

2021年度 JPECフォーラム

「革新的石油精製技術のシーズ発掘」
触媒活性点を制御した金属担持ゼオライト触媒
によるナフサ接触分解の超低温化

2021年5月12日

東京工業大学
藤墳大裕

ナフサからの低級オレフィン合成

✓ 熱分解法

:800 °C

高温が必要なエネルギー消費の大きいプロセス

化学産業の消費エネルギーの約19%を占める

+

エタンクラッカーの台頭

エチレン単産に伴うプロピレン・C4オレフィンの供給減

ナフサからの低級オレフィン製造の課題

反応条件の**低温化**によるエネルギー消費削減
プロピレン・C4オレフィンの高選択的合成

開発・商用化が進められているナフサ高度利用プロセス

固定床反応器 (千代田化工)¹⁾

ナフサ消費量: < 1500 kt/year

ワンパスC3=収率: 19.4wt%

(低級オレフィン+ BTX)収率: 44%

触媒: Al, Fe, Ga-ZSM-5

反応温度: 650°C以下 (565–630°C)

K-COTプロセス (KBR Technology)²⁾

C2= + C3=生産量: 約360 kt/year

C2= + C3=収率: 60~70 wt%

触媒: ZSM-5

反応温度: 650°C程度

FCC反応器を利用

「革新的石油精製技術のシーズ発掘」での最終目標

450°C以下で既存のナフサ分解プロセスと同等の低級オレフィン
生産量(空時収率: 10 g-olefin/g-cat h)の実現

ナフサ分解低温化の解決すべき課題

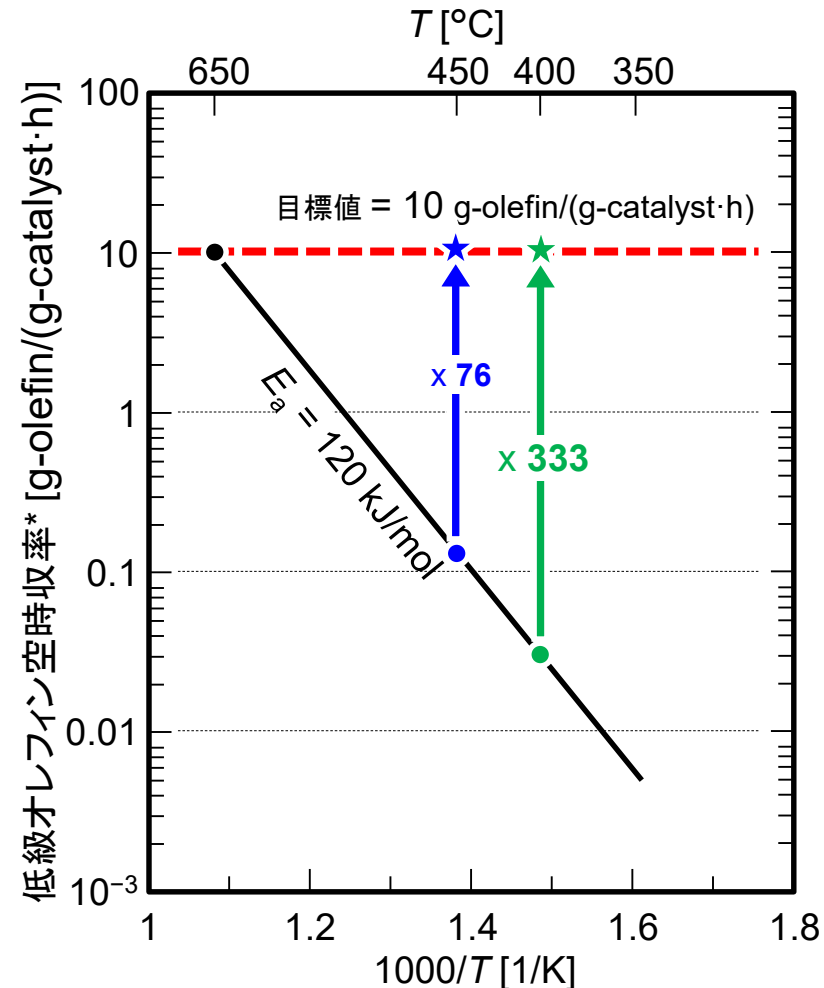
◆ 反応速度の向上

ナフサ接触分解反応の
活性化エネルギー 約 **120 kJ/mol¹⁾**

パラフィン脱水素反応
活性化エネルギー 約 **90 kJ/mol²⁾**

650°Cと同等の生産量を得るには
450°C以下では **30～80 倍**以上
の反応速度の向上が不可欠

**従来の固体酸触媒によるクラッキング
とは異なる反応経路が不可欠**



1) H. Konno, *et al.*, Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 4265-4273.

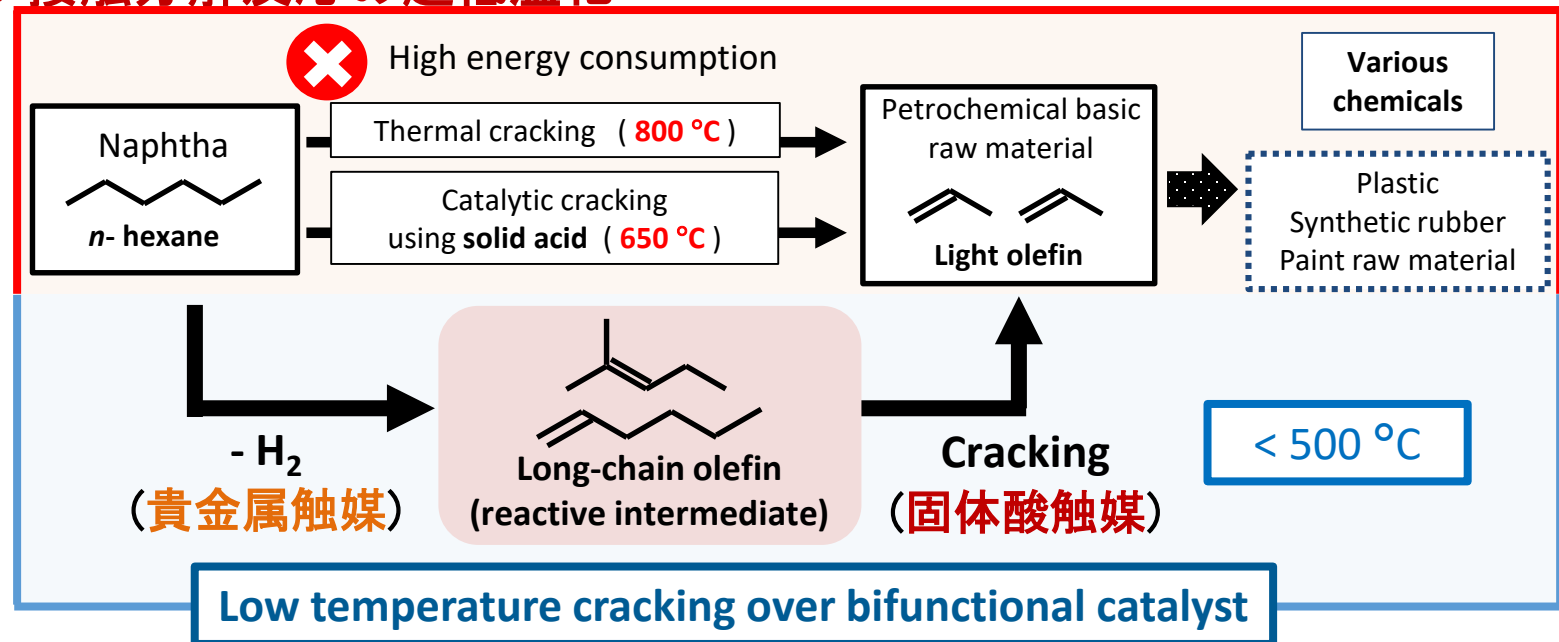
オレフィンの高いクラッキング活性を経由することで低温活性を向上

Table ZSM-5上でのクラッキング反応活性(400 °C)

反応物	ヘキサン 	1-ヘキセン 
転化率 [%]	2.0	98.1

パラフィンに対しオレフィンのほうが
クラッキング活性が高い
(反応速度 > 50倍@400°C)

脱水素反応(貴金属触媒)とクラッキング反応(固体酸触媒)の併用によるナフサ接触分解反応の超低温化



金属存在箇所・担持量および酸点を調整可能なゼオライト担体に注目

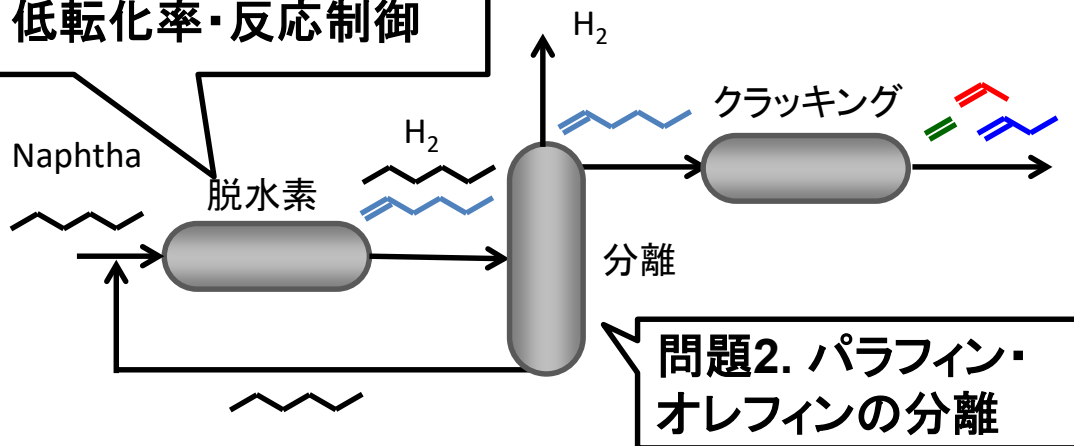
熱力学的平衡転化率による制約

400°C以上では分解反応よりも
クラッキング反応のほうがオレフィン収率が高い

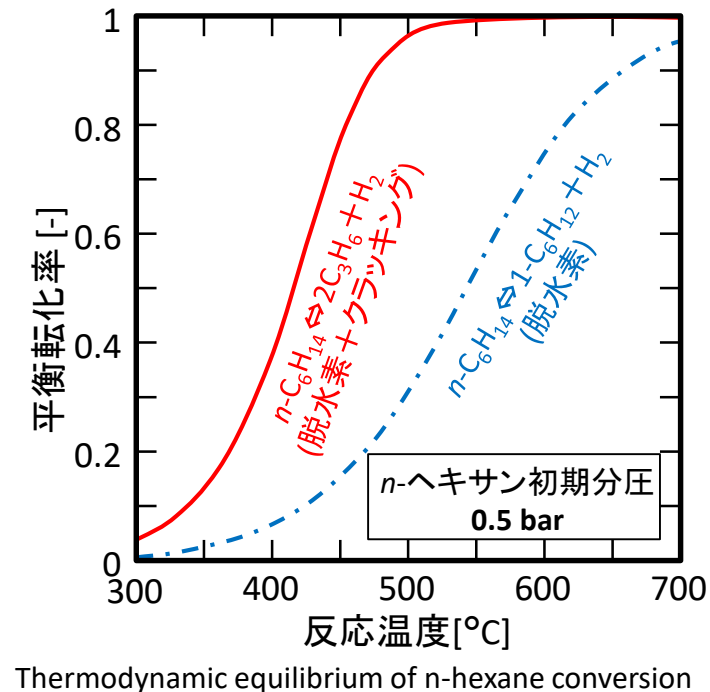
脱水素反応の平衡転化率が小さい

→ 脱水素反応とクラッキング反応を
直列に組み合わせたのみでは
単通転化率は脱水素反応の平衡転化率が最大

問題1. 脱水素反応の 低転化率・反応制御



問題2. パラフィン・ オレフィンの分離

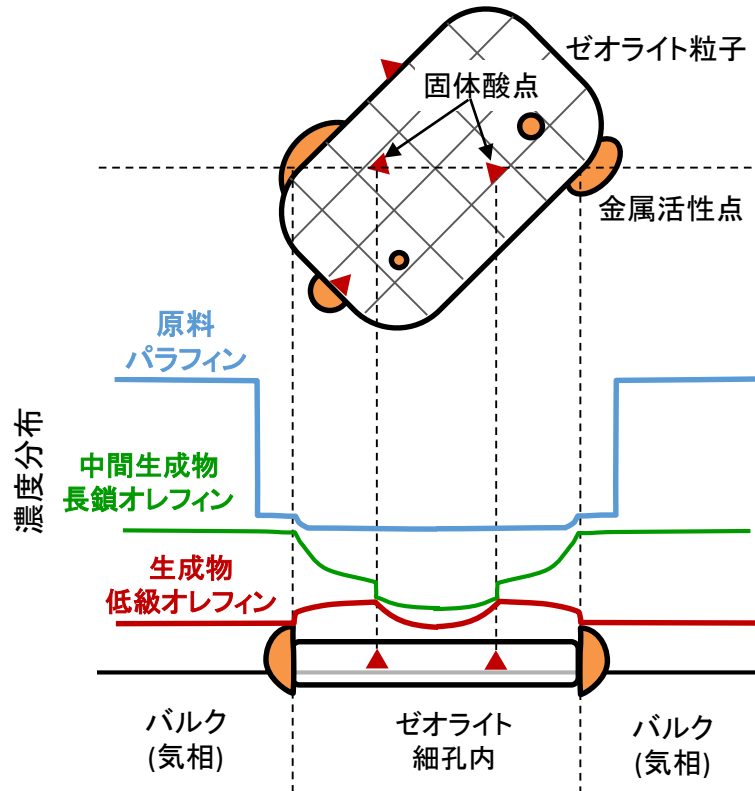


Thermodynamic equilibrium of n-hexane conversion

脱水素中間生成物を迅速にクラッキングすることで
脱水素反応の熱力学的平衡を逸脱

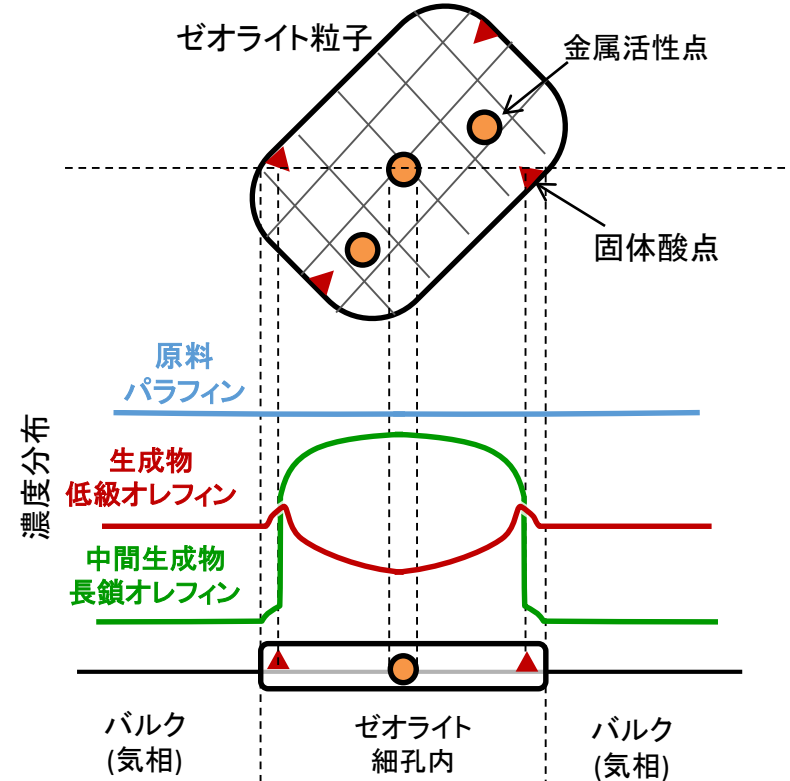
金属触媒能と固体酸触媒能を最大限発揮できる触媒構造の設計

(a) 金属がゼオライト粒子内外に存在



触媒外表面上で生成したオレフィンの
ゼオライト細孔内の酸点へのアクセスが困難

(b) 金属がゼオライト粒子内部のみに存在



触媒内部で生成したオレフィンが拡散しながら
ゼオライト細孔内の酸点上で反応

**金属活性点をゼオライト粒子内に配置することで
中間生成物の酸点へのアクセスを促進**

目的

ナフサ留分からプロピレン・C4オレフィンをより低温で
選択合成する新規触媒プロセスの開発

金属触媒と固体酸触媒を併せ持つ金属内包ゼオライト触媒を用いた
ナフサ超低温クラッキングの実現

触媒系 金属種: **Rh, Pt**
ゼオライト種: **ZSM-5**

活性点の位置と量、反応系を制御することで低温活性の向上

最終目標

反応温度: **450 °C以下**

空時収率(STY): 10 (g-olefin/g-cat·h) ※ ナフサ消費1,000 kt/year

ナフサ(原料パラフィン)転化率: **40 C-mol%**

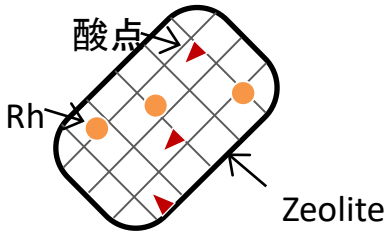
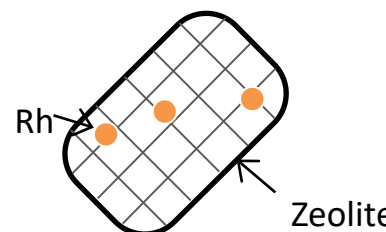
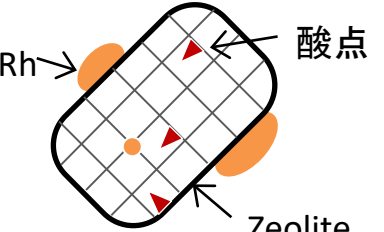
プロピレン・C4オレフィン選択率: **80 C-mol%**

(1) 金属触媒点と固体酸点の位置・量を制御した金属担持ゼオライトの開発

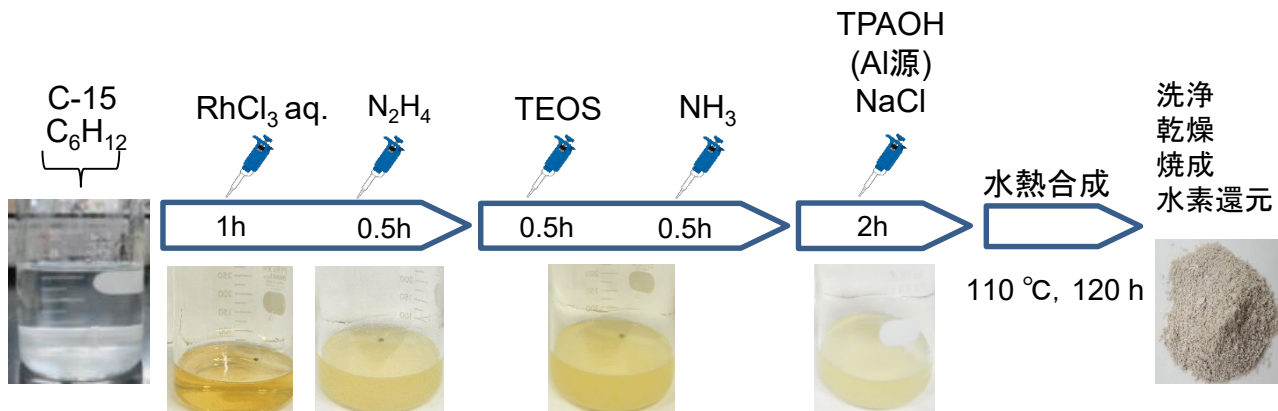
(2) ナフサモデル物質を用いた低温接触分解を可能とする触媒構造の解明

- ① 金属活性点と固体酸点との協奏効果の検証
- ② 触媒層構造の影響
- ③ 活性点量、反応温度、接触時間の影響
- ④ 金属種の影響(Rh vs Pt)

金属存在箇所をコントロールした担持金属触媒(2次粒子の概形)

		ゼオライト担体	
		ZSM-5 (酸点あり)	Silicalite-1 (酸点なし)
金属存在箇所	担体内部のみ (Birdcage型)	Rh@ZSM-5 	Rh@Silicalite-1 
	担体内部+外表面 (含浸法)	Rh/ZSM-5 	

触媒調製

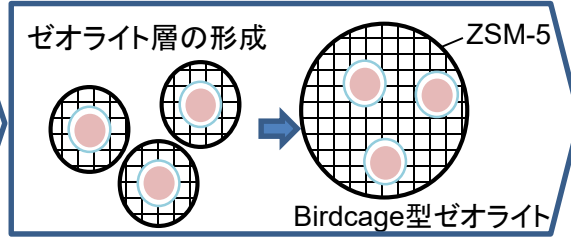
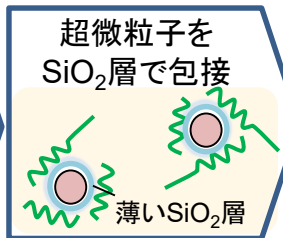
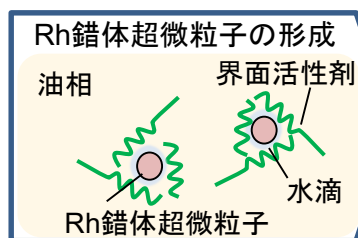
◆ Rh@ZSM-5, Rh@Silicalite-1 油中水滴型マイクロエマルション場で調製^[1,2]

仕込み組成

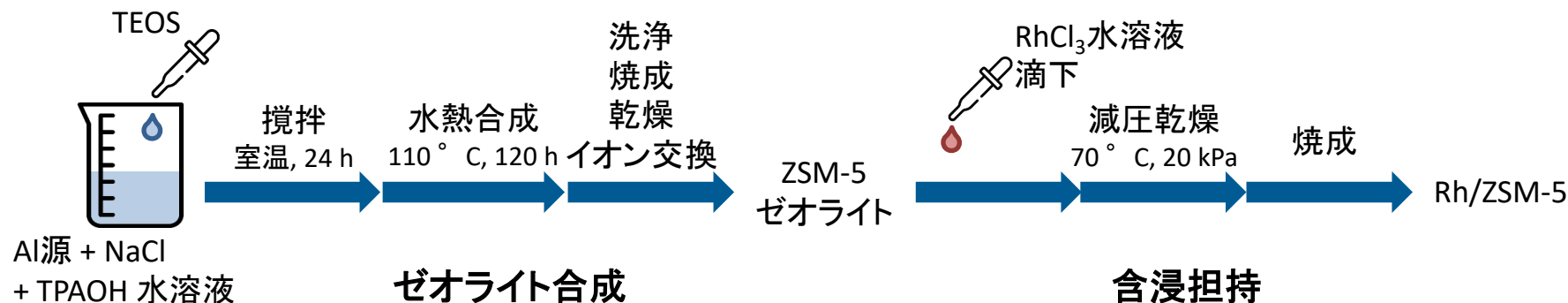
Rh担持量: 0.1~0.5wt%
Si/Al比: 100~500

試薬

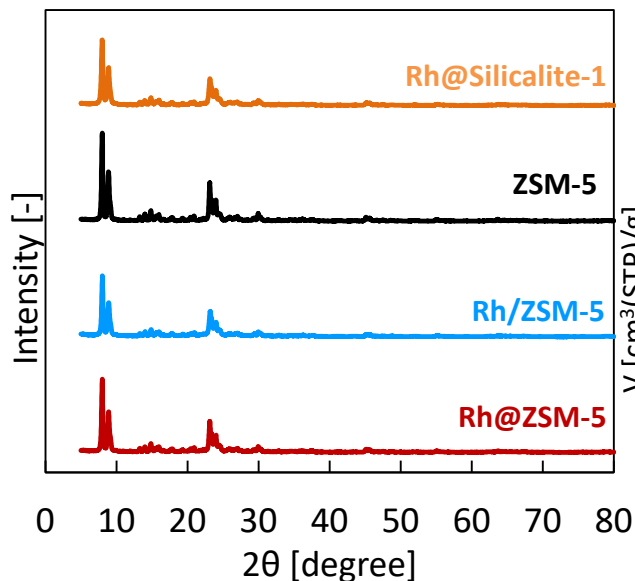
界面活性剤: polyoxyethylene(15)
cetyl ether (C-15)
 有機溶媒: シクロヘキサン
 Rh 源: $\text{RhCl}_3\text{aq.}$
 錯体形成剤: N_2H_4
 Si 源: Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
 構造規定剤: 10%TPAOH
 Al源: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
 カチオン源: NaCl



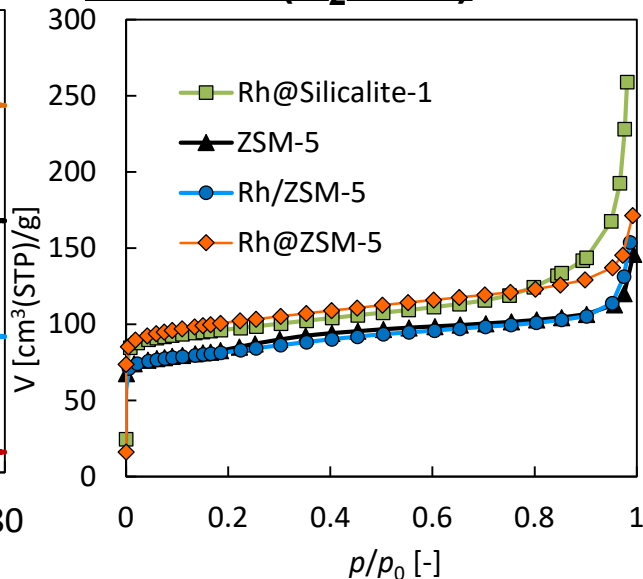
◆ Rh/ZSM-5 水熱合成法によりゼオライトを調製 → 金属を担持



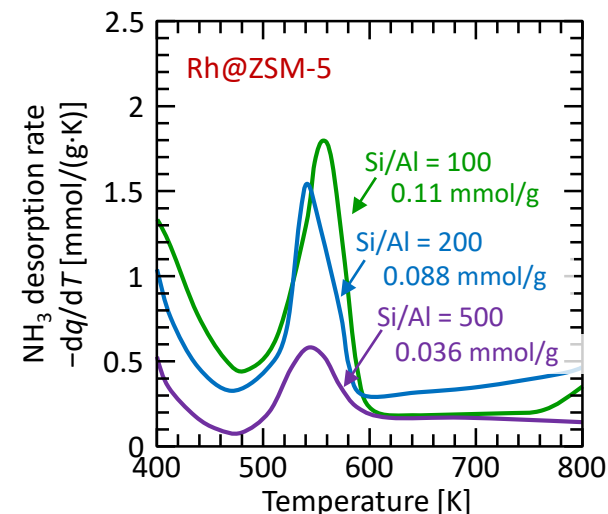
結晶構造(XRD)



✓ 目的ゼオライトと合致したピーク

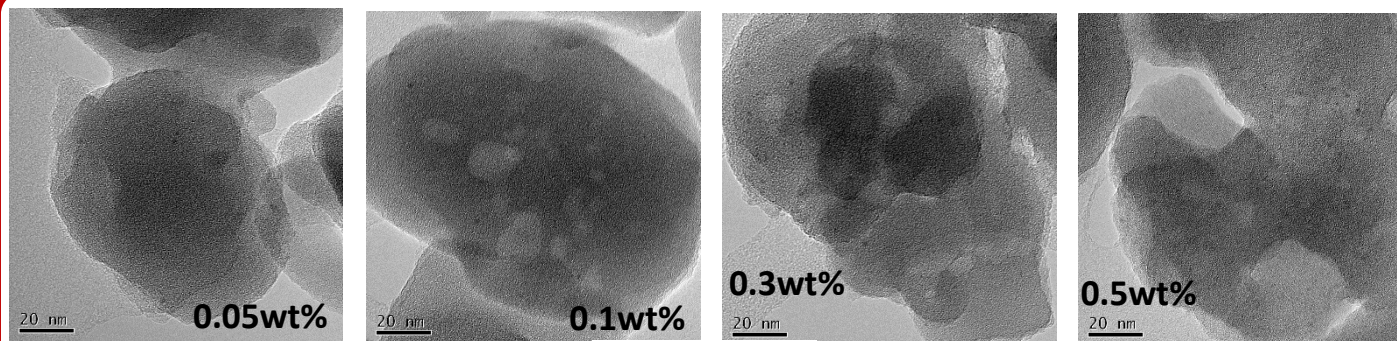
細孔性状(N₂ 吸着)

✓ ミクロ孔が発達

固体酸量・強度(NH₃-TPD)

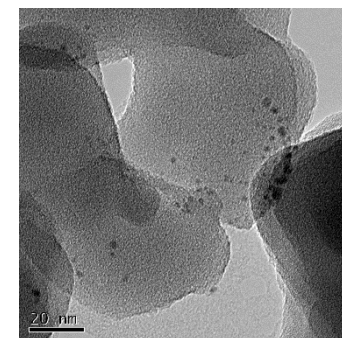
✓ Si/A比に対応した固体酸量

Rh粒子径(TEM)



Rh@ZSM-5

✓ 2 nm程度のRh微粒子がゼオライト内部に存在



Rh/ZSM-5

前処理条件(反応温度+50°C)

酸化処理 (Air, 0.5 h)

→ 還元処理(10 % H₂/N₂, 1 h)

反応条件

- ・反応器 : 固定床流通式反応器
- ・反応物 : *n*-ヘキサン
- ・原料供給速度 : 0.3 mL-Liq/h
- ・キャリアガス : N₂ 19 mL/min
- ・*W/F* (触媒量 *W* [g] / 原料供給速度 *F* [g/h]) : 1.0 h
- ・反応時間 : 0.5~4.5 h
- ・反応圧力 : 大気圧
- ・原料分圧 : 4.7 kPa
- ・反応温度 : **400-500 °C**
- ・分析方法 : オンラインGC
(TCD: Shincarbon ST,
FID: Porapak Q)

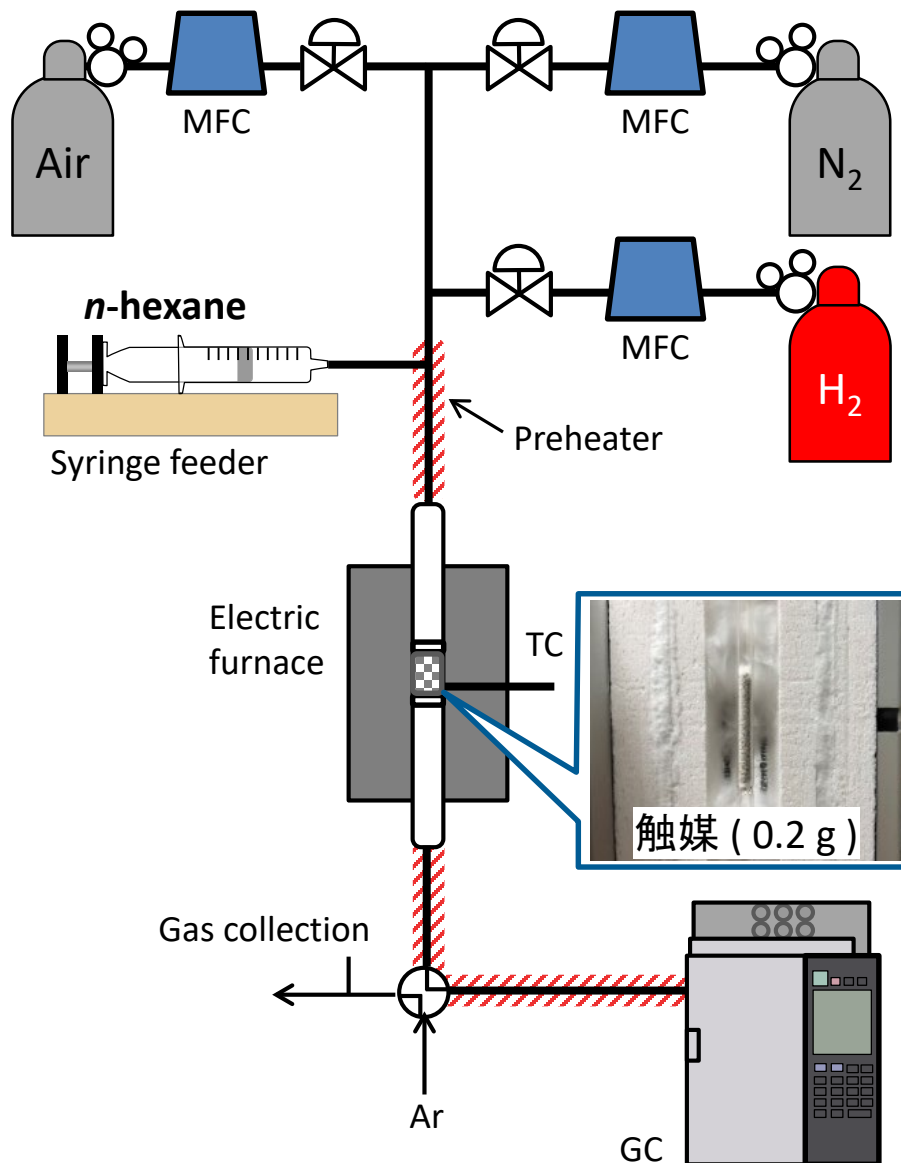
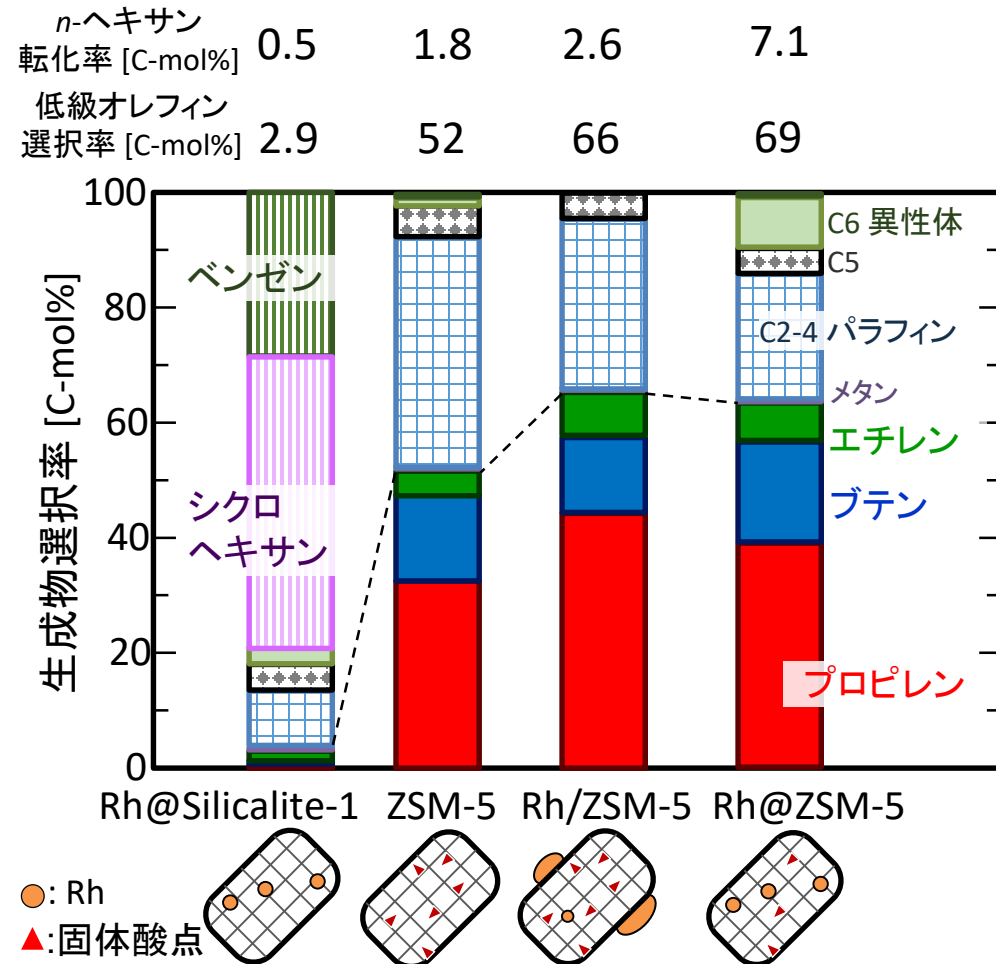


Fig. 反応装置概略図



触媒活性点種の n -ヘキサン分解活性への影響
(400°C, 0.5 h, W/F = 1 h,
Rh担持量 0 or 0.3wt%, Si/Al = 100)

Rh添加により反応活性が向上

Rh担持法の比較

含浸法触媒(Rh/ZSM-5)

→ オレフィン収率が微増
金属触媒がうまく作用せず

イオン交換法触媒(Rh/ZSM-5_IE)

→ 転化率が増加も
低いオレフィン選択率
金属上での水素化も進行

Birdcage触媒(Rh@ZSM-5)

→ 高い転化率、オレフィン選択率
金属触媒が有効に作用

金属を微粒子状態で内包することで
低温クラッキングが有効に進行

3種類の触媒層を比較 (Rh: 0.3 wt%, Si/Al = 200)

(a) 層状

(b) 物理混合

(c) 均一 (Birdcage)

Rh@Silicalite-1
(100-120 nm)

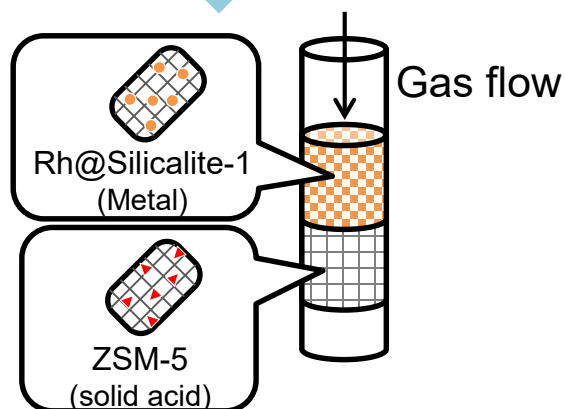
ZSM-5
(100-120 nm)

別々に成型・粉碎・整粒

Rh@Silicalite-1
pellet
(300-750 μm)

ZSM-5
pellet
(300-750 μm)

層状に投入

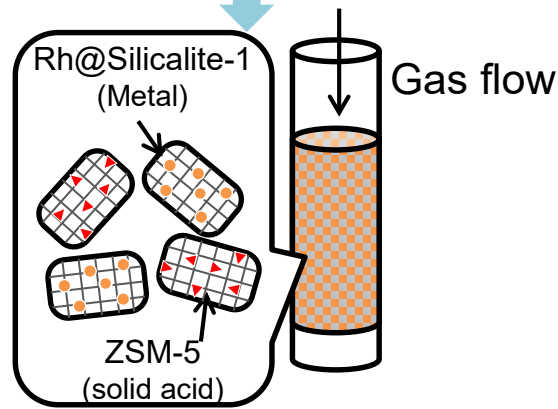


数 cm 程度

遠

Rh@Silicalite-1
(100-120 nm)

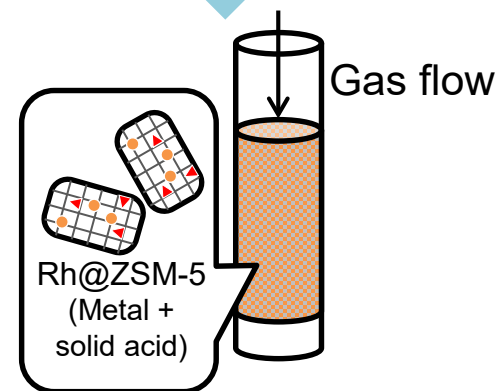
ZSM-5
(100-120 nm)

混合したのちに
成型・粉碎・整粒Mixture pellet
(300-750 μm)サブ μm 程度

活性点間の距離

Rh@ZSM-5
(100-120 nm)

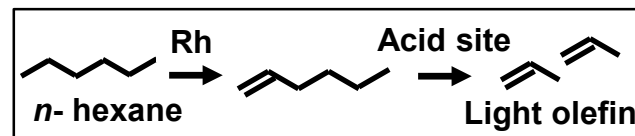
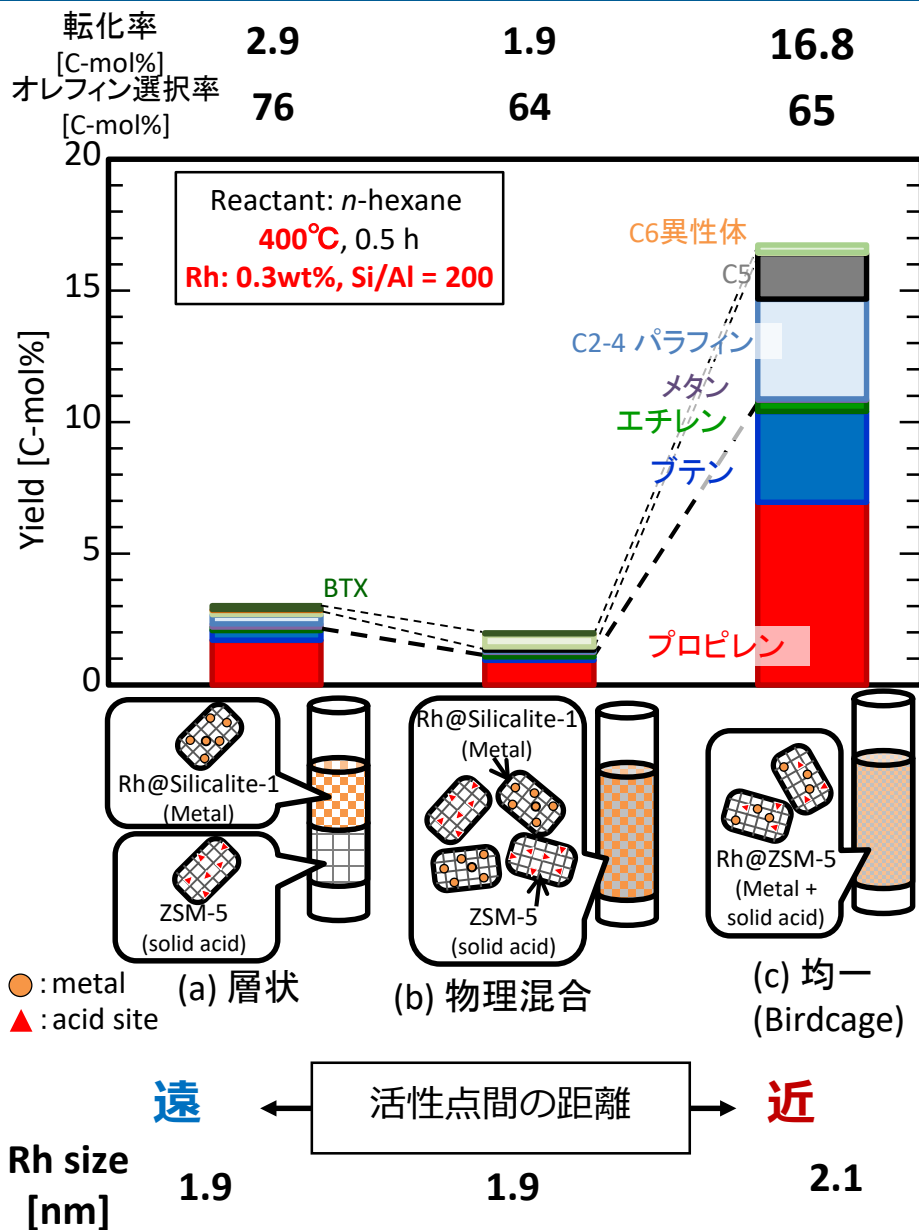
成型・粉碎・整粒

Rh@ZSM-5 pellet
(300-750 μm)

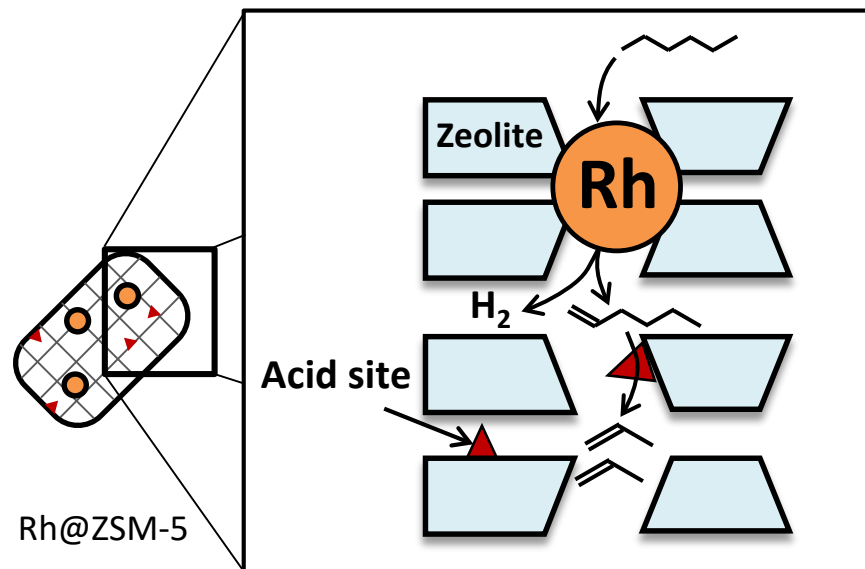
数 nm 程度

近

3. 検討結果 – ② 活性点位置の影響



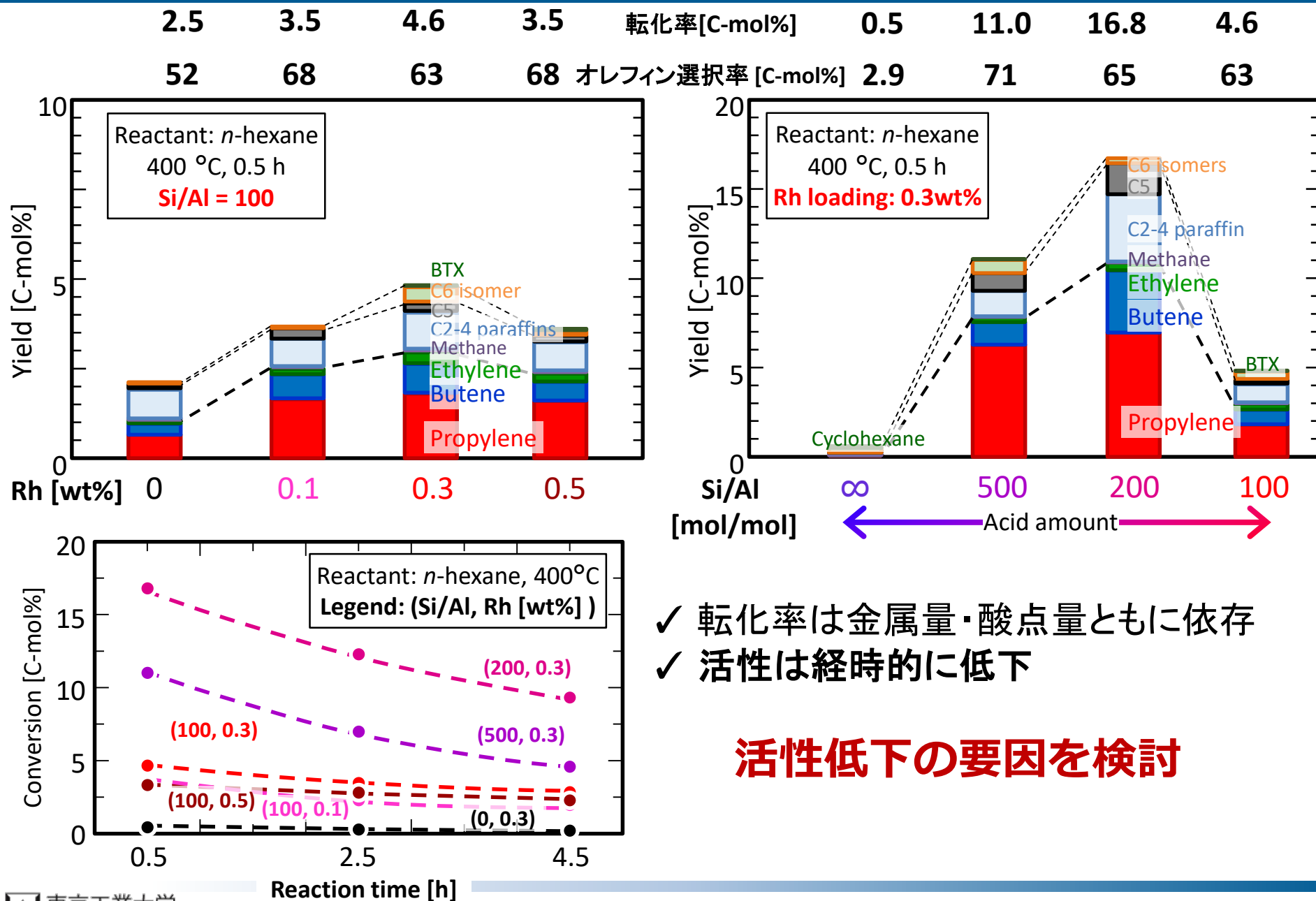
Birdcage型触媒(金属-固体酸距離 = nmオーダー)がもっとも高い活性を示す



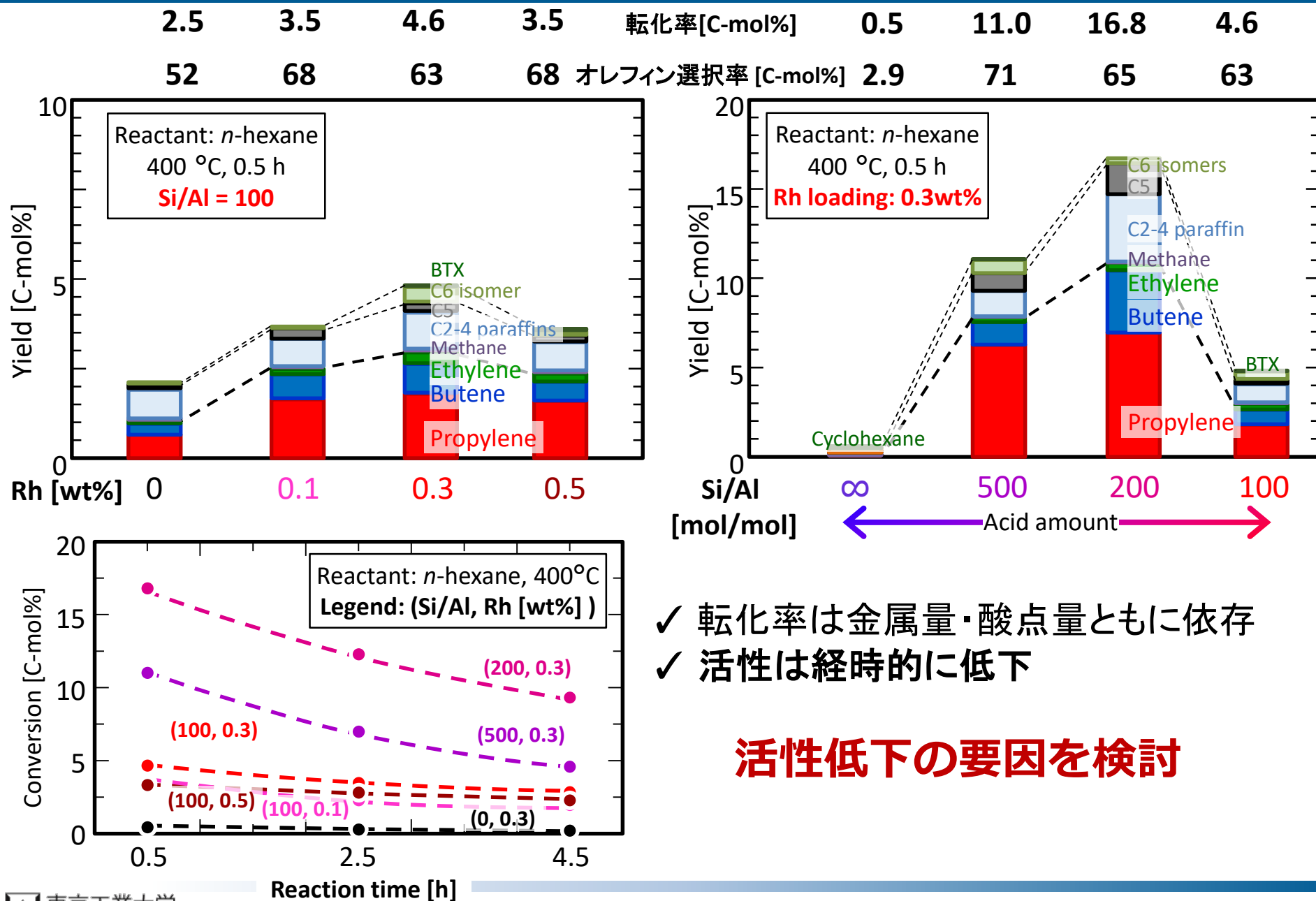
✓ 脱水素反応で生じた長鎖オレフィンが効率的に酸点にアクセス

**活性点の近接配置により
各触媒が効果的に機能**

3. 検討結果 – ③ 活性点量の影響 (反応温度:400 °C)

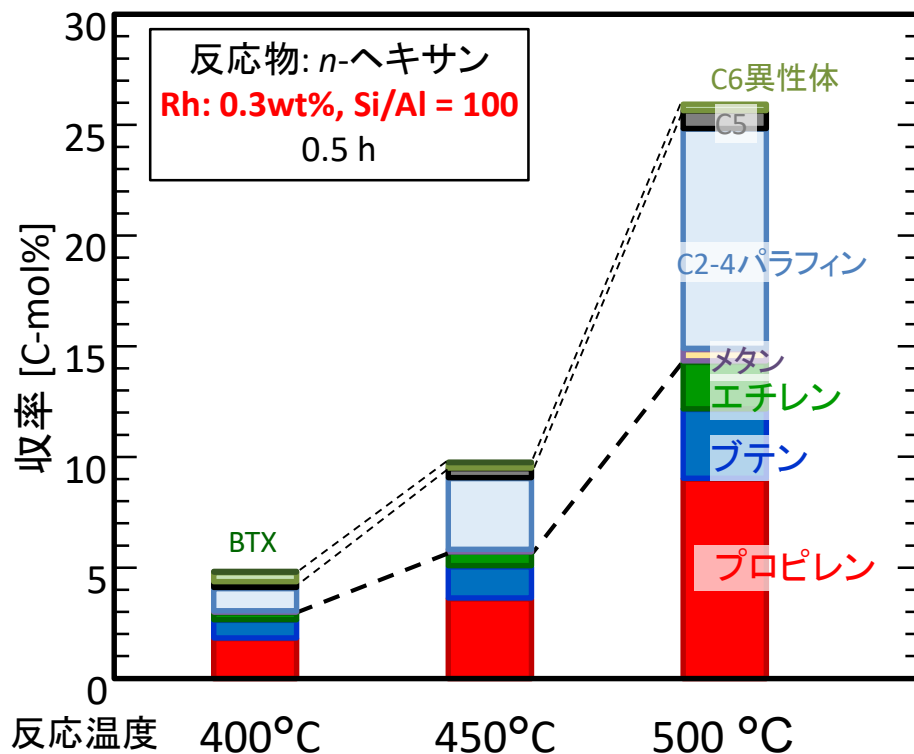


3. 検討結果 – ③ 活性点量の影響 (反応温度:400 °C)

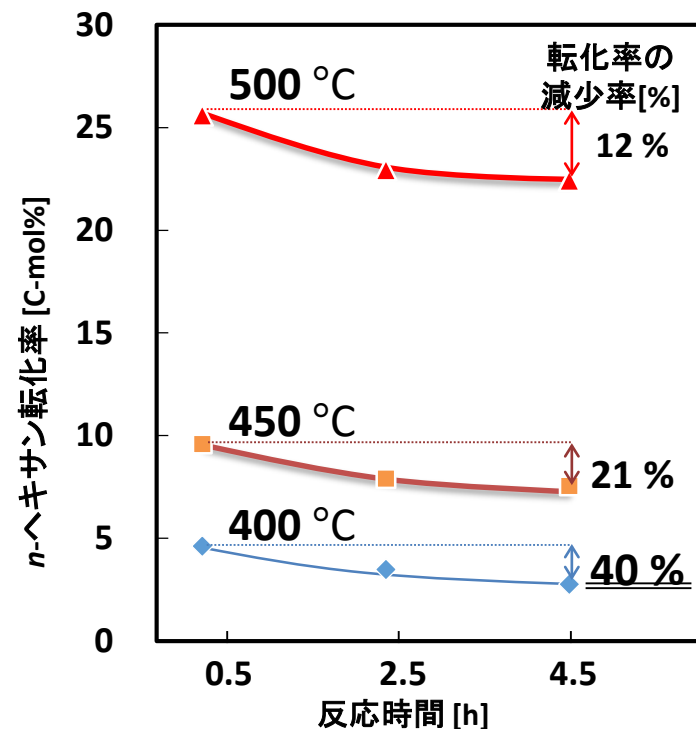


3. 検討結果 – ③ 反応温度の影響

水素収率* [H-mol%]	4.9	5.9	9.0
転化率 [C-mol%]	4.5	9.1	25.6
オレフィン選択率 [C-mol%]	65	56	56



転化率の経時変化



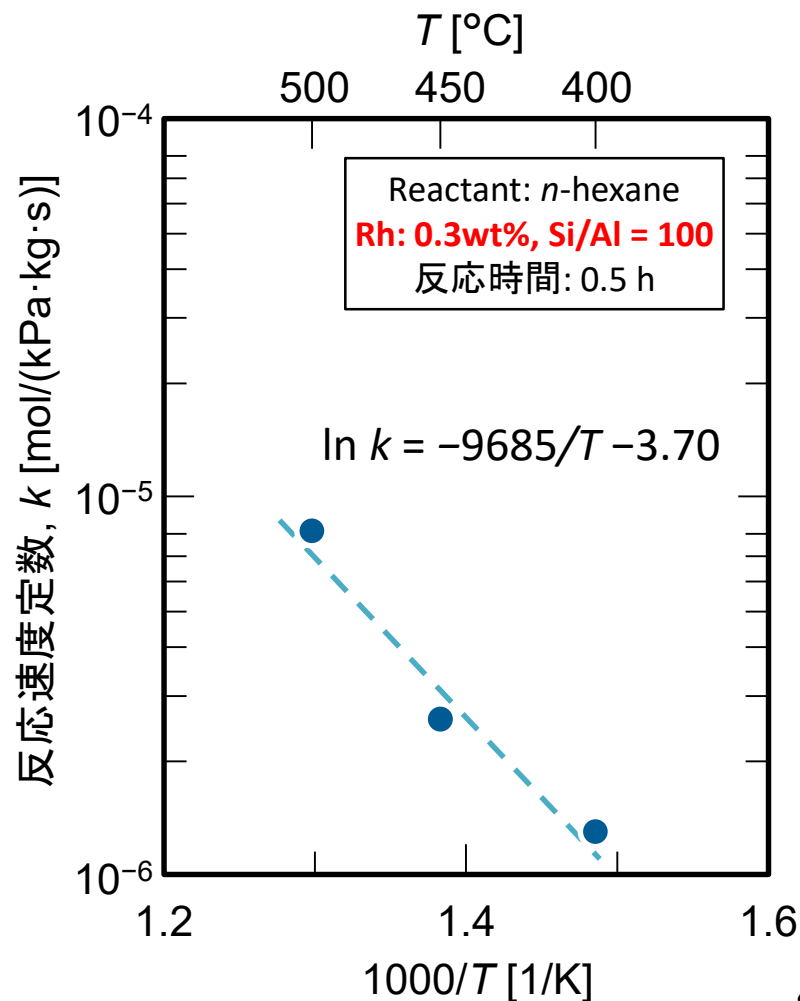
高温ほど活性が安定

反応後触媒への
コーク析出は検出されず

- * 水素収率 [H-mol%] = (H₂ 生成量 [mol/h]) / (*n*-ヘキサン反応量 [mol/h])
 水素収率 > 転化率: 脱水素が過度に進行
 水素収率 < 転化率: 水素が *n*-ヘキサン分解以外の反応で消費

3. 検討結果 – 反応速度解析による反応メカニズム推定

アレニウスプロットによる反応速度パラメーター推定



一次反応を仮定して反応初期の反応速度定数を算出

みかけの活性化エネルギー

$$E_{a,obs} = 81.8 \text{ [kJ/mol]}$$

$$(k_0 = 25 \text{ mol/(kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{s)})$$

各律速段階におけるみかけの活性化エネルギー

酸点上でのクラッキング = 120 kJ/mol^[1]

貴金属上での脱水素 = **70–80 kJ/mol**^[2]

細孔内拡散 = 35–60 kJ/mol (反応律速の半分)

n-ヘキサン^の脱水素反応が律速段階

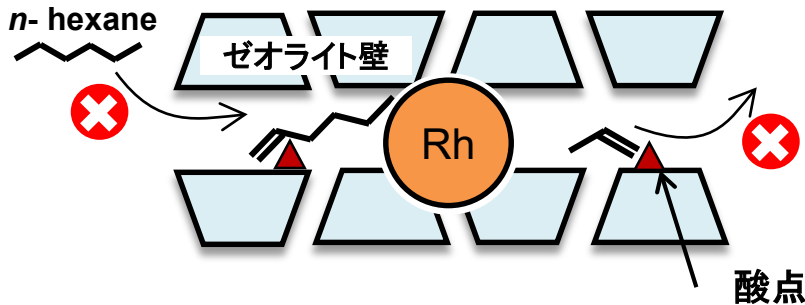
400°Cのみ反応の進行に起因する活性低下が進行

脱水素反応の促進が*n*-ヘキサン低温分解の促進に有効

3. 検討結果 – 想定される反応機構

想定される活性低下メカニズム

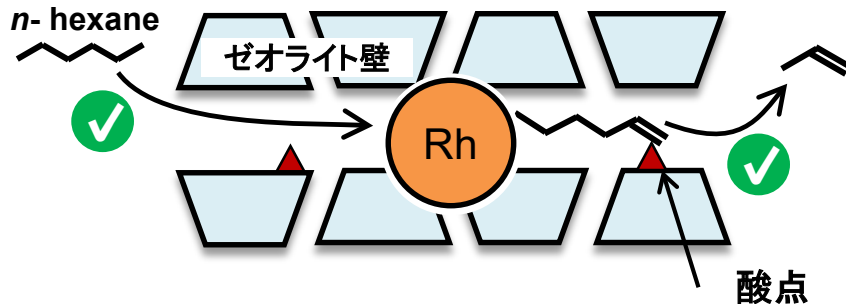
400 °C



中間生成物および生成物である
オレフィン類が酸点上に吸着し
反応物の活性点へのアクセスを阻害

➡ 拡散抵抗の増加による
活性低下

450, 500 °C



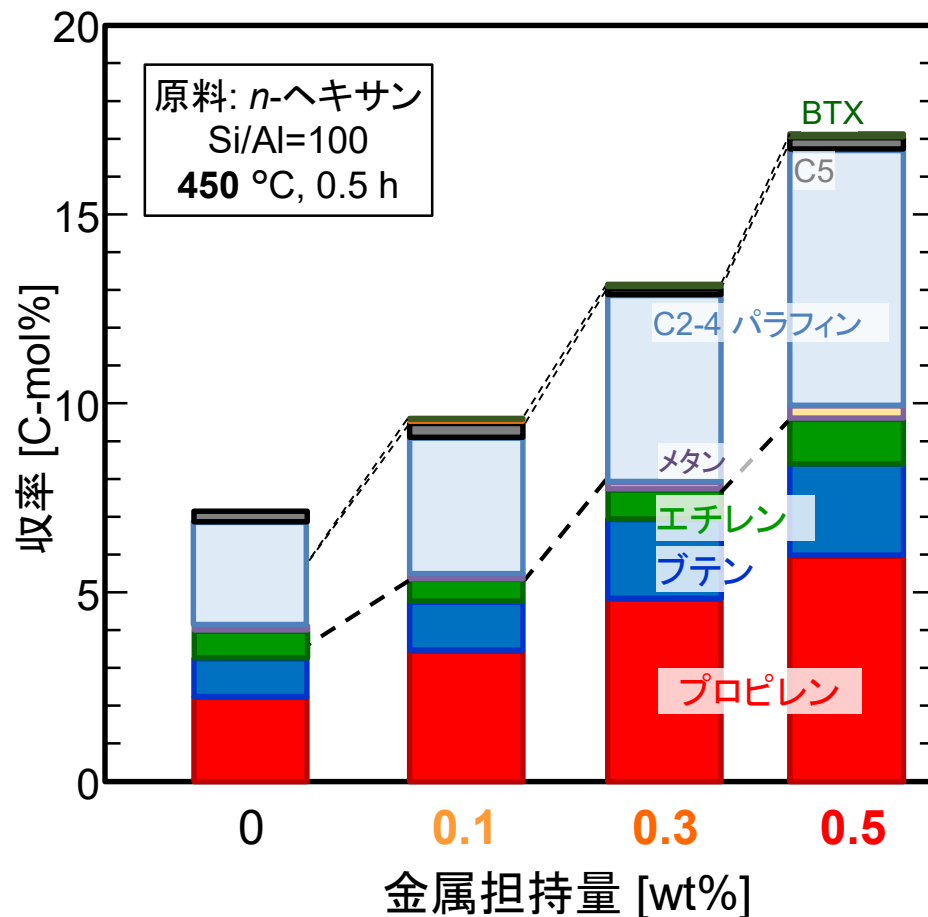
中間生成物および生成物の
酸点上からの脱離が促進され
反応物の活性点へのアクセス性が維持

➡ 安定した反応活性を維持

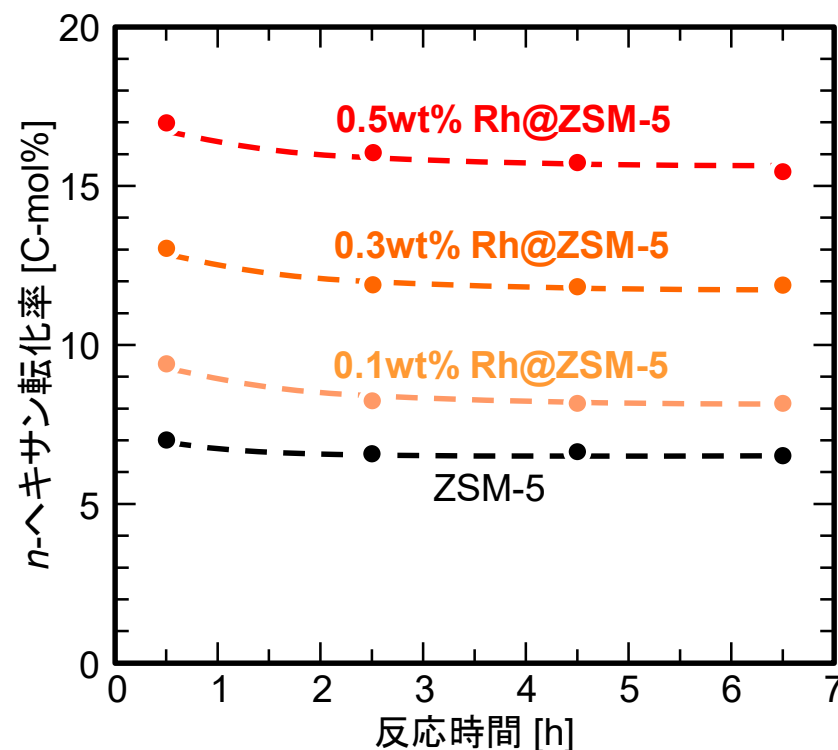
3. 検討結果 – 450 °Cでの活性試験

水素収率 [H-mol%]	0.7	2.4	2.9	4.4
転化率 [C-mol%]	7.0	9.4	13.1	17.0
オレフィン選択率 [C-mol%]	56	56	59	56

450 °Cでは金属担持量の増加に伴い
n-ヘキサン転化率が直線的に増加



6.5 hにわたり安定した活性を示す



450 °Cでの反応により
高活性化と活性安定性を両立

4. まとめ

450 °C以下で既存のナフサ分解プロセスと同等の低級オレフィン生産量(空時収率: 10 g-olefin/g-cat h)の実現

金属微粒子と固体酸点を近接配置することで
450 °C以下で低級オレフィンを効率的に生成

- ✓ 400-500°Cで脱水素反応が律速段階
- ✓ 450°Cで生成オレフィンの脱着を促進
→ 反応高活性化と活性安定性を両立

450 °CでSTY 0.8 g/(g·h)に到達
(ZSM-5のみ: 0.13 g/(g·h))

= 50 °Cの低温化が可能

目標のSTY達成には
12倍(@450 °C)の活性向上が必要

律速段階である金属上での脱水素反応の促進
(金属種の変更、金属担持量 増加)により目標到達を目指す

