

令和2年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業

バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業

報告書

令和3年3月30日

株式会社ダイセル

## 要約

### (1) 実証事業の目的

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

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

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

### (2) 解決すべき課題

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

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

### (3) 実証事業の内容

下記の項目について実施した。

- ① バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する触媒の改良
  - 1) エリスリトールからC4化成品への触媒性能の向上
  - 2) エリスリトールからC4化成品への触媒プロセス設計
- ② バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂の物性確認
  - 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の開催

### (4) 実証事業の成果

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

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

1) ブタジエン製造について、昨年度開発したエリスリトールからブタジエンを得る  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒について最適化と反応条件検討を行った。Ag には適切な担持量があり、Ag/Re モル比 0.3 が最適である。無溶媒条件とエーテル溶媒条件が適切であり、活性ではエーテル溶媒が優れ、選択性では無溶媒条件が優れている。また触媒の再生が可能であることを確認した。1, 3-ブタンジオールの製造について、エリスリトールの脱水体である 1, 4-アンヒドロエリスリトールから 1 段で得る  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒を開発した。W 担持量を適切な値である W/Pt モル比 0.25 とすることが高性能を得るのに重要で、最大 54% 収率で 1, 3-ブタンジオールを得た。XPS 等の各種キャラクタリゼーションにより、 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒の活性点構造として Pt 粒子と  $\text{SiO}_2$  担体に W 種が挟まれた構造を推定した。 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒はエリスリトールから 1, 4-ブタンジオールの製造、および高温反応の適用によりエリスリトールから 1-ブタノールの製造にも利用可能であることがわかった。1, 4-ブタンジオール製造に関して、 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒によるエリスリトール直接水素化分解に加え、昨年度開発した  $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  混合触媒の再利用の困難さを解決する  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  触媒系を開発した。

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

#### ② 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) 昨年度見出した  $\text{Nd}(\text{versatate})_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}$  触媒系を用いて、バイオマス組成ブタジエン（モデルガス）の重合を検討した。この結果、上述の触媒系に  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_3$  を添加した触媒系が 1, 4-*cis*-選択性 99% および分子量  $M_n = 287,400$  のポリブタジエンを収率 72% で与えることを確認した。

2) モデルガスの重合物に対する SEC-MALS 測定を行った。また、熱および粘弾性測定により、同重合物が市販されているポリブタジエンとほぼ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

2020 年のグリセロールの日本統計データ解析の結果、本実証事業の原料グリセロールの供給に関しては、インドネシアからの流通量が多く安定的な供給が可能と考える。またアメリカやヨーロッパからもグリセロールが輸入されているが、世界最安のアルゼンチンからの輸入が無いことがわかった。

#### ④ LCA の検証・評価

従来の石化由来から植物由来に変更した場合、ブタジエンと 1,4-ブタンジオールについて、製造、廃棄までの LCA を実施し温室効果ガス排出量を定量的に評価することができた。

また、BDF の副産物として得られるグリセロールが廃棄物であった場合、環境負荷はゼロとして扱われる。仮に、有価として想定した場合でも、全工程の 2.3 %程度であり影響が小さいことを明らかにした。

ブタジエン製造における GHG 排出量は、最終工程（エリスリトールからブタジエン製造）が最も大きく、全体の 55 %を占める。その主要因は触媒使用によるものであり、本工程での 97 %、全工程の 54 %も占め、植物由来のブタジエン製造の GHG 排出量を跳ね上げる要因となっている。このため、植物由来のブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ 2.5 倍大きくなっている。また、1,4-ブタンジオールの GHG 排出量はブタジエンより少なく、石油由来 1,4-ブタンジオールと同等レベルである。これは、ブタジエンに比べ触媒必要量が少ないことと、重量収率が高いことによるエリスリトール必要量が少ないためと考えられる。

#### ⑤ 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

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

#### (5) 今後の見通し

引き続き本実証事業の取り組みを進める予定としている。



## SUMMARY

### 1. Purpose

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

### 2. Outline of the project and goals

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

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

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

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

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

### 3. Results of this project

1) For the production of 1,3-butadiene, we optimized the  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  catalyst, which we found last year, and investigated the effect of the reaction conditions. The catalytic performance depends on the Ag loading amount, and the optimized amount is  $\text{Ag/Re} = 0.3$  (molar ratio). The solvent-free reaction and reactions using an ether solvent are effective; the ether solvent is better in terms of activity, while the solvent-free system is better in terms of selectivity. For the production of 1,3-butanediol, we developed a  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  catalyst that can convert 1,4-anhydroerythritol, which is the dehydration product of erythritol, to 1,3-butanediol in one step. Setting the loading amount,  $W$ , to an appropriate

level, namely  $W/Pt = 0.25$  (molar ratio), is important. The highest yield of 1,3-butanediol was 54%. Based on various characterization experiments, such as XPS, we estimated the catalytically active structure as the W species located between Pt particles and SiO<sub>2</sub> support. This Pt-WO<sub>x</sub>/Pt catalyst is also effective in erythritol conversion to 1,4-butanediol or 1-butanol (achieved at higher temperatures than those when forming 1,4-butanediol). For the production of 1,4-butanediol, in addition to the direct hydrogenolysis of erythritol over Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, we also developed a ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixture catalyst system. This is an improved system in view of recyclability from the CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C catalyst system which we found last year.

At Daicel, we examined the scale-up and use of the catalyst developed by Tohoku University in the Daicel reactor. Although butadiene was produced as planned using the butadiene catalyst, the yield of the 1,4-butanediol using the catalyst was low and reproduction of results obtained at Tohoku University was not achieved, due to a problem with catalytic activity deteriorating. We will continue to investigate the experimental conditions.

2) The Nd(versatate)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>/Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H/C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> catalyst system combined with triisobutylaluminium (Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>3</sub>) produced a large Mn (287,400 g/mol) and a high 1,4-cis selectivity (1,4-cis = 99%) for the 1,3-butadiene polymerization from the biomass.

It was found that the Nd(versatate)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>/Al(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>H/isoprene catalyst system can proceed with 1,3-butadiene polymerization at a high conversion rate on the 50-gram scale as well as on the 1-gram scale. SEC-MALS measurements on the model gas polymer were conducted. It was confirmed by the heat and the viscoelasticity measurements that the polymer had almost the same physical characteristics as commercially available polybutadiene.

3) As a result of the analysis of Japanese statistical data on glycerol in 2020, it is considered that the supply of glycerol, which is the raw material for this demonstration project, can be stably supplied due to the large distribution volume from Indonesia. Glycerol is also imported from the United States and Europe, but it was found that there is no import from Argentina, which is the cheapest in the world.

4) For production of both butadiene and 1,4-butanediol, the change in the greenhouse gas (GHG) emissions based on the difference of the raw material from the conventional fossil fuels vs. biomass from plants, were quantitatively evaluated by conducting the life cycle assessment (LCA) from production to disposal. If the waste glycerol obtained from a by-product of bio diesel fuel (BDF) is used, the environmental load is regarded as zero. Even if the glycerol

is not from the waste, the impact is about 2-3% of the total process. The GHG emissions in butadiene production in the final process (from erythritol to butadiene) were highest, accounting for 55% of the total, because of the use of the catalysts. The GHG emissions for the production of the catalysts account for 97% of the total process and 54% of the total process, which boost the GHG emissions in the plant-derived butadiene production. As a result, the GHG emission of the production of the plant-derived butadiene becomes 2.5 times larger than that for the fossil fuel-derived butadiene.

The GHG emissions from producing 1,4-butanediol are lower than those for butadiene and are at the same level as those for the petroleum-derived production of 1,4-butanediol. This is because the amount of catalyst required is smaller than that for producing butadiene and the amount of erythritol required for producing 1,4-butanediol is small due to the high yield in this process.

5) The global polybutadiene market was expected to grow to \$ 10.8 billion in 2019 (¥100 / US \$: ¥ 1,080 billion) and to \$ 13.8 billion in 2024. However, the market was confused this past year due to the COVID-19 infection. Therefore, we plan to check the market again next year.

#### 4. Next step

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

## 目次

### 要約

#### 第1章 実証事業の概要

- 1.1 目的
- 1.2 検討内容
- 1.3 解決すべき課題
- 1.4 実施体制
- 1.5 スケジュール
- 1.6 実証事業のロードマップ

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

- 2.1 概要
- 2.2 エリスリトールからC4化成品への触媒性能の向上
  - 2.2.1 ブタジエン合成触媒の開発
    - 2.2.1.1 昨年度までの状況
    - 2.2.1.2 本年度でのブタジエン合成触媒の開発
    - 2.2.1.3 ブタジエン合成触媒の開発状況のまとめ
  - 2.2.2 1,3-ブタンジオール合成触媒の開発
    - 2.2.2.1 昨年度までの状況
    - 2.2.2.2 本年度での1,3-ブタンジオール合成触媒の開発
    - 2.2.2.3 1,3-ブタンジオール合成触媒の開発状況のまとめ
  - 2.2.3 1,4-ブタンジオール合成触媒の開発
    - 2.2.3.1 昨年度までの状況
    - 2.2.3.2 エリスリトール直接水素化分解による1,4-ブタンジオール製造
    - 2.2.3.3 1,4-アンヒドロエリスリトールからの1,4-ブタンジオール製造
    - 2.2.3.4 1,4-ブタンジオール合成触媒の開発状況のまとめ
  - 2.2.4 1-ブタノール合成触媒の開発
  - 2.2.5 2.2節まとめ
- 2.3 エリスリトールからC4化成品への触媒プロセス設計
  - 2.3.1 触媒評価プロセスについて
  - 2.3.2 ブタジエン合成触媒の評価結果
  - 2.3.3 1,4-ブタンジオール合成触媒の評価結果
- 2.4 2章まとめ
- 2.5 今後の予定

#### 第3章 バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂の物性確認

- 3.1 概要
- 3.2 各種モノマーの樹脂化
  - 3.2.1 ブタジエン重合触媒の調製およびバイオマス組成ブタジエンガスの重合

- 3.2.2 1 Lオートクレーブを用いる Nd 触媒による 1,3-ブタジエンの 1,4-*cis*-選択的重合
  - 3.2.3 1 L オートクレーブならびに 80 mL 耐圧ガラス容器を用いる Nd 触媒によるブタジエンモデルガスの 1,4-*cis*-選択的重合
  - 3.3 樹脂の物性確認
  - 3.3.1 バイオマス由来の組成をもつブタジエン重合物の評価
  - 3.4 3 章まとめ
- 第 4 章 C4 化成品へのバイオマス由来原料からの一貫プロセスの実証
- 4.1 概要
  - 4.2 実証事業背景
  - 4.3 原料廃グリセロール市況について
  - 4.4 競合技術
  - 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 調査概要
    - 5.3.3 各シナリオの設定とブタジエンの製造工程
    - 5.3.4 GHG 排出量の算定
      - 5.3.4.1 廃グリセロールが有価の場合の GHG 排出量の算定
      - 5.3.4.2 ブタジエン製造（エリスリトールからブタジエンの製造）における GHG 排出量の算定
      - 5.3.4.3 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の製造）における GHG 排出量の算定
      - 5.3.4.4 精製グリセロールの製造（廃グリセロールを精製し、精製グリセロールを製造）における GHG 排出量の算定
      - 5.3.4.5 輸送工程における GHG 排出量の算定
      - 5.3.4.6 1,4-ブタンジオール製造における GHG 排出量の算定
    - 5.3.5 GHG 排出量の結果
      - 5.3.5.1 全シナリオにおけるプロセスごとの GHG 排出量（ブタジエン）
      - 5.3.5.2 全工程での GHG 排出量の結果（ブタジエンと 1,4-ブタンジオール）

- 5.3.5.3 グリセロール原料が廃棄物（シナリオ No. 2）か、有価（シナリオ No. 3）かの違いによる GHG 排出量の違い
- 5.3.5.4 グリセロールの精製工程を日本で行う（シナリオ No. 1）か、マレーシアで行う（シナリオ No. 2）かの違いによる GHG 排出量の違い
- 5.3.5.5 石化由来モノマーとの比較
- 5.4 5 章まとめ
- 5.5 今後の予定

## 第 6 章 社会実装に向けた C4 化成品樹脂に関する市場調査

- 6.1 概要
- 6.2 C4 化成品樹脂の市場調査結果
- 6.3 価格
- 6.4 6 章まとめ
- 6.5 今後の予定

## 第 7 章 本事業のまとめ

## 第1章 実証事業の概要

### 1.1 目的

炭素数4のC4化成品から製造される塗料、ゴム、プラスチック、ウレタンなどの機能化学製品は、日本の経済を牽引する自動車や電気産業において大きな市場を形成しているが、これらを支えるC4化成品についても石油ナフサ由来から植物由来への転換が求められる。

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

### 1.2 検討内容

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

① エリスリトールからC4化成品への触媒性能の向上（(大) 東北大学）

バイオマス由来エリスリトールから多様なC4化成品へ変換する技術開発を行うため、金属触媒反応を用いた反応の最適化の検討を行うこと。既にエリスリトールから1,4-ブタンジオールやブタジエンなどのC4化成品が合成できることを見出しており、令和元年度の課題であったブテン生成の抑制をさらに強化する必要がある、ブタジエン選択率を高める触媒改良を続ける。またAg粒子の形態制御によってブタジエンの反応をコントロールする試みを行う。反応系全体のスケールアップを行い、グラムスケール重合に足る量の合成を行うこと。

② エリスリトールからC4化成品への触媒プロセス設計（(株) ダイセル）

触媒変換に関わる工業化を決定するためには、触媒寿命および製品精製コストの試算および、(1)①で得られる触媒反応のプロセス設計ならびに製品の蒸留による精製法を確立する必要がある。今年度は東北大学で設計された触媒系を工業化に適した担持型触媒へ加工し、得られた触媒系で500 mLオートクレーブによる触媒性能の確認を行うこと。また得られた母液からのブタジエンの単離方法を確認すること。別表本技術開発「実証研究」の目標記載の目標モノマー販売価格：ブタジエン250円：1,4-ブタンジオール260円：1,3-ブタンジオール600円が見合うプロセス設計を目標に実証すること。

(2) バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂の物性確認

① 各種モノマーの樹脂化（小山工業高等専門学校・(大) 長岡技術科学大学）

バイオマス由来C4化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明する為に、バイオマス由来少量モノマーサンプルおよび樹脂サンプルを作成すること。プラスチック等資源循環試料は、多量に出にくいこともあるため、少量での樹脂物性評価片サンプル作成技術を確立する。今年度はタイヤ用途に優

れたポリブタジエンスペックとして、エリスリトールからのブタジエンを用いて「*cis*-1,4 構造含有率：> 95 %，ムーニー粘度：30-50，分子量 ( $M_n$ )：約 20 万，分子量分布：約 3」の値を有するポリマーをグラムスケールで合成すること。バイオマス由来ブタジエンにおける化学的分析による石化由来品との違いを明確にし、重合挙動等について確認すること。別表 本技術開発「実証研究」の目標記載のブタジエンの目標スペック「ブタジエン【質量 %】：99.7 % および *trans*-2-ブテン：0.10 %以下、*cis*-2-ブテン：0.20 %以下」を目標に実証すること。

## ②各種樹脂の物性確認（（大）京都大学、（株）ダイセル）

バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明する為に、バイオマス由来少量樹脂サンプルの物性評価を行うこと。今年度はバイオマス由来 C4 から生成した高分子が自動車タイヤ等に求められる物性を満たしているかを検証するため、得られた高分子の分子構造を NMR 測定データおよび液体クロマトグラフィーに接続した各種検出器（多角度光散乱検出器、粘度検出器）からのデータを総合的に判断して明らかにすること。また高分子材料に対する熱測定および粘弾性測定から得られる材料物性評価もおこない、高分子の分子構造との関連を明らかにすること。

なお、本項目のうち、特殊な樹脂物性の評価については、環境省の承諾を得た上で、再委任することを妨げない。

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

一般的にバイオマスを原料とした場合、原料の品質の再現性が低い可能性がある。このため工業化を達成するには一貫プロセスによる原料の選定や原料・製品の品質管理、製造プロセス管理が重要となる。

今年度はデータリストの作成を令和元年度の進捗に併せて引き続き行い完成させること。

得られたデータリストは LCA の検証にも利用すること。

また、バイオディーゼルの世界的な需要および廃グリセロールを発生する第 1 次世代バイオディーゼル、廃グリセロールを発生しない第 2 世代バイオディーゼルの供給状態を東南アジア農業の持続可能性を含めて確認していく必要がある。

今年度はバイオディーゼルに由来する廃グリセロール並びにオレオケミカルに由来する副生グリセロール調査を実施し、東南アジアの供給拠点ならびに確保量・価格イメージなどから得られる情報などから原料ミックスの考え方などのデータを積み上げること。

また、エリスリトールからのブタジエン製造への大型プロセス化については、実施協力先（TOYO TIRE 株式会社）らとともに大型プロセス化における長所および短所を洗い出すこと。また大型化プロセス化における LCA に関わる課題も検証すること。

また、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て、マクロ的な市場動向としてのバイオディーゼル需要の高まり具合や、将来的な次世代



バイオディーゼル燃料への移行による廃グリセロールの発生量が減少する危険性ならびに具体的な東南アジアの調達先等のバイオディーゼル由来の廃グリセロールおよびその周辺情報を調査すること。なお、海外渡航が制限される現状を踏まえ、Web会議やメールで情報収集を行い、どうしても必要な場合は環境省担当官と相談した上で最低限の人数で行うこと。

#### (4)LCAの検証・評価（（株）ダイセル）

プラスチック原料を化石資源由来から本事業で技術開発するバイオマス由来に変更した場合のライフサイクルを考慮したCO<sub>2</sub>排出量の削減効果を定量的に検証・評価すること。並びに本事業のバイオマス由来プラスチック製造に関し、CO<sub>2</sub>排出量のさらなる削減に向けた検討に資するため、製造の多段階のプロセスごとにCO<sub>2</sub>排出量を算定すること。今年度は、論文等から取得したバックグラウンドデータを精査し、取捨選択を行うとともに、本事業のバイオマス由来プラスチック製造に関するフォアグラウンドデータを入手し、CO<sub>2</sub>排出量の1次試算を行うこと。

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

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

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

今年度は、昨年度に引き続き、当実証事業に関わるポリブタジエン・ポリブチレンテレフタレート・ポリウレタンの市場調査を継続し、ナフサ由来原料使用樹脂の市場規模・価格・LCA値を調査すること。

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

また、脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業全体目標である代替素材を開発・製造し、または利用した製品を開発・製造することで、代替素材の社会実装に資する事業であることの確認を目的としたバイオマス由来C4化成品の調査として、バイオマス材料からの石化原料転換技術およびバイオプラスチックを調査すること。より具体的には、本実証事業のターゲットであるポリブタジエン・ポリブチレンテレフタレート・ポリウレタンを製造し得るバイオマス材料からの石化原料転換技術およびこれら石化製品プラスチックの代替として新規バイオマス代替材料（バイオマスプラスチックや、紙やセルロース等のプラスチック以外の再生可能資源を原料とする素材等）を調査すること。なお、海外渡航が制限される現状を踏まえ、Web会議やメールで情報収集を行い、どうしても必要な場合は環境省担当官と相談した上で最低限の人数で行うこと。

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

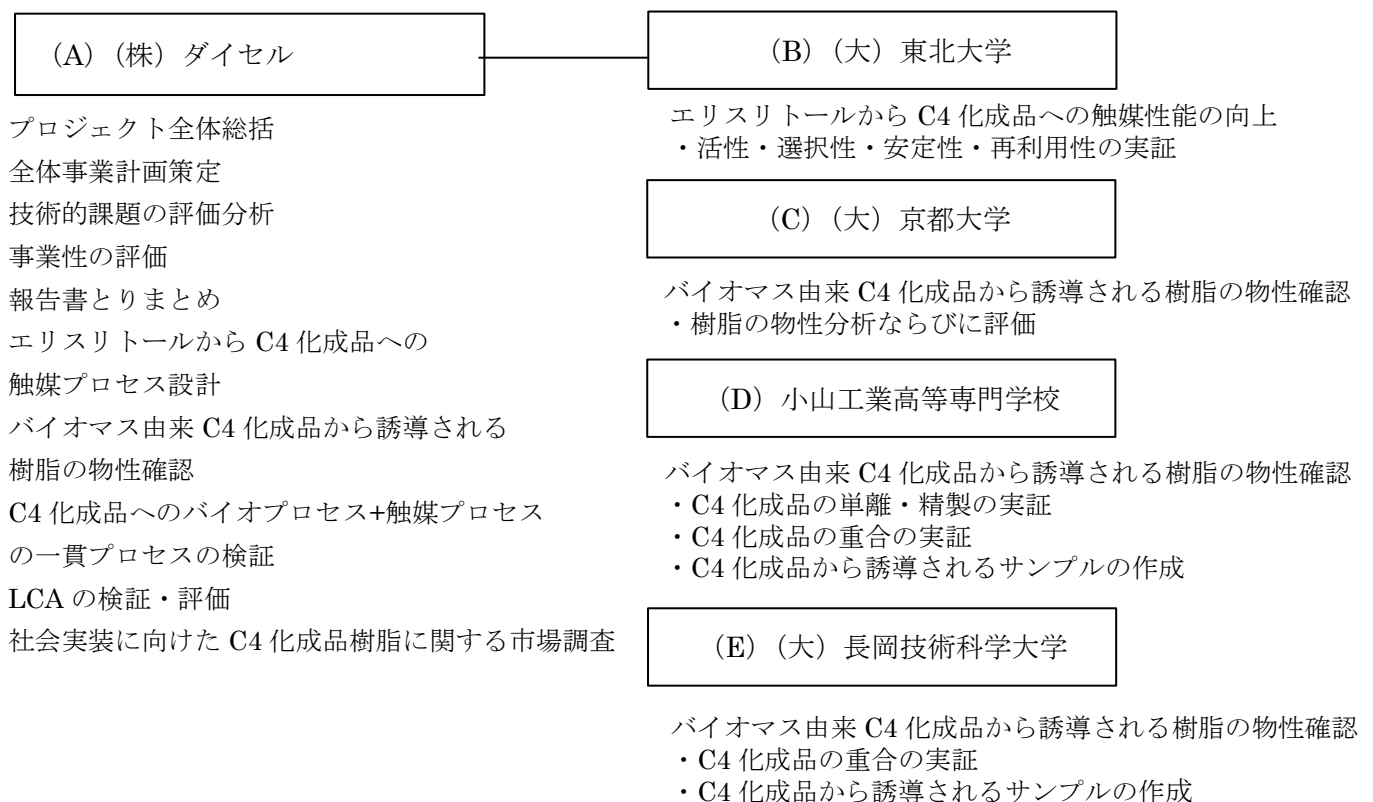
業務の円滑な実施のため、業務実施期間内において、評価審査委員 1 名程度、環境省担当官 1 名程度、「令和 2 年度地球温暖化対策に係る技術実証事業管理・検討等事業委託業務」の受託者（以下「事務局」という。） 2 名程度による現地視察会を 1 回程度開催すること。また、現地視察会に併せて検討会を設置し、本業務の進捗報告を行うこと。検討会に使用する資料についても必要部数を用意し、当日配布すること。

### 1.3 解決すべき課題

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

- ① バイオマス由来エリスリトールから多様な C4 化成品へ変換する触媒の改良
- ② バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂の物性確認
- 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

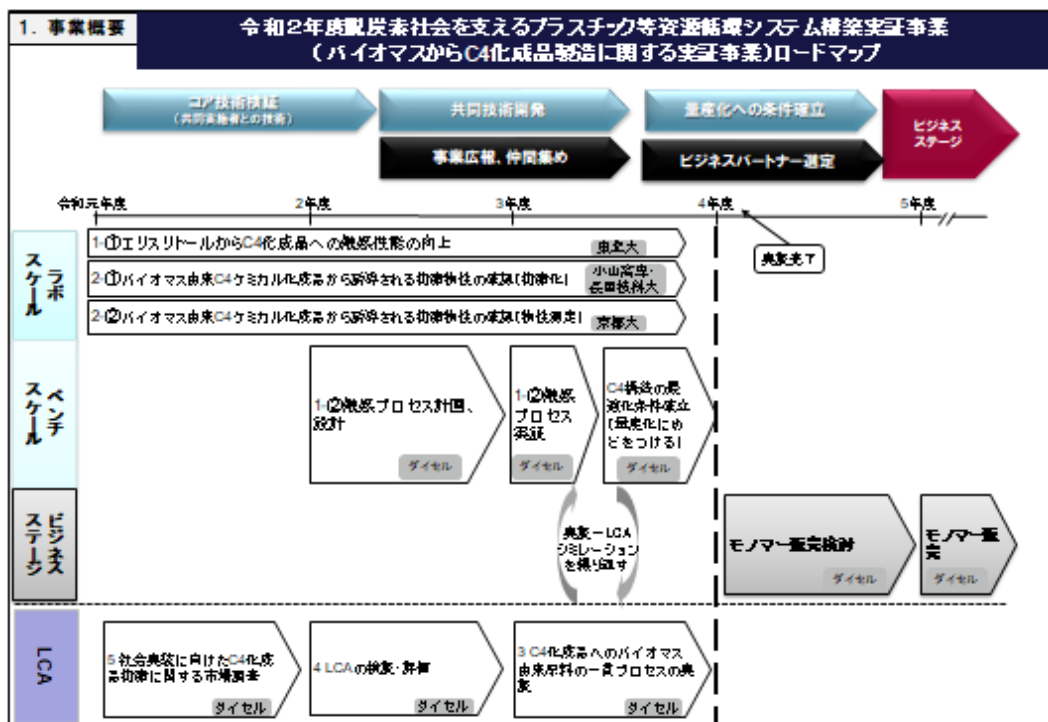
### 1.4 実施体制



### 1.5 スケジュール

		工 程 表												
委託業務実施上の区分		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	摘要
仕様書項目(1)-①	エリスリトールからC4化成品への触媒性能の向上							触媒における収率向上および選択率の向上						
								触媒における安定性、再利用性の向上						
仕様書項目(1)-②	エリスリトールからC4化成品への触媒プロセス設計													
仕様書項目(2)-①	各種モノマーの樹脂化													
仕様書項目(2)-②	各種樹脂の物性確認													
仕様書項目(3)	C4化成品へのバイオマス由来原料の一環プロセスの実証													
仕様書項目(4)	LCAの検証・評価													
仕様書項目(5)	社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査													
現地視察会及び検討会の開催														
共同実施者との打合せ														
評価審査委員会の出席														
報告書の作成														

### 1.6 実証事業のロードマップ



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

### 2.1 概要

バイオマス由来エリスリトールから多様な C4 化成品へ変換する技術開発を行うため、金属触媒反応を用いた反応の最適化の検討を行う。既にエリスリトールから 1,4-ブタンジオールやブタジエンなどの C4 化成品が合成できることを見出しており、令和元年度の課題であったブテン生成の抑制をさらに強化する必要がある、ブタジエン選択率を高める触媒改良を続ける。また Ag 粒子の形態制御によってブタジエンの反応をコントロールする試みを行う。反応系全体のスケールアップを行い、グラムスケール重合に足る量の合成を行う。

触媒変換に関わる工業化を決定するためには、触媒寿命および製品精製コストの試算および、(1) ①で得られる触媒反応のプロセス設計ならびに製品の蒸留による精製法を確立する必要がある。今年度は東北大学で設計された触媒系を工業化に適した担持型触媒へ加工し、得られた触媒系で 500 mL オートクレーブによる触媒性能の確認を行う。また得られた母液からのブタジエンの単離方法を確認する。別表 本技術開発「実証研究」の目標記載の目標モノマー販売価格：ブタジエン 250 円：1,4-ブタンジオール 260 円：1,3-ブタンジオール 600 円が見合うプロセス設計を目標に実証する。

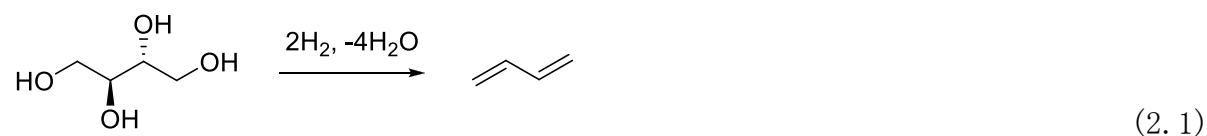
### 2.2 エリスリトールから C4 化成品への触媒性能の向上

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

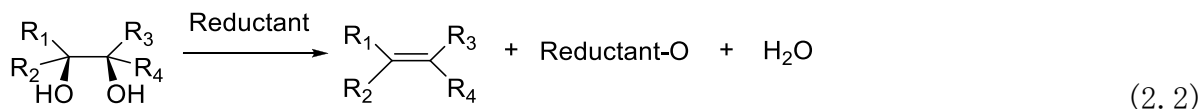
#### 2.2.1 ブタジエン合成触媒の開発

##### 2.2.1.1 昨年度までの状況

ブタジエンは C4 化合物の中でも特に需要が大きく、本実証事業の最も重要なターゲットである。エリスリトールから水素還元でブタジエンを得る反応は(式 2.1)で表される。



この反応をそのまま 1 段階で行うのは脱酸素脱水反応 (deoxydehydration; DODH と略記されることが多い) である。脱酸素脱水反応は一般式(式 2.2)で表される隣接ジオールを C=C 二重結合に還元する反応で、有機化学におけるオスミウム(VIII)を用いた二重結合の *cis*-ジヒドロキシル化の逆反応にあたる<sup>[2.1-2]</sup>。脱酸素脱水反応は、還元的な C-O 結合切断反応としては構造特異性があることと、生成物が化学変換可能なアルケンとなることから、多数の OH 基を含む糖や糖アルコールの変換として近年注目されるようになっている。



脱酸素脱水反応は、典型的には均一系の Re 触媒、還元剤に水素以外の 2 電子還元剤（トリフェニルホスフィン、2 級アルコール（3-ペンタノールなど）、金属亜鉛、亜硫酸塩など）が用いられる。反応機構もよく研究されており、基本的に *cis*-ジヒドロキシル化の逆反応で、まず高価数の Re にジオールがジオレートとして配位し、Re が還元剤により 2 電子還元を受け (Re の還元と基質の配位のどちらが先に起きるかについては議論がされている)、Re が 2 電子還元剤となって 2 本の Re-OR 結合が Re=O 結合に変化しアルケンが放出される。2 本の Re=O 結合の生成は協奏的に同時に起きる (図 2.1)。

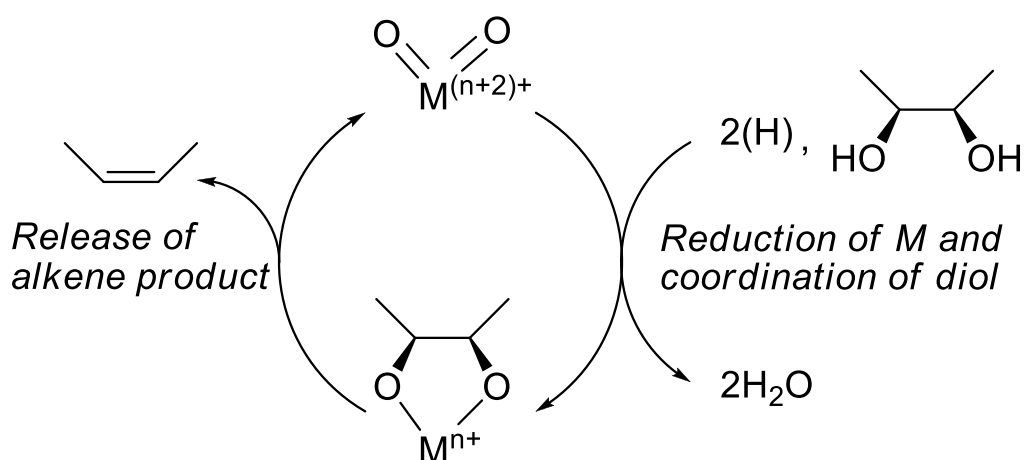


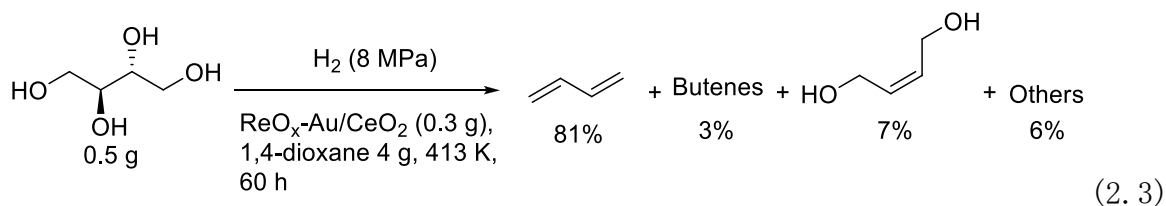
図 2.1 脱酸素脱水反応の典型的な機構 ( $\text{M}^{n+} = \text{Re}^{5+}$ )

既存の脱酸素脱水反応には以下の課題があった。

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

これら全てが問題であるが、特に最後の水素以外の還元剤を必要としていた点が実用性を決定的に下げていた。

これらを克服する触媒として、東北大グループが本事業開始前に開発した触媒が  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  である<sup>[2,3-4]</sup>。この触媒は固体触媒であり、活性劣化後に焼成処理することで活性が回復する、還元剤として最も安価でかつ副生成物が水のみである水素 ( $\text{H}_2$ ) を用いる、反応速度が均一系に比べて高い、といった特徴があり、上記問題点の全てを克服する触媒である。エリスリトールに適用し、収率 81% でブタジエンを得ている (式 2.3)<sup>[2,5]</sup>。本実証事業では、この触媒を基盤として実用性向上を検討している。



$\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  触媒は、活性点の本体は  $\text{CeO}_2$  表面に高分散された  $\text{ReO}_x$  種で、Au は水素を活性化する役割である。Au の代わりに Pd を用いた場合、その高い水素活性化能力故に高い活性を示すが、生成物中の二重結合は水素化されてしまう<sup>[2,5]</sup>。Au のように二重結合の水素化能力が高くない一方で水素分子の活性化能力を有する化学種を  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  と組み合わせるのが、エリスリトールからブタジエンを得ることを含め脱酸素脱水反応で高性能を得るポイントとなる。一方、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  触媒を含めた Au 触媒は Au 粒子のサイズにより性能が大きく変化する。多くの担持 Au 触媒では、Au 粒子サイズを 3 nm 以下に落とすことで高い活性が発現し、このような微小な Au 粒子を得るためによく用いられる手法は析出沈殿法 (deposition-precipitation) と呼ばれる方法で、塩化金酸水溶液に担体を分散させ、塩基をゆっくり添加して  $\text{AuCl}_4^-$  イオンを分解することで金属 Au が生成し、分散している担体に析出させる。担体表面での結晶核生成に有利な手法のため微小粒子が生成する。しかし、実際にこの方法を用いて Au を担持し、さらに Re を担持して得た触媒 ( $\text{ReO}_x\text{-}^{\text{dp}}\text{Au/CeO}_2$ ) は、活性は高いもののオレフィンの水素化が進行しやすく、グリセロールからはアリルアルコールではなく 1-プロパノールが生成しやすい。エリスリトールからブタジエンを得るにも不向きな触媒である。実際エリスリトールからブタジエンが得られるのは、他の金属の担持でより普通に用いられる含浸法で Au を担持したもの ( $\text{ReO}_x\text{-}^{\text{imp}}\text{Au/CeO}_2$ ) である。Au 粒子は 10 nm ほどにも及ぶもので、あえて Au としては触媒活性の低いものを用いることで副反応を抑えている。Au の担持量は粒子径を変化させるため性能に影響すると考えられる。担持量を増やすと一般に Au 粒子は大きくなるので、選択性は向上すると考えられるが、サイズの大きい粒子は導入量当たりの活性点数を減らして無駄が多くなる。また、選択性はサイズの小さい Au 粒子が少量存在するかどうかにより大きく左右される。そのため、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  は、再現よく同じ選択性を得るのが難しい触媒で、特に Au 担持量が大きいと顕著である<sup>[2,3]</sup>。これは実用化時に大きな問題となると予想される。また Au のコストの高さも問題である。ここで用いている触媒は Au が Re との重量比 32% で、Au は Re の数倍の価格であることから、Au 量削減は触媒コスト低減に大きく寄与する。

そこで本事業では、昨年度に、Au 大粒子の代わりとなる水素活性化助触媒の探索を行い、Ag を用いることで Au に近い選択性とより高い活性を得ることに成功した (図 2.2)。

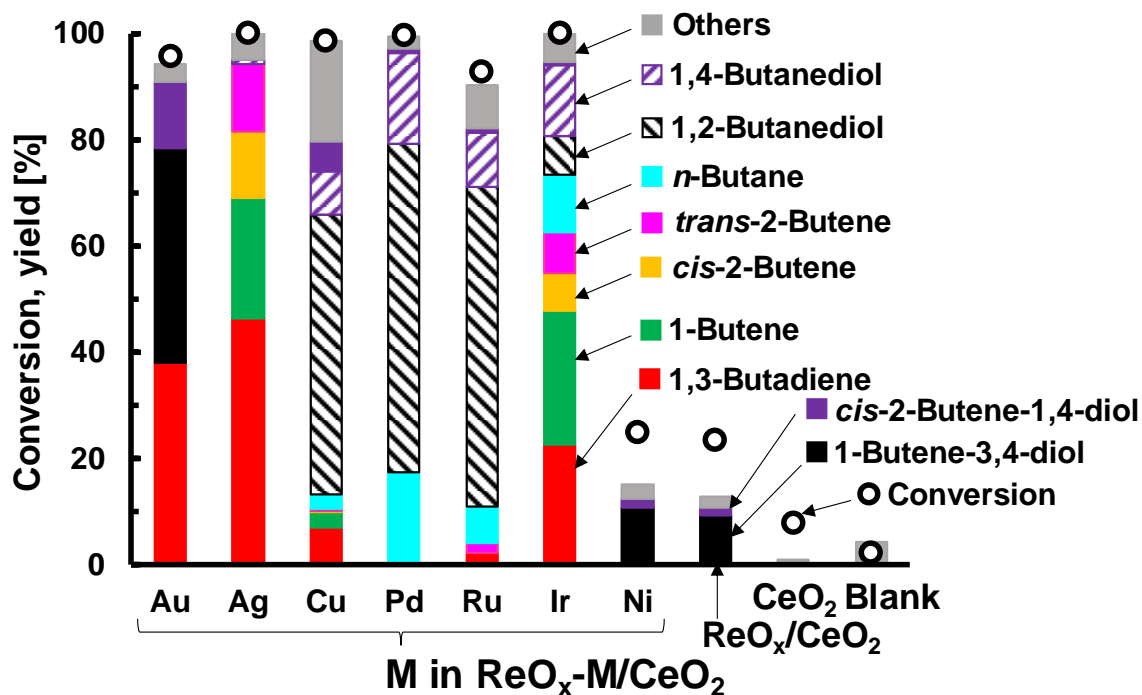


図 2.2 エリスリトール脱酸素脱水における金属スクリーニングの結果( $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$ )  
 Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$  0.3 g (Re: 1 wt%, M/Re = 0.3 [mol/mol]),  
 1,4-dioxane 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 24 h.

また、より単純な無溶媒条件でも反応を行い、反応速度は溶媒ありに比べ低下するものの、高収率でブタジエンを得ることに成功した。

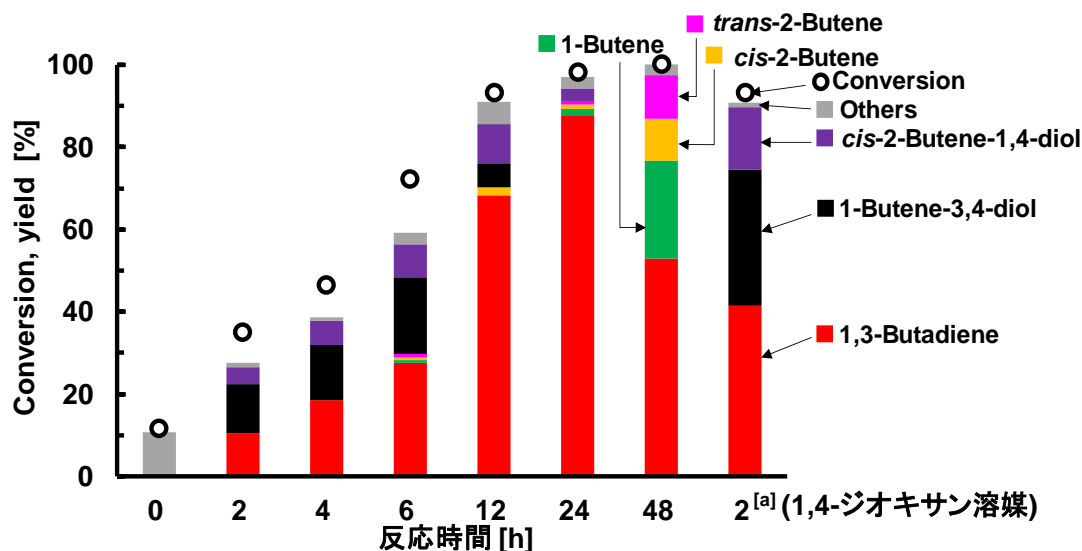


図 2.3 無溶媒条件での  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒によるエリスリトール脱酸素脱水経時変化  
 Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]),  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K. <sup>[a]</sup> 1,4-dioxane 4 g.

以上を踏まえ、本年度では、触媒改良をさらに続けるとともに、スケールアップに向けた実用的な反応系構築を行った。

### 2.2.1.2 本年度でのブタジエン合成触媒の開発

第一稀元素化学工業（株）製セリアを 873 K で 3 h 焼成して得た  $\text{CeO}_2$  を担体に用いた。標準的には、Re 以外（水素活性化用活性点）の金属前駆体（標準的には  $\text{AgNO}_3$ ；Au 用は  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）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  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  を含浸担持し、773 K で 3 h 焼成して得た。なお、Au を用いた場合のみ、焼成温度を従前の研究<sup>[2,3-4]</sup> 通り 673 K, 4 h とした。触媒反応は、図 2.4 のような高压回分式反応器（株）ヒロ製、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、ジオキサンと水で洗浄し洗浄液全量も液相と混合した。気相はペンタンを内標準物質として FID-GC（VZN-1 パックドカラム, 7 m）と GC-MS（Rtx1-PONA カラム, 100 m）、液相は FID-GC（TC-WAX カラム, 30 m）と HPLC（Aminex HPX-87H カラム）で分析した。昨年度は PONA カラムを利用してブタジエンとブテン類を分離していたが、このカラムのみでは分離が不十分であり、MS スペクトルによる分離を毎回必要としていた。本年度から小分子アルケン分離に適した VZN-1 カラムの導入により、効率的な分析が可能となった。

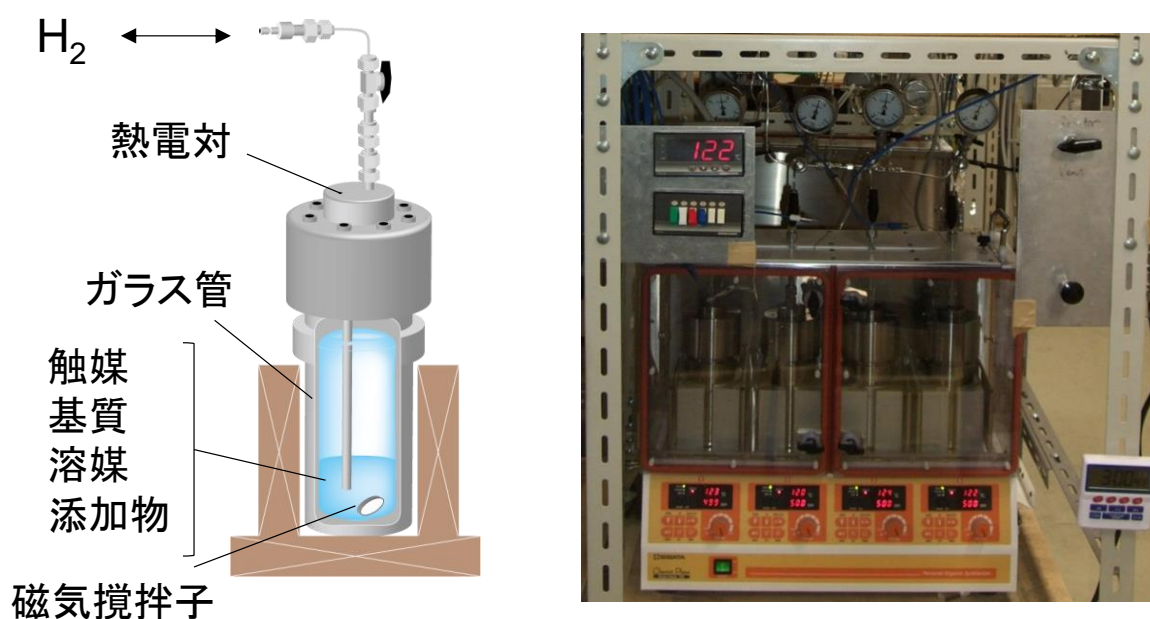


図 2.4. 反応装置 左：反応器、右：有機合成装置



触媒最適化を図るため、Ag 担持量および Ag 担持後の焼成温度を変えて触媒を調製し、反応を行った結果を図 2.5 に示す。なお、Ag 担持・焼成後に Re を担持して再び焼成を行うが、Re 担持後の焼成温度は Ag 担持後 673 K 焼成した触媒では 673 K で、Ag 担持後 773 K または 873 K で焼成した触媒では 773 K で焼成した。873 K 焼成触媒で Re 担持後 873 K 焼成しなかったのは Re の昇華を防ぐためである。

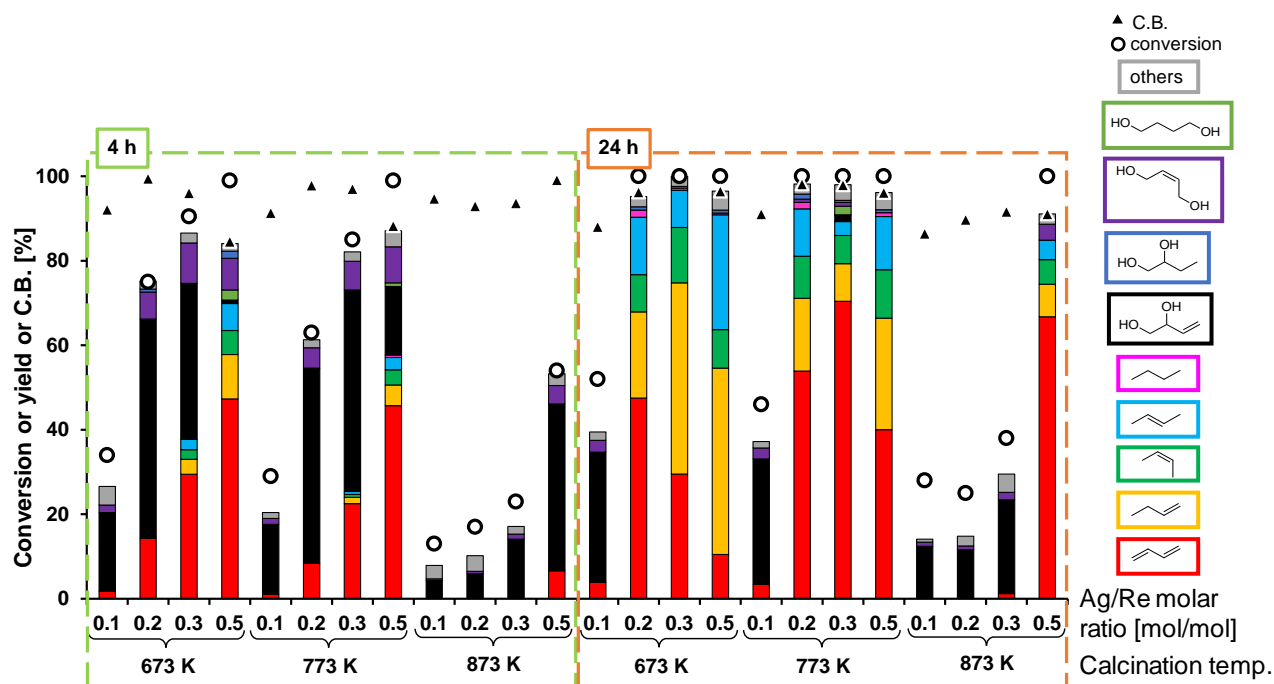


図 2.5.  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応の Ag 担持量および焼成温度依存性

Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.1-0.5 [mol/mol]), 1,4-dioxane 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 4 or 24 h. Calcination temperature after Ag loading: 673-873 K (shown in the Figure); calcination temperature after Re loading: 673 (for catalysts calcined at 673 K after Ag loading) or 773 K (for catalysts calcined at 773 or 873 K after Ag loading).

担持後の焼成温度についてみると、673 K 焼成と 773 K 焼成では短時間反応の転化率から読み取れる活性は大きな差がない。一方、選択率としては、673 K 焼成の方がややブテン選択率が高く、望まれない副反応であるブタジエンの逐次水素化が進行しやすいことが見て取れる。また、焼成温度を 873 K に上げると活性は大きく低下した。Ag の過剰な凝集が起きて活性が低下した可能性がある。結局、焼成温度はもともと採用していた 773 K が最適である。Ag 担持量についてみると、どの焼成温度においても Ag 担持量が増加した方が活性は増加している。しかし、Ag/Re 比率 0.5 になると、中間体のブテンジオールが残っている段階からブテンが生成しており、逐次水素化が進行しやすい触媒となってしまっている。目的反応においては重合時の不純物の影響が

大きいため、逐次水素化を抑える選択性が最も重視される。そのため、当初から用いている Ag/Re 比率 0.3、焼成温度 773 K が最適触媒と言える。

なお、 $\text{ReO}_x\text{-M/CeO}_2$  触媒の活性は、反応機構から考え、水素活性化能力が十分高い場合は還元された Re 種による基質の脱酸素が律速となるため、M の種類を問わず最大活性は同一となる。M=Pd の場合は実際少量の Pd を含むだけで水素活性化能力が十分高く、Pd の量を増やしても活性はそれ以上向上しない。Ag の場合は、最適とした Ag/Re 比率では最大活性に到達していないため、Re の持つ活性を最大限活かしているとは言えず、触媒調製法の改良次第ではもう少し活性を向上させることが可能と推定される。溶媒を検討した結果を図 2.6 に示す。

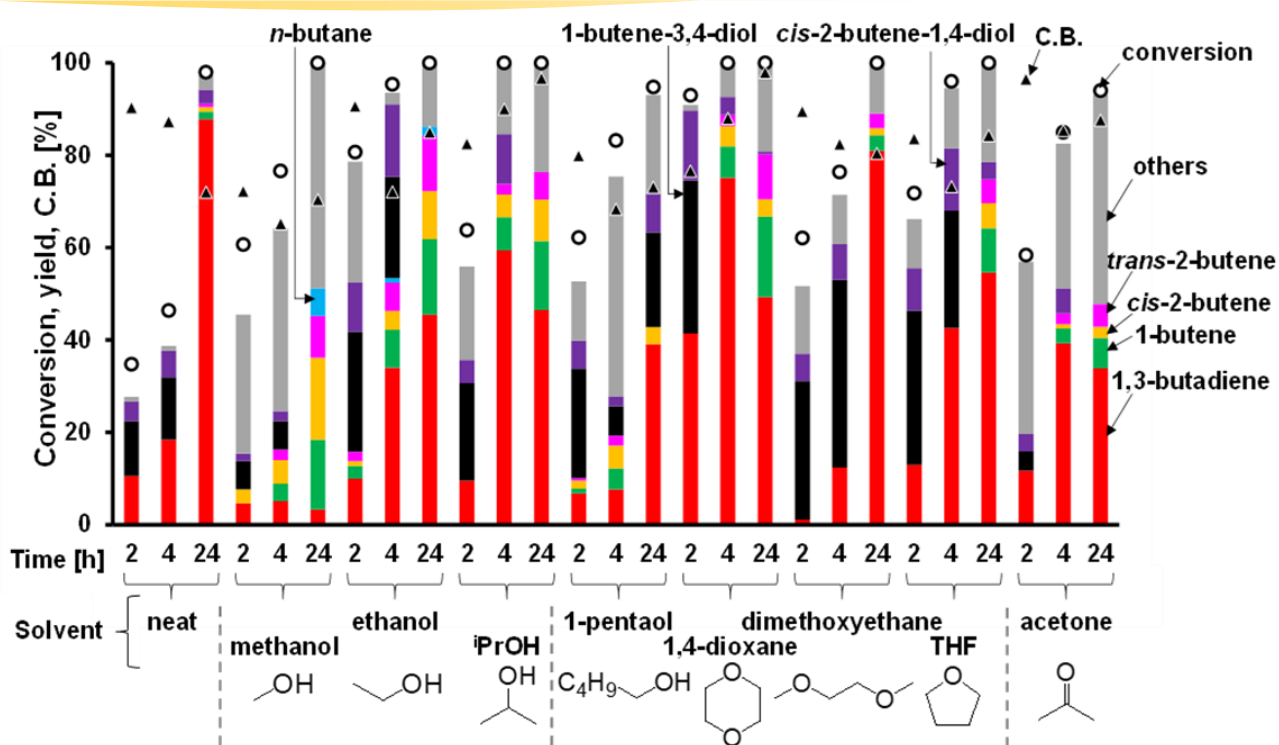


図 2.6.  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応への溶媒効果  
 Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  0.3 g (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]),  
 solvent 0 or 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 2-24 h.

全体に、無溶媒およびエーテル系溶媒でブタジエン選択性が高い。アルコール溶媒は逐次水素化を起こしやすい傾向がある。また分子量の大きい溶媒は活性がやや低くなる傾向もある。無溶媒は系が単純であるが活性が低く、実用化に展開する場合は触媒コストや分離コストを考慮する必要がある。無溶媒ではセミバッチシステムを適用できる可能性があるが、沸点の十分高い溶媒を用いてもセミバッチへの展開は可能であるので、スケールアップ時に溶媒の検討を行うことになる。

続いて、 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  の再利用性を検討した。1, 4-ジオキサン溶媒中で行った反応後触媒を回収し、573 K で焼成することで、ほぼ元の性能を維持して再利用が可能であった (図 2. 7)。

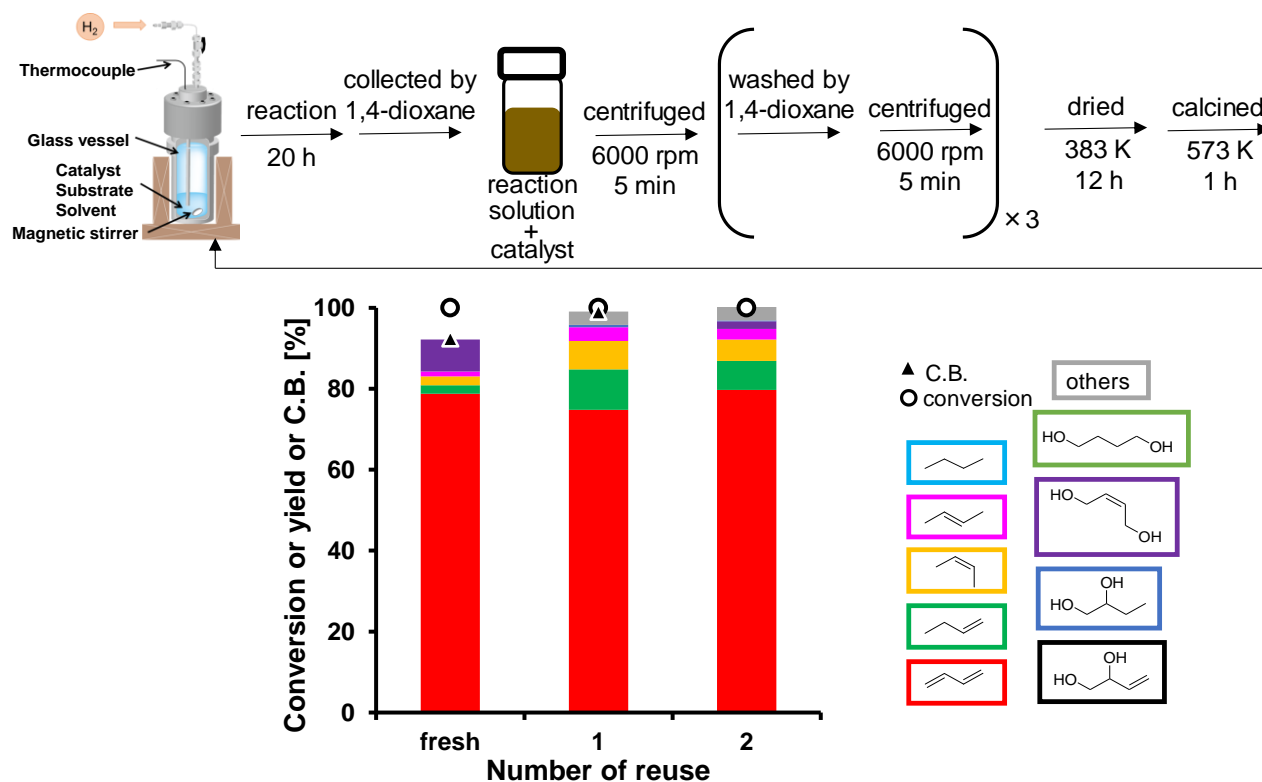


図 2. 7.  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒の再利用試験

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,  $\text{H}_2$  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.

ここまでで、無溶媒条件によるブタジエン選択性向上効果を示してきたが、これが  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  のみに成り立つ点かどうかを確認するため、 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  触媒についても 1, 4-ジオキサン溶媒と無溶媒での反応を比較した。結果を図 2. 8 に示す。もともと選択性の高い  $\text{ReO}_x\text{-impAu/CeO}_2$  触媒では選択性の違いは不明瞭となったが、選択性があまり高くない  $\text{ReO}_x\text{-dpAu/CeO}_2$  触媒では選択性の違いは明らかであり、無溶媒条件でブタジエンの逐次水素化を抑えられることがわかった。なお、活性についてはどの触媒についても無溶媒条件にすると半分以下に低下した。ブタジエンの逐次水素化が抑えられる理由としては、生成したブタジエンが無溶媒条件では気相に脱離しやすいことが原因と考えられる。

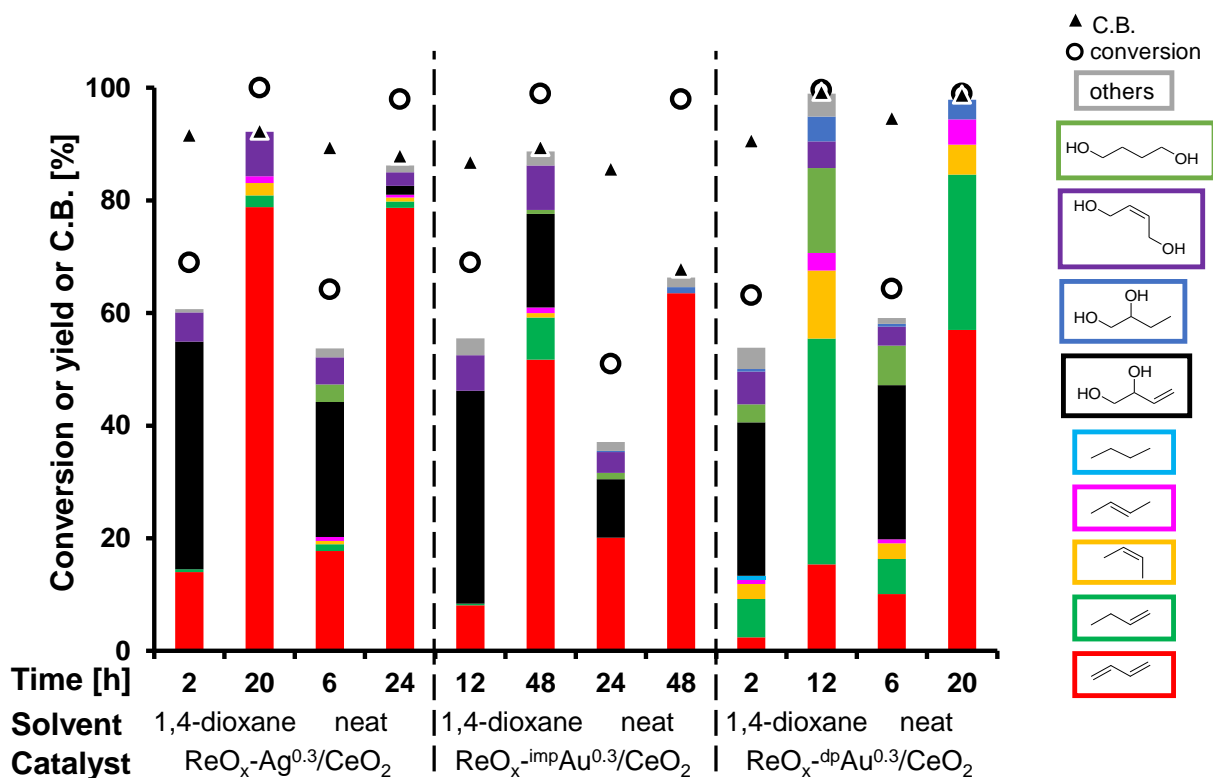


図 2.8. ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub> (M = Ag, Au) によるエリスリトール脱酸素脱水反応での溶媒の有無の比較

Reaction conditions: erythritol 0.25 g, ReO<sub>x</sub>-M/CeO<sub>2</sub> 0.3 g (Re: 1 wt%, M/Re = 0.3 [mol/mol]), 1,4-dioxane 0 or 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K.

昨年度の 1,4-ブタンジオール製造触媒の検討や、ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub> の検討で、CeO<sub>2</sub> 上の ReO<sub>x</sub> 種を還元して活性化するのに必ずしも同一 CeO<sub>2</sub> 粒子上に助触媒が存在する必要はなく、導電性のある担体を用いていれば ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> と担持助触媒を物理混合しても活性が得られることがわかっている。Ag による活性化についても、ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> と Ag/CeO<sub>2</sub> を混合して用いることにより、ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> と同等またはそれ以上の性能が得られるか検証を行った。もし同等の性能が得られる場合、Ag/CeO<sub>2</sub> の Ag 粒子の構造を設計するのは ReO<sub>x</sub> 種がない場合に比べ容易であることから、より高性能な触媒開発を行うことが可能である。検討結果を図 2.9 に示す。Ag/CeO<sub>2</sub> の担持量を変えることで Ag 粒子の構造を変化させて性能が変化することを期待したが、結果としては Ag/CeO<sub>2</sub> の担持量には性能があまり依存せず、Ag/CeO<sub>2</sub> 自体の量に大きく依存する結果となった。これは、Ag/CeO<sub>2</sub> で活性化された水素種が ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> へ伝達される効率が低いことを意味する。同じ Ag/CeO<sub>2</sub> 量では Ag 担持量が小さいと活性は低下したが、大量に Ag/CeO<sub>2</sub> を用いれば Ag 担持量が小さくとも十分な活性が得られた。Ag 担持量が小さい状況で Ag の構造を適切に制御し、Ag/CeO<sub>2</sub> を多く用いればより性能を高められる可能性がある。

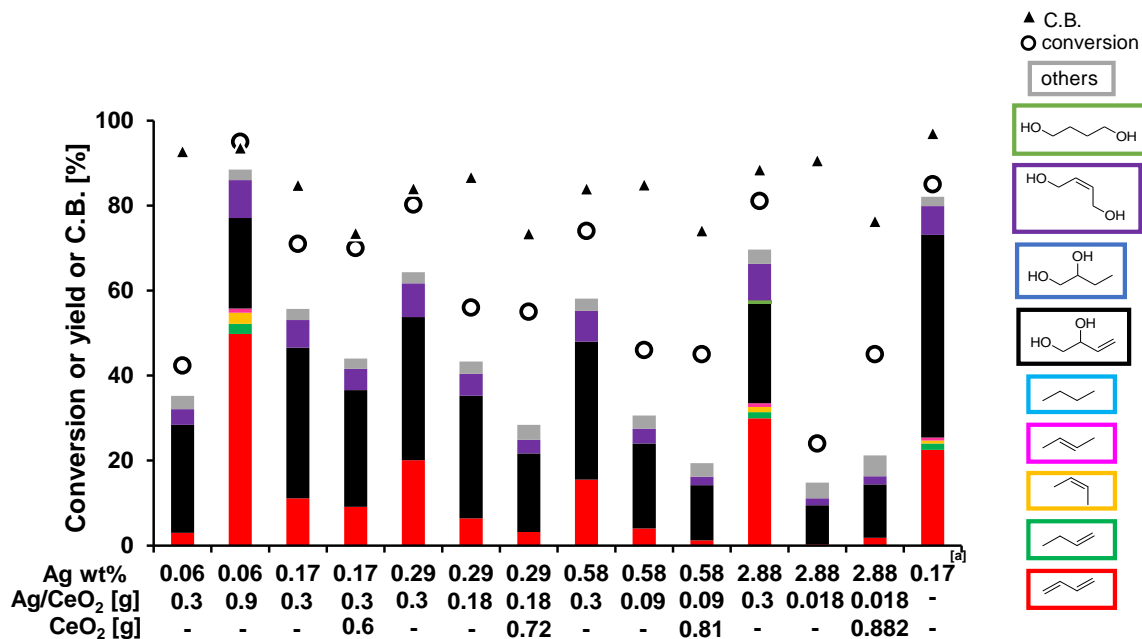


図 2.9.  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  と  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  (+  $\text{CeO}_2$ ) の物理混合触媒によるエリスリトール脱酸素脱水反応

Reaction conditions: erythritol 0.25 g,  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  0.3 g (Re: 1 wt%),  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  0-0.9 g,  $\text{CeO}_2$  0-0.88 g, 1,4-dioxane 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 4 h. [a]  $\text{ReO}_x$ - $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  (Re 1 wt%, Ag/Re = 0.3) 0.3 g instead of  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{Ag}/\text{CeO}_2 + \text{CeO}_2$ .

### 2.2.1.3 ブタジエン合成触媒の開発状況のまとめ

エリスリトールからブタジエンを合成する脱酸素脱水反応について、昨年度開発した  $\text{ReO}_x$ - $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  触媒についてさらなる検討を行った。溶媒については無溶媒とエーテル系溶媒が使用可能で、無溶媒の方がブタジエン選択率が高くなるものの、活性は低くなる。無溶媒の選択性の高さは生成したブタジエンの液相からの除去と考えられるので、反応器等の設計によりカバーし、活性が高くなる溶媒を用いた反応を用いるのも今後の選択肢である。 $\text{ReO}_x$ - $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  触媒自体の性能の向上については、今年度では改良触媒を発見とはならなかったが、低担持量  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  の適切な構造制御と  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  との混合という方向が一つ明らかになった。また、 $\text{ReO}_x$ - $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  について再生による活性の維持を確認できた。

### 2.2.2 1,3-ブタンジオール合成触媒の開発

#### 2.2.2.1 昨年度までの状況

1,3-ブタンジオールは C4 化成品の中でも価格が高く、エリスリトールからの合成がビジネス上実用化しやすいターゲットである。しかし、エリスリトール中の 1 級 OH 基 2 本と 2 級 OH 基 2 本のそれぞれから 1 本ずつ除去するのは難易度が高く、エリスリトールから 1 段で 1,3-ブタンジオールを得る研究は存在しない。また、エリスリト

ールからブタントリオールを経て2段階でOH基を除去する場合でも、1段階除去したブタントリオールの反応性がエリスリトールとあまり変わらないことから特定のブタントリオールを得ることが難しい。

一方、エリスリトールを脱水した1,4-アンヒドロエリスリトールを基質に用いると、異なるC-O結合での性質の差が広がり(OH基の1級と2級の違いだけから、OH基とエーテル結合の違いになる)選択性が制御しやすくなる(図2.10)。

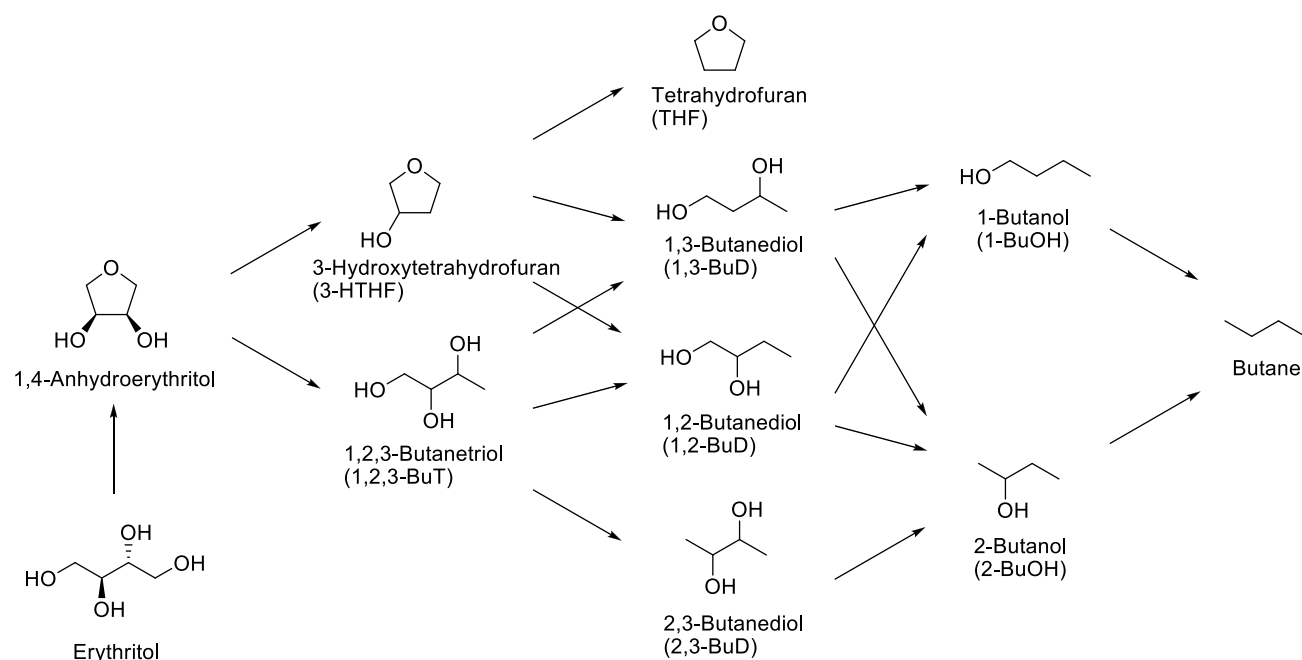
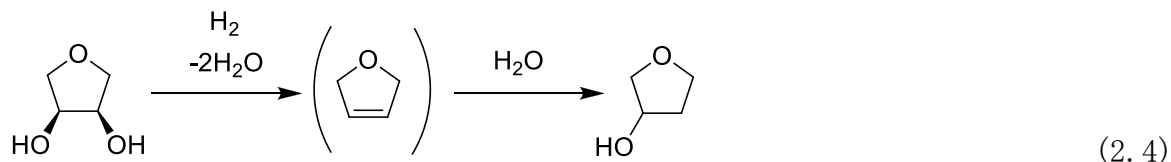


図 2.10. 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素化分解経路

東北大グループでは、本事業の開始前に、1,4-アンヒドロエリスリトールから3-ヒドロキシテトラヒドロフランに約70%の選択性で水素化分解する $WO_x$ -Pd/ZrO<sub>2</sub>触媒を報告している<sup>[2.6]</sup>。この触媒は*cis*-ジオール構造から1個のOH基を除去する反応を起こし、*trans*ジオールに対する活性の低さが脱酸素脱水反応に類似していることから、脱酸素脱水反応と水和反応が同時に起きていると推定している(式2.4)。



3-ヒドロキシテトラヒドロフランから1,3-ブタンジオールへの水素化分解は、東北大グループはIr-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒で進行することを報告している。この触媒はもっぱら1級OH基に隣接するC-O結合の切断に有効な触媒であるが、3-ヒドロキシテトラヒドロフランの場合は2級とはいえOH基が1個しかないため、このOH基に隣接するC-O

結合、すなわち 1, 2-位の間の C-O 結合を切断し、1, 3-ブタンジオールを与える。この反応は低い転化率では 80 %以上の選択率が得られ十分な選択性がある。しかし、非選択的な C-O 結合切断への活性もそこそ高い触媒であるため、2 級 OH 基を基点とする 3-ヒドロキシテトラヒドロフランの選択的水素化分解と 1, 3-ブタンジオールの非選択的 C-O 水素化分解の速度差が小さく、高転化率ではブタノール類への過分解が進行してしまう。また、1, 4-アンヒドロエリスリトールから 3-ヒドロキシテトラヒドロフランへの反応は脱酸素脱水反応同様水溶媒では全く進行せず 1, 4-ジオキサンのような有機溶媒を必要とするのに対し、Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒は水溶媒を使用するためこの 2 ステップの接続が難しい問題もある。本事業開始までにおいて、エリスリトールまたは 1, 4-アンヒドロエリスリトールから 1, 3-ブタンジオールを得る実用的な反応系は報告されていない。バイオマスから 1, 3-ブタンジオールを得る手法としては発酵法が報告されており<sup>[2, 7]</sup>、エリスリトールからの製造とはこの発酵法が競争相手となる。

本事業では、1, 4-アンヒドロエリスリトールから 1, 3-ブタンジオールをより効率的に得る触媒開発を行った (式 2. 5)。高収率を得るには、選択的な水素化分解活性を持つことに加え、1, 3-ブタンジオールの水素化分解活性が低い必要がある。ここで、水素化分解の基質として頻繁に利用されているグリセロールおよび関連物質の水素化分解に着目し、グリセロールから 1, 3-プロパンジオールを得る触媒が本反応でも有効である可能性があると考えた。グリセロールから 1, 3-プロパンジオールを得る触媒は大きく 2 系統報告されており、1 つは上にも出てきた Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒、もう一つは多数の研究グループにより研究されている Pt-WO<sub>x</sub> 触媒である<sup>[2, 8-9]</sup>。Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒は高収率を得るにはあまり有効ではないことはわかっているため、本事業では Pt-WO<sub>x</sub> 触媒について検討を行った。



#### 2. 2. 2. 2 本年度での 1, 3-ブタンジオール合成触媒の開発

Pt-WO<sub>x</sub>/support 触媒は、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を Pt 前駆体に用いて担体に含浸担持し、乾燥後に (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> を W 前駆体に用いて逐次含浸し、乾燥後、773 K で焼成した。標準的には富士シリシア化学 (株) 製 G-6 シリカ (SiO<sub>2</sub>) を担体に用いた。Pt 担持量は 4 wt%、W/Pt 比率は標準でモル比 0. 25 とした。反応は 2. 1 節と同様の装置を用いて行い、分析は FID-GC (TC-WAX キャピラリーカラム) および HPLC を用いた。触媒は特に断らない限り、反応前に反応器内で 473 K で還元した。

まず、各種担体を用いて Pt-WO<sub>x</sub> 触媒の活性試験を行った。目的反応である 1, 4-アンヒドロエリスリトールの水素化分解に加え、文献で多数報告があり比較しやすいグリセロールの水素化分解を実施した。結果を図 2. 11 に示す。



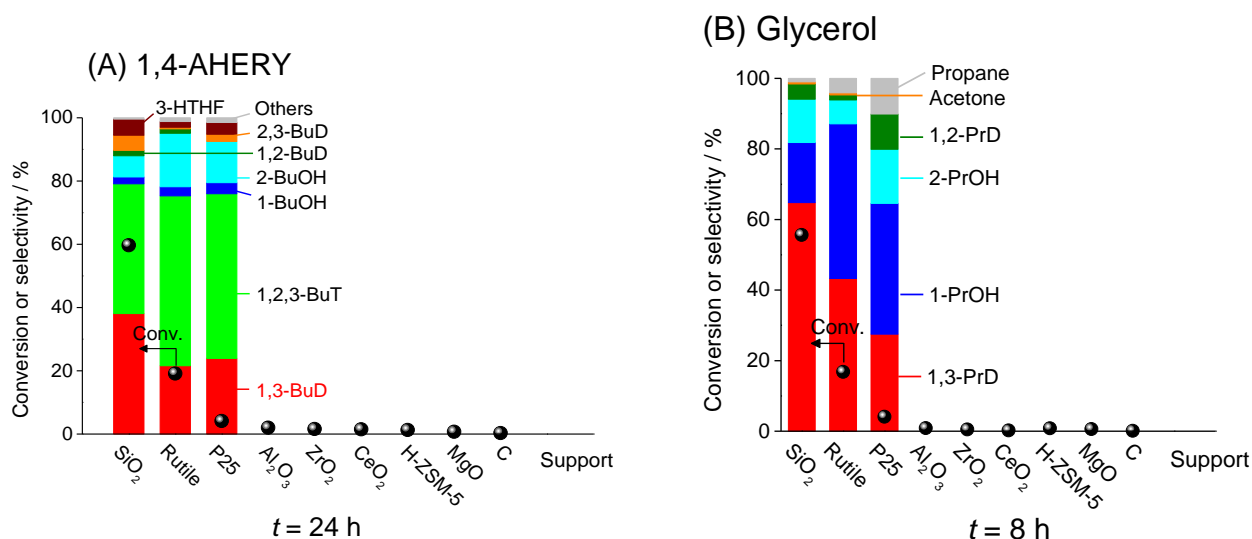


図 2. 11. 各種担体を用いた Pt-WO<sub>x</sub> 触媒による水素化分解 (A: アンヒドロエリスリトール, B: グリセロール)

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol (1,4-AHERY) or glycerol 1 g, water 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/support (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K. BuT: butanetriol; BuD: butanediol; BuOH: butanol; PrD: propanediol; PrOH: propanol.

[成果論文 2.a]より許可を受けて転載. (c) Royal Society of Chemistry

活性序列は 1, 4-アンヒドロエリスリトールとグリセロールではほぼ同じであり、SiO<sub>2</sub> 担体で最大活性、最大 1, 3-ブタンジオール+トリオール選択性または 1, 3-プロパンジオール選択性が得られた。Pt-WO<sub>x</sub> 触媒は多数の研究例があり、アルミナ担体が多く報告されているが、今回の結果では低活性となった。アルミナ担体の Pt-WO<sub>x</sub> 触媒は W 含有量はずっと多い(W/Pt ≥ 1) ことが多く、また反応温度も 453 K など高い。また 1, 3-プロパンジオール選択性は Pt-WO<sub>x</sub> 触媒で報告された多数の文献で非常に多くのばらつきがあるが、今回の結果は 60%を超えており、これは文献で報告された多数の系と比べても最高クラスである。

図 2. 12 に Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> の W 量依存性を示す。活性は W 量に強く依存し、W/Pt 比 0.25 でのみ極端に活性が高い火山型のパターンとなった。Pt/SiO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> は全く活性を示さなかった。なお、Pt/SiO<sub>2</sub> と WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> の混合物を触媒に用いた場合は、Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> の半分程度の活性が得られた。W が一部溶出して Pt 上に移動して活性が発現した可能性がある。Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒は、狭い W 量領域ではあるが優れた選択性・低温活性を示す Pt-WO<sub>x</sub> 系水素化分解触媒である。



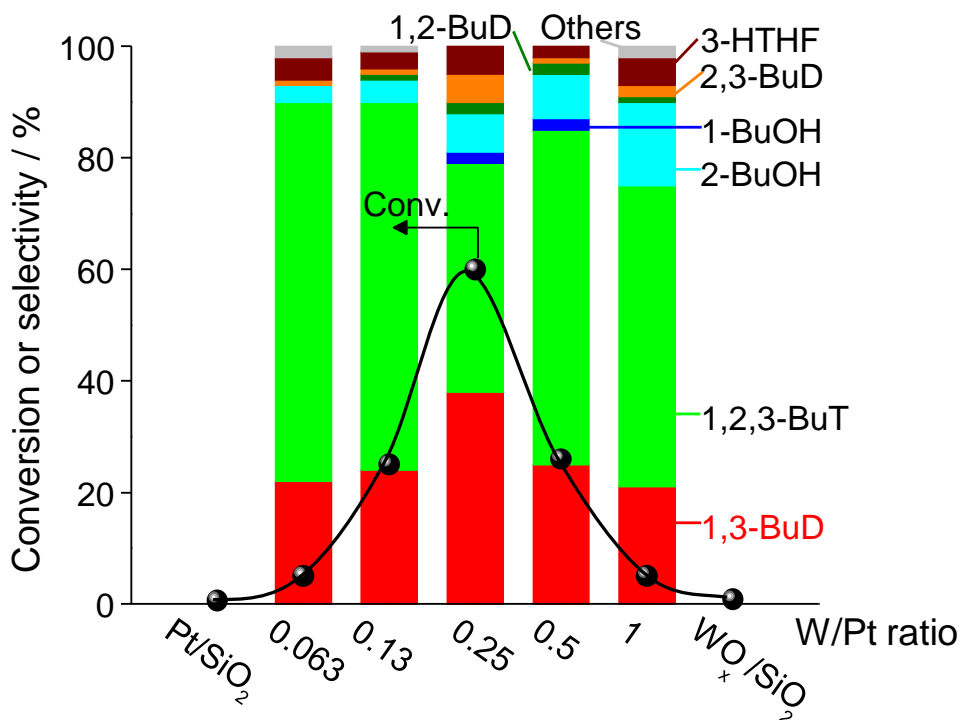


図 2.12. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール水素化分解の W 担持量依存性

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, H<sub>2</sub>O 4 g, catalyst (Pt 4 wt%) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 24 h. WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>: 0.94 wt% W (the same W loading amount as W/Pt = 0.25 catalyst). BuT: butanetriol; BuD: butanediol; BuOH: butanol; HTHF = hydroxytetrahydrofuran.

[成果論文 2.a]より許可を受けて転載. (c) Royal Society of Chemistry

図 2.13 に Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 触媒を用いた 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素化分解の経時変化を示す。反応初期は 1,2,3-ブタントリオールがほぼ単一の生成物であり、まずエーテル性の C-O 結合が切断されたことがわかる。次いで 1,2,3-ブタントリオールの水素化分解により 1,3-ブタンジオールが生成する。反応時間 80 時間で最大収率 54 %を得た。エリスリトールまたはアンヒドロエリスリトールから 1,3-ブタンジオールを意味ある収率で得た初めての例である。

反応時間が長くなるとブタノールが生成し始め、2-ブタノールの方が多く生成した。ブタンジオールを得る反応の場合、ジオール類の中から特定のジオールを分離するのはかなり困難である。1,3-ブタンジオール最大収率を得た条件、およびそこから反応がやや進んだ条件においてはほぼ他のブタンジオールが残存していないため、水素消費量は多いものの分離コストは小さくできる可能性がある。

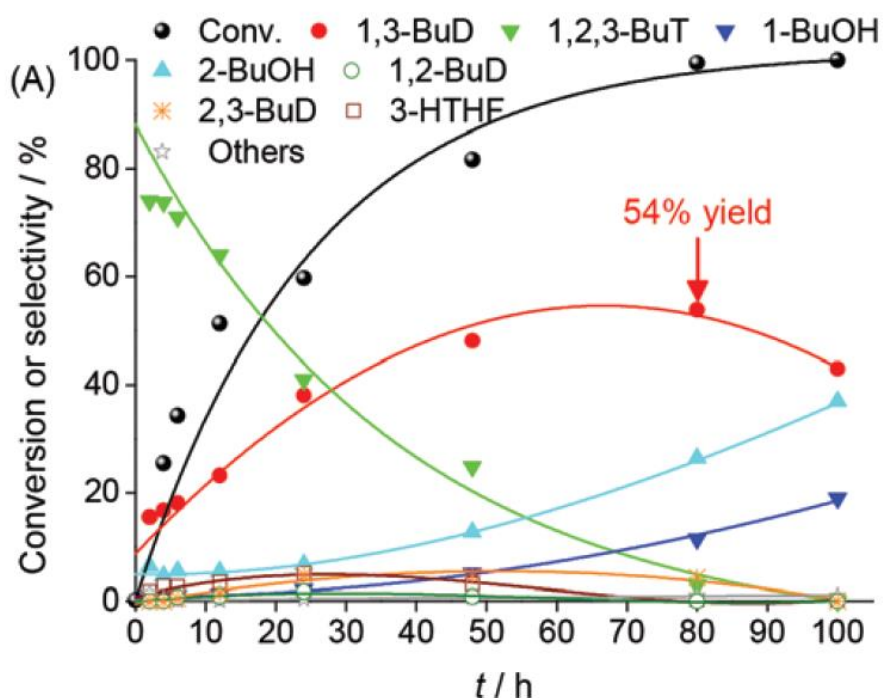


図 2.13. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 触媒を用いた 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素化分解の経時変化

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, H<sub>2</sub>O 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K. BuT: butanetriol; BuD: butanediol; BuOH: butanol; HTHF = hydroxytetrahydrofuran.

[成果論文 2.a]より許可を受けて転載. (c) Royal Society of Chemistry

1, 2, 3-ブタントリオールから 1, 3-ブタンジオールが生成する段階は、グリセロールから 1, 3-プロパンジオールが生成する段階と類似している。グリセロールから 1, 3-プロパンジオールを得る反応の経時変化を図 2.14 に示す。1, 3-プロパンジオール選択率は初期で 60 %強、グリセロールが消費しきると逐次水素化分解が進行し始め、1-プロパノールが増加する。1, 3-プロパンジオール最大収率は 57 %である。文献での最高収率は 66 %であり、かなり近い値である（詳細な比較は後で述べる）。なお、1, 4-アンヒドロエリスリトールから 1, 3-ブタンジオールを得る最大収率は 54 %でほぼ同じであり、1, 4-アンヒドロエリスリトールから中間体ブタントリオールが生成する段階での副反応はほとんど起きていないことがわかる。

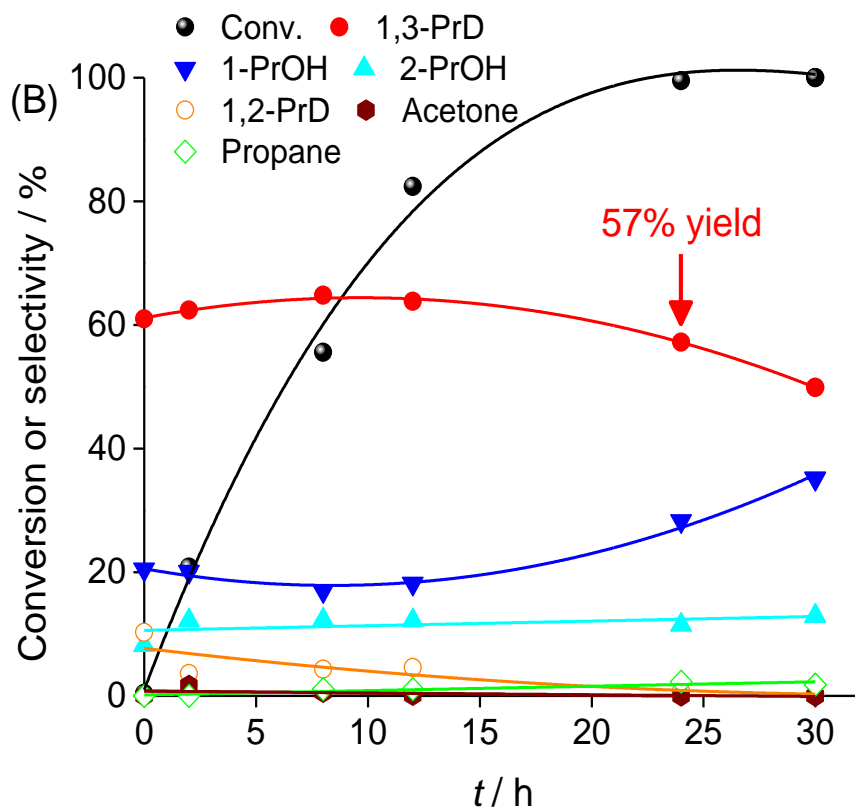


図 2.14. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 触媒を用いたグリセロールの水素化分解の経時変化

Reaction conditions: glycerol 1 g, H<sub>2</sub>O 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K. PrD: propanediol; PrOH: propanol.

[成果論文 2.a]より許可を受けて転載. (c) Royal Society of Chemistry

Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の再利用実験を行った。使用後の触媒を N<sub>2</sub> 下で回収し、再生処理は行わずそのまま次の反応に用いた。触媒回収ロスに合わせて反応スケールを下げて繰り返し反応を行った。結果を表 2.1 に示す。活性・選択性とも 1 回も変化せず、安定で再利用可能な触媒であることが確かめられた。また、反応後の溶液の ICP-AES 測定を行った (表 2.2)。初回反応後で 2 %の W の溶出が観測されたが、W 溶出はその後ほぼなくなり、Pt 溶出は全く観測されなかった。これより、反応に無関係な W が初期に一部溶け出すものの、安定な触媒においては溶出なく固体触媒として作用していると考えられる。

表 2. 1. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒の 1, 4-アンヒドロエリスリトール水素化分解での再利用

Usage times	1,4-AHERY amount / g	Water amount / g	Catalyst amount / g	Conv. / %	Selectivity / %				
					1,3-BuD	1,2,3-BuT	1-BuOH	2-BuOH	Others
1 (fresh)	0.50	4.00	0.20	34	18	71	1	6	3
2	0.40	3.20	(0.16) <sup>a</sup>	38	19	72	2	5	2
3	0.31	2.56	(0.13) <sup>a</sup>	36	20	70	2	6	2
4	0.25	2.04	0.11	37	19	73	1	4	2

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol (1,4-AHERY)/H<sub>2</sub>O/catalyst = 0.5/4/0.2 (weight ratio), 413 K, 6 h. Catalyst = Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25). <sup>a</sup>Estimated amount from the final catalyst amount. BuT=butanetriol; BuD=butanediol; BuOH=butanol.

表 2. 2. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒の 1, 4-アンヒドロエリスリトール水素化分解における金属溶出量(ICP)

Usage times	Leached Pt / %	Leached W / %
1	<0.1	1.8
2	<0.1	0.3
3	<0.1	<0.2

また、Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を関連基質の水素化分解に使用した。結果を表 2. 3 に示す。1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-プロパンジオールは反応性が高く、2 級 OH 基が選択的に除去される。一方 1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールの反応性は低く、1, 3-ブタンジオールからはむしろ 1 級 OH 基が除去される。1 級 OH 基に隣接する OH 基が除去されやすいと言える。3-ヒドロキシテトラヒドロフランではエーテル結合が切断され、2 級ではあるが OH 基に隣接する C-O 結合が切断されている。1, 4-アンヒドロエリスリトールでは 2 級 OH 基に隣接するのはエーテル C-O 結合ともう一つの 2 級 OH 基の 2 種類あるが、切断されるのはエーテル C-O 結合である。エーテルの方が 2 級 OH 基に比べ立体的に混んでいないため、OH 基に隣接する C-O 結合が複数ある場合は立体効果で反応する結合が選択されると思われる。

興味深いことに、ジオールはどれもそこそこの反応性を示し、それ故に 1, 3-ブタンジオールの最大収率は 50 %強にとどまっているが、ブタノールの反応性は極端に低い。この性質は、後で述べる 1-ブタノールの選択生成に Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を適用する契機となった。

表 2.3. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒による種々の基質の水素化分解

Entry	Substrate	Conv. / %	Products (selectivity (%))
1	1,4-AHERY	60	1,2,3-BuT (41), 1,3-BuD (38), 1,2-BuD (2), 2,3-BuD (5), 2-BuOH (7), 1-BuOH (2), 3-hydroxytetrahydrofuran (5), others (<1)
2	1,2,3-BuT	34	1,3-BuD (67), 1,2-BuD (<1), 2,3-BuD (10), 2-BuOH (14), 1-BuOH (8), others (2)
3	1,2,4-BuT	99	1,4-BuD (71), 1,3-BuD (8), 2-BuOH (1), 1-BuOH (18), others (2)
4	1,4-BuD	26	1-BuOH (>99), others (<1)
5	1,3-BuD	23	2-BuOH (73), 1-BuOH (26), others (1)
6	1,2-BuD	97	1-BuOH (92), 2-BuOH (7), others (<1)
7	2,3-BuD	26	2-BuOH (92), butanone (8)
8	3-HTHF	40	1,3-BuD (90), 2-BuOH (4), 1-BuOH (4), others (2)
9	2-BuOH	<1	-
10	1-BuOH	<1	-
11	Glycerol	56	1,3-PrD (65), 1,2-PrD (4), 1-PrOH (17), 2-PrOH (12), acetone (1), propane (1)
12	1,2-PrD	60	1-PrOH (88), 2-PrOH (9), acetone (<1), propane (2)
13	1,3-PrD	8	1-PrOH (96), propane (4)

Reaction conditions: substrate 0.5 g, H<sub>2</sub>O 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 24 h. Entries 11-13: substrate 1 g, 8 h. AHERY=anhydroerythritol; BuT=butanetriol; BuD=butanediol; BuOH=butanol; HTHF = hydroxytetrahydrofuran; PrD=propanediol; PrOH=propanol.

Pt-WO<sub>x</sub> 触媒は多数文献で報告されているが、主に使われているのはグリセロールの水素化分解である。グリセロールの水素化分解の性能を本事業で開発した Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> と文献の値を比較したのが表 2.4 である。触媒成分で最も高価な Pt の量を基準とした 1,3-プロパンジオールの生成速度 (productivity based on Pt;  $P_{1,3-PrD} / g_{Pt}^{-1} h^{-1}$ ) で比較した。本事業で開発した Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> は、1,3-プロパンジオール選択率では大阪大学報告の Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒に比べやや劣るが、1,3-プロパンジオール生成速度は 40 K も反応温度が低いにもかかわらず高い。本事業開発触媒に比較的近い性質を示すのはメソポーラスシリカに W をドーピングした担体を用いた Pt/W-SBA-15 触媒で、反応温度、最高 1,3-プロパンジオール収率、W 使用量が近い。同じくシリカ系の担体であるから当然とも言える結果であるが、メソポーラスシリカは高価でもろく実用化しにくい材料である。反応速度の点でも本事業開発の Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> の方が高く、調製の単純さも踏まえて本事業開発の触媒は優れている。

表 2.4. 各種 Pt-WO<sub>x</sub> 触媒によるグリセロール水素化分解の文献との比較

Entry	Catalyst	Composition		Reaction conditions		$P_{1,3\text{-PrD}} /$ (g g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Highest 1,3-PrD yield / %	Ref.
		Pt / wt%	W/Pt molar ratio	T / K	$P(\text{H}_2) /$ MPa			
1	Pt-LiSiW/ZrO <sub>2</sub>	1.0	(20 wt% HSiW) 18.3	453	5.0	0.2	23	[2.10]
2	Pt/WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	(8 wt% W) 0.94	493	4.5	0.6	28	[2.11]
3	Pt/WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.9	(8 wt% W) 0.95	493	4.5	1	39	[2.12]
4	Pt/WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	2.0	(5 wt% WO <sub>3</sub> ) 2.1	453	5.5	1	14	[2.13]
5	Pt/Ti <sub>80</sub> W <sub>20</sub>	2.0	(W/Ti = 20:80) -	453	5.5	1	15	[2.14]
6	Pt/WO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	2.0	(15 wt% WO <sub>3</sub> ) 6.3	453	5.0	1	28	[2.15]
7	Pt-WO <sub>3</sub> /SBA-15	2.0	(10 wt% WO <sub>3</sub> ) 4.2	483	0.1	2	36	[2.16]
8	Pt/W-SBA-15	3.0	(0.5 wt% W) 0.16	423	4	2	61	[2.17]
9	Pt/WO <sub>x</sub> /AlOOH	1.8	(8 wt% W) 4.7	453 413	5.0 1.0	2 0.5	66 -	[2.18]
10	Pt/WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3.0	(10 wt% W) 3.5	403	4.0	2	32	[2.19]
11	Pt/WO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	(12.9 wt% W) 2.3	453	5.0	3	28	[2.20]
12	Pt/ <i>meso</i> -WO <sub>x</sub>	2.0	-	433 413	1.0 1.0	4 2	14 22	[2.21]
13	Pt/ZrW <sub>38</sub> Mn <sub>3</sub>	2.0	(38 wt% W) 20.2	453	8.0	4	26	[2.22]
14	Pt-WO <sub>x</sub> / <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub>	2.0	(7.7 wt% W) 4.1	413	8.0	5	49	[2.23]
15	Pt-WO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	4.0	(0.94 wt% W) 0.25	413	8.0	4.8	57	本事業

本事業開発の Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> が数ある文献での Pt-WO<sub>x</sub> 触媒と比べても優れた性能を示すことと、非常に極端な W 担持量依存性を示す点を触媒キャラクター化により考察した。

調製直後の触媒は焼成されていて還元されていないため、キャラクター化で構造を議論する際には還元が必要である。表 2.5 に還元方法の違いによる活性の違いをまず検証した結果を示す。

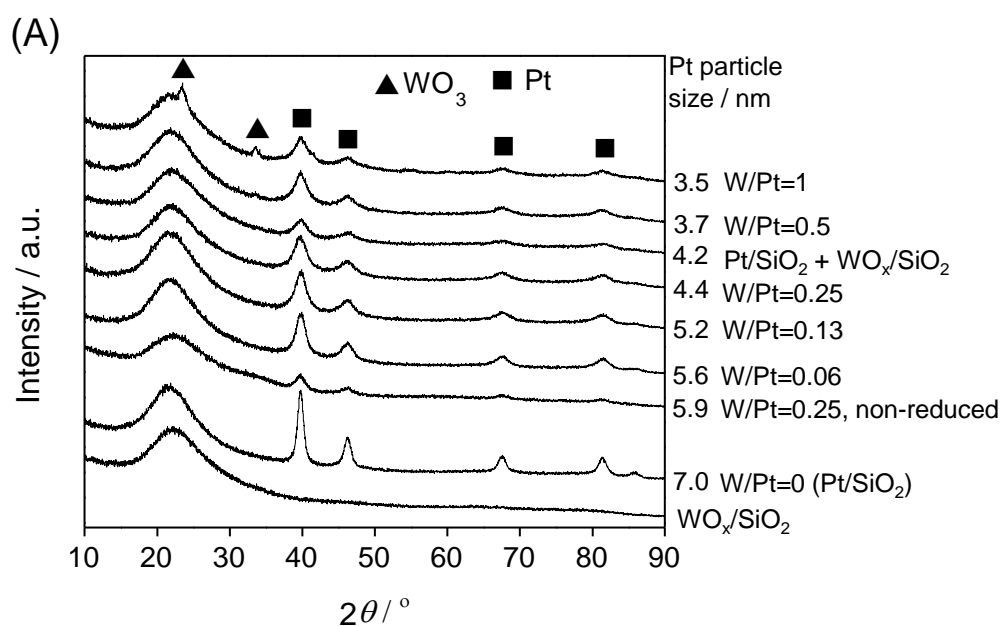
表 2.5. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトール水素化分解への触媒還元条件の影響

Entry	Pre-reduction method (L: 液相還元; G: 気相還元) and reduction temperature / K	Conv. / %	Selectivity / %				
			1,3-BuD	1,2,3-BuT	1-BuOH	2-BuOH	Others
1	(L, 473)	60	38	41	2	7	12
2	(L, 413)	77	34	47	3	8	8
3	(G, 413)	65	20	68	1	6	5
4	(G, 473)	78	27	57	3	9	4
5	(G, 573)	46	23	63	2	7	4
6	Non-pre-reduced	96	39	36	8	14	4

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, H<sub>2</sub>O 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt = 0.25) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 24 h. BuT=butanetriol; BuD=butanediol; BuOH=butanol.

標準は 473 K で液相還元 (L, 473) した触媒だが、必ずしもこれは最適条件ではなく、還元温度を下げたり全く事前還元を行わずに反応溶液中で還元を行う方が活性がやや高くなった。一方、気相還元はあまり影響がなく、還元温度が高すぎると活性は低下した。これは反応溶液中で触媒構造の組み替えが起きていることが示唆される。純水中での還元よりも反応溶液中での還元の方が性能が上がったことから、ポリオールである基質が W などの金属種の溶出を引き起こし触媒構造の組み替えを促進した可能性がある。ポリオール存在下での液相還元での構造組み替えをより積極的に利用することで、W 量依存性の厳密な制御を行わずとも高活性な触媒の大量製造に繋げられる可能性がある。

図 2.15 に各種条件での触媒の XRD パターンを示す。Pt/SiO<sub>2</sub> は Pt 粒子径が比較的大きく、W 担持量が増加するとともに単調に粒子径が低下した。これは多くの第二金属添加貴金属触媒でみられる現象で、貴金属が還元され粒子を形成する際に担体表面の移動が妨げられることで説明できる。触媒活性が最大になるのは W/Pt=0.25 の場合であるが、この付近に特別な XRD 変化はみられない。また、還元条件の違いによる Pt 粒子径の違いも見られなかった。W 種については W 担持量が非常に多い W/Pt=1 の場合にのみ WO<sub>3</sub> の回折線がみられたが、それ以外の触媒については W 種のピークは観測されなかった。



(B) W/Pt=0.25 catalysts

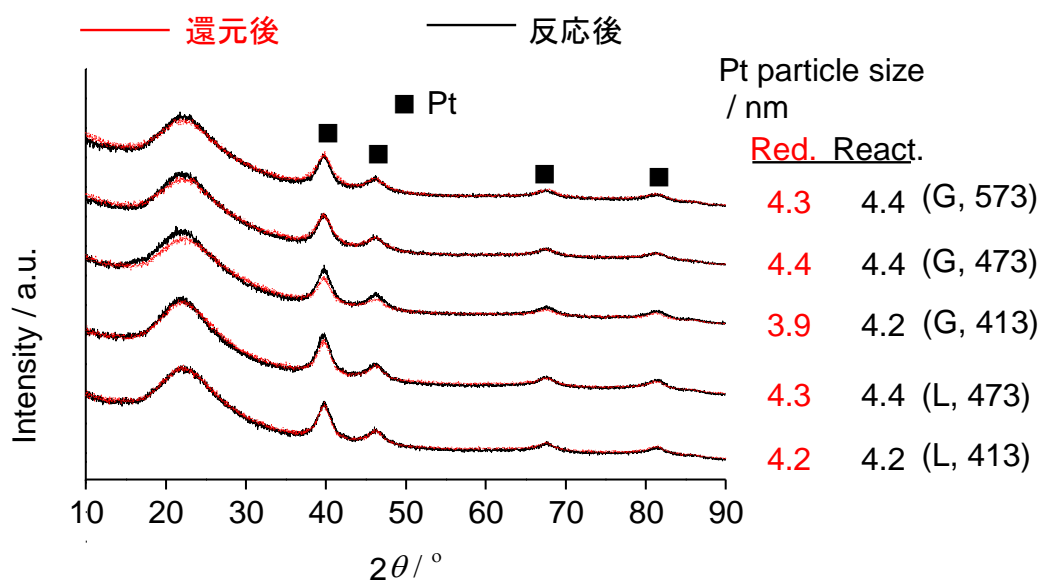


図 2.15 Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の XRD パターン (A) 各種担持量の触媒で 473 K 液相還元後 (B) Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (W/Pt=0.25) 触媒で各種条件での還元後およびさらに反応後

貴金属が W 等の酸化物で修飾される場合、CO 吸着量が修飾される割合に応じて低下することが知られている。表 2.6 に CO 吸着量を測定した結果と XRD から求めた表面 Pt 原子量を示す。



表 2.6. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の表面 Pt 量と W 種による被覆割合

W/Pt ratio of catalyst	Dispersion from XRD ( $D_{XRD}$ ) /%	Dispersion from CO adsorption ( $D_{CO}$ ) /%	WO <sub>x</sub> coverage ( $1 - D_{CO}/D_{XRD}$ ) /%
0	16	22	
0.063	20	21	~0
0.13	22	20	9
0.25	26	19	27
0.5	31	15	52
1	32	14	56

CO adsorption was carried out after gas-phase reduction at 473 K (G, 473).

CO 吸着量は W 担持量増加により単調に低下し、WO<sub>x</sub> による被覆が進行していることがわかる。一方で、活性が最大となる W/Pt 比 0.25 付近で特別な現象は起きていない。ただし、CO 吸着測定は気相還元後の測定であり、液相中での構造組み替えを受けていないことに留意する必要がある。

図 2.16 に XPS 測定結果を示す。XPS では価数の情報が得られるが、試料最表面に存在する化学種のみ検出される点に注意して解釈する必要がある。還元前(焼成後; (A)) のスペクトルには 6 価の W 種が W/Pt 比で全体量以上検出され、Pt 種が粒子を形成しているのに対して W 種は広く表面に分布していることがわかる。還元後あるいは反応後では全ての触媒で Pt は還元され金属種が生成する。気相還元では 413 K (B) では Pt 還元も不十分だが、473 K (C) で完全に還元される。W 種は 6 価と 4 価の混合物となる。一方、液相還元では、W の検出量が非常に小さい。特に還元なしで反応させた後の最も活性の高い触媒 (F) で最も検出量が小さい。液相還元や還元無しで反応させると構造組み替えが起きていることを踏まえると、活性が高い W 種は XPS で検出されない位置に存在していると考えるのが自然である。なお、液相還元後に XPS で検出される W 種は 6 価となった。また、W/Pt 量が最適より多く存在し活性が低い触媒 (G) では、XPS で検出される W 種の量も多くなった。

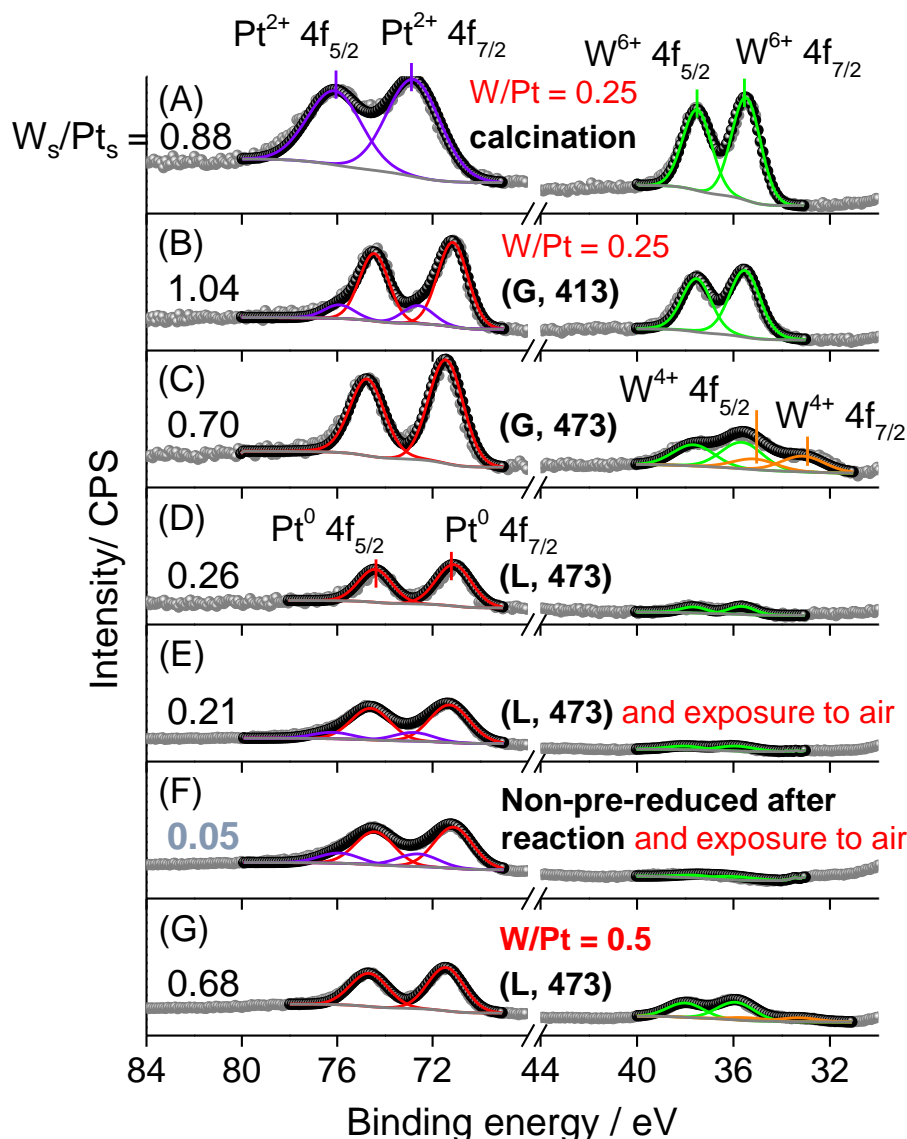


図 2.16 Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の XPS 測定結果

(A) after calcination, (B) after reduction (G, 413), (C) after reduction (G, 473), (D) after reduction (L, 473), (E) after reduction (L, 473) and exposure to air, (F) non-pre-reduced catalyst after glycerol hydrogenolysis under standard reaction conditions and exposure to air, and (G) Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (4 wt% Pt, W/Pt = 0.5) after reduction (L, 473).

図 2.17 に W L<sub>3</sub> 端の XANES スペクトルを示す。XANES では試料透過率の高い X 線を照射・検出するため、全ての試料内 W 種を検出し価数情報を得ることができる。XANES では XPS で検出量の少なかった液相還元後の試料も担持量相当量が検出され、XPS で検出されなかったのが何らかの W の損失ではないことが確認された。スペクトルから、還元前は WO<sub>3</sub> 類似の 6 価種であること、気相 473 K 還元では部分的にのみ還元されていることが確かめられた。一方、液相還元後および反応後はどれも同様のスペクトルであり、WO<sub>2</sub> に類似して 4 価種であることが示唆される。液相還元後および反応

後の XPS 測定で弱く観測される W 種は 6 価であり、XPS に観測されず反応に関わっていると推測される W 種は 4 価と推定される。

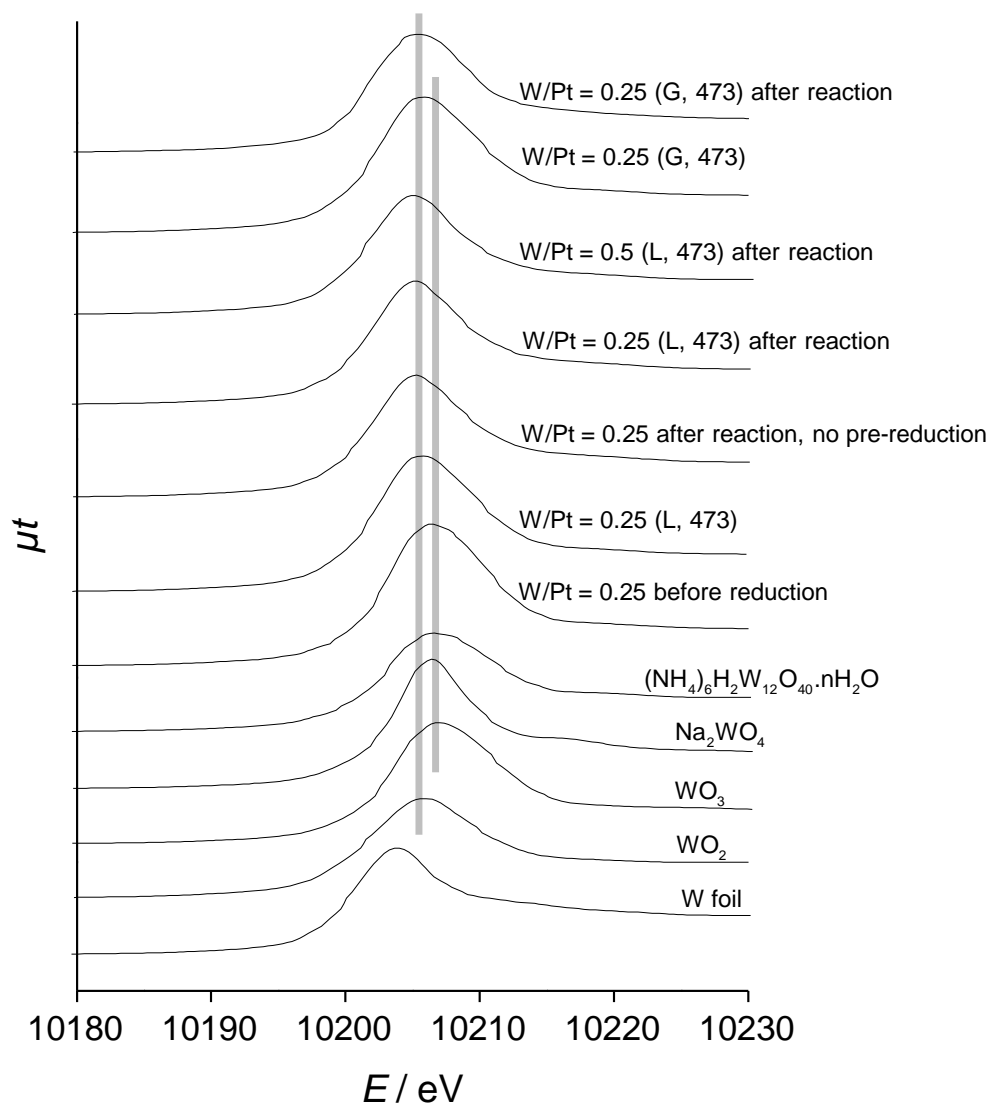


図 2.17. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> および標準試料の W L<sub>3</sub> 端 XANES スペクトル

以上のキャラクタリゼーション結果より、Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒は、液相還元後、Pt 金属粒子と SiO<sub>2</sub> の間に挟まれて 4 価の W 種が存在していると推測する (図 2.18)。W 種が Pt 粒子の下敷きになることにより XPS で検出しにくくなっている。Pt と 4 価 W 種の界面が活性点で、基質がアクセスするためにはこの界面が露出している必要がある。W 担持量が多すぎる場合、活性点にさらに W 種が結合していくことで塞がってしまい、活性が低下したと説明できる。C-O 結合がどのように切断されるのかの詳細な反応機構は今後検討する。

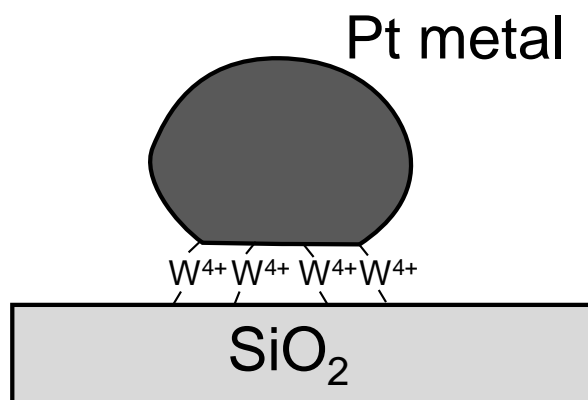


図 2.18. Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の活性点概念図

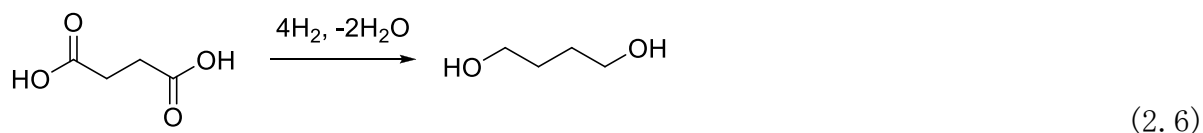
### 2.2.2.3 1,3-ブタンジオール合成触媒の開発状況のまとめ

本年度、Pt-WO<sub>x</sub>系触媒が1,4-アンヒドロエリスリトールから1段での1,3-ブタンジオールへの水素化分解に有効であり、Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒が高性能で最高収率54%を与えることを示した。Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は文献でPt-WO<sub>x</sub>系触媒の主たる適用対象としているグリセロールから1,3-プロパンジオールへの水素化分解についても活性と選択性で高レベルであり、かつ調製が容易であり優れた触媒である。1,3-ジオールの水素化分解活性が低いことが両方の反応について高収率が得られた理由である。詳細なキャラクタリゼーションにより、WO<sub>x</sub>が水溶媒中で還元される際に移動して構造が変化し、XPSにより観測されないPt粒子の下敷きとなる位置で4価で存在することが示唆された。本触媒は還元時にWの移動と溶出を伴うが、還元後は溶出がなく、活性低下なしに再利用可能である。反応機構についてはまだわかっておらず学術的に興味もたれる。

## 2.2.3 1,4-ブタンジオール合成触媒の開発

### 2.2.3.1 昨年度までの状況

バイオマスから1,4-ブタンジオールを製造するルートは、最も多く研究されているのはコハク酸の水素化（式2.6）である。工業的製法であるブタン由来無水マレイン酸の水素化と基本的に同じ反応であるが、容易な反応ではない。



エリスリトールから1,4-ブタンジオールを合成するのは、2種類のアプローチがある。

1つはエリスリトールから内部2カ所のC-OH結合を水素化分解して1,4-ブタンジオールを得るもので、前節でも過去の研究例として紹介したC-O水素化分解触媒であるIr-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>が代表例である。Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒はもともとグリセロール水素化分解で1,3-プロパンジオールを得ることを目的に東北大グループ開発したもの<sup>[2, 24-25]</sup>で、ジオール構造に作用し、特に1,2-ジオールから2位のOH基を除去して1級アルコールを与える選択性を有する。エリスリトールの両側の1,2-ジオール構造から2個の「2位」のOH基を除去することで1,4-ブタンジオールを与えることが想定される。

ただし、このIr-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を用いた場合、エリスリトールからブタントリオール、ブタンジオール、ブタノールと順々に反応が進行していくため、ブタンジオールで反応を止めることが困難である。1,4-ブタンジオール収率は最大25%にとどまる<sup>[2, 10]</sup>。選択率制御の困難さの他に、Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は、触媒の貴金属コストが非常に大きい、反応系への硫酸の添加が触媒安定化に必要という問題もある。貴金属コスト削減には活性向上が不可欠である。昨年度に、Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒の改良版として、比表面積が小さいルチル型TiO<sub>2</sub>を担体に用いたIr-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>を開発した<sup>[2, 26]</sup>。図2.19(E)に示すように、Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒はルチルTiO<sub>2</sub>担体粒子を微小なIr粒子が覆っており、Re種はIr粒子同士を隙間に存在することにより効率的に活性点であるIr-Re界面を形成していると推測している。グリセロールをモデル基質とした検討では、Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒はSiO<sub>2</sub>担体触媒に比べIr当たりの活性が2倍程度と高く、硫酸添加を必要とせず、また活性を得るのに必要なReの量も1/4程度と少ない。しかし選択性はルチルTiO<sub>2</sub>担体とSiO<sub>2</sub>担体では大きな差はみられなかった。エリスリトールを基質とした検討は今年度に行った。

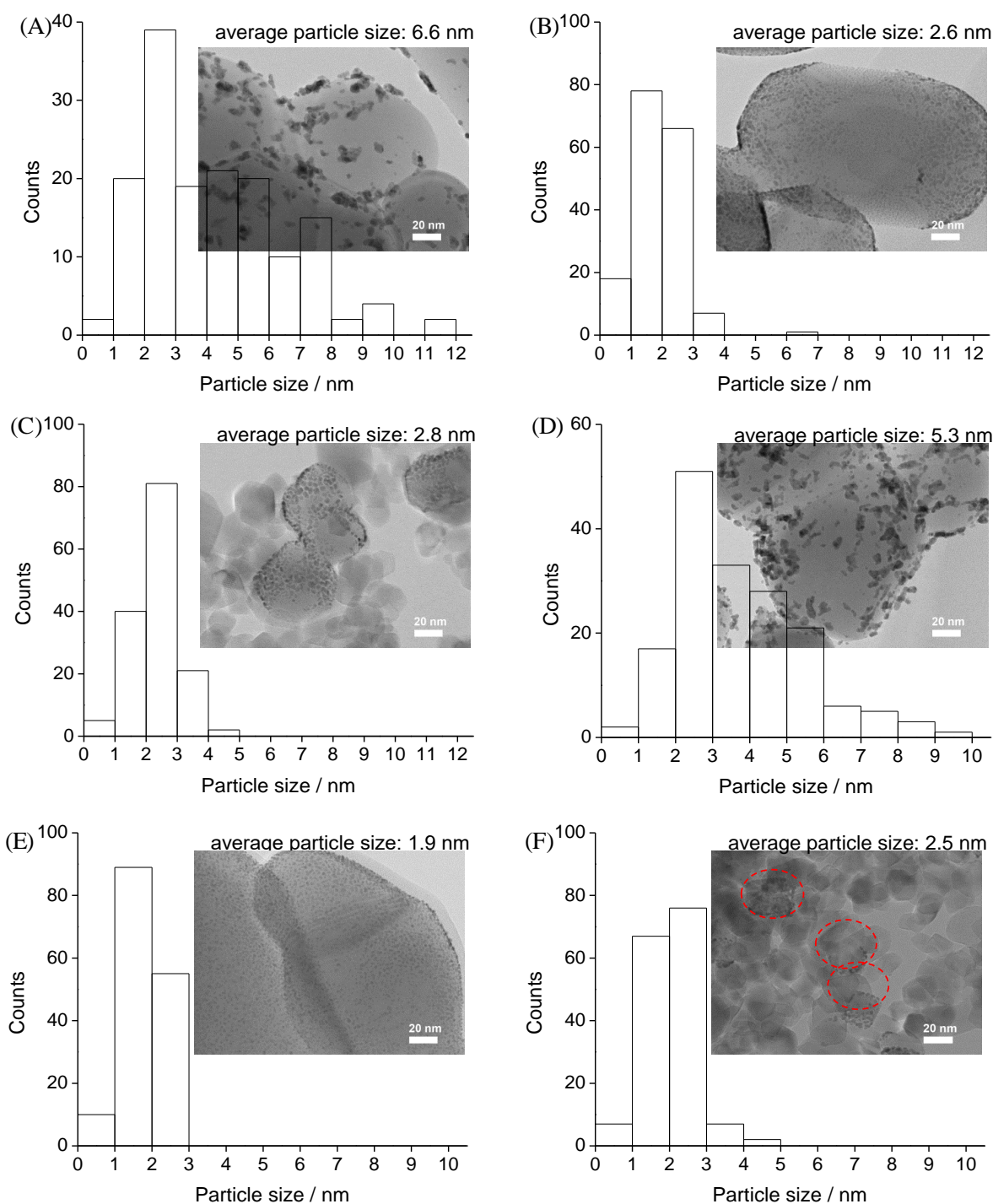


図 2.19 Ir/TiO<sub>2</sub>、Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の TEM 画像

Ir 4 wt%, Re/Ir=0 or 0.25. (A) Ir/Anatase, (B) Ir/Rutile, (C) Ir/P25, (D) Ir-ReO<sub>x</sub>/Anatase, (E) Ir-ReO<sub>x</sub>/Rutile, (F) Ir-ReO<sub>x</sub>/P25. 573 K, H<sub>2</sub> flow で還元後.

[2.26]より許可を受けて転載. (c) American Chemical Society

エリスリトールから 1,4-ブタンジオールを得る反応は、糖アルコールから 2 級 OH 基を除去するという意味で、前項で述べた Pt-WO<sub>x</sub> 系触媒も得意とする反応である。そ

のため、昨年度までに開発した Ir-ReO<sub>x</sub>系触媒に加え、前項で開発した Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒も適用が期待され、本年度では両方について検討した。

もう一つのアプローチは、エリスリトールを脱水して得られる 1,4-アンヒドロエリスリトールを出発として、レニウム触媒を使用して複数のステップを踏んで 1,4-ブタンジオールを得るもので、最初に DuPont の研究者により 2000 年代前半に特許として報告された<sup>[2.27]</sup>。触媒としては単純な担持 Re 触媒を使用し、細かな担体や反応条件の検討が為されたが全体には 1,4-ブタンジオール収率は低く、最大で 41%にとどまる。昨年度までに、東北大グループは、ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>系固体触媒による水素還元剤の脱酸素脱水反応の確立を受けて、ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>と ReO<sub>x</sub>/C 触媒を組み合わせることで、ワンポットで 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,4-ブタンジオールが高収率で得られることを見だし<sup>[2.28]</sup>、さらに ReO<sub>x</sub>/C が Au の代わりに ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>の助触媒として働くことにより Au なしでも同等の性能が得られることを見いだした(表 2.7)<sup>[2.29]</sup>。1,4-ブタンジオールを約 90%収率で得ることに成功している。本反応の経路は図 2.20 で表され、まず 1,4-アンヒドロエリスリトールが ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>触媒が Au または ReO<sub>x</sub>/C により活性化された水素を用いて脱酸素脱水反応を起こし 2,5-ジヒドロフランに変化する。ReO<sub>x</sub>/C 触媒は 2,5-ジヒドロフランから 1,4-ブタンジオールまでの変換全体を触媒する。まず ReO<sub>x</sub>種が触媒となって 2,5-ジヒドロフランが 2,3-ジヒドロフランに異性化し、次いで C 担体の弱い酸性により 2,3-ジヒドロフランの水和が起きて 2-ヒドロキシテトラヒドロフランが生成する。2-ヒドロキシテトラヒドロフランは開環して 4-ヒドロキシブタナール、さらに 1,4-アンヒドロエリスリトール基質と反応してアセタールの生成が可逆的に起こり、最後に 4-ヒドロキシブタナールの ReO<sub>x</sub>種触媒による水素化により 1,4-ブタンジオールが生成する。

表 2.7 各種 Re 触媒混合物を用いた 1,4-アンヒドロエリスリトールの水素還元<sup>[2, 29]</sup>

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

反応条件 : 1,4-anhydroerythritol 0.5 g,  $W_{\text{catalyst1}}$  0.15 g (Re = 1 wt%),  $W_{\text{catalyst2}}$  0.15 g (Re = 3 wt%), 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 24 h. [a] Au = 0.3 wt%. [b] ReO<sub>x</sub>/C-BP was reduced by H<sub>2</sub> in 1,4-dioxane at 413 K for 1 h before reaction, then it was mixed with CeO<sub>2</sub> without exposing to air. [c] Ar 5 MPa (zero hydrogen pressure). BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, GBL:  $\gamma$ -butyrolactone, BuOH: butanol, DHF: dihydrofuran, Acetal: 3,4-(4-hydroxybutylidenedioxy)-tetrahydrofuran.

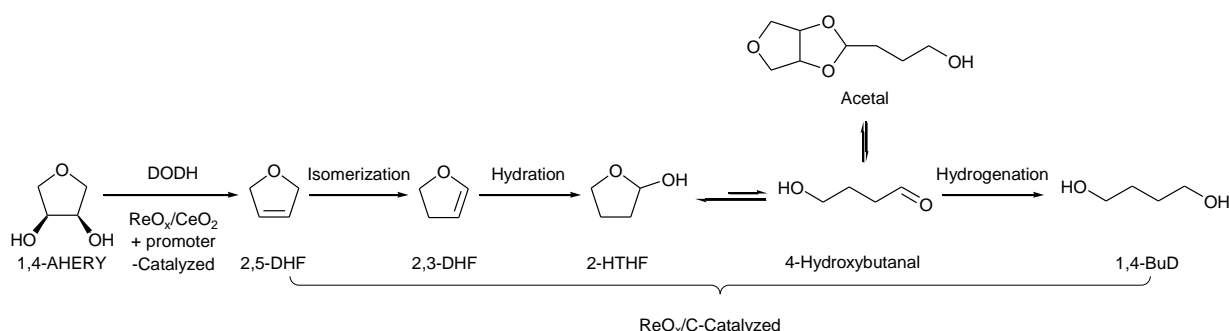


図 2.20. ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C 触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1,4-ブタンジオールへの還元反応の経路

Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>等によるエリスリトール直接水素化分解に比べると高い1,4-ブタンジオール収率が得られる ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C 触媒系であるが、難点は再利用性である。



そのまま再使用した場合活性が次第に低下するが (表 2.8)、可燃性の C 担体を混合しているため焼成による再生ができない。そこで本年度では再生処理が可能な酸化物系の担体を用いた  $\text{ReO}_x$  触媒を  $\text{ReO}_x-(\text{Au})/\text{CeO}_2$  と組み合わせて再利用可能な触媒の開発を行った。

表 2.8  $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  混合触媒の再利用実験<sup>[2, 29]</sup>

Entry	Usage time	Catalyst	Conv. /%	Selectivity /%							
				1,4-Bu D	THF	GBL	1-BuO H	2,5-DH F	2,3-DH F	Acetal	Others
1	1	Fresh	100	89	6	1	2	0	0	0	1
2	2	Recycled as was	64	64	5	2	1	5	0	18	5
3	2	Fresh $\text{ReO}_x/\text{C}$ was added	100	84	7	2	2	1	0	1	3
4	3	Fresh $\text{ReO}_x/\text{C}$ was added	67	79	8	3	1	1	0	6	3
5	2	Heated in $\text{N}_2$ at 773 K	71	76	9	2	1	0	0	7	4

反応条件 : 1,4-anhydroerythritol 0.5 g (entry 5: 1 g),  $\text{CeO}_2$  0.15 g,  $\text{ReO}_x/\text{C}$  0.15 g (or 0.02 g when newly added), 1,4-dioxane 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 24 h. BuD: butanediol, THF: tetrahydrofuran, DHF: dihydrofuran, GBL:  $\gamma$ -butyrolactone, BuOH: butanol, Acetal: 3,4-(4-hydroxybutylidenedioxy)-tetrahydrofuran.

### 2.2.3.2 エリスリトール直接水素化分解による1,4-ブタンジオール製造

昨年度開発したIr-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を用いてエリスリトールの水素化分解反応を行い、Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒と比較した。結果を図2.21に示す。

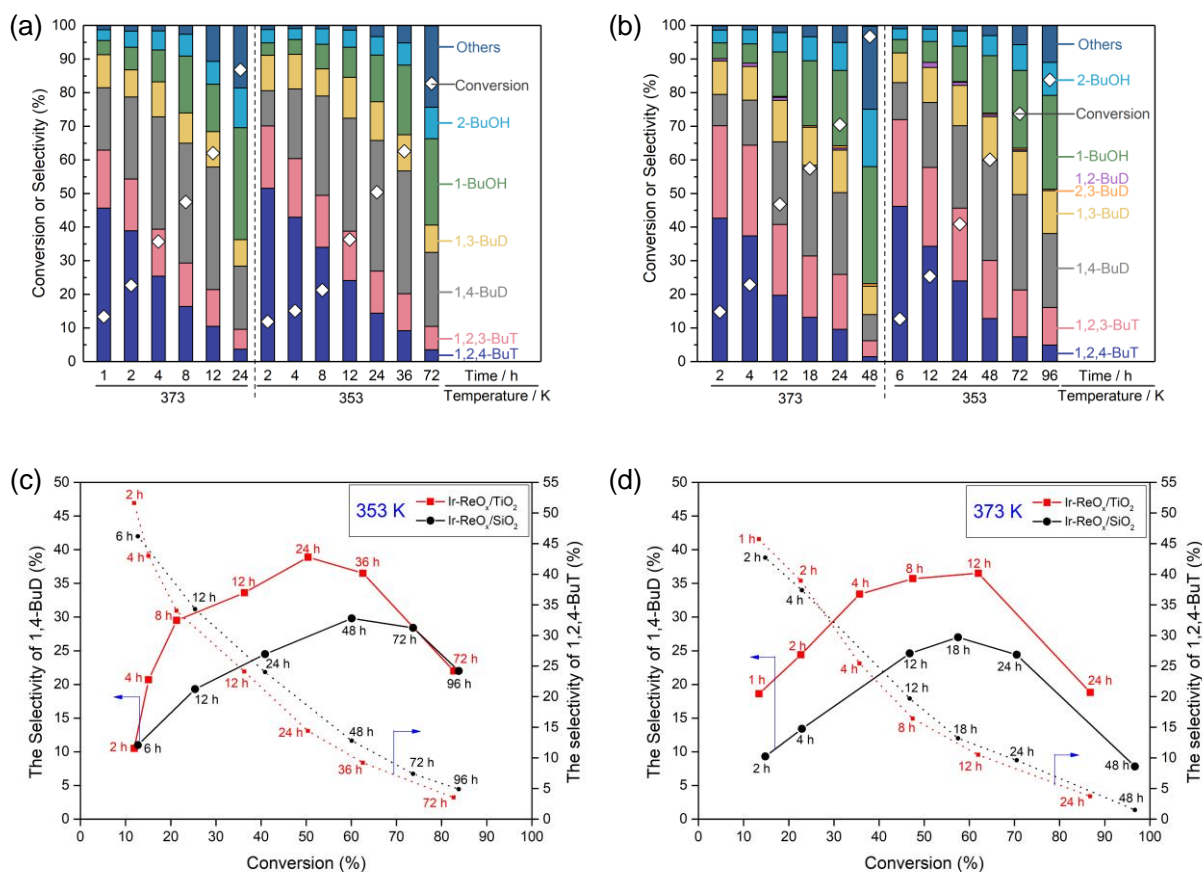


図 2.21. Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (a) および Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (b) 触媒によるエリスリトール水素化分解

Reaction conditions: erythritol 1 g, water 4 g, catalyst (Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (4 wt% Ir, Re/Ir=0.25) or Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Ir 4 wt%, Re/Ir=1)) 0.3 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 353 or 373 K.

BuT=butanetriol; BuD=butanediol; BuOH=butanol.

[成果論文 2.b]より許可を受けて転載. (c) Wiley-VCH.

最大1,4-ブタンジオール収率ではルチルTiO<sub>2</sub>担体とSiO<sub>2</sub>担体の触媒で大きな差はないが、低転化率領域でTiO<sub>2</sub>担体の方が高い傾向が見られた。本来1,4-ブタンジオールはエリスリトールから1,2,4-ブタントリオールを経て生成するが、TiO<sub>2</sub>担体では1,2,4-ブタントリオール収率が上がってくる前から1,4-ブタンジオールが比較的多く生成する。そのため、Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒を用いた場合、転化率を低く抑えることでエリスリトールから1,4-ブタンジオールが生成する速度が非常に高くなり、373 K, 4 hの条件では20 mmol<sub>-1,4-BuD</sub> g<sub>Ir</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>が得られた。Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>では酸を添加したとし

でも  $8.9 \text{ mmol}_{-1,4\text{-BuD}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  にとどまる。一方、低転化率の場合、未反応エリスリトール、ブタントリオール、1,3-ブタンジオール、ブタノールとの複雑な混合物となるため、分離が困難となることが予想される。

$\text{TiO}_2$  担体の効果について、関連基質の反応も利用しつつ詳細に検討した。Ir-ReO<sub>x</sub> 触媒は、活性化された水素種（おそらくヒドリド種）が、Re 上に吸着した基質に対して攻撃することで進行すると考えられている<sup>[2,25]</sup>。エリスリトールの場合は1級である1位のOH基で吸着し、1位、2位、3位のいずれかのC-O結合が攻撃される。最も反応しやすいのは2位であるが、2位と3位が同時に攻撃されて1,4-ブタンジオールが生成するルートが存在し、これが1,4-ブタンジオールの初期選択率を上げる要因となっている。TiO<sub>2</sub> 担体を用いた場合、2位への攻撃、3位への攻撃、および2位と3位への同時攻撃がSiO<sub>2</sub> 担体に比べ速くなっている一方、1位への攻撃はSiO<sub>2</sub> と同程度であった（図 2.22）。TiO<sub>2</sub> 担体ではIr 微粒子が密に存在しており、立体効果の影響によって1位への攻撃が抑えられ、また2位や3位の攻撃の後の配位子交換による脱離が遅くなって同時攻撃が起こりやすくなった可能性がある。

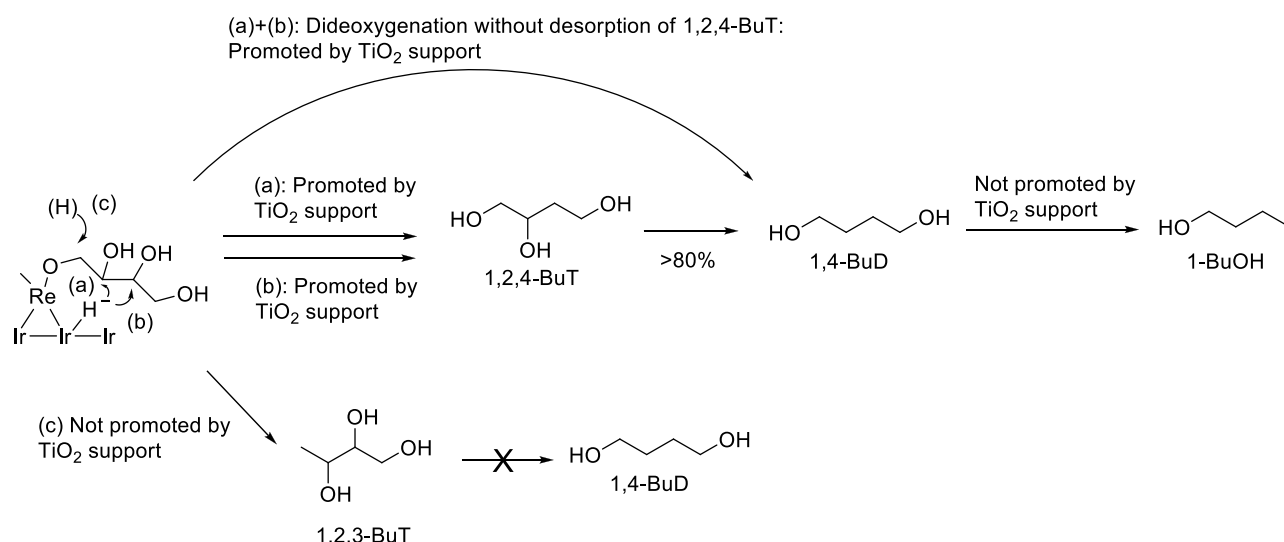


図 2.22. Ir-ReO<sub>x</sub> 触媒でのエリスリトールから 1,4-ブタンジオールへの反応経路 [成果論文 2.b]より許可を受けて転載. (c) Wiley-VCH.

前節で開発したPt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒をエリスリトールに適用した結果を表 2.9 に示す。1,4-ブタンジオール選択率および収率は Ir-ReO<sub>x</sub> 触媒よりも高く、50 h で 54 % 収率を得た。Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒では 1,2,4-ブタントリオール中間体を通り越して 1 段階で 1,4-ブタンジオールが生成する経路はほぼなく、典型的な逐次反応となった。1,4-ブタンジオール生成速度は Ir-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 触媒の方が高くなった。Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒の場合でも、副生成物として 1,3-ブタンジオールが相当量含まれ、またトリオールも少量残存しており、生成物の分離は困難が予想される。

表 2.9 Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒によるエリスリトール水素化分解反応

t/ h	Conv. / %	Selectivity / %						
		1,4-BuD	1,2,4-BuT	1,3-BuD	1,2,3-BuT	1-BuOH	2-BuOH	Others
2	23	8	64	6	17	2	3	1
6	36	15	56	7	16	2	3	1
12	54	22	44	10	17	3	3	2
24	83	40	24	13	12	6	4	2
42	95	49	16	13	9	8	4	2
50	99	54	5	16	5	14	5	1
60	100	52	3	16	4	17	6	1

Reaction conditions: erythritol 0.5 g, water 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (Pt 4 wt%, W/Pt=0.25, reduced in water at 473 K) 0.2 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K.

BuT=butanetriol; BuD=butanediol; BuOH=butanol.

### 2.2.3.3 1,4-アンヒドロエリスリトールからの1,4-ブタンジオール製造

上で述べたように、昨年度までに開発した ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C 触媒系は非常に高い1,4-ブタンジオール収率を得られるが、劣化した触媒の再生が困難である。そのため、ReO<sub>x</sub>/Cの代替触媒の探索を行った。Cの役割として2,3-ジヒドロフランの水和の触媒があるため、弱酸性を示す担体が有効と推測される。また、C担体では電導性のためReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>に活性水素種を電子+プロトンの形で渡すことができるが、焼成に耐える酸性酸化物系の担体では電導性が低く、水素活性化を行う助触媒としてAuが添加されているReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>を組み合わせることとした。

まず、ReO<sub>x</sub>/Cの代替触媒の探索として、図2.20でReO<sub>x</sub>/Cが担当している2,5-ジヒドロフランから1,4-ブタンジオールへの変換を単独の触媒で検討した。途中で水和反応が関与するため、少量の水を加えて反応を行った。各触媒は含浸法で調製し、複合酸化物系の担体は第一稀元素化学工業から入手したものをを用いた。結果を表2.10に示す。ReO<sub>x</sub>/Cが最も高い1,4-ブタンジオール収率を与えはするが、ReO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>でも比較的良好な1,4-ブタンジオール収率を得た。

表 2.10 各種 Re 触媒による 2,5-ジヒドロフランの還元<sup>[成果論文 2. c]</sup>

Entry	Catalyst	Re loading amount /wt%	Conv. /%	Selectivity /%							
				1,4-BuD	THF	2,3-DHF	1-BuOH	GBL	Furan	Acetals	Others
1 <sup>b</sup>	ReO <sub>x</sub> /C	3	94	60	14	0	2	12	2	5	5
2	ReO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	3	43	21	22	3	18	6	9	9	11
3	ReO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3	62	19	20	6	3	17	7	21	6
4	ReO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	23	1	27	11	1	2	26	10	24
5	ReO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	3	25	13	48	11	8	0	9	11	0
6	ReO <sub>x</sub> /HZSM5	3	26	2	45	0	7	0	32	1	12
7	ReO <sub>x</sub> /MgO	3	25	0	35	46	0	0	11	8	0
8	ReO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1	57	21	30	10	2	7	4	22	4
9	ReO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1	52	22	36	1	3	6	6	20	2
10	ReO <sub>x</sub> /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1	17	2	37	28	0	0	0	21	12
11	ReO <sub>x</sub> /WO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1	94	43	38	0	4	5	2	7	1
12	None	-	2	0	38	19	0	0	26	11	6

Reaction conditions: 2,5-dihydrofuran 0.15 g, water 0.03 g, catalyst 0.15 g, 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K, 4 h.

BuD=butanediol; DHF=dihydrofuran; BuOH=butanediol; GBL=gamma-butyrolactone; Acetals: 2-hydroxytetrahydrofuran and its ether, 2-(4-hydroxybut-1-oxy)tetrahydrofuran.

WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> はよく研究されている複合酸化物であり、W 担持量や調製法により W 種の構造および ZrO<sub>2</sub> の結晶構造が変わることが知られている。WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> を自作して担体として試し、構造と性能の相関を検討した。市販の ZrO<sub>2</sub> 担体（単斜晶、BET 比表面積 62 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>）に W を含浸担持した <sup>imp</sup>WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>、正方晶 ZrO<sub>2</sub> 構造をとることが知られている共沈法調製の <sup>cp</sup>WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> を調製して Re の担体として試した。ジヒドロフラン還元への触媒反応結果を図 2.23、XRD パターンを図 2.24 に示す。

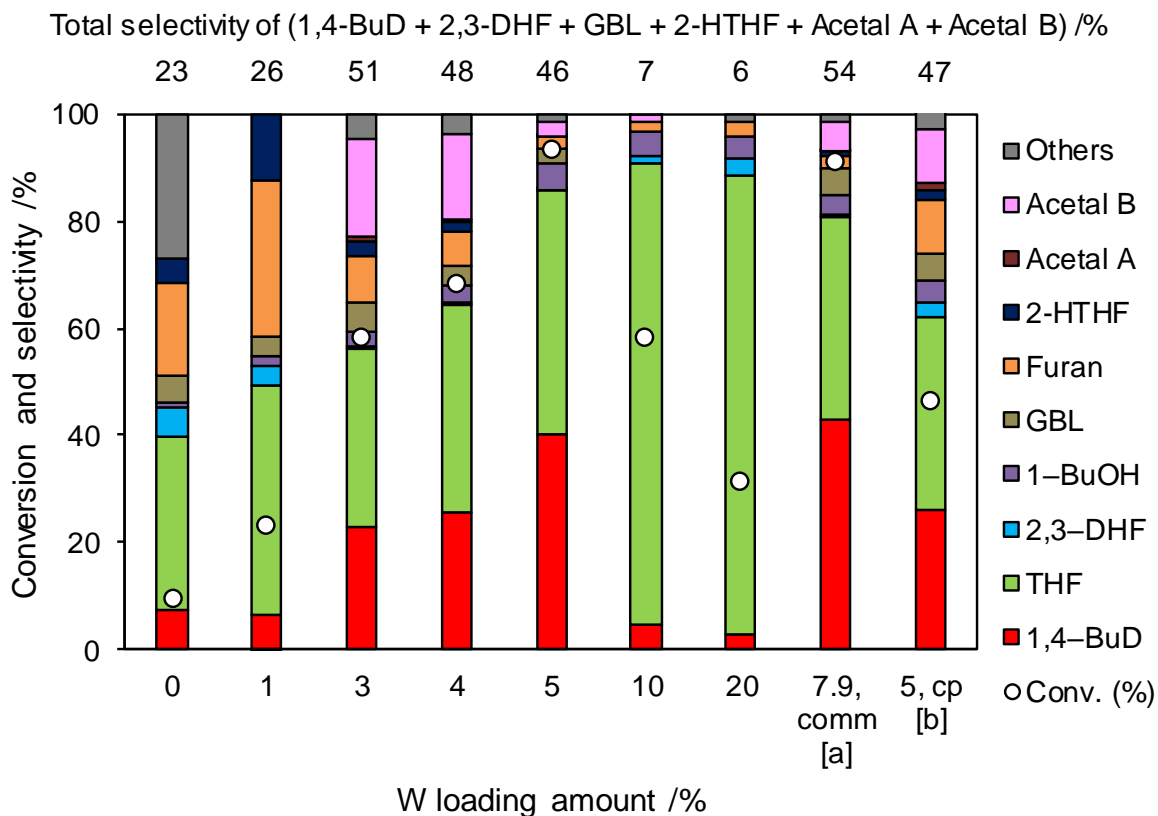


図 2. 23. 含浸法で調製した  $^{imp}W_0.3/ZrO_2$  を担体に用いた Re 触媒による 2, 5-ジヒドロフランの還元反応

Reaction conditions: 2,5-dihydrofuran 0.15 g, water 0.03 g, catalyst 0.15 g, 1,4-dioxane 4 g,  $H_2$  8 MPa, 413 K, 4 h. [a]  $ReO_x/WO_3-ZrO_2$  (Re = 1 wt%,  $WO_3$  = 10 wt% (W 7.9 wt%), commercial support). [b]  $ReO_x/cpWO_3-ZrO_2$  (Re = 1 wt%, W = 5 wt%, support prepared by co-precipitation).

BuD=butanediol; DHF=dihydrofuran; BuOH=butanediol; GBL=gamma-butyrolactone; 2-HTHF: 2-hydroxytetrahydrofuran; acetal A: ether of 2-HTHF; acetal B: 2-(4-hydroxybut-1-oxy)tetrahydrofuran.

[成果論文 2.c]より許可を得て転載. (c) Royal Society of Chemistry.

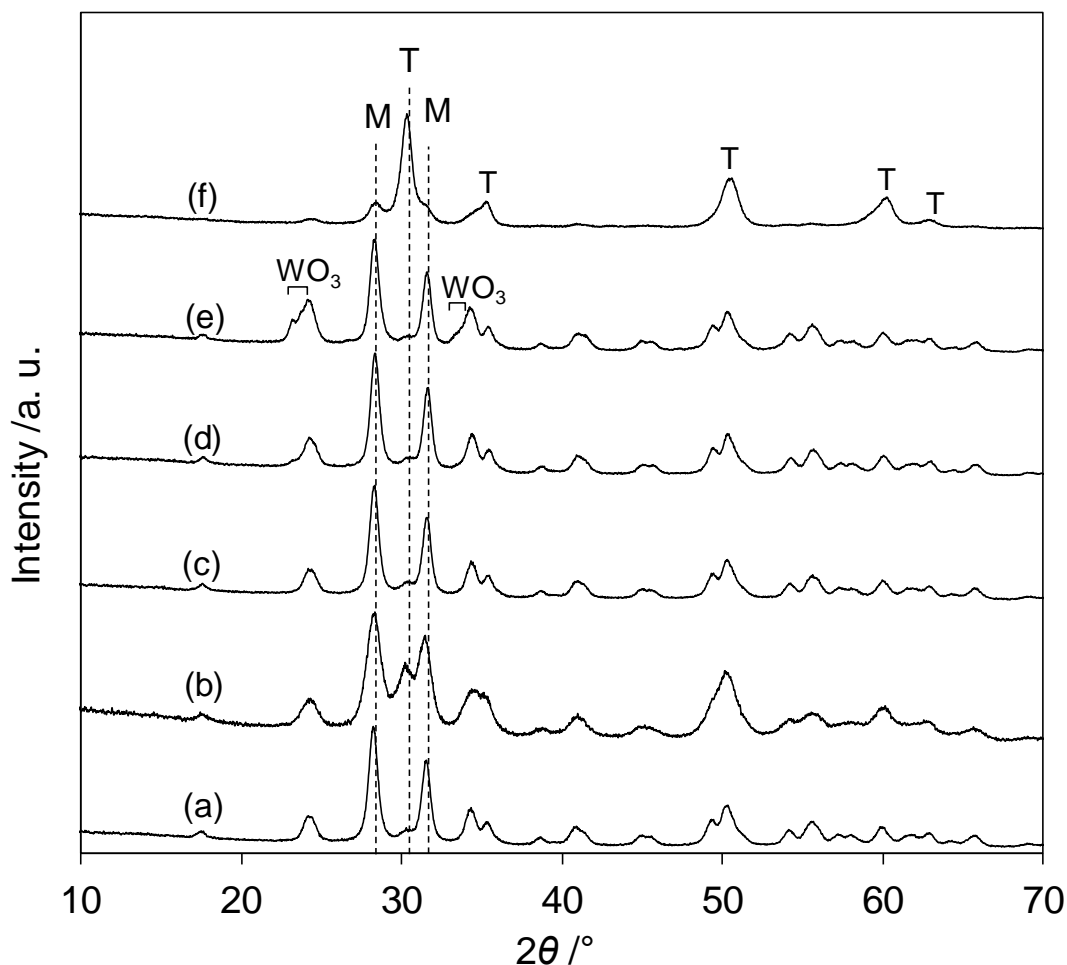


図 2.24. 各種  $\text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  触媒の XRD パターン (焼成後)

(a)  $\text{ReO}_x/\text{ZrO}_2$  (Re = 3 wt%), (b)  $\text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (Re = 1 wt%,  $\text{WO}_3$  = 10 wt%, commercial support), (c)  $\text{ReO}_x/\text{impWO}_3/\text{ZrO}_2$  (Re = 1 wt%, W = 5 wt%), (d)  $\text{ReO}_x/\text{impWO}_3/\text{ZrO}_2$  (Re = 1 wt%, W = 10 wt%), (e)  $\text{ReO}_x/\text{impWO}_3/\text{ZrO}_2$  (Re = 1 wt%, W = 20 wt%), (f)  $\text{ReO}_x/\text{cpWO}_3\text{-ZrO}_2$  (Re = 1 wt%, W = 5 wt%;  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  was prepared by co-precipitation method). T: tetragonal  $\text{ZrO}_2$ , M: monoclinic  $\text{ZrO}_2$ .

[成果論文 2.c]より許可を得て転載. (c) Royal Society of Chemistry.

市販単斜晶  $\text{ZrO}_2$  (BET 比表面積  $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) に W を担持した担体の場合、XRD パターンから単斜晶構造を維持していた。市販  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (BET 比表面積  $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) も概ね  $\text{ZrO}_2$  結晶構造は単斜晶で、少量の正方晶  $\text{ZrO}_2$  を含んでいた。触媒活性は W 量に強く依存し、市販  $\text{ZrO}_2$  への W 担持の場合 5 wt%まで単調に増加した後、急激に活性を失った。市販  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  の W 担持量は 7.9 wt%であるが、これは比表面積あたりに換算するとほぼ市販  $\text{ZrO}_2$  での 5 wt%と同じ表面 W 密度となる。一方、共沈法で調製した  $\text{cpWO}_3\text{-ZrO}_2$  の場合、W 量は 5 wt%で比表面積は  $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  で含浸担持担体とほぼ同じになるが、XRD より正方晶  $\text{ZrO}_2$  が主たる結晶相である。触媒性能でみると、5 wt%含浸担持  $\text{impWO}_3/\text{ZrO}_2$  担体と 7.9 wt%含有市販  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  担体はほぼ同等の性能であるが、共沈法調製

<sup>op</sup>WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>担体はやや性能が低く、3 wt%含浸担持 <sup>imp</sup>WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>担体と同程度であった。共沈法の場合、全てのW種が表面に露出しているとは考えにくく、表面W密度は同じW含有量の含浸担持 <sup>imp</sup>WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>担体に比べ小さいと思われる。結局、担体の性能は表面W密度でほぼ決まっており、ZrO<sub>2</sub>の結晶相の種類はあまり影響していない。

最適となったW表面密度は2.7 W atoms nm<sup>-2</sup>で、これはモノレイヤー構造を形成すると報告されている担持量 (5 W atoms nm<sup>-2</sup> [2,30])に比べやや小さい。一方、モノレイヤー構造を形成するより多い担持量である10 wt%含浸担持担体ではXRDで確かにWO<sub>3</sub>結晶が観測される。5 wt%以下の担持量では活性がほぼW量に比例していることから、表面に高分散されたW種が活性に関与していると考えられる。

調製した担体と市販WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>担体ではわずかに市販担体の方が性能が高かったため、この市販担体を用いたReO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>とReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub>を組み合わせ、1,4-アンヒドロエリスリトールの変換を行った。結果を表2.11に示す。1,4-ブタンジオール収率54%を得て、残りの副生成物はほぼTHFのみとなった。生成物の分離は比較的容易と考えられる。

表 2.11 ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 混合触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトールの還元<sup>[成果論文 2. c]</sup>

Reaction time /h	Conv. /%	Selectivity /%								
		1,4-BuD	THF	GBL	1-BuOH	2,5-DHF	2,3-DHF	Acetals	Others	
1	45	7	22	0	1	26	3	38	4	
4	90	18	25	1	1	25	2	26	3	
12	100	42	33	2	1	6	1	14	1	
24	100	53	35	1	2	3	0	7	0	
32	100	55	35	0	2	1	0	5	1	
48	100	54	40	0	2	0	0	3	0	

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.3 g, ReO<sub>x</sub>-Au/CeO<sub>2</sub> (Re 1 wt%, Au 0.3 wt%) 0.15 g, ReO<sub>x</sub>/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Re 1 wt%) 0.15 g, 1,4-dioxane 4 g, H<sub>2</sub> 8 MPa, 413 K.

BuD=butanediol; DHF=dihydrofuran; BuOH=butanediol; GBL=gamma-butyrolactone; Acetals: ether of 2-hydroxytetrahydrofuran, 2-(4-hydroxybut-1-oxy)tetrahydrofuran.

再利用性の検討を行った結果を表2.12に示す。そのまま再使用した場合は1,4-ブタンジオール収率が明確に低下し、失活が起きていることがわかる。再生処理条件を検討したところ、573 K, 3 hの焼成によりほぼ性能を維持して再生できた。一方焼成時間が1 hと短い場合、温度が773 Kと高い場合には活性低下がみられた。凝集や昇華の抑制と、吸着有機物の完全な除去を満たす条件が再生に必要と考えられる。



表 2.12  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  混合触媒による 1,4-アンヒドロエリスリトールの還元触媒再利用<sup>[成果論文 2.c]</sup>

Calcination conditions	Usage times	Conv. /%	Selectivity /%							
			1,4-BuD	THF	GBL	1-BuOH	2,5-DHF	2,3-DHF	Acetals	Others
—	1	100	53	31	1	2	5	0	7	0
None	2	97	25	23	4	1	12	2	28	5
573 K, 1 h	2	100	46	38	0	2	1	0	13	1
573 K, 1 h	3	84	35	44	0	2	2	0	14	3
573 K, 3 h	2	100	49	39	0	2	5	0	4	1
573 K, 3 h	3	100	43	34	1	2	13	1	5	1
773 K, 3 h	2	80	38	41	0	2	1	1	15	2
773 K, 3 h	3	68	26	18	6	1	26	1	14	9

Reaction conditions: 1,4-anhydroerythritol 0.3 g,  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  (Re 1 wt%, Au 0.3 wt%) 0.15 g,  $\text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  (Re 1 wt%) 0.15 g, 1,4-dioxane 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 24 h.

BuD=butanediol; DHF=dihydrofuran; BuOH=butanediol; GBL=gamma-butyrolactone; Acetals: 2-(4-hydroxybut-1-oxy)tetrahydrofuran, adduct of 1,4-anhydroerythritol and 4-hydroxybutanal.

#### 2.2.3.4 1,4-ブタンジオール合成触媒の開発状況のまとめ

1,4-ブタンジオールをエリスリトールから製造する際には、エリスリトールから直接水素化分解する方法と、1,4-アンヒドロエリスリトールからジヒドロフランを経て水和開環させて得る方法の2通りがあり、昨年度に続いて検討を進めた。前者の直接水素化分解では、昨年度開発した  $\text{Ir-ReO}_x/\text{TiO}_2$  触媒は一気にエリスリトールから 1,4-ブタンジオールが生成する経路を有し、生成速度が大きい。ただし転化率が高くなると逐次反応が進行するため収率が上がらず、そして反応混合物組成が複雑となり分離が困難と予測される。今年度 1,3-ブタンジオール製造用に開発した  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒は 1,4-ブタンジオール直接合成にも利用可能で、反応速度は  $\text{Ir-ReO}_x$  系に比べて遅いものの 54% と高い収率が得られる。反応混合物組成もやや単純になり、また安定性の高さは 1,3-ブタンジオール製造で確かめられている。後者の 1,4-アンヒドロエリスリトールからの変換では、昨年度までの開発してきた触媒はカーボンを含み再生処理ができないのに対し、 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  をカーボンの代わりに使用することで再生処理可能な触媒となった。 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  触媒系は 1,4-ブタンジオール収率は 54% と  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒による直接合成と同等で、昨年開発して再生不可能な  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  系の約 90% からみると明白に低いですが、副生成物はほぼ THF のみであり、分離は容易である。 $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  触媒は活性低下は速いが適切な条件の焼成により再生できることを確かめた。

#### 2.2.4 1-ブタノール合成触媒の開発

2.2.2節で開発し、2.2.3節でも使用したPt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は、反応しやすい特定位置だけでなく、ポリオールの水素化分解全般にある程度の活性を示す。一方、モノアルコールはほとんど反応しない。このことを利用すると、エリスリトールからブタノールを選択的に得ることが可能と推測される。

エリスリトールの水素化分解をPt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒で行う検討は2.2.3節で1,4-ブタンジオールを得るためにすでに実施しているが、反応温度を高くして1,4-ブタンジオールから先のブタノールに速やかに進行させることをここで試みた。反応結果を表2.13に示す。

表 2.13 Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒によるエリスリトールからブタノールへの変換

Reaction time /h	Conv. /%	Selectivity /%					
		1-BuOH	2-BuOH	BuDs	THF	Butane	Others
30	100	56.9	17.6	5.4	1.2	18.7	0.2
48	100	52.4	19.4	2.9	1.0	24.0	0.3

Reaction conditions: erythritol 0.5 g, water 4 g, Pt-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> (non-reduced; Pt 4 wt%, W/Pt=0.25) 0.2 g, H<sub>2</sub> 7 MPa, 453 K. BuOH=butanol; BuDs=butanediols.

1,4-ブタンジオール目的の場合より40 K高い温度で実施することで、より短時間で反応が進行した。ブタノールからブタンの生成は遅いが、ブタンジオールを完全に消失させるにはそれなりの時間が必要である。ブタノールの合計収率は75%、主に1-ブタノールが生成した。ブタノール2種類の分離はブタンジオール異性体の分離に比べれば優しいと予想される。ブタンの生成量は、ブタノールの逐次水素化の遅さを考えるとやや高いように思われ、Ir-ReO<sub>x</sub>触媒であったような、ジオールからモノオールが生成した際に基質が脱離する前に次の水素化分解が進行することでブタンが生成してしまう反応ルートが存在する可能性がある。ブタンの生成は分離では問題になりにくい、無価値であることと水素消費量が多い問題は残る。反応条件は最適化の余地がある。

## 2.2.5 2.2節まとめ

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

- エリスリトールからブタジエンの合成に関し、昨年度開発した従来の  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2$  触媒と同等の選択性と優れた活性を示す  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒について、無溶媒条件とエーテル溶媒条件が有効であることを示し、無溶媒条件は生成物であるブタジエンの触媒からの分離を容易にすることで選択性に優れる一方、活性は低下することを示した。触媒の再生が可能であることを示した。この先の開発方向として、低担持量  $\text{Ag/CeO}_2$  の適切な構造制御と  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  との混合という方向が一つ明らかになった。
- これまで有効な反応系が報告されていなかった 1,3-ブタンジオール製造について、1,4-アンヒドロエリスリトールから 1 段で製造する  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒を開発した。 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒はグリセロールから 1,3-プロパンジオールへの水素化分解についても活性と選択性で高レベルであり、かつ調製が容易である。触媒が水中で還元される際に動的に構造が変化して活性点が構築される一方、構築後は溶出と性能低下なしに再利用可能な安定な触媒である。
- $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒はエリスリトールから 1,4-ブタンジオールを製造する反応にも有効であることを示した。1,4-ブタンジオール製造には、昨年度開発の  $\text{Ir-ReO}_x/\text{TiO}_2$  触媒も適用可能である。詳細な検討の結果、転化率を低く抑えた条件での反応速度の点で  $\text{Ir-ReO}_x/\text{TiO}_2$  は優れている一方、分離には課題があると予想される。
- 1,4-ブタンジオールを製造するもう一つのアプローチである 1,4-アンヒドロエリスリトールからの変換について、昨年度までに開発した  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  触媒系が抱える再生処理が適用できない問題を解決する  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  触媒系を開発した。新たに開発した触媒は THF 選択性が高いものの、適切な条件で焼成することにより再生できた。
- $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒はモノアルコールの水素化分解がポリオールに比べてはるかに遅いという特徴がある。そのため 1,4-ブタンジオール製造より厳しい条件でエリスリトール水素化分解に使用することで、ブタノールを得ることができた。1-ブタノールが主生成物となった。

## 2.3 エリスリトールから C4 化成品への触媒プロセス設計

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

### 2.3.1 触媒評価プロセスについて

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

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

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

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

この際、次のような点を考慮した。

- ・ 経時変化を追跡し、速度論的解析が行えるよう、反応の途中でサンプリングができるように籠の上端位置を液面高さの約半分の位置にする。(反応液が減っても全ての触媒が反応液と接触する。)
- ・ 評価を効率よく行うため、出来るだけ触媒/反応液比を大きく出来るようにする。

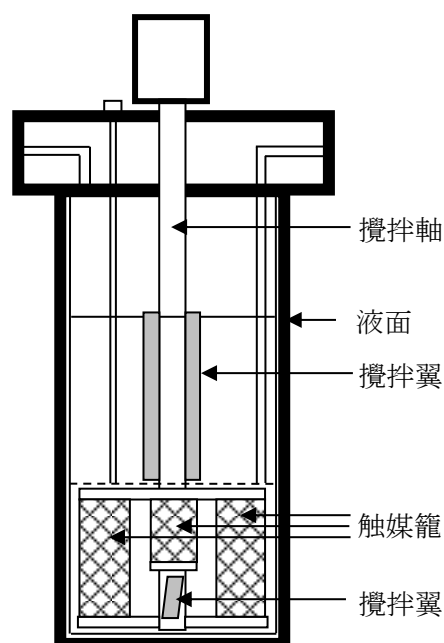


図 2.25 触媒評価オートクレーブ

(触媒量が少ないと反応速度が遅くなり、1回の実験時間が長くなる。) この装置を使い、評価した結果を次節以降で説明する。

### 2.3.2 ブタジエン合成触媒の評価結果

ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>の調製は、表 2.14 の作業内容に従って調製した。

表 2.14 ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> 触媒の調製

作業内容		仕込条件
①	CeO <sub>2</sub> を予め600°C、3 hr空気焼成する	
②	CeO <sub>2</sub> を秤量し、ビーカーに入れる	CeO <sub>2</sub> : 98.83 g
③	AgNO <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> : 0.274 g、蒸留水 : 47 mL
④	ホットプレートスターラーを約80 °Cまで加熱する。	
⑤	AgNO <sub>3</sub> 溶液をCeO <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> 溶液を全量滴下するまで行う。	
⑦	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で溶解させる。	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> : 1.44 g、蒸留水 : 54 mL
⑧	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> 水溶液をAg/CeO <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> 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 °Cで12時間乾燥する。	
⑪	触媒をるつぼに移し、マッフル炉にて500 °C、3 hr空気焼成する。	
焼成後サンプル回収量		98.98 g

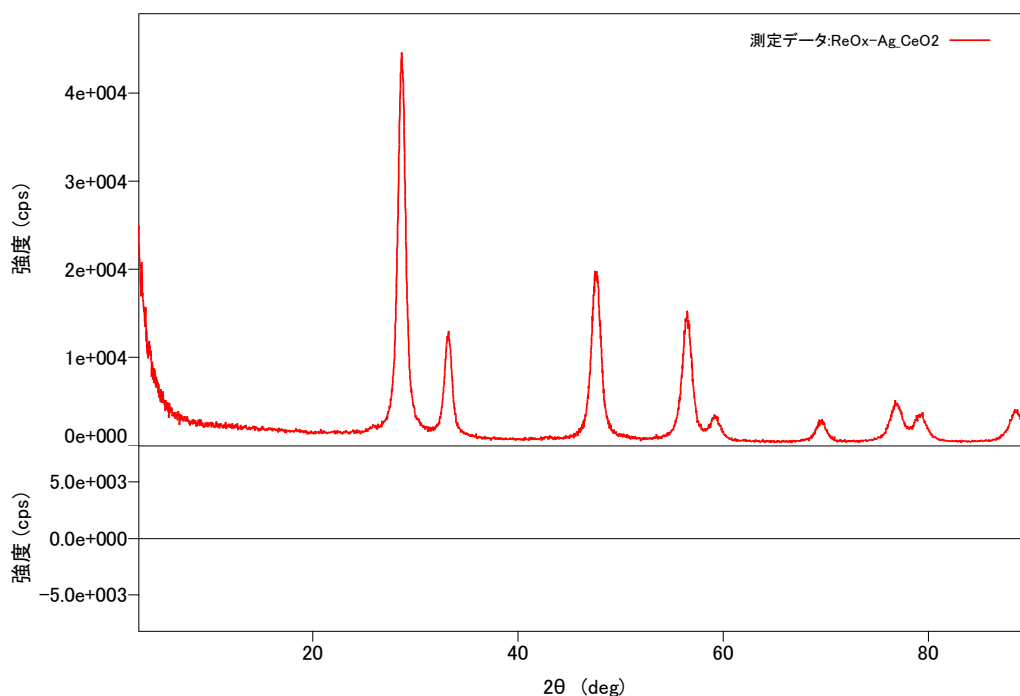


図 2.26 ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub> の XRD チャート

得られた触媒の XRD チャートを図 2.26 に示す。

得られた触媒を東北大学で実験を行い、本触媒における東北大合成条件における再現性実験を行い、ほぼ同等であることを確認した(図 2.27)。

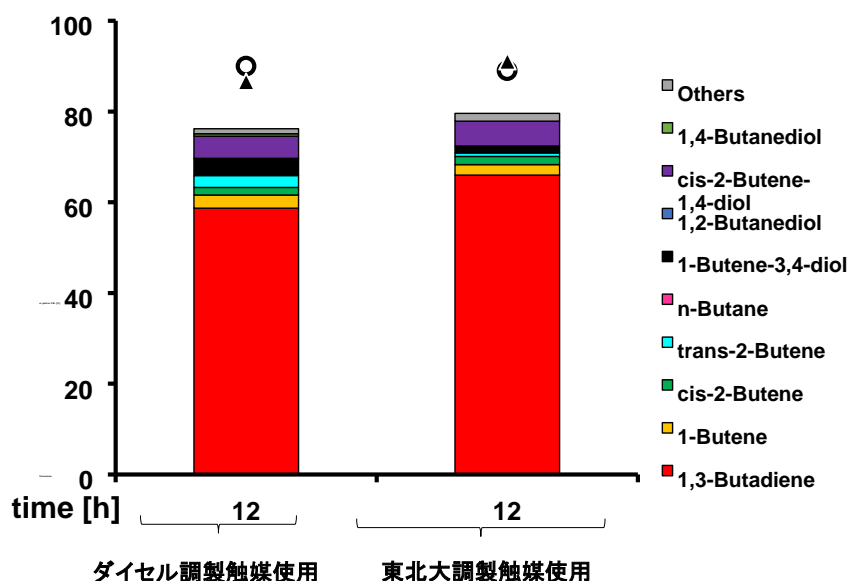


図 2.27  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒を用いたブタジエン合成反応結果

実験条件:  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  (Re: 1 wt%, Ag/Re = 0.3 [mol/mol]) 0.3 g, erythritol 0.25 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 250 rpm, 12 or 24 h.

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

【実験手順】

500 mL オートクレーブ (図 2.28、2.29) に、 $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒 (粉体) を 12 g 入れ、反応基質としてエリスリトール 10.35 g、溶媒として 1,4-ジオキサンを 162 g 入れた。反応温度 140 °C、水素圧力 6 MPa で反応を 48 hr 行った。反応により圧力が減少するが、5.7 MPa を下回らないように水素を導入した。反応後の気相部および液相部の分析を行った。



図 2.28 オートクレーブ外観図



図 2.29 オートクレーブ内観図

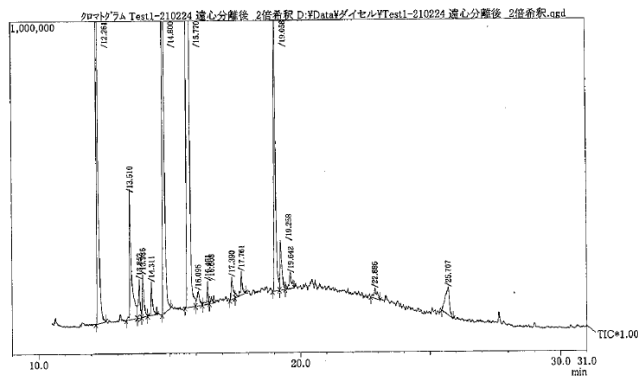


図 2.30  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$ 触媒を用いたブタジエン合成ガスクロチャート

得られた実験の結果をガスクロチャート図に示す (図 2.30)。解析の結果、反応は進行したものの副産品としての1,2-ブタンジオールや1-ブテン-3,4-ジオールのような中間体も見受けられおり、令和3年度に向けて反応条件の精度を上げて進める予定である。

また、この触媒で得られる生成物は、気相部にはブタジエン以外にブタン、1-ブテン、2-ブテン、液相部分には1,2-ブタンジオール、1-ブテン-3,4-ジオール、1,4-ブタンジオールなどに分離されていた。気相部分は反応塔の上部から取り出し、精留塔でブタジエンを取得する。ブタジエンの精留に関しては、共沸組成の有無/溶媒抽出法の組み合わせを視野にいれ、化学工学シミュレーションを用いた検討を行う予定である。一方、反応の中間物質が含まれる液相部は塔の下部から取り出し、連続添加するエリスリトールに混ぜて再び反応塔に戻すことを計画している。

### 2.3.3 1,4-ブタンジオール合成触媒の評価結果

1,4-ブタンジオール合成触媒は、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ と $\text{Re/C}$ の1:1混合物で調製されており、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ および $\text{Re/C}$ 触媒の調製は、表 2.15 および表 2.16 の作業内容に従って調製した。得られた触媒のXRDチャートを図 2.31, 2.32 に示す。

表 2.15  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$ 触媒の調製

作業内容		仕込み条件
①	$\text{CeO}_2$ を予め600℃、3hr空気焼成する	
②	$\text{CeO}_2$ を秤量し、ビーカーに入れる	$\text{CeO}_2$ : 98.83 g
③	ホットプレートスターラーを約80℃まで加熱する。	
④	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で溶解させる。	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ : 1.44 g、蒸留水 : 54 mL
⑤	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 水溶液を $\text{Ag/CeO}_2$ 上に液が浸る直前まで滴下し、加熱しながら攪拌する。	
⑥	液が蒸発したら、再び⑧の操作に戻り、 $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 水溶液を全量滴下するまで行う。	
⑦	触媒の入ったビーカーを乾燥器に入れ、100℃で12時間乾燥する。	
⑧	触媒をるつぼに移し、マッフル炉にて500℃、3hr空気焼成する。	
焼成後サンプル回収量		99.34 g

表 2.16  $\text{ReO}_x/\text{C}$  触媒の調製

作業内容		仕込み条件
①	Cを秤量し、ビーカーに入れる	C : 97 g
②	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ を秤量して新たなビーカーに入れ、蒸留水で溶解させる。	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ : 4.32 g、蒸留水 : 300 mL
③	ホットプレートスターラーを約80 °Cまで加熱する。	
④	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 水溶液をCに液が浸る直前まで滴下し、加熱しながら攪拌する。	$\text{NH}_4\text{ReO}_4$ : 1.44 g、蒸留水 : 54 mL
⑤	液が蒸発したら、再び④の操作に戻り、 $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ 水溶液を全量滴下するまで行う。	
⑥	触媒の入ったビーカーを乾燥器に入れ、100 °Cで12時間乾燥する。	
焼成後サンプル回収量	101.6 g	

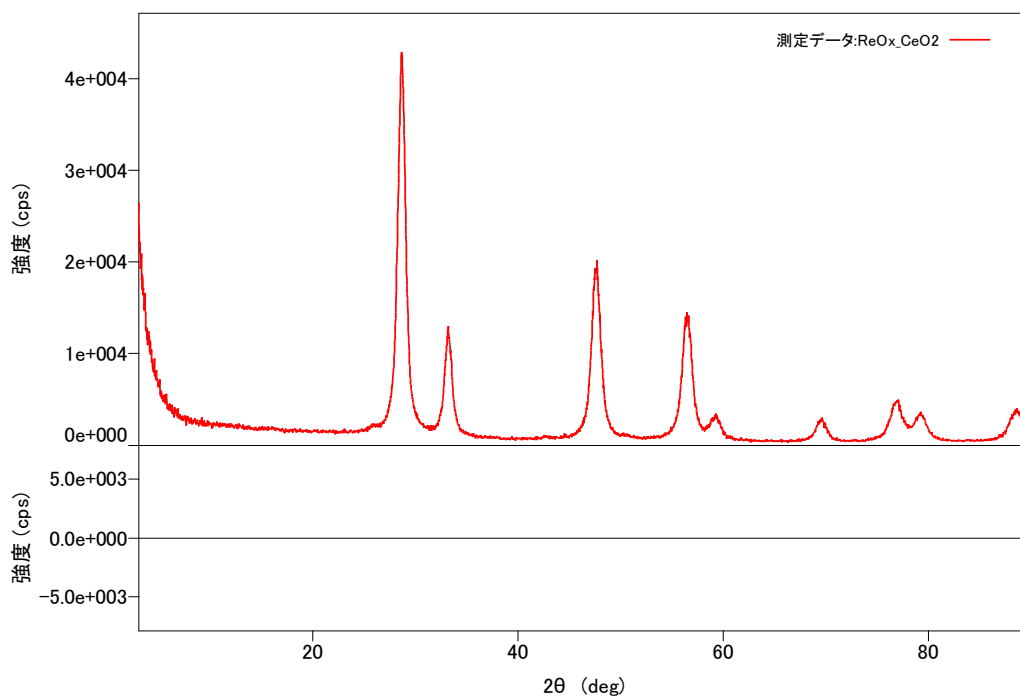


図 2.31  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  の XRD チャート



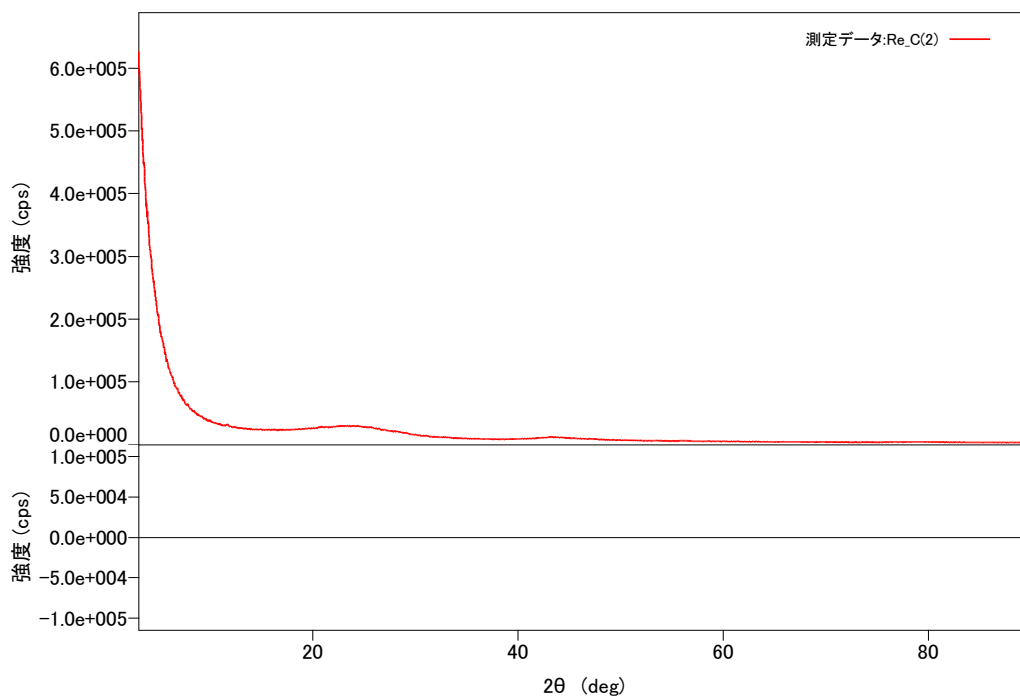


図 2.32 Re/C の XRD チャート

得られた触媒を東北大学で実験を行い、本触媒における東北大合成条件における再現性実験を行ったところ、 $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  触媒による選択率は同様であったが、活性が低めの結果となっている。中間体アセタールも残る傾向なので、 $\text{ReO}_x/\text{C}$  の水素化・水素活性化能力が低めになっていると考えられる (図 2.33)

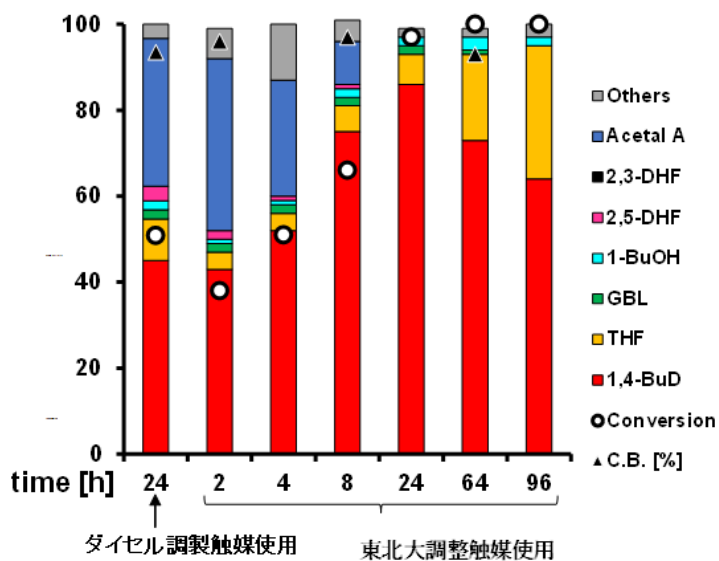


図 2.33  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  触媒を用いた 1,4-ブタンジオール合成反応  
 反応条件:  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2$  (Re: 1 wt%) 0.15 g,  $\text{ReO}_x/\text{C}$  (Re: 3 wt%) 0.15 g, 1,4-anhydroerythritol 0.5 g, 1,4-dioxane 4 g,  $\text{H}_2$  8 MPa, 413 K, 250 rpm, 24 h

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

A) 圧縮による粒状化成形

B) コールタールピッチをバインダーにして粒状成形

C) 東北大学レシピを、粒状担体を用いる方法に改良

A) 法はオートクレーブに使用するための十分な強度が得られず、B) 法の触媒を表 2.17 の作業内容で調製した。

表 2.17 コールタッチによる触媒成型

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

成型触媒の写真を図 2.34 および図 2.35 に示す。



図 2.34 ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>成型触媒



図 2.35 Re/C 成型触媒

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

**【実験手順】**

500 mL オートクレーブ（図 2.36、2.37）に、ReO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> + ReO<sub>x</sub>/C 触媒（成型体）を各 15 g 入れ、反応基質として1,4-アンヒドロエリスリトール 400 g 入れた。反応温度 140℃、水素圧力 8 MPa で反応を 24 hr 行った。反応により圧力が減少するが、7.7 MPa を下回らないように水素を導入した。液相部の分析を行った。結果を図 2.38 に示す。



図 2.36 オートクレーブ外観図

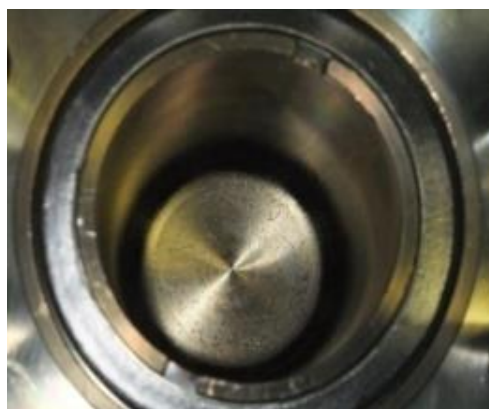


図 2.37 オートクレーブ内観図

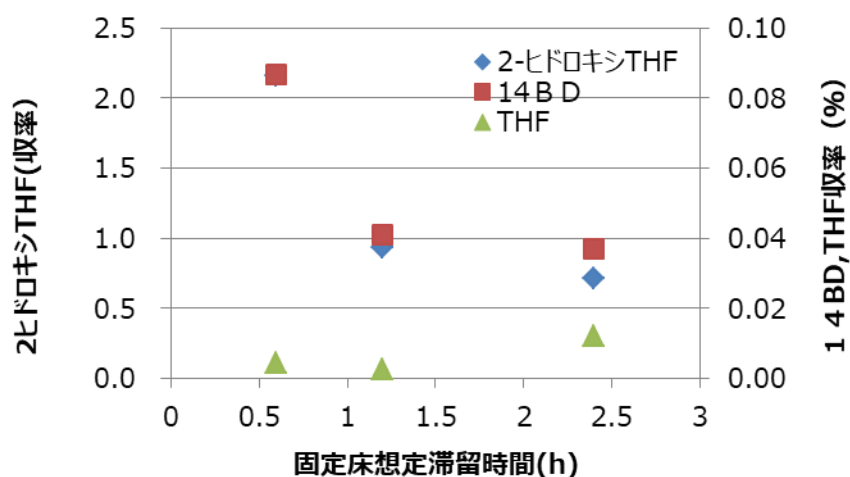


図 2.38  $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  触媒を用いた 1,4-ブタンジオール合成反応

反応の結果、反応は進んだものの所定の 1,4-ブタンジオールの生成率は得られていない。本結果は、粒状化（成型）することで、触媒活性が悪くなるのが原因であると考えており、引き続き令和 3 年度に向け触媒調製条件を検討していく。

#### 2.4 2 章まとめ

ブタジエン製造について、昨年度開発したエリスリトールからブタジエンを得る  $\text{ReO}_x\text{-Ag}/\text{CeO}_2$  触媒について最適化と反応条件検討および触媒の再生が可能であることを確認した。1,3-ブタンジオールの製造について、エリスリトールの脱水体である 1,4-アンヒドロエリスリトールから 1 段で得る  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒を開発した。

$\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒はエリスリトールから 1,4-ブタンジオールの製造、および高温反応の適用によりエリスリトールから 1-ブタノールの製造にも利用可能であることがわかった。1,4-ブタンジオール製造に関して、 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒によるエリスリトール直接水素化分解に加え、昨年度開発した  $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  混合触媒の再利用の困難さを

解決する  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  触媒系を開発した。

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

## 2.5 今後の予定

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

## 参考文献

- [2.1] A. R. Petersen, P. Fristrup, “New Motifs in Deoxydehydration: Beyond the Realms of Rhenium” *Chem. Eur. J.*, 23 (2017) pp. 10235–10243.
- [2.2] N. N. Tshibalozza, 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] Y. Amada, N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, “Selective Hydrodeoxygenation of Cyclic Vicinal Diols to Cyclic Alcohols over Tungsten Oxide-Palladium Catalysts” *ChemSusChem*, 7 (2014) pp. 2185–2192.
- [2.7] A. Matsuyama, H. Yamamoto, N. Kawada, Y. Kobayashi, “Industrial production of (*R*)-1,3-butanediol by new biocatalysts” *J. Mol. Catal. B*, 11 (2001) pp. 513–521.
- [2.8] J. Wang, M. Yang, A. Wang, “Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt-W based catalysts” *Chin. J. Catal.*, 41 (2020) pp. 1311–1319.
- [2.9] F. Wu, H. Jiang, X. Zhu, R. Lu, L. Shi, F. Lu, “Effect of Tungsten Species

- on Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol” *ChemSusChem*, 21 (2021) pp. 569–581.
- [2.10] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, X. Xiang, C. Hu, Y. Lu, “Alkaline Metals Modified Pt-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol” *Appl. Catal. B*, 140–141 (2013) pp. 60–67.
- [2.11] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, M. B. Güemez, S. Bennici, A. Auroux, P. L. Arias, “New Approaches to the Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalytic System Behavior for the Selective Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol” *J. Catal.*, 323 (2015) pp. 65–75.
- [2.12] S. García-Fernández, I. Gandarias, J. Requies, F. Soulimani, P. L. Arias, B. M. Weckhuysen, “The Role of Tungsten Oxide in the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” *Appl. Catal. B*, 204 (2017) pp. 260–272.
- [2.13] L. Gong, Y. Lu, Y. Ding, R. Lin, J. Li, W. Dong, T. Wang, W. Chen, “Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in aqueous media” *Appl. Catal. A*, 390 (2010) pp. 119–126.
- [2.14] Y. Zhang, X.-C. Zhao, Y. Wang, L. Zhou, J. Zhang, J. Wang, A. Wang, T. Zhang, “Mesoporous Ti-W Oxide: Synthesis, Characterization, and Performance in Selective Hydrogenolysis of Glycerol” *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) pp. 3724–3732.
- [2.15] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, J. Cui, H. Zheng, Y. Li, “SiO<sub>2</sub> Promoted Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol” *Appl. Catal. B* 158–159 (2014) pp. 391–399.
- [2.16] S. S. Priya, V. P. Kumar, M. L. Kantam, S. K. Bhargava, A. Srikanth, K. V. R. Chary, “High Efficiency Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol Using a Novel Platinum-Tungsten Catalyst Supported on SBA-15” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2015) pp. 9104–9115.
- [2.17] Y. Fan, S. Cheng, H. Wang, D. Ye, S. Xie, Y. Pei, H. Hu, W. Hua, Z. H. Li, M. Qiao, B. Zong, “Nanoparticulate Pt on Mesoporous SBA-15 Doped with Extremely Low Amount of W as a Highly Selective Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol” *Green Chem.* 19 (2017) pp. 2174–2183.
- [2.18] R. Arundhati, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, “Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over a Boehmite-Supported Platinum/Tungsten Catalyst” *ChemSusChem*, 6 (2013) pp. 1345–1347.
- [2.19] L.-Z. Qin, M.-J. Song, C.-L. Chen, “Aqueous-Phase Deoxygenation of Glycerol to 1,3-Propanediol over Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in a Fixed-Bed Reactor”

Green Chem., 12 (2010) pp. 1466–1472.

[2.20] N. Lei, X. Zhao, B. Hou, M. Yang, M. Zhou, F. Liu, A. Wang, T. Zhang, “Effective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Metal-Acid Concerted Pt/WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts” ChemCatChem, 11 (2019) pp. 3903–3912.

[2.21] J. Wang, X. Zhao, N. Lei, L. Li, L. Zhang, S. Xu, S. Miao, X. Pan, A. Wang, T. Zhang, “Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol under Low Hydrogen Pressure over WO<sub>x</sub>-Supported Single/Pseudo-Single Atom Pt Catalyst” ChemSusChem, 9 (2016) pp. 784–790.

[2.22] W. Zhou, J. Luo, Y. Wang, J. Liu, Y. Zhao, S. Wang, X. Ma, “WO<sub>x</sub> Domain Size, Acid Properties and Mechanistic Aspects of Glycerol Hydrogenolysis over Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>” Appl. Catal. B, 242 (2019) pp. 410–421.

[2.23] Y. Fan, S. Cheng, H. Wang, J. Tian, S. Xie, Y. Pei, M. Qiao, B. Zong, “Pt-WO<sub>x</sub> on Monoclinic or Tetrahedral ZrO<sub>2</sub>: Crystal Phase Effect of Zirconia on Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol” Appl. Catal. B, 217 (2017) pp. 331–341.

[2.24] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, “Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst” J. Catal., 272 (2010) pp. 191–194.

[2.25] K. Tomishige, M. Tamura, Y. Nakagawa, “Role of Re Species and Acid Cocatalyst on Ir-ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> in the C–O Hydrogenolysis of Biomass-Derived Substrates” Chem. Rec., 14 (2014) pp. 1041–1054.

[2.26] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, “Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,3-Propanediol over Rhenium-Oxide-Modified Iridium nanoparticles Coating Rutile Titania Support” ACS Catal., 9 (2019) pp. 10913–10930.

[2.27] L. E. Manzer, E. I. du Pont de Nemours and Company, “Hydrogenation of 3,4-tetrahydrofurandiol to tetrahydrofuran” US Pat, 6593481B1, 2003.

[2.28] 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) pp. 2547–2557.

[2.29] T. Wang, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, “Preparation of Highly Active Monometallic Rhenium Catalyst for Selective Synthesis of 1,4-Butanediol from 1,4-Anhydroerythritol” ChemSusChem, 12 (2019) pp. 3615–3626.

[2.30] T. Yamamoto, A. Teramachi, A. Orita, A. Kurimoto, T. Motoi, T. Tanaka, “Generation of Strong Acid Sites on Yttrium-Doped Tetragonal ZrO<sub>2</sub>-Supported Tungsten Oxides: Effects of Dopant Amounts on Acidity, Crystalline Phase, Kinds of Tungsten Species, and Their Dispersion” J. Phys. Chem. C, 120 (2016) pp. 19705–19713.

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

一方、ブタジエンの重合において、その生成ポリマーの構造（位置構造、幾何構造、分子量および分子量分布）を制御することは、工業的にもっとも重要な課題のひとつである。ポリブタジエンの場合、図 3.1 に示される 4 種類の幾何構造異性体が存在するが、このうち高度に 1,4-シス (*cis*) 構造制御された高 1,4-*cis*-ポリブタジエンは、車のタイヤ用材料として高弾性・高耐摩耗性を有する高性能な合成ゴムとして大量に生産されている。このような構造制御はチーグラマー・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。本報告では、昨年度見出した Nd 触媒系を用いたブタジエン重合を中心に研究成果を紹介する。

### 3.2 各種モノマーの樹脂化

#### 3.2.1 ブタジエン重合触媒の調製およびバイオマス組成ブタジエンガスの重合

##### 【緒言】

ARLANXEO 社や Akron 大学のグループらは<sup>[3,1,3-2]</sup> 比較的取り扱いが容易なジメチルデカン酸 ( $C_{10}H_{20}O_2$ ) 配位子を有する Nd (ネオジウム) 錯体とアルミ化合物 ( $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Al(C_4H_8)_2H$ ) およびイソプレン (IP) を組み合わせた触媒系で比較的高温条件下 ( $\approx 70^\circ C$ ) にて高 1,4-*cis*-選択的重合に成功している (図 3.2, 3.3)。Korea Kumho Petrochemical 社のグループは<sup>[3-3]</sup>、上記と類似の Nd 触媒系 (図 3.4) の構造、活性種、重合反応機構を推定している。さらに、推定した Nd 触媒を用いて 1,4-*cis*-構造 97 %以上、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 500,000 以上のポリブタジエンの合成を報告している。München 工科大学のグループは<sup>[3-4]</sup>、上記類似の Nd 触媒系 (図 3.5) によるブタジエン重合がリビング特性を有していることを報告した。さらに同グループは<sup>[3-5]</sup>、同様の Nd 触媒系 (図 3.6) によるブタジエン重合の溶媒効果について検討している。

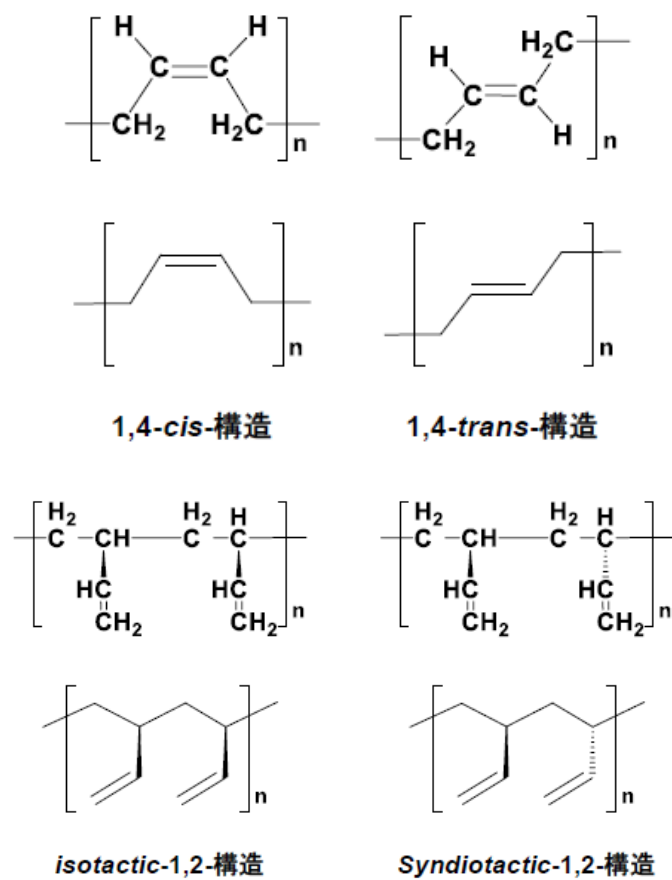


図 3.1 ポリブタジエンの幾何異性体の構造式

▼ハイケ・クロッペンブルク, 特許第6211640号 (2017).

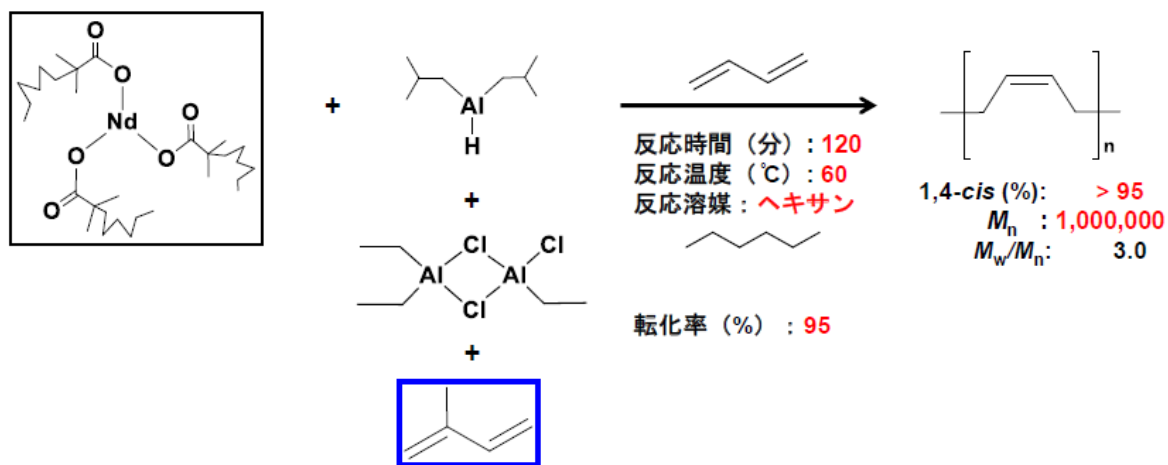


図3.2 ブタジエン重合に関する従来研究



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

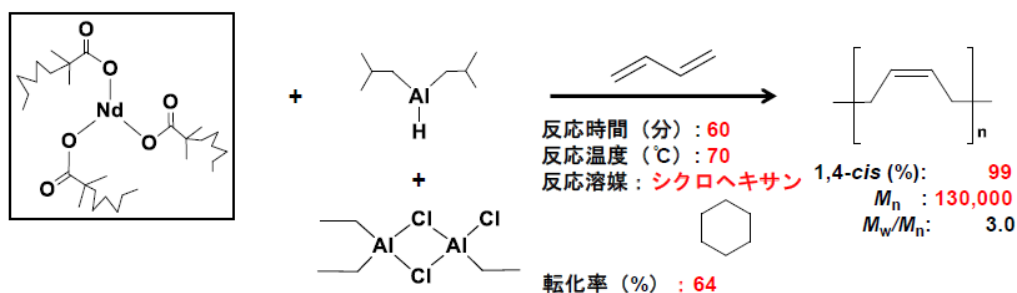


図3.3 ブタジエン重合に関する従来研究

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

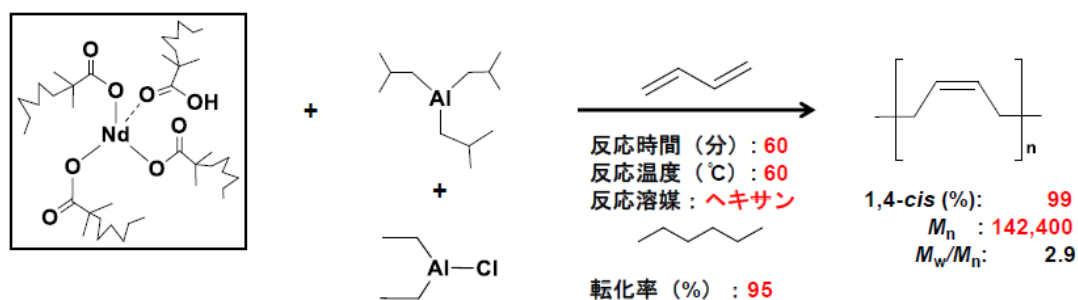


図3.4 ブタジエン重合に関する従来研究

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

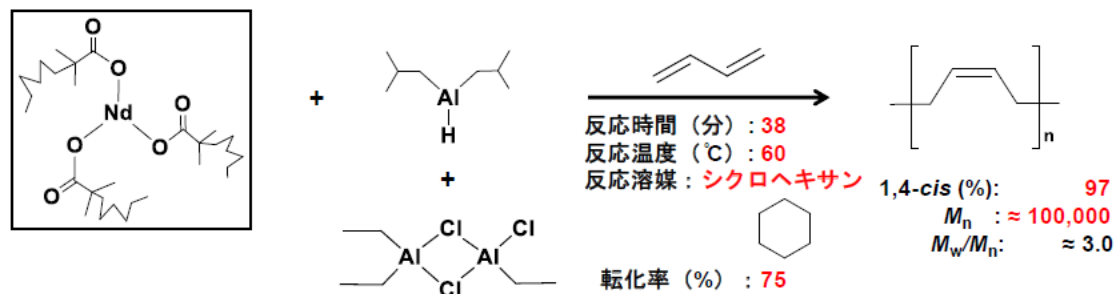


図3.5 ブタジエン重合に関する従来研究

▼ L. Friebe et al., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 2006, 43, 841.

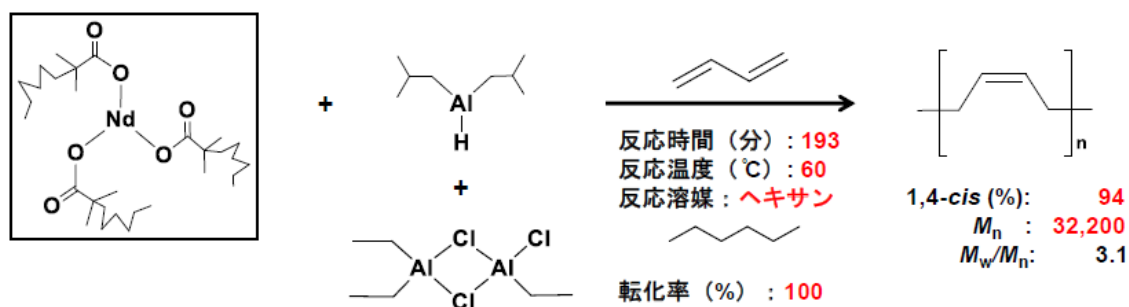


図3.6 ブタジエン重合に関する従来研究

▼ S. Mecking et al., *Macromolecules*, 2017, 50, 8464.

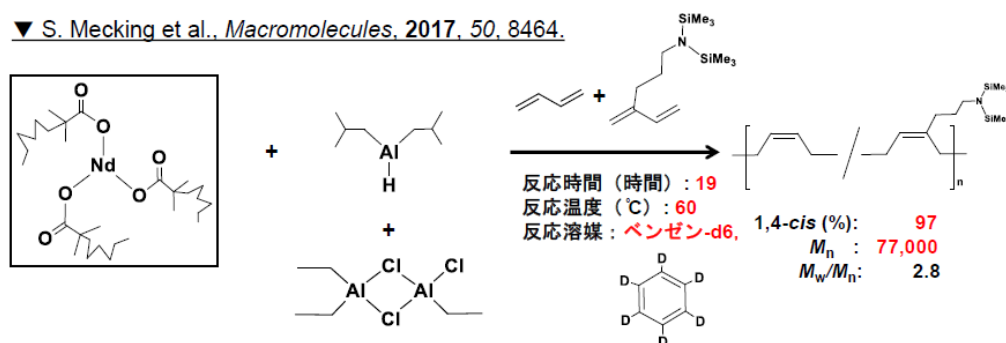


図3.7 ブタジエン重合に関する従来研究

この結果、ヘキサン溶媒は高活性で 1,4-*cis*-構造 94 %以上のポリブタジエンを与えることを報告した。さらに最近、Konstanz 大学のグループは<sup>[3-6]</sup>、上記類似の Nd 触媒系 (図 3.7) によるブタジエンと官能基を有するジエン類との共重合を検討している。この結果、高い 1,4-*cis*-構造 ( $\approx 97\%$ ) を有する官能基化ポリブタジエンの合成を報告した。以上の背景より、2000 年代の初期に報告された触媒系が近年でもブタジエン重合に有効であることが明らかである。よって、バイオマス由来 (組成) ブタジエンの高 1,4-*cis*-選択的高活性重合触媒系の探索のため図 3.2-3.7 に示す Nd 触媒系を参考に重合を検討した。そして、バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明するため、バイオマス由来少量樹脂サンプルを作成する。プラスチック等資源循環試料は、多量に出にくいこともあるので、少量での樹脂物性評価片サンプル作製技術を確立する。今年度は試薬およびバイオマス組成のモデルガス (東北大学チームよりバイオマスから生成するブタジエンガスと同様の組成である C4 モノマーを人工的に製造: ブタジエンモデルガス) を用いた C4 化成品モノマーに対応する重合技術の確立を目標に実施した。

## 【実験】

### <試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下で行った。すべての有機溶媒 (ヘキサン・トルエン) は蒸留精製して用いた (purified using a GlassContour solvent purification system)。Nd 錯体 (DICNATE Nd 8.8 %CH) は DIC (株) 製を用いた。アルキル化剤あるいは活性化剤であるアルミ化合物 ( $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Al(C_4H_9)_2H$ ,  $Al(C_4H_9)_3$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $Al(C_8H_{17})_3$ : 関東化学 (株) 製、東ソー・ファインケム (株) 製、キシダ化学 (株) 製) は購入してそのまま用いた。ブタジエンモデルガスは高千穂化学工業 (株) 製を精製なしでそのまま用いた。

### <触媒の調製、重合および生成ポリマーの分析>

触媒調製 (図3.8参照) は文献に従い行った<sup>[3-1-3-3]</sup>。重合は、30 mL 耐圧ガラス製容器を用いて重合を行った。耐圧ガラス製容器に、有機溶媒、スカベンジャー (アルキ

ルアルミニウム：ブタジエンと10分間反応)、ブタジエンを順に導入した後、Nd触媒を入れて重合を開始した。所定時間重合後、少量のメタノールで重合を停止し、大量の酸性メタノールと少量の酸化防止剤 (BHT：ジブチルヒドロキシトルエン) 中で生成ポリマーの沈殿回収を行い、減圧下60 °C、6時間乾燥して分析に用いた (図3.9参照)。得られたポリマーのNMRスペクトルの測定には $\text{CDCl}_3$  (基準シグナル、 $^1\text{H}$ : 7.26 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.16 ppm) を測定溶媒として日本電子 (株) 製JNM-AL400を使用した。 $M_n$ および $M_w/M_n$ はGPC (東ソー (株) 製HLC-8220) を用いテトラヒドロフラン溶媒中40 °Cで測定し、ポリスチレン換算により求めた。ポリマーの立体規則性は文献<sup>[3,7]</sup>を参考に算出した。融点 ( $T_m$ )、結晶化温度 ( $T_c$ ) はDSC ((株)リガク製 DSCvesta) を用いて測定した (昇温・降温速度: 20 °C/min, 温度範囲: -80 °Cから130 °C)。



図3.8 ブタジエン重合触媒 (Nd触媒) の調製

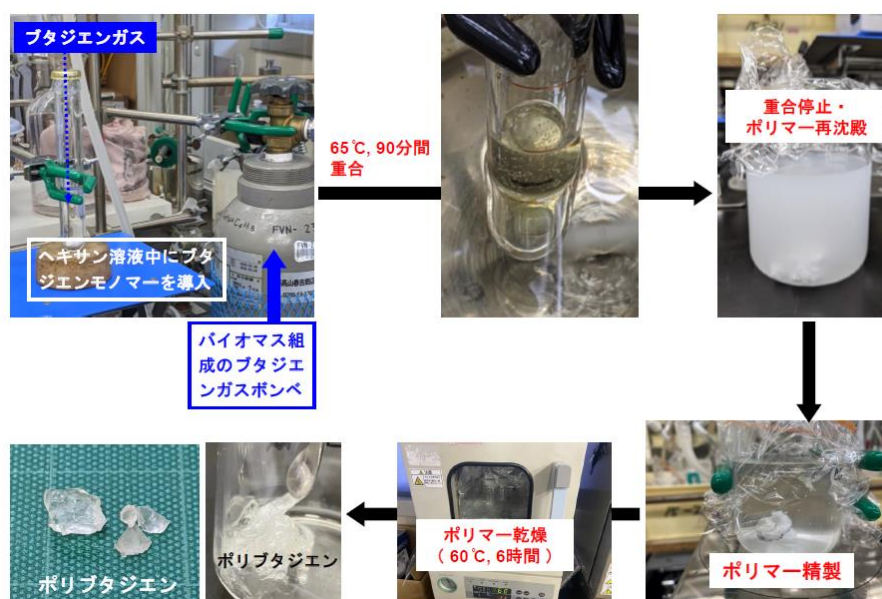


図3.9 ブタジエン重合実験および生成したポリブタジエンの写真

## 【結果・考察】

Nd触媒 (図3. 8) でブタジエン重合を検討した結果を表3. 1に示す。試薬ブタジエンの精製技術は、昨年度オクチルアルミニウムを用いた方法が効果的であることを報告した。しかし、ブタジエンモデルガスについては、一度、ボンベから気体を採取・精製し、重合に必要な量を再度採取し直すために工程が多くなる。以上の理由から、工程削減のため、重合前にブタジエンモデルガスとスカベンジャー (水分などの不純物捕捉剤) を予め共存させてからNd触媒を導入して重合を開始させる方法を実施した。表3. 1よりブタジエンモデルガス中にスカベンジャーとしてアルキルアルミニウム類を共存させない場合、重合は進行しないことが分かった (図3. 10)。

ところで、アルキルアルミニウム類はアルキル基の構造によりスカベンジャーとして効率的に働く一方、成長ポリマー鎖がトランスメタル化を経てアルミに連鎖移動することが知られている。この結果、目的の分子量より低いポリマーが生成することになる。よって、昨年度の成果、および文献<sup>[3・8]</sup>でプロピレン重合においてスカベンジャーとして効率的に働くことで知られるオクチルアルミニウム (TOAL:  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ; 0.5 mmol) を用いた。その結果、重合が進行し収率93 %でポリマーが得られた。しかし、生成ポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) は約20, 000、1, 4-*cis*-構造含有率は72 % (図3. 11) を示し、どちらの値も目標値 ( $M_n = 200, 000$ , 1, 4-*cis* = 99 %) より低い値であった。そこで、添加するTOALの量を減らして (0.5 mmol  $\rightarrow$  0.1 mmol) 同条件で重合を行った。この結果、収率の向上とともに、 $M_n$ 値および1, 4-*cis*-構造含有率が向上し ( $M_n = 144, 100$ , 1, 4-*cis* = 93 %) (図3. 12)、目標値に近くなった。さらなる値の向上を目指し、他のアルキルアルミニウム化合物を探索した。まずは、本Nd触媒調製に用いた水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL-H:  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ , 0.1 mmol) を添加して重合を行った。その結果、収率は同程度であったが、 $M_n$ 値および1, 4-*cis*-構造含有率がさらに向上し ( $M_n = 156, 600$ , 1, 4-*cis* = 98 %) (図3. 13)、目標値に近くなった。次いで、類似の構造を有するトリイソブチルアルミニウム (TIBAL:  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , 0.1 mmol) を用いて重合を行った。の結果、収率は低下したが、 $M_n$ 値および1, 4-*cis*-構造含有率が最も高くなり ( $M_n = 287, 400$ , 1, 4-*cis* = 99 %) (図3. 14)、目標値に達成した。ここで、図3. 15、3. 17、3. 19、3. 21、3. 27に得られたポリブタジエンの<sup>13</sup>C NMRスペクトル、および図3. 16、3. 18、3. 20、3. 22に得られたポリブタジエンのDSCチャートを示した。図より、1, 4-*cis*-構造含有率が高いほど結晶化温度 ( $T_c$ )、および融点 ( $T_m$ ) が明確に観測された。最も1, 4-*cis*-構造含有率が低いポリブタジエン (1, 4-*cis* = 72 %) は明確な $T_c$ が観測されなかった。本結果は、結晶性配列の有無を示しており、<sup>13</sup>C NMRより求めた1, 4-*cis*-構造含有率と一致している。また、GPC測定より得られた分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 曲線を図3. 23、3. 24、3. 25、3. 28に示す。比較的狭い単峰性の曲線を示し、均一な分子量 ( $M_n$ ) を有するポリマーが生成していることを確認した。さらに、エチルアルミニウムセスキクロライド (EASC:  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ , 0.1 mmol) 以外は高分子量領域へのシフトが確認できた。

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

アルキル アルミニウム (種類)	添加量 (mmol)	収率 (%)	<i>cis/trans</i> /1,2 <sup>c</sup> (%)	$M_n^d$	$M_w/M_n^d$
non	0	0			
I. Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	0.5	93	72/27/1	20,500	1.6
II. Al(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub>	0.1	95	93/6/1	144,100	1.7
III. Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> H	0.1	95	98/1/1	156,600	1.6
IV. Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.1	72	99/0/1	287,400	1.6
V. Al <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.1	Trace	0/84/16	1,600	1.4

<sup>a</sup> Conditions: 40 μmol of Nd cat (Nd/DIBAL-H/EASC/IP = 1/14/2/4), 25–26 mmol (1.36–1.41 g) of BD, 10 mL of Hexane, reaction time: 90 min, reaction temp.: 65 °C. <sup>b</sup> Calculated from yield. <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR. <sup>d</sup> Determined by GPC in THF at 45 °C.

▼本研究

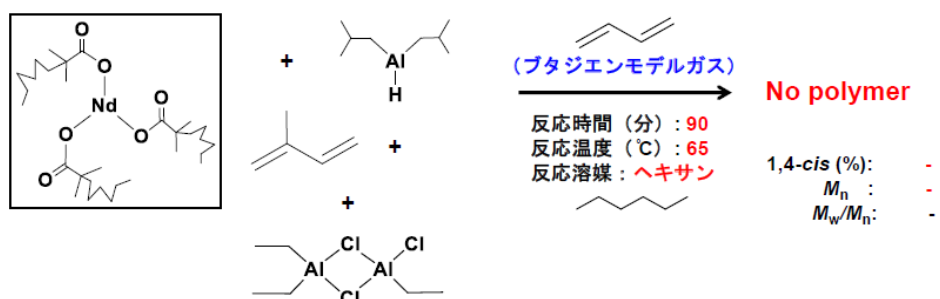


図3.10 ブタジエン重合に関する実験結果 (表3.1)

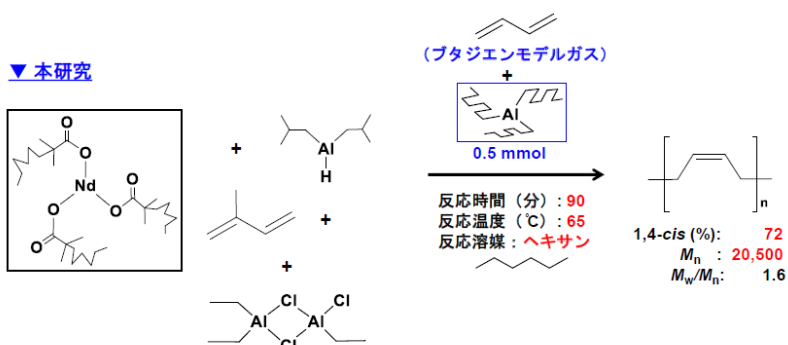


図3.11 ブタジエン重合に関する実験結果 (表3.1, I)

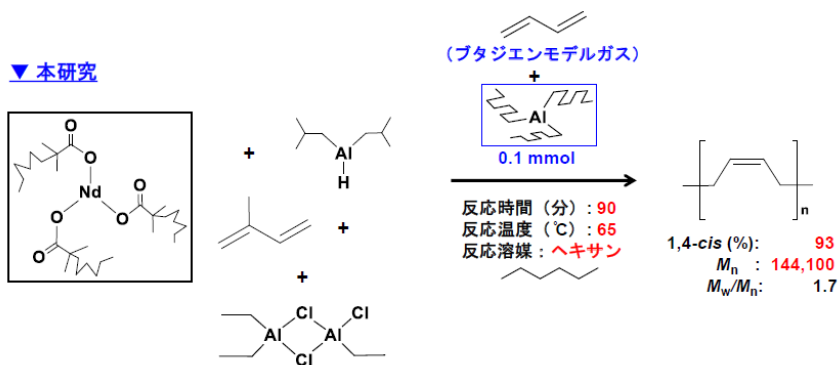


図3.12 ブタジエン重合に関する実験結果 (表3.1, II)

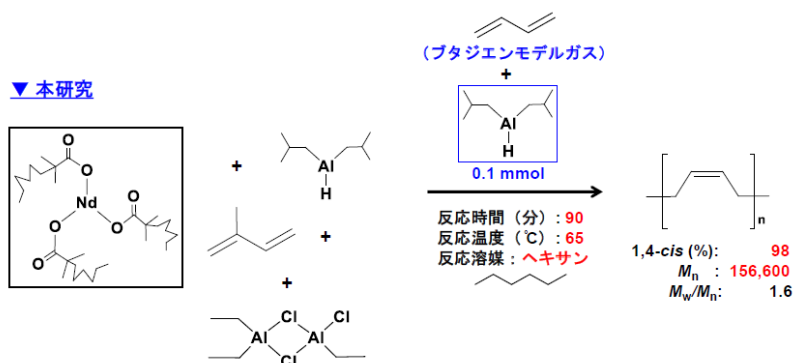
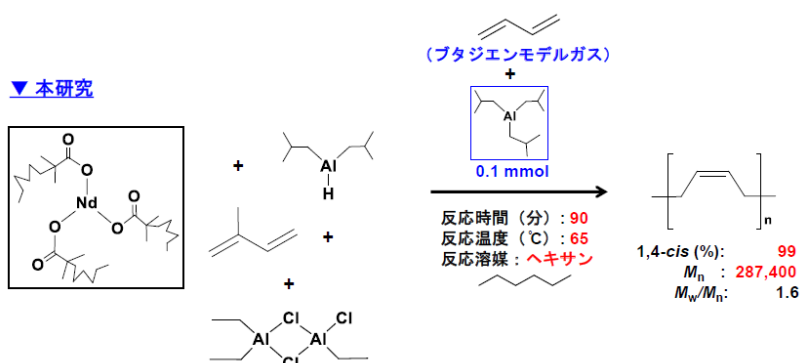


図3.13 ブタジエン重合に関する実験結果 (表3.1, III)



3.14 ブタジエン重合に関する実験結果 (表3.1, IV)

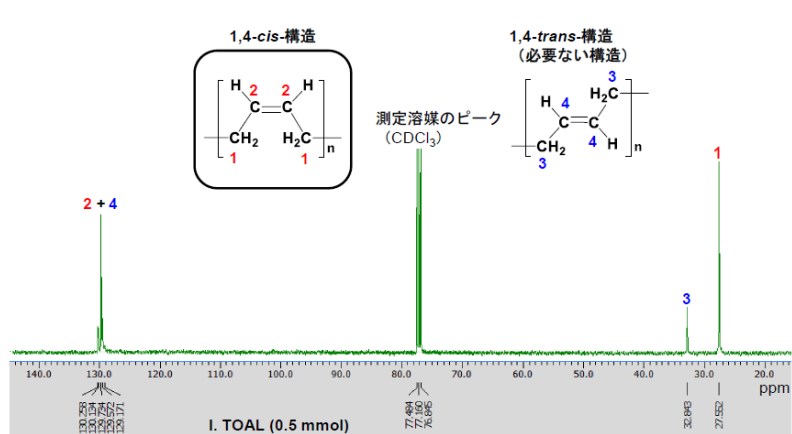


図3.15 生成したポリブタジエンの<sup>13</sup>C NMRスペクトル (1,4-cis = 72%)

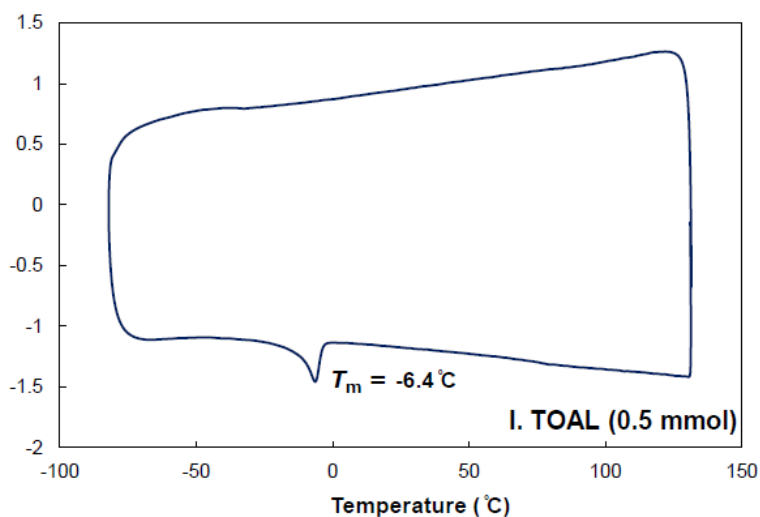


図3.16 生成したポリブタジエンのDSCチャート (1,4-*cis* = 72 %)

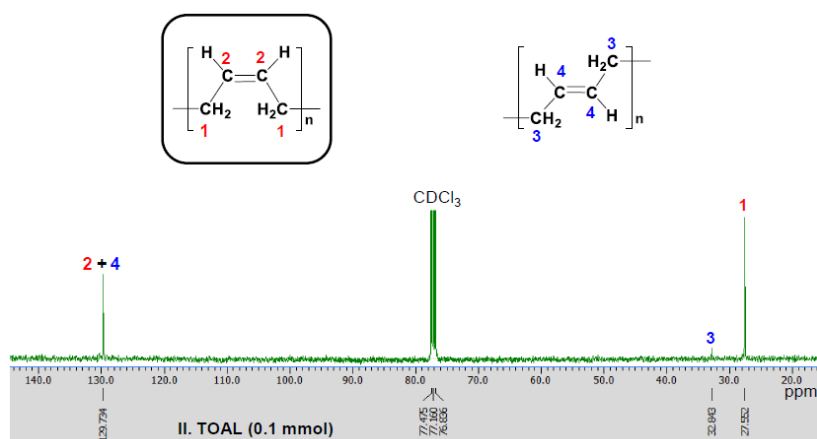


図3.17 生成したポリブタジエンの<sup>13</sup>C NMRスペクトル (1,4-*cis* = 93 %)

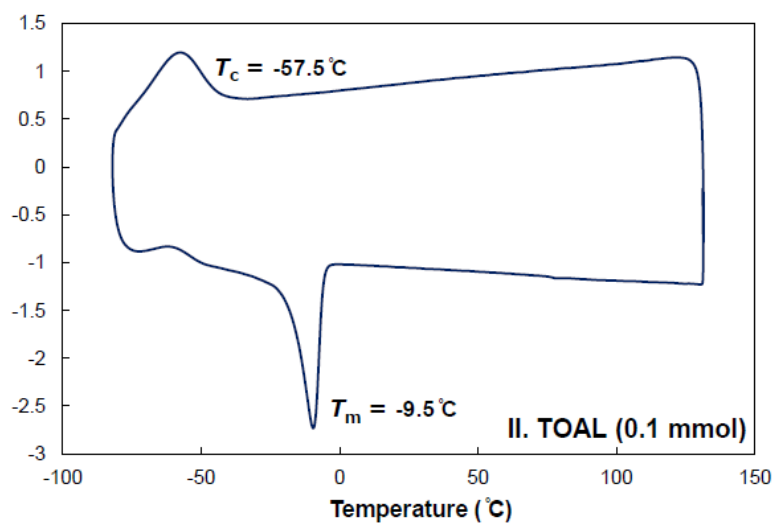


図 3.18 生成したポリブタジエンの DSC チャート (1,4-*cis* = 93 %)



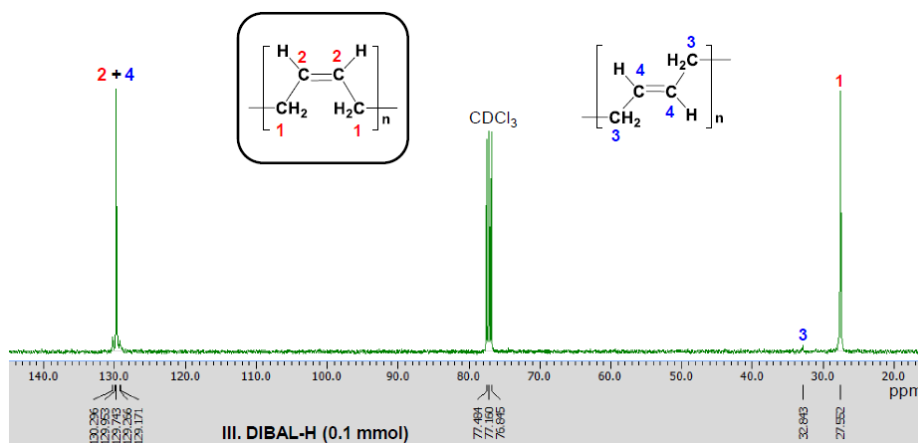


図 3.19 生成したポリブタジエンの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (1,4-*cis* = 98 %)

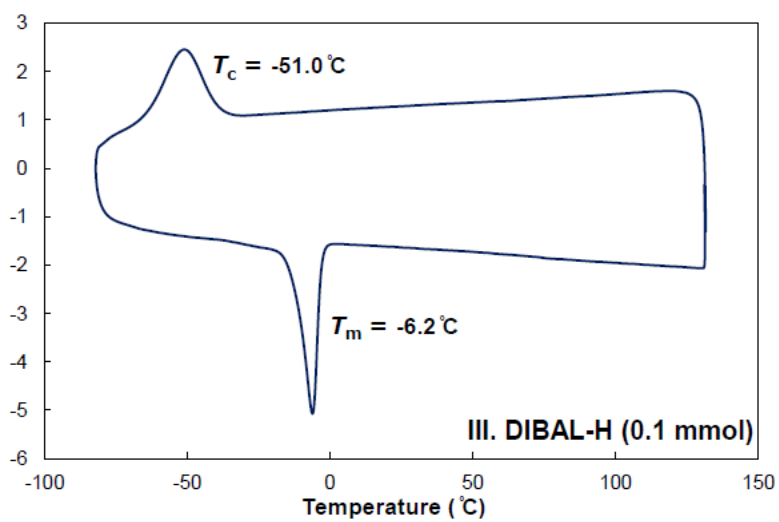


図3.20 生成したポリブタジエンのDSCチャート (1,4-*cis* = 98 %)

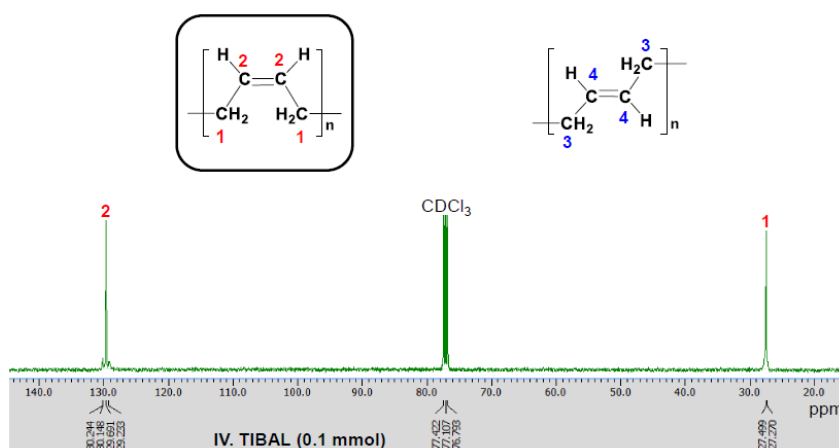


図3.21 生成したポリブタジエンの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (1,4-*cis* = 99 %)



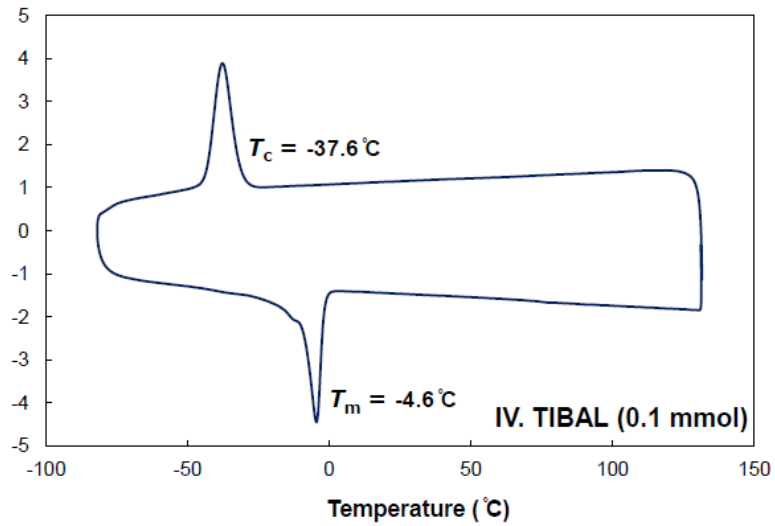


図3.22 生成したポリブタジエンのDSCチャート (1,4-*cis* = 99 %)

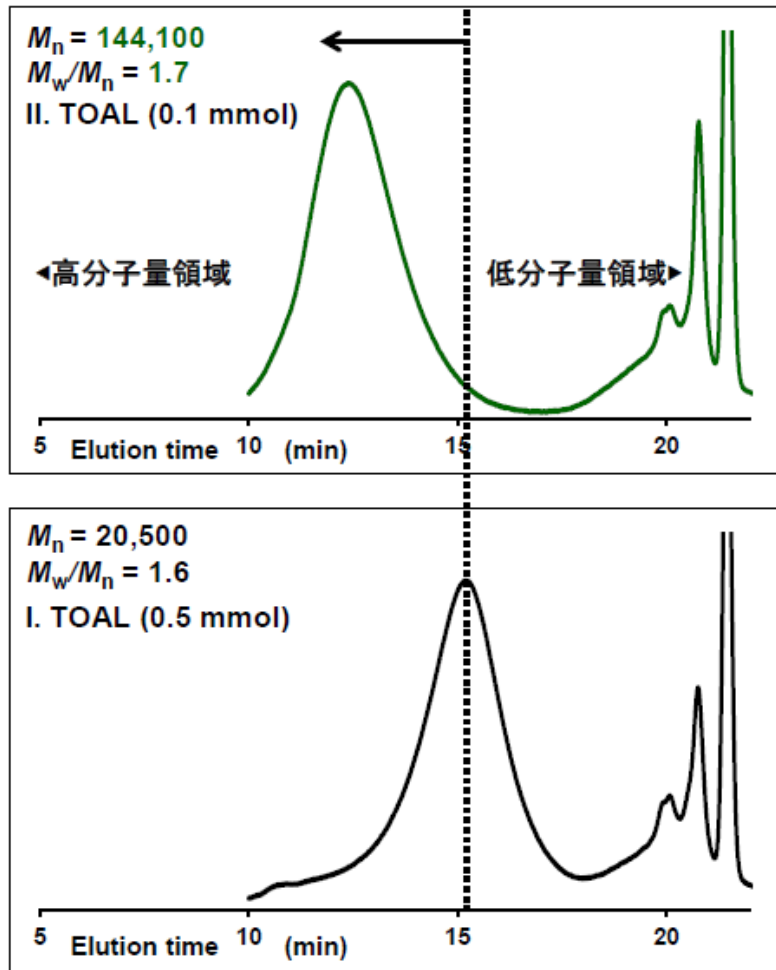


図3.23 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線 (表3.1, IとII)

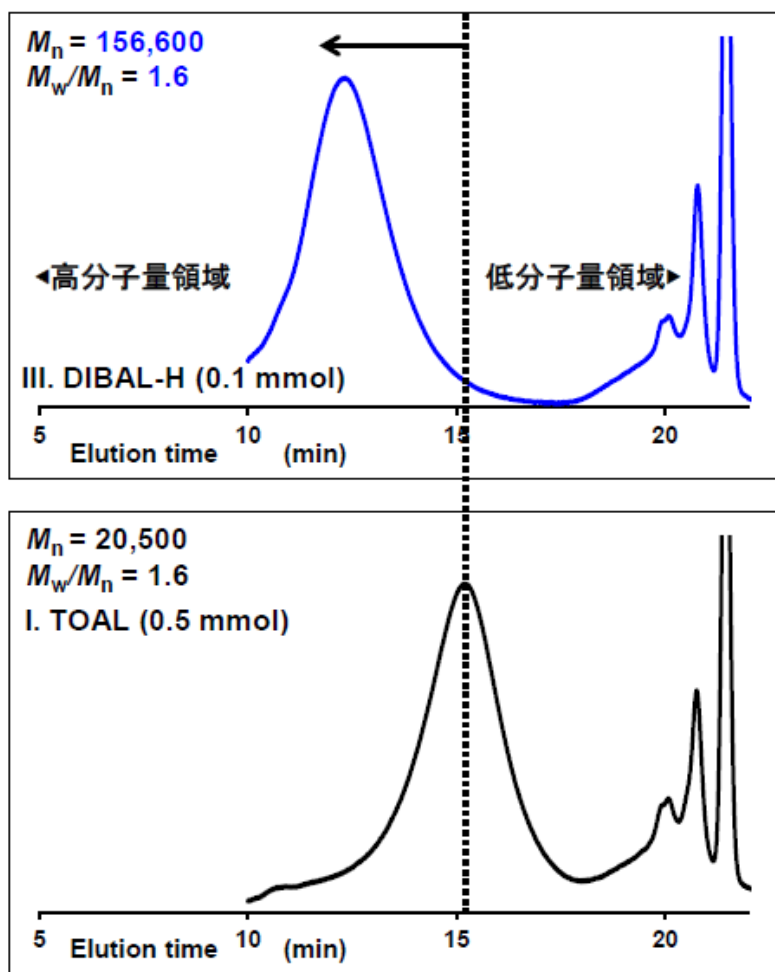


図3.24 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線 (表3.1, IとIII)

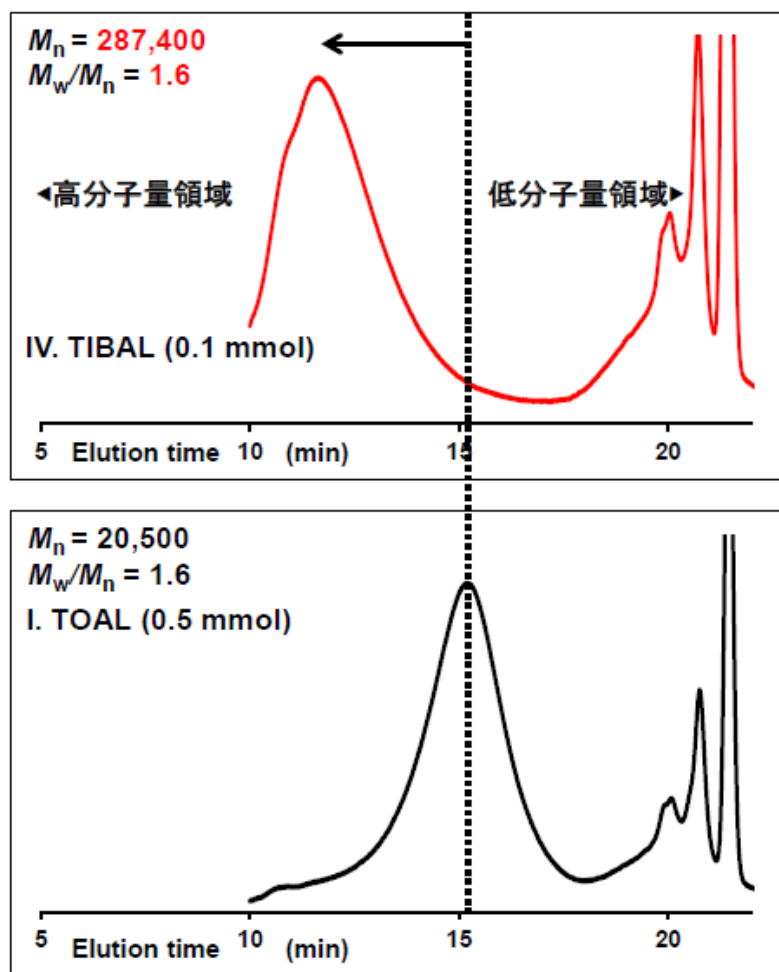


図3.25 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線 (表3.1, IとIV)

一方、同じくNd触媒調製に用いるエチルアルミニウムセスキクロリド (EASC:  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ , 0.1 mmol) を用いて同条件で重合を行った。この結果、ほとんどポリマーが得られなかった。また、 $M_n$ 値および1,4-*cis*-構造含有率は著しく低下した ( $M_n = 1,600$ , 1,4-*cis* = 0 %, 1,4-*trans* = 84 %) (図3.26)。希土類金属触媒系によるブタジエン重合において、アルキルアルミニウムの違いが生成ポリマーの一次構造、分子量や収率に大きな影響を与えることはすでに報告<sup>[3-9]</sup>されており、本研究においても類似の結果を確認した。

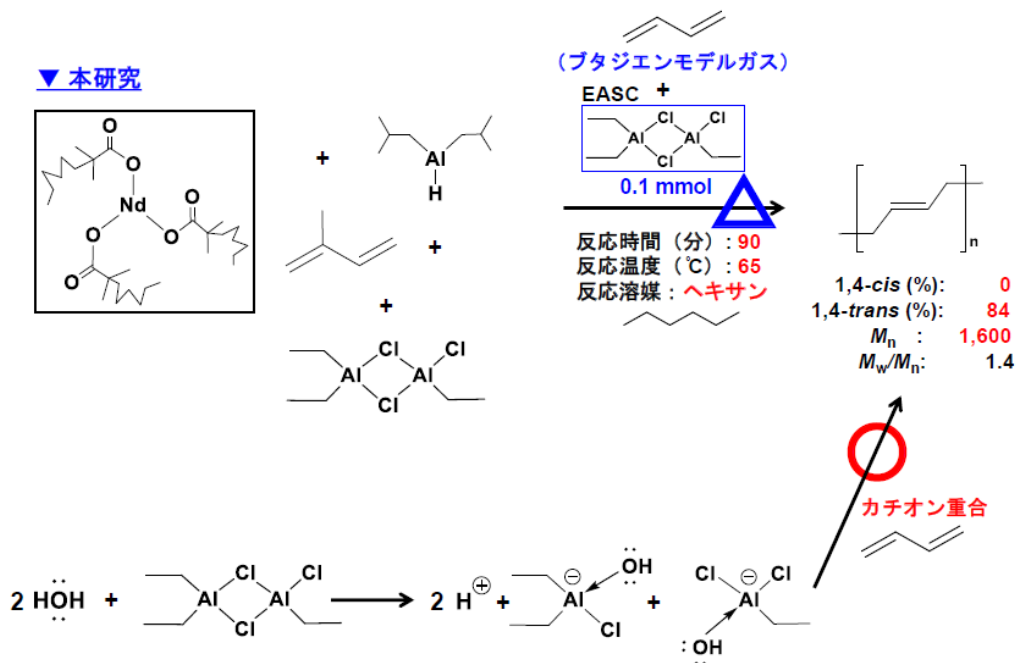


図3.26 ブタジエン重合に関する実験結果と重合形式 (表3.1, V)

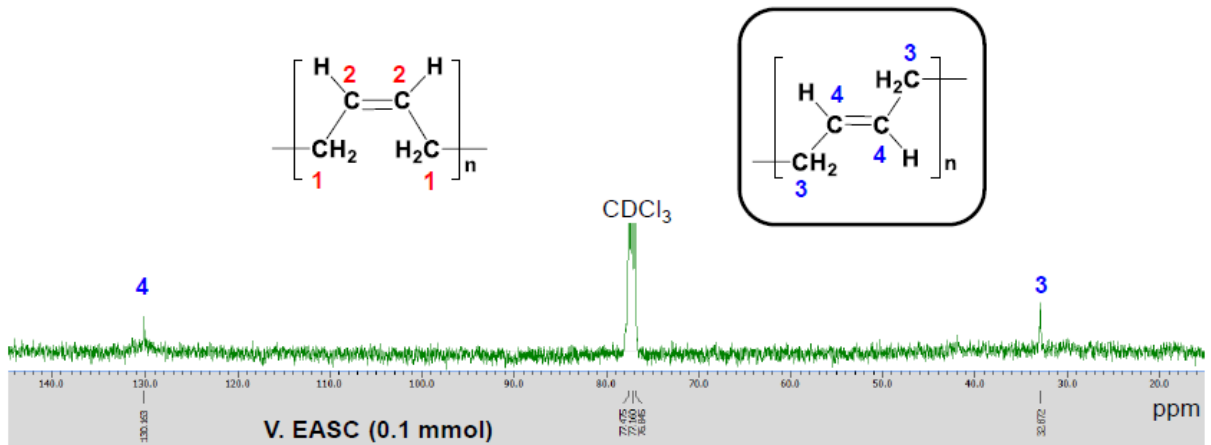


図3.27 生成したポリブタジエンの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル (1,4-trans = 84 %)

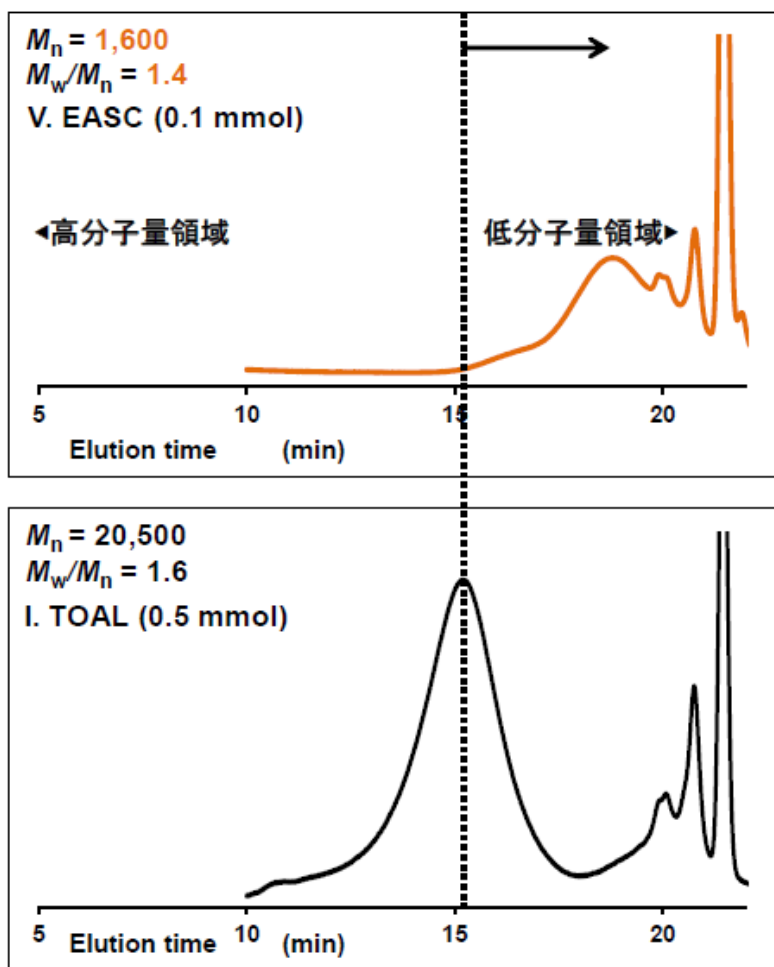


図3.28 生成したポリブタジエンの分子量分布曲線 (表3.1, IとV)

ここで、TOAL、0.1 mmolの条件が0.5 mmolの条件より高い1,4-*cis*-構造含有率を示した理由について図3.29のように考えた。高濃度のAl(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>存在下では、Nd金属へのブタジエンモノマーの配位がTOALの立体障害により *s-cis*-η<sup>4</sup>(1,4-*cis*-構造を生成する配位形態)配位を選択できず、*s-cis*-η<sup>2</sup>(1,4-*trans*-あるいは1,2-構造を生成する配位形態)配位が優先的に起きたためと考えた<sup>[3-10]</sup>。M<sub>n</sub>値の低下は、Nd触媒系による成長反応の他に、TOAL由来のAlへの連鎖移動反応が頻繁に起こったと判断した(図3.30)。また、EASCを添加した触媒系では、系中の水分とEASCが反応し「配位重合」ではなく「カチオン重合」が進行したのではないかと考察した<sup>[3-11]</sup>(図3.26)。一方、DIBAL-HおよびTIBALは連鎖移動反応を抑制しつつ重合が進行していた。

#### 【まとめ】

Nd触媒系とアルキルアルミニウム類をスカベンジャーとして用いてブタジエン重合を検討した。この結果、トリイソブチルアルミニウムを共存させた触媒系が1,4-*cis*-選択性(1,4-*cis* > 99%)および分子量(M<sub>n</sub> = 287,400)の目標値を達成できた。

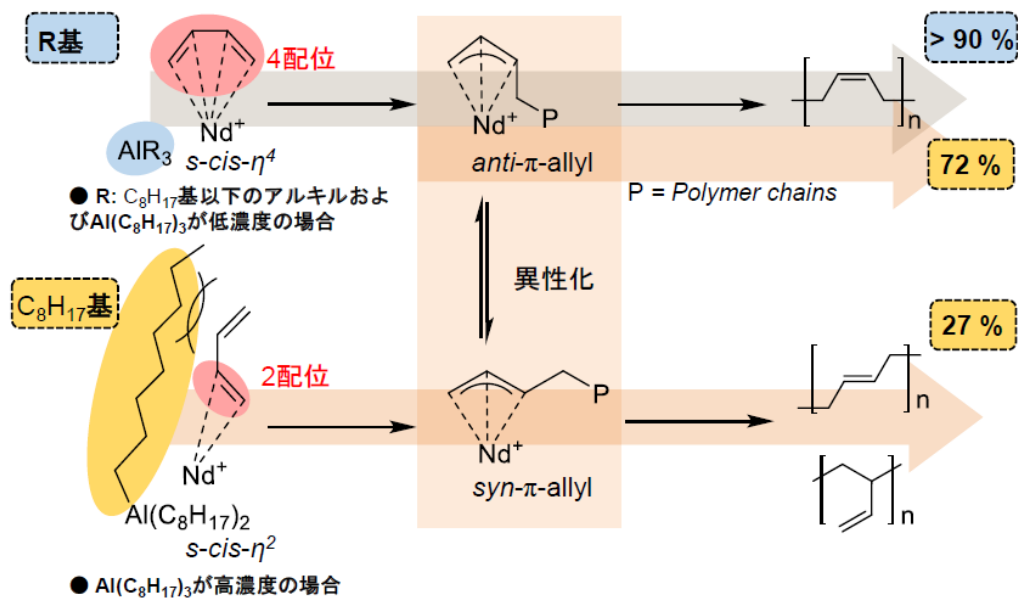


図 3.29 本触媒系における 1,4-*cis*-選択的ブタジエン重合の反応機構

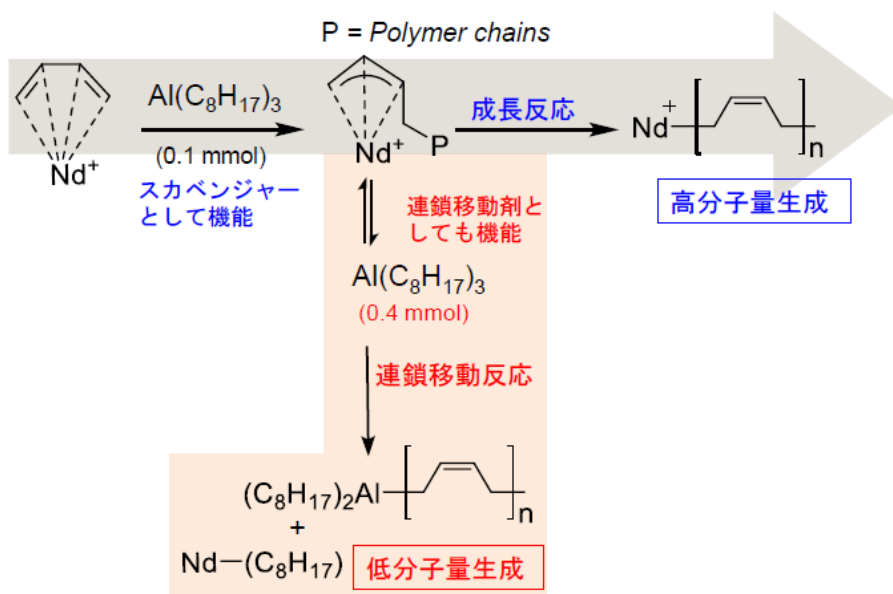


図 3.30 本触媒系における重合中の連鎖移動反応機構

【今後の予定】

今後は本触媒系で収率向上を目標に条件検討を行い、バイオマス由来ポリブタジエンの実装に向けて触媒系へアルコール類を添加し重合への影響を確認する予定である。

### 3.2.2 1 L オートクレーブを用いる Nd 触媒による 1,3-ブタジエンの 1,4-*cis*-選択的 重合

#### 【緒言】

バイオマス由来 C4 化成品から誘導される樹脂が石油ナフサ由来と遜色ない樹脂物性であることを証明するためには、バイオマス由来少量樹脂サンプルを作成する必要がある。ここで言う石油ナフサ由来の化製品として注目しているのはポリブタジエンゴム（以下、BR）であり、BR は天然ゴムやスチレン-ブタジエンゴムと並んで広く使用されている汎用ゴムの一つである。そのうち、近年、国内外で特に需要が高い自動車用タイヤに着目すると、その BR のマイクロ構造が高度に制御（ポリマーのマイクロ構造全体のうち、1,4-*cis*-構造が 96 %以上）されていることが重要であることがわかっている。

3.2.1 で小山工業高等専門学校グループの成果で述べてきたように、比較的取り扱いが容易なジメチルデカン酸 ( $C_{10}H_{20}O_2$ ) 配位子を有する Nd（ネオジム）錯体とアルミ化合物 ( $Al(C_2H_5)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Al(C_4H_8)_2H$ ,  $Al(C_4H_8)_3$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $Al(C_8H_{17})_3$ ) およびイソプレン (IP) などを組み合わせた様々な触媒系での試薬の 1,3-ブタジエンガスの単独重合、ならびにエリスリトールより変換されて得られる 1,3-ブタジエン（東北大学チームよりバイオマスから生成するブタジエンガスと同様の組成である C4 モノマーを人工的に製造：以下、ブタジエンモデルガス）の立体規則的重合法の開発に取り組んでおり、文献等において報告されているものと同様、またはそれ以上の高いマイクロ構造の制御（ポリブタジエンのマイクロ構造のうち、1,4-*cis*-構造が 95 %以上）となる重合触媒の開発、検討を重ねており、一定の成果が得られている。

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

そこで今年度は、小山工業高等専門学校グループが使用している 30 mL 耐圧ガラス製容器の代わりに、1 L のオートクレーブ（耐圧金属製容器）を用い、令和元年度に今回実証事業の重合に適していると判断された ARLANXEO 社や Akron 大学のグループらの比較的取り扱いが容易なジメチルデカン酸 ( $C_{10}H_{20}O_2$ ) 配位子を有する Nd（ネオジム）錯体とアルミ化合物 ( $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Al(C_4H_8)_2H$ ) およびイソプレン (IP) を組み合わせた触媒系（図 3.31）を選択し、試薬の 1,3-ブタジエンガスの単独重合を行った。さらにブタジエンモデルガスに近い組成にしたモノマーを用いる重合についても検討を行い、実際にスケールが大きくなったことによる相違点や、エリスリトールから製造したブタジエンガスを用いた場合における問題点の洗い出しなどについて

も明らかにすることを目標とした。

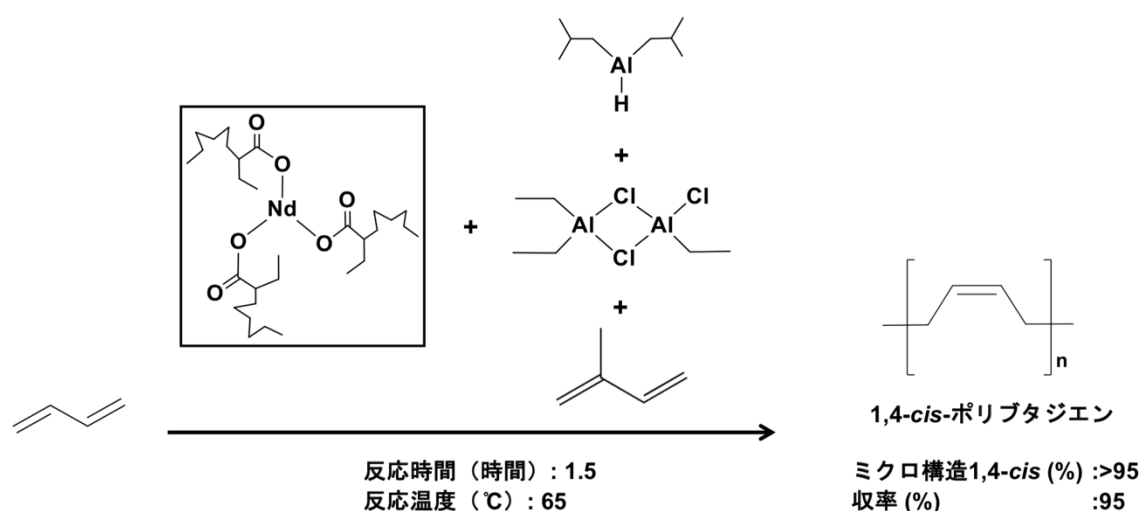


図 3.31 令和元年度に今回の実証事業の重合に適していると判断された参考特許：  
 ハイケ・クロッペンブルク 特許第 6211640 号 (2017) (Nd 触媒/アルミ化合物  
 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}$ ) /イソプレンを組み合わせた触媒系で比較的高温条件下  
 ( $\approx 65^\circ\text{C}$ ) で重合する例)

### 【実験】

#### <試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下でシュレンクテクニックを用いて空気に触れさせずに行った (本実験において用いた試薬の一部は空気と反応して分解することに加え、重合反応において用いる活性化された状態のNd触媒も空気によって失活することが知られている。)。用いた有機溶媒 (ヘキサン) は富士フイルム和光純薬 (株) 製の気密性の高いキャニスター缶で提供される超脱水溶媒 (水分含量0.001 %以下(10ppm以下)) のものを高純度アルゴンガスで押し出すことで採取したものをそのまま用いた。Nd錯体 (DICNATE Nd 8.8 %シクロヘキサン溶液) はDIC (株) 製を用いた。アルキル化剤あるいは活性化剤であるアルミ化合物 ( $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  : 関東化学 (株) 製、東ソー・ファインケム (株) 製、キシダ化学 (株) 製) は購入したものをそのまま用いた。試薬の1,3-ブタジエンガスは高千穂化学工業 (株) 製のものをを用いた。



### <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って行った<sup>[3-1,3-2,3-3]</sup>。重合は、耐圧硝子工業（株）製1 Lオートクレーブ（耐圧金属製容器）ハイパーグラスターTEM-V1000N型（改良型）を用いて重合を行った（図3.32-3.36）。耐圧金属製容器に、溶媒であるヘキサン、スカベンジャーとしてトリオクチルアルミニウム（TOAL:  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ）を加え、1時間程度室温で攪拌翼の回転数を500 rpmとして攪拌した。ここに1,3-ブタジエンを天秤で量りながら導入した後、内部の溶液温度を測定しながら耐圧金属容器周りに巻いてあるバンドヒーターで65 °C に加熱して、重合温度とした。温度が65 °C に安定したところでNd触媒溶液を入れることで重合を開始した。所定時間重合後、ニードルバルブを解放することで残っているモノマーを容器外へ追い出し、溶液の色が淡黄色から少し白濁した無色溶液となるまでメタノールを加えて重合を停止し、大量の塩酸酸性エタノール（変性アルコール）と0.5 gの酸化防止剤（HQ：ヒドロキノン）中で生成ポリマーを沈殿させ、デカンテーションによりポリマーを回収した。これを油回転真空ポンプを用いて減圧下60 °C、6時間以上乾燥することで恒量となったことを確認し、得られた収量から転化率を求めた。このポリマーの分析については、核磁気共鳴スペクトル法（NMR）、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）、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 $\text{CDCl}_3$ （基準シグナル、 $^1\text{H}$ : 7.26 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.16 ppm）を測定溶媒として日本電子（株）製JNM-AL400（図3.37）を使用した。 $M_n$ および $M_w/M_n$ を測定する際には、サンプルをテトラヒドロフラン中で室温または40 °Cでゆっくりと震盪させることで完全に溶解し、SEC（東ソー（株）製HLC-8220）（図3.38）を用いテトラヒドロフラン溶媒中40 °Cで示差屈折率（RI）検出器により測定し、標準ポリスチレン換算により求めた（使用した分析カラム、東ソー（株）製TSKgel® HHR カラムシリーズ TSKgel G4000HHR、TSKgel G3000HHR、TSKgel G2000HHR）。ポリマーの立体規則性は文献<sup>[3-5]</sup>を参考に算出した。融点（ $T_m$ ）、結晶化温度（ $T_c$ ）は（株）島津製作所製DSC-60 Plus（図3.39）を用いて測定した（昇温速度：10 °C/min, 温度範囲：-130 °Cから30 °C）。TGAは（株）島津製作所製マイクロ熱重量測定装置TGA-50（図3.49）を用いて測定した（昇温速度：10 °C/min, 温度範囲：室温から500 °C）。IRは日本分光（株）製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4000（図3.40）を用い、シリコンウェハーにBRのアセトン溶液をキャストして薄膜とし、透過測定により行った（測定波数範囲：4000から400  $\text{cm}^{-1}$ ）。

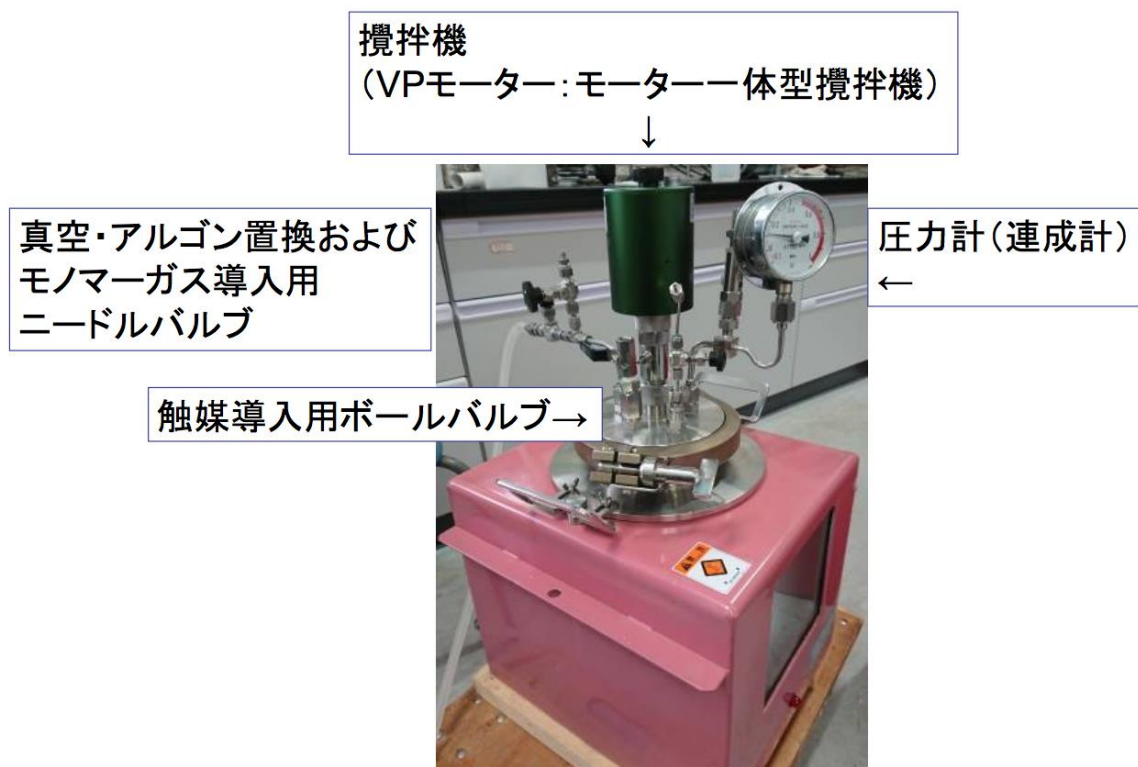


図3.32 重合に用いた耐圧金属容器

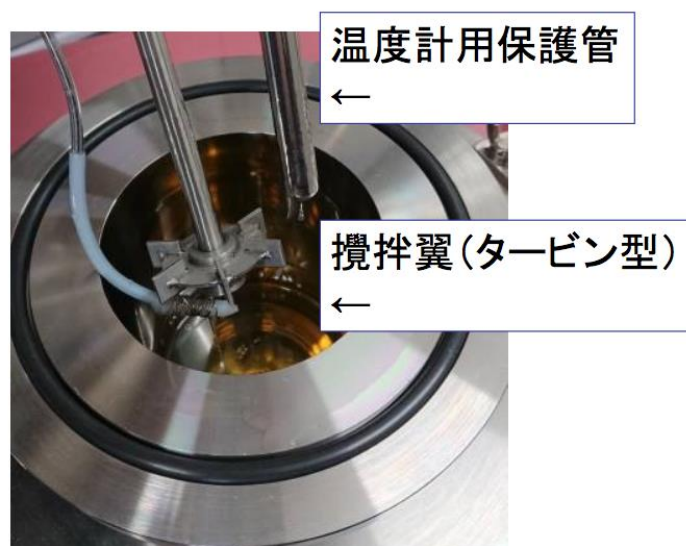


図3.33 重合に用いた耐圧金属容器 (1 L, SUS316製)



図3.34 重合に用いた耐圧金属容器のコントローラ（温度、回転数）

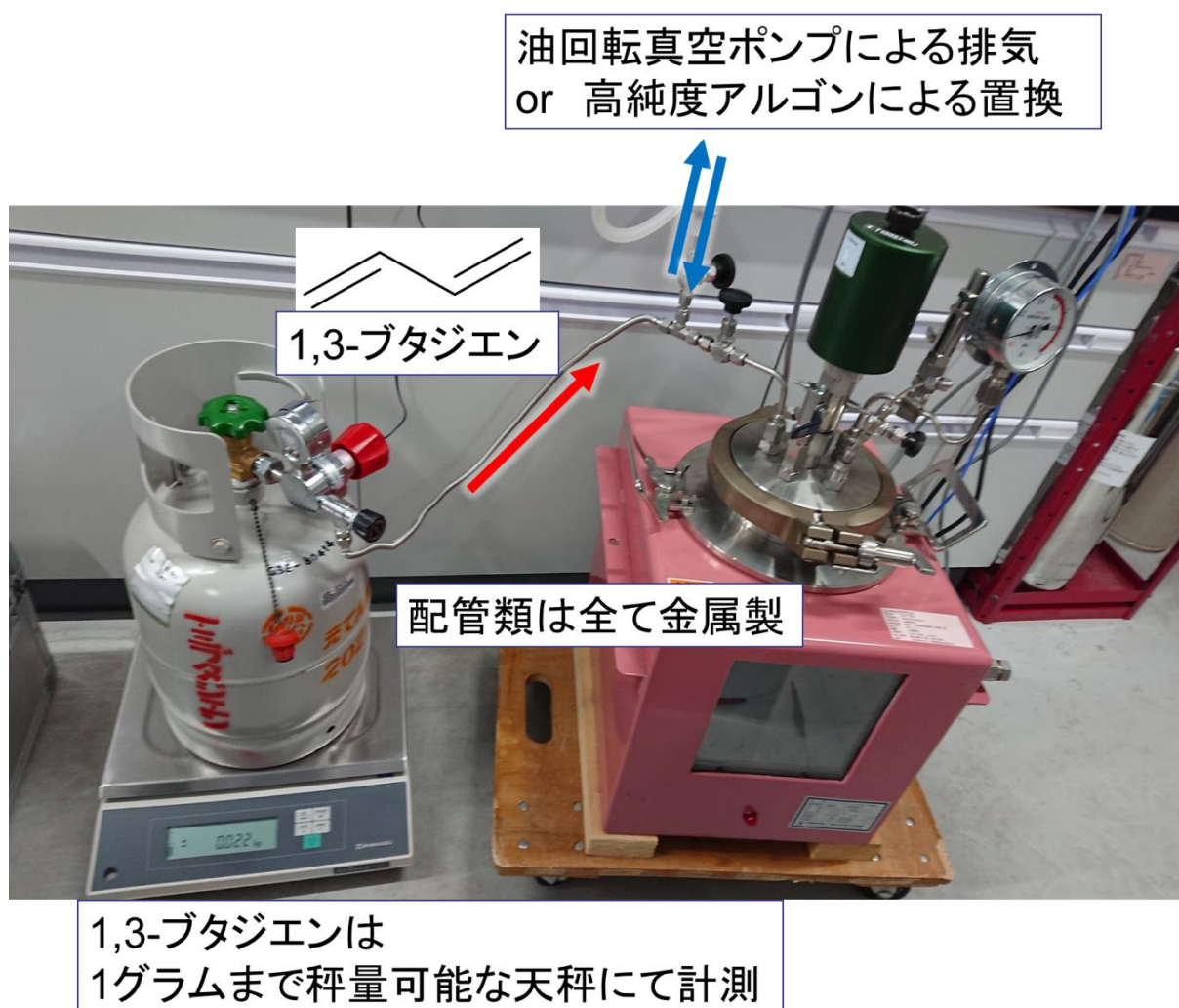


図3.35 ブタジエンガスの導入、秤量方法



図3.36 アルゴンガス雰囲気下、シュレンク内で調製したNd触媒溶液



図3.37 測定に用いたNMR装置





図3.38 測定に用いたSEC装置

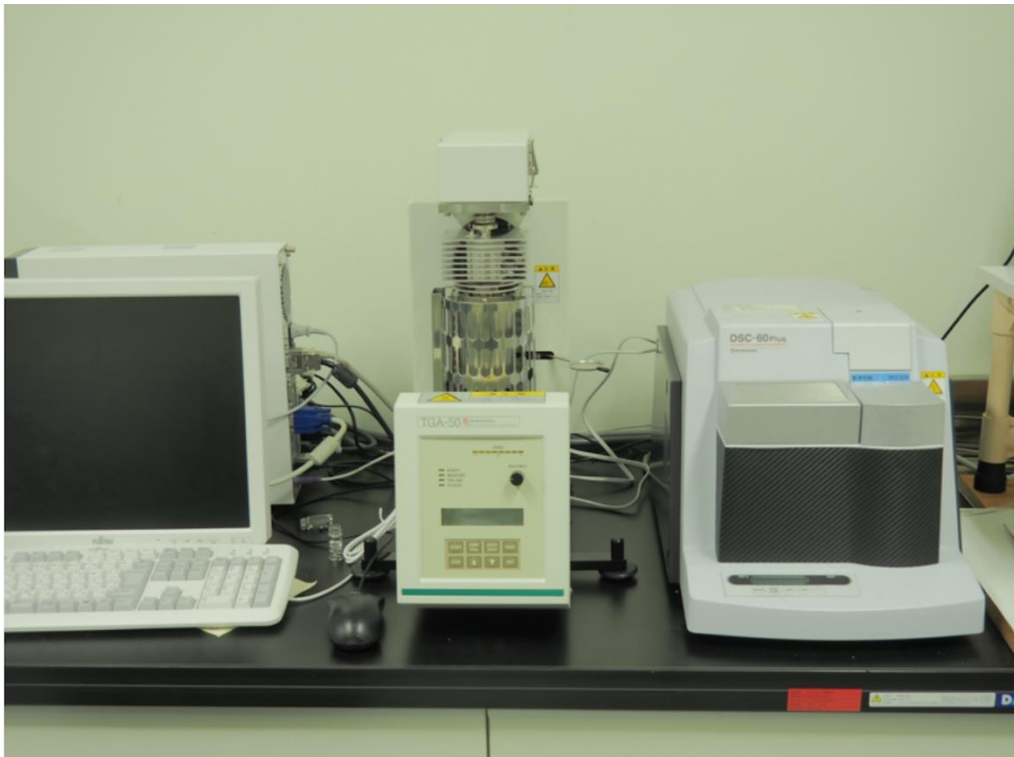


図3.39 測定に用いたTGA装置（中央）およびDSC装置（右）

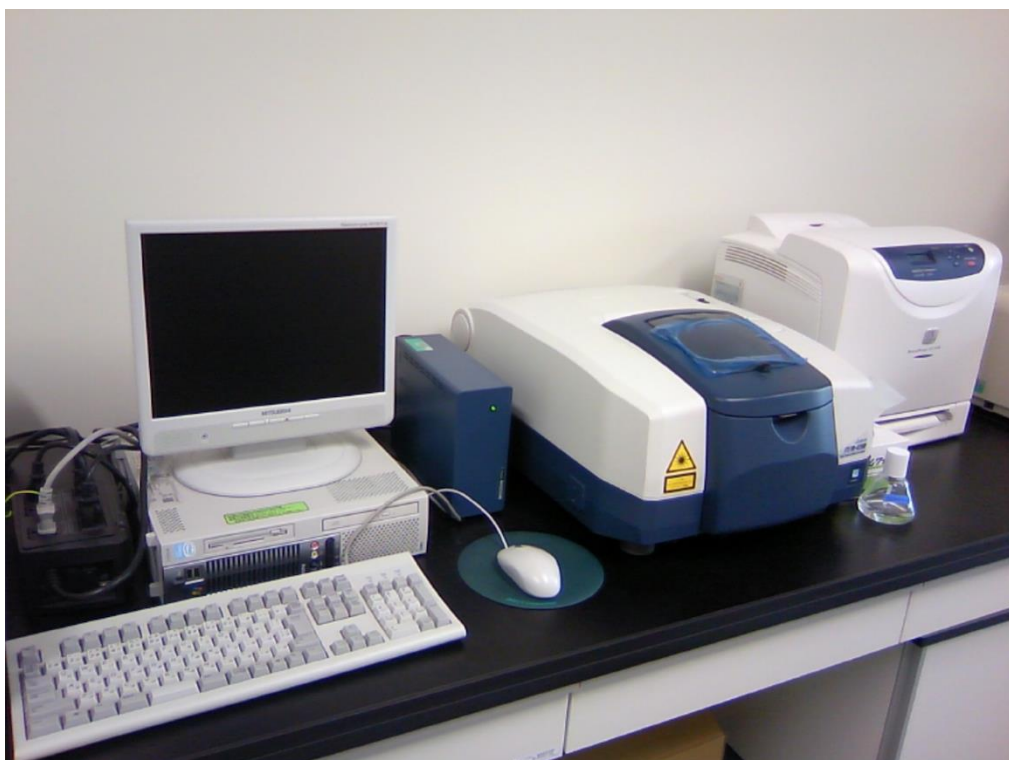


図3.40 測定に用いたFTIR装置

### 【結果・考察】

まず我々の所有するオートクレーブを用い、Nd触媒による試薬のブタジエン重合により、マイクロ構造の制御されたポリブタジエンを30 g得ることを目標に反応の検討を行った（30 gという数字は、令和2年度の目標とする数値）。

#### ・実験3.2.3-1

用いたオートクレーブには内部を攪拌するための攪拌翼が取り付けられているが、モーターと内部をつなぐ部分は特殊なブラシレスモーターを用いていることから、内部に干渉することなく真空～10 MPaまで圧力を制御できる（最大回転数：1000 rpm、最大トルク：0.3 N-m）。また今回重合温度（65 °C）においてガスモノマーとなるブタジエン（1,3-ブタジエンの沸点：-4.4 °C）を効率よく攪拌するために、攪拌翼は通常、気体-液体の攪拌に用いられるタービン型を選定した。また内部の圧力は、連成計によりモニターすることで容器内の漏れなどを確認することができる。内部の温度はPID制御により行い、今回の重合においてはプラスマイナス0.5 °C程度の範囲で制御することができた。試薬ブタジエンの精製技術は、小山工業高等専門学校のチームの昨年度の検討においてオクチルアルミニウムを用いた方法が効果的であることを報告している。しかし、耐圧ガラス容器を用いる小スケールの場合と異なり、1 Lの耐圧金属容器大きなスケールでの重合については、ブタジエンガスそのものを一度、ボンベから気体を採取・精製し、重合に必要な量を再度採取し直すために工程が多く

なること、さらには今回用いるブタジエンガスを一度保管する別の大きな耐圧容器が必要となることから、操作が煩雑になることが予想されたため、重合容器内において溶媒であるヘキサンとモノマーであるブタジエンガスにスカベンジャー（オクチルアルミニウム（TOAL:  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ : 1 mL)）を予め共存させて、重合系内に触媒を失活させる化合物がない状況にしてから、そこへNd触媒溶液を注射筒とシリンジを用いて導入して重合を開始させる方法を実施した。長岡技術科学大学にてNd触媒を調製したものを、試薬の1,3-ブタジエン重合を検討した結果を図3.41に示す。

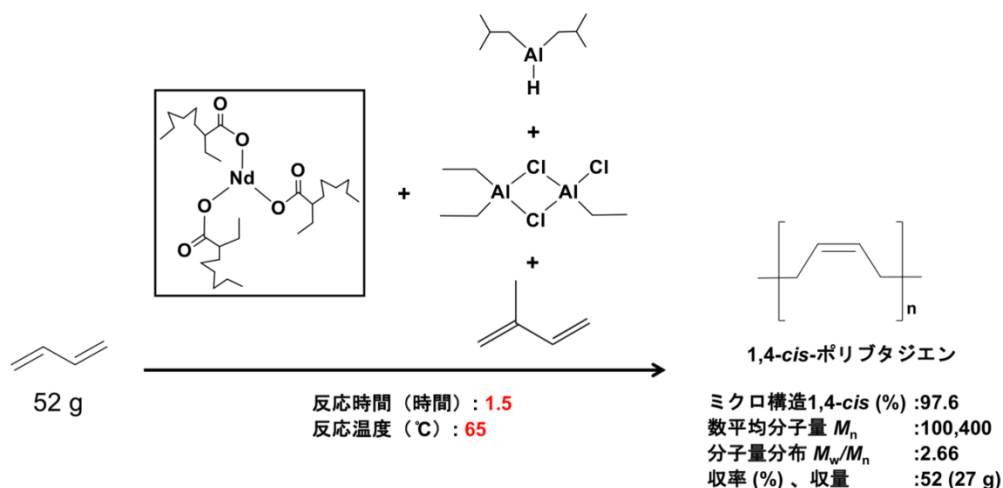


図3.41 実験3.2.3-1に関する重合結果

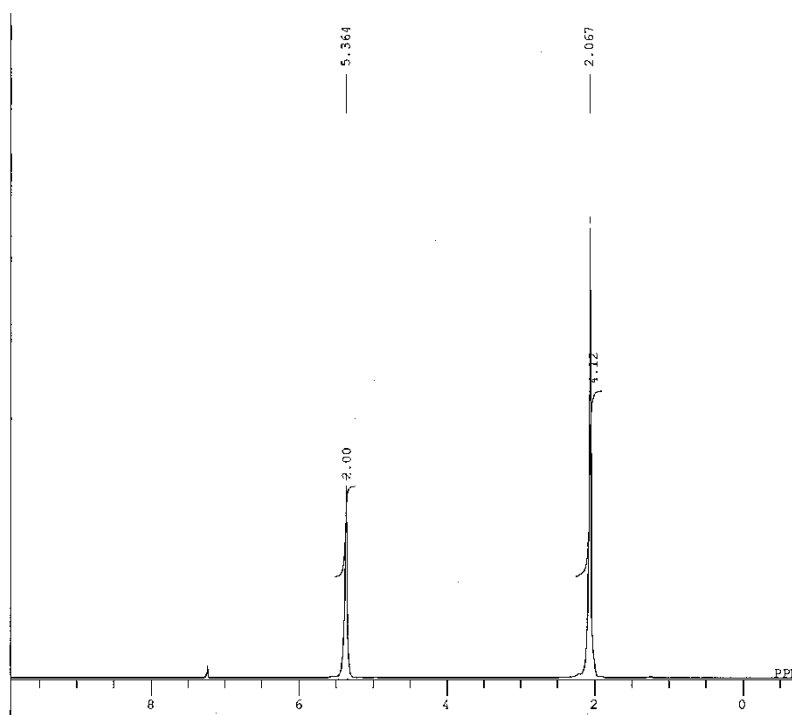


図3.42 実験3.2.3-1で得られたポリマーの $^1\text{H}$  NMRスペクトル

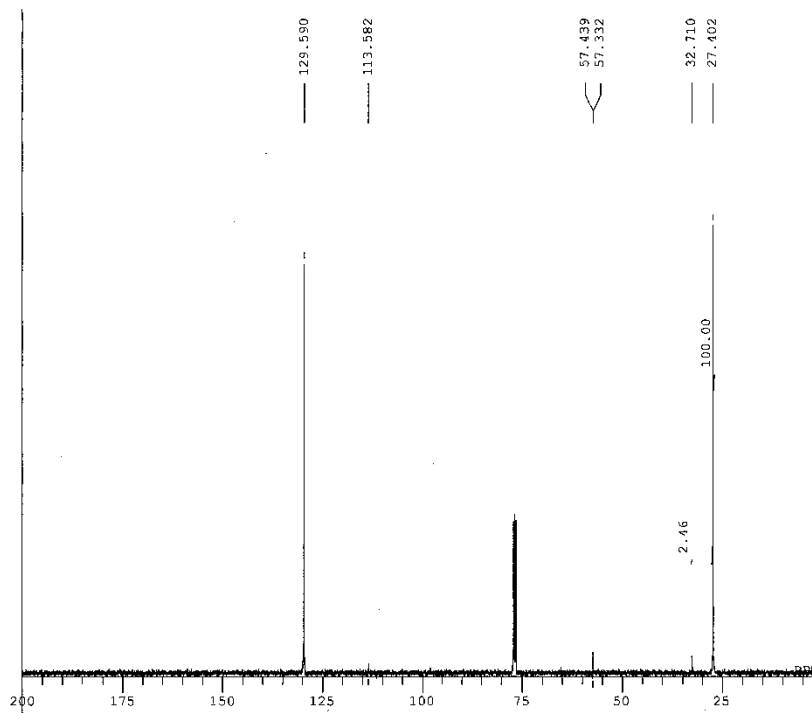


図3.43 実験3.2.3-1で得られたポリマーの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

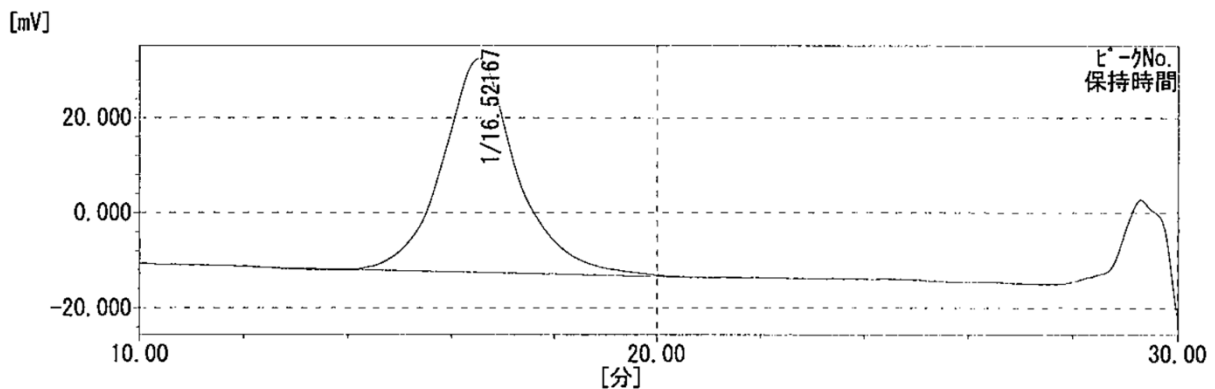


図3.44 実験3.2.3-1で得られたポリマーのSEC曲線 (RI検出器)

まず、実験中の圧力の変化は重合開始時に0.17 MPaだったものが重合終了時には0.11 MPaまで低下しており、気相に存在していたブタジエンガスが重合の進行とともに減少し、圧力の低下を招いたと推察できる。一方で、重合中に攪拌翼にかかるモーターの負荷で重合の進行具合を見ることができると可能性を考えていたが、こちらに関しては重合中終始500 rpmの攪拌翼の回転に対して、0.05 N-mであり、モーターにより感知できる重合溶液の粘度の上昇は確認できないことがわかった。重合結果としては、重合が進行し収率52%でポリマーが得られ、ほぼ目標とする収量の27 gのポリブタジエンを得ることができた。さらに1,4-*cis*-構造含有率は97.6% (図3.42, 3.43)



を示し、小スケールの場合と同様に中量スケールにおいても高度にマイクロ構造を制御した重合を達成した。しかし、生成ポリマーの数平均分子量 ( $M_n$ ) は約100,000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は2.7程度であり (図3.44)、分子量分布は目標値をクリアしていたが、平均分子量については想定していた分子量よりもわずかに小さい値となった。

本年度の小山工業高等専門学校グループによる小スケールでの検討において、重合系内におけるオクチルアルミニウムの割合を徐々に増加させていくと、転化率は再現よく安定する傾向にあるが、一方で得られるポリマーの平均分子量が低下し、さらにマイクロ構造における割合の1,4-*cis*-構造含有率が低下し、1,4-*trans*-構造含有率が増加していく傾向があることが報告されている。そういった意味ではこのスケールにおいて1 mLのオクチルアルミニウムをスカベンジャーとして用いた場合、1,4-*cis*-構造含有率にはほとんど影響しないと考えられる。

#### ・実験3.2.3-2

そこで次に重合時間ならびにオクチルアルミニウムの量の検討を行った。前述の結果において1,4-*cis*-構造含有率は満足する結果となったが、ポリマーの平均分子量や転化率は想定よりも低い結果となっていた。このことは以下の2つのことが考えられる。第一にこのNd触媒による1,3-ブタジエン重合は、Ziegler系触媒であるにもかかわらず、均一系であり、ある程度の分子量分布を保ったまま重合が進行していくようである。通常エチレンやプロピレン重合の場合のようにチタン系Ziegler触媒ではマルチサイト触媒となることが重合結果から明らかであり、その点でNd触媒の利点として、「ある程度時間とともに転化率ならびにポリマーの平均分子量が増加していく」ことが予想できるリビング性を有していると解釈してもいいだろう。つまり、転化率が50%程度の状況であることから、重合時間を延ばして転化率が増加するにつれてポリマーの平均分子量も増加していくことが期待できる。そこでこの点において重合時間を先の1.5時間から3時間へと伸ばすこととした。次に第二には、重合容器内の水分等の不純物により、Nd触媒の活性種が重合開始時、または重合途中で失活し、重合が途中で停止してしまった可能性が考えられる。すなわちこれを解決するためにはスカベンジャーであるオクチルアルミニウムの量を増やす検討が必要である。これらのことから重合容器内のオクチルアルミニウムを1 mLから3 mLに増やした条件について検討した。1,3-ブタジエン重合を検討した結果を図3.45に示す。

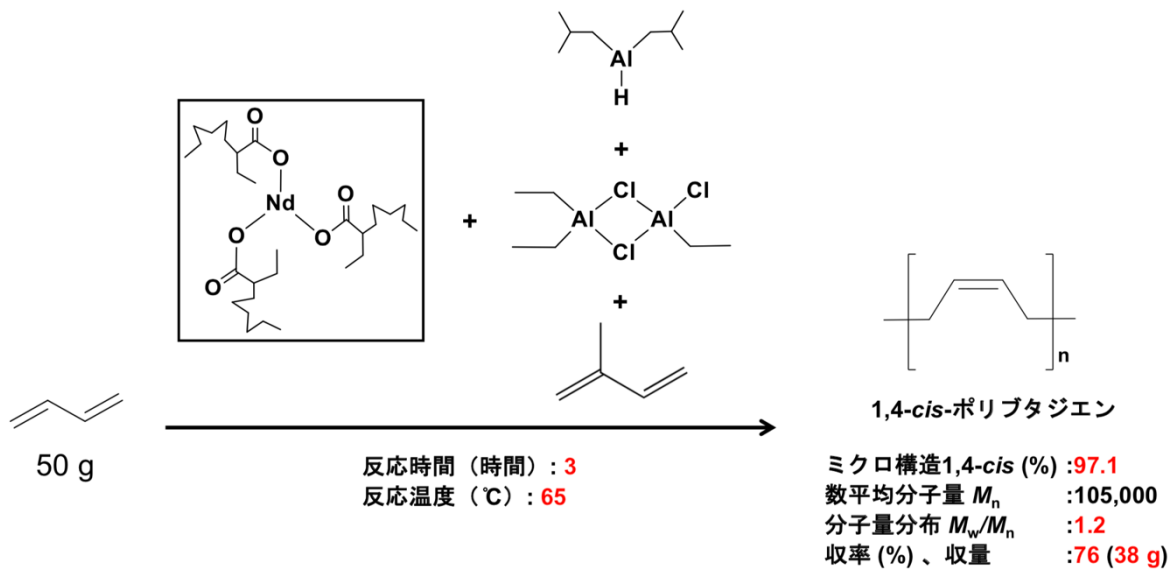


図3.45 実験3.2.3-2に関する重合結果

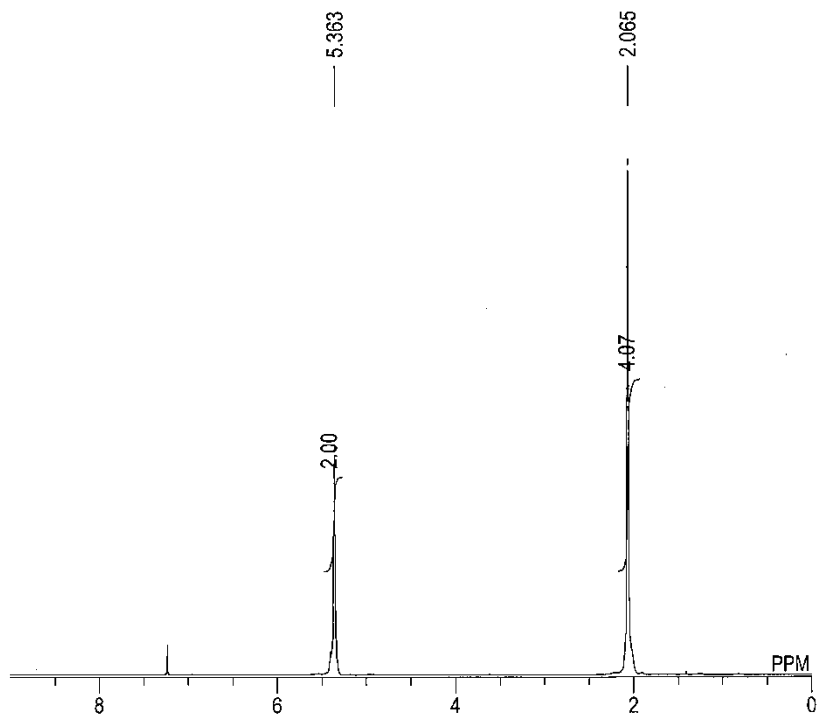


図3.46 実験3.2.3-2で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

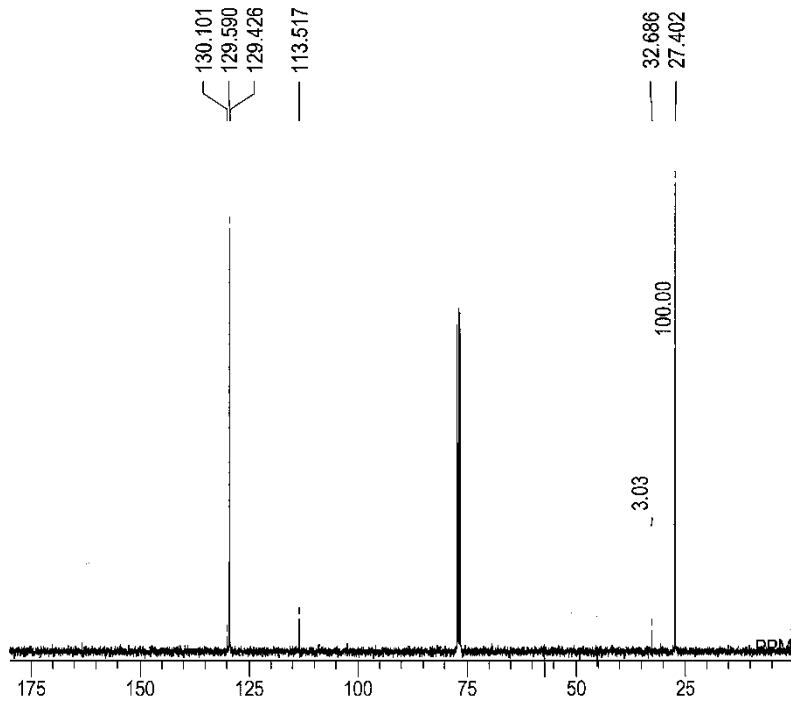


図3.47 実験3.2.3-2で得られたポリマーの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

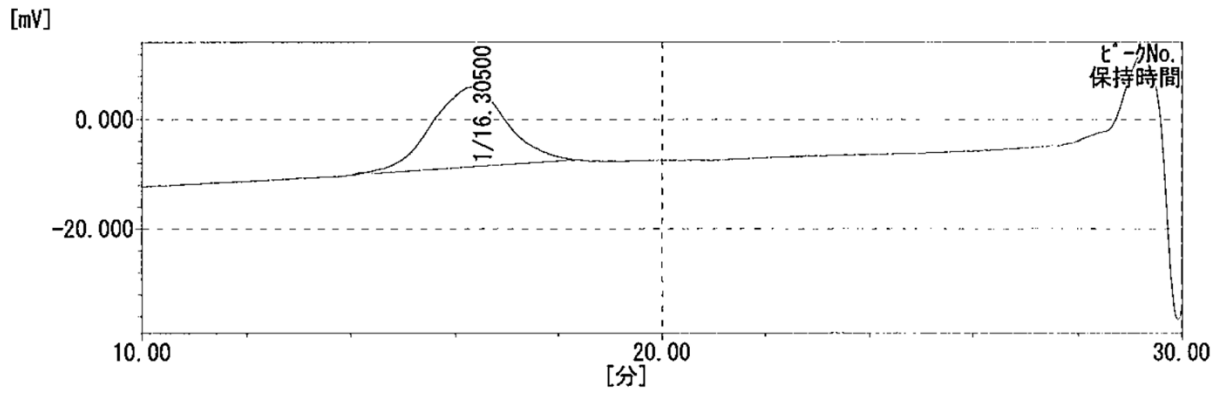


図3.48 実験3.2.3-2で得られたポリマーのSEC曲線 (RI検出器)

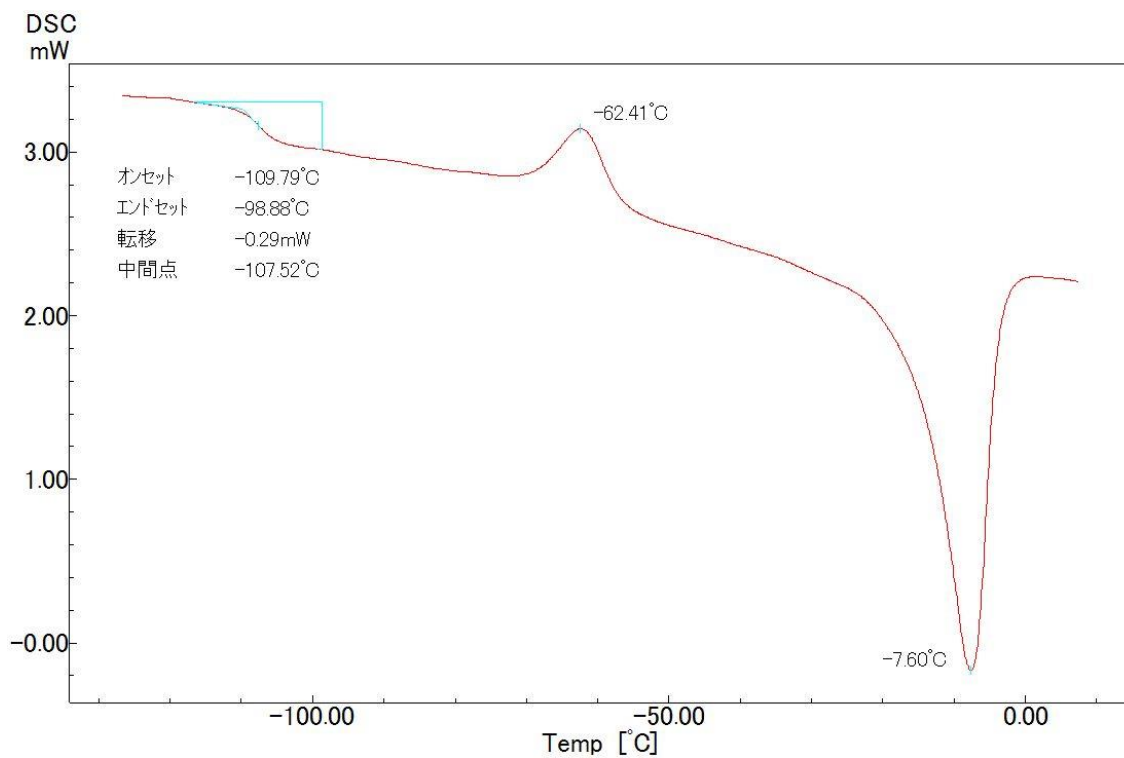


図3.49 実験3.2.3-2で得られたポリマーのDSC曲線

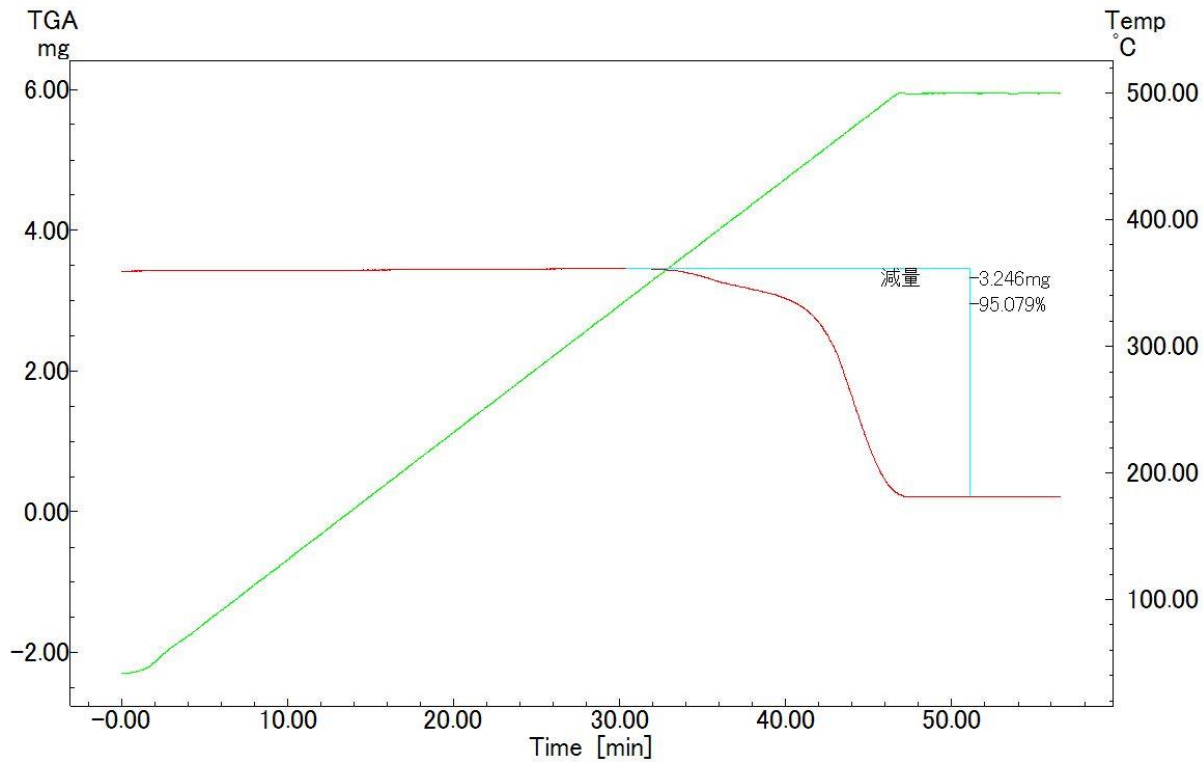


図 3.50 実験 3.2.3-2 で得られたポリマーの TG 曲線

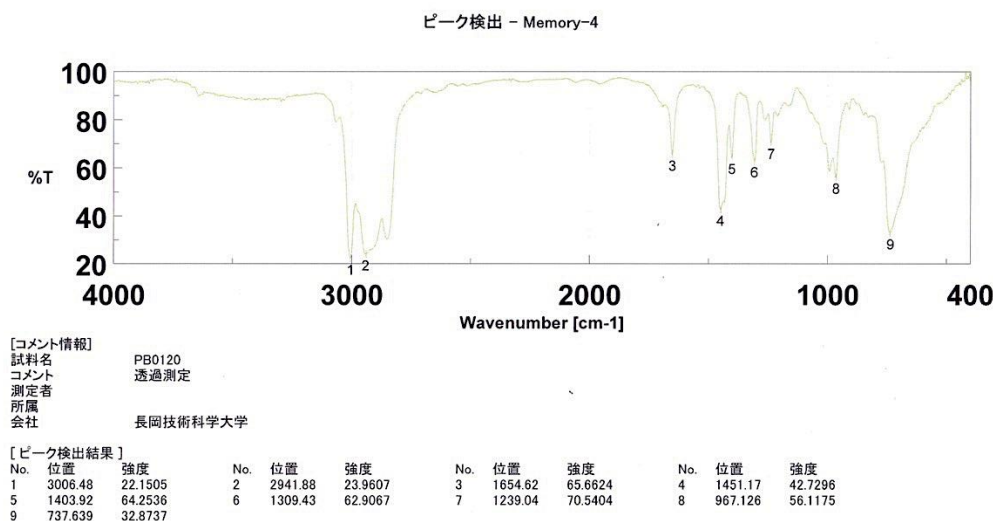


図3.51 実験3.2.3-2で得られたポリマーのIRスペクトル

その結果、予想通り転化率は52%から76%へと増加し、ポリマーの収量も38gまで増えたことがわかった。一方でNMR測定からは高い1,4-*cis*-構造含有率を保っていた(図3.46, 3.47)。またポリマーの分子量分布についても先ほどの2.7から1.2と非常に狭くなったことから、重合の開始と生長がバランスよく進行していることが示唆された(図3.48)。一方で、平均分子量についてはほとんど変化がないことがSECの結果からわかった。このことは当初より想定していた有機アルミニウムを重合系内に存在させた場合に起こる副反応であるトランスメタル化(金属交換反応)がある程度進行して分子量の増加が見られなかったと考えられる。DSCの結果(図3.49)からは-100°C程度に非常に低いガラス転移温度( $T_g$ )が観測され、さらに明確な結晶化温度( $T_c$ )、および融点( $T_m$ )も観測された。この結果はここで得られたポリマーが高い1,4-*cis*-構造含有率のポリマーであることを強く示唆しており、NMRの結果とも矛盾しない。一方でTGAの結果(図3.50)からは約5%程度の燃え残りがあることから、本実験操作で行ったポリマーの精製が不十分で、触媒またはスカベンジャーである有機アルミニウムに由来する無機残渣が少量含まれていると考えられる。最後にIRの結果を図3.51に示す。このスペクトルからは、波数740  $\text{cm}^{-1}$ に1,4-*cis*-構造に由来するアルケニルCHの吸収が観測され、以上を総合して1,4-*cis*-構造含有率の高いポリブタジエンが得られたと結論づけられる。

### 【まとめ】

Nd触媒系とオクチルアルミニウムをスカベンジャーとして用いて1Lのオートクレーブにより試薬の1,3-ブタジエン重合を検討した。この結果、1,4-*cis*-選択性(1,4-*cis* > 97%)および平均分子量( $M_n = 100,000$ 程度)のポリブタジエンを30g以上合成することを実証し、ほぼ目標値を達成できたことを各種機器分析により明らかにした。

### 3.2.3 1L オートクレーブならびに 80 mL 耐圧ガラス容器を用いる Nd 触媒によるブタジエンモデルガスの 1,4-*cis*-選択的重合

#### 【緒言】

3.2.1 において試薬の 1,3-ブタジエンを用いて高度に 1,4-*cis*-構造に制御したポリブタジエンを 30 g 以上合成できた (1,4-*cis*-選択性 > 97 %)。また小山工業高等専門学校のグループにより、試薬のブタジエン同様に東北大学においてエリスリトールから変換されたバイオマス組成ブタジエンモデルガスにおいて 1,4-*cis*-選択性 (1,4-*cis* > 99 %) および分子量 ( $M_n = 287,400$ ) の目標値を達成できることを明らかとしている。これらの背景から、3.2.1 の重合系にバイオマス組成で副生してくる 1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテンを加えた系での重合を検討した。

#### 【実験】

##### <試薬>

実験操作はアルゴン雰囲気下でシュレンクテクニックを用いて空気に触れさせずに行った (本実験において用いた試薬の一部は空気と反応して分解することに加え、重合反応において用いる活性化された状態のNd触媒も空気によって失活することが知られている)。用いた有機溶媒 (ヘキサン) は富士フィルム和光純薬 (株) 製の気密性の高いキャニスター缶で提供される超脱水溶媒 (水分含量 0.001 %以下 (10 ppm以下)) のものを高純度アルゴンガスで押し出すことで採取したものをそのまま用いた。Nd錯体 (DICNATE Nd8.8 %シクロヘキサン溶液) はDIC (株) 製を用いた。アルキル化剤あるいは活性化剤であるアルミ化合物 ( $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Al(C_4H_9)_2H$ ,  $Al(C_8H_{17})_3$ : 関東化学 (株) 製、東ソー・ファインケム (株) 製、キシダ化学 (株) 製) は購入したものをそのまま用いた。試薬の1,3-ブタジエンガスは高千穂化学工業 (株) 製のものをそのまま、あるいはトリオクチルアルミニウム存在下から蒸留することで脱水して用いた。1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテンは東京化成工業 (株) 製のものをそのまま、あるいはトリオクチルアルミニウム存在下から蒸留することで脱水して用いた。

##### <触媒の調製、重合および生成ポリマーの分析>

##### ・1 L オートクレーブを用いるブタジエンモデルガスの重合方法

触媒調製は文献に従って行った<sup>[3-1,3-2,3-3]</sup>。重合は、耐圧硝子工業 (株) 製 1 L オートクレーブ (耐圧金属製容器) ハイパーグlaster-TEM-V1000N型 (改良型) を用いて重合を行った (図3.48-3.52)。耐圧金属製容器に、溶媒であるヘキサン、スカベンジャーとしてトリオクチルアルミニウム (TOAL:  $Al(C_8H_{17})_3$ ) を加え、1時間程度室温で攪拌翼の回転数を 500 rpm として攪拌した。ここに1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテンならびに1,3-ブタジエンをこの順番で精密天秤、上皿天秤を用いて量りながら導入した後、内部の溶液温度を測定しながら耐圧金属容器周りに巻いてあるバンドヒ

ーターで65 °C に加熱して、重合温度とした。温度が65 °C に安定したところでNd触媒溶液を入れることで重合を開始した。所定時間重合後、ニードルバルブを解放することで残っているモノマーを容器外へ追い出し、溶液の色が淡黄色から少し白濁した無色溶液となるまでメタノールを加えて重合を停止し、大量の塩酸酸性エタノール（変性アルコール）と0.5 gの酸化防止剤（HQ：ヒドロキノン）中で生成ポリマーを沈殿させ、デカンテーションによりポリマーを回収した。これを油回転真空ポンプを用いて減圧下60 °C、6時間以上乾燥することで恒量となったことを確認し、得られた収量から転化率を求めた。

#### ・80 mL耐圧ガラス容器を用いるブタジエンモデルガスの重合方法

触媒調製（図3.8参照）は文献に従って行った<sup>[3-2-3,4]</sup>。重合は、80 mL耐圧ガラス容器を用いて重合を行った（参考：図3.9、耐圧、1.0MPa）。耐圧ガラス製容器に攪拌子と、溶媒であるヘキサン、スカベンジャーとしてトリオクチルアルミニウム（TOAL： $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ）を加え、1時間程度室温でマグネチックスターラーにて攪拌した。ここに1-ブテン、*cis*-2-ブテン、*trans*-2-ブテンならびに1,3-ブタジエンをこの順番で天秤で量りながら導入した後、ウォーターバスで65 °C に加熱して、重合温度とした。温度が65 °C に安定したところでNd触媒溶液を入れることで重合を開始した。所定時間重合後、シリンジ針を刺すことで残っているモノマーを容器外へ追い出し、溶液の色が淡黄色から少し白濁した無色溶液となるまでメタノールを加えて重合を停止し、大量の塩酸酸性エタノール（変性アルコール）と0.5 gの酸化防止剤（HQ：ヒドロキノン）中で生成ポリマーを沈殿させ、デカンテーションによりポリマーを回収した。これを油回転真空ポンプを用いて減圧下60 °C、6時間以上乾燥することで恒量となったことを確認し、得られた収量から転化率を求めた。

#### ・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 $\text{CDCl}_3$ （基準シグナル、 $^1\text{H}$ : 7.26 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 77.16 ppm）を測定溶媒として日本電子（株）製JNM-AL400を使用した。 $M_n$ および $M_w/M_n$ を測定する際には、サンプルをテトラヒドロフラン中で室温または40 °Cでゆっくりと震盪させることで完全に溶解し、SEC（東ソー（株）製HLC-8220）を用いテトラヒドロフラン溶媒中40 °Cで示差屈折率（RI）検出器により測定し、標準ポリスチレン換算により求めた（使用した分析カラム、東ソー（株）製TSKgel® HHR カラムシリーズ TSKgel G4000HHR、TSKgel G3000HHR、TSKgel G2000HHR）。ポリマーの立体規則性は文献<sup>[3-7]</sup>を参考に算出した。融点（ $T_m$ ）、結晶化温度（ $T_c$ ）は（株）島津製作所製DSC-60 Plusを用いて測定した（昇温速度:10 °C/min, 温度範囲:-130 °Cから30 °C）。TGAは（株）島津製作所製ミクロ熱重量測定装置TGA-50を用いて測定した（昇温速度:10 °C/min, 温度範囲:室温から500 °C）。IRは日本分

光（株）製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-4000を用い、シリコンウェハーにBRのアセトン溶液をキャストして薄膜とし、透過測定により行った（測定波数範囲：4000から400  $\text{cm}^{-1}$ ）。

## 【結果・考察】

### ・実験3.2.4-1

まず先に述べた3.2.3の実験条件に合わせて、モノマーであるブタジエンガスを試薬の1,3-ブタジエンから今回は、1,3-ブタジエンに加えて1-ブテン、*cis*-2-ブテン、ならびに *trans*-2-ブテンをそれぞれ1 wt%程度ずつ加えて調製したブタジエンモデルガスの重合を検討した。実験手順の際、3.2.3の実験操作に加え、ブタジエンガスを導入する操作に加え、東京化成工業（株）製のブテン類に繋ぎ直しながら、1Lオートクレーブに導入し、導入前後のブテン類の容器の重さの差から、ブテン類の導入量を算出した。重合結果を図3.52に示す。

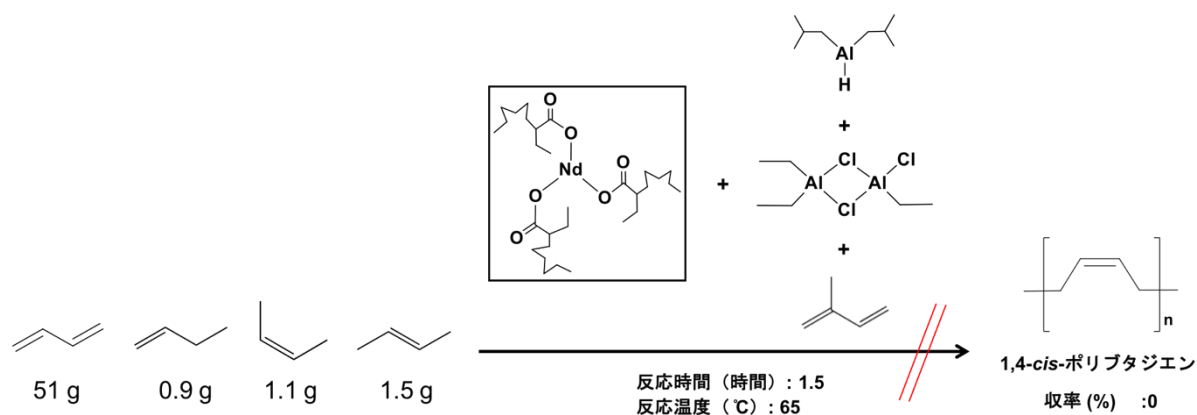


図3.52 実験3.2.4-1に関する重合結果

重合結果、エタノールによる反応停止を行ったが、ポリマーは全く得られなかった。3.2.3-1および-2の実験と1週間も実験期間が空いておらず、実験に用いた触媒、ブタジエンモノマー、溶媒と用いる実験機器類すべて3.2.3の実験と同じロットのものをを用いたにもかかわらず、ポリマーのマイクロ構造や平均分子量などの数値が違うだけでなく、重合が全く進行しなかったことから、原因として真っ先に考えられるのは、今回の実験で新たに導入したブテン類の純度（不純物）によってNd触媒が重合が進行する前に失活したか、ブテン類の中でどれか、またはこれらの複数がNd触媒の触媒毒となった可能性が考えられる。

そこで触媒毒などの検証のために、小山工業高等専門学校のグループで用いている耐圧ガラス容器による検討をした。この耐圧ガラス容器というのは、内部が見えていることから、重合の進行が確認できる場合、ポリマーが溶媒に溶けていくので重合溶液の溶液粘度の上昇が見られる場合がある。さらに重合の際に触媒が失活することがあれば、例えば水による失活が起こると触媒溶液が薄い黄色溶液から無色、または白



色の沈殿が見られる場合がある。このように内部の観察ができるというメリットがある。加えて、触媒毒の組み合わせの検討となった場合、重合を仕込む操作の簡便さからも有益である。一方で重合の際の圧力変化はモニターすることができないというデメリットもある。

・実験3.2.4-2

そこで我々の所有する80 mLの耐圧ガラス容器を含めた実験器具を用い、Nd触媒による試薬のブタジエン重合により、マイクロ構造の制御されたポリブタジエンを高転化率で得ることを目標に反応の検討を行った(図3.53)。

9.9 gの試薬の1,3-ブタジエンのみで重合を行ったところ、9.3 gのポリブタジエンが得られたことから、当研究室での耐圧ガラス容器を用いる重合も適切に行えることがわかった(収量:9.3 g、転化率:94%)。このとき得られたポリマーのマイクロ構造は1,4-*cis*-構造含有率(図3.54, 3.55)が低下しており、また平均分子量(図3.56)も先のものに比べて低下しているが、これは前述のスカベンジャーが1 mL存在下での重合を行なっているために、Nd触媒の活性サイトへオクチルアルミニウムが影響を与えたためである(3.2.1を参照のこと)。

80 mL耐圧ガラス容器内での重合

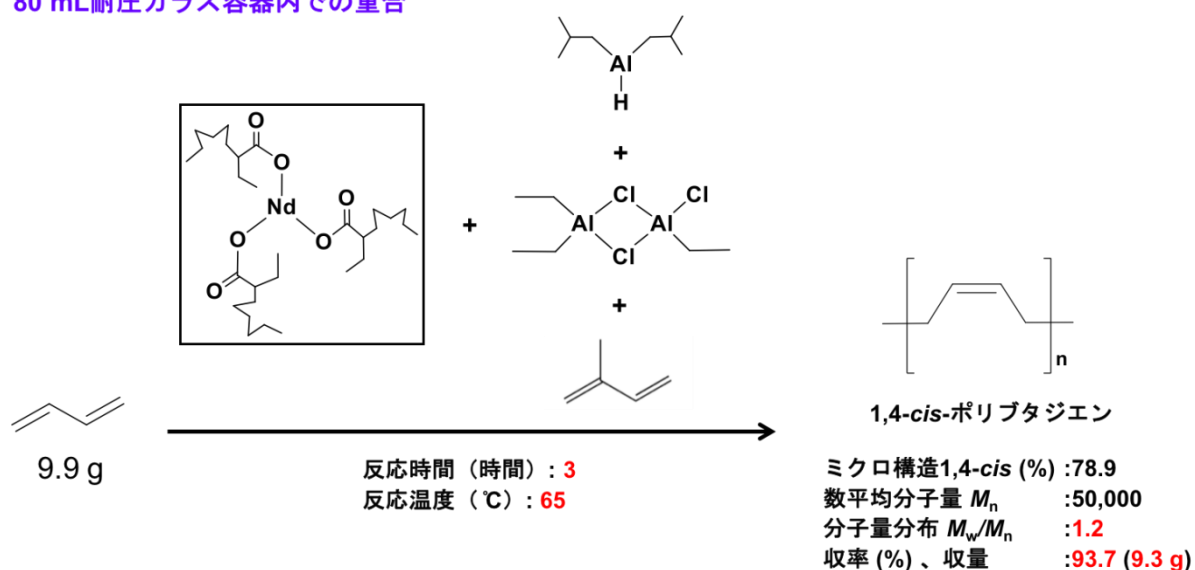


図3.53 実験3.2.4-2に関する重合結果

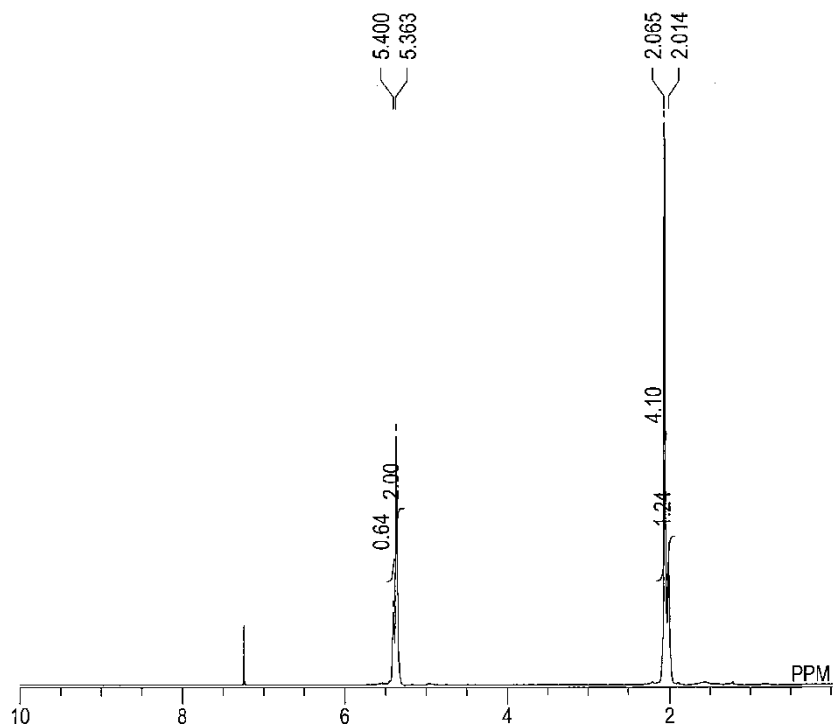


図3.54 実験3.2.4-2で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

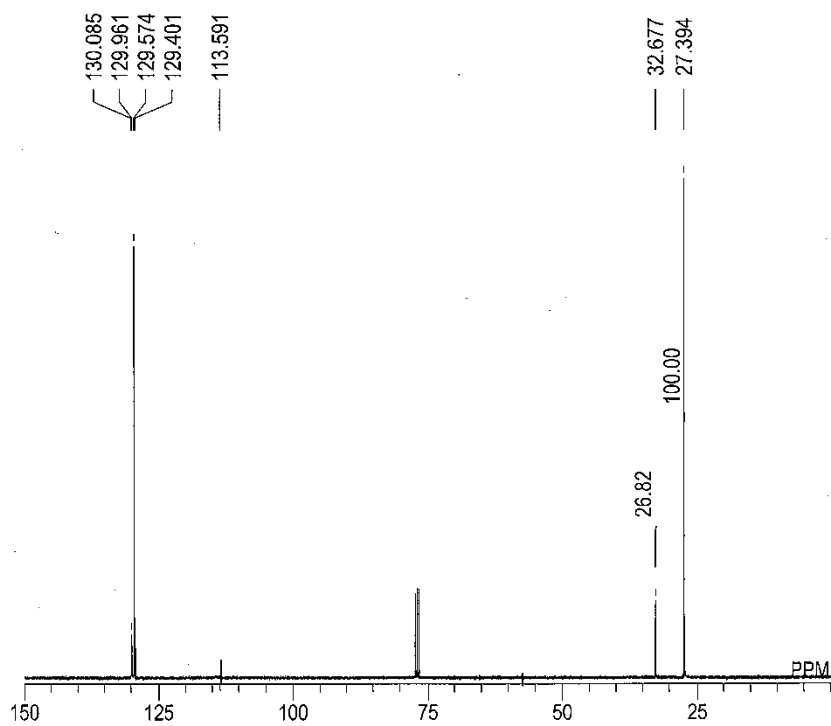


図3.55 実験3.2.4-2で得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル

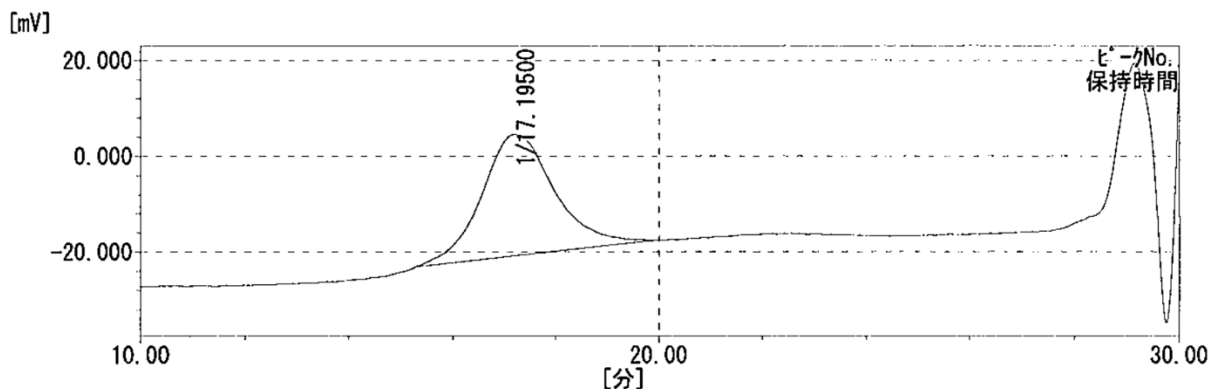


図3.56 実験3.2.4-2で得られたポリマーのSEC曲線 (RI検出器)

・実験3.2.4-3

次にバイオマス組成のブタジエンガスの組成に近い系での重合を検討した。先の検討で小山工業高等専門学校グループの実験結果の中で、1,3-ブタジエンと1-ブテン、*cis*-2-ブテンをブタジエンモデルガスとして重合の進行が確認できている。以上のことから今回導入したブテン類に不純物や水分が多く含まれることで、触媒が失活したか、重合中において、*trans*-2-ブテン単独またはこれと他のブテン類が組み合わせられて触媒毒となり、重合の進行しなかった可能性が考えられる。

そこで次に1,3-ブタジエンに加えて *trans*-2-ブテンを添加した重合系で反応を検討した。9.3 gの1,3-ブタジエンと2.5 gの *trans*-2-ブテンをNd触媒にて重合を行った。その結果を図3.57に示す。この条件でも重合の進行が確認でき、収量6.7 g、転化率71%でポリマーが得られた。20 wt%を超える量の *trans*-2-ブテンが重合系内に加えられているにもかかわらず、得られたポリマーには全く *trans*-2-ブテンに由来する構造が見られなかったことから、*trans*-2-ブテンがモノマーとしてポリマー内に組み込まれることはなく、また *trans*-2-ブテンがNd触媒の触媒毒にはなっていないことがわかった (図3.58, 3.59, 3.60)。一方で得られたポリマー量 (収量: 6.7 g、転化率: 71%) が先に1,3-ブタジエンの単独重合で得られた量 (収量: 9.3 g、転化率: 94%) よりも少ないことがわかった。

80 mL耐圧ガラス容器内での重合

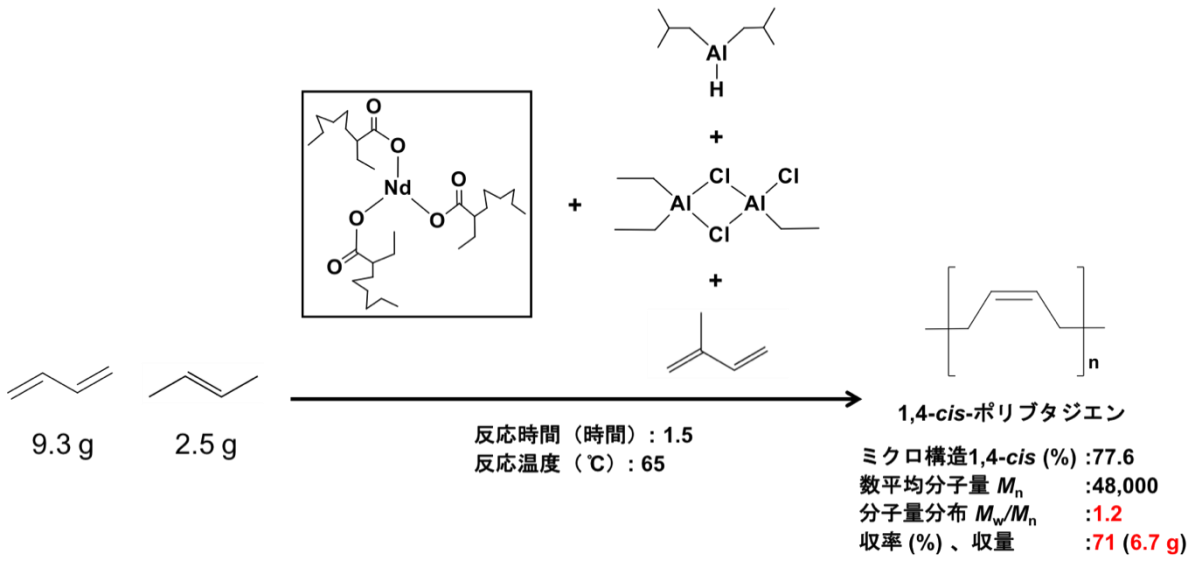


図3.57 実験3.2.4-3に関する重合結果

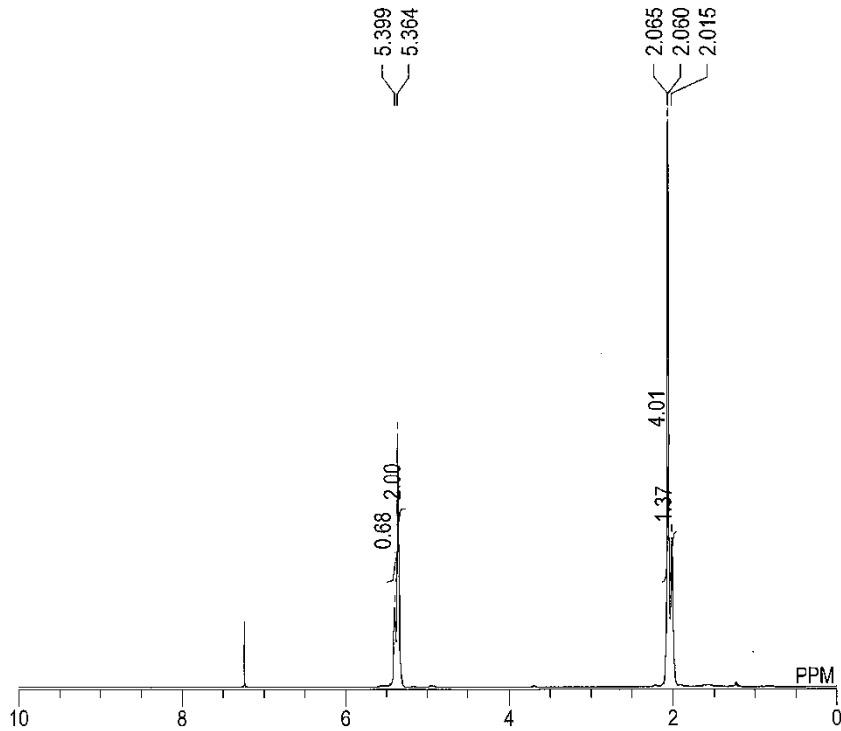


図3.58 実験3.2.4-3で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

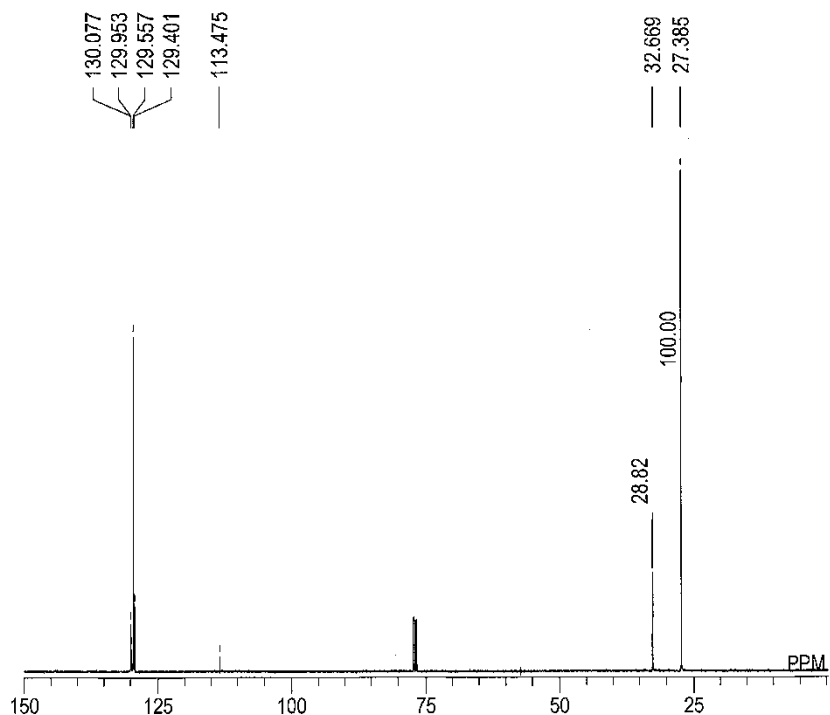


図3.59 実験3.2.4-3で得られたポリマーの $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

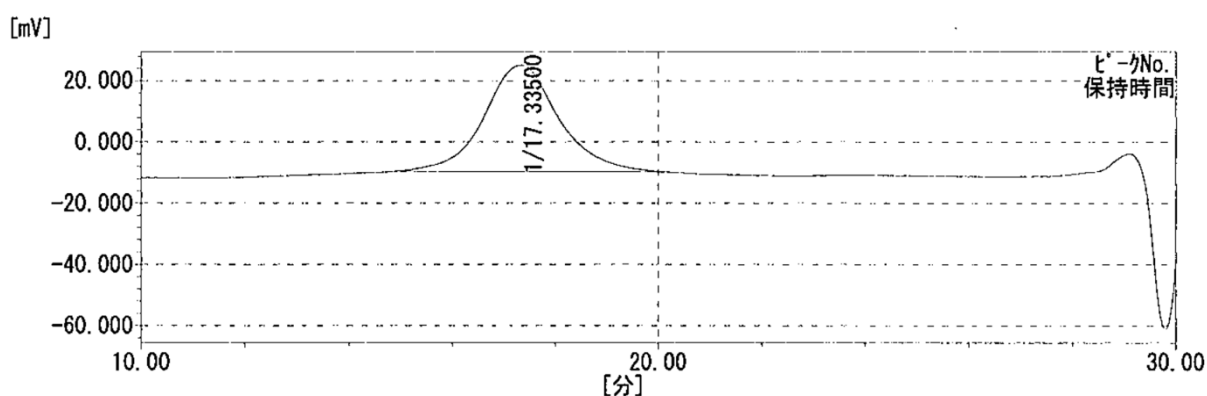


図3.60 実験3.2.4-3で得られたポリマーのSEC曲線 (RI検出器)

・実験3.2.4-4

次に先に述べた重合が進行しなかった原因の一つである複数のブテン類が触媒毒になっていることを明らかとするために、80 mL耐圧ガラス容器にて1,3-ブタジエン、1-ブテン、*cis*-2-ブテン、ならびに*trans*-2-ブテンを加えたブタジエンモデルガスの重合を行った。

9.8 gの1,3-ブタジエン、1.8 gの1-ブテン、1.7 gの*cis*-2-ブテン、ならびに2.3 gの*trans*-2-ブテンについてNd触媒を用いて重合を検討した結果を図3.61に示す。結果は、予想に反して重合が進行し、ポリマーが得られた (収量: 9.0 g、転化率: 92%)。

このことから当初予定していた原因がすべてクリアになった。これらのことから *trans*-2-ブテンを含め、重合はできるということが明らかになった。ただし、1,3-ブタジエンに加えて *trans*-2-ブテンを添加した重合系では転化率が若干低くなったことから、ブテン類の純度が低いと思われる(図3.62, 3.63, 3.64)。

80 mL耐圧ガラス容器内での重合

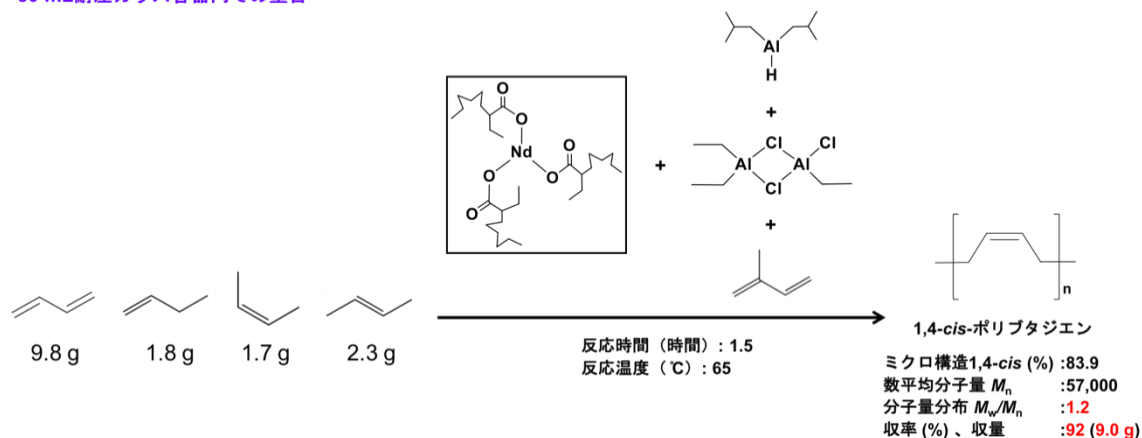


図3.61 実験3.2.4-4に関する重合結果

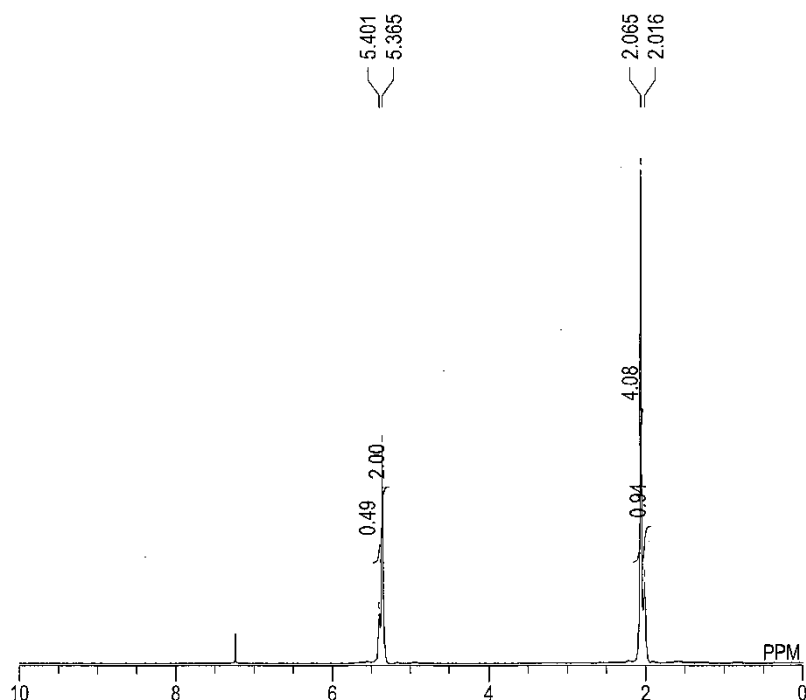


図3.62 実験3.2.4-4で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

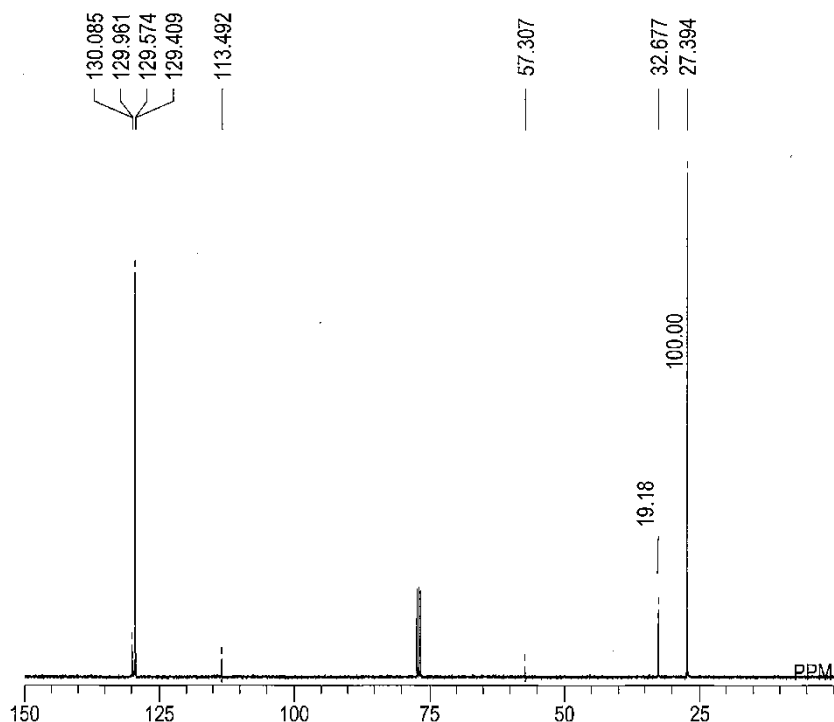


図3.63 実験3.2.4-4で得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル

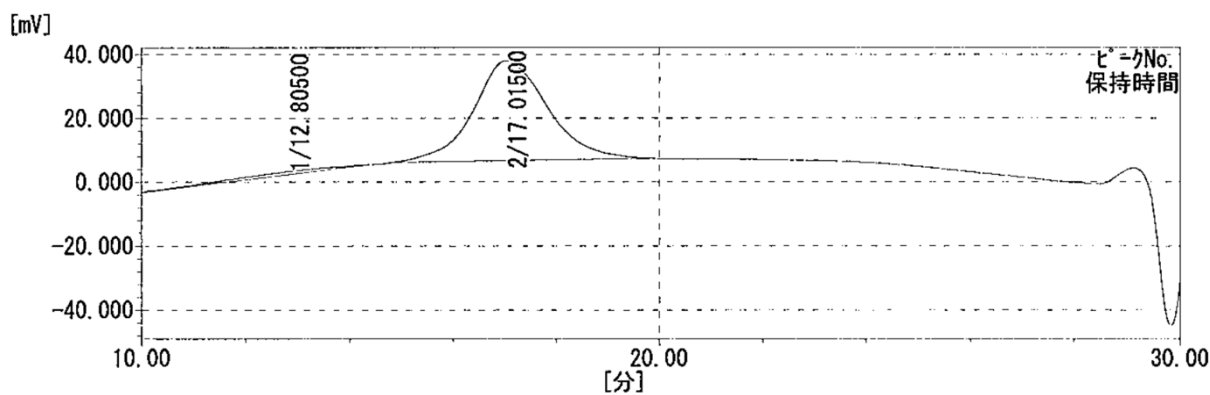


図3.64 実験3.2.4-4で得られたポリマーのSEC曲線 (RI検出器)

・ 実験3.2.4-5

以上の結果より、次に小山工業高等専門学校において検討されてきた1-ブテンと *cis*-2-ブテンを加えたブタジエンモデルガスに組成をあわせ、再び1 Lのオートクレーブを用いて50 gスケール (中量スケール) で重合を行うこととし、特にブタジエン、ブテン類を導入する配管のつなぎ方の再確認と配管の変更、配管内のガス置換などの重合操作や手順の点検を入念に行うことで、再度、重合を検討した。

51 gの1,3-ブタジエンと0.5 gの1-ブテンと1.5 gの *cis*-2-ブテンの重合をNd触媒により行った。結果を図3.65にまとめた。重合開始時の圧力は0.14 MPaであったが、10

分後には0.12 MPa、1時間後には0.02 MPa、重合終了時の3時間後には0.01 MPaとなり、ほぼ常圧となっていることが明らかとなった。収量は50 g以上であり、転化率は99 %以上であり、今回の実験では重合時間内にほぼすべてのブタジエンモノマーを消費したことが明らかとなった。一方で<sup>1</sup>H NMRおよび<sup>13</sup>C NMRにおいて1,4-*cis*-構造含有率は83 %であり、1,4-*trans*-構造含有率は17 %となった(図3.66, 3.67)。またSEC測定により平均分子量が73,000、分子量分布が1.2であり、今回の重合結果が以前実施した重合結果(平均分子量が100,000程度)のものよりも平均分子量が低下することが明らかとなった(図3.68)。これらのことから今回のように厳密に外部から空気が混入しないような手順で重合を行うことで、これまで1,4-*cis*-構造含有率は95 %以上となるスカベンジャー量で重合した場合、空気などの不純物による有機アルミニウムの失活がなかった分、Nd触媒へのトランスメタル化が起り、1,4-*trans*-構造含有率の増加、ならびに生長ポリマー鎖がNdからアルミニウム金属上へと連鎖移動が起り、ポリマーの平均分子量の低下も招いたと考えられる(図3.69, 3.70, 3.71)。

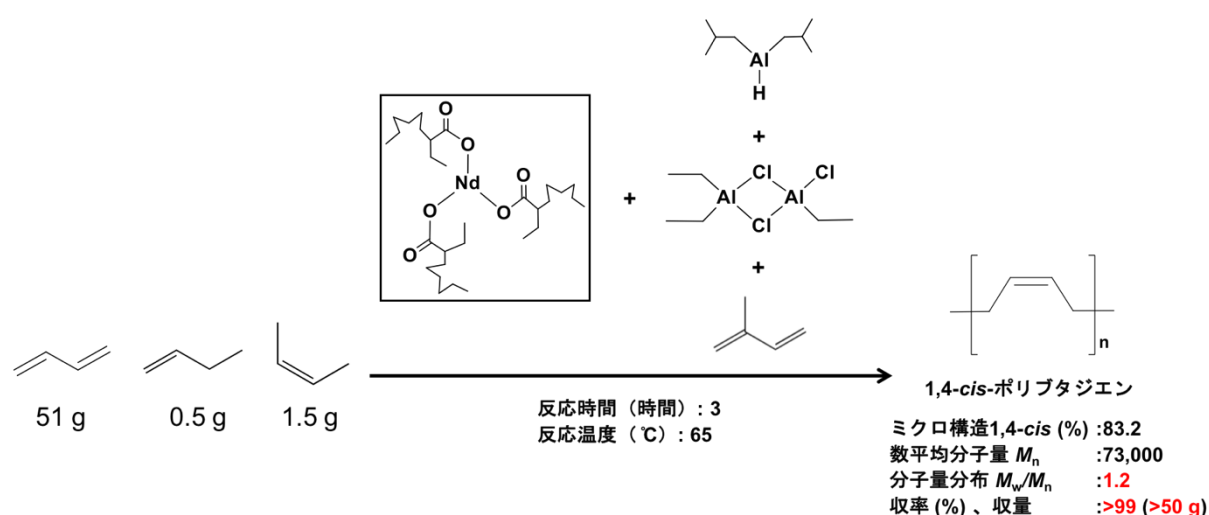


図3.65 実験3.2.4-5に関する重合結果



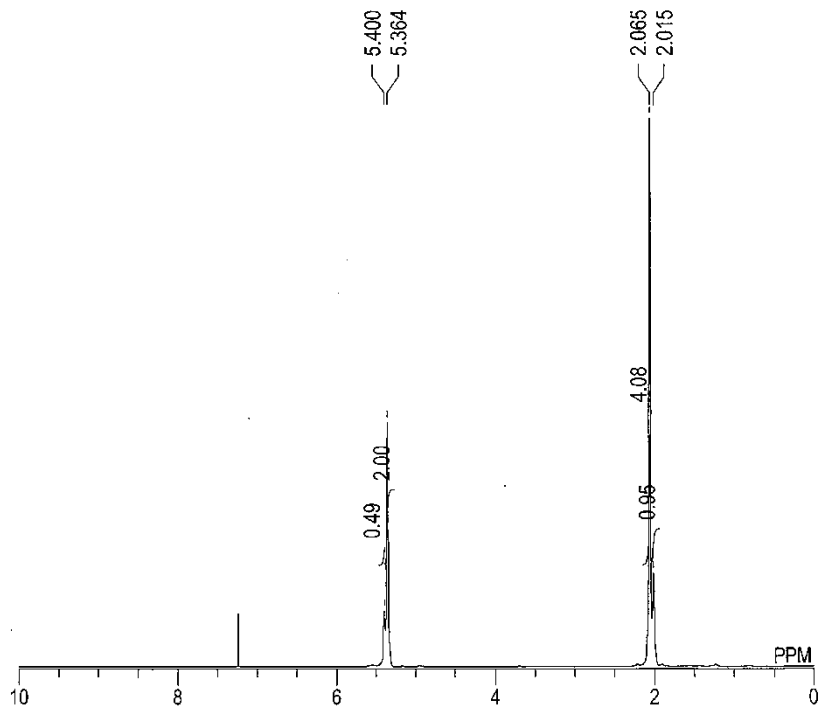


図3.66 実験3.2.4-5で得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトル

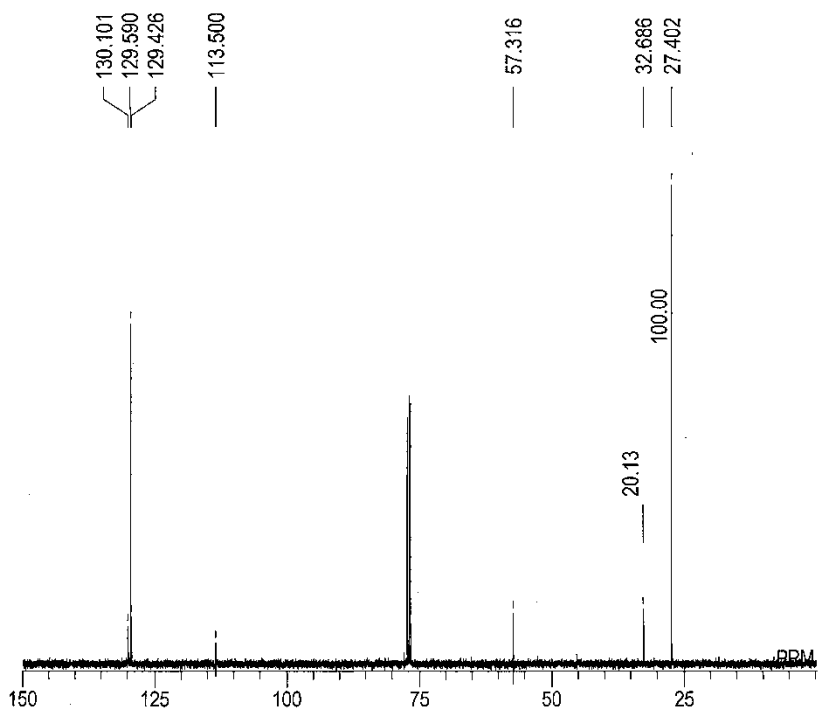


図3.67 実験3.2.4-5で得られたポリマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル

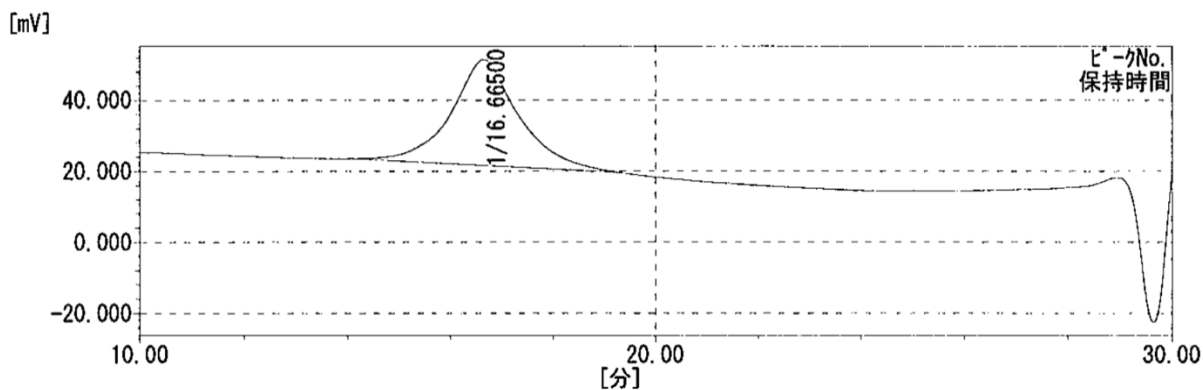


図3.68 実験3.2.4-5で得られたポリマーのSEC曲線 (RI検出器)

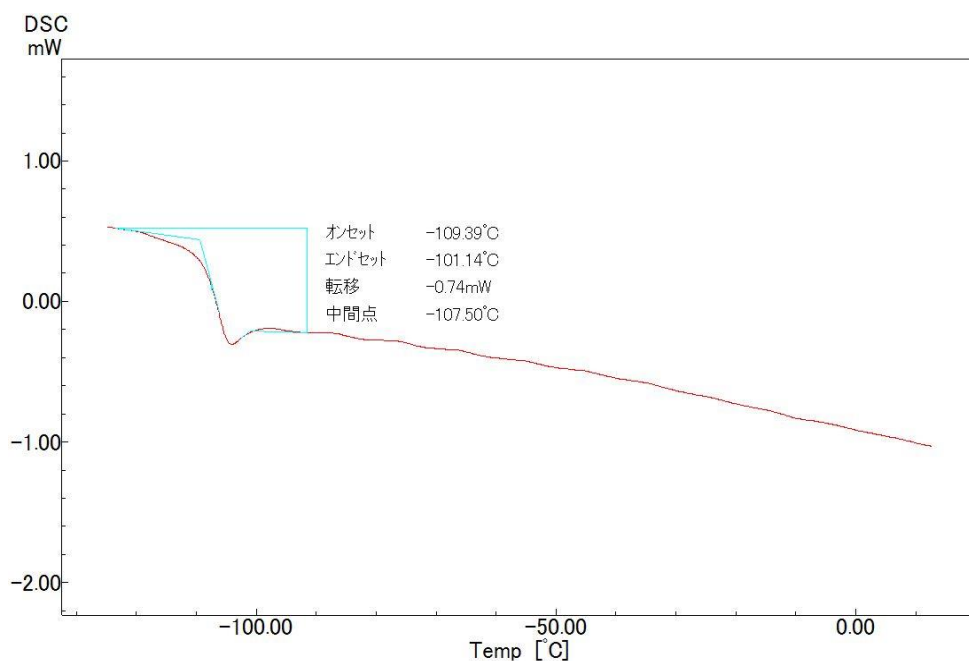


図3.69 実験3.2.4-5で得られたポリマーのDSC曲線

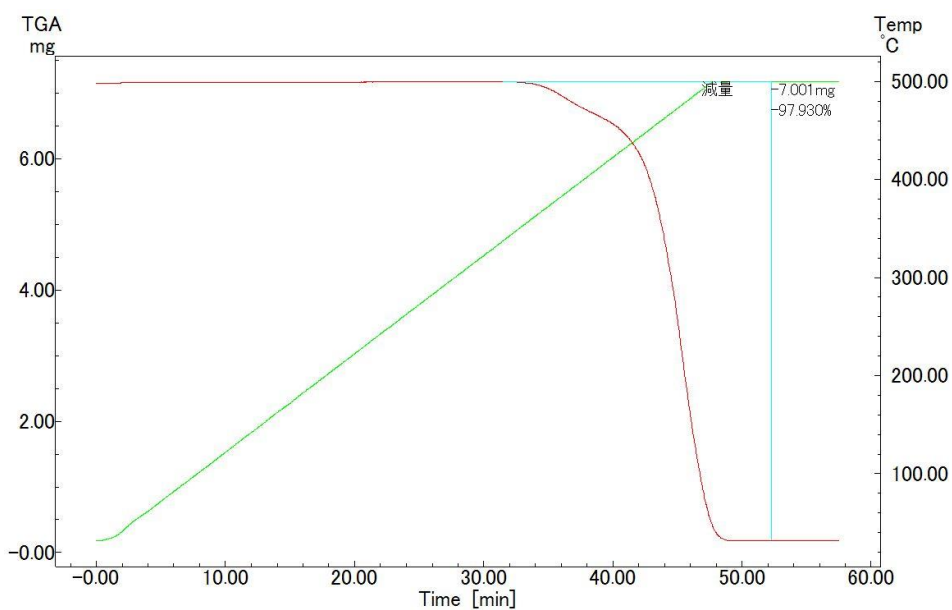


図3.70 実験3.2.4-5で得られたポリマーのTG曲線

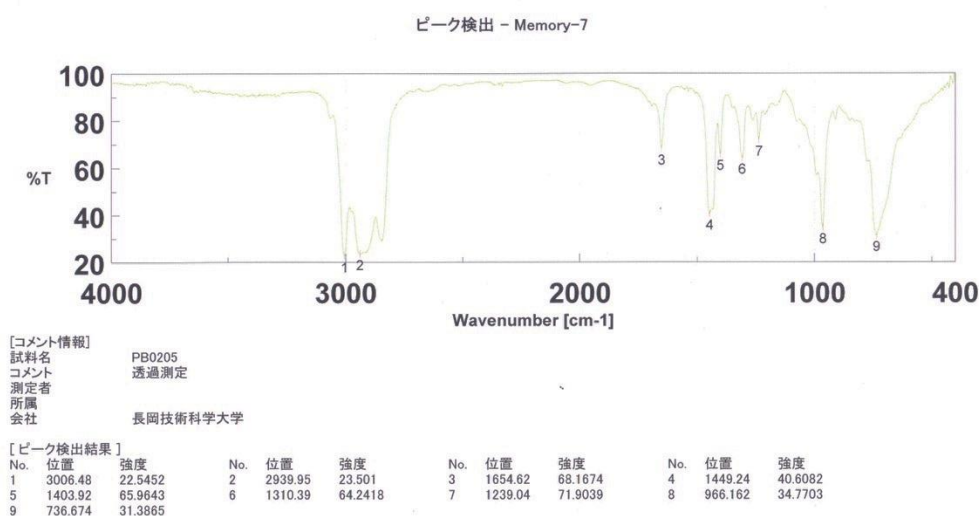


図3.71 実験3.2.4-5で得られたポリマーのIRスペクトル

### 【まとめ】

Nd触媒系とオクチルアルミニウムをスカベンジャーとして用いて1,3-ブタジエン、1-ブテン、*cis*-2-ブテンをによって構成されるブタジエンモデルガス重合を検討した。この結果、Nd触媒により、ブタジエンモデルガスにおいても50 gスケールでの重合を達成した。しかしながら、スカベンジャーの種類と量に関しては最適な条件を見つける必要がある。

### 【今後の予定】

小山工業高等専門学校グループで今年度、スカベンジャーとしてオクチルアルミニウムよりも立体的に嵩高いイソブチルアルミニウムを用いることで、1,4-*cis*-構造含有率やポリマーの平均分子量を下げることなく重合を行えることを見出している。今後は本中量スケールにおいても先の手法により目標値を達成するポリブタジエンが合成できるか、検証し、バイオマス由来ポリブタジエンの樹脂物性の評価を含めたナフサ由来化成品との比較検証をする予定である。

### 3.3 各種樹脂の物性確認

本事業ではバイオマス由来 C4 化成品からポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタンなどの高分子物質の生成が見込まれている。このうち、工業的に最も重要であるのがタイヤ等に利用されるポリブタジエンである。ポリブタジエンは C4 化合物であるブタジエンを重合することによって得られるが、バイオマス由来のブタジエンには石油由来のブタジエンには含まれないいくつかの不純物が含まれており、種々の条件下での重合が試みられている。このように、様々な条件で合成されたポリブタジエンが工業用途での使用に耐えうるか調べるために、逐一物性評価する必要がある。このため、少量のサンプルを短時間で物性評価することが望まれる。

タイヤ用ゴムに必要とされる物性値として、次の目標値がある<sup>[3.13]</sup>。

- 重量平均分子量  $M_w$  が 200,000 以上である。
- $M_w$  の数平均分子量  $M_n$  に対する比（分子量分布指標）が 1.5~2.5 程度である。
- シス含率が 98 %以上である。
- 引張弾性率が 2.5 MPa 以上である（架橋後）。
- 損失正接  $\tan \delta$  が 1 Hz 付近で 0.2 以下、 $10^6$  Hz 付近で約 1.0 である（架橋後）。

昨年度我々は少量のサンプル（5~10 mg）で物性を評価するための排除体積クロマトグラフィー（SEC）システム<sup>[3.16]</sup>を構築し、ポリブタジエン（PB）試料への応用を試みた。システム構成は、連続流出ポンプ—試料溶液インジェクター—SEC カラム—粘度検出器（VISC）—多角度光散乱検出器（MALS）—屈折率検出器（RI）である（図 3.72）。同システムを用いて分子量分布が狭く分子量既知の標準 PB 試料および分子量未知の PB 市販試料に対して測定をおこない、次の結果を得た。

- ①従来の SEC 測定で行われている標準試料を用いて作成した較正曲線に依拠した方法では、標準 PB を用いた場合においては正しい分子量を与えるが、標準ポリスチレンを用いた場合、分子量値は不正確となる。
- ②粘度検出器より得た固有粘度値を用いて普遍較正曲線を作成し、これを用いた分子量および分子量分布の評価をおこなったところ、分子量についてはほぼ正確な値を与えたが、分子量分布についてはピークブロードニングの影響を通常の SEC-較正曲線法よりも強く受けることがわかった。
- ③MALS を用いて各流出時刻における分子量  $M$  と平均二乗回転半径  $R_g^2$  を決定し、 $R_g$  対  $M$  の両対数プロットを作成したところ、PB 市販試料に対するデータ点が分子量約 100 万以上で直鎖 PB に対する値から下にずれていくという挙動が見られた。これより同試料が長鎖分枝を有することが確認された。

このように少量の試料で PB の分子量、分子量分布、分枝の有無を調べるシステムを確立できたので、本年度はバイオマス由来のものと同一組成を持つブタジエンの重合物に本分析方法を応用し、分子量等の情報を得ることを試みた。



図 3.72 SEC に各種検出器を接続したシステムの写真

### 3.3.1 バイオマス由来の組成をもつブタジエン重合物の評価

小山高専および長岡技科大のグループにより、バイオマス由来の組成をもつブタジエン重合物が提供された。それらのサンプルについて各種評価をおこなった結果について報告する。

#### (1) ポリマー試料

提供試料および比較のために測定した市販の PB 試料 (Sigma-Aldrich, 製品番号:181382) に関する  $M_w$ 、 $M_w/M_n$ 、1,4-*cis* および 1,2 構造の含有率を表 3.2 に示す。

PB-N は長岡技科大において Nd 触媒を用いて重合したポリブタジエン、PB-0-93、PB-0-72 はバイオマス由来のものと同じ組成を持つブタジエンを同触媒をもちいて重合したものである。PB-N の写真を市販の PB 試料 (PB-1) とともに図 3.73 に示す。市販の試料は無色であるが、PB-N は褐色を帯びている。

表 3.2 ポリブタジエン試料に関する各種情報

試料	$M_w / 10^4 \text{ g mol}^{-1}$	$M_w/M_n$	1,4- <i>cis</i> (%)	1,2-(%)
PB-N	26.7 <sup>a</sup>	2.7 <sup>a</sup>	97 <sup>c</sup>	~ 0 <sup>d</sup>
PB-0-93	24.5 <sup>a</sup>	1.7 <sup>a</sup>	93 <sup>c</sup>	~ 0 <sup>d</sup>
PB-0-72	3.28 <sup>a</sup>	1.6 <sup>a</sup>	72 <sup>c</sup>	~ 0 <sup>d</sup>
PB-1	30.6 <sup>b</sup>	1.75 <sup>b</sup>	—	9.4 <sup>d</sup>

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



図 3.73 PB-N (左) と PB-1 (右) の写真

## (2) SEC-MALS 測定

### 測定装置

SEC-MALS 測定は図 3.74 に模式的に示す装置<sup>[3,14]</sup>を用いておこなった。溶媒にテトラヒドロフラン(THF) を用い、デガッサ(日本分光 (株) 製 SD-8000)、連続流出ポンプ(日本分光 (株) 製 PU-4580)を経てインジェクターにより試料が注入され、昭和電工 (株) 製カラム (Shodex KF-806L) 2 本を直列につないだものにより分離し、MALS (Wyatt Technology Corporation 製 Dawn Heleos II)、VISC (Wyatt Technology Corporation 製 Viscostar)、RI (Wyatt Technology Corporation 製 Optilab RT) の順に各検出器により検出される。カラムはカラムオープン (株) 島津製作所製 CTO-10AC) 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校正した。サンプル注入量は 100  $\mu\text{L}$  とした。注入溶液のポリマー濃度は約  $1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$  とし、ポアサイズ 0.45  $\mu\text{m}$  の PTFE 薄膜フィルターでろ過して注入した。

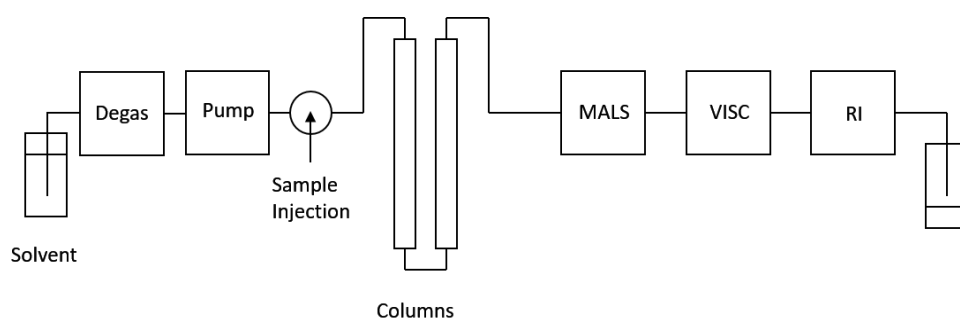


図 3.74 SEC-MALS-VISC 測定装置の模式図

## 市販 PB 試料に対する測定結果

まず初めに RI 検出器の温度を室温に設定して測定し、図 3.75 に示すクロマトグラムを得た。ここで  $v$  は溶出体積である。昨年度に求めた示差屈折率増分  $dn/dc = 0.129 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  を用いてクロマトグラムを解析し、 $M_w = 2.7 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  および  $M_w/M_n = 2.0$  の値を得た。 $M_w$  の値は昨年度の測定値 ( $3.1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) に比べるとやや小さくなった。RI のクロマトグラムのベースラインが、PB のピークを境に上にシフトしていることから、PB が検出器に少し吸着している可能性があり、値の変化はこの影響によることが疑われた。

そこで、RI 検出器の温度を  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  に保温することにより、PB の RI 検出器への吸着を抑制することを試みた。室温から  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  への温度変更によって装置定数が変化していないことを東ソー（株）製標準ポリスチレン F-40 について測定し、確認した。RI 検出器昇温後に PB-1 を測定して得たクロマトグラムを図 3.76 に示す。上と同様にクロマトグラムを解析することで得た  $M_w$  の値は  $M_w = 2.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  となり、ほぼ変化が無かった。あまり PB の RI 検出器への吸着が抑えられているように見えないが、以降の測定では、RI 検出器の温度を  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  に保温した。

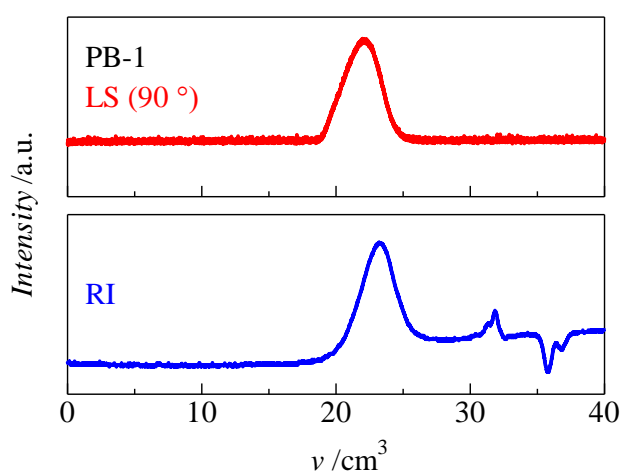


図 3.75 PB-1 に対するクロマトグラム  
(RI 検出器を室温に設定)

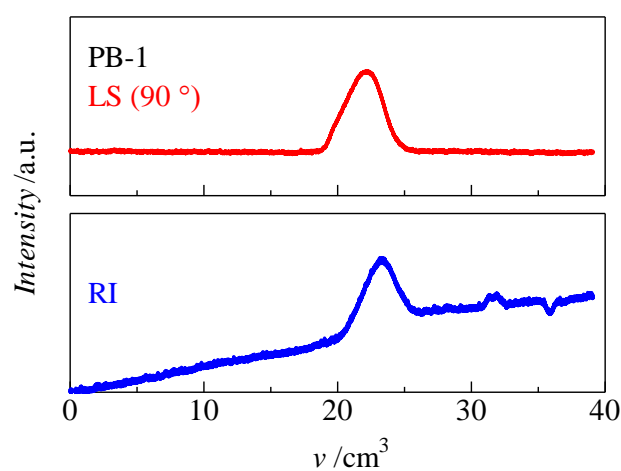


図 3.76 PB-1 に対するクロマトグラム  
(RI 検出器を  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  に保温)

## PB-N および PB-N-1P に対する測定

PB-N に対する測定で得たクロマトグラムを図 3.77 に示す。MALS（散乱角  $90 \text{ }^\circ$ 、図中では LS と表示）のクロマトグラムは  $v = 19 \text{ mL}$  にノイズ上のピークが現れたのち、 $20 \text{ mL}$  以降にブロードなピークが見られ、RI のクロマトグラムは MALS のノイズ状のピークが現れると同時に大きな負のピークが現れた。負のピークが現れた後に RI クロマトグラムではベースラインのシフトが起きたため、これらのクロマトグラムよ

り  $M_w$  および  $M_w/M_n$  を得るのは困難であった。ピークが 2 峰性となる原因として、PB-N 中に不純物が含まれていることが疑われたので、試料の一部 (約 7 g) をトルエン (200 mL) に溶解し、これを約 2 L のメタノール中に再沈殿することにより、精製をおこなった。この精製済みの試料を PB-N-1P と呼ぶ。PB-N-1P に THF を加え、15 °C 付近で一晩攪拌して試料溶液の調製を試みたが、PB サンプルの一部に溶解残りが生じた。そこで、溶液を 45 °C に保温し、PB を完全に溶解させて、測定に用いた。得られたクロマトグラムを図 3.78 に示す。LS のクロマトグラム上のピークは 2 峰性を示し、溶出体積が小さい側の 1 つ目のピークが現れると同時に RI クロマトグラム上には負のピークが現れている。これは、PB-N-1P に巨大な成分が含まれていることを示している。2 つのピークの分離が困難であるため、これ以上の定量的な議論はできなかった。

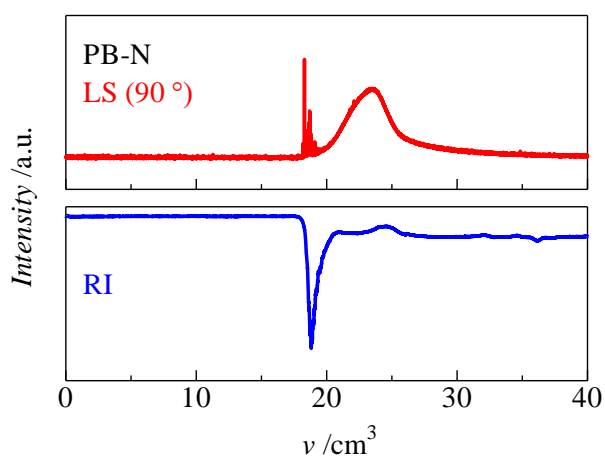


図 3.77 PB-N に対するクロマトグラム

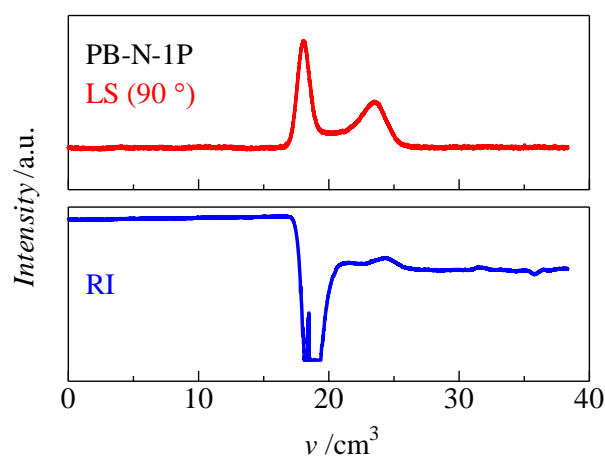


図 3.78 PB-N-1P に対するクロマトグラム

#### PB-0-93 および PB-0-72 に対する測定

PB-0-93 および PB-0-72 に THF を加えて 1 晩攪拌したところ、PB の一部に溶解残りが見られた。溶解残りは PB-0-72 の溶液の方が顕著であった。これらに対し、PB-N-1P と同様の条件で測定をおこなった。得られたクロマトグラムを図 3.79 および図 3.80 にそれぞれ示す。PB-N または PB-N-1P と同様に MALS のクロマトグラム上にピークが現れると同時に RI クロマトグラム上には負のピークが現れ、これらの試料にも巨大な成分が含まれていることが示唆された。PB-0-72 は PB-0-93 に比べて分子量が低く、ピークは  $\nu$  が大きいところに出るはずであるが、RI 測定値に見られる負のピークの  $\nu$  の位置はほぼ変わらない。重合すぐにはこのような成分は観測されなかったため、この負のピークは巨大な成分が重合後しばらくたってから (おそらく輸送時に) 生成されたものと考えられる。



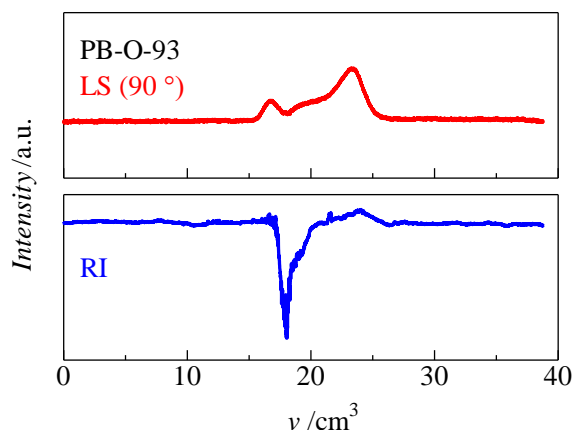


図 3.79 PB-O-93 に対するクロマトグラム

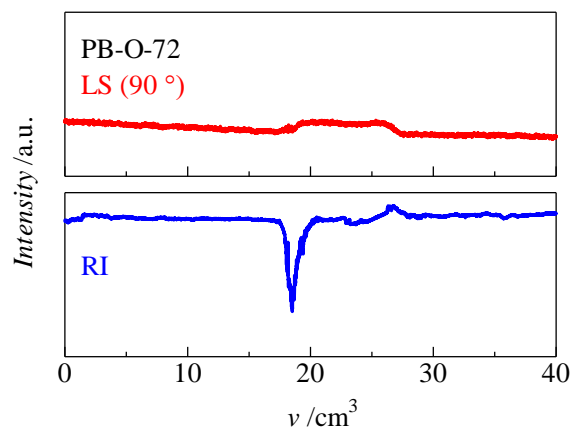


図 3.80 PB-O-72 に対するクロマトグラム

### (3) 熱測定

#### 測定方法

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

#### 測定結果

図 3.81 に PB-1 に対する DSC 測定の結果を示す。上から順に 1 回目の昇温、冷却、2 回目の昇温の際の流出熱量を示している。2 回の昇温の際に  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に階段状の変化が見られ、これよりガラス転移点を  $-34.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  と決定した。図 3.82 は長岡技科大で合成された PB-N に対する測定結果を示す。3 つのグラフは PB-1 に対するものと同様に上から順に 1 回目の昇温、冷却、2 回目の昇温における結果を示している。PB-1 と同様、 $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に階段状の変化が見られ、これよりガラス転移点を  $-34.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  と決定した。また、この試料については 2 回の昇温の際に  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近にエンタルピー緩和によるものと思われる顕著な吸熱ピークが見られた。これは、PB-1 に比べ、PB-N の方が 1,4-構造の含量が大きいことによるためと考えられる。

図 3.83 に PB-1 および PB-N に対する TGA 分析の結果を示す。両サンプルとも類似の挙動をしているが、PB-N の方がわずかに低温での分解量が多くなっている。これは、PB-N の方が PB-1 に比べて低分子量成分を多く含むことによるものと考えられる。

Sample: PB181382  
Size: 2.1300 mg  
Method: DSC -50\_210 20C/min

DSC

File: D:\2020- 中村\DSC\PB181382 n1.kaiseki  
Operator: Ieki  
Run Date: 03-Feb-2021 12:19  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

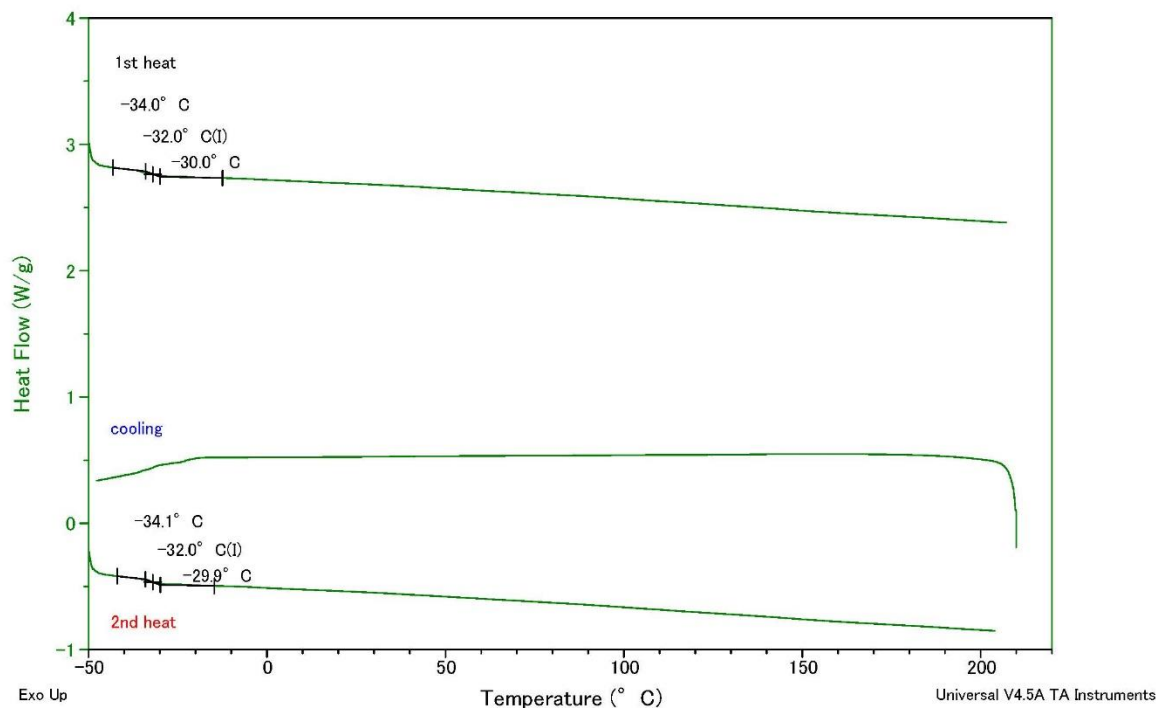


図 3.81 PB-1 に対する DSC 測定結果

Sample: PB長岡技大  
Size: 2.7100 mg  
Method: DSC -50\_210 20C/min

DSC

File: D:\2020- 中村\DSC\PB長岡技大 n1.kaiseki  
Operator: Ieki  
Run Date: 03-Feb-2021 13:16  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

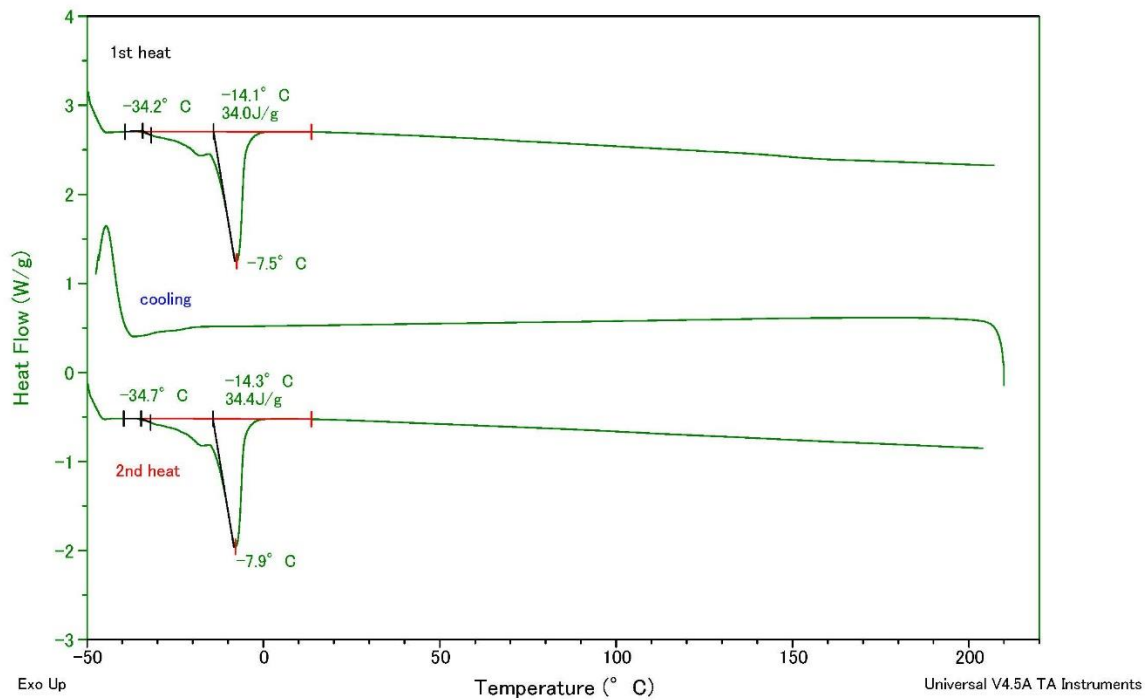


図 3.82 PB-N に対する DSC 測定結果

モジュール: STA  
 データ名: PB181282 Sigma n1  
 測定日付: 2021/02/03  
 サンプル名: PB181282 Sigma  
 サンプル質量: 4.212 mg  
 リファレンス名: AL203  
 リファレンス質量: 5.850 mg

温度プログラム:  
 1\* Cel Cel Cel/min min s  
 30 550 20 0 0.5

コメント:  
 オペレータ: Teki  
 N2: 200ml/min  
 Air: 0ml/min  
 パン: AL  
 N2r: 200ml/min  
 保護ガスN2\_100ml/min

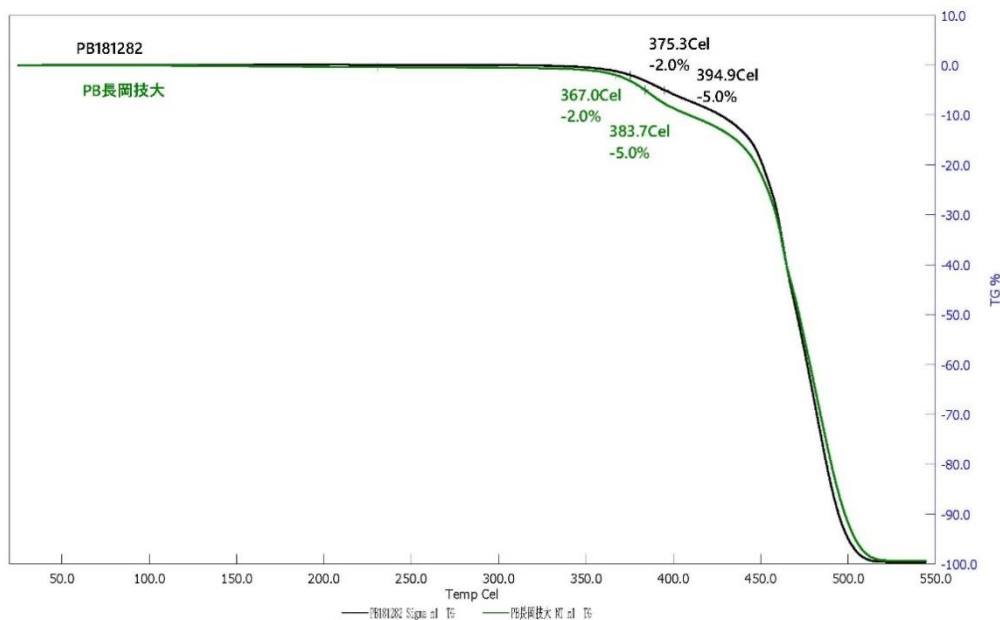


図 3.83 PB-1 (黒線) および PB-N (緑線) に対する TGA 分析の結果

#### (4) 粘弾性測定

##### 測定方法

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

##### 測定結果

図 3.84, 3.85, 3.86 に PB-1 および PB-N に対する  $G'$ 、 $G''$ 、 $\tan \delta$  の温度変化を示す。 $G'$ 、 $G''$  とともに PB-1 の値が PB-N の値を上回った。両サンプルの  $M_w$  は近いが  $M_w/M_n$  は PB-1 が 1.75 であるのに対し、PB-N は 2.7 と大きい。つまり、PB-N の  $M_n$  は PB-1 に比べて約半分である。PB-N の方が分子量の低い成分が多く含まれているので、PB-1 に比べて  $G'$ 、 $G''$  が小さくなったと考えられる。 $\tan \delta$  については、PB-N の値が PB-1 に比べて大きくなった。これは、PB-N に多く含まれる分子量の低い成分が可塑剤として働いたためと考えられる。

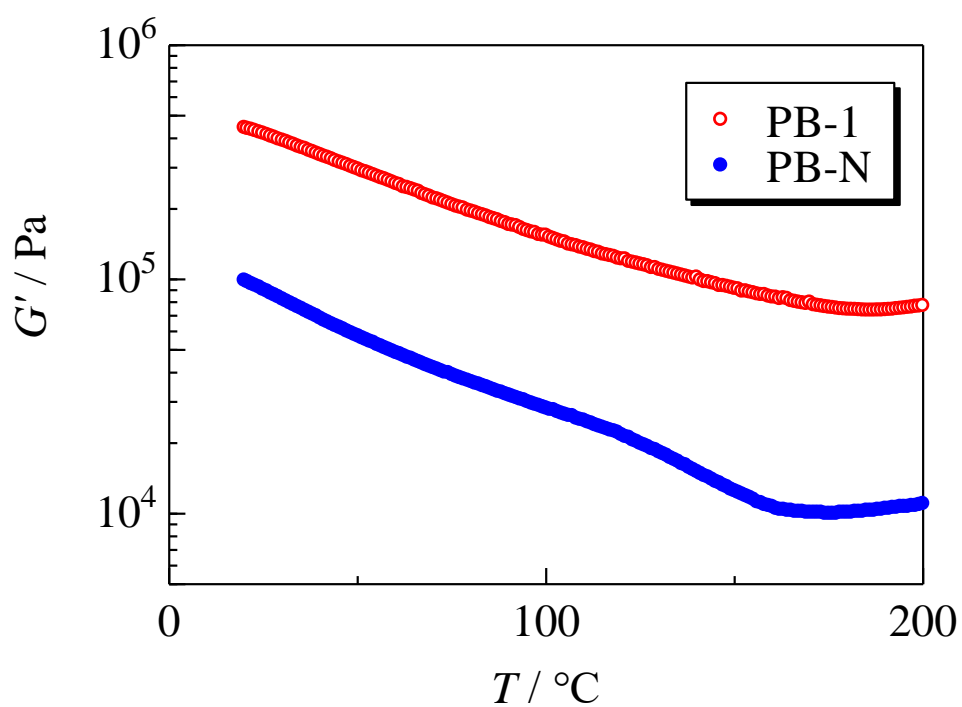


図 3.84 PB-1 (○) および PB-N (●) の貯蔵弾性率の温度変化

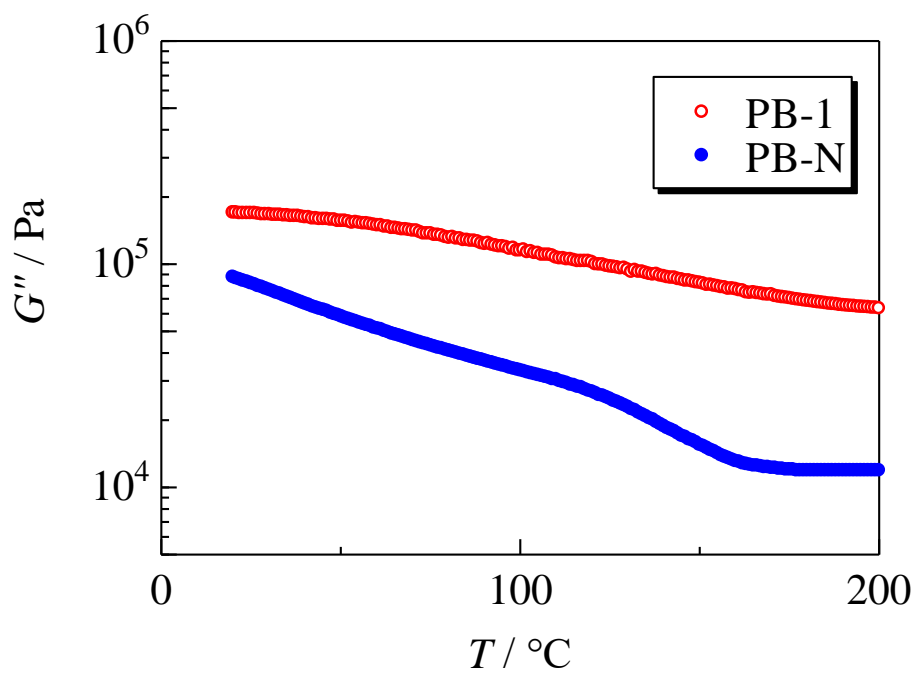


図 3.85 PB-1 (○) および PB-N (●) の損失弾性率の温度変化

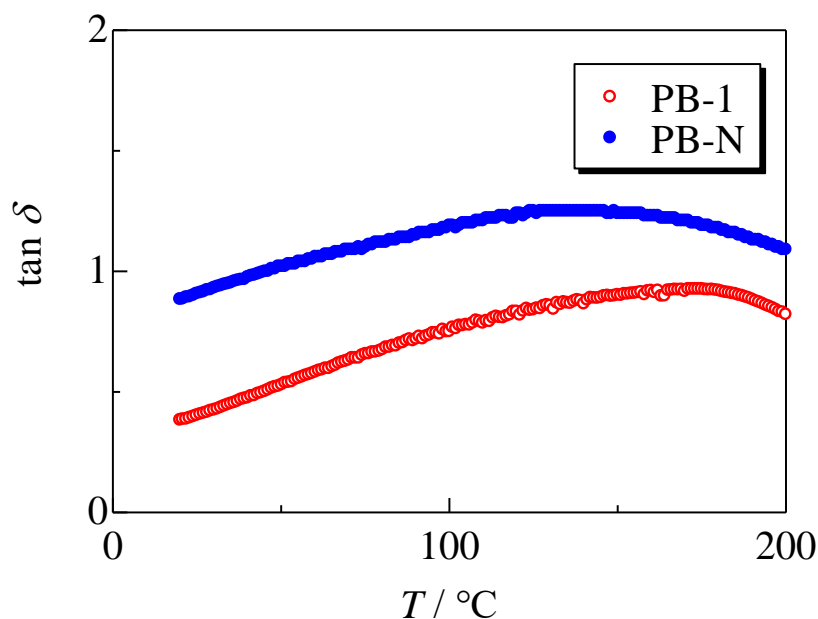


図 3.86 PB-1 (○) および PB-N (●) の損失正接の温度変化

#### 【まとめ】

本年度はバイオマス由来のものと同組成を持つブタジエンの重合体 (model-PB) について、SEC、熱測定、粘弾性測定をおこなった。3 種の重合体について SEC-MALS-RI 測定をおこなったが、RI 検出器のピークが負の方向に出た。これは、巨大な成分の存在を示唆した。重合した後の試料に関してはその様な挙動は観察されていなかったため、おそらくサンプルの輸送中に分子間で架橋反応が起き、巨大な架橋体を生成したのではないかと考えられる。このような架橋反応を避けるために、今後はサンプルに酸化防止剤を添加する、サンプルを窒素ガスで満たすなどの方策が必要と考えられた。熱測定の結果、model-PB のガラス転移点が、市販ポリブタジエンとほとんど変わらないことが示された。ただし、model-PB にはエンタルピー緩和によるものとみられる顕著な吸熱ピークみられた。これは、1,4-構造の割合が多いことによるためと考えられた。粘弾性測定の結果、貯蔵弾性率、損失弾性率ともに重量平均分子量に近い市販サンプルよりも小さくなったが、これは model-PB の方が分子量分布が広く、分子量の低い成分を多く含むことによると考えられた。model-PB の損失正接は市販 PB よりも大きくなったが、分子量の低い成分が可塑剤として働いた結果と考えられた。

### 【今後の予定】

本年度はバイオマス由来のものと同組成を持つブタジエンの重合物に対し、SEC-MALS、熱および粘弾性測定をおこなった。今後はこれらの測定をバイオマス由来 C4 原料から生成したポリブタジエンおよびそれに架橋剤、フィラー等の各種添加剤を加えたものに対して応用する。

### 3.4 3章まとめ

京都大学・長岡技術科学大学・小山工業高等専門学校グループは本年度バイオマス組成のブタジエンモデルガスおよび試薬ブタジエンを用いたポリブタジエン合成を小スケールと中スケールで実施し、以下の成果を得た。

- Nd 触媒系とアルキルアルミニウム類をスカベンジャーとしてバイオマス組成のブタジエンモデルガス重合を小スケール (1 g) で検討した。この結果、ブタジエンモデルガス中にスカベンジャーとしてアルキルアルミニウム類を共存させない場合、重合は進行しないことが分かった。スカベンジャーとして高濃度のトリオクチルアルミニウムを共存させた場合、重合は進行するが 1,4-*cis*-選択性 (1,4-*cis* > 72 %) および分子量 ( $M_n = 20,500$ ) が著しく低下した。低濃度にした場合、1,4-*cis*-選択性 (1,4-*cis* > 93 %) および分子量 ( $M_n = 144,100$ ) は目標値に近い値を得た。一方、トリイソブチルアルミニウムを共存させた触媒系は 1,4-*cis*-選択性 (1,4-*cis* > 99 %) および分子量 ( $M_n = 287,400$ ) は目標値を達成した。

- Nd 触媒系とトリオクチルアルミニウムをスカベンジャーとして試薬のブタジエン重合およびバイオマス組成のブタジエンモデルガス重合を 1 L オートクレーブの中スケール (50 g) で検討した。この結果、試薬のブタジエン重合では、収率が 50 % で 1,4-*cis*-選択性 (1,4-*cis* > 97 %) および分子量 ( $M_n = 100,400$ ) は目標値に近い値を得た。一方、バイオマス組成のブタジエンモデルガス重合では、収率が 99 % (> 50 g) で 1,4-*cis*-選択性 (1,4-*cis* = 83 %) および分子量 ( $M_n = 73,000$ ) は著しく低下した。しかし、小スケールの結果を考慮すると、中スケールにおいてもスカベンジャーとしてトリイソブチルアルミニウムを用いることで、1,4-*cis*-選択性および分子量低下を改善できる可能性がある。

- Nd 触媒系で得られたポリブタジエン (バイオマス組成のブタジエンモデルガスより合成) の SEC、熱測定、粘弾性測定を行った。SEC-MALS-RI 測定の結果、酸化劣化が進行している可能性が分かった。本結果より、サンプル合成後は酸化防止剤を確実に添加し改善する必要があると示唆された。熱測定の結果、市販のポリブタジエンと同等のガラス転移点を有することが明らかになった。さらに粘弾性測定の結果、貯蔵弾性率および損失弾性率は市販のポリブタジエンより小さくなり、損失正接 ( $\tan \delta$ ) は大きくなることが分かった。

## 参考文献

- [3.1] 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・ドイツランド・ゲーエムベーハー〉.
- [3.2] R. P. Quirk, A. M. Kells, K. Yunlu, J. -P. Cuif, “Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid” *Polymer*, 41 (2000) 5903.
- [3.3] G. Kwag, “A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst” *Macromolecules*, 35 (2002) 4875.
- [3.4] L. Friebe, O. Nuyken, H. Windisch, W. Obrecht, “Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism” *Macromol. Chem. Phys.*, 203 (2002) 1055.
- [3.5] L. Friebe, J. M. Müller, O. Nuyken, W. Obrecht, “Comparison of The Solvents n-Hexane, tert-Butyl Benzene and Toluene in The Polymerization of 1,3-Butadiene with Ziegler Catalyst System Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride” *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 43 (2006) 841.
- [3.6] H. Leicht, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, “Stereoselective Copolymerization of Butadiene and Functionalized 1,3-Dienes with Neodymium-Based Catalysts” *Macromolecules*, 50 (2017) 4875.
- [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 phosphorous ligand on polymerization stereoselectivity” *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 1845.
- [3.8] T. Shiono, S. Yoshida, H. Hagihara, T. Ikeda, “Additive effects of trialkylaluminum on propene polymerization with  $(t\text{-BuNSiMe}_2\text{Flu})\text{TiMe}_2$ -based catalysts” *Appl. Catal. A*, 200 (2000) 145.
- [3.9] S. Kaita, M. Yamanaka, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, “Butadiene Polymerization Catalyzed by Lanthanide Metallocene-Alkylaluminum Complexes with Cocatalysts: Metal-Dependent Control of 1,4-*Cis*/*Trans* Stereoselectivity and Molecular Weight” *Macromolecules*, 39 (2006) 1359.
- [3.10] S. Tobisch, “Theoretical Investigation of the Mechanism of *Cis*-*Trans* Regulation for the Allylnickel(II)-Catalyzed 1,4 Polymerization of Butadiene” *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 96.
- [3.11] C. Corno, A. Priola, S. Cesca, “Cationic copolymers of isobutylene. 1. Nuclear magnetic resonance investigation of the structure and monomer distribution in isobutylene-butadiene copolymer” *Macromolecules*, 12 (1979)

411.

[3.12] L. Zhang, Y. Luo, Z. Hou, “Unprecedented Isospecific 3,4-Polymerization of Isoprene by Cationic Rare Earth Metal Alkyl Species Resulting from a Binuclear Precursor” *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 14562.

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

[3.14] 中村洋, 「高分子の成分・添加剤分析」, 技術情報協会, (2020), pp. 348.



## 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、石鹼等を製造する際の副生成物である廃グリセロールに注目し、これを C4 のエリスリトールに発酵変換させ、さらにエリスリトールからブタンジオール・テトラヒドロフラン・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を完成することで、経済的に安定した状態が維持できる。

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

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

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

#### 4.3 原料廃グリセロール市況について

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

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



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

このような世界のBDFの市況変化が、日本に及ぼす影響を調査した。すなわち、2020年のグリセロールの統計データ(輸入量および輸入先)を調査した。

表 4.2 日本のグリセロール輸入統計

国名 コード	税関	9月 精製グリセロール (粗グリセロール)		10月 精製グリセロール (粗グリセロール)		11月 精製グリセロール (粗グリセロール)		1～11月 精製グリセロール (粗グリセロール)	
		数量/kg	金額/千円	数量/kg	金額/千円	数量/kg	金額/千円	数量/kg	金額/千円
大韓民国 103 合計		40,000	3,375	60,689	5,410	858	456	193,695	20,370
	東京	—	—	689	504	858	456	53,695	7,271
	横浜	—	—	20,000	1,918	—	—	20,000	1,918
	神戸	—	—	—	—	—	—	40,000	4,818
	徳山	40,000	3,375	40,000	2,988	—	—	80,000	6,363
中華人民共和国 105 合計		49,140	3,359	123,420	8,810	197,440	13,979	1,509,791	109,393
	東京	—	—	24,620	1,757	73,960	5,238	221,670	16,621
	横浜	—	—	—	—	—	—	—	—
	神戸	49,140	3,359	98,800	7,053	123,480	8,741	1,234,620	86,288
	関空	—	—	—	—	—	—	600	321
	清水	—	—	—	—	—	—	20,000	1,860
	博多	—	—	—	—	—	—	30,300	2,607
タイ 111 合計		347,480 (—)	17,745 (—)	242,300 (—)	20,075 (—)	247,060 (—)	14,767 (—)	3,290,280 (291,980)	198,797 (10,556)
	東京	40,000	3,138	101,900	8,063	20,470	1,232	655,490	45,738
	横浜	40,800	3,447	20,400	1,682	20,450	1,500	346,250	23,969
	大阪	206,680 (—)	6,643 (—)	40,000 (—)	4,127 (—)	166,140 (—)	6,668 (—)	1,302,640 (291,980)	54,756 (10,556)
	金沢	40,000	2,669	40,000	2,655	—	—	400,000	28,293
	名古屋	20,000	1,848	40,000	3,548	40,000	5,367	545,900	43,137
	博多	—	—	—	—	—	—	40,000	2,904
シンガポール 112 合計		(498,120)	(19,243)	(249,000)	(9,557)	(248,590)	(7,635)	(2,466,920)	(75,427)
	大阪	(498,120)	(19,243)	(249,000)	(9,557)	(248,590)	(7,635)	(2,466,920)	(75,427)
マレーシア 113 合計		2,073,471	192,479	1,195,100	105,901	2,012,655	190,345	18,750,949	1,658,338
	東京	349,420	25,418	356,500	29,944	564,114	40,992	4,663,370	368,571
	横浜	—	—	80,060	8,773	421,766	48,269	1,938,032	212,275
	千葉	19,280	1,311	—	—	—	—	77,540	5,320
	神戸	1,015,792	112,575	510,528	42,781	761,875	78,521	7,179,005	695,456
	水島	—	—	—	—	19,820	1,472	19,810	1,472
	大阪	649,058	47,769	179,012	18,551	150,010	12,998	4,324,602	327,082
	名古屋	20,000	2,698	30,000	2,290	60,200	4,876	190,200	16,198
	四日市	19,920	2,708	—	—	19,880	1,725	118,170	10,642
	門司	—	—	19,000	2,056	—	—	80,220	8,421
	博多	—	—	—	—	—	—	20,000	2,049
	八代	—	—	20,000	1,506	20,000	1,492	140,000	10,906
フィリピン 117 合計		(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(—)	(1,610,200)	(45,716)

	大阪	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(1,610,200)	(45,716)
インドネシア 118 合計		2,663,689 (800,261)	233,857 (35,795)	3,789,835 (208,680)	309,930 (6,286)	2,558,093 (1,140,000)	191,992 (39,651)	34,234,199 (8,240,314)	2,661,319 (318,717)
	東京	368,300	30,831	309,980	28,911	206,500	16,857	3,505,769	287,542
	成田			1,500	778	-	-	1,500	778
	横浜	42,000	3,433	60,000	3,655	57,060	4,300	1,219,777	85,843
	千葉	-	-	-	-	-	-	40,000	2,908
	神戸	1,693,599 (590,261)	149,964 (29,712)	2,856,035 (-)	231,236 (-)	1,716,583 (830,000)	125,624 (29,024)	22,150,983 (5,208,074)	1,695,778 (219,557)
	尼崎	-	-	-	-	-	-	40,000	2,926
	水島	-	-	-	-	59,480	3,856	139,400	9,743
	境	-	-	16,000	1,091	25,000	1,827	41,000	2,918
	大阪	34,000 (210,000)	2,937 (6,083)	115,170 (208,680)	9,319 (6,286)	48,240 (310,000)	3,493 (10,627)	2,712,460 (3,032,240)	209,947 (99,160)
	名古屋	407,110	34,543	271,150	20,440	345,230	25,823	3,169,540	250,218
	門司	40,000	3,374	40,000	2,666	-	-	218,750	15,487
	博多	20,000	1,398	60,000	3,690	40,000	2,834	280,000	19,581
	苫小牧	-	-	-	-	-	-	58,910	6,022
	八戸	58,680	7,377	60,000	8,144	60,000	7,378	656,110	71,628
インド 123 合計		-	-	40,000	4,274	-	-	80,500	8,628
	横浜	-	-	40,000	4,274	-	-	80,000	8,185
	大阪	-	-	-	-	-	-	500	443
イスラエル 143 合計		-	-	-	-	-	-	3	263
	関空	-	-	-	-	-	-	3	263
英国 205 合計		-	-	-	-	-	-	250	462
	東京	-	-	-	-	-	-	250	462
ベルギー 208 合計		-	-	-	-	-	-	463	459
	成田							463	459
フランス 210 合計		- (126)	- (258)	20,000 (-)	4,040 (-)	- (-)	- (-)	21,500 (126)	5,520 (258)
	成田	- (-)	- (-)	20,000 (-)	4,040 (-)	- (-)	- (-)	21,500 (126)	5,520 (258)
ドイツ 213 合計		(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	3,475 (300)	13,839 (535)
	東京	-	-	-	-	-	-	3,400	13,274
	成田	- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	75 (126)	565 (258)
イタリア 220 合計		-	-	-	-	-	-	27,040	4,324
	名古屋	-	-	-	-	-	-	27,040	4,324
アメリカ 304 合計		- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	- (-)	84 (191)	632 (520)
	関空	-	-	-	-	-	-	84	632
	成田	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(191)	(520)

コロンビア									
401 合計		2,700	2,084	—	—	—	—	12,825	10,325
	横浜	2,700	2,084	—	—	—	—	12,825	10,325

(出典：月刊グリーンケミカル, No.195, No.196、財務省貿易統計)

表 4.2 にしめすように、輸入量に関して、東南アジアからの輸入が多く、次のような特徴を示している。本件の入手先の第一候補であるインドネシアからの流通量は、既に盛んである。国単位の総論ではあるが、安定的な供給が可能な国である。

- ・ 精製グリセロールと粗グリセロールの輸入比率は 7.71 (58,125,051kg / 12,348,001kg)
- ・ 精製グリセロールの輸入先順位は、一位インドネシア、二位シンガポール
- ・ 粗グリセロールの輸入先順位は、一位インドネシア、二位マレーシア

また、アメリカやヨーロッパからサンプル量程度の少量グリセロールが輸入されており、わずかではあるが市況は動いている。それに対して、南米からは唯一コロンビアからの輸入があるのみであり、BDF 価格が最低値であるアルゼンチンからは、グリセロールの輸入はない。BDF の市況変化は、日本のグリセロール市況に対して、直接的で大きな影響していない。

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

化石燃料から BDF への変更は、大気汚染や二酸化炭素削減を目指す各国の政策によって推進されている。そのため BDF から発生するグリセロールの市況は、各国のエネルギー政策・環境政策あるいはその変更によって、突然あるいは緩やかに変化するものである。変動の因子としては、気候によるものがある。流通量の少ない南米アルゼンチンの状況変化は、遠隔地にある日本のグリセロール市況には大きな影響は与えていない。また、14 年間の変動はこの程度である。

今後とも、このような市況変動の要因を継続的に監視する予定である。

表 4.3 日本のグリセロールの輸入価格推移

価格(円 / kg) = 金額(年間) / 数量(年間)

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
グリセロール 価格 A <sup>1)</sup>	95	153	85	76	78	77	95	101	96	86	95	113	93	83
粗グリセロール 価格 B <sup>1)</sup>	39 46 <sup>2)</sup>	78 92 <sup>2)</sup>	28 33 <sup>2)</sup>	27 33 <sup>2)</sup>	31 37 <sup>2)</sup>	34 40 <sup>2)</sup>	44 51 <sup>2)</sup>	43 51 <sup>2)</sup>	40 48 <sup>2)</sup>	28 33 <sup>2)</sup>	42 49 <sup>2)</sup>	59 70 <sup>2)</sup>	35 41 <sup>2)</sup>	36 43 <sup>2)</sup>
価格比 A/B	2.4	—	2.8	2.8	2.5	2.3	2.2	2.4	2.4	3.1	2.3	—	2.3	2.3

1) 輸入統計品目番号: グリセロール 2905.45-000; 粗グリセロール 1520.00-000.

2) 純度 85 wt%と仮定し、ネット数量当たりの価格に換算した。

#### 4.4 競合技術

第二世代のバイオディーゼル燃料 (Bio Hydrofined Diesel; 略称 BHD) は、油脂を原料とする点では BDF と一致している。油脂を水素化処理して、従来の軽油のような物質に変換した燃料である。この場合、グリセロールは副生しない。

日本においては、2007年10月10日から東京都、新日本石油(株)、トヨタ自動車(株)、日野自動車(株)らが、BHDを使用した最新型ハイブリッドバスによる都営バスの運行を共同で行った。それ以来この BHD に限らず、BHD の実証検討に関する報道はない。

運行期間 平成 19 年 (2007 年) 10 月 10 日～平成 20 年 3 月末日

開始式典日 平成 19 年 10 月 10 日

しかしながら、BHD 製造触媒の研究は継続されている。代表的な報告に次の 5 つの報告(表 4.4)をあげることができる。これらの触媒技術が実用化し BDF と競合するには、多くの時間が必要であり、グリセロールの市況に影響を及ぼすには至らないであろう。

表 4.4 BHD に関する最近の論文

	雑誌	触媒
1	Renewable Energy, vol.163, 1648.	Ni・Mo 硫化物
2	ACS, Catal., 2020, 10, 3, 2148.	ナノシリコン構造体・Rh、 マイクロ派照射
3	IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol.823, No.1, Page012026, 2020.	Ni・Mo / アルミナ
4	Fuel, Vol.266, Page Null (2020).	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / シリカ・アルミナ
5	Fuel, Vol.247, Page 26–25 (2020).	Co <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> P / シリカ

BDF ディーゼルエンジン車と競合する水素自動車、電気自動車に関して、菅首相は就任直後に、突如 2035 年までにガソリン車、ディーゼル車の販売を中止して、水素自動車、電気自動車に置き換えると発表した。日本だけでなく世界が一律に同じような発表しており、ディーゼル車そのものがなくなるような報道がある。

現時点において、気候・交通のジャーナリストであるサミュエル・モーガンは次のように反論している（出典：月刊グリーンケミカル、No. 196、Office Y's Co., Ltd）。

- ・すべてのディーゼル車ではなく、大気を汚染する古いディーゼル車は根絶する
- ・ガソリン車、ディーゼル車や水素自動車、電気自動車に関わらず、ブレーキやタイヤから発生する粒子状排出物が問題であり、大気汚染に関してはエンジンによる大気汚染の影響は少ない。さらに、ディーゼルエンジンそのものの改善は進むであろう。

このような政策周辺の報道は、将来にわたって続くであろう。今後とも社会動向を継続して調査する予定である

#### 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廃グリセロールを発生する第 1 世代バイオディーゼル、廃グリセロールを発生しない第 2 世代バイオディーゼルの供給状態を確認し、その中でより本実証事業に関係する具体的に東南アジアの供給拠点ならびに確保量・価格イメージなどのデータを収集していく。また、下記の情報も入手し精査に努める。

- ・アニマルベースのグリセロール(牛脂やその他動物脂由来)を今後どう活用するか。
- ・遺伝子組み換えパーム(オイル)の存在
- ・原料の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の確認



## 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、本事業の具体的な評価結果を報告する。

### 5.2 LCAとは

#### 5.2.1 LCAの概念

製品およびサービスのライフサイクルにおいて誘発される環境負荷を定量的に把握する技法としてLCA(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<sup>[5-1]</sup>。

#### 5.2.2 LCA手法の標準化 ISOとJIS

LCAを実施しその結果を報告するにあたり、可能な限り透明性を持たせ、結果の信頼性を高めるように、ある一定の規則に基づいてLCAを実施する必要がある。そこで、国際標準化機構(International Organization for Standardization, ISO)が、LCAの実施手法に関して国際規格化を行ってきている。1997年以後、LCAは、国際規格ISO 14040、ISO 14041、ISO 14042、ISO 14043として発行されている。日本国内においては、日本工業標準調査会の審議を経て、日本工業規格JIS Q 14040:1997、JIS Q 14041:19997、JIS Q 14042:2002およびJIS Q 14043: 2002として制定された。さらに、これらの規格がISOにおける規格再編とともに、JIS Q 14040:2010(環境マネジメント—ライフサイクルアセスメント—原則及び枠組み)<sup>[5-2]</sup>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)<sup>[5-3]</sup>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、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<sup>[5-4]</sup>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)<sup>[5-5]</sup>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 m<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> であると考えられる。そのため、CO<sub>2</sub> 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、CO<sub>2</sub>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<sup>[5-6]</sup>

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

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

#### (4) 解釈

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

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

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

### 5.3 バイオマス由来の C4 化成品の LCA

#### 5.3.1 目的と調査範囲の設定

##### 5.3.1.1 目的

本 LCA は C4 化成品について、従来の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評価することを目的とする。

##### 5.3.1.2 機能と機能単位

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

##### 5.3.1.3 システム境界

本事業では、バイオディーゼル燃料（BDF）から副生する廃グリセロールを原料として C4 化成品を製造する。廃棄されるグリセロールを利用した場合、廃グリセロール製造までの環境負荷はゼロとすることができるが、今後、グリセロールの需給バランスの変化により、有価グリセロールの利用も考慮する必要があるため、評価対象範囲として、BDF の原料となるパーム等の植物栽培も含めることにした。上記の考えを基に評価対象製品とベースラインのシステム境界を作成し、図 5.1 に示す。

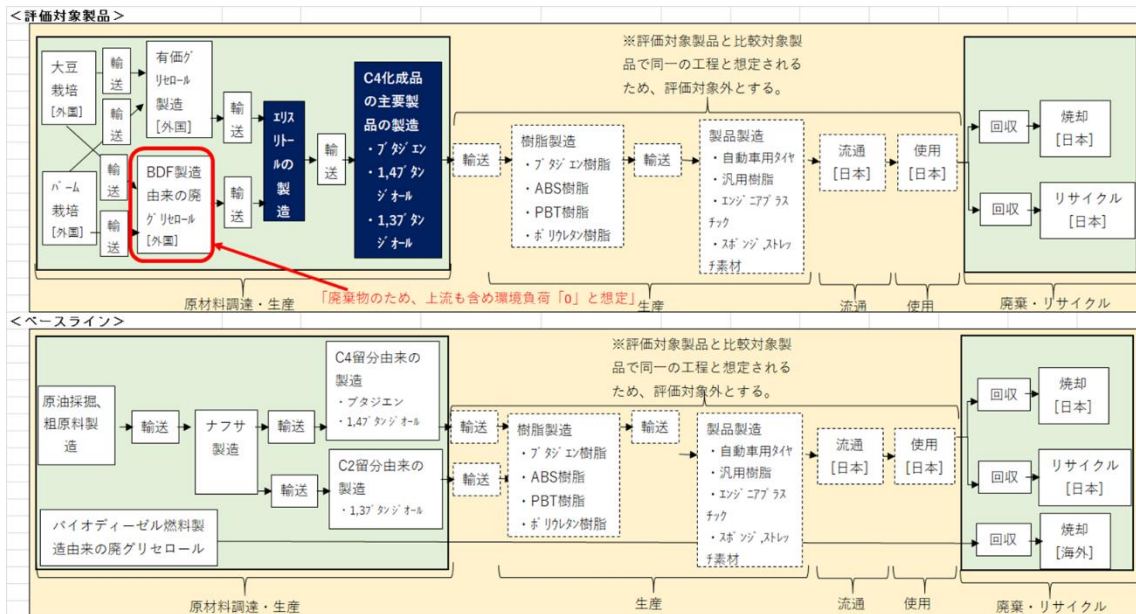


図 5.1 本調査のシステム境界

### 5.3.2 調査概要

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

下記項目に関し調査検討を行った。植物栽培からモノマー製造までのプロセスについて、プロセスごとに GHG 排出量を算定し、GHG 排出量が多い工程と項目は何かを調査するため、表 5.2 に示す 3 種類のシナリオを設定し GHG 排出量との関係を調査した。また、1,4-ブタンジオールについても同様のシナリオで GHG 排出量との関係を調査した（表 5.3）。

表 5.2 GHG 排出量調査のための各種シナリオ（ブタジエン）

シナリオ No.	原料	精製 (マレーシア)	輸送 (マレーシア→日本)	精製 (日本)	エリスリ製造 (日本)	ブタジエン製造 (日本)
1	廃棄物	無し	廃グリ	廃グリ→精製グリ	精製グリ→エリスリ	エリスリ→ブタジエン
2	廃グリ	廃グリ	精製グリ	無し		
3	有価廃グリ	→精製グリ				

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

シナリオ No.	原料	精製 (マレーシア)	輸送 (マレーシア→日本)	精製 (日本)	エリスリ製造 (日本)	1,4-ブタンジオール製造 (日本)
4	廃棄物	無し	廃グリ	廃グリ→精製グリ	精製グリ →エリスリ	エリスリ→ 1,4-ブタンジオール
5	廃グリ	廃グリ	精製グリ	無し		
6	有価廃グリ	→精製グリ				

[調査の着目ポイント]

- (1) 廃グリセロールが有価か廃棄物かの違いによる GHG 排出量の違い (No. 2 と 3)
- (2) 海外からの輸送物質が廃グリセロールか、または、海外で廃グリセロールから精製した精製グリセロールかの違いによる GHG 排出量の違い (No. 1 と 2) (廃グリセロールが精製前と精製後かの違い)
- (3) バイオ由来モノマーと石化由来モノマーとの比較  
ブタジエンと 1,4-ブタンジオールそれぞれについて、本事業の植物由来モノマーと従来の石化由来モノマーについて、GHG 排出量の違い

### 5.3.3 各シナリオの設定とブタジエンの製造工程

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

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

### 5.3.4 GHG 排出量の算定

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

次に、最終生産物としてのブタジエンが 1 kg 得られる時の GHG 排出量算定が容易にするため、まず、中間物としてエリスリトールからブタジエンを 1 kg 製造する最後の工程について GHG 排出量を求め、次に、「精製グリセロールからエリスリトールを製造」、次に、「廃グリセロールを精製し、精製グリセロールを製造」の順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、その原料の必要量はいくらかを求めながら、GHG 排出量を算定した。

#### 5.3.4.1 廃グリセロールが有価の場合の GHG 排出量の算定

まず、5.3.2 の(1)に関し、本事業で用いるグリセロールが有価の場合の 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わかったので、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評価を行った。

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<sup>[5-7]</sup>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-CO<sub>2</sub>eq/MJ）を用い、BDF 燃焼時の単位発熱量（39.8 MJ/kg）から 4.09 kg-CO<sub>2</sub>eq/kg に変換した。

次に、BDF の副産物として生成されるグリセロールについて、

- ・製造重量比：8:2 であり、
- ・重量単価比は市場がないため不明であるが、100:1 と想定した。

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

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

グリセロール 1kg あたりに換算すると

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

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-CO<sub>2</sub>eq/kg と想定することができる。

#### 5.3.4.2 ブタジエン製造（エリスリトールからブタジエンの製造）における GHG 排出量の算定

下記の実験における製造条件を基に 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 (ReO<sub>x</sub>-Ag/CeO<sub>2</sub>) : 1.5 g (交換周期：1 回/年)

- 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：4 h/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 (0.106×24/4×365)



- ・触媒使用量：1.5/232=0.00647 g/g
- ・ブタジエン1回の製造(0.106 g)に必要な触媒量：0.00647×0.106→0.685 mg
- ・触媒価格：100 円/g と想定

#### (4)算定結果

##### ①触媒

触媒の製造には一部特殊な素材が用いられている。それらの特殊な素材に関して、ライフサイクルインベントリ用のデータは得ることができない。そこで、本LCAでは、価格が高い素材は、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捉え、産業連関表に基づく金額基準の温室効果ガス排出原単位を用いた<sup>[5-8]</sup>。なお、使用した触媒は市販されておらず、価格は不明だが、100 円/g とした。

- ・その他の無機化学工業製品原単位<sup>[5-8]</sup>：0.01144 kg-CO<sub>2</sub>eq/円
- ・(0.00647×1000) ×100×0.01144= 7.39 kg-CO<sub>2</sub>eq/kg

##### ③ 力量

ブタジエン 0.106 g 製造に必要な電力量は 0.0339 Wh（電力原単位：0.594 kg-CO<sub>2</sub>eq/kWh）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 0.189 kg-CO<sub>2</sub>eq/kg と算定した。

##### ③エリスリトールの必要重量

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

- ・エリスリトール : 0.25 g
- ・ブタジエン : 0.106 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) ×1000/1000=2.36 kg/kg

#### 5.3.4.3 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。5.3.4.2 より、ブタジエン 1kg 製造に必要なエリスリトールは 2.36 kg 必要であることがわかったので、エリスリトール 2.36 kg を製造に要する 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 : 2 円/g と想定

(4) 算定結果

①-1 グルコース

エリスリトール 2.36 kg 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 :  $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 1.2/1000 = 0.0214$  kg
- ・グルコース原単位 : IDEAv2.3 より
- ・GHG :  $0.0214 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.0318$  kg-CO<sub>2</sub>eq

①-2 酵母エキス

酵母エキスも 5.3.4.2 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ため、「その他の発酵製品」に対応させ、算定を行った。市販品であり価格は 2 円/g とした。

- ・その他の発酵製品原単位 : IDEAv2.3 より
- ・ $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 10.3 \times 2 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 3.26$  kg-CO<sub>2</sub>eq

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 :  $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 0.00001/1000 = 1.78E-07$  kg
- ・アデカノールはグリコール主成分のゲル化剤なので、プロピレングリコール (IDEAv2.3) に対応、プロピレングリコール原単位 : IDEAv2.3 より
- ・GHG :  $1.78E-07 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 1.06 E-06$  kg-CO<sub>2</sub>eq

②電力量 :

エリスリトール 2.36 kg 製造に必要な

- ・加温電力量 :  
 $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 0.978/1000 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.0104$  kg-CO<sub>2</sub>eq
- ・攪拌電力量 :  
 $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 0.127/1000 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 1.34$  kg-CO<sub>2</sub>eq

③グリセロールの必要重量

エリスリトール製造は下記条件で行っている。そこで、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 2.36 kg 製造に必要なグリセロール原料の重量を下記のように求めた。

- ・グリセロール : 216.3 g
- ・エリスリトール : 132.2 g
- ・グリセロールの必要重量(kg/kg) :  $\{2.36 / (132.2/1000)\} \times 216.3/1000 = 3.86$  kg
- ・精製グリセロールのグリセロール濃度を 99%と想定した場合、精製グリセロールの必要量 :  $3.86/0.99 = 3.90$  kg

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

この工程においても、5.3.4.3 と同様に本事業における実験室規模のプロセスデータを収集し算定した。5.3.4.2 より、ブタジエン 1kg 製造に必要なエリスリトールは 2.36 kg 必要であり、また、5.3.4.3 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 3.90kg 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

###### ①98%硫酸

精製グリセロール 3.90 kg 製造に必要な 98%硫酸の重量と 98%硫酸の GHG 排出量 :

- ・重量 :  $3.90/0.505 \times 0.815 = 6.29$  kg
- ・98%硫酸原単位 : IDEAv2.3 より
- ・GHG :  $6.29 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.0143$  kg-CO<sub>2</sub>eq

###### 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 :  $3.90/0.505 \times 0.16 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.733$  kg-CO<sub>2</sub>eq
- ・攪拌電力量 :  $3.90/0.505 \times 0.0726 \times (\text{IDEAv2.3 GHG 排出原単位}) = 0.333$  kg-CO<sub>2</sub>eq

### 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

#### 5.3.4.5 輸送工程における GHG 排出量の算定

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

（シナリオ No. 1、2 の輸送部分の比較）

輸送物質（1 kg ブタジエン製造に必要な量）	グリセロール濃度
シナリオ No. 1 : 廃グリセロール	（輸送量 : 7.72 kg） 50 wt%
シナリオ No. 2 : 精製グリセロール	（輸送量 : 3.90 kg） 99 wt%

#### 5.3.4.6 1,4-ブタンジオールの製造における GHG 排出量の算定

1,4-ブタンジオールもブタジエンと同様に、グリセロール原料のエリスリトールから製造することができ、ブタジエン製造との相違点は、エリスリトールから 1,4-ブタンジオールの製造工程における触媒種と触媒必要量の違いであるため、エリスリトールから 1,4-ブタンジオールの製造工程のみを記載する。

下記の製造条件を基に GHG 排出量を算定した。

##### (1) INPUT

###### ①物質

- ・エリスリトール : 0.587 g
- ・触媒( $\text{ReO}_x/\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$ ) : 0.3 g (1年間使用)

###### ②電力量 : 0.0794 Wh

##### (2) OUTPUT

- ・1,4-ブタンジオール [収率 (化学量論) : 83 %] : 0.360 g

##### (3) 算定条件

- ・製造時間 : 24 h/回
- ・触媒寿命 : 1 回交換/年 (1,4-ブタンジオール 1 年間製造で 1 回交換)
- ・年間 1,4-ブタンジオール製造量 : 131 g ( $0.360 \times 365$ )
- ・触媒使用量 :  $0.3 / 131 = 0.00229$  g/g
- ・1,4-ブタンジオール 1 回の製造 (0.106 g) に必要な触媒量 :  $0.00229 \times 0.360 \rightarrow 0.824$  mg

- ・触媒価格 : 100 円/g と想定

##### (4) 算定結果

###### ①触媒

触媒の GHG 排出量は、ブタジエン製造に用いた触媒と同様に算定を行った。

- ・その他の無機化学工業製品原単位\* : 0.01144 kg-CO<sub>2</sub>eq/円
- ・(0.00229×100) ×1000×0.01144= 2.62 kg-CO<sub>2</sub>eq/kg

②電力量

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

- ・1,4-ブタンジオール 1kg 製造に必要な電力量と GHG 排出量は下記の通りである。
  - ・電力量 : 0.0794×1000/0.36=221 Wh/kg
  - ・GHG 排出量 : 0.221×(IDEAv2.3 GHG 排出原単位) =0.131 kg-CO<sub>2</sub>eq/kg

③エリスリトールの必要重量

1,4-ブタンジオールの製造は下記条件で行っている。そこで、1,4-ブタンジオールの原料となるエリスリトールに関し、1,4-ブタンジオール 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 : 0.587 g
- ・1,4-ブタンジオール : 0.360 g [収率 (化学量論) : 0.83]
- ・エリスリトールの必要重量(kg/kg) : (0.587/0.360) ×1000/1000=1.63 kg/kg  
(ブタジエン 1 kg では、2.36 kg のエリスリトールが必要であったため、1,4-ブタンジオールはブタジエンに比べ、原料を 30 %ほど少なくできる)

5.3.5 GHG 排出量の結果

5.3.5.1 全シナリオにおけるプロセスごとの GHG 排出量 (ブタジエン)

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

表 5.4 シナリオごとの各プロセスにおける GHG 排出量

シナリオ No.	原料		精製 (マレーシア)		輸送		精製 (日本)		エリスリトール製造		ブタジエン製造		合計	
	廃グリ (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)	廃グリ (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)	精製グリ (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)	廃グリ (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)	精製グリ (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)	エリスリトール (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)	ブタジエン (kg)	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> eq/kg)
1	7.72					0.46	7.72	1.21	3.90	4.64	2.36	7.58	1.00	13.89
2	7.72		7.72	1.21	3.90	0.23			3.90	4.64	2.36	7.58	1.00	13.67
3	7.72	0.31	7.72	1.21	3.90	0.23			3.90	4.64	2.36	7.58	1.00	13.98

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

No.2 のシナリオに関し、各製造プロセスと項目ごとに GHG 排出量を求めた結果を図 5.1 に示す。

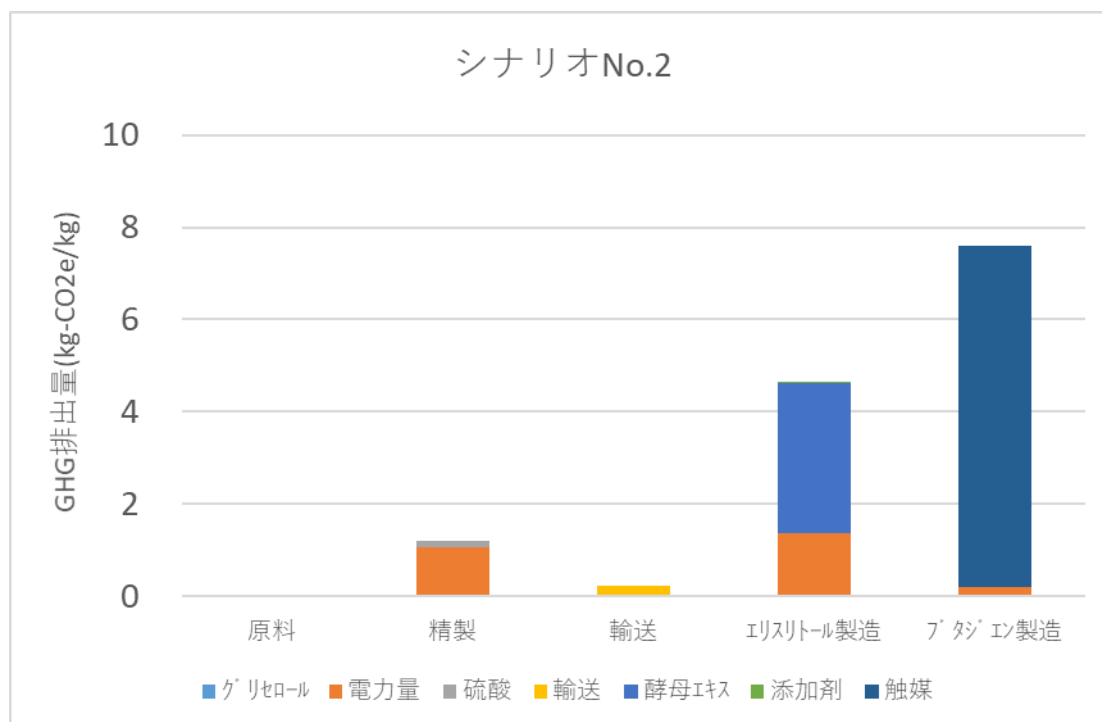


図 5.2 ブタジエン（シナリオ No. 2）の LCA 算定結果

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

- (1) エリスリトールからブタジエンの最終製造工程が最も大きい。これは、触媒使用による影響が大きい。触媒使用は、ブタジエンの最終製造工程での 97 %、全工程の 54 % も占める。
- (2) グリセロールからのエリスリトール製造工程では、酵母エキス使用による影響大、全行程での 24 % を占める。

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

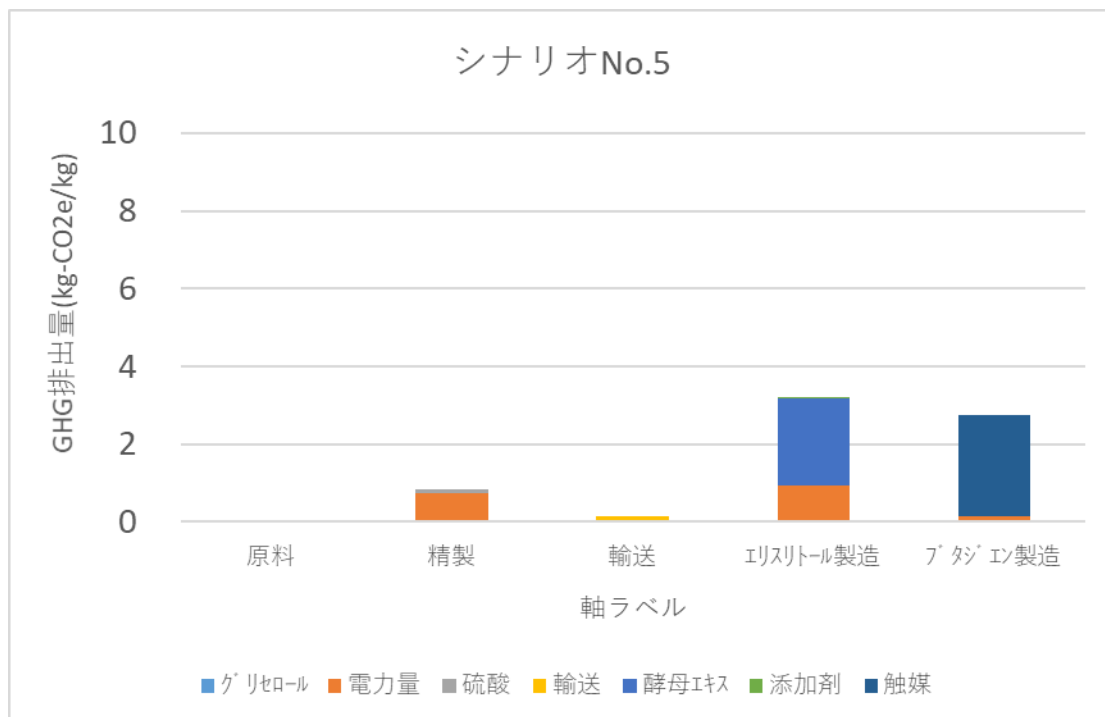


図 5.3 1,4-ブタンジオール（シナリオ No. 5）の LCA 算定結果

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

- (1) ブタジエンと同様に、ブタジエンの最終製造工程で用いる触媒使用とエリスリトール製造工程の酵母エキス使用による影響が大きい。
- (2) ブタジエンに比べ各工程とも少ない。これは、5.3.4.6 で述べたように 1,4-ブタンジオール 1 kg に必要なエリスリトールは 2.36 kg（ブタジエンでは 3.9 kg 必要）であり、ブタジエンに比べエリスリトール原料を 30 %ほど少なくできるためと考える。

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

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

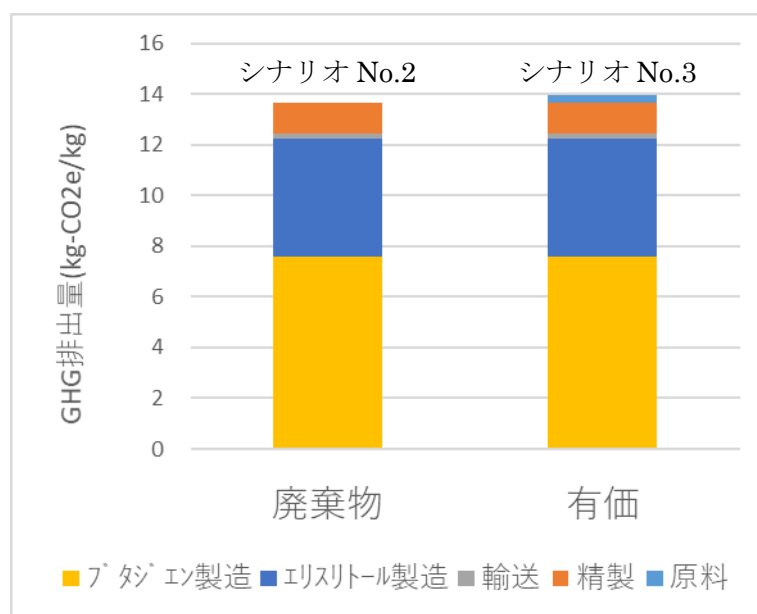


図 5.4 グリセロール原料が廃棄物か有価かの違いによる GHG 排出量の違い

図 5.4 より、グリセロール原料が有価と想定した場合も、GHG 排出量は 0.31 kg-CO<sub>2</sub>eq/kg (表 5.4) と微量、また、全工程の 2.2 %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ロール製造全工程における GHG 排出量に与える影響は非常に小さいことがわかった。

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

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

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



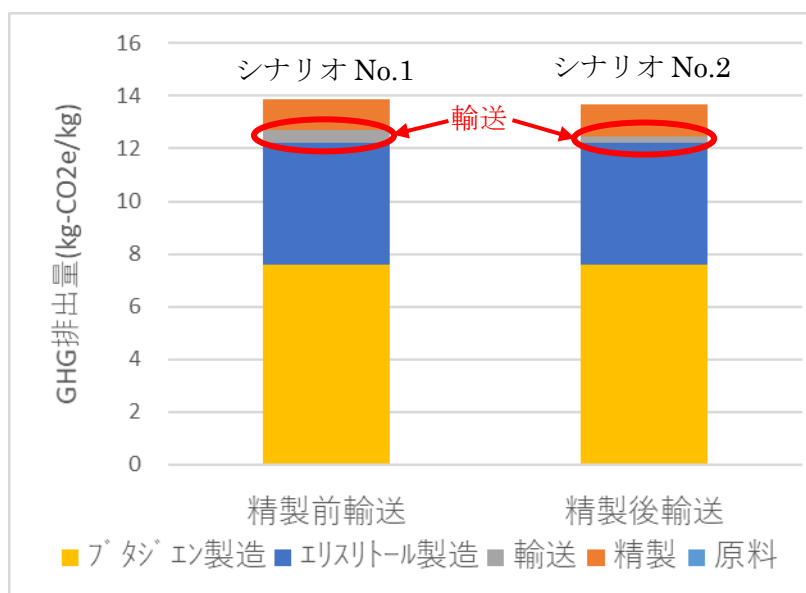


図 5.5 輸送がグリセロール精製前か精製後かの違いによる GHG 排出量の違い

図 5.5 より、グリセロール精製後に輸送することにより、GHG 排出量は半減 (0.46 → 0.23 kg-CO<sub>2</sub>e/kg) (表 5.4) するが、全工程の 2,3%程度であり、輸送物質がグリセロール精製前であろうと精製後であろうとグリセロール製造全工程における GHG 排出量に与える影響は非常に小さいことがわかった。

#### 5.3.5.5 石化由来モノマーとの比較

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

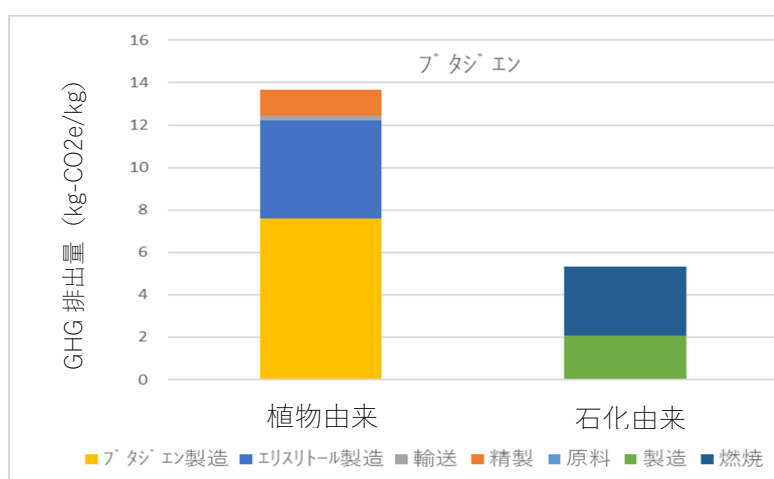


図 5.6 石化由来モノマーとの比較 (ブタジエン)

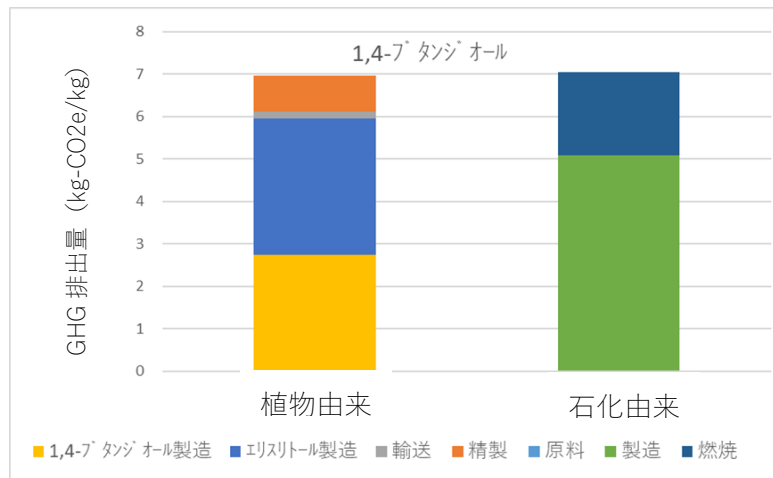


図 5.7 石化由来モノマーとの比較 (1,4-ブタンジオール)

図 5.6 と図 5.7 より、下記のことが明らかになった。

- (1) ブタジエンでは、本事業で検討中の植物由来モノマーよりも石化由来の方が少ない、これ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による負荷が大のためであり、触媒の使用量の低減、長寿命化等が GHG 排出量の低減に有効と考える。
- (2) 1,4-ブタンジオールでは、石油由来と同等レベルであり、さらなる削減には、収率アップによる触媒、酵母エキス等の減量化が効果的と考える。

#### 5.4 5 章まとめ

今年度の LCA の検証・評価検討における主な成果は下記のとおりである。

- (1) C4 化成品としてブタジエンと 1,4-ブタンジオールについて、従来の石化由来から本事業で開発する植物由来に変更した場合について、製造、廃棄までの LCA を実施し温室効果ガス (GHG : GreenHouse Gas) 排出量を定量的に評価した。
- (2) 本事業の C4 化成品の製造は主に 3 つの工程からなる。最初の工程は BDF の副産物として得られるグリセロールの精製、次の工程はグリセロールからエリスリトールの製造、最後の工程はエリスリトールから C4 化成品 (ブタジエン、1,4-ブタンジオール) 製造である。
- (3) エリスリトールの製造および C4 化成品の製造に関しては、実験室条件におけるプロセスデータを収集した。
- (4) BDF の副産物として得られるグリセロールが廃棄物であった場合、環境負荷はゼロとして扱われる。仮に、有価 (BDF の価格比で 1/100) として想定した場合でも、全工程の 2,3 %程度であり影響が小さい。
- (5) 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-CO<sub>2</sub>eq/kg）するが、全工程の 2,3 %程度であり影響は小さい。

- (6) ブタジエン製造における GHG 排出量は、最終工程である「エリスリトールからブタジエン製造」が最も大きく、全体の 55 %を占める。その主要因は触媒使用によるものであり、本工程での 97 %、全工程の 54 %も占め、植物由来のブタジエン製造の GHG 排出量を跳ね上げる要因となっている。このため、植物由来のブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ 2.5 倍大きくなっている。
- (7) 1,4-ブタンジオールの GHG 排出量は、ブタジエンより小さく、また、石油由来 1,4-ブタンジオールと同等レベルである。これは、ブタジエンに比べ触媒必要量が少ないことと、重量収率が高いことによるエリスリトール必要量が少ないためと考えられる。

## 5.5 今後の予定

LCA 算定の結果、本事業の開発品である植物由来モノマー（実験室規模）は、従来の石化由来モノマー（工業的規模）と比較し、GHG 削減効果が非常に小さい（もしくは無い）結果が得られたが、今年度、GHG 排出量のホットスポットを明確にしたので、今後は下記課題について、注力し検討を進める。

- (1) 触媒の最適化（触媒寿命の向上、触媒使用量の低減）、触媒繰り返し方法（再生方法）の開発
- (2) プロセス、投入材料ごとに明確にした GHG 排出量結果を基に、個々の削減方法についても検討を行い、LCA を算定し定量的に効果を明らかにする。
- (3) 将来予測から工業的規模におけるモノマー生産量を想定し、LCA 算定を実施、全体の GHG 排出量削減効果を定量的に算定する。

## 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](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](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]環境省、サプライチェーンを通じた組織の温室効果ガス排出等の算定のための排出原単位データベース（Ver. 2.5）、（2018）

## 第6章 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査

### 6.1 概要

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

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

我々が実証化するブタンジオール・テトラヒドロフラン・ブタジエンなどの基幹化成品は、プラスチック素材としてのモノマーの位置付けであり、それぞれPBT（ポリブチレンテレフタレート）樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（ポリエーテル）樹脂、ポリブタジエンゴムの原料となる。これらの樹脂は、日本国における汎用樹脂の位置づけであり、電気・電子・自動車分野にて確固たる役割を担っている。本項では、これらC4化成品樹脂に関する市場調査結果を紹介する。

なお、2020年初頭に発生した新型コロナウイルス感染症（COVID-19）が招いた社会的・政治的・経済的な混乱の影響があり、本項目は国内調査の結果としている。

### 6.2 C4化成品樹脂の市場調査結果

本実証事業で得られるブタジエンを用いたポリブタジエンを調査した。日本の出荷販売金額（市場規模）推移、出荷数量推移、および出荷販売単価推移を図6.1、6.2、6.3に示す（出所：経済産業省 生産動態統計 化学工業を基に作成）。

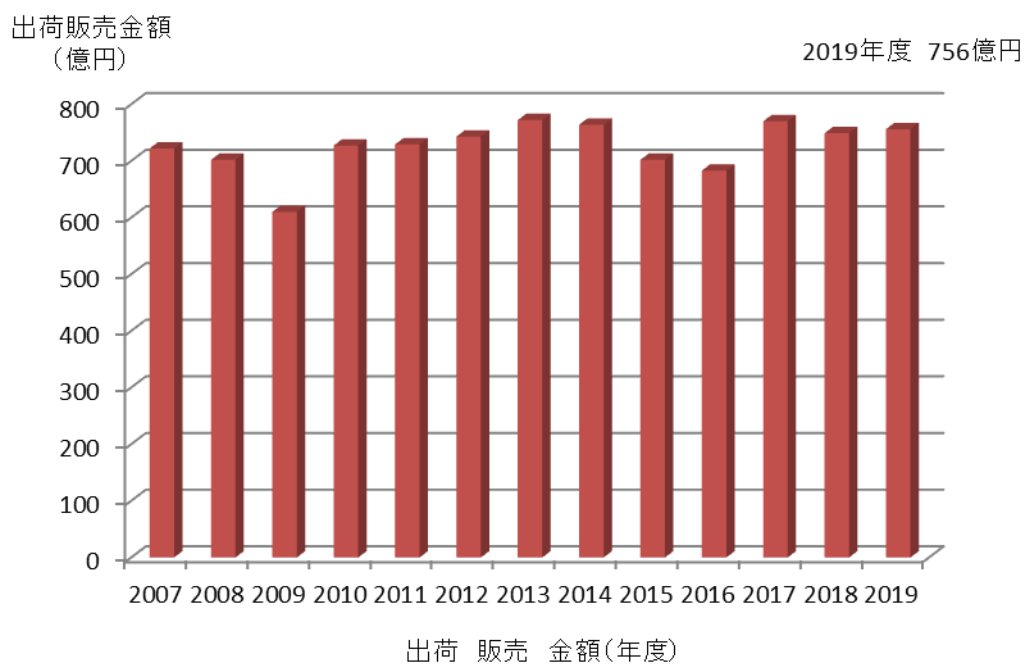


図 6.1 日本のポリブタジエン出荷販売金額推移(日本市場規模 2019 年度)

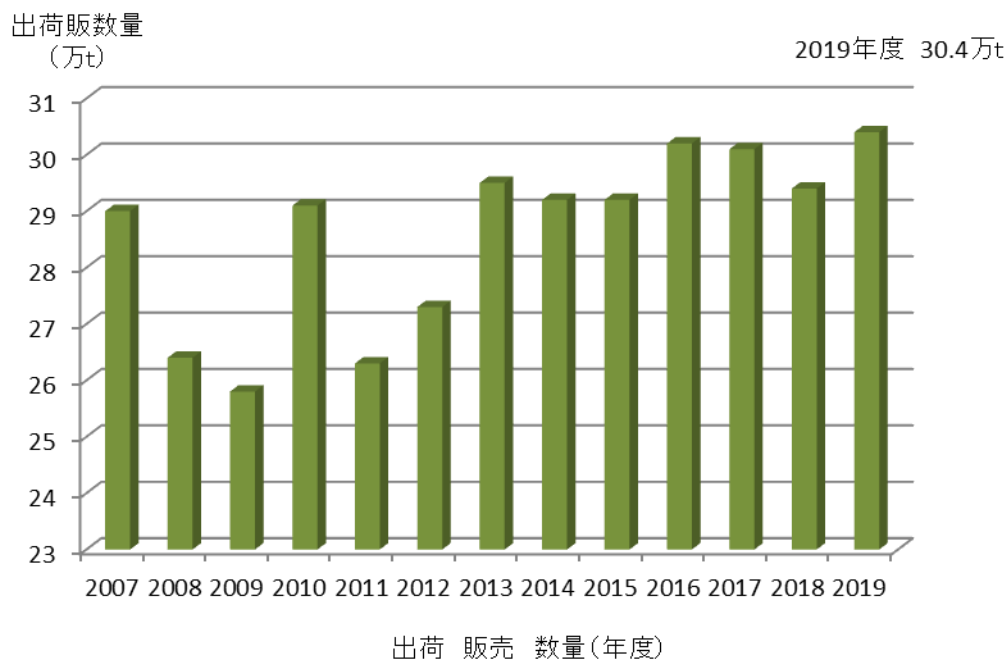


図 6.2 日本のポリブタジエン出荷数量推移(2019 年度資料)

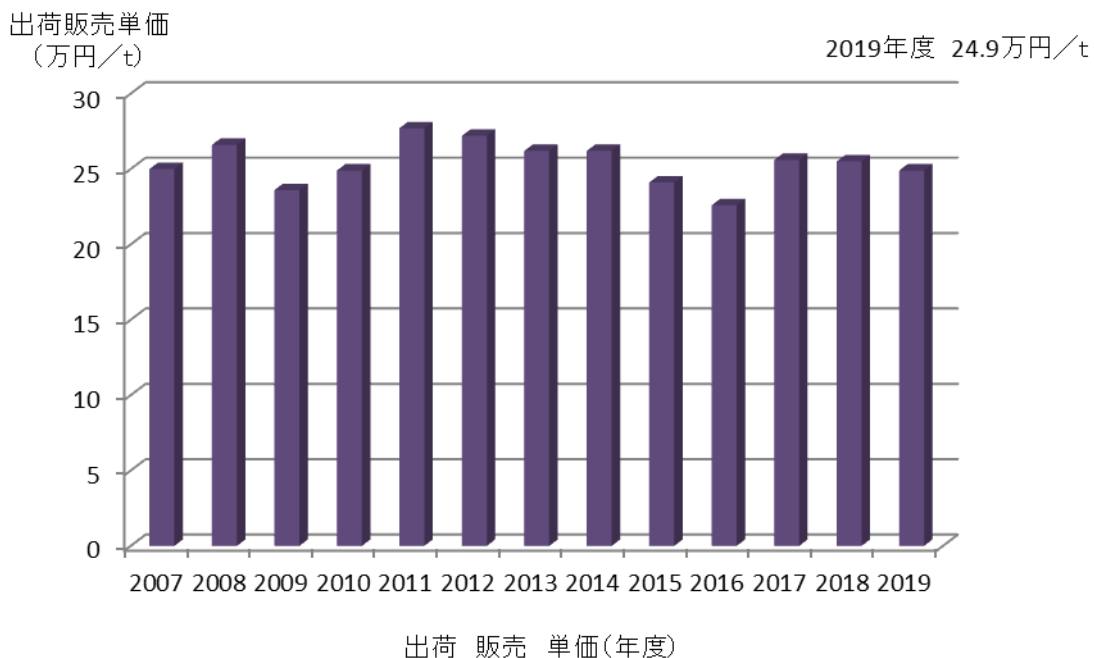


図 6.3 日本のポリブタジエンの出荷販売単価推移(2019 年度資料)

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

ポリブタジエンとは別に実証事業で得られる 1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ブタジエンから得られる主要な樹脂はポリウレタン、ABS、ポリブタジエン、ポリブチレンテレフタレート (PBT) である。それぞれの樹脂について、製造量を調査した。

それぞれの樹脂製造量について、図 6-4 のような結果を得た。

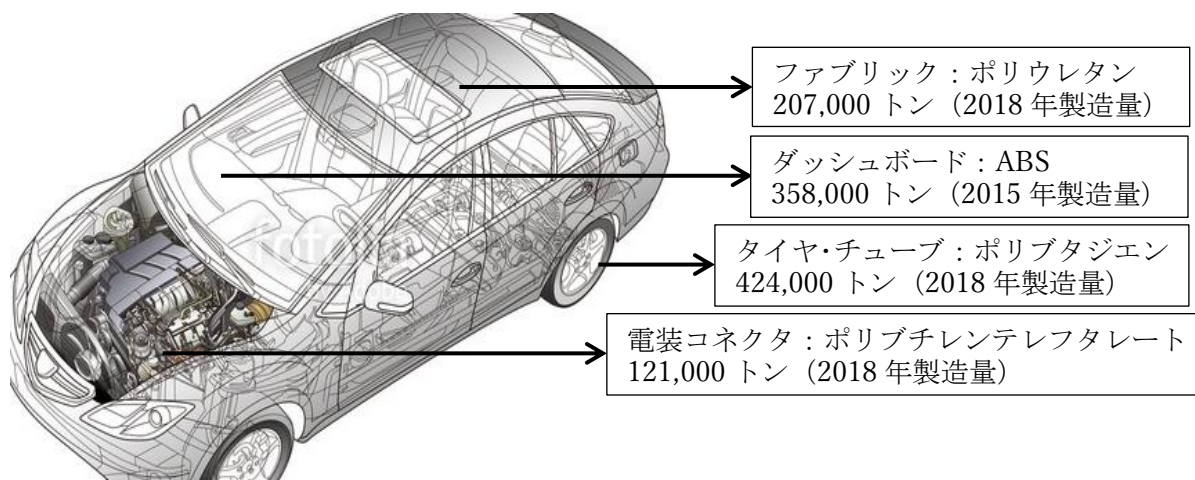


図 6.4 C4 化成品樹脂の製造量と自動車用途

### 6.3 価格

樹脂価格は原料となるモノマー価格により変動するため、昨年度において本実証事業に関係する原料となる C4 化成品の市場価格を調査した。しかし今年度はコロナ禍の影響を受け世界経済が混乱しているため精度の良い市場データは得られていない。

ナフサ由来の C4 化成品はナフサ価格の影響を大きく受ける。アジアのブタジエン市況は、2017 年 2 月に 340 円/kg となったが、その後下落して昨年度は 200 円/kg 程度で推移した。本実証事業のブタジエン販売予定価格は、今後のナフサクラッカーの見通しを含め 250 円/kg に設定している。1,4-ブタンジオールの市況は 2016 年で 260 円/kg 程度であり、本実証事業では 260 円/kg の価格設定を行っている。さらに、1,3-ブタンジオールの市況は上記 2 種に比べて高く、本実証事業では 600 円/kg に価格設定している。

### 6.4 6 章まとめ

世界のポリブタジエン市場は、人口増加や GDP 拡大によるアジア太平洋の市場成長が見込まれている。主なポリブタジエンを供給企業には、ARLANXEO、JSR、宇部興産、KUMHO PETROCHEMICAL CO. LTD.、THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY、SAUDI ARABIA BASIC INDUSTRIES CORPORATION (SABIC)、RELIANCE INDUSTRIES LIMITED、LG CHEM LTD.、VERSALIS S.P.A、PJSC SIBUR HOLDING、CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (SINOPEC)、クラレ、SYNTHOS S.A.、TRINSEO S.A.、TOTAL CRAY VALLEY、日本ゼオン、EVONIK INDUSTRIES AG、TAIWAN SYNTHETIC RUBBER CORPORATION (TSRC)、日本曹達などが存在している(出所：Global information ポリブタジエンの世界市場 2024 年までの予測)。今後も各社の技術動向を確認していく必要があると考えている。

### 6.5 今後の予定

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

今年度は、新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) の影響により断念した米国、ヨーロッパ、東南アジアの市場についても調査を予定する。



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

ブタジエン製造について、昨年度開発したエリスリトールからブタジエンを得る  $\text{ReO}_x\text{-Ag/CeO}_2$  触媒について最適化と反応条件検討および触媒の再生が可能であることを確認した。1, 3-ブタンジオールの製造について、エリスリトールの脱水体である 1, 4-アンヒドロエリスリトールから 1 段で得る  $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒を開発した。

$\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒はエリスリトールから 1, 4-ブタンジオールの製造、および高温反応の適用によりエリスリトールから 1-ブタノールの製造にも利用可能であることがわかった。1, 4-ブタンジオール製造に関して、 $\text{Pt-WO}_x/\text{SiO}_2$  触媒によるエリスリトール直接水素化分解に加え、昨年度開発した  $\text{CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{C}$  混合触媒の再利用の困難さを解決する  $\text{ReO}_x\text{-Au/CeO}_2 + \text{ReO}_x/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  触媒系を開発した。

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

### ② 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) 昨年度見出した  $\text{Nd(versatate)}_3/\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3/\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}$  触媒系を用いて、バイオマス組成ブタジエン（モデルガス）の重合を検討した。この結果、上述の触媒系に  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_8)_3$  を添加した触媒系が 1, 4-*cis*-選択性 99 %および分子量  $M_n = 287,400$  のポリブタジエンを収率 72 %で与えることを確認した。

2) モデルガスの重合物に対する SEC-MALS 測定により、巨大な粒子の存在が確認された。また、熱および粘弾性測定により、同重合物が市販されているポリブタジエンとほぼ同等の物性を有することを確認した。

### ② 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

2020 年のグリセロールの日本統計データ（輸入量および輸入先）を調査し、原料グリセロールの情報を集めた。その結果、東南アジアからの輸入が多く、インドネシアからの流通量が多く安定的な供給が可能と考える。また、アメリカやヨーロッパからサンプル量程度のグリセロールが輸入されており、わずかではあるが市況が動いている。一方、南米からは唯一コロンビアからの輸入があるのみであり、BDF 価格が最低値であるアルゼンチンからは、グリセロールの輸入はないことがわかった。

### ③ LCA の検証・評価

従来の石化由来から植物由来に変更した場合、ブタジエンと 1, 4-ブタンジオールについて、製造、廃棄までの LCA を実施し温室効果ガス排出量を定量的に評価すること

ができた。また、BDFの副産物として得られるグリセロールが廃棄物であった場合、環境負荷はゼロとして扱われる。仮に、有価として想定した場合でも、全工程の2,3%程度であり影響が小さいことを明らかにした。

ブタジエン製造におけるGHG排出量は、最終工程（エリスリトールからブタジエン製造）が最も大きく、全体の55%を占める。その主要因は触媒使用によるものであり、本工程での97%、全工程の54%も占め、植物由来のブタジエン製造のGHG排出量を跳ね上げる要因となっている。このため、植物由来のブタジエンは石化由来ブタジエンに比べ2.5倍大きくなっている。また、1,4-ブタンジオールのGHG排出量はブタジエンより少なく、石油由来1,4-ブタンジオールと同等レベルである。これは、ブタジエンに比べ触媒必要量が少ないことと、重量収率が高いことによるエリスリトール必要量が少ないためと考えられる。

#### ⑤ 社会実装に向けたC4化成品樹脂に関する市場調査

世界のポリブタジエン市場は、2019年には108億米ドル(1兆800億円(100円/米ドル換算))、2024年には138億米ドルに成長する見通しである。しかし今年度は、新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の影響の結果、米国・ヨーロッパ・東南アジアの各市場が混乱した。この為来年度も継続して市場調査を実施する予定である。

#### ⑥ バイオマスからC4化成品製造に関する実証事業」の現地視察会及び検討会の開催を令和2年12月4日に実施した(オンラインで実施)。

参加者氏名(順不同)

環境省	倉石真純様
東京大学准教授	菊池康紀委員
東北大学教授	吉岡敏明委員
産総研	加茂徹委員
監査法人トーマツ	小林真隆様
(株)ダイセル	新井隆、山崎則次、梶川泰照、八木剛、堤聖晴
国立大学法人東北大学大学院工学研究科	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	西井圭
国立大学法人京都大学大学院工学研究科	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	戸田智之
一般社団法人サステナブル経営推進機構(SuMPO)	山岸健、胡勝治

## 参考

### 成果論文

- [2. a] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, “One-pot synthesis of 1,3-butanediol by 1,4-anhydroerythritol hydrogenolysis over tungsten-modified platinum on silica catalyst” *Green Chem.*, 22 (2020) pp. 2375–2380.
- [2. b] M. Gu, L. Liu, Y. Nakagawa, C. Li, M. Tamura, Z. Shen, X. Zhou, Y. Zhang, K. Tomishige, “Selective Hydrogenolysis of Erythritol over Ir-ReO<sub>x</sub>/rutile-TiO<sub>2</sub> catalyst” *ChemSusChem*, 2 (2021) 642–654.
- [2. c] T. Wang, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, “Tungsten-zirconia-supported rhenium catalyst combined with deoxydehydration catalyst for the one-pot synthesis of 1,4-butanediol from 1,4-anhydroerythritol” *React. Chem. Eng.*, 5 (2020) 1237–1250.
- [3. a] K. Nishii, G. Zhou, Y. Saito, A. Yamamoto, M. Nishiura, Y. Luo, Z. Hou “Synthesis of Thermoplastic Elastomers by Yttrium-Catalyzed Isospecific trans-1,4-Polymerization of (E)-1,3-Pentadiene” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (doi:10.1246/bcsj.20210026) 2021

### 成果特許

[1] 出願番号 JP2020-162491

発明の名称: オレフィンの製造方法およびオレフィン化反応用触媒

発明者: 東北大学 富重圭一, 中川善直

ダイセル 梶川泰照, 平井雄一郎, 小野圭輔

### 成果学会発表

[1] 第 69 回高分子討論会, オンライン(ポスター) 2020 年 9 月 16 日

発表者: 西井圭, 佐藤亮太, 戸田智之, 太田俊

発表タイトル: 4 族幾何拘束型触媒系によるイソプレンおよびスチレンの立体特異性重合

[2] 第 30 回日本 MRS 年次大会 2020 年 12 月 9 日

発表者: K. Nishii, K. Tsukahara, D. Terauchi,  
S. Tomita, R. Sato, T. Toda, S. Ohta

発表タイトル: Stereoselective Polymerization of Isoprene with Group 4 ansa-Cyclopentadienyl-Amido Catalysts

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