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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11149
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/54687
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroki_Konno.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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 ™ (High Propylene Fluid Catalytic Cracking) 10
1.2.2. HS-FCC™ (High Severity Fluid Catalytic Cracking) 12
1.2.3. DCC™ (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™ (Mobil Olefin Interconversion) 15
1.3.2. PROPYLUR™ 15
1.3.3. OCP™ (Olefin Cracking Process) 15
1.3.4. SUPERFLEX™ 16
1.3.5. OMEGA™ 17
1.3.6. OCT ™ (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*-NH_3-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

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. *Thiele* 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 5 章　MFI 型ゼオライトによるアセトン転換反応 117
5.1. 緒言 117
5.2. 固体酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 118
5.3. 有機シランによるポスト処理（CCS 法） 120
5.4. 実験方法 121
5.4.1. MFI 型ゼオライトマクロクリスタルの調製 121
5.4.2. MFI 型ゼオライトナノクリスタルの調製 122
5.4.3. 反応実験方法 123
5.4.4. CCS 法による酸点分布制御 124
5.5. 結果と考察 124
5.5.1. 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 124
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 127
5.5.3. MFI 型ゼオライトの酸点分布制御 129
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 131
5.6. 結言 136

5.7. 参考文献 **137**

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**

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．

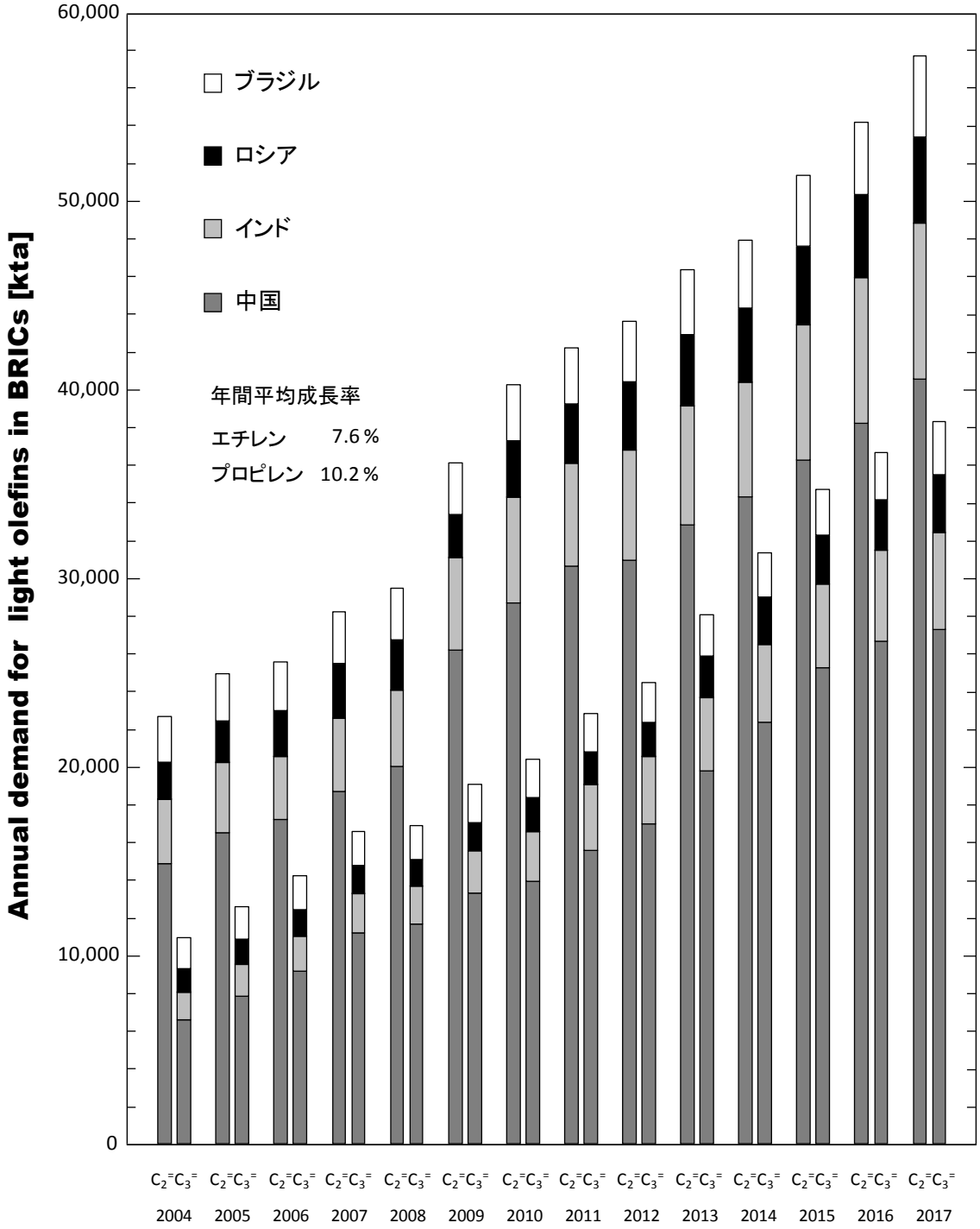

Fig. 1.1 Annual demand for light olefins in BRICs

(Reference: http://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/chemistry/)

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

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

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-FCC™ (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 OlefinsMax™ である．OlefinsMax™ 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 OlefinsUltra™ 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 Apex™ シリーズを開発した [12]. Apex™ 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．Apex™ PMC-150 の場合では重質原料から 18 wt%のプロピレン生成し，Apex™ 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．

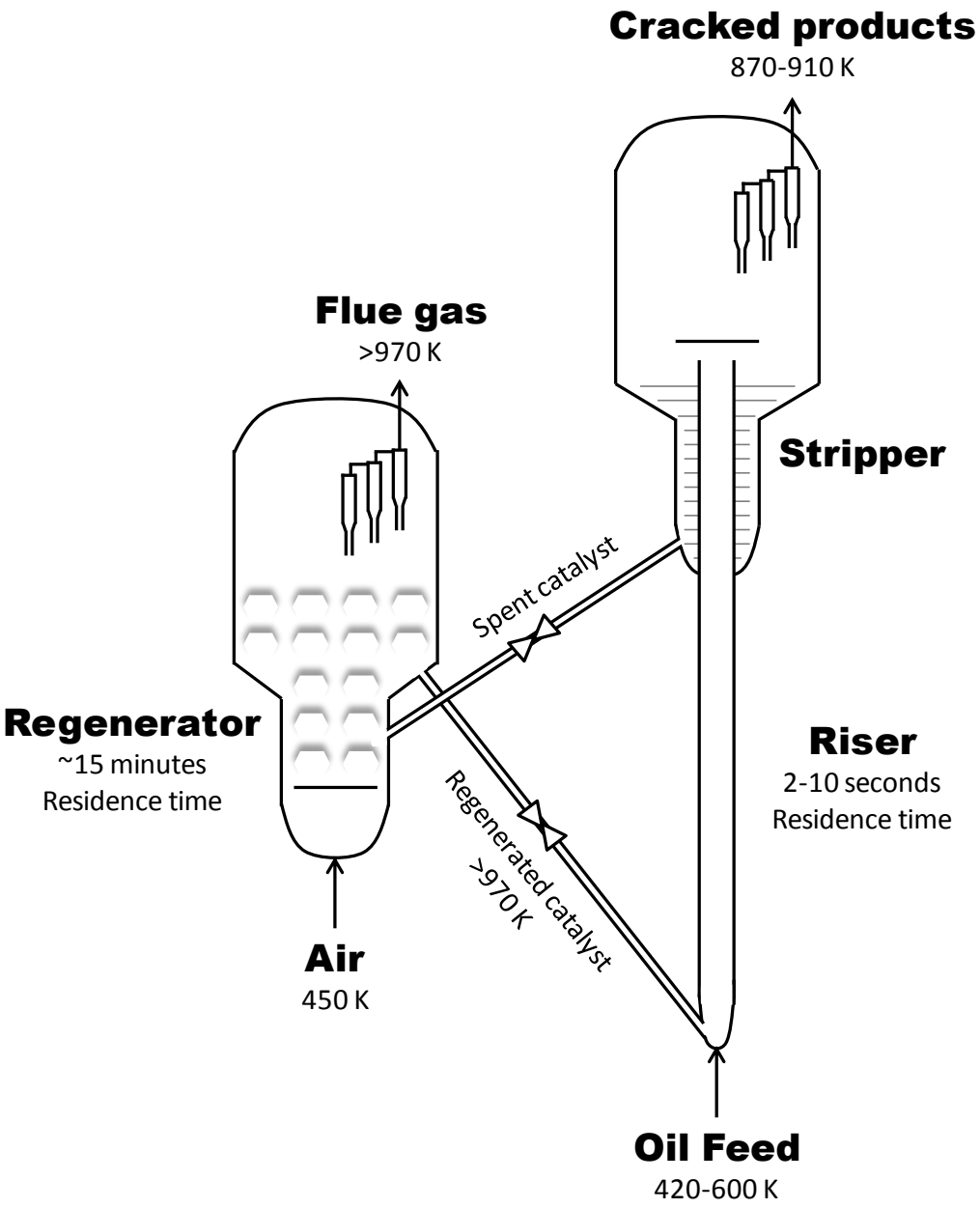

Fig. 1.2 Schematic representation of a modern FCC unit (UOP-type)

Table 1.2 Apex propylene maximization catalyst technologies

Additive Catalyst	FCC	FCC + ZSM-5	Apex™ PMC-140	Apex™ PMC-150	Apex™ 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

1.2.2. HS-FCC ™ (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. DCC^{TM} (Deep Catalytic Cracking)

DCC^{TM} 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 C_3-C_5 の低級オレフィンを製造するプロセスである [13, 14]．DCC^{TM} 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^{TM} 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，Type Ⅱ 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^{TM} プロセスはさらなる軽質化によりガス成分である C_2-C_4 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^{TM} 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．Type Ⅱ 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^{TM} 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^{+TM} 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．

Table 1.3 Comparison of product distribution in DCC ™ and FCC processes

Process	DCC ™ Type Ⅰ	DCC ™ Type Ⅱ	FCC
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

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 C_4/C_5 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 MOI™，AtoFina/UOP の OCP™，KBR の SUPERFLEX™，Lurgi の PROPYLUR™，旭化成の OMEGA™，ABB Lummus の OCT™ 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. MOI™ (Mobil Olefin Interconversion)

MOI™ 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. PROPYLUR™

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. OCP™ (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．

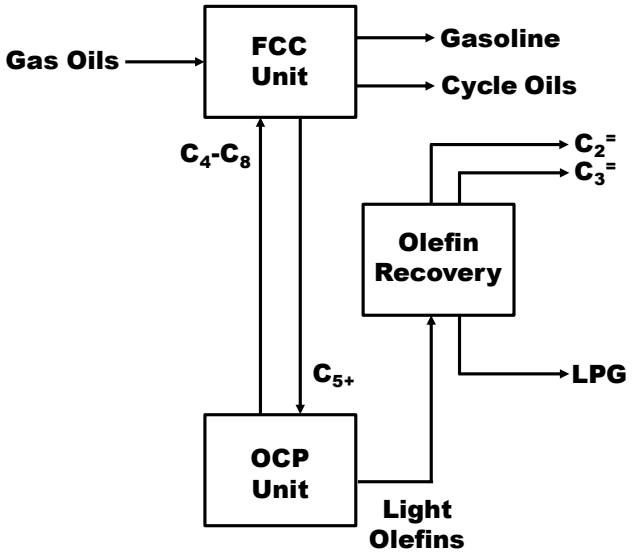

Fig. 1.3 OCP process integrated with FCC unit [16]

Total は，UOP/Hydro と共同で UOP の MTO プロセスと OCP™ 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，OCP™ と組み合わせると副生する C_4-C_6^+ オレフィンを OCP™ 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．OCP™ 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. SUPERFLEX™

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，C_{4-8} 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™

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，C_4 ラフィネート（C_4 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 CO_2 排出量も大幅に削減可能であると報告している。

1.3.6. OCT™ (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)™ 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^{TM} 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^{TM} プロセス，そして UOP の開発した MTO プロセスである．DMTO^{TM} 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 CH_2: 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 DMTO^{TM} 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, SMTO^{TM} 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 SMTO^{TM} プロセスの技術パッケージが完成した．SMTO^{TM} プロセスも DMTO^{TM} 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-Al_2O_3 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“ゼオライト”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 SiO_4 四面体と，Si 原子の代わりに Al 原子の置換した AlO_4 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 SiO_4 四面体と AlO_4 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．

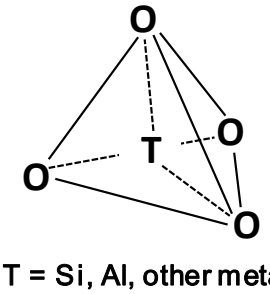

Fig. 1.4 Unit of TO_4 in the zeolite structure

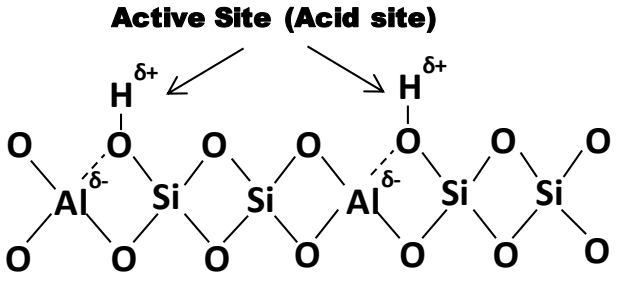

Fig. 1.5 Acid sites of zeolite

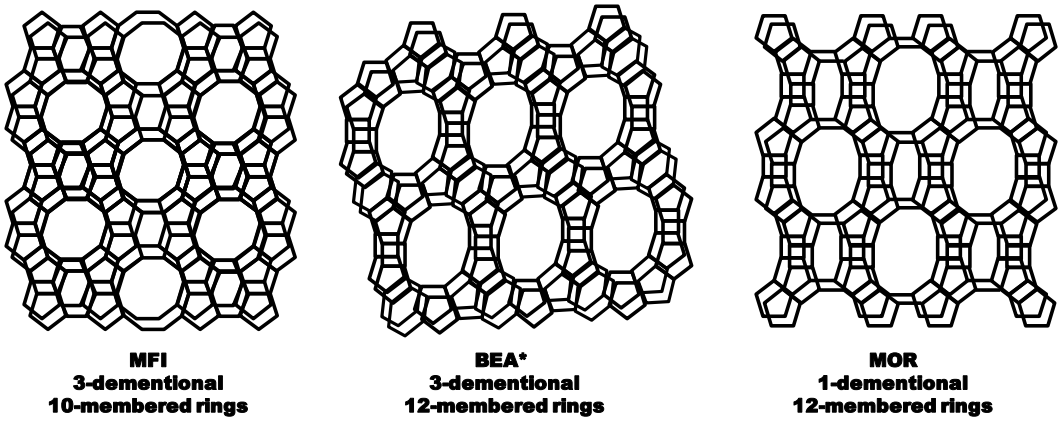

Fig. 1.6 Crystalline structures of MFI-, BEA*- and MOR-type zeolites

Table 1.4 Zeolite structures [33]

Code	Name	Number of O atoms [a)]	Framework Density [T/cm^3] [b)]	Void volume [c)]	Dimensions of pore [d)]	Effective pore size [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

a) number of oxygen atoms forming restricting window;

b) the number of T-atoms per 1cm^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, SiO_4 四面体と AlO_4 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，SiO_4 四面体が連続的に結合している中に入り込んでいる AlO_4 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，NH_4^+ イオンとイオン交換し，これを焼成して脱 NH_4^+ 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．

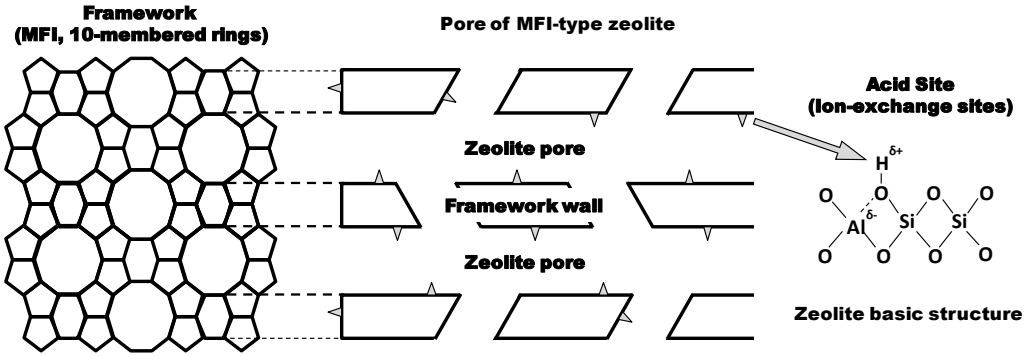

Fig. 1.7 Shape selectivity and acidity of zeolite catalyst

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．

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

Zeolite code	FAU	LTL	MOR	BEA	MWW	MFI	FER	Area
Iso-dewaxing						B		*Refining*
Dewaxing						M		
Hydro-cracking	B							
FCC	M					M		
Olefin oligomerization					M	M		
Olefin isomerization							M	
Ethylbenzene					M	M		*Petrochemicals*
Cumene	M		M	M	M			
C_2, C_3-transalkylation	M		M	M	M			
p-Ethyltoluene						M		
Xylene isomerization						M/B		
Toluene dispropotionation			B			B		
C_9^+ transalkylation			B					
Naphtha aromatization		B						
Amination			M			M		*Chemicals*
Hydration						M		
Chlorination/ Isomerization		M				M		
Beckman rearrangement						M		
Oxidation						M		
Acylation	M			M				

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

Table 1.6 Petroleum refinery processes over zeolite catalysts

Year	Process	Zeolite	Company
1960 年代	接触分解 (FCC)	RE-H-USY	Mobil
	接触改質 (Selectforming™)	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™)	ZSM-5	Mobil
1980 年代	潤滑油脱ロウ(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™)	Pt/K/LTL	Chevron
	オレフィン骨格異性化 (SKIP™) [44]	Ferrierite	Shell
	軽質ガスオリゴマー化 (SPGK™)	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™)	Beta	ExxonMobil

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].

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

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 1.8 Major synthetic zeolite producers [50]

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

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．

1) 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 Al 量でも高活性を示す場合が多い．
4) T 原子の骨格置換の自由度が高く，Fe^{3+}, Ga^{3+}, B^{3+}, Ti^{4+}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.

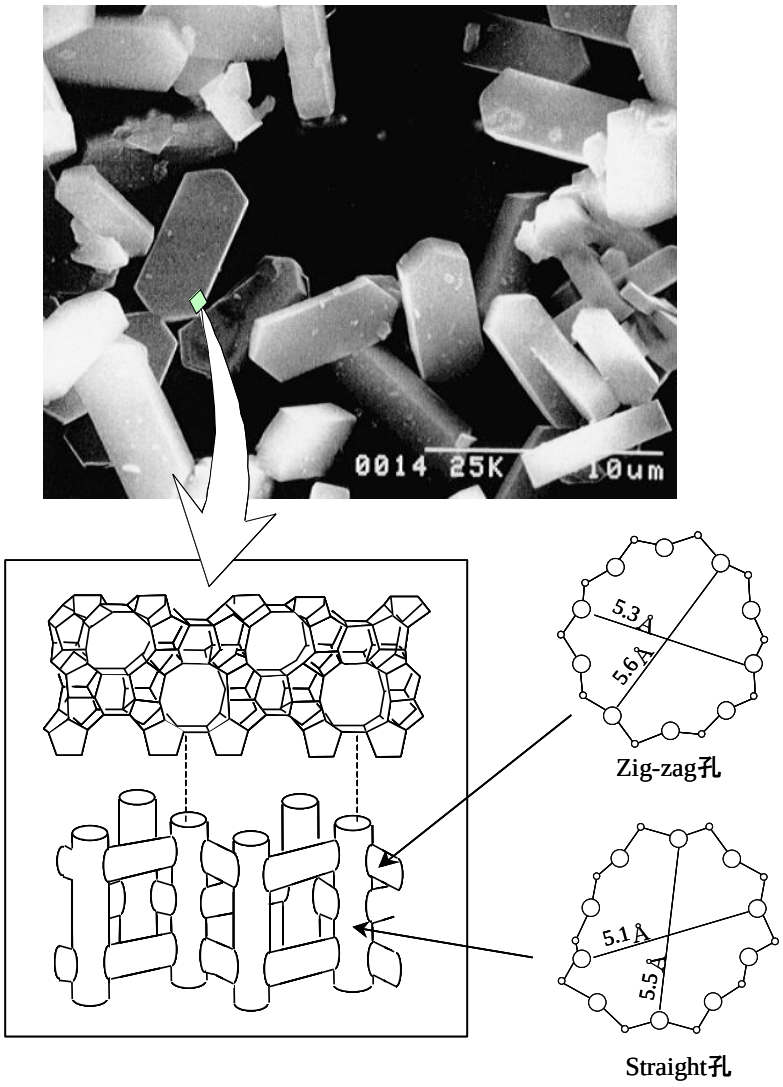

Fig. 1.8 FE-SEM micrograph and crystalline structure of MFI-type zeolite

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．

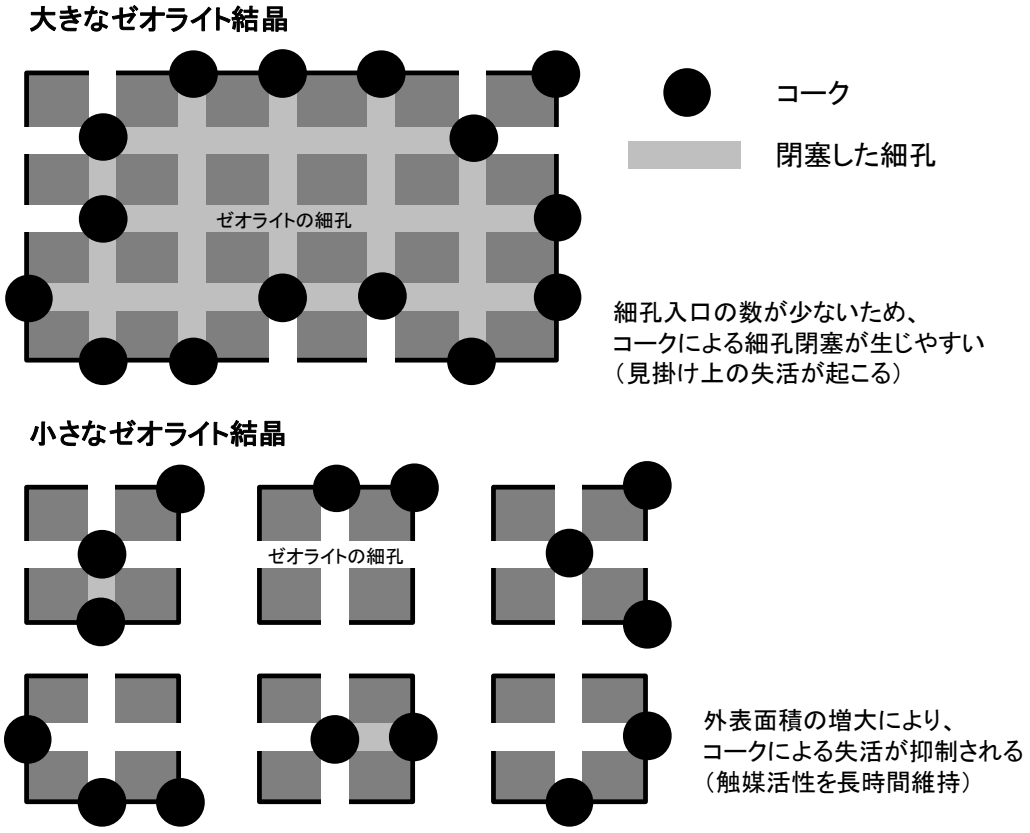

Fig. 1.9 Improvement of catalyst life-time caused by down-sizing of zeolite crystal

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．

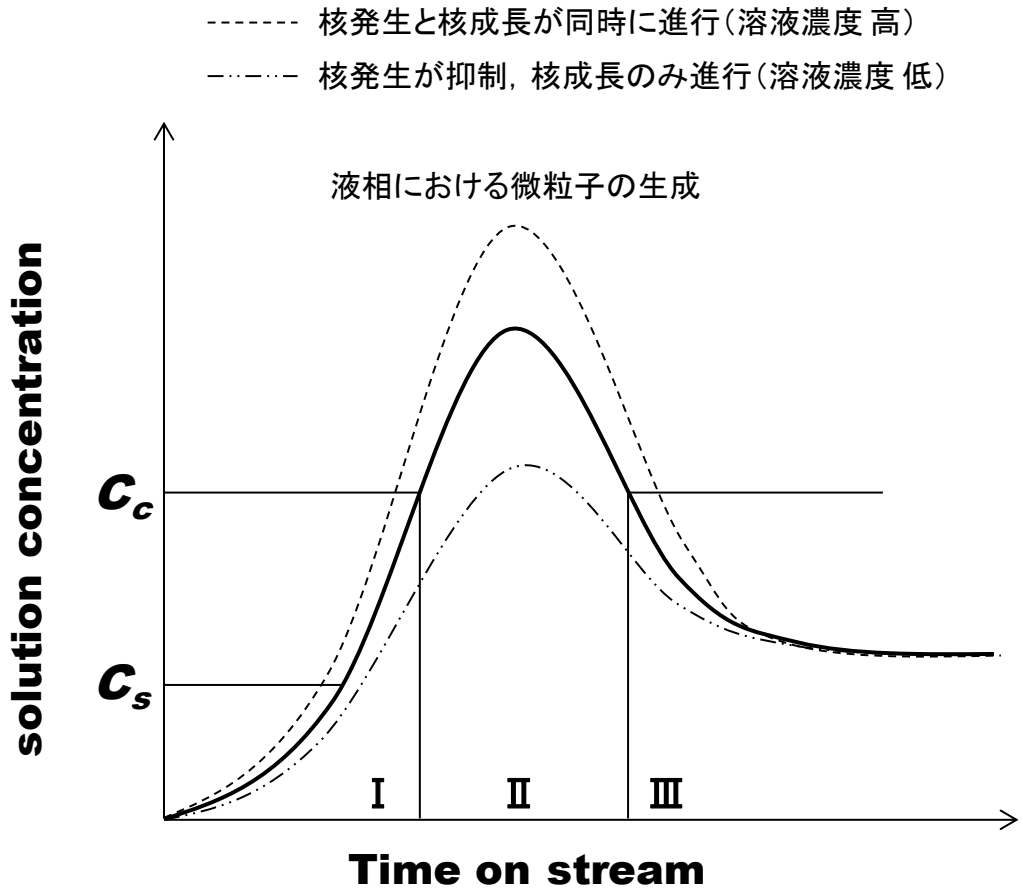

Fig. 1.10 Concept of LaMer model

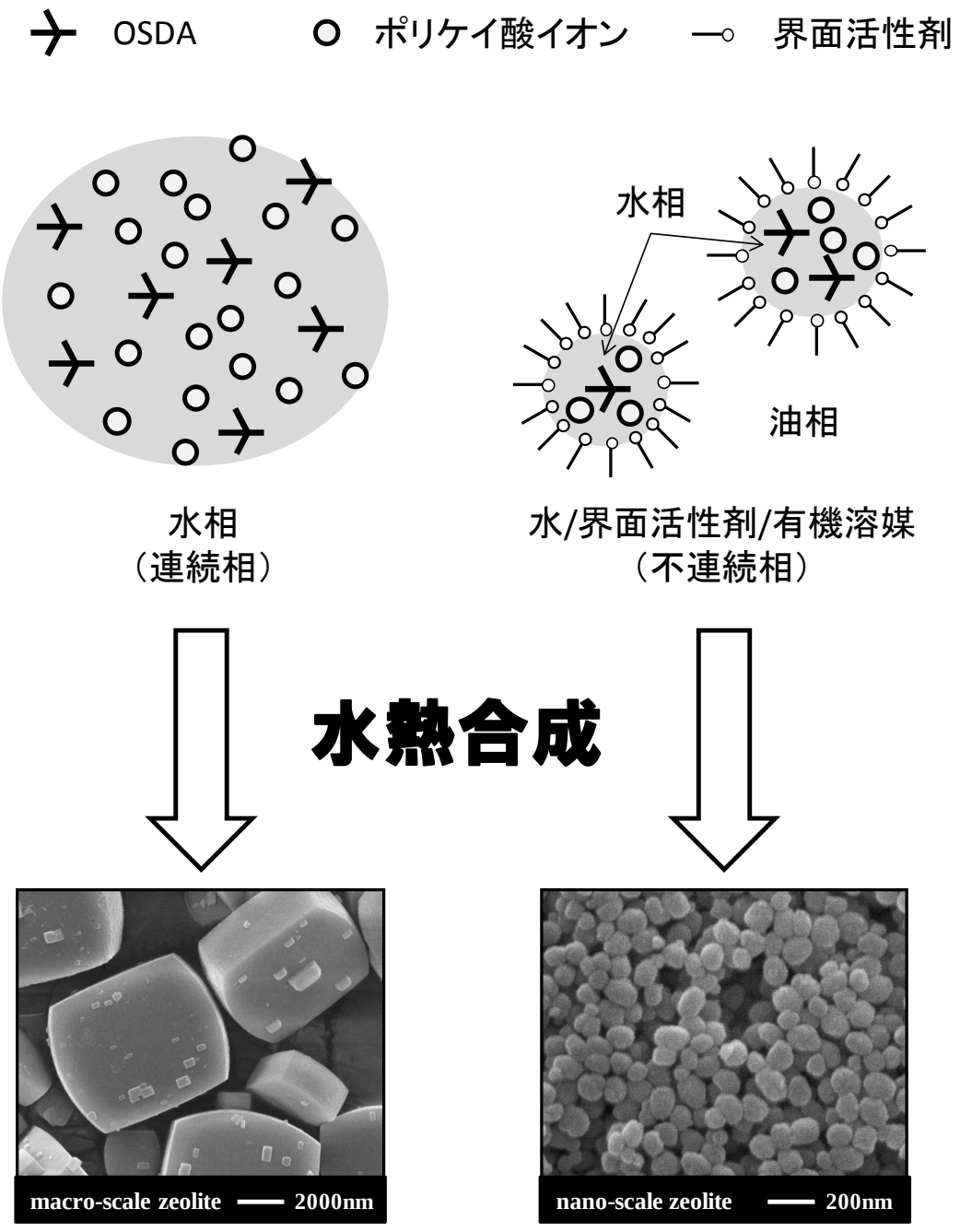

Fig 1.11 Model of zeolite synthesis in water/surfactant/organic solvent [97-102]

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 C_6-C_8 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 C_6 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.

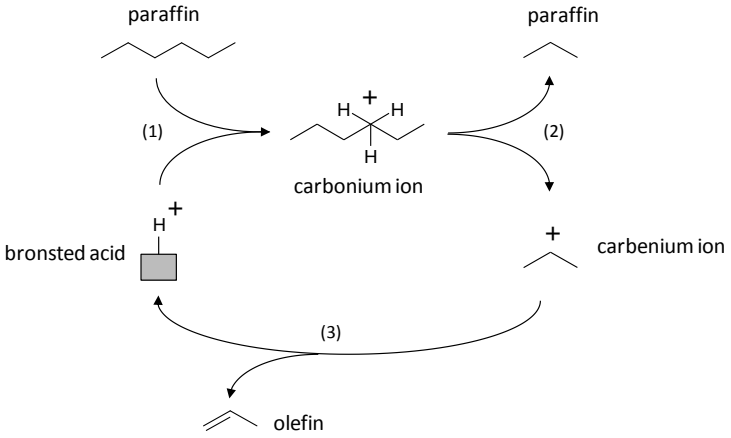

Fig. 2.1 monomolecular cracking mechanism of paraffin cracking

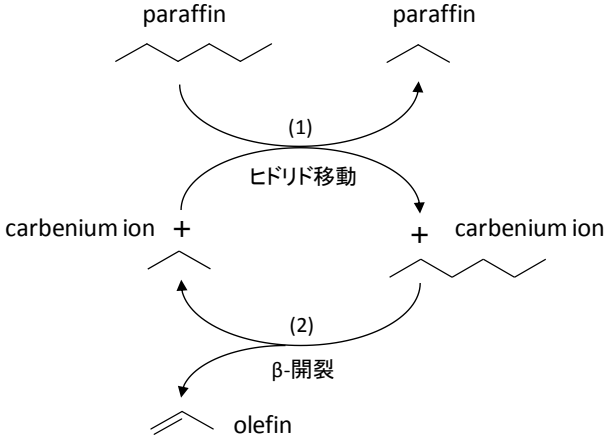

Fig. 2.2 bimolecular cracking mechanism of paraffin cracking

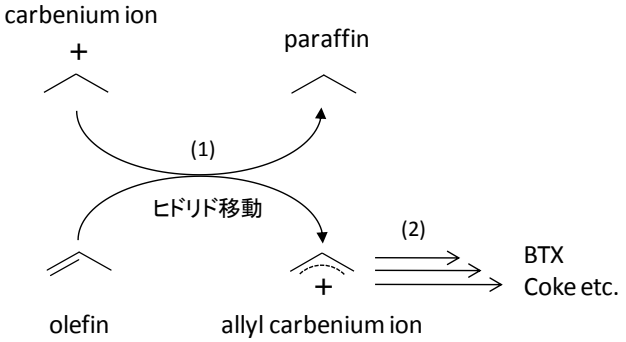

Fig. 2.3 BTX and coke formations by hydride transfer

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，NH_4^+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，NH_4 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 ^{27}Al 核磁気共鳴（^{27}Al-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*-NH_3-TPD [22, 23] 法を用いた.

2.3.3. *ac*-NH_3-TPD 法

ゼオライトの酸点量を測定するために，NH_3-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，NH_3-TPD 法は，予め酸点に塩基分子である NH_3 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 NH_3 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 NH_3 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 NH_3 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 NH_3 の多くが酸点に再吸着し，NH_3 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，NH_3-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 NH_3 量よりも大過剰の NH_3 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 NH_3-TPD を測定する測定方法である *ac*-NH_3-TPD（NH_3-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*-NH_3-TPD 法では，大過剰の NH_3 がキャリアガス中に含まれるため，NH_3 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 NH_3 の脱離量を求めた．測定条件はバランスガス中の NH_3 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，NH_4^+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*-ヘキサンを 1.8 ml/h で供給し，キャリアガスとして N_2 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*-ヘ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．

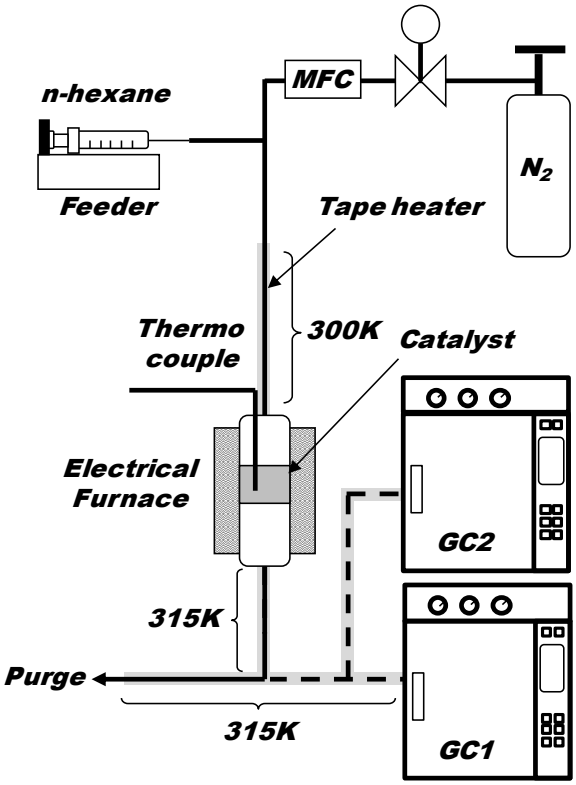

Fig. 2.4 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

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 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.

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 N_2 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 NH_3-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 m^2g^{-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 N_2 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 ^{27}Al- 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*-ヘキサン接触分解の反応実験に使用した．

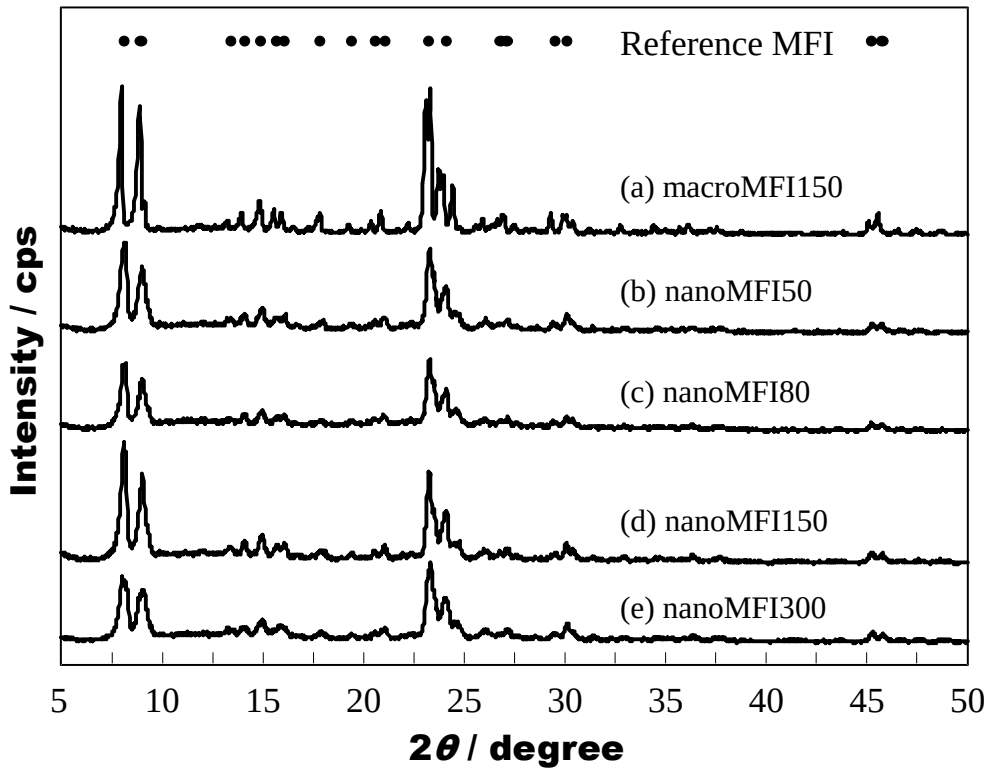

Fig. 2.5 XRD patterns of of MFI-type zeolites with with different Si/Al ratios and crystal sizes (a) macroMFI, Si/Al = 150, (b) nanoMFI, Si/Al = 50, (c) nanoMFI, Si/Al = 80,(d) nanoMFI, Si/Al = 150, (e) nanoMFI, Si/Al = 300

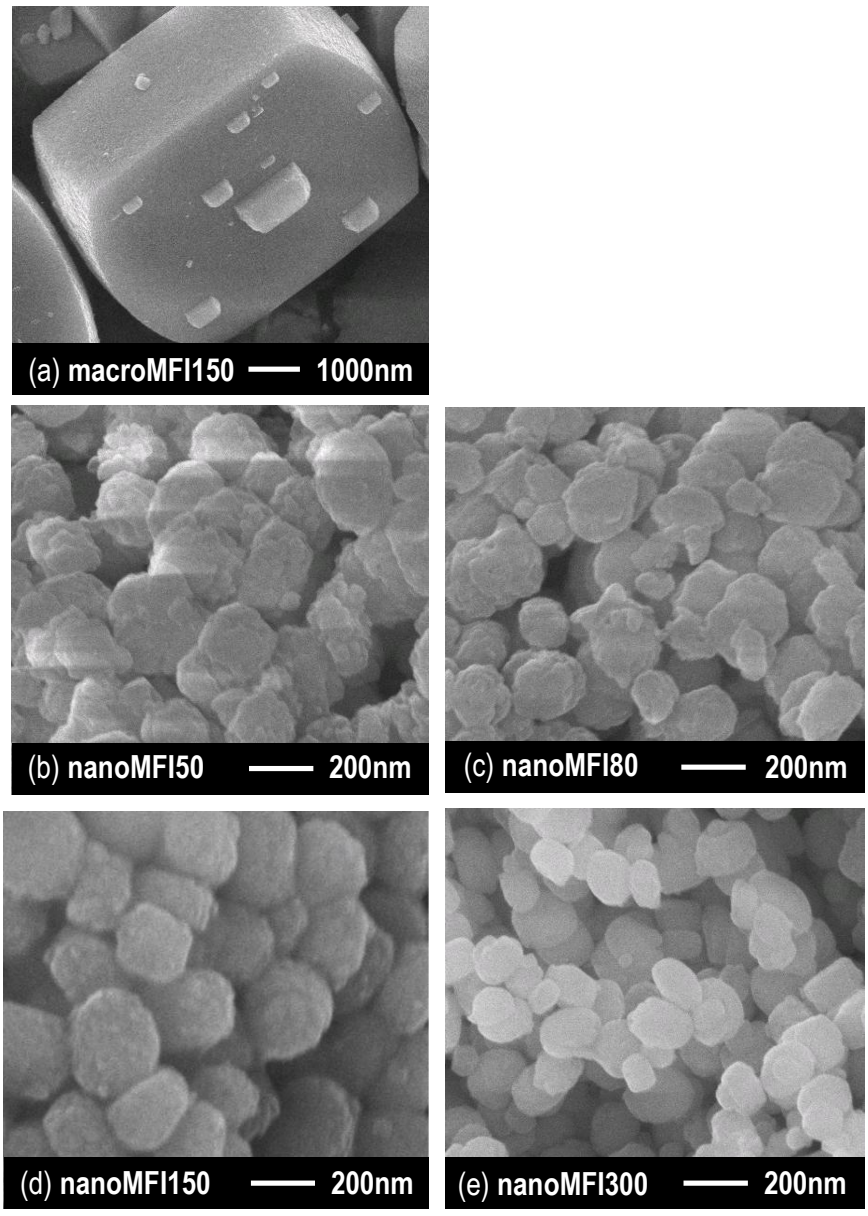

Fig. 2.6 SEM micrographs of MFI-type zeolites with with different Si/Al ratios and crystal sizes (a) macroMFI, Si/Al = 150, (b) nanoMFI, Si/Al = 50, (c) nanoMFI, Si/Al = 80, (d) nanoMFI, Si/Al = 150, (e) nanoMFI, Si/Al = 300

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

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

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

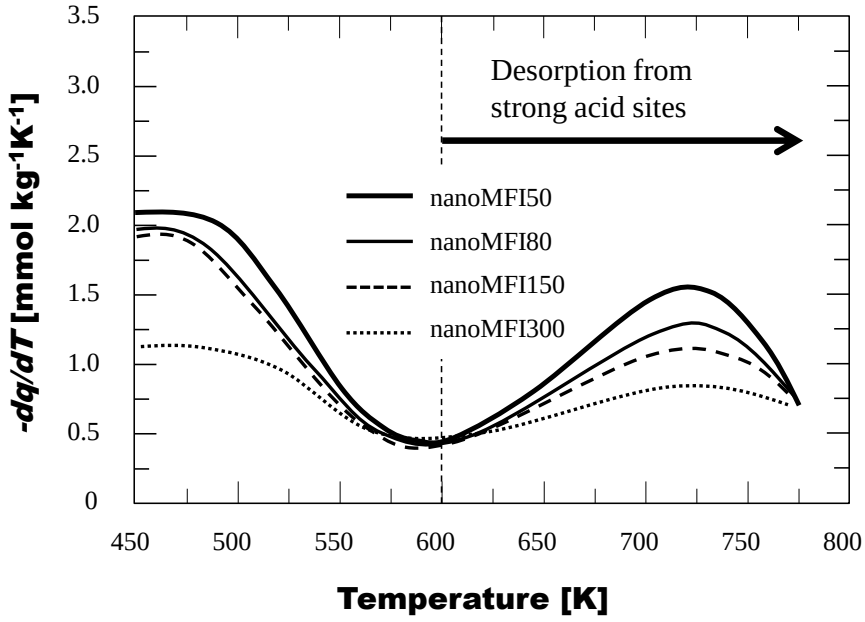

Fig. 2.7 NH_3-TPD profiles of nano-scale MFI-type zeolites with different Si/Al ratios

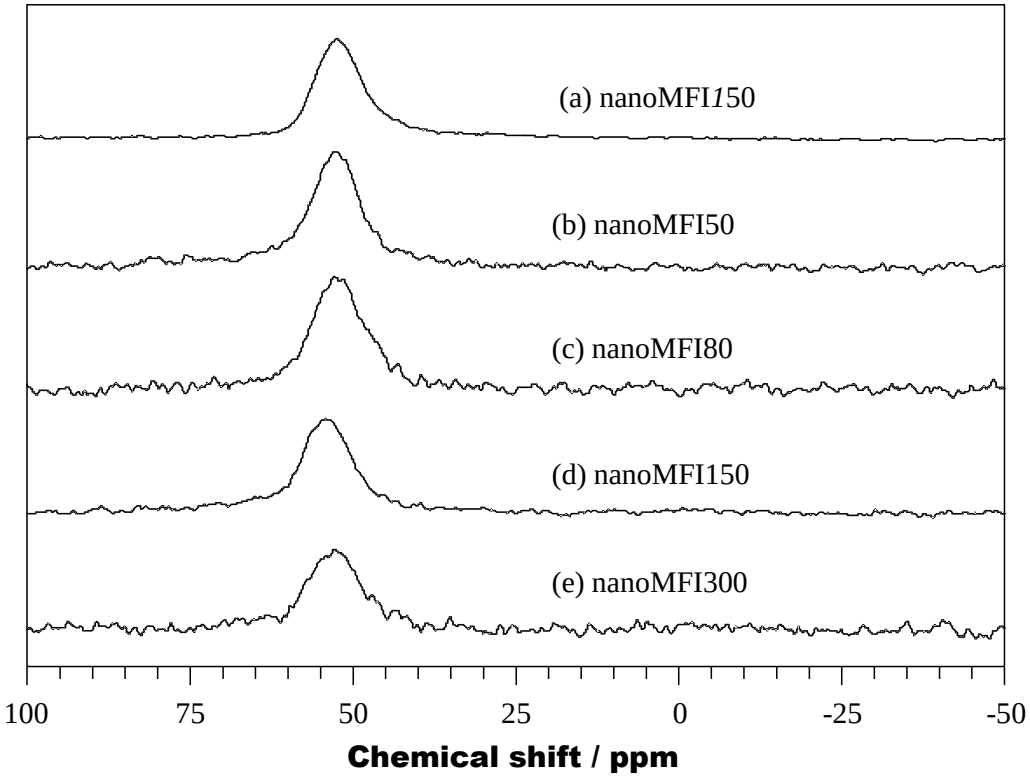

Fig. 2.8 ^{27}Al MAS NMR spectra of macro- and nano-scale MFI-type zeolites with different Si/Al ratios

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．

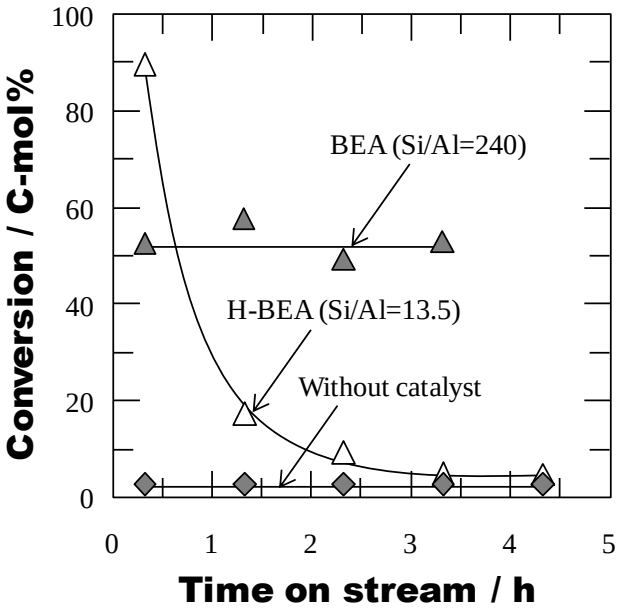

Fig. 2.9 *n*-Hexane conversion with reaction time on stream using BEA-type zeolites（T = 823 K, W/F = 0.5 h）

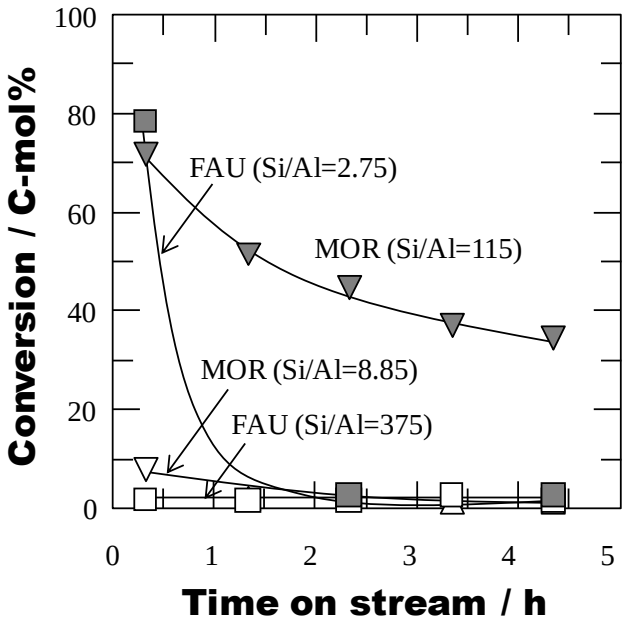

Fig. 2.10 *n*-Hexane conversion with reaction time on stream using MOR-type and FAU-type zeolites（*T* = 823 K, *W/F* = 0.5 h）

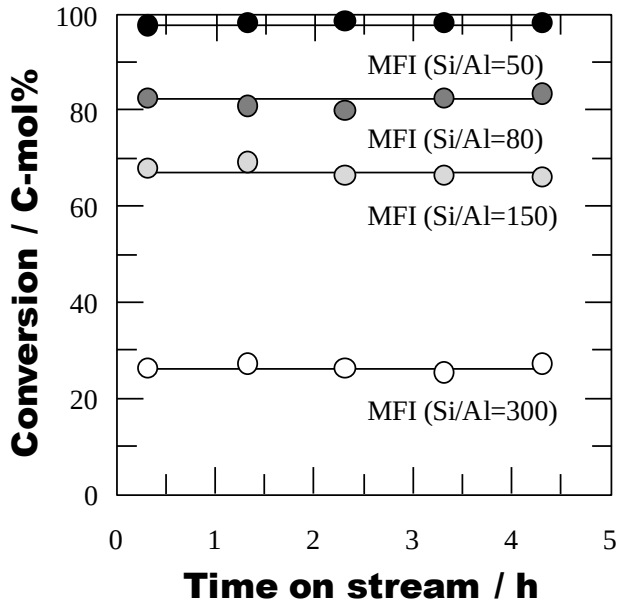

Fig. 2.11 *n*-Hexane conversion with reaction time on stream using MFI-type zeolites（*T* = 823 K, *W/F* = 0.5 h）

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．

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, 20min.）

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_4H_{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

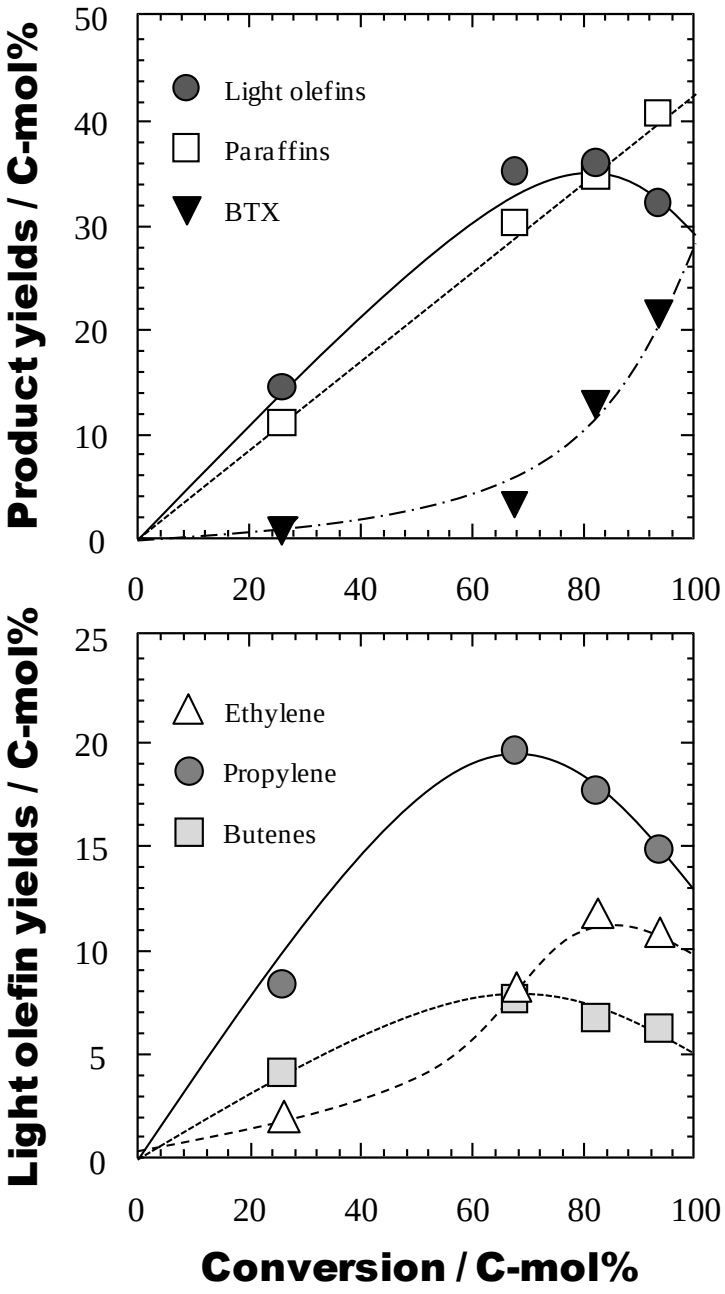

Fig. 2.12 Relationship between *n*-hexane conversion and product yields at an initial reaction time (20min.) over nano-scale MFI-type zeolites with different Si/Al ratios (*T* = 823 K, *W/F* = 0.5 h, Reaction time: 20min.)

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．

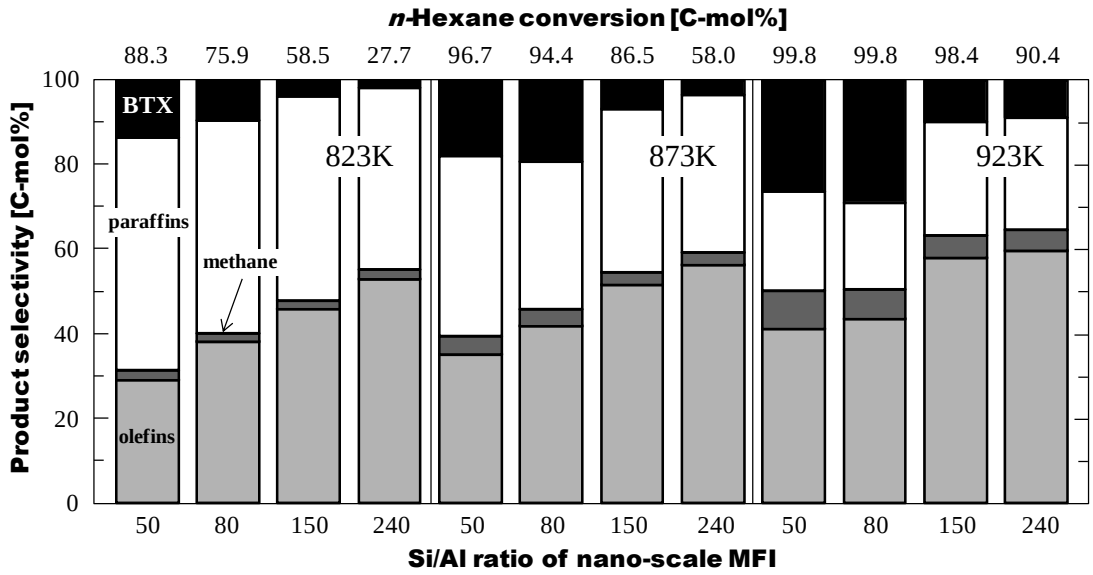

Fig. 2.13 Product selectivity in *n*-hexane cracking reaction (*W/F*=0.5h)
over the MFI-type zeolite with different Si/Al ratios

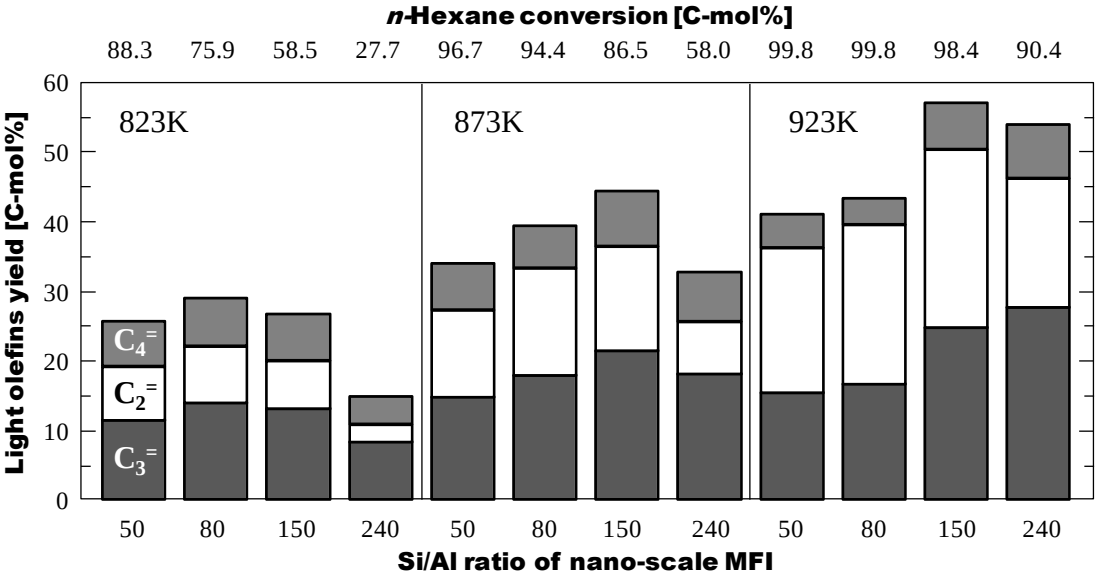

Fig. 2.14 Light olefins yield in *n*-hexane cracking reaction (*W/F* = 0.5h)
over the nano-scale MFI-type zeolite with different Si/Al ratios

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 50 h 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 50 h 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.

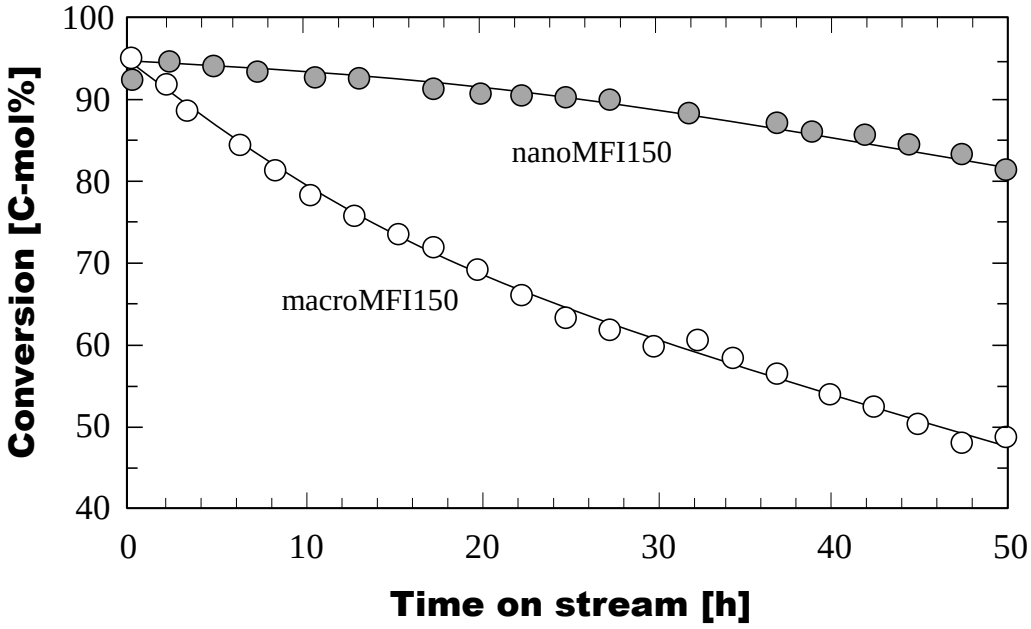

Fig. 2.15 *n*-Hexane conversion with time on stream in cracking reaction over the MFI-type zeolite (Si/Al = 150) . Reaction conditions: *T* = 923K, *W/F* = 0.125h

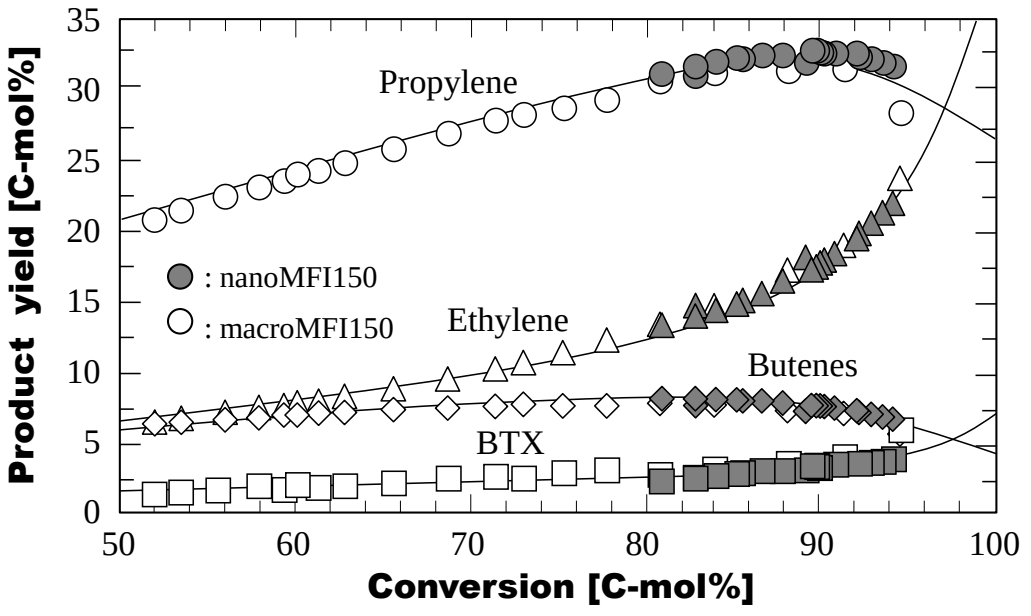

Fig. 2.16 Relationship between conversion and product yield in n-hexane cracking over the MFI-type zeolite (Si/Al = 150) . Reaction conditions: *T* = 923K, *W/F* = 0.125h

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%]	Light olefins yield [C-mol%]				BTX yield [C-mol%]	Others yield [C-mol%]	Coke amount of after 50h [wt%]
			$C_2^=$	$C_3^=$	$C_4^=$	Total olefins			
nanoMFI150	0.33	92.2	22.8	30.3	6.6	59.7	4.3	28.2	-
	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
macroMFI150	0.33	94.7	23.9	28.6	5.9	58.4	6.2	30.1	-
	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

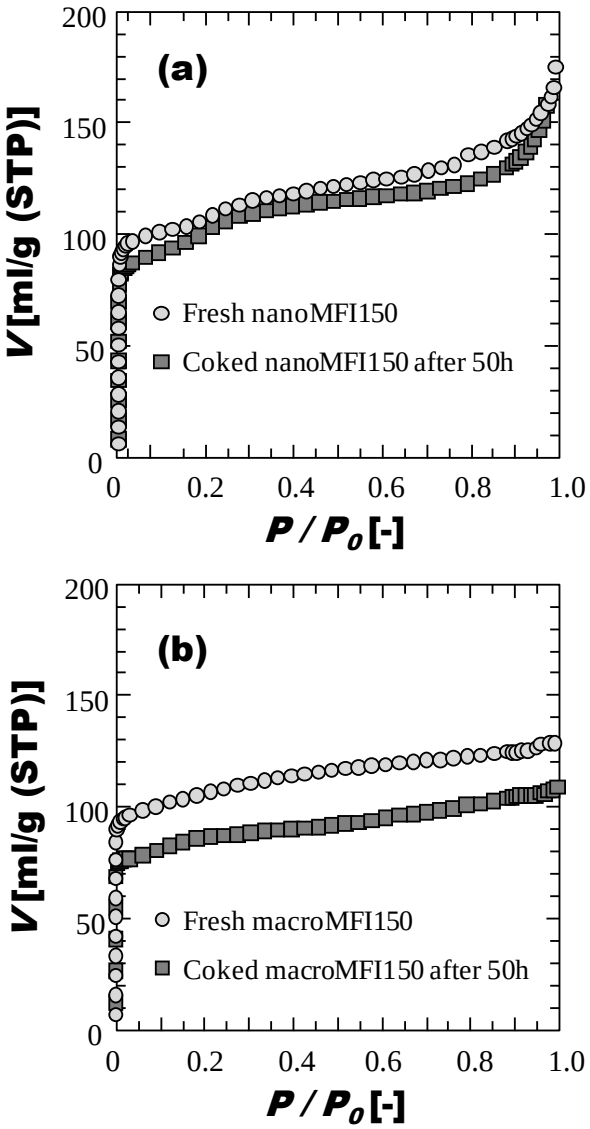

Fig. 2.17 N_2 adsorption isotherms of MFI-type zeolites before/after the *n*-hexane cracking reaction. (a) nanoMFI150 and (b) macroMFI150

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．

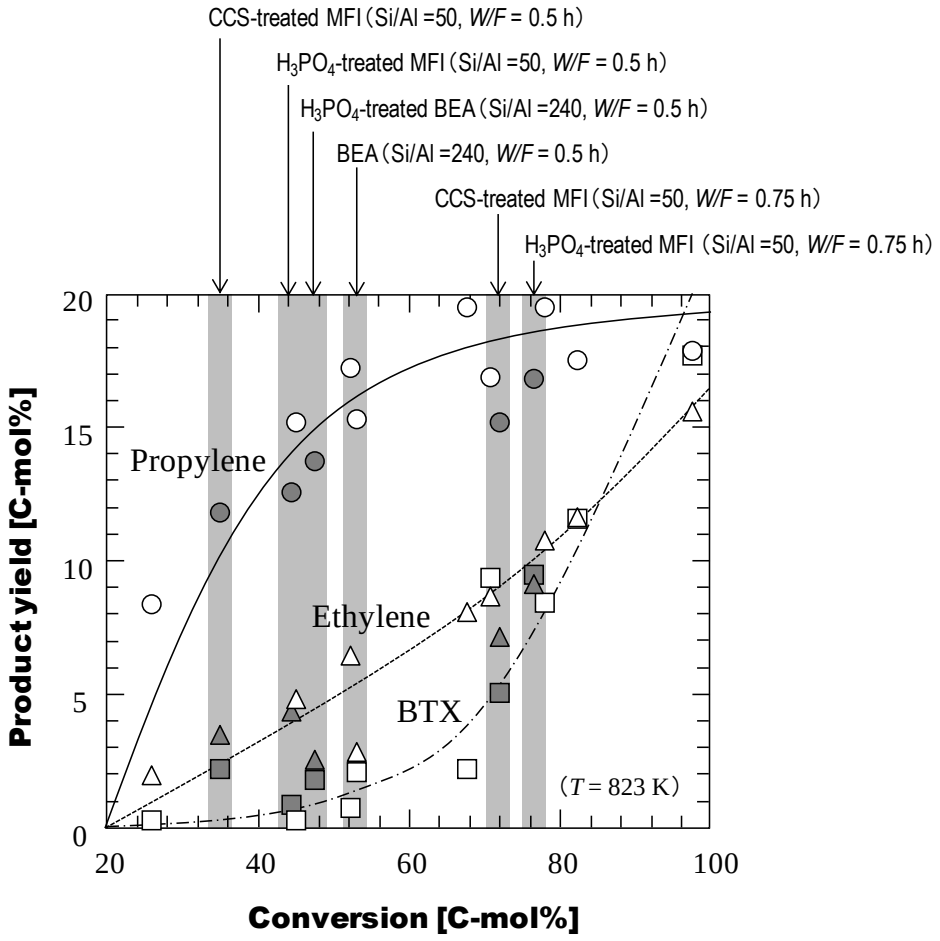

Fig. 2.18 Relationship between conversion and product yield in n-hexane cracking over post-treated zeolite. Reaction conditions: T = 823K, W/F = 0.5h

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*-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*-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．

2.6. 参考文献

[1] 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．

Table 3.1 An Example of model naphtha [13]

Average of a catalytic cracking feedstock [%]				
	n-paraffins	*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

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，NH_4^+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，NH_4 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*-NH_3-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，NH_4^+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，1 h 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.

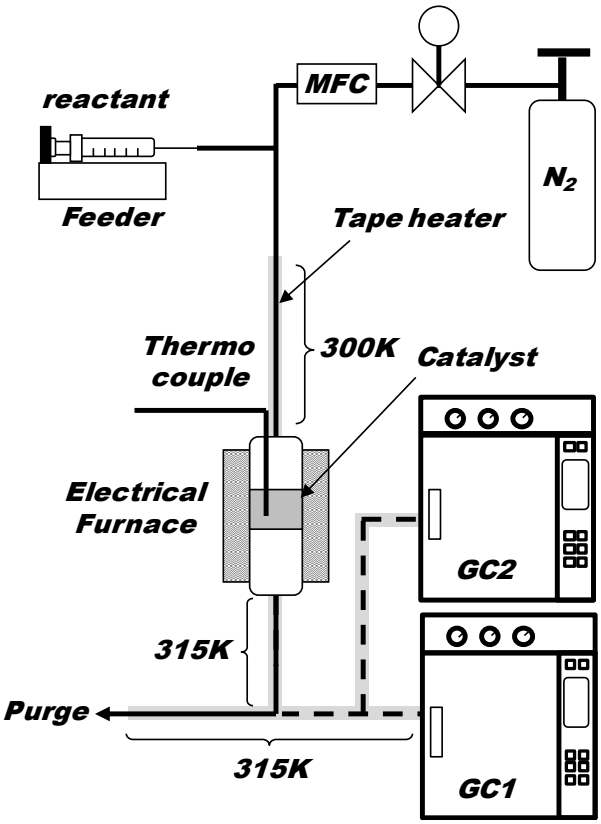

Fig. 3.1 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

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.

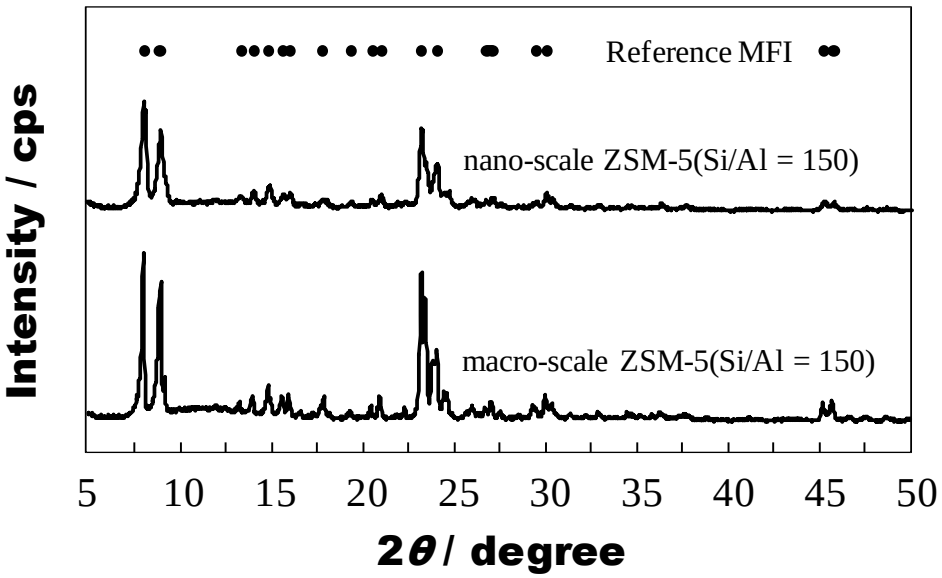

Fig. 3.2 XRD patterns of macro- and nano-scale zeolites.

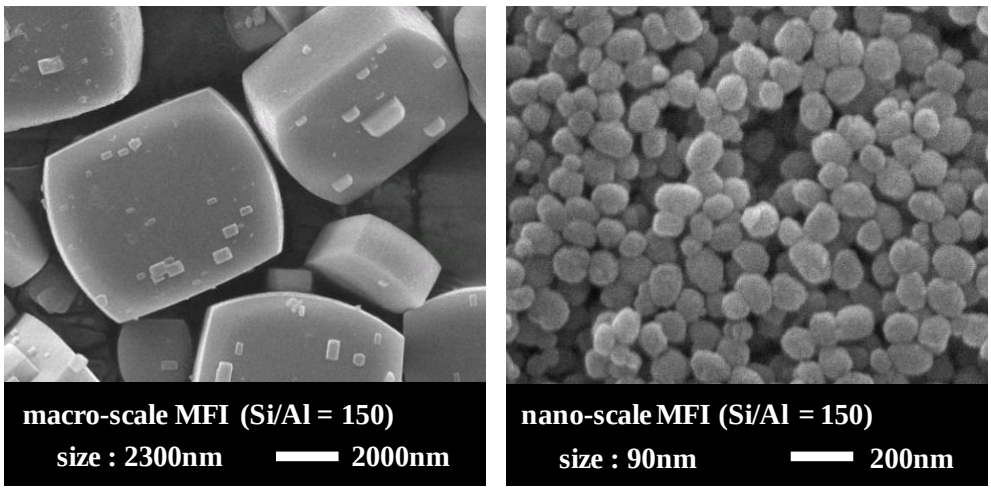

Fig. 3.3 SEM micrographs of macro- and nano-scale zeolites

Table 3.2 に N_2 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 NH_3-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 m^2g^{-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 N_2 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^3g^{-1}]	S_{BET} [m^2g^{-1}]	S_{ext} [m^2g^{-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

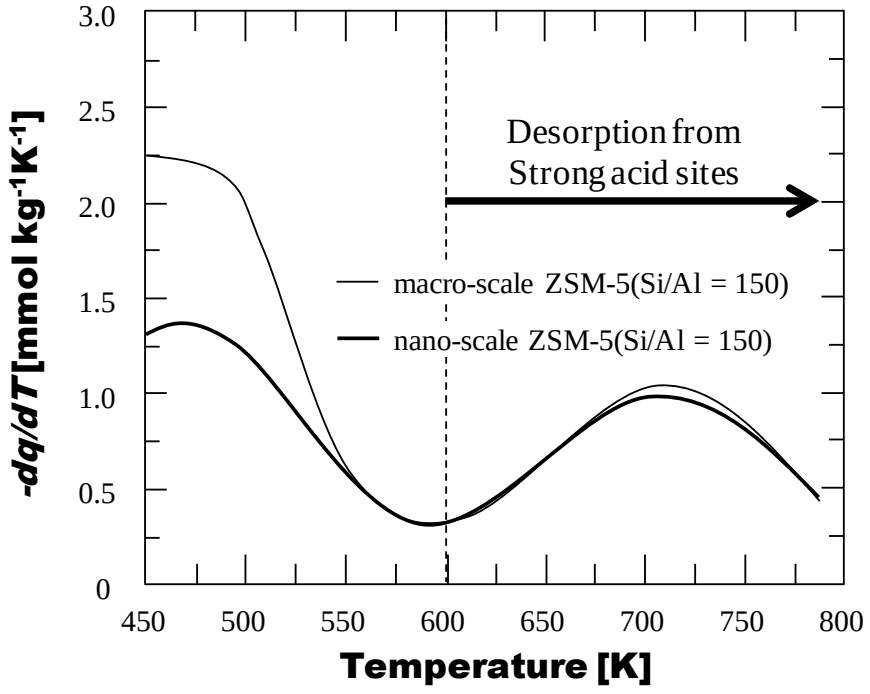

Fig. 3.4 NH_3-TPD profiles of macro- and nano-scale zeolites

また NH_3-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*-ヘ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*-ヘ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．

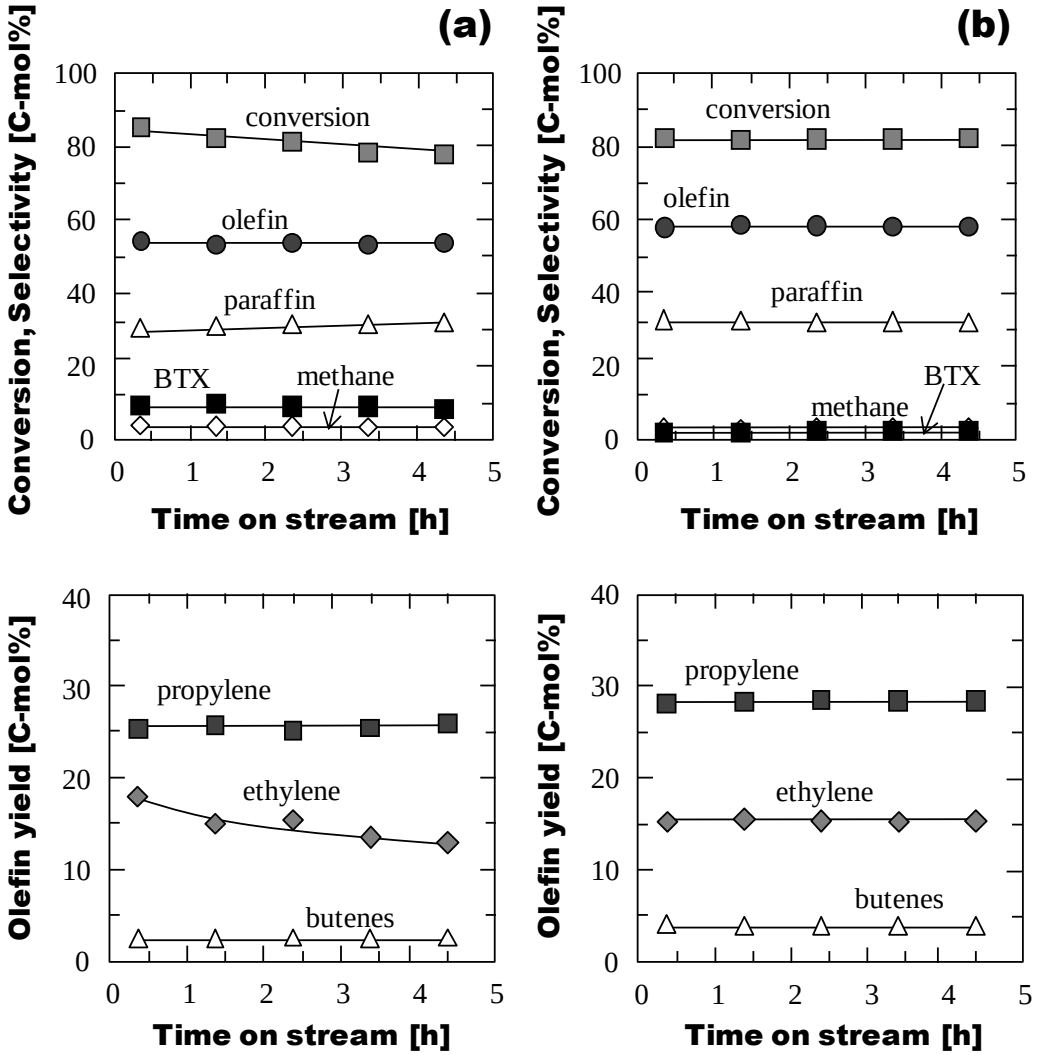

Fig. 3.5 *n*-Hexane conversions, product selectivities,
and light olefin yields in the *n*-hexane cracking (*W/F* = 0.125h)
over (a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale ZSM-5 (Si/Al = 150).

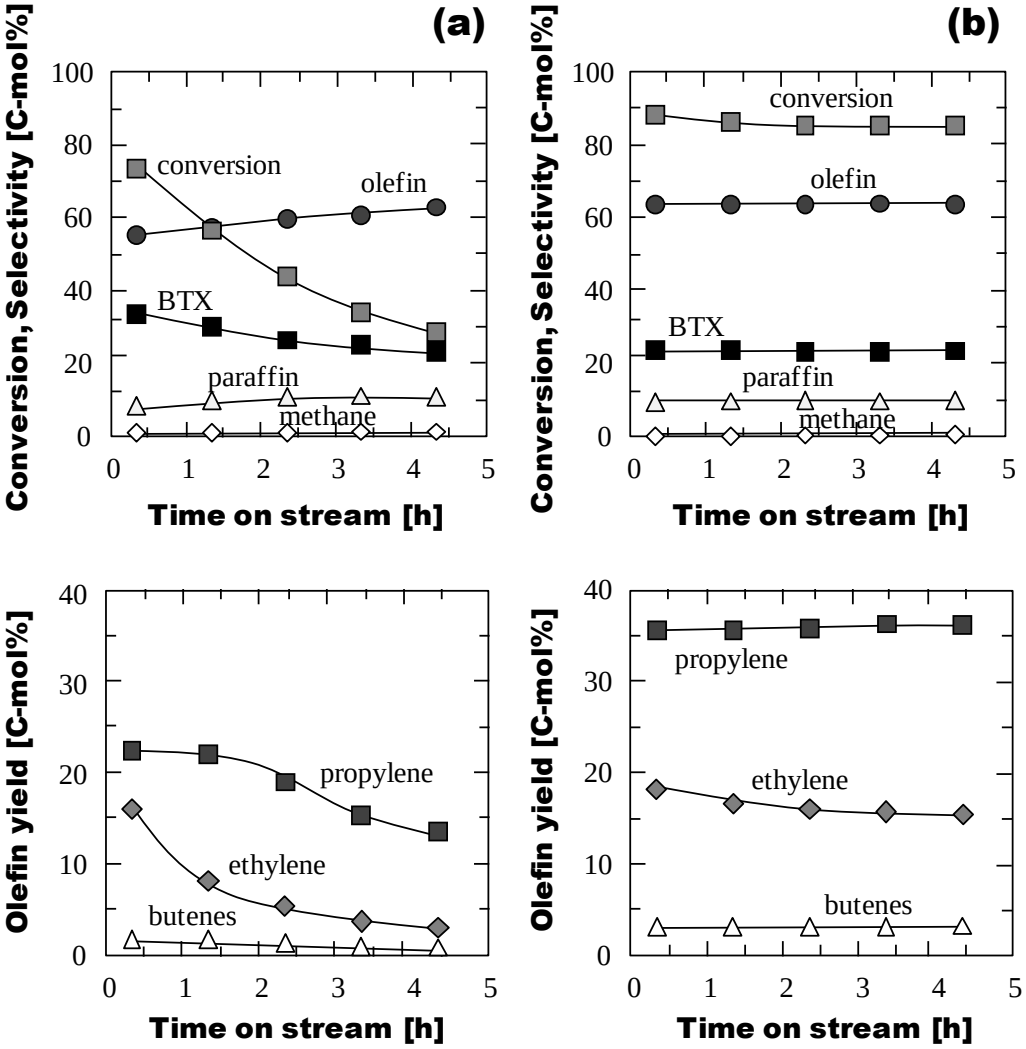

Fig. 3.6 Cyclohexane conversions, product selectivities,
and light olefin yields in the cyclohexane cracking (*W/F* = 0.125h)
over (a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale ZSM-5 (Si/Al = 150)

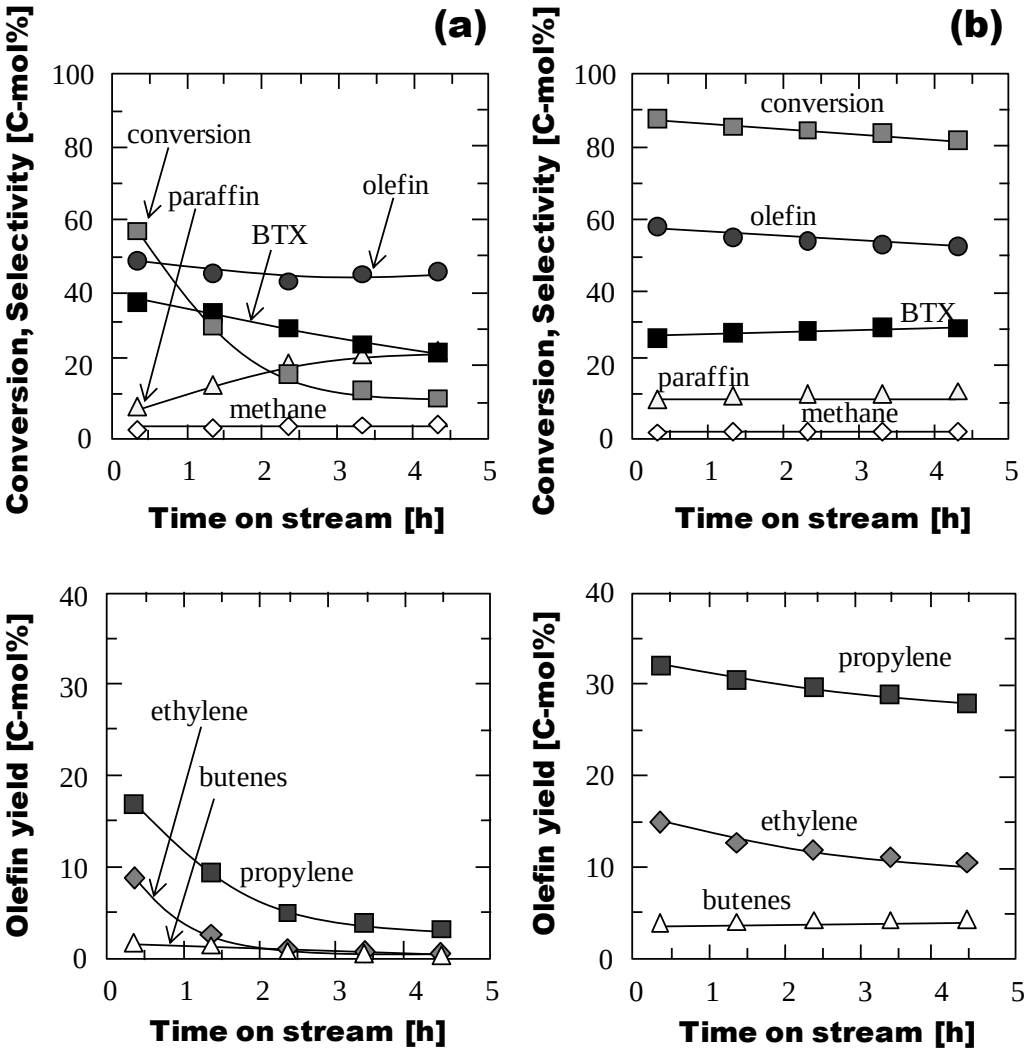

Fig. 3.7 Methyl-cyclohexane conversions, product selectivities,
and light olefin yields in the cyclohexane cracking (*W/F* = 0.125h)
over (a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale ZSM-5 (Si/Al = 150)

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，N_2 吸着法と NH_3-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，NH_3-TPD プロファイルを Fig. 3.9 に，N_2 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 NH_3-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．

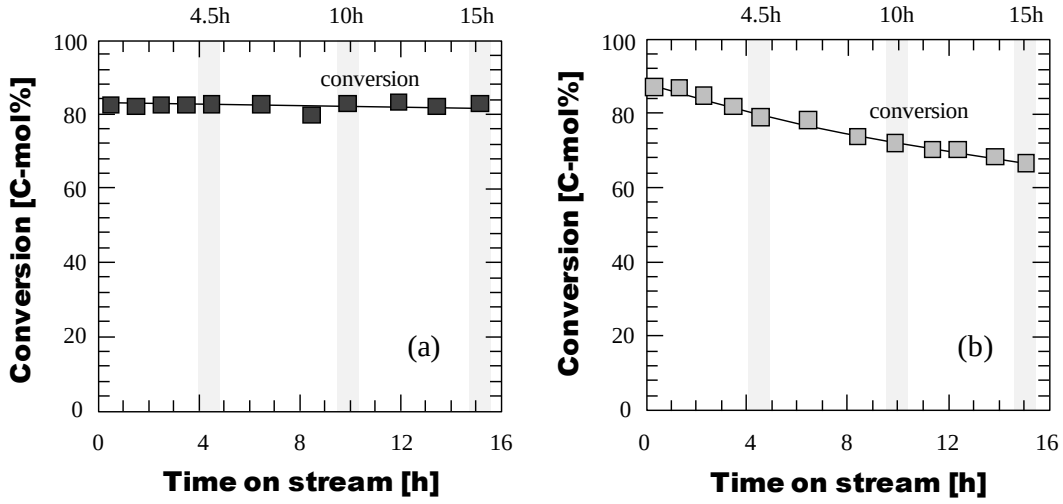

Fig. 3.8 (a) *n*-Hexane and (b) methyl-cyclohexane conversions
with time on stream over the nano-scale ZSM-5 zeolite.
Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.125h

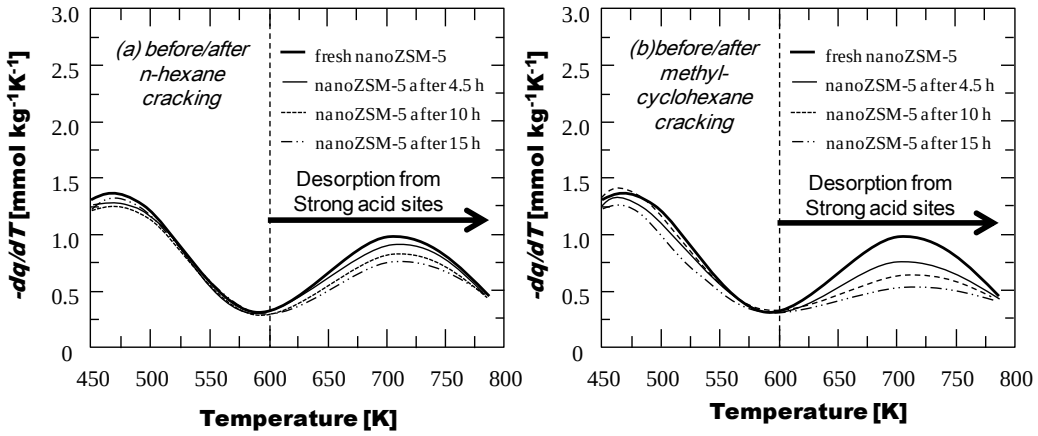

Fig. 3.9 The NH_3-TPD profiles of nano-scale ZSM-5 zeolites before/after (a) *n*-hexane and (b) methyl-cyclohexane cracking reactions.

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.

Reactant	Catalyst	Reaction time [h]	Coke amount [wt%]	V_m [cm^3g^{-1}]
-	macro-scale ZSM-5	0	0	0.18
	nano-scale ZSM-5	0	0	0.18
n-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

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．

Table 3.4 Composition of model naphtha feedstock

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

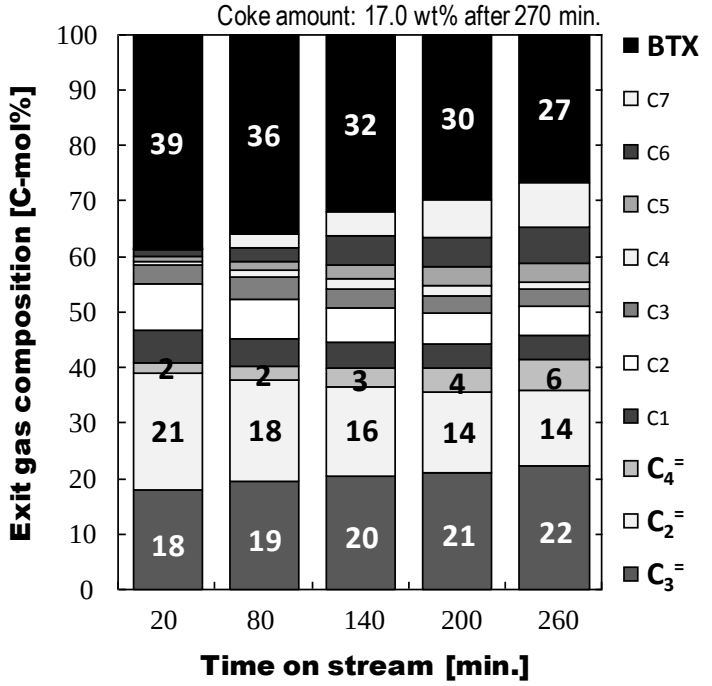

Fig. 3.10 Product composition of catalytic cracking of model naphtha over the macro-scale ZSM-5 zeolite. Reaction conditions: *T* = 923K, *W/F* = 0.25h

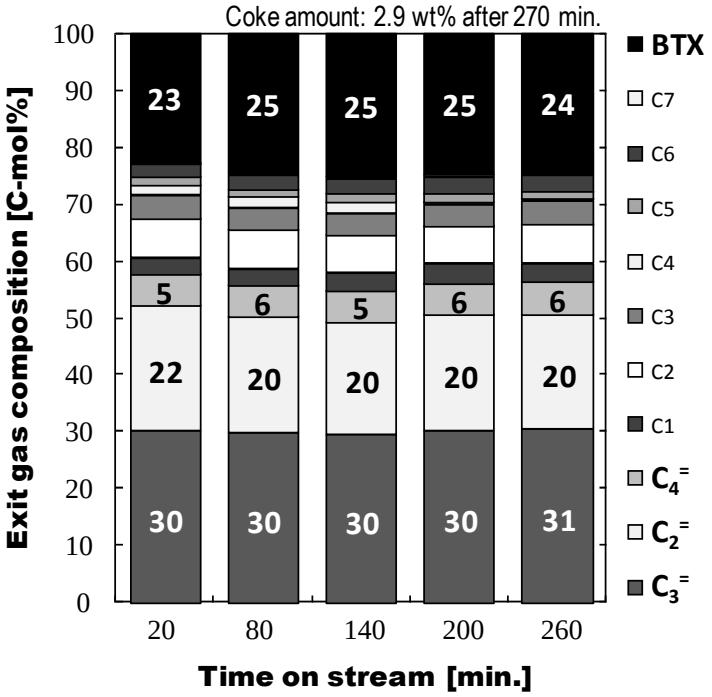

Fig. 3.11 Product composition of catalytic cracking of model naphtha over the nano-scale ZSM-5 zeolite. Reaction conditions: *T* = 923K, *W/F* = 0.25h

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（≒ 57 C-mol%）とプロピレン収率（≒ 30 C-mol%）を示した．

3.5. 参考文献

[1] 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 $(r + \mathrm{d}r)$ 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．

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

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}[m^2 s^{-1}]を用いると，

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

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．

$$\frac{D_{\mathrm{eA}}}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dC_{\mathrm{A}}}{dr}\right) - k_{\mathrm{m1}}\rho_{\mathrm{P}} C_{\mathrm{A}} = 0 \tag{4.3}$$

境界条件は次のように二つ存在する．

$$r = 0,\ \ dC_{\mathrm{A}} / dr = 0\ ;\ \ r = R,\ \ C_{\mathrm{A}} = C_{\mathrm{AS}} \tag{4.4}$$

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，

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

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.

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

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

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

式 (4.7) と式 (4.8) を解くには, $\nu = \psi\xi$ 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.

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

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 $\psi = C_{\mathrm{A}} / C_{\mathrm{AS}}$ 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 $C_{\mathrm{A}} / C_{\mathrm{AS}}$ 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.

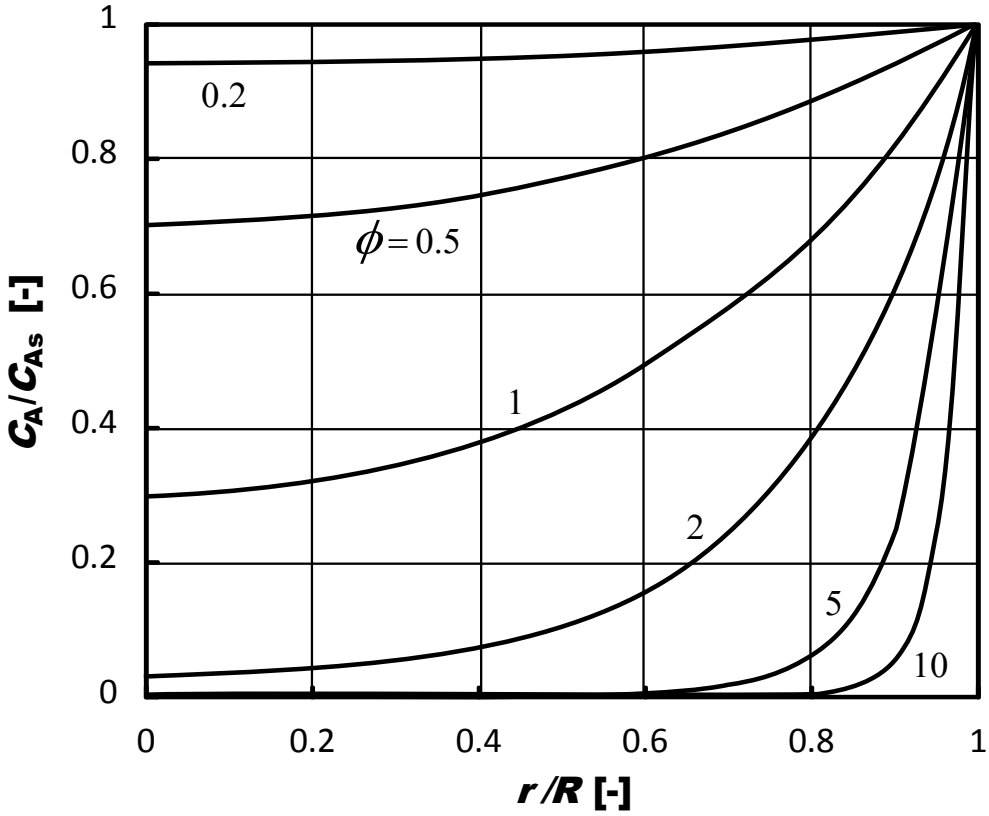

Fig. 4.1 Relationship between concentration distribution and Thiele modulus

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

$$4\pi R^2(-N_A)_{r=R} = 4\pi R^2 D_{eA}\left(\frac{dC_A}{dr}\right)_{r=R} \tag{4.11}$$

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

$$(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{m1} C_{AS} \tag{4.12}$$

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．

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_{eA} (dC_A / dr)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{m1} C_{AS}} = \frac{1}{3\phi^2} \left(\frac{d\psi}{d\xi} \right)_{\xi=1} \tag{4.13}$$

式 (4.9) を ξ で微分して $\xi = 1$ 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．

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

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　（$\phi > 5$ ），　$\eta \cong 1/\phi$

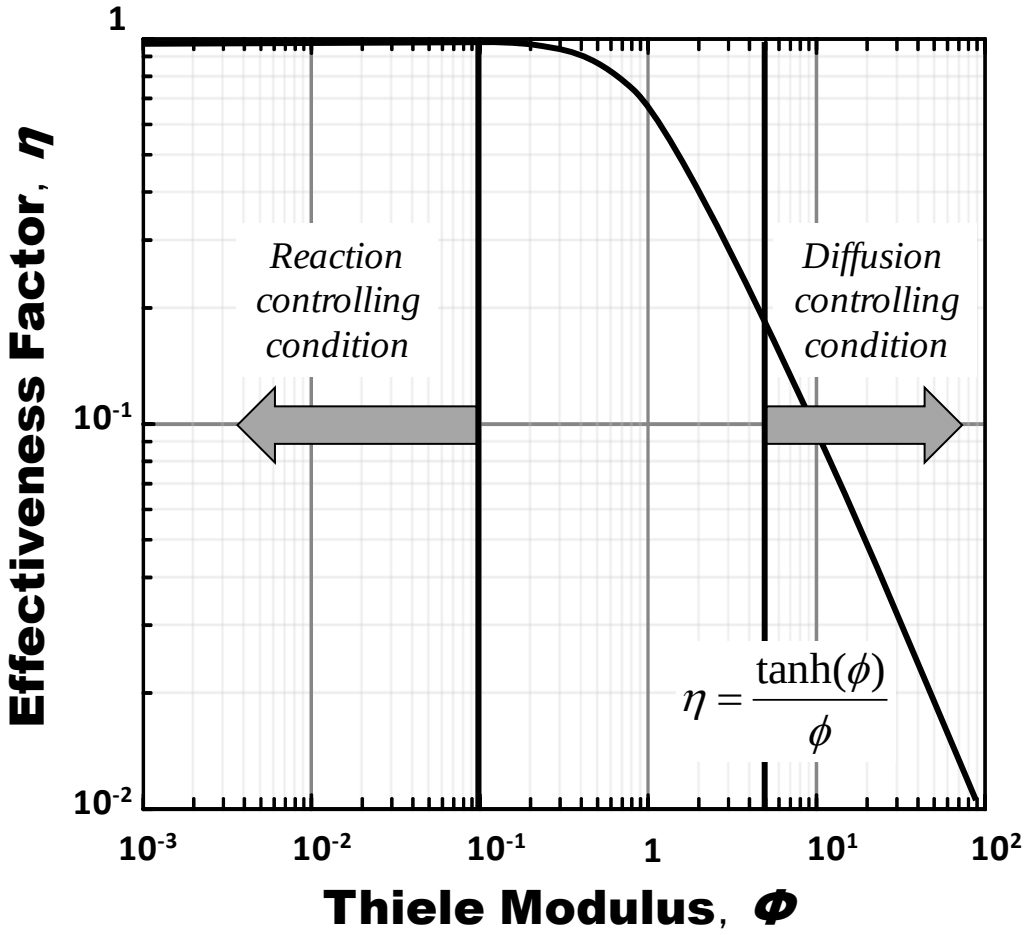

Fig. 4.2 Relationship between Thiele Modulus and Effectiveness factor

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，NH_4^+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．

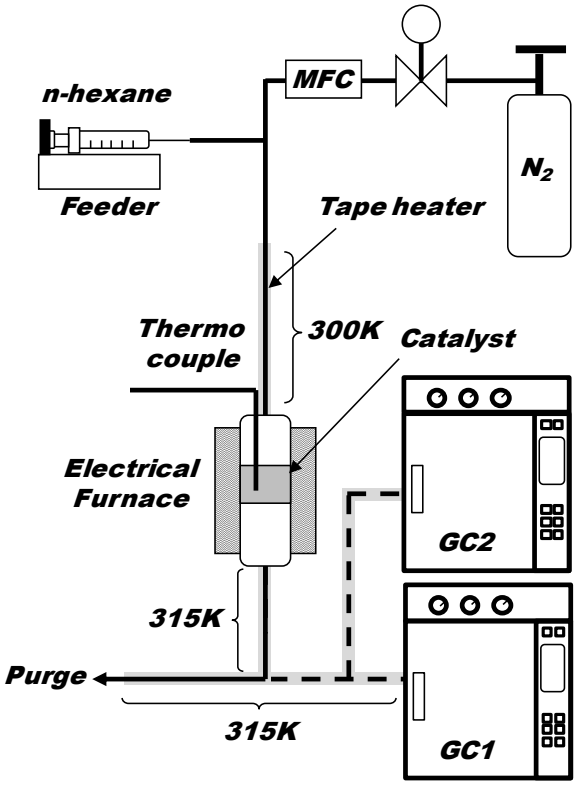

Fig. 4.3 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

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].

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

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），α_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．

$$F_{A0} \triangle x_A / W = k_n \left\{ C_{A0}(1 - \triangle x_A / 2) \right\}^n \quad (4.18)$$

ここで F_{A0} は原料のモル流量，$\triangle x_A$ 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.

$$W / F_{A0} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{-\ln(1-x_A)}{kC_{A0}} \tag{4.19}$$

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 $\times 10^{-2}$, 7.42 $\times 10^{-3}$, 6.47 $\times 10^{-3}$ $m^3kg^{-1}s^{-1}$ 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ヘキサンやメチルシクロヘキサンのナフテンについても同様に行った.

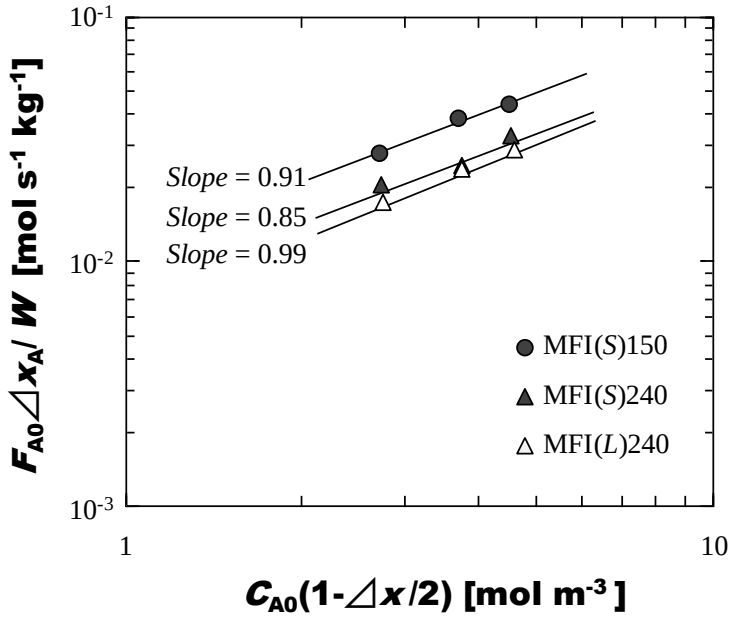

Fig. 4.4 Relationship between $F_{A0}\triangle x_A/W$ and $C_{A0}(1-\triangle x_A/2)$ in the *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites
Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.0072-0.0174h, P = 22.1-36.3 kPa

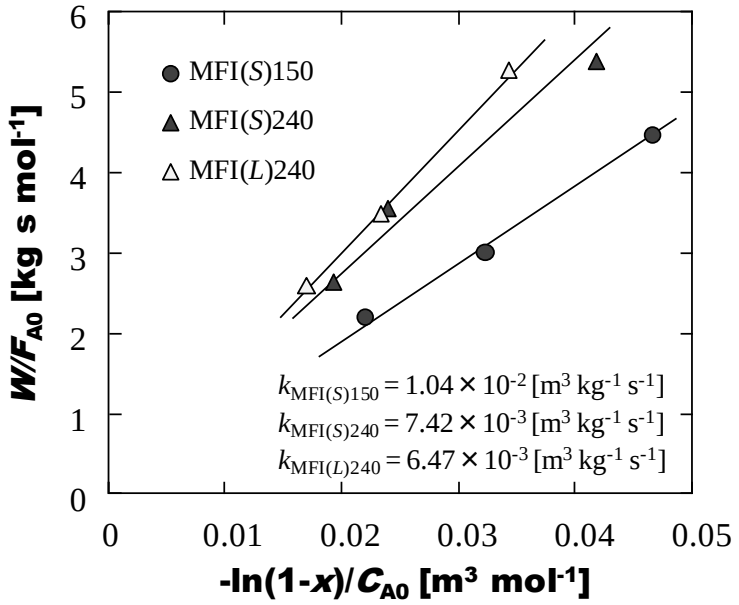

Fig. 4.5 Relationship between W/F_{A0} and $-\ln(1-x_A)/C_{A0}$
in the *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites
Reaction conditions: T = 923K, W/F = 0.0072-0.0174h, P = 22.1-36.3 kPa

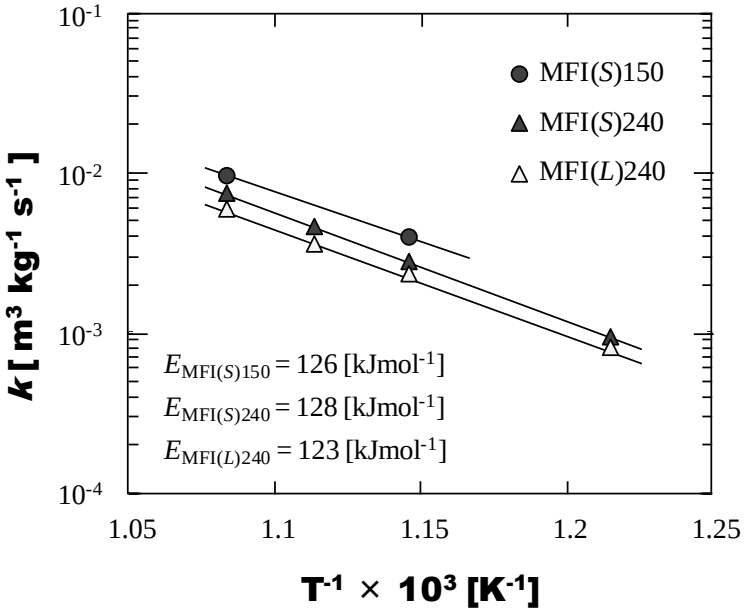

Fig. 4.6 Arrhenius plot of *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites.
Reaction conditions: T = 823-923K, W/F = 0.0072-0.0174h, P = 22.1-36.3 kPa

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}，$4.1\times10^{-12}\ \mathrm{m^2s^{-1}}$ 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．

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

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \qquad (4.21)$$

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，メチルシクロヘキサンの接触分解でそれぞれ 170nm，50nm，45nm であった．

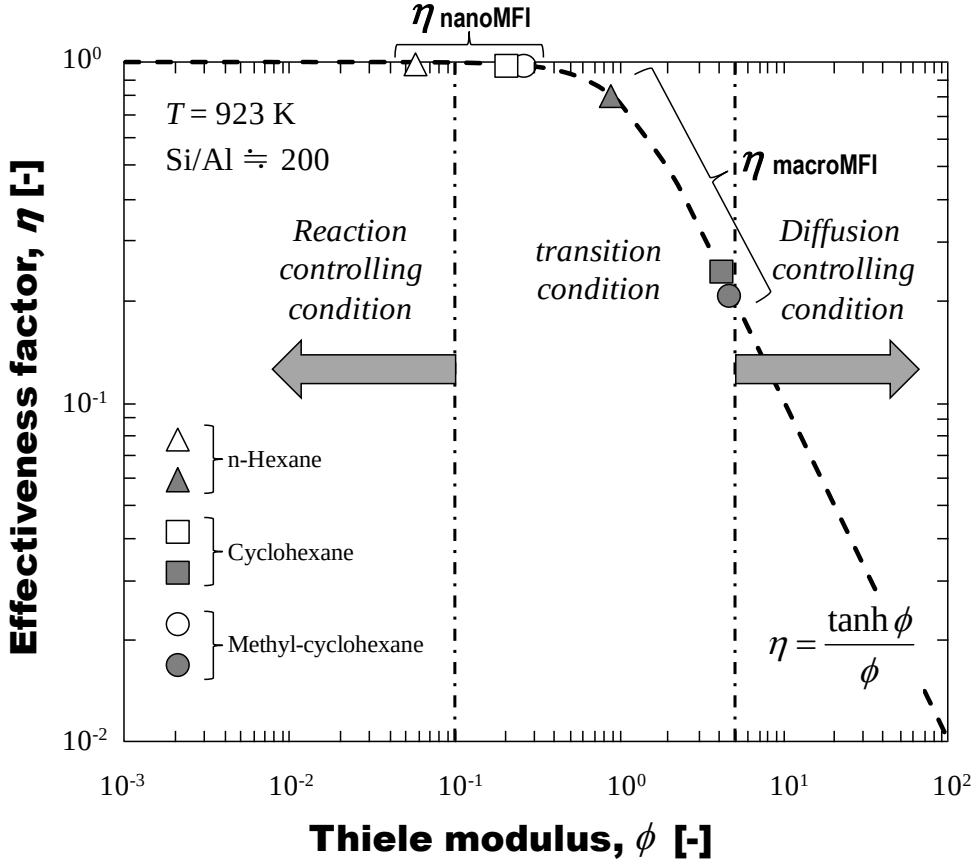

Fig. 4.7 Relationship between the Thiele modulus and effectiveness factor in the cracking reaction at 923K over MFI-type zeolites with different crystal sizes

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

Reactant	Effective diffusivity D_{eff} [$m^2 s^{-1}$]	Effectiveness factor, η [-] nanoMFI	macroMFI
n-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

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．

$$L = \phi\sqrt{\frac{D_{\mathrm{eff}}}{k \times \rho_{\mathrm{p}}}} \tag{4.23}$$

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．

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

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．

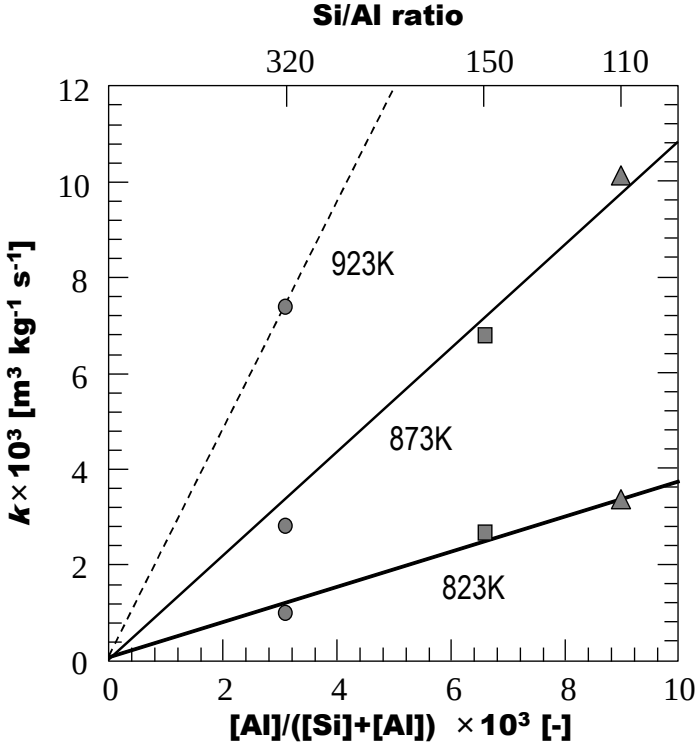

Fig. 4.8 Relation between reaction rate constant and Al content in MFI-type zeolite

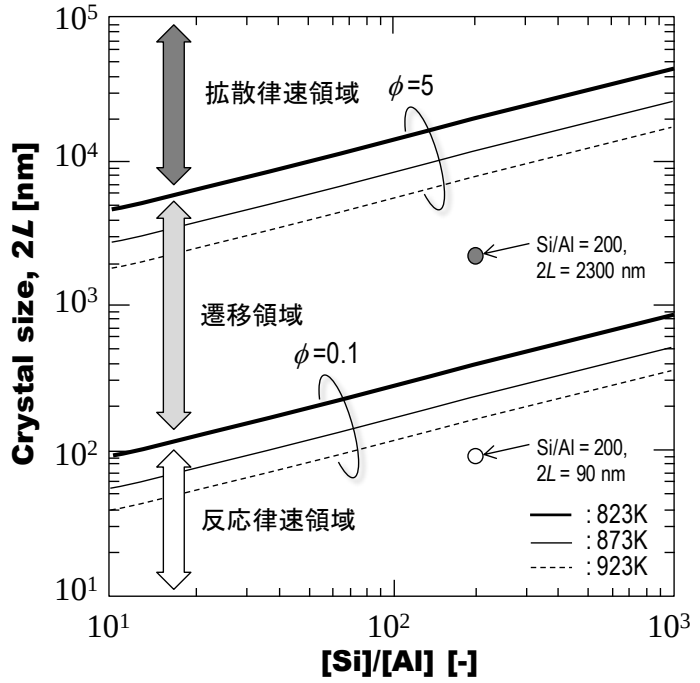

Fig. 4.9 Relation between Si/Al ratio and crystal size
for n-hexane cracking over MFI-type zeolite

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, E_D 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 E_D 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．

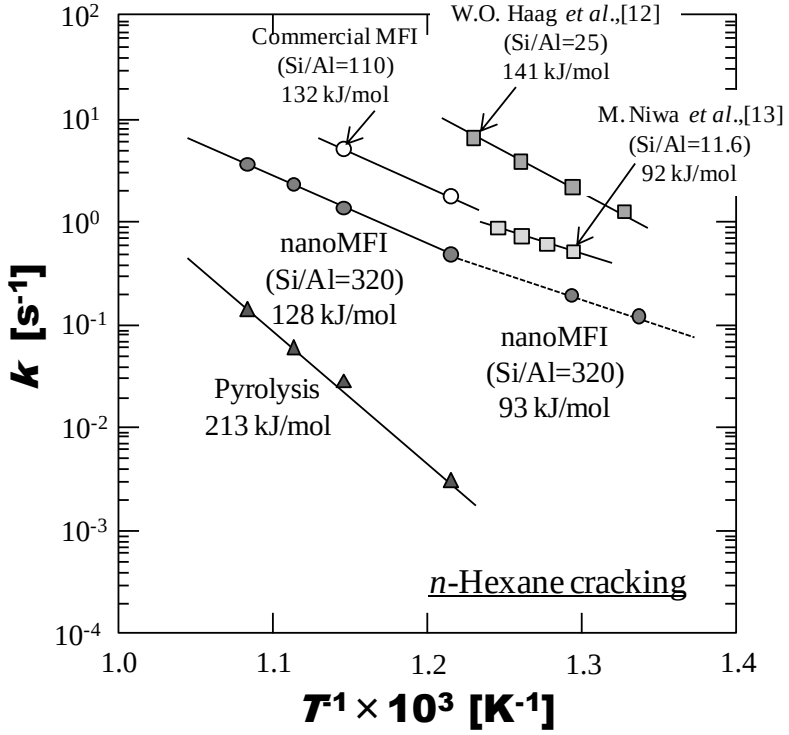

Fig. 4.10 Arrhenius plot of *n*-hexane cracking over MFI-type zeolites

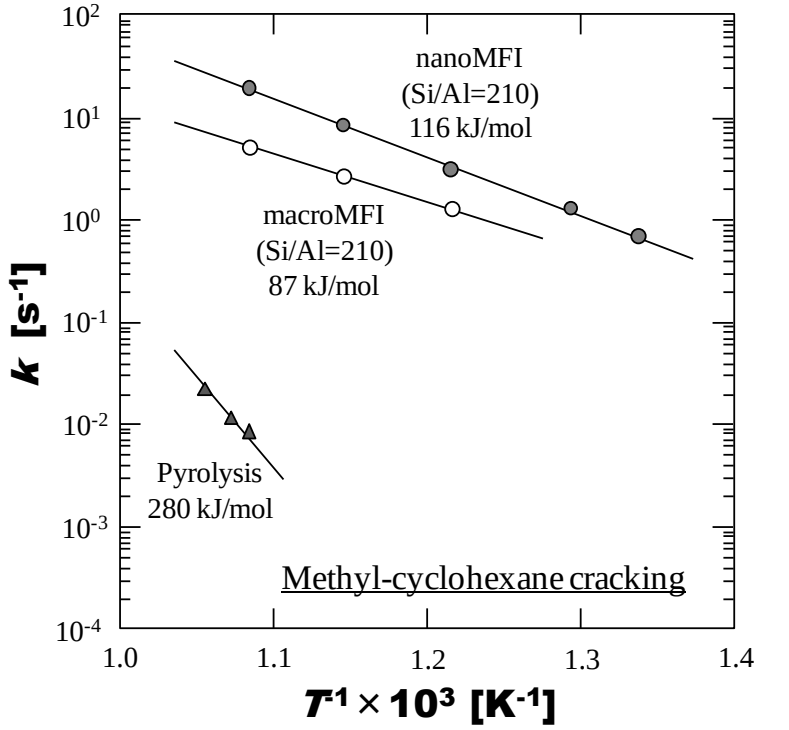

Fig. 4.11 Arrhenius plot of Methl-cyclohexane cracking over MFI-type zeolites

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，C_4 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 C_8 の炭化水素が生成した後，そのまま C_8 芳香族であるキシレンが生成，もしくは C_3 オレフィンのプロピレンを生成しながら C_5 の炭化水素が生成する．さらにこの C_5 炭化水素がイソブテンと反応し，C_9 のバルキーな炭化水素となる．この C_9 炭化水素がそのまま C_9 芳香族となるか，C_2 オレフィンであるエチレンを生成しながら，C_7 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．

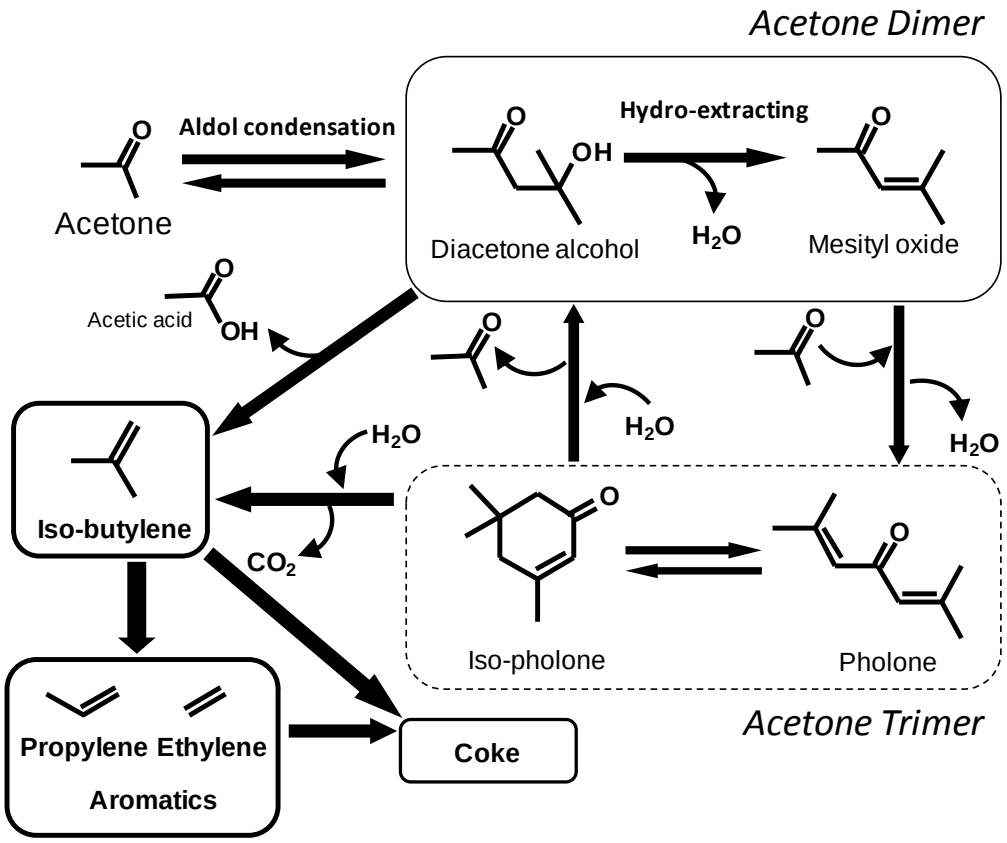

Fig. 5.1 Reaction pathways for light olefins synthesis
from acetone over solid-acid catalyst

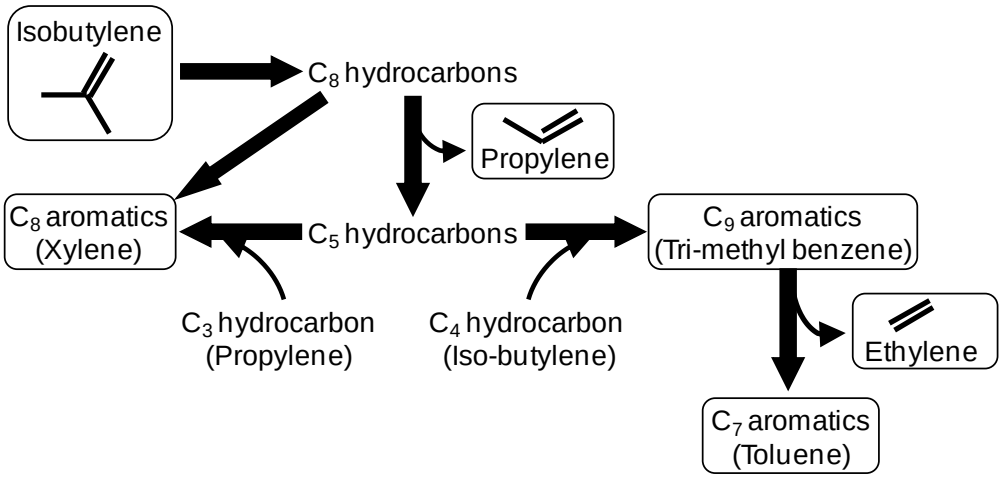

Fig. 5.2 Possible reaction pathways for
propylene, ethylene and aromatics from isobutylene

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 SiO_2 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 SiO_2 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.

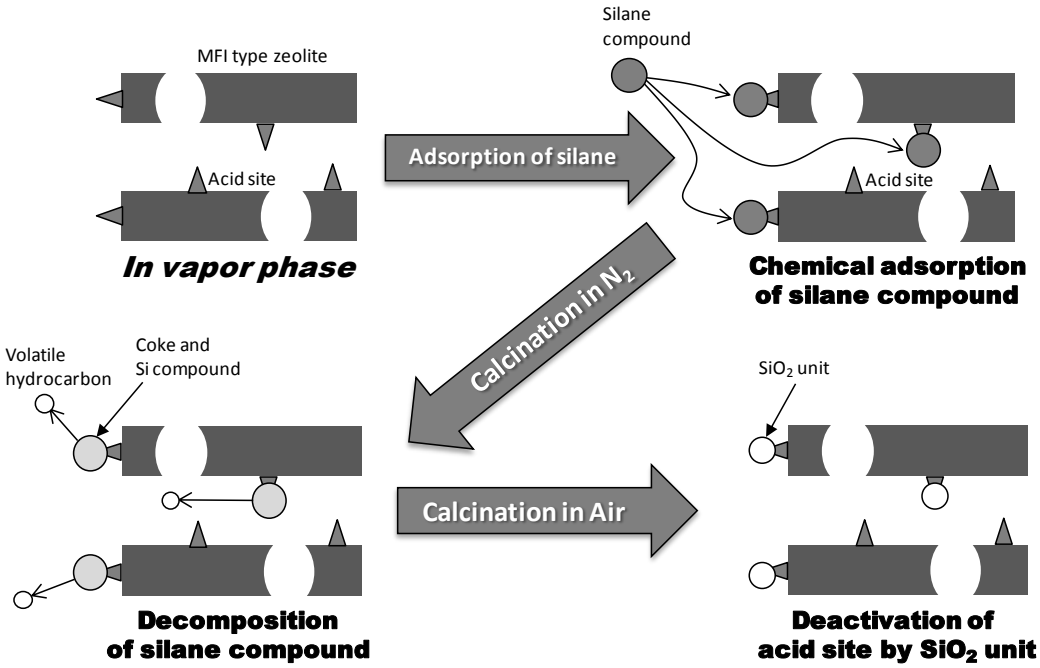

Fig. 5.3 Operation procedure of CCS method

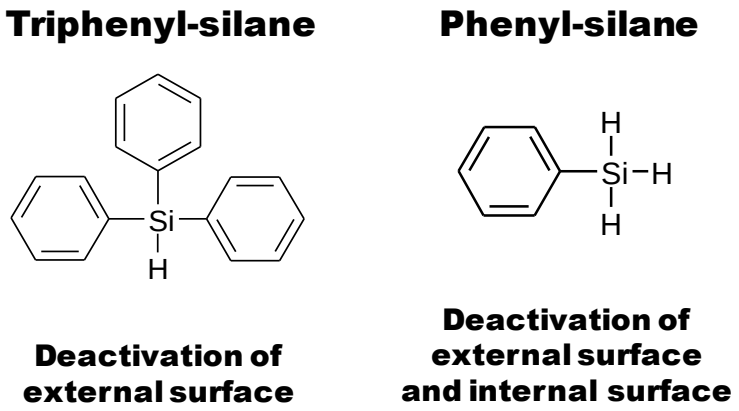

Fig. 5.4 Molecular structures of Triphenyl-silane and Phenyl-silane

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，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，24 h 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，NH_4^+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，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，NH_4 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*-NH_3-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 μm に揃え，NH_4^+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．

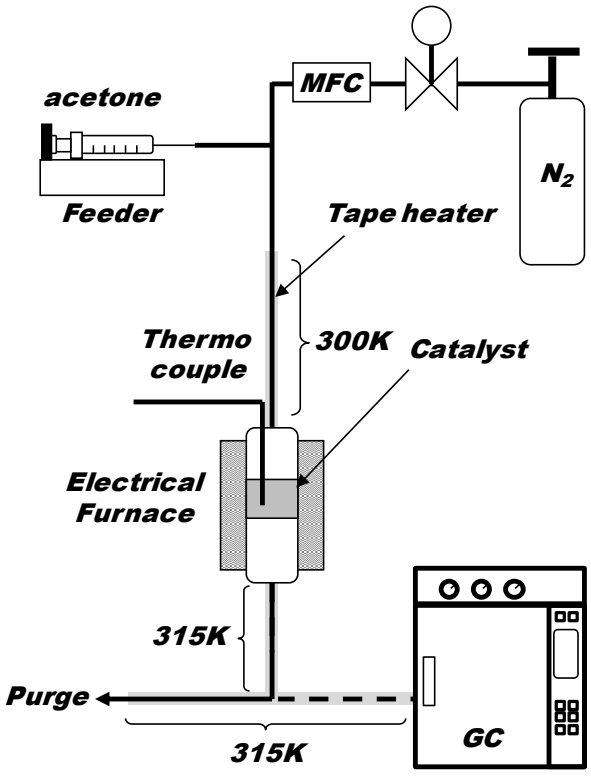

Fig. 5.5 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor

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 1.0 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，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 NH_3-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 N_2 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 NH_3-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 m^2g^{-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 N_2 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．

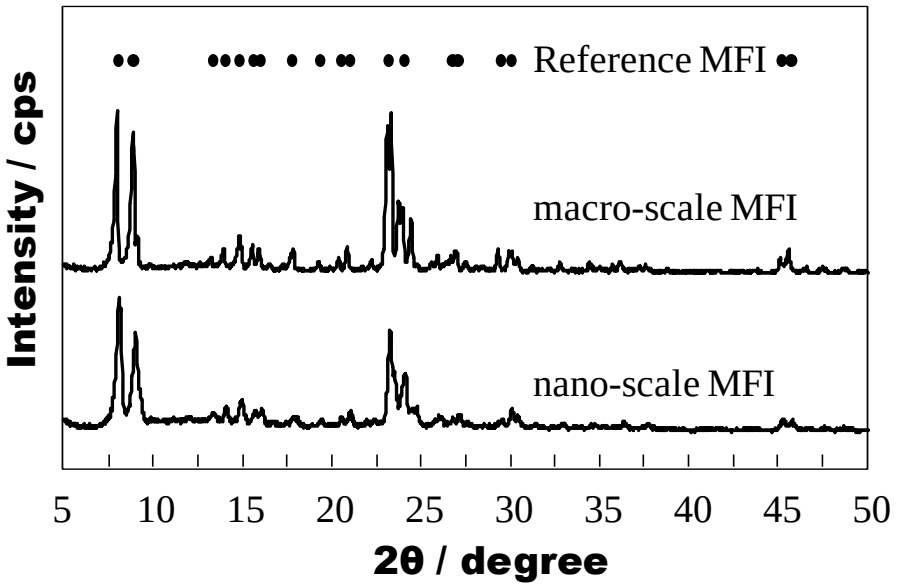

Fig. 5.6 XRD patterns of macro- and nano-scale zeolites.

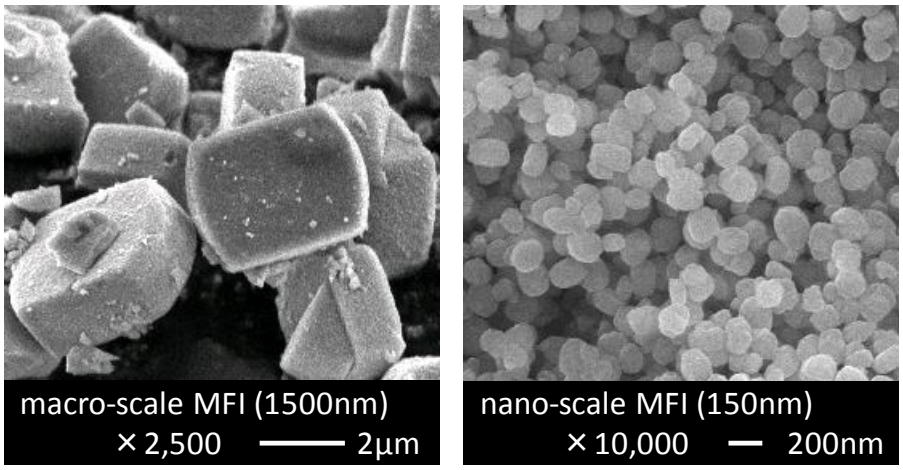

Fig. 5.7 SEM micrographs of macro- and nano-scale zeolites

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

Sample (Si/Al)	V_m [cm^3g^{-1}]	S_{BET} [m^2g^{-1}]	S_{ext} [m^2g^{-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

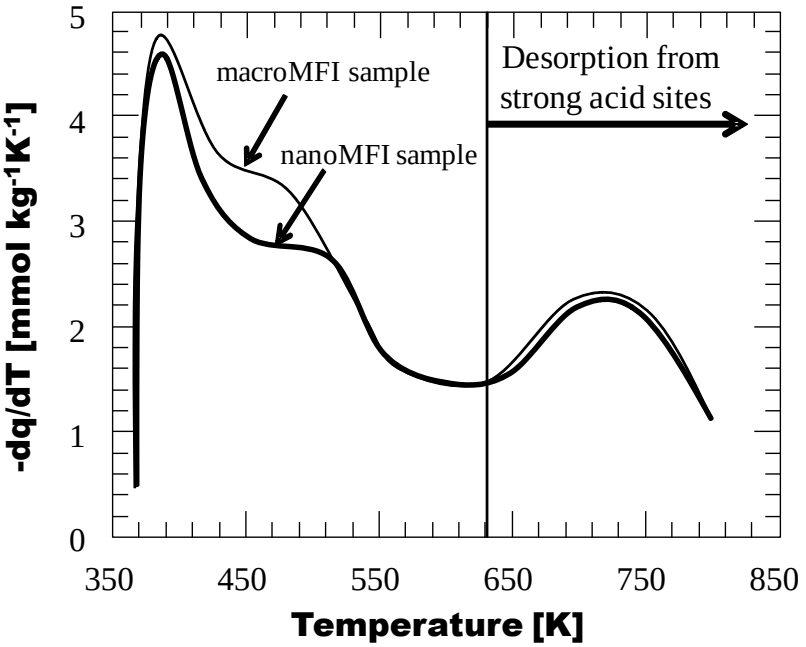

Fig. 5.8 NH_3-TPD profiles of macro- and nano-scale zeolites

また NH_3-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，C_4 パラフィン，C_4 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．

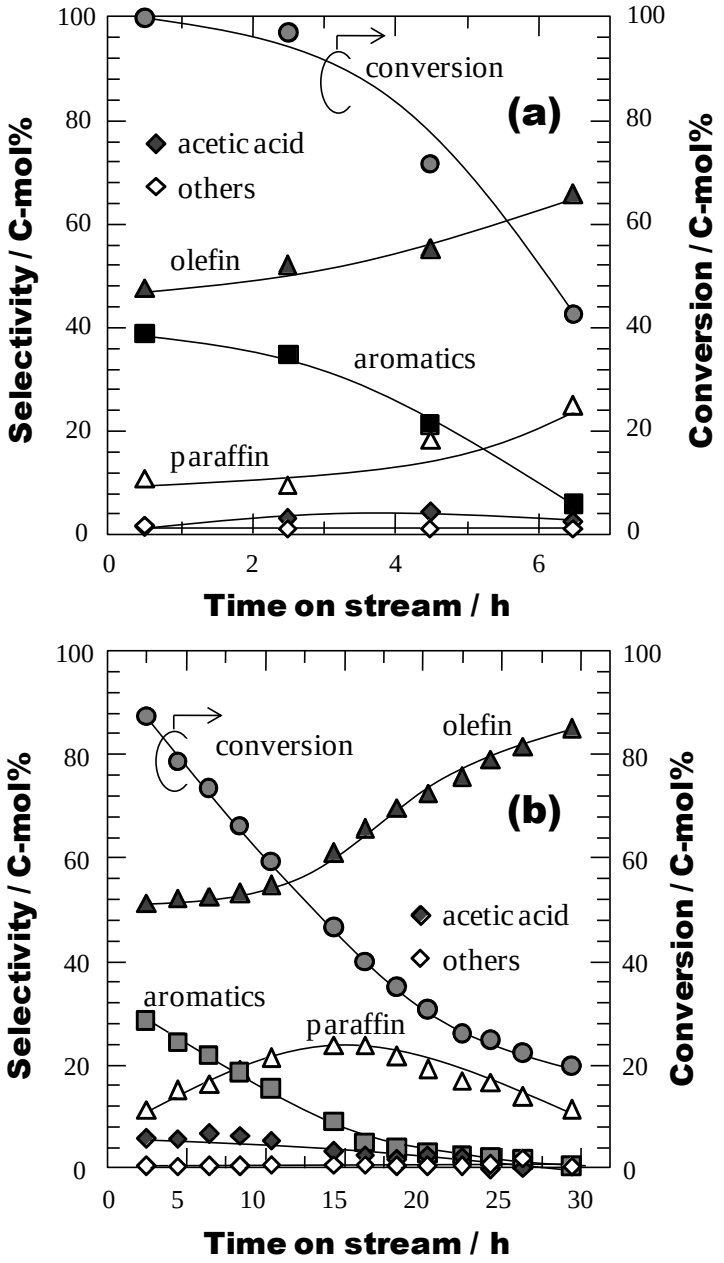

Fig. 5.9 Acetone conversion, product selectivities with reaction time for (a) macro- and (b) nano-scale MFI-type zeolites (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

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

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

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 NH_3-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．NH_3-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 NH_3 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．

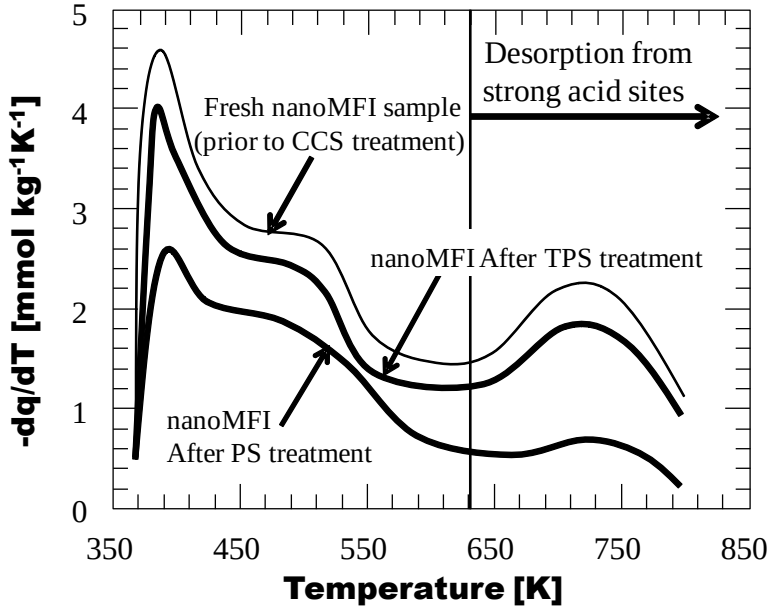

Fig. 5.10 NH_3-TPD profiles of nano-MFI before/after CCS treatment.

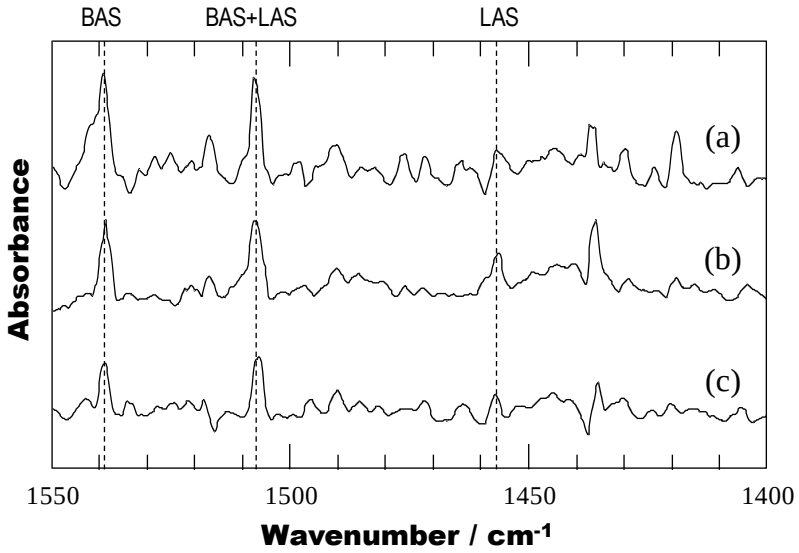

Fig.5.11 FT-IR spectra of pyridine-adsorbed nano-MFI
(a) before CCS treatment, (b) After TPS treatment and (c) After PS treatment

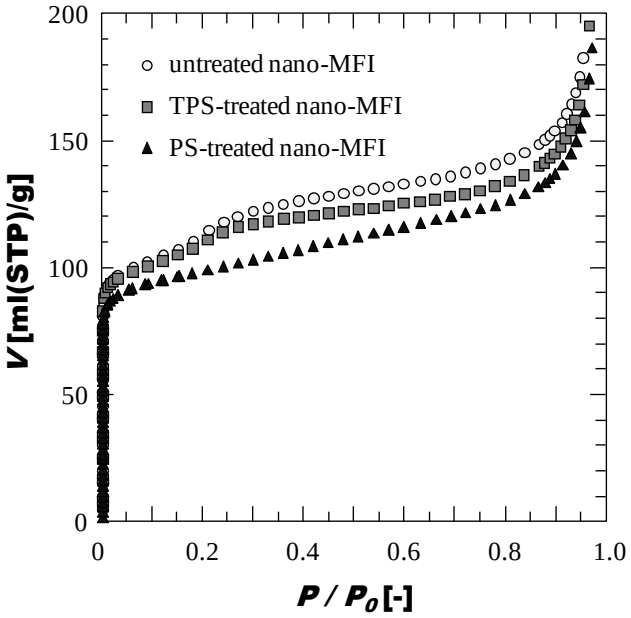

Fig. 5.12 N_2 adsorption of nano-MFI zeolites before/after CCS treatment

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．

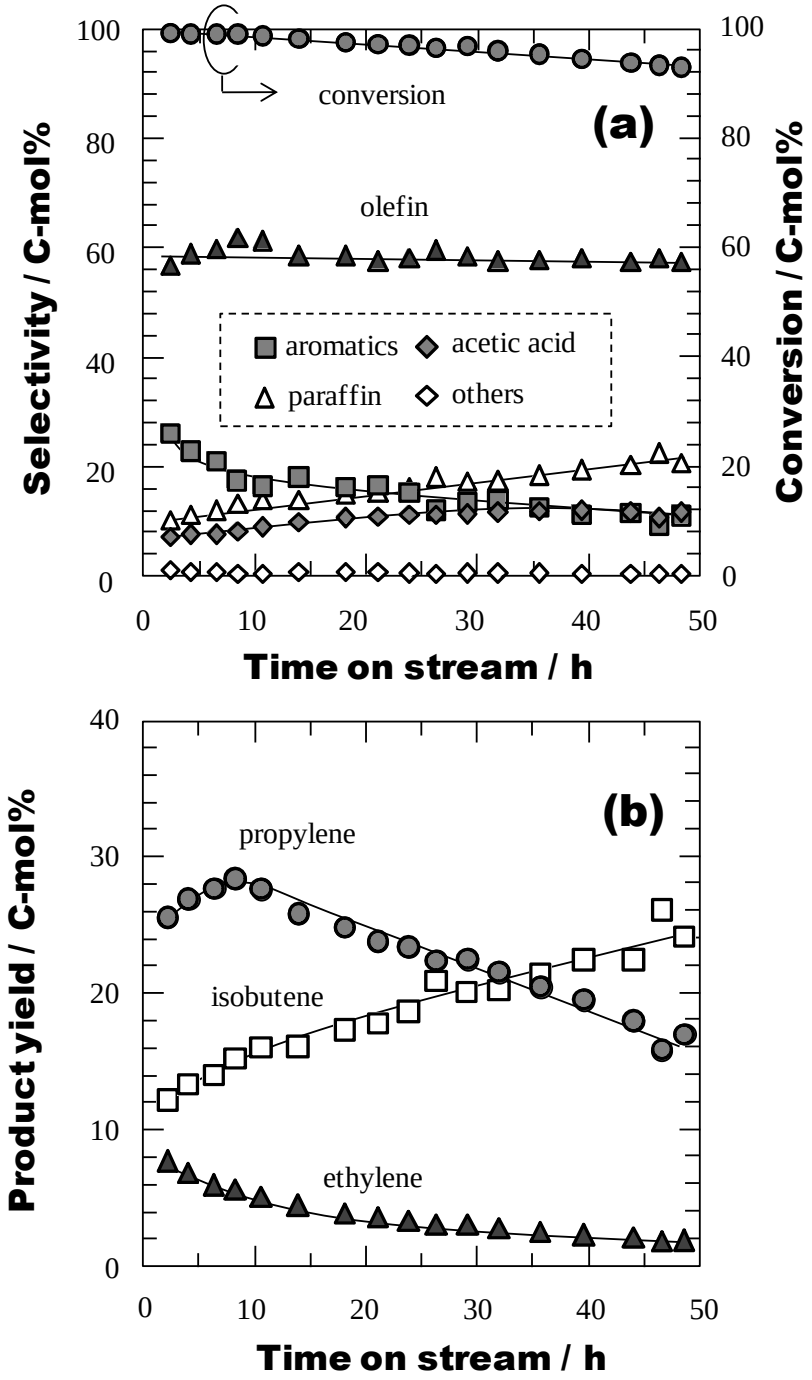

Fig. 5.13 Changes in (a) acetone conversion, product selectivities and (b) light olefins yield with time over TPS-treated nano-scale MFI-type zeolite (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

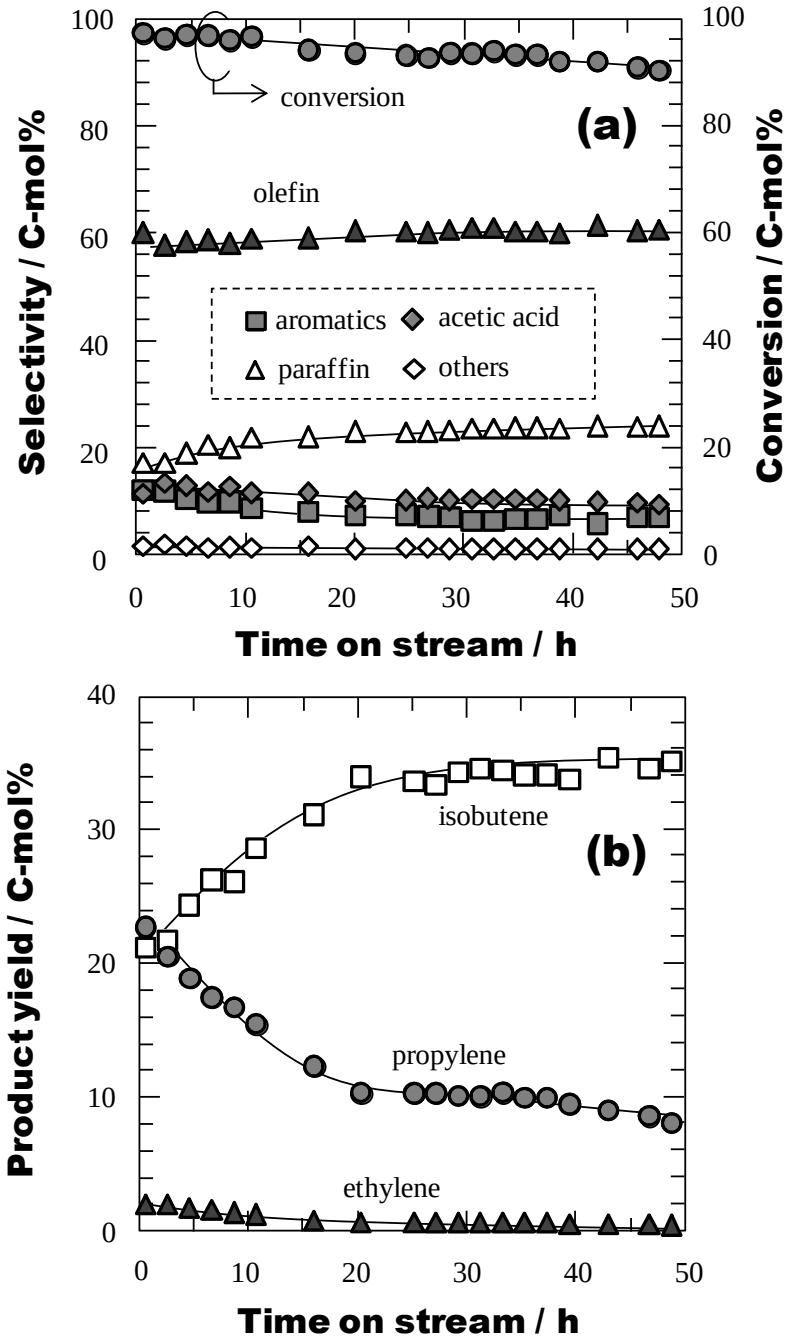

Fig. 5.14 Changes in (a)acetone conversion, product selectivities and (b) light olefins yield with time over PS-treated nano-scale MFI-type zeolite (Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

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

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

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．

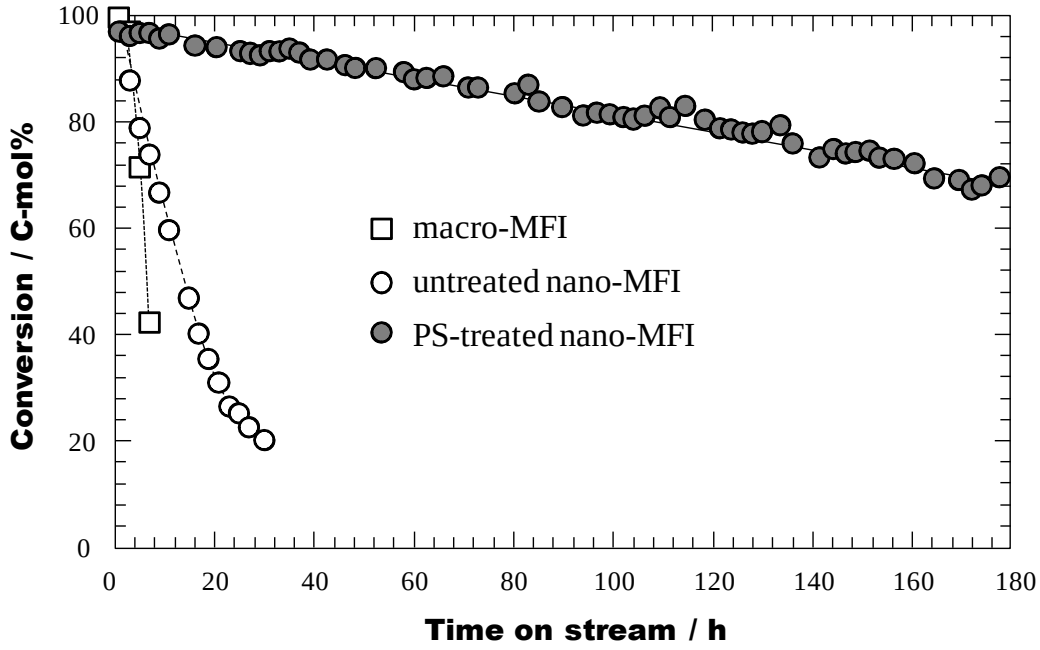

Figure 5.15 Changes in acetone conversion with time on stream
over macro-zeolite and nano-zeolite before/after CCS treatment
(Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

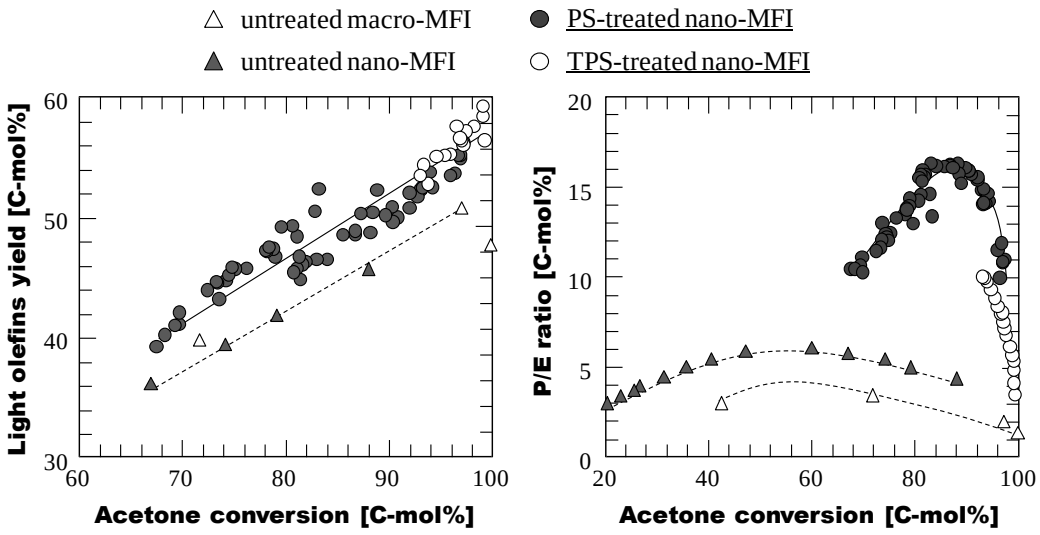

Figure 5.16 Relationship between conversion and light olefins yield
over macro-zeolite and nano-zeolite before/after CCS treatment
(Reaction conditions: T = 723K, W/F = 0.5h)

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

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

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 180 h 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．

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 C_4 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，NH_4^+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，NH_4-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 NH_3-TPD 測定装置（BEL Japan BELCAT）を用いて行った．NH_3-TPD の測定条件は Ar キャリアガス中の NH_3 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.

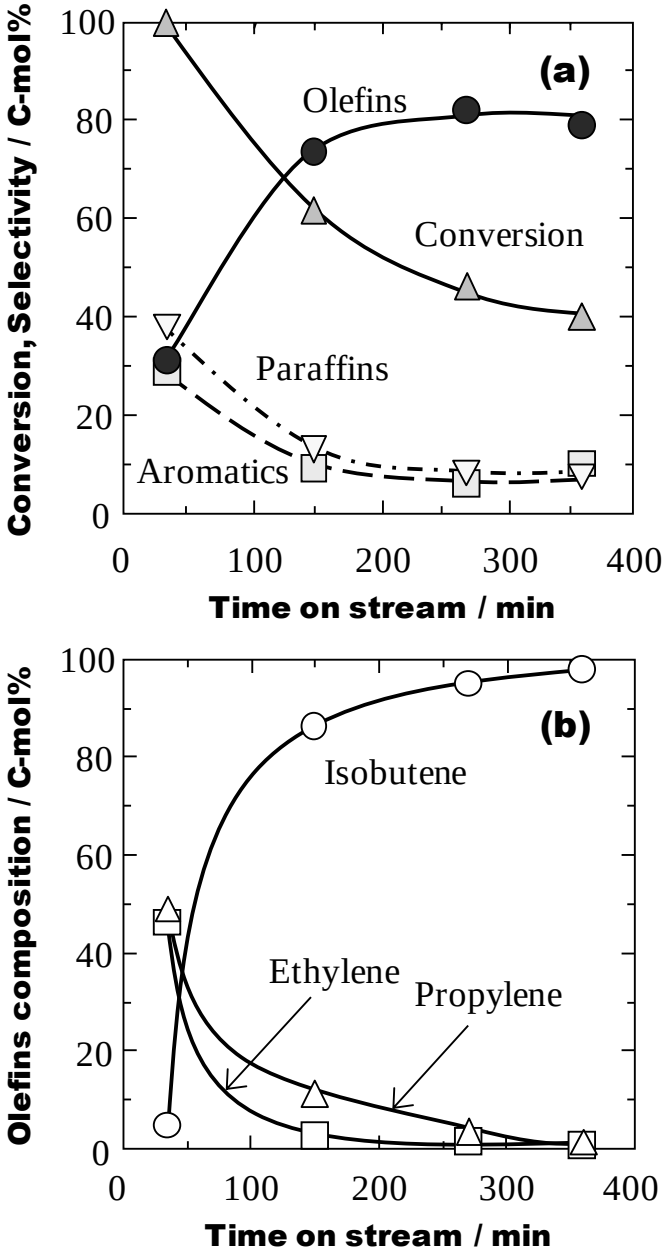

Fig. 6.1 Changes in (a) acetone conversion, product selectivities and (b) light olefins composition with time over H-BEA-type zeolite (Reaction conditions: T = 773K, W/F = 0.5h)

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 NH_3-TPD プロファイルを Fig. 6.2 に示す．NH_3-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 NH_3-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．

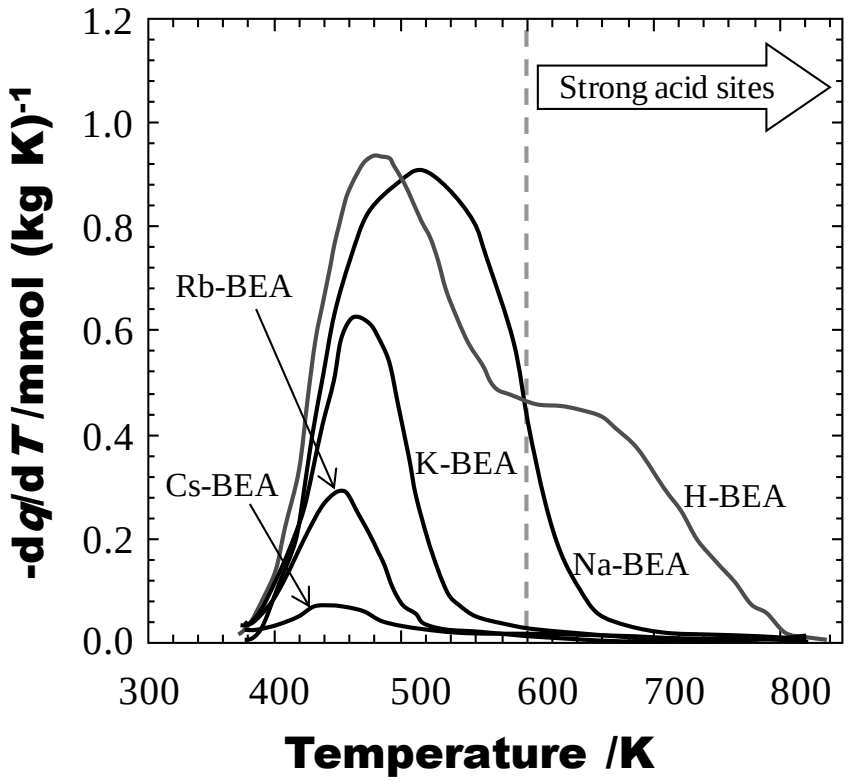

Fig. 6.2 NH_3-TPD profiles of ion-exchanged BEA-type zeolites

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30 min. 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．

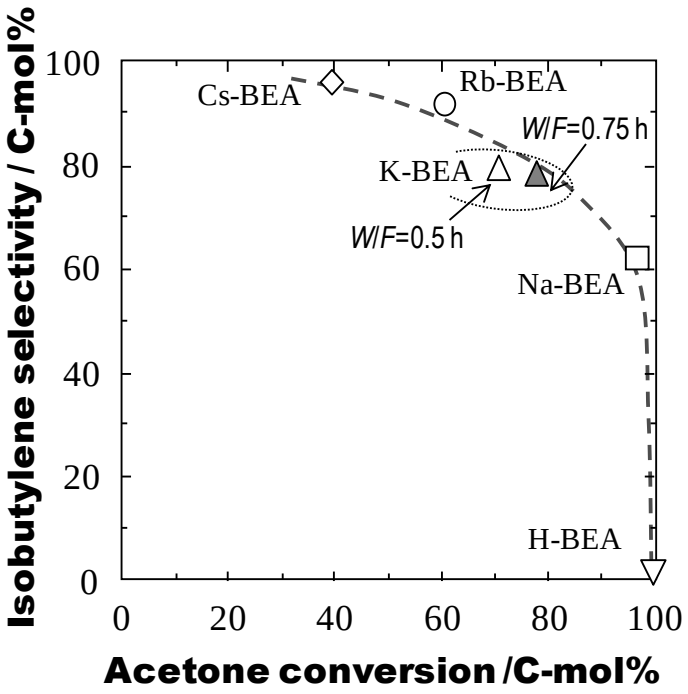

Fig. 6.3 Relationship between acetone conversion and isobutylene selectivity.
Reaction conditions: T = 773K, W/F = 0.5h, initial reaction time (20min.)

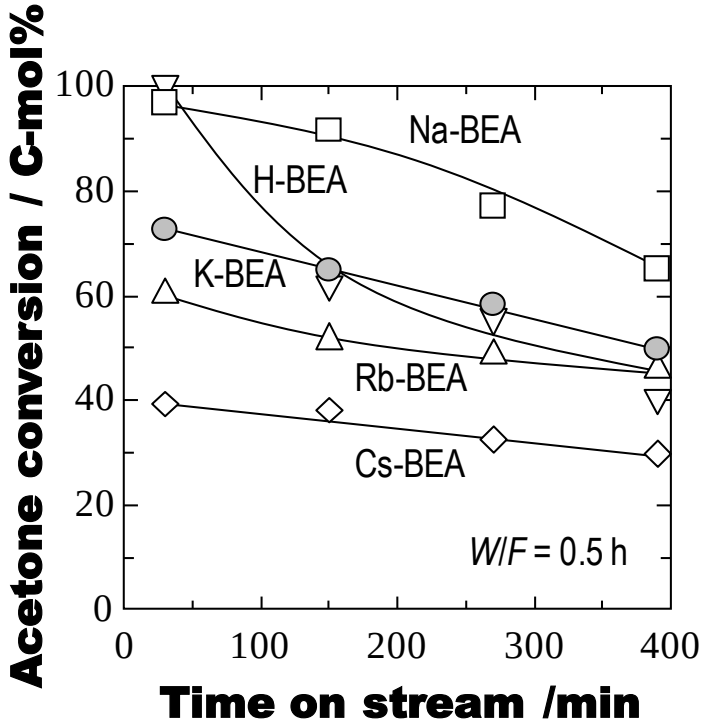

Fig. 6.4 Changes in acetone conversion with time
over H-BEA and alkali metal ion-exchanged BEA zeolites
(Reaction conditions: T = 773K, W/F = 0.5h)

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.

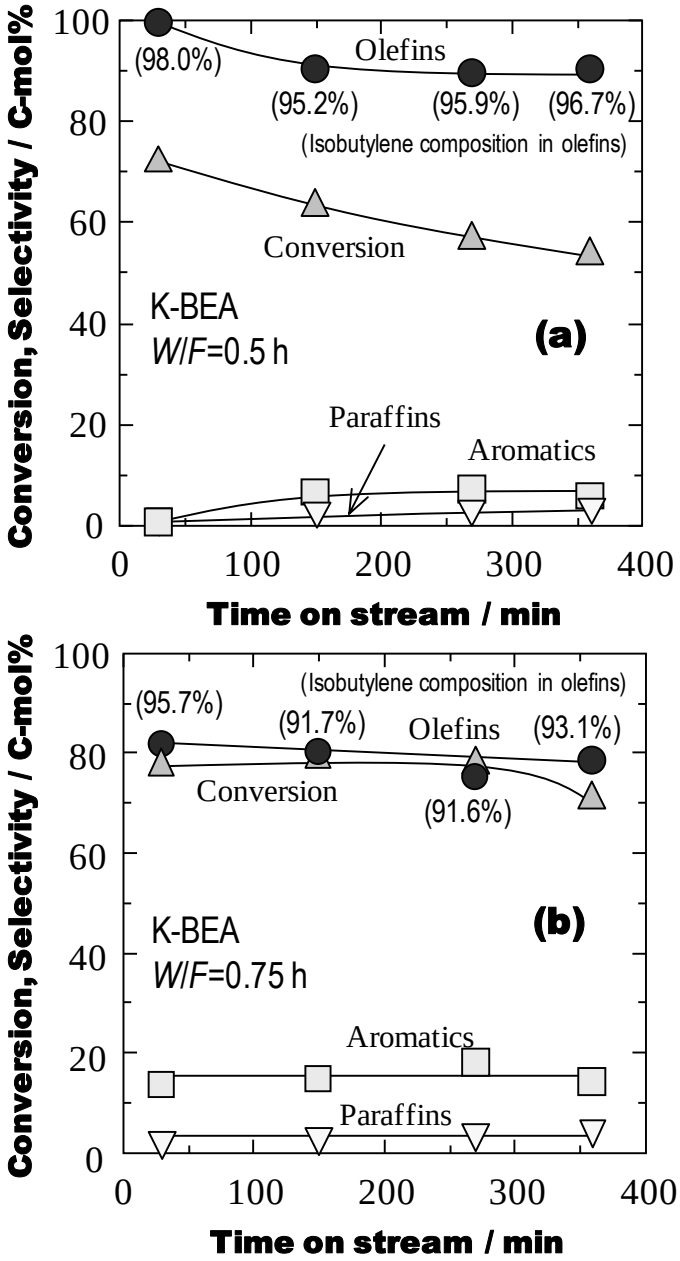

Fig. 6.5 Changes in acetone conversion and products selectivity with time over K-BEA zeolites with different W/F values ((a) *W*/*F* = 0.5 and (b) *W*/*F* = 0.75 h) Reaction temperature was 773K, and values in parentheses in both figures indicate the percent of isobutylene in the olefins produced.

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 型ゼオライトに析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．

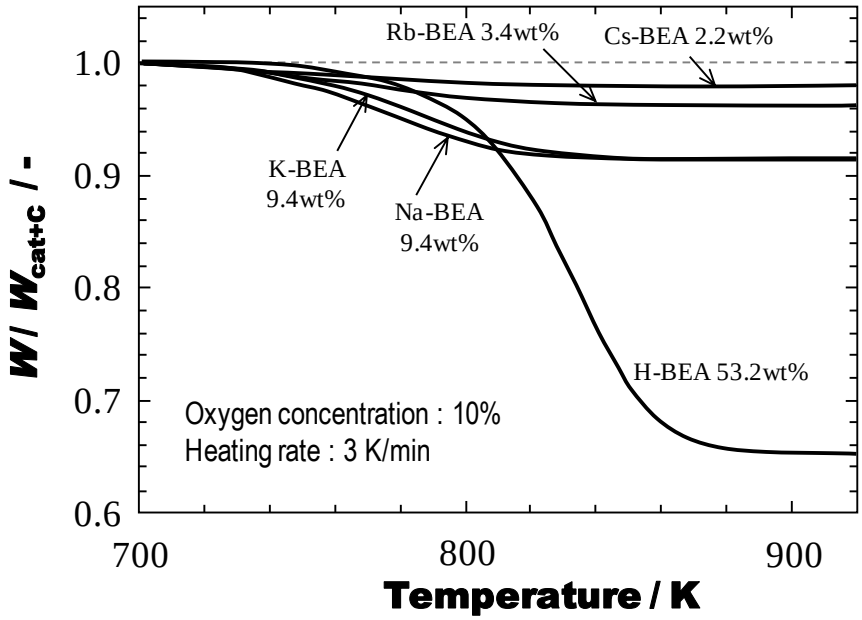

Fig. 6.6 Changes in catalyst weight during thermogravimetric analysis
The catalysts samples were collected
after being used for acetone conversion for 6 h

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．

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/Al 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）．

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

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

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．

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

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

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 NH_3-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．

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

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．

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\phi^{\mathrm{coke}}}\frac{V_p}{S_p}\sqrt{\frac{k_{\mathrm{nano}}^{\mathrm{fresh}}(1-\Delta G/G_0)\rho_m}{D_{eA}}} \qquad (7.6)$$

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 Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}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．

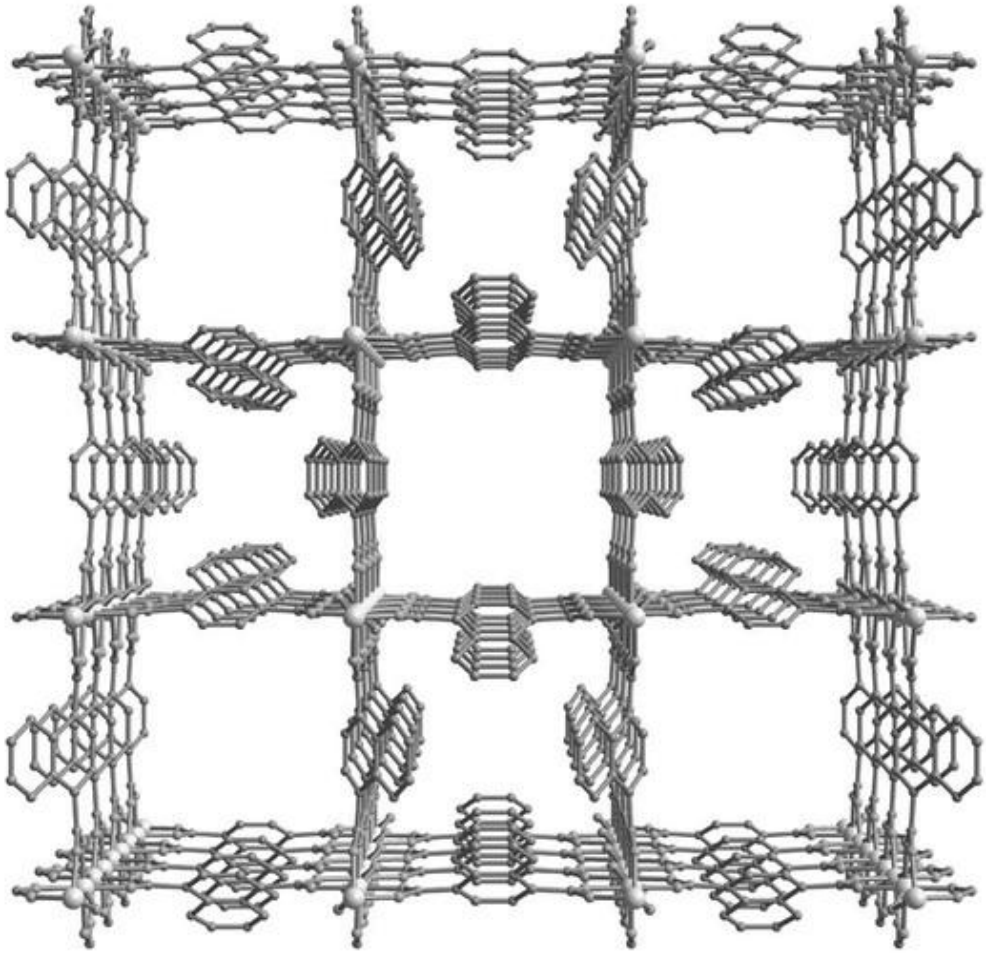

Fig. A schematic of the metal-organic framework, which contains a highly ordered network of small and large nanopores [12]

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 m^2/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[$Cu_2(pzdc)_2(pyz)$]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 m^2/g を超える巨大 BET 表面積 MOF である [$Cu(H_2O)_2(adip)$] 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 $cm^3(STP)/cm^{-3}$(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 $cm^3(STP)/cm^{-3}$(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．

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

研究業績

原著論文

1. Hiroki Konno, 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
2. Hiroki Konno, 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
3. Hiroki Konno, 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
4. Teruoki Tago, Hiroki Konno, Mariko Sakamoto, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 403, No. 1-2, 2011, pp. 183-191

5. Teruoki Tago, Hiroki Konno, 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
6. Teruoki Tago, Hiroki Konno, 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
7. Kazuyuki Iwakai, Teruoki Tago, Hiroki Konno, 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
8. Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Hiroki Konno, 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, Hiroki Konno, 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
10. O. Muraza, I. Bakare, T. Tago, H. Konno, 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. 今野大輝, 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）

12. ○Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno : "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, ○Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Takao Masuda : "Production of Light Olefins from *n*-Hexane Cracking over MFI Zeolites with Nano- and Macro-Crystal Sizes" The 15th International Congress on Catalysis, Germany, July, 2012
18. ○Hiroki Konno, 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
19. ○Hiroki Konno, 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, ○ Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno, 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. ○Hiroki Konno, 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，２０１１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