

エチレングリコール合成の展望と問題点

Synthesis of Ethylenglycol

阪 東 憲 一 郎

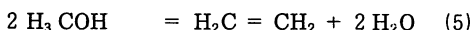
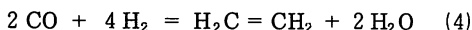
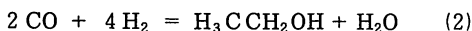
Kenichiro Bando

C₁化学原料、特に一酸化炭素と水素を原料としてエチレングリコールを合成する経路には、直接法と間接法がある。直接法は、一酸化炭素と水素の混合ガス(以下合成ガスと略称)を触媒を用い、高圧力下で結合させエチレングリコールにする方法であり、アンモニア合成、メタノール合成、フィッシャートロブシュ合成の流れを汲むもので、どちらかという強引な方法である。間接法にはいくつかの方法が提案されているが、多くは合成ガスからメタノールを経てホルムアルデヒドを作り、これと合成ガスを反応させるものであるが、メタノールの脱水素二量化によるものもみられている。また、アルコールと一酸化炭素と酸素からシユウ酸エステルを合成し、これを水素還元して、エチレングリコールを製造する方法が最近宇部興産から発表されるなど、多彩な方法がある。C₁化学法によるエチレングリコールの合成について、最近多くの総説が発表されている¹⁾。ただ残念ながら直接法、間接法何れも現在工業化されているものは無い。

通産省工業技術院の大型工業技術開発、いわゆるC₁化学プロジェクトでは、エチレングリコール合成については、直接法に焦点を絞って研究を進めている。

ここでは、直接合成法について反応の特色、問題点触媒開発の動きなどを簡単に述べさせて頂く。

C₁化学プロジェクトの新製造法の技術開発では、エチレングリコールの他にエタノール、酢酸及びエチレンプロピレン等炭化水素合成の4課題が採りあげられている。これらの合成において、



製品1kgを得るに要する原料合成ガスの計算値は表

1に示されるように、酢酸合成が最少であり、エチレングリコールの場合はこれに次いで少ない。これら2

表1 合成ガス理論原単位の比較

生成物	酢酸	エチレングリコール	エタノール	エチレン
合成ガス理論原単位 m ³ NTP/kg	1.49	1.80	2.92	4.80

品目の合成反応では水の生成がなく、原料一酸化炭素中の酸素もすべて製品に移り、有効に利用されるため、経済的に有利となる。合成技術上の問題が解決されるならば、現行のエチレン経由合成法よりもC₁化学法の方が経済的に有利になると見込まれている。

ただし、酢酸の場合、C₁化学法の一つであるMonsanto

$$\text{H}_3\text{COH} + \text{CO} = \text{H}_3\text{CCOOH} \quad (6)$$
 法(6)が既に開発され、エチレン酸化法などのいわゆる石油化学法を駆逐している状態であり、酢酸の直接合成法の競走相手は、石油化学法ではなく、同じC₁合成法であるMonsanto法となり、厳しい条件を背負っている。実際C₁化学プロジェクトでは、酢酸合成の技術開発目標値は、一酸化炭素の炭素有効利用率70%以上、空時収率300 g/l・hr以上と設定されており、他の3品目の値(炭素有効利用率60%以上)より高くなっている。

エチレングリコールの直接合成の場合にも、原料一酸化炭素と水素が総て製品中に取り込まれ、理論原単位が小さくなる。しかし、5分子のガスが結合して、1分子のエチレングリコールになるため、反応により系のエントロピーが大幅に減少し、熱力学的には不利になる。

今、理想気体と仮定し、500°Kにおけるエチレングリコール直接合成反応の自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピー変化をメタノール合成反応のそれらと比較すると、表2に示されるように、自由エネルギー変化は10.7 Kcal/mol 不利になっており、その主な原因はエントロピーの大幅な減少によることが

* 工業技術院化学技術研究所工業触媒部部長

〒305 茨城県筑波郡谷田町東1-1

表2 直接合成反応における自由エネルギー等の変化 (500°K, 理想気体状態)

生成物	$\partial(\Delta G^\circ_f)$	$\partial(\Delta H^\circ_f)$	$\partial(T\Delta S^\circ_f)$
エチレングリコール (ガス)	kcal/mol 15.77	kcal/mol - 41.83	kcal/mol - 57.60
エタノール(ガス)	5.08	- 23.40	- 28.48

(熱力学データには文献²)記載値を用いた.)

わかる。理想気体とすると、エチレングリコール合成は、メタノール合成に比べ、平衡上極めて不利であり、非常に高い圧力の下でなければ実現困難と考えられる。1950年代の特許では、2000 kg/cm²の高圧合成が提案されていたのは、このような考え方によるものであろう。

実際には、エチレングリコールの蒸発熱 ΔH_v . 298 = 15.68 kcal/mol, bp = 470.4 °K に対し、メタノールでは ΔH_v . 298 = 8.96 kcal/mol, bp = 337.9 °K であり、反応温度 500 °K において、エチレングリコールは高度に会合しており、会合熱に相当する分だけ生成系の自由エネルギーが低下し、平衡値はメタノール生成の平衡値に近づくか、あるいは、これを越え得るものと考えられる。

1971年以降開示されている Union Carbide Corp. (UCC)の研究には、500 kg/cm²前後の圧力下における直接合成を目指しているものが多い。これは、(1)ロジウム錯体など高活性な触媒が発見され、低温度でも反応が進むようになり、 $\partial(T\Delta S_f)$ 項が大幅に減少した。(2)低温度で、しかも極性の強い溶媒中で反応を行うことにより、生成エチレングリコールの会合が進み、大きな会合熱の発生によりエチレングリコール生成の平衡が有利になったため 500 kg/cm²前後の圧力下でも合成が可能になったものと考えられる。

このように、反応の平衡から観ると、メタノール生成はエチレングリコール直接合成の手強い競走反応であり、エチレングリコール合成を実現させるためには、メタノール生成を抑え、エチレングリコールの生成のみ選択的に促進する能力のある優れた触媒を見出すことが何よりも先に必要になる。

ところで、古い工業触媒開発の歴史を顧ると、アンモニア合成の場合には、合成反応の平衡値が低い点では困難があった。しかし、平衡上の競走反応は無いのでとにかく高活性の触媒を見出せばよかった。また活性の不足は、合成を高温・高圧で行う方法で補うことができた。(もっとも、触媒寿命低下の問題は残るが。)これに対して、メタノール合成の場合には、メタン生

成という手強い競走反応があり、既知の遷移金属系の水酸化触媒ではメタン生成が避けられず、ZnO-Cr₂O₃触媒という新しい系統の金属酸化物触媒の発見により始めて解決された。

新しいエチレングリコール合成の場合には、メタン生成の他にメタノール生成という競走反応があり、これらを抑えて、目的物を選択的に合成する触媒が必要のため、その開発は、メタノール合成触媒の開発より一段と難しい課題である。

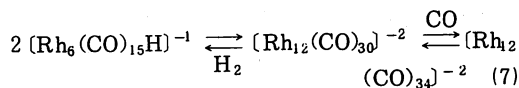
UCCはエチレングリコールの直接合成触媒として多数のロジウム錯体触媒を提案しているが、次の例に示されるように、選択性は充分とはいえない。

UCC 特許実施例³⁾

触媒前駆物質: Rh(CO)₂(acac) 0.77g

促進剤: ピリジン 0.625 mmol, 溶媒: スルホラン 75ml, 圧力: 560 kg/cm², 温度: 240 °C, 時間: 4hr 生成物: エチレングリコール 5.7g, メタノール 2.6g, グリコール・モノギ酸エステル 0.34g, Rh 回収率 84%, acac: アセチルアセトン

ロジウム触媒の前駆物質として各種のロジウム化合物が用いられるが、合成反応条件下では、1分子中に複数のロジウム原子を含むカルボニルクラスターアニオンとして存在していることが、高圧反応条件下の赤外スペクトル測定により明らかにされている。これらのクラスターアニオンは互に(7)の平衡関係にあり、これに窒素化合物、リン化合物、酸素化合物あるいはハロゲンイオン等の Lewis 塩基が配位したものが、触媒として働いており、[Rh(CO)₄]⁻¹のような単核カルボニルアニオンは、メタノール生成を促進するので、好ましくないと考えられている。これらのクラスターア



ニオン触媒の活性・選択性を高めるため多数の Lewis 塩基、極性溶媒あるいはクラスターアニオンの対イオンとなるカチオン種が検討され、特許として提案されている。

これらの UCC の特許を始めとして、エチレングリコール直接合成には、ロジウム系触媒が活性、選択性ともに最も優れたものとして専ら研究されてきた。

しかし、ロジウムは資源が乏しく、世界中の年間産出量は僅か 5 t に止まり、将来わが国で必要になるエチレングリコール 70~90 万 t を合成ガスから直接合成すると仮定した場合の触媒用ロジウムの推定所要量 9

tにも足りない。石油資源不足の制約から脱却するためのC₁化学技術が、ロジウム資源不足に制約される危険があり、C₁化学における非ロジウム触媒開発の必要が指摘されている⁴⁾。

エチレングリコール直接合成触媒の脱ロジウム化の動きは最近活発になっており、特にルテニウム系触媒に関する特許の公開件数の増加が目立つようになった。

例えばICIでは、ルテニウムに対し原子比1/10量のロジウムを加えると、ロジウム単体に近い触媒能が得られることを見出しており⁵⁾、更にUCCでは、次例⁶⁾のように、ルテニウムにロジウムを加えると、ロジウム単独の場合に比べ触媒活性が高まるのみでなく、メタノール生成が抑えられ、エチレングリコール生成の選択性が向上することを提案している。この反応条件

表3 RuとRhの協同効果⁶⁾

実施例	Ru ^{a)}	Rh ^{a)}	メタノール生成速度 ^{b)}	エチレングリコール生成速度 ^{b)}
1	6.0	0.	4.98	0.71
2	0.	3.0	0.06	0.18
5	6.0	3.0	3.45	2.89

触媒前駆物質：Ru₃(CO)₁₂、Rh(CO)₂(acac)、溶媒：N-メチル・ピロリジン75ml、添加剤：NaI 18mmol 230°C、CO/H₂ = 1、880 kg/cm² 一定圧力、
a) mmol、b) mol/l,hr

において、ルテニウム錯体とロジウムの単核錯体が共存しており、ルテニウム錯体上で(-CHO)基が生成し、ロジウム錯体上で(-CHO)基からエチレングリコールへの反応が進んでいると考えられている。

さらに非ロジウム化の進んだ触媒として、ロジウムを全く含まないルテニウム系触媒の提案が、UCC⁷⁾⁸⁾⁹⁾、Texaco¹⁰⁾¹¹⁾、三井石油化学¹²⁾¹³⁾あるいは工技院¹⁴⁾、¹⁵⁾¹⁶⁾などから最近提案されている。これらの提案の中からUCCの実施例を1つ探り上げ、反応の概要を見てみよう。

実施例⁷⁾ 耐圧3000kg/cm²のガラス内張りステンレス鋼製オートグレープ(150ml)にRu₃(CO)₁₂をRuとして30mmol、促進剤：ヨウ化カリウム180mmol、溶媒：スルホラン65mlを仕込み、180°C、880kg/cm²、CO/H₂ = 1、一定圧で100分間反応。生成エチレングリコール4.19g、メタノール2.14gが回収され、エタノールの生成は認められない。エチレングリコールへの選択率は67%相当する。

UCCの別の特許⁹⁾によると、この反応系においてルテニウムは主として(HRu₃(CO)₁₁)⁻¹(A)と(Ru(CO)₃I₃)⁻¹(B)と2種類の錯アニオンとして存在

しており、(A)/(B)モル比=2/1の場合にエチレングリコール生成活性が最高になり、(A)、(B)それぞれ単独では不活性であることを明かにしている。Dombek¹⁷⁾はこの系の触媒作用機構の研究を行い、実際に触媒として働いているのは、反応条件下の赤外スペクトル測定により検出される(A)および(B)の錯アニオン自身ではなく、これから生ずる高活性な錯体、(HRu(CO)₄)⁻とRu(CO)₄I₂が協同的に働いて、エチレングリコールの生成を促進していることを推論し、安定なモデル化合物の反応によりその一部を確認している。

以上合成ガスを原料とするエチレングリコールの直接合成について、触媒開発を中心に概観した。間接合成を含め、C₁原料からのエチレングリコール合成の全般については、縄田らの総説¹⁾および同書引用の文献等を参照して頂きたい。

C₁化学技術をアルプスに例えるならば、エチレングリコールの直接合成はマッターホルンに当る。どのグループがエドワード・ウインパーになるか、何れにしても、初登頂の日は速くはないであろう。

参考文献

- 1) 縄田伍七、宮崎晴彦：C₁原料からのエチレングリコールの合成 有機合成化学 41 545(1983)
- 2) D. R. Stull et al. "Chemical Thermodynamics of Organic Compounds" John Wiley & Sons Inc. 1969
- 3) UCC 特開昭51-88902
- 4) 田村巨弘；C₁化学とRhの意味 触媒 24 195(1982)
- 5) ICI 特開昭56-123925
- 6) UCC 特開昭58-13196
- 7) UCC 特開昭57-82328
- 8) UCC 特開昭57-130936
- 9) UCC 特開昭58-8024
- 10) Texaco 特開昭57-109735
- 11) Texaco 特開昭58-121226
- 12) 三井石油化学 特開昭57-130937
- 13) 三井石油化学 特開昭57-130939
- 14) 工業技術院 特開昭58-29728
- 15) 工業技術院長 特開昭58-29729
- 16) 工業技術院長 特開昭58-29730
- 17) B. D. Dombek J. Organometal Chem. 250 467(1983)