期の段階から把握して開発を進め得たこと。

- (3) 触媒評価のための技術（装置と評価法）を確立できたことにより、開発のスピードアップがはかれたと同時に客観的な自信のあるデータが得られたこと。
- (4) ケミスト、ケミカルエンジニア以外にも物性関係、分析関係といった、いろいろの分野の研究者の参加を得て総合力を結集できたこと。
- (5) 触媒の工業製造技術については、各プロセス間で相互にノウハウが利用でき、初期の段階から十分な認識を持って触媒の開発を進めたこと。

などがあげられる。

以上われわれの開発を得た知見について述べたが、触媒プロセスの開発にいくらかでも役立てば幸いである。

〔付 記〕 本開発と工業化は東レ（株）企画調査部大谷主幹をはじめとする CPX ならびに IAX プロジェクトチームにより完成されたものであり、プロジェクトチームの方々ならびに社外から寄せられたご支援に感謝する。

引用文献

- 1) 横田：日化協月報，(1)，25 (1971)
- 2) Otani, S.: *Chem. Eng.*, Sep. 17 (1973)
- 3) 山崎，野口，赤塚，岩村，大谷：化学工学，34，402 (1970)
- 4) 同上：407 (1970)
- 5) 大谷，岩村：石油誌，13，286 (1970)
- 6) 大谷，岩村，佐藤：石油誌，13，30 (1970)
- 7) 大谷，佐藤，三浦，松村，金岡：石油誌，15，138 (1972)
- 8) Iwamura, T., S. Otani and M. Sato: *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 13，116 (1971)
- 9) 小川，林，松村，佐藤，大谷：工化誌，72，2165 (1969)
- 10) Otani, S.: Special Lecture at 64th A. I. Ch. E. National Meeting, New Orleans, U.S.A., March 19, 1969
- 11) Otani, S.: *Chem. Eng.*, July 27, 118 (1970)
- 12) 小川，苑田：化学工業，22 (2)，228 (1971)
- 13) 大谷：日化協月報，(9)，10 (1971)
- 14) *The Oil and Gas Journal*, Sep. 4, (1972)
- 15) 原，八嶋：化学と工業，21，1274 (1968)
- 16) 佐藤：有機合成協会 30 周年記念号
- 17) 大谷，小川：化学工学，36，3 (1972)
- 18) Everett, H.: *Trans. Faraday Soc.*, 60，1803 (1964)
- 19) Klinkenberg, A.: *Rec. Trav. Chim.*, 78，82 (1959)
- 20) Mantell, C.L.: Adsorption (The Maple Press Company)
- 21) 河添，池田：化学工学，26，(10)，1101 (1962)
- 22) Ger. 1, 931, 519 (Universal Oil Products) (1970)
- 23) Eagle, S., J.W. Scott: *Ind. Eng. Chem.*, 42，1287 (1960)

■ 工業プロセスと触媒開発

BB 法無水マレイン酸の製造法と触媒開発*

神 村 茂 雄**

1. はじめに

無水マレイン酸はその構造の中に二重結合を持つ，特異な二塩基酸無水物で，古くからその反応性の面が注目され，いろいろの用途が考えられてきた。たとえば農薬，紙サイズ剤，界面活性剤，合成樹脂塗料，可塑剤などであるが，現在，比較的大きな用途は不飽和ポリエステル用のみである。もし安価な無水マレイン酸の製造法ができれば，需要は飛躍的にのびる可能性を持つ化合物のように考えられる。昭和 30 年代に始った石炭原料から

石油原料への化学工業全般の原料転換の波のなかにあつて，無水マレイン酸はやや取り残された状況にあった。従来の原料であったベンゼンも一部，石炭から石油原料に変わったが，資源の有効利用という面からいえば，ナフサクラッカーからの C_4 留分を利用すべきであり，三菱化成ではこのような背景のもとに，昭和 35 年頃から， C_4 留分からの無水マレイン酸製造の基礎研究に着手した。当時いくつかの文献¹⁾，特許²⁾があったが，いずれも収率が低く，いかに合理的なプロセスを組んだとしても，ベンゼン法に匹敵できる見通しはほとんどなく，したがって何よりもまず必要なことは収率の良い触媒を探索することであった。

* 昭和 48 年 8 月 29 日 受理

** Shigeo Kamimura (株)化成水島水島工場 技術部長

なお、われわれが研究に着手した昭和35年における無水マレイン酸の生産量は統計によれば4,781トンで、昭和48年現在の需要推定は46,500トンとなっている。このことは、生産技術の面からいえば、有機薬品の一つにすぎなかったものが、基礎的な有機中間体になったことであり、装置の大型化、大量生産方式への転換の時期でもあったといえる。

2. 触媒開発の過程

2.1 触媒探索の方針

前述のように公知文献から見る限り、触媒としては飛躍的な収率の向上が必要と考えられ、そのためには従来の触媒の単なる改良程度では目的の達成は難しいと判断された。したがって探索の方針も、公知のものの組成、比率の変更などから始めることはせず、もっと基礎的な知見を得ることから始めることとした。触媒の探索という場合、よくスクリーニングという表現が使われる。あらかじめ考えられる組合せ（成分、組成、担体など）の多数の触媒を作り、片っ端から活性をテストして、その中から最良のものを選出すという方法もあるが、極めて非効率である。漫談めいた話になって恐縮であるが、戦後のある時期に20の扉というラジオ番組があって、大変よく当るので感心したことがある。考えてみるとこれは2進分類法であって、イエスまたはノーの分類を20回行うことになり、したがってうまく1/2ずつに分類してゆけば $2^{20} \approx 1,000,000$ 個のものを分類できるわけが大変能率がよい。触媒探索も似たようなところがあって、うまく触媒を1/2ずつに分類できる実験（考え方）があれば、20回の実験で1,000,000種の触媒のうちから最良のものを選出すことが可能なはずであり、それを片っ端からテストしたのでは、20回の実験で単に20種のうちの最良のものが見つかるだけである。実際はそのような1/2ずつの群に分ける実験（考え方）が常にあるわけではないのではなはだ難かしいが、スクリーニングとはそのような考え方の篩を見だし、通すことではないかと思う。

2.2 探索の経過

2.2.1 原料 最初、実験を始めるに当たって、代表的な原料を何に選ぶかということを用意的に検討した。触媒は当時、ベンゼン法を工業的に実施していたので、その触媒を用い、ブタジエン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテンなどを反応させてみたところ、ブタジエンからは50%程度の比較的良好な収率で無水マレイン酸が得られたが、ブテン-1、ブテン-2からは文献から予想されるごとく、15%程度の著しく低い収率しか得られず、CO、CO₂などの燃焼生成物および酢酸などの副生成物が多い

ことが判明した。イソブテンからは無水マレイン酸はほとんど生成せず、大部分が燃焼生成物であった。

一方、C₄留分の中で、ブタジエンは合成ゴムに用途があり、イソブテンは構造的にも無水マレイン酸の原料とはなり難く、したがってブテン-1、ブテン-2から無水マレイン酸を収率よく作る触媒の探索が研究の主眼になった。シス-ブテン-2からの方がブテン-1より著しく収率が高いという特許³⁾があるが、反応条件下ではブテン-1、シス-ブテン-2、トランス-ブテン-2間の異性化は容易に起り、いずれを原料にしても収率はほとんど等しいことが判明したので、代表的な原料としてはブテン-1に固定し、触媒の探索を行うこととした。

2.2.2 反応条件の設定 反応条件をどこに選ぶかということも重要な問題である。触媒によって最適反応条件（温度、SV、炭化水素濃度、圧力など）が異なることは十分予想されることであったが、触媒ごとに最適条件の組み合わせを探しては、限られた時間でテスト出来る触媒の数は著しく少なくなるので、SV、炭化水素濃度などは固定床を想定し、すでに工業的に実施しているベンゼン法の条件を参考にして一定の条件に固定し、温度のみを変数にして触媒選択を行った。

2.2.3 担体について 酸化反応の場合、特に問題になるのは発熱反応のために温度が上昇し、担体に変質することである。また、工学的見地から伝熱の良いものを選ぶことも大切である。しかし、伝熱を重視し過ぎるのも考えものであって、反応の性格によっては多少伝熱をぎせいにしてもある程度の表面積が必要な場合もある。シリカ、アルミナ、コランダムなど、酸化反応の担体の工業例は多いが、表面積の大小、熱処理温度の高低（これに伴う結晶形の変化）などを予備的に検討し、当面の担体としてある表面積細孔分布をもつ α -アルミナを採用することとした。それから実用的見地よりも、現象の複雑となるのを避けるため、できるだけ高純度の担体を用いることとした。これは触媒探索のための当面の担体であり、工業化に当たっては、これらの要件をみたして、価格面も考慮した上で最終的な実用担体を決定する必要がある。

2.2.4 触媒成分 触媒成分としては、それまでの文献、特許からまずバナジウム、モリブデンを主体とすることとした。不思議なことに、周期律表の上で、バナジウム、モリブデンの族以外の酸化物では、僅かの無水マレイン酸も得られない。理論的には大変興味のあることで、画期的な触媒を作るためには、この点から出発すべきと考えられるが、残念ながらまだ考える手がかりも無い段階だったので、あまり智恵のないやり方であるが、バナジウムあるいはモリブデンの酸化物単独に対し、他の各種の酸化物を添加し、その添加効果をみてゆくこと

図1 無水マレイン酸収率への P/V および製造法の影響

とした。この際も添加量の大小により最適値があるはずで、網羅することは到底不可能であるが、半導体理論などの触媒作用の理論がこのような場合の考える上での支えになる。

一方、無水マレイン酸はいろいろの金属酸化物によって、反応条件下では酸化分解されやすいことも予想されたので、別の系列で無水マレイン酸の酸化分解に対する各種金属酸化物の影響と、その抑制について検討した。これは直接的な触媒探索ではないが、考え方を整理する上では非常に役に立ったと思っている。

2・2・5 活性テスト装置 このような研究を進めるには、手早く、手軽に活性テストができることが望ましい。そのため、なるべく小型で(触媒を製造するのに、量が多いと意外に手間がかかるものである)、分析も手がかからない方法が必要で、この活性テスト装置の製作が一つのポイントであった。触媒量 5ml のマイクロアクター 3 系列を同時に動かし、触媒の製造、反応、分析を研究者 2 名で十分実施することができた。この装置はさらに計装を強化し、プログラムコントロール、自動分析計の組み込みなどにより、さらに省力化は可能であるが、触媒の製造の所だけは自動化が難しい。また、逆にこの所だけは自動化せずに、研究者自身が手を動かして作る方が望ましいとも考えられる。というのは、触媒の製造にはまだ微妙な点があり、触媒の出来る過程を研究者自身が観察し、そこから新しい発見が生まれる可能性も多いように思われるからである。

2・2・6 V-P 系触媒 触媒探索の結果到達したのは非常に単純な V-P 系の触媒である⁴⁾。すなわち、単に V と P とをある比率で加えるだけでなく、調製時の V の原子価が 5 価より低いことが必要である。この関係を図 1 に示す。

(1) は担体を NH_4VO_3 溶液に浸漬、乾燥、空气中で焼成後 (V_2O_5 となる) 所定の P/V 比となるように H_3PO_4 を加えて乾燥、焼成したもの。(2) は (1) と同様 NH_4VO_3 溶液に浸漬、乾燥、焼成後、水素気流中、400

図2 無水マレイン酸収率と P/V, ESR 強度の関係

°C、2 時間還元 (V_2O_5 となる) した後、 H_3PO_4 を加えて乾燥、焼成したものである。また、あらかじめ NH_4VO_3 を稀酸で還元し、バナジリイオン (VO^{2+}) としてから、 H_3PO_4 を加えて、この溶液に担体を浸漬、乾燥、焼成した場合もほとんど (2) と一致した結果が得られる。

このようにして製造した触媒は空气中で焼成しても、焼成温度が高すぎなければ、なお、バナジウムは低原子価を保っていることは、化学分析または ESR の測定結果から明らかである。図 2 参照。

2・3 工業化に当たっての問題点

基本の触媒系としては V-P 系が良好ということが判明した時点で、しばらく研究は中断していたが、諸般の情勢が好転し、急遽工業化研究を開始することとなった。最初、多管式固定床方式を想定し、単管試験を実施したが、原料炭化水素濃度を高くすると、反応管入口に近いところで著しい温度上昇が起り、そのピーク温度付近では触媒の変質が見られた。このピーク温度を低く保つには、触媒を稀釈する試み、伝熱をよくするなどの手段が考えられるが、基本的には触媒の耐熱性を高める必要がある。触媒の変質の原因を知るため、熱天秤、示差熱分析、X 線回折などの手段を用いて、ほぼその原因をつきとめ、担体を改良することによって耐熱性を高めることが出来た。

2・4 流動床方式の採用

しかし、根本的には固定床法では除熱能力の点および爆発限界の点から原料ガス濃度を高くすることは出来ず、したがって廃ガス量も膨大となる。特に BB 留分を原料とする場合は廃ガス中に副生物である各種有機物を含むため、この無害化処理が不可欠である。需要の伸びの点から、大型設備を考えていたので、廃ガス量を出来るだけ少なくしたいということもあって、流動床方式の可能性を検討した。その時点までに得られていた実験値をもとに、考えられるいくつかのケースについてプロセスを組み、コスト試算を行って優劣を比較した。その結果、流動床方式の優位なことが明らかとなり、世界でも始めてのことではあるが、流動床方式に踏み切ることと

図3 無水マレイン酸収率と炭化水素濃度の関係

なった。またこの過程で触媒についても、活性、選択率、寿命、耐磨耗性などの達成すべき目標値が明らかになった。

固定床用に開発してきた触媒を流動床用に変更するに当って、まず問題になるのは平均粒径および粒径分布をいかに選ぶか、またそのような粒径の触媒の工業的製法ということになる。流動床の場合、触媒の磨耗による粉化ロスがコストに大きく影響するので、触媒の製造法もこの点を重点に考える必要がある。最も苦心を要した点は、触媒性能を変化させずに担体を変えることであった。担体は多くの場合、単なる触媒主成分の支持体ではなくて、触媒成分との相互作用をもっており、また細孔構造の変化など、構造上の問題から反応成績に影響を与える場合が多い。したがって最初から流動床を想定して触媒探索をする場合は、流動床に適する担体を頭において探索を進める必要がある。これらのことについては、流動床用の触媒の設計という題目で、本特集の中で専門の方が詳しく述べられるのでそちらにゆずることとした。

3. 工業化研究

流動床の解析には多くの研究があり、その成果は多数の成書^{5,6)}や報文に発表されているが、触媒反応との組合せによりきわめて複雑となり、その完全な解析はなお困難な段階にあるように思われる。特にBB法無水マレイン酸製造のごとく、反応そのものの解析(速度式、次数、活性化エネルギー、副反応および逐次反応の関与など)もまだ十分ではない段階では、装置の拡大には慎重な考慮が必要と考えられ、ベンチ試験に続いて本格の1/200程度の中間試験を実施することとなった。また、これと併行して、流動そのものの観測のために、数段階の透明プラスチック製のモデル装置を作り、工業化に必要なデータを集積した。このデータの解析は、貴重な多くの知見を提供したが、化学工学的な面は今回の主題ではないので省略し、触媒開発に関連したことについて

図4 無水マレイン酸収率と接触時間の関係

のみ述べることにする。

3.1 原料濃度

ベンチ試験においては、試作した流動床用触媒は予期した性能を十分満たすことが判明したが、固定床の場合には考えていなかった、炭化水素の高濃度領域の反応において、触媒の種類によって濃度の影響の受け方が異なることがわかった。すなわち、図3の触媒Aは、固定床の場合のように低濃度領域で使用するにはすぐれた触媒であるが、流動床で高濃度領域で使用するには、むしろ触媒Bの方が優れているといえる。

3.2 SV

流動床では塔内流速を余り大きくすると、触媒の流動層からのとび出しがはげしくなるので、塔内流速には制限がある。一方、固定床ではSVを数千にとるのが普通であり、触媒の活性も数千のSVでも十分な転換率が得られるだけの能力があるが、このままの条件で処理能力の大きい本格反応器を設計すると、断面積の大きい、層高の低い、たらい型の反応器になってしまう。内挿コイルによる除熱能力の点も考慮すると、ある程度の触媒層高が必要で、層高を高くするとSVは必然的に小さくなり、接触時間が長くなって、生成物の二次的酸化が懸念される。固定床においては反応ガスと触媒との接触に関して、SVという概念で簡単に整理できるが、流動床においては逆混合を考慮に入れる必要があり、また、一般には気泡の問題を無視できず、気泡相と濃厚相の二相モデルも考慮しなければならない。これらのことから、固定床に比べて、流動床では反応ガスと触媒の接触効率が悪く、反応器に入っている全触媒量から見た、見かけのSVは小さいが、有効触媒当りに見ればSVは大きいといえる。したがって流動床用には低活性、低SVの触媒で良いということにはならず、むしろ活性は高く、しかも接触時間が長くなっても二次的反応が少ない触媒が必要ということになる。モデル的ではあるが図4の触媒Aより触媒Bの方が流動床に適していると考えられる。

図5 BB法無水マレイン酸製造フローシート

した後放出している。この際発生する熱も蒸気として回収している。各工程から排出される水は吸収工程に返すなど合理的なプロセスを組むことによりクローズドシステムとしている。

3・3 反応温度

除熱能力の点からいえば、反応器一定容積当りに入れられるコイルの面積が限られるので、高温で反応できる方が有利であり、反応の最適温度を触媒の成分、組成で自由に選択できる触媒が望ましい。本格装置で使用する触媒についてはこの点も考慮して最終組成を決定した。

3・4 安全性の問題

爆発範囲内の反応という点で、安全性については基本的に多くの検討を行ったが、本題からそれるので省略する。

3・5 精製条件

工業的には精製工程も建設費の大きな部分を占めるので副生物が少なく、精製の容易なことが望ましい。場合によっては、収率は多少下っても副生物を減らし、精製を容易にする方が有利な場合がある。

4. プロセスの概要

製造プロセスの概要を図5に示す。本質的にはベンゼン法と同じである。原料BB留分は蒸発器を通じ、コンプレッサーからの空気とともに反応器に導入され、流動層中で酸化反応を受け無水マレイン酸を生成する。反応器で発生する熱は蒸気として回収される。反応ガスは熱回収の後、吸収塔へ送られる。吸収塔では水に吸収されてマレイン酸水溶液となり、つぎの脱水工程に供給される。ここで濃縮後、加熱脱水され粗無水マレイン酸となる。得られた粗無水マレイン酸はつぎの精製工程で不純物を除き製品を得る。液体品はそのまま出荷するほか、一部はペレットなどの成型品として固体で出荷する。

一方、吸収塔で無水マレイン酸を吸収された残りの排ガスは、一酸化炭素その他若干のアルデヒド類などの有機物を含んでいるので、排ガス処理装置で完全に無害化

おわりに

以上述べたごとく、BB法無水マレイン酸製造法の工業化に当たっては、触媒研究者、化学工学研究者、燃焼反応研究者あるいは分析研究者など非常に多くの研究者の共同研究が必要であった。ベンチスケール試験、中間試験、本格化と拡大にともなって起った諸問題の解決には、プロジェクトリーダーのもとに、これら各分野の研究者がそれぞれの立場から協力して、渾然一体となって困難を克服したことによるものである。

本稿は「工業触媒の開発」というテーマであり、触媒研究に従事した者の見方に偏した面が多くなってしまったことを最後にお詫びしたい。

最近、ベンゼンの不足が世界的に問題になってきており、その意味でBB法が注目されているようであるが⁷⁾、長期的に見ても資源の有効利用という観点から無水マレイン酸はC₄炭化水素から製造すべきであり、さらに収率の良い触媒の開発が何にも増して必要と考えられる。それによってさらに安価な無水マレイン酸が供給できれば、最初にも述べたごとく、各種の用途が飛躍的にひらけるものと思われる。特に各種高分子原料としての用途は大いに期待される分野である。

引用文献

- 1) Bretton, B.H.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 594 (1952)
松本, 伊香輪, 永廻: 工化, **63**, 734 (1960)
- 2) U.S. 2, 625, 519 (1953)
U.S. 2, 691, 660 (1954)
U.S. 2, 773, 838 (1956)
- 3) U.S. 2, 537, 568 (1951)
- 4) 特公昭 40-7888
- 5) 国井: 流動化法 (日刊工業)
- 6) 榎, 小林: 触媒工学講座, **3** (地人書館)
- 7) ECN: April, 6, 1973