

in situ XAFS測定による
ヘテロポリ酸触媒のメタクリル酸生成
反応場における状態解析

三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所
触媒研究グループ
藤田 勉

企業理念

Best Quality for a Better Life

 **三菱レイヨン**は、

「最高の質」を追求し、

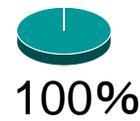
人々の豊かな未来に貢献します。

三菱ケミカルホールディングスグループ

(株)三菱ケミカルホールディングス*

【連結売上高】
25,151億円

- 機能商品
- ヘルスケア
- 素材
- * 上場会社



(株)地球快適化インスティテュート
The KAITEKI Institute, Inc.



三菱化学(株)

Mitsubishi Chemical Corporation

【連結売上高】
18,748億円

【従業員数】
27,667人

【事業内容】
機能商品、ヘルスケア、化学品 等

田辺三菱製薬(株)*

Mitsubishi Tanabe Pharma Corporation

【連結売上高】
4,047億円

【従業員数】
9,291人

【事業内容】
医療用医薬品 等

三菱樹脂(株)

Mitsubishi Plastics, Inc.

【連結売上高】
3,132億円

【従業員数】
8,470人

【事業内容】
合成樹脂加工、無機繊維材料 等

三菱レイヨン(株)

Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

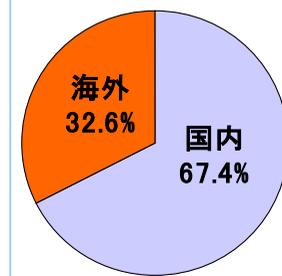
【連結売上高】
3,650億円

【従業員数】
8,427人

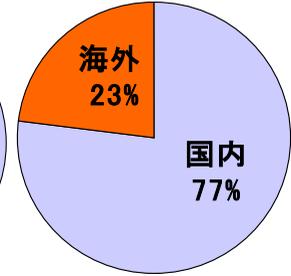
【事業内容】
化成品・樹脂、アクリル繊維、アクリロニトリル、炭素繊維、機能膜 等

エリア別

売上高比率



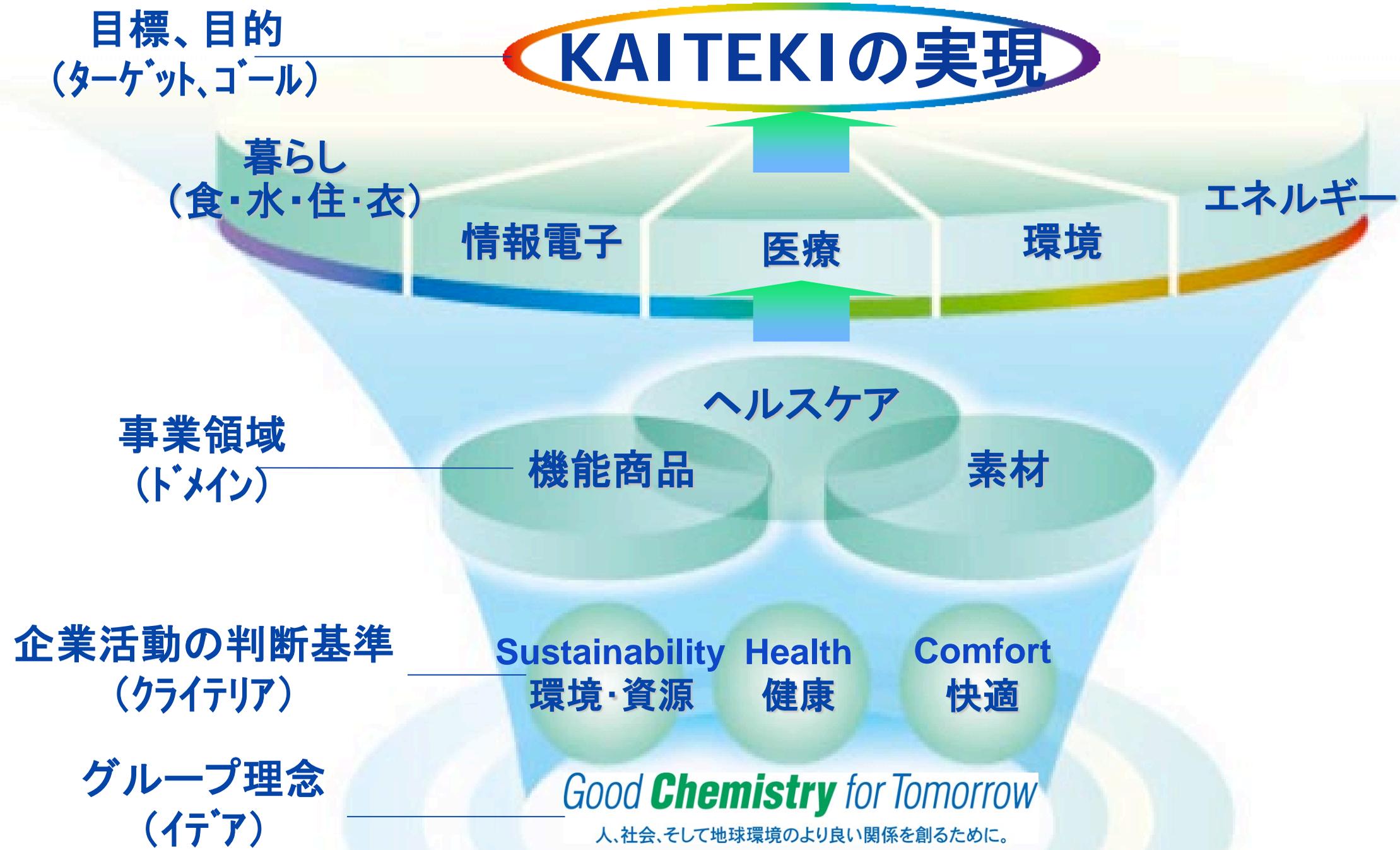
人員比率



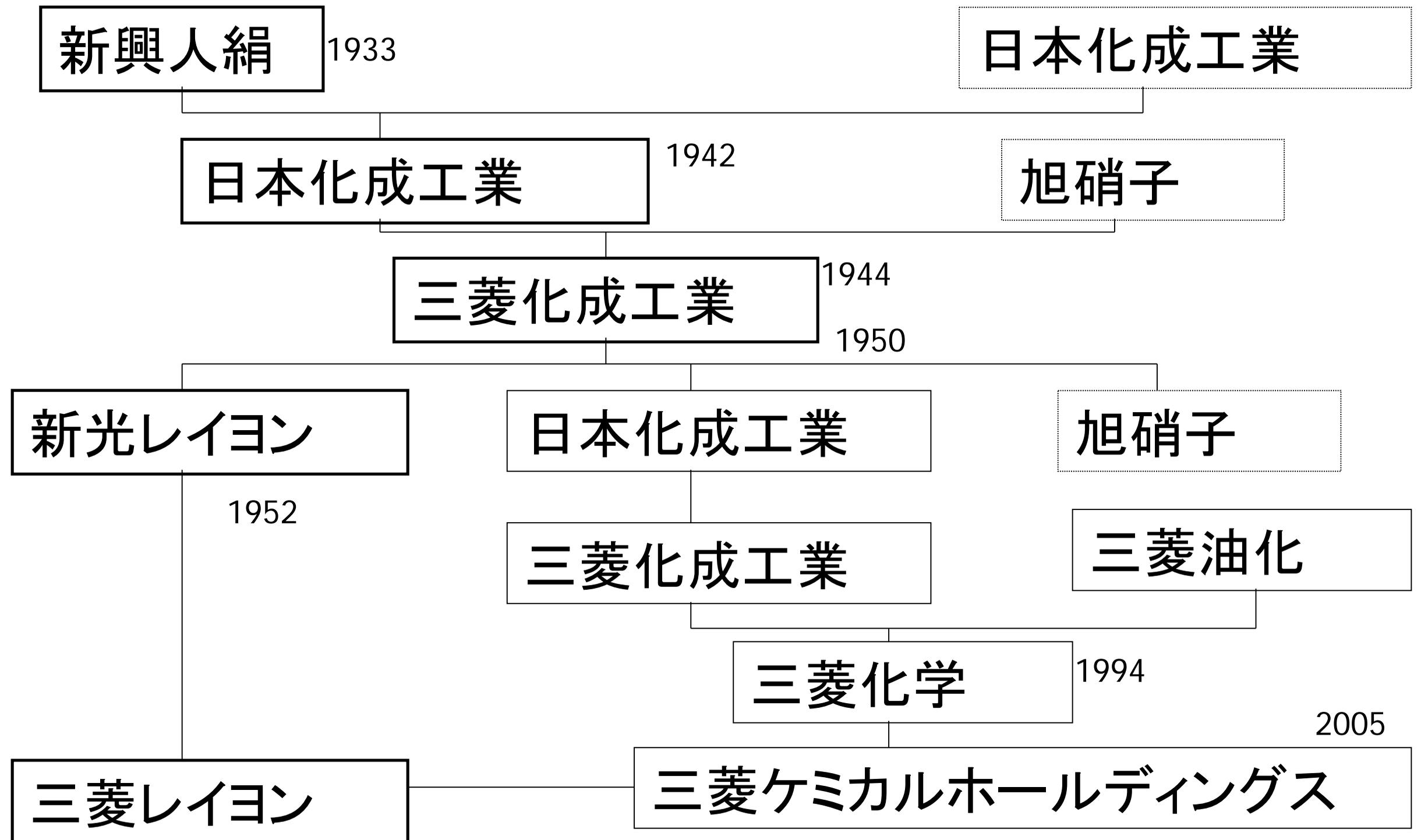
(予想)	2011年3月期
売上高	32,500億円
営業利益	1,560億円
経常利益	1,380億円
当期純利益	410億円

売上高・従業員数:2010年3月期の値

三菱ケミカルホールディングスのVision



三菱レイヨンの沿革



事業内容推移

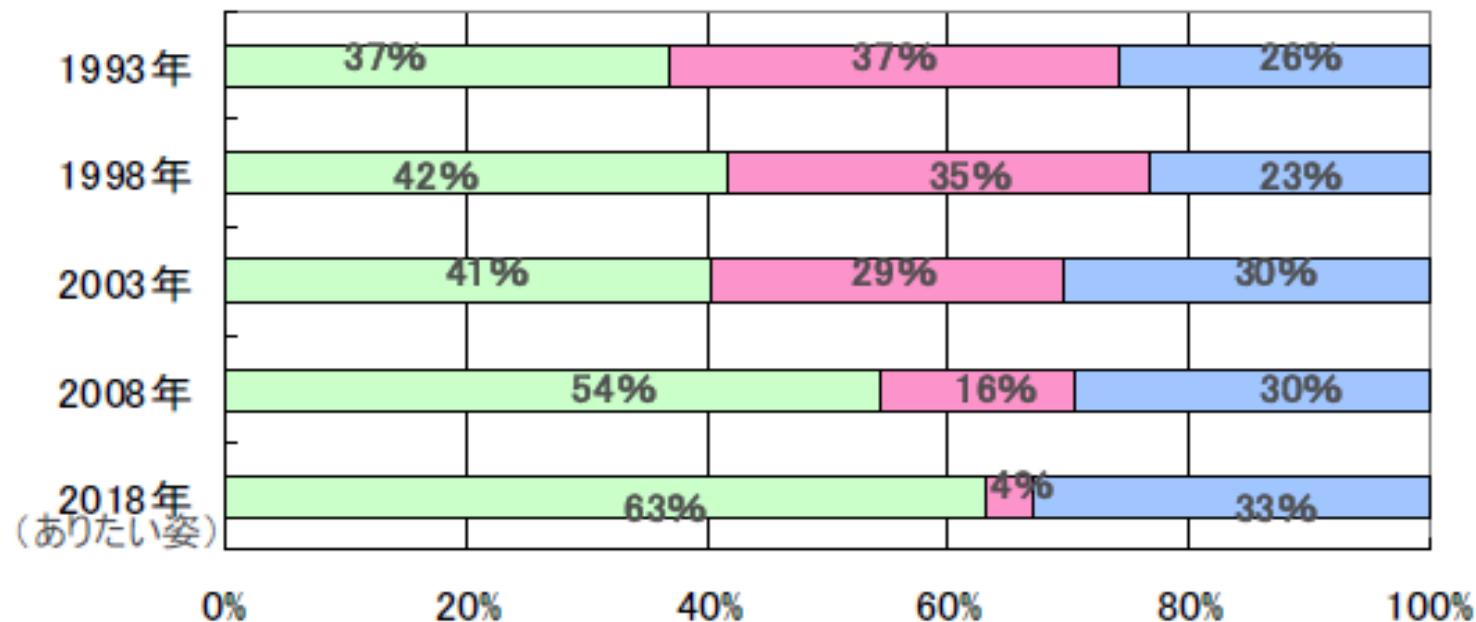
ルーサイト

08年売上高 1,170億円 (885百万英ポンド)

セグメント	体系	アクリル系		非アクリル系	08売上高 (構成比)
		MMA系	AN系		
化成品・樹脂	化成品	MMAモノマー メタクリル酸エステル		ジメチルフォルムアמיד	1,568億円 (45%)
	機能樹脂	アクリル樹脂板、 アクリル樹脂成形材料 プリズムシート、光ファイバー、 ロッドレンズ		PBT樹脂	
	機能化学品	コーティング材料、 樹脂改質剤			
アクリル繊維・ AN及び誘導品	AN及び 誘導品		ANモノマー、凝集剤ほか		473億円 (14%)
	アクリル繊維・		アクリル短繊維		
炭素繊維・複合材料			炭素繊維トウ、プリプレグ、 加工品		379億円 (11%)
アセテート、機能膜 その他	アセテート繊維 ほか			テキスタイル	1,031億円 (30%)
	膜・エンジ			浄水器、水処理機器システム、 プラントエンジニアリング	
	その他			菱晃、その他	

ルーサイト社買収によりMMA系事業は売上高の約60%を占める

売上高構成比推移 (単位: 億円)



ケミカル系事業

化成品・樹脂、AN及び誘導品

繊維系事業

アクリル繊維、アセテート繊維他

炭素繊維ほか

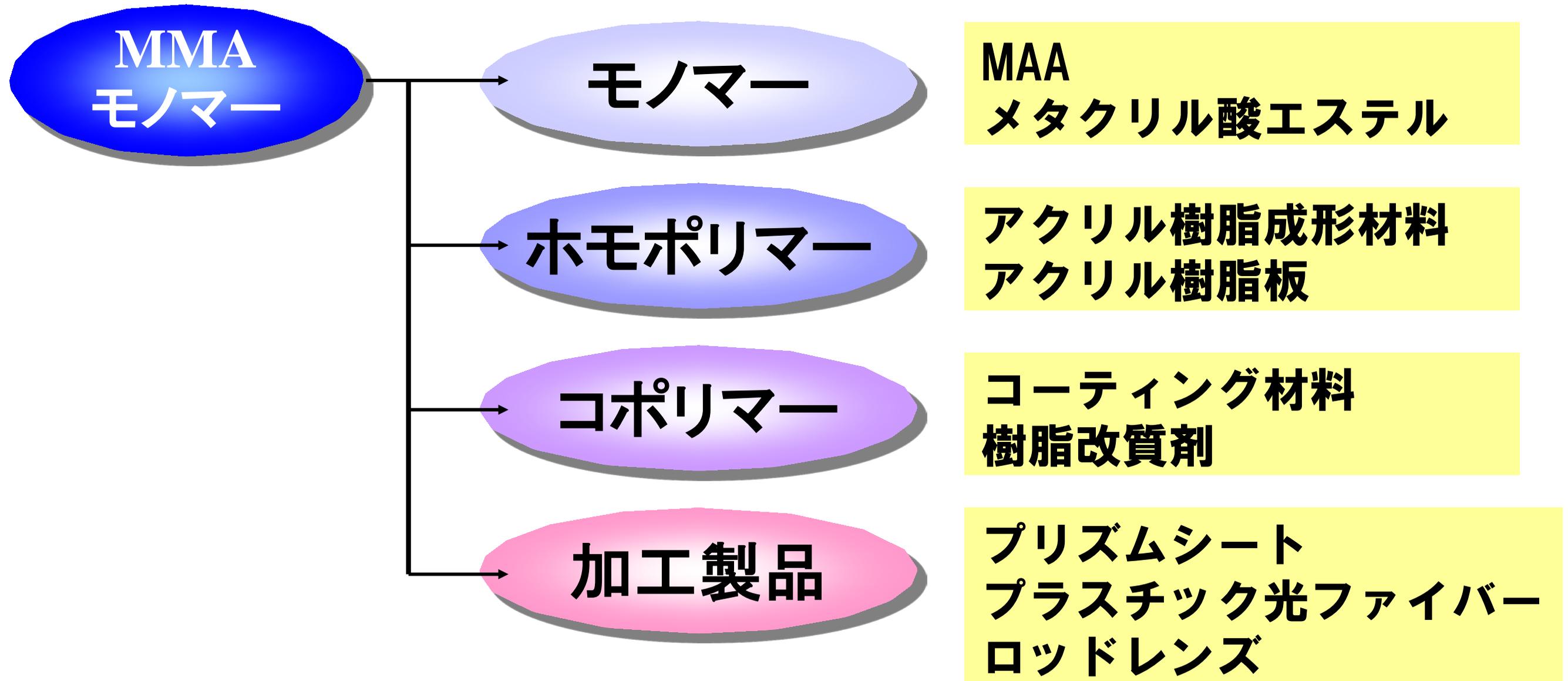
炭素繊維・複合材料、機能膜他



BEST QUALITY
FOR A BETTER LIFE

当社グループのMMA事業

川上から川下まで幅広く展開



MMA事業の範囲

広範な事業領域 MMA主要メーカー事業領域比較

○:事業化 △:一部事業化 ×:未参入

製品 \ 企業		三菱レイソ 日本	Evonik 独	R & Haas 米	Arkema 仏	旭化成 日本	クラレ 日本	住友化学 日本
モノマー	MMA	○	○	○	○	○	○	○
	メタクリル酸	○	○	○	○	○	○	×
	メタクリル酸エステル	○	○	△	○	△	×	×
ホモ・ポリマー	成形材料	○	○	×	○	○	○	○
	シート	○	○	×	○	○	○	○
	アクリル浴槽	○	○	×	○	×	△	△
	航空機材料	○	×	×	×	×	×	×
	水族館	○	×	×	×	×	×	○
	光ファイバー	○	×	×	×	○	×	×
コ・ポリマー	樹脂改質剤	○	×	○	○	×	×	×
	コーティング材	○	○	○	×	×	×	×
	フィルム	○	×	○	×	×	○	○ ⁸
	人工大理石	○	×	×	×	×	○	×

MMA関連生産拠点

モノマー生産能力

三菱レイヨン
年産48.7万トン

+

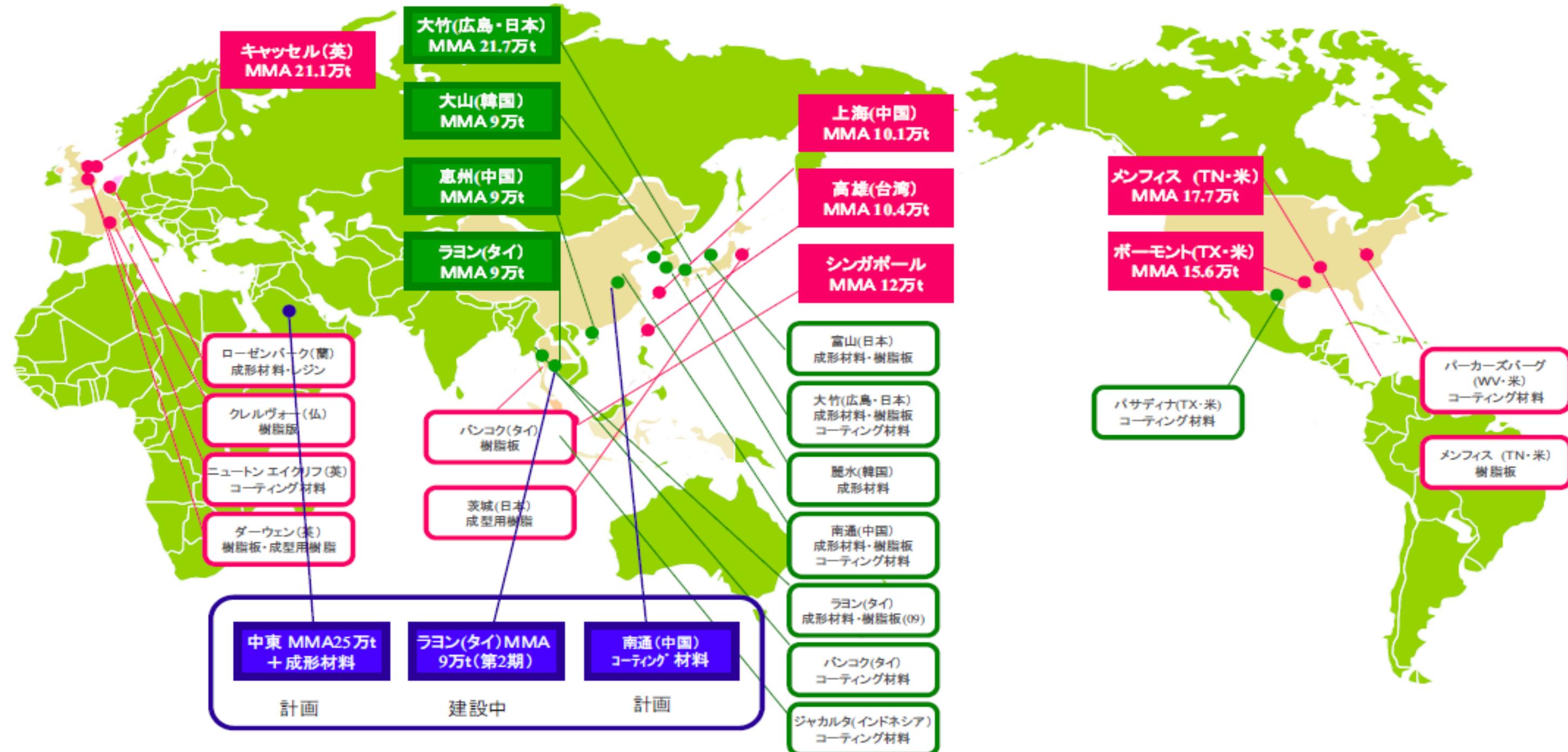
ルーサイト
年産86.9万トン

+

2010~2015新設
年産34.0万トン

=

2014年末
年産 169.6万トン
(世界シェア40%)



環境関連製品・技術(次のコア事業)

地球に優しい三菱レイヨンの製品・技術

水処理凝集剤
バイオ技術

水・環境

<アクア事業>
中空糸膜
浄水器



船底防汚塗料
樹脂リサイクル

MMA系

<アセテート繊維>
バイオマス、クールビス素材

繊維

地球環境をキーワードに
次のコアビジネス拡大を実現

車体軽量化
風力発電翼
GDL

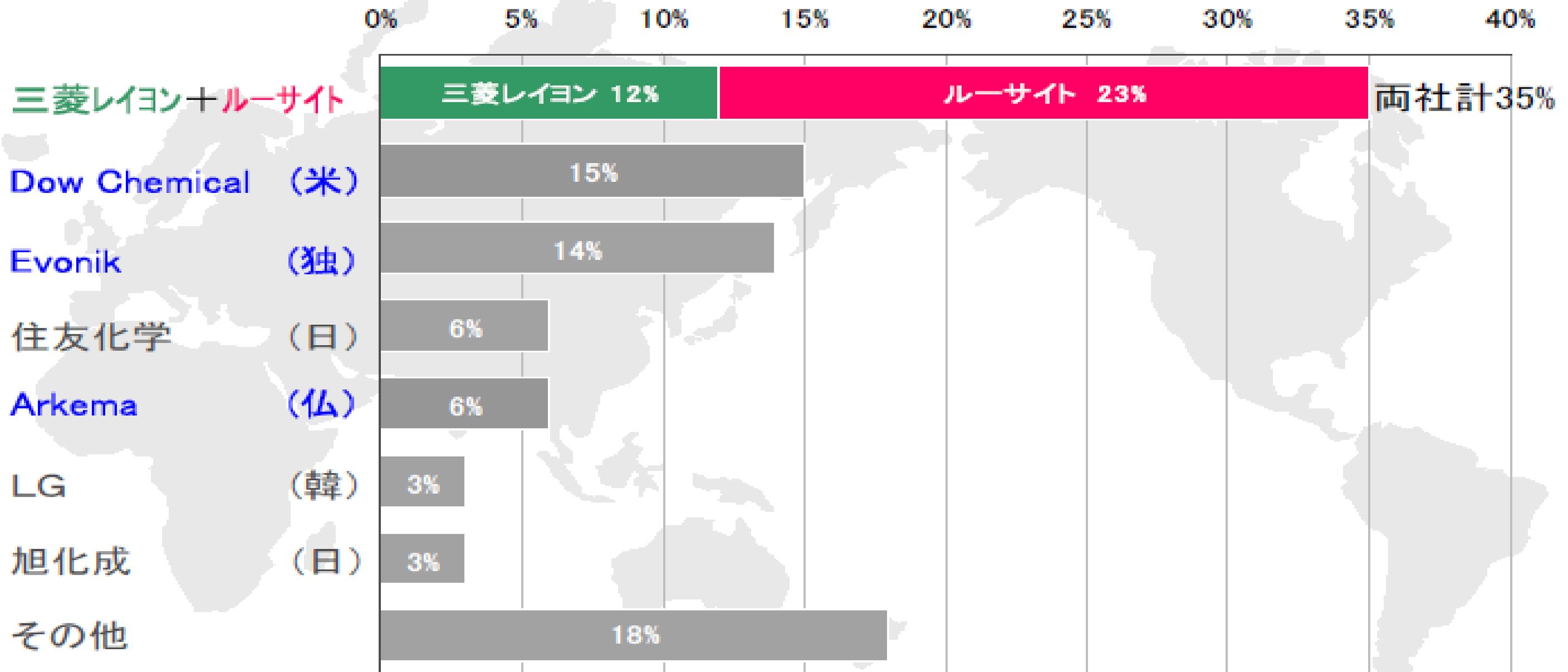
炭素繊維・複合
材料

<アクリル繊維>
ウォームビス素材

—2009.8.7 New Design MRC—

MMA市場におけるグローバルNo.1企業に躍進

2007年 MMA生産能力シェア



MMA樹脂の特長

■ 「プラスチックの女王」

とよばれるアクリル樹脂の原料です。

■ アクリル樹脂の特性

① 透明性

：ガラスより高い透明度

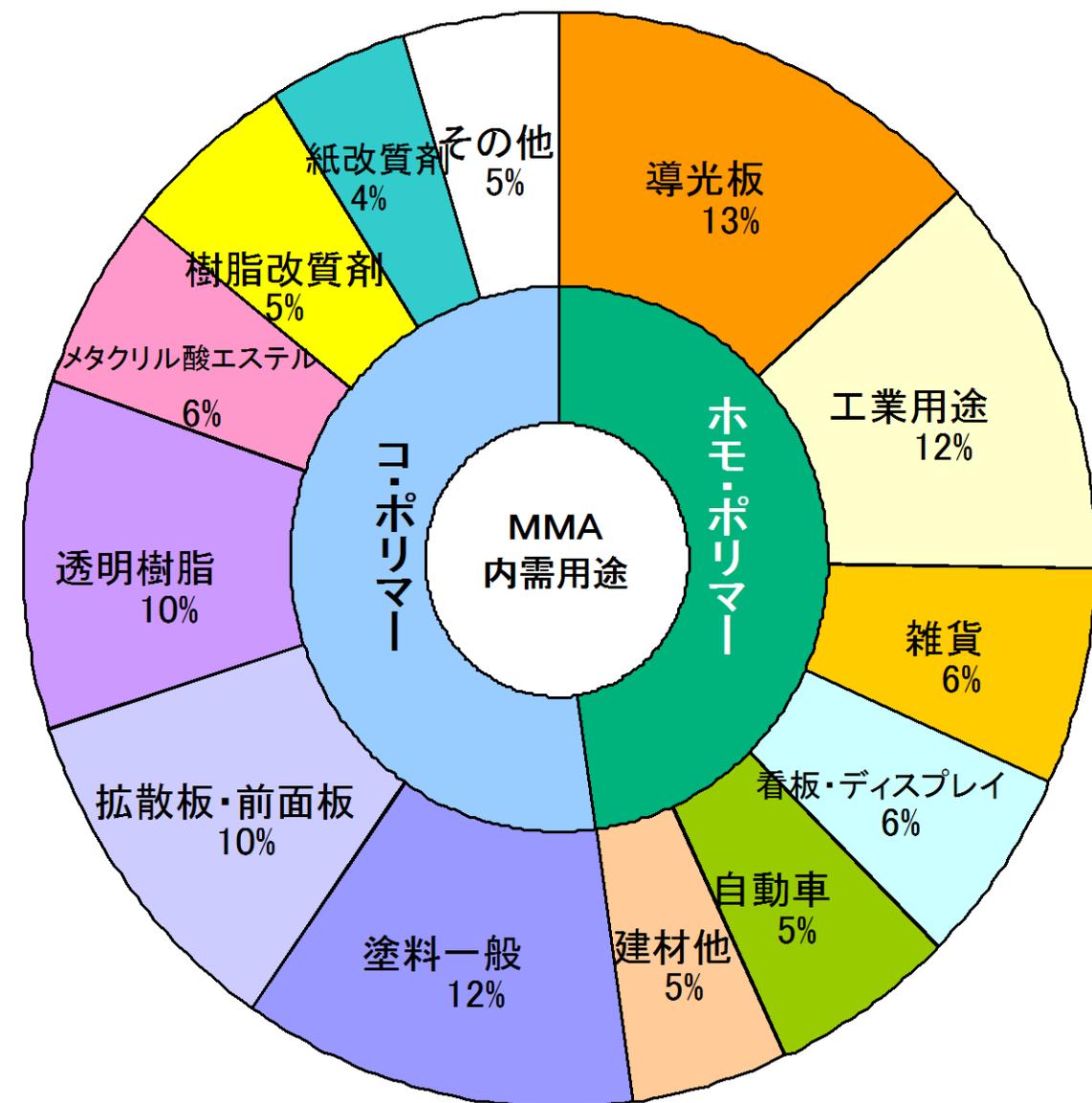
→例えば
水族館の大型水槽用透明板に

② 耐候性

：光に当たっても劣化しにくい

→例えば
自動車最外層塗料の原料に

■ MMAモノマー用途別割合 (内需外販+自消)



(三菱レイヨン推定)

MMA樹脂の用途

伝統的用途は健在

自動車



家電製品



雑貨



MMA樹脂の用途

伝統的用途は健在

看板



ディスプレイ

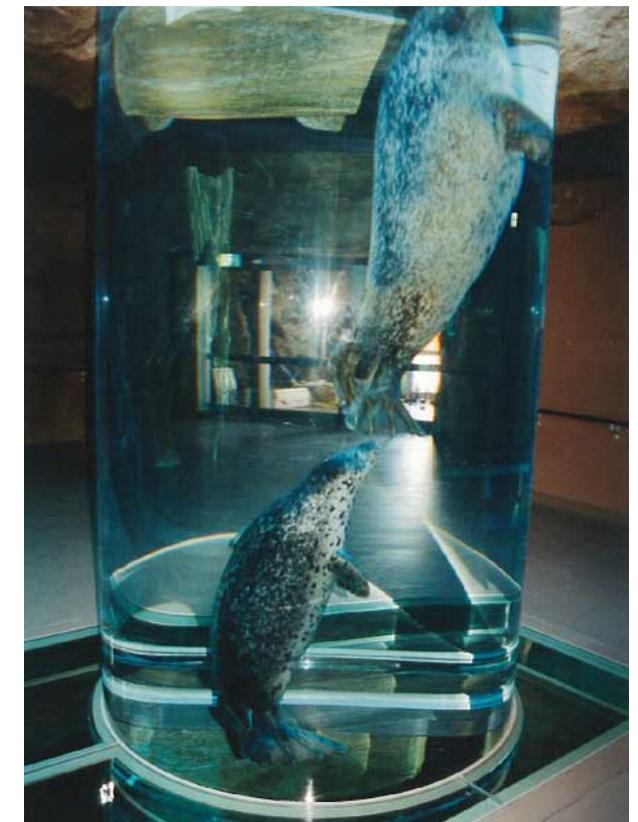
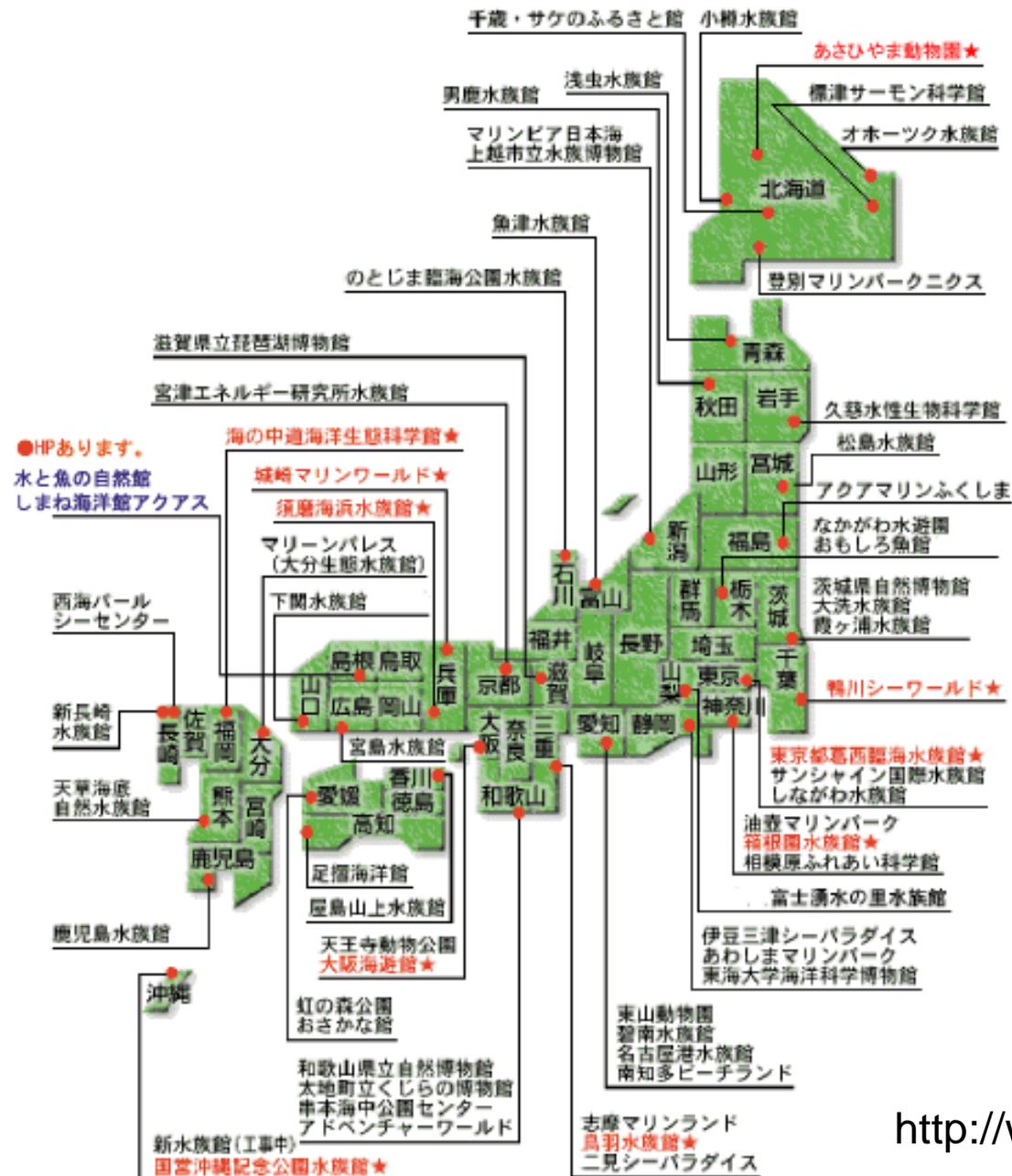


MMA樹脂の用途

水族館パネル

主要物件 日本

当社は、三菱レイヨンが約30年前開発した、水族館用アクリルパネルの技術を1995年に事業移管、引きつづき新技術の開発、生産を行っています。
 その後も大型パネルや、トンネルパネルなど新技術、新工法を全世界に供給しております。
 これまでに水槽パネルを納めた水族館施設について、そのいくつかを御紹介いたします。



旭山動物園

<http://www.acrytec.jp/results/index.html>

※赤字の物件は写真を御覧頂けます。

三菱レイヨングループ RYOKO 菱晃

株式会社菱晃 アクリテック部 東京都中央区日本橋小網町14-1 TEL 03-5651-0660

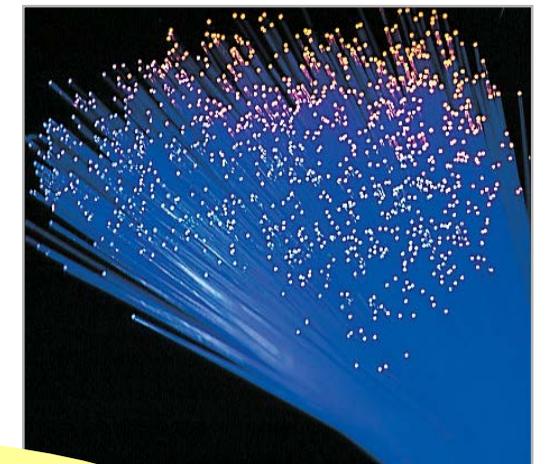


BEST QUALITY FOR A BETTER LIFE

MMA樹脂の用途

新たな用途を生み出した

携帯電話・デジタルカメラ
表示窓



プラスチック
光ファイバー

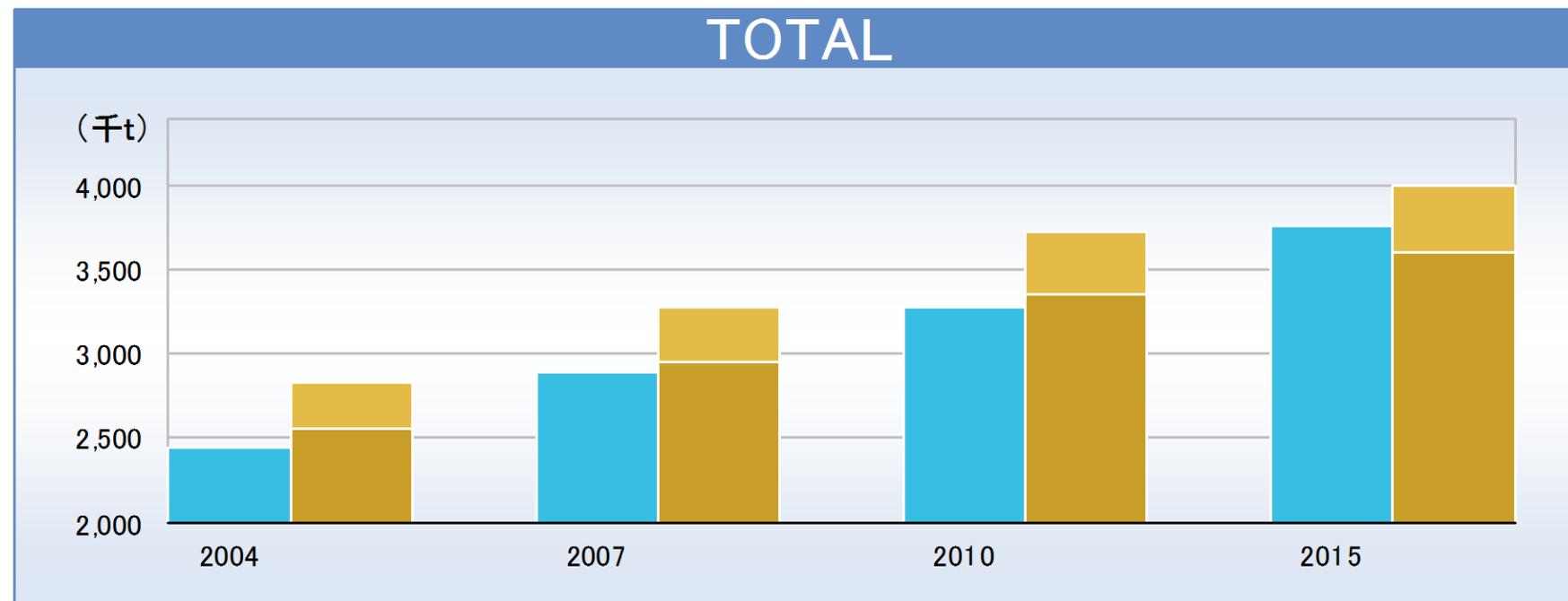
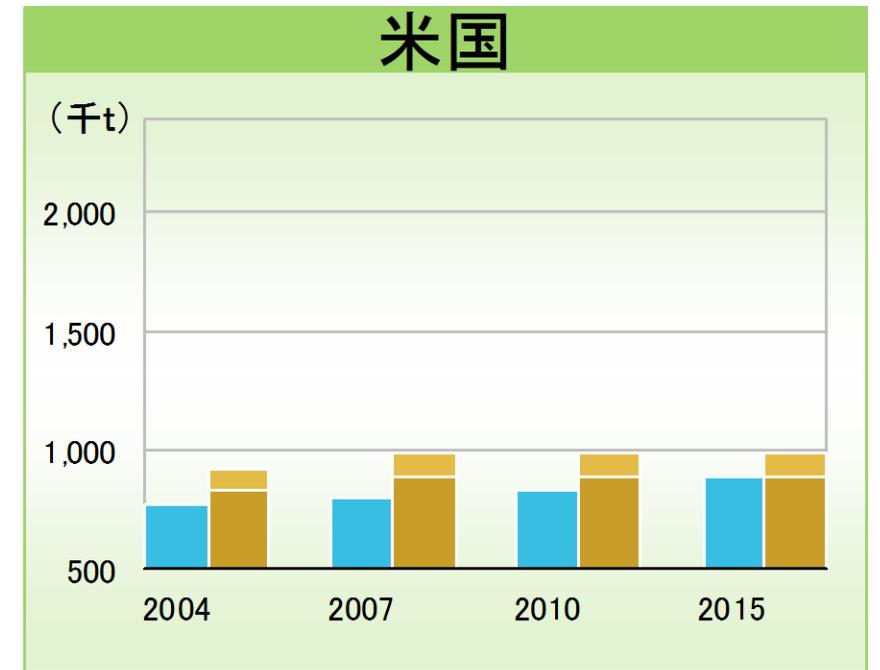
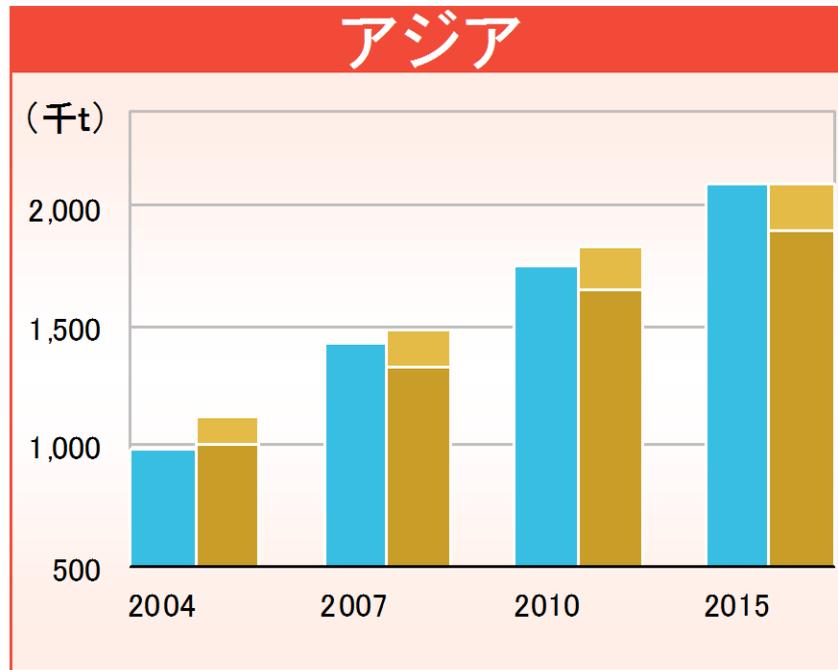
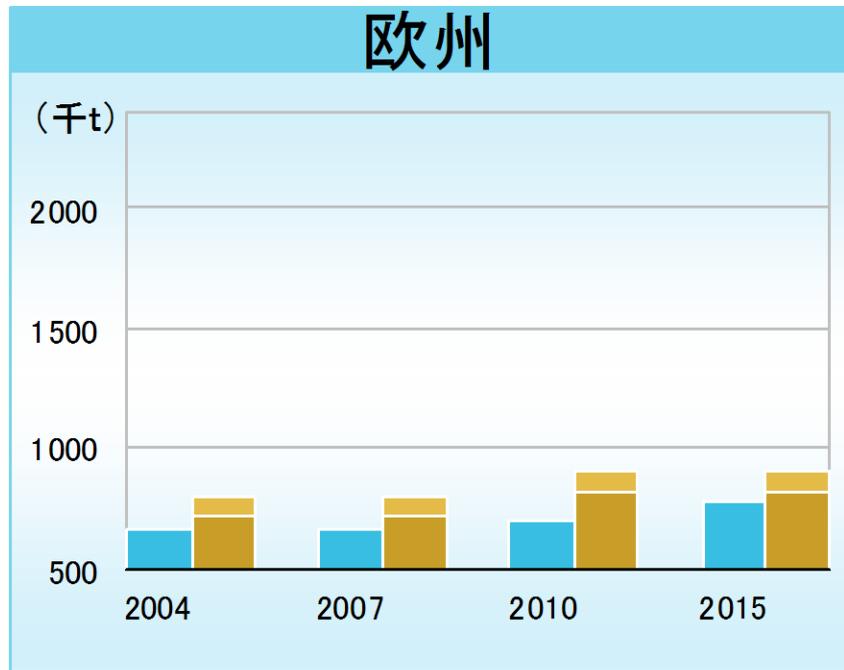
液晶用バックライト
導光板



ブルーレイディスク用
ハードコート

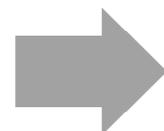


MMAモノマーの需要



公称生産能力
公称生産能力
×90%を
実稼働能力と
想定

■ 需要 ■ 生産能力



アジア市場が牽引し、需要は旺盛

※三菱レイヨン推定

MMA合成プロセスの工業化

- 1933年 Rohm & Haas のACH法

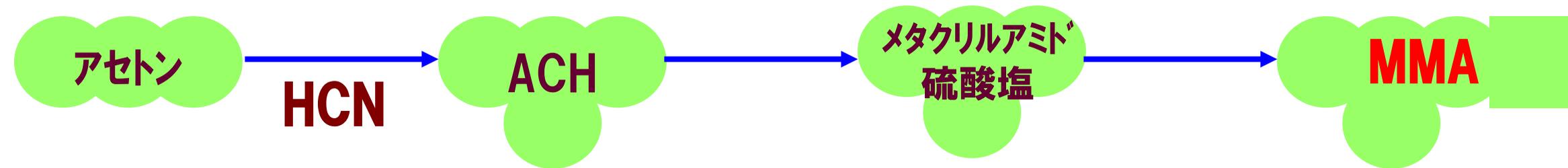


- 1937年 ICI 現在のACH法



- 1938年 旭硝子と藤倉化成がACH法を工業化

アセトンシアンヒドリン(ACH)法



ACH法の利点

- 副生HCNの有効利用
- 総合収率が高い

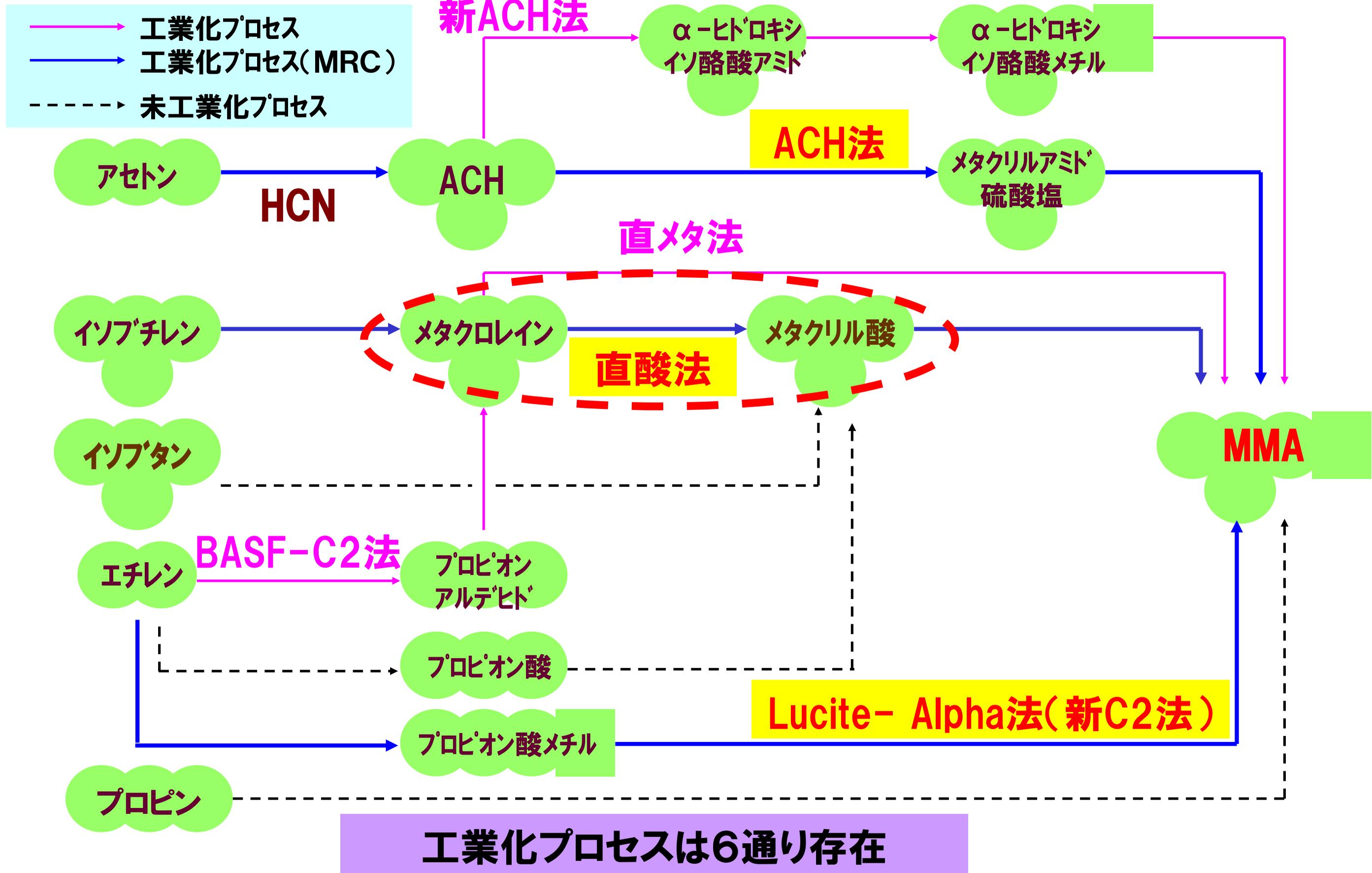
ACH法の弱点

- 原料のHCN供給
- 副生する大量の酸性硫酸塩処理
(MMA生産量の2~3倍発生)
- 腐食性のための装置材質制約

MMA合成プロセスの展開

1982年	三菱レイヨン、日本触媒	直酸法工業化
1984年	日本メタクリルモノマー(日本触媒、住友化学合併) 旭化成	直酸法工業化 MAN法工業化
1989年	BASF	エチレン法工業化
1991年	共同モノマー(三井化学、クラレ合併)	直酸法工業化
1998年	三菱ガス化学	新ACH法工業化
1999年	旭化成	直メタ法工業化
2008年	Lucite	Alpha法工業化

MMAモノマー各種製造法



MMA製造を取り巻く状況

◎ 6つの工業的製造法が並立している特殊な状況

- ・ACH法：原料の特殊性⇒限られたメーカー
- ・C4直酸法以降：製法の多様化⇒新規メーカー参入

ある前提条件をおけば各製法のコスト差は出る

→各社の置かれた状況で逆転する程度の差

原料入手条件(場所、価格)、既存設備・技術の利用

◎進む業界再編

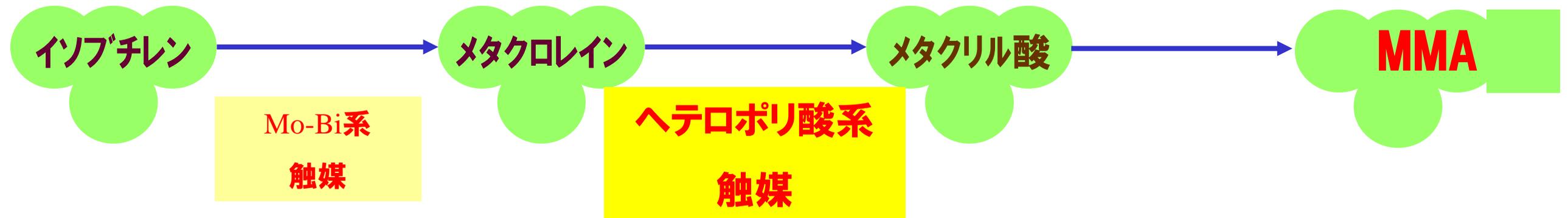
- ・ダウ・ケミカルによるローム&ハース買収
- ・三菱レイヨンによるルーサイト買収

主要3製造技術を保有する 唯一のMMAメーカー

製造方法	特徴
ACH法 C3原料	<ul style="list-style-type: none">● <u>1937年にICI社が世界最初に工業化</u>● アセトン、青酸(アクリロニトリルの副生産物)、メタノールが原料● 青酸の入手と、製造工程で発生する硫酸成分の処理がキーポイント
直酸法 (C4法) C4原料	<ul style="list-style-type: none">● <u>1983年に三菱レイヨンが世界最初に工業化</u>● イソブチレン、メタノールが原料● イソブチレンは、エチレンプラントから出るC4留分を有効利用
新エチレン法 (アルファ法) C2原料	<ul style="list-style-type: none">● <u>2008年にルーサイトが世界最初に工業化</u>● 原料がメタノール、エチレン、一酸化炭素で、調達が容易● プロセスがシンプル● 立地により圧倒的なコスト競争力

複数の製造技術を保有することで、原料環境の変化に柔軟に対応することが可能

直接酸化法によるMMA合成



直酸法の利点

- ・C4留分の有効利用
- ・ACH法の諸問題クリア

直酸法の弱点

- ・収率がACH法にくらべ低い
- ・HPAが熱的に不安定
- ・イソブテンの価格評価変動

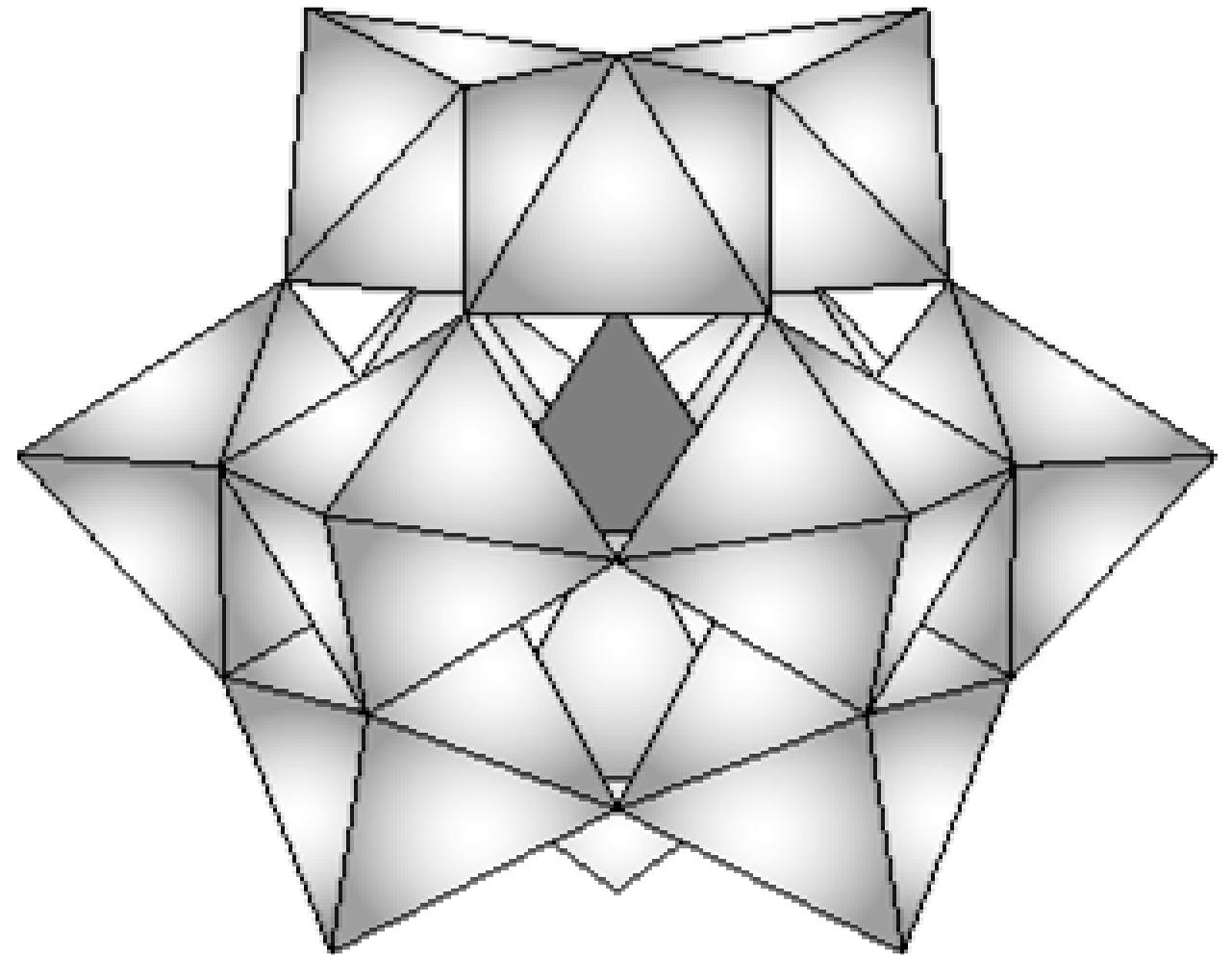
- ・ **ヘテロポリ酸系触媒**の改良による収率向上が重要な技術課題の一つ

ヘテロポリ酸とは

- ヘテロポリ酸は、イソポリ酸 $(M_mO_n)^{x-}$ にたいして、ヘテロ原子が金属酸素酸骨格に挿入された $(X_1M_mO_n)^{x-}$ 型のポリ酸である。例えば、タングステンのオキソ酸とリンのオキソ酸が縮合したホスホタングステン酸 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ などのことを指す。

ウィキペディアより引用

<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%98%E3%83%86%E3%83%AD%E3%83%9D%E3%83%AA%E9%85%B8>

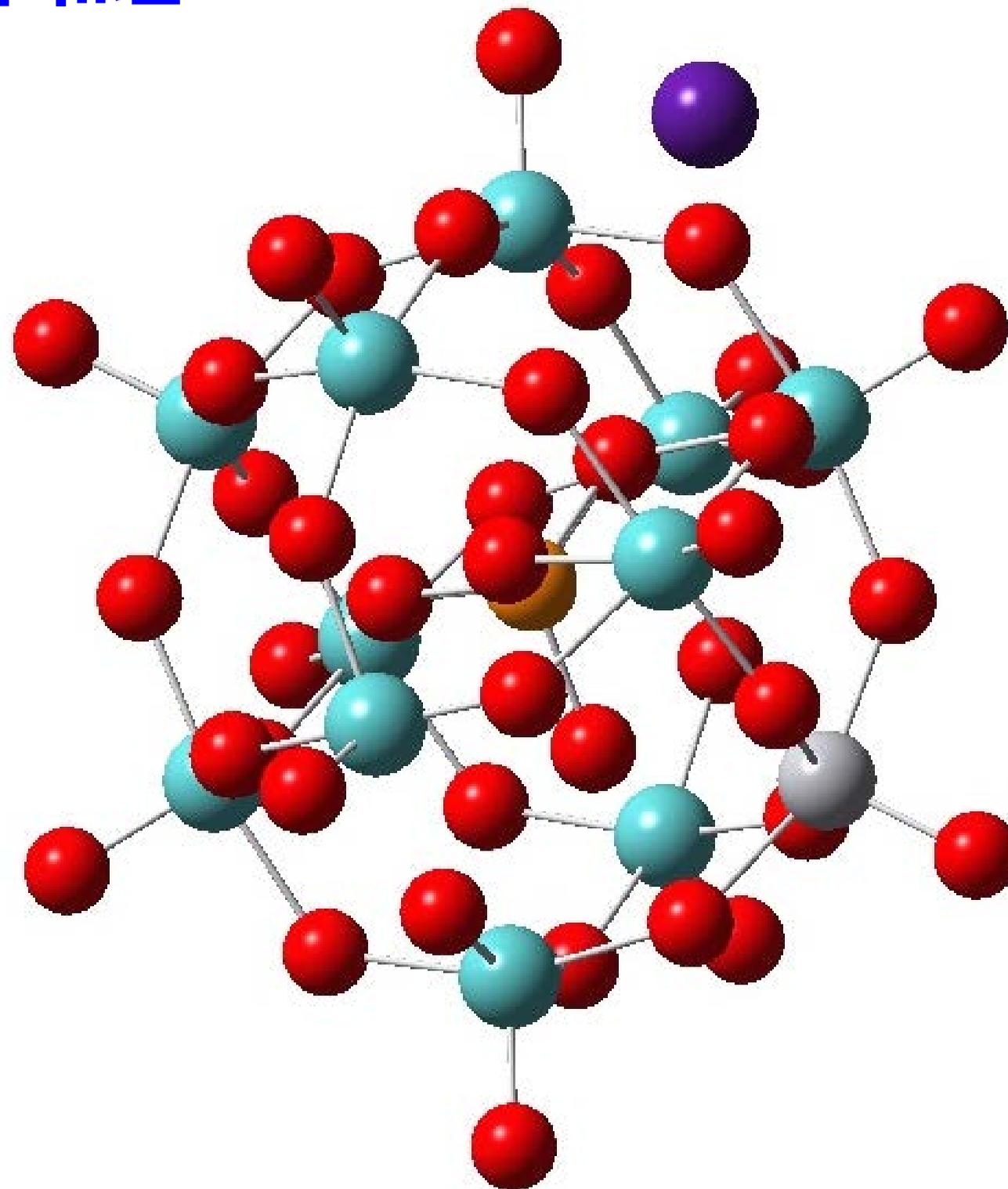


代表的ヘテロポリ酸構造の一つ、Keggin構造

ヘテロポリ酸触媒の基本構造

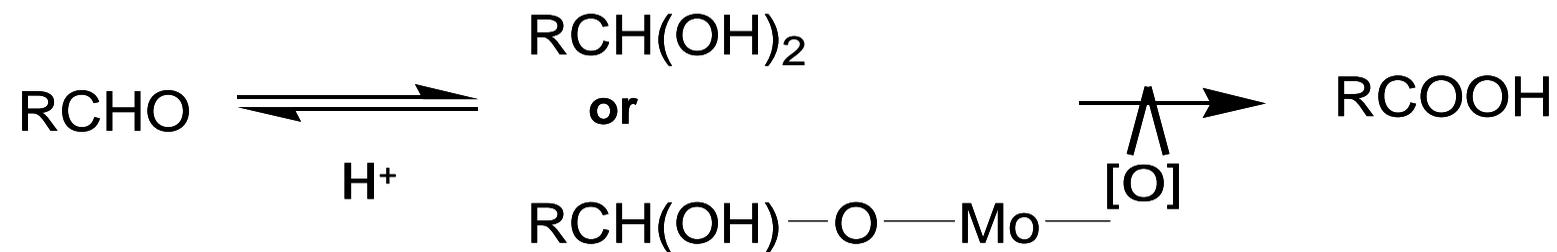
MMA合成用触媒の主要な活性成分

• バナドモリブドリン酸の部分中和塩



ヘテロポリ酸によるMAL酸化

ブレンステッド酸、格子酸素、水が関与する複雑な反応で、反応機構は未解明



- ヘテロポリ酸の酸性質、及び酸化力が共に機能している

- 1段目：酸性の無いCs過剰塩等は活性が無い

- 2段目：気相酸素が直接関与しているのではない

- H₂Oが活性、選択性に大きく関与

M.Misono, et al., J.Catal., 77, 169 (1982)

触媒化学講座

ヘテロポリ酸触媒の研究について

- 1970年代～1990年代に学術研究、工業化研究ともに盛ん

⇒ **学術レベルでの基本的な特性、解析進む**
学術研究用の触媒は比較的シンプルな化学組成

直接酸化法以外の工業化例

イソプロパノール製造(1978)

t-ブチルアルコール製造(1984)

ポリオキシテトラメチレングリコール製造(1986)

酢酸エチル製造(1998)

⇒ **各企業での工業化進展**

MMA合成用に工業化された触媒は
数多くの化学種の集合体

工業化触媒改良の指針を得るために、
様々な解析が必要

XAFSを用いる意義について

● XAFS

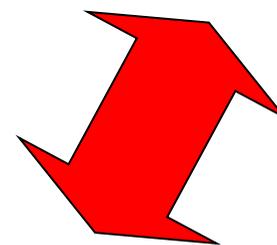
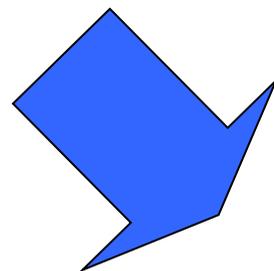
– XANES

対象元素の電子状態(酸化還元状態)

– EXAFS

対象元素の周辺構造情報など

XPSやXRDなどと相補的役割
(=万能でない)



工業触媒解析における最大の利点

in situ 測定実験が比較的容易

X線吸収端5000eV未満

遷移金属の外殻軌道や各種軽元素が対象

真空は必須でなく、He雰囲気などでの測定が可能

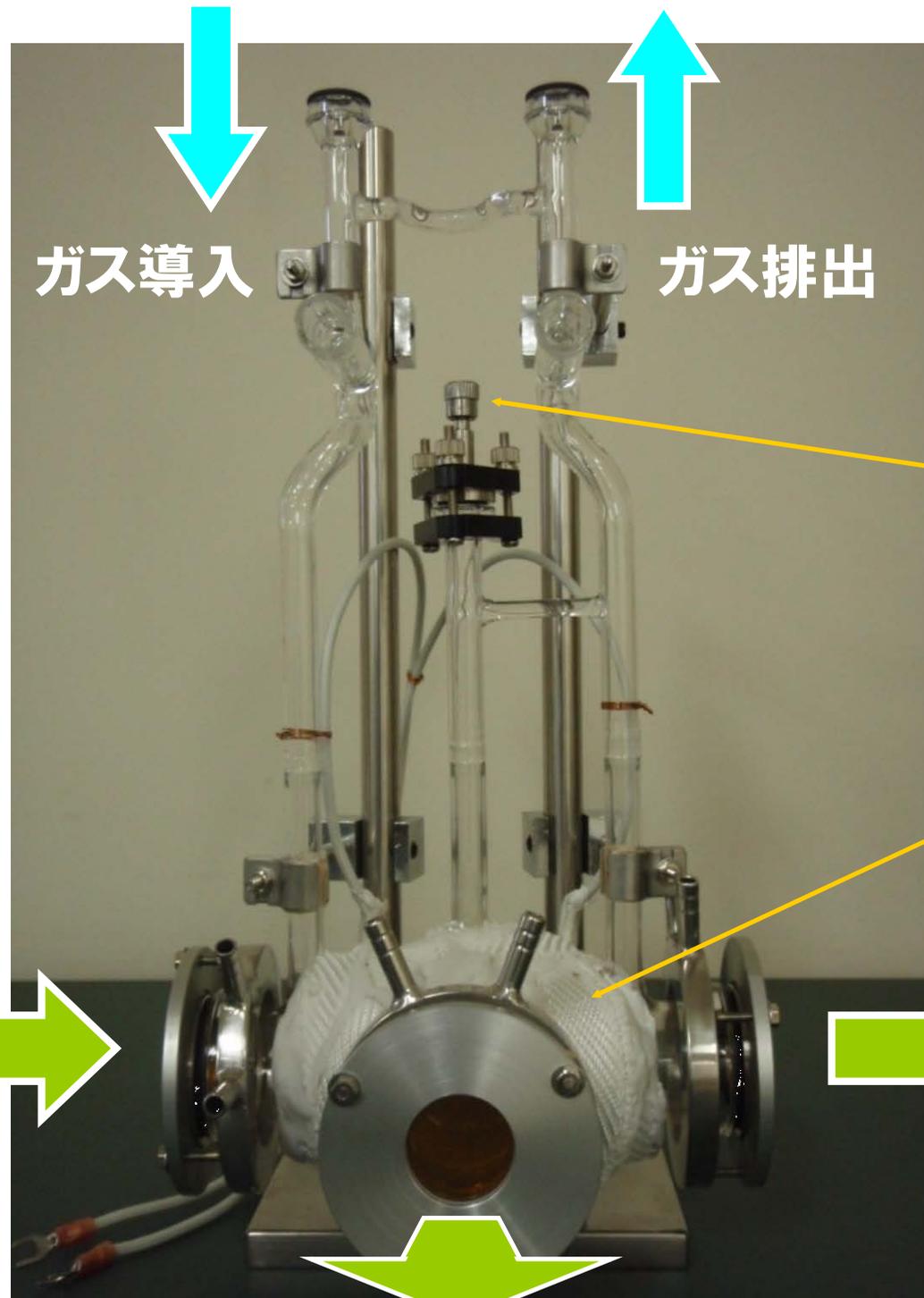
X線吸収端5000eV以上

多くの遷移金属が対象

各種の雰囲気、溶媒中などでの測定が可能

気相反応解析用セル

(本研究に使用)



ガス導入

ガス排出

MAL注入口

入射X線

透過X線 (Mo K-edge)
Lytle検出器へ

ヒーター端子

蛍光X線 (V K-edge)
19素子SSD検出器へ

試料ホルダ

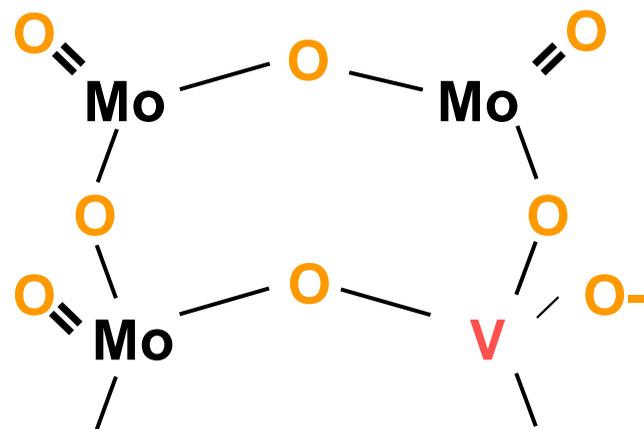


試料ホルダ設置室

渡辺先生(立命館大)の指導の下、設計製作

本研究の狙い

- ヘテロポリ酸系触媒の反応条件下での電子状態把握
⇒ 反応機構の推定、各元素の役割解析



ヘテロポリ酸イオン上のどのOが使用されるか？
(MoとVの役割の違いは？)

カウンターイオンの存在で反応は変化するか？

触媒部分構造の模式図

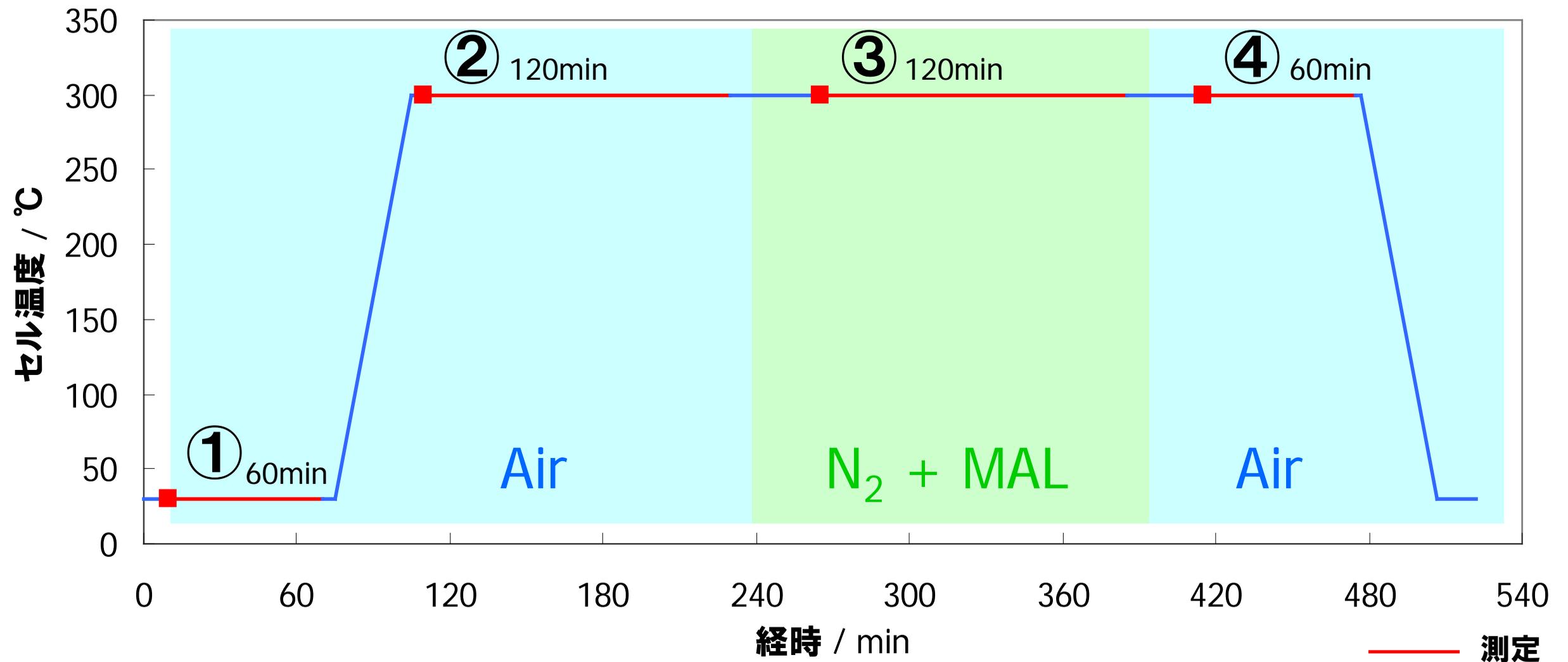
試料1

モリブドバナドリル酸 ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{V}_1$)

試料2

モリブドバナドリル酸 nアルカリ金属塩 ($\text{H}_{(4-n)}\text{M}_n\text{PMo}_{11}\text{V}_1$)

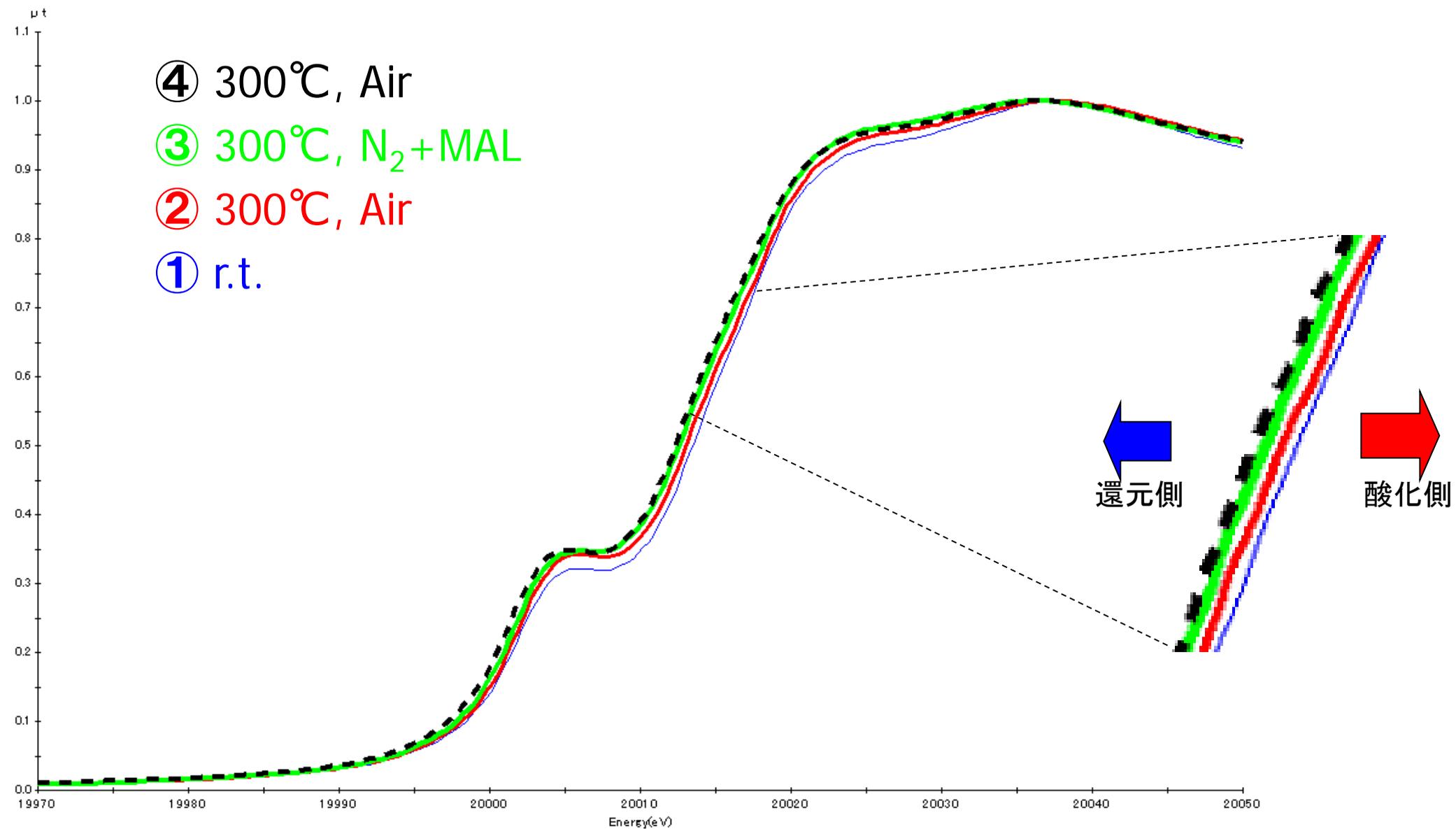
in situ XAFS measurement



■ 4つの各状態で測定 (上図は蛍光法でのプログラム。透過法での測定時間は各10min)

- ① 室温の状態
- ② 空気中で300°Cに加熱した状態
- ③ 窒素に置換後、メタクロレイン(MAL)を注入した状態
- ④ 空気です置換後の状態

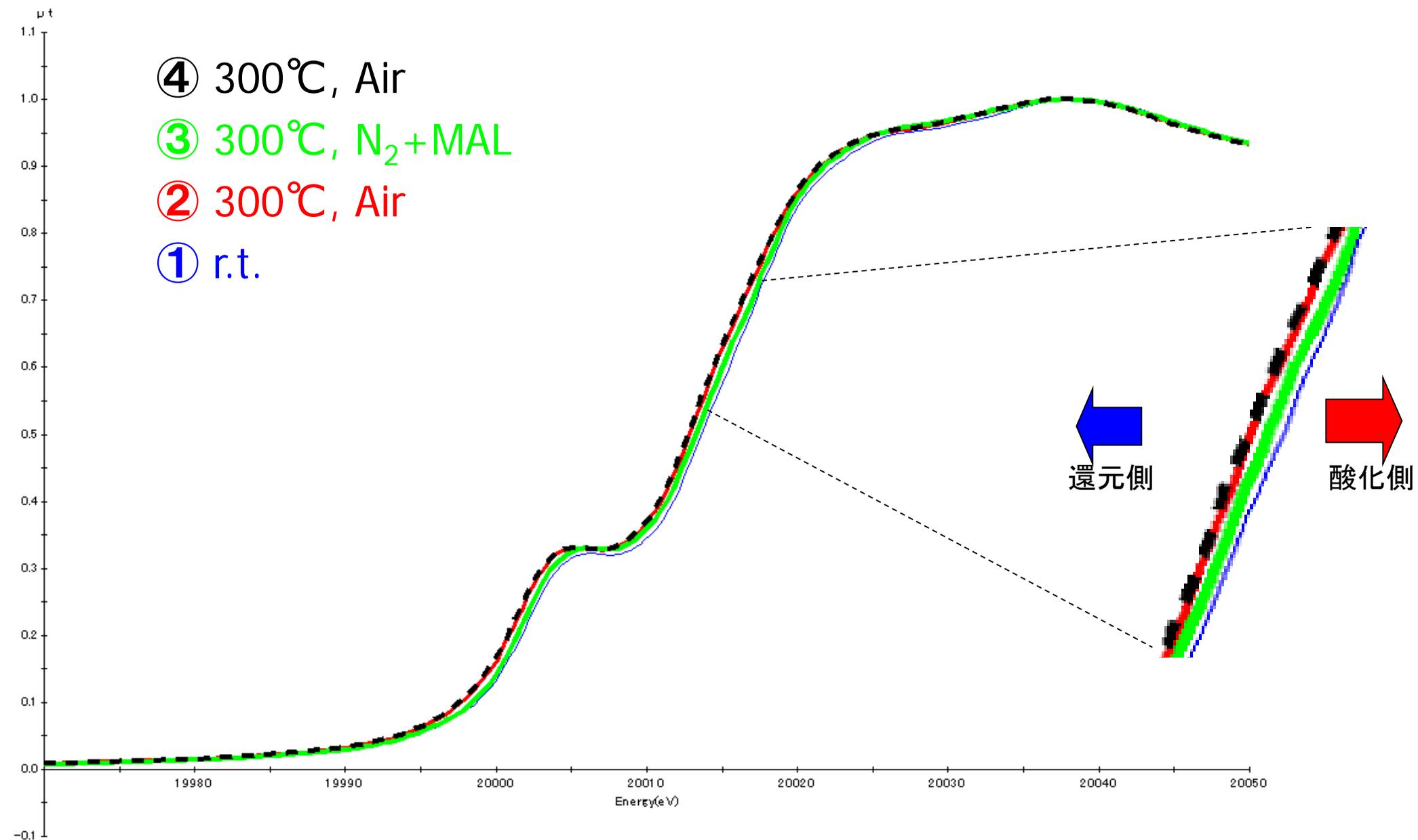
Mo K端XANES変化 (モリブドバナドリル酸)



モリブドバナドリル酸、Moの酸化還元挙動

- ステージごとに還元側(電子リッチな状態)にXANESスペクトルがシフト

Mo K端XANES変化 (モリブドバナドリル酸塩)



モリブドバナドリル酸アルカリ金属塩、Moの酸化還元挙動

- MAL導入で、酸化側(電子プアな状態)にXANESスペクトルがシフト

Moの酸化数の変化

	① r.t.	② 300°C, Air	③ 300°C, N ₂ +MAL	④ 300°C, Air
モリブドバナドリル酸	6	5.6	5.3	5.1
モリブドバナドリル酸 アルカリ金属塩	6	5.5	5.8	5.6

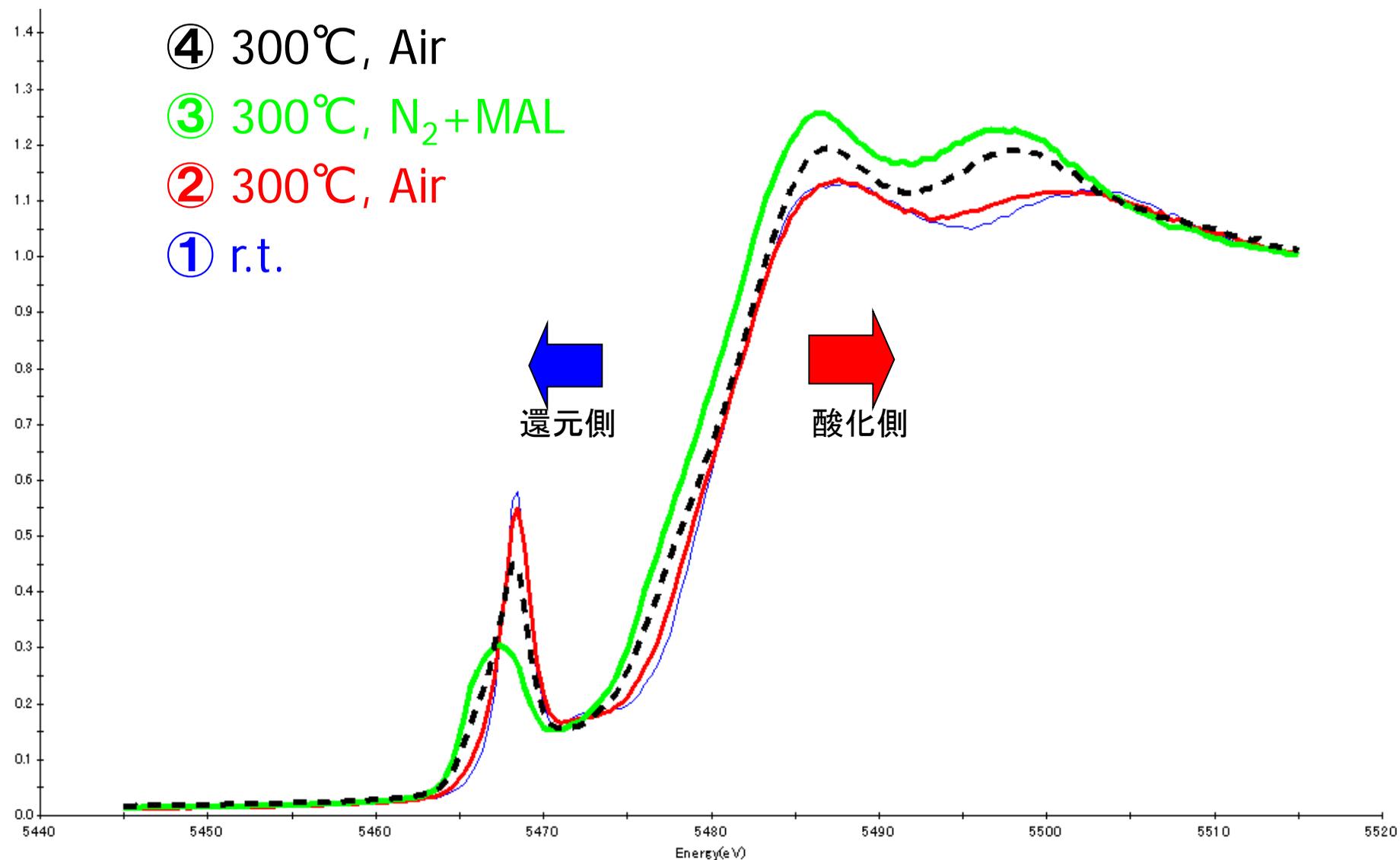
(Mo foil, MoO₂, MoO₃のE₀と価数の傾向から各状態の価数を推算)

Mo化学状態の変化の in situ 評価
⇒ 室温と高温での電子状態の差異を確認

モリブドバナリン酸 – 不可逆的に還元が進行

モリブドバナドリル酸アルカリ金属塩 – 還元過程(MALの酸化)で逆に酸化数増加傾向

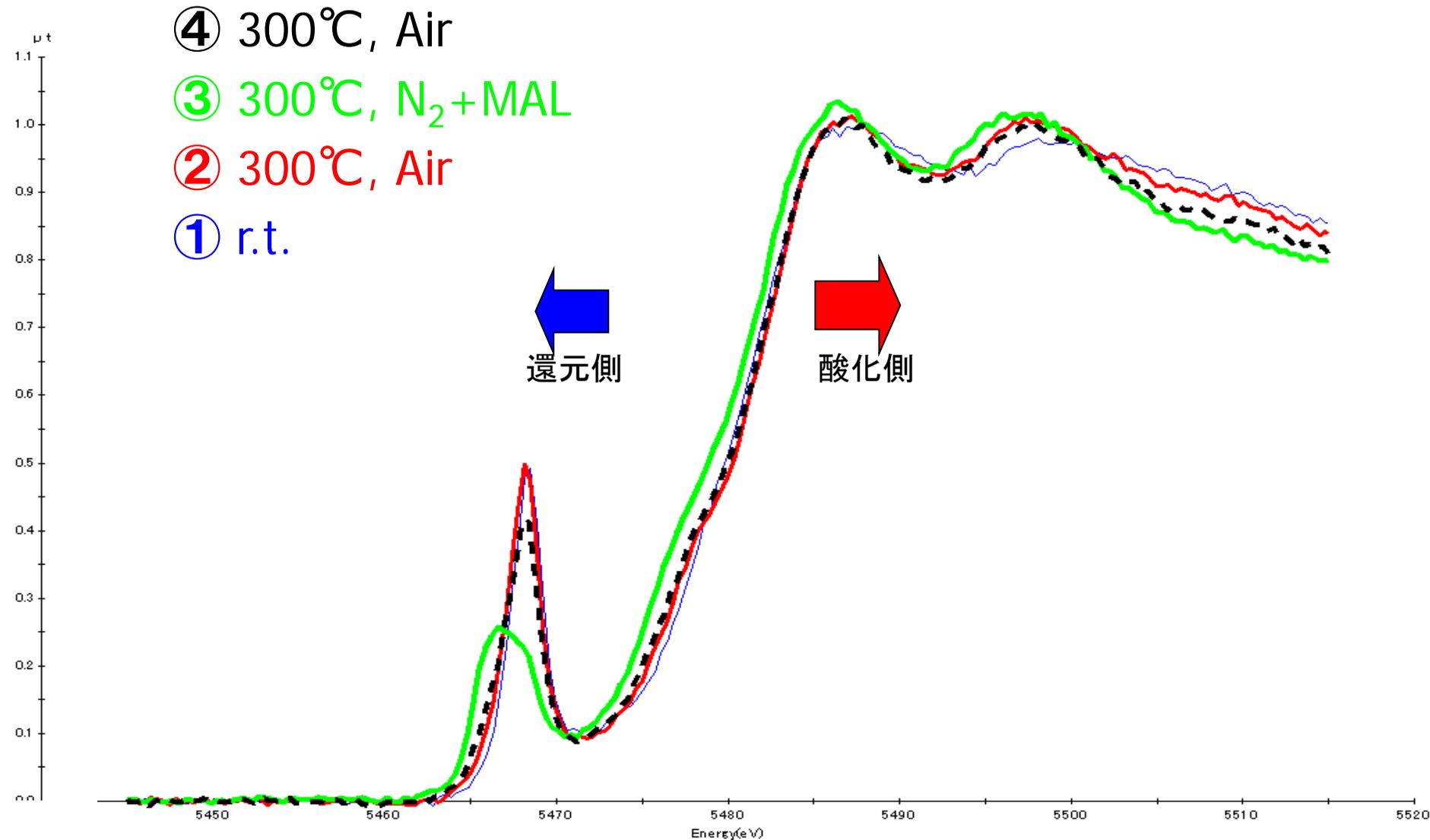
V K端XANES変化 (モリブドバナドリル酸)



モリブドバナドリル酸、Vの酸化還元挙動

- MALの導入でVは還元側にXANESスペクトルがシフト(対称性も変化)
- airの再導入でVは酸化側にXANESスペクトルがシフト(②と④には差異)

V K端XANES変化 (モリブドバナドリル酸塩)



モリブドバナドリル酸アルカリ金属塩、Vの酸化還元挙動

- MALの導入でVは還元側にXANESスペクトルがシフト(対称性も変化)
- airの再導入でVは酸化側にXANESスペクトルがシフト(②と④の差異小)

Vの酸化数の変化

	① r.t.	② 300°C, Air	③ 300°C, N ₂ +MAL	④ 300°C, Air
モリブドバナドリル酸	5	4.8	4.1	4.5
モリブドバナドリル酸 アルカリ金属塩	5	4.8	4.1	4.7

(V₂O₅, V₂O₃のE₀と価数の傾向から各状態の価数を推算)

V化学状態の変化の in situ 評価
⇒MAL導入に伴うVの還元を確認

モリブドバナリン酸－再酸化過程が不完全

モリブドバナドリル酸アルカリ金属塩－再酸化過程がより円滑

まとめ

MMA合成用ヘテロポリ酸触媒の解析のため、
XAFSによるin situ 測定を実施

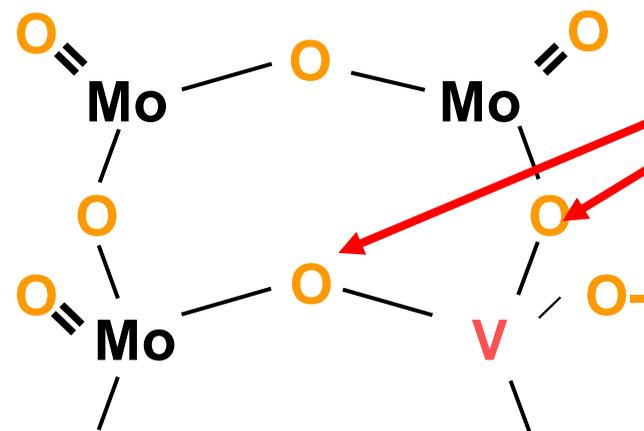
MoやVの酸化還元状態変化を確認＝表面のみでなくバルクで状態変化

Mo

- アルカリ金属のない系では、不可逆的にMoの還元進行
- アルカリ金属塩では、MAL導入でMoのXANESスペクトルは酸化側にシフト

V

- MAL導入でVのXANESスペクトルは還元側にシフト(対称性も変化)
- アルカリ金属塩ではair導入によるVの再酸化過程がより円滑



- 1) MALの酸化においてはV近傍のOを使用
- 2) アルカリ金属は再酸化過程を促進

Acknowledgments

研究遂行のための研究指導をはじめ、全般に涉って御指導を賜った立命館大学 総合理工学研究機構 SRセンター 渡辺 巖 客員教授に深甚の謝意を表す。