

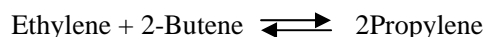
# Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

## プロピレン製造技術

2000年代に入りプロピレンの目的生産への取り組みが進んでいる。2000年の世界のプロピレンの供給量は5,400万トンで、リファイナリー、クラッカーの副生物からそれぞれ、35%、63%であったが（独自集計資料）、2009年は、推定6,940万トン、その約34%がリファイナリーからのFCC、57%がクラッカーからで、約9%がその他目的生産プロセスからの供給になっている（化学経済、2010年3月）。プロパン脱水素と目的生産の内、メタセシス技術は直接プロピレン/エチレン比を高める技術として工業的な価値は高く、2013年には約450万トン以上（約4%）の生産が見込まれている。

## メタセシス技術



C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> オレフィンのセルフメタセシス反応の報告 (R.L.Banks and G.C. Bailey, Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Dev., 3, 1709 (1964)) に始まった固体触媒によるメタセシス反応は、高温で安定な WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> と低温で高活性な Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が工業触媒の基本系となっている。しかし、現時点では、WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 系の OCT プロセス (Olefin Conversion Technology, Phillips 社が開発し、1996年 Lummus 社がライセンス実施権を取得) が世界で 30 プラント以上採用され、メタセシス反応プロセスの独壇場になっている。OCT は用役コスト、触媒再生コストなどの他、同じ反応器内でブテンの異性化も進行するため、混合ブテンをそのまま原料として使用できるなどそ

の優位性は高い。>260°C, 3~3.5MPa 条件下で、エチレン/ブテン比を高くして、ワンプスのブテンの転化率を 60~75%まで高めている。また、リサイクルを含めたプロピレン選択率は>95%である (J. C. Mol, J. Mol. Catal. A, 213, 39 (2004))。

## エチレンだけからのプロピレン製造

Abu Dhabi National Oil Company (ADNOC) と Borealis (実質 ADNOC の子会社) の合弁事業である Borouge が建設中の石油化学コンビナートの中で、エチレンの二量化とメタセシスでエチレン (エタン) 原料だけからプロピレンを製造する 80 万トンプラントが 2010 年に稼動する (化学工業日報 2010 年 4 月 26 日)。二量化反応は n-Bu<sub>3</sub>PNiCl<sub>2</sub>/AlCl<sub>2</sub>Et 触媒、反応温度 33°C、圧力 1.2 MPa で、エチレンの転化率 90%、2-ブテンの選択率 90% が得られている (Phillips, US 4,242,531)。OCT を含めたエチレンからのプロピレン収率は>90%と推定される (ペトロテック, 27(9)48(2004))。

本技術は、エタン原料の弱点である機能性ポリプロピレンの供給が可能となるが、エチレンほどの競争力はないため、本技術が拡大するかどうかは見方が分かれる。

三井化学では、熱回収が可能となる気相二量化触媒を開発し、二量化とメタセシスを one-pot で行い、リサイクルを含めたプロピレン選択率として 95%を得たと報告している (ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー要旨 H22.6.5)。

文責：藤原謙二 (三井化学)