

学 位 論 文 内 容 の 要 旨	
学位論文題目	ジシクロペンタジエンを原料とした高付加価値化合物製造の為の工業プロセス構築に関する研究
氏 名	三木 英了
<p>本論文は、ジシクロペンタジエン(DCPD)を出発原料とした、高付加価値製品の新たな製造スキームの確立を目的として行った、各反応工程で使用される触媒の劣化要因や性能変動要因の詳細検討と触媒性能低下の機構について述べたものである。</p> <p>DCPD は熱による解重合で容易に CPD を生成する。CPD を選択水素化して得られるシクロペンテン (CPE) は Fine Chemical 製造時に 5 員環構造を導入する際に極めて有用な中間体である。また、CPE の水和反応によって得られるシクロペンタノール (以下 CPL) を脱水素して得られるシクロペンタノン (CPN) や、メタノール (MeOH) との付加反応によって得られるシクロペンチルメチルエーテル (CPME) は電子材料向けの溶剤や合成香料の中間体、精密有機合成用の溶剤として有用である。これらの化合物は、種々の異なった原料から生産されており、これらの従来法プロセスは設備投資や安全性の面で、様々な問題を抱えている。本研究ではこれらの有用化合物を DCPD から一貫して工業的に生産するルートの確立を目的として、固体触媒を活用した連続プロセスについて検討を行った。特に反応に使用する触媒は製造プロセスの心臓部にあたるもので、商業生産においては長時間運転での安定した性能を発揮することが求められる。そこで本研究では、それぞれの工程に使用される触媒の寿命と劣化要因に焦点をあて、種々の実験手法を用いて触媒の劣化機構に関する検討を行った。</p> <p>本研究で得られた結論の要約を各章ごとに以下に示す。</p> <p>第 1 章では、C₅ケミカルの現状と C₅ケミカルの中における DCPD の位置づけについて概観し、本研究の目的を明確にした。尚、対象とする目的化合物の従来製造法等については、該当する各章の冒頭で述べた。</p> <p>第 2 章では、CPD の気相選択水素化による CPE 製造プロセスの工業化において、長期安定運転の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的として、当該気相水素化反応に用いられる触媒の活性低下要因の解明を行った。本章では、実機へのスケールアップを想定した単管ベンチリアクターを使用して、Pd/γ-Al₂O₃ 触媒の活性低下挙動を詳細に検討した。検討に当たっては、工業的に使用可能な DCPD を出発原料として、工業的に採用可能な熱分解法を採用した。また、Pd/γ-Al₂O₃ 触媒の劣化に着目して、実機での運転で想定される触媒劣化の要因解明を目的とした検討を行った。さらに得られた知見に基づいて触媒劣化機構について考察した。その結果、硫黄を含む微量不純物が、特に反応初期の活性低下に寄与することが明らかとなった。活性低下した触媒の再生処理による実験結果から、触媒の活性低下要因が炭素分による活性点の被覆であり、空気中での高温処理により、触媒活性が回復することが判明した。</p> <p>第 3 章では、強酸性イオン交換樹脂を触媒とした CPE と MeOH の連続気相付加反応による CPME の製造法開発を目的として、触媒寿命に関する検討を行ったところ、触媒活性が経時的に低下することが明らかになった。使用済み触媒に堆積した物質の解析、反応前後の微量不純物の挙動の解析等により、C₅ジオレフィンが劣化要因物質であることが示唆された。そこで C₅ジオレフィンを除去した原料を用いた寿命試験を行ったところ、触媒活性低下が大幅に抑制された。ここでは、堆積物 (タール) 生成の再現実験、反応管内部を可視化した反応器による加</p>	

速劣化実験等の結果から、触媒劣化のメカニズムについて考察した。

第4章では、CPNの工業的製造法の開発を目的として、Cu系触媒を用いたCPLの脱水素反応の詳細検討を行った。触媒の一次評価の結果から、Cu_{1.12}Zn触媒が活性、選択性の両面で優れていることが明らかとなった。目標の触媒性能を長時間維持するためには、触媒性能の経時変化に関する技術的な知見が不可欠である。そこで、Cu_{1.12}Zn触媒の活性化法を検討したところ、触媒の水素還元を行わずにそのまま反応させることによって、目標性能を達成できることを見出した。また、300時間の連続運転の結果から、50時間程度の活性誘導期を経て目標性能を維持できることを確認した。活性誘導期の現象に関する詳細検討を行ったところ、副反応であるCPNのaldol縮合への触媒活性が経時的に低下していることが明らかとなった。更に、得られた知見を基にベンチスケール反応器を用いてスケールアップの検討を行い、スケールアップ条件下でも目標性能を達成できることを確認した。一連の検討で得られた知見を基に、触媒性能が定常状態に至るメカニズムについて考察した。また、一連の触媒のキャラクタリゼーションの結果から、水素還元による活性化処理が金属比表面積の観点から、主反応の促進に対して不利に働いていることが明らかとなった。著者らは、第2章のScheme2~Scheme5に示した、DCPDを出発原料とするCPN製造プロセスを2003年に、第3章で述べたCPME製造プロセスを2005年にそれぞれ実用化した。実用化には、本論文第3章及び第4章の研究成果が反映されている。二つのプロセスは現在も順調に稼働しており、製品需要も堅調な成長をみせている。

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 0772 号	氏名	三木英了
最終試験担当者	主 査 酒多喜久 審 査 委 員 鬼村謙二郎 審 査 委 員 吉本信子 審 査 委 員 岡本浩明 審 査 委 員 吉本 誠		
<p>【論文題目】 ジシクロペンタジエンを原料とした高付加価値化合物製造の為の工業プロセス構築に関する研究 (Studies on construction of industrial process to produce fine chemicals from dicyclopentadiene as a starting material)</p> <p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>本論文はジシクロペンタジエンを出発原料として、炭素 5 員環を有する高付加価値製品の新たな製造工程を確立することを目的とした研究について述べたものである。ここでは、プロセスの心臓部である触媒について実用プロセスに近いベンチスケール設備による挙動の検討を含め、各化合物の生産プロセスで用いる触媒の劣化機構の解明とそれに基づいた触媒の長寿命化に向けた対策を検討した。</p> <p>工業的に有用な炭素 5 員環構造を有する高付加価値化合物であるシクロペンテン、シクロペンタノン、シクロペンチルメチルエーテルは種々の異なった原料から生産されており、プロセス的にも設備投資や安全性の面で様々な問題を抱えている。本研究は、これらの有用化合物をジシクロペンタジエンから工業的に一貫して生産するプロセスの確立を目的として、固体触媒を用いた連続プロセス構築の検討を行った。特に、反応に使用する触媒は製造プロセスの心臓部にあたるもので、商業生産においては長時間運転での安定した性能を発揮することが求められる。そこで、それぞれの工程に使用される固体触媒に着目して、触媒の寿命と劣化要因に焦点をあて、種々の実験手法を用いて触媒の劣化機構に関する検討を行った。これらの研究成果を基に、ジシクロペンタジエンを原料とした工業的な炭素 5 員環構造を有する高付加価値化合物の製造プロセスを実用化した。</p> <p>本論文の構成と内容は次のとおりである。</p> <p>第 1 章では、炭素原子が 5 個で構成される C₅ケミカルについて、その現状と C₅ケミカルの中におけるジシクロペンタジエンの位置づけについて解説し、本研究の目的を明らかにした。</p> <p>第 2 章では、ジシクロペンタジエンを熱分解して得られるシクロペンタジエンの気相選択水素化によるシクロペンテン製造プロセスの工業化において、長期安定運転の実現に向けた基礎的な知見を得ることを目的として、当該気相水素化反応に用いられる Pd/Al₂O₃ 触媒の活性低下要因の解明を行った。本章では、実機へのスケールアップを想定したベンチリアクターを使用して、触媒の活性低下挙動を詳細に検討した。ここでは、工業的に使用可能なジシクロペンタジエンを出発原料として、工業的に採用可能な熱分解法を採用した。その結果、硫黄を含む微量不純物が、反応初期の活性低下に寄与すること、活性低下した触媒の再生処理による実験結果から、触媒の活性低下要因が炭素分による活性点の被覆であること、空気中での高温処理により、触媒活性が回復することを見出した。</p> <p>第 3 章では、強酸性イオン交換樹脂を触媒としてシクロペンテンとメタノールを原料として連続気相付加反応よりシクロペンチルメチルエーテルの製造プロセス開発を目的として、触媒寿命に関する検討を行った。その結果、原料中の不純物である C₅ ジオレフィンが劣化要因物質であること</p>			

が示唆された。そこで C₅ ジオレフィン除去した原料を用いた寿命試験を行ったところ、触媒活性低下が著しく抑制されることを見出した

第 4 章では、ジシクロペンタジエンを出発原料として得られたシクロペンテンに H₂O を付加して得られたシクロペンタノールの脱水素反応によるシクロペンタノンの工業的製造法の開発を目的として、Cu 系触媒を用いた CPL の脱水素反応の詳細検討を行った。触媒の一次評価の結果から、Cu_{1.12}Zn 触媒が活性、選択性の両面で優れていること見出し、触媒性能を長時間維持するため Cu_{1.12}Zn 触媒の活性化法を確立した。更に、得られた知見を基にベンチスケール反応器を用いてスケールアップの検討を行い、スケールアップ条件下でも目標性能を達成できることを確認した。

第 5 章では、一連の研究により得られた成果を総括し、本論文の研究成果に基づき実用化されたジシクロペンタジエンを出発原料としたシクロペンタノン製造プロセス、シクロペンチル-メチルエーテル製造プロセスについて解説し、今後の課題について述べている。

公聴会・審査会において、シクロペンテン製造における触媒の劣化機構および被毒物質に関する詳細について、シクロペンタノン合成プロセスに関して触媒の作用機構に関して、シクロペンチル-メチルエーテル合成プロセスに関して酸触媒について、さらに、実験室レベルの検討から実用化へのスケールアップについて、などが主な質問内容であった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文として十分値するものと判断した。

論文の内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計 5 編）

1. 三木英了, “ベンチスケール反応器を用いたシクロペンタジエンの選択水素化によるシクロペンテン合成反応における Pd/Al₂O₃ 触媒の活性低下要因”, J.Jpn.Petrol.Inst., 61(1), 37-43, (2018)
2. 三木英了, “ベンチスケール反応器を用いたシクロペンタジエンの選択水素化によるシクロペンテン合成反応における Pd/Al₂O₃ 触媒の活性低下要因の検討 (第 2 報) 触媒のキャラクタリゼーションと再生処理による劣化機構の解明” J.Jpn.Petrol.Inst., 61(4), 227-238 (2018)
3. H. Miki, “Synthesis of cyclopentyl methyl ether by gas phase catalytic reaction using strong acid ion exchange resin as a catalyst—Study of catalyst deactivation mechanism—”, J. Jpn. Petrol. Inst., 62(4) 173-180 (2019)
4. H. Miki, “Development of process for production of highly valuable chemicals derived from dicyclopentadiene for comprehensive utilization of C₅ chemicals”, J. Jpn. Petrol. Inst., accepted (2019)
5. 三木英了, “Cu 系触媒を用いたシクロペンタノールの脱水素によるシクロペンタノンの工業的製法の検討”, J. Jpn. Petrol. Inst. 掲載決定 (令和元年 7 月) (2019)