

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
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
DOI	10.14943/doctoral.k11149
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/54687
Туре	theses (doctoral)
File Information	Hiroki_Konno.pdf



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

Catalytic Cracking of Naphtha and Acetone Conversion over Zeolite Catalyst for Light Olefins Selective Synthesis

> 平成 25 年 北海道大学大学院総合化学院 総合化学専攻

> > 今野 大輝

目次

第1章 序論	7
1.1.低級オレフィンの製造	7
1.2.炭化水素の分解による低級オレフィン製造	10
1.2.1. HP-FCC TM (High Propylene Fluid Catalytic Cracking)	10
1.2.2. HS-FCC TM (High Severity Fluid Catalytic Cracking)	12
1.2.3. DCC TM (Deep Catalytic Cracking)	13
1.3.メタセシス反応による低級オレフィン製造	14
1.3.1. MOI TM (Mobil Olefin Interconversion)	15
1.3.2. PROPYLUR TM	15
1.3.3. OCP TM (Olefin Cracking Process)	15
1.3.4. SUPERFLEX TM	16
1.3.5. OMEGA TM	17
1.3.6. OCT TM (Olefin Conversion Technology)	17
1.4.新規原料の転換による低級オレフィン製造	17
1.4.1. MTO (Methanol-to-Olefins)	18
1.4.2. ETO (Ethanol-to-Olefins)	19
1.4.3. PDH (Propane Dehydrogenation)	20
1.5. 今後期待される低級オレフィン製造技術	20
1.6. ゼオライト	21
1.6.1. ゼオライトの歴史と触媒としての利用	23
1.6.2. MFI 型ゼオライト(ZSM-5)	28
1.6.3. ゼオライトの問題点とその解決策	30
1.7.ゼオライトナノクリスタルの開発	31
1.7.1. 通常のゼオライト合成法	31
1.7.2. ゼオライトナノクリスタルの合成法	31
1.7.3. 新規低級オレフィン製造プロセスへの展開	35
1.8.本研究の目的	36

1.9.参考	文献	37
第1部	ゼオライト触媒によるナフサ接触分解	45
第2章	MFI 型ゼオライトによるパラフィン接触分解	47
2.1. 緒言		47
2.2. パラ	フィン接触分解反応機構	48
2.3. 実験	方法	50
2.3.1.	MFI型ゼオライトマクロクリスタルの調製	50
2.3.2.	MFI型ゼオライトナノクリスタルの調製	50
2.3.3.	ac-NH3-TPD 法	51
2.3.4.	反応実験方法	52
2.3.5.	CCS 法によるポスト処理	53
2.3.6.	リン酸処理によるポスト処理	54
2.4. 結果	と考察	54
2.4.1.	合成した MFI 型ゼオライトの特性評価	54
2.4.2.	ゼオライトのトポロジーの検討	58
2.4.3.	単分子反応機構と二分子反応機構	61
2.4.4.	反応温度と酸点密度が生成物収率に及ぼす影響	64
2.4.5.	結晶サイズが触媒寿命に及ぼす影響	66
2.4.6.	ゼオライトのポスト処理	69
2.5. 結言		70
2.6. 参考	文献	71
第3章	MFI 型ゼオライトによるナフテン接触分解	75
3.1. 緒言		75
3.2. 実験	方法	76
3.2.1.	MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製	76
3.2.2.	MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製	77
3.2.3.	反応実験方法	77
3.3. 結果	と考察	78
3.3.1.	合成した MFI 型ゼオライトの特性評価	78
3.3.2.	ナフテン接触分解における結晶サイズの影響	81
3.3.3.	ゼオライト触媒の活性劣化挙動	85

 $\mathbf{2}$

3.3.4.	モデルナフサへの適用	88
3.4. 結言		90
3.5. 参考	文献	91
第4章	ナフサ接触分解の反応工学的解析	95
4.1. 緒言		95
4.2. <i>Thiel</i>	e 数と触媒有効係数	96
4.3. 実験	方法	100
3.3.1.	反応速度解析	100
3.3.2.	ゼオライト細孔内拡散係数測定	101
4.4. 結果	と考察	102
3.4.1.	n-ヘキサン接触分解の反応速度解析	102
3.4.2.	Thiele 数と触媒有効係数による反応工学的解析	105
3.4.3.	アレニウスプロット	109
4.5. 結言		111
4.6. 参考	文献	112
第2部	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応	115
第2部	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応	115
第2部 第5章	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応	115 117
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応	115 117 117
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路	115 117 117 118
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS 法)	115 117 117 118 120
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS 法) 方法	115 117 117 118 120 121
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験 5.4.1.	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS 法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製	 115 117 117 118 120 121 121
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験 5.4.1. 5.4.2.	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理 (CCS 法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製	 115 117 117 118 120 121 121 122
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3.	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理 (CCS 法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法	 115 117 117 118 120 121 121 122 123
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3. 5.4.4.	 ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法 CCS 法による酸点分布制御 	115 117 117 118 120 121 121 122 123 124
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3. 5.4.4. 5.5. 結果	 ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法 CCS 法による酸点分布制御 と考察 	 115 117 117 118 120 121 121 122 123 124 124
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3. 5.4.4. 5.5.1.	 ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法 CCS 法による酸点分布制御 と考察 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 	 115 117 117 118 120 121 121 122 123 124 124
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3. 5.4.4. 5.5.1. 5.5.1. 5.5.2.	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法 CCS 法による酸点分布制御 と考察 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響	 115 117 117 118 120 121 121 122 123 124 124 124 124 127
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4. 実験 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3. 5.4.4. 5.5.1. 5.5.1. 5.5.2. 5.5.3.	 ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 シランによるポスト処理(CCS法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法 CCS 法による酸点分布制御 と考察 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響 MFI 型ゼオライトの酸点分布制御 	 115 117 117 118 120 121 121 122 123 124 124 124 124 127 129
第 2 部 第 5 章 5.1. 緒言 5.2. 固体 5.3. 有機 5.4.1. 5.4.2. 5.4.3. 5.4.4. 5.5.1. 5.5.1. 5.5.2. 5.5.3. 5.5.4.	ゼオライト触媒によるアセトン転換反応 酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 ようンによるポスト処理(CCS法) 方法 MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 反応実験方法 CCS 法による酸点分布制御 た寿察 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響 MFI 型ゼオライトの酸点分布制御 酸点分布制御が触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響	 115 117 117 118 120 121 121 122 123 124 124 124 124 127 129 131

57	猫女圣衾	
J.1.	罗方大 脉	

第6章 BEA 型ゼオライトによるアセトン転換反応	141
6.1. 緒言	141
6.2. 実験方法	142
6.2.1. 反応実験方法	142
6.2.2. アルカリ金属へのイオン交換	142
6.3. 結果と考察	143
6.3.1. H-BEA 型ゼオライトによるアセトン転換反応	143
6.3.2. BEA 型ゼオライトのアルカリ金属へのイオン交換	145
6.3.3. イオン交換 BEA 型ゼオライトによるアセトン転換反応	146
6.3.4. 反応実験後のコーク析出量	149
6.4. 結言	150
6.5. 参考文献	151
総括	155
今後の展望	161
謝辞	169
研究業績	173

1章 序論

第1章

序論

1.1. 低級オレフィンの製造

エチレンやプロピレンをはじめとする低級オレフィンは、現代の生活に欠かす ことのできないプラスチックや合成繊維、合成ゴムなどの基幹原料として需要が 増大している [1-3]. West Virginia 州において世界で初めてエチレンプラントが操 業開始されて以降,アメリカでのエチレン生産量は1925年の年間5万トンから 1950年の年間 100 万トンまで急激に成長し、現在ではサウジアラビアの Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) が所有する1つのプラントだけでも年間 135 万トンのエチレンが生産されている.日本国内においても、主に軽質ナフサ を原料とした熱分解プロセスにより低級オレフィンを製造しているが(Table 1.1), このプロセスは 850℃以上の高温下で大量のスチームを必要としながら行なわれ るため、石油化学工業全体の消費エネルギーの約40%を占めるエネルギー多消費 型プロセスとなっており,省エネルギー化が喫緊の課題となっている.また,低 級オレフィンの需要は年々増加しているが、近年海外における天然ガスやシェー ルガスを原料としたエタンクラッカーの増設によるエチレンの大規模生産が開始 されることから[4-6]、国内ではエチレンとプロピレンの需要動向の違いが見込ま れ、プロピレンが相対的に不足すると考えられる.しかしながら、現行法の熱分 解プロセスの技術的改良はほぼ限界に達しており、エチレンリッチな生成物の組 成比を大きく変えることは困難であるため [7,8],生成物組成をより自由に変え られる低級オレフィン選択的増産プロセスが期待されている.以下に新規低級オ レフィン製造技術の開発状況と、今後の方向を概観する.

1章 序論



会社名		生産能力 [kta]
三菱化学	鹿島	390
	鹿島	490
	水島	500
旭化成	水島	500
三井化学	堺	500
	千葉	610
出光興産	千葉	410
	徳山	690
住友化学	千葉	420
丸善石油化学	千葉	530
京葉エチレン	千葉	770
東燃化学	川崎	540
JX 日鉱日石エネルギー	川崎	440
東ソー	四日市	530
昭和電工	大分	690
国内合計		8000
Dow Chemical	米国	10500
SABIC	サウジアラビア	10300
Exxon Mobil	米国	8600
Sinopec	中国	7300
Royal Dutch Shell	英国/オランダ	5900
Chevron Philips	米国	5400
LyondellBasell	米国	5200
National Petrochemical	イラン	4700
Ineos	英国	4300
Total AS	フランス	3500

Table 1.1 List of the ethylene plant capacity in 2012 [9]

1.2. 炭化水素の分解による低級オレフィン製造

炭化水素の分解による代表的なプロセスとして,FCC (Fluid Catalytic Cracking: 流動接触分解)プロセスが挙げられる [10-11]. 一例として最も一般的な UOP 型 の FCC の概略図を Fig. 1.2 に示す.FCC プロセスは 1960 年代に開発された,原 油中の高沸点留分 (重質軽油,重油)を流動するゼオライト触媒により分解し, ガソリン成分をはじめとする低分子量の成分に転換するプロセスである.現在も 石油分解技術の中心的な存在として,触媒とプロセスの両面から発展している. このプロセスの生成物はガソリン成分が主成分であり,低級オレフィンは副生物 として生成するのみで収率は低い.そこで近年,この FCC プロセスについてプロ ピレンなどの低級オレフィンを目的生成物とした研究が盛んに行われている.

1.2.1. HP-FCCTM (High Propylene Fluid Catalytic Cracking)

FCC 用触媒には通常 Y 型ゼオライトが使用されるが,これに 2-3 wt%の ZSM-5 を添加することで,プロピレン収率が 6-7 wt% 向上することが知られている.プ ロピレン収率のさらなる向上を目的とした添加剤の研究が盛んに行われてきたが, HP-FCC 用に初めて商業的に使用された添加材は W.R. Grace & Co. によって開発 された OlefinsMaxTMである. OlefinsMaxTMは 25 wt%の ZSM-5 が含まれている. 当初は世界中の 60 以上の FCC プロセスで使用されていたが,現在はそのほとん どが OlefinsUltraTM に置き換わっている.近年 W.R. Grace & Co. はさらにプロピレ ン収率の高い ApexTMシリーズを開発した [12]. ApexTMシリーズを用いた FCC プ ロセスの反応条件や生成物組成を Table 1.2 に示す. ApexTM PMC-150 の場合では 重質原料から 18 wt%のプロピレン生成し,ApexTM PMC-200 を用いた場合では軽 質原料が対象であるものの 22wt%のプロピレンが生成する.このように触媒技術 の発展によって,FCC プロセスにおける低級オレフィンの収率の向上が可能にな った.

1章 序論



Fig. 1.2 Schematic representation of a modern FCC unit (UOP-type)

Additive	FCC	FCC +	Apex TM	Apex TM	Apex TM
Catalyst		ZSM-5	PMC-140	PMC-150	PMC-200
Feed type	Heavy	Heavy	Heavy	Heavy	Light
Ni + V /ppm	5,000	5,000	5,000	5,000	<100
Reactor Temp. [K]	808	808	823	838	838
Conversion [wt%]	80	80	80	85	85
Propylene [wt%]	5	9	15	18	22
Butenes [wt%]	8	10	14	12	17
C5 + gasoline [wt%]	52	46	35	32	28
LCO + HCO [wt%]	20	20	20	15	15

Table 1.2 Apex propylene maximization catalyst technologies

1.2.2. HS-FCCTM (High Severity Fluid Catalytic Cracking)

JX 日鉱日石エネルギーは、サウジアラビア国営企業 Saudi Aramco と共同で HS-FCC[™] (高過酷度流動接触分解) プロセスを開発した[13]. このプロセスは、 通常の FCC とは逆に原料をダウンフローで供給し、接触時間を均一にすることが 最大の特徴である.反応温度を高くすることにより水素移行に比べ分解反応を優 勢にすることができ、生成物のオレフィンパラフィン比を高くすることができる. 同時に短い接触時間 (0.5 秒) とすることで水素移行や熱分解などの二次的に発生 する反応を抑制可能で、さらに触媒/油比を高くすることにより高温で加速される 熱分解の寄与を抑制することができる.触媒には FCC 触媒を改良した酸密度の低 いゼオライトを採用することでオレフィン収率を低下させる原因となる水素移行 反応を抑制でき、高い低級オレフィン収率を達成できる. 具体的には VGO を原 料とした場合、25wt%のプロピレン、19.5 wt%のブテンを生成する. 新しい接触 分解プロセスとして ExxonMobil と KBR も MAXOFIN[™]を開発した. このプロセ スにおいても、FCC 触媒に ZSM-5 ゼオライトが添加されており、18 wt%のプロ ピレンが生成すると報告されている.

1.2.3. DCCTM (Deep Catalytic Cracking)

DCC[™] は Stone & Webster (S&W), Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology (SRIPT, 上海石油化工研究所) によって開発された, AR や VGO などの重質原料から C₃-C₅の低級オレフィンを製造するプロセスである [13, 14]. DCC[™] プロセスは FCC プロセスと似ているが,操作条件は苛酷である (Catalyst/Oil > 10, Steam/Oil > 0.3). 低級オレフィン収率を向上させるため、Y型 ゼオライトの代わりに ZSM-5 ゼオライトをベースとした ZRP 触媒が用いられる. RIPP は 10 年以上も触媒開発に時間を費やしたが, 1997 年 タイの Rayong におけ る商業プラントの建設に成功した.現在も9基のプラントが稼働中であり、タイ の他にも,現在ロシアやインド,そして中国国内で数基の実績がある.この DCC[™] プロセスは Type I と Type II に分類される. Type I は苛酷な条件でプロピレンを高 収率で得ることを目的とし、TypeⅡは温和な条件でイソブテンを高収率で得るこ とを目的としている. これらはそれぞれ触媒の設計と操作条件が異なる. Table 1.3 に各操作条件における生成物分布を示す. FCC プロセスではガソリン成分である ナフサが 55 wt% 生成するが, DCC[™] プロセスはさらなる軽質化によりガス成分 である C₂-C₄成分が 38-55 wt%得られる. また Type I では 20%程度のプロピレン 収率を得ることが可能である.またブテン留分も多く、低級オレフィン収率の合 計は 40 wt% を超える. このように DCC[™] プロセスでは低級オレフィンが高収 率で製造可能である. TypeⅡではエチレン収率は 2%程に抑えられ、プロピレン、 ブテン共に 14 wt% 程生成する. ナフサの熱分解プロセスに比べて, エチレンの 生成は抑制されているため, P/E 比が非常に高い. この DCC[™] プロセスは長い接 触時間により二次的な接触分解を促進させながら水素移動反応を抑制させている ため, AR や VGO の接触分解でありながら低級オレフィン収率が高く, プロピレ ン生産量の増大に最も効果的なプロセスの1つとなっている. また, 現在も DCC +™技術を開発中であり、プロピレン収率を従来型 FCC の 6-8 倍まで向上させる ことを目標としている.このために新型反応器と新規触媒を採用する予定であり、 パイロット試験ではプロピレンとエチレンの合計収率は40 wt% と, クラッカー

並みの収率を示したとしている.新型反応器の詳細は不明であるが, DCC[™]反応 条件下におけるプロピレンの反応特性に関する,パルスリアクターを用いた基礎 研究も報告されている.

Process	DCC TM	DCC TM	FCC
	Type I	Type II	
Material balance, wt%			
C ₂ minus	11.9	3.6	3.5
C ₃ & C ₄ , LPG	42.2	34.5	17.6
Naphtha	26.6	41.0	54.8
LCO	6.6	9.8	10.2
DO	6.1	5.8	9.3
Coke	6.0	4.3	4.3
Loss	0.6	1.0	0.3
Total	100.0	100.0	100.0
Propylene	21.0	14.3	4.9
Butenes	14.3	14.7	8.1

Table 1.3 Comparison of product distribution in DCC $^{\text{TM}}$ and FCC processes

1.3. オレフィンメタセシスによる低級オレフィン製造

ナフサ分解プロセスや FCC プロセスから併産される C₄/C₅ オレフィン成分から プロピレンなどへメタセシスを経由して転換するサテライトプロセスも盛んに研 究されている.このようなプロセスを併設することでプロピレンリッチな低級オ レフィンが得られる為、このサテライトプロセスへの関心が高まっている.代表 的なプロセスとして ExxonMobil の MOITM, AtoFina/UOP の OCPTM, KBR の SUPERFLEXTM, Lurgi の PROPYLURTM, 旭化成の OMEGATM, ABB Lummus の OCTTM が挙げられる.以下にこれらのプロセスの特性を簡単に紹介する.

1.3.1. MOITM (Mobil Olefin Interconversion)

MOITM プロセスはナフサ熱分解プロセス,FCC プロセスから併産される C_4 オ レフィンを転換するプロセスであり,修飾 ZSM-5 がベースの触媒が用いられる. ExxonMobil の報告によれば,水素移動と環化を最大限抑制することで,低級オレ フィンの平衡収率を得ることが出来る. C_4 - C_5 オレフィンが原料として用いられる ので,水素移行を抑制することが触媒設計について非常に重要である.また,原 料中に含まれているジエンを除去するため,原料を水素化する必要がある.FCC 由来の C_4 - C_5 原料を用いる際には,重金属,硫黄の触媒被毒が問題となる.

1.3.2. PROPYLURTM

Lurgi によって開発された PROPYLUR[™]プロセスは, BP によってドイツに建 設されたデモプラントの操業に成功している.原料は FCC 反応により副生された オレフィン副生物で,反応は多量のスチームを使用しながら高圧断熱条件下で行 われる.触媒は Si/Al = 10-200 のゼオライトが使用される. この触媒の寿命は 15 カ月と長いが,再生には 6 週間要するため, Swing reactor system により運転する. Steam/Hydrocarbon 比が 0.5-3.0 と高いので運転コストは相対的に高いが,メタン, エタン,水素のような軽質成分が生成するのが最大の長所である [15].

1.3.3. OCPTM (Olefin Cracking Process)

AtoFina と UOP は 1990 年代から OCP[™]プロセスの開発を始めた [16]. このプ ロセスはナフサ熱分解プロセスに付設し,内部循環レベルを調節することでプロ ピレン収率を向上させることができる.Fig. 1.3 に FCC プロセスに併設した OCP[™] プロセスを示す. OCP[™]プロセスによって得られた低級オレフィンはナフサ熱分 解プロセスの回収装置に送られ,分離された LPG 成分は加熱炉に送られる. OCP[™]プロセスには PROPYLUR[™]のような Swing reactor system が使用される. UOP が開発した触媒は高いオレフィン選択性と高い安定性を示す.反応器サイズ



とオペレーティングコストを最小限にする為,高い空間時間で反応を行う.

Fig. 1.3 OCP process integrated with FCC unit [16]

Total は, UOP/Hydro と共同で UOP の MTO プロセスと OCPTM プロセスを組み 合わせた実証パイロットプラントを総工費 € 45 million をかけて, 2008 年にベル ギーにある Total の Feluy プラントにおいて稼働させた. MTO プロセスではブテ ンを加えると全体の収率は 90 % に向上するので, OCPTM と組み合わせると副生 する C₄-C₆⁺ オレフィンを OCPTM プロセスで処理することにより, エチレンとプ ロピレンの収率を向上させることができる. OCPTM プロセスで生じる軽質分と重 質分は Recycle 中にパージされる [17].

1.3.4. SUPERFLEXTM

SUPERFLEX[™]は Arco によって開発され, その後 1998 年に KBR に委譲された プロセスである. 独自のゼオライトが触媒として使用され, C₄₋₈ のオレフィンを 低級オレフィンに転換することに優れると報告している. FCC プロセスと非常に 似ており, ライザー反応塔, 再生塔, 予熱システム, 排ガスシステムから構成さ れる. ライトナフサを原料とした場合, 40 wt%のプロピレンと 20 wt%のエチレン が得られる.

$1.3.5. OMEGA^{TM}$

2006年に旭化成により商業運転が開始された OMEGA[™]プロセス [18]は、C₄ ラフィネート (C₄ オレフィンからブタジエンを取り除いた副生物)の接触分解 によりプロピレンとエチレンを4:1の割合で得られ、最大で収率 46 wt%のプロ ピレンが得ることができる.従来のナフサ熱分解法ではエチレンに対するプロピ レンの生産比率は 0.6 が最大であったが、OMEGA プロセスを組み合せることで 生産比率を 0.8 にすることが可能になった.触媒にはハイシリカな Ag-ZSM-5 が 使用され、反応プロセスには設備費が軽減可能なシンプルな断熱型固定床を採用 している。旭化成は OMEGA[™]プロセスを導入することにより、低級オレフィン 生産量あたりのエネルギー使用量を現状より 3%以上低減しながら CO₂ 排出量 も大幅に削減可能であると報告している。

1.3.6. OCTTM (Olefin Conversion Technology)

三井化学, 三菱化学, JX 日鉱日石エネルギーでは, ABB Lummus がライセンス を持つ OCT (Olefin Conversion Technology)TM プロセスを採用している. このプロセ スはメタセシス触媒を使ってエチレン, 2-ブテンから プロピレンを製造すること で廉価に プロピレンを生産する. このプロセスではプロパンが生成しないことか らプロパン-プロピレン スプリッター (精留) が不要であり運転コストも低いこ とが特徴である. 例えば JX 日航日鉱日石エネルギーでは, FCC により副生した エチレンとブテンを原料として, この OCT 装置により年間 14 万トンのプロピレ ンを製造している.

1.4. 新規原料の転換による低級オレフィン製造

これまで述べてきたように、新規低級オレフィン製造プロセスの多くは、AR、 VGO、ナフサ、そして C_4/C_5 副生物を原料として用いている.しかし近年原油価 格が非常に不安定なことや、これらの原料が化石資源由来の在来型原料であることを考慮すると、国内の低級オレフィンの安定した供給には、原油価格に影響されない非在来型原料から低級オレフィンへの転換プロセスが求められる.具体的には MTO (Methanol-To-Olefins)反応やプロパンの脱水素反応などが挙げられ、これらの特性も簡単に述べる.

1.4.1. MTO (Methanol-To-Olefins)

MTO プロセスはメタノールから低級オレフィンを製造するプロセスである [2. 19-21]. エチレンやプロピレンの多くは石油からのナフサやエタンの熱分解によ り製造されているが、メタノールは石炭のガス化や天然ガスの改質により製造さ れた合成ガスから従来技術により製造されるため、多くの MTO プロセスでは石 炭及び天然ガス由来の低級オレフィンが生産される(石炭が原料の場合, Coal-To-Olefins とも呼ばれる). 世界的に天然ガスが分散していることやアメリカ では未利用資源のシェールガスの利用が始まったこともあり、その安定供給が期 待され, United States Department of Energy (DOE, アメリカ合衆国エネルギー省) はアメリカの天然ガス価格は USD 2.0/百万 BTU 前後と 2035 年までほとんど変わ らないことを予測している。中国では石炭から合成ガスが製造されており、従来 のナフサ分解による石油化学コンビナートに新たに合成ガスから製造されたメタ ノールを原料とした低級オレフィンを用いたコンビナートが参入してきた.現在 の石油価格と石炭価格を基にすると、Coal-To-Olefins は非常に競争力があるとさ れる. また,開発されている MTO プロセスは Dalian Institute of Chemical Physical (DICP, 中国科学院大連化学物理研究所)の DMTO[™] プロセス, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology (SRIPT, 上海石油化工研究所)の開発 した SMTO[™] プロセス,そして UOP の開発した MTO プロセスである. DMTO[™] プロセスでは触媒は修飾した ZSM-5 が用いられてきたが,現在は SAPO-34 が用 いられている. メタノールの転化率はほぼ 100%で, エチレンとプロピレンは約 80%の収率(P/E = 1)で得られる.また、メタノールから低級オレフィンが生成 する反応機構は明確には明らかになっていない. 従来, メタノールから DME を

経由し脱水され CH₂: が生成し、二量化もしくはカルベニウムイオンを経由して エチレンやプロピレンが生成すると考えられてきたが、最近では Hydrocarbon Pool Mechanism [22, 23] という反応機構が提唱されている. ゼオライト細孔内に最初 芳香族が生成しゼオライト内にシップインボトルで閉じ込められた分子のアルキ ル化反応である. 具体的には SAPO-34 の細孔内に Heptamethylbenzenium cation が 生成し、1 個のメタノールがアルキル化するとエチレンが生成し、メタノールが 2 個アルキル化するとプロピレンが生成する機構である. DICP ではヘプタメチルベ ンゼンの存在を確認している [24, 25]. DICP と Luoyong Petrochemical Engineering Corporation (LPEC、中国石化洛陽石化工程公司) は、国家プロジェクトとして中国 政府の支援を受けて DMTOTM プロセスを共同開発した. 最初は固定床で検討され ていたが、1995 年に流動床のパイロットプラントを稼働させ、2004 年にはデモプ ラント(メタノール 50 ton/day 規模)を建設した. 一方、SMTOTM プロセスは SRIPT が 2007 年に独自で燕山で 100 ton/day のパイロットプラントを稼働させ、2008 年 には 100 万 ton/day の SMTOTM プロセスの技術パッケージが完成した. SMTOTM プロセスも DMTOTM プロセスと同様に、SAPO-34 を用いた流動床プロセスである.

1.4.2. ETO (Ethanol-To-Olefins)

エタノールを原料に用いることで、エチレンが生成する脱水反応を経由したプ ロピレン製造が可能である[26,27]. 例えば、エタノールの脱水し生成したエチレ ンが二量化して 1-ブテンに転化し、これが 2-ブテンに異性化した後、さらにエチ レンと生成した 2-ブテンがクロスメタセシス反応を経由して、プロピレンが生成 するという報告がある. 触媒には Ni-MCM-41 やタングステンハライドを γ-アル ミナに担持したものが用いられる. この触媒を利用した場合、プロピレン選択率 は 95 %と非常に高く、この触媒機能は Trifunctional Single-site Catalysis と呼ばれる. 一方、H-ZSM-5 や SAPO-34 のようなゼオライト触媒を用いてもエチレンからプ ロピレンを製造することが可能である. この場合、MTO 反応と同様に Hydrocarbon Pool Mechanism で反応が進行すると考えられる. また直接エチレンからプロピレ ンを合成することも可能であり、H-ZSM-5 を使用した場合にはプロピレン選択率 は低いが,SAPO-34を用いた場合ではエチレン転化率がおよそ 70%のときに,80% 以上の高いプロピレン選択率を示す. これは SAPO-34 の結晶学的細孔径 (0.38nm×0.38nm)が小さく,プロピレンの分子径とほぼ同じ大きさであること と,活性点の酸強度が弱いためヒドリド移動が起こりにくいためとしている.

1.4.3. PDH (Propane Dehydrogenation)

プロパンの脱水素によるプロピレン合成法では、ナフサの熱分解プロセスや FCC プロセスに比べて極めて高い選択率でプロピレンが生成するのが最大の特徴 となっている. 触媒には γ-Al₂O₃に Pt を担持したものや、V や Mo, Cr 酸化物な どが用いられており、これらを使用した場合プロピレンの選択率は 85 %以上とな る [28, 29]. この反応はクラッキング反応と同様に吸熱反応であるので、温度を 高温に保つ必要がある. この合成法の最大のメリットは原料のプロパンが安価で あるために、プロパンが容易に生産、確保出来る地域では優れたプロピレン合成 法と言える. 例えば、ナフサの熱分解装置やガソリンの精留装置にプロパン脱水 素装置を隣接させることで、プロパンを有効に利用できる. またプロピレンを多 く含む天然ガスを産出する地域や、更にはフィッシャートロプシュ(FT)合成の 反応装置を設備している所でも有効な製造法である.

1.5. 今後期待される低級オレフィン製造技術

このようにエチレンやプロピレンなどの低級オレフィンを製造する新規プロセスは、石油化学工業において極めて重要であり、国内外で様々な方向からアプローチされ、盛んに研究開発が行なわれている。今後の低級オレフィンの安定な供給を達成する為には、「熱分解に代替するナフサからの新規製造プロセス」と、 MTO反応のような「新規原料からの製造プロセス」の開発が求められる.またこれら新規プロセスの実現には、反応温度の低温化に貢献でき、生成物選択性を自由に変えられる"触媒"が必須であり、この触媒には固体酸性と形状選択性の協奏機能を持つ"<u>ゼオライト</u>"が有効であると考えられる.

1.6. ゼオライト

ゼオライト (Zeolite) とは、ギリシャ語で「沸騰する石」を意味する多孔質の結 晶性アルミノケイ酸塩である. その基本は、Si 原子を中心として4つの O 原子が 頂点に配置している SiO₄四面体と、Si 原子の代わりに Al 原子の置換した AlO₄ 四面体であり、これらが酸素を共有して三次元網目状に結合することで結晶構造 を形成している [30,31]. この SiO₄四面体と AlO₄四面体の結合の組み合わせによ って、各々固有の結晶構造にゼオライトが多数存在する. 中でも代表的なゼオラ イトに A 型ゼオライト、天然のフォージャサイトと同一の構造を有する X 型ゼオ ライト、Y 型ゼオライト、さらに MFI 型ゼオライトに属する ZSM-5 や Silicalite-1, BEA^{*}型ゼオライトに属する zeolite β、MOR 型ゼオライトに属する Mordenite, MWW 型ゼオライトに属する MCM-22 などが挙げられる. これらゼオライトは国 際ゼオライト学会(International Zeolite Association, IZA)によって、その結晶構造か ら 190 種類以上に分類されており [32]、現在でも新しい結晶構造を有するゼオラ イトの合成が盛んに研究されている.



T = Si, Al, other metals Fig. 1.4 Unit of TO_4 in the zeolite structure





Fig. 1.6 Crystalline structures of MFI-, BEA*- and MOR-type zeolites

C. I.	NT	NI sala sa C	F 1	X7. 1	D	Effect
Code	Name	Number of	Framework	Void	Dimensions	Effective
		O atoms ^{a)}	Density	volume ^{c)}	of pore ^{d)}	pore size
			[T/cm ³] ^{b)}			[nm]
ERI	Erionite	8	1.51	0.35	3	0.36×0.51
CHA	Chabazite	8	1.45	0.47	3	0.38
LTA	Zeolite A	8	1.27	0.47	3	0.41
MFI	ZSM-5	10	1.79	0.29	2	0.56×0.53
	Silicalite-1					
FER	Ferrierite	10, 8	1.76	0.28	2	0.42×0.54
MOR	Mordenite	12, 8	1.70	0.28	2 ^{e)}	0.65×0.70
BEA^*	Zeolite β	12	1.51	0.31	2	0.66×0.67
FAU	Zeolite Y	12	1.27	0.48	3	0.74

Table 1.4 Zeolite structures [33]

a) number of oxygen atoms forming restricting window;

b) the number of T-atoms per 1 cm^3 ;

c) expressed as $cm^3 - H_2O cm^{-3}$ -crystal;

d) number of dimensions of pores connected to one intersection;

e) 2 dimensions for small molecule such as hydrogen but 1 dimension for hydrocarbons.

1.6.1. ゼオライトの歴史と触媒としての利用

ゼオライトは元々天然のアルミノケイ酸塩として知られていたが、その後天然 ゼオライトの生成する高温高圧条件を模した水熱合成 (HydroThermal Synthesis: HTS) 法が確立されたことで人工的な合成も可能にした [34]. 水熱合成が生まれ た当初は Organic-Structure-Directing-Agent (OSDA: 構造規定剤やテンプレートと も呼ばれる) は使用されずに, LTA 型ゼオライトや FAU 型などの Al 成分の多い ゼオライトが合成されていた. それと同時に Al 成分の少ないハイシリカゼオライ トを目的に、脱アルミニウムなどのポスト処理法が発達し、USY (Ultra Stable Y-type zeolite) などが生まれた. 1960 年代以降に第四級アンモニウムイオンをは じめとする有機物が SDA としてゼオライト合成に添加されるようになってから, ゼオライトの種類は飛躍的に増加した.特にハイシリカゼオライトは、耐熱性、 酸強度,疎水性が優れるため,現在でも触媒材料として広く応用されている. ExxonMobil や Chevron などは特殊な SDA を用いて新型のゼオライトを次々と合 成している (それぞれ ZSM シリーズ, MCM シリーズ並びに SSZ シリーズ). 有 機の SDA だけでなく, Li⁺や K⁺などの無機の陽イオンや Fなどの陰イオン [35, 36] もゼオライトの構造決定に関わることがあり、ゼオライト合成は各成分の複合的 な働きに依存する.水熱合成法の他にも乾燥ゲル転換 (Dry Gel Conversion: DGC) 法 [37-40] を用いる場合やマイクロ波による加熱を利用した合成法もある.

これらゼオライトは、SiO4四面体とAlO4四面体がどのような形態で連結しているかによって、その結晶構造内に様々な大きさと形状からなる篭状の空洞や、それらを相互に結ぶ様々の口径をもつトンネル状の細孔と呼ばれる大きな空き間が存在する.この細孔の口径の大きさは簡単な分子の大きさに匹敵するので、混合物を分子の大きさの違いで分離する分子篩能や、混合物中の目的物質のみを選択的に反応させるといった特異な選択性(形状選択性)が現れる.また、SiO4四面体が連続的に結合している中に入り込んでいるAlO4が負の電荷をもつため、これを中和するためにカチオンが含まれている.このカチオンをプロトンと直接イオン交換を行ったり、NH4⁺ イオンとイオン交換し、これを焼成して脱NH4⁺ を行っ

たりすることで、ブレンステッド酸点を形成する (固体酸性). さらにこのカチオ ンサイトは、種々のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属種のイオン交換 サイトとなり、プロトン型のゼオライトでは見られないような触媒能、吸着特性 が発現すると共に、水蒸気などに対する触媒安定性が向上する.



Fig. 1.7 Shape selectivity and acidity of zeolite catalyst

このような構造から成るゼオライトは,その分子篩能や形状選択性,固体酸性, イオン交換能などを活かして、石油精製分野でのオクタン価の向上や原油や残油 の重質化への対応、さらに化学産業分野でのファインケミカルズ合成など、様々 な分野で工業的に広く利用されている(Table 1.5, Table 1.6). 例えば、希土類交換 による X, Y 型ゼオライトは高い水熱安定性, ガソリン選択性が高いというゼオラ イト含有接触分解触媒の卓越した性能を発揮した.この触媒はガソリンの需要の 増大に対応した優れた触媒となり、1964年にその特性が発表されて以降、僅か4 年間でアメリカの接触分解装置の 85 %以上がシリカアルミナ触媒に代わってゼ オライト触媒で占められるほど普及したとされる [41]. 1960年代, ゼオライト触 媒の接触分解への転換がアメリカの石油精製分野に高い経済効果を与え、同量の ガソリンを製造するのに必要な原油処理量が大幅に減少した [42]. これにより原 油購入費が削減され、年間3億5千万バーレル、2\$/bblとして7億 \$の利益を生 み出した. さらにガソリン需要増加に対して設備投資することなくゼオライト触 媒への転換のみで対応が可能であった為, 1968年度で3億 \$ の設備投資の抑制 効果があった. FCC 触媒が開発されて 40 年以上経過するが、現在主流となって いる USY を中心としてゼオライトと装置の両面で多くの革新的改良が進み,石油 精製の需要構造の変化に大きく対応し、大きな社会的寄与をもたらした.

Zeolite code	FAU	LTL	MOR	BEA	MWW	MFI	FER	Area
Iso-dewaxing						В		Refining
Dewaxing						М		
Hydro-cracking	В							
FCC	М					М		
Olefin					М	М		
oligomerization								
Olefin isomerization							М	
Ethylbenzene					М	М		Petrochemicals
Cumene	М		М	М	М			
C ₂ , C ₃ -transalkylation	М		М	М	М			
<i>p</i> -Ethyltoluene						М		
Xylene isomerization						M/B		
Toluene			В			В		
dispropotionation								
C_9^+ transalkylation			В					
Naphtha		В						
aromatization								
Amination			М			М		Chemicals
Hydration						М		
Chlorination/		М				М		
Isomerization								
Beckman						М		
rearrangement								
Oxidation						М		
Acylation	М			М				

Table 1.5 Types of commercial processes using zeolite based catalysts [47]

M stands for monofunctional catalysts and B stands for bifunctional catalysts.

Year	Process	Zeolite	Company
1960 年代	接触分解 (FCC)	RE-H-USY	Mobil
	接触改質 (Selectforming TM)	Ferrierite	Mobil
	n-ペンタン, ヘキサン異性化	Mordenite	Shell
1970 年代	水素化分解 (Unicracking [™])	H-Y, RE-Y	Union
	流出油脱ロウ(MDDW TM)	ZSM-5	Mobil
1980 年代	潤滑油脱□ウ(MLDW [™])	ZSM-5	Mobil
	残油水素化分解(R-HYC [™])	USY	Idemitsu Kosan
	軽質パラフィン芳香族化 (Cyclar [™]) [43]	Ga/H-ZSM-5	BP/UOP
	接触改質 (AROMAX TM)	Pt/K/LTL	Chevron
	オレフィン骨格異性化 (SKIP TM)[44]	Ferrierite	Shell
	軽質ガスオリゴマー化 (SPGK TM)	Ni/Mordenite	Shell
1990 年代	異性化脱ロウ (Iso-Dewaxing [™])[45]	SAPO-11	Chevron
	ガソリン水素化脱硫 (Octagain [™]) [46]	ZSM-5	ExxonMobil
	異性化脱ロウ (MWI TM)	Beta	ExxonMobil

 Table 1.6 Petroleum refinery processes over zeolite catalysts

現在においても石油精製におけるゼオライト触媒の利用量は増加傾向にあり, FCC や水素化処理を中心してゼオライトは極めて重要な役割を担っている. ゼオ ライトを製造するメーカーが世界に多く存在し,中にはゼオライトの製造を専門 としている会社もある.最も重要で大きな市場である FCC 用ゼオライト触媒は, Albemarle, BASF, W.R. Grace & Co.が大きなシェアを占めており,他の市場では多 くのメーカーがシェアを争っている.日本国内では東ソー,日揮触媒化成,水澤 化学がゼオライトを工業用に製造しており,また近年では中国の Sinopec が大き くシェアを伸ばしている.将来的には,既存の工業用触媒(均一系,不均一系) の 6 vol.% がゼオライト触媒に替わるという予測もあり,広い分野でのゼオライ ト触媒の工業的利用が期待される [50].

Process	Year	Share						
	2003	2011			2003		2011	
	10 ⁶ \$	kta	10 ⁶ \$	kta	Value	Volume	Value	Volume
FCC	826	551	998	627	25.9	15.2	25.2	15.3
Reforming	127	7	142	8	4.0	0.2	3.6	0.2
Hydro-Cracking	170	7	208	78	5.3	0.2	5.3	0.2
Hydro-treating	811	123	1219	160	25.4	3.4	30.8	3.9
Others	611	-	674	-	19.2	-	17.0	-
Alkylation	644	2947	715	3305	20.2	81.1	18.1	80.5
Total	3189	3635	3956	4108	100	100	100	100

Table 1.7 Petroleum refinery processes over zeolite catalysts [48, 49]

Table 1.8 Major synthetic zeolite producers [50]

Mojor Synthetic zeolite producer	Application						
Major Synthetic zeonte producers	FCC	Detergent	Adsorbant/desicant	Specialities			
Albemarle, including former Akzo	X	Х		Х			
BASF (former Engelhard)	X			Х			
Catalyst & Chemical Industries	Х						
Ceca			Х	Х			
Exxon Mobil				Х			
Industrial Zeolites	Х	Х					
Instituto Mexicano Del Petroleo	Х						
Mizusawa Industrial Chemicals		Х	Х				
PQ/Zeolyst/Ineos Silica		Х	Х	Х			
Sinopec (RIPP)	Х			Х			
Sud-Chemie, including Tricat			Х	Х			
Tosoh		Х	Х	Х			
Uetikon/Zeochem			Х				
UOP			Х	Х			
W.R. Grace & Co.	X		Х	Х			

1.6.2. MFI 型ゼオライト(ZSM-5)

Mobil は 1950 年代末に 10 員環天然ゼオライトである Erionite (ERI) が n-パラフ ィンを選択的に分解する活性があることを見出し、高オクタンガソリンを製造す る接触改質プロセス (Selectforming) を 1960 年代前半に商業化した. これがゼオ ライトの形状選択性を利用した最初のプロセスである. 10 員環ゼオライトの形状 選択特性に着目した Mobil は第 4 級アンモニウムイオンをアルカリの代わりに使 用した新規ゼオライトの合成に力を注ぎ、1960 年代に ZK-4、ZK-20 や Beta ゼオ ライトなどを合成した [51]. さらに、1960 年代の後半に MFI 型ゼオライトであ る ZSM-5 が合成された [52, 53]. MFI 型ゼオライトの構造は酸素 10 員環で構成 されており、Straight 孔と Zig-zag 孔が互いに交差連絡している. この細孔の大き さはベンゼン分子の有効径と同程度であるため、ベンゼンより大きな分子と小さ な分子を篩い分けるという形状選択性を持つ. その後、この ZSM-5 の形状選択性 を利用した多くの炭化水素転化反応プロセスが開発されることとなる. 以下に ZSM-5 触媒の主な特徴を以下に要約する.

- 無限まで広い範囲の Si/Al 比の MFI 型ゼオライトが容易に合成可能である.
 (MFI 型ゼオライトの中で, 骨格中に Al を含む MFI 型ゼオライトは ZSM-5, Al を含まないものは silicalite-1 と呼ばれる)
- 2) 骨格の Al 量と炭化水素の分解活性が直線的に変化し、基礎物性と触媒活性 との相関性が高いことで知られている.
- 3) FAU 型や MOR 型などの他のゼオライトに比べて、少ない AI 量でも高活性 を示す場合が多い.
- T 原子の骨格置換の自由度が高く, Fe³⁺, Ga³⁺, B³⁺, Ti⁴⁺などによる固体酸の制 御や選択性の制御が可能である [54-57].
- 5) FAU 型ゼオライトの結晶に存在するような大きな空孔がないので, 触媒活 性の劣化の原因となるコーク生成が抑制される.
- 6) 他のゼオライトに比べて形状選択性が顕著である.

このように ZSM-5 は触媒として非常に有用なこれらの特徴を生かして, Table 1.5, 1.6 に示したような多くの革新的なプロセスが生み出されてきたと共に, ゼオ ライト触媒の基礎化学の解明,発展に大きな寄与をしてきた.



Fig. 1.8 FE-SEM micrograph and crystalline structure of MFI-type zeolite

1.6.3. ゼオライトの問題点とその解決策

ゼオライトの結晶サイズは数百 nm から数µm であり,そのゼオライトの細孔 径 (0.4-0.8 nm) に比べてはるかに大きい. さらに拡散の活性化エネルギー (5-30 kJ/mol) は反応の活性化エネルギー (50-150 kJ/mol) と比べると小さな値であるた め,拡散速度の温度依存性は小さく,固体酸触媒としてゼオライトを用いた場合 には,反応速度を大きくするため反応温度を上げると,ゼオライトの酸特性より もゼオライト結晶内における原料・生成物分子の拡散が反応を支配する拡散律速 状態になりやすい [58-64]. この拡散律速下では,吸着・反応はゼオライト結晶外 表面,および細孔入口近傍の酸点が関与するのみとなり,ゼオライトの大きな特 徴である分子篩能が有効に機能しない. さらにコーク析出による結晶外表面の細 孔閉塞が生じ,触媒活性劣化が起こってしまう.



大きなゼオライト結晶

Fig. 1.9 Improvement of catalyst life-time caused by down-sizing of zeolite crystal

これらの問題点を解決するためには、結晶内ミクロ孔における原料分子の拡散 の影響を低減する必要がある。そのためにはゼオライト結晶内にメソ孔を形成す る方法 [62-65],あるいは結晶サイズがナノメータースケールのゼオライト(以下, ゼオライトナノクリスタルと表記)を合成する方法 [66-83] などが挙げられる。

1.7. ゼオライトナノクリスタルの開発

1.7.1. 通常のゼオライト合成法

ゼオライトは通常 Si 源 (ケイ酸ナトリウム, コロイダルシリカ, ヒュームド シリカ, 金属アルコキシドなど), Al 源 (水酸化アルミニウム, 硫酸アルミニウ ム, 金属アルコキシドなど), Na 源及び鉱化剤 (水酸化ナトリウム, 塩化ナトリ ウムなど), OSDA (有機構造規定剤), 水を原料として高温・高圧下の水熱合成 条件下で合成が行われている. 合成容器としては密閉型圧力容器が用いられる. Si, Al はゼオライトの骨格を構成する主要成分であり, 鉱化剤に含まれているカ チオンは骨格の持つ負電荷を打ち消して, ゼオライトを電気的な中性状態にする. OSDA はゼオライトの構造を制御する. ゼオライトの生成過程は核発生とその後 の結晶成長に分けて考える必要がある. 従来のゼオライト合成方法は, 連続相で ある水相中で合成するものである. この通常の合成方法では, 結晶サイズの大き なマクロクリスタルが生成しやすくなる.

1.7.2. ゼオライトナノクリスタルの合成法

ゼオライトナノクリスタルを合成する最も簡単な方法として、水熱合成時の 条件である水熱合成温度、合成時間などによって粒子径を制御する研究が行われ てきた [66, 67]. これらの要素により、通常の水熱合成において反応初期で反応 を停止することによりゼオライトナノクリスタルを合成する(結晶成長を抑制す る)ことも可能であったが、粒子径分布が広いため、粒子径が均一で単分散なゼ オライトナノクリスタルの合成は困難であった.これまでに MFI 型 [68-77], MOR
型 [78], BEA 型 [79-83], LTA 型 [84-86], FAU 型 [87]など多くのゼオライトの ナノサイズ化に関する論文が報告されている.例えばゼオライトナノクリスタル 合成の報告として、シリカ粒子を含む TPAOH 水溶液から 500K,大気圧条件下で、 50-100nm のシリカライトを容易に合成し、溶液からのナノクリスタル回収に成功 していることが報告されている[88].またカーボンブラックのメソ孔内で結晶化 を行う方法も提案されており[89],これはカーボンブラックのメソ孔でナノクリ スタルを合成し、カーボンブラックを焼成することでナノクリスタルを回収する という手法である.しかしこれらの手法では合成時間が長く、ナノクリスタルの 収率が低いといった問題点が挙げられる.近年、ゼオライトをビーズミル粉砕処 理によりナノサイズ化させた後、非晶質化した部分を水熱合成処理により再結晶 化させることにより、結晶性の高いゼオライトナノクリスタルを合成する方法も 開発された [90-95].このようなトップダウンによる合成法はほとんど例が無いた め、今後は合成可能なゼオライト種の多様化や大量生産法の確立が期待される.

単分散微粒子の生成に関しては、コロイド科学における基礎的な考察を進め る上で多くの研究がなされてきた.その中の1つに、現在も単分散微粒子生成の 重要な指針となるものとして、LaMerモデルがある [96,97].Fig.1.10 にLaMer モデルの概念を示す.これは、単分散の粒子を生成する為の条件として、粒子の 生成過程における核発生期と成長期との分離を示したものである.I期の核未発 生期を経て、II期の溶質濃度が臨界過飽和域(Cc)以上になると、核が発生し核 生成と核成長が同時に進行する.その後、溶質濃度が臨界過飽和域(Cc)以下に なると、核生成 < 核成長となり核成長が主に進行する.ここで、II期の核生成と III期の結晶成長が同時に進行した場合、一方では極めて微細な粒子が生成し、他 方では以前に生成した微粒子の成長、肥大化が生じ、結果として粒子径分布が広 くなってしまう.よって、単分散微粒子を生成する為には核生成期と核成長期を 分離することが重要である.一般的に、ナノ粒子は表面エネルギーが大きいため 凝集して安定化しやすいので、核生成期と核成長期を分離する為には高次の凝集 を防ぐ必要がある.当研究室ではゼオライトナノクリスタル合成として、界面活 性剤を用いた合成法を提案しており、水/界面活性剤/有機溶媒溶液で形成される逆 ミセルを新たな反応場として用いるエマルション法によるゼオライトナノクリス タルの合成に成功している [98-103].水/界面活性剤/有機溶媒溶液とは有機溶媒を 反応系に加えて水相を不連続化し、さらに水相と油相を安定化させる為に界面活 性剤を加えた系のことである.逆ミセル構造によるゼオライトの素単位、核の凝 集抑制、油相による核と原料の分離によって核生成期と核成長期の分離を促すこ とで、ゼオライトナノクリスタルが合成される.さらに油相中で界面活性剤の作 る逆ミセルに取り込まれた水相が反応場となるため、単分散で粒子径が均一なゼ オライトナノクリスタルとなる (Fig. 1.11).本研究では単分散ゼオライトナノク リスタルの合成法としてエマルション法[98-103] を用いている.このゼオライト ナノクリスタルの合成手順に関しては第2章 2.2.実験方法 などで詳しく述べる.



Time on stream

Fig. 1.10 Concept of LaMer model

🔶 OSDA 🛛 O ポリケイ酸イオン ─○ 界面活性剤



Fig 1.11 Model of zeolite synthesis in water/surfactant/organic solvent [97-102]

1.7.3. 新規低級オレフィン製造プロセスへの展開

このように、ゼオライトはその"固体酸性"と"形状選択性"の協奏機能を持 つことから非常に有用な固体酸触媒であり、石油化学産業の様々なプロセスに利 用されている. ゼオライトにはその酸特性よりも結晶内における原料・生成物分 子の拡散が反応を支配する拡散律速状態になりやすいという問題点があるが、結 晶サイズを微小化したゼオライトナノクリスタルは、外表面積の増大と拡散抵抗 の低減効果から、このような問題点も解決できると考えられる.

現行のナフサ熱分解プロセスはエネルギー多消費型プロセスであり,生成物選 択性を変えることは困難であるという問題を有していながら,プロセスの技術的 改良はほぼ限界に達している.そのため,省エネルギー化とプロピレンをはじめ とする低級オレフィン選択性の向上という観点から,国内ではナフサ熱分解プロ セスに替わる新たな低級オレフィン製造プロセスの開発が急務となっている.そ こで本研究では新規低級オレフィン製造プロセスとして,ゼオライト触媒による "ナフサ接触分解プロセス"と"アセトン転換反応プロセス"を提案する.触媒 を用いたナフサ接触分解プロセスの技術が確立できれば,既存プロセスの改良に より,省エネルギー化を達成しながら低級オレフィンの選択性の向上が期待でき るため,石油化学産業に与えるインパクトは大きい.また新規原料であるアセト ンから低級オレフィンの製造が可能になれば,不安定な原油やナフサの価格に依 存しない安定した低級オレフィンの製造が可能となる.またアセトンはクメン法

(工業的に広く用いられているフェノール製造法)により大量に副生するため, 安価な原料として期待できる.さらに当研究室では酸化鉄系触媒を用いた未利用 資源系バイオマスからのアセトンの選択合成に成功しており [104, 105],それら を用いることが可能になれば,バイオマス由来資源からの低級オレフィン製造も 期待できる.

1.8. 本研究の目的

本論文では,既存のナフサ熱分解プロセスに代替し得る新規低級オレフィン製 造プロセスの開発を目的とし,ゼオライト触媒を用いたナフサ接触分解とアセト ン転換反応を検討した.本章(第1章)の序論に始まり,2部,6章より構成さ れている.

第1部(第2,3,4章)では,熱分解プロセスに代替し得る新規プロセスと して,ゼオライト触媒によるナフサ接触分解を検討した.第2章では,ナフサの モデル物質として広く用いられている*n*-ヘキサンを原料とし,ゼオライトの種類, 酸点密度そして結晶サイズが,生成物選択率や触媒寿命に及ぼす影響について検 討した.第3章では,*n*-ヘキサンの他にナフテンをモデル物質に用いた MFI 型ゼ オライトによる接触分解反応を実施し,モデル物質の違いや結晶サイズの違いが, 生成物選択率や触媒寿命に及ぼす影響について検討した.第4章では,ナフサ接 触分解について,触媒有効係数と*Thiele*数の観点から,反応工学的解析を行い, 結晶サイズが微小化された MFI 型ゼオライトの有用性を明らかにした.

第2部(第5,6章)では,新規原料からの低級オレフィン製造を目的とし, ゼオライト触媒によるアセトン転換反応を検討した.第5章では,MFI型ゼオラ イトを使用し,ゼオライト触媒の結晶サイズや酸点分布制御が,生成物選択率や 触媒寿命に及ぼす影響について検討した.第6章では,ゼオライト触媒の多様化 を目的として BEA 型ゼオライトを使用し,アセトン転換反応によるイソブテン選 択的合成を実施し,アルカリ金属イオン交換法による BEA 型ゼオライトの酸強度 制御が,イソブテン収率や触媒安定性に及ぼす影響について検討した.

1.9. 参考文献

- [1] O. Bortnovsky, P. Sazama, B. Wichterlova, Appl. Catal. A Gen., 287 (2005) 203
- [2] C. Mei, P. Wen, Z. Liu, Y. Wang, W. Yang, Z. Xie, W. Hua, Z. Gao, J. Catal., 258 (2008) 243
- [3] A. Chauvel, G. Lefebvre, Petrochem. Process. (1987) 1
- [4] Z. Aimin, T. Zhijian, X. Zhusheng, X. Yunpeng, X. Longya, L. Liwu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 136 (2001) 69
- [5] P.T. Barger, B.V. Vora, P.R. Pujadó, Q. Chen, Stud. Surf. Sci. Catal., 145 (2003) 109
- [6] N. Yaghobi, M.H.R. Ghoreishy, Proc. 1st Annu. Gas Process. Symp., (2009) 394
- [7] J.S. Jung, J.W. Park, G. Seo, Appl. Catal. A Gen., 288 (2005) 149
- [8] J.S. Plotkin, Catal. Today, 106 (2005) 10
- [9] Oil & Gas Journal 110 (7b) (2012) PennWell Corp.
- [10] T. McKeen, T. Pugsley, Powder Tech., 129 (2003) 139
- [11] A. Corma, J. MartinezTriguero, J. Catal., 165 (1997) 102
- [12] Davison Catalagram, Number 94 (2004)
- [13] Y. Fujiyama, M.H. Al-Tayyar, C.F. Dean, A. Altani, H.H. Redhwi, T. TsuTsui, K. Mizuta, J. Jpn. Petrol. Inst., 53 (2010) 336
- [13] Z. Li, C. Xie, Y. Luo, L. Zhao, X. Shu, China Petrol. Proc. Petrochem. Tech., 1 (2007) 13
- [14] C. Xie, Y. Gao, China Petrol. Proc. Petrochem. Tech., 4 (2008) 1
- [15] Propylene Refineries 03/04S7, PERP report (NEXANT Inc., January, 2005)
- [16] The Catalysis Review Newsletter (October 2005)
- [17] J.Q. Chen, B.V. Vora, P.R. Pujado, A. Gronvold, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **147** (2004) 1
- [18] T. Tsunoda, M. Sekiguchi, Catal. Surv. Asia, 12 (2008) 1
- [19] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catal. Today*, **106** (2005)103

- [20] S. Soundararajan, A.K. Dalai, F. Berruti, Fuel, 80 (2001) 1187
- [21] H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J.N. Kondo, Angew. Chem. Int. Ed., 50 (2011) 1853
- [22] M. Stocker, Micropor. Mesopor. Mater., 29 (1999) 3
- [23] J.F. Haw, W.G. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, Accounts Chem. Res. 36 (2003)317
- [24] B. Arstad, J.B. Nicholas, J.F. Haw, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 2991
- [25] J. Li, Y. Wei, J. Chen, P. Tian, X. Su, S. Xu, Y. Qi, Q. Wang, Y. Zhou, Y. He, Z. Liu, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 836
- [26] T. Koyama, Y. Hayashi, H. Horie, S. Kawauchi, A. Matsumoto, Y. Iwase, Y. Sakamoto, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 2541
- [27] Y. Iwase, K. Motokura, T. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 9268
- [28] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal. A Gen.*, **312** (2006) 181
- [29] L.M. Mederira, M.F. Portela, Catal. Rev. Sci. Eng., 44 (2002) 247
- [30] 富永博夫:『ゼオライトの化学と応用』講談社 (1987)
- [31] 小野嘉夫, 八嶋建明: 『ゼオライトの科学と工学』 講談社 (2000)
- [32] International Zeolite Association Homepage : http://iza-online.org/
- [33] Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Ed., Elsevier Science (2001)
- [34] C.S. Cundy, P.A. Cox, Chem. Rev., 103 (2003)18
- [35] M.A. Camblor, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, Top. Catal., 9 (1999) 59
- [36] H. Koller, A. Wolker, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, S. Valencia, M.A. Camblor, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3368
- [37] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Raja, P. Rao, *M.* Nomura, E. Kikuchi, *Top. Catal.*, **9** (1999) 77
- [38] T. Tatsumi, N. Jappar, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 7126
- [39] B. Chen, Y. Huang, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 15236
- [40] R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, Y. Sugi, Chem. Lett., 8 (1998) 813

- [41] D.H. Strmont, Oil & Gas J. 66 (14) (1968) 104
- [42] C. J. Plank, ACS Symposium Series 222 (1983) 253
- [43] G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, Catal. Rev. Sci. Eng., 36 (1994) 271
- [44] H.H. Mooiwer, K.P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W.H.J. Stork, B.C.H.
- Krutzen, Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (1994) 2327
- [45] S.J. Miller, Stud. Surf. Sci. Catal., 84 (1994) 2319
- [46] WO 93/04146 World patent application.
- [47] W. Vermeiren, J.P. Gilson, Top. Catal., 51 (2009) 1131
- [48] The intelligence report: Business Shift in the Global Catalytic Process Industries
- 2005-2011 (May 2006) The Catalyst Group Resources, Inc.
- [49] World Catalysts (January 2007) The Freedonia Group, Inc.
- [50] J. Lacson, Zeolites and Lauriente DH (2002, 2005), Zeolites, Chemical Economic Handbook: Marketing Research report, SRI Consulting
- [51] G. T. Kerr, Science, 140 (1963) 1412
- [52] R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent 3702886 (1972)
- [53] P.B. Weisz, ACS Symposium Series 738 (2000) 28
- [54] M. Ogura, S. Nakata, E. Kikuchi, M. Matsukata, J. Catal., 119 (2007) 133
- [55] Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, Micropor. Mesopor. Mater.,

62 (2007) 115

- [56] H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo, Micropor. Mesopor. Mater., 79 (2005) 215
- [57] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi, Top. Catal., 9 (1999)13
- [58] S.B. Pu, T. Inui, Zeolites, 17 (1996) 334
- [59] T. Masuda, Catal. Surv. Asia, 7 (2003) 133
- [60] T. Masuda, J. Jpn. Petrol. Inst., 46 (2003) 281
- [61] Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21** (1998) 679
- [62] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.* (2000) 882
- [63] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata,

Appl. Catal. A Gen., 219 (2004) 33

[64] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijin, J. Perez-Ramirez, Micropor. Mesopor. Mater., 69 (2004) 29

[65] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijin, J. Perez-Ramirez, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 13062

[66] A.E. Person, B.J. Schoeman, J. Stere, J.E. Otterstedt, Zeolites, 14 (1994) 557

[67] L. Qinghua. B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **40** (2000) 53

[68] W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, S.C. Larsen, *Langmuir*, 20 (2004)4696

[69] C.S. Tasy, A.S.T. Chiang, Micropor. Mesopor. Mater., 26 (1998) 89

[70] R. Ravishankar, C. Kirschock, B.J. Schoeman, P. Vanoppen, P.J. Grobet, S. Storck,

W.F. Maier, J.A. Martens, F.C. Deschryver, P.A. Jacobs, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 2633

[71] V.R. Choudhary, A.K. Kinaga, J. Chem. Technol. Biotechnol., 72 (1998) 176

[72] S. Mintva, V. Valtchev, Micropor. Mesopor. Mater., 55 (2002) 171

[73] L. Qinghua. B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **43** (2001) 51

[74] P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, P.D. Angel, L. Bucio, J.M. Dominguez, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 2368

[75] S. Kumar, T.M. Davis, H. Ramanan, R.L. Penn, M. Tsapatsis, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 3393

[76] K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2158

[77] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **145** (2011) 165

[78] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67 (2004) 19

[79] S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knozinger, T. Bein, Micropor.

- Mesopor. Mater., 90 (2006) 237
- [80] X. Ji, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, T. Dou, J. Wang, Chem. Lett., 33 (2007) 171
- [81] B. Modhera, M. Chakraborty, H.C. Bajaj, P.A. Parikh, *React Kinet Mech Catal*, **99** (2010) 421
- [82] B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, H.C. Bajaj, Chem. Lett., 132 (2009) 168
- [83] B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *Petrol. Sci. Tecnol.*, 27 (2009)1196
- [84] S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, SCIENCE, 283 (1999) 958
- [85] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M.E. Davis, Micropor. Mesopor. Mater., 5 (1996) 381
- [86] Y. Pan, M. Ju, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, Chem. Comm., 46 (2009) 7233
- [87] T. Kodaira, T. Kubota, Y. Okamoto, N. Koshizaki, Eur. Phys. J. Atom. Mol. Opt. Phys., 34 (2005) 63
- [88] V.P. Valtchev, A. Faust, J. Lezervant, Micropor. Mesopor. Mater., 68 (2004) 91
- [89] K. Tang, Y. Wang, L. Song, L. Duan, X. Zhang, Z. Sun, Mater. Lett., 60 (2006) 2158
- [90] T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, *Cryst. Growth. Des.*, **11** (2011) 5153
- [91] T. Wakihara, K. Sato, G. Sankar, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, K. MacKenzie, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **136** (2010) 92
- [92] T. Wakihara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011) 955
- [93] K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, J. Tatami, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Komeya, T. Meguro, J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., 119(2011) 605
- [94] T. Wakihara, K. Sato, K. Sato, J. Tatami, S. Kohara, K. Komeya, T. Meguro, J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed., 120 (2012) 341
- [95] K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, K. Ohara, J. Tatami, A. Endo, S. Inagaki, I. Kawamura, A. Naito, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 25293
- [96] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847
- [97] H.Q. Wang, T. Nann, ACS nano, 3 (2009) 3804
- [98] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, Chem. Lett., 33 (2004) 1040

- [99] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, J. Nanosci. Nanotechnol., 9 (2009) 612
- [100] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, Top. Catal., 52 (2009) 865
- [101] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, J. Chem. Eng. Jpn., 42 (2009) 162
- [102] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 141 (2011) 167
- [103] T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, Catal. Surv. Asia, 16 (2012) 148
- [104] S. Funai, Y. Satoh, Y. Satoh, T. Tajima, T. Tago, T. Masuda, *Top. Catal.*, **53** (2010) 654
- [105] S. Funai, T. Tago, T. Masuda, Catal. Today, 164 (2011) 158

第1部

ゼオライト触媒によるナフサ接触分解

第2章

MFI 型ゼオライトによるパラフィン接触分解

2.1. 緒言

日本国内では、低級オレフィンは主にナフサを原料とした熱分解プロセスで製 造されている. このプロセスは大量のスチームを使用しながら 850℃以上の高温 下で行なわれるため、石油化学工業全体の消費エネルギーの約40%を占めるエネ ルギー多消費型プロセスとなっており、省エネルギー化が喫緊の課題となってい る. 低級オレフィンの需要は年々大きく増加しているが、世界的にエチレンとプ ロピレンの需要動向の違いが見込まれ、中東や中国ではエチレンの大規模生産が 開始されることが予定される。現行法の熱分解プロセスの技術的改良はほぼ限界 に達しており、エチレンの選択性が高い生成物組成比を大きく変えることは困難 である為、生成物組成をより自由に変えられる低級オレフィン選択増産プロセス が期待される. そこで大きな期待が集まるのが, ゼオライト触媒を用いたナフサ 接触分解プロセスである.このゼオライト触媒によるナフサ接触分解の研究は盛 んに進められており, 直鎖の C₆-C₈ パラフィンの接触分解がモデル反応としてよ く用いられている [1-10]. そこで本章では, 直鎖 C₆パラフィンである n-ヘキサン の接触分解をナフサ接触分解のモデル反応として使用し、ゼオライトの種類や Si/Al 比,そして結晶サイズが,低級オレフィンの収率や触媒寿命に及ぼす影響に ついて検討した.

2.2. パラフィン接触分解反応機構

接触分解プロセスとして、ゼオライトなどの固体酸触媒が低級パラフィンのク ラッキングに触媒作用を示すことは以前から知られており、ブレンステッド酸点 上でのクラッキング反応の機構についても多くの研究が行なわれてきた [11-15]. ここでは簡単に多くの研究者が認める2つの機構について触れる.

1 つめは Monomolecular cracking mechanism である. 別名 Calbonium ion mechanism とも呼ばれ,提案者の名前から Haag-Dessau mechanism [14] とも言わ れる. Fig. 2.1 に示したように、まずブレンステッド酸点からパラフィンへのプ ロトン付加により5配位のカルボニウムイオンが形成される.ここからパラフィ ンあるいは水素分子が生成物として抜けると、3配位のカルベニウムイオン中間 体が形成される.このカルベニウムイオンからプロトンが移動して酸点が再生さ れ,オレフィンが生成する.反応温度が高温でありパラフィン分圧が低い場合, この機構で反応が進行しやすい. 2つめは Bimolecular cracking mechanism である. これは Calbenium ion mechanism とも呼ばれる. Fig. 2.2 では, パラフィン反応物 が低分子のカルベニウムイオンにヒドリドを与えてパラフィンを生成し,自らは カルベニウムイオンとなる.これが C-C 結合の切断を受け,低分子のオレフィ ン生成物とカルベニウムイオンとなる.即ちカルベニウムイオンを介して、パラ フィンがオレフィンとパラフィンへと分解される.反応温度が低温でありパラフ ィン分圧が高い場合、この機構で反応が進行しやすい.いずれの機構においても、 カルベニウムイオン中間体が常に形成されるため, Fig. 2.3 に示すように生成し たオレフィンからカルベニウムイオンへのヒドリド移動が起こる.これにより、 パラフィン及び不飽和度の高いアリルカルベニウムイオンが生成する.アリルカ ルベニウムイオンはさらに水素を失い、最終的には芳香族や触媒の失活の原因と なるコークとなる. このようにヒドリド移動は, オレフィン選択性の低下及び触 媒活性安定性の低下の観点から好ましくない.



Fig. 2.1 monomolecular cracking mechanism of paraffin cracking



Fig. 2.2 bimolecular cracking mechanism of paraffin cracking



Fig. 2.3 BTX and coke formations by hydride transfer

2.3. 実験方法

2.3.1. MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製

結晶サイズの大きな MFI 型ゼオライトを合成するために,水熱合成法によるゼ オライト合成を実施した. Si 源としてケイ酸ナトリウム, Al 源として硫酸アルミ ニウム, OSDA としてテトラプロピルアンモニウムブロミド(以降, TPABr と表 記),鉱化剤として塩化ナトリウム,そして蒸留水を混合した水溶液を 24 h 撹拌 した.その後オートクレーブに移し,423 K,72 h の条件で水熱合成を行った.水 熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後,乾燥 機にて 373K,24h の条件で乾燥した.その後,ゼオライト結晶から OSDA を除去 するために,マッフル炉内で 823 K,12h の条件で焼成した.最後に 10 wt% 硝酸 アンモニウム水溶液を用いて 343 K,0.5h の条件でイオン交換を 3 回繰り返し, NH₄⁺型の MFI 型ゼオライトマクロクリスタルを得た.

2.3.2. MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製

MFI型ゼオライトナノクリスタルを合成するために,エマルション法によるゼ オライト合成を実施した[16-21]. Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル(以降, TEOS と表記), Al 源としてアルミニウムイソプロポキシド, OSDA としてテトラ プロピルアンモニウムヒドロキシド(10%水溶液、以降 TPAOH と表記), 鉱化剤 として塩化ナトリウム,そして蒸留水を混合した水溶液(以降,母液と表記)を 24h 撹拌した.また界面活性剤としてポリオキシエチレン(n = 15)オレイルエーテ ル(以降, O-15 と表記),有機溶媒としてシクロヘキサンを用いた界面活性剤/有 機溶媒溶液を調製した.界面活性剤/有機溶媒溶液70 ml に母液 10ml を少量ずつ 滴下した後,323 K, 1h 撹拌し,均一な水/界面活性剤/有機溶媒溶液を形成した. 水/界面活性剤/有機溶媒溶液をオートクレーブに移し,423K,72h の条件で水熱合 成を行った.水熱合成後の水溶液に2-プロピルアルコールを加え撹拌し,遠心分 離することで得られたゼオライト結晶を回収後,乾燥機にて 373 K,24 hの条件 で乾燥した.その後,ゼオライト結晶から OSDA と界面活性剤を除去するために, マッフル炉を用いて 823 K,12 hの条件で焼成した.最後に 10 wt% 硝酸アンモニ ウム水溶液を用いて 343 K,0.5 hの条件でイオン交換を 3 回繰り返し,NH4型の MFI 型ゼオライトナノクリスタルを得た.

これら MFI 型ゼオライトマクロクリスタルとナノクリスタルについて,結晶構 造解析には X 線回折 (XRD; JEOL JDX-8020),細孔特性評価には窒素吸着等温線 測定装置 (BEL-JAPAN BEL-SORP mini),形状観察には走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JASCO NRS-1000),Al の化学結合状態については²⁷Al 核磁気共鳴 (²⁷Al-NMR; Bruker MSL400)を使用した.また酸特性評価については蛍光 X 線分析 (XRF; Rigaku Super mini), *ac*-NH₃-TPD [22, 23] 法を用いた.

2.3.3. ac-NH₃-TPD 法

ゼオライトの酸点量を測定するために、NH₃-TPD 法を用いてゼオライトの強酸 点量を測定した. ゼオライトにはそれぞれ決まった強度の酸点が存在しており、 NH₃-TPD 法は、予め酸点に塩基分子である NH₃をプローブ分子として吸着させて おき、He などの不活性化ガスで定速昇温し、酸強度の弱い酸点から順に脱離させ る NH₃の速度を検出器により測定する方法である.測定結果は脱離温度に対して NH₃の脱離速度をプロットしたピークとして表現され、ピークの面積から求めら れる NH₃の脱離量が酸量に、脱離温度が酸強度に対応すると考えられている. し かし、一般に採用されている測定条件下においては、脱離した NH₃の多くが酸点 に再吸着し、NH₃の脱離過程が脱着律速と吸着平衡の中間的な状態で進行する. よって、同一サンプルを用いた場合でも、測定条件によってピークの形状が変化 することがあり、実際には脱離温度が酸強度を直接示しているとは言えず、 NH₃-TPD 法からは正確な情報として酸量しか得られない場合が多い. そこで本研究では、昇温中に脱離する NH₃ 量よりも大過剰の NH₃ を含むキャリ アガス(He バランス)を用いることで、完全な吸着平衡下で NH₃-TPD を測定す る測定方法である *ac*-NH₃-TPD (NH₃-Temperature-Programmed Desorption under adsorption equilibrium conditions)法を採用し、ゼオライトの強酸点量の測定を行っ た [22, 23]. *ac*-NH₃-TPD 法では、大過剰の NH₃がキャリアガス中に含まれるため、 NH₃の脱着量の測定を TCD または Q-MS 検出器を用いて行うことは困難である. その為、熱重量分析計(TG; Shimadzu TGA-50)を用いてサンプルの重量変化か ら NH₃の脱離量を求めた、測定条件はバランスガス中の NH₃濃度を 1.0mol%、昇 温速度は 5 K/min.とした.

2.3.4. 反応実験方法

反応実験は Fig. 2.4 に示す固定床型流通式触媒反応装置を用いて行なった. ゼ オライト触媒の二次粒子径は 300-500 µm に揃え, NH₄⁺型から H⁺型にするため反 応実験前に反応器内で Air 流通下 823 K, 1 h の条件で焼成を行った. 原料として n-へキサンを 1.8 ml/h で供給し, キャリアガスとして N₂を 20 ml/min 供給した. このときの原料分圧は 22.1 kPa である.本章では,反応温度 823-923 K, W/F = 0.125-0.5 kg-cat /(kg-hexane・h⁻¹) の条件で反応実験を行った.原料のn-へキサン転 化率や生成物の収率の分析は,オンラインのガスクロマトグラフィー (GC-FID and TCD; Shimadzu GC-2014)を用いて行い,分析カラムは Gaskuropak-54, SP-1700, Porapak-Q を使用した.またゼオライト触媒の種類について検討する為に,従来 法とエマルション法で合成した MFI 型ゼオライトの他に,比較として東ソー製の MOR 型ゼオライト(HSZ-600 シリーズ; Si/Al = 8.85, 115), BEA 型ゼオライト (HSZ-900 シリーズ; Si/Al = 13.5, 240), FAU 型ゼオライト(HSZ-300 シリーズ; Si/Al = 2.75)及び日揮触媒化成製のシリカアルミナ(N630 シリーズ; Si/Al = 1.17) を触媒として使用し接触分解反応試験を行った.



Fig. 2.4 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

2.3.5. CCS 法によるポスト処理

ゼオライト触媒のシリル化を実施する為に CCS 処理を行った. 有機シランには フェニルシランを用いた. まず,成型したゼオライト触媒 1.0 g を反応管に入れ石 英ウールで固定し, Air 流通下(40 cc/min),室温から 823 K まで昇温し, 60 min. ゼ オライト触媒の燃焼を行い,ゼオライト触媒に吸着している水分や不純物の除去 を行った. その後,流通ガスを N_2 ガスに切り替え 373 K まで放冷し,安定した ところで流通ガスを有機シランが入った気化装置に通し,320 K で 30 min. 保温し た. その後,気化装置の保温を止めて冷却した後反応管を取り出し,触媒を管内 で撹拌した. 再び反応管を装置にセットし, N_2 ガスを 30 min. 流通させた後,反 応管とラインを 373 K に加熱し,有機シランの吸着を再度行った. その後,373 K にて 60 min. 安定させ,823 K まで昇温し, N_2 ガス雰囲気下のまま 823 K で 90 min. 焼成し、有機シランをゼオライトの酸点上で分解した.最後に Air に切り替え 823 Kのまま 90 min. 焼成し、分解した有機シランに含まれる炭素分を除去した.

2.3.6. リン酸処理によるポスト処理

ゼオライト触媒の酸強度を制御すためにリン酸処理を行った.まず,3 wt%のリン酸水溶液を焼成済みのゼオライトに滴下し,ゼオライトとリン酸水溶液を丁寧に混ぜた後、一日風乾させた.その後,323 K で24 h 真空乾燥を行い,乾燥機内で383 K で乾燥後,823 K で5 h 空気焼成を行った.最後に室温で3 h 蒸留水により洗浄し、遠心分離後、再度823 K で5 h 空気焼成を行うことでリン酸処理ゼオライトを得た.

2.4. 結果と考察

2.4.1. 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価

n-ヘキサン接触分解について結晶サイズや酸点密度が及ぼす影響について検討 する為,結晶サイズとSi/Al比の異なるMFI型ゼオライトを合成した.合成した MFI型ゼオライトの中で代表的なサンプルについて,XRDパターンとSEM画像 をそれぞれFig. 2.5 とFig. 2.6 に示す.XRDパターンから全てがMFI型のピーク パターンを示しており,SEM画像からエマルション法ではおよそ 150-200nmのゼ オライトが,通常の水熱合成法では2300 nmのゼオライトが合成できていること を確認した.本論文では以降,結晶サイズ 200 nm以下のものはナノクリスタル (nanoMFI),2000nm以上のものはマクロクリスタル (macroMFI)と表記する. Table 2.1 と Fig. 2.7 に N₂吸着等温線から求めた BET 表面積と外表面積,XRF測 定によって得られた実測のSi/Al比とNH₃-TPDプロファイルをそれぞれ示す.得 られたゼオライト触媒は結晶サイズやSi/Al比に依らず,どれも400 m²g⁻¹前後の BET 表面積であった.さらに SEM で観測された結晶サイズと N₂吸着等温線から 求めた外表面積に相関性が見られた.この結果から,得られた試料は結晶サイズ や Si/Al 比に依らず,高い結晶性を有しており十分にミクロ孔が発達しているこ とが確認できた. さらに XRF 測定の結果より,得られたゼオライトの Si/Al 比は 仕込みの母液の Si/Al 比とほぼ同程度であった.また²⁷Al-NMR 測定の結果,0 ppm 付近に現れる骨格外の6配位 Al は観測されず 50-60 ppm に観測される骨格中に存 在する4配位 Al のピークのみが観測された. これらの結果から,母液中の Al 原 子のほぼ全てが水熱合成中に MFI 型ゼオライト骨格中に組み込まれ,結晶性の高 い酸点密度の異なる MFI 型ゼオライトが得られたことが確認できたため,これら のゼオライト触媒を n-へキサン接触分解の反応実験に使用した.



Fig. 2.5 XRD patterns of of MFI-type zeolites with with different Si/Al ratios and crystal sizes (a) macroMFI, Si/Al = 150, (b) nanoMFI, Si/Al = 50,
(c) nanoMFI, Si/Al = 80,(d) nanoMFI, Si/Al = 150, (e) nanoMFI, Si/Al = 300



Fig. 2.6 SEM micrographs of MFI-type zeolites with with different Si/Al ratios and crystal sizes (a) macroMFI, Si/Al = 150, (b) nanoMFI, Si/Al = 50,
(c) nanoMFI, Si/Al = 80, (d) nanoMFI, Si/Al = 150, (e) nanoMFI, Si/Al = 300

_			J	
_	Catalyst	Si/Al ratio	S_{BET}	S_{EXT}
_		measured by XRF	$[m^2g^{-1}]$	$[m^2g^{-1}]$
	macroMFI150	161	412	6
	nanoMFI50	61	390	47
	nanoMFI80	98	384	44
	nanoMFI150	189	389	38
	nanoMFI300	375	379	39

Table 2.1 BET and external surface areas and Si/Al ratios of macro- and nano-scale MFI-type zeolites

(): Si/Al ratio of mother gel for zeolite synthesis



Fig. 2.7 NH₃-TPD profiles of nano-scale MFI-type zeolites with different Si/Al ratios



Fig. 2.8²⁷Al MAS NMR spectra of macro- and nano-scale MFI-type zeolites with different Si/Al ratios

2.4.2. ゼオライトのトポロジーの検討

ゼオライトの骨格構造の影響について検討する為, MFI型, MOR型, BEA型, FAU型ゼオライト及びシリカアルミナを触媒として使用し, *n*-ヘキサン接触分解 における転化率の経時変化の測定した.この結果を Fi.g.2.9,2.10,2.11 に示す.*T*= 823 K における無触媒反応では,原料の *n*-ヘキサン転化率は 2.5%である.BEA 型 (Si/Al=13.5), MOR型 (Si/Al=8.85), FAU型 (Si/Al=2.75) ゼオライトのよう な酸点密度が高いゼオライトの場合,反応初期に急激な活性の低下が見られた. これらの高密度反応場を有するゼオライトの場合,過度な逐次反応の進行により, コークが反応初期から多量に析出し,活性低下の原因となる細孔閉塞が起こった と考えられる.また MOR 型ゼオライトの場合は,酸点密度に依らず反応時間の 経過による活性の低下が観測された.これは MOR 型ゼオライトが一次元細孔を 有するゼオライトであるため(第1章 Table 1.4参照),多次元細孔ゼオライトに 比べてコーク析出による細孔閉塞が起こりやすいためだと考えられる.このよう に酸点密度が高いゼオライトや一次元細孔のゼオライトは,触媒寿命の観点から *n*-ヘキサンの接触分解に不適であることが分かった.

一方,MFI型ゼオライト(Si/Al = 50,80,150,300) やBEA型ゼオライト(Si/Al = 240)の場合,反応時間の経過による活性の低下はほとんど観測されず,安定した触媒活性を示した.特にMFI型ゼオライトは酸点密度に依らず,全ての試料において安定した活性を示した.これはどちらのゼオライトも多次元細孔構造を有しており(第1章 Table 1.4 参照),コーク析出による細孔閉塞が起こりにくいためと考えられる.このように*n*-ヘキサン接触分解には,BEA型やMFI型ゼオライトのようなゼオライトが有効である可能性が示唆された.この中でもSi/Al 比を自在に変えられ,結晶サイズも制御可能なMFI型ゼオライトについて,その酸点密度や結晶サイズが生成物選択性や触媒寿命に及ぼす影響について検討した.



Fig. 2.9 *n*-Hexane conversion with reaction time on stream using BEA-type zeolites (T = 823 K, W/F = 0.5 h)



Fig. 2.10 *n*-Hexane conversion with reaction time on stream using MOR-type and FAU-type zeolites (T = 823 K, W/F = 0.5 h)



Fig. 2.11 *n*-Hexane conversion with reaction time on stream using MFI-type zeolites (T = 823 K, W/F = 0.5 h)

2.4.3. 単分子反応機構と二分子反応機構

先ほど述べたように, *n*-ヘキサン接触分解には, MFI 型ゼオライトが有効であ る可能性が示唆された. そこで次に, Si/Al 比の異なる MFI 型ゼオライトナノク リスタルを用いた *n*-ヘキサン接触分解を実施した. 反応開始 20min.後の生成物選 択率を Table 2.2 に示す. 本実験ではメタン, パラフィン(エタン, プロパン, ブ タン), オレフィン(エチレン, プロピレン、ブテン)そして芳香族化合物(ベン ゼン, トルエン, キシレン(以降, これらは BTX と表記))が生成する.

Si/Al = 300 のような転化率が低い場合,プロピレンやブテンの選択率が高い結 果となった(それぞれ 32.4%, 15.8%).これは、二分子クラッキングにおけるプ ロピレンやブテンの生成経路では、エネルギー的に有利な二級、三級のカルベニ ウムイオン中間体を経由することに起因する[14,24,25].一方、エチレンの選択 率は低く(7.7%)、これはエネルギー的に不利な一級のカルベニウムイオンイオ ンを経由するためだと考えられる[14,24,25].さらに、転化率が高くなると(Si/Al 比が低くなると)、プロピレンやブテンの選択率は低下するのに対し、BTX の選 択率は向上した.これはプロピレンやブテンのような反応初期の生成物が逐次反 応の進行により BTX へ転換されたと考えられる.また、*n*-ヘキサン転化率に依ら ず、単分子クラッキングにより主に生成すると考えられるメタンやエタン[14]の 選択率はおよそ 2%、10%とほぼ変わらない値であった.このように、本章の MFI 型ゼオライトを用いた実験条件では、単分子クラッキングと二分子クラッキング の両方で反応が進行していることが明らかとなった.

さらに反応進行状態を詳細に検討するため, Fig. 2.12 に n-ヘキサン転化率と主 要生成物の収率の関係を示す.尚, Fig. 2.12 の縦軸は Fig. 2.11 の反応初期(反応 開始 20min.後)における n-ヘキサン転化率である. n-ヘキサン転化率はゼオライ トの Si/Al に依存し,生成物収率と n-ヘキサン転化率は一本の曲線で表現できる ことが明らかとなり,どの低級オレフィン収率も n-ヘキサン転化率と共に増加し 極大値を示すことが確認された.一方, BTX の収率は *n*-ヘキサン転化率と共に単 調増加する.これらの結果から,これらの低級オレフィンは反応の進行と共に逐 次的に BTX へ転換していることが示唆された.また,本章での反応実験条件にお いて Si/Al = 150 の MFI 型ゼオライトナノクリスタルを使用した場合,BTX 収率 は僅か3%でありながら,低級オレフィン収率は35 C-mol%を示した.

Si/Al	50	80	150	300
Conversion [C-mol%]	93.4	82.4	67.8	26.0
Selectivity [C-mol%]				
CH_4	2.2	2.3	2.1	2.2
C_2H_4	11.8	14.2	12.0	7.7
C_2H_6	9.4	8.2	10.4	10.9
C_3H_6	16.1	21.3	28.8	32.4
C_3H_8	19.2	21.8	16.8	13.7
C_4H_8	6.4	8.3	11.2	15.8
$C_4 H_{10}$	9.5	8.0	11.8	11.6
C ₅	3.2	1.8	3.6	4.5
C_{7}^{+}	0.2	0.2	0.1	0.1
BTX	22.6	14.1	3.3	1.3

Table 2.2 *n*-hexane conversion and product selectivities in *n*-hexane cracking over nano-scale MFI-type zeolites (T = 823 K, W/F = 0.5 h, 20 min.)



Fig. 2.12 Relationship between *n*-hexane conversion and product yields at an initial reaction time (20min.) over nano-scale MFI-type zeolites with different Si/Al ratios (T = 823 K, W/F = 0.5 h, Reaction time: 20min.)

2.4.4. 反応温度と酸点密度が生成物収率に及ぼす影響

ここまで熱分解の影響がほとんどない 823K の条件で n-ヘキサン接触分解について検討したが、このような低温では接触分解の反応機構について詳細に検討できるものの、目的生成物である低級オレフィンの収率が低いという問題点がある. 高収率での低級オレフィン製造を指向した場合、高温領域での接触分解が有効だと考えられる.そこで次に、低級オレフィン収率の観点から n-ヘキサン接触分解における反応温度と酸点密度の影響について検討した.

各反応温度における *n*-ヘキサン接触分解の転化率と主要生成物選択率を Fig. 2.13 に,低級オレフィンの収率を Fig. 2.14 に示す.尚,これらの反応実験には, MFI 型ゼオライトナノクリスタルを使用した.反応温度が高いほど,またゼオライトの酸点密度が高い (Si/Al が低い) ほど,転化率が高い結果となった.しかしながら逐次反応が過度に進行してしまうと,BTX が多く生成し反応初期に生成した低級オレフィンが消費されてしまう (2.4.3 参照).さらに反応温度が高いほど低級オレフィンの選択率が高く,これは飽和炭化水素の脱水素反応 (ex. Paraffin to Olefin) が有利になるためである [26].

反応温度 923K において, Si/Al = 150 の MFI 型ゼオライトナノクリスタルを用 いた場合は 最も低級オレフィン収率が高く (低級オレフィン収率: 57 C-mol%, P/E 比 = 1.0), Si/Al = 240 の MFI 型ゼオライトナノクリスタルを用いた場合は最 もプロピレン収率が高い (プロピレン収率: 28 C-mol%, P/E = 1.5) 結果となった. これらの収率は従来の触媒を使用しないナフサ熱分解プロセス (エチレン収率: 25 C-mol%, プロピレン収率: 13 C-mol%, P/E = 0.5) に比べて高い収率を示して おり,高温ではハイシリカな MFI 型ゼオライトが *n*-ヘキサン接触分解に有効であ ることを実証した.次にこのハイシリカな MFI 型ゼオライト (Si/Al = 150) を使 用し,長時間反応実験を行った.



over the MFI-type zeolite with different Si/Al ratios





2.4.5 結晶サイズが触媒寿命に及ぼす影響

次に MFI 型ゼオライトナノクリスタルとマクロクリスタルを用いて, ゼオラ イトの結晶サイズが触媒安定性に及ぼす影響について検討した。結晶サイズはそ れぞれ 150 nm と 2300 nm である. n-ヘキサン転化率と生成物収率の経時変化を Fig. 2.15, Fig. 2.16, Table 2.3 に示す.尚,触媒を用いない場合,反応温度 923 Kの 条件では熱分解による n-ヘキサン転化率は 15.0 C-mol%であった. ゼオライトの 結晶サイズに依らず, n-ヘキサンの初期転化率は同程度 (約 94 C-mol%) であり, エチレンとプロピレンの合計収率は最も高い場合で 54 C-mol% (P/E = 1.6, 転化率 94 C-mol %)を示した. しかしながら, 結晶サイズの大きなマクロクリスタルの場 合,反応開始50h後において転化率が48%まで大幅に低下した.これはコーク 析出による細孔閉塞により触媒が見かけ上失活してしまったためだと考えられる. 一方, ナノクリスタルの場合, 反応開始 50 h 後でもそれぞれ 82%と高い転化率 を長時間維持する結果となり、安定した生成物選択率を示した.一方, Fig. 2.16 に示す転化率と生成物収率の関係については結晶サイズによる違いは見られなか った.また、反応 50h後にゼオライト触媒上に析出したコーク量の測定を行った. その結果を Table 2.3 に示す. さらに,反応前後のゼオライト触媒の窒素吸着等温 線を測定した結果を Fig. 2.17 に示す. マクロクリスタルと比べて, 結晶サイズが 小さいナノクリスタルはコーク量が多いにも関わらず、ナノクリスタルの窒素吸 着等温線は反応前後でほとんど変化が無いことが明らかになった.以上のことか ら, n-ヘキサンの接触分解ではコークは主に結晶外表面に析出していると考えら れる.マクロクリスタルは外表面積が小さい為、コーク析出による細孔閉塞の影 響が大きく、活性が反応時間の経過と共に大きく低下した。一方、ナノクリスタ ルは大きな外表面積を持つ為、コーク析出による細孔閉塞の影響は小さく、安定 した活性を示した、このようにゼオライトの結晶サイズは触媒安定性に大きく影 響し、結晶サイズが微小化されたナノクリスタルは、触媒安定性の面において n-ヘキサン接触分解に有効であることが確認された.



Fig. 2.15 *n*-Hexane conversion with time on stream in cracking reaction over the MFI-type zeolite (Si/Al = 150). Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.125h



Fig. 2.16 Relationship between conversion and product yield in n-hexane cracking over the MFI-type zeolite (Si/Al = 150). Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.125h
Table 2.3 n-Hexane conversion, product yields and coke amounts

over the macro- and nano-scale MFI-type zeolite

Catalyst	Time [h]	Conversion [C-mol%]	I C ₂ =	Light olefin C3 ⁼	s yield [C C ₄ =	-mol%] Total olefins	BTX yield [C-mol%]	Others yield [C-mol%]	Coke amount of after 50h [wt%]
	0.33	92.2	22.8	30.3	6.6	59.7	4.3	28.2	-
nanoMFI150	7.50	93.1	20.8	32.4	7.3	60.5	3.9	28.7	-
	50.0	81.0	13.6	31.3	8.4	53.3	2.6	25.1	21.0
	0.33	94.7	23.9	28.6	5.9	58.4	6.2	30.1	-
macroMFI150	8.50	81.0	13.6	30.8	8.1	52.5	3.1	25.4	-
	50.0	48.3	6.2	19.5	6.3	32.0	1.5	14.8	7.5



Fig. 2.17 N_2 adsorption isotherms of MFI-type zeolites before/after the *n*-hexane cracking reaction. (a) nanoMFI150 and (b) macroMFI150

2.4.6 ゼオライトのポスト処理

低級オレフィン収率のさらなる向上を目的として, CCS 法によるシリル化 [27, 28] やリン酸処理による酸強度制御 [29, 30] を検討した. その結果を Fig. 2.18 に 示す. n-ヘキサン接触分解では、シリル化やリン酸処理によるゼオライト触媒の ポスト処理の有無に依らず、生成物収率と反応率の関係は1本の曲線で表現でき ることが明らかとなった. n-ヘキサン接触分解における MFI 型ゼオライトナノク リスタルは十分高い触媒性能を発揮するが、外表面修飾や酸強度制御は生成物選 択性に大きな影響を与えないことが示唆された.



Fig. 2.18 Relationship between conversion and product yield in n-hexane cracking over post-treated zeolite. Reaction conditions: T = 823K, W/F = 0.5h

2.5. 結言

本章では、固体酸触媒によるナフサ接触分解のモデル反応として、ゼオライト 触媒による n-へキサン接触分解を実施した.他のゼオライト種に比べて、MFI 型 ゼオライトは触媒活性が安定しており、酸点密度の異なる MFI 型ゼオライトを用 いた場合、生成物収率と n-へキサン転化率の関係は一本の曲線で表わせることが 明らかになった.さらに本実験条件では、単分子反応機構と二分子反応機構の両 方で接触分解反応が進行していることが明らかとなった.さらに、MFI 型ゼオラ イトマクロクリスタルとナノクリスタルを合成し、ゼオライト触媒の結晶サイズ が触媒活性や低級オレフィン収率に与える影響について検討した.ナノクリスタ ルを用いた場合、マクロクリスタルと比較して、低級オレフィン選択率が高く、 高活性を維持する結果となった.これはマクロクリスタルに析出したコーク量よ りも、ナノクリスタルに析出したコーク量が少なかったことから、結晶サイズの 微小化によって原料/生成物の細孔内拡散抵抗が低減したためであると考えられ る.さらに MFI 型ゼオライトナノクリスタルは焼成による触媒再生後も安定した 活性を示した.このように MFI 型ゼオライトナノクリスタルによる n-へキサンの 接触分解は、長時間安定的に低級オレフィンを得られることが示唆された.

2.6. 参考文献

- Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka, *Catal. Surv. Jpn.*, 4 (2000) 157
- [2] T. Komatsu, H. Ishihara, Y. Fukui, T. Yashima, Appl. Catal. A Gen., 214 (2001) 103
- [3] S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, Chem. Commun., 46 (2010) 2662
- [4] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 145 (2011)165
- [5] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, Micropor. Mesopor. Mater., 149 (2012)126
- [6] S.M.T. Sendesi, J. Towfighi, K. Keyvanloo, Catal. Comm., 27 (2012) 114
- [7] A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, Appl. Catal. A, 421-422 (2012) 121-134
- [8] A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, Appl. Catal. A, 417-418 (2012) 220-235
- [9] G. Liu, G. Zhao, F. Meng, S.Qu, L. Wang, X. Zhang, Energ Fuel, 26 (2012) 1220
- [10] S. Qu, G. Liu, F. Meng, L. Wang, X. Zhang, Energ Fuel, 25 (2011) 2808
- [11] B. W. Wojciechowski, Catal. Rev. Sci. Eng., 40, 209 (1998)
- [12] Y. V. Kissin, Catal. Rev., 43, (2001) 85
- [13] F. C. Jentoft, B.C. Gates, Top. Catal., 4, (1997) 1
- [14] W.O. Haag, R.M. Dessau, Proc. 8th Intern, Congr, Catal., Vol. 2, 305
- [15] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, Micropor. Mesopor. Mater., 35 (2000) 11
- [16] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, Chem. Lett., 33 (2004) 1040
- [17] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, J. Nanosci. Nanotechnol., 9 (2009) 612
- [18] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, Top. Catal., 52 (2009) 865

[19] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, J. Chem. Eng. Jpn., 42 (2009) 162

- [20] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 141 (2011) 167
- [21] T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, J. Jpn. Petrol. Inst., 55 (2012) 149

[22] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.*, 290 (2005) 54

[23] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.*, 165 (1997)57

[24] B A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, *Appl. Catal. A Gen.*, 177 (1999) 161

[25] B.A. Williams, W. Ji, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, *Appl. Catal. A Gen.*, 203 (2000) 179

[26] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado, *Appl. Catal. A Gen.*, 221(2001) 397

[27] T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S.R. Mukai, K. Hashimoto, T. Tanaka, T. Funabiki. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48** (2001) 239

[28] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, J. Chem. Eng. Jpn., 42 (2009) 162

[29] N.H. Xue, R. Olindo, J.A. Lercher, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 15763

[30] G. Bai, Y. Yang, Z. Ma, J. Xu, M. Qiu, F. He, X. Yan, H. Dou, *Res. Chem. Intermed.*, 38 (2012) 795

第3章

MFI 型ゼオライトによるナフテン接触分解

3.1. 緒言

第2章では、ゼオライト触媒による n-ヘキサン接触分解を実施した.その結果、 MFI 型ゼオライトナノクリスタルが有効であることが示されると共に、反応温度 923 K において Si/Al = 150. 240 のようなハイシリカな MFI 型ゼオライトナノク リスタルを用いることで、高い低級オレフィン収率(= 57 C-mol%)と安定した 触媒活性を示すことを明らかにした.これは結晶サイズを微小化することでゼオ ライト結晶の外表面積が増大し、触媒失活の原因となるコーク析出の影響が低減 できた為と考えられる.ナフサ成分のモデル物質として直鎖パラフィンを用いた ゼオライトによる接触分解の例は、本研究以外にも国内外で多く報告されており 現在も盛んに研究されている [1-12]. しかしながらナフサにはパラフィンの他に もナフテン類が多く含まれており(Table 3.1),ナフテン類も重要なナフサの構成 成分であるにも関わらず、それらをモデル物質とした報告例は少ない [13-20]. ナ フサ接触分解の実用化を指向した場合、これらナフテン接触分解における知見は 不可欠である. そこで本章では*n*-ヘキサンの他に、ナフテンのモデル物質として シクロヘキサンとメチルシクロヘキサンを原料に使用し、その原料の違いや結晶 サイズが触媒寿命や生成物選択性に及ぼす影響について検討した.またヘビーナ フサを模したモデルナフサを調製し, MFI 型ゼオライトを用いて接触分解を実施 した.

75

	Average of a catalytic cracking feedstock [%]					
	<i>n</i> -paraffins	<i>i</i> -paraffins	naphthenes	aromatics		
C_4	0.26	0.01	0.00	0.00		
C ₅	6.12	2.54	0.74	0.00		
C_6	8.90	6.86	4.78	1.27		
C_7	7.66	6.37	6.57	3.24		
C_8	6.06	6.68	4.89	4.89		
C ₉	4.16	5.85	1.75	2.91		
C ₁₀	1.73	3.55	0.52	0.83		
C ₁₁	0.31	0.27	0.10	0.03		

Table 3.1 An Example of model naphtha [13]

3.2. 実験方法

3.2.1. MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製

MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの合成を目的とし、水熱合成法によるゼオ ライト合成を実施した. Si 源としてケイ酸ナトリウム, Al 源として硫酸アルミニ ウム, OSDA として TPABr, 鉱化剤として塩化ナトリウム, そして蒸留水を混合 した水溶液を 24h 撹拌した. その後オートクレーブに移し, 423 K, 72 h の条件で 水熱合成を行った. 水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライ ト結晶を回収後,乾燥機にて 373 K, 24h の条件で乾燥した. その後, ゼオライト 結晶から OSDA を除去するために,マッフル炉を用いて 823 K, 12 h の条件で焼 成した. 最後に 10 wt% 硝酸アンモニウム水溶液を用いて 343 K, 0.5 h の条件で イオン交換を 3 回繰り返し, NH4⁺型の MFI 型ゼオライトマクロクリスタルを得 た.

3.2.2. MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製

単分散な MFI 型ゼオライトナノクリスタルの合成を目的とし, エマルション法 によるゼオライト合成を実施した. Si 源として TEOS, Al 源としてアルミニウム イソプロポキシド, OSDA として TPAOH, 鉱化剤として塩化ナトリウム, そして 蒸留水を混合した母液を 24 h 撹拌した. ナノクリスタルの結晶サイズはこの蒸留 水の添加量で制御した.また界面活性剤として O-15,有機溶媒としてシクロヘキ サンを用いた界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した.界面活性剤/有機溶媒溶液 70 ml に母液 10 ml を少量ずつ滴下した後,323 K, 1h 撹拌し,均一な水/界面活性剤 /有機溶媒溶液を形成した.水/界面活性剤/有機溶媒溶液をオートクレーブに移し, 423 K,72 h の条件で水熱合成を行った.水熱合成後の水溶液に 2-プロピルアルコ ールを加え撹拌し,遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後,乾燥 機にて 373 K,24 h の条件で乾燥した.その後,ゼオライト結晶から OSDA と界 面活性剤を除去するために,マッフル炉を用いて 823 K,12 h の条件で焼成した. 最後に 10 wt%硝酸アンモニウム水溶液を用いて 343 K,0.5 h の条件でイオン交換 を 3 回繰り返し,NH4型の MFI 型ゼオライトナノクリスタルを得た.

これら MFI 型ゼオライトマクロクリスタルとナノクリスタルについて,結晶構 造解析には X 線回折 (XRD; JEOL JDX-8020),細孔特性評価には窒素吸着等温線 測定装置 (BEL-JAPAN BEL-SORP mini),形状観察には走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JASCO NRS-1000),酸特性評価については蛍光 X 線分析 (XRF; Rigaku Super mini) と *ac*-NH₃-TPD 法 [21, 22] を用いた.

3.2.3. 反応実験方法

反応実験は Fig. 3.1 に示す固定層型流通式触媒反応装置を用いて行なった.調製したゼオライト触媒の二次粒子径は 300-500 μm に揃え, NH₄⁺型から H⁺型に するため反応実験前に反応器内で Air 流通下 923 K, 1hの条件で焼成を行った. 内径 10 mm の石英管を反応管として用いた. 原料分圧は 22.1 kPa, 反応温度は 923 K, W/F = 0.125 kg-cat /(kg-feed·h⁻¹) の条件で反応実験を行った. 原料転化率や生 成物の収率の分析は, オンラインのガスクロマトグラフィー (GC-FID and TCD; Shimadzu GC-2014) を用いて行った.



Fig. 3.1 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

3.3. 結果と考察

3.3.1. 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価

本章では, MFI 型ゼオライトによるナフテン接触分解を行う為, 結晶サイズの 異なる MFI 型ゼオライト (Si/Al = 150) を合成した. 合成したゼオライトの XRD パターンと SEM 画像をそれぞれ Fig. 3.2 と Fig. 3.3 に示す. XRD パターンから調 製した試料はどちらも MFI 型ゼオライトであり, SEM 画像からナノクリスタルの結晶サイズは 90 nm, マクロクリスタルの結晶サイズは 2300 nm であることを 確認した.



Fig. 3.2 XRD patterns of macro- and nano-scale zeolites.



Fig. 3.3 SEM micrographs of macro- and nano-scale zeolites

Table 3.2 に N₂吸着等温線から求めた BET 表面積と外表面積,XRF 測定によっ て得られた実測の Si/Al 比, Fig. 3.4 に NH₃-TPD の測定結果を示す.得られたゼオ ライト触媒は結晶サイズに依らず,400 m²g⁻¹前後の BET 表面積であった.さらに SEM で観測された結晶サイズと N₂吸着等温線から求めた外表面積に高い相関性 が見られた.この結果から,得られた試料は結晶サイズに依らず,高い結晶性を 有しており,十分なミクロ孔が発達していることが確認された.

Table 3.2 BET and external surface areas and measured Si/Al ratios of macro- and nano-scale zeolites

Sample (Si/Al)	$V_m [cm^3 g^{-1}]$	$S_{BET}[m^2g^{-1}]$	$\mathbf{S}_{\text{ext}}[\mathbf{m}^2\mathbf{g}^{-1}]$	Si/Al measured by XRF
nano-scale ZSM-5 (150)	0.18	395	35.3	183
macro-scale ZSM-5 (150)	0.18	402	5.9	154



Fig. 3.4 NH₃-TPD profiles of macro- and nano-scale zeolites

また NH₃-TPD の結果からどちらの試料でも 600 K 以上に現れる強酸点由来のピ ークが観測され,合成したゼオライトには強酸点が発現しており,さらに XRF 測 定の結果から,得られたゼオライトの Si/Al 比は仕込みの母液の Si/Al 比とほぼ同 程度であることを確認した.これらの測定結果から,結晶サイズの異なる結晶性 の高い MFI 型ゼオライトが得られたことが確認できたため,これらの触媒をナフ サ関連物質接触分解に使用した.

3.3.2. ナフテン接触分解における結晶サイズの影響

次に合成した結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトを触媒に使用し, 各ナフサ 関連物質の接触分解反応試験を実施した. n-ヘキサン接触分解の試験結果を Fig. 3.5 に、シクロヘキサン接触分解の結果を Fig. 3.6 に、メチルシクロヘキサンの結 果を Fig. 3.7 に示す.尚,本実験条件における触媒を用いない場合(熱分解反応) の n-ヘキサン,シクロヘキサン,メチルシクロヘキサンの転化率はそれぞれ 20.0 C-mol%, 1.0 C-mol%, 5.6 C-mol% である. 前章でも実施したように, n-ヘキサン接 触分解において、マクロクリスタルを用いた場合では僅かに活性劣化が観測され たのに対し、ナノクリスタルでは安定した触媒活性と生成物選択性を示した.し かしながら、どちらのゼオライトでも高い低級オレフィン収率を示し、n-へキサ ンをモデル物質にした場合、結晶サイズは低級オレフィン収率に大きく影響を与 えないことが分かる.一方、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの接触分解 では、結晶サイズの違いが触媒活性に及ぼす影響が明確に観測され、マクロクリ スタルにおいては急激な活性の低下が見られた.一方,ナノクリスタルを用いた 場合では高活性を長時間維持する結果となった. さらにナフテン類の接触分解は 生成物選択性の面でも n-へキサン接触分解と大きく異なり, BTX の選択率が高い ことが分かった.これは反応初期において、クラッキング反応以外に原料の脱水 素反応(Cyclohexane to Benzene, Methyl-cyclohexane to Toluene)が起こるためだと 考えられる [23, 24].このように BTX(コーク前駆体)はナフテン類接触分解に おける反応初期生成物であるのに対し, n-ヘキサン接触分解では BTX は反応初期 では生成せず逐次反応の進行により生成するため(2.4.3.参照),ナフテン類接触 分解では脱水素反応による BTX の生成がコーク析出を促進し,活性劣化が顕著で あったことが示唆される.ナフテン類のように活性劣化が顕著なモデル物質を用 いた場合においても,ゼオライトの結晶サイズの微小化は安定した触媒活性と高 い低級オレフィン収率に有効であった.このようにハイシリカ MFI 型ゼオライト ナノクリスタルは実ナフサの接触分解に対しても効果的な触媒である可能性が示 唆された.



Fig. 3.5 *n*-Hexane conversions, product selectivities, and light olefin yields in the *n*-hexane cracking (W/F = 0.125h) over (a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale ZSM-5 (Si/Al = 150).



Fig. 3.6 Cyclohexane conversions, product selectivities, and light olefin yields in the cyclohexane cracking (W/F = 0.125h) over (a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale ZSM-5 (Si/Al = 150)



Fig. 3.7 Methyl-cyclohexane conversions, product selectivities, and light olefin yields in the cyclohexane cracking (W/F = 0.125h) over (a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale ZSM-5 (Si/Al = 150)

3.3.3. ゼオライト触媒の活性劣化挙動

マクロクリスタルに比べて、ナノクリスタルは n-ヘキサン、シクロヘキサン、 メチルシクロヘキサンの全ての接触分解反応において、高い低級オレフィン収率 と安定した触媒活性を示した.しかしながら、シクロヘキサンやメチルシクロヘ キサンのようなナフテン類の接触分解の場合は、僅かな活性劣化が観測された (Fig. 3.6, 3.7).これは逐次反応の初期に原料の脱水素反応による BTX の生成が 起こった為だと考えられる.さらに Table 3.3 に示すように、ナノクリスタルのミ クロ孔容積は n-ヘキサン接触分解反応 4.5 h後ではほとんど減少していなかった のに対して、ナフテン類接触分解反応 4.5 h後は大きく減少している結果となり、 n-ヘキサンとナフテン類の接触分解において、コーク生成による不活性化の挙動 が大きく異なることが示唆された.

このような不活性化の挙動の違いを確かめるために, n-ヘキサンとメチルシク ロヘキサン接触分解における各反応時間(4.5 h, 10 h, 15 h)後のコーク付着ナノク リスタルについて, N₂吸着法と NH₃-TPD による特性評価を行った.転化率の経 時変化を Fig. 3.8 に, NH₃-TPD プロファイルを Fig. 3.9 に, N₂吸着法により算出 したミクロ孔容積と TG により測定したコーク量を Table 3.3 に示す. n-ヘキサン 接触分解では,反応時間 15 h 後においてコーク量が 13.7 wt%であったが,窒素 吸着等温線より求めたミクロ孔容積と NH₃-TPD により測定される酸量は反応前 と比べてほとんど変わらない結果となった.このようにコークが多量に析出して いるにも関わらず細孔特性と酸特性にほとんど影響を与えなかったことから, n-ヘキサン接触分解により生成するコークは主に結晶外表面に析出していると考え られる.一方,メチルシクロヘキサン接触分解では,コーク量が増加するに従い ミクロ孔容積と酸量は大きく減少する結果となった.この結果より,メチルシク ロヘキサン接触分解では,細孔閉塞や酸点上へのコークの析出が起こっているこ とが示唆される.上記の通り,逐次反応の初期では分解反応による低級オレフィ ン生成の他にも,原料の脱水素反応により BTX が生成することで,さらなる逐次 反応の進行によりコークが容易に細孔閉塞や酸点上に析出したと考えられる.こ のようにメチルシクロヘキサン接触分解では,結晶外表面の他にも細孔内部でコ ークが生成することで,触媒活性が低下したと示唆される.

このように原料の違いはゼオライトの触媒寿命や不活性化挙動に影響を与える ことが分かった.しかしながらナフテン類のような活性劣化が著しい原料の接触 分解においても,結晶サイズを微小化した MFI 型ゼオライトナノクリスタルを用 いることで,外表面積の増大と拡散抵抗の低減により,低級オレフィンを高収率 で得ながら高活性を長時間維持することに成功した.よってナフテン類が多く含 まれるような実ナフサを原料にした接触分解においても,本研究で用いた MFI 型 ゼオライトナノクリスタルは安定した触媒活性と高い低級オレフィン収率を示す と考えられる.



Fig. 3.8 (a) *n*-Hexane and (b) methyl-cyclohexane conversions with time on stream over the nano-scale ZSM-5 zeolite. Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.125h



Fig. 3.9 The NH₃-TPD profiles of nano-scale ZSM-5 zeolites before/after (a) *n*-hexane and (b) methyl-cyclohexane cracking reactions.

Reactant	Catalyst	Reaction time [h]	Coke amount [wt%]	$V_m [cm^3 g^{-1}]$
-	macro-scale ZSM-5	0	0	0.18
	nano-scale ZSM-5	0	0	0.18
<i>n</i> -hexane	macro-scale ZSM-5	4.5	7.06	0.15
	nano-scale ZSM-5	4.5	1.46	0.18
		10.0	4.35	0.17
		15.0	13.7	0.17
cyclohexane	macro-scale ZSM-5	4.5	7.44	0.11
	nano-scale ZSM-5	4.5	2.75	0.17
methyl-cyclohexane	macro-scale ZSM-5	4.5	6.93	0.10
	nano-scale ZSM-5	4.5	5.11	0.16
		10.0	10.0	0.15
		15.0	13.3	0.14

Table 3.3 Coke amounts and micropore volumes of ZSM-5 zeolites after the cracking of *n*-hexane, cyclohexane and methyl-cyclohexane obtained by TG and *t*-method.

3.3.4. モデルナフサへの適用

これまで第2章と第3章では、ゼオライト触媒によるナフサ接触分解の可能性 を検討するため、パラフィンとナフテンの接触分解反応を実施し、Si/Al 比の高い MFI 型ゼオライトナノクリスタルが接触分解反応に有効であることを見出した. そこで最後に、ヘビーナフサの組成 [13, 25] を模したモデルナフサを調製し

(Table 3.4), モデルナフサの接触分解反応 (*T*=923 K, *W*/*F*=0.25 h) を実施した. その結果を Fig. 3.10, 3.11 に示す. 今回は BTX が多く触媒劣化が顕著なヘビーナ フサを模したモデルナフサである. このモデルナフサを原料とした接触分解反応 において,マクロクリスタルの場合は低級オレフィン選択率が低く BTX 選択率が 高い結果となった. これは原料/生成物の拡散抵抗が大きく逐次反応が過度に進行 したためだと考えられる. また反応時間の経過による生成物選択性の変化も大き いため, マクロクリスタルはモデルナフサの接触分解に不適であった. しかしな がらナノクリスタルを用いた場合,活性の低下や生成物組成の変化は見られず安 定した生成物組成を示した. さらにエチレンとプロピレンの合成収率はおそよ 50 C-mol% (プロピレン収率 30 C-mol%, エチレン収率 20 C-mol%, P/E = 1.5) となり, ナフサ熱分解プロセスに比べて,高い低級オレフィン収率とプロピレン選択性を 示した. このように,これまでパラフィンやナフテンの単一成分の接触分解反応 を取り上げてきたが,ヘビーナフサの組成を模したモデルナフサの接触分解反応 においても,Si/Al 比の高い MFI 型ゼオライトナノクリスタルは有効であること が明らかとなった.

Composition [mol%]					
<i>n</i> -hexane	20	cyclohexane	10		
3-methylpentane	20	methyl-cyclohexane	10		
<i>n</i> -heptane	15	benzene	5		
<i>n</i> -octane	10	toluene	5		
		xylene	5		

 Table 3.4 Composition of model naphtha feedstock



Fig. 3.10 Product composition of catalytic cracking of model naphtha over the macro-scale ZSM-5 zeolite. Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.25h



Fig. 3.11 Product composition of catalytic cracking of model naphtha over the nano-scale ZSM-5 zeolite. Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.25h

3.4. 結言

本章ではMFI型ゼオライトによるナフサ関連物質の接触分解を実施し、原料の 違いや結晶サイズが触媒寿命や低級オレフィン収率に及ぼす影響について検討し た. 前章まで用いていた n-ヘキサンの他に、ナフテン類のモデル物質としてシク ロヘキサンとメチルシクロヘキサンを原料として用いた. 触媒には Si/Al = 150 の マクロクリスタル,ナノクリスタルを使用した.結晶サイズの大きなマクロクリ スタルを用いた場合、ナフテン類の接触分解では反応時間の経過と共に触媒活性 が著しく低下した.これは*n*-ヘキサンの接触分解では、逐次反応の初期では接触 分解だけが進行するのに対し、ナフテン類を用いた場合では、接触分解反応の他 に原料の脱水素反応が起こり、コークの前駆体となり得る BTX が容易に生成する ためである。一方ナノクリスタルを用いた場合は、ナフテン類接触分解において も安定した高活性を示した。また反応後のコーク付着ゼオライトの特性評価の結 果, n-ヘキサンとメチルシクロヘキサンではコークの付着挙動が異なる可能性が 示唆され、ゼオライトによる炭化水素の接触分解において、原料の違いはゼオラ イトの触媒寿命や不活性化挙動に影響を与えることが分かった.しかしながら, ナフテン類のような活性劣化が著しい原料の接触分解においても, MFI 型ゼオラ イトナノクリスタルを用いることで,外表面積の増大と拡散抵抗の低減により, 低級オレフィンを高収率で得ながら高活性を長時間維持することが明らかとなっ た.またヘビーナフサを想定したモデルナフサの接触分解においても、マクロク リスタルは触媒失活が顕著であり、低級オレフィンを高収率で得られなかったが、 ナノクリスタルを用いた場合は触媒活性と生成物組成が安定しており、高い低級 オレフィン収率 (\Rightarrow 57 C-mol%) とプロピレン収率 (\Rightarrow 30 C-mol%) を示した.

90

3.5. 参考文献

- Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka, *Catal. Surv. Jpn.*, 4 (2000) 157
- [2] T. Komatsu, H. Ishihara, Y. Fukui, T. Yashima, Appl. Catal. A Gen., 214 (2001) 103
- [3] S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, Chem. Commun., 46 (2010) 2662
- [4] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A Gen.*, 449 (2012) 188
- [5] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **145** (2011)165
- [6]] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, Micropor. Mesopor. Mater., 149 (2012) 126
- [7] K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, Catal. Commun., 29 (2012) 162
- [8] B. W. Wojciechowski, Catal. Rev. Sci. Eng., 40, 209 (1998)
- [9] Y. V. Kissin, Catal. Rev., 43, (2001) 85
- [10] F. C. Jentoft, B.C. Gates, Top. Catal., 4, (1997) 1
- [11] W. O. Haag, R. M. Dessau, Proc. 8th Intern, Congr, Catal., Vol. 2, 305
- [12] S. Kotrel, H. Knözinger, B.C. Gates, Micropor. Mesopor. Mater., 35 (2000) 11
- [13] A. Juarez, V. Macias, Energ. Fuel., 14 (2000) 1032
- [14] P.B. Venuto and E.T. Habib, Catal. Rev. Sci. Eng., 18 (1978) 1.
- [15] A. Corma, A. Agudo, *Catal. Lett.*, **16** (1981) 253.
- [16] A. Corma, F. Mocholi, V. Orchillès, Appl. Catal. A Gen., 67 (1990) 307
- [17] J. Abbot, B. Wojciechowski, J. Catal., 107 (1987) 571.
- [18] J. Abbot, J. Catal., 123 (1990) 383
- [19] H.S. Cerqueira, P.C. Mihindou-Koumba, P. Magnoux, M. Guisnet, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 1032
- [20] A. Slagtern, I.M. Dahl, K.J. Jens, T. Myrstad, Appl. Catal. A, 375 (2010) 213
- [21] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, Appl. Catal. A Gen., 290

(2005) 54

[22] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.*, 165 (1997)57

[23] H.S. Cerqueira, P.C. Mihindou-Koumba, P. Magnoux, M. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40** (2001) 1032

[24] A. Slagtern, I.M. Dahl, K.J. Jens, T. Myrstad, Appl. Catal. A Gen., 375 (2010) 213

[25] S.Y. Han, C.W. Lee, J.R. Kim, N.S. Han, W.C. Choi, C.H. Shin, Y.K. Park, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **153** (2004) 157

第4章

ナフサ接触分解の反応工学的解析

4.1. 緒言

第2章,第3章では,固体酸触媒によるナフサ接触分解のモデル反応として, ゼオライト触媒によるパラフィン接触分解とナフテンの接触分解をそれぞれ実施 した.第2章ではMFI型ゼオライトが他のゼオライトよりも有効であることを見 出し,MFI型ゼオライトによるパラフィン接触分解について詳細に検討した.こ の結果,結晶サイズを微小化したMFI型ゼオライトナノクリスタルは、マクロク リスタルに比べて高活性を長時間維持し、高いエチレン、プロピレン収率を示し た.第3章のナフテン接触分解やヘビーナフサを模したモデルナフサ接触分解に おいてもMFI型ゼオライトナノクリスタルは第2章と同様に高い触媒性能を発揮 し、高い触媒安定性と低級オレフィン収率(プロピレン収率 30 C-mol%,エチレ ン収率 20 C-mol%, P/E 比 ≒ 1.5)を示した.また反応時間の経過によるゼオラ イト触媒上のコーク析出や細孔閉塞などの観点から、パラフィン接触分解とナフ テン接触分解ではコーク析出位置が異なることが示唆された.

そこで本章では、ナフサ関連物質接触分解の反応工学的な解析を行う. MFI型 ゼオライトによるパラフィンとナフテンの接触分解における反応速度解析を行い、 触媒有効係数と活性化エネルギーの観点から、ゼオライトの結晶サイズ、酸点密 度、そして反応物質の違いが本接触分解反応に及ぼす影響について検討した.

4.2. Thiele 数と触媒有効係数

反応物質はゼオライト細孔内を拡散によって移動しながら反応するが,拡散速 度と比較して反応速度は大きい場合には,ゼオライト粒子内部の反応成分の濃度 は一様ではなく,ゼオライト粒子内の各点において反応速度は異なった値をとる. すなわち,微小な粒子といえども均一な反応場として取り扱うことが出来ない. まず,細孔内拡散と反応を同時に考慮した触媒粒子内の物質収支式を示し,触媒 有効係数の概念を導入する [1-4].次に,細孔内拡散が見かけの反応速度にどのよ うな影響を与えるのかを検討する.

半径 R のゼオライト触媒内に, r と (r+dr) で囲まれた微小空間を考えて成分 A の物質収支式を書くと以下のようになる.

$$(4\pi r^2 N_{\rm A})_r - (4\pi r^2 N_{\rm A})_{r+dr} + 4\pi r^2 dr \rho_{\rm P} r_{\rm Am} = 0$$
(4.1)

ここで ρ_P はゼオライトの見かけ密度[kg m⁻³], r_{Am} は触媒質量基準の成分 A の反応 速度[mol kg s⁻¹], N_A はゼオライト細孔内のモル流束[mol m⁻² s⁻¹]である.またゼオ ライト細孔内のモル流束 N_A は、有効拡散係数 D_{eA} [m² s⁻¹]を用いると、

$$N_{\rm A} = -D_{\rm eA} (dC_{\rm A} / dr) \tag{4.2}$$

と表わされ、反応はAに対して一次反応であるとすると、次式が得られる.

$$\frac{D_{\rm eA}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_{\rm A}}{dr} \right) - k_{\rm ml} \rho_{\rm P} C_{\rm A} = 0 \tag{4.3}$$

境界条件は次のように二つ存在する.

$$r = 0, \quad dC_A / dr = 0; \quad r = R, \quad C_A = C_{AS}$$
 (4.4)

式 (4.3) と式 (4.4) は線形の2点境界値問題を与えており,解析解が求まる.ま ず次のように独立変数と従属変数を無次元化すると,

$$\xi = r/R, \quad \psi = C_A / C_{AS} \tag{4.5}$$

式 (4.3) と式 (4.4) は式 (4.5) によって定義される無次元数 φ のみを含む微分方 程式に変形できる.

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_{\rm m1}\rho_{\rm p}}{D_{\rm eA}}} \tag{4.6}$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\psi}{d\xi} \right) - (3\phi)^2 \psi = 0$$
(4.7)

$$\xi = 0, \quad \frac{d\psi}{d\xi} = 0; \quad \xi = 1, \quad \psi = 1$$
(4.8)

式 (4.7) と式 (4.8) を解くには、 $v = \psi \xi$ で表わされる新しい従属変数を導入して 式 (4.7) を変形し、境界条件式 (4.8) を用いると、以下の式が得られる.

$$\psi = \frac{\sinh(3\phi\xi)}{\xi\sinh(3\phi)} \quad (0 < \xi \le 1) \tag{4.9}$$

ただし, 粒子中心では式 (4.9) は不定形になるので, 分母と分子を ξ で微分した 式を導き, $\xi = 0$ とおくと次式が得られる.

$$\psi = \frac{3\phi}{\sinh(3\phi)} \quad (\xi = 0) \tag{4.10}$$

触媒外表面の濃度 C_{AS} を基準にした無次元濃度 $\psi = C_A / C_{AS}$ は,式 (4.10) によっ て示されるように、無次元のパラメーター ϕ によって規定される. Fig. 4.1 に C_A / C_{AS} 対r / Rの関係を ϕ をパラメーターにして示す. ϕ は Thiele 数と呼ばれて おり、固体触媒反応における重要なパラメーターである. 拡散係数が一定で、反 応速度が大きくなるとパラメーター ϕ の値が大きくなり、Fig. 4.1 に示されている ように成分 A の濃度は粒子中心に向かって急激に減少し、反応の大半が触媒外表 面近傍で完了してしまう. それに対して、反応速度が小さくなると ϕ の値も小さ くなり、成分 A の濃度分布は均一になる.



Fig. 4.1 Relationship between concentration distribution and Thiele modulus

このように、細孔内拡散抵抗の影響を受けて、ゼオライト粒子内部における原 料成分の濃度は外表面における濃度 C_{AS}とは異なる.従って、反応速度は半径位 置の関数になるが、それらの値を実測することは困難であって、我々が測定でき る反応速度はゼオライト粒子1個当たりの見かけの反応速度である.この見かけ の反応速度と、細孔内拡散の影響がなく、粒子内部でも外表面と同一の濃度、温 度であるとした理想的な反応速度の比を、触媒有効係数(Effectiveness factor) η と呼ぶ.実際の反応速度は、ゼオライト外表面から細孔内へ拡散する成分 A の移 動速度に等しいので

$$4\pi R^{2} (-N_{\rm A})_{r=R} = 4\pi R^{2} D_{\rm eA} \left(\frac{dC_{\rm A}}{dr}\right)_{r=R}$$
(4.11)

で表わされる.一方,細孔内拡散の影響が無いときの理想的な反応速度は

$$(4/3)\pi R^{3}\rho_{\rm p}k_{\rm ml}C_{\rm AS} \tag{4.12}$$

のように書ける.従って触媒有効係数ηは次式で表わされる.

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_{eA} (dC_A / dr)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{ml} C_{AS}} = \frac{1}{3\phi^2} \left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)_{\xi=1}$$
(4.13)

式 (4.9) を ξ で微分して ξ = 1 とおき,それを式 (4.13) に代入すると,触媒有効係数 η を表す次式が得られる.

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right]$$
(4.14)

また触媒粒子を球状と仮定した場合,式 (4.14) は次式のように簡略化される[4].

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \tag{4.15}$$

触媒有効係数ηは Thiele 数 ϕ のみの関数であって, Fig. 4.2 に関係が示されている. Fig. 4.1 の粒子内の成分 A の濃度分布を同時に参照すると,細孔内拡散の影響が理解できる. ϕ が 0.1 より小さい領域では,粒子内部の濃度は各表面における値とほぼ同一であって,触媒有効係数も当然 1.0 に近い. この領域では拡散速度に比較して反応速度が小さく,いわゆる反応律速状態にあることを示している. これに対して, ϕ の値が5よりも大きくなると反応が迅速に進行し,原料成分 A の濃度は粒子中心に向けて急激に低下し,反応が進行する場は触媒外表面近傍の狭い範囲内に限定される. この場合の触媒有効係数の値は小さく, Fig. 4.2 に示すようにηは ϕ に逆比例して減少しており,拡散律速状態にある. すなわち,反応律速および拡散律速の両極限領域においては次の関係が成立する.

反応律速 ($\phi < 0.1$), $\eta \cong 1$ 拡散律速 ($\phi > 5$), $\eta \cong 1/\phi$

99



Fig. 4.2 Relationship between Thiele Modulus and Effectiveness factor

4.3. 実験方法

4.3.1. 反応速度解析

反応速度解析は Fig. 4.3 に示す固定床型流通式触媒反応装置を用いて行なった. 触媒には第2章や第3章で合成した MFI 型ゼオライトを使用し, ゼオライト触媒 は二次粒子径を 300-500 μmに揃え, NH₄⁺型から H⁺型にするため反応実験前に 反応器内で Air 流通下 923 K, 1h の条件で焼成を行った.また本章では内径 4mm の石英管を反応管として利用した. 原料分圧は 22.1-36.3 kPa,反応温度は 823-923 K, W/F = 0.0072-0.5 kg-cat /(kg-feed・h⁻¹)の条件で反応実験を行った. 転化率や生 成物の収率の分析は、オンラインのガスクロマトグラフィー (GC-FID and TCD; Shimadzu GC-2014)を用いて行った.



Fig. 4.3 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

4.3.2. ゼオライト細孔内拡散係数測定

気相におけるナフサ関連物質(*n*-ヘキサン,シクロヘキサン,メチルシクロヘキサン)の MFI ゼオライト細孔内の吸着量と細孔内拡散係数は定容法にて測定した [5-8].本測定条件における MFI 型ゼオライトについての Fick の拡散方程式の解は次式で表わすことができる [9-11].

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{L^2}\right)$$
(4.16)

ただし、 $\alpha = V / (\alpha_m WHL)$, $\tan q_n = -\alpha q_n$

(4.17)

ここで、 M_t は時間 t における吸着量、 M_e は平衡状態での吸着量、D は吸着過程 での結晶内拡散係数、L は拡散距離(結晶半径)、 a_m はゼオライト結晶の単位質 量当たりの外表面積、W は試料量、V はバルク相の容積を表す.H は分配係数を 表しており、吸着等温線により得られる.有効拡散係数 D_{eff} は通常反応速度解析 に用いられ、この有効拡散係数 D_{eff} は、結晶内拡散係数 D に分配係数 H を乗じ ることで求めることが出来る.実験装置と詳細な測定方法については、これまで 当研究室からいくつか報告している [5-8].

4.4. 結果と考察

4.4.1 反応速度解析

一例として MFI 型ゼオライトを用いた n-ヘキサン接触分解における反応速度 解析を示す.ナフテン接触分解の反応速度解析も同様の方法で実施した.ここで は結晶サイズとSi/Al比の異なる MFI(S)150, MFI(S)240, MFI(L)240の3つのゼオラ イトによる結果を示す.カッコ内のアルファベットは結晶サイズを表し,S は粒 子径 90 nm,L は粒子径2300-2400 nm である.また末尾の数字はSi/Al 比を示す. 管型反応器においては,反応器出口の反応率が十分大きい場合を積分反応器と呼 び,出口反応率が小さい場合を微分反応器と称する.反応率の小さい微分反応条 件では,以下のような関係式が得られる.

$$F_{A0} \Delta x_{A} / W = k_{n} \{ C_{A0} (1 - \Delta x_{A} / 2) \}^{n}$$
(4.18)

ここで F_{A0} は原料のモル流量, Δx_A は反応率, Wは触媒量, C_{A0} は原料初期濃度, n は反応次数を表す.式 (4.18) より,両辺を両対数プロットすることで,傾きか ら反応次数が求まる.反応温度 923 K での実験結果から得られた両対数プロット を Fig. 4.4 に示す. Fig. 4.4 より,プロットの傾きがほぼ1であることから, MFI 型ゼオライト触媒による n-ヘキサン接触分解反応は,結晶サイズや Si/Al 比に依 らず n-ヘキサン濃度に対して1次反応であることが明らかとなった.これらの濃 度依存性は 823-923K の温度領域で同様に観測された.本触媒反応が1次反応であると仮定すると,積分条件では以下のような関係式が得られる.

$$W/F_{A0} = C_{A0} \int_{0}^{x_{A}} \frac{dx_{A}}{-r_{A}} = \frac{-\ln(1-x_{A})}{kC_{A0}}$$
(4.19)

ここで*k*は反応速度定数である. *W*/*F*_{A0}と-ln(1-*x*_A)/*C*_{A0}をプロットすることで, 傾きから反応速度定数 k が求まる.反応温度 923 K でのプロットを Fig. 4.5 に示す. プロットの傾きより, MFI(*S*)150, MFI(*S*)240, MFI(*L*)240 においてそれぞれ 1.04 ×10⁻², 7.42 ×10⁻³, 6.47 ×10⁻³ m³kg⁻¹s⁻¹ と求まった. このような反応速度定数の決定 を異なる反応温度で同様に測定した.最後に得られた各反応温度の反応速度定数 からアレニウスプロットを行った.このアレニウスプロットを Fig. 4.6 に示す. プロットの傾きから MFI(*S*)150, MFI(*S*)240, MFI(*L*)240 の活性化エネルギーはそれ ぞれ 126, 128, 123 kJmol⁻¹ と求まった.このように反応速度解析やアレニウスプロ ットを行うことで,接触分解反応における反応速度定数と活性化エネルギーを求 めることができる.このような解析はシクロへキサンやメチルシクロへキサンの ナフテンについても同様に行った.



Reaction conditions: *T* = 923K, *W/F* = 0.0072-0.0174h, *P* = 22.1-36.3 kPa


Fig. 4.5 Relationship between W/F_{A0} and $-\ln(1-x_A)/C_{A0}$

in the *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites

Reaction conditions: *T* = 923K, *W/F* = 0.0072-0.0174h, *P* = 22.1-36.3 kPa



Fig. 4.6 Arrhenius plot of *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites. Reaction conditions: T = 823-923K, W/F = 0.0072-0.0174h, P = 22.1-36.3 kPa

4.4.2 Thiele 数と触媒有効係数による反応工学的解析

ゼオライト触媒の結晶サイズが触媒安定性に与える影響について,さらに詳細 な検討を行う為,有効拡散係数 D_{eff} の測定を行った.気相におけるゼオライト細 孔内拡散係数は定容法により測定した [5-8]. 673 K 以上の高い温度領域では n-ヘキサンの熱分解及び接触分解反応が起こってしまうことから,吸着材には酸点 を持たない MFI 型ゼオライトである Silicalite-1 を使用し,分解反応が起こらない 573 K の温度条件下で測定した.その結果,接触分解条件下での有効拡散係数 D_{eff} は,n-ヘキサン,シクロヘキサン,メチルシクロヘキサンでそれぞれ 1.3×10⁻¹¹,4.8 ×10⁻¹²,4.1×10⁻¹² m²s⁻¹ と求まった.この有効拡散係数 D_{eff} を Thiele 数の算出に使用 した.

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{k \times \rho_{\rm p}}{D_{\rm eff}}} = L \sqrt{\frac{k \times \rho_{\rm p}}{D_{\rm eff}}}, \quad V = \frac{1}{2} S \times 2L \quad \text{in a slab-shape crystal}$$
(4.20)
$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$$
(4.21)

4.2.で述べたように Thiele 数 φ と触媒有効係数 η には以上の関係式が与えられ る.反応温度 923 K における MFI 型ゼオライトを用いたナフサ関連接触分解にお ける Thiele 数 φ と触媒有効係数 η について,算出した結果を Fig. 4.7 と Table 4.1 に示す.例えば n-ヘキサン接触分解の場合,ナノクリスタルの触媒有効係数は 1.0 となり完全な反応律速下で反応が進行していることが明らかとなった.完全な反 応律速下で観測される反応速度定数は理想的な反応速度定数に等しい為,この反 応速度定数を用いて,マクロクリスタル結晶サイズから式 (4.20) により触媒有効 係数を算出したところ,0.65 と求まった.つまりマクロクリスタルを用いた n-ヘ キサン接触分解は,遷移領域下で反応が進行していることが分かる.このような 理由から,第2章で示した n-ヘキサン接触分解の長時間実験では,マクロクリス タルの活性は反応時間の経過と共に低下するが,ナノクリスタルは長時間高活性 を維持したと考えられる.一方ナフテンの場合,シクロヘキサンとメチルシクロ ヘキサンの接触分解においてナノクリスタルの触媒有効係数はどちらも 0.99 とな った.遷移領域ではあるが、反応律速に極めて近い状態で反応が進行しているこ とが分かる.一方、マクロクリスタルの場合はそれぞれ 0.24, 0.21 となり、拡散律 速に極めて近い状態で反応が進行していることが明らかとなった.つまりナフテ ンの接触分解においてマクロクリスタルを用いた場合、細孔内拡散の制限が大き く、反応原料がゼオライト粒子中心部まで十分に拡散することができず、細孔内 酸点を有効に利用できないことが示唆される.よって第3章で示したマクロクリ スタルによるナフテンの接触分解では、反応時間の経過と共に急激な触媒失活が 起こったと考えられる.このように反応工学的観点から結晶サイズの微小化はナ フサ接触分解に有効であることを明らかである.尚、Si/Al = 200, *T* = 923 K の条件 下では、完全な拡散律速状態を満たす結晶サイズは、*n*-ヘキサン、シクロヘキサ ンの接触分解でそれぞれ 170nm、50nm、45nm であった.



Fig. 4.7 Relationship between the Thiele modulus and effectiveness factor in the cracking reaction at 923K over MFI-type zeolites with different crystal sizes

Reactant	Effective diffusivity D_{eff} [m ² s ⁻¹]	Effectiveness factor, η [-] nanoMFI macroMFI		
<i>n</i> -Hexane	13.0×10^{-12}	1.00	0.65	
Cyclohexane	4.8×10^{-12}	0.99	0.24	
Methyl-cyclohexane	4.1×10^{-12}	0.99	0.21	

Table 4.1 Effective diffusivity and Effectiveness factors of MFI-type zeolites in cracking reaction at 923K

MFI型ゼオライト(Si/Al = 110, 150, 320)による接触分解における反応速度定数とAl含有量の関係をFig. 4.8 に示す.反応温度*T* = 823 K, 873 K において,反応速度定数とAl含有量には比例関係があることが分かる.また,この傾向は*T* = 923 K など他の反応温度においても同様に観測されると考えられ,各反応温度における反応速度定数*k*は,式(4.22)で表現することができる.

$$k = a \frac{[\mathrm{Al}]}{[\mathrm{Al}] + [\mathrm{Si}]} \tag{4.22}$$

また,式(4.20)を変形すると,式(4.23)が得られる.

$$L = \phi_{\sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k \times \rho_{\text{p}}}}}$$
(4.23)

ここで式(4.23)に式(4.22)を代入することで、式(4.24)の関係が得られる.

$$L = \phi_{\sqrt{\frac{D_{\text{eff}}\left([\text{Si}]/[\text{Al}]+1\right)}{a \times \rho_{\text{p}}}}}$$
(4.24)

式(4.24)は結晶半径 L と Si/Al 比の関係式であり、この式に任意の触媒における 結晶サイズと Si/Al 比を代入することで、*Thiele* 数 φ が求めることが可能であり、 任意のゼオライト触媒における接触分解反応の触媒有効係数を算出できる.この 結果をまとめた Fig. 4.9 を用いることで容易に反応進行状態が予測できる.この ように、*Thiele* 数を用いた反応工学的解析によって、触媒の結晶サイズと酸点密 度から反応進行状態を判別できるとともに、反応律速下で反応が進行する触媒の 結晶サイズと酸点密度を決定できることを明らかにした.



Fig. 4.8 Relation between reaction rate constant and Al content in MFI-type zeolite



Fig. 4.9 Relation between Si/Al ratio and crystal size for n-hexane cracking over MFI-type zeolite

4.4.3 アレニウスプロット

各反応温度で観測された反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行った. *n*-ヘキサン接触分解の結果を Fig. 4.10 に示す.本研究で用いている MFI 型ゼオラ イトナノクリスタルの高温での活性化エネルギーは 128 kJ/mol となり、市販の MFI型ゼオライトの活性化エネルギー 132 kJ/molと比べておおよそ同程度の値を 示したことから、エマルション法で合成した MFI 型ゼオライトナノクリスタルは 市販のゼオライトと同様の活性点を有することが示唆された.また n-ヘキサン接 触分解では高温領域と低温領域で活性化エネルギーが異なる値を示した.パラフ ィンクラッキングにおいて単分子機構の場合は活性化エネルギーが高く、二分子 機構では活性化エネルギーが低いことが知られており、このことから高温では単 分子反応が主に進行し、低温では二分子反応が進行した為だと考えられる.この ような低温での挙動は Niwa らも報告しており[13], 観測された活性化エネルギー も同程度の値を示している.次にメチルシクロヘキサン接触分解の結果を Fig. 4.11 に示す. この接触分解ではナノクリスタルとマクロクリスタルで異なる活性 化エネルギーを示した. 拡散律速下の触媒反応で観測される活性化エネルギーは, $E_{obs} = (E + E_D)/2$ となることが知られている [2]. ここで E_{obs} は見掛けの活性化 エネルギー, E は真の活性化エネルギー, Ep は拡散の活性化エネルギーである. 触 媒有効係数の観点からもマクロクリスタルによるメチルシクロヘキサン接触分解 は拡散律速に近い状態で反応が進行していることは明らかであり、拡散係数測定 によって得られた Epは44 kJ/mol であったことからも、マクロクリスタルの見掛 けの活性化エネルギーは細孔内拡散の影響で 87 kJ/mol という低い値を示したと 考えられる.



Fig. 4.10 Arrhenius plot of *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites



Fig. 4.11 Arrhenius plot of Methl-cyclohexane cracking over MFI-type zeolites

4.5. 結言

本章ではMFI型ゼオライトによるナフサ関連物質接触分解の反応工学的解析を 実施した。各ナフサ関連物質の反応速度定数や有効拡散係数から触媒有効係数や 活性化エネルギーを算出し、反応物質の違いやゼオライトの結晶サイズが触媒活 性に及ぼす影響について検討した. いずれのナフサ関連物質の場合においてもマ クロクリスタルは触媒有効係数が低い値となり、接触分解反応において細孔内拡 散の影響が無視できないことが示唆された.一方,ナノクリスタルの場合は高い 触媒有効係数を示し、特に n-ヘキサン接触分解の場合は完全な反応律速下で反応 が進行することが明らかとなった.このような理由から,第2章と第3章で示し た接触分解実験では、マクロクリスタルの活性は反応時間の経過と共に低下する が、ナノクリスタルは長時間高活性を維持したと考えられる。またゼオライト触 媒の結晶サイズと Si/Al 比から任意の反応温度における反応進行状態が予測可能 となった. さらに活性化エネルギーの観点から, n-ヘキサン接触分解では高温で は単分子反応が主に進行し、低温では二分子反応が進行することを確認すること ができた.メチルシクロヘキサン接触分解については、マクロクリスタルが拡散 律速下で反応が進行していることを活性化エネルギーの値から確認することがで きた.このようにゼオライト触媒を用いたナフサ接触分解における反応工学的解 析は反応進行状態を明らかにする上で非常に有効な手法であり、これらの解析結 果からMFI型ゼオライトナノクリスタルがナフサ接触分解に有効であることを明 らかにした.

4.6. 参考文献

- [1] E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem., 31 (1939) 916
- [2] 橋本健治: 『反応工学 改訂版』 培風館 (1993) 210
- [3] O. Levenspiel : [Chemical Reaction Engineering.] Wiley (1998) 376
- [4] R. Aris, Ind. Eng. Chem. Fundamen., 4 (1965) 227
- [5] T. Masuda, Catal. Surv. Asia, 7 (2003) 133
- [6] T. Masuda, K. Fukada, Y. Fujikata, H. Ikeda, K. Hashimoto, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 1879
- [7] T. Masuda, Y. Okubo, S. R. Mukai, M. Kawase, K. Hashimoto, A. Shichi, A. Satsuma, T. Hattori, Y. Kiyozumi, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 889-896.
- [8] T. Masuda, Y. Fujikata, T. Nishida, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 23 (1998) 157
- [9] K. Hashimoto, T. Masuda, M. Kawase, Stud. Surf. Sci. Catal., 46 (1989) 485
- [10] K. Hashimoto, T. Masuda, N. Murakami, Stud. Surf. Sci. Catal., 69 (1991) 477
- [11] T. Masuda, K. Hashimoto, Stud. Surf. Sci. Catal., 83 (1994) 225
- [12] S.M. Babitz, B.A. Williams, J.T. Miller, R.Q. Snurr, W.O. Haag, H.H. Kung, *Appl. Catal. A Gen.*, **179** (1999) 71
- [13] N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, *Appl. Catal. A Gen.*, **373** (2010) 208

第2部

ゼオライト触媒によるアセトン転換反応

第5章

MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応

5.1. 緒言

第1部では、既存のナフサ熱分解プロセスに代替し得るゼオライト触媒による ナフサ接触分解を検討した. *n*-ヘキサン接触分解の場合、MFI型ゼオライトナノ クリスタルを触媒として用いることで、反応温度 923K, Si/Al = 150 の条件下で、 高い低級オレフィン収率 (57 C-mol%, P/E 比 = 1.0)を示した. この目的生成物収 率は従来のナフサ熱分解プロセス (エチレン収率:25 C-mol%, プロピレン収率: 13 C-mol%, P/E 比 = 0.5)に比べて高く、また結晶サイズを微小化したことによる 外表面積の増大と拡散抵抗の低減により、高活性を長時間維持する結果となった. このような現象は、ナフテン類(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン)を原 料に用いた場合でも同様に観測され、MFI 型ゼオライトナノクリスタルでは安定 した触媒活性と高い低級オレフィン収率を示した. このように MFI 型ゼオライト ナノクリスタルによるナフサ接触分解は、既存プロセスに代替し得る新規プロセ スとして、低級オレフィンの安定的製造に有効であることが示唆された.

第2部では、ナフサに替わる新規原料からの低級オレフィン製造を目的として、 アセトン転換反応(Acetone-to-Olefins, ATO 反応)からの低級オレフィン製造を実施する.新規原料としてのアセトンから低級オレフィン製造が可能になれば、不 安定な原油やナフサの価格に依存しない安定した低級オレフィンの製造が可能と なる.またアセトンはクメン法(工業的に広く用いられているフェノール製造法 [1-3])により大量に副生するため、安価な原料として期待できる.さらに当研究 室では酸化鉄系触媒を用いた未利用資源系バイオマスからのアセトンの選択合成 に成功しており [4, 5],それらを用いることが可能になれば,バイオマス由来資 源からの低級オレフィン製造も期待できる.

そこで第5章では、第1部でナフサ接触分解に有効であった MFI 型ゼオライト を触媒として使用し、ATO 反応による低級オレフィン製造を実施し、MFI 型ゼオ ライトの結晶サイズやポスト処理としての有機シランによる酸点分布制御 [6, 7] が、触媒寿命や低級オレフィン収率に及ぼす影響について検討した.

5.2. 固体酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路

多くの研究者によって報告されている固体酸触媒による ATO 反応の反応経路 を Fig. 5.1 と Fig. 5.2 に示す[8-15]. まず,アセトンがアルドール縮合することに よってジアセトンアルコール、メシチルオキシドの2量体を生成する [8]. 固体 酸の酸強度が弱ければ、それらは分解されずに3量体であるホロン、イソホロン となる場合がある.これら2量体や3量体が分解されることで、C4オレフィンで あるイソブテンが生成する.このイソブテンが2量化しバルキーなC₈の炭化水素 が生成した後,そのまま C₈芳香族であるキシレンが生成,もしくは C₃オレフィ ンのプロピレンを生成しながら C₅の炭化水素が生成する. さらにこの C₅炭化水 素がイソブテンと反応し、C。のバルキーな炭化水素となる. この C。炭化水素がそ のまま C₉芳香族となるか, C₂オレフィンであるエチレンを生成しながら, C₇芳 香族であるトルエンを生成する.このようにアセトンの逐次反応は、前章までで 述べた*n*-ヘキサンの接触分解とは異なり、低級オレフィンと芳香族が併産される 逐次反応である、そのため、芳香族化合物の生成を抑制しながら低級オレフィン の収率を向上させる為には、空間的制限のないゼオライト結晶外表面に存在する 活性点の不活性化が不可欠である.本章では,ポスト処理として有機シランを用 いた CCS 法によるゼオライト触媒の酸点分布制御を行った.



Fig. 5.1 Reaction pathways for light olefins synthesis

from acetone over solid-acid catalyst



Fig. 5.2 Possible reaction pathways for

propylene, ethylene and aromatics from isobutylene

5.3. 有機シランによるポスト処理(CCS法)

ゼオライト結晶中の酸点分布制御法は気相法と液相法があり,気相法の代表として Niwa らが開発した CVD 法による固体触媒の表面処理法 [16] が知られている.本章では,気相法の一種である有機シランによるポスト処理(シラン接触分解法, Catalytic Cracking of Silane, CCS 法 [6,7])を実施した.この方法では,フェニル基やエトキシ基を有するシラン化合物を気相中でゼオライトの酸点上に化学吸着させ,窒素焼成と空気焼成を経ることで酸点上に選択的に SiO₂ユニットを形成させることができる (Fig. 5.3).

CCS 法ではシラン化合物の分子サイズとゼオライトの細孔径により,酸点分布 を制御することが可能である.つまり,ゼオライトの細孔径よりも分子サイズの 大きなシラン化合物を用いて CCS 処理を実施すると,シラン化合物は細孔内には 進入できないので,ゼオライト結晶の外表面酸点のみを選択的に不活性化ことが 可能となる.又,細孔径と同程度もしくは細孔径よりも小さな分子サイズのシラ ン化合物を用いて CCS 処理を実施すると,ゼオライト触媒全体の酸強度を弱める ことが可能である.本章では,トリフェニルシラン(TPS)とフェニルシラン(PS) を用いて MFI 型ゼオライトの酸点分布制御を実施し,さらなる触媒の高寿命化と 芳香族生成の抑制を図った(Fig. 5.4).トリフェニルシランの分子サイズは MFI 型ゼオライトの細孔径よりも大きいため,結晶外表面に存在する酸点を不活性化 することが可能である.一方,フェニルシランの分子サイズと MFI 型ゼオライト の細孔径はほぼ同程度であり,結晶外表面,及び結晶細孔内の酸点上に SiO₂を析 出させ,酸強度を弱めることが可能である.これらのポスト処理による位置選択 的不活性化が触媒寿命と生成物選択性に及ぼす影響について検討した. 第5章 MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応



Fig. 5.3 Operation procedure of CCS method



Fig. 5.4 Molecular structures of Triphenyl-silane and Phenyl-silane

5.4. 実験方法

5.4.1. MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製

結晶サイズの大きな MFI 型ゼオライトマクロクリスタルを合成するために,Si 源としてケイ酸ナトリウム,Al 源として硫酸アルミニウム,OSDA として TPABr, 鉱化剤として塩化ナトリウム,そして蒸留水を混合した水溶液を 24h 撹拌した. その後オートクレーブに移し,423 K,72hの条件で水熱合成を行った.水熱合成 後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後,乾燥機にて 373 K,24hの条件で乾燥した.その後,ゼオライト結晶から OSDA を除去する ために,マッフル炉を用いて 823 K,12hの条件で焼成した.最後に 10 wt% 硝酸 アンモニウム水溶液を用いて 343 K,0.5hの条件でイオン交換を 3 回繰り返し, NH4⁺型の MFI 型ゼオライトマクロクリスタルを得た.

5.4.2. MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製

結晶サイズが小さく単分散な MFI型ゼオライトナノクリスタルを合成するため に,Si源として TEOS,Al源としてアルミニウムイソプロポキシド,OSDA とし て TPAOH,鉱化剤として塩化ナトリウム,そして蒸留水を混合した母液を 24 h 撹拌した.ナノクリスタルの結晶サイズはこの蒸留水の添加量で制御した.また 界面活性剤として O-15,有機溶媒としてシクロヘキサンを用いた界面活性剤/有 機溶媒溶液を調製した.界面活性剤/有機溶媒溶液 70 ml に母液 10 ml を少量ずつ 滴下した後,323 K, lh 撹拌し,均一な水/界面活性剤/有機溶媒溶液を形成した. 水/界面活性剤/有機溶媒溶液をオートクレーブに移し,423 K,72 h の条件で水熱 合成を行った.水熱合成後の水溶液に2-プロピルアルコールを加え撹拌し,遠心 分離することで得られたゼオライト結晶を回収後,乾燥機にて373 K,24 h の条 件で乾燥した.その後,ゼオライト結晶から OSDA と界面活性剤を除去するため に、マッフル炉を用いて823 K,12 h の条件で焼成した.最後に 10 wt%硝酸アン モニウム水溶液を用いて343 K,0.5 h の条件でイオン交換を3回繰り返し,NH4 型の MFI 型ゼオライトナノクリスタルを得た.

これら MFI 型ゼオライトマクロクリスタルとナノクリスタルについて,結晶構 造解析には X 線回折 (XRD; JEOL JDX-8020),細孔特性評価には窒素吸着等温線 測定装置(BEL-JAPAN BEL-SORP mini),形状観察には走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JASCO NRS-1000),酸特性評価については蛍光X線分析(XRF; Rigaku Super mini), *ac*-NH₃-TPD 法 [17, 18], FT-IR によるピリジン吸着法 [19] を用いた.

5.4.3. 反応実験方法

反応実験は Fig. 5.5 に示す固定層型流通式触媒反応装置を用いて行なった. 調 製したゼオライト触媒は二次粒子径を 300-500 μ m に揃え, NH₄⁺型から H⁺型にす るため反応実験前に反応器内で Air 流通下 723 K, 1h の条件で焼成を行った. 内 径 10 mm のステンレス管を反応管として利用した.反応温度は 723 K, W/F = 0.5 kg-cat /(kg-acetone·h⁻¹) の条件で反応実験を行った. 原料転化率や生成物の収率の 分析は, オンラインのガスクロマトグラフィー (GC-FID; Shimadzu GC-2014) を 用いて行った.



Fig. 5.5 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

5.4.4. CCS 法による酸点分布制御

MFI 型ゼオライト触媒の位置選択的酸点不活性化を実施する為に CCS 処理 [6, 7]を行った.まず,成型したゼオライト触媒 1.0gを反応管に入れ石英ウールで固定し,Air 流通下(40 cc/min),室温から 823 K まで昇温し,60 min. ゼオライト触媒の燃焼を行い,ゼオライト触媒に吸着している水分や不純物の除去を行った. その後,流通ガスを N_2 ガスに切り替え 373 K まで放冷し,安定したところで流通ガスを有機シランが入った気化装置に通し,フェニルシランの場合は 320 K,トリフェニルシランの場合は 410 K で 30 min. 保温した.その後,気化装置の保温を止めて冷却した後反応管を取り出し,触媒を管内で撹拌した.再び反応管を装置にセットし, N_2 ガスを 30min. 流通させた後,反応管とラインを 373 K に加熱し,有機シランの吸着を再度行った.その後,373 K にて 60 min.安定させ,823 K まで昇温し, N_2 ガス雰囲気下のまま 823 K で 90 min.焼成し、有機シランをゼオライトの酸点上で分解した.最後に Air に切り替え 823 K のまま 90 min.焼成し,分解した有機シランに含まれる炭素分を除去した.CCS 処理による位置選択的不活性化後は NH₃-TPD による酸特性評価を行った.

5.5. 結果と考察

5.5.1. 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価

本章では,結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトによる ATO 反応を実施する 為,MFI 型ゼオライトマクロクリスタルとナノクリスタル (Si/Al = 80) を合成し た.合成したゼオライトの XRD パターンと SEM 画像をそれぞれ Fig. 5.6 と Fig. 5.7 に示す. XRD パターンから調製した試料はどちらも MFI 型ゼオライトであり, SEM 画像からナノクリスタルの結晶サイズは 150 nm,マクロクリスタルの結晶 サイズは 1500 nm であることが確認された.また,Table 5.1 に N₂吸着等温線か ら求めた BET 表面積と外表面積, XRF 測定によって得られた実測の Si/Al 比, Fig. 5.8 に NH₃-TPD の測定結果を示す.得られたゼオライト触媒は結晶サイズに依ら ず,400 m²g⁻¹前後の BET 表面積であった.さらに SEM で観測された結晶サイズ と N₂吸着等温線から求めた外表面積に高い相関性が見られた.この結果から,得 られた試料は結晶サイズに依らず,高い結晶性を有しており,十分なミクロ孔が 発達していることが確認された.



Fig. 5.6 XRD patterns of macro- and nano-scale zeolites.



Fig. 5.7 SEM micrographs of macro- and nano-scale zeolites

Sample (Si/Al)	$V_m [cm^3 g^{-1}]$	$S_{BET}[m^2g^{-1}]$	$\mathbf{S}_{\text{ext}}[\mathbf{m}^2\mathbf{g}^{-1}]$	Si/Al measured by XRF
nano-scale MFI (80)	0.18	394	43.2	88.9
macro-scale MFI (80)	0.18	420	10.8	80.5

Table 5.1 BET and external surface areas and Si/Al ratios of macro- and nano-scale zeolites



Fig. 5.8 NH₃-TPD profiles of macro- and nano-scale zeolites

また NH₃-TPD の結果, どちらの試料でも 600 K 以上に現れる強酸点由来のピー クが観測されることから, 強酸点が発現していることが明らかである. さらに XRF 測定の結果から, 得られたゼオライトの Si/Al 比は, 仕込みの母液の Si/Al 比とほ ぼ同程度であることを確認した. これらの測定結果から, 結晶サイズの異なる結 晶性の高い MFI 型ゼオライトが得られたことが確認できたため, これらの触媒を ATO 反応による低級オレフィン合成に使用した.

5.5.2. 結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響

結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトによる ATO 反応のアセトン転化率と生成物選択率の経時変化を Fig. 5.9 に示す.生成物にはメタン,エタン,エチレン, プロパン,プロピレン, C₄パラフィン, C₄オレフィン (ほとんどがイソブテン), 酢酸,ベンゼン,トルエン,キシレン,トリメチルベンゼンが含まれている.マ クロクリスタルの場合,反応初期 0.5 h において芳香族収率が 38.3 C-mol%を示し, アセトン転化率は反応時間の経過と共に急激に減少した.一方,ナノクリスタル の場合は反応初期 0.5 h において低い芳香族収率を示し (25.7 C-mol%),マクロ クリスタルに比べて触媒活性が安定している結果となった.またマクロクリスタ ルでは反応 6.5 h 後でアセトン転化率が 40 C-mol%まで低下したのに対し,ナノ クリスタルでは反応 16 h 後でアセトン転化率が 40 C-mol%で低下した.このナノ クリスタルの高寿命は,結晶サイズの微小化による外表面積の増大と拡散抵抗の 低減に起因すると考えられる.このように MFI 型ゼオライトナノクリスタルは ATO 反応に有効であった.

触媒寿命の違いについて検討する為,TG による反応後のコーク析出量の測定 を行った.その結果をTable 5.2 に示す.ナノクリスタルはマクロクリスタルに比 べて大きな外表面積を持っているにも関わらず,反応 30 h 後のナノクリスタル のコーク量(8.2 wt%)は,反応 6.5 h 後のマクロクリスタルのコーク量(8.5 wt%) と同程度であった.このように,MFI型ゼオライトの結晶サイズの微小化は ATO 反応におけるコーク析出抑制に有効であった.ナノクリスタルの拡散抵抗は非常 に小さいので,生成した低級オレフィンは迅速に細孔外へ拡散するため,逐次反 応の過度な進行やコーク生成が抑制される.一方,マクロクリスタルの場合は逐 次反応が過度に進行してしまう為,コーク析出による細孔閉塞が起こったと考え られる.このように,触媒活性の安定性と芳香族選択率は結晶サイズに依存し, MFI型ゼオライトナノクリスタルは活性の安定化と芳香族生成の抑制に効果的で あった.しかしながら Fig. 5.9 でも明らかなように,ナノクリスタルを用いた場 合でも,コーク析出による不活性化によって生成物選択率が反応時間と共に変化 してしまい,安定した生成物を得ることは困難である.触媒安定性と低級オレフ ィン収率を向上させるため,有機シランを用いた CCS 法による MFI 型ゼオライ トナノクリスタルの酸点分布制御を検討した.



Fig. 5.9 Acetone conversion, product selectivities with reaction time for (a) macro- and (b) nano-scale MFI-type zeolites (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

catalyst	Reaction time [h]	Coke amount [wt%]
macro-scale MFI	6.5	8.5
nano-scale MFI	30.0	8.2

Table 5.2 Coke amount of zeolite catalysts after the reaction measured by TG

5.5.3. MFI 型ゼオライトナノクリスタルの酸点分布制御

上記の通り, MFI 型ゼオライトナノクリスタルは触媒活性の安定に効果的であ った.しかしながらプロセスの実用化を指向した場合,この触媒寿命は決して十 分とは言えず、さらに反応時間の経過による不安定な生成物選択率は望ましくな い. これらの問題を解決する為には MFI 型ゼオライトナノクリスタルの酸特性を コントロールすることが不可欠である. そこで本研究では有機シランを用いた CCS 法を利用した.この CCS 法によってゼオライトに存在する酸点を位置選択的 に不活性化することが可能である [6, 7]. 今回は結晶外表面の酸点を不活性化で きるトリフェニルシラン(TPS)と結晶内外の酸点を弱めることができるフェニ ルシラン (PS) を用いて酸点分布制御を行った. CCS 処理後の MFI 型ゼオライト ナノクリスタルのNH3-TPD プロファイルとピリジン吸着FT-IRの測定結果をFig. 5.10, 5.11 に示す. NH₃-TPD の結果からどちらの有機シランを用いた場合でも, CCS 処理後では NH₃の脱着量が減少していることが確認できる. さらに強酸点に 由来する脱着ピークの大きさから、TPS 処理に比べて PS 処理では多くの強酸点 が不活性化されていることが示唆される。これらの酸量の減少はピリジン吸着 FT-IR の測定結果でも同様に観測され、主にブレンステッド酸点量が減少してい ることが確認された.これは MFI 型ゼオライトの細孔径と有機シラン化合物の分 子の大きさに関係している. TPS の場合, TPS は MFI 型ゼオライトの細孔よりも 大きな分子サイズを持つので、結晶外表面の酸点が選択的に不活性化されたと考 えられる.一方, PS の場合は, PS の分子サイズが MFI 型ゼオライトの細孔と同 程度であるため、外表面の酸点だけではなく、細孔内部の酸点も弱められたと考 えられる.このように、CCS 処理では有機シランの分子の大きさを適切に選択す ることで、位置選択的に酸点制御を行うことが可能である.また窒素吸着等温線 を Fig. 5.12 に示す. この測定結果から CCS 処理は MFI 型ゼオライトの細孔特性 には大きく影響しないことが確認できた.以上の解析の結果,酸点分布制御された MFI 型ゼオライトナノクリスタルが調製出来たと判断し,これらの CCS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルを用いて ATO 反応を実施した.



Fig. 5.10 NH₃-TPD profiles of nano-MFI before/after CCS treatment.



Fig.5.11 FT-IR spectra of pyridine-adsorbed nano-MFI (a) before CCS treatment, (b) After TPS treatment and (c) After PS treatment



Fig. 5.12 N₂ adsorption of nano-MFI zeolites before/after CCS treatment

5.5.4. 酸点分布制御が触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響

TPS 処理, PS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルによる ATO 反応における アセトン転化率と生成物選択率の経時変化をそれぞれ Fig. 5.13 と Fig. 5.14 に示す. また反応初期における低級オレフィンと芳香族の選択率,低級オレフィンの収率 を Table 5.3 に示す. CCS 処理をしていないナノクリスタルと比べて, CCS 処理し たナノクリスタルはどちらも安定した高転化率を長時間維持し,反応 50 h 後で もおよそ 90 C-mol%を示した. さらに Table 5.3 に示したように, CCS 処理前のナ ノクリスタルの低級オレフィン選択率と芳香族選択率はそれぞれ 51.7 C-mol%, 29.2 C-mol% であるが,この CCS 処理によって低級オレフィン選択率が向上し (TPS 処理: 56.7 C-mol%, PS 処理: 57.6 C-mol%),芳香族の生成が抑制されて いる(TPS 処理: 25.8 C-mol%, PS 処理: 11.4 C-mol%)ことは明らかである.こ の触媒安定性と低級オレフィン選択率の向上は、芳香族やコークが生成するよう な非選択的な反応が抑制されたためだと考えられる.



Fig. 5.13 Changes in (a) acetone conversion, product selectivities and (b) light olefins yield with time over TPS-treated nano-scale MFI-type zeolite (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)



Fig. 5.14 Changes in (a)acetone conversion, product selectivities and (b) light olefins yield with time over PS-treated nano-scale MFI-type zeolite (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

Catalyst –	Selectivity [C-mol%]		Yield [C-mol%]		
	Total light olefins	Aromatics	Ethylene	Propylene	Isobutene
nano-scale MFI	51.7	29.2	6.5	27.8	17.5
TPS-treated nano-scale MFI	56.7	25.8	9.5	32.1	15.2
PS-treated nano-scale MFI	57.6	11.4	2.7	26.7	28.2

Table 5.3 Product selectivities over nano-zeolites prior to and after CCS treatments

TPS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルの場合,高いプロピレン収率を示し た.これは TPS 処理では結晶外表面の酸点のみが不活性化され,細孔内部の酸点 は不活性化されていないことから,反応初期に生成したイソブテンの二量化,環 化,分解が細孔内で進行した為だと考えられる.一方,PS 処理 MFI 型ゼオライト ナノクリスタルの場合,高いイソブテン収率と低い芳香族収率を示した.これは PS 処理では,結晶外表面のみならず細孔内部の酸点も弱めていることから,イソ ブテンの生成以降の逐次反応 (イソブテンの二量化,環化,分解)が抑制されたた めだと考えられる.以上の結果,CCS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルは ATO 反応による低級オレフィンの選択的な合成に有効であり,高い触媒安定性と 低級オレフィン選択性を示した.さらに,異なる分子サイズを持つ有機シランを 用いた CCS 処理による位置選択的不活性化は,ゼオライトの酸特性と生成物選択 性をコントロールすることが可能であることを明らかにした.

ATO 反応におけるアセトン転化率の経時変化と反応率と低級オレフィン収率の 関係を Fig. 5.15, 5.16 にそれぞれ示す. PS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタル を用いた場合,触媒活性が非常に安定しており,反応時間 180 h 後でもアセトン 転化率 70 % を示した.これらの反応後に,TG によって測定されたコーク析出量 を Table 5.4 に示す.PS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルは反応時間が 180 h という長時間にも関わらず,コーク析出量は 9.0 wt% と他の MFI 型ゼオライト と同程度であった.このように,CCS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルはコ ーク生成が抑制されたことから,非常に安定した触媒活性を示した.



Figure 5.15 Changes in acetone conversion with time on stream over macro-zeolite and nano-zeolite before/after CCS treatment (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)



Figure 5.16 Relationship between conversion and light olefins yield over macro-zeolite and nano-zeolite before/after CCS treatment (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

Catalyst	Reaction time [h]	Coke amount [wt%]
macro-scale MFI	6.5	8.5
nano-scale MFI	30.0	8.2
PS-treated nano-scale MFI	180.0	9.0

Table 5.4 Coke amount of zeolite catalysts after the reaction measured by TG

5.6. 結言

本章では、MFI型ゼオライト(Si/Al = 80)を用いた ATO 反応による低級オレ フィンの選択的合成を実施し、ゼオライトの結晶サイズや CCS 法による酸点分布 制御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.マクロクリスタ ルを用いた場合、芳香族選択率が高く、反応時間の経過と共に著しく活性が低下 した.一方,ナノクリスタルを用いた場合では、マクロクリスタルに比べて、芳 香族選択率が低下し,活性も安定している結果となった.これは結晶サイズを微 小化したことで、外表面積が増大し、原料/生成物の拡散抵抗が低減した為だと考 えられる. このナノクリスタルについて, 有機シランを用いた CCS 法による酸点 分布制御を実施した. 有機シランには結晶外表面を不活性化できるトリフェニル シラン(TPS)と結晶外表面以外にも細孔内酸点を弱めることができるフェニル シラン(PS)を用いた.どちらの有機シランを用いた場合でも、CCS処理後のナ ノクリスタルは卓越した触媒安定性を発揮した. さらに TPS 処理ではプロピレン の収率が高く, PS 処理ではイソブテンの収率が高い結果となり、低級オレフィン 収率はおよそ 57 C-mol%に達した. このように,異なる分子サイズを持つ有機シ ランを用いた CCS 処理による位置選択的不活性化は, ゼオライトの酸特性と生成 物選択性をコントロールすることが可能であることを実証した. さらに PS 処理 MFI型ゼオライトナノクリスタルは反応時間が180h 経過しても転化率70%を維 持する極めて安定した触媒活性を示した.

136

5.7. 参考文献

- [1] R.J. Schmidt, Appl. Catal. A Gen., 280 (2005) 89
- [2] G.D. Yadav, N.S. Asthana, Appl. Catal. A Gen., 244 (2003) 341
- [3] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capala, I. Ostrowska, *Desalination*, **163** (2004) 287
- [4] S. Funai, Y. Satoh, Y. Satoh, T. Tajima, T. Tago, T. Masuda, Top. Catal., 53 (2010) 654
- [5] S. Funai, T. Tago, T. Masuda, Catal. Today, 164 (2011) 158
- [6] T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S.R. Mukai, K. Hashimoto, T. Tanaka, T. Funabiki. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48** (2001) 239
- [7] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, J. Chem. Eng. Jpn., 42 (2009) 162
- [8] S.H. McAllister, W.A. Bailey, C.M. Bouton, JACS, 62 (1940) 3210
- [9] J. Novakova, L. Kubelkova, Z. Dolejsek, J. Molec. Catal. 39 (1987) 195
- [10] L. Kubelkova, J. Cejka, J. Novakova, Zeolite 11 (1991) 48
- [11] L. Kubelkova, J. Novakova, Zeolite 11 (1991) 822
- [12] A. I. Biaglow, J. Sepa, R. J. Gorte, D. White, J. Catal. 151 (1995) 373
- [13] A. G. Panov, J. T. Fripiat, J. Catal. 178 (1998) 188
- [14] A. Panov, J.J. Fripiat, Langmuir 14 (1998) 3788
- [15] W. G. Song, J.B. Nicholas, J. F. Haw, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4317
- [16] N. Katada, M. Niwa, Chemical Vapor Deposition, 2, 125 (1996)
- [17] T. Tago, Y. Okubo, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.*, **290** (2005) 54
- [18] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.*, 165 (1997)57
- [19] E.P. Parry, J. Catal., 2 (1963) 371-379
第6章

BEA 型ゼオライトによるアセトン転換反応

6.1. 緒言

第5章では、MFI型ゼオライトを用いた ATO 反応による低級オレフィン選択的 合成を実施し、結晶サイズや酸点分布制御が触媒寿命や生成物選択性に及ぼす影 響について検討した.結晶サイズの大きなマクロクリスタルを用いた場合、芳香 族選択率が高く、反応時間の経過と共に著しく活性が低下した.一方、ナノクリ スタルを用いた場合は、芳香族選択率が低下し、活性も安定している結果となっ た.これは結晶サイズを微小化したことで、外表面積が増大し、原料/生成物の拡 散抵抗が低減した為だと考えられる.さらなる触媒性能の向上を図り、有機シラ ンを用いた CCS 法による酸点分布制御を実施した.どちらの有機シランを用いた 場合でも、CCS 処理後のナノクリスタルは卓越した触媒安定性を発揮した.さら に TPS 処理ではプロピレンの収率が高く、PS 処理ではイソブテンの収率が高い 結果となった.このように、異なる分子サイズを持つ有機シランを用いた CCS 処 理による位置選択的不活性化は、ゼオライトの酸特性と生成物選択性をコントロ ールすることが可能であった.以上のことから、ATO 反応は低級オレフィンの合 成に有効であると共に、CCS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルは ATO 反応 に効果的であることを実証した.

これまでの章では,エチレンやプロピレンをはじめとする低級オレフィンの収 率向上を目的としたゼオライト触媒によるナフサ接触分解や ATO 反応を検討し てきた.この ATO 反応では,前章でも述べたように,逐次反応を制御することで イソブテンが中間体として高収率で得られる. この分岐した C₄ オレフィンである イソブテンは,近年 MTBE や ETBE などのオクタン価の向上を目的としたガソリ ン添加剤の合成中間体として需要が増している. クメン法により副生するアセト ン [1-3] やバイオマス資源由アセトン [4, 5] から,イソブテンのような C4 オレ フィンを選択的に合成できる技術が確立できれば,今後資源やエネルギーを有効 に利用しながら基礎化学原料の需要動向に柔軟に対応できると考えられる. そこ で第6章では,低級オレフィン製造プロセスに適用可能なゼオライト種の多様化 を目的として,これまでの MFI 型ゼオライトナノクリスタルではなく,イオン交 換法 [6-10] によりアルカリ金属へイオン交換処理した BEA 型ゼオライトを使用 し,ATO 反応におけるイソブテン選択的合成を実施した.

6.2. 実験方法

6.2.1. 反応実験方法

反応実験は第5章と同様の固定層型流通式触媒反応装置を用いて行ない,触媒 には東ソー製のBEA型ゼオライト(HSZ-930NA, Si/Al = 13.5)を使用した. ゼオ ライト触媒の二次粒子径は300-500 µm に揃え, NH₄+型からH⁺型にするため反応 実験前に反応器内でAir 流通下 773 K, 1hの条件で焼成を行った. また内径 10 mm のステンレス管を反応管として用いた.反応温度は773 K, W/F = 0.5 kg-cat /(kg-acetone·h⁻¹)の条件で反応実験を行った. 原料転化率や生成物の分析は,オン ラインのガスクロマトグラフィー(GC-FID; Shimadzu GC-2014)を用いて行った. また反応後のゼオライト触媒に析出したコーク量は熱重量分析計(TG; Shimadzu TGA-50)を用いて測定した.

6.2.2. アルカリ金属へのイオン交換

ATO 反応に BEA 型ゼオライトを適用した場合,BEA 型ゼオライトの酸強度が MFI 型と比べて強い為,逐次反応が過度に進行してしまう.そこで,BEA 型ゼオ ライトの酸強度を制御する為にアルカリ金属イオンへのイオン交換を実施した. まず BEA 型ゼオライトを 823 K, 72 h の条件で空気焼成した後,硝酸アンモニウム水溶液 (0.6 mol/l) を用いて 343 K, 0.5 h の条件でイオン交換処理を行った.この操作を 3 回繰り返すことで,NH₄-BEA 型ゼオライトを得た.次に硝酸ナトリウム,硝酸カリウム,硝酸ルビジウム,硝酸セシウムの各種硝酸塩の水溶液 (0.6 mol/l) を用いて,343 K,0.5 h の条件でイオン交換処理を 3 回繰り返すことで,それぞれ Na-,K-,Rb-,Cs-BEA 型ゼオライトを得た.373 K,24 h で乾燥させた後,反応器中で 773 K,1 h の条件で空気焼成を行い,反応実験に使用した.イオン交換 BEA 型ゼオライトの酸特性評価は蛍光 X 線分析 (XRF; Rigaku Super mini) と,外部検出器として四重極質量分析装置 (BEL Japan BELMASS) を接続した NH₃-TPD 測定装置 (BEL Japan BELCAT) を用いて行った.NH₃-TPD の測定条件は Ar キャリアガス中の NH₃濃度を 1.0 mol%,昇温速度は 5 K/min.とした.

6.3. 結果と考察

6.3.1. H-BEA 型ゼオライトによるアセトン転換反応

H-BEA 型ゼオライトによる ATO 反応におけるアセトン転化率と生成物選択率 の経時変化を Fig. 6.1 に示す.反応初期では高いアセトン転化率を示したが,エ チレン,プロピレン,芳香族の選択率が高く,イソブテン選択率は低い結果とな った.これは H-BEA 型ゼオライトの酸強度が強すぎるため逐次反応におけるイソ ブテンの環化・分解反応が多く進行した為だと考えられる.反応時間の経過と共 にイソブテンの選択率が高くなったが,これはコーク析出により BEA 型ゼオライ トの酸強度が低下し,逐次反応のイソブテンの転換が抑制された為だと考えられ る.このような結果から ATO 反応によるイソブテン選択的合成を指向した場合, ゼオライトの酸強度はイソブテンの選択的な製造には非常に重要であることは明 らかである.つまり BEA 型ゼオライトによる ATO 反応では酸強度を予め制御す ることで,反応初期からイソブテンを高収率で得ることが期待される.そこで次 に、この BEA 型ゼオライトについて、アルカリ金属へのイオン交換を行いゼオラ イトの酸強度を制御することで逐次反応を制御することを試みた.



Fig. 6.1 Changes in (a) acetone conversion, product selectivities and (b) light olefins composition with time over H-BEA-type zeolite (Reaction conditions: T = 773K, W/F = 0.5h)

6.3.2. BEA 型ゼオライトのアルカリ金属へのイオン交換

BEA 型ゼオライトの酸強度を制御する為に、アルカリ金属へのイオン交換を行った.得られた試料のNH₃-TPD プロファイルをFig. 6.2 に示す.NH₃-TPD による ゼオライトの特性評価では低温での脱離ピーク(弱酸点)と高温での脱離ピーク (強酸点)が観測される.H-BEA 型ゼオライトの測定では強酸点と弱酸点の存在 が確認されるのに対し、イオン交換を行った Na-, K-, Rb-, Cs-BEA 型ゼオライトの NH₃-TPD 測定では弱酸点のみしか観測されないことから、アルカリ金属へのイオ ン交換によって、BEA 型ゼオライトの酸強度が低下していることを確認した.以 上、イオン交換法によって BEA 型ゼオライトの酸強度が制御できたことから、こ れらのイオン交換 BEA 型ゼオライトを用いた ATO 反応によるイソブテン選択的 合成を試みた.



Fig. 6.2 NH₃-TPD profiles of ion-exchanged BEA-type zeolites

6.3.3. イオン交換 BEA 型ゼオライトによるアセトン転換反応

イオン交換BEA型ゼオライトを用いてATO反応を実施した.各イオン交換BEA 型ゼオライトを用いたATO反応の反応初期30min.におけるアセトン転化率とイ ソブテン選択率の関係をFig. 6.3 に示す.アセトン転化率のイソブテン選択率の 関係は1本の曲線で描けることが明らかとなった.さらに触媒活性は,H-BEA, Na-BEA, K-BEA, Rb-BEA, Cs-BEA の順になり,これはFig. 6.2 に示した酸特性と 相関関係が見られた.またH-BEA型ゼオライトと比較して,イオン交換BEA型 ゼオライトは高アセトン転化率下においても,高いイソブテン選択率を示した. 次にアセトン転化率の経時変化をFig. 6.4 に示す.H-BEA型ゼオライトは反応初 期では最も高い転化率を示したが,反応時間の経過と共に急激に活性が低下した のに対し,イオン交換BEA型ゼオライトは安定した活性を示した.



Fig. 6.3 Relationship between acetone conversion and isobutylene selectivity. Reaction conditions: T = 773K, W/F = 0.5h, initial reaction time (20min.)



Fig. 6.4 Changes in acetone conversion with time over H-BEA and alkali metal ion-exchanged BEA zeolites (Reaction conditions: T = 773K, W/F = 0.5h)

この中でも高いイソブテン選択率と転化率を示した K-BEA 型ゼオライトにつ いて,このゼオライト触媒を用いて W/F 値(触媒量)の影響について検討した. その結果を Fig. 6.5 に示す. W/F 値を 0.5 h から 0.75 h に増やしたことで,反応 初期 30 min. においてアセトン転化率が 75 % から 80% に向上した. さらに W/F = 0.75 の場合,触媒量を増やしたにも関わらず高い低級オレフィン選択率と 低い芳香族選択率を維持した. これらの結果から,アルカリ金属へのイオン交換 によって BEA 型ゼオライトの酸強度が制御できることが明らかとなった. さらに K-BEA をはじめとするイオン交換 BEA 型ゼオライトは,ATO 反応によるイソブ テン選択的合成に有効であることを示した.



Fig. 6.5 Changes in acetone conversion and products selectivity with time over K-BEA zeolites with different W/F values ((a) W/F = 0.5 and (b) W/F = 0.75 h) Reaction temperature was 773K, and values in parentheses in both figures indicate the percent of isobutylene in the olefins produced.

6.3.4. 反応実験後のコーク析出量

ATO 反応はゼオライトの活性点上で進行している為, ゼオライトの酸強度は芳 香族の生成やコークの析出に影響する. H-BEA 型ゼオライトに比べてイオン交換 BEA 型ゼオライトの芳香族選択率は低かったことから, これらのイオン交換 BEA 型ゼオライトに析出したコーク量も抑制されているはずである. これを確認する 為に,各BEA 型ゼオライトの反応 6 h 後に析出したコーク量を TG により測定 した. この結果を Fig. 6.6 に示す. H-BEA 型ゼオライトには 53 wt% のコークが 析出していたのに対し, イオン交換 BEA 型ゼオライトには 53 wt% のコークが が出していたのに対し, イオン交換 BEA 型ゼオライトに折出したコーク量は全て 10 wt% 以下であった. H-BEA 型ゼオライトでは, 強酸点上で逐次反応によって イソブテンが消費され芳香族やコークが生成したのに対し, イオン交換 BEA 型ゼ オライトは酸強度が制御されているので, イソブテンの消費が抑制された為,芳 香族やコークの生成が抑制されたと考えられる.



Fig. 6.6 Changes in catalyst weight during thermogravimetric analysis The catalysts samples were collected

after being used for acetone conversion for 6 h

このようにイオン交換 BEA 型ゼオライトは,H-BEA 型ゼオライトに比べてコ ーク生成量が低減された為に,安定した触媒活性を示したと考えられる.またイ オン交換 BEA 型ゼオライトは,H-BEA 型ゼオライトに比べてコーク燃焼開始温 度が低いことから,ゼオライト中のアルカリ金属イオンにはコーク燃焼温度を低 温化する効果(助燃焼効果)があると考えられる.

6.4. 結言

第6章では,H-BEA型ゼオライトとイオン交換BEA型ゼオライトを用いたATO 反応によるイソブテン選択的合成を検討した.H-BEA型ゼオライトは反応初期で は最も高い転化率を示したが,反応時間の経過と共に急激に活性が低下し,イソ ブテン選択合成には不適であった.イオン交換BEA型ゼオライトは強酸点をほと んど有しない為,逐次反応の進行によるイソブテンの消費(芳香族生成やコーク 析出)が抑制され,高いイソブテン選択率と安定した触媒活性を示した.特に K-BEA型ゼオライトは約55% という高いイソブテン収率を示した.このように イオン交換処理によってBEA型ゼオライトの酸強度を制御することに成功した と共に,イオン交換BEA型ゼオライトによるATO反応はイソブテンの選択的合 成に有効であることを実証した.

150

6.5. 参考文献

- [1] R.J. Schmidt, Appl. Catal. A Gen., 280 (2005) 89
- [2] G.D. Yadav, N.S. Asthana, Appl. Catal. A Gen., 244 (2003) 341
- [3] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capala, I. Ostrowska, *Desalination*, **163** (2004) 287
- [4] S. Funai, Y. Satoh, Y. Satoh, T. Tajima, T. Tago, T. Masuda, Top. Catal., 53 (2010) 654
- [5] S. Funai, T. Tago, T. Masuda, Catal. Today, 164 (2011) 158
- [6] H. Yahiro, M. Iwamoto, Appl. Catal. A Gen., 222 (2001) 163
- [7] M. Iwamoto, H. Yahiro, Catal. Today, 22 (1994) 5
- [8] J.W. Ward, J. Catal., 10 (1968) 34
- [9] Y. Ono, Y. Fujii, H. Wakita, K. Kimura, T. Inui, *Appl. Catal. B Environ.*, **16** (1998) 227
- [10] C. Yokoyama, M. Misono, J. Catal., 150 (1994) 9

総括

低級オレフィンはナフサの熱分解プロセスにより主に製造されるが,このプロ セスは石油化学工業全体の消費エネルギーの約 40 %を占めるエネルギー多消費 型プロセスであり,省エネルギー化が喫緊の課題となっている.また近年,海外 における安価な天然ガスやシェールガスなどを原料としたエチレンの大規模生産 が開始されることから,将来的にこれらのエチレン生産設備が世界のエチレン需 要の大部分を占めることは確実である.また,現行法のナフサ熱分解プロセスの 技術的改良はほぼ限界に達しており,エチレンの選択率が高い生成物組成比を大 きく変えることは困難である.そのため,省エネルギー化を達成しながら生成物 組成をより自由に変えられる低級オレフィン選択的増産プロセスが期待されてい る.そこで本研究では,『ナフサ接触分解』と『アセトン転換反応』の両面からゼ オライト触媒による低級オレフィン製造について検討した.

第1部ではゼオライト触媒を用いたナフサ接触分解を検討した.まず第2章では、ナフサ接触分解のモデル反応として、ゼオライト触媒による*n*-ヘキサン接触分解を実施した.他のゼオライト種に比べて、MFI型ゼオライトは触媒活性が安定しており、酸点密度の異なるMFI型ゼオライトを用いた場合、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が明らかになり、単分子反応機構と二分子反応機構の両方で接触分解反応が進行していることが明らかとなった.次に反応温度とゼオライトの酸点密度の影響について検討した.*T* = 923K,Si/Al = 150の条件では57 C-mol%という高い低級オレフィン収率を示した.これらの収率は従来のナフサ熱分解プロセスに比べて高い収率を示しており、結晶サイズが微小化されたSi/Al 比の高いMFI型ゼオライトが*n*-ヘキサン接触分解に有効であることを実証した.第3章では、ナフテンをモデル物質とした接触分解を検討した.マクロクリスタルを用いた場合、ナフテン類の接触分解では反応時間

の経過と共に触媒活性が著しく低下した.これは*n*-ヘキサンの接触分解では逐次 反応の初期において接触分解だけが進行するのに対し、ナフテン類を用いた場合 では、接触分解反応の他に原料の脱水素反応が起こり、コークの前駆体となり得 る BTX が容易に生成するためである. また反応後のコーク付着ゼオライトの特性 評価の結果, n-ヘキサンとメチルシクロヘキサンではコークの付着挙動が異なる 可能性が示唆され、ゼオライトによる炭化水素の接触分解において、原料の違い はゼオライトの触媒寿命や活性劣化挙動に影響を与えることが分かった.しかし ながら、ナフテン類のような活性劣化が著しい原料の接触分解においても、結晶 サイズを微小化した MFI 型ゼオライトナノクリスタルを用いることで, 低級オレ フィンを高収率で得ながら高活性を長時間維持することに成功した.またモデル ナフサを原料にした接触分解においても、ナノクリスタルは安定した触媒活性と 生成物組成を示し、プロピレン収率 30 C-mol%, エチレン収率 20 C-mol% となった. 第4章では, MFI 型ゼオライトによるナフサ接触分解の速度解析を行い, 触媒有 効係数や活性化エネルギーの観点から,ゼオライトの結晶サイズが触媒活性に及 ぼす影響について検討した. Thiele 数を用いた反応工学的解析によって、ゼオラ イト触媒の結晶サイズと Si/Al 比から,任意の反応温度における反応進行状態が 予測可能となった. さらに活性化エネルギーの観点から, n-ヘキサン接触分解で は高温では単分子反応が主に進行し、低温では二分子反応が進行することを確認 することができた、メチルシクロヘキサン接触分解については、マクロクリスタ ルが拡散律速下で反応が進行していることを活性化エネルギーの値から確認する ことができた.このように反応工学的解析は反応進行状態を明らかにする上で非 常に有効な手法であり, これらの解析結果から MFI 型ゼオライトナノクリスタル がナフサ接触分解に有効であることを明らかにした.

第2部では、ゼオライト触媒を用いた ATO 反応による低級オレフィン製造を検討した.第5章では、MFI型ゼオライトを用いた ATO 反応を実施し、ゼオライトの結晶サイズや CCS 法による酸点分布制御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.ナノクリスタルを用いた場合では、マクロクリスタルに比べて、芳香族選択率が低下し、活性も安定する結果となった.これは外表面積

が増大し、原料/生成物の拡散抵抗が低減した為だと考えられる. さらなる高寿命 化と選択率の向上を目的とし、有機シランを用いた CCS 法によるポスト処理を実 施した. 有機シランにはトリフェニルシラン(TPS)とフェニルシラン(PS)を 用いた. どちらの有機シランを用いた場合でも、CCS 処理後のナノクリスタルは 卓越した触媒安定性を発揮した. さらに TPS 処理ではプロピレンの収率が高く, PS 処理ではイソブテンの収率が高い結果となった.このように、異なる分子サイ ズを持つ有機シランを用いた CCS 処理による位置選択的不活性化は, ゼオライト の酸特性と生成物選択性を制御することが可能であることを実証した. また CCS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルでは,56 C-mol%という高い低級オレフィ ン収率を示した. 第6章では BEA 型ゼオライトを用いた ATO 反応を検討した. H-BEA 型ゼオライトは反応時間の経過と共に急激に活性が低下したが、イオン交 換 BEA 型ゼオライトは逐次反応の進行によるイソブテンの消費が抑制されたこ とで、安定した触媒活性を示し、イソブテン選択率も高い結果となった.特に K-BEA 型ゼオライトは約55% という高いイソブテン収率を示し、このようにイ オン交換処理によって BEA 型ゼオライトの酸強度を制御することに成功したと 共に、イオン交換 BEA 型ゼオライトによる ATO 反応はイソブテンの選択的合成 に有効であることを実証した.

本研究で提案した『ナフサ接触分解』と『アセトン転換反応』の2つの新規低 級オレフィン製造法は、共に従来のナフサ熱分解プロセスに比べて、反応温度の 低温化を実現しながら低級オレフィンを高収率で得ることが可能である.また従 来のゼオライト触媒は、細孔内拡散抵抗とコーク析出による活性劣化が大きな問 題であったが、エマルション法によるゼオライトの結晶サイズの微小化や、有機 シランによる位置選択的不活性化、アルカリ金属へのイオン交換による酸強度制 御を行うことで、高活性を長時間維持することが出来る.さらに Thiele 数を用い た反応工学的な解析によって、触媒反応の反応進行状態の予測が可能であり、反 応律速を満たす結晶サイズや Si/AI 比を決定できる.本研究で提案した2つの新 規低級オレフィン製造法が、限りある資源やエネルギーを最大限有効に利用し得 る持続可能で豊かな社会の実現に貢献することを期待したい.

今後の展望

第1部 ゼオライト触媒によるナフサ接触分解の反応工学的解析では, Thiele 数と触媒有効係数による反応工学的解析を行った.このような解析は反応器内における滞留時間等のマクロなパラメーターではなく, 触媒サイズ制御というナノスケールのパラメーターにより反応を制御することが可能となる為, 非常に有効な手段である.本論文で取り扱った解析はコークが析出していないゼオライトの初期活性のみであるが,反応時間の経過によるコーク析出の影響も検討が可能である.そこで,反応時間の経過によってコークが析出した場合の Thiele 数と触媒有効係数の概念を新たに導入する.

まず反応初期におけるコークが析出していないゼオライト触媒における反応速 度定数と Thiele 数は以下に定義される(第4章参照).

$$k_{\rm obs} = \eta \times k_{\rm nano}^{\rm fresh} \tag{7.1}$$

$$\phi = \frac{V_{\rm p}}{S_{\rm p}} \sqrt{\frac{k_{\rm nano}^{\rm fresh} \rho_{\rm m}}{D_{\rm eA}}}$$
(7.2)

反応時間の経過によるコーク析出によって影響を受けるのは、反応速度定数 k, 結晶内拡散係数 D_{eA} である.また触媒の外表面積 S_p も外表面にコークが析出する ことで見掛け上は影響を受ける、そこでコークが析出したゼオライト触媒を以下 に定義する.

$$k_{\rm obs}^{\rm coke} = \eta^{\rm coke} \times k_{\rm nano}^{\rm fresh} (1 - \Delta G / G_0)$$
(7.3)

$$\phi^{\text{coke}} = \frac{V_{\text{p}}}{S_{\text{p}}(1-\alpha)} \sqrt{\frac{k_{\text{nano}}^{\text{fresh}}(1-\Delta G/G_0)\rho_{\text{m}}}{D_{\text{eA,coke}}}}$$
(7.4)

ここで α はコークの外表面被覆率, *G* は活性点量(ゼオライトの場合は酸量) である.この式は反応速度定数 *k*,結晶内拡散係数 *D*_{eA}の変化が考慮されており, また外表面積 *S*_pもコーク析出の影響を受ける.反応速度定数 *k* や結晶内拡散係数 *D*_{eA}は実測される値を使用し,活性点量 *G* は NH₃-TPD により観測される強酸点量 の変化を用いれば良い.一方,外表面被覆率 α は計測することができない為,以 下の式によって導出する.まず式 (7.3) から次の関係式が得られる.

$$\frac{k_{\rm obs}^{\rm coke}}{k_{\rm nano}^{\rm fresh}(1 - \Delta G / G_0)} = \eta^{\rm coke}$$
(7.5)

この式 (7.5) からコーク析出ゼオライト触媒の触媒有効係数を算出することができる. 触媒有効係数が求めることが出来れば, Fig. 3.2 を利用して *Thiele* 数が求まる. また式 (7.4) を変形することで,式 (7.6) を得る.

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\phi^{\text{coke}}} \frac{V_{\text{p}}}{S_{\text{p}}} \sqrt{\frac{k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} (1 - \Delta G / G_0) \rho_{\text{m}}}{D_{\text{eA}}}}$$
(7.6)

以上より,推算した外表面被覆率 α を用いてコーク析出ゼオライト触媒の Thiele 数と触媒有効係数を予測することが可能となり,これらの概念を導入した 反応工学的解析を行うことで,より詳細に接触分解反応における現象を解明する ことができる.

第2部 アセトン転換反応については、水分を含まないアセトンを原料として使 用した.本プロセスはクメン法で併産されるアセトンの他に、バイオマス由来の 含水アセトン [1-3] も想定している.バイオマス由来アセトンを原料として低級 オレフィンを製造するプロセスを想定した場合、含水アセトンによる低級オレフ ィン製造も検討する必要がある.反応原料のアセトンに水分を含む場合、ゼオラ イト骨格の脱 Al を抑制することが大きな課題となるが、脱 Al の抑制にはリン酸 処理等による外表面修飾が有効であると報告されており [4-7]、第5章で述べた外 表面修飾法の1つである CCS 処理が含水アセトンを原料とした場合でも、高い触 媒安定効果を発揮することが期待される.またアセトン転換反応で有効であった CCS 処理 MFI 型ゼオライトナノクリスタルは、メタノールやエタノールを低級オ レフィンに転換する MTO 反応や ETO 反応にも有効であると考えられるため、こ のような他のプロセスへの応用も十分に期待される.

本研究では規則性多孔体であるゼオライト触媒に着目し、低級オレフィン製造 プロセスの検討を行った.近年は 1990 年後半に発見された金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF [8, 9]) が新規多孔性材料として注目されている. MOFはCo²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺などの金属イオンとそれらを連結する架橋性の有機配 位子を組み合わせることで、内部にゼオライトのような細孔や空間を持つ結晶性 の高分子である. MOF はガスの貯蔵や分離などの機能を持つ多孔性材料として高 い注目を集めている. MOF を構成する金属イオンは周期表のほとんどすべての金 属で可能であり、また架橋性の有機配位子としては酸素ドナー性配位子および窒 素ドナー性配位子が多く用いられ、代表的な配位子としてはテレフタル酸やイミ ダゾールなどが挙げられる. MOF を合成する際に金属イオンと配位子の組み合わ せは1:1である必要はなく、極端なものでは9種類の異なる配位子を同時に入 れた MOF も報告されている [10]. また調製法によって様々な結晶ができるため, MOF の構造は無数であるといえる. MOF は主に配位結合によるため、その結合 は一般的に共有結合、イオン結合より弱く、水素結合や分子間力より弱いが、構 造の形成は主に溶液中で自己集合により行われ、その結晶性は非常に高い、一般 的に MOF は窒素雰囲気下では 500℃まで安定であり,空気中では 300℃まで安定 であるものが多い.また MOF は配位結合によって形成されることから水への安 定性が低いことが欠点としてあげられるが,有機配位子として疎水性の高いもの を用いた MOF は疎水特性によって高い耐水性を獲得することもできる [11]. こ のように様々な金属と配位子の組み合わせと構造の特性をより好適化していくこ とにより、共有結合並みの安定な多孔性骨格を作ることも可能である. MOF 合成 で最もシンプルなのは、常温常圧下で金属イオンと架橋配位子の溶液を混合する 方法である、混合する速度を調節することで生成する結晶サイズがコントロール 可能であることから,目的に応じて合成法を検討すればよい.また水熱合成法, マイクロ波照射法、超音波法、固相合成法などの合成法により、これまで困難で

あった結晶のサイズや形状をコントロールすることやガス吸着や触媒といった物 性を向上させることができることが報告されている.



Fig. A schematic of the metal-organic framework, which contains a highly ordered network of small and large nanopores [12]

今後, MOF は耐水性・耐酸性・耐アルカリ性などの化学的性質を向上させることで,工業的応用へ展開することができると考えられる.また MOF は最も小さなクラスの細孔径(0.4 nm 以下)やこれまでの材料で最も高い比表面積(BET 表面積 6000 m²/g)を実現できるため,ゼオライトよりも設計の自由度が高いとい

える. 例えば 0.4 nm の一次元細孔を持つ MOF である[Cu₂(pzdc)₂(pyz)]では,アセ チレンのような小さなガス分子を細孔中で一列に並べることが可能である [13]. さらにゼオライトのような構造を持つZIF-7と呼ばれるMOFはゲート型の吸着挙 動を示す錯体であるが, エチレンよりもエタンをより低圧から吸着する [14]. こ れは従来の多孔性材料では見られなかった特徴であり、この特徴を利用しエチレ ン/エタンの混合ガスにおいて、エチレンの純度を上げることができる.このパラ フィン選択性はプロピレン/プロパンにおいても同様である.また高い空隙率に由 来した 6,000 m²/g を超える巨大 BET 表面積 MOF である [Cu(H₂O)₂(adip)] は,ガ ス貯蔵において大きな利点を有している. 例えばメタン貯蔵の場合では 220 cm³(STP)/cm⁻³(290 K, 35 bar)という貯蔵量を記録しており [15], これは United States Department of Energy (アメリカ合衆国エネルギー省) が設定した目標値 (180 cm³(STP)/cm⁻³(290 K, 35 bar))を見掛け上達成している. 実際に利用する際には粉 体もしくはペレットの形で使用することが想定されるので、その際には MOF 粒 子間に死容積が存在するが、この報告ではその点について考慮されていないため、 「見掛け上」と表現している.メタンの貯蔵に関しては、その吸着原理に不明な 点が多いため, 吸着量を上げる検討と合わせて, 今後も盛んに研究開発が行われ ると予想される.

このように、周期表を自在に横断しながら MOF を作ることが可能である.本研究でも取り上げたゼオライトをはじめとして、多孔性材料は有機無機問わず多種多様になっており、研究の目的により柔軟に種類を選ぶことが重要である. MOF が多孔性材料と見出されて 15 年以上経過しているが、未だに論文報告は増加傾向にあり、工業的応用を見据えた研究は盛んに見られる.ガスの吸着や分離は実用化に近い分野と言えるが、多孔性材料の最近の多様性を考えると、ゼオライトなどの既存の多孔性材料が担っている機能の改良だけではなく、既存材料で実現できなかった新たな分野を MOF で開拓していくことが一層望まれる.

参考文献

- [1] E. Fumoto, Y. Mizutani, T. Tago, T. Masuda, Appl. Catal. B, Environ., 68 (2006) 154
- [2] S. Funai, Y. Satoh, Y. Satoh, T. Tajima, T. Tago, T. Masuda, Top. Catal., 53 (2010) 654
- [3] S. Funai, T. Tago, T. Masuda, Catal. Today, 164 (2011) 158
- [4] T. Blasco, A. Corma, J. Martinez-Triguero, J. Catal., 237 (2006) 267
- [5] A. Corma, J. Mengual, P.J. Miguel, Appl. Catal. A Gen., 421-422 (2012) 121
- [6] N.H. Xue, R. Olindo, J.A. Lercher, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 15763
- [7] G. Bai, Y. Yang, Z. Ma, J. Xu, M. Qiu, F. He, X. Yan, H. Dou, *Res. Chem. Intermed.*, 38 (2012) 795
- [8] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed., 36 (1997) 1725
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 8571
- [10] H. Deng, C.J. Doonan, H. Furukawa, R.B. Ferreira, J. Towne, C.B. Knobler, B.
- Wang, O.M. Yaghi, Science, 327 (2010) 846
- [11] K.A. Cyohosz, A.J. Matzger, Langmuir, 26 (2010) 17198
- [12] RIKEN Homepage: http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/5728
- [13] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H.
- Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, Nature, 436 (2005) 238
- [14] C. Gucuyener, J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn, J. Am. Chem. Soc., 132(2010) 17704
- [15] S.Q. Ma, D.F. Sun, J.M. Simmons, C.D. Collier, D.Q. Yuan, H.C. Zhou, J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 1012

謝辞

本研究は,平成20年4月に北海道大学大学院工学研究院 化学システム工学研究室に配属されて以来,およそ5年半に渡り行われたものです.

本研究を進めるにあたり,終始暖かい御指導と示唆に富んだ御教示を頂きまし た北海道大学大学院工学研究院 化学システム工学研究室 増田隆夫 教授に心よ り感謝申し上げます.また触媒の研究を始めるにあたり,触媒調製方法や反応実 験方法,そして論文作成まで,初歩的なことから懇切丁寧な御指導を頂きました 同研究室 多湖輝興 准教授に心より御礼申し上げます.さらに研究のみならず, 公私にわたり多大なる御助言を頂きました同研究室 中坂佑太 助教 と 小田美樹 事務官に深く感謝致します.

北海道大学大学院工学研究院 材料化学工学研究室 向井紳 教授には主査とし て,同研究院 化学反応工学研究室 荒井正彦 教授,同研究院 反応有機化学研究 室 原正治 教授,同大学 触媒化学研究センター 物質変換化学研究部門 福岡淳 教授には副査として多くの御助言を頂きました.深く感謝申し上げます.さらに 材料化学工学研究室 荻野勲 准教授にはゼオライト触媒の調製法や特性評価に関 して多くの御指導を頂きました.ここに記載し,感謝申し上げます.

東京工業大学 辰巳敬 副学長,同大大学院理工学研究科 小松隆之 教授,同大 資源化学研究所 野村淳子 准教授,横井俊之 助教,難波征太郎 研究員,横浜国 立大学大学院工学研究院 窪田好浩 教授,稲垣怜史 准教授,また触媒技術研究組 合の皆様には,ナフサ接触分解プロセスに関する多くの貴重なアドバイスを頂き ました.ここに記して感謝の意を表します.

謝辞

本研究の遂行にあたっては、岩貝和幸氏、坂元真梨子氏、池田翔子氏をはじめ とする化学システム工学研究室の先輩方による研究の成果が、本研究を行うにあ たり大きな手助けとなりました.さらに化学システム工学研究室の学生であった 川原貴仁氏、山崎聖治氏、岡村拓哉氏、谷口太一氏、渡部岳氏、大仲亮太氏、西 村純一氏の各氏に解析の手助けをして頂きました.心より感謝致します.また同 級生と後輩の皆様には、いつも温かい励ましを頂くと共に、数多くの協力を頂き ました.ここに謝意を表します.

宮越昭彦 教授,高田知哉 准教授をはじめとする旭川工業高等専門学校 物質化 学工学科の先生方には,在学中に多くの叱咤激励を頂きました.当時何もかもが 未熟であった私に対していつも真摯に指導して下さったこと,また大学進学後も 多くの御助言を頂きましたことに深く感謝申し上げます.

竹崎義一様,鷹本淳二様,西脇明彦様,市村哲也様をはじめとする住友ベーク ライト株式会社の皆様には、大学院修士課程と博士課程の学生生活を送る上で大 変御世話になりました.ここに深甚なる感謝の意を表します.

本研究は,独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)プロ ジェクト「高性能ゼオライト触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセスの開発」,及 び北海道大学グローバル COE プログラム「触媒が先導する物質科学イノベーショ ン」における博士課程プロジェクト研究支援事業の御支援により実施されました. ここに記載し,御礼申し上げます.

これらの方々の御理解と御協力をなくして本論文は完成し得ませんでした.本 論文を書き上げられたことに対し,これまでお世話になった全ての方々に改めて 謝意を表します.最後になりましたが,いつも温かく見守って頂き,大学院博士 課程までの進学を許諾し学生生活を支えて下さいました母,祖父母,そしていつ も応援してくださった藤原沙緒梨さんに対し,感謝の念に堪えません.

平成25年8月 今野 大輝

170

研究業績

原著論文

- <u>Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Effects of Crystal Size and Si/Al Ratio of MFI-type Zeolite Catalyst on *n*-Hexane Cracking for Light Olefin Synthesis" *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol. 55, No. 4, 2012, pp. 267-274
- <u>Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Takahito Kawahara, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Kinetics of *n*-Hexane Cracking over ZSM-5 Zeolites - Effect of Crystal Size on Effectiveness Factor and Catalyst Lifetime" *Chemical Engineering Journal*, Vol. 207-208, 2012, pp. 460-467
- <u>Hiroki Konno</u>, Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Ryota Ohnaka, Jun-ichi Nishimura, Takao Masuda : "Effectiveness of Nano-scale ZSM-5 Zeolite and its Deactivation Mechanism on Catalytic Cracking of Representative Hydrocarbons of Naphtha" *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 175, 2013, pp. 25-33
- Teruoki Tago, <u>Hiroki Konno</u>, Mariko Sakamoto, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nanoand macro-crystal sizes" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 403, No. 1-2, 2011, pp. 183-191

- Teruoki Tago, <u>Hiroki Konno</u>, Shoko Ikeda, Wataru Ninomiya, Seiji Yamazaki, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites" *Catalysis Today*, Vol. 164, No. 1, 2011, pp. 158-162
- Teruoki Tago, <u>Hiroki Konno</u>, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefins Synthesis" *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 16, 2012, pp. 148-163
- Kazuyuki Iwakai, Teruoki Tago, <u>Hiroki Konno</u>, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Preparation of Nano-Crystalline MFI Zeolite via Hydrothermal Synthesis in Water/Surfactant/Organic Solvent using Fumed Silica as the Si Source" *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 141, No. 1-3, 2011, pp. 167-174
- Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, <u>Hiroki Konno</u>, Akihiro Okabe, Takao Masuda : "Kinetic Study for Burning Regeneration of Coked MFI-type Zeolite and Numerical Modeling for Regeneration Process in a Fixed-bed Reactor" *Chemical Engineering Journal*, Vol. 207-208, 2012, pp. 368-376
- 9. Yuta Nakasaka, Takuya Okamura, <u>Hiroki Konno</u>, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Crystal Size of MFI-type Zeolite for Catalytic Cracking of n-Hexane under Reaction-control Condition" *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013 年掲載 決定
- O. Muraza, I. Bakare, T. Tago, <u>H. Konno</u>, A. Adedigba, A.M. Al-Amer, Z.H. Yamani,
 T. Masuda : "Controlled and Rapid Growth of MTT Zeolite Crystals with Low-aspect-ratio in a Microwave Reactor" *Chemical Engineering Journal*, Vol. 226, No. 15, 2013, pp. 367-376

総説・解説

11. <u>今野大輝</u>, 多湖輝興, 中坂佑太, 増田隆夫: 『ゼオライトナノクリスタルの合成と応用』化学工業, Vol. 62, No. 10, 2012, pp. 1-9

国際会議(主要なもの)

- <u>OHiroki Konno</u>, Syoko Ikeda, Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Wataru Ninomiya, Takao Masuda : "Isobutylene Synthesis from Acetone over Ion-Exchanged BEA Zeolite" Post-Symposium of ZMPC2009, Japan, August, 2009
- 13. <u>○Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda :
 "Effect of crystal size of MFI zeolite on catalytic performance in olefins synthesis by *n*-hexane cracking" The 23rd International Symposium on Chemical Engineering, Japan, December, 2010
- 14. <u>○Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Effect of Crystal Size of MFI-type Zeolite on the Light Olefins Selectivity by *n*-Hexane Cracking" The 13th Korea Japan symposium on Catalysis, Korea, May, 2011
- 15. <u>○Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Effect of Crystal Size of MFI-type Zeolite on Catalytic Performance in Catalytic Cracking of *n*-Hexane" The 24th International Symposium on Chemical Engineering, Korea, December, 2011
- 16. <u>○Hiroki Konno</u>: "Selective Production of Light Olefins by *n*-Hexane Cracking over Nano-crystalline MFI-type Zeolites" The 5th GCOE International Symposium, Japan,
February, 2012

- 17. Teruoki Tago, <u>○Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Takao Masuda :
 "Production of Light Olefins from *n*-Hexane Cracking over MFI Zeolites with Nanoand Macro-Crystal Sizes" The 15th International Congress on Catalysis, Germany, July, 2012
- 18. <u>○Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Catalytic Cracking of *n*-Hexane over Mono-dispersed Nano-crystalline MFI-type Zeolite" International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012, Japan, August, 2012
- <u>○Hiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "*n*-Hexane Cracking for Light Olefins Selective Synthesis over Nano-scale ZSM-5 zeolite" The 25th International Symposium on Chemical Engineering, Japan, December, 2012
- 20. Teruoki Tago, <u>○ Hiroki Konno</u>, Seiji Yamazaki, Wataru Ninomiya, Toshiya Yasukawa, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Isobutylene synthesis from water-containing acetone over potassium-exchanged BEA zeolite" The 3rd North American Symposium on Chemical Reaction Engineering, USA, March, 2013
- 21. <u>OHiroki Konno</u>, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Catalytic Performance of Regioselective deactivated nano-scale ZSM-5 for Acetone-to-Olefin Reaction" 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Japan, May, 2013
- 22. <u>OHiroki Konno</u>, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Catalytic Cracking of Naphtha over Nano-crystalline ZSM-5 Zeolite for Light Olefins Selective

Synthesis" 11th European Congress on Catalysis, France, September, 2013

23. <u>○ Hiroki Konno</u>, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : "Impact of Nano-crystalline ZSM-5 Zeolite for Catalytic Cracking of Naphtha" The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis, Taiwan, October, 2013

受賞歴

- 24. 平成21年9月10日 第17回ゼオライト夏の学校において、ゼオライト学 会より「優秀ポスター賞」を受賞
- 25. 平成23年2月2日 化学系学協会北海道支部冬季研究発表会において、20
 11年冬季研究発表会実行員会より「優秀ポスター賞」を受賞
- 26. 平成23年2月4日 化学系学協会北海道支部冬季研究発表会において、石油 学会北海道支部より「優秀発表賞」を受賞
- 27. 平成23年3月25日 北海道大学大学院工学研究科より「大塚博先生記念賞」 を受賞
- 28. 平成23年5月18日 第54回石油学会 JPIJS 若手研究者の為のポスターセッションにおいて、石油学会ジュニアソサイエティより「最優秀ポスター賞」を受賞
- 29. 平成24年2月21日 The 5th GCOE International Symposium において, GCOE Organize Committee より「Student Poster Award」を受賞
- 30. 平成25年4月24日 XIth European Congress on Catalysis の研究発表に関して, EuropaCat Scientific Committee より「EFCATS (欧州触媒連合) PhD Student Awards」を受賞