

令和5年度脱炭素型循環経済システム構築促進事業
(うち、プラスチック等資源循環システム構築実証事業)

(バイオマスからのブタジエン等製造に 関する事業) 委託業務

報告書

令和6年2月29日

株式会社ダイセル

要約

(1) 実証事業の目的

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

一方、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 化合物であるブタジエン類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（ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ABS 樹脂）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化石原料由来樹脂との LCA 比較（二酸化炭素削減量）によって検証する。

(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 化成品であるブタジエン等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 バイオマスからのブタジエン等製造に関する 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
- ④ LCA の検証・評価
- ⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

(3) 実証事業の内容

下記の項目について実施した。

- ① バイオマスからのブタジエン等製造に関する C4 化成品へ変換する触媒の改良
 - 1) エリスリトールからブタジエン等製造への触媒性能の向上
 - 2) エリスリトールからブタジエン等製造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
- ④ LCA の検証・評価
- ⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査
- ⑥ 「バイオマスから C4 化成品製造に関する実証事業」の現地視察会及び検討会開催

(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、今年度の成果は次のようにまとめられる。

① バイオマスからのブタジエン等製造に関する 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 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒 (M: Pd, Ag) について、安定性の向上と再生処理の易化を検討した。担体への Sm 添加、および Re 担持量の低減に安定性向上効果があり、特に Re 担持量の低減は Re あたりの活性向上、再生処理の易化の両方にも効果があり有効であった。担持量を低減した $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ および $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ は標準反応温度である 413 K の空気処理により焼成処理と同様の再生が可能であることがわかり、それぞれ 2 種類の基質での反応で触媒再生を確認した。これにより、流通式反応器中で、温度を変えずに流通液・ガスを切り替えることで触媒再生を行うプロセスが可能であることがわかった。また、Re 系より安価な $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ 触媒について、昨年度発見された有力候補 M = Cu の場合で問題になっていた高転化率領域での選択性低下について、酸点の中和を目的とした Na の適切な量の導入により抑制できることがわかった。 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒は焼成により再生が可能であり、反応を高温で行えば、 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒と同様に、流通式反応器中で、温度を変えずに流通液・ガスを切り替えることで触媒再生を行うプロセスの実現の可能性がある。 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒は $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒で変換できないエステル構造を含む基質に適した触媒であることがわかった。

2) スケールアップ実験装置はキャタリストリサーチ株式会社 (株式会社ダイセルからの役務提供先) 所有の高圧トリクルベッド反応装置及び株式会社ダイセルが整備を行い稼働させた連続トリクルベット反応装置を用いて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できた。2 つのトリクルベッド反応装置特性の違いから反応装置内の触媒充填量、圧力、温度、エリスリトール供給量の違いとブタジエン生成量に関するデータ解析を行った。

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) エリスリトール由来ブタジエンガスの生成で生じる水分存在下においても重合可能で、目的のポリマーを合成可能な技術について検討した。この結果、硫酸ナトリウム共存下にてネオジム錯体触媒系を用いることで高分子量かつ高い 1,4-cis-含有率のポリブタジエンが合成できることを確認した。

- 2) 化石由来ブタジエンモノマーならびに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（コールドラバー）の合成に関する検討を行った。この結果、乳化剤の量を 0.8 g、スチレンとブタジエンの重量比をスチレン：ブタジエン=1：2.2、または乳化剤の量 0.6 g、スチレン：ブタジエン=1：1.9 の条件で比較的良好なサンプルが合成できることを、ポリマーの収量、転化率、ポリマーの平均分子量、分子量分布、マイクロ構造（それぞれのポリマー中に含まれるスチレン、ブタジエンの組成）、熱物性の観点から確認し、同等であることが明らかとなった。以上の結果は、エリスリトールの水素化脱水反応で副生する 1-ブテン、2-ブテン類が 1 wt%程度含有していても重合に影響せず、目的とする E-SBR（コールドラバー）が合成できることを実証した。本結果は、これまでに得られた E-SBR（ホットラバー）の結果と一致している。
- 3) 化石由来ブタジエンモノマーならびに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-BR ラテックス（ホットラバー）の合成に関する検討を行った。この結果、良好なラテックスサンプルが合成できることを、ポリマーの収量、転化率、ポリマーのマイクロ構造、熱物性、ラテックスの粒度分布の観点から確認し、同等であることが明らかとなった。以上の結果は、エリスリトールの水素化脱水反応で副生する 1-ブテン、2-ブテン類が 1 wt%程度含有していても、重合に影響せず、目的とする E-BR ラテックス（ホットラバー）が合成できることを実証した。乳化重合で得られる E-BR ラテックスは主としてアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS 樹脂）の原料となることが知られている。上述の結論から、エリスリトールから変換して得られるブタジエンは、ABS 樹脂用ポリブタジエンの合成にも使用できることが期待できる。
- 4) バイオマス組成ブタジエンの重合物に対してサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱（SEC-MALS）測定をおこない、分子量、分子量分布、分岐成分量について市販品とほぼ変わらないことを確認した。また、バイオマス組成ブタジエンを用いて合成したスチレン-ブタジエン共重合体について SEC-MALS および粘弾性、熱測定をおこない、市販品と同等の物性を有することを確認した。

③ C4 化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証

2023 年 10 月 4 日（水）～10 月 6 日（金）に千葉県千葉市美浜区の幕張メッセ会場で行われた新機能材料 Week サステナブルマテリアル展（通称 サスマ展）に本事業を出展し大きな反響を得た。意見交換先には、本事業が目的とするバイオマスブタジエンならびにバイオマスタイヤメーカーも含まれており、展示会後も引き続き意見交換を行っている。いずれのメーカーも本事業への期待が大きく、バイオマスブタジエンが今後必要となってきたことをご説明いただいている。特に大手タイヤメーカーでは、2030 年までにタイヤ材料の 40%をバイオマス材料に置き換え、2050 年までにタイヤ材料の 100%をバイオマス材料に置き換えるという目標を設定しており、弊社への強い引き合いがあった。引き続き本事業の社会実装化に向けて原料情報・顧客情報の入手を進めていく。

④ LCA の検証・評価

ブタジエンについて、従来の石化由来から植物由来に変更した場合の LCA (life cycle assessment) を実施し GHG (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 (Bio Diesel Fuel) 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ブタジエン製造である。

昨年度までは、エネルギー起源 CO₂ 排出量はエリスリトールからブタジエン製造工程における触媒再生化のための焼成の部分が多いため、石化由来ブタジエンに比べわずかに 15%程度しか削減できなかった。

そこで、今年度は再生化のための焼成不要の触媒の検討を進め、焼成無しで空気処理のみで再生可能な触媒を開発した。新たに開発した再生化フリー触媒に変更した場合のエネルギー起源 CO₂ 排出量を算定した結果、石化由来ブタジエンに比べ 55%程度も削減できることが確認できた。

⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

ブタジエンモノマーと代表的なブタジエン系ゴムについて、直近 20 年の国内市場動向を調査し、製造量・単価の傾向を把握した。また、バイオブタジエンの研究開発に関する世界動向を調査・整理した。

(5) 今後の見通し

引き続き本実証事業の取り組みを株式会社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 innovation. 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.

(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

In addition, we will build a system that changes C4 chemical products to plastics, and obtain concrete results for new market development.

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 (section 2), 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) Improvement of stability and ease of regeneration of $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ catalysts (M: Pd, Ag) developed in the previous fiscal year were investigated. The addition of Sm to the substrate and the reduction of Re loading were effective in improving the stability, and the reduction of Re loading was particularly effective in improving both the activity per Re and the ease of regeneration. It was found that regeneration of $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ and $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ with reduced Re loading was possible by air treatment at the standard reaction temperature of 413 K, similar to calcination treatment, and regeneration of catalysts was confirmed in reactions with the two different substrates. This shows that the catalyst regeneration process can be performed by switching the liquid and gas in the flow reactor without changing the temperature. In addition, for $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ catalysts, which are less expensive than Re-based catalysts, it was found that the selectivity loss in the high conversion region, which was a problem in the case of the leading candidate $\text{M} = \text{Cu}$ discovered in the previous year, can be suppressed by introducing an appropriate amount of Na to neutralize the acid point. Since $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ catalyst can be regenerated by calcination, if the reaction is carried out at high temperature, catalyst regeneration can be carried out by switching the liquid and gas in the flow reactor without changing the temperature, similar to the $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ catalyst, and

there is a possibility to realize new processes. The $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ catalyst was found to be suitable for substrates containing ester structures that cannot be converted by the $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ catalyst.

ii) As scale-up experiments, a continuous butadiene conversion reaction was successfully achieved using a high-pressure trickle-bed reactor owned by Catalyst Research Corporation (a service provider of Daicel) and a continuous trickle-bed reactor maintained and operated by Daicel Corporation. Data analysis was performed on the differences in catalyst loading, pressure, temperature, erythritol feed rate, and butadiene production in the two different trickle bed reactors.

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

i) We investigated a technology that enables polymerization in the presence of moisture generated by the formation of erythritol-derived butadiene gas and synthesis of the desired polymers. As a result, it was confirmed that polybutadiene with high molecular weight and high 1,4-cis-content could be synthesized by using a neodymium complex catalyst system in the presence of sodium sulfate.

ii) The synthesis of E-SBR (cold rubber) by emulsion polymerization using a fossil-based butadiene monomer and biomass-based butadiene model gas was investigated. The results showed that relatively good samples could be synthesized with 0.8 g of emulsifier and the weight ratio of styrene to butadiene 1:2.2 and 0.6 g of emulsifier and a weight ratio of styrene to butadiene 1:1.9, in terms of polymer yield, conversion ratio, average molecular weight of the polymers, molecular weight distribution, microstructure (composition of styrene and butadiene in each polymer) and thermal properties. The above results demonstrate that the desired E-SBR (cold rubber) can be synthesized even if 1-butene and 2-butenes, which are by-products of the hydrogenation and dehydration reaction of erythritol, are contained at about 1 wt%. These results are consistent with the results of E-SBR (hot rubber) obtained so far.

iii) We investigated the synthesis of E-BR latex (hot rubber) by emulsion polymerization using a fossil-derived butadiene monomer and biomass-composed butadiene model gas. As a result, it was confirmed that a good latex sample could be synthesized from the viewpoints of polymer yield, conversion rate, polymer microstructure, thermophysical properties, and latex particle size distribution. It is known that E-BR latex obtained by emulsion polymerization is mainly used as a raw material for acrylonitrile-butadiene-styrene resin (ABS resin). From the above conclusion, it can be expected that butadiene obtained by converting erythritol can also be used for the synthesis of polybutadiene for ABS resin.

iv) Size exclusion chromatography-multi-angle light scattering (SEC-MALS) measurements were performed on the polymerized biomass-composition butadiene, and it was confirmed that the molecular weight, molecular weight distribution, and the amount of

branched components were almost the same as those of the commercial product. SEC-MALS, viscoelasticity, and thermal measurements were also performed on a styrene-butadiene copolymer synthesized using biomass-composition butadiene, and it was confirmed that the properties were equivalent to those of the commercial product.

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

The project was exhibited at the Sustainable Materials Exhibition (commonly known as Sasuma Exhibition) held at Makuhari Messe from October 4 (Wed.) to October 6 (Fri.), 2023, and received a great response. The exchange of opinions continued after the exhibition, including with manufacturers of biomass butadiene and biomass tires, which are the objectives of this project. All of the manufacturers have high expectations for the project and explained that biomass butadiene will be necessary in the future.

(4) Verification and evaluation of LCA

For production of butadiene, 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 the life cycle assessment (LCA) from production to disposal.

The bio-derived butadiene consists of three main steps: the first step is the purification of glycerol obtained as a by-product of bio diesel fuel (BDF), the second step is the production of erythritol from glycerol, and the final step is the production of butadiene from erythritol.

Until last year, CO₂ emissions from energy use of bio-derived butadiene were reduced by only about 15% compared to petroleum-derived butadiene, as much of the erythritol to butadiene production process involved calcination for catalyst regeneration.

Therefore, this year, we have been investigating catalysts that do not require calcination for regeneration, and have developed a catalyst that can be regenerated only by air treatment without calcination. As a result of calculating CO₂ emissions from energy use of bio-derived butadiene using the newly developed catalyst, it was confirmed that the CO₂ emissions could be reduced by approximately 55% compared to petroleum-derived butadiene.

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

The domestic market for butadiene monomers and typical butadiene-based rubbers was investigated for the last 20 years to understand trends in production volume and unit prices. In addition, global trends in bio-butadiene R&D were investigated and summarized.

5. Outlook

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

目次

第1章 実証事業の概要

- 1.1 業務の目的
- 1.2 業務の内容
- 1.3 解決すべき課題
- 1.4 業務実施体制
- 1.5 実証事業のロードマップ

第2章 バイオマスからのブタジエン等製造に関する C4 化成品へ変換する触媒の改良

- 2.1 エリスリトールからブタジエン等製造への触媒性能の向上
 - 2.1.1 本年度開始前の状況
 - 2.1.2 実験方法
 - 2.1.3 $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒の安定性向上
 - 2.1.4 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒の安定性向上
 - 2.1.5 安価金属のみから成る DODH 触媒の開発
 - 2.1.6 まとめ
- 2.2 エリスリトールからブタジエン等製造への触媒プロセス設計
 - 2.2.1 触媒評価プロセスについて
 - 2.2.2 固体触媒の調製
 - 2.2.3 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
 - 2.2.4 ダイセルにおけるブタジエン合成触媒のトリクルベッド式連続反応について
 - 2.2.5 まとめ

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 樹脂合成
 - 3.2.1 水分および水分吸着剤存在下のブタジエン重合の検討
 - 3.2.2 樹脂サンプルの合成（コールドラバー法による SBR 合成）
 - 3.2.2(1) 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；toh1022（試薬条件；乳化剤の量 0.6 g, スチレン：ブタジエン= 1：1.9）
 - 3.2.2(2) 2 L オートクレーブを用いる化石由来 1,3-ブタジエンモデルガスの乳

- 3.2.2(3) 2 L オートクレーブ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：SSY2014
- 3.2.2(4) 30 mL 耐圧瓶を用いる化石由来 1,3-ブタジエンの乳化重合によるブタ
ジエンラテックスの合成：TOD1123
- 3.2.2(5) 30 mL 耐圧瓶を用いるバイオマス組成ブタジエンの乳化重合による
ブタジエンゴムの合成：TOD1125
- 3.2.3 まとめ
- 3.3 樹脂物性の確認
 - 3.3.1 バイオマス由来組成をもつブタジエン重合物の特性評価
 - 3.3.2 バイオマス由来組成をもつブタジエンから生成したスチレンーブタ
ジエンゴムの特性評価
 - 3.3.3 バイオマス由来組成をもつブタジエンおよび化石由来ブタジエンか
ら生成したスチレンーブタジエンゴムの特性比較
 - 3.3.4 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 本研究開発の実現性
- 4.4 展示会での本事業の反響について
- 4.5 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
 - 5.3.2.1 概要
 - 5.3.2.2 評価シナリオ

- 5.3.2.3 各シナリオの設定とブタジエンの製造工程
- 5.3.3 GHG 排出量の算定
 - 5.3.3.1 ブタジエン 1 kg 製造における GHG 排出量の算定
 - 5.3.3.1.1 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
 - 5.3.3.1.2 エリスリトールの製造における GHG 排出量の算定
 - 5.3.3.1.3 精製グリセロールの製造における GHG 排出量の算定
 - 5.3.3.1.4 輸送工程における GHG 排出量の算定
 - 5.3.3.1.5 グリセロールが有価の場合の GHG 排出量の算定
- 5.3.4 GHG 排出量算定結果
 - 5.3.4.1 標準プロセスでの GHG 排出量
 - 5.3.4.2 グリセロールの精製場所に違いによる GHG 排出量の違い
 - 5.3.4.3 グリセロール原料が廃棄物か、有価物かの違いによる GHG 排出量の違い
 - 5.3.4.4 石化由来ブタジエンとの比較
 - 5.3.4.5 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)]
- 5.3.5 GHG 排出量削減の検討
 - 5.3.5.1 再生化フリー触媒の検討
 - 5.3.5.2 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)]
- 5.4 まとめ
- 5.5 今後の予定

第 6 章 社会実装に向けたブタジエンモノマーとブタジエンゴムに関する市場調査

- 6.1 概要
- 6.2 ブタジエンモノマーの動向
 - 6.2.1 ブタジエンモノマーの市場動向
 - 6.2.2 バイオブタジエンの技術動向
 - 6.2.2.1 Braskem
 - 6.2.2.2 Versalis / Genomatica
 - 6.2.2.3 Biokemik (Biosyncaucho)
 - 6.2.2.4 LanzaTech / Invista
 - 6.2.2.5 Synthos
 - 6.2.2.6 Michelin / IFP Energies Nouvelles / Axens
 - 6.2.2.7 横浜ゴム / 日本ゼオン / 理研
 - 6.2.2.8 Trinseo
 - 6.2.2.9 横浜ゴム / NEDO / AIST / ADMAT

- 6.2.2.10 Toyo Tire / 富山大学
- 6.2.2.11 バイオマスナフサ又は廃プラスチック分解油を原料とするブタジエン
- 6.2.3 ブタジエンモノマーの動向まとめ
- 6.3 ブタジエン系ゴムの動向
 - 6.3.1 ブタジエンゴム（BR）の市場動向
 - 6.3.2 スチレンブタジエンゴム（SBR）の市場動向
 - 6.3.3 アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）の市場動向
 - 6.3.4 廃タイヤのリサイクルについて
 - 6.3.5 ブタジエン系ゴムの動向まとめ

第7章 本事業のまとめ

第1章 実証事業の概要

1.1 業務の目的

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化合物であるブタジエン類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（ブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム（SBR樹脂）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン（ABS樹脂））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化石原料由来樹脂とのLCA比較（二酸化炭素削減量）によって検証する。

また実証スケールは今後の社会実装を踏まえて、よりスケールアップ試験設備を使用した反応検証（反応率等のデータ取得等、別表_本技術開発「実証研究の目標」に記載の数字）を目標に実証すること。

1.2 業務の内容

(1) バイオマスからのブタジエン等製造に関する C4 化成品へ変換する触媒の改良
① エリスリトールからブタジエン等製造にかかる触媒性能の向上 (担当：(大) 東北大学)

バイオマス由来エリスリトールからブタジエン等へ変換する技術開発を行うため、金属触媒反応において、今後の実用化の実現性を上げること。またブタジエン及び 1,4-ブタンジオール製造については触媒活性の向上による触媒量の低減や、安価金属による触媒作製等を行うこと。より具体的には工業化に適した性状で、より反応選択性の高い触媒へと最適化すること。

(2) 以降で用いる樹脂用ブタジエン製造においては、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データを取得すること。特に異種元素を添加するなどの添加担体により再使用時の活性低下抑制を検討し、焼成頻度を下げられる可能性を検討すること。

他の C4 化成品製造触媒系についても同様に、より安価な触媒系を目指したエリスリトール又は 1,4-アンヒドロエリスリトールを用いた触媒活性及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データを取得すること。

② エリスリトールからブタジエン等製造への触媒プロセス設計 (担当：(株) ダイセル)

バイオマスからのブタジエン等製造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並びに触媒寿命及び製品精製コストを確認する必要がある。そのために課題項目

(1)－①で得られる触媒プロセスの工業化を完遂する必要がある、これを検証する。具体的にはこれまでの実証事業 (令和元年度-令和 4 年度) で行ったトリクルベッド反応装置による検証を継続すること (トリクルベッド反応装置のスケールアップならびに詳細検討を行うこと)。

また、連続式工業化トリクルベッド反応装置におけるエリスリトール由来ブタジエンの単離及び精製技術の探索・確立を進めて、続く課題項目 (2) へ引き継ぐことで一貫プロセスの達成を目指すこと。また最終的にゴールである商業生産の生産規模を実現するために必要な連続反応を実施し、反応検証 (反応率等のデータ取得) を実施すること。さらに商業生産に向けたロードマップ等の実現するための道筋についても例示すること。

(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 (担当：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ため、バイオマス由来ポリマーのサンプルを作成すること。

令和3年度までに(1)－①でバイオマスのエリスリトールから製造したブタジエンを原料とするブタジエンゴム(高 *cis*-1,4-ポリブタジエン)の合成を実証し、タイヤ材料に要求される構造であることは確認しているが(*cis*-1,4 構造含有率: 98%、重量平均分子量(M_w): 220,000)、その物性確認は行えていない。よってトリクルベッド反応装置(トリクルベッド)のスケールアップを行い、トリクルベッドにおけるエリスリトール由来ブタジエンの単離及び精製技術の探索・確立を進めること。

さらに、得られるブタジエンを用いてブタジエンゴムの合成を行い、後述の(2)－② 物性確認グループと連携しエリスリトール由来ブタジエンゴムの物性確認を進めることでエリスリトールからポリブタジエン合成までの一貫製造プロセスの構築を目指すこと。さらに、ポリブタジエン以外でタイヤ用途向けの需要が大きい SBR 樹脂についても、エリスリトール由来ブタジエンを用いることが可能か、調査並びに重合による材料合成を進めること。ただし SBR 樹脂合成の検討においては、まだエリスリトール由来ブタジエンに含まれる不純物(1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテン)が重合に与える影響(重合中に共重合される可能性や分子量低下につながる可能性がある)を十分に検証できていない。よって、(1)－①で得られた知見をもとに、エリスリトール由来ブタジエンあるいはバイオマス組成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%)を用いて、少量スケールでタイヤ用 SBR 樹脂を合成し、得られる SBR 樹脂の収量や分子量等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。また同様の調査を ABS 樹脂用ブタジエンゴムについても行うこと。

② 各種樹脂の物性確認(担当:(大)京都大学、(株)ダイセル)

エリスリトール由来ブタジエンあるいはバイオマス組成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%)を用いて生成したブタジエンゴムにカーボンブラック等の添加剤を混合し、混練りして均一化する。この試料を加熱プレスすることにより分子間架橋されたシート状のゴム材料とし、JIS K6299 ゴム試験用試料の作成方法の定める形状に打ち抜く。この試料片に対して JIS K6251 ゴムー引張特性の求め方に従って引張試験を行い、タイヤに必要な物性を確認すること。

エリスリトール由来ブタジエンあるいはバイオマス組成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%)を用いて生成した SBR 樹脂、ABS 樹脂用ブタジエンゴムについて、分子量、分子量分布、ミクロ構造、熱物性、各種力学物性測定を行い、タイヤに必要な物性を確認すること。

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(担当:(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。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。

今年度はこれまでの実証事業（令和元年度～令和4年度）に引き続いてデータリストの作成を行うこと。また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並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及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並びに確保量・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。

また、バイオマスブタジエンにおける市場規模やコストを調査し、バイオマスブタジエン供給先が具現化されたマーケット市場を例示すること。

（4）LCAの検証・評価（担当：（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排出量の削減効果に関し、これまでの実証事業（令和元年度～令和4年度）の中でバイオ由来モノマー（ブタジエン、1,4-ブタンジオール）は、従来の化石由来モノマーと比較し、CO₂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得るため、触媒の再生方法等に関し検討を行っている。その結果、異種元素を添加するなどの添加担体により焼成頻度を下げられる可能性を見出すことができおり、焼成不要の場合には、これまでに算定したエネルギー起源CO₂排出量が2.48 kg-CO₂/kgから1.20 kg-CO₂/kgと半減の可能性がある大きな効果となる。今後LCA観点で新規触媒による触媒効果の確認を行うとともに、下記方法によるCO₂排出量の低減効果を算定すること。

- ① さらなる触媒の最適化（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CO₂排出量結果を基に、ホットスポットに注力しさらなる削減検討を実施
- 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
今後2年間にて上記3項目を達成するとともに、バイオマス由来ポリマー製品（自動車用タイヤ等）実現に向けたLCA情報を取得することを目的として、今年度は特に①、②に注力し実施すること。

なお、本項目のうち、LCAの評価方法の確立及び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)「(バイオマスからのブタジエン等製造に関する事業) 委託業務」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 5 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、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 項目の検討を通じた、C4 化成品であるブタジエン等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 バイオマスからのブタジエン等製造に関する 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
- ④ LCA の検証・評価
- ⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

1.4 業務実施体制図

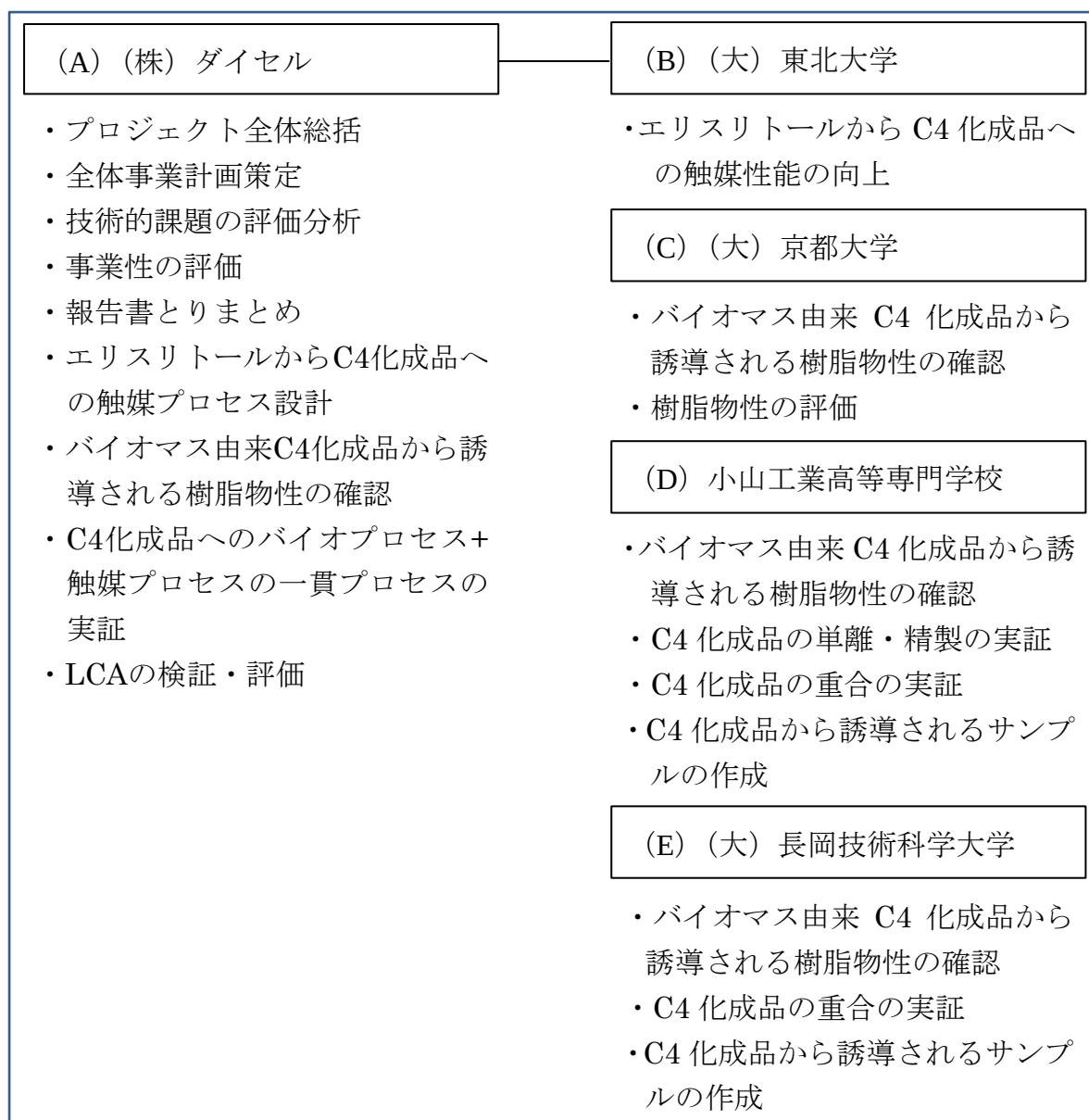


図 1.1 業務実施体制図

1.5 実証事業のロードマップ

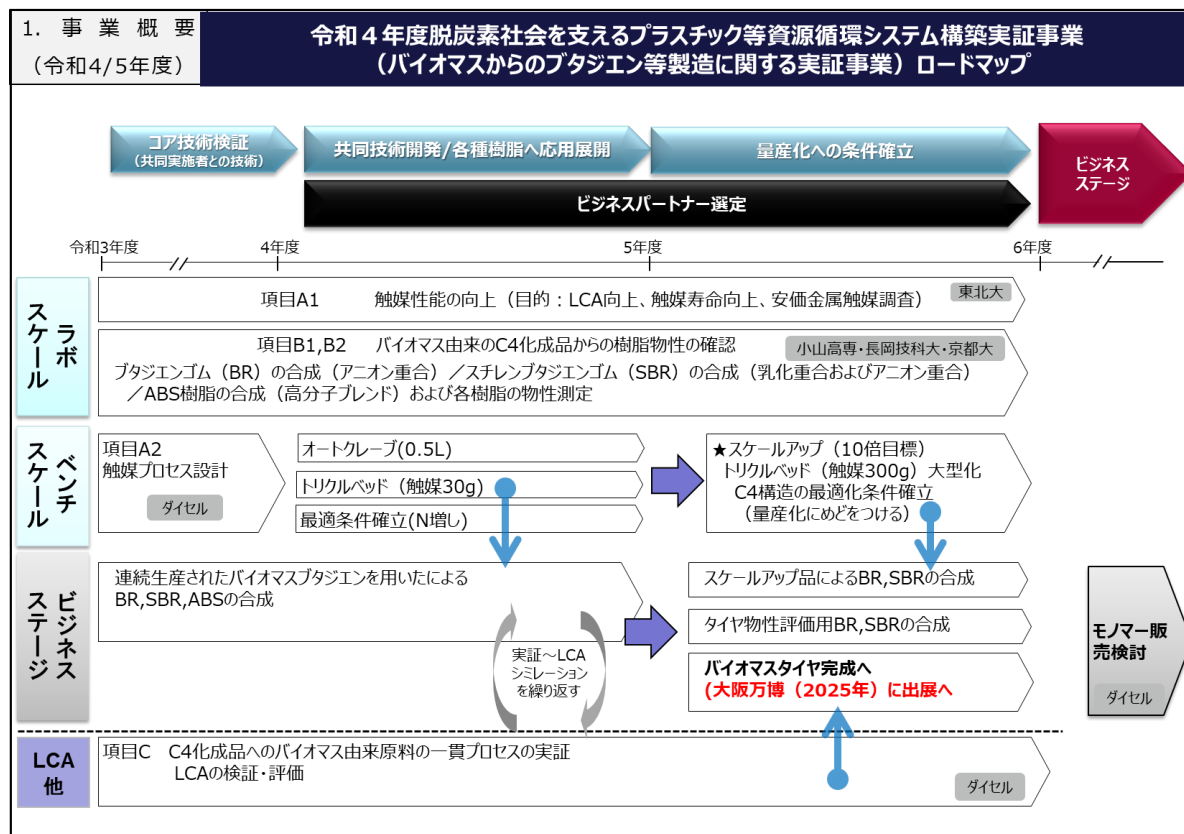


図 1.2 実証事業のロードマップ

この反応（脱酸素脱水反応＋水素化反応、DODH+HG と略記）もバイオマスの化学品利用には有用な反応で、エリスリトールから 1,2-ブタンジオール、グルカル酸（グルコースの両端炭素を酸化して得られる二酸）からアジピン酸といった活用が考えられる。そのため $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒による DODH または DODH+HG 反応をプロセスとして実用化することの意義は大きい。

$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$ 触媒の実用化を目指す際、スケールアップと価格低減が問題となることが考えられた。Au 触媒は貴金属で価格が高く、また Au 触媒の強い構造敏感性（粒子径等の構造により大きく性能が左右される性質）からスケールアップ時の再現性が不安視され、令和 3 年度までに Au を使わない触媒の開発を行い、 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒が同等以上の性能を示すことと、Ag の粒子径に性能があまり依存しない性質（図 2.1）を示すことを見いだし、以降この触媒による実用化を目指している^[2,8]。

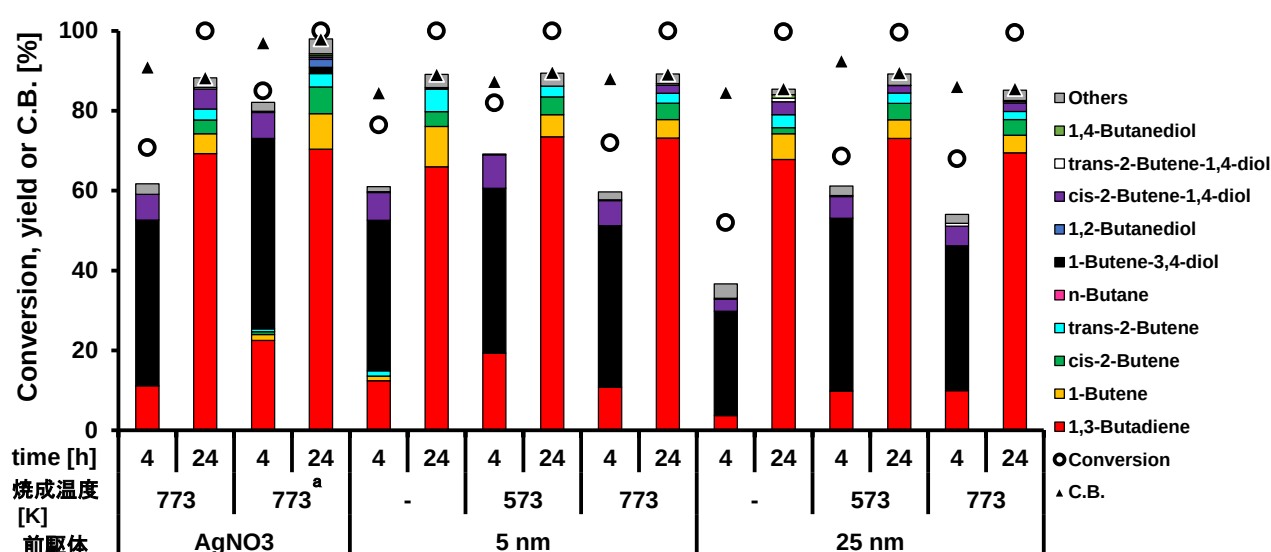


図 2.1 $\text{ReO}_x\text{/CeO}_2 + \text{Ag/CeO}_2$ 物理混合触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応：前駆体の効果（ AgNO_3 （標準触媒）、市販 5 nm Ag コロイド、市販 25 nm Ag コロイド）

Reaction conditions: $\text{ReO}_x\text{/CeO}_2$ (Re: 1 wt%) 0.3 g + Ag/CeO_2 (Ag: 0.17 wt%) 0.3 g, erythritol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 4 or 24 h.

^a $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g

$\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒系の実用化に向けた残る課題は触媒安定性である。 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒系の共通する性質として、回分式反応器で再利用すると次第に活性が低下し、焼成により活性が回復する（図 2.2）。昨年度までの LCA より、焼成のエネルギー消費は極めて大きく、焼成頻度の削減もしくは不要化が最大の課題となっており、反応系の改良を本事業で実施している。昨年度、活性が低下した $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒のキャラクター化から、活性低下の要因は、当初考えられていた有機物種の堆積ではなく、活性点である ReO_x 種の凝集によるものであるという推定がなされた（論文発表は本年度^[2,a]）。本年度はこの知見に基づき反応系の改良を実施した。

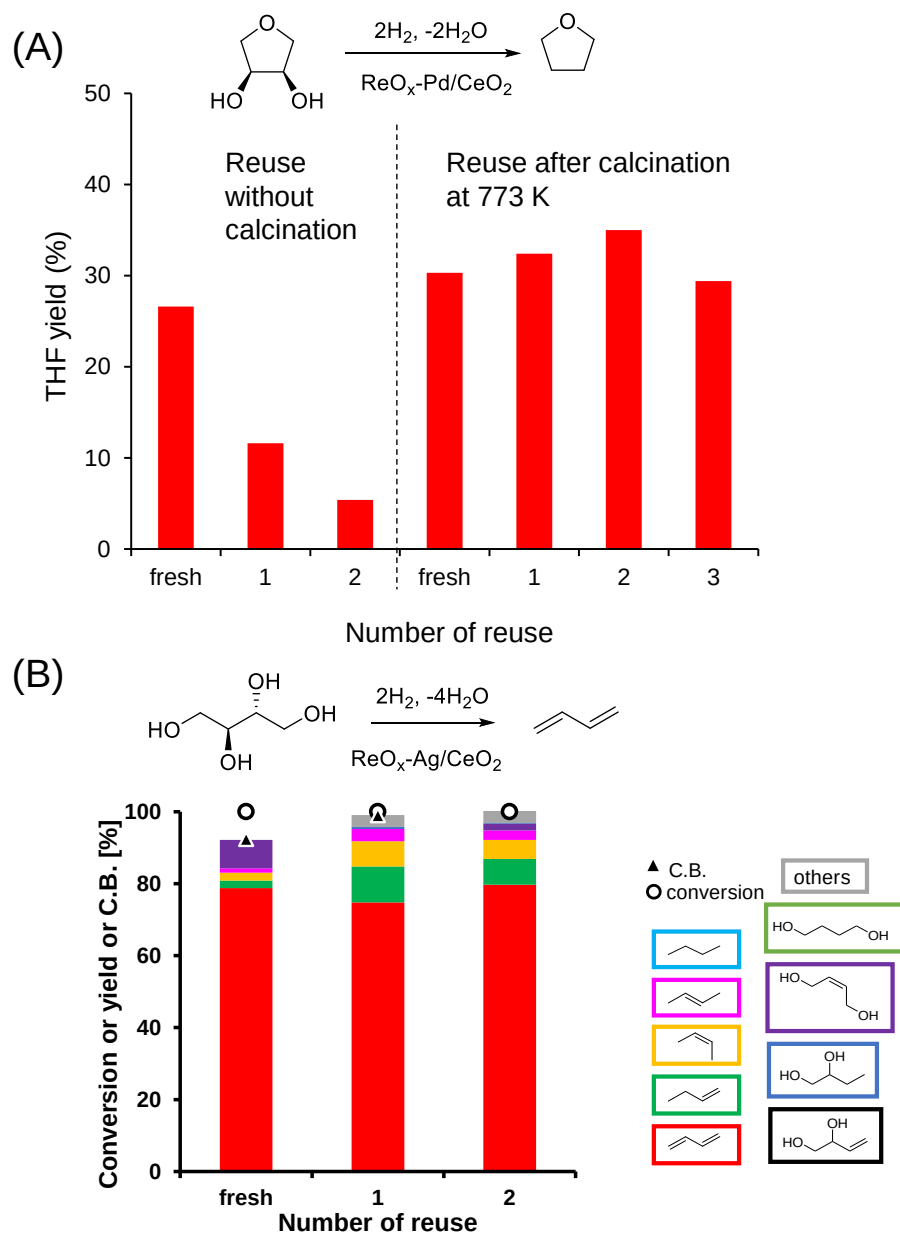


図 2.2 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒の再利用試験 (A: $\text{M}=\text{Pd}$, 1,4-アンヒドロエリスリトール; B: $\text{M}=\text{Ag}$, エリスリトール)

(A) Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 1 g, $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 0.15 g (Re: 2 wt%, Pd/Re = 0.13 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g, H_2 8 MPa, 443 K, 4 h. Regenerating process: calcination at 773 K for 3 h.

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

なお、高価で希少な Re をより安価な活性金属による代替も検討してきている。Mo

は Re に比較的似た性質を示す元素のため有力候補であり、令和 3 年度には $\text{MoO}_x\text{-Au/TiO}_2$ 触媒がやはり水素を還元剤とした DODH 反応に活性を示すことを発見した^[2,9]。ReO_x 系に比べると活性・選択性は劣り、高い反応温度が必要であること、またやはり高価な Au を使用していることから、さらに改良を進める必要がある。昨年度、Au の代替となる水素活性化金属種を検討し、 $\text{MoO}_x\text{-Cu/TiO}_2$ でも DODH 反応に活性を示すことを発見した (図 2.3)。しかし、反応がある程度進行すると選択率が急激に低下し、1,4-ブタンジオールが生成する。炭素質が影響している可能性が考えられ、まずはこの選択性低下への対策が必要であり、本年度触媒改良を行った。

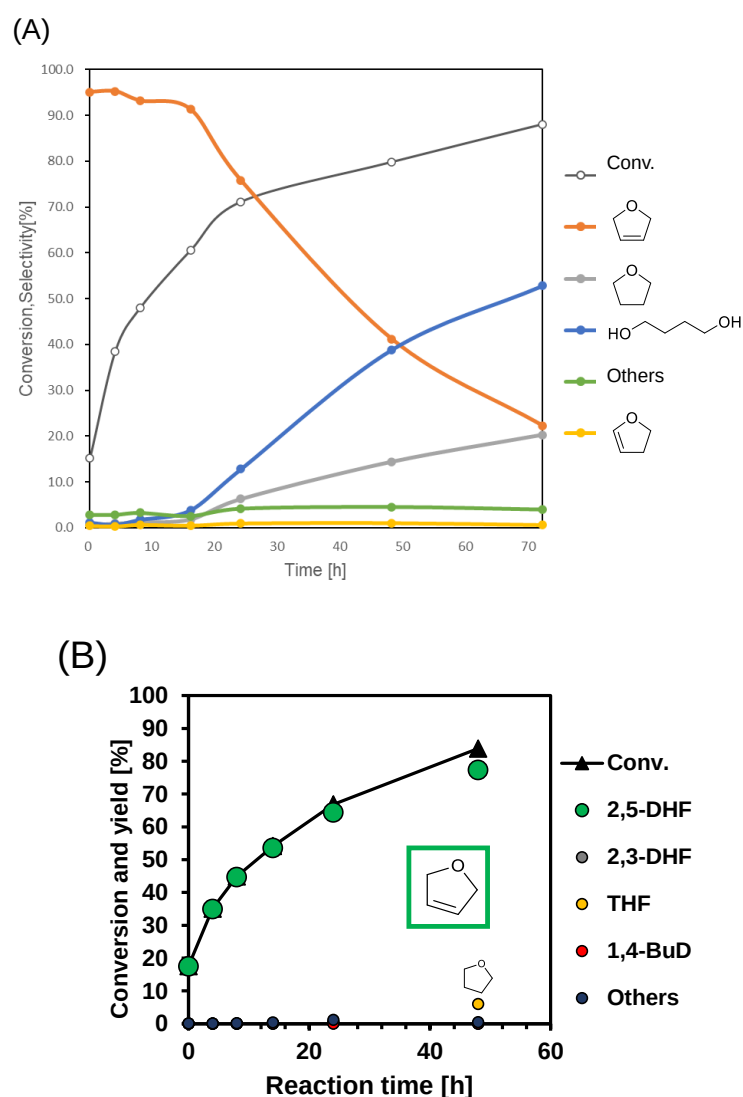


図 2.3 $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ 触媒 (M=Cu (panel A), Au (panel B)) による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元の時経変化

Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ (Mo 1.0 wt%; M=Cu (A): Cu 3 wt%, anatase support, M=Au (B): Au 0.3 wt%, P-25 support) 0.15 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$ (initial pressure 5.1 MPa at R.T.), 463 K.

2.1.2 実験方法

前年度まで通り、 CeO_2 担体については第一稀元素化学工業（株）製セリアを 873 K で 3 h 焼成したものを用いた（BET 比表面積 $\sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。標準的には、Re 以外（水素活性化用活性点）の金属前駆体（標準的には硝酸塩）をまず含浸担持して 773 K で 3 g 焼成し、ついで Re 前駆体として NH_4ReO_4 を含浸担持し、773 K で 3 h 焼成して得た。チタニア担体は、触媒学会参照触媒 JRC-TIO-7（アナターゼ型, BET 比表面積 $270 \text{ m}^2/\text{g}$, 堺化学工業（株）製）を用い、Mo 前駆体には $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を標準に、場合によってさらに $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を混合して用いた。Mo 担持後は、焼成処理は行わなかった。

共沈法による担体調製は、添加金属硝酸塩、 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、尿素（金属の 20 倍モル量）の混合物に金属塩濃度 0.4 M となるように水を加え、3 h ホットプレート上で還流させた。生成した沈殿を回収し水で洗浄し、373 K で一晚乾燥させた後に 873 K, 1 h 焼成した。

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（株）製 ChemiChem-200 型有機合成装置で昇温・攪拌を行った。反応器のステンレスの影響を避けるため、ガラス製の内筒を反応器に入れて行った。反応後、反応器内を 373 K（標準反応温度より 40 K 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、反応溶媒（ジオキサン）と水で洗浄し洗浄液全量も液相と混合した。分析は FID-GC（TC-WAX カラム, 30 m）と HPLC（Aminex HPX-87H カラム）で実施した。

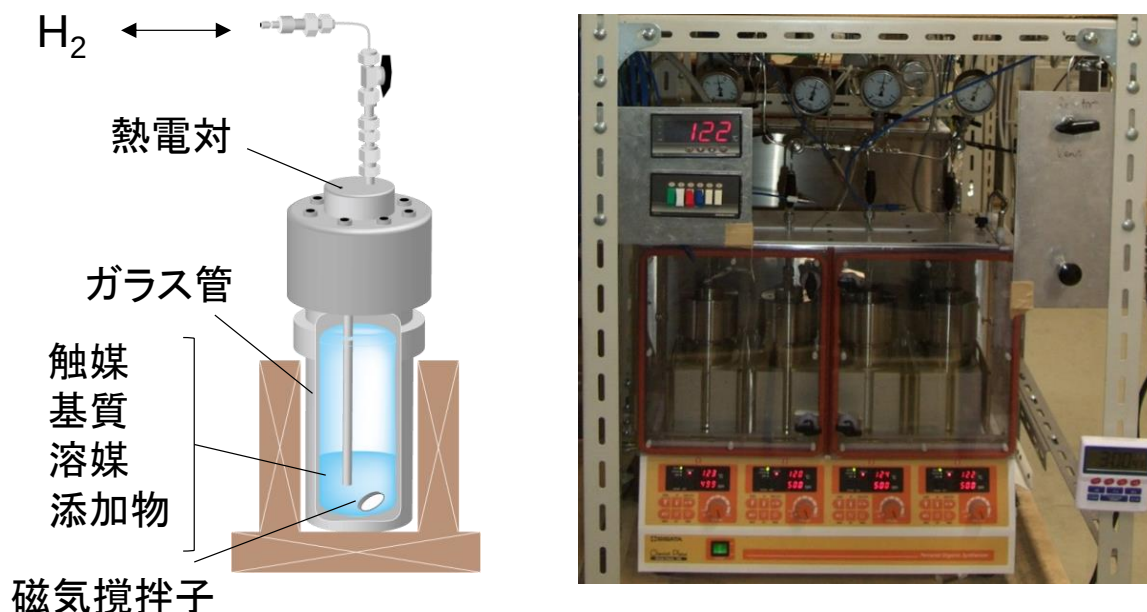


図 2.4 反応装置 左：反応器、右：有機合成装置

2.1.3 ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒の安定性向上

昨年度までの検討により、反応中の ReO_x 種の凝集が活性低下の原因である可能性が示唆された。そこで、CeO₂ 担体表面に異種金属酸化物種が存在することで、活性点である単核 ReO_x 種の移動を抑制することを考えた。ここでは、反応性が高く生成物がほぼ単一で分析しやすい 1,4-アンヒドロエリスリトール→2,5-ジヒドロフランをモデル反応とし、DODH+HG となるため Pd を水素活性化金属として選んだ。異種金属を含有する担体として、共沈法により調製した CeO₂ との複合酸化物を用いた。調製した触媒を用いた反応、および使用後回収し焼成せずに用いた反応の結果を表 2.1 に示す。

表 2.1 担体に添加物を導入した ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒による
1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応

Catalyst	Support BET surface area [m ² /g]		THF yield [%]	Dihydrofurans yield [%]
ReO _x -Pd/CeO ₂	84	Fresh	33.1	0.1
		Reuse	27.8	0.1
ReO _x -Pd/Pr-CeO ₂ (Pr 1 wt%)	96	Fresh	38.1	3.6
		Reuse	30.7	0.1
ReO _x -Pd/Y-CeO ₂ (Y 1 wt%)	94	Fresh	27.7	0.8
		Reuse	22.8	0.1
ReO _x -Pd/Fe-CeO ₂ (Fe 1 wt%)	98	Fresh	25.4	0.1
		Reuse	21.0	0.0
ReO _x -Pd/Mn-CeO ₂ (Mn 1 wt%)	90	Fresh	44.4	0.0
		Reuse	26.5	0.1
ReO _x -Pd/Sm-CeO ₂ (Sm 1 wt%)	80	Fresh	25.3	0.0
		Reuse	29.9	0.1
ReO _x -Pd/Tb-CeO ₂ (Tb 1 wt%)	65	Fresh	17.0	0.2
		Reuse	12.0	0.0
ReO _x -Pd/Gd-CeO ₂ (Gd 1 wt%)	79	Fresh	12.9	0.2
		Reuse	13.9	0.1
ReO _x -Pd/Mn-Y-CeO ₂ (Mn 1 wt%, Y 2 wt%)	67	Fresh	13.7	0.1
		Reuse	3.4	0.1
ReO _x -Pd/La-Sm-CeO ₂ (La 1 wt%, Sm 1 wt%)	75	Fresh	17.9	0.1
		Reuse	13.2	0.0
ReO _x -Pd/Nd-CeO ₂ (Nd 1 wt%)	64	Fresh	25.6	1.6
		Reuse	23.4	0.3
ReO _x -Pd/Ca-CeO ₂ (Ca 1 wt%)	63	Fresh	26.1	0.1
		Reuse	17.8	0.6

Reaction conditions: 1,4-AHERY 1 g, 1,4-dioxane 4 g, $\text{ReO}_x\text{-Pd/additive-CeO}_2$ (Re 2 wt%; Pd/Re=0.25, additive-CeO₂: prepared by co-precipitation method) 0.15 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 4 h.

表 2.1 の結果より、担体への添加物の導入は概ね活性を低下させる。ほとんどの場合において再使用後の結果は as-prepared の触媒に比べて活性が低下するが、Sm, Gd の添加については、低下は見られなかった。Mn, Pr の添加は初回の活性を向上させたが、再使用時は大きく活性が低下した。

安定性の高い Sm, Gd では Sm 添加の方が、初回活性が高いため、Sm について添加量を検討した。結果を図 2.5 に示す。

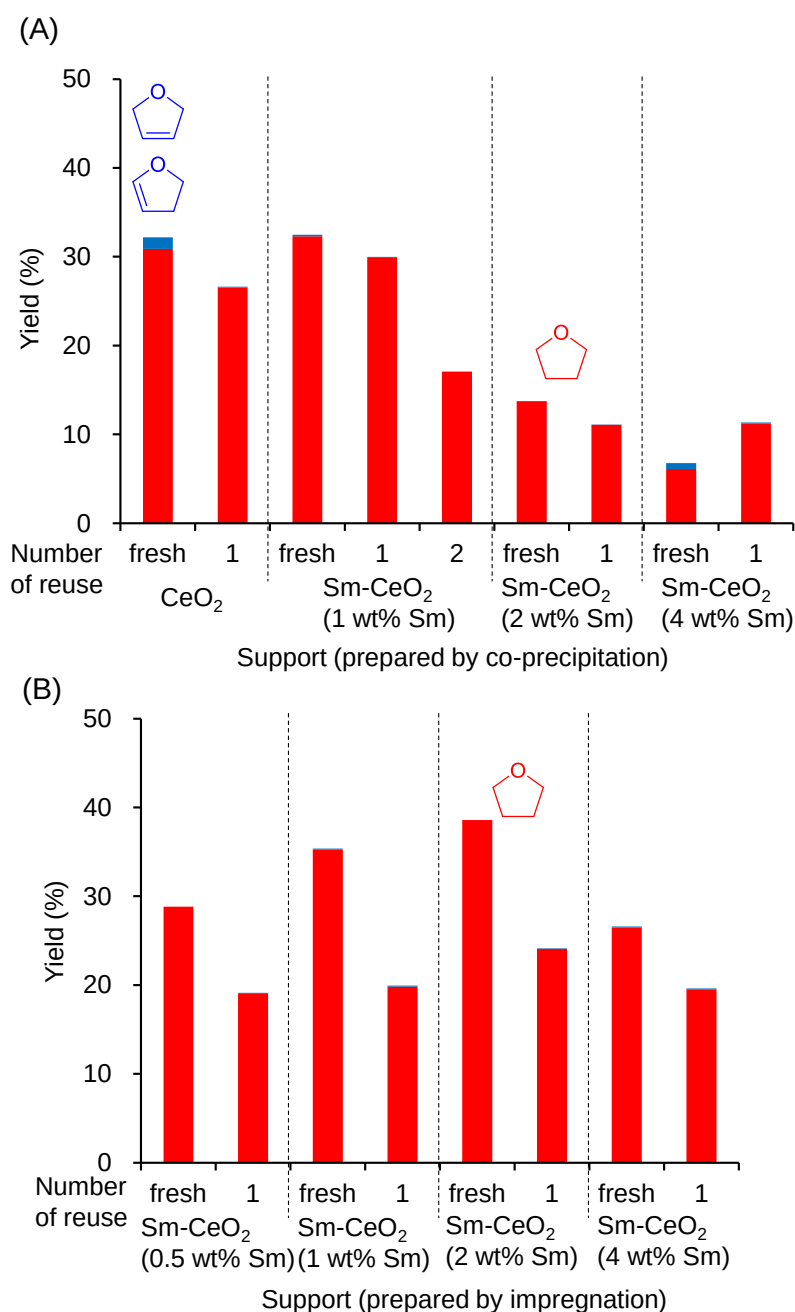


図 2.5 $\text{ReO}_x\text{-Pd/Sm-CeO}_2$ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応

(A) 共沈法による担体調製, (B) 担持法による担体調製

Reaction conditions: 1,4-AHERY 1 g, 1,4-dioxane 4 g, $\text{ReO}_x\text{-Pd/Sm-CeO}_2$ (Re 2 wt%; Pd/Re=0.25) 0.15 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 4 h.

ここでは、Sm 含有量の影響とともに、調製法として共沈法(A)と担持法(B)の 2 通りを試した。安定性への効果、活性への(負の)影響ともに共沈法の方が強く表れた。共沈法について、Sm 含有量が大きくなると活性は次第に低下した。続いて、再使用を繰り返した結果、および Gd 添加担体での再使用を繰り返した結果を図 2.6 に示す。

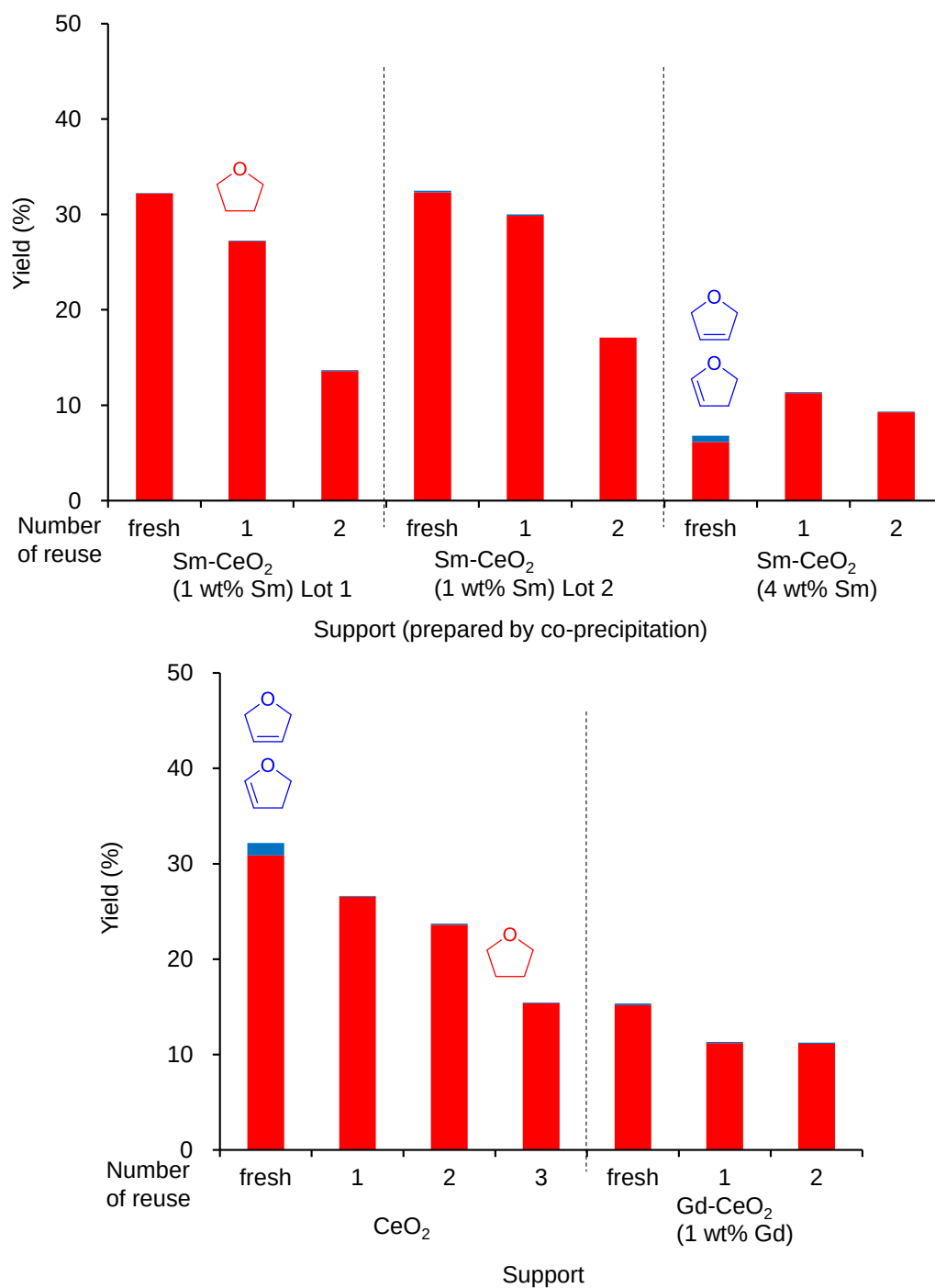


図 2.6 $\text{ReO}_x\text{-Pd/X-CeO}_2$ 触媒 (X: Sm, Gd) による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応

Reaction conditions: 1,4-AHery 1 g, 1,4-dioxane 4 g, $\text{ReO}_x\text{-Pd/X-CeO}_2$ (Re 2 wt%; Pd/Re=0.25) 0.15 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 4 h.

図 2.6 より、2 回目の再使用では元の活性の高かった Sm 1 wt% 添加担体でも活性が低下した。Sm 4 wt% 添加、Gd 添加では活性低下は抑えられたが、元の活性がかなり低く、触媒としての魅力は低い。

以上から、Sm 添加は安定性向上の効果があるものの活性低下を完全には抑えられ

ず、かつ初期の活性も添加なしに比べ低いことがわかった。そのため他のアプローチが必要である。なお、Sm 添加効果は、Sm が表面に存在する含浸法では効果が小さく、固相内に取り込まれると想定される共沈法で強く表れることから、Sm 種が Re と結合して Re 種の移動を抑制するのではなく、CeO₂ 表面への電子的効果または欠陥サイトの形成といった形で Re 種の凝集を抑制していると考えられる。

次いで、別アプローチとして、担体上の Re 密度を低下させることを発想した。反応中の凝集が活性低下の要因であれば、Re がごくまばらに存在すれば活性低下速度が抑えられることが見込める。そこで、Re 担持量を変えた触媒について再利用性を検討した。結果を図 2.7 に示す。

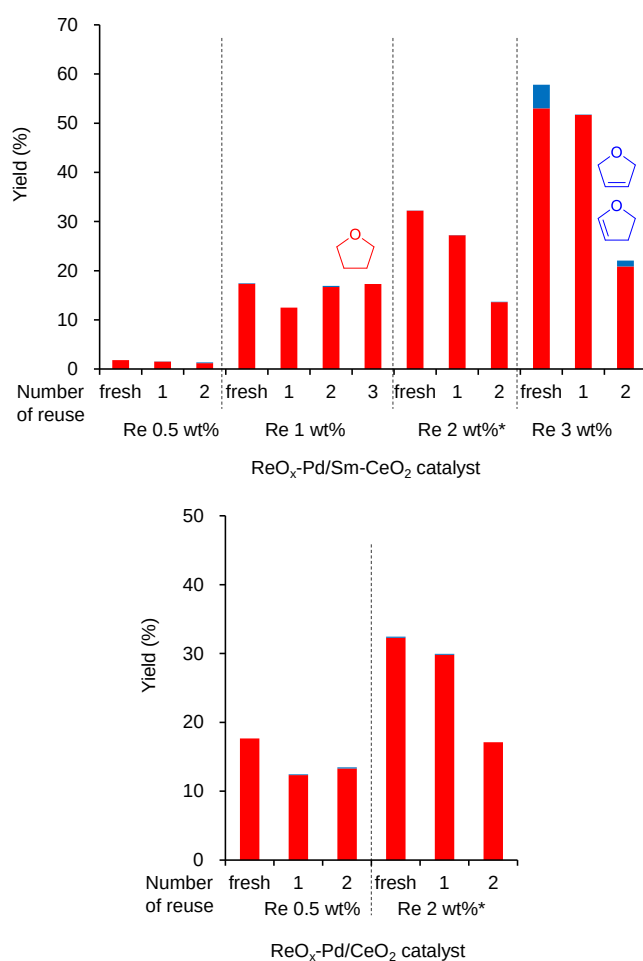


図 2.7 ReO_x-Pd/(Sm-)CeO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応への Re 担持量依存性

Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.5 g (*: 1 g), 1,4-dioxane 4 g, ReO_x-Pd/(Sm-)CeO₂ (Pd/Re=0.25, Sm=0 or 1 wt%) 0.15 g, P(H₂) = 8 MPa, 413 K, 4 h.

図 2.7 より、Re 量を低下させることで Sm 添加有無にかかわらず再利用性は向上した。ただし、Sm 添加時は Re 担持量の低下での活性低下が大きい。一方、Sm を添加しない場合、Re 担持量を下げたときの活性低下が小さい、すなわち Re あたりの活性は Re 担持量が小さい方が大きい。よって、Re 量低下によるプラスの効果は、Sm を

添加しない場合の方が、活性が大きくなる分有利である。

続いて、経時変化に対する Sm 添加、Re 担持量低減の影響を検討した。触媒が反応中失活しなければ、もともと DODH(+HG)反応の基質への反応次数は 0 次であるため、直線的に転化率が増加して 100%に到達するはずである。転化率が上がってきたときに転化率の伸びが鈍くなる度合いによって反応中の活性低下を見積もることができる。図 2.8 に各触媒における 1,4-アンヒドロエリスリトールの反応の経時変化を示す。なお、各パネルについて、触媒量を調節して Re 量を同一にしている。

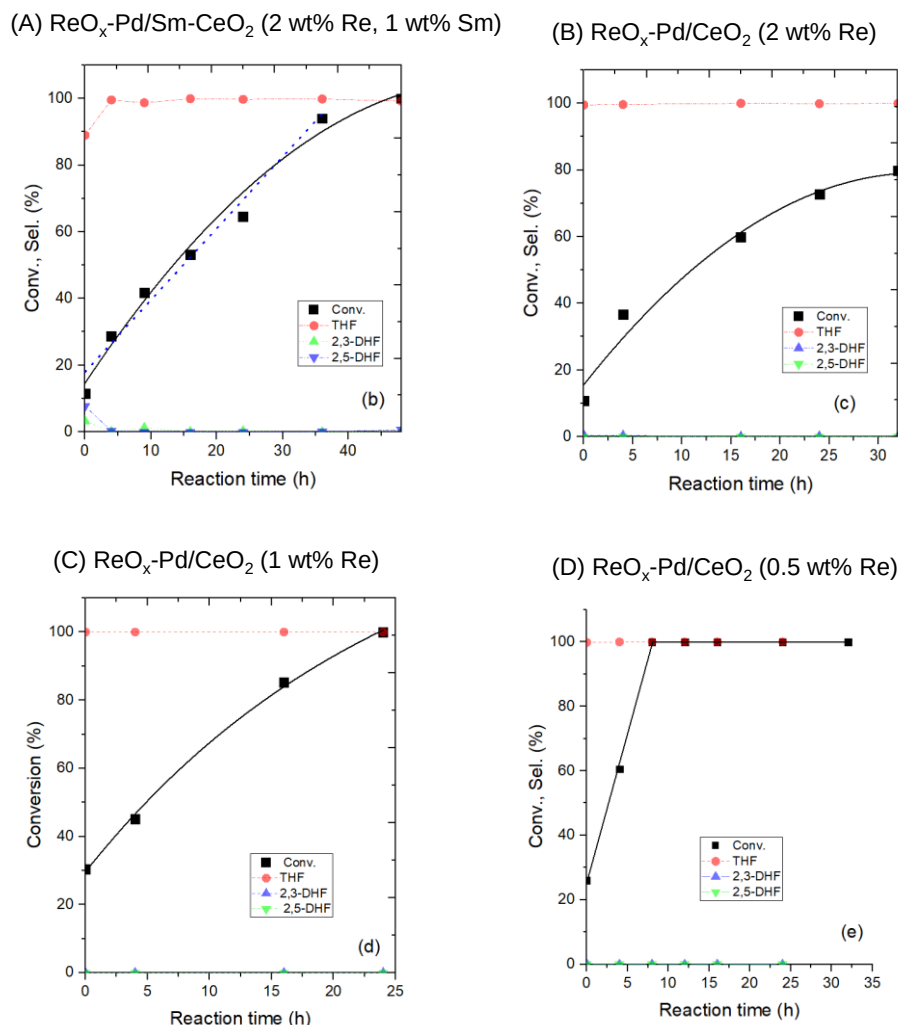


図 2.8 $\text{ReO}_x\text{-Pd/}(\text{Sm-})\text{CeO}_2$ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応の経時変化

Reaction conditions: 1,4-AHERY 1 g, 1,4-dioxane 4 g, $\text{ReO}_x\text{-Pd/}(\text{Sm-})\text{CeO}_2$ (Pd/Re=0.25) 0.15-0.6 g (Re 3 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K. DHF=dihydrofuran.

図 2.8 より、確かに Sm 添加 (図 2.8A) により長時間での活性低下は抑えられ、初期では Sm 添加なし (図 2.8B) に比べ転化率は低いものの長時間では追い抜き、より早い時間で高収率が得られている。ただし、Re 量を低減させた方が安定性向上効果と活性向上効果は大きく、Re 担持量を 2 wt% から 0.5 wt% に減らし (図 2.8D) 触媒総

量を 4 倍にすると直線的に転化率が向上し、速やかに転化率 100%に到達する。

続いて、エリスリトールの反応にこれら Sm 添加触媒、Re 担持量低減触媒を適用した。再利用実験を昨年度と同様に行った。1 回目の反応の反応時間を変えて、2 回目の反応時間を一定にしてそれぞれ再利用した。1 回目の反応での反応時間により 2 回目の反応での成績が変化することから、1 回目での反応で起きている活性劣化の傾向をつかむことができる。実験結果を図 2.9 に示す。

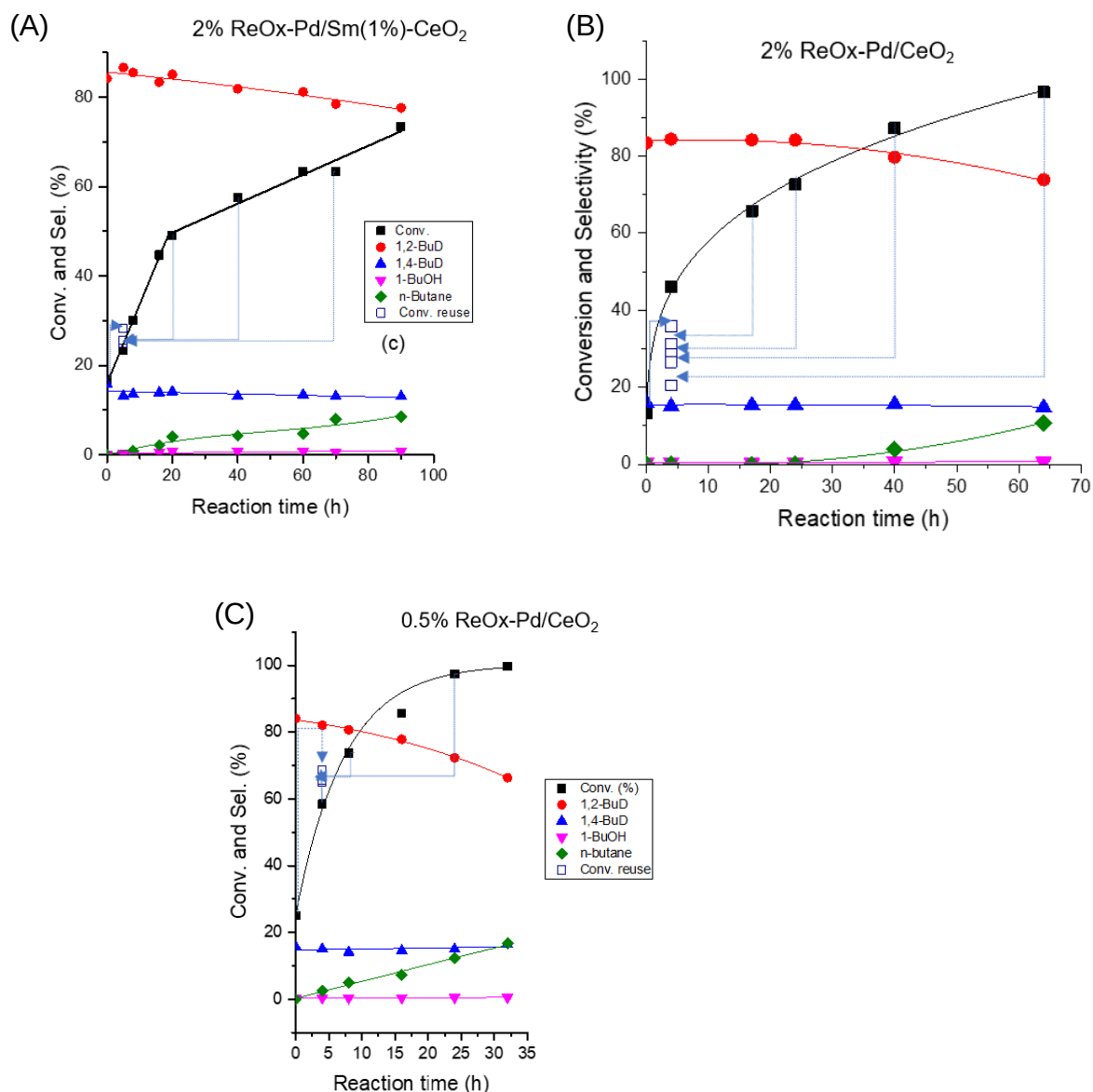


図 2.9 $\text{ReO}_x\text{-Pd}/(\text{Sm-})\text{CeO}_2$ 触媒によるエリスリトール還元反応の経時変化および再利用実験

Reaction conditions: erythritol 0.5 g, 1,4-dioxane 4 g, $\text{ReO}_x\text{-Pd}/(\text{Sm-})\text{CeO}_2$ (Pd/Re=0.25)

0.15-0.6 g (Re 3 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K. DHF=dihydrofuran. Collecting of the used catalysts was performed under air.

図 2.9 より、Sm 添加および Re 担持量低減触媒の両方について、2 回目の反応は 1 回目の反応の同じ反応時間と同じ転化率を示した。これは、2 回目でも活性が 1 回目と変わらないことを意味している。ただし、これまでの実験結果や、転化率の伸び方が完全に直線になっていないことを考慮すると、反応中の活性低下が全くないというのは考えにくい。そこで、再使用における空気暴露の影響を検討するため、回収・再使用の仕込みまでを Ar 下で行った再利用実験も行った。結果を図 2.10 に示す。

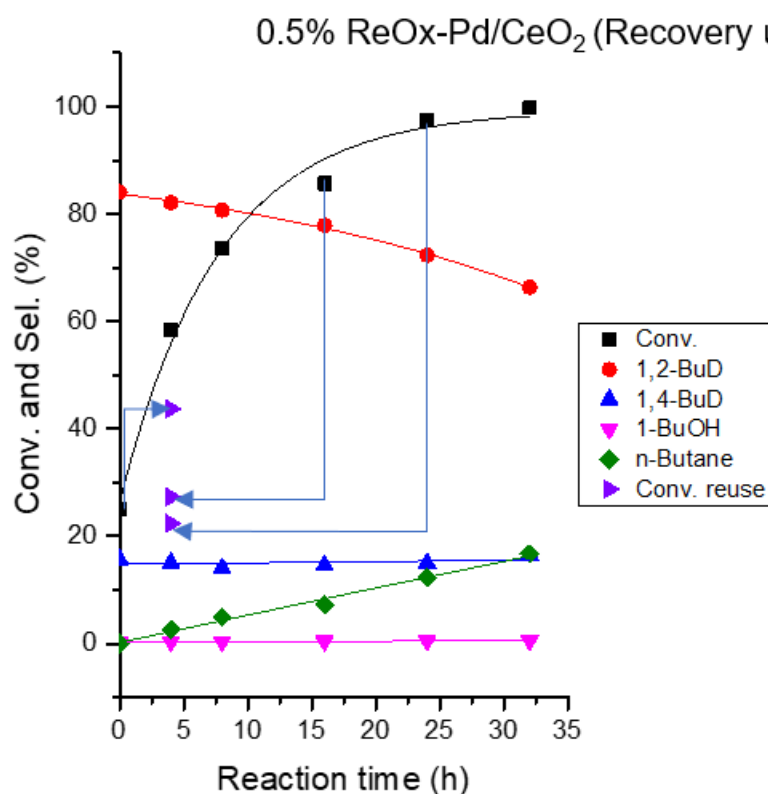


図 2.10 ReO_x-Pd/CeO₂ 触媒 (Re 0.5 wt%) によるエリスリトール還元反応の経時変化および再利用実験 (回収を Ar 下で実施)

Reaction conditions: erythritol 0.5 g, 1,4-dioxane 4 g, ReO_x-Pd/CeO₂ (Re 0.5 wt%, Pd/Re=0.25) 0.6 g (Re 3 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K. DHF=dihydrofuran. Collecting of the used catalysts was performed under Ar.

図 2.10 と図 2.9(C)は回収・仕込み操作を空気下で行ったか Ar 下で行ったかの違いである。2 回目の反応結果は、図 2.10 の Ar 下の操作後ではやや活性が低下した。これは、反応中の活性低下は少し起きるが、空気暴露によって再生されたことを意味する。これより、これまで 573 K のような焼成で行われてきた再生操作が、Re 担持量の小さい触媒においては、室温の空気暴露のような穏やか条件で行うことが可能であ

ることがわかった。

2.1.4 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒の安定性向上

前節では DODH+HG 触媒（生成物が飽和）である $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒の安定性向上を実証したが、次いでブタジエン生成用 DODH 反応触媒として本事業で実際に用いる $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ について安定性向上を試みた。

まず、前節において効果のあった Sm の担体への添加、および Re 担持量の低減を行った触媒で 1,4-アンヒドロエリスリトール還元をモデル反応として行った。結果を図 2.11 に示す。

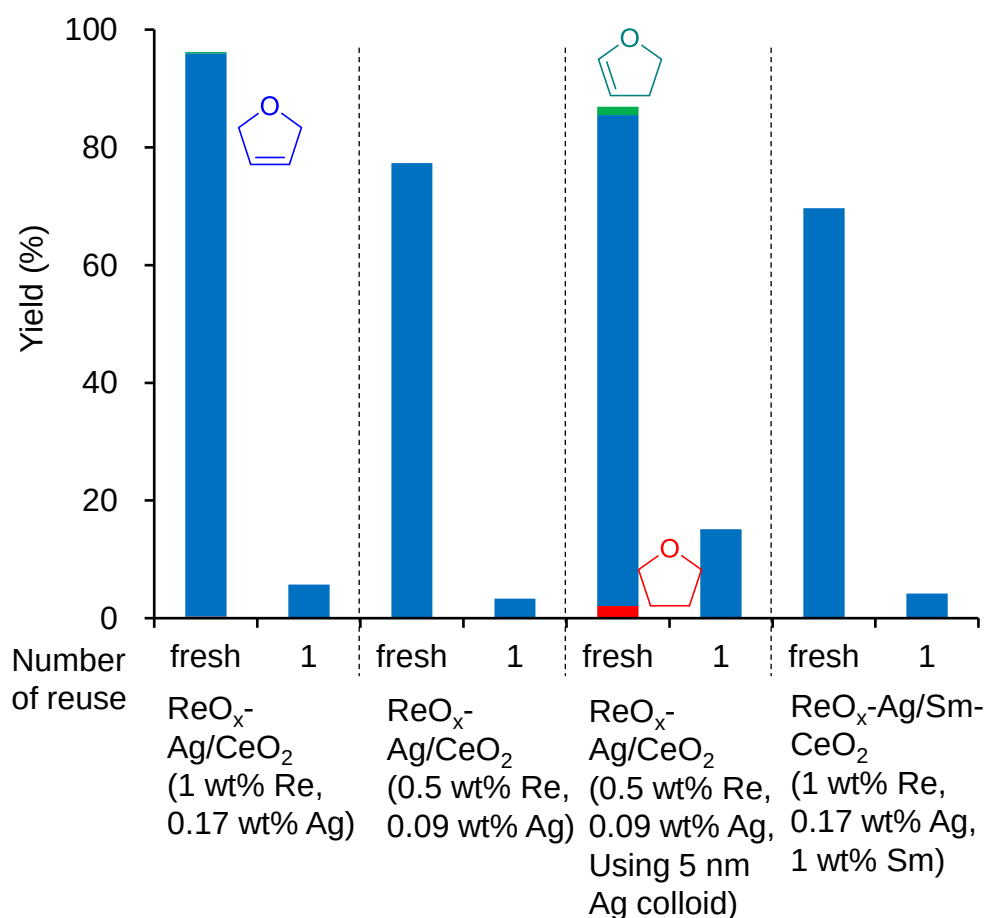
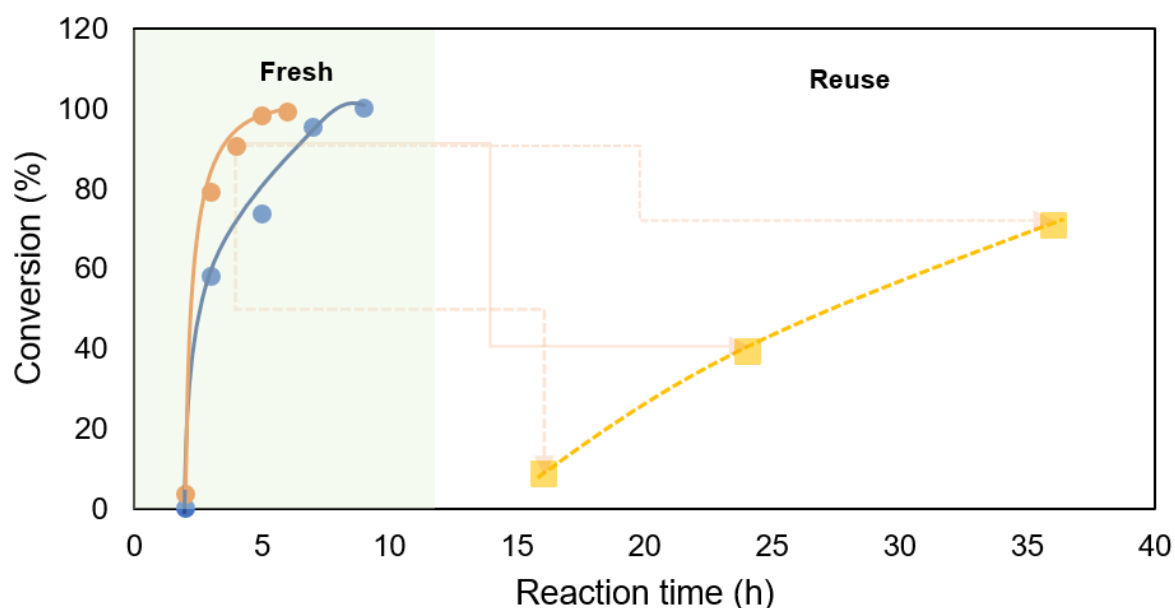


図 2.11 $\text{ReO}_x\text{-Ag/(Sm-)CeO}_2$ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応
Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, $\text{ReO}_x\text{-Ag/(Sm-)CeO}_2$ (Ag/Re=0.3, Sm=0 or 1 wt%) 0.3 or 0.6 g (Re 3 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 2 h. Reused after drying at 383 K.

$\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ の Re 標準量版（1 wt% Re），低減量版（0.5 wt% Re），および $\text{ReO}_x\text{-Ag/Sm-CeO}_2$ のいずれについても、383 K で乾燥後の再使用時は活性が大幅に低下した。なお、図 2.11 における fresh 触媒での転化率はどれもほぼ 100%で、収率の

値の違いは回収ロスの影響が大きく、活性を反映していない。 Sm の効果が小さいことを踏まえ、続いて 1 wt% Re 触媒と 0.5 wt% Re 触媒について経時変化を詳細に検討した。結果を図 2.12 に示す。



● 1% ReO_x-Ag/CeO₂ ● 0.5% ReO_x-Ag/CeO₂ ■ 0.5% ReO_x-Ag/CeO₂ (reuse)

図 2.12 ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応の経時変化
Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, ReO_x-Ag/CeO₂ (Ag/Re=0.3) 0.15 or 0.3 g (Re 1.5 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, reused after drying at 383 K.

図 2.12 より、1 回目の反応では確かに 0.5 wt% Re 触媒の方が Re 当たり活性は高いことがわかった。ただし、この反応に約 1 h の誘導期が存在していることがわかった。エリスリトール→ブタジエンの反応で誘導期は観測されていないことから、基質により誘導期の有無が影響される。Re 当たり活性の高い 0.5 wt% Re 触媒について 383 K 乾燥後再使用を行った結果も図 2.12 に掲載している。誘導期は長くなり、活性も大きく低下した。このため、ReO_x-Pd/CeO₂ で有効であった 383 K での乾燥処理は ReO_x-Ag/CeO₂ には効果が薄いことがわかった。

ただ、昨年度までの LCA 結果からみて、焼成にかかるエネルギーは反応器の加熱に関わる部分である。いったん反応器を冷却してから空気処理、再加熱するのは割に合わない操作であり、空気処理は反応温度のままで行うのが最も効率的である。そこで、標準の反応温度である 413 K での空気処理を再生処理として試した。処理時間は 2~4 h である。また、この 1,4-アンヒドロエリスリトール→2,5-ジヒドロフランの反応では誘導期があるため、活性の比較が難しい。そこで、ブタジエン生成反応で触媒を再生できることがわかっている 573 K の焼成処理後の再使用触媒と比較することで再生処理の有効性を見積もった。結果を図 2.13 に示す。

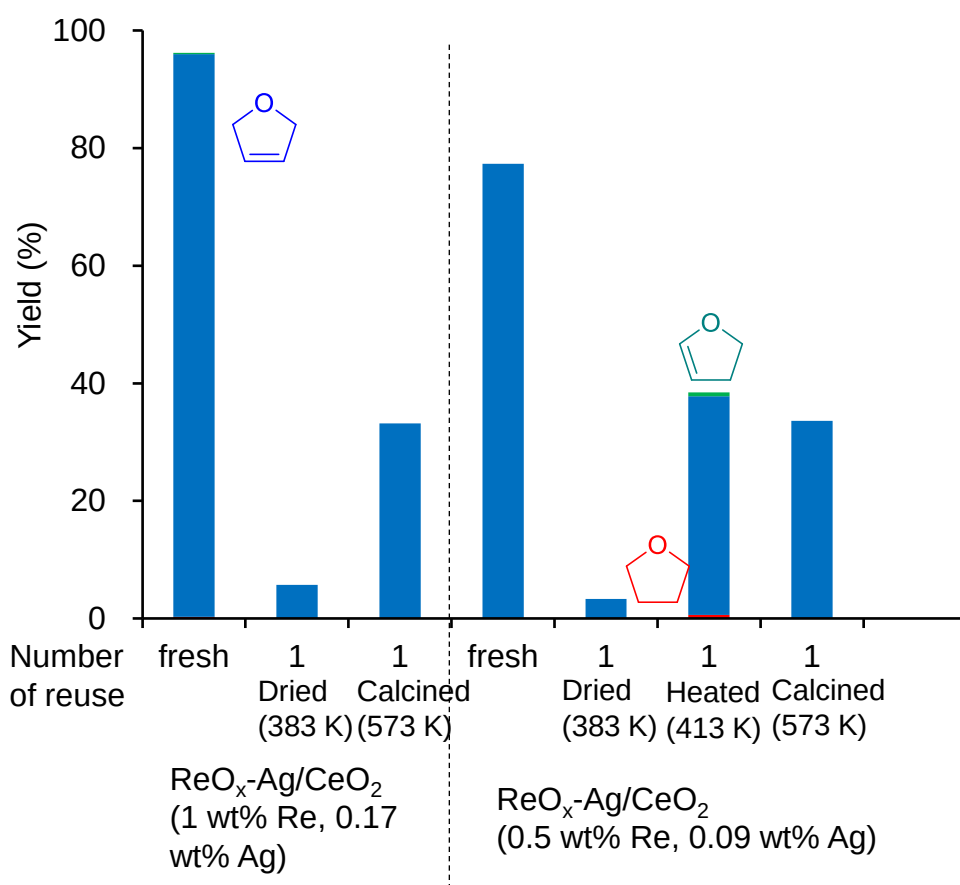


図 2.13 ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応
 Reaction conditions: 1,4-AHRY 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, ReO_x-Ag/CeO₂ (Ag/Re=0.3) 0.3 or 0.6 g (Re 3 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 2 h.

図 2.13 より、反応温度（413 K）での空気処理は 573 K 焼成と同等の再生効果を得た。

さらに、空気処理または焼成処理の効果の確認するため、1,4-アンヒドロエリスリトール DODH 反応に使用した ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒の TG-DTA（熱重量－示差熱分析）測定を行った。結果を図 2.14 に示す。

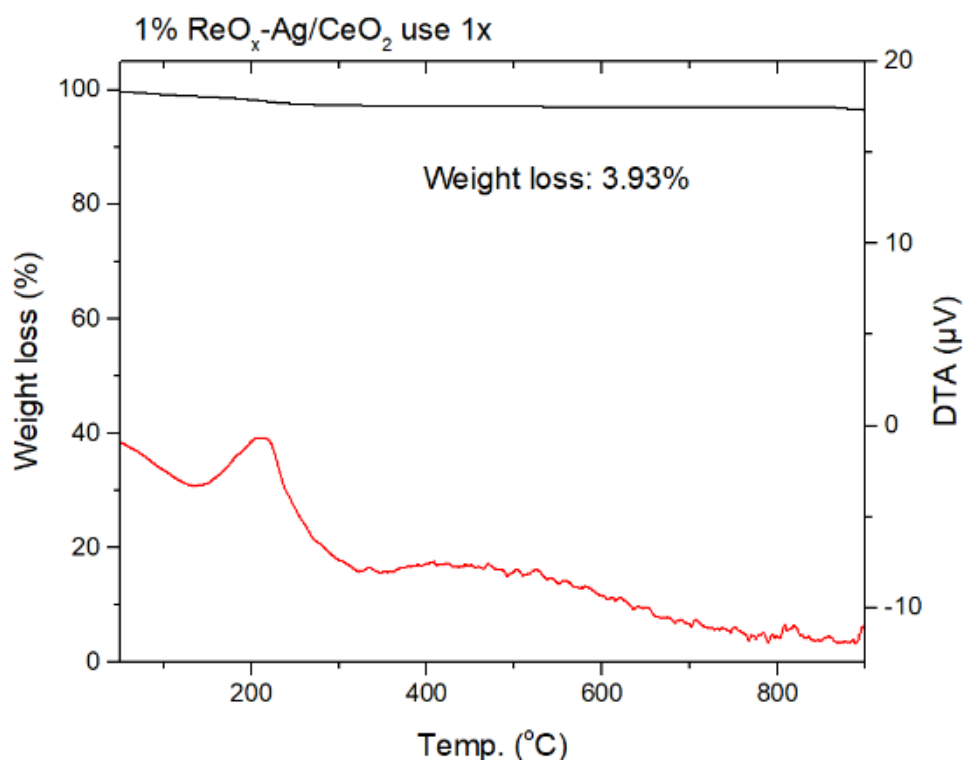


図 2.14 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応に使用後の $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒 (Re 1 wt%, Ag 0.17 wt%) の TG-DTA 測定結果 (空気下測定)

概ね 200 °C 付近をピークとして重量減少を伴う発熱があり、ここで有機物が除去されていることがわかる。 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒の再生には、有機物の除去と Re 種の再配置が必要で、Re 種の再配置はより低温の空気処理で進行するが、有機物の除去にはそこそこの温度が必要である。TG でのピークトップは 200 °C を超えているが、発熱の立ち上がりはもっと低温であり、130 °C 程度である。TG は速い昇温のため燃焼が間に合っていないことを踏まえると、反応温度 (413 K = 140 °C) での空気処理により有機物の除去が可能であることを支持する結果である。

続いて、別の基質、1,2-オクタジオールの反応について $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒の再生処理を行った。結果を図 2.15 に示す。目的の DODH 生成物は 1-オクテンである。

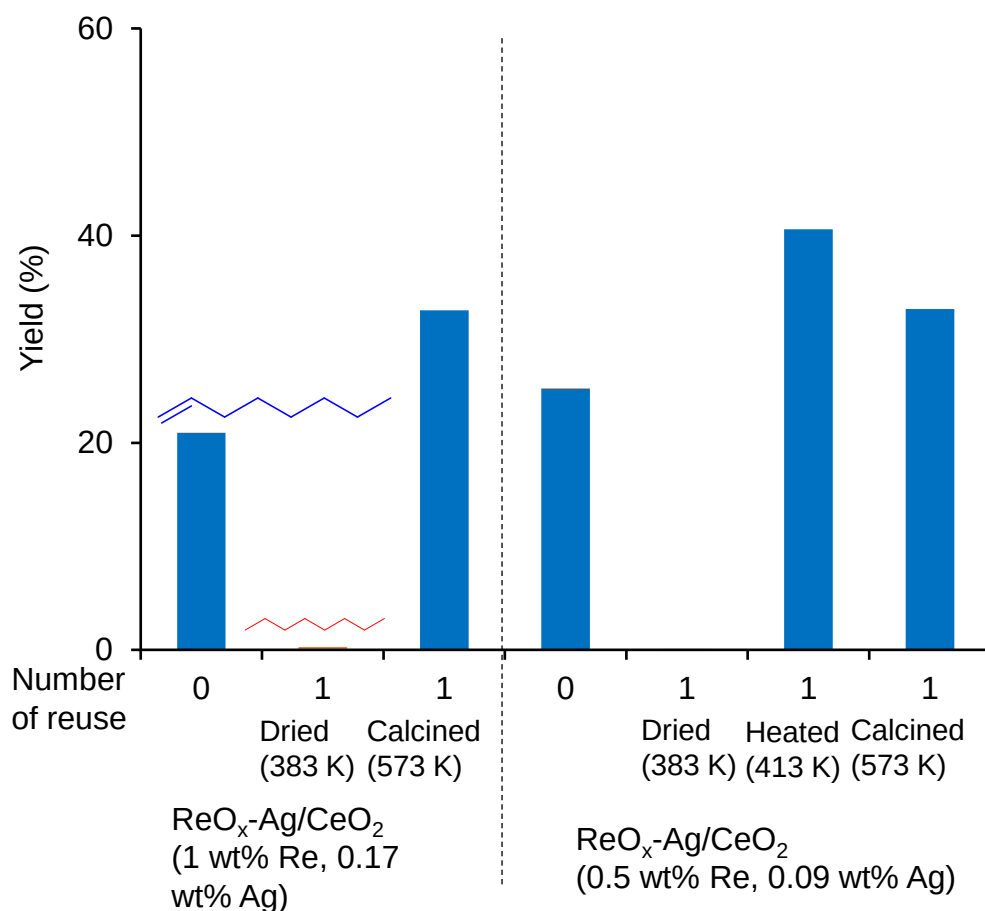


図 2.15 ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒による 1,2-オクタジオール還元反応

Reaction conditions: 1,2-octanediol 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, ReO_x-Ag/CeO₂ (Ag/Re=0.3) 0.3 or 0.6 g (Re 3 mg), $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 413 K, 2 h.

図 2.15 より、この基質についてはエリスリトールと同じく誘導期がなく、573 K 焼成で再生処理を行った触媒は 1 回目と同等以上の活性を示す。413 K 空気処理は、573 K 焼成と同等の再生効果を示した。

以上の検討により、2 種類の基質（環状エーテル、直鎖）について ReO_x-Ag/CeO₂ 触媒が反応温度である 413 K の空気処理により焼成処理と同等の再生効果が得られることが確認された。これより、同一反応器で温度を変えず、流通ガスを切り替えることにより触媒を再生しながら使用し続けるというプロセスが、多くの基質に対して適用可能であると見込まれる。

2.1.5 安価金属のみから成る DODH 触媒の開発

2.1.1 節で述べたように、高価な Re を Mo で代替する触媒開発の検討として、MoO_x-Cu/TiO₂ 触媒を昨年度開発したが、反応がある程度進行すると急激に副反応である 1,4-ブタンジオール生成が進行し、DODH 反応生成物である 2,5-ジヒドロフラン選択率が低下する問題があった。2,5-ジヒドロフランから 1,4-ブタンジオールの生成

は、図 2.16 に示すような 2,3-ジヒドロフランへの異性化、水和、4-ヒドロキシブタノールへの開環、水素化により進行することが知られており、炭素担持 Re 触媒が活性である^[2,10]。ここで最も鍵となる段階が最初の異性化で、炭素担持 Re 触媒はとりわけ活性を示す。Re と Mo には違いがあるものの、炭素担体であることに着目すると、DODH 反応で副生する炭素質が 2,5-ジヒドロフラン生成に影響していることが考えられる。

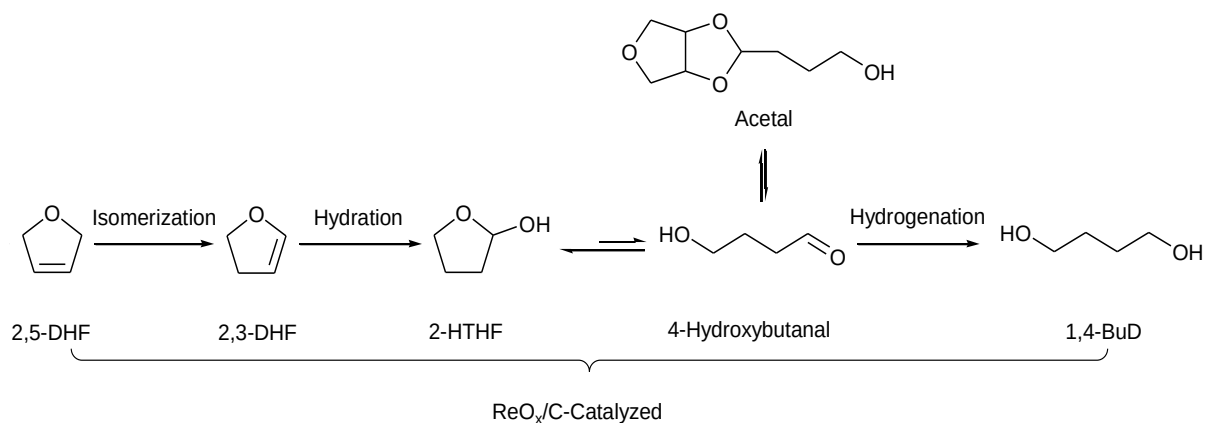


図 2.16 2,5-ジヒドロフランから 1,4-ブタンジオール生成の反応ルート

この点を踏まえ、炭素質の生成を抑制することが 2,5-ジヒドロフランの選択率維持に効果があると考えた。また炭素質は活性劣化にも関わるため、反応速度向上ももたらされることが期待できる。そこで、炭素質生成は酸点が影響することが考えられることから、酸点を中和するアルカリ金属の添加を検討した。添加するアルカリ金属を分散させるため、Mo との共担持を行うこととし、Na を含む Mo 前駆体である Na₂MoO₄ を前駆体に含有させることで Na の添加を行った。Na 添加触媒 (MoO_x-Cu-Na/TiO₂) による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応結果を図 2.17 に示す。

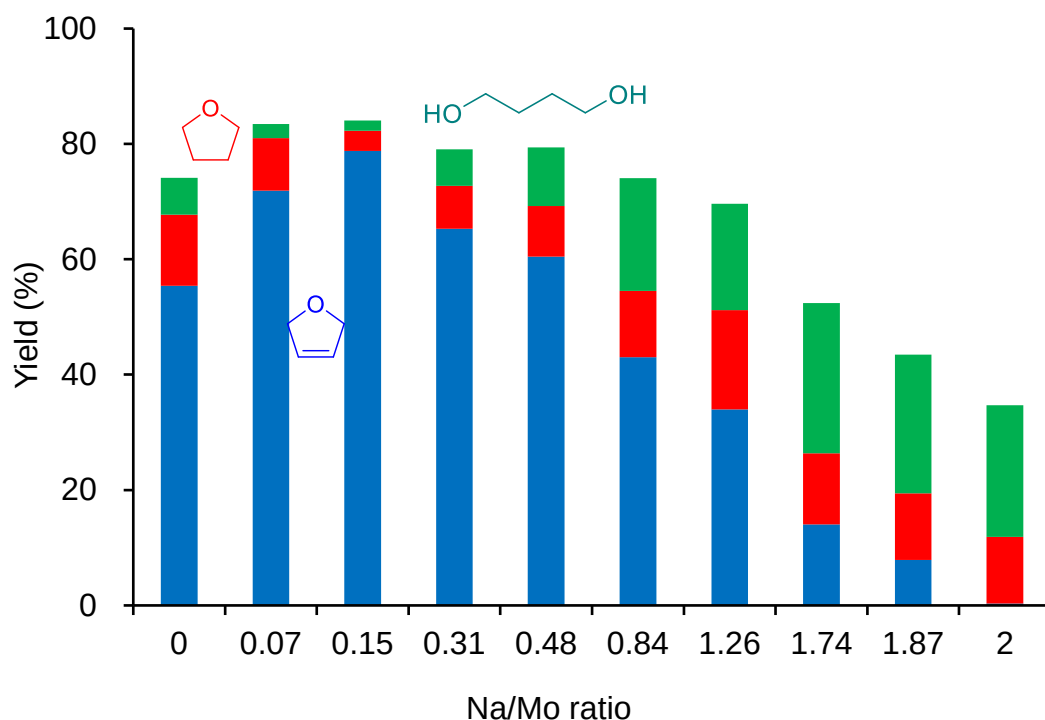


図 2.17 MoO_x-Cu-Na/TiO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応における Na 量依存性

Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, MoO_x-Cu-Na/TiO₂ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%) 0.15 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 423 K, 16 h.

結果、Na を少量含有する触媒では 1,4-ブタンジオールに加えて THF 生成も抑えられ、高収率で目的 DODH 生成物である 2,5-ジヒドロフランを得た。Na 含有量が大きすぎると選択率は逆に低下した。よって、Na/Mo 比 0.15 の触媒が最適となった。

最適触媒 (MoO_x-Cu-Na/TiO₂, Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) を用いて 1,4-アンヒドロエリスリトール還元反応の経時変化を観測した結果を図 2.18 に示す。反応条件は Na 非含有触媒で実施した図 2.3 と同じである。

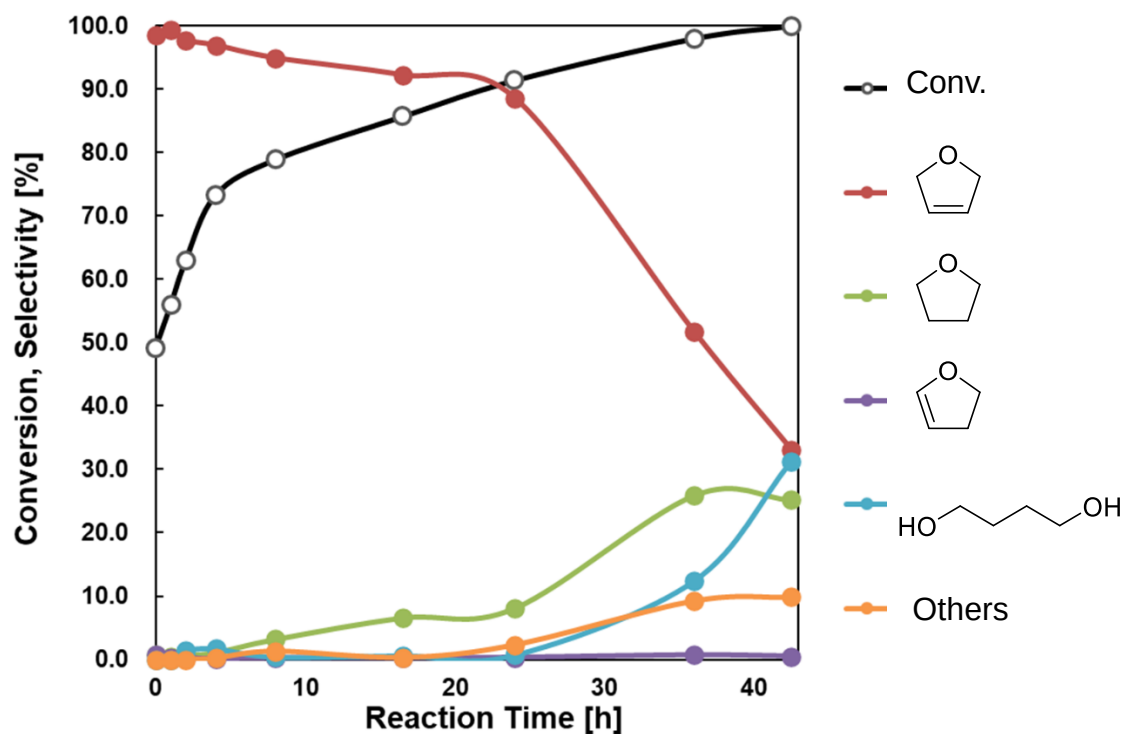


図 2.18 MoO_x-Cu-Na/TiO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元の時経変化
 Reaction conditions: 1,4-AHRY 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, MoO_x-Cu-Na/TiO₂ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) 0.15 g, P(H₂) = 8 MPa, 463 K.

図 2.3 の結果と比較して、Na 含有触媒はかなり高い転化率領域まで高選択性が保たれること、初期活性が Na 含有なしに比べて高いことが明確に示された。ただし 1,4-ブタンジオール生成が完全に抑えられるわけではなく、転化率が 90%を超える領域に入るとブタンジオールおよび THF 生成により 2,5-ジヒドロフラン選択率の低下がみられた。2,5-ジヒドロフランの最高収率は 24 h 時点での 81%となった。これは MoO_x-Au/TiO₂ で得られた 77%^[2,9]を上回る値である。

この触媒 (MoO_x-Cu-Na/TiO₂, Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) の再利用を行った結果を図 2.19 (383 K 乾燥のみ)、図 2.20 (573 K 焼成による再生) に示す。

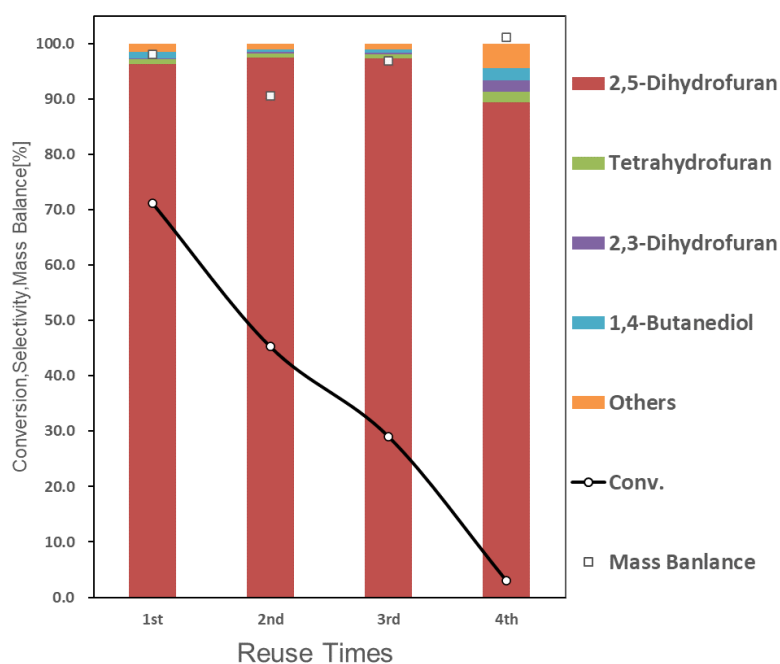


図 2.19 MoO_x-Cu-Na/TiO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元の利用性
(383 K 乾燥後再使用)

Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, MoO_x-Cu-Na/TiO₂ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) 0.15 g, P(H₂) = 8 MPa, 463 K, 4 h.

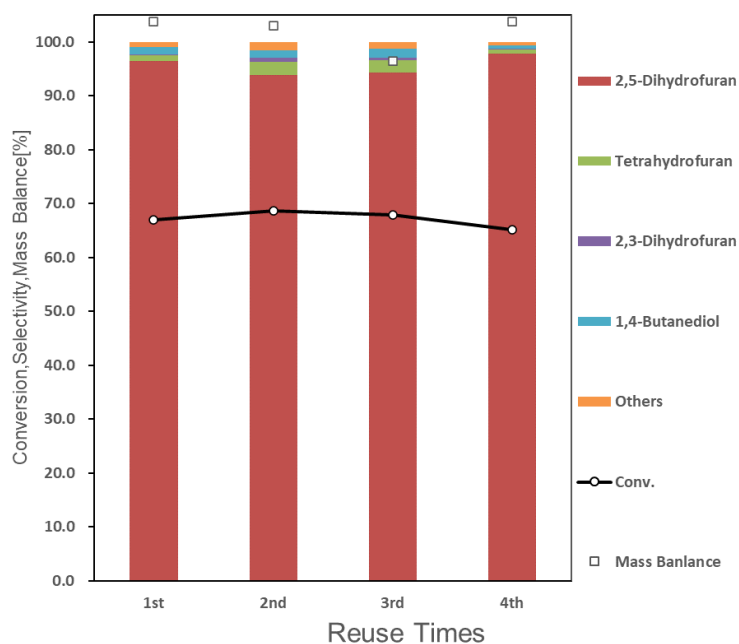


図 2.20 MoO_x-Cu-Na/TiO₂ 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール還元の利用性
(573 K 焼成後再使用)

Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, MoO_x-Cu-Na/TiO₂ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) 0.15 g, P(H₂) = 8 MPa, 463 K, 4 h.

図 2.19, 20 の結果より、 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒は反応中の活性低下があるものの、焼成により再生が可能であることが示された。463 K で反応を実施しているのは保有装置の最高使用温度によるものであり、より高温で実施することで、反応温度での通気による再生処理も可能となると期待できる。反応後の触媒の TG-DTA 結果を図 2.21 に示す。有機物の燃焼とみられる発熱ピークは 226 °C に観測されるが、発熱の立ち上がりは反応温度である 190 °C 付近であり、高温反応であれば反応温度での通気で十分と期待できる。なお、 $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ 型触媒は $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 型触媒と違い、活性点は孤立 Mo 種である必要がないため^{[2.9][2.11]}、担持量の低減による安定性の向上効果は期待できない。

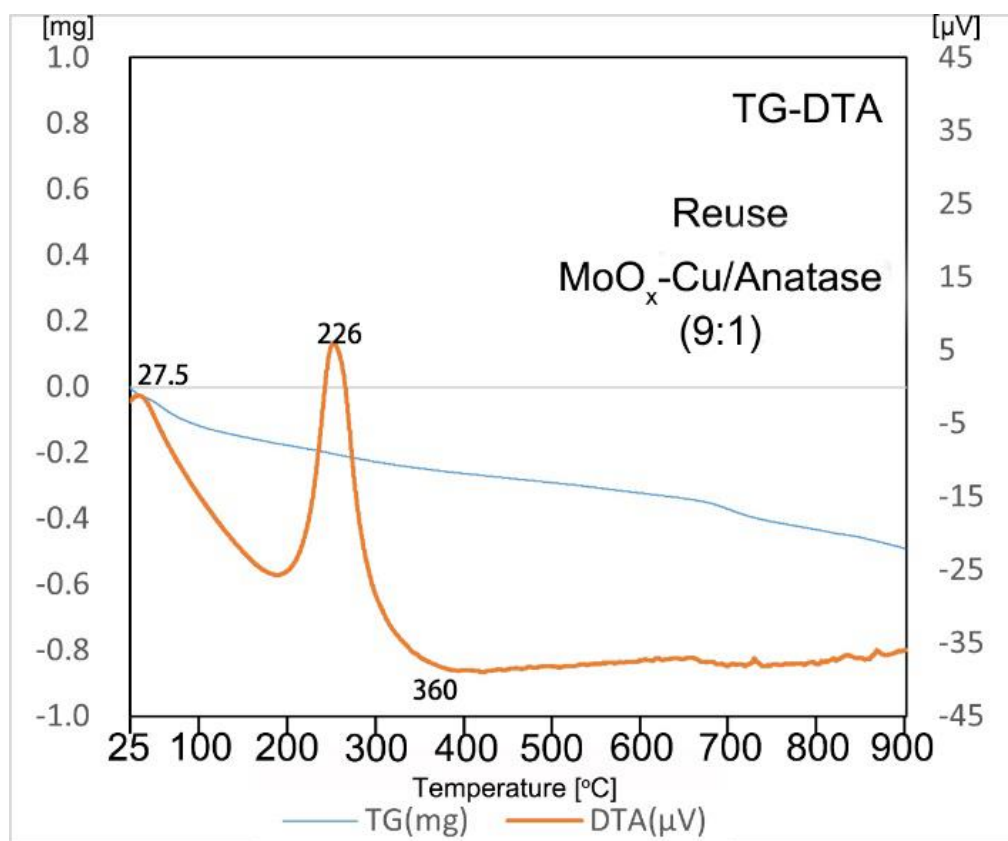


図 2.21 使用後 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒の TG-DTA 結果

Reaction conditions: 1,4-AHERY 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) 0.15 g, $P(\text{H}_2) = 8 \text{ MPa}$, 463 K, 4 h.

Measurement conditions: sample amount 50 mg, under air, 10 K/min.

$\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD および TEM-EDX 測定を行った。XRD においては Cu 量が 3 wt%以下（最適触媒である Cu 2 wt%触媒も含む）ではアナターゼ担体以外のピークは観測されず、Mo 種と Cu 種の結晶子径は十分小さい（< 2 nm）ことが示された。Mo 種が高分散で担体表面に存在していることは $\text{MoO}_x\text{-Au/TiO}_2$ 触媒でも詳細なキャラクタリゼーション(XRD, TEM-EDX, XAFS)

により示されている^[2.9]。本触媒の TEM-EDX 像を図 2.22 に示す。

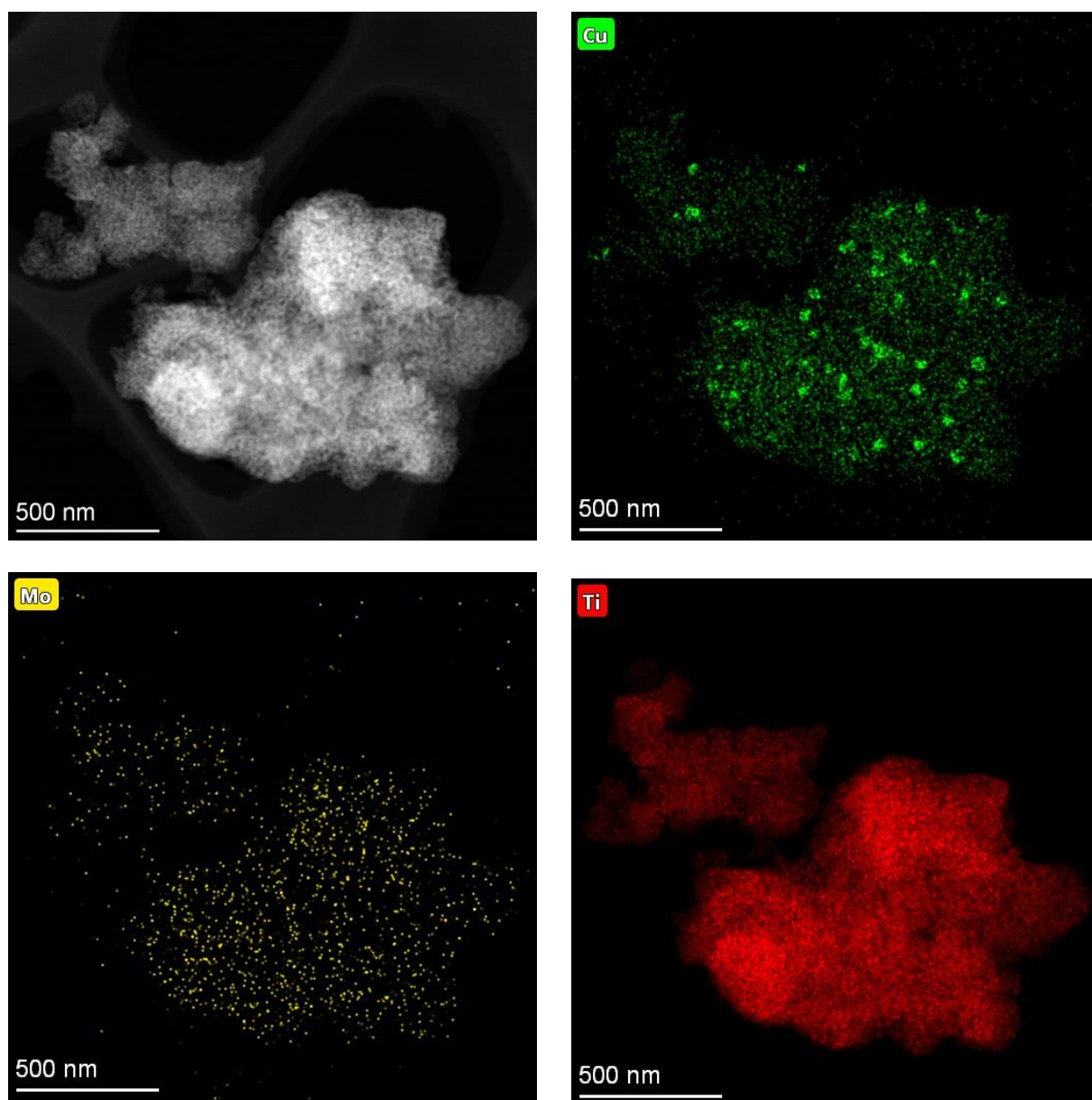


図 2.22 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) 触媒の反応後 TEM-EDX 像

EDX 測定により、Cu 種は 20 nm 程度の大きな粒子が形成されていることが示された。このサイズであれば XRD で十分 Cu 金属のシグナルが観測可能であるはずだが見られなかったため、この Cu 粒子は多結晶体であると考えられる。なお、Cu 担持量が多すぎるときに DODH 生成物である 2,5-ジヒドロフランの選択性が低くなることがわかっているが、そのような触媒では XRD では Cu 金属結晶のピークが観測され、結晶性の高い Cu は選択性を低下させる可能性がある。

本 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒系を種々のジオール基質に適用した結果を表 2.2 に示す。

表 2.2 MoO_x-Cu-Na/TiO₂ 触媒による各種ジオールの DODH 反応

Substrate (amount [mmol])	Reaction time [h]	DODH product (yield [%])	DODH+HG product (yield [%])
1,2-Butanediol (5.55)	4	1-Butene (32)	<i>n</i> -Butane (11)
1,2-Pentanediol (4.80)	4	1-Pentene (53)	<i>n</i> -Pentane (5)
1,2-Pentanediol (2.40)	8	1-Pentene (46)	<i>n</i> -pentane (33)
<i>cis</i> -1,2-Cyclohexanediol (2.15)	4	Cyclohexene (72)	Cyclohexane (0)
<i>cis</i> -1,2-Cyclohexanediol (2.15)	16	Cyclohexene (82)	Cyclohexane (5)
<i>trans</i> -1,2-Cyclohexanediol (2.15)	4	Cyclohexene (11)	Cyclohexane (0)
1-Phenyl-1,2-ethanediol (1.81)	4	Styrene (<1)	Ethylbenzene (20)
1-Phenyl-1,2-ethanediol (1.81)	1[a]	Styrene (38)	Ethylbenzene (48)
Diethyl-(L)-tartrate (2.42)	4	Diethyl fumarate (43)	Diethyl succinate (13)
Diethyl-(L)-tartrate (1.21)	8	Diethyl fumarate (4)	Diethyl succinate (68)

Reaction conditions: Substrate 0.25 or 0.5 g, 1,2-dimethoxyethane 4 g, MoO_x-Cu-Na/TiO₂ (Mo 1 wt%, Cu 2 wt%, Na/Mo=0.15) 0.15 g, H₂ 8 MPa, 463 K. [a] Catalyst 0.3 g, hydroquinone (polymerization inhibitor) 0.05 g, *P*(H₂) = 4 MPa, 413 K.

基質適用性としては、アルカンジオールについては比較的水素化が起こりやすく、収率は中程度にとどまる。環状ジオールは水素化が起こりにくく適しており、これまで用いていた 1,4-アンヒドロエリスリトールその他、*cis*-1,2-シクロヘキサジオールにも有効である。*trans*-1,2-シクロヘキサジオールへの反応性は低い、これは DODH 反応に共通した性質である (DODH はオレフィンの *cis*-ジヒドロキシル化の逆反応のため、*cis* 体からしか反応せず、*trans* 体を反応させるにはまず *cis* 体に異性化させる必要がある)。スチレンを目的生成物とする 1-フェニル-1,2-エタジオールの反応では標準の反応条件では副反応が激しく進行するとともに水素化も起き、スチレンは生成しない。反応温度、圧力を下げて穏やかな条件とし、さらにスチレンの重合を抑止するラジカル阻害剤の一種ヒドロキノンを添加することである程度の収率のスチレンが得られる。酒石酸ジエチルでは、生成物であるフマル酸ジエチルの水素化が起こりやすいものの DODH 反応が進行した。カルボン酸やエステルを含む基質では固体触媒と水素還元剤による DODH 反応は起こりにくく、レニウム系触媒ではほとんど進行しない (表 2.3 ; レニウム系触媒の標準反応温度 (413 K) よりずっと高くしても転化率が上がっていない ; 検出不可能生成物が多い)。本反応系は、エステルを含む基質で初めて固体触媒と水素還元剤の組み合わせで不飽和の DODH 生成物を得た。酒

石酸以外にも、グルカル酸のような糖酸にも適用可能であることが期待できる。

表 2.3 レニウム系 DODH 触媒による酒石酸ジエチル還元反応

Catalyst	Conv. [%]	Yield [%]	
		Diethyl fumarate + diethyl succinate	Ethanol
$\text{ReO}_x\text{-}^{\text{dp}}\text{Au/CeO}_2$	57	1.3	45
$\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$	61	5.9	53

Reaction condition: $\text{ReO}_x\text{-}^{\text{dp}}\text{Au/CeO}_2$ (1 wt% Re, Au/Re = 0.3) or $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ (2 wt% Re, Pd/Re = 0.25) 0.15 g, diethyl L-tartrate 0.25 g, 1,4-dioxane 4 g, $P(\text{H}_2)$ = 8 MPa, 463 K, 2 h.

2.1.6 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。

- ・昨年度までに開発した $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒 (M: Pd (DODH+HG 反应用), Ag (DODH 反应用)) について、安定性の向上と再生処理の易化を検討した。 $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ については Re 担持量の低減と担体への Sm の添加が安定性の向上に効果があることが明らかとなり、Re 担持量低減では Re あたり活性も向上した。Sm 添加では活性は低下し、Re 担持量低減と組み合わせた場合の活性低下が大きかった。これより Re 担持量低減が有効であることがわかった。Re 担持量低減が安定性と活性向上に有効な理由は、活性低下が反応中の Re 凝集によるものであるからである。加えて、Re 担持量を低減させた $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒は室温または 393 K で空気にさらされることで反応後焼成触媒同様に活性が回復した。以上の現象は 1,4-アンヒドロエリスリトール→THF、エリスリトール→1,2-ブタンジオールの 2 種類の C4 化成品合成反応にて確認され、 $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ 触媒が有効である他の有用反応、例えばキシリトール→ペンタノール類^[2.5]、糖グルコシド→位置選択脱酸素糖グルコシド^[2.7]にも活用できると期待できる。
- ・ $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒については、393 K までの空気処理では活性が回復せず、Re 種の凝集以外の活性低下要因があると考えられた。反応性の高い不飽和生成物の重合によるものと考えられ、酸化による除去が必要となるが、反応温度である 413 K の空気処理によりそれが可能であることが 1,4-アンヒドロエリスリトール→2,5-ジヒドロフラン、1,2-オクタンジオール→1-オクテンの反応について確認できた。エリスリトール由来生成物は単純オクテンに比べ反応性が高いこと、実プロセスでは実験室で採用した温度 (413 K) より活性を稼ぐため高温で行われることが見込まれることから、「エリスリトール→ブタジエンの反応について、流通型反応器を使用し、温度は一定のままで流通液/ガスを切り替えることにより触媒再生を行う」という、焼成処理より大幅にエネルギー消費を減らしたプロセスが可能であることがわかった。他の有用な DODH 反応系、例えばグリセロール→アリアルアルコール^[2.8]、糖グルコシド→位置選択脱酸素不飽和糖グルコシド^{[2.8][2.12]}にも同様の流通式反応器内

での再生を行うプロセスが可能であることが見込める。

- Re 系より安価な $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ 触媒について、昨年度開発した $\text{M} = \text{Cu}$ 触媒の改良を行った。 $\text{MoO}_x\text{-Cu/TiO}_2$ 触媒は炭素質生成が多く、長時間反応に使用すると炭素質析出が由来と考えられる副反応が現れることがわかっていたのに対し、炭素質析出を抑制するため酸点を中和する Na を添加する手法を適用し、高い収率で DODH 生成物 (1,4-アンヒドロエリスリトールから 2,5-ジヒドロフラン) を得ることに成功した。Na 添加は活性劣化の抑制から見かけ活性も向上した。この触媒 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒でも活性低下は完全に抑制することはできないが、反応後触媒の焼成により再生が可能である。 $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ 触媒系は反応温度が高いことから、 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 系同様に反応温度下での再生処理の有効性も見込める。 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒は多くの基質では $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 系ほどの反応成績は得られないが、エステル構造を含む基質の反応 (酒石酸エステル→フマル酸エステル) は $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 系がうまく働かないため、このタイプの基質、例えば他にはグルカル酸エステル等では $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒の方が向いている。

成果論文

- [2.a] J. Cao, S. Larasati, M. Yabushita, Y. Nakagawa, J. Wärnå, D. Y. Murzin, D. Asada, A. Nakayama, K. Tomishige, “Kinetic Modeling of Erythritol Deoxydehydration and Consecutive Hydrogenation over the $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ Catalyst” ACS Catal., 14 (2024) 1663-1677.

2.2 エリスリトールからブタジエン等製造への触媒プロセス設計

2.2.1 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小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。

一般的に、触媒反応器には、図 2.23 に示したスラリー反応器と図 2.24 に示したトリクルベッド反応器がある。

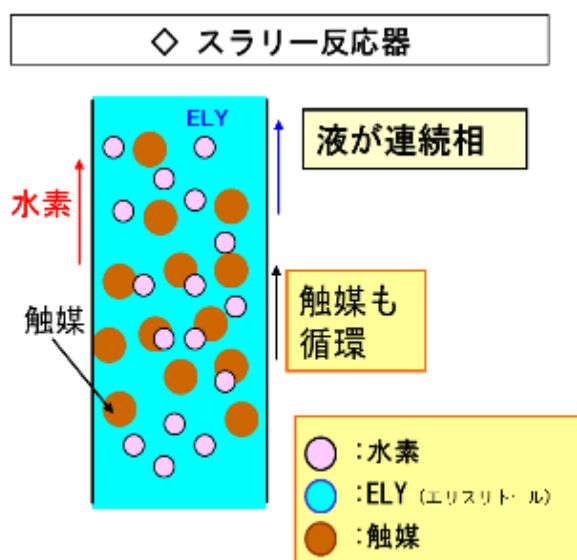


図 2.23 スラリー反応器

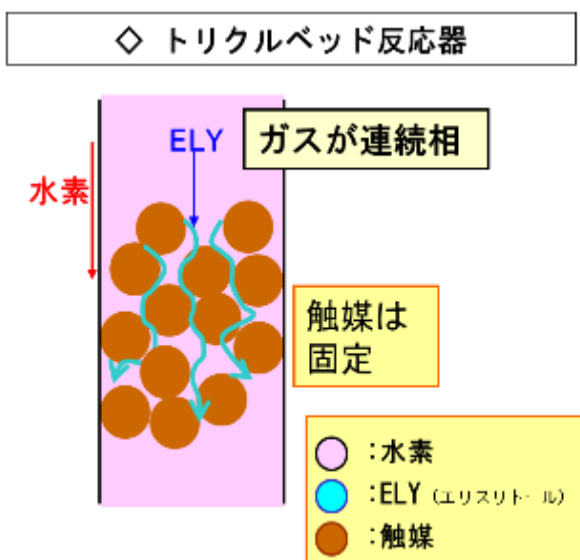


図 2.24 トリクルベッド反応器

各反応器の特徴は、下記の通りである。

◇ 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
- ・反応条件があれば工業化が容易

- ・ガスが連続相
- ・触媒は固定されている。

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 2.24 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。

この中でポイントとなるのは、固体触媒の取り扱い方である。東北大では粉末触媒での開発が主であり、固体触媒として反応系に持ち込むことは出来ていない。このため我々は、本研究で東北大学が開発した粉末触媒を、実機プラントを想定してペレット状に成型しそのままトリクルベッド反応器へ仕込み性能を評価している。

2.2.2 固体触媒の調製

$\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ の調製は、表 2.4 の作業内容に従って調製した。成型触媒の写真を図 2.25 に示す。

表 2.4 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒の調製

作業内容		仕込条件
①	CeO_2 を予め600℃、3 hr空気焼成する	
②	CeO_2 を秤量し、ビーカーに入れる	CeO_2 : 98.83 g
③	AgNO_3 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。	AgNO_3 : 0.274 g、蒸留水 : 47 mL
④	ホットプレートスターラーを約80℃まで加熱する。	
⑤	AgNO_3 溶液を CeO_2 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、 AgNO_3 溶液を全量滴下するまで行う。	
⑦	NH_4ReO_4 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_4ReO_4 : 1.44 g、蒸留水 : 54 mL
⑧	NH_4ReO_4 水溶液を Ag/CeO_2 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、 NH_4ReO_4 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。	
⑪	触媒をるつぽに移し、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		98.98 g



図 2.25 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 成型触媒

2.2.3 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

本実証事業では、図 2.26 に示す固定床高圧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。

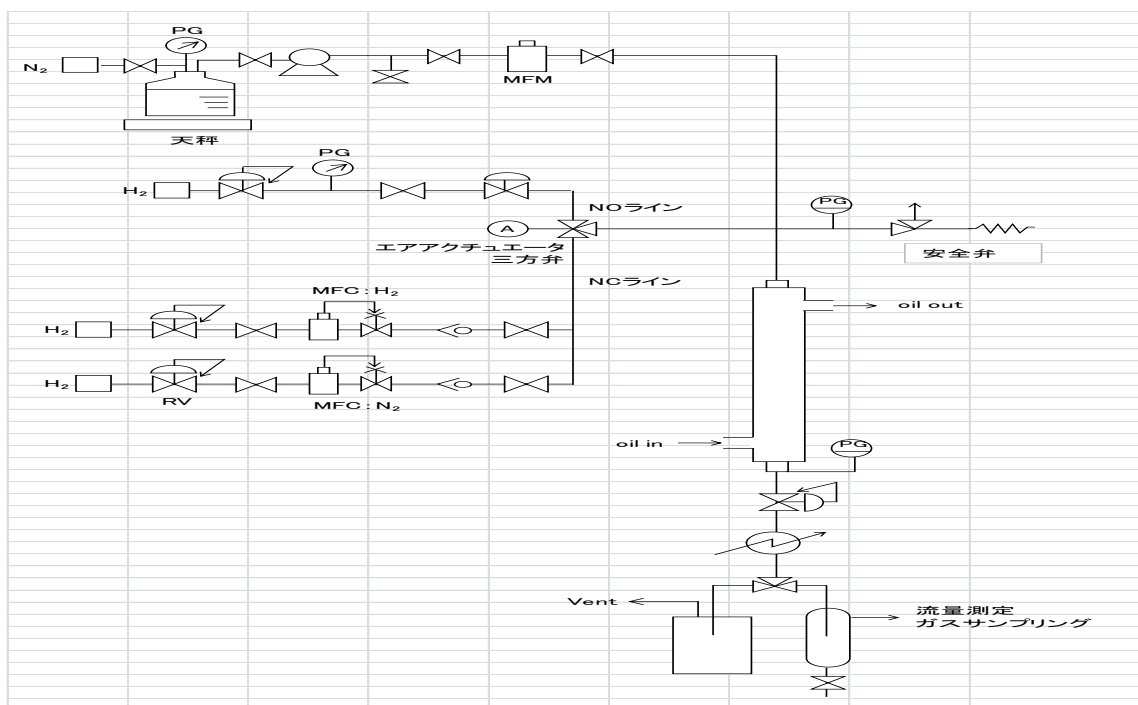


図 2.26 トリクルベッド実験フロー図 (キャタリストリサーチ)



図 2.27 実際の実験風景①



図 2.28 実際の実験風景②

反応条件

触媒充填量 30 g

原料希釈無し (エリトリトールのみ)

WHSV=0.1~0.5

原料流量 3~15 g/h

H₂=100～500 Nl/min

H₂ 圧力 6 MPaG (60 気圧)

反応温度 160℃

表 2.5 トリクルベッド反応条件表

RUN No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
触媒サンプル	触媒名	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2
	充填量 (g)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
希釈材		-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応条件	原料	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol
	1,4-ジオキサン流通有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	WHSV (h ⁻¹)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	原料流量 (g/h)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	1,4-ジオキサン流量 (g/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	H ₂ 流量 (Nml/min)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	温度 (℃)	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	圧力 (MPaG)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	3.5	3.5	3.5	3.5
RUN No.		10	11	12	13	14	15	16	16	18
触媒サンプル	触媒名	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2	ReOx-Ag/CeO2
	充填量 (g)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
希釈材		-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応条件	原料	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol	meso-Erythritol
	1,4-ジオキサン流通有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり
	WHSV (h ⁻¹)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	原料流量 (g/h)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	1,4-ジオキサン流量 (g/h)	0	0	0	0	0	0	160	160	160
	H ₂ 流量 (Nml/min)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	温度 (℃)	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	圧力 (MPaG)	1.5	1.5	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0

実験結果

トリクルベッドの反応試験の結果、ガス化転化率 49%、ブタジエン選択率 76%を達成した。この結果担持触媒によるエリスリトールからのブタジエン生成が得られていることの確認が出来ている。

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を行う必要がある。

また、一部の RUN において反応が進行しなかったことがあり、ブタジエンを生成する下記の 2 段階の反応

①エリスリトール⇒ブテンジオール

②ブテンジオール⇒ブタジエン

において、エリスリトールが触媒表面に吸着されやすいなどの悪影響が出やすく、このため、①エリスリトール⇒ブテンジオールの反応に関しての影響が出ている事象が見出されている。この事象は、中間体ブテンジオールを仕込んだ実験の結果から確認することが出来た。

この結果、トリクルベッドの濡れ方が本反応において重要と考えており、この濡れ方のバラツキが反応に悪影響を与えていると考えられる。この濡れ性の改善については、流れ・拡散・吸着の部分を改善する必要があることがわかった。

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、次項で述べる図 2.29 のトリクルベッド式連続反応装置で実験を行った。

2.2.4 ダイセルにおけるブタジエン合成触媒のトリクルベッド式連続反応について

キャタリストリサーチ（株）によるトリクルベッド式反応実験と並行して（株）ダイセルでもトリクルベッド式連続合成装置による実験を行った。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。

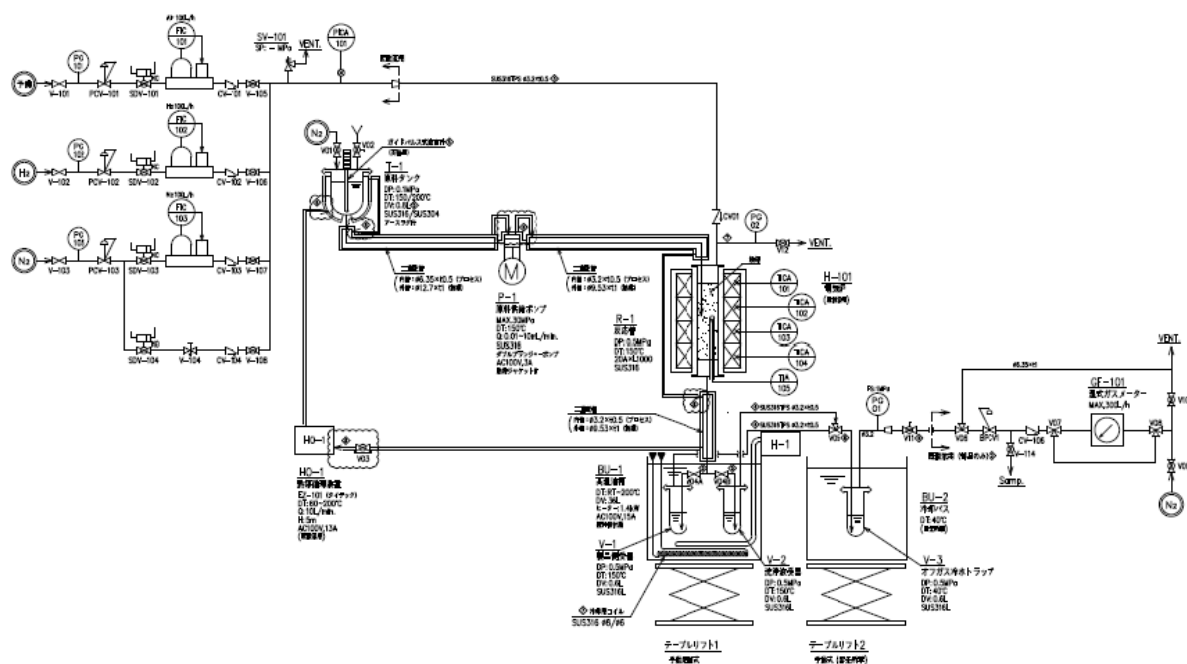


図 2.29 トリクルベッド実験フロー図（ダイセル）



図 2.30 実験装置風景①



図 2.31 実際の実験風景②

反応条件

触媒充填量 50 g

原料希釈無し（エリトリトールのみ）

WHSV=0.02~0.5

原料流量 1~22 g/h

4% H_2/N_2 希釈ガス=0.2~1.1 NL/min

H_2 圧力 0.019 MPaG（0.19 気圧）

反応温度 160~170°C

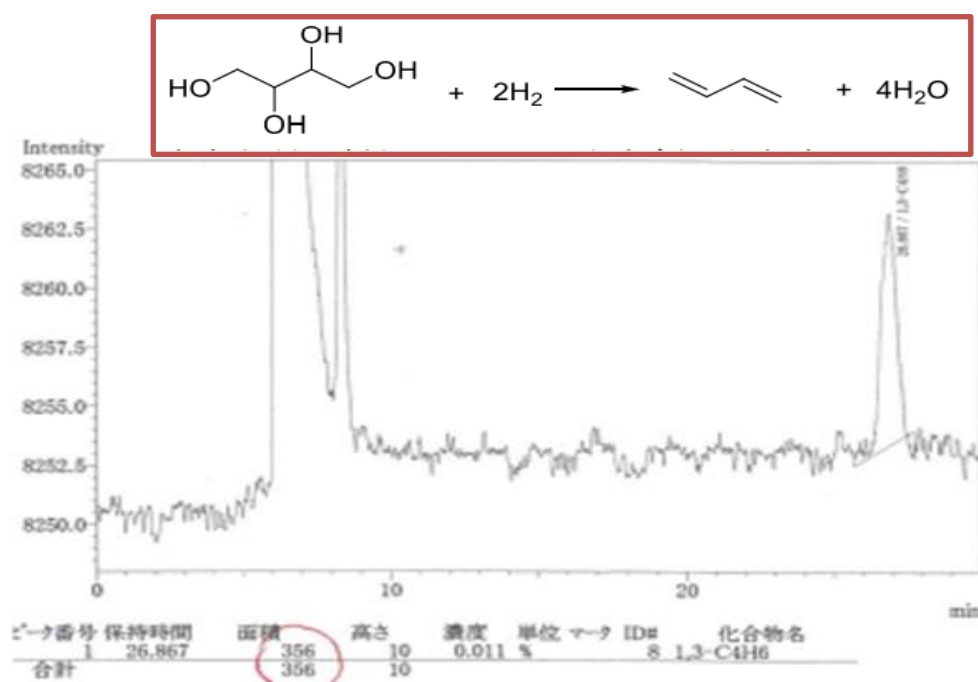


図 2.32 GC（TCD）分析チャート：ブタジエンピーク

表 2.6 トリクルベッド反応条件表

	エリスリトール仕込		滞留時間	ガス流量				ブタジエン			収率	
				仕込基準	オフガス基準			GC濃度	生成速度		仕込基準	オフガス基準
	g/hr	mol/h	h	NL/h	NL/min	NL/min	NL/h	vol%	mol/hr	mol/hr	%	%
12月運転	22.2	0.181788	2.252252	59.4	1.1	1.02	66	0.007	0.000186	0.000206	0.102	0.113
	7.76	0.063544	6.443299	59.6	1.06	0.98	63.6	0.011	0.000293	0.000312	0.461	0.492
	8.8	0.07206	5.681818	10	0.2	0.19	12	0.033	0.000147	0.000177	0.204	0.245
	1.32	0.010809	37.87879	10	0.18	0.16	10.8	0.039	0.000174	0.000188	1.611	1.740
1月運転	20.27	0.165984	2.4667	51.6	0.96	0.89	57.4	0.015	0.000346	0.000384	0.208	0.232
	15.67	0.128316	3.19081	51.6	0.94	0.87	56.5	0.01	0.00023	0.000252	0.180	0.197
	9.88	0.080904	5.060729	51.4	0.92	0.85	55.3	0.008	0.000184	0.000197	0.227	0.244
	3.58	0.029315	13.96648	51.4	0.90	0.83	54.1	0.009	0.000207	0.000217	0.704	0.742
	1.25	0.010236	40	52	0.91	0.84	54.3	0.007	0.000163	0.00017	1.588	1.658
	1.176	0.00963	42.51701	52.2	0.91	0.84	54.5	0.008	0.000186	0.000195	1.936	2.021

表 2.5 のキャタリストリサーチ実施結果と表 2.6 のダイセル実施結果を、表 2.7 にまとめた。

表 2.7 2 種類のトリクルベット反応装置条件

	キャタリストリサーチ	ダイセル
反応装置	高圧トリクルベット	常圧トリクルベット
触媒充填量	30 g	50 g
WHSV	0.1～0.5	0.02～0.5
エリスリトール流量	3～15 g/h	1～22 g/h
H ₂ 分圧	6 MPa_G	0.02 MPa_G
反応温度	160℃	160～170℃

ダイセルによる本結果は、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である。

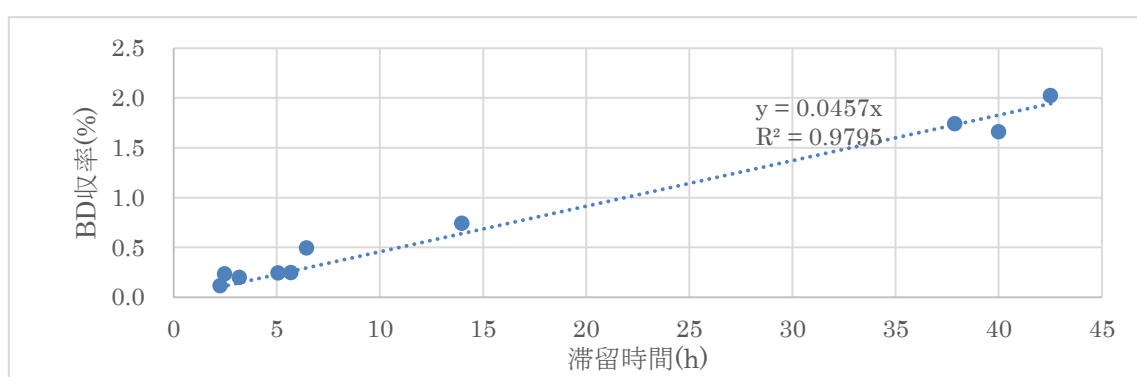


図 2.33 滞留時間とブタジエン収率

結果に対する考察

結果 収率 = $0.0457 \times \text{滞留時間}$

グラフ参照

反応速度に基質濃度の依存性がないという結果だが、反応率がまだ低い。反応率が高くなれば濃度依存性が出る可能性は高く滞留時間に対して一次の仮定はずれてくるものと予想しつつ以下の改良方針にて今後の実験を行う。

今後の方針

ブタジエン収率 95% を目標として検討を行う。

2.2.5 まとめ

スケールアップ実験装置はキャタリストリサーチ（株）（ダイセルからの役務提供先）所有の高圧トリクルベッド反応装置及び（株）ダイセルが整備を行い稼働させた連続トリクルベット反応装置を用いて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た。2 つのトリクルベッド反応装置特性の違いから反応装置内の触媒充填量、圧力、温度、エリスリトール供給量の違いとブタジエン生成量に関するデータ解析を行った。

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] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, “Hydrodeoxygenation of Vicinal OH Groups over Heterogeneous Rhenium Catalyst Promoted by Palladium and Ceria Support” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) pp. 1897-1900.
- [2.6] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, “Performance, Structure, and Mechanism of $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ Catalyst for Simultaneous Removal of Vicinal OH groups with H_2 ” *ACS Catal.* 6 (2016) pp. 3213-3226.
- [2.7] M. Tamura, N. Yuasa, J. Cao, Y. Nakagawa, K. Tomishige, “Transformation of Sugars into Chiral Polyols over a Heterogeneous Catalyst” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) pp. 8058-8062.
- [2.8] K. Yamaguchi, J. Cao, M. Betchaku, Y. Nakagawa, M. Tamura, A. Nakayama, M. Yabushita, K. Tomishige, “Deoxydehydration of Biomass-Derived Polyols Over Silver-Modified Ceria-Supported Rhenium Catalyst with Molecular Hydrogen” *ChemSusChem*, 2022, 15, e202102663.
- [2.9] S. Hacatran, L. Liu, J. Gan, Y. Nakagawa, J. Cao, M. Yabushita, M. Tamura, K. Tomishige, “Titania-supported molybdenum oxide combined with Au nanoparticles as hydrogen-driven deoxydehydration catalyst of diol compounds” *Catal. Sci. Technol.*, 22 (2022) 2146-2161.
- [2.10] T. Wang, S. Liu, M. Tamura, Y. Nakagawa, N. Hiyoshi, K. Tomishige, “One-pot Catalytic Selective Synthesis of 1,4-Butanediol from 1,4-Anhydroerythritol and Hydrogen” *Green Chem.*, 20 (2018) 2547-2557.
- [2.11] D. Asada, T. Ikeda, K. Muraoka, Y. Nakagawa, K. Tomishige, A. Nakayama, “Density Functional Theory Study of Deoxydehydration Reaction by TiO_2 -Supported Monomeric and Dimeric Molybdenum Oxide Catalysts” *J. Phys. Chem. C*, 126 (2022) 20375-20387.
- [2.12] J. Cao, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, “Direct Synthesis of Unsaturated Sugars from Methyl Glycosides” *ACS Catal.*, 9 (2019) 3725-3729.

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

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、令和元年度から令和 5 年度にかけて「脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業“バイオマスから C4 化成品製造に関する実証事業”」の支援で、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だ（図 3.1）。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の構築にも取り組んできた（図 3.1、表 3.1）。特に、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一つである。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（BR）”は、車のタイヤ用材料（トレッド、サイドウォール部材）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^[3.1]。このような構造制御はチーグラマー・ナッタ触媒に代表される配位重合触媒により合成され、工業的に用いられている。また、ベルト、ゴムロールなどに用いられるスチレン-ブタジエンゴム（SBR）は乳化重合で合成され^[3.2]、電気製品ハウジングおよび部品、自動車部品、文具、家具に用いられるアクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂はポリマーブレンド法で合成されている^[3.3]。以上述べてきたように、ブタジエンを用いた製品は未来社会において我々人類を支え続ける最重要材料の一つとして認識できる。以下にこれまでの本事業の取組みについて概略を図 3.1–3.3、表 3.1 に示した。

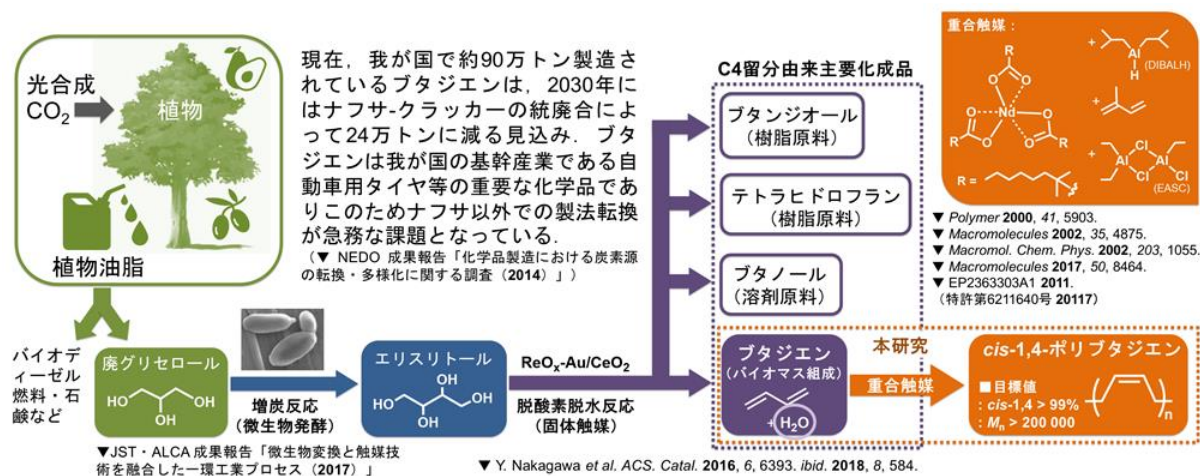


図 3.1 令和元年度から令和 5 年度までのブタジエン製造・樹脂化に関する概略

表 3.1 本事業の取組と成果の概略

バイオマス由来C4化成品からの樹脂合成・物性に関する達成度				
合成・物性について ◎: 完了・達成 (91-100%) ○: 完了に近い (61-90%) △: 検討中段階 (0-60%)	石化由来 ブタジエン 少量		バイオマス組成 ブタジエン 少量 中量	
	エリスリトール由来 (類似) ブタジエン 少量 中量			
BR (配位重合)	◎		◎ ◎	◎
実施年度 (令和: R)	R1		R2 R2	R3-5
ABS用BRラテックス	◎		◎ ◎	
	R5		R5 R5	
SBR (コールドラバー)	◎		◎ ◎	
	R4		R4 R4	

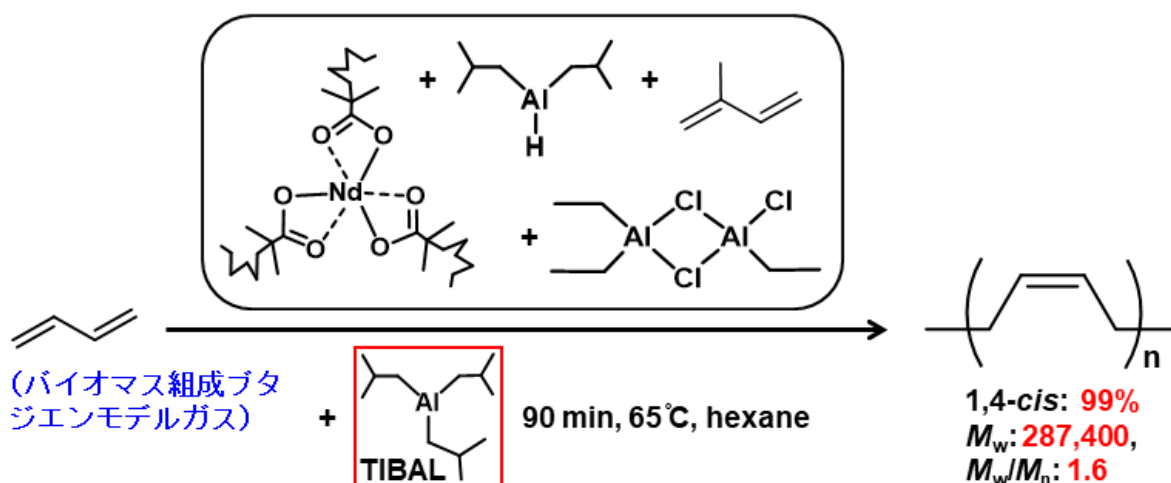


図 3.2 令和元-2 年度の成果：ブタジエン（バイオマス組成モデルガス）重合に有効な Nd 触媒系と生成したポリブタジエン

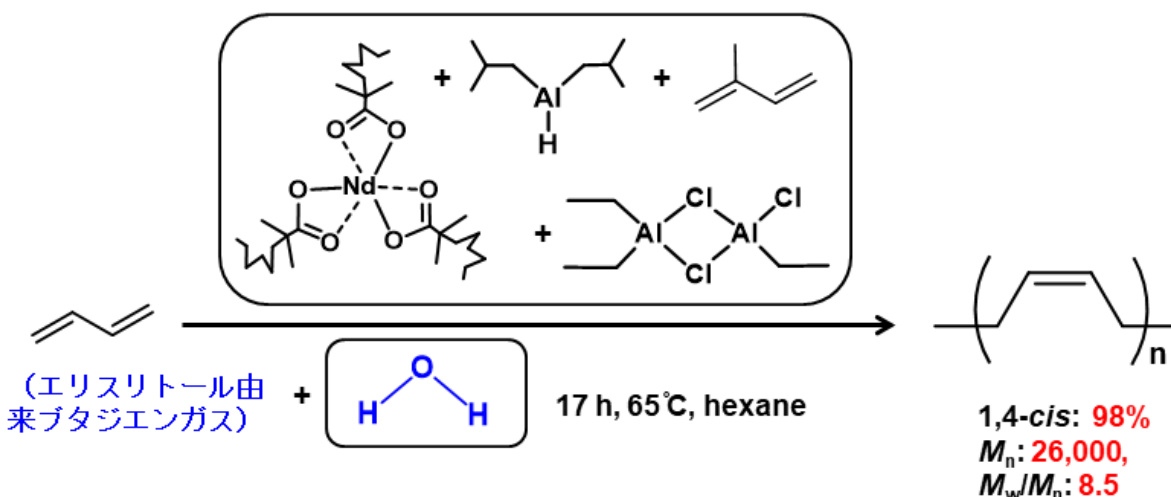


図 3.3 令和 3-4 年度の成果：ブタジエン（エリスリトール由来）重合に有効な Nd 触媒系と生成したポリブタジエン

令和 4 年度までに Nd 触媒系の触媒量を高濃度にした条件にて、エリスリトール由来ブタジエン（触媒毒となる水分を含む）の重合を検討した結果、収率 75%で高い 1,4-*cis*-選択性の BR 合成に成功した（図 3.3）。しかし、エリスリトール由来ブタジエンを用いた重合では予想を超えた水分量を確認した。この理由から、Nd 触媒系の失活による重合反応停止を防ぐため、触媒量を増加させて重合を行った。この結果、数平均分子量が小さく、分子量分布がかなり広い不均一の BR が生成した（表 3.2、run 9）。このため、より均一で高い 1,4-*cis*-構造の高分子量 BR を得るためアルキルアルミニウムを用いず、また、Nd 触媒量を増加させずに水分を除去する必要があった。令和 4 年度から「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“化石由来プラスチックを代替する省 CO₂ 型バイオプラスチック等（再生可能資源）への転

換及び社会実装化実証事業”」の支援で、エリスリトール由来ブタジエンの水分量を考慮して、重合反応への影響が少ない水分除去方法を検討し成果を得た。一方、前述の BR 合成に加え SBR の詳細な合成、ABS 用の BR ラテックス合成にも着手した。よって、その主な原材料である“ブタジエン”についてエリスリトール由来ブタジエンを用いて合成出来れば本実証事業の貢献度は極めて大きい。

3.2 樹脂の合成

3.2.1 水分および水分吸着剤存在下のブタジエン重合の検討

【緒言】

エリスリトールから変換されたブタジエンガスは反応式（図 3.4）のように 4 分子の水が生成する^[3・4]。よって今年度は、水分子非存在下、水分子存在下および水分子と水分吸着剤存在下にてブタジエン重合を行ったので以下に報告する。

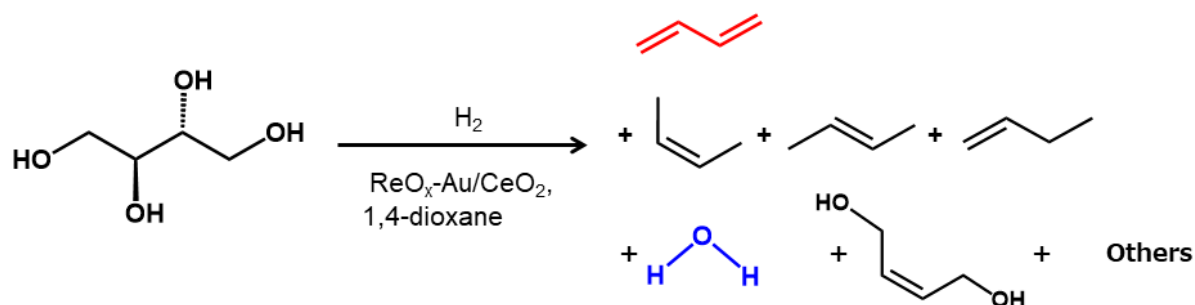


図 3.4 エリスリトールから水素還元でブタジエンを得る反応式

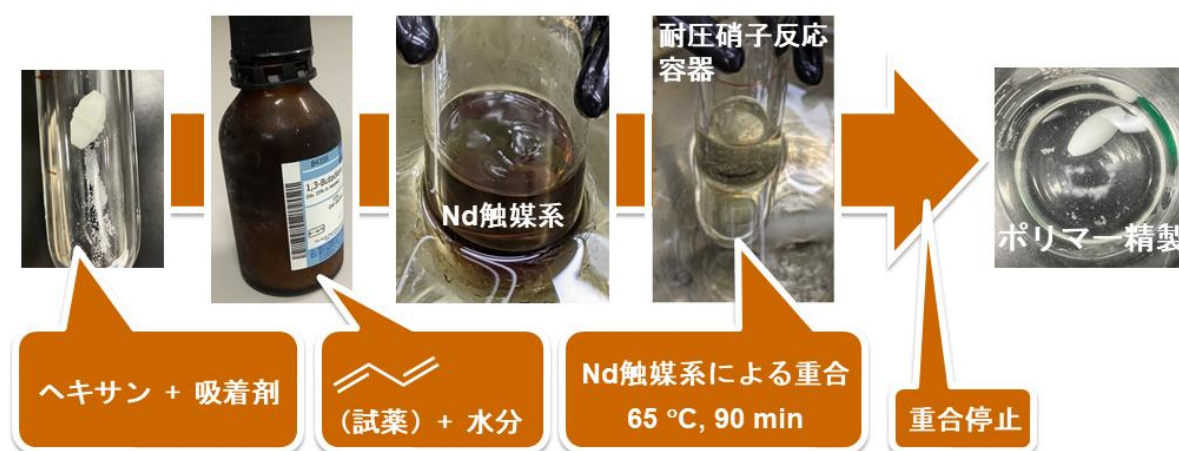


図 3.5 ブタジエン（水分吸着剤および水分存在下）重合に関する実験手順

【実験】

<試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下で行った。すべての有機溶媒は蒸留精製して用いた（purified using a GlassContour solvent purification system）。Nd 錯体（DICNATE Nd8.8%CH）はDIC（株）製を用いた。アルキル化剤と活性化剤であるアルキルアルミ化合物（EASC: $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, DIBALH: $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ；関東化学（株）製、東ソー・ファインケム（株）製）は購入してそのまま用いた。1,3-ブタジエン（ヘキサン溶液：

東京化成工業（株）製）はモレキュラーシーブズ（3A）で処理後に用いた。硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ：富士フィルム和光純薬（株）製）、硫酸マグネシウム（ MgSO_4 ：関東化学（株）製）をそのまま用いた。

＜触媒の調製、重合および生成ポリマーの分析＞

触媒調製は文献に従い行った^[3.5, 3.6]。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、吸着剤（水分、ブタジエンと5-10分間接触させた）、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。得られたポリマーのNMRスペクトルの測定には CDCl_3 （基準シグナル、 ^1H : 7.26 ppm, ^{13}C : 77.16 ppm）を測定溶媒として日本電子（株）製JEOL-400を使用した。 M_n および M_w/M_n はSEC（Shimadzu GPC system、東ソー（株）製HLC-8320）を用いクロロホルム（THF）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^[3.7]を参考に算出した。融点（ T_m ）、結晶化温度（ T_c ）はDSC（セイコーインスツル（株）製DSC6220）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50 °C）

【結果・考察】

Nd触媒系にて様々な条件でブタジエン重合を行った結果を表3.2および図3.6-3.19に示す。具体的には水分非存在下、水分存在下、水分と水分吸着剤存在下でブタジエン重合を行った。Run 1では水分非存在下で重合を行った結果、高い収率および比較的高い1,4-*cis*-構造含有率であった。しかし、分子量（ M_n ）が非常に低い値であった。 M_n が低い理由として、本触媒系に含まれる一部のアルミ化合物が連鎖移動剤として作用したと考えている^[3.9]。

表3.2 Nd触媒系によるブタジエン (BD) 重合結果^a

run	Nd	additive (A)	H ₂ O	yield	cis/trans ^c	M _n ^d	M _w /M _n ^d	T _g /T _m ^e
	(μmol)	(A/Nd) ^b	(μL)	(%)	(%)			(°C)
1	54	-	0	98	95/4	10,400	2.2	-108/-9
2	54	-	20	7	99/0	175,100	4.4	-109/-4
3	54	-	40	3	99/0	182,200	4.9	-104/-4
4	54	-	60	0				
5	54	Na (100)	60	4	98/0	356,700	1.7	-109/-8
6	54	Na (200)	60	1	99/0	530,400	3.5	-109/-8
7	54	Na (100)	80	4	99/0	496,100	2.8	-/-
8	54	Mg (100)	60	3	99/0	346,100	4.0	-108/-7
9 ^f	160	-	> 10 ³	75	98/2	26,000	8.5	-106/-3

^a Conditions: Nd cat. (Nd/DIBAL-H/EASC/IP = 1/14/2/4), BD (1, 3-9): 15 mmol (0.81 g), BD (run 2): 18 mmol (0.96 g), 10 mL of Hexane, reaction time: 90 min, reaction temp.: 65 °C.

^b Additive: Moisture adsorbent (Na = Na₂SO₄, Mg = MgSO₄). ^c Determined by ¹H and ¹³C NMR. ^d Determined by GPC in CHCl₃ (THF) at 40 °C. ^e Determined by DSC. ^f BD synthesized directly from erythritol was used for polymerization.

次に、エリスリトールから直接合成した水分含有ブタジエンの重合を想定し、触媒系に水分を添加し重合挙動への影響を調査した（表3.2、runs 2-8）。この結果、触媒のNdに対して20 μLおよび40 μLの水分共存下では重合の進行を確認したが、60 μLでは重合が進行しなかった（表3.2、runs 2-3、令和3年度の成果）。そして、水分存在下で得られたポリブタジエン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 μLの水分存在下では最も高い値を示した。

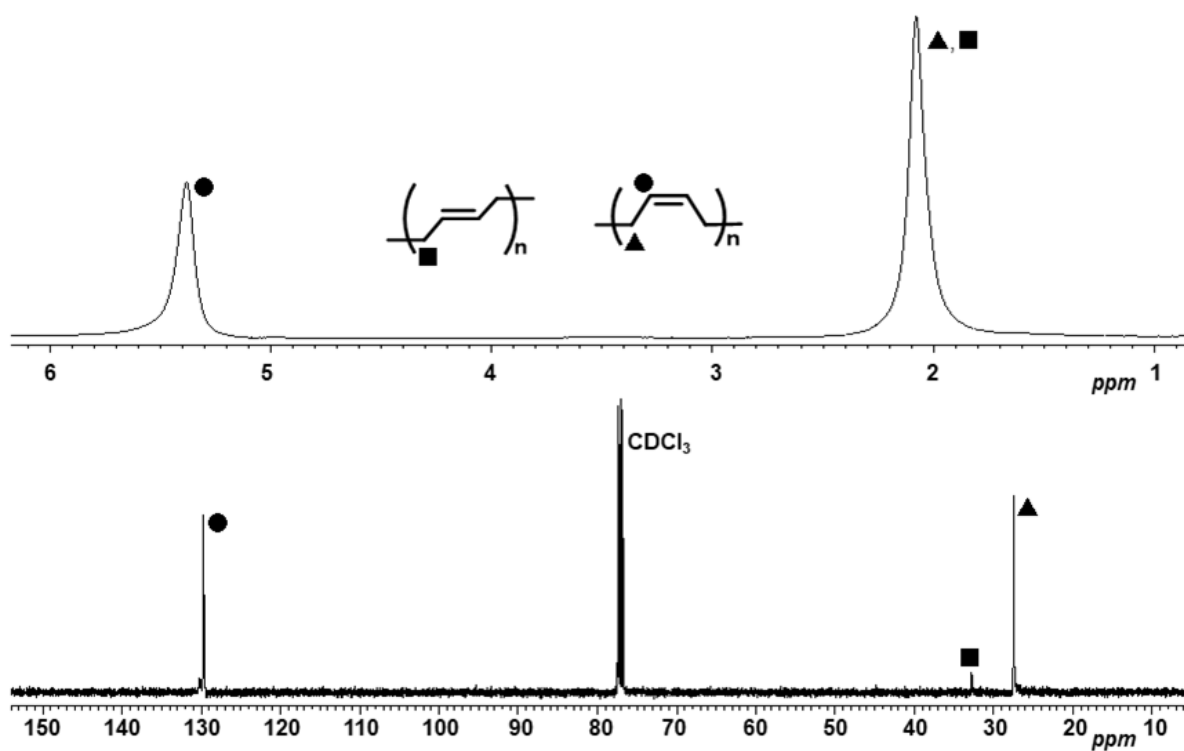


図3.6 生成したポリブタジエンの ^1H -, ^{13}C -NMRスペクトル (表3.2, run 1)

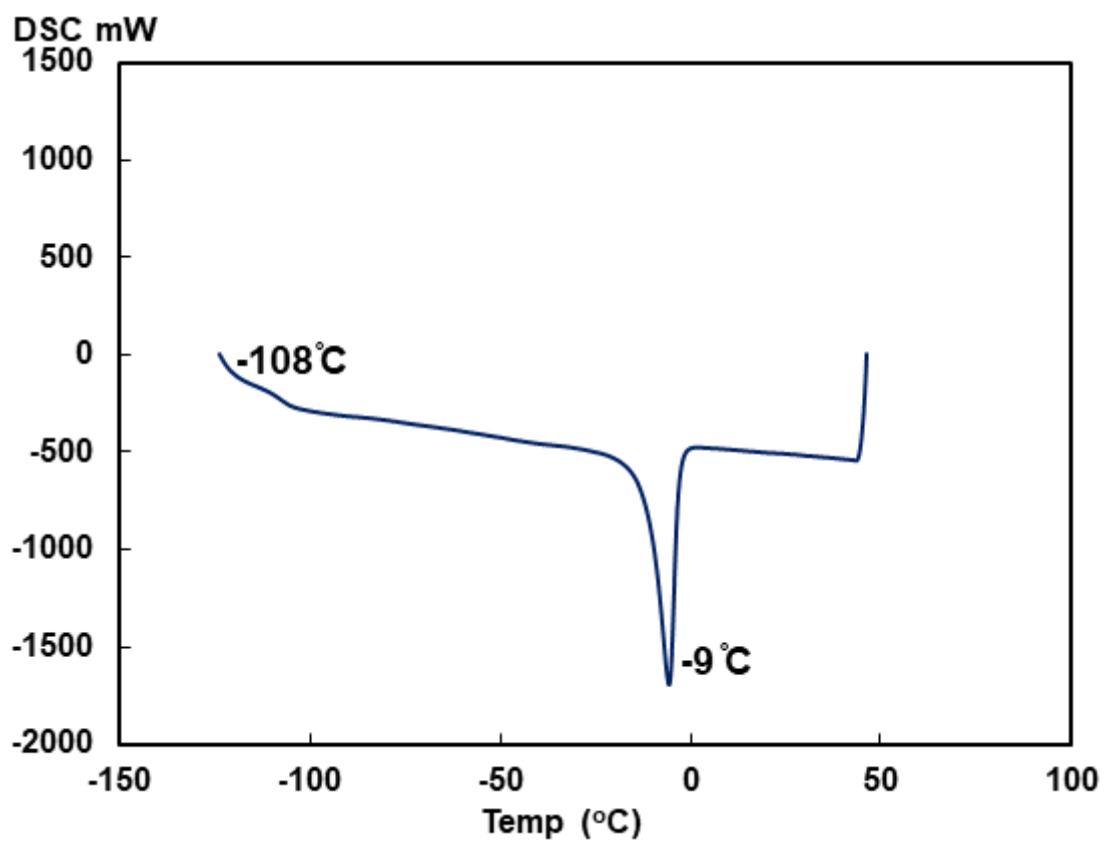


図3.7 生成したポリブタジエンのDSCチャート (表3.2, run 1)

$M_w = 10,400$
 $M_w/M_n = 2.2$
 $(CHCl_3)$

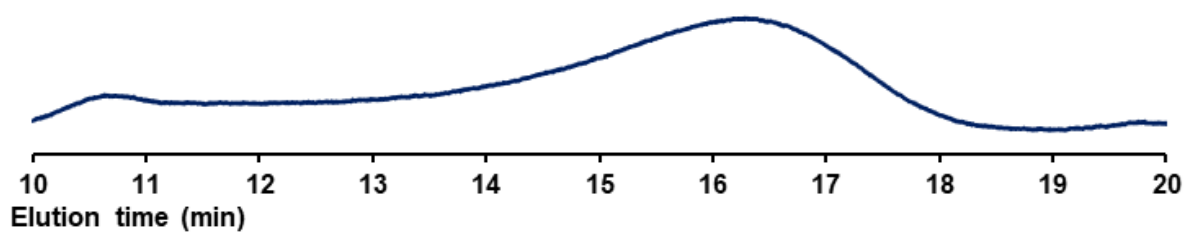


図3.8 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線（表3.2, run 1）

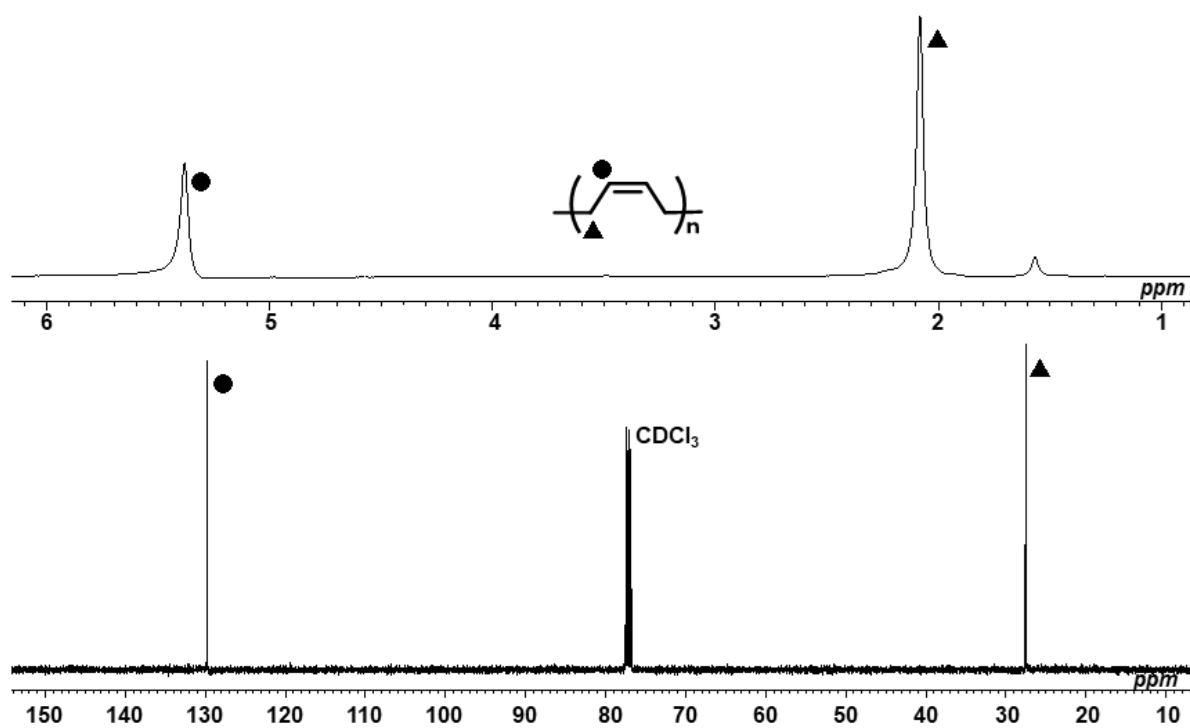


図3.9 生成したポリブタジエンの ^1H - ^{13}C -NMRスペクトル（表3.2, run 5）

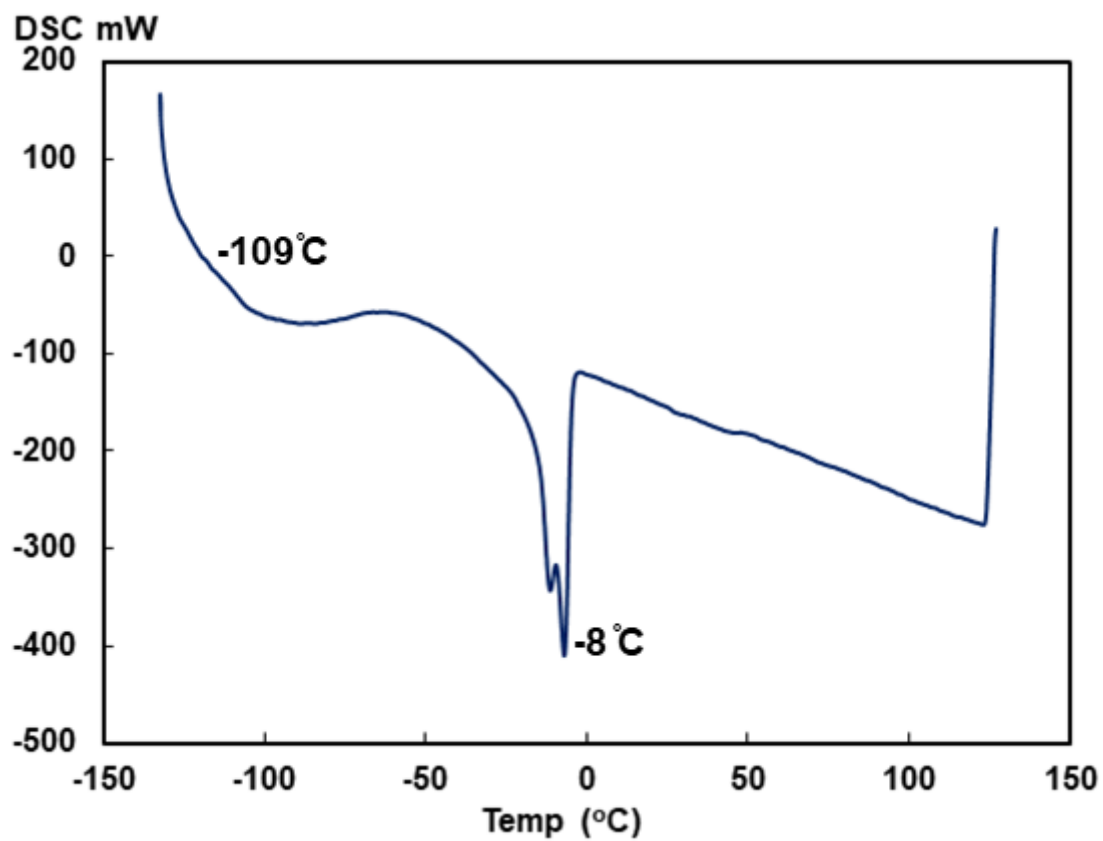


図3.10 生成したポリブタジエンのDSCチャート（表3.2, run 5）

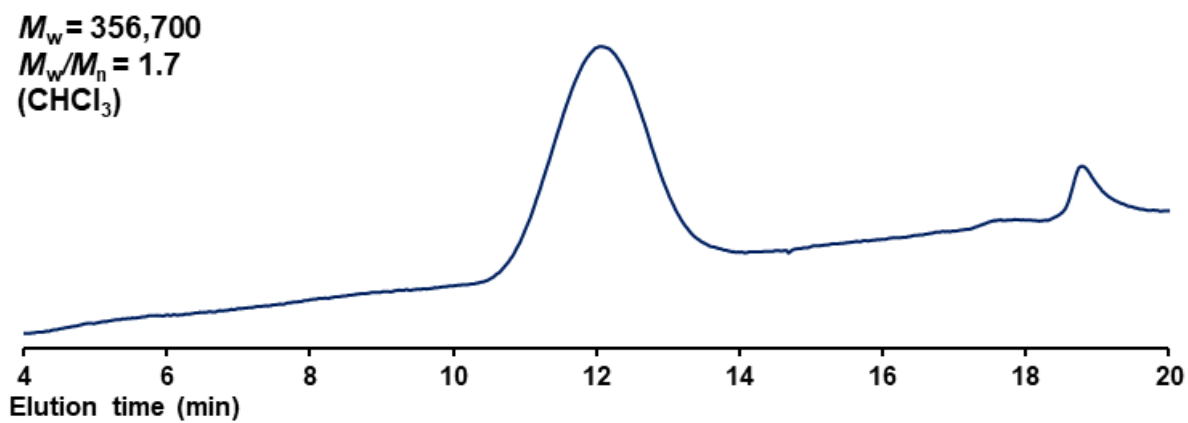


図3.11 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線（表3.2, run 5）

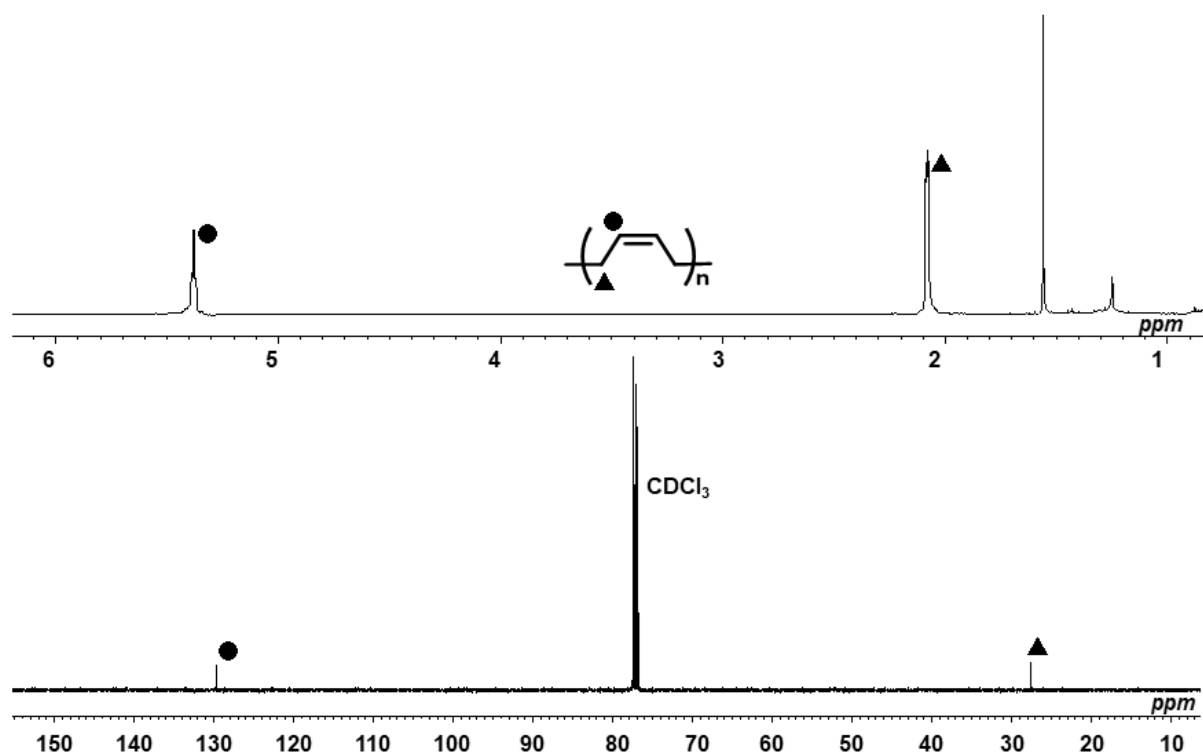


図3.12 生成したポリブタジエンの ^1H -, ^{13}C -NMRスペクトル (表3.2, run 6)

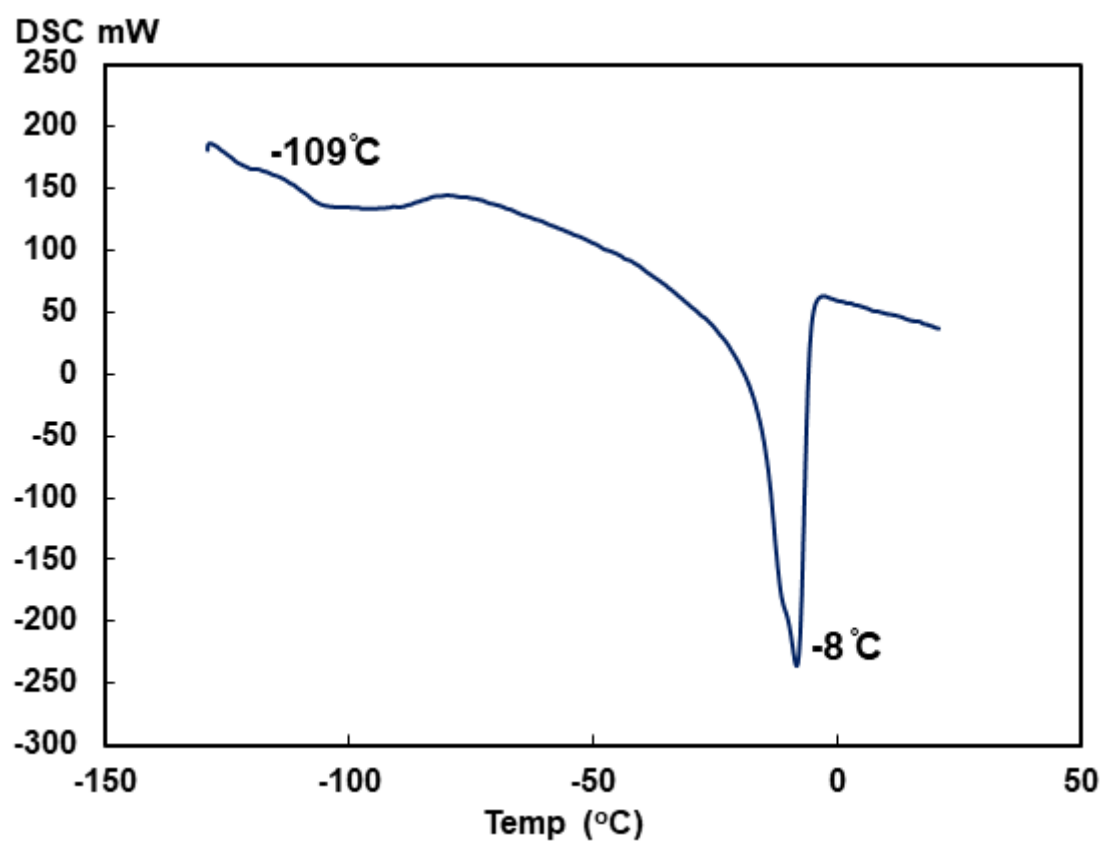


図3.13 生成したポリブタジエンのDSCチャート (表3.2, run 6)

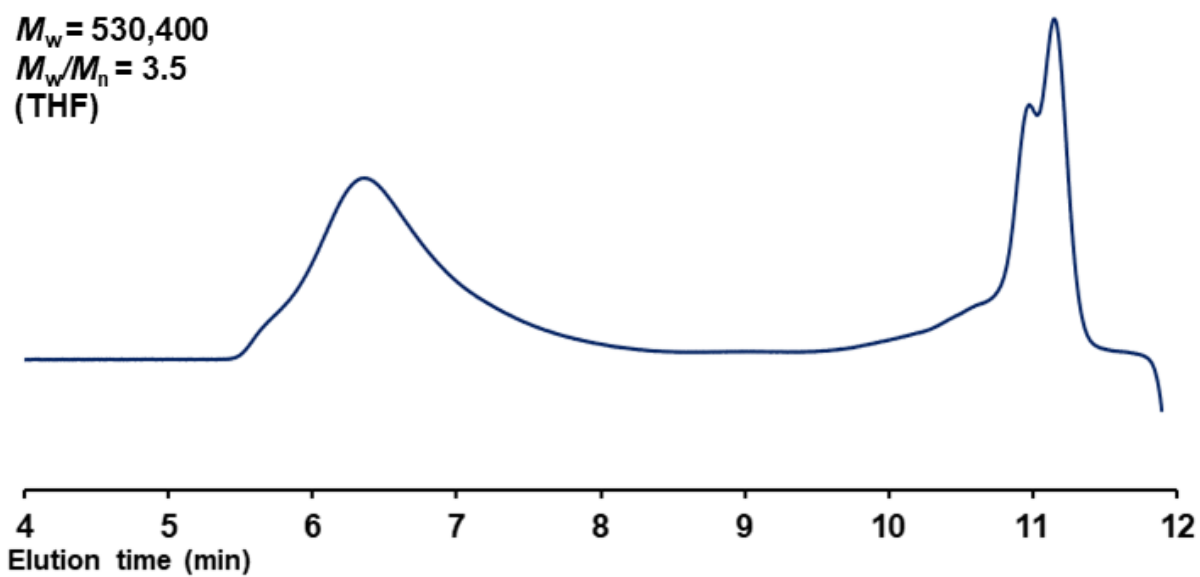


図3.14 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線（表3.2, run 6）

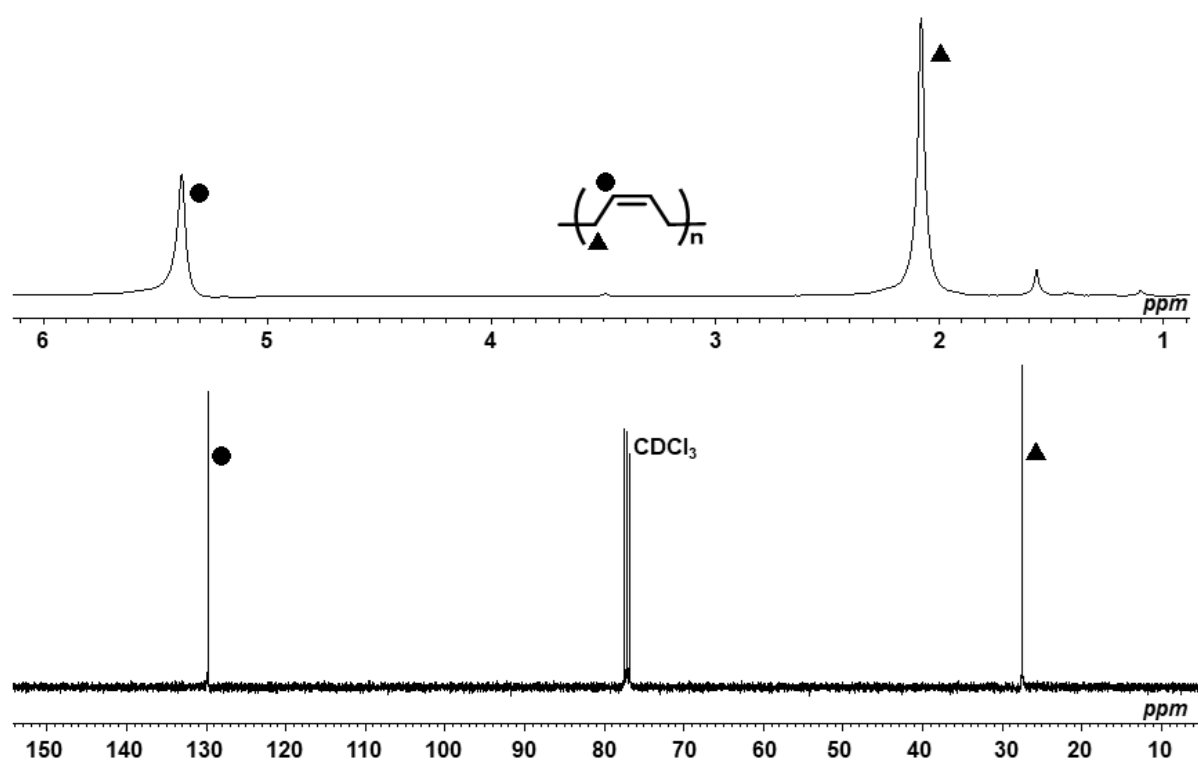


図3.15 生成したポリブタジエンの ^1H - ^{13}C -NMRスペクトル（表3.2, run 7）

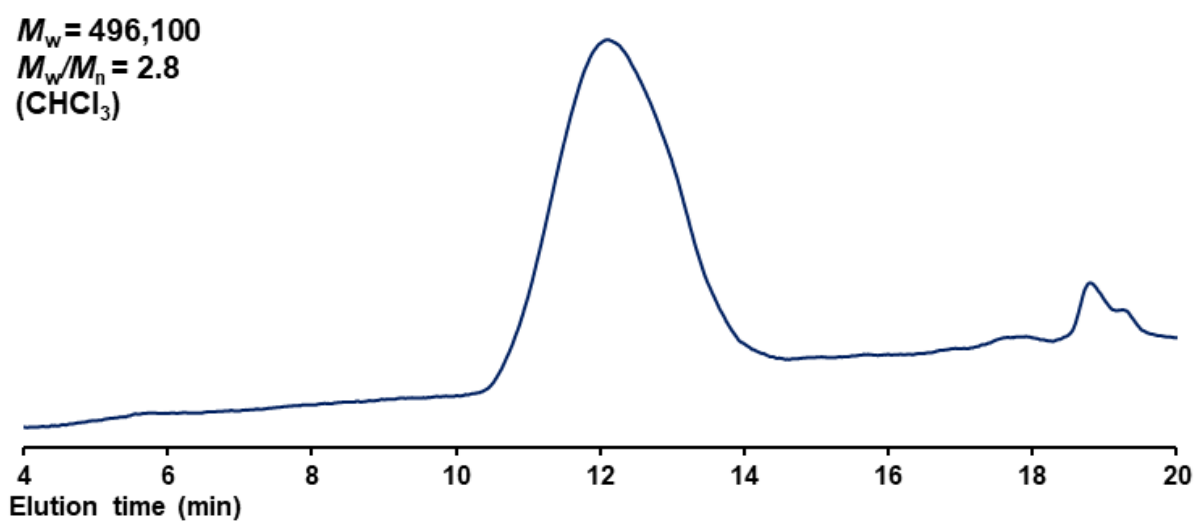


図3.16 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線（表3.2, run 7）

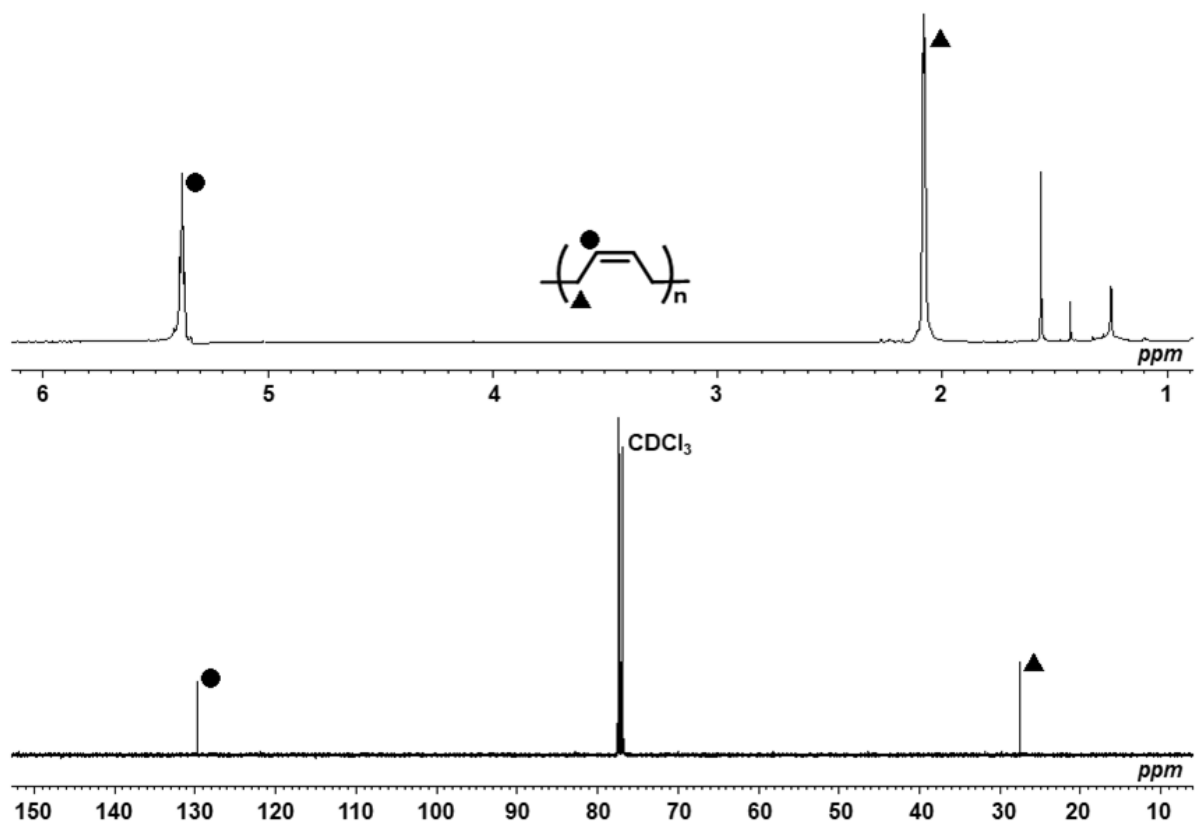


図3.17 生成したポリブタジエンの ^1H - ^{13}C -NMRスペクトル（表3.2, run 8）

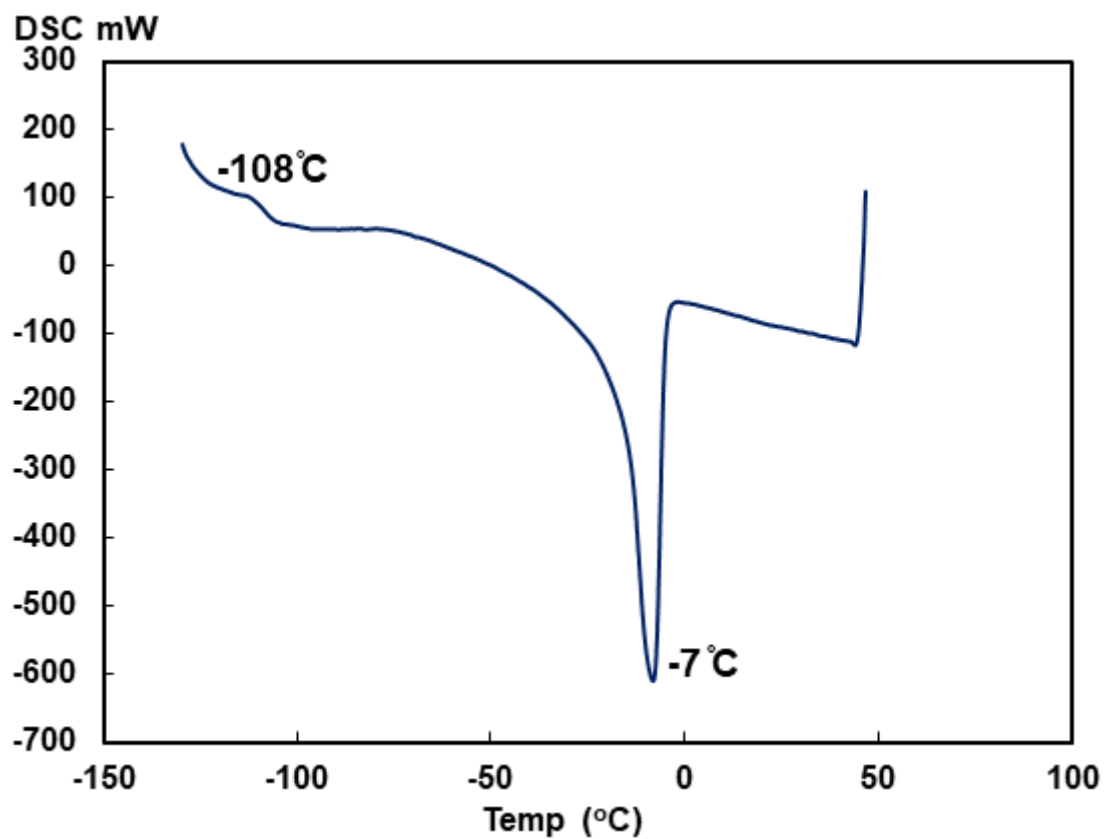


図3.18 生成したポリブタジエンのDSCチャート（表3.2, run 8）

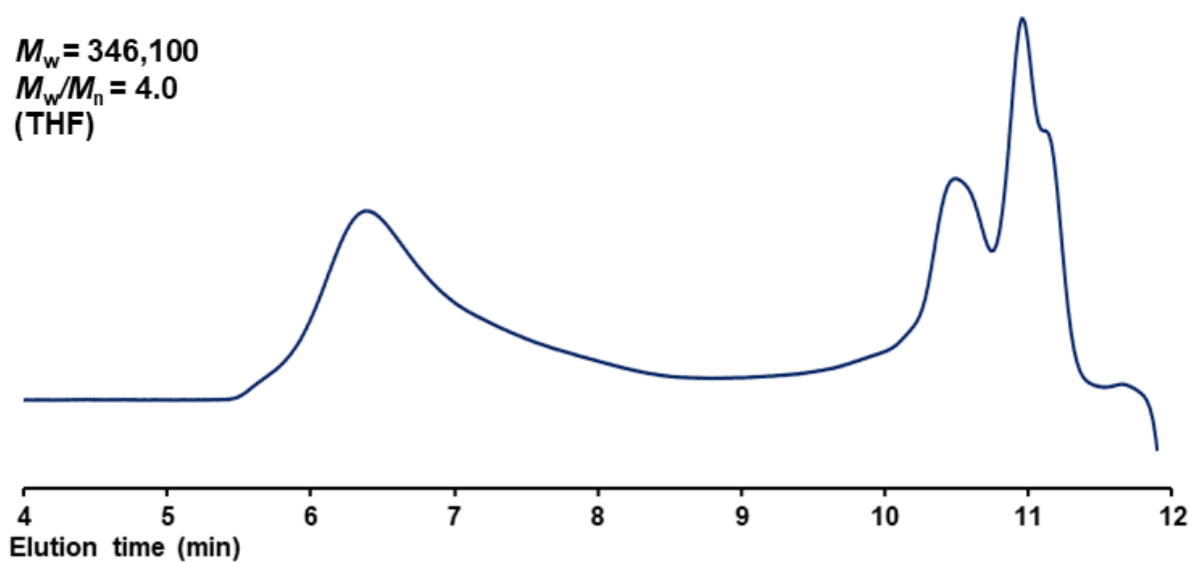
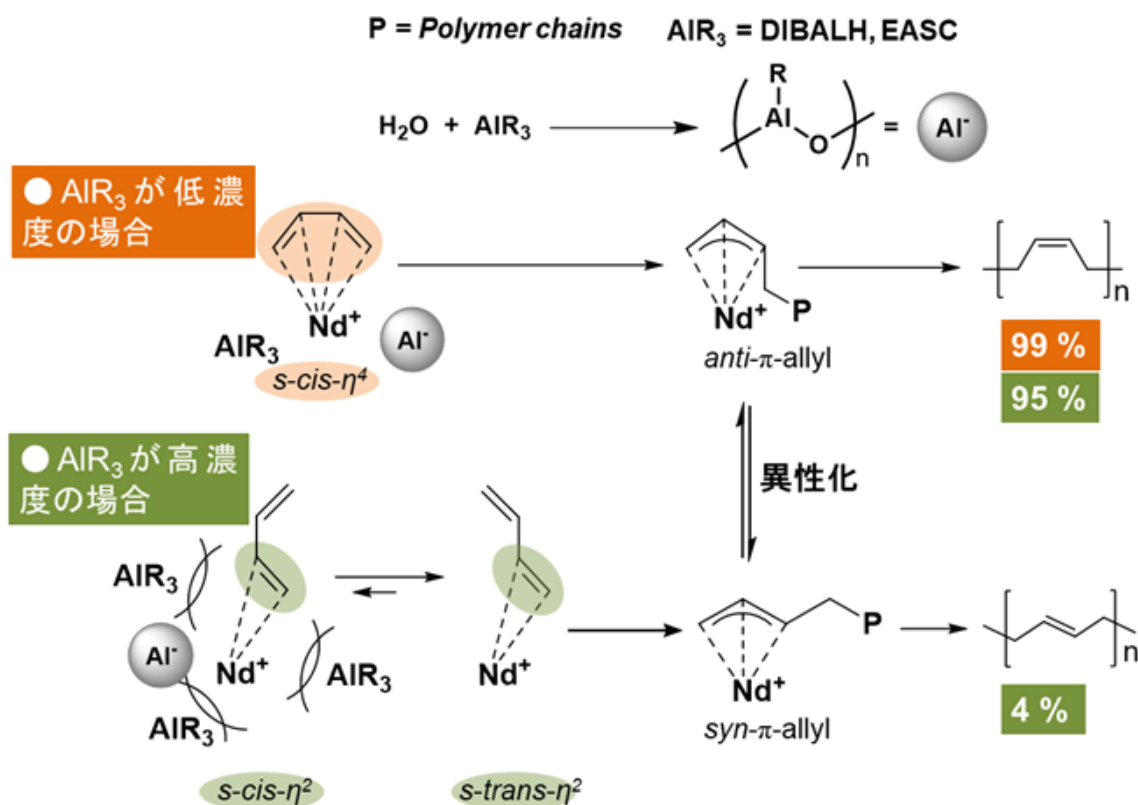


図3.19 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線（表3.2, run 8）

ところで、令和4年度検討した水分吸着剤 Na_2SO_4 に加え MgSO_4 を用いてブタジエン重合も行った（表 3.2、runs 5-8）。水分 60 μL 存在下、吸着剤非存在下にて重合が進行しなかった run 4 に対し、吸着剤の比率を $\text{Na}/\text{Nd} = 100$ としての重合結果が run 5 である。低収率ではあるが重合が進行し、高分子量、比較的狭い分子量分布、高い 1,4-*cis*-構造含有率のポリブタジエンが生成した。さらに、吸着剤の比率を $\text{Na}/\text{Nd} = 200$ として重合を行った結果、著しい収率の低下と分子量分布の増加を確認した（表 3.2、run 6）。一方、水分 80 μL 存在下以外は run 5 と同様の条件で重合を行った結果、収率は同様の値で分子量の増加を確認した（表 3.2、run 7）。また、吸着剤の種類を MgSO_4 に変更する以外は run 5 と同様の条件で重合を行った結果、低収率ではあるが重合が進行し、高分子量、比較的広い分子量分布、高い 1,4-*cis*-構造含有率のポリブタジエンが生成した（表 3.2、run 8）。水分吸着剤および水分存在下においても、比較的高い 1,4-*cis*-構造含有率を示すことが明らかになった。ここで、図 3.6, 3.9, 3.12, 3.15, 3.17 には得られたポリブタジエンの ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトル、図 3.7, 3.10, 3.13, 3.18 には 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融点（ T_m ）が明確に観測された。本結果は、結晶性配列の有無を示しており、 ^1H 、 ^{13}C NMR 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_w/M_n ）曲線を図 3.8, 3.11, 3.14, 3.16, 3.19 に示した。本条件下では単峰性ではあるが、 MgSO_4 存在下のみ比較的広い分布曲線を示すポリブタジエンが生成した。比較として、令和3年度エリスリトールから直接合成したブタジエン重合の結果を run 9 に示した。エリスリトールから合成したブタジエンは特に水分を多く含んでいた。触媒量を 54 μmol として重合を行った場合、触媒の失活が直ちに確認されたため、Nd 触媒を再度添加し触媒高濃度条件（アルキルアルミニウム類、 AlR_3 も高濃度）で重合を行った結果である。

ここで、 AlR_3 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 3.20 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*- η^4 （1,4-*cis*-構造を生成する配位形態）配位が選択できず、*s-cis*- η^2 （1,4-*trans*-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、下段の経路と異性化を経由して 1,4-*cis*-構造を生成する上段の経路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^[3.10]。さらに、 M_n 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^[3.9]。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^[3.6]。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。また、Nuyken らは^[3.8]、ジイソブチルアルミニウムヒドリド（DIBALH）濃度が増加すると 1,4-*trans*-構造が増加し 1,4-*cis*-構造が低下することを報告していた。

よって、本結果についても類似の現象が起こっ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。また、吸着剤共存下で低収率であった理由については、水分、吸着剤および Nd 触媒系が相互作用し、多核錯体が形成されることで^[3.11] 重合活性種の一部が失活あるいはブタジエンモノマーの配位を阻害したと考察した。



▼ *Polymer* **2000**, 41, 5903. ▼ *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1055.

図 3.20 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

【まとめ】

Nd 触媒系に水分と水分吸着剤 (Na₂SO₄) 存在下でブタジエン重合を行った。この結果、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%)、高分子量 ($M_n = 356,700$) および比較的狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.7$) のポリブタジエンが合成できることを確認した (図 3.21)。

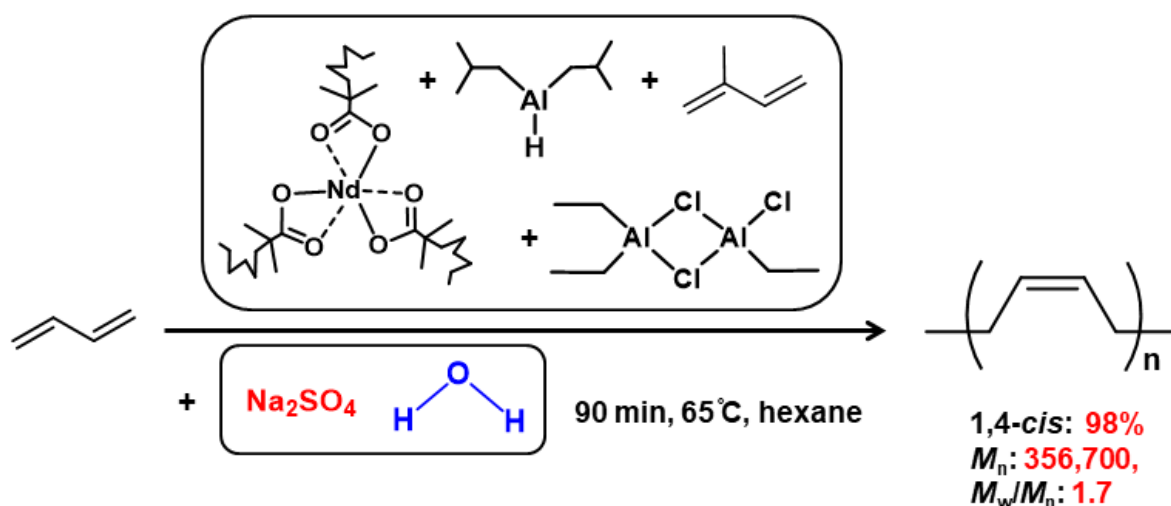


図 3.21 令和 5 年度の成果：水分と水分吸着剤存在下でブタジエン重合に有効な Nd 触媒系と生成したポリブタジエン

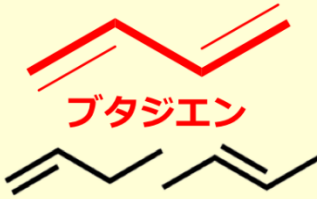
3.2.2 樹脂サンプルの合成（コールドラバー法による SBR 合成）

【緒言】

これまで述べてきたようにバイオマス組成ブタジエンモデルガス（1,3-ブタジエンと 1-ブテン、2-ブテンを含む混合ガス）ならびにエリスリトールから変換して得られたエリスリトール由来ブタジエンガスを原料に用いて、均一系ネオジム配位重合によりハイシスポリブタジエンが得られることを実証している。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。

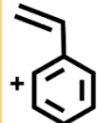
我々はバイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明するために、当初ポリブタジエンゴムに注目して実証事業を進めて来たが、バイオマス由来ブタジエンが汎用ゴムに大別されるスチレンブタジ

バイオマス組成ブタジエン
混合ガスモノマー 13 g



ブタジエン

ブテン類(不純物)



約4 g

ラウリル硫酸ナトリウム
過硫酸カリウム など

→



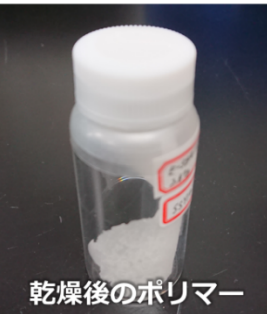
反応時間 (時間) : 2.0

反応温度 (℃) : 70

ホットラバーの製法

スチレンブタジエンゴム (ESBR)

転化率 : 20%程度



乾燥後のポリマー

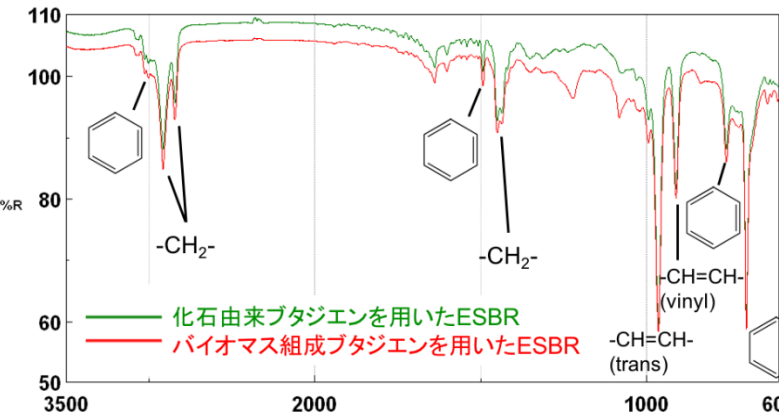


図3.22 令和3年度の実証事業の成果；バイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエンゴムの合成に関する結果

一方で、昨今のタイヤ用途の SBR に注目すると、コールドラバーの製法によって製造されたコールド E-SBR を用いる場合が多い。これはコールド E-SBR が、ポリマーの分岐構造が少なく、諸物性に優れる特徴を有するためである。そこで本年度はバイオマス組成ブタジエンモデルガスと化石由来 1,3-ブタジエンをそれぞれ使い、コールドラバーの手法でスチレンとの乳化共重合を行い、コールド E-SBR の合成の検討を行い、問題点の洗い出しを行ってきた。本年度は同コールド E-SBR での小スケールでの検証を進め、引っ張り試験を行うための 150 g スケールでの重合をおこなった。

3.2.2 (1) 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 ; toh1022 (試薬条件 ; 乳化剤の量 0.6 g, スチレン :

ブタジエン=1 : 1.9)

【実験】

<試薬>

用いた水は蒸留水を 20 分以上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、不均化ロジン酸カリウム水溶液 (ハリマ化成 (株) 製バンディス)、*tert*-ドデシルメルカプタン、テトラエチレンペンタミン、塩化カリウム、デモール N、クメンヒドロペルオキシドは試薬を精製せずにそのまま用いた。実際に実験で用いる試薬の量について、モノマーのスチレンとブタジエンの重量比は、スチレン : ブタジエン=1 : 1.9 (サンプル名;toh1018 ならびに toh1022) とした。また乳化剤の重量は、toh1018 および toh1022 が 0.6 g となるようにした。

<重合および生成ポリマーの分析>

・重合

重合は、30 mL 耐圧ガラス容器を用いて行った。耐圧ガラス製容器に、蒸留水、スチレン、不均化ロジン酸カリウム水溶液 (ハリマ化成 (株) 製バンディス)、*tert*-ドデシルメルカプタン、テトラエチレンペンタミン、塩化カリウム、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩 (花王 (株) 製デモールN) をこの順に秤量し加えて、攪拌子ならびにPE製攪拌翼を入れ打栓した。打栓後、20分以上窒素ガスにてバブリングを行うことで容器内を窒素置換した。その後、1,3-ブタジエンガスまたはバイオマス組成ブタジエンモデルガスを仕込み、震盪することで内部が十分乳化したことを確認した。その後このガラス容器を5℃の恒温槽に設置してから10分以上攪拌後にクメンヒドロペルオキシドをスチレンに溶かしたものをガスタイトシリンジで加えて、重合を開始した。5℃で22時間恒温槽にて重合を行った。所定時間重合後、シリンジ針を刺すことで残っているガスモノマーを容器外へ追い出し、重合後に得られた乳液を100 mL程度の飽和食塩水へゆっくりと注ぎ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白色のゴム状ポリマーを回収した。さらに得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かしてから大量のメタノールに少しずつ落とすことで再沈殿を行い、再度回収したポリマーをデカンテーションにより回収した。最後にこれを減圧恒温乾燥器 (デシケーター) 内に置き、油回転真空ポンプを用いて減圧下70℃、2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。

・生成ポリマーの解析

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)、熱重量分析 (TGA)、さら

に赤外吸収分光法 (IR) 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_3 (基準シグナル、 ^1H : 7.26 ppm, ^{13}C : 77.16 ppm) を測定溶媒として日本電子(株) 製ECZL-500 (図3.25) を使用した。得られたE-SBRのマイクロ構造は、ブタジエンに関しては1,4-構造に帰属されるメチンプロトン、1,2-構造に帰属されるメチレンプロトン、スチレンユニットについては芳香族領域のプロトンの積分値から算出した。数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (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) 製HLC-8220) (図3.26) を用い、溶離液をテトラヒドロフランとし、1.0mL/min、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) 製TSKgel® HHR カラムシリーズ TSKgel G4000HHR、TSKgel G3000HHR、TSKgel G2000HHR)。ガラス転移温度 (T_g) は (株) 島津製作所製DSC-60 Plusを用いて測定した (窒素気流下、昇温・降温速度: ± 10 °C/min, 温度範囲: -100 °Cから150 °C)。TGAは (株) 島津製作所製マイクロ熱重量測定装置TGA-50を用いて測定した (窒素気流下、昇温速度: 10 °C/min, 温度範囲: 室温から500 °C)。IRは日本分光 (株) 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^{-1})。



図3.23 重合に用いた東京理化学器械 (株) 製パーソナル有機合成装置; ケムステーション装置 (マグネチックスターラー付アルミブロック恒温槽)



図3.24 重合装置の全体図；ケミステーションと低温・恒温水循環装置（チラー）



図3.25 測定に用いたNMR装置（500 MHz）

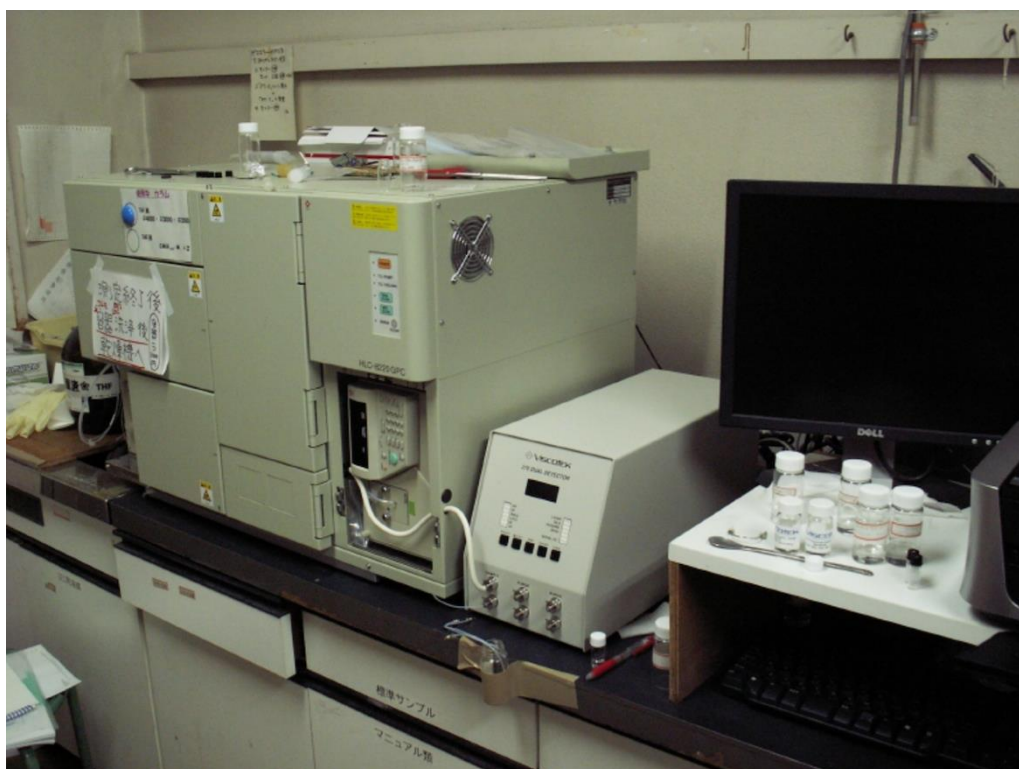


図3.26 測定に用いたSEC装置

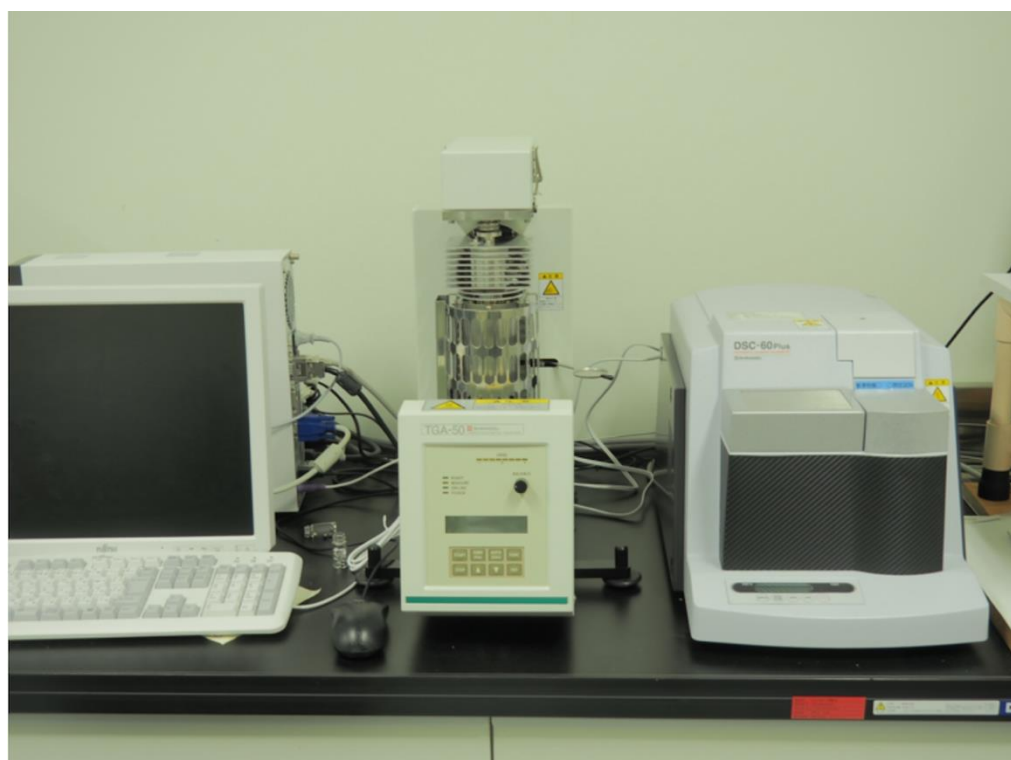


図3.27 測定に用いたTGA装置（中央）およびDSC装置（右）

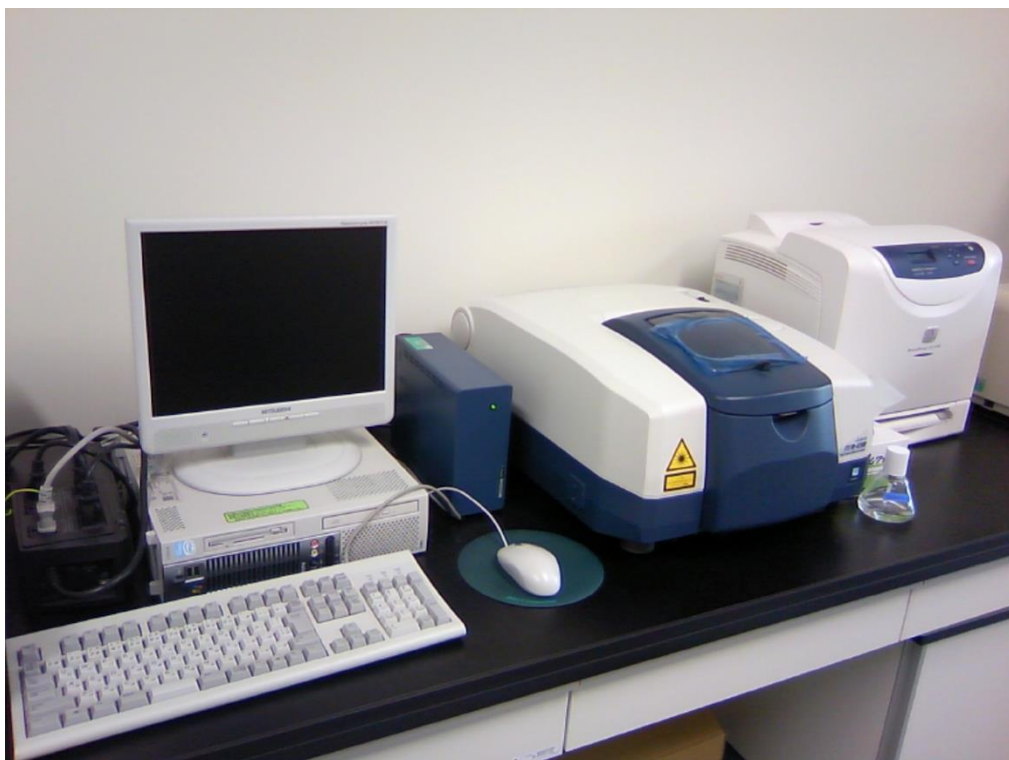


図3.28 測定に用いたFTIR装置

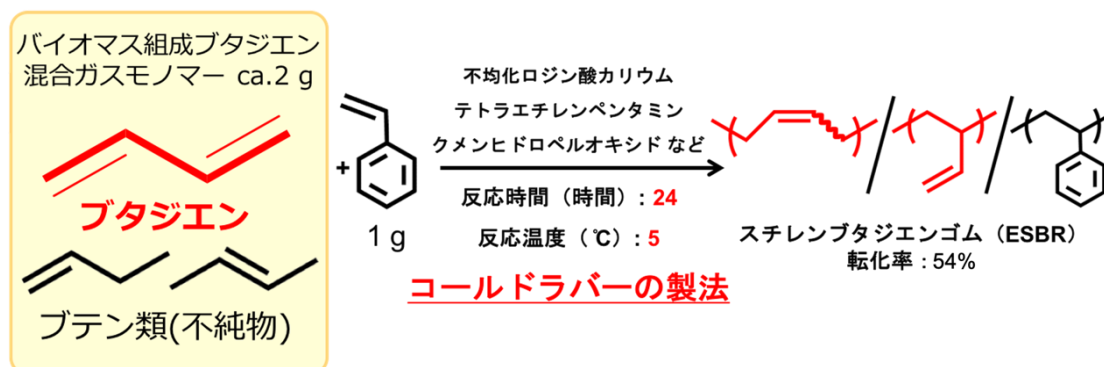


図3.29 バイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエンゴムの合成に関する結果

【結果・考察】

toh1022においてはtoh1018の条件、すなわち乳化剤の量0.6 g, スチレン：ブタジエン=1：1.9の条件において、バイオマス組成ブタジエンモデルガスでの重合を行ない、再現性の確認を行った。重合は5℃で22時間とし、クメンヒドロペルオキシドと、テトラエチレンペンタアミン (TEPA) よりなる低温レドックス系開始剤を選択し、コールドラバーの製法にて行った。得られた乳液は重合終了時まで凝集・析出は見られず、また再沈殿ならびに溶媒乾燥後のポリマーは全てテトラヒドロフランやクロロホルムなどの溶媒に可溶のポリマーであった。得られたポリマーの収量は1.45 gであり、転化率54%であった。この結果は、化石由来1,3-ブタジエンを用いたtoh1015の転化率、

平均分子量などと比較して大きな差がないと判断できる。(toh1015サンプル；得られたポリマーの収量1.40 g、転化率51 %) また重合後においても凝集体や各種溶媒に不要な成分は含まれていないことから、化石由来1,3-ブタジエンを用いた場合と同様に架橋などの副反応が頻発していないことが示唆される。

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°C に観測された(図3.30)。このガラス転移温度は一般的なグレードのE-SBRのものと遜色がなく、また化石由来1,3-ブタジエンを用いて同条件で得られたポリマーのものとも同程度であった。また ^1H NMRを用いてブタジエンとスチレンユニットの比を求めた結果、ブタジエン1,4-構造：ブタジエン1,2-構造：スチレン= 65 : 11 : 24 であった。この比に関しても一般的なグレードのE-SBRのものと遜色がなく、また化石由来1,3-ブタジエンを用いた場合とバイオマス組成ブタジエンモデルガスではほぼ同様の値となることが明らかとなった(化石由来1,3-ブタジエンを用いたtoh1015の場合；ブタジエン1,4-構造：ブタジエン1,2-構造：スチレン= 64 : 12 : 24)。

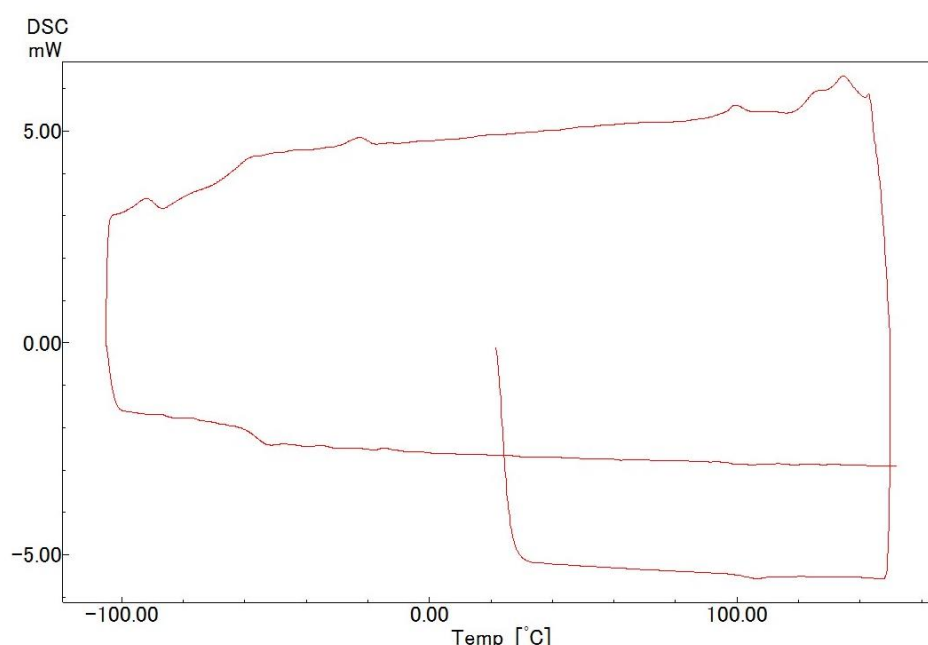


図3.30 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-SBRのDSC曲線；toh1022 (試験条件；乳化剤の量0.6 g, スチレン：ブタジエン= 1 : 1.9)

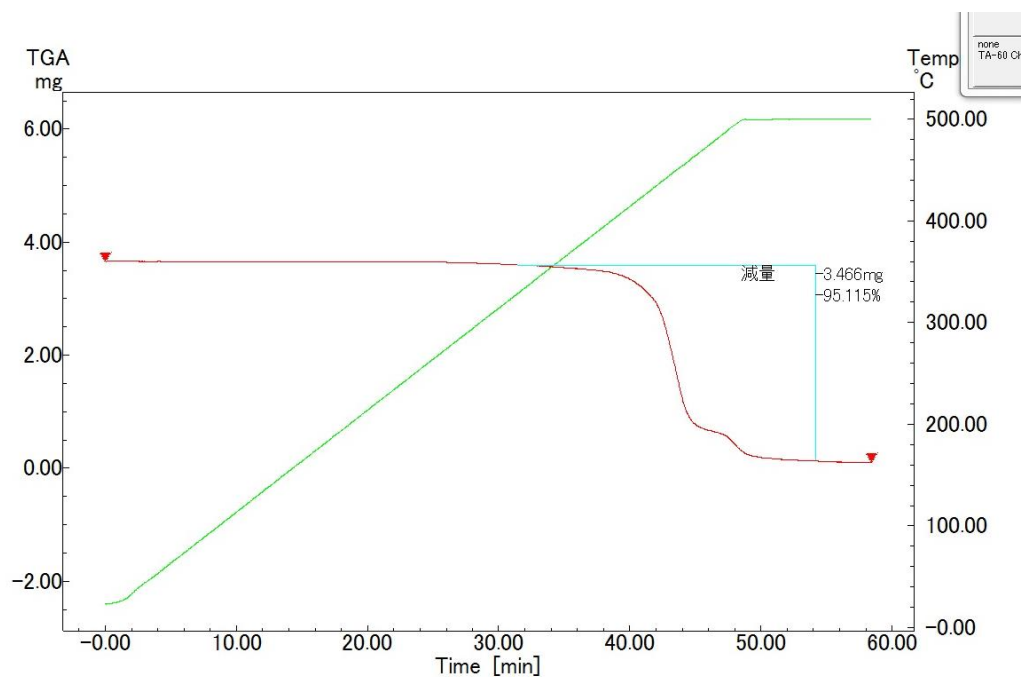


図3.31 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-SBRのTGA曲線；toh1022（試薬条件；乳化剤の量0.6 g, スチレン：ブタジエン= 1：1.9）

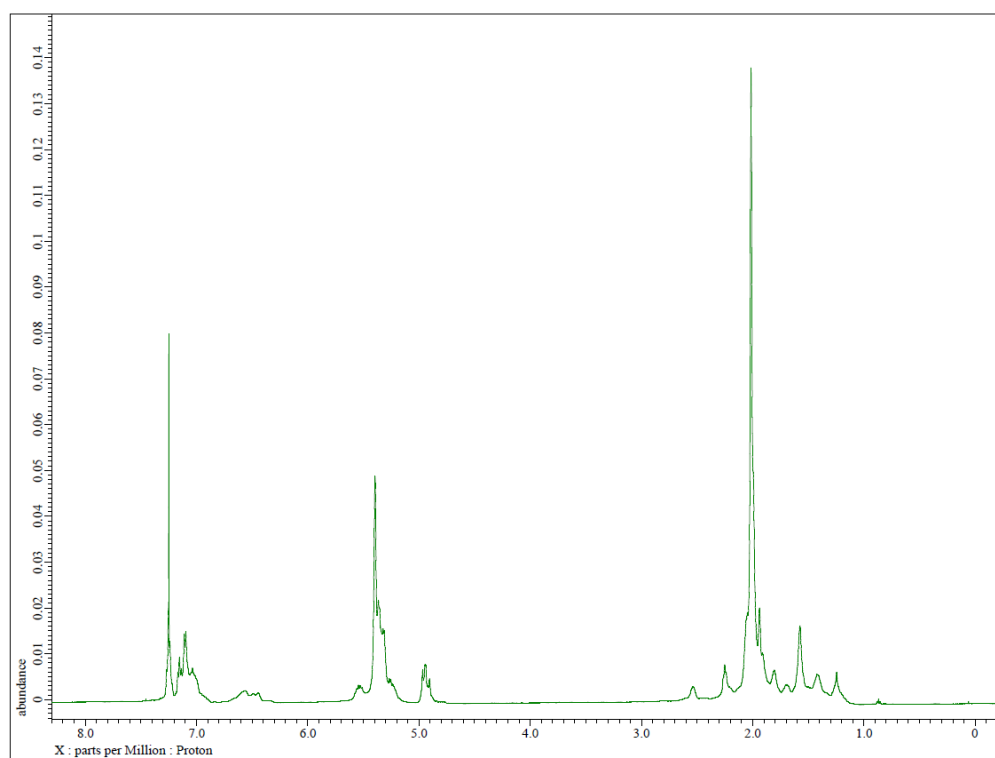


図3.32 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-SBRの ^1H NMRスペクトル；toh1022（試薬条件；乳化剤の量0.6 g, スチレン：ブタジエン= 1：1.9）

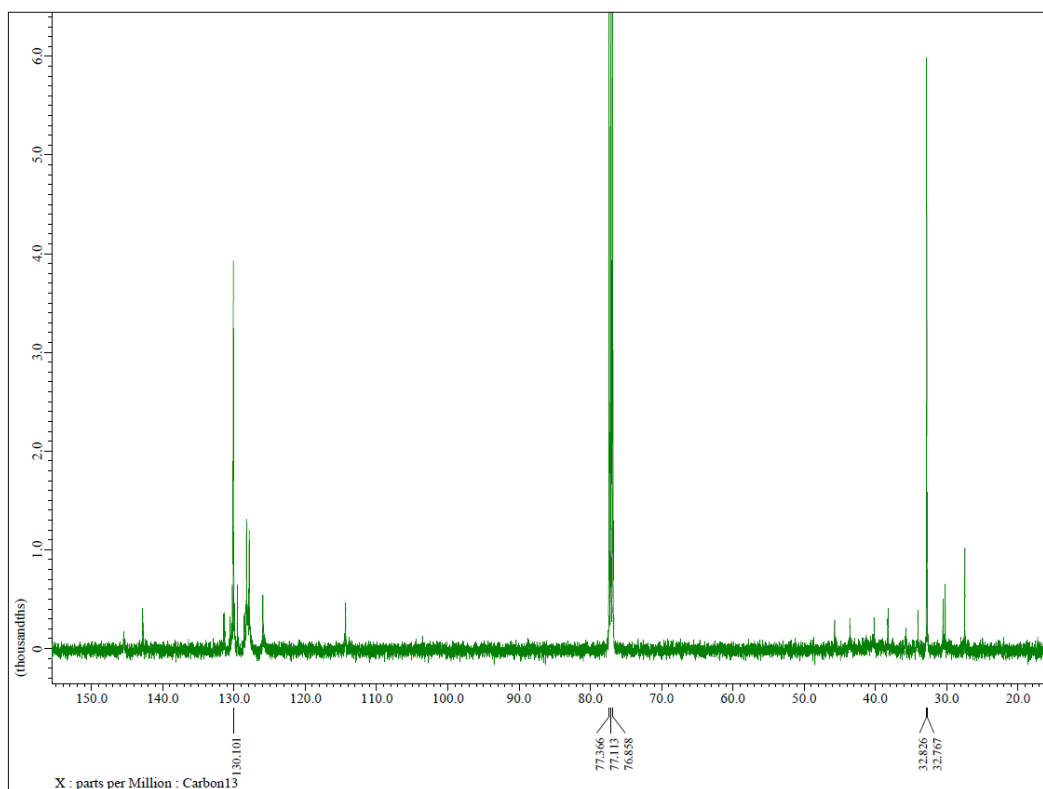


図3.33 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-SBRの ^{13}C NMRスペクトル；toh1022（試薬条件；乳化剤の量0.6 g，スチレン：ブタジエン= 1：1.9）

【まとめ】

化石由来 1,3-ブタジエンモノマーならびに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（コールドラバーの手法）を小スケールで合成した。昨年度の結果と今年度の結果に関して同条件でのサンプルを比較すると、概ね得られたポリマーの収量、転化率、ポリマーのミクロ構造（ブタジエンの 1,4-構造、ブタジエンの 1,2-構造、スチレンの含有率）や熱物性に関して同等であることが明らかとなった。

次に、2 L のオートクレーブ（耐圧金属製容器）を用い、化石由来 1,3-ブタジエンとバイオマス組成ブタジエンモデルガスをそれぞれ用い、コールドラバーの手法でスチレンとの乳化共重合を行い、コールド E-SBR の合成の検討を行った。

【実験】

<試薬>

用いた水は蒸留水を 20 分以上窒素バブリングしてから用いた。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）製のものをを用いた。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）製のものをを用いた。

スチレン、不均化ロジン酸カリウム水溶液（バンディス）、*tert*-ドデシルメルカプタン、テトラエチレンペンタミン、塩化カリウム、デモールN、クメンヒドロペルオキシドは試薬を精製せずにそのまま用いた。

実際に実験で用いる試薬の量について、モノマーのスチレンとブタジエンの重量比は、スチレン：ブタジエン=1：1.9（サンプル名；SSY2014）、スチレン：ブタジエン=1：1.5（サンプル名；SSY2027）とした。また乳化剤の重量は、SSY2011 と SSY2027 いずれも 60 g となるようにした。

<重合>

重合は、2 L 耐圧硝子工業（株）製オートクレーブ（耐圧金属製容器）を用いて行った。耐圧金属製容器に、蒸留水、スチレン、不均化ロジン酸カリウム水溶液（ハリマ化成（株）製バンディス）、*tert*-ドデシルメルカプタン、テトラエチレンペンタミン、塩化カリウム、ナフタレンスルホン酸—ホルマリン縮合物のナトリウム塩（花王（株）製デモールN）をこの順に秤量し加えて、20分以上窒素ガスにてバブリングを行うことで容器内を窒素置換した後、容器を密閉した。その後、内部の溶液温度を測定しながら-5℃に冷却して、内部のガスを、ダイアフラムポンプを用いて除いてから、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。その後重合温度とした。その後十分に温度が安定してから攪拌後にクメンヒドロペルオキシドを加えて、重合を開始した。所定時間重合後、ニードルバルブを徐々に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、重合後に得られた乳液を100 mL程度の飽和食塩水へゆっくりと注ぎ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白色のゴム状ポリマーを回収した。さらに得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かしてから大量のメタノールに少しずつ落とすことで再沈殿を行い、再度回収したポリマーをデカンテーションにより回収した。最後にこれを減圧恒温乾燥器（デシケーター）内に置き、油回転真空ポンプを用いて減圧下70℃、2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。

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。回収されたポリマーは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。

3.2.2 (2) 2 L オートクレーブを用いる化石由来 1,3-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；SSY2014

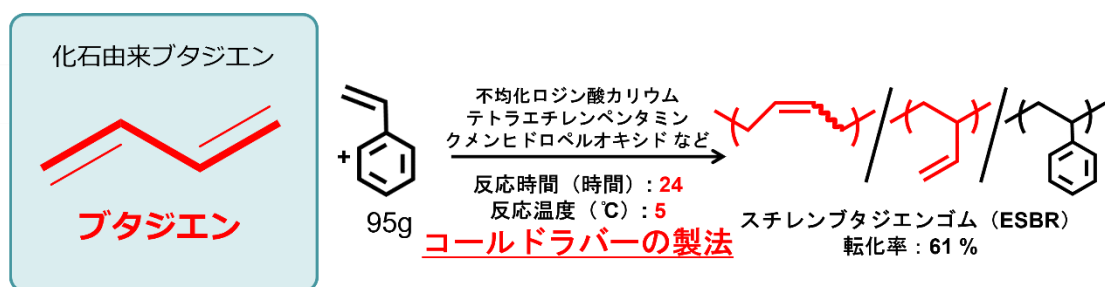


図3.34 化石由来1,3-ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエンゴムの合成に関する結果

【結果・考察】

SSY2014においてはtoh1015の条件、すなわち乳化剤の量 60g, スチレン : ブタジエン = 1 : 1.9の条件において、150 g スケールにて重合を行なった。重合は5°Cで24時間とし、クメンヒドロペルオキシドと、テトラエチレンペンタアミン (TEPA) よりなる低温レドックス系開始剤を選択し、コールドラバーの製法にて行った。得られた乳液は重合終了時まで凝集・析出は見られず、また再沈殿ならびに溶媒乾燥後のポリマーは全てテトラヒドロフランやクロロホルムなどの溶媒に可溶のポリマーであった。得られたポリマーの収量は164.1 gであり、転化率61%であった。数平均分子量 (M_n) 41,700 g/mol、重量平均分子量 (M_w) 325,000 g/mol、 $M_w/M_n = 7.8$ であった。この結果は、toh1015と比較して平均分子量などと大きな差がないと判断できる。(toh1015サンプル; 得られたポリマーの収量1.40 g、転化率51%、数平均分子量 (M_n) 43,000 g/mol、重量平均分子量 (M_w) 390,000 g/mol、 $M_w/M_n = 9.1$) また重合後においても凝集体や各種溶媒に不要な成分は含まれていないことから、150 gスケールの場合も同様に架橋などの副反応が頻発していないことが示唆される。次に得られたポリマーの構造に関して ^1H NMRを用いてブタジエンとスチレンユニットの比を求めた結果、ブタジエン1,4-構造 : ブタジエン1,2-構造 : スチレン = 67 : 12 : 21 であった。この比に関しても一般的なグレードのE-SBRのものと遜色がなく、小スケールで化石由来1,3-ブタジエンを用いた場合とほぼ同様の値となることが明らかとなった (小スケール化石由来1,3-ブタジエンを用いたtoh1015の場合 ; ブタジエン1,4-構造 : ブタジエン1,2-構造 : スチレン = 64 : 12 : 24)。

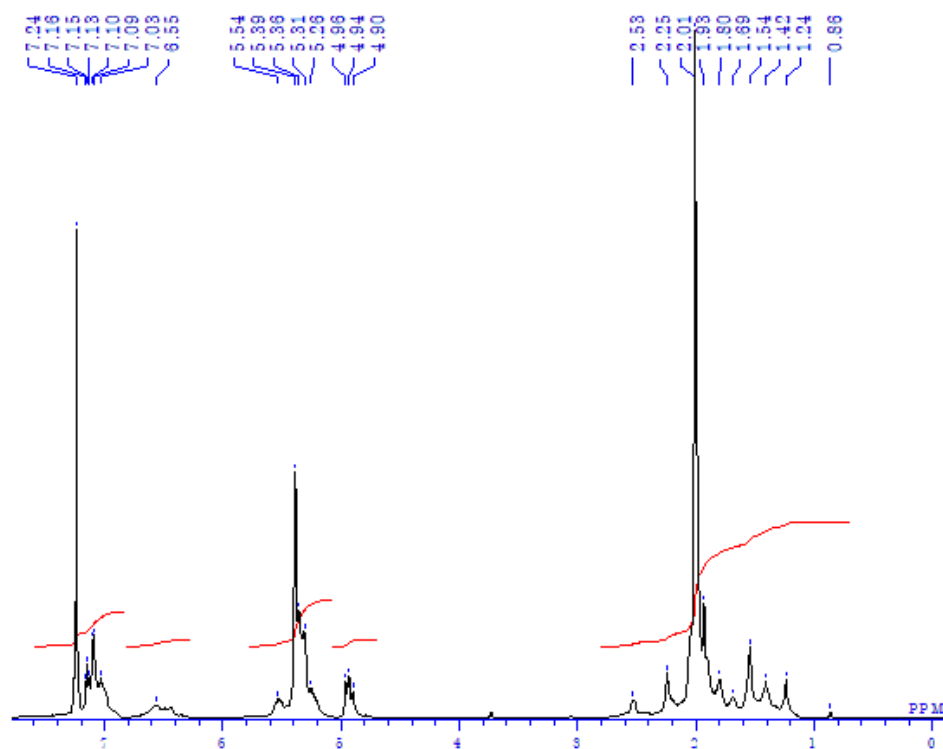


図3.35 150 g スケールで行ったE-SBRの ^1H NMRスペクトル；SSY2014（試薬条件；乳化剤の量 60 g, スチレン：ブタジエン=1：1.9）

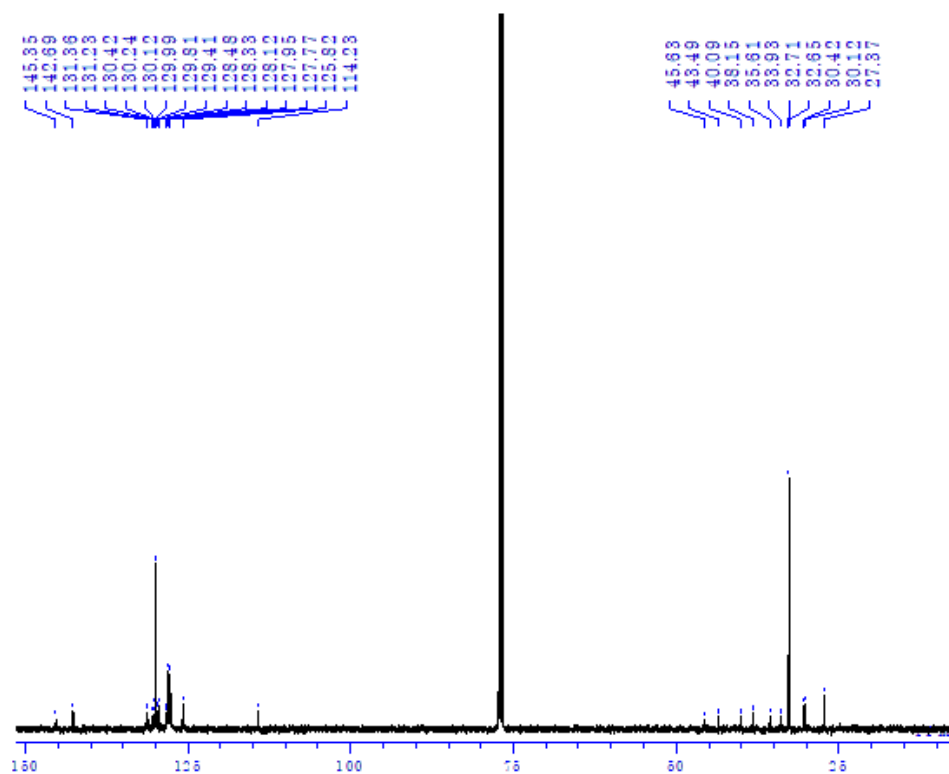


図3.36 150 g スケールで行ったE-SBRの ^{13}C NMRスペクトル；SSY2014（試薬条件；乳化剤の量 60 g, スチレン：ブタジエン=1：1.9）

3.2.2 (3) 2 L オートクレーブ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；SSY2027

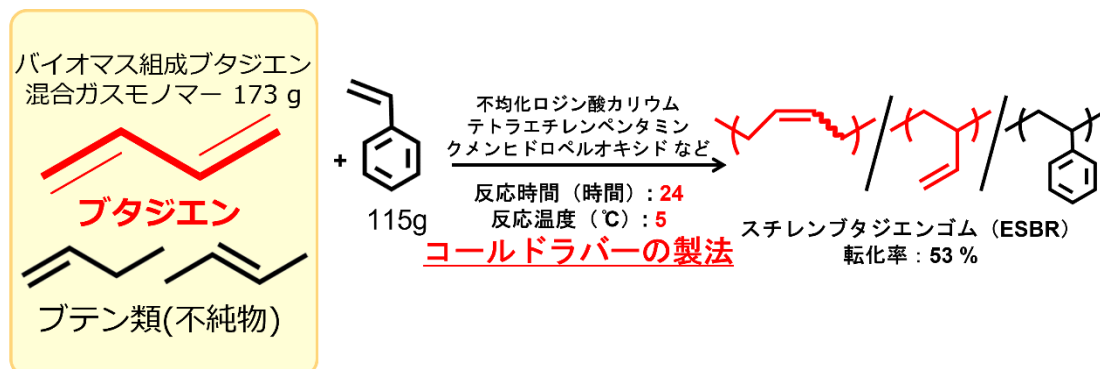


図3.37 バイオマス組成ブタジエンモデルガスの乳化重合によるスチレンブタジエンゴムの合成に関する結果

【結果・考察】

SSY2027においてはSSY2014の条件において、バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いて重合を行なった。重合は5°Cで24時間とし、クメンヒドロペルオキシドと、テトラエチレンペンタアミン (TEPA) よりなる低温レドックス系開始剤を選択し、コールドラバーの製法にて行った。得られた乳液は重合終了時まで凝集・析出は見られず、また再沈殿ならびに溶媒乾燥後のポリマーは全てテトラヒドロフランやクロロホルムなどの溶媒に可溶のポリマーであった。得られたポリマーの収量は153.49 gであり、転化率53%であった。数平均分子量 (M_n) 36,800 g/mol、重量平均分子量 (M_w) 307,000 g/mol、 $M_w/M_n = 8.3$ であった。この結果は、化石由来1,3-ブタジエンを用いたSSY2014と比較して平均分子量などは大きな差がないと判断できる (SSY2014サンプル；得られたポリマーの収量164.1 g、転化率61%、数平均分子量 (M_n) 41,700 g/mol、重量平均分子量 (M_w) 325,000 g/mol、 $M_w/M_n = 7.8$)。また重合後においても凝集体や各種溶媒に不要な成分は含まれていないことから、バイオマス由来組成ブタジエンモデルガスを用いた場合も同様に架橋などの副反応が頻発していないことが示唆される。

次に得られたポリマーの構造に関して ^1H NMRを用いてブタジエンとスチレンユニットの比を求めた結果、ブタジエン1,4-構造：ブタジエン1,2-構造：スチレン= 67：12：21 であった。この比に関しても一般的なグレードのE-SBRのものと遜色がなく、化石由来1,3-ブタジエンを用いた場合とほぼ同様の値となることが明らかとなった (化石由来1,3-ブタジエンを用いたSSY2014の場合；ブタジエン1,4-構造：ブタジエン1,2-構造：スチレン= 64：11：25)。

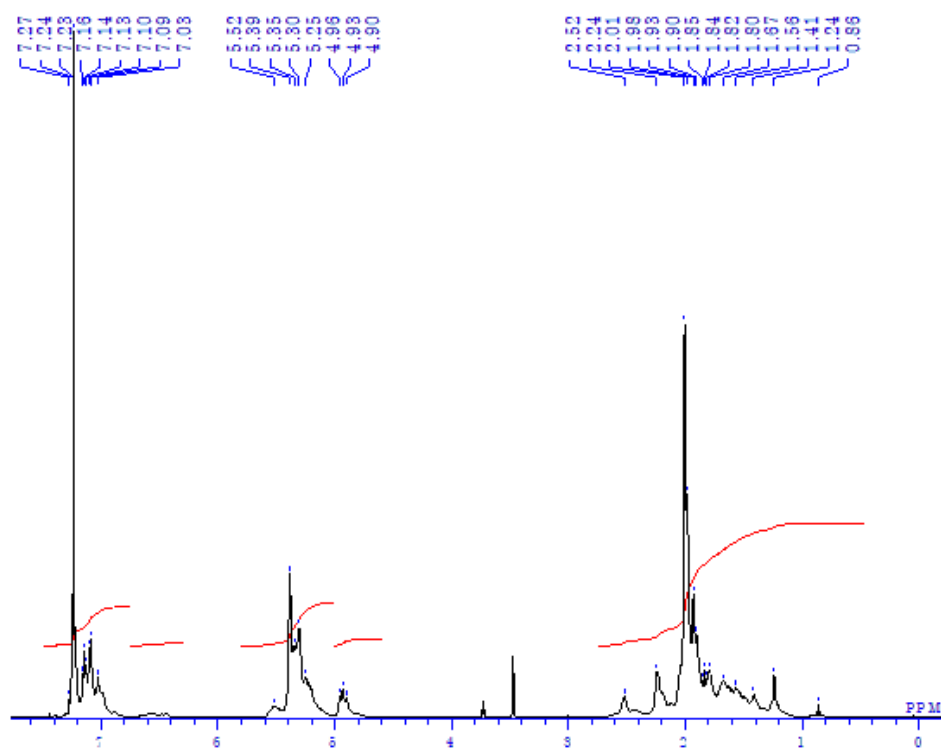


図3.38 バイオマス由来組成ブタジエンモデルガスで行ったE-SBRの ^1H NMRスペクトル；SSY2027（試薬条件；乳化剤の量60 g, スチレン：ブタジエン=1：1.5）

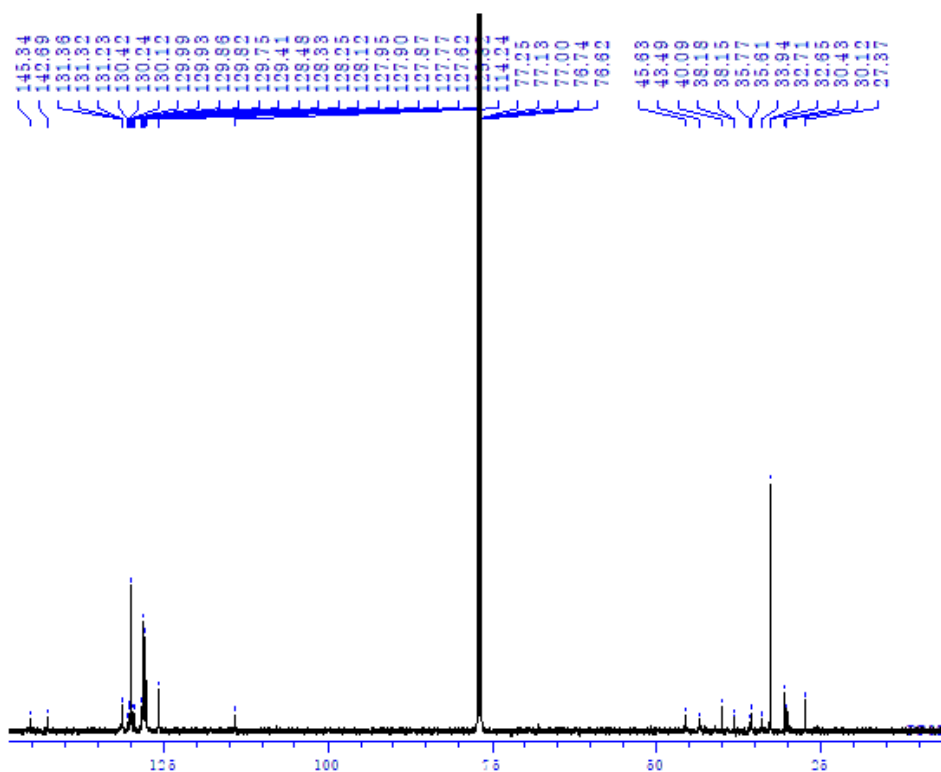


図3.39 バイオマス由来組成ブタジエンモデルガスで行ったE-SBRの ^{13}C NMRスペクトル；SSY2027（試薬条件；乳化剤の量60 g, スチレン：ブタジエン=1：1.5）

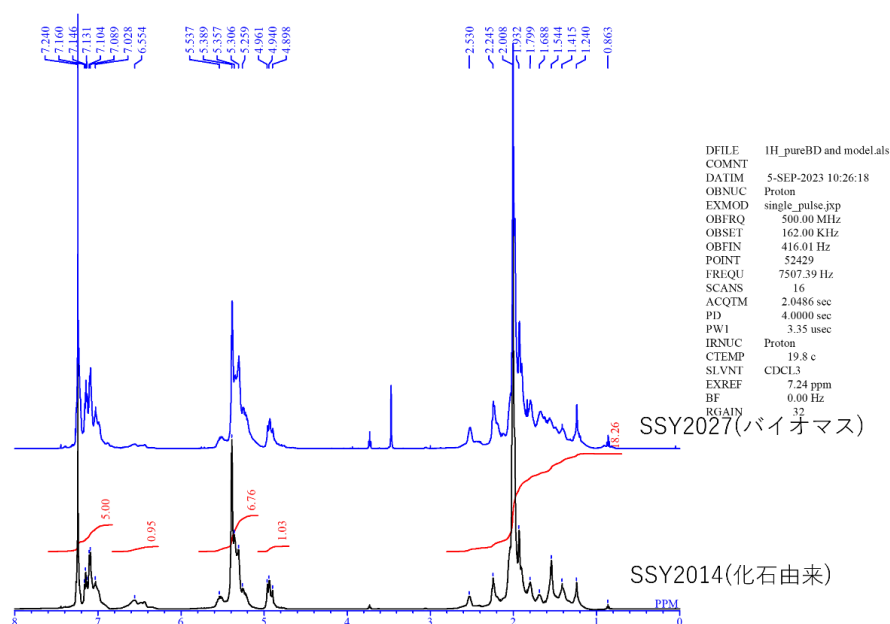


図3.40 化石由来1,3-ブタジエンを用いたE-SBR（SSY2014）とバイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたESBR（SSY2027）の¹H NMRスペクトルの比較

これまで述べてきたように、今回化石由来ブタジエンを用いた場合でもブテン類を含むバイオマス組成ブタジエンを用いた場合でも目的とするコールドSBRを合成できることが明らかとなった。

【まとめ】

化石由来1,3-ブタジエンモノマーならびに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（コールドラバーの手法）を2Lのオートクレーブを用いて150 g程度合成した。同条件でのサンプルを比較すると、概ね得られたポリマーの収量、転化率、ポリマーのマイクロ構造（ブタジエンの1,4-構造、ブタジエンの1,2-構造、スチレンの含有率）や熱物性に関して同等であることが明らかとなった。このことからエリスリトールから水素化脱水反応によって副生する1-ブテン、2-ブテン類は1wt%程度含有していてもほとんど重合を阻害することはないと考えられ、目的とするコールドE-SBRが合成できることを実証した。このことは、令和3年度までに得られたホットラバーの手法で得られた結論と一致している。すなわち、どちらの重合中でも重合の生長反応はラジカル種であり、1wt%の含有率のブテン類は影響がないと言えるだろう。

前述のように均一系ネオジム触媒を用いる配位重合によるハイシスポリブタジエン合成の場合には、エリスリトールから副生してくるブテン類の他に、1,3-ブタジエンが1分子に対して4当量の水分子が生成し、これが触媒の失活に寄与することから重合に多大な影響を及ぼすことが確認されている。配位重合を行う際には、この点を解決する必要があるが、乳化重合（ラジカル重合）においては、重合中の成長種はラジ

カルであって水には影響を受けないことから、本実証によってE-SBR合成においては化石由来1,3-ブタジエンからバイオマス由来ブタジエンの転換は比較的容易ではないかと推察できる。以上のことから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はラジカル重合におけるモノマーとしても有用であることが実証され、エリスリトールのC4原料としての可能性を広げる結果が得られた。先に述べたようにラジカル重合においてブタジエンのホモポリマーの合成も知られている。すなわち乳化重合で得られるブタジエンラテックスは主としてアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂（ABS樹脂）の原料となることが知られている。

これまでの結論から、エリスリトールから変換して得られるブタジエンは、ABS樹脂用ポリブタジエンの合成にも使用できることが期待できる。そこで、次に我々はバイオマス組成ブタジエンモデルガスと化石由来1,3-ブタジエンをそれぞれ用い、ホットラバーの手法で乳化重合を行い、それぞれ同等のものが得られるかについて検証した。

【実験】

<試薬>

用いた水は蒸留水を20分以上窒素バブリングしてから用いた。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。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。ラウリン酸ナトリウム、ドデシルメルカプタン、過硫酸カリウム $K_2S_2O_8$ は試薬を精製せずにそのまま用いた。

<重合>

重合は、30 mL耐圧ガラス容器を用いて行った。耐圧ガラス製容器に、蒸留水、ラウリン酸ナトリウム、ドデシルメルカプタン、過硫酸カリウムをこの順に秤量し加えてから、20分以上窒素ガスにてバブリングを行うことで容器内を窒素置換した。その後すぐに攪拌子ならびにPE製攪拌翼を入れ、打栓した。打栓後、その後、1,3-ブタジエンガスまたはバイオマス組成ブタジエンモデルガスを仕込み、震盪することで内部が十分乳化したことを確認した。その後このガラス容器を60℃の恒温槽に設置して、重合を開始した。60℃で22時間恒温槽にて重合を行った。所定時間重合後、シリンジ針を刺すことで残っているガスモノマーを容器外へ追い出した。ここで得られたエマルジョン溶液をそのまま、あるいは水で薄めることで粒度分布などの測定を行なった。

また得られたエマルジョン溶液を100 mL程度の飽和食塩水へゆっくりと注ぎ加えることで生成ポリマーを沈殿させ、1時間以上攪拌してポリマーを凝縮させた。デカンテーションにより白色のゴム状ポリマーを回収し、水で十分洗浄してポリマーを得

た。最後にこれを減圧恒温乾燥器（デシケーター）内に置き、油回転真空ポンプを用いて減圧下室温で、2時間以上乾燥することで恒量となったことを確認して、ポリマーサンプルとした。

3.2.2 (4) 30 mL 耐圧瓶を用いる化石由来 1,3-ブタジエンの乳化重合によるブタジエンラテックスの合成；TOD1123

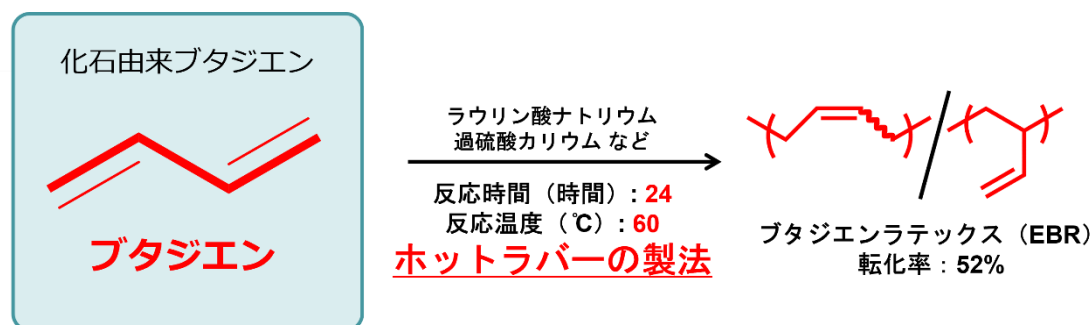


図3.41 化石由来1,3-ブタジエンの乳化重合によるブタジエンゴムの合成に関する結果

【結果・考察】

重合は60°Cで22時間とし、開始剤は過硫酸カリウムを選択し、ホットラバーの製法にて行った。得られた乳液は重合終了時まで凝集・析出は見られなかった。得られたポリマーの収量は1.2 gであり、転化率52%であった。

次に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が重合した際に考えられる吸収が確認された（図3.42）。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-83°Cに観測された（図3.43）。このガラス転移温度は一般的なグレードのE-BRのものと遜色がない。

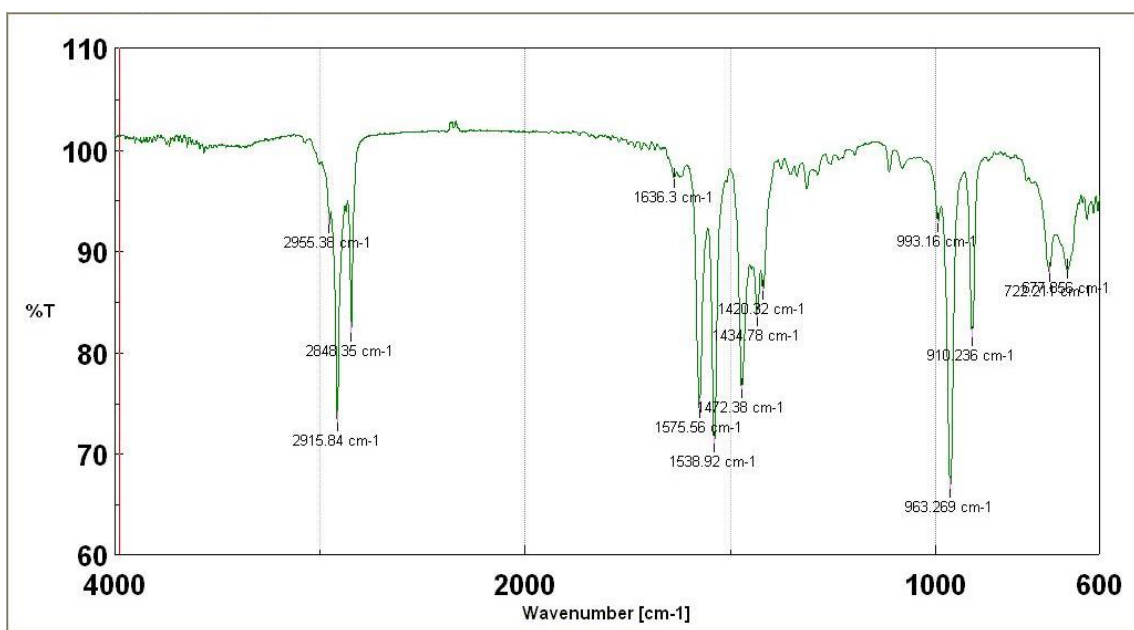


図 3.42 化石由来 1,3-ブタジエンを用いた E-BR の IR スペクトル ; TOD1123

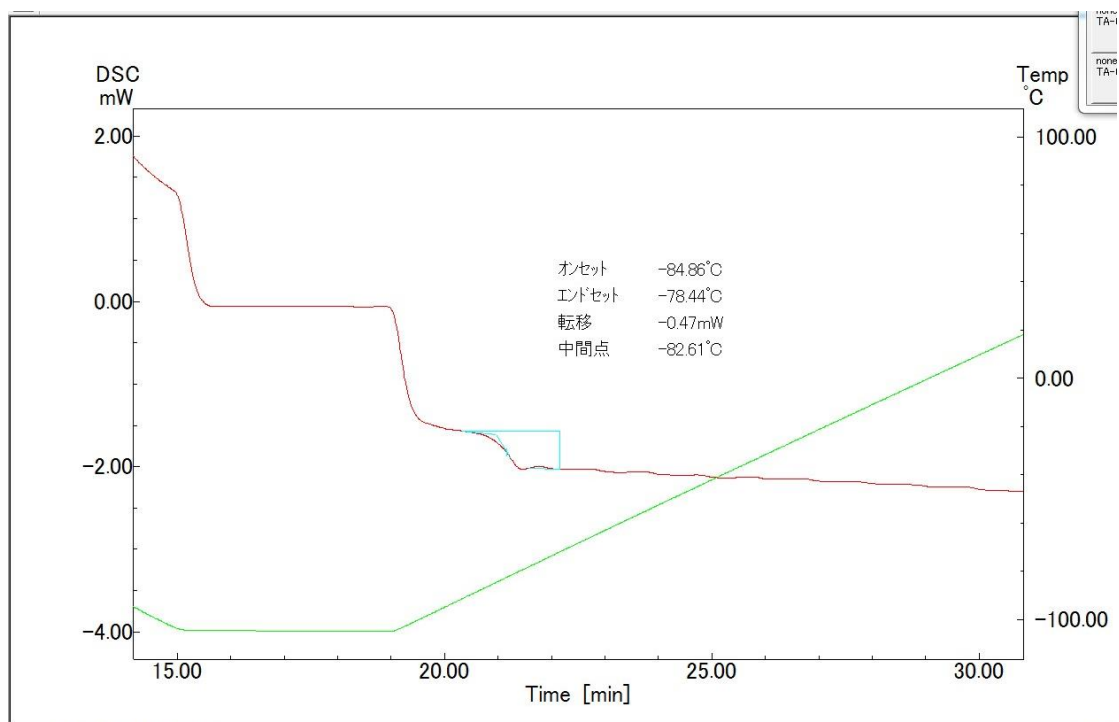


図3.43 化石由来1,3-ブタジエンを用いたE-BRのDSC曲線 ; TOD1123

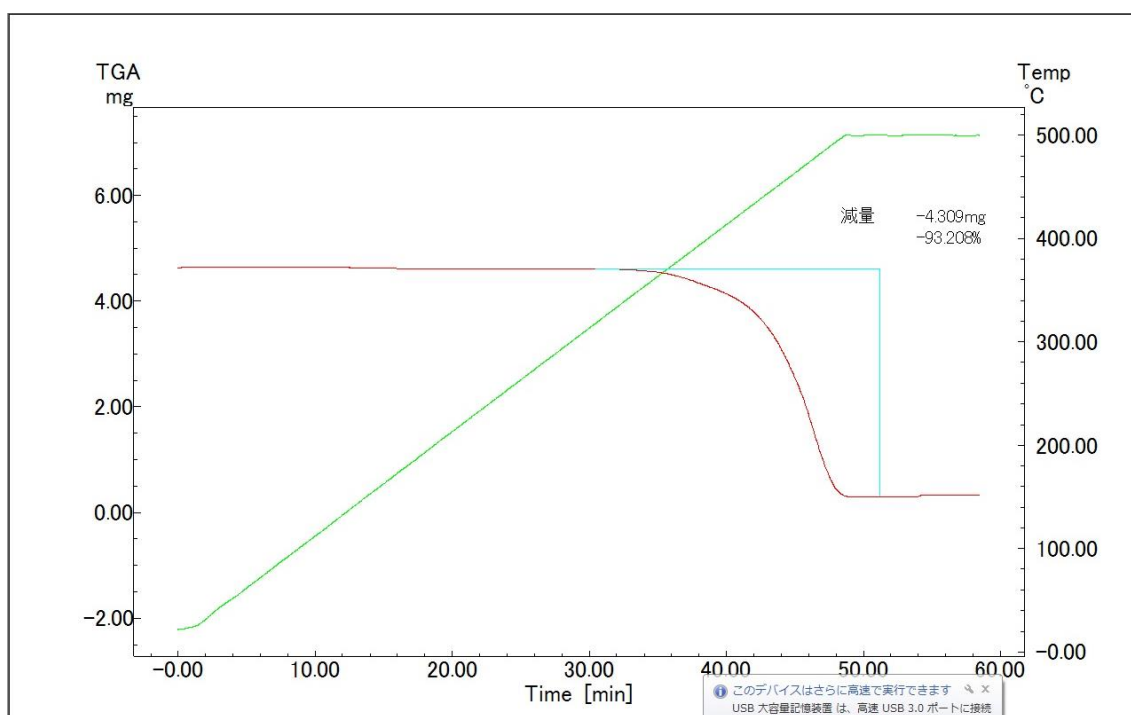


図3.44 化石由来1,3-ブタジエンを用いたE-BRのTGA曲線；TOD1123

3.2.2 (5) 30 mL 耐圧瓶を用いるバイオマス組成ブタジエンの乳化重合によるブタジエンゴムの合成；TOD1125

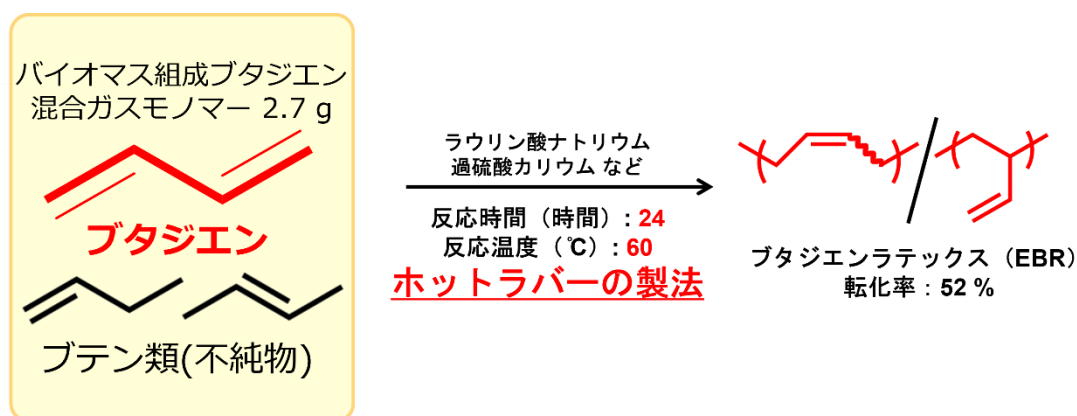


図3.45 バイオマス組成ブタジエンの乳化重合によるブタジエンゴムの合成に関する結果

【結果・考察】

重合は60°Cで22時間とし、開始剤は過硫酸カリウムを選択し、ホットラバーの製法にて行った。得られた乳液は重合終了時まで凝集・析出は見られなかった。得られたポリマーの収量は1.4 gであり、転化率52%であった。



図3.46 重合後の乳液の様子



図3.47 乾燥後のポリマーの様子

次に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、重合によりブタジエンユニットが生成したと考えられる吸収が確認された（図3.48）。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 -83°C に観測さ

れた(図3.49)。このガラス転移温度は一般的なグレードのE-BRのものと遜色がない。さらに化石由来1,3-ブタジエンを用いたTOD1123の場合と同様のガラス転移温度となることが明らかとなった(化石由来1,3-ブタジエンを用いたTOD1123の場合；-83℃)。

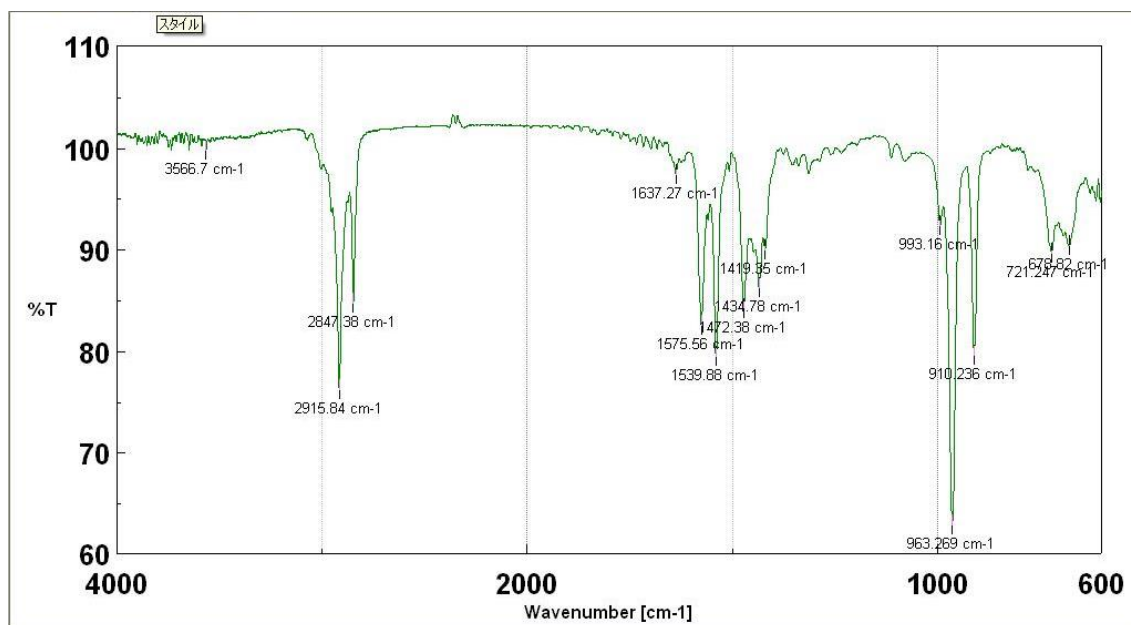


図 3.48 バイオマス組成ブタジエンを用いた E-BR の IR スペクトル；TOD1125

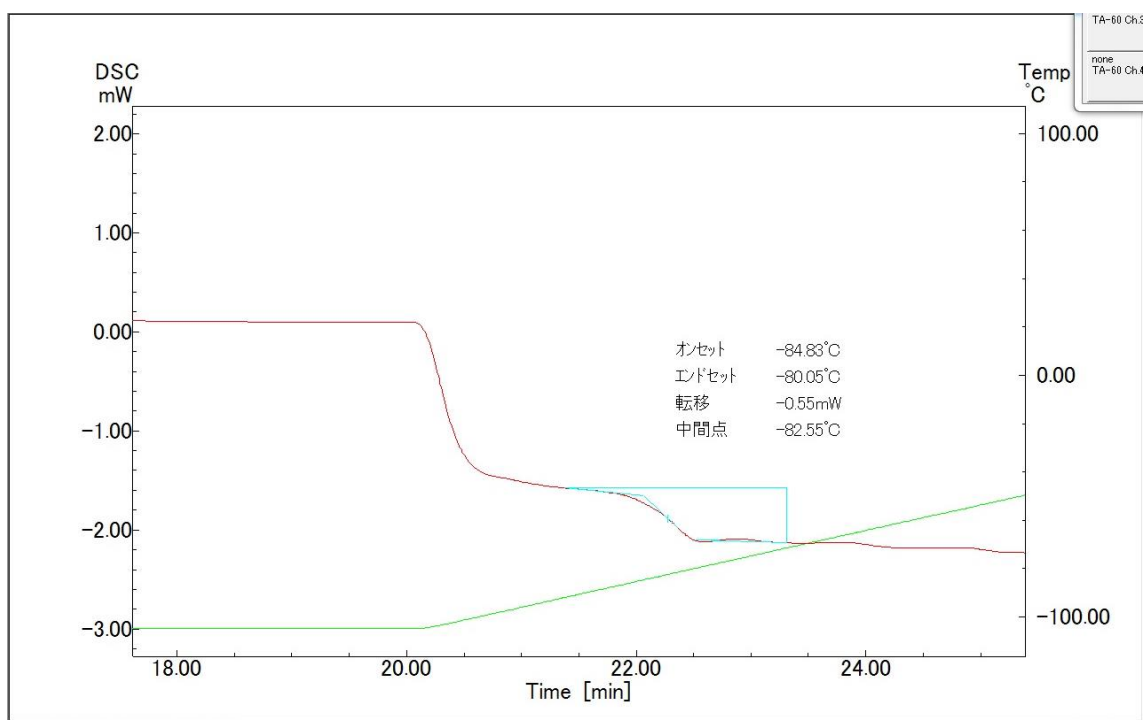


図3.49 バイオマス組成ブタジエンを用いたE-BRのDSC曲線；TOD1125

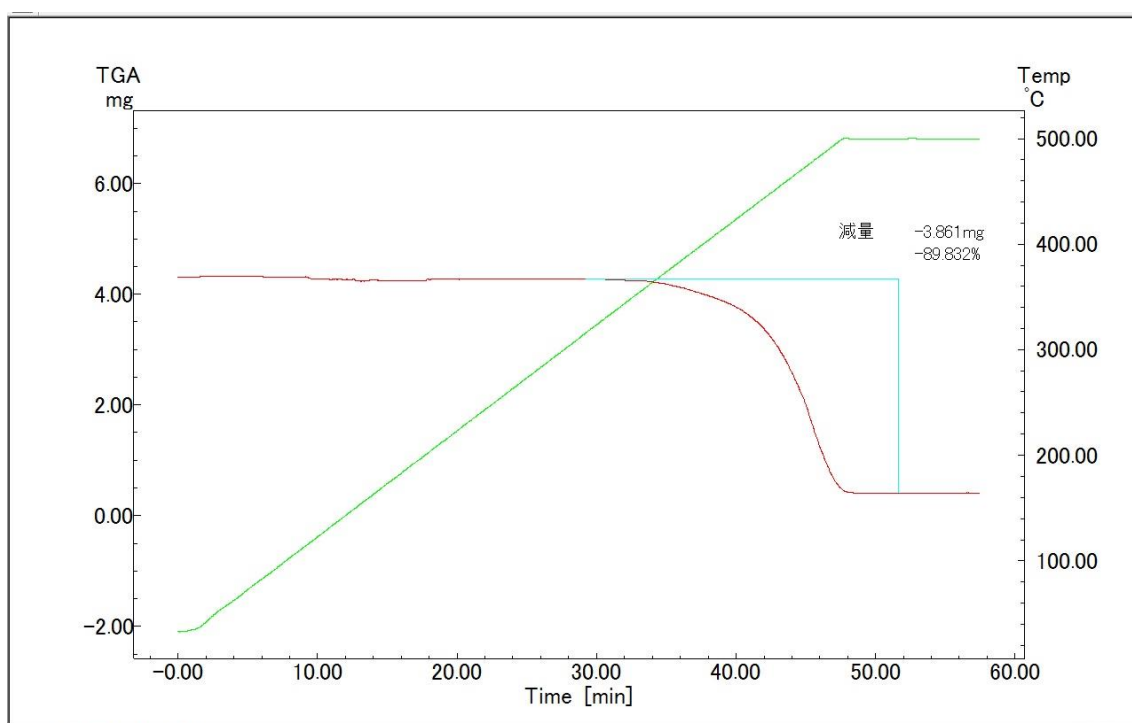


図3.50 バイオマス組成ブタジエンを用いたE-BRのTGA曲線；TOD1125

次にこれまで得られたスペクトルを重ねて示す。

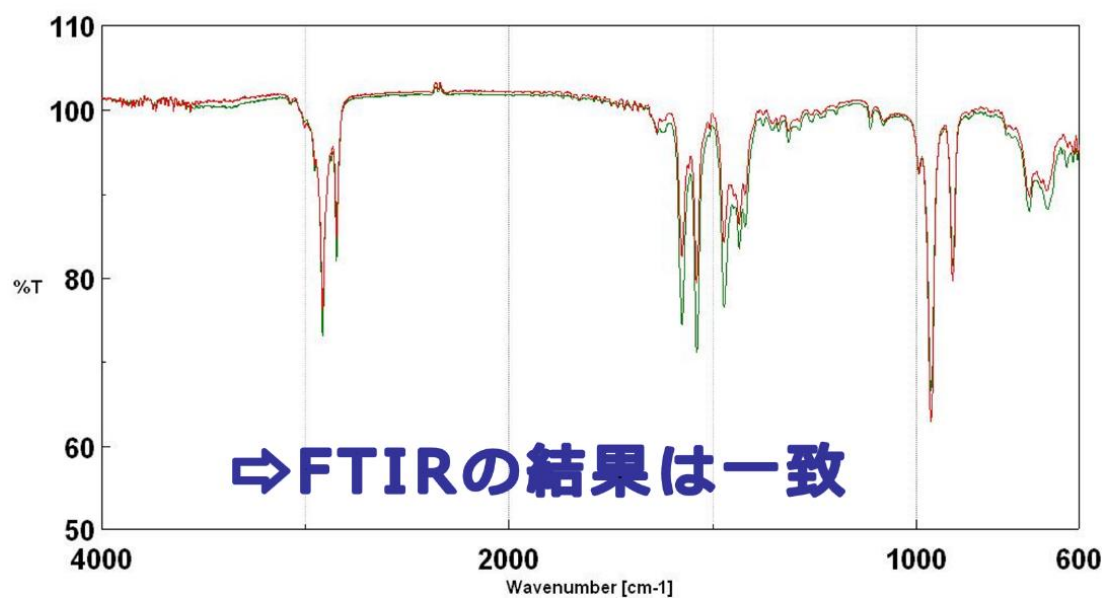


図3.51 化石由来1,3-ブタジエンを用いたE-BR（TOD1123）とバイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-BR（TOD1125）のIRスペクトルの比較

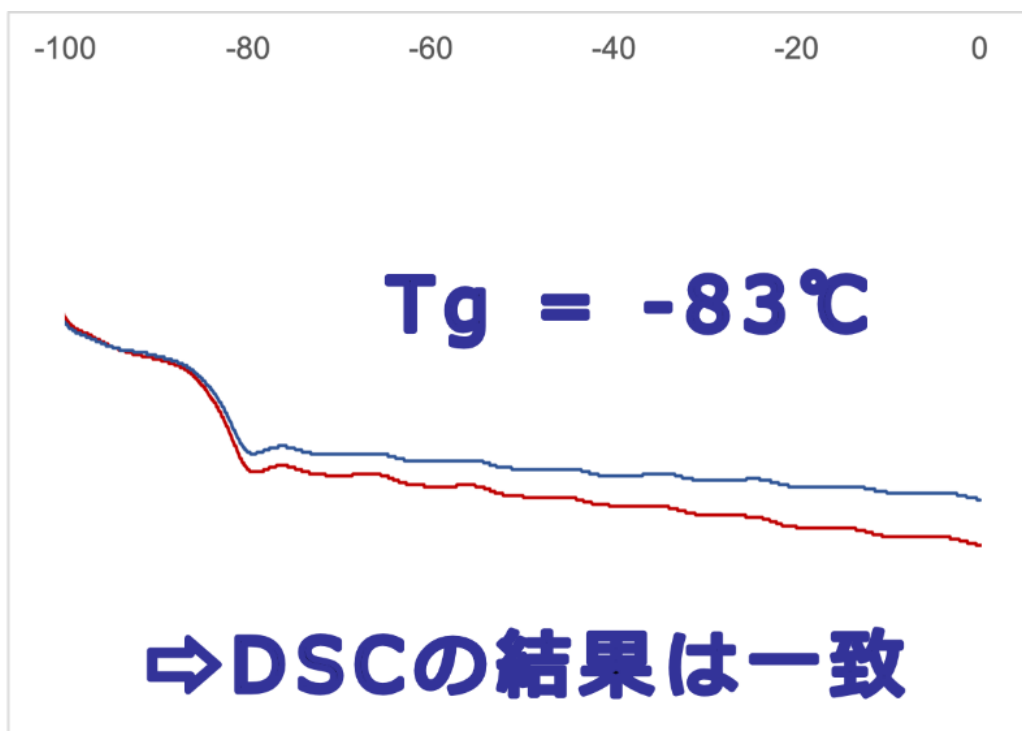


図3.52 化石由来1,3-ブタジエンを用いたE-BR（TOD1123）とバイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-BR（TOD1125）のDSC曲線の比較

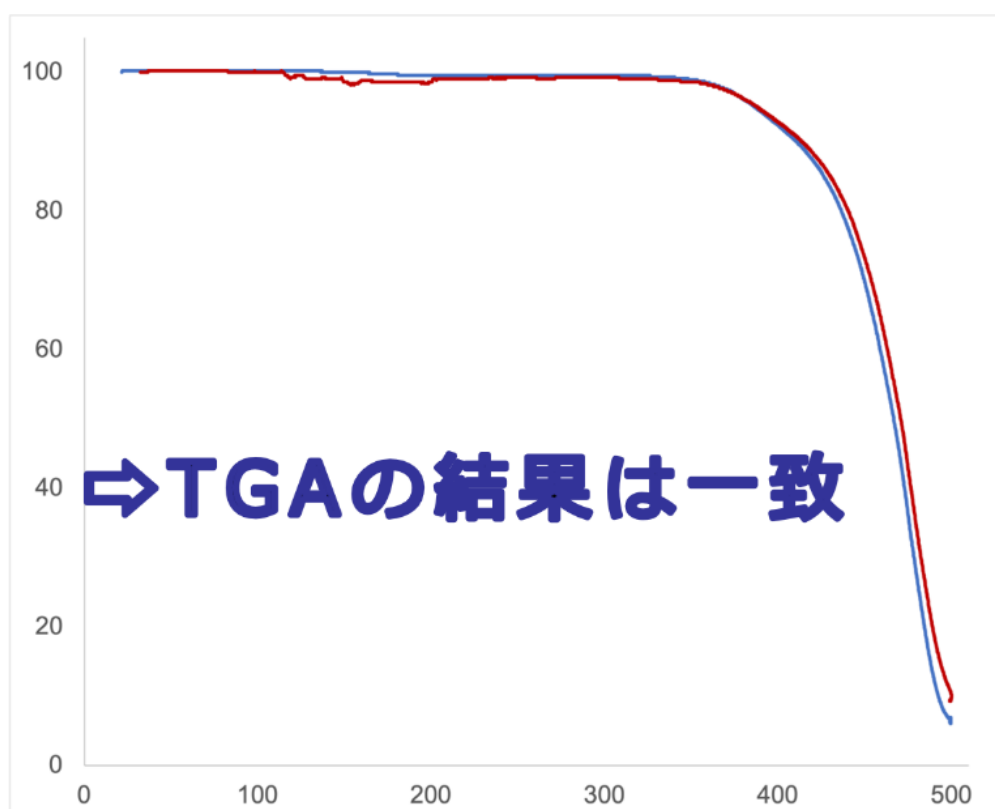


図3.53 化石由来1,3-ブタジエンを用いたE-BR（TOD1123）とバイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いたE-BR（TOD1125）のTGA曲線の比較

最後に、化石由来およびバイオマス組成モデルガスの両者において、乳化重合直後（乾燥前）の乳液の動的光散乱（DLS）測定を行った。その結果を図3.54, 3.55に示した。図より、溶液中に懸濁したナノ粒子は3回の測定中に沈殿することなく分散性が良好であることを確認した。さらに、両者の粒径はおよそ55-57 nmであり、単分散で同じサイズの微粒子を形成していることが明らかとなった。

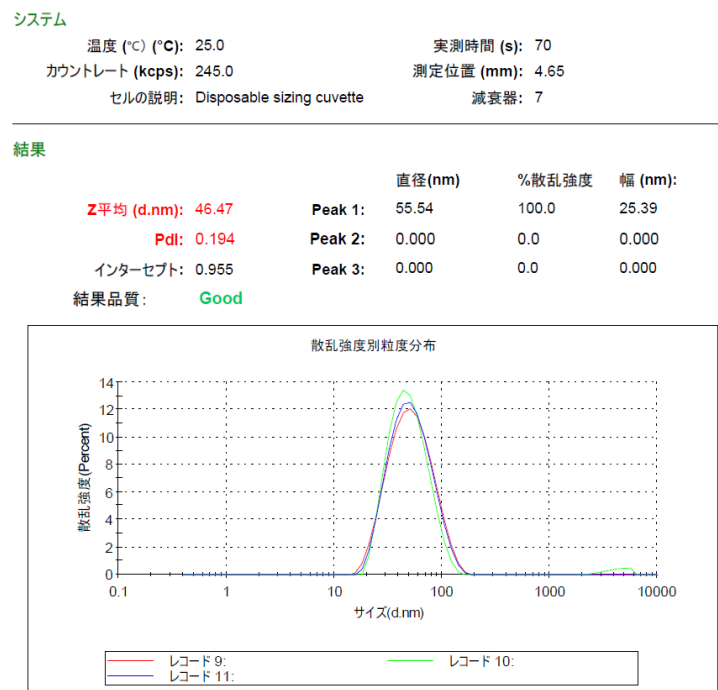


図3.54 化石由来1,3-ブタジエンを用いた乳化重合生成物のDLS測定結果

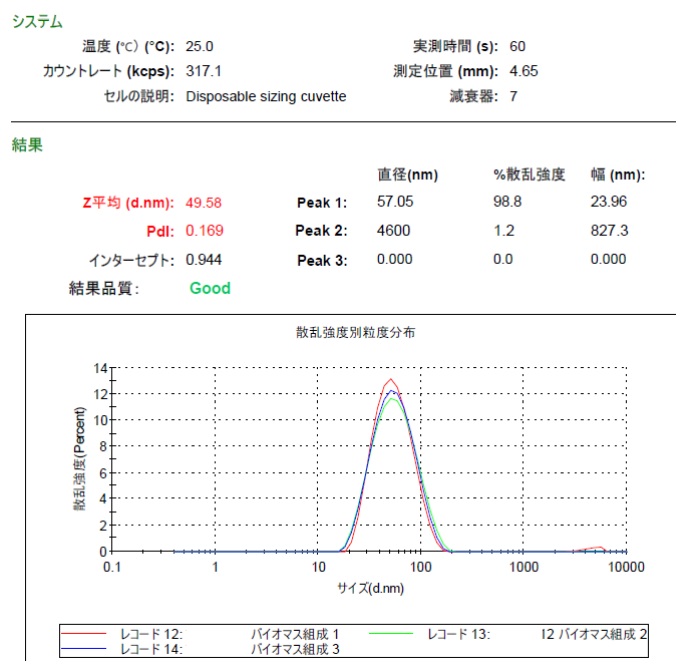


図3.55 バイオマス組成ブタジエンモデルガスを用いた乳化重合生成物のDLS測定結果

【まとめ】

化石由来ブタジエンモノマーならびに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-BRラテックス(ホットラバー)の合成に関する検討を行った。この結果、良好なラテックスサンプルが合成できることを、ポリマーの収量、転化率、ポリマーのマイクロ構造、熱物性、ラテックスの粒度分布の観点から確認し、同等であることが明らかとなった。以上の結果は、エリスリトールの水素化脱水反応で副生する1-ブテン、2-ブテン類が1 wt%程度含有していても重合に影響せず、目的とするE-BRラテックス(ホットラバー)が合成できることを実証した。乳化重合で得られるE-BRラテックスは、このラテックスにモノマーであるアクリロニトリルとスチレンを加えてグラフト重合することにより、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)とすることができる。上述の結論から、エリスリトールから変換して得られるブタジエンは、ABS樹脂用ポリブタジエンラテックスの合成にも使用できることが期待できる。

3.2.3 まとめ

水分および水分吸着剤として硫酸ナトリウム存在下のブタジエン重合を検討し、高い1,4-*cis*-選択性、高分子量および比較的狭い分子量分布のポリブタジエンが合成できることを確認した。化石由来1,3-ブタジエンモノマーならびに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ならびにE-BRラテックスを合成し、得られたポリマーの収量、転化率、ポリマーのマイクロ構造や熱物性に関して同等であることを明らかにした。

3.3 樹脂物性の確認

本事業ではバイオマス由来のエリスリトールから 1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ブタジエン等の C4 化成品の生成が見込まれている。このうち特に工業的に重要な化合物がブタジエンであり、ブタジエンの重合によりゴムの原料であるポリブタジエンが生成する。ポリブタジエンはタイヤをはじめとする多くの用途に用いられている。本プロジェクトの最も大きな目標は現在石化由来のブタジエンから得ているポリブタジエンをバイオマス由来のものに替えることである。そのためには、バイオマス由来のポリブタジエンが石化由来のものに比べて劣るようなことがあってはならない。したがって、得たポリブタジエンの物性評価は重要である。本節ではバイオマス由来もしくはバイオマス由来のものと同等の組成を持つバイオマス組成ブタジエンから得たポリブタジエンおよびブタジエンとスチレンの共重合物であるスチレン-ブタジエンゴム (SBR) についておこなった物性評価について報告する。

ポリブタジエンゴムは多くの用途に用いられているが、最も多く使われているのがタイヤである。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 3.56 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^[3,12]。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 °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 °C) が転がり抵抗に相当し、この領域における $\tan \delta$ が小さいほど走行時のエネルギーロスが少なくなる^[3,13]。

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 は高分子のマイクロ構造によっても変化する。表 3.2 にマイクロ構造の異なるポリブタジエンとポリスチレンの T_g を示す。構造によって T_g が大きく変化することがわかる。ポリブタジエンのマイクロ構造は核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べることができる。

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

排除クロマトグラフィー・多角度光散乱（SEC-MALS）測定、熱および粘弾性測定、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。

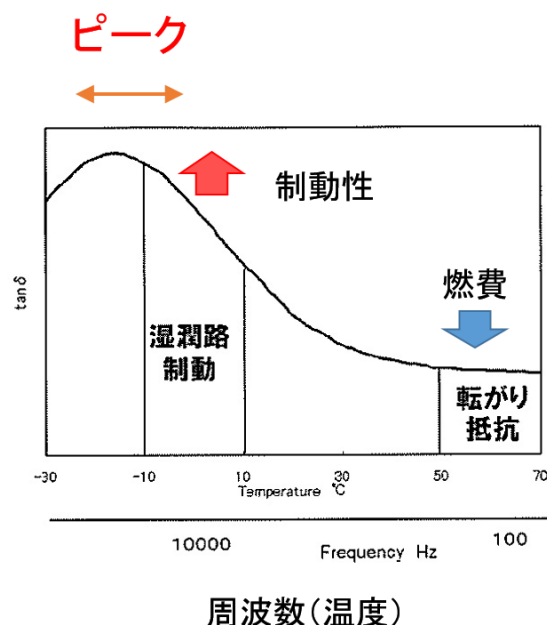


図 3.56 ゴムの損失正弦の周波数依存性の模式図^[3,12]

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 .^[3,13]

構造	$T_g / ^\circ\text{C}$
<i>cis</i> -1,4	-114
<i>trans</i> -1,4	-102
1,2-(vinyl)	-7
styrene	100

3.3.1 バイオマス由来組成をもつブタジエン重合物の特性評価

力学測定結果

令和 3 年度に作成したバイオマス由来組成をもつブタジエン重合物（以後実証サンプルと呼ぶ）に対する応力-伸長曲線（SS カーブ）の市販のポリブタジエンである BR-1 および BR-2（TOYO TIRE（株）より提供）に対する結果との比較を図 3.57 に示す。なお引張試験に際して、各ポリブタジエン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、架橋反応完了後、シート状の試料をダンベル型に打ち抜いたものについて試験を行った。実証サンプルの応力の値は BR-1 および BR-2 と近い値を示した。図の SS カーブより求めた 100%応力、300%応

力、破断強度、最大伸びを表 3.4 にまとめる。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遜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が、破断強度については実証サンプルの値が BR-1 および BR-2 に対する値を下回った。この原因について考察するため、実証サンプルに加え、BR-1 および BR-2 に対してサイズ排除クロマトグラフィーー多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定をおこなった。

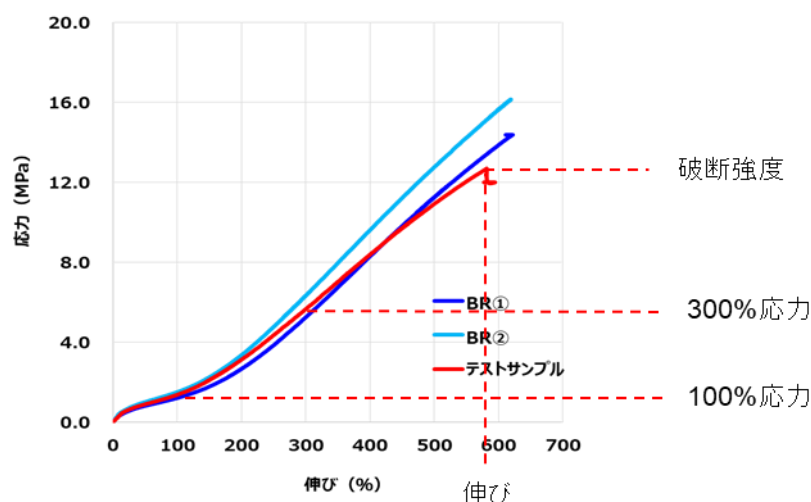


図 3.57 実証サンプルおよび BR-1 および BR-2 に対する応力－伸長曲線 (SS カーブ)

表 3.4 実証サンプルおよび市販サンプルに対する力学測定結果の比較

項目	市販 BR1	市販 BR2	実証サンプル
100%応力 (MPa)	1.2	1.5	1.6
300%応力 (MPa)	5.4	6.5	6.3
破断強度 (MPa)	13.7	16.7	12.4
最大伸び (%)	610	620	570

サイズ排除クロマトグラフィーー多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定結果

SEC-MALS 測定装置の模式図および写真をそれぞれ図 3.58 および図 3.59 に示す。溶媒にテトラヒドロフラン (THF) を用い、デガッサ (GL サイエンス (株) 製 GASORR AG-44)、連続流出ポンプ (日本分光 (株) 製 PU-980) を経てインジェクターにより試料が注入され、昭和電工 (株) (現 (株) レゾナック) 製カラム (Shodex KF-806L) 3 本を直列につないだものにより分離し、MALS (Wyatt Technology Corporation 製 Dawn

EOS)、RI (Wyatt Technology Corporation 製 OPTILAB DSP) の順に各検出器により検出される。カラムはカラムオープン内に格納され、40 °C に保温された。MALS 検出器は東ソー (株) 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 μ L、流速 0.5 mL/min とした。注入溶液のポリマー濃度は約 $1 \sim 3 \times 10^{-3}$ g cm^{-3} とし、ポアサイズ 0.45 μ m の PTFE 薄膜フィルターでろ過して注入した。

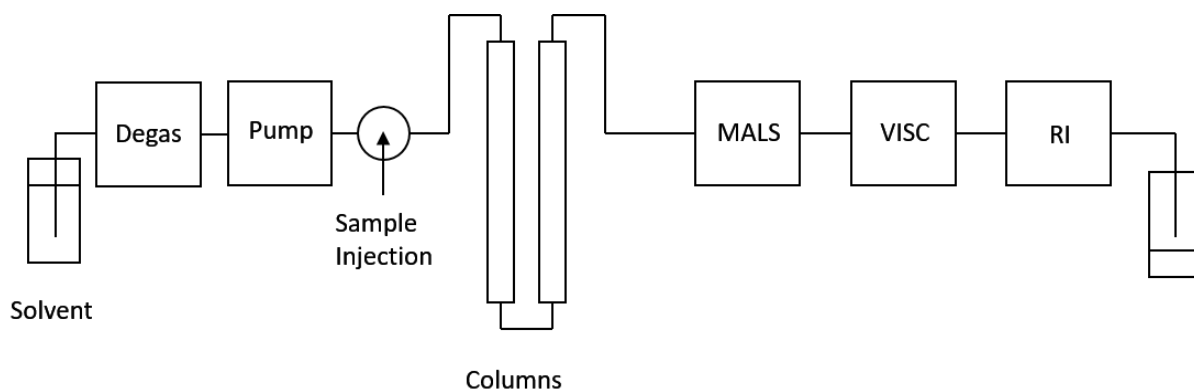


図 3.58 SEC-MALS-VISC 測定装置の模式図



図 3.59 SEC に各種検出器を接続したシステムの写真

図 3.60 に実証サンプルと市販サンプルである BR-1、BR-2 に対するクロマトグラムを示す。BR-1（青線）、BR-2（緑線）に比べ、実証サンプル（赤線）に対するピークは長時間側に出ており、分子量がやや低いことを示唆する。

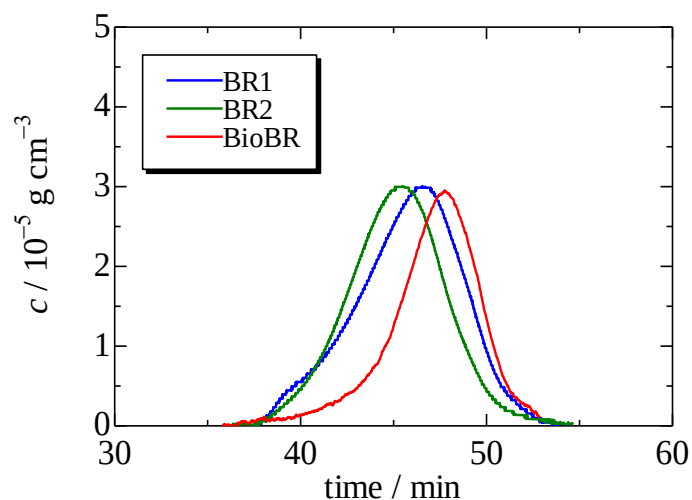


図 3.60 BR1、BR2、実証サンプル（BioBR）に対する SEC クロマトグラム

SEC-MALS 測定により、各流出時間における重量平均分子量 M_w 、平均二乗回転半径 R_g^2 の測定が可能である。BR-1、BR-2 に対するこれらの量の測定結果を図 3.61 および図 3.62 に示す。

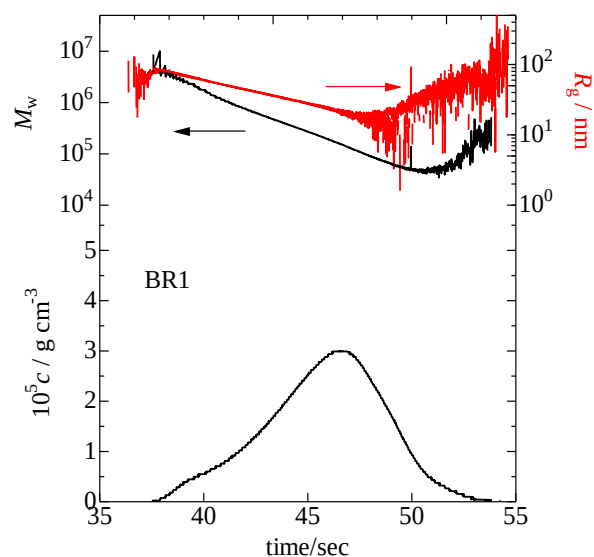


図 3.61 BR1 に対する SEC-MALS 測定結果

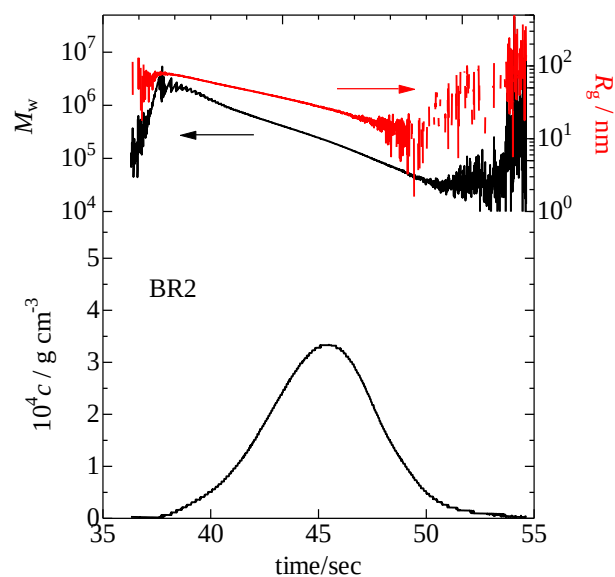


図 3.62 BR2 に対する SEC-MALS 測定結果

図 3.61 と図 3.62 の結果より根平均二乗回転半径（回転半径） R_g の M_w に対する両対数プロットにして表したものを図 3.63 に示す。図には昨年度測定した実証サンプル（PB20210722）に対するデータ（BioBR と表示）も含む。図中の実線は直鎖ポリブタジエンに対する値を示しており、この線からのずれによって分岐成分の有無を推定することができる。すべてのサンプルにおいて、高分子量領域における実線より下部への逸脱、低分子量領域における実線より上部への逸脱が見られる。前者の逸脱は長鎖分枝の存在を、後者の逸脱は短鎖分枝の存在を示唆する。実証サンプルのデータ（赤丸）を市販サンプル（BR1、BR2）のデータ（青丸、緑丸）と比較すると、前者の方が実線と近い値で表され実証サンプルの方が、分岐成分が少ないことがわかる。

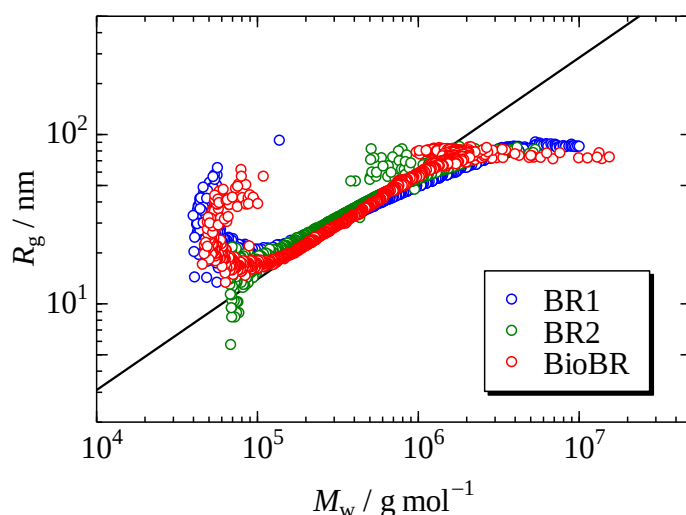


図 3.63 実証サンプル (BioBR) , 市販サンプル BR1, BR2 の回転半径 R_g の重量平均分子量 M_w に対する両対数プロット

これらの結果より求めた、分子量および分子量分布に関するデータを NMR の結果とともに表 3.5 にまとめる。

表 3.5 ポリブタジエン試料に関する各種情報

試料	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	M_w/M_n	1,2-(%)
BP-1	3.65×10^5	2.5	0.6
BP-2	3.24×10^5	2.1	0.5
BioPB	2.19×10^5	1.7	0

核磁気共鳴 (NMR) 測定結果

市販サンプル BR-1、BR-2 に対する ^1H NMR 測定結果を図 3.64, 3.65 に示す。5.4 ppm にあるピーク群が 1,4-結合に由来する信号であり、4.9 ppm にあるピーク群が 1,2-結合に由来する信号である。これらのピーク群の積分強度の比を取ることで、1,2-結合の割合を算出した。その結果を表 3.5 の第 3 列目に示す。実証サンプルに比べ、BR-1、BR-2 サンプルは少量の 1,2-結合を含むことがわかった。おそらくこの存在が、分岐成分の違いの原因となったものと考えられる。

分岐成分を多く含むことで、高分子鎖同士の絡み合いが促進され、一般に粘弾性は増加する傾向にある。表 3.4 において実証サンプルの破断強度が BR-1、BR-2 に比べて低かったのは、分子量がやや低かったことに加え、分岐成分の含有量の差の影響が加わったものとして理解することができる。

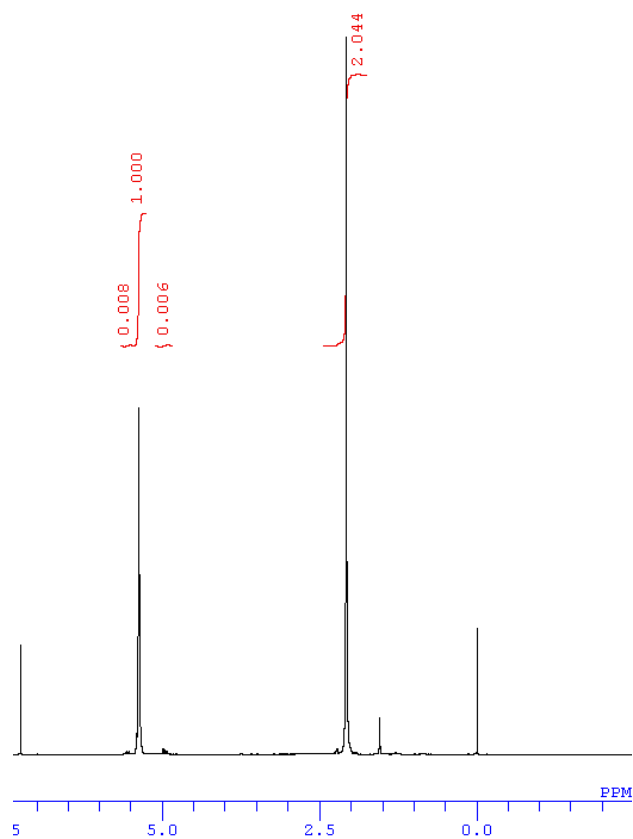


図 3.64 PB-1 に対する ^1H NMR 測定結果

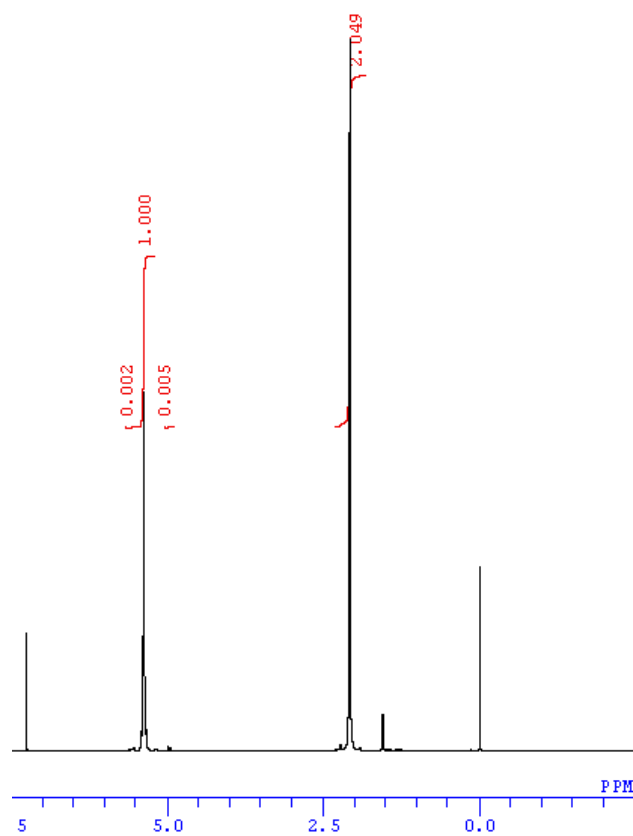


図 3.65 PB-2 に対する ^1H NMR 測定結果

3.3.2 バイオマス由来組成をもつブタジエンから生成したスチレンーブタジエンゴムの特性評価

本節では、ポリブタジエンとともに生成したスチレンーブタジエンゴム（SBR）についての特性評価について述べる。

測定サンプル

バイオ組成ブタジエンを用いたスチレンとの乳化共重合によって作成された PSB-1014、1017、1018、同じ重合法であるが、石化由来ブタジエンを用いて合成された PSB-1015、1016、これらに加え、TOYO TIRE（株）から提供されたスチレンーブタジエンゴム市販サンプル SBR-1 について測定した。

NMR 測定結果

バイオ組成ブタジエンを用いたスチレンとの乳化共重合によって作成された PSB-1014 および SBR-1 に対する ^1H NMR 測定結果をそれぞれ図 3.66、図 3.67 に示す。4.7～5.0 ppm におけるピーク群が 1,2-構造のブタジエンユニット（3H）、5.0～6.0 ppm におけるピーク群が 1,4-構造のブタジエンユニット（2H）、6.5～7.5 ppm におけるピーク群がブタジエンユニット（5H）に由来するシグナルに対応する。これらの3つのピーク群の積分強度より、1,4-構造、1,2-構造のブタジエンユニット、スチレンユニットの含有率を計算した。その結果を表 3.6 に示す。どちらのサンプルについても 1,2-構造のブタジエンユニットの含有率が 8%で、スチレンユニットの含有率は 20%弱であることがわかった。

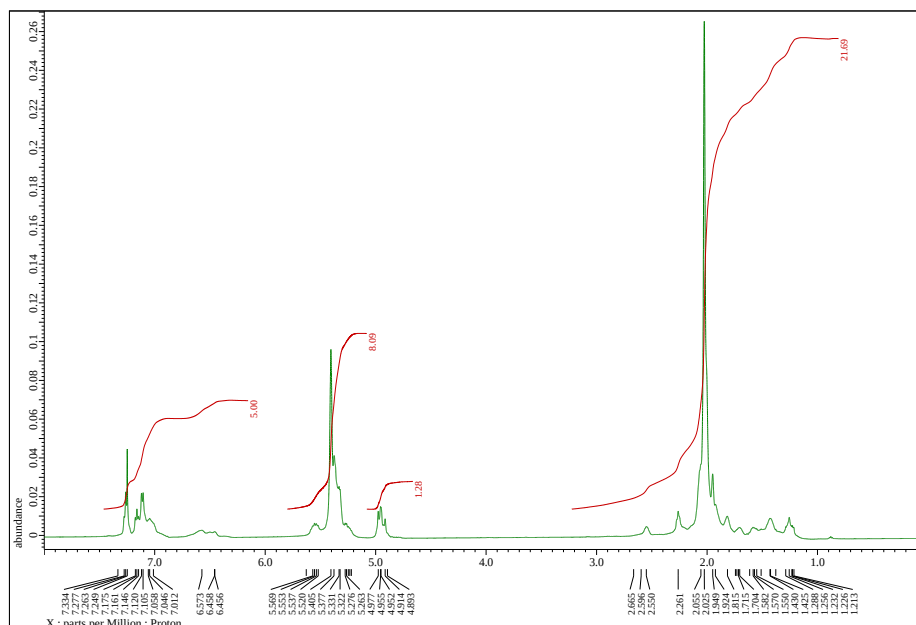


図 3.66 PSB-1014 に対する ^1H NMR 測定結果

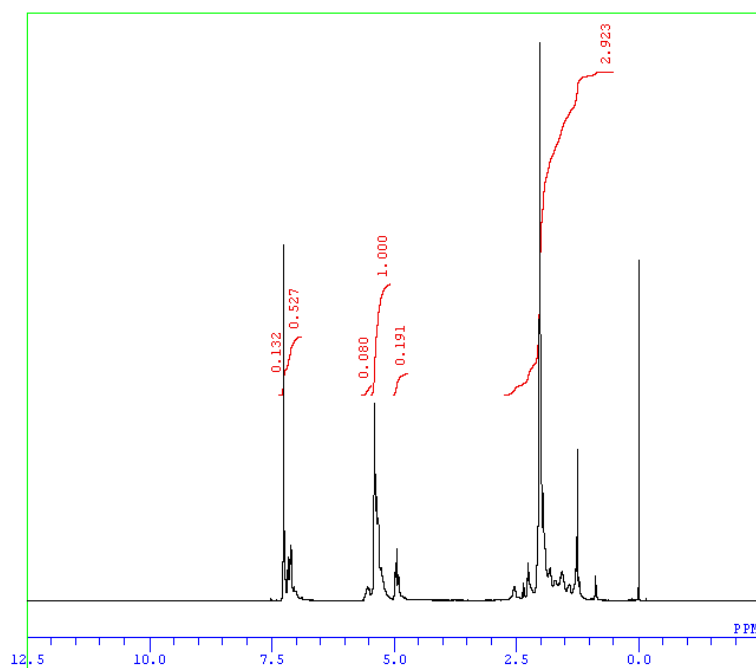


図 3.67 SBR-1 に対する ^1H NMR 測定結果

表 3.6 PSB-1014、SBR-1 の各ユニット含有率 (%)

	1,4-ブタジエン	1,2-ブタジエン	スチレン
PSB-1014	74	8	18
SBR-1	76	8	16

サイズ排除クロマトグラフィーー多角度光散乱（SEC-MALS）測定結果

測定方法の概要は 3.4.1 節に述べた方法と同様である。PSB-1014 に対しては 3 濃度 ($C_1 = 3.60 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ 、 $C_2 = 1.74 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ 、 $C_3 = 0.89 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) について測定した。PSB-1014 に対する SEC-MALS 測定結果を図 3.68 に示す。各流出時間における重量平均分子量 M_w 、(z 平均) 回転半径 $R_{g,z}$ に濃度による大きな変化は見られない。そのため、SBR-1 については 1 濃度 ($C = 0.804 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) のみについて測定した。その結果を図 3.69 に示す。PSB-1014 と SBR-1 対する RI クロマトグラムを比較したのが図 3.70 である。両者のピーク位置は違うが、PSB-1014 のクロマトグラムは長時間側に大きく裾を引いている。これは SBR-1 に比べ、PSB-1014 が低分子量成分を多く含むことを表している。

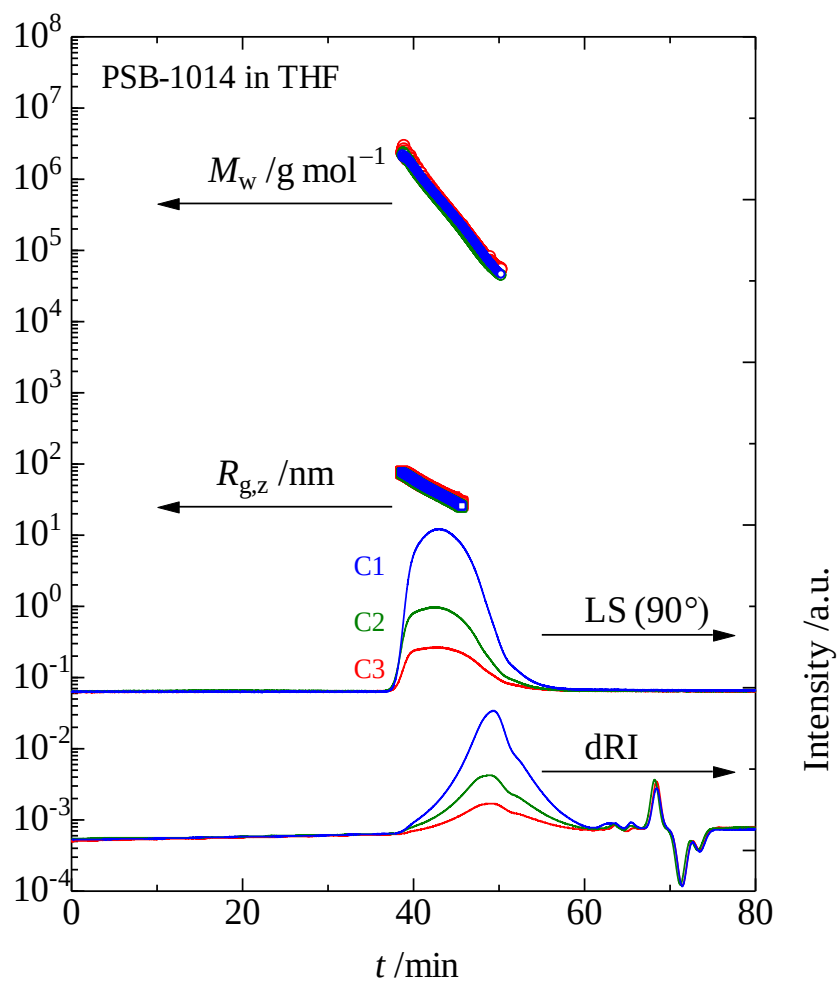


図 3.68 PSB-1014 に対する SEC-MALS 測定結果

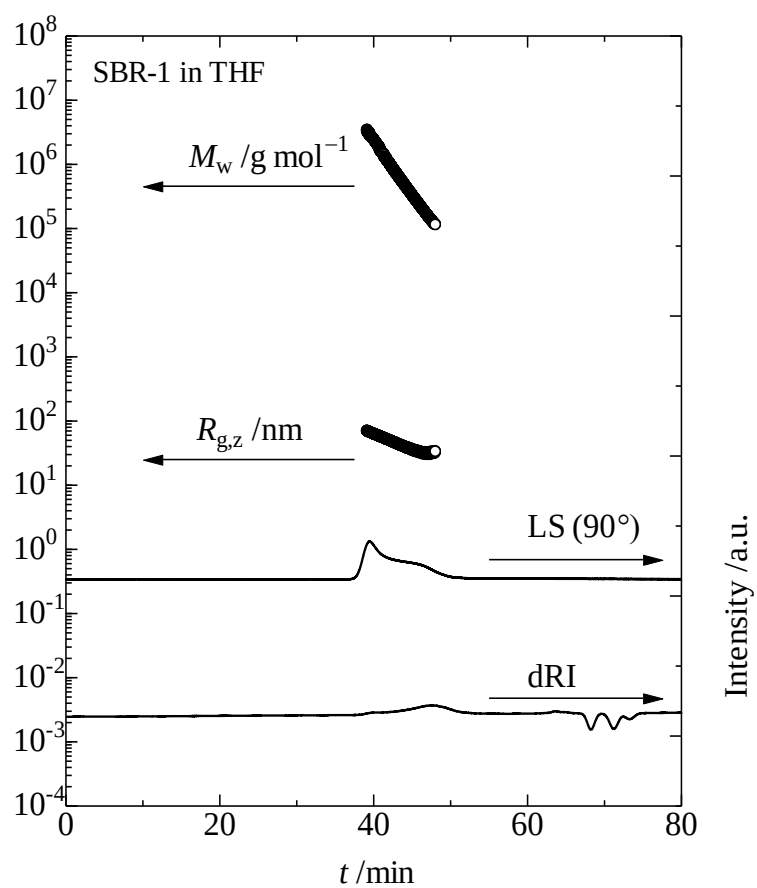


図 3.69 SBR-1 対する SEC-MALS 測定結果

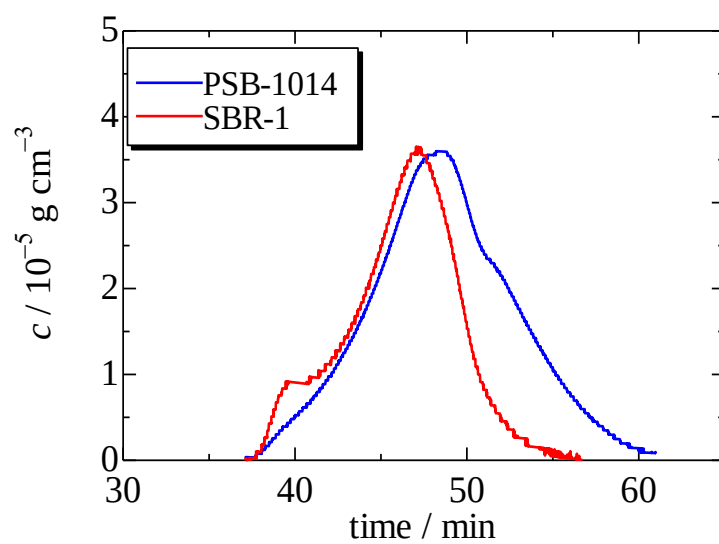


図 3.70 PSB-1014 と SBR-1 対する RI クロマトグラムの比較

図 3.68 と図 3.69 のデータを用いて作成した R_g の M_w に対する両対数プロットを図 3.71 に示す。PSB-1014 のデータは概ね傾き 0.43 の直線で表され、SBR-1 のデータは概ね傾き 0.29 の直線で表される。良溶媒中の屈曲性直鎖高分子の R_g は M_w に対する両対数プロットにおいて傾き 0.6 の直線に従って増大することが知られており、両スチレンーブタジエン共重合体に対するデータがそれよりも小さな傾きの直線に従うことは、これらの高分子が分岐していることを示唆する。SBR-1 に対する直線の傾きが PSB-1014 に対する直線に比べて小さいことから、前者の方が後者に比べてより高度に分岐していると考えられる。

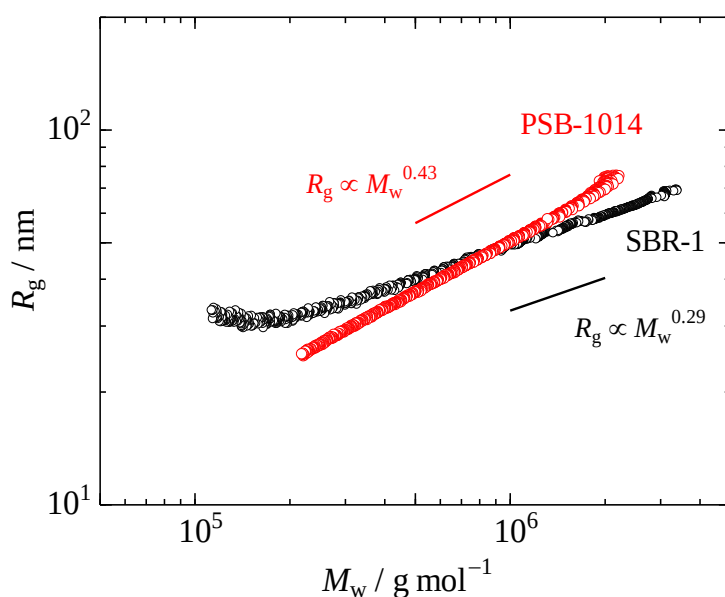


図 3.71 PSB-1014 と SBR-1 の R_g の M_w に対する両対数プロット

異なる重合条件において合成された PSB-1015～1018 についても同様に測定した。クロマトグラムの比較を図 3.72 に示す。いずれのサンプルについてもピーク位置、ピークの幅は大きく変わらず、分子量および分子量分布に大きな違いが無いことを予想することができる。SEC-MALS 測定より求めた各試料に対する M_w 、 M_w/M_n および NMR より求めた 1,2-構造の含有率を示す。クロマトグラムの結果から予想されるように、PSB-1014～1018 に対する M_w 、 M_w/M_n の値に大きな違いはみられない。

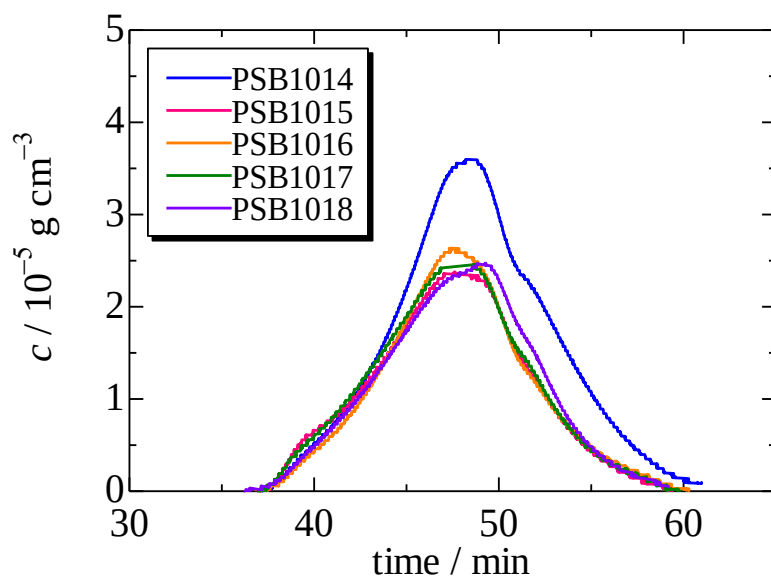


図 3.72 PSB-1014～1018 に対する RI クロマトグラムの比較

図 3.73 に PSB-1014～1018 の R_g の M_w に対する両対数プロットを示す。いずれの試料に対するデータもおおむね傾き 0.44 の直線で表され、分岐構造もほぼ変わらないことを示している。表 3.7 に M_w および M_w/M_n の測定結果をまとめた。

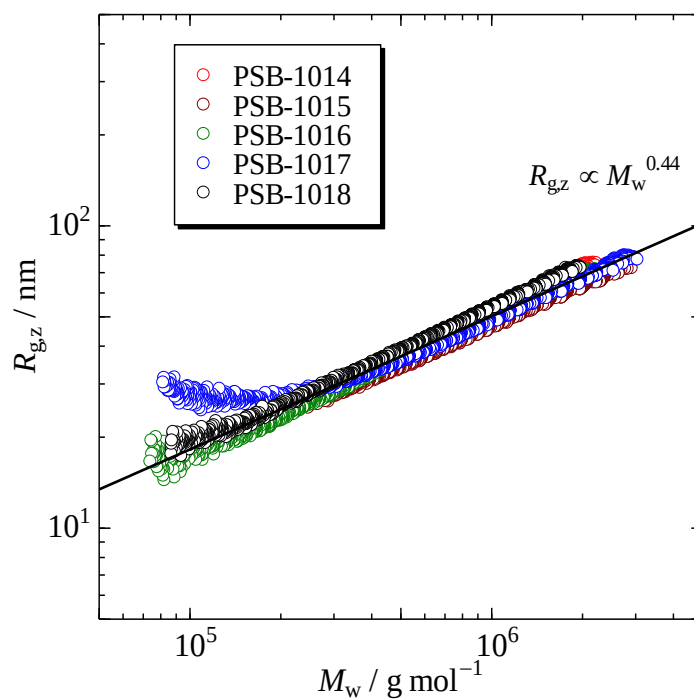


図 3.73 PSB-1014～1018 の R_g の M_w に対する両対数プロット

表 3.7 スチレン-ブタジエン共重合体に対する測定結果

試料	$M_w / 10^5$	$M_n / 10^5$	M_w/M_n
SBR-1	5.09	1.84	2.8
PSB-1014	1.89	0.52	3.6
PSB-1015	4.19	1.10	3.8
PSB-1016	2.81	0.80	3.5
PSB-1017	3.34	1.16	2.9
PSB-1018	2.51	0.68	3.7

DSC 測定結果

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（株）製の TG-DSC NEXTA STA200RV を用いた。DSC 測定はまず -50℃ に冷却し、200℃ までの昇温過程を測定し、次に -50℃ までの冷却過程を測定したのち、200℃ まで 2 度目の昇温測定をおこなった。昇温、降温速度はともに 20℃/min とした。

図 3.74 に PSB-1014 に対する DSC 測定の結果を示す。上段が 1 回目、下段が 2 回目の昇温過程を示しており、両者に大きな違いは見られない。-60℃ 付近にある段差がガラス転移点を示しており、2 回目の昇温時における変化し始め（onset）より決定したガラス転移点 T_g は -61.2℃ となった。このサンプルにおいては 100℃ 付近に同様の段差上の変化がみられる。これはポリスチレンのガラス転移点（ $T_g = 100^\circ\text{C}$ ）と考えられ、このサンプル中にポリスチレンブロックが存在することを示唆する。

図 3.75 に SBR-1 に対する測定結果を示す。1 回目、2 回目の昇温において -54℃ 付近に階段状の変化が見られ、2 回目の昇温時における変化し始め（onset）よりガラス転移点 T_g を -56.2℃ と決定した。また、このサンプルにおいては 1 回目の昇温において 50℃ 付近、2 回目の昇温において 30℃ 付近に比較的大きな吸熱ピークが見られる。これはエンタルピー緩和に依るものとみられる。このサンプルは、PSB-1014 に比べて合成後長時間を経過しているため、このような緩和過程が見られたと考えられる。また、このサンプルにおいてはポリスチレンのガラス転移は観測されない。

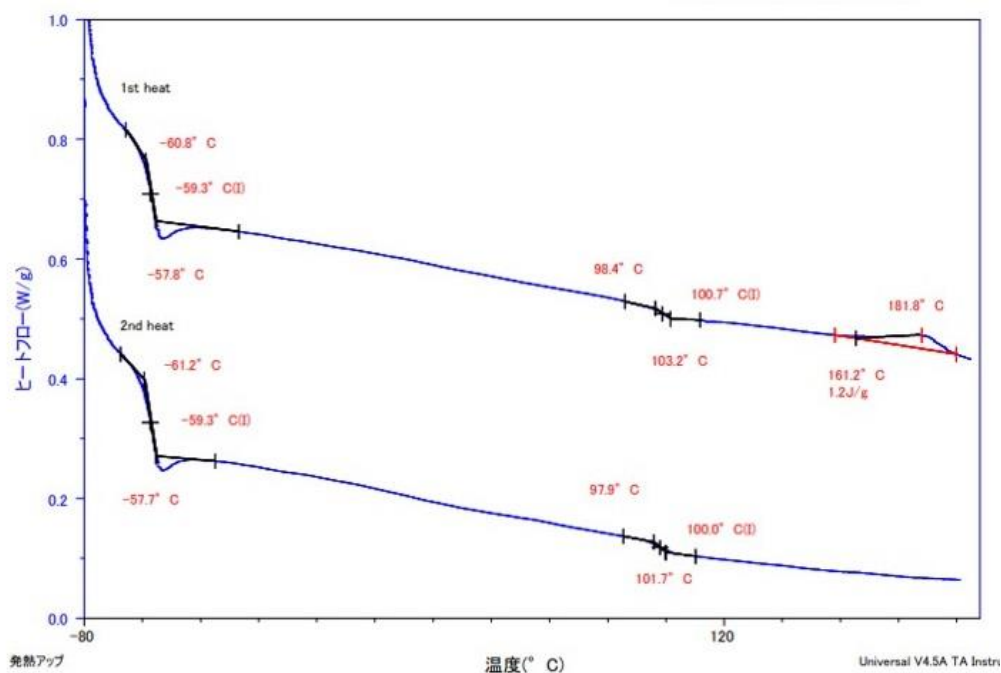


図 3.74 PSB-1014 に対する DSC 測定結果

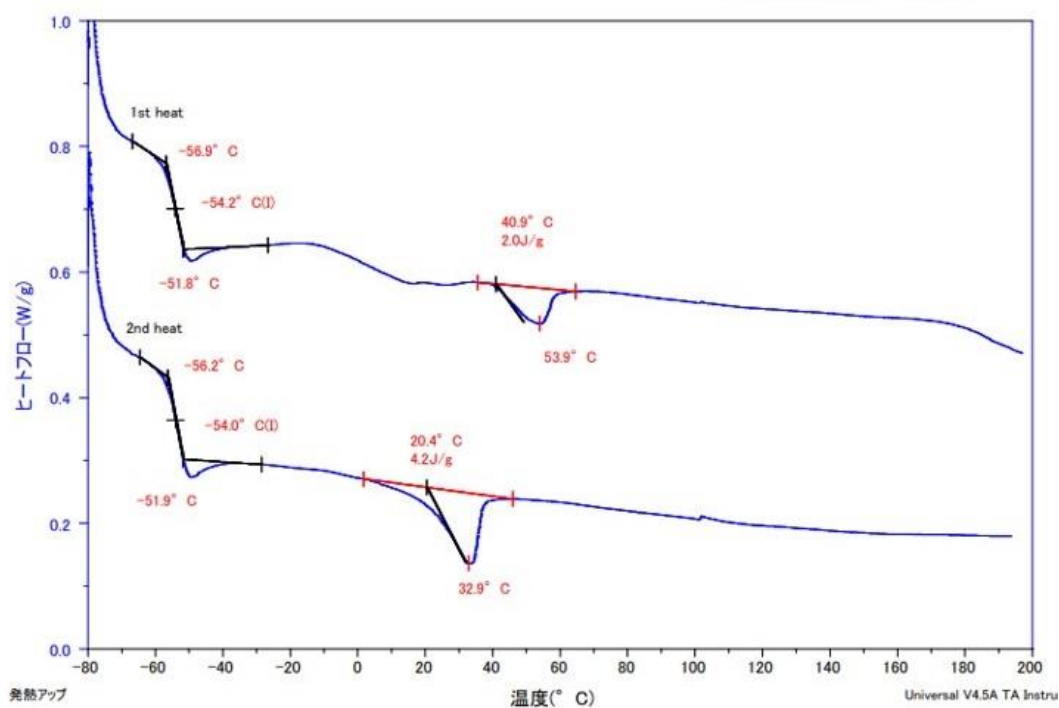


図 3.75 SBR-1 に対する DSC 測定結果

3.3.3 バイオマス由来組成をもつブタジエンおよび化石由来ブタジエンから生成したスチレン-ブタジエンゴムの特性比較

本節では、バイオマス由来組成をもつブタジエンおよび化石由来ブタジエンから生成したスチレン-ブタジエンゴム（SBR）の特性の比較について述べる。

測定サンプル

バイオマス由来組成をもつブタジエンとスチレンとの乳化共重合によって 100 g スケールで作成された E-SBR-SSY2027、同じ重合法であるが、石化由来ブタジエンを用いて合成された E-SBR-SSY2014 について測定した。

サイズ排除クロマトグラフィーー多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定結果

測定方法の概要は 3.4.1 節に述べた方法と同様である。図 3.76 および図 3.77 に測定結果を示す。図中の青および赤線はそれぞれ RI, LS (90°) 検出器からのクロマトグラムを示しており、2つの試料で似ていることがわかる。図中の黒丸は各流出体積における重量平均分子量 M_w を示している。両サンプルの M_w が数万から数百万におよぶことがわかる。

図 3.78 に両サンプルに対する R_g の M_w に対する両対数プロットを示す。バイオマス由来組成をもつブタジエンから生成した E-SBR-SSY2027 と石化由来ブタジエンを用いて合成された E-SBR-SSY2014 に対するデータはそれぞれ 0.52 および 0.44 の傾きを持つ直線で表され、E-SBR-SSY2027 の分岐度が E-SBR-SSY2014 に比べてやや低いことが示された。しかしながら、その差異は大きい。

表 3.8 に両サンプルに対する M_w および M_w/M_n の値をまとめる。両サンプルに対する値に大きな差はなく、両者は同等の分子量特性を有していると言える。

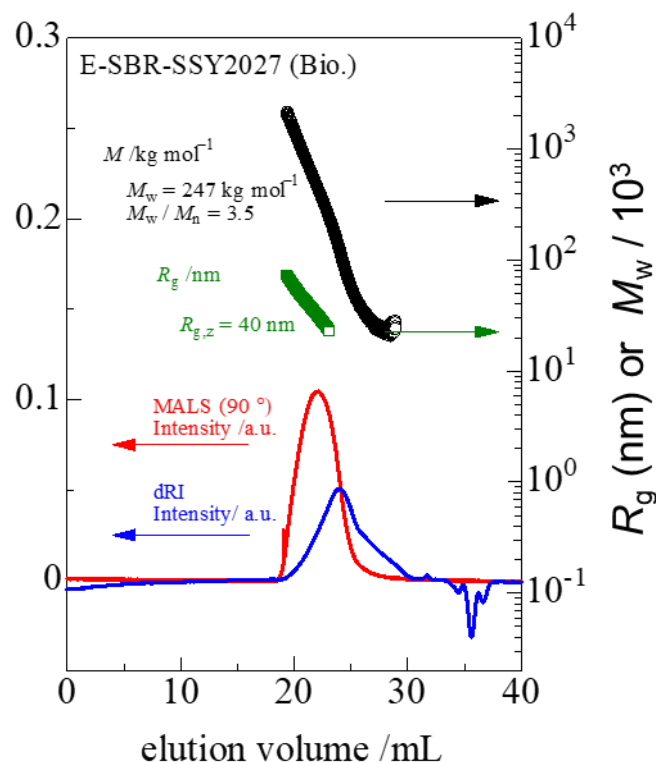


図 3.76 E-SBR-SSY2027 に対する SEC-MALS 測定結果

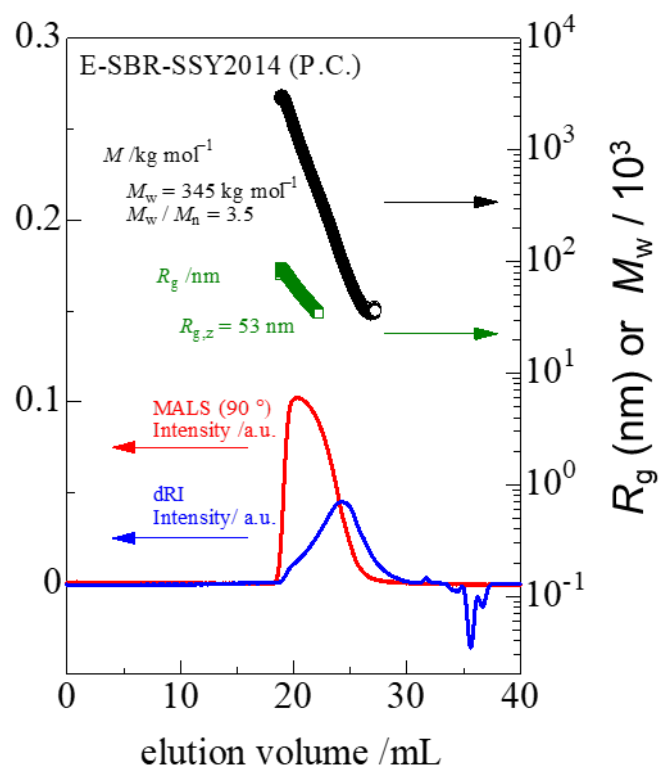


図 3.77 E-SBR-SSY2014 に対する SEC-MALS 測定結果

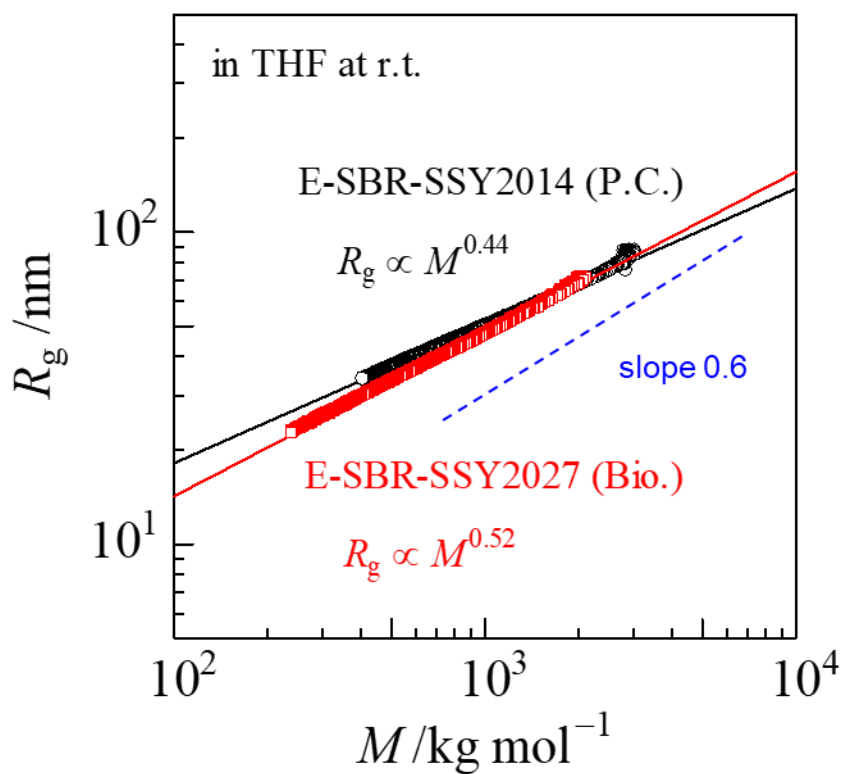


図 3.78 E-SBR-SSY2027 および E-SBR-SSY2014 に対する R_g の M_w に対する両対数プロット

表 3.8 バイオマス組成ブタジエンから生成した SBR (SBR-SSY-2027) および石化由来ブタジエンから生成した SBR (SBR-SSY-2014)の分子量特性

試料	$M_w / \text{g mol}$	M_w / M_n
ESBR-SSY-2027	2.47×10^5	3.5
ESBR-SSY-2014	3.45×10^5	3.5

ポリマー性状の比較

バイオマス組成ブタジエンを用いて合成した E-SBR-SSY2027 (SSY2027) および石化由来ブタジエンを用いて合成された E-SBR-SSY2014 (SSY2014) に対する T_g および GPC 法によって求められた M_w および M_w / M_n 、NMR より求めたスチレン含量比 (St %)、cis 含有比 (Cis %) を表 3.9 にまとめる。表中の E-SBR コントロールは実際にタイヤ材料として使用されている市販品を示す。SSY2027 と SSY2014 の M_w は市販品に比べやや小さくなっており、一方で M_w / M_n はかなり大きく分子量分布が広いことがわかる。SSY2014 と SSY2027 のスチレン含量は市販品に比べて大きくなっている。なお、これらの測定は TOYO TIRE (株) において行われた。

表 3.9 E-SBR-SSY2027 (SSY2027) および E-SBR-SSY2014 (SSY2014) のポリマー性状の市販品 (E-SBR コントロール) との比較

	項目	単位	E-SBR コントロール	石化 ブタジエン SSY2014	バイオマス ブタジエン SSY2027
原材料 分析結果	T_{g1}	°C	-53	-55	-40
	T_{g2}	°C	-48	-49	-35
	M_w	$\times 10^5$	5.01	3.39	3.46
	M_w/M_n	—	3.63	8.41	8.67
	St	%	23.4	33.6	39.4
	Cis	%	12.0	9.5	9.2

ゴム特性の比較

E-SBR-SSY2027 (SSY2027)、E-SBR-SSY2014 (SSY2014) および市販品である E-SBR コントロールを用い、E-SBR とカーボンブラックの重量比が 100 : 70 となるコンパウンドを作製し、ゴム特性を評価した。表 3.10 にその結果をまとめる。これらの測定は TOYO TIRE (株) においておこなわれた。SSY2014 と SSY2027 の 100%応力、300%

応力、弾性率は E-SBR コントロールとほぼ同等であった。SSY2014 と SSY2027 の破断強度は E-SBR コントロールよりもやや低い値となった。これは SSY2014 と SSY2027 の M_w が E-SBR コントロールに比べて低いことあるいはスチレン含量が多いことによると考えられるが、重合法の改善によって克服できると考えられる。

表 3.10 E-SBR-SSY2027 (SSY2027) および E-SBR-SSY2014 (SSY2014) のゴム特性の市販品 (E-SBR コントロール) との比較

項目	単位	E-SBR コントロール	石化 ブタジエン SSY2014	バイオマス ブタジエン SSY2027
硬度 (@23℃)	—	57	69	57
100%応力	MPa	1.6	2.7	1.7
300%応力	MPa	7.3	9.2	6.6
破断強度	MPa	19.5	13.8	14.6
破断伸び	%	640	470	620
弾性率 (@23℃)	MPa	4.51	5.96	4.47

3.3.4 まとめ

バイオマス由来のブタジエンから生成した BR および E-SBR について SEC-MALS、熱測定、粘弾性測定等をおこなった。石化由来のサンプルについても同時測定をし、バイオマス由来ブタジエンを用いて生成した BR および E-SBR が石化由来サンプルと同等の物性を有することを確認した。

参考文献

- [3.1] 出典 一般社団法人 日本自動車タイヤ協会 (JATMA) ホームページ“タイヤ原材料消費”より抜粋.
- [3.2] 小松公栄・山下晋三「ゴム・エラストマー活用ノート」, 工業調査会, (1999).
- [3.3] 大井秀三郎・広田愼「プラスチック活用ノート」, 工業調査会, (2002).
- [3.4] Y. Nakagawa, T. Kasumi, J. Ogihara, M. Tamura, T. Arai, K. Tominaga, “Erythritol: Another C4 platform chemical in biomass refinery” *ACS Omega*, 5 (2020) 2520-2530.
- [3.5] 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〉.
- [3.6] 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) 5903-5908.
- [3.7] G. Ricci, A. Forni, A. Boglia, A. Sommazzi, F. Masi, “Synthesis, structure and butadiene polymerization behavior of $\text{CoCl}_2(\text{PR}_x\text{Ph}_{3-x})_2$ (R = methyl, ethyl, propyl, allyl, isopropyl, cyclohexyl; x= 1, 2). Influence of the phosphorousligand on polymerization stereoselectivity” *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 1845-1854.
- [3.8] 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) 1055-1064.
- [3.9] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, “Coordinative chain transfer polymerization” *Chem. Rev.*, 113 (2006) 3836-3857.
- [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) 96-104.
- [3.11] N. Zhang, H. Yu, H. Ma, H. Ma, M. Ba, “The phase composition of the $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system and mechanisms of chemical additives” *Compos. B Eng.*, 247 (2022) 110328.
- [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).

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

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働が予定されている。このような状況下で、ナフサクラッカーの競争力低下は避けられず、エタンクラッカーでは製造できない C4 留分や BTX 留分の今後の供給が懸念されている。

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

表 4.1 国内燃料需要と化学品生産可能量

生産量／年		令和元年	令和 12 年
ガソリン	万 KL	4,980	2,100
軽油	万 KL	4,212	2,300
ナフサ	万 ton	1,808	1,185
ブタジエン	万 ton	92.2	24.2

出所：NEDO 平成 25 年成果報告「化学品製造における炭素源の転換・多様化に関する調査」、経済産業省「世界の石油化学製品の今後の需給動向：平成 25 年」および MCTR 触媒懇談会ニュース No90.May2016 を用いて当社にして作成

4.3 本研究開発の実現性

我々が着目しているバイオマス由来資源は、バイオディーゼル燃料、脂肪酸、石鹼などを製造する際に副成する廃グリセロールであり、既に複数種の廃グリセロールを入手し検討済である。我々はこのグリセロールを増炭して C4 のエリスリトールへ変換し、さらにこのエリスリトールからモノアルコール・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変換し、川下の工業製品（プラスチック等）に導く。

本研究開発のアウトプット製品として注目しているブタジエン（1,3-ブタジエン）は、世界的な潮流として、地球環境の恒常的な保全を目的に、化成品の製造においても二酸化炭素排出量の削減が求められている。二酸化炭素排出量ひいては「省エネルギー」に関わる取り組みは、地球環境が論点になる以前から存在し、「省エネルギー」の名のもと革新的な技術発明がなされ、日本の省エネルギー技術は既に高いレベルにある。このため、これまでに構築された技術の延長線上に、大きな二酸化炭素排出量削減は望めないと言われている。これに対して、化石燃料（化石原料）ではなくバイオマス由来物質を原料に用いことで炭素源を循環させ、化石燃料（化石原料）に相当する分の二酸化炭素の排出を削減する取り組みがある。

一方、直面する問題として、日本における基幹化成品は、シェールガス革命による石油ナフサ由来のエチレン製造のコスト競争力の低下およびナフサ生産縮小による製造能力の低下が懸念されている。本事業化の内容は、C2 留分、C3 留分の転換に比べ遅れている C4 留分からの化成品について、その原料をバイオマス由来物質に転換することを目指すものである。既にグルコースなどの 6 炭糖から酵素技術で誘導できる物質を用いる方法等が、さまざま検討されているにもかかわらず、いまだ実用化に至っていないものはない。

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く、国内ナフサクラッカーの競争力低下に伴う高騰が予想されている。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を支える主要化学製品であり、この点においても C4 化成品の供給を安定・維持することは、我が国の国際的ポジションにも影響する重要な課題である。その中でも特にブタジエンは、我が国の基幹産業である自動車産業用のタイヤに使用される重要原料であり、国内ナフサクラッカーの統廃合による製造量減少に対する対応は急務な問題である。

日本の経済を牽引する自動車産業の基幹材料となるタイヤには C4 化成品として原料のブタジエンが果たす役割は大きい。このような背景から、我々はバイオマス由来のエリスリトールから得られるブタジエンをゴム材料へと変換し、石油ナフサ由来品と同等の性能であることも実証している。

具体的には以下 3 種類の材料に注目して進めている（図 4.2）。

- 1) ブタジエンゴム (BR)
- 2) スチレンブタジエンゴム (SBR)

3) アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 (ABS)

上記のうち、ブタジエンゴムはこれまでの研究開発の中で、エリスリトールから得られるブタジエンガスには副生成物としてブテン類が含まれていることからこれら副生成物の影響について検討してきた。その結果バイオマス由来と同等の組成を持つブタジエンガスの重合物を評価し、市販品に匹敵する物性を有すること、さらにこの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ている。本検討は、バイオマスブタジエンの使用可否に関わる最も重要な課題となるがタイヤ材料として高機能化を図るために、高分子間に架橋構造を形成する必要があるが、添加物であるカーボンブラック、加硫剤、加硫促進剤の量を最適化することで対処する。さらにタイヤ材料の劣化防止策として、一般的には老化防止剤が添加されているが、異なるアプローチも含めて検討している。

またスチレンブタジエンゴムに関しては、乳化重合によって得られる E-SBR と溶液重合により得られる S-SBR に分けられるが、市場調査を行った上でバイオマスサンプルの合成を進め、ゴム材料物性の評価を行う予定である。

ABS 樹脂は当社グループ会社で製造、販売している汎用樹脂の 1 つである。そのため、この ABS 樹脂の原料となるブタジエンゴムについてもバイオマス品で代替することが可能かについての検討も進めている。

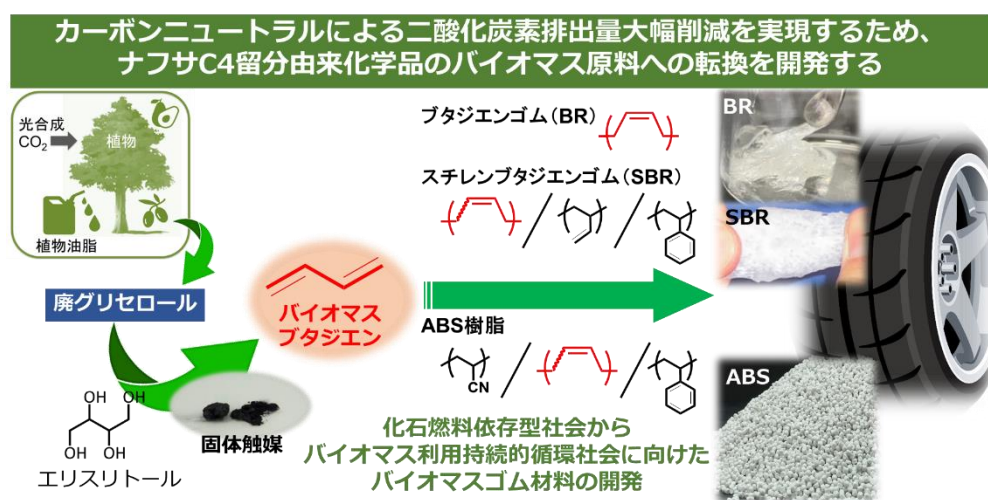


図 4.2 本実証事業対象製品関係図

既に我々は、未利用バイオマスの C3（廃グリセロール）からの C4 化成品生成のイニシャルコストの設計を終え、バイオ変換効率が達成出来れば、“経済的な価格”で化学基幹品が生産できる見込みがあることを見出している。多くのバイオベースケミカル品が市場に出ない理由は、石油化学製品に比べて競争力のある価格で作ることができる見通しがつかないことが原因であるが、我々は上記のように需要家や供給家として「原料（廃グリセロール）から C3～C4 化成品」の一貫コスト構造を明確に把握し、理解していることを本事業化の強みとしている。

ナフサクラッカーの効率化による統廃合によって需給バランスが崩れ、C4 化成品の値上がりを見据えると、2030 年に向けて、我々が想定する事業化価格が石化製品と同等以下になることを予想しており、バイオベースケミカル品として流通させる事業化計画である。

4.4 展示会での本事業の反響について

2023 年 10 月 4 日（水）～10 月 6 日（金）に千葉県千葉市美浜区の幕張メッセ会場で行われた新機能材料 Week サステナブルマテリアル展（通称 サスマ展）に本事業を出展し、大きな反響を得た。当日は弊社員を配置し多くのメーカーとの名刺交換、意見交換を行った。

図 4.3 に名刺交換を行ったメーカーの業種一覧を載せている。

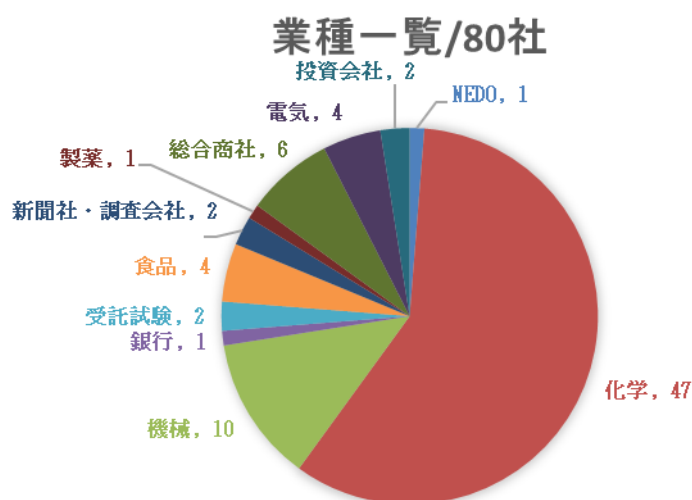


図 4.3 本事業にご興味をいただいた業種一覧

意見交換先には、本事業が目的とするバイオマスブタジエンならびにバイオマスタイヤメーカーも含まれており、展示会後も引き続き意見交換を行っている。

表 4.2 展示会後の意見交換メーカー例

メーカー種類	引き合い	対応
タイヤ製造会社	2 社	済
ゴム製造会社	1 社	済
ブタジエン製造会社	1 社	済
ABS 使用メーカー	1 社	済
自動車部品メーカー	2 社	済

いずれのメーカーも本事業への期待が大きく、バイオマスブタジエンが今後必要となってきたことをご説明いただいている。特に大手タイヤメーカーでは 2030 年までにタイヤ材料の 40%をバイオマス材料に置き換え、2050 年までにタイヤ材料の 100%をバイオマス材料に置き換えるという目標を設定しており、弊社への強い引き合いがあった。業界的にはマスバランス方式によるバイオマス化の進展を狙う可能性が高く、少量での供給打診などの問い合わせもあった。展示会への出展によって、今後の本事業の実行にかかわる有力な情報が得られている。

4.5 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バイオディーゼル製造時に副生するグリセロールならびにバイオマスブタジエンの動向を調査し、今後の本事業にかかわる製品確保量・製品価格イメージなどのデータを収集していく。

第5章 LCA の検証・評価

5.1 概要

C4 化成品を化石資源由来から本事業で技術開発するバイオマス由来に変更した場合のライフサイクルを考慮した 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^[5.1]。

5.2.2 LCA 手法の標準化 ISO と JIS

LCA を実施しその結果を報告するにあたり、可能な限り透明性を持たせ、結果の信頼性を高めるように、ある一定の規則に基づいて LCA を実施する必要がある。そこで、国際標準化機構（International Organization for Standardization, ISO）が、LCA の実施手法に関して国際規格化を行ってきている。1997 年以後、LCA は、国際規格 ISO 14040、ISO 14041、ISO 14042、ISO 14043 として発行されている。日本国内においては、日本工業標準調査会の審議を経て、日本工業規格 JIS Q 14040:1997、JIS Q 14041:1997、JIS Q 14042:2002 および JIS Q 14043:2002 として制定された。さらに、これらの規格が ISO における規格再編とともに、JIS Q 14040:2010（環境マネジメント－ライフサイクルアセスメント－原則及び枠組み）^[5.2] および JIS Q 14044:2010（環境マネジメント－ライフサイクルアセスメント－要求事項及び指針）^[5.3] として再編された。LCA は、ISO における国際規格発行の進捗とともに、世界そしてわが国において注目され、多くの企業に取り入れられてきている。

JIS Q 14040:2010 に基づくと、LCA は(1) 目的及び調査範囲の設定、(2) インベントリ分析、(3) 影響評価、(4) 解釈の 4 つの段階で構成される。

(1) 目的及び調査範囲の設定

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

(2) インベントリ分析

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

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

使用するデータは収集方法により、下記の 2 種類のデータからなる。

- ① 一次データ： LCA 実施者が収集・測定可能な素材やエネルギーの使用量や製品の生産量などのデータであり、調査対象の製品やサービスに直接的に関与するデータ
- ② 二次データ： LCA 実施者が直接かかわることができない素材やエネルギーの生産などのデータであり、調査対象の製品やサービスに間接的に関与するデータ

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

IDEA は、国内製品およびサービスを日本標準産業分類および工業統計調査用商品分類に基づいて分類している。各単位プロセスでの入力と出力を積み上げることでインベントリデータを作成する「積み上げ法」に基づいたインベントリデータベースである。格納されている単位プロセスデータセット数の合計は 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。

表 5.1 温室効果ガスおよび特性化係数^[5,6]

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

正規化では、特性化の結果、インパクトカテゴリ毎に集計された値を、対象として考慮する地域で引き起こされているインパクトカテゴリ毎の全影響度（規格値）で割ることにより、対象とする製品・サービス1単位の相対的な影響度を無次元数で表す。グルーピングでは、調査結果のどこに視点を置くのかを明確にするために、特性化の結果の並べ替えや順序づけを行う。重み付けでは、異なるインパクトカテゴリの重要性を相対的に評価し、特性分析の結果に重み付け係数を掛けて総計し、環境影響を一つの指標で表す。この段階では、自然科学に加え、政治的および倫理的価値による評価がなされる。重み付けには主観が入り込むため、公的な場で発表を行う比較主張には用いてはならないとされている。従って、重み付けは、会社内など内部での意志決定に用いるものである。そのため、今回の評価では特性化までを行うこととした。

(4) 解釈

解釈では、設定された目的と調査範囲に沿って、インベントリ分析と影響評価が実施されているかどうか評価すると共に、得られた結果をまとめ、報告する。評価する事項としては、データが漏れなく収集されているかどうか完全性の点検や、インベントリ分析や影響評価に用いた手法が一貫しているかどうか整合性の点検などがある。また、どのような種類のデータを用いて LCA が実施されているのか、データ品質評価を行う。その他、得られた結果がどれだけのばらつきを持っているのか、感度分析、不確実性分析を行い検討する。これらは、LCA 調査結果の信頼性を確立するための作業と位置付けられる。続いて、得られた結果を分かりやすく表現するために情報の体系化を行う。そして、LCA の実施により得られた結論を導き、報告書の作成を行う。

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

れている。

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

5.3 バイオマス由来の C4 化成品の LCA

5.3.1 目的と調査条件の設定

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製造 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。

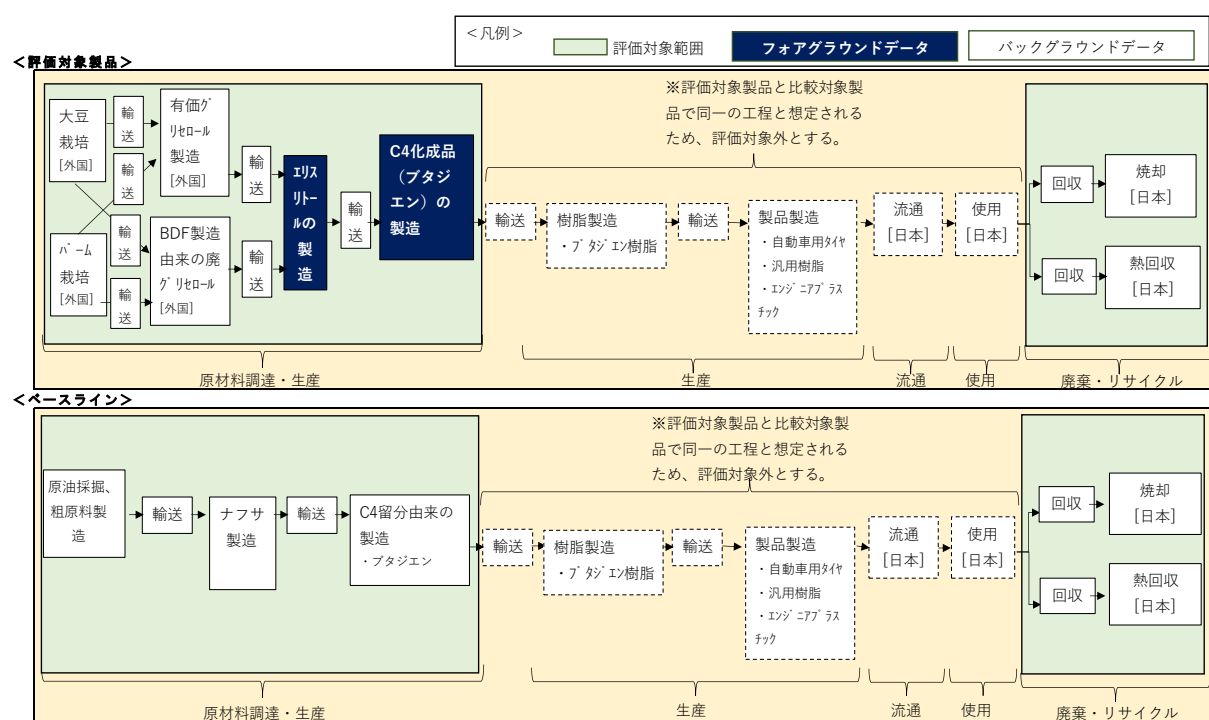


図 5.1 本事業のシステム境界

5.3.2 調査

5.3.2.1 概要

C4 化成品原料となるバイオ由来のモノマーについて、これまでにブタジエン、1,4-ブタンジオールの 2 種に関し、LCA により GHG 排出量を定量化し、ホットスポット等を抽出し、GHG 排出量の削減検討を進めてきた。昨年度から、「化石由来プラスチックを代替する省 CO2 型バイオプラスチック等（再生可能資源）への転換及び社会実装化実証」を主眼にし、バイオ由来モノマーを用いた製品への適用可能性の高い自動車用タイヤへの適用検討に注力するため、1,4-ブタンジオールについては検討保留とし、ブタジエンのみの検討を進めている。

今年度は、これまでに明らかにした内容とこれまでの検討より抽出した「バイオ由来ブタジエン製造におけるホットスポット（GHG 排出量が多い項目）」に関し、各工程での製造条件の変更による GHG 削減ポテンシャル量を算定した結果を合わせて報告する。

5.3.2.2 評価シナリオ

バイオ由来モノマーとしてブタジエンに関し、図 5.2 に示す数種のシナリオで 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もに、石化由来のモノマーと比較した。

基本のバイオ由来モノマー製造プロセスは、図 5.2 で示す通り下記工程からなる。

- ・マレーシアで植物を栽培
- ・次に、植物から BDF（バイオディーゼル燃料）を生産する時の副産物としてグリセロールを生成
- ・得られたグリセロールを精製し、これを原料として、エリスリトール製造
- ・エリスリトールからブタジエン製造

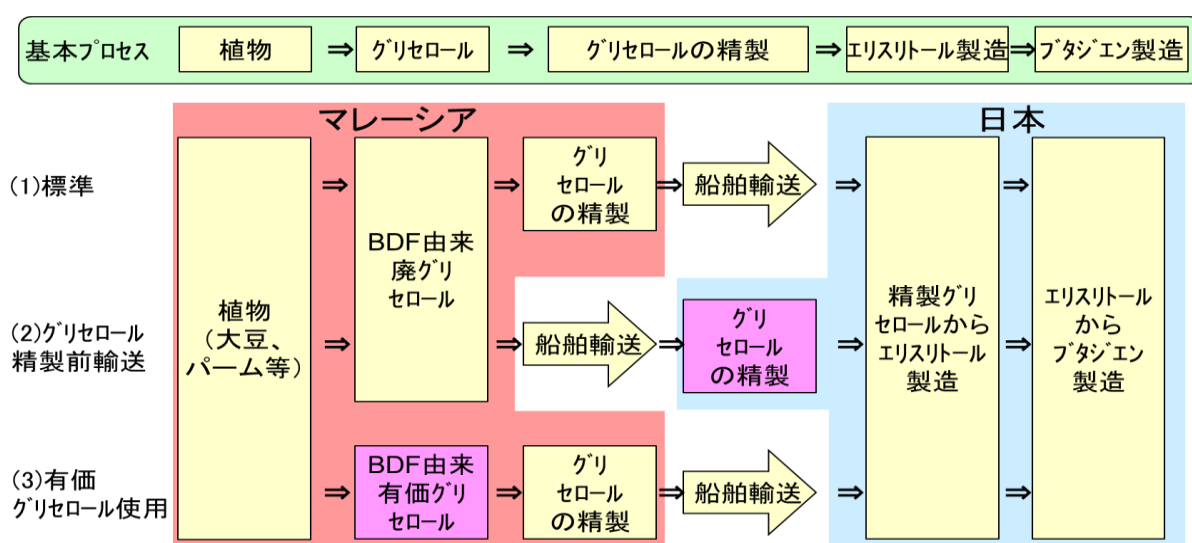


図 5.2 GHG 排出量調査のための各種シナリオ（ブタジエン）

[調査の着目ポイント]

- (1) 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（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）[図 5.2 の(1)と(2)の比較]
- (2) 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[図 5.2 の(1)と(3)の比較]
- (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)

5.3.2.3 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）

5.3.3 GHG 排出量の算定

標準プロセス [図 5.2 の(1)] の GHG 排出量を求めるため、最終生産物としてのブタジエン 1 kg 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 1 kg 製造する工程の 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 1 kg 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。

5.3.3.1 ブタジエン 1 kg 製造における GHG 排出量の算定

5.3.3.1.1 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

以下の実験における製造条件を基にブタジエン 1 kg 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

② 電力量 : 0.0339 Wh

(2) OUTPUT

・ブタジエン（収率：95.7%）：0.106 g

(3) 算定条件

- ・製造時間：4h/回
- ・触媒寿命：1 回交換/年（ブタジエン 1 年間製造で 1 回交換）
- ・年間ブタジエン製造量：232 g ($0.106 \times 24/4 \times 365$)
- ・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： $0.01 \times \{\text{金（Cu スライム処理）の IDEA v2.3 GHG 排出原単位}\} + 0.99 \times (\text{酸化ランタン IDEA v2.3 GHG 排出原単位}) \Rightarrow 0.0143 \text{ kg-CO}_2\text{e/g}$
- ・ブタジエン 1 kg 製造に必要な触媒（6.47 g/kg）の GHG 排出量：
 $6.47 \times 0.0143 \Rightarrow 0.0927 \text{ kg-CO}_2\text{e/kg}$

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 $\{(24/4) / \text{日} \times 365 \text{ 日}\}$ 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 1 kg 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}
- ・煅焼温度 : 300 °C

カルシネーションによる GHG 排出量：1.28 kg-CO₂e/kg

$1.5 \text{ g} \times 0.93 \text{ (比熱：Aspen 結果)} \times 280 \text{ (300 °C - 20 °C)}$

$= 391 \text{ cal}$

$\Rightarrow 391 \times 4.184$

$= 1634 \text{ J}$

$\Rightarrow 1634 \text{ J} / 3600$

$= 0.454 \text{ Wh} = 0.000454 \text{ kWh}$

2190 回の 2 回に 1 回のカルシネーション

$0.000454 \times 1095 = 0.497 \text{ kWh}$

ブタジエン 1 kg 製造だと、 $0.497 / 0.232 = 4.28 \text{ kWh/kg} \Rightarrow 1.28 \text{ kg-CO}_2\text{/kg}$

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
($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$)
- ・水素必要量（エリスリトールを 0.25 g 使用）： $2 \times 0.25 / 122 \times 2 = 0.0082 \text{ g}$

- ・水素による GHG 排出量 (kg-CO₂e/kg) :
 $0.0082 \times 1000 / 0.106 \times \text{水素の IDEAv2.3 GHG 排出原単位}$
 $= 0.14 \text{ kg-CO}_2\text{e/kg}$

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 1 kg 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 : 0.106 g [収率 (化学量論) : 0.957]
- ・エリスリトールの必要重量(kg/kg) : $(0.25/0.106) \times 1000/1000 = 2.36 \text{ kg/kg}$

5.3.3.1.2 エリスリトールの製造における 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。
 5.3.3.1.1 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 : 192 h
- ・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 : $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 1.2/1000 = 0.0214 \text{ kg}$

- ・グルコース原単位： IDEAv2.3 より
- ・GHG： $0.0214 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.0318 \text{ kg-CO}_2\text{e}$

①-2 酵母エキス

酵母エキスも 5.3.3.1.1 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
- ・ $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 10.3 \times 0.2 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.326 \text{ kg-CO}_2\text{e}$

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： $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 0.00001/1000 = 1.78\text{E-}07 \text{ kg}$
- ・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： $1.78\text{E-}07 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 1.06\text{E-}06 \text{ kg-CO}_2\text{e}$

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：
 $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 0.978/1000 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.0107 \text{ kg-CO}_2\text{e}$
- ・攪拌電力量：
 $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 0.127/1000 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 1.35 \text{ kg-CO}_2\text{e}$

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 1 kg 製造に必要なエリスリトールは 2.36 kg であることがわかったので、エリスリトール 2.36 kg 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)： $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 216.3/1000 = 3.86 \text{ kg}$
- ・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： $3.86/0.99 = 3.90 \text{ kg}$

5.3.3.1.3 精製グリセロールの製造における GHG 排出量の算定

本工程においても、5.3.3.1.2 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。5.3.3.1.1 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 必要であり、また、5.3.3.1.2 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（グリセロール濃度: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
- ・ 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

① 98%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 : $3.90/0.505 \times 0.815 = 6.29$ kg
- ・ 98%硫酸原単位 : IDEAv2.3 より
- ・ GHG : $6.29 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.144$ 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 : $3.90/0.505 \times 0.16 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.737$ kg-CO₂e
- ・ 攪拌電力量 : $3.90/0.505 \times 0.0726 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.336$ 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) : $3.9 \times 0.99/0.5 = 7.72$ kg/kg

5.3.3.1.4 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。

[図 5.2 の(1)、(2)の輸送部分の算定]

輸送物質		グリセロール濃度
(1 kg ブタジエン製造に必要な量)		
(1) 標準	: 精製後グリセロール (輸送量 3.90 kg)	99wt%
(2) グリセロール精製前輸送	: 精製前グリセロール (輸送量 7.72 kg)	50wt%
・ 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		
・ 精製後グリセロール輸送 (1) : 0.232 kg-CO ₂ e		
= 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」		
・ 精製前グリセロール輸送 (2) : 0.459 kg-CO ₂ e		
= 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」		

5.3.3.1.5 グリセロールが有価の場合の GHG 排出量の算定

本事業で用いるグリセロールに関し、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 BDF 1 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、

$$4.09 \text{ kg-CO}_2\text{e} \times 2/8 \times 1/100 = 0.0102 \text{ kgCO}_2\text{e}$$

グリセロール 1 kg あたりに換算すると

$$0.0102 \text{ kg-CO}_2\text{e} \div 0.25 \text{ kg} = 0.0408 \text{ kg-CO}_2\text{e/kg}$$

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 GHG 排出量算定結果

5.3.4.1 標準プロセスでの GHG 排出量

図 5.2 に示す(1)標準プロセスに関し、原料のグリセロールからブタジエン製造における工程ごとの GHG 排出量の結果を図 5.3 に示す。

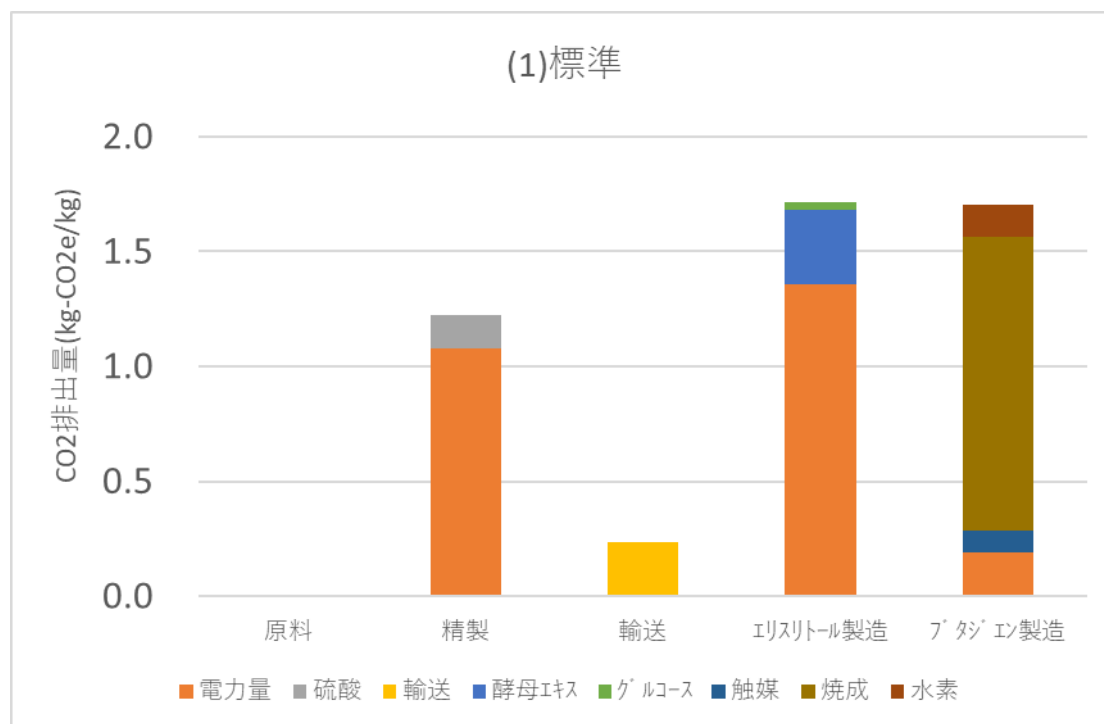


図 5.3 標準プロセス(1)での LCA 算定結果

図 5.3 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) グリセロール精製とエリスリトール製造における使用電力量（攪拌と加温）による影響が最も大きく、全工程での 50%以上も占める。
- (2) GHG 排出量が次に多いのはブタジエン製造工程での焼成であり、触媒を再利用するために要する加熱に必要な電力量によるものである。ブタジエン製造工程の 75%、全工程の 25%程度占める。現時点、2 回に 1 回の割合で焼成を実施する想定で算定しており、焼成頻度の低減が全体の GHG 排出量削減に効果大と考えられるので、後の章で焼成頻度の低減が全体の GHG 排出量削減に与える影響を検討した結果を記載する。
- (3) 輸送以外の工程では、いずれも使用電力量による GHG 排出量が多いことより、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。

5.3.4.2 グリセロールの精製場所の違いによる 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、廃棄分を多量に含んだグリセロール濃度の低いグリセロール輸送か、廃棄分が少ない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。

図 5.2 の(1)と(2)について、GHG 排出量を求めた結果を図 5.4 に示す。

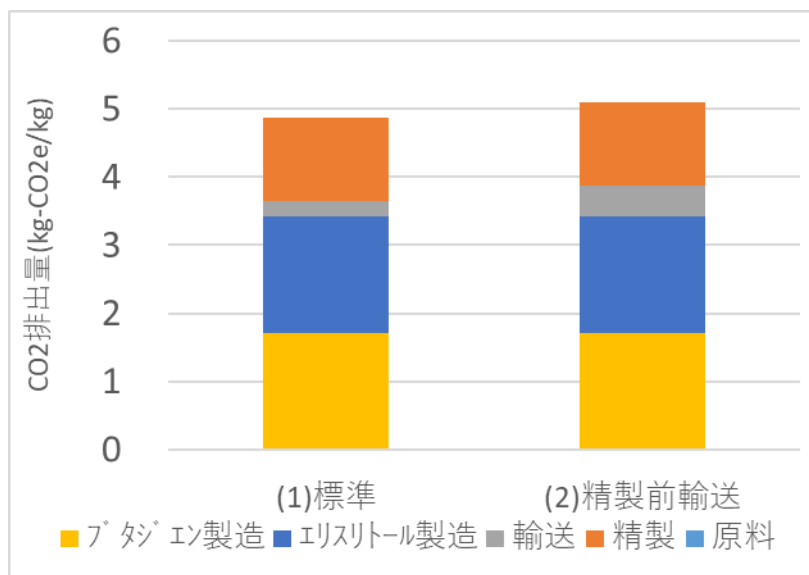


図 5.4 輸送がグリセロール精製前か精製後かの違いによる GHG 排出量の違い

図 5.4 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) (図 5.4) するが、全工程の 3%程度しか削減できないことがわかった。

5.3.4.3 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 5.2 の(1)と(3)について、GHG 排出量を求めた結果を図 5.5 に示す。

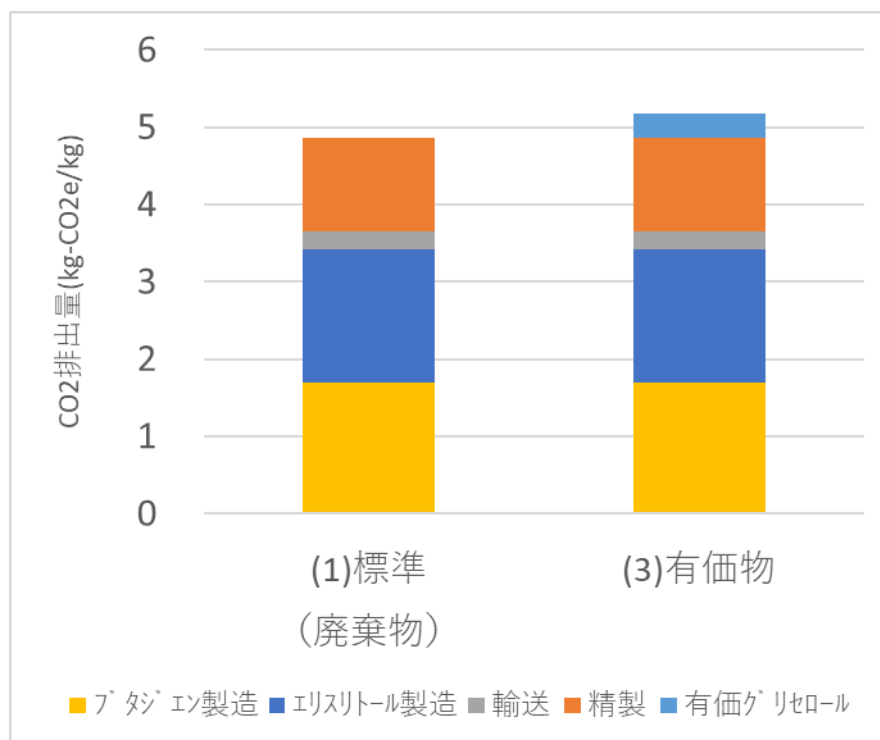


図 5.5 グリセロール原料が廃棄物か有価物かの違いによる GHG 排出量の違い

図 5.5 より、グリセロール原料が有価と想定した場合、GHG 排出量は 0.31 kg-CO₂e/kg (図 5.5) と微量であり、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。

5.3.4.4 石化由来ブタジエンとの比較

本事業で開発中のバイオ由来ブタジエンと石化由来ブタジエンと比較した結果を図 5.6 に示す。

石化由来ブタジエンの GHG 排出量は以下のプロセスで算定した。

- ・ 製造工程：ブタジエンの IDEAv2.3 GHG 排出原単位
- ・ 燃焼工程：ブタジエンの化学式を基に焼却時の CO₂ 排出量を算定

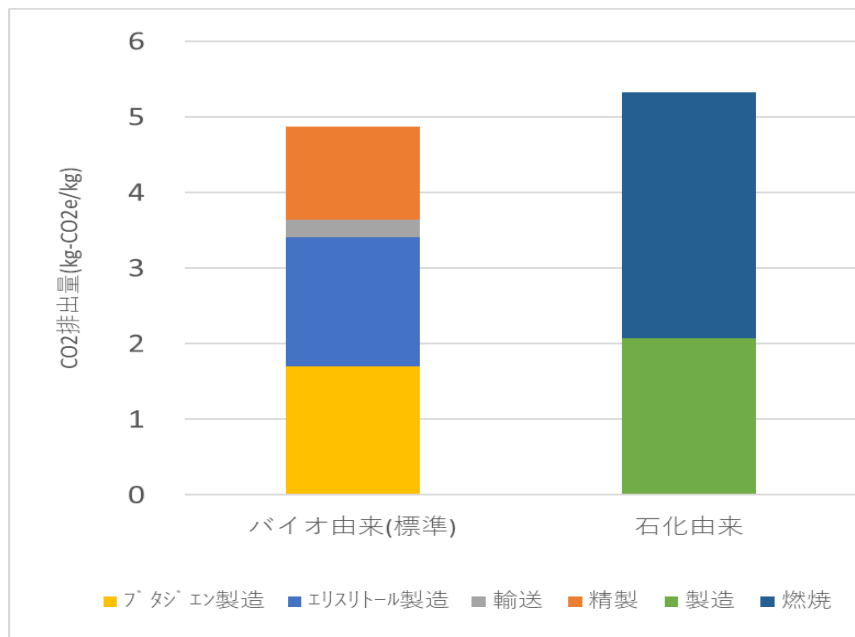


図 5.6 石化由来モノマーとの比較 (ブタジエン)

図 5.6 より、以下のことが明らかになった。

- (1) 石化由来ブタジエンは製造時の GHG 排出量は少ないが、廃棄時の燃焼による GHG 排出量が多い。
- (2) バイオ由来ブタジエンは燃焼時の GHG 排出量はカーボンニュートラルから「0」になるが、製造工程（精製からブタジエン製造まで）だけで見ると、GHG 排出量は石化由来ブタジエンより多い。
- (3) 廃棄まで含めたライフサイクルで見た場合、バイオ由来ブタジエンは石化由来に比べ、GHG 排出量を 1 割程度削減できる。

5.3.4.5 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・リサイクル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も加えて評価した。

ブタジエンはブタジエンゴムとしてタイヤに適用され、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であるため、以下のように C 重油代替による CO₂ 削減量を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)

$$= (\text{タイヤの発熱量}) \times (\text{C 重油の GHG 排出係数}) \times (\text{熱回収効率係数}) \\ \times (\text{使用済みタイヤ重量})$$

・ 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 kg-CO₂e/MJ
(使用済みタイヤの熱利用による GHG 排出削減効果)

$$= 33.2 \text{ MJ/kg} \times 0.080 \text{ kg-CO}_2/\text{MJ} \times 0.9 \times 1 \text{ kg}$$

$$= 2.39 \text{ kg-CO}_2/\text{kg}$$

⇒タイヤ 1 kg 燃焼で 2.39 kg-CO₂ が削減可能

一方、ブタジエン 1 kg 燃焼時の CO₂ 排出量は化学式より、3.26 kg-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。

次に、バイオ由来ブタジエンと石化由来ブタジエンに関し、エネ起 CO₂ と非エネ起 CO₂ 排出量の結果を以下の 2 パターンに分け、比較評価した。

表 5.2：前項で検討した「燃焼廃棄シナリオ」での CO₂ 排出量を算定

表 5.3：「燃焼廃棄シナリオ」から「熱回収シナリオ」に変更した場合の CO₂ 排出量を算定

表 5.2 ライフサイクルでのエネ起 CO₂ と非エネ起 CO₂ 排出量（燃焼廃棄）

	①バイオ由来ブタジエン						②石化由来ブタジエン						削減量 (②-①)					
	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
エネ起 CO ₂	2.64	1.90	0.23	0	0.00	4.77	2.07	0	0	0	0	2.07	-0.57	-1.90	-0.23	0	0	-2.7
非エネ起 CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.26	0	0	0.00	0.00	0	3.26	3.26
合計	2.64	1.90	0.23	0	0.00	4.77	2.07			0	3.26	2.07	-0.57	-1.90	-0.23	0	3.26	0.56

(kg-CO₂/kg)

表 5.3 ライフサイクルでのエネ起 CO₂ と非エネ起 CO₂ 排出量（熱回収）

	①バイオ由来ブタジエン						②石化由来ブタジエン						削減量 (②-①)					
	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
エネ起 CO ₂	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
非エネ起 CO ₂	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-CO₂/kg)

表 5.2 より、廃棄を焼却シナリオで LCA を算定すると、石化由来ブタジエンの廃棄・リサイクル工程での CO₂ 排出量 (3.26 kg-CO₂/kg) がすべて非エネ起 CO₂ にカウントされるため、バイオ由来ブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ、エネ起と非エネ起を合わせたトータルの CO₂ 排出量は 0.56 kg-CO₂/kg 少なくなるが、エネ起 CO₂ の排出量は 2.7 kg-CO₂/kg 多くなることがわかる。

しかし、廃棄を熱回収シナリオで算定することにより、廃棄・リサイクル工程での CO₂ 排出量をすべてエネ起 CO₂ としてカウントできるため、石化由来ブタジエンは熱回収分が減量され 3.26 から 0.87 kg-CO₂/kg となる。一方、バイオ由来ブタジエンでカーボンニュートラルと熱回収になるため、-2.39 (0-2.39) kg-CO₂/kg とマイナス計上になる。上記結果を表記した表 5.3 より、バイオ由来ブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ、エネルギー起源 CO₂ の排出量が 0.46 kg-CO₂/kg 少なくなることがわかる。

5.3.5 GHG 排出量削減の検討

5.3.5.1 再生化フリー触媒の検討

上述までの結果、本事業で検討中の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、エネルギー起源 CO₂ 排出量の低減が可能であることがわかったが、さらなる GHG 排出量、エネルギー起源 CO₂ 排出量削減のための検討を行った。

これまで使用していた触媒 (ReO_x/CeO₂、Re:1wt%、CeO₂ : 99wt%) では、再生化のため、300℃で焼成するための熱量 (電力量) が必要となり、GHG 排出量を押し上げており、図 5.3 より、カルシネーション (触媒再生化のための焼成) による GHG 排出量はブタジエン製造工程において 75%、全工程においても 26% も占め、カルシネーション不要の触媒 (再生化フリー触媒) の開発が期待されていた。

そこで、新たに Re 担持量を 1wt% から 0.5wt% に低減した触媒 (ReO_x/CeO₂、Re:0.5wt%、CeO₂ : 99.5wt%) を試作し、活性維持を調査したところ、空気通期 (焼成不要) で活性を維持できることを確認できたので、再生化フリー触媒を用いた時の GHG 排出量を算定し、従来触媒と比較した (図 5.7、図 5.8)。

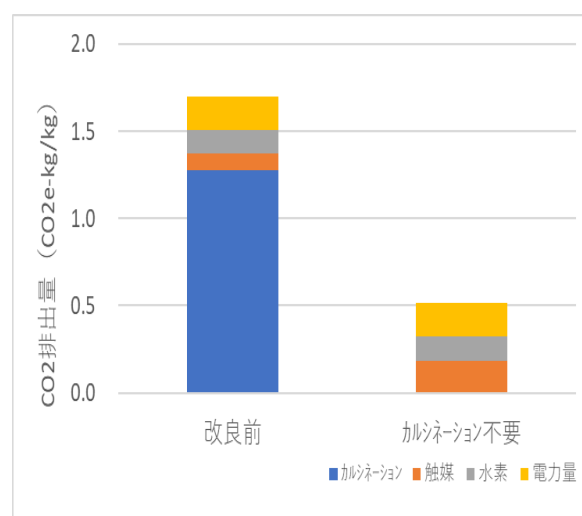


図 5.7 ブタジエン製造工程における再生化フリー触媒の効果

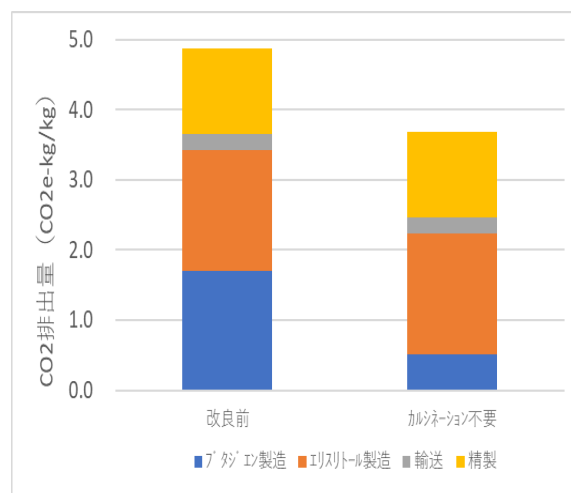


図 5.8 全製造工程における再生化フリー触媒の効果

図 5.7 より、今回新たに開発した再生化フリー触媒を用いることにより、ブタジエン製造工程において、GHG (CO₂e) 排出量を 70%程度削減でき、また、図 5.8 より、全工程においても、25%程度の削減効果があることが確認できた。

5.3.5.2 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)]

再生が必要な触媒を用いて製造したバイオ由来ブタジエン（表 5.3 記載）から、前項で記載した再生化フリー触媒を用いて製造したバイオ由来ブタジエンに変更し、石化由来ブタジエンとエネ起 CO₂ 排出量、非エネ起 CO₂ 排出量を比較した（表 5.4）

表 5.4 ライフサイクルでのエネ起 CO₂ と非エネ起 CO₂ 排出量（触媒変更）

	①バイオ由来ブタジエン						②石化由来ブタジエン						削減量 (②-①)					
	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
エネ起 CO ₂	2.94	0.51	0.23	0	-2.39	1.29	2.07	0	0	0	0.87	2.94	-0.87	-0.51	-0.23	0	3.26	1.65
非エネ起 CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	2.94	0.51	0.23	0	-2.39	1.29	2.07			0	0.87	2.94	-0.87	-0.51	-0.23	0	3.26	1.65

(kg-CO₂/kg)

表 5.4 より、触媒を再生化フリー触媒に変更することにより、生産（ブタジエン製造）工程において、エネ起 CO₂ を 1.7 kg から 0.51 kg に削減でき、石化由来ブタジエンに比較した場合の削減量を 0.46 kg から 1.6 kg と大幅に拡大でき、エネ起 CO₂ 排出量の削減効果が大きいことが確認できた。

また、本事業で開発したバイオ由来ブタジエンは石化由来ブタジエンに比較し、エネ起 CO₂ 排出量を 2.94 kg から 1.29 kg に約 6 割削減できることがわかった。

5.4 まとめ

C4 化成品としてブタジエンについて、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、および、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) を算定した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 本事業のブタジエンの製造は主に 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のブタジエン製造である。
- (2) バイオ由来のブタジエン製造において、GHG 排出量はグリセロール精製とエリスリトール製造における使用電力量（攪拌と加温）による影響が最も大きく、全工程での 50% 以上も占める。
- (3) GHG 排出量が次に多いプロセスはブタジエン製造工程での焼成であり、触媒を再利用するために要する加熱に必要な電力量によるものである。ブタジエン製造工程の 75%、全工程の 25% 程度占める。
- (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) するが、全工程の 3% 程度しか削減できないことがわかった。
- (5) グリセロール原料が有価か廃棄物かの違いが、GHG 排出量に与える影響を調べた結果、有価と想定した場合においても、GHG 排出量は 0.31 kg-CO₂e/kg と微量であり、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か否かの違いによる GHG 排出量に与える影響は小さいことがわかった。
- (6) ブタジエン製造工程において、新たに開発した再生化フリー触媒に変更することにより、GHG 排出量をブタジエン製造工程において 75%、全工程においても 26% 削減できることが確認できた。
- (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、本事業で開発したバイオ由来ブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ、エネルギー起源 CO₂ 排出量を 2.94 kg から 1.29 kg に約 6 割削減できることがわかった。

5.5 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ブタジエンは、従来の石化由来ブタジエンと比較し、エネルギー起源 CO₂ 排出量を大幅に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) エリスリトールからブタジエンを製造する工程における効率化（触媒使用量低減、製造エネルギー削減等）
- (2) 精製グリセロール、エリスリトール製造工程における効率化による使用電力量の削減

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)

第6章 社会実装に向けたブタジエンモノマーとブタジエンゴムに関する市場調査

6.1 概要

我々が社会生活を営む中で、プラスチックは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次々と開発され、工業材料としての適用範囲は日々拡大している。一方で、マイクロプラスチックをはじめとするプラスチック系廃棄物・散乱ごみ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、さらには化石資源の枯渇の心配など、プラスチック使用上の課題が顕著になっており、今後のプラスチック素材には、その有用性に加えて環境配慮や持続的な供給体制などを基礎に置いた素材であることが求められる。そういう観点で、バイオマスプラスチックは今後の新しいプラスチック素材として注目を集めており、各種プラスチック素材を化石資源からバイオマス原料に置き換えるための研究開発が、産官学を問わず盛んに行われている。

国としても、令和元年に「プラスチック資源循環戦略」^[6.1]を発表し、プラスチックに関する基本戦略を明らかにしている。同戦略では、循環型社会形成推進基本法に規定する基本原則を踏まえ、①ワンウェイの容器包装・製品をはじめ、回避可能なプラスチックの使用を合理化し、無駄に使われる資源を徹底的に減らすとともに、②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、③できる限り長期間、プラスチック製品を使用しつつ、④使用後は、効果的・効率的なリサイクルシステムを通じて、持続可能な形で、徹底的に分別回収し、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）を図る、と謳われている。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、確実に熱回収するとしている。

我々が本事業で実証しようとするバイオマス由来ブタジエン（以下、バイオブタジエンと称す）は、主にはプラスチック素材における原料モノマーの位置づけであり、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）などのブタジエン系ゴムの原料となる。これらは日本における主要なゴム材料であり、自動車用タイヤなどにおいて重要な役割を担っている。自動車用タイヤにおいても環境配慮型製品の導入が望まれており、バイオブタジエンの開発が盛んになりつつある。

本項では、ブタジエンモノマーと代表的なブタジエン系ゴムの市場動向に関する調査結果を報告する。

6.2 ブタジエンモノマーの動向

6.2.1 ブタジエンモノマーの市場動向

ブタジエンは合成ゴムの主要な原料である。現在、ブタジエンは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 留分は副産物として製造されている。近年、この主製品であるエチレンの製造をナフサクラッカーからエタンクラッカーに移行する動きがある。その原因は、原油価格の高騰と、シェールガス革命等による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拡大である。

経済産業省の生産動態統計から、ブタジエンの国内製造量を図 6.1 にまとめた。2023 年については、本報告書作成時点では 12 月分の数値が公開されていないため、仮に 11 月と同等の数値として計算している。20 年前の約 100 万トンから 2023 年の約 70 万トンまで漸減傾向にあることが分かる。今後もナフサクラッカーからエタンクラッカーへの移行が進むと予想され、その結果、エタンクラッカーからは副生しないブタジエンの製造量は減少して、2030 年には約 24 万トンしか生産できなくなるとの予測も出ている^[6.6]。

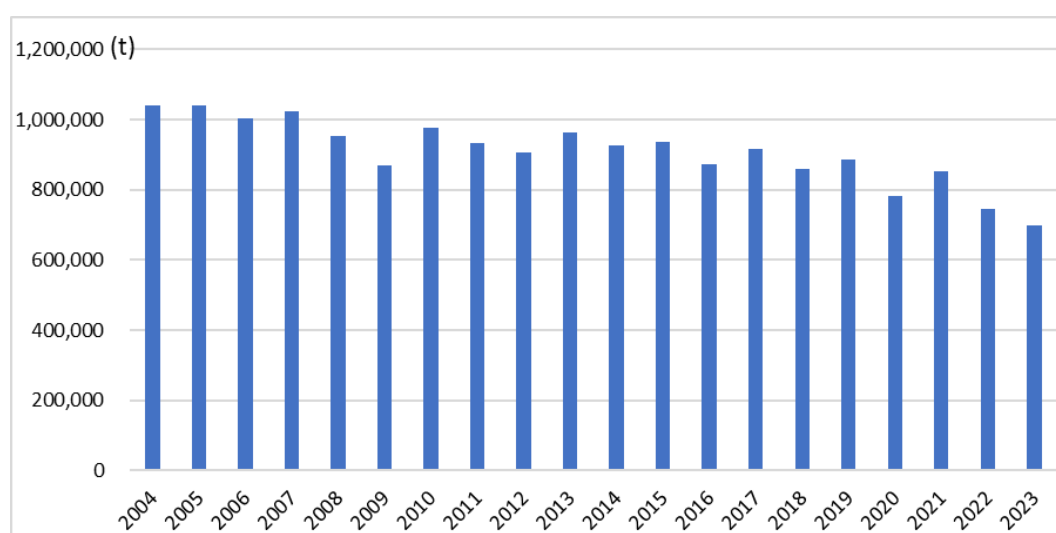


図 6.1 ブタジエンの国内製造推移

(経済産業省「生産動態統計」^{[6.2][6.3][6.4][6.5]}を基に作成)

(報告書作成時点で 2023 年 12 月分は未公開のため、仮に 11 月同等とした)

一方、世界的に見ればブタジエンの市場規模は 2021 年の 1240 万トンから 2028 年にかけて CAGR 3%で堅調に増加するとの予測があり^[6.7]、今後も市場は拡大する見込みである。環境対応の観点からも代替原料、特にバイオマスからのブタジエン製造法を確立する動きが活発になっている。図 6.2 にバイオブタジエンの市場予測を示す^[6.8]。現時点ではまだ開発段階であり、パイロットスケールの試製造が各メーカーで進められている状況である。今後、製造技術が確立されることで 2024~2025 年頃からバイオブタジエンの製造量は飛躍的に増大し、2029 年には世界市場で約 28,000 トンと見

込まれているが、ブタジエン市場全体から見るとわずかである。

ブタジエンの価格はナフサ価格の影響を大きく受ける。ナフサ価格は世界情勢の影響で乱高下しており、ブタジエンの価格もそれに伴って変動していると思われるが、価格動向について信頼できる資料を現時点で入手できていない。参考文献[6.9]には2022年4～6月期のナフサ由来ブタジエンの価格として180～200円/kgの数字が提示されている。また、同資料には、バイオブタジエンの価格として300～400円/kgの数字が提示されており、ナフサ由来の2倍程度の価格となっている。一方、参考文献[6.8]によれば、バイオブタジエンの価格は2022年に2,067USD/tonで、量産化が進むと価格は徐々に低下し、2029年で1,740USD/tonの予想がなされている（図6.2）。

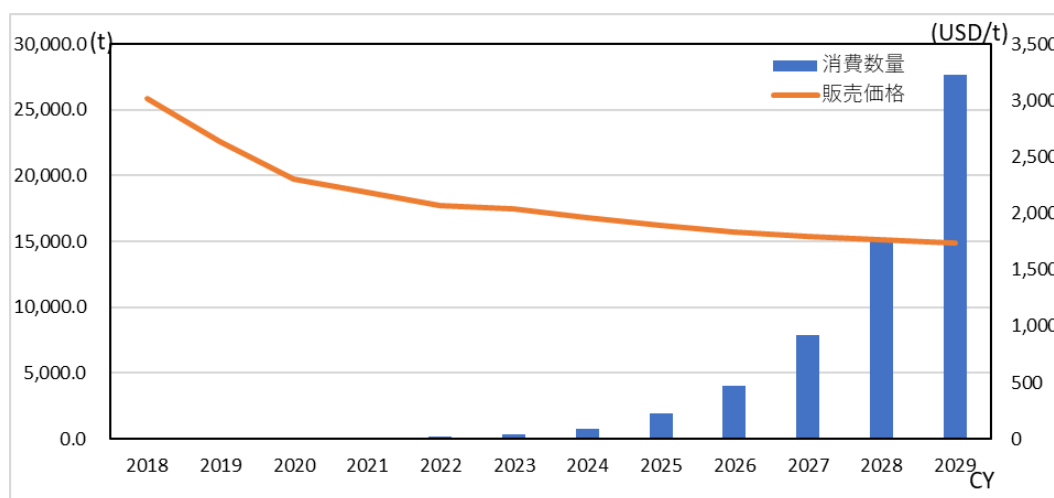


図 6.2 バイオブタジエンの世界市場予測
(参考文献[6.8]を基に作成)

6.2.2 バイオブタジエンの技術動向

バイオブタジエンの代表的な合成ルートは、糖からバイオエタノールを経由してブタジエン化するルートである。ほかに、糖から直接ブタジエンをバイオ合成するルートや、バイオマスナフサからマスバランス方式でブタジエンに割り当てる手法も見られるようになっている。以下、参考文献[6.8]の他、関係各社のプレスリリースなどから抽出した市場参入動向を整理する。

6.2.2.1 Braskem

ブラジルの大手石油化学メーカーである Braskem は 2015 年に、Genomatica（米）と共同で、糖からの直接連続発酵プロセスによりブタジエンをラボスケール合成することに成功したことを発表した^[6.10]。一方、Braskem はサトウキビ由来エタノールを原料とする I'm Green™ ポートフォリオを拡大しており^[6.11]、現在、バイオブタジエンをどのルートで製造しているかは確認できていないが、参考文献[6.8]にはバイオブタジエンの販売実績予想が提示されている。

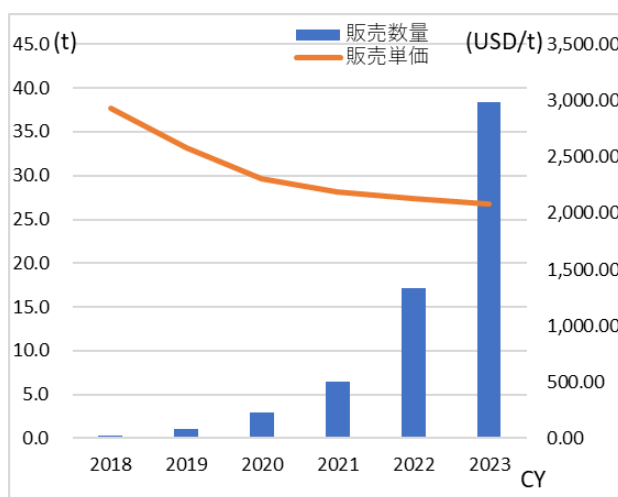


図 6.3 Braskem のバイオブタジエン
販売実績予想
(参考文献[6.8]を基に作成)

6.2.2.2 Versalis / Genomatica

イタリアの石油化学大手 Eni の子会社である Versalis は 2016 年に、Genomatica（米）と共同で、糖から発酵プロセスで 1,3-ブタンジオールを合成し、触媒プロセスでバイオブタジエン化するのが最適であると判断し、ラボスケール（キログラムスケール）で得られたバイオブタジエンからバイオブタジエンゴムを得ることに成功したと発表した^[6.12]が、その後の動向は把握できていない。一方で、Versalis はバイオナフサ/廃プラスチック分解油由来のブタジエンモノマー他の ISCC PLUS 認証を取得したことを発表している^[6.13]。参考文献[6.8]にはバイオブタジエンの販売実績予想が提示されている。

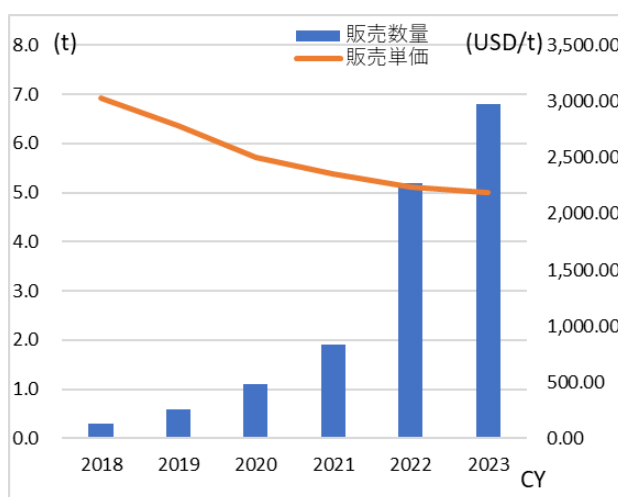


図 6.4 Versalis のバイオブタジエン
販売実績予想
(参考文献[6.8]を基に作成)

6.2.2.3 Biokemik (Biosyncaucho)

スペインのバイオ由来化学品メーカーである Biokemik は website で製品としてバイオブタジエンをラインアップしている^[6.14]。独自の発酵技術で非可食バイオマスから 2,3-ブタンジオールを合成し、化学反応でブタジエンに変換する。Website では現在開発の最終段階にあることが記載されているが、参考文献[6.8]にはバイオブタジエンの販売実績予想が提示されており、既に、パイロットスケールでの製造と有償でのサンプル提供が進められているものと予想される。

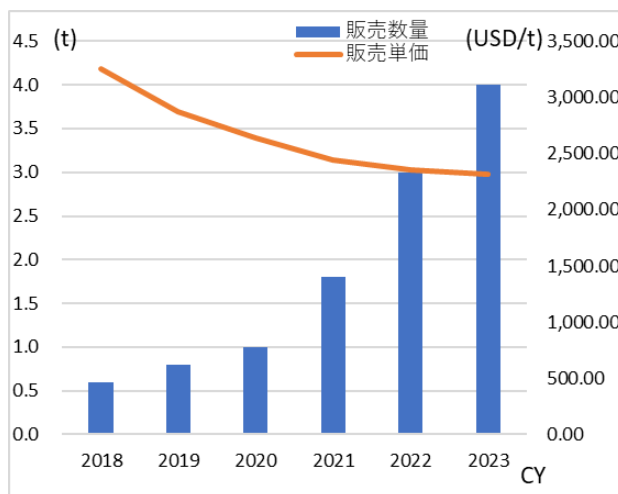


図 6.5 Biokemik のバイオブタジエン
販売実績予想
(参考文献[6.8]を基に作成)

6.2.2.4 LanzaTech / Invista

アメリカの化学メーカー LanzaTech は 2015 年に、アメリカの繊維メーカー Invista と共同で、排ガス（一酸化炭素）を原料にガス発酵技術で 2,3-ブタンジオールを経由または直接ブタジエンを合成する技術でブレークスルーしたと発表した^[6.15]。まずは、2,3-ブタンジオールを経由する 2 段階プロセスでの製造を目指すとしている。その後の動向は把握できていないが、参考文献[6.8]にはバイオブタジエンの販売実績予想が提示されており、まだまだパイロットスケールレベルでの検討が続いているものと思われる。

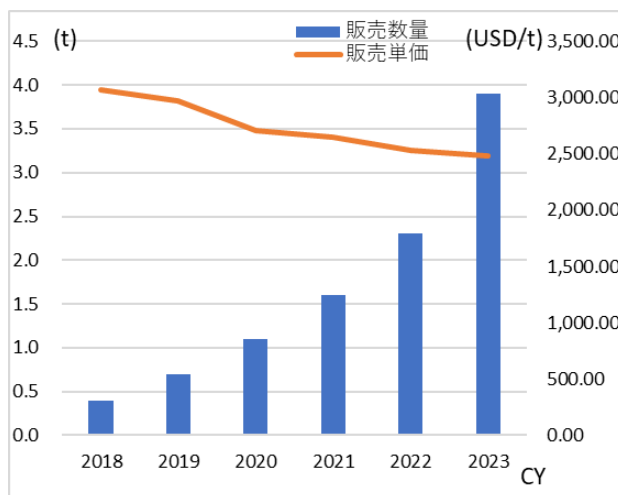


図 6.6 LanzaTech のバイオブタジエン
販売実績予想
(参考文献[6.8]を基に作成)

6.2.2.5 Synthos

ポーランドの大手化学メーカーである Synthos は、フランスの農産物から生物学的に軽質炭化水素を製造するメーカーである Global Bioenergies に資金提供して、グルコースを発酵してブタジエンを直接合成する生物学的経路の発見 (2012) ^[6.16]、この経路によるブタジエン生産株の作成 (2014) ^[6.17]に関与してきた。その後の動向は不明であったが、2022 年になって 4 万トン/年規模のバイオブタジエン製造工場建設を発表した。ただし、この工場が Global Bioenergies の技術を使用したものであるかは不明である。参考文献 [6.8]にはバイオブタジエンの販売実績予想が提示されている。今回、数字を入手できた企業の中で、Synthos が最も大きい数字になっている。

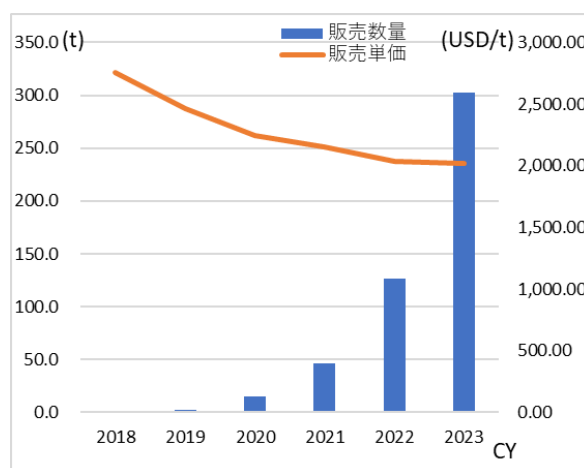


図 6.7 Synthos のバイオブタジエン
販売実績予想
(参考文献[6.8]を基に作成)

6.2.2.6 Michelin / IFP Energies Nouvelles / Axens

これらフランスの 3 社は、2012 年後半にバイオエタノールからブタジエンを生産することを目的とした BioButterfly プロジェクトを立ち上げた。2019 年、これら 3 社連合は 20~30 トン/年規模のパイロット設備を建設することを発表した^[6.18]。これは、Axens が 10 万トン/年規模の製造販売を行うための最終的な技術的・経済的検証を目的としている。その後の動向は不明であったが、2024 年 1 月、産業規模の実証プラントの稼働を開始したことを発表した^[6.19]。

6.2.2.7 横浜ゴム / 日本ゼオン / 理化学研究所

これら 3 社は 2021 年に、グルコースからブタジエンを直接発酵合成することに成功したと発表した。まだ研究段階であり、今後の社会実装に向けた計画等は不明である^[6.20]。

6.2.2.8 Trinseo

アメリカの樹脂メーカーである Trinseo は 2021 年に、ロシアの ETB Catalytic Technologies とバイオブタジエンで協業すると発表した^[6.22]。ETB は多機能触媒技術でバイオエタノールからブタジエンを 1 段階合成する独自技術を有している^[6.20]。Trinseo は ETB の技術支援でパイロットプラント建設のための実現可能性検討を行うとしている。その後の動向は不明であるが、ロシアによるウクライナ侵攻を受けて、この協業がどうなるかは流動的であると思われる。

6.2.2.9 横浜ゴム / NEDO / AIST / ADMAT

バイオエタノールからブタジエンを大量合成（約 20 kg）し、これを原料にしたブタジエンゴムから従来と同等性能の自動車用タイヤを試作することに成功したと発表した^[6.23]。さらなる生産性向上を目指した研究開発を継続するとしている。

6.2.2.10 Toyo Tire / 富山大学

二酸化炭素からエタノールを合成し、これをブタジエンに変換したうえで、ブタジエンゴムを合成することに成功したと発表した。安価な触媒を用いながら高い収率を実現したとしている^[6.24]。

6.2.2.11 バイオマスナフサ又は廃プラスチック分解油を原料とするブタジエン

Versalis の項でも一部触れたが、バイオマスナフサ又は廃プラスチック分解油をナフサクラッカーにフィードして、マスバランス方式によりバイオブタジエンを製造する動きが活発になっている。

現時点で、20 社程度が ISCC PLUS 認証を取得していることが確認できる^[6.25]が、マスバランス方式によりどの程度がブタジエンに割り当てられるのか、具体的な生産計画や販売価格は不明である。

一方、ユーザー側にもこの ISCC PLUS 認証バイオブタジエンを採用することを発表するところが出てきている。旭化成は Shell Eastern Petroleum のバイオブタジエンを購入して、シンガポールの合成ゴム工場で S-SBR 製造に使用することを発表した^[6.26]。また、日本ゼオンも同様に、シンガポールの S-SBR 製造販売子会社である Zeon Chemicals Singapore が Shell Eastern Petroleum からバイオブタジエンを調達することを発表した^[6.27]。また、アメリカの Kraton は SABIC の ISCC PLUS 認証ブタジエンを用いてスチレンブロックコポリマーを製造することを発表している^[6.28]。

最近の動向として、廃タイヤをリサイクルする動きも活発になってきている。従来から、廃タイヤは粉碎して燃料とするほか、ゴムシート等、タイヤ以外の用途にマテリアルリサイクルされているが、近年、廃タイヤを熱分解油にしてブタジエン合成につなげる取り組みが見られるようになってきている。例えば、ブリジストンは ENEOS と共同で新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「グリーンイノベーション基金事業／CO₂ 等を用いたプラスチック原料製造技術開発」のテーマとして、廃タイヤを精密熱分解（油化）し、これを原料にブタジエンを合成して、タイヤ用のブタジエンゴムに使用する検討を進めている^[6.29]。

6.2.3 ブタジエンモノマーの動向まとめ

以上見てきたように、国内のブタジエン生産は漸減しているものの、世界的にはブタジエンの需要は堅調であり、ナフサクラッカーからエタンクラッカーへの移行によるブタジエン供給の不安定化と、環境配慮の観点からの脱化石資源の要求から、バイオマスを原料とするバイオブタジエンの技術開発・社会実装の流れは今後も続くと思

われる。バイオタジェンの動向は、本実証事業の具体化に向けて必要な情報であることから、今後も引き続きその動向を調査する予定である。

6.3 ブタジエン系ゴムの動向

6.3.1 ブタジエンゴム（BR）の市場動向

ブタジエンゴム（ポリブタジエン）は 1,3-ブタジエンの重合により作られる汎用合成ゴムの一種で、天然ゴム、SBR に次いで需要が多い。

弾性、耐摩耗性、低温特性に優れ、自動車用タイヤやゴムホース、ベルト、ゴルフボールなどに用いられる。他種のゴムと混合されることも多く、タイヤに用いる場合には天然ゴムや SBR と混合する。耐油性がよくないので、シール・パッキン材としては使用されない。

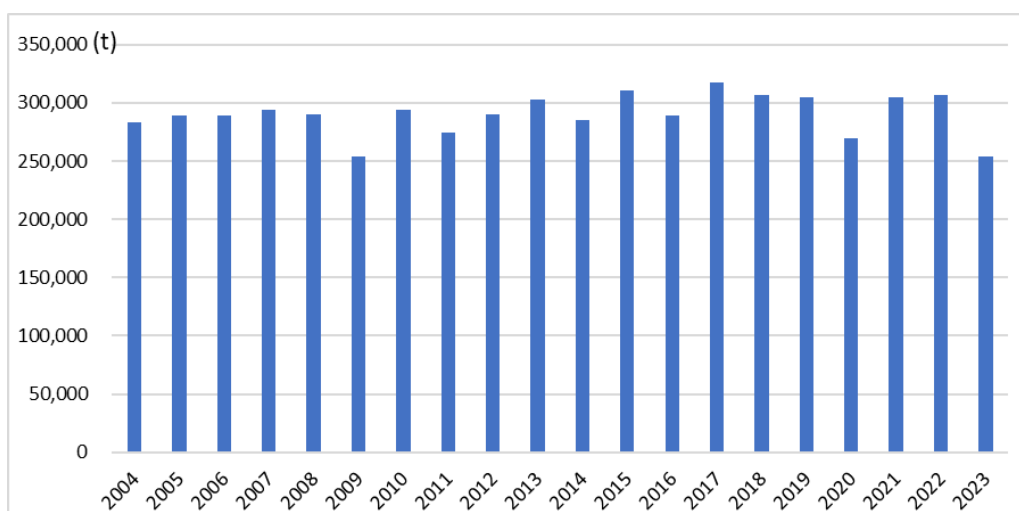
経済産業省の生産動態統計にはポリブタジエンの項目があり、生産数量、販売数量、販売金額、販売単価について、直近 20 年の推移を図 6.8 にまとめた。なお、販売単価は生産動態統計にないが、販売金額を販売数量で除することで求めた。

国内ポリブタジエンの生産数量は直近 20 年においては 25～30 万トン程度で安定している（図 6.8(a)）。販売数量、金額についてもリーマンショックやコロナ禍などによる一時的な落ち込みはあるものの、比較的安定して推移していることが分かる（図 6.8(b)）。

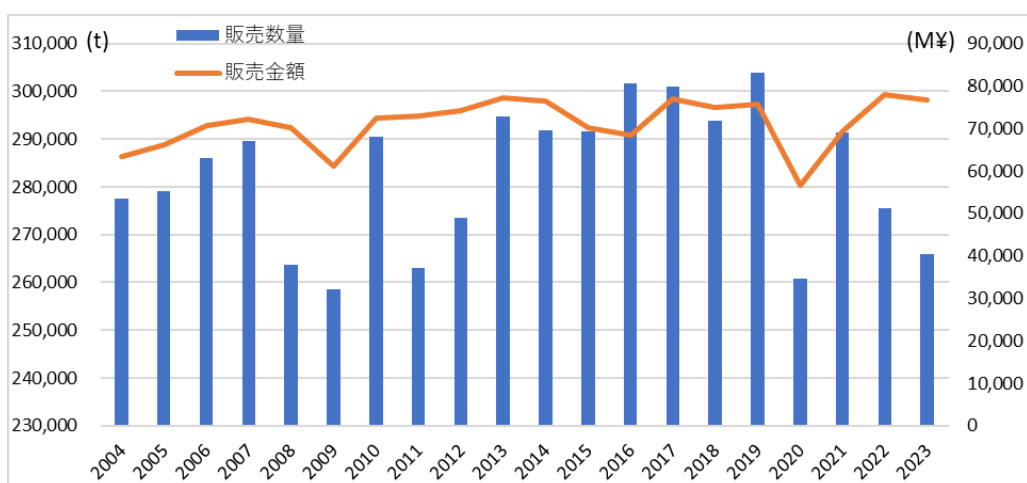
このように、国内のポリブタジエンに対する需要は安定していることから、原料となるブタジエンに対する需要も堅調に推移すると考えられ、今後、脱炭素・バイオマス化に対する期待が高まっていくことが予想される。

なお、販売単価は 250 円/kg 前後で安定している（図 6.8(c)）が、ここ数年は値上がり傾向となっており、今後も動向を注視したい。

(a)



(b)



(c)

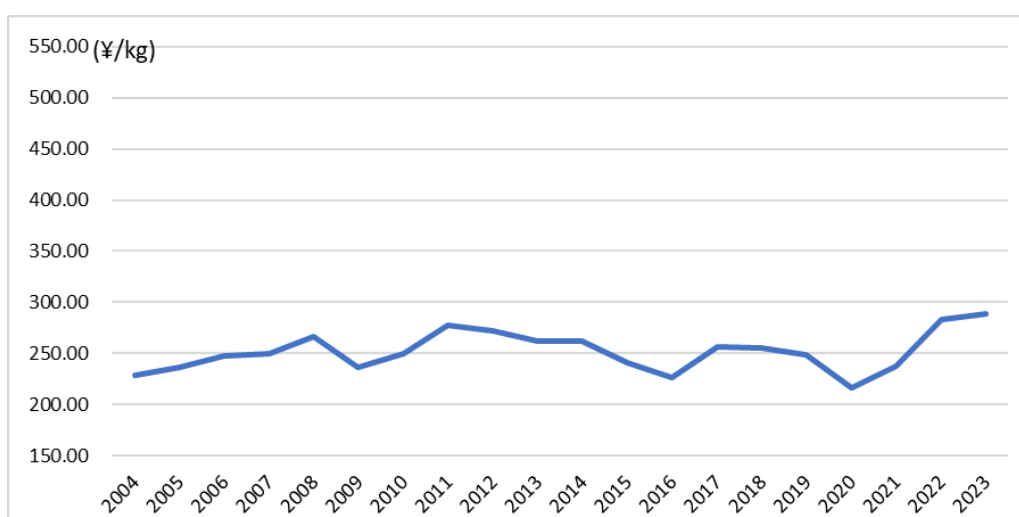


図 6.8 ポリブタジエンの国内製造販売推移

(経済産業省「生産動態統計」^{[6.2][6.3][6.4][6.5]}を基に作成)

(a) 生産数量, (b) 販売数量・金額, (c) 販売単価 (販売金額÷販売数量)
(報告書作成時点で 2023 年 12 月分は未公開のため、仮に 11 月同等とした)

6.3.2 スチレンブタジエンゴム（SBR）の市場動向

スチレンブタジエンゴムは代表的な合成ゴムであり、スチレンとブタジエンとの共重合体である。耐熱性、耐摩耗性、機械強度等に優れており、自動車用タイヤ材として最もよく使用される。最も多量に生産されている合成ゴムでもある。

共重合形式は、乳化ラジカル重合と、溶液アニオン重合とに大別される。乳化重合から得られた SBR を E-SBR、溶液重合から得られた SBR を S-SBR と称する。S-SBR は、E-SBR と比べポリマー設計の自由度が高いことから、近年開発が進められている。

SBR は工業用品全般、特に自動車用タイヤ、ホース、靴底、防振ゴムなどに使用される。自動車用タイヤについてブタジエンゴムなど他のゴムと混合して使用することがほとんどである。

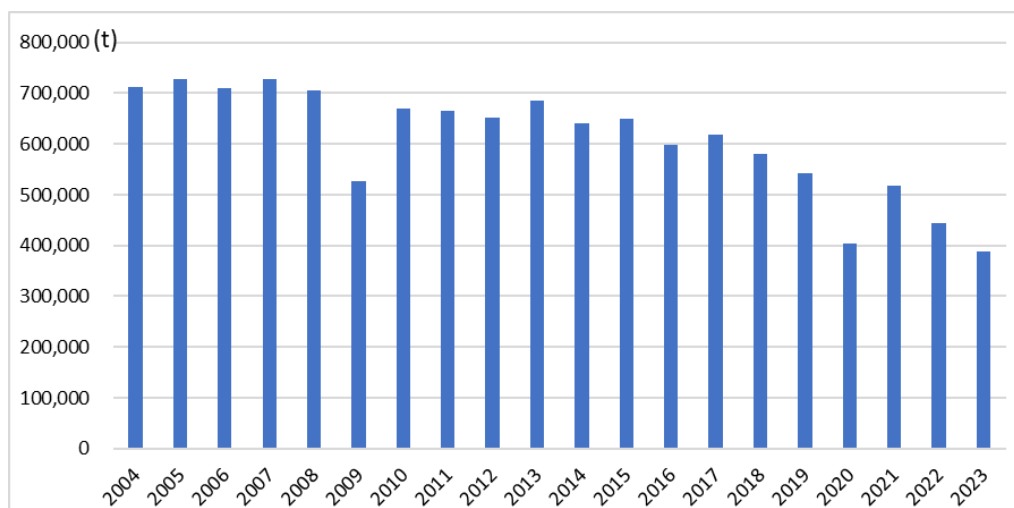
経済産業省の生産動態統計にはスチレンブタジエンラバーの項目があり、クラム（油入りを除く）、クラム（油入り）、ラテックスの 3 種に分けてデータが示されている。生産数量、販売数量、販売金額、販売単価について、これら 3 種を年毎に合算して直近 20 年の推移をまとめた結果を図 6.9 に示す。なお、販売単価は生産動態統計にないが、販売金額を販売数量で除することで求めた。

国内 SBR の生産数量は、リーマンショックやコロナ禍などによる一時的な落ち込みを除けば、20 年前の 70 万トン前後から現在の 50 万トン前後まで漸減している。(図 6.9(a))。販売数量、金額についても同様の傾向を示していることが分かる(図 6.9(b))。韓国や中国といった海外メーカーとの競争が激化していることから、国内では事業統合や事業売却など業界再編が本格化しつつあり、その影響が出ている可能性がある。

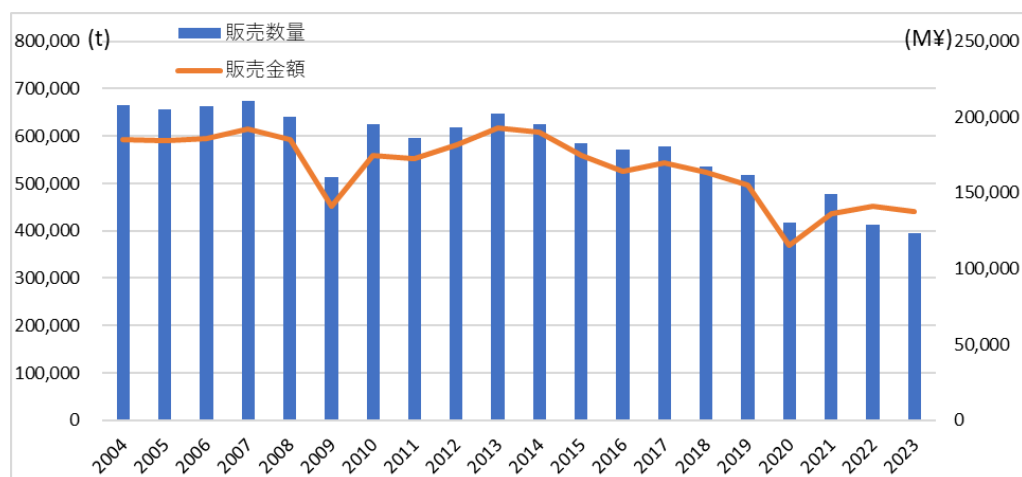
一方で自動車用タイヤに対しても脱炭素化が求められるようになっており、バイオマスや廃プラスチックを原料とするなど環境配慮型製品のニーズが高まっており、合成ゴムメーカー、タイヤメーカーから環境配慮型製品への取り組みがプレスリリースされることも多くなっている。

なお、販売単価は 300 円/kg 弱で安定していた(図 6.9(c)) が、ここ数年は急激な値上がり傾向となっており、今後の動向が注目される。

(a)



(b)



(c)

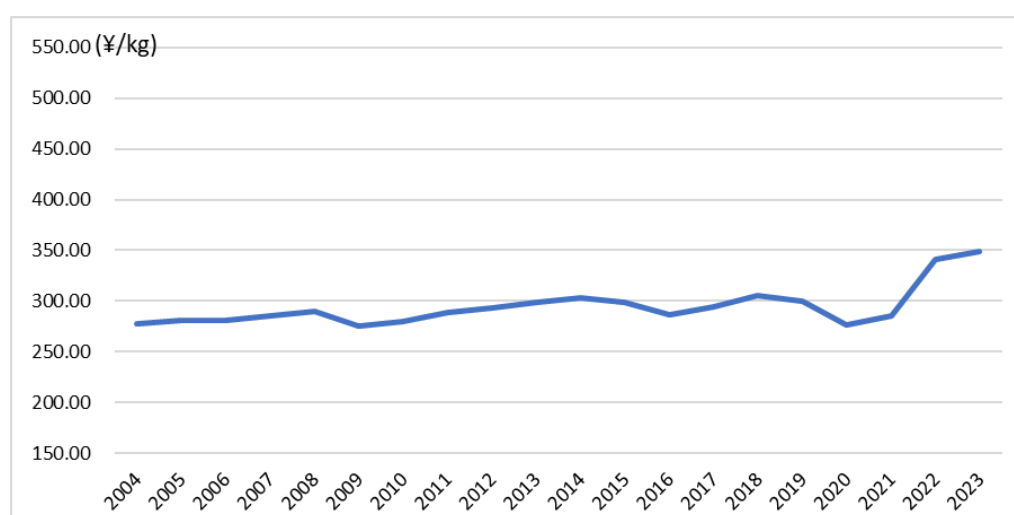


図 6.9 スチレンブタジエンラバーの国内製造販売推移

(経済産業省「生産動態統計」^{[6.2][6.3][6.4][6.5]}を基に作成)

(a) 生産数量, (b) 販売数量・金額, (c) 販売単価 (販売金額÷販売数量)
(報告書作成時点で 2023 年 12 月分は未公開のため、仮に 11 月同等とした)

6.3.3 アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）の市場動向

アクリロニトリルブタジエンゴムは、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体である。ニトリルゴムとも呼ばれる。

耐油性、耐摩耗性、引き裂き強度に比較的優れる、Oリングやガスケット等のシーリング材、使い捨て手袋によく用いられる。

アクリロニトリルの含有量により特性が変化し、低ニトリル（25wt%未満）、中ニトリル（25～35wt%）、高ニトリル（35wt%超）の3種に大別される。

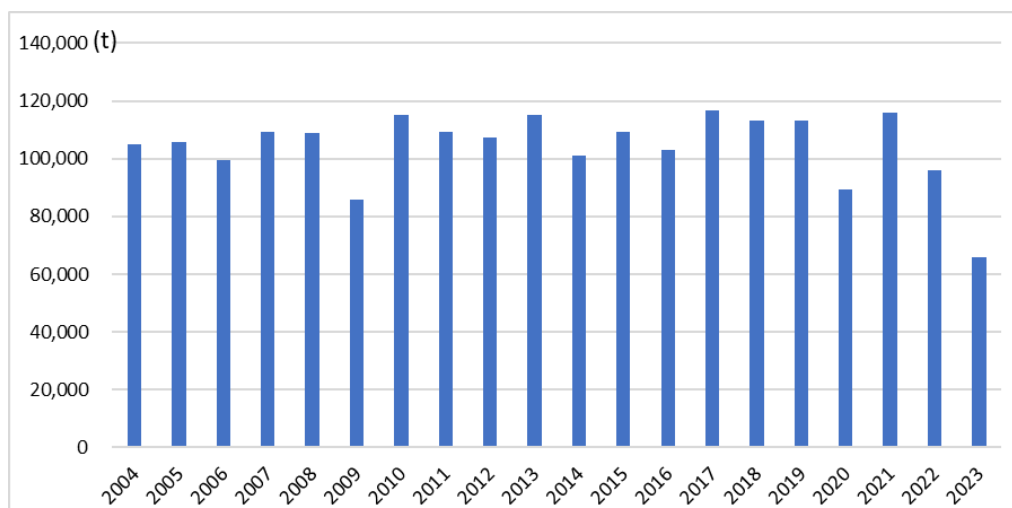
経済産業省の生産動態統計にはアクリロニトリルブタジエンラバーの項目があり、生産数量、販売数量、販売金額、販売単価について、直近20年の推移を図6.10にまとめた。なお、販売単価は生産動態統計にないが、販売金額を販売数量で除すること求めた。

国内アクリロニトリルブタジエンラバーの生産数量は直近20年においては10万トン前後で安定している（図6.10(a)）。販売数量、金額についてはリーマンショックやコロナ禍などによる若干の落ち込みはあるものの、自動車用タイヤではない特殊用途中心であるため、その落ち込みは少なく、比較的安定して推移している（図6.10(b)）。2022年以降に落ち込んでいる傾向が見えるが、報告書作成時点で2023年12月分が公開されておらず、仮に11月の数値を使っているため、ここでは落ち込んでいると断言はしないこととする。

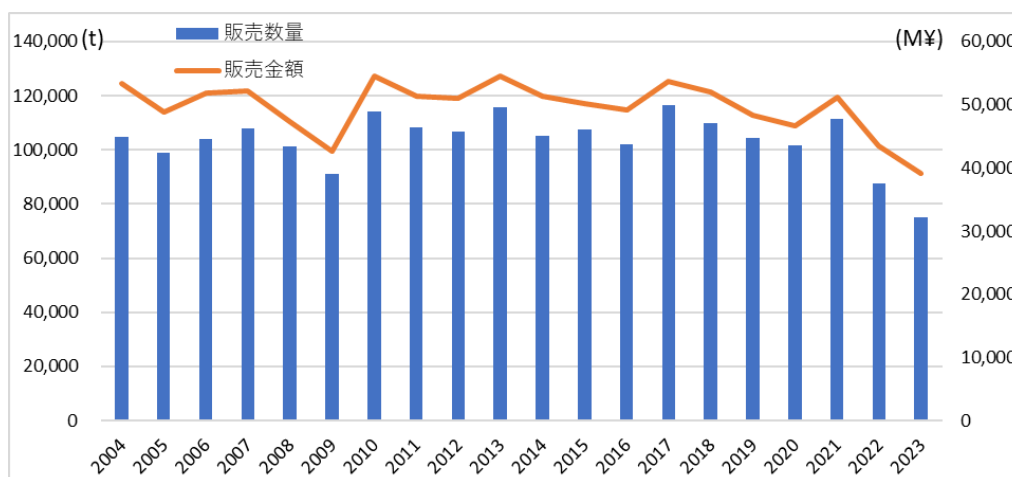
このように、2022年度あたりから落ち込んでいるように見えるものの、国内のアクリロニトリルブタジエンラバーに対する需要は比較的安定していることから、原料となるブタジエンに対する需要も堅調に推移すると考えられ、今後、脱炭素・バイオマス化に対する期待が高まっていくことが予想される。

なお、販売単価は450～500円/kg前後で安定している（図6.10(c)）が、2022年は500円に跳ね上がっており、今後この傾向が続くのか動向を注視したい。

(a)



(b)



(c)

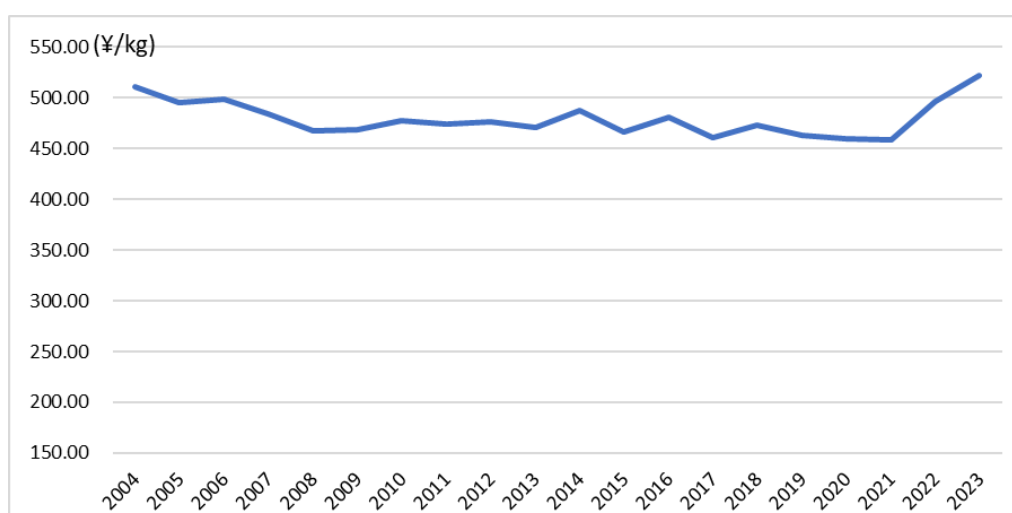


図 6.10 アクリロニトリルブタジエンラバーの国内製造販売推移
(経済産業省「生産動態統計」^{[6.2][6.3][6.4][6.5]}を基に作成)

(a) 生産数量, (b) 販売数量・金額, (c) 販売単価 (販売数量÷販売金額)
(報告書作成時点で 2023 年 12 月分は未公開のため、仮に 11 月同等とした)

6.3.4 廃タイヤのリサイクルについて

前項まででも一部言及したが、自動車用廃タイヤのリサイクルについて検討が進められている。もともと、回収された廃タイヤは、過半数が破碎後に燃料としてサーマルリサイクルされるほか、一部は再生ゴム・ゴム粉としてゴムシート等の原料に利用されている^{[6.30][6.31]}。最近の動きとして、この廃タイヤを単に燃料として燃やすのではなく、廃プラスチックと同様に熱分解（油化）して、これを化学品の原料として使用する研究が進められている。

6.2.2.11 項で述べたブリジストン／ENEOS の取り組みは廃タイヤ由来の熱分解油からブタジエンを合成しタイヤに使用する検討であるが、ブタジエンに限らず、廃タイヤ由来の熱分解油から各種化学品に変換する取り組みが多数行われるようになっていく。ほんのいくつか例を挙げると、ブリジストンのアメリカ子会社である Bridgestone Americas は LanzaTech と独占的パートナーシップを締結し、廃タイヤの革新的なケミカルリサイクル技術を開発するとしている^[6.32]。Mercedes-Benz は Pyrum Innovations、BASF と協力して、回収した廃タイヤから自動車用プラスチック部品を製造して EQE や S-Class のドアハンドルとして採用している^[6.33]。太陽石油は環境エネルギーと共同で、両社が保有する分解油化技術と石油精製技術を融合した廃タイヤのケミカルリサイクルを検討するとしている^[6.34]。

6.3.5 ブタジエン系ゴムの動向まとめ

以上、BR、SBR、NBR について国内生産、販売、価格動向について調査した。いずれも社会情勢に応じた変動はあるものの、大きな変動は見られない。今後も大きな変動はなく一定の製造販売が継続されることが見込まれるため、原料となるブタジエンも安定して必要になると予想される。

使用済みゴムのリサイクルについては、そのボリュームの大半を占める廃タイヤにおいて、熱分解によるケミカルリサイクルの検討が進められており、一部実用化もされている。

バイオブタジエンの出口用途となるブタジエン系ゴムの市場動向は、本実証事業の具体化に向けて必要な情報であることから、今後も引き続きその動向を調査する予定である。

参考文献

- [6.1] 「プラスチック資源循環戦略」, 環境省ほか, 2019.05.31
- [6.2] 「経済産業省生産動態統計_時系列表」, 経済産業省, 2024.01.19 更新版
- [6.3] 「経済産業省生産動態統計_化学工業統計編」, 経済産業省, 2017 冊子版
- [6.4] 「化学工業統計年表」, 経済産業省, 2012 冊子版
- [6.5] 「化学工業統計年表」, 経済産業省, 2007 冊子版
- [6.6] 「触媒懇談会ニュース No.90」, 触媒学会シニア懇談会, 2016
- [6.7] 「Butadiene Market - Growth, Trends, Covid-19 Impact, and Forecasts (2023 - 2028)」, Mordor Intelligence, 2023.01.18
- [6.8] 「Global Bio-Butadiene Sales Market Report 2023」, QYResearch, 2022.01.26
- [6.9] 「2022 年 バイオケミカル・脱石油化学市場の現状と将来展望」, 富士キメラ総研, 2022.07.27
- [6.10] 「Genomatica and Braskem Confirm Direct, Single-Step Biological Production of Butadiene」, Braskem S.A. Press Release, 2015.12.02
- [6.11] 「I'M GREEN™ BIO-BASED」, Braskem S.A. website
- [6.12] 「Versalis and Genomatica produce bio-rubber with bio-butadiene from sugars」, Versalis Press Release, 2016.02.16
- [6.13] 「Versalis: new certified product range for sustainability」, Versalis Press Release, 2021.02.26
- [6.14] 「Bio-Butadiene」, Biokemik website
- [6.15] 「INVISTA and LanzaTech Make Breakthrough for Bio-Derived Butadiene Production」, LanzaTech Press Release, 2015.12.01
- [6.16] 「GLOBAL BIOENERGIES hits milestone in SYNTHOS partnership by opening the way to bio-sourced butadiene」, Global Bioenergies Press Release, 2012.12.06
- [6.17] 「Global Bioenergies announces break-through in direct biological production of butadiene」, Global Bioenergies Press Release, 2014.11.26
- [6.18] 「Michelin, IFP Energies nouvelles, and Axens give a new dimension to the BioButterfly project」, Axens News Release, 2019.09.26
- [6.19] 「Michelin, IFPEN and Axens inaugurate the first industrial-scale demonstrator of a plant producing butadiene from bioethanol in France」, Axens News Release, 2024.01.19
- [6.20] 「横浜ゴム、バイオマスからブタジエンを生成する世界初の新技術を開発」, 横浜ゴム株式会社ニュースリリース, 2021.04.13
「バイオマスからブタジエンを生成する新技術を理研、横浜ゴムと共同開発」, 日本ゼオン株式会社プレスリリース, 2021.04.13
「ブタジエンのバイオ生産に初成功」, 理研プレスリリース, 2021.04.13
- [6.21] 「TRINSEO AND ETB TO COLLABORATE ON DEVELOPMENT OF BIO-BASED 1,3 BUTADIENE」, Trinseo Press Release, 2021.04.29

- [6.22] 「BIO-BUTADIENE」, ETB Catalytic Technologies website
- [6.23] 「バイオマス由来のブタジエンゴムでタイヤを試作」, NEDO ニュースリリース, 2021.08.10
- [6.24] 「二酸化炭素を原料としたブタジエンゴムの合成に成功」, TOYO TIRE 株式会社プレスリリース, 2023.05.09
- [6.25] 「ISCC PLUS Certificate Database」, ISCC website
- [6.26] 「旭化成、廃プラ由来ブタジエンによる S-SBR を生産へ」, 旭化成株式会社プレスリリース, 2021.11.24
- [6.27] 「ZCS 社、Shell 社との「S-SBR 生産向けサステナブルブタジエン」調達に関する Memorandum Of Understanding (MOU) 締結」, 日本ゼオン株式会社プレスリリース, 2022.10.25
- [6.28] 「KRATON COLLABORATES WITH SABIC TO DELIVER CERTIFIED RENEWABLE STYRENIC BLOCK COPOLYMERS IN EUROPE」, Kraton Corporation Press Release, 2022.03.14
- [6.29] 「使用済タイヤのリサイクル熱分解試験を開始」, 株式会社ブリジストンニュースリリース, 2023.06.08
- [6.30] 「リサイクル関連情報」, 協同組合日本タイヤリサイクル協会 website
- [6.31] 「廃タイヤのリサイクル」, 一般社団法人日本自動車タイヤ協会 website
- [6.32] 「ブリジストンと LanzaTech 使用済タイヤのリサイクル技術開発へ向けたパートナーシップを締結」, 株式会社ブリジストンニュースリリース, 2022.04.14
- [6.33] 「From scrap tyres to door handles」, Mercedes-Benz AG website
- [6.34] 「廃タイヤ分解油化によるケミカルリサイクル事業の共同検討を開始」, 太陽石油株式会社ニュースリリース, 2022.10.03

第7章 本事業のまとめ

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 バイオマスからのブタジエン等製造に関する 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 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒 (M: Pd, Ag) について、安定性の向上と再生処理の易化を検討した。担体への Sm 添加、および Re 担持量の低減に安定性向上効果があり、特に Re 担持量の低減は Re あたりの活性向上、再生処理の易化の両方にも効果があり有効であった。担持量を低減した $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ および $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ は標準反応温度である 413 K の空気処理により焼成処理と同様の再生が可能であることがわかり、それぞれ 2 種類の基質での反応で触媒再生を確認した。これにより、流通式反応器中で、温度を変えずに流通液・ガスを切り替えることで触媒再生を行うプロセスが可能であることがわかった。また、Re 系より安価な $\text{MoO}_x\text{-M/TiO}_2$ 触媒について、昨年度発見された有力候補 M = Cu の場合で問題になっていた高転化率領域での選択性低下について、酸点の中和を目的とした Na の適切な量の導入により抑制できることがわかった。 $\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒は焼成により再生が可能であり、反応を高温で行えば、 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒と同様に、流通式反応器中で、温度を変えずに流通液・ガスを切り替えることで触媒再生を行うプロセスの実現の可能性がある。

$\text{MoO}_x\text{-Cu-Na/TiO}_2$ 触媒は $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ 触媒で変換できないエステル構造を含む基質に適した触媒であることがわかった。

2) スケールアップ実験装置はキャタリストリサーチ株式会社(ダイセルからの役務提供先)所有の高圧トリクルベッド反応装置及び株式会社ダイセルが整備を行い稼働させた連続トリクルベッド反応装置を用いて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た。2つのトリクルベッド反応装置特性の違いから反応装置内の触媒充填量、圧力、温度、エリスリトール供給量の違いとブタジエン生成量に関するデータ解析を行った。

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) エリスリトール由来ブタジエンガスの生成で生じる水分存在下においても重合可能で、目的のポリマーを合成可能な技術について検討した。この結果、硫酸ナトリウム共存下にてネオジム錯体触媒系を用いることで高分子量かつ高い 1,4-cis-含有率のポリブタジエンが合成できることを確認した。

2) 化石由来ブタジエンモノマーならびに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 (コールドラバー) の合成に関する検討を行った。この結果、乳化剤の量を 0.8 g、またスチレンとブタジエンの重量比はスチレン：ブタジエン = 1 : 2.2 または乳化剤の量 0.6 g、スチレン：ブタジエン = 1 : 1.9 の条件で比較的良好なサンプルが合成できることをポリマーの収量、転化率、ポリマーの平均分子量、分子量分布、ミクロ構造 (それぞれのポリマー中に含まれるスチレン、ブタジエンの組

成)、熱物性の観点から確認し、同等であることが明らかとなった。以上の結果は、エリスリトールの水素化脱水反応で副生する 1-ブテン、2-ブテン類が 1wt%程度含有していても、重合に影響せず、目的とする E-SBR（コールドラバー）が合成できることを実証した。本結果は、これまでに得られた E-SBR（ホットラバー）の結果と一致している。

3) 化石由来ブタジエンモノマーならびに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-BR ラテックス（ホットラバー）の合成に関する検討を行った。この結果、良好なラテックスサンプルが合成できることをポリマーの収量、転化率、ポリマーのミクロ構造、熱物性、ラテックスの粒度分布の観点から確認し、同等であることが明らかとなった。以上の結果は、エリスリトールの水素化脱水反応で副生する 1-ブテン、2-ブテン類が 1wt%程度含有していても重合に影響せず、目的とする E-BR ラテックス（ホットラバー）が合成できることを実証した。乳化重合で得られる E-BR ラテックスは主としてアクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（ABS 樹脂）の原料となることが知られている。上述の結論から、エリスリトールから変換して得られるブタジエンは、ABS 樹脂用ポリブタジエンの合成にも使用できることが期待できる。

4) バイオマス組成ブタジエンの重合物に対してサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱（SEC-MALS）測定をおこない、分子量、分子量分布、分岐成分量について市販品とほぼ変わらないことを確認した。また、バイオマス組成ブタジエンを用いて合成したスチレン-ブタジエン共重合体について SEC-MALS および粘弾性、熱測定をおこない、市販品と同等の物性を有することを確認した。

③ C4 化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証

2023 年 10 月 4 日（水）～10 月 6 日（金）に千葉県千葉市美浜区の幕張メッセ会場で行われた新機能材料 Week サステナブルマテリアル展（通称 サスマ展）に本事業を出展し大きな反響を得た。意見交換先には、本事業が目的とするバイオマスブタジエンならびにバイオマスタイヤメーカーも含まれており、展示会後も引き続き意見交換を行っている。いずれのメーカーも本事業への期待が大きく、バイオマスブタジエンが今後必要となってきたことをご説明いただいている。特に大手タイヤメーカーでは 2030 年までにタイヤ材料の 40%をバイオマス材料に置き換え、2050 年までにタイヤ材料の 100%をバイオマス材料に置き換えるという目標を設定しており、弊社への強い引き合いがあった。引き続き本事業の社会実装化に向けて原料情報・顧客情報の入手を進めていく。

④ LCA の検証・評価

ブタジエンについて、従来の石化由来から植物由来に変更した場合の LCA（life cycle assessment）を実施し GHG（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（Bio

Diesel Fuel) 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ブタジエン製造である。

昨年度までは、エネルギー起源 CO2 排出量はエリスリトールからブタジエン製造工程における触媒再生化のための焼成の部分が多いため、石化由来ブタジエンに比べわずかに 15% 程度しか削減できなかった。

そこで、今年度は再生化のための焼成不要の触媒の検討を進め、焼成無しで空気処理のみで再生可能な触媒を開発した。新たに開発した再生化フリー触媒に変更した場合のエネルギー起源 CO2 排出量を算定した結果、石化由来ブタジエンに比べ 55% 程度も削減できることが確認できた。

⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

ブタジエンモノマーと代表的なブタジエン系ゴムについて、直近 20 年の国内市場動向を調査し、製造量・単価の傾向を把握した。また、バイオブタジエンの研究開発に関する世界動向を調査・整理した。

⑥ 「令和 5 年度「脱炭素型循環経済システム構築促進事業」(バイオマスからのブタジエン等製造に関する事業) 委託業務の現地視察会及び検討会下記の通り実施した。

日時 : 2023 年 10 月 20 日

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 小ホール)

視察会メンバー (計 4 名)

環境省環境再生・資源循環局 総務課リサイクル推進室係長 中村 充利様

視察委員 3 名

実証事業メンバー (計 11 名)

(株)ダイセル バイオマスイノベーションセンター主席研究員	新井 隆
(株)ダイセル バイオマスイノベーションセンター主任研究員	吉岡 修二
(株)ダイセル バイオマスイノベーションセンター研究員	岡村 祐樹
(株)ダイセル 事業創出本部事業創出センター主席部員	堤 聖晴
(株)ダイセル 生産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)	センター長 山岸 健
LCA エキスパートセンター	主任研究員 胡 勝治

⑦ 参考（本実証事業における成果発表）

1) 成果論文

1. J. Cao, S. Larasati, M. Yabushita, Y. Nakagawa, J. Wärnå, D. Y. Murzin, D. Asada, A. Nakayama, K. Tomishige, “Kinetic Modeling of Erythritol Deoxydehydration and Consecutive Hydrogenation over the $\text{ReO}_x\text{-Pd/CeO}_2$ Catalyst” *ACS Catal.*, 14 (2024) 1663-1677.
2. 新井隆・堤聖晴（株式会社ダイセル），バイオマスからのブタジエン等製造に関する研究開発，科学と工業 2023 年 8 月号

2) 成果学会発表

1. 2-メチルベンゾイミダゾール配位ニッケルジクロリド錯体によるイソプレンの *cis*-1,4-選択的重合およびイソプレン-スチレン共重合，蓮見正仁・塚原翔・植田泰之・加藤岳仁・戸田智之・太田俊・西井圭（日本化学会 第 104 回春季年会 2024 年 3 月 18 日予定）
2. 単座または二座ベンゾイミダゾール系配位子をもつニッケルジクロリド錯体を用いたイソプレンおよびスチレンの重合，蓮見正仁・谷川青空・塚原翔・植田泰之・戸田智之・太田俊・西井圭（第 72 回高分子討論会 2023 年 9 月 26 日）
3. ネオジム触媒系によるバイオマス組成ブタジエン重合における微量水分の影響，西井圭・早乙女光紀・戸田智之・中川善直・中村洋（第 72 回高分子年次大会 2023 年 5 月 24 日）
4. ビス（ベンゾイミダゾール）配位ニッケルジクロリド錯体を用いた立体特異的スチレン重合，西井圭・塚原翔・宮田翔太・植田泰之・戸田智之・太田俊（第 72 回高分子年次大会 2023 年 5 月 24 日）

3) その他（展示会出展、メディア掲載、受賞等）

1. サステナブルマテリアル展，2023 年 10 月 4 日～6 日 幕張メッセにおけるダイセルブースにて展示
2. マテリアルライフ学会，総説賞 受賞 「解説 バイオマスからの C4 化成品製造」
3. 化学工業日報，2023 年 11 月 30 日付け第 1 面に、当該事業に関わる内容が掲載された（環境省の受託研究の記載あり）

リサイクル適正の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

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

最終頁