

アクリル酸製造触媒の開発史

日本化薬（株）研究企画部 萬ヶ谷 康弘

1. アクリル酸製造触媒概説

アクリル酸は高吸水性樹脂（SAP: Super Absorbent Polymer）や塗料等の原料として世界的に需要が伸びている。その製造方法は、現在、世界的に殆どのプロセスでプロピレンを原料としアクロレインを経由する二段階の気相酸化法が採用されている。

本反応のメカニズムやプロセス開発については、種々の成書に詳しい^{1,2)}が、一段目反応は、触媒表面におけるプロピレンのアリル位水素の引き抜きと格子酸素の挿入等を経て、アクロレインが生成して完了するとされ³⁾、触媒は Bi-Mo に各種金属が添加された複合金属酸化物が用いられている。

二段目反応は、アクロレインのアルデヒド基からの水素引き抜きと酸素挿入によるアクリル酸への転換反応⁴⁾であり、触媒は Mo-V に各種金属が添加された複合金属酸化物が用いられている。

いずれの触媒も酸化還元サイクルを効率良く進められる構造を持つ複合金属酸化物であり、それらの開発に果たした日本企業の役割は大きく、日本企業の努力無しには工業化に成功し得なかったと言っても過言ではない。

また本反応は、触媒組成に加え、触媒形状

や反応方式、条件等に種々の工夫がなされて来た。一段目、二段目反応の最適な反応温度領域が異なるため、それぞれの反応を個別の反応基で行い、両反応共に発熱反応であるため、固定床多管式反応器が用いられ、発熱抑制と爆発範囲を避けるため反応ガス中には水蒸気が添加されている。なお、水蒸気は触媒成分や反応経路にも影響を及ぼすと言われている。触媒の形状や希釈剤添加などによる発熱抑制効果も加わり、二段反応を通して 90%を越える高収率かつ長寿命な反応プロセスが実現された。

本プロセスは工業化されている化学反応の中でも高効率に位置する反応であり、大幅な選択率向上は難しい段階に来ていると言えよう⁵⁾。

本プロセスに至るまでのアクリル酸の製造方法としては^{2),6)}、エチレンクロロヒドリンとシアン化ソーダを原料とするエチレンクロロヒドリン法、エチレンオキシドとシアン化水素からエチレンシアンヒドリンを合成するエチレンシアンヒドリン法、ケテンとホルムアルデヒドからβプロピオラク톤を経由するプロピオラクトン法、アセチレンと一酸化炭素を原料とする改良レッベ法、アクリロニトリルの加水分解法等が

用いられていたが、原料面、コスト面からプロピレンの二段階酸化法に取って代わられた。また、プロピレン酸化法としては一段階反応も検討された^{3),4)}が、収率、触媒寿命などに問題があり工業化に至らなかった。

2. プロピレン酸化触媒開発史

一段目反応の触媒開発史を特許上で辿ると、まずは、1946年イギリスの Distillers 社により出願された Cu-Se 触媒⁷⁾が挙げられるが、転化率が低く、Se の揮散があるため反応系内にガス状 Se として補給する必要があった。また、1947年にアメリカの Shell 社により出願された Cu₂O 触媒⁸⁾は、選択率が低く不十分な性能であった。

工業化の可能性を示すことができたのは、アメリカの SOHIO 社から 1957年6月10日に出願されたオレフィン酸化プロセス特許⁹⁾に記載された Mo-Bi-P 触媒であった。反応温度 427°C で、転化率は 45%、アクロレイン選択率は 73.1% と低い性能に止まったが、本組成が現在の触媒の基礎となった。

1959年には、Mo-Bi-P 系触媒に鉄を添加した触媒¹⁰⁾が、ドイツの Knapsack 社から出され、400°C において転化率 70%、選択率 84% と向上させることが出来たものの反応温度が高く寿命等に問題を残していた。

その後、1964、1965年に日本化薬が見出した Mo-Bi-P 系への Ni 添加効果¹¹⁾、Ni 及び Co 添加効果^{12),13)}は、活性、選択性を大きく向上させ、反応温度 310°C、転化率 95.5%、アクロレイン選択率 82.8% に至り、工業化に向けて大きく前進した。

更に、1969年に日本化薬により K¹⁴⁾の、1970年に日本触媒化学工業(現・日本触媒)により Si-K¹⁵⁾、W-Si-Mg¹⁶⁾の添加効果が見

出され、1970年代前半には、現触媒に近い Mo-Bi-Fe 多成分系酸化触媒が完成した。

3. アクロレイン酸化触媒開発史

二段目反応であるアクロレインからアクリル酸への酸化反応触媒として、初期には 1957年に SOHIO 社からプロピレン酸化触媒の適用¹⁷⁾や、Distillers 社から 1960年に Mo-Co 酸化物¹⁸⁾及び Mo に V, Fe, Ce 等の多価金属元素を添加させた酸化物¹⁹⁾が提案されたが、いずれも反応温度 400°C においてアクリル酸収率 30%程度と、活性、選択性共に低いものであった。しかしながら Distillers 社特許は現在主流の Mo-V 系の可能性を示したことに大きな意義がある。

1963年に東洋曹達工業(現・東ソー)により Mo-V 系における過剰 Mo の効果が見出され²⁰⁾、反応温度 300°C、転化率 92%、選択率 82% と性能を著しく向上させることに成功した。その後も 1966年理化学研究所により Mo-V-Al-Cu²¹⁾、1966年日本化薬により Mo-V-W²²⁾、1970年三菱油化(現・三菱化学)により Mo-V-Sn²³⁾、1971年住友化学工業により Mo-V-Li-SO₄²⁴⁾、1973年日本触媒化学工業により Mo-V-W-Cu-Sr²⁵⁾等が提案された結果、反応温度は 300°C 以下、転化率は 100% 近く、選択率は 95% 以上を記録し、活性、収率共に工業化に耐え得る水準の性能に至った。

これらにより一段目 Mo-Bi 系、二段目 Mo-V 系の複合酸化物触媒を用いた、プロピレンを出発原料とするアクリル酸製造プロセスが確立され工業化への道が開かれた。

4. SOHIO 触媒

プロピレン酸化触媒の開発を語る上で

Standard Oil Company, Ohio 社 (SOHIO 社) により開発された Mo-Bi-P 触媒を抜きには出来ない^{26),27)}。その開発経緯を辿ると、SOHIO 社は 1953 年に研究開発を開始した時点では石油精製業者であり、社内に石油化学プロセスやその研究開発の素地はなかった。最初は金属酸化物を脂肪族炭化水素の酸化反応に適用する研究から始め、僅か 2 年後の 1955 年にはプロピレン酸化触媒として Mo-Bi-P を見出した。更に同触媒をプロピレンのアンモ酸化反応に用い、アクリロニトリル製造プロセス開発²⁸⁾に成功した。その後同社はアンモ酸化プロセス開発を優先させる決定を行い、結果として同社プロセスは世界を席卷し、現プロセスの殆どが SOHIO 法となっている。

もし SOHIO 社の優先度決定や保有特許ライセンスに対する姿勢が異なっていたら、アクリル酸製造触媒開発の歴史は違った形になっていたかも知れない。

- 12) 特公昭 44-5855
- 13) 特公昭 44-6245
- 14) 特公昭 47-27490
- 15) 特公昭 47-42241
- 16) 特公昭 47-42242
- 17) 特公昭 35-10308
- 18) 特公昭 38-20838
- 19) GB903,034
- 20) 特公昭 41-1775
- 21) 特公昭 44-26287
- 22) 特公昭 44-12129
- 23) 特公昭 49-169
- 24) 特開昭 47-31923
- 25) 特開昭 49-117419
- 26) A National Historic Chemical Land-Mark "The SOHIO Acrylonitrile Process", American Chemical Society, Sep.,13, 1996
- 27) 同 Nov.,14, 2007
- 28) US2,904,580

文献

- 1) 菊池・瀬川・多田・射水ら共著, “新しい触媒化学”, 三共出版 (2003) p82
- 2) 谷本道雄, 触媒, **45**(5),(2003)360
- 3) R.K.Grasselli,Appl.Catal.,**15**,127(1985)
- 4) Andrushkevuch,et al.,Stud.in Surf. Sci. and Cat.,**72**,91(1992)
- 5) 瀬戸山亨, 触媒, **51**(7),(2009)535
- 6) 清水昇, 触媒, **15**(3),(1973)99
- 7) GB625,330
- 8) US2,451,485
- 9) US2,941,007
- 10) 特公昭 39-3670
- 11) 特公昭 43-2324