

2021年度 JPECフォーラム

「革新的石油精製技術のシーズ発掘」

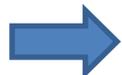
電場触媒反応を用いた  
低温高選択的ブタン脱水素プロセスの開発

2021年5月12日

早稲田大学 先進理工学研究科  
比護 拓馬

## C<sub>4</sub>オレフィン・ブタジエン製造

ナフサクラッカー



エチレン製造の併産物としてのブテン類, ブタジエン

エタンクラッカーヘシフト



ブテン類・ブタジエンの生産量低下(受給ギャップ拡大)

ブテン類・ブタジエンを目的とした高収率製造プロセス

## *n*-butane脱水素



### 課題

- ・反応温度が高い
- 多量の炭素析出(活性の劣化)

非平衡不可逆な新規反応プロセスの構築が必要

電場印加触媒反応プロセスを適用

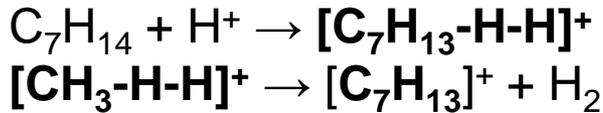
荷電キャリアの能動的に制御し、新規表面反応メカニズムを誘起

## 電場触媒反応 メチルシクロヘキサン脱水素の例<sup>2),3)</sup>

伝導H<sup>+</sup>と炭化水素分子の衝突(Proton collision)

→電場触媒反応中で特異な遷移状態を形成

### ①熱力学平衡制約を回避



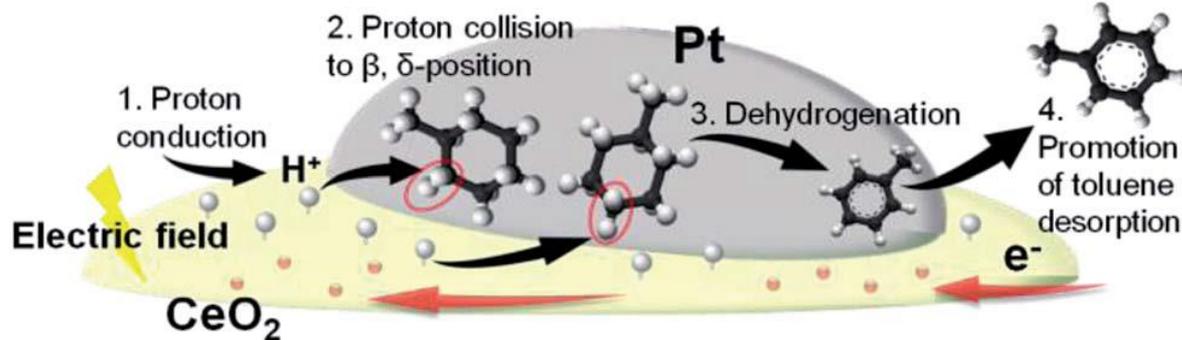
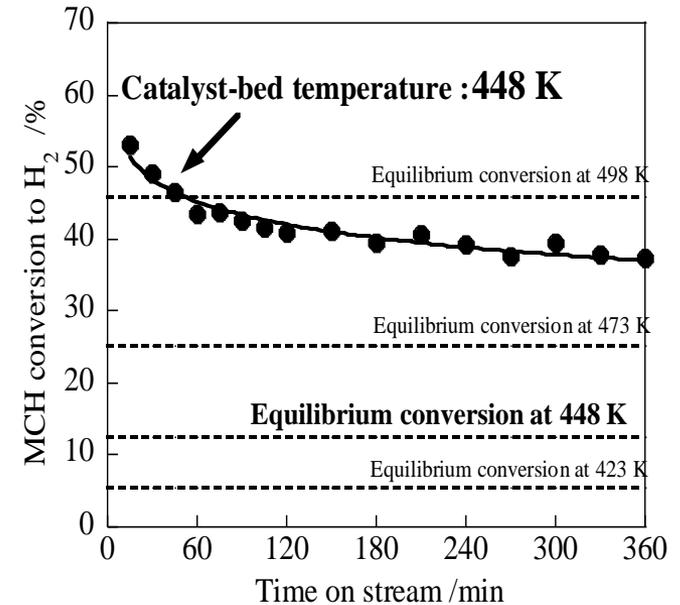
新規反応機構

### ②炭素析出の抑制

8 h耐久試験

With EF 4.5 mg g-cat<sup>-1</sup>

Without EF 199.1 mg g-cat<sup>-1</sup>



電場触媒反応プロセスは脱水素反応にも有効

2) K. Takise, et al, RSC. Adv., 2016, 6, 38007.

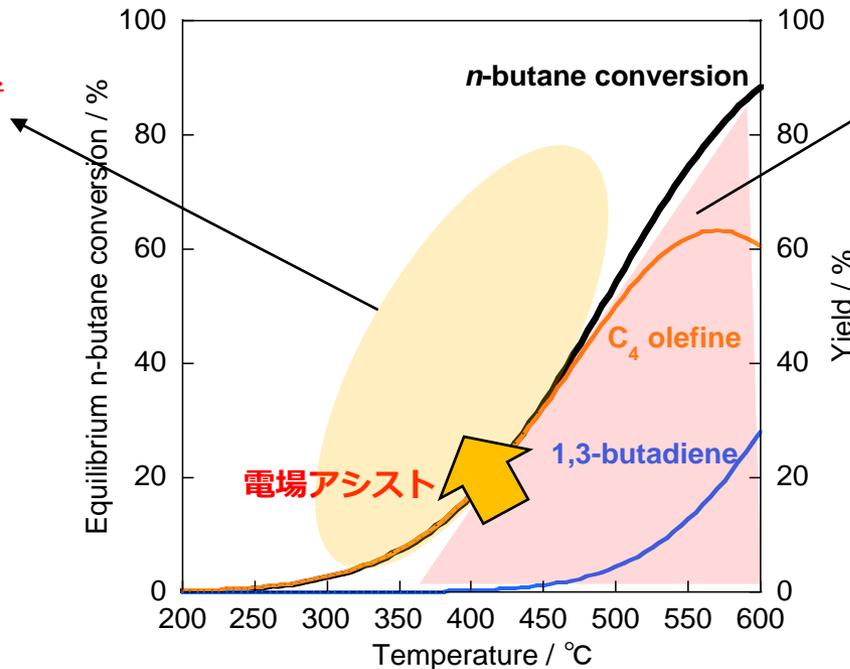
3) M. Kosaka et al, Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45(1), 738-743.

## 電場 *n*-butane 脱水素の狙い

- 電場(外部力場)適用によって *n*-butane 脱水素反応をアシスト  
ブテン類、ブタジエンの収率向上
- 反応低温化によるコーク析出の抑制  
プロセスの安定性向上

### 電場触媒反応プロセス

- 低温で高活性
- コーク析出抑制
- 活性安定性向上



### 従来型熱触媒反応プロセス

- 平衡制約より  
高転化率のため高温が必要
- 多量のコーク生成
  - 触媒活性の劣化

## 実験条件

反応温度：350, 400, 450, 500 °C

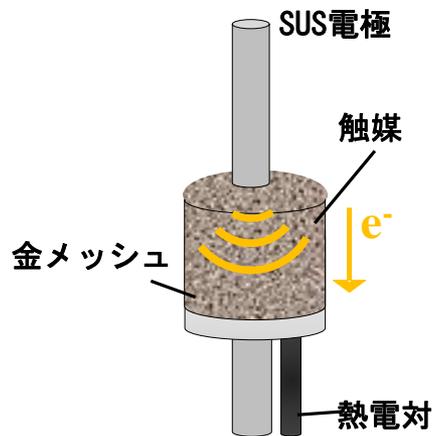
原料：10%  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (Ar balance)

総流量：50 mL  $\text{min}^{-1}$

印加電流値：9 mA

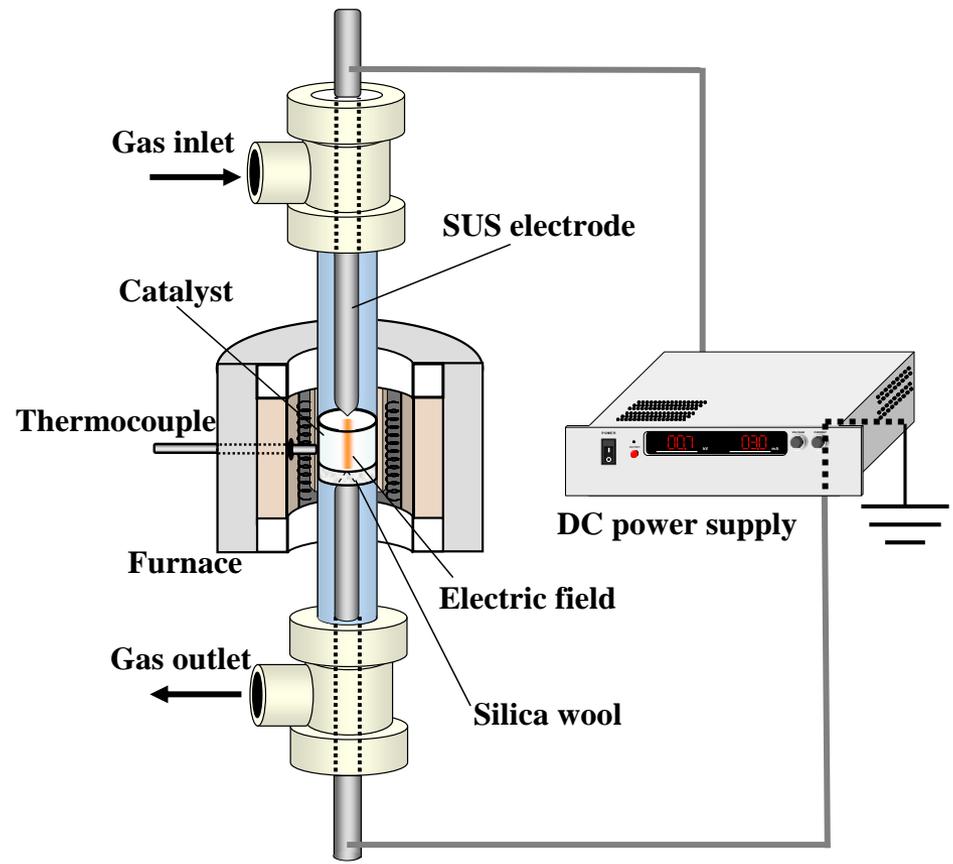
触媒重量：100 mg

触媒：3wt% Pt/TiO<sub>2</sub>

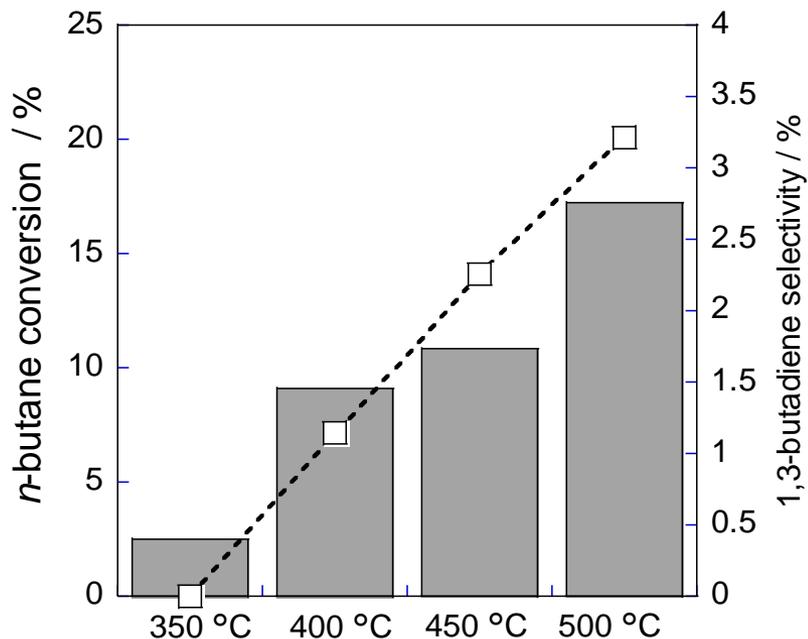


## 電場触媒反応装置

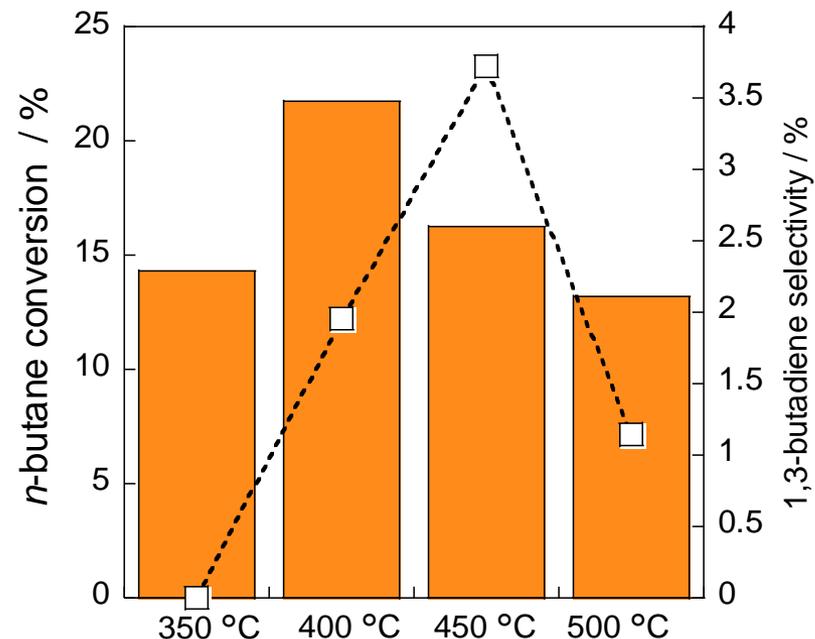
常圧固定床流通式反応器



## 熱触媒反応



## 電場触媒反応(9 mA)



➤ 電場のアシストにより低温域で*n*-butane脱水素活性が向上

# *n*-butane脱水素生成物収率

ガス組成 : 10% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (Ar balance)  
総流量 : 50 mL min<sup>-1</sup>  
触媒重量 : 0.1 g  
触媒 : 3wt% Pt/TiO<sub>2</sub>

6

## 生成物収率 (反応温度 : 350 °C)

	<i>n</i> -butane conversion / %	Yield / %		
		1-butene	cis-2-butene	trans-2-butene
Equilibrium	8.2	1.7	2.5	4.0
<b>Electric field</b>	<b>14.3</b>	<b>3.6</b>	<b>4.2</b>	<b>6.5</b>
Thermal	2.5	0.6	0.7	1.2

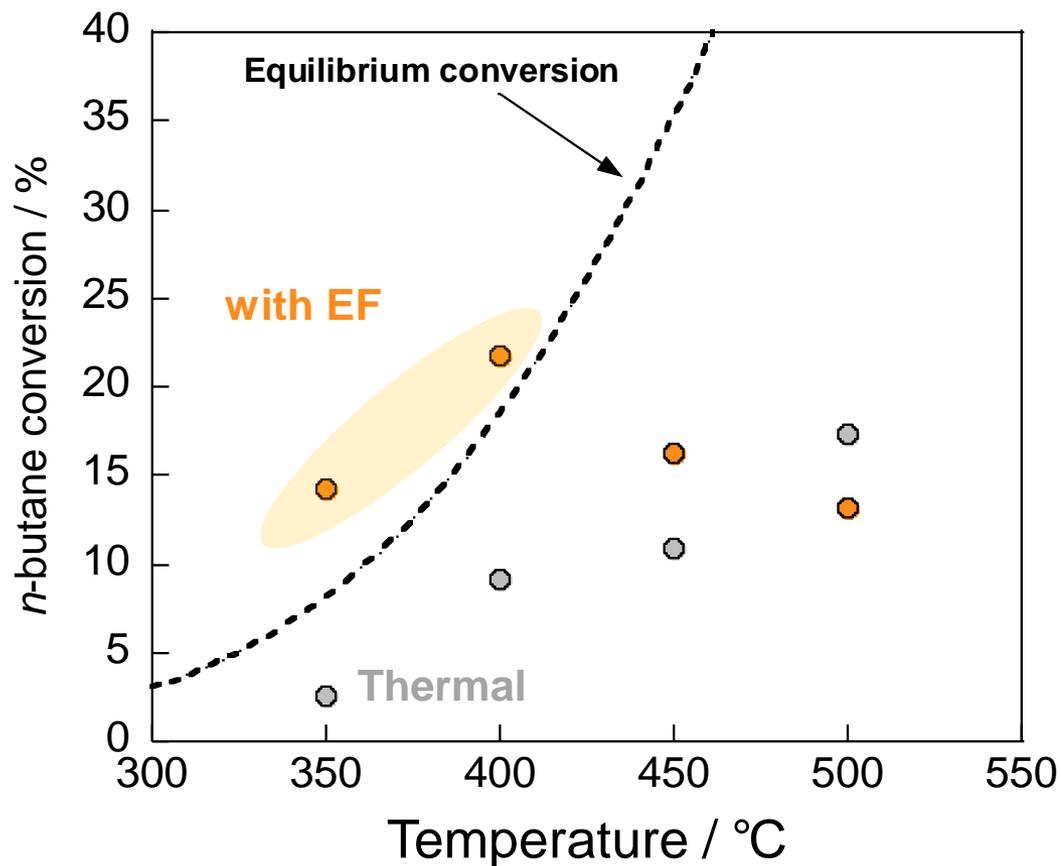
## 生成物収率 (反応温度 : 400 °C)

	<i>n</i> -butane conversion / %	Yield / %			
		1-butene	cis-2-butene	trans-2-butene	1,3-butadiene
Equilibrium	18.5	4.2	5.5	8.6	0.3
<b>Electric field</b>	<b>21.8</b>	<b>5.4</b>	<b>6.1</b>	<b>9.3</b>	<b>0.4</b>
Thermal	9.1	2.2	2.5	4.1	0.1

# *n*-butane脱水素活性比較

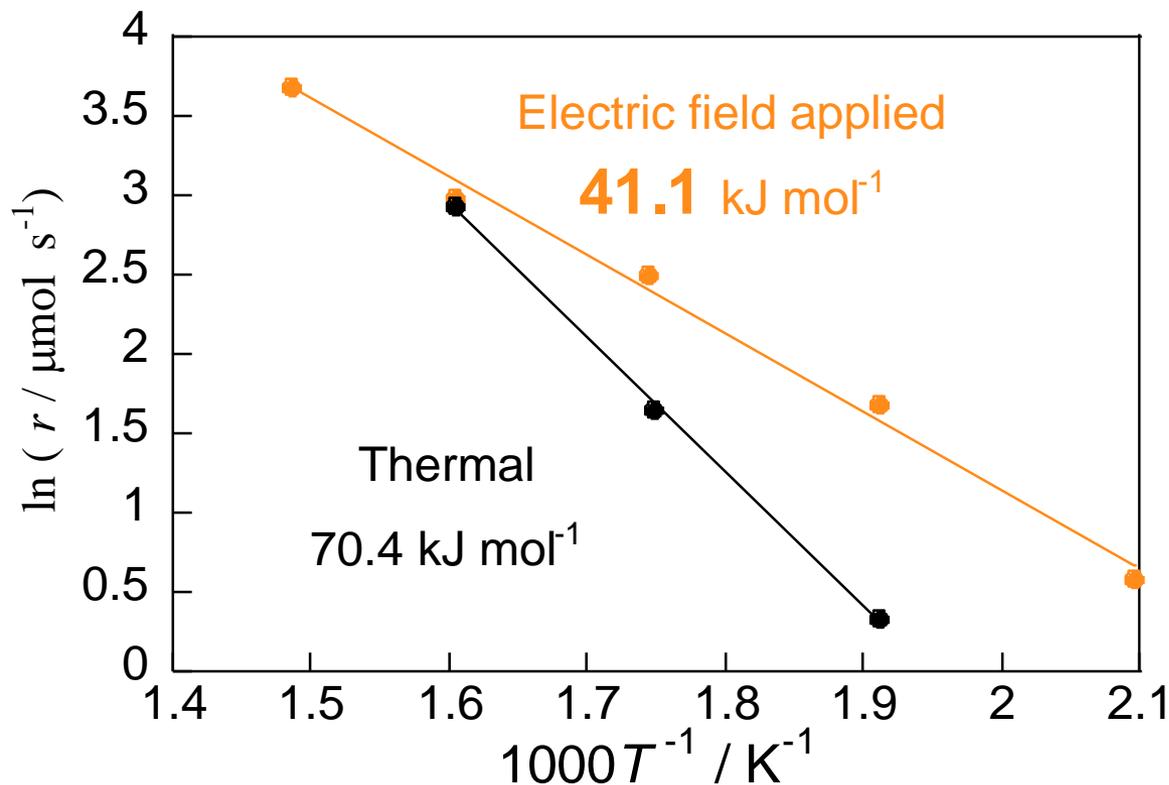
ガス組成：10% *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (Ar balance)  
総流量：50 mL min<sup>-1</sup>  
触媒重量：0.1 g  
触媒：3wt% Pt/TiO<sub>2</sub>

7

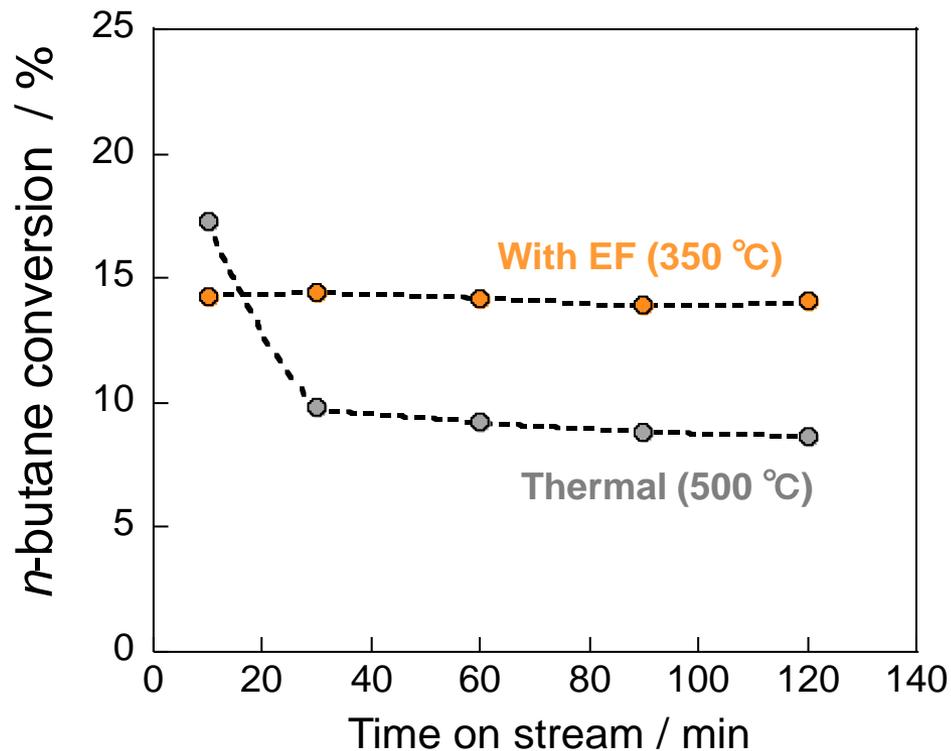


- 従来の熱力学的平衡転化率を超えて脱水素反応が進行

## Arrhenius plots



- 電場印加により見かけ活性化エネルギーが低下



析出炭素量(反応2時間後)

熱触媒反応：85.4 mg g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

電場触媒反応：16.7 mg g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

- 電場触媒反応では活性劣化を抑制(炭素析出の低減)
- 反応低温化による副反応の抑制

## ①電場(外部力場)アシストによる*n*-butane脱水素性能向上

➡ 低温域(< 450 °C)で*n*-butane転化率向上を達成

- *n*-butane脱水素活性 ➡ 400 °C以下で平衡を超える転化率・ブテン類収率
- 1,3-butadiene収率 ➡ 熱触媒反応と比べ収率向上(ただし1%以下と低い)

## ②反応低温化による炭素析出抑制・触媒安定性向上

- 炭素析出量低減 ➡ 電場触媒反応によって析出量低下
- 触媒活性劣化の抑制 ➡ 活性劣化を抑制効果を確認