

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

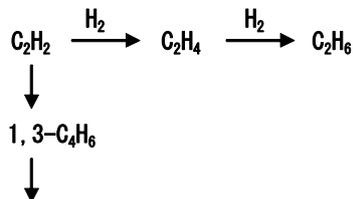
大項目	3. 触媒反応
中項目	3-2. 脱水素、酸化脱水素、水素化
小項目	3-2-3. 選択的水素化

概要（200字以内）	
<p>エチレン等のオレフィン化合物を製造するためには、オレフィン化合物に含まれる微量なアセチレンやジエン等の高不飽和化合物をオレフィンに選択的に水素化し除去する必要がある、主にPd触媒が使用されている。この選択的水素化反応において、活性成分の分散度や助触媒の添加によって選択性の向上や基質の重合反応の抑制による長寿命化が行われている。エネルギー効率向上のため、さらなる選択性の向上と触媒の長寿命化が検討されている。</p>	<p>The diagram illustrates the hydrogenation process of an olefin with a trace impurity of acetylene or diene. The main reaction is <math>C_nH_{2n-2} \xrightarrow{H_2} C_nH_{2n} \xrightarrow{H_2} C_nH_{2n+2}</math>. The intermediate <math>C_nH_{2n}</math> is the target substance. The final product <math>C_nH_{2n+2}</math> formation is inhibited, leading to high selectivity. The impurity <math>C_nH_{2n-2}</math> can undergo polymerization (重合) to form <math>-(C_nH_{2x})_y-</math> (Green Oil), which is the main cause of activity degradation (活性劣化の主原因物質). This degradation leads to inhibition of formation (生成抑制) and long-life operation (長寿命化).</p>
現状と最前線	
<p>日本では主にナフサのスチームクラッキングによってエチレン、プロピレン、ブテン等が生産されている。ポリエチレンなどのポリマーは、これらを重合することによって製造されているが、高品質の製品を得るためには、エチレン等に含まれている微量なアセチレンなどの高不飽和化合物を水素化反応によって除去する必要がある。現在、Pd触媒がアセチレンをエチレンに、プロピンやプロパジエンをプロピレンに水素化するといった高不飽和化合物をオレフィンに選択的に水素化する反応に使用されている。</p> <p>水素化反応で、高不飽和化合物をオレフィン化合物にすることは難しく、メタンやプロパンといったパラフィンにまで水素化されてしまうと原料の損失になる。</p> <p>これまでに、選択性の向上のため活性金属であるPd金属の粒径の影響や、活性金属の担体内での分布の制御、Agやその他の様々な助触媒を添加した触媒が文献や特許として報告され、使用されている。エチレン中のアセチレンの選択水素化触媒では、Pdのみの触媒と比較して助触媒を添加した触媒の選択性は、かなり改善された。現在実用化されている触媒では、エチレンへの選択率は数十%程度である。</p> <p>反応を継続していくと、触媒活性は徐々に低下していく。通常は、転化率を維持するために反応温度や、添加する水素量を増加するなど運転条件の調整が行われる。</p> <p>活性低下の主な原因は、反応基質の重合により生じた重合物により、活性サイトが覆われたり、</p>	

触媒の細孔が閉塞したりして反応基質が活性サイトに到達できなくなることで起こる。例えばエチレン中のアセチレンの水素化触媒反応ではグリーンオイルと言われる重合物が生成され、これにより活性劣化が生じる(図1)。この反応の場合、まず2量体であるブタジエンが生成され、それがさらに重合してグリーンオイルが生成されると考えられている。そして、触媒活性が劣化し運転条件の上限に達すると、グリーンオイルを除去するために触媒の再生がオンサイトまたはオフサイトで行われ、その後再び使用される。この重合物の生成を抑制することにより、触媒の活性低下速度を遅くすることができ、触媒の再生周期(触媒寿命)を伸ばすことができる。

重合は活性金属の表面状態や、触媒の酸性度に影響されると考えられている。このため、触媒担体の酸性度を低くすることや、助触媒として Ag やアルカリ金属、その他の元素を添加することにより、重合物の生成速度を遅くし、活性低下の速度を低くすることが報告されている。その他、活性低下には、活性成分の溶出による場合もある。1,3-ブタジエン中のアセチレン類の水素化にも Pd 触媒が使用される場合があるが、Pd はアセチレンと配位化合物を生成して反応溶液中に溶出する。このため、助触媒の添加や、Pd 金属を担体内部に担持させることで溶出を防ぎ、活性低下を抑制している。

資源の有効利用、エネルギー効率の向上、そしてコスト低減のため、オレフィン収率の増加や、連続運転時間の長期化(再生周期を長く)することが望まれており、高選択性触媒の開発や、活性低下速度の低減によって再生周期を長期化(長寿命化)した触媒の開発が行われている。



(図1)  $\text{C}_x\text{H}_y$  (Green Oil)

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

触媒の再生周期の長期化、長寿命化

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

オレフィン化合物への選択性の向上

キーワード

触媒反応、工業触媒、選択的水素化、高選択性、長寿命化