

令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業

バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業

報告書

令和2年3月30日

株式会社ダイセル

要約

(1) 実証事業の目的

石油ナフサ由来のエチレンを出発物質とする基幹化成品は、シェールガス革命によって需給バランスが大きく変動することが予想される。特に炭素数4のC4化成品はシェールガスからの変換が難しいため、今後の供給不足・価格高騰が懸念されている。

このC4化成品から製造される塗料、ゴム、プラスチック、ウレタンなどの機能化学製品は、日本の経済を牽引する自動車産業や電気産業において大きな市場を形成しており、C4化成品の供給不足・価格高騰は、我が国全体の国際的ポジションにも大きく影響を及ぼす。

我々は、バイオマスのひとつであるエリスリトールに着目し、水素化触媒によって、C4化合物であるモノアルコール・ジオール・ブタジエン・テトラヒドロフランなどを選択的に製造する一貫工業プロセスの確立に取り組んでいる。さらにC4化合物をプラスチックに導くことで、あらたな資源循環システムを組み立てることに取り組む。

(2) 解決すべき課題

今回の実証事業の目標は、下記5項目の検討を通じた、C4化成品であるモノアルコール・ジオール・ブタジエン・テトラヒドロフランなどを選択的に製造する一貫工業プロセスの確立である。さらにC4化成品をプラスチックに導く技術に係るシステムの構築を図り、新たな市場開発に向けた具体的な成果を得ることである。

- ① バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する触媒の改良
- ② バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂物性の確認
- ③ C4化成品へのバイオマス由来原料の一貫プロセスの実証
- ④ LCAの検証・評価
- ⑤ 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査

(3) 実証事業の内容

下記の項目について実施した。

- ① バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する触媒の改良
 - 1) エリスリトールからC4化成品への触媒性能の向上
 - 2) エリスリトールからC4化成品への触媒プロセス設計
- ② バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂物性の確認
 - 1) 各種モノマーの樹脂化
 - 2) 各種樹脂の物性確認
- ③ C4化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証
- ④ LCAの検証・評価
- ⑤ 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査
- ⑥ 「バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業」の現地視察会及び検討会の開催

(4) 実証事業の成果

前述の解決すべき課題 5 項目に対して、今年度の実証事業の成果は、次のようにまとめられる。

① バイオマス由来エリスリトールから多様な C4 化成品へ変換する触媒の改良

エリスリトールの脱水体である 4-アンヒドロエリスリトールを反応物として用い、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒によって、変換率 97%(目標 90%以上)、選択率 86%(目標 80%)で 1,4-ブタンジオールが得られることが分かった。また、 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒の成績は、変換率 91%、選択率 90%であり、目標を上回った。従来の触媒成分に含まれていた Au を除いた組成の触媒であり、触媒コスト低減の可能性を示すことができた。

さらに、工業化のためには、触媒は安定で長い触媒寿命を保持する必要がある。繰り返し使用による成績の保持を確認したところ、触媒の安定性は不十分であった。今後は焼成による再生処理が可能な酸化物系担持体の触媒を開発する。

工業化エリスリトールから直接 1,4-ブタンジオールを生成する $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ の改良を実施した。本年度は、エリスリトールではなくグリセロールを反応物にして、触媒の高活性化の改良を実施した。 $\text{Ir-ReO}_x/\text{ルチル TiO}_2$ は SiO_2 担体を上回る活性を示した。

ブタジエンに関しても、Au を含まない組成の触媒を探索した結果、 $\text{ReO}_x - \text{Ag}/\text{CeO}_2$ 触媒を見出した。さらに、工業化を念頭に置き、製造プロセスの簡略化につながる無溶媒系の検討を実施したところ、エリスリトールからブタジエンが、溶媒系よりも高い成績(変換率 98%、選択率 90%) で得られた。

1,3-ブタンジオールに関しては、目標に達する触媒は見いだせていない。

② バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂物性の確認

1) 希土類金属触媒 4 種類と活性化剤 3 種類を用いてブタジエン重合を検討した。この結果、 $\text{Nd}(\text{versatate})_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}$ 触媒系が比較的取扱容易であり、生成するポリブタジエンの 1,4-*cis* 選択性および分子量が目標値 (1,4-*cis* \geq 99%, $M_n \geq$ 200,000) に達することを確認した。

2) バイオマス由来 C4 化成品から生成される樹脂のうち、最も用途の多いポリブタジエンについて少量試料の樹脂物性を評価する方法について検討し、マイクロ構造および分子量/分子量分布の評価の実施結果、有用な情報が得られることを確認した。

③ C4 化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証

今年度は、原料エリスリトール不純物ばらつきによる製品ばらつきの可能性について検討を加えた。現時点において候補となるエリスリトール生産菌 3 種類を用いてエリスリトールを生産し、醗酵液から取り出したエリスリトールの純度分析を行った。

異なる菌体を用いても、得られるエリスリトールは高純度で且つ、きわめて不純物ばらつきは小さいものであった。したがって、これらから得られる C4 化成品の製品ばらつきの可能性は低いと予想される。

化学変換の反応条件の詳細が判明した段階で、その条件においてエリスリトール不純物と製品への影響の詳細を検討する予定である。具体的には、「灰分 < 0.2%に含まれる金属種あるいはイオウ成分とその酸化状態の影響」などが考えられ、触媒毒などへの影響を次年度以降確認していく。

④ LCA の検証・評価

今年度の主な成果は下記のとおりである。

- 1) C4 化成品を化石資源由来からバイオマス由来に変更した場合の CO₂ 排出量の削減効果について、ライフサイクルアセスメント (Life Cycle Assessment; LCA) 手法を選定し、算定した温室効果ガスによる地球温暖化ポテンシャル (Global Warming Potential; GWP) を基に評価を行うことにした。
- 2) LCA で重要となる評価対象範囲であるシステム境界を明確にするため、評価対象製品とベースラインのライフサイクルフローを明確化した。
- 3) 作成した評価対象のライフサイクルフローから、1 次データ、2 次データの切り分けと LCA 算定時に注意を要する点を抽出した。

⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

世界のポリブタジエン市場は、2019 年には 108 億米ドル (1 兆 800 億円 (100 円/米ドル換算))、2024 年には 138 億米ドルに成長する見通しである。地域別では、人口増加や GDP 拡大によるアジア太平洋地域の市場成長が見込まれている。バイオマス由来のブタジエンから現状は化石資源由来であるポリブタジエンを合成する技術が求められており、多くの企業が研究開発を進めている。

(5) 今後の見通し

引き続き本実証事業の取り組みを進める予定としている。

SUMMARY

1. Purpose

Herein we present research focused on erythritol, which is one of many biomass-derived compounds. We are working on developing the production of butadiene, 1,4-butanediol and 1,3-butanediol from erythritol. We further convert these C4 compounds to plastics, establishing a new carbon-circulation system of resources.

2. Outline of the project and goals

1) In the first stage, improvement of the catalysts for conversion of biomass-derived erythritol to various C4 chemical products will be considered. The goal is to produce butadiene, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol and 1-butanol in good yield with an appropriate catalyst for each product. Practical processes will be developed with the obtained catalysts.

2) The precise control of molecular weight (M_n) and 1,4-*cis* selectivity in 1,3-butadiene polymerization is of much interest and important for high-performance synthetic rubbers. On the basis of the abovementioned purposes, we will examine the polymerization of 1,3-butadiene using rare-earth metal complexes bearing various ancillary ligands in the presence of activators. To check the physical properties of the polymers obtained from our process, we will develop a system for analyzing small amounts of polymer samples.

3) We will develop a consistent process to obtain chemicals from biomass originating from raw materials.

4) A life-cycle assesment (LCA) of the process will be made.

5) Market research on resins derived from C4 chemical products for social implementation will be carried out.

3. Results of this project

1) In this year, we developed a $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ catalyst with comparable performance for 1,3-butadiene production, lower catalyst cost and easier preparation compared to the previously discovered $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ catalyst. In addition, a solventless reaction system was proven to be effective in suppressing hydrogenation of the 1,3-butadiene to butenes, which is a major side reaction. For the production of 1,4-butanediol, a mixture of $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ catalysts were developed and showed very high yield.

2) The $\text{Nd(versatate)}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}$ catalyst system exhibited a high M_n (= 270,000) and excellent 1,4-*cis* selectivity (1,4-*cis* = 99%) for the 1,3-butadiene polymerization. The newly developed SEC-MALS-VISC system enabled precise

determination of the molecular weight, molecular weight distribution, and branch structures of the polybutadiene samples.

3) We checked the chemical reproducibility of products obtained from erythritol having different purities by using three fermentation broths with different types of bacteria. The purities of all three lots of erythritol were high. The reproducibility of the chemical products obtained from all three lots were also checked. The details of the production conditions for the chemical conversion were also determined. We also analyzed the impurities contained in erythritol and their effect on the products. Specifically, the effects of metal species or sulfur components, whose contents in ash were less than 0.2%, and of the oxidation state were also examined.

4) Using the life cycle assessment method, we calculated the CO₂ emission reduction when the raw materials change from fossil resources to biomass resources for manufacturing C4 chemical products. At this stage, a life-cycle flow diagram was created, based on the primary or secondary data, and important points to calculate it were identified.

5) The global polybutadiene market is expected to grow to \$ 10.8 billion in 2019 (¥ 100 / US \$: ¥ 1,080 billion) and to \$ 13.8 billion in 2024. Regionally, the market in Asia Pacific is expected to grow due to population growth and GDP expansion. Since there is a social need for technology to synthesize polybutadiene from biomass-derived butadiene, many companies are researching this topic.

4. Next step

We plan on continuing current work and advancing towards business applications.

目次

要約

第1章 実証事業の概要

- 1.1 目的
- 1.2 検討内容
- 1.3 解決すべき課題
- 1.4 実施体制
- 1.5 スケジュール

第2章 バイオマス由来エリスリトールから多様な C4 化成品へ変換する触媒の改良

- 2.1 概要
- 2.2 エリスリトールから C4 化成品への触媒性能の向上
 - 2.2.1 ブタジエン合成触媒の開発
 - 2.2.2.1 本実証事業開始前の状況
 - 2.2.2.2 ブタジエン合成触媒の開発
 - 2.2.2.3 ブタジエン合成触媒の開発のまとめ
 - 2.2.2 1,4-ブタンジオール合成触媒の開発
 - 2.2.2.1 本実証事業開始前の状況
 - 2.2.2.2 Ir-ReO_x系触媒の改良
 - 2.2.2.3 1,4-ブタンジオール合成触媒の検討状況のまとめ
 - 2.2.3 他の C4 化成品合成：環水素化分解による 1-ブタノール合成
 - 2.2.3.1 1-ブタノール
 - 2.2.3.2 本年度の成果
 - 2.2.4 2.2 章まとめ
- 2.3 エリスリトールから C4 化成品への触媒プロセス設計
- 2.4 まとめ
- 2.5 今後の予定

第3章 バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂物性の確認

- 3.1 概要
- 3.2 実施内容
 - 3.2.1 ブタジエンモノマーの精製・単離・樹脂化
 - 3.2.1.1 バイオマス由来ブタジエンの精製・単離方法の確立
 - 3.2.1.2 ブタジエンの高 1,4-*cis* 選択的高活性重合触媒系の探索
 - 3.2.2 樹脂物性の確認
 - 3.2.2.1 極少量樹脂測定方法の確認
 - 3.2.2.2 極少量樹脂物性測定結果
- 3.3 まとめ
- 3.4 今後の予定

第4章 C4化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証

- 4.1 概要
- 4.2 実証事業背景
- 4.3 社会的価値
- 4.4 一貫プロセス内容詳細
- 4.5 一貫プロセスの確認
- 4.6 原料廃グリセロール市況について
- 4.7 まとめ
- 4.8 今後の予定

第5章 LCAの検証・評価

- 5.1 概要
- 5.2 LCAとは
 - 5.2.1 LCAの概念
 - 5.2.2 LCA手法の標準化
- 5.3 バイオマス由来のC4化成品のLCA
 - 5.3.1 目的と調査範囲の設定
 - 5.3.1.1 目的
 - 5.3.1.2 機能と機能単位
 - 5.3.2 システム境界とLCAの概算
- 5.4 まとめ
- 5.5 今後の予定

第6章 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査

- 6.1 概要
- 6.2 K2019について
- 6.3 視察の目的
- 6.4 視察の方法
- 6.5 K2019における樹脂分類と登録企業数
- 6.6 視察調査結果
- 6.7 バイオマス由来C4化成品およびC4化成品ポリマーにおける報道
 - 6.7.1 バイオブタジエンの技術開発動向
 - 6.7.2 バイオ1,4-ブタンジオールの技術開発動向
- 6.8 C4化成品樹脂の市場調査結果
- 6.9 まとめ
- 6.10 今後の予定

第7章 本事業のまとめと今後の見通し

第8章 総括

第1章 実証事業の概要

1.1 目的

石油ナフサ由来のエチレンを出発物質とする基幹化成品は、シェールガス革命によって需給バランスが大きく変動することが予想される。特に炭素数4のC4化成品はシェールガスからの変換が難しいため、今後の供給不足・価格高騰が懸念されている。

このC4化成品から製造される塗料、ゴム、プラスチック、ウレタンなどの機能化学製品は、日本の経済を牽引する自動車や電気産業において大きな市場を形成しており、C4化成品の供給不足・価格高騰は、我が国全体の国際的ポジションにも大きく影響を及ぼす。

我々は、バイオマスのひとつであるエリスリトールに着目し、水素化触媒によって、C4化合物であるモノアルコール・ジオール・ブタジエン・テトラヒドロフランなどを、選択的に製造する一貫工業プロセスの確立に取り組んでいる。さらにC4化合物をプラスチックに導くことで、あらたな資源循環システムを組み立てることに取り組む。

1.2 内容

(1) バイオマス由来エリスリトールから多様な C4 化成品へ変換する触媒の改良 (グループ A)

① エリスリトールから C4 化成品への触媒性能の向上(東北大学)

バイオマス由来エリスリトールから多様な C4 化成品へ変換する技術開発を行うため、金属触媒反応を用いた反応の最適化の検討をする。東北大学は、既にエリスリトールから 1,4-ブタンジオールやブタジエンなどの C4 化成品が合成できることを見出しており、今後の実用化のためには、反応選択性の向上および触媒寿命の長寿命化を図る必要がある。今年度は、エリスリトールまたはその脱水体である 1,4-アンヒドロエリスリトールを反応物とした触媒反応において、変換率 90%以上において、ブタンジオール + THF + ブタノール選択率 80%以上を得ること。1,3-ブタンジオールおよび 1,4-ブタンジオールが主要成分となる触媒をそれぞれ開発すること。

② エリスリトールから C4 化成品への触媒プロセス設計((株)ダイセル)

触媒変換に係る工業化を決定するためには、触媒寿命および製品精製コストの試算および、上記①で得られる触媒反応のプロセス設計ならびに製品の蒸留による精製法を確立する必要がある。今年度は、C4 転換触媒の工業化用触媒化および触媒反応条件の確認を行うこと。なお、本項目のうち、触媒分析および触媒寿命の評価については、環境省の承諾を得た上で、再委任することを妨げない。

(2) バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂物性の確認(グループ B)

① 各種モノマーの樹脂化(小山工業高等専門学校)

バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明するために、バイオマス由来少量モノマーサンプルおよび樹脂サンプルを作成する。プラスチック等資源循環試料は多量に出にくいこともあるため、少量での樹脂物性評価片サンプル作成技術を確立する。今年度は、モデルガスを用いたバイオマス由来 C4 化成品重合技術の確立、少量樹脂物性測定方法の確立を行うこと。

② 各種樹脂の物性確認(京都大学、(株)ダイセル)

バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明するために、バイオマス由来少量樹脂サンプルの物性評価を行う。今年度は、少量樹脂の物性測定方法の確立を行うこと。具体的には少量サンプルでのガラス転移点(T_g)・融点(T_m)・分子量/分子量分布・分岐度・弾性率・引っ張り強度測定条件を整えること。本項目のうち、特殊な樹脂物性の評価については、環境省の承諾を得た上で、再委任することを妨げない。

(3) C4 化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証((株)ダイセル)

一般的にバイオマスを原料とした場合、原料の品質の再現性が低い可能性がある。このため工業化を達成するには、一貫プロセスによる原料の選定や原料・製品の品質管理、製造プロセス管理が重要となる。

本実証事業のような多段階のプロセスにおいては、前工程の化合物の収率・純度が後工程の成績に大きく影響することがあり、各工程で得られる化合物の収率・純度・製造コストに着目し、前工程の化合物の収率・純度の後工程への影響を含め各プロセスの工程基準を作成する。今年度は、原料エリスリトール不純物ばらつきによる製品ばらつきの可能性を確認すること。

(4) LCA の検証・評価((株)ダイセル)

プラスチック原料を化石資源由来から本事業で技術開発するバイオマス由来に変更した場合のライフサイクルを考慮した CO₂ 排出量の削減効果を定量的に検証・評価すること。並びに本事業のバイオマス由来プラスチック製造に関し、CO₂ 排出量のさらなる削減に向けた検討に資するため、製造の多段階のプロセスごとに CO₂ 排出量を算定すること。

本項目のうち、LCA の評価方法の確立および LCA 検証については、環境省の承諾を得た上で、再委任することを妨げない。

(5) 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査((株)ダイセル)

本実証事業実現に向けた社会基盤の構築方法を提案することを目的に、原油価格変動に対する C4 化成品の価格変動や C4 化成品樹脂の市場を継続的に調査する。

今年度は、C4 化成品樹脂であるポリブタジエン・ポリブチレンテレフタレート・ポリウレタンの市場調査(各化学メーカー計 5 社以上/年)を行い、ナフサ由来原料使用樹脂の市場規模・価格・LCA 値を調査すること。

最終的には、ナフサ由来原料の C4 化成品の価格変動を考慮した二酸化炭素税を想定し、バイオマス由来原料の普及を促進させるための試算を行う。

また、原料調達の継続性確認を目的としたバイオマス由来 C4 化成品の調査として、東南アジアおよびヨーロッパで行われる展示会、学会に参加(2 人、4~5 日間、各 1 回/年)する。

(6) 「バイオマスから C4 化成品製造に関する実証事業」の現地視察会及び検討会の開催

業務の円滑な実施のため、業務実施期間内において、審査評価委員 1 名程度、環境省担当官 1 名程度、事務局 2 名程度による現地視察会を 1 回程度開催すること。尚、現地視察会の日程については事務局と調整を行うこと。また、現地視察会に併せて検討会を設置し、本業務の進捗報告を行うこと。

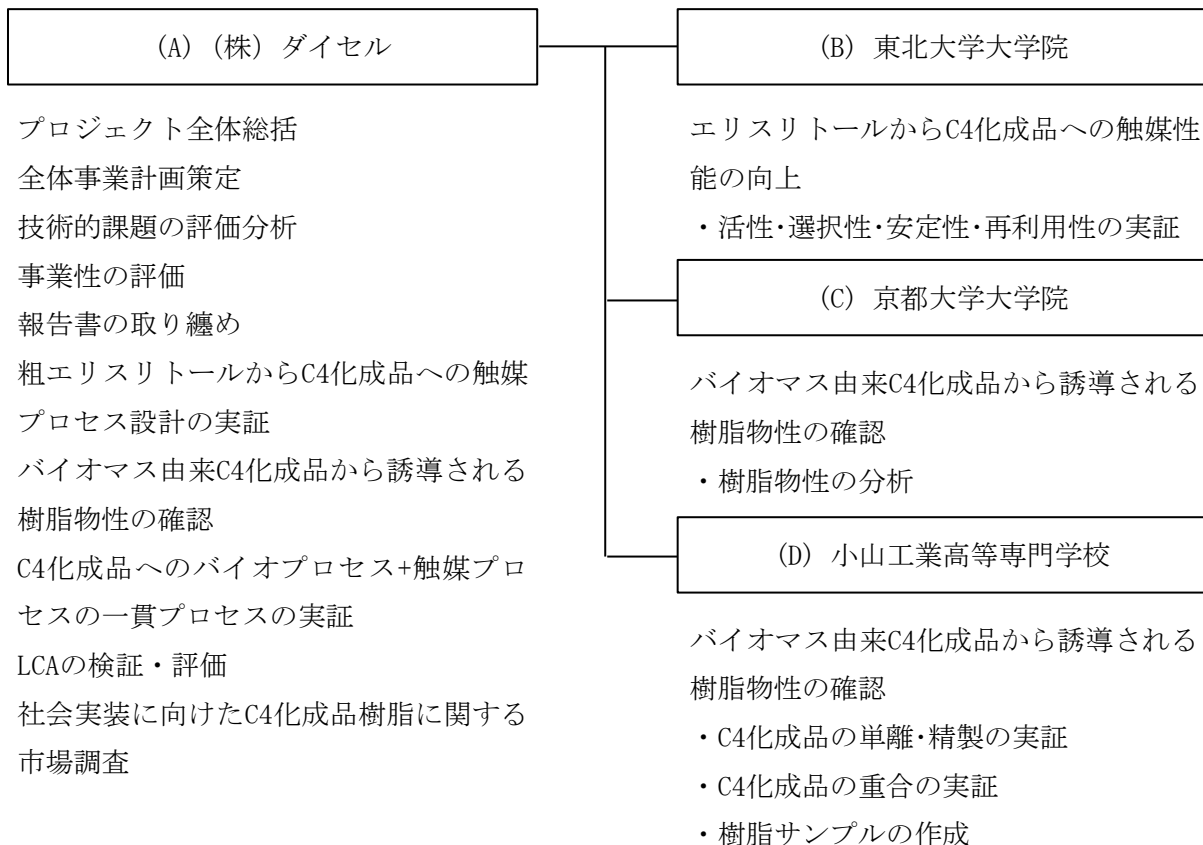
1.3 解決すべき課題

今回の実証事業の目標は、下記5項目の検討による、C4化合物であるモノアルコール・ジオール・ブタジエン・テトラヒドロフランなどを、選択的に製造する一貫工業プロセスの確立である。さらにC4化合物をプラスチックに導く技術に係るシステムの構築を図り、新たな市場開発に向けた具体的な成果を得ることである。

- ① バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する触媒の改良
- ② バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂物性の確認
- ③ C4化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証
- ④ LCAの検証・評価
- ⑤ 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査

1.4 実施体制

業務実施体制



第2章 バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する触媒の改良

2.1 概要

バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する技術開発を行う。このために金属触媒反応を用いた反応の最適化を検討する。東北大学は、既にエリスリトールから1,4-ブタンジオールやブタジエンなどのC4化成品が合成できることを見出しており、今後の実用化のためには反応選択性の向上および触媒寿命の長寿命化を図る必要がある。今年度は、エリスリトールまたはその脱水体である1,4-アンヒドロエリスリトールを反応物とした触媒反応について、変換率90%以上においてブタンジオール + THF + ブタノール選択率80%以上を得ることを目指す。また、1,3-ブタンジオールおよび1,4-ブタンジオールが主要成分となる触媒をそれぞれ開発する。

一方、エリスリトールからC4化成品への触媒変換に関わる工業化を決定するためには、最終的には、触媒寿命および製品精製コストの試算および得られる触媒反応のプロセス設計ならびに製品の蒸留による精製法を確立する必要がある。今年度はC4転換触媒の工業化用触媒化および触媒反応条件の確認を行う。

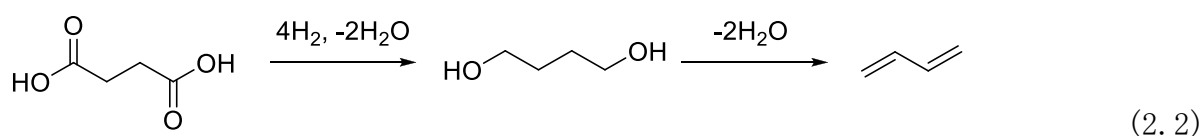
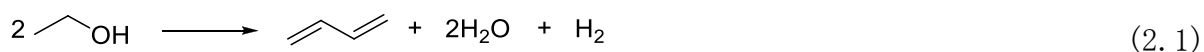
2.2 エリスリトールから C4 化成品への触媒性能の向上

本項では、本実証事業 1-①「エリスリトールから C4 化成品への触媒性能の向上」の項目について東北大学で実施し得られた成果について述べる。

2.2.1 ブタジエンの合成触媒の開発

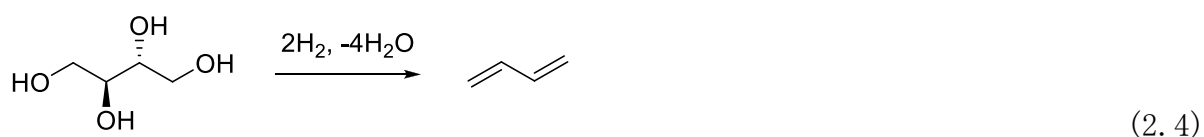
2.2.1.1 本実証事業開始前の状況

ブタジエンは主にゴムの原料として使われ、本実証事業で最も重要なターゲットである。バイオマスからブタジエンを選択的に合成する検討は、エタノールの二量化(式 2.1)^[2.1]とブタンジオールの脱水(式 2.2)^[2.2]が多く検討されてきており、ブタンジオールは発酵で直接製造する(特に 2,3-ブタンジオール)^[2.3]ほか、コハク酸の還元で 1,4-ブタンジオールを得る方法(式 2.2)が検討されている^[2.4, 2.5]。



これらの方法は、低収率、触媒寿命の短さ(特にエタノールの二量化)、水素消費量の多さ(コハク酸の還元)など、解決困難な課題を抱えている。

本実証事業ではエリスリトールから直接ブタジエンの合成を行う。この変換は脱酸素脱水反応(deoxydehydration; DODH と略記されることが多い)と呼ばれる反応を用いて行われる。脱酸素脱水反応は隣接ジオールを C=C 二重結合に還元する反応(式 2.3)で、有機化学におけるオスミウム(VIII)を用いた二重結合の *cis*-ジヒドロキシ化の逆反応にあたる^[2.6-2.8]。エリスリトールの二段階の脱酸素脱水反応によるブタジエンの合成(式 2.4)は、脱酸素脱水反応が最初に報告された 1996 年の論文においても扱われている反応^[2.9]の一つとなっているなど、脱酸素脱水反応の主要な応用先である。



脱酸素脱水反応は、典型的には均一系の Re 触媒、還元剤に水素以外の 2 電子還元剤(トリフェニルホスフィン、2 級アルコール(3-ペンタノールなど)、金属亜鉛、亜硫酸塩など)が用いられる。*cis*-ジヒドロキシ化の逆反応であることに関連し、環構造の基質を用いた場合は *cis*-ジオールのみが反応し、*trans*-ジオールは全く反応しない。反応機構も *cis*-ジヒドロキシ化の逆反応と違ってよく、まず高価数の Re にジオールがジオレートとして配位し、Re が還元剤により 2 電子還元を受け(Re の還元と基質の配位のどちらが先に起きるかについては議論がされている)、Re が 2 電子還元剤となって 2 本の Re-OR 結合が Re=O 結合に変化しアルケンが放出される。Re=O 結合の生成は協奏的に同時に起きると量子化学計算から推測されている(図 2.1)。

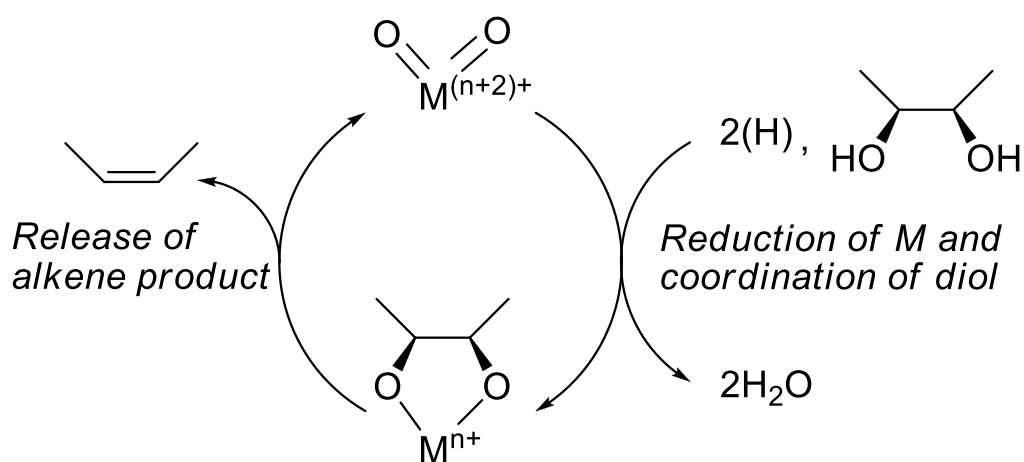


図 2.1 脱酸素脱水反応の典型的な機構 ($M^{n+} = Re^{5+}$)

脱酸素脱水反応は従来、触媒回収の困難な均一系反応であること、還元剤のコストの高さや量論的に副生物が生じることの問題と、通常石油化学ではオレフィン類が原料で含酸素化合物が生成物の関係になっていることから、実用的な反応とはみなされていなかった。しかし、含酸素量の多い有機資源であるバイオマスを利用する重要性が広く認識されるようになるにつれて、*cis*-ジオール構造のみが反応するという位置特異性と、オレフィンが選択的に生成する点が評価されて、バイオマス変換の手法の一つとみなされるようになってきた^[2,6]。含酸素有機化合物から酸素を除去する場合、通常は一本一本 C-O 結合が順番に切断され選択的な還元が困難である。また C=C 構造の方が反応性が高いことから、C=C 構造は C-O 切断と同時に水素化されてオレフィンが得られない。実際、エリスリトールの C-O 切断反応を貴金属系の触媒で行うと、2 種類のブタントリオール、4 種類のブタンジオール、2 種類のブタノール、ブタンの混合物となり(図 2.2)、ブタンジオールの選択性は高くない^[2,10, 2.11]。

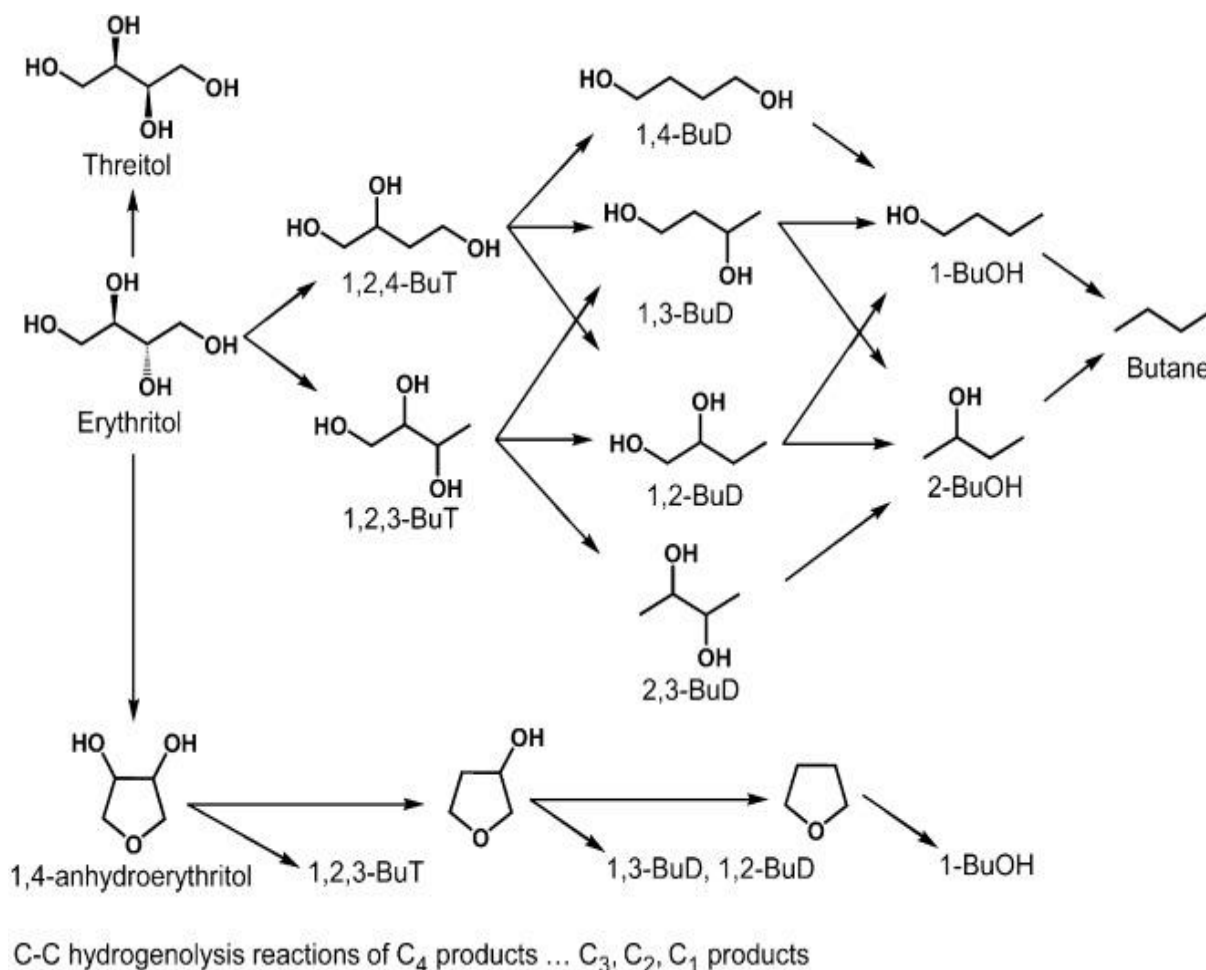


図 2.2 エリスリトールの水素化分解の生成物
 (BuT=ブタントリオール、BuD=ブタンジオール、BuOH=ブタノール)
 参考文献[2.10]より許可を受け転載 (c) Wiley-VCH

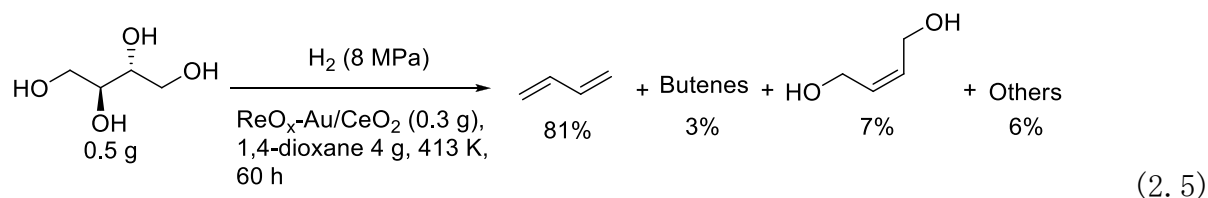
選択性の面で優れる脱酸素脱水反応であるが、既存の系の問題点として以下の点が挙げられる。

- ・活性が不十分で触媒が高価であること
- ・回収や分離が困難な均一系触媒であること
- ・還元剤のコストが高く、還元剤由来の副生成物があること

これらを克服する触媒開発は近年世界中のいくつかの研究グループによりなされてきている。高価なレニウムを使用した上で活性が高くないため、周期表で近く安価なバナジウムやモリブデンを用いた研究、担持触媒を用いた研究など報告されている^[2.8]。バナジウムやモリブデンは活性がさらに低く、オレフィン選択性もレニウム系に比べて一般に低く重合物など望ましくない副生成物ができやすい。担持触媒を用いた研究では、反応中に溶出を起こしていないか、溶出した金属化合物種が活性点とな

っていないかが重要なポイントである。一般的に、活性点を固定化すると、多くの系で触媒活性が均一系とあまり変わらず、また実際に溶液の元素分析で金属が溶けていることが観測されるなど、溶出した金属種の関与が示唆されている。

これらを克服する触媒として、東北大学のグループが本事業開始前に開発した触媒が $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ である^[2, 12, 2-13]。この触媒は固体触媒であり、活性劣化後に焼成処理することで活性が回復すること、還元剤として最も安価でかつ副生成物が水のみである水素(H_2)を用いること、反応速度が均一系に比べて高く、上記問題点の全てを克服する画期的な触媒である。もともとグリセロールを基質としてアリルアルコールを得る触媒として開発したものであるが、エリスリトールにも適用しており、収率 81%でブタジエンを得ている(式 2.5)^[2, 12]。本実証事業では、この触媒開発を基盤として、実用性を検証する。



触媒の改良を行うにあたり、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒についてわかっている点を以下に示す。

・構造

レニウムは CeO_2 粒子表面に原子レベルで分散している。高原子価のレニウム酸化物は酸性であり、一方 CeO_2 は塩基性固体であるため、強く結合していると考えられる。この結合の強さのため、反応中の溶出なく固体触媒として作用する。レニウムの価数は、類似する $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒^[2, 14, 2, 15]での反応前後の XPS 測定結果(図 2.3)より、4 価と 6 価の混合物と考えられる。6 価と 4 価のレドックスにより反応が進行していると考えられる。金はナノメートルサイズの金属粒子で、 CeO_2 の一次粒子と同程度の大きさである。 CeO_2 は焼成して結晶性を高めたものを使用しており、主に(111)面が露出していると考えられる。また、水素昇温還元測定($\text{H}_2\text{-TPR}$)でレニウムが還元される際にレニウムの還元より多い水素消費量が観測されることから、 CeO_2 は反応中で粒子表面が Ce^{3+} に還元されていると考えられる。 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ の電子顕微鏡画像を図 2.4 に、触媒構造の概念図を図 2.5 に示す。

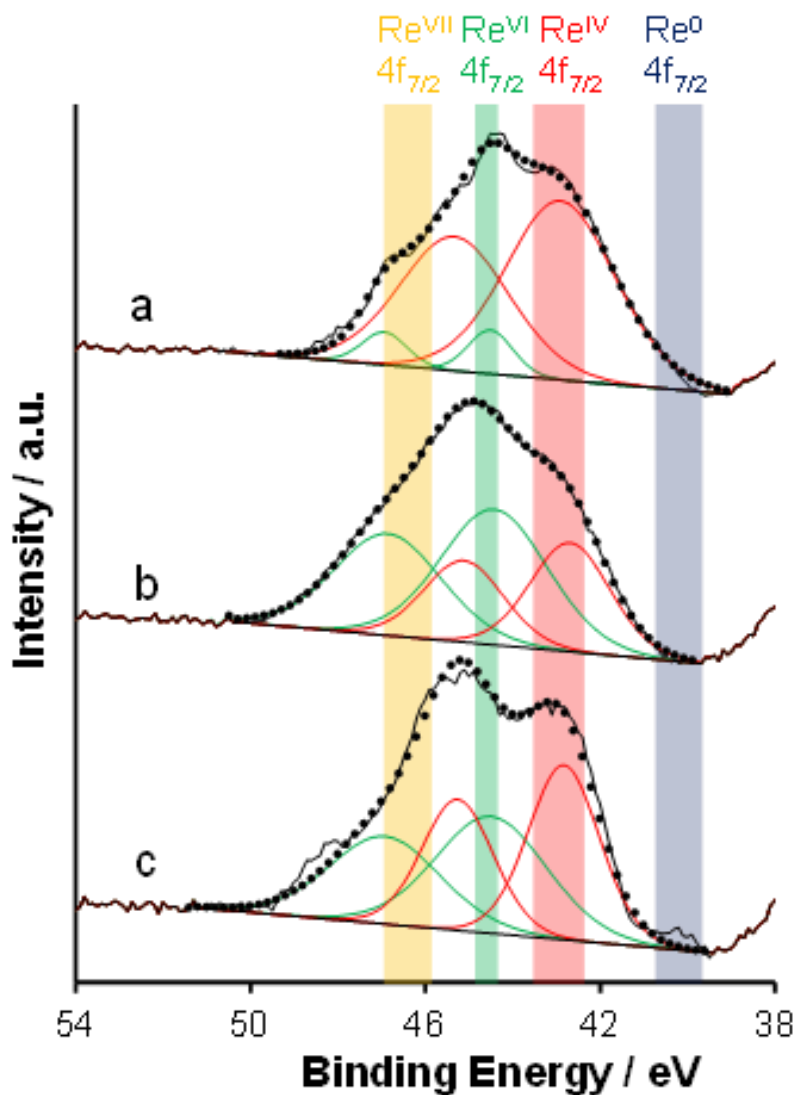


図 2.3 ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒の XPS 測定結果 (Re 4f 領域)

a: 423 K 還元処理後 ReO_x-Pd/CeO₂

b: a を 1,2-ヘキサンジオールと 353 K で反応させたもの

c: 通常の水素下脱酸素脱水反応に使用した後のもの

参考文献[2.15]より許可を受け転載. (c) American Chemical Society

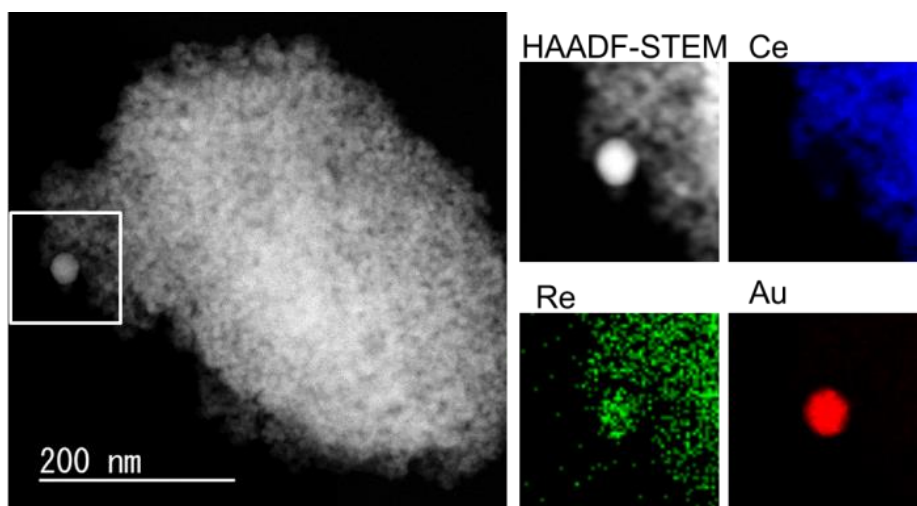


図 2.4 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ の TEM-EDX 画像

参考文献[2.13]より許可を受け転載. (c) American Chemical Society

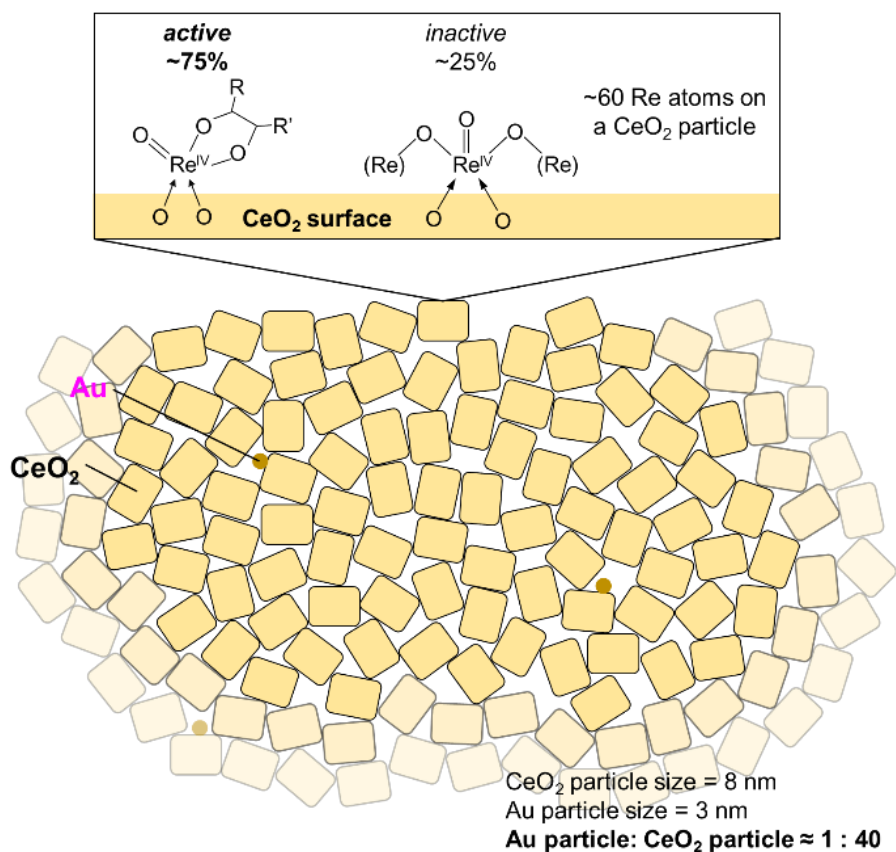


図 2.5 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒の構造の模式図

参考文献[2.13]より許可を受け転載. (c) American Chemical Society

・ Re、Au、CeO₂ の触媒反応での役割

レニウムが脱酸素脱水反応の活性点である。すなわち、4 価のレニウムに基質分子がジオレートとして配位し、オレフィンが脱離するとともにレニウムが 6 価に変化する。金は水素分子を活性化し、レニウムを還元する役割である。CeO₂ 粒子に比べ金粒子は圧倒的に個数が少ないため、金表面(もしくは、金粒子と CeO₂ 粒子の界面)で活性化された水素種は CeO₂ 粒子間も移動していると考えられる。CeO₂ 粒子間での活性水素種の移動は、Au/CeO₂ と ReO_x/CeO₂ を物理混合した場合と ReO_x-Au/CeO₂ でさほど変わらない触媒性能が得られたことから支持される。また、H₂-TPR についても、Au/CeO₂ と ReO_x/CeO₂ の物理混合物は ReO_x-Au/CeO₂ と同様の還元挙動を示し、CeO₂ 粒子間での活性水素種の移動を支持している。

なお、類似の触媒として ReO_x-Pd/CeO₂ があり、この触媒では Au 同様に水素活性化能力があって脱酸素脱水反応が進行するが、Pd によりオレフィンは水素化されて生成物は飽和化合物である。グリセロールから 1-プロパノールを与え、エリスリトールからは 1, 2-ブタンジオールを合成することができる触媒である^[2, 14]。

CeO₂ の役割はレニウム種の価数を高く保つことであると考えている。均一系レニウム触媒で水素を還元剤に用いることができない大きな理由は、レニウムが金属状態近くまで還元されてしまい、+5~+7 や +4~+6 といった高原子価のレドックスを回転させられなくなるためと考えられる。塩基性酸化物として酸性の高原子価レニウム種と強く結合し、酸化力の高い Ce⁴⁺ の存在により Re が +4 価より還元されてしまうのを抑えていると説明できる。また、CeO₂ は金で活性化された水素種を運搬する役割もある。レニウム種から遠く離れた場所で活性化された水素種が CeO₂ 表面を拡散してレニウム種まで届けられる必要があるが、部分還元された CeO₂ 粒子は導電性であり、酸化物表面のプロトンと、CeO₂ 内部の電子がペアになって移動することで水素種を運ぶことができる。ReO_x-Au/CeO₂ 上での脱酸素脱水反応の推定機構を図 2.6 に示す。

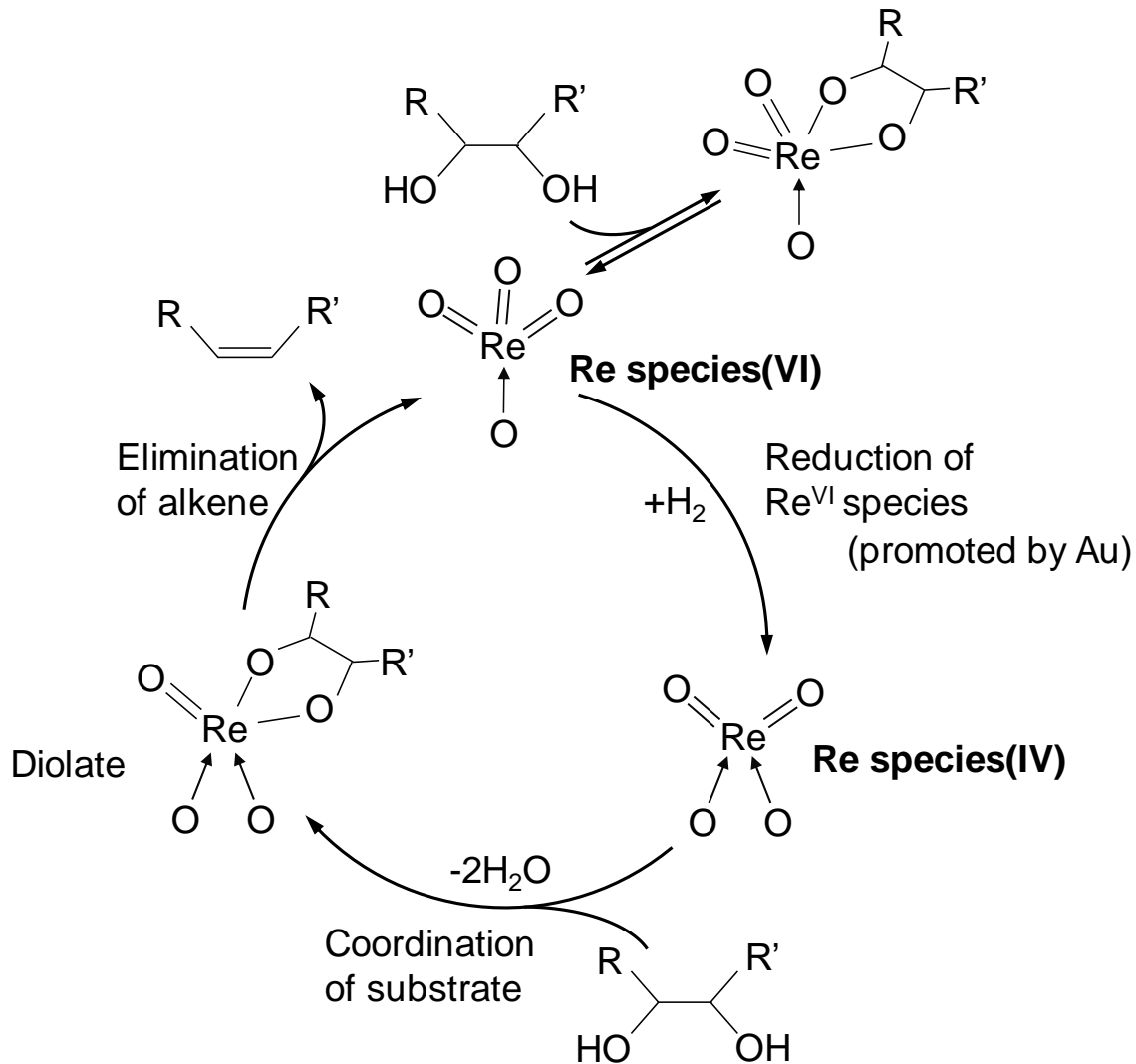


図 2.6 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ での推定反応機構

参考文献[2.12]より許可を受け転載。(c) American Chemical Society

・触媒調製条件、反応条件の効果

$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ は Re, Au 双方の担持量と、Au の担持方法に強く依存する。Re の担持量の効果は、類似の $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒について詳細に検討しており、1 wt% Re まで全重量当たりの活性は直線的に増加、それから Re 担持量増加に伴う活性向上は小さくなり、2 wt% Re で最大活性が得られた後、それより Re 担持量を増加させるとむしろ活性は低下する。この挙動は、 CeO_2 表面に Re がランダムに配置され、かつ単核 Re 種が活性点であるとしてよく説明できる。低 Re 担持量ではほぼ全てが単核 Re 種であり直線的に活性が増加するが、担持量が増加してくると隣り合って Re が配置される割合が増加し、最終的に単核 Re 種が存在しなくなって活性が失われる。 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ では 1 wt% Re を標準に採用している。なお、この適した担持量の値は CeO_2 の表面積によって異なると考えられる。用いている CeO_2 は約 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ と、結晶性の高い割には表面

積の大きいものである。実プラントで使う触媒を調製する際は、 CeO_2 の比表面積および一次粒子径を勘案して Re 担持量を決定する必要がある。

Au の担持量と担持方法は活性と選択性に影響するが、最も重要な因子は結果として生成した Au 粒子のサイズである。担持 Au 触媒において Au 粒子サイズの影響が大きいことは触媒化学の世界では広く知られており、一般に、Au 粒子サイズを 3 nm 以下に落とすことで高い活性が発現することが多い。このような微小な Au 粒子を得るためによく用いられる手法は析出沈殿法 (deposition-precipitation) と呼ばれる方法で、塩化金酸水溶液に担体を分散させ、塩基をゆっくり添加して AuCl_4^- イオンを分解することで金属 Au が生成し、分散している担体に析出させる。担体表面での結晶核生成に有利な手法のため微小粒子が生成する。しかし、実際にこの方法を用いて Au を担持し、さらに、Re を担持して得た触媒 ($\text{ReO}_x\text{-}^{\text{dp}}\text{Au/CeO}_2$) は、活性は高いもののオレフィンの水素化が進行しやすく、グリセロールからはアリルアルコールではなく 1-プロパノールが生成しやすい。エリスリトールからブタジエンを得るにも不向きな触媒である。実際エリスリトールからブタジエンが得られるのは、他の金属の担持でより普通に用いられる含浸法で Au を担持したものである。Au 粒子は 10 nm ほどにも及ぶ (図 2.4 の電子顕微鏡画像、および XRD 等で確認) もので、あえて Au としては触媒活性の低いものを用いることで副反応を抑えている。Au の担持量は粒子径を変化させるため性能に影響すると考えられる。担持量を増やすと一般に Au 粒子は大きくなるので、選択性は向上すると考えられるが、サイズの大きい粒子は導入量当たりの活性点数を減らして無駄が多くなる。また、選択性はサイズの小さい Au 粒子が少量存在するかどうかにより大きく左右される。そのため、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ は、再現よく同じ選択性を得るのが難しい触媒で、特に Au 担持量が大きいと顕著である^[2, 12]。本実証事業では、極めて高いブタジエン選択性を得つつ、スケールアップして実機に大量の触媒を得ることが求められる。この再現の困難さは大きな課題である。また、粒子径の大きい Au を用いていることは、触媒作用に関与していない Au が多いということである。ここで用いている触媒は Au が Re との重量比 32% で、金はレニウムの数倍の価格であることから、Au 量削減は触媒コスト低減に大きく寄与する。

反応条件の効果は、基質濃度の効果は小さく、水素圧は高い方は有利で 0.6 次程度の次数がある。なお、より水素活性化能力が高い $\text{ReO}_x\text{-}^{\text{dp}}\text{Au/CeO}_2$ や $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ は水素活性化が律速ではなくなるため、水素圧力にほぼ 0 次の依存性である。より水素活性化能力を高められる触媒開発を行えば、水素圧力を下げて運転コストを下げ、活性自体を向上させる効果が見込める。ただし、レニウム当たりの活性向上に関しては、Re 上でのオレフィン生成が律速となるため限界がある。

以上から、触媒改良の方向としては以下の点が挙げられる。

- ・ブタジエン水素化副反応の抑制を維持
- ・水素活性化の活性点である Au 粒子の活性化能力向上、Au 使用量低減
- ・スケールアップ時に再現性良く調製可能な触媒調製法

2.2.1.2 ブタジエン合成用触媒の開発

2.1.1 で述べたように、本実証事業前に開発した $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ は優れた選択性を示すが、高価な Au を本来必要な水素化活性点数より多く使用している点、適切な範囲の大きさの粒子のみを調製する必要があるスケールアップ時の再現性に難があることが想定される点が問題である。そこで、水素化活性点として Au 以外の可能性について改めて検討することとした。本実証事業前には、グリセロールを基質として水素化活性点を検討していたが^[2, 12]、グリセロールの場合は不安定なアリルアルコールが目的物質で難易度がより高い反応である。最終生成物に酸素を含まないエリスリトールではグリセロールでは適用できなくとも適用可能な金属種が存在する可能性がある。

各種触媒は、第一稀元素製セリアを 873 K で 3 h 焼成して得た CeO_2 を担体に、Re 以外(水素活性化用活性点)をまず含浸担持し、ついで Re を含浸担持し、773 K で 3 h 焼成して得た。なお、Au を用いた場合のみ、焼成温度を従前の研究^[2, 12, 2, 13] 通り 673 K, 4 h とした。前駆体は、 NH_4ReO_4 , $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2IrCl_6 , $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ の各水溶液を用いた。触媒反応は図 2.7 のような高圧回分式反応器(ヒロ(株)製、容量 190 mL)を用い、柴田科学製 ChemiChemi-200 型有機合成装置で昇温・攪拌を行った。反応器のステンレスの影響を避けるため、ガラス製の内筒を反応器に入れて行った。反応後、反応器内を 373 K(標準反応温度より 40 K 低温)まで冷却し、ガスバッグに気相の全量を採取した後、再度反応器に水素を充填して気相全量を採取した。気相回収後に反応器を流水で冷却し、反応器を開けて液相を回収し、ジオキサンと水で洗浄し洗浄液全量も液相と混合した。気相はジクロロメタンを内標準物質として、FID-GC と GC-MS(Rtx1-PONA カラム)、液相は FID-GC(TC-WAX カラム)と HPLC(Aminex HPX-87H カラム)で分析した。FID-GC で分離できなかったブタジエンと 1-ブテンの定量については、GC-MS でのそれぞれの分子イオンピークの強度比からモル比を求めた。

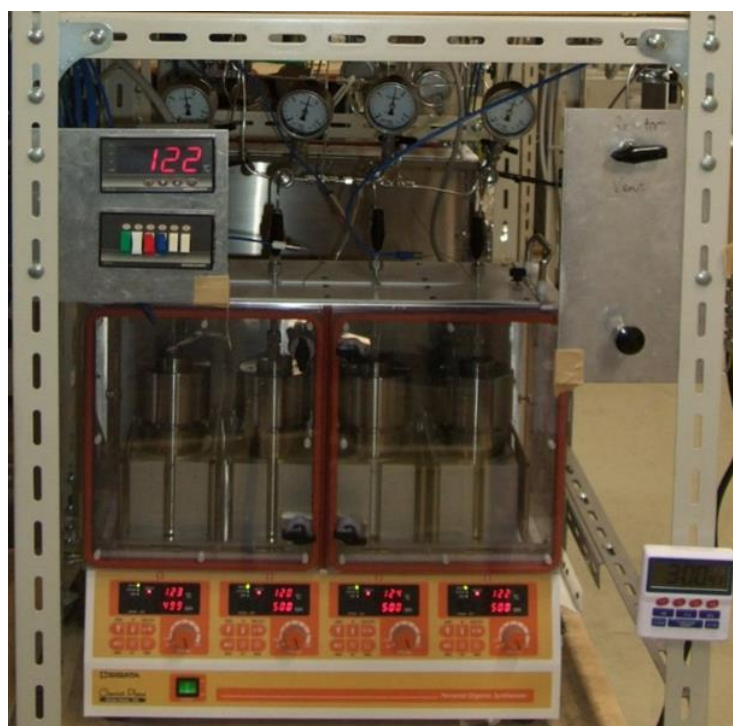
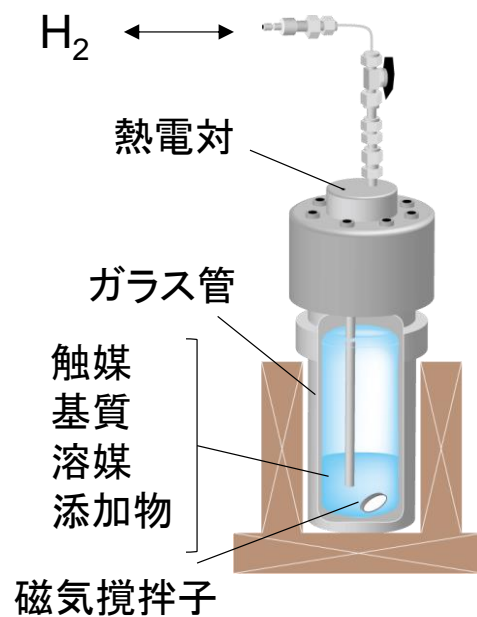


図 2.7 反応装置 上：反応器、下：有機合成装置

各種触媒を用いた反応結果を図 2.8 に示す。Au を用いた場合 ($\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒) は従前の研究同様、ブタジエンと中間生成物であるブテンジオールで生成物のほとんどを占めた。他の金属では、Ag, Cu, Ir を用いた場合にブタジエンの生成が見られた。Au に比べるとブテンやブタンジオールの生成が見られ、水素化の活性が存在することがわかるが、この 3 種の中では Ag が最もブタジエンの選択率が高く、ブテンおよび

飽和化合物(ブタン、ブタンジオール)の選択率が低くなった。そのため Ag を触媒開発の候補とした。

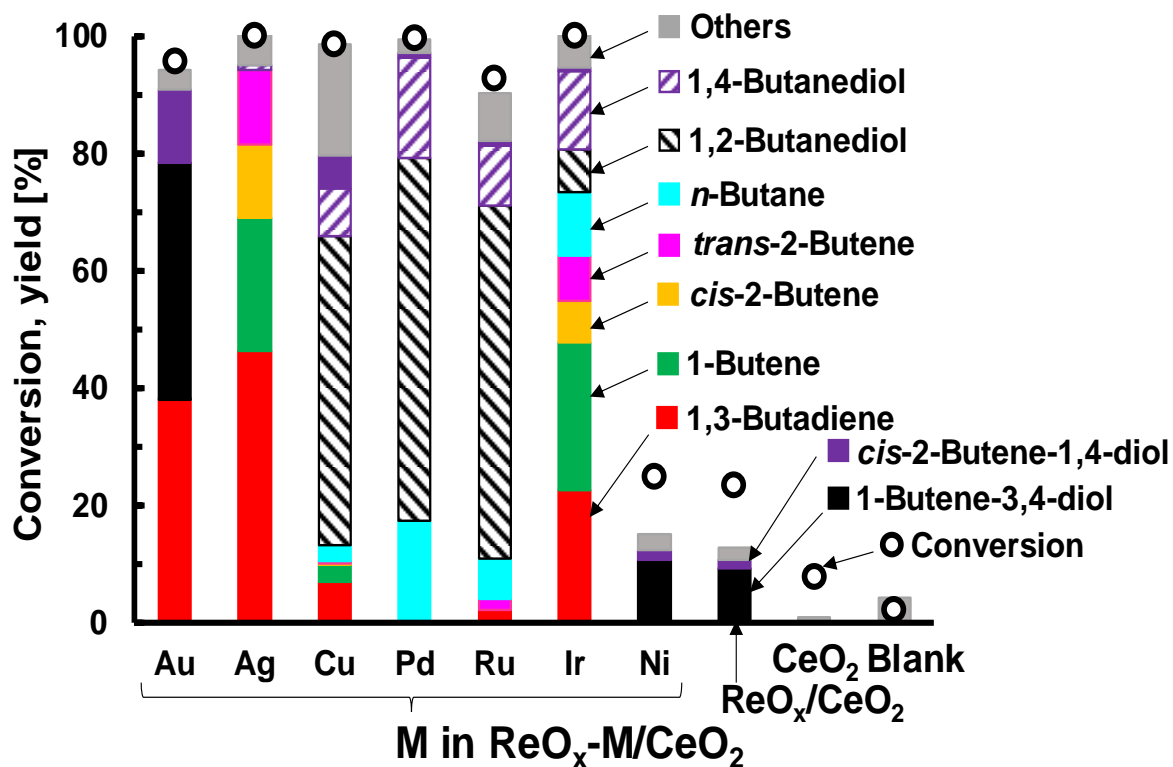


図 2.8 エリスリトール脱酸素脱水における金属スクリーニングの結果 (ReO_x-M/CeO₂)
 Reaction conditions: erythritol 0.25 g, ReO_x-M/CeO₂ 0.3 g (Re: 1 wt%, M/Re = 0.3 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g, H₂ 8 MPa, 413 K, 24 h.

ReO_x-Ag/CeO₂触媒を用いて、反応の経時変化のデータを取得した。結果を図 2.9 に示す。まず 1 段階目の脱酸素脱水反応が進行し、主に 1, 2-位の 2 個の水酸基が反応した 1-ブテン-3, 4-ジオールが生成する。2, 3-位の 2 個の水酸基が反応した *cis*-2-ブテン-1, 4-ジオールもそここの割合で生成する。2 段階の脱酸素脱水反応が進行した目的生成物のブタジエンも転化率が 20%ほどの低い領域から生成がみられ、時間とともに増加する。反応時間 3 h では 1-ブテン-3, 4-ジオールが消失し、ブタジエンが主生成物となる。ブタジエンの水素化物で望ましくない副生成物であるブテン類の生成が 3 h において観測され、次第に増加する。*cis*-2-ブテン-1, 4-ジオールは 3 h においては 2 h とほぼ同じ量が残るが、次第に減少する。ブタジエンの生成量は 4 h で最大である。この結果から、エリスリトールから 1-ブテン-3, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオールからブタジエンの反応が速く、*cis*-2-ブテン-1, 4-ジオールからもブタジエンが生成するが遅いことがわかる(図 2.10)。1, 4-ブタンジオールの生成が少ないこと

から、*cis*-2-ブテン-1,4-ジオールの水素化による副生成物はあまり考えなくてよい。結局、ブテンの生成を抑えるには、ブタジエンの水素化を抑えることが必要である。

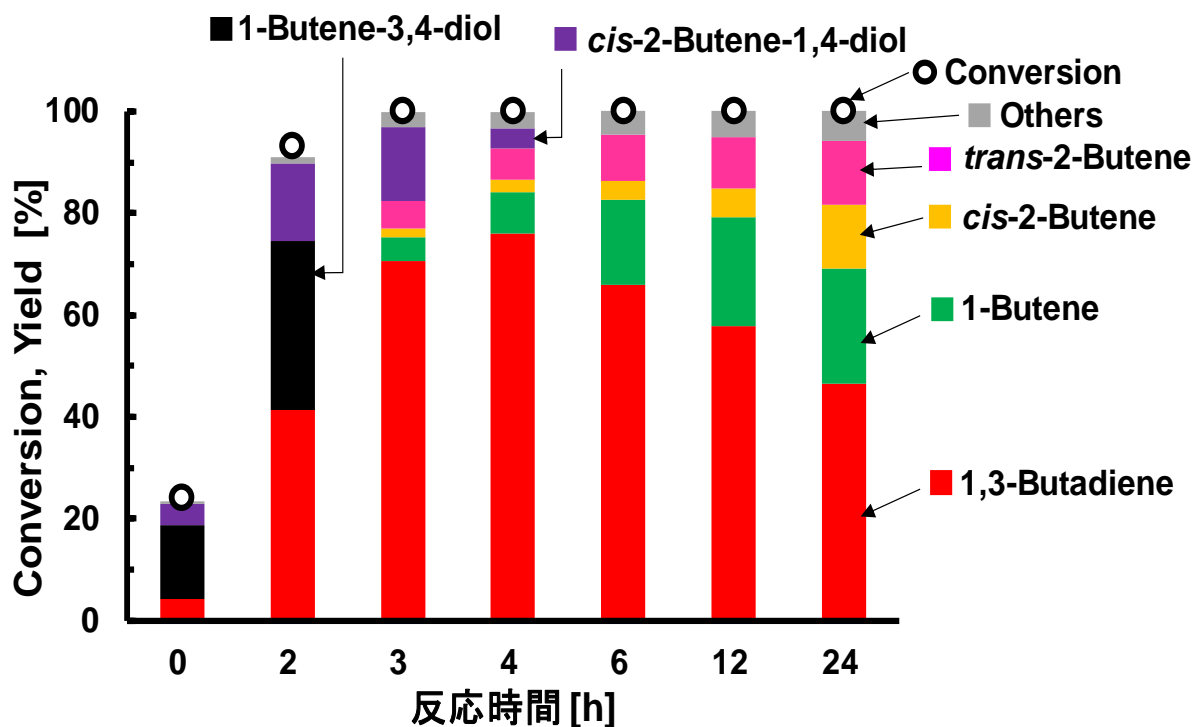


図 2.9 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒を用いたエリスリトール脱酸素脱水反応の経時変化 (1,4-ジオキサン溶媒)

Reaction conditions: erythritol 0.25 g, $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g, H_2 8 MPa, 413 K.

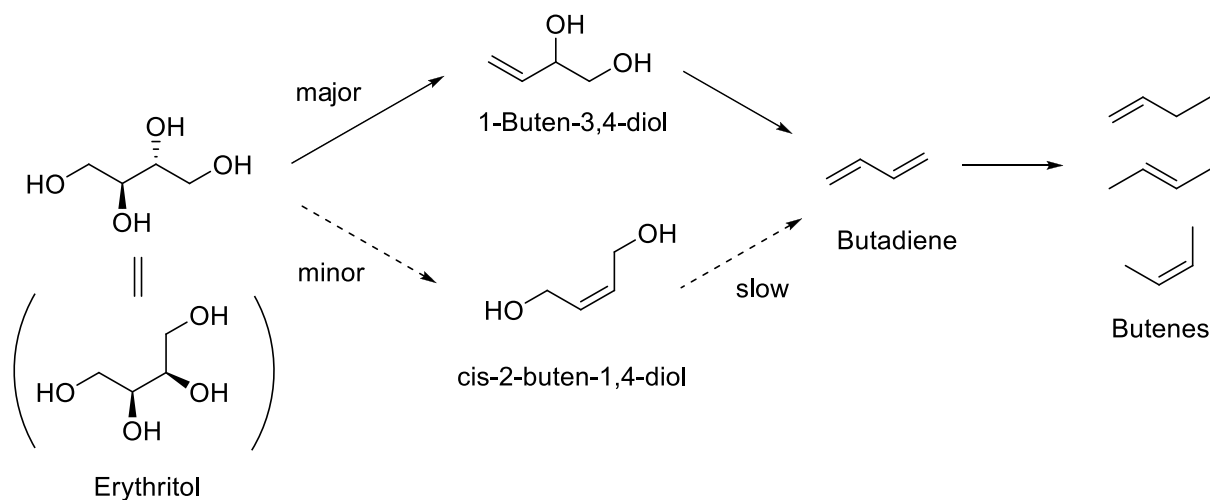


図 2.10 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応の反応ルート

ブテン生成を抑えることが本実証事業において極めて重要であるため、ブテン生成を抑える方策を検討した。ここで、生成物のブタジエンの沸点がエリスリトールや中間体ブテンジオールの沸点よりはるかに低いことに着目し、反応中にブタジエンを気相に逃がして触媒との接触確率を下げればブタジエンの水素化を抑えることができるのではないかと考えた。そこで、条件を無溶媒とし、エリスリトールやブテンジオールが高極性溶媒として働いて低極性のブタジエンの液相への溶解度を下げ、また「溶媒」量が少ないことから液相から気相へのブタジエンの拡散を促進させることでブテン生成の抑制を試みた。

無溶媒で反応させた場合の経時変化を図 2.11 に示す。溶媒以外の反応条件は図 2.9 と同一である。反応速度は溶媒ありに比べて低下したものの、転化率が 100% に近づき *cis*-2-ブテン-1,4-ジオールの量が減少してきた時点 (24 h) では溶媒ありの条件 (図 2.9 の 4 h) に比べブテン生成量が明らかに少なくなり、高いブタジエン収率 (88%; 転化率 98%、選択率 90%) が得られた。この収率の値は、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ ですでに報告した値 (式 2.5; 81%, 1,4-ジオキサン溶媒使用) に比べて高い。また反応速度としてみた場合、式 2.5 ではエリスリトール/触媒比率が図 2.11 の倍用いていて 60 h での値のため、図 2.11 の条件では 30 h に相当すると考えられる。 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 、無溶媒条件は反応速度も同等以上でより高い収率が得られる。

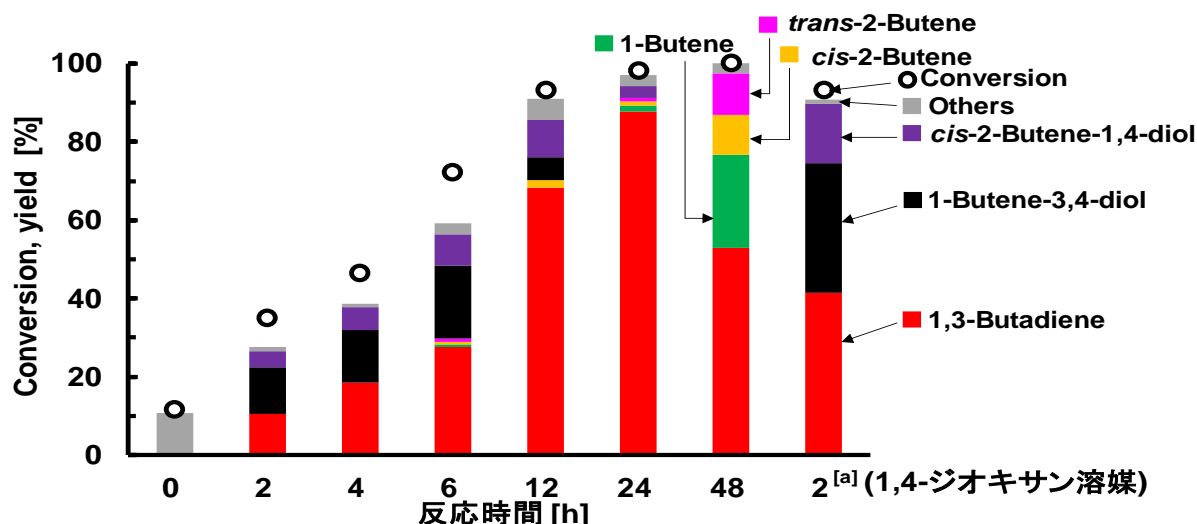


図 2.11 無溶媒条件での $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒によるエリスリトール脱酸素脱水経時変化
 Reaction conditions: erythritol 0.25 g, $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]), H_2 8 MPa, 413 K. ^[a] 1,4-dioxane 4 g.

無溶媒条件で、24 h から 48 h まで反応を伸ばした場合、ブテン類が 40%程度も生成した。このブテン類の増加幅は、図 2.9 の 1,4-ジオキサン溶媒使用時の 4 h から 24 h まで伸ばした際の増加幅よりも大きい。無溶媒は脱酸素脱水反応の活性を低下させていたことを考えると、無溶媒で脱酸素脱水反応が完全に進行してしまうと、ブタジエンの水素化の影響が出やすくなっていると考えられる。実際反応後の状況をみると、24 h を超えて無溶媒で反応させた場合、溶媒が完全になくなり乾燥した状態となっている。この場合、触媒が液相で覆われることなく直接気相のブタジエンと接触することになり、逆に反応しやすくなっていると言える。そのため、無溶媒条件での反応は、極限まで高い収率を狙うよりは、液相を少し残した状態で反応を止めるか、反応器に連続的にエリスリトールを投入してブタジエンと水を蒸気として抜いていくような反応器の設計をすることが考えられる。また、高極性溶媒をごく少量用いることも液相が完全に失われることを防ぐのに有効である可能性がある。

$\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒のキャラクタリゼーションを XRD および TEM にて行った。XRD データを図 2.12、TEM データを図 2.13 に示す。XRD において、Ag のピークは全く観測されず、ナノメートルサイズの微粒子を形成していると考えられる。TEM でも金属粒子は全く観測されなかった。

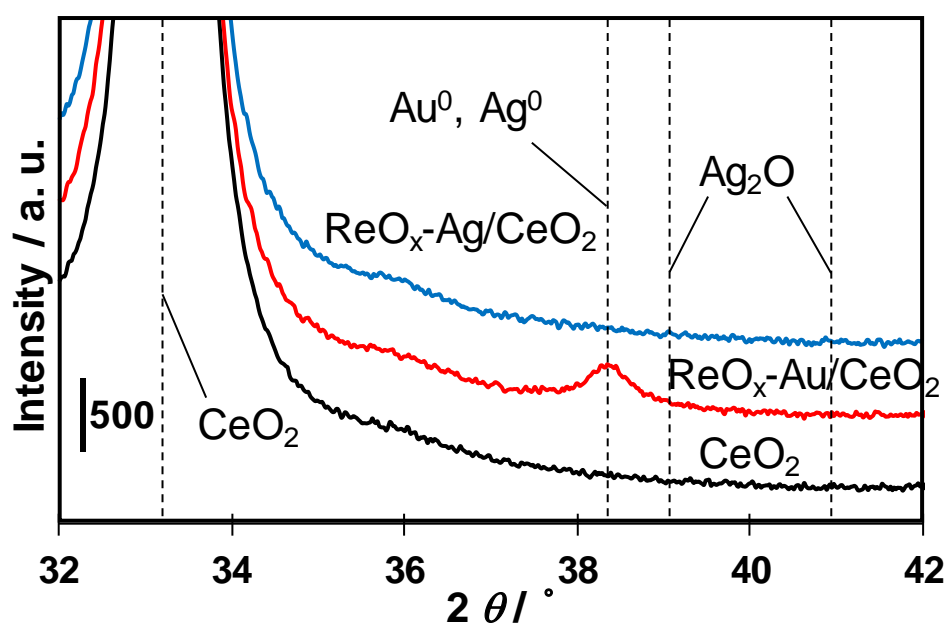
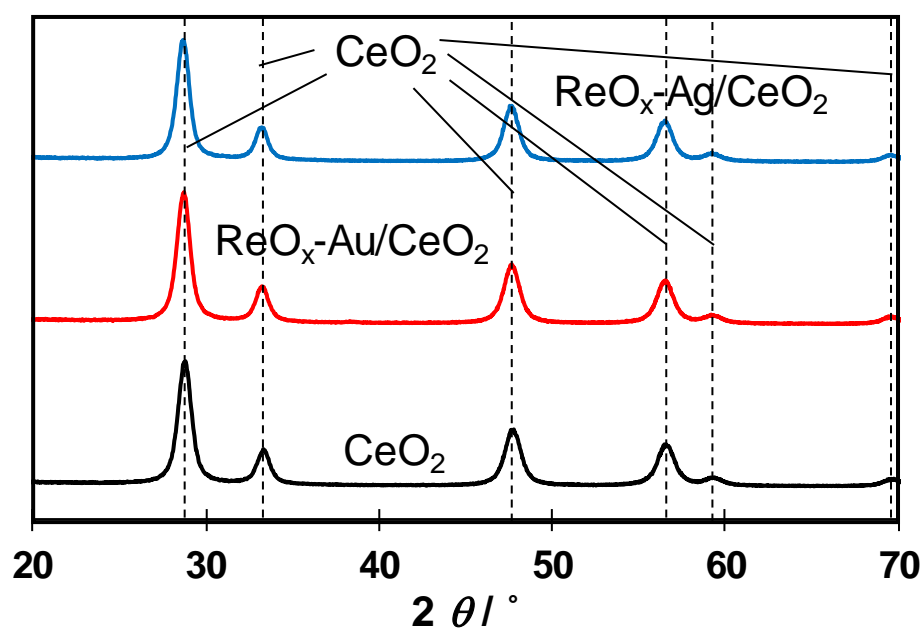


図 2.12 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 、 CeO_2 の XRD パターン
上：全体図、下：拡大図

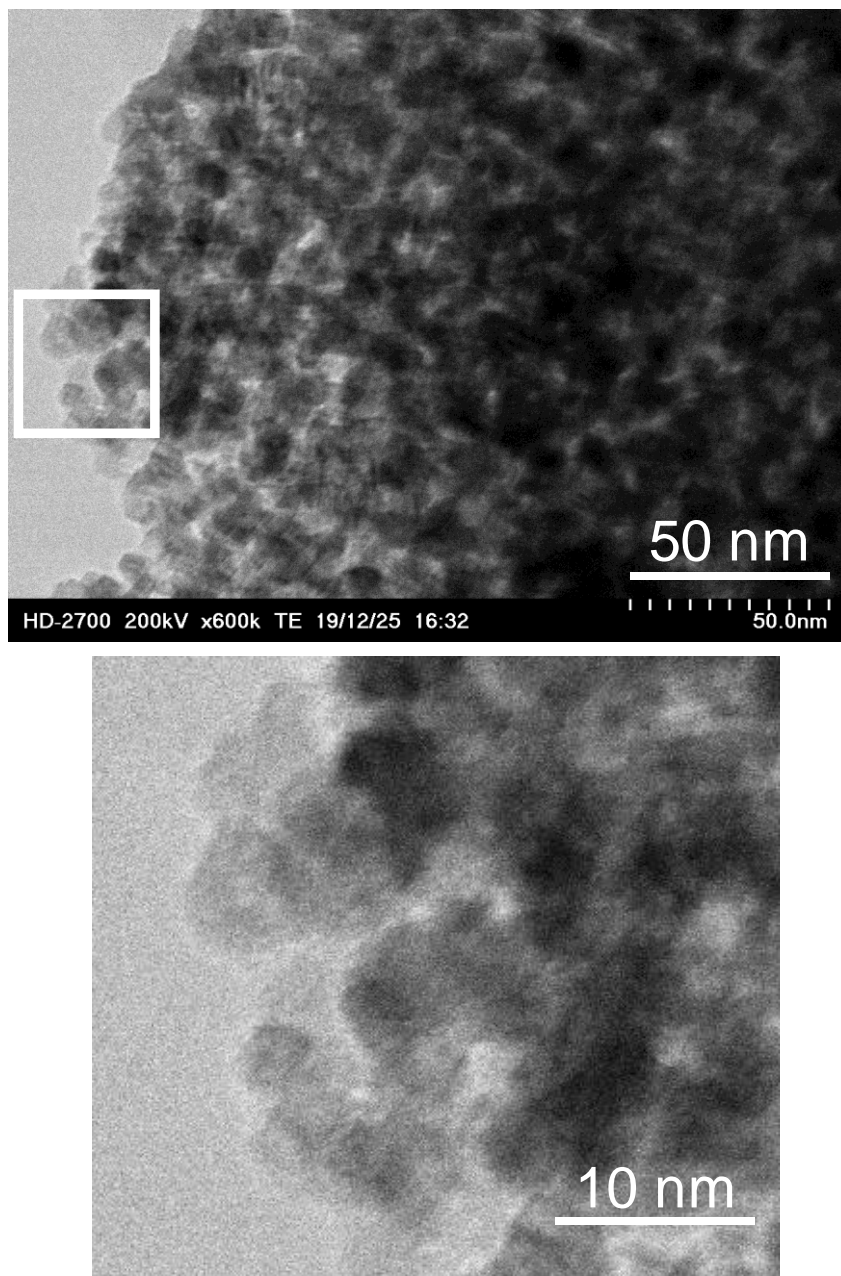


図 2.13 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ の TEM 画像

以上から、 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ はナノメートルサイズの Ag 微粒子と、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 等と同様の原子サイズで分散した ReO_x 種を有する触媒であると考えられる。一方、最適な Ag 量や Ag 粒子サイズは現段階では分かっておらず、ここの最適化を行うことでさらなる活性および選択性の向上が期待できる。実際、 Ag/CeO_2 触媒というのは文献にもいくつか報告されているものであり、粒子サイズを制御しながら調製する試みもされている^[2.16, 2.17]。

2.2.1.3 ブタジエン合成触媒開発状況のまとめ

エリスリトールからブタジエンを合成する反応は脱酸素脱水反応と呼ばれるもので、レニウム触媒を用いる反応である。東北大学のグループで開発した $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒は水素を還元剤に用いて脱酸素脱水反応を行う固体触媒で、すでに $\text{M}=\text{Au}$ において高いブタジエン収率を報告してきた。しかし $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ は Au 粒子サイズの厳密な制御が必要で調製が難しい、Au と Re が共に高価な元素であるという問題点があった。本年度の検討により $\text{M}=\text{Ag}$ の触媒が有力な候補であることを示したほか、無溶媒条件の利用が最も問題となるブタジエン水素化によるブテン生成副反応の抑制に効果的であることを示した。無溶媒条件は実質的にエリスリトールやブテンジオール中間体が少量の溶媒として働くもので、完全にブタジエン生成が進行して液相がなくなってしまうと気固系の反応によるブタジエン水素化が進行する。接触時間の適切な設定が必要であるとともに、連続的なエリスリトール供給を行う半回分式の利用などがスケールアップ時のオプションとして考えられる。来年度以降、さらに触媒開発を進めてブタジエン水素化をより抑制できるようにする。

2.2.2 1,4-ブタンジオール合成触媒の開発

2.2.2.1 本実証事業開始前の状況

バイオマスから 1,4-ブタンジオールを製造するルートは、最も多く研究されているのはコハク酸の水素化(式 2.2)である。工業的製法の一つであるブタン由来無水マレイン酸の水素化の代替として、バイオマス由来で無水マレイン酸を合成する研究も近年は行われている(図 2.14)^[2,18]。

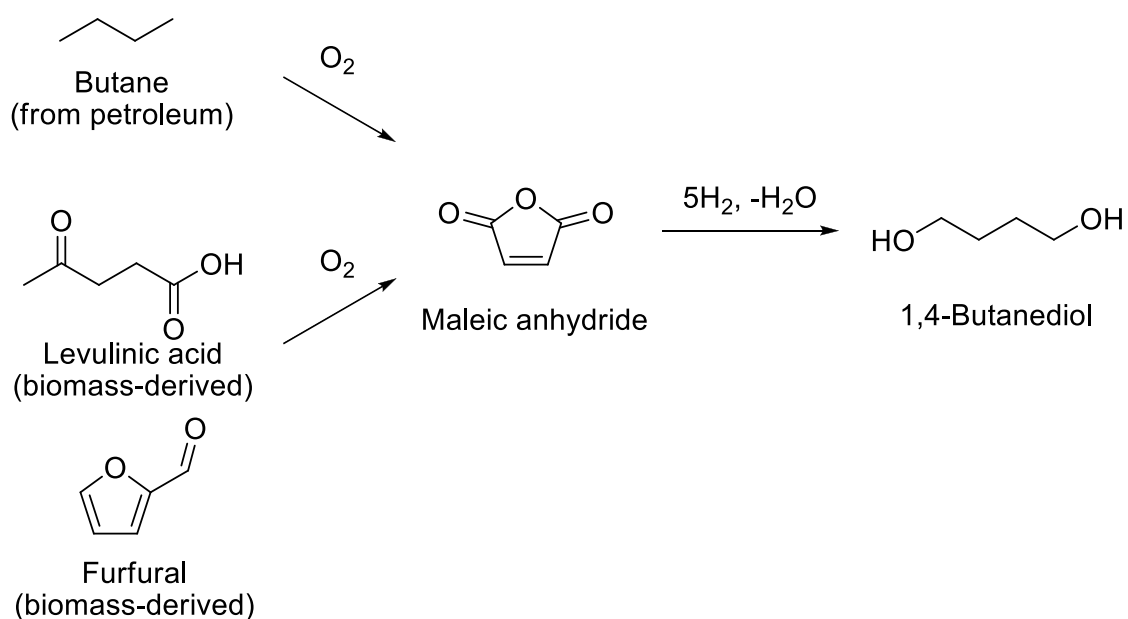


図 2.14 無水マレイン酸由来の 1,4-ブタンジオール製造

エリスリトールから 1,4-ブタンジオールを合成する試みは東北大学グループと他にわずかな例のみである。東北大学グループは 2 種類のアプローチを試みている。1 つはエリスリトールから内部 2 カ所の C-OH 結合を水素化分解して 1,4-ブタンジオールを得るもので、東北大学グループ自身で開発した C-O 水素化分解触媒である Ir-ReO_x/SiO₂ を用いている。Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒はもともとグリセロール水素化分解で 1,3-プロパンジオールを得ることを目的に開発したもの^[2.19, 2.20]で、ジオール構造に作用し、特に 1,2-ジオールから 2 位の OH 基を除去して 1 級アルコールを与える選択性を有する。エリスリトールの両側の 1,2-ジオール構造から 2 個の「2 位」の OH 基を除去することで 1,4-ブタンジオールを与えることが想定される。実際に報告してきた結果を図 2.15 に示す。

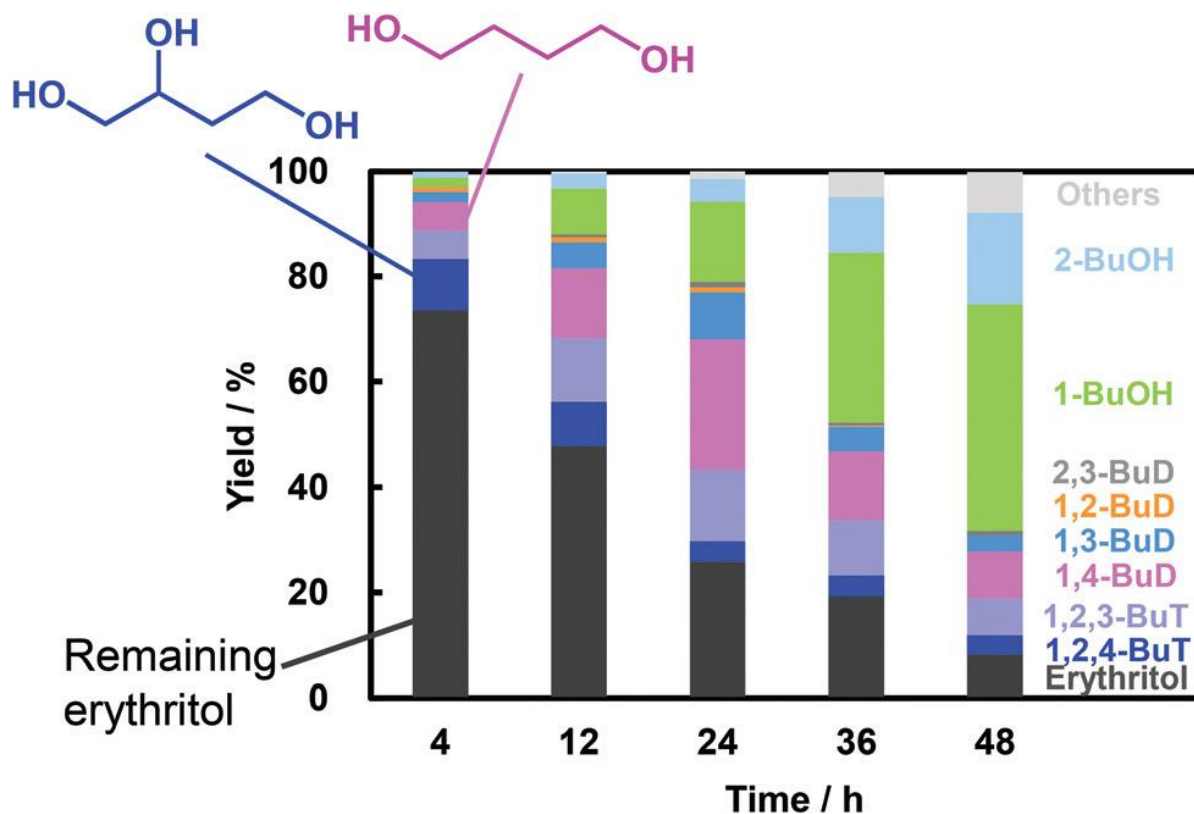


図 2.15 Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒を用いたエリスリトールの水素化分解

Reaction conditions: erythritol 1 g, water 4 g, Ir-ReO_x/SiO₂ (Ir 4 wt%, Re/Ir = 1) 0.3 g, H₂SO₄ (H⁺/Ir = 1), H₂ 8 MPa, 373 K. BuT = butanetriol, BuD = butanediol; BuOH = butanol.

参考文献[2.21]より The Royal Society of Chemistry の許可を受け転載.

この Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒を用いた場合、エリスリトールからブタントリオール、ブタンジオール、ブタノールと順々に反応が進行していくため、ブタンジオールで反応を止めることが困難である。1,4-ブタンジオール収率は最大 25% (24 h)にとどまる^[2.10]。選択率制御の困難さの他に、Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒は、触媒の貴金属コストが非常に大きい、反応系への硫酸の添加が触媒安定化に必要という問題もある。貴金属コスト削減には活性向上が不可欠である。

もう一つのアプローチは、エリスリトールを脱水して得られる 1,4-アンヒドロエリスリトールを出発として、レニウム触媒を使用して複数のステップを踏んで 1,4-ブタンジオールを得るもので、最初に DuPont の研究者により 2000 年代前半に特許として報告された^[2.22]。触媒としては単純な担持 Re 触媒を使用し、細かな担体や反応条件の検討が為されたが全体には 1,4-ブタンジオール収率は低く、最大で 41%にとどまる。ほぼ同時期に、BASF の研究者により、2,5-ジヒドロフランを 1,4-ジオキサン・水との混合流通下で Re/TiO₂ 触媒により水素還元することで 1,4-ブタンジオールを 80%収率で得る特許が報告された^[2.24]。2,5-ジヒドロフランは 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応の生成物で、Re はこの反応の典型的な触媒である。そのため、この 2 つの特許を踏まえて考えると、1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,4-ブタンジオールへの変換は、最初の段階が脱酸素脱水反応による 2,5-ジヒドロフランの生成で、次いで水和を伴う還元により 1,4-ブタンジオールが生成していると考えられる。しかし、この 2 つの特許は 10 年以上の間注目を浴びることはなく、後続の研究報告はないままとなっていた。後段の 2,5-ジヒドロフランからの変換は水素還元であるが、脱酸素脱水反応では水素還元剤が一般に用いられていないという点も研究の進展が進まなかった要因の一つである。

東北大学グループは、ReO_x-Au/CeO₂ 固体触媒による水素還元剤の脱酸素脱水反応の確立を受けて、ReO_x-Au/CeO₂ と別のもう一つの Re 触媒を組み合わせることで、ワンポットで 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,4-ブタンジオールの合成を試みた^[2.24]。表 2.1 に検討結果を示す。ReO_x/C (C; カーボンブラック BP2000) と組み合わせた場合に高収率(86%)が得られた。実用性は下がるものの、1,4-アンヒドロエリスリトール低濃度での反応では 90%の収率も得られた。中間体と推測されるジヒドロフラン類を ReO_x-Au/CeO₂, ReO_x/C, C を触媒に用いて反応させた結果より、図 2.16 の反応ルートが示された。まず 1,4-アンヒドロエリスリトールが ReO_x-Au/CeO₂ 触媒により脱酸素脱水反応を起こし 2,5-ジヒドロフランに変化する。ReO_x/C 触媒は 2,5-ジヒドロフランから 1,4-ブタンジオールまでの変換全体を触媒するが、経路としては、まず ReO_x 種が触媒となって 2,5-ジヒドロフランから 2,3-ジヒドロフランに異性化し、次いで C 担体の弱い酸性により 2,3-ジヒドロフランの水和が起きて 2-ヒドロキシテトラヒドロフランが生成する。2-ヒドロキシテトラヒドロフランは開環して 4-ヒドロキシブタナールや、さらに 1,4-アンヒドロエリスリトール基質と反応してアセタールの生成が可逆的に起こり、4-ヒドロキシブタナールの ReO_x 種触媒による水素化により 1,4-ブタンジオールが生成する。表 2.1 で ReO_x/C の代わりに他の担持 Re 触媒を用いた場合、

2,5-ジヒドロフランが多く生成していることから、 ReO_x/C の最も重要な役目は 2,5-ジヒドロフランから 2,3-ジヒドロフランへ異性化するステップの触媒であると考えられる。

表 2.1 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ と $\text{ReO}_x/\text{support}$ 触媒を組み合わせた 1,4-アンヒドロエリスリトールの還元^[2.24]

Catalyst 1	Catalyst 2	Conv. /% (C. B. /%)	Product selectivity /%							
			1,4-BuD	THF	2,5-DHF	2,3-DHF	GBL	1-BuOH	Acetal	Others
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	ReO_x/C	100	86	8	0	0	2	2	0	3
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$	58(86)	7	8	34	9	1	0	1	16
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	100(86)	3	3	56	17	2	0	0	5
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{ZrO}_2$	100(82)	7	12	29	27	0	1	0	5
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	99	1	3	83	11	0	0	0	2
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	ReO_x/MgO	87	2	2	85	9	0	0	0	1
$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$	-	64	0	1	89	6	0	0	0	4
-	ReO_x/C	2	18	10	4	0	0	4	0	65

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, $\mathcal{W}_{\text{catalyst1}}$ 0.15 g (Re = 1 wt%, Au = 0.3 wt%), $\mathcal{W}_{\text{catalyst2}}$ 0.15 g (Re = 3 wt%), 1,4-dioxane 4 g, H_2 8 MPa, 413 K, 24 h. BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, DHF: dihydrofuran, GBL: γ -butyrolactone, BuOH: butanol, Acetal: 3,4-(4-hydroxybutylidenedioxy)-tetrahydrofuran.

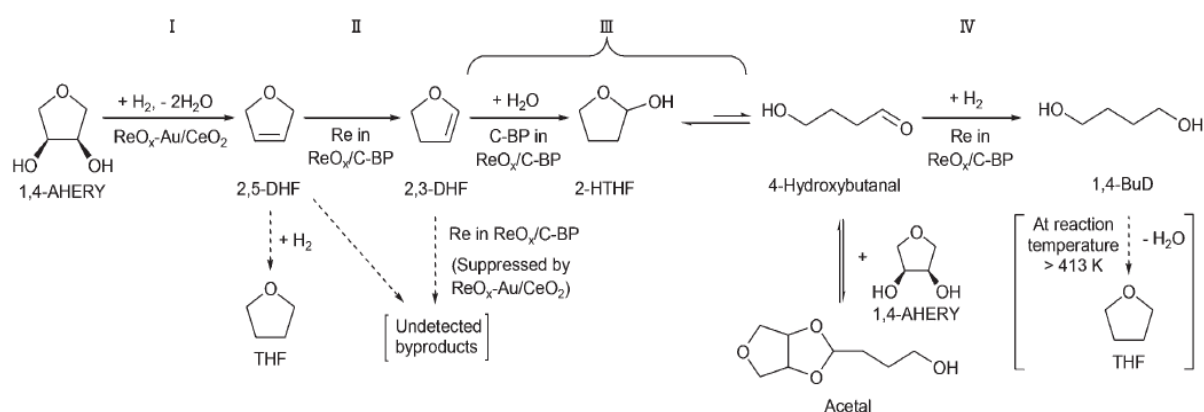


図 2.16 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ と ReO_x/C の混合触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,4-ブタンジオールへの反応のルート

C-BP: carbon black BP2000 support, AHERY: anhydroerythritol, BuD: butanediol, DHF: dihydrofuran, THF: tetrahydrofuran. HTHF: hydroxytetrahydrofuran.

参考文献[2.24]より The Royal Society of Chemistry の許可を受け転載

$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒の大きな問題点は再利用性の低さである。 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ は活性低下しても焼成による再生処理により元の活性に戻すことができるが、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ と ReO_x/C の混合物は C 担体の可燃性により、焼成処理を施すことができない。この 2 つの触媒は混合すると C 上に CeO_2 粒子が付着し、分離は困難である。また、Re と Au を大量に用いており触媒コストの高さも問題と言える。

2.2.2 Au を含まない $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 触媒系の開発

2.2.1 で述べたように、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒は安定性と触媒コストの問題がある。問題を解決するために 2 つの触媒双方で改良を試みているが、ここでは $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 側についての改良の成果^[成果論文 1]を述べる。

$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒は、Au については比較的活性の高くなる析出沈殿法で担持し、Re は含浸法で調製し、最終的に 673 K で焼成した。 ReO_x/C をはじめとする第 2 触媒は含浸法で調製した。C 担体は Cabot 社製 BP2000 カーボンブラック (比表面積 1282 m^2/g) を、 TiO_2 は Aerosil 社製 P25 (比表面積 47 m^2/g)、 SiO_2 は富士シリシア製 G6 (比表面積 535 m^2/g)、 ZrO_2 は第一稀元素化学工業製 (比表面積 62 m^2/g)、アルミナは Aerosil 社製 (比表面積 82 m^2/g)、 MgO は宇部興産製 500A (比表面積 34 m^2/g) を用いた。 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ および ReO_x/C 以外の触媒は担持後 773 K で焼成した。 ReO_x/C は担体の燃焼を避けるため焼成なしで用いた。反応実験の方法は 2.1.2 節で述べたものと同様の装置を用いて行った。

各種組み合わせで 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素還元を行った結果を表 2.2 に示す。 ReO_x/C と組み合わせる際、Au を含まない $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ でも $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ とほぼ同等の性能を示した。 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ は単独ではほぼ活性を示さず、他の $\text{ReO}_x/\text{support}$ 触媒と組み合わせた場合でも ReO_x/C 以外との組み合わせではやはりほぼ活性を示さなかった。 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ は Au または ReO_x/C が存在しないと反応の初期段階にあたる 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応による 2,5-ジヒドロフラン生成が進行しないと考えられる。ここでは、 ReO_x/C は 2,5-ジヒドロフランの 1,4-ブタンジオールへの変換の他に、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ の脱酸素脱水反応での助触媒として働いている。また、 CeO_2 と ReO_x/C の組み合わせや $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ と C の組み合わせでもかなり近いレベル反応が進行した。これは、反応開始前に Re 種が C 上から CeO_2 上へと移動していると考えられる。まず ReO_x/C を還元処理してから CeO_2 を加えて混合した場合はほとんど反応が進行しなかった。一般に、Re や Mo 等の高原子価酸化物をつくる元素の酸化物は、還元が進むと水やアルコール等への溶解性が低下することが知られている。還元処理した ReO_x/C と CeO_2 を混合した場合、Re 種の CeO_2 上への移動が起きにくくなるため、 Re/CeO_2 を活性点とする 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応がほとんど進行しなくなったと考えられる水素が存在しない雰囲気ではほとんど反応が進行しなかった。以上より、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ の混合触媒で Au は大きな役割を果た

して居らず、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ でも十分な性能が出ることがわかった。

表 2.2 各種 Re 触媒混合物を用いた 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素還元^[成果論文 1]

Entry	Catalyst 1	Catalyst 2	Conv. /%	Product selectivity /%							
				1, 4- BuD	THF	GBL	1- BuOH	2, 5- DHF	2, 3- DHF	Acetal	Others
1	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	ReO_x/C	97	86	7	2	2	0	0	0	2
2	$\text{ReO}_x\text{-Au}/\text{CeO}_2$ ^[a]	ReO_x/C	100	86	8	2	2	0	0	0	3
3	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	—	4	0	41	7	0	0	1	0	51
4	$\text{ReO}_x\text{-Au}/\text{CeO}_2$ ^[a]	—	64	0	1	89	6	0	0	0	4
5	—	ReO_x/C	2	18	10	0	4	4	0	0	65
6	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{HZSM-5}$	11	0	1	1	0	3	1	0	94
7	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	2	0	0	0	0	41	0	0	59
8	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$	7	0	0	0	0	80	0	0	20
9	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	5	0	1	0	0	66	0	0	32
10	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{ZrO}_2$	4	0	0	0	0	60	0	0	40
11	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	C	24	72	2	2	0	1	0	14	9
12	CeO_2	ReO_x/C	91	90	5	1	1	0	0	0	3
13	CeO_2	ReO_x/C ^[b]	4	53	6	0	4	0	0	4	33
14 ^[c]	$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$	ReO_x/C	8	4	0	23	0	9	0	60	3

反応条件：1,4-anhydroerythritol 0.5 g, $W_{\text{catalyst1}}$ 0.15 g (Re = 1 wt%), $W_{\text{catalyst2}}$ 0.15 g (Re = 3 wt%), 1,4-dioxane 4 g, H_2 8 MPa, 413 K, 24 h. [a] Au = 0.3 wt%. [b] ReO_x/C -BP was reduced by H_2 in 1,4-dioxane at 413 K for 1 h before reaction, then it was mixed with CeO_2 without exposing to air. [c] Ar 5 MPa (zero hydrogen pressure). BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, GBL: γ -butyrolactone, BuOH: butanol, DHF: dihydrofuran, Acetal:

3,4-(4-hydroxybutylidenedioxy)-tetrahydrofuran.

$\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒について、詳しく組成を検討した。反応結果を図 2.17 に示す。どの組み合わせについても、平均 Re 担持量が 2 wt% ($\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ に 4 wt%、C に 0 wt% など) 付近の条件で転化率最大となった。Re が多すぎると転化率が減少し、選択率も THF が多く生成するようになって低下した。Re が多すぎると逆に転化率が低下することは $\text{ReO}_x\text{-Pd}/\text{CeO}_2$ 触媒単独の脱酸素脱水反応 + 水素化反応でも観察されており^[2.15]、Re の単核種の個数が少なくなり代わりに不活性な Re クラスター種が形成するためと考えられる。一方、同じ Re 総量で性能が大きく変わらないことから、反応

前の担体間の Re の移動はどちら向きにも起きていると考えられる。これは一方、Re の担持方法などの調製法の検討では Re 触媒の性能向上を図ることは難しいとなる。

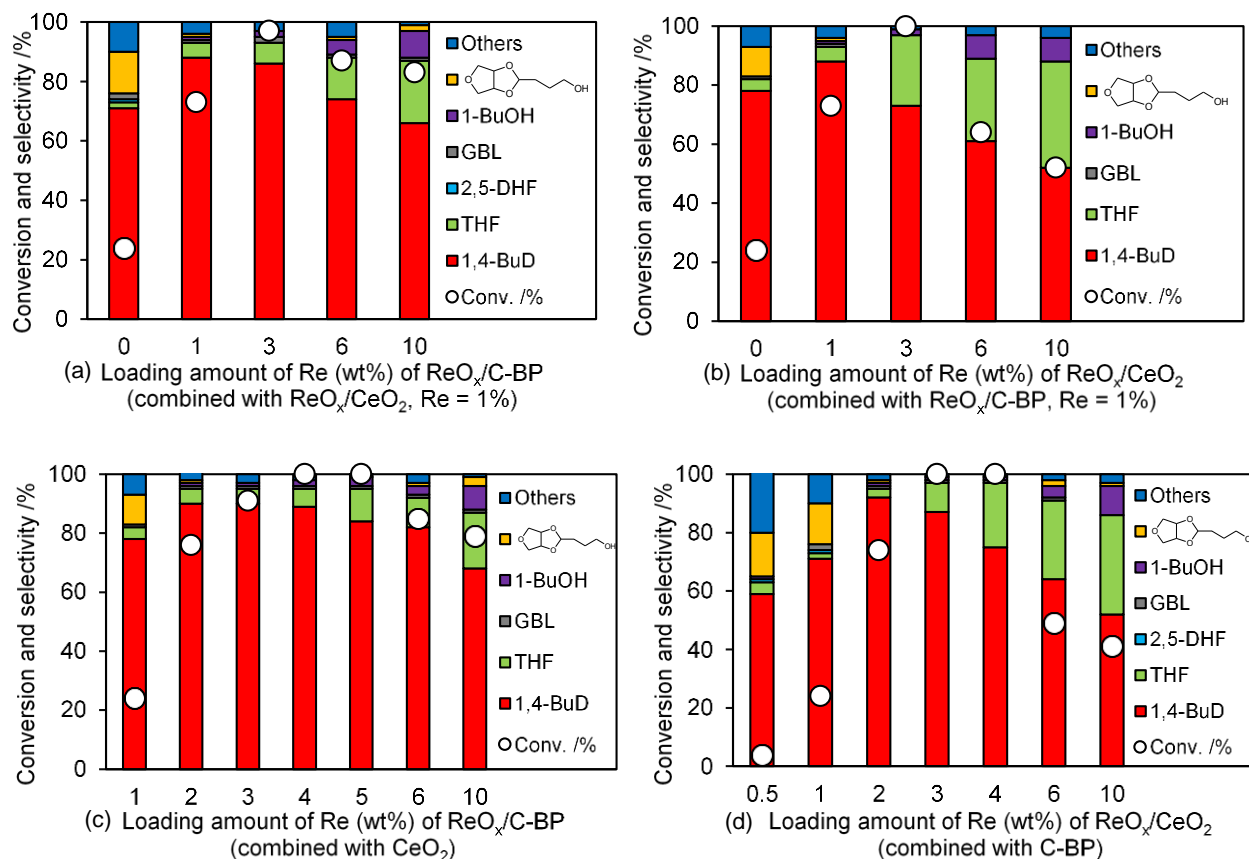


図 2.17 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ の Re 担持量依存性

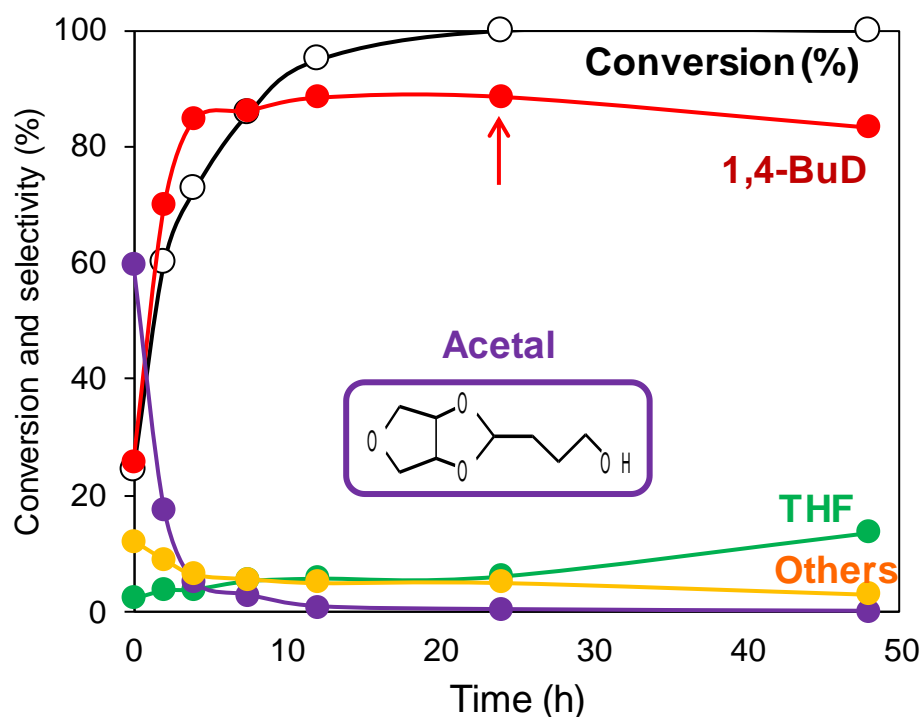
反応条件: 1,4-anhydroerythritol = 0.5 g, $W_{\text{ReO}_x/\text{CeO}_2} = 0.15$ g, $W_{\text{ReO}_x/\text{C-BP}} = 0.15$ g, 1,4-dioxane 4 g, H_2 8 MPa, 413 K, 24 h. BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, GBL: γ -butyrolactone, BuOH: butanol, DHF: dihydrofuran, C-BP: carbon black BP2000.

[成果論文 1]より許可を受けて転載。(c) John Wiley and Sons

$\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ (4 wt%) 混合触媒での反応の経時変化を図 2.18(A)に、参考として $\text{ReO}_x\text{-Au}/\text{CeO}_2$ (1 wt%) + ReO_x/C (3 wt%) 混合触媒での経時変化を図 2.18(B)に示す。どちらの触媒も、ジヒドロフラン中間体はほぼ観測されず、ジヒドロフランの変換は最初の 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応に比べて遅いと考えられる。反応初期はどちらも 1,4-ブタンジオール生成の前段階である 4-ヒドロキシブタナールと 1,4-アンヒドロエリスリトールが反応してできたアセタールが観測され、次第に

減少して 1,4-ブタンジオールへと変化している。反応時間を大きく延ばすと 1,4-ブタンジオールが徐々に減少し、次第に脱水生成物である THF が生成してくる。合計レニウム量はどちらの触媒系も同一であるが、Au を含まない方がむしろ反応速度が大きい。

(A)



(B)

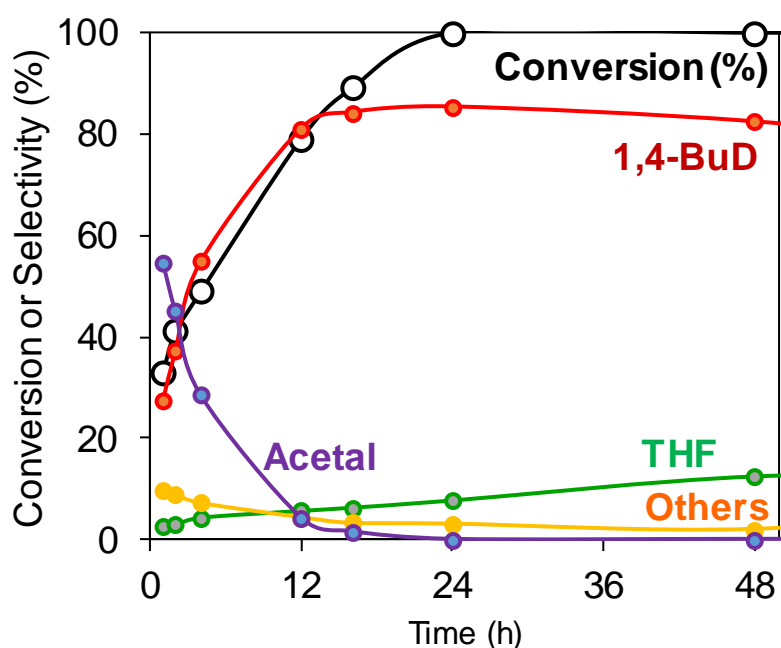


図 2.18 セリア担体・炭素担体レニウム触媒混合物を用いた 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応の経時変化 (A) : $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ (4 wt%) 触媒^[成果論文 1]、(B) : $\text{ReO}_x\text{-Au}/\text{CeO}_2$ (1 wt%) + ReO_x/C (3 wt%) 触媒^[2, 24]

反応条件 : 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, catalyst 0.15 g + 0.15 g, 1,4-dioxane 4 g, H_2 8 MPa, 413 K. BuD = butanediol.

本 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒系について溶媒効果を検討した。結果を表 2.3 に示す。エーテルである 1,4-ジオキサンが最も優れており 1,4-ブタンジオール高収率が得られた。メタノール溶媒でも遅いながら 1,4-ブタンジオールが生成した。1,4-アンヒドロエリスリトール基質の CeO_2 上レニウム活性点への配位がメタノール配位との競争により阻害されると解釈できる。水では全く反応が進行しなかった。水溶媒が脱酸素脱水反応に適さないのは一般的な性質で、それに沿った結果である。ドデカン溶媒では 1,4-ブタンジオールが生成せず、THF、 γ -ブチロラクトン、ブタノール等が生成した。1,4-ブタンジオール生成には 2,3-ジヒドロフランの水和が途中の反応に含まれるが、ドデカン溶媒では水が全く溶解しないため水和が阻害されていたために 1,4-ブタンジオール生成ルートが成立しなかった可能性がある。

表 2.3 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ (4 wt%) 混合触媒系の溶媒効果

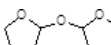
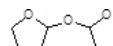
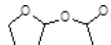
Entry	Solvent	Conv. /%	Product selectivity /%						
			1,4-BuD	THF	GBL	1-BuOH	2,5-DHF	2,3-DHF	Others
1	1,4-Dioxane	100	89	6	0	0	1	2	1
2	Water	1	61	0	0	0	0	0	39
3	Methanol	30	78	8	0	11	0	0	2
4	Dodecane	33	0	15	35	15	0	0	34

反応条件: 1,4-アンヒドロエリスリトール 0.5 g, W_{CeO_2} 0.15 g, $W_{\text{ReO}_x/\text{C}}$ ($\text{Re} = 4 \text{ wt}\%$) 0.15 g, solvent 4 g, H_2 8 MPa, 413 K, 24 h. BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, DHF: dihydrofuran, GBL: γ -butyrolactone, BuOH: butanol

中間体と想定されるジヒドロフラン類を基質として反応を行った結果を表 2.4 に示す。中間体の反応の想定のため、基質量を通常より落としており (0.5→0.15 g)、またジヒドロフランの反応では反応に必要な水を別途少量加えている。 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ のみでは 1,4-アンヒドロエリスリトールと 2,5-ジヒドロフランの反応に全く活性がない。1,4-アンヒドロエリスリトールの転化には ReO_x/C が加わって初めて進行している。2,5-ジヒドロフランの反応は ReO_x/C のみで活性を示し、2,5-ジヒドロフランの転化に $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ は作用していないことがわかる。 ReO_x/C のみで 2,5-ジヒドロフランから 1,4-ブタンジオールまで反応が進行してしまうが、途中経由すると思われる 2,3-ジヒドロフランを基質に用いた場合、C だけでも水和反応までは進行した。一方、C だけでは 2,5-ジヒドロフランは反応しなかった。これより、 ReO_x/C の ReO_x 種が 2,5-ジヒドロフランの 2,3-ジヒドロフランへの異性化に、 ReO_x/C 中の C が 2,3-ジヒドロフランの水和に関与していることが確かめられた。なお、2,3-ジヒドロフランを基質に用

いた場合、カーボンバランスが低くなる傾向が見られた。2,3-ジヒドロフランの重合のような2,3-ジヒドロフラン高濃度になると起きやすくなる副反応が存在する可能性がある。実際の1,4-アンヒドロエリスリトールの反応では、2,5-ジヒドロフラン、2,3-ジヒドロフランともに反応性が高いため、2,3-ジヒドロフランが高濃度になってしまうことはない。

表 2.4 各種中間体の反応

Entry	Substrate	Catalyst	Catalyst weight /g	Products (yield /%)	Conv. /% (C.B. /%)
1		ReO _x /CeO ₂ + ReO _x /C	0.15 + 0.15	1,4-BuD (91), THF (5), others (4)	100
2	1,4-Anhydro erythritol	ReO _x /CeO ₂	0.15	2,5-DHF (4), GBL (0.2), others (2)	6
3		ReO _x /C	0.15	1,4-BuD (1), THF (0.3), others (1)	33 (68)
4		ReO _x /CeO ₂ + ReO _x /C	0.15 + 0.15	1,4-BuD (68), GBL (9), THF (8), others (4)	96
5	2,5-DHF	ReO _x /CeO ₂	0.15	THF (2), 2,3-DHF (1), Furan (1)	3
6	+ H ₂ O	ReO _x /C	0.15	1,4-BuD (39), THF (9), GBL (8), others (9)	94 (70)
7		C	0.15	Furan (3),  (1), THF (1)	4
8		ReO _x /CeO ₂ + ReO _x /C	0.15 + 0.15	1,4-BuD (52), GBL (7), 2-HTHF (5), others (9)	99 (80)
9	2,3-DHF	ReO _x /CeO ₂	0.15	2-HTHF (13),  (7), others (7)	45 (81)
10	+ H ₂ O	ReO _x /C	0.15	1,4-BuD (24), GBL (6), THF (2), others (6)	100 (38)
11		C	0.15	 (46), 2-HTHF (18), 3-HTHF (8), others (5)	98 (80)

反応条件: Substrate 0.15 g, (water 0 or 0.03 g), catalyst = 0.15 g for single, or 0.15 + 0.15 g for mixture (ReO_x/CeO₂, Re = 1 wt%, or ReO_x/C, Re = 3 wt%), 1,4-dioxane 4 g, H₂ 8 MPa, 413 K, 4 h. DHF = dihydrofuran, GBL = γ -butyrolactone, HTHF = hydroxytetrahydrofuran, C.B. = carbon balance.

CeO₂ + ReO_x/C の構造について検討を行った。XRD パターンでは、単純に CeO₂ と C の重ね合わせの回折パターンが得られ、ReO_x 種に帰属されるシグナルは得られなかった。

ここまでの反応性の検討により、Re 種が C から CeO₂ 上に移動していること、ReO_x/CeO₂ の Re 種の還元が ReO_x/C により促進されていることが想定される。まず、TEM-EDX により反応後触媒の観察を行った。結果を図 2.19 に示す。C と CeO₂ が混合し、CeO₂ は数十 nm から数百 nm までの幅広いサイズの粒となって C 上に存在している。CeO₂ の一次結晶子径は 10 nm 程度であるため、10~1000 以上と様々な数の一次結晶子が集

まった粒が種々存在している。Re の EDX 結果より、 CeO_2 の粒の上に Re が存在していることが確かめられた。Re は CeO_2 の粒中の C と直接接触する箇所だけでなく粒の全体に広がって分布している。これより、当初 Re を含んでいない CeO_2 も ReO_x/C と共存することで Re が移動してきて担持されたことが確かめられた。

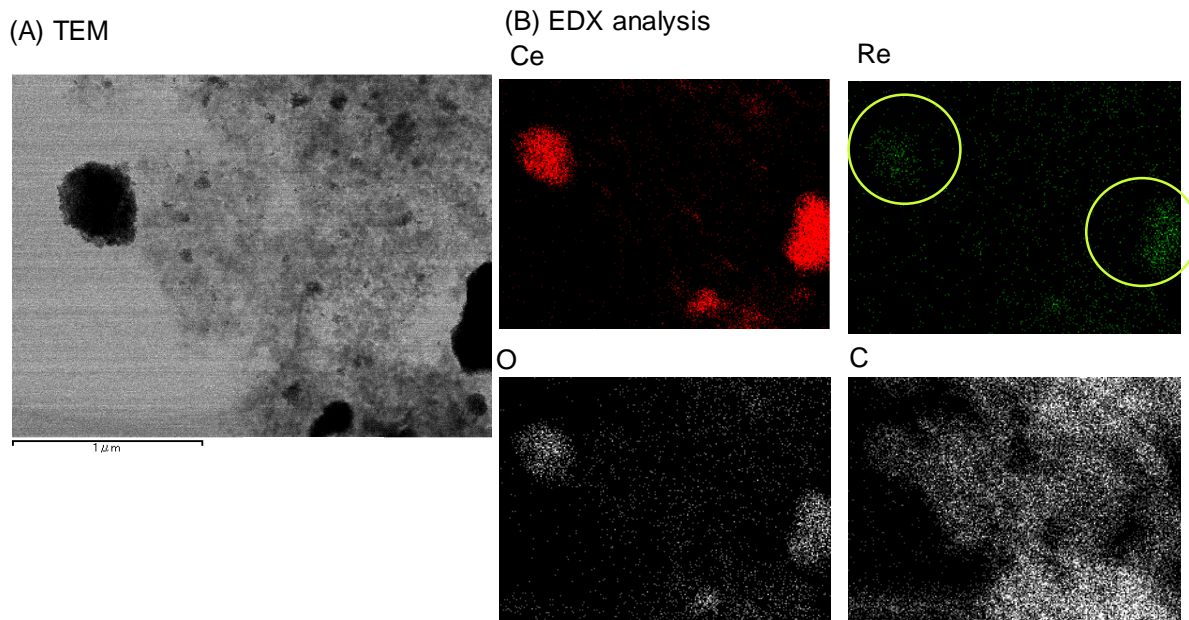


図 2.19 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒の反応後の TEM-EDX 測定結果
[成果論文 1] より許可を受けて転載. (c) John Wiley and Sons

CeO_2 の Re が ReO_x/C により還元されやすくなることを確かめるため、水素昇温還元測定 (H_2 -TPR) 実験を実施した。結果を図 2.20 に示す。 CeO_2 と ReO_x/C を溶媒中で混合して Re の移動を起こさせて乾燥した試料を測定したのが (a) であり、510 K に鋭い水素消費 (還元) ピークが観測された。この還元ピークは、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ で観測される Re の還元ピーク (740 K) よりずっと低温であり、単純な ReO_x/C のピークからみてもやや低温となっていた。これは、 ReO_x/C 中のなかでも移動しやすくおそらく還元されにくい Re 種が CeO_2 に移動した上で、 ReO_x/C 上で活性化された水素種が移動してくる (スピルオーバー) の高価で還元が促進されたと解釈できる。 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ の液相混合後では、 CeO_2 の還元シグナル (1073 K) も CeO_2 のみや $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 (>1100 \text{ K})$ に比べ低温にシフトしていた。このことも、 ReO_x/C の存在により CeO_2 上の化学種の還元が促進されたことを意味している。

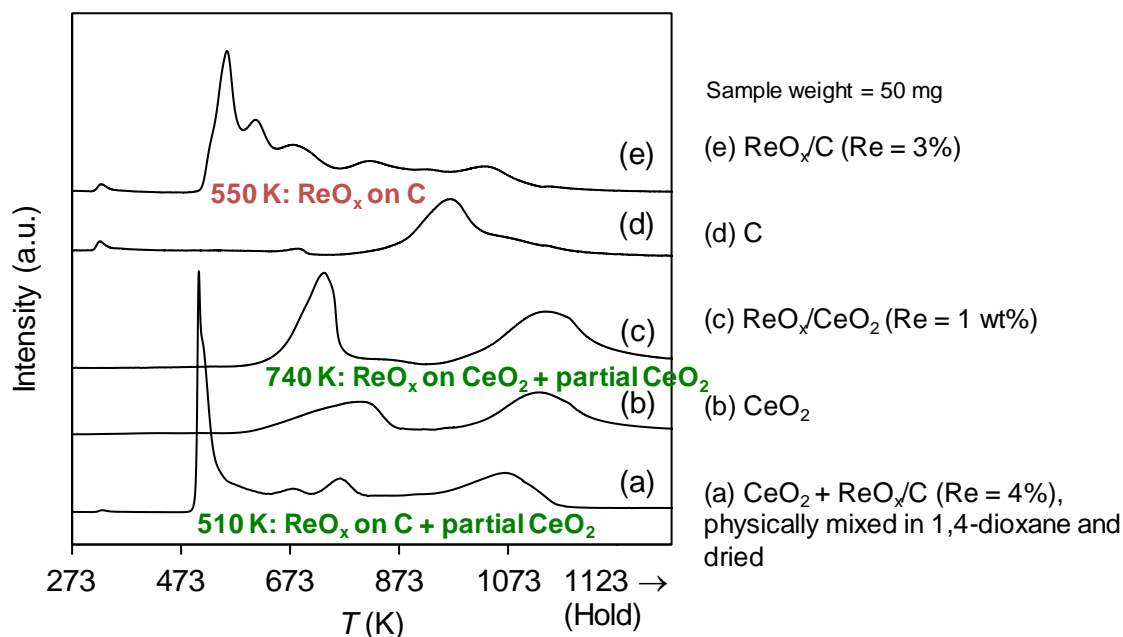


図 2.20 各種触媒の H_2 -TPR プロファイル
 [成果論文 1] より許可を受けて転載. (c) John Wiley and Sons

反応における水素圧力の依存性を検討した。これは、反応の速度論として反応設計上必要な情報となるだけでなく、水素活性化能力を測る意味もある。結果を図 2.21 に示す。水素圧力 1 MPa~8 MPa の範囲で、定常状態に入った段階ではほぼゼロ次の依存性（転化率-時間のプロットで傾き=速度がほぼ等しい）となった。転化速度は脱酸素脱水反応の速度を意味しており、脱酸素脱水反応が Re による基質の還元と還元剤による Re の還元という 2 つのステップから成っていることを考えると、水素圧にゼロ次の依存性とは水素による Re の還元が十分に速いことを意味している。反応初期であり選択率の比較は難しいが、生成物はほぼアセタールと 1,4-ブタンジオールであり、転化率が上昇するとともに 1,4-ブタンジオール選択率が増加した。

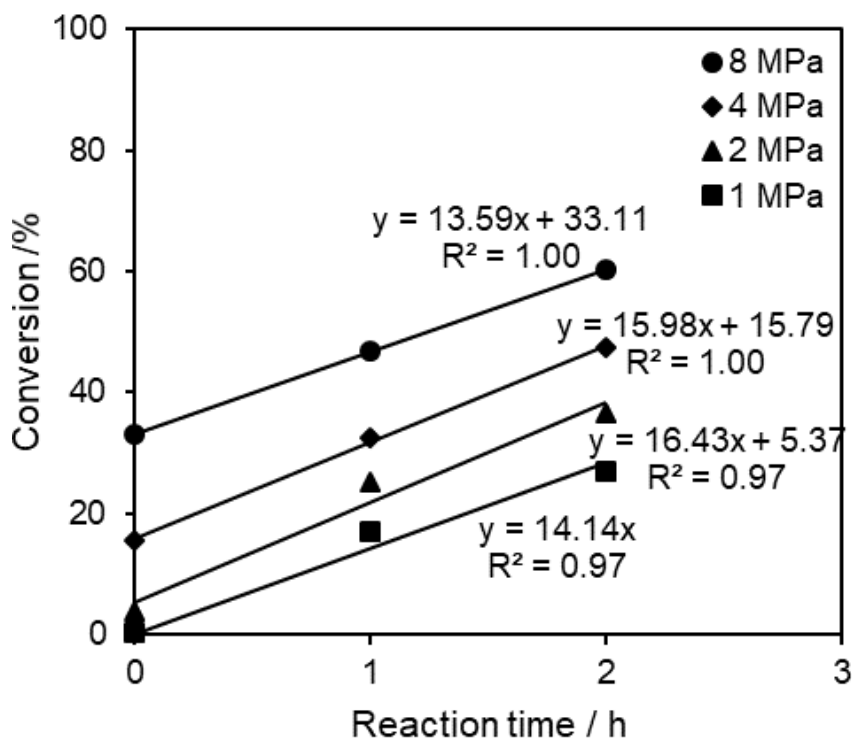


図 2.21 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 触媒の 1,4-アンヒドロエリスリトール変換反応の水素圧力依存性

反応条件: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, CeO_2 0.15 g, ReO_x/C (Re = 4 wt%) 0.15 g, 1,4-dioxane 4 g, H_2 1-8 MPa, 413 K, 0-2 h.

[成果論文 1] より許可を受けて転載. (c) John Wiley and Sons

続いて反応速度を詳細に他の $\text{ReO}_x\text{-M}/\text{CeO}_2$ 触媒と比較することで、 CeO_2 上に移動した Re の量の推定を行った。比較対象として、やはり水素圧力にゼロ次の依存性を示す $\text{ReO}_x\text{-Pd}/\text{CeO}_2$ を選択した。 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 触媒および $\text{ReO}_x\text{-M}/\text{CeO}_2$ 触媒は Re 活性点と水素活性化の活性点が離れており、水素活性化能力が高い触媒であれば、同一温度同一基質であれば速度は Re 活性点の数に比例する。1,4-アンヒドロエリスリトール転化の速度を比較してまとめたものを表 2.5 に示す。 CeO_2 上の Re は単核種のみが活性であり、 CeO_2 上の全 Re 中の単核種の割合は表面密度に影響を受ける。そのため CeO_2 当たりの反応速度も全 Re 当たりの TOF とともに比較した。 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ で最も活性の高い ReO_x/C の Re 担持量 4 wt% の場合では、 CeO_2 量当たりの反応速度は $\text{ReO}_x\text{-Pd}/\text{CeO}_2$ (Re 2 wt%) とほぼ一致した。これより、 ReO_x/C (Re 4 wt%) のほぼ半分の Re が CeO_2 上に移動したと考えられる。なお、 $\text{ReO}_x\text{-Au}/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ は同じ合計 Re 量の $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ より活性が低くなっている。Au が含まれる場合、反応開始時に速やかに Re 種の還元が進み不溶化し、Re の溶解再配置が起きずに活性が上がらなかった可能性がある。

表 2.5 1,4-アンヒドロエリスリトール転化の初期速度^[成果論文 1]

Entry	Catalyst	Re loading amount /wt%	CeO ₂ amount /g	Reaction rate /mmol·g _{CeO₂} ⁻¹ ·h ⁻¹	TOF /h ⁻¹
1		1	0.15	1.8	33
2	CeO ₂ + ReO _x /C	2	0.15	2.8	26
3		4	0.15	3.2	15
4	ReO _x /CeO ₂ + ReO _x /C	1+3	0.15	2.1	10
5	ReO _x -Pd/CeO ₂	2	0.15	3.7	34
6	ReO _x -Au/CeO ₂ + ReO _x /C	1+3	0.15	1.3	5

反応条件：1,4-anhydroerythritol 0.5 g (entry 5: 1 g), catalyst 0.15 g each, 1,4-dioxane 4 g, H₂ 8 MPa, 413 K.

触媒の再利用時の安定性を検討した。結果を表 2.6 に示す。初回の使用で 100%転化率に到達する直後になる条件で検討した。回収した触媒をそのまま再使用したところ、1,4-アンヒドロエリスリトール転化率、1,4-ブタンジオール選択率ともに減少した。1,4-ブタンジオール選択率の減少分は、中間体に相当するアセタールが多く見られ、また 2,5-ジヒドロフランも観測された。そのため、最初のステップである 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応を担う ReO_x/CeO₂ と、2,5-ジヒドロフラン変換を担う ReO_x/C の両方が失活していることがわかる。ReO_x/CeO₂ の Re 種は ReO_x/C から供給されることを踏まえ、回収した触媒混合物に元の ReO_x/C の量の 13%に相当する ReO_x/C を追加して再利用実験を行った。再利用の 1 回目では転化率と選択率は活性低下は大きく改善したが、2 回目の再利用実験ではやはり転化率と選択率は低下し、継続的な ReO_x/C の添加で長期の利用を続けることは困難である。また、触媒の高温処理 (C は可燃性のため N₂ 下) で付着物の除去を試みたが、活性と選択性の低下はやや改善されたものの依然大きく、再利用は困難であった。再利用性の低さは (ReO_x-Au)/CeO₂ + ReO_x/C 触媒系の最も大きな課題であり、焼成による再生処理が可能な酸化物系の担体で 2,5-ジヒドロフランから先の反応段階を進めることができる触媒の開発を今後進めていく。

表 2.6 CeO₂ + ReO_x/C 混合触媒の再利用実験^[成果論文 1]

Entry	Usage time	Catalyst	Conv. /%	Selectivity /%							
				1, 4-BuD	THF	GBL	1-BuOH	2, 5-DHF	2, 3-DHF	Acetal	Others
1	1	Fresh	100	89	6	1	2	0	0	0	1
2	2	Recycled as was	64	64	5	2	1	5	0	18	5
3	2	Fresh ReO _x /C was added	100	84	7	2	2	1	0	1	3
4	3	Fresh ReO _x /C was added	67	79	8	3	1	1	0	6	3
5	2	Heated in N ₂ at 773 K	71	76	9	2	1	0	0	7	4

反応条件: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g (entry 5: 1 g), CeO₂ 0.15 g, ReO_x/C 0.15 g (or 0.02 g when newly added), 1,4-dioxane 4 g, H₂ 8 MPa, 413 K, 24 h. BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, DHF: dihydrofuran, GBL: γ -butyrolactone, BuOH: butanol, Acetal: 3,4-(4-hydroxybutylidenedioxy)-tetrahydrofuran.

2.2.2.2 Ir-ReO_x系触媒の改良

2.1 節で述べたように、Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒はもともとグリセロール水素化分解を主目的に開発されたものであるが、エリスリトール水素化分解も可能であり、最大 25% 収率で 1,4-ブタンジオールを得ることができる。Ir-ReO_x/SiO₂ 触媒は収率改善の必要性の他、触媒コストの高さが大きな問題であり、触媒量が少なく済む高活性触媒の開発が求められる。

本年度では、Ir-ReO_x系触媒の改良を実施し、活性向上と Re 使用量の削減に成功したためここに報告する^[成果論文 2]。なお、基質にはモデルとしてグリセロールを用いた。

まず、各種 Ir-ReO_x/support 触媒を逐次含浸法 (Ir を先に含浸担持、次いで Re を含浸担持) により調製した。Support には、2.2.2 節で用いた担体の他、ルチルチタニア (和光純薬, 比表面積 11 m²/g)、アナターゼチタニア (和光純薬, 比表面積 6 m²/g)、活性炭 (大阪ガスケミカル, 白鷺 FAC-10, 851 m²/g) を用いた。触媒反応は 2.1、2.2.2 節と同様の装置を用いた。

担体スクリーニングを行った結果を図 2.22 に示す。エリスリトールから 1,4-ブタンジオールを合成することを最終目標とする場合、グリセロールからは内部の OH 基のみが除去される 1,3-プロパンジオールが多く生成する触媒が適した触媒である。これまで用いてきた SiO₂ 担体以外に、各種チタニア担体と H-ZSM-5 担体でも高い 1,3-プロパンジオール選択性を示した。チタニア担体では用いた種類により活性は大きく変動した。最も標準的な P25 チタニアはアナターゼとルチルの両方を含む担体であるが、SiO₂ 担体の場合と同程度の活性となった。アナターゼおよびルチルのみの構造のチタニア担体を用いたところ、アナターゼ担体では活性が非常に低く、ルチル担体で SiO₂ 担体を上回る非常に高い活性を示した。そのためルチルチタニアが有望な担体である。また、ルチルチタニアは安定、安価、低毒性、物理的強度が高いと優れた担体である。

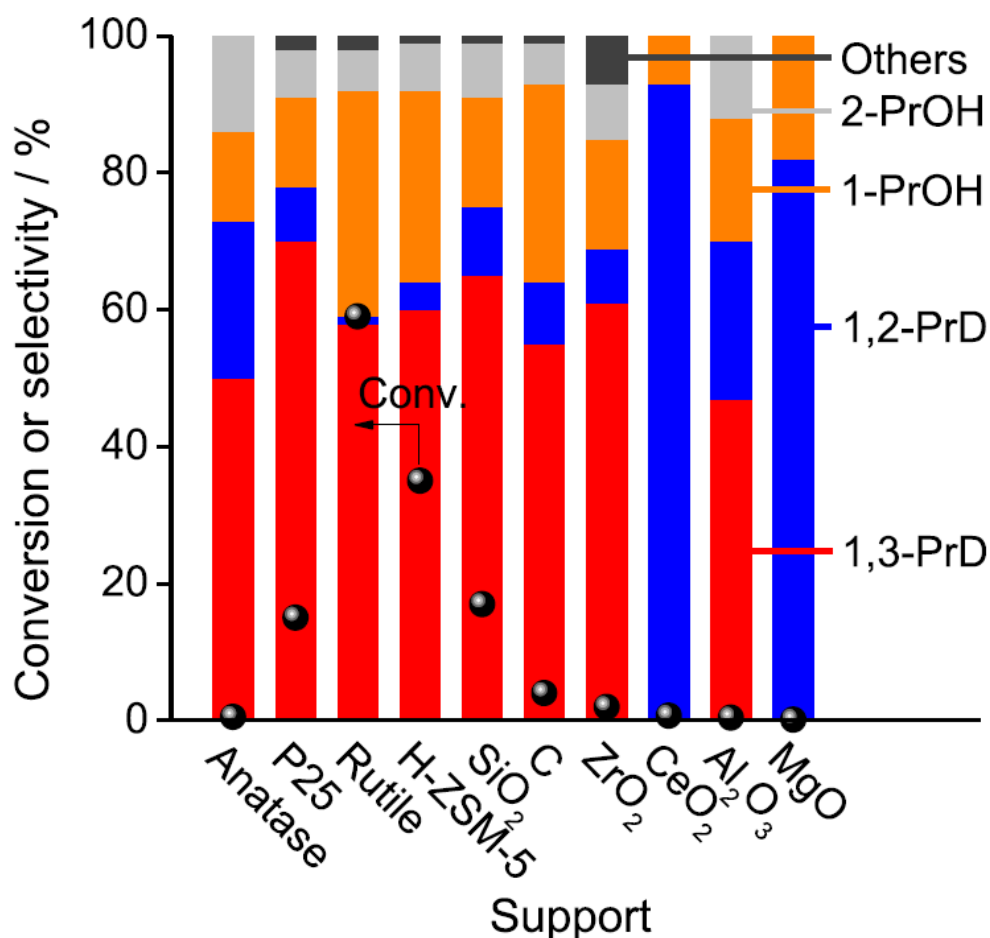


図 2.22 各種担体を用いて調製した Ir-ReO_x 触媒によるグリセロール水素化分解
 反応条件: Ir-ReO_x/support catalyst (Ir 4 wt%, Re/Ir=0.25, nominal; reduced with
 H₂ at 573 K) 0.15 g, glycerol 4 g, water 2 g, H₂ 8 MPa, 393 K, 8 h.
 [成果論文 2]より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

図 2.22 で最も活性の高い Ir-ReO_x/ルチル触媒は、担体としてはかなり比表面積が小さい(11 m²/g)ものを用いている。そのため、Ir 担持量を変えた場合に構造変化を起こしやすい状況にあると考えられる。そこで、Re/Ir 比率を固定(=0.25)したまま、Ir および Re の担持量を変えた触媒を調製し、活性を比較した。結果を図 2.23 に示す。なお、反応に用いた Ir と Re の量を揃えるように、触媒総量は適宜変えて実験を行っている。反応時間は、性能の高い触媒では転化率が高すぎて活性比較が難しくなるため、4 h と図 2.22 の半分に設定している。また、これまで用いてきた SiO₂ 担体触媒で最も性能が出る Re/Ir=1、473 K 水中で還元した触媒の性能を比較として図に加えた。結果として、4-8 wt%とかなり Ir 担持量の多い Ir-ReO_x/ルチル触媒で高活性が得られ、SiO₂ 担体触媒を上回る活性を得た。また、Ir の前駆体として、他の触媒では標

準として用いている H_2IrCl_6 ではなく $\text{Ir}(\text{NO}_3)_4$ を用いた場合、やや活性が低くなった。1, 3-プロパンジオール生成選択性はどの触媒もほぼ同じであった。

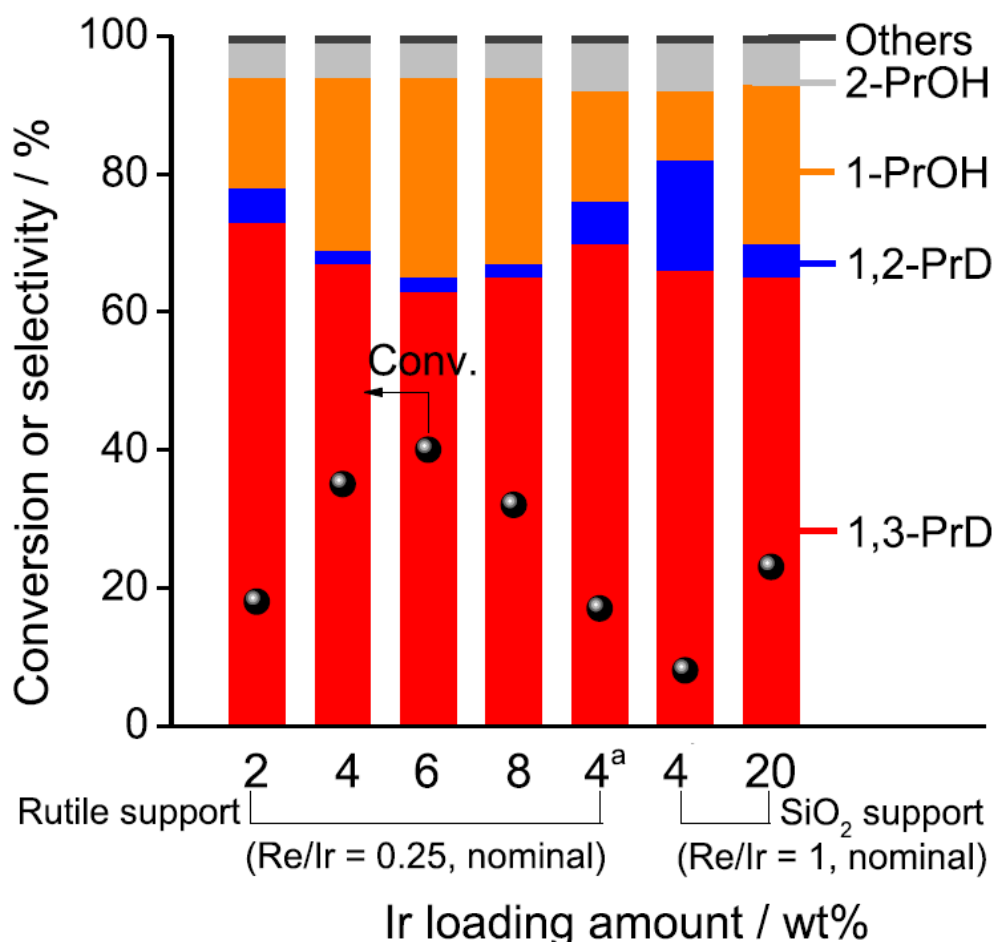


図 2.23 Ir-ReO_x/ルチル触媒のグリセロール水素化分解性能の担持量依存性
 反応条件: Ir-ReO_x/support catalyst Ir 0.031 mmol Re 0.0078 mmol (Rutile support) or 0.031 mmol (SiO₂ support), glycerol 4 g, water 2 g, H₂ 8 MPa, 393 K, 4 h.
 Rutile-supported catalysts were reduced with H₂ flow at 573 K for 1 h, and SiO₂-supported catalysts were reduced with 8 MPa H₂ in water at 473 K. [a]: Prepared with Ir(NO₃)₄ precursor. (Other catalysts were prepared with H₂IrCl₆ as Ir precursor)

[成果論文 2] より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

続いて、Re 担持量依存性について検討した。なお、Re については、担体との相互作用が弱い場合、高温で焼成すると Re₂O₇ が昇華して失われることがあり、Ir-ReO_x系

触媒では Ir 前駆体の分解に 773 K 焼成といった高温焼成を必要とするため、実際のレニウム担持量(actual)を蛍光 X 線分析(XRF)により分析した。反応試験の結果とレニウム担持量分析の結果を表 2.7 に示す。実際のレニウム担持量は Re/Ir 比 0.25 を越えると上がりにくくなる一方、活性は実際のレニウム担持量にほぼ比例する挙動を示した。なお、Ir のみ、Re のみを担持した触媒は、SiO₂ 担体で報告されていた場合と同様、全く活性を示さなかった。以上から、Ir 当たりの活性最大は Ir 6 wt%、Re 担持量をできるだけ大きくした触媒となるが、Ir 担持量 4 wt%でもさほど 6 wt%と差がないこと、Re 担持量では Re/Ir=0.25 までは損失なく担持されており、SiO₂ 担体触媒では 4 wt%を標準的にこれまで検討していたことから、Ir 4 wt%、Re/Ir=0.25 の触媒を標準として採用した。

また、SiO₂ 担体では、硫酸の少量の添加で活性が 2 倍程度に向上し、安定性も増すことがわかっているため、ルチル担体の触媒でも硫酸添加を検討したが、あまり効果は無かった。

表 2.7 Ir-ReO_x/ルチル触媒のグリセロール水素化分解性能の Re 量依存性^[成果論文 2]

Catalyst	Re/Ir ratio		Conv. / %	Selectivity / %				
	Nominal	Actual		1, 3-PrD	1, 2-PrD	1-PrOH	2-PrOH	Others
Ir/Rutile	-	-	<0.5	-	-	-	-	-
Ir-ReO _x /Rutile	0.063	0.08	11	73	1	19	5	2
	0.13	0.12	21	70	2	20	5	3
	0.25	0.24	35	67	2	25	5	1
	0.5	0.25	45	60	2	32	5	1
	1	0.30	52	57	2	34	5	2
ReO _x /Rutile (0.9 wt%)	-	-	<0.1	-	-	-	-	-
Ir-ReO _x /Rutile + H ₂ SO ₄ ^b	0.25	0.24	43	64	2	28	5	1

反応条件: Ir-ReO_x/support catalyst (Ir 4 wt%; reduced with H₂ at 573 K) 0.15 g, glycerol 4 g, water 2 g, H₂ 8 MPa, 393 K, 4 h. Actual Re/Ir ratio was determined by XRF elemental analysis using zirconia as internal standard.

続いて、Ir-ReO_x/ルチル触媒について再利用性を検討した。SiO₂ 担体での Ir-ReO_x 触媒は、空気下で回収して再使用すると活性が低下するが、N₂ 下で酸素に触れないようにして回収し、N₂ 下のまま基質溶液を加えて再利用すれば活性が低下しないことを確かめていた。そのためまず同様に N₂ 下で Ir-ReO_x/ルチル触媒を回収し、N₂ 下でグリセロール水溶液を加えて再利用を行ったが、表 2.8 に示すように活性が次第に低下し

た。酸素の影響をさらに除くため、2回目以降の反応で用いるグリセロール水溶液を脱気して溶存酸素を取り除いてから加えるようにしたところ、表 2.9 に示すように活性を維持して再利用できた。そのため、Ir-ReO_x/チル触媒は、酸素による悪影響が強くあるものの、本質的には活性低下なく長期使用可能であることがわかった。

表 2.8 Ir-ReO_x/ルチル触媒の再使用実験（雰囲気のみ酸素除去）^[成果論文 2]

Usage times	Conv. / %	Selectivity / %					Conversion rate (v_g) / mmol g-Cat ⁻¹ h ⁻¹
		1,3-PrD	1,2-PrD	1-PrOH	2-PrOH	Others	
1	24	64	5	21	8	2	17.1
2	19	64	7	18	10	1	(13.6)
3	19	65	7	16	10	2	(14.0)
4	16	62	9	16	12	1	11.5

反応条件: Ir-ReO_x/Rutile (4 wt% Ir, Re/Ir=0.25) 0.15 g, glycerol 1 g, water 19 g, H₂ 8 MPa, 393 K, 1 h.

表 2.9 Ir-ReO_x/ルチル触媒の再使用実験（反応溶液からも酸素除去）^[成果論文 2]

Usage times	Conv. / %	Selectivity / %					Conversion rate (v_g) / mmol. g-Cat ⁻¹ h ⁻¹
		1,3-PrD	1,2-PrD	1-PrOH	2-PrOH	Others	
1	27	64	5	20	9	2	19.3
2	26	63	5	21	9	2	(19.3)
3	26	63	6	20	9	2	(19.6)
4	25	64	6	19	10	1	18.6

反応条件: Ir-ReO_x/Rutile (4 wt% Ir, Re/Ir=0.25) 0.15 g, glycerol 1 g, water 19 g, H₂ 8 MPa, 393 K, 1 h. Glycerol and water mixture in the second to fourth runs was degassed before addition to the reactor.

Ir-ReO_x/ルチル触媒のキャラクタリゼーションを行った。Ir/チタニア触媒および Ir-ReO_x/チタニア触媒の TEM 画像を図 2.24 に示す。ReO_xの有無はあまり大きく影響せず、チタニアの種類の影響を強く受けた。アナターゼ担体では幅広い粒子径分布で、平均 5 nm 程度の Ir 粒子が観測された。また粒子同士がつながっているものが多く、アナターゼ表面と Ir 粒子の結合は弱いことが窺える。一方性能の高いルチル担体では 1~3 nm の微粒子がルチルチタニアの粒子表面を覆っていた。また、ルチルとアナターゼの混合物である P25 チタニアでは、一部の粒子の表面を Ir 微粒子が覆っている構造となっており、ルチル表面に強く Ir 粒子が担持されていることがわかった。

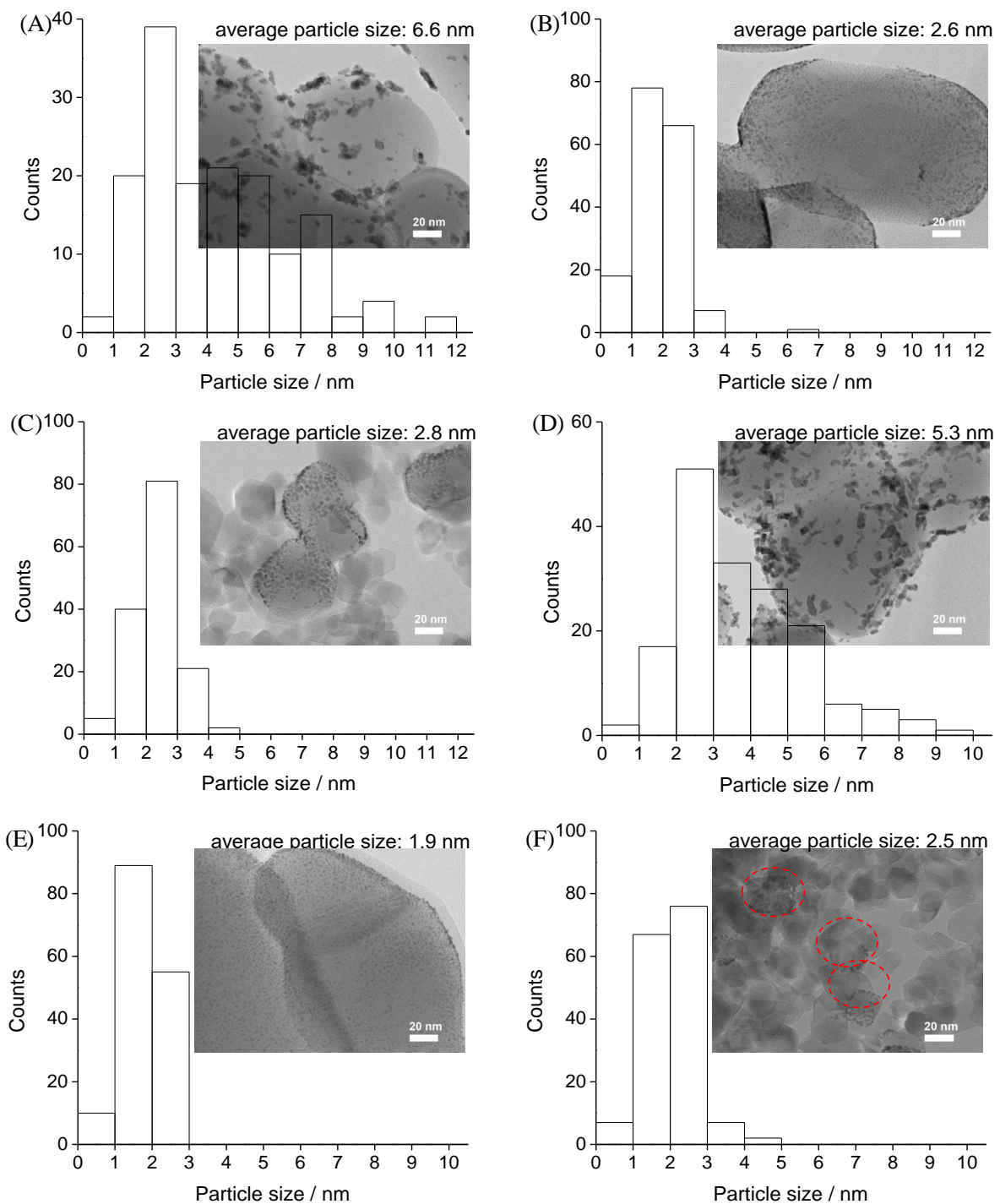


図 2.24 Ir/TiO₂、Ir-ReO_x/TiO₂ 触媒の TEM 画像

Ir 4 wt%, Re/Ir=0 or 0.25. (A) Ir/Anatase, (B) Ir/Rutile, (C) Ir/P25, (D) Ir-ReO_x/Anatase, (E) Ir-ReO_x/Rutile, (F) Ir-ReO_x/P25. 573 K, H₂ flow で還元後.

[成果論文 2] より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

続いて、金属担持量の異なる触媒について TEM 画像を比較した(図 2.25)。どの Ir-ReO_x/ルチル触媒でも Ir 微粒子がルチルチタニア表面を広く覆っている状態となっている。触媒活性でみると、Ir 2 wt%~4 wt%で Ir あたり活性がほぼ倍となり(触媒全重量あたりでは4倍)、4 wt%~8 wt%では Ir あたり活性はあまり変化していない。粒子径は Ir 2 wt%の方が小さいことから、表面 Ir あたり活性は Ir 2 wt%はかなり小さく、担持量が大きく粒子径が大きい方が表面 Ir あたり活性が高いことになる。一方で、粒子径が大きいアナターゼ担体では全く触媒性能を示さない。

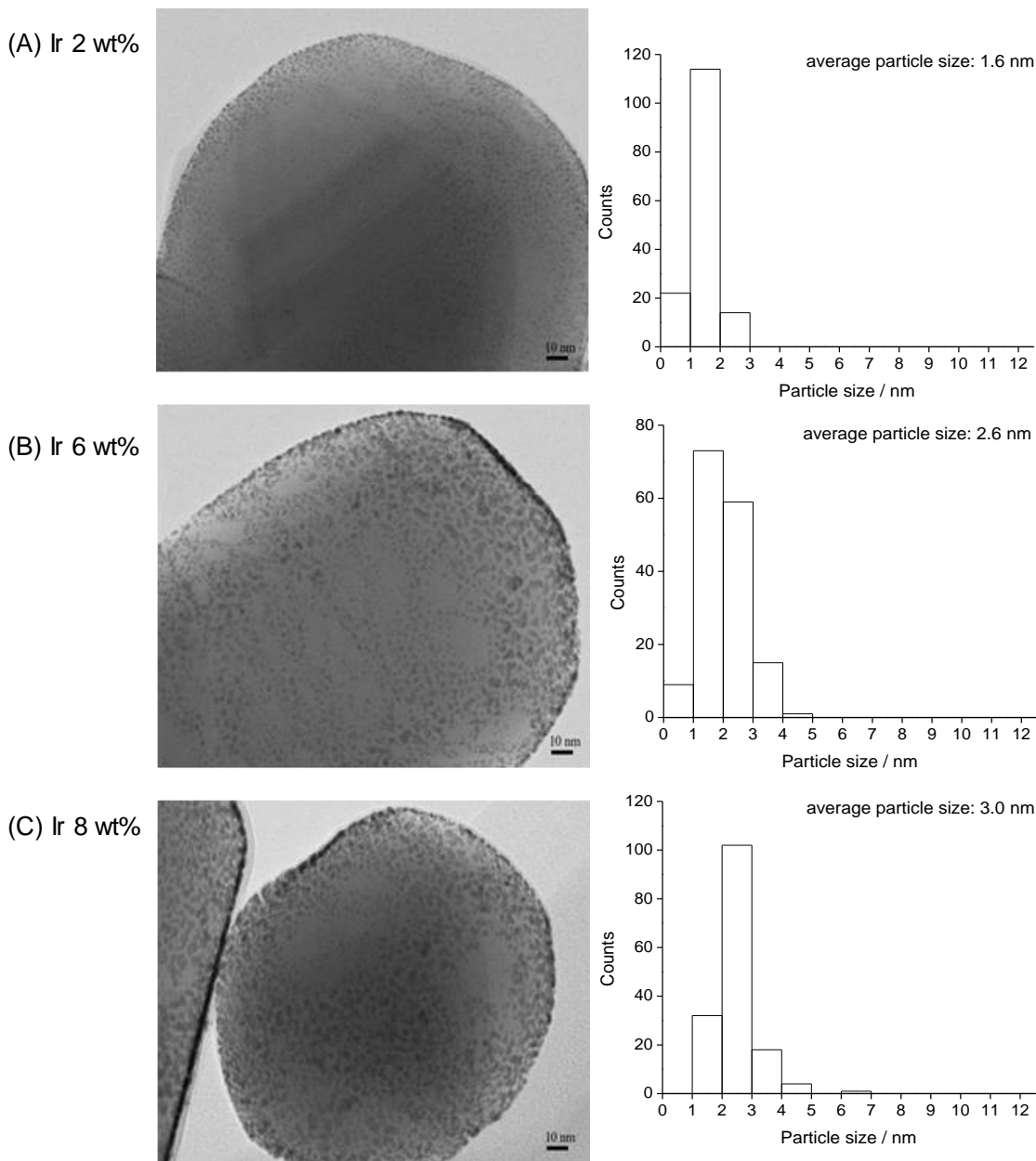


図 2.25 Ir-ReO_x/Rutile 触媒 (Re/Ir=0.25) の TEM 画像

573 K, H₂ flow で還元後.

[成果論文 2] より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

さらに、同じルチルチタニア担体で、やや触媒性能が落ちる Ir(NO₃)₄ 前駆体を用いて調製した Ir-ReO_x/ルチル触媒 TEM 画像を図 2.26 に示す。Ir 粒子径は通常の H₂IrCl₆ 前駆体を用いて調製した触媒 (図 2.24 E) に比べ大きく、H₂IrCl₆ 前駆体を用いて調製した触媒で Ir 8 wt% のもの (図 2.25 C) と同程度となっている。Ir 総量が少なく、粒子径が同程度のため、担体表面あたりの Ir 粒子密度は Ir(NO₃)₄ 前駆体を用いて調製した Ir-ReO_x/ルチル触媒は低くなっている。

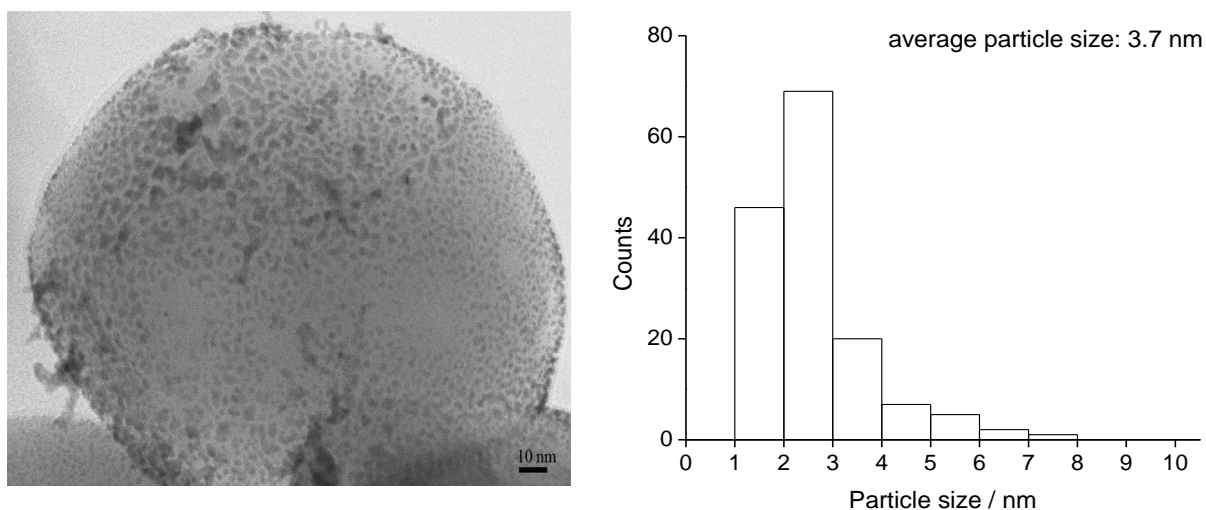


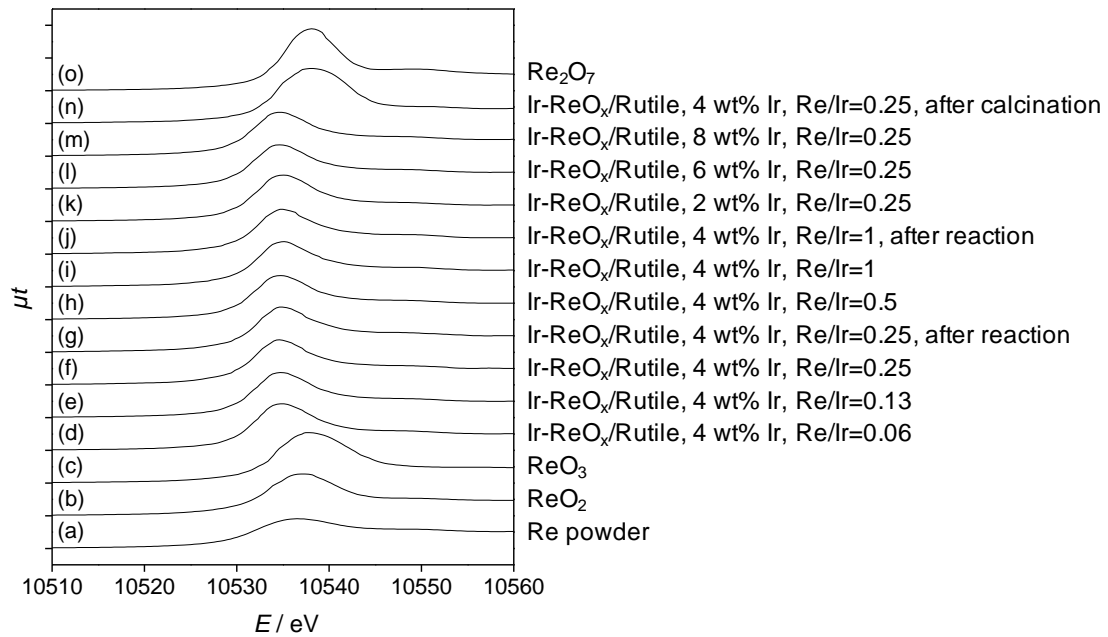
図 2.26 Ir-ReO_x/Rutile 触媒 (Re/Ir=0.25, Ir(NO₃)₄ 前駆体を用いて調製) の TEM 画像
573 K, H₂ flow で還元後.

[成果論文 2] より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

以上を踏まえて、Ir-ReO_x/ルチル触媒の高活性の要因として、担体表面の Ir 粒子密度が高く表面を Ir 粒子が覆っていることが重要と推察した。

Re 側のキャラクタリゼーションを X 線吸収微細構造 (XAFS) により行った。まず XANES 領域を用いて Re の価数を決定した。結果を図 2.27 に示す。焼成後触媒は Re₂O₇ と同じスペクトルパターンおよびホワイトライン強度を示し、Re が +7 価であることを示す。還元後、反応後はほぼどの触媒も同様のスペクトルパターンおよびホワイトライン強度で、平均で +3 価まで還元されていることがわかる。この還元レベルは、SiO₂ 担体の Ir-ReO_x 触媒での Re の還元レベルと概ね同じである。

(A) XANES spectra



(B) Determination of Re valence

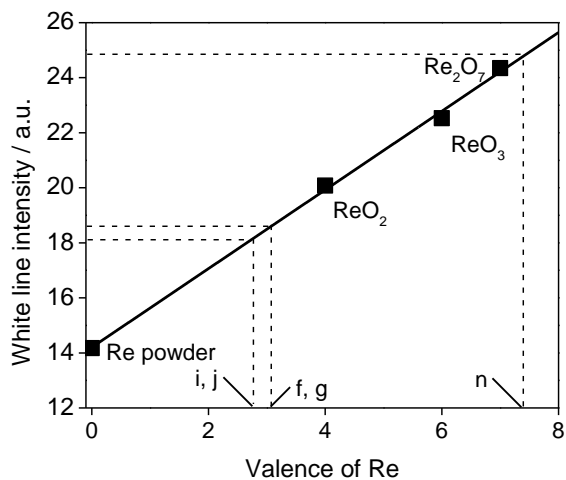


図 2.27 Re L_3 端 XANES 測定結果

触媒について注意書きがない場合は 573 K, flowing H_2 で還元後、空気に触れずに測定

(a) Re powder, (b) ReO_2 , (c) ReO_3 , (d) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.06, (e) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.13, (f) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (g) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25 after reaction, (h) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.5, (i) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 1, (j) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 1 after reaction, (k) 2 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (l) 6 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (m) 8 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (n) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25 after calcination, (o) NH_4ReO_4 .

[成果論文 2] より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

Ir L_3 端の測定も行い、Ir が還元および反応後で金属状態であることを確認した。

さらに、EXAFS 領域を用いて Re と他の原子との結合状態を観測した。スペクトルを図 2.28 に、カーブフィッティング結果を表 2.10 に示す。

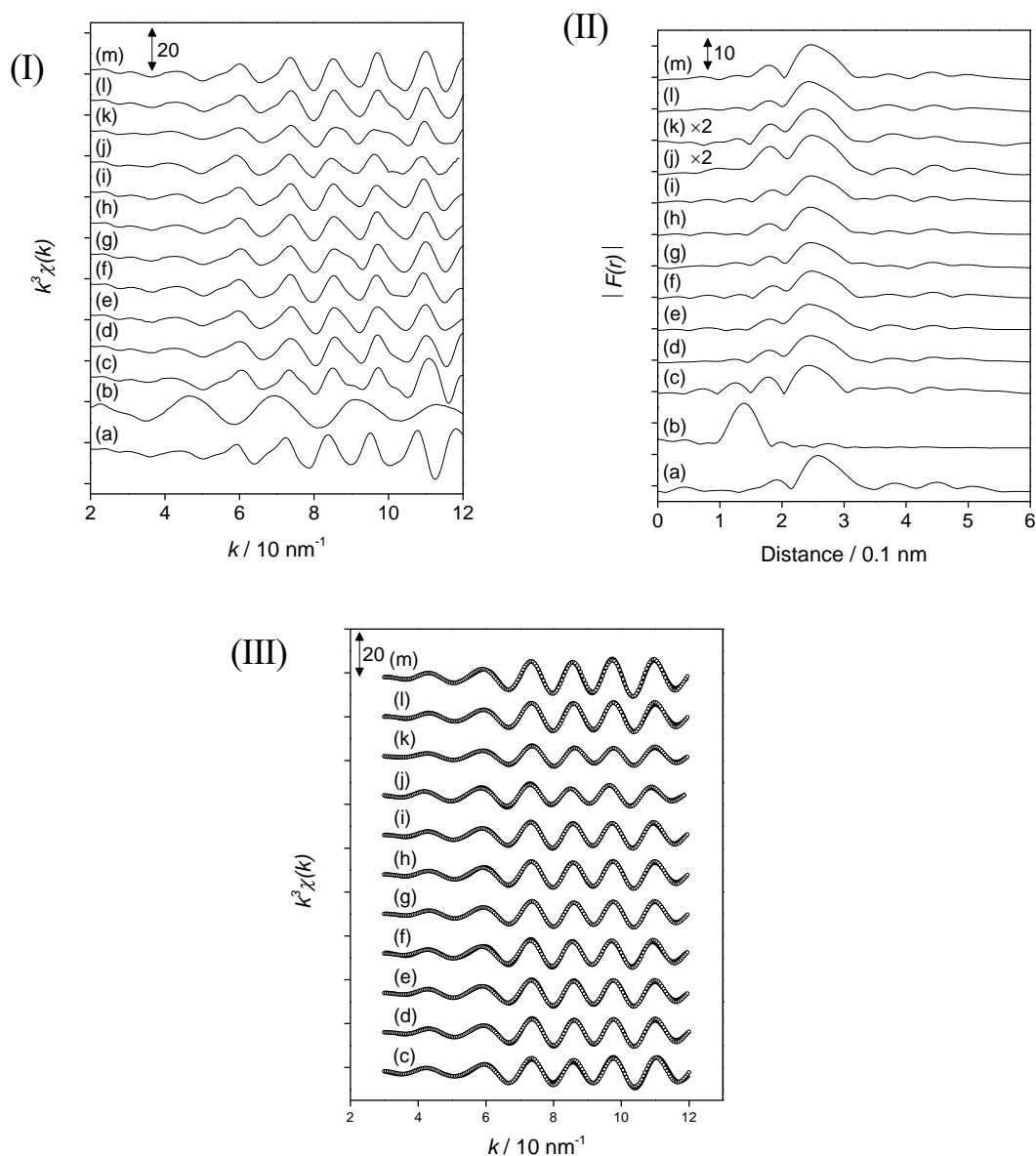


図 2.28 Re L_3 端 EXAFS 測定結果

(I) k^3 -Weighted EXAFS oscillations. (II) Fourier transform of k^3 -weighted Re L_3 -edge EXAFS, FT range: 30–120 nm^{-1} . (III) Fourier filtered EXAFS data (solid line) and calculated data (dotted line), Fourier filtering range: 0.150–0.313 nm. (a) Re powder, (b) NH_4ReO_4 , (c) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.06, (d) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.13, (e) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (f) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25 after reaction, (g) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 0.5, (h) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 1, (i) 4 wt%-Ir, Re/Ir = 1 after reaction, (j) 4 wt%-Ir $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ (Re/Ir = 1) after reaction with H_2SO_4 addition ($\text{H}^+/\text{Ir} = 1$), Fourier filtering range: 0.156–0.331 nm. (k) 2 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (l) 6 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25, (m) 8 wt%-Ir, Re/Ir = 0.25.

[成果論文 2] より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

表 2.10 Re L_3 端 EXAFS のカーブフィッティング結果^[成果論文 2]

Entry	Catalyst	Shells	CN ^a	$R / 10^{-1} \text{ nm}^b$	$\sigma / 10^{-1} \text{ nm}^c$	$\Delta E_0 / \text{eV}^d$	$R_f / \%^e$
1	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.25)	Re-O	0.6	2.12	0.079	9.9	1.9
		Re-Re (or -Ir)	8.6	2.63	0.066	-9.6	
2	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile after reaction (Re/Ir = 0.25)	Re-O	0.6	2.11	0.078	9.9	2.9
		Re-Re (or -Ir)	8.8	2.64	0.065	-8.7	
3	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 1)	Re-O	0.5	2.12	0.079	9.9	1.5
		Re-Re (or -Ir)	8.9	2.64	0.065	-8.1	
4	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile after reaction (Re/Ir = 1)	Re-O	0.5	2.12	0.060	10.1	1.2
		Re-Re (or -Ir)	8.6	2.64	0.066	-8.4	
5	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.06)	Re-O	0.7	2.11	0.079	10.8	3.7
		Re-Re (or -Ir)	8.4	2.63	0.060	-8.9	
6	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.13)	Re-O	0.6	2.12	0.078	9.9	1.4
		Re-Re (or -Ir)	8.5	2.63	0.063	-7.1	
7	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.5)	Re-O	0.6	2.12	0.078	9.9	0.3
		Re-Re (or -Ir)	8.6	2.64	0.065	-6.3	
8	2 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.25)	Re-O	1.1	2.12	0.077	10.2	1.6
		Re-Re (or -Ir)	5.9	2.64	0.064	-6.4	
9	6 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.25)	Re-O	0.5	2.12	0.079	5.2	1.8
		Re-Re (or -Ir)	9.4	2.64	0.064	-6.9	
10	8 wt%-Ir Ir-ReO _x /Rutile (Re/Ir = 0.25)	Re-O	0.6	2.12	0.079	10.2	1.6
		Re-Re (or -Ir)	10.4	2.64	0.060	-7.2	
11	4 wt%-Ir Ir-ReO _x /SiO ₂ (Re/Ir = 1) after reaction	Re-O	1.4	2.02	0.074	-0.1	2.0
		Re-Re (or -Ir)	6.2	2.68	0.076	8.7	
12	Re powder	Re-Re	12	2.74	0.060	0	-

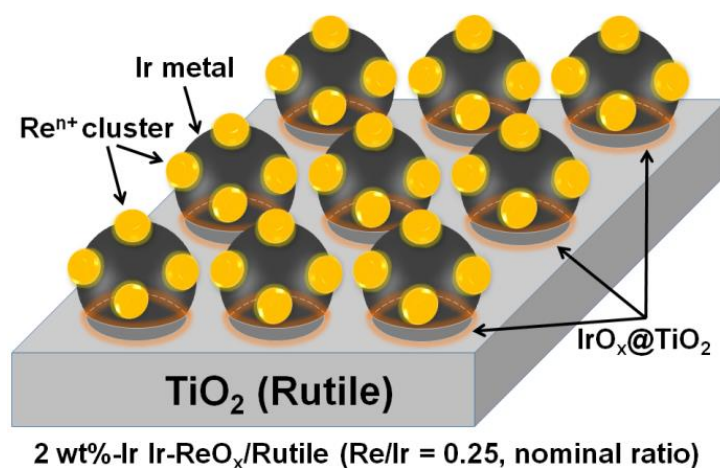
^aCoordination number. ^bBond distance. ^cDebye-Waller factor. ^dDifference in the origin of photoelectron energy between the reference and the sample. ^eResidual factor. Fourier filtering range: 0.156-0.325 nm.

カーブフィッティングより、Re-O 結合が観測され、XANES の結果の通り Re の還元が完全には進んでいないことがわかる。Re-O 結合距離は SiO₂ 担体での Re-O 結合距離より長く、Re-OH 基のような単結合性の Re-O 結合が多く、Re=O 構造が少ないことが示唆される。Re-金属(Re or Ir)結合距離はルチル担体および SiO₂ 担体で違いはなく、またこの距離は金属 Re での Re-Re 距離(0.274 nm)や金属 Ir での Ir-Ir 距離(0.276 nm)のどちらとも短く、Ir 金属粒子への Re の固溶による合金形成は起きていないと考えられる。この短い Re-金属結合距離から、Re は小さなクラスターを形成しており、一部は Ir 表面と直接結合していると考えられる。SiO₂ 担体を用いたこれまでの検討で、Ir に結合した Re-OH サイトが活性点であることが考えられており、ルチル担体ではこの Ir-Re-OH サイトが多く生成していることが示唆される。なお、還元後と反応後では EXAFS 測定結果に差はなく、酸素に触れない限り再利用可能である安定な触媒であることと合致する。

以上から得られた触媒構造の概念図を図 2.29 に示す。Ir 担持量が少ない場合は担

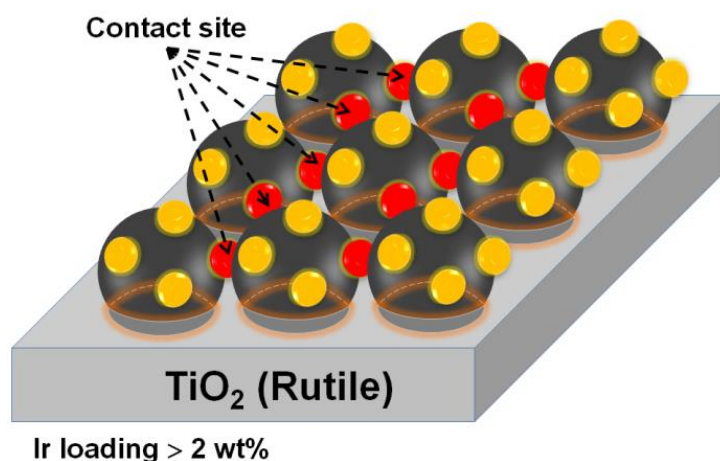
体表面上に Re で修飾された Ir 粒子が形成し、この構造は SiO_2 担体と共通である。ルチル担体で Ir 担持量が多くなると、Ir 粒子がルチル担体表面を覆うようになり、Ir 粒子同士が接近し、Re が間を埋めるようになる。そうすると Ir-Re 界面サイトが多く形成し、この界面サイトが触媒反応活性点となる。ルチル担体が優れている点は、担体表面を覆い尽くすほどの Ir を担持しても Ir 粒子径があまり大きくならないことである。Ir とルチル担体の相互作用が強いということであるが、この強い相互作用の起源として、Ir の酸化物状態である IrO_2 がルチル構造をとることが関係している可能性がある。すなわち、Ir を含浸担持して焼成して前駆体を分解した際、生成した IrO_2 がルチルチタニア表面とよく結合して広がるか、もしくは一部が固溶体を形成することが考えられる。 IrO_2 が分散することで、Ir が大量に存在したとしても還元後も Ir が微粒子として存在していると考えられる。

Low Ir loading amount, none-contact of Ir particles



Low activity

Higher Ir loading amount, direct contact of particles



High activity

図 2.29 Ir-ReO_x/ルチル触媒の構造モデル
[成果論文 2]より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

2-2-2-3 1, 4-ブタンジオール合成触媒の検討状況のまとめ

エリスリトールから1, 4-ブタンジオールを合成する触媒系として、1, 4-アンヒドロエリスリトールから脱酸素脱水反応、異性化、水和、水素化を経て合成するルートと、エリスリトールの内部OH基を除去する水素化分解反応により合成するルートの2通りがある。前者については、本事業より前に開発したReO_x-Au/CeO₂ + ReO_x/C混合触媒系を改良し、より単純なCeO₂ + ReO_x/C混合触媒系で同等のワンポット反応収率（～90%）を得ることに成功した。また開発した単純な混合触媒系の方が、Auを含む触媒系

より活性が高く、触媒コストの削減につながる。一方、従前からの課題であった劣化対策についてはあまり改善されておらず、C担体を焼成可能な酸化物系担体に置き換える研究を現在進めている。

後者の水素化分解反応については、本事業より前に開発した Ir-ReO_x/SiO₂触媒を改良し、ルチルチタニア担体を用いた Ir-ReO_x/Rutile がより高活性を得ることを見いだした。選択性については SiO₂担体触媒と同等で、安定性についてもやや酸素により強く敏感であるものの再利用性を確認した。この触媒はチタニア表面を Ir 微粒子が覆い尽くすような特徴的な構造を有し、Re が Ir 微粒子の間を埋めるように存在して数多くの Ir-Re 界面サイトを形成し、この界面サイトが活性点になっていると考えられる。今後は、選択性をいかに向上させるかがエリスリトールの直接水素化分解で 1,4-ブタンジオールを得る際の課題である。

2.2.3 他の C4 化成品合成：環水素化分解による 1-ブタノール合成

2.2.3.1 1-ブタノール

1-ブタノールは C4 化成品の中でも消費量の多い物質で、プロピレンのヒドロホルミル化で得たブチルアルデヒドを水素化する、もしくはアセトアルデヒドのアルドール縮合による二量化して得たクロトンアルデヒドを水素化することで製造される。プロピレンは石油由来、アセトアルデヒドは石油由来のエチレンのワッカー酸化で得られ、石油依存のプロセスであるが、発酵エタノールからアセトアルデヒドが製造可能であるため糖バイオマス由来のプロセスの構築は可能である。また、ABE(アセトン・ブタノール・エタノール)発酵という 100 年以上の歴史のある発酵プロセスも知られており、糖バイオマスから発酵で直接ブタノールを得ることも可能である。エリスリトールからの 1-ブタノール合成は、他の原料からの確立された 1-ブタノール製造プロセスがあり低価格であるという点で振りであるが、エリスリトールが廃グリセロールから製造可能で、食料生産と阻害しないという点で意味のあるプロセスになりうる。

2.2.3.2 本年度の成果

1-ブタノールは本事業の主たるターゲットではないが、関連研究の中で 1-ブタノール製造の可能性を示すデータが得られたためここに報告する^[成果論文 3]。

用いた触媒は Pt 系の触媒で、含浸法で調製した。担体は TiO₂として P25 チタニア (Aerosil 社製、973 K 焼成、比表面積 30 m²/g) および Al₂O₃として AEROSIL AEROXIDE AluC γ アルミナ (973 K 焼成、比表面積 100 m²/g) を用いた。Pt-MoO_x/TiO₂ (4 wt% Pt, 0.5 wt% Mo) を Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ 硝酸溶液とヘプタモリブデン酸アンモニウム水溶液を前駆体に用いて逐次含浸法で調製、773 K で焼成した。CO 吸着から求めた Pt 分散度は 33%、XRD から計測された Pt の粒子径は 2.7 nm である。

Pt/Al₂O₃ は H₂PtCl₆ 水溶液を前駆体に用いて含浸法で調製、773 K で焼成した。CO 吸着により求めた Pt 分散度は 29%、XRD から計測された Pt の粒子径は 2.5 nm である。

これら 2 種類の Pt 触媒を用いてフランおよび 2, 5-ジヒドロフランの水素化分解を行った結果を表 2. 11 に示す。2, 5-ジヒドロフランは 1, 4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応で得られる化合物である。フランはバイオマス資源としてヘミセルロースから誘導されるフルフラールの脱カルボニル反応で製造可能な物質であり、エリスリトールからは 1, 4-アンヒドロエリスリトールの脱水による合成の可能性がある。Pt-MoO_x/TiO₂ 触媒は水溶媒で反応実験を行い、フランから 1-ブタノール 35%、2, 5-ジヒドロフランから 24%を得た。なお、フランでは水溶媒への溶解性の低さからカーボンバランスが低く、蒸発による損失を減らせばさらに収率を向上させられる可能性がある。残りは Pt-MoO_x/TiO₂ では THF とブタンで、THF はフランおよびジヒドロフランの単純水素化で、ブタンはフラン環の脱酸素により生成したものである。Pt-MoO_x/TiO₂ はフラン化合物のフラン環内酸素の脱酸素を目的として開発していた触媒^[2, 25, 26]であり、ブタンの生成は Pt-MoO_x/TiO₂ に特徴的な性質である可能性が高い。2, 5-ジヒドロフランからは、THF が多く生成した他、1, 4-ブタンジオールが生成した。これは、2. 2. 1 節の ReO_x/C 触媒で起きていた反応で、2, 5-ジヒドロフランが異性化、水和、水素化を経て生成したものである。

Pt/Al₂O₃ 触媒はメタノール溶媒で行った結果である。この組み合わせでは水素化が速く、単純に室温から水素を入れて加圧すると、反応温度まで到達する間に水素化が起こり THF のみが生成する。水素化以外の反応を起こさせるには、反応温度までは Ar 下で加熱し、反応温度である 373 K に到達したところで水素を導入することで 1-ブタノール生成が観測された。フランからの方が 2, 5-ジヒドロフランより 1-ブタノール収率が高くなった。残りの生成物は主に依然 THF で、異性化後の溶媒付加物である 2-メトキシテトラヒドロフランも少量生成した。

表 2. 11 Pt 触媒によるフランおよび 2, 5-ジヒドロフランの水素化分解^[2, 26] [成果論文 3]

Catalyst	Substrate	Conv. / %	Yield / %					C. B.
			1-BuOH	THF	1, 4-BuD	Butane	2-Methoxy THF	
Pt-MoO _x /TiO ₂ (Condition A)	Furan	>99	35	15	<1	9	-	60
	2, 5-DHF	>99	24	46	14	1	-	86
Pt/Al ₂ O ₃ (Condition B)	Furan	93	41	40	<1	<1	2	90
	2, 5-DHF	>99	14	64	<1	<1	10	90


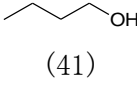
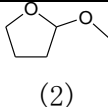


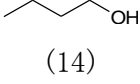
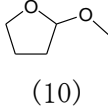


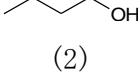
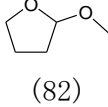

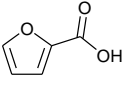
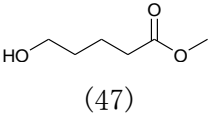

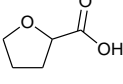
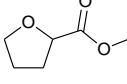
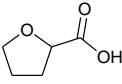
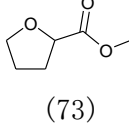
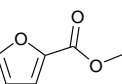
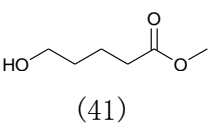

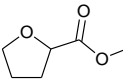
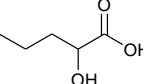
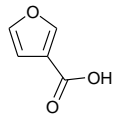
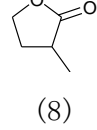
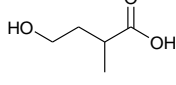
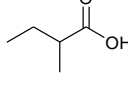
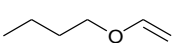
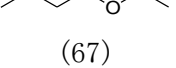
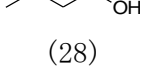

反応条件: (A) Substrate 10 mmol, Pt-MoO_x/TiO₂ (Pt 4 wt%, Mo 0.5 wt%) 0.1 g, water 19 g, H₂ 1.5 MPa, 413 K, 4 h. (B) Substrate 10 mmol, Pt/Al₂O₃ (Pt 4 wt%) 0.05 g, methanol 29 g, Ar 1 MPa+ H₂ 3 MPa (H₂ was introduced at 373 K), 373 K, 1 h. BuOH = butanol, BuD = butanediol, THF = tetrahydrofuran, C. B. = carbon balance.

フランおよびジヒドロフランの水素化分解はほとんど研究されていない反応である

が、フルフラールおよびフルフリルアルコールの水素化分解は多く研究されており、アルコール溶媒、Pt 触媒、塩基性条件の反応で 1,2-ペンタンジオールや 1,5-ペンタンジオールが生成する^[2, 27]。フラン環の C-O 結合が切断された生成物である。今回のフランの水素化分解も類似の反応機構である可能性があるが、フルフラール水素化分解についても反応機構については文献上統一された説得力のある見解はない。

Pt/Al₂O₃ 触媒について、種々の化合物を反応させた結果を表 2.12 に示す。本来 Pt/Al₂O₃ を開発していた目的反応である 2-フランカルボン酸ではカルボキシル基に近い C-O 結合が切断され、さらにカルボキシル基が溶媒とエステルになった 5-ヒドロキシ吉草酸メチルが生成した。2-フランカルボン酸メチルでも似た反応結果となった。飽和した環の化合物であるテトラヒドロフラン-2-カルボン酸は水素化分解は全く進行せず、溶媒とエステル化されただけの生成物となった。より単純なモデル化合物として、ビニルブチルエーテルを用いたところ、C=C 二重結合がある側の C-O 結合が切断されてブタノールとエタンが生成し、C=C 二重結合がない側の C-O 結合は全く切断されなかった。

表 2.12 Pt/Al₂O₃ 触媒による含酸素不飽和化合物の水素化分解反応^[成果論文 3]

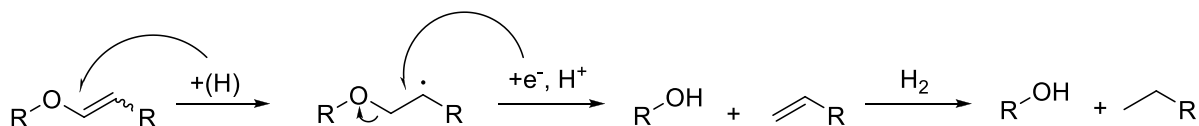
Entry	Substrate	Conv. /%	Product (Yield /%)			C. B. /%	
1 ^a		93	 (41)	 (2)	 (40)	90	
2 ^a		>99	 (14)	 (10)	 (64)	90	
3 ^a		96	 (2)	 (82)	 (1)	89	
4		91	 (47)	 (6)	 (9)	 (11)	82
5		82	 (73)				91
6		95	 (41)	 (5)	 (30)	 (2)	84
7		22	 (8)	 (<1)	 (1)		90
8 ^a		92	 (67)	 (28)	 (3)		102

反応条件 : Substrate 10 mmol, Pt/Al₂O₃ (Pt 4 wt%) 0.05 g, methanol 29 g, H₂ 4 MPa (Ar 1 MPa+ H₂ 3 MPa, H₂ was introduced at 373 K), 373 K, 1 h. C. B. = carbon balance.

以上から、Pt/Al₂O₃ 触媒による水素化分解では、-O-C=C 構造での O-C 結合が切断されていることがわかる。ジヒドロフランの水素化分解はその例外で、2,3-ジヒドロフランでは溶媒のメタノールが付加する反応が圧倒的に優先し、2,5-ジヒドロフランでは溶媒和より水素化分解がより多く進行する。これは、2,5-ジヒドロフランから 2,3-ジヒドロフランへの異性化を経っていないことを示唆する。これについて、2,5-ジヒドロフラン水素化の 1 個目の水素原子付加体が、2,3-ジヒドロフランの 2 位 (C=C 二重結合の炭素で酸素に結合している方) への水素原子付加体と同じであることに着目する

と、 $-O-C=C$ 構造の水素化分解は、酸素に結合した C にまず水素原子が付加してから C-O 結合が切断するルートであると説明できる(図 2.30)

(A) General mechanism



(B) 2,5-Dihydrofuran hydrogenolysis

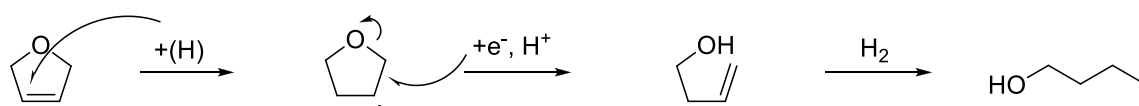


図 2.30 Pt 触媒での含酸素不飽和化合物水素化分解反応の反応ルート

本反応における触媒安定性については、この触媒開発の本来の目的である 2-フランカルボン酸の反応について再利用実験を行った。回収した Pt/ Al_2O_3 触媒をそのまま再利用した場合は、転化率が 95%→79%→67%→29%と急速に減少した。TG-DTA より、有機物の付着が示唆されたため、付着物の焼成除去による再生試みたところ、高温焼成では Pt の凝集が起りやすく活性低下がみられたが、573 K の焼成処理を触媒再生として行ったところ、最初の再使用でやや活性低下した(転化率 95%→77%)が、それ以降の再使用では活性低下は抑えられた(→76%→78%)。反応前後の TEM 画像(図 2.31)より、最初の反応後でやや Pt 粒子径の増大がみられ、その後の再利用と再生処理では Pt 粒子径はほぼ変わらなかった。そのため最初の再使用の活性低下は初回反応時の Pt 凝集であり、その後は本質的には再利用可能な触媒であるとみなせる。

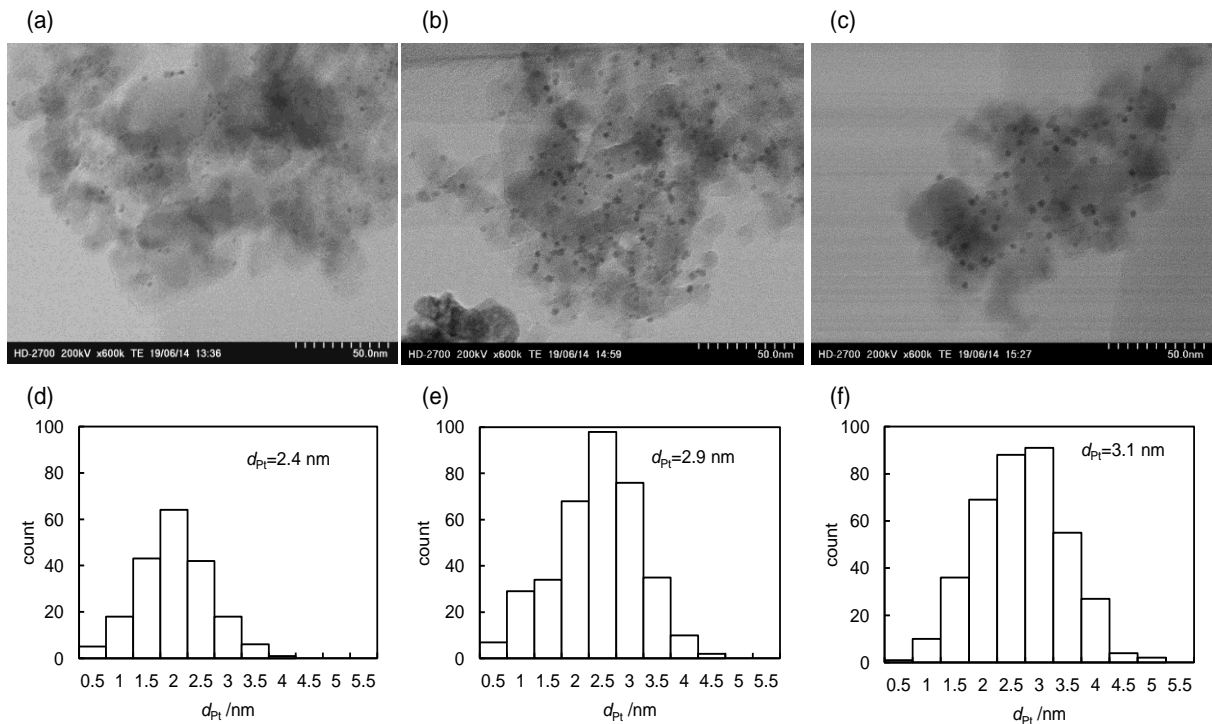


図 2.31 Pt/Al₂O₃ 触媒の TEM 画像

(a) (d) 基質を含まない反応条件で還元後

(b) (e) 2-フランカルボン酸水素化分解に使用後(1回目)

(c) (f) 4回使用後(各再使用前に 573 K で 1 h 焼成)

[成果論文 3]より The Royal Society of Chemistry の許可を受けて転載.

2.2.4 2.2 章のまとめ

東北大学グループは本年度エリスリトールから各種 C4 化成品合成を行う触媒開発を実施し、以下の成果を得た。

- エリスリトールからブタジエンを合成する ReO_x-Au/CeO₂ 触媒について、触媒コストが低く lot 間の再現性に優れた ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒が代わりに利用可能であることを示した。
- ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒は ReO_x-Au/CeO₂ 触媒に比べブタジエンからブテンへの水素化が起こりやすいが、それを補う手法として、無溶媒(あるいは少量の高極性溶媒)の使用によりブテン生成抑制可能であることを示した。実機において半回分式反応の採用が視野に入る。ブテン生成抑制性能を高めるため、Ag 粒子の構造制御を今後試みる。
- 1,4-ブタンジオール合成について、1,4-アンヒドロエリスリトールから one pot で合成する ReO_x-Au/CeO₂ と ReO_x/C 混合触媒系を改良し、Au を含まない CeO₂ + ReO_x/C 混合触媒系で同等の選択性、より高い活性が得られることを示した。触媒の安定性が課題となっており、ReO_x/C について焼成に耐える酸化物担体触媒で代替可能かを来年度の課題とする。

- 1,4-ブタンジオールを合成するもう一つのルートであるエリスリトールの部分水素化分解について、有効と知られていた Ir-ReO_x/SiO₂触媒に代わり、同等の選択率で活性が高く、Re 使用量も少ない Ir-ReO_x/TiO₂触媒を見いだした。Ir 粒子がチタニア担体粒子を覆うという特徴的な構造が明らかになった。今後は選択性の向上が課題となる。
- Pt 触媒が 2,5-ジヒドロフランあるいはフランから 1-ブタノールを生成する反応を進行させることを見いだした。

2.3 エリスリトールから C4 化成品への触媒プロセス設計

触媒変換プロセスを設計する際に、予想される主要な課題は、次の2点である。

まず中間工程の副生成物の除去を、どの段階で行うかである。精製は、出来るだけ最後にまとめて行う方が効率的ではあるが、次の工程に影響がある場合は、その前で行わなければならない。

もう一つは、化学触媒の被毒物質の存在確認である。原料の廃グリセロールや変換したエリスリトールに含まれる微量の含イオウまたは窒素化合物は、触媒毒となって触媒活性を低下させることがあるので、化学触媒に影響を与える場合にはその除去プロセスが必要となる。このように、下流への影響を考えながらも、効率的なプロセスにしなければならないため、一貫体制による最終工程までの確認作業は事業化にとって必須条件である。※エリスリトール分析は4章で行っている。

今年度は、東北大学での触媒の基本処方開発を主眼にしたスクリーニングに対し、本提案でターゲットとする C4 化成品は、いずれも汎用品なので、その製造規模は、年間数千トンから、多い場合では数十万トンが想定される。その場合の、実際の生産方式は、連続反応形式となり、反応器は固定床型式が想定される。

固定床反応器には、粉末触媒の充填は出来ないため、東北大学で開発された触媒を、工業触媒へ仕上げる必要がある。生産性と経済性を考慮したシミュレーション等にて、工業的化に適した固定床反応方式(反応器型式)を想定して、その反応器に充填可能でかつ高い生産性が望め、かつ安定性の高い工業化触媒の開発をする必要がある。

ダイセルは、以下の高圧反応器を所有し、本触媒系で使用可能かの確認を行っている。

表 2.13 ダイセル保有高圧反応器

	名称	設備仕様 耐圧 (MPa)	設備仕様 耐熱 (degrees C)	容量 (L)
1)	触媒反応用オートクレーブ	12	250	1
2)	連続反応用高圧トリクルベッド	16	250	

今年度は、東北大学で行った触媒反応条件をダイセル保有設備で再現可能であり、固定床反応実験を開始できることを確認している。

2.4 まとめ

エリスリトールの脱水体である、4-アンヒドロエリスリトールを反応物として用い、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒によって、変換率 97%(目標 90%以上)、選択率 86%(目標 80%)で 1,4-ブタンジオールが得られることが分かった。また、 $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒の成績は、変換率 91%、選択率 90%であり、目標を上回った。従来の触媒成分に含まれていた Au を除いた組成の触媒であり、触媒コスト低減の可能性を示すことができた。

さらに、工業化のためには触媒は安定で、長い触媒寿命を保持する必要がある。繰り返し使用による成績の保持を確認したところ、触媒の安定性は不十分であった。今後は焼成による再生処理が可能な酸化物計の担持体の触媒を開発する。

工業化エリスリトールから直接 1,4-ブタンジオールを生成する $\text{Ir-ReO}_x/\text{SiO}_2$ の改良を実施した。本年度は、エリスリトールではなくグリセロールを反応物にして、触媒の高活性化の改良を実施した。 $\text{Ir-ReO}_x/\text{ルチル TiO}_2$ は SiO_2 担体を上回る活性を示した。

ブタジエンに関しても、Au を含まない組成の触媒を探索した結果、 $\text{ReO}_x - \text{Ag}/\text{CeO}_2$ 触媒を見出した。さらに工業化を念頭に置き、製造プロセスの簡略化につながる無溶媒系の検討を実施したところ、エリスリトールからブタジエンが、溶媒系よりも高い成績(変換率加率 98%、選択率 90%)で得られた。

1,3-ブタンジオールに関しては、目標に達する触媒は見いだせていない。

2.5 今後の予定

引き続きブタジエン選択率を高める触媒改良を続けながら、最適触媒系の検討を行う。また反応系全体のスケールアップを行い、実証事業確認に必要な重合に足る量の合成を行う。

参考文献

- [2.1] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, “Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals”, *ChemSusChem*, **6**, (2013), pp. 1595–1614.
- [2.2] D. Sum, Y. Li, C. Yang, Y. Su, Y. Yamada, and S. Sato, “Production of 1,3-butadiene from biomass-derived C4 alcohols”, *Fuel Proc. Technol.*, **197**, (2020), manuscript number 106193.
- [2.3] X.-J. Ji, H. Huang, and P.-K. Ouyang, “Microbial 2,3-butanediol production: a state-of-the-art review”, *Biotechnol. Adv.*, **29**, (2011), pp. 351–364.
- [2.4] C. Delhomme, D. Weuster-Boltz, and F. E. Kühn, “Succinic acid from renewable resources as a C4 building-block chemical – a review of the catalytic possibilities in aqueous media”, *Green Chem.*, **11**, (2009), pp. 13–26.
- [2.5] Y. Takeda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige, “Hydrogenation of dicarboxylic acids to diols over Re-Pd catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, (2016), pp. 5668–5683.
- [2.6] S. Raju, M.-E. Moret, and R. J. M. K. Gebbink, “Rhenium-Catalyzed Dehydration and Deoxydehydration of Alcohols and Polyols: Opportunities for the Formation of Olefins from Biomass”, *ACS Catal.*, **5**, (2015), pp. 281–300.
- [2.7] J. R. Dethlefsen, and P. Fristrup, “Rhenium-Catalyzed Deoxydehydration of Diols and Polyols”, *ChemSusChem*, **8**, (2015), pp. 767–775.
- [2.8] A. R. Petersen, and P. Fristrup, “New Motifs in Deoxydehydration: Beyond the Realms of Rhenium”, *Chem. Eur. J.*, **23**, (2017), pp. 10235–10243.
- [2.9] G. K. Cook, and M. A. Andrews, “Toward Nonoxidative Routes to Oxygenated Organics: Stereospecific Deoxydehydration of Diols and Polyols to Alkenes and Allylic Alcohols Catalyzed by the Metal Oxo Complex $(C_5Me_5)ReO_3$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, (1996), pp. 9448–9449.
- [2.10] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, “Production of Biobutanediols by the Hydrogenolysis of Erythritol”, *ChemSusChem*, **5**, (2012), pp. 1991–1999.
- [2.11] A. Said, D. D. S. Perez, N. Perret, C. Pinel, and M. Besson, “Selective C–O Hydrogenolysis of Erythritol over Supported Rh–ReO_x Catalysts in the Aqueous Phase”, *ChemCatChem*, **9**, (2017), pp. 2768–2783.
- [2.12] S. Tazawa, N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige, “Deoxydehydration with Molecular Hydrogen over Ceria-Supported Rhenium Catalyst with Gold Promoter”, *ACS Catal.*, **6**, (2016), pp. 6393–6397.
- [2.13] Y. Nakagawa, S. Tazawa, T. Wang, M. Tamura, N. Hiyoshi, K. Okumura, and K. Tomishige, “Mechanistic Study of Hydrogen-driven Deoxydehydration over

- Ceria-supported Rhenium Catalyst Promoted by Au Nanoparticles” , *ACS Catal.*, **8**, (2018), pp. 584–595.
- [2.14] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige, “Hydrodeoxygenation of Vicinal OH Groups over Heterogeneous Rhenium Catalyst Promoted by Palladium and Ceria Support” , *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, (2015), pp. 1897–1900.
- [2.15] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, and K. Tomishige, “Performance, Structure and Mechanism of ReO_x -Pd/CeO₂ Catalyst for Simultaneous Removal of Vicinal OH Groups with H₂” , *ACS Catal.*, **6**, (2016), pp. 3213–3226.
- [2.16] K. Shimizu, H. Kawachi, and A. Satsuma, “Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst” , *Appl. Catal. B*, **96**, (2010), pp. 169–175.
- [2.17] J. A. Farmer, and C. T. Campbell, “Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding” , *Science*, **329**, (2010), pp. 933–936.
- [2.18] M. Wang, J. Ma, H. Liu, N. Luo, Z. Zhao, and F. Wang, “Sustainable Productions of Organic Acids and Their Derivatives from Biomass via Selective Oxidative Cleavage of C–C Bond” , *ACS Catal.*, **8**, (2018), pp. 2129–2165.
- [2.19] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, and K. Tomishige, “Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst” , *J. Catal.*, **272**, (2010), pp. 191–194.
- [2.20] K. Tomishige, M. Tamura, and Y. Nakagawa, “Role of Re Species and Acid Cocatalyst on Ir- ReO_x /SiO₂ in the C–O Hydrogenolysis of Biomass-Derived Substrates” *Chem. Rec.*, **14**, (2014), pp. 1041–1054.
- [2.21] K. Tomishige, Y. Nakagawa, and M. Tamura, “Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species” , *Green Chem.*, **19**, (2017), pp. 2876–2924.
- [2.22] L. E. Manzer, E. I. du Pont de Nemours and Company, “Hydrogenation of 3,4-tetrahydrofurandiol to tetrahydrofuran” , US Pat. 6593481B1, (2003).
- [2.23] R. Pinkos, R. H. Fischer, B. Breitscheidel, and P. Polanek, “Method of producing 1,4-butanediol” , CA Pat. 2168458C, (2004).
- [2.24] T. Wang, S. Liu, M. Tamura, Y. Nakagawa, N. Hiyoshi, and K. Tomishige, “One-pot Catalytic Selective Synthesis of 1,4-Butanediol from 1,4-Anhydroerythritol and Hydrogen” , *Green Chem.*, **20**, (2018), pp. 2547–2557.
- [2.25] T. Asano, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, “Selective hydrodeoxygenation of 2-furancarboxylic acid to valeric acid over molybdenum-oxide-modified platinum catalyst” , *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, (2016), pp. 6253–6257.
- [2.26] T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, and K. Tomishige, “Structure and

Mechanism of Titania-supported Platinum-molybdenum Catalyst for Hydrodeoxygenation of 2-Furancarboxylic Acid to Valeric Acid” , *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, (2019), pp. 9601–9612.

[2.27] Y. Nakagawa, M. Tamura, and K. Tomishige, “Catalytic Conversions of Furfural to Pentanediols” , *Catal. Surv. Asia*, **19**, (2015), pp. 249–256.

第3章 バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂物性の確認

3.1 概要

石油ナフサ由来のエチレンを出発物質とする基幹化成品は、シェールガス革命によって、需給バランスが大きく変動することが予想される。特に炭素数4のC4化成品はシェールガスからの変換が難しいため、今後の供給不足・価格高騰が懸念されている。このC4化成品から製造される塗料、ゴム、プラスチック、ウレタンなどの機能化学製品は、日本の経済を牽引する自動車や電気産業において大きな市場を形成しており、C4化成品の供給不足・価格高騰は、我が国全体の国際的ポジションにも大きく影響を及ぼす。

我々は、バイオマスのひとつであるエリスリトールに着目し、水素化触媒によって、C4化合物であるモノアルコール・ジオール・ブタジエン・テトラヒドロフランなどを、選択的に製造する一貫工業プロセスの確立に取り組んでいる。さらにC4化合物をプラスチックに導くことで、あらたな資源循環システムを組み立てることに取り組む。

ところで、ブタジエンの重合反応において、その生成ポリマーの構造(位置構造、幾何構造、分子量および分子量分布)を制御することは、工業的にもっとも重要な課題のひとつである。ポリブタジエン(PBD)の場合、図3.1に示される3種類の幾何構造異性体が存在するが、このうち1,4-*cis*構造に高度に制御された高1,4-*cis*-PBDは、車のタイヤ用材料として高弾性・高耐摩耗性を有する高性能な合成ゴムとして大量に生産されている。このような構造制御はチーグラマー・ナッタ触媒に代表される配位重合触媒により合成され、Ni(ニッケル)、Co(コバルト)あるいは希土類金属のNd(ネオジム)を中心金属にもつ化合物と有機アルミニウムを組み合わせた触媒系が工業的に用いられている。本報告では、有機化合物を配位子にもつ有機希土類金属錯体を触媒として用いたブタジエン重合を中心に研究成果を紹介する。

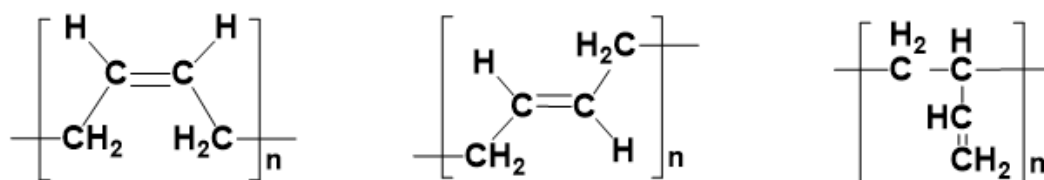
3.2 実施内容

3.2.1 ブタジエンモノマーの精製・単離・樹脂化

バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明するため、バイオマス由来少量モノマーサンプルおよび樹脂サンプルを作成する。プラスチック等資源循環試料は、多量に出にくいこともあるので、少量での樹脂物性評価片サンプル作成技術を確認する。今年度は試薬およびモデルガスを用いたバイオマス由来C4化成品モノマーに対応する重合技術の確認を検討した。具体的には、以下の2項目について検討を行った。

- ・ブタジエンモノマーの精製・単離方法の確認
- ・ブタジエンモノマーの高1,4-*cis*選択的高活性重合触媒系の探索

上記項目について、得られた成果を以下に報告する。



(上と下の構造式は同じポリマーを示す)



図 3.1 ポリブタジエン (PBD) の幾何異性体の構造式

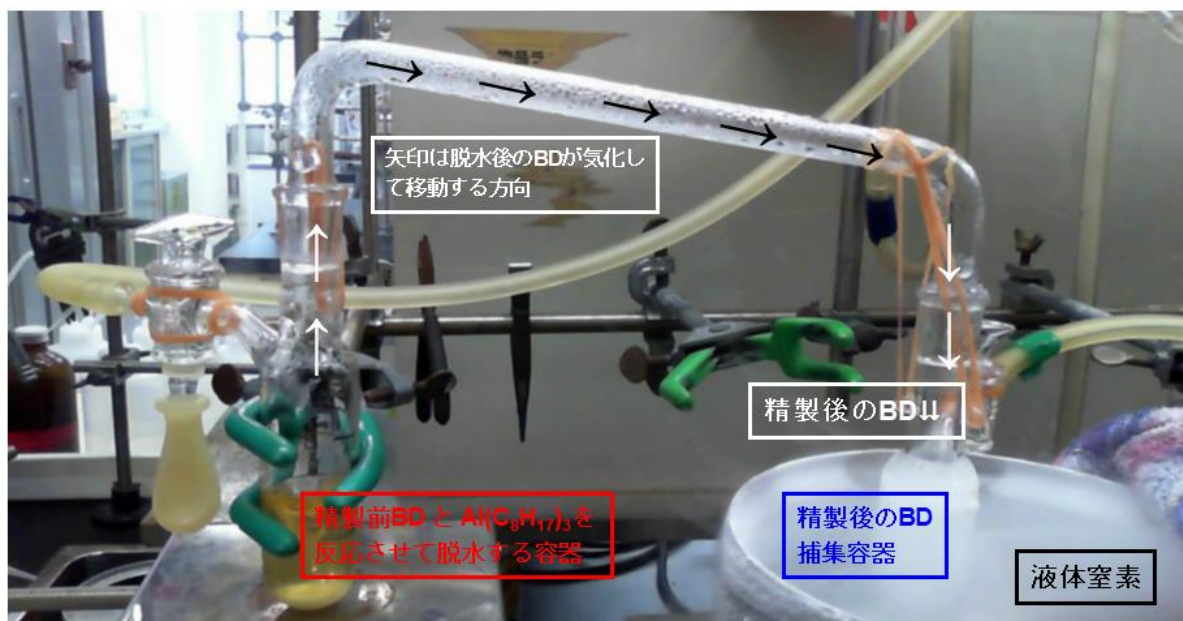


図 3.2 ブタジエン (BD) の精製・単離の装置と様子

3.2.1.1 バイオマス由来ブタジエンの精製・単離方法の確立

文献^[3.1]を参考に、図 3.2 のような装置を組みブタジエンモノマーの精製・単離を検討した。購入したブタジエン(バイオマス由来組成のモデルガス)をボンベ(試薬瓶)から気化させて、耐圧容器にて液化回収した(図の左側容器)。あらかじめ耐圧容器中に導入させたトリオクチルアルミニウム($\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$)と液化ブタジエンを混合して室温で1時間攪拌し予備乾燥(脱水操作)を行った。次に液体窒素で別の耐圧容器(図の右側容器)を冷却しブタジエンを捕集して精製・単離した。本操作は、トリオクチルアルミニウムと重合禁止剤(TBC; 4-*t*-ブチルカテコール)を分離するための操作である。得られたブタジエンはNMR等で純度を確認し重合反応に用いた。

この結果、図 3.2 ににおける装置によって、ブタジエンモノマーの精製・単離を確認することが出来た。

3.2.1.2 ブタジエンの高1,4-*cis*選択的高活性重合触媒系の探索

[緒言]

新しい重合触媒の開発や、目的に合わせた触媒系探索は、高分子合成や機能性材料開発の分野へ大きな波及効果が期待できる研究テーマである。近年、とくにブタジエンの高1,4-*cis*選択的高活性重合触媒系について、希土類元素(3族金属)を用いる有機希土類錯体が理想的な触媒として機能する可能性が高いことが報告されている^[3.2]。1999年、理化学研究所の会田らはSm(サマリウム)錯体とアルミ化合物(MMAO; 修飾メチルアルミノキサン)を組み合わせた触媒系により、反応温度 50 degrees C でブタジ

エンの高 1,4-*cis* 選択的高活性重合に世界で初めて成功した^[3.3](図 3.3)。その後、彼らのチームはブリヂストン(株)へ移動し、新規 Gd(ガドリニウム)錯体触媒とボラート($[(C_6H_5)_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[(C_6H_5)(CH_3)_2NH][B(C_6F_5)_4]$)やアルミ化合物($AlMe_3$, Al^iBu_3)を組み合わせた触媒系で超高活性 1,4-*cis* 選択的(共)重合に成功している^[3.4-5](図 3.4)。さらに、理化学研究所の俣らはビスジフェニルホスフィノフェニルアミン($(C_6H_5)_2P(C_6H_4)N(C_6H_4)P(C_6H_5)_2$; PNP)配位子を有する Y(イットリウム)ジアルキル錯体やシクロペンタジエニル(C_5H_5 ; Cp)配位子を有する Sc(スカンジウム)ジアルキル錯体と $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を組み合わせた触媒系で高 1,4-*cis* 選択的高活性重合に成功している^[3.6-7](図 3.5, 3.6)。一方、アクロン大学の Quirk らは比較的取り扱いが容易なジメチルデカン酸($C_{10}H_{20}O_2$)配位子を有する Nd(ネオジウム)錯体とアルミ化合物($Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_4H_9)_2H$)を組み合わせた触媒系で比較的高温条件下(70 degrees C)にて高 1,4-*cis* 選択的重合に成功している^[3.8](図 3.7)。以上の背景より、バイオマス由来ブタジエンの高 1,4-*cis* 選択的高活性重合触媒系の探索のため図 3.8 に示す希土類触媒および図 9 に示す活性化剤を用いて重合反応を検討した。

[実験]

<試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下で行った。すべての有機溶媒は蒸留精製して用いた。触媒1-3は文献に従い合成した^[3.7, 3.9-3.11]。触媒4(DICNATE Nd8.8%CH)はDIC(株)社製を用いた。活性化剤であるボラート($[(C_6H_5)_3C][B(C_6F_5)_4]$, $[(C_6H_5)(CH_3)_2NH][B(C_6F_5)_4]$; ストレム社製)あるいはアルミ化合物($Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_4H_9)_2H$ 関東化学社製, 東ソー社製)は購入してそのまま用いた。

▼ S. Kaita et al., *Macromolecules*, 1999, 32, 9078.

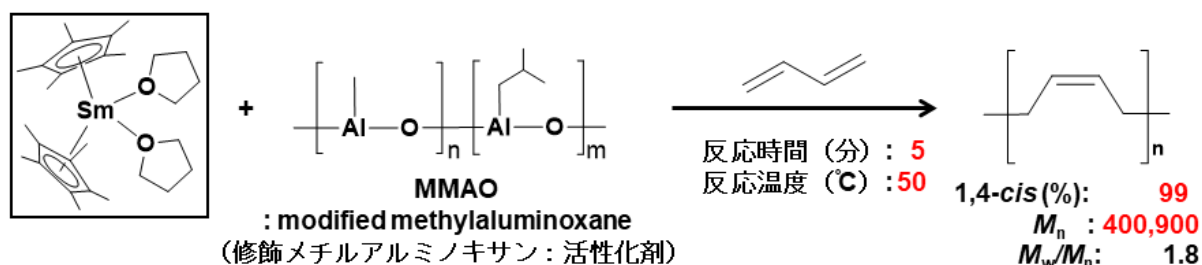


図3.3 ブタジエン重合に関する従来研究

▼ O. Tardif & S. Kaita et al., *Dalton. Trans.*, 2008, 2531.

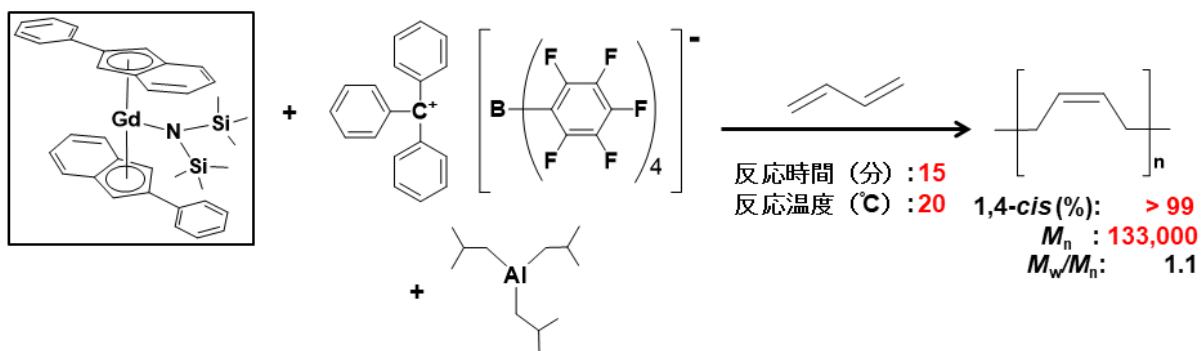


図3.4 ブタジエン重合に関する従来研究

▼ Z. Hou et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 1909.

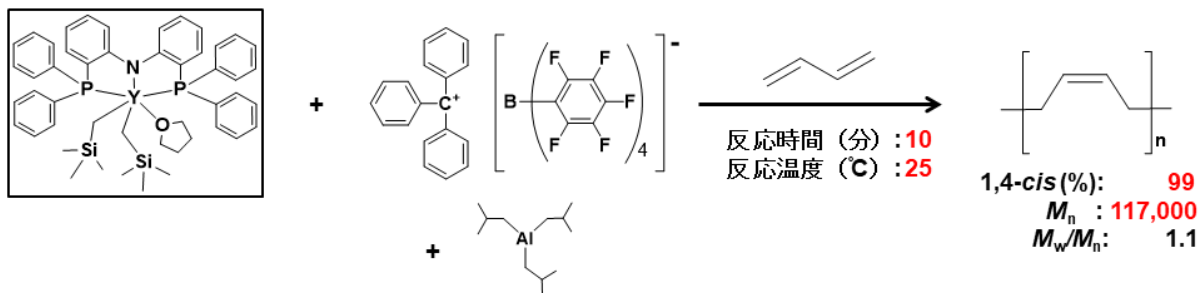


図3.5 ブタジエン重合に関する従来研究

▼ Z. Hou et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 12012.

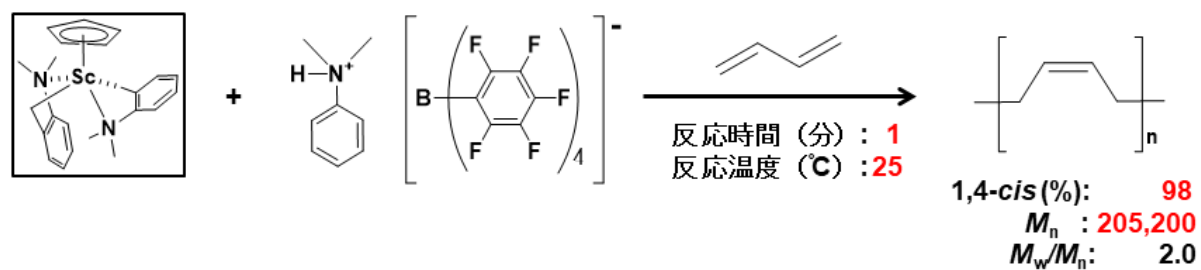


図3.6 ブタジエン重合に関する従来研究

▼ R. P. Quirk et al., *Polymer*, 2000, 41, 5903.

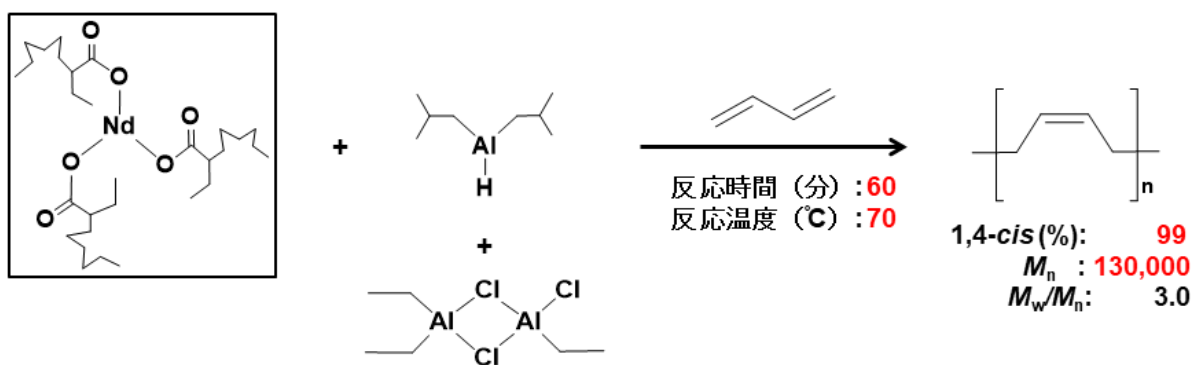


図3.7 ブタジエン重合に関する従来研究

希土類触媒

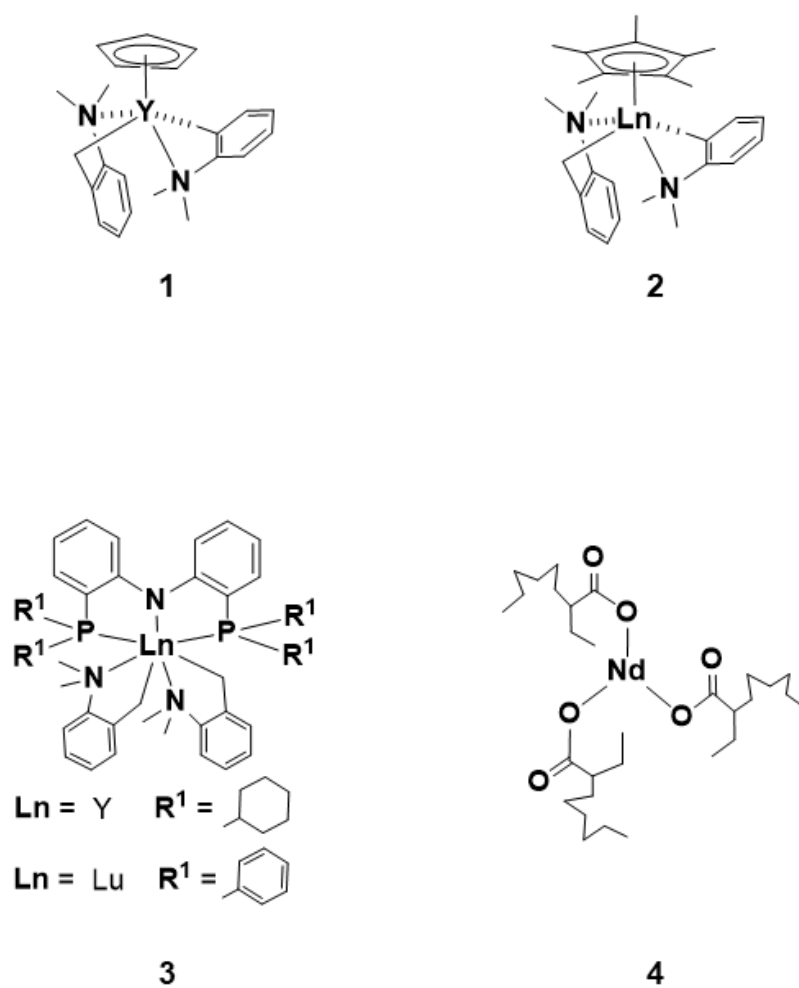


図3.8 ブタジエン重合に用いた希土類触媒の構造式

活性化剤

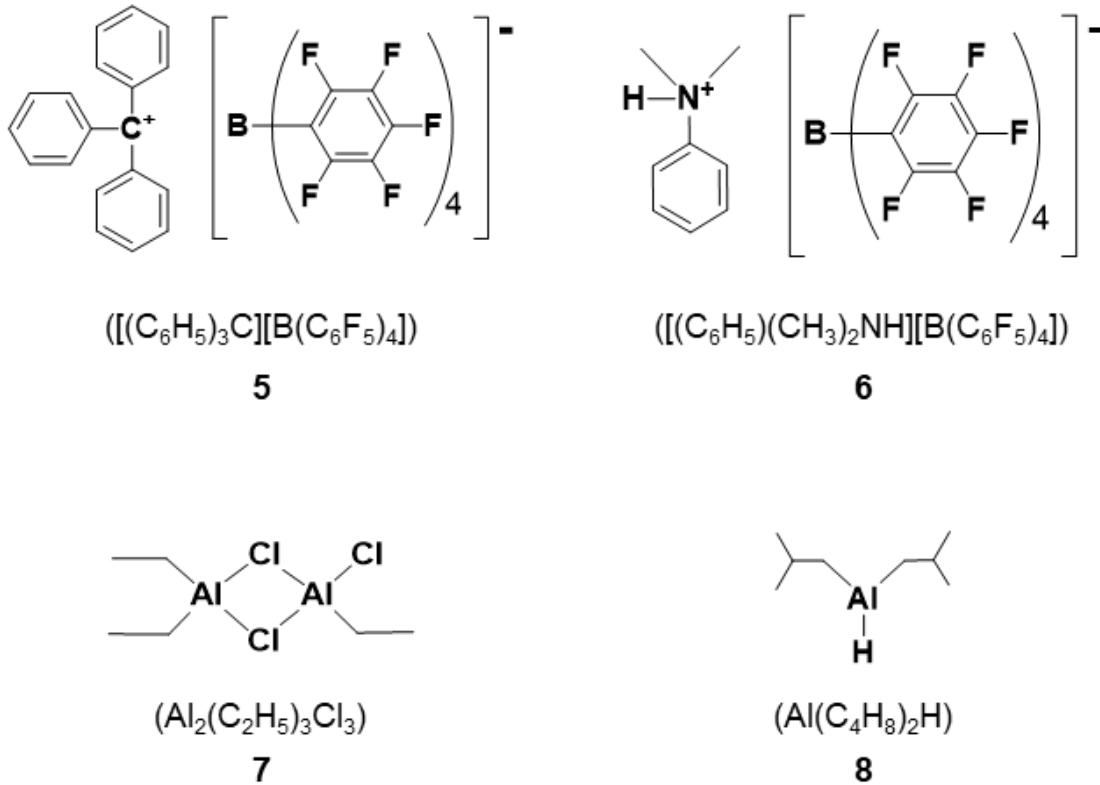


図3.9 ブタジエン重合に用いた活性化剤の構造式

<重合および生成ポリマーの分析>

重合は、60 mL耐圧ガラス製容器を用いて、文献(WO 2014/142274)を参考に1,4-*cis* 選択性(1,4-*cis* $\geq 99\%$)および分子量($M_n \geq 200,000$)の目標値を定め行った。耐圧ガラス製容器に、トルエン(ヘキサン)、活性化剤(触媒の活性化に使用)、モノマーを順に導入した後、触媒を入れて重合を開始した。所定時間重合後(経時変化の追跡は過剰なモノマー存在下、所定時間ごとにサンプリングを実施)、少量のメタノールで重合を停止し、大量の酸性メタノールと少量の酸化防止剤(BHT; ジブチルヒドロキシトルエン)中で生成ポリマーの沈殿回収を行い、減圧下60 degrees C、6時間乾燥して分析に用いた。得られたポリマーのNMRスペクトルの測定には日本分光JEOL-400を使用した。 M_n および M_w/M_n はGPC(東ソーHLC-8220)を用いテトラヒドロフラン溶媒中40 degrees Cで測定し、ポリスチレン換算により求めた。ポリマーの立体規則性は文献^[3,12]を参考に算出した。

[結果・考察]

希土類触媒1-4(図3.8)を活性化剤5-8(図3.9)と組み合わせた触媒系で1,3-ブタジエン重合を検討した結果を表3.1-3.4に示す。また、図3.10および3.11には得られたポリブタジエンのNMRスペクトルを示した。

表 3.1 “1 + 5 触媒系” による 1,3-ブタジエン (BD) 重合結果 ^a

1,3-ブタジエン	ポリブタジエン				
反応温度	反応時間	収率	<i>cis/trans</i> /1,2 ^c	M_n^d	M_w/M_n^d
(degrees C)	(min)	(%)	(%)		
25	10	100	92/8/0	84,000	1.2
0	60	100	> 99/< 1/0	71,000	1.4

^a Conditions: 40 μ mol of Y, 40 μ mol of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 0.24 g of BD, 5 mL of toluene. ^b Calculated from yield. ^c Determined by ^1H and ^{13}C NMR. ^d Determined by GPC in THF at 45 degrees C.

表3.1より”1 + 5触媒系”は室温(25 degrees C)よりも低温(0 degrees C)で重合を行うと1,4-*cis*選択性が高くなることが分かった。

図3.10よりどちらの条件においても1,2-構造が生成しないことを確認した。一方、図3.11より室温条件では、1,4-*trans*構造が生成していることを確認した(図3.11; ピーク番号青3)。ところで、本触媒の開始反応および成長反応は図3.12に示す式で進行すると考えられている。そして、金属の配位座が1つしか使えない錯体触媒も存在し、ブタジエンモノマーが η^2 配位(中心金属に対しブタジエンモノマーが1,2-の炭素で配位)することが知られている。この場合、*s-cis*構造よりも*s-trans*構造のほうが安定であり、その後モノマーが挿入され“*syn- π -allyl*”構造を経て1,4-*trans*構造を生成する(図3.12, 3.13)。

よって、本結果の室温条件では1,4-*cis*構造を生成する反応機構の他に、ポリマー鎖の成長中に異性化が起こり、1,4-*trans*構造を生成する反応機構も進行していたと考えた^[3.13]。よって、低温条件で1,4-*cis*選択性(1,4-*cis* \geq 99%)は目標値を達成したものの、分子量($M_n \geq 200,000$)は目標値に達しなかった。

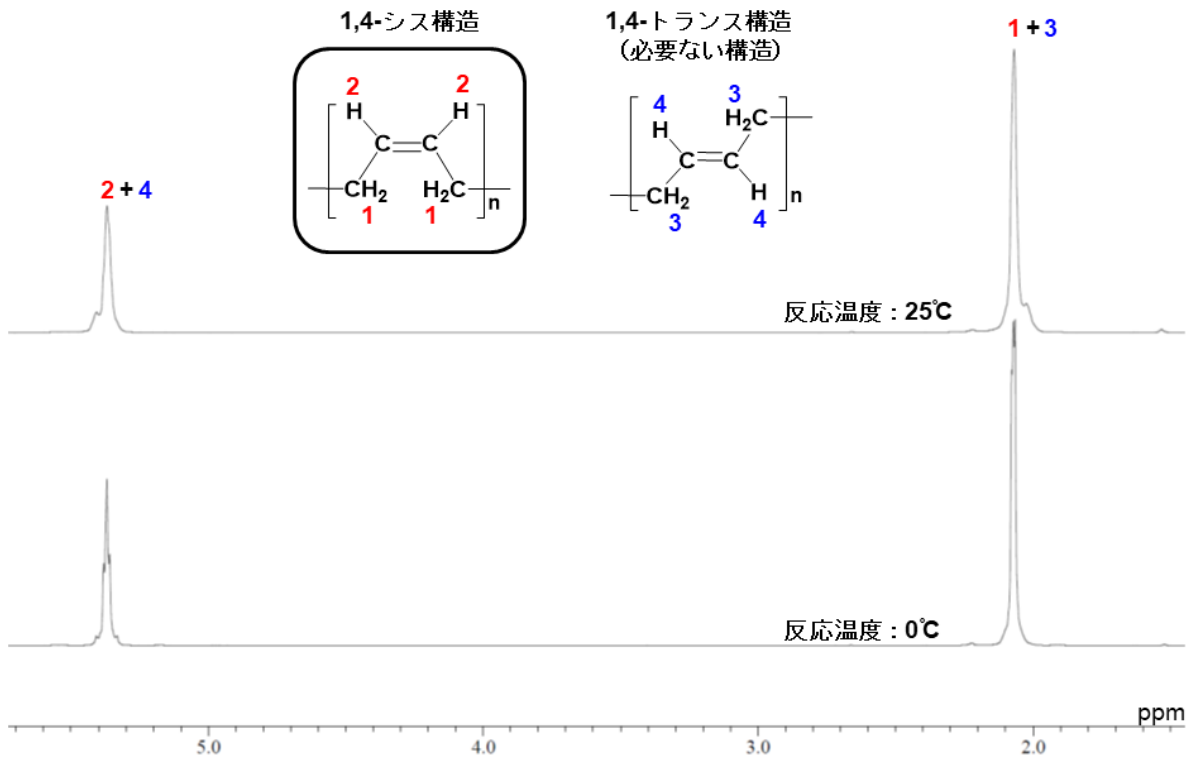


図3.10 生成したポリブタジエンの ^1H NMRスペクトル

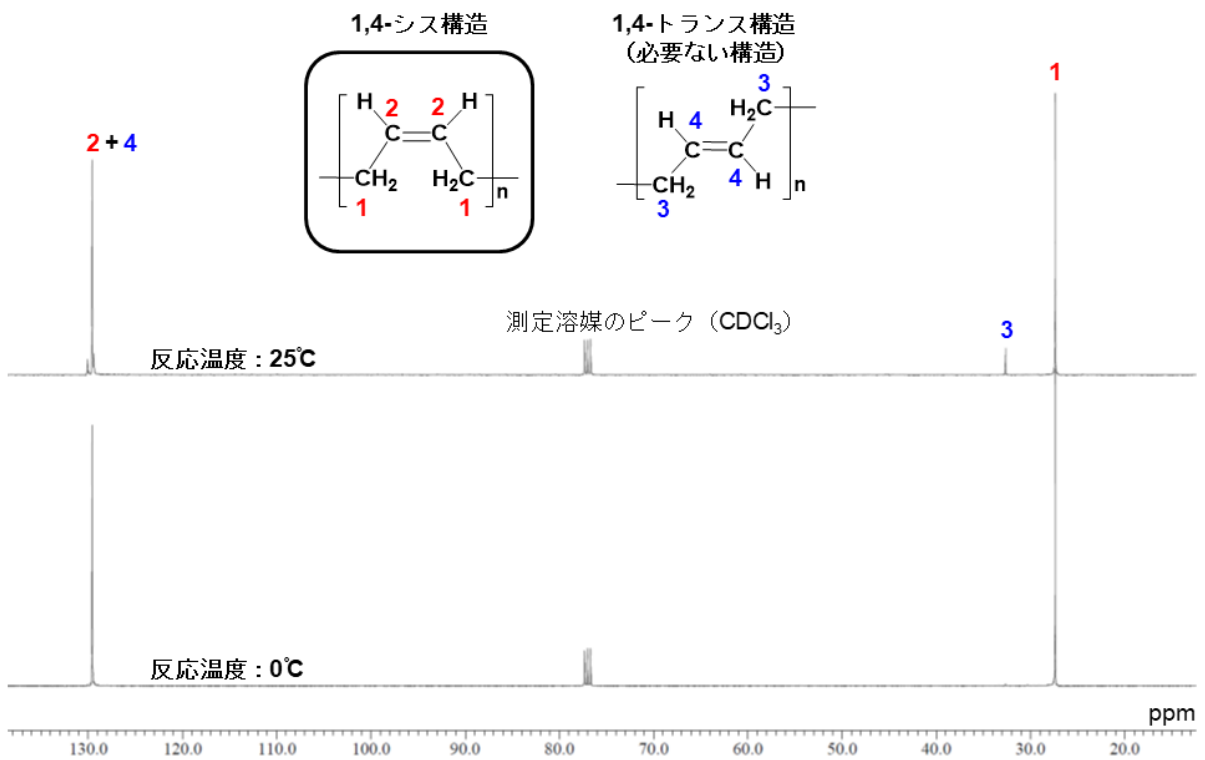


図3.11 生成したポリブタジエンの ^{13}C NMRスペクトル

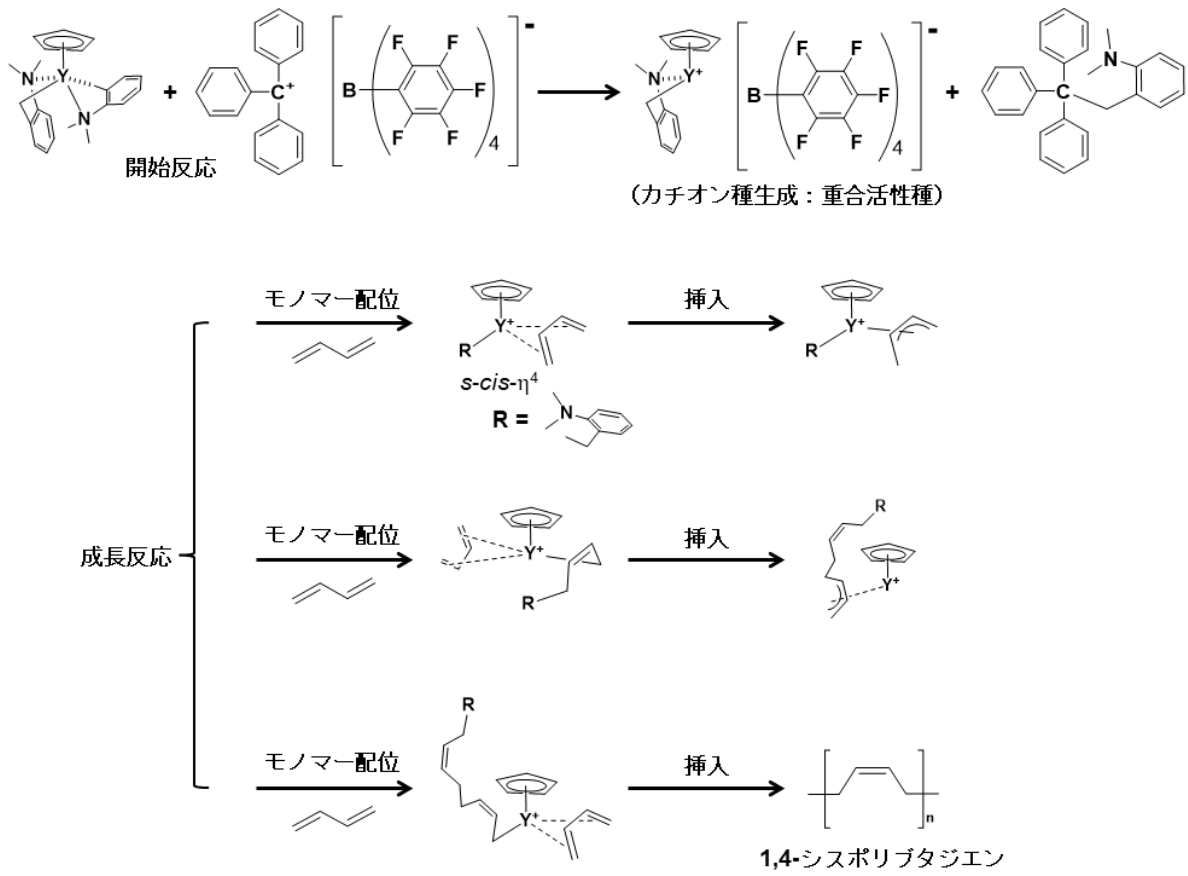


図3.12 ブタジエン重合における開始反応と成長反応

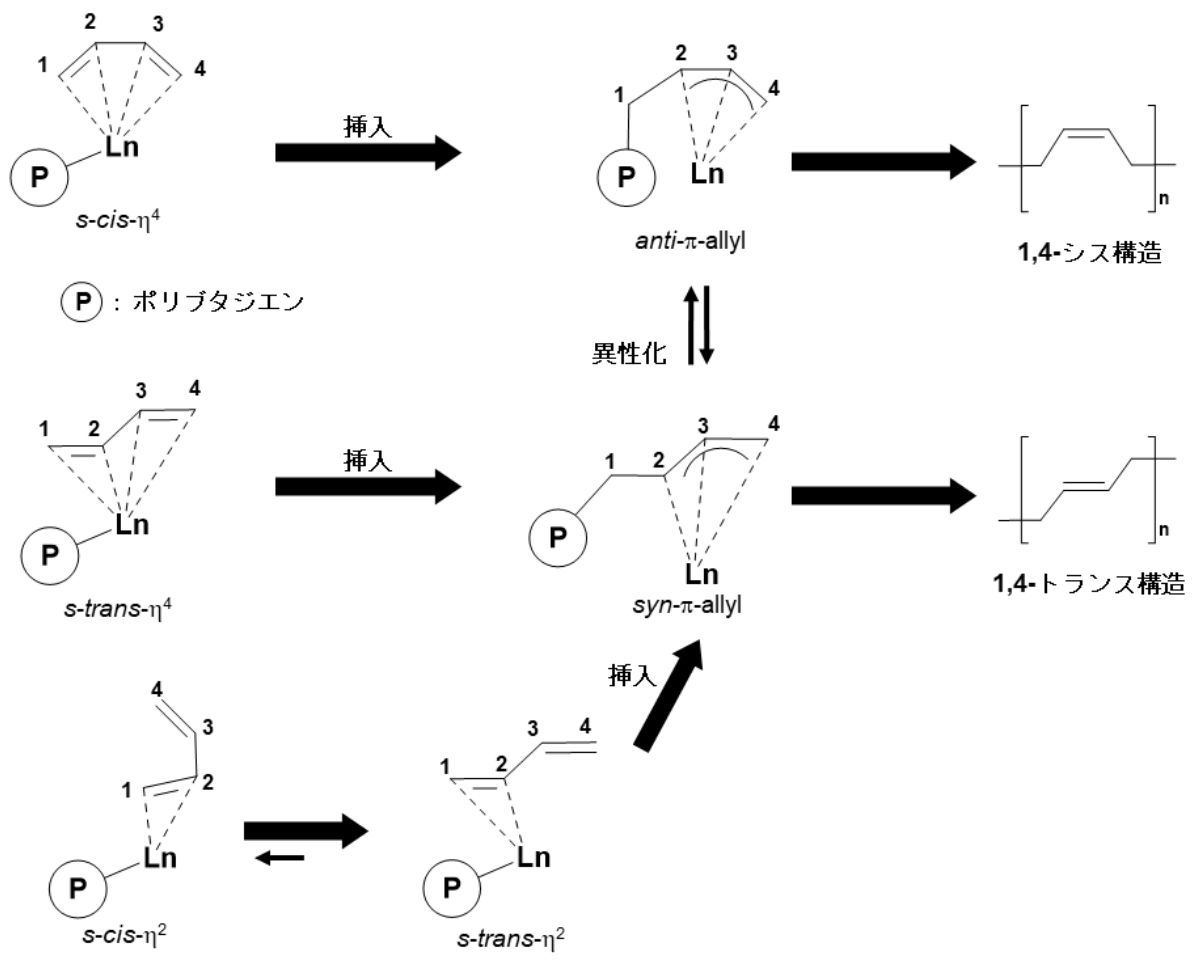
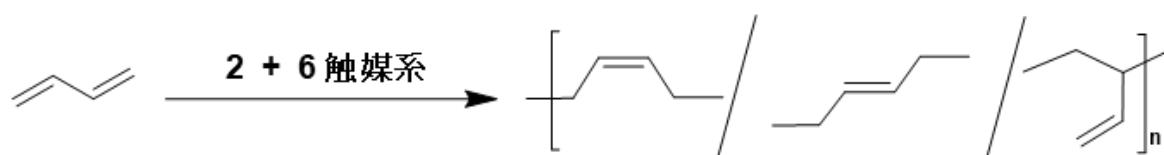


図3.13 ブタジエンの配位様式と成長反応機構

表 3.2 “2 + 6 触媒系” による 1,3-ブタジエン (BD) 重合結果^a

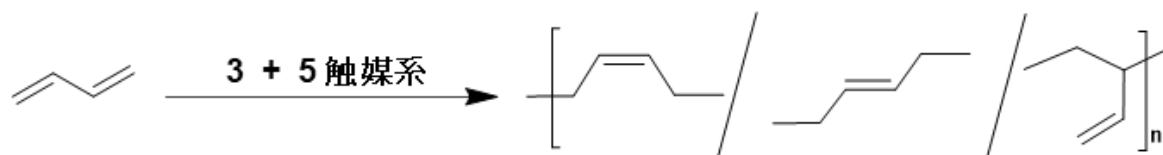


希土類金属 (Ln)	反応時間 (min)	収率 (%)	<i>cis/trans/1,2</i> ^c (%)	M_n^d	M_w/M_n^d
Sc	3	99	77/6/17	62,000	1.2
Y	3	96	93/2/5	175,000	1.4
Nd	15	99	94/3/3	129,000	1.4
Gd	3	98	95/3/2	135,000	1.2
Lu	3	99	80/8/12	60,000	1.3

^a Conditions: 40 μmol of Ln, 40 μmol of $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 1.08 g of BD, 10 mL of toluene, reaction temp.: 25 degrees C. ^b Calculated from yield. ^c Determined by ^1H and ^{13}C NMR. ^d Determined by GPC in THF at 45 degrees C.

表3.2より”2 + 6触媒系”は用いる金属を変えて重合を行うと1,4-*cis*選択性および分子量が変化することを確認した。とくに、金属のイオン半径が大きいY、NdおよびGdにおいては1,4-*cis*選択性と分子量(M_n)が比較的高い値になった。希土類金属触媒系によるブタジエン重合において、中心金属の違いが生成ポリマーの一次構造や収率に大きな影響を与えることはすでに報告されており、本結果も一致している^[3,14]。しかし、1,4-*cis*選択性(1,4-*cis* \geq 99%)および分子量($M_n \geq$ 200,000)が目標値に達しなかった。

表 3.3 “3 + 5 触媒系” による 1,3-ブタジエン (BD) 重合結果 ^a



希土類金属 (Ln)	反応時間 (min)	収率 (%)	<i>cis/trans</i> /1,2 ^c (%)	M_n^d	M_w/M_n^d
Y	20	100	91/6/3	321,000	1.2
Lu	20	100	82/12/6	85,500	1.2

^a Conditions: 25 μmol of Ln, 25 μmol of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 0.81 g of BD, 10 mL of toluene, reaction temp.: 25 degrees C. ^b Calculated from yield. ^c Determined by ¹H and ¹³C NMR. ^d Determined by GPC in THF at 45 degrees C.

表3.3より”3 + 5触媒系”も”2 + 6触媒系”と同様に用いる金属を変えて重合を行うと、1,4-*cis*選択性および分子量が変化することを確認した。とくに、金属のイオン半径が大きいYにおいては、比較的狭く単峰性の分子量分布(M_w/M_n)曲線(図3.14)を示し、均一な高分子量(M_n)ポリマーを生成していることがわかった。さらに、1,4-*cis*選択性も比較的高い値になることもわかった(図3.15; ピーク番号赤1)。しかし、1,4-*cis*選択性については目標値に達しなかった。一方、Luは M_w/M_n 曲線(図3.16)は狭く単峰性の均一なポリマーを生成しているようであったが、1,4-*trans*選択性(図3.17; ピーク番号青3)がやや高くなり1,4-*cis*選択性(1,4-*cis* \geq 99%)および分子量($M_n \geq$ 200,000)のどちらも目標値に達しなかった。

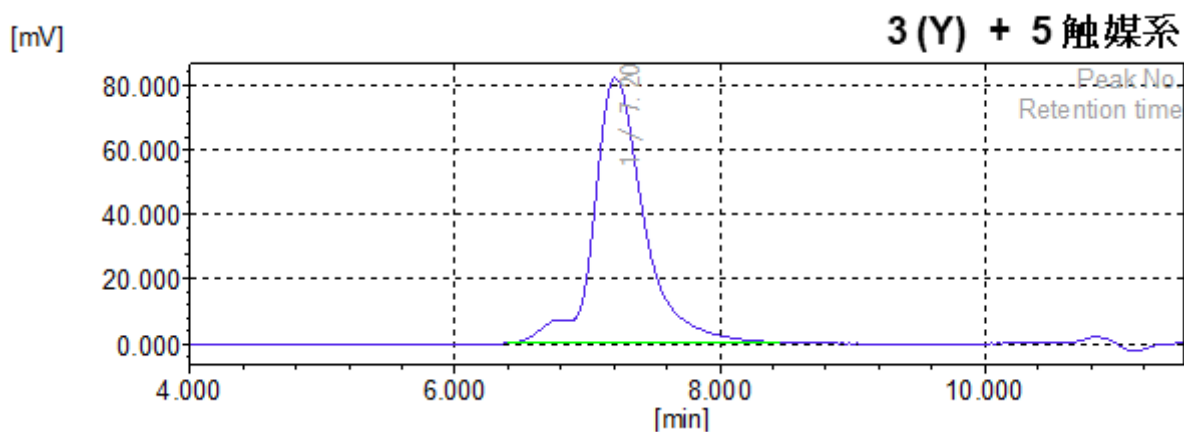


図3.14 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線

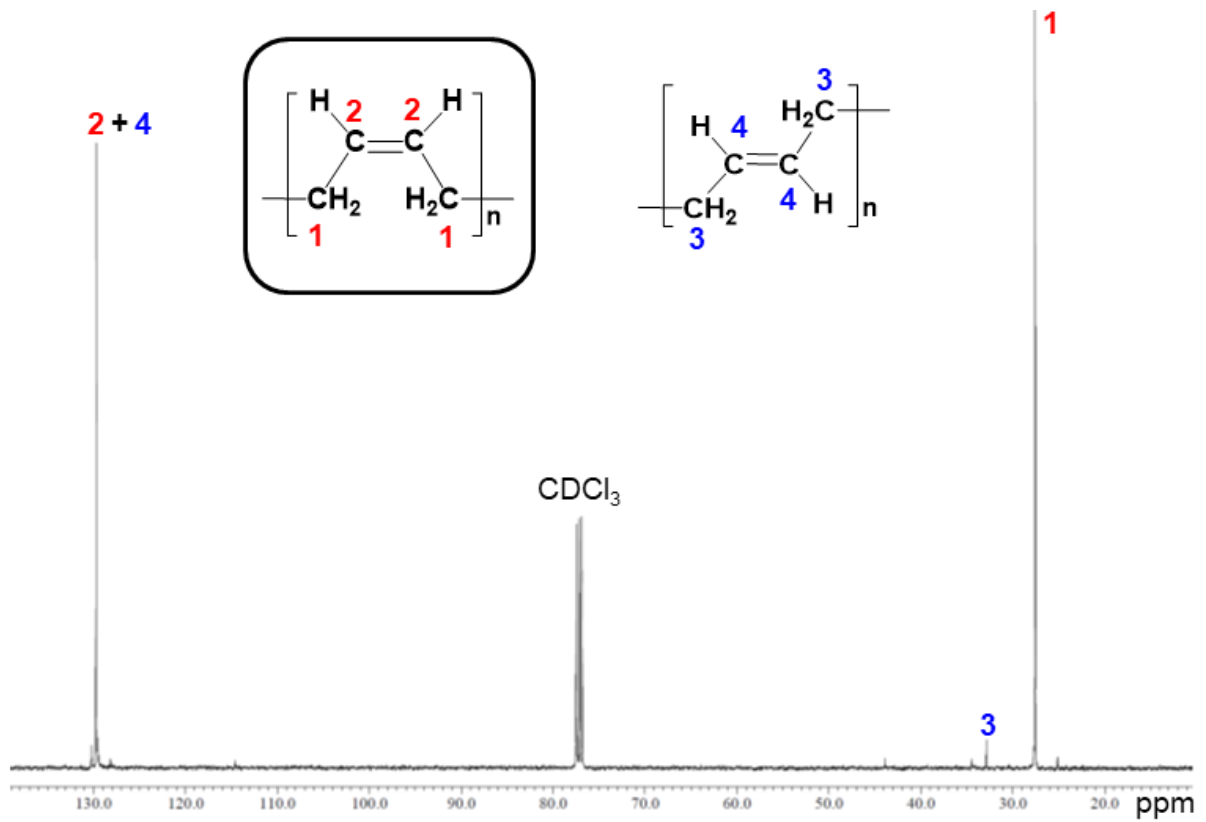


図3.15 生成したポリブタジエンの ^{13}C NMRスペクトル

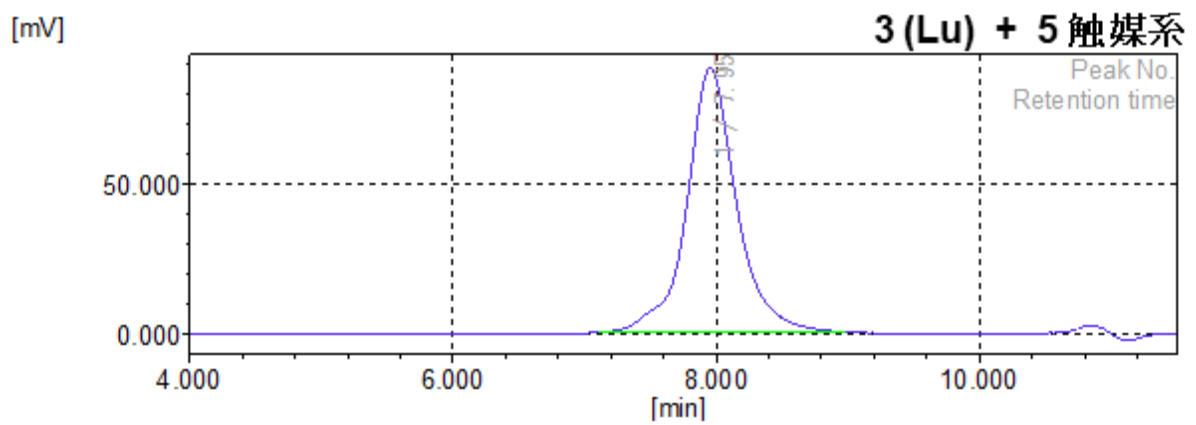


図3.16 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線

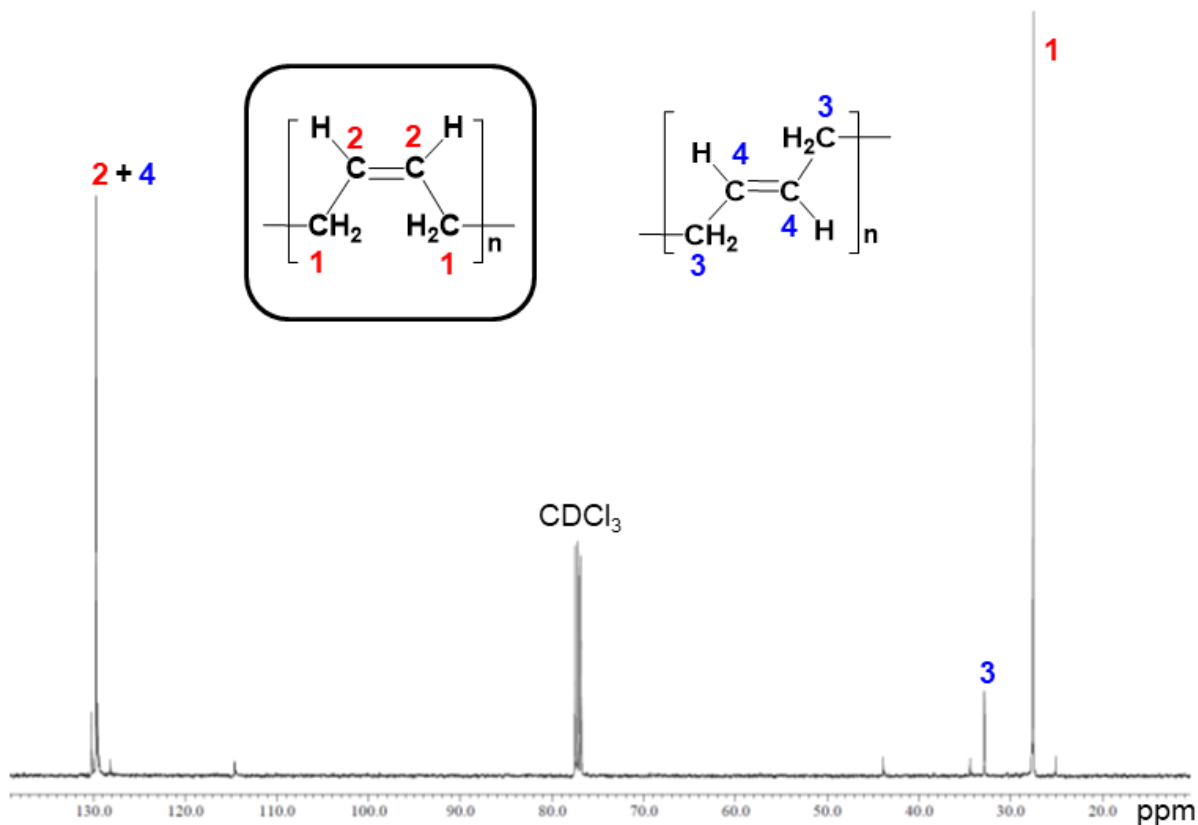


図3.17 生成したポリブタジエンの ^{13}C NMRスペクトル

表 3.4 “4 + 7 + 8 触媒系” による 1,3-ブタジエン (BD) 重合結果^a

Run	反応時間 (min)	収率 (%)	<i>cis/trans</i> /1,2 ^c (%)	M_n^d	M_w/M_n^d
1	90	85	> 99/0 /0	200,000	2.6
2	90	85	> 99/0 /0	270,000	2.5

^a Conditions: 0.43 mol of Nd, 2.00 mmol of $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, 6.00 mmol of $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$, 5.00 g of BD, 40 mL of hexane, reaction temp.: 65 degrees C. ^b Calculated from yield. ^c Determined by ^1H and ^{13}C NMR. ^d Determined by GPC in THF at 45 degrees C.

表3.4より”4 + 7 + 8触媒系”のRun 1は反応時間が長いものの、1,4-*cis*選択性(1,4-*cis* ≥ 99%)および分子量($M_n \geq 200,000$)はどちらも目標値に達していた。本実験の再現性を確認するため、再度重合を行い同様の結果を得た(Run 2)。さらに、図3.18より1,4-*cis*構造以外は生成していないことが明らかとなった。よって、本研究では比較的取り扱いが容易(大気下で安定)であった”4 + 7 + 8触媒系”が最適であると考えた。

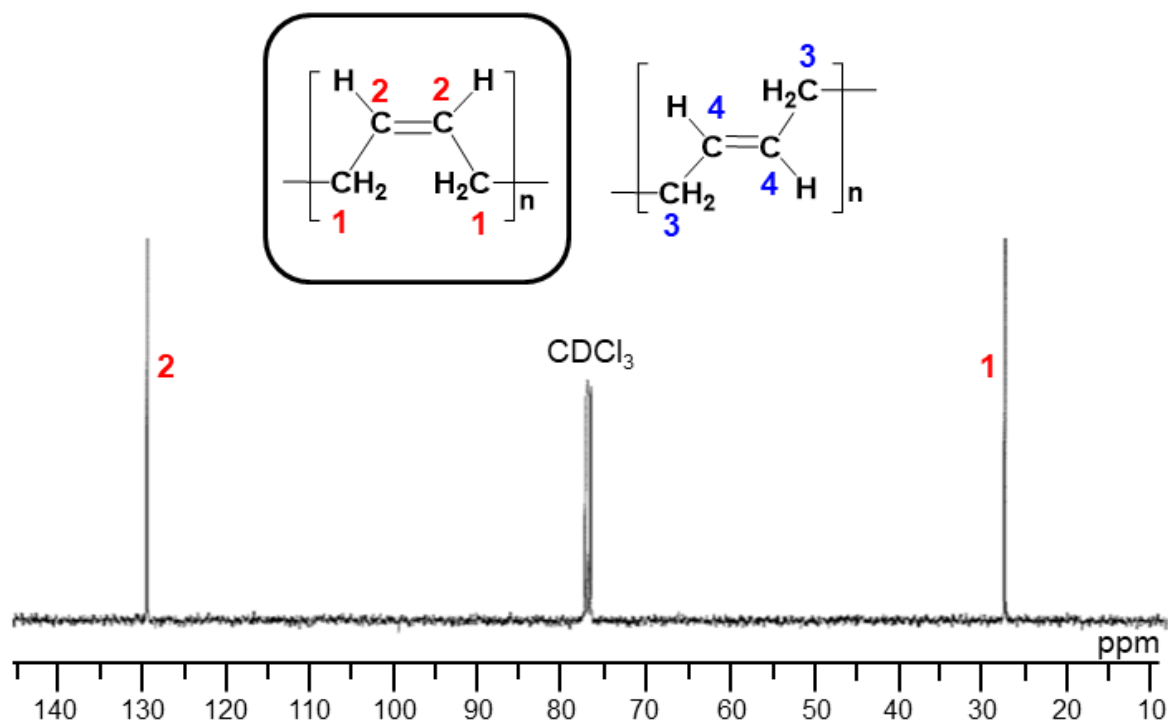


図 3.18 生成したポリブタジエンの ^{13}C NMR スペクトル(Run 1)

[まとめ]

希土類金属触媒4種類と活性化剤3種類を用いてブタジエン重合を検討した。この結果、”4 + 7 + 8触媒系”が1,4-*cis*選択性(1,4-*cis* > 99%)および分子量($M_n = 200,000$)について目標値を達成できた。

[今後の予定]

今後は本触媒系で収率向上を目標に条件検討を行い、ポリブタジエンの大量合成(50 g)する予定である。

3-2-2 樹脂物性の確認

本事業ではバイオマス由来 C4 化成品を用いた樹脂の製造を目的とし、具体的にはポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタンなどの高分子物質の生成が見込まれている。生成した高分子が石油由来の原料から合成されたものと遜色ない性能を有することが要求される。これを確認するために、高分子の分子量、分子量分布、分岐度、弾性率の周波数依存性、熱的性質の評価が必要となる。これらの評価はなるべく少量の試料で迅速に行われる必要がある。本年度は上に挙げた樹脂のうち、ポリブタジエンの評価について検討した。

3-2-2-1 極少量樹脂測定方法の確認

ポリブタジエンの最大の用途は自動車用タイヤである。タイヤには走行時の転がり抵抗によるエネルギーロスの低減と、ブレーキを掛けた時の制動力が同時に求められる。これらの性質は動的粘弾性測定によって定量化することができる。図 3.19 に動的粘弾性測定によって求められる損失正弦($\tan \delta$)の周波数依存性を模式的に表す。横軸の周波数は時間-温度換算則によって温度に変換することができ、横軸は温度によっても表すことができる。横軸において 10 kHz 前後(温度に換算して $-10 \sim 10$ degrees C)が湿潤路における制動力を示し、この領域における $\tan \delta$ が大きいほど制動力が増す。また、横軸において 100 Hz 前後(温度に換算して $50 \sim 70$ degrees C)が転がり抵抗に相当し、この領域における $\tan \delta$ が小さいほど走行時のエネルギーロスが少なくなる^[3.15]。

制動性を良くするためには $\tan \delta$ のピーク位置を湿潤路制動領域に近づける必要がある。 $\tan \delta$ のピーク位置はガラス転移点 T_g に対応する。表 3.5 に天然ゴムの架橋物の T_g を表す。硫黄含量の増大とともに架橋度すなわち分岐度が増大し、これに伴い T_g が高くなっていく。また T_g は高分子のマイクロ構造によっても変化する。表 3.6 にマイクロ構造の異なるポリブタジエンとポリスチレンの T_g を示す。構造によって T_g が大きく変化することがわかる。後述するが、ポリブタジエンのマイクロ構造は核磁気共鳴(NMR)測定によって調べることができる。

次に転がり抵抗を減らすためには低周波(100 kHz 前後)における $\tan \delta$ を減少させる必要がある。そのためには分子量分布が狭いことが望まれる。分子量分布が広く、低分子量成分を含むようであるとそれらが可塑剤として働き、 $\tan \delta$ を増加させてしまうからである。同時に、転がり抵抗は(貯蔵)弾性率そのものの大小にも依存し、弾性率が高いほど転がり抵抗は減少する。そのために、高分子の分子量は一定以上高いことが望まれ、分岐度も高い方が都合がよい。一方で、成型加工時に置けば融融体の粘度が高すぎると不利であり、分子量、分岐度が高すぎても困る。

このように高分子の分子量、分子量分布、分岐度は成型加工性と最終製品の物性に大きな影響を与えるので、それらの正確な評価は重要である。そこで今年度はいくつかのポリブタジエン試料に対し、まず NMR 測定よりそのマイクロ構造を決定し、次いでそれぞれの試料に対し分子量および分子量分布の微量分析法であるサイズ排除(SEC)

—多角度光散乱(MALS)—粘度(VISC)測定をおこなった。次節ではその結果についてまとめる。

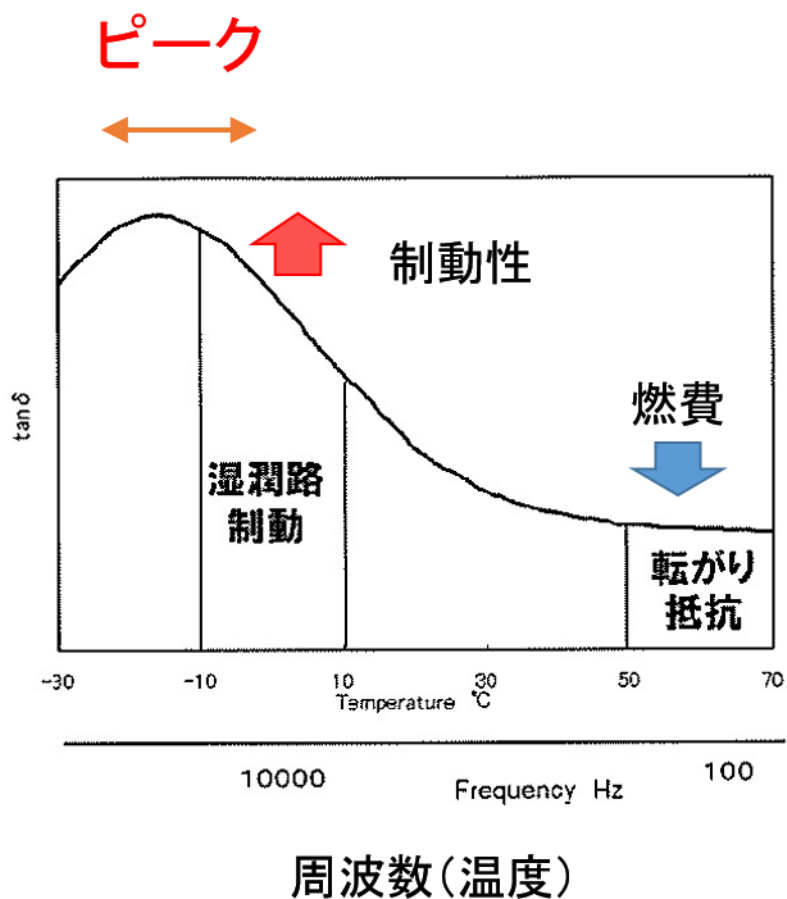


図 3.19 ゴムの損失正弦の周波数依存性の模式図

表 3.5 天然ゴムの硫黄架橋物の T_g .

硫黄含量 (%)	T_g /degrees C
0	-65
0.25	-64
10	-40
20	-24

表 3.6 ミクロ構造の異なるポリブタジエンおよびポリスチレンの T_g .

構造	T_g /degrees C
<i>cis</i> -1,4	-114
<i>trans</i> -1,4	-102
1,2-(vinyl)	-7
styrene	100

3-2-2-2 極少量樹脂物性測定結果

(1) ポリマー試料

ポリスチレン標準試料

装置の較正をおこなうために2つの標準ポリスチレン(PS)試料(東ソー社製)を用いた。その重量平均分子量 M_w および M_w の数平均分子量 M_n に対する比 M_w/M_n を表 3.7 に示す。

表 3.7 ポリスチレン標準試料(東ソー, 日本)の M_w および M_w / M_n .

試料	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	M_w/M_n
PS F-40	42.7 ^a	1.02 ^a
PS A-5000	0.54 ^a	1.03 ^a

^a 公称値

ポリブタジエン標準試料

ポリブタジエンに対する標準データを得るために、4つのポリブタジエン(PB)標準試料(Polymer Source, Inc., U.S.A. 製)を用いた。その M_w および M_w/M_n を表 3.8 に示す。

表 3.8 ポリブタジエン標準試料(Polymer Source, Inc., U.S.A.)の M_w および M_w/M_n

試料	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	M_w/M_n
PB Standard 2570	40.04 ^a	1.43 ^a
PB Standard 21001	5.66 ^a	1.01 ^a
PB Standard 2703	0.502 ^a	1.04 ^a
PB Standard 2545	0.052 ^a	1.11 ^a

^a 公称値

ポリブタジエン試料

分子量および分子量分布が未知の市販のポリブタジエン 3 試料(Sigma-Aldrich, U. S. A. 製)に関する情報を表 3.9 に示す。

(2) ^1H NMR 測定

ポリブタジエン試料 PB1~PB3 を重水素化クロロホルムに溶解し溶質質量濃度約 20 mg/mL の溶液とし、JEOL 社製 FT-NMR 装置 AL-400 を用いて室温下で ^1H NMR を測定した。装置の写真を図 3.20 に示す。各測定における走査回数は 64 回とした。

図 3.21~3.23 にそれぞれ PB1, PB2, PB3 に対する ^1H NMR 測定結果を示す。約 4.9 ppm、約 5.4 ppm、約 5.6 ppm のピークが図 3.24 に示すマイクロ構造のそれぞれ d, (a+b), c の水素原子からのシグナルに対応する^[3,16]。d および a+b に対するピーク面積(それぞれ A_d , A_{a+b})より 1,2-構造の比率 $r_{1,2}$ を次式より求めた。

$$r_{1,2} = \frac{A_d}{A_{a+b} + A_d} \times 100 (\%)$$

求めた $r_{1,2}$ の値を表 3.9 に示す。

表 3.9 ポリブタジエン試料(Sigma-Aldrich, U. S. A.) の M_w および $r_{1,2}$

試料	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$r_{1,2} (\%)$
PB1 (製品番号: 181382)	$\sim 20^b$	9.4
PB2 (製品番号: 383694)	$\sim 0.5^b$	11.4
PB3 (製品番号: 434779)	0.153-0.207 ^b	3.8

^b カタログに記載の値



図 3.20 NMR 測定装置の写真.

DFILE PB181382_200312_analy.als
COMNT PB181382 in CDCl₃ at room temp.
DATIM Thu Mar 12 17:27:12 2020
OBNUC 1H
EXMOD NON
OBFRQ 400.05 MHz
OBSET 120.00 KHz
OBFIN 10600.00 Hz
POINT 32768
FREQU 8000.00 Hz
SCANS 64
ACQTM 4.0960 sec
PD 2.9040 sec
PW1 6.70 usec
IRNUC 1H
CTEMP 22.9 c
SLVNT CDCl₃
EXREF 7.24 ppm
BF 0.12 Hz
RGAIN 12

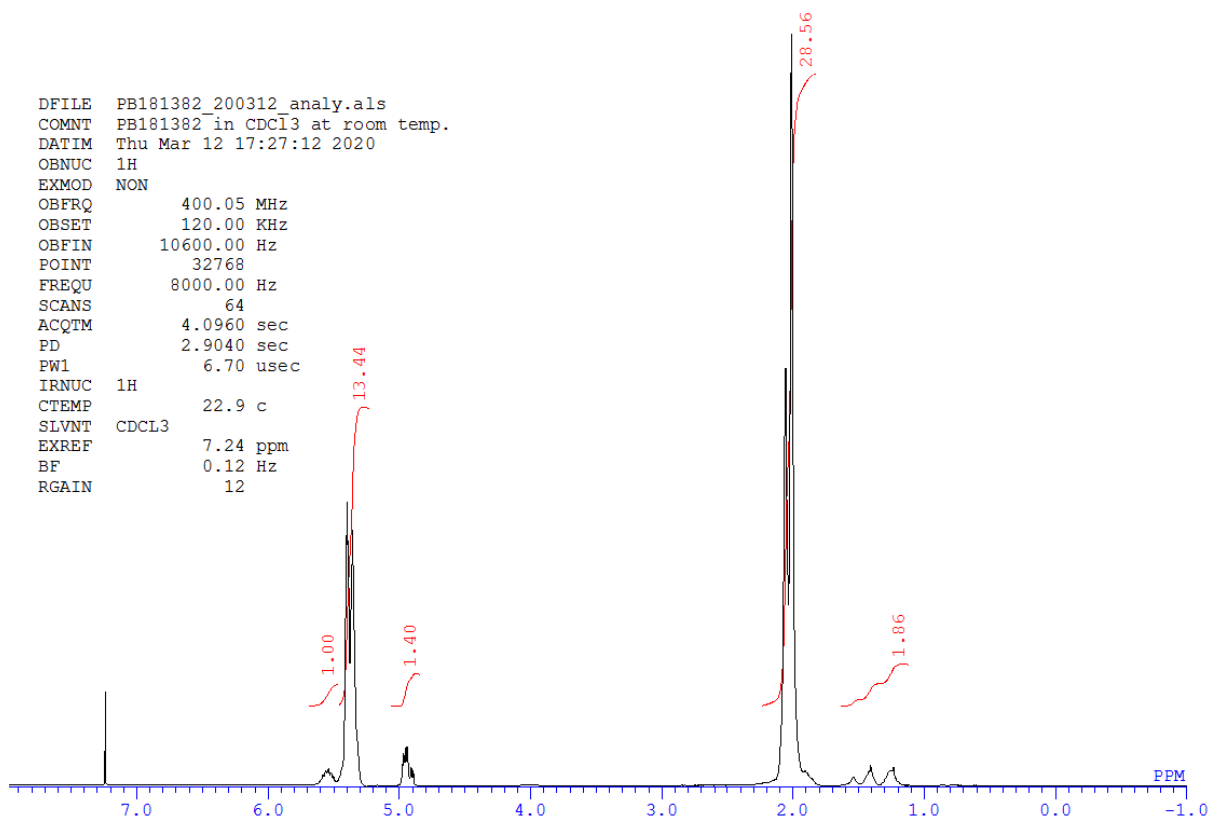


図 3.21 ポリブタジエン試料 PB1 に対する ¹H NMR 測定結果.

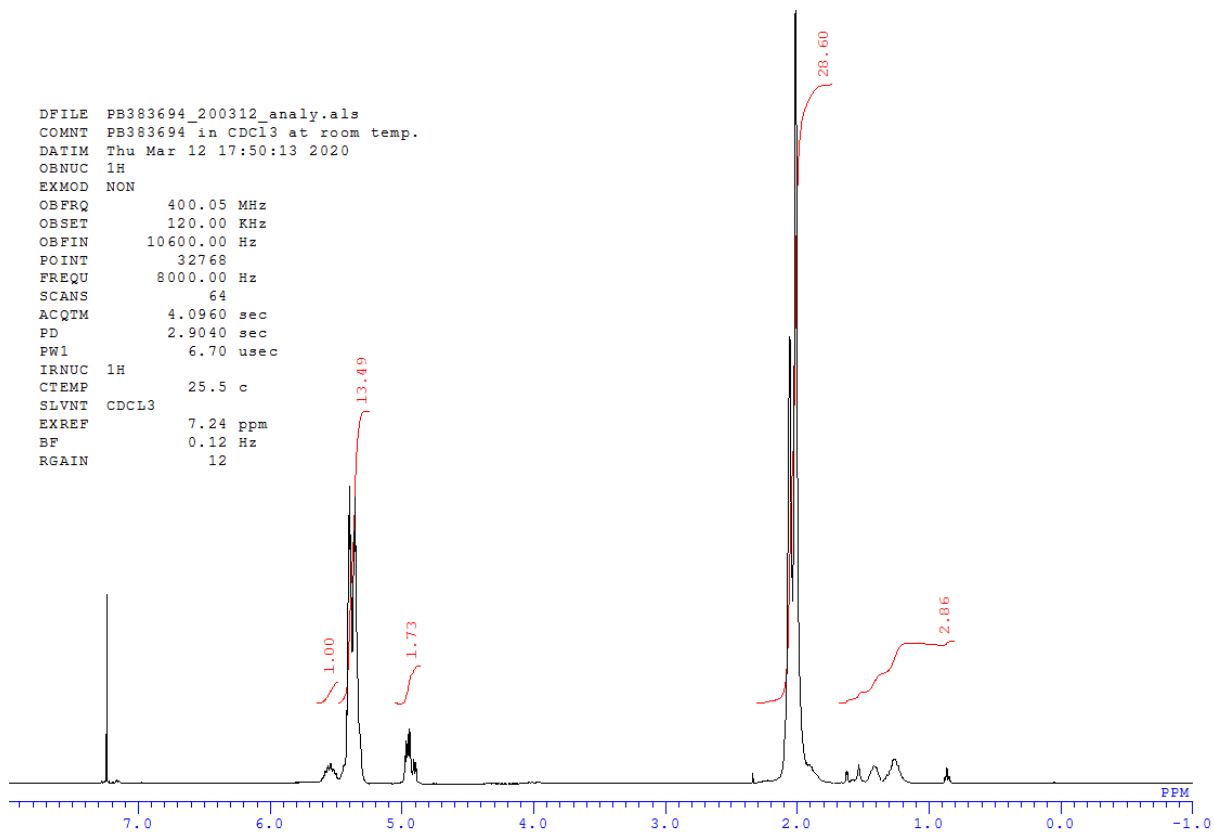


図 3.22 ポリブタジエン試料 PB2 に対する ^1H NMR 測定結果.

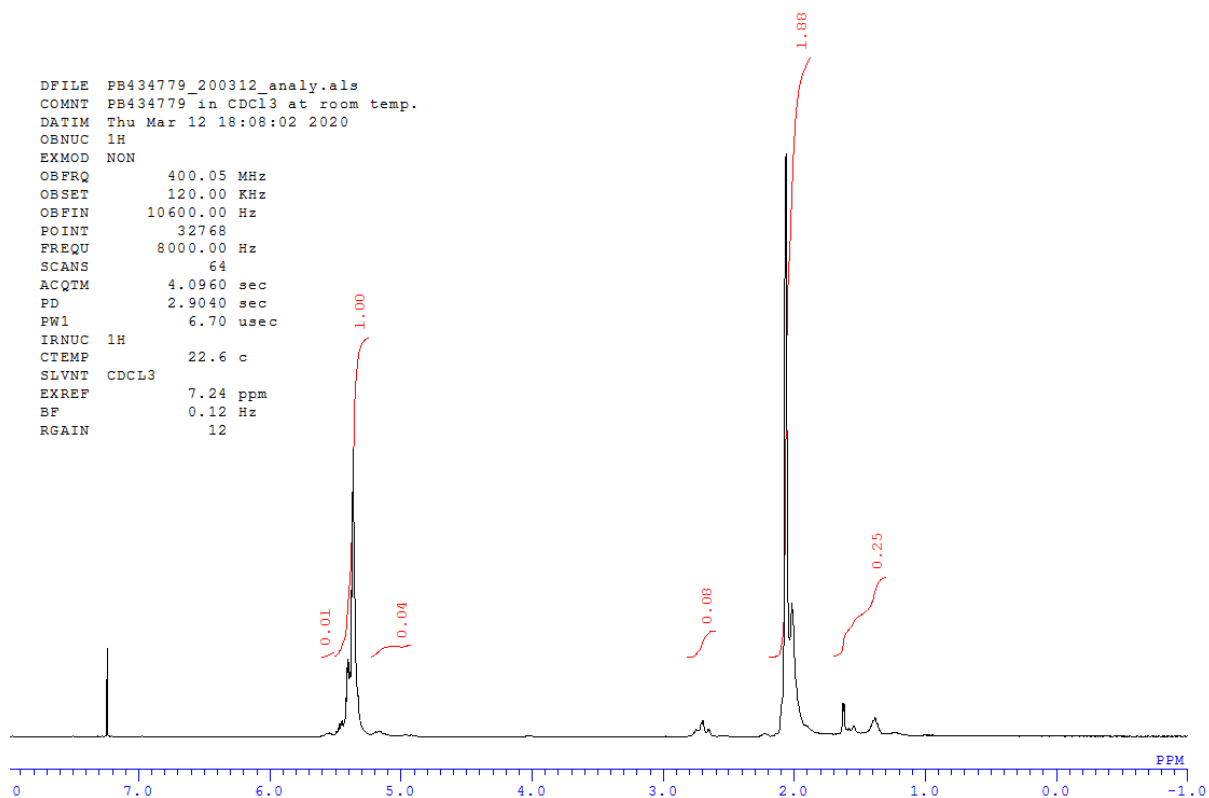


図 3.23 ポリブタジエン試料 PB3 に対する ^1H NMR 測定結果.

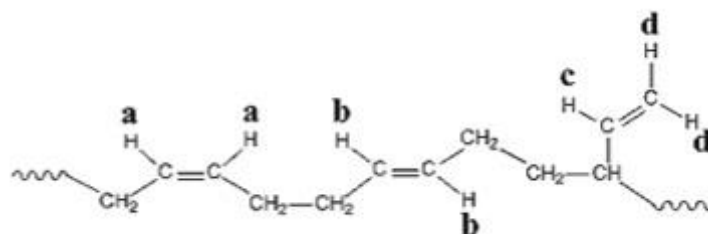


図 3.24 ポリブタジエンのマイクロ構造.

(3) SEC-MALS-VISC 測定

測定装置

サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) に多角度光散乱 (MALS) 検出器, 差圧粘度 (VISC) 検出器および示差屈折率 (RI) 検出器を直列に接続した装置を用いた。装置の模式図および写真をそれぞれ図 3.25 および図 3.26 に示す。

RI 検出器として米国 Wyatt 社製の Optilab RT、VISC 検出器として Wyatt 社製の Viscostar、MALS 検出器として Wyatt 社製の Dawn Heleos-II を用いた。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) システムは東ソー社製オンラインデガッサ SD-8000, 日本分光

社製 HPLC 用ポンプ PU-4580, 島津製作所社製カラムオープン CT0-10AC からなり、これにサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 用カラム Shodex KF-806L × 1 本 (昭和電工社製) およびガードカラム KF-G4A (昭和電工社製) を接続した。実験中, カラム温度を 40 degrees C に, RI 検出器と VISC 検出器の温度を 25.0 degrees C に保った。MALS 検出器については室温 (25 degrees C 付近) で測定を実施した。流出溶媒はテトラヒドロフラン (THF) とした。

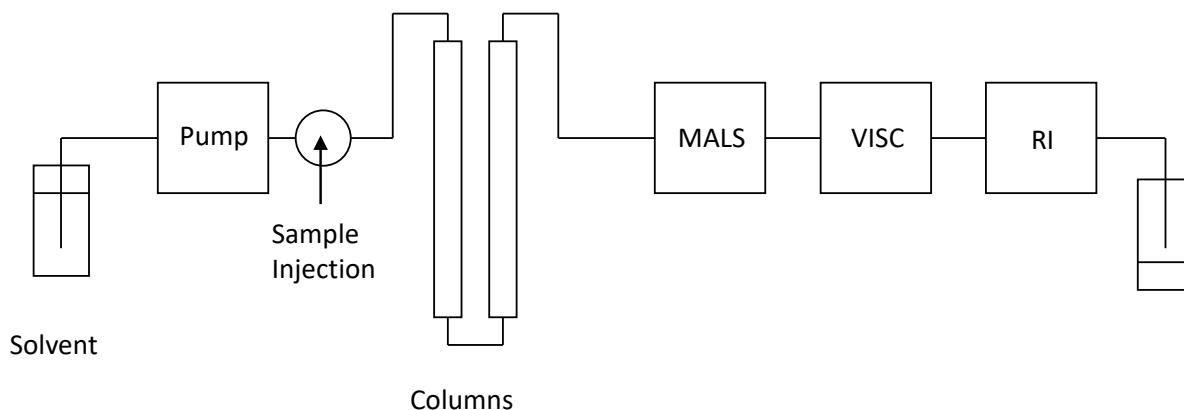


図 3.25 SEC-MALS-VISC 測定装置の模式図.



図 3.26 SEC-MALS-VISC 測定装置の写真.

測定方法

20 μL (実際の容量は PS 標準試料の測定より 21.3 μL と見積もられる) サンプルルー

プを備えたインジェクタを通じて、カラム上流から試料溶液を注入し、各種検出器でクロマトグラムを記録した。測定した各試料溶液の濃度 c_0 を表 3.10 に示す。

解析の際に必要な屈折率 n の高分子の質量濃度 c に対する増分 (dn/dc) の値には、PS については文献値^[3,17]を測定波長 (658 nm) に内挿した値 $0.185 \text{ cm}^3/\text{g}$ を、PB については 100 % mass recovery 法を用いて求めた値を使用した。用いた屈折率増分の値を表 3.11 にまとめる。

表 3.10 SEC-MALS-VISC 測定溶液の濃度

試料	$c_0 / 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$
PS F-40	2.66
PS A-5000	9.20
PB Standard 2570	2.26
PB Standard 21001	3.92
PB Standard 2703	10.57
PB Standard 2545	10.60
PB1 (製品番号: 181382)	2.57
PB2 (製品番号: 383694)	9.63
PB3 (製品番号: 434779)	9.37

表 3.11 各試料の屈折率増分の値

試料	dn/dc
PS F-40	0.185^b
PS A-5000	0.185^b
PB Standard 2570	0.129^c
PB Standard 21001	0.128^c
PB Standard 2703	0.124^c
PB Standard 2545	0.104^c
PB1	0.129^c
PB2	0.124^c
PB3	0.133^c

^b 文献値を測定波長に内挿。^c 100 % mass recovery 法により決定

装置の較正

a. MALS 検出器の較正

角度 θ に固定されたフォトダイオードによる試料溶液と溶媒からの検出電圧の差 $\Delta V(\theta)$ とより、過剰還元散乱光強度 $\Delta R(\theta)$ は次式で与えられる。

$$\Delta R(\theta) = A_{LS} B_{\text{norm}}(\theta) \Delta V(\theta)$$

A_{LS} は装置の較正定数を、 $B_{norm}(\theta)$ は角度 90 度に固定されたフォトダイオードからの電圧値を 1 とした時の、他の角度の検出器からの電圧の相対強度を示す角度補正係数である。 A_{LS} および $B_{norm}(\theta)$ を、ポリスチレン標準試料 (PS A-5000 および PS F-40) を測定することにより確認した。

図 3.27 および図 3.28 に PS A-5000 と PS F-40 の散乱角度に対する Berry プロットを示す。ただし、横軸 q は次式で表される散乱ベクトルの絶対値を示す。

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

式中 n_0 , λ_0 はそれぞれ溶媒の屈折率と真空中の入射光波長を示す。縦軸の量で f はオンライン粘度計を通過後に溶質量が約半分となるためこれを補正する係数であり、 $\overline{\Delta R(\theta)}$ と $\overline{\Delta n}$ はそれぞれ散乱角 θ における過剰還元散乱強度 $\Delta R(\theta)$ と過剰屈折率 Δn のピークにわたる積分値を表す。

$$\overline{\Delta R(\theta)} = \int_{\text{peak}} \Delta R(\theta) dt$$

$$\overline{\Delta n} = \int_{\text{peak}} \Delta n dt$$

また、 K は次式で定義する光学定数を示す。

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2$$

それぞれのサンプルに対するデータ点は図中の実線で示す直線で代表することができ、直線の $q \rightarrow 0$ への外挿値はそれぞれの試料の $1/M_w^{1/2}$ を与える。これより求めた PS A-5000 および PS F-40 に対する M_w はそれぞれ $5.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ および $4.4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ となった。これらは公称値と 3 % の誤差で一致した。

また、縦軸の量の q^2 依存性は次の様に表される。

$$\left(\frac{K \overline{\Delta n}}{f(\text{dn/dc}) \overline{\Delta R_\theta}} \right)^{1/2} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left(1 + \frac{\langle S^2 \rangle}{6} q^2 + L \right)$$

式中で $\langle S^2 \rangle$ は平均二乗回転半径を示す。PS F-40 についてはそのプロットの傾きから $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 26.9 \text{ nm}$ が得られた。THF 中のポリスチレンの $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は次式で表されることが知られている^[3, 18]。

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 1.18 \times 10^{-2} M_w^{0.6} \quad (\text{nm})$$

この試料に対する M_w の値より $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を計算すると 28.7 nm となり、今回求めた値は 6% 以内で一致した。

以上より、MALS 検出器の装置較正が正しいことが確認できた。なお、それぞれの t において求めた分子量 M と質量濃度 c を用いて、 M_w を計算しても同じ値が得られることを確認している。

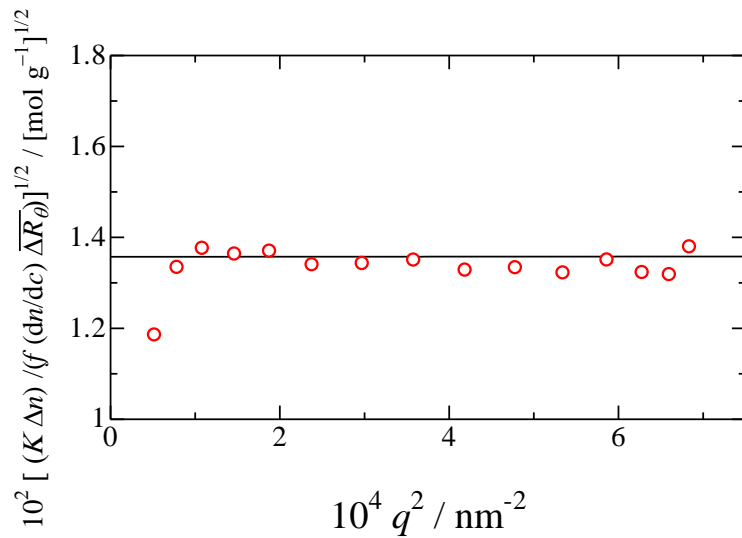


図 3.27 THF 中の PS A-5000 に対する Berry プロット。

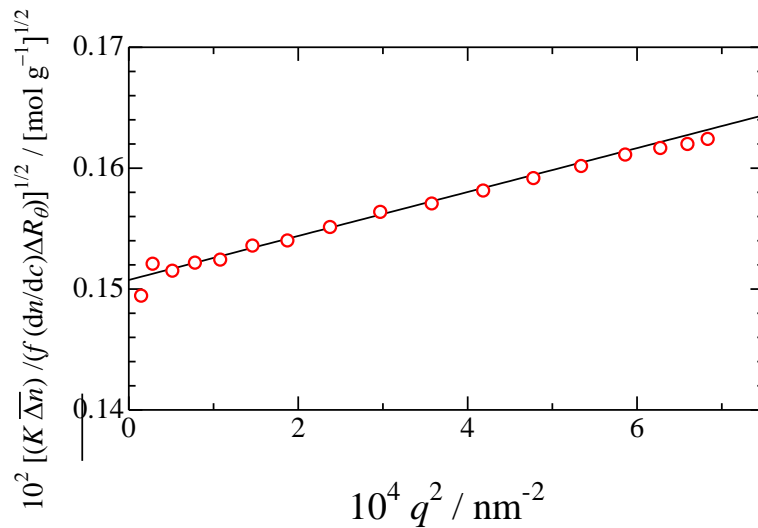


図 3.28 THF 中の PS F-40 に対する Berry プロット。

b. 粘度検出器の較正

今回用いた差圧式オンライン粘度検出器の模式図を図 3.29 に示す。差圧粘度計においては流路を2つに分け、図のようなブリッジを形成する。図中の上側の流路には流出を遅らす遅延容積が組み込まれており、下側の流路を先に溶質が通過する。溶質が通過したときに2つの流路に圧力差を生じそれを差圧計 DP で検出する。同時にブリッジの前後における圧力差 IP も測定し、比粘度 η_{sp} を次式から得ることができる。

$$\eta_{sp} = \frac{4DP}{IP - 2DP}$$

固有粘度は一般に η_{sp}/c (c は溶質質量濃度) の $c \rightarrow 0$ への外挿値

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$$

より求められるが、SEC 測定においては一般に c は十分に低いので各流出時刻 t における η_{sp}/c をその時刻における流出試料の固有粘度 $[\eta](t)$ とみなす。

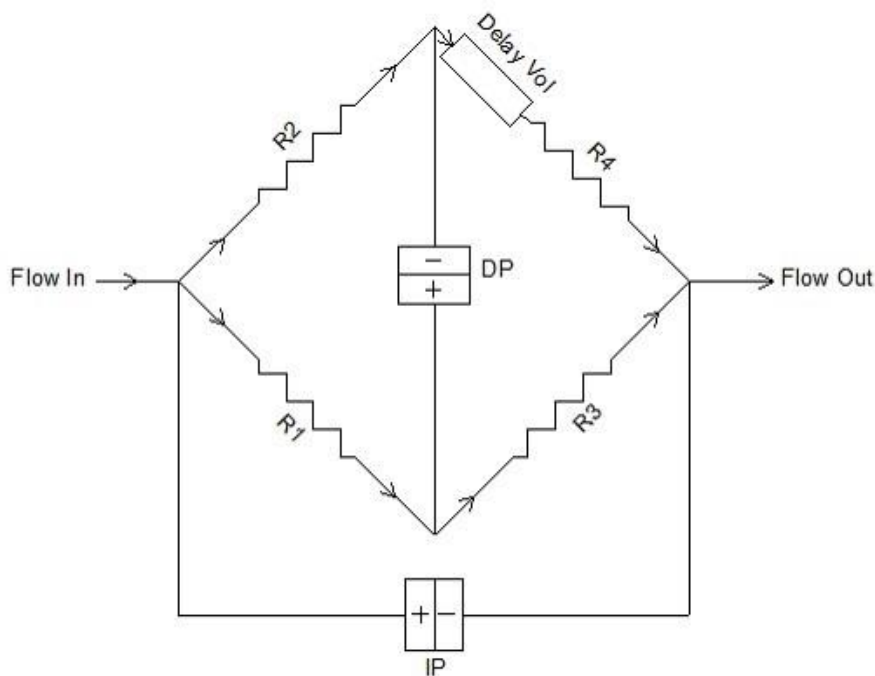


図 3.29 差圧粘度計の模式図.

標準試料については次式を用いてピークにわたり重量平均した $[\eta](t)$ をその試料

に対する $[\eta]$ とした。

$$[\eta] = \frac{\int_{\text{peak}} [\eta](t) \cdot c(t) dt}{\int_{\text{peak}} c(t) dt}$$

ポリスチレンおよびポリブタジエン標準試料に対して粘度検出器を用いて求めた $[\eta]$ の値を分子量とともに表 3.12 に示す。

表 3.12 標準試料に対する $[\eta]$ の測定値

試料	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$[\eta] / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
PS F-40	42.7 ^a	39
PS A-5000	0.54 ^a	0.44
PB Standard 2570	40.04 ^a	39
PB Standard 21001	5.66 ^a	7.1
PB Standard 2703	0.502 ^a	0.70
PB Standard 2545	0.052 ^a	0.062

^a 公称値,

粘度検出器で得られたポリスチレン標準試料の $[\eta]$ を M_w に対して両対数プロットしたものを図 3.30 に示す。差圧粘度計での測定で得られたデータ点は、ポリスチレンの THF^[3.19]およびベンゼン^[3.20]中 25 degrees C におけるデータ点を滑らかに結んだ曲線上にある。これより、粘度検出器が正しく較正されていることを確認した。

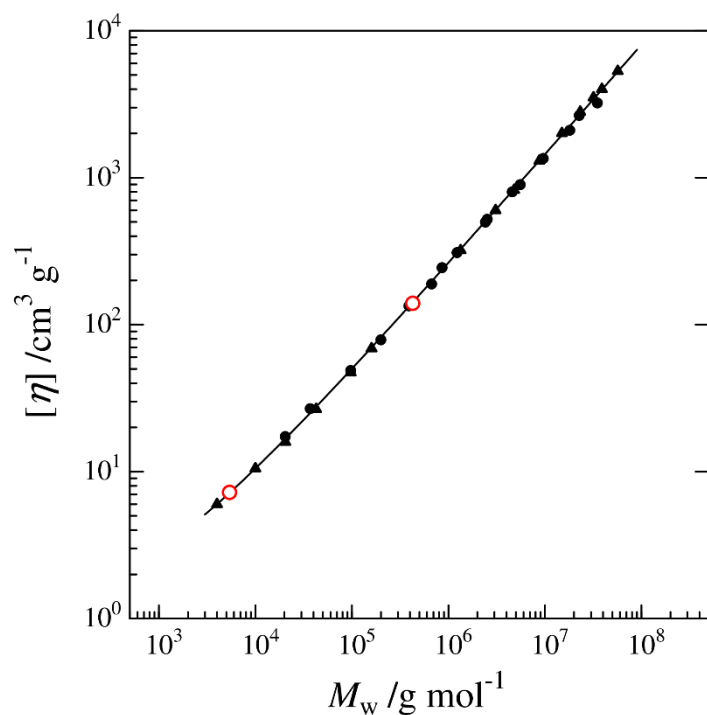


図 3.30 ポリスチレンの固有粘度の重量平均分子量依存性. 今回の測定で得られた PS 標準試料の THF 中 25.0 degrees C での値(中抜きの丸印), THF 中 25 degrees C での文献値^[3.19] (中塗りの丸印), Benzene 中 25 degrees C での文献値^[3.20] (中塗りの三角印).

図 3.31 にポリブタジエン標準試料の $[\eta]$ を M_w に対して両対数プロットして示す. 図中の実線は THF 中の直鎖ポリブタジエンに対する文献値^[3.21]を直線で近似したものであり、今回の実験値はこの直線に近くなっている。これからも本方法を用いて求めた $[\eta]$ が正しい値を与えることを支持する。

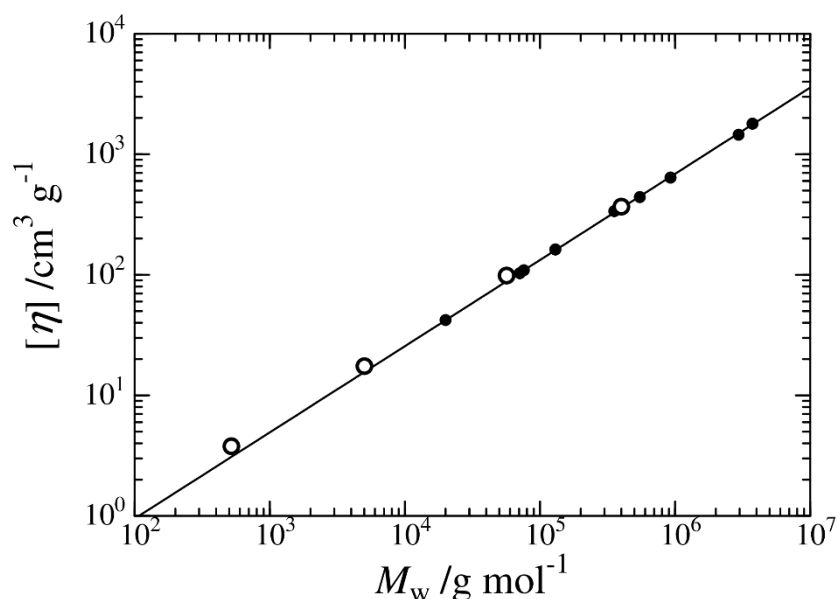


図 3.31 ポリブタジエン標準試料(中抜きの丸印)の重量平均固有粘度の分子量依存性. 中塗りの丸印は THF 中 25 degrees C での文献値^[3, 21], 実線は文献値に最もよく合う直線を表す.

普遍較正曲線法による分子量の算出

分子量 M が既知の標準試料に対して SEC 測定をおこない、 $\log M$ を流出時間 t にプロットして較正曲線を決め、これを用いて分子量が未知の高分子試料の M を求めることが一般に行われている。しかしながら、一般に高分子が異なると較正曲線も異なり、この方法を用いて求めた標準試料以外の高分子に対する M は不正確な値となる。しかしながら、 $\log M$ の代わりに $\log([\eta]M)$ を t に対してプロットすると高分子の種類にかかわらず同曲線で表されることが経験的に知られている。 $\log([\eta]M)$ 対 t の関係は普遍較正(UC) 曲線とよばれ、この曲線を用いて分子量を求めることを普遍較正曲線法とよぶ。

図 3.32 は 2 つの PS と 4 つの PB 標準試料の表 3.13 の値を用いて計算した $\log([\eta]M_w)$ を、それぞれの試料の RI クロマトグラムのピークトップ溶出時間に対してプロットしたものを示す。UC 曲線は溶出時間 t の関数として、 $\log([\eta]M/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = -1.590t + 20.30$ の直線で表される。標準試料に対して VISC 検出器から得られる $[\eta]$ と UC 曲線から、それぞれの t における $M(t)$ を求めた。 $M(t)$ より、各試料の M_w を次式を用いて計算した。その結果を比較したところ、UC 曲線から求めた M_w は公称値および MALS から求めた値と $\pm 40\%$ の誤差で一致した。これより上記の普遍較正曲線法の妥当性を確認した。

$$M_w = \frac{\int_{\text{peak}} M(t) \cdot c(t) dt}{\int_{\text{peak}} c(t) dt}$$

表 3.13 各方法から求めた M_w の比較

試料	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$		
	公称値	普遍較正	MALS
PS F-40	42.7 ^a	39	44
PS A-5000	0.54 ^a	0.44	0.54
PB Standard 2570	40.04 ^a	39	45
PB Standard 21001	5.66 ^a	7.1	6.5
PB Standard 2703	0.502 ^a	0.70	0.6 ₇
PB Standard 2545	0.052 ^a	0.062	- ^c
PB1	~20 ^b	28. ₆	30.6
PB2	~0.5 ^b	0.88	0.6 ₉
PB3	0.153-0.207 ^b	0.54	- ^c

^a 公称値, ^b カタログに記載の値 ^c 散乱光強度不足により決定不能.

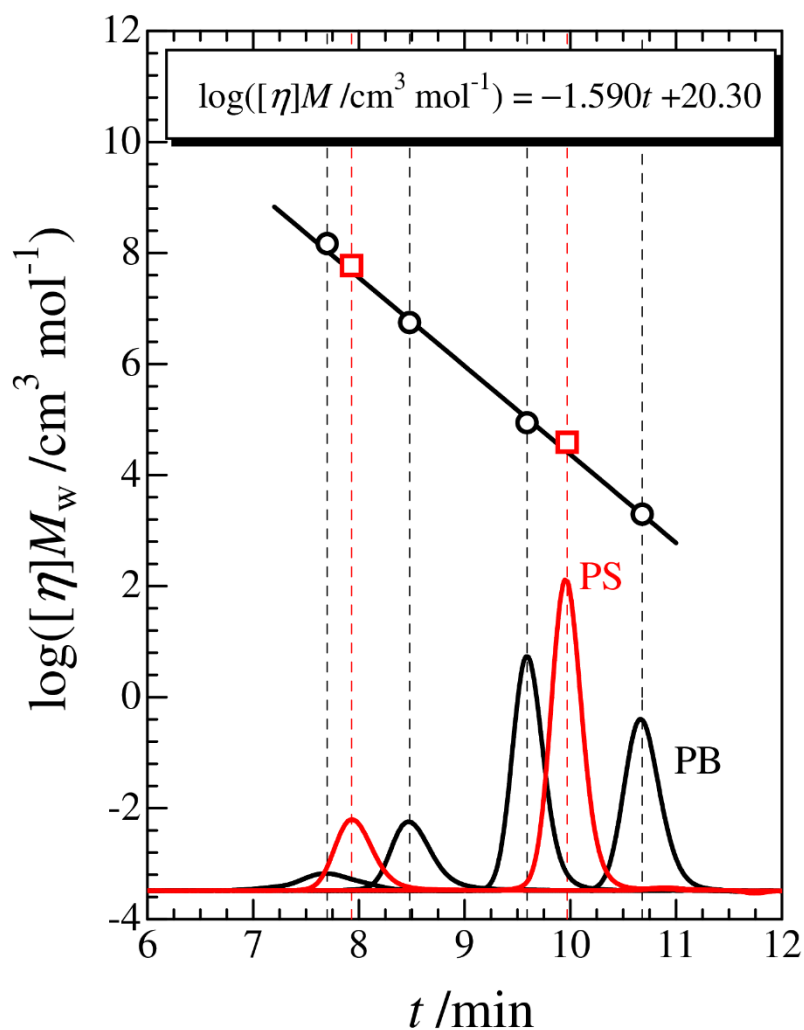


図 3.32 ポリスチレン(四角印)およびポリブタジエン(丸印)の $\log([\eta]M_w)$ のピークトップ溶出時間 t に対するプロット. 直線はデータ点より決定された普遍較正曲線.

ポリブタジエン試料の特性解析

a. MALS による評価

次におおよその分子量および分子量分布しか公表されていない未知ポリブタジエンサンプル PB1~PB3 に対して SEC-MALS-VISC 測定をおこなった。

図 3.33 に MALS 測定より求めた各溶出時間 t における PB1 および PB2 試料の分子量 M (丸印)と回転半径 $R_g = \langle S^2 \rangle^{1/2}$ (逆三角印)を RI 検出器によるクロマトグラムとともに示す。図中で赤と黒の印はそれぞれ PB1 および PB2 に対するデータであり、実線および破線は、それぞれ PB1 および PB2 の RI クロマトグラムを表す。PB2 からの散乱強度には角度依存性が見られなかったため、PB2 に対する R_g は求められなかった。また、PB3 に対する MALS 測定においては十分な過剰散乱強度が得られず、精度の良い測定ができなかった。

図 3.34 に PB1 試料の R_g の M_w に対する両対数プロットを四角で示す。この試料の分子量分布は広いため、データ範囲も広がっている。図中に標準試料 PB Standard 2570 に対するデータ点(白丸)も同時に示す。ただし、標準試料に対する R_g および M_w はそれぞれの平均値を用いている。PB1 のデータ点と PB Standard 2570 の値は近くなっている。図中の黒丸はシクロヘキサン中の PB に対する文献値^[3, 22]であり、実線はそれらを近似したものである。 M_w がおよそ 1×10^6 以下の PB1 試料のデータ点は実線と近くなっているが、分子量がこれ以上になると実線より下へずれていく。これはこの試料の高分子量体が分枝を有することを示唆する。

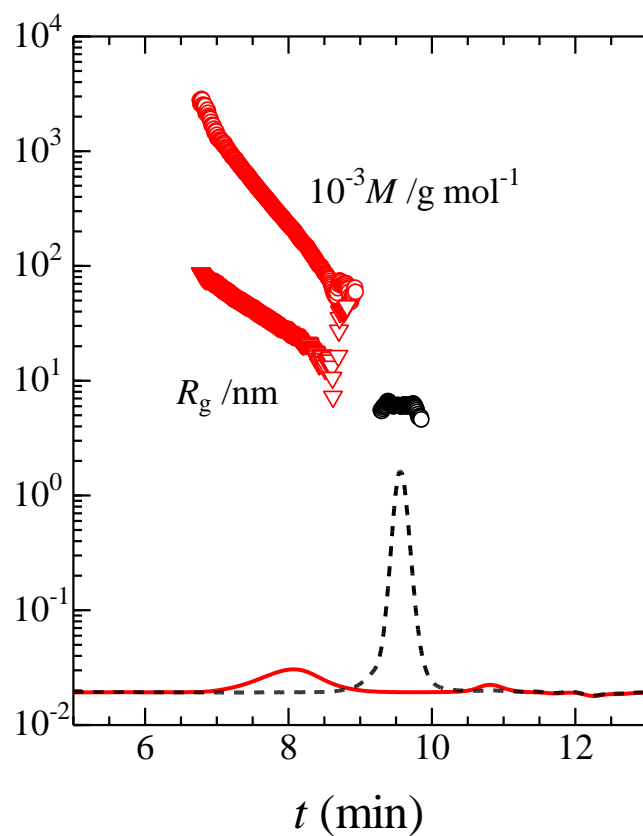


図 3. 33 MALS 検出器より求めた, PB1 および PB2 試料の溶出時間 t における分子量 M (丸印) と回転半径 R_g (逆三角印). 実線と破線はそれぞれ PB1 と PB2 に対する RI 検出器によるクロマトグラムを示す.

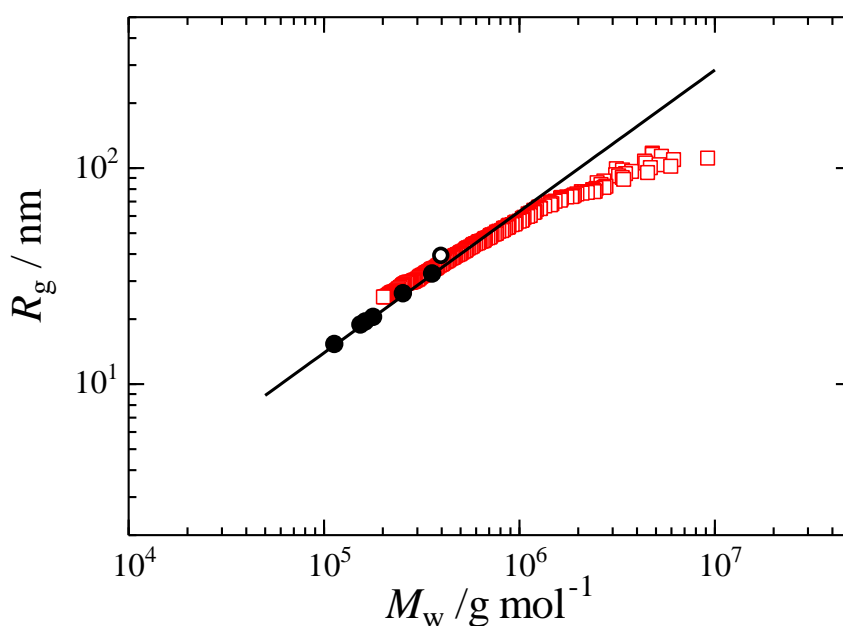


図 3.34 PB-1 の回転半径の分子量依存性. ○ : PB Standard 2570 に対する平均値, 四角 : PB1 の各溶出時間における値, ● : シクロヘキサン中の PB の値^[3, 22].

b. VISC による評価

図 3.35 に PB1~PB3 に対する各流出時刻における $[\eta]$ と UC 法から求めた分子量 M を RI 検出器によるクロマトグラムとともに示す。図 3.35 の $[\eta]$ と M を両対数プロットしたものを図 3.36 に示す。ただし、ピーク後半にはピーク前半に溶出した成分が混入するためピーク前半部分の結果のみ示している。また、ピークの裾部分のデータはノイズの影響を受けるので除いている。図中の黒丸と実線は図 3.32 と同じである。

PB1 に対するデータ点は M がおよそ 1×10^6 以下のデータ点は実線と近いが、分子量がこれを超えると実線からずれていく。これは図 3.34 に示した R_g の挙動と同傾向を示しており、高分子量体が分枝を含むことを示唆する。また、PB2, PB3 についても分子量が高くなるとともに実線から離れていく傾向にある。

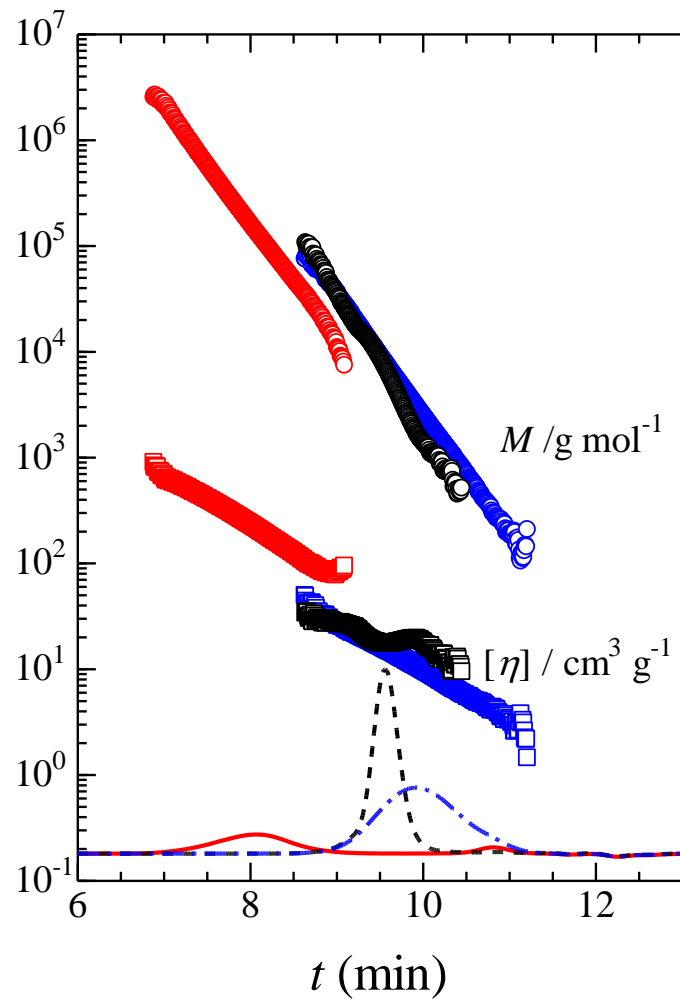


図 3.35 各流出時刻における PB1, PB2, および PB3 試料に対する $[\eta]$ (四角)、UC 法によって決めた M (丸印) および RI クロマトグラム. 赤、黒、青色がそれぞれ PB1, PB2, PB3 に対するデータを示す.

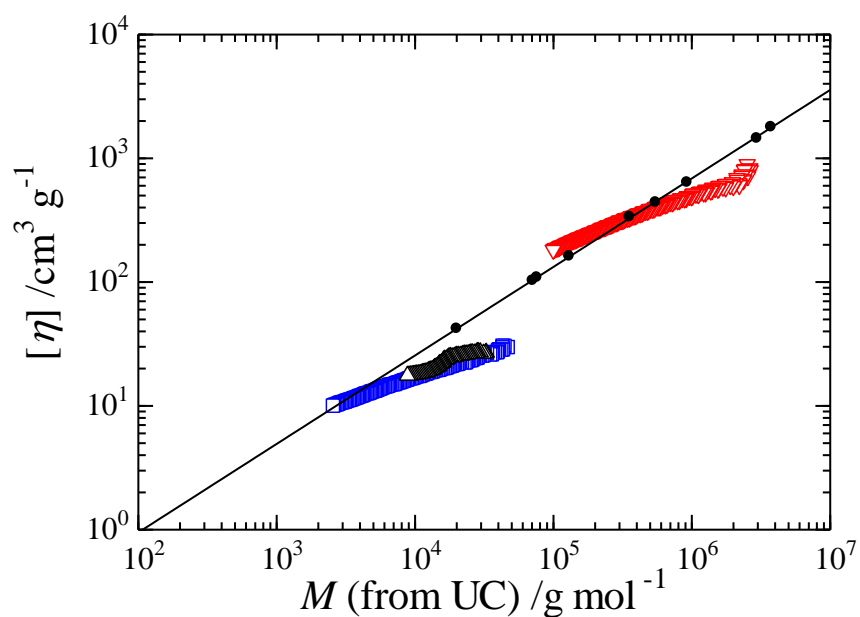


図 3.36 PB1, PB2, および PB3 試料の各溶出時間における $[\eta]$ の UC 法により求めた M に対するプロット (それぞれ逆三角印, 三角印, 四角印).

図 3.37 に図 3.35 の PB1 と PB2 に対する $[\eta]$ を MALS から求めた M に対して両対数プロットしたものを示す。PB1、PB2 とともに図 3.36 に比べるとデータ点が実線に近くなっている。PB1 については、 M がおよそ 1×10^6 以上で実線から離れていっており、これは図 3.36 と同じ傾向を示している。PB2 については、データ点はほぼ実線に近く、図 3.36 において実線から離れていたのとは異なっている。これは、UC 法から求めた M が不正確であったためと考えられる。

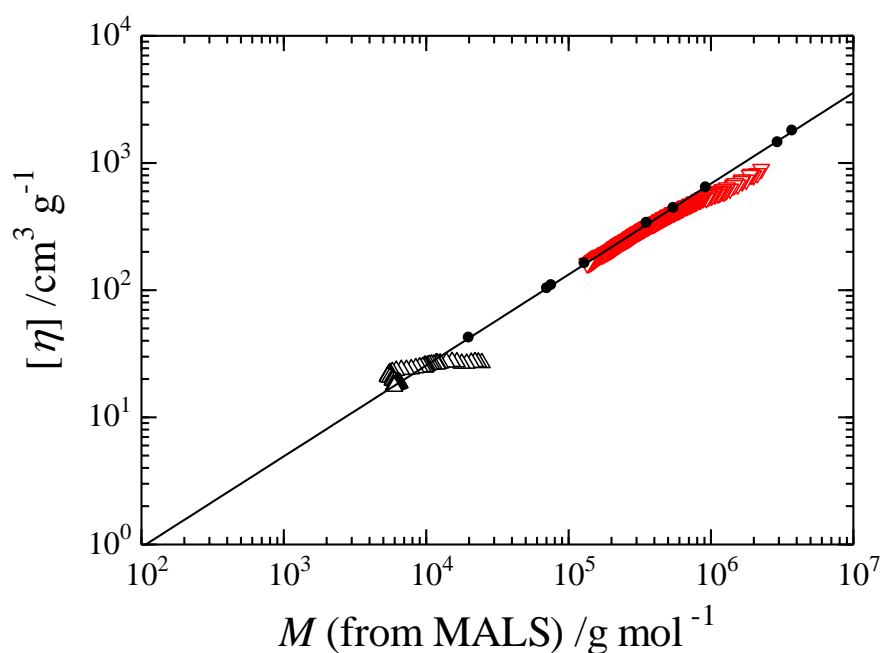


図 3.37 PB1 および PB2 の各溶出時間での $[\eta]$ の MALS により求めた M に対するプロット.

c. 分子量分布指標

表 3.14 に MALS および UC 法から求めた分子量分布の指標である M_w の数平均分子量 M_n に対する比 M_w/M_n の値をまとめる。UC 法から求めた M_w/M_n は MALS 法から求めた値や公称値から比べてもかなり大きくなっている。これは今回、SEC 時にカラムを 1 本しか用いなかったため、分子量の分解度が低かったことによると考えられる。カラムの分解能を良くすることで、値は小さくなっていくと考えられる。一方、MALS から求めた値は公称値よりもさらに小さくなっている。これはクロマトグラム時における分子の拡散によるピークブロードニングの影響を MALS 法が受けにくい^[3,23]ことによると考えられる。

表 3.14 各方法から求めた M_w/M_n の比較

試料	M_w/M_n		
	公称値	MALS	UC
PS F-40	1.02	1.01	1.42
PS A-5000	1.03	1.01	1.27
PB Standard 2570	1.43	1.09	2.56
PB Standard 21001	1.01	1.01	1.64
PB Standard 2703	1.04	1.0 ₆	1.37
PB Standard 2545	1.11	- ^a	1.33
PB1		1.75	3.02
PB2		1.1 ₂	1.62
PB3		- ^a	3.88

^a 散乱光強度不足により決定不能

3.4 まとめ

バイオマス由来 C4 化成品から生成される樹脂のうち、最も用途の多いポリブタジエンについて少量試料の樹脂物性を評価する方法について検討した。ポリブタジエン鎖のマイクロ構造については ^1H NMR 測定により評価可能であることを確認した。高分子の分子量については、SEC-MALS のみを用いる方法と、SEC-MALS-VISC に普遍較正曲線を適用する 2 方法について検討した。両方法による分子量値は近くなり、標準試料については公称値ともよい一致を示した。MALS 法では分子量が 5000 以下の試料については測定困難であり、その場合は SEC-MALS-VISC に普遍較正曲線法が適当であることがわかった。ただし、SEC-MALS-VISC を用いた分子量分布の評価においてはピークブロードニングの影響を強く受けるためにカラムの分解能を良くしなければならないという課題を生じた。SEC-MALS および SEC-MALS-VISC による回転半径および固有粘度の分子量依存性の評価から、高分子鎖の分枝の有無についての情報が得られることを確認した。

3.5 今後の予定

本年度は市販のポリブタジエン試料に対し、NMR による高分子のマイクロ構造、SEC-MALS および SEC-MALS-VISC 法による分子量、分子量分布、分枝構造の評価をおこなったが、今後は粘弾性測定、熱測定によるガラス転移点の決定をおこなう。さらに、これらの測定をバイオマス由来 C4 原料から生成した高分子に対して応用する。

参考文献

- [3.1] 小谷正博 編集, 実験化学講座, 高分子化学 26, 第5版, 丸善, (2005), p. 21.
- [3.2] M. Nishiura, F. Guo, and Z. Hou, *Acc. Chem. Res.*, **48**, (2015), pp. 2209.
- [3.3] S. Kaita, Z. Hou, and Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **32**, (1999), pp. 9078.
- [3.4] O. Tardif and S. Kaita, *Dalton. Trans.*, (2008), pp. 2531.
- [3.5] 会田昭二郎, オリビエ・タルディフ, 堀川泰郎, 北野秀樹, 特許第 5557642 号, (2014).
- [3.6] L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, and Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, (2007), pp. 1909.
- [3.7] L. Pan, K. Zhang, M. Nishiura, and Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, (2011), pp. 12012.
- [3.8] R. P. Quirk, A. M. Kells, K. Yunlu, and J.-P. Cuif, *Polymer*, **41**, (2000), pp. 5903.
- [3.9] X. Li, M. Nishiura, K. Mori, T. Mashiko, and Z. Hou, *Chem. Commun.*, (2007), pp. 4137.
- [3.10] L. Liang, J. Lin, and C. Hung, *Organometallics*, **22**, (2003), pp. 3007.
- [3.11] B. Guan, B. Wang, M. Nishiura, and Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, (2013), pp. 4418.
- [3.12] G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, A. Sommazzi, and F. Masi, *J. Organomet. Chem.*, **690**, (2005), pp. 1845.
- [3.13] 遠藤剛 編著, 高分子の合成, 下, 講談社, (2010), p. 853.
- [3.14] S. Kaita, Z. Hou, and Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **39**, (2006), pp. 1359.
- [3.15] 村岡清繁, *日本ゴム協会誌*, **74**, (2001), pp. 242.
- [3.16] E. R. Santee Jr., R. Chang, and M. Morton, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, (1973), pp. 449.
- [3.17] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke Eds., *Polymer Handbook*, 4th Ed., Wiley-Interscience, (1999).
- [3.18] Y. Nakamura et al., *Macromolecules*, **33**, (2000), pp. 8323.
- [3.19] G. Meyerhoff et al., *Macromolecules*, **12**, (1979), pp. 968.
- [3.20] Y. Einaga et al., *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **17**, (1979), pp. 2103.
- [3.21] R. H. Colby, L. J. Fetters, W. W. Graessley, *Macromolecules*, **20**, (1987), pp. 2226.
- [3.22] J. Roovers and J. E. Martin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, (1989), pp. 2513.
- [3.23] 中村洋, 「架橋の反応・構造制御と分析 事例集」, 技術情報協会, (2014), pp. 239.

第4章 C4 化成品へのバイオマス由来原料の一貫プロセスの実証

4.1 概要

現在ほとんどの化成品の原料は石油であり、石油化学コンビナートを起点とした石油化学産業は、日本の基幹産業の一つとして大きな発展を遂げてきた。しかし、設備の老朽化と、欧米・中国でのシェールガスや石炭を原料とした安価なオレフィン生産技術の進展によって、その国際競争力は失われつつある。また、ナフサから副生的に生産されてきた C4 化成品はシェールガスからは変換されないため、現在国内で数千億円の市場を形成している C4 化成品から製造される塗料、ゴム、プラスチック、ウレタン等の機能品の国内価格高騰や、日本経済を牽引する自動車や化学製品の競争力低下が懸念される。一方で、化学産業界には、地球環境問題に配慮した持続可能な化学品生産への強い要求がある。

このような課題を解決するため、我々は、安価かつ大量に調達できるバイオマスとして、天然油脂(パーム・大豆・なたね等)からバイオディーゼル、脂肪酸、石鹼等を製造する際の副生成物である廃グリセロールに注目し、これを C4 のエリスリトールに発酵変換させ、さらにエリスリトールからブタンジオール/テトラヒドロフラン (THF)/ブタジエンなどの基幹化成品へ触媒変換する技術開発に成功した(図 4.1)。

本技術はバイオマスを原料とした微生物発酵法による骨格化合物の生産と、触媒技術による多様化という、それぞれの技術の長所を生かした全く新規のプロセスである。



図 4.1 バイオ技術と触媒技術を融合した C4 化成品新規製造プロセス

4.2 実証事業背景

本事業化計画内容が目指す C4 化成品は、現在ナフサクラッカーの C4 留分を原料として製造されている。ナフサクラッカーの主な製品はエチレンであり、C4 留分や BTX 留分は副産物的存在である。近年、主製品のエチレンの製造が、ナフサクラッカーからエタンクラッカーに移行しつつある。その原因は、原油価格の高騰と、一方でシェールガス革命等でのエタンガス製造量の拡大によるナフサとエタンの価格差は拡大である。すでに米国では、エチレン製造の 60%以上がエタンクラッカーに置き換わっており、さらに 2017 年までの日本国内のエチレン製造量に匹敵するエタンクラッカーの稼働が予定されている。このような状況下で、ナフサクラッカーの競争力低下は避けられず、エタンクラッカーでは製造できない C4 留分や BTX 留分の今後の供給が懸念されている。

今後の需給予想から、これらの C4 化成品は一次エネルギー源の変化(再生エネルギーの拡大、シェールガスの拡大、クラッキング割合)などにより、ナフサ生産量が減少し、その結果 24.2 万トンしか生産できなくなるとの予測がある。このため日本ではブタジエンで 68 万トン分を新法(バイオマス由来からの転換)へ変換する必要が出てくると我々は予測している(表 4. 1)。

ブタジエンは主にナフサクラッキングによって生産されている。シェールガスが台頭してきたこともあり、エタンクラッキングへ移行する傾向にあるが、エタンクラッキングではブタジエンの生産量はわずかであるため、新規な代替法が必要となる。

我々が今回事業化を計画している植物由来の物質を原料にした微生物変換法で中間物を製造し、化学的にブタンジオール、THF、ブタジエンを製造するを完成することで、経済的に安定した状態が維持できる。

将来的には、技術輸出も構想しており、エネルギー・環境課題(再生エネルギーや原子力エネルギー)を補完することができると考えられる。

生産量/年	2013 年	2030 年
ガソリン万 KL	3,771	2,100
軽油 万 KL	3,200	2,300
ナフサ万 ton		1,135
エチレン		168
プロピレン		142
ブタジエン		24.2

表 4.1 日本のブタジエン生産可能量
出展 触媒懇談会ニュース No. 90 May 2016.

4.3 社会的価値

バイオマスプラスチックは、21世紀の新しいプラスチック素材として注目を集めている。プラスチックは今、私たちが日常の社会生活を営む中で、快適な生活のための資材として生活の隅々まで多くの場面で使われており、プラスチックのない日常生活を想像することは難しい。石油化学の著しい進歩により有用なプラスチック素材が開発され、工業材料としての活用は日々拡大している。一方で、マイクロプラスチックを始めとするプラスチック系廃棄物・散乱ゴミによる環境負荷増大の危険性・化石資源の大量消費による地球温暖化の亢進の恐れ、更には石油資源の枯渇の心配などを考慮に入れた持続的な供給体制の見通しなど、21世紀のプラスチック素材としては、その有用性に加えて環境配慮を基礎においた素材である必要性が共通の認識である。

我々が実証化するブタンジオール/テトラヒドロフラン(THF)/ブタジエンなどの基幹化成品は、プラスチック素材としてのモノマーの位置付けであり、それぞれPBT(ポリブチレンテレフタレート)樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(ポリエーテル)樹脂、ポリブタジエンゴムの原料となる。これらの樹脂は、日本国における汎用樹脂の位置付けであり、電気・電子・自動車分野にて確固たる役割を担っている。

現在、これらの汎用樹脂は、新興国に需要が集中成長しており市場動向は大きく変わろうとしている。世界的には新興国の中位所得者層を顧客とする商品展開が図られ、今後益々伸びを示すものと思われる。

一方、日本国における電気・自動車メーカーは企業イメージ戦略もあり、使用するプラスチックの脱石油宣言をおこなっている会社が多く、環境材料(バイオマス由来材料)に転換していく戦略を各社が発表している。

我々の事業化内容は、衰退する日本国の汎用化成品および汎用樹脂におけるバイオマス由来材料促進化を支え、日本国が強みとする電気・自動車産業に貢献できるものであり、将来的には日本国を支える技術になると信じている。

まだ事業化には結びついてはいないが、以上の理由により今回新しく構築出来たバイオマス素材由来のC4ケミカルチェーンのマーケットならびに将来規模としては、現在当社が保有するマーケットにおける石油代替需要を狙いつつ、グリーンコンシューマー(地球に優しい消費者)を意識した製品群を実績化できると考えている。

4.4 一貫プロセス内容詳細

これまでに我が国では技術革新による二酸化炭素排出量削減のためのさまざまな研究開発がなされ、実用化されてきた。その代表的なものが、各産業分野での省エネルギー技術革新である。その結果、現在、我が国の省エネルギーのレベルは非常に高く、今後省エネルギー技術による大幅な二酸化炭素排出量削減は困難ではないかと言われている。

そして新たな技術革新の方向の一つとして、大きな効果を生むとして期待され、盛んに研究開発されているものに、化学工業製品の原料を石油からバイオマス由来の化合物に転換することである。

現在の化学工業製品群は、原油の常圧蒸留で得られるナフサを基本原料とし、ナフサの熱分解で得られる、炭素の数の異なる C2 留分、C3 留分、C4 留分、C5 留分、芳香族留分、それぞれから対応する炭素の数の製品が製造される体系が作られている。

バイオマス素材としての各ケミカルチェーンごとに整理すると、C2 留分由来化学工業製品の代替バイオマス原料は、炭素数 2 のバイオエタノールが有望である。また C3 留分の代替としては、バイオディーゼル製造の際に副生しているグリセロールが炭素数 3 の化合物であり有望視されている。

本事業化内容は、このような動きの中で、C2 留分、C3 留分の転換に比べ、バイオマス原料転換が遅れている、C4 留分由来化学工業製品のバイオマス由来原料転換を目指すものである。

現在 C4 留分代替原料となるバイオマス由来化合物候補は、さまざま検討されているが、実用化に至っているものはない。これらはどれもグルコースなどの糖類から醗酵技術で誘導されるものである。

我々はグルコースよりはるかに安価なバイオディーゼル燃料あるいは牛脂由来の廃グリセロールを炭素源に用いた予備的実験において、本菌はグルコースと同様にこれらをエリスリトールに変換し得ることを明らかにしている(文献 ACS OMEGA)。

得られたエリスリトールの特徴は、すべての炭素に水酸基を持つことである。これはさまざまな化合物へ変換できる可能性を持つ事である一方、高度な選択性を有する変換技術を必要とすることであり、これまでそのような技術が存在しなかった。その中で、本実証事業の共同実施者である東北大学大学院富重・中川グループが開発したナノ制御担持触媒は、水酸基を一つずつ水素に置き換えていくので、水酸基 3 個、2 個、1 個の化合物を作り分けることができる。また内側の水酸基ほど水素化されやいので、水素化分解される個数と位置の両面で高い選択性を有する。この結果、ブタジエンを含む複数の生成物を合成する複数の触媒合成に成功している。この理由としては、エリスリトールの沸点が 330 degrees C と非常に高いことにある。エリスリトールやグリセロールのような水酸基を多く有する化合物の水素化分解は、これまでも研究はされてきた。グリセロール場合は、気化させて触媒と接触させる、いわゆるエネルギー量の高い気相反応に対し、エリスリトールの場合は、より温和な条件である 80

～120 degrees Cで行う液相で反応を行うことが出来ることに特徴があることを確認出来ている。

シェールガス革命によってナフサ由来のエチレン製造のコスト競争力が低下し、その結果、ナフサの生産が縮小するとともに、ガスクラッカーに移行することが容易に予想できる。その結果 C4 化成品群(ブタンジオール、プロパンジオール、THF、ブタジエン)不足が予想される。資源を持たない日本は、他国の社会変化によって産業の基幹となる化成品のポジションが絶えず変化するであろう。このような環境を打破し安定した社会を継続することを目的に、新たな方法論で C4 化合物を製造することを計画し、可能であることを実証した。

我々の狙いは今回新しく構築するバイオマス素材由来の C4 ケミカルチェーンのマーケットならびに将来規模としては、マーケットにおける石油代替需要を狙いつつ、グリーンコンシューマー(地球に優しい消費者)を意識した新規な化学製品群を構築することにある。

これらの背景として日本のコンビナート(ナフサクラッカー)は老朽化が進み、その国際競争力は失われつつあることが上げられる。またこれに加えて、原油代替として安価なシェールガスや MTO(methanol to olefin)などの先端技術が欧米・中国で進み、このままでは国内コンビナートは大打撃を受けることは否めない。日本国においてはこれら C4 化成品を用いて、塗料、ゴム、プラスチック、ウレタンなどの機能品が製造されているが、シェールガスからは C3～C5 化成品が変換できないこともあり、これら国内価格の高騰が懸念され、結果として日本国の経済を牽引している自動車や化学製品における競争力も低下してしまう可能性がある。以上のように我々が提案する本技術は、地球温暖化に目を向けながらかつシェールガスに対抗できる技術として期待するものである。

本実証化計画内容は、バイオ技術と触媒技術の融合で、従来の技術課題を克服しようとするものである。例えば、バイオ技術では、細胞内の炭素骨格再編の生体機能をうまく利用することによる炭素数増加反応(増炭反応)は最も得意とするところであり、具体的には、糖類が生体内で長鎖の脂肪酸に変換されるような生体反応は頻繁に行われている。これに対しケミカル反応での増炭反応はその難しさからいまだ実用化の例は少ない。一方、生産菌によるバイオ技術は、一菌一生産物の色合いが濃く、またその高効率菌のスクリーニングスピードも時間がかかることから、多品種の化成品群に対応する細やかな官能基変換は得意ではない。これに対しケミカル反応(触媒技術)は、同じ基質からでも種々の変換ルートを経由することによって様々な官能基変換が可能であり、その開発スピードもバイオと比較して大きなメリットを持つ。

以上のように、日本国が技術的に得意とするバイオ技術と触媒技術のそれぞれお互いの特徴を生かした技術の融合によって現在直面している日本の石油産業の力の源であったナフサクラッカーの危機を解決し、さらに地球温暖化に起因する CO₂ も減らそうというのが本実証化事業計画である。

4.5 一貫プロセスの確認

今年度は原料エリスリトール不純物ばらつきにおける製品ばらつきの可能性に対して、検討を加えた。表 4.2 に示すように、現時点においてエリスリトール生産の候補菌 3 種類を用いてエリスリトールを生産し、醗酵液から取り出したエリスリトールの純度分析を行った。

表 4.2 に示すように、異なる菌体を用いても得られる原料エリスリトールは高純度で且つ、きわめて不純物ばらつきは小さいものであった。このように再現性よくエリスリトールが得られており、これらから得られる C4 化成品の製品ばらつきの可能性は低いと予測する。

今後、化学変換の反応条件の詳細が判明した段階で、その条件においてエリスリトール不純物の製品への影響の詳細を検討する予定である。具体的な例としては、「灰分 < 0.2% に含まれる金属種、あるいはイオウ成分とその酸化状態の影響」等が考えられ、触媒毒等への影響を次年度以降確認していく。

表 4.2 生産菌体による原料エリスリトールの純度

エリスリトール 生産 (菌体名)	HPLC (n=2, 面積%)	水分 (平均値 n=3, 重量%)	灰分 (n=1, 重量%)
菌体 A	99.12, 99.22	1.13	<0.2%
菌体 B	100, 100	0.62	<0.2%
菌体 C	100, 100	0.65	<0.2%

[純度分析の方法]

液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析

(サンプル調製)

試料約 15 mg を溶離液 3 ml に溶解し、孔径 0.45 μ m のフィルターでろ過して、分析サンプルを得た。

(分析条件)

カラム: Asahipak NH2P-50 4E

溶離液および流速: アセトニトリル/水=75/25, 1.0 ml/min.

(測定結果例)

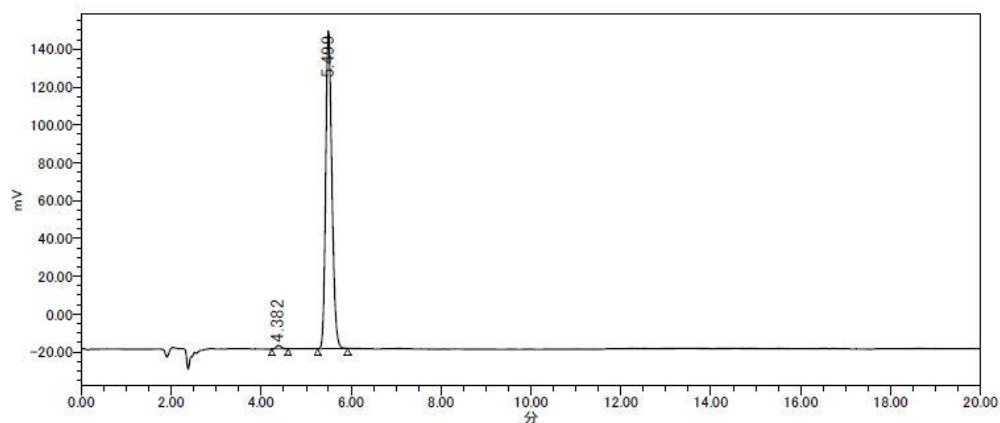


図 4.2 菌体 A 醗酵液から得られたエリスリトールの HPLC チャート

水分分析(カールフッシャー法)

発生液: アクアライトRS-A(平沼産業)

対極液: アクアライトCN(平沼産業)

灰分分析

試料約 0.5 g を磁性るつぼに精秤し、電熱器で炭化する。その後、電気炉で 750 degrees C×0.5Hr にて灰化を終了した。これをデシケーター内に放置して常温まで放冷後、るつぼ風袋からの増加分として灰分量を算出した。

4.6 原料廃グリセロール市況について

本実証事業の原料であるグリセロール情報を手に入れるために、海外の学会に参加した(12th ICIS Word Oleochemicals Conference, 28 October 2019, Hilton Barcelona, Spain)。この結果、世界の Biodiesel 生産割合は下記の通りであり、引き続き旺盛な世界供給状態であることがわかった。

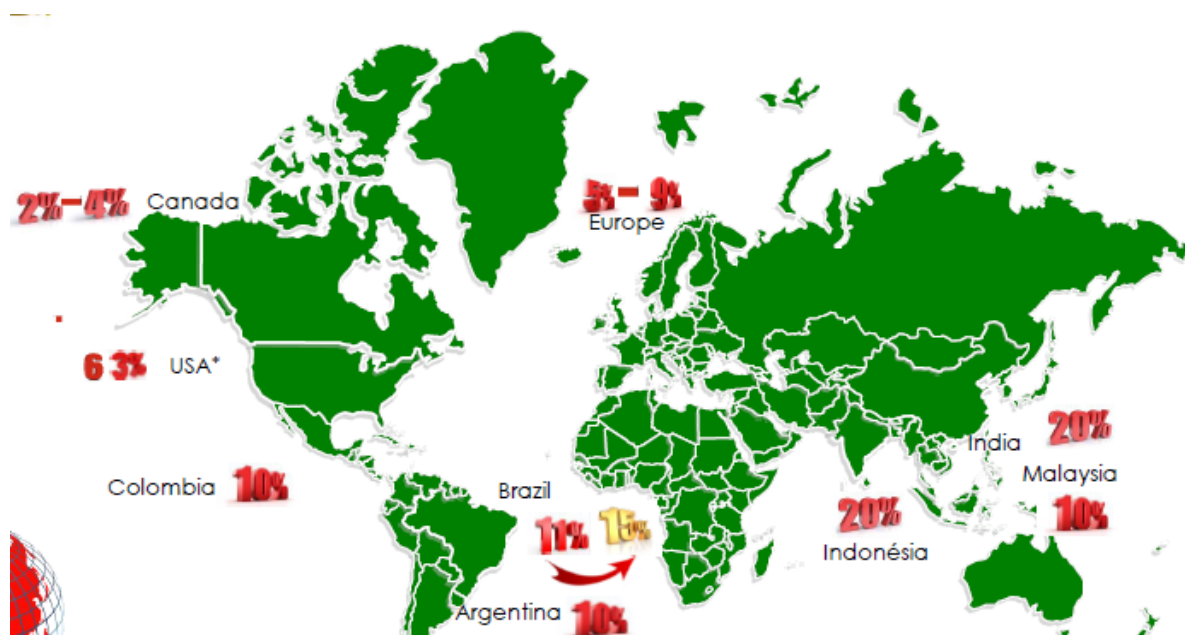


図 4.3 世界のバイオディーゼル地図
(出展：12th ICIS Word Oleochemicals Conference)

表 4.3 世界のバイオディーゼル市場

Renewable energy - Biofuels production													Growth rate per annum
Thousand tonnes of equivalent	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	
Canada	502	543	761	865	1,006	1,049	1,013	1,119	1,165	1,258	1,359	1,438	9,5%
US	14,709	20,934	23,761	28,044	31,184	29,808	31,057	32,890	33,849	35,986	37,132	38,088	8,8%
Others	0	0	0	5	8	9	7	8	5	12	12	12	11,0%
Total North America	16,211	21,477	24,622	28,914	32,198	30,886	32,077	34,017	35,018	37,268	38,604	39,638	9,8%
Argentina	173	612	1,029	1,711	2,222	2,279	2,050	2,630	2,017	2,818	3,115	2,728	30,0%
Brazil	12,427	15,486	15,277	16,874	14,403	14,739	17,114	18,001	19,333	18,168	19,240	21,376	3,6%
Colombia	127	133	292	434	551	605	626	650	663	645	592	882	15,0%
Others	452	571	181	194	274	333	447	507	530	661	651	886	3,4%
Total S. & Cent. America	19,179	18,803	18,778	19,214	17,460	17,866	20,238	21,788	22,644	22,281	22,688	26,478	12,7%
Germany	2,839	2,527	2,529	3,134	3,079	2,886	3,073	3,460	3,191	3,228	3,293	3,446	1,4%
France	1,128	2,079	2,326	2,268	2,065	2,384	2,434	2,573	2,660	2,413	2,616	2,727	7,9%
United Kingdom	389	286	215	281	174	299	504	389	301	542	742	708	6,1%
Others	1,692	2,936	4,514	5,243	5,234	5,857	6,522	7,388	7,832	7,358	8,629	9,989	16,0%
Total Europe	6,047	7,828	9,684	10,828	10,662	11,428	12,634	13,811	13,884	13,641	16,280	16,948	8,8%
China	1,209	1,496	1,634	1,589	1,976	2,110	2,346	2,609	2,039	1,811	2,147	3,088	5,4%
India	100	154	115	188	275	263	249	271	540	660	602	1,023	17,7%
Indonesia	217	443	150	191	1,425	1,746	2,205	3,114	1,300	2,874	2,686	4,848	25,7%
South Korea	83	154	221	310	249	360	369	388	441	443	428	460	16,1%
Thailand	148	528	651	834	919	1,259	1,609	1,799	1,941	1,682	1,976	2,118	26,6%
Others	304	506	629	642	973	1,394	1,669	1,966	2,229	2,184	2,230	2,387	19,9%
Total Asia Pacific	2,061	3,281	3,401	3,764	6,818	7,132	8,447	10,148	8,488	9,864	10,089	13,938	15,5%
Total World	38,690	48,443	64,803	83,162	88,383	87,869	73,670	80,877	80,325	83,207	88,919	95,371	8,19%

(出展: 12th ICIS Word Oleochemicals Conference)

我々の原料グリセロールは、バイオディーゼルからの副生グリセロールが廃棄される無価値物になっている場合と、オレオケミカルおよびバイオディーゼルからの副生グリセロールが有価値物になっている場合の2つのシナリオでLCA評価を進めている。

調査の結果、ディーゼル自動車の台数は増えないが、世界のバイオディーゼル市場は堅調で、B10→B20(25)など自動車用バイオディーゼルとして、製造量が増える見込みを再確認出来た(2019年度で8%増加)。また中国では、家庭用ディーゼルオイル用としての旺盛な需要があることも確認できた。この結果バイオディーゼルとしての供給量は世界的に充分あると考えられる。

バイオディーゼル製法には、我々が本検討の対象としている廃グリセロールを発生する第1次世代バイオディーゼル法と呼ばれる方法のほかに、廃グリセロールを発生しない第2世代バイオディーゼル法があり、今年度調査では第2世代バイオディーゼル法の検証実績や実績度合はわかっていない。来年度以降も調査を継続し、無価値物・有価値物としてのグリセロールを確認して進めていく。

グリセロール市況的には以下が議論されており、引き続き確認していく。

- ・グリセロールプライスは2019年度下がっている。
- ・アメリカでバイオディーゼル製造が増えており、年間5,000kMTに達している。
- ・アルゼンチンでアメリカ向けバイオディーゼルの輸出が止まった(2018年から)。
- ・ブラジルでバイオディーゼル製造が増えている。年間6,000kMTに達しており、さらに増える(10%ずつ見込み)。
- ・EUでのバイオディーゼルはまだ増えている。エネルギー用途が主。

- ・マレーシアのバイオディーゼルの製造キャパシティは 3,000kMT だが、現状では 1,800kMT しか製造していない。
- ・インドネシアは 10,000kMT のキャパシティで、3,000kMT 程度を製造。

バイオディーゼルのデマンドとしては、2019 年度は増えていく基調にある。結果として、グリセロールは over supply の状況にある。

- ・Rapeseed(あぶらな)、Canola Harvests の流れがある
- ・ロシアが増えて、EU は減っている
- ・Rapeseed、Palm、Soy Biodiesel の価格比較が重要であり、輸送費を含めたトータルコストによっての各市況が変化していく。

今後の確認が必要な課題は下記の通り

- ・アニマルベースのグリセロール(牛脂やその他動物脂由来)を今後どう活用するか。
- ・一部経営者に由来するパーム植生による環境破壊とサステナビリティのジレンマの解決
- ・遺伝子組み換えパーム(オイル)の存在

4.7 まとめ

今年度は原料エリスリトール不純物ばらつきによる製品ばらつきの可能性に対して、検討を加えた。現時点においてエリスリトール生産の候補菌3種類を用いてエリスリトールを生産し、醗酵液から取り出したエリスリトールの純度分析を行った。

異なる菌体を用いても、得られる原料エリスリトールは高純度かつ、きわめて不純物ばらつきは小さいものであった。従って、これらから得られる C4 化成品の製品ばらつきの可能性は低いと予想できる。

化学変換の反応条件の詳細が判明した段階で、その条件においてエリスリトール不純物と製品への影響の詳細を検討する予定である。具体的な例としては、「灰分 < 0.2% に含まれる金属種、あるいはイオウ成分とその酸化状態の影響」等が考えられ、触媒毒等への影響を次年度以降確認していく。

4.8 今後の予定

引き続き、バイオディーゼルの世界的な需要および廃グリセロールを発生する第1次世代バイオディーゼル、廃グリセロールを発生しない第2世代バイオディーゼルの供給状態を確認し、その中でより本実証事業に関係する具体的に東南アジアの供給拠点ならびに確保量・価格イメージなどのデータを収集していく。

第5章 LCA の検証・評価

5.1 概要

C4 化成品を化石資源由来から本事業で技術開発するバイオマス由来に変更した場合のライフサイクルを考慮した CO₂ 排出量の削減効果を検討した結果を報告する。本事業における CO₂ 排出量の削減効果は、ライフサイクルアセスメント(Life Cycle Assessment; LCA)手法を適用し、算定した温室効果ガスによる地球温暖化ポテンシャル(Global Warming Potential; GWP)を基に評価を進めることにした。

本事業の CO₂ 削減効果を評価する手法として適用した LCA について紹介した後、本事業の具体的な評価結果を報告する。

5.2 LCA とは

5.2.1 LCA の概念

製品およびサービスのライフサイクルにおいて誘発される環境負荷を定量的に把握する技法として LCA が知られている。自動車を例にとり、LCA を説明する。

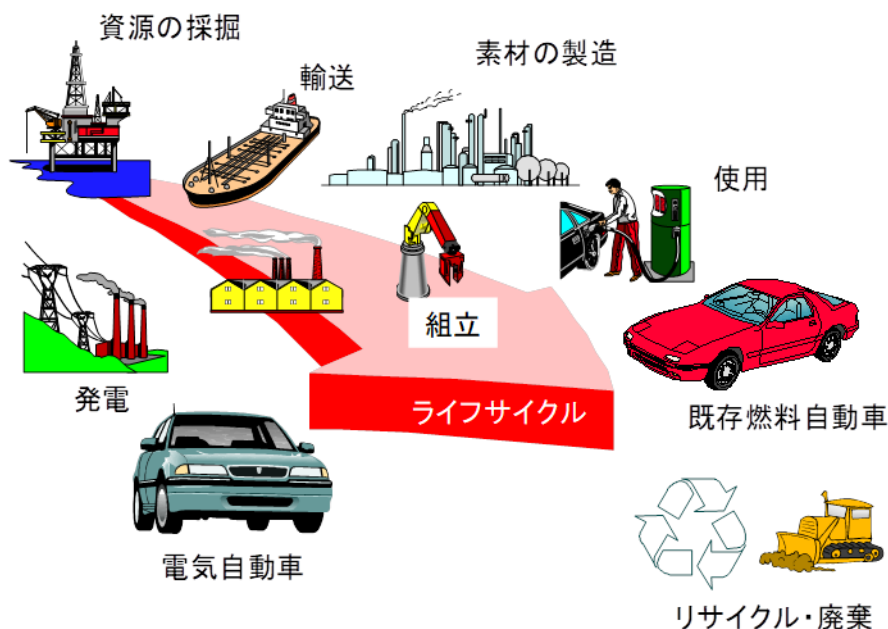


図 5.1 自動車のライフサイクルの概念

自動車は、数多くの部品で構成され、組み立て工場にて生産されている。各部品は、様々な素材を用いて作られている。各素材は、素材製造工場にて原料を投入して生産されている。それらの原料の製造を遡っていくと、資源の地中からの採掘または使用済み他の製品からのリサイクル材に始まることわかる。また、自動車を使用する際には、燃料が必要となるが、その燃料の製造は、原油の地中からの採掘に始まっている。また、自動車は使用后、解体され、各素材はリサイクル、埋め立て、焼却されている。それらの各工程では、資源およびエネルギーが消費されるとともに物質が排出され、環境へ影響を及ぼすことになる。LCA は、資源の採掘から廃棄まで、対象とする製品・サービスに係わる物質／技術の連鎖を一貫して捉え、資源消費量や環境への排出物質を定量し、その環境への影響を評価する手法である^[5.1]。

5.2.2 LCA 手法の標準化 ISO と JIS

LCA を実施しその結果を報告するにあたり、可能な限り透明性を持たせ、結果の信頼性を高めるように、ある一定の規則に基づいて LCA を実施する必要がある。そこで、国際標準化機構 (International Organization for Standardization; ISO) が、LCA の実施手法に関して国際規格化を行ってきている。1997 年以後、LCA は、国際規格 ISO 14040、ISO 14041、ISO 14042、ISO 14043 として発行されている。日本国内

においては、日本工業標準調査会の審議を経て、日本工業規格 JIS Q 14040:1997、JIS Q 14041:19997、JIS Q 14042:2002 および JIS Q 14043: 2002 として制定された。さらに、これらの規格が ISO における規格再編とともに、JIS Q 14040:2010(環境マネジメント-ライフサイクルアセスメント-原則及び枠組み)^[5.2] および JIS Q 14044:2010(環境マネジメント-ライフサイクルアセスメント-要求事項及び指針)^[5.3] として再編された。LCA は、ISO における国際規格発行の進捗とともに、世界そしてわが国において注目され、多くの企業に取り入れられてきている。

JIS Q 14040:2010 に基づくと、LCA は(1)目的及び調査範囲の設定、(2)インベントリ分析、(3)影響評価、(4)解釈の4つの段階で構成される。図 5.2 に示すと共に、以下、各段階の内容を概説する。

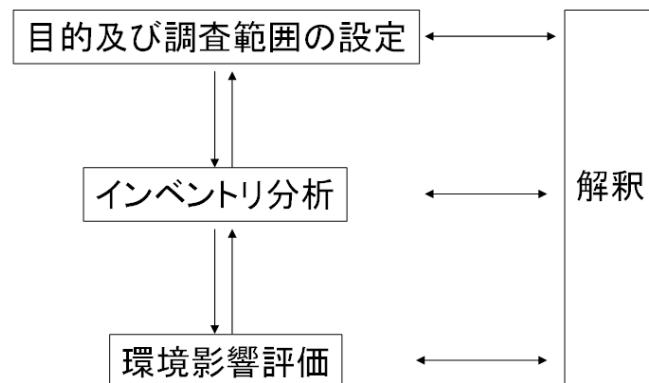


図 5.2 LCA を構成する 4 つの段階

(1) 目的及び調査範囲の設定

目的及び調査範囲の設定では、LCA 研究の目的と調査範囲を明確に設定し、意図する用途に整合するものとする。まずは、どんな製品を対象とし、何の目的で、誰を報告対象者として、LCA を実施するのか明確にする。対象とする製品の機能、そして何を基準(機能単位)にして LCA を実施するのか明確にする。次に、製品のライフサイクルに関連するどのプロセスまでを検討するのか決定する。これを、システム境界の設定という。続いて、環境負荷をどこまで検討するかを決定する。検討する環境負荷が多くなればなるほど、後のインベントリ分析でのデータ収集が膨大となり、実施に要する時間が多くなることに留意する必要がある。

(2) インベントリ分析

インベントリ分析では、目的と調査範囲において決定した事項に応じて、製品のライフサイクルにおいて投入される資源および環境へ排出される物質の定量を行う。

製品のライフサイクルにおいて関連するプロセスを調査し、各プロセスにおける原

料およびエネルギーの消費量と環境への物質の排出量に関するデータを収集する。それら収集したデータに基づき、製品のライフサイクルにおいて投入される資源および環境へ排出される物質量を算出する。

使用するデータは収集方法により、下記の2種類のデータからなる。

① 一次データ：LCA 実施者が収集・測定可能な素材やエネルギーの使用量や製品の生産量などのデータであり、調査対象の製品やサービスに直接的に関与するデータ

② 二次データ：LCA 実施者が直接かかわることができない素材やエネルギーの生産などのデータであり、調査対象の製品やサービスに間接的に関与するデータ
一次データは、LCA 実施者が製造サイトからデータを直接測定もしくはヒアリングにより収集する。次に、使用されている素材やエネルギーによりどれだけの環境負荷が誘発されるかについて、二次データを収集する必要がある。これらのデータについては、LCA 実施者が各種素材やエネルギーの製造工程を資源の採掘に至るまで遡り、各工程において投入される原料とエネルギーおよび排出される環境負荷に関して収集する必要があるが、膨大な時間を要するため現実的ではない。これらのデータに関しては、公開、市販されているLCA ソフトウェアや、インベントリデータベースを利用するのが一般的になっている。日本国内では、産業技術総合研究所が開発しているLife Cycle Inventory Database, IDEA^[5.4]や、国立環境研究所が開発している産業連関表による環境負荷原単位データブック (Embodied Energy and Emission Intensity Data for Japan Using Input-Output Tables; 3EID)^[5.5]などが知られている。

IDEA は、国内製品およびサービスを日本標準産業分類および工業統計調査用商品分類に基づいて分類している。各単位プロセスでの入力と出力を積み上げることでインベントリデータを作成する「積み上げ法」に基づいたインベントリデータベースである。格納されている単位プロセスデータセット数の合計は 3,871 個であり、高い網羅性を特長としている。汎用的な素材を用いて製造される製品のLCAを実施するには威力を発揮するが、バイオ由来の革新素材や海外のパーム油等の特殊な素材に関しては解像度が十分であるとは言い難く、データの無い素材に関して汎用素材のデータを代替すれば、環境負荷を過小評価することになりかねない点に留意する必要がある。また、ほとんどの製品に関して環境負荷の原単位は kg や m³などの物理的な単位を基準に与えられているが、ガラス製品などは「円」単位など経済的な単位にて与えられているものもある。

3EID の環境負荷原単位は、産業連関表を用いて各産業部門の環境負荷排出量を解析したものであり、日本国内の生産活動の種類によって区分された約 400 の部門で構成される各部門の単位生産活動(百万円相当の生産)に伴い直接・間接的に発生する環境負荷量を示したものである。産業連関表は、経済構造の把握、生産波及効果の計算などに利用されるものである。3EID では、各部門で単位価格当たりのCO₂排出原単位がわかるので、それに単位重量当たりの生産者価格をかければ重量単位当たりのCO₂排出原単位がわかる。生産者購入価格もまとめられているので原単位を容易に求めるこ

とができる。一方で、産業連関表を用いた環境負荷排出量の解析では、我が国の産業（製品）を約400の部門に分類しているため分類（精度）が粗いことが問題であると指摘されている。同分類の製品では、環境負荷が単純に製品価格に比例し高価な製品ほど環境負荷が大きい結果となる。高価な製品は、生産されるまでの工程が多くエネルギー消費量などが多いゆえ、環境負荷も大きくなるとの考え方であると捉えることができる。

いずれにせよ、初めは粗いながらもインベントリ分析を実施し、得られた結果をもとに、どのプロセス（製品）が環境負荷排出に関して最も効いているのか特定する。そして、特定されたプロセス（製品）に関して、順次正確なデータを収集し再度インベントリ分析を実施することによって、信頼性の高い結果を得ていくのが定石となっている。

(3) 影響評価

影響評価は、インベントリ分析の結果をもとに、製品がライフサイクルにおいて環境へどれだけの影響を引き起こすかを評価する。一般に、この過程はインベントリデータを特定の環境影響と関連付け、それらの影響を理解することである。図5.3に影響評価の概念を示す。

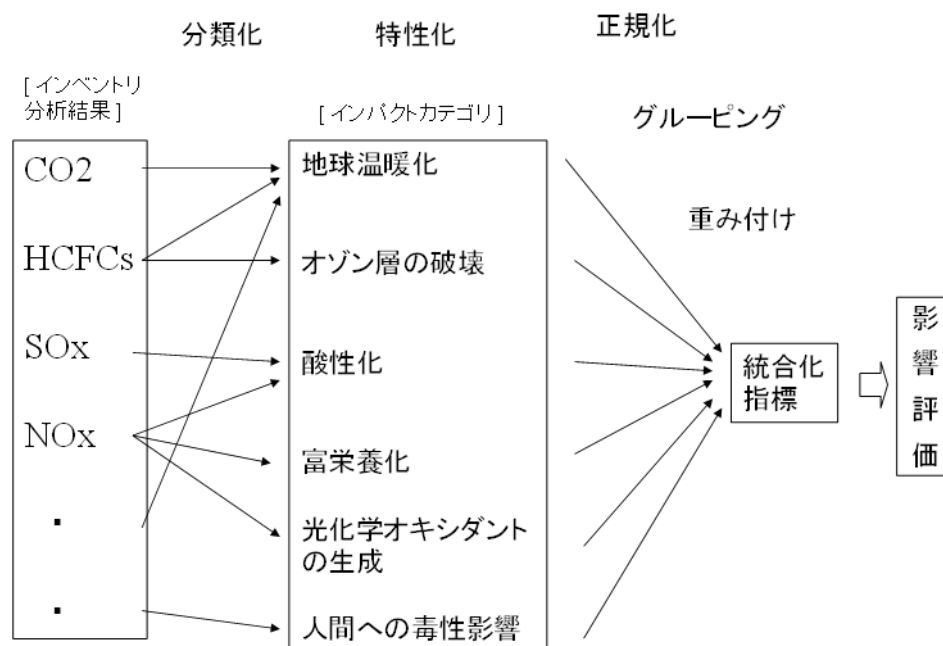


図 5.3 影響評価の概念図

分類化ではインベントリ分析の結果、定量化された排出物質をその物質が影響を引き起こすインパクトカテゴリに振り分ける。特性化では排出物質が指定されたインパクトカテゴリに対して果たす割合を相対的に評価し、インパクトカテゴリ内での役割を数値化して総計する。すなわち、インパクトカテゴリ内での影響の定量化を行う。

分類化と特性化の例として、表 5.1 に地球温暖化に分類化される温室効果ガスおよびその特性化係数の一例を示す。なお、本 LCA の対象における主要な温室効果ガスは CO₂ であると考えられる。そのため、CO₂ のみを対象の温室効果ガスとする方が結果をシンプルに示せるのではないかとの意見もあるが、本 LCA で引用した論文等では GWP で結果を示している/推奨していることから、CO₂ 以外の温室効果ガスも含む GWP で評価を行うこととした。

表 5.1 温室効果ガスおよび特性化係数^[5,6]

物質	Global Warming Potential (GWP)特性化係数 (IPCC 2013 GWP 100a) (kg-CO ₂ eq./kg)
CO ₂	1
CH ₄	28
N ₂ O	265
HFC-134a	1,300
PFC-14	6,630
SF6	23,500

正規化では、特性化の結果、インパクトカテゴリ毎に集計された値を、対象として考慮する地域で引き起こされているインパクトカテゴリ毎の全影響度(規格値)で割ることにより、対象とする製品・サービス1単位の相対的な影響度を無次元数で表す。

グルーピングでは、調査結果のどこに視点を置くのかを明確にするために、特性化の結果の並べ替えや順序づけを行う。重み付けでは、異なるインパクトカテゴリの重要性を相対的に評価し、特性分析の結果に重み付け係数を掛けて総計し、環境影響を一つの指標で表す。この段階では、自然科学に加え、政治的および倫理的価値による評価がなされる。重み付けには主観が入り込むため、公的な場で発表を行う比較主張には用いてはならないとされている。従って、重み付けは、会社内など内部での意志決定に用いるものである。そのため、今回の評価では特性化までを行うこととした。

(4) 解釈

解釈では、設定された目的と調査範囲に沿って、インベントリ分析と影響評価が実施されているかどうか評価すると共に、得られた結果をまとめ、報告する。評価する事項としては、データが漏れなく収集されているかどうか完全性の点検や、インベントリ分析や影響評価に用いた手法が一貫しているかどうか整合性の点検などがある。また、どのような種類のデータを用いて LCA が実施されているのか、データ品質評価を行う。その他、得られた結果がどれだけのばらつきを持っているのか、感度分析、

不確実性分析を行い検討する。これらは、LCA 調査結果の信頼性を確立するための作業と位置付けられる。続いて、得られた結果を分かりやすく表現するために情報の体系化を行う。そして、LCA の実施により得られた結論を導き、報告書の作成を行う。

なお、LCA 調査結果の信頼性を高める手順のひとつとしてクリティカルレビューがある。クリティカルレビューの実施は原則として必須ではない。ただし、異なる競合製品を LCA により比較評価し環境優位性等を主張する結果を公開する場合には、関係者からなるクリティカルレビューを行い、第三者から評価してもらうことが求められている。

LCA により導き出される結果は、限られた範囲に調査範囲を絞り、様々な前提の基に算出されたものにならざるを得ない。そのような LCA の限界を認識しながらも、LCA の実施手法に透明性を与え、得られる結果に客観性を高めようとするのが、国際規格のねらいと解釈することができる。

5.3 バイオマス由来の C4 化成品の LCA

5.3.1 目的と調査範囲の設定

5.3.1.1 目的

本 LCA は C4 化成品について、従来の化石資源由来から本事業で開発するバイオマス由来に変更した場合の CO₂ 削減効果について、地球温暖化ポテンシャル (Global Warming Potential; GWP) の削減効果を基に評価することを目的とする。

5.3.1.2 機能と機能単位

評価対象の機能と機能単位は C4 化成品としてのブタジエン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1kg とする。

5.3.2 システム境界と LCA の概算

本事業では、バイオディーゼル燃料 (BDF) から副生する廃グリセロールを原料として C4 化成品を製造する。廃棄されるグリセロールを利用した場合、廃グリセロール製造までの環境負荷はゼロとすることができるが、今後、グリセロールの需給バランスの変化により、有価グリセロールの利用も考慮する必要があるため、評価対象範囲として、有価グリセロールの原料としての植物栽培も含めることにした。上記の考えを基に評価対象製品とベースラインのシステム境界を作成し、図 5.4 に示す。

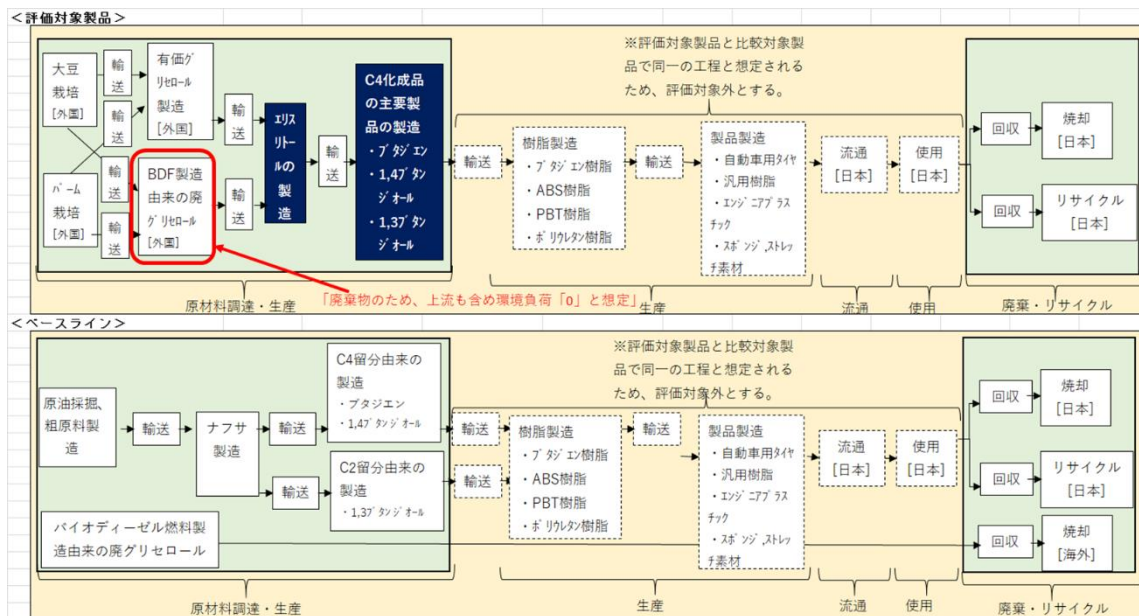


図 5.4 本調査のシステム境界

図 5.4 に示す有価グリセロールは、バイオディーゼル燃料を製造する際、副生物として得られるが、環境負荷量はトータルでしか把握できないため、有価グリセロール

の環境負荷量算定の際は、バイオディーゼル燃料と有価グリセロールの製造量、市場価値等の情報を基にして、環境負荷量を適正に配分する必要がある。

LCAにおいて、上記のようにバイオディーゼル燃料と有価グリセロールの2種が最終製品、かつ、環境負荷量がトータルでしか把握できない場合、環境負荷量を配分する按分法としては下記の3種が一般的である^[5,7]。下記の3種の特徴を述べた後、今回の評価で用いる方法について説明を行う。

- ・重量按分法 : 製造される主産物と副産物の重量比によって、本プロセスから発生する温室効果ガス排出量を配分する。算定方法は単純だが、他の方法と比較して説得力や妥当性に欠ける。
- ・熱量按分法 : 製造される主産物と副産物の熱量比によって、本プロセスから発生する温室効果ガス排出量を配分する。副産物がエネルギー源である場合には有用。ただし、マテリアル利用されるものである場合にはあまり意味をなさなくなる。
- ・市場価値按分法 : 製造される主産物と副産物の市場価値比によって本プロセスから発生する温室効果ガス排出量を配分する。なお、将来の市場価値を想定する場合には想定根拠を示す必要がある。市場価値は様々な外的要因によって変化しうるため、一貫性のある評価は困難

バイオディーゼル燃料と有価グリセロールについて、環境負荷量の案分方法を考えた場合、同等の価値の物質が2種製造される場合は、重量按分法の適用も考えられるが、今回のグリセロールは通常、廃棄物として捉えられた物質であるため、バイオディーゼル燃料に対し価値は対等ではないため、重量按分法は不適であると考え。また、グリセロールはエネルギー源以外の利用もあるため、熱量按分法も不適と考える。市場価値按分法では、両者の生産量を基にした市場価値で案分する方法であり、価値の差の大きい最終製品には有用な方法であるため、本按分法を適用することにした。

また、グリセロールの原料としては、パーム、大豆、菜種等が考えられるが、パーム、大豆で総生産量の7割以上を占めるため、この2種のみを評価対象とした^[5,8]。

パーム、大豆の栽培からバイオディーゼル燃料の副生物としてのグリセロール製造までのインベントリデータは、先行研究^[5,9]として記載されている2次データを採用し、評価を進めることにした。この研究を始め、パームおよび大豆の栽培時の気候変動への環境影響としては土地利用変化に伴うものの寄与度が大きいとされている。このポイントを押さえつつ、次年度以降の調査では最新の研究データに差し替えることを検討したい。

また、グリセロールからエリスリトール製造を経てC4化成品製造までのインベントリデータは本事業で開発した製造条件の一次データを盛り込んでLCA算定を進める。

図5.4に示す樹脂製造から製品製造、使用までの範囲は評価対象製品とベースラインで同一であるため、評価対象外とする。

廃棄、リサイクルにおいて、ベースラインとして、廃グリセロールは焼却を想定し、

焼却時に図 5.5 に示すように、グリセロール 1 モルの燃焼により、3 モルの CO₂ 発生量を環境負荷分として計上を予定している。しかし、今後、廃グリセロールを熱利用した場合も考えられるため、サーマルリサイクルによる環境負荷削減分も考慮し、前記燃焼による環境負荷分と並行し検討を進める予定である。

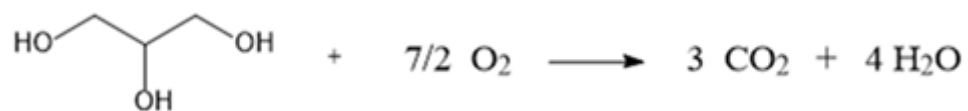


図 5.5 グリセロールの燃焼反応式

5.4 まとめ

今年度の LCA の検証・評価検討における主な成果は下記のとおりである。

- (1) C4 化成品を化石資源由来からバイオマス由来に変更した場合の CO₂ 排出量の削減効果について、ライフサイクルアセスメント (Life Cycle Assessment; LCA) 手法を選定し、算定した温室効果ガスによる地球温暖化ポテンシャル (Global Warming Potential; GWP) を基に評価を行うことにした。
- (2) LCA で重要となる評価対象範囲であるシステム境界を明確にするため、評価対象製品とベースラインのライフサイクルフローを明確化した。
- (3) 作成した評価対象のライフサイクルフローから、1 次データ、2 次データの切り分けと LCA 算定時に注意を要する点を抽出した。

5.5 今後の予定

来年度は下記について、注力し検討を進める。

- (1) 最新のパーム、大豆由来のグリセロールの LCA 関連論文調査、配分の根拠となるデータの収集
- (2) グリセロールを原料としたエリスリトールの製造工程のプロセスシミュレーションに基づいた CO₂ 排出量の試算
- (3) エリスリトールを原料とした各 C4 化成品の製造工程のプロセスシミュレーションの結果に基づいた CO₂ 排出量の試算
- (4) 前記 C4 化成品の製造工程におけるプロセスごとの CO₂ 排出量の算定とホットスポットの抽出

引用文献

- [5.1] 足立芳寛, 松野泰也, 醍醐市朗, 瀧口博明, 「環境システム工学」、東京大学出版会, (2004).
- [5.2] JIS Q 14040:2010 (環境マネジメント-ライフサイクルアセスメント-原則及び枠組み) <http://kikakurui.com/q/Q14040-2010-01.html>.
- [5.3] JIS Q 14044:2010 (環境マネジメント-ライフサイクルアセスメント-要求事項及び指針) <http://kikakurui.com/q/Q14044-2010-01.html>.
- [5.4] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所, 安全科学研究部門, IDEA Ver. 2.2 マニュアル, (2017).
- [5.5] 国立環境研究所, 産業連関表による環境負荷原単位データブック, http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/d031/jpn/index_j.htm.
- [5.6] Greenhouse Gas Protocol, Global Warming Potential Values, http://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_1.pdf.
- [5.7] 環境省, 再生可能エネルギー等の温室効果ガス削減効果に関する LCA ガイドライン 第IV部 複数の機能を有する事業(バイオマス利活用等) 編, 平成 25 年 3 月
- [5.8] IEEJ, 2008 年 6 月掲載, p15, 「日本におけるバイオディーゼル (BDF) の導入について」, <https://eneken.ieej.or.jp/data/pdf/1697.pdf>.
- [5.9] Ric Hoefnagels, Edward Smeets, and Andre' Faaij, "Greenhouse gas footprints of different biofuel production systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, (2010), pp. 1661-1694

第6章 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査

6.1 概要

世界最大のプラスチック展示会(K2019)に参加し、約150社からヒアリングもしくは資料を入手し確認した。この結果タイヤメーカーミシュランや素材メーカーのVersalis社がバイオブタジエン(本法以外の手法)を本年10月に発表するなど、ブタジエンのバイオマス化の研究が盛んであることを確認できた。特にVersalis社は、事業実証前の確認では全く気付いておらず、プラスチック展示会(K2019)に参加して初めて認識できたのは成果であった。

6.2 K2019について

K2019は3年おきにドイツのメッセデュッセルドルフで開催されるプラスチックとゴムに関する世界最大の見本市である。2019年は10月16～23日に、メッセ施設全体を使って開催された。日本の展示会とは比較にならない大規模なイベントで、メッセデュッセルドルフの展示スペースは東京ビッグサイト(青海の仮設スペースを含む)の3倍の大きさがある。

6.3 視察の目的

我々が目指すバイオ由来のプラスチック材料について、世界の動向を掴み、情報を収集するために視察を行った。

6.4 視察の方法

広い会場を効率よく回るために、ターゲットを絞って視察した。すなわち、K2019では大きく4つのカテゴリー(①Raw Materials, Auxiliaries、②Semi-finished Products, Technical Parts and Reinforced Plastics、③Machinery and Equipment for the Plastics and Rubber Industries、④Services, Research and Science)に分かれており、使われる展示棟も分かれている。そこで、①及び②の展示棟を中心に視察することにした。

また、Raw MaterialsとしてK2019が設定した樹脂分類があり、出展企業は自社出展内容に該当する樹脂を登録することにより、来場者が迷わずに目的の樹脂を探すことができるようになっている。そこで、BioplasticsおよびCellulose周辺材料を登録していた企業、および、Bioplasticsの分類外だが、我々がターゲットとしているButadieneおよびPBTを登録していた企業をあらかじめリストアップして、会場を視察する中でリストされた企業は漏れなくチェックするようにした。さらに、何も登録されていないが、現地を視察している中でBiomaterialであることをアピールしていた企業も資料等の情報を収集した。

6.5 K2019 における樹脂分類と登録企業数

1	Raw materials, auxiliaries	企業数		
		素材情報あり	製品情報あるが素材不明	製品情報なし
1.1.10	Bioplastics			
1.1.10.1	Bioplastics, biobased	2	15	6
1.1.10.2	Bioplastics, biologically degradable	1	14	6
1.1.10.3	Bio-Polyamides	7		2
1.1.10.4	Polyethylene terephthalate, biobased (Bio-PET)	1		6
1.1.10.6	Polyethylene, biobased (Bio-PE)	4		1
1.1.10.7	PLA (Polylactic acid)	20		5
1.1.10.8	PHA (Polyhydroxyalkanoate)	3		1
1.1.10.9	Polybutylene succinate (PBS)	1		3
1.1.10.10	Polybutyrate (PBAT)	4		2
1.1.10.11	Polybutylene succinate-coadipate (PBSA)			4
1.1.10.12	Polyesters	5		6
1.1.10.13	Bioplastics, cellulose based	5		
1.1.10.14	Bioplastics, starch based	14		2
1.1.10.15	Bioplastics, lignin based	3		
1.1.10.17	Compounds/Blends		19	26
1.1.10.18	Compounds, natural fiber reinforced	11		
1.1.10.19	Wood Plastic Composites (WPC)	7		
1.1.10.20	Bioplastics, Certifications/Standards			5
1.1.11	Cellulose acetate, secondary (CA)	1		1
1.1.12	Cellulose acetate butyrate (CAB)	2		
1.1.14	Cellulose propionate (CP)	1		
1.1.15	Cellulose triacetate			1
1.1.64	Polybutylene terephthalate (PBT)	31		16
1.2.1	Polyurethane, biobased	2		2
1.2.2	Thermoplastic elastomers, biobased		3	7
1.5.4	Butadiene rubber (BR)	10		4

6.6 視察調査結果

上表中、“Bioplastics, biobased” と “Bioplastics, biologically degradable” については、同時に具体的に PLA などの登録がある企業についてはカウントから外している。“Bioplastics, biobased” で素材情報がありとして 2 件だけカウントしているのは、クラレの SEPTON と三菱ケミカルの DURABIO であり、K2019 の樹脂分類に当てはまる項目がない。同様に “Bioplastics, biologically degradable” の 1 件は日本合成の G-Polymer である。

“Compounds/Blends” については情報が少なく、Compound 専門メーカーは自社で素材を持っていないため、おそらくバイオ素材も混ぜることが可能程度で登録しているメーカーも多いと思われる。

なお、複数の素材を登録している企業があるので、一覧表の数値合計と視察した企業数は一致しない。

[視察調査 企業リスト]

以下に視察した企業をアルファベット順にリストする。これらの企業の企業情報・製品情報を、K2019 のホームページに掲載の情報、あるいは K2019 のホームページに情報がない場合は、その企業のホームページに掲載されている関連情報を転記することで整理した。さらに、現地で各ブースをまわって収集した資料の中から製品に関連

する資料を電子化して整理した。整理した情報は成果報告書電子データ(DVD-R)に収録した。

- K2019 市場調査企業リスト(各企業(国名)の後の()内はK2019におけるブース番号)
- (01) ADBioplastics (Spain) (5/E01)
 - (02) ADDIPLAST GROUP (France) (5/D04-13)
 - (03) ADEKA Polymer Additives Europe (France) (6/A11)
 - (04) AGIPLAST s.r.l. (Italy) (7.0/B25)
 - (05) AIMPLAS Instituto Tecnológico Del Plastico (Spain) (8a/E12-08)
 - (06) AKRO-PLASTIC GmbH (Germany) (6/B42)
 - (07) ALBIS PLASTIC GmbH (Germany) (8b/A61)
 - (08) almaak international GmbH (Germany) (8b/D60)
 - (09) Alok Masterbatches Pvt. Ltd. (India) (8a/B12)
 - (10) Aquafil Engineering GmbH (Germany) (12/A48)
 - (11) ARKEMA France SA (France) (6/C57)
 - (12) ARLANXEO Deutschland GmbH Corporate Communications (Germany) (6/C52)
 - (13) BARLOG Plastics GmbH (Germany) (6/D76)
 - (14) BASF SE (Germany) (5/C21, 5/D21)
 - (15) BENVIC EUROPE SAS (France) (8a/F12)
 - (16) Beologic NV (Belgium) (8a/E35)
 - (17) Biesterfeld Plastic GmbH (Germany) (5/B18)
 - (18) BIO-FED (Branch of AKRO-PLASTIC GmbH) (Germany) (6/B42)
 - (19) Biofibre GmbH (Germany) (14/A68)
 - (20) BIOTEC biologische Naturverpackungen GmbH & Co. KG (Germany) (7.1/B21)
 - (21) Cabopol - Polymer Compounds, S.A. (Portugal) (5/E26)
 - (22) CARBIOLICE SAS (France) (5/D04-03)
 - (23) Center for Bioplastics and Biocomposites (USA) (5/C07-01)
 - (24) CHIMEI Corporation (Taiwan) (5/B18)
 - (25) Clariant SE (Germany) (8a/J11)
 - (26) ClickPlastics AG (Germany) (6/E80)
 - (27) CONSTAB Polyolefine Additives GmbH (Germany) (8a/F20)
 - (28) CUNA Products GmbH (Germany) (6/D76)
 - (29) Daikin Chemical Europe GmbH (Germany) (7.0/B30)
 - (30) Dirco Polymers Pvt. Ltd. (India) (7.2/F28)
 - (31) DK Kunststoff-Service GmbH (Germany) (6/D76)
 - (32) Doil Ecotec Co., Ltd. (Korea Republic) (7.1/A38)
 - (33) DuFor Resins B.V. (The Netherlands) (8a/H10)
 - (34) DuPont (Switzerland) (6/C43)

- (35) Dynasol Gestion S.L. (Spain) (FG/04.3)
- (36) Elachem S.p.A. (Italy) (7.1/D10)
- (37) EMS-CHEMIE Deutschland GmbH (Germany) (6/E61)
- (38) Epsan Plastik San. Tic. A.S. (Turkey) (6/D50)
- (39) eurolaser GmbH (Germany) (3/F23)
- (40) European Bioplastics (Germany) (7a/B10)
- (41) Eurotec Engineering Plastics (Turkey) (8b/A48)
- (42) Evonik Industries AG (Germany) (6/B28)
- (43) ExxonMobil Petroleum & Chemical BVBA (Belgium) (FG/10.1)
- (44) Finproject S.p.A. (Italy) (7.0/B08)
- (45) FKUR Kunststoff GmbH (Germany) (6/E48)
- (46) Forever Plast S.p.A. (Italy) (8b/A31)
- (47) Forplas Plastik San. Tic. Ltd. Sti. (Turkey) (7.0/C23)
- (48) Fortum (Finland) (8a/H34)
- (49) FOSTAG Formenbau AG (Switzerland) (1/D12)
- (50) Franplast S.p.A. (Italy) (8a/C16)
- (51) Fraunhofer Cluster of Excellence Circular Plastics Economy CCPE
(Germany) (7.0/SC01)
- (52) Fraunhofer-Einrichtung für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie
IWKS (Germany) (12/C45)
- (53) Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik IGB
(Germany) (7.0/SC01)
- (54) Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI
(Germany) (7.0/SC01)
- (55) Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik
UMSICHT (Germany) (6/D76)
- (56) Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und -verarbeitung
PAZ (Germany) (6/D76)
- (57) FRX Polymers, Inc. (USA) (5/C06-01)
- (58) GCR Group (Spain) (8a/K27)
- (59) geba Kunststoffcompounds GmbH (Germany) (5/B46)
- (60) Gema Elektro Plastik ve Elektronik San. Dis Tic. A.S. (Turkey) (7.1/C21)
- (61) Gianeco s.r.l. (Italy) (7.2/E10)
- (62) GKG Goldmann Kunststoffe GmbH & Co. KG (Germany) (7.1/A05)
- (63) Granulat GmbH Granulat 2000 (Germany) (8b/F22)
- (64) Great Eastern Resins Industrial Co., Ltd. (Taiwan) (7.1/C51-06)
- (65) Heng Hiap Industries Sdn Bhd (Malaysia) (8b/H70)
- (66) HEXPOL TPE GmbH (Germany) (8a/H18)

- (67) Hoffmann + Voss GmbH (Germany) (6/D76)
- (68) Horz spol. s.r.o. (Czech Republic) (8b/C37-05)
- (69) Hubron (International) Ltd. (Great Britain) (5/A39)
- (70) ICEE Containers Pty Ltd. (Australia) (13/A79)
- (71) IKV Innovative Kunststoffveredelungs GmbH (Germany) (8b/E49)
- (72) Indochine Bio Plastiques (ICBP) SDN BHD (Malaysia) (8b/H70)
- (73) Intype Enterprise Co., Ltd. (Taiwan) (12/A52-29)
- (74) IRPC Public Company Limited (Thailand) (6/E80)
- (75) ITENE Packaging, Transport & Logistics Research Center (Spain) (5/E01)
- (76) Jiangsu Torise Biomaterials Co., Ltd (People' s Republic of China)
(7.1/B45)
- (77) JINHUI ZHAOLONG High Technology Co., LTD (People' s Republic of China)
(7.2/A06)
- (78) Kafrit Industries (1993) Ltd. (Israel) (8a/F20)
- (79) Kaneka Belgium N.V. (Belgium) (6/A20)
- (80) K.D. Feddersen GmbH & Co. KG (Germany) (6/B42)
- (81) Kompuestos (Spain) (7.1/A10)
- (82) Krahn Chemie Deutschland GmbH (Germany) (8b/A61)
- (83) Kruschitz GmbH (Austria) (5/F30-04)
- (84) KTM SA (Switzerland) (8b/A84)
- (85) Kuraray Europe GmbH (Germany) (7a/D06)
- (86) LABORPLAST SRL (Italy) (7.2/E13)
- (87) LACTIPS SA (France) (5/D04-10)
- (88) LANXESS (Germany) (6/C76, 6/C78)
- (89) Lehmann & Voss & Co. KG (Germany) (8a/G33)
- (90) LOXIM Industries Limited (India) (8b/H83)
- (91) LyondellBasell B.V. Basell Sales & Marketing Company (The Netherlands)
(8a/D12)
- (92) Marubeni Europe Plc. Chemical Group (Germany) (7a/D25)
- (93) Maskom Plastik San. Tic. Ltd. Sti (Turkey) (8b/E71-02)
- (94) Mexichem Specialty Compound Ltd. (Great Britain) (8b/F80)
- (95) MGG Polymers GmbH (Austria) (8b/H28)
- (96) Mitsubishi Chemical - MCPP France SAS (France) (FG/04.1)
- (97) Mitsubishi Chemical Europe GmbH (Germany) (FG/04.1)
- (98) Mitsubishi Engineering-Plastic Corp. (Japan) (FG/04.1)
- (99) Mitsubishi Polyester Film GmbH (Germany) (FG/04.1)
- (100) Nippon Gohsei Europe GmbH, member of Mitsubishi Chemical group (Germany)
(FG/04.1)

- (101) NOVAMONT S. p. A. (Italy) (6/A58)
- (102) NUREL, S. A. (Spain) (7a/D21)
- (103) Omya GmbH (Germany) (6/D75)
- (104) PEBO S. p. A. (Italy) (8b/C55)
- (105) Plastika Kritis S.A. Global Colors group (Greece) (8a/G41)
- (106) PLASTORE SRL (Italy) (7.2/D35)
- (107) POLYKUM e.V. (Germany) (12/A27)
- (108) Polymer-Chemie GmbH (Germany) (6/C50)
- (109) Polyplastics Co., Ltd. (Japan) (7a/B02)
- (110) Polyram Plastic Industries Ltd. (Israel) (8a/K05)
- (111) Polytechs S. A. S. (France) (5/D04-01)
- (112) Polyvel B. V. (The Netherlands) (8a/H10)
- (113) Radka International S. R. O. (Czech Republic) (8b/C37-07)
- (114) RÁK Antenna Kft. (Hungary) (8b/H79-06)
- (115) Ravago S. A. (Luxembourg) (7.1/C12)
- (116) Reliance Industries Limited (India) (6/D11)
- (117) ROMIRA GmbH (Germany) (8a/B28)
- (118) ROWA GROUP Holding GmbH (Germany) (8a/B28)
- (119) RTP Deutschland GmbH (Germany) (7.2/A29)
- (120) Sattler KunststoffWerk GmbH (Germany) (8a/F17)
- (121) Shandong Dawn Polymer Co., Ltd. (People' s Republic of China) (7.1/E44)
- (122) Shinkong Synthetic Fibers Corporation (Taiwan) (7.1/C51-01)
- (123) SipChem Sahara International Petrochemical Company JSC (Saudi Arabia) (6/E24)
- (124) Sirmax S. p. A. (Italy) (8b/F63)
- (125) SNETOR SA (France) (8a/D40)
- (126) SOJITZ Europe Plc. (Germany) (7a/C30)
- (127) Soltex Petro Products Ltd. (India) (7.1/C09)
- (128) Stemaco (Raw Materials) Ltd. (Great Britain) (6/E20)
- (129) Stora Enso Biocomposites (Sweden) (7.2/G18)
- (130) Sukano AG (Switzerland) (8a/H28)
- (131) Sulzer Chemtech AG (Switzerland) (16/F71)
- (132) Sumika Polymer Compounds (EU) Ltd. (Great Britain) (7.2/A14)
- (133) Synthos S. A. (Poland) (5/E20)
- (134) Taro Plast S. p. A. (Italy) (8b/H48)
- (135) TechnoCompound GmbH (Germany) (6/C50)
- (136) TECNARO GmbH (Germany) (12/E19)
- (137) Teknor Apex Company (The Netherlands) (6/C58-01)

- (138) TER Plastics, POLYMER GROUP (Germany) (8a/F33)
- (139) Tisan Engineering Plastics Co. Ltd. (Turkey) (8a/K08)
- (140) Toray Resins Europe GmbH (Germany) (6/D20)
- (141) TOSAF Group Ltd. (Israel) (8a/D01)
- (142) Total Corbion PLA bv (The Netherlands) (6/E23)
- (143) Total Petrochemicals & Refining SA/NV (Belgium) (6/E23)
- (144) TOVO GOMMA S.p.A. (Italy) (7.0/C30)
- (145) TPV Compound S.r.l. (Italy) (8a/K20)
- (146) Trinseo Europe GmbH (Switzerland) (6/E57, 6/E60)
- (147) UBE Europe GmbH (Germany) (6/E08)
- (148) UBQ Materials (Israel) (7.1/B19)
- (149) United Biopolymers S.A. (Portugal) (7.2/G31)
- (150) Versalis S.p.A. (Italy) (6/A44)
- (151) Victrex (Germany) (5/B09)
- (152) Wacker Chemie AG (Germany) (6/A10)
- (153) Weber & Schaer GmbH & Co. KG (Germany) (6/E16)
- (154) Wells Plastics Limited (Great Britain) (5/A26)
- (155) WKI Kunststoffe GmbH (Germany) (5/C43)
- (156) WMK Plastics GmbH (Germany) (8a/G33)
- (157) Woodplastic Group SE (Czech Republic) (8b/C37-02)
- (158) Yparex B.V. (The Netherlands) (5/E08)

6.7 バイオマス由来 C4 化成品および C4 化成品ポリマーにおける報道

今年度調査の結果、

バイオマスからのイソプレン(ブタジエンの類似体)の研究

バイオマスからの 1,3-ブタンジオール経由のブタジエンの研究

バイオマスからのバイオエタノール経由のブタジエンの研究

の研究が行われており、本実証事業が目指すバイオブタジエンが、世界的に見ても、本実証事業が提案する今後の石化由来製品への転換のトレンドの一つとなっていることが市場調査の結果わかった。

6.7.1 バイオブタジエンの技術開発動向

[ニュースリリースに見る主要メーカーの動き]

Michelin/IFPEN/Axens

2013.11.08 biobutterfly プロジェクトを開始することを発表(Michelin, IFPEN, Axens の 3 社共同開発で 8 年かけて 5,200 万ユーロを投入するとともに、ADEME(フランス環境エネルギー管理庁)から 1,470 万ユーロの支援を受ける。

2019. 09. 26 バイオエタノールからブタジエンを生成する工業規模では初となる試作設備をフランスに建設することを発表。2019 年後半に着手し 2020 年後半に完成予定。

非可食原料から創られる 2G エタノールを含むあらゆる種類のバイオマス由来エタノールをテストする。IFPEN が開発した一連のプロセスを用いて、20~30 トン/年の実現性を検証する。ラボ検討(数グラム)、パイロット検討(数百グラム)を経て、今回の工業規模の試作段階に至った。最終的には 10 万トン/年を Axens が販売する計画になっている。

Genomatica

2011. 09. 13 Genomatica は糖から Butadiene を作る技術を開発し、ポンドスケールの Biobutadiene の製造を開始。

Versalis/Genomatica

2012. 07. 24 再生可能原料からのブタジエン生産を可能にする戦略的パートナーシップに関する覚書に署名したことを発表 (Versalis, Genomatica, Novamont)

2013. 04. 11 Versalis と Genomatica は、バイオベースのブタジエンの技術ジョイントベンチャーを設立するための共同開発とライセンスに関する契約に署名すると発表。開発資金は 2000 万ドル。

2016. 02. 16 Versalis と Genomatica は、完全に再生可能な原料からのパイロットスケールのバイオブタジエン (bio-BDE) の生産に成功したと発表。
Genomatica のバイオ技術を用いてバイオマスから微生物発酵により 1, 3-ブタンジオールを合成し、Versalis の触媒技術を用いて脱水反応により bio-BDE を得た。Versalis はこの bio-BDE を使用して、バイオポリブタジエン (bio-BR) を製造した。

Braskem/Genomatica

2013. 12. 11 Braskem と Genomatica は、再生可能原料からブタジエンを製造するための新技術の共同開発に関する契約に署名したことを発表。

2015. 11. 23 Braskem と Genomatica は、直接的なバイオベースのプロセスを使用して、ラボスケールでのブタジエンの製造に成功したと発表。
2 リットルスケールの発酵槽で、糖を消費してブタジエンに変換する微生物の開発に成功した。ブタジエンは発酵ごとに数日間にわたって連続的に生産、回収される。

Invista/LanzaTech

2012. 08. 13 Invista と LanzaTech は、バイオベースのブタジエン合成に関する共同開発契約を締結したと発表。

この共同開発では、当初は、LanzaTech の C0 由来 2, 3-ブタンジオール (2, 3-BDO) からの 2 段階プロセスでのブタジエン生産にフォーカスしている。ガス発酵のプロセスを介してブタジエンを直接製造するためのシングルステッププロセスも開発される。

2015. 12. 01 Invista と LanzaTech は、代謝「ツールキット」を開発し、これを用いて生物由来のブタジエン及び 1, 3-ブタンジオールや 2, 3-ブタンジオールなどの重要な前駆体を得るための新規代謝経路の生成に成功した。これによりガス発酵技術を利用したブタジエンの新しい直接または 2 ステップ合成プロセスが得られた。

横浜ゴム

2015. 07. 29 横浜ゴムと東京工業大学は、バイオマス(生物資源)であるセルロース(植物繊維の主成分である糖)から直接ブタジエンを合成する触媒の開発に成功したと発表。

2018. 07. 26 横浜ゴム、理化学研究所、日本ゼオンはバイオマス(生物資源)から効率的にイソプレンを生成できる世界初の新技术を開発したと発表。

2013 年から共同研究を進め、2015 年に「in silico 代謝設計技術」を用いてコンピューター内でイソプレンの新規合成法を発見した。新技术はこれを進化させたもので、世界初となる新しい人工経路の構築と高活性酵素の作成により、優れたイソプレン生成能を持つ細胞を創製した。この細胞内(in vivo)で出発原料であるバイオマス(糖)からイソプレン生成までを一貫して行うことに成功した。さらに生成したイソプレンを重合してポリイソプレンゴムの合成を実現した。

2019. 07. 22 横浜ゴム、産業技術総合研究所、先端素材高速開発技術研究組合(ADMAT)は、インフォマティクスを活用し、バイオエタノールからブタジエンを生成する世界最高の生産性を有する触媒システムを開発したと発表。生成したブタジエンを使用してブタジエンゴムの合成にも成功した。

[技術開発動向まとめ]

各社 2012~2013 年あたりからバイオマスを原料とするブタジエンの合成研究を開始しており、これはシェールガス採掘が本格化する時期とおおむね一致することから、シェールガスにより C4 留分が不足することを予想した動きであると思われる。その結果、2015 年前後には各社何らかの成果を見せており、バイオマスベースのブタジエンの合成に成功している。

技術的には、糖からバイオエタノールまたはブタンジオールを経由してブタジエンを合成する2ステップ合成か、糖からダイレクトにブタジエンを合成することに成功しているメーカーもある。

まだラボスケールでの合成に成功したレベルであり、本格的な商業生産を始めたメーカーはまだない。ミシュランが2020年後半に工業規模(20~30トン)の試作を開始すると発表したのが最速であり、今後、パイロット設備建設などの具体的な動きが本格化すると思われる。

6.7.2 バイオ1,4-ブタンジオールの技術開発動向

[ニュースリリースに見る動き]

- 2008 Genomatica がバクテリアにより糖から1,4-BDOを合成することに成功
- 2011.03.15 Genomatica と Tate&Lyle は、Genomatica の Bio-1,4-BDO のデモンストレーションスケール生産に関する共同開発契約に署名したと発表。
- 2011.06.14 Genomatica と Tate&Lyle は、デモンストレーションスケールでの Bio-1,4-BDO 生産に成功したと発表。発酵は、Illinois 州 Decatur にある Tate&Lyle の施設で13,000 リットルのタンクで行われた。
- 2011.08.18 Genomatica と Novamont は、再生可能な原料から Bio-1,4-BDO を製造するヨーロッパ初の工業プラントのためのジョイントベンチャー設立を発表。生分解性バイオプラスチックの大手メーカーである Novamont は、自社製品の需要の増加に対応するために、BDO を自社内で消費する。Genomatica の CEO によれば「2012 年後半に商業生産が開始され、2014 年から米国、ヨーロッパ、アジアに世界規模の工場が建設される予定。」
- 2011.11.08 BioAmber は、Sarnia (Canada) に大規模製造施設を建設・運営することについて、三井物産と提携することを発表した。施設の初期段階では17,000 トンのバイオコハク酸の生産能力があり、2013年に商業生産を開始する予定。その後能力を拡大して、35,000 トンのコハク酸と23,000 トンの1,4-BDO を生産する予定にしている。さらに、Sarnia とともに、コハク酸の合計累積容量が165,000 トン、BDO が123,000 トンの2つの追加施設を共同で建設し、運用する予定にしている。BioAmber は、プラントの過半数の株主になる。
- 2012.03.27 BioAmber は、DuPont のライセンスの下で水素化触媒技術をスケールアップし、数トンレベルのバイオコハク酸を100%バイオベースの1,4-ブタンジオール(1,4-BDO)、テトラヒドロフラン(THF)、 γ -ブチロラクトン(GBL)に変換したと発表。
- 2012.07.24 Evonik は、BioAmber とバイオコハク酸から BDO(1,4-ブタンジオール)、THF(テトラヒドロフラン)および GBL(γ -ブチロラクトン)を製造するための触媒の開発および製造に関する長期協業について合意したと発表。

2013. 04. 25 東レは、Genomatica 社のバイオプロセス技術によって製造された 1,4-ブタンジオール (Bio-BDO) を用いた部分バイオマス原料由来ポリブチレンテレフタレート (部分 BioPBT) のベンチレベル (中規模設備) での重合に成功したと発表。
今回、ベンチレベルでの重合に成功したことで、部分バイオ PBT の商業規模での量産に目処がたつようになった。本年度から顧客に部分バイオ PBT のサンプル提供を開始する計画で、その結果を踏まえて、Genomatica 社の BioBDO 製法のライセンスを受けた生産者の供給体制が整い次第、部分バイオ PBT の上市を検討する。
2013. 05. 10 BASF は、糖から 1,4-BDO を発酵生産するプロセスに関する Genomatica の権利化技術のライセンスを取得したと発表。
2013. 06. 25 Lanxess は、Genomatica の技術で製造した 20 トンの Bio-1,4-BDO を PBT 化したと発表。
2013. 06. 27 Genomatica は、Far Eastern New Century (FENC) が Bio-1,4-BDO を使用した高機能繊維とそれを使用した衣料品の開発に成功したと発表。FENC は最大 50% のバイオベースのコンテンツを持つポリマーを達成し、これを使用して、バイオベース含有量が 30% の繊維を実現できた。FENC は、これらの高バイオコンテンツ繊維について顧客と話し合っており、Genomatica からライセンスを受けている Bio-BDO メーカーの 1 つから Bio-BDO を調達する予定である。
2013. 10. 08 DSM は、Genomatica のプロセスを使用して作成された BDO を DSM の製品である Arnitel に使用することを承認した。Arnitel TPC の構成要素である PBT を Genomatica の Bio-BDO を用いて製造し、化石燃料由来の BDO を使った PBT と同等の物性を有することを確認した。Genomatica がプロセス使用を許可した生産者からの供給が可能になり次第、Bio-BDO を使用した製品の製造を開始する。
2013. 10. 17 Genomatica は、Lanxess が製造した Bio-BDO を使った PBT をベースにしたサンプル部品を Lanxess の顧客が作成し、K2013 に展示と発表。
2013. 11. 27 BASF は、再生可能な原材料から得られたコマーシャルポリユームの 1,4-BDO の生産し、顧客にサンプル提供を開始したと発表した。
2014. 01. 22 BioAmber は、Vinmer International とバイオベースの 1,4-BDO のテイクオアペイ契約に署名したことを発表。15 年間の契約条件で、BioAmber が 2017 年に年間 100,000 トンの生産能力で北米にプラントを建設し、そこで生産された BDO の 100% を Vinmer が購入することを約束した。Vinmer は BioAmber とともに BDO プラントに投資することも計画している。
2015. 03. 05 BASF は、バイオベースのポリテトラヒドロフラン 1000 (PolyTHF®1000) のサンプル提供を開始したと発表。PolyTHF®は、Genomatica 社とのライセンス契約のもとで BASF が製造している 1,4-BDO の誘導体である。

2015. 04. 08 BioAmber は、Johnson Matthey Davy Technologies (JM Davy) と技術ライセンスを締結したことを発表。このライセンスパッケージにより、BioAmber は、原料としてバイオコハク酸を使用して 70,000 トンの 1,4-ブタンジオール (1,4-BDO) と 30,000 トンのテトラヒドロフラン (THF) を生産する、年間 100,000 トンの容量のプラントを建設および運用できるようになる。BioAmber は、2 つの追加プラントに対して JM Davy テクノロジーのライセンスを取得する権利も確保している。
2015. 09. 25 BASF は、Genomatica が権利を保有している GENO BDO プロセスを用いた 1,4-BDO の製造に関するライセンス契約の対象地域を拡大し、北米中心の原契約に一部の東南アジア諸国を加えることで合意したことを発表。BASF は Bio-BDO を顧客にサンプル提供するほか、自社の PolyTHF®にも使用している。
2016. 09. 29 Novamont は、Bottrighe (Rovigo) の Mater-Biotech 工場に投資して、世界初の Bio-1,4-BDO の生産に特化した工場に改築し、9 月 30 日に正式にオープンすると発表。年間 30,000 トンの低インパクト BDO を生産し、CO₂ 排出量で 50%以上節約し、低炭素社会の実現を支援する。Genomatica によって開発された技術を使用して、Novamont は適切に設計された大腸菌タイプの細菌の作用により、糖を Bio-1,4-BDO に変換するバイオテクノロジープラットフォームを開発した。
2017. 06. 28 Genomatica は、最初の GENO BDO プロセスライセンサーである Novamont による Bottrighe (Italia) にある新しい工場が Genomatica が約束したすべての性能保証を満たしていることを、Novamont が公式に確認したと発表。保証には、原料糖から Bio-BDO 製品への変換効率や製品品質などの技術的および経済的なパラメーターが含まれている。

[技術開発動向まとめ]

バクテリアの働きにより糖から 1,4-BDO を合成する Genomatica の技術と、バイオコハク酸から水素化触媒反応で 1,4-BDO を合成する BioAmber の技術がある。BioAmber は糖からバイオコハク酸を合成する最大手企業。Genomatica は複数企業にこの技術をライセンスしており、各社の住み分けがどうなっているのかは不明。Bio-1,4-BDO から部分 BioPBT を合成する試みも行われており、数社が発表しているほか、BASF は PolyTHF の原料としても利用している。しかし、K2019 で視察した PBT メーカーにはバイオベースであることをアピールする内容は見られず、実際にどれぐらい流通しているのかは不明である。今後、調査会社の資料等をあたってみる必要がある。

6.8 C4 化成品樹脂の市場調査結果

本実証事業で得られる 1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ブタジエンから得られる主要な樹脂はポリウレタン、ABS、ポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート (PBT) である。それぞれの樹脂について、製造量、価格、LCA 値を調査した。代表的なメーカー (日本ゼオン株式会社、東ソー株式会社、TOYO TIRE 株式会社、ポリプラスチック株式会社、株式会社クラレ、三菱ケミカル株式会社など) にヒアリングするとともに、各種資料を参照して、情報を得た。

6.8.1 製造量

それぞれの樹脂製造量について、図 6-1 のような結果を得た。

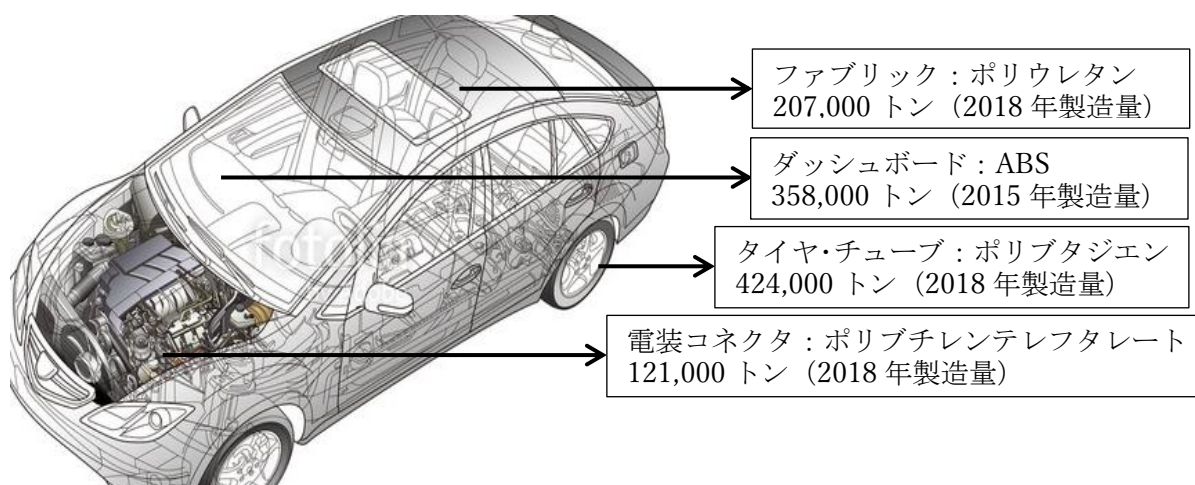


図 6.1 C4 化成品樹脂の製造量と自動車用途

6.8.2 価格

樹脂価格は原料となるモノマー価格により変動するため、本年度は本実証事業に係る原料となる C4 化成品の市場価格を調査した。ナフサ由来の C4 化成品はナフサ価格の影響を大きく受ける。アジアのブタジエン市況は、原油相場見合いで 2017 年 2 月に 340 円/kg となったが、その後下落して 200 円/kg 程度で推移している。本実証事業のブタジエン販売予定価格は、今後のナフサクラッカーの見通しを含め 250 円/kg に設定している。1,4-ブタンジオールの市況は 2016 年で 260 円/kg 程度であり、本実証事業では 260 円/kg の価格設定を行っている。さらに、1,3-ブタンジオールの市況は上記 2 種に比べて高く、本実証事業では 600 円/kg に価格設定している。

6.8.3 LCA 値

C4 化成品樹脂であるポリブタジエン・ポリブチレンテレフタレート・ポリウレタンに関し、従来の化石資源由来の製造による環境負荷量を既存のデータベースを基に調査した結果、「IDEA Ver2.3」^[6.1]に適用可能なデータがあることを確認した。

6.9 まとめ

世界のポリブタジエン市場は、2019年には108億米ドル(1兆800億円; 100円/米ドル換算)、2024年には138億米ドルに成長する見通しである。固体ポリブタジエンの4グレード (High *cis*, Low *cis*, High vinyl, Hi *trans*) ポリブタジエングレードのうち、High *cis*(高シス)ポリブタジエンが高いシェアを占めている。また地域別では、人口増加やGDP拡大によるアジア太平洋の市場成長が見込まれている(図6.2)。

また、主なポリブタジエンを供給企業には、ARLANXEO、JSR、宇部興産、KUMHO PETROCHEMICAL CO. LTD.、THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY、SAUDI ARABIA BASIC INDUSTRIES CORPORATION(SABIC)、RELIANCE INDUSTRIES LIMITED、LG CHEM LTD.、VERSALIS S.P.A、PJSC SIBUR HOLDING、CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION(SINOPEC)、クラレ、SYNTHOS S.A.、TRINSEO S.A.、TOTAL CRAY VALLEY、日本ゼオン、EVONIK INDUSTRIES AG、TAIWAN SYNTHETIC RUBBER CORPORATION(TSRC)、日本曹達などが存在している(出所: Global information ポリブタジエンの世界市場 2024年までの予測)。

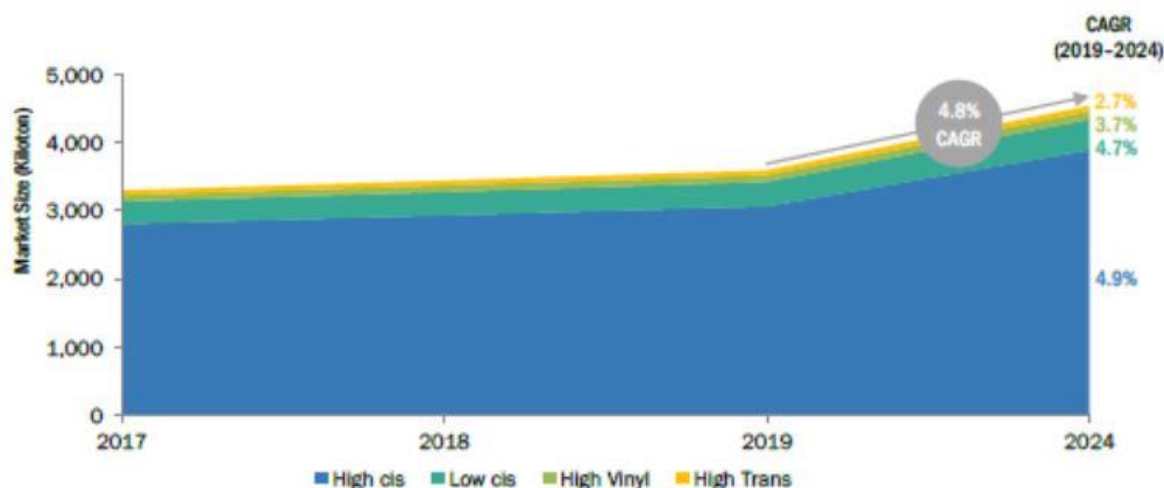


図 6.2 ポリブタジエンの世界市場規模 実績及び予測

日本の出荷販売金額(市場規模)推移、出荷数量推移、および出荷単価の推移を図6.3、6.4、6.5に示す(出所: 経済産業省 生産動態統計 化学工業を基に作成)。2018年の出荷販売金額は749億円であり、世界市場の約7%を占めている。また、その出荷数量は24.9万トン/年(図6.4)である。価格はこの15年間25万円/年前後をほぼ一定に推移し、2018年は25.5万円/年(図6.5)である。

出荷販売金額



図 6.3 日本のポリブタジエン出荷金額推移(日本市場規模)

出荷販売数量

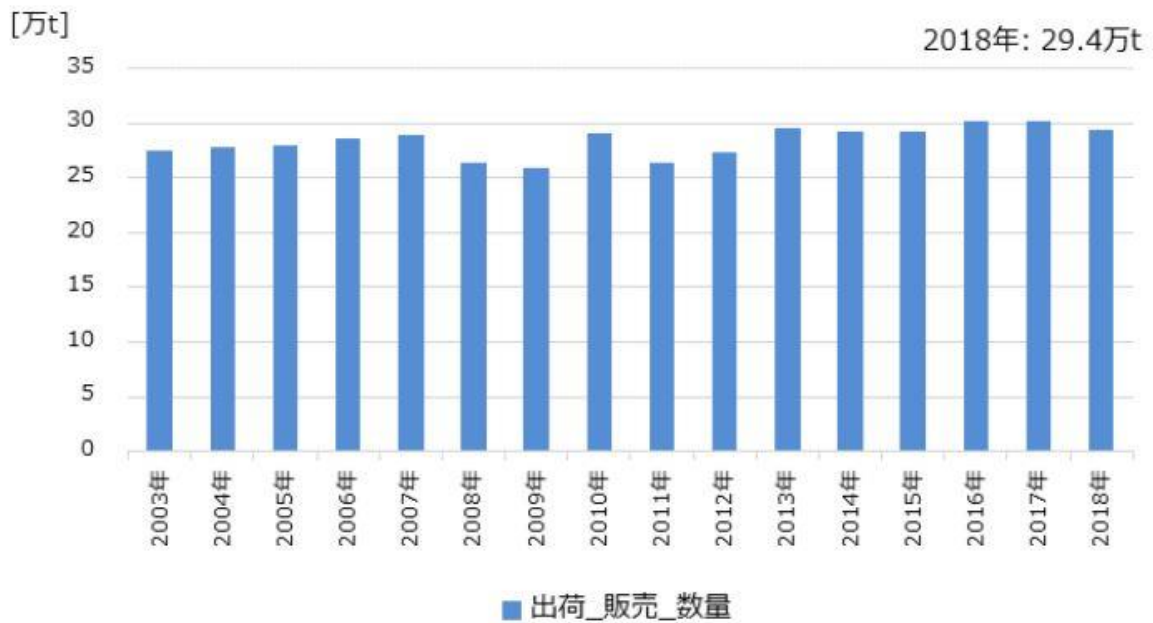


図 6.4 日本のポリブタジエン出荷金額推移

出荷販売単価

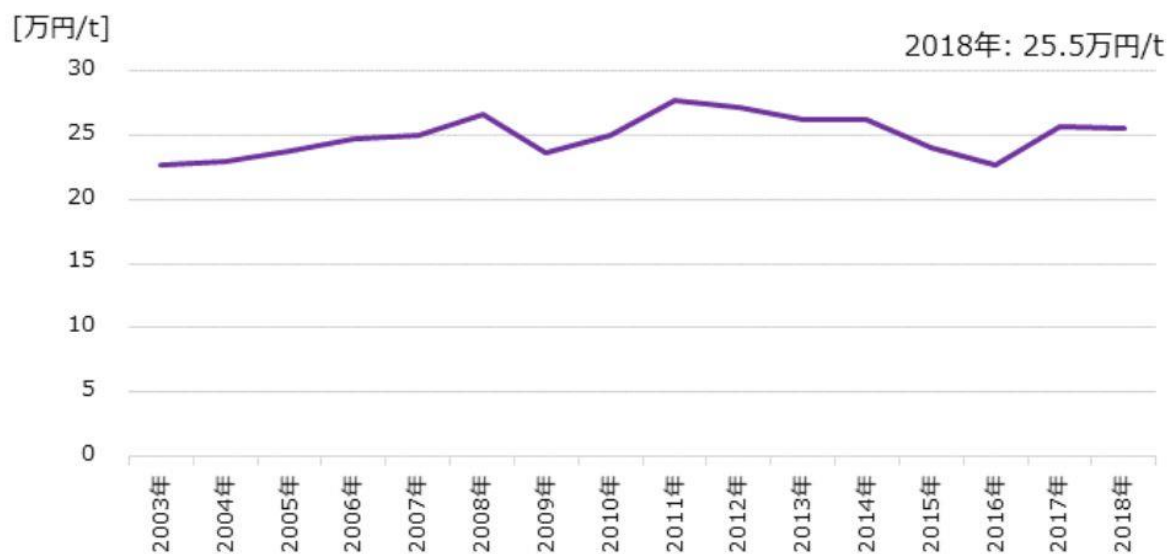


図 6.5 日本ブタジエンの出荷販売単価推移

石化由来品であるポリブタジエンをバイオマス由来ポリブタジエンを合成する技術が求められており、多くの企業が研究している。

6.10 今後の予定

社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査は、今後の実証事業構築において必要な項目であることから、今後もバイオマス由来高分子材料の情報収集を目的に、米国、ヨーロッパ、東南アジアを中心にバイオプラスチック並びにバイオマス材料からの石油化学原料転換技術を調査する。

参考文献：

[6.1] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門、IDEA Ver. 2.3

第7章 本事業のまとめと今後の見通し

本事業の初年度は、社会実装を念頭においた

- 1) C4 化成品合成触媒の改良と、反応プロセス設計及び確認
- 2) 各種モノマーの樹脂化(重合技術の改良)
- 3) 樹脂物性測定方法の確認
- 4) プロセス全体像の掌握や初期の LCA 評価や市場調査等、実証実験に向けた準備
これらの準備段階や方針づくりの1年に位置づけている。
以下、項目毎に本年度のまとめを記載する。

1) C4 化成品合成触媒の改良と、反応プロセス設計及び確認

[ブタジエン]

本事業前にエリスリトールからブタジエンを一段階で生成する触媒開発 $\text{ReO}_x - \text{Au}/\text{CeO}_2$ を開発している。触媒改良の検討から、Auではなく $\text{ReO}_x - \text{Ag}/\text{CeO}_2$ を見出した。触媒価格や触媒合成の容易さ等の利点がある。また、プロセスの簡略化を念頭に置いた検討から、溶媒必要としないことが分かった。今後は無溶媒系での条件設定、化学工学的な取り組みを進める。

[1, 4-ブタンジオール]

本事業より前に開発した方法、すなわちエリスリトールを1, 4-アンヒドロエリスリトールに変換し、これを $\text{ReO}_x - \text{Au}/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 混合触媒系で1, 4-ブタンジオールに変換する方法を改良した。触媒の低価格化が見込める Au を含まない $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ へと改良し、目標を上回る収率 90% の成績を達成した。また、無溶媒で溶媒一方触媒の劣化についての改善は十分ではなく、C 担体を焼成可能な酸化物系担体に置き換える方針を予備的検討によって設定した。

エリスリトールを直接1, 4-ブタンジオールに変換することで、反応工程数を少なくすることができる。触媒の候補として水素化分解活性の高い $\text{Ir} - \text{ReO}_x/\text{Rutile}$ 触媒系が高い水素化分解活性を示すことを発見し、今後これをエリスリトールに適用して、プロセスの簡略を図る。

2, 3) 各種モノマーの樹脂化(重合技術の改良)および樹脂物性測定方法の確認

本年度は、ブタジエンモノマーの精製・単離方法、ブタジエンモノマーの高1, 4-*cis* 選択的高活性重合触媒系の探索を小スケールで行い、実装可能性を検証した。

圧力容器内のブタジエンは、蒸留精製(重合禁止剤との分離)、冷却捕集、トリオクチルアルミニウムによる乾燥、蒸留する必要がある。重合反応のプロセスの中で、最も複雑となる仕込みプロセスを確認した。

このようにして得られるブタジエンの重合触媒を探索したところ、“4 + 7 + 8 触媒系”(本文参照)において、目標である1, 4-*cis* 選択性(1, 4-*cis* > 99%)および分子量($M_n = 200,000$)のポリブタジエンが得られた。選択性の高さは、精製の簡素化につ

ながるため、この技術改良を基に収率向上やスケールアップ(中量スケール)の検討に入る。

4) プロセス全体像の掌握や初期の LCA 評価や市場調査等、実証実験に向けた準備

原料となるエリスリトールは結晶性が高く、醗酵の成績に関わらず、再現性よく高純度のエリスリトールを得ることができる。ただし、後工程の C4 化成品製造に用いる触媒は、一般論として、1%以下の不純物が触媒反応に悪影響を及ぼすこともある。これについては、中量以上実験で今後確認する。

ポリブタジエンに関しては、溶媒を除く工程を必要としない無溶媒系で ReO_x - Ag/CeO_2 触媒系によって、エリスリトールからブタジエンに変換し、乾燥工程を経て”4 + 7 + 8 触媒系”でポリブタジエンを得る。

ポリウレタン、ポリブチレンテレフタレート为原料となる 1,4-ブタンジオールに関しては、水素化分解活性の高い $\text{Ir} - \text{ReO}_x/\text{Rutile}$ 触媒系を用いて、エリスリトールから 1,4-ブタンジオールを合成する。また、エリスリトールから一工程で得られる 1,4-アンヒドロエリスリトールからも $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ 触媒系によって 1,4-ブタンジオールが効率よく合成できるが、触媒の安定性が不十分であるので、焼成可能な酸化物系担体に変更する。

これらの製造によって発生する二酸化炭素量および環境影響評価に関しては、システム境界を定めたので、折々の直面する開発ステージに応じた精度で評価し、本事業の妥当性を判断する。

製品に市場関しては、今後アジア地域のポリブタジエン需要が高まることが予想されている。このことは、本事業の海外進出の可能性を示すものである。一方、世界の生産拠点がアジア(中国・東南アジア)に移り、アジアからの日本への進出が進むこともある、

第8章 総括

本事業化の内容は、C2 留分、C3 留分の転換に比べ遅れている C4 留分からの化成品について、その原料をバイオマス由来物質に転換することを目指すものである。既にグルコースなどの6炭糖から酵素技術で誘導できる物質を用いる方法等が、さまざま検討されているにもかかわらず、実用化に至っているものはない。

我々は、グルコースまたはグリセロールから得られるエリスリトールから種々の C4 化成品が得られることを既に確認している。エリスリトールの特徴は、すべての炭素が水酸基をもつことである。これはさまざまな化合物へ変換できる可能性がある一方、高度な選択性を有する変換技術を必要とすることから、これまでそのような技術が存在しなかった。我々が開発した(本実証事業以前を含む)ナノ制御担持触媒は、水酸基を一つずつ水素に置き換えてゆく機能を有し、水酸基 1 個、2 個、3 個の化合物を作り分けることができる。また内側の水酸基ほど水素化されやいので、水素化分解される個数と位置の両面に高い選択性を示す。この結果、ブタジエンを含む多種類の生成物を合成する複数の触媒合成に成功することが出来た。エリスリトールの水素化分解場は、より温和な条件(～140 degrees C)の液相下で行うことが出来ることに特徴があることもわかった。

エリスリトールの触媒的変換について、エリスリトールを化学原料としてみた場合、酸素を全く含まないブタン、ブテン、ブタジエンといった石油化学由来原料と全く異なり、酸素含有量が $O/C=1$ と非常に多く、全ての炭素に官能基が結合していることから必然的に官能基が多い。そのため、酸素および官能基を還元により除去することが必須である。還元には還元剤が必要であり、還元剤の価格および原子効率は大きな問題であり、本技術のようにバルクケミカルがターゲットの場合、還元剤は最も安価で原子効率 100%である水素以外の利用は考えられない。このため本処方 の有用性が認められる。

また工業的には流通系に適用するため固体触媒であることが強く望まれるが、既存の類似反応系の多くが錯体触媒であり、本技術が固体触媒であることは優位に当たると考えている。

得られたブタジエンに関して、希土類金属触媒 4 種類と活性化剤 3 種類を用いて重合を検討した結果、Nd 触媒系が比較的取扱容易であり、生成するポリブタジエンの 1,4-*cis* 選択性および分子量が目標値に達することを確認できた。

さらにバイオマス由来 C4 化成品から生成される樹脂のうち、最も用途の多いポリブタジエンについて少量試料の樹脂物性を評価する方法について検討し、マイクロ構造および分子量/分子量分布の評価の実施結果、有用な情報が得られることを確認することが出来た。

参考

成果論文

- [1] T. Wang, M. Tamura, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Preparation of Highly Active Monometallic Rhenium Catalyst for Selective Synthesis of 1,4-Butanediol from 1,4-Anhydroerythritol", *ChemSusChem*, **12**, (2019), pp. 3615-3626.
- [2] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, and K. Tomishige, "Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Rhenium-Oxide-Modified Iridium Nanoparticles Coating Rutile Titania Support", *ACS Catal.*, **9**, (2019), pp. 10913-10930.
- [3] T. Asano, H. Takagi, Y. Nakagawa, M. Tamura, and K. Tomishige, "Selective hydrogenolysis of 2-furancarboxylic acid to 5-hydroxyvaleric acid derivatives over supported platinum catalyst", *Green Chem.*, **21**, (2019), pp. 6133-6145.
- [4] Yoshinao Nakagawa, Takafumi Kasumi, Jun Ogihara, Masazumi Tamura, Takashi Arai, and Keiichi Tomishige, "Erythritol: Another C4 Platform Chemical in Biomass Refinery", *ACS Omega*, **5**, (2020) pp. 2520-2530.

成果特許

- [1] 出願番号 JP2020-021497

発明の名称: 1,4-アンヒドロエリスリトール水素化分解触媒、及び前記触媒を使用した1,3-ブタンジオールの製造方法

発明者: 東北大学 富重圭一, 中川善直, 田村正純
ダイセル 梶川泰照, 平井雄一郎, 小野圭輔

- [2] 出願番号 JP2020-024591

発明の名称: 3,4-ジヒドロキシテトラヒドロフランの還元反応用触媒

発明者: 東北大学 富重圭一, 中川善直, 田村正純
ダイセル 梶川泰照, 平井雄一郎, 小野圭輔

成果学会発表

- [1] 第125回触媒討論会, 工学院大学

(ただし、コロナウイルスで中止により誌上発表のみ)

発表者: 中川善直 他

発表タイトル: $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ と ReO_x/C の混合触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,3-ブタンジオールのワンポット合成

- [2] 第68回高分子学会討論会 1Pd008 福井大学

発表者: 西井圭, 西浦正芳, 侯召民

発表タイトル: ハーフサンドイッチ型希土類金属触媒による 1,3-ジエン類の重合および生成ポリマーの機械物性評価

リサイクル適正の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料 [A ランク] のみを用いて作製しています。

最終頁