

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14210

研究課題名(和文) アルミノフェリシリケート触媒によるナフサ留分からの低級オレフィン低温合成

研究課題名(英文) Low temperature production of light olefins from naphtha using aluminoferrisilicate catalyst

研究代表者

多湖 輝興 (Tago, Teruoki)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：20304743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究目的は、アルミノフェリシリケートの合成、および部分酸化とクラッキングによる低温反応条件での低級オレフィンとBTX合成を可能とする反応場の創製である。水熱合成法により、ゼオライト骨格にAlとFeを導入した、アルミノフェリシリケートの合成に成功した。同触媒を用いてメタノールからのオレフィン合成実験を実施した結果、Fe由来とAl由来の固体酸性が発現し、約60%以上の収率で低級オレフィンが得られた。ヘキシルベンゼンを原料に用い、これらの酸化脱水素・クラッキング活性評価を実施した。MFI型アルミノフェリシリケートでは、酸化反応(二酸化炭素生成)とクラッキング(BTX生成)が観察された。

研究成果の概要(英文)：Main objectives of this study were synthesis of aluminoferrisilicate and its application for production of light olefins from methanol (MTO reaction) and de-alkylation of hexyl-benzene. Moreover, low temperature partial oxidation followed by cracking to produce light olefins and BTX was investigated. MFI-type zeolite containing Al and Fe in framework (aluminoferrisilicate) was successfully prepared by hydrothermal synthesis. The zeolite showed the acidic properties corresponding to Al and Fe, and exhibited olefins production from methanol with high yield (approximately 60%). In de-alkylation, the catalyst also showed the cracking activity from hexyl-benzene to produce light olefins and BTX. Moreover, the catalyst also showed the oxidative activity to produce carbon dioxide by adding oxygen gas.

研究分野：反応工学

キーワード：触媒・化学プロセス ゼオライト アルミノフェリシリケート 低級オレフィン BTX

1. 研究開始当初の背景

エチレン、プロピレン、ブテンなどの低級オレフィン(特にプロピレンとブテン)、石油化学における重要な化学品原料である。日本では、これらの低級オレフィン(ナフサ)の熱分解法により製造されてきた。しかし、1)多量のスチームを必要とする、2)反応温度が約 800 であることから、エネルギー多消費プロセスとなる問題がある。

米国や中東諸国では、天然ガスや油田随伴ガスに含まれるエタンを対象とした大規模なエタンクラッカーの建設が進んでいる。一方、日本では、連産品であるナフサの供給量が減少し、ナフサクラッカーの縮小・停止が進められた。その結果、石油化学産業の国際的な競争力は低下傾向にある。これらの背景から、化学品原料である低級オレフィンを多様な合成法により製造し、競争力を高める必要がある。本研究では、低級オレフィン合成法の開発として、ゼオライト系触媒の検討を実施した。

2. 研究の目的

本研究では、固体酸触媒の活性点となるアルミニウム原子に加えて、酸化触媒の活性点となる鉄原子をゼオライト骨格に導入したアルミノフェリシリケート触媒を開発する。研究目的は、各種アルミノフェリシリケート型ゼオライトの合成、および部分酸化とクラッキングによる、低温反応条件での低級オレフィンと BTX 合成を可能とする媒反応場の創製である。本研究では、酸強度を調整した MFI 型アルミノフェリシリケートを触媒の機能を評価するため、メタノールからのオレフィン合成反応、およびナフサ留分として、アルキル芳香族の低温脱アルキル化反応を検討した。モデル物質にヘキシルベンゼンを使用し、脱アルキル化反応活性、生成ガス、および生成芳香族収率を検討した。さらに、酸素供給による反応雰囲気(反応活性)に及ぼす影響、触媒粒径が反応活性に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

アルミノフェリシリケートはゼオライトの結晶格子中の T サイトの一部を Al³⁺と Fe³⁺で置換したバイメタロシリケートである。アルミノフェリシリケートの酸強度は、Al 置換サイトと Fe 置換サイトで異なる強度を示すと考えられる。Si 源にはオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)、アルミニウム源にはアルミニウムイソプロポキシド、Fe 源には硝酸鉄(III)九水和物を使用し、有機構造規定剤(OSDA)にテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPA-OH)を用いた。これらの金属源と OSDA を混合させた水溶液に、鉱化剤として塩化ナトリウムを添加し、150 °C の水熱条件下で 72 時間合成を行った。ゼオライト結晶サイズの制御として、水/界面活性剤/有機溶媒を反応場としたエマルジョン法による合成、および通常の水熱合成法による合成を実施した。得

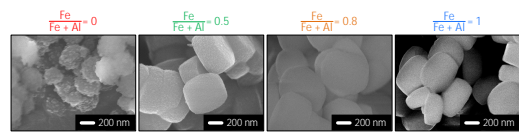


Fig. 1 SEM 像

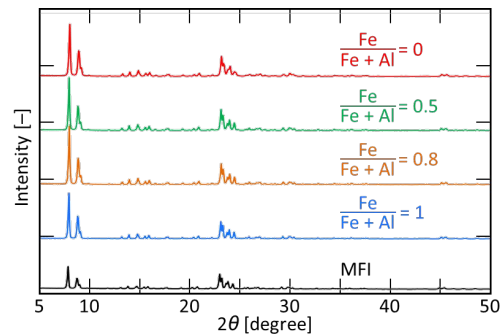


Fig. 2 XRD パターン

られた試料は、洗浄、乾燥、焼成(550 °C, 12 時間)を経て、触媒として使用した。試料の形状は電子顕微鏡観察により調べた(FE-SEM; JEOL JSM-7500F)。結晶性と細孔特性は、粉末 X 線回折装置(XRD; リガク Mini Flex)、窒素吸着装置(BEL Japan BELSORP-mini)により分析した。Fe の固定化状態を評価するため、紫外可視分光法(UV-vis; JASCO V-670)とアンモニア TPD 法による固体酸性評価を実施した。触媒反応は、常圧の固定層流通式反応器にて実施した。反応原料はシリンジポンプにて気化器に供給し、触媒層へ供給した。生成物はガスクロマトグラフィー(GC)にて、定量分析した。

4. 研究成果

アルミノフェリシリケート触媒開発

水熱合成法を用いて MFI 型アルミノフェリシリケート合成を実施した。得られた試料の SEM 像を Fig. 1 に、XRD パターンを Fig. 2 に示す(合成条件 [Si] = 0.825 mol/L, Si/(Fe+Al) = 100, Fe/(Fe+Al) = 0, 0.5, 0.8, 1, Si/OSDA = 3, Na/(Fe+Al) = 3, 150 °C で 72 時間水熱合成)。

SEM 観察より、触媒粒径は 0.4~0.6 μm で

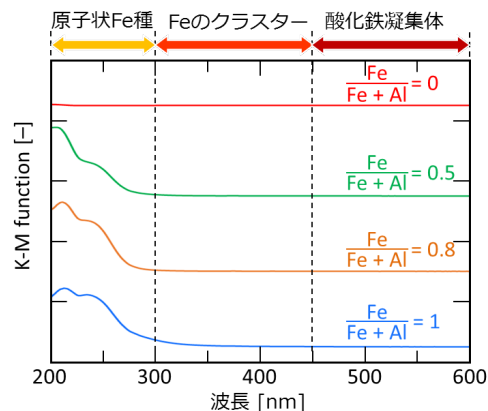


Fig. 3 UV-vis スペクトル

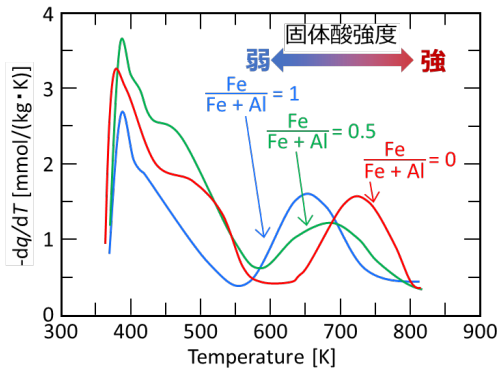


Fig. 4 NH₃-TPD プロファイル

あることが確認された。また、X線回折パターンより、得られた試料は全てMFI型の結晶構造を有することが確認され、窒素吸着等温線から、BET比表面積は約440 m²/g、細孔容積は0.19 cm³/gであった。これらから、Fe/(Fe+Al)比によらず触媒粒径や結晶構造、細孔特性は同一になることが確認された。触媒内のFe種の状態を示すUV-visスペクトルをFig. 3に、NH₃-TPDプロファイルをFig. 4に示す。

Fig. 3より、200~300 nmにピークが存在することから試料に含まれるFe種は原子上で存在することが確認された。また、Fig. 4より、600 K以上の範囲にピークが存在することから各試料に酸点が存在することが確認され、Fe/(Fe+Al)比の増加につれてピークが低温側へシフトすることが確認された。Al由来とFe由来の酸点の強度はそれぞれ異なるが、これらのピークが重なることにより、Fe/(Fe+Al)比によって酸強度がシフトしたように観察されている。以上の特性評価により、調製した4試料はAlとFeがゼオライト骨格に取り込まれたアルミノフェリシリケートであり、それぞれのヘテロ原子由来の酸強度が発現していることが確認された。

メタノールからのオレフィン合成

原料メタノールはシリンジポンプにて供給し、キャリアガスには窒素を用いた。触媒にはMFI型ゼオライト骨格にAl原子、もしくはFe原子を導入したAl-MFI、Fe-MFI、及びAl:Feを1:1で導入した[Al,Fe]-MFIを使用した。ゼオライト骨格を構成する金属種の組成はSi/(Al+Fe) = 100(モル比)とした。

エマルション法と通常の水熱合成法により、結晶サイズの異なるゼオライトを合成した。nano-Fe-MFI(結晶サイズ約100nm)とmacro-Fe-MFI(約1000nm)を触媒に用い、反応温度400℃、W/F = 0.2hの条件下、結晶サイズがMTO反応に及ぼす影響を検討した。メタノール転化率の経時変化をFig. 5に示す。反応時間10.5h後、macro-Fe-MFIでは転化率が約60%程度まで低下したが、nano-Fe-MFIでは90%以上の転化率を維持した。反応後の各触媒のコーク析出量は、nano-Fe-MFIでは

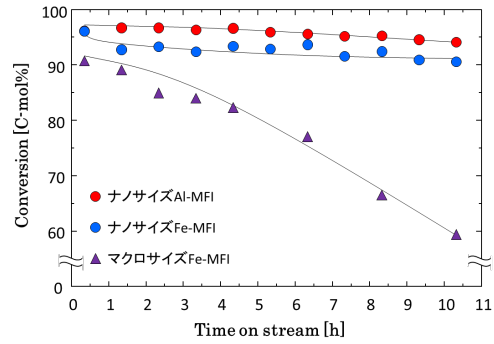


Fig. 5 メタノール転化率の経時変化

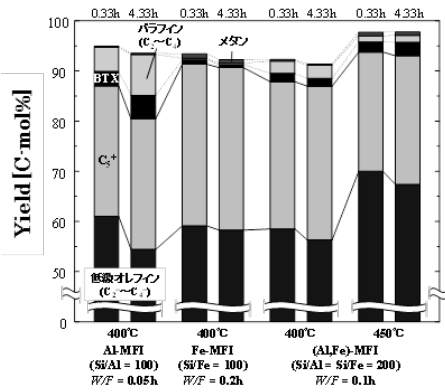


Fig. 6 MTO反応における生成物収率

1.1wt% macro-Fe-MFIでは5.1wt%であった。従って、macro-Fe-MFIでは過度の反応の進行により多量のコークが析出し、酸点の被覆と細孔閉塞により触媒活性が低下したと考えられる。

次に、導入ヘテロ原子種がMTO反応の生成物収率に及ぼす影響を検討した(Fig. 6)。Al-MFIでは他の触媒と比較しBTXとパラフィン収率が高く、反応時間の経過とともにこれらの収率が増加した。一方、Fe-MFI、及び[Al,Fe]-MFIでは安定した低級オレフィン収率を示した。さらに、反応温度450℃において[Al,Fe]-MFIでは反応初期の低級オレフィン収率が70.0%に達し、4.5h後も67.4%の低級オレフィン収率を示した。以上より、ゼオライトをナノサイズ化することにより触媒の長寿命化に成功し、MFI型ゼオライト骨格へFe原子を導入することにより安定した生成物選択率と高い低級オレフィン収率を達成した。

ヘキシルベンゼンの脱アルキル化反応

Fe/(Fe+Al)比を変えることにより、酸強度のみが異なる触媒を調製できることを確認した。この調製した触媒を用いてヘキシルベンゼンの脱アルキル化反応実験を行うことで、酸強度が反応活性に及ぼす影響を検討した。

反応実験は固定層流通型反応器を用いて行った。調製したアルミノフェリシリケート触媒は二次粒子径を300~800 μmに揃え、反応実験前に反応器にて窒素流通下で

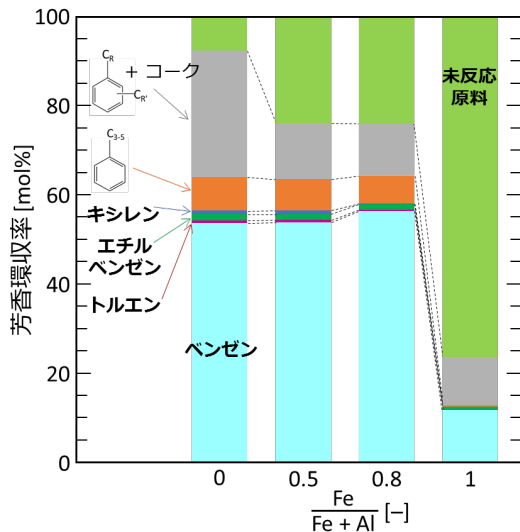


Fig. 7 アルミナフェリシリケート触媒によるヘキシルベンゼンの脱アルキル化(芳香環収率)

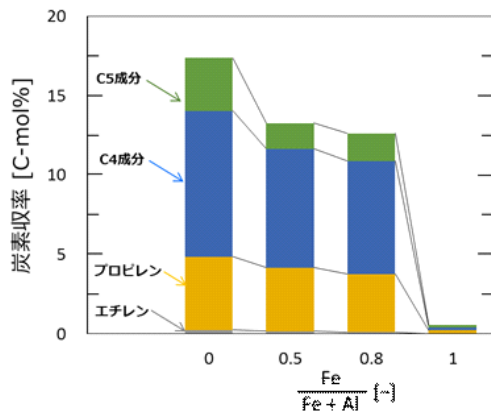


Fig. 8 気体成分の炭素収率

500 °C, 1 時間の条件で焼成を行い, アンモニウム型からプロトン型にした. 反応原料にはヘキシルベンゼンを 2.6 mL/h で供給し, 同伴ガスとして窒素を 45 mL/min 供給した. このときの原料分圧は 10 kPa である. 反応条件は 300 °C とした. 反応器下流にてコールドトラップにて液体成分を, ガスバッグにて気体成分を全量捕集した. 反応後の分析はガスクロマトグラフを用いた. 反応後の触媒のコーク析出量は熱重量分析計によって分析した. 芳香環収率と気体成分炭素収率を Fig. 7, Fig. 8 に示す.

クラッキング反応により BTX の他エチルベンゼンや側鎖に C3-5 を持つアルキル芳香族が生成していることが分かった. また, Fe/(Fe+Al) 比の増加につれて反応率が低下していくことが分かった. Al のみを含む Fe/(Fe+Al) = 0 の触媒では酸強度が強いため, 高反応率となるが, 異性化反応やコーク収率 (2.5 C-mol%) が高い. また, Fe のみを含む Fe/(Fe+Al) = 1 の触媒では酸強度が低いため, 異性化反応やコーク率 (1.8 C-mol%) が低い, 反応率も低く有用化合物収率が低くなっている. その一方で, Al と Fe を含む

Fe/(Fe+Al) = 0.5, 0.8 の触媒は, 異性化反応やコーク生成を抑制しつつ有用化合物収率も高くなっている. また, 本反応では C3, C4 のガスが主に生成していることが分かった.

酸素共存条件でのヘキシルベンゼン脱アルキル化反応

ヘキシルベンゼンの脱アルキル化反応において, Fe/(Fe+Al) 比よりアルミノフェリシリケート触媒の脱アルキル化反応活性が異なることが明らかとなった. 次いで, 低温反応活性を向上させる方法として, 同伴ガスに酸素を併給することで Fe 種を利用した酸化脱水素活性の発現とそれに続くクラッキング活性の向上, 生成したコークの燃焼脱離による反応性維持などが見込まれる. そこで, 酸素併給による反応活性の向上を検討した. 反応温度 300 °C, Fe/(Fe+Al)=0.5, 0.8 の触媒を用い, 窒素雰囲気または希釈空気(酸素分圧: 2.5 kPa)において, ヘキシルベンゼンの脱アルキル化反応を行った. Fig. 9 に芳

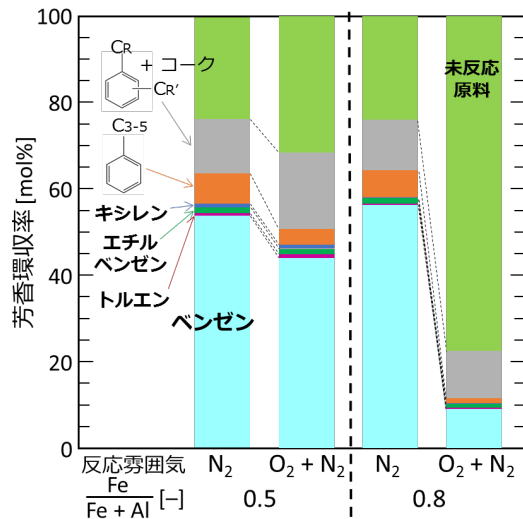


Fig. 9 反応雰囲気アルミナフェリシリケート触媒によるヘキシルベンゼン脱アルキル化に与える影響

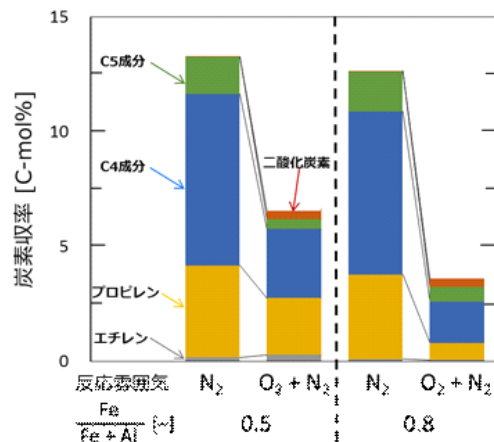


Fig. 10 気体成分の炭素収率

香環収率を Fig. 10 に、気体成分の炭素収率を示す。

困気が異なる場合の気体成分の炭素収率、窒素雰囲気では殆ど存在しなかった二酸化炭素が多く生成していることが明らかとなり、酸点におけるクラッキング反応に加えて、酸化反応も進行していることが明らかとなった。一方、Fig. 9 より、希釈空気下では反応率、および芳香族収率は低下した。それぞれの触媒では、Fe/(Fe+Al) = 0.5 の触媒は芳香族収率が 10 mol% 近く低下、Fe/(Fe+Al) = 0.8 の触媒は 45 C-mol% 近く低下することが分かった。また、コーク収率は窒素雰囲気の場合の約 1.5 C-mol% から酸素共存下では約 4.5 C-mol% まで増加した。当初の予想に反して反応活性の低下とコーク生成量の増加が確認された原因を検討するうえで、Fe/(Fe+Al) 比の高い 0.8 の反応活性が大きく低下していることを考え、反応後の触媒の Fe 種の固定化状態を UV-vis を用い測定した。その結果、窒素雰囲気下と比較し、酸素共存下ではゼオライト骨格からの Fe 種の脱離が顕著であり、Fe 種の脱離により Fe 由来の酸点が消失したことが活性低下の一因である。さらに、熱重量分析の結果、燃焼による発熱以外に炭化水素分子の脱離に伴う吸熱が観察された。

上記結果をまとめると以下ようになる

- ✓ アルミノフェリシリケートでは、ヘテロ原子の組成(酸強度)によりクラッキング反応活性の制御が可能。
- ✓ MTO 反応においてナノサイズ化と酸強度制御が効果的であり、60%以上のオレフィン収率が得られる。
- ✓ アルミノフェリシリケートはアルキル芳香族の脱アルキル化に有効、コーク析出量の低減に効果的である。
- ✓ 酸素共存下では、300 の低温での脱アルキル化反応、芳香族とオレフィン生成、および酸化反応による二酸化炭素生成が確認された。一方、骨格内 Fe 種の脱離が示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda, "Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes" *Chemical Engineering Journal*, 査読有り, 312, 288-295 (2017)
10.1016/j.cej.2016.11.139
- (2) T. Taniguchi, K. Yoneta, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Size-controlled Synthesis of MFI Metallosilicate and

Their Catalytic Performance on Acetone to Olefins Reaction", *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有り, 224, 68-74 (2016)

10.1016/j.micromeso.2015.10.043

- (3) T. Taniguchi, Y. Nakasaka, K. Yoneta, T. Tago, T. Masuda, "Size-Controlled Synthesis of Metallosilicates with MTW Structure and Catalytic Performance for Methanol-to-Propylene Reaction", *Catalysis Letters*, 査読有り, 146, 666-676 (2016)
10.1007/s10562-015-1683-4
- (4) T. Taniguchi, K. Yoneta, S. Nakaoka, Y. Nakasaka, T. Yokoi, T. Tago, T. Masuda, "Methanol Conversion Reaction Over MFI Ferroaluminosilicate Nano Crystal", *Catalysis Letters*, 査読有り, 146, 442-451 (2016)
10.1007/s10562-015-1650-0
- (5) O. Muraza, A. Abdul-lateef, T. Tago, ABD Nandiyanto, H. Konno, Y. Nakasaka, Z.H. Yamani, T. Masuda, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of submicron ZSM-22 zeolites and their applications in light olefin production" *Microporous and Mesoporous Materials*, 査読有り, 206, 136-143 (2015)
DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.12.025

〔学会発表〕(計 9 件)

- (1) Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Tago, T. Masuda, "Selective Production of Iso-Butylene from Acetone over Ferrisilicate with MFI Structure", 24th International Symposia on Chemical Reaction Engineering, 2016 年 6 月 12-15, Minneapolis (USA)
- (2) G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda, "Kinetics for Methylation of 2-Methylnaphthalene over ZSM-12 with different Crystal Sizes", 24th International Symposia on Chemical Reaction Engineering, 2016 年 6 月 12-15, Minneapolis (USA)
- (3) 多湖 輝興, "ゼオライト触媒による反応を反応工学に基づき解析・考察する(依頼講演)", 第 24 回ゼオライト夏の学校, 2016 年 8 月 30 日 9 月 1 日, 大学セミナーハウス(八王子市)
- (4) 多湖 輝興, "反応工学を通じた触媒の研究 - 触媒調製とバイオマス転換, ナフサクラッキング - (依頼講演)", 触媒学会北海道支部室蘭講演会, 2016 年 12 月 9 日, 室蘭工業大学(室蘭市)
- (5) 多湖 輝興, "ゼオライトを用いた各種

化学プロセス開発・およびその化学工学
k 的アプローチ（依頼講演）”，第 116
回触媒討論会，2015 年 9 月 17 日，三重
大学（津市）

- (6) 多湖 輝興，“反応工学に基づく触媒設
計-ゼオライト結晶サイズの影響-(依頼
講演)”，第 47 回化学工学会秋季大会，
2015 年 9 月 10 日，北海道大学(札幌市)

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 多湖 輝興・増田 隆夫，シーエムシー出
版，高機能ゼオライトの最新技術，2015
年，207(59-67)
- (2) 中坂 佑太・増田 隆夫・多湖 輝興，シ
ーエムシー出版，高機能ゼオライトの
最新技術，2015 年，207(188-197)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

多湖 輝興 (Tago Teruoki)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号：20304743

(2)研究分担者

藤埴 大裕 (Fujituka Hiroyasu)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：90757105