

「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発／有機ケイ素プロジェクト」中間成果報告会

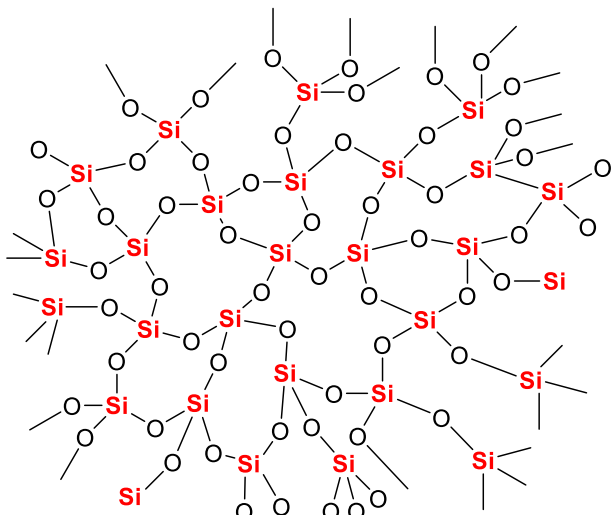
砂や灰からケイ素化学産業基幹原料を 直接製造する技術

(国研)産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
サブプロジェクトリーダー 深谷 訓久

2020年12月16日

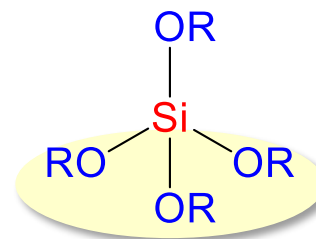
シリカとテトラアルコキシシラン

シリカ: SiO_2



- 高分子構造(常温常圧では固体)
- 砂、ガラスなどの主成分
- イネ科、トクサ科の植物燃焼灰にも多く含まれる
- 触媒担体、吸着剤、フィラー剤、食品添加物などとして利用

テトラアルコキシシラン: $\text{Si}(\text{OR})_4$
(テトラアルキルオルトシリケート)



TROS

R = Me, Et, n-Pr, n-Bu

- 単量体構造(常温常圧では液体)
- コーティング剤やセラミックスなどの原料となる基幹化学品
- 最も多用されるのはRがエチル基のTEOS(テオス)。ゾルゲル科学における重要な出発物質。

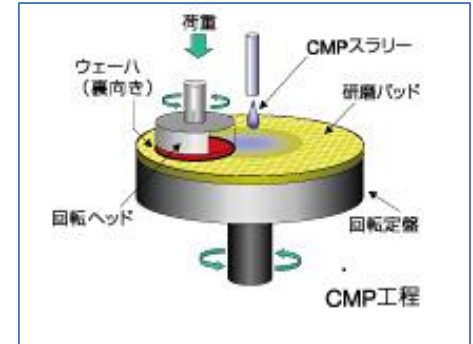
テトラアルコキシシランの用途: ケイ素系材料の基幹原料



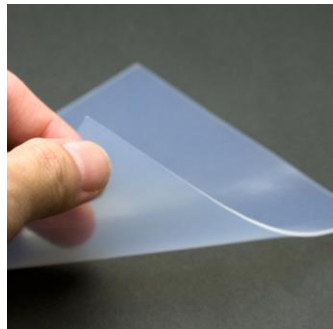
各種セラミック原料



各種ゼオライト原料



CMPスラリー原料



シリコンゴム架橋剤



テトラアルコキシシラン



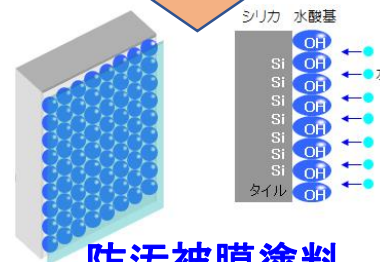
精密铸造結着剤

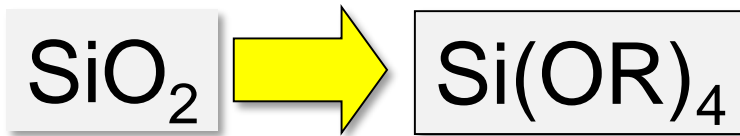


防蝕塗料基材

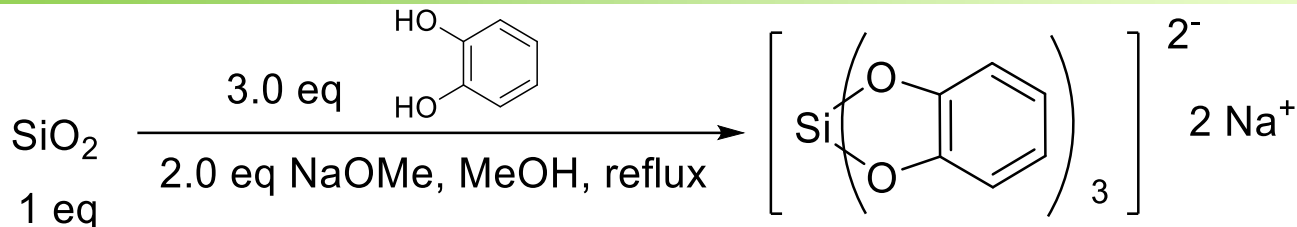


防汚被膜塗料

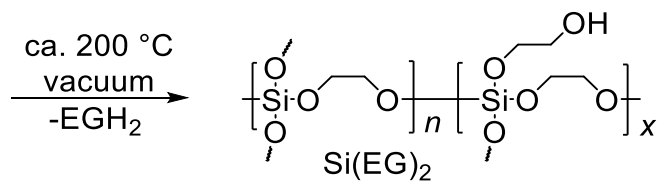
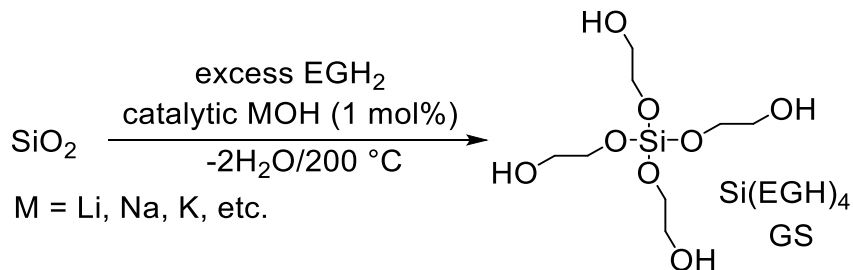




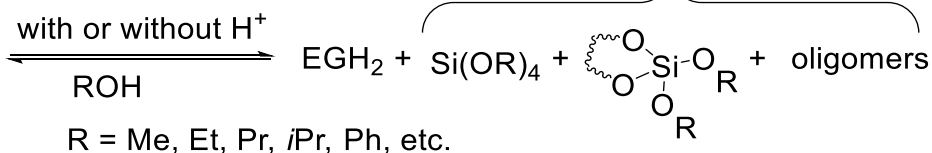
金属ケイ素を経由しないアルコキシシラン合成の先行技術 - 1



A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, 196, 160.



distilled or extracted

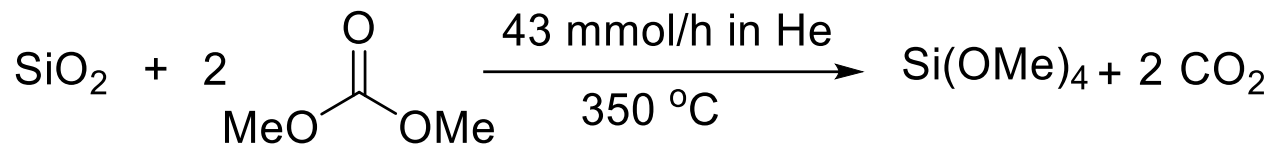


1 STEPで合成することはできない

シリカからの直接合成は Grand Challenge である

R. M. Laine *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1065-1069.

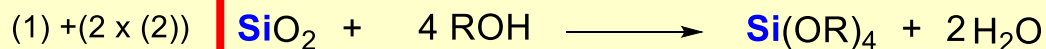
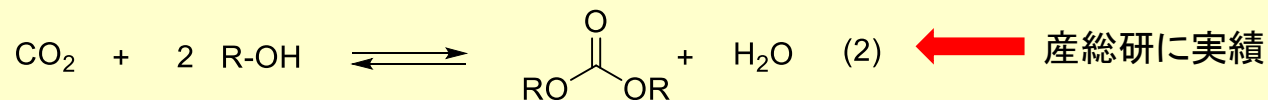
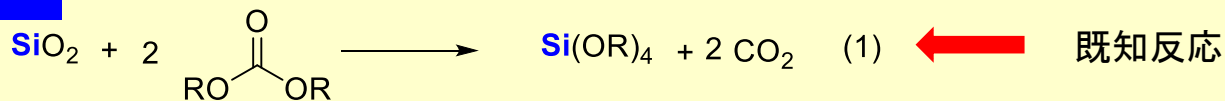
金属ケイ素を経由しないアルコキシシラン合成の先行技術 - 2

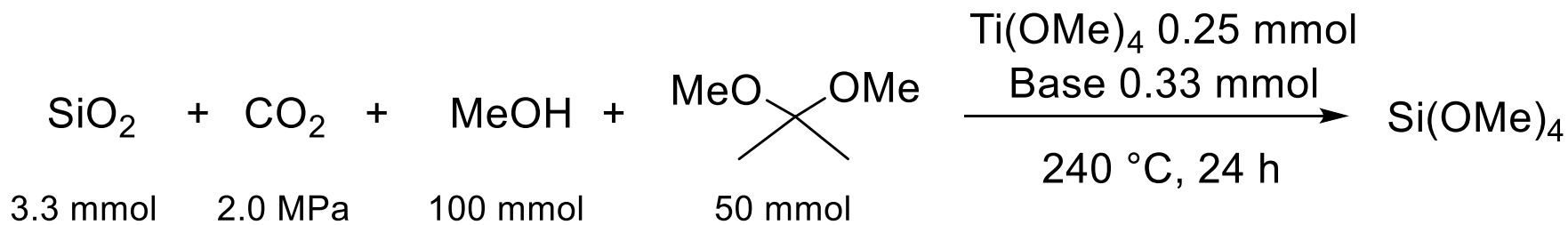


Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 442..

本研究の最初の着目点

目標とする反応



テトラアルコキシシラン合成におけるCO₂およびアセタールの効果検証

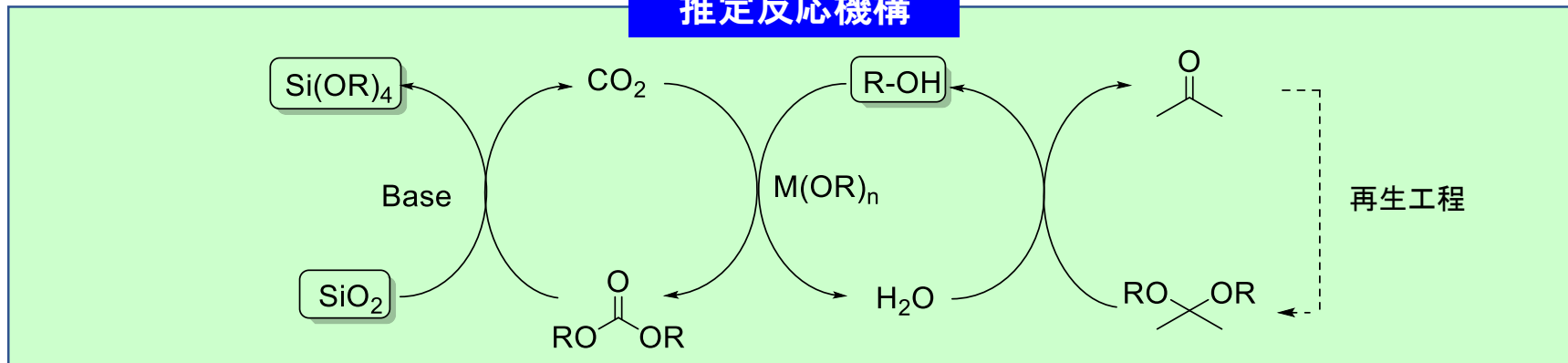
Entry	SiO ₂	KOH	CO ₂	アセタール (有機脱水剤)	TMOS 収率 (%)
1	○	○	2	○	47
2	○	○	2	×	3
3	○	○	×	○	3
4	○	○	×	×	0.04

1) N. Fukaya, S. J. Choi, T. Horikoshi, H. Kumai, M. Hasegawa, H. Yasuda, K. Sato, J. C. Choi, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 828.

2) W. S. Putro, K. Fukaya, J. C. Choi, S. J. Choi, T. Horikoshi, K. Sato, N. Fukaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 985.

シリカからのテトラアルコキシシラン合成

推定反応機構

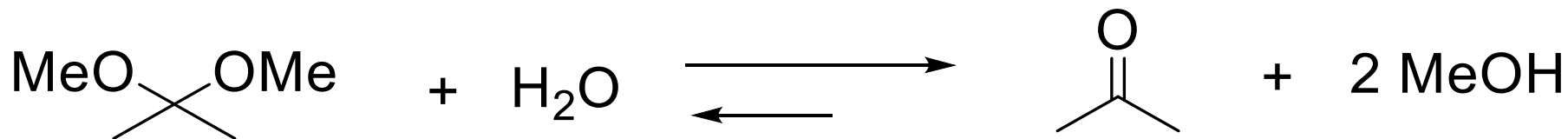


反応系中で炭酸ジアルキルが逐次的に生成し、シリカと反応することで $\text{Si}(\text{OR})_4$ が生成！

成果の意義

シリカとアルコールという安価でありふれた原料と容易に再生しうる有機脱水剤を用いて、金属ケイ素を経由せずに、各種ケイ素材料の原料となるテトラアルコキシシランを高効率で合成することに成功。

アセタール脱水法の利点・課題



利点

- 反応系中で均一に存在して作用する有機脱水剤
- 対応するケトンから再生・再利用する事が可能

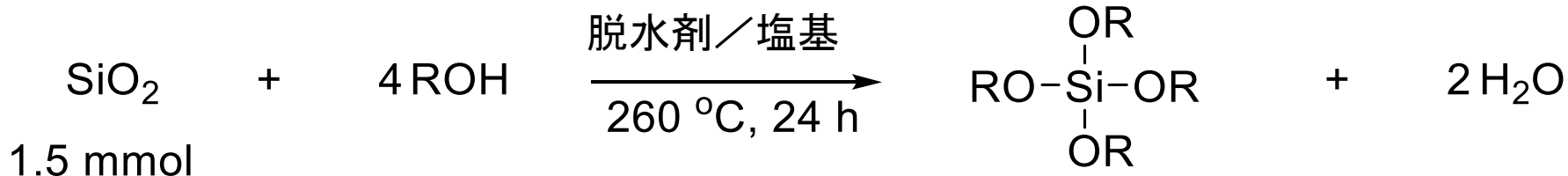
課題

- メタノール系(TMOS合成)以外への適用が困難
- 再生・再利用を工業プロセスまで見通して確立する事が必要

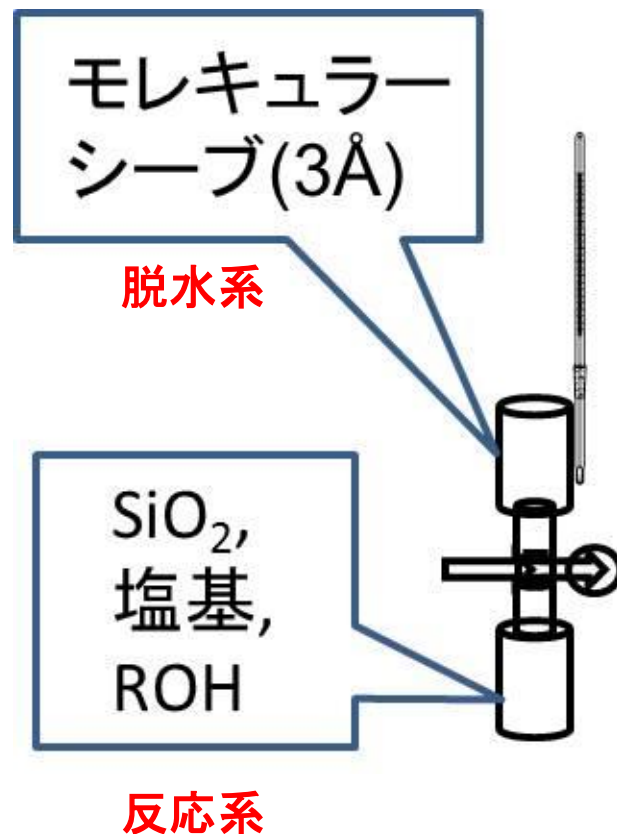


新しい脱水方法によりテトラアルコキシシラン合成を探索

モレキュラーシーブ脱水法によるTROS合成



- 脱水剤及び脱水手段の検討
 - 反応系と脱水系の分離
 - 脱水状態を保つことで、反応の平衡を生成物側に移動させる。



モレキュラーシーブ

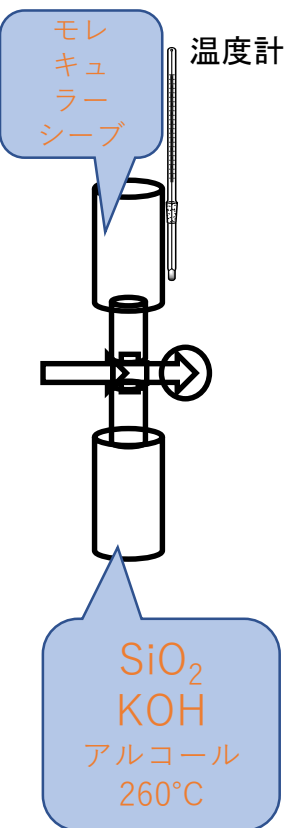
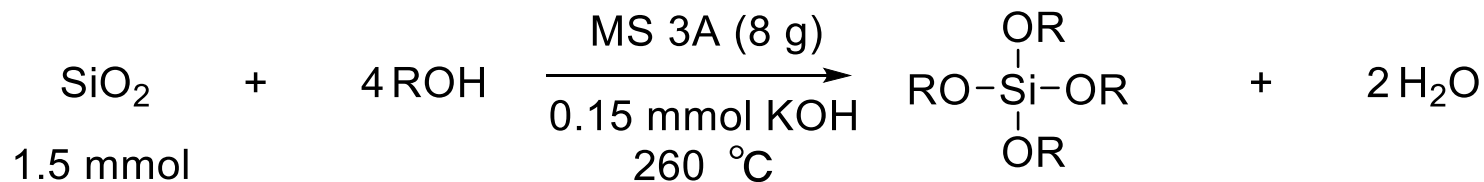
多孔質ゼオライトの一種。
空孔に水分子を吸着し、様々な有機溶剤やガスの乾燥に汎用される。

$M_n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O]$

イオン交換・吸着

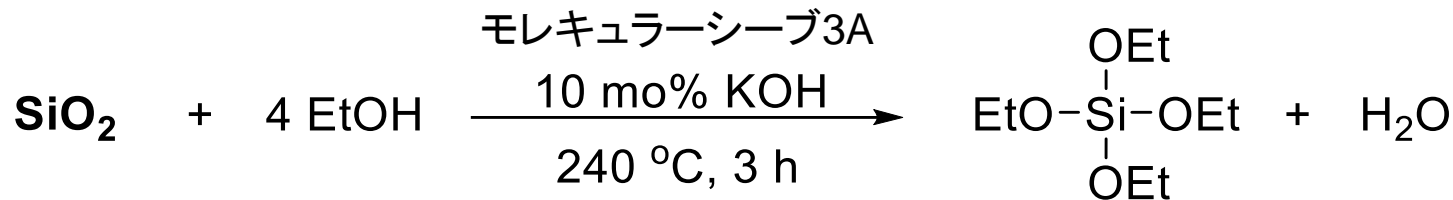
J. Compt. Methods. Sci. Eng. 7 (2007) 443.

モレキュラーシーブ(3A)を脱水手段として用いたTROS合成



Entry	アルコール	モレキュラーシーブ	反応圧 Mpa (初期はN ₂ 大気圧)	反応時間	TROS % リカ	上部の温度 °C
1-1	MeOH 8 g	無	2.9	24h	1.4	128 (Bp 65 °C)
1-2	MeOH 8 g	8.0g	2.5	24h	0.6	142
2-1	EtOH 4 g	無	1.6	24h	1.4	116
2-2	EtOH 4 g	<u>8.0g</u>	1.6	24h	<u>10.3</u>	116
3-1	BuOH 4g	無	0.4	24h	17.8	97
3-2	BuOH 4g	<u>8.0g</u>	0.4	24	<u>84.8</u>	91

OTEOS、TBOSは高収率化(TBOSの直接合成に成功)。



反応システムのアップグレード

H₂O

脱水系

反応系

SiO₂ + ROH
+ KOH

SiO ₂	TEOS (% _{Si})	比表面積 <i>a_{s,BET}</i> (m ² /g)	原料SiO ₂ 純度
もみ殻(500 °C焼成) ^a	78	224	93%
稲わら(500 °C焼成) ^a	72	107	84%
笹(500 °C焼成) ^b	69	203	73%
ススキ(500 °C焼成) ^b	75	210	85%
スギナ(500 °C焼成) ^a	50	36	41%
産業副産物 ^c	72	39	97%

a:竜ヶ崎市産、b:つくば市、c:合成石英製造時の副生成物

いたるところに原料がある



もみ殻



稲わら



笹



すすき

将来ビジョンの例……



もみ殻



もみ殻燃焼灰(SiO₂)



テトラアルコキシシラン

発電
(カーボン
ニュートラル)

電力供給

News Release

ミャンマーで籾殻ガス化発電の運用性向上事業を実施へ
— ターナル削減と籾殻減容化を同時に実現 —

2013年1月8日

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
ミャンマー工業省、商業省
ミャンマー農産物交易公社

NEDOは、ミャンマー国内で籾殻ガス化発電の運用性を向上させるための研究協力事業を実施します。
精米所に設置された籾殻ガス化発電機が頻りに停止する原因となっているターナル混入を抑えるため、半炭化した籾殻燃料を個体のフリケット燃料に加工する装置やターナルを除去するフィルター、排水浄化技術を複合させたシステムを導入・実証。発電機能の停止頻度を減らすとともに、籾殻減容化、排水浄化の実現を目指します。

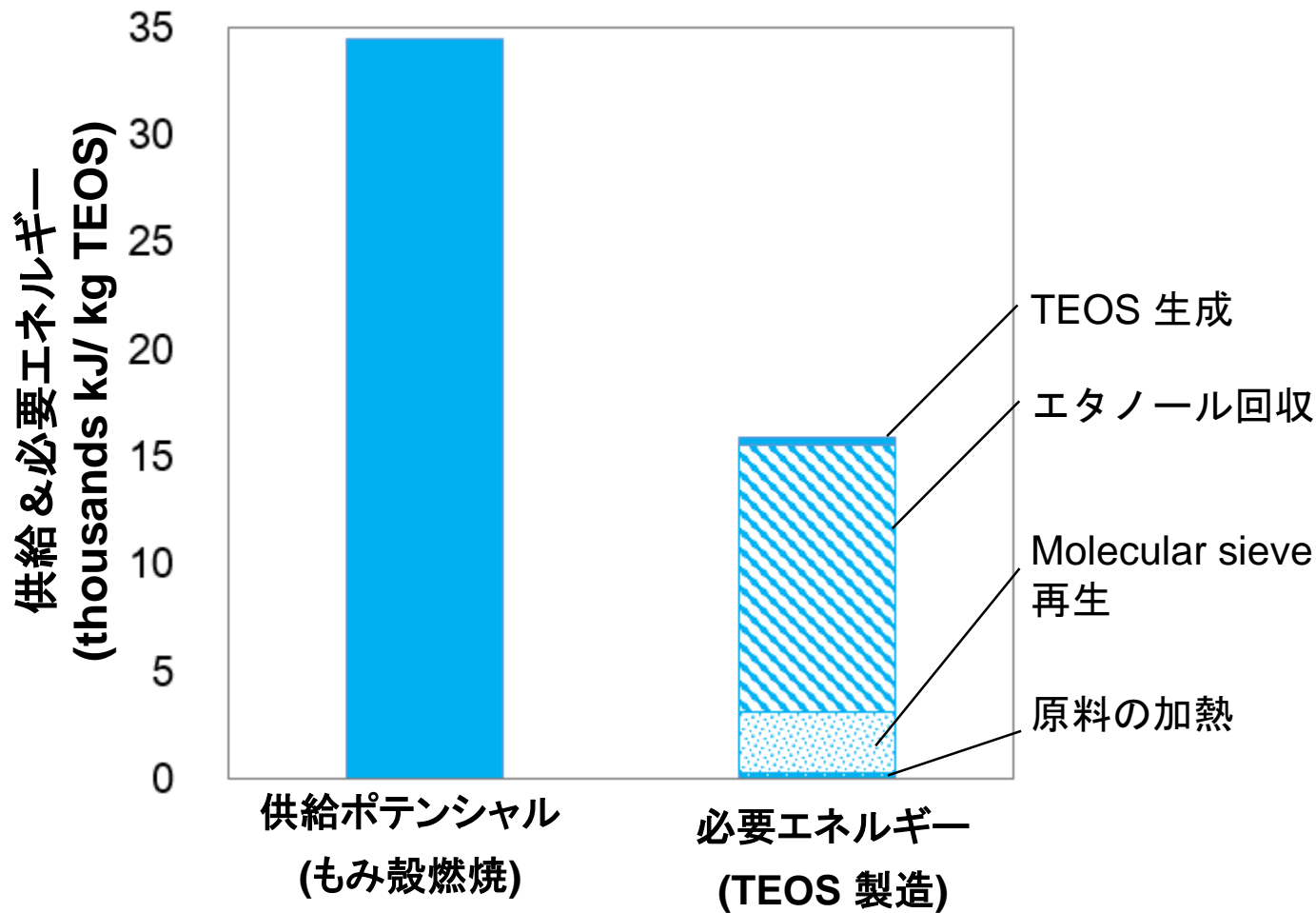
NEDOは、この事業でバイオ燃料株式会社を助成先に選定。ミャンマー工業省・商業省は、同国内約3万か所の精米所にこれらの技術の普及を目指すとともに、籾殻ガス化発電による余剰電力を近隣地域へ供給することで、無電化地域の電化を促進します。(下図参照)

なお、本事業は昨年1月にNEDOとミャンマー地方エネルギー開発委員会の間で締結したLOI(実施同意書)および昨年9月に経済産業省とミャンマー商業省の間で行われた政策対話に基づき実施されるものです。NEDOは今後もLOIを踏まえ事業実施の検討をすすめていきます。



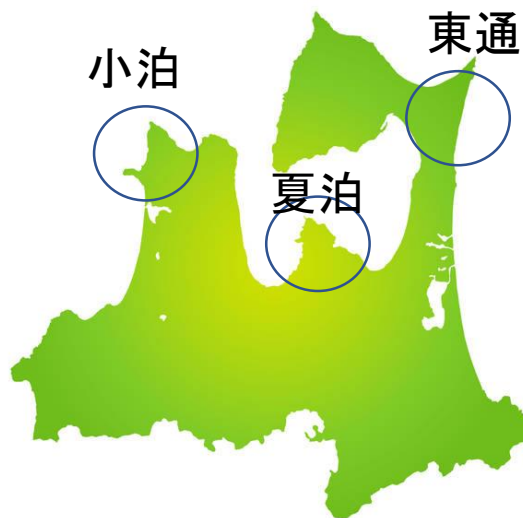
図1 籾殻半炭化フリケット技術等による運用性向上

エネルギー収支に関する試算



- TEOS 1Kgを製造するのに必要なSiO₂を得るためのもみ殻原料の燃焼のエネルギーは、TEOS製造に必要なエネルギーを上回る。

-さらなるSiO₂源の探索- 国内珪質頁岩の資源調査・採集



青森県には、津軽半島、夏泊半島、
下北半島にOpal-CT相*の珪質頁岩
の分布が知られている。

*Opal-CT相:クリトバライト結晶になる手前の
シリカ。

Opal-CT相の珪質頁岩は、陶器石とかクリスト
バル石とも称され、多孔質で吸着性強いことか
ら、鮮度保持材料、微生物担体、ろ過材や高純
度シリカの原料などの用途に開発された実績
あり。

小泊地区の珪質頁岩が露出した層

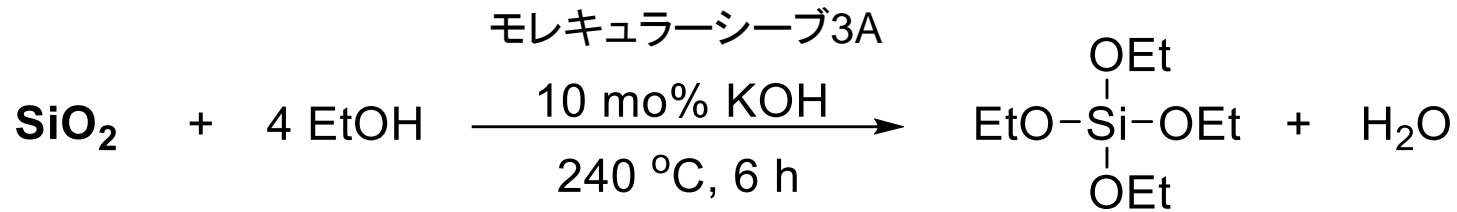


- 小泊: 国有林内に珪質頁岩が分布。地形・周辺環境から直近で数kg～数トンの採取可能。
- 夏泊: 国有林内に珪質頁岩が分布。
- 東通: 鉱区設定されている地域もあり、大規模採取の可能性もあり。

国内ケイ素資源に豊富な知見を持つ有識者(日
鉄鉱業／アサカ理研顧問)を産総研に招へい

上記3地域の珪質頁岩サンプルを採取・入手
済。今後、前処理・物性評価・反応性評価を
進め、原料としての可能性を検証する。

国内珪質頁岩の反応性調査をスタート



	純度 (SiO ₂)	BET値(m ² /g)	TEOS 収率 (%)
小泊	88.1	60.0	33.4
東通	92.3	123.6	55.6
夏泊	81.2	110.0	34.2

- 東通のサンプルが比較的良好な収率。
- SiO₂純度やBET値に一定の相関はあるが、それだけでは説明できない。それぞれ石英質を含んでいるので、その割合が関与していると推定。
- 今後も検討を継続

まとめ



- ▶ケイ素化学の基幹原料であるテトラアルコキシシランを短時間に高収率で合成
- ▶無機脱水剤を使うことで分離・回収・再利用が容易となり、コスト面でも優位に
- ▶砂、灰、産業副産物など、安価で豊富にあるさまざまなケイ素源が利用可能

現在、本NEDOプロジェクトの最終目標である1 kgスケールでの工業的実施可能性検証に向け、合成スケールアップ検討を継続中

～天然資源、産業副産物等で未活用SiO₂資源(一定の純度・比表面積、結晶化していない)をお持ちの方からのコンタクトをお待ちしております～