

触媒の話(コラム)

2-1 水素化触媒、脱水素触媒、酸化触媒、異性化触媒、アルキル化触媒

2-1-1 水素化触媒

はじめに

日本の石油化学品製造用触媒の2011年の出荷金額は618億円と工業用触媒全体1,143億円の54%を占めている。とりわけ水素化触媒は出荷金額こそ明らかではないが、石油化学基礎原料の製造だけでなく石油化学品中間体から各種石油化学製品の製造に至るまで広範囲に使用されており、石油化学品製造用触媒に占める水素化触媒の重要性は極めて高い。

1. 水素化触媒

石油化学品の中でもエチレン・プロピレン・BTXなどの石油化学基礎原料の製造において水素化触媒が大量に使用されている。副生成物である微量不純物を選択的に水素化して除去する水素化精製プロセス向けの用途であり、以下に代表的な使用先であるエチレンプラントにおける水素化触媒の使用例に焦点をあてて紹介する。

(1)エチレンの精製

エチレンの精製における水素化触媒の目的はナフサをスチームの存在下、熱分解することによって生じた粗エチレンフィード中に0.4~2.5mol%含まれるアセチレンを通常1ppm以下まで、あるいは最近の傾向では0.3ppm以下まで気相で水添除去し且つ選択的にエチレンにすることである。触媒が充填されている水添塔が脱メタン塔の前段に位置するプロセスをフロントエンド方式、脱メタン塔の後段に位置するプロセスをテールエンド方式あるいはバックエンド方式と呼んでおり、それぞれ異なったタイプの触媒が使用されている。20年ほど前まではPd/Al₂O₃触媒が使われていたが、現在では助触媒として銀を添加したPd/Ag/Al₂O₃触媒にほぼ置き換わっている。理由はグリーンオイルの生成量が3分の1以下に減少したことによって、エチレンゲインの向上や再生周期の大幅延長が達成されたためである。例えばエチレンゲインは何れの方式でも30~60%まで向上しており、再生周期はフロントエンド方式では1年から4年にまで延び、テールエンド方式では通常1~4ヶ月だったものが4~24ヶ月まで延びている。またテールエンド方式において選択性(エチレンゲイン)を上げるため従来必要であったCO(一酸化炭素)の添加を止めたり、Pd/Ag/Al₂O₃触媒の使用を前提に、初めからCO添加設備を持たないプラントが増えている。また触媒の活性劣化の

原因は主にポリマーなどのカーボン質の付着で、エアバーニングによって再生除去されるが、一般に触媒の再生はフロントエンド方式ではオフサイトで、テールエンド方式ではオンサイトで行なわれている。触媒はフロントエンド方式用で 0.02%~0.03% Pd-Ag/Al₂O₃、テールエンド方式用で 0.03%~0.05% Pd-Ag/Al₂O₃ が一般に用いられている。運転条件としては、フロントエンド方式で触媒層入口温度が SOR で 40~50℃、EOR で 80~90℃、GHSV が 7,000~24,000/hr/bed、テールエンド方式で触媒層入口温度が SOR で 30~40℃、EOR で 70~80℃、GHSV が 4,000~6,000/hr/bed、水素/アセチレンモル比が 1.0~2.0 である。

尚、数は少ないがフィードガス中に硫黄化合物を含むフロントエンド方式のプラントではニッケル/コバルト系の触媒が使用されている。運転温度は 170~230℃である。

(2) プロピレンの精製

プロピレン中のメチルアセチレン、プロパジエンを選択的にプロピレンまで水添する触媒として、気相、液相の何れの場合も Pd/Al₂O₃ 触媒が広く使用されている。液相水添では反応器がコンパクトになり且つ省エネルギーが図れるため新たに建設されるプラントはほとんどが液相系となっている。プロピレンゲインは何れも 30~50%を達成している。気相用触媒は 0.03% Pd/Al₂O₃ で、再生周期は 1~2年、触媒寿命は 20年以上で 30年近く使用された例もある。液相用触媒は 0.2~0.3% Pd/Al₂O₃ が一般的であるが、銀などの助触媒を添加して選択性を改良した触媒も使用されている。再生周期は 1~3年、触媒寿命は 10年~20年となっている。

(3) ブタジエンの精製

水素化触媒はブタジエンを抽出した後のラフィネート I に含まれているビニルアセチレン、エチルアセチレンを液相下で選択的に水素化してブタジエンを回収するプロセスに使用されている。触媒は 0.2~0.3% Pd/Al₂O₃ で使用温度は 30~60℃である。Pd はビニルアセチレンと錯体を生成し溶出してしまいが、寿命を延すため Pd-Te/Al₂O₃ などのパラジウム合金触媒が開発されている。

(4) 1-ブテン/2-ブテンの精製

ブテン中にわずかに含まれる (0.3~2%) ブタジエンやビニルアセチレンの気相・液相選択水素化用に 0.1~0.7% Pd/Al₂O₃ の触媒が使用温度 40~80℃で用いられている。特に水素化反応条件下 1-ブテンが 2-ブテンに異性化しやすいことを利用し 2-ブテンリッチにする技術は水素化異性化と呼ばれている。

(5) ブタジエンの選択水素化

40~70%のブタジエンを 10ppm 以下まで選択的に水素化しブテンを得るプロセスが

種々開発されており、触媒として 0.3~0.5% Pd/Al₂O₃ が使用されている。

(6) C4/C5 の完全水素化

エチレン及びプロピレン収率を上げるため、ブタジエンあるいはイソプレン抽出後のフィードを水素化してカーボンの析出が起きないようにオレフィン濃度下げてからクラッカーに戻すプロセスがある。0.3~0.5% Pd/Al₂O₃ や 0.3% Pt/Al₂O₃ などの触媒が反応温度 40~60°Cで使用されている。

(7) 分解ガソリンの水素化

分解ガソリンと呼ばれる C6-C8 留分は BTX の原料として重要であり、核水添無しにジオレフィンからモノオレフィンへの選択的水素化が必要となる。通常一段目で 0.3-0.4% Pd/Al₂O₃ 触媒を用い、SOR の入口温度 50~60°C でスチレンからエチルベンゼン、ジエンからモノエンへの水素化を行い、二段目で Co/Mo 触媒単独あるいは Ni/Mo 触媒と組み合わせて SOR 入口温度 230~290°C でモノエンの完全水素化と水添脱硫、水添脱窒素を行っている。尚、一段目は気液固三相のトリクルベッド、二段目は気相で運転されている。

(8) C8-C12 の完全水素化

溶剤やイソパラフィン製造用として 0.2~0.7% Pd/Al₂O₃ が使用されている。

9) その他

スチレン:

フェニルアセチレンの選択水素化用、0.3~0.5% Pd/Al₂O₃

フェノール:

α-メチルスチレンの選択水素化用、0.3% Pd/Al₂O₃

PTA(高純度テレフタル酸):

4-カルボキシベンズアルデヒドの水素化用、0.5% Pd/Carbon

シクロヘキサン:

ベンゼンの水素化用、Ni スポンジ触媒、還元 Ni 触媒

アニリン:

ニトロベンゼンの選択水素化用、銅クロム触媒

塩ビモノマー:

アセチレンの選択水素化用、0.1~0.2% Pd/SiC、Pd/Al₂O₃

石油樹脂:

還元 Ni 触媒、Ni-W 触媒、Pd/Al₂O₃、Pt/Al₂O₃、Pd-Pt/ Al₂O₃

2-1-2 脱水素触媒

石油化学製品製造用触媒の中で脱水素触媒はプロピレン・ブテン・ブタジエン・イソプレン・*n*-オレフィン・BTX・スチレンなどの石油化学基礎原料の製造だけでなく、ホルムアルデヒド・メチルエチルケトン・シクロヘキサノンなどの基礎化学品の製造に広く使用されている。また改質ガソリンの製造も主反応は脱水素反応である。脱水素触媒としては白金、パラジウム、ニッケル、銅などの金属あるいはクロム、鉄、モリブデンなどの金属酸化物が用いられている。前者は一般的にシタリングを起こしやすく活性低下が大きいため比較的低温で行われる反応に用いられ、後者は脱水素能は小さいがクラッキングやシタリングを起こしにくいいため、比較的高温を必要とする反応に用いられている。脱水素反応は吸熱反応であり平衡論的には高温・低圧の方が有利であり、反応系より生成物例えば水素を除去することができれば反応は進行することになる。以下に脱水素反応によって製造される代表的な石油化学製品の製造プロセスとその触媒について紹介する。

(1) エチルベンゼンの脱水素によるスチレンの製造

スチレンはポリスチレン、SBR、ABS、SAN 等の製造用モノマーとして、エチレン、プロピレン、塩化ビニルについて生産量の多いモノマーとしての地位を占めており、その大部分がエチルベンゼンの脱水素によって製造されている。反応にはエチルベンゼンの分圧を下げて副反応を抑えると共に触媒上のカーボン析出防止と熱源供給を目的として過熱スチームが添加されている。最近では触媒及びプロセスの研究開発が一体となって進められており、相互の成果が相まって最新鋭のスチレンプラントにおける省エネルギーや原料原単位の改善、製造能力の増強には目覚ましいものがある。工業プロセスとしては多管式反応器の BASF、DOW があるが、断熱式で大型化に対応できるラジアルフロー型の反応器を持つ Lummus、Badger のプロセスが現在では主流となっている。反応器は益々大型化の傾向にあり、最大 75 万トン/年の生産能力を持つプラントが稼働している。他に生成した水素を酸素と反応させて水素を除去すると共に結果として熱とスチームの供給を行い、平衡上反応を有利にした UOP の SMART プロセスがある。主に能力増を目的にプラントを改造するケースにおいて採用されている。脱水素触媒は 1957 年に見出された酸化鉄を今でも主成分とし、助触媒としてカリウムやセリウム、モリブデン、タングステン、マグネシウム、クロムなどが含まれている。性能としては低スチーム比で活性、選択性、安定性に優れた触媒が求められており、断熱式反応器においてスチームとエチルベンゼン(オイル)の重量比 1.0 でも運転可能な触媒が開発されている。最近では 2010 年の中国の輸出規制により価格が高騰したレアアースの使用量を減らした触媒や SMART プロセスに適応した触媒、さらには超低スチーム比でより安定性を向上させた触媒が開発され既に上

市されている。一般的な断熱型反応器での反応条件は入口温度：610～650℃、出口圧力：40～60KPa(0.4気圧～0.6気圧)、スチーム/オイル重量比：1.0～1.8、LHSV：0.4～0.6であり、エチルベンゼン転化率：62～72wt.%、スチレン選択率：96～98wt.%、触媒寿命：2～3年で運転されている。副生物はトルエン、ベンゼン、及び少量のタール状物である。

スチレン製造の別法にはスチレン/プロピレンオキサイド併産法(Shell法、Halcon法)がある。最終的には1段によるスチレン合成を目指してエチレンと酸素によるベンゼンの酸化的アルキル化やトルエンのメチレン化、ブタジエンの環化脱水素、その他酸化脱水素法などが広く研究されているが実用化には至っていない。

(2)パラフィンの脱水素によるオレフィン・ジオレフィンの製造

この反応には熱力学的には500℃以上の高温が必要である。そのため触媒には高温下安定で且つクラッキングや異性化、芳香族化、重合を起こすものであってはならない。またこれらの反応を抑える方法として水素やスチームを添加しパラフィンの分圧を低くすることが行われている。性能劣化を起こしスチームを添加できないCr₂O₃/Al₂O₃触媒の場合は反応が減圧下で行われている。Houdry-Catofin法/LummusはCr₂O₃/Al₂O₃触媒を固定床反応器に用い、温度580～650℃、20～40KPa(0.2～0.4気圧)、10～30分再生周期で転化率60%選択率90～93%で運転されている。Oleflex法/UOPではPt/Al₂O₃触媒が水素を添加したCCR反応器で温度580～670℃、連続再生で運転され、転化率50%、選択率91～93%を得ている。その他にSTAR法/PhillipsはPt-ZnO-CaO/Al₂O₃触媒、スチーム添加下、固定床反応器、再生周期7時間、温度510～600℃、転化率45～55%、選択率85～95%で運転されている。FBD-4/SnamuprogettiはCr₂O₃/Al₂O₃触媒、流動床反応器、連続再生、温度530～580℃、転化率50%、選択率91%である。Linde法はCr₂O₃/Al₂O₃触媒、固定床反応器、再生周期6時間、温度500～600℃で運転され、転化率45%、選択率94%となっている。何れも反応条件を少し変えることによってプロパンだけでなく、n/i-ブタンや高級n/i-パラフィンの脱水素を行うことができる。

Pacol-Olex法/UOPはPt/Al₂O₃+プロモーターの固定床触媒上、400～500℃、気相、0.3MPa(3気圧、水素)、LHSV:4、再生周期2ヶ月の条件下でC₆-C₁₄(C₁₉)までのn-パラフィンが水素存在下で脱水素されn-オレフィン(96%直鎖モノオレフィン)がパラフィン転化率10%、選択性90%以上で製造されている。副生成物はジエンと芳香族で主生成物のオレフィンとはモレキュラーシーブで吸着分離し、未反応n-パラフィンと循環水素は加熱炉で昇温されリサイクルされる。

最近、特にプロピレンやブタジエンについては、脱水素法以外に原料ソースの多様化に対応した新規製造プロセスと触媒の開発が注目されている。

(3) アルコールの脱水素

近年銀触媒を使用するメタノール過剰法に代わって高濃度のホルマリンが製造できる鉄・モリブデン触媒を用いる空気過剰法が主流になっている。この触媒は反応温度 250～350℃で運転され、収率は 93%以上、触媒寿命は1～2年である。

エタノールの脱水素によるアセトアルデヒドの製造：

亜鉛、コバルト、あるいはクロムを加えて活性化した銅触媒上 270～300℃の条件で、転化率 30～50%、収率 90～95%で運転されていた。また銀触媒を用いた酸化脱水素法によっても製造されていたが、現在日本ではエチレンの直接酸化法でのみ生産されている。ブチルアルデヒドも今ではブタノールからではなく、プロピレン・一酸化炭素・水素からオキシ合成によって製造されている。

アセトンとメチルエチルケトン(MEK)の製造：

イソプロピルアルコールを気相で酸化亜鉛触媒を用いて脱水素する方法は日本では行われていない。第2ブタノールを 400～500℃気相で銅・亜鉛触媒によって、液相ではスポンジニッケル触媒や銅クロム触媒を用いて、同じく脱水素することによってMEKを製造している。

環状アルコールの脱水素によるアノンの製造：

ナイロン-6の原料であるシクロヘキサノン₂はシクロヘキサノールの脱水素によって製造されており亜鉛・カルシウム触媒では 350～450℃、常圧下、選択率は 98%以上になる。銅・亜鉛、銅・クロム触媒では 200～280℃、常圧下、転化率 65%、選択性 99%以上、2年以上の触媒寿命となっている。Ru/Carbon 触媒を用いると 320℃において 70%の収率が得られている。

(4) 環化脱水素

γ-ブチラクトンが1,4ブタンジオールから銅触媒を用いて 200～250℃、環化脱水素によって収率 90%で製造されている。N-ヘキサンを脱水素環化してベンゼンを得る触媒として、Pt-K-L 型ゼオライトやF-L 型ゼオライトが見出されている。

(クラリアント触媒株式会社)

2-1-3 酸化触媒

石油化学品製造用触媒の中で酸化触媒は、硫酸、硝酸の製造をはじめ、エチレン、プロピレン等の炭化水素原料を、空気または酸素により酸化して有用な基礎化学品

を作る反応に広く用いられています。中でも低コストで大量生産が可能な気相酸化反応は重要な位置を占めており、これらの触媒については現在も広範囲にわたって研究開発が進められています。以下に気相酸化反応によって製造される代表的な石油化学品の製造プロセス並びにその触媒について紹介します。

酸化エチレンは空気から分離した酸素によりエチレンを酸化して製造されます。触媒には不活性担体、例えば、 α -アルミナ、シリコンカーバイド等からなる球状、円柱状の担体に銀と修飾材としてアルカリ金属、アルカリ土類金属を担持したものが一般的に用いられます。高選択性型の触媒としてレニウムを添加した触媒も実用化されてはいますが、寿命面に問題があるといわれており、どちらのタイプが優れているかは、各プラントの操業条件に依存しているようです。

無水フタル酸はナフタレンまたはオルソキシレンの気相酸化によって製造されます。ナフタレン酸化の一部では流動床気相酸化プロセスも用いられていますが、世界的には固定床気相酸化プロセスが主流です。固定床気相酸化プロセスに用いられる触媒としては、主成分のバナジウム、チタンにアルカリ金属、アルカリ土類金属、Va族、Vb族、Vib族等の元素を助触媒として添加した活性成分を不活性担体に担持したものが一般的です。一方ナフタレンの流動床気相酸化プロセスでは耐摩耗性を向上させるため、バナジウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属よりなる活性成分を数十～数百 μm の微小粒径シリカ担体に担持した触媒が用いられています。またシリカゾル、チタニアゾル等の無機バインダーを活性成分に添加し成形した触媒が用いられる事もあります。

無水マレイン酸は、ベンゼンまたはn-ブタンの気相酸化により製造されます。ベンゼン酸化は全て固定床気相酸化プロセスですが、n-ブタン酸化では固定床気相酸化プロセスと流動床気相酸化プロセスとがあります。ベンゼン酸化用触媒としては、バナジウム、モリブデン、リンを主成分とする複合酸化物を不活性担体に担持した担持型触媒が一般的です。n-ブタン酸化用触媒は、固定床用、流動床用いずれの場合に於いてもバナジウム、リンからなる複合酸化物、ピロリン酸ジバナジルを主成分とするものが一般的に使用されています。流動床用の触媒では更にシリカゾル等の無機バインダーを加え耐摩耗性を向上させた触媒が使用されます。

アクリル酸は紙おむつ等に使用される高級水性樹脂の原料を始めとして、そのポリマー、エステル類が幅広い用途で使用される非常に重要な基礎化学品です。その製造方法としてこれまで様々なプロセスについて検討がなされてきましたが、今日ではプロピレンからアクロレインを経由しアクリル酸に至る2段気相酸化法が唯一のプロセスとなっています。一段目のプロピレン酸化には、モリブデン、コバルト、ビスマスの主成分とした複合酸化物触媒が用いられ、二段目のアクロレイン酸化にはバナジウム、モリブデンを主成分とした多成分系触媒が用いられています。

メタアクリル酸は、その原料により、ACH(アセトシアノヒドリン)法、MAN(メタアクリロニトリル)法、エチレン法、プロピレン法、直接酸化法の反応様式があります。原料事情によりプロセスは多様化していますが、日本国内では直接酸化法が主流です。直接酸化法は、イソブチレンまたは ter-ブタノールからメタクロレインを経由してメタアクリル酸を製造する固定床2段気相酸化反応です。一段目のイソブチレンまたは ter-ブタノールの酸化には、モリブデン、コバルト、ビスマスを主成分とした複合酸化物触媒が用いられ、二段目のメタクロレインの酸化は、モリブデン、バナジウム、リンからなるヘテロポリ酸系触媒が用いられます。メタアクリル酸はメチルエステル化した MMA モノマーとして使用される事が多いため、メタクロレインを一段で酸化・エステル化させて MMA モノマーとする製法も企業化されています。この反応は液相不均一系で行われ、触媒にはパラジウム、鉛を主成分とした系が用いられます。

(株式会社日本触媒)

2-1-4 異性化触媒

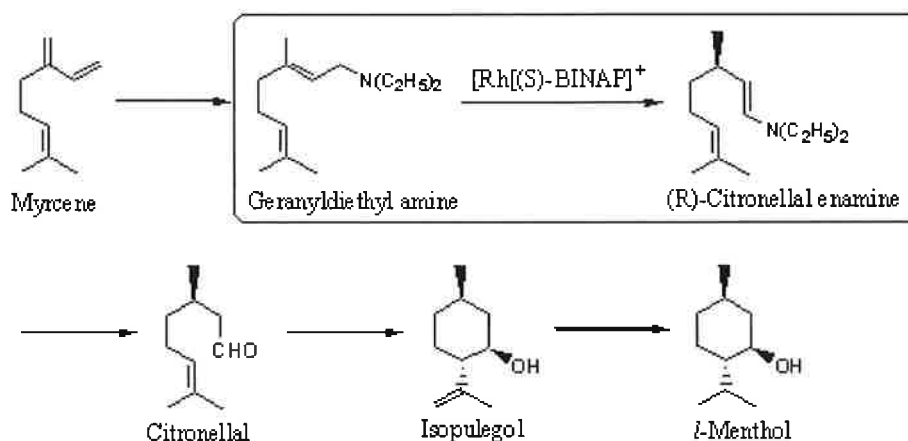
異性化触媒とは、ある化合物をより有用な異性体へ変化させる際に用いられる触媒である。異性化の種類が多いので、触媒の種類も多様ではあるが、代表的な工業触媒反応の例としては、パラフィンの骨格異性化、キシレンの異性化、及びオレフィン C=C 二重結合の移動、などがある。

パラフィンの骨格異性化では、ガソリンのオクタン価向上の目的で、直鎖パラフィン イソパラフィンへの変換する反応が広く行われている。イソパラフィンの方が直鎖パラフィンよりもアンチノック性に優れ、オクタン価を上げることができるためである。触媒には、固体酸触媒に Pt の触媒能を付与したものが用いられる。Pt/Al₂O₃-Cl 系触媒は活性が高く、イソパラフィン生成平衡に有利な低温で操業することができるが、被毒に弱く原料精製の必要がある。Pt/ゼオライト系触媒は、ハロゲンフリーで操業でき被毒にも比較的強いが、反応温度が少し高めとなり、平衡的には若干不利である。コスモ総研で開発され UOP に採用された、Pt/硫酸処理-ZrO₂ はハロゲンを使わずに操業でき、ゼオライト系触媒よりも活性が高く低温で反応できる。被毒にも比較的強い。

キシレンの異性化は、PET の原料となる p-キシレンを他の異性体(エチルベンゼンや m-キシレンなど)から変換して得るのが目的である。触媒としては、やはりゼオライトの固体酸と Pt の触媒能を組合せた Pt/ゼオライト系が主として用いられる。ゼオライトの中でも、特に ZSM-5 は、細孔径が目的物の p-キシレンに丁度よい大きさのため不均化を抑制しつつ選択的に p-キシレンを生成させることができる。ZSM-5 は、

三次元の細孔構造を持っていることから拡散も有利であり、良好な結果が得られる。

オレフィンC=C二重結合の移動に関わる異性化は、前二者ほど大規模で実施されている訳ではなく、寧ろファインケミカル系の合成に用いられることが多い。最も高選択性な一例として、l-メントール合成の中間工程における、Rh[(S)-BINAP] カチオン錯体触媒を用いた反応がある(高砂香料)。l-メントールの合成において、ゲラニルジエチルアミンのアミノ基のβ位にある二重結合をRh錯体触媒の存在下でα位へ移動させるものである。このとき、元の二重結合と同一平面上にあるγ位のメチル基炭素が、エナンチオ選択的にR位となり、(R)-シトロネラルエナミンが選択的に生成する。これよりいくつかの工程を経て、l-メントールが合成されている。



2-1-5 アルキル化触媒

アルキル化触媒は、有機化合物にアルキル基を導入する際に用いられる触媒である。種々のアルキル化反応があるが、代表的なものとして、オレフィンによるベンゼンのアルキル化、フェノールのアルキル化があり、いずれも固体酸触媒が広く用いられる。

エチレンによるベンゼンのアルキル化ではエチルベンゼンが生成する。エチルベンゼンは、前述の異性化でp-キシレンへ持っていか、または脱水素してスチレンとして利用される。触媒としては、BF₃担持γ-アルミナ(Alkar法)、ゼオライト(Mobile-Badger法)などが用いられる。

プロピレンを用いたベンゼンのアルキル化によって、クメンが生産されている。触媒には、H₃PO₄担持SiO₂が使用されるが、りん酸によるプラントの腐食の問題がある。このため、ゼオライト(MCM-22、MCM-56)を用いた製法が開発されている(Mobile-Raytheon法)。

フェノールのアルキル化によるt-ブチルフェノールやノニルフェノールの合成では、

反応が比較的容易に進むので、アルミナやシリカアルミナのような一般的な固体酸触媒のほか、酸性型陽イオン交換樹脂でも反応を進めることができる。

アルキル化剤として、オレフィンではなくケトンやアルデヒドを用い、水素雰囲気下で反応を実施する場合は、還元アルキル化と呼ばれ、主に懸濁床で Pt/カーボン粉末触媒が用いられる。ファインケミカル分野での応用例が多い。

(エヌ・イーケムキャット株式会社)