

## CURRENT TOPICS (4)

# C<sub>1</sub> 化学プロジェクトにおける触媒開発

池 上 稔・松 崎 武 彦

通商産業省工業技術院研究開発官室 〒100 千代田区霞が関 1-3-1

(1986 年 5 月 8 日 受理)

## The Catalyst Development in C<sub>1</sub> Chemistry Project

Minoru IKEGAMI and Takehiko MATSUZAKI

National Research and Development Program Office, the Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry  
Kasumigaseki 1-chome 3-1, Chiyoda-ku, Tokyo 100

(Received May 8, 1986)

The outline of the C<sub>1</sub> Chemistry project, which is one of the national large scale projects founded by the Agency of Industrial Science and Technology (M. I. T. I.), and the present status of catalyst development in this project are introduced. The establishment of a new manufacturing process for basic chemicals, that is, ethyleneglycol, ethanol, acetic acid, and lower olefins such as ethylene and propylene, from synthesis gas directly or indirectly is the major object of this project. Therefore, development of high performance catalysts is essential to establishing a new process.

As a result of a 4-year basic screening test program, several high by active catalyst systems for selective production of these chemicals have been developed. Now, demonstration tests of these systems as bench scale are in progress.

### 1. はじめに

石油危機を背景に、石油に替わる新たな炭素資源を原料として、国民生活上あるいは、産業活動上欠くことのできない基礎化学品の安定供給の為に技術確立をめざした通産省工業技術院の大型プロジェクト“一酸化炭素を原料とする基礎化学品の製造法”(通称 C<sub>1</sub> 化学)も発足以来すでに 6 年間の歳月を経過した。この間石油事情が変化して、石油は現在比較的に安価に供給されているが、石油資源のない日本にとって、オイルショックの危険性は絶えず存在しており、C<sub>1</sub> 化学技術開発の重要性は、将来的にますます増大することは、疑う余地のないところであろう。また、モンサント法酢酸製造プロセスのように、現行の石油化学法より、経済的に優位に立つプロセスの出現の可能性も大きい。

本稿では、発足後ほぼ 6 年を経過した現在までの、C<sub>1</sub> 化学プロジェクトにおける触媒開発状況を、各合成プロセス毎に簡単に紹介したい。

### 2. 触媒開発

#### 2.1 C<sub>1</sub> 化学プロジェクトの概要

本プロジェクトについては、すでに紹介されているので詳細は引用文献を参照されたい<sup>1)</sup>。研究項目として、基礎化学品の新合成法とガス分離精製技術があるが、ここでは新合成法について述べる。新合成法では目標とする基礎化学品として、その合成技術が達成された場合のインパクトの大きいものとして、エチレングリコール、エタノール、酢酸、エチレン・プロピレン等の炭化水素の四品目が選定された。Table 1 に各合成プロセスにおける開発すべき触媒性能の目標値を示す。この目標値は、プロジェクトの基本計画作成時において、石油化学法に価格的に充分対抗できるために必要な技術開発レベルとして設定されたものであり、達成には極めて高い技術開発力が要求される。これまで約 6 年を経過し、新合成法の触媒開発だけで約 75 億円の研究開発投資が行なわれている。

Table 1 Performance of catalysts which will be developed.

|                                                                            | Reaction Pressure<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Reaction Temperature<br>(°C) | Utilization Rate of CO<br>(%) | Space Time Yield (g/l·hr) |                      |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------|
|                                                                            |                                            |                              |                               | Rhodium Catalyst          | Non-Rhodium Catalyst |
| Ethylene Glycol                                                            | <500                                       | <300                         | >60                           | >250                      | >100                 |
| Ethanol<br>Direct Method<br>Vapor Phase<br>Liquid Phase<br>Indirect Method | <150                                       | <350                         | >60                           | >200                      | > 50                 |
|                                                                            | <500                                       | <300                         |                               |                           |                      |
|                                                                            | <350                                       | <250                         | >80                           | —                         |                      |
| Acetic Acid                                                                | <100                                       | <300                         | >70                           | >300                      | >180                 |
| Olefins                                                                    | <100                                       | <400                         | >60*                          | —                         | >70*,**              |

\* total of ethylene and propylene.

\*\* &gt;290 in case of the indirect method.

## 2.2 各プロセスの触媒開発の状況

### 2.2.1 エチレングリコール

ポリエステル繊維や不凍液の原料となるエチレングリコール (EG) は現在、エチレンを酸素酸化して得られる酸化エチレンの水和によって、年間約 35 万 t 生産されている。

合成ガスから EG を直接合成する反応の触媒としては<sup>2)</sup> 古くはコバルトが、また 70 年代に入ってから、ユニオンカーバイド社 (UCC) によってロジウムが、広範に検討された。UCC の一連の特許<sup>3)</sup>では、活性種はロジウムのクラスターアニオンとされ、対カチオン、溶媒、添加物等の効果を検討した結果、当初 3000 気圧以上を要した反応圧力を、540 気圧まで低下させることができた。しかし 1980 年を過ぎると出願はほとんどなくなり、研究は壁に突き当たったように見受けられた。

一方、ルテニウムを触媒とする方法も、米国のガルフ社、テキサコ社、UCC 社等によって検討されていたが<sup>4)</sup>、EG の選択性を高めるためには 1000 気圧以上の高圧を必要とした。

これらの先行的な発明での空時収量 (STY) の最高値は、ロジウム系では 40 g/l·h 程度、ルテニウム系では 20 g/l·h 程度で、本プロジェクトもこれらのレベルを出発点として、先に述べた目標値を目指してシー・ワン化学技術研究組合の 4 社 (三菱化成工業 (株)、三菱油化 (株)、三井石油化学工業 (株)、住友化学 (株)) の共同研究がスタートした<sup>4)</sup>。

触媒探索では、先行的な発明にこだわらず、金属添加物、溶媒などの広範な検討が行われた。

ロジウム系触媒に対するアミン類の添加効果が検討され、アミンはヒドリドロジウム錯体からプロトンを引抜いてアンモニウムカチオンとなり、ロジウムアニオン錯

体の対カチオンとして働いていることが明らかにされた<sup>5)</sup>。またロジウム系の溶媒として、非プロトン性極性溶媒が広範に検討され、環状アミドやアルキル尿素が特に勝れていることが見出された<sup>6)</sup>。

これらの成果は、ロジウム系では必須とされていたクラスターアニオンとは異なる系統の触媒系の発見へと結実して行くのである。即ち<sup>7)</sup>、N-メチルピロリジノン (NMP) を溶媒として反応を行うと UCC 触媒系並の EG 生成活性 (ターンオーバー数 (mol/g atm Rh·h (TOF) で 13 程度) が現れるが、活性と反応後のロジウム種の関係から、活性種は反応後には単核アニオン Rh(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> になっていることが見出された。さらに、この系に対する対カチオンとして含プロトンオニウムが必要なことが示された<sup>8)</sup>。

一方、オキシ反応等で配位子として利用されているホスフィン類は、直接法 EG 合成反応では触媒毒となることが知られていた。ところが、電子供与性が大きく立体的にかさ高いトリアルキルホスフィン類は逆に、活性、EG の選択性を向上させることが見出され、EG 生成活性は最高 4 倍向上した<sup>9)</sup>。直鎖のアルキルホスフィン類でも、大量に添加することにより、同程度の EG 生成活性が実現された<sup>10)</sup>。反応液から [Rh(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub>]<sub>2</sub> が単離されている<sup>11)</sup>。

一方、ルテニウム系触媒についても、非ロジウム系触媒の最有力候補として活発に研究が進められた。従来のルテニウム-オニウム塩系触媒としては、ヨウ化物が主であったが<sup>3)</sup>、塩化ビス (トリフェニルホスフィン) イミニウムを添加するとかなりの EG、エタノール生成活性が発現することが見出され<sup>12)</sup>、この系に対する酸の添加効果も検討された<sup>13)</sup>。

EG 合成触媒としてのルテニウム系でのブレイクスル

一は、イミダゾール類の添加効果の発見によってもたらされた<sup>14)</sup>。イミダゾールの構造としては、1-アルキル-2-無置換のベンズイミダゾールが最良で、1-メチルベンズイミダゾールを大量添加することにより、EG 生成の TOF は目標値条件下で 200 が達成された<sup>15)</sup>。高圧 IR の測定結果から活性種として単核ルテニウムにイミダゾールの配位した錯体が推定された<sup>16)</sup>。

このほかに、化学技術研究所においても、Rh/NMP 系について 2000 気圧、300°C までの高温高压下での検討が行われ、2000 以上の TOF が達成されている<sup>17)</sup>。また、ルテニウム-オニウム塩系についても、IR スペクト

ルを用いる体系的な検討が行われ<sup>18)</sup>、これに関連して、各溶媒中でのイオン対の挙動や<sup>19)</sup>、活性種と考えられる  $\text{HRu}(\text{CO})_4^-$  の還元力<sup>20)</sup> について検討された。更に、実用上重要な配位子ホスフィン類の安定性についても、予備的検討が行われた<sup>21)</sup>。

以上の経過を経て、Fig. 1<sup>22)</sup> に示すように、本プロジェクト開始以後触媒の能力は大幅に向上した。現在、目標値が達成されたロジウム-ホスフィン系及びルテニウム-イミダゾール系の触媒について、ベンチ装置を用い、循環ガス量や触媒液循環方法の検討、反応方式等の反応工学的検討が進行中である。

## 2.2.2 エタノールの合成

エタノールは、石油化学法によるエチレン水和法と、発酵法により製造されている。年間 15 万 kl 程度生産されているが、今後、アルコール燃料自動車、エチレン原料、SCP 等に大きな需要が期待される。本プロジェクトではエタノール合成について、三つの製造プロセスが検討されている。すなわち合成ガスから直接エタノールを得る気相直接法と液相直接法、及びメタノールと合成ガスを原料とする液相間接法である。

### 1) 気相直接法

1975年に、担持 Rh 触媒を用いて、気相高压下での合成ガス反応によりエタノール、アセトアルデヒド、酢酸といった  $\text{C}_2$  含酸素化合物が比較的高い選択率で得られるという UCC 社の特許が公開された。欧米先進国では、本技術に対して積極的に開発を行ったようであり、

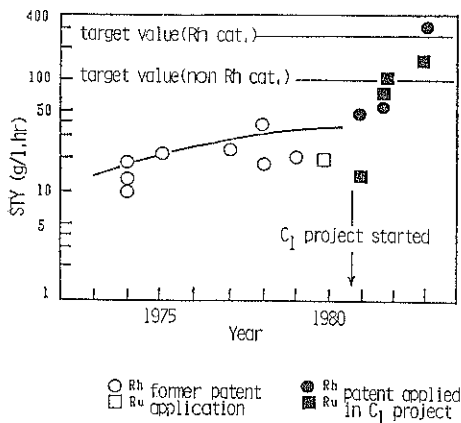


Fig. 1 Present status of research and development for ethyleneglycol synthesis.

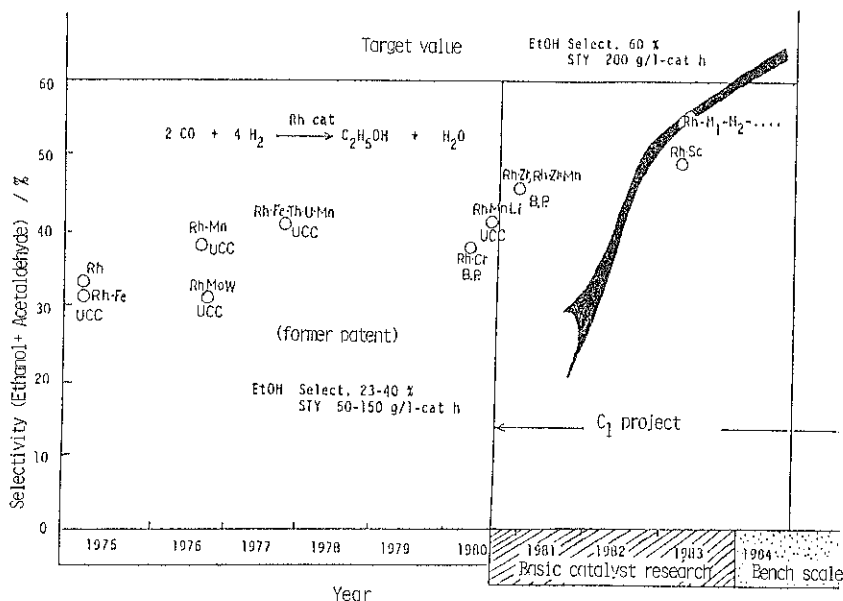


Fig. 2 Present status of research and development for direct and vapor phase synthesis of ethanol.

UCC 社 (米) をはじめブリティッシュペトロリアム (B・P) 社 (英), ヘキスト社 (西独) 等から多くの特許が出願された。Fig. 2 に本プロジェクト発足以前に出願された特許性能値と、本プロジェクトで開発された触媒の性能 (選択率) を示す<sup>23)</sup>。本プロジェクトでは先行発明の性能を大幅に上まわる触媒系が開発されていることがわかる。

触媒開発は、(財)相模中央化学研究所において、東洋曹達工業(株)、協和発酵工業(株)、三菱瓦斯化学(株)各社との共同研究により、探索から開始され、Rh を主活性金属とした 2 元素触媒 ( $\text{Rh-M}_1/\text{SiO}_2$ ) が検討された。 $(\text{M}_1$  は添加物) 添加物として約 60 種の元素が検討され、その中で III A-V A 族の元素添加物が、エタノール生成に好ましいことが明らかとなり、さらに、添加物を複数含む多元系触媒  $\text{Rh-M}_1\text{-M}_2$ ,  $\text{Rh-M}_1\text{-M}_2\text{-M}_3/\text{SiO}_2$  が検討された。この中から有望触媒としての添加物の組み合わせが決定され、その系において Rh 担持量、添加物の最適添加量、担体の種類および処理法、触媒調製法 (担持方法、前駆体、活性化法など)、反応条件等が検討された。この結果、エタノール選択率 50% 程度、STY 200 g/l wt·h の触媒が見出された。例えば  $\text{Rh-Ti-Fe-Ir}/\text{SiO}_2$ <sup>24)</sup>,  $\text{Rh-V-Fe-Ir}/\text{SiO}_2$ <sup>25)</sup>,  $\text{Rh-Mn-Fe-Li}/\text{SiO}_2$ <sup>26)</sup>、触媒などがすぐれている。添加物の役割として、Ti, V, Mn 等の高原子価イオン酸化物は Rh と協奏的に働き、CO の解離を促進して、活性を向上すると考えられる。一方、Fe は  $\text{C}_2$  含酸素化合物中のアセトアルデヒドの水素化に有効であり、また、Ir, Li はメタンの抑制に有効で、これらの添加物がエタノールの選択性を向上させる。添加物が複数の機能を持ち、その複合効果として発現することが明らかとなったが<sup>20)</sup>、このような触媒系でも、エタノール選択率を 60% 以上に向上させることは、むずかしいことがわかってきた。

そのため、このような結果をふまえて、 $\text{C}_2$  含酸素化合物中のアセトアルデヒドや酢酸などのエタノール以外の副生物を積極的にエタノールに変換しようとする研究が精力的になされた結果、二段法プロセスが提唱された。すなわち、2 種類の機能の異なる触媒を反応管の上下に充填し、触媒層の前段でアセトアルデヒドとエタノールを合成し、後段でアセトアルデヒドを水素化してエタノールに変換させる方法である。例えば、 $\text{Rh-Mn-Ir-Li}/\text{SiO}_2$  触媒と  $\text{Rh-Ir-Fe}/\text{SiO}_2$  の組み合わせ<sup>28)</sup>,  $\text{Rh-Mn-Li}/\text{SiO}_2$  と  $\text{Ir-Fe}/\text{SiO}_2$ <sup>29)</sup> の組み合わせにより、EtOH 選択率 60% 以上、STY 200 以上という目標値を大幅に超える触媒系が開発された。この成功は機能分担型触媒の開発によるものである。現在、これらの触媒系について協和油化(株)内に設置した装置により、ベンチ

実験が行われており、寿命試験等実用化の為の化学工学的データが蓄積されている。

## 2) 液相直接法

液相直接法については、古くはデュポン社が 1950 年代にルテニウム触媒を検討し、70 年代には UCC 社が EG 合成用触媒開発の過程で、ロジウムあるいはルテニウム-ハロゲン化アルカリ系を出願している<sup>3)</sup>。本プロジェクト発足後も、ルテニウム系については、溶融塩中での反応やホスフィンオキシド中での反応等の発表が続いている。これらルテニウム系触媒によるエタノール生成活性は TOF で 20 程度である<sup>30)</sup>。

本プロジェクトでは三井東圧化学(株)が担当し、ルテニウム-オニウム塩系を中心に検討された。添加物としてはアンモニウム塩のうち二級および三級のものが比較的良好な結果を与え<sup>31)</sup>、また、塩化物は全活性を高めるが、臭化物、ヨウ化物はエタノール選択性を高めた。更に種々のオニウム塩混合系を検討した結果、 $\text{Ru-PPNCl-n-C}_7\text{H}_{15}\text{Ph}_3\text{Br}$ /トルエン系が勝れていることが見出された<sup>32)</sup>。この系にコバルトとホスフィンを添加すると、活性はさらに向上するが、酢酸の生成量が増大した。

$\text{Ru}$ -オニウム塩系に関しては、酸の添加効果も検討され<sup>33)</sup>、 $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等によりエタノール生成活性は数倍向上した。HX 添加系は、 $\text{RhCH}_2\text{X}$  添加系<sup>18)</sup>と同様に  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$  の IR スペクトルを示した。

これらの触媒改良研究の結果、エタノールの TOF は 100 以上に達し、Fig. 3<sup>27)</sup> に示す様に触媒開発の目標値が達成された。プロセスシミュレータによるプロセス検討を経て、現在、種々のルテニウム-ハロゲン系触媒を用いて、ベンチ装置を運転中で反応方式、触媒回収、生成物分離等の研究が進行している。

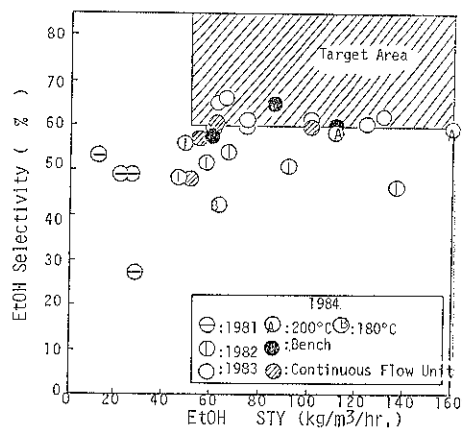


Fig. 3 Present status of research and development for direct and liquid phase synthesis of ethanol.

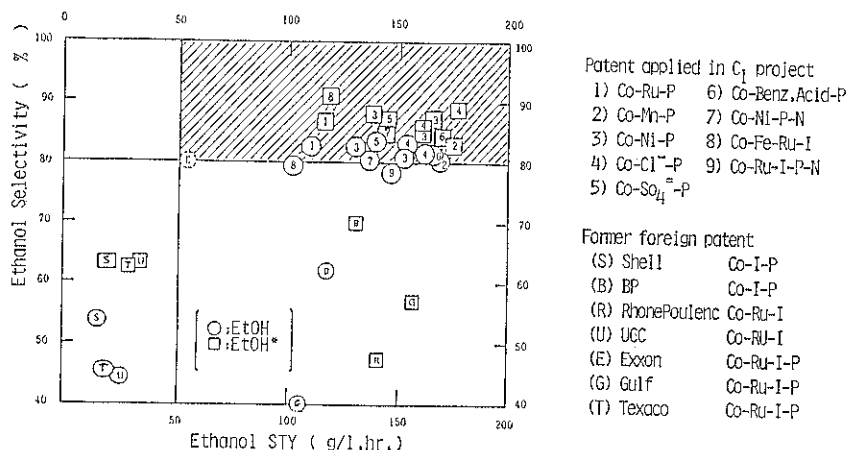


Fig. 4 Present status of research and development for indirect synthesis of ethanol.

### 3) 液相間接法

液相間接法は、コバルト触媒を用いる方法が古くから知られて、メタノールの大量生産、低価格下により実用化への期待が高まって来ている<sup>34)</sup>。Slaugh らは、コバルト-ヨウ素系にトリブチルホスフィンを添加することにより、高いエタノール選択性を実現した。その後シェル、ガルフ、ローヌプーラン、UCC、テキサコ等によって改良が進められている。しかし、これら特許の触媒系の追試の結果、実際のエタノール選択性は最高でも70%とされた<sup>35)</sup>。

本プロジェクトでは、三菱瓦斯化学(株)が担当しコバルト系触媒の改良が精力的に行われている<sup>36)</sup>。コバルト-ヨウ素系にルテニウムを添加するとエタノール活性が大幅に向上したが、この際、エチル、メチル、エーテルが副生する。この副生はこのものをあらかじめ添加するか、或は鉄や、ホスフィンオキシドの添加によって抑制できることが明らかとなった。

一方、従来低活性とされていたヨウ素化合物を用いないコバルト-アルキルホスフィン系についても改良が進められ、アルキル鎖長の効果が検討された<sup>37)</sup>。この結果、この系に酸を添加することにより、エタノール選択性が向上することが見出だされ<sup>38)</sup>、特に芳香族カルボン酸には全体の活性向上効果も認められた。更に、ルテニウム、ニッケル、パラジウム、白金、マンガン、レニウム等の金属、塩化物、硫酸塩等にエタノールの選択性向上効果が認められた。これらの検討を経て、CoCO<sub>3</sub>-CoCl<sub>2</sub>-PBus 系が特に勝れていることが見出された<sup>37)</sup>。

こうして Fig. 4<sup>22)</sup> に示すように、エタノール選択率、STYとも目標値を大幅に超過する触媒系が9種開発された。特に選択率は最高90%に達した。また、触媒の予備活性化によって性能の大幅な向上が実現され、

既に、ベンチ装置での触媒の回収、再使用実験が終了している。

### 2.2.3 酢酸の合成

酢酸は、繊維、ガムベース、着香料、化成品等の原料として、重要な基礎化学品であり、現在、エチレン酸化、ナフサ酸化による石油化学法と、メタノールのカルボニル化法(Monsanto 法)により年間35万t程度生産されている。

本プロジェクトでは、ダイセル化学(株)と昭和電工(株)が研究開発を担当することになったが、間接法(Monsanto 法)が既に実用化されていることもあり、気相直接法に絞って研究が行われた。本プロジェクト発足当時、Rh系担持触媒による酢酸合成については、UCC社、ヘキスト社等による先行的な発明があったが、触媒開発は、やはり気相法によるエタノール合成と同様、Rh触媒をベースとした多元系触媒の探索から始まり、ほとんどの金属元素が添加物(助触媒)として検討された。開発の経過を Fig. 5 に示す。その結果、Rh-Li-Mn-KClO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>39)</sup>、Rh-Mn-Zr-Li/SiO<sub>2</sub><sup>39)</sup>、Rh-K-Li-Lu-Ir/SiO<sub>2</sub><sup>40)</sup>、Rh-Mn-Ir-Li/SiO<sub>2</sub><sup>41)</sup> 等が酢酸合成に高い活性と選択性を持つことが見出された。Mn, Zr, Lu 等の添加はCO転化活性を向上させ、またK, Li等の添加により生成物中間体と考えられるアセチル基の水素化が抑制されて酢酸の選択率を向上させる。また、Ir, Liはメタンの副生を抑制する働きもあることがわかった<sup>27)</sup>。エタノール合成とは全く反対に、酢酸合成の場合は生成物や中間体の水素をいかに抑制するかが重要な開発要素となった。同時に、これらの触媒系での、助触媒量、前駆体、処理、担体処理等について最適化が行われた。

さらに酢酸合成では、高性能な触媒の開発のみでな

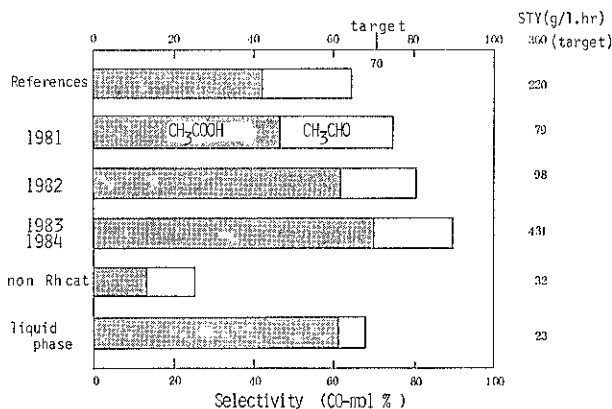


Fig. 5 Present status of research and development for direct synthesis of acetic acid.

く、反応条件の設定も重要な研究要素となり、水素分圧に対する CO 分圧を高くして水素化を抑制することにより選択率が飛躍的に向上することが見出された。この結果、CO/H<sub>2</sub>=2 の条件で選択率 50%、STY 300、CO/H<sub>2</sub>=9 の条件で選択率 60~70%、STY 300 を得ることができた。

現在、ベンチ実験において、寿命試験再生等、実用化の運転条件について検討が行われている。

#### 2.2.4 炭化水素 (エチレン・プロピレン)

エチレン・プロピレンは、言うまでもなく石油化学工業の最も重要な原料である。ナフサ分解により年間数百万 t 生産されている。

本プロジェクトでは、化学技術研究所とシー・ワン組合 4 社 (出光石化、宇部興産、丸善石化、日本石化) とが化学技術研究所に集まり、共同研究を実施することとなり、合成ガスからの直接法と、メタノールからの間接法が検討されている。

##### 1) 直接法

従来の Fischer-Tropsch 反応用触媒の改良・修飾触媒について広範な探索が行われた。その結果から鉄系触媒に絞り、さらに詳細に検討された。

しかし、Ruhrchemie 社の先行特許にあるような、Fe-Ti-ZnO-K<sub>2</sub>O 等の Fe 含有複合酸化物触媒<sup>42)</sup>、修飾マグネタイト系触媒<sup>43)</sup>、担持 Fe カルボニル触媒等では、C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 選択率 30% 程度にとどまり、それ以上の性能の向上は困難であることがわかった。更に、鉄系触媒とゼオライトを組み合わせた触媒、すなわちゼオライト合成時に金属成分を添加して調製した、メタロシリケート触媒についても検討を行ったが、例えば Fe-Ti-Mn シリケートや Fe-Ti-Zn シリカライト触媒による C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 選択率が 40% 程度であり<sup>44)</sup>、活性、選択性とも不

充分であった。

一方、Zn-Cr 触媒などのメタノール合成用触媒と、修飾 ZSM-5 触媒を組み合わせた二段法も検討され、C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 選択率 63% を得ることができた<sup>45)</sup>。

しかしながらこれらの直接法触媒は、間接法にくらべて性能向上の見通しが劣ると判断され、ベンチスケールでの検討は断念された。

##### 2) 間接法

メタノールからのエチレン・プロピレンの合成については、モービル社、UCC 社から先行発明が出願されており、ZSM-5 や細孔径の小さい ZSM-34、チャバサイトイオン交換ゼオライトなどが有効であることが見出されていた。しかし、これらのゼオライトは、炭素析出による劣化が著しく、寿命が短い欠点がある。

そのため、本プロジェクトでは、ZSM-5 に相当する、すぐれたゼオライトの開発と、炭素析出による劣化の少ないゼオライトの開発が重要なポイントとなっていた。

種々のゼオライトの合成が検討された結果、開発された触媒は、大きく二つに分類することができる。一つは低温型触媒と呼ばれ、300°C 程度でその性能を発揮する触媒である。その特徴は、結晶化剤に安価な n-ブタノールなどを用いることと、Si の一部を Al や Ga に置換したメタルシリケートであることであり、これによってゼオライトの酸特性が制御され、外表面に酸性点の少ないゼオライトが開発された。例えば、Fe-Al を骨格置換したペンタシリ型ゼオライトでは、C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 選択率 63% 以上、STY 300 の性能を示す<sup>46)</sup>。また、ZSM-5 を核として、その外側にシリカライトを成長させるゼオライトも開発され、本触媒においても C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> 選択率 60% 以上、STY 290 以上が達成された<sup>47)</sup>。

一方、高温型触媒は 400~600°C で使用することによ

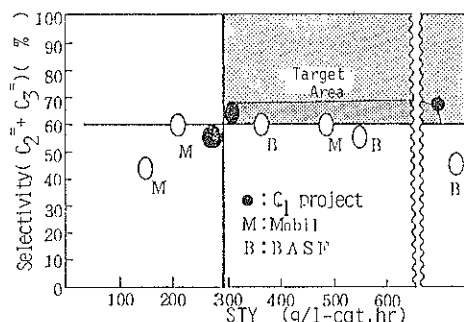


Fig. 6 Present status of research and development for indirect synthesis of lower olefins.

り高性能を示す触媒であり、結晶化剤としてテトラネプロピルアンモニウムブロシドを使用すること、水熱合成時に Ca, Sr 等のアルカリ土類金属を加えたゼオライトであることを特徴としている。

アルカリ土類金属の存在により、細孔内酸点や、外表面の酸点を制御し、高温下でのカーボン生成を抑制しているので、イオン交換型ゼオライトよりはるかにカーボン生成による劣化が少ないのが利点となっている。例えば、Ca 含有ゼオライトでは、反応温度 550°C で  $C_2 + C_3$  選択率 60%, STY 410, 600°C で選択率 65%, STY 450 を得ている<sup>48)</sup>。Fig. 6 に先行技術とともに研究開発状況を示す。

現在、これらの間接法触媒を用い、ベンチ装置で触媒の寿命、選択性等を調べる長期運転が行われている。

### 3. おわりに

本稿では、過去 6 年に行われた膨大な新合成法触媒開発研究の成果のほんの一部を紹介したに過ぎない。

エチレングリコール、エタノール、酢酸、炭化水素の化学品四品目の合成の為に目標とする性能を有する触媒が開発されたことに対して、研究開発担当者の熱意と努力に対してここであらためて敬意を表したい。本プロジェクトの研究開発で蓄積された、触媒開発の基礎技術や知見は、今後の触媒開発において大きな波及効果をもたらすものと考えられる。また、触媒開発過程で、すばらしいまとまりをみせた、企業間の共同研究の経験は、今後我が国の技術開発における新しい一面をひらき、国際競争力の強化に役立つと考えられ、この意味においても本プロジェクトの意義は大きい。

本プロジェクトも、いよいよ最終段階に入り、開発された高性能触媒の実用化へ向けての可能性が、ベンチスケールにおいて検討されている。現在の石油事情に基づく経済的背景から考え、実用化の時期はいま少し遅いが、今後の我国における石油化学工業が、 $C_1$  化学で順

次補完され、やがては本命となることは間違いなく、実用化へ向けての絶え間ない見直しを期待したい。

### 文 献

- 1) 山口光男：日化協月報，10月号，18 (1979)；小林博行：化学経済，1月号，73 (1982)；三浦正俊：化学工学，48，552 (1984)；小池 栄：化学経済，1月号，66 (1985)。
- 2) 山口 隆，高野哲雄，石野 勝，中村収三：触媒 23，18 (1981)；佐伯憲治，シーワン化学成果発表会予稿集，p. 49。
- 3) B. D. Dombek：Adv. Catal. 32，325 (1983)。
- 4) 中村収三：シーワン化学成果発表会予稿集，p. 44。
- 5) 中村収三，出口 隆，高野哲雄，石野 勝：第 1 回シー・ワン触媒化学シンポジウム，p. 35。
- 6) 渡辺芳久，森彰一郎，木下久夫，大籠祐二：第 1 回シー・ワン触媒化学シンポジウム，p. 37。
- 7) 小野田武，和田啓輔，小林喜光，渡辺英一，原善則：第 1 回シー・ワン触媒化学シンポジウム，p. 39。
- 8) 小野田武，和田啓輔，渡辺英一，原 善則，村山謙二：第 2 回シー・ワン触媒化学シンポジウム，p. 96。
- 9) 中村収三，出口 隆，田村光久，石野 勝：日本化学会第 51 秋季年会予稿集，4 M 06。
- 10) 渡辺英一，原 善則，和田啓輔，小野田武：日本化学会第 51 秋季年会予稿集，4 M 10。
- 11) 渡辺英一，原 善則，松崎尹雄，和田啓輔，小野田武：第 57 回触媒討論会，B 16。
- 12) 木曾佳久，田中正秀，中村英雄，山崎 徹，佐伯憲治：日本化学会第 52 春季年会，3 W 32。
- 13) 吉田慎一，森彰一郎，木下久夫，渡辺芳久：日本化学会第 51 秋季年会，4 M 05。
- 14) 佐伯憲治，木曾佳久，田中正秀：第 1 回シー・ワン触媒化学シンポジウム，p. 41。
- 15) 佐伯憲治，木曾佳久，田中正秀，山崎 徹：第 2 回シー・ワン触媒化学シンポジウム，p. 100；佐伯憲治，木曾佳久，田中正秀：日本化学会第 51 秋季年会，4 M 08。
- 16) 中村収三，出口 隆，田村光久，石野 勝：日本化学会第 51 秋季年会，4 M 09。
- 17) 増田隆志，村田和久，小林敏明，松田昭男：第 26 回高圧討論会，3 D 06。
- 18) 田中正人：シー・ワン化学成果発表会，p. 32。
- 19) T. Sakakura, T. Kobayashi and M. Tanaka：C<sub>1</sub> Mol. Chem. 1，219 (1985)。
- 20) M. Tanaka, T. Sakakura, T. Hayashi and T. K. Kobayashi：Chem. Lett. 1986，39 (1986)。
- 21) T. Sakakura, T. Kobayashi, T. Hayashi, Y. Kawabata, M. Tanaka and I. Ogata：J. Organomet. Chem. 267，171 (1984)。
- 22) 第 2 回工業技術院大型プロジェクト成果発表会予稿集，p. 276。
- 23) シー・ワン化学成果発表会予稿集，(シー・ワン

- 化学技術研究組合, 1984).
- 24) 荒川裕則, 福島貴和, 市川 勝, 松下聖志郎, 竹内和彦, 松崎武彦, 杉 義弘: 触媒, **27**, 56 (1985).
  - 25) 田中和明, 八田多佳生, 有光 聰, 福島貴和, 市川 勝: 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 51 (1985).
  - 26) 有光 聰, 柳 勝美: 日化第50春季年会, 2 X 09.
  - 27) 荒川裕則, 竹内和彦, 松崎武彦, 杉 義弘: 昭和60年度化学技術研究所研究成果発表会資料, p. 20; 荒川ら: 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 47 (1985).
  - 28) 有光 聰, 柳 勝美: 触媒, **27**, 416 (1985).
  - 29) 柳 勝美, 石井由夫, 有光 聰: 日化 51 秋季年会, 4 M 01.
  - 30) 吉田研治: シー・ワン化学成果発表会予稿集, p. 58.
  - 31) 吉田研治, 小野博司, 橋本正雄, 藤原謙二, 渡辺恭吉: 日本化学会第 51 秋季年会, 3 M 16.
  - 32) 吉田研治, 小野博司, 橋本正雄, 藤原謙二, 杉山栄一: 第1回シー・ワン触媒化学シンポジウム, p. 47 (1984).
  - 33) 吉田研治, 小野博司, 橋本正雄, 藤原謙二, 渡辺恭吉: 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム, p. 112 (1985).
  - 34) 杉 義弘, 林 輝幸: 触媒, **28** (3) 印刷中.
  - 35) 磯貝宣雄: シー・ワン化学成果発表会予稿集, p. 88.
  - 36) 磯貝宣雄, 細川元征, 大川 隆: 第1回シー・ワン触媒化学シンポジウム, p. 53.
  - 37) 磯貝宣雄, 細川元征, 大川 隆: 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム, p. 128.
  - 38) 横山拓志, 石井啓司, 阿部 敏, 村田昌彦: 第1回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 1 (1984).
  - 39) 三田幸満, 佐野健一, 松比良伸也, 中条哲夫: 同上, p. 7 (1984).
  - 40) 横山振志, 石井啓司, 村田昌彦, 三浦裕幸, 阿部敏: 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 26 (1985).
  - 41) 佐野健一, 松比良伸也, 中条哲夫, 野口裕子: 同上, p. 30 (1985).
  - 42) 岡部清美, 下村欣也, 佐野庸治, 小川 清, 高谷晴生, 齊藤健一, 柳沢 浩: 第1回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 21 (1984).
  - 43) 岡部清美, 齊藤健二, 佐野庸治, 安本義郎, 下村欣也, 藤原引之, 高谷晴生, 阪東憲一郎: 石油学会誌, **29**, 1 (1986).
  - 44) T. Sano, H. Yanagisawa, K. Saito, K. Okabe, H. Okada, H. Takaya and K. Bando: Applied Catalysis **19**, 24 (1985).
  - 45) 佐野庸治, 岡部清美, 萩原弘之, 安本義郎, 高谷晴生, 齊藤健二, 岡戸秀夫: 石油学会誌, **29**, No. 2 (1986).
  - 46) 川村吉成, 河野伸一, 神徳泰彦, 橋本和生, 渡辺日出夫, 山崎康義, 島崎裕司, 新 重光, 高谷晴生: 第1回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 27 (1984).
  - 47) 神徳泰彦, 橋本和生, 渡辺日出夫, 山崎康義, 川村吉成, 島崎裕司, 齊藤健二, 新 重光, 高谷晴生: 同上, p. 23 (1984).
  - 48) 岡戸秀夫, 橋本和生, 川村吉成, 山崎康義, 高谷晴生: 第2回シー・ワン触媒化学シンポジウム予稿集, p. 71 (1985).

### 会合通知の原稿について

原 稿: 会合記入用紙を, 下記までご請求ください。または会誌の「会合の詳細」欄を参照のうえ, 同じ形式に書き直した原稿をご送付ください。

○国際会議は, 主催機関と同時に国内連絡先を必ず明記してください。

○後付けに綴じ込む場合も, 別途, 会合通知原稿をご送付ください。

○一度掲載した原稿の続報は掲載しませんので, 最終原稿をご送付ください。

○紙面の都合により, 原稿の一部を削除したり, 希望の号に掲載できない場合もありますので, ご了承ください。

締 切: 掲載1カ月前

| 掲 載 号 | 1   | 2   | 3   | 4   | 5    | 6    |
|-------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| 締 切 日 | 2/1 | 4/1 | 6/1 | 8/1 | 10/1 | 11/1 |

送付先: 〒113 東京都文京区本郷 2-40-13 本郷コーポレーション 402

日本表面科学会 Tel. 03-812-0266