

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

新しい酢酸製造プロセス

室井 高城

酢酸の歴史

酢酸の歴史はワインの歴史と同じく古く、有史以前からワインの発酵によって製造され料理に用いられていたようである。工業的には日本でも 20 世紀の初めまではメタノールと共に木材の乾留により製造されてきた。人類初めての合成繊維はノーベルのつけたニトロセルロースであるが、着火しやすく危険なためニトロセルロースは、直ぐに酢酸セルロースに替わった。酢酸セルロースはフィルムや繊維の製造に用いられ需要が増加した。現在でも酢酸セルロースは、たばこのフィルターなどに用いられている。酢酸が大量に生産されるようになったのはカルシウムカーバイドと水からアセチレンが合成されるようになってからである。

酢酸はアセチレンの水和によって合成されるアセトアルデヒドの酸化によって容易に製造されるようになった。アセチレンの水和は酸化水銀の硫酸水溶液にアセチレンを吹き込むことにより行われた。その後、エタンやナフサの熱分解によりエチレンが安価に得られることになりエチレンの酸化によるアセトアルデヒドの製法がワッカー社によって開発され世界的にワッカー法によるアセトアルデヒドの製法が広まった。触媒は PdCl_2 と CuCl_2 の塩酸水溶液が用いられた。Pd/Cu=1/100 でレドックスの反応である。1970 年代になると均一系の反応でメタノールのカルボニレーションの方法が BASF とモンサント社によって開発され工業化された。BASF は Co 錯体、米国のモンサント社は

高価な Rh 錯体であったが、Rh の消費量は僅か 1 ppm/酢酸であった。当時日本のダイセル化学は、いち早くこの技術を導入し網干でプラントを稼働させた。現在、酢酸は主に、このモンサント法(現 BP)によるメタノールのカルボニレーションによって製造されている。



酢酸はフィルムや繊維だけでなく酢酸ビニルやテレフタル酸の製造に多く用いられている。酢酸製造の歴史は触媒学会出版の本に詳しく記載されている¹⁾。

改良酢酸製造プロセス

メタノールのカルボニレーションプロセスは、その後、ダイセルやセラニーズ、UCC によって改良が進められた。改良技術は系内に NaI のような I イオンを添加する方法で水の消費を少なくし、酢酸の蒸留生成の負荷を削減したプロセスである。

CATIVA プロセス

BP は Rh に替わって Ir と Ru を用いた CATIVA プロセスを開発し工業化した。Ir 錯体の活性は高く使用量は Rh の約 1/10 である。Ir と Ru はヨウ化物として反応器に投入されている。Ru は、カルボニル活性はなく Ir の promotor として用いられている。最近の多くのプロセスでは、この CATIVA プロセスが採用されている。

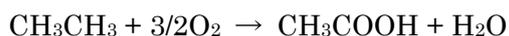
CT-ACETICA プロセス

千代田化工は従来のメタノールのカル

ポにレーションが Rh カルボニル錯体を用いた均一系であるのに対し Rh カルボニル錯体をジビニルベンゼン共重合ポリマーに担持した固定層プロセスを開発した。プロセスは CT-ACETICA プロセスと名付けられた。気泡循環反応器が用いられている。中国での工業化やブラジルでの工業化が進められていたが、経済情勢の変化により、中止されている。

エタン酸化プロセス

サウジアラビアの SABIC は安価なエタンの酸化による酢酸プロセスを開発し工業化している。エタン酸化の世界で唯一の工場である。触媒は MoVPdOx で選択性が高ければ最も安価な酢酸製造法だといわれている。エチレンが副生する。



エチレンの水和酸化プロセス

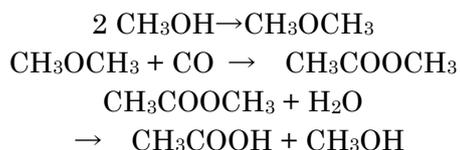
昭和電工はエチレンの水和酸化反応による酢酸製造プロセスを開発し 10 万トン/年プラントを 1997 年大分で稼働させた。約 10 年間稼働したがナフサの高騰により 2008 年生産を中止した。シェールガス由来のエタンの安価な米国での企業化の可能性は十分考えられる。気相固定層相のプロセスで触媒は Pd とヘテロポリ酸を SiO₂ に担持させた触媒が用いられている。気相ワッカープロセスと言われている。エチレンが安価で酢酸の需要 10 万トン規模の比較的小規模プラントはメタノールのカルボニレーションによる酢酸よりも安価に製造できるといわれている



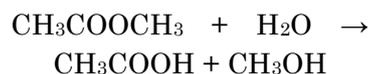
SaaBre プロセス

最近注目されている酢酸製造プロセスは BP の開発した SaaBre プロセスである。メタンの改質によって製造される合成

ガス(CO/H₂)からメタノールを合成し、メタノールを γ-Al₂O₃ などのルイス酸で脱水二量化するとジメチルエーテル(DME)が既存技術で合成される。富山大学の椿教授は DME を MOR を用い気相でカルボニル化すると容易に酢酸メチルが生成することを見つけた。反応条件は 230°C, 5 MPa, GHSV=2,500 h⁻¹ DME/CO/H₂ = 1/2/10, である。大連物理化学研究所の特許では DME を多段で CO と H₂ を用いて気相でカルボニル化している。反応器を 20 基シリーズで用いると DME の転化率は 98.3%、酢酸メチルの選択率は 99.3%になるが、実際の反応器の基数は、多くはないと思われる²⁾。



酢酸メチルは、アンバーライトなどのイオン交換樹脂を触媒にすることにより容易に酢酸とすることができる。副生するメタノールはリサイクルされる。



このプロセスは貴金属や高価な耐酸性反応器を必要としない新たな酢酸合成法である。BP は DME のカルボニレーションによって製造される酢酸メチル経由のプロセスを開発し SaaBre プロセスと名付けた³⁾。BP による最初の 100 万トン/年の工業化プラントがオマーンで計画されている。

酢酸メチルを経由した酢酸合成プロセスが新たな酢酸製造プロセスとして登場してきた。

酢酸製造プロセスをまとめる(表-1)。

表-1 酢酸製造プロセス

開発会社	プロセス	反応	触媒	備考
Monsanto	carbonylation	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	RhI_3	均一系
Celanese	AO Plus	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	RhI_3	均一系
BP	CATIVA	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{IrI}_3, \text{RuI}_3$	均一系
千代田化工	CT-ACETICA	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Rh/IER	Fixed bed
SABIC	Oxidation	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$	MoVPdOx	Fixed bed
昭和電工	Oxydation	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Pd/HPA/SiO_2	Fixed bed
BP	SaaBre	$2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3$ $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	Cu-MOR (Carbonylation) Hydration(Amberlyst)	Fixed bed Carbonylation of DME

参考文献

- 1) 松田和洋, 酢酸合成「わが国の工業触媒の歴史」85 (2018)
- 2) WO 2014/101901 A1 大連化学物理研究所
- 3) 特開 2014-148507 BP Chemicals