

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 無水フタル酸触媒の歴史

大阪府立大学大学院（元日本触媒）

植 畠 陸 男

### 1. はじめに

無水フタル酸は、可塑剤、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂および塗料や染顔料などの原料として現在世界で推定約300万トン、国内で約16万トン(平成24年度)<sup>1)</sup>生産されている工業基礎化学品である。無水フタル酸(Phthalic Anhydride; PAと略す)はo-キシレンまたはナフタレンの接触気相酸化で現在製造されているが、その歴史は古く1896年BASF社が硫酸水銀の存在下、濃硫酸でナフタレンを酸化する方法により初めてPAの工業生産を始めて以来、1916年ドイツ、1917年アメリカでそれぞれ単独でバナジウム系触媒(ドイツ型:  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{SO}_4$ 系、アメリカ型:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系)による接触気相酸化法が実用化され、今日のPA触媒の基礎が築かれた。因みに1915年はBASF社によってこの $\text{V}_2\text{O}_5$ 系触媒が硫酸製造触媒として実用化された年であり、この時期を境に酸化バナジウム系触媒の有機合成プロセスへの展開が始まった。

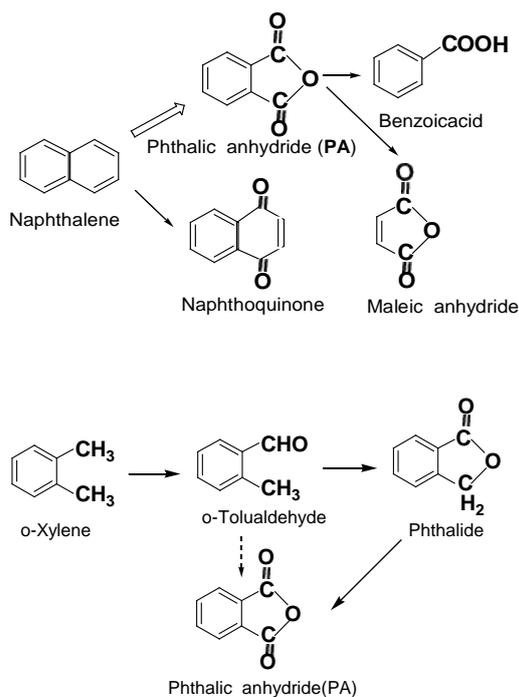
日本においてナフタレンの接触気相酸化によるPAの製造研究を最初に行ったの

は理研の草間時蕃で、1923年研究の第1報が報告されて以来、企業での触媒研究が活発になり、1938年日本化成(現三菱化学)によって6トン/月規模での工業生産が始まった<sup>2)</sup>。

PA技術の歴史は、製造プロセスと触媒の両開発が表裏一体で進められたものであり、ここでは、PAの接触気相酸化プロセスの開発と並行して触媒開発の世界および日本の歴史を資料をもとに概説する。

### 2. PA製造技術の変遷

PAの原料は、当初ナフタレンであったが、戦後の石油化学の発展に伴いo-キシレンへと原料転換が進み、現在はo-キシレンが主流となり、一部ナフタレン単独またはo-キシレンとナフタレンを混合で使用するプロセスが残っている。



今日、商業的に稼働している設備はすべて接触気相酸化法でおこなわれており、*o*-キシレン原料の場合には多管式固定床反応器が使われ、ナフタレン原料の場合は固定床と流動床式反応器のものがあるが、主流は多管式固定床方式となっている。

PA 製造技術の歴史的な変遷について松浦亮、原忠則両氏の著書<sup>2,3)</sup>を参考に発展過程を以下にまとめた。

### 第 1 期：製法模索の時代

(1890 年代から 1945 年ごろ)

この期間は PA 製造法を模索した時期で、当初はナフタレンの硝酸または硫酸による液相酸化に始まり、1916 年の  $V_2O_5$  系触媒による接触気相酸化法の発明（ドイツ型触媒とアメリカ型触媒の開発）、さらにそれを工業的製法に完成させるための技術開発が進められ、1935 年ごろには多管式反応器を用いた現在の固定床式接触気相反応プロセス

スの原型ができた。

### 第 2 期：接触気相酸化法発展の時代

(1945 年から 1965 年ごろ)

戦後ドイツの工業技術が PB レポート（米国政府が委託・収集・発行する技術報告書）として公開され、その資料に基づき各国で気相酸化プロセスと触媒の開発が進められ、技術水準が飛躍的に向上した。生産規模も 30～50 トン/月から 200～500 トン/月と大幅に拡大した。触媒は PB レポートに示されていた  $SiO_2-V_2O_5-K_2SO_4$  系のドイツ型触媒と  $Al_2O_3-V_2O_5$  系アメリカ型触媒を主流に、また新規触媒として  $TiO_2-V_2O_5$  系触媒が登場してきた。原料もナフタレンと *o*-キシレンが使用されるようになった。また新たな製造プロセスとして、流動床方式を

1945 年に米 Sherwin-Williams (Badger 社) が開発したが、流動床方式は世界的には広くは採用されず、米国においてのみナフタレン原料のプロセスはすべてこの方式が採用された。プロセスについては、1953 年米 UCC 社がフタル酸捕集器にスイッチコンデンサーを開発したことにより作業の安全性が飛躍的に改善され、大型プラントへの道が開けた。

### 第 3 期：大規模生産プロセス開発時代

(1965 年から 1980 年)

日本国内では高度成長期を迎え大量消費型の社会環境となり、世界的にも大型 PA プロセスが要求され、各社技術開発に注力した。1965 年代になると、von Heyden 社、BASF 社、日本触媒などで、30,000 トン/年規模の大型プラントが次々と開発され、原料もナフタレンのみでは到底供給できなく

なり、*o*-キシレンの使用比率が急速に増加し70%にまで達し、まさに石油化学時代の到来を反映した。当時は安全上から原料濃度を空気に対する爆発下限界(ナフタレン: 49g/Nm<sup>3</sup>)以下の低濃度で運転していたため生産性が低かったが、さらに生産性向上に向け爆発範囲内での高濃度(ナフタレン: 60g/Nm<sup>3</sup>以上)での運転技術が開発され本格的な大量生産プロセスが完成した。

触媒は TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系が主流となり、調製法も従来の成形、含浸型から不活性担体に活性成分をコーティングする方法が開発された。性能は低圧損、高収率とあわせ生産性を高めるため爆発範囲内で運転できる高濃度型と進展した。

#### 第4期：高機能化時代

(1980年から現在)

PA 大量生産プロセスの開発もほぼ完了し、製品は成熟期に入り、安定供給体制が確立したかにみえたが、1970年代後半の石油危機を機に地球環境保全、資源保護の観点からプロセスの無公害化、省エネ化の要求が高まり、技術開発課題が山積してきた。すなわち高機能化プロセスの開発が大きな目標となった。そのための触媒に対する要求も強く、原料高濃度下での収率向上、寿命延長、さらに同一プラントでナフタレンと *o*-キシレンおよびこれらの混合物いずれの原料も自由に選択できる触媒の開発など各社が革新的技術開発を進めた。

以上が世界的に見た発展の概要である。

### 3. 日本における PA 工業化の始まり<sup>2)</sup>

#### 3.1 日本初の工業化（日本化成）

日本における PA の初の工業化は先に述

べた、1938年日本化成（現三菱化学）による6トン/月規模のプラントであった。このときに使用された触媒は、軽石担体に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>系触媒を担持したものであった。反応条件は SV 5,000~6,000hr<sup>-1</sup>, 反応温度 450°C(max), ナフタレン濃度 0.7%で収率 70~80% (対原料重量収率) であった。このプラント建設までには非常に高いハードルを越えねばならない困難を極めたものであったと云われている。プロセス設計に際しては、海外から入手した極めて簡単な1枚のフローシートと文献を参考に設計したもので、また単体機器類は輸入品の熱媒ポンプ、反応管以外は自製品で賄わねばならなかった。反応器は多管式熱交換形式で、熱媒にはナイター (niter: 硝酸カリ、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムの熔融混合物) が用いられた。フローシート (図1) を下記に示したが、捕集 (結晶) 精製系 (不純物: 主にナフトキノン) については爆発の危険性回避を考慮した相当煩雑なものであった。

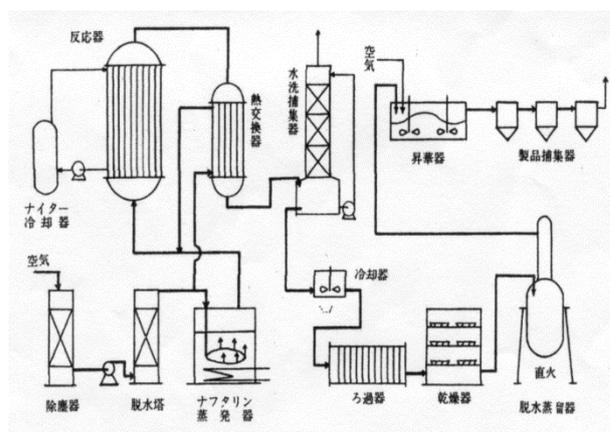


図1. 日本化成創業時プラント

#### 3.2 日本触媒式製造法

硫酸製造用バナジウム触媒の製造販売を行っていたヲサメ合成化学(現日本触媒)が PA の工業化に乗り出し、触媒基礎研究、1.5

トン/月 の中間試験を経て 30 トン/月 の工場を建設し、1941 年に PA の工業化を果たした。

当時、工業化の問題点は①反応熱の除去、②爆発の防止、③触媒の寿命の 3 点であった。日本触媒は独自開発の触媒を用いた反応器 (図 2) を開発した。触媒組成は定かでないが反応温度 425°C、GSV2,500h<sup>-1</sup>、ナフタレン濃度 20g/m<sup>3</sup>であった。

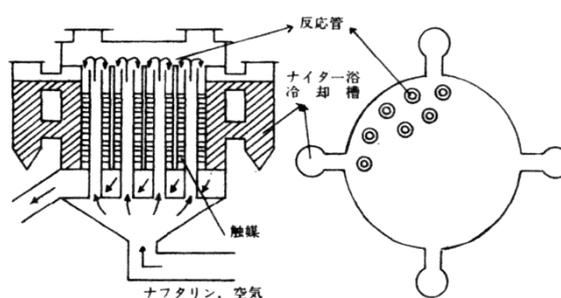


図 2 日触反応器

反応器は内部熱交式で 75mm 管に 25mm 管が挿入され、反応熱を原料ガスで冷却することで上記①および③の解決を目した。

### 3.3 川崎化成式 PA 製造法

日本触媒に続いて中央化成 (現川崎化成) が 1951 年 PA の大量製造を開始した。そのプロセスの特徴は、反応器 4 基 (一基当たり 1,500 本の反応管) を並列させ、6,000 本の反応管を持つ反応器と同じ効果を狙ったプロセスの効率化にあった。その概略を図 3 に示した。

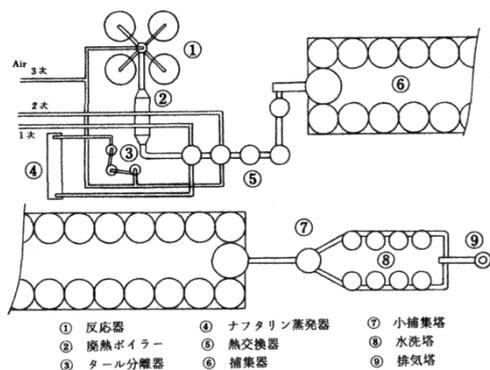


図 3 川崎化成旧プラント配置

## 4. 戦後の動向

第二次世界大戦終結後の 1945 年、米国によるドイツ工業技術の徹底調査が行われ、PA 技術が PB レポート (米国政府が委託・収集・発行する技術報告書) として報告されたが、ドイツ工業技術のレベルの高さに圧倒されるものがあった。当時の日本の技術に対し、反応器は約 10 倍の規模、収率は日本の 80% に対し 100%、触媒寿命は 10 年以上とプロセスのみならず触媒も非常に高いレベルのものであった。

I.G 社 (現 BASF) で使用された触媒はシリカゲル担体に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10%、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20~30% 担持したもので、反応温度 340~360°C、SV900~1,000hr<sup>-1</sup>、ナフタレン濃度 31~37g/m<sup>3</sup> で生産量 80t/M/基であった。

この PB レポートは世界の PA 製造技術の向上に大きな影響を与え、日本でも触媒のトレース研究が企業や大学で精力的に行われた。

1953 年当時の世界のトップレベルの技術は仏サンゴバン社 (後の Rhone-Poulenc 社) のもので反応収率: 93% (対原料) であったが、さらに米国 UCC 社が捕集工程で新たに開発したスイッチコンデンサーの登場により世界の PA の生産能力が飛躍的に向上した。このスイッチコンデンサーは、1953 年 UCC 社の流動床プラントに採用された。この技術によって PA プラント (固定床、流動床とも) は“捕集結晶室からのかき出し”から解放され、効率的な安全操業が可能となり、以後の大型プラントへの発展に貢献した。

#### 4.1 オルソキシレンへの原料転換

これまで当時の原料は、すべてナフタレンであったが、戦後の世界経済の発展に伴い 1950 年後半から PA の需要拡大からナフタレン不足（石炭系、石油系共）が顕著になり、オルソキシレンへの原料転換が始まり、これに対応する触媒の研究も活発になった。1960 年川崎化成と日本触媒は輸入キシレンを原料とする専用プラントを建設した。しかし当時のオルソキシレンの安定調達は難しく、場合によっては同一プラントで両原料をこなす必要が生じ、これに対応した触媒の開発研究が進められた。

触媒の改良研究およびプロセスの各工程のブラッシュアップは精力的に進められ、1970 年代後半では、生産技術としては世界的に成熟期に入ったと考えられた。当時世界的にライセンスされている技術としては固定床では BASF 法、von Heyden 法、Rhone-Poulenc 法があり、流動床では Badger 法があった。日本の各社も独自の触媒開発、ライセンス活動を活発化させた。特に日本では、環境規制・省資源・省エネ対応のプロセス改良と触媒開発が推進され、欧米技術を凌ぐまでに発展した。

#### 5. PA 触媒

PA 触媒については古くから非常に多くの報告や特許があり、実際製造プラントに使用された触媒の構成元素と組成比については定かでないが、ナフタレン酸化触媒、*o*-キシレン酸化触媒共に、 $V_2O_5$  あるいは  $V_2O_5-K_2SO_4$  を主成分とし助触媒的成分元素として P,Ti,Sn,Zr,Ce,Te,Mo,W,Ta,Ag などがあげられるが、研究報告、特許では周期律表のほとんどの元素が報告されている。

担体は  $SiO_2, Al_2O_3$  (Alundum, Corundum),  $TiO_2, SiC$ , 軽石などである。触媒組成および触媒作用については、詳しく解説された小野哲嗣氏<sup>4)</sup>および松浦亮氏<sup>5)</sup>の報告がある。これらをもとに、ここでは日本国内での開発触媒について述べる。

#### 5.1 触媒のタイプ<sup>4)</sup>

触媒には固定床触媒と、流動床触媒があり、固定床触媒には低温低 SV (ドイツ型触媒)、高温高 SV (アメリカ型触媒) があり、ドイツ型は高収率、アメリカ型は高生産性を利点とした。アメリカでは主として流動床による大量生産方式がとられた。

##### 5.1.2 低温低 SV 触媒 (ドイツ型固定床)

代表的な I.G 社の触媒は、 $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$  ( $K_2SO_4/V_2O_5=2/1$ ) 成型触媒で、反応温度は初期 360°C、平均して 385~400°C、原料ナフタレン濃度 0.65mol%, SV=900~1200h<sup>-1</sup>, PA 収率 100wt% で触媒寿命約 10 年が特徴であった。反応状態では触媒物質が一部熔融状態を取るため、低温低 SV とならざるを得ず、生産性の点で不利があるが副生ナフトキノンが少なく製品純度が高く、触媒寿命が長い利点がある。また原料に含まれる微量の S 分が触媒の活性維持と寿命に効果があった。

*o*-キシレン原料では、I.G 社のナフタレン酸化用触媒の変型が用いられ、反応温度 360°C、SV=1800hr<sup>-1</sup>, キシレン濃度 0.8% の条件で、93~97wt% の PA 収率で触媒寿命 4~5 年であった。さらに改良型として 1960 年代初め  $V_2O_5-K_2SO_4-TiO_2$ ,  $V_2O_5-TiO_2$  成型触媒が大日本インキ (現 DIC) から報告された<sup>6)</sup>。TiO<sub>2</sub> はいずれもアナターゼ型が

使用され、この触媒は反応温度 350°C で SV=2000h<sup>-1</sup>、キシレン濃度 0.76mol% の条件下、105wt% の PA 収率を示した。なおこの系の触媒はナフタレン酸化にも 98wt% 以上の収率を示した。

### 5.1.3 高温高 SV 触媒 (アメリカ型固定床)

担持触媒が特徴で、反応温度は 400°C 以上、SV もドイツ型触媒の 3 倍以上と大きく、生産性は高い。しかし高温での使用で触媒の熱的劣化が激しく触媒寿命は 1～3 年と短い。例として SiC に担持した V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系触媒では反応温度 415°C、ナフタレン濃度 1.18%、SV=6000h<sup>-1</sup> の条件下、PA 収率 96～98wt% であった。

1969 年には日本触媒から焼付触媒製法<sup>7)</sup> が報告された。触媒の調製法は、150～300°C に過熱した回転加熱炉に低表面積担体 (fused SiC など) を入れ、加熱された担体上に触媒原料を仕込んだ溶液またはスラリーをスプレーし、触媒物質を 5～10wt% 担持させた後、550°C で焼成し触媒とした。触媒組成は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/α (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO, MgO)=100/40/12/3/3～6 (モル比) で表わされ、440°C、SV=7000h<sup>-1</sup>、o-キシレン濃度 0.9% で収率 104.5wt% であった。

日本国内における触媒の実用化研究は、特許等から推測すればドイツ型触媒に近いものであった。先の国内 PA 製造会社 (日本化成、日本触媒、川崎化成) の他八幡化学 (現新日鉄住金化学) や大日本インキ (現 DIC) 等が精力的に開発を進めた。

なお原料ナフタレンおよび o-キシレン共用の固定床触媒について、多くは TiO<sub>2</sub> を触媒成分あるいは担体とした触媒が多く紹介

されているが、例として国内では、反応管上流に TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 組成触媒を、また下流側に TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 組成の触媒を積層で充填する方法がある<sup>8)</sup>。

### 5.1.4 流動床触媒

流動床方式は固定床式反応に比べ、長所として、①反応基内部の温度が均一で燃焼反応を抑えられる、②原料を直接反応基に供給し、爆発範囲内で操業できるため生産性が高い、③反応ガス濃度が高く生成物捕集効率が高いなどがあげられる。

短所としては、①触媒磨耗、飛散による触媒ロスが大きい、②ガス量、触媒粒径、触媒比重、反応温度が相関関係にあり、反応条件に融通性が乏しい、③気-固接触不良が起こりやすい、④反応器出口側の触媒フィルターの圧損上昇によるトラブルなどが挙げられる。

カナダ Sherwin-Williams/米 Badger 両社は、共同開発により 1960～1962 年に亘りナフタレン原料の 9 基の流動床式 PA プラントを建設した (SWB 法, Badger 法)。Badger 社での反応温度は 350～450°C、ナフタレン濃度は 100～150g/m<sup>3</sup> まで高めることが可能で収率は 97wt% であった<sup>2)</sup>。触媒は SiO<sub>2</sub> 担持 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub> 系触媒<sup>9)</sup> と考えられるが同一触媒での o-キシレン原料では成功しなかった。

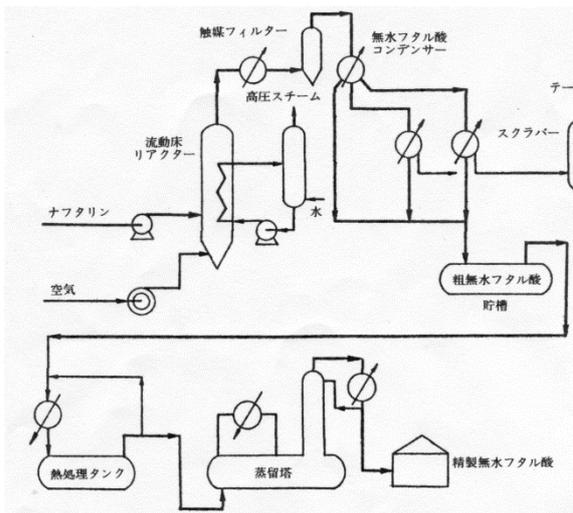


図4. Badger社の流動床プロセス

日本国内での流動床プラントは、1969年川崎製鉄（PAに関しては現JFEケミカル社）がBadgerからの技術導入で稼動し、1979年にはシリカ担持 $V_2O_5$ - $K_2SO_4$ - $SO_3$ 系融液組成触媒を使用するBadger法流動層酸化プロセスを導入した（PA年間生産量約3万t）。以後この触媒の問題点である収率、触媒の耐摩耗性、寿命について独自の改良を進め、これらを解決した平均粒径5～12mmの特殊性状のシリカゲルを用いる新規流動層触媒を開発した<sup>10)</sup>。さらにナフタレンおよび $\alpha$ -キシレンいずれも共用できる $TiO_2$ 担持 $V_2O_5$ 系流動層触媒を新規に開発した<sup>11)</sup>。なおこの生産方式は現在、同社が世界で唯一流動層触媒方式によるPA製造プロセスとして採用している。

#### おわりに

PA製造技術は、現在ではほぼ成熟しており、プロセス、触媒とも学術研究の報告例はほとんどなく、国内の企業でのわずかの改良研究が続けられているのみと思われる。現在国内のPAメーカーは、川崎化成、三菱

ガス化学、新日鉄住金化学そしてJFEケミカルの4社である。PA硫酸触媒に端を発したバナジウム触媒が、PA触媒へと発展する過程で検討された固体触媒に関する多くの知見と蓄積が、その後の多くのプロセス触媒の発展に貢献したと云っても過言ではない。当初は欧米技術の導入から始めたものの、独自の展開で、最先端の触媒とプロセスにまで仕上げた研究者・技術者には頭が下がる思いである。

#### 文献

- 1) 化学品工業協会 統計資料（2012年）
- 2) 松浦亮、有機合成化学 第35巻第10号 848(1977)
- 3) 原忠則、ペテロテック第17巻第8号 662(1994)
- 4) 小野哲嗣、“反応別実用触媒”、341(1970) 化学工業社
- 5) 松浦亮、有機合成化学第21巻第11号 836(1963)
- 6) 日特公 昭37-7737（大日本インキ）
- 7) 日特公 昭44-4778（日本触媒）
- 8) 日特公 昭60-37108（新日鉄化学）
- 9) 日特公 昭47-37412（Badger）
- 10) 浅見幸雄 他、石油学会誌 43,(3),189-197(2000)
- 11) 特公平 7-32875,特公平 7-32876（川崎製鉄、触媒化成）