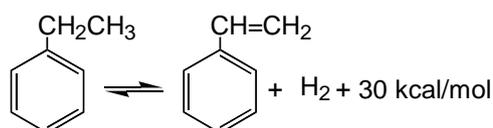


ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	3. 触媒反応
中項目	3-2. 脱水素、酸化脱水素、水素化
小項目	3-2-1. エチルベンゼン脱水素触媒

#### 概要（200字以内）

スチレンモノマー(SM)はポリスチレン、SBR、ABS等の製造用モノマーとして、06年には全世界で25百万トンの需要があった。生産量の80%以上はエチルベンゼン(EB)脱水素法によって製造されている。EB脱水素反応は吸熱・分子数増加反応で600°C以上の高温が必要であり、平衡が存在する。60年前にFe-K系触媒の使用が開始されて以来、プロセスの発展に応じて触媒も発展してきた。今もSM収量の向上と省エネを目指して触媒改良が続けられている。



#### 現状と最前線

SMはポリスチレン、SBR、ABS等の製造用モノマーとして06年には全世界で25百万トン程度の需要があり、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である。その8割以上がFe-K系触媒を使用したEB脱水素法によって製造されている。反応器は大部分が断熱式ラジアルフロー型で、50万トン/年の生産能力を持つプラントも登場している。

この反応は平衡論上高いSM収率を得るには高温と低EB分圧であることが望ましく、通常のプラントでは550~650°Cの高温で、減圧又は常圧で行われる。熱源として大量の蒸気を消費するプロセスである。プラントでの触媒交換周期は1~3年で、運転開始時は550~600°Cよりスタートして、次の触媒交換までの間に650°C程度まで連続的に反応温度を上げるのが一般的な運転方法である。同じ反応温度でも触媒活性が高ければSM生産量は増加し、活性劣化が少なれば昇温を遅くできるなど触媒性能はそのままSM収量の向上と省エネに繋がる。

Fe-K系触媒は表面に析出したコークが蒸気と反応する自己再生型触媒であることが1940年代後半に見出され以来、可能な限りSM収量を多くするため、減圧運転、低S/O化、反応器の大型化などのプロセス改良に応えるだけでなく、当時の社会状況にも応えて、60年の間に様々な改良が施されてきた。

1947年に開発されたFe-K-Cr系酸化物触媒は高活性で物理安定性に優れ、80年代半ばまでEB脱水素触媒のスタンダードとして広く使用された。しかし、CrはSMへの選択性低下の原因となること、Cr<sup>6+</sup>はその有害性が懸念されることなどからCrフリー触媒の開発が進められた。

1973年にCr代替として、CeとMoをプロモーターとして添加したFe-K-Ce-Mo系触媒が開発

された。この触媒系はその後さまざまな改良が加えられ続け、現在も触媒の主な組成となっている。

1980年代になると二度の石油危機を経て、原油・エネルギーコストの大幅な上昇があり、また断熱型反応器の改良による減圧操業の実現により、プラント操業でのスチームの削減が計られ、触媒には低 S/O 条件下で高活性・高選択性の他に、高物理安定性も求められた。1983年に開発された Mg 添加触媒はそのような要請に応える触媒であった。

90年代後半にはそれまで主流であった1年運転から、2年運転が実施されるようになってきて、2年間の運転で高い SM 収量を得るため、高活性で活性低下の少ない触媒の要望が強まり、Süd-Chemie 社から Styromax Plus-5 を2000年より提供を開始した。現在我が国の断熱式プラントはほとんどこのタイプの触媒を使用している。

現在も50万トン/年生産量を超えるプラントなど多数の新設プラントが中国・中近東を中心に計画されている。また、各地の既存プラントでもさらなる増産計画が進んでいる。これらの計画では使用するスチーム量の削減、大型反応器の増設、選択的に水素を酸化する反応器の増設などプロセス面から生産量の増加・エネルギーコストの削減を計っている。もちろん、さらなる高性能触媒の使用によって SM 収量の向上と省エネが達成されるので、今も Fe-K 系触媒を中心に触媒面からも改良され続けられている。

参考文献：新山一彦 他 化学工学 69 (5) 256

#### 将来予測と方向性

##### ・5年後までに解決・実現が望まれる課題

地球環境への負荷を低減するプロセスとして、スチームの代わりに CO<sub>2</sub> を熱媒・希釈剤として使用する方法が注目される。炭素析出による活性劣化の抑制、高純度 CO<sub>2</sub> 確保などの問題が解決できれば次世代のプロセスとなる可能性を秘めている。

##### ・10年後までに解決・実現が望まれる課題

EB 酸化脱水素反応は発熱反応であり反応温度をより低温(約 250~350°C)にでき、しかも平衡に支配されない特徴がある。触媒の選択性と寿命で飛躍的な進歩があれば革新的プロセスになる可能性がある。

#### キーワード

触媒, スチレン, エチルベンゼン, 脱水素, 省エネ

( 執筆者: ズードケミー触媒(株) 三島雄二 )