

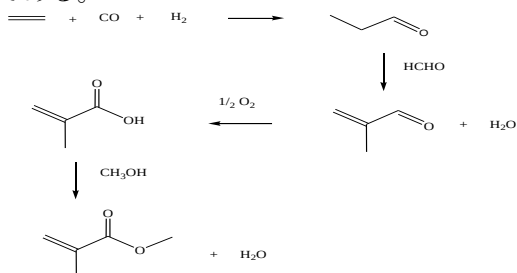
Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

エチレン法 MMA の合成触媒

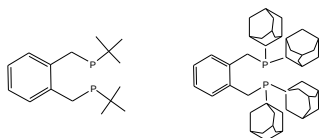
1. BASF ルート (ヒドロホルミル化)

BASF は 1989 年にエチレンのヒドロホルミル化による合成プラントを稼働している。ヒドロホルミル化によるプロピオンアルデヒドの合成条件は 130℃, 1.4MPa で $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ が用いられている。ホルムアルデヒドによる縮合反応は Et_2NH , 酢酸水溶液, 160~185℃, 4.7MPa で行われ収率は 98% である。メタクロレインのメタクリル酸への酸化は複合酸化物である $\text{Mo}_{12}\text{V}_{0.68}\text{P}_{1.21}\text{Cs}_{1.06}\text{Cu}_{0.5}\text{As}_{0.4}\text{O}_x$ が 280℃, 転化率は 60%, 選択率(one pass)は 88% である。¹⁾



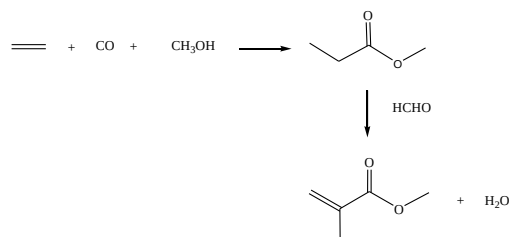
2. Lucite 法 (カルボメトキシ化)

三菱レーヨンが買収した Lucite のエチレン法はカルボメトキシレーションによるものでアルファプロセスと呼ばれている。2008 年 12 万トン/年プラントをシンガポールに建設した。触媒は二座ホスフィン配位子 Pd 錯体 ($\text{L}_2\text{Pd}(\text{dba})_x$) である。Ligand として 1,2-bis(di-*t*-butylphosphinomethyl)benzene や 2-bis(di-adamantylphosphinomethyl)benzene が開示されている。²⁾



DibenzylideneacetonePd 錯体の Ligand 例

Pd の濃度は 0.1~1mmol/L で反応条件は 100℃以下, 1MPa 以下, エチレン/CO = 1/1. 工程が短いことと一段目の収率は 99%以上, 二段目の縮合は Cs/SiO₂ 触媒を用いて行われ収率は 95%以上だと発表されている。³⁾ しかし Pd 錯体の合成が容易でないことと安定性に問題があると言われている。



3. Eastman 法 (ヒドロカルボニル化)

未だ工業化されていないが Eastman はヒドロカルボニル化の技術を開発している。触媒には $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を使い 180℃, 5.4MPa プロピオン酸の縮合によるアクリル酸の合成は $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 300℃, 0.2MPa, Sel.90% 言われている。¹⁾

4 おわりに

原料事情は大きく変わりつつある。中国でのエチレン建設が進むと日本ではポリオレフィンの需要が減少しエチレンが過剰になることも考えられる。中東ではエタン原料のエチレンが低価格で製造されるようになった。エチレンの有効利用の一環としてエチレン法 MMA は今後の石油化学原料の転換を暗示するひとつの流れである。

参考文献

- 1) Dirass Report 28-16, 48 (2006)
- 2) 特表 2005-535455 Lucite
- 3) 化工日, 5 月 21 日 (2007)

文責: 室井高城 (アイシーラボ)