

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18845

研究課題名(和文) 難反応性低級アルカンからの化成品原料の低温合成を実現する触媒反応プロセス開発

研究課題名(英文) Development of a catalytic reaction process for low-temperature synthesis of valuable chemicals from difficult-reactivity lower alkanes.

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：プロピレン等の低級オレフィン化成品原料として重要である。工業的には、800℃以上の高温水蒸気雰囲気下でのナフサ熱分解にて生産されるが、エネルギー多消費プロセスであることが問題である。

本研究では、貴金属上での脱水素と酸点上のクラッキング反応を同一触媒内で進行させる低温ナフサ接触分解反応を着想し、ゼオライト内包貴金属微粒子触媒を開発した。n-ヘキサンとn-ペンタンをモデル物質に採用し、担持金属種と担持量、固体酸点量、反応条件が生成物収率に及ぼす影響を検討した。本反応では金属上での脱水素反応が律速段階であり、450℃の低温条件において低級オレフィン収率20C-mol%以上を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属ナノ粒子をゼオライト粒子内に固定化させた内包構造触媒の開発、および同触媒の調製法を開発した。ここでは、ゼオライトの酸量、および金属の担持量に依存せず、3～4nm程度の単分散金属ナノ粒子をゼオライト内へ固定化することに成功している。同触媒は、貴金属とゼオライトに由来する触媒活性を有している。そのため、C5～C6ナフサ成分の分解反応に対し、貴金属上でのアルカン脱水素反応によるアルケン生成、および酸点上での生成アルケンのクラッキングによるC2～C4オレフィン(低級アルケン)合成を、同一触媒内で逐次的に進行させることが可能となり、さらに反応温度を450℃程度まで低温化させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Propylene and other lower olefins are important raw materials for chemical products. In industrial processes, naphtha is thermally decomposed under steam at temperatures of 800 °C or higher, but this method is energy-intensive. In this study, we developed a zeolite-encapsulated catalyst consisting of noble metal particles, enabling low-temperature catalytic cracking of naphtha. This catalyst allows simultaneous dehydrogenation on the noble metal and cracking reactions on the acid sites within the same catalyst. We used n-hexane and n-pentane as model reactants to investigate the effects of supported metal species, metal loading, solid acid amount, and reaction conditions on product yield. Dehydrogenation on the metal was identified as the rate-limiting step in this reaction. Remarkably, we achieved yields of lower olefins exceeding 20 C-mol% under low-temperature conditions of 450 °C.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト内包貴金属触媒、ゼオライト、貴金属、内包構造、脱水素反応、クラッキング反応、低級オレフィン、ナフサ低温接触分解

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来のナフサ分解反応は、800 程度での熱分解、もしくは 650 程度での固体酸触媒による接触分解が適用されている。しかし、多量のエネルギーが必要であり、反応性が低く工業的価値の乏しい C5 成分が転換できないという問題がある。そのため、温和な条件において C5 成分を有用化合物に転換する触媒反応プロセスの開発が長年の課題であった。

本研究は、石油ナフサ中の C5 成分(n-ペンタン等)を低級オレフィンと芳香族類に転換する貴金属活性点と固体酸点を近接配置した貴金属微粒子内包ゼオライト触媒の開発し、従来のナフサ分解反応で課題であった、エネルギー多消費プロセスである点、C5 成分の転換が困難である点、という問題点を解決する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、石油中のナフサに含まれる C5 成分(n-ペンタン等)を低級オレフィン(エチレン、プロピレン)ならびに芳香族類(キシレン、トルエン)に転換するための、貴金属活性点と固体酸点を近接配置した貴金属内包ゼオライト触媒の開発である。本研究では、貴金属触媒 (Rh や Pt) 上での脱水素反応によりペンテン類に転換し、金属触媒近傍に存在する固体酸点上での分解により低級オレフィンを合成する触媒反応プロセス、および生成した低級オレフィンとペンテン類の付加・環化反応により芳香族類へ転換する触媒反応プロセスの開発を実施する。

3. 研究の方法

C5 成分を貴金属触媒上での脱水素と固体酸触媒上での分解および付加・環化との組み合わせにより低級オレフィンならびに芳香族に転換する貴金属含有ゼオライト触媒を開発する。

触媒開発に対する研究方法： 油中水滴型マイクロエマルション法により金属微粒子内包 ZSM-5 ゼオライト触媒(Metal@ZSM-5; Metal = Rh, Pt)を調製する。本調製法では、微小な水滴中で金属微粒子をシリカ層で包接し、水熱処理によって包接構造を維持したままシリカ層をゼオライト結晶に転換する。このとき添加する金属水溶液濃度、Al 量によって金属担持量とゼオライトの酸点量を任意に制御できる。具体的には、金属担持量 0.05~0.5 wt%, Si/Al 比 100~ (酸量なし)で調製し、金属担持量とゼオライト酸点量を独立に制御した触媒を調製する。

触媒反応活性向上に対する研究方法： n-ペンタンをモデル原料とし、触媒性状の最適化による 400~500 における低級オレフィン合成、および反応条件の最適化による芳香族類合成反応を検討する。低級オレフィン(エチレン、プロピレン)合成では、Metal@ZSM-5 触媒と金属粒子がゼオライト外表面にも存在する一般的な金属担持ゼオライト触媒(Metal/ZSM-5)の反応活性と生成物選択性を比較し、金属存在箇所、固体酸点と金属活性点の位置関係の影響を明らかにする。活性点種と活性点量の検討では、金属種、金属担持量、固体酸量の異なる Metal@ZSM-5 触媒の反応活性を評価し、金属種の選定および最適な活性点量を明らかにする。

芳香族類合成： 上記で最適化した触媒に対し、生成したエチレン、プロピレンをさらに反応させることにより、原料であるペンタン(炭素数5個)から芳香族(ベンゼン、トルエン、キシレンなど炭素数が6個以上の炭化水素)を合成する。反応温度 500~550 における芳香族類合成を行う。この反応を速やかに進めるために、反応条件を検討し、芳香族類の収率の向上を図る。

4. 研究成果

4.1 触媒性状評価

調製した試料の X 線回折パターンと窒素吸着等温線を図 1(a)、1(b)に示す。全て

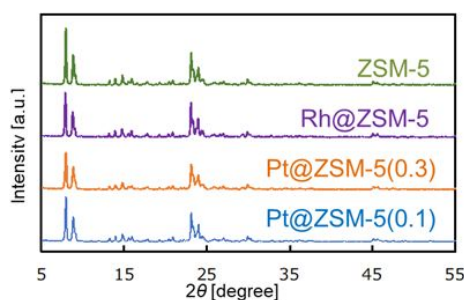


図 1(a). 調製した試料の XRD パターン。

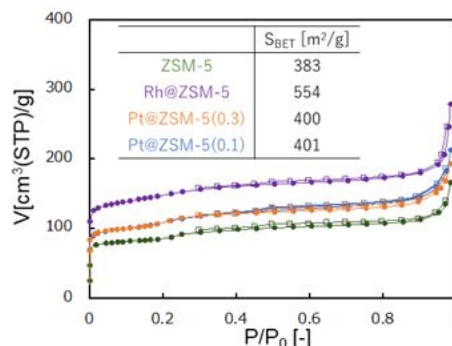


図 1(b). 調製した試料の窒素吸着等温線。

の試料で MFI 型ゼオライトの回折パターンと同一の回折パターンが得られた。窒素吸脱着測定では、I 型の吸着等温線が得られミクロ孔の発達を確認された。以上の結果より、MFI 型ゼオライトである ZSM-5 の形成が確認された。また、ゼオライトに固定化した金属の固定化状態と粒子サイズを明らかにするため、TEM 観察を実施した。TEM 像を図 2 に示す。全ての試料において、金属微粒子がゼオライトに内包されている場合では、担持量や金属種に依らず、約 2~3 nm のナノ粒子状態の金属微粒子が過剰された。さらに、触媒の酸特性を調べるため、NH₃-TPD 測定を行った結果、全ての試料において、Al をゼオライト骨格に導入することで、想定通りの酸点量が得られた。

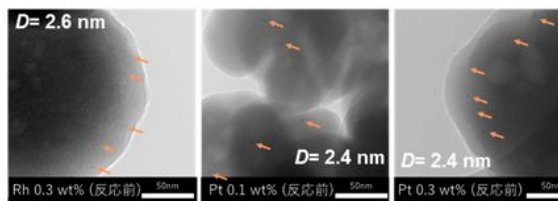


図 2. 試料の透過型電子顕微鏡写真。ZSM-5 粒子に貴金属微粒子 (Rh 0.3wt%, Pt 0.1wt%, 0.5wt%) を内包させた触媒。

4.2 接触分解反応試験

ここでは、調製した触媒を用いて、*n*-ペンタン接触分解反応を実施した。反応条件が活性に及ぼす影響の調査を行い、有用化学物質の高収率を目指した。

4.2.1 反応試験実施法

n-ペンタン接触分解反応は常圧下、固定床流通式反応器を用いて行った。酸点のプロトン化処理(NH₄⁺ H⁺, 500 °C, 30 min の空気焼成)と金属の水素還元 (500 °C, 10 % H₂, 1 h) を行った後、反応原料を供給した。反応条件は、反応温度は 450 °C, W/F= 1.0 g-cat h/g-*n*-pentane, N₂ 流量は 18.9 mL/min, *n*-ペンタン供給量は 0.31 mL-Liq/h とした。触媒は、成型した後に 300-850 μm のサイズに粉砕・ふるい分けし、反応器内に充填した。反応生成物の分析は FID(カラム:Porapak Q)と TCD(カラム:Shincarbon ST)を用いたオンラインガスクロマトグラフィーによって実施した。*n*-ペンタン転化率と生成物選択率の計算は以下の式(1), (2)より算出した。*n*-pentane クラッキング反応試験後の触媒に析出した炭素量は、熱重量(TG)分析装置(TG-DTA Smart Loader, Rigaku Corp.)を用いて定量した。

$$n\text{-ペンタン転化率 [C-mol\%]} = \left(1 - \frac{\text{未反応}n\text{-ペンタン [C-mol]}}{\text{検出された炭素総量 [C-mol]}}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{生成物選択率 [C-mol\%]} = \frac{\text{生成物の炭素量 [C-mol]}}{\text{生成物の炭素総量 [C-mol]}} \times 100 \quad (2)$$

n-pentane クラッキング反応試験後の触媒に析出した炭素量は、熱重量(TG)分析装置を用いて定量した。

4.2.2 結果と考察

まず、貴金属の担持が反応性に及ぼす影響を明らかにするために、貴金属を担持していない ZSM-5 (酸点のみ), Rh 微粒子を ZSM-5 へ内包させた触媒(Rh@ZSM-5), および Pt 微粒子を内包させた触媒(Pt@ZSM-5)を用いて *n*-ペンタン接触分解反応試験を行った。反応温度は 450 °C, 反応開始 30 分後の生成物収率を図 3 に示す。ZSM-5 と Rh@ZSM-5 では、それぞれ転化率が 4.5, 7.0 C-mol%であり、低級オレフィン収率は 2.3 C-mol%, 3.6 C-mol%であった。Rh の場合では、Rh 微粒子を内包したことによる転化率や低級オレフィン、芳香族収率に有意な差は確認できなかった。一方、Pt 微粒子を内包させた Pt@ZSM-5 触媒では、転化率 84.1 C-mol%, 低級オレフィン収率 13.8 C-mol%, BTX 収率 30.0 C-mol% を達成した。転化率及び収率が大きく向上したことから、Pt@ZSM-5 は *n*-ペンタン低温接触分解に高活性を示すことが確認できた。これは、脱水素能の優れた Pt が微粒子状で内包されているためだと考えられる。このとき、反応経路は図 4 のようになると想定される。Pt 金属微粒子上で脱水素され

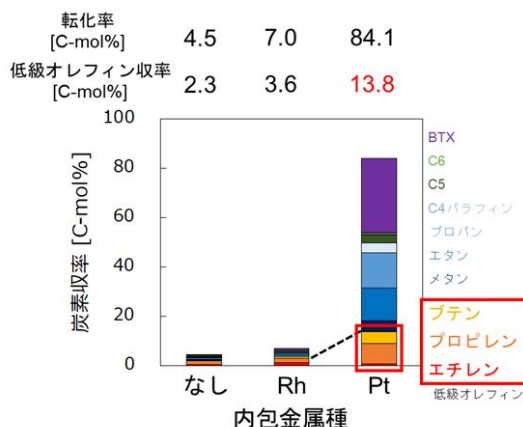


図 3. ZSM-5, Rh@ZSM-5, Pt@ZSM-5 による *n*-ペンタンのクラッキング反応結果。

て生成したペンテン類がゼオライトの酸点上で、逐次的に分解されることにより低級オレフィン（主にエチレン、プロピレン）が生成する。さらに、生成オレフィンの2量化、3量化と環化芳香族化が進行し、BTXが生成したと考えられる。また、このとき生成した水素が低級オレフィンの水素化に用いられ、低級パラフィンが生成した。

次に、Pt@ZSM-5 触媒の活性の安定性を調査した。反応温度 450 における *n*-ペンタン接触分解反応の生成物収率の経時変化を図 5 に示す。4.5 時間後の転化率は 20.8 C-mol% であり、これは初期転化率の 25 % 以下であった。反応前後における細孔性状の変化、コーク析出、金属微粒子の熱凝集（シンタリング）を確認するため、窒素吸脱着測定、TG 分析、TEM 観察を行った。窒素吸着等温線から、反応前後におけるゼオライトの細孔容積と触媒全体の BET 比表面積に大差は見られず、また、TG 測定結果より炭素析出量は 0.57 % とごく微量であった。したがって、反応前後における細孔構造の崩壊や炭素析出による細孔の閉塞などは確認されなかった。一方、反応前後の TEM 観察の結果（図 6）、Pt 微粒子の平均粒子径は 2.4 nm から 3.8 nm に増加し、シンタリングが確認された。このことから、転化率の減少の理由として、Pt のシンタリングによる脱水素活性の低下が挙げられる。さらに、転化率の減少の他の要因として、多く生成した BTX などの生成物が細孔内に吸着し、原料や生成物の拡散が阻害されたことが考えられる。今後は、活性低下の抑制が課題となる。

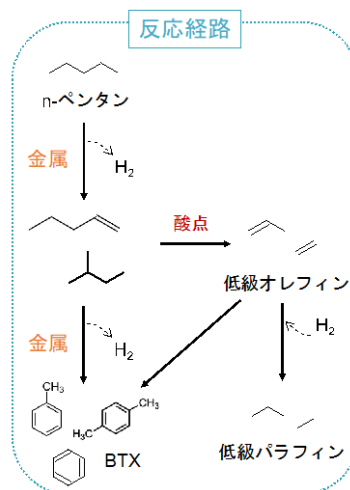


図 4 ZSM-5 ゼオライト内包貴金属微粒子触媒による *n*-ペンタン接触分解の主な反応経路。

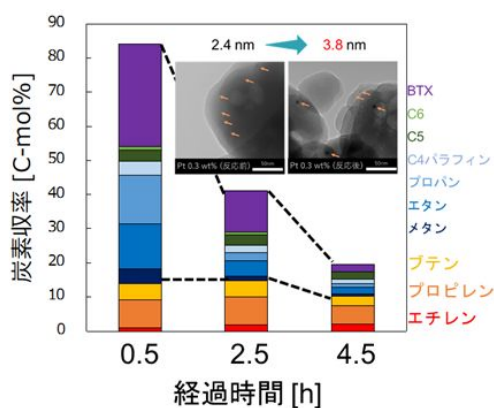


図 5 Pt@ZSM-5 触媒による *n*-ペンタン接触分解反応の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroyasu Fujitsuka, Shuto Oshima, Yusei Matsumura, and Teruoki Tago	4. 巻 375
2. 論文標題 Synthesis of Rh nanoparticles encapsulated in ZSM 5 and its application for methanol to olefin over acid sites with simultaneous production of hydrogen over Rh	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 360-368
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2020.04.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 多湖輝興・藤墳大裕	4. 巻 44(8)
2. 論文標題 金属微粒子内包ゼオライトの調製と触媒反応への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 石油学会誌	6. 最初と最後の頁 541-545
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroyasu Fujitsuka, Takahito Kobayashi, Teruoki Tago	4. 巻 53
2. 論文標題 Development of Silicalite-1-encapsulated Ni nanoparticle catalyst from amorphous silica-coated Ni for dry reforming of methane: Achieving coke formation suppression and high thermal stability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of CO2 Utilization	6. 最初と最後の頁 101707
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcou.2021.101707	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhang Yusheng, Takahashi Ryota, Kimura Kentaro, Fujitsuka Hiroyasu, Tago Teruoki	4. 巻 27
2. 論文標題 Development of Silicalite-1-Encapsulated Ni Catalyst from Ni Phyllosilicate for Dry Reforming of Methane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Surveys from Asia	6. 最初と最後の頁 56 ~ 66
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10563-022-09379-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 多湖輝興, 藤埴大裕	4. 巻 57
2. 論文標題 フィロシリケートを前駆体とした金属微粒子内包ゼオライト触媒	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 347-350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 藤埴 大裕, 山地 真愛, 中谷 理佳子, 多湖 輝興
2. 発表標題 金属微粒子内包ゼオライト触媒を用いたn-ヘキサン低温接触分解反応系の構築
3. 学会等名 石油学会第63回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷理佳子, 山地真愛, 中谷のどか, 藤埴大裕, 多湖輝興
2. 発表標題 二元機能ゼオライト触媒を用いたナフサ低温接触分解反応系の構築
3. 学会等名 化学工学会 第52回 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷理佳子, 山地真愛, 中谷のどか, 藤埴大裕, 多湖輝興
2. 発表標題 二元機能を有する金属微粒子内包ゼオライト触媒によるナフサ低温接触分解
3. 学会等名 第37回 ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 遠藤海咲, 叶家楠, 藤埴大裕, 多湖輝興
2. 発表標題 固相転換法による金属微粒子内包BEAゼオライト触媒の開発
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 多湖輝興
2. 発表標題 金属微粒子内包ゼオライトの調製と触媒反応への応用
3. 学会等名 第129回触媒討論会(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Misaki ENDOH, Ye JIANAN, Kentaro KIMURA, Hiroyasu FUJITSUKA, Teruoki TAGO
2. 発表標題 Development of zeolite-encapsulated Pt catalyst with excellent sintering resistance and molecular sieving ability
3. 学会等名 TOCAT9
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中谷 のどか, 中谷 理佳子, 木村 健太郎, 藤埴 大裕, 多湖 輝興
2. 発表標題 貴金属微粒子内包ゼオライト触媒によるライトナフサ留分の低温接触分解と有用化学物質への転換
3. 学会等名 化学工学会 第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中谷のどか, 中谷理佳子, 藤埴大裕, 木村健太郎, 多湖輝興
2. 発表標題 貴金属微粒子内包ゼオライト触媒によるライトナフサ留分の低温接触分解と有用化学物質への転換 ナフサ低温接触分解による低級オレフィン高効率製造を指向した貴金属微粒子内包ZSM-5ゼオライト触媒の開発
3. 学会等名 第52回石油・石油学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠藤海咲, 叶 家楠, 木村健太郎, 藤埴大裕, 多湖輝興
2. 発表標題 固相転換法による MF1 ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発と触媒反応への応用
3. 学会等名 第52回石油・石油学会討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 多湖輝興, 藤埴大裕	4. 発行年 2022年
2. 出版社 CMCリサーチ	5. 総ページ数 351
3. 書名 カーボンニュートラルを目指す最新の触媒技術 (1章 3-13)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関