

「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」最終成果報告会

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

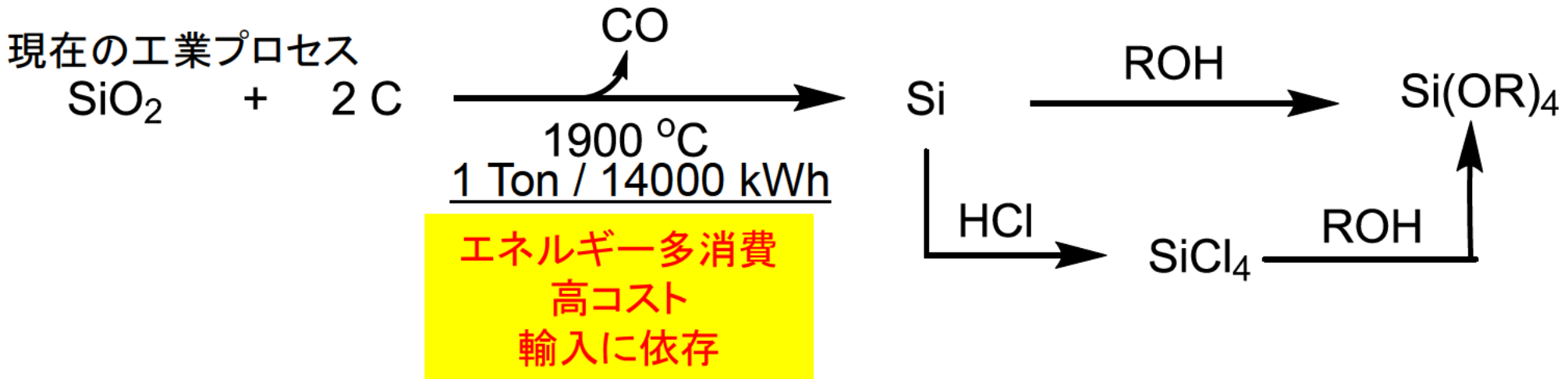
コルコート株式会社
熊井 浩

2022年2月25日

本研究の背景と目的



シリカとアルコールとの直接反応によって、金属ケイ素を経由する事無く、触媒プロセスでテトラアルコキシシランを合成することを可能とする新しい反応系の開発

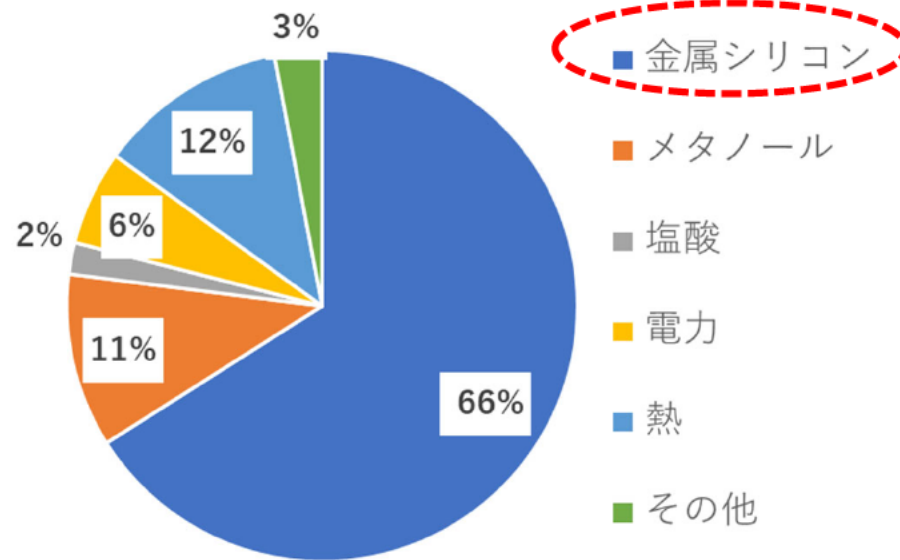


LCAの視点からとらえた有機ケイ素化学品の特徴

製造に伴うエネルギー消費(カーボンフットプリント、CFP)が大きい

ポリジメチルシロキサン(PDMS)のCFP: 6.3 kgCO₂-e/kg

cf. 一般的なプラスチック: 2~4 kg-CO₂e/kg



有機ケイ素材料(PDMS)の
カーボンフットプリント(CFP)

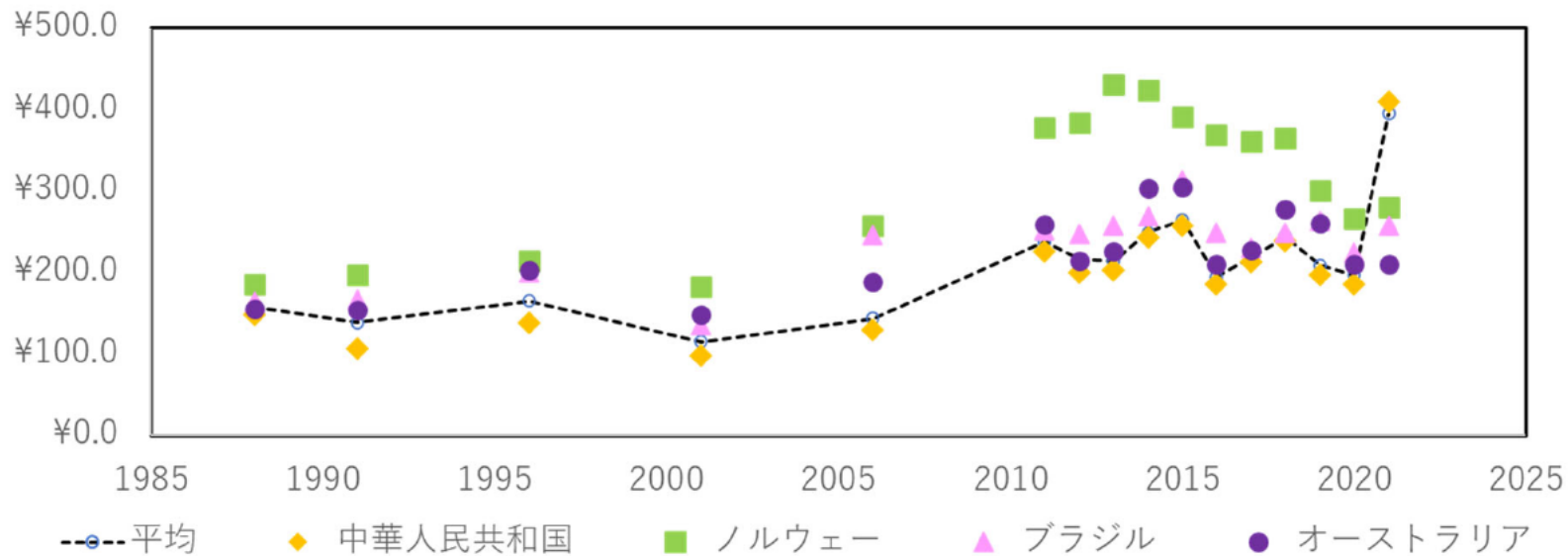
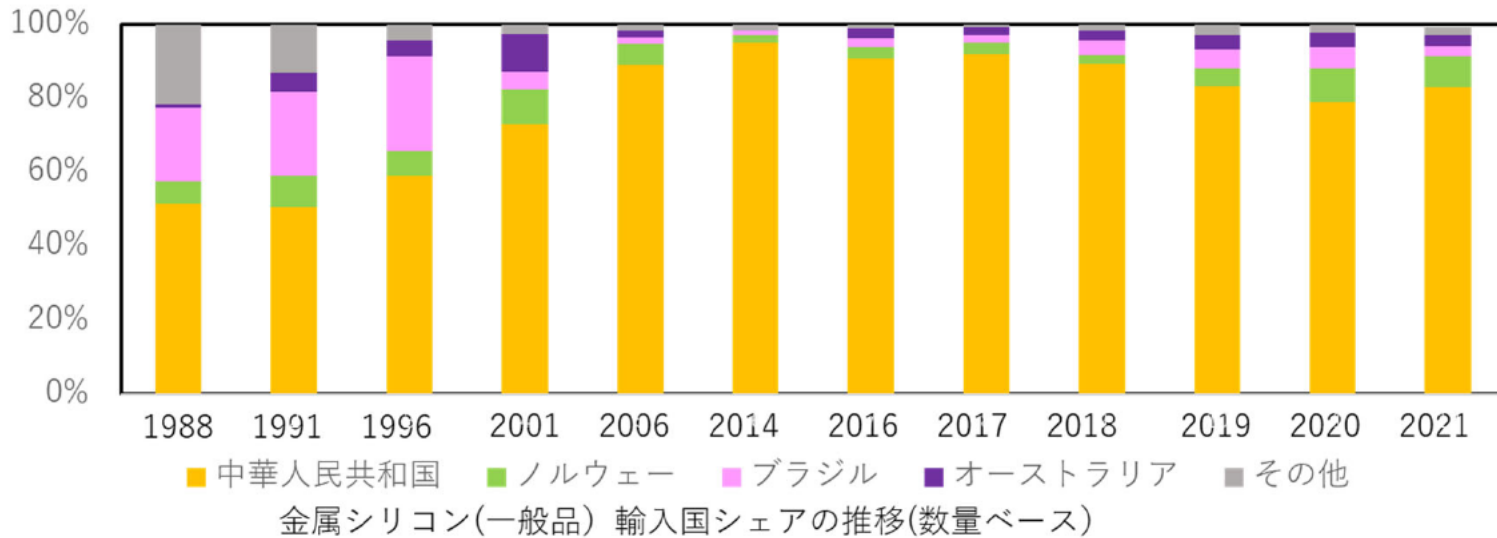
➡ 金属ケイ素を経由しない製造法が望まれる

出典: Silicon-chemistry carbon balance (Global Silicones Council)

Innovations for Greenhouse Gas (International Council of Chemical Associations)

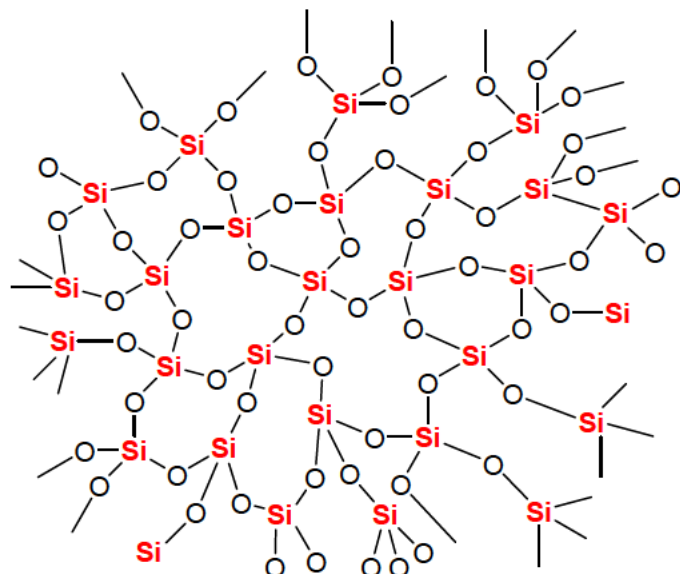
金属ケイ素が直面する課題

世界の金属ケイ素の60%以上は中国が供給 → 製造エネルギーの大半が石炭
わが国は全量輸入、80%以上を中国に依存 → サプライチェーンにリスク



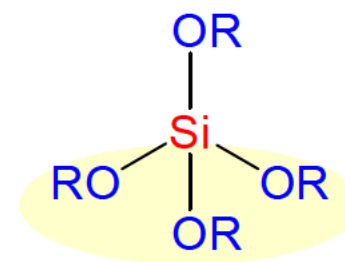
シリカとテトラアルコキシシラン

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。

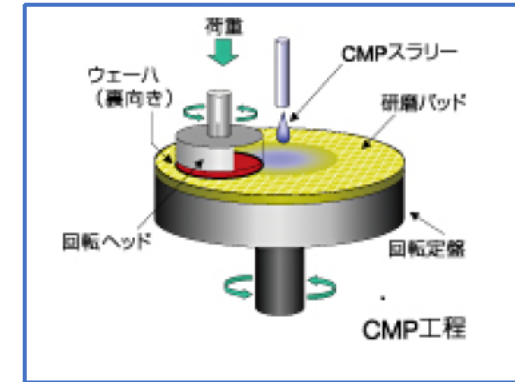
テトラアルコキシシランの用途: ケイ素系材料の基幹原料



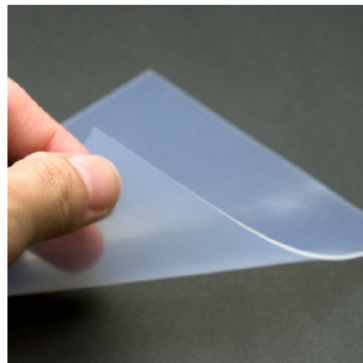
各種セラミック原料



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



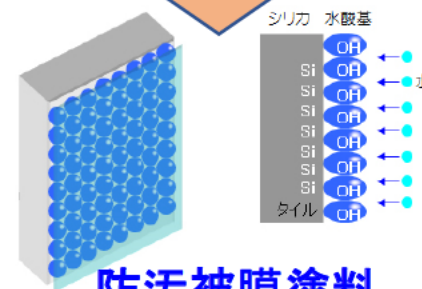
精密铸造結着剤

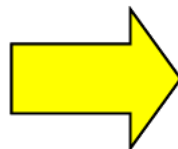


防蝕塗料基材

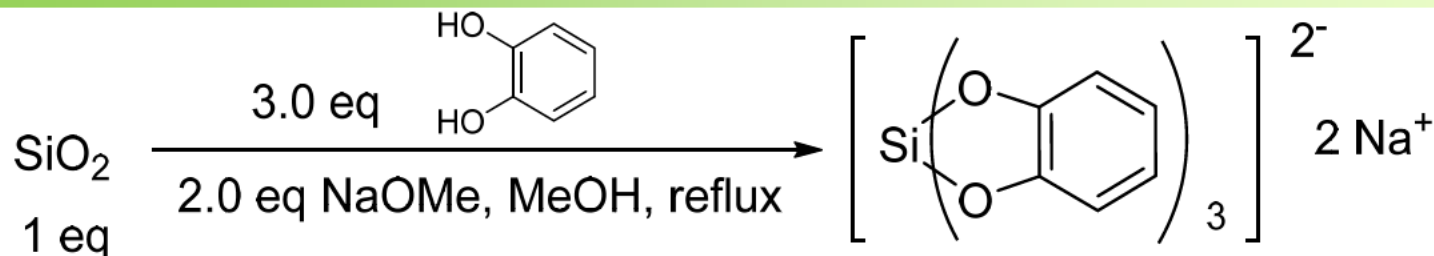


防汚被膜塗料

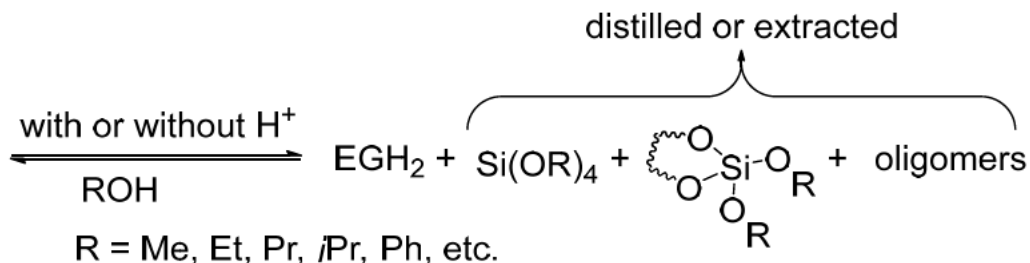
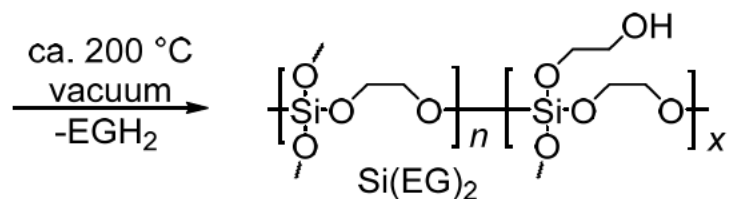
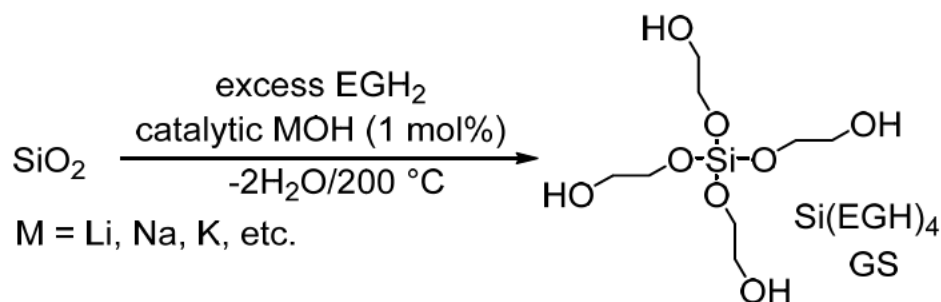




金属ケイ素を経由しないアルコキシシラン合成の先行技術 – 1



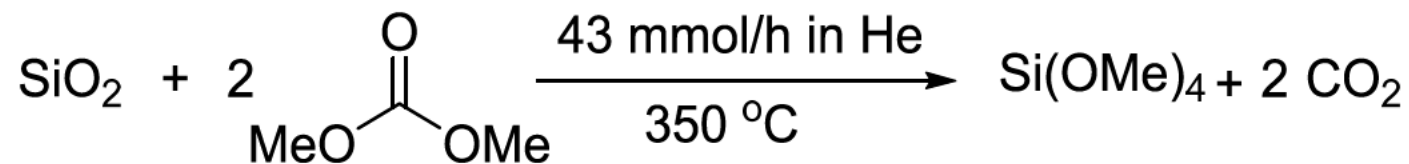
A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, 196, 160.



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

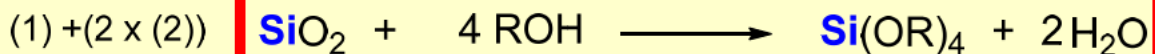
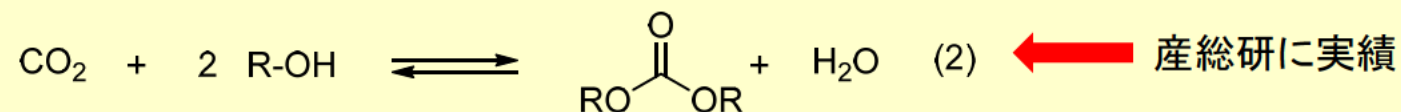
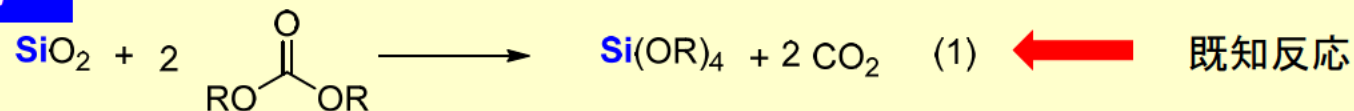
金属ケイ素を経由しないアルコキシシラン合成の先行技術 - 2



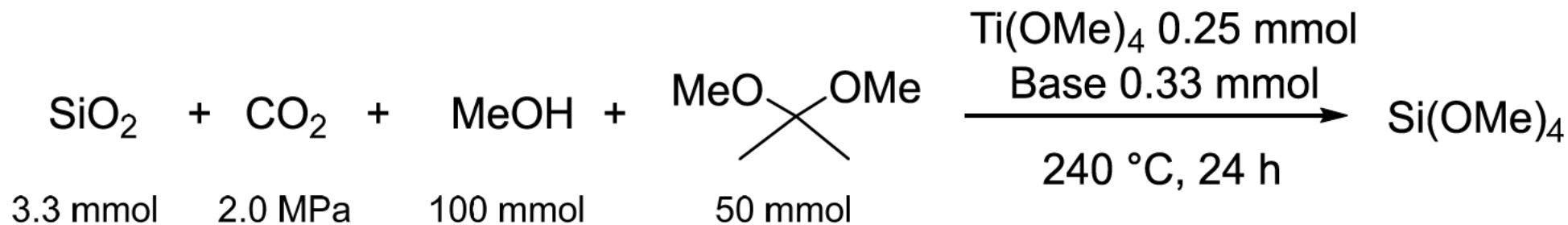
Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 442..

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

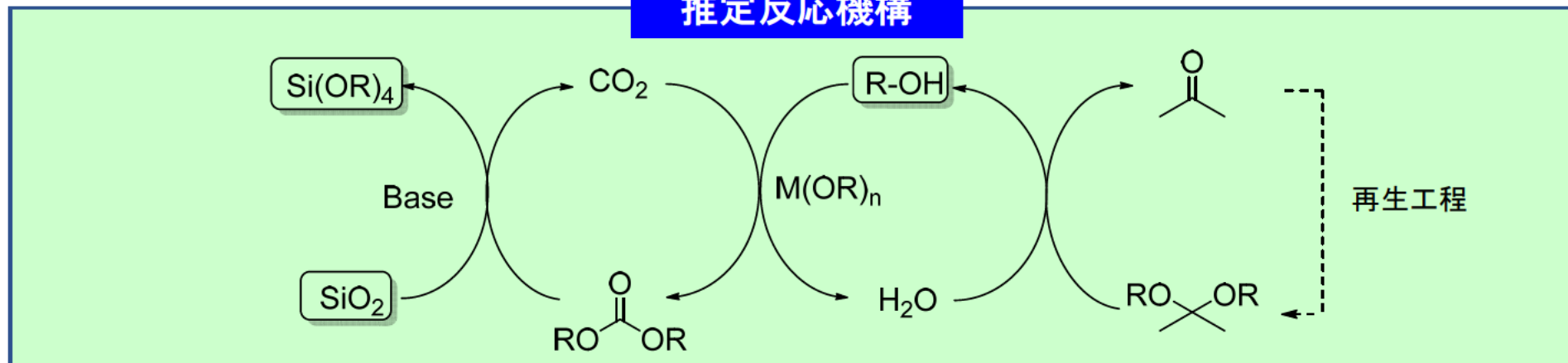


Entry	SiO ₂	KOH	CO ₂	アセタール (有機脱水剤)	TMOS 収率 (%)
1	○	○	2	○	47
2	○	○	2	×	3
3	○	○	×	○	3
4	○	○	×	×	0.04

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

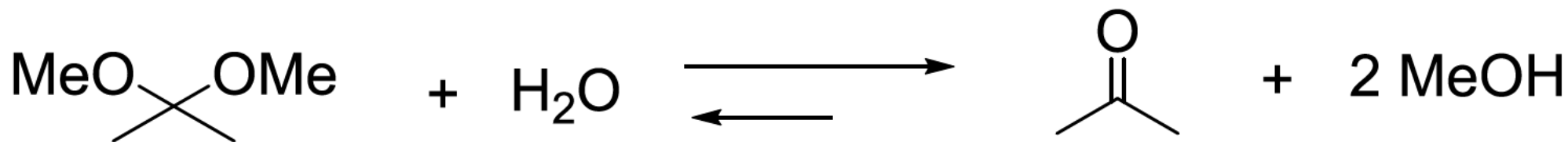


反応系中で炭酸ジアルキルが逐次的に生成し、シリカと反応することで Si(OR)_4 が生成！

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

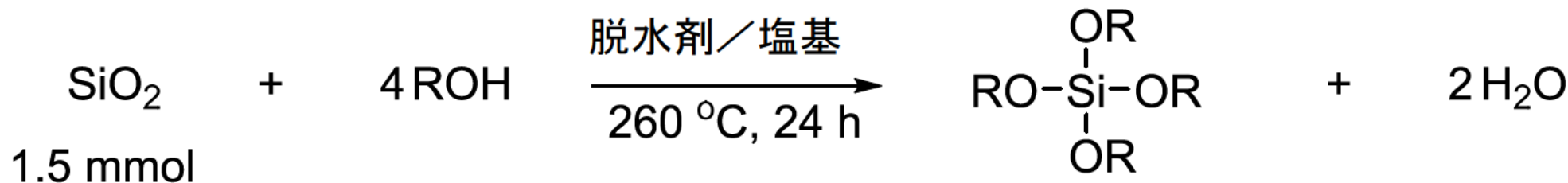
課題

- 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

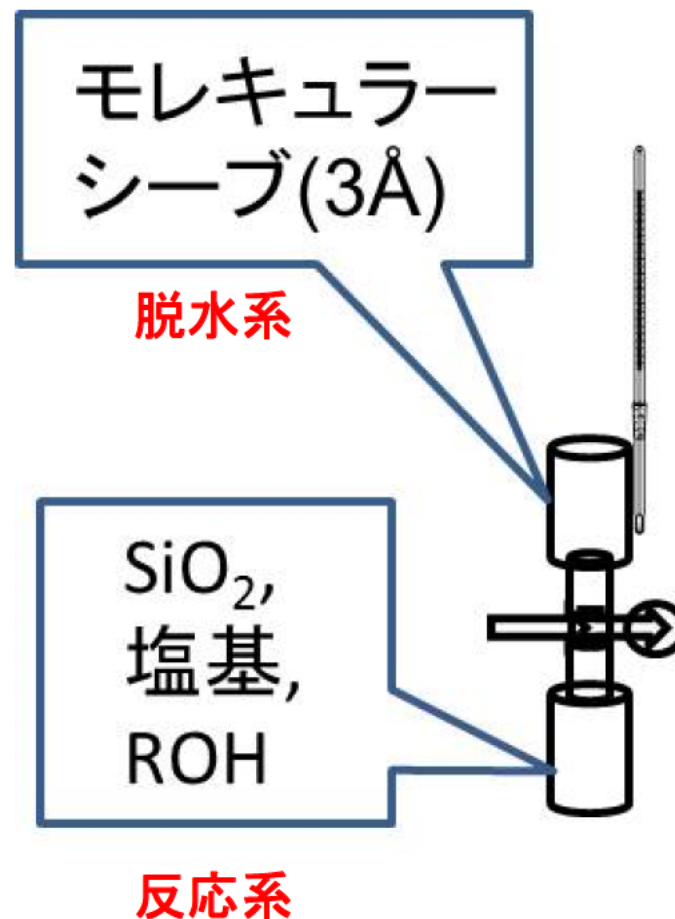


新しい脱水方法によりテトラアルコキシシラン合成を探索

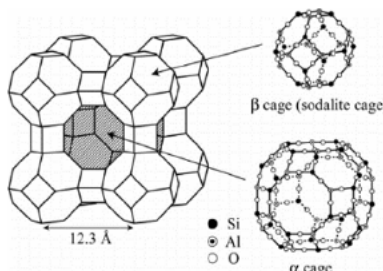
モレキュラーシーブ脱水法によるTROS合成



- 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



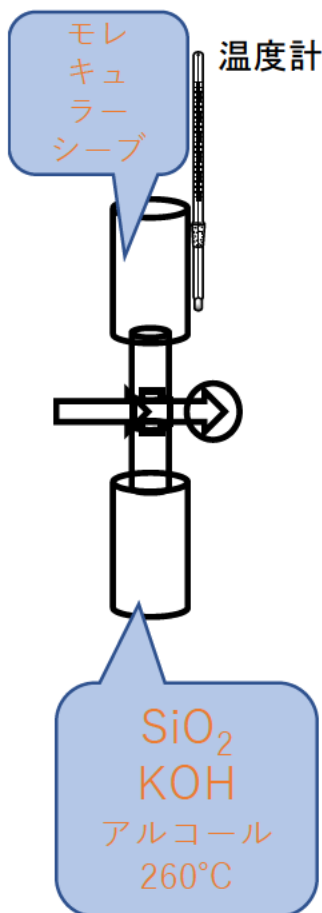
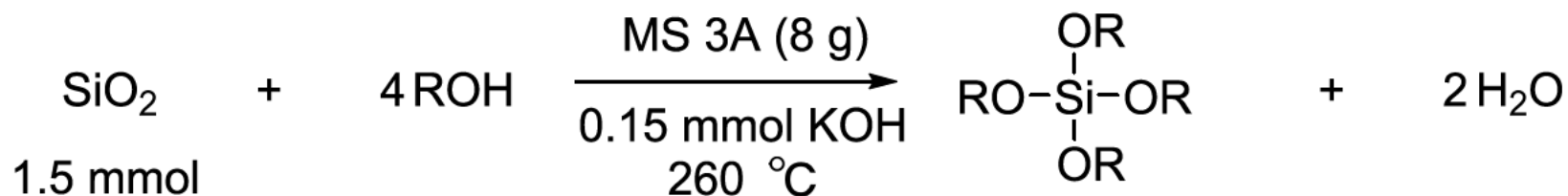
多孔質ゼオライトの一種。
空孔に水分子を吸着し、様々な有機溶剤やガスの乾燥に汎用される。

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

イオン交換・吸着

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

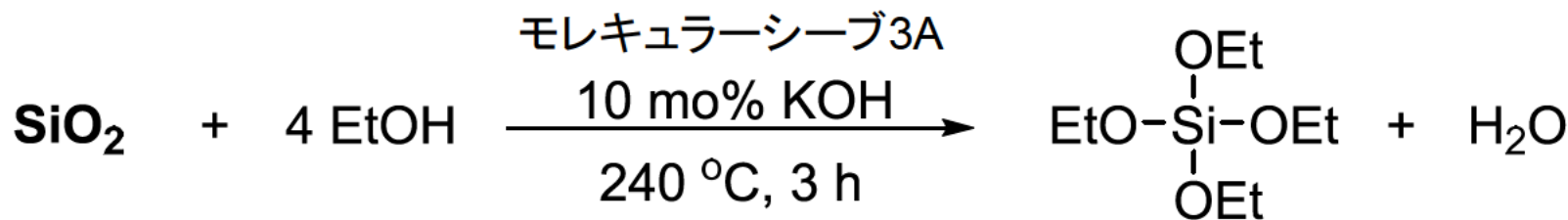
モレキュラーシーブ(3A)を脱水手段として用いたTROS合成



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)。

産総研 さまざまなケイ素源の反応性検討 (砂・灰・産業副産物)



反応システムの
アップグレード

H₂O

脱水系



反応系

SiO₂ + ROH
+ KOH



珪質頁岩・砂



もみ殻・燃焼灰

SiO ₂	TEOS (% _{Si})	比表面積 (m ² /g)	原料SiO ₂ 純度
珪質頁岩を粉砕した砂 ^a	51	63	90%
もみ殻(500 °C焼成) ^b	78	224	93%
稲わら(500 °C焼成) ^b	72	107	84%
笹(500 °C焼成) ^c	69	203	73%
ススキ(500 °C焼成) ^c	75	210	85%
産業副産物 ^c	72	39	97%

a:青森県夏泊半島、b:竜ヶ崎市産、c:つくば市、d:合成石英製造時の副生成物

1 kgスケール実証用 合成装置

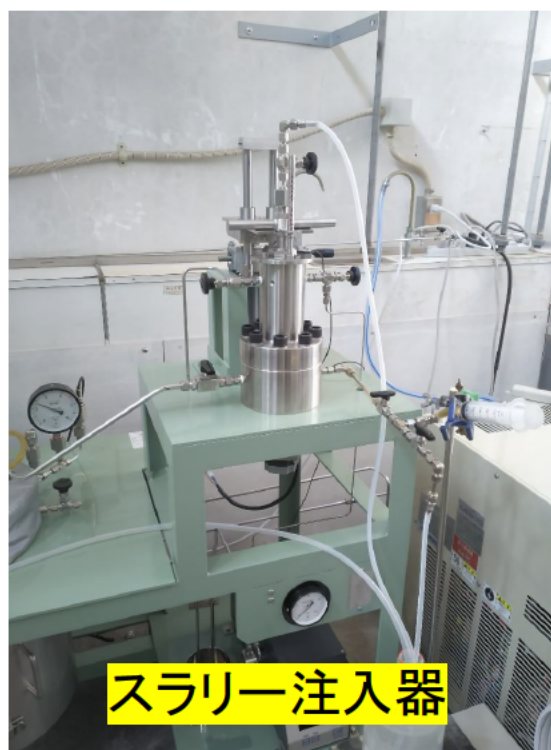
- 安定的な循環稼働条件に到達。
- モデル原料(合成シリカ)を用いた1 kg超のTROS合成の試行。



全体像



脱水塔2系列

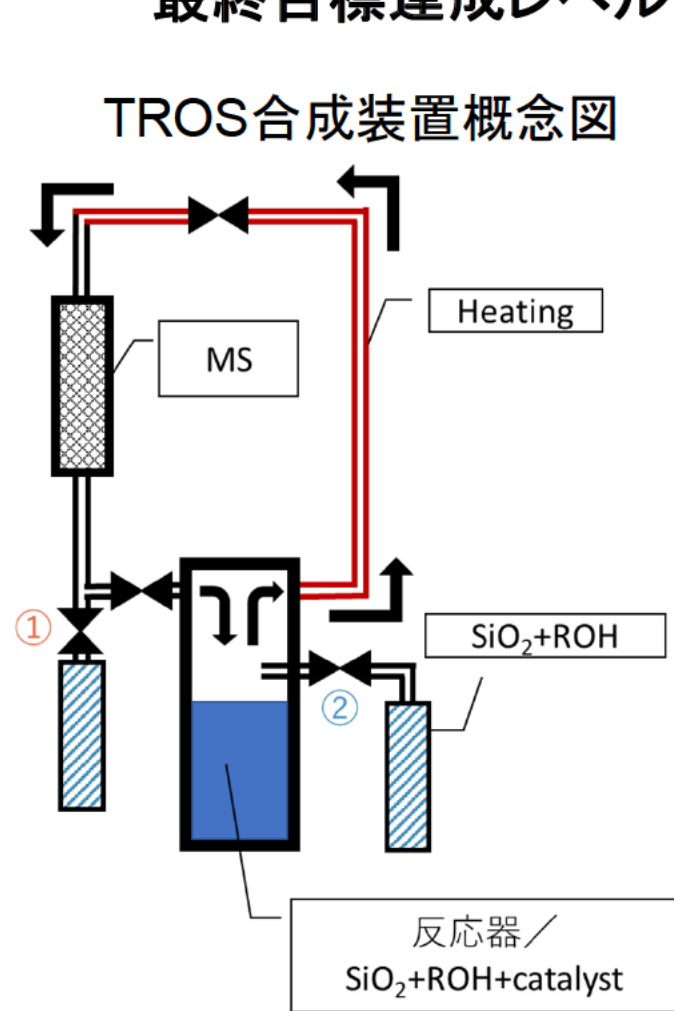


スラリー注入器

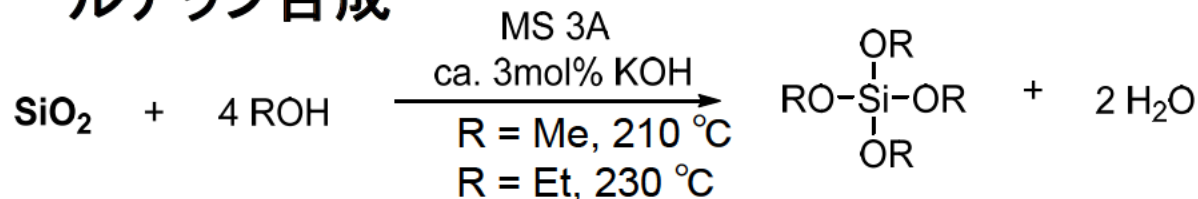


制御盤

①-1「金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発」(産総研・コルコート) 最終目標達成レベルのスケールアップ合成



- ①から目的物のアルコール溶液を取り出し
- ②から原料を注入(SiO₂/アルコールスラリー)



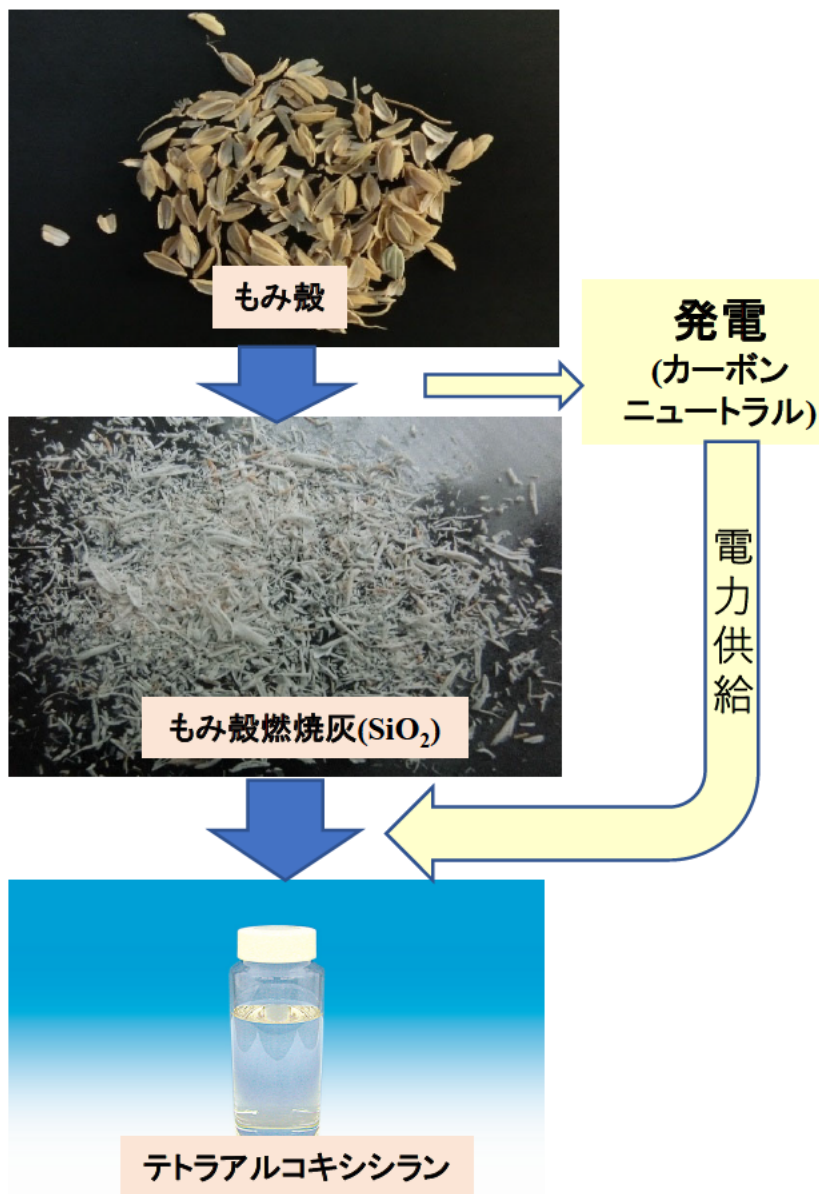
		全TROS生成量	SiO ₂ 転化率	選択率 (目標70%)	TROS収率
TEOS	もみ殻燃焼灰*	1.64 kg	78.0%	83.8%	65.4%
	珪質頁岩を粉碎した砂 (塩酸処理品)	1.49 kg	<u>50.3%</u>	88.3%	44.4%
		1.88 kg	74.1%	86.5%	64.1%
TMOS	もみ殻燃焼灰*	1.24 kg	90.4%	92.1%	83.3%

* もみ殻燃焼灰は、丸紅フォレストリンクス様・北陸テクノ様より供給

プロセス要素: Si-O結合を切断する塩基触媒、適切な脱水剤による平衡制御、アモルファス構造のSiO₂源

NEDOプロジェクトの最終目標達成

将来ビジョンの例……



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しているタール混入を抑えるため、半炭化した籾殻燃料を個体のブリケット燃料に加工する装置やター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。

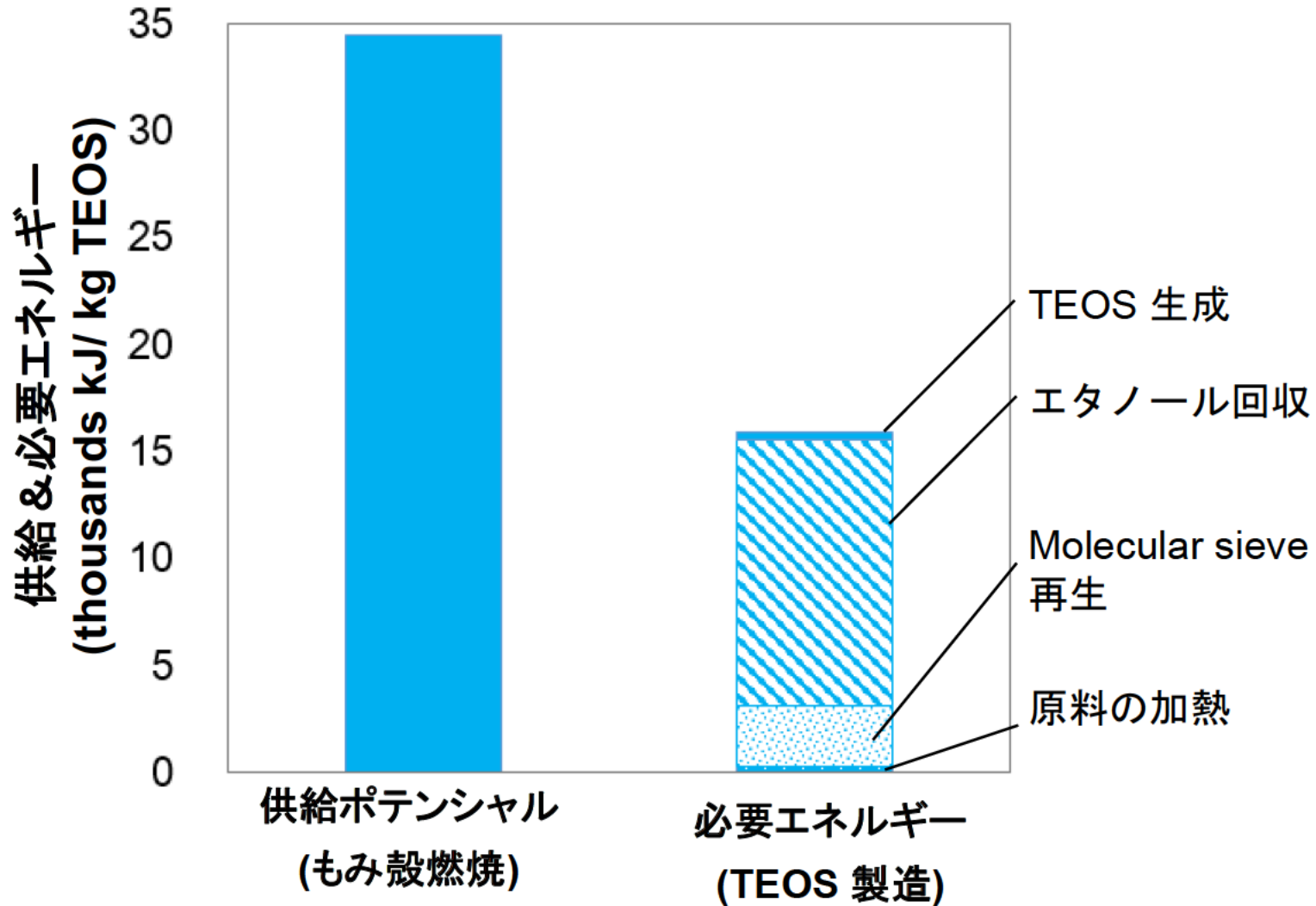
NEDOは、この事業でバイオ燃料株式会社を助成先に選定。ミャンマー工業省・商業省は、同国内約3万か所の精米所にこれらの技術の普及を目指すとともに、籾殻ガス化発電による余剰電力を近隣地域へ供給することで、無電化地域の電化を促進します。(下図参照)

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 籾殻半炭化ブ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

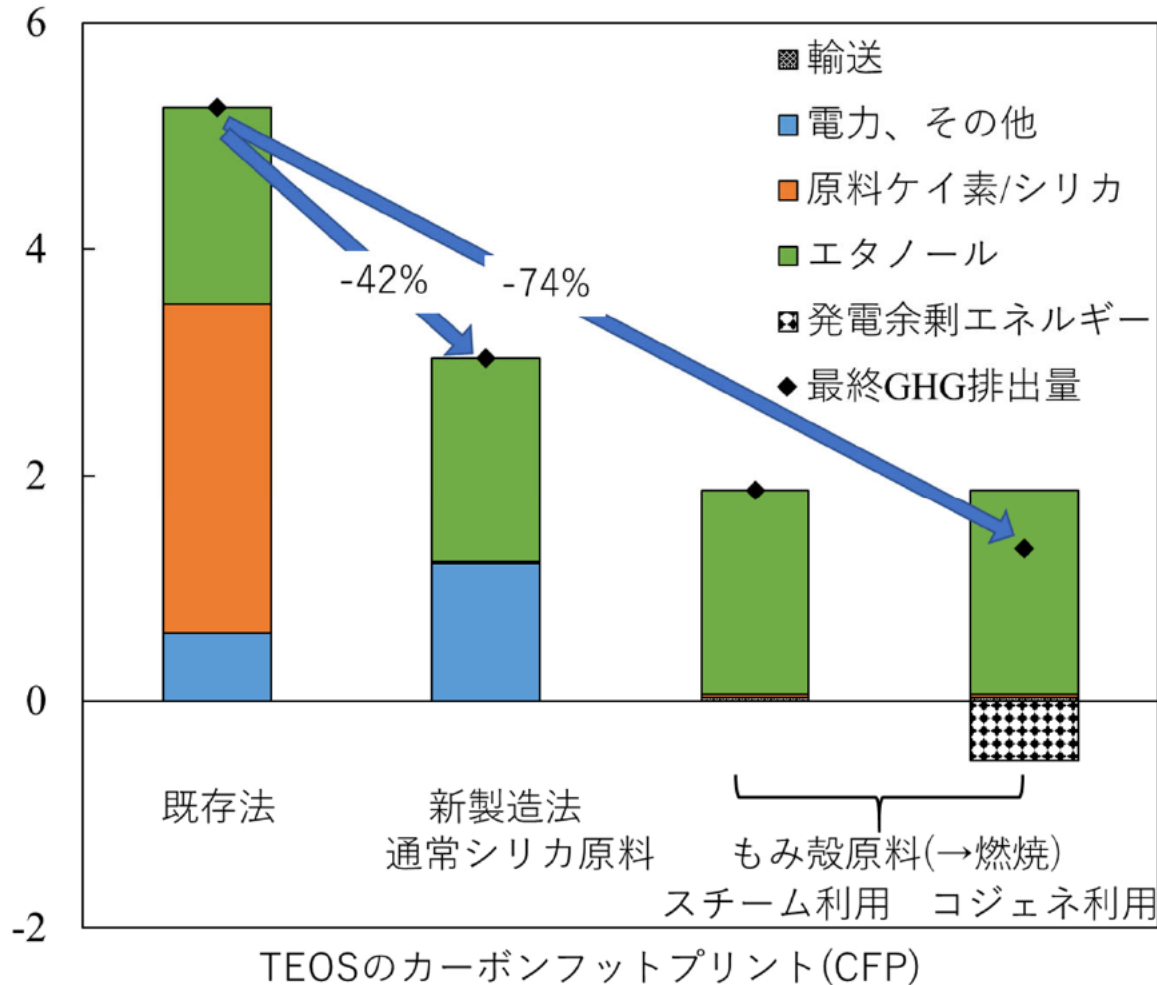


- TEOS 1Kgを製造するのに必要なSiO₂を得るためのもみ殻原料の燃焼のエネルギーは、TEOS製造に必要なエネルギーを上回る。

砂や灰からテトラアルコキシシラン直接合成

既存法と新製造法についてのLCA(CO₂排出量)

(kg-CO₂e/kg-TEOS)



T. T. H.Nguyen, N. Fukaya, K. Sato, J.-C. Choi, S. Kataoka, *Bioresource Technology*, 2022, 344, 126188.

金属ケイ素を経由する現行製造法よりも大幅なCO₂排出量削減のポテンシャル

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

～天然資源、産業副産物等で未活用 SiO_2 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～

謝辞

本発表の研究は、

経済産業省未来開拓研究プロジェクト

「産業技術研究開発（革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト）」（2012～2013）

および

国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機 (NEDO)

「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」（2014～2021）

の一環として行われた。