



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低級オレフィン選択的合成を指向したゼオライト触媒によるナフサ接触分解とアセトン転換反応に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	今野, 大輝
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11149号
Issue Date	2013-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/53929
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroki_Konno_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 今 野 大 輝

学 位 論 文 題 名

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

エチレンやプロピレンをはじめとする低級オレフィンに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、本研究では新規低級オレフィン製造プロセスとして、『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による低級オレフィン製造を検討した。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。この章ではゼオライト触媒の酸点密度や結晶サイズについて詳細に検討するため、熱分解の影響がほとんどない反応温度 823K で行った。他のゼオライト種に比べて、MFI 型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。さらに、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結果、ナノクリスタルを用いた場合、マクロクリスタルと比べ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。このように MFI 型ゼオライトナノクリスタルによる n -ヘ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。第 3 章では、はじめに高転化率条件下において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。反応温度 923K において、 $\text{Si}/\text{Al} = 150$ 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、 $\text{Si}/\text{Al} = 240$ 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結果となった。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、高温では酸密度の低い 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。次にこれらの MFI 型ゼオライト (Si/Al = 150, 240) を使用して接触分解反応の速度解析を行い、各反応温度における反応速度定数の決定と活性化エネルギーの算出した。さらに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。その結果、マクロクリスタルと比較して、ナノクリスタルは長時間高活性を維持する結果となった。さらにナノクリスタルを用いた場合は反応律速下で反応が進行し、マクロクリスタルを用いた場合は遷移領域で反応が進行していることが明らかとなった。このように 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の応用は、触媒活性の維持と低級オレフィンの高収率製造に有効であることが反応工学的解析から明らかになった。第4章では、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を原料として用いた。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、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。またヘビーナフサを模したモデル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生成物組成を示した。

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。まず第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。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 法による酸点分布制御を実施した。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 処理ではエチレンと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。第6章では 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、イソブテンの選択的合成には不適であった。一方、イオン交換 BEA 型ゼオライトは安定した活性を示し、イソブテン選択率も高い結果となった。ゼオライトの酸強度はイオン交換処理によって制御可能であり、触媒活性やイソブテン選択率に影響することを確認した。イオン交換 BEA 型ゼオライトで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為、芳香族生成やコーク析出が抑制されたことから、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、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。