

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

合成ガスからのエチレングリコールの常圧合成—実用化への期待を込めて

村田和久

1. はじめに

(モノ)エチレングリコール(MEG)と言え
ば、真っ先に自動車のエンジンに用いられ
る不凍液やペットボトルの原料(ポリエチ
レンテレフタレート)を想像する方が多い
かもしれない。世界の生産量は年間200万
トン、日本では50~60万トン程度、価格は
¥200/kg程度である¹⁾。

製造法としては、エチレン酸化により製
造された酸化エチレン(EO)を、

1)無触媒、大量の水による水和²⁾、

または

2)EOとCO₂から4級アルキルホスホニウム
ハライド触媒によりエチレンカーボネート
(EC)を生成し、ほぼ両論量の水により水和
して、製造されている³⁾。

後者は、SHELL-オメガProcessとして、
ライセンスビジネスの対象となり、2010年
前後に、韓国、サウジアラビア、シンガポ
ールなどで実用化されているようである。

以上はいずれもナフサ由来のエチレン原料
を用いるものである。

他方一酸化炭素(CO)は、廃棄物ガス化な
ど、いわゆる非化石原料からも得られるた
め、エネルギー安全保障の観点から今後も
CO 使用法の重要性は増加すると思われる。

合成ガス経由 MEG 法は、今後の日本の競争
力のある技術にも含まれる⁴⁾。

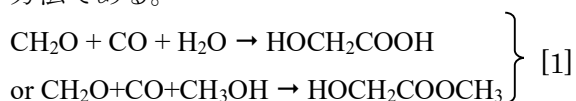
そこで本レターでは、CO経由のMEGの製
造方法を、自身が関わった過去のC1プロジ
ェクトの経験と反省、さらに今後の期待を
込めて述べる。

2. 現在実用化されていない非化石法

1)ホルムアルデヒドルート

i)グリコール酸(メチル)経由

ホルムアルデヒドのカルボニル化により
生成したグリコール酸(メチル)の水素化に
よりMEGを得る方法であり、Du Pont社によ
り1940~1968年まで実際に生産実績もある
方法である。



反応条件は、

[1]硫酸触媒、90MPa, 210~220°C,

グリコール酸メチル収率40%

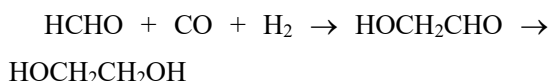
[2]メチルエステル化：200°C, 15-70atm, グ
リコール酸転化率70%

[3]グリコール酸メチルエステルの水素化分
解：銅触媒、気相又は液相、MEG収率95%

プロセスが複雑かつ、1段目は高温高压で硫酸を使用、3段目は生成MEGと未反応エステルとのエステル交換でMEGが損出、など現代的に見ても問題がある⁵⁾。

硫酸触媒の代わりに超強酸と言えるクロルスルホン酸などを用いると、175°C、12MPaの条件で反応し、さらにCOと溶媒のジクロルメタンを排出し、水を加えて150°Cで加水分解すると、グリコール酸が90.9%の収率で得られた⁶⁾。

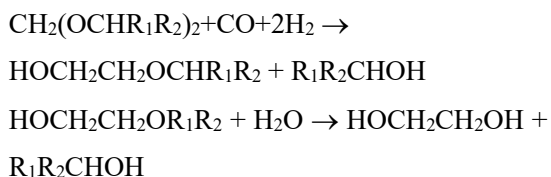
ii)ホルムアルデヒドのヒドロホルミル化



Rh(CO)₂(acac)/N-メチルピロリジノン、125°C、34MPaにてMEG41%⁷⁾などがあるが、生成するグリコールアルデヒド中間体の生成物阻害のため、転化率は50%前後までである。

iii)アルキルセロソルブのカルボニル化

重合しやすいホルムアルデヒドを2級アルキルアセタールに変えた後にコバルトカルボニル触媒上、合成ガスと反応させると、2級アルキルセロソルブが得られ、さらに酸触媒で容易に加水分解されて、MEGと2級アルコールが得られる。ホルムアルデヒドジイソプロピルアセタールからは収率74.1%でイソプロピルセロソルブを得ている(加水分解収率は96%)⁸⁾。



iv)メタノールの2量化によるMEG合成

非常に野心的な試みであるが、誘電体バリア放電反応器を利用して、MeOH 転化率15.8%, MEG 選択率71.5%(実質収率約11.3%)にてMEGを得ている⁹⁾。



荒川らは、アセトン/RhCl₃存在下のメタノールの光2量化でMEG(エチレングリコール)が生成されることを見いだした。アセトンによるメタノールの水素引き抜きにより、生成したヒドロキシメチレンラジカル(HM)が2量化して、MEGが生成すると推定されている。HMとアセトンから2-メチルプロパン-1,2-ジオールがかなり生成されるなど問題はあがあるが、常温常圧での生成の先駆けと言える¹⁰⁾。

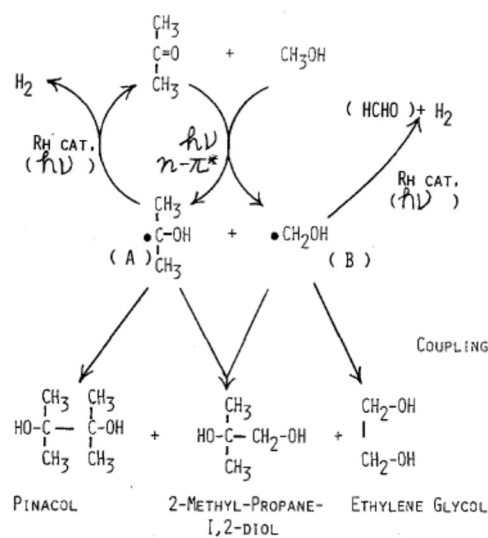
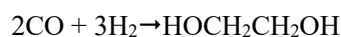


図1 メタノールの光脱水素2量化の機構

その他、ホルムアルデヒドまたはメタノールからのMEG合成の試みは多く知られており、詳細は解説を参照されたい¹¹⁾。

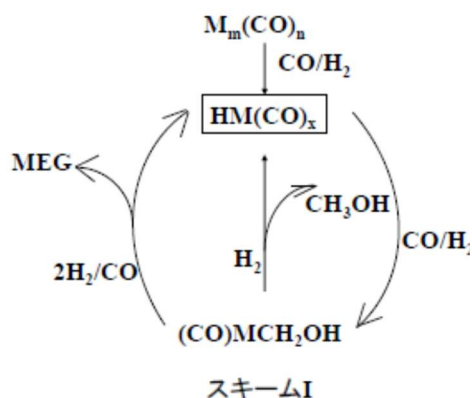
2) 合成ガスからの直接合成ルート



われわれも過去に挑戦し、未だ実用化可能レベルまで至っていないのが、直接合成ルートである¹²⁾。本法は、du Pont 社のコバルト系触媒¹³⁾、またユニオンカーバイド社(UCC(コーヒーには無関係なので念のため)、現在はダウケミカルの子会社))のロジウム(Rh)系触媒¹⁴⁾に端を発する。MEG のまともな生産性を得るためには 100MPa を超える圧が必要であり、Rh 系で 105MPa, 265°C でも 38mol/g-Rh.h 程度、200MPa, 300°C で 2069mol/g-Rh.h となり、ようやく実用化されているオキシ法ブチルアルデヒド法(1000mol/g-Rh.h, 100°C, 5MPa 程度の条件)と同程度となる。

なぜ常識以上の高圧か？ 言い訳であるが理由は以下の通り：

1)反応は Rh ヒドリド $\text{HRh}(\text{CO})_x$ からヒドロキシメチル種を経て、さらにカルボニル化、水素化により MEG となると考えられている(スキーム I)。ヒドロキシメチル種の水素化では副生メタノールとなる。カルボニル化と水素化速度のバランスが釣り合うのが超高压条件下のみである。通常のポンベ圧(10MPa 以下)ではメタノールが圧倒的に主生成物である。



2)300°C 近い温度で $\text{HRh}(\text{CO})_x$ の分解を防ぐために高圧が必要：通常 250°C での金属ヒドリド種の維持には CO が 50MPa 以上必要とされている¹⁵⁾。

3)活性種の生成を助け、再生速度を速める
あくまで性能の高い活性種は単核のロジウムヒドリド種($\text{HRh}(\text{CO})_x$)であり、複核種($\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ など)の性能は低い。CO/H₂ の高圧下では、単核種の生成や再生が促されることである。

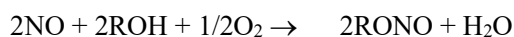
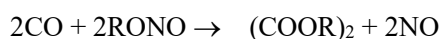
4)反応中の活性種濃度の低下を抑える
MEG 濃度が高まると生成物阻害という性能低下が起こる¹⁶⁾。高圧条件は低下を抑制できることが分かっている。

以上のように高圧条件の低圧化が未だ実現できていないため、合成ガスからの MEG 直接合成法は実用化には至っていない。

3. MEG の常圧合成に繋がりそうなシュウ酸ジエステルルート

1)シュウ酸ジエステル合成

D.M.Fenton らにより見いだされた CO カップリングによるシュウ酸ジエステル合成法¹⁷⁾は、その後宇部興産(UBE 株)により、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ や Pd/C 触媒と亜硝酸エステルとの組み合わせにより、実用化された¹⁸⁾(液相及び気相法)。例えば 0.92%Pd/C 上で 130°C, 常圧下 CO と亜硝酸ブチルからシュウ酸ジブチルを STY662g/l.hr で得ている。



要するにシュウ酸ジエステル合成は既に実用レベルの常圧が達成されている。

2)シュウ酸ジエステルの水添による MEG 合成

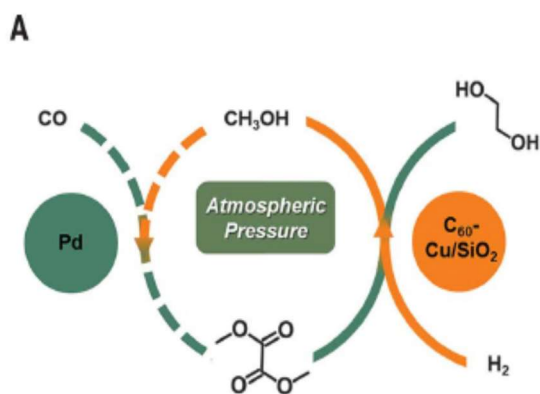
従来は水素圧が 20MPa 以上必要であった¹⁹⁾が、3MPa でも可能のようである²⁰⁾。触媒はいずれも銅-クロマイト系である。Cu/SiO₂系触媒では一層の低压化が可能のようであり、215°C, 水素 0.3MPa で MEG 収率 97.2%²¹⁾, また CuMoBa 系では常圧で MEG が生成しうる²²⁾。しかし、常圧下での原料の流速(WLHSV= 0.6hr⁻¹)や寿命(せいぜい数時間)の点では不十分であった。

最近、J.Zheng らは²³⁾、C₆₀-Cu/SiO₂触媒を用いるシュウ酸ジメチル(DMO)の水素化を行い、常圧水素、WLHSV=0.6hr⁻¹から 8.4hr⁻¹, 190°C で MEG 収率 98%、かつ 1000 時間以上の安定性を達成した。常圧 Cu/SiO₂では WLHSV=0.6hr⁻¹で反応初期でも 27%程度の MEG 収率、かつ数時間の安定性であった。

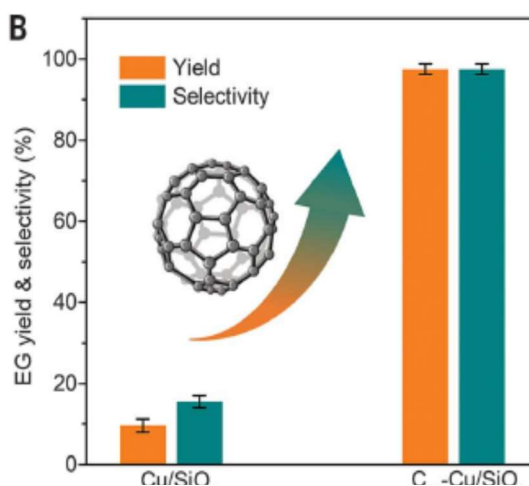
C₆₀/Cu/SiO₂=10/20/70 程度の混合比が最大性能となり、C₆₀ の繰り返し使用も可能であった。Cu⁺を安定化させるための電子バッファとして、C₆₀ が関与していると推定されている(図 2)。

4. 終わりに

以上のように、CO からシュウ酸ジエステル、さらにその水素化まで常圧かつ実用的な性能で一貫して製造することが可能になりそうである。CO 原料が石炭由来であるが、中国ではこの方法での生産が既に計画されているという²⁴⁾。CO からの MEG の常圧合成という、エネルギー安全保障にも役立つ長年の夢の、できれば国内での実用化を願ってやまない⁴⁾。



A: CO から MEG までの生成スキーム



B: C₆₀-Cu/SiO₂ と Cu/SiO₂ の比較

1bar, H₂/DMO=200(v/v), 190°C, WLHSV=0.6 h⁻¹.

図 2 C₆₀-Cu/SiO₂触媒による DMO 水素化 : A:スキーム、B:触媒の比較

参考文献

- 1) https://www.jcfa.gr.jp/mg/wp-content/uploads/2018/12/100310_849.pdf
- 2) 熊沢俊彦, 有機合成化学, 35(7), 590-596 (1977).
- 3) i) https://www.jstage.jst.go.jp/article/sekiryu/2011/0/2011_0_4/_pdf/-char/ja
ii) <https://sekiryu-akkai.or.jp/jp/award/h22/mcc.html>
- 4) 「石油化学」から「天然資源化学」へ, RSC レポート 998, 2016 年版.
- 5) A.T. Larson, USP 2153064(1939)
- 6) 増田、村田他、日特開 昭 57-102837 (1982).
- 7) R.W.Goetz, 日特開 53-37606(1978).
- 8) 松田、村田他、触媒、**23**(1), 45 (1981).
- 9) J.Zhang, et.al, Chem.Comm., 2013, **49**, 10106-10108.
- 10) 第 52 回触媒討論会特集号、触媒、1983 (08) , 25(5), 392-394.
- 11) 縄田他、有機合成化学, **41**(6), 545-552(1983)).
- 12) 村田和久、化学と工業、40, 62-65 (1987).
- 13) W.F.Gresham. USP 2,636,046(1953).
- 14) R.L.Pruett 他, USP 3,833,634(1974).
- 15) J.Berty, et al., Chem.Tech. (Leipzig), 9, 283(1957).
- 16) D.J.Parker, et al., Chem.Comm., 1982, 1193.
- 17) D.M.Fenton, et al., USP, 3,393,136(1968).
- 18) 西村健二他、日特公 昭 57-30094(1982).
- 19) W.A.Laizier, USP 2,060,880(1936).
- 20) L.R.Zehner, et al., 日特公 昭 55-42971 (1980).
- 21) 宮崎他、日特開 昭 57-180432(1982).
- 22) 宮崎他、日特開 昭 57-122940(1982).
- 23) J.Zheng, et al., Science, **376**, 288- 292 (2022).
- 24) <http://highchemtech.co.jp/program/CTEGxiang-mu.html>