

MMAモノマー製造技術の 動向と展望

住友化学(株) 基礎化学品研究所
永井 功一
宇井 利明

Trends and Future of Monomer-MMA Technologies

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Basic Chemicals Research Laboratory
Koichi NAGAI
Toshiaki Ui

MMA production is one of the core businesses of the Basic Chemicals Sector of Sumitomo Chemical, and its demand and capacity is continuously going to be expanded, mainly in Asia. Now five technologies for monomer-MMA production coexist in the world, and none of them is the predominant process. Among those technologies, the C4 methods are going to be adopted in many production plants. Sumitomo Chemical also selected this technology for its MMA production. In this paper, the current processes, mainly for C4 methods, and the next generation of potential technologies will be reviewed.

はじめに

メタクリル樹脂(MMAポリマー)は樹脂の女王ともいわれる、合成樹脂の中で最も美しい樹脂であり、その優れた透明性と耐候性などの特性を生かして従来から看板標識、照明機器、自動車部品、建築関連材料などに使用され需要を伸ばしてきた。最近ではフラットディスプレイ用の導光板、光拡散板といったその光学特性を生かしたIT関連の新規分野が急速な広がりを見せている。MMAすなわちメタクリル酸メチルはこの樹脂のモノマーとしての用途だけでなく、塗料、接着剤、樹脂改質剤などの分野のコモノマーとしても多くの需要がある。またMMA合成の中間体であるメタクリル酸のエステル化、またはMMAのエステル交換で作られるブチルエステルなどの高級エステルも様々な用途に使用されている。

住友化学にとっても、MMA事業は基礎化学品の大きな柱の一つであり、モノマー、ポリマーとも急速に需要が伸長しているアジア地域にその事業を積極的に拡大しようとしているところである。MMAの世界の需要は着実に伸びており、2003年には230万トンを超えている。Fig. 1とFig. 2に住友化学メタアクリル事業部で作成した需要と供給の予測などを示すが、

MMAは今後も大きな成長が見込まれており、その牽引車は東アジア、特に中国である。

本稿ではこのMMAモノマーの製造技術の動向について解説するが、通常バルクケミカルの製造法は世界で最も競争力のある一つか二つの方法に収斂していく

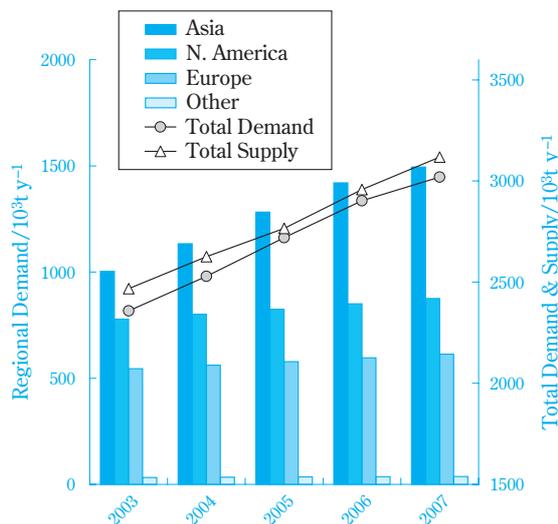


Fig. 1 Forecast world MMA demand and supply (estimated by Sumitomo Chemical Methacrylates Division).

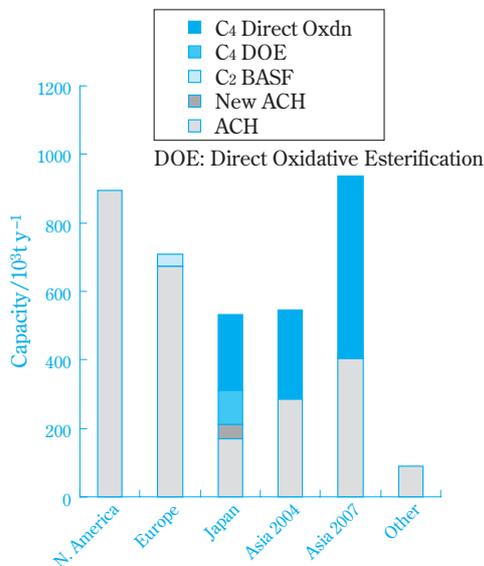


Fig. 2 World MMA capacity and technologies (2004).

と考えられるのに対し、現在でも5種類の技術が並存している特殊な状況にある。さらにFig. 2に示すように欧米ではほとんど全て旧来のACH（アセトンシアノヒドリン）法であるのに対し、日本とアジアでは既にそれ以外の技術が優勢であり、またこれらは大部分が日本発の技術である。

住友化学は日本触媒と共同でイソブチレン直酸法プロセスを工業化した。1992年の住友化学誌に紹介した¹⁾が本稿はその続編である。住化・日触の技術は現在韓国、シンガポールを含め5プラントまで拡大しており、さらにもう1プラントが建設中でありその他の計画も進行中である。Table 1に住友化学のMMA事業の歴史を示す。

Table 1 History of MMA in Sumitomo Chemical.

1962	Start to research on C4 direct oxidation
1964	Introduction of SOHIO acrylonitrile (Niihama)
1967	Introduction of MMA polymer (Sumipex) from ICI
1967	Start production of monomer-MMA (ACH process)
1982	Semicommercial C4 Direct Oxidation by Nippon Shokubai (Himeji)
1982	Foundation of Japan Methacryl Monomer (J/V with Nippon Shokubai)
1984	Start JMM Niihama plant
1889	Start JMM Himeji plant
1993	Start LGMMA (Korea)
1998	Start SMM plant (Singapore)
2002	Business exchange Acrylic acid and MMA with Nippon Shokubai
2003	Start LGMMA 2nd plant
2005	Scheduled start SMM 2nd plant

MMA 製造の歴史

メタクリル樹脂は古く1930年代初にRohm & Haas

社によって世に出されたものであるがMMAの製造については1937年にICIがACH法を開発工業化し、日本でも旭硝子と藤倉化成が1938年には製造を開始している。それ以来ACH法は1982年三菱レイヨンと日本触媒とがそれぞれ直酸法を工業化するまで実に45年間MMAの唯一の工業的製法であり続けたのである。ACH法の原料はアセトンとシアン化水素（青酸）であり、戦後の石油化学の勃興と発展により、アセトンはフェノールの、青酸はアクリロニトリルの副生物として得られるためそれらと協奏的に発展してきたという側面がある。住友化学でもソハイオ法アクリロニトリルを導入したのに引き続きMMAのビジネスに参入したものである。

しかしMMAの需要が拡大するにつれ、また公害問題など生産活動に対する世の中の見方が変わってくるにつれ、従来のACH法は重大な弱点が露呈し製法転換が強く求められるようになってきた。ACH法の弱点の第一は原料青酸の入手の問題である。特に日本ではACH法MMAの原料青酸はほとんど全てソハイオ法アクリロニトリルの副生であり、従来の日本メーカーの数万t-MMA/y程度の生産規模ではわざわざ合成したのではコストが合わないことになる。ACH法の第二の弱点は硫酸の使用に伴う廃酸の処理である。ACH法は有機物で汚れた酸性硫酸が大量に副生する。かつてはこの廃酸は海に投棄される場合もあった。また米国などではディーブウェル処理と称して未処理のまま地中深くに廃棄する方法が今も採られているといわれている。こうした方法が許されなくなってきたので、アンモニアを加えて硫酸として回収するか、腐食に耐える超高級材質の設備と大量のエネルギーを投入して硫酸を回収する必要がある、大きな経済的負担となってきた。

Table 2 Japanese MMA makers.

Company, Group	Technology	Capacity 10³ t/y	Remarks
Mitsubishi Rayon	ACH	107	
	C4 DO*	110	
Thai MMA (MRC45%)	C4 DO	70	2004 +15 debottleneck
China	C4 DO	(90)	2006 start
Sumitomo Chemical (Nippon Shokubai)	C4 DO	90	(NS 18)
Korea, LGMMA (SC25%, NS25%)	C4 DO	100	
Singapore, SMM (SC100%)	C4 DO	53	2005 +80 increase
Asahi Kasei	C4 DOE**	100	
Kuraray	ACH	65	
		20) Kyodo Momomer
Mitsui Chemical	C4 DO	20	
Korea, Honam Petrochemical (licence)	C4 DO	40	
Mitsubishi Gas Chemical	New ACH	51	

*C4DO: Isobutylene Direct Oxidation

**C4DOE: Isobutylene Direct Oxidative Esterification

欧米にはシアン化水素を合成法で作ってもコストが成り立つほど大型のプラントがあり、また廃酸処理の圧力もそれほど大きくなかったため未だ製法転換は進んでいないと考えられるが、日本では上記の事情は待たないであったためにMMA メーカー全てが、一部ACH法を残している会社はあるもののそれぞれ独自の新法への転換を果たしている。

Table 2には日本のMMAメーカー6社の能力と製造法のリストを示す。また欧米のMMAメーカーは離合集散を繰り返しており、現在は4つのグループになっているのでその再編の歴史と能力についてFig. 3に示しておく²⁾。

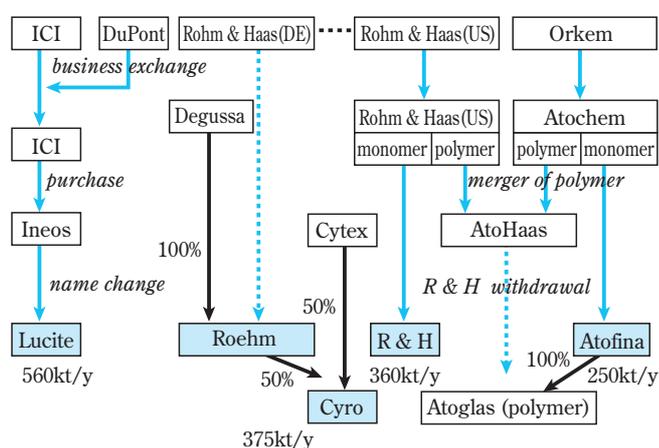


Fig. 3 Relations between Western MMA makers.

MMA 合成ルートの概要

メタクリル酸メチルやメタクリル酸は簡単な分子であるが、これをより簡単な分子から作り上げていくルートは実に様々なものが考えられておりC₁からC₄の種々の原料が用いられる。以下に解説するルート以外にもこれらのバリエーションとして、また可能性のあるルートとして特許出願されているものがいくつもある。この中から既に工業化された、または工業化されたことのあるルートについて解説する。さらに今後の工業化がアナウンスされているプロセスと将来的に最も期待されるイソブタン法について述べる。

MMAはもちろん厳しい品質要求はあるが盛んにスワップなどが行われているバルクケミカルであり、製品の機能や品質で付加価値のつく製品ではないので、種々のプロセスを比較検討する動機はどのプロセスが最も低コストで製造できるかという点である。コストは主原料の価格と使用量およびスチーム、電気エネルギーなどからなる変動費と、設備費を中心とする固定費で計算できるはずのものである。しかし原料価格は立地によって異なるのは常であり、またある会社が原料を購入する必要があるのか、自ら製造しているのかなどで大きく異なる。設備費やスチーム、副原料、触媒の使用量などについてはプロセス開発の当事者でなければ分からないことが多く正確な推定は困難である。例えば製品に入ってはならない微量の副生物が存在しそれを分離するために多大なエネルギーが必要と

Table 3 MMA production technologies.

Process	Raw materials (without methanol)	Feature, Issue	Important catalytic reaction	Maker	Industrialized
ACH	Acetone HCN, H ₂ SO ₄	Supply of HCN Waste treatment			1937-
C ₄ Direct Oxidation	Isobutylene (TBA)	2 step oxidation and esterification	1st oxidation; Mo-Bi 2nd oxidation; Mo-P	Mitsubishi Rayon Sumitomo/Nippon Mitsui/Kuraray	1982-
MAN	Isobutylene NH ₃ , H ₂ SO ₄	Via methacrylonitrile Waste treatment	Amoxidation; Mo-Bi	Asahi Kasei	1984-1999
C ₄ DOE*	Isobutylene (TBA)	Oxidative esterification of methacrolein	1st oxidation; Mo-Bi Oxidative esterification; Pd-Pb	Asahi Kasei	1999-
New ACH	Acetone (HCN) HCOOCH ₃	HCN recycle Not use H ₂ SO ₄ Too many steps	Amidation; MnO ₂ Esterification; NaOMe Dehydration; Zeolite	Mitsubishi Gas Chemical	1997-
C ₂ BASF	Ethylene CO, H ₂ , HCHO	Use two C ₁ compound Via propionaldehyde	Condensation; Amine Oxidation; Mo-P	BASF	1989-
Alpha Process	Ethylene CO, HCHO	Use two C ₁ compound Via methylpropionate	Carbonylation; Pd complex Condensation; Cs/SiO ₂	Lucite	Plan (2008)
Propyne	Propyne, CO	Yield 99% Lack of resource	Carbonylation; Pd complex	Shell (Lucite)	Not yet
Isobutane	Isobutane	1 step oxidation	Oxidation; Mo-P		Not yet

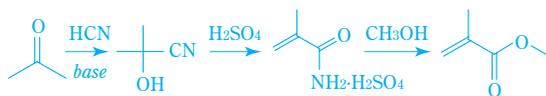
*DOE: Direct Oxidative Esterification

なるようなことはプロセス開発の現場ではよくあることである。このように各社それぞれの事情があり、前提条件なしに各プロセスの絶対的な実力を正しく比較、評価することは難しい。従って本稿では各製造法の一般的な特徴と定性的な評価にとどめることにする。

Table 3 に各製造技術の簡単なプロファイルをまとめた。どの技術についてもその開発努力の多くは触媒開発に費やされているが、すでに触媒技術を中心とした多くのレビュー^{3)~6)}やプロセスを中心とした解説が出されている^{7)~8)}。

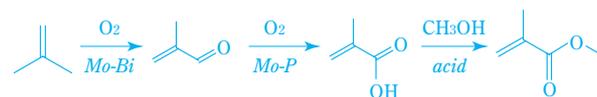
工業化されたプロセス

1. ACH 法



ACH 法については今も欧米では支配的な方法であるが過去の技術であるという観点から本報告では解説を省略する^{7)~9)}。

2. 直酸法



直酸法の反応はイソブチレンまたはtert-ブチルアルコール (TBA) を原料とし二段の酸化反応でメタクリル酸 (MAA) とし、これをエステル化して MMA とするものである。

イソブチレン直酸法が工業化されてから既に20年以上経過した。三菱レイヨン (三レ法) 日本メタクリルモノマー (住友化学・日本触媒: 住化・日触法) および共同モノマー (クラレ・三井化学: クラレ・三井法) の日本の三つのグループがそれぞれ独自に開発したもので、各グループとも国内プラントだけでなく、韓国 (住化・日触法、クラレ・三井法) シンガポール (住化・日触法) タイ (三レ法) への海外進出を果たしており三菱レイヨンは中国でもプラント建設中である。少なくともアジアでは新設ベースではACH法に比べ明らかに経済性に優れる方法であることの証しであるとも考えられる。三つのプロセスの反応ルートは基本的に同じであるが、住化・日触法がイソブチレン原料であるのに対し、三レ法とクラレ・三井法はTBAであること、住化・日触法は酸化工程が一二段直結であるのに対し、三レ法は一段生成ガ

スからメタクロレインを分離した後二段目反応に供しているなどの違いがある。日本メタクリルモノマー、三菱レイヨンのプロセスについては比較的詳しい報告が公表されている^{10)~12)}。

後に述べる旭化成のメタクリロニトリル (MAN) 法および直メタ法もTBAを原料とするが、イソブチレンはエチレンプラントまたは分解ガソリンプラント (FCC) のC₄留分に含まれており、これを分離する技術もMMAプロセスと同時に開発する必要があったのは各社とも同じ事情であった。C₄留分中のイソブチレンと1-ブテンは沸点が近く蒸留では分離困難だからである。各社とも触媒技術を用いた反応分離のプロセスを開発している。住友化学はメチルtert-ブチルエーテル (MTBE) を経由する方法で高純度のイソブチレンを得ている。この方法はLLDPEのコモノマーなどに使われる1-ブテンも純度良く得たい場合には有利な方法である¹³⁾。MTBEの分解触媒として金属硫酸塩をシリカに含浸、熱処理した高選択性、長寿命のユニークな固体触媒を開発することにより実用化している。三菱レイヨン、旭化成のプロセスはそれぞれ強酸性イオン交換樹脂、ヘテロポリ酸水溶液を触媒とする方法でC₄留分中のイソブチレンを選択的に水和してTBAを合成、分離している。旭化成の濃厚なヘテロポリ酸溶液を用いる方法は触媒技術の観点からもユニークなものである¹⁴⁾。

直酸法の工業化より後になって、MTBEはガソリン添加剤としての需要が急激に拡大し、世界のナフサクラッカー、FCCやオキシランプロセス (プロピレンオキシド) の副生だけでは足りず、C₄LPG中のイソブタン脱水素法も大規模に行われるようになってきた。MTBEが商品として大量に存在するということは世界のどこでも直酸法の原料を入手できる可能性は大きくなったということであるが、逆に高価なガソリンの価格に連動するためMMA原料としてはかえって入手が難しく、C₄直酸法が欧米に普及しない原因の一つとなっていたとも考えられる。MTBEをめぐるのは米国でガソリンの地下タンクからの漏洩による井戸水汚染が問題となり、カリフォルニアを始め各州で禁止されるようになり数年後には全米で禁止といわれている。欧州などに直には波及しないようであるが (日本は石油会社が自主的に廃止した) 米国はMTBEの最大の消費国であったのでその影響は大きい。MTBEとしては世界的に設備過剰の状態になるので、MTBEを分解使用するプロセスをもつ住化・日触法にとっては原料の入手は易くなる方向と考えられる。

住化・日触法のイソブチレンを原料とする場合と三レ法、クラレ・三井法のTBAを用いる方法とでは一段目の反応にとっては若干の違いがある。TBAをイソブチレンと同様に使用できるのは、高温では一段目

触媒上で容易にイソブチレンと水に分解されるからである。この反応は吸熱反応であり、入口部触媒はメタクロレイン合成触媒としては有効に働かないことになるので、安価なアルミナなどの分解専用触媒を用いることもできる。また一段の反応は基本的には無水条件下で可能な反応であるが、TBA では必ずイソブチレンと等モルの水が発生するだけでなく、精製の関係で通常TBA 原料には若干の水を含んでいるので、一段の反応の様子、エネルギーの出入りにイソブチレン法とは相違がある。しかしTBA を製造するエネルギーはイソブチレン製造のエネルギーより小さくてすむと考えられるのでこの差は相殺されるものかもしれない。

また住化・日触の二段直結法（直結法）と三レのメタクロレイン分離法（分離法）とではプロセスの組み立てとしてかなり大きな違いがある。Fig. 4¹⁵⁾、Fig. 5¹⁶⁾に両者の酸化工程プロセスフローを示す。設備、エネルギーの観点からは直結法の方が有利である。分離法ではメタクロレインの回収のため設備が複雑で大きくなるばかりでなく、そのためのエネルギー

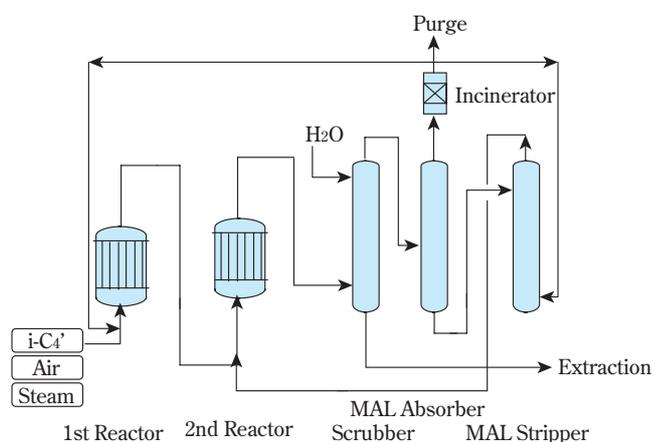


Fig. 4 Tandem C₄ direct oxidation process¹⁵⁾.

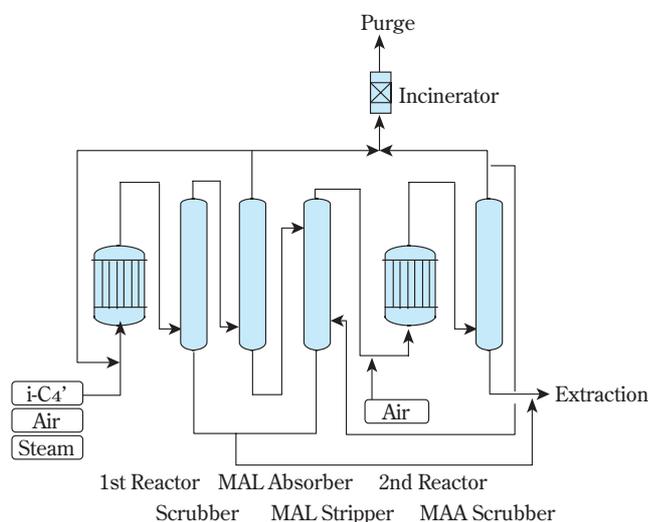


Fig. 5 Separate C₄ direct oxidation process¹⁶⁾.

が必要である。また反応に必要な空気は一段、二段別々に必要ということになり、圧縮に必要な動力、予熱に必要なエネルギーも余分にかかることになる。一方反応に関しては分離法の方が有利である。直結法は一段目の生成ガスを直接二段目に供するので、未反応のイソブチレン、高沸の副生物もそのまま二段目に持ち込むことになる。特にイソブチレンは二段目の反応を阻害するので一段目の転化率はできる限り高くなければならない。二段目はどうしてもイソブチレンや副生物による反応阻害があり、またメタクロレイン濃度に限界があるため大きな反応器が必要となるなど、分離法に比べて制約が大きい。直結法ではそれだけ触媒性能に対する要求が厳しいといえるが、住化・日触法ではイソブチレン転化率を非常に高くしても収率の低下しない一段目触媒と、被毒物質存在下でも十分能力を発揮できるタフで長寿命の二段目触媒を採用することによってこの問題を解決している。

直結法技術の心臓部は二段階の接触酸化反応である。この反応はプロピレンの直結法によるアクリル酸の合成と同じ形の反応である。当社のイソブチレン直結法研究の開始はプロピレン酸化の場合とほぼ同時期であったが、実用化はアクリル酸より10年遅れであった。それだけ触媒開発が難しかったという事情がある。一段目触媒はプロピレン酸化用と似たMo-Bi系の多成分複合酸化物触媒であるが、二段目はアクリル酸用のMo-V系触媒とは異なった構造のP-Mo系ヘテロポリ酸触媒が開発された。

一段目の触媒はMo-Bi-Fe-Co/Ni-A（A:アルカリ金属, アルカリ土類, Ti）系複合酸化物でありプロピレン酸化と同様であるが、イソブチレンはプロピレンとは反応性が違い、プロピレン酸化用触媒をそのまま用いたのでは活性が高すぎ、完全酸化が進んで収率が低くなる。プロピレンの場合よりアルカリ金属添加量を増やすなどの対策をとって、イソブチレン用に最適化している。

二段目触媒は $[PMo_{12}O_{40}]^3-$ なるKeggin構造といわれるアニオン構造をもったヘテロポリ酸を基本とするものであり、通常の複合酸化物とは違った物理的・化学的性質を持っている。対カチオンとしてのプロトンの存在により均質な強いブレンステッド酸性質と、Moに起因する適度の酸化力を持っている。遊離の12-モリブドリン酸($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$)自体はそれほど良い収率を示さず、また致命的欠点として熱安定性が悪く構造が壊れるため触媒寿命が短いという問題があった。Moの一部をVで置換した混合配位のヘテロポリ酸とすること、プロトンの一部をアルカリ金属などで置換した塩の構造を持った結晶構造とすることが収率、寿命の両面で効果的であることが早い時期にわかっていた。その他の微量成分の添加、表面積、細孔

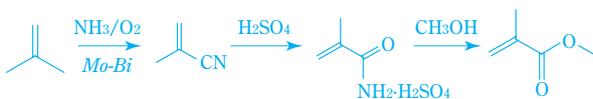
容積をコントロールする調製法の工夫などにより実用触媒のレベルにまでしてきたものである^{17) 18)}。

しかしながらこの二段目触媒の性能レベルははまだ決して満足すべきものではない。アクリル酸二段目触媒と比べると選択性が十分でなく、反応率を上げるとさらに悪くなること、活性も十分でなくまた寿命に問題があるため単位触媒当たりの生産性が低いことが問題であり、イソブチレン直酸法がアクリル酸製造法におけるプロピレン直酸法のような確固たる地位を占められない大きな原因の一つである。

このためその性能向上のために当社を含め多くの努力が引き続き行われている。触媒組成に関しても多くの特許が出されておりPとMoを必須とし周期律表のほとんどすべての元素が添加元素としてクレームされているが、最近では触媒原料、添加物、成型法・形状、焼成法などの触媒調製法に関する検討が主である。住友化学でも独自の触媒調製法により耐久性に優れた改良触媒を開発し、生産性の改良を達成することができた。単なる収率アップだけでなく、MMAの需給がタイトな昨今では、寿命延長による稼働率向上や、負荷アップによる増産に耐えられる触媒は大きなメリットになる。

アクリロニトリル、エチレンオキシドのような既に完成されたプロセスでも今なお改良の努力が続けられており、そのプロセスが初めて工業化された当時に比べれば確実に性能が向上していることを考えれば、比較的新しいプロセスである直酸法が競争力のあるMMA製造法として生き残っていくためには、今後も着実な触媒性能向上のための努力が不可欠であると考えられる。

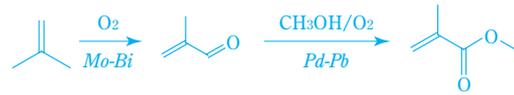
3. MAN法



イソブチレン（実際はTBA）を原料とする方法として旭化成はメタクリロニトリルを経由する方法を開発し1984年に工業化した¹⁹⁾。アクリロニトリルはソハイオ法として有名なプロピレンのアンモ酸化によって大量に生産されているが、イソブチレンも同様の触媒反応によってメタクリロニトリルにすることができる。旭化成はアクリロニトリル用触媒をモディファイしてこの反应用の触媒を開発しているが、特許でみる限り反応収率もアクリロニトリルと同等であり、また次工程の水和、エステル化工程はACH法と同様であり収率も高いので、イソブチレンからの収率は直酸法より優れていると考えられる。しかしながら副原料として生成物に入っていないアンモニアを用いることは大きな無駄

であり、またACH法同様酸性硫酸の生成が避けられない。このような問題点のため旭化成は次に述べる直メタ法の開発を行い、1999年に製法転換を行った。

4. 直メタ法

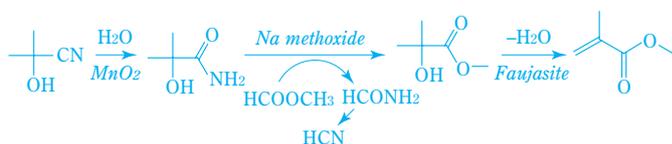


旭化成は同じくTBAを原料とし酸性硫酸の副生のない方法として直メタ法と呼ばれる方法を開発、工業化した。前段の反応は直酸法と同じくTBAの気相酸化によりメタクロレインを得、後段はメタノール中液相触媒反応でこれを酸化エステル化して直接MMAを得るものである^{20) 21)}。アンモニアや硫酸を必要としないばかりでなく、直酸法に比べて工程が省略されており、また収率も直酸法より高いので基本的に競争力のある方法であると考えられる。海外からも多くの引き合いがあるということであり台湾社との共同F/Sや中国での事業化の報道があったが、現時点では具体的な計画の発表はなされていない。

旭化成はPd-Pb系の触媒でこの反応が選択性よく進行することを見出していたが、MAN法工業化にともない一時この方法の検討は凍結していたという。工業化のためには生産性、副生物の問題、触媒寿命の問題などを乗り越える必要があったが、金属間化合物触媒の精密合成、担体、担持方法の工夫、またより低酸素分圧の「還元的酸化反応場」の採用などブレークスルーに成功し起業化したものである²⁰⁾。

この方法の直酸法に比した利点は、二段目気相酸化の工程が省略されるため設備費は小さくすみ、トータルの収率も高いことである。一方メタクロレインの捕集や、過剰メタノールのリサイクル、副生物の分離等に比較的多くエネルギーを必要とすると考えられる。生産性をあげ、リサイクルを減らすため過剰メタノールを削減すると収率が低下するという問題があるようであり、特許にあるような95%を超える酸化エステル化の選択性は実現されていないと思われる。また直酸法は高温気相反応で行われるのでその反応熱はほとんど余すことなく回収されるに対し、100以下の液相で行われる反応では反応熱の多くは無駄になる可能性が高い。後段酸化エステル化反応の触媒寿命は十分に長いということであるが、初期投入量は相当大きく、Pd価格の動向はこの方法の採否に影響を与えかねない。こうした問題点はあるものの、直メタ法は現に行われている方法の中では直酸法の最大のライバル技術であり今後の動向を注目してゆく必要があると考えている。

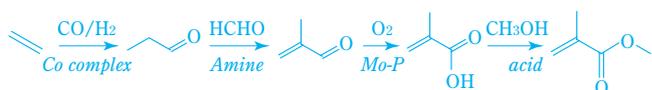
5. 新ACH法



従来のACH法の問題点は青酸の供給の問題と、大量の酸性硫酸副生の問題であるが、三菱ガス化学はこの二つの問題を解決する新ACH法を開発、1997年工業化した²²⁾。反応は、まずACHを硫酸を使わず酸化マンガンを基本とした触媒で水和し α -ヒドロキシイソ酪酸アミドとし、次にこれをギ酸メチルを用いてアミドエステル交換反応により α -ヒドロキシイソ酪酸メチルとする。この触媒にはナトリウムメトキシドが用いられる。このときギ酸メチルはホルムアミドとなるが、これは脱水してシアン化水素としACH合成工程にリサイクル使用される。 α -ヒドロキシイソ酪酸メチルは脱水反応によりMMAとする。二つの脱水反応は固体触媒を用いて気相で行われる。

このプロセスはACH法の問題点である青酸の問題と廃酸の問題を見事な仕方でも解決したものであるが、反応工程の数があまりに多く、各ステップで分離や精製が必要だとしたらエネルギー消費が大きくなることは避けられない。またギ酸メチルという比較的特殊な原料を必要とし、三菱ガス化学の立地であるからこそ起業できたプロセスというべきであろう。

6. BASF法

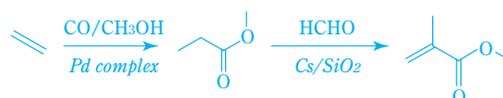


エチレンを原料とするMMAの製造法の一つがBASFによって開発され、1989年ドイツにおいてメタクリル酸5,000t/yと合わせ40,000t/yのプラントが建設された²³⁾。プロピオンアルデヒドとホルムアルデヒドの反応は、二級アミンと酸の存在下管型反応器で行われほとんど定量的な反応である。メタクリル酸合成以降の工程はイソブチレン直酸法と同じであり、BASFの酸化触媒も日本の各社で開発されたものと同様なヘテロポリ酸系である。BASFはプロピオンアルデヒドおよびホルムアルデヒドを既に持っており、新設はメタクロレイン合成工程以降である。BASFの立地条件に合った製法であり、またBASFの事情としてMMAだけでなく他の高級エステルが欲しいのでメタクリル酸として取り出すことのできる方法を採用したものと考えられる。従って一般的なMMA

の製法にはなりにくいように思われ、その後この方法での新増設のアナウンスはない。

その他開発中のプロセス

1. アルファプロセス



エチレンを原料としプロピオン酸またはプロピオン酸メチルを経由するルートが古くから多くの企業で検討されているが、最近になってLuciteはこの方法をアルファプロセスと称して確立し、パイロット試験中である。2008年頃までには起業化するとアナウンスされている²⁴⁾。

プロピオン酸は既に工業化されているが、アルファプロセスはエチレンとメタノール、COとから直接プロピオン酸メチルを合成するプロセスを新たに採用している。プロピオン酸メチルとホルムアルデヒドの気相縮合によりMMAが得られる。C₂のエチレンから二段の反応でMMAに導くシンプルなプロセスである。プロピオン酸メチルの合成はPd錯体触媒の開発によって、ほぼ定量的に進行するとされる。実用化のためには次の縮合工程が鍵である。反応は気相で行われ、触媒としては、Cs/SiO₂系の固体塩基触媒が採用されている。この系の触媒はAmocoや三菱レイヨンなどでも古くから研究されているが、いずれも選択率は80~90%と高いもののワンパス転化率は20~30%以下にとどまっている²⁵⁾²⁶⁾。また触媒寿命にも問題があるといわれており、触媒性能がどこまで向上したのか非常に興味深い。

プロセスの経済性はその原料事情に大きく左右されるが、この方法に必要な原料は、エチレン、CO、メタノール、ホルムアルデヒドである。いずれも大量生産されている汎用原料であるが、全て市価ベースで購入しなければならない場合はACH法、直酸法より有利とはいえないと思われる。安価なエチレンと大型のメタノール、ホルムアルデヒドプラントを持っている立地であれば事情は大きく変わってくるであろう。

2. プロピン法



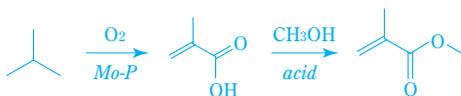
Shellが開発したプロピン法は一段の反応で、収率

99%以上でMMAを得られる非常に魅力的なプロセスである。アセチレンのカルボニル化 (Repe法) によるアクリル酸の製造はプロピレンの直接酸化法にとって代われ、BASFの最後のプラントも既に閉止されたが、プロピンの場合はアクリル酸合成と同様な反応系で収率は不十分であった。Shellは酢酸パラジウム、有機ホスフィン、プロトン酸からなる系で、この反応が良い収率で進行することを見だし、例えば2,6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ピリジンを用いる系では収率99.9%、100,000molMMA/molPd・hというすばらしい反応成績を達成している²⁷⁾。

原料のプロピン(およびプロパジエン)はナフサクラッカーのC₃ストリーム中にエチレンの数%に当たる量が含まれており、蒸留、抽出、プロパジエンの異性を組み合わせた分離プロセスも開発されているが、100万t/y規模のエチレンセンターでもMMAとして4~5万t/yにしかならず原料問題が最大の制約条件である。このプロセス技術はShellからICIに譲渡され現在はLucite所有と考えられるが、今のところ実用化する意欲を持っていないように思われる。

なおC₃を原料とする方法として過去に盛んに研究されていた方法に、イソ酪酸法がある。プロピレンとCO、H₂OからHF触媒によりイソ酪酸を合成し、これの酸化的脱水素でメタクリル酸に導くルートであるが、後段触媒の性能が十分でなく現在は断念された状態にある。

3. イソブタン法



今まで述べてきた方法はいずれも不飽和炭化水素を原料とするものであったが、究極のプロセスとしてイソブタンを原料とし一段でメタクリル酸を得る方法が注目される。石油化学の原料である不飽和炭化水素は天然の原料である飽和炭化水素に大きなエネルギーを投入して作られる。例えばエチレン1kgをナフサから製造するためには約20MJのエネルギー、炭化水素燃料に換算して0.4kg程度必要といわれている。イソブチレンも基本的に事情は同じである。より上流の資源であるイソブタン(C₄LPGから分離される)から直接合成できればエネルギー的にも、経済性の点からも有利なプロセスになり得ると考えられ開発努力がなされてきた。

Rohm & Haasが比較的早くMo-P-Sb-Oからなるヘテロポリ酸触媒でこの反応が進むことを見だしていた²⁸⁾が、その後旭化成と住友化学、三菱レイヨ

ンなどが、現行のメタクロレイン酸化触媒と同様なヘテロポリ酸系触媒でメタクリル酸とメタクロレインへの選択性が約70%にも達することを見だしている^{29)~31)}。イソブタンの三つの等価なメチル基の一つを残し、他の一つを脱水素し残りをカルボキシル化するという高度な化学反応が同じ触媒上で可能であるということは驚くべきことであるが、現段階で工業化可能なレベルの触媒性能にはまだ到達しておらず、実用化にはもう少し時間がかかると考えられる。

我々はNEDOのシンプルケミストリープロジェクトの一環として、飽和炭化水素の選択酸化反応技術開発に参加し、反応メカニズムの検討やプロセス評価を行ったのでその概要を以下に示す^{32)~35)}。

触媒は現行メタクロレイン酸化にもよい成績を示すMo-P-V-As-Cu-Csからなるヘテロポリ酸系触媒を用いた。典型的な反応成績をFig. 6に示す。転化率が高くなると急速に選択率が低下し収率としては10%程度しか得られない³⁵⁾。

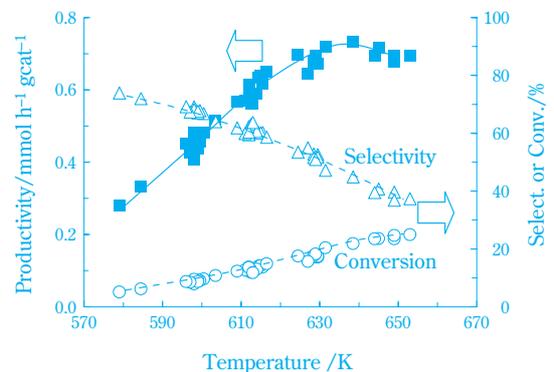


Fig. 6 Typical reaction performance. (■) productivity of MAL+MAA, (○) conversion of isobutane, and (△) selectivity to MAL+MAA. Feed composition: [isobutane]=25 vol.%, [O₂]=25 vol.%, [H₂O]=15 vol.%, [N₂]=balance. Operating conditions: SV=1000 mlg⁻¹h⁻¹, P=150 kPa, Contact time=5.4 s.

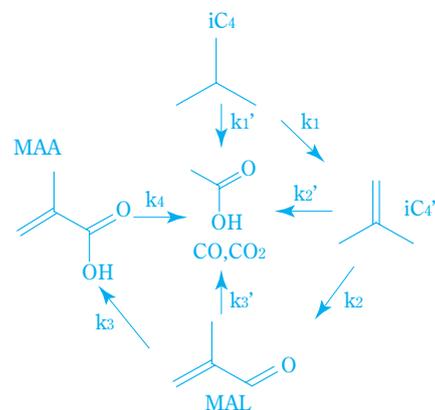


Fig. 7 Scheme of isobutane selective oxidation reaction.

Table 4 Kinetic parameters of isobutane oxidation reaction on Mo-P-V-As-Cu-Cs heteropolyacid catalyst.

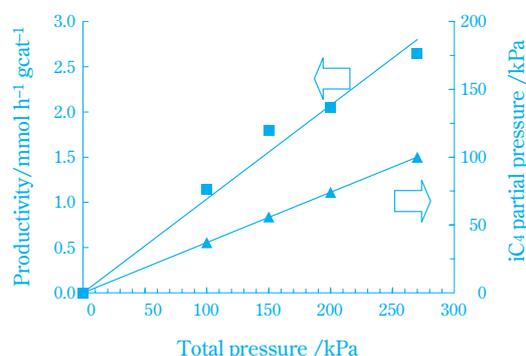
	$E_{ax}/\text{kJ mol}^{-1}$	k_x/s^{-1} (at 573K)	k_x'/s^{-1} (at 573K)	$k_x/(k_x + k_x')$
iC ₄ (x=1)	84.3	0.0084	0.0015	0.85
iC ₄ ' (x=2)	57.0	4.10	1.03	0.8
MAL (x=3)	60.5	1.16	0.06	0.95
MAA (x=4)	135	0.0185		

$$d[iC_4]/dt = -(k_1 + k_1') [iC_4]$$

$$d[iC_4']/dt = k_1 [iC_4] - (k_2 + k_2') [iC_4']$$

$$d[MAL]/dt = k_2 [iC_4'] - (k_3 + k_3') [MAL]$$

$$d[MAA]/dt = k_3 [MAL] - k_4 [MAA]$$

**Fig. 8** Influence of the total pressure, at constant P/SV ratio=0.1, on (■) productivity of MAL+MAA, and (▲) isobutane partial pressure. Feed composition: [isobutane]=37 vol.%, [O₂]=37 vol.%, [H₂O]=15 vol.%, [N₂]=balance. Operating conditions: SV=1000–2700 mlg⁻¹h⁻¹, P=100–270 kPa, T=623 K, Contact time=3.5 s.

考えられる反応の経路を Fig. 7 に示す。イソブチレンが最初の間体であり、またこのステップが律速であることも確認した。反応を分解し各ステップの速度定数を求めたものを Table 4 に示す³⁴⁾。脱水素で生成したイソブチレンは比較的速く、かなりの選択性でメタクリル酸まで進むが、目的の MAA がイソブタンとの反応速度より 2 倍以上の速度で燃えてしまうことが選択率低下の原因であることがわかる。しかし MAA の燃焼はイソブタンが共存する方がむしろ抑えられること、単位触媒当たりの MAA の生産性という点では転化率は低くてもイソブタン濃度を高め、また加圧にすることにより現行と遜色ないレベルにもっていきけることなども分かった。Fig. 8 に生産性の圧力依存性のデータを示す³⁵⁾。

このような反応特性が分かったので、Fig. 9 に示すようなリサイクルプロセスを組み立て、物質収支、エネルギー収支などを見積もった。Table 5 に直酸法と比較した結果を示す³²⁾。リサイクル収率は 52 % 程度であるが燃焼反応に回った部分もエネルギー（スチーム）として回収できる。イソブチレンはイソブタンの脱水素プロセス（例えば UOP の Oleflex プロセス³⁶⁾）で合成するとして、投入エネルギーのみを算入し 1.15 倍のイソブタンと等価ということになった。現状イソブタン法では酸素富化空気が必要、また加圧、リサイクルにエネルギーが必要なので、今の触媒性能ではイソブチレン法にエネルギー的にわずかに届かないということになった。イソブタンからイソブチレンを製造する場合その価格が 1.15 倍ということはありません、現状とはかけ離れているが、Table 5 に例示したようなイソブチレンの価格であれば、この数値でもイソブタン

Table 5 Comparison of isobutane process with isobutylene direct oxidation process.

Isobutylene direct oxidation process				Isobutane direct oxidation process			
Reaction performance				Reaction performance			
iC ₄ ' conv.	100%			iC ₄ conv.	10%		
				(Recycle conv.)	96%		
MAA yield	65%			MAA select.	50%		
				MAL select.	5%		
				(Recycle MAA yield)	52%		
	Unit consumption	as Fuel/t	\$/t		Unit consumption	as Fuel/t	\$/t
	/tMMA				/tMMA		
iC ₄ '	0.86 t	0.991	310	iC ₄	1.124 t	1.12	270
Power	500 kWh	0.10	40	Power	650 kWh	0.13	52
Steam	-1 t	-0.06	-12	Steam	-4.5 t	-0.28	-54
				93%O ₂	1160 Nm ³	0.09	34
Sum		1.03	338	Sum		1.06	302
Supposed unit price				per 1ton fuel			
C ₄ LPG	200 \$/t	Power	0.08 \$/kWh	Power	5000 kWh		
Isobutylene	360 \$/t	Steam	12 \$/t	Steam	16 t		
Isobutane	240 \$/t	93%O ₂	0.37 kWh/Nm ³	(Heat	46 GJ)		

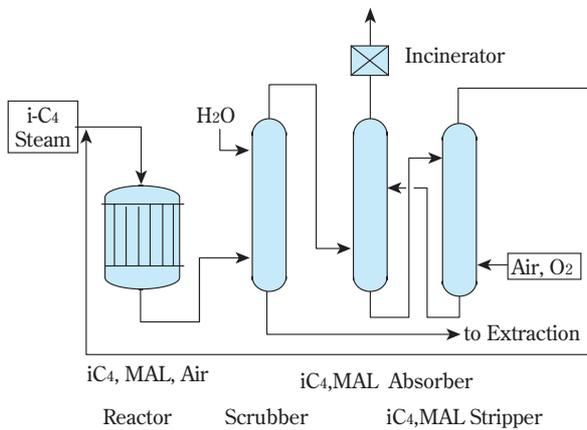


Fig. 9 Supposed isobutane direct oxidation process.

法の方が変動費有利との計算も成り立つ。しかし現状イソブチレンはエチレンや分解ガソリンなどの副生物としての評価であり、一方イソブタン原料であるC₄LPGは原油、ナフサとは独立した価格で取引されているので、常にイソブタン法の方が有利とはいえない状況にある。エネルギー消費の面からも現行法を凌駕する必要があるが、より高性能な触媒の開発が本プロセス実現の鍵である。反応機構の検討から浮かび上がったこの触媒の今後の改良方向としては、中間体として存在するイソブチレン吸着被毒に対して耐性がさらに強く、しかも生成したメタクリル酸の逐次酸化を抑制し選択率の向上した触媒とすることである。

おわりに

MMAモノマーの製造技術として現在は多くの方法が並立しているが、C₄法が主役になる時代が近づいてきていると感じられる。分岐C₄の骨格をそのまま使い空気酸化でMAAを得るプロセスは理にかなっていると考えられる。直メタ法やアルファプロセスの今後の動向も注視する必要があるが、住友化学としては現行直酸法、住化・日触法を最も競争力のある方法に育て上げるために触媒性能のブラッシュアップの努力を続けることが最大の課題であると考えている。特に二段直結法の二段目ヘテロポリ酸触媒の課題は、イソブチレンの被毒に強い触媒であり、またメタクリル酸の逐次酸化を抑えた選択率の高い触媒の開発である。これはイソブタン法触媒開発の方向と同じであり、現行法の触媒を高性能化することは、将来技術であるイソブタン法触媒の開発に直結するものと考えられる。

引用文献

1)永井 功一, 安田 稔, 阿部 忠, 住友化学, 1992-I,

32.

- 2) <http://kaznak.web.infoseek.co.jp/japan/mma.htm>
- 3)永井 功一, “触媒技術の動向と展望 1995”, 触媒学会, (1996) 82.
- 4)K. Nagai, Appl. Catal. A General, 221, 367 (2001)
- 5)井上 和孝, 触媒, 36 (3), 193 (1994)
- 6)黒田 徹, 大北求, ファインケミカル, 23 (17), 5 (1994)
- 7)池田 稔, 徳富 隆, 中島 泰孝, “化学プロセス基礎から技術開発まで”, 東京化学同人, (1998) 129.
- 8)池田 稔, 武田 齊, 化学工学, 58 (11), 865 (1994)
- 9)安井 正久, 榊原 靖仁, 住友化学, 24 (1), 53 (1974)
- 10)清水 昇, 吉田 紘, 石油学会誌, 31 (4), 271 (1988)
- 11)N. Shimizu, H. Yoshida, G. Matsumoto, T. Abe, Energy Progress, 8 (3), 169 (1988)
- 12)蓮池 亨, 中塚 和夫, 松沢 英雄, 化学工学, 47 (6), 358 (1983)
- 13)出口 隆, 荒木 正志, ペトロテック, 11 (11), 1029 (1988)
- 14)青島 淳, 触媒, 29, 378 (1987)
- 15)Hydrocarbon Processing, Nov. 1983, 62 (11), 116.
- 16)Process Economics Program Report No.11D, SRI International (1993)
- 17)植嶋 陸男, 常木 英昭, 清水 昇, 表面, 24 (10) 582 (1986)
- 18)和田 正大, 触媒, 32 (4), 223 (1990)
- 19)大橋 宏行, ペトロテック, 15 (3), 252 (1992)
- 20)山松 節男, 触媒, 43, 549 (2001)
- 21)丁野 昌純, 化学経済, 1997/7, 48.
- 22)高見澤 雄次, 山崎 慶重, 樋口 博文, 阿部 崇文, 化学工学, 60 (12), 919 (1996)
- 23)The Chemical Engineer London, 28, Jun. 1990.
- 24)Chem. Week 2004/3/24.
- 25)J. S. Yoo, Appl. Catal. A General, 102, 215 (1993)
- 26)O. H. Bailey, R. A. Montag, J. S. Yoo, Appl. Catal. A General, 88, 163 (1992)
- 27)E. Drent, P. Arnoldy, P. H. M. Budzelaar, J. Organometallic Chem., 475, 57 (1994)
- 28)ロームアンドハース, 特開昭55-62041.
- 29)旭化成, 特開平2-42032.
- 30)住友化学, 特開平3-106839.
- 31)三菱レイヨン, 特開平3-20237.

- 32) “次世代化学プロセス技術開発 平成13年度成果報告書”, (社)日本化学工業協会, 144 (2003)
33) 宇井 利明, 触媒, 46 (1), 8 (2004)
34) G. -P. Schindler, T. Ui, K. Nagai, Appl. Catal.

- A: General, 206, 183 (2001)
35) G. -P. Schindler, C. Knapp, T. Ui, K. Nagai, Topics in Catal., 22 (1/2), 117 (2003)
36) 小岩 治雄, 化学工学, 57 (7), 525 (1993)

PROFILE



永井 功一
Koichi NAGAI
住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員



宇井 利明
Toshiaki Ui
住友化学株式会社
基礎化学品研究所
主席研究員

