Mon. May 29, 2023

Room-C

JPI president remarks & Award lecture

JPI president remarks &Award Lecture-JPI Award

Chair:Toru Matsuoka(The Japan Petrol. Inst.)
Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan Univ.)
3:10 PM - 3:45 PM Room-C (Zuiun)

[S01] JPI president remarks

3:10 PM - 3:15 PM

[S02] Study on preparation and function of supported metal catalysts and catalyst matrix for petroleum refining

○Atsushi ISHIHARA Ishihara[1] (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

3:15 PM - 3:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

JPI president remarks & Award lecture

JPI president remarks &Award Lecture-JPI Award

Chair:Toru Matsuoka(The Japan Petrol. Inst.)

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan Univ.)

Mon. May 29, 2023 3:10 PM - 3:45 PM Room-C (Zuiun)

[S01] JPI president remarks

3:10 PM - 3:15 PM

[S02] Study on preparation and function of supported metal catalysts and catalyst matrix for petroleum refining

○Atsushi ISHIHARA Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University）

3:15 PM - 3:45 PM

©The Japan Petroleum Institute

3:10 PM - 3:15 PM (Mon. May 29, 2023 3:10 PM - 3:45 PM Room-C)

[S01] JPI president remarks

©The Japan Petroleum Institute

石油精製のための担持金属触媒・触媒マトリックスの調製法と機能に関する基礎的研究

（三重大院工）石原（いしはら） 篤（あつし）

１．緒言

石油精製は、接触分解、水素化分解、接触改質等のプロセスから構成され、それぞれに異なった固体触媒が用いられている。接触分解では、高活性なゼオライトとマトリックスからなる混合触媒が用いられる [1,2]。マトリックスの存在は、活性や生成物選択性などに影響すると考えられるが，これまでの学術的な研究は少ない [1,2]。水素化分解では、分解機能を持つゼオライトとメソ孔を持つマトリックスからなる複合担体にNiMoやCoMoなどの金属成分を担持した多元機能触媒が有効であるが、高温で適用した例は少ない。接触改質では、通常 Pt/Al_2O_3 触媒が用いられるが、オクタン価の高い芳香族を選択的に得るのは難しい。ここでは，これらの石油精製プロセスで用いられる触媒中に含まれるマトリックス成分に着目し、新しい階層構造触媒の調製を試み、それらの接触分解、水素化分解、接触改質の各反応における機能について解析した結果を紹介する。

２．ミクロ孔、小さなメソ孔、大きなメソ孔からなる階層構造触媒の調製と油脂、VGO および LDPE の接触分解

接触分解では、大きなメソ孔を持つシリカを調製できるゲル骨格補強(GSR)法をゼオライト存在下で適用した例 [3]や、ゼオライト調製時にゲル骨格補強試薬 [4]を導入することにより、ゼオライトと GSR 法で調製したシリカ（GSR シリカ）を同時に発生させる方法 [5]の開発例を示す。

Fig.1 に階層構造触媒の調製と機能を表した図を示す。ゼオライト存在下でメソ孔シリカを調製し、2 層の階層構造触媒（2L）を調製する [6]。さらにこの 2L 存在下で、GSR シリカを発生させることにより、ミクロ孔-小さなメソ孔-大きなメソ孔からなる 3 層の階層構造触媒（3L）を調製する [3]。ゼオライトが中心にあり、その外側に小さなメソ孔が分布し、さらにその外側により大きなメソ孔が存在する階層構造をより精密に調製することにより、VGO、大豆油（SBO）あるいは低密度ポリエチレン(LDPE)などの巨大分子の分解と、ゼオライト上で生成したより反応性の高い分枝パラフィンやオレフィン、芳香族などの不飽和生成物の脱離を、

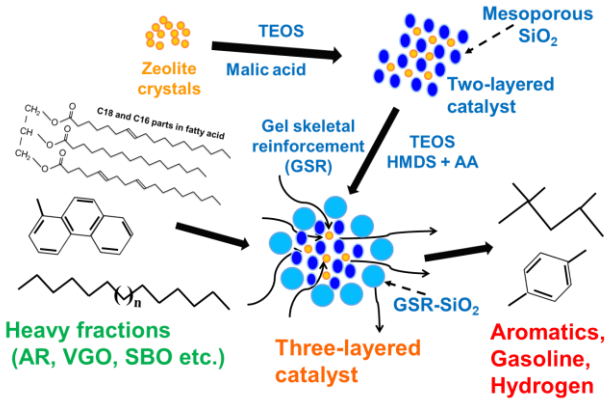

Fig. 1 Preparation and function of hierarchical catalyst

効率よく促進することができる。

次に接触分解触媒の新しい簡便な評価方法として、キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)を用いる方法 [7,8]を提案した例を示す。HY ゼオライト系触媒による VGO の接触分解を検討した結果、細孔を持たないカオリンとゼオライトの混合触媒では、ガソリン選択率はゼオライト単独よりも多い 71%を示したが、転化率は向上しない。一方、2L および 3L と階層構造化することでゼオライト量が低下するにもかかわらず転化率が向上することが分かった。横軸に触媒の BJH 細孔容積と NH_3-TPD の積を、縦軸に VGO の転化率をプロットした結果、よい直線性が観察され、活性と細孔容積あるいは酸点量が相関している可能性が示された [3]。

３．GSR シリカと ZSM-5 の同時発生による均一な 2 層階層構造触媒の調製と接触分解における機能

ゼオライトをより均一に高分散化させるためには、メソ孔シリカとゼオライトを同時に発生させる方法が有効である。ゲル骨格補強剤であるヘキサメチルシロキサン(HMDS)と無水酢酸(AA)の混合溶液を、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)を用いた ZSM-5 調製時に共存させることにより、メソ孔シリカとゼオライトを同時に発生させることができた [5]。Fig. 2 に HMDS 添加量の変化によるメソ孔シリカと ZSM-5 の発生量の変化を示す。図中の数字は、ZSM-5 合成用のシリカ剤中の Si モル数に対する HMDS のモル数の値を百分率で示している。HMDS が 10%の場合

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

(GSR-10HS-H-ZSM-5, 以下略して 10HS として示す)、メソ孔シリカは発生せず、ZSM-5 結晶だけが生成した。HMDS 量を増加させるにつれてメソ孔シリカが生成し、12HS および 13HS では階層構造が形成された。しかし、14HS とすると ZSM-5 結晶は形成されず、メソ孔シリカのみが形成された。

この触媒を用いて、CPP 法 500℃で LDPE の接触分解を検討した [9]。ZSM-5 の含有率が高い H-ZSM-5、10HS および 12HS で 20%前後の高い芳香族選択性を示した。また、キシレン混合物中の *p*-キシレン選択性に注目すると、H-ZSM-5 では *m*-キシレン選択性が高いが、10HS, 12HS および 13HS で 95%以上の極めて高い *p*-キシレン選択性を示すことが分かった。これは、10HS, 12HS および 13HS では Fig. 2 で示されたように H-ZSM-5 の外部表面が非晶質シリカにより完全に覆われた構造をしており、ZSM-5 の外表面上の酸点が被覆され不活性化したことが関係している。10HS では 1 段で取り出した高結晶性 H-ZSM-5 が薄いシリカにより外表面が被覆されているため、高活性と高 p-キシレン選択性の両方を同時に発現することができた。

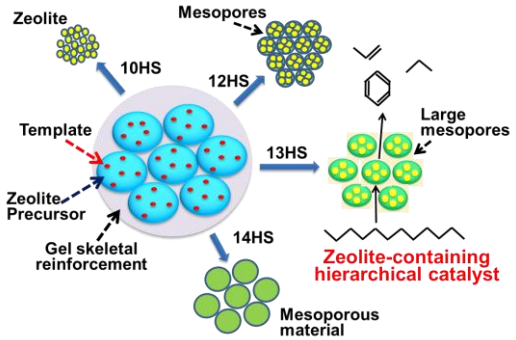

Fig. 2 Hypothetical images of zeolite-containing hierarchical catalysts prepared using different amounts of the gel skeletal reinforcing agents[9]

４．ゼオライト-Al_2O_3 複合担体担持 Pt/NiMo および Pt/CoMo 硫化物触媒による油脂および FAME の環化脱水素化分解

水素化分解では、ゼオライトと Al_2O_3 からなる複合担体に Pt や NiMo を担持した触媒により、油脂や脂肪酸メチルエステルを低圧高温下で処理し、水素と芳香族を選択的に製造する環化脱水素化分解を提案した例を示す [10]。Fig. 3 に示すように、油脂が水素を消費せずに理想的な形で分解すると仮定すると、油脂分子のエステル結合から CO_2 が 3 分子とプロパンが、C15 と C17 のアルキル鎖が環化して、芳香族化することにより 6 分子の芳香族が生成するとするなら、およそ 14 分子の水素が得られる。この反応を選択的に行うことにより、油脂から水素とガソリンあるいは石油化学原料の芳香族を製造できる。β-ゼオライト-Al_2O_3 複合担体に Pt と NiMo を担持し、硫化して調製した触媒により、580℃で SBO の環化脱水素化分解を検討したところ、1.0MPa の低圧下でも油脂は 100%分解し、芳香族が得られた。油脂の 1.0MPa 以下の低圧での分解では、NiMo を用いただけでは十分に水素が供給されず、Pt の添加が有効であった。

油脂の環化脱水素化分解ではまだ芳香族収率が 20%に達していないが、FAME のモデルであるオレイン酸メチルを用いた同様の環化脱水素化分解では 500℃、0.5MPa の条件で芳香族収率が 20%に達する触媒もあり、その場合には水素消費が 0 に近づいている [11]。

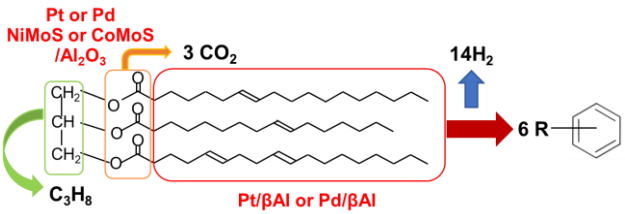

Fig. 3 Hypothetical reaction pathway of dehydrocyclization of soybean oil[10]

５．Zn および Ga 交換 ZSM-5-Al_2O_3 複合酸化物触媒による *n*-ペンタンからの芳香族製造

接触改質では、*n*-ペンタンや *n*-ヘキサンから芳香族を選択的に得るために、Zn や Ga を導入した ZSM-5 とマトリックスとしての Al_2O_3 を混合した触媒を用い、環化脱水素を試みた例を示す [12]。ナフサ留分中で余剰となっている C5 および C6 留分の環化脱水素による芳香族製造を行うため、Zn および Ga で交換した ZSM-5 とマトリックスとして Al_2O_3 を混合した接触改質触媒を調製し、*n*-ペンタンの環化脱水素を 550℃で行った。Al_2O_3 成分の添加量を 0wt%から 10wt%に増加させると、転化率の差は小さいが、BTX への選択性が向上する Al_2O_3 の添加効果を初めて見出し、ゼオライトの添加量も減少させることができた。また、Zn 交換 ZSM-5 を用いた反応では CH_4 の選択性が一定であることから、C2-C4 成分はさらなる分解反応を受けず、還元された金属上で、Diels-Alder 反応によるオレフィン分の二量化が進行し、芳香族化生成に関与している可能性が示された。一方、Ga 交換 ZSM-5 を用いた反応では、Ga 交換 ZSM-5 の増加にともない CH_4 の選択率が増加したため、生成物である C4 成分の

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.

２次分解が進行する強い酸点の形成が予想された[12b]。

６．まとめ

新しいマトリックスの調製法と接触分解での機能に着目し、ミクロ孔およびメソ孔からなる様々な階層構造触媒を調製した。マトリックス成分のメソ孔導入が活性を向上させ、ゼオライトの機能に大きく影響することを示した。ゲル骨格補強法はゼオライト含有階層構造触媒の製造に有効に働き、触媒活性と生成物選択性を向上させた。また、キュリー・ポイント・パイロライザー法を用いて、巨大分子の接触分解を解析することができた。また、水素化分解触媒を用いた油脂や脂肪酸メチルエステルの低圧での処理の可能性を示した。さらに Zn(Ga)交換 ZSM-5 と Al_2O_3 との混合触媒を用いて *n*-ペンタンの接触改質触媒において、芳香族選択性にマトリックスの役割が存在することを示した。

---

1) A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106116 (2019).
2) 石原　篤, 触媒, **83 (3)**, 87 (2015).
3) A. Ishihara et al., *Energy & Fuels*, **34**, 7448 (2020).
4) H. Oono et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **233**, 163 (2016).
5) K. Mori et al., *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 3614 (2019).
6) K. Inui et al., *J. Catal.*, **295**, 81 (2012).
7) T. Sonthisawate et al., *Fuel Process. Technol.*, **142**, 337 (2016).
8) S. Matsuura, T. Hashimoto, A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **227**, 107106 (2022).
9) K. Mizuno, et al., *Chem. Lett.*, **51(10)**, 1033 (2022).
10) a) Y. Shirasaki et al., *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106109 (2019). b) S. Kanamori et al., *ACS Omega*, **6**, 5509 (2021).
11) a) K. Takemoto et al., *Fuel*, **289**, 119885 (2021). b) Y. Tsuchimori et al., *RSC Adv.*, 11, 19864 (2021).
12) a) K. Takai et al., *ACS Omega*, **5**, 11160 (2020). b) Y. Kodama et al., F*uel Process. Technol.*, 213, 106679 (2021). c) T. Mizuno et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 65, 27-35 (2022).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2023 All rights reserved.