

*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  
中央技術研  
触媒研究グル  
藤田

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。

# (株)三菱ケミカルホールディングス\*

【連結売上高】  
25,151億円



100%

## (株)地球快適化インスティテュート

The KAITEKI Institute, Inc.

100%



### 化学(株)

Mitsubishi Chemical Corporation

【連結売上高】  
4,800億円

【従業員数】  
16,670人

【事業内容】  
化学製品、  
化粧品、  
食品等

56.3%



### 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

100%



### 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

100%



### 三菱レイヨン(株)

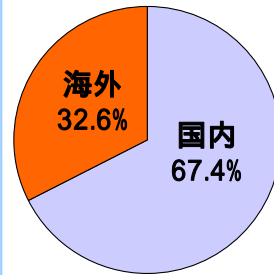
Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

【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  
売上高比率



(予想) 2024

売上高

営業利益

経常利益

当期純利益

目標、目的  
(ターゲット、ゴール)

# KAITEKIの実現

暮らし  
(食・水・住・衣)

情報電子

医療

環境

エネルギー

事業領域  
(ドメイン)

ヘルスケア

機能商品

素材

企業活動の判断基準  
(クライテリア)

Sustainability  
環境・資源

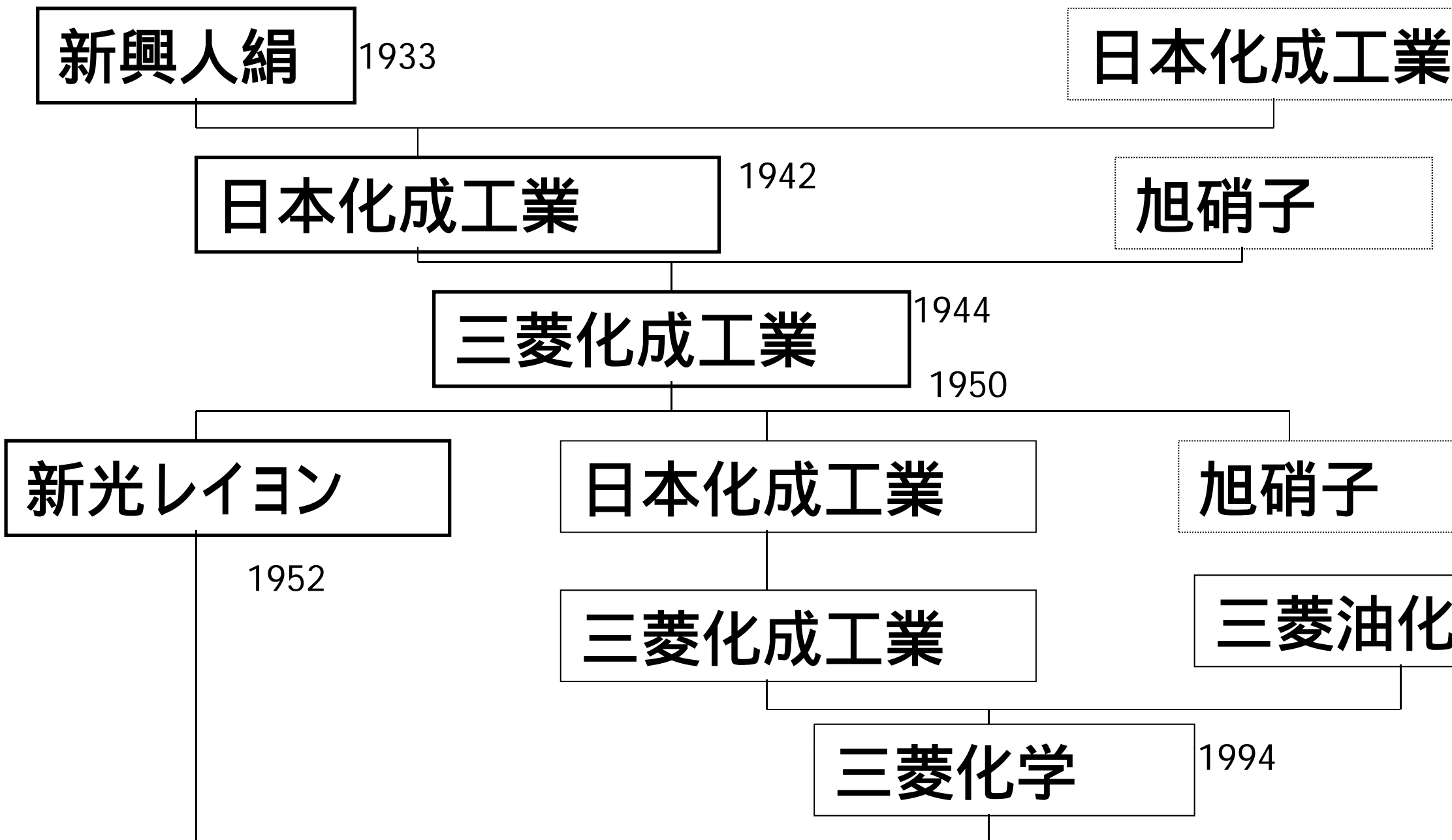
Health  
健康

Comfort  
快適

グループ理念  
(イデア)

Good **Chemistry** for Tomorrow

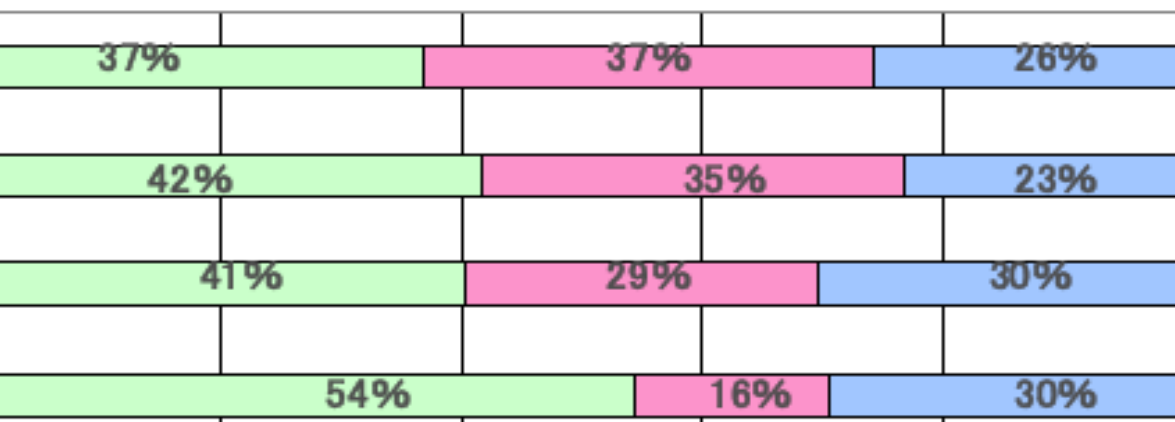
人、社会、そして地球環境のより良い関係を創るために。



体系		アクリル系		非アクリル系	08売上高 (構成比)
		MMA系	AN系		
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			
繊維・ 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%)
機能膜	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
- 繊維系事業
- 炭素繊維ほか

化成品・樹脂、AN及び誘導品  
アクリル繊維、アセテート繊維他  
炭素繊維・複合材料、機能膜

# 川上から川下まで幅広く展開

MMA  
モノマー

モノマー

MAA

メタクリル酸エステル

ホモポリマー

アクリル樹脂成形材料  
アクリル樹脂板

コポリマー

コーティング材料  
樹脂改質剤

加工製品

プリズムシート  
プラスチック光ファイバー  
ロッドレンズ

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

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
ル酸							
ル酸エステル						×	
料			×				
			×				
槽			×		×		
材料		×	×	×	×	×	
		×	×	×	×	×	
バー		×	×	×		×	
質剤		×			×	×	
材							



能力

三菱レイヨン  
年産48.7万トン

+

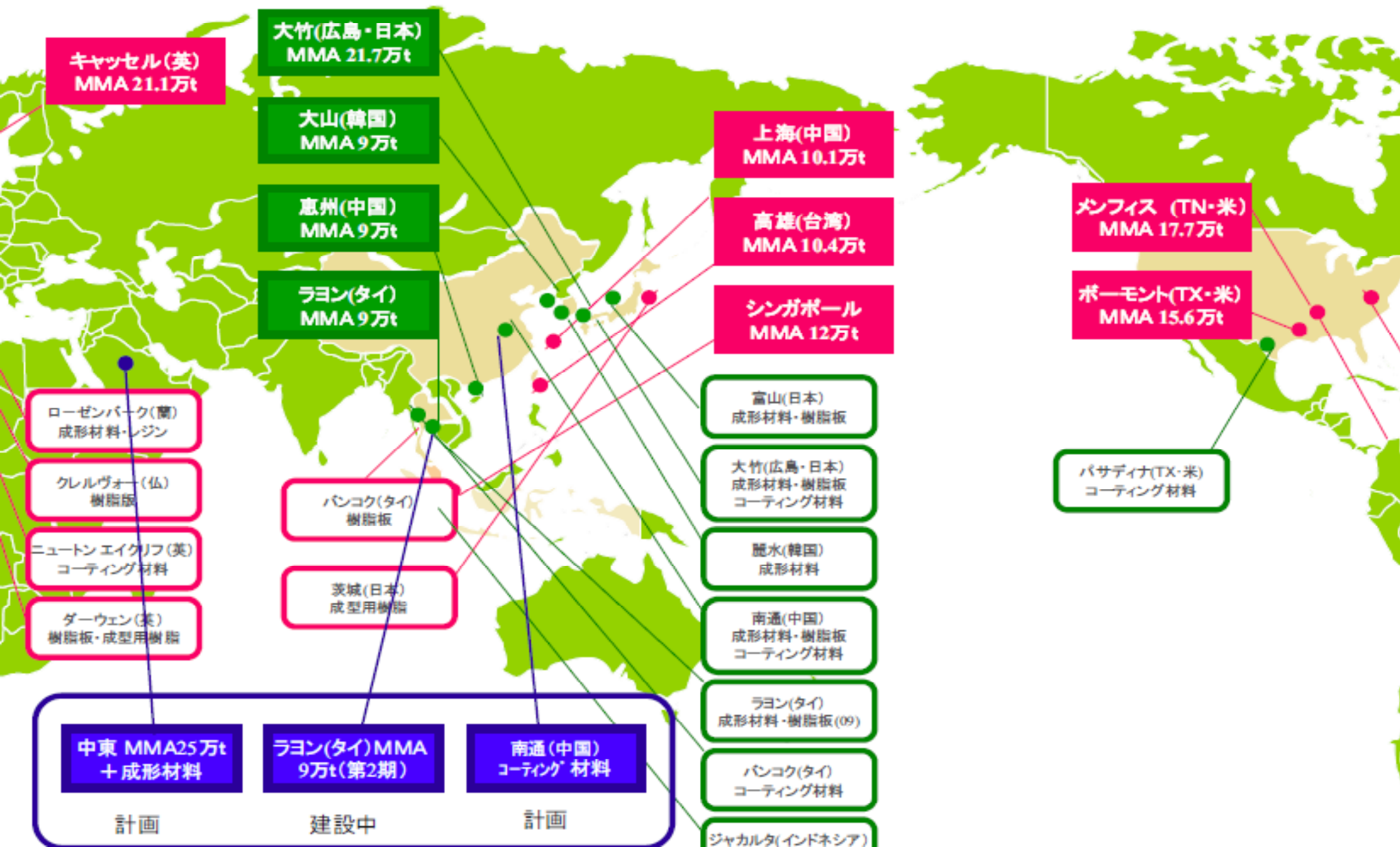
ルーサイト  
年産86.9万トン

+

2010~2015新設  
年産34.0万トン

=

2014年  
年産 169.6  
(世界シェア)



# 地球に優しい三菱レイヨンの製品・技術

集剤  
術

<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

水・環境

MMA系

アセテート繊維>  
マス、クールビス素材

車体軽量化  
風力発電翼  
GDL

地球環境をキーワードに  
次のコアビジネス拡大を実現

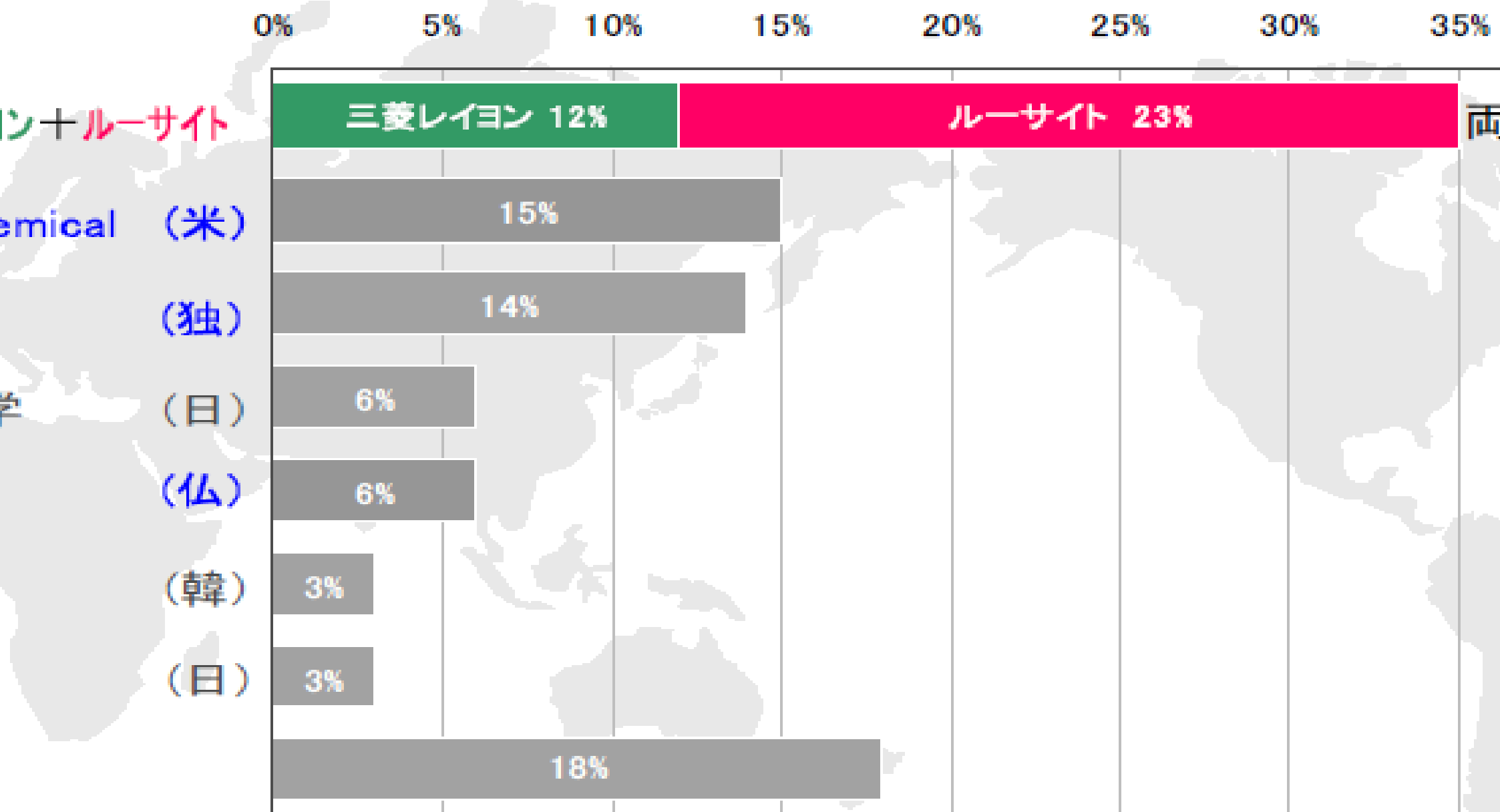
炭素繊維・複  
材料

繊維

<アクリル繊維>

# 市場におけるグローバルNo.1企業に躍進

## MMA生産能力シェア



# 「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

### 透明性

#### ガラスより高い透明度

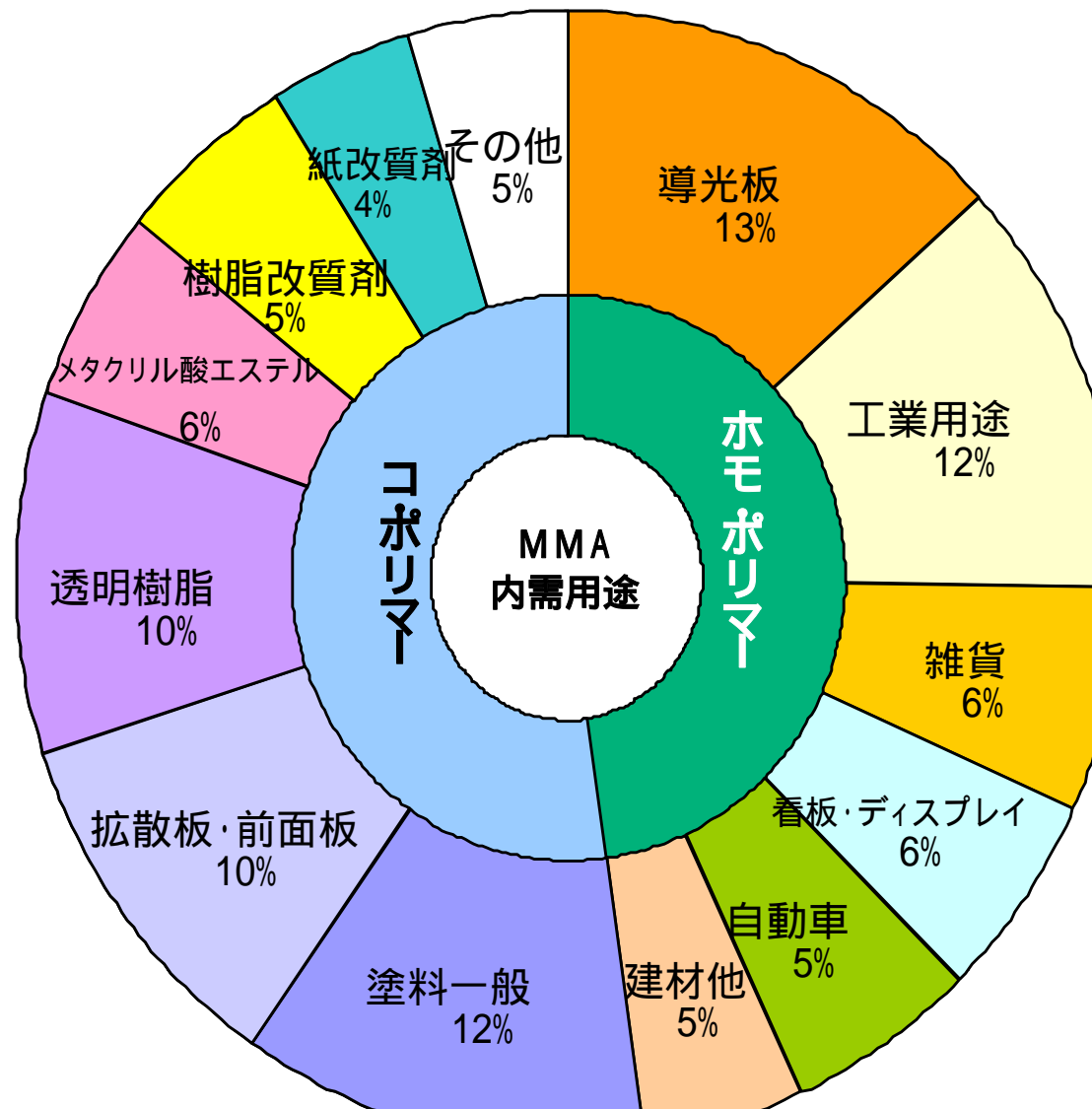
例えば  
水族館の大型水槽用透明板に

### 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)



# 伝統的用途は健在

## 自動車



## 家電製



## 雑貨



# 伝統的用途は健在

## 看板



## ディスプレイ



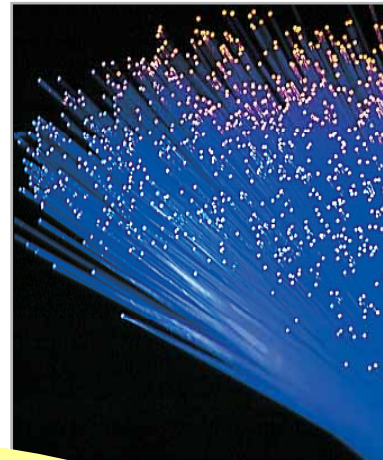


# 新たな用途を生み出した

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



バックライト  
導光板

ディスプレイの  
導光板

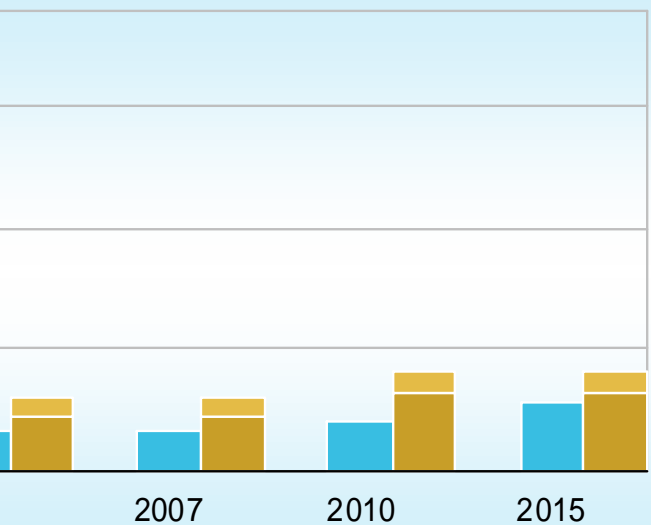


ブルーレイディスク  
ハードコーティング

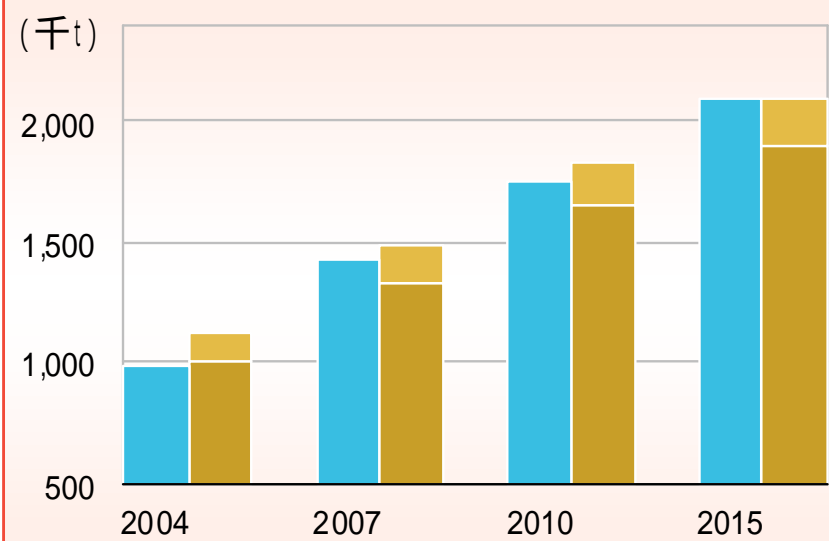




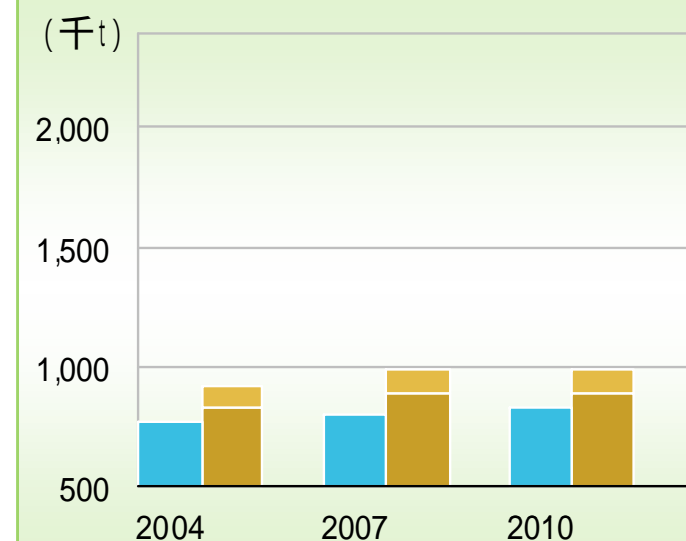
# 欧州



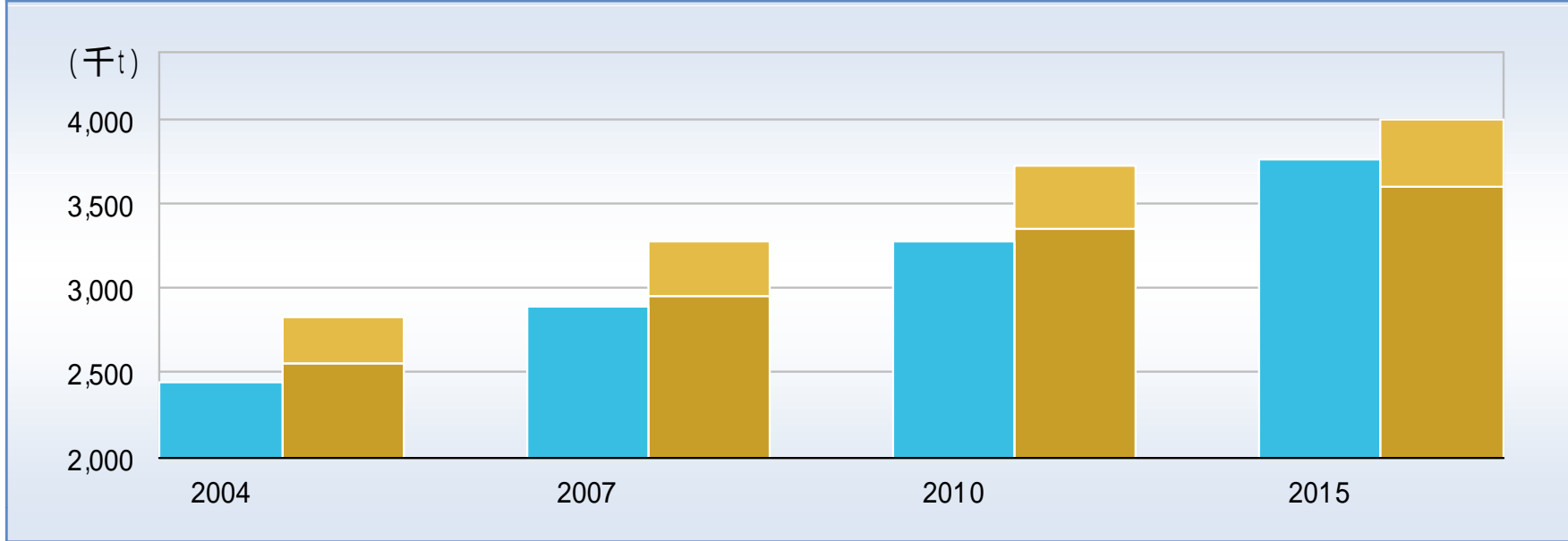
# アジア



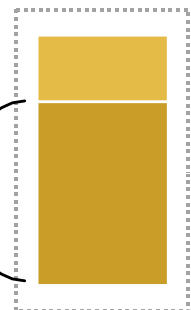
# 米国



# TOTAL



能力  
産能力  
%を  
能力と



生産能力

アジア市場が牽引し 需要は旺盛

---

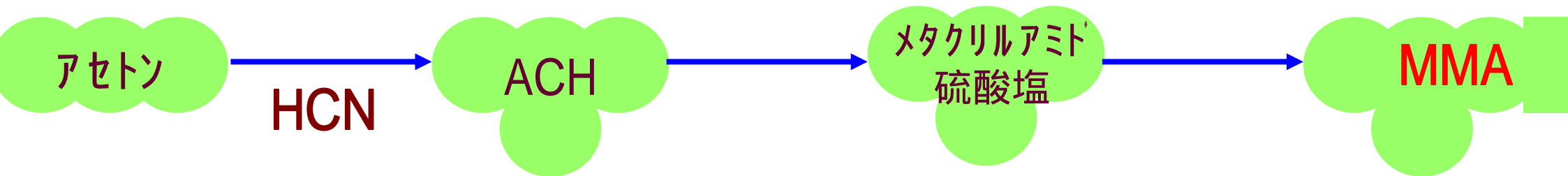
・1933年 Rohm & Haas のACH法



・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



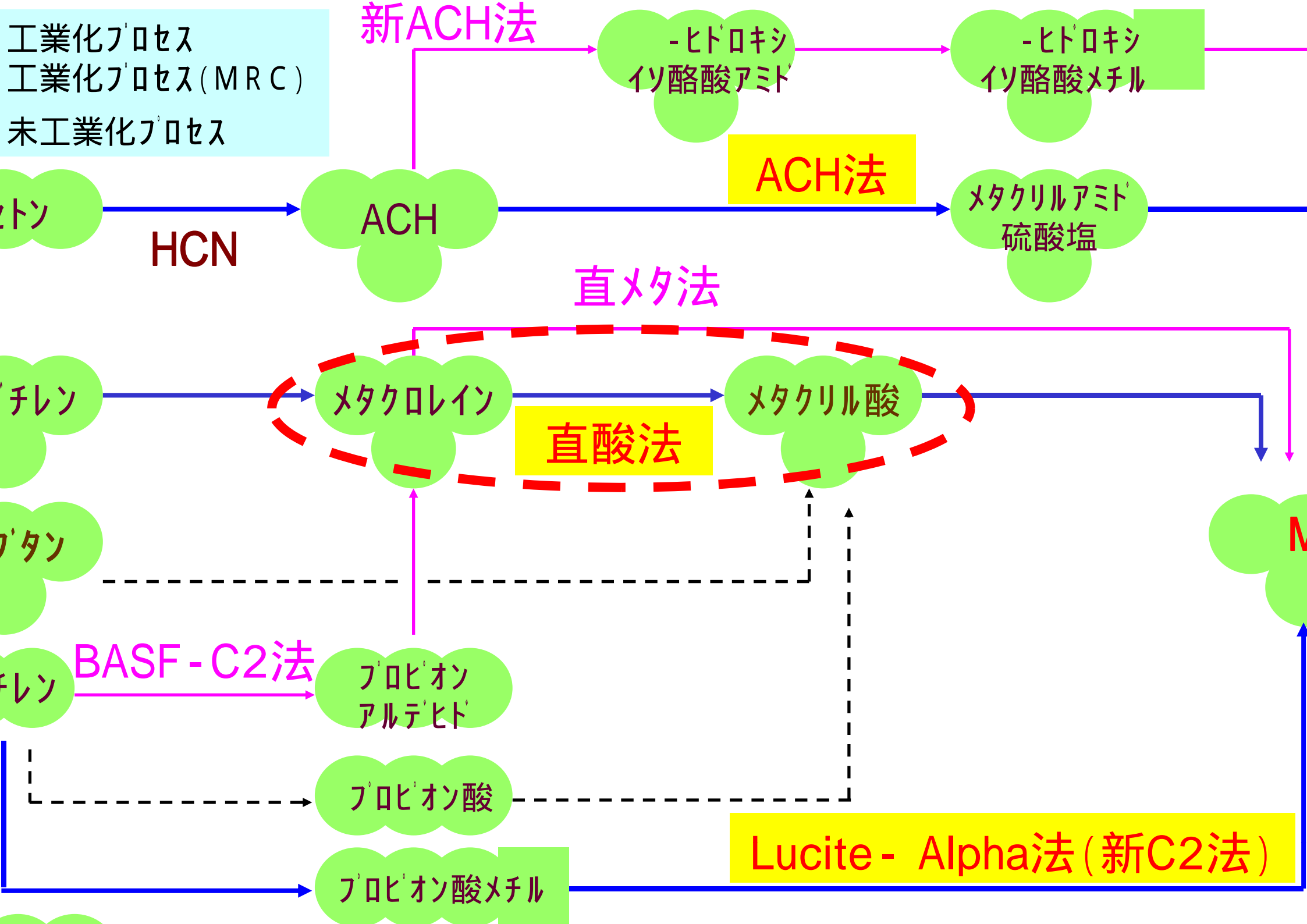
## ACH法の利点

- ・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

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



この工業的製造法が並立している特殊な状況

CH法：原料の特殊性 限られたメーカー

4直酸法以降：製法の多様化 新規メーカー参入

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

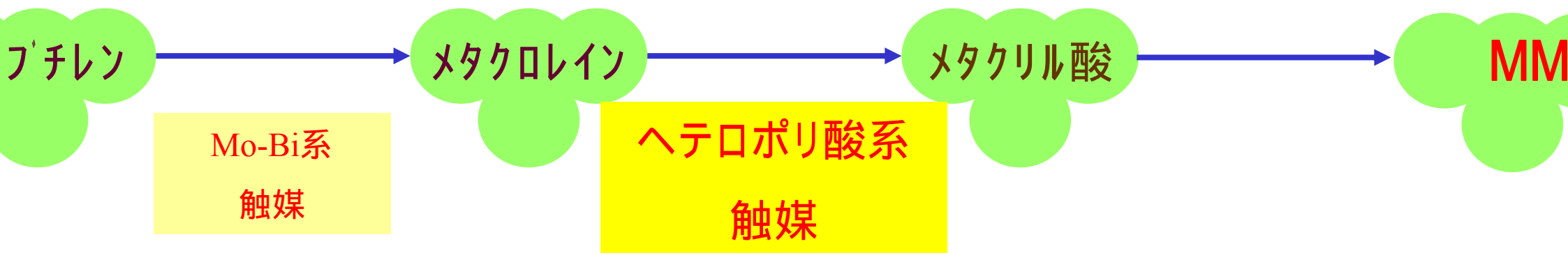
業界再編

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

# 唯一のMMMAメーカー

方法	特徴
法 原料	<ul style="list-style-type: none"><li>● <u>1937年にICI社が世界最初に工業化</u></li><li>● 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</li><li>● 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</li></ul>
法 原料	<ul style="list-style-type: none"><li>● <u>1983年に三菱レイヨンが世界最初に工業化</u></li><li>● イソブチレン、メタノールが原料</li><li>● 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</li></ul>
法 原料	<ul style="list-style-type: none"><li>● <u>2008年にルーサイトが世界最初に工業化</u></li><li>● 原料がメタノール、エチレン、一酸化炭素で、調達が容易</li><li>● プロセスがシンプル</li><li>● 立地により圧倒的なコスト競争力</li></ul>



## 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

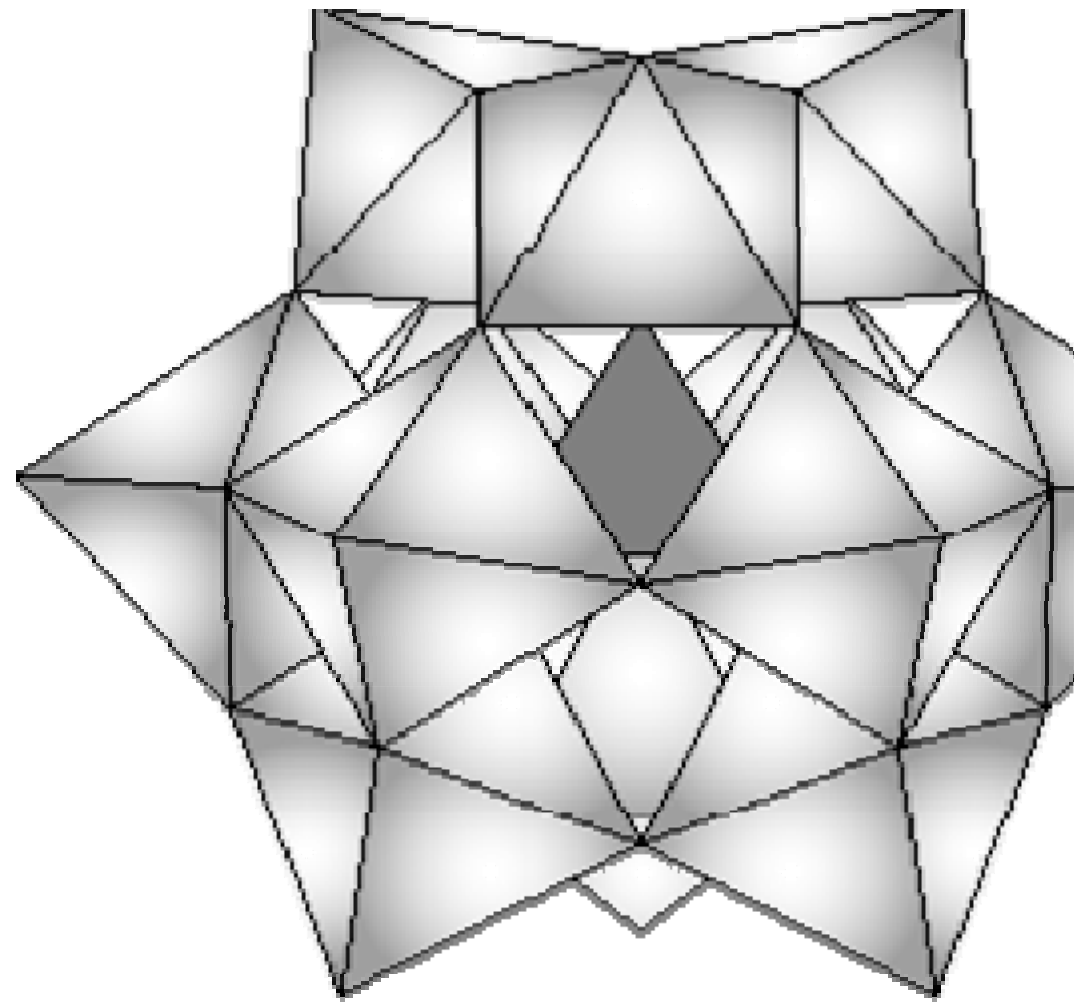
- ・ **ヘテロポリ酸系触媒**の改良による収率向上  
が重要な技術課題の



ヘテロポリ酸は、イソポリ酸 ( $M_mO_n$ )<sup>x-</sup> にたいして、ヘテロ原子が金属酸素酸骨格に挿入された ( $X_1M_mO_n$ )<sup>x-</sup> 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

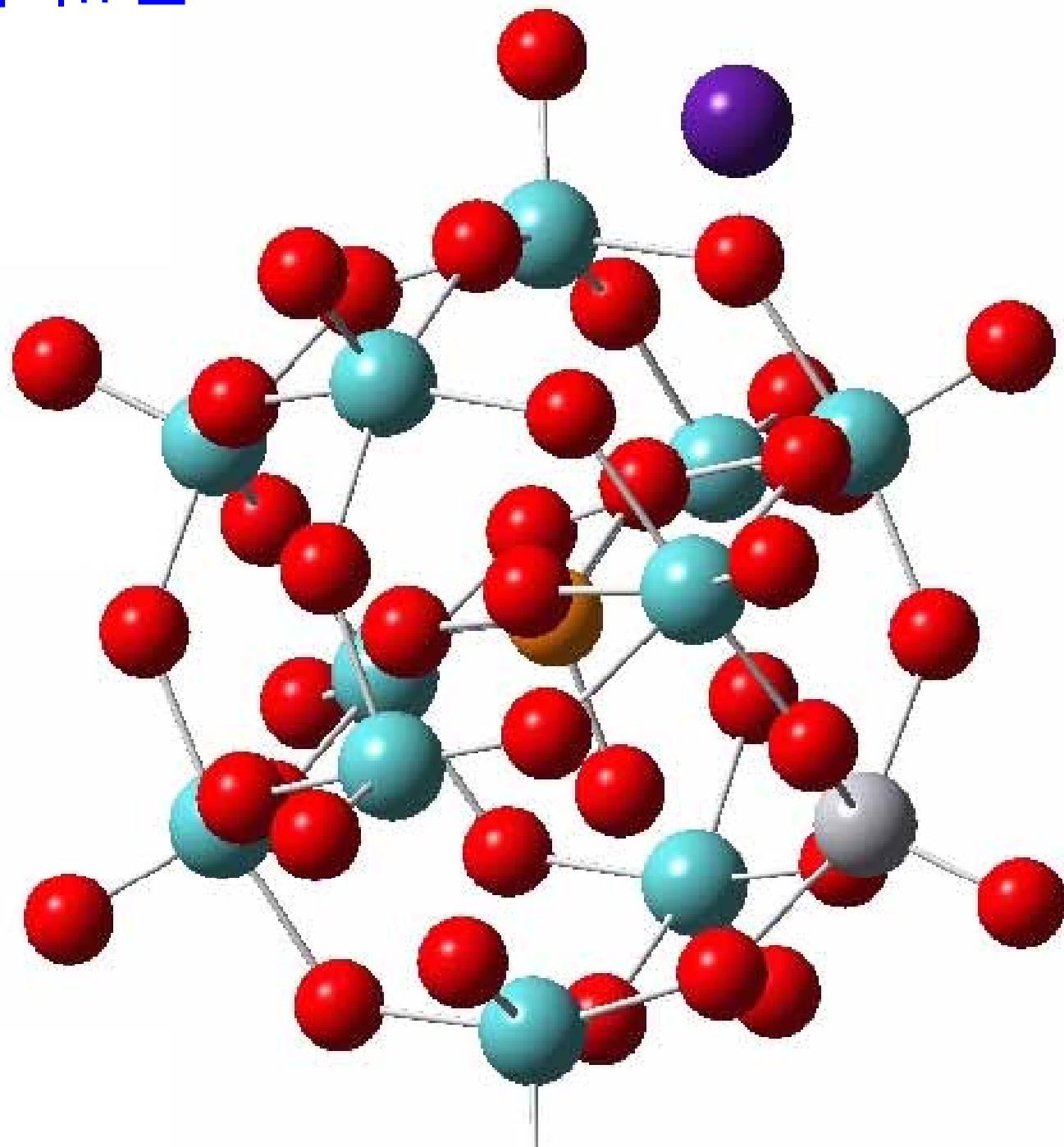
[.wikipedia.org/wiki/%E3%83%98%E3%83%86%E3%83%AD%E3%83%9D%E3%83%AA%E9%85%B8](https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%98%E3%83%86%E3%83%AD%E3%83%9D%E3%83%AA%E9%85%B8)



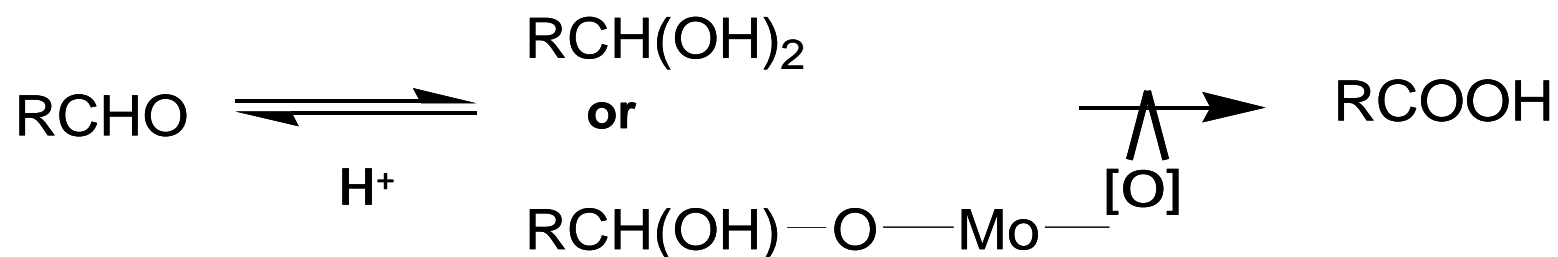
代表的ヘテロポリ酸構造の一つ、Kegg

# 合成用触媒の主要な活性成分 ドモリブドリン酸の部分中和塩

- $H^+$ , アルカリ金属など
- P
- Mo
- V
- O



ムンステッド酸、格子酸素、水が関与する複雑な反応で、反応機構は未



コポリ酸の酸性質、及び酸化力が共に機能している

目：酸性の無いCs過剰塩等は活性が無い

目：気相酸素が直接関与しているのではない

が活性、選択性に大きく関与

M.Misono, et al., J.Catal., 77, 169

触媒化

# 1970年代 ~ 1990年代に学術研究、工業化研究ともに盛ん

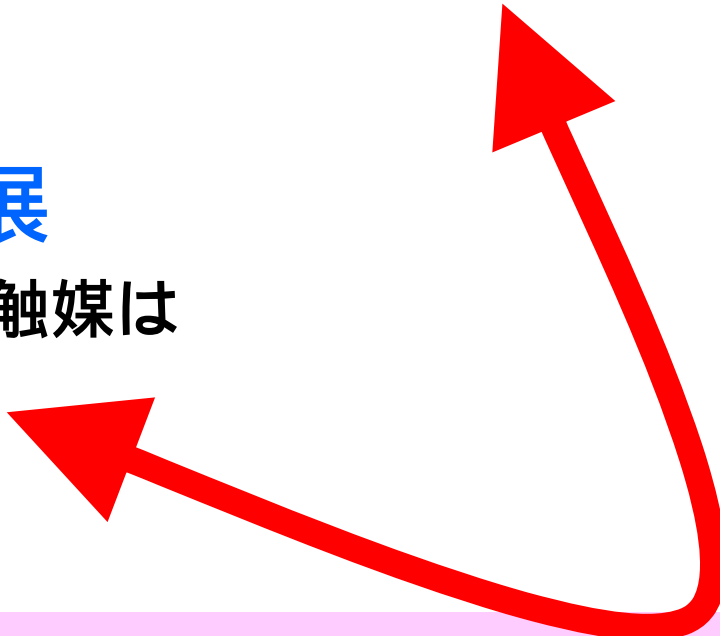
**学術レベルでの基本的な特性、解析進む**  
学術研究用の触媒は比較的シンプルな化学組成

**直接酸化法以外の工業化**  
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  
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

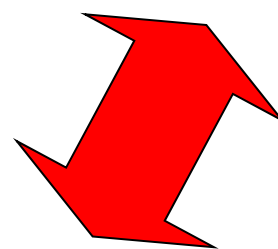
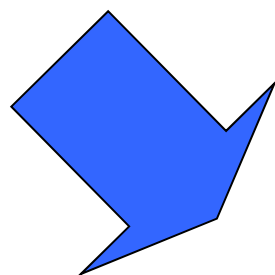
– XANES

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

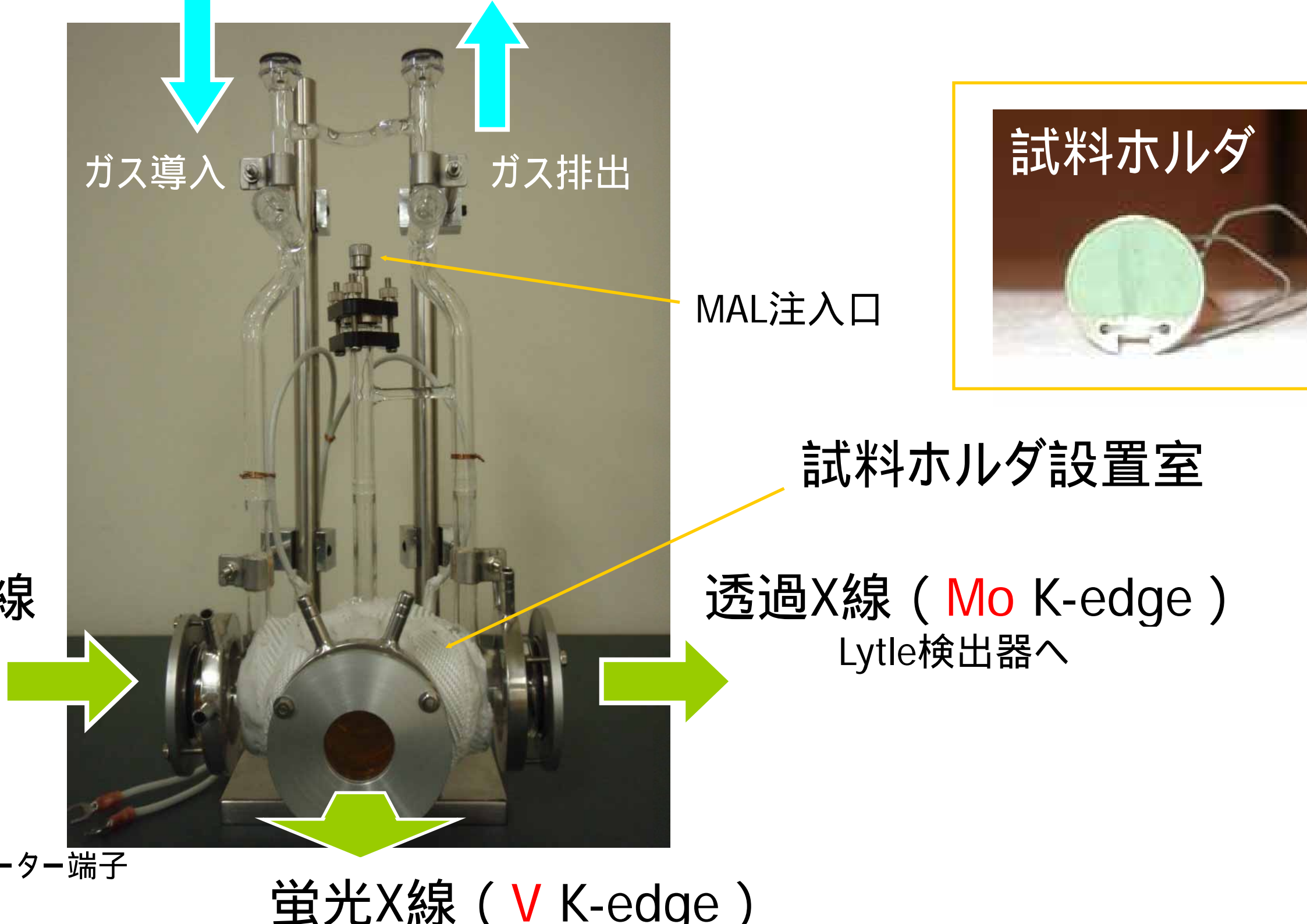
遷移金属の外殻軌道や各種軽元素が対象

真空は必須でない、H<sub>2</sub>雰囲気などの測定が可能

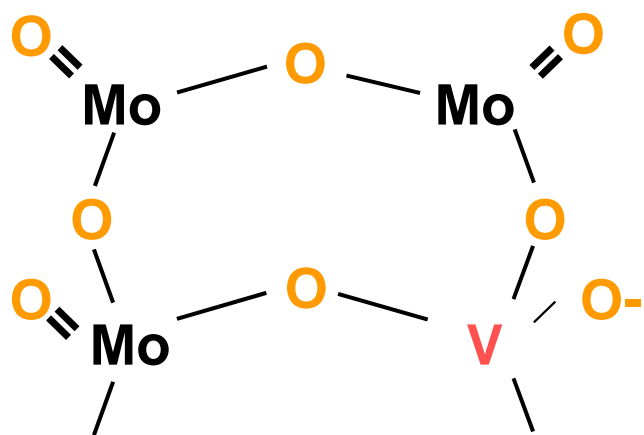
X線吸収端5000eV以上

多くの遷移金属が対象

各種の雰囲気、溶媒中などの測定が可能



# 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



触媒部分構造の模式図

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？)

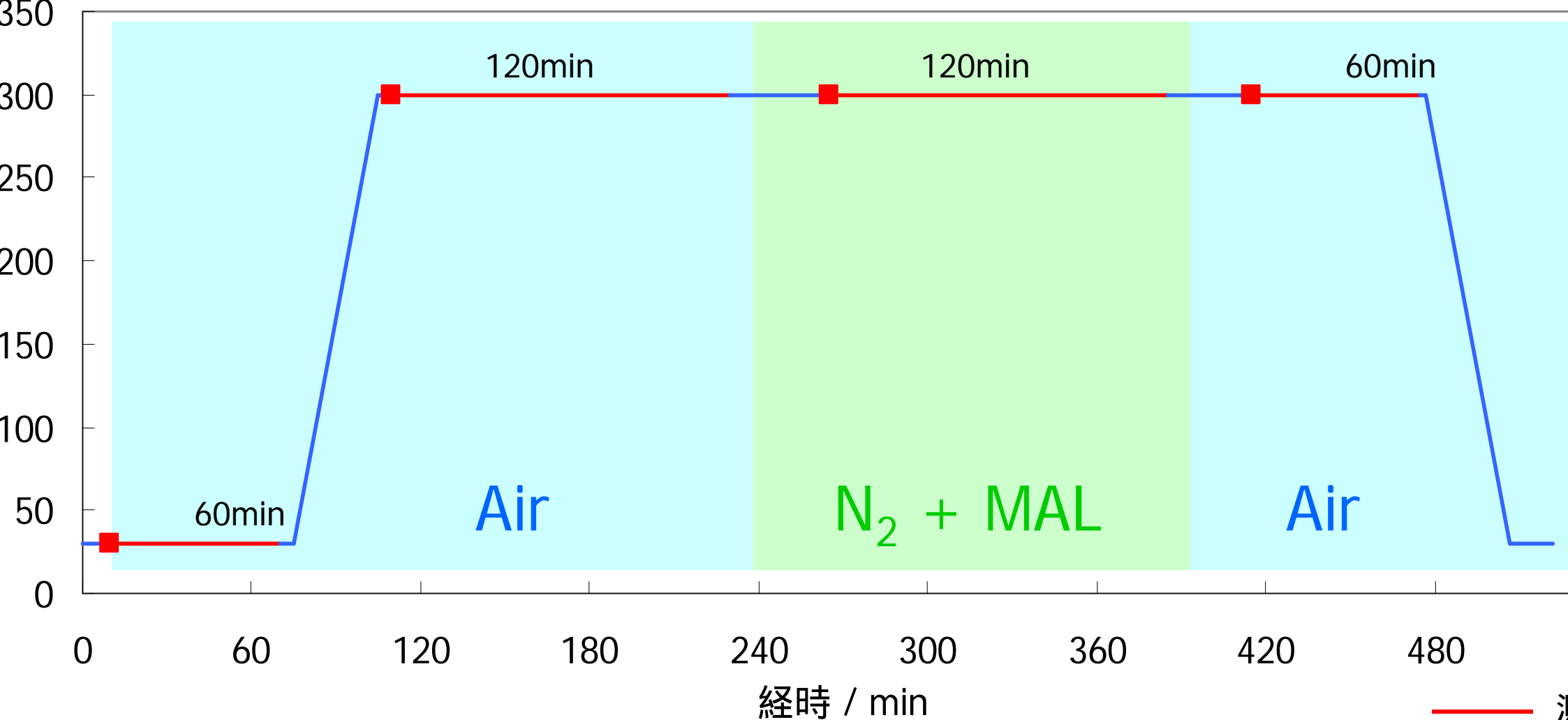
カウンターイオンの存在で反応は変化するか？

試料 1

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

試料 2

モリブドバナドリリン酸 (モリブドバナドリリン酸)



**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)

室温の状態

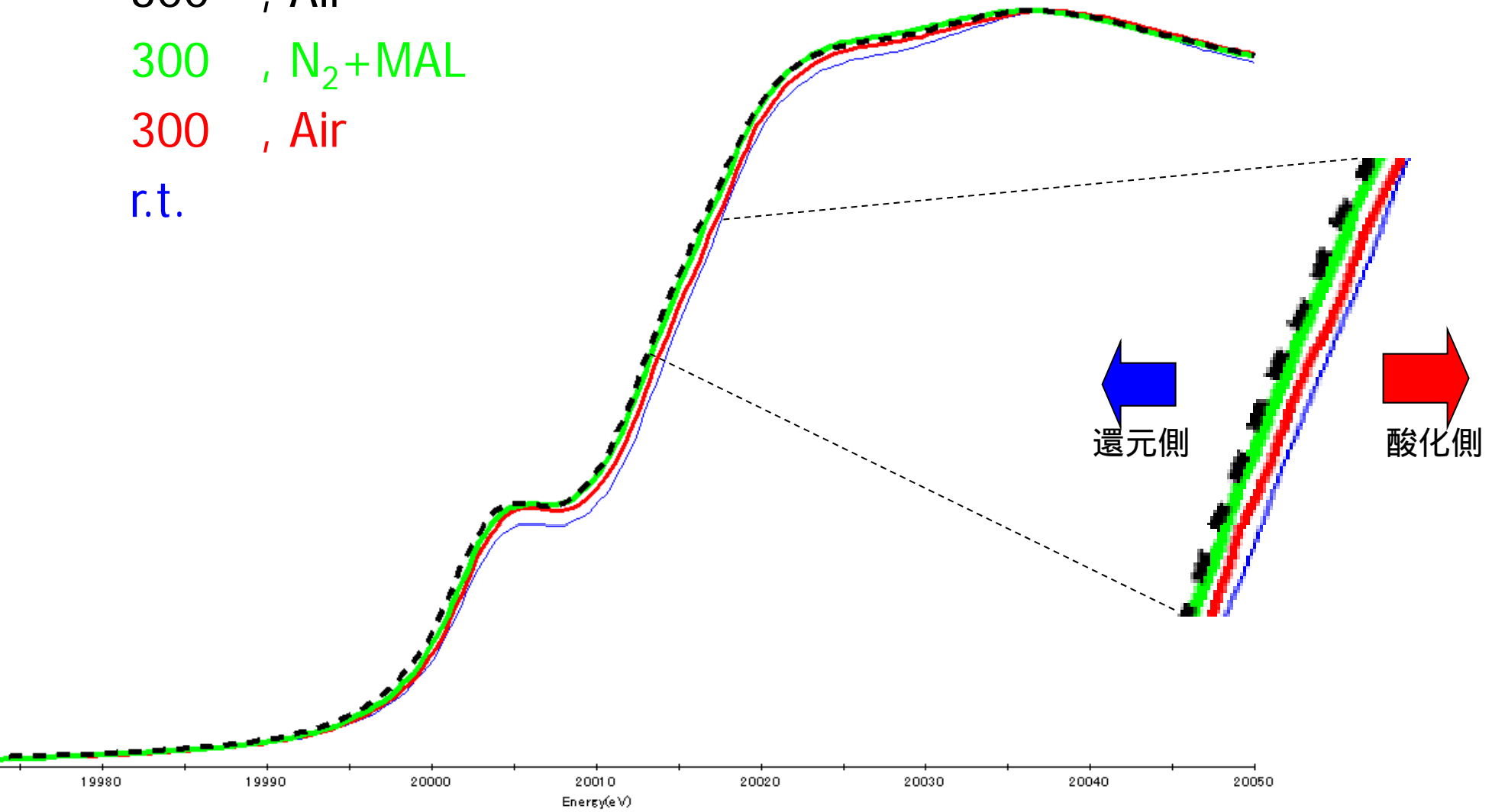
空气中で300 に加熱した状態

窒素に置換後、メタクロレイン (MAL) を注入した状態

空气中置換後の状態



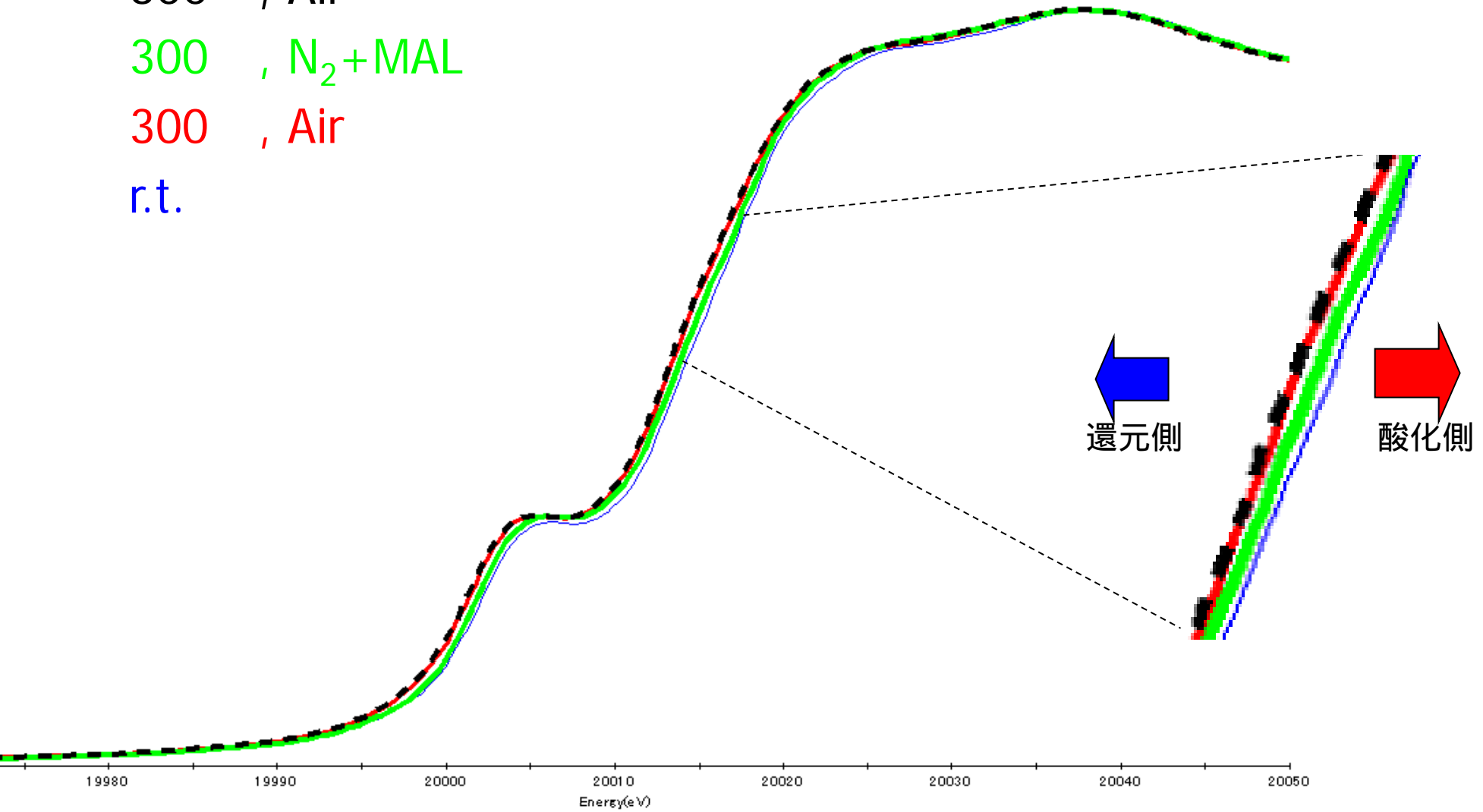
300 , Air  
300 , N<sub>2</sub>+MAL  
300 , Air  
r.t.



# ブドバナドリリン酸、Moの酸化還元挙動

還元側(電子不足状態)にVANEGを添加すると酸化側(電子過剰状態)にVANEGを添加すると

300 , Air  
300 , N<sub>2</sub>+MAL  
300 , Air  
r.t.



# ブドバナドリリン酸アルカリ金属塩、Moの酸化還元挙動

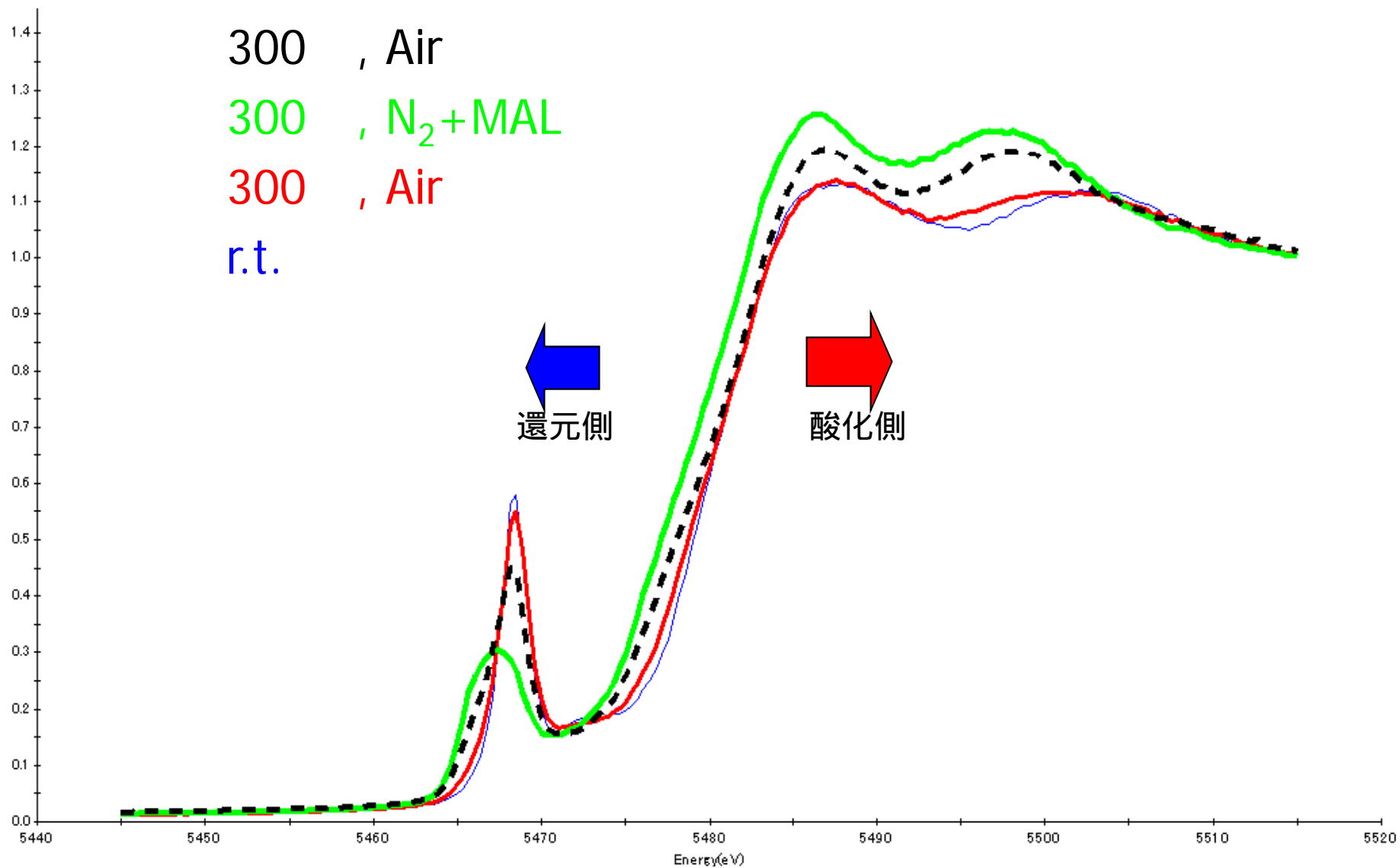
MAL 導入で **酸化側** (電子ポンプか状態) に VANESQ 系 (ポタリル) が...

	r.t.	300 , Air	300 , N <sub>2</sub> +MAL	300 , A
リブドバナドリリン酸	6	5.6	5.3	5.1
リブドバナドリリン酸 ルカリ金属塩	6	5.5	5.8	5.6

( Mo foil, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>のE<sub>0</sub>と価数の傾向から各状態の価数)

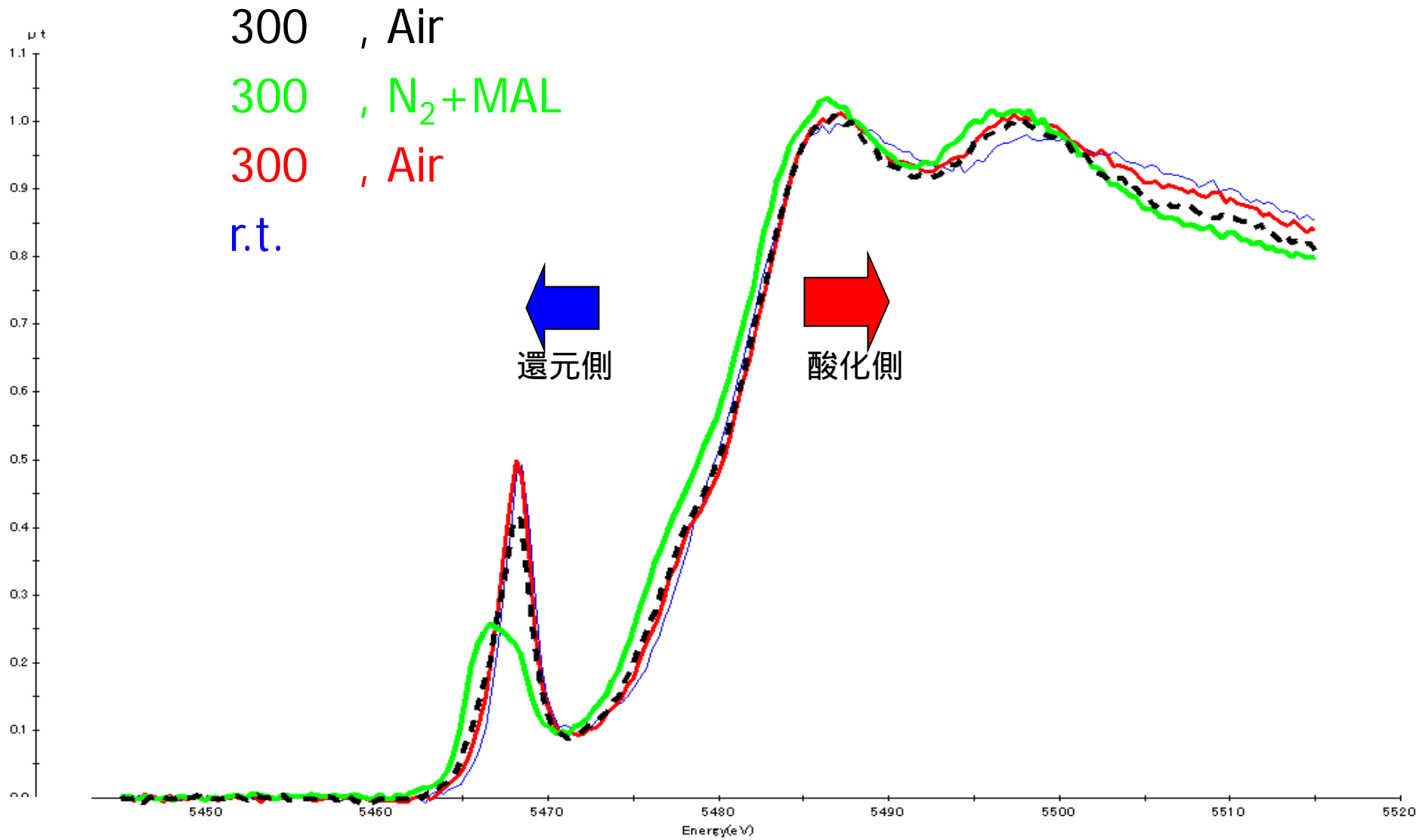
Mo化学状態の変化の in situ 評価  
室温と高温での電子状態の差異を確認

バナリン酸 - 不可逆的に還元が進行



# ブドバナドリン酸、Vの酸化還元挙動

MALの導入でVは還元側にV(IV)が減少し、酸化側にV(V)が増加する(対称性が変化)



**ブドバナドリン酸アルカリ金属塩、Vの酸化還元挙動**  
 MALの導入でVは還元側にVANESO<sub>2</sub>が主成分になる(対称性が変化)

	r.t.	300 , Air	300 , N <sub>2</sub> +MAL	300 , A
リブドバナドリリン酸	5	4.8	4.1 ↘	4.5 ↗
リブドバナドリリン酸 ルカリ金属塩	5	4.8	4.1 ↘	4.7 ↗

( V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のE<sub>0</sub>と価数の傾向から各状態の価数を推定)

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

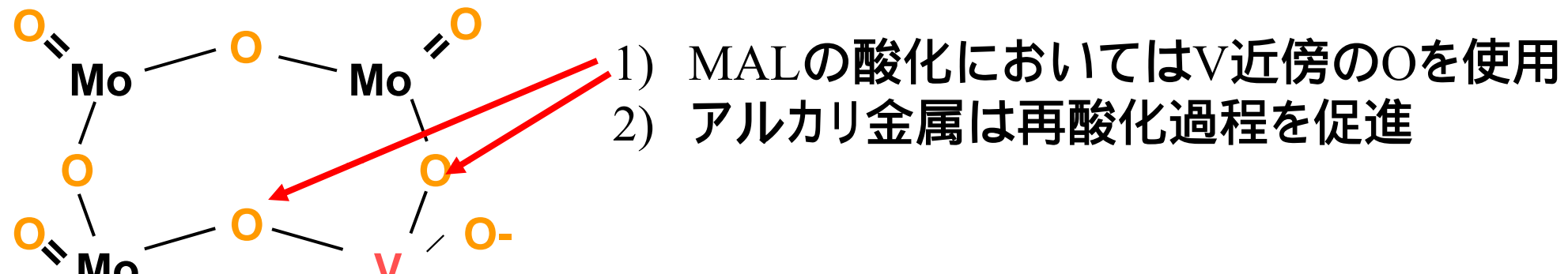
バナリン酸 - 再酸化過程が不完全

# 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

○  
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

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



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  
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。