

2020年11月13日(金)

C会場

石油精製

[2C01-04] 石油精製 1

司会:石原 篤(三重大学)

09:30 ~ 10:30 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C01] FCC触媒の反応性に対する Alカチオン種の影響

○山崎 弘史¹、長谷川 博紀¹、三津井 知宏¹、水野 隆喜¹

(1. 日揮触媒化成株式会社)

09:30 ~ 09:45

[2C02] TiO₂担持 Rh₂P触媒の水素化脱硫活性に対する Rhと Pの相互作用の影響

○小野 太輝¹、神田 康晴¹ (1. 室蘭工業大学)

09:45 ~ 10:00

[2C03] 高性能な軽油サルファーフリー水素化脱硫触媒の開発

○内田 浩司¹、松元 雄介¹、田川 和成¹ (1. 日揮触媒化成株式会社 石油精製触媒研究所 HTC研究グループ)

10:00 ~ 10:15

[2C04] 昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒の耐硫黄性評価

○神田 康晴¹、上野 錬¹、上道 芳夫¹ (1. 室蘭工業大学大学院)

10:15 ~ 10:30

石油精製

[2C05-06] 石油精製 2

司会:永松 茂樹(日揮ユニバーサル(株))

10:45 ~ 11:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C05] Ga交換 ZSM-5-アルミナ複合触媒を用いた *n*-pentaneからの芳香族生成に及ぼすマトリックスの影響

○石原 篤¹、児玉 悠太¹、橋本 忠範¹ (1. 三重大学大学院工学研究科)

10:45 ~ 11:00

[2C06] 軽質炭化水素の脱水素における鉄系触媒の反応特性評価

○渡部 綾¹、横山 遵匡¹、依田 裕太¹、宮城 裕一²、栢木 翔太²、大塩 敦保²、福原 長寿¹ (1. 静岡大学大学院 工学領域 化学バイオ工学系列、2. コスモ石油株式会社 中央研究所 燃料石化グループ)

11:00 ~ 11:15

石油精製

[2C01-04] 石油精製 1

司会:石原 篤(三重大学)

2020年11月13日(金) 09:30 ~ 10:30 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C01] FCC触媒の反応性に対する Alカチオン種の影響

○山崎 弘史¹、長谷川 博紀¹、三津井 知宏¹、水野 隆喜¹（1. 日揮触媒化成株式会社）

09:30 ~ 09:45

[2C02] TiO₂担持 Rh₂P触媒の水素化脱硫活性に対する Rhと Pの相互作用の影響

○小野 太輝¹、神田 康晴¹（1. 室蘭工業大学）

09:45 ~ 10:00

[2C03] 高性能な軽油サルファーフリー水素化脱硫触媒の開発

○内田 浩司¹、松元 雄介¹、田川 和成¹（1. 日揮触媒化成株式会社 石油精製触媒研究所 HTC研究グループ）

10:00 ~ 10:15

[2C04] 昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒の耐硫黄性評価

○神田 康晴¹、上野 錬¹、上道 芳夫¹（1. 室蘭工業大学大学院）

10:15 ~ 10:30

FCC 触媒の反応性に対する Al カチオンの影響

（日揮触媒化成株式会社）やまざき ひろし 〇山崎 弘史・はせがわ ひろき 長谷川 博紀・みつ い 三津井 知宏・ともひろ 水野 隆喜

1. 緒言

流動接触分解 (FCC) は原油に含まれる高沸点留分をガソリンや軽質オレフィンなどの燃料や石油化学原料に転換する石油精製プロセスである。¹⁾FCC プロセスは市況によってガソリンや軽質オレフィンなどの各留分の需要が変化する。そのため、FCC 触媒による分解留分の選択性を制御する技術が求められる。FCC 触媒の主となる分解成分は Y 型ゼオライトであり、Y 型ゼオライトの酸性質によって異なる分解活性を示す。これまでに FCC 触媒の後処理条件によって異なるガソリン選択性を示すことが分かっている。¹⁾

本検討では FCC 触媒に対して、Al カチオン処理を行うことによって、従来の La カチオン処理品と異なる分解活性を示すことが分かった。

2. 実験

Y 型ゼオライトと活性アルミナを含む調合スラリーを噴霧乾燥した後、洗浄処理を施して FCC 触媒の洗浄品を得た。この洗浄品に対して、La カチオンまたは Al カチオンを含む水溶液で処理して、La 処理品と Al 処理品の FCC 触媒を得た。得られた FCC 触媒を 780°C にて 13hr スチーム処理による擬平衡化処理した後、ラボ評価装置である ACE-MAT にて、減圧軽油 (VGO) の分解活性試験を行った。

3. 結果および考察

図 1 に各 FCC 触媒の VGO の転化率を示す。FCC 触媒の洗浄品に Al 処理を行うことで、La 処理品と同様にスチームによる擬平衡化処理後の活性が向上した。

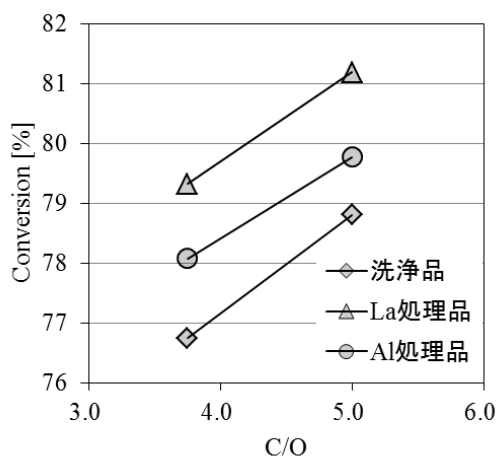


図 1. 各 FCC 触媒の VGO 分解活性

次に、各 FCC 触媒のガソリンと LPG 選択性を図 2 に示す。Al 処理した FCC 触媒のガソリン選択性は La 処理品に比べて低い。これに対して、Al 処理した FCC 触媒の LPG 選択性は La 処理品に比べて高い。LPG に含まれるプロピレン収率に関しても Al 処理品は La 処理品に比べて約 1%高いことが分かった。つまり、Al 処理した FCC 触媒は La 処理品に比べて、ガソリンが過分解しており、Al 処理品と La 処理品の酸性質が異なることが示唆された。

発表では FCC 触媒のキャラクタリゼーションの結果やガソリン中の留分の変化についても報告する。

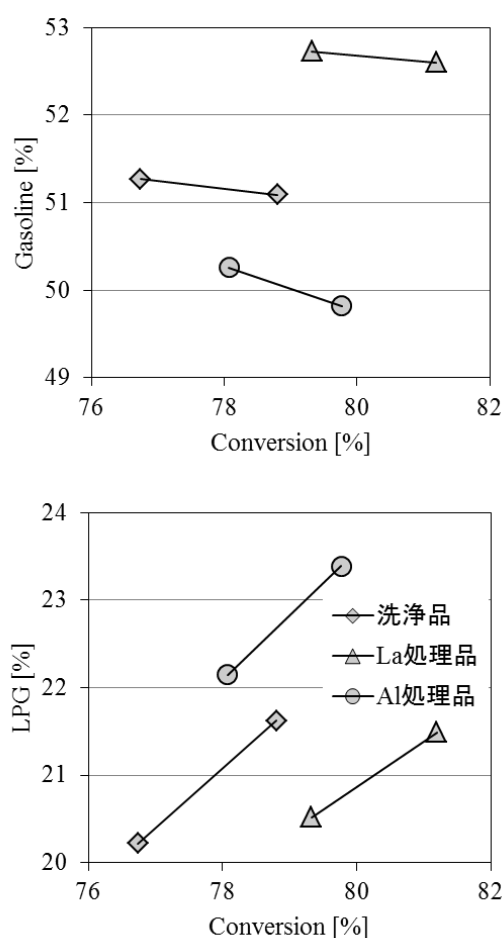


図 2. 各 FCC 触媒の VGO 分解におけるガソリンと LPG 選択性

1) R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, 3rd Ed., Elsevier, 2012

2) 山崎、田中、三津井、水野、渡部、第 35 回ゼオライト研究発表会、東京、C16

TiO₂ 担持 Rh₂P 触媒の水素化脱硫活性に対する Rh と P の相互作用の影響

(室蘭工業大) ○小野 ^{おの} 太輝・神田 ^{かんだ} やすはる ^{やすはる} 康晴

1. 緒言

水素化脱硫(HDS)プロセスに用いられる触媒 (CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃)は水素化能が低いいため、難脱硫性硫黄化合物の除去は難しく、厳しい反応条件が必要となる。よって、難脱硫性硫黄化合物を効率的に取り除くには、高い水素化能が重要となる。先に、我々は Rh₂P 触媒が NiMo 触媒よりも高い水素化能を有することを明らかにしている¹⁾。また、Mo 系触媒の担体を Al₂O₃ から TiO₂ にすることで高い水素化能を有する²⁾ことから、Rh₂P/TiO₂ 触媒は高い水素化能を有すると考えられる。ここで、Rh と P の相互作用が強いと低温でリン酸が還元され Rh₂P が生成するため、シンタリングが抑制され、高い活性を発現できる。これにしたがい、触媒調製の際に Rh と P を担持する順番を変更することで、Rh と P の相互作用を変えることができると考えた。本研究では、TiO₂ 担持 Rh₂P 触媒を共含浸法および逐次含浸法で調製し、Rh と P の相互作用が HDS 活性に与える影響について検討した。

2. 実験

触媒は Rh 源に RhCl₃・3H₂O、P 源に NH₄H₂PO₄ を用いた共含浸および逐次含浸法で調製した。担体には TiO₂ を使い、担持量は Rh : 5 wt%, P : 1.5 wt% とした。共含浸法で調製した触媒を Rh-P と表記した。P/TiO₂ を調製した後、Rh を担持する逐次含浸法で調製した触媒を Rh/P と表記した。チオフェン HDS 反応は、0.1 g の触媒を 450-700 °C で H₂ 還元した後、H₂/チオフェン比 30 の混合ガスを供給し、反応温度 350 °C で 3 h 行った。W/F は 37.9 g・h/mol とした。キャラクタリゼーションとして、XRD、CO 吸着、昇温還元法(TPR)を行った。

3. 結果および考察

600 °C で還元処理した触媒のチオフェン転化率、結晶子径、CO 吸着量を Table 1 に示す。Rh/P 触媒のチオフェン転化率は、Rh-P 触媒より 1.3 倍ほど高くなった。XRD パターンより、Rh-P 触媒では Rh₂P に起因するピーク (2θ = 32.5 °付近) が明瞭に見られたが、Rh/P 触媒では非常にブロードなピークが見られた。このピークから算出した結晶子径は、Rh-P 触媒が Rh/P 触媒のおよそ 2.5 倍となった。結晶子径が大きいほど Rh が凝集しているため、Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であったと考えられる。Rh/P 触媒の CO 吸着量は、Rh-P 触媒のおよそ 2.7 倍となった。CO 吸着量が多いほど表面に露出している Rh 量が多いため、XRD から得られた結果と合わせると、

Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であることが明らかとなった。分散度の差は含浸時の溶液の pH が要因だと考えられる。RhCl₃・3H₂O の吸着種は pH が高いと、多核錯体となることが知られている³⁾。NH₄H₂PO₄ 水溶液の pH は RhCl₃・3H₂O 水溶液よりも高いため、Rh-P の方が含浸時の pH が高く、多核化が進んだと考えられる。

これらの触媒の TPR プロファイルを Fig. 1 に示す。Rh-P 触媒の還元ピークは 550 °C 付近に、Rh/P 触媒の還元ピークは 350 °C 付近に見られた。350 °C 付近のピークは、Rh と P が接している、すなわち Rh と P の相互作用が強いリン酸のものである。よって、Rh/P 触媒は Rh-P 触媒より Rh と P の相互作用が強いと考えられる。

以上のことから、触媒調製の手順を変更し、Rh と P の相互作用を強くすることで、Rh₂P 触媒の活性が向上することを明らかにした。

Table 1 HDS activities, crystallite size, and CO uptake of Rh₂P/TiO₂ catalysts reduced 600 °C.

Catalyst	Conversion [%]	Crystallite size [nm]	CO uptake [μmol/g]
Rh/P	68.9	7.5	61.2
Rh-P	53.0	18.1	22.3

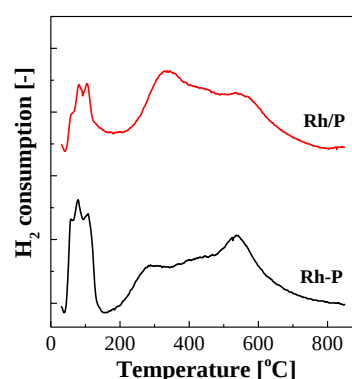


Fig. 1 TPR profiles of P-added Rh/TiO₂ catalysts.

- 1) Y. Kanda, K. Kawanishi, T. Tsujino, A. MFM. Al-otaibi, Y. Uemichi, *Catalysts*, **8**, 171-178 (2018).
- 2) 瀬川幸一, 高橋一重, 環境触媒ハンドブック, NTS, 212-219 (2001).
- 3) 久野耕一, 伊藤敦二, 日本化学会誌, **6**, 432-439 (1995).

高性能な軽油サルファーフリー水素化脱硫触媒の開発

(日揮触媒化成株式会社) ○内田 浩司・松元 雄介・田川 和成

1. 緒言

世界的な軽油需要の増加や、製油所での効率の高い運転のため軽油処理時の分解油比率増加等が見込まれる中、軽油脱硫触媒には高脱硫活性のみならず高水素化性能が求められている。このような状況に対応すべく、弊社では担体表面の化学特性制御により軽油サルファーフリーに寄与する高水素化性能 NiMo 系水素化脱硫触媒(焼成物系触媒：CDS-LX80N、乾燥物系触媒：CDS-LS120)を開発工業化した。

水素化脱硫触媒はアルミナ等の金属酸化物担体上に主要な活性成分である Mo や W と副成分である Co や Ni が複合的に担持された活性金属が硫化することによって触媒作用を発揮する。担体と活性金属との相互作用は硫化状態や活性金属クラスター構造に影響を及ぼすため、水素化脱硫触媒の設計において非常に重要であると考えられる。活性金属が担持されるサイトとなる担体の表面 OH 基の状態に着目し、触媒のタイプによって担体と活性金属の相互作用が最適の状態となるよう表面 OH を制御した。開発触媒の設計及び各種特性について報告する。

2. 実験

担体表面 OH 基は担体粉碎品をディスク成形し 500℃で真空加熱処理後、日本分光製 FT/IR-6100 装置により評価を行った。

触媒性能は流通式反応装置を使用して評価した。脱硫性能については、原料に LGO を使用し、予備硫化を行った後、LHSV=1.0 (1/h)、水素分圧=4.5 (MPa)、H₂/Oil=250 (Nm³/kL)の条件で、LGO の脱硫反応の評価を実施した。水素化性能については、モデル反応物としてナフタレンを使用し、予備硫化の後、LHSV=2.0 (1/h)、水素分圧=2.0 (MPa)、H₂/Oil=250 (Nm³/kL)の条件で、ナフタレンの水素化の評価を実施した。

各種評価においては、開発担体・触媒と、従来のものとの比較を行った。

3. 結果および考察

開発担体と従来担体のFT-IR測定結果を図1に示す。従来担体は塩基性OH基の割合が多いことがわかる。OH基の塩基性が強いほど活性金属との相互作用が強いと考えられており、担持した活性金属が凝集かつ硫化されづらい表面状態となる。一方、開発担体は強塩基性OH基が減り、弱塩基性OH基や酸性OH基の割合が多くなっており、担持した活性金属が高分散かつ硫化されやすい表面状態となっている。

焼成物系触媒においては、担体と活性金属に適度な相互作用を持たせ、焼成による活性金属の凝集を抑制させることを目的として弱塩基性OH基の割合が多くなるよう制御している。また乾燥物系触媒においては焼成によって活性金属が凝集する懸念が無い場合、できるだけ活性金属を分散させるため酸性OH基の割合が多くなるよう制御している。担体表面OH基制御により、それぞれの触媒タイプの特徴を活かしつつ高活性を発現することが期待できる。

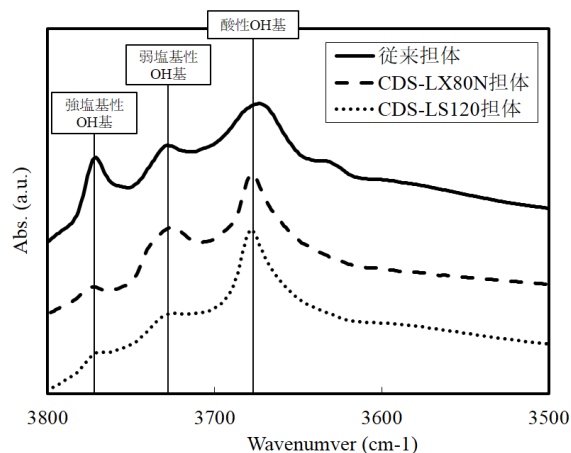


図1 担体のFT-IRスペクトル

図2に触媒性能評価結果を示す。従来触媒に比べ、CDS-LX80NとCDS-LS120のいずれも高脱硫活性・高水素化性能を示しており、触媒タイプに合わせた担体表面OH基制御が触媒性能に効率的に寄与していると考えられる。

さらに発表では、開発触媒における焼成物系触媒および乾燥物系触媒それぞれの活性金属の状態の特徴についても紹介する。

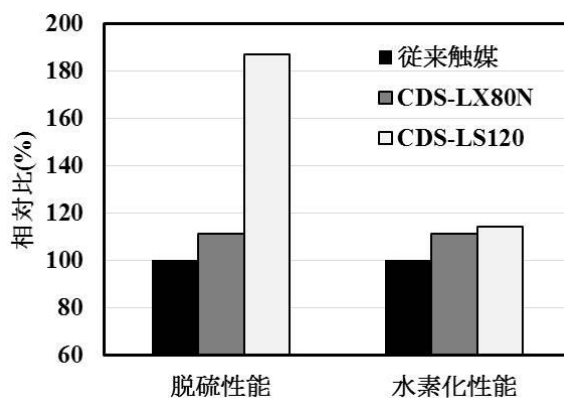


図2 触媒性能評価結果

昇温硫化法によるリン化パラジウム触媒 の耐硫黄性評価

（室蘭工大）^{かん だやすはる} ○^{う えのれん} 神田康晴，^{う えみちよしお} 上野錬，上道芳夫

1. 緒言

貴金属リン化合物触媒は貴金属触媒よりも高い水素化脱硫(HDS)活性を示す¹⁾ことが分かっているが、この起源の詳細は明らかになっていない。高い HDS 活性を示す Rh₂P 中において、Rh はわずかに正(δ⁺)に帯電した状態であることが知られている²⁾。我々はこの 0 価の金属に近い Rh 種が Rh₂S₃ のような高酸化数の Rh 種よりも高い水素化能を有するため、HDS 反応に高活性を示すと考えている。一方で、HDS 反応条件下で触媒がこの低い酸化数を保つためには、高い耐硫黄性が必要であると言える。

先に、我々は Rh₂P 系触媒の耐硫黄性が昇温硫化(TPS)法で評価できること³⁾を報告した。本研究では、Rh 系触媒と同様にリン化することで HDS 活性が向上する Pd 系触媒の耐硫黄性を評価し、リン化ロジウム系触媒の結果³⁾と比較した。

2. 実験

シリカ(SiO₂)担持リン添加パラジウム(Pd-P)触媒は、PdCl₂および NH₄H₂PO₄を用いた含浸法により Pd: 5.0 wt.%, P: 0-3.0 wt.%を担持した後、500℃で空气中 4 時間焼成することで得た。触媒名は P 担持量(x)を用いて、Pd-xP と表記する。

触媒(0.05g)を 500℃で 1 時間 He 中、350-750℃で 1 時間 H₂ 中において還元し、前処理した。還元した触媒は、He 中で室温まで放冷後、30 分間 3%H₂S-N₂ で He を置換してから TPS 測定に用いた。H₂S 消費量は UV-Vis(230 nm)で測定した。

3. 結果と考察

400℃で還元した Pd-xP 触媒の TPS プロファイルに与える P 担持量の影響について検討した。Pd 触媒では、155℃および 322℃に H₂S の消費が確

認された。これらは、硫化パラジウム(Pd₄S、Pd₃S、PdS)の生成に起因するものである。これに対して、0.8%P を添加することで、これらのピークは低温側に見られた。さらに P 担持量を多くすると、これらのピークは非常に小さくなった。Pd-xP 触媒の XRD パターンでのリン化パラジウム(Pd₆P、Pd₃P)に起因する回折ピーク(2θ = 38.0°)強度と TPS プロファイルから測定した H₂S 消費量の関係を Table 1 に示す。ピーク強度の増加に伴って H₂S 消費量が減少していることから、リン化パラジウムの生成により触媒の耐硫黄性が向上することがわかった。同様に、触媒の還元温度を上げることでリン化パラジウムが生成し、耐硫黄性が向上することも明らかになった。

さらに、先に報告した Rh-P 触媒の耐硫黄性³⁾と比較した。P/貴金属比が同じ触媒では、Pd-P 系触媒の方が Rh-P 触媒よりも H₂S 消費量は低く、高い耐硫黄性を示すことが明らかとなった。Pd-P 系触媒では、Pd₆P や Pd₃P のように P/Pd 比が小さいリン化合物種が生成する。一方で、Rh-P 系触媒において最も P/Rh 比が小さいリン化合物種は Rh₂P であり、これは Pd-P 系触媒で見られたリン化合物種の P/Pd 比よりも高い。したがって、同じ P 担持量であれば Pd の方がリン化物になりやすく、高い耐硫黄性が発現したものと推測される。

- 1) Y. Kanda, C. Temma, K. Nakata, T. Kobayashi, M. Sugioka, Y. Uemichi, *Appl. Catal. A: Gen.*, 386, 171-178 (2010).
- 2) Y. Kanda, T. Chiba, R. Arana, T. Yasuzawa, R. Ueno, T. Toyao, K. Kato, Y. Obora, K. Shimizu, Y. Uemichi, *Chem. Lett.*, 48, 471-474 (2019).
- 3) R. Ueno, Y. Uemichi, Y. Kanda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 63, 141-148 (2020).

Table 1 Relationship between XRD peak intensity at 38.0° (for palladium phosphide species) and H₂S consumption of Pd-xP catalysts reduced at 400 °C.

Catalyst	Peak intensity at 38.0° (cps)	H ₂ S consumption (μmol g ⁻¹)	S/Pd (-)
Pd	0.0	380.2	0.81
Pd-0.8P	41.7	239.4	0.51
Pd-1.5P	98.3	68.6	0.21
Pd-2.2P	100.0	46.9	0.10
Pd-3.0P	135.0	35.8	0.08

石油精製

[2C05-06] 石油精製 2

司会:永松 茂樹(日揮ユニバーサル(株))

2020年11月13日(金) 10:45 ~ 11:15 C会場 (3F・中会議室C1-2)

[2C05] Ga交換 ZSM-5-アルミナ複合触媒を用いた*n*-pentaneからの芳香族生成に及ぼすマトリックスの影響

○石原 篤¹、児玉 悠太¹、橋本 忠範¹（1. 三重大学大学院工学研究科）

10:45 ~ 11:00

[2C06] 軽質炭化水素の脱水素における鉄系触媒の反応特性評価

○渡部 綾¹、横山 遵匡¹、依田 裕太¹、宮城 裕一²、栢木 翔太²、大塩 敦保²、福原 長寿¹（1. 静岡大学学術院 工学領域 化学バイオ工学系列、2. コスモ石油株式会社 中央研究所 燃料石化グループ）

11:00 ~ 11:15

Ga 交換 ZSM-5-アルミナ複合触媒を用いた *n*-pentane からの 芳香族生成に及ぼすマトリックスの影響

(三重大) ○石原 ^{いしはら} 篤 ^{あつし}・児玉悠太 ^{こだまゆうた}・橋本忠範 ^{はしもとただのり}

1. 緒言

トッパーからの軽質ナフサ、その中でも軽質である C5 および C6 が余剰になっている。これらを触媒により改質し、芳香族化合物を選択的に製造できれば、ガソリンのオクタン価を向上させるブレンド剤になり、また選択性によっては石油化学製品原料や水素を生成することができる。近年、階層構造触媒が石油精製における接触分解、水素化分解あるいは改質反応において、高い活性および選択性を有することが報告された¹⁻⁶⁾。それらの触媒は、固体酸機能を有し、高い分解、環化活性を示すゼオライト、メソ孔を有し拡散に優れたアルミナおよび水素活性化能や水素移行能を持つ金属からなる多元機能を有した複合体を形成している。これまでの研究において、ゼオライトそのものや金属担持触媒についての研究は多いが、メソ多孔質とゼオライトの組み合わせによって拡散の影響を考慮した研究は少ない。本研究では、芳香族選択性が高いことが知られる Ga 交換 ZSM-5 に Al₂O₃ を混合して用い、*n*-pentane の環化脱水素反応を通じた芳香族生成における、Al₂O₃ マトリックスの活性および選択性への影響を検討した。

2. 実験

Ga 交換 ZSM-5 の調製は、原料として HZSM-5 (HSZ-822HOA, SiO₂/Al₂O₃ 比=24, 東ソー) および Ga(NO₃)₃ を用いてイオン交換法で行った。Ga の交換率は 15% および 29% であった。Ga-ZSM-5 を 65, 75 および 85wt%, アルミナを 20, 10 および 0wt% をそれぞれ含有するように加え、いずれの触媒にもバインダーとしてのアルミナゾル (Cataloid AP-1) を 15wt% (Al₂O₃ として) 用いて混練し、550℃ で 3 時間焼成した。調製した触媒のサンプル名は Ga(X) ZSM(24)YA のように示し、X は Ga イオン交換率、ZSM はゼオライトの略称、24 は ZSM-5 の SiO₂/Al₂O₃ 比、Y はアルミナの wt%, A はアルミナの略称をそれぞれ示す。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD, N₂ 吸脱着測定, NH₃-TPD および TG-DTA を行った。

n-pentane の環化脱水素反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒 1g, H₂ 0.1 MPa, H₂/Feed (mol/mol) 1.38, WHSV 6.26 h⁻¹, 反応温度 450, 500 および 550℃ の条件で行った。反応中回収した液体および気体生成物を GC-FID および GC-TCD を用いて定量した。

3. 結果と考察

触媒の反応前後での窒素吸脱着測定による細孔特性から、Ga-ZSM-5 が減少し、アルミナ含有量が増加するにともない BET 表面積は減少し、BJH 法で記される細孔容積および表面積が向上した。反応後、表面積および細孔容積はわずかに低下し、コークの生成を示唆した。

改質反応における転化率の温度変化を検討した結果、いずれの触媒でも 450℃ では転化率は低かったが、550℃ では 100% に近い値を示した。一方、トルエン選択率も温度とともに増加したが、転化率の増加傾向とは異なり、芳香族選択率は高温で著しく向上した。最も芳香族選択率が高かった 550℃ で比較すると、Ga 交換率の低い Ga(15)触媒の方が Ga(29)触媒よりも芳香族選択性が向上する傾向が見られた。また、アルミナ含有量の違いでもわずかに差が現れ、10wt% のアルミナを含む Ga(15)ZSM(24)/10A が 550℃ で最も高い選択性を示した。550℃ での各触媒の炭素数分布の変化を検討した結果、何れの触媒でも C1-C4 のガスが生成し、それ以外の生成物は芳香族であることから、C5 が主に C2 と C3 および C1 へと C4 に分解し、生成したオレフィンの環化により芳香族化合物が生成するものと考えられる。

4. 総括

n-Pentane の環化による芳香族化合物生成を Ga 交換 ZSM-5 とアルミナから成る複合酸化触媒を用いて検討し、ゼオライトとアルミナの含有量および Ga イオン交換率の影響を調べた。マトリックスとしてのアルミナ含有量の変化にともない、転化率は変化し、Ga 交換率が芳香族収率に影響することが分かった。アルミナを 10wt% と Ga-ZSM-5 を 75wt% 含む触媒で、活性および芳香族選択性が最大となった。

- 1) K. Takai et al., *ACS Omega* **2020**, 5, 11160–11166.
- 2) S. Matsuura et al., *Energy & Fuels*, **2020** in press.
- 3) M. Ninomiya et al., *J. Appl. Anal. Pyrol.*, **150** (2020) 104876.
- 4) A. Ishihara, A review paper, *Fuel Proc. Technol.*, **2019**, 194, 106116.
- 5) K. Mori et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 3614–3618.
- 6) Y. Shirasaki, et al., *Fuel Process. Technol.*, **2019**, 194, 106109.

軽質炭化水素の脱水素における鉄系触媒の反応特性評価

(静岡大*・コスモ石油**) ○渡部 綾*・横山遵匡*・依田裕太*・宮城裕一**・
 柏木 翔太**・大塩敦保**・福原長寿*

1. 緒言

イソプレン (C_5H_8) は、合成ゴムやファインケミカルの原料であり、その需要は増加することが予測されている。イソプレンの主な製造法は、ナフサのスチームクラッキング (SC) で得られた C5 留分の抽出分離であるが、SC の目的生産物がエチレンであるために、イソプレン生産量はエチレン需要に大きく依存する。また、安価なシェールガスからエチレンが生産されるため、SC の稼働率低下によるイソプレン生産量の低下が懸念されている。そのため、イソプレン合成の代替プロセスが模索されている。SC 留分の一つであるイソペンタンは、利用価値が低く、脱水素 ($C_5H_{12} \rightarrow C_5H_8 + 2H_2$) により直接的にイソプレンを合成できれば、魅力的な代替プロセスになりうる。

我々はこれまで、低級アルカン ($C_2 \sim C_4$) の脱水素に硫化水素 (H_2S) を共存させて連続的なオレフィン合成を検討してきた。その中で、 SiO_2 に担持した鉄系触媒 (Fe/SiO_2) が高い脱水素活性を長時間維持することを明らかにしている^{1), 2)}。本研究では、 Fe/SiO_2 触媒をイソペンタン脱水素に応用し、イソプレンを含む C5 オレフィン類の合成を検討した。

2. 実験方法

脱水素に使用する Fe/SiO_2 触媒は、触媒学会参照触媒部会提供の JRC-SIO-4 を担体として蒸発乾固法によって Fe を 10 mass% 担持した。

反応試験には固定床常圧流通式反応器を用い、500 mg の触媒を反応器に充填した後、 H_2 と H_2S の混合ガスで前処理を施した。その後、反応ガス ($iso-C_5H_{12}/H_2S/He = 5/2.5/42.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) を供給して反応を開始した。未反応ガスや生成ガスは、GC-FID を用いて分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) は、イソペンタン脱水素における生成物収率の温度依存性を示している。C5 オレフィンの生成物として、イソプレンや 2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテンが生成することが明らかになった。それ以外に分解生成物として、炭素数が 1 から 4 までの生成物が副生することがわかった。Fig. 1(b) は、それぞれの反応温度におけるイソペ

ンタン転化率と C5 オレフィン収率、そして C5 オレフィン選択率を示している。反応温度が増すにつれて転化率とオレフィン収率は増加した。一方、C5 オレフィン選択率は 600°C において減少した。反応温度の上昇に伴い、脱水素の促進だけでなく、分解反応も促進されたためと考えられる。 H_2S は高温下において、ラジカル的に分解し SH ラジカルや H ラジカルを生成する。高反応性のラジカル種が生成したために、気相中でイソペンタンの分解を促進されたものと推測される。

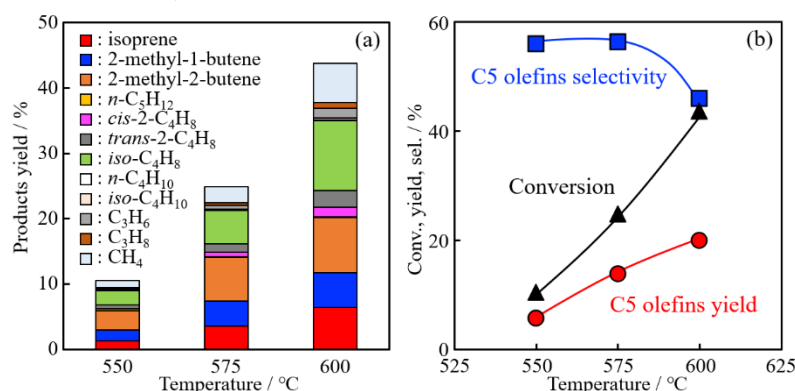


Fig. 1 Temperature dependence of (a) products yield and (b) conversion, selectivity and C5 olefins yield.

続いて、イソペンタン脱水素に対する Fe/SiO_2 の安定性を 550°C にて評価した。触媒劣化を確認するために、低転化率領域で試験した。Fig. 2 は、イソペンタン転化率とイソペンタンを含む C5 オレフィン収率の経時変化である。時間経過とともに転化率が徐々に向上し、反応 200 min の間で劣化しなかった。C5 オレフィン類の連続的な製造の可能性が見出された。

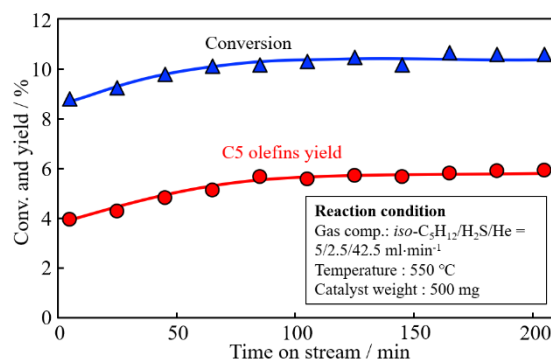


Fig. 2 Isopentane conversion and C5 olefins yield.

- 1) R. Watanabe *et al.*, J. Jpn Petrol. Inst., 63(4) (2020) 228-237.
- 2) R. Watanabe *et al.*, Appl. Catal. A: Gen., 587 (2019) 117238.