

一段転化反応でエタノールから1,3-ブタジエンを合成する触媒性能の現状

東京工業大学 馬場俊秀

天然に存在しない1,3-ブタジエン(ブタジエンと記述)が、エタノール転化反応によって生成することを見出したのはLebedevである。それは今からおよそ100年前である。それ以来、多くの触媒系(主に1成分系、2成分系、3成分系の金属酸化物)が報告されてきた。

現在、ブタジエンは世界で年間およそ900万トン生産されている。その大部分(~95%)を、ナフサからエチレンを生産する過程で副産物として生成するブタジエンから得ている。色々な社会情勢や資源の有効利用の視点からみると、ブタジエンを石油資源以外から製造することも必要になってくるものと思われる。そこで今回のニュースレターでは、エタノールを原料とした一段転化反応によるブタジエン合成において、最近の報告をはじめ文献に記述されている触媒について紹介する。

論文で報告されている最大のブタジエン生成能力を図1に示した。ここで触媒のブタジエン生成能力(PBD)は、1時間あたり、1g触媒当たりのブタジエン生成量(g)で表すことにする。すなわち、PBDの単位は(g butadiene / g catalyst h)である。ただし、これらの値は、論文によって記述がなされていないケースが多い。そのため、工業的に良く用いられるWHSV等は、論文に記述されている情報を基に筆者が独自に算出した値である。図1の触媒の多くはMgOを主成分として、そこに他の成分を組み合わせた触媒系が多い。

エタノール転化反応では、式(1)のルートでブタジエンが生成する。従って、触媒には

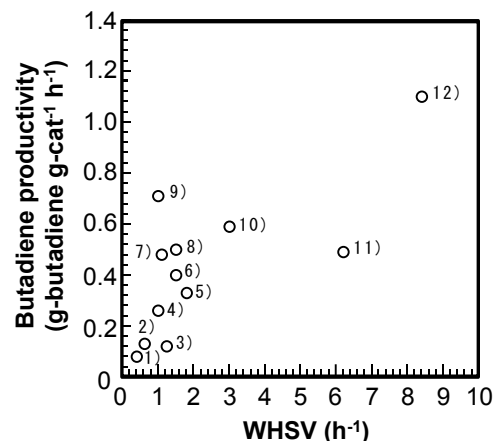


図1 各種触媒の性能

1) Cr₂O₃-MgO-SiO₂, 2) Zr/Zn/MgO-SiO₂, 3) K/ZrZn/MgO-SiO₂, 4) ZnO/MgO-SiO₂, 5) ZrO₂/SiO₂, 6) MgO-Al₂O₃, 7) CuO/MgO-SiO₂, 8) ZnO-Al₂O₃, 9) ZnO-La₂O₃, 10) Ag/Zr/BEA, 11) Na/Zn Zr₁₀O_n, 12) Zn-Talc

酸化反応、縮合反応、還元反応そして脱水反応の触媒機能という四つの触媒機能を兼ね備えている。なお、塩基触媒により、例えば2-プロパノール脱水反応が進行し、プロピレンが生成することは知られている。

上記の触媒機能が作用する反応経路のなかで、熱力学的に最も不利な経路はエタノールからアセトアルデヒドが生成する経路である。従って、エタノールを先ずアセトアルデヒドに転化させ、これとエタノールを共存させる二段階で反応を行なうと、ブタジエンの生成速度が速くなる。PBDはWHSVが3.4 h⁻¹のとき、PBD = 1.4 g butadiene / g catalyst hである。

