

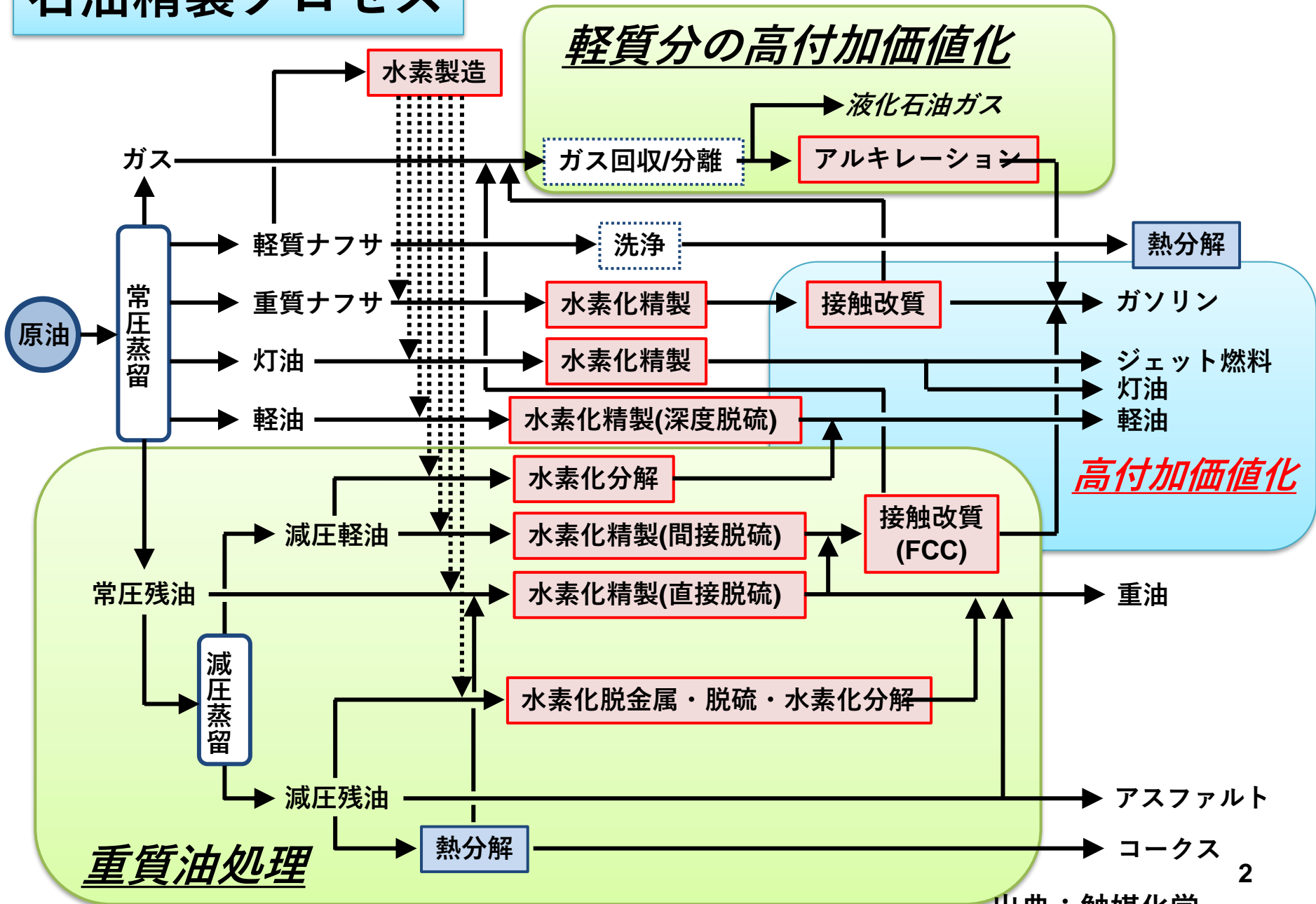
2021年度 JPECフォーラム

「革新的石油精製技術のシーズ発掘」
金属複合体を包含するゼオライト触媒による
アルカンから芳香族炭化水素への選択的変換

2021年5月12日

北九州市立大学 今井裕之

石油精製プロセス



研究背景

- 石油のノーブル・ユースの技術開発提案（高付加価値化技術）
 - ・高**BTX**収率型FCC/RFCC触媒
（高オレフィン収率型FCC/RFCC触媒）
 - ・バイオマスからの**BTX**製造

資源エネルギー庁資料（2016）

- 世界の需給見通し
 - ・芳香族（**BTX**）の需要増加が見込まれる（～2022）
（燃料油はGDP伸長率を下回り、化学品は上回る）

METI資料（2018）

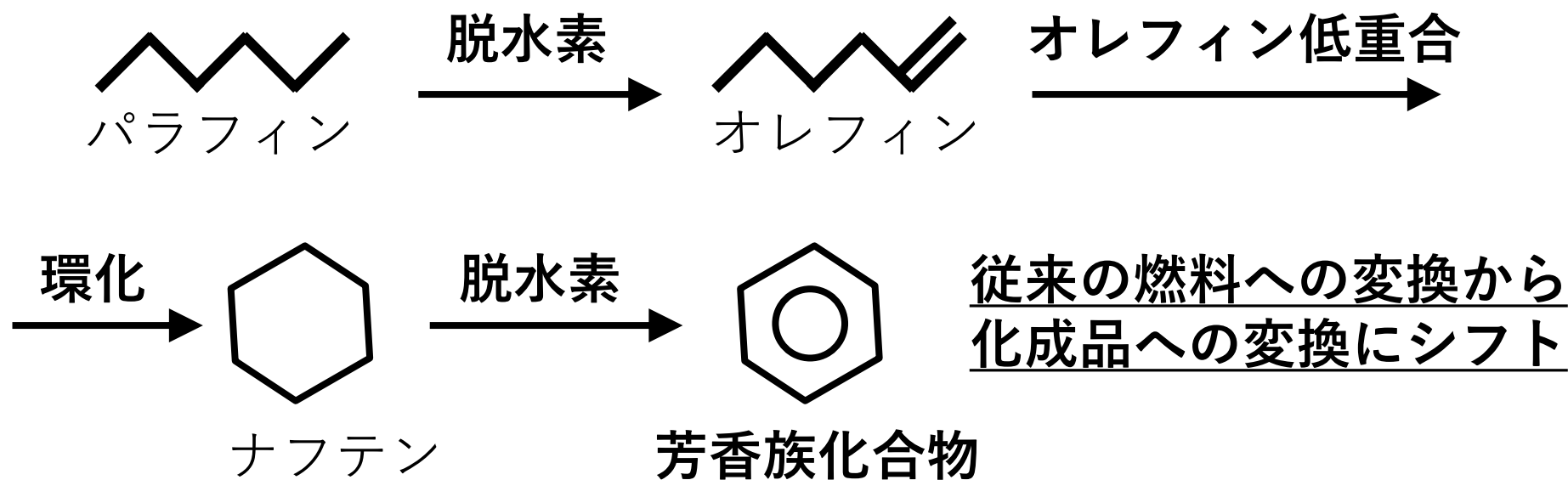
- 芳香族化合物の製造技術（従来法の利用）
 - ・残油を原料とする製造法（水素化分解）
 - ・原油を原料とする製造法（水素化分解）
 - ・バイオ芳香族の市場参入

JPEC資料（2019）

研究背景～芳香族化合物（BTX）製造

● 軽質炭化水素（アルカン）のBTXへの変換

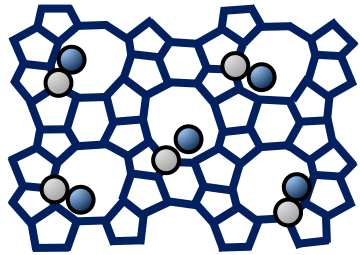
原料：LPG留分、軽質ナフサ留分、
軽質オレフィン留分、ラフィネート留分



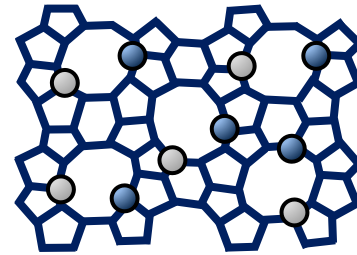
AROMAXプロセス、BP-UOP Cyclarプロセス、 α -プロセス、
Z-formingプロセス、Aroformerプロセスなど

研究目的

● 二元機能ゼオライト触媒の開発

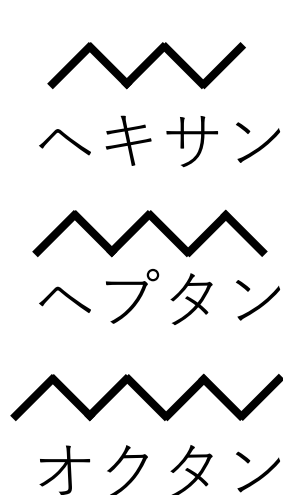


金属/ZSM-5
(担持、イオン交換)



金属を骨格に含むゼオライト
(微小空間に金属を配置)

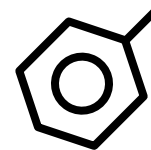
● 軽質炭化水素（アルカン）の芳香族化合物への変換



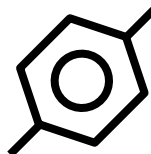
選択的変換



ベンゼン



トルエン

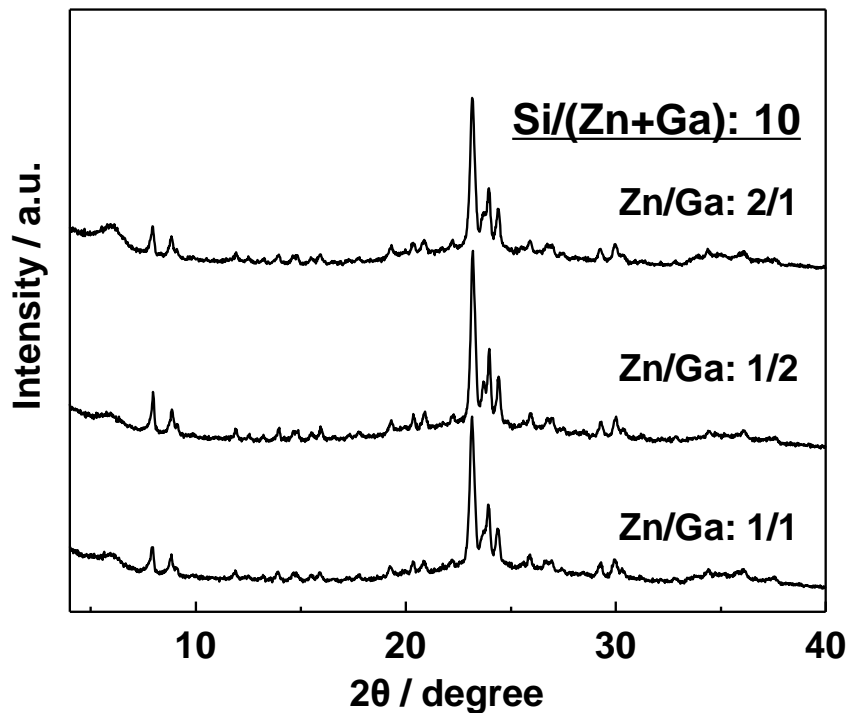


p-キシレン

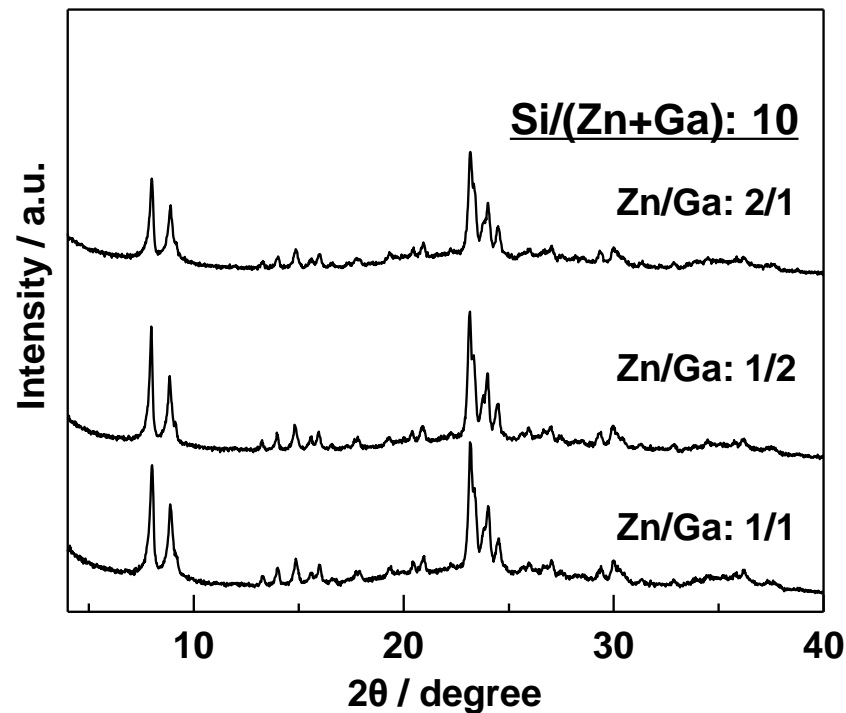
ゼオライト合成 (Zn, Ga含有ゼオライト)

XRD

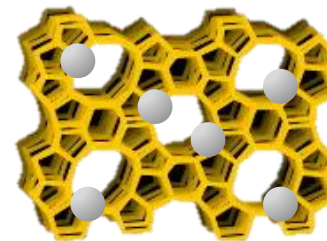
As-made



Calcined



水熱合成
→

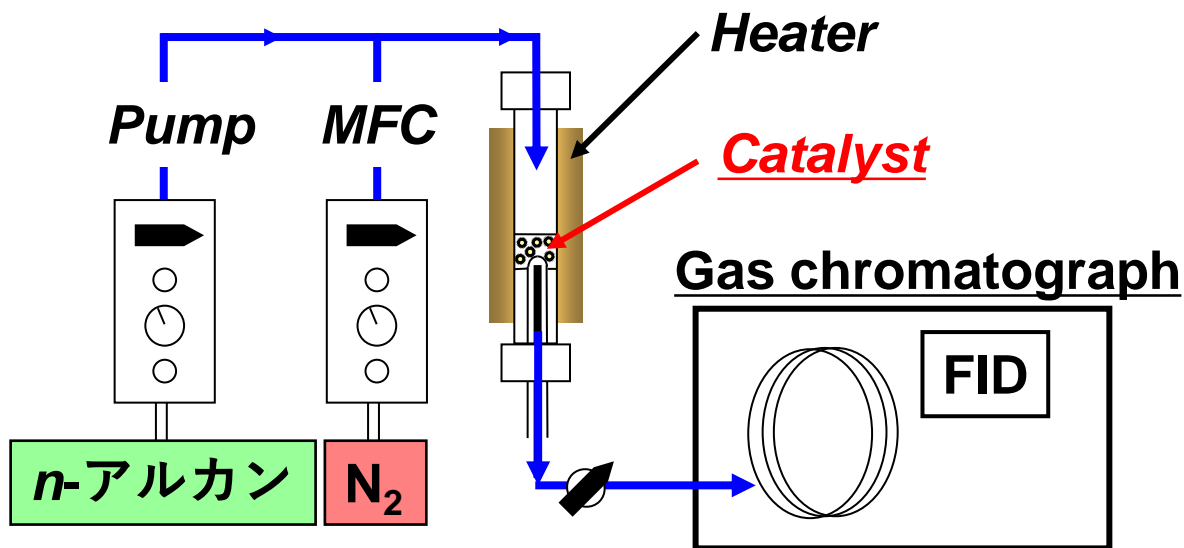


金属含有MFI型ゼオライト 6

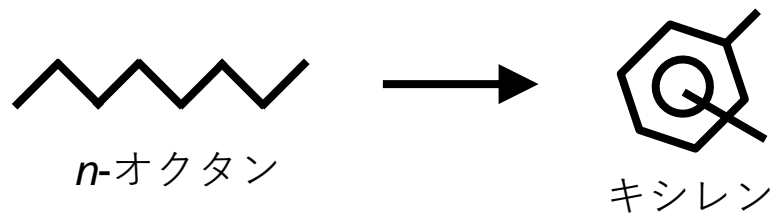
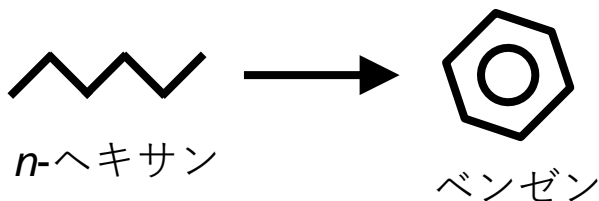
触媒活性評価

● アルカンから芳香族炭化水素の合成における触媒性能評価

固定床流通式反応器

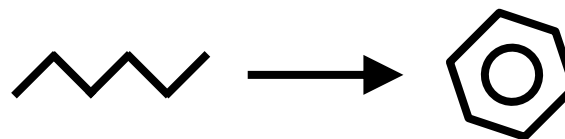
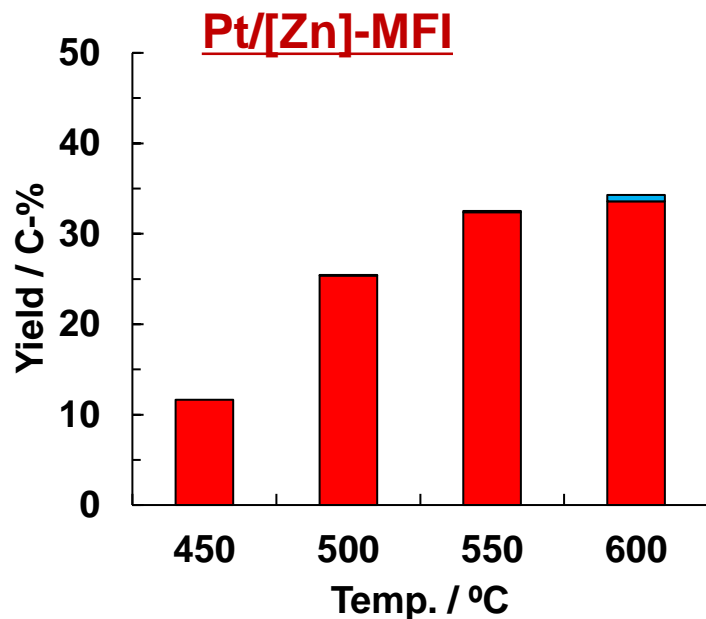
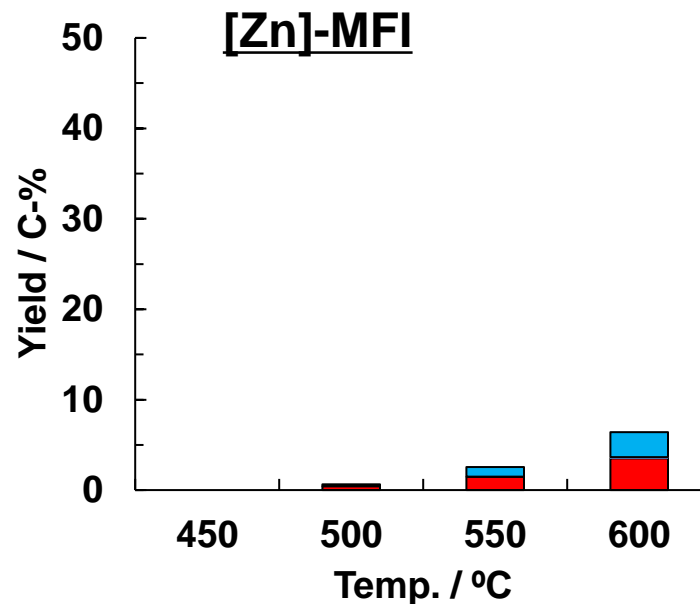
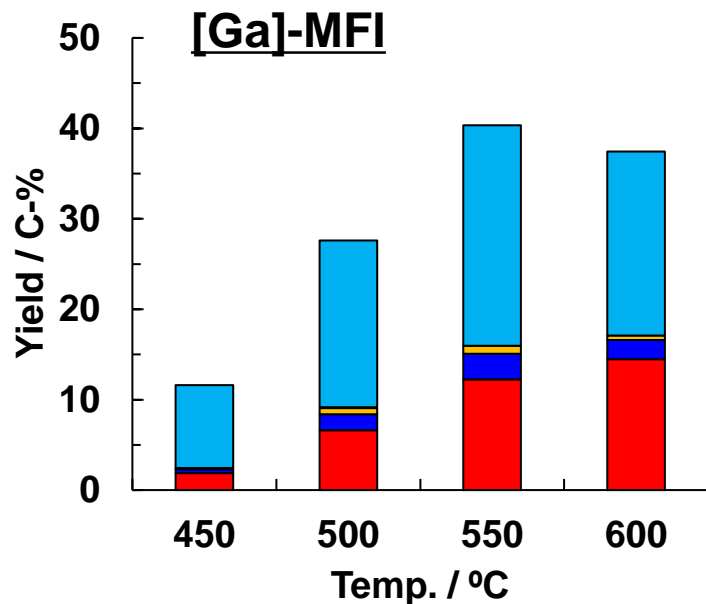


➤ *n*-ヘキサンおよび*n*-オクタンから芳香族炭化水素の選択的合成



結果：触媒反応

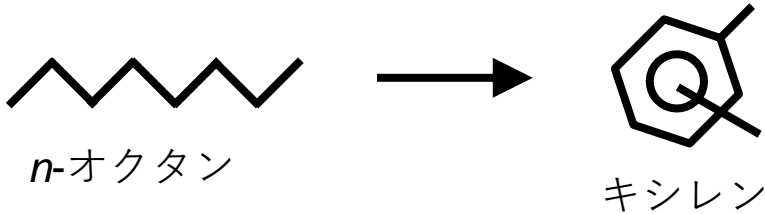
W/F_{C6}, 16 g h mol⁻¹; WHSV, 5.5 h⁻¹



- 低級オレフィン
- *o*-キシレン
- *m,p*-キシレン
- トルエン
- ベンゼン

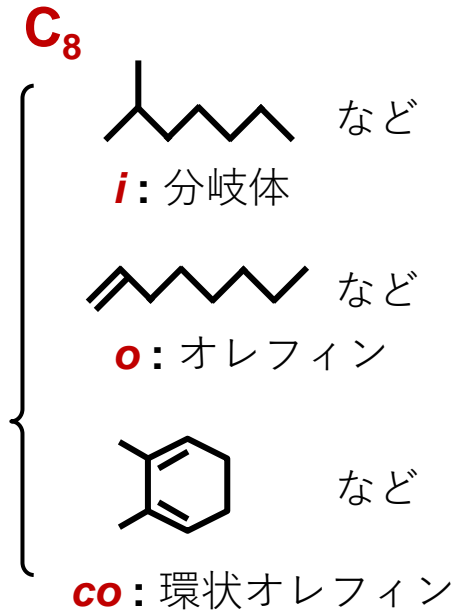
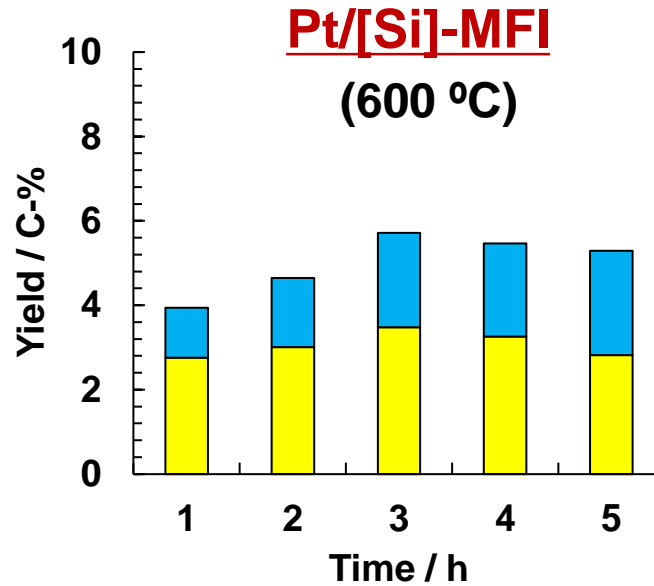
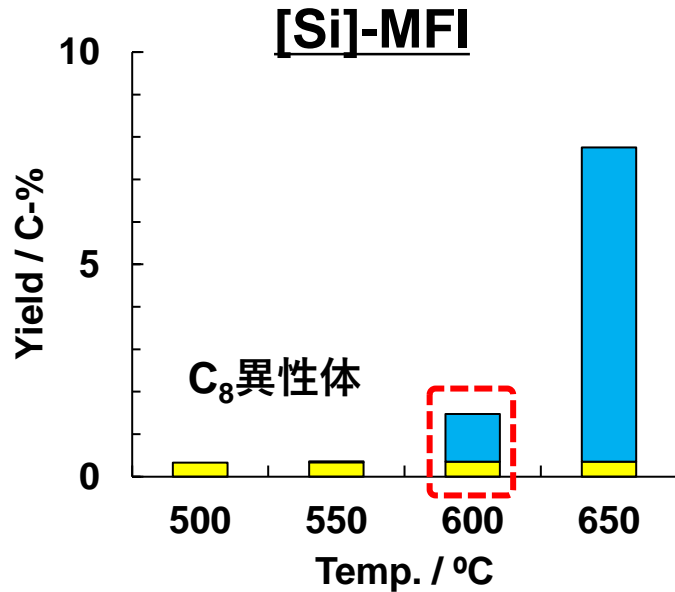
結果：触媒反応

W/F-_{C8}, 19 g h mol⁻¹; WHSV, 6 h⁻¹



■ *o*-キシレン
■ *m*-キシレン
■ *p*-キシレン

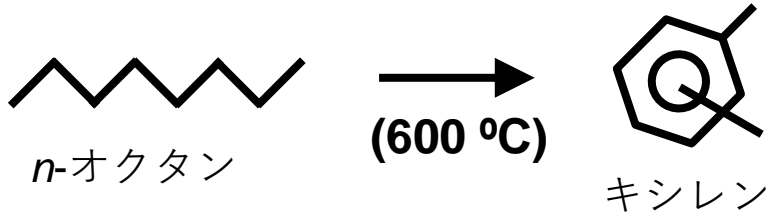
■ C₁ ~ C₇
■ C₈
■ スチレン
■ エチルベンゼン



- 高温では熱分解が進行しやすくなる
- “Pt”担持により脱水素が進行 → オレフィン生成（直鎖、分枝炭化水素）

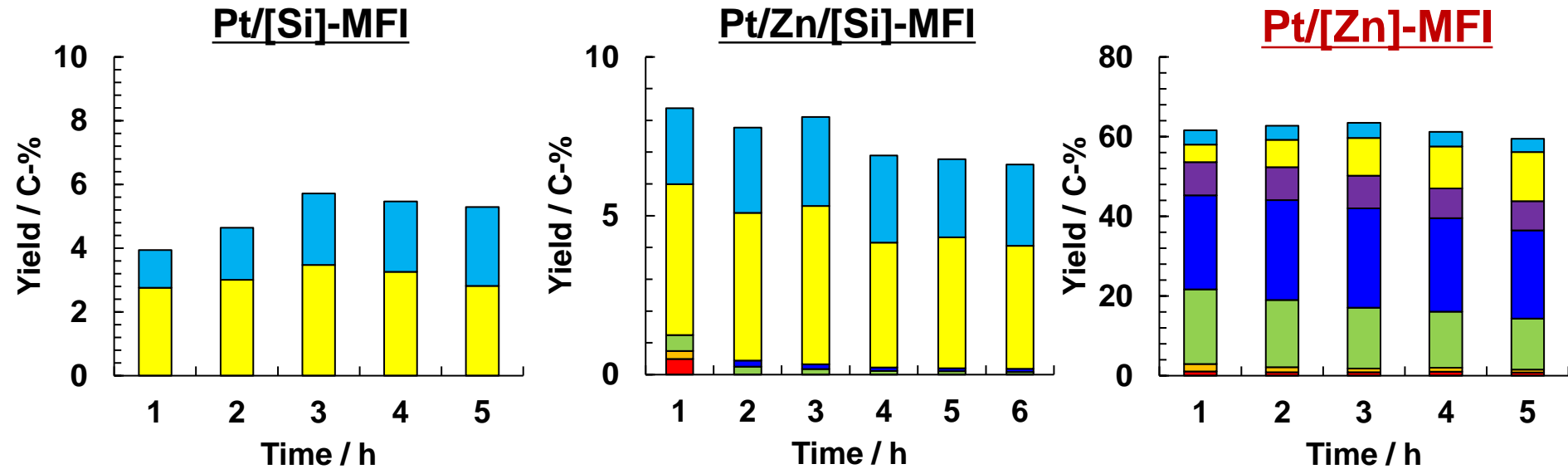
結果：触媒反応

W/F- C_8 , 19 g h mol⁻¹; WHSV, 6 h⁻¹



■ *o*-キシレン
■ *m*-キシレン
■ *p*-キシレン

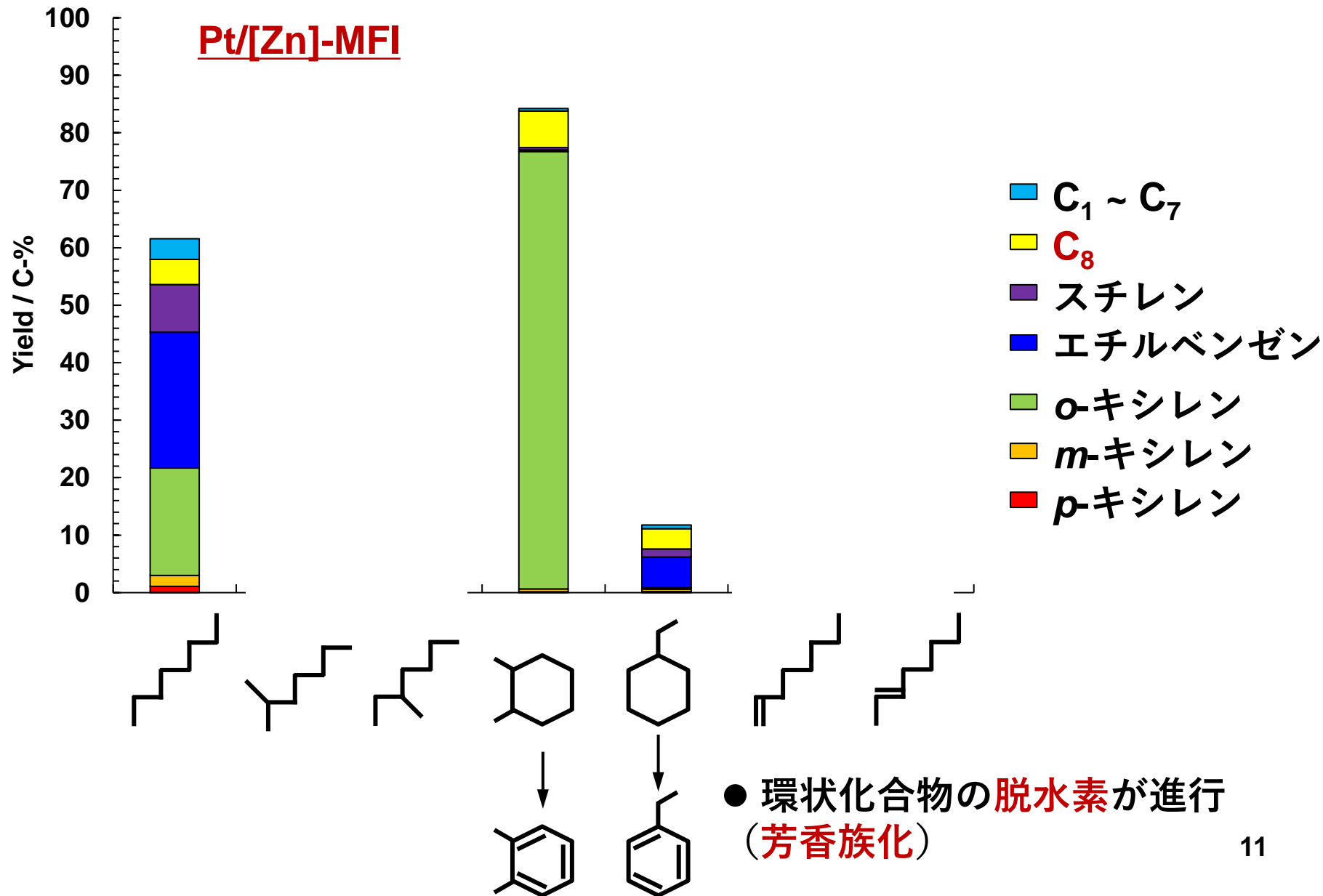
■ C₁ ~ C₇
■ C₈
■ スチレン
■ エチルベンゼン



- “Pt”と“Zn”の複合により、**脱水素**が進行
- “Pt”と“[Zn]-MFI”の複合により、**芳香族化**が優勢に進行

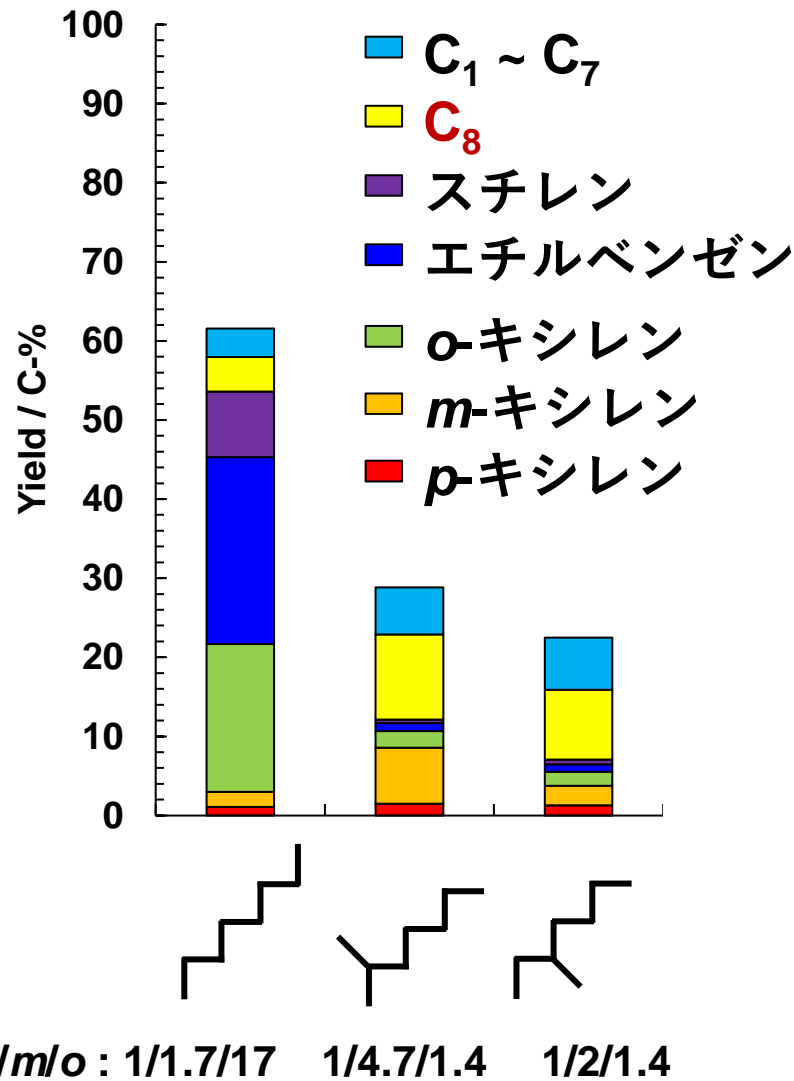
結果：反応原料の検討

W/F-_{C8}, 19 g h mol⁻¹; WHSV, 6 h⁻¹
600 °C, 1h

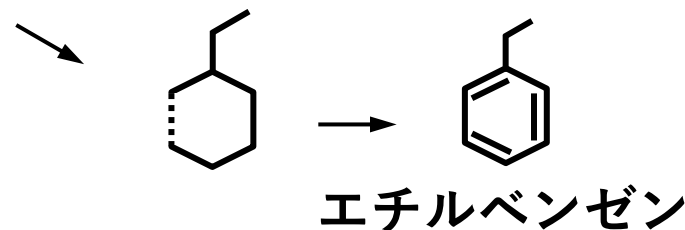
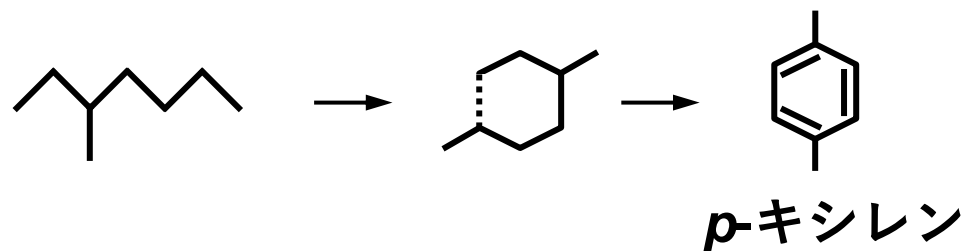
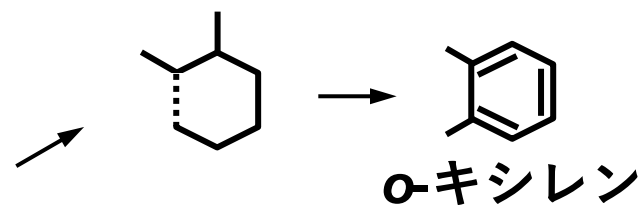
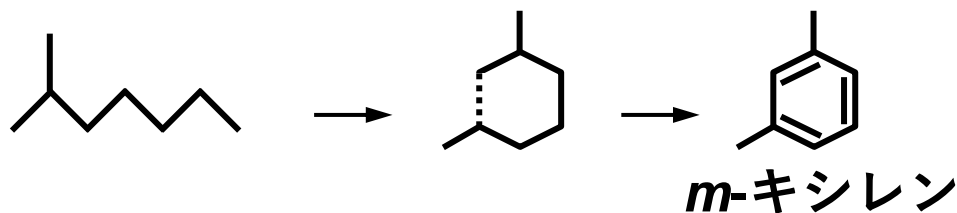


結果：反応原料の検討

W/F- C_8 , 19 g h mol⁻¹; WHSV, 6 h⁻¹
600 °C, 1h



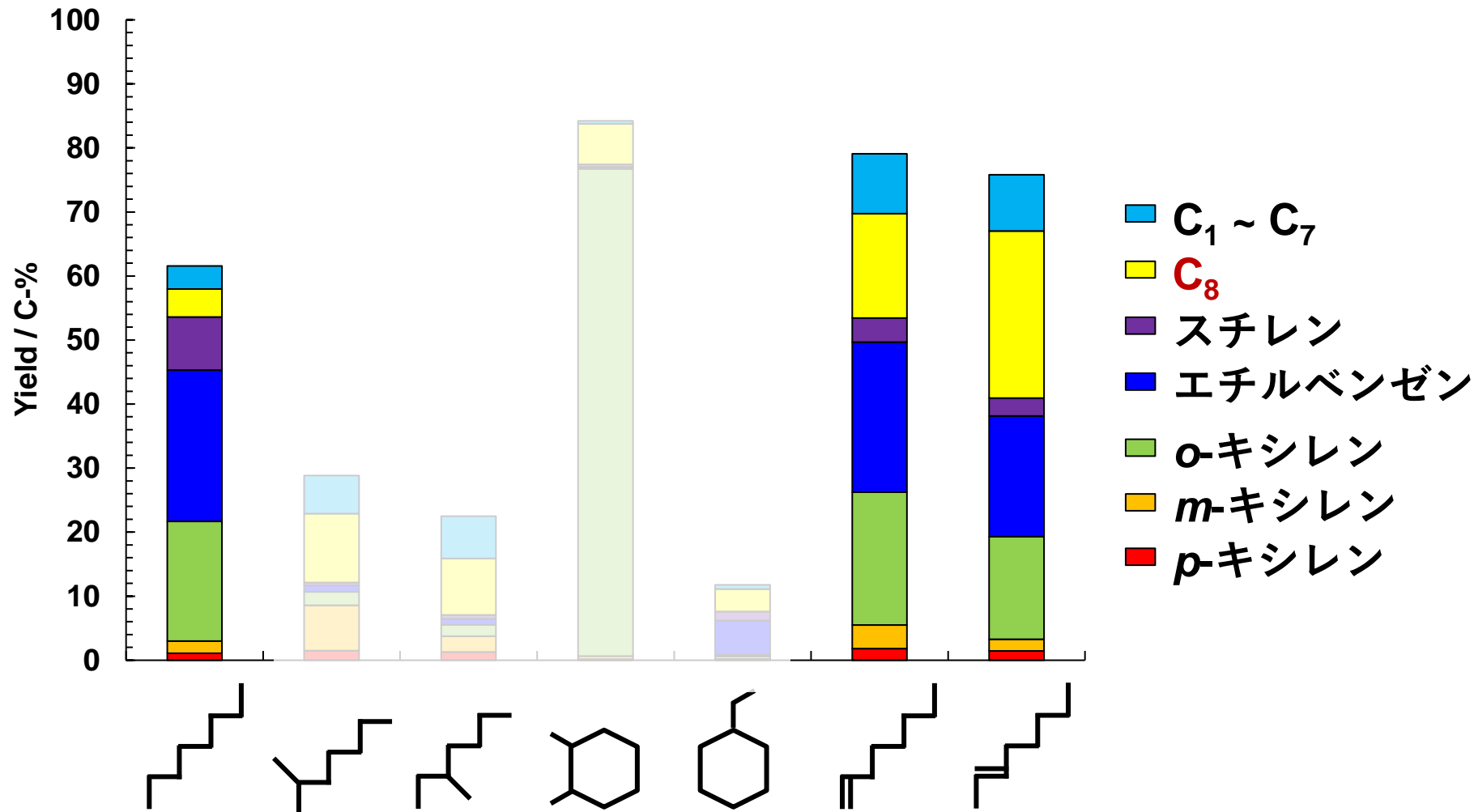
想定ルート



- 分岐体の脱水素環化は進行しにくい
- m-キシレンの生成が優勢になる

結果：反応原料の検討

W/F- C_8 , 19 g h mol⁻¹; WHSV, 6 h⁻¹
600 °C, 1h



● 類似した生成物分布を示した

→ 直鎖のアルカンの異性化の抑制と脱水素の促進が必要

まとめ

● 金属含有ゼオライトの合成

- 熟成＋水熱合成により、ハイメタル、複数金属のゼオライトへの導入を達成
- MFI構造以外で、MWW構造への複数金属の直接導入を達成

● アルカンから芳香族化合物の生成

- Zn含有ゼオライトに貴金属の組み合わせで、芳香族化合物が高選択的に生成
(直鎖炭化水素からは、分解を起こさないことが選択性に有利に作用)
- *n*-ヘキサンからベンゼンを選択的に生成
- *n*-オクタンから*o*-キシレン、エチルベンゼンを選択的に生成

