> から成る触媒が極めて優れた性能を示すことを見出した [Table 2]。ベンチ実験、パイロット実験による反応および精製プロセスの最適化ならびに HEP 製造プロセスとの連結化検討を経て、2001 年に世界初の気相法 NVP 工業プラントが稼動した。また、触媒の作用機構をパルス反応や昇温 IR 測定などにより検討し、この反応においても触媒表面のシラノール基が重要な働きをしていると推察した。

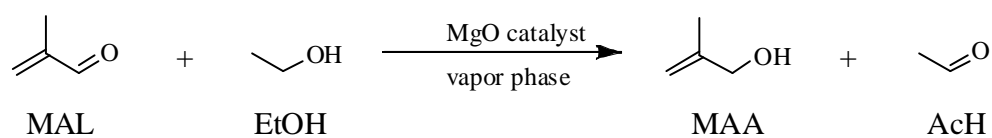
Table 2. Catalytic performances of alkali or alkaline earth metal oxide-added SiO<sub>2</sub> catalysts

Catalyst (molar ratio)	Reaction temp. (°C)	HEP conversion (mol %)	NVP selectivity (mol %)
SiO <sub>2</sub>	400	16.3	94.2
Li <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (1/20)	400	59.2	99.2
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (1/20)	370	57.0	98.7
K <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (1/20)	370	85.9	95.1
Rb <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (1/20)	370	89.8	94.2
Cs <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (1/20)	370	96.5	88.8
CaO/SiO <sub>2</sub> (1/10)	400	51.1	85.2
SrO/SiO <sub>2</sub> (1/10)	400	58.9	89.2
BaO/SiO <sub>2</sub> (1/10)	400	50.8	99.8

Reaction conditions; HEP gas concentration, 10 vol % (N<sub>2</sub> balance); GHSV, 2000 h<sup>-1</sup>; catalyst, calcined at 500 °C for 2 h.

#### 4. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系触媒を用いるメタクロレインとエタノールの気相水素移動反応によるメタリルアルコールの選択合成法の開発

メタクロレインとエタノールの気相水素移動反応によるメタリルアルコールの選択合成を検討し、MgO に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加すると MgO 単独よりも反応収率が向上することを見出した [Scheme 2, Table 3]。また、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は単独でも触媒活性を示すが、それに少量のアルカリ(またはアルカリ土類)金属元素を添加すると転化率、選択率ともに増加した。触媒の酸塩基強度を指示薬法で測定した結果、この反応には適切な酸塩基強度を有する触媒が高い性能を示すことが明らかとなった。



Scheme 2. Hydrogen transfer reaction of methacrolein with ethyl alcohol.

Table 3. Effect of addition of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to MgO on catalytic performance

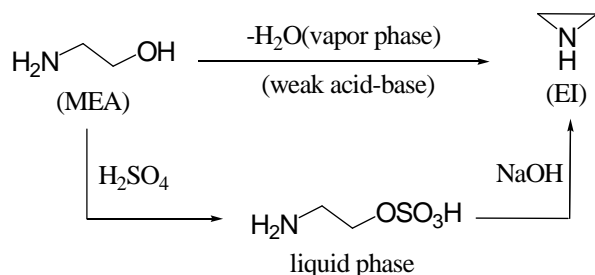
No.	Catalyst (molar ratio)	Calcination temp. of catal. (°C)	MAL conversion (mol %)	MAA selectivity (mol %)	Strength of acid and base	
					H <sub>0</sub>	H <sub>-</sub>
1	Mg -	500	58.5	90.0		+18.4
		600	56.6	90.5		+18.4
2	Mg <sub>10</sub> Nb <sub>0.2</sub>	500	67.5	81.7	+4.0	+12.2
		600	63.1	90.1	+4.0	+12.2
3	Mg <sub>10</sub> Nb <sub>0.4</sub>	500	65.3	83.1	+4.0	+12.2
		600	63.3	87.0	+4.0	+12.2
4	Mg <sub>10</sub> Nb <sub>2</sub>	500	62.0	64.4	+3.3	+12.2
		600	58.8	76.1	+3.3	
5	Nb	500	17.6	66.5	+3.3	
		600	8.7	58.9	+3.3	

Reaction conditions: Reaction gas mixture (vol %), MAL/EtOH/N<sub>2</sub> = 5/30/65; GHSV, 1500 h<sup>-1</sup>; Reaction temp., 270 °C; Catalyst 5 cm<sup>3</sup>.

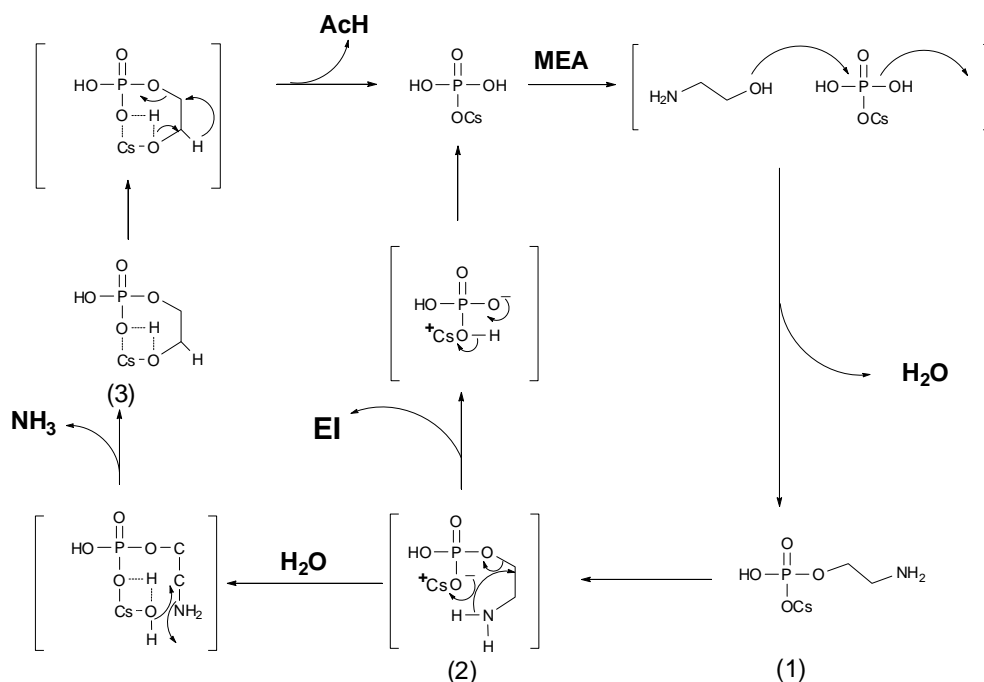
#### 5. Si/アルカリ金属/P系複合酸化物触媒を用いるモノエタノールアミンの気相分子内脱水反応によるエチレンイミンの新規製造方法の開発

—新しい触媒作用機構の提案—

モノエタノールアミンのエチレンイミン(EI)への気相分子内脱水反応 [Scheme 3] に優れた触媒として実用化した、アルカリ金属元素とリンを含有する SiO<sub>2</sub> 系触媒の高性能発現原因を固体 <sup>31</sup>P NMR を用いて詳細に検討した。その測定結果を従来報告されていた知見と合わせて考察し、活性種がアルカリ金属リン酸塩であることを解明した。また、従来提案されていた触媒作用機構では EI より先に H<sub>2</sub>O が脱離することに整合せず、アセトアルデヒドの副生成機構も説明していなかったが、それらに関しても整合する新しい触媒作用機構を提案した [Scheme 4]。



Scheme 3. EI synthesis from MEA.



Scheme 4. Role of the catalyst of EI production.

## 6. まとめ

本研究では、主として、ヒドロキシエチル基含有化合物を反応性モノマーに転化する気相脱水反応について検討した。開発した高性能触媒は全て、電子受容体として作用する弱い酸点と電子供与体として作用する弱い塩基点を併せ持つ触媒である。これらの触媒の多くは反応基質に可溶性成分から構成されているが、溶媒を用いない気相反応に用いることで触媒の溶解性は問題とならない。またその活性点強度は非常に弱いため、十分な活性を発揮するには高温が必要である。これらの触媒においては、高温下の反応であっても、活性点強度が非常に弱いため酸点または塩基点が単独で作用する副反応が進行しにくく、酸点と塩基点が協同で作用することによって進む反応には極めて高い活性を示す。更に、活性点強度が非常に弱いため活性点被毒が起こり難く長寿命であることも大きな特徴である。すなわち、本研究で開発された触媒は、気相反応に用いて初めてその特異な性能を発現する。このような触媒を開発することで液相量論反応をグリーンプロセスに転換でき、長期間安定運転が可能な触媒工業プロセスと成り得ることを実証できた。