金属含有ゼオライトによるアルカンの脱水素環化

（北九州市大）○今井（いまい） 裕之（ひろゆき）・野口（のぐち） 琉（りゅう）・江種（えたね） 菜月（なつき）

1. 緒 言

近年の天然ガスやバイオマス，再生可能エネルギーなど，エネルギー資源の多様化に伴い，石油からの製造品としては，燃料油よりも，化学産業において今後も需要が伸びるオレフィン類や芳香族炭化水素などの化学品原料の付加価値が高くなってきている．このため，これまで燃料油の製造に利用していたアルカンを芳香族炭化水素に変換することで，石油資源の高付加価値化が期待される．

アルカンの脱水素環化にゼオライト触媒が用いられるが，ゼオライトの強酸点によるアルカンの分解と続く重合を経ることで，生成物分布に広がりが生じて芳香族化合物の選択性が低下してしまう．このため，炭素資源の有効活用の観点からも，原料アルカンの炭素数を保持したまま芳香族化合物への変換が望まれる．

本研究では，アルカンの脱水素反応に高い活性を示す亜鉛含有ゼオライトを合成し，Pt を複合させた触媒を用いて，アルカンの芳香族炭化水素への変換反応における出発炭化水素の影響を検討した．

2. 実 験

亜鉛含有 MFI 型ゼオライトは，シリカ源としてテトラエトキシシラン，有機構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド，金属源として硝酸亜鉛を用い，80 ºC での低温加熱，175 ºC での水熱合成，550 ºC での焼成を通じて合成した．合成したゼオライトに，含侵法により Pt を担持して，ゼオライト担持 Pt 触媒を調製した．

触媒活性評価は，固定床流通式反応装置を用いて行った．石英管に触媒を充填し，水素流通下，600 ºC で 1 時間前処理を行った．その後，炭化水素を触媒層に導入して反応を行った．反応生成物は FID-GC により分析した．

3. 結果および考察

合成したゼオライト触媒を用いて，原料アルカン（*n*-ヘキサン，*n*-ヘプタン，*n*-オクタン）の脱水素環化におけるアルカンの炭素数の影響を検討した（Fig. 1）．それぞれ，*n*-ヘキサンからはベンゼン，*n*-ヘプタンからはトルエン，*n*-オクタンからは *o*-キシレンとエチルベンゼンおよびスチレンが選択的に生成した．他の生成物としては，原料アルカンの炭素数と同数の異性体，不飽和化合物や環状化合物の生成が観測される一方で，分解生成物や炭素数の大きい重合物の生成はほとんど見られなかった．このことから，開発触媒は，原料炭化水素の炭素数を維持したままでの脱水素環化を優先的に進行させることが分かる．

さらに，原料アルカンの分子構造の影響を検討するため，炭素数が 8 の分枝アルカン，環状アルカン，直鎖のモノオレフィンを原料として脱水素環化反応を行った．1,2-ジメチルシクロヘキサンからは *o*-キシレン，エチルシクロヘキサンからはスチレンが選択的に生成し，生成した芳香族化合物は触媒上で逐次的な異性化を起こさないことが分かる．分枝アルカンを原料にした場合，脱水素環化の進行度が顕著に低下し，モノメチル体，ジメチル体と分岐が多くなるほど反応が進行しにくくなった．一方，生成した芳香族化合物は，原料アルカンのメチル基の位置に依らず，*m*-キシレンが優先的であった．また，1-オクテン，2-オクテンが原料の場合，*n*-オクタンと同様な生成物分布となった．これらのことから，直鎖アルカンから脱水素環化を通した芳香族化合物の生成には，異性化を抑制しつつ，脱水素反応を促進させる重要となると言える．

開発触媒が強いブレンステッド酸点を持たないことから，反応中に炭化水素の異性化や分解が起こらず，また，触媒の高い脱水素能のために，直鎖アルカンを同数の炭素数を持つ芳香族化合物に効率的に変換できると考える．

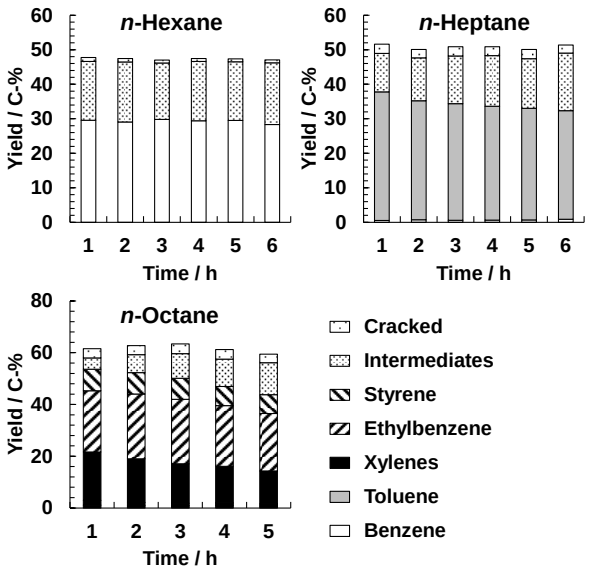

Fig. 1 Conversion of alkanes to aromatic compounds over zeolite catalysts (Reaction temp., 600 ºC)

謝辞 本研究は，経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として，また，本研究の一部は，JSPS 科研費 JP19K05154 の助成を受けて行われた．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.