

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

ソハイオ法に学ぶ

青島 淳

日本復興の尖兵として石油化学が注目されていた 1962 年、私は旭化成に入社し、その 5 月に、川崎で試運転を直前に控えたソハイオ法アクリロニトリル (AN) のプラントに配属となりました。ソハイオ法は、石油精製業の旧 SOHIO 社が開発したプロピレンとアンモニアと空気を流動層反応器で触媒を使って、一挙に AN を製造する方法で、当時、石化の新鋭法として話題になってはいましたが、僅か 2 年前の 1960 年に、世界初の工場が建設されたばかりで、まだ操業も安定しておらず、実態が良くわからない状況でした。旭化成は最初のライセンスを受けていて、世界で 2 番目の実工場スタートに臨んでいました。生産能力は 5000 トン/年で、最近の 25 万トン/年のプラントから見れば小さなものですが、新米社員には、銀色塔がいくつも並び、極めて壮大に見え、そのうえ AN の副生産物として、有毒な青酸が AN の約 10%、毎日 1~2 トンも生産されるとのことで、大きな緊張感に包まれました。

試運転では、運転を阻むことも起こりましたが、そこで見聞した問題点への向き合い方や解決手法と、後日学んだ AN 触媒の発見や短期で工業化した経過を知り、ソハイオ法を通して触媒の働きや化学プロセス

開発の考え方を学びました。また、ソハイオ触媒で出会ったヘテロポリ酸は後に私を助けてくれることになりました。

1. ソハイオ法導入の背景と試運転。

旭化成にとってソハイオ法は、主力事業アクリル繊維カシミロンの原料コスト削減や AN の純度向上という起死回生の使命があり、これから経営の基盤にしようとしていた石化分野での、初めての実プラントでもありました。しかも同社は、プロピレンを Cu/Se の酸化物触媒で空気酸化し、後にアンモニアも加えた二段法 AN をパイロット試験でほぼ完成しており、それを断念してソハイオ法 AN を技術導入したもので、大きな決断を背後にもつての出発でした。

6 月から試運転がはじまると、流動層の経験者はいませんでした。運転はスムーズのようでした。でも思わぬ個所で汚れや重合物によるトラブルが起きました。先輩達はそれらに対処する工夫を各所に発揮して連続運転が可能ないように解決していききました。手に負えないように見える状況も、化学や物理、それに工学の基礎原理に遡って思考すること、また反応と分離精製を連携して考え、迅速に解決していたことを学び、実務での基礎の大切さを肌で感じとれ

ました。

運転が落ち着いても、Bi-P-Mo 系酸化物触媒の活性の経時劣化が課題として残りました。AN の収率は当初 60%位あっても、1~2 か月で 50%にもなりました。流動層反応器では、触媒の出し入れも、固定層反応器とは違って、比較的容易にできることが幸いして、劣化理由はわかり、多少の対応はしましたが、その防止の決め手も見つからず、反応条件などを工夫して何とか生産を続けました。少し解ってくると、ソハイオ触媒は流動層とのコンビがあって、その特色を工業として発揮できていることに気がつきました。8%以上の高濃度プロピレン反応も、流動層では大きな反応熱にも高い徐熱能力があり、また爆発に対する安全性も高いために実行できていました。この結果、従来の Cu/Se 酸化物触媒より数倍も高いプロピレン濃度の反応ができ、反応系、分離精製系がコンパクトになり、経済性の利点ももたらされていました。また流動層内では反応ガスは多少の逆混合もありますが、AN は逐次分解されにくいため流動層でも大きな悪影響がない点も好都合でした。さらに流動層内では、触媒は完全混合され、みな均一な酸化還元状態を取れたことで過剰な還元もなく、活性維持にも、高性能の新しい触媒の開発にも貢献しました。

ソハイオ法の実用化には、触媒の発見だけでなく、反応器とのコンビが必要であったことを目前にして、総合的視点での開発の大切さが身に滲みしました。

2. 触媒をいかにして発見したか

ともあれ、ソハイオ法の工業的稼働が実証され、多くの企業での技術導入は増え、反

応基礎や新触媒の研究も世界的に進み、数年後には Bi-P-Mo 系酸化物触媒に Fe が入り、さらに Co、Ni やその他各種成分の入ったものが開発され、新たに Sb を主にした酸化物触媒も実用化されました。活性劣化もほぼ克服され、近年では AN 収率も 80%を越えているようで¹⁾、世界での生産能力は 2013 年末で年産 680 万トンと報じられています。その殆どはソハイオ法で、一人勝ちのプロセスになっています。

なぜソハイオという石油精製の会社がこのような化学プロセスの開発をして成功したのでしょうか。

1950 年代中頃、製油所で発生するプロピレンに付加価値をつけるために、当時発展してきたアクリル繊維、合成ゴム、プラスチックなどの原料として需要が増えてきたアクリル酸、AN の合成を狙いにして、まず一段目のプロピレンを気相酸化でアクロレインを合成する方法の検討をはじめました。この工程は世界的に研究が始まっていて、SHELL 社が最初に開発した Cu 酸化物を触媒として必須とする方法が中心でした²⁾。

ソハイオ社の基礎研究グループは、プロピレンの酸化に空気を使わず、金属酸化物による酸化法を探索しました³⁾。ここで還元された金属酸化物は別の反応器に移して空気酸化してリサイクル利用するという重質油接触分解の FCC に似た構想をもっていたのかもしれませんが。このアプローチで取組み、1955 年にはリンモリブデン酸ビスマスが発見されました。しかし反応するプロピレンに対し、あまりにも金属酸化物が多量に必要なことから、通常のように、空気共存の方法にもどり、これを触媒として、より効率的にアクロレインを合成する

方法となり、Cu₂O 系触媒とは反応条件も全く違う気相空気酸化法が実現しました³⁾。

第二段目には、生成したアクロレインを空気とアンモニアの反応で AN とするルートを描いていました。ここでは、まずアクロレインの酸化でアクリル酸が生成し、共存するアンモニアでアクリル酸アンモンとなり、さらに高温脱水が起こって AN が生成すると推定されていたのですが、研究者が第一段のプロピレン酸化のとき、アクリル酸も少量ながら副生するので、この系にアンモニアも共存させたらとの発想を懐き、この実験検討からプロピレンとアンモニアと空気の反応で一挙に AN が合成できることを 1957 年に見いだしました³⁾。その後、各国の多くの触媒基礎研究者の解明によって、AN はアクロレイン、アクリル酸を経由して生成されるのではなく、プロピレンやアンモニアが金属酸化物の酸素で脱水素され、生成した中間体が反応して、最終的に CH₂=CH-CN となることが明らかにされています⁴⁾。

ソハイオの探索研究では、仮設をしっかりと、忍耐強くチャレンジすること。その仮設も、あるときは思い切り変えて、そこから新しく現実に適応することの大切さを研究者として大いに学びました。

3. ソハイオ触媒の実用化

ソハイオの開発でもう一つ見落とせないのが、AN の一段合成にリンモリブデン酸ピスマス触媒を発見した 1957 年から 3 年後の 1960 年には、もう工場運転をはじめたという超短期開発です。この間に設計と工場の建設期間が必要で、しかも石油精製ではなじまない青酸やアクリロニトリルという

毒性物の取扱いも必要でした。

ソハイオでは、この 3 年の間に、Research という基礎研究で、固定層の管状反応器に 100cc の触媒を使い、各種触媒や反応条件を検討するとともに、Advancement と称す第二レベルで、内径 3 インチの小型流動層反応器を作成し、ここで本プラント用反応器の基本設計と操作条件の大部分のデータを取得しました。得られた反応混合物から、製品 AN を得るための回収法や分離精製法をただちに並行的に検討をはじめ、直径 1 インチや 2 インチのガラス製多段蒸留塔（シーブトレイとダウンカマのついたので Oldershaw 塔と呼ぶ）を使って、実際の分離を確認しながら、結果を反応工程にも反映させ、この両ステージの協同でプロセス全体を構築したようです⁵⁾。

第三レベルは Pilot です。内径 18 インチの流動層反応器を使い、主として触媒寿命やマーケット開発用の試供品づくりが目的でした。4 インチや 6 インチの Oldershaw 塔を利用した回収精製系も備え、AN を製造し、繊維会社でこの AN の繊維グレードとしての品質確認もしました。この 3 レベルの開発に加え、プラントの詳細設計も、ほぼ同時に進められました。開発場所も隣接していたので、全グループが、日常、情報交換し、開発の全体時間を大きく縮めることができたと言われています。さらに、外部のエンジニアリング会社と早期に開発契約したため、ノウハウを数多く入手し、時間と費用の両面でも極めて有効であったようです⁵⁾。

ソハイオの開発では、基礎反応を確立して、次ぎに反応装置、回収・精製などに進むという逐次直線的な考え方ではなく、これ

らを並列思考し、商品としての製品までのルートを、全系の観点からリサイクル思考して開発を進めたことが短期開発をもたらしたと思います。基礎での発見を実用化へ生かす要点でした。

4. ソハイオ法とメタクリル酸メチル製法

旭化成では、ANの副生物は、アセトニトリルを脱水精製して純アセトニトリルとして販売し、青酸はアセトンシアンヒドリン (ACH) にして、メタクリル酸メチル (MMA) を製造しました。1970年代中頃から全国的に MMA の需要が増え、その原料となる青酸が不足気味となり、ナフサ分解の未利用 C4 留分中のイソブテンを利用して二段の空気酸化法でメタクロレイン、次いでメタクリル酸とし、メタノールでエステル化して MMA とする直酸法が着目され、日本の各社は開発を進めていました⁶⁾。

旭化成はイソブテンの一段目の気相酸化でメタクロレインを得た後、二段目は触媒に Pd-Pb 系の金属間化合物を使い、液相のメタクロレインとメタノールに、空気を使って一挙に MMA とする酸化エステル化法の基礎研究をはじめていて⁷⁾、私どもは、ソハイオ法開発にならって、短期での工業化を目指しました。活性と寿命を考慮した触媒の開発と気液固の 3 相反応器を連携して研究を進め、さらに分離精製系は Oldershaw 塔なども利用して、連続式の一貫プロセスを構築しました。製品を試作し、樹脂としての評価もしました。この反応はメタクリル酸を経由せず、触媒上でメタクロレインやメタノールの脱水素で生成した中間体間の反応で合成されるもので⁸⁾、後に直メタ法と呼ばれています。ソハイオの開

発思想を参考にしたお陰と思いますが、触媒の開発から 5 年後の 1982 年に、ステージアップが検討されました。

この頃、需要への早期対応がさらに迫り、後述する未利用 C4 留分からイソブテンを t -ブチルアルコール (TBA) として分離する技術は既に開発済みでしたので、プロピレンの代わりに TBA をアンモ酸化してメタクリロニトリル (MAN) とし、それを ACH 法工場の原料として MMA を製造する技術を事業サイドが開発し、これが必要に対応することになりました。1984 年に C4 分離の TBA プラントが建設され、MAN 法は運転を開始しました⁹⁾。一方、開発中の直メタ法は休眠に入りました。しかし、MAN 法も廃酸処理問題は依然として残り、他社のイソブテン直酸法も次第に実績を示し、MMA 技術の再評価の結果、休眠中の直メタ法が再び取り上げられ、1991 年から、確認と改良のための研究が再開され、1999 年に川崎に 6 万 t /年のプラントが建設され稼働を開始しました。結局ソハイオと違って触媒発見から延べ 22 年の期間が実現までにかかってしまいました⁸⁾。

5. ヘテロポリ酸によるイソブテン分離

もう一つ、ソハイオ法から学んだのはヘテロポリ酸の不思議な働きでした。

ソハイオ法初代触媒は、リンモリブデン酸ビスマス ($\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{52}$) がシリカに担持され、ヘテロポリ酸の典型構造をもつ綺麗な黄色化合物として存在しており、これが触媒するものと思っていました。しかし、短時間でも反応すると、P は反応活性のない BiPO_4 に変わり、数種の Bi-Mo の複合酸化物が反応活性をもたらしていました。最初

から P を使わず Bi/Mo=9/12 での酸化物触媒を作ると成績は激減しましたから、P は Bi/Mo 酸化物の適当な比率と位置関係づくりに寄与する Bi と Mo の仲人役としてのみ働いていました。ヘテロポリ酸は AN 触媒として画期的な幕開けをもたらしながら、黒子になっていたことに大変親しみを持ち、その不思議な機能をいろいろ調べていたことが縁となり、のちに主役として働いてくれました。

その第一は、未利用 C4 留分から、イソブテンを TBA として分離する水和触媒としての高活性・高選択性の発揮でした。ヘテロポリ酸は通常の高濃度水溶液では、鉍酸などと同じ程度の反応活性で、ただ高価なだけでしたが、飽和溶解度に近い 50~70wt% の高濃度水溶液にすると、イソブテンに対しては、鉍酸触媒に比べて、数倍も高い水和活性を発揮してくれました。その理由はヘテロポリ酸アニオンが、この条件下ではイソブテンを配位活性化させることで水和活性が向上したのです。一方ブテン類はこのアニオンへの配位が難しく、結果イソブテン選択水和性が高くなり、沸点差 0.6°C しかないブテン-1 も殆ど含まない高純度な TBA が分離できました¹⁰⁾。

反応後の水層からは、TBA を簡潔に回収でき、高圧ガスではなく貯蔵も容易でしたし、TBA はイソブテンと同様にメタクロレイン製造原料として気相酸化にそのまま利用できました。さらに、あれほどの強酸でありながら、ステンレスを腐食しないことも判明しました。これもヘテロポリ酸アニオンが働き、その酸化力でステンレスを不動態化して、腐食を防ぐ機能を併せ持ったのです。お陰で未利用 C4 中のイソブテンを

高純度で且つ低コストで工業的に利用することができました¹¹⁾。

TBA 合成の連続実験には工場の一部メンバーも参加し開発を進めることができ、パイロット設備をつくることなく、水島に 5 万 t/年の TBA 工場を建設し、1984 年、MAN 法 MMA の原料用として稼働がはじまりました。

6. ヘテロポリ酸触媒での PTMG の直接合成

前項のイソブテン分離の連続実験中に、通常トレース程度しかないジイソブテンなどブテンの二量体が、多く含まれる時がありました。わかったのは、反応器壁に飛んで付着した高濃度リンモリブデン酸水溶液が、TBA を合成して水分を失い、さらに結晶水まで消費した後、イソブテンの二量化反応も進めていました。わかると防止策は容易ですぐ解決できました。このトラブルのお陰で、ヘテロポリ酸の結晶水が少なくなると、反応活性に変質が起こることを強く認識しました。後日、ウレタン系スパンデックスで弾力性を与える原料である PTMG (Polyoxytetramethyleneglycol) の自社技術開発を担当したとき、このことがテトロヒドロフラン (THF) を開環重合させて、PTMG を合成する反応に結晶水の少ないヘテロポリ酸を触媒とする方法を発見する素地になり、第二の働きをしてくれました。既存技術はすべて THF の開環重合のためには超強酸が必要で、それゆえ、水不在の条件下で、分子量調節剤を共存させて開環重合体を作り、二段目反応で、両末端のエステル基を加水分解して両末端水酸基の PTMG にする二段法がとられ、ここでの廃液処理

にも苦勞していたようです。

この反応でも、何とか超強酸を使わずに、水共存下で、一段合成が出来ないかと模索中、ヘテロポリ酸は THF を開環できるような酸強度はないが、配位させて活性化すれば、なんとか開環させられるかもしれないと仮定したとき、TBA 合成でのジイソブテン生成とヘテロポリ酸結晶水の関係が微笑んでくれました。一般文献では、ヘテロポリ酸の溶剤として THF が推奨されているように、市販品のヘテロポリ酸を THF に混ぜても均一に溶けるだけで、何の変化も起こりませんでした。市販品は結晶水を 30 分子程度有していますが、ここで結晶水の数を 13 付近以下にすると、THF 層と高濃度ヘテロポリ酸を含む THF 層の二液層になり、さらに結晶水を減らして加温すると、ついに開環重合がすすみ、末端基が水酸基の PTMG が直接合成されることを発見できました^{12,13)}。ヘテロポリ酸は、プロトン酸機能に加え、アニオンが高濃度有機物中でも配位力や酸化力を併せ持ち、ここでも主役で活躍してくれました。

基礎反応に並行して、精製法や微量のヘテロポリ酸の回収リサイクルをどうするかなどの全系検討を直ちに始めました。繊維用途として使える製品のための条件を含め工場メンバーやエンジニアリングのグループも参画して、緊密な連携で開発をすすめ、シンプルで廃水廃液のないクリーンなプロセスを早期に開発できました。この方法もパイロットプラントなしで、触媒発見から 3 年後の 1986 年守山で工場が稼働し、ようやくソハイオのペースでの企業化ができました。

7. おわりに

ソハイオ法 AN 製造が導火線となり、日本を中心に、プロピレン酸化のアクリル酸製法、さらにはイソブテン酸化の各種 MMA 製法へと発展しました。また気相酸化触媒の基礎知見も大きく進展しました。

私も、研究開発やプラントづくりの考え方を学び、出会った“ヘテロポリさん”は、酸でありながら、なんとその凄さはアニオンの働きに依ると知りました。女房役の大切さも教えてくれたのです。

文献

- 1) 渡辺聖午, 触媒, **45**, 568 (2003)
- 2) 諸岡良彦, 触媒講座 7, 基本工業触媒反応, p-186 (1985 年)
- 3) ACS, National Historic Chemical Landmark: The Sohio Acrylonitrile Process
- 4) R.K.Grasselli, Chem.Educ., **63**, 219 (1986)
- 5) F.Veatch, J.L.Callahan, J.D.Idol, and E.C.Milberger, Chemical Engineering Progress, **56**, 56 (1960)
- 6) 黒田 徹, 触媒, **45**, 366 (2003)
- 7) 山松節男, 山口辰男, 鈴木良雄, 青島淳, 触媒, **33**, 460 (1991)
- 8) 山松節男, 触媒, **43**, 549 (2001)
- 9) 大橋宏行, ペトロテック, **15**(3), 252 (1992)
- 10) 青島 淳・山松節男・山口辰男, 日本化学会誌, **1990**, (3) 23
- 11) 青島 淳, 触媒, **29**(5), 378 (1987)
- 12) 青島 淳, 外村正一郎, 化学と工業, **40**, 763 (1987)
- 13) 外村正一郎, 表面, **30**, 67 (1997)