## 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4年2月28日

# 株式会社ダイセル

(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に取り組んでいる。さらに C4 化成品を 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
- 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の物性確認
  - 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
- 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

1)昨年度までに開発した ReOx-Au/CeO2 触媒のキャラクタリゼーションを行った。 基質を変換する活性点である高分散の Re 種と、水素活性化を担う Ag 粒子が CeO2 表 面上に存在する。標準的な含浸法で調製した場合、Ag 種については数十 nm 以上の大 粒子から数 nm 以下の小粒子まで幅広く存在している。Ag 粒子サイズを Ag コロイド を前駆体に用いることによって揃えた場合も、あまり選択性は変化しなかった。 そのため工業的に利用する触媒については標準的な含浸法で十分の性能が得られ る。ReOx-Au/CeO2 触媒の劣化要因を検討し、CeO2 担体表面への有機物付着が主要 因と推測される。簡便な除去法の開発が望まれる。触媒に含まれる高価な Re 種を 代替する Mo 系触媒の開発も行った。MoOx-Au/TiO2 触媒がモデル反応である 1,2-ペ ンタンジオールや 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応に活性を示す ことを見いだした。エリスリトールからブタジエンへの変換は反応温度がまだ高 すぎるため十分な性能が得られず、低温でも活性を示す Mo 系触媒の開発が望まれ る。

2) スケールアップとして行ったオートクレーブを用いたブタジエン用触媒では、予 定とおりブタジエンを製造できたものの、1,4-ブタンジオール触媒では、収率が低く 東北大学の再現には至っておらず、引き続き実験条件を確認していく。 オートクレーブでのブタジエン実験結果をもとに、連続式トリクルベッド反応器での ブタジエン転化反応を行い、連続反応にも成功することが出来ている。

② バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂の物性確認

1) ブタジエン重合において、その生成ポリマーの構造を制御することは、工業的に もっとも重要な課題の一つである.ポリブタジエンの場合、3 種類の幾何構造異性体 が存在するが、このうち高度に cis-1,4-構造制御されたポリマーは、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 cis-1,4-ポリ>ブタジエンは Ziegler-Natta 触媒に代表される配位重合触媒に より合成され、ニッケル、コバルトあるいは希土類金属を有する有機金属化合物と有 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.本研究では、ネオ ジム (Nd) 錯体と有機アルミニウムを組み合わせ、エリスリトールから直接合成され たバイオマスブタジエンの重合を行った.その結果、分子量およそ (Mw) 220,000 g/mol, 分子量分布 (Mw/Mn) 8.5 の高 cis-1,4-ポリブタジエン (cis-1,4 = 98%) の合成に初め て成功した。

また、バイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエンゴ ムの合成にも成功している。

2) バイオマス由来の組成を持つモデルブタジエンガス(BMBD) およびエリスリト ールを原料とするバイオ由来ブタジエンガス(BBD)の重合物に対し各種評価を行い、 市販品に匹敵する物性を有することを確認した。さらに、BMBD の重合物に各種添加 物を混合、架橋したサンプルについて力学測定を行い、タイヤ材料として十分な性能 を有することを確認した。

③C4 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

2021年における原料グリセロールの情報を集めた。その結果、コロナ禍の影響が出てきており、市況が混乱していることがわかった。今後も継続してウオッチしていく。

④LCA の検証·評価

ブタジエンと1,4-ブタンジオールについて、従来の石化由来から植物由来に変更した場合、製造、廃棄までのLCAを実施し温室効果ガス排出量を定量的に評価した。 植物由来ブタジエンの製造は主に3つの工程からなり、最初の工程はBDFの副産物 として得られるグリセロールの精製、次の工程はグリセロールからエリスリトールの 製造、最後の工程はエリスリトールからモノマー(ブタジエン、1,4-ブタンジオール) 製造である。

ブタジエンと 1,4-ブタンジオールとも廃棄時に熱回収と想定することにより、植物由 来モノマーは石化由来モノマーに比べ、エネルギー起源 CO2 排出量もトータル温室 効果ガス排出量も削減可能であることが確認できた。

植物由来のグリセロールを生産国のマレーシアから輸送する場合、精製後に輸送する ことにより、GHG 排出量は全工程の 9.6%を削減できることもわかった。

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。しかし今年度は、新型コ ロナウイルス感染症(COVID-19)の影響の結果、米国・ヨーロッパ・東南アジアの 各市場が混乱した。今後も継続して市場調査を実施する予定である。

(5) 今後の見通し

引き続き本実証事業の取り組みを(株)ダイセルにて進める予定としている。

#### SUMMARY

#### 1. Purpose of this project

It is expected that the supply and demand balance of the core chemical products produced from ethylene originating from petroleum naphtha will fluctuate greatly by the shale gas revolution. In particular, C4 chemical products, which consist of 4 carbon atoms, are difficult to convert from shale gas, so there are concerns about supply shortages and price increases in the future.

Functional chemical products such as paints, rubber, plastics, and urethane foam manufactured from C4 chemical products form a large market in the automobile and electrical industries that drive Japan's economy, and the shortage of C4 chemical products and soaring prices will have a significant impact on the international position of Japan.

Focusing on erythritol, which is one biomass source, we are working on establishing an integrated industrial process that selectively manufactures C4 chemical products such as monohydric alcohols, diols, butadiene, and tetrahydrofuran, with hydrogenation catalysts. Furthermore, by changing C4 chemical products to plastics, we will work on developing a new recycling system for resources.

#### 2. Issues to be solved

The goal of this demonstration project is to establish an integrated industrial process that selectively manufactures monohydric alcohols, diols, butadiene, tetrahydrofuran, etc., which are C4 chemical products, through the examination of the following five items. In addition, we will build a system that changes C4 chemical products to plastics, and obtain concrete results for new market development.

- (1) Improvement of catalysts that convert biomass-originated erythritol into various C4 chemical products
- (2) Confirmation of physical properties of resins derived from biomass-originated C4 chemical products
- (3) Demonstration of integrated processes from biomass-originated raw materials for C4 chemical products
- (4) Verification and evaluation of the life-cycle assessment (LCA)
- (5) Market research on C4 chemical resins for social implementation

#### 3. Details of this project

The following items were carried out.

- (1) Improvement of catalysts that convert biomass-originated erythritol into various C4 chemical products
  - i) Improvement of catalytic performance from erythritol to C4 chemical products
  - ii) Catalytic process design from erythritol to C4 chemical products
- (2) Confirmation of physical properties of resins derived from biomass-originated C4 chemical products
  - i) Resinization of various monomers
  - ii) Confirmation of physical properties of various resins

- (3) Demonstration of integrated processes from biomass-originated raw materials for C4 chemical products
- (4) Verification and evaluation of LCA
- (5) Market research on C4 chemical resins for social implementation
- (6) Holding of on-site inspections and study meetings for "Demonstration project on production of C4 chemical products from biomass"
- 4. Results of this projects

In response to the five issues to be solved above, the results of this fiscal year's demonstration project are summarized as follows.

(1) Improvement of catalysts that convert biomass-originated erythritol into various C4 chemical products

i) Characterization of the ReOx-Au/CeO2 catalyst developed the previous year. Highly dispersed Re species, which are active sites that convert substrates, and Ag particles, which are responsible for hydrogen activation, are present on the CeO2 surface. When prepared by the standard impregnation method, Ag species are widely present from large particles of several tens of nm or more to small particles of several nm or less. Even when the Ag particle size was adjusted by using Ag colloids as a precursor, the selectivity did not change much. Therefore, for industrially used catalysts, sufficient performance can be obtained by the standard impregnation method.

The deterioration of the ReOx-Au/CeO2 catalyst was examined, and it is presumed that the main factor is the adhesion of organic matter to the surface of the CeO2 carrier. The development of a simple removal method is desired. The replacement to Mo-based catalyst from the expensive Re species was also developed. MoOx-Au/TiO2 catalyst was found to be active in deoxidative dehydration reactions of 1,2-pentanediol and 1,4-anhydrerythritol, which are model reactions. Sufficient performance cannot be obtained for the conversion of erythritol to butadiene because the reaction temperature is still too high, and it is desired to develop a Mo-based catalyst that is active even at low temperatures.

ii) Scaled-up reactions were attempted using an autoclave. Although butadiene could be produced using the catalyst as planned, the yield of the 1,4-butanediol production was not as high as the result of Tohoku University, and we will continue to confirm the experimental conditions.

Based on the results of the butadiene experiment using the autoclave, the butadiene conversion reaction with a continuous trickle bed reactor was performed, and the continuous reaction was also successful.

(2) Confirmation of physical properties of resins derived from biomass-originated C4 chemical products

i) The precise control of molecular weight (Mn) and 1,4-cis-selectivity in 1,3-butadiene polymerization is of much interest and is important for high-performance synthetic rubbers. Last year we succeeded in the highly selective 1,4-cis-polymerization of biomass-composition of 1,3-butadiene using a neodymium complex catalyst system. On the basis of the abovementioned purposes, we examined the

Nd(versatate)3/Al2(C2H5)3Cl3/Al(C4H8)2H/C5H8 catalyst system for the polymerization of 1,3-butadiene synthesized directly from erythritol (biomass-derived polyol). Results of this project: We report herein for the first time successful polymerization of polybutadiene with a high 1,4-cis-structure using biomass-derived erythritol using a Nd(versatate)3/Al2(C2H5)3Cl3/Al(C4H8)2H/C5H8 catalyst system, which afforded 1,4-cis-polybutadiene (1,4-cis = 98%, Tg = -106 °C, Tm = -3 °C) with a relatively high Mw (= 220,500).

We have also succeeded in synthesizing styrene-butadiene rubber by emulsifying polymerization of biomass-composition butadiene.

ii) Various evaluations were carried out on polymers of model butadiene gas (BMBD)
 having a composition derived from biomass and bio-derived butadiene gas using erythritol
 as a raw material, and it was confirmed that the polymer had physical properties
 comparable to those of commercial products. Furthermore, it was confirmed that the
 polybutadiene sample from BMBD had sufficient performance as a tire material by
 mechanical measurements after being mixed with various additives and crosslinked.

(3) Demonstration of integrated processes from biomass-originated raw materials for C4 chemical products

Information in 2021 on glycerol as a raw material was collected. As a result, it was found that the market was confused due to the influence of the Corona disaster. We will continue to observe the situation in the future.

(4) Verification and evaluation of LCA

For production of both butadiene and 1,4-butanediol, the change in the greenhouse gas (GHG) emissions based on the difference of the raw material from the conventional fossil fuels vs. biomass from plants, were quantitatively evaluated by conducting LCA from production to disposal.

The production of plant-derived butadiene consists mainly of three steps, the first step is purification of glycerol obtained as a by-product of BDF, the next step is the production of erythritol from glycerol, and the last step is monomer (butadiene, 1,4-butanediol) production from erythritol.

By assuming heat recovery at the time of disposal of both butadiene and 1,4-butanediol, it was confirmed that plant-derived monomers can reduce both energy-derived CO2 emissions and total GHG emissions compared to petrified monomers.

It was also found that when plant-derived glycerol is transported from Malaysia, the country of origin, GHG emissions can be reduced by 9.6% in the entire process by transporting after purification.

(5) Market research on C4 chemical resins for social implementation

The global polybutadiene market was expected to grow to US\$10.8 billion in 2019 and to US\$13.8 billion in 2024. However, the market was confused this past year due to the COVID-19 infection. Therefore, we plan to check the market again in the future.

5. Outlook

Daicel Co., Ltd. plans to continue this project.

目次

- 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
  - 1.6 実証事業のロードマップ

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 本年度でのブタジエン合成用触媒の開発
- 2.2.1 ReOx-Ag/CeO2 系触媒
- 2.2.2 非 Re 系脱酸素脱水反応触媒の開発
- 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
- 2.3.1 触媒評価プロセスについて
- 2.3.2 ブタジエン合成触媒のオートクレーブ反応器評価結果
- 2.3.3 1,4-ブタンジオール合成触媒のオートクレーブ反応器評価結果
- 2.3.4 ブタジエン合成触媒のトリクルベッド式連続反応評価結果
- 2.4 本章のまとめ
- 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の物性確認

- 3.1 概要
- 3.2 業務の内容
- 3.2.1 アルキルアルミニウムおよび水共存下でのバイオマス組成ブタジェンの重合
- 3.2.2 1Lオートクレーブを用いる Nd 触媒によるバイオマス組成ブタジエン モデルガスの 1.4-cis-選択的重合
- 3.2.3 30mL 耐圧瓶を用いる Nd 触媒によるエリスリトールから合成したバ イオマス由来ブタジエンの 1.4-cis-選択的重合
- 3.2.4 30mL 耐圧瓶を用いるバイオマス由来ブタジエンモデルガスの乳化重 合によるスチレンブタジエンゴムの合成
- 3.2.5 樹脂物性の確認
- 3.2.5.1 バイオマス由来組成をもつブタジエン重合物の評価
- 3.2.5.2 バイオマス由来ブタジエン重合物の評価
- 3.2.5.3 タイヤ材料としての物性評価
- 3.3 本章のまとめ

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 原料廃グリセロール市況について
- 4.4 原料グリセロール今年度調査結果
- 4.5 次世代バイオディーゼル開発の動き
- 4.6 各国のグリセロール生産の動き
- 4.6.1 全体展望
- 4.6.2 今後のグリセロール市場の見通し予想
- 4.7 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 ISO と JIS
- 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
- 5.3.1.3 システム境界
- 5.3.2 調査概要
- 5.3.3 各シナリオの設定とブタジエンの製造工程
- 5.3.4 GHG 排出量の算定
- 5.3.4.1 廃グリセロールが有価の場合の GHG 排出量の算定
- 5.3.4.2 ブタジエン1kg 製造における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.2.1 エリスリトールからブタジエンの製造における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.2.2 エリスリトールの製造(精製グリセロールからエリスリトールを 製造)における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.2.3 精製グリセロールの製造(廃グリセロールを精製し、精製グリセ ロールを製造)における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.2.4 輸送工程における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.3 1,4-ブタンジオール1kg 製造における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.3.1 エリスリトールから 1,4-ブタンジオールの製造における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.3.2 エリスリトールの製造(精製グリセロールからエリスリトールを 製造)における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.3.3 精製グリセロールの製造(廃グリセロールを精製し、精製グリ セロールを製造)における GHG 排出量の算定
- 5.3.4.3.4 輸送工程における GHG 排出量の算定
- 5.3.5 GHG 排出量の結果
- 5.3.5.1 全シナリオにおけるプロセスごとの GHG 排出量

- 5.3.5.2 全工程での GHG 排出量の結果(ブタジエンと 1,4-ブタンジオール)
- 5.3.5.3 グリセロール原料が廃棄物 (シナリオ No.2) か、有価 (シナリオ No.3) かの違いによる GHG 排出量の違い
- 5.3.5.4 グリセロールの精製工程を日本で行う(シナリオ No.1)か、マレー シアで行う(シナリオ No.2)かの違いによる GHG 排出量の違い
- 5.3.5.5 石化由来モノマーとの比較
- 5.4CO2 排出量の詳細分析 [エネルギー起源 CO2 (エネ起 CO2) と<br/>非エネルギー起源 CO2 (非エネ起 CO2) ]
- 5.5 本章のまとめ
- 5.6 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 C4 化成品樹脂の市場調査結果
- 6.3 価格
- 6.4 今後の予定
- 第7章 本事業のまとめ

1.1 目的

炭素数4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いるが、これらを支えるC4化成品についても石油ナフサ由来から植物由来への転換が求められる。

バイオマスのひとつであるエリスリトールについて、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を製造する次世 代バイオマスツリーの実現化が期待されている。

本実証事業においては、各々の反応に留まらず、実プロセスを想定してバイオマスから C4 化合物の製造・精製、さらに最終製品である高分子(ポリブタジエン)までの 一貫したプロセスを実証し、また、この新たなバイオマスツリー実現の妥当性を石化 原料由来樹脂との LCA 比較(二酸化炭素削減量)によって検証する。

1.2 検討内容

(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 ①エリスリトールから C4 化成品への触媒性能の向上((大)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行うこと。既にエリスリトールから 1,4-ブタンジオール、ブタジエン、1,3-ブタンジオールといった C4 化成品が合成できるこ とを見出しており、試薬原料を用いたこれまでの検討から、実プロセスで供給される 原料に対する適用性の検討を行うこと。(2)以降で用いる樹脂用ブタジエン製造に おいては、令和 2 年度までに開発したレニウム-銀-セリア系触媒を適用し、活性や寿 命への影響等を明らかにすることで、「ブタジエン合成に使用する触媒」に関し、寿 命、使用量、効率、リユース方法等のパラメータを変えた場合の CO2 排出量削減効 果に用いる data を取得すること。他の C4 化成品製造触媒系についても同様に、エリ スリトールまたは 1,4-アンヒドロエリスリトールを用いた触媒活性および触媒選択率 を高める等の触媒反応の最適化を行い、得られた実験条件で算出される CO2 削減効 果に関わる種々の data を取得すること。

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)

バイオマスからの C4 化成品への触媒変換に関わる工業化プロセスにおける二酸化炭 素削減量を決定するためには、(1)-①で得られる触媒反応のプロセス設計ならび に触媒寿命および製品精製コストを確認する必要がある。本最終年度は東北大学で設 計された「ブタジエン合成に使用する触媒」および「1,4-ブタンジオール合成に使用 する触媒」の両触媒系を工業化に適した担持型触媒へ加工し、得られた触媒系でバッ チ式オートクレーブ装置または連続式トリクルベッド装置による触媒 data による LCA 計算を行い、CO2 排出量削減効果 data を取得すること。なお、LCA 計算等を算 出する場合には、Aspen 等の化学工学シミュレーションの使用も検討すること。得ら れた触媒系は、別表 本技術開発「実証研究」の目標記載の目標モノマー販売価格: ブタジエン 250 円:1,4 ブタンジオール 260 円:1,3 ブタンジオール 600 円が見合うプ ロセス設計を目標に実証すること。

(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(小山工業高等専門学校・(大)長岡技術科学大学)

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為に、バイオマス由来樹脂サンプルを作成すること。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、前述の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のグループで得られた知見を 基に、エリスリトールから触媒により変換して得られる 1.3-ブタジエン並びに副生成 物の組成のバイオマス由来ブタジエンモデルガス(ブタジエン 96%:1-ブテン 2%: cis-2-ブテン 1%: trans-2-ブテン 1%)を設定し、このモデルガスを用いて「cis-1,4構 造含有率: > 95%, ムーニー粘度: 30-50, 分子量(Mn):約 20 万, 分子量分布: 約3」の値を有するポリマーを30グラム程度合成すること。その際に前述のエリスリ トールから変換した反応容器内には副生する水のほか、副生成物としてアルコール類 が含まれることが考えられる為、バイオマス由来ブタジエンガスの精製方法として、 長鎖アルキルアルミニウムを用いる方法を検証すること。さらにはバイオマス由来ブ タジエンにのみ含まれる少量の 1-ブテン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテンが重合中に共 重合される可能性や触媒の活性を低下させる可能性がある為、得られるバイオマス由 来ポリブタジエンの収量や分子量、ミクロ構造などのデータをフィードバックしなが ら重合挙動について調査すること。これらについては1グラムでの小スケールの実験 データを踏まえて、30 グラムでの重合を複数回行い、後述の(2)-20バイオマス由 来ポリブタジエンの物性確認のグループと連携して進めること。

②各種樹脂の物性確認((大)京都大学、(株)ダイセル)

前年度に構築した液体クロマトグラフィーに各種検出器(屈折率検出器、多角度光散 乱検出器、粘度検出器)を接続したシステムをバイオマス由来ブタジエンモデルガス の重合物およびバイオマス由来ポリブタジエンに応用し、これらの試料の分子量、分 子量分布、分岐構造を明らかにすること。また、NMR 測定により、これらの試料の ミクロな分子構造を明らかにすること。これらの測定は少量サンプル(10~20 mg) で行われること。さらに、粘弾性および各種熱測定をバイオマス由来のポリブタジエ ン試料と実際にタイヤに利用されている石油ナフサ由来のポリブタジエン双方に対 して行い、材料物性を比較すること。最終的には(2)-①で合成されたバイオマス由来 ブタジエン樹脂物性が石油ナフサ由来ブタジエン樹脂物性と遜色がないことを確認 すること。

なお、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、原料調達、原料品質、原料価格等の課題があ る可能性がある。

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。 今年度は令和2年度に引き続いてデータリストの作成を令和2年度の進捗に併せて 行い完成させること。得られたデータリストはLCAの検証にも利用すること。

バイオマス由来 C4 化成品の調査並びに原料グリセロール調査を目的としたマクロ的 な市場動向としてのバイオディーゼル需要の高まり具合や、将来的な次世代バイオデ ィーゼル燃料への移行による廃グリセロールの発生量が減少する危険性ならびに具 体的な東南アジアの調達先等のバイオディーゼル由来の廃グリセロールおよびその 周辺情報を調査すること。

今後、欧州 RED II 施行による FAME (Fatty acid methyl ester) 需要が減少する可能性 があり、東南アジアの供給拠点ならびに確保量・価格イメージなどから得られる情報 などから原料ミックスの考え方などのデータを積み上げ、原料グリセロール市場の長 期見通しを踏まえた原料調達シナリオを検討すること。なお、海外渡航が制限される 現状を踏まえ、Web 会議やメールで情報収集を行い、どうしても必要な場合は環境省 担当官と相談した上で最低限の人数で行うこと。

また、今後の実用化の検討として、実施協力先 (TOYO TIRE株式会社)らととも に本プロセス化における長所および短所を洗い出すこと。

(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。今年度は、R2 年度の LCA 算定において、CO2 排出量が大と明ら かになった「ブタジエン合成に使用する触媒」に関し、寿命、使用量、効率、リユー ス方法等のパラメータを変えた場合の CO2 排出量削減効果を検討し、適正な製造条 件を提案するとともに、グリセロールからブタジエン合成における各製造条件の精緻 化を基に LCA 算定を行い、CO2 排出量が少ない適正な製造条件を見出す。さらに、 ブタジエン以外に 1,4-ブタンジオールに関しても同様の LCA 算定を行い、CO2 排出 量が少ない適正な製造条件を見出す。

なお、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、昨年度に引き続き、当実証事業に関わるポリブタジエン・ポリブチレンテ レフタレート・ポリウレタンの市場調査を継続し、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、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全体目標で ある代替素材を開発・製造し、または利用した製品を開発・製造することで、代替素 材の社会実装に資する事業であることの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、 バイオマス材料からの石化原料転換技術およびバイオプラスチック を調査すること。より具体的には、本実証事業のターゲットであるポリブタジエン・ ポリブチレンテレフタレート・ポリウレタンを製造し得るバイオマス材料からの石化 原料転換技術を調査すること。なお、海外渡航が制限される現状を踏まえ、Web 会議 やメールで情報収集を行い、どうしても必要な場合は環境省担当官と相談した上で最 低限の人数で行うこと。

(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、評価審査委員1名程度、環境省 担当官1名程度、「令和3年度地球温暖化対策に係る技術実証事業管理・検討等事業 委託業務」の受託者(以下「事務局」という。)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、視察会に参加した評価審査委員1名程度、環境 省担当官1名程度、事務局2名程度に対して本業務の進捗報告を行うこと。事務局の 決定により現地視察

会及び検討会はオンラインで行う場合もある。

評価審査委員、事務局の旅費等については、事務局で支払いを行うため、事業者で支払う必要はない。

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
- 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



バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂の物性確認・C4 化成品の重合の実証

・C4 化成品から誘導されるサンプルの作成

1.5 スケジュール

エ 程 表															
実施期間 委託業務実施上の区分	4 J	₹5	月	6 月	7 月	8 月	9 月	10月	1 1 月	12月	1 月	2 月	3 月	摘	要
仕様書項目(1)-①エリスリトール からC4化成品への触媒性能の向						触媒にお	ける収率向上;	および選択率の	向上			$\rightarrow$			
 上 						触媒にお	5ける安定性、	専利用性の確認	8						
仕様書項目(1)-②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	における国	国体触媒	<b>設</b> 計											
					固体触:	Eにおける触媒	反応条件の確 固体触媒(	8 こおける安定性	、再利用性の研	觀		$\rightarrow$			
												<b>→</b>			
仕様書項目(2)-①各種モノマー の樹脂化				バイオマス	由来ブタジエン:	「スの精製技術	の検討								
								バイオマス由来	ブタジエンガス	の重合技術の	検討				
仕様書項目(2)-②各種樹脂の物 性確認	バイ:	オマス由系	<b>そおよび</b>	石油ナフサ由き	樹脂との比較										
					(2)−①で	合成された樹脂	と石油ナフサ	ナ由来樹脂との比	液						
仕様書項目(3)C4化成品へのバ イオマス由来原料の一環プロセス				プロセス	データリストの1	非成						<b>_</b>			
の実証						原料グリセロール調査(原料調達			リオの作成)						
		LCAO	条件設	定											
仕様書項目(4)LCAの検証・評価			☆ LCAシートの更新(あれば)		LCAの検証・評価										
仕様書項目(5)社会実装に向け						社会	実装に向けたC	北成品樹脂に	関する市場調	ま を(主としてWEE	会議やメールに	て情報入手)			
たC4化成品樹脂に関する市場調 査						→ 国内学会(2日									
現地視察会及び検討会の開催								<b>≺</b> ダイセル(姫	▶ 路)を予定						
共同実施者との打合せ		G	rA D	GrB O	GrB O	GrA O	GrB O	全体		全体					
評価審査委員会の出席											*				
報告書の作成												<b>^</b> *			
関係者間の連携		7	ループ会	e議(Aグルーフ	) (Bグループ)	CA評価) W	EB会議/対面	会議を通じた進	捗管理		$\rightarrow$				
報告書の提出												★ 提出(2/28)			

### 1.6 実証事業のロードマップ



第2章 エリスリトールからC4化成品への触媒性能の向上(東北大グループ)

本章では、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。

#### 2.1 令和元年・2年度の成果の要約

本事業ではエリスリトールから各種 C4 化成品を製造する触媒反応系を開発している。

最も重要なターゲットは、ゴム等に使われ特に需要の大きいブタジエンである。反応席は式 2.1 で表される。

(2.1)

この反応を直接行うことができるのが脱酸素脱水反応(deoxydehydration; DODH と 略記される)で、*cis*-ジヒドロキシル化反応の逆反応にあたる。通常の脱酸素脱水反 応は均一系で特にレニウム触媒、還元剤にトリフェニルホスフィンや 3-オクタノール 等の、高価な触媒・還元剤を必要とする問題がある<sup>[論文2.1,2]</sup>。それに対し、東北大グル ープは本事業開始前に、水素を還元剤に用いて脱酸素脱水反応を進行させる固体触媒 ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>を開発し、収率 81%でエリスリトールからブタジエンを得ていた(式 2.2) <sup>[論文2.3,4]</sup>。



この触媒反応系を改良しながら実用化につなげていくのが本事業の大きな目的であ る。ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>は活性が均一系 Re 触媒(CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>等)に比べて高く、水素を還元 剤に用い副生成物が少ない、貴金属含有触媒でありながら生成物であるアルケンの水 素化を抑制できている点が優れているが、一方で触媒コストが高い、使用中の活性低 下が起こり触媒再生が必要、調製がやや難しく Au が微粒子化するとブタジエン等に 含まれる C=C 二重結合の水素化が進行してしまうという問題点があった。昨年度ま でに、Au よりも安価な Ag を代わりに用いた ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒が同等の性能を示す ことを明らかにした(図 2.1)。調製法は単純な含浸法であり、ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>に比べ て調製ロット間の性能のばらつきが小さく、スケールアップが容易である。また、よ り単純な無溶媒条件でも反応を行い、反応速度は溶媒ありに比べ低下するものの、高 収率でブタジエンを得ることに成功した。



図 2.1 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<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>)

Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x$ -M/CeO<sub>2</sub> 0.3 g (Re: 1 wt%, M/Re = 0.3 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 24 h.

ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒の再使用を検討し、反応後触媒を回収し、573 K で焼成することで、 ほぼ元の性能を維持して再利用が可能であった(図 2.2)。

本年度(令和3年度)は、さらなる触媒性能の向上と、再生処理の簡略化・低消費 エネルギー化を検討した。



図 2.2. ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒の再利用試験

Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x$ -Ag/CeO<sub>2</sub> 0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 20 h. Regenerating process: washing the recovered catalyst by 1,4-dioxane, then drying at 383 K for 12 h followed by calcination at 573 K for 1 h.

ブタジエン以外の C4 化合物では、エリスリトール脱水体 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,3-ブタンジオールを得る(式 2.3) Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を令和 2 年度に開発している(最大収率 53%)<sup>[論文 2.5]</sup>。同じ触媒は、エリスリトールから 1,4-ブタンジオールを得る反応(式 2.4)にも適用でき、収率 54%を得ている。反応条件を厳しくすることで 1-ブタノールを得ることもでき(式 2.5)、収率 57%を得ている<sup>[成果論文 2.a]</sup>。



1,4-ブタンジオールを得る方法として、1,4-アンヒドロエリスリトールを起点として 脱酸素脱水、異性化、水和、水素化を組み合わせて一気に反応させて 1,4-ブタンジオ ールを得る触媒として  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2+\text{ReO}_x/\text{C}$  触媒系を令和元年度<sup>[論文 2.6]</sup>、  $\text{ReO}_x-\text{Au}/\text{CeO}_2+\text{ReO}_x/\text{WO}_3-\text{ZrO}_2$ 触媒系を令和2年度<sup>[論文 2.7]</sup>に開発している。反応ルート を図 2.3 に示す。収率は前者で約 90%、後者で約 50% である。



図 2.3. ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C 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 ジオールへの還元の反応経路

これらブタジエン以外をターゲットとした触媒開発はそれぞれの年度にて最適化 完了しており、本年度は実施していない。

#### 2.2 本年度でのブタジエン合成用触媒の開発

2.2.1 ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>系触媒

前年度まで通り、第一稀元素製セリアを 873 K で3h焼成して得た CeO<sub>2</sub>を担体に 用いた。標準的には、Re 以外(水素活性化用活性点)の金属前駆体(標準的には AgNO<sub>3</sub>) をまず含浸担持して 773 K で3g焼成し、ついで Re 前駆体として NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> を含浸担 持し、773 K で3h焼成して得た。触媒反応は、図 2.4 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・撹拌を行った。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 下)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。気相はペンタンを内標準物質とし て FID-GC (VZN-1 パックドカラム, 7 m) と GC-MS(Rtx1-PONA カラム, 100 m)、液 相は FID-GC (TC-WAX カラム, 30 m)と HPLC (Aminex HPX-87H カラム)で分析した。





図 2.4. 反応装置 上:反応器、下:有機合成装置

昨年度において溶媒効果を検討し、(i) エーテル系溶媒である 1,4-ジオキサン、THF が反応速度・選択性の点で有利、(ii) アルコール系溶媒であるメタノール、エタノー ル、2-プロパノールでは選択性の低下が見られる、(iii) 無溶媒では反応速度はエーテ ル溶媒に比べて半分程度に落ちるが、エリスリトール基質や中間体であるブテンジオ ールが残存している間はブタジエンの水素化が抑えられる、ことを示している。特に 無溶媒条件では気相に水素・水・ブタジエンのみが含まれるため、高純度のブタジエ ンの回収が可能であり、セミバッチシステムへの展開が期待される。また本年度のブ タジエン重合実験においても無溶媒系を採用している。 一方、無溶媒条件ではエリスリトール基質や中間体であるブテンジオールが実質的 な溶媒として働いており、反応が進行してこれらが消費されると液相が消失し、触媒 が気相と直接接触することになって急激にブタジエンの水素化が進行しやすくなる。 無溶媒系での気相中ブタジエンの純粋さとセミバッチシステムへの展開可能性を溶 媒がある条件でも達成するため、高沸点エーテル系溶媒を用いた検討を行った。結果 を図 2.5 に示す。



図2.5 高沸点エーテル系溶媒中でのReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒を用いたエリスリトール脱酸素脱水反応

反応条件: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x$ -Ag/CeO<sub>2</sub> 0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]), solvent 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 4-24 h.

直鎖エチレングリコールオリゴマー系の溶媒は標準の1,4-ジオキサンと選択性は同程 度である。一方活性はやや低下する。大分子量の環状エーテルであるクラウンエーテ ルでは反応温度(413 K)は融点(389 K)以上ではあるが、反応はほぼ進行しなかっ た。クラウンエーテルはアルカリ金属等へ強く配位することが知られており、レニウ ム種に配位して不活性化させてしまった可能性が考えられる。

 $ReO_x$ -Ag/CeO<sub>2</sub> のさらなる性能向上を図るため、標準の手法で調製した ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒のAg種のキャラクタリゼーションを行った。ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>触媒の Re種はCeO<sub>2</sub>粒子に広く分散して存在していることがM=Au, Pdの系ですでにわかっ ている<sup>[論文2.5,2.6]</sup>。M=Auの場合、Au粒子サイズにより水素化活性化能力とC=C水素 化能力が変わるため、Au粒子サイズの制御が重要となっていた<sup>[論文2.3]</sup>。Agにおいて も、Ag粒子サイズが性能に影響する可能性がある。 ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒の還元後の TEM-EDX 画像を図 2.6 に示す。



図 2.6 還元後 (473 K, H<sub>2</sub> flow, 1 h)  $\text{ReO}_x$ -Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒(Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) の TEM-EDX 画像

画像より、Ag 粒子の存在が確認された。Ag 粒子サイズはあまり揃っておらず、5 nm 以下のものから 20 nm に達するものまで観測された。Re 種については CeO<sub>2</sub>粒子表面 にほぼ均一に存在し、Ag 粒子付近に集積している様子は観察されなかった。これよ り、Ag は粒子径が不揃いな金属粒子を形成し、Ag-Re の相互作用は弱いと考えられる。

XAFS によるキャラクタリゼーションも行った。図 2.7 に XANES スペクトル、図 2.8 にフーリエ変換後の EXAFS スペクトルを示す。



図 2.7 Ag K 端 XANES スペクトル

「反応後」条件: ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g, erythritol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 20 h. 空気に触れないようビニールバッグに入れて測定。

「還元後」条件: Reduction conditions: H<sub>2</sub> flow (30 ml/min) at heating rate of 10 K/min from 293 K to 473 K, then hold at 473 K for 1 h. 空気に触れないようビニールバッグに入れ て測定。



図 2.8 Ag K 端 EXAFS スペクトル(フーリエ変換後) FT range: 30-120 nm<sup>-1</sup>. 前処理条件は前図と同一。

XANES、EXAFS ともに還元後・反応後のスペクトルは Ag foil と同一形状で、EXAFS にも Ag<sub>2</sub>O に由来する Ag-O 結合は観測されなかった。これより Ag は完全に還元され ていると考えられる。Ag foil を配位数(CN) 12 の標準試料とみなしカーブフィッティ ングを行った結果を図 2.8 に併記した。得られた配位数は 8 程度と 12 よりかなり小さ く、Ag の多くが 20 nm といった大きな粒子内に存在するよりは、粒子径が 5 nm 以下 の小粒子が多く存在しているモデルに合致する結果となった。 なお、反応後と還元後ではほとんどスペクトルに差はなかった。

XRD パターンを図 2.9 に示す。Re 種に由来するシグナルが観測されないのは他の ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>触媒と同様である。一方 Ag 粒子に由来するシグナルも観測されなかっ た。ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>では粒子径が数 nm 以上ある触媒では XRD で Au のシグナルが観 測されたのとは対照的である。ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 中に含まれる粒子径の大きな Ag は数 が少ないものと考えられ、EXAFS で配位数が少ないデータとも合致する。





「反応後」条件: ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g, erythritol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 20 h.

「還元後」条件: Reduction conditions: H<sub>2</sub> flow (30 ml/min) at heating rate of 10 K/min from 293 K to 473 K, then hold at 473 K for 1 h. 冷却後 O<sub>2</sub>/He (2:98) 流通にて不動態化。

以上より、ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> には Ag 種として少数の Ag 大粒子 (>10 nm) から多数の小 粒子まで粒子径が揃わず存在していることが明らかとなった。 ここで、副反応が小さいサイズの粒子または大きいサイズの粒子のどちらかで進行していれば、粒子サイズを調節することにより選択性を向上できる可能性がある。なお、活性については ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub> 触媒系は律速段階が還元された Re 種による基質の還元で、M の種類を変えても Re 種の還元が十分速ければ全体の反応速度は変わらない。そのため活性向上効果は M の種類や形状を変えても望めない点は留意する必要がある。

Ag 粒子サイズを制御した CeO<sub>2</sub> 担持触媒は Ag 前駆体として Sigma Aldrich から購入 した Ag ナノ粒子コロイド溶液 (PVP 保護材含有)を用いて調製した。Ag コロイドの 粒子サイズは 5 nm のものと 25 nm のものの 2 種類を用いた。CeO<sub>2</sub>に Ag コロイド溶 液を含浸担持し、溶媒を蒸発除去後、そのまま用いるか、または焼成して用いた。焼 成は保護材の PVP を除去する目的で行ったが、この焼成の際に Ag 粒子が酸化して粒 子サイズが変化する可能性がある点に注意が必要である。焼成温度として 573 K、773 K の 2 通りを試した。

**Re** をさらに Ag/CeO<sub>2</sub>に担持して ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>にする際には、Re の担持後に 773 K での焼成処理が必要である。しかしこの高温焼成で Ag 粒子のサイズ・形状が変化す る可能性が高い。そのため、ここでは、ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> と Ag/CeO<sub>2</sub>の物理混合触媒で反応 を行った。ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>触媒系は、ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> と M/CeO<sub>2</sub>の物理混合触媒とほぼ同じ 性能を示すことが知られている。これは、表面還元された CeO<sub>2</sub>が電子とプロトンを 渡すことができることで、M/CeO<sub>2</sub>で水素が活性化された後、活性化された水素種が 電子とプロトンの形で CeO<sub>2</sub>上を拡散し、別 CeO<sub>2</sub>粒子上にある Re 種を還元すること ができるためである(図 2.10)



図 2.10 ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub> 触媒での水素種の CeO2 粒子間の拡散。Au が他の金属でも成り立つ。

図 2.11 に ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + Ag/CeO<sub>2</sub>物理混合触媒でのエリスリトール還元反応の結果を示 す。  $\pm 2$  つの entry は通常通りの硝酸銀前駆体で含浸担持し焼成した触媒で、その隣 の 2 つの entry は比較用の ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>標準触媒である。物理混合触媒は標準の両方 を担持した触媒からわずかに低い活性で、選択性(ブタジエンが水素化されたブテン 類などの生成の度合い)はほぼ同じであった。5 nm サイズのコロイドから調製した Ag/CeO<sub>2</sub>触媒との混合では、焼成なし(PVP 保護材含有、ただし Ag サイズ変化はな しと推定)と、573 K 焼成でほぼ活性・選択性は等しく、標準触媒との差も小さかった。773 K 焼成では活性がやや小さくなる傾向が見られた。25 nm サイズのコロイドから調製した場合、焼成なしでは 5 nm コロイドの触媒や標準の触媒に比べて活性が低くなった。これは水素活性化の活性点数が足りないためと考えられる。選択性については大きな差はなかった。25 nm コロイドから調製した触媒を焼成してから用いた場合、活性は向上して標準の触媒に近くなった。これは、PVP が活性に悪影響を及ぼしていてそれが除去された効果による可能性と、焼成により Ag 粒子が酸化されて形状が変化し、粒子サイズが小さくなった可能性の両方が考えられる。一方選択性は大きく変化しなかった。

上記の結果より、Agの粒子サイズは選択性(低下させる主要因はブタジエンの水素 化によるブテン生成)にほとんど影響しないことがわかった。



図 2.11 ReOx/CeO<sub>2</sub> + Ag/CeO<sub>2</sub>物理混合触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応 Reaction conditions: ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> (Re: 1 wt%) 0.3 g + Ag/CeO<sub>2</sub> (Ag: 0.17 wt%) 0.3 g, erythritol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 250 rpm, 4 or 24 h. <sup>a</sup> ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g

エリスリトールの脱酸素脱水反応は2段階の反応で、ブテン類の生成量は実験毎の誤差が大きいため、わずかな選択性の差を精度良く検出するには不向きである。そこで、 全く選択性に影響しないのかどうか厳密に調査するため、3-ブテン-1-オールをモデル 基質として、アルコール存在下のC=C水素化活性を評価した。結果を図2.12に示す。 反応結果より、硝酸銀前駆体による標準の触媒より、コロイドから調製した触媒の方 が低い水素化活性となる傾向が見られた。これは、標準触媒では粒子径の非常に小さ いAg種が含まれ、これが多数の水素化活性点となっている可能性がある。一方、25 nm コロイドから調製した Ag/CeO2は、絶対活性としては5 nm コロイドから調製したも のとあまり差がないが、これは表面サイトあたりで考えると高い活性と言える。また、 25 nm コロイドから調製した触媒は、Re と共存すると水素化活性が増加する傾向が見 られた。これより、大きな粒子のAg表面、つまりAg金属のテラスサイトは、Re で 修飾されることで水素化活性が高まる可能性が考えられる。標準触媒での水素化活性 にこの大粒子 Ag への Re 修飾効果が働いている可能性がある。

以上より、Ag 粒子サイズはエリスリトール脱酸素脱水によるブタジエン生成におい て、選択性には大きな影響はないことがわかったが、厳密には微小サイズのAg 種ま たは大サイズのAg へのReの修飾が副反応である水素化の活性点になりうることが わかった。そのため、少しでもブタジエン選択率を高める必要がある場合、5nm 程度 にAg 粒子サイズを揃えた触媒が最適となる可能性もある。一方、Ag 粒子サイズを揃 えて触媒を大規模製造することは現実的とは言いがたく、単純な含浸法による調製で 実プロセスの触媒を調製するのが妥当と考えられる。



図 2.12 Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒または ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + Ag/CeO<sub>2</sub> 物理混合触媒による 3-ブテン-1-オ ール水素化反応

Reaction conditions:  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  (Re: 1 wt%) 0.3 g + Ag/CeO<sub>2</sub> (Ag: 0.17 wt%) 0.3 g, 3-butene-1-ol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 4 MPa, 353 K, 24 h. <sup>a</sup> ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g

**ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>**触媒の再生方法の検討を本年度も行った。2.1 節で述べた通り573 Kの 焼成により活性が回復することがわかっているが、焼成処理はエネルギー消費が大き く、**CO<sub>2</sub>**排出削減効果を減らす要因となる。

なお、ここでは、活性変化を判断しやすいよう、2段階反応で進行するエリスリトール基質ではなく、1,2-ヘキサンジオールをモデル基質として検討を行った。まず、無処理で再使用を行った場合と、エリスリトールと同様に 573 K 再生処理を行った結果を図 2.13 に示す。



図 2.13 ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒の 1,2-ヘキサンジオール脱酸素脱水反応での再利用試験 Reaction conditions: ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g, 1,2-hexanediol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, 413 K, H<sub>2</sub> 8 MPa, 2 h. Regeneration procedure: After washing with 1,4-dioxane and centrifugation, the catalysts were dried at 383 K for 12 h and then calcined at 573 K for 1 h.

エリスリトールでの反応と同様、使用後触媒を乾燥したのみで再使用した場合は大き く活性が低下したのに対し、573 K で焼成した場合には活性は完全に回復した。これ より 1,2-ヘキサンジオール脱酸素脱水はモデル反応として適していると考えられる。 活性低下の要因を探るため、反応後触媒の TG-DTA 測定を行った。結果を図 2.14 に 示す。



図 2.14 1,2-ヘキサンジオール脱酸素脱水反応に使用後の ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒の TG-DTA プロファイル

反応条件は図 2.13 と同一。

測定条件: Sample 0.01 g, 10 K/min, under air.

473 K 付近に大きな発熱(DTA で正方向のピーク)を伴う 5% ほどの重量減少が観測 され、有機物の燃焼に由来すると考えられる。有機物の付着は活性低下の要因となり うる。ただし燃焼温度がかなり低いことから、付着物の炭素質への変化は進んでいな いと考えられる。

一方、ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>は基質変換の活性点である ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>と、水素活性化の活性点 である Ag の両方が活性に必須である。どちらの種が劣化して結局活性が失われてい るのかを判定するため、反応後触媒に未使用の劣化していない ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>や Ag/CeO<sub>2</sub> を混合して再利用試験を行った。結果を図 2.15 に示す。



図 2.15  $\text{ReO}_x$ -Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒再利用試験での未使用触媒添加効果 Reaction conditions: 1,2-hexanediol 0.25 g, ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 2 h. 図の(2)と(7)は図 2.13 と同じものである。(1) は触媒の乾燥を行わずに液相除去のみで 新しい基質溶液を加えて反応を行ったもので、(2) と同程度の劣化を示している。(3) は ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>を、(4) は Ag/CeO<sub>2</sub>を、(5) は ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> を重量比で元の触媒の 1/3 加えて再使用した結果である。(5) で元の 1/3 程度の活性となっていることから、元 から入っていた触媒はほとんど活性を失ったままで、加えた分の ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>の活 性となっていることがわかる。一方で、(3),(4) も同程度の活性を示した。この結果 の解釈は難しいが、もし Ag の水素活性化能力が失われているのであれば ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> の添加で活性は現れないはずなので、少なくとも Ag の能力は維持されていると考え られる。一方、Ag/CeO<sub>2</sub>の添加でも活性がある程度回復したことから、Ag/CeO<sub>2</sub>の添 加で Re 種の一部が活性を回復したことになる。空気存在下では Re 種は溶液中を移動 できることがわかっているため、Ag/CeO<sub>2</sub>を添加することで Re 種の一部が加えた Ag/CeO<sub>2</sub>上に移動し活性を示した可能性がある。Re 種が移動できるのであれば Re 種 上に有機物が付着して劣化したとは考えにくい。CeO<sub>2</sub>担体に悪影響を最も強く与え ている可能性がある。

(6)では焼成ではなく不活性ガスによる処理を 573 K で行った場合の結果を示す。これ は付着した重合物は除去できないが軽質の有機付着物であれば除去できる可能性が あるものである。その結果、部分的に活性が回復した。これより、吸着低分子と高分 子の両方が劣化に寄与していると考えられる。

#### 2.2.2 非 Re 系脱酸素脱水反応触媒の開発

ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>系触媒の問題点の一つはその価格で、Reは白金族に匹敵する価格で、Auの数分の一程度である。Auを1桁以上価格の安いAgにすることで価格を数割削減できるが、Reの価格は依然大きく、また生産量の非常に小さい元素であり大量使用に難しさがある。そのためReの代替元素の開発は望ましい。

Re に代わる活性元素の候補としては、同様に 2 電子の redox が可能な V, Mo, W が挙 げられる。特に Mo は 4 価と 6 価が比較的安定であり、redox 型の酸化反応触媒とし ても広く用いられている元素のため、最有力の候補である。実際 Mo 錯体を用いた脱 酸素脱水反応触媒は複数報告されている<sup>[論文 2.8-16]</sup>。固体触媒の報告例もあるが<sup>[論文</sup> <sup>2.10,17,18]</sup>、反応条件が錯体触媒と近く、真に固体触媒で進行しているか(溶出した Mo 種が活性種である可能性)は明確になっていない。Mo 触媒による脱酸素脱水反応の 例を表 2.1 に示す。全般に生成物収率は低く、また還元剤は 2 級アルコールや PPh<sub>3</sub> といった高価なものが用いられている。反応条件も、Re の均一系触媒は 433 K 程度<sup>[論</sup> <sup>文 2.1]</sup>、東北大グループが開発してきた ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub> は 413 K で進行するのに比べると 厳しめの条件である。

Catalyst	Substrate (S),	Reductant	<i>T</i> [K]	<i>t</i> [h]	Conv.	Alkene	TON	Average	Ref.
	S/Mo ratio				[%]	yield		TOF	
						[%]		$[h^{-1}]$	
Mo(CO) <sub>4</sub> (bipy)	1,2-C14diol,	substrate	468-	1	100	40	8	8	[2.8]
	20		493						
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (bipy)	1,2-HexD, 200	substrate	468-	16	n.d.	19	38	2	[2.8]
			493						
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	1,2-HexD, 20	iPrOH	515	13.3	n.d.	46	7.2	0.7	[2.9]
$(NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$	1,2-DeD, 19	PPh <sub>3</sub>	473	24	100	42	8	0.3	[2.10]
MoO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	1,2-DeD, 27	PPh <sub>3</sub>	473	24	79	15	4.1	0.2	[2.10]
$MoO_2(acac)_2$	1,2-HexD, 10	PPh <sub>3</sub>	473	2	21	15	1.5	0.8	[2.11]
$MoO_2(acac)_2 + dione$	PPh <sub>3</sub>	473	2	n.d.	93	9.3	4.7	[2.11]	
ligand (4 eq. to									
alkene)									
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	1,2-OcD, 20	$Na_2SO_3$	463	24	n.d.	13	2.6	0.1	[2.12]
Mo ONO pincer	1,2-OcD, 10	PPh <sub>3</sub>	423	48	n.d.	59	5.9	0.1	[2.13]
complex									
Мо	1,2-DeD, 10	PPh <sub>3</sub>	443	24	n.d.	5	0.5	< 0.01	[2.14]
aminobisphenolate									
complex									
[Cp*MoO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1,2-OcD, 25	PPh <sub>3</sub>	463	15	62	24	6	0.4	[2.15]
Bis(phenolato)Mo	1,4-AHERY,	3-octanol	473	18	81	57	11	0.6	[2.16]
complex	20								
MoO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,4-AHERY,	3-octanol	473	18	94	55	11	0.6	[2.17]
	20								
Мо	Tartaric acid,	1-butanol	433	12	n.d.	64	13	1	[2.18]
8-hydroxyquinolinate	20								
crystals									

表 2.1	Mo 触媒によ	る脱酸素脱水反応の	既報
1 4.1			クロエル

PrD = propanediol; PeD = pentanediol; HexD = hexanediol; OcD = octanediol; DeD = decanediol; C14diol = tetradecanediol; n.d. = no data. TON = (formation amount of alkene (mol))/(Mo amount (mol)). Average TOF = TON/(reaction time (h)).

東北大グループ開発の ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub> 触媒は、「還元状態で伝導性の担体に Re を担持」 し、「水素を活性化する担持貴金属と共存させる」ことで水素を還元剤とした高性能 の脱酸素脱水反応を実現してきた。このコンセプトを Mo 系触媒に対して適用するこ とで、水素を還元剤として利用できる脱酸素脱水反応用 Mo 系固体触媒の開発を行っ た。 担体は CeO<sub>2</sub>(第一稀元素, 873 K 焼成, 比表面積 84 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、P-25 TiO<sub>2</sub>(日本エアロ ジル, 比表面積 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、SiO<sub>2</sub>(富士シリシア G-6, 比表面積 535 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> (第一稀元素, 比表面積 103 m<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(γ型, 日本エアロジル, 比表面積 87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、 カーボンブラック(Cabot BlackPearl2000, 比表面積 1282 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)を用いた。水素活性 化には Au を採用し、塩化金酸水溶液を含浸法または pH 7-9 に水酸化ナトリウム水溶 液で調節する析出沈殿法でまず Au を担持し、673 K で焼成した。次いで Mo を (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> 水溶液を前駆体に用いて含浸担持し、383 K で 1 晩乾燥した。

図 2.16 に各種担体を用いて調製した MoO<sub>x</sub>-Au/support 触媒による 1,2-ペンタンジオー ル脱酸素脱水反応の結果を示す。最も高活性・選択性を示したのは析出沈殿法により Au を担持した TiO<sub>2</sub>担体の場合で、CeO<sub>2</sub>担体での析出沈殿法よりも活性が高かった。 SiO<sub>2</sub>およびカーボンブラックは低い活性とそこそこの選択性を示したが、これは溶出 した Mo 種による反応の可能性がある。ZrO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は選択性が低く、担体 の酸点により副反応が進行していると考えられる。

これより MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> (P-25 担体, Au 担持析出沈殿法) は有望な活性を示したが、反応温度は ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>の 413 K に比べてはるかに高い (463 K) であることに注意が必要である。低温活性は Re 系触媒の方がはるかに高い。



なお、以降、Au 担持は断りない限り析出沈殿法を用いた。

図 2.16 MoO<sub>x</sub>-Au/Y 触媒(Y: support) による 1,2-ペンタンジオール脱酸素脱水反応 Reaction conditions: 1,2-pentanediol 0.5 g, MoO<sub>x</sub>-Au/Y 0.15 g (Mo: 2 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 463 K, 24 h. (DP)は Au 担持に析出沈殿法、その他は含浸法

P-25 TiO<sub>2</sub>はアナターゼ構造 TiO<sub>2</sub>とルチル構造 TiO<sub>2</sub>の混合物でアナターゼの方が多く 含まれる。そこでどちらかの構造が反応に適しているか、アナターゼのみ(触媒学会 参照触媒 JRC-TIO-7, 堺化学工業,比表面積 270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、およびルチルのみ(触媒学 会参照触媒 JRC-TIO-16, 堺化学工業,比表面積 93 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)の担体を用いて検討した。 検討結果を図 2.17 に示す。ルチル担体は明確に活性が低く、アナターゼ担体が活性に 有効であることがわかる。一方アナターゼ担体では選択率がわずかに低いため、P-25 担体をこの先も使用することにした。以降、TiO<sub>2</sub>は断りない限り P-25 を指す。





Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g,  $MoO_x$ -Au/TiO<sub>2</sub> 0.15 g (Mo: 1 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 463 K, 24 h.

ここまでの MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒は最後の Mo 種の担持後に焼成せずに使用していた。 通常の含浸法のように焼成処理を行った場合、選択性は大きく低下した。その結果を 図 2.18 に示す。副生成物が 1,4-ブタンジオールが多く含まれることから、焼成後触媒 では図 2.3 のようなジヒドロフランの異性化・開環・水素化が進行していて、酸点の 生成が影響している可能性がある。



図 2.18 MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール脱酸素脱水反応の 触媒前処理依存性

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g,  $MoO_x$ -Au/TiO<sub>2</sub> 0.15 g (Mo: 1 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 463 K, 24 h.

MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub>触媒の安定性について検討した。まず反応後回収した触媒を383 K で 乾燥のみを行って再使用した結果を図2.19(A) に示す。ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub>触媒系と同様、 活性低下が起きていることがわかる。ただし再使用を重ねた際の活性低下の程度は Re系に比べると小さい。続いて、Re系でも有効だった焼成処理を行った結果を図 2.19(B)に示す。Re系でも採用した573 K での焼成を行った。この焼成温度は、触媒 前処理で選択性低下を引き起こした673 K の焼成よりも穏和な条件に設定されている。 その結果、活性は完全に回復したが、触媒前焼成で見られたような選択性の低下もわ ずかに観測された。




Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> 0.15 g (Mo: 1 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 463 K, 24 h.

MoOx-Au/TiO2 触媒による脱酸素脱水反応の反応温度依存性を図 2.20 に示す。低温で は活性が低く、463 Kまでは活性が向上し選択性の低下はわずかだが、473 K以上で は急激に副反応が進行した。

本条件 (463 K) の反応結果を既報 (表 2.1) と比較すると、反応温度は同程度の一方、 還元剤が安価な水素を用いており、反応速度は平均 TOF で 8 h<sup>-1</sup> と最も高い部類で、 1回反応での TON は 100 以上に達し非常に高い。均一系よりも優れた触媒系である。



図 2.20 MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の 1,4-アンヒドロエリスリトール脱酸素脱水反応におけ る反応温度依存性

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g,  $MoO_x$ -Au/TiO<sub>2</sub> 0.15 g (Mo: 1 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 433-483 K, 24 h. \*: Carbon balance (CB) = 81%.

MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub>触媒をエリスリトールの反応に適用した結果を図 2.21 に示す。同一条件での 1,4-アンヒドロエリスリトール (図 2.19 等)に比べ転化率が半分程度と低い一方、2 段階の反応が進行したブタジエンやブテン類が多く観測された。Re 系では 1 段階目のエリスリトールからブテンジオールへの反応は2 段階目のブタジエンへの反応より優先して進行していたのとは対照的である。そしてブテン類の生成が非常に多くみられ、現状の触媒では Re を代替できる性能には到達していない。図 2.20 より低温での反応が副反応の抑制に効果的である可能性が高く、低温でも高活性を示す触媒の開発が Mo 系触媒の利用で鍵となると考えられる。



図 2.21 MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub>触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応 Reaction conditions: erythritol 0.5 g, MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> 0.15 g (Mo: 1 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 463 K, 24 h.

副反応の抑制を考え、酸点を生じさせないようにするためナトリウムを含有する前駆体である  $Na_2MoO_4$  を用いた調製も試みた。この場合での反応結果を図 2.22 に示す。 Na2MoO4 を前駆体に用いた場合、標準の(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> に比べて活性が低く、また選択性についても THF, 1,4-ブタンジオールが標準より高い選択性を示した。これより、標準の(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> の方が適するとうい結果となった。



図 2.22 MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub>触媒の 1,4-アンヒドロエリスリトール脱酸素脱水反応における Mo 前駆体依存性

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g,  $MoO_x$ -Au/TiO<sub>2</sub> 0.15 g (Mo: 1 wt%, Au: 0.3 wt%), 1,4-dimethoxyethane 4 g, dodecane 0.1 g (内部標準), H<sub>2</sub> 8 MPa, 463 K, 24 h.

 $MoO_x$ -Au/TiO<sub>2</sub>触媒のTEM 画像を図 2.23 に示す。数 nm サイズの Au 粒子が観測され、 析出沈殿法特有の Au 分散性の高さがわかる。しかし、0.3 wt%という担持量の低さか ら想定される通り、Au 粒子の数は少なく、全ての TiO<sub>2</sub>粒子上に Au が存在している わけではない。これは ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>触媒系でも成り立っていた関係であり、Au は離 れた TiO<sub>2</sub>上の Mo 種の活性化にも働いていると想定される。推定される反応機構を図 2.24 に示す。Au 上、または Au と TiO<sub>2</sub>担体界面で水素分子が活性化され、担体表面 のプロトンおよび TiO<sub>2</sub>の伝導帯電子として TiO<sub>2</sub>担体を移動し、離れた位置の Mo 種 を還元する。還元された Mo 種が配位子した基質を還元する。



図 2.23 MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub>触媒の TEM 画像



図 2.24 MoO<sub>x</sub>-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の脱酸素脱水反応の推定機構

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

本章では、本実証事業 1-①「エリスリトールから C4 化成品への触媒プロセス設計」 の項目についてダイセルで実施し得られた成果について述べる。

2.3.1 触媒評価プロセスについて

一般的に気相反応は、固定床流通反応で行なわれ、工業的にも同様の連続反応形式 で行われる。そのため同じラボスケールの評価装置でプロセス構築が可能である。

しかしながら高圧液相反応の工業化検討の場合は、大きく分けてフロータイプと完 全混合層タイプの工業化連続形式があり、また、それぞれの中にいくつかの形式があ る。また、本格的なプロセス検討設備が、液とガスの連続供給装置や圧力・液面を制 御する計装などを有し大掛かりなスケールになるため、まずはガスを張り込む形式の オートクレーブを用いた1Lスケールのバッチ実験にて速度式などの基礎データを 取得することが多い。本研究においても、この検討で得られる速度式などの基礎デー タをもとに、最適な連続反応形式を選定し、本格的プロセス検討を行うための連続反 応形式のベンチを設計・建設することを予定している。本年度はまず上記のバッチ検 討を行うべく、オートクレーブ装置の準備を行なった。ポイントとなったのは、バッ チオートクレーブ中での固体触媒の取扱い方である。通常のオートクレーブ装置は、 均一系の触媒による、気・液2相の反応を扱う装置であるが、固体が反応系にあるこ とは想定していない。そのため本研究で開発した固体触媒を、実機プラントを想定し てペレット状に成型し、

そのままオートクレーブに仕込むと、攪拌翼に 粉砕され、ペレットの形状の影響など評価でき ない項目が発生することとなる。そのため固体 触媒ペレットを、攪拌翼には接触しない状態で、 反応液とはよく接触するようにする工夫が必要 となる。

文献調査や気液固三相系反応の工業化実績を 有するエンジニアリングメーカーへのヒヤリン グ等から、籠状容器に成型触媒を充填し、攪拌 軸に固定する図2.25のような実験装置を使用し た。

この際、次のような点を考慮した。

 経時変化を追跡し、速度論的解析が行える よう、反応の途中でサンプリングができる ように籠の上端位置を液面高さの約半分の 位置にする。(反応液が減っても全ての触 媒が反応液と接触する。)



図 2.25 触媒評価オートクレーブ

・評価を効率よく行うため、出来るだけ触媒/反応液比を大きく出来るようにする。
 (触媒量が少ないと反応速度が遅くなり、1回の実験時間が長くなる。)
 この装置を使い、評価した結果を次節以降で説明する。

2.3.2 ブタジエン合成触媒のオートクレーブ反応器評価結果

ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>の調製は、表 2.2 の作業内容に従って調製した。

表 2.2ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒の調製

	作業内容	仕込条件	
1	CeO <sub>2</sub> を予め600°C、3 hr空気焼成する		
2	CeO <sub>2</sub> を秤量し、ビーカーに入れる	CeO <sub>2</sub> : 98.83 g	
3	AgNO₃溶液を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で希釈する。	AgNO3:0.274g、蒸留水:47mL	
(4)	ホットプレートスターラーを約80℃まで加熱する。		
5	AgNO₃溶液をCeO₂上に液が浸る直前まで滴下し、加熱しながら攪拌する。		
6	液が蒸発したら、再び5の操作に戻り、AgNO3溶液を全量滴下するまで行う。		
$\bigcirc$	NH₄ReO₄を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で溶解させる。	NH4ReO4:1.44 g、蒸留水:54 mL	
8	NH₄ReO₄水溶液をAg/CeO₂上に液が浸る直前まで滴下し、加熱しながら攪拌する。		
9	液が蒸発したら、再び8の操作に戻り、NH₄ReO₄水溶液を全量滴下するまで行う。		
(10)	触媒の入ったビーカーを乾燥器に入れ、100℃で12時間乾燥する。		
(1)	触媒をるつぼに移し、マッフル炉にて500 ℃、3 hr空気焼成する。		
焼成後	サンプル回収量 98.98g		

本触媒を用いて、500 mL オートクレーブにてブタジエン合成実験を行った。

【実験手順】

500 mL オートクレーブ(図 2.26、2.27)に、ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒(粉体)を12g入 れ、反応基質としてエリスリトール 10.35 g、溶媒として 1,4-ジオキサンを 162 gい れた。反応温度 140 ℃、水素圧力6 MPa で反応を 48 hr 行った。反応により圧力が 減少するが、5.7 MPa を下回らないように水素を導入した。反応後の気相部および液 相部の分析を行った。



図 2.26 オートクレーブ外観図



図 2.27 オートクレーブ内観図



図 2.28 ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>触媒を用いたブタジエン合成ガスクロチャート

得られた実験の結果の一例をガスクロチャート図に示す(図 2.28)。解析の結果、 反応は進行したものの副生品としての1.2-ブタンジオールや1-ブテン-3.4-ジオールの ような中間体も見受けられている。

反応条件を精査することで、最終的にはオートクレーブ内生成ガス組成として7 3%のブタジエンガス組成まで選択率を上げることが出来ている。

反応条件

触媒充填量	10g
反応溶媒	1,4-ジオキサン 160g
反応基材	エリスリトール 10g
反応圧力	4MPaG(水素 40 気圧)
反応温度	140°C

反応結果 ブタジエン組成 73%

2.3.3 1.4-ブタンジオール合成触媒のオートクレーブ反応器評価結果

1.4-ブタンジオール合成触媒は、 $ReO_*/CeO_2 \ge Re/C$ の1:1 混合物で調製されており、 ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>および Re/C 触媒の調製は、表 2.3 および表 2.4 の作業内容に従って調製し た。

	作業内容	仕込み条件	
1	CeO <sub>2</sub> を予め600 °C、3 hr空気焼成する		
2	CeO <sub>2</sub> を秤量し、ビーカーに入れる	CeO <sub>2</sub> : 98.83 g	
3	ホットプレートスターラーを約80℃まで加熱する。		
(4)	NH₄ReO₄を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で溶解させる。	NH₄ReO₄:1.44 g、蒸留水:54 mL	
5	NH₄ReO₄水溶液をAg/CeO₂上に液が浸る直前まで滴下し、加熱しながら攪拌する。		
6	液が蒸発したら、再び8の操作に戻り、NH₄ReO₄水溶液を全量滴下するまで行う。		
1	触媒の入ったビーカーを乾燥器に入れ、100 ℃で12時間乾燥する。		
8	触媒をるつぼに移し、マッフル炉にて500 °C、3 hr空気焼成する。		
焼成後サ	ンプル回収量 99.34 g		

表 2.3 ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>触媒の調製

表 2.4 ReO<sub>x</sub>/C 触媒の調製

作業内容							仕込み条件		
1	Cを秤量し、ビーカーに入れる							C:97 g	
2	NH₄ReO₄を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で溶解させる。							NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> : 4.32 g、蒸留水: 300 mL	
3	ホットプレート	·スターラー							
(4)	NH₄ReO₄水溶液をCに液が浸る直前まで滴下し、加熱しながら攪拌する。							NH₄ReO₄:1.44 g、蒸留水:54 mL	
5	液が蒸発したら、再び4の操作に戻り、NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> 水溶液を全量滴下するまで行う。								
6	触媒の入ったヒ	ニーカーを乾							
焼成後サ	ンプル回収量	101.6 g							

得られた東北大学開発触媒(粉体)を連続固定床反応器で使用するため粒状化を、 下記の方法で検討した。

A) 圧縮による粒状化成形

B) コールタールピッチをバインダーにして粒状成形

C)東北大学レシピを、粒状担体を用いる方法に改良

A)法はオートクレーブに使用するための十分な強度が得られず、B)法の触媒を表 2.5 の作業内容で調製した。

表 2.5 コールタッチによる触媒成型

作業内容					
1	コールタールピッチを所定量入れたビーカーを180℃に加熱したオイルバスに入れる。				
2	コールタールピッチが柔らかくなったところに触媒粉を段階的に投入し、ガラス棒で				
	練りこむ。				
3	触媒粉とコールタールピッチがある程度混ざったら、練り込みながら、オイルバスを220				
	°Cまで上げる。				
4	220 ℃で均一に混ざったサンプルを室温までおとし、軽く砕き400 ℃×10 hrマッフル炉に				
	て焼成する				

成型触媒の写真を図 2.29 および図 2.30 に示す。



図 2.29 ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>成型触媒



図 2.30 Re/C 成型触媒

本触媒を用いて、500 mL オートクレーブにてブタジエン合成実験を行った。 【実験手順】

500 mL オートクレーブ(図 2.31、2.32)に、ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C 触媒(成型体)を 各 15 g 入れ、反応基質として 1,4-アンヒドロエリスリトール 400 g いれた。

反応温度 140 ℃、水素圧力 8 MPa で反応を 24 hr 行った。反応により圧力が減少する が、7.7 MPa を下回らないように水素を導入した。液相部の分析を行った。



図 2.31 オートクレーブ外観図



図 2.32 オートクレーブ内観図

反応の結果、反応は進んだものの所定の1,4-ブタンジオールの生成率は得られていない。本結果は、粒状化(成型)することで、触媒活性が悪くなることが原因であると考えており、引き続き触媒調製条件を検討していく。

2.3.4 ブタジエン合成触媒のトリクルベッド式連続反応評価結果

バイオマスからの C4 化成品への触媒変換に関わる工業化プロセスは、石化由来品 と同じく連続プロセスにする必要がある。このため東北大学で設計された「ブタジエ ン合成に使用する触媒」の触媒系を工業化に適した担持型触媒へ加工し、得られた触 媒系で連続式トリクルベッド装置による触媒 data を取得した。

一般的に、触媒反応器には、図 2.33 に示したスラリー反応器と図 2.34 に示したトリ クルベッド反応器がある。



図 2.33 スラリー反応器

図 2.34 トリクルベッド反応器

各反応器の特徴

- ◇ スラリー反応器
  - ・触媒の分散を考慮した触媒形状、反応溶媒の設定が必要
  - ・液が連続相
  - ・触媒が循環されている。
  - ・触媒の分離が必要
- ◇ トリクルベッド反応器
  - ・触媒分離が不要
  - ・反応条件があえば工業化が容易
  - ・ガスが連続相
  - ・触媒は固定されている。



図 2.35 トリクルベッド実験フロー図

オートクレーブのようなスラリー反応器の場合は、原料・溶媒・触媒が一体となっ て分散した状態となっており、反応物を取り出す際には、触媒の分離が必要となり、 分離コストがかさむ傾向が強い。一方、トリクルベッド反応器のような固定床反応器 の場合には、触媒が固定されているため触媒分離が不要であるメリットがある。

図 2.34 に示したように原料のエリスリトールは、重力による落下をしながら触媒表 面での反応が行われ、生成するブタジエンを水素と共に押し下げた形で反応が進行す る。本実証事業では、図 2.35、2.36、2.37 に示す固定床トリクルベッド方式によるエ リスリトールからのブタジエンの連続反応を行った。



図 2.36 実際の実験風景①



図 2.37 実際の実験風景②

反応条件 触媒充填量 30g 原料希釈無し(エリトリトールのみ) WHSV=0.1~0.5 原料流量 3g/h~15g/h H2=100~500Nl/min H2 圧力 6MPaG (60 気圧) 反応温度 160℃で

反応結果 ガス化転化率 49%、ブタジエン選択率 76%

この結果、担持触媒によるオートクレーブによるエリスリトールからのブタジエン生 成実験結果の再現が得ることが出来ている。但し本結果は、1日単位とした連続反応 結果であり、複数日に跨る連続反応結果は今後の取得を予定している。 本検討の結果、反応の中間物質が含まれる液相部は塔の下部から取り出し、連続添加 するエリスリトールに混ぜて再び反応塔に戻すことが出来る可能性が高いこともわ かり、今後のブタジエンモノマー製造実証化への確認が出来ている。 2.4 本章のまとめ

東北大グループは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。

①昨年度までに開発した ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub> 触媒は基質を変換する活性点である高分散の Re 種と、水素活性化を担う Ag 種の組み合わせであるが、標準的な含浸法で調製した 場合、Ag 種については数十 nm 以上の大粒子から数 nm 以下の小粒子まで幅広く存在 している。Ag 粒子サイズを Ag コロイドを前駆体に用いることによって揃えた場合も、 あまり選択性は変化せず、標準的な含浸法で十分である。

 $ReO_x$ -Ag/CeO<sub>2</sub>触媒の劣化はCeO<sub>2</sub>担体表面への有機物付着が主要因となっていると推測される。

②さらに触媒の価格を引き下げるため、Re 代替として Mo を使用する触媒の開発を行った。アナターゼ TiO<sub>2</sub>またはアナターゼリッチな P-25 TiO<sub>2</sub>を担体とし、Au を水素活性化活性点として用いることで脱酸素脱水反応に活性な触媒を開発した。573 K 焼成処理により再生も可能である。ただし Re 系に比べて反応温度が高温が必要で、またエリスリトールを基質とした場合低転化率からブタジエン、ブテンが多く生成し、ブテンの生成によりブタジエン選択率が低い。副反応の抑制が必要であり、そのためには低温でも活性を示す触媒の開発が必要と想定される。

ダイセルグループはエリスリトールから各種 C4 化成品合成を行うスケールアップ 等を実施し、以下の成果を得た。

①ダイセルでは東北大学開発触媒をダイセル反応器で使用するため触媒のスケール アップを検討した。オートクレーブを用いたブタジエン用触媒では、予定とおりブタ ジエンを製造したものの、1,4-ブタンジオール触媒では、収率が低く東北大学の再現 には至っておらず、触媒活性が悪くなる課題が発生している。引き続き実験条件を確 認していく。

②オートクレーブでの実験結果をもとに、連続式トリクルベッド反応器でのブタジェン転化反応を行い、連続反応にも成功することが出来ている。

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] A. R. Petersen, P. Fristrup, "New Motifs in Deoxydehydration: Beyond the Realms of Rhenium" Chem. Eur. J., 23 (2017) pp. 10235-10243.

[2.2] N. N. Tshibalonza, J.-C. M. Monbaliu, "The deoxydehydration (DODH) reaction: a versatile technology for accessing olefins from bio-based polyols" Green Chem., 22 (2020) pp. 4801-4848.

[2.3] S. Tazawa, N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, "Deoxydehydration with Molecular Hydrogen over Ceria-Supported Rhenium Catalyst with Gold Promoter" ACS Catal., 6 (2016) pp. 6393-6397. [2.4] Y. Nakagawa, S. Tazawa, T. Wang, M. Tamura, N. Hiyoshi, K. Okumura, K. Tomishige, "Mechanistic Study of Hydrogen-driven Deoxydehydration over Ceria-supported Rhenium Catalyst Promoted by Au Nanoparticles" ACS Catal., 8 (2018) pp. 584-595.

[2.5] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, "One-pot synthesis of 1,3-butanediol by 1,4-anhydroerythritol hydrogenolysis over tungsten-modified platinum on silica catalyst" Green Chem., 22 (2020) pp. 2375-2380.

[2.6] T. Wang, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, "Preparation of Highly Active Monometallic Rhenium Catalysts for Selective Synthesis of 1,4-Butanediol from 1,4-Anhydroerythritol" ChemSusChem, 12 (2019) 3615-3626.

[2.7] T. Wang, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, "Tungstenzirconia-supported rhenium catalyst combined with a deoxydehydration catalyst for the one-pot synthesis of 1,4-butanediol from 1,4-anhydroerythritol" React. Chem. Eng., 5 (2020) 1237-1250.

[2.8] J. R. Dethlefsen, D. Lupp, B.-C. Oh, P. Fristrup, "Molybdenum-Catalyzed Deoxydehydration of Vicinal Diols" ChemSusChem, 7 (2014) 425-428.

[2.9] J. R. Dethlefsen, D. Lupp, A. Teshome, L. B. Nielsen, P. Fristrup, "Molybdenum-Catalyzed Conversion of Diols and Biomass-Derived Polyols to Alkenes Using Isopropyl Alcohol as Reductant and Solvent" ACS Catal., 5 (2015) 3638-3647.

[2.10] B. E. Sharkey, A. L. Denning, F. C. Jentoft, R. Gangadhara, T. V. Gopaladasu, K. M. Nicholas, "New solid oxo-rhenium and oxo-molybdenum catalysts for the deoxydehydration of glycols to olefins" Catal. Today, 310 (2018) 86-93.

[2.11] M. Stalpaert, D. De Vos, "Stabilizing Effect of Bulky  $\beta$ -Diketones on Homogeneous Mo Catalysts for Deoxydehydration" ACS Sustainable Chem. Eng., 6 (2018) 12197-12204.

[2.12] C. A. Navarro, A. John, "Deoxydehydration using a commercial catalyst and readily available reductant" Inorg. Chem. Commun., 99 (2019) 145-148.

[2.13] R. Tran, S. M. Kilyanek, "Deoxydehydration of polyols catalyzed by a molybdenum dioxo-complex supported by a dianionic ONO pincer ligand" Dalton Trans., 48 (2019) 16304-16311.

[2.14] T. C. Siu, I. Silva, M. J. Lunn, A. John, "Influence of the pendant arm in deoxydehydration catalyzed by dioxomolybdenum complexes supported by amine bisphenolate ligands" New J. Chem., 44 (2020) 9933-9941.

[2.15] J. Li, M. Lutz, R. J. M. K. Gebbink, "A Cp-based Molybdenum Catalyst for the Deoxydehydration of Biomass-derived Diols" ChemCatChem, 12 (2020) 6356-6365.

[2.16] K. Beckerle, A. Sauer, T. P. Spaniol, J. Okuda, "Bis(phenolato)molybdenum complexes as catalyst precursors for the deoxydehydration of biomass-derived polyols" Polyhedron, 116 (2016) 105-110.

[2.17] L. Sandbrink, K. Beckerle, I. Meiners, R. Liffmann, K. Rahimi, J. Okuda, R. Palkovits, "Supported Molybdenum Catalysts for the Deoxydehydration of 1,4-Anhydroerythritol into 2,5-Dihydrofuran" ChemSusChem, 10 (2017) 1375-1379.

[2.18] H. Jiang, R. Lu, X. Si, X. Luo, J. Xu, F. Lu, "Single-Site Molybdenum Catalyst for the Synthesis of Fumarate" ChemCatChem, 11 (2019) 4291-4296.

## 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, 主にブタジエン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 ることに取組む。

一方、ブタジエンの重合において、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。ポリブタジエンの場合、4 種類の幾何構造異性体が存在するが、このうち高 度に1,4-シス(*cis*)構造制御された高1,4-*cis*-ポリブタジエンは、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、工業的に用いられている。

ところで、バイオマス由来エリスリトールからブタジエンを合成する際、図 3.1 に 示したとおり4つの水分子が生成する<sup>[3.1]</sup>。ところが、一般に有機金属化合物である チーグラー・ナッタ触媒、およびそれら触媒を用いた配位重合では有機金属触媒が水 と反応しやすく水共存下での重合は極めて困難である。しかし、本研究の最終目標は エリスリトールから水分子も含まれるバイオマスブタジエンを 1,4-cis-構造に精密構 造制御しながら重合し、生成ポリマーを車用タイヤの原料として使用することである。 よって、昨年度から使用しているネオジム錯体触媒系が、水共存下においても精密構 造制御重合が進行し、目的のポリマーが得られるか確認する必要がある。そこで、今 年度は現在、バイオマス組成ブタジエン(モデルガス)重合ネオジム触媒系において、 水共存下でブタジエン重合を行い重合挙動、および生成ポリマーに及ぼす影響を中心 に研究成果を報告する。またこれまでに見出した Nd 触媒系を用いたブタジエン重合 の条件を用い、エリスリトールから変換して得られるブタジエンガス (ブテン類を含 むバイオマス組成ブタジエンモデルガスならびに実際にエリスリトールから変換し て得られたバイオマス由来ブタジエンガス)の重合に関する研究成果を紹介する。

3.2 業務の内容(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)

3.2.1 アルキルアルミニウムおよび水共存下でのバイオマス組成ブタジエンの重合 【緒言】

ARLANXEO 社や Akron 大学のグループらは  $[^{3,2,3,3]}$  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 (ネオジム) 錯体とアルミ化合物

(Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H) およびイソプレン(IP) を組み合わせた触媒系で比較的 高温条件下(≈70 ℃)にて高 1.4-cis-選択的重合に成功している(図 3.2, 3.3)。さら に、本触媒系では重合系中への水分の影響についても調べている<sup>[3.3]</sup>. Korea Kumho Petrochemical 社のグループは<sup>[3.4]</sup>、上記と類似の Nd 触媒系(図 3.4)の構造、活性種、 重合反応機構を推定している。さらに、推定した Nd 触媒を用いて 1,4-cis-構造 97%以 上、重量平均分子量(M<sub>w</sub>) 500.000 以上のポリブタジエンの合成を報告している。 München 工科大学のグループは<sup>[3.5]</sup>、上記類似の Nd 触媒系(図 3.5) によるブタジエ ン重合がリビング特性を有していることを報告した。さらに同グループは<sup>[3.6]</sup>、同様 のNd 触媒系(図 3.6)によるブタジエン重合の溶媒効果について検討している。 この結果、ヘキサン溶媒が高活性で 1.4-cis-構造 94%以上のポリブタジエンを与える ことを報告した。さらに最近では、類似の Nd 触媒系(図 3.7)を用いてバイオマスモ ノマーで知られるミルセン、ファルネセン、オシメンの重合を行いポリブタジエン系 エラストマーの部分的な代替材料の合成について報告されている<sup>[3.7]</sup>。以上の背景よ り、2000年代の初期に報告された触媒系が最近でもブタジエンを含む共役ジエンの重 合に有効であることが明らかである<sup>[3.8]</sup>。よって、今年度は昨年度と同様のNd触媒 系により、バイオマス組成のモデルガスおよびバイオマスブタジエン(東北大学チー ムがエリスリトールより直接合成した水分含有ブタジエンガス) モノマーに対応する 重合技術の確立を目標に実施した。



図 3.1. エリスリトールから水素還元でブタジエンを得る反応式

▼ハイケ・クロッペンブルク,特許第6211640号(2017).



図 3.2. 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 3.3. ブタジエン重合に関する従来研究

▼ G. Kwag et al., *Macromolecules*, **2002**, 35, 4875.



図3.4. ブタジエン重合に関する従来研究

▼ L. Friebe et al., Macromol. Chem. Phy., 2002, 203, 1055.



図3.5. ブタジエン重合に関する従来研究



図3.6. ブタジエン重合に関する従来研究

▼ D. H. Lamparelli et al., ChemPlusChem, 2022, 87, e202100366 (Minireviews).



図3.7. バイオマス(テルペン)モノマーの重合に関する最近の研究

## 【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(ヘキサン・トルエン) は蒸留精製して用いた(purified using a GlassContour solvent purification system)。Nd 錯体(DICNATE Nd8.8%CH)はDIC(株)社製を用いた。アルキル化剤あるいは活性 化剤であるアルミ化合物(EASC: Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, DIBAL-H: Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H, TIBAL: Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>, TOAL: Al(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>; 関東化学(株)社製、東ソー・ファインケム(株)社製、 キシダ化学(株)社製)は購入してそのまま用いた。ブタジエンモデルガスは高千穂 化学工業(株)社製を精製なしでそのまま用いた。

<触媒の調整、重合および生成ポリマーの分析>

触媒調整(図3.8参照)は文献に従い行った<sup>[3.1-3.3]</sup>。重合は、30 mL耐圧ガラス製容器を用いて重合を行った。耐圧ガラス製容器に、有機溶媒、スカベンジャー(アルキルアルミニウム:ブタジエンと10分間反応)、ブタジエンを順に導入した後、Nd触媒を入れて重合を開始した.所定時間重合後、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°C、6時間乾燥して分析に用いた(図3.9参照)。得られたポリマーのNMRスペクトルの測定にはCDCl<sub>3</sub>(基準シグナル、<sup>1</sup>H: 7.26 ppm,

<sup>13</sup>C: 77.16 ppm)を測定溶媒として日本分光JEOL-400を使用した。 $M_n$ および $M_w/M_n$ は SEC (Shimadzu GPC system)を用いクロロホルム溶媒中40 °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<sup>[3.9]</sup>を参考に算出した。融点( $T_m$ )、結晶化温度( $T_c$ )はDSC (Rigaku DSCvesta)を用いて測定した(昇温・降温速度:20 °C/min,温度範囲:-130 °Cから130 °C)



図3.8. ブタジエン重合触媒(Nd触媒)の調製



図3.9. ブタジエン重合実験および生成したポリブタジエンの写真

【結果・考察】

Nd触媒でブタジエン重合を検討した結果を表3.1および図3.10-3.16に示す。ブタジ エンモデルガスについては、重合前にブタジエンモデルガスとスカベンジャー(水分 などの不純物捕捉剤)を予め共存させてからNd触媒を導入して重合を開始する方法を 実施した。一方、エリスリトールから直接合成したブタジエンは水分子を多く含む。 よって、スカベンジャーを共存させない条件、および水分を添加して重合を開始する 方法についても実施した。表3.1より触媒量を低濃度(4 µmol)にした場合、ブタジエ ンモデルガス中にアルキルアルミ類を共存させると高収率、高分子量、高1,4-*cis*-構造 含有率のポリマーが得られた(表3.1、runs 1, 2、図3.10, 11)。とくに、トリイソブチ ルアルミニウム(TIBAL)の場合は最も高い値を示した。一方、スカベンジャーのア ルキルアルミニウム類非存在下では重合が進行しなかった(表3.1、run 3、図3.12)。

次に、エリスリトールから直接合成した水分子含有ブタジエンの重合を想定し触媒 量を高濃度(57 µmol)にして重合を検討した(表3.1、runs 4-9)。アルキルアルミニ ウム共存下で重合を行ったところ、分子量および1,4-cis-構造含有率が著しく低下した (表3.1、runs 4, 5、図3.13, 14)。とくに、トリオクチルアルミニウム(TOAL)の場 合は最も低い値を示した。また、アルキルアルミニウム類非存在下においても重合が 進行し、高収率でポリマーが得られた(表3.1、run 6、図3.15)。しかし、生成ポリマ ーの分子量(*M*<sub>w</sub>)は約50,000、1.4-*cis*-構造含有率は77%(図3.15)を示した。一方、 アルキルアルミニウムを共存させる替わりに水分を共存させて重合を行った(表3.1、 runs 7-9、図3.16)。この結果、触媒のNdに対して20等量および40等量の水分共存下で は重合の進行を確認したが、60等量では重合進行はなかった(表3.1、runs 7-9)。そ して、水分共存下で得られたポリマーは極めて低収率であったものの、高分子量、高 1.4-cis-構造含有率を示した。とくに、40等量の水分共存下では最も高い値を示した。 ここで、図3.17-3.30には得られたポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル、DSCチ ャートを示した。図より、1,4-cis-構造含有率が高いほど結晶化温度(T<sub>c</sub>)、および融 点(Tm)が明確に観測された。最も1.4-cis-構造含有率が低いポリブタジエン(1.4-cis = 58%)は明確なTmおよびTcが観測されなかった。本結果は、結晶性配列の有無を示 しており、 $^{13}$ CNMRより求めた1,4-*cis*-構造含有率と一致している。

さらに、SEC測定より得られた分子量分布(*M*<sub>w</sub>/*M*<sub>n</sub>)曲線を図3.31-3.38に示す。本 条件下では単峰性ではあるが比較的広い分布曲線を示すポリマーが得られた。

run	AlR <sub>3</sub>	Al/Nd	H <sub>2</sub> O/Nd	yield	cis/trans <sup>c</sup>	$M_{ m w}{}^d$	$M_{ m w}/M_{ m n}^{d}$	$T_{\rm g}/T_{\rm m}^{\ e}$
				(%)	(%)			(°C)
1	TIBAL	20	0	72	> 99/0	459,800	1.6	-108/-1
2	TOAL	20	0	95	93/6	244,000	1.7	-108/-7
3	non	0	0	0				
4	TIBAL	20	0	99	70/29	28,500	2.2	-109/-6
5	TOAL	20	0	89	58/41	19,600	2.4	-107/n.o. <sup>f</sup>
6	non	0	0	83	77/21	49,700	3.8	-109/-6
7	non	0	20	7	> 99/0	770,600	4.4	-109/-4
8	non	0	40	3	> 99/0	892,800	4.9	-104/-4
9	non	0	60	0				

表3.1 Nd触媒系によるブタジエン (BD) モデルガス (ブタジエン: 96.5 wt%、*cis*-2-ブテン: 2 wt%、1-ブテン: 1.5 wt%) 重合結果<sup>a</sup>

<sup>*a*</sup> Conditions: 4 µmol of Nd cat. (Nd/DIBAL-H/EASC/IP = 1/14/2/4), 25 mmol (1.36 g) of BD (1-3), 57 µmol of Nd cat. (Nd/DIBAL-H/EASC/IP = 1/14/2/4), 15 mmol (0.81 g) of BD (4-9), 10 mL of Hexane, reaction time: 90 min, reaction temp.: 65 °C. <sup>*b*</sup> Calculated from yield. <sup>*c*</sup> Determined by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. <sup>*d*</sup> Determined by GPC in CHCl<sub>3</sub> at 40 °C. <sup>*e*</sup> Determined by DSC. <sup>*f*</sup> n.o. = not observed.



図3.10. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, run 1)



図3.11. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, run 2)



図3.12. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, run 3)



図3.13. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, run 4)



図3.14. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, run 5)



図3.15. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, run 6)



図3.16. ブタジエン重合に関する実験結果(表3.1, runs 7-8)



図3.17. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル(表3.1, run 1)



図3.18. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 1)



図3.19. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル(表3.1, run 2)



図3.20. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 2)



図 3.21. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR スペクトル(表 3.1, run 4)



図3.22. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 4)



図3.23. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル(表3.1, run 5)



図3.24. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 5)



図3.25. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル(表3.1, run 6)



図3.26. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 6)



図3.27. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル(表3.1, run 7)



図3.28. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 7)



図3.29. 生成したポリブタジエンの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMRスペクトル(表3.1, run 8)



図3.30. 生成したポリブタジエンのDSCチャート(表3.1, run 8)



図3.31. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 1)



図3.32. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 2)



図3.33. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 4)



図3.34. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 5)



図3.35. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 6)



図3.36. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 7)



図3.37. 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線(表3.1, run 8)

ここで、アルキルアルミニウム類の低濃度条件および高濃度条件で1.4-cis-構造含有率 の大きな差が生じた理由について図3.38にイメージを示す。高濃度条件下では、Nd金 属へのブタジエンモノマーの配位が立体障害により*s-cis-n<sup>4</sup>*(1,4-*cis*-構造を生成する配 位形態) 配位が選択できず、s-trans- $\eta^2$  (1,4-trans-あるいは1,2-構造を生成する配位形 態)配位傾向にあったと推測した。よって、経路(II)と異性化を経由して1,4-cis-構 造を生成する経路(I)も進行したため立体選択性の低下が確認されたと考察した<sup>[3.10]</sup>。 さらに、Mw値の低下は、Nd触媒系による成長反応の他に、Alへの連鎖移動反応が頻 発していたと判断した<sup>[3.11]</sup>。一方、水分共存下での重合は、活性は著しく低下した が1.4-cis-構造含有率および分子量については向上した。Quirkらは、本研究と類似の Nd触媒系によるブタジエン重合において、一定範囲の水分を存在下させることにより、 高い1.4-cis-選択率(1.4-cis = 98-99%)を保持しつつ重合活性の向上と分子量の低下に ついて報告している<sup>[3.3]</sup>。この結果は水分がアルミ化合物と反応し、メチルアルミノ キサン型の活性種形成による重合活性の向上とともに、わずかな連鎖移動反応が要因 であると考察されていた。よって、本結果についても類似の反応が進行していたと判 断したが、分子量の向上については重合活性種の失活が優先して進行したためと考え た。

【まとめ】

Nd触媒系の触媒量を低濃度あるいは高濃度にした条件にて、アルキルアルミニウム 類をスカベンジャーとして共存させた場合、および触媒毒となる水分子を共存させた 場合のバイオマス組成ブタジエン(モデルガス)の重合を検討した。この結果、触媒 量が低濃度の場合、TIBALを共存させた際に高い1,4-*cis*-選択性(1,4-*cis* > 99%)およ び高分子量(*M*<sub>w</sub> = 459,800)のポリマーが得られた。一方,触媒量が高濃度の場合、 アルキルアルミニウム類非共存下でも重合が進行した。さらに、水分存在下において も重合が進行し、低収率であったが高い1,4-*cis*-選択性(1,4-*cis* > 99%)および高分子 量(*M*<sub>w</sub> = 892,800)のポリマーが得られた。

【今後の予定】

今年度はラボスケールにおいて、アルキルアルミニウムや水分共存下での詳細な知 見が得られた。よって、今後は本Nd触媒系を用いてパイロットスケールでの条件検討 を行い、エリスリトールから直接得られるバイオマス由来ブタジエンの重合、得られ るポリマーの実装に向けてさらに詳細な重合条件を確認する予定である。



図 3.38. 本触媒系のブタジエン重合におけるアルキルアルミ濃度と立体選択性に関 するイメージ 3.2.2 1L オートクレーブを用いる Nd 触媒によるバイオマス組成ブタジエンモデルガスの 1,4-*cis*-選択的重合

## 【緒言】

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は、バイオマス由来少量樹脂サンプルを作成する必要 がある。ここで言う石油ナフサ由来の化製品として注目しているのはポリブタジエン ゴム(以下、BR)であり、BR は天然ゴムやスチレン-ブタジエンゴムと並んで広く 使用されている汎用ゴムの一つである。そのうち、近年、国内外で特に需要が高い自 動車用タイヤに着目すると、その BR のミクロ構造が高度に制御(ポリマーのミクロ 構造全体のうち、1,4-cis-構造が 96%以上)されていることが重要であることがわかっ ている。

実際に引っ張り測定において、日本産業規格(JIS)に合わせたもので再現性を担保 できるゴム材料のサンプル片を作成するためには、素練り、硫黄と加硫促進剤、カー ボンブラックを混合練りして得られたゴム材料を、加圧プレスしてシート状にし、ダ ンベル試験片へと切り出したものが必要となる。この試験片を得るために必要な生ゴ ム(BR)は逆算すると150g程度必要ということになる。本実証事業の際に重合を検 討していた重合容器は、30 mLの耐圧ガラス製容器であり、これで得られるゴムは最 大でも2gに満たなかった。

令和元年度は、小山工業高等専門学校のグループが使用している 30 mL 耐圧ガラス 製容器を用いて、本実証事業に最適な様々な触媒系を検討し、重合に適していると判 断された ARLANXEO 社や Akron 大学のグループらの比較的取り扱いが容易なジメチ ルデカン酸(C10H20O2)配位子を有する Nd(ネオジム) 錯体とアルミ化合物 (Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H) およびイソプレン(IP) を組み合わせた触媒系を見出し た。さらに令和2年度において同グループは、先述のNd(ネオジム)触媒系に、ス カベンジャーとして種々のアルミ化合物 (Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl, Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>)を組み合わせた様々な触媒系での試薬の 1.3-ブタジエンガスの単独重合、ならびにエリスリトールより変換されて得られる1.3-ブタジエン (東北大学チームよりバイオマスから生成するブタジエンガスと同様の組 成である C4 モノマーを人工的に製造:以下、ブタジエンモデルガス)の立体規則的 重合法の開発に取り組んでおり、文献等において報告されているものと同等、または それ以上の高いミクロ構造の制御(ポリブタジエンのミクロ構造のうち、1.4-cis-構造 が95%以上)となる重合触媒の開発、検討を重ねており、一定の成果が得られている。 特に、スカベンジャーとしてトリイソブチルアルミニウムを共存させた触媒系が 1,4-cis-選択性(1,4-cis > 99%)および平均分子量(Mw = 287,4000)の目標値を達成し ている(図3.39)。


図 3.39 令和元年度に今回の実証事業の重合に適していると判断された参考特許: ハイケ・クロッペンブルク 特許第 6211640 号(2017) (Nd 触媒/アルミ化合物 (Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H)/イソプレンを組み合わせた触媒系で比較的高温条件下(≈ 65 ℃) で重合する例)

さらに令和2年度では、長岡技科大において小山工業高等専門学校のグループが使用している 30 mL 耐圧ガラス製容器の代わりに、1Lのオートクレーブ(耐圧金属製容器)を用い、上述の Nd 触媒系を用いて、試薬の1,3-ブタジエンガスの単独重合を行った。この結果、50gのブタジエンから1,4-*cis*-選択性(1,4-*cis*=97%)および平均分子量( $M_w$ =100,000程度)のポリブタジエンを 38g(収率76%)合成することを実証し、ほぼ目標値を達成できたことを核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR)、示差走査熱量測定、赤外吸収スペクトルなどにより明らかにした。(図 3.40)



図 3.40 1L のオートクレーブを用いたブタジエン重合結果

さらに純粋な試薬のブタジエンガスの代わりに、ブタジエンモデルガスとしてエリ スリトールから変換した際に副生する 1-ブテンと cis-2-ブテンを含んだブタジエンモ デルガスを用いる重合についても検討を行った。先の Nd 触媒系によりブタジエンモ デルガスを 50g スケールで重合を検討したところ、得られるポリブタジエンの収量は 50g以上であり、ほぼ転化率は 100%近くなることがわかった。先の試薬のブタジエ ンガスと比較して転化率が改善されたことについては、小山工業高等専門学校のグル ープにおいて、重合の際に適切にスカベンジャーとしてアルキルアルミニウムを選択 する必要があるという実験結果から説明される。すなわちアルキルアルミニウムの添 加量が不足すると重合容器内の水分などによる触媒の失活のために重合は進行せず にポリマーが得られず、一方で過剰量の添加によってアルキルアルミニウムがネオジ ム金属中心へアート型錯体として配位・複核化することにより、得られるポリマーの ミクロ構造が一部 trans-1,4 構造へと変化すること、ならびに金属交換反応による連鎖 移動が起こり、得られるポリマーの平均分子量が低下することしてしまうことが示さ れている。このことからこの実験においてはスカベンジャーの量に関しては過剰量添 加している条件と考えられ、さらに最適な条件を見つける必要があった。(図 3.41)



図 3.41 ブタジエンモデルガスを用いた重合結果

そこで今年度は、昨年度までの小山工業高等専門学校のグループならびに長岡技科 大の成果を参考に、1 Lのオートクレーブ(耐圧金属製容器)を用い、令和元年度に 今回実証事業の重合に適していると判断された ARLANXEO 社や Akron 大学のグルー プらの比較的取り扱いが容易なジメチルデカン酸(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>)配位子を有する Nd(ネ オジム)錯体とアルミ化合物(Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H)およびイソプレン(IP)を 組み合わせた触媒系(図 3.39)を選択し、スカベンジャーとしてトリイソブチルアル ミニウムを共存させた触媒系ならびに脱水/脱酸素のために専用の脱水/脱酸素カ ラムによる 精製方法を検討し、ブタジエンモデルガスに近い組成にしたモノマーの 重合を行った。

さらに、実際にバイオマスの一つであるエリスリトールから合成したエリスリトー ル由来ブタジエンを用いた重合反応について一貫したプロセスによる検討を行い、ス カベンジャーの種類や量による相違点や、エリスリトールから製造したブタジエンガ スを用いた場合における問題点の洗い出しなどについても明らかにすることを目標 とした。

【実験】

<試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下でシュレンクテクニックを用いて空気に触れさせずに 行った(本実験において用いた試薬の一部は空気と反応して分解することに加え、重 合反応において用いる活性化された状態のNd 触媒も空気によって失活することが知 られている。)用いた有機溶媒(ヘキサン)は富士フイルム和光純薬(株)製の気密 性の高いキャニスター缶で提供される超脱水溶媒(水分含量 0.001%以下(10ppm 以 下))のものを高純度アルゴンガスで押し出すことで採取したものをそのまま用いた。 Nd 錯体(DICNATE Nd8.8%シクロヘキサン溶液)はDIC(株)社製を用いた。アル キル化剤あるいは活性化剤であるアルミ化合物(Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H, Al(C<sub>8</sub>H<sub>1</sub>7)<sub>3</sub>:関東化学(株)社製、東ソー・ファインケム(株)社製、キシダ化学(株) 社製)は購入したものをそのまま用いた。イソプレンは、50 mL ナスフラスコ中で薬 さじ一杯の水素化カルシウムと10 mL のイソプレンを室温で1時間攪拌することで脱 水し、その後、単蒸留にて精製したものを用いた。試薬の1,3-ブタジエンガスならび にブタジエンモデルガスは高千穂化学工業(株)製のものを用いた。モデルガス(1,3-ブタジエン 96 wt%, 1-ブテン 2 wt%, *cis*-2-ブテン 1 wt%, *trans*-2-ブテン 1 wt%)は重 合装置に導入するときに、日化精工: DRYCOLUMN DC-A3 の脱水カラム(ガスモノ マー精製用)と日化精工: GASCOLUMN GC-RX の脱酸素カラム(ガスモノマー精製 用)を通すことで精製した。

<触媒の調整、重合および生成ポリマーの分析>

触媒調整 (図3.47参照) は文献に従い行った <sup>[3.2-3.4]</sup>。 重合は、1 L 耐圧硝子工業 (株) 社製オートクレーブ(耐圧金属製容器)ハイパーグラスターTEM-V1000N型(改良型) を用いて重合を行った(図3.42-3.46)。耐圧金属製容器に、溶媒である超脱水へキサ ン、スカベンジャーとしてトリイソブチルアルミニウム(TOAL: Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)を加え、 1時間程度室温で攪拌翼の回転数を500 rpmとして撹拌した。脱水カラムと脱酸素カラ ムを通すことで精製したモデルガス(1,3-ブタジエン 96 wt%, 1-ブテン 2 wt%, cis-2-ブ テン 1 wt%, trans-2-ブテン 1 wt%)を天秤で量りながら重合装置に導入した後、内部の 溶液温度を測定しながら耐圧金属容器周りに巻いてあるバンドヒーターで65 ℃ に加 熱して、重合温度とした。温度が65 ℃ に安定したところでNd触媒溶液を入れること で重合を開始した。所定時間重合後、ニードルバルブを解放することで残っているモ ノマーを容器外へ追い出し、溶液の色が淡黄色から少し白濁した無色溶液となるまで メタノールを加えて重合を停止し、大量の塩酸酸性エタノール(変性アルコール)と 0.5グラムの酸化防止剤(HQ:ヒドロキノン)中で生成ポリマーを沈殿させ、デカン テーションによりポリマーを回収した。これを油回転真空ポンプを用いて減圧下60°C、 6時間以上乾燥することで恒量となったことを確認し、得られた収量から転化率を求 めた。このポリマーの分析については、核磁気共鳴スペクトル法(NMR)、サイズ排 除クロマトグラフィー (SEC) により行った。得られたポリマーのNMRスペクトルの 測定にはCDCl<sub>3</sub>(基準シグナル、<sup>1</sup>H: 7.26 ppm, <sup>13</sup>C: 77.16 ppm)を測定溶媒として日本 分光JEOL社製AL-400(図3.48)を使用した。MnおよびMw/Mnを測定する際には、サン プルをテトラヒドロフラン中で室温または40°Cでゆっくりと震盪させることで完全 に溶解し、SEC (東ソー(株)社製HLC-8220) (図3.49)を用いテトラヒドロフラ ン溶媒中40°Cで示差屈折率(RI)検出器により測定し、標準ポリスチレン換算により 求めた(使用した分析カラム、東ソー(株)社製TSKgel® HHR カラムシリーズ TSKgel G4000HHR、TSKgel G3000HHR、TSKgel G2000HHR)。ポリマーの立体規則 性は文献<sup>[3.5]</sup>を参考に算出した。融点(T<sub>m</sub>)、結晶化温度(T<sub>c</sub>)は(株)島津製作所 社製DSC-60 Plus (図3.50)を用いて測定した(昇温速度:10°C/min,温度範囲:-130 °Cから30°C)。



図3.42 重合に用いた耐圧金属容器



図3.43 重合に用いた耐圧金属容器(1L, SUS316製)



図3.44 重合に用いた耐圧金属容器のコントローラ(温度、回転数)



図3.45 重合装置の全体図



図3.46 重合装置(左からブタジエンモデルガスの入ったボンベ、脱水カラム、脱酸素 カラム、1Lオートクレーブ)



図3.47 アルゴンガス雰囲気下、シュレンク内で調整したNd触媒溶液



図3.48 測定に用いたNMR装置



図3.49 測定に用いたSEC装置



図3.50 測定に用いたTGA装置(中央)およびDSC装置(右)



# 図3.51 測定に用いたFTIR装置



図 3.52 重合終了後、クエンチしたときの重合溶液の様子



図 3.53 再沈殿の様子(初期: 左、中期: 中央。後期: 右)



図 3.54 真空乾燥前のポリマー(左)と真空乾燥後のポリマー(右)

【結果・考察】

用いたオートクレーブには内部を攪拌するための攪拌翼が取り付けられているが、 モーターと内部をつなぐ部分は特殊なブラシレスモーターを用いていることから、内 部に干渉することなく真空~10 MPaまで圧力を制御できる(最大回転数: 1000 rpm、 最大トルク: 0.3 N-m)。また今回重合温度(65 ℃)においてガスモノマーとなるブ タジエン(1.3-ブタジエンの沸点:-4.4 ℃)を効率よく攪拌するために、攪拌翼は通 常、気体-液体の攪拌に用いられるタービン型を選定した。また内部の圧力は、連成 計によりモニターすることで容器内の漏れなどを確認することができる。内部の温度 はPID制御により行い、今回の重合においてはプラスマイナス0.5 ℃程度の範囲で制御 することができた。試薬ブタジエンの精製技術は、小山工業高等専門学校のチームの 昨年度の検討においてオクチルアルミニウムを用いた方法が効果的であることを報 告している。しかし、耐圧ガラス容器を用いる小スケールの場合と異なり、1 Lの耐 圧金属容器大きなスケールでの重合については、ブタジエンガスそのものを一度、ボ ンベから気体を採取・精製し、重合に必要な量を再度採取し直すために工程が多くな ること、さらには今回用いるブタジエンガスを一度保管する別の大きな耐圧容器が必 要となることから、操作が煩雑になることが予想されたため、重合容器内において溶 媒であるヘキサンとモノマーであるブタジエンガスにスカベンジャー (トリイソブチ ルアルミニウム(TOAL: Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>: 1 mL))を予め共存させて、重合系内に触媒を失 活させる化合物がない状況にしてから、そこへNd触媒溶液を注射筒とシリンジを用い て導入して重合を開始させる方法を実施した。

長岡技術科学大学にてNd触媒を調整したものを用い、モノマーであるブタジエンガスを試薬の1,3-ブタジエンから今回は、1,3-ブタジエンに加えて1-ブテン、*cis-2-ブテン*、ならびに*trans-2-ブテンをそれぞれ1* wt%程度ずつ加えて調製したブタジエンモデルガスの重合を検討した結果を図3.20に示す。スカベンジャーの量を抑え、かつモノマー中の不純物(水分や溶存酸素など)を除去するために脱水カラムと脱酸素カラム、モデルガス(1,3-ブタジエン 96 wt%, 1-ブテン 2 wt%, *cis-2-ブテン* 1 wt%, *trans-2-ブテン* 1 wt%)を用いてRun 1からRun 3まで3回の重合を行った。



#### 図3.55 Run 1に関する重合結果





図3.58 Run 1で得られたポリマーのSEC曲線(RI検出器)







図3.60 Run 2で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル



図3.61 Run 2で得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル



図3.62 Run 2で得られたポリマーのSEC曲線(RI検出器)







図3.64 Run 3で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル



図3.65 Run 3で得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル



図3.66 Run 3で得られたポリマーのSEC曲線(RI検出器)

重合結果としては、いずれも重合が進行し、ほぼ定量的にポリマーが得られたことがわかった(添加率94%から100%)。生成したポリマーの数平均分子量(*Mn*)をSECにより測定したところ、ポリスチレン換算で20万以上となった。これは当初、本実証事業で目標としていた値であった。一方で1,4-*cis*-構造含有率は<sup>13</sup>C NMRスペクトルから計算すると93.3%, 91.9%, 95.3%(図3.57, 3.61, 3.65)であり、1,4-*cis*-構造含有率は96%以上にはならなかった。

表 3.2 バイオマス組成ブタジエンモデルガスの 1,4-cis-選択的重合重合結果とポリマーのミクロ構造

Butadiene	Al( <sup>i</sup> Bu) <sub>3</sub>	[Nd]	yield	<i>Mn</i> <sup>a</sup>	Mw/Mn <sup>a</sup>	microstruc	cture <sup>b</sup> [%]
[mmol]	[mmol]	[µmol]	[%]	[kg/mol]	[-]	cis	trans
941	1.0	135	93.6	207	1.76	93.3	6.7
941	1.0	135	100	214	1.62	91.9	8.1
941	1.0	135	100	269	2.09	95.3	4.7

a Determined by GPC in THF at 40°C, b Determined by  ${}^{13}$ C NMR, c Nd catalyst = 0.040 mol/L

そうなった原因として、ドライカラムとガスカラムを用いてモノマーを精製したことにより、水 分や空気が無くなり、それまでスカベンジャーとして用いていたトリイソブチルアルミニウムが 過剰に系内に残存したことで、モノマーのブタジエンが配位する触媒中心であるネオジム金 属に配位し、重合の活性サイトの構造が変化したことで、重合の際にブタジエンをtrans-1,4-構造としてポリマー鎖に組み込んだと考えられる。Run 1 ~ 3で得られた合計約150 gのバイ オマス組成ポリブタジエンを加硫処理して、引張試験することで既存のゴムとの機械的特性 の比較をこれから行っていく予定である。

【まとめ】

Nd触媒系とトリイソブチルアルミニウムをスカベンジャーとして用い、さらにモノ マーを導入する際に脱水/脱酸素カラムを用いることで1 Lのオートクレーブにより 1,3-ブタジエン、1-ブテン、*cis*-2-ブテン、ならびに*trans*-2-ブテンによって構成される ブタジエンモデルガス重合を検討した。この結果、高1,4-*cis*-選択性および平均分子量 (*M*<sub>n</sub> = 200,000以上)のポリブタジエンを150g程度合成し、目標とするバイオマス由 来ポリブタジエンを合成できたことを各種機器分析により明らかにした。

3.2.3 30 mL 耐圧瓶を用いる Nd 触媒によるエリスリトールから合成したバイオマス由 来ブタジエンの 1,4-*cis*-選択的重合

【緒言】

これまでに、小山工業高等専門学校のグループにより、試薬のブタジエン同様に東 北大学においてエリスリトールから変換されたバイオマス組成ブタジエンモデルガ スにおいて1,4-cis-選択性(1,4-cis > 99%)および分子量(*M*<sub>n</sub> = 285,000)の目標値を 達成できることを明らかとしている。この際に用いられているバイオマス組成ブタジ エンというのは、東北大学のグループが見出した ReOx-Au/CeO<sub>2</sub>をベースとする固体 触媒から製造されるガスの成分を元に決定している<sup>[3,1]</sup>。成分分析にあたってはガスク ロマトグラフィー(FID-GC)などにより気相の分析を行っている。しかしながらエ リスリトールから生じうるブタジエンガスから本当にポリブタジエンを製造できる かについては明らかにされておらず、石化由来ブタジエンの代替のための技術として この問題点を明らかにすることは非常に重要である。これらの背景から、今回エリス リトールからブタジエンを合成し、その合成したブタジエン(以下、バイオマス由来 ブタジエンガス)を用いてその場で重合反応を検討し、実際にポリブタジエンを合成 できるのか、またそのポリブタジエンの構造などについて明らかにすることを目的と する。

## 【実験】

<試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下でシュレンクテクニックを用いて空気に触れさせず に行った(本実験において用いた試薬の一部は空気と反応して分解することに加え、 重合反応において用いる活性化された状態のNd触媒も空気によって失活することが 知られている。)。用いた有機溶媒(ヘキサン)は関東化学(株)社製の脱水溶媒(水 分含量0.001%以下(10ppm以下)) をそのまま用いた。Nd錯体 (DICNATE Nd8.8%シク ロヘキサン溶液)はDIC(株)社製を用いた。アルキル化剤あるいは活性化剤である アルミ化合物(Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H, Al(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>: 関東化学(株)社製、東ソー・ ファインケム(株)社製、キシダ化学(株)社製)は購入したものをそのまま用いた。 イソプレンは、50 mLナスフラスコ中で薬さじ一杯の水素化カルシウムと10 mLのイソ プレンを室温で1時間攪拌することで脱水し、その後、単蒸留にて精製したものを用 いた。バイオマスであるエリスリトールからブタジエンの合成は図のような装置を用 いて行った。すなわち触媒としてReOx-Au/CeO2を用い、高圧回分式反応器((株) ヒロ製、容量190 mL)を用い、柴田科学(株)製ChemiChemi-200型有機合成装置で 昇温・攪拌を行った。このさい、反応器のステンレスの影響を避けるためにガラス製 の内筒を反応器に入れて行った。反応の進行とともに気相にはブタジエンガスが生成 していくが、反応が進行しすぎるとブテン類やブタンまで水素化が進行してしまうこ とから、適時バルブを解放してパージしてブタジエンを回収することとした。バルブ の先には水浴のSUSカラムが通してあり、その先のフローコントローラーにより流量 を30 ccmになるように固定した。SUSカラムにはモレキュラーシーブ3Aが詰められて おり、反応の進行とともに副生してくる水を吸着するようにした。フローコントロー ラーの先にはこれまで重合に用いてきた30 mL耐圧ガラス容器をとりつけ、アセトン シャーベット(~200 K) まで冷やしておいた。その耐圧ガラス容器内にはあらかじ めヘキサンを加えておき、この中をバブリングすることによりブタジエンガスを回収 した。その後、窒素ガスを用いてバブリングをすることにより重合容器内に含まれる 可能性のある溶存水素を追い出した。最終的なブタジエンガスの量についてはあらか じめ秤量したヘキサンとブタジエンの比をガスクロマトグラフィー (FID-GC) など から求めた。



図3.67 バイオマス由来ブタジエンの回収装置の模式図



図3.68 バイオマス由来ブタジエンの回収装置



図3.69 バイオマス由来ブタジエンの回収の様子



図3.70 バイオマス由来ブタジエンの重合前の耐圧ガラス容器(重合容器)



図3.71 バイオマス由来ブタジエンの重合中の耐圧ガラス容器(重合容器)



図3.72 バイオマス由来ブタジエンの重合後の耐圧ガラス容器(重合容器)



図3.73 得られたバイオマス由来ポリブタジエン

<触媒の調整、重合および生成ポリマーの分析>

触媒調整(図3.49参照)は文献に従い行った<sup>[3.2-3.4]</sup>。重合は、30 mL耐圧ガラス容 器を用いて重合を行った(参考:図3.70、耐圧、1.0MPa)。バイオマスであるエリス リトールからブタジエンの合成を行ない、ガスクロマトグラフィー(FID-GC)を用 いて成分分析を行った結果、30 mL耐圧瓶の中に22 mLの脱水ヘキサンと0.960 gのエリ スリトール由来ブタジエンが溶け込んでいるサンプルが用意できた。しかし、受器の 中にはエリスリトールからの脱水によって生成した水と思われる液体が分離してい るのが観察された。本来ならば途中のモレキュラーシーブで除去されるべきものであ るが、一部が受器まで到達したものと思われる。この点については実際に実用化する 際にはさらなる検討の余地があるといえよう。これまでの検討において、水を含む不 純物についてはスカベンジャーとしてトリイソブチルアルミニウムヘキサン溶液を 用いる予定だったが、混入している量が多く、またアルキルアルミニウムが多く残存 してしまった場合には得られるポリブタジエンのミクロ構造がcis-1.4-構造から trans-1,4-構造へと一部変化してしまう恐れがあったことから、ネオジム触媒調製の際 に用いたことで触媒溶液に含まれる水素化ジイソブチルアルミニウムとエチルアル ミニウムセスキクロライドをスカベンジャーとして用いることとした。最初にネオジ ム触媒を0.5 mL入れてガラス容器内を観察したが、水と思われる液滴がなくならなか ったため、随時ネオジム触媒を加えていった。合計4.0 mLのネオジム触媒が系内に入 った後に液滴が観察されず、溶液の粘度上昇が見られたため、そこからオイルバスを 用いて65 ℃に加熱して17時間重合した。所定時間重合後、シリンジ針を刺すことで 残っているモノマーを容器外へ追い出し、溶液の色が淡黄色から少し白濁した無色溶 液となるまでメタノールを加えて重合を停止し、大量の塩酸酸性エタノール(変性ア ルコール)と0.5グラムの酸化防止剤(HQ:ヒドロキノン)中で生成ポリマーを沈殿 させ、デカンテーションによりポリマーを回収した。これを油回転真空ポンプを用い

て減圧下60℃、6時間以上乾燥することで恒量となったことを確認し、得られた収量から転化率を求めた。

・ポリマーの解析

このポリマーの分析については、核磁気共鳴スペクトル法(NMR)、サイズ排除クロ マトグラフィー(SEC)、示差走査熱量測定(DSC)により行った。得られたポリマ ーのNMRスペクトルの測定にはCDCl<sub>3</sub>(基準シグナル、<sup>1</sup>H: 7.26 ppm, <sup>13</sup>C: 77.16 ppm) を測定溶媒として日本分光JEOL社製AL-400を使用した。 $M_n$ および $M_w/M_n$ を測定する 際には、サンプルをテトラヒドロフラン中で室温または40°Cでゆっくりと震盪させる ことで完全に溶解し、SEC(東ソー(株)社製HLC-8220)を用いテトラヒドロフラ ン溶媒中40°Cで示差屈折率(RI)検出器により測定し、標準ポリスチレン換算により 求めた(使用した分析カラム、東ソー(株)社製TSKgel® HHR カラムシリーズ TSKgel G4000HHR、TSKgel G3000HHR、TSKgel G2000HHR)。ポリマーの立体規則 性は文献<sup>[3.6]</sup>を参考に算出した。融点( $T_m$ )、結晶化温度( $T_c$ )は(株)島津製作所 社製DSC-60 Plusを用いて測定した(昇温速度:10°C/min,温度範囲:-130°Cから30°C)。

## 【結果・考察】

バイオマス由来ブタジエンの重合の結果をいかに示す。ポリマーの収率74.5%で、 数平均分子量(*M*<sub>n</sub>)26000 g/mol、重量平均分子量(*M*<sub>w</sub>)220,000 g/mol、*M*<sub>w</sub>/*M*<sub>n</sub> = 8.48、 *cis*-1,4-構造が約98 mol%のポリブタジエンが得られた(図3.75-77)。DSC の図3.78 では、ガラス転移温度に起因するベースラインのシフトが-115℃~-100℃に観測さ れた。結晶化による発熱ピークは観測されず、融解による吸熱ピークが-3.1℃に観測 された。結晶化による発熱ピークが観測されなかった原因は分子量分布が大きいため だと考えられる。また、分子量分布が大きくなった原因として、ネオジム触媒を水が 無くなるまで随時加えたことが挙げられる。また用いる触媒量が多くなったことから、 得られるポリブタジエンの平均分子量も低下したことが考えられる。しかし、実際に エリスリトール由来ブタジエンからポリブタジエンが得られることが証明できたた め、大スケールでの重合でもバイオマス由来ポリブタジエンが得られると考えられる。



図3.74 バイオマス由来ブタジエンの重合結果



図3.75 バイオマス由来ブタジエンの重合で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル



図3.76 バイオマス由来ブタジエンの重合で得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル



図3.77 バイオマス由来ブタジエンの重合で得られたポリマーのSEC曲線(RI検出器)



図3.78 バイオマス由来ブタジエンの重合で得られたポリマーのDSC曲線

【まとめ】

バイオマスの一つであるエリスリトールから合成したエリスリトール由来ブタジ エンの1,4-cis-選択的重合を検討した。この結果、収率74.5%で、数平均分子量( $M_n$ ) 26000 g/mol、重量平均分子量( $M_w$ ) 220,000 g/mol、 $M_w/M_n = 8.48$ 、cis-1,4-構造が約98 mol%のポリブタジエンを合成することを実証し、ほぼ目標値を達成できたことを各 種機器分析により明らかにした。 3.2.4 30 mL 耐圧瓶を用いるバイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合による スチレンブタジエンゴムの合成

#### 【緒言】

エリスリトールから変換されたバイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いて 1,4-cis-選択性(1,4-cis > 99%)および数平均分子量(M<sub>n</sub> = 285,000)のハイシスポリブ タジエンを得ることを明らかにしている。一方でブタジエンの利用に着目すると、ス チレンとの共重合によってタイヤ用途としても広く使用されているスチレンブタジ エンゴムが知られている。スチレンブタジエンゴムは、スチレンと1,3-ブタジエンの 共重合ポリマーであり、汎用ゴムに分類され、現在の車のタイヤにおいて約 50%はさ まざまな種類の SBR から作られている。弾性、強度、耐摩耗性等の性能バランスに 優れており、加工性も良好でかつ低価格なため用途が広く、合成ゴムの中で最も多く 使用されている。スチレン/ブタジエン比はポリマーの特性に影響を与え、スチレン含 有量が高いと、ゴムはより硬くなり、ゴムが少なくなる。重合形式は、ラジカル重合 である乳化重合と、アニオン重合である溶液重合とに大別される。乳化重合から得ら れたスチレンブタジエンゴムは E-SBR と呼ばれ、溶液重合から得られたゴムは S-SBR と呼ばれる。この上述 2 つの SBR のうち、一般的には E-SBR の方がより広く用いら れている。乳化重合は水中で反応が行われ、フリーラジカルによって開始され、ミセ ル中で重合が進行する。反応容器には、通常、2 つのモノマー、ラジカル開始剤、乳 化剤およびアルキルメルカプタンなどの連鎖移動剤が充填される。ラジカル開始剤に は、一般的には例えば水溶性過酸化物が用いられ、高温で重合する手法をホット E-SBR と呼ばれる。

我々はバイオマス由来 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、当初ポリブタジエンゴムに注目して実証事業 を進めて来たが、バイオマス由来ブタジエンが汎用ゴムに大別されるスチレンブタジ エンゴムの合成にも用いることができることが証明されれば、C4 化成品事業におけ るエリスリトール由来ブタジエンの有用性がさらに評価されると期待できる。そこで バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用い、スチレンとの乳化共重合を試みた。

## 【実験】

#### <試薬>

用いた水は蒸留水を窒素バブリングしてから用いた。バイオマス組成ブタジエンモ デルガス(1,3-ブタジエン 96 wt%, 1-ブテン 2 wt%, *cis*-2-ブテン 1 wt%, *trans*-2-ブテン 1 wt%)は高千穂化学工業(株)製のものを用いた。スチレン、過硫酸カリウム、ラ ウリル硫酸ナトリウム、1-ドデカンチオールは試薬を精製せずにそのまま用いた。

<重合および生成ポリマーの分析>

重合は、30 mL耐圧ガラス容器を用いて重合を行った。耐圧ガラス製容器に攪拌子 と、水80 mL、スチレン 4.1 g、過硫酸カリウム 16 mg、ラウリル硫酸ナトリウム 1.6 g、1-ドデカンチオール 15 mgを加え、窒素ガスでバブリングした。その後、バイオ マス組成ブタジエンモデルガスを12.8 g仕込み、70 ℃、2時間でマグネチックスター ラーにて撹拌しながら重合した。所定時間重合後、シリンジ針を刺すことで残ってい るモノマーを容器外へ追い出し、重合溶液を1 Lの飽和食塩水へ加えることで生成ポ リマーを沈殿させ、デカンテーションによりポリマーを回収した。さらにテトラヒド ロフランに溶かしてメタノールに落とすことで再沈殿を行い、これを油回転真空ポン プを用いて減圧下60℃、6時間以上乾燥することで恒量となったことを確認し、得ら れた収量から転化率を求めた。

・ポリマーの解析

このポリマーの分析については、示差走査熱量測定(DSC)、熱重量分析(TGA)、 さらに赤外吸収分光法(IR)により行った。融点( $T_{\rm m}$ )、結晶化温度( $T_{\rm c}$ )は(株) 島津製作所社製DSC-60 Plusを用いて測定した(昇温速度:10°C/min,温度範囲:-130 °Cから30°C)。TGAは(株)島津製作所社製ミクロ熱重量測定装置TGA-50を用いて 測定した(昇温速度:10°C/min,温度範囲:室温から500°C)。IRは日本分光(株) 社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4000を用い、全反射測定法(ATR法)により 行った(測定波数範囲:4000から600 cm<sup>-1</sup>)。

【結果・考察】



約13g

図3.79 バイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエン ゴムの合成に関する結果



図3.80 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いて得られたE-SBR

重合中では乳液は変化せず、重合後においてもポリマーの凝集・析出は見られなかった。得られたポリマーの収量は2.87 gであり、転化率18 %であった。真空乾燥後のポリマーは各種溶媒に再溶解せず、途中でポリマー鎖間の架橋が進行してしまったと考えられる。今後ポリマーの単離方法には再検討の余地があると考えられる。そこで得られたポリマーの構造に関して赤外吸収スペクトルの測定を行なったところ、ブタジエンユニット及びスチレンユニットが重合した際に考えられる吸収が確認された(図3.81)。DSCでは、ガラス転移温度に起因するベースラインのシフトが-58 ℃に観測された(図3.82)。さらにバイオマス組成ブタジエンモデルガスの代わりに試薬の1,3-ブタジエンを用いて同様の手法で合成したE-SBRとほぼ同じスペクトルが得られた。バイオマス組成ブタジエンモデルガスに含まれるブテン類は乳化重合(ラジカル重合)においても関与が低いことが示唆される。



図3.81 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたESBRのIRスペクトル



図3.82 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いて得られたE-SBRのDSC曲線



図3.83 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いて得られたE-SBRのTGA曲線

【まとめ】

バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いて乳化重合によるE-SBR(ホットラバー)を合成することを実証し、バイオマスの一つであるエリスリトールから合成した エリスリトール由来ブタジエンのC4原料としての可能性を広げる結果が得られた。 本事業ではバイオマス由来 C4 化成品からポリブタジエン、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。このうち、工業的 に最も重要であるのがタイヤ等に利用されるポリブタジエンである。ポリブタジエン は C4 化合物であるブタジエンを重合することによって得られるが、バイオマス由来 のブタジエンには石油由来のブタジエンには含まれないいくつかの不純物が含まれ ており、重合物に不規則構造が含まれる可能性がある。また、種々の条件下での重合 が試みられており、生成する高分子の立体気息性、分子量、分子量分布、分岐構造等 に影響を与えることが考えられる。このように、様々な条件で合成されたポリブタジ エンが工業用途での使用に耐えうるか調べるために、逐一物性評価する必要がある。 本節ではバイオマス由来と同等の組成を有するブタジエンの重合物および完全バイ オマス由来ブタジエンの重合物に対して、各種評価を行った結果について述べる。

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 3.84 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<sup>[3,12]</sup>。 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-10~10 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 50~70 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<sup>[3,13]</sup>。

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。 $T_g$ は架橋度あるいは分岐度 の増大に伴い高くなる。また  $T_g$ は高分子のミクロ構造によっても変化する。表 3.3 に ミ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。ポリブタジエンのミ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 δ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 δ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、成型加工時に置いては熔融体の粘 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。本節において、サイズ 排除(SEC)-多角度光散乱(MALS)-粘度(VISC)測定、熱および粘弾性測定、Toyo Tires (株)において実施されたタイヤ材料としての物性評価を行った結果について述べる。

102



図 3.84 ゴムの損失正弦の周波数依存性の模式図<sup>[3.12]</sup>

構造	$T_{\rm g}/{\rm degrees}~{\rm C}$
<i>cis</i> -1,4	-114
trans-1,4	-102
1,2-(vinyl)	-7
styrene	100

表 3.3 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  $T_{g}$ .<sup>[3.13]</sup>

3.2.5.1 バイオマス由来組成をもつブタジエン重合物の評価

3.2.2 節において重合法について述べたバイオマス由来の組成をもつブタジエンモ デルガスの重合物について各種評価をおこなった結果について報告する。

(1) ポリマー試料

Nb 触媒を用いて重合したバイオマス由来の組成をもつブタジエンの重合物、 PB20210716, PB20210722, PB20210729 および比較のために測定した市販の PB 試料 (Sigma-Aldrich, 製品番号:181382)に関する *M*<sub>w</sub>、*M*<sub>w</sub>/*M*<sub>n</sub>、1,4-cis および 1,2 構造の含有 率を表 3.4 に示す。

表 3.4 ポリブタジエン試料に関する各種	重情報
-----------------------	-----

試料	$M_{\rm w}$ / g mol <sup>-1</sup>	$M_{ m w}/M_{ m n}$	1,4-cis(%)	1,2-(%)
PB20210716	$2.25 \times 10^{5 a}$	2.0 <sup> a</sup>	96 <sup>c</sup>	$\sim~0^{ m d}$
PB20210722	$2.19 \times 10^{5 a}$	1.7 <sup>a</sup>	93 <sup>c</sup>	$\sim~0^{ m d}$
PB20210729	$2.83 \times 10^{5 a}$	1.8 <sup>a</sup>	97 <sup>c</sup>	$\sim~0^{d}$
181382	$3.06\times10^{5\text{b}}$	1.75 <sup>b</sup>		9.4 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>標準ポリスチレン較正曲線を用いた SEC 法による <sup>b</sup>SEC-MALS 法による <sup>c</sup>NMR(<sup>13</sup>C)による <sup>d</sup>NMR(<sup>1</sup>H)による

(2) SEC-MALS 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 3.85 および図 3.86 に示す。

溶媒にテトラヒドロフラン(THF)を用い、デガッサ(日本分光社製 SD-8000)、連続 流出ポンプ(日本分光社製 PU-4580)を経てインジェクターにより試料が注入され、昭 和電工社製カラム(Shodex KF-806L)2本を直列につないだものにより分離し、MALS (Wyatt 社製 Dawn Heleos II)、VISC(Wyatt 社製 Viscostar)、RI(Wyatt 社製 Optilab RT)の順に各検出器により検出される。カラムはカラムオーブン(島津製作所社製 CTO-10AC)内に格納され、40 degree C に保温された。MALS 検出器は東ソー製ポリ

スチレン標準試料 PS A-5000 および PS F-40 に対する測定により較正した。サンプル 注入量は 100  $\mu$ L とした。注入溶液のポリマー濃度は約 1 × 10<sup>-3</sup> g cm<sup>-3</sup> とし、ポアサ イズ 0.45  $\mu$  m の PTFE 薄膜フィルターでろ過して注入した。



図 3.85 SEC-MALS-VISC 測定装置の模式図



図 3.86 SEC に各種検出器を接続したシステムの写真

ピーク形状の比較

-0.1

各 PB 試料に対する多角度光散乱検出器(LS, 90 degree)および屈折率計(RI)による クロマトグラムを図 3.87 にそれぞれ青と赤の線で示す。いずれの試料についても RI のピークが LS に比べて長時間側に出ているが、これは RI のシグナルが濃度に比例す るのに対し、LS のシグナルが分子量×濃度に比例することから一般にみられる挙動 である。

RIのピークは概ね単峰性であり、3 試料に対するピーク位置もほぼ一致する。一方でいずれの試料に対する LS のピークも短時間側(少流出体積側)に肩が存在し、主 ピークに対する肩の高さは試料によって期となっている。ただし、異なるサンプルに 対する LS の主ピークの位置はほぼ一致する。



PB20210716

Elution Time (min)



図 3.87 バイオマス由来と同等の組成を持つブタジエンの重合物に対するクロマトグ ラム(赤:光散乱、青:屈折率)

各流出時刻における分子量と回転半径

各 PB 試料に対する各流出時刻における重量平均分子量 *M*w および回転半径 *R*gを図 3.88 に示す。下に示すピークは RI 検出器より求めた各流出時刻における高分子質量 濃度 *c* を表す。いずれの試料についても流下時間とともにピークの半分を超えるまで は *M*w、*R*g ともに減少していくが、ピーク頂点を超えたあたりから *R*gの値は増加に転 じている。これは分岐構造を持つ高分子においてしばしばみられる挙動であり、比較 的短い枝が SEC カラム中のゲル表面の細孔に入り込み、引っかかるアンカリング効 果によって長時間側に流出するものと考えられている<sup>[3.14]</sup>。






図 3.88 MALS 測定から求めた、各流出時刻における重量平均分子量 *M*<sub>w</sub>および回転半径 *R*<sub>g</sub>.下に示すピークは RI 検出器より求めた各流出時刻における高分子質量濃度 *c*.

### 回転半径と分子量の関係

各試料に対して求められた各流出時刻における Rgを同時刻における Mwに対して両 対数プロットしたものを図 3.89 に示す。それぞれの図中の直線は直鎖 PB に対して知 られている関係を示す。いずれの試料に対するデータ点も分子量が 20 万から 100 万 程度までは直線に近くなっているが、それ以上の分子量では直線よりも下にずれてい る。これは同分子量でも Rgが直鎖に比べて小さくなる分岐鎖の存在によるものと考 えられる。分子量 20 万以下でデータ点が直線よりも上にずれてくるのは上に述べた アンカリング効果によるものと考えられる。アンカリング効果によって長時間側に Rgの大きな分子が流出、混入することにより、重量平均値である Mwは大きく変動せ ずに z 平均値である Rgの値が極端に大きくなったことによると考えられる。長時間 側、短時間側における分岐鎖の効果は PB20716 において顕著にみられる。本実験で求 めた Mw, Mw/Mnの値はすでに表 3.4 に示している。



図 3.89 MALS 測定から求めた各流出時刻における  $R_g O M_w$ に対する両対数プロット.

## (3)熱測定

#### 測定方法

示差走査熱量(DSC)測定および熱重量分析(TGA)をおこなった。装置として日立ハイテクサイエンス社製のTG-DSC NEXTA STA200RVを用いた。DSC測定はまず
 -50 degree C に冷却し、200 degree C までの昇温過程を測定し、-50 degree C までの冷却過程を測定したのち、200 degree C まで2 度目の昇温測定をおこなった。

#### DSC 測定結果

図 3.90 にバイオマス由来と同等の組成をもつブタジエンの重合物に対する DSC 測定の結果を示す。各図において、上から順に1回目の昇温、冷却、2回目の昇温の際の流出熱量を示している。いずれの試料についても昇温曲線の-10 degree 付近に吸熱ピークが見られるが、これはエンタルピー緩和によるものと考えられる。エンタルピー緩和が観測された理由として、1,4-cis 構造の含量が 90%以上と多いことによることが考えられる。ガラス転移特有の階段状の変化が見られず、エンタルピー緩和ピークの始点より簡便に *T*g を見積もった。これよりいずれの試料についてもガラス転移点が約-40 degree C であることを確認した。







図 3.90 バイオマス由来と同等ブタジエンの重合物に対する DSC 測定結果

TGA 測定結果

図 3.91 にバイオマス由来と同等の組成を持つブタジエンの重合物に対する TGA 分析の結果を示す。いずれのサンプルとも類似の挙動をしている。370 degree 付近で TG 曲線が減少しだし、それとともに試料の酸化を示す DTA 曲線にピークが表れ始める。 TG が減少し、試料質量の減少に伴い DTA 曲線はピークアウトし、今度は DTG 曲線 にピークが表れる。520 degree 付近で DTA 曲線は0 となり、試料の酸化が終了する。





図 3.91 バイオマス由来と同等ブタジエンの重合物に対する TGA 分析の結果(上から順に PB20210716, PB20210722, PB20210729)

### (4)粘弹性測定

## 測定方法

粘弾性測定は AntonPaar 社製モジュラーコンパクトレオメータ MCR302 を用いておこなった。測定周波数は 1 Hz に固定し、温度 20 から 200 degree C まで 5 degree C/min で昇温しつつ、各温度における貯蔵弾性率 G'、損失弾性率 G"、損失正接 tan  $\delta$  を測定した。治具として平行板プレート PP25 を用い、20 degree C において空隙は 1.2 mm とした。空隙は温度とともに増大し、200 degree C では約 2 mm となった。

### 測定結果

図 3.92~3.94 にバイオマス由来と同等ブタジエンの重合物に対する G'、G''、tan  $\delta$ の温度変化を示す。G'、G''ともに PB20210729 の値が他の 2 試料の値を上回った。 PB20210729 の Mw は他の 2 試料に比べて約 20%大きく、これが G'、G''の値を押し $上げたものと考えられる。tan <math>\delta$ については、PB20210722 の値が他の 2 試料に比べて 大きくなった。これは、PB20210722 の 1,4-cis 含有率が他の 2 試料に比べて低く、立 体規則性の悪さが試料の粘性効果を増加させたことによるものと考えられる。



図 3.92 バイオマス由来と同等ブタジエンの重合物に対する貯蔵弾性率の温度変化



図 3.93 バイオマス由来と同等ブタジエンの重合物に対する損失弾性率の温度変化



図 3.94 バイオマス由来と同等ブタジエンの重合物に対する損失正接の温度変化

3.2.5.2 バイオマス由来ブタジエン重合物の評価

エリスリトールから合成したバイオマス由来のブタジエンの重合物について評価をおこなった結果について報告する。

(1) ポリマー試料

3.2.3 節において重合法について解説している、エリスリトールから合成したバイオマス由来のブタジエンの重合物(PB-Biomass)を評価した。

(2) SEC-MALS 測定

測定方法

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 3.85 および図 3.86 に示す。

溶媒にテトラヒドロフラン(THF)を用い、デガッサ(日本分光社製 SD-8000)、連続 流出ポンプ(日本分光社製 PU-4580)を経てインジェクターにより試料が注入され、昭 和電工社製カラム(Shodex KF-806L)2本を直列につないだものにより分離し、MALS

(Wyatt 社製 Dawn Heleos II)、VISC (Wyatt 社製 Viscostar)、RI (Wyatt 社製 Optilab RT)の順に各検出器により検出した。カラムはカラムオーブン(島津製作所社製 CTO-10AC)内に格納され、40 degree C に保温された。MALS 検出器は東ソー製ポリ スチレン標準試料 PS A-5000 および PS F-40 に対する測定により較正した。サンプル 注入量は 100  $\mu$ L とした。注入溶液のポリマー濃度は約 2.8×10<sup>-3</sup> g cm<sup>-3</sup> (C2)および 0.9×10<sup>-3</sup> g cm<sup>-3</sup> (C3)とし、ポアサイズ 0.45  $\mu$  m の PTFE 薄膜フィルターでろ過して 注入した。

ポリブタジエン (PB) の THF 溶液については, 波長 690 nm における dn/dc の文献 値を見つけることができなかった.他の波長については, 1,2付加の割合が8%と37% の PB について波長 633 nm において dn/dc = 0.136 および 0.130 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> の値[3.15]が, 1,2 付加の割合が 91–96% の BP について波長 546 nm において dn/dc = 0.132 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> の値[3.16]が報告されている.そこで,ここでは,それらの平均値である dn/dc = 0.133 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> の値を用いて SEC-MALS クロマトグラムの解析を行った.

測定結果

図 3.95 の上段、下段にそれぞれ C2, C3 における MALS 測定から求めた、各流出時 刻における重量平均分子量  $M_w$ および回転半径  $R_g$ 、固有粘度[ $\eta$ ]の測定結果を示す。各 図の下部に LS(90 degree)、Visc(DP)、RI 検出器(dRI)によるシグナル強度を示している が、LS のシグナルはピーク立ち上がり部に顕著なスパイクノイズを生じている。こ れは会合体もしくは架橋体が混入していたことを示唆し、これはフィルターが詰まっ たことからも予想された。





図 3.95 バイオマス由来ブタジエン重合物(PB-Biomass)に対する MALS 測定から求めた、各流出時刻における重量平均分子量  $M_w$ および回転半径  $R_g$ 、固有粘度[ $\eta$ ].下に示すピークは LS(90 degree)、Visc(DP)、RI 検出器(dRI)によるシグナル強度を示す.上段と下段はそれぞれ高分子濃度 C2 と C3 における測定値を示す。

図 3.96 及び 3.97 にそれぞれ MALS 測定から求めた、バイオマス由来ブタジエン重 合物に対する固有粘度[ $\eta$ ]および回転半径  $R_g$ の重量平均分子量  $M_w$ に対する両対数プ ロットを示す。図中、赤丸および青四角は溶液 C2 および C3 に対する測定値を、中 塗りの黒丸<sup>[3.17]</sup>および黒三角<sup>[3.18]</sup>は THF 中での直鎖ポリブタジエンに対する文献値を 示す。図中の実線はこれらの文献値に合わせて引いたものである。[ $\eta$ ]においては明確 でないが、 $R_g$ のバイオマス由来ブタジエン重合物に対するデータ点は明らかに高分子 量で実線より下にずれてきており、分岐鎖が含まれていることがわかる。

表 3.5 に SEC-MALS 測定によって求められた  $M_w$ および  $M_w/M_n$ の結果を示す。C2 に対する  $M_w$ 値が C3 よりも小さくなったが、これはフィルター目詰まりにより、高 分子量成分がトラップされたことによるものと考えられる。



図 3.96 SEC-MALS 測定から求めた、バイオマス由来ブタジエン重合物 (PB-Biomass) に対する固有粘度[η]の重量平均分子量 *M*<sub>w</sub>に対する両対数プロット.



図 3.97 SEC-MALS 測定から求めた、バイオマス由来ブタジエン重合物 (PB-Biomass) に対する回転半径 *R*gの重量平均分子量 *M*wに対する両対数プロット.

表 3.5. バイオマス由来ブタジエン重合物(PB-Biomass)に対する SEC-MALS 測定結果

試料名	溶液	$10^{-4}M_{\rm w}$ / g mol	$M_{ m w}/M_{ m n}$
PB-Biomass	C2	8.44	6.0
	C3	10.9	3.3

3.2.5.3 タイヤ材料としての物性評価

バイオマス由来と同等の組成を持つブタジエンの重合物について、タイヤ材料とし ての物性評価を行った結果について述べる。なお、ここにおける試料作製から測定に 至る過程はすべてトーヨータイヤ(株)において実施された。

試料作成方法

タイヤ材料としての物性評価においては 100g 超の試料を必要とするため、上の PB20210716, PB20210722, PB20210729 の 3 試料を混合して用いた。各試料にカーボン ブラック、酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、加硫促進剤を重量比 100:60:2:1:2: 1 で混合したのち混練りし、均一になったのちにプレス機にかけて加熱し、架橋反応 を完了後、シート状の試料をダンベル型に打ち抜き、引張試験を行った。なお、ダン ベル状試験片の作成については JIS K6299 (ゴムー試験用試料の作成方法) に従って 行った。以下、この試料を実証サンプルと呼ぶ。

測定方法

引張試験については JIS K6251(ゴムー引張特性の求め方)に従って行った。 比較のために、市販の主に直鎖からなるポリブタジエン試料 BR-1 および分岐鎖を含む 試料 BR-2 についても測定し、バイオマス由来と同等の組成を持つブタジエンの重合物についての結果と比較した。

測定結果

図 3.98 に実証サンプルに対する SS カーブを BR-1 および BR-2 に対する結果と比較 する。実証サンプルの応力の値は BR-1 と近い値を示した。表 3.6 に測定結果をまと める。いずれの項目についても実証サンプルの値は市販サンプルとそん色のない値を 示しており、実用に耐えうることが示された。



図 3.98 実証サンプルおよび BR-1 および BR-2 に対する応力ー伸長曲線(SS カーブ).

	項目	単位	市販 BR①	市販 BR②	実証 サンプル	評価結果
	Mw	× 10 <sup>5</sup>	3.5	3.2	2.4	0
分析結果	Mw/Mn		2.7	2.0	1.8	0
	Cis	%	97	98	95	0
物性評価	硬度 (@23℃)		56	58	58	0
	100%応 力	MPa	1.2	1.5	1.6	0
	300%応 力	MPa	5.4	6.5	6.3	0
	破断強度	MPa	13.7	16.7	14.0	0
	伸び	%	610	620	570	0

表 3.6 実証サンプルおよび市販サンプルに対する測定結果の比較

3.3 本章のまとめ

Nd触媒系の触媒量を低濃度あるいは高濃度にした条件にて、アルキルアルミニウ ム類をスカベンジャーとして共存させた場合、あるいは触媒毒となる水分子を共存さ せた場合のバイオマス組成ブタジエン(モデルガス)重合を検討した。この結果、触 媒量を低濃度とした場合、TIBALを共存させた際は高い1,4-cis-選択性(1,4-cis > 99%) および高分子量(Mw = 459,800)ポリマーが得られた。一方,触媒量を高濃度とした 場合、アルキルアルミニウム類非共存下でも重合が進行した。さらに、水分存在下に おいても重合が進行し、低収率であったが高い1,4-cis-選択性(1,4-cis > 99%)および 高分子量(Mw = 892,800)ポリマーが得られた。Nd触媒系とトリイソブチルアルミニ ウムをスカベンジャーとして用い、さらにモノマーを導入する際に脱水/脱酸素カラ ムを用いることで1Lのオートクレーブにより1,3-ブタジエン、1-ブテン、*cis*-2-ブテン、 ならびにtrans-2-ブテンによって構成されるブタジエンモデルガス重合を検討した。 この結果、高1,4-cis-選択性および高分子量(Mw = 350,000以上)ポリブタジエンを150 g程度合成し、目標とするバイオマス由来ポリブタジエンを合成できたことを各種機 器分析により明らかにした。バイオマスの一つであるエリスリトールから合成したエ リスリトール由来ブタジエンの1,4-cis-選択的重合を検討した。この結果、収率75% で、分子量(Mw) 220,000 g/mol、Mw/Ma = 8.48、1,4-cis-構造が約98%のポリブタジエ ン合成が可能なことを実証し、目標値が達成できたことを各種機器分析により明らか にした。

バイオマス由来のものと同組成を持つブタジエンの重合物(PB20210716, PB20210722, PB20210729)について、SEC、熱測定、粘弾性測定をおこなった。3種 の重合物について SEC-MALS-RI 測定をおこなった。いずれの試料も分子量が数万 から数百万の成分を含み、市販の試料とそん色ないと判断された。また、*R*gの*M*wに 対する両対数プロットから少量であるが分岐成分を含むことが確認された。エリスリ トールから合成したバイオマス由来のブタジエンの重合物についても同様の評価を おこない、バイオマス由来組成を持つブタジエンの重合物と同等の成分からなること を確認した。

バイオマス由来と同等の組成を持つブタジエンの重合物 (PB20210716, PB20210722, PB20210729) を混合し、添加物を加えたのちに混練り、シート化し、ダンベル状に打ち抜いたサンプルを作成した。同サンプルについて引張試験をおこない、タイヤに用いられる市販試料と同等の物性を有することを確認した。

122

参考文献

[3.1] Y. Nakagawa, T. Kasumi, J. Ogihara, M. Tamura, T. Arai, K. Tominaga, "Erythritol: Another C4 platform chemical in biomass refinery" ACS Omega, 5 (2020) 2520.

[3.2] ハイケ・クロッペンブルク,トーマス・グロース,"バイモーダルな NdBR"特許 第 6211640 号(2017)〈アランセオ・ドイチュランド・ゲーエムベーハー〉.

[3.3] R. P. Quirk, A. M. Kells, K. Yunlu, J. -P. Cuif, "Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid" Polymer, 41 (2000) 5903.

[3.4] G. Kwag, "A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst" Macromolecules, 35 (2002) 4875.

[3.5] L. Friebe, O. Nuyken, H. Windisch, W. Obrecht, "Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism" Macromol. Chem. Phys., 203 (2002) 1055.

[3.6] L. Friebe, J. M. Müller, O. Nuyken, W. Obrecht, "Comparison of The Solvents n-Hexane, tert-Butyl Benzene and Toluene in The Polymerization of 1,3-Butadiene with Ziegler Catalyst System Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride" J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., 43 (2006) 841.

[3.7] D. H. Lamparelli, M. Winnacker, C. Capacchione, "Stereoregular polymerization of acyclic terpenes" ChemPlusChem, 87 (2022) e202100366 (1 of 12).

[3.8] G. Ricci, G. Pampaloni, Sommazzi, F. Masi, "Dienes polymerization: Where we are and what lies ahead" Macromolecules, 54 (2021) 5879.

[3.9] G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, A. Sommazzi, F. Masi, "Synthesis, structure and butadiene polymerization behaviorof  $CoCl_2(PR_xPh_{3-x})_2$  (R = methyl, ethyl, propyl, allyl, isopropyl, cyclohexyl; x= 1, 2). Influence of the phosphorousligand on polymerization stereoselectivity" J. Organomet. Chem., 690 (2005) 1845.

[3.10] S. Tobisch, "Theoretical investigation of the mechanism of cis-trans regulation for the allylnickel(II)-catalyzed 1,4-polymerization of butadiene" Acc. Chem. Res., 35 (2002) 96.

[3.11] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, "Coordinative chain transfer polymerization" Chem. Rev., 113 (2006) 3836.

[3.12] 佐口隆成「タイヤの環境対応技術」,建設の施工企画,744,日本建設機械化協会,(2002).

[3.13] 株式会社ブリジストン編「自動車用タイヤの基礎と実際」,山海堂,(2006).

[3.14] S. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2011).

[3.15] C. J. Stacy, G. Kraus, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 17, 2007-2012 (1979).

[3.16] R. J. Angelo, R. M. Ikeda, M. L. Wallach, Polymer, 6, 141-156 (1965).

[3.17] R.H. Colby et al., *Macromolecules*, **20**, 2226 (1987).

[3.18] C. Jackson et al., J. App. Polym. Sci., 61, 865 (1996).

#### 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、石鹸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・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 ラッカーの稼動が予定されている。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		1,185
エチレン		168
プロピレン		142
ブタジエン	92.2	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so No.90 May 2016.

4.3 原料廃グリセロール市況について

2019 年度の報告において、12th ICIS Word Oleochemicals Conference, 28 October 2019, Hilton Barcelona, Spain で発表された BDF の世界地図を紹介した(図 4.1)。BDF の生産は拡大を続けており、インド・東南アジア、南米での拡大が著しい。2019 年度においてはこの他にも、国際学会での情報収集、BDF メーカーとの面談、サンプル評価を行い、その結果グリセロールの入手先としては、距離的にも近いインドネシアをはじめとする東南アジアを第一候補にしている。

その他の地域としては、南米の動きに注目している。中でも伸び率の高いアルゼン チン産の BDF は、ここに来て(2018 年)アメリカへの輸出が止まり、世界最安値と なっており、安値のアルゼンチン産グリセロールが、日本のグリセロール市況に影響 を及ぼす可能性がある。グリセロールの輸入数量と輸入金額から、日本のグリセロー ル市況を推定した(表 4.2)。



図 4.2 世界のバイオディーゼル地図 (出典:12th ICIS World Oleochemicals Conference)

### 4.4 原料グリセロール今年度調査結果

世界のグリセロール供給ソースは今や大半がバイオディーゼル (BDF) となってい る。バイオディーゼルを生産する際 に、原料油脂の約1割が グリセロールとして 副生されるからであり、オレオケミカルでの直接生産よりも車の燃料と使用されるバ イオディーゼルからの副生数量が圧倒的に多い。しかしながら 2020 年から続く新型 コロナウィルス が 2019 年末に見つかり、感染を防ぐため世界中でロックダウンが行 われ、車での移動が激減しました。これが車の化石燃料だけでなく バイオディーゼ ル市場にも 大きな 影響を及ぼしている。先に述べたように今やグリセロールはバイ オディーゼル生産の際の副産物であり、バイオディーゼルや再生可能ディーゼルな どの 世界市場及び供給ソースは政治がらみも含めて非常に流動的となり予測が難し くなっている。さらにグリセロール市場に大きな 影響を与えている事象はフィンラ ンドから端を発した植物硬油 HVO(後述)である。これはバイオディーゼルの代替 としても 車の燃料に使われるが、副生物であるグリセロールを生成せず、かつ原料 にパーム油や菜種油を使用しなくてもよく廃食油や非可食牛脂などを使用し 数百万 トン単位のプラントで生産が 行われ始めている。この影響はしばらく続くと見込ま れている。

4.5 次世代バイオディーゼル開発の動き

第2世代のバイオディーゼル(BDF)として、油脂を水素化分解した水素化植物油 (Hydrotreated Vegetable Oil、以下 HVO)が注目されている。HVO は植物油や廃食用 油を原料として製造することができる。HVO の製造にあたっては、植物油に石油精 製で使われる水素化処理を施す。植物油を水素化することにより、燃料油として酸化 に対して安定になるなど物性が改良する。その結果、HVO は従来の脂肪酸メチルエ ステル(FAME)よりも低温での性能が優れ、軽油よりもセタン価(燃料の着火性を 示す指標で、セタン価が高いほど着火しやすく、ディーゼルエンジンのノッキングが 起こらない)が高いという特徴を持っている。また硫黄分をほとんど含まない点も FAME と同様の優れた特徴となっている。

HVO はフィンランドの Neste などがすでに実用化。EU における生産量は年々増加しており、2014 年では、オランダ(101.3 万 kL)、イタリア(46.2 万 kL)、フィンランド(43.0 万 kL)、スペイン(37.7 万 kL)となっている(表 6.1)。

表 4.2	EU における HVO の生産量推移	(2015年は速報値、	2016~2017年は予測値)

Table 9.	EU	нуо	Prod	luctio	n (Mi	llion I	Liters	)
Calendar Year	2010	2011	2012	2013	2014	2015 <sup>e</sup>	2016 <sup>f</sup>	2017 <sup>f</sup>
Netherlands	0	0	410	872	1,013	1,013	1,218	1,218
Italy	0	0	0	0	462	462	462	577
Finland	430	430	430	430	430	545	545	545
Spain	0	28	73	197	377	262	260	160
France	0	0	0	0	0	0	0	192
Portugal	0	0	0	0	0	0	0	31
Total	430	467	933	1.531	2,388	2.356	2,558	2.865

e = estimate / f = forecast EU FAS Posts. Source: FAS EU Posts based on information in MT and converted to liters (conversion rate of 1 MT = 1,282 ltrs).

## 4.6 各国のグリセロール生産の動き

2021年の世界経済は減速したままタグフレーションを引き起こし、 中国とアメリカ 合衆国は政治がらみで国際的な枠組に背を向けて貿易戦争を続けている。 ヨーロッ パのいくつかの国では、インドネシアのパーム油由来のバイオディーゼルの輸入を 禁止することが始まり、バイオディーゼル市場の衝突を引き起こしグローバルな経済 の脆さを露呈している 。 この難しい状況で世界各国の市場分析報告書を吟味した。

4.6.1 全体展望

グリセロールの価格は 2021 年 になってから上昇している。例年は世界最大のグリ セロール需要国である中国の正月の需要が終わると、市場は緩み値下がりするのが通

出典:米国農務省「EU Biofuels Annual 2016」

常であったが、2021年は値下がりせず、供給が不安定なバランスから当初価格がどちらの方向に傾くのかわからなかったが、コロナウイルス感染拡大防止のためのロックダウンが世界中に広がり、バイオディーゼルやオレオケミカルの原料となるパームやし、大豆、菜種などの栽培収穫量が大幅に減少したことから、東南アジア、南米での植物油の生産量も減少したとのニュースが世界を駆け巡り、その結果パーム油、大豆油などの価格が大幅に高騰した。このニュースに慌てたバイヤー達は、植物油やグリセロールなどを少しでも安い価格で契約しようとし、これがさらに価格上昇を誘発した。このことによりグリセロール価格を上回るような植物油価格も出てきており、結果としてグリロールは値上げとなっている。東南アジアのグリセロール在庫は空になり、ヨーロッパのグリセロール市場も価格の上昇が見られた。

オレオケミカルおよびバイオディーゼルの生産者は、それまで多量にあった過剰グ リセロールが枯渇するとは信じておらず、混乱に拍車をかけている。買い手は落ち着 いたスポット需要が価格を下げると確信していたが、売り手は原料油や粗グリセロー ルのコストが高いため、精製グリセロール価格を改善する必要があると断言している 状況であった。2021年初夏には東南アジアでこの一年近く高騰を続けてきたパーム油 やココナツ油の上昇がストップするする動きがみられたが、マレーシアでのコロナ感 染によるロックダウンによるグリセロール生産縮小、インドネシアやブラジルでのバ イオディーゼル燃料の混合率の削減による生産縮小が重なり、結果として副生グリセ ロールの減少し、2021年が終わった段階でもグリセロール供給量が少ない状況にある。

#### 4.6.2 今後のグリセロール市場見通し予想

ヨーロッパと北米の精製グリセロール価格は、歴史的にみても高いレベルにある。 スポット精製グリセロール価格は、過去3ヶ月でUSD200~500 /トン上昇している。 長期的な需要では、 今後運転を計画している Mono Plopylene Glycol (MPG) およ びエピクロロヒドリン (ECH) を生産するための精製グリセロールを使用する複数の 新しいプロジェクトが始まろうとしており、グリセロール市場の供給構造の大幅な変 化が起こる可能性がある。植物油の世界的な供給は前年比で増加し続けており、バイ オディーゼル産業やオレオケミカル産業に関しては、多くの面で不確実性は依然とし て大きいままで、上昇率の傾向が優勢と思われる。さらに中国からの需要が更新され、 高い国際貨物コストが続くことにより 2022 年の後半にはさらに市況のリバウンドが 予想される。

長期間の輸入価格推移を表 4.3 に示す。2018 年以降、グリセロールおよび粗グリセロールの価格は短期的に低下傾向にある。2007 年からの 14 年間の長期的推移を見ると、2008 年と 2018 年の高騰を除けば、グリセロールはおおよそ 76~96 円 /kg、粗グリセロールは 27 円~44 円、グリセロール価格 / 粗グリセロール価格は比率 2.2~3.1 で推移している。2021 年度は市況の混乱のため価格を示していない。

今後とも、このような市況変動の要因を継続的に監視する予定である。

表 4.3 日本のグリセロールの輸入価格推移

	20	20	20	20	201	20	20	20	20	20	20	20	20	202
	07	08	09	10	1	12	13	14	15	16	17	18	19	0
グリセ	95	153	85	76	78	77	95	10	96	86	95	11	93	83
ロール								1				3		
価格														
A <sup>1)</sup>														
粗グリ	39	78	28	27	31	34	44	43	40	28	42	59	35	36
セロー	46	92	33	33	37	40	51	51	48	33	49	70	41	43
ル	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)	2)
価格														
<b>B</b> <sup>1)</sup>														
価格比	2.4		2.8	2.8	2.5	2.3	2.2	2.4	2.4	3,1	2.3	—	2.3	2.3
A / B														

価格(円 / kg) =金額(年間) / 数量(年間)

1) 輸入統計品目番号: グリセロール 2905.45-000; 粗グリセロール 1520.00-000.
 2) 純度 85 wt%と仮定し、ネット数量当たりの価格に換算した。

4.7 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 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。 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 GHG 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 GHG 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GHG排出量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LCAの算定結果を報告する。

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(Life Cycle Assessment)が知られている。

LCA とは、ある製品・サービスのライフサイクル全体の工程(資源採取-原料生産 -製品生産-流通・消費-廃棄・リサイクル)における環境負荷を定量的に評価する 手法である。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[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 を実施する必要性がある。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 トーライフサイクルアセスメントー原則及び枠組み) [2]および JIS Q 14044:2010 (環境 マネジメントーライフサイクルアセスメントーの進捗をともに、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。

(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。

- 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

ー次データは、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 [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]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約4000 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(粒度)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。

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 で引用した文献等 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 を基にした温室効果ガス (GHG: GreenHouse Gas) で評価を行うこととした。

物質	Global Warming Potential (GWP)特性化係数
	(IPCC 2013 GWP 100a) (kg-CO $_2$ eq./kg)
$\mathrm{CO}_2$	1
$\mathrm{CH}_4$	28
$N_2O$	265
HFC-134a	1,300
PFC-14	6,630
SF6	23,500

#### 表 5.1 温室効果ガスおよび特性化係数 [6]

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つ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 目的と調査条件の設定

5.3.1.1 目的

本LCAはC4化成品について、従来の石化由来から本事業で開発するバイオマス(植物)由来に変更した場合の温室効果ガス(GHG:GreenHouse Gas)排出量の削減効果 を定量的に求め、さらに、CO2排出量に関してはエネルギー起源と非エネルギー起源 に分けて分析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、および、1,4-ブタンジオール、それぞれ 1 kg とする。

### 5.3.1.3 システム境界

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、BDFの原料となるパーム等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 5.1 に示す。



図 5.1 本事業のシステム境界

5.3.2 調査概要

C4 化成品原料となるバイオ由来のモノマー(ブタジエン、1,4-ブタンジオール)について、数種のシナリオで LCA を行い、GHG 排出量を定量化し、ホットスポットを抽出するととともに、石化由来のモノマーと比較した。

表 5.2 に示す 3 種類のシナリオを設定し、植物栽培からモノマー製造までのプロセスについて、プロセスごとに GHG 排出量を算定し、GHG 排出量との関係を調査した。 また、1,4-ブタンジオールに関しても同様のシナリオで GHG 排出量との関係を調査した。 た(表 5.3)。

表 5.2 GHG 排出量調査のための各種シナリオ(ブタジエン)

> <b>t</b> IJt	匠約	精製	輸送	精製	エリスリ製造	ブタジエン製造	
No.	原科	(マレーシア)	(マレ-ジア→日本)	(日本)	(日本)	(日本)	
1	廃棄物	無し	廃グリ	廃グリ→精製グリ	业主 朱川 ∕ * 11	т!!7!!	
2	廃グリ	廃ゲリ	実制が川	毎1	相衆/ リ →T  7	⊥リ∧リ <i>→</i> ブ <i>ね</i> ジェン	
3	有価廃グリ	→精製グリ	作衣/ )	無し	~ <b>_</b> '\ <b>\</b> '	/ // 1/	

表 5.3 GHG 排出量調査のための各種シナリオ(1,4-ブタンジオール)

シナリオ	臣約	精製	輸送	精製	エリスリ製造	1,4-7 \$>>> t-1
No.	<b>小小</b>	(マレーシア)	(マレ-シア→日本)	(日本)	(日本)	製造(日本)
4	廃棄物	無し	廃グリ	廃グリ→精製グリ	业主 朱川 ん゜ 川	т!!7!! 、
5	廃グリ	廃ゲリ	実制が目	毎1	相衆/ リ →ェ  フ	⊥リ∧リ→ 1 / ブ <i>b</i> ンジ+_ル
6	有価廃グリ	→精製グリ	相表プリ	無し	×1989	1,4-/ ,// 1/-//

[調査の着目ポイント]

- (1) 廃グリセロールが有価か廃棄物かの違いによる GHG 排出量の違い(No.2 と No.3)
- (2) 海外からの輸送物質が廃グリセロールか、または、海外で廃グリセロールから 精製した精製グリセロールかの違いによる GHG 排出量の違い(No.1 と No.2) (輸送物質が精製前グリセロールと精製後グリセロールかの違い)
- (3) バイオ由来モノマーと石化由来モノマーとの比較

ブタジエンと 1,4-ブタンジオールそれぞれについて、本事業のバイオ由来モノ マーと従来の石化由来モノマーの GHG 排出量の違い

5.3.3 各シナリオの設定とブタジエンの製造工程

5.3.2 に記載した調査項目を評価するため、下記の GHG 排出量を算定した。ブタジ エンの製造工程は主に下記 3 つの製造工程に分けられる。

- (1) 精製グリセロールの製造(廃グリセロールを精製し、精製グリセロールを製造)
- (2) エリスリトールの製造(精製グリセロールからエリスリトールを製造)
- (3) ブタジエンの製造(エリスリトールからブタジエンを製造)
- 5.3.4 GHG 排出量の算定

最初に、原料となるグリセロールに関し、有価か廃棄物かの違いによる GHG 排出 量を算定した。

次に、最終生産物としてのブタジエン1kgを製造する時の GHG 排出量を以下のプロセスで算定した。

・中間物としてのエリスリトールからブタジエンを1kg 製造する最終工程の GHG 排 出量 ・次に、精製グリセロールからエリスリトールを製造する工程の GHG 排出量

・最後に、廃グリセロールを精製し、精製グリセロールを製造する工程の GHG 排出 量

上記のように実際の製造プロセスとは逆方向で算定を進めた。つまり、ブタジエン lkg 製造するために必要な中間物の量はいくらで、それに用いる原料の必要量はいく らかを求めながら、GHG 排出量を算定した。

5.3.4.1 廃グリセロールが有価の場合の GHG 排出量の算定

まず、5.3.2 の(1)に関し、本事業で用いるグルセロールに関し、有価の場合の GHG 排出量の算定を行った。グリセロールは通常 BDF 製造時に副産物として得られ、廃 棄物として扱われている。しかし、先に述べたように、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、グリセロールの原料としての植物栽培も含め、GHG 排出量算定を検討 した。

当初、文献等による植物栽培から BDF 製造までのプロセスを検討したが、原料の 植物種、植物栽培地域等により、数値変動が大きく、正確な数値が困難であることが 確認できたので、まずは、1次評価として全体の LCA 結果に対する有価グリセロール の影響度を概観する目的で概算値を算定した。

有価グリセロールは BDF の副産物として得られるため、有価グリセロールの GHG 排出量は、BDF 製造における GHG 排出量の一部と考え、BDF とグリセロールの製造 割合と価格比から按分し算定した。まず、BDF 製造の GHG 排出量に関し既存文献[7] から、パーム栽培による土地改変(熱帯雨林の焼き払い)を考慮した GHG 排出量(102.8 g-CO2e/MJ) を用い、BDF 燃焼時の単位発熱量(39.8 MJ/kg) から 4.09 kg-CO2e/kg に 変換した。

次に、BDFの副産物として生成されるグリセロールについて、

・製造重量比:8:2 であり、

・重量単価比は市場がないため不明であるが、100:1と想定した。

上記条件で、BDF とグリセロールについて、GHG 排出量を按分すると BDF1 kg あたり製造時のグリセロール 0.25 kg (1 kg×2/8) あたりの GHG 排出量は、

 $4.09 \text{ kg-CO2e} \times 2/8 \times 1/100 = 0.0102 \text{ kgCO2e}$ 

グリセロール1kg あたりに換算すると

0.0102 kg-CO2e÷0.25 kg=0.0408 kg-CO2e/kg

従って、グリセロールを有価と想定した場合の GHG 排出量は 0.0408 kg-CO2e/kg と 想定することができる。

5.3.4.2 ブタジエン1kg 製造における GHG 排出量の算定

5.3.4.2.1 エリスリトールからブタジエンの製造における GHG 排出量の算定

下記の実験における製造条件を基にブタジエン 1kg 製造における GHG 排出量を算 定した。

(1)INPUT

①物質

・エリスリトール : 0.25 g ・触媒(ReOx-Ag/CeO2) :1.5 g(交換周期:1 回/年) ・水素 : 0.0082 g ②電力量 : 0.0339 Wh (2)OUTPUT ・ブタジエン(収率:95.7%):0.106g (3)算定条件 ・製造時間:4h/回 ・触媒寿命:1回交換/年(ブタジェン1年間製造で1回交換) ・年間ブタジエン製造量:232g(0.106×24/4×365) ・触媒使用量:1.5/232=0.00647 g/g=6.47 g/kg (4)算定結果 ①触媒(ReOx/CeO2)の GHG 排出原単位 Re: Re 原単位が IDEA に無いため、金(Cu スライム処理)の原単位を適用 CeO2:酸化ランタンの IDEA 原単位を適用 ・触媒原単位:0.01×{金(Cuスライム処理)のIDEAv2.3 GHG 排出原単位}+0.99× (酸化ランタン IDEAv2.3 GHG 排出原単位) ⇒0.0143 kg-CO2e/g ・ブタジエン1kg 製造に必要な触媒(6.47 g/kg)のGHG 排出量: 6.47×0.0143⇒0.0925 kg-CO2e/kg ②触媒のカルシネーションによる GHG 排出量 触媒は1年間で2190回{(24/4)/日×365日)}使用可能と想定しているが、高い 触媒活性を維持するため、2回に1回は下記条件でカルシネーションを行うことを想 定し、ブタジエン1kg 製造に必要なエネルギー量からカルシネーションによる GHG 排出量を算定した。

- ・触媒重量 : 1.5 g
- ・触媒の比熱 : 0.93 {プロセスシミュレータ(Aspen)による算定}
- ・ 煆焼温度 : 300 ℃

カルシネーションによる GHG 排出量: 1.28 kg-CO2e/kg

- 1.5 g×0.93 (比熱: Aspen 結果) ×280 (300 ℃—20 ℃)
- =391cal
- ⇒391×4.184
- =1634 J
- ⇒1634 J/3600
- =0.454 Wh=0.000454 kWh

2190回の2回に1回のカルシネーション

 $0.000454 \times 1095 = 0.497$  kWh

ブタジエン1kg 製造だと、0.497/0.232=4.28 kWh/kg⇒1.28 kg-CO2/kg ③水素利用による GHG 排出量

・水素は下記反応式より、エリスリトール1モルに対し2モル必要

 $(C4H10O4 + 2H2 \rightarrow C4H6 + 4H2O)$ 

- ・水素必要量(エリスリトールを 0.25g 使用): 2×0.25/122×2=0.0082 g
- ・水素による GHG 排出量(kg-CO2e/kg):

0.0082×1000/0.106×水素の IDEAv2.3 GHG 排出原単位

=0.14 kg-CO2e/kg

④電力量

ブタジエン 0.106 g 製造に必要な電力量は 0.0339 Wh であることより、ブタジエン 1 kg 製造に必要な電力量による GHG 排出量は 0.191 (=0.0339E-03×電力の IDEAv2.3 GHG 排出原単位/0.106E-03) kg-CO2e/kg と算定した。

⑤エリスリトールの必要重量

ブタジエン製造は下記条件で行っている。そこで、ブタジエンの原料となるエリス リトールに関し、ブタジエン1kg製造に必要なエリスリトールの重量を下記のように 求めた。

・エリスリトール : 0.25 g

・ブタジエン : 0.106g [収率(化学量論): 0.957]

・エリスリトールの必要重量(kg/kg): (0.25/0.106) ×1000/1000=2.36 kg/kg

5.3.4.2.2 エリスリトールの製造(精製グリセロールからエリスリトールを製造)に おける GHG 排出量の算定

この工程では、本事業における実験室規模のプロセスデータを収集し算定した。 5.3.4.2.1 より、ブタジエン 1 kg 製造に必要なエリスリトールは 2.36 kg 必要であるこ とがわかったので、エリスリトール 2.36 kg の製造に要する GHG 排出量を下記の製造 条件をもとに算定した。

## (1)INPUT

①物質

・グリセロール	: 216.3 g
・グルコース	: 1.2 g
・酵母エキス	: 10.3 g
・アデカノール	: 0.00001 g
②電力量	

- ・加温 : 0.978 Wh
- ・攪拌 : 127 Wh

## (2)OUTPUT

・エリスリトール : 132.2 g

(3)算定条件

- ・製造時間:192h
- ・酵母エキス価格:0.2 円/g(量産した場合の想定値)
- (4)算定結果
- ①-1 グルコース
- エリスリトール 2.36kg 製造に必要なグルコース重量とグルコースの GHG 排出量:
- ・重量:{2.36/(132.2/1000)} ×1.2/1000=0.0214 kg
- ・グルコース原単位: IDEAv2.3 より
- •GHG:0.0214×(IDEAv2.3 GHG 排出原单位) =0.0318 kg-CO2e

①-2 酵母エキス

酵母エキスも5.3.4.2.1記載の触媒と同様にライフサイクルインベントリ用のデータ

は得られなかったので、「その他の発酵製品」に対応させ算定した。市販品であり価格は量産時を措定し、0.2円/gとした。

・その他の発酵製品原単位: IDEAv2.3 より

・ {2.36/ (132.2/1000) } ×10.3×0.2× (IDEAv2.3 GHG 排出原単位) = 0.326 kg-CO2e ①-3 アデカノール

エリスリトール 2.36 kg 製造に必要なアデカノール重量とアデカノールの GHG 排出量:

・重量:{2.36/(132.2/1000)} ×0.00001/1000=1.78E-07 kg

アデカノールはグリコール主成分のゲル化剤なので、プロピレングリコール
 (IDEAv2.3)に対応、プロピレングリコール原単位: IDEAv2.3 より

•GHG:1.78E-07×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位)=1.06E-06 kg-CO2e ②電力量:

エリスリトール 2.36 kg 製造に必要な電力量は以下の通り

·加温電力量:

{2.36/(132.2/1000)} ×0.978/1000×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) =

0.0107 kg-CO2e

・攪拌電力量:

{2.36/(132.2/1000)} ×0127/1000×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) =

1.35 kg-CO2e

③精製グリセロールの必要重量

エリスリトール製造は下記条件で行っている。そこで、ブタジエンの原料であるエ リスリトールの原料となるグリセロールに関し、ブタジエン1kg製造に必要なエリス リトールは 2.36kg であることがわかったので、エリスリトール 2.36kg を製造するた めに必要となる精製グリセロールの重量を以下のように求めた。

・精製グリセロール : 216.3 g

・エリスリトール : 132.2 g

・精製グリセロールの必要重量(kg/kg): {2.36/(132.2/1000)} ×216.3/1000=3.86 kg ・精製グリセロールのグリセロール濃度を 99%と想定した場合、精製グリセロールの 必要量: 3.86/0.99=3.90 kg

5.3.4.2.3 精製グリセロールの製造(廃グリセロールを精製し、精製グリセロールを 製造)における GHG 排出量の算定

本工程においても、5.3.4.2.2 と同様に本事業における実験室規模のプロセスデータ を収集し算定した。5.3.4.2.1 より、ブタジエン1kg製造に必要なエリスリトールは2.36 kg 必要であり、また、5.3.4.2.2 より、エリスリトール2.36 kg製造に必要な精製グリ セロールは3.90 kg 必要であることがわかったので、精製グリセロール3.90 kg の製造 に要する GHG 排出量を下記の製造条件をもとに算定した。

廃棄グリセロールを精製し、精製グリセロール(グルセロール濃度:99%)3.90 kg の製造に要する GHG 排出量を下記の製造条件をもとに算定した。

# (1)INPUT

## ①物質

・廃グリセロール : 1000 g

・98%硫酸	: 815 g
②電力量	
・ポンプ	: 0.16 kWh
<ul> <li>攪拌</li> </ul>	: 0.0726 kWh
(2)OUTPUT	
・精製グリセロール	: 505 g
(3)算定条件	
• 製造時間	: 8 h

- (4)算定結果
- ①98%硫酸
  - 精製グリセロール 3.90 kg 製造に必要な 98% 硫酸の重量と 98% 硫酸の GHG 排出量:
- ・重量:3.90/0.505×0.815=6.29 kg
- ・98%硫酸原単位: IDEAv2.3 より
- •GHG: 6.29×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位)=0.144 kg-CO2e
- ②電力量
  - 精製グリセロール 3.90 kg 製造に必要な
  - ・ポンプ電力量: 3.90/0.505×0.16×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) = 0.737 kg-CO2e
  - ・攪拌電力量: 3.90/0.505×0.0726×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) = 0.336 kg-CO2e
- ③廃グリセロールの必要重量

精製グリセロール 3.90 kg を製造するために、原料として必要となる廃グリセロールの重量を求めた。ここで、廃グリセロールのグリセロール濃度を 50%、廃グリセロールのグリセロールを 99%と想定した。

- ・廃グリセロールの必要重量(kg/kg): 3.9×0.99/0.5=7.72 kg/kg
- 5.3.4.2.4 輸送工程における GHG 排出量の算定

マレーシアから日本へのグリセロールの輸送において、精製前(廃グリセロール) と精製後(精製グリセロール)の状態で輸送した場合の GHG 排出量の違いを調査した。

(シナリオ No.1、No.2 の輸送部分の算定)

輸送物質(1 kg ブタジエン製造に必要な量) グリセロール濃度

- シナリオ No.1:精製前グリセロール (輸送量:7.72 kg) 50wt%
- シナリオ No.2:精製後グリセロール (輸送量:3.90 kg) 99wt%
- ・輸送距離(マレーシア-東京):6163 km
- ・石油製品タンカー輸送サービスの IDEAv2.3 GHG 排出原単位を適用
- 輸送の GHG 排出量算定結果は以下の通り
- ・精製前グリセロール輸送(シナリオ No.1): 0.459 kg-CO2e
- =7.72E-03×6163×「石油製品タンカー輸送サービスの IDEAv2.3 GHG 排出原単位」
- ・精製後グリセロール輸送(シナリオ No.2): 0.232 kg-CO2e
   =3.90E-03×6163×「石油製品タンカー輸送サービスの IDEAv2.3 GHG 排出原単位」

5.3.4.3 1,4-ブタンジオール1kg 製造における GHG 排出量の算定

1,4-ブタンジオールもブタジエンと同様に、グリセロール原料のエリスリトールから製造することができ、ブタジエン製造との相違点は、エリスリトールから1,4-ブタンジオールの製造工程における触媒必要量の違いであるが、ブタジエンと同様にすべての製造工程での GHG 排出量算定結果を記載する。

5.3.4.3.1 エリスリトールから 1,4-ブタンジオールの製造における GHG 排出量の算定 以下の製造条件を基に GHG 排出量を算定した。

(1)INPUT

①物質

- ・エリスリトール : 0.587 g
- •触媒(ReOx/CeO2 + ReOx/C) : 0.3 g (1 年間使用)

②電力量 : 0.0794 Wh

(2)OUTPUT

・1,4-ブタンジオール [収率(化学量論):83%]:0.360g

(3)算定条件

- ・製造時間:24 h/回
- ・触媒寿命:1回交換/年(1,4-ブタンジオール1年間製造で1回交換)
- ・年間 1,4-ブタンジオール製造量:131g(0.360×365)
- ・触媒使用量:0.3/131=0.00229 g/g

・1,4-ブタンジオール1回の製造(0.106g)に必要な触媒量:0.00229×0.360→0.824 mg
 (4)算定結果

①触媒(ReOx/CeO2)の CO2 原単位

- ・Re: Re 原単位が IDEA に無いため、金(Cu スライム処理)の原単位を適用
- ・CeO2:酸化ランタンの IDEA 原単位を適用
- ・触媒原単位:0.01× {金(Cuスライム処理)の IDEAv2.3 GHG 排出原単位}+0.99× (酸化ランタン IDEAv2.3 GHG 排出原単位) ⇒0.0143 kg-CO2e/g
- ・1,4-ブタンジオール1kg 製造に必要な触媒(2.29 g/kg)の GHG 排出量:

2.29×0.0143⇒0.0327 kg-CO2e/kg

②触媒のカルシネーションによる GHG 排出量

触媒は1年間で365回 { (24/24) /日×365日) } 使用可能と想定しているが、高い 触媒活性を維持するため、2回に1回は下記条件でカルシネーションを行うことを想 定し、1,4-ブタンジオール 1kg 製造に必要なエネルギー量からカルシネーションによ る GHG 排出量を算定した。

- ・触媒重量 : 0.3 g
- ・触媒の比熱 : 0.93 {プロセスシミュレータ (Aspen) による算定}
- ・煆焼温度 : 200 ℃

カルシネーションによる GHG 排出量: 0.0162 kg-CO2e/kg

- 0.3 g×0.93 (比熱: Aspen 結果) ×280 (300 ℃—20 ℃)
- =78.1 cal
- $\Rightarrow$ 78.1×4.184
- = 327 J

⇒327 J/3600

= 0.0908 Wh = 0.0000908 kWh

365回の2回に1回のカルシネーション

 $0.0000908 \times 182.5 = 0.0166$  kWh

1,4-ブタンジオール 1kg 製造だと、(0.0166/0.131) kWh/kg⇒0.0753 kg-CO2/kg ③水素利用による GHG 排出量

- ・水素は下記反応式より、エリスリトール1モルに対し2モル必要 (C4H10O4+2H2→C4H10O2+2H2O)
- ・水素必要量(エリスリトールを0.59g使用):2×0.59/122×2=0.0193g
- ・水素による GHG 排出量(kg-CO2e/kg):

0.0193×1000/0.306×(水素の IDEAv2.3 GHG 排出原単位)

=0.0965 kg-CO2e/kg

④電力量

1,4-ブタンジオール 0.360 g を製造するために必要な電力量は 0.0794 Wh であり、 IDEAv2.3 の電力 GHG 原単位を用いると、

・1,4-ブタンジオール1kg製造に必要な電力量とGHG排出量は下記の通りである。

・電力量:0.0794×1000/0.36=221 Wh/kg

・GHG 排出量:0.221×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位)=0.131 kg-CO2e/kg ⑤エリスリトールの必要重量

1,4-ブタンジオールの製造は下記条件で行っている。そこで、1,4-ブタンジオールの 原料となるエリスリトールに関し、1,4-ブタンジオール 1kg 製造に必要なエリスリト ールの重量を以下のように求めた。

・エリスリトール : 0.587 g

・1,4-ブタンジオール : 0.360g [収率(化学量論): 0.83]

・エリスリトールの必要重量(kg/kg): (0.587/0.360) ×1000/1000=1.63 kg/kg

(ブタジエン1kgでは、2.36kgのエリスリトールが必要であったため、1,4-ブタンジ オールはブタジエンに比べ、原料を30%ほど少なくできる)

5.3.4.3.2 エリスリトールの製造(精製グリセロールからエリスリトールを製造)に おける GHG 排出量の算定

この工程では、本事業における実験室規模のプロセスデータを収集し算定した。 5.3.4.3.1 より、1,4-ブタンジオール 1 kg 製造に必要なエリスリトールは 1.63 kg 必要で あることがわかったので、エリスリトール 1.63 kg の製造に要する GHG 排出量を下記 の製造条件をもとに算定した。

# (1)INPUT

①物質

・グリセロール	: 216.3 g
・グルコース	: 1.2 g
・酵母エキス	: 10.3 g
・アデカノール	: 0.00001 g
②電力量	
・加温	: 0.978 Wh

143

• 攪拌	: 127 Wh
(2)OUTPUT	
・エリスリトール	: 132.2 g

(3)算定条件

- ・製造時間:192h
- ・酵母エキス価格:0.2 円/g (量産した場合の想定値)

(4)算定結果

- ①-1 グルコース
- エリスリトール 1.63kg 製造に必要なグルコース重量とグルコースの GHG 排出量:
- ・重量:{1.63/(132.2/1000)} ×1.2/1000=0.0148 kg
- ・グルコース原単位: IDEAv2.3 より
- •GHG:0.0148×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) =0.022 kg-CO2e
- ①-2 酵母エキス

酵母エキスも5.3.4.3.1 記載の触媒と同様にライフサイクルインベントリ用のデータ は得られなかったので、「その他の発酵製品」に対応させ算定した。市販品であり価 格は0.2 円/g とした。

・その他の発酵製品原単位: IDEAv2.3 より

・ {1.63/ (132.2/1000) } ×10.3×0.2× (IDEAv2.3 GHG 排出原単位) = 0.225 kg-CO2e ①-3 アデカノール

エリスリトール 1.63 kg 製造に必要なアデカノール重量とアデカノールの GHG 排出量:

- ・重量:{1.63/(132.2/1000)} ×0.00001/1000=1.24E-07 kg
- ・アデカノールはグリコール主成分のゲル化剤なので、プロピレングリコール
   (IDEAv2.3)に対応、プロピレングリコール原単位: IDEAv2.3 より
- •GHG:1.24E-07×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位)=7.37E-07 kg-CO2e ②電力量:

エリスリトール 1.63kg 製造に必要な電力量は以下の通り

·加温電力量:

{1.63/(132.2/1000) } ×0.978/1000×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) =

0.0072 kg-CO2e

·攪拌電力量:

```
{1.63/(132.2/1000)} ×0127/1000×(IDEAv2.3 GHG 排出原单位) =
```

0.935 kg-CO2e

③グリセロールの必要重量

エリスリトール製造は下記条件で行っている。そこで、1,4-ブタンジオールの原料 であるエリスリトールの原料となるグリセロールに関し、1,4-ブタンジオール1kg製 造に必要なエリスリトール 1.63 kg 製造に必要となるグリセロール原料の重量を以下 のように求めた。

- ・グリセロール : 216.3 g
- ・エリスリトール : 132.2 g
- ・グリセロールの必要重量(kg/kg): {1.63/(132.2/1000)} ×216.3/1000=2.67 kg
- ・精製グリセロールのグリセロール濃度を99%と想定した場合、精製グリセロールの
5.3.4.3.3 精製グリセロールの製造(廃グリセロールを精製し、精製グリセロールを 製造)における GHG 排出量の算定

この工程においても、5.3.4.3.2 と同様に本事業における実験室規模のプロセスデー タを収集し算定した。5.3.4.3.1 より、1,4-ブタンジオール1 kg 製造に必要なエリスリ トールは 1.63 kg 必要であり、また、5.3.4.3.2 より、エリスリトール 1.63 kg 製造に必 要な精製グリセロールは 2.7 kg 必要であることがわかったので、精製グリセロール 2.7kg の製造に要する GHG 排出量を下記の製造条件をもとに算定した。

廃棄グリセロールを精製し、精製グリセロール(グルセロール濃度:99%) 2.7 kg の 製造に要する GHG 排出量を下記の製造条件をもとに算定した。

(1)INPUT

1)物質

・廃グリセロール	: 1000 g
・98%硫酸	: 815 g
②電力量	
・ポンプ	: 0.16 kWh
・攪拌	: 0.0726 kWh
(2)OUTPUT	
・精製グリセロール	: 505 g
(3)算定条件	
・製造時間	: 8 h

(4)算定結果

①98%硫酸

精製グリセロール 2.70 kg 製造に必要な 98% 硫酸の重量と 98% 硫酸の GHG 排出量:

- ・重量:2.7/0.505×0.815=4.36 kg
- ・98%硫酸原単位: IDEAv2.3 より

• GHG : 4.36×	(IDEAv2.3 GH	G 排出原単位)	= 0.0993  kg-CO2e
---------------	--------------	----------	-------------------

②電力量

精製グリセロール 2.70 kg 製造に必要な

・ポンプ電力量: 2.70/0.505×0.16×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位)=

0.51 kg-CO2e

・攪拌電力量: 2.70/0.505×0.0726×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位)=

0.232 kg-CO2e

③廃グリセロールの必要重量

精製グリセロール 2.70 kg を製造するために、原料として必要となる廃グリセロールの重量を求めた。ここで、廃グリセロールのグリセロール濃度を 50%、廃グリセロールのグリセロールを 99%と想定した。

・廃グリセロールの必要重量(kg/kg): 2.70×0.99/0.5=5.34 kg/kg

5.3.4.3.4 輸送工程における GHG 排出量の算定

マレーシアから日本へのグリセロールの輸送において、精製前(廃グリセロール) と精製後(精製グリセロール)の状態で輸送した場合の GHG 排出量の違いを調査した。

(シナリオ No.4、No.5 の輸送部分の算定)

輸送物質(1kgの1,4-ブタンジオール製造に必要な量) グリセロール濃度

シナリオ No.4:精製前グリセロール (輸送量:5.34 kg) 50wt%

シナリオ No.5:精製後グリセロール (輸送量:2.70 kg) 99wt%

・輸送距離(マレーシア-東京):6163 km

・石油製品タンカー輸送サービスの IDEAv2.3 GHG 排出原単位を適用

輸送の GHG 排出量算定結果は以下の通り

- ・精製前グリセロール輸送(シナリオ No.4): 0.32 kg-CO2e
   =5.34E-03×6163×「石油製品タンカー輸送サービスの IDEAv2.3 GHG 排出原単位」
- ・精製後グリセロール輸送(シナリオ No.5): 0.16 kg-CO2e
   =2.70E-03×6163×「石油製品タンカー輸送サービスの IDEAv2.3 GHG 排出原単位」

## 5.3.5 GHG 排出量の結果

5.3.5.1 全シナリオにおけるプロセスごとの GHG 排出量

表 5.2 で示したシナリオごとのブタジエン 1 kg 製造による GHG 排出量の結果と工 程ごとの投入原料の重量を表 5.4 に示す。表 5.2 と表 5.4 から、シナリオ No.2 (原料 は廃棄物のグリセロール、グリセロール精製はマレーシアで行うシナリオ)が GHG 排出量を最も少なくできることがわかったので、No.2 を基本に検討結果を記載する。

また、1,4-ブタンジオールについてもブタジエンと同様に1 kg 製造による GHG 排 出量の結果と工程ごとの投入原料の重量を表 5.5 に示す。

	原料 精製(マレーシア)		ŧ	爸送	精製	(日本)	IIJIJIJ	製造	7	合計				
))JJ	成だ日	GHG	成だり	GHG	y主生   6 <sup>*</sup>	GHG	感が川	GHG	実生生(しが) ()	GHG	IIJŊIJ	GHG	7 \$Ý	GHG
No.	焼りり (kg)	排出量	焼/リ (kg)	排出量	<b>有</b> 殺/リ (kg)	排出量	焼りり (kg)	排出量	<b>有</b> 殺/リ (kg)	排出量	<b>├-</b> ル	排出量	Iγ	排出量
	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(rg)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(kg)	(kg- CO2eq/kg)	(kg)	(kg- CO2eq/kg)
1	7.72					0.45	7.72	1.22	3.90	1.72	2.36	1.70	1.00	5.09
2	7.72		7.72	1.22	3.90	0.23			3.90	1.72	2.36	1.70	1.00	4.87
3	7.72	0.31	7.72	1.22	3.90	0.23			3.90	1.72	2.36	1.70	1.00	5.19

表 5.4 シナリオごとの各プロセスにおける GHG 排出量(ブタジエン)

表 5.5 シナリオごとの各プロセスにおける GHG 排出量(1,4-ブタンジオール)

	原料 精製(マレーシア)		ŧ	鄃送	精製(日本)		ェリスリトール製造		7	合計				
)JJJ	成が日	GHG	感が川	GHG	(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	GHG	க்∦⊔	GHG	±±≇ ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	GHG	IIJŊIJ	GHG	7 \$V	GHG
No.	)先/リ (kor)	排出量	焼りり (kg)	排出量	相我/ リ (kg)	排出量	焼りり (kg)	排出量	相我/ リ (kg)	排出量	┝╼╟	排出量	Iγ	排出量
	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(ng)	(kg- CO2eq/kg)	(kg)	(kg- CO2eq/kg)	(kg)	(kg- CO2eq/kg)
4	5.34					0.32	5.34	0.84	2.70	1.19	1.63	0.34	1.00	2.69
5	5.34		5.34	0.84	2.70	0.16			2.70	1.19	1.63	0.34	1.00	2.53
6	5.34	0.21	5.34	0.84	2.70	0.16			2.70	1.19	1.63	0.34	1.00	2.74

5.3.5.2 全工程での GHG 排出量の結果(ブタジエンと 1,4-ブタンジオール)

No.2 のシナリオに関し、各製造プロセスと項目ごとに GHG 排出量を求めた結果を 図 5.2 に示す。



図 5.2 ブタジエン(シナリオ No.2)の LCA 算定結果

図 5.2 より、ブタジエン製造による GHG 排出量は以下のことが明らかになった。

- (1) 精製グリセロールからエリスリトールの製造工程が最も大きく、製造時の攪拌、 加温に必要な電力量の占める割合が大きい。
- (2) 次に、GHG 排出量が大きい工程はエリスリトールからブタジエンを製造する工程であり、特に、触媒を再利用するために要するカルシネーションに必要な加熱に必要な電力量である。現時点、2回に1回の割合でカルシネーション実施の想定で算定しているが、4回に1回の割合で実施すると、カルシネーション部分が半減し、全体でも10%以上の削減効果がある。また、触媒使用量の削減、触媒寿命のアップも全体のGHG 排出量に与える影響が大きい。

- (3) 3番目にGHG 排出量が大きい工程は廃グリセロールから精製グリセロールを製造する工程であり、ポンプと攪拌に要する電力量の占める割合が大きい。
- (4) 輸送以外の工程では、いずれも使用電力量による GHG 排出量が大きいことより、今後、製造の効率化によりさらに GHG 排出量を削減できる可能性がある。

ブタジエン製造では原料は先に述べたように、廃棄物のグリセロールを用い、グリ セロール精製はマレーシアで行うシナリオが GHG 排出量を最も少なくできることが わかったので、1,4-ブタンジオールに関しても No.2 と同一のシナリオ (No.5) で、各 製造プロセスと項目ごとに GHG 排出量を求めた (図 5.3)。



図 5.3 1.4-ブタンジオール(シナリオ No.5)の LCA 算定結果

図 5.3 より、1,4-ブタンジオールの GHG 排出量は以下のことが明らかになった。

- (1) ブタジエンと同様に、精製グリセロールからエリスリトールを製造する工程が最も多く、次に、廃グリセロールから精製グリセロールを製造する工程であり、電力量による影響が大きい。
- (2) ブタジエンに比べ、触媒のカルシネーションによる負荷が小さいのは、1 kg 製造 に必要な触媒重量が 1,4-ブタンジオールでは 6.47 g、ブタジエンでは 0.3 g と小さ く、1,4-ブタンジオール 1 kg 製造に必要なカルシネーションの回数も少なくなる ためである。
- (3) ブタジエンに比べ各工程とも少ない。これは、5.3.4.3.2 で述べたように 1,4-ブタ ンジオール1kgに必要なエリスリトールは 1.63 kg(ブタジエンでは 2.36 kg 必要) であり、ブタジエンに比べエリスリトール原料を 30%ほど少なくできるためと考 える。

5.3.5.3 グリセロール原料が廃棄物(シナリオ No.2)か、有価(シナリオ No.3)かの 違いによる GHG 排出量の違い

シナリオ No.2 と No.3 について、GHG 排出量を求めた結果を図 5.4 に示す。



図 5.4 グリセロール原料が廃棄物か有価かの違いによる GHG 排出量の違い

図 5.4 より、グリセロール原料が有価と想定した場合、GHG 排出量は 0.31 kg-CO2e/kg(表 5.4)と微量、また、全工程の 6%程度であることがわかり、グリセロ ール原料が有価であろうと廃棄物であろうとグリセリン製造全工程における GHG 排 出量に与える影響は小さいことがわかった。

5.3.5.4 グリセロールの精製工程を日本で行う(シナリオ No.1)か、マレーシアで行う(No.2)かの違いによる GHG 排出量の違い

グリセロールの精製場所の違いは、マレーシアから日本に輸送する物質が「グリセ ロール精製前」か「グリセロール精製後」かの違いによるものである。つまり、グリ セロール濃度の低いグリセロール輸送か、グリセロール濃度の高いグリセロール輸送 の違いになる。

シナリオ No.1 と No.2 について、GHG 排出量を求めた結果を図 5.5 に示す。



図 5.5 輸送がグリセロール精製前か精製後かの違いによる GHG 排出量の違い

図 5.5 より、グリセロール精製後に輸送することにより、GHG 排出量は半減 (0.46→0.23 kg-CO2e) (表 5.4) し、全工程の 9.6%も削減できるため、グリセロー ルは精製後の輸送の方が望ましいことがわかった。

5.3.5.5 石化由来モノマーとの比較

本事業で検討したバイオ由来のブタジエン(No.2)と1,4-ブタンジオール(No.5) に関し、石化由来の同じモノマーと比較した結果を図 5.6 と図 5.7 に示す。



図 5.6 石化由来モノマーとの比較(ブタジエン)



図 5.7 石化由来モノマーとの比較(1,4-ブタンジオール)

図 5.6 と図 5.7 より、下記のことが明らかになった。

- (1) ブタジエンでは、本事業で検討中のバイオ由来モノマーは石化由来に比べ、 GHG 排出量を1割程度削減できる。
- (2) 1,4-ブタンジオールにおいても、ブタジエン以上に石化由来に比べ、GHG 排出 量を 6 割程度も削減できる。これは、ブタジエンに比べ触媒必要量が少ないこ とと、重量収率が高いことによるエリスリトール必要量が少ないためと考えら れる。

5.4 CO2 排出量の詳細分析 [エネルギー起源 CO2 (エネ起 CO2) と非エネルギー起 源 CO2 (非エネ起 CO2)]

前項では、算定した CO2 排出量はすべてエネ起 CO2 と非エネ起 CO2 を合算した値 を用いて検討したが、本項では、CO2 排出量をエネ起 CO2 と非エネ起 CO2 に分けて 評価した。また、前項では廃棄工程を燃焼廃棄シナリオで評価したが、本項では燃焼 による熱回収シナリオに変更し評価した。

ブタジエンはブタジエンゴムとしてのタイヤへの適用と使用後、製紙業界等で熱利 用されていると想定した既存文献[8]記載の熱回収シナリオを適用した。使用済みタイ ヤは C 重油を代替していると考えることが妥当と推察され、以下のように C 重油代 替による CO2 削減量が求めることができる。

(使用済みタイヤの熱利用による GHG 排出削減効果)

- = (タイヤの発熱量) × (C 重油の GHG 排出係数) × (熱回収効率係数)
   × (使用済みタイヤ重量)
- •熱回収効率:0.9
- ・タイヤの発熱量: 33.2 MJ/kg
- ・C 重油の GHG 排出係数 0.080 kgCO2e/MJ
- (使用済みタイヤの熱利用による GHG 排出削減効果)
- =33.2 MJ/kg×0.080 kg-CO2/MJ×0.9×1 kg
- =2.39 kg-CO2/kg
- ⇒タイヤ1kg 燃焼で 2.39 kgCO2 が削減可能

一方、ブタジエン1kg 燃焼時の CO2 排出量は化学式より、3.26kg-CO2 と求めることができる。また、燃焼廃棄シナリオの場合、排出される CO2 は「非エネ起 CO2」であるが、熱回収シナリオの場合、C 重油代替として想定するとすべて「エネ起 CO2」としてとらえることができる。

従って、燃焼廃棄では、エネ起 CO2 を 3.26 kg-CO2 排出したことになるが、熱回収 シナリオの場合は 0.87(=3.26-2.39) kg-CO2 排出として評価できる。

1,4-ブタンジオールの熱回収シナリオについては、PET 樹脂への適用を想定し、PET の発熱量: 21.8 MJ/kg の情報[9]を基にブタジエンと同様に評価した。また、熱回収効率は既存文献[10]から 30%とした。

- (プラスチックの熱利用による GHG 排出削減効果)
- = (廃プラの発熱量) × (C 重油の GHG 排出係数) × (熱回収効率係数)
   × (廃プラ重量)
- =21.8 MJ/kg×0.080 kg-CO2/MJ×0.3×1 kg

=0.52 kg-CO2/kg

⇒PET1 kg 燃焼で 0.52 kgCO2 が削減可能

一方、1,4-ブタンジオール 1kg 燃焼時の CO2 排出量は化学式より、1.96 kg-CO2 と 求めることができる。

従って、1,4-ブタンジオールもブタジエンと同様に燃焼廃棄では、エネ起 CO2 を 1.96 kg-CO2 排出したことになるが、熱回収シナリオの場合は 1.44 (=1.96-0.52) kg-CO2 排出として評価できる。

表 5.6、表 5.7 にブタジエンと 1,4-ブタンジオールに関し、熱回収シナリオにおける ライフサイクルでのエネ起 CO2 排出量と非エネ起 CO2 排出量の結果を示す。これよ り、両バイオモノマー(ブタジエン、1,4-ブタンジオール)とも石化由来モノマーに 比べ、エネ起 CO2 もトータル CO2 も削減可能であることが確認できる。

表 5.6 ライフサイクルでのエネ起 CO2 と非エネ起 CO2 削減効果(ブタジエン)

	①評価対象製品							<b>②ベースライン</b>							③削減量 (②-①)				
(単位)	原材料 調達 生産	生産	流通	使用	廃棄・ りサイクル	合計	原材料 調達 生産	生産	流通	使用	廃棄・ りサイクル	合計	原材料 調達 生産	生産	流通	使用	廃棄・ りサイクル	合計	
エネル ギー起源	2. 94	1.70	0.23	0	-2. 39	2. 48	2.07	0	0	0	0.87	2. 94	-0. 87	-1.70	-0. 23	0	3. 26	0. 46	
非エネル ギー起源	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
合計	2.94	1.70	0. 23	0	-2.39	2. 48	2.07			0	0.87	2. 94	-0. 87	-1.70	-0. 23	0	3.26	0.46	
																	(kg-C0	2/kg)	

表 5.7 ライフサイクルでのエネ起 CO2 と非エネ起 CO2 削減効果(1,4-ブタンジオール)

	①評価対象製品							<b>②ベースライン</b>						③削減量 (②-①)				
(単位)	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイクル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイクル	合計	原材料 調達・ 生産	生産	流通	使用	廃棄・ リサイクル	合計
エネル ギー起源	2. 03	0.34	0.16	0	-0. 52	2. 01	5. 08	0	0	0	1. 44	6. 52	3.05	-0.34	-0.16	0	1.96	4. 51
非エネル ギー起源	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	2. 03	0.34	0.16	0	-0. 52	2. 01	5.08			0	1.44	6. 52	3.05	-0.34	-0.16	0	1.96	4. 51
																	(kg-C0	2/kg)

5.5 本章のまとめ

C4 化成品としてブタジエンと 1,4-ブタンジオールについて、従来の石化由来から本 事業で開発するバイオ由来に変更した場合について、LCA を実施し温室効果ガス (GHG: GreenHouse Gas) 排出量を算定評価した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 本事業の C4 化成品の製造は主に3つの工程からなる。最初の工程は BDF の副産物として得られるグリセロールの精製、次の工程はグリセロールからエリスリトールの製造、最後の工程はエリスリトールから C4 化成品(ブタジエン、1,4-ブタ

ンジオール)製造である。

- (2) エリスリトールの製造および C4 化成品の製造に関しては、実験室条件におけるプロセスデータを収集した。
- (3) BDF の副産物として得られるグリセロールが廃棄物であった場合、環境負荷はゼロとして扱われる。仮に、有価(BDFの価格比で1/00)として想定した場合でも、 全工程の6%程度であり影響が小さい。
- (4) グリセロールの精製場所の違いに関し、精製前のグリセロールを日本に輸送し精 製するか、または、BDF 燃料製造国(マレーシア)で行い、精製したグリセロー ルを日本に輸送するかの違いについて、輸送時の GHG 排出量の違いを調査した結 果、グリセロール精製の前後により、GHG 排出量は半減(0.46→0.23 kg-CO2e/kg) し、全工程の 9.6%も削減できるため、グリセロールは精製後の輸送の方が望まし いことがわかった。
- (5) ブタジエン製造における GHG 排出量は、精製グリセロールからエリスリトールの 製造工程が最も大きく、製造時の攪拌、加温に必要な電力量の占める割合が大き い。次に、GHG 排出量が大きい工程はエリスリトールからブタジエンを製造する 工程であり、特に、触媒を再利用するために要するカルシネーションに必要な加 熱に必要な電力量である。現時点、2回に1回の割合でカルシネーション実施の想 定で算定しているが、4回に1回の割合で実施すると、カルシネーション部分が半 減し、全体でも 10%以上の削減効果がある。また、触媒使用量の削減、触媒寿命 のアップも全体の GHG 排出量削減効果に与える影響が大きい。
- (6) バイオ由来ブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ、GHG 排出量を1割程度削減 できる。バイオ由来1,4-ブタンジオールのGHG 排出量は、ブタジエンより小さく、 また、石油由来 1,4-ブタンジオールに比べ 6 割程度も削減できる。これは、ブタ ジエンに比べ触媒必要量が少ないことと、重量収率が高いことによるエリスリト ール必要量が少ないためと考えられる。
- (7) CO2 排出量に関し、「エネルギー起源 CO2」と「非エネルギー起源 CO2」に分け、 さらに、廃棄・リサイクル工程において、熱回収と想定したシナリオで算定した 結果、両バイオ由来モノマー(ブタジエン、1,4-ブタンジオール)とも、石化由来 モノマーに比べ、エネルギー起源 CO2 排出量もトータル CO2 排出量も削減可能で あることが確認できた。
- 5.6 今後の予定

LCA 算定の結果、本事業の開発品であるバイオ由来モノマー(ブタジエン、1,4-ブ タンジオール)は、従来の石化由来モノマーと比較し、GHG 排出量を削減できる結 果が得られたが、さらなる削減効果を高めるには下記方法を提案することができる。

- (1) 触媒の最適化(触媒寿命の向上、触媒使用量の低減)、触媒繰り返し方法(再生 方法)の開発
- (2) プロセス、投入材料ごとに明確にした GHG 排出量結果を基に、ホットスポットを 注力し削減検討を実施
- (3) 将来予測から工業的規模における効率的な製造条件を想定した LCA 算定を実施

参考文献

[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] IEEJ、2008 年 6 月掲載 「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
- [5.8] (一社)日本自動車タイヤ協会、タイヤの LCCO2 算定ガイドライン Ver.2.0 (2012 年4月)
- [5.9] 山北、石野、「廃棄プラスチック樹脂のサーマルリサイクルに関する研究」
- 日本機械学会論文集 71 巻 701 号(2005)
- [5.10] 山崎、茂木、「廃プラスチック類のサーマルリカバリーに関する実態について」 東京都環境科学研究所年報 2010

## 6.1 概要

令和元年に発表された環境省「プラスチック資源循環戦略」において、より持続可能 性が高まることを前提に、プラスチック製容器包装・製品の原料を再生材や再生可能 資源(紙、バイオマスプラスチック等)に適切に切り替えた上で、循環利用(リサイ クルによる再生利用、それが技術的経済的な観点等から難しい場合には熱回収による エネルギー利用を含め)図ることが目標として掲げられている。特に、可燃ごみ指定 収集袋など、その利用目的から一義的に焼却せざるを得ないプラスチックには、カー ボンニュートラルであるバイオマスプラスチックを最大限使用し、かつ、確実に熱回 収することになっている。

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ス 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・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づけであり、電気・電子・自動車分野にて確固たる役割を 担っている。本項では、これらC4化成品樹脂に関する市場調査結果および本実証事 業の原料であるグリセロール調査結果を紹介する。

6.2 C4 化成品樹脂の市場調査結果

本実証事業で得られるブタジエンを用いたポリブタジエンを調査した。日本の出荷販 売金額(市場規模)推移を図 6.1 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)。



図 6.1 日本のポリブタジエン出荷販売金額推移(日本市場規模 2019 年度)

ポリブタジエンは、販売数量および販売単価共に安定しており、バイオマス由来ポリ ブタジエンを合成する技術は今後必須と考えられる。

ポリブタジエンとは別に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、製造量を調 査した。それぞれの樹脂製造量について、図 6-2 のような結果を得た。



図 6.2 C4 化成品樹脂の製造量と自動車用途

6.3 価格

昨年度に引き続き今年度もコロナ禍の影響を受け世界経済が混乱しているため精度 の良い市場データは得られていない。

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、2017 年 2 月に 340 円/kg となったが、その後下落して昨年度は 200 円/kg 程度 で推移した。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。

6.4 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継続的に 調査する予定である。 今年度の本実証事業の成果は、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

1)昨年度までに開発した ReOx-Au/CeO2 触媒のキャラクタリゼーションを行った。 基質を変換する活性点である高分散の Re 種と、水素活性化を担う Ag 粒子が CeO2 表 面上に存在する。標準的な含浸法で調製した場合、Ag 種については数十 nm 以上の大 粒子から数 nm 以下の小粒子まで幅広く存在している。Ag 粒子サイズを Ag コロイド を前駆体に用いることによって揃えた場合も、あまり選択性は変化しなかった。 そのため工業的に利用する触媒については標準的な含浸法で十分の性能が得られ る。ReOx-Au/CeO2 触媒の劣化要因を検討し、CeO2 担体表面への有機物付着が主要 因と推測される。簡便な除去法の開発が望まれる。触媒に含まれる高価な Re 種を 代替する Mo 系触媒の開発も行った。MoOx-Au/TiO2 触媒がモデル反応である 1,2-ペ ンタンジオールや 1,4-アンヒドロエリスリトールの脱酸素脱水反応に活性を示す ことを見いだした。エリスリトールからブタジエンへの変換は反応温度がまだ高 すぎるため十分な性能が得られず、低温でも活性を示す Mo 系触媒の開発が望まれ る。

2) スケールアップとして行ったオートクレーブを用いたブタジエン用触媒では、予定とおりブタジエンを製造できたものの、1,4-ブタンジオール触媒では、収率が低く 東北大学の再現には至っておらず、引き続き実験条件を確認していく。 オートクレーブでのブタジエン実験結果をもとに、連続式トリクルベッド反応器での ブタジエン転化反応を行い、連続反応にも成功することが出来ている。

② バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂の物性確認

1) ブタジエン重合において、その生成ポリマーの構造を制御することは、工業的に もっとも重要な課題の一つである.ポリブタジエンの場合、3種類の幾何構造異性体 が存在するが、このうち高度に cis-1,4-構造制御されたポリマーは、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 cis-1,4-ポリ>ブタジエンは Ziegler-Natta 触媒に代表される配位重合触媒に より合成され、ニッケル、コバルトあるいは希土類金属を有する有機金属化合物と有 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.本研究では、ネオ ジム (Nd) 錯体と有機アルミニウムを組み合わせ、エリスリトールから直接合成され たバイオマスブタジエンの重合を行った.その結果、分子量およそ (Mw) 220,000 g/mol, 分子量分布 (Mw/Mn) 8.5 の高 cis-1,4-ポリブタジエン (cis-1,4 = 98%) の合成に初め て成功した。

また、バイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエンゴ ムの合成にも成功している。

2) バイオマス由来の組成を持つモデルブタジエンガス(BMBD) およびエリスリト ールを原料とするバイオ由来ブタジエンガス(BBD)の重合物に対し各種評価を行い、 市販品に匹敵する物性を有することを確認した。さらに、BMBD の重合物に各種添加 物を混合、架橋したサンプルについて力学測定を行い、タイヤ材料として十分な性能 を有することを確認した。 ③C4 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

2021年における原料グリセロールの情報を集めた。その結果、コロナ禍の影響が出てきており、市況が混乱していることがわかった。今後も継続してウオッチしていく。

④LCA の検証·評価

ブタジエンと 1,4-ブタンジオールについて、従来の石化由来から植物由来に変更し た場合、製造、廃棄までの LCA を実施し温室効果ガス排出量を定量的に評価した。 植物由来ブタジエンの製造は主に 3 つの工程からなり、最初の工程は BDF の副産物 として得られるグリセロールの精製、次の工程はグリセロールからエリスリトールの 製造、最後の工程はエリスリトールからモノマー(ブタジエン、1,4-ブタンジオール) 製造である。

ブタジエンと1,4-ブタンジオールとも廃棄時に熱回収と想定することにより、植物由 来モノマーは石化由来モノマーに比べ、エネルギー起源 CO2 排出量もトータル温室 効果ガス排出量も削減可能であることが確認できた。

植物由来のグリセロールを生産国のマレーシアから輸送する場合、精製後に輸送する ことにより、GHG 排出量は全工程の 9.6%を削減できることもわかった。

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。しかし今年度は、新型コ ロナウイルス感染症(COVID-19)の影響の結果、米国・ヨーロッパ・東南アジアの 各市場が混乱した。今後も継続して市場調査を実施する予定である。

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 を令和3年11月15日に実施した。

日時 11月15日(月) 9:10~11:55参加者氏名(計13名)

場所 株式会社ダイセル イノベーションパーク 1F 会議室(会議室名 大ホール) 兵庫県姫路市網干区新在家1239

視察会メンバー(計 3名)

環境省環境再生・資源循環局総務課リサイクル推進室 土金直樹様 視察委員 2名

実証事業メンバー(計 10名)

(株) ダイセル

 事業創出本部事業創出センター副センター長
 梅本浩一

 事業創出本部事業創出センター主席研究員
 兼金沢大学特任教授
 新井隆

 事業創出本部事業創出センター主席研究員
 集聖晴

 事業創出本部生産技術センター主席研究員
 梶川泰照

 国立大学法人東北大学大学院工学研究科
 准教授
 中川善直

 独立行政法人国立高等専門学校機構
 小山工業高等専門学校
 准教授
 西井圭

国立大学法人京都大学大学院工学	研究科	教授	中村 洋
国立大学法人長岡技術科学大学大	学院工学研究科	助教	戸田智之
一般社団法人サステナブル経営推	進機構(SuMPO)		
LCA 事業室長		山岸	健
コンサルティング事業部	主任研究員	胡 勝	治

⑦参考(本実証事業における成果発表)

成果論文

 [2.a] L. Liu, J. Cao, Y. Nakagawa, M. Betchaku, M. Tamura, M. Yabushita, K. Tomishige, "Hydrodeoxygenation of C4-C6 sugar alcohols to diols or mono- alcohols without C-C dissociation over silica-supported tungsten oxide- modified platinum catalyst" Green Chem. 23 (2021) 5665-5679.

成果学会発表

①第70回高分子討論会(2021/9/6)

ネオジム触媒系によるバイオマス組成ブタジエンの重合

○西井圭, 大本ななこ, 戸田智之, 中村洋

小山工業高等専門学校,長岡技術科学大学,京都大学

②第70回高分子討論会 (2021/9/7)

イットリウム触媒を用いた(E)-1,3-ペンタジエンのイソ特異的-トランス-1,4-重合に よるエラストマー合成

〇西井圭, Guangli Zhou, 斎藤雄介, 山本敦, 西浦正芳, Yi Luo, 侯召民

小山工業高等専門学校,理化学研究所, Dalian University of Technology

③第70回高分子討論会 (2021/9/8)

未利用バイオマス資源を原料とする C4 化成品合成

○新井隆、堤聖晴、山崎則次

株式会社ダイセル

④第128回触媒討論会(2021/9/15)

銀修飾セリア担持レニウム触媒を用いたエリスリトールから 1,3-ブタジエン への脱酸素脱水反応

○山口 功祐、中川 善直、田村 正純、藪下 瑞帆、冨重 圭一

東北大学

⑤第70回高分子学会北陸支部研究発表会

エリスリトール由来 1,3-ブタジエンの配位重合(2021/11/27)

〇笹川雄飛,戸田智之,宮正光,竹中克彦,山口巧祐,中川善直,西井圭、中村洋 長岡技術科学大学、東北大学、小山工業高等専門学校、京都大学

最終頁

しています。

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