

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

(東工大) ○^{ふじつか ひろやす やまじ まい なかたに り か こ たご てるおき} 藤埴 大裕・山地 真愛・中谷 理佳子・多湖 輝興

1. 緒言

石油化学における基幹プロセスの一つであるナフサ分解プロセスは、熱分解法では 800 °C、固体酸触媒を用いた接触分解法では 650 °C 以上の高温が必要なエネルギー多消費プロセスである。そのため、ナフサ分解プロセスの低温化は、石油化学プロセスの省エネルギー化において大きい役割を果たす。

われわれは、ナフサに含まれるパラフィン類について、金属触媒上での脱水素反応による反応性の高い長鎖オレフィン類への転換と、固体酸触媒上での長鎖オレフィン類の接触分解反応を組み合わせることで、ナフサ接触分解を低温で実施する二元機能触媒反応系を着想した。これまでに、ナフサモデル物質として *n*-ヘキサンを用い、400 °C において接触分解反応を実施し、Rh 微粒子内包 ZSM-5 触媒 (Rh@ZSM-5) は ZSM-5 触媒の約 3 倍の低級オレフィン収率が得られることを見出した¹⁾。本発表では、*n*-ヘキサン低温接触分解反応用 Rh@ZSM-5 触媒のさらなる活性向上のため、同触媒上での *n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度解析に基づく反応機構の解明と触媒活性点量の調整を行った。

2. 実験

Rh@ZSM-5 触媒は油中水滴型マイクロエマルジョン場で合成した²⁾。ポリオキシエチレン(15)セチルルエーテルとシクロヘキサンからなる界面活性剤/有機溶剤混合溶液に RhCl₃ 溶液とヒドラジン水溶液を滴下し、テトラエチルオルトケイ酸、アンモニア水溶液を加え、Rh 超微粒子をアモルファスシリカで包接した。次に、Al(NO₃)₃、NaCl、および構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドの混合溶液を加え、110 °C、72 時間水熱合成処理を行った。得られた沈殿物は遠心沈降、洗浄、乾燥のち、550 °C で 12 時間焼成した。Rh 担持量は 0.1~0.5 wt%，Si/Al 比は 100 とした。

反応試験は常圧固定床流通式反応器を用いた。予熱器で気化した *n*-ヘキサンを N₂ ガス同伴のもと、所定量の Rh@ZSM-5 を充填した反応器に供給した。供給ガス中の *n*-ヘキサン分圧は 4.9 kPa、接触時間は $W/F = 1.0$ (g-cat h)/g-*n*-ヘキサン、反応温度は 400~500 °C とした。反応器出口ガスはオンライン GC を用いて分析した。

3. 結果および考察

0.3 wt% Rh 担持

Rh@ZSM-5 触媒を用い、400, 450, 500 °C における *n*-ヘキサン接触分解反応の反応初期(30 min)における *n*-ヘキサン転化率は、それぞれ 4.6, 9.6, 25.6 C-mol% となった。*n*-ヘキサン分解反応速度を *n*-ヘキサン分圧に対して 1 次反応と仮定

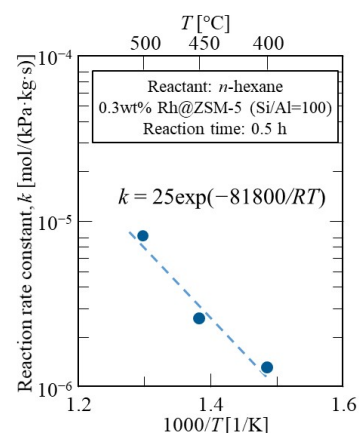


Fig. 1 *n*-ヘキサン接触分解反応の反応速度定数 (0.3wt% Rh@ZSM-5, 400~500 °C, 0.5 h)

して求めた反応速度定数を **Fig. 1** に示す。見かけの活性化エネルギーは 82 kJ/mol と求まり、貴金属触媒上での脱水素反応の文献値(70~80 kJ/mol³⁾)と合致した。これは、パラフィン脱水素反応が律速段階であることを示唆している。

そこで、異なる Rh 担持量の Rh@ZSM-5 触媒を用い 450 °C において *n*-ヘキサン接触分解を実施した (**Fig. 2**)。Rh 担持量の増加に伴い律速段階であるパラフィン脱水素反応の活性点が増加し、*n*-ヘキサン転化率の増加につながった。

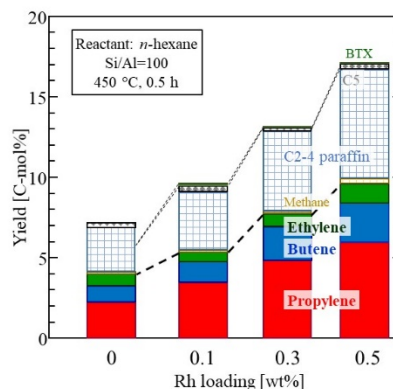


Fig. 2 Rh@ZSM-5 上での *n*-ヘキサン接触分解反応の Rh 担持量の影響 (Si/Al=100, 450 °C, 0.5 h)

謝辞：本研究は経済産業省の委託により一般社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行われた。

- 1) 藤埴ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 熊本, 2020, 2E01.
- 2) Fujitsuka, H. *et al.*, *Catal. Today*, in press.
- 3) Padmavathi, G., *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 4119 (2005).