



Title	低級オレフィン選択的合成を指向したゼオライト触媒によるナフサ接触分解とアセトン転換反応に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	今野, 大輝
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第11149号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/53929
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Hiroki_Konno_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 今野 大輝

審査担当者	主査	教授	向井 紳
	副査	教授	荒井 正彦
	副査	教授	原 正治
	副査	教授	福岡 淳
	副査	教授	増田 隆夫
	副査	准教授	多湖 輝興

学位論文題名

低級オレフィン選択的合成を指向したゼオライト触媒によるナフサ接触分解とアセトン転換反応に関する研究

エチレンやプロピレンなどの低級オレフィン、ナフサの熱分解プロセスにより製造されるが、エチレンとプロピレンそれぞれの選択率を変えることは困難である。また近年、中東でのエタンからのエチレン製造やシェールガス等に随伴されるコンデンセート（低級アルカン）を原料とした低級オレフィンの生産が開始されることから、エチレンの生産設備能力が世界的に過剰となっている。

そこで、本学位論文は、ゼオライト触媒を用いたプロピレンとイソブテンを中心とした低級オレフィンの選択合成として「ナフサ接触分解」と「アセトン転換反応」を対象として触媒反応工学的研究を行った成果を纏めている。

第一章は序章であり低級オレフィン製造について現行プロセスの特徴と問題点について述べている。そして、期待される固体触媒を利用した低級オレフィン製造技術を整理し、結晶サイズが数 100nm 以下（ナノ結晶）のゼオライト触媒が低級オレフィン製造の可能性を有していることを述べている。

第一部（第二、三、四章）では、ナノ結晶の MFI 型ゼオライトを用いたナフサの接触分解について低級オレフィン選択合成の可能性と反応速度の反応工学的解析を行った結果を纏めている。また、第二部（第五、六章）では、バイオマスおよびキュメン法で副生するアセトンからのプロピレンおよびイソブテンの選択合成についてゼオライト触媒を用いた触媒プロセスの可能性について検討した結果を纏めている。概要は次の通りである。

第二章ではナフサのモデル物質として n-ヘキサンを用いてゼオライト触媒による接触分解を実施した結果を纏めている。シリカアルミナと FAU 型、MFI 型、MOR 型、BEA 型のゼオライト触媒の中で MFI 型が最も安定な活性を示し、生成物収率と n-ヘキサン転化率の関係は一本の曲線で表わせることを見出した。そして高温では単分子反応機構で、低温では二分子反応機構により接触分解反応が進行していることを明らかにした。さらに、MFI 型ゼオライトのナノ結晶（数 10~200 nm）を用いると、マクロ結晶（1000~2000 nm）と比較して、原料と生成物の細孔内拡散抵抗が低減されて低級オレフィンが高収率で安定に生成することを見出している。

第三章では反応温度と MFI 型ゼオライトの Si/Al 比が活性に与える影響を調べた結果を纏めている。酸密度が低い MFI 型ゼオライトを 923 K で用いると高い収率でプロピレンが生成することを見出している。さらに、n-ヘキサン接触分解に与える MFI 型ゼオライトの結晶径、拡散と酸点量の関係を反応工学的に解析することで、ナノ結晶のゼオライトを用いた反応では反応律速下で、マクロ結晶では遷移領域で反応が進行することを明らかにしている。

第四章では、ナフサに含まれるナフテンの接触分解反応の反応工学的な解析結果を纏めている。ナフテン類を反応原料とすると、副反応として脱水素反応が進行してコーク生成が顕著になった。しかし、ナフテン類およびアルカンとナフテン混合物であるモデルナフサにおいても、ゼオライト触媒の結晶サイズの微小化は低級オレフィンを高収率で合成することに効果的であることを明らかにしている。

第五章では、MFI 型ゼオライト触媒を用いたアセトンの反応によるプロピレン選択的合成を実施し、ゼオライトの結晶サイズや酸点の局在化が触媒寿命や生成物選択率に及ぼす影響について検討した結果を纏めている。結晶サイズを小さくすることで、原料と生成物の拡散抵抗が低減されてコーク生成が抑制されている。さらに、分子サイズが異なる一連の有機シランを用いたシリル化により結晶

外表面，細孔入口部などに分布する酸点を選択的に不活性化することでプロピレンとイソブテンの収率を高くすることに成功しており，酸点の位置選択的不活性化により，生成物選択性を制御できる可能性を見出している。

第六章では BEA 型ゼオライトを用いたアセトンからのイソブテン選択的合成を検討した結果を纏めている。アルカリ金属でイオン交換を行って酸強度を制御した BEA 型ゼオライトを用いることで安定した活性と高いイソブテン選択率を実現することに成功している。これは，ゼオライトの酸強度をイオン交換により制御することで，生成したイソブテンからの芳香族生成とコーク生成が抑制されるためであると結論している。

これを要するに、著者はナフサからのプロピレン選択合成と余剰アセトンからのプロピレンとイソブテン合成に関するゼオライト触媒プロセスの提案と，ゼオライトの細孔内拡散と酸点分布と酸特性の観点から適切なゼオライト触媒の特性を定量的に解析したものであり，石油化学プロセスとゼオライト触媒の設計法に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。