

博士學位論文

氏名（本籍）	久保 光平（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第125号
学位授与年月日	平成26年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	ZSM-5系ゼオライト触媒上でのナフサの接触分解 による低級オレフィンの選択的合成 に関する研究

論文審査委員	主査	五十嵐 哲
	副査	中尾 真一
	〃	佐藤 光史
	〃	馬場 俊秀（東京工業大学教授）
	〃	小松 隆之（東京工業大学教授）

ZSM-5系ゼオライト触媒上での
ナフサの接触分解による低級オレフィンの
選択的合成に関する研究

久保 光平

ZSM-5 系ゼオライト触媒上でのナフサの接触分解による 低級オレフィンの選択的合成に関する研究

久保 光平

目 次

第1章	緒 論
第2章	H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのヘプタンの接触分解
第3章	H-ZSM-5 ゼオライト触媒上での単成分系と2成分系炭化水素の接触分解
第4章	スチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響
第5章	修飾 ZSM-5 のヘプタン分解活性と耐スチーム性
第6章	総 括

1. 緒 論

エチレンやプロピレンなどの低級オレフィン、石油化学製品製造のためのもっとも重要な基幹原料である。現在のおもな低級オレフィン製造プロセスであるナフサの熱分解は、約 800 ~ 880℃という高温で行なわれており、省エネルギー化が課題となっている。また、熱分解では、エチレン+プロピレン収率は約 50%、プロピレン/エチレン比は約 0.5 であり、生成オレフィンの組成を変更することが難しい。近年、エチレンに比較してプロピレンの需要が年々増加しているために、プロピレンが絶対的に不足すると考えられる。これらのことから、需要変動に対応可能な低級オレフィンの製造技術の必要性が高まっている。

以上のような背景から、ナフサをゼオライト触媒により分解して低級オレフィンが高選択的に得られ、かつ反応温度を下げるのが可能であるナフサの接触分解プロセスの開発が期待されている。ナフサの接触分解に用いる触媒として、ZSM-5 系ゼオライト触媒が有力視されているが、芳香族類(ベンゼン、トルエン、キシレン)の生成によるプロピレン収率の低下、コーク生成による触媒の失活、およびコーク除去のための高温スチーム存在下の再生処理時に起こる脱 Al による触媒の永久失活などの問題点がある。

本研究は、ナフサから低級オレフィンを選択的に合成する ZSM-5 系ゼオライト触媒の開発のための設計指針を得ることを目的とする。

2. H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのヘプタンの接触分解

ゼオライト触媒上でのパラフィンの接触分解の反応機構に関する研究が盛んに行なわれており、パラフィンの接触分解はカルベニウムイオンを経由することがわかっている。カルベニウムイオンの生成は、同時に起こる2つの反応機構、すなわち2分子反応機構と単分子反応機構で説明できると提

案されている。しかし、反応機構は確立されたとは言い難く、いまだに議論が続いている。さらに、既往の研究ではパラフィンの接触分解の解明を目的としているために、低温(550℃以下)で反応を行っており、本研究のように低級オレフィンの生成を目的とする高温(550℃以上)での反応の議論は行なわれていない。そのために、反応機構やゼオライトの酸性質と低級オレフィン生成の関連性について系統的な考察はほとんど行なわれていない。触媒設計のためには、この関連性を理解することがきわめて重要である。そこで、本章では、広範な反応温度(450 ~ 650℃)におけるヘプタンの熱分解と Si/Al 原子比を変えることによって得られる酸点密度が異なる種々の H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのナフサの主成分であるヘプタンの接触分解の反応速度論的解析を行なった。その結果、反応温度 650℃における H-ZSM-5 (Si/Al=31) 上でのヘプタンの転化率が 99.6%, エチレン+プロピレン収率が 59.7 C-%, プロピレン/エチレン比が約 0.72 となった。このプロピレン/エチレン比の値は熱分解のそれ(約 0.5)に比べて約 1.4 倍である。また、H-ZSM-5 の酸点密度が高いほどヘプタンの接触分解の活性化エネルギーが低くなることから、H-ZSM-5 の酸強度には分布があり、かつ H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど強い酸点の割合が高いことを推論した。つぎに、各生成物への選択率に及ぼす反応温度の影響について検討した結果、エチレン+プロピレン収率を上げるためには高温で反応する必要があるということがわかった。さらに、反応温度が低温(550℃以下)においては単分子反応とともに 2 分子反応が進行するが、反応温度が 600 ~ 650℃においては単分子反応が支配的に進行することが明らかとなった。このことは、実験的に得られたエチレン+プロピレン収率を上げるためには高温で反応する必要があることが、単分子反応機構によって説明されることを示している。

3. H-ZSM-5 ゼオライト触媒上での単成分系と 2 成分系炭化水素の接触分解

ナフサは種々の炭化水素の混合物であるために、ヘプタン以外の炭化水素や各種炭化水素の混合系についても検討を加える必要がある。そこで、H-ZSM-5 触媒上での単成分系炭化水素の接触分解を行なうことによって、触媒上でのナフサの代表的な成分の反応性、およびそれらの成分が触媒の選択性や活性劣化に及ぼす影響について検討を加えた。その結果、各種炭化水素の構造の違いが原料の反応性、生成物分布、触媒劣化に及ぼす影響を明らかにした。特に、シクロヘキサン環構造をもつ原料は、直接脱水素することにより芳香族類を多く生成することがわかった。つぎに、2 成分系炭化水素の接触分解を行なうことによって、共存炭化水素が他成分に及ぼす影響について検討を加えた。反応系に多量のオレフィンが共存すると、2 分子反応の寄与が大きくなり、転化率が高くなる可能性がある。そこで、1-ヘキセン共存下におけるヘプタン、シクロヘキサン、あるいはメチルシクロヘキサンの接触分解を行なった。その結果、1-ヘキセン共存下においてもこれらの成分の分解速度は変化しなかった。このことから、1-ヘキセン共存下においても単分子反応が支配的であることが明らかとなった。さらに、H-ZSM-5 の細孔入口径はシクロヘキサンとほぼ同じサイズ(約 0.6 nm)

であるために、シクロヘキサンの細孔内拡散速度は遅いことが考えられる。そのために、シクロヘキサンが共存していると、直鎖状のパラフィンやオレフィンがシクロヘキサンを追い越して拡散することができないために、分解速度は低下する可能性がある。そこで、シクロヘキサンあるいはメチルシクロヘキサン共存下における 1-ヘキセンあるいはヘプタンの接触分解を行なった。その結果、1-ヘキセンおよびヘプタンの分解速度は、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンの拡散阻害によって低下することが明らかとなった。

4. スチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響

H-ZSM-5 は反応中に生成するコークによって活性劣化するために、酸素共存下での燃焼による再生処理が必要となる。コークには微量の水素原子が含まれているために、再生処理時にスチームが発生する。ゼオライトが高温スチーム存在下にさらされると、ゼオライトの骨格から Al が脱離する脱 Al にともなう永久失活が起こる。そのために、H-ZSM-5 よりも高い耐スチーム性を有する触媒が求められている。耐スチーム性を高くする方法として、P 修飾が有効であるという報告がある。しかし一方で、温和な条件(低温度、短時間、低スチーム分圧)のスチーム処理によって H-ZSM-5 の触媒活性が増加するという報告もある。以上のことから、脱 Al による H-ZSM-5 の触媒性能の変化は複雑であることが示唆される。したがって、触媒の耐スチーム性を評価するためには、まず脱 Al による触媒性能の変化について知見を得ることが重要である。そこで、本章では、種々の物理化学的手法を用いてスチーム処理前後の H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質の評価を行なうとともに、ヘプタンの接触分解を行なった。その結果、長時間のスチーム処理によって、H-ZSM-5 のブレンステッド酸性質と触媒活性が低下することが明らかとなった。しかし、短時間のスチーム処理の場合には、強いブレンステッド酸点が生成し、H-ZSM-5 の触媒活性が増加することが明らかとなった。また、強いブレンステッド酸点を形成する骨格内 Al が骨格外へ脱離されやすい Al であることが示唆された。そして、弱いブレンステッド酸点を多く有する H-ZSM-5(Si/Al=200)のような酸点密度が低い H-ZSM-5 が高い脱 Al 耐性を示す触媒であることを見いだした。さらに、P 修飾によってブレンステッド酸性質が低下したために H-ZSM-5 の初期活性が低下したが、耐スチーム性が高くなることを確認した。しかし、長時間のスチーム処理によって、P/H-ZSM-5 においても触媒活性の低下が認められた。

5. 修飾 ZSM-5 のヘプタン分解活性と耐スチーム性

第 4 章の結果を踏まえて、H-ZSM-5 と同等もしくはそれ以上の触媒活性と H-ZSM-5 よりも高い耐スチーム性を有する触媒を開発することを目的とした。

脱 Al がプロトンの触媒作用により促進されるという既往の報告から、高い触媒活性と耐スチーム性を併せもつためには、還元雰囲気下の反応時にはブレンステッド酸性が高く、酸素が存在する酸化

雰囲気下の再生時ではブレンステッド酸性が低いことが必要である。

そこで、本章では、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の酸性質、Cu と Ag の状態、ヘプタン分解活性、および耐スチーム性について検討を加えた。その結果、特にイオン交換率が 194% の Cu-ZSM-5 (194%Cu-ZSM-5) の触媒活性と耐スチーム性が H-ZSM-5、P/H-ZSM-5、95%Ag-ZSM-5 に比べてきわめて高いことが明らかとなった。以下に詳細を示す。まず、194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 は酸化状態において低いブレンステッド酸性を示し、還元状態において高いブレンステッド酸性を示すことが明らかとなった。また、触媒のブレンステッド酸性の指標となるクメン分解から、ブレンステッド酸性は酸化処理後の 194%Cu-ZSM-5 < 酸化処理後の 95%Ag-ZSM-5 < P/H-ZSM-5 < H-ZSM-5 の順に高いことが明らかとなった。つぎに、触媒の耐スチーム性を評価するために、750℃、10.0 h のスチーム処理を施した後の活性保持率(=(スチーム処理を施した場合の反応速度定数/スチーム処理を施さなかった場合の反応速度定数)×100)を求めた。その結果、194%Cu-ZSM-5、95%Ag-ZSM-5、P/H-ZSM-5、および H-ZSM-5 の活性保持率は、それぞれ 104、59、39、17%であった。このことから、耐スチーム性は、H-ZSM-5 < P/H-ZSM-5 < 95%Ag-ZSM-5 < 194%Cu-ZSM-5 の順に高いことがわかった。この順序は、クメン分解活性の順序と逆である。このことから、スチーム処理中においてブレンステッド酸性の低い触媒が高い耐スチーム性を示すことが明らかである。さらに、95%Ag-ZSM-5 の耐スチーム性が 194%Cu-ZSM-5 のそれに劣った理由は、酸素共存下であっても 750℃という高温においては一部の Ag イオンが熱還元されるためであることを推論した。一方、194%Cu-ZSM-5 が高い耐スチーム性を示した理由は、高温においても Cu が 1 価あるいは 2 価のイオンの状態で存在しているためであることを推論した。

6. 総 括

本研究のまとめである。低級オレフィンが高選択的に得られ、かつ反応温度を下げるのが可能であるナフサの接触分解プロセスの開発を目指して、ZSM-5 系ゼオライト触媒上でのナフサ成分の接触分解を行なった。まず、反応温度 650℃で H-ZSM-5(Si/Al=31)上でのヘプタンの接触分解を行なった結果、転化率 99.6%でエチレン+プロピレン収率は 59.7 C-%、プロピレン/エチレン比は約 0.72 であった。このプロピレン/エチレン比の値は熱分解のそれ(約 0.5)に比べて約 1.4 倍である。そして、低級オレフィン収率を高くするためには、単分子反応が支配的に進行する高温が望ましいことが明らかとなった。つぎに、ナフサは種々の炭化水素の混合物であるために、2 成分系炭化水素の接触分解を行なった。その結果、共存炭化水素が他成分に及ぼす影響について明らかにした。さらに、触媒再生処理時の脱 Al が触媒性能に及ぼす影響を調べるために、種々の物理化学的手法を用いてスチーム処理前後の触媒の酸性質の評価を行なうとともに、ヘプタンの接触分解を行なった。その結果、酸点密度が低い H-ZSM-5 は強い酸点を形成する Al が少ないために脱 Al されにくいことが

示唆された。最後に、H-ZSM-5 と同等もしくはそれ以上の触媒活性と H-ZSM-5 よりも高い耐スチーム性を有する触媒を開発するために、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の触媒活性と耐スチーム性を詳細に検討した。その結果、特に 194%Cu-ZSM-5 の耐スチーム性が H-ZSM-5、P/H-ZSM-5、95%Ag-ZSM-5 に比べてきわめて高いことが明らかとなった。この理由は、高温においても Cu が 1 価あるいは 2 価のイオンの状態で存在しているためであると推論した。

Light olefins such as ethylene and propylene have been mainly produced by thermal cracking of naphtha. The thermal cracking needs a high reaction temperature (800 ~ 880°C) and gives a low propylene/ethylene ratio (0.5). Therefore, much attention is now focused on the naphtha catalytic cracking over ZSM-5 catalyst, because of its superior ability to obtain a propylene/ethylene ratio higher than 0.6 at a reduced reaction temperature. However, ZSM-5 is subject to reduction of light olefin yield by generation of BTX (benzene, toluene, and xylene), deactivation by coke and dealumination. In this study, I carried out the cracking of representative hydrocarbons of naphtha over the ZSM-5 catalysts and examined their cracking activities, selectivities, and steaming stabilities.

The highest ethylene + propylene yield obtained in this study was 59.7 C-% with a propylene/ethylene ratio of *ca.* 0.72 at 99.6% conversion in the cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5 (Si/Al=31) at 650°C. It was suggested that there was a distribution of acidity and the acid strength increased with increasing the acid site density of H-ZSM-5. Moreover, it was concluded from the selectivities and activation energies that monomolecular cracking was predominant at as high a temperature as 650°C.

It was revealed the difference of reactivity and product distribution by difference of molecular structure. A lot of BTX was generated in the cracking of hydrocarbon which has cyclohexane ring, indicating that the dehydrogenation occurred directly without C-C bond cleavage. It was concluded that the monomolecular cracking was also predominant in the cracking of hydrocarbon under coexistence of 1-hexene at 650°C. Moreover, the cracking rate of 1-hexene and *n*-heptane decreased because the diffusions of 1-hexene and *n*-heptane were inhibited by cyclohexane or methylcyclohexane.

The acid amount of H-ZSM-5(51) was decreased monotonously with the steaming time at 600°C due to the dealumination. However, the catalytic activity of H-ZSM-5(51) for the cracking of *n*-heptane was enhanced by the steaming for a short time of 0.5 h. Moreover, it was suggested that aluminum atoms in the framework of H-ZSM-5 were not uniform in the steaming stability and a high silica H-ZSM-5 as H-ZSM-5(200) might have a high percentage of aluminum atoms which is highly resistant to the dealumination.

The 194%Cu-ZSM-5 and 95%Ag-ZSM-5 zeolites exhibited high steaming stabilities and higher cracking activities than H-ZSM-5 and P/H-ZSM-5. Especially, the 194%Cu-ZSM-5 exhibited an ultra-high steaming stability under the steaming conditions as 750°C and 10 h. It was attributed to a low Brønsted acidity in the presence of oxygen and a high Brønsted acidity in a reductive atmosphere.

目 次

第1章 緒 論	1
第2章 H-ZSM-5ゼオライト触媒上でのヘプタンの接触分解	14
第3章 H-ZSM-5ゼオライト触媒上での単成分系と2成分系炭化水素の接触分解	47
第4章 スチーム処理がH-ZSM-5とP/H-ZSM-5の酸性質と触媒性能に及ぼす影響	75
第5章 修飾ZSM-5のヘプタン分解活性と耐スチーム性	89
第6章 総 括	112
付 録	115
研究業績	
謝 辞	

第1章 緒 論

1.1 エチレンとプロピレンの需要と供給

エチレンとプロピレンは、石油化学製品製造のためのもっとも重要な基幹原料である。これらは、種々の原料から生産されているが、おもにエタン、プロパン、ブタンなどのガス系原料と、ナフサや灯油・軽油などの液体系原料に大別される¹⁾。

エチレンの最大誘導品はポリエチレンであり、その他の誘導品はエチレンジクロリド、エチレンオキサイド、エチルベンゼン、 α -オレフィン、およびビニルアセテートなどである。一方、プロピレンの最大誘導品はポリプロピレンであり、その他の誘導品はアクリロニトリル、プロピレンオキサイド、オキソアルコール、クメン、およびイソプロパノールなどである²⁾。

現在、世界的にプロピレン系誘導品の需要が増加しており、2011年には81.7百万トンであったが、2017年には110.0百万トンになり、年平均伸び率は5.1%になると予想されている³⁾。一方、Fig. 1. 1に示すように、2006年の世界のプロピレン供給は、ナフサなどの熱分解によるエチレン製造プロセスからの供給が約68%、石油精製の流動接触分解(FCC)プロセスからの回収によるものが約30.6%であり、主製品の副産物としての回収が98.6%を占めている。これに対して、プロピレン生産を目的とす

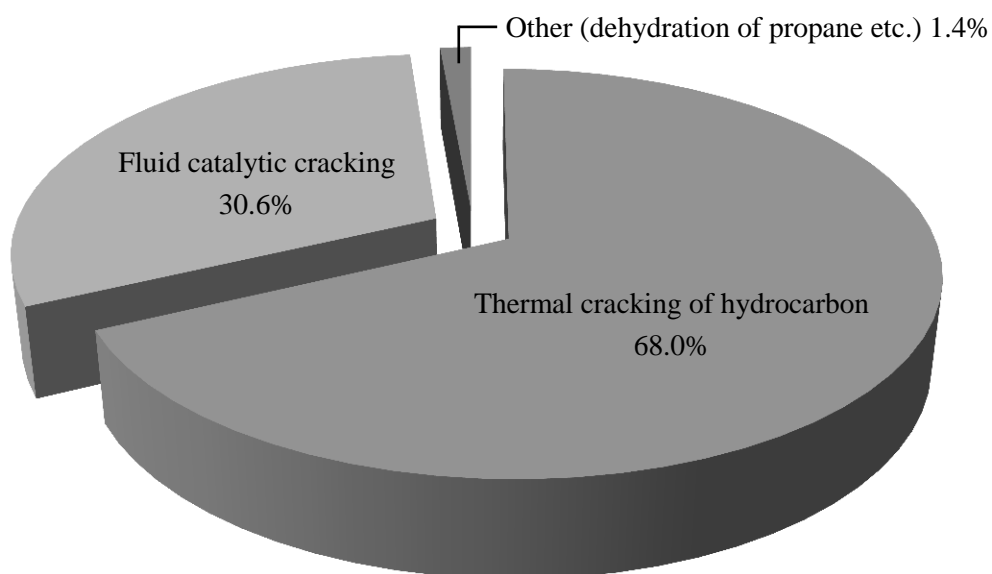


Fig. 1. 1 Supply of propylene in the world⁴⁾

るプロセスは、プロパンの脱水素およびエチレンと 2-ブテンからの不均化(メタセシス)プロセスであるが、プロピレン供給のわずか 1.4%にすぎない⁴⁾。現在のおもなプロピレン製造プロセスであるナフサの熱分解は、エチレンとプロピレンの併産であり、エチレンとプロピレンの合計収率は約 50%程度、プロピレン/エチレン比は0.5 ~ 0.65 程度^{5), 6)}である。エチレンの世界全体の需要も 2011 年には122.7 百万トンであったが、2017 年には 153.1 百万トンになり、年平均伸び率は 3.8%となると予想されている³⁾。そのために、中東において、安価なエタンを原料としたエチレン製造プラント(エタンクラッカー)の大規模な増強が行なわれている^{7), 8)}。このエタンクラッカーのプロピレン/エチレン比は 0.01 ときわめて低く、プロピレンはほとんど生産されない。したがって、エチレンおよびその誘導品は競争力のあるガスクラッカーから製造された製品に置き換わり、その結果として液状炭化水素原料のクラッカー稼働率が下がるために、プロピレンの大幅な不足が予想される⁶⁾。このような状況から、プロピレン増産のためのプロセスとして、プロパンの脱水素、エチレンと 2-ブテンのメタセシス反応、メタノールからのオレフィン合成 (Methanol to olefin)、およびジメチルエーテルからのオレフィン合成 (Dimethyl ether to olefin) などが検討または商業運転されている^{4), 7), 8), 9)}。

1.2 ナフサの熱分解の問題点と対応策

現在のおもな低級オレフィン製造プロセスであるナフサの熱分解は、ナフサを管状加熱反応炉にスチームとともに供給し、約 800 ~ 880°C程度の温度下、約 0.1 ~ 0.5 秒の短い反応時間で分解している¹⁰⁾。Tables 1. 1 ~ 1. 2 に、軽質ナフサ成分の一例^{11), 12)}を示す。出典元により若干異なるものの、軽質ナフサには C₅ ~ C₇ のパラフィンが高い割合で含まれ、次いでナフテン、芳香族類が含まれ、オレフィンは含まれていないことがわかる。Table 1. 3 に軽質ナフサの熱分解における生成物分布¹³⁾を示したが、エチレン+プロピレン収率が 47.3 wt%、プロピレン/エチレン比が約 0.5 である。この熱分解技術では、分解炉反応管材質の改良や熱回収技術などの改良に伴い、エネルギー効率や原単位の改善が図られてきている。しかし、エネルギー多消費型のプロセスであることには変わりなく、省エネルギー対策も技術的にはほぼ限界にきていると考えられている。また、現行の熱分解プロセスでは生成オレフィンの組成を変更することが難しいために、需要変動に対応可能な製造技術の必要性も

高まっている⁵⁾.

以上のような背景から、ナフサをゼオライト触媒により分解して低級オレフィンが高選択的に得られ、かつ反応温度を下げる事が可能であるナフサの接触分解プロセスの開発が期待されている。ナフサの接触分解に用いる触媒として、ZSM-5 系ゼオライト触媒が有力視されている。葭村らは、H-ZSM-5, USY, モルデナイト, シリカアルミナを用いたナフサの接触分解を行ない、H-ZSM-5 がナフサの接触分解において低級オレフィンをもっとも高収率で得られる触媒であると報告している⁵⁾。しかし、芳香族類の生成によるプロピレン収率の低下、コーク生成による触媒の失活、およびコーク除去のための高温スチーム存在下の再生処理時に起こる脱 Al による触媒の永久失活などの問題点がある。

Table 1. 1 Components of light naphtha (1) (wt%)¹¹⁾

	paraffin	olefin	naphthene	aromatics
C ₄	0.7	0.0	0.0	0.0
C ₅	33.4	0.0	1.3	0.0
C ₆	37.1	0.0	7.2	2.1
C ₇	14.2	0.0	3.1	0.9
Sum	85.4	0.0	11.6	3.0

Table 1. 2 Components of light naphtha (2) (wt%)¹²⁾

Compounds	wt%
BZ	1.33
TOL	1.2
EB	0.24
P, M-X	0.5
O-X	0.19
C ₉₊ A	0.16
i-C ₄ P	0.37
n-C ₄ P	2.27
i-C ₅ P	12.85
n-C ₅ P	17.02
i-C ₆ P	18.17
n-C ₆ P	14.13
i-C ₇ P	7.41
n-C ₇ P	4.87
i-C ₈ P	2.45
n-C ₈ P	1.47
i-C ₉ P	0.66
n-C ₉ P	0.48
i-C ₁₀ P	0.07
n-C ₁₀ P	0.04
C ₅ N	1.22
C ₆ N	6.67
C ₇ N	4.51
C ₈ N	1.17
C ₉ N	0.35
C ₁₀ N	0.06
C ₃₋	0.02
C ₁₀₊	0.12
Sum	100.0

Table 1. 3 Product distribution for thermal cracking of light naphtha (wt%)¹³⁾

Compounds	wt%
hydrogen	0.98
methane	17.4
Acetylene	0.95
ethylene	32.3
ethane	3.95
methylacetylene and propadiene	1.25
propylene	15.0
propane	0.33
1, 3-butadiene	4.75
butenes	4.55
butanes	0.1
C ₅	3.85
C ₆ ~ C ₈ aromatics	2.02
benzene	5.6
toluene	1.65
xylene and ethylbenzene	0.72
styrene	0.65
C ₉ ~ 200°C	0.65
fuel oil	3.3
Sum	100.0

1.3 ゼオライト^{14), 15)}

ゼオライトは、結晶性アルミノケイ酸塩である。Fig. 1. 2 に示したように、ゼオライトの骨格構造は Si または Al を中心とし、頂点に酸素原子が配置されている SiO_4 および AlO_4 四面体が、酸素原子を共有して連結した 3 次元網目構造である。ただし、 AlO_4 四面体には必ず SiO_4 四面体が連結していると

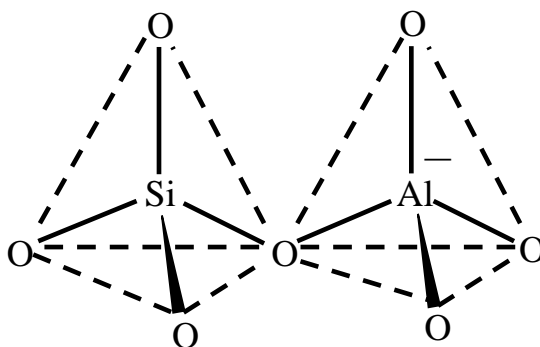


Fig. 1. 2 Structure unit of zeolite

されている。このようなゼオライトの格子中には、通常沸石水とよばれる結晶水が存在しているが、加熱により結晶構造を破壊せずに容易に除去することができる。沸石水を除去したゼオライトには、分子レベルの大きさ(太さ)が均一で規則的な細孔(直径 0.4 ~ 0.8 nm 程度)が存在するために、ゼオライトの比表面積は通常数百 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ にも達する。なお、ゼオライト結晶の外表面積は、通常全表面積の 0.1 ~ 10% である。 AlO_4 四面体は酸素原子を共有して SiO_4 四面体と連結しているので、その電荷は $\text{AlO}_{4/2}$ の電荷、すなわち -1 であるが、近傍にアルカリまたはアルカリ土類などのカチオンが存在するために、結晶の電気的中性は保たれている。このカチオンは結晶格子中に組み込まれていないために、容易にイオン交換することができる。ゼオライトの単位胞の組成は、つぎの一般式で示される。

$$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1.1)$$

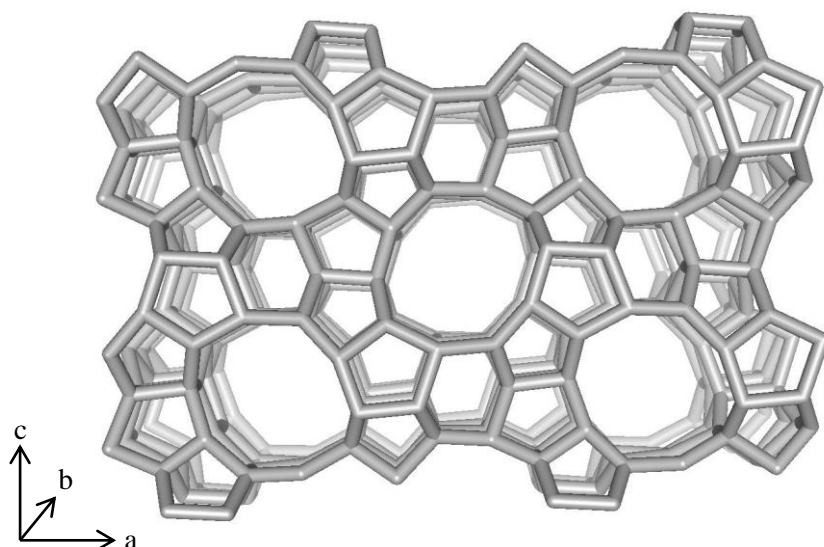
ただし、 M はカチオンであり、 n はその価数、 y/x は 1 ~ ∞ 、 w は沸石水数である。 TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ または Al) 四面体の連結の仕方により、構造の異なった種々のゼオライトが形成される。

国際ゼオライト学会(International Zeolite Association, IZA)では、構造が明らかにされた天然および合成すべてのゼオライトおよび類似物質の構造を、アルファベット 3 文字を用いた構造コードで表記している。この表記法は、近年合成ゼオライトの開発が盛んに行なわれた結果、同じ構造をもつが

構成が異なるゼオライト類似物質の種類が飛躍的に増加したことを受けて、骨格の幾何学構造(トポロジー)でゼオライトとその類似物質を整理するために考案された。1つの構造コードは、ある特定の物質ではなく、骨格のトポロジーのみを指定する。すなわち、構成元素の種類、組成、T原子の分布、格子定数や対称性が異なっても、骨格のトポロジーが等しければ同じ構造コードに含まれる。同じ構造をもつゼオライト類似物質の中で、最初にその構造を確立するために用いられた物質を代表物質(Type material)と呼ぶ。構造コードに用いられている3文字のアルファベットは、通常この代表物質の名前からとっている。

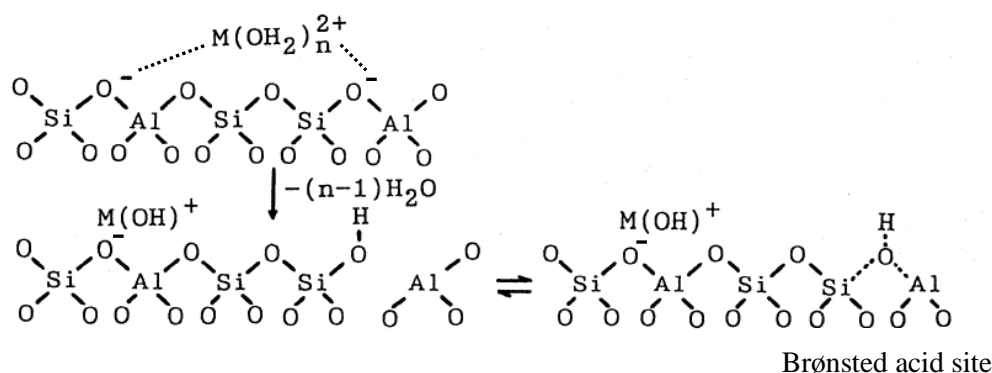
1.4 ZSM-5^{14), 16)}

ZSM-5は、代表的な高シリカの合成ゼオライトであり、斜方晶系である。1970年代初頭に Mobil 社によって水熱合成された。命名の由来は Zeolite Scony Mobil No. 5(Five)で、これにちなんで構造コードは MFI で表される。単位胞組織は $\text{Na}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}] \cdot w\text{H}_2\text{O}$ である。ZSM-5は、合成時の Al 濃度を変えることにより、Si/Al 原子比を 12 から 500 の範囲で自在に変えることができるために、酸点密度を幅広く制御できる。また、ZSM-5は、ゼオライトのなかで比較的酸強度(プロトン供与のしやすさ)が強いといわれている。さらに、Al 濃度の減少とともに疎水性が増すために、w の値は減少する。Al を含まないものはシリカライト-1 とよばれ、高い疎水性をもつ。b 軸方向に 10 員環 (0.56×0.53 nm) で直鎖状の細孔をもち、a 軸方向にも 10 員環 (0.55×0.51 nm) でジグザグな細孔をもつ。これらがお互いに交差し 3 次元細孔を形成する。交差する場所(Intersection)はやや広い空間になっている。細孔径はベンゼン環より少し大きく、芳香族炭化水素の触媒反応に特異な選択性を示すことが知られている。Fig. 1.3 に、ZSM-5 の骨格構造を示す。

Fig. 1.3 Framework structure of MFI¹⁷⁾1.5 ゼオライトの酸性発現機構^{14), 15)}

ゼオライトにプロトンあるいは多価カチオンをイオン交換により導入すると、固体酸性が発現する。

Fig. 1.4 に、ゼオライトに多価カチオンを導入したときの酸性発現機構を示す。複数のイオン交換サ

Fig. 1.4 Mechanism of acidity formation for Zeolite exchanged with polyvalent cations¹⁵⁾

イトを占める多価カチオンは、どちらかのイオン交換サイトに片寄って存在する(片寄っているほうがエネルギー的に安定)。このために、カチオンとカチオンから離れたイオン交換サイトとの間に電場が生じる。この電場は、炭化水素の炭素－水素結合を分極できるほどの強さをもっている。この電場でカチオンの水和水が分極され、ブレンステッド酸点が形成される。このとき、カチオンの価数が多いほど、イオン半径が小さいほど、ゼオライトの Si/Al 原子比が高い(イオン交換サイト間の距離が長い)ほど、電場は強くなり、強いブレンステッド酸点が得られる。ゼオライトに直接イオン交換でプロトンを導入

入できれば、そのままブレンステッド酸点が形成される。しかし、Si/Al 原子比の小さいゼオライトは耐酸性が低く、プロトンを直接導入することはできない。そこで、まずアンモニウムイオンを導入し、つぎに熱処理(300℃以上)して脱アンモニアさせ、プロトンを残す方法が採用されている。Fig. 1.5 に、プロトン交換ゼオライトの酸性発現機構を示す。ただし、ZSM-5 のような高シリカ(Si/Al>10)ゼオライト

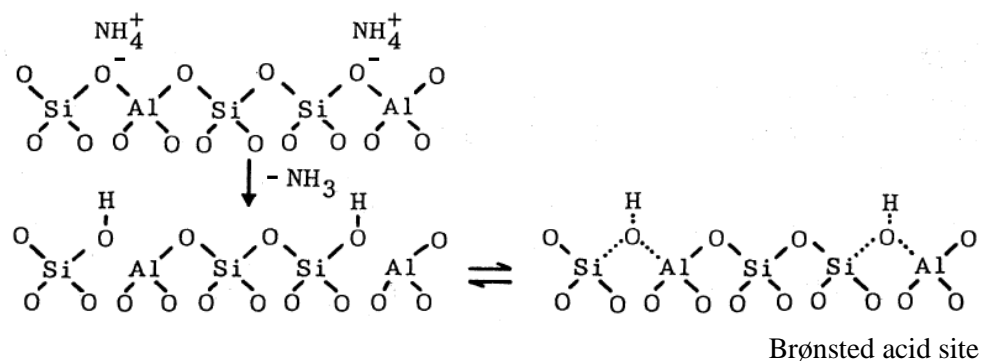


Fig. 1.5 Mechanism of acidity formation for Zeolite exchanged with protons ¹⁵⁾

の場合は、希釈した HCl などの鉱酸を用いて直接イオン交換し、プロトンを導入することができる。プロトンを導入したゼオライトの酸性は、Si/Al 原子比が高いほど強いが、Si/Al 原子比が 6 以上になるともはやその影響は認められない。

ルイス酸の発現は、プロトン型ゼオライトの脱水によって生成する 3 配位の Al に基づくと考えられていた。しかし、最近では、3 配位の Al が格子から外れて生成した(AlO)⁺のような化学種がルイス酸の発現に起因するといわれている。

1.6 ナフサの接触分解に関する既往の研究

詳細は第 2 章で述べるが、ゼオライト触媒上でのパラフィンの接触分解は 2 つの反応機構、すなわち 2 分子反応機構と単分子反応機構で進行するといわれている ^{18), 19)}。しかし、反応機構は確立されたとは言い難く、いまだに議論が続いている。さらに、既往の研究ではパラフィンの接触分解の解明を目的としているために、低温(550℃以下)で反応を行っており、本研究のように低級オレフィンの生成を目的とする高温(550℃以上)での反応の議論は行なわれていない。そのために、反応機構やゼオライトの酸性質と低級オレフィン生成の関連性について系統的な考察はほとんど行なわれて

いない。

一方、ナフサの接触分解プロセスの実用化には、触媒寿命の向上も重要である。劣化要因には、コークによる劣化と脱 Al による劣化がある。ゼオライト触媒を用いた炭化水素の反応では、ゼオライト触媒上へのコークの堆積による触媒劣化は避けられない。コーク抑制に関する研究はいくつか報告されている。葭村らは、ZSM-5 にアルカリ土類等の酸化物で修飾した触媒によるヘキサンの接触分解を行ない、金属の修飾により反応中のコークの堆積を著しく低減したと報告している⁵⁾。Mochizuki らは、粒子径の小さい H-ZSM-5 (粒子径: 65 nm ~ 1 μ m) を用いたヘキサンの接触分解を行ない、粒子径が小さいほど失活が遅くなると報告している²⁰⁾。彼らは、粒子の微小化による拡散特性の向上により、コーク生成による細孔閉塞が起こりにくくなったと考察している。さらに、アルカリ処理によるメソ孔の形成が拡散特性を向上させ、ヘキサンの接触分解における失活を抑制すると報告している²¹⁾。Konno らは、H-ZSM-5 上でのナフテン(シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン)の接触分解を行ない、ヘキサンの接触分解よりもナフテンの接触分解の方が触媒の経時劣化が大きいと報告している。また、粒子径の大きい H-ZSM-5 (粒子径: 2300 nm) は経時劣化が著しいのに対して、粒子径の小さい H-ZSM-5 (粒子径: 90 nm) はナフテンの接触分解においても高安定性を示したと報告している²²⁾。

さて、コークで劣化した H-ZSM-5 を再生するために、酸素共存下での燃焼による再生処理が行なわれる。コークには微量の水素原子が含まれているために、再生処理時にスチームが発生し、脱 Al にともなう永久失活が起こる。脱 Al とはゼオライトの骨格から Al が抜ける現象のことである。そのために、コーク抑制に関する知見と同様に、脱 Al に関する知見を得ることも重要である。Sano らは、高温スチーム共存下 (500 ~ 650°C, 2.5 ~ 24 h, 5 ~ 50 kPa) で H-ZSM-5 を脱 Al させ、その Al 濃度を測定した。その結果、脱 Al 速度は Al 濃度に 3 次、水蒸気分圧に 1.5 次に比例することを見いだしている²³⁾。

一方、脱 Al によって、ヘキサンの接触分解における H-ZSM-5 の活性が増加するという報告もある。Lago らは、H-ZSM-5 に温和なスチーム処理 (538°C) を施すことで、ヘキサンの接触分解における H-ZSM-5 の活性が増加することを報告している²⁴⁾。彼らは、この活性の増加を新たな活性点の生成によるものであると説明している。Sendoda らも、H-ZSM-5 に温和なスチーム処理 (450°C, 1 ~ 5 h,

7.6 kPa)を施すことによって、種々の炭化水素の接触分解における H-ZSM-5 の活性が増加することを報告している²⁵⁾。彼らは、活性の増加を脱 Al 種と酸性 OH 基の相互作用により強い酸点が形成したためと説明している。現在、脱 Al によるゼオライトの活性増加は、脱 Al 種と酸性 OH 基の相互作用による酸強度の増加という説がもっとも有力であるが、明確な根拠はない。

脱 Al による活性低下を防ぐ方法として、P 修飾が知られている。最近、プロピレン需要の増加に対応して、FCC (Fluid Catalytic Cracking: 流動接触分解) で得られるプロピレンの収率を高くするために、通常 FCC の触媒として用いられている USY に ZSM-5 が添加されている。この ZSM-5 の耐スチーム性を高くするために、市販 ZSM-5 添加剤のほとんどに数%の P が添加されている²⁶⁾。また、Blasco らは H-ZSM-5 への P 修飾を検討し、P/Al 原子比 = 0.5 ~ 0.7 の触媒がもっとも高い水熱安定性を持つと報告している²⁷⁾。

1.7 本研究の目的

本研究は、ナフサから低級オレフィンを選択的に合成する ZSM-5 系ゼオライト触媒の開発のための設計指針を得ることを目的とする。まず、接触分解の反応機構やゼオライトの酸性質と低級オレフィン生成の関連性を明らかにすることを目的として、広範な反応温度 (450 ~ 650°C) において酸点密度が異なる種々の H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でナフサの主成分であるヘプタンの接触分解の反応速度論的解析を行なう。また、ナフサは種々の炭化水素の混合物なので、触媒上でのナフサの代表的な成分の反応性およびそれらの成分が触媒の選択性や活性劣化に及ぼす影響について明らかにすることを目的として、反応温度 650°C における H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのヘプタン以外の単成分系接触分解を行なう。また、共存炭化水素が他成分に及ぼす影響を明らかにするために、反応温度 650°C における 2 成分系炭化水素の接触分解を行なう。つぎに、種々の物理化学的手法を用いてスチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、スチーム処理前後の触媒の酸性質の評価を行なうとともに、ヘプタンの接触分解を行なう。さらに、H-ZSM-5 と同等もしくはそれ以上の触媒活性と H-ZSM-5 よりも高い耐スチーム性を有する触媒の開発を目的

として、修飾 ZSM-5 のヘプタン分解活性と耐スチーム性について検討を加える。

引用文献

- 1) 野村 正勝, 鈴鹿 輝男, “最新工業化学”, 講談社サイエンティフィク, 111(2004).
- 2) 石油学会編, “石油化学プロセス”, 講談社, 31(2001).
- 3) 経済産業省, “世界の石油化学製品の今後の需給動向”, 平成 25 年 4 月.
- 4) 角田 隆, *PETROTECH*, **31**, 359-363(2008).
- 5) 葭村 雄二, 又野 孝一, 水上 富士夫, *触媒*, **43**, 218-223(2001).
- 6) 田中 純一郎, *PETROTECH*, **26**, 755-759(2003).
- 7) M. Inomata, *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 335-339(2005).
- 8) A. M. Aitani, *Encycl. Chem. Process.*, 2461-2466(2006).
- 9) 中西 正公, *PETROTECH*, **30**, 292-295(2007).
- 10) 畠 秀幸, *PETROTECH*, **21**, 428-435(1998).
- 11) 出光興産(株)資料.
- 12) 涌井 顕一, 東京工業大学, 博士学位論文(2002).
- 13) 八嶋 建明, 藤本 薫, “有機プロセス工業”, 大日本図書, 59(1997).
- 14) 小野 嘉夫, 八嶋 建明, “ゼオライトの化学と工業”, 講談社, 5-7(2000).
- 15) 難波 征太郎, 金 鍾鏞, *Gypsum & Lime*, **240**, 60-68(1992).
- 16) 小野 嘉夫, 御園生 誠, “触媒の事典”, 朝倉書店, 342-343(2000).
- 17) 「Database of Zeolite Structures」〈<http://www.iza-structure.org/databases/>〉(2013/10/16 アクセス).
- 18) W. O. Haag, R. M. Dessau, in: *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis*, vol. II, Verlag Chemie, Weinheim, Berlin, 1984, 305-316.
- 19) W. O. Haag, R. M. Dessau, R. M. Lago, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 255-265(1991).
- 20) H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor.*

Mesopor. Mater., **145**, 165-171(2011).

- 21) H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A*, **449**, 188-197(2012).
- 22) H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **175**, 25-33(2013).
- 23) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites*, **19**, 80-86(1997).
- 24) R. M. Lago, W. O. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmitt, G. T. Kerr, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 677-684(1986).
- 25) Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites*, **8**, 101-105(1988).
- 26) 辰巳 敬, 西村 陽一, “ゼオライト触媒の開発技術”, シーエムシー出版, 36(2004).
- 27) T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.*, **237**, 267-277(2006).

第2章 H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのヘプタンの接触分解¹⁾

2.1 緒言

触媒設計のためには反応機構について理解することが重要である。これまでに、ゼオライト触媒上でのパラフィンの接触分解の反応機構に関する研究が盛んに行なわれており、パラフィンの接触分解はカルベニウムイオンを経由することがわかっている。しかし、既往の研究ではパラフィンの接触分解の解明を目的としているために、低温(550℃以下)で反応を行なっており、低級オレフィンの生成を目的とする高温(550℃以上)での反応の議論は行なわれていない。高温における接触分解の反応機構は、低温における接触分解のそれとは異なる可能性がある。

Haag と Dessau は、H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのパラフィンの接触分解の反応機構について研究し、ヘキサンの接触分解と3-メチルペンタンの接触分解におけるカルベニウムイオンの生成は、同時に起こる2つの反応機構で説明できると提案した^{2), 3)}。

1つ目は、パラフィンとカルベニウムイオンの2分子で反応が進行する2分子反応機構である。Fig.

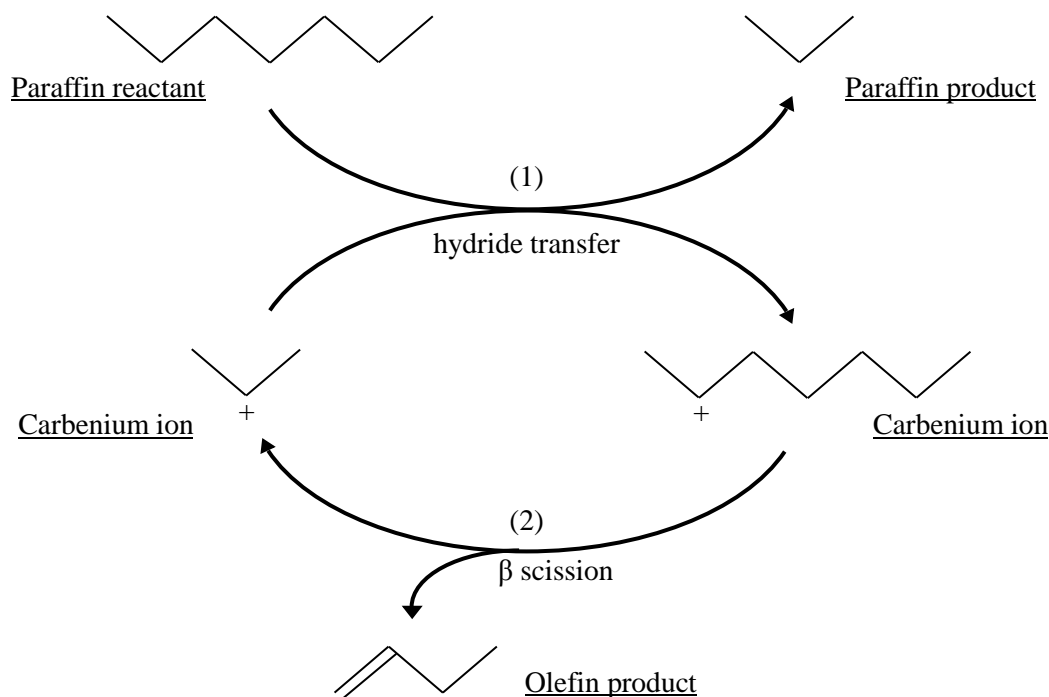


Fig. 2. 1 Bimolecular cracking mechanism of paraffin cracking^{2), 3)}

2. 1 に示すように、パラフィン反応物が低分子のカルベニウムイオンに H を与えて(ヒドリド移動)パラフィンを生成し、自らはカルベニウムイオンとなる(1). これが β 位で C-C 結合の切断(β 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(2). すなわち、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する. 2 つ目は、カルボニウムイオン単分子で反応が進行する単分子反応機構である. Fig. 2. 2 に示すように、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中間体が形成される(1). 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(2). 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(3).

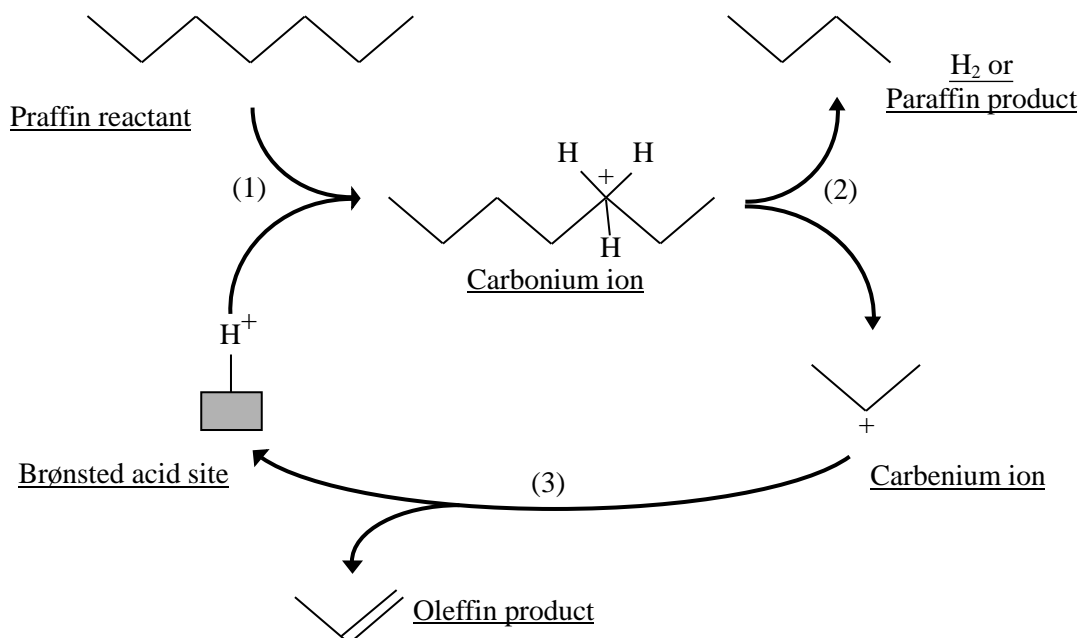


Fig. 2. 2 Monomolecular cracking mechanism of paraffin cracking^{2), 3)}

Haag らは、2 分子反応が支配的に進行する条件下(低温, 高オレフィン分圧)においても、ヘキサンの接触分解が 2 次ではなく 1 次反応であると報告している. そして、H-ZSM-5(Si/Al 原子比=35) 上での単分子反応と 2 分子反応についてそれぞれの活性化エネルギーを求めるために、単分子反応が支配的となる高温(450 ~ 540°C)および 2 分子反応が支配的となる低温(240 ~ 300°C)におけるヘキサンの接触分解を行なった. その結果、単分子反応の E_a は 126 kJ mol⁻¹, 2 分子反応の E_a は 27 kJ mol⁻¹ であると報告している. また、2 分子反応機構ではパラフィンとカルベニウムイオンが反応

することから、触媒酸点上のカルベニウムイオン濃度が高くなる高オレフィン濃度（高転化率）では 2 分子反応機構が優位となり、低オレフィン濃度（低転化率）では単分子反応機構が優位となる。さらに彼らは、広い細孔を持つゼオライトとアモルファスシリカアルミナは 2 分子反応が起きやすく、H-ZSM-5 のような狭い細孔を持つゼオライトは単分子反応が起きやすいと報告している³⁾。このように、ゼオライト触媒を用いたパラフィンの接触分解の反応機構に関する基本的な知見は明らかになってきている。しかし、反応機構は確立されたとは言い難く、いまだに議論が続いている。また、反応機構と低級オレフィン生成の関連性について系統的な考察はほとんど行なわれていない。

Haag らは、538°Cでのヘキサンの接触分解における H-ZSM-5 の触媒活性が H-ZSM-5 中の Al 濃度に比例することから、すべての酸点は同じ活性を有すると主張している⁴⁾。Wielers らは、H-ZSM-5 の酸点密度が高いほどヘキサンの接触分解の活性化エネルギーが低くなることを見だし、これは H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど単分子反応に比べて活性化エネルギーが低い 2 分子反応の寄与の割合が大きくなるためであると主張している⁵⁾。しかし、詳細は明らかになっていない。

そこで、本章では、広範な反応温度（450 ~ 650°C）において酸点密度が異なる種々の H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でナフサの主成分であるヘプタンの接触分解の反応速度論的解析を行ない、接触分解の反応機構やゼオライトの酸性質と低級オレフィン生成の関連性を明らかにすることを目的とした。

2.2 実験

2.2.1 触媒調製

H-ZSM-5 は、シリカ源としてケイ酸ナトリウム（水ガラス 3 号）、アルミナ源として硫酸アルミニウム、鉍化剤として塩化ナトリウム、構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムブロミドを用い、文献⁶⁾に従って調製した。調製手順は以下の通りである。

まず、以下の A, B, C, 3 種類の溶液を用意した。

A: イオン交換水 180 g, 硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{-}18\text{H}_2\text{O}$: 和光純薬工業製) 1.62 ~ 12.96 g,

硫酸 (H_2SO_4 (>95%): 和光純薬工業製) 18.6 g, およびテトラプロピルアンモニウムブロミド

$((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$: 和光純薬工業製) 22.6 g の混合溶液.

B: イオン交換水 133 g と水ガラス 3 号 (29.1% SiO_2 , 9.3% Na_2O : 日本化学工業製) 207 g の混合溶液.

C: イオン交換水 313 g と塩化ナトリウム (NaCl (99.5%): 和光純薬工業製) 78.8 g の混合溶液.

なお, 硫酸アルミニウムの仕込み量を変えることによって, Si/Al 原子比 (仕込み比) がそれぞれ 25, 34, 50, 100, 200 になるようにした. 以後, 例えば Si/Al 原子比が 25 の H-ZSM-5 を H-ZSM-5(25) と表記する. 続いて, 溶液 A, B をそれぞれ滴下ロートに入れ, 溶液 C 中に同時に滴下, 混合した. このとき, 混合物の pH が 9 ~ 11 に保たれるように A, B 両溶液の滴下速度を調節し, 攪拌しながら, 30 分程度かけて滴下, 混合した. 最初の攪拌速度は 300 rpm であり, ゲル化の進行に伴い攪拌速度を上げて, 最終的に 600 rpm とした. 混合終了時の pH は 9.3 ~ 9.8 とした. この混合物をオートクレーブに入れ, 攪拌速度を 120 rpm とし, 160°C で 20 h 水熱合成を行なった. その後, 生成物をろ別した. ついで, ろ液に Cl イオンが検出されなくなるまで洗浄とろ過を繰り返した. Cl イオンの検出に際しては, 硝酸銀水溶液 (0.5 M) をろ液に滴下し, AgCl に由来する白色沈殿の生成の有無で判断した. その後, 乾燥 (110°C, 16 h), 焼成 (530°C, 4 h) を施し, Na-ZSM-5 を得た. 合成した Na-ZSM-5 を 1M HCl に浸し, ホットスターラーにより 70°C に保ち, 1 週間イオン交換を行なった. この間, デカンテーションにより 1M HCl を毎日交換した. イオン交換後, 前述の同様の操作で AgCl に由来する白色沈殿が検出されなくなるまで洗浄, ろ過を繰り返した. その後, 乾燥 (110°C, 16 h) を施し, H-ZSM-5 を得た.

2.2.2 触媒のキャラクタリゼーション

(1) XRD 測定

XRD 測定には, X 線回折装置 (RINT2000, 理学電機製) を使用した. X 線源に $\text{CuK}\alpha$ を使用し, 電圧 40 kV, 電流 30 mA の条件で測定した. Table 2. 1 に, X 線回折測定条件を示す.

Table 2. 1 Measurement conditions for X-ray diffraction

Voltage	40 kV
Current	30 mA
Scan step	0.02 deg
Scan speed	2.00 deg min ⁻¹
Divergence slit	1 deg
Scattering slit	1 deg
Receiving slit	0.15 mm
Scan axis	2 θ / θ

(2) Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の測定

Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の測定には, 定容型自動吸着装置 (ASAP2010C, Micromeritics 製) を使用した. 予め, 脱気処理 (350°C, 2 h, 真空排気) を施した後, -196°C にて吸着等温線を得た. Langmuir 表面積は Langmuir 式を用いて計算し⁷⁾, 細孔外表面積と細孔容積は t -plot 法によって計算した⁸⁾.

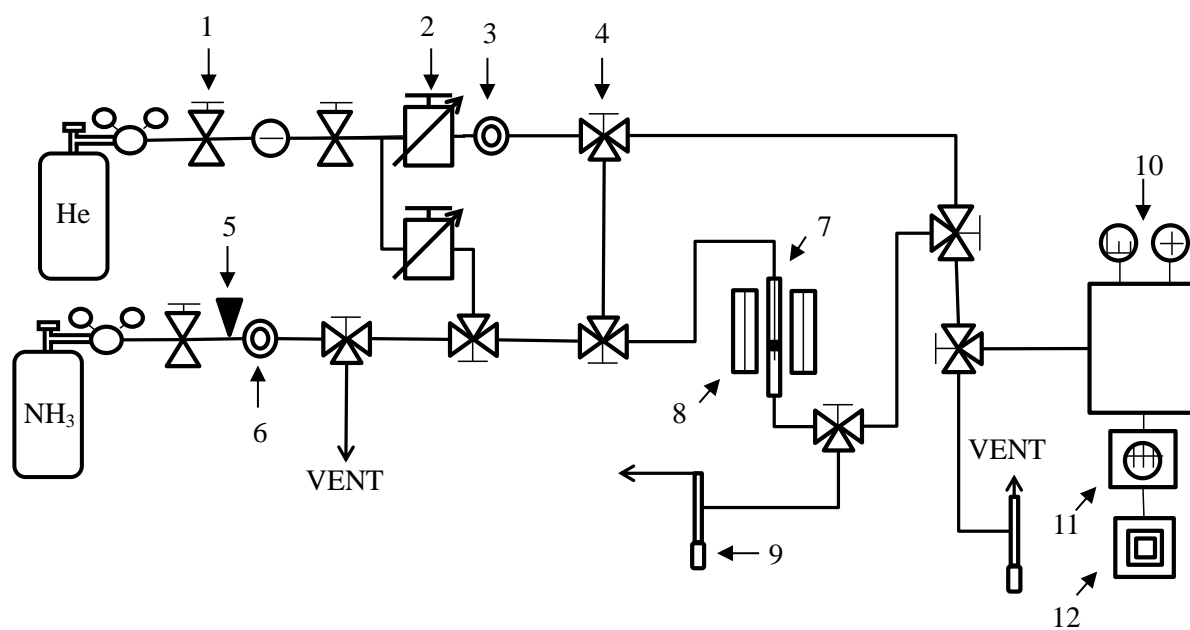
(3) ICP 測定

調製した H-ZSM-5 の Al 濃度は, ICP-AES (SPS3500, SII NanoTechnology 製) で測定した. フッ化水素酸 (27.6 M) で測定試料を溶解し, その溶液を ICP 分析液とした. Si/Al 原子比の仕込み比から計算して試料量を調節することで, ICP 分析液中の Al 濃度が 15 ppm 程度になるようにした. 試料量を測定する前に, 脱水するために試料に焼成 (530°C, 4 h) を施した.

(4) NH₃-TPD 測定

NH₃-TPD 測定には, 脱離した NH₃ の検出器として四重極質量分析計 (Q-MASS, M-200GA-DM, キヤノンアネルバ) を使用した. Fig. 2. 3 に, NH₃-TPD 装置を示す. ガスラインに SUS 管を用いると

SUS 管に NH_3 が吸着することが懸念されたため、Q-MASS のガス導入部以外は SUS 管を使用せず、ガスライン、三方コック、およびジョイントはテフロン製とした。Fig. 2. 4 に、試料セルの詳細を示す。試料セルは、二重管枝管つき石英ガラス管（外側（外径 12 mm, 内径 10 mm, 長さ 300 mm）、内側（外径 5 mm, 内径 3 mm, 長さ 180 mm）、枝管（外径 6 mm, 内径 3 mm, 長さ 70 mm））である。Table 2. 2 に測定条件を示す。まず、石英ガラス製の熱電対保護管（外径 3.2 mm, 内径 2.0 mm, 長さ 200 mm）を挿入して、試料セルに石英ウール（100 mm）、触媒層（30 ~ 193 mg, 2 ~ 10 mm）、石英ウール（100 mm）の順に充填した。なお、ICP 測定によって得られた Si/Al 原子比から計算した Al 量が 0.016 mmol となるように触媒量を調節した。試料セルを電気炉に設置した後、熱電対（K 型シース熱電対、外径 1.0 mm）を熱電対保護管に熱電対の先端が触媒層の中心に位置するように挿入した。その後、He を流しながら試料層の温度を 700°C まで昇温し、そのまま 1 h 保持することで試料の前処理とした。前処理後、150°C まで降温し、He から純 NH_3 （純度 > 99.9995%）に切り替えて NH_3 を 0.5 h 流通させた。つぎに、試料上に弱く吸着した NH_3 を取り除くために、同温度で He を 0.5 h 流通させた。その後、He (60 ml min⁻¹) を流通させながら 10°C min⁻¹ の昇温速度で 150°C から 750°C まで昇温しながら、Q-MASS によって触媒からの脱離 NH_3 を分析した。なお、 NH_3 は $m/e = 17$ (m : イオンの質量, z : イオンの電荷数) の親ピークと $m/e = 16$ のフラグメントピークを顕著に示すが、 $m/e = 17$ は水のフラグメントの影響を受けやすいため定量には $m/e = 16$ を用いた⁹⁾。 NH_3 の定量には、絶対検量線法を用いた。



- | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1: Stop valve | 5: Needle valve | 9: Soap-film flow meter |
| 2: Thermal mass flow controller | 6: NH_3 sampling port | 10: Quadrupole mass spectrometer |
| 3: Gas introduction port | 7: Sample cell | 11: Turbo-molecular pump |
| 4: Three-way valve | 8: Furnace | 12: Rotary Pump |

Fig. 2. 3 Flow diagram of NH_3 -TPD

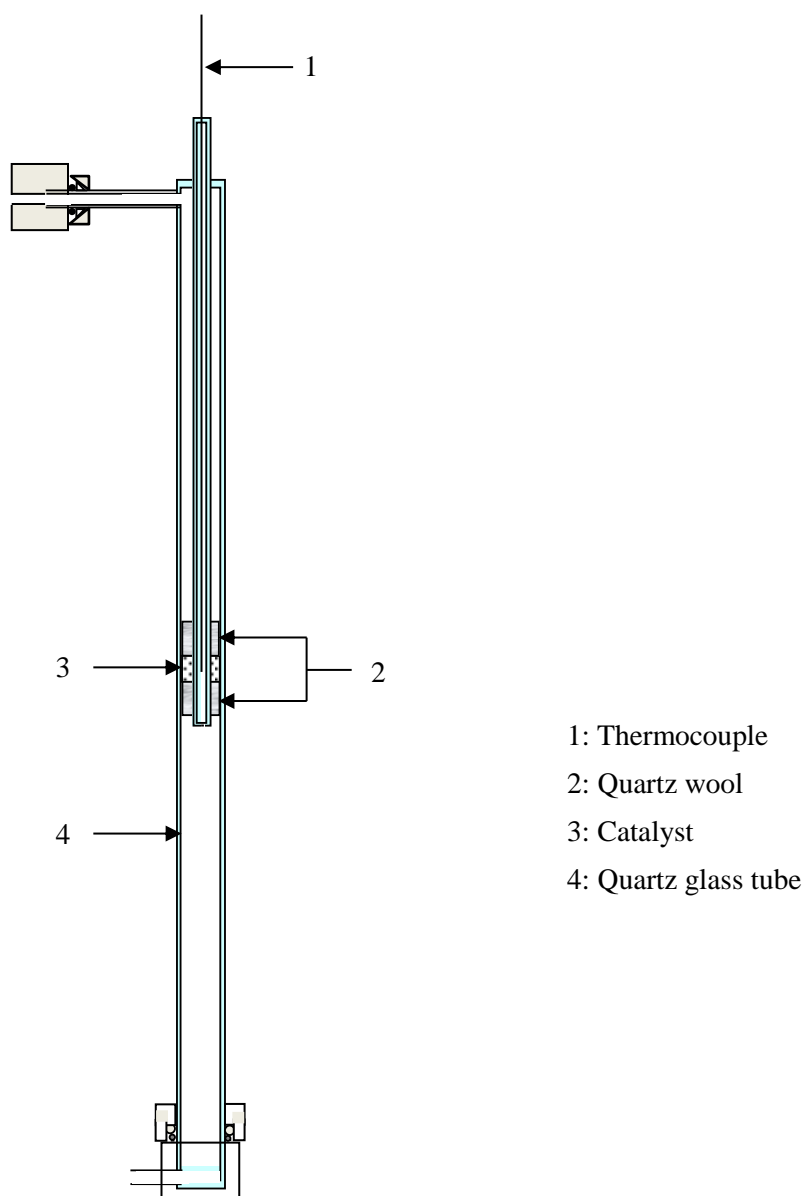


Fig. 2. 4 Schematic diagram of sample cell

Table 2. 2 Measurement conditions for NH₃-TPD

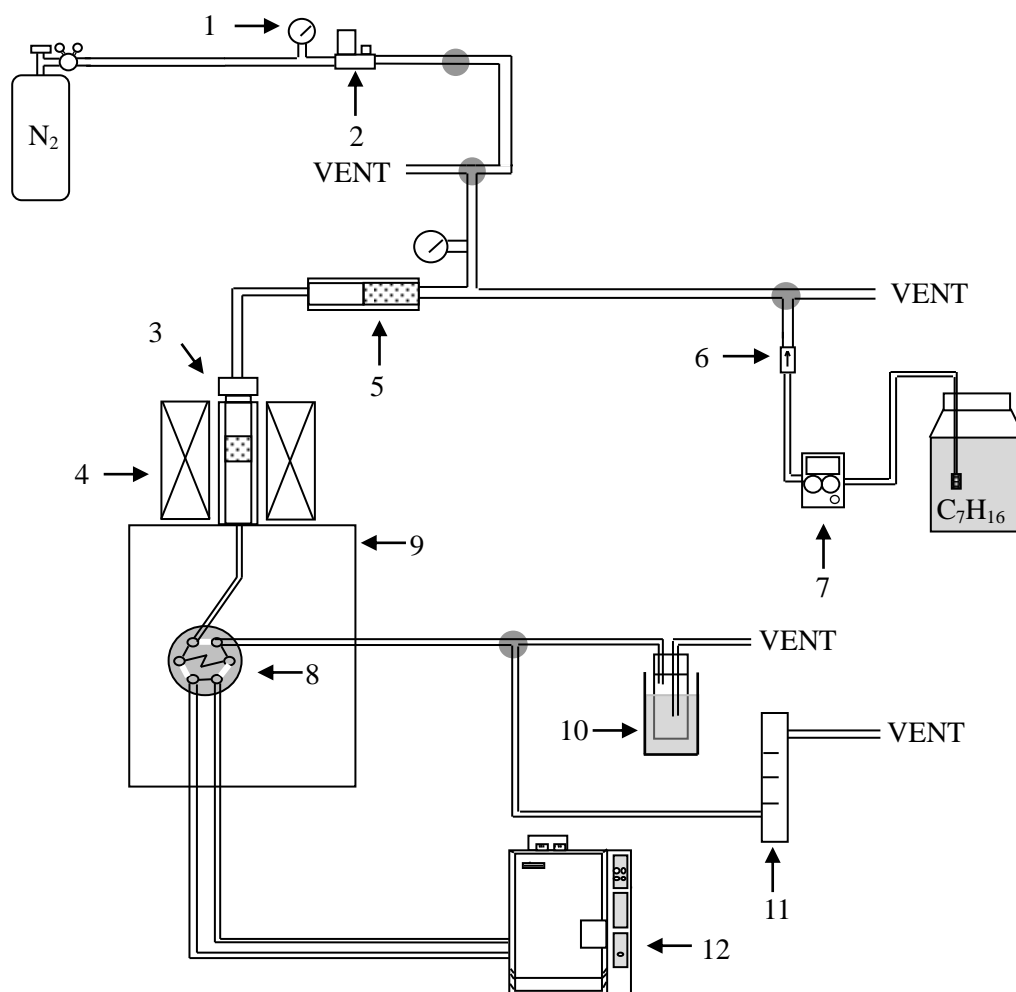
Measurement mass number	16
Leak pressure	5.00×10^{-5} Pa
Catalyst weight	30 ~ 193 mg
Carrier gas	He
Carrier gas flow rate	60 ml min ⁻¹
Temperature rising rate	10°C min ⁻¹

2. 2. 3 反応試験

Fig. 2. 5 に反応試験に用いた常圧固定床流通式反応装置を示し、また Fig. 2. 6 に用いた反応管の詳細を示した。反応管には、石英ガラス管(外径 10 mm, 内径 8 mm, 長さ 450 mm)を用いた。熱電対は、K 型シース熱電対(外径 1.0 mm)である。石英製の熱電対保護管(外径 3.2 mm, 内径 2.0 mm, 長さ 200 mm)を挿入して、石英製の反応管に石英ウール(50 mm), 触媒層(3.0 ~ 20 mm), 石英ウール(20 mm)の順に充填した。触媒を充填した後、N₂ を流しながら触媒層の温度を反応温度 +50°C まで昇温し、そのまま 1 h 保持することで触媒の前処理とした。N₂ 雰囲気下で反応温度まで降温した後、ヘプタンをプランジャーポンプで反応器内に供給し、キャリアーガスとして N₂ を供給して反応を開始した。温度制御にはデジタルプログラム調節計(KP1000, チノー製)を使用した。Table 2. 3 に、反応条件を示す。生成した炭化水素の分析は、オートサンプラーにより生成ガスを FID 型ガスクロマトグラフ(GC-14B, 島津製作所製)に送入するオンライン操作で行なった。分析カラムは GS-AL/KCl キャピラリーカラム(0.53 mm ID×30 m; Agilent 製)を使用した。生成した H₂ の分析は、ガスタイトシリンジにより生成ガスを採取して、TCD 型ガスクロマトグラフ(GC-8A, 島津製作所製)を用いて分析した。分析カラムは WG-100(ジーエルサイエンス製)を使用した。Table 2. 4 に、分析条件を示す。

熱分解の寄与を明らかにするために、反応温度 450 ~ 650°C でヘプタンの熱分解を行なった。反応装置は、接触分解に用いた常圧固定床流通式反応装置である。触媒の代わりに石英砂を反応管

に充填して反応を行なった. その他の反応条件は, 接触分解と同様である.



- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1: Pressure gauge | 7: Plunger pump |
| 2: Thermal mass flow controller | 8: Six-way valve |
| 3: Reactor tube | 9: Constant-temperature zone |
| 4: Furnace | 10: Ice-water trap |
| 5: Vaporizer | 11: Soap-film flow meter |
| 6: Check valve | 12: Gas chromatograph |

Fig. 2. 5 Flow diagram of reaction apparatus

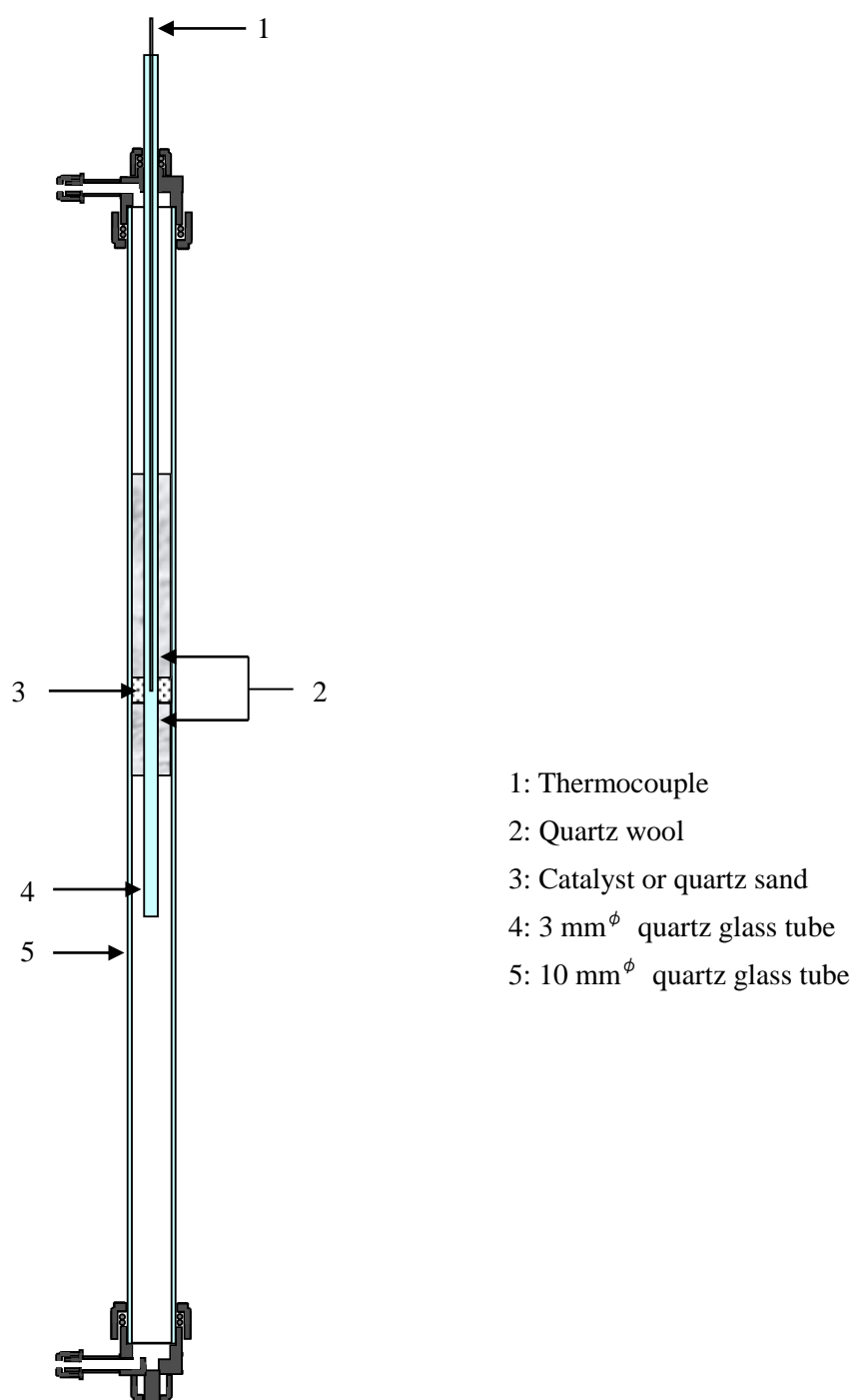


Fig. 2. 6 Schematic diagram of reactor

Table 2. 3 Reaction conditions for cracking of *n*-heptane

Reaction pressure	0.1 MPa
Reaction temperature	450 ~ 650°C
Catalyst weight	0.05 ~ 0.30 g
W/F _{total}	0.11 ~ 11 g-cat h mol ⁻¹
Heptane/N ₂	1/8.25 mol mol ⁻¹

Table 2. 4 Measurement conditions for Gas Chromatography

Gas chromatograph	GC-14B	GC-8A
Detector	FID	TCD
Column	GS-AL/KCL	WG-100
Carrier gas	N ₂	N ₂
Carrier gas Pressure	50 kPa	60 kPa
Detector temperature	200°C	60°C
Injection temperature	200°C	60°C
Column temperature	35°C (retention time: 4 min)	50°C
	35 ~ 190°C	
	(temperature rising rate: 9°C min ⁻¹)	
	190°C (retention time: 2 min)	

2.3 結果と考察

2.3.1 H-ZSM-5 の物理化学的特性

合成したゼオライトが ZSM-5 の結晶構造を有しているかを検討するために、XRD 測定を行なった。Fig. 2. 7 に、合成したゼオライトの X 線回折パターンを示す。同定は、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association, IZA) により公開されている X 線回折パターンの文献(計算値)¹⁰⁾と比較することによって行なった。合成したゼオライトの X 線回折パターンのピークが文献の ZSM-5 のそれと一致したこと、また ZSM-5 以外のピークは認められなかったことから、合成したゼオライトは ZSM-5 の結晶構造を有していると判断される。Table 2. 5 に、H-ZSM-5 の Si/Al 原子比, Al 濃度, 酸量, Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積を示す。Si/Al 原子比が 31 のものを除いて、ICP 測定によって決定した Si/Al 原子比は仕込み比とほぼ一致した。以下、Si/Al 原子比は ICP 測定で得られた値で表す。また、ICP 測定で得られた Al 濃度は NH₃-TPD で得られた酸量とほぼ一致した。このことは、調製した H-ZSM-5 中に骨格外 Al がほとんどないことを示している。さらに、Si/Al 原子比が大きいほど、Langmuir 表面積と細孔外表面積が減少する傾向が認められた。このことから、Si/Al 原子比が大きいほど、結晶子径が大きいことが示唆される。

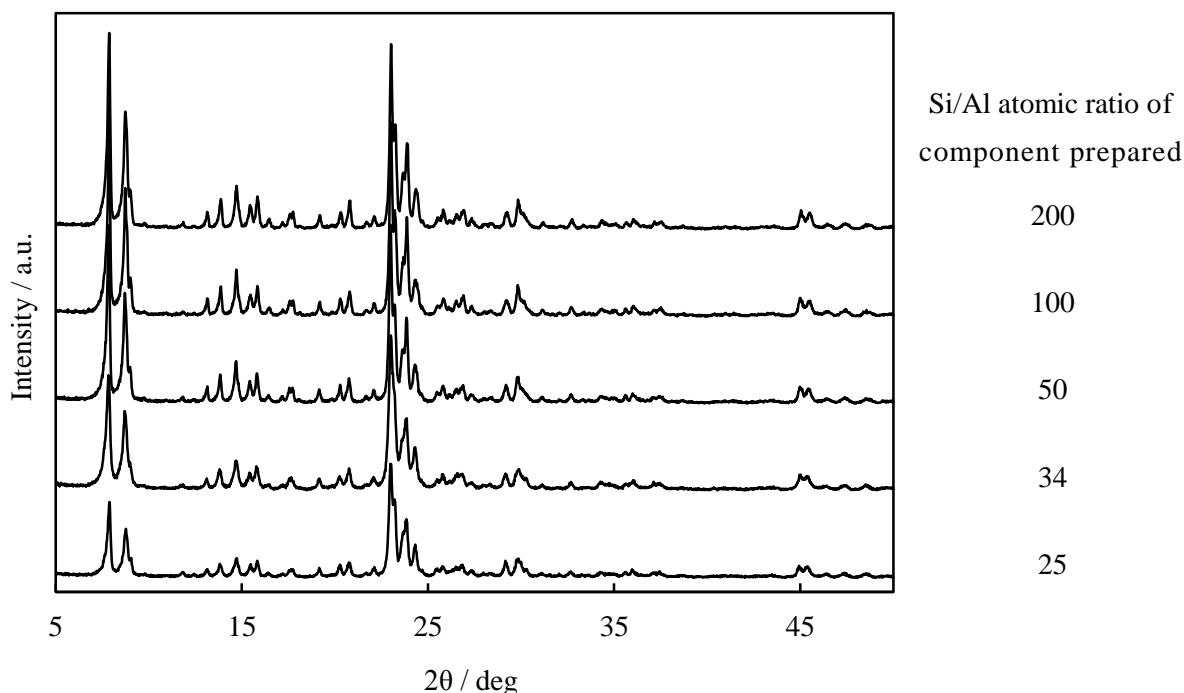


Fig. 2. 7 XRD patterns of H-ZSM-5 with various Si/Al atomic ratios

Table 2. 5 Physicochemical properties of H-ZSM-5 zeolites with various Si/Al atomic ratios

Si/Al atomic ratio of preparation gel	25	34	50	100	200
Si/Al atomic ratio ^a	31	34	51	106	200
Al content ^a / mmol g ⁻¹	0.52	0.47	0.32	0.16	0.083
Acid amount ^b / mmol g ⁻¹	0.51	0.46	0.32	0.16	0.083
Specific surface area ^c / m ² g ⁻¹	494	492	497	473	470
External surface area ^d / m ² g ⁻¹	62	89	72	55	31
Micropore volume ^d / cm ³ g ⁻¹	0.17	0.16	0.17	0.18	0.19

^a Determined by ICP measurement^b Determined by NH₃-TPD measurement^c Langmuir surface area^d Determined by *t*-plot method

2.3.2 ヘプタンの熱分解の速度論

高温におけるヘプタンの接触分解では、熱分解も同時に起こる。そこで、ヘプタンの熱分解の寄与について検討した。熱分解は、450℃では起こらず 500℃以上で起こった。Fig. 2. 8 に、ヘプタンの熱分解の 1 次プロットを示す。図から明らかなように、反応温度 500 ~ 650℃における 1 次プロットが比例関係であることがわかる。このことから、ヘプタンの熱分解が反応温度 500 ~ 650℃において 1 次反応であることがわかった。したがって、反応速度式は次の式 (2. 1) のように表すことができる。

$$k_p \times \frac{V}{F} = -\ln(1-X) \quad (2. 1)$$

ここで、 k_p はヘプタンの熱分解の反応速度定数 [mol cm⁻³ h⁻¹], X はヘプタンの転化率 [%], V は反応器における高温部分の体積 [cm³], F は全流量 [mol h⁻¹]である。各反応温度における $k_p \times V$ の値は、1 次プロットの傾きから得られた。得られた $k_p \times V$ をアレニウスの式に代入して、アレニウスプロットを行なった。Fig. 2. 9 に、ヘプタンの熱分解のアレニウスプロットを示す。アレニウスプロットの傾きから求めたヘプタンの熱分解の活性化エネルギー (E_a) は 253 kJ mol⁻¹ であった。この値は、文献値 (206 ~ 268 kJ mol⁻¹)^{11)・15)} とほぼ同じ値である。

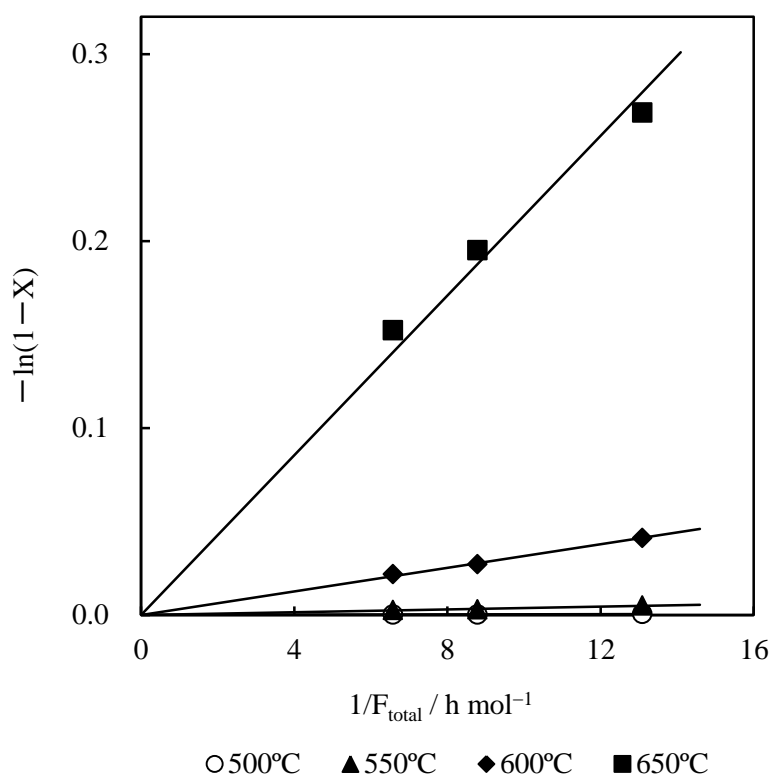


Fig. 2. 8 First-order plots for thermal cracking of *n*-heptane

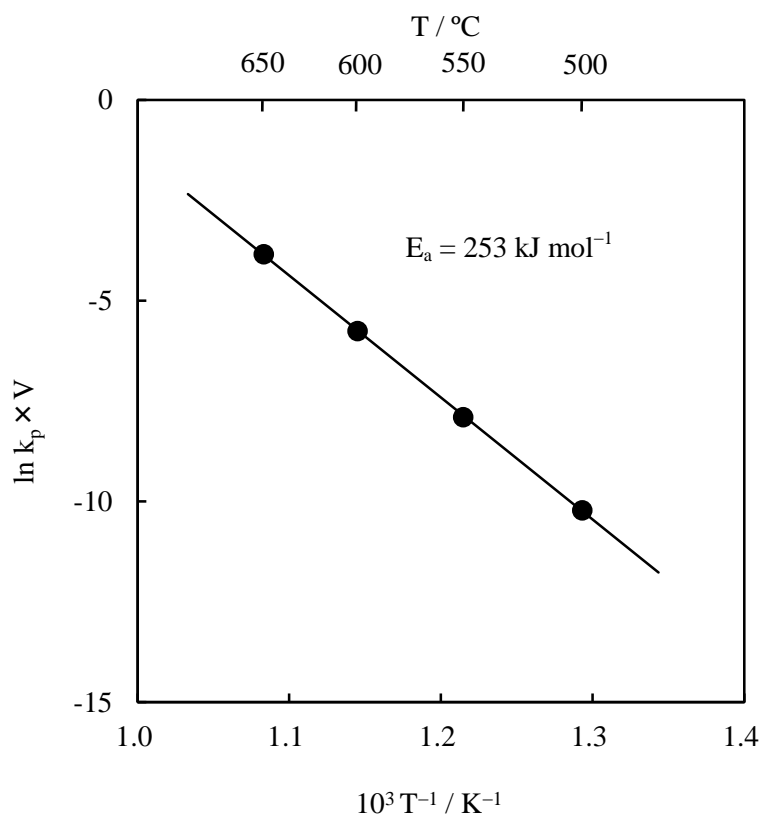


Fig. 2. 9 Arrhenius plot for thermal cracking of *n*-heptane

2.3.3 ヘプタンの接触分解の速度論

前述のとおり, 反応温度 500°C 以上におけるヘプタンの接触分解において, 熱分解の寄与が無視できないことが明らかである. そこで, ヘプタンの接触分解は触媒反応と熱分解の和であると考えて, もし触媒反応と熱分解の反応速度が両方とも 1 次に従うのならば, 式(2.2)を導くことができる.

$$k_c \times \frac{W}{F} + k_p \times \frac{V}{F} = -\ln(1-X) \quad (2.2)$$

ここで, k_c は触媒反応の反応速度定数 [$\text{mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$] である. 式(2.2)は式(2.3)のように書き直せる.

$$k_c \times \frac{W}{F} = -\ln(1-X) - k_p \times \frac{V}{F} \quad (2.3)$$

すべての触媒の活性は流通時間とともに少しずつ減少したので, 触媒の活性を比較するために Fig. 2.10 に示す $\ln k_c$ と TOS の関係図の外挿により得られた初期活性 (流通時間 0 min における k_c) を触媒活性の代表値とした. ここで, TOS とは Time-on-stream (流通時間) の略である. Figs. 2.11 ~ 2.15 に, Si/Al 原子比が 31, 34, 51, 106, 200 の H-ZSM-5 を触媒として用いたときのヘプタンの接触分解の 1 次プロットを示す. 図から明らかなように, いずれの触媒においても反応温度 450 ~ 650°C に

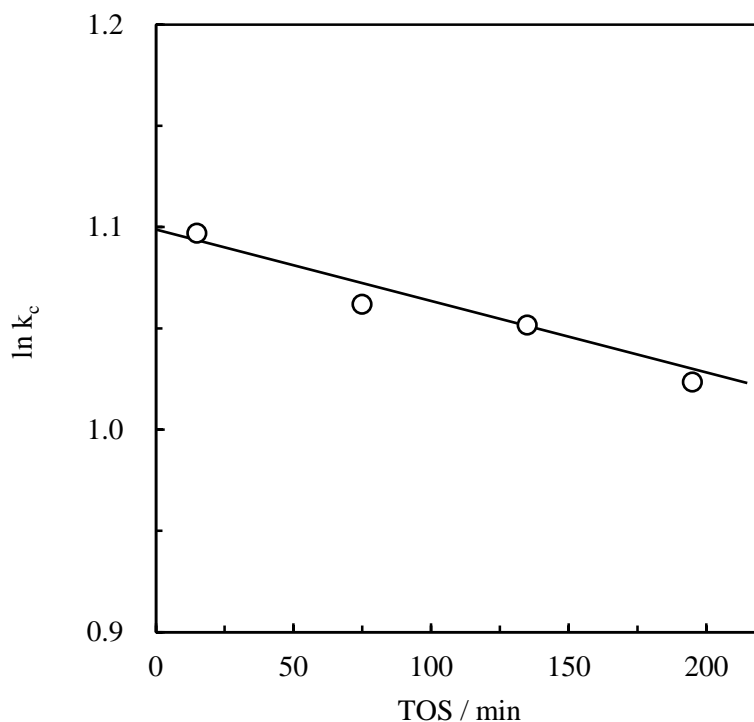


Fig. 2.10 Relationship between $\ln k_c$ and TOS

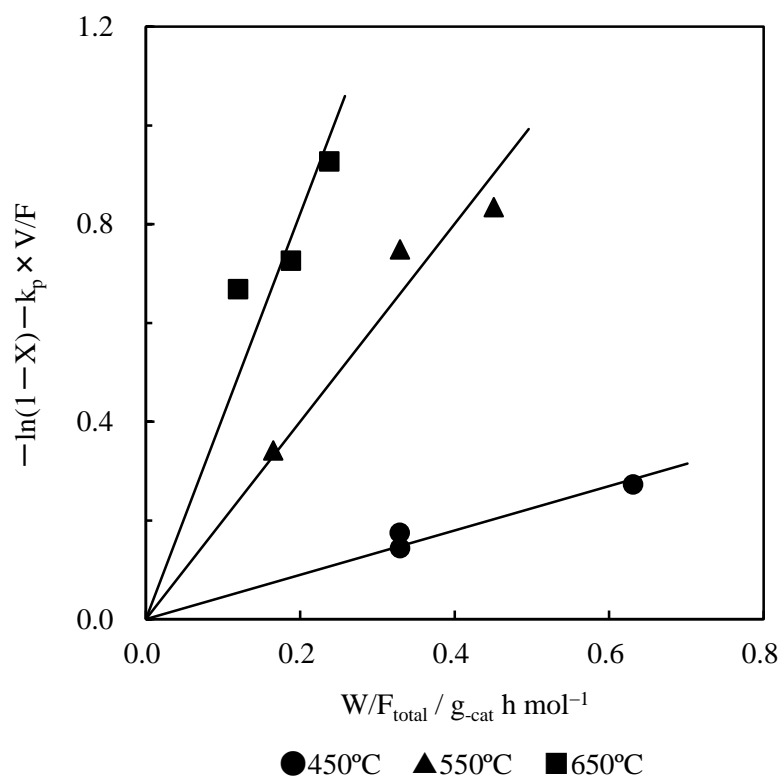


Fig. 2. 11 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(31)

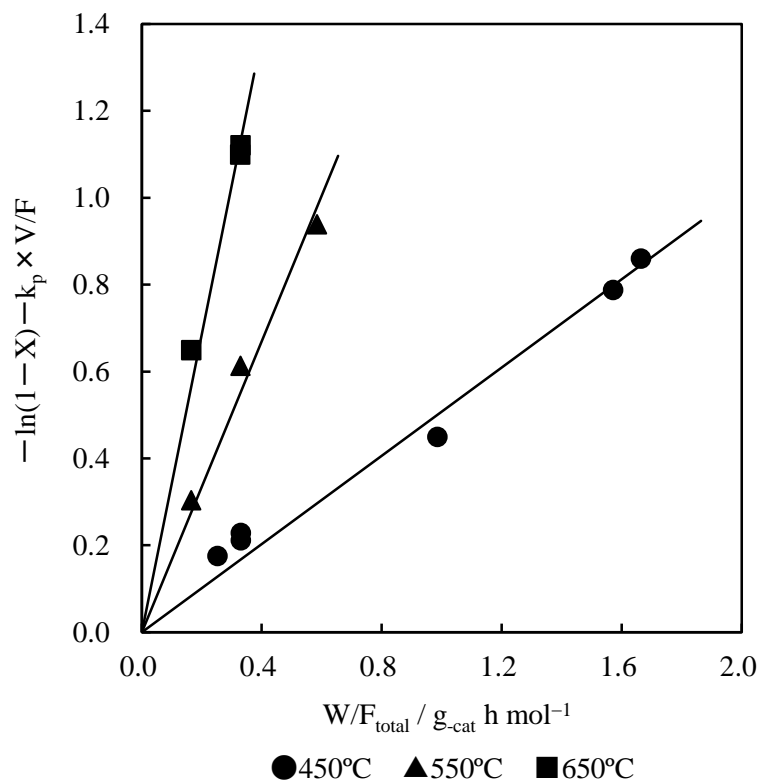


Fig. 2. 12 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(34)

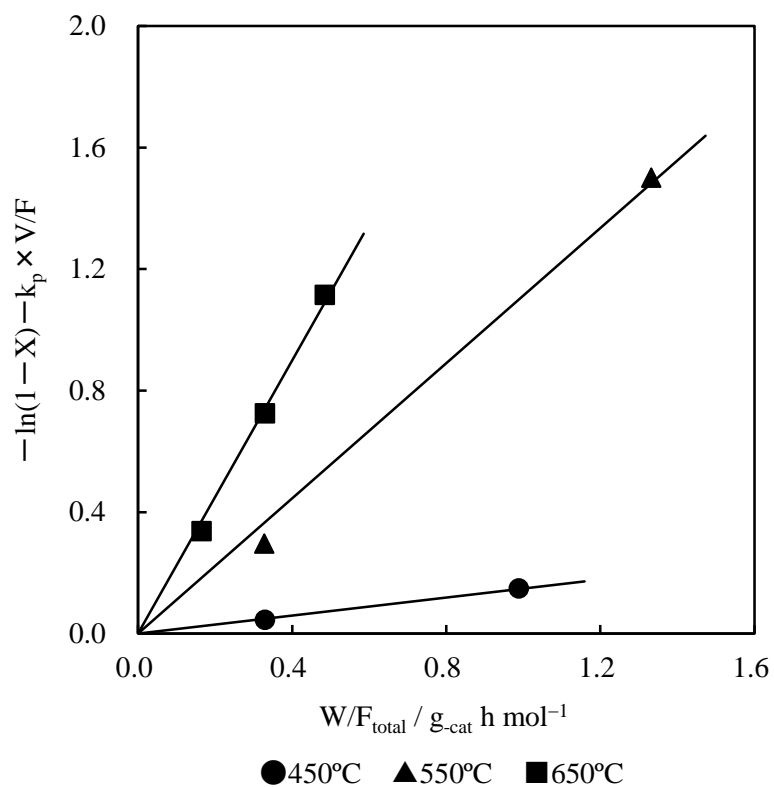


Fig. 2. 13 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(51)

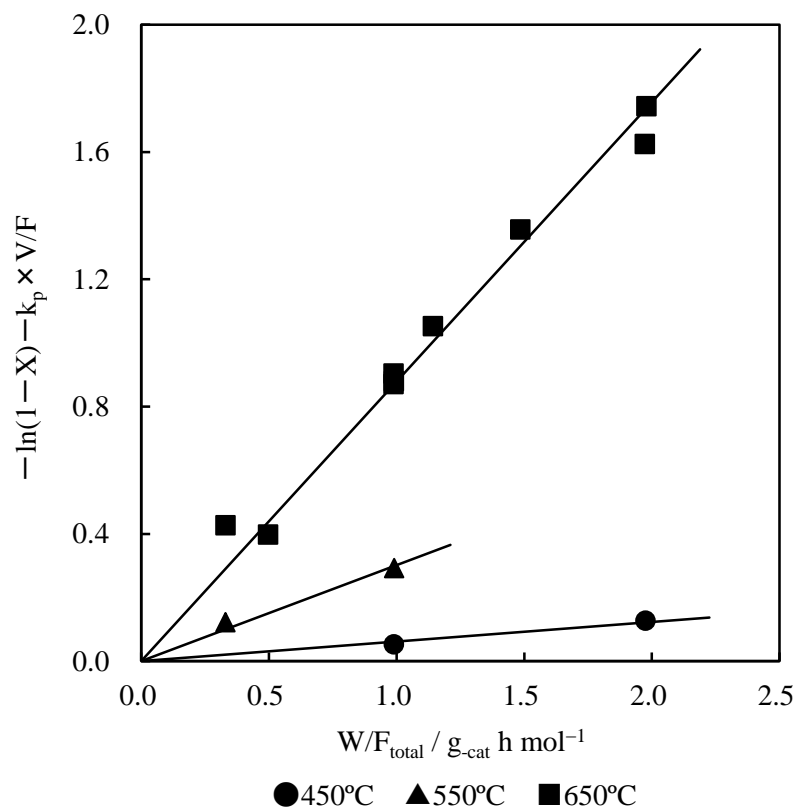
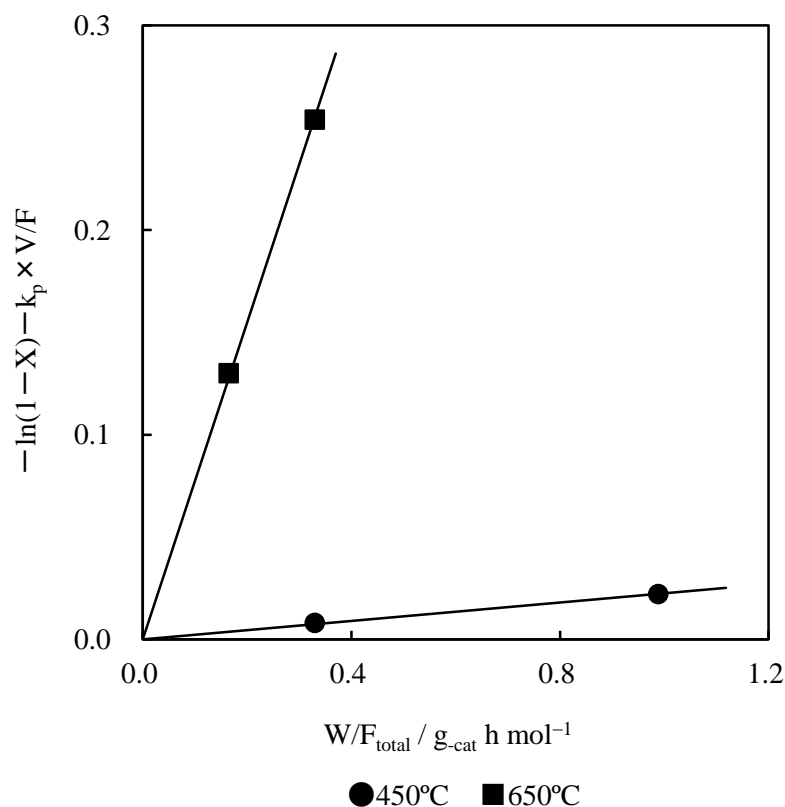


Fig. 2. 14 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(106)

Fig. 2. 15 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(200)

における 1 次プロットは比例関係であった。このことは、熱分解だけでなく触媒反応も反応温度 450 ~ 650°C において 1 次で進行することを示している。

2. 3. 4 触媒性能に及ぼす触媒の酸点密度の影響

触媒性能に及ぼす触媒の酸点密度の影響を調べるために、Si/Al 原子比の異なる種々の H-ZSM-5 を用いてヘプタンの接触分解を行なった。なお、酸点密度とは $\text{Al}(\text{Si}+\text{Al})$ の値を示す⁵⁾。Table. 2. 5 より、Si/Al 原子比が大きいほど、Langmuir 表面積と細孔外表面積が減少する傾向が認められた(細孔外表面積: 89 ~ 31 m² g⁻¹)。Mochizuki らは、様々な結晶子径(100 ~ 1000 nm)と細孔外表面積(49 ~ 12 m² g⁻¹)を有する H-ZSM-5 を用いた 450 ~ 650°C におけるヘキサンの接触分解を行ない、H-ZSM-5 の結晶子径は触媒活性と選択性に影響を及ぼさないと報告している。このことは、H-ZSM-5 上でのヘキサンの接触分解が、上記の反応条件において拡散律速ではないということを示している。したがって、本研究においても触媒活性と選択性に及ぼす結晶子径の影響は無視でき

ると推測される。

Fig. 2. 16 に、 E_a と触媒の酸点密度の関係を示す。酸点密度が高いほど、ヘプタンの接触分解に

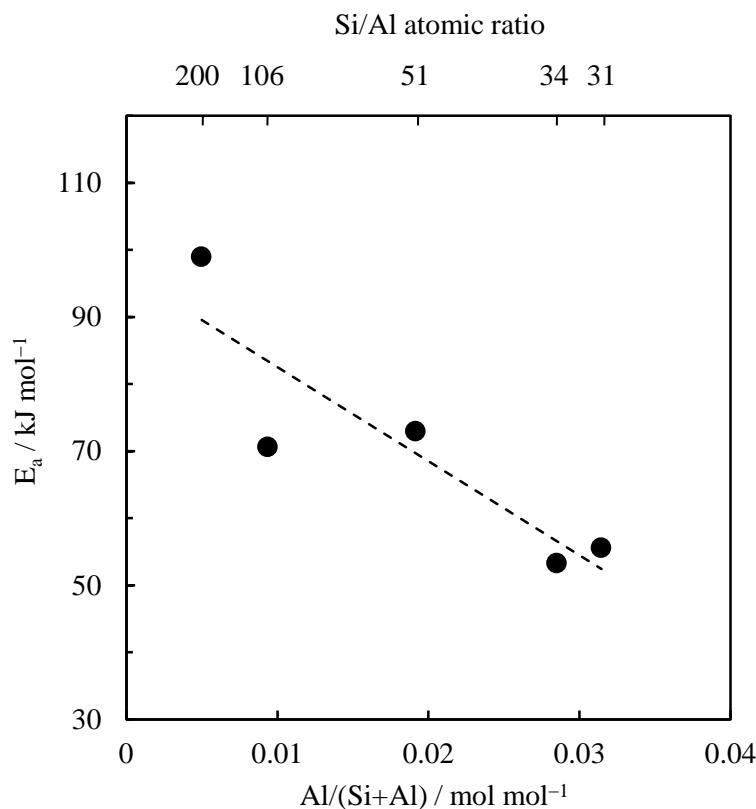


Fig. 2. 16 Effect of acid site density of H-ZSM-5 on the apparent activation energy of *n*-heptane cracking

おける E_a は減少の傾向を示した。Katada らは、酸強度が高い触媒ほどパラフィンの接触分解における E_a は低くなると報告している¹⁶⁾。また、ゼオライトの酸性質は T サイトの位置、すなわち T-O-T 角度が重要な因子であり、T-O-T 角度が大きいほど酸強度が強いということが報告されている¹⁷⁾。ZSM-5 骨格内には 12 種類の T サイトが存在している¹⁰⁾。Han らは、Si/Al 原子比が低くなるにつれて Al が T-O-T 角度が大きい T サイトに位置すると報告している¹⁸⁾。これらのことから、反応の面からみれば、H-ZSM-5 の酸強度には分布があり、かつ H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど強い酸点の割合が高いことが推定される。

Fig. 2. 17 に、反応温度 650°Cにおける各生成物への選択率に及ぼす Si/Al 原子比の影響を示す。ここで、生成物のなかで、BTX とはベンゼン、トルエン、およびキシレンの総和を示す。なお、選択率

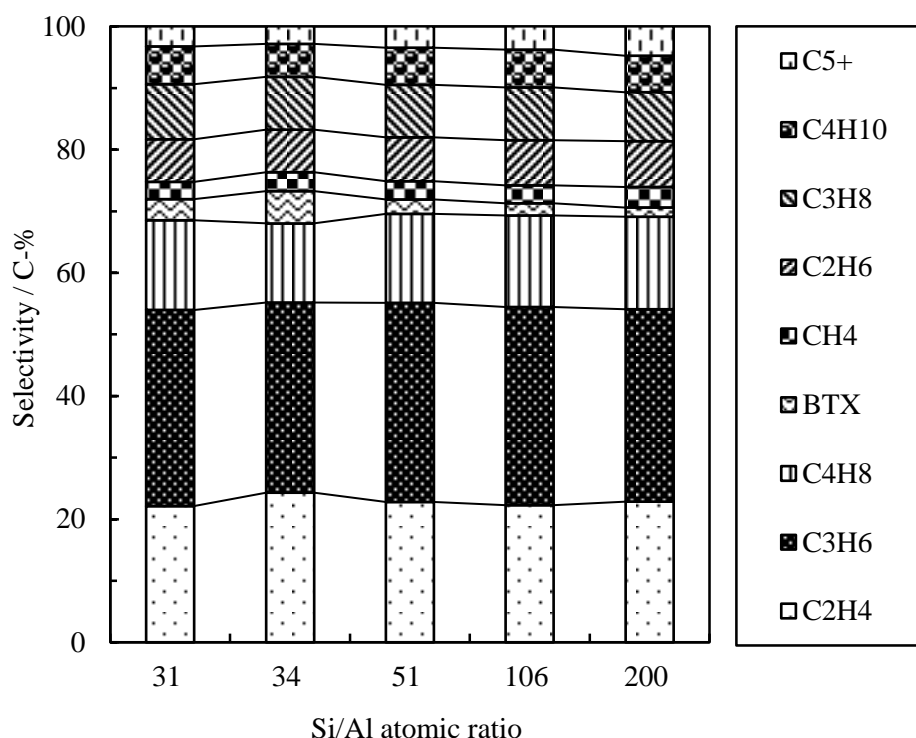


Fig. 2. 17 Effect of acid site density of H-ZSM-5 on selectivities of *n*-heptane cracking at ca. 70% conversion (Reaction Temp. = 650°C, TOS = 15 min)

に及ぼす転化率の影響を考慮して、転化率を約70%にそろえた。すべてのH-ZSM-5は、ほとんど同じ選択率を示した。このことは、酸点密度が選択率にほとんど影響を及ぼさないということを示している。また、反応温度550°Cにおいても同様であった。このことから酸点密度によって単分子反応と2分子反応の寄与の割合は変わらないと考えられる。さらに、酸強度が選択性にほとんど影響を及ぼさないことも推論される。

Haag らは、538°Cでのヘキサンの接触分解における H-ZSM-5 の触媒活性が H-ZSM-5 中の Al 濃度に比例することから、すべての酸点は同じ活性を有すると主張している⁴⁾。しかし、彼らは、低温でのヘキサンの接触分解について検討していない。Wielers らは我々と同様の傾向を見いだしており、その原因は H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど単分子反応に比べて活性化エネルギーが低い2分子反応の寄与の割合が大きくなるためであると主張している⁵⁾。しかし、本研究から酸点密度によって単分子反応と2分子反応の寄与の割合は変わらないことが明らかになったことから (Fig. 2. 17), その主張は否定される。また、骨格外 Al 種と酸点の相互作用により強い酸点が生成することが報告されている¹⁹⁾。したがって、もし酸点密度が高いほど骨格外 Al 種が多く存在しているのならば、Fig. 2. 16

に示した結果になると考えられる。しかし、本研究で使用した H-ZSM-5 は Al 濃度と酸量がほぼ一致していることから (Table 2. 5), その可能性は否定される。Mochizuki らは、単分子反応が支配的に進行する高温 (550 ~ 650°C) における H-ZSM-5 上でのヘキサンの接触分解を行ない、H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど単分子反応の活性化エネルギーが低くなることを報告しており²⁰⁾、我々の主張を支持している。しかし、CO-IR²⁰⁾や NH₃-TPD などの酸測定の結果からは、H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど強い酸点の割合が高いということは見いだされていない。今後、より詳細な検討が必要であろう。

2.3.5 各生成物への選択率に及ぼす反応温度の影響

各生成物への選択率に及ぼす反応温度の影響を調べるために、反応温度を変えた実験を行なった。Fig. 2. 18 に、ヘプタンの接触分解における各生成物への選択率と反応温度の関係を示す。なお、触媒として H-ZSM-5(31)を用いた。また、転化率が選択率に及ぼす影響を考慮して転化率は 50%にそろえた。図から明らかなように、高温ほどエチレンとプロピレンへの選択率は増加した。プロピレン/エチレン比は 450°Cにおいて 3.0であったが、650°Cにおいては 1.5となった。これらのことから、プロピレン/エチレン比を上げるには低温が有利であるが、エチレンとプロピレンへの選択率を上げるには高温が有利であり、エチレン+プロピレン収率を上げるには高温で反応する必要があると考えられる。また、プロパンとブタン類への選択率は高温ほど減少した。メタンとエタンへの選択率は高温ほど増加し、ブテン類と芳香族類への選択率は大きな変化はなかった。後述するが、このような反応温度が生成物分布に及ぼす影響は、2分子反応機構と単分子反応機構の割合が反応温度によって異なるからである。

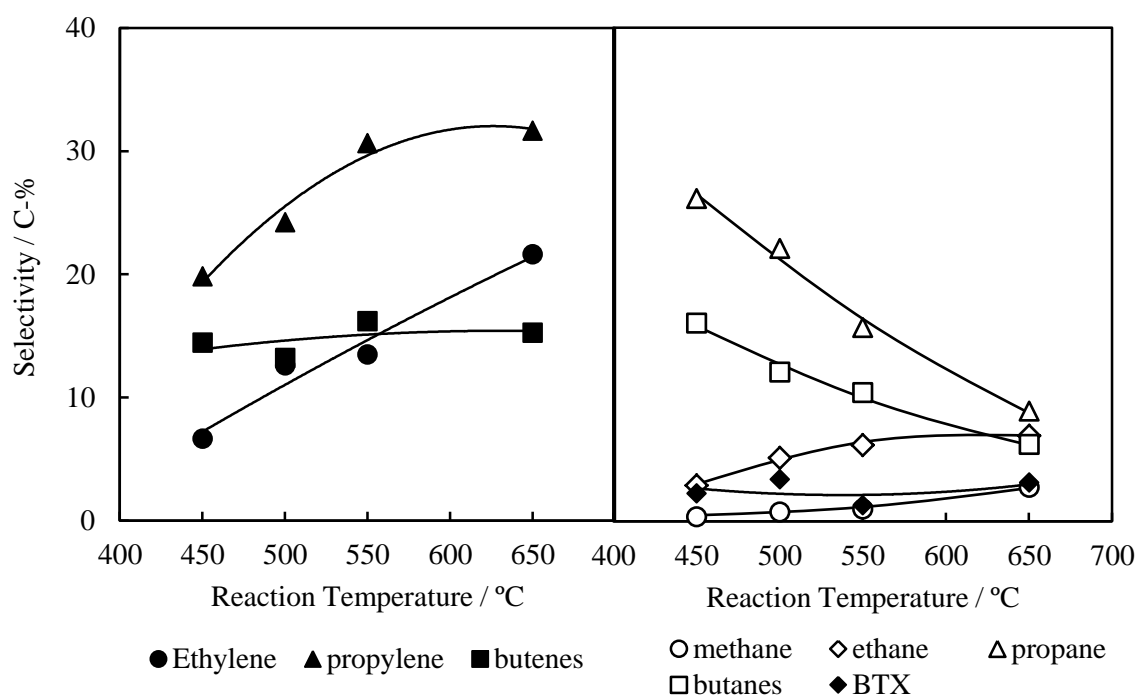


Fig. 2. 18 Relationships between selectivities at a conversion of *ca.* 50% and reaction temperatures for *n*-heptane cracking over H-ZSM-5(31) (TOS = 15 min)

2.3.6 各生成物への選択率に及ぼす転化率の影響

各生成物への選択率に及ぼす転化率の影響を調べるために、 W/F_{total} を変えた実験を行なった。Figs. 2. 19 ~ 2. 21 に、450°C, 550°C, 650°Cにおけるヘプタンの接触分解の転化率と各生成物への選択率の関係を示した。なお、触媒として H-ZSM-5(31)を用いた。反応温度に関わらず、高転化率ほどプロピレンとブテン類への選択率は減少した。エチレンへの選択率は、450°Cにおいてはほとんど変化しなかったが、550°C, 650°Cにおいては高転化率ほど増加した。プロパンへの選択率は、450°C, 550°Cにおいては高転化率ほど増加したが、650°Cにおいてはほとんど変化しなかった。芳香族類への選択率は、低転化率では低かったものの、高転化率では反応温度に関わらず増加した。その他の生成物に関しては、特に目立った変化は見られなかった。

オレフィンからのカルベニウムイオンへのヒドリド移動は高転化率において起こり、パラフィンと不飽和度の高い炭化水素カチオンを形成する。このような不飽和度の高い炭化水素カチオン（例えば、アリルカルベニウムイオン）はさらに環化・脱水素して最終的に芳香族類となる²¹⁾。したがって、芳香族類の生成は低級オレフィンの収率を下げてしまう。Figs. 2. 19 ~ 2. 21 の結果から、芳香族類は逐次的な反応の生成物であり、おもにプロピレンとブテン類から形成されていることがわかる。したがって、芳香族類の生成を抑制することは、低級オレフィンの収率を上げるために重要である。

Fig. 2. 21 より、反応温度 650°Cにおける H-ZSM-5(31)上でのヘプタンの接触分解において、転化率 99.6%でエチレン+プロピレン収率は 59.7 C-%, プロピレン/エチレン比は約 0.72 であった。このプロピレン/エチレン比の値は熱分解のそれ(約 0.5)に比べて約 1.4 倍である。

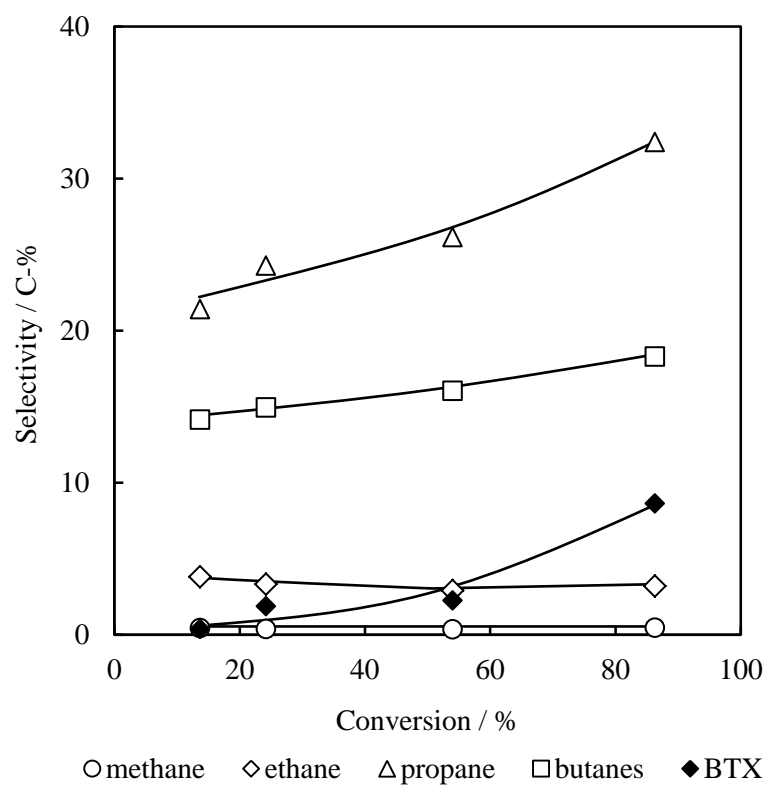
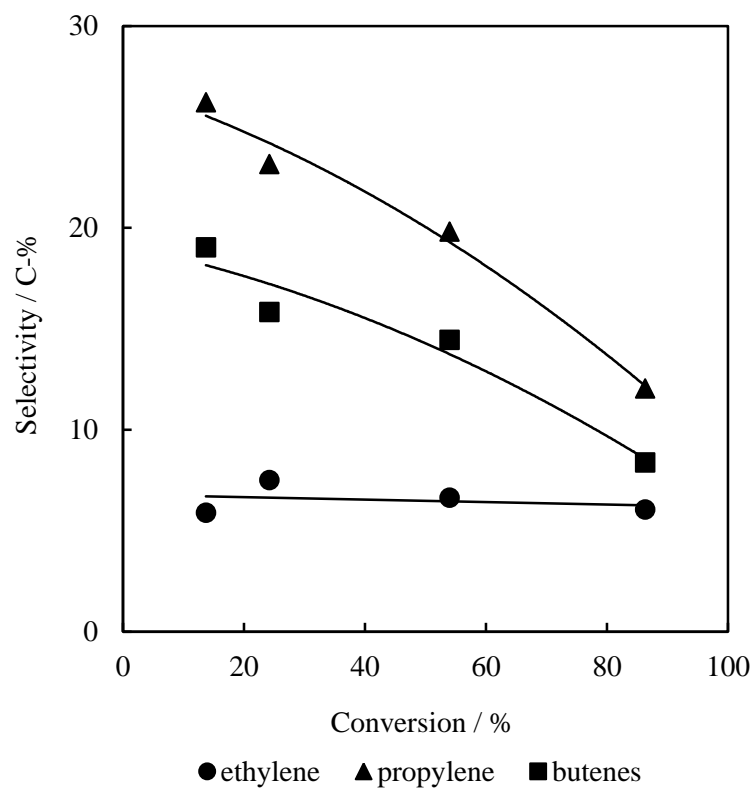


Fig. 2. 19 Relationships between conversion and selectivity for cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5 (31) at 450°C

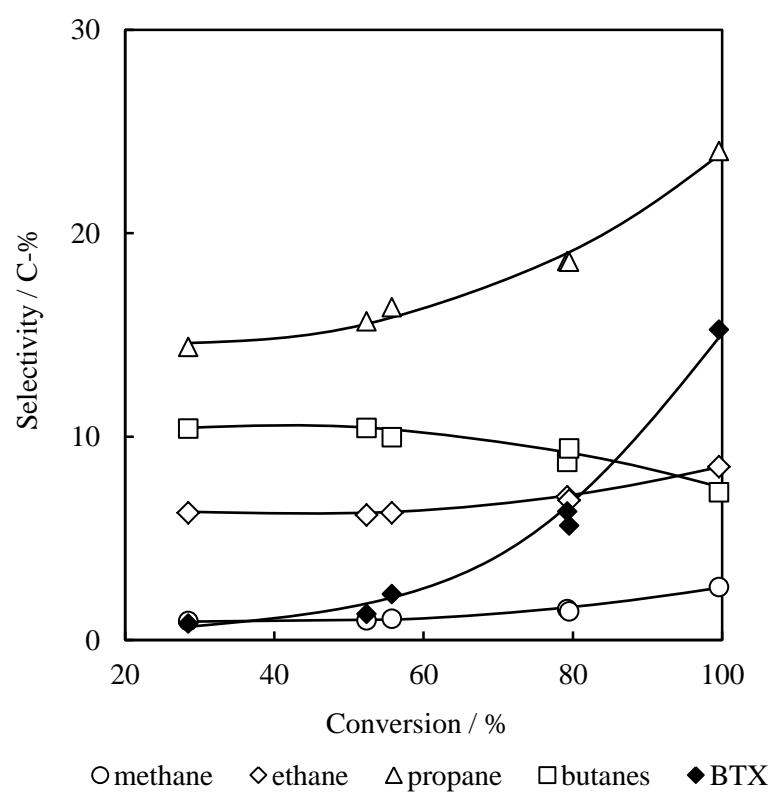
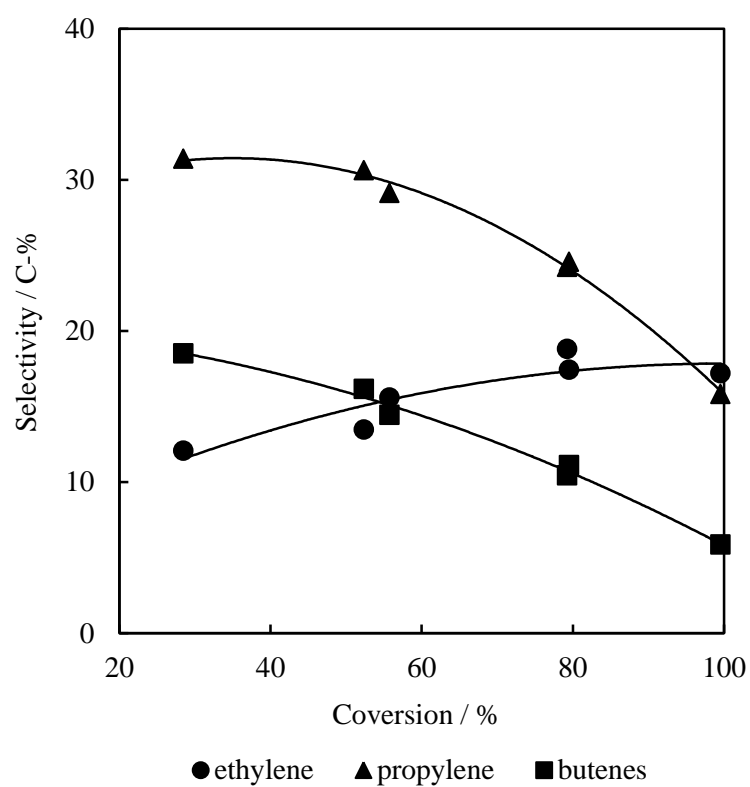


Fig. 2. 20 Relationships between conversion and selectivity for cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5 (31) at 550°C

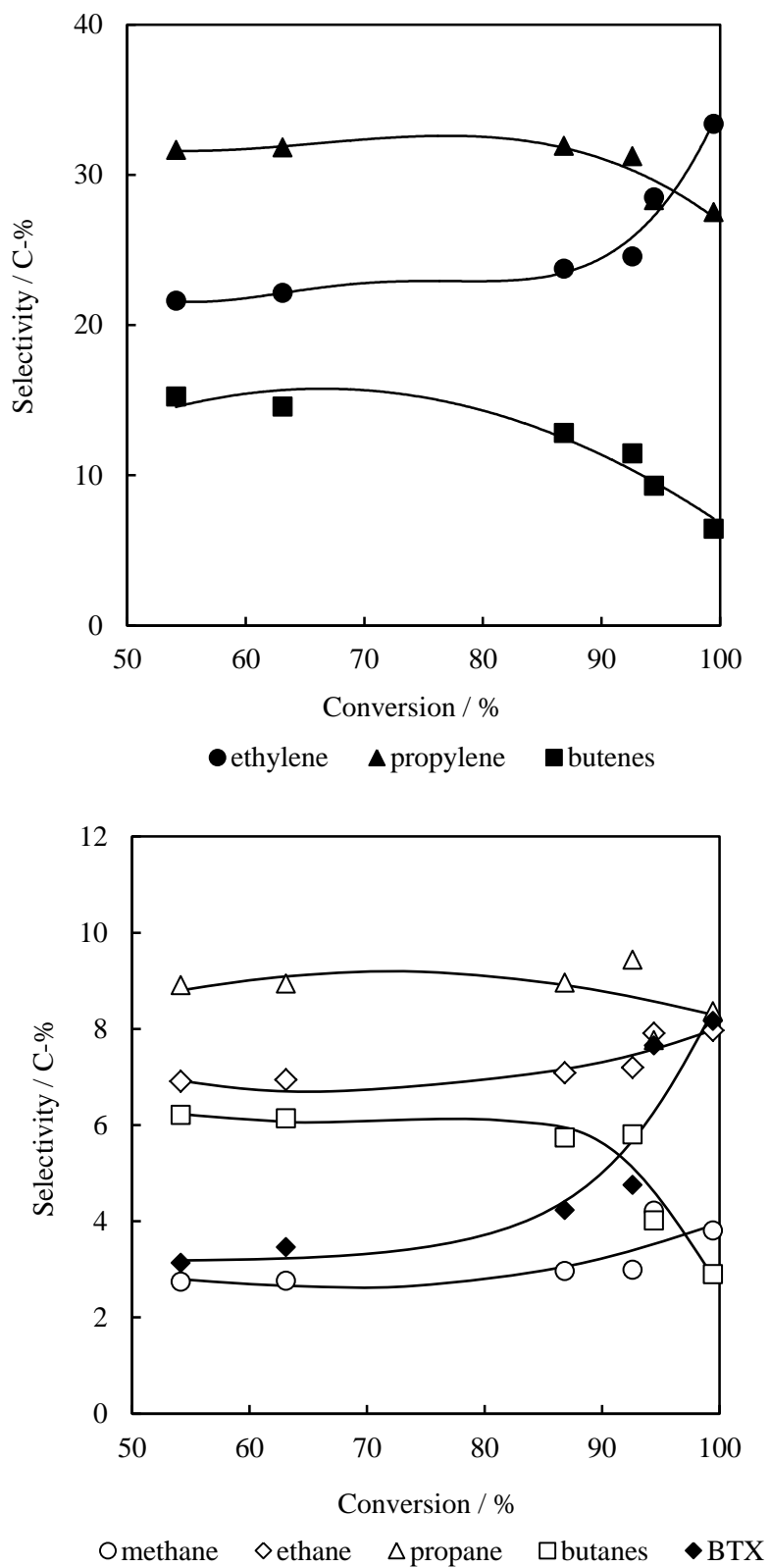


Fig. 2. 21 Relationships between conversion and selectivity for cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5 (31) at 650°C

2.3.7 反応機構

前述のとおり、接触分解は反応温度 450 ~ 650°C において 1 次で進行する。2 分子反応が支配的に進行する条件下 (低温, 高オレフィン分圧) においても、接触分解が 2 次ではなく 1 次反応であることがよく知られている。この件に関してはいくつかの議論がなされているが、詳しいことはわかっていない^{3), 22)}。Haag らは、ほとんどのブレンステッド酸点にカルベニウムイオンが吸着し、カルベニウムイオンの被覆率がほぼ 1 であるためであると提案している³⁾。一方、Kotrel らは、2 分子反応が支配的に進行する条件下であっても、ほとんどのブレンステッド酸点にカルベニウムイオンが吸着していないことを *in situ* 赤外吸光スペクトル分析によって確認している。彼らは、カルベニウムイオン濃度はパラフィン濃度に依存しないと結論づけている²²⁾。以上のことから、接触分解が 1 次で進行するか否かによって反応機構を議論することはできない。

Haag らは、H-ZSM-5(35) 上での単分子反応の E_a と 2 分子反応の E_a を求めるために、単分子反応が支配的となる高温 (450 ~ 540°C) におけるヘキサンの接触分解と、2 分子反応が支配的となる低温 (240 ~ 300°C) におけるヘキサンの接触分解を行なった。その結果、単分子反応の E_a は 126 kJ mol⁻¹、2 分子反応の E_a は 27 kJ mol⁻¹ であると報告している³⁾。Babitz らは、480 ~ 540°C における H-ZSM-5(25) 上でのヘキサンの接触分解を行ない、 E_a が 149 kJ mol⁻¹ であると報告している²³⁾。Narbeshuber らは、450 ~ 550°C における H-ZSM-5(35) 上でのヘキサンの接触分解を行ない、 E_a が 105 kJ mol⁻¹ であると報告している²⁴⁾。また、彼らは炭化水素の炭素鎖が長いほど接触分解の E_a が低くなると報告している。本研究におけるヘプタンの接触分解の E_a は、Fig. 2. 16 に示したように 53 ~ 99 kJ mol⁻¹ であり、彼らが報告した高温におけるヘキサンの接触分解の E_a (105 ~ 149 kJ mol⁻¹) よりも低く、Haag らが報告した低温におけるヘキサンの接触分解の E_a (27 kJ mol⁻¹) よりも高い。しかし、前述のように、酸強度が高い触媒ほどパラフィンの接触分解の E_a が低く¹⁶⁾、パラフィンの炭素鎖が長いほど接触分解の E_a が低い²⁴⁾と報告されている。したがって、反応機構を E_a のみで議論することは困難であると考えられ、生成物選択性からも議論する必要がある。

ヘプタンの接触分解において、2 分子反応機構によるおもな初期生成物は、プロピレン、ブテン類、プロパン、ブタン類である。一方、単分子反応機構による低級オレフィン以外の初期生成物は、水素、

メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサンである^{2), 3)}. ペンタンとヘキサンの生成は、エネルギー的に不安定なメチルカルベニウムイオンとエチルカルベニウムイオンの生成を伴うために、ほとんど起こらない. プロパンとブタンは 2 分子反応機構の主生成物である. 一方、水素、メタン、エタンは、単分子反応機構のみで生成する. このことから、水素、メタン、エタンの生成の程度が単分子反応機構の寄与の度合のパラメーターとなると考えた. 前述のとおり、高温ほど、プロパンとブタン類への選択率は減少し、メタンとエタンへの選択率は増加した (Fig. 2. 18). このことから、ヘプタンの接触分解は高温ほど単分子反応が優位に進行すると推測できる. Fig. 2. 22 に、各反応温度における水素、メタン、エタンの収率とヘプタン転化率の関係を示す. なお, Fig. 2. 8 ($1/F_{\text{total}} = 6.59 \text{ h mol}^{-1}$)

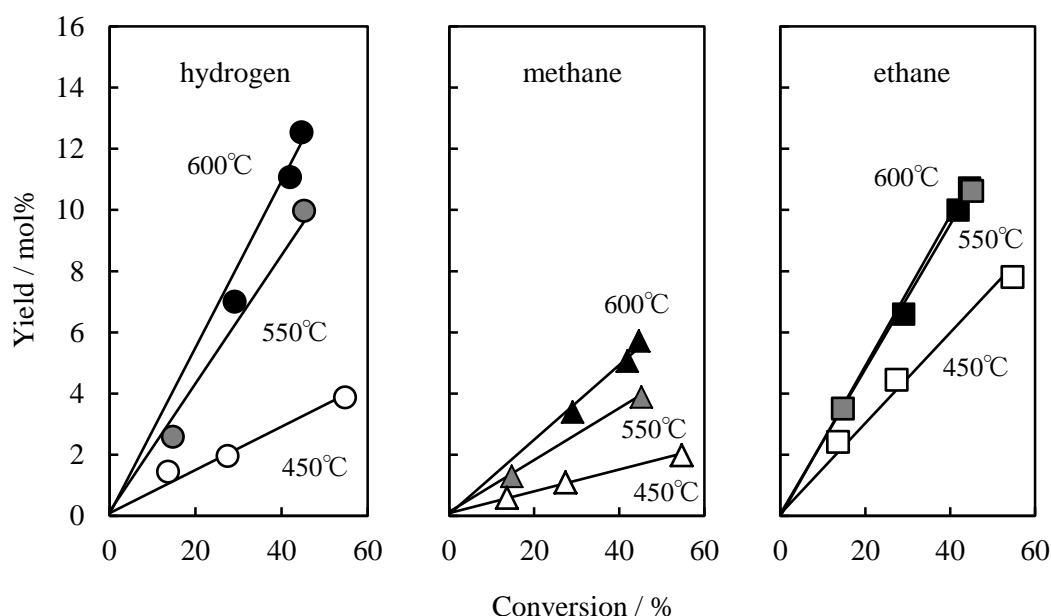


Fig. 2. 22 Relationships between yield of hydrogen, methane, or ethane and *n*-heptane conversion at various temperatures for heptane cracking over H-ZSM-5(51) (TOS = 15 min)

から、熱分解のヘプタン転化率は 450°C で 0%, 550°C で 0.5%, 600°C で 2.1% であった. したがって、熱分解の寄与はほぼ無視できることがわかる. 水素、メタン、エタンへの収率は、いずれの反応温度においてもヘプタン転化率が少なくとも約 40% まではヘプタン転化率に比例した. このことは、転化率 40% まではこれらの生成物が、逐次的な反応によって生成したり、消費されたりしないことを示している.

Fig. 2. 23 に、単分子反応機構の寄与の度合のパラメーターである水素、メタン、エタンへの選択

率の総計と反応温度の関係を示す。なお、前述のとおりプロパンとブタンは 2 分子反応機構の主生成物のために、この総計からは除外した。高温ほど水素、メタン、エタンへの選択率の総計は高くなり、400℃では約 12%であるのに対して、600℃、650℃では約 65%となった。このことは、600℃以上では単分子反応が支配的に進行していると推定される。

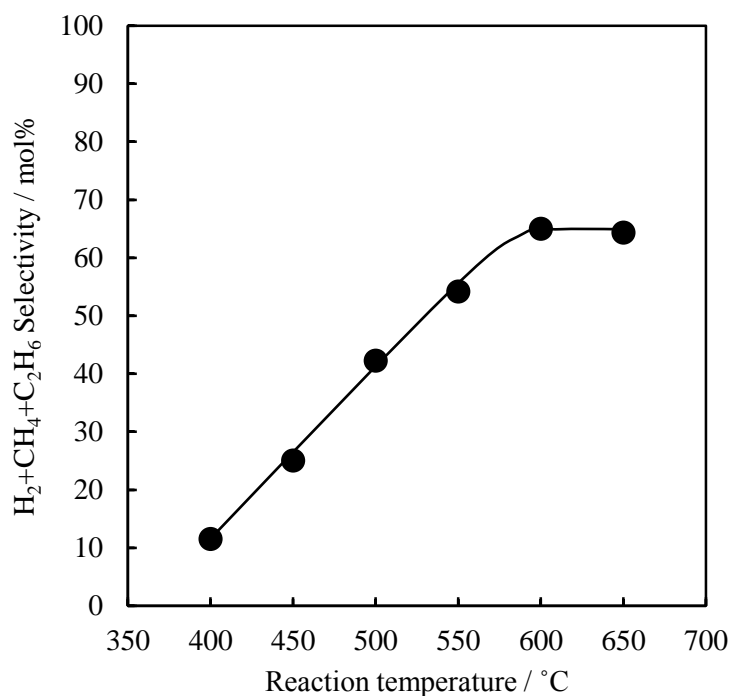


Fig. 2. 23 Relationships between sum of selectivity to hydrogen, methane, or ethane and reaction temperatures for *n*-heptane cracking over H-ZSM-5(51) (TOS = 15 min)

Fig. 2. 24 に、水素、メタン、エタンへの選択率の総計とヘプタン初圧の関係を示す。反応温度が 500℃の場合、ヘプタン初圧が高いほど水素、メタン、エタンへの選択率の総計は減少した。これは、ヘプタン初圧の増加に伴い生成オレフィンの分圧が増加し、触媒表面上のカルベニウムイオン濃度が高くなることによって、2 分子反応の寄与の割合が高くなったためと考えられる。一方、反応温度が 600℃の場合、ヘプタン初圧が増加しても水素、メタン、エタンへの選択率の総計はほとんど変化しなかった。このことは、ヘプタン初圧が増加しても、単分子反応が支配的に進行していることを示している。

前述のとおり、反応温度 650℃において高いエチレン+プロピレン収率とプロピレン/エチレン比が

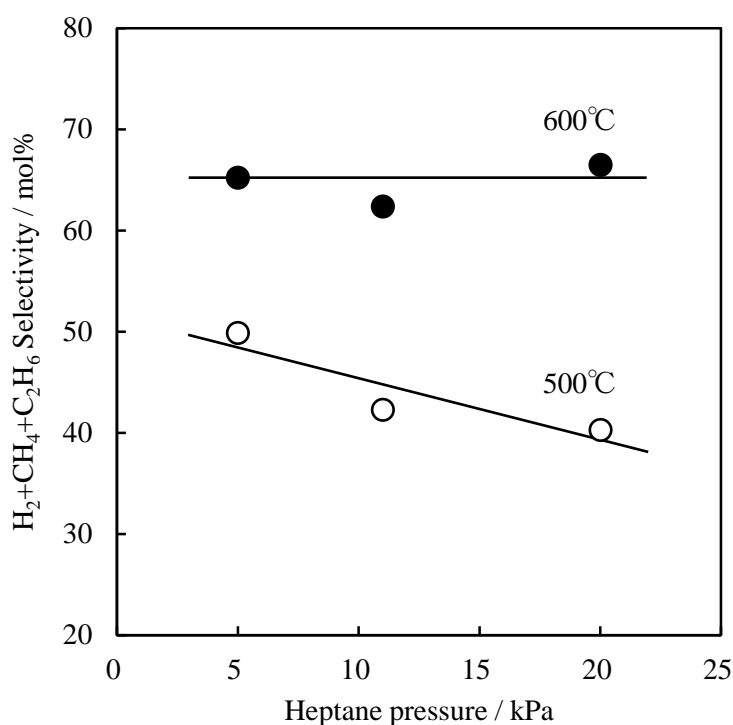


Fig. 2. 24 Relationships between sum of selectivity to hydrogen, methane, or ethane and *n*-heptane pressure for *n*-heptane cracking over H-ZSM-5(51) (TOS = 15 min)

得られることがわかった。また、高温においては単分子反応が支配的に進行することがわかった。これらのことから、低級オレフィン収率を高くするためには、単分子反応が支配的に進行する 600 ~ 650°Cのような高温が望ましいことが明らかとなった。

2. 4 結言

接触分解の反応機構やゼオライトの酸性質と低級オレフィン生成の関連性を明らかにするために、広範な反応温度 (450 ~ 650°C) におけるヘプタンの熱分解と Si/Al 原子比を変えることによって得られる酸点密度が異なる種々の H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのナフサの主成分であるヘプタンの接触分解の反応速度論的解析を行なった。その結果、反応温度 650°C における H-ZSM-5 (Si/Al=31) 上でのヘプタンの転化率が 99.6%, エチレン+プロピレン収率は 59.7 C-%, プロピレン/エチレン比は約 0.72 であった。このプロピレン/エチレン比の値は熱分解のそれ (約 0.5) に比べて約 1.4 倍である。また、H-ZSM-5 の酸点密度が高いほどヘプタンの接触分解の E_a が低くなることから、反応の面からみれば、H-ZSM-5 の酸強度には分布があり、かつ H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど強い酸点の割

合が高いことを推論した。さらに、反応温度が低温(550℃以下)においては単分子反応とともに2分子反応が進行するが、反応温度が600～650℃においては単分子反応が支配的に進行することが明らかとなった。このことは、実験的に得られたエチレン+プロピレン収率を上げるためには高温で反応する必要があることが、単分子反応機構によって説明されることを示している。

引用文献

- 1) K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **149**, 126-133(2012).
- 2) W.O. Haag, R.M. Dessau, in: *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis*, vol. II, Verlag Chemie, Weinheim, Berlin, 305-316(1984).
- 3) W. O. Haag, R. M. Dessau, R. M. Lago, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **60**, 255-265(1991).
- 4) W.O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1375-1394(1994).
- 5) A. F. H. Wielers, M. Vaarkamp, M. F. M. Post, *J. Catal.* **127**, 51-66(1991).
- 6) T. Yashima, Y. Sakaguchi, S. Namba, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **7**, 739-751(1981).
- 7) 菊地 英一, 瀬川 幸一, 多田 旭男, 射水 雄三, 服部 英, “新しい触媒化学(第2版)”, 三井出版, 185(2004).
- 8) 小野 嘉夫, 鈴木 勲, “吸着の科学と応用”, 講談社, 71-73(2003).
- 9) M. Niwa, K. Katada, *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 215-226(1997).
- 10) 「Database of Zeolite Structures」 〈<http://www.iza-structure.org/databases/>〉 (2013/10/16 アクセス).
- 11) K. K. Pant, D. Kunzyu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **36**, 103-120(1996).
- 12) M. Murata, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **6**, 252-258(1973).
- 13) W. G. Appleby, W. H. Avery, W. K. Meerbott, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2279-2285(1947).
- 14) D.S. Aribike, A.S. Susu, *Thermochim. Acta*, **127**, 247-258(1988).
- 15) J. P. Chakraborty, D. Kunzru, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **86**, 44-52(2009).
- 16) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, *Appl. Catal. A*,

373, 208-213(2010).

- 17) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208-19217(2009).
- 18) O. H. Han, C-S. Kim, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 469-472(2002).
- 19) Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites*, **8**, 101-105(1988).
- 20) H. Mochizuki, T. Yokoi, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, in: Proceedings of AIChE Annual Meeting, Pittsburgh(2012).
- 21) T. Komatsu, H. Ishihara, Y. Fukui, T. Yashima, *Appl. Catal. A: Gen.*, **214**, 103-109(2001).
- 22) S. Kotrel, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **191**, 55-61(2000).
- 23) S. M. Babitz, B. A. Williams, J. T. Miller, R. Q. Snurr, W. O. Haag, H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.*, **179**, 71-86(1999).
- 24) T. F. Narbeshuber, H. Vinek, J. A. Lercher, *J. Catal.*, **157**, 388-395(1995).

第3章 H-ZSM-5 ゼオライト触媒上での単成分系と2成分系炭化水素の接触分解

3.1 緒言

第2章では、H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でナフサの主成分であるヘプタンの接触分解を行なうことで、接触分解についての基礎的な知見を得ることができた。しかし、Tables 1.1 ~ 1.2 に示したように、ナフサは種々の炭化水素の混合物であるためにヘプタン以外の炭化水素についても検討を加える必要があると考えられる。さらに、単成分の接触分解だけでなく、各種炭化水素の混合系についても検討を加える必要がある。そこで本章では、反応温度 650°C における H-ZSM-5 触媒上でのヘプタン以外の単成分系炭化水素の接触分解を行なうことによって、触媒上でのナフサの代表的な成分の反応性、およびそれらの成分が触媒の選択性や活性劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。さらに、反応温度 650°C における 2 成分系炭化水素の接触分解を行なうことによって、共存炭化水素が他成分に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。混合系について、おもに以下の 2 点に着目した。

第1に、第2章において、反応温度 650°C においては単分子反応が支配的に進行することを明らかにした。しかし、反応系に多量のオレフィンが共存すると、2 分子反応の寄与が大きくなり、転化率が高くなる可能性がある。そこで、1-ヘキセン共存下におけるヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの接触分解を行なうことによって、このときのヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの接触分解の反応機構について検討を加えることにした。

第2に、H-ZSM-5 の細孔入口径は、シクロヘキサンとほぼ同じサイズ(約 0.6 nm)であるために、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンなどのシクロヘキサン類の細孔内拡散速度は遅いことが予想される。シクロヘキサン類が共存していると細孔内で直鎖状のパラフィンやオレフィンが、シクロヘキサン類を追い越して拡散することができないために拡散阻害を受けて分解速度が低下する可能性がある。そこで、シクロヘキサン類共存下における 1-ヘキセンおよびヘプタンの接触分解を行なうこと

によって、シクロヘキサン類による拡散阻害の影響について検討を加えることにした。

3.2 実験

3.2.1 触媒調製

H-ZSM-5(Si/Al=51)は、第2章に記述した水熱合成法とイオン交換法により調製した。

3.2.2 反応試験

反応試験には常圧固定床流通式反応装置を用いた。本章では、反応温度 $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ ， $W/F_{\text{total}} = 0.03 \sim 0.68 \text{ g}_{\text{-cat}} \text{ h mol}^{-1}$ の条件で反応試験を行なった。単成分系において使用した原料と2成分系における原料の組み合わせを、Tables 3. 1, 3. 2に示す。単成分系の場合は、各原料初圧をヘプタンの接触分解時のヘプタン初圧と合わせるために、原料初圧に原料炭素数をかけた値が $7 \times 10.9 \text{ kPa}$ になるように原料を供給し、キャリアーガスとして N_2 を使用した。また、2成分系の場合は、それぞれの成分の分圧に炭素数をかけた値が単成分系の場合の半分になるようにした。なお、熱分解の寄与を明らかにするために、触媒の代わりに石英砂を反応管に充填して、各種炭化水素の熱分解を反応温度 $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ で行なった。その他の条件は、接触分解と同様である。詳細は、第2章に示したとおりである。

3.3 結果と考察

3.3.1 単成分系の熱分解

高温における各種原料の接触分解においては、熱分解も同時に起こる。そこで、各種原料の熱分解の寄与について検討した。Figs. 3. 1 ~ 3. 7に、各種原料を用いたときの熱分解の1次プロットを示した。図から明らかなように、各種原料を用いたときの1次プロットが比例関係であることがわかり、これらの原料の熱分解が1次反応であることがわかった。1次プロットの直線の傾きから $k_p \times V$ の値を得た。

Table 3. 1 Reactants

Reactants	Purity / %	Manufacturer
<i>n</i> -hexane	96.0	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
<i>n</i> -heptane	99.0	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
<i>n</i> -octane	98.0	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
3-methylpentane	99.0	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
2-methylhexane	99.0	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.
methylcyclopentane	95.0	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
cyclohexane	99.5	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
methylcyclohexane	98.0	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
1-hexene	95.0	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Table 3. 2 Combinations of reactant for binary cracking

<i>n</i> -heptane/1-hexene
cyclohexane/1-hexene
methylcyclohexane/1-hexene
<i>n</i> -heptane/cyclohexane
<i>n</i> -heptane/methylcyclohexane

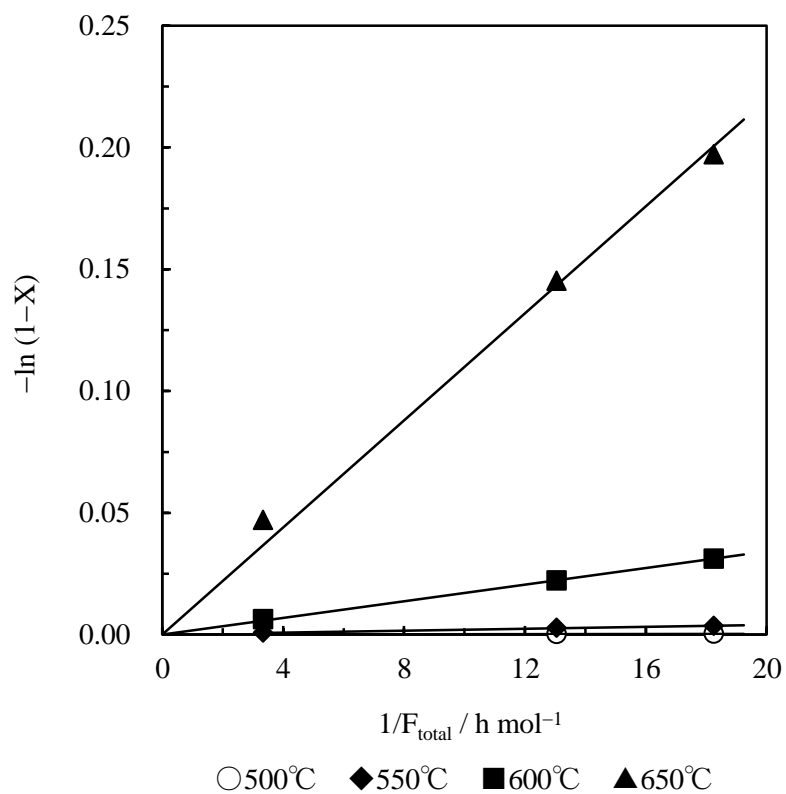


Fig. 3. 1 First-order plots for thermal cracking of *n*-hexane

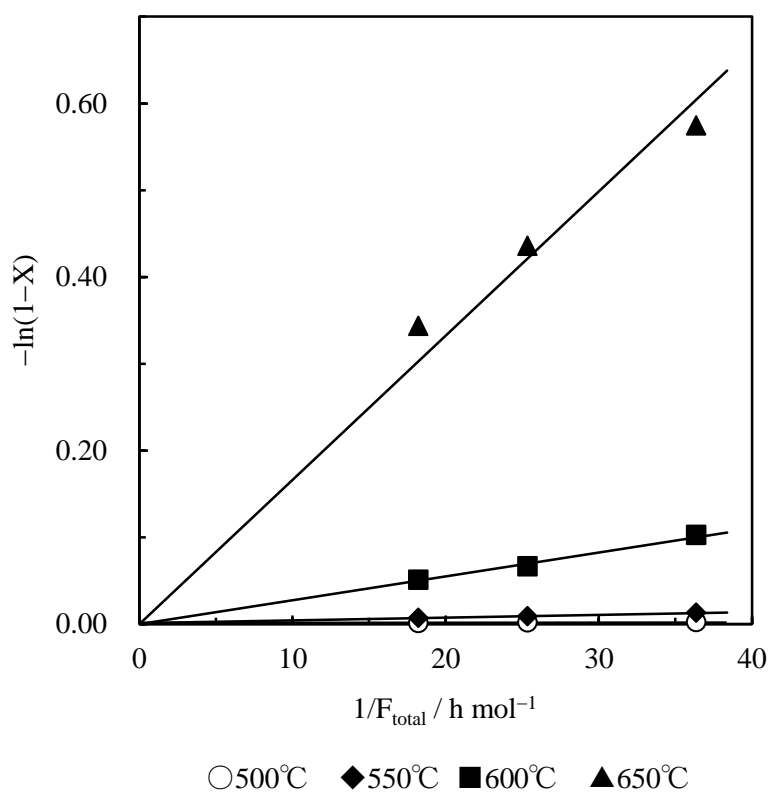


Fig. 3. 2 First-order plots for thermal cracking of *n*-octane

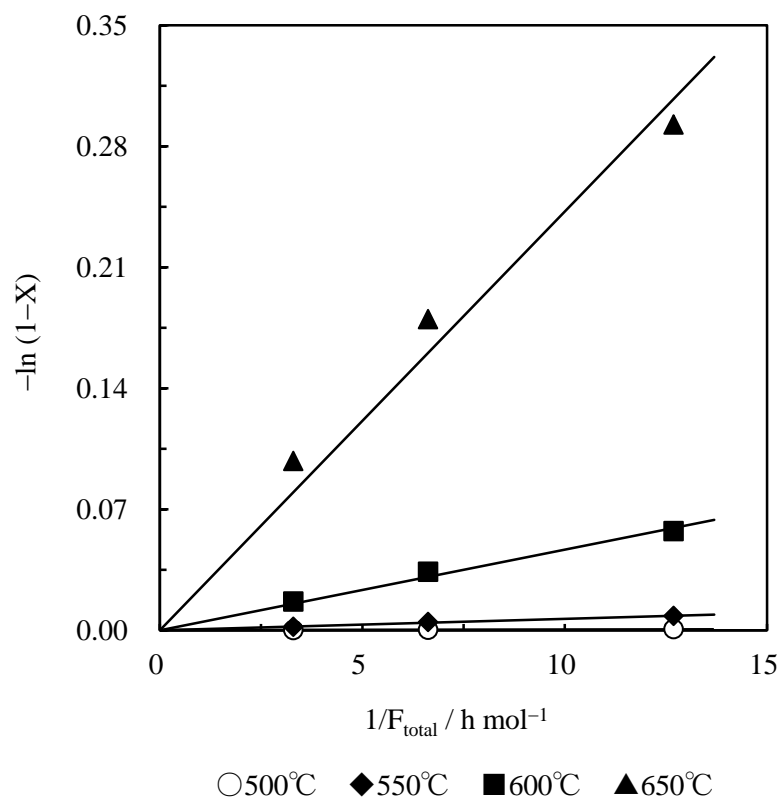


Fig. 3. 3 First-order plots for thermal cracking of 3-methylpentane

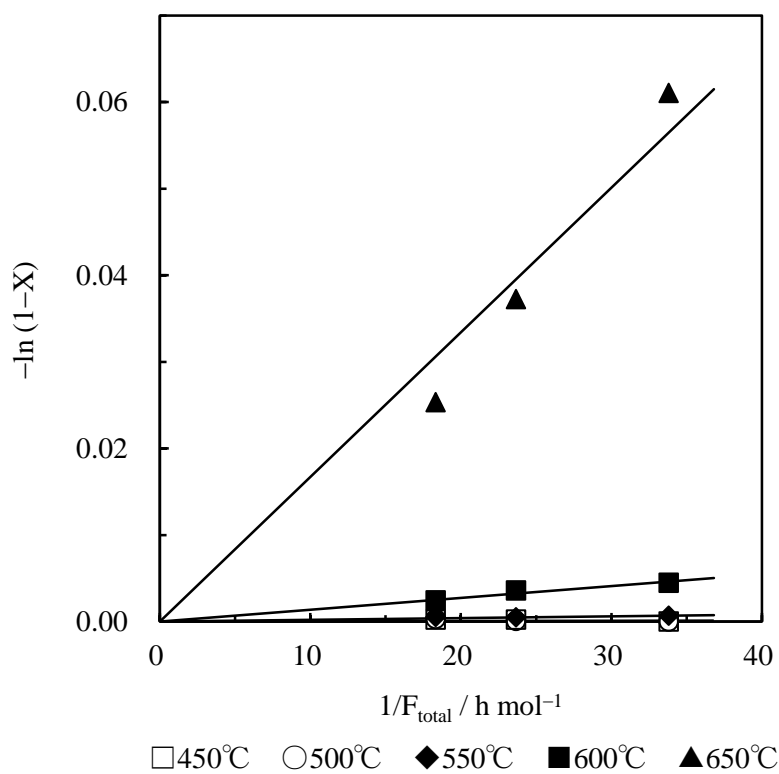


Fig. 3. 4 First-order plots for thermal cracking of methylcyclopentane

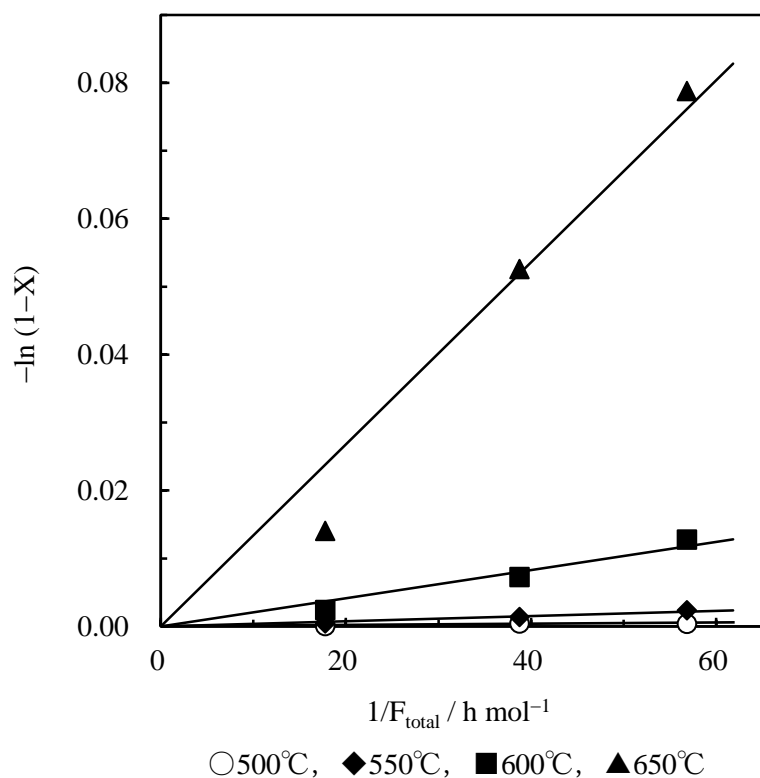


Fig. 3. 5 First-order plots for thermal cracking of cyclohexane

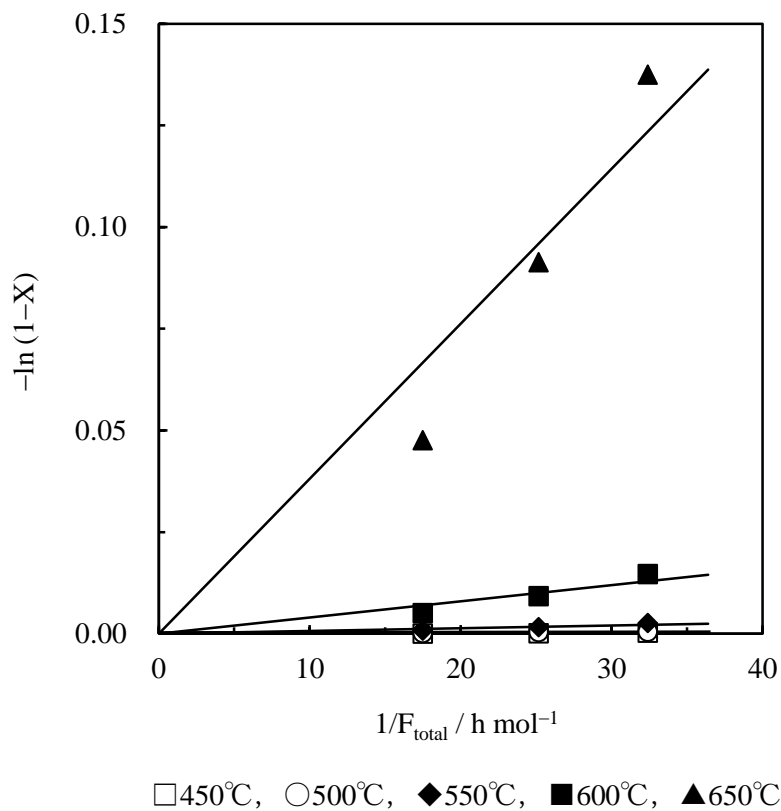


Fig. 3. 6 First-order plots for thermal cracking of methylcyclohexane

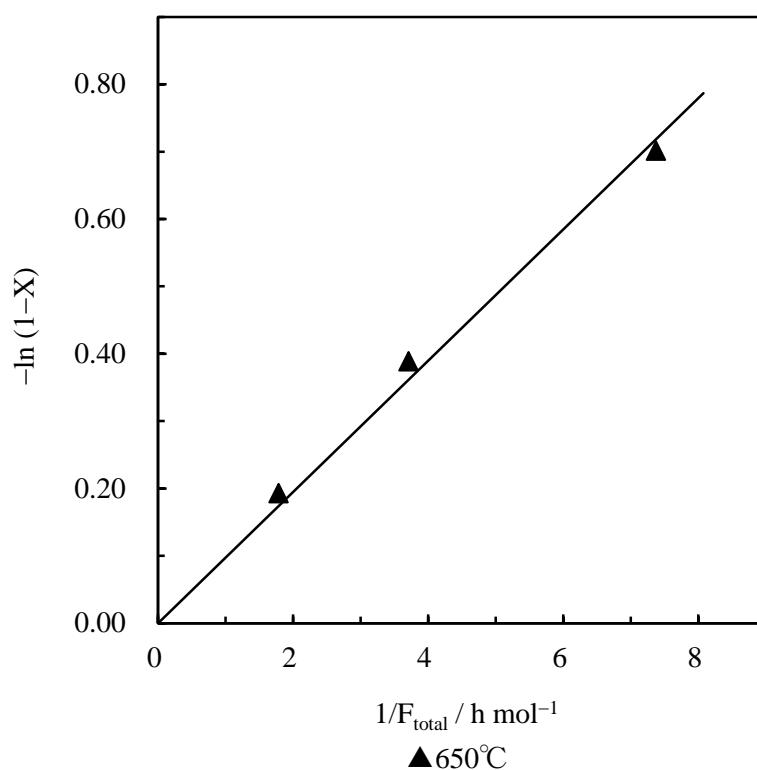


Fig. 3. 7 First-order plot for thermal cracking of 1-hexene

Table 3. 3 に、各種原料の熱分解の $k_p \times V$ と、アレニウスプロットから得られた活性化エネルギー (E_a) を示す。Table 3. 3 より、熱分解の反応性は、1-ヘキセンがもっとも高く、つぎに直鎖または側鎖をもつパラフィンとなり、もっとも低い炭化水素はシクロパラフィンとなった。

Table 3. 3 $k_p \times V$ and E_a for thermal cracking of C_{6-8} hydrocarbons

Reactants	$k_p \times V / 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}$					$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	
<i>n</i> -hexane	0.00	0.196	2.02	17.1	110	251
<i>n</i> -heptane	0.00	0.362	3.69	31.5	214	253
<i>n</i> -octane	0.00	0.600	3.57	27.6	166	224
3-methylpentane	0.00	0.567	6.67	46.6	242	239
2-methylhexane	0.303	0.959	4.85	30.2	149	201
methylcyclopentane	0.0397	0.0319	0.205	1.37	16.7	277
cyclohexane	0.00	0.0680	0.381	2.07	13.4	208
methylcyclohexane	0.0403	0.124	0.677	3.98	38.1	224
1-hexene					974	

3.3.2 単成分系の接触分解

第2章に記述したヘプタンの接触分解と同様に、熱分解の寄与を差し引くことで、H-ZSM-5(51)上での各種原料を用いたときの接触分解の1次プロットを行なった。Figs. 3. 8 ~ 3. 14 に、各種原料を用いたときの接触分解の1次プロットを示した。図から明らかなように、いずれの1次プロットも原点を通る直線となったことから、各種原料を用いたときの接触分解は反応温度 450 ~ 650°Cにおいて1次反応であることが確かめられた。さらに、1次プロットの傾きから k_c を求め、アレニウスプロットを行なった。Table 3. 4 に、各原料を用いたときの k_c と接触分解の E_a を示す。Table 3. 4 より、反応原料の構造の違いにより、反応性および E_a に違いがあることがわかる。直鎖パラフィン同士を比較すると、炭素数が多くなるほど反応性が高く E_a が低くなることがわかる。この理由は、第1級炭素原子に比べて反応性が高い第2級炭素原子の割合が増えるからであると考えられる。また、2-メチルヘキサンとヘプタンを比較すると、2-メチルヘキサンの反応性の方が高かった。この理由は、第2級炭素原子に比べて反応性が高い第3級炭素原子を有するからであると考えられる。このことは、シクロヘキサンとメチルシクロペンタンの場合にも当てはまる。しかし、3-メチルペンタンとヘキサンにおいては、3-メチルペンタンの反応性の方が、特に低温において低い。この理由は、3-メチルペンタンの2分子反応はかさ高い遷移状態を経由することから、ゼオライト内のインターセクション以外の細孔では2分子反応が起こりにくいためであると考えられる¹⁾。高温においては単分子反応が支配的に起こることから、3-メチルペンタンとヘキサンとの反応性の違いが少ないと考えられる。

今野²⁾は、拡散律速下におけるメチルシクロヘキサンの接触分解の活性化エネルギー E_a は 87 kJ mol⁻¹ であると報告している。拡散律速下でこのような高い活性化エネルギー E_a を示すのは、MFI型ゼオライト中のメチルシクロヘキサンの拡散の活性化エネルギー E_D が 44 kJ mol⁻¹ と高いためであると説明している。本研究から得られたメチルシクロヘキサンの $E_a = 80.7$ kJ mol⁻¹ は、報告されている $E_a = 87$ kJ mol⁻¹ と近い。このことは、本研究においてもメチルシクロヘキサンの接触分解が拡散律速下であることを示している。また、メチルシクロヘキサンと同じ環構造を持つシクロヘキサンの接触分解も、同様に拡散律速下であることが予想される。

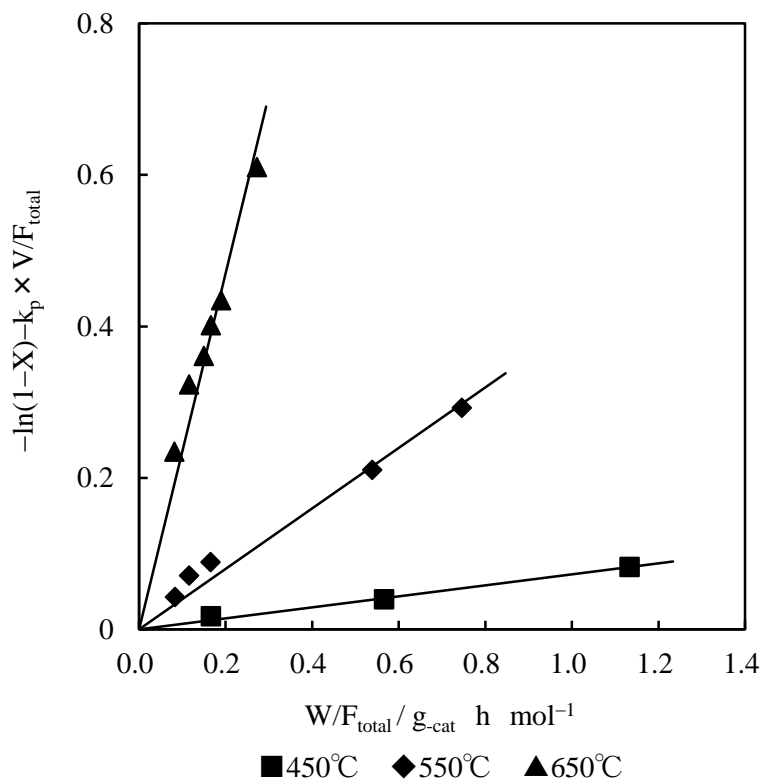


Fig. 3. 8 First-order plots for catalytic cracking of *n*-hexane

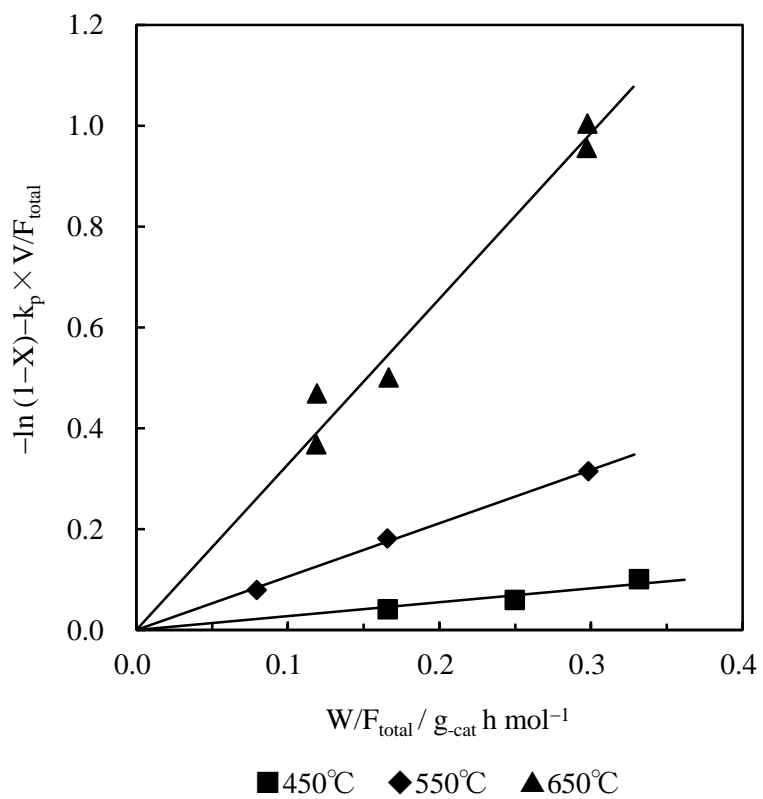


Fig. 3. 9 First-order plots for catalytic cracking of *n*-octane

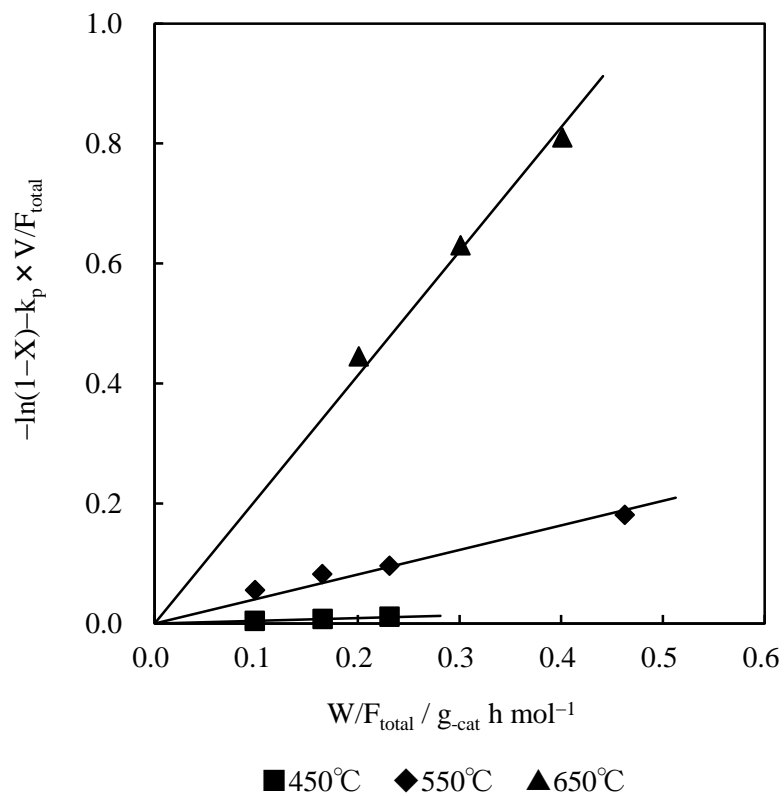


Fig. 3. 10 First-order plots for catalytic cracking of 3-methylpentane

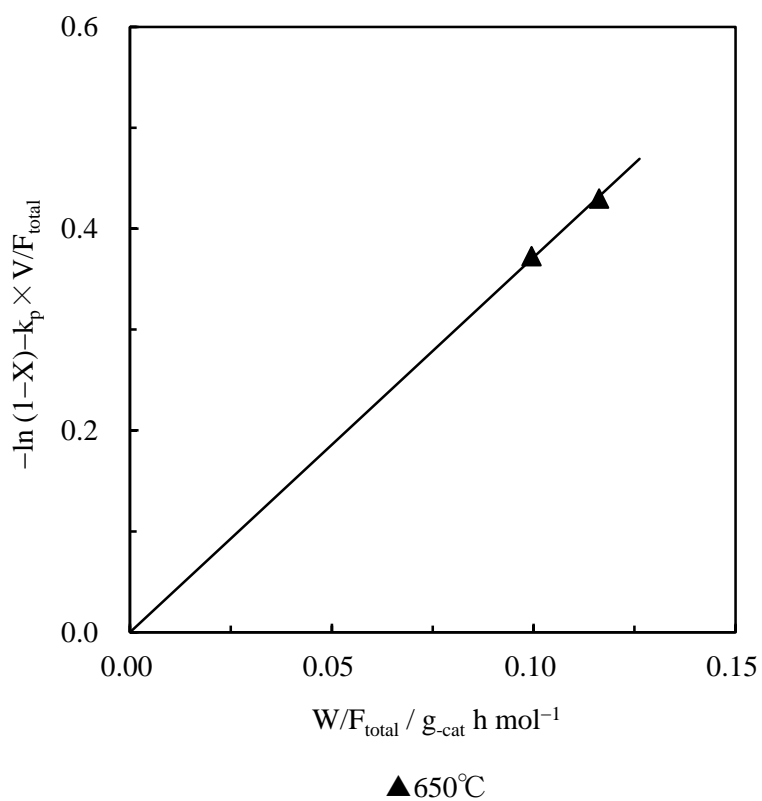


Fig. 3. 11 First-order plot for catalytic cracking of 2-methylhexane

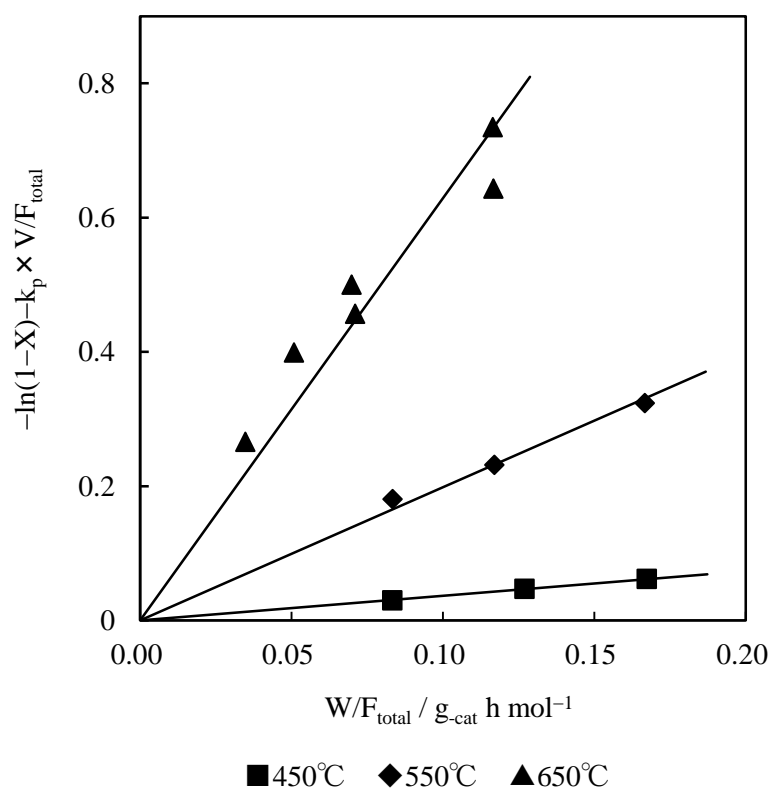


Fig. 3. 12 First-order plots for catalytic cracking of methylcyclopentane

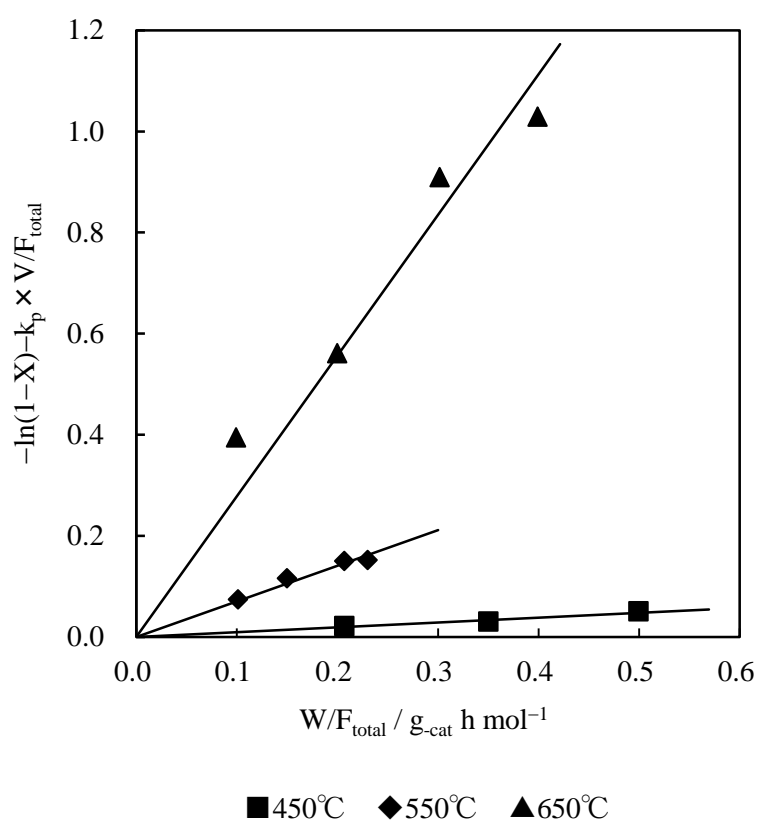


Fig. 3. 13 First-order plots for catalytic cracking of cyclohexane

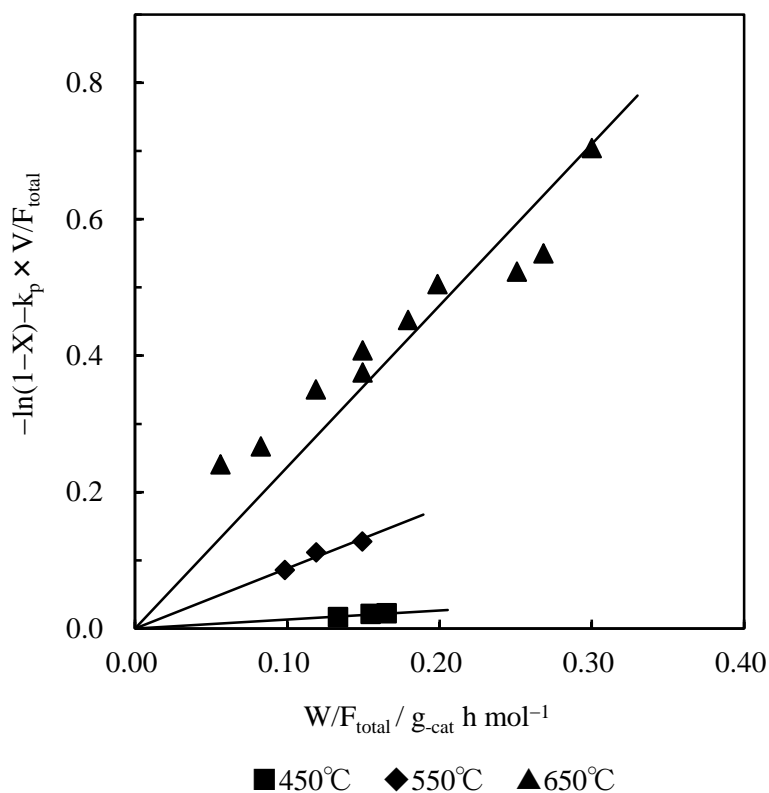
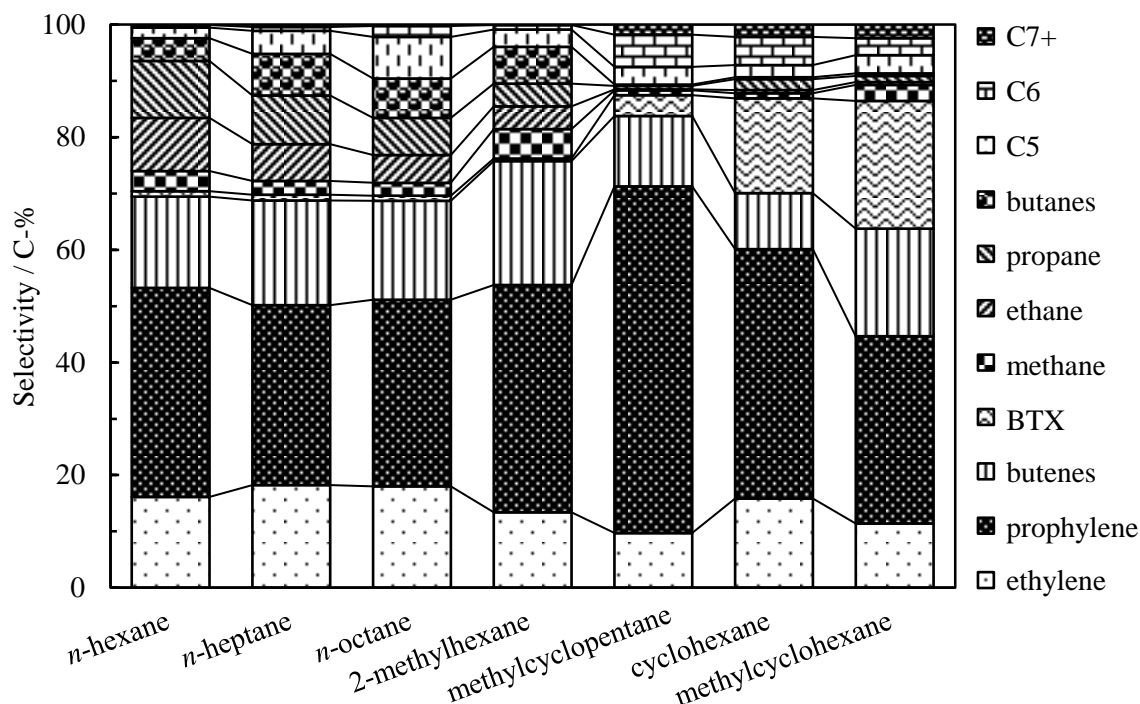


Fig. 3. 14 First-order plots for catalytic cracking of methylcyclohexane

Table 3. 4 First-order rate constant and E_a for catalytic cracking of C_{6-8} hydrocarbons

Reactants	$k_c / \text{mol g-cat}^{-1} \text{h}^{-1}$			$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
	450°C	550°C	650°C	
<i>n</i> -hexane	0.0726	0.570	2.35	96.8
<i>n</i> -heptane	0.177	0.719	2.60	74.3
<i>n</i> -octane	0.275	1.06	3.28	68.7
3-methylpentane	0.0453	0.409	2.07	106.2
2-methylhexane	-	-	3.72	-
methylcyclopentane	0.368	1.98	6.29	79.0
cyclohexane	0.0959	0.704	2.78	93.7
methylcyclohexane	0.132	0.881	2.37	80.7

Fig. 3. 15 に、反応温度 650°Cにおける各種原料の接触分解における選択率を示す。ただし、転

Fig. 3. 15 C-% selectivity at ca. 38% conversion in C₆₋₈ hydrocarbons cracking at 650°C

化率を約 38%に揃えた。Fig. 3. 15 より、直鎖パラフィン同士を比較した場合、炭素数が変わっても低級オレフィンへの選択性は、ほとんど同じであった。低級オレフィンへの選択率に注目すると、メチルシクロペンタンの方がもっとも高いことがわかった。特に、プロピレン選択性は 60 C-%ときわめて高い。シクロパラフィン、化学量論的に 2 つのオレフィンに分解するために、直鎖または側鎖をもつパラフィン原料に比べてオレフィンへの選択率が高くなったのであろう。メチルシクロペンタンに比べて、シクロヘキサンとメチルシクロヘキサンは、低級オレフィンへの選択率が低く、芳香族類への選択率が高かった。これは、シクロヘキサンとメチルシクロヘキサンの場合は分解を伴わない脱水素が起きているためと考えられる。実際に、Fig. 3. 16 に示したように、シクロヘキサンの場合はベンゼンが、メチルシクロヘキサンの場合はトルエンが BTX の中ではもっとも多く生成した。

反応原料が活性劣化に及ぼす影響を調べるために、転化率減少割合を求めた。Table 3. 5 に、各種原料の接触分解における転化率減少割合を示す。ここで、転化率減少割合とは、式(3. 1)に示すように、初期転化率から流通時間 195 min における転化率を差し引き、初期転化率で割った値である。Table 3. 5 より、メチルシクロヘキサンの転化率減少割合がもっとも大きいことがわかる。

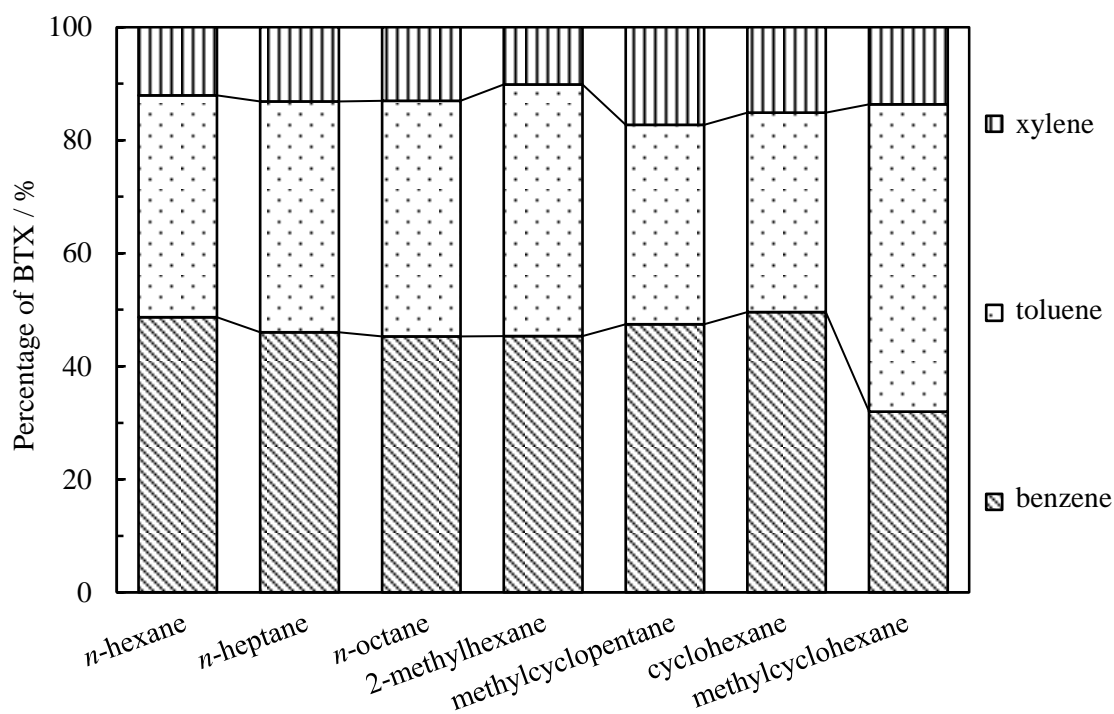


Fig. 3. 16 Percentage of BTX at *ca.* 38% conversion in C₆₋₈ hydrocarbons cracking at 650°C

Table 3. 5 Percent conversion reduced at *ca.* 38% conversion in C₆₋₈ hydrocarbons cracking at 650°C

Reactants	Percent conversion reduced / %
<i>n</i> -hexane	1.1
<i>n</i> -heptane	3.8
<i>n</i> -octane	3.6
2-methylhexane	2.8
methylcyclopentane	9.2
cyclohexane	8.7
methylcyclohexane	51.4

$$\text{Percent conversion reduced [\%]} = \frac{\text{initial conversion} - \text{conversion (TOS = 195 min)}}{\text{initial conversion}} \times 100 \quad (3.1)$$

Fig. 3. 16 より，メチルシクロヘキサンはトルエンの選択率が高いことが明らかであり，このことはトルエンがコーク前駆体であることを示唆している．

3. 3. 3 2成分系の熱分解

接触分解から熱分解の寄与分を差し引くために，2成分系においても反応温度 650℃における熱分解を行なった．2成分系においても各成分の反応速度は，1次であると仮定して1次プロットを行なった．Figs. 3. 17 ~ 3. 21 に，各2成分系における熱分解の1次プロットを示す．これらの結果より，2成分系における熱分解においても各成分の1次プロットは原点を通る直線であることから，1次反応であることがわかった．Table 3. 6 に，単成分系と2成分系における各成分の $k_p \times V$ を示す．

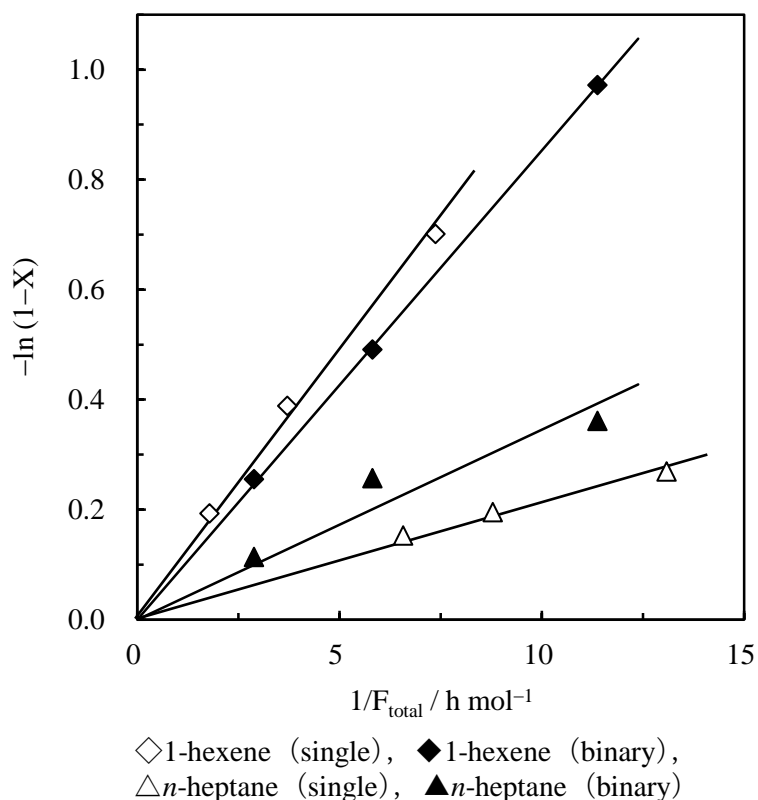


Fig. 3. 17 First-order plots for thermal cracking of *n*-heptane/1-hexene

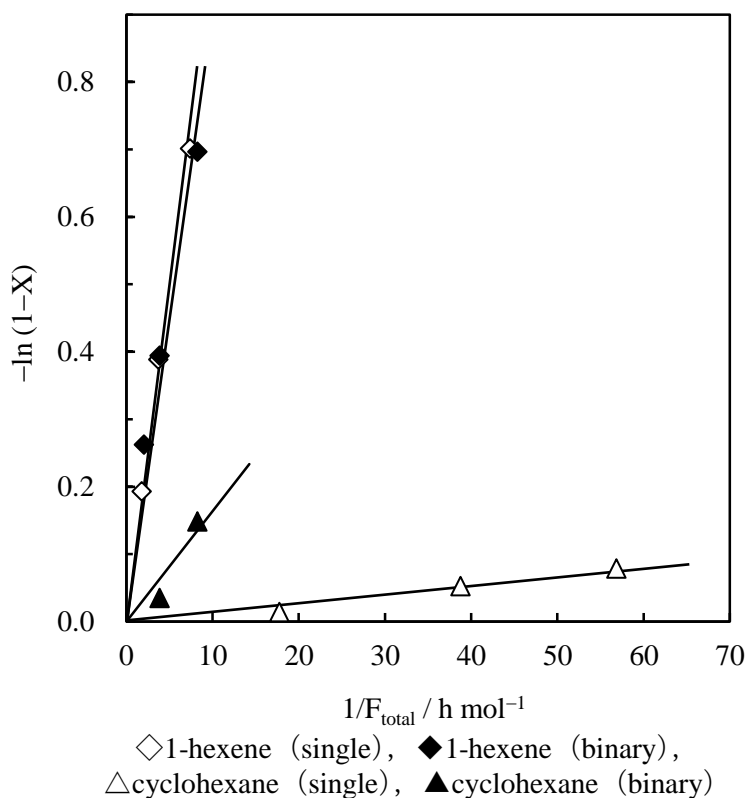


Fig. 3. 18 First-order plots for thermal cracking of cyclohexane/1-hexene

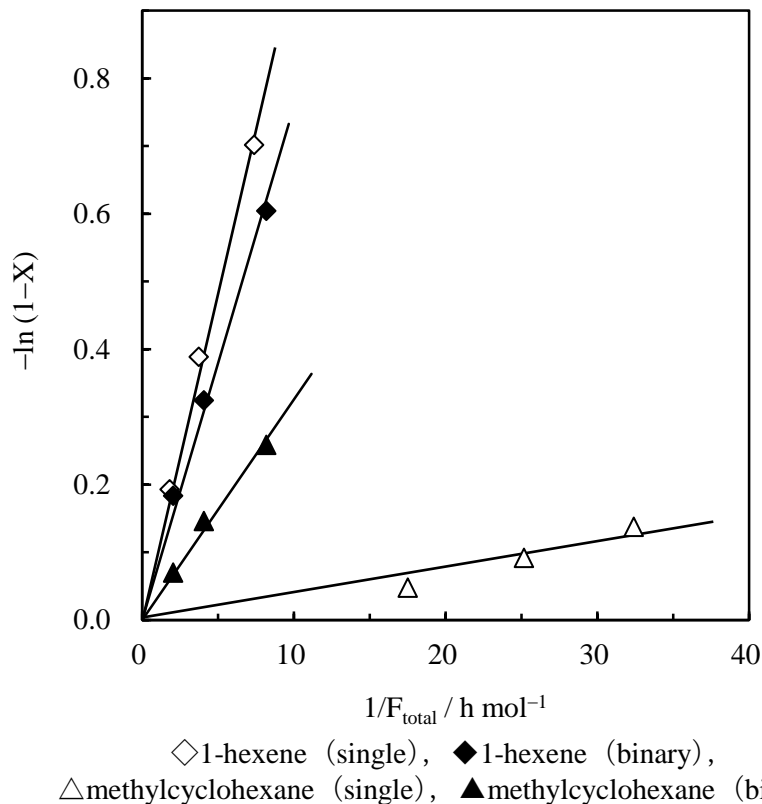


Fig. 3. 19 First-order plots for thermal cracking of methylcyclohexane/1-hexene

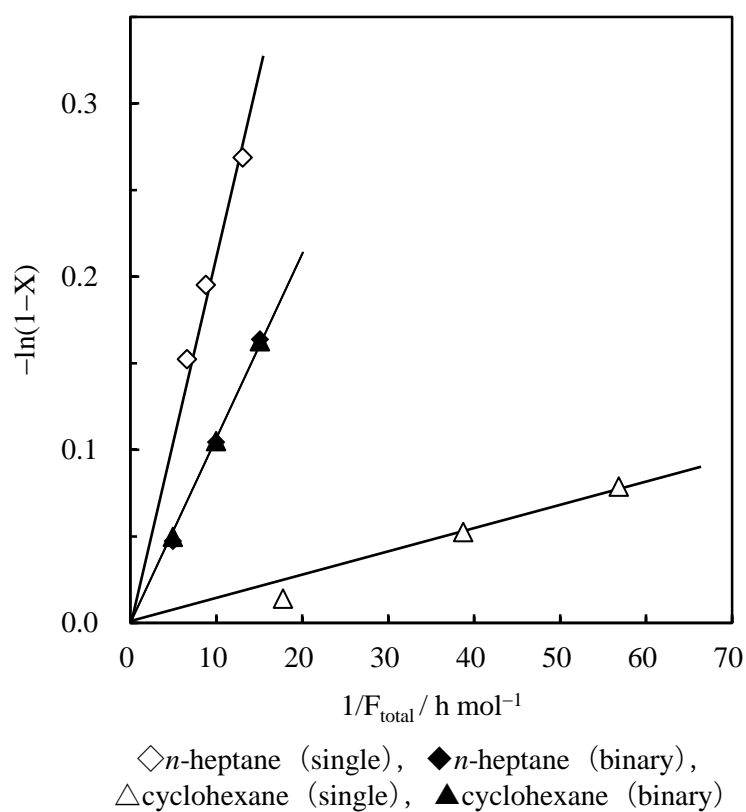


Fig. 3. 20 First-order plots for thermal cracking of *n*-heptane/cyclohexane

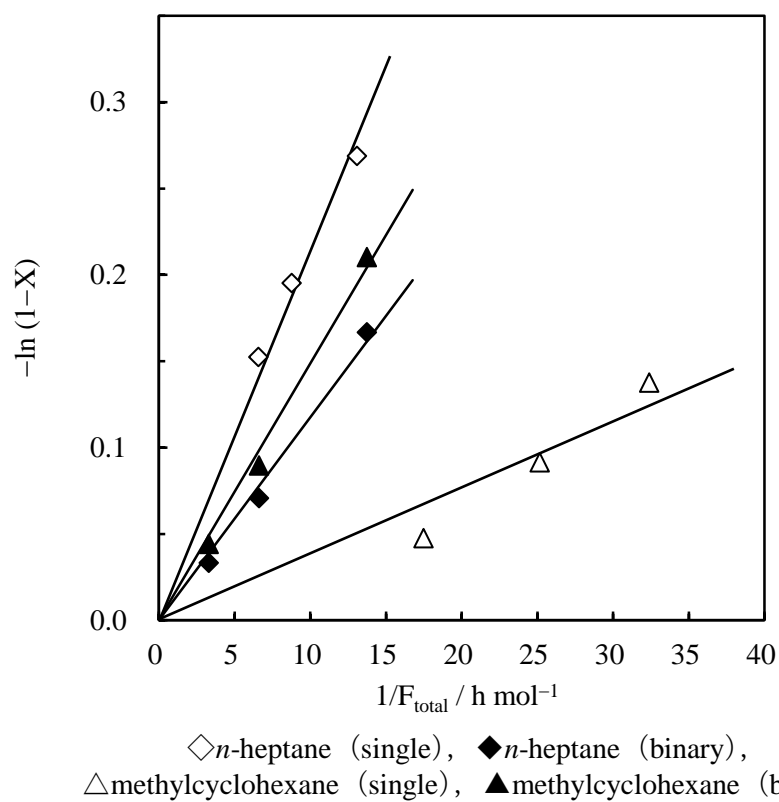


Fig. 3. 21 First-order plots for thermal cracking of *n*-heptane/methylcyclohexane

Table 3. 6 $k_p \times V$ for the thermal cracking of single and binary reactants at 650°C

Combinations	Components	$k_p \times V / \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}$	
		single	binary
<i>n</i> -heptane/1-hexene	<i>n</i> -heptane	214	345
	1-hexene	974	853
cyclohexane/1-hexene	cyclohexane	13.4	164
	1-hexene	974	895
methylcyclohexane/1-hexene	methylcyclohexane	38.1	326
	1-hexene	974	758
<i>n</i> -heptane/cyclohexane	<i>n</i> -heptane	214	107
	cyclohexane	13.4	107
<i>n</i> -heptane/methylcyclohexane	<i>n</i> -heptane	214	118
	methylcyclohexane	38.1	149

Table 3. 6 より、いずれの組合せにおいても単成分系において反応性が高かった成分は、2 成分系のときに低くなり、単成分系において反応性が低かった成分は逆に高くなった。この理由は、単成分系において反応性が低い炭化水素は、自らラジカルを生成しにくい、共存する反応性が高い炭化水素から生成したラジカルと反応することにより単成分系に比べて転化率が高くなったためと考えられる。一方、単成分系において反応性が高い炭化水素は、自ら生成したラジカルを反応性が低い炭化水素により消費されるために、このラジカルを起点とした連鎖反応が進みにくくなり、転化率が低くなったと考えられる。

3.3.4 2成分系の接触分解

反応温度 650°Cにおいて、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンに1-ヘキセンを共存させて反応試験を行なった。Figs. 3. 22 ~ 3. 24 に、ヘプタン/1-ヘキセン系、シクロヘキサン/1-ヘキセン系、メチルシクロヘキサン/1-ヘキセン系の接触分解の1次プロットを示す。図から明らかなように、いずれの系においてもヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの1次プロットは比例関係であった。このことは、1-ヘキセン共存下においてもヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの接触分解が1次反応であることを示している。一方、1-ヘキセンの1次プロットは比例関係とはならなかった。これは、1-ヘキセンの反応性がきわめて高いために、本研究の反応条件では転化率が92%以

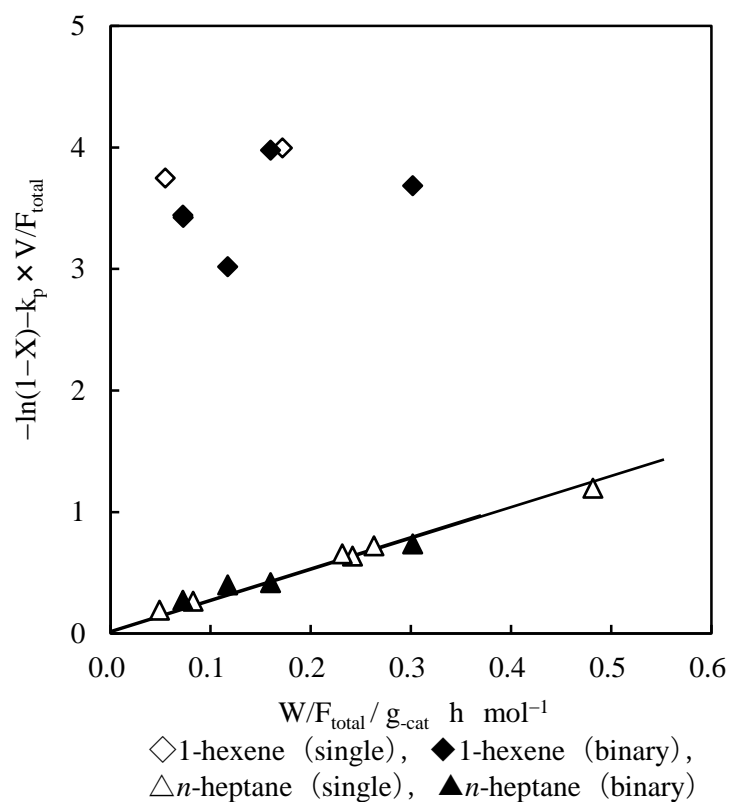


Fig. 3. 22 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane/1-hexene

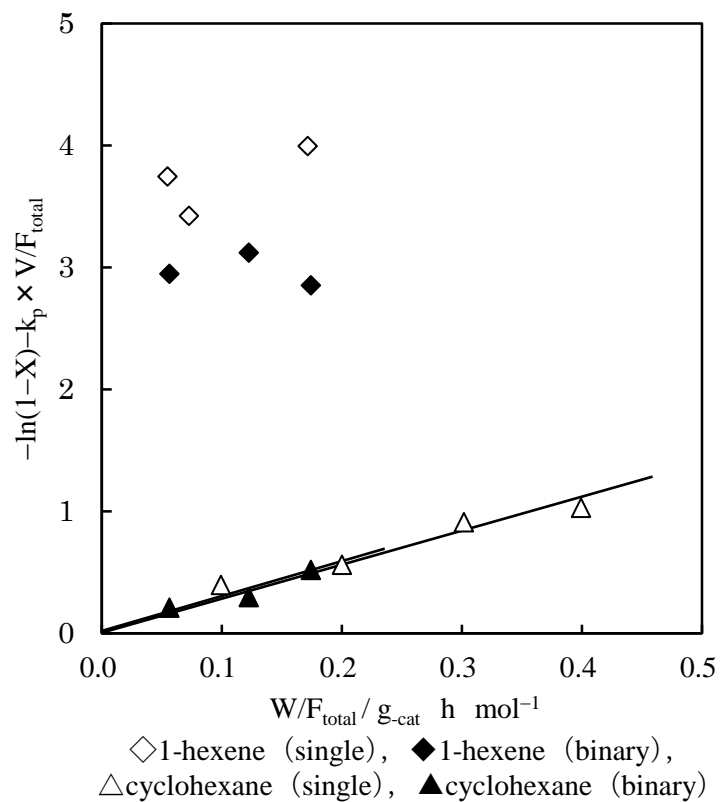


Fig. 3. 23 First-order plots for catalytic cracking of cyclohexane/1-hexene

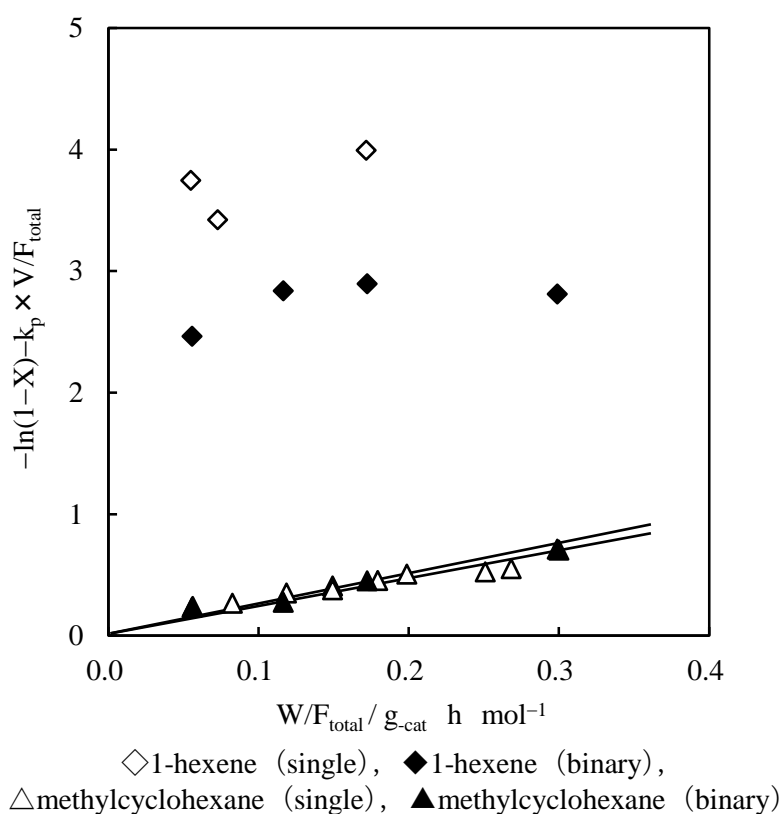


Fig. 3. 24 First-order plots for catalytic cracking of methylcyclohexane/1-hexene

上であつたためである。Table 3. 7 に、1 次プロットの傾きから得られたヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの k_c を単成分系における k_c とともに示す。いずれの系においてもヘプタン、シクロ

Table 3. 7 k_c for the catalytic cracking of single and binary reactants at 650°C

Combinations	Components	$k_c / \text{mol g-cat}^{-1} \text{h}^{-1}$	
		single	binary
<i>n</i> -heptane/1-hexene	<i>n</i> -heptane	2.60	2.61
	1-hexene	-	-
cyclohexane/1-hexene	cyclohexane	2.78	2.85
	1-hexene	-	-
methylcyclohexane/1-hexene	methylcyclohexane	2.37	2.46
	1-hexene	-	-

ヘキサン、メチルシクロヘキサンの k_c は単成分系における k_c とほぼ同じであつた。一方、1-ヘキセンの場合は1 次プロットが比例関係とはならなかつたために、 k_c で比較はできなかつた。しかし、Figs. 3.

22 ~ 3. 24 より, 1-ヘキセンの転化率はヘプタンを共存させた場合は単成分の場合と同程度であるのに対して, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサンを共存させた場合は単成分の場合に比べて低いことがわかる. この理由は, 反応性が高く, 拡散速度が速い 1-ヘキセンの拡散をシクロヘキサン, メチルシクロヘキサンが阻害しているからだと考えられる. また, 1-ヘキセンの転化率の低下は, シクロヘキサンを共存させた場合よりもメチルシクロヘキサンを共存させた場合の方が大きかった. この理由は, メチルシクロヘキサンはメチル基を有することによりシクロヘキサンに比べて, 分子が嵩高いために, 細孔内拡散速度がシクロヘキサンよりも遅いためと考えられる.

また, 2 成分系において各成分がお互いの反応に影響していないことを確かめるために, 各成分の単成分系における生成物量の加成性について検討した. Figs. 3. 25 ~ 3. 27 に, 各成分の単成分系における生成物量の合計から求めた選択率と 2 成分系における選択率を示す. なお, 単成分系における接触分解の初圧は, 2 成分系における各成分の初圧に合わせた. また, 単成分系における生成物量の合計から求めた選択率は, 式(3. 2)を用いて求めた. この図より, 単成分系と2成分系の生成物分布は大きな違いがないことがわかった. このことから, 2 成分系における各成分の接触分解は, 単独で起きており, 1-ヘキセンがヘプタン, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサンの接触分解に影響を及ぼしていないことがわかる. これらのことから, 多量のオレフィン共存下においてもヘプタン, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサンの接触分解は, 単独で起きており, 単成分系のときと同様に単分子反応が支配的であることがわかった.

$$\text{Selectivity to each product [C-\%]} = \frac{Y_A + Y_B}{(X_A + X_B) - (Z_A + Z_B)} \times 100 \quad (3. 2)$$

X_A : Sum of peak area of component A

X_B : Sum of peak area of component B

Y_A : Peak area of product of component A

Y_B : Peak area of product of component B

Z_A : Peak area of component A

Z_B : Peak area of component B

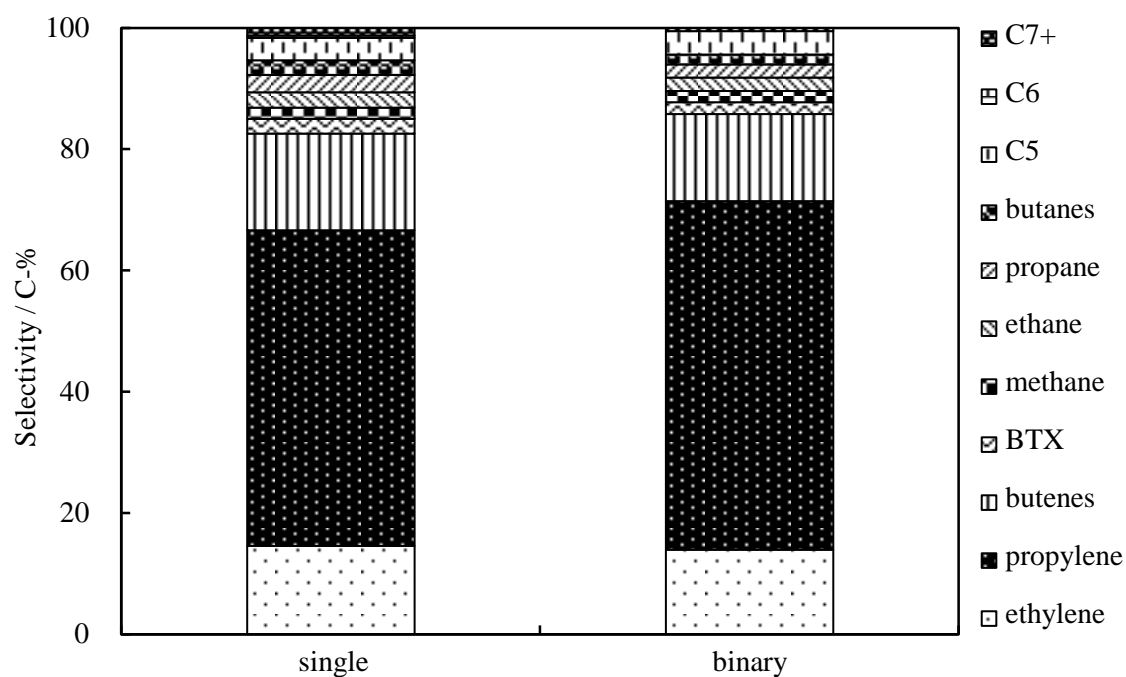


Fig. 3. 25 Selectivity for single and binary catalytic cracking of *n*-heptane/1-hexene

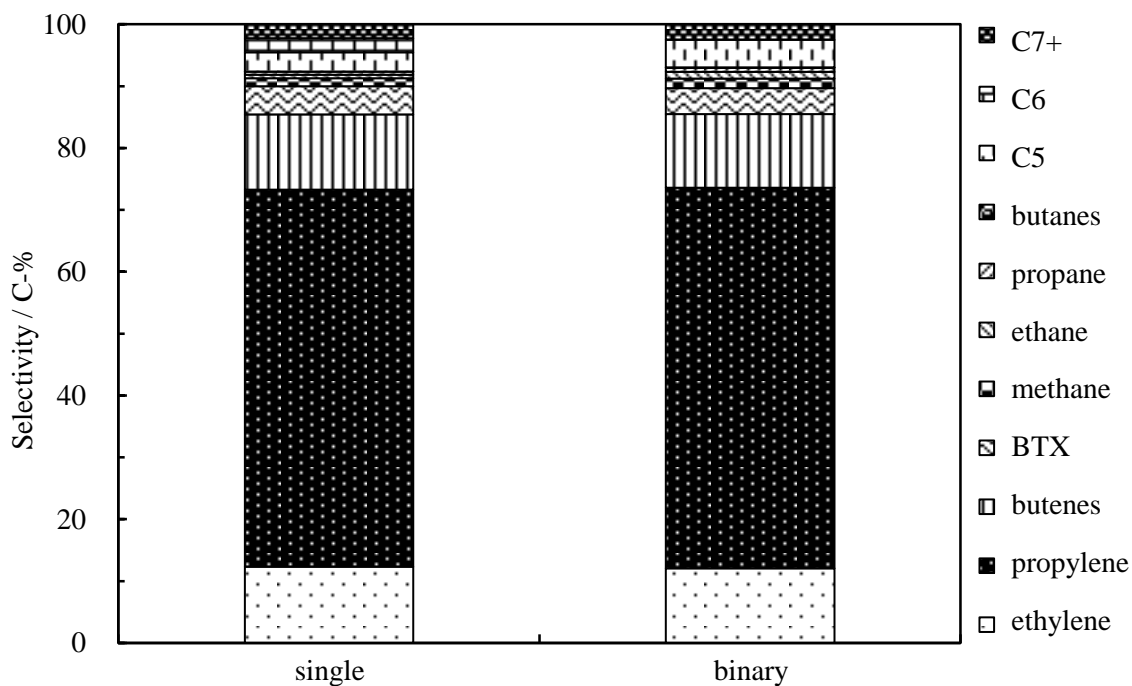


Fig. 3. 26 Selectivity for single and binary catalytic cracking of cyclohexane/1-hexene

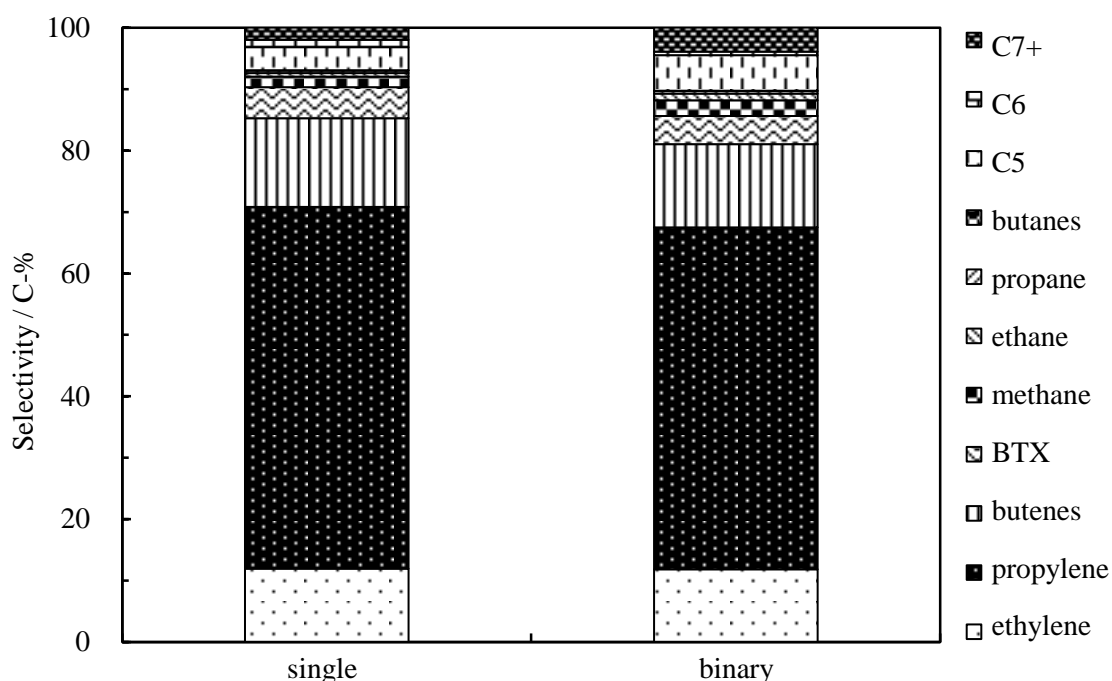


Fig. 3. 27 Selectivity for single and binary catalytic cracking of methylcyclohexane/1-hexene

反応温度 650℃において、ヘプタンにシクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサンを共存させて反応試験を行なった。Figs. 3. 28 ~ 3. 29 に、ヘプタン/シクロヘキサン系、ヘプタン/メチルシクロヘキサン系の接触分解の1次プロットを示す。図から明らかなように、いずれの系においても1次プロットは比例関係であった。このことは、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン共存下においてもヘプタンの接触分解が1次で進行することを示している。Table 3. 8 に、1次プロットの傾きから得られたヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの k_c を単成分系における k_c とともに示す。いずれの系においても、シクロヘキサンとメチルシクロヘキサンの k_c は単成分系における k_c とほぼ同じであった。一方、ヘプタンの k_c は、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンを共存させた場合は単成分の場合に比べて低かった。この理由は、上述の1-ヘキセンの場合と同様に、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンがヘプタンの拡散を阻害しているからだと考えられる。また、ヘプタンの k_c の低下は、シクロヘキサンを共存させた場合よりもメチルシクロヘキサンを共存させた場合の方が大きかった。この理由も、上述の1-ヘキセンの場合と同様に、メチルシクロヘキサンの細孔内拡散速度がシクロヘキサンよりも遅いためと考えられる。

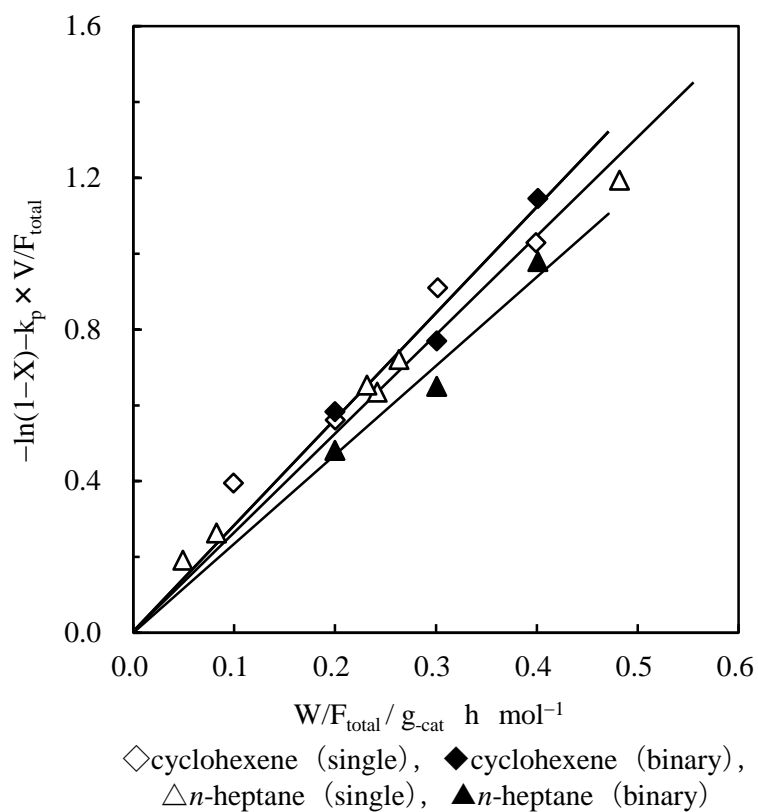


Fig. 3. 28 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane/cyclohexene

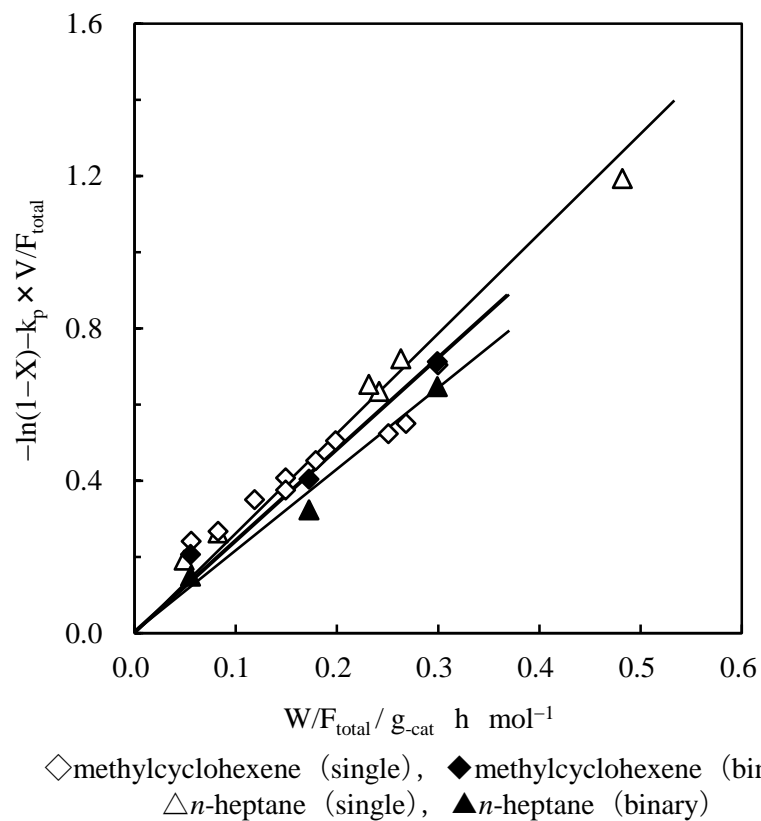


Fig. 3. 29 First-order plots for catalytic cracking of *n*-heptane/methylcyclohexene

Table 3. 8 k_c for the catalytic cracking of single and binary reactants at 650°C

Combinations	Components	$k_c / \text{mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	
		single	binary
<i>n</i> -heptane/cyclohexane	<i>n</i> -heptane	2.60	2.35
	cyclohexane	2.78	2.77
<i>n</i> -heptane/methylcyclohexane	<i>n</i> -heptane	2.60	2.10
	methylcyclohexane	2.37	2.40

Table 3. 9 に, Haag ら¹⁾が報告した H-ZSM-5 中での種々の炭化水素の結晶内拡散係数を示す.

Table 3. 9 Intracrystalline Diffusivities for Hydrocarbons in H-ZSM-5 derived from Effectiveness Factor Measurements at 538°C¹⁾

Hydrocarbons		$D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
<i>n</i> -hexane	C—C—C—C—C—C	3×10^{-8}
2-methylpentane	$ \begin{array}{c} \text{C—C—C—C—C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	4×10^{-9}
2,2-dimethylbutane	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C—C—C—C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	2×10^{-12}
2,2-dimethylheptane	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C—C—C—C—C—C—C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	3×10^{-12}

直鎖の炭化水素の拡散係数に比べて, 側鎖にメチル基を有する炭化水素の拡散係数は小さいことがわかる. また, 今野は, 吸着剤として酸点を持たない 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 300°C の温度条件下でゼオライト細孔内拡散係数を定容法により測定した. その結果, 接触分解条件下での有効拡散係数は, ヘキサン, シクロヘキサン, メチルシクロヘキサンについて, それぞれ 1.3×10^{-11} , 4.8×10^{-12} , $4.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であると報告している²⁾. これらのことは, ヘプタンの k_c の低下がシクロヘキサンを共存させた場合よりもメチルシクロヘキサンを共存させた場

合の方が大きい原因が、メチルシクロヘキサンの細孔内拡散速度がシクロヘキサンよりも遅いためであるという考察を支持している。

Fig. 3. 30 は、ヘプタンとシクロヘキサン単独およびヘプタン/シクロヘキサン共存系について、生成物量の合計から求めた各生成物への選択率である。また、Fig. 3. 31 は、ヘプタンとメチルシクロヘキサン単独およびヘプタン/メチルシクロヘキサン共存系について、生成物量の合計から求めた各生成物への選択率である。これらの図より、単成分系と2成分系を比較すると、生成物分布に大きな違いがないことが明らかである。このことから、各2成分系における接触分解では、各成分が相互に影響を与えることなしに反応が起きており、ヘプタンの反応にシクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが影響を与えていないことがわかった。

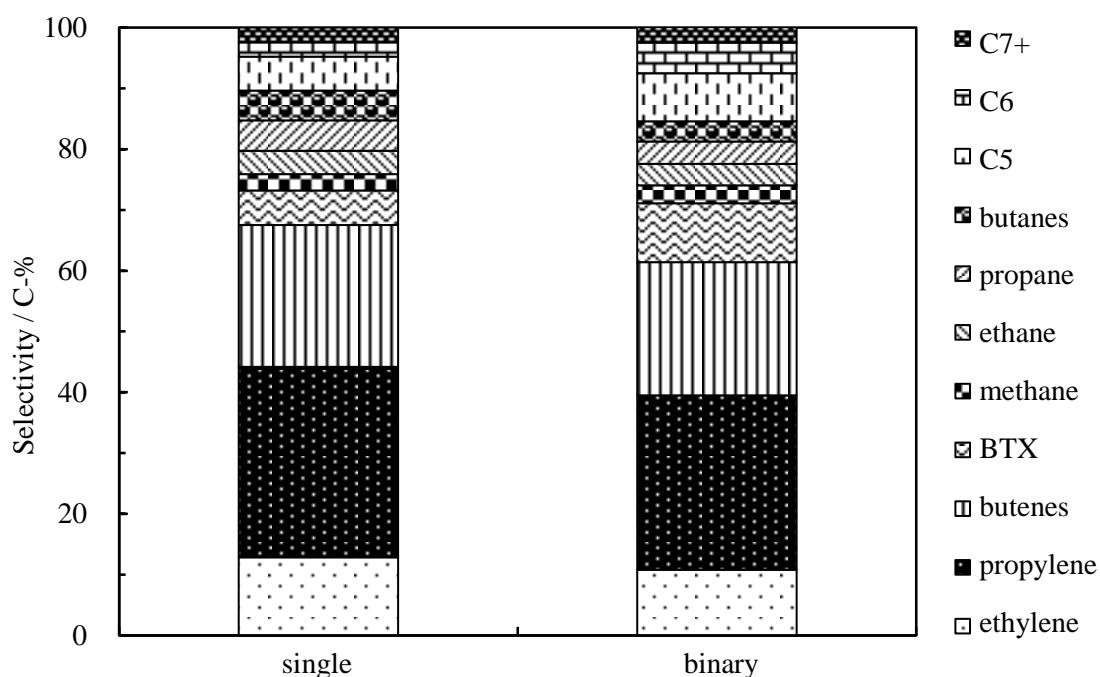
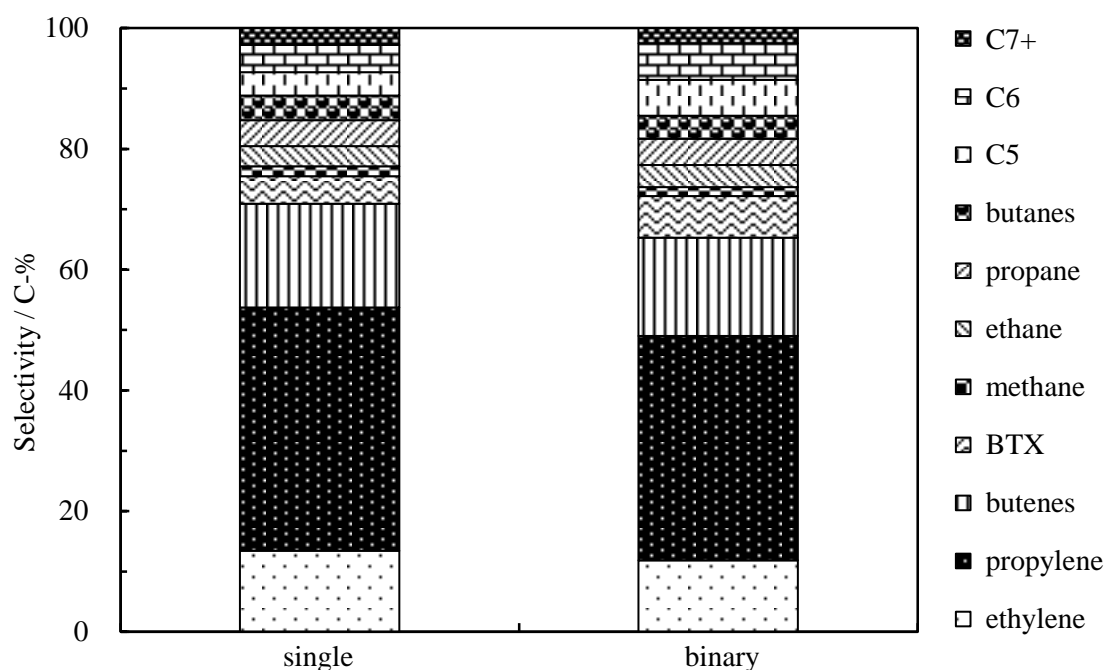


Fig. 3. 30 Selectivity for single and binary catalytic cracking of *n*-heptane/cyclohexane

Fig. 3. 31 Selectivity for single and binary catalytic cracking of *n*-heptane/methylcyclohexane

3.4 結言

H-ZSM-5 上でのヘプタン以外の単成分系炭化水素の接触分解を行なうことによって、触媒上でのナフサの代表的な成分の反応性およびそれらの成分が触媒の選択性や活性劣化に及ぼす影響について検討した。その結果、各種炭化水素の構造の違いが原料の反応性、生成物分布、触媒劣化に及ぼす影響を明らかにした。特に、シクロヘキサン環構造をもつ原料の場合、直接脱水素することから芳香族類への選択率が高いことがわかった。また、メチルシクロヘキサンを原料として用いた場合、触媒の経時劣化がきわめて大きかった。このことから、トルエンがコーク前駆体であることが示唆された。つぎに、単成分系と2成分系における各種炭化水素の接触分解を行なうことによって、共存炭化水素が他成分の反応に及ぼす影響について検討した。その結果、1-ヘキセン共存下においてもヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの反応性が変化しなかったことから、650°Cにおけるヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンの接触分解では単分子反応機構が支配的であることがわかった。さらに、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンの共存下において1-ヘキセンとヘプタンの反応性が低下したことから、シクロヘキサンやメチルシクロヘキサンの拡散阻害によって、1-ヘキセンおよびヘプタンの分解速度が低下することがわかった。

引用文献

- 1) W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 317(1981).
- 2) 今野 大輝, 北海道大学, 博士学位論文(2013).

第4章 スチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響¹⁾

4.1 緒言

第2章では、650℃におけるヘプタンの接触分解において H-ZSM-5 ゼオライト触媒が高いエチレン+プロピレン収率とプロピレン/エチレン比を示すことを明らかにした。しかし、H-ZSM-5 は反応中に生成するコークによって活性劣化するために、酸素共存下でのコーク燃焼による再生処理が必要となる。コークには微量の水素原子が含まれているために、再生処理時にスチームが発生する。ゼオライトは高温スチーム存在下にさらされると、ゼオライトの骨格から Al が脱離する脱 Al によって永久失活する。そのために、H-ZSM-5 よりも高い耐スチーム性を有する触媒が求められている。

H-ZSM-5 の耐スチーム性を高くする方法として P 修飾が有効であるといわれている。Blasco らは、H-ZSM-5 への P 添加量の検討を行ない、P/Al 原子比が 0.5 ~ 0.7 が最適であり、カチオニックな P 種が H-ZSM-5 の固体酸を中和すると同時にスチーム処理時における隣接する Al 種の安定化に寄与すると結論している²⁾。しかし、一方で、温和な条件(低温度、短時間、低スチーム分圧)のスチーム処理によって H-ZSM-5 の触媒活性が増加するという報告もある^{3), 4)}。

これらのことから、脱 Al による H-ZSM-5 の触媒性能の変化は複雑であることが示唆される。したがって、触媒の耐スチーム性を評価するためには、まず脱 Al による触媒性能の変化について知見を得ることが重要である。

そこで、本章では、種々の物理化学的手法を用いたスチーム処理前後の触媒の酸性質の評価や、スチーム処理前後の触媒上でのヘプタンの接触分解を行なうことによって、スチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

4.2 実験

4.2.1 触媒調製

H-ZSM-5(51)は、第2章に記述したとおり、水熱合成法とイオン交換法により調製した。P/H-ZSM-5(51)は、リン酸水溶液を用いた含浸法により調製した。H-ZSM-5(51)にリン酸水溶液を P/Al 原子比 (仕込み比) が 0.5 となるように加え、湯浴上で蒸発乾固した。その後、得られた乾固物に乾燥 (110°C, 16 h), 焼成 (530°C, 4 h) を施し、P/H-ZSM-5(51)を得た。

4.2.2 触媒のキャラクタリゼーション

(1) XRD 測定

XRD 測定には、第2章に記述した X 線回折装置 (RINT2000, 理学電機製) を使用し、測定条件も同じである。

(2) Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の測定

Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の測定には、第2章に記述した定容型自動吸着装置 (ASAP2010C, Micromeritics 製) を使用し、測定条件も同じである。

(3) NH₃-TPD 測定

NH₃-TPD 測定には、第2章に記述した四重極質量分析計 (Q-MASS, M-200GA-DM, キャノンアネルバ) を使用し、測定条件も同じである。

(4) ピリジン-FTIR 測定

ピリジン-FTIR 測定には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR 4100, Jasco) を使用した。Table 4.1 に、測定条件を示す。試料ディスクは、錠剤成形器と手動式圧縮機を用いて作成した。作成した試料ディスク (直径 20 mm, 50 mg) をセル内に充填後、500°C で試料に真空排気処理を施した。その後、150°C でバックグラウンドスペクトルを測定した後に、同温度で閉鎖循環系内の圧力が 30 Torr になるようにピリジン (99%+, Sigma-Aldrich) をセルへ導入した。つぎに、試料上に弱く吸着したピリジンを取り除くために、350°C で試料に真空排気処理を 30 min 施した。その後、FTIR スペクトルを 150°C で

Table 4. 1 Measurement conditions for pyridine-FTIR

Resolution	4 cm ⁻¹
Number of Total scan	64
Scan speed	4 mm sec ⁻¹
Pyridine adsorption pressure	30 Torr
Catalyst weight	50 mg

測定した。本研究では、得られたスペクトルのバックグラウンドとの差スペクトルをピリジン FTIR スペクトルとして示した。

(5) クメン分解

クメン分解には、第2章に記述した常圧固定床流通式反応装置を用いた。N₂を流しながら触媒層の温度を700℃まで昇温し、そのまま1 h 保持することで触媒の前処理とした。N₂雰囲気下で反応温度まで降温した後、クメンをプランジャーポンプで反応器内に供給し、キャリアーガスとして N₂を供給して反応を開始した。Table 4. 2 に、反応条件を示す。スチーム処理後の触媒のクメン分解活性を求める場合には、前処理後にスチーム処理(600℃, 0.5 ~ 10.0 h, H₂O/N₂ = 1/1.183)を施し、その後反応温度まで降温して反応を開始した。

Table 4. 2 Reaction conditions for cracking of cumene

Reaction pressure	0.1 MPa
Reaction temperature	300℃
Catalyst weight	50 mg
W/F _{total}	0.58 g _{-cat} h mol ⁻¹
Cumene/N ₂	1/19 mol mol ⁻¹

4.2.3 反応試験

反応試験には第2章に記述した常圧固定床流通式反応装置を用い、反応条件は反応温度 450 ~ 650°C, ヘプタン/N₂ = 1/8.25, W/F_{total} = 0.16 ~ 0.33 g_{-cat} h mol⁻¹とした. スチーム処理後の触媒のヘプタン分解活性を求める場合には, 前処理後にスチーム処理 (600°C, 0.125 ~ 10.0 h, H₂O/N₂ = 1/1.183)を施し, その後反応温度に設定してから反応を開始した.

4.3 結果と考察

4.3.1 スチーム処理と P 修飾が H-ZSM-5 の物理化学的特性に及ぼす影響

Fig. 4. 1(a)に, ペアレントの H-ZSM-5(51)とスチーム処理後の H-ZSM-5(51)の XRD パターンを示す. スチーム処理後の H-ZSM-5(51)のピーク強度はペアレントの H-ZSM-5(51)と同程度であった. このことから, スチーム処理によって ZSM-5 固有の MFI 構造が破壊されていないことが明らかである.

Fig. 4. 1(b)に, H-ZSM-5(51)と P/H-ZSM-5(51)の XRD パターンを示す. P/H-ZSM-5(51)の XRD パターンは H-ZSM-5(51)とほぼ同じであることから, P 修飾によって MFI 構造が破壊されていないことが明らかである. Table 4. 3 に, ペアレントの H-ZSM-5(51), スチーム処理後の H-ZSM-5(51), P/H-ZSM-5(51)の物理化学的特性を示した. スチーム処理や P 修飾による表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の大きな変化は認められなかった.

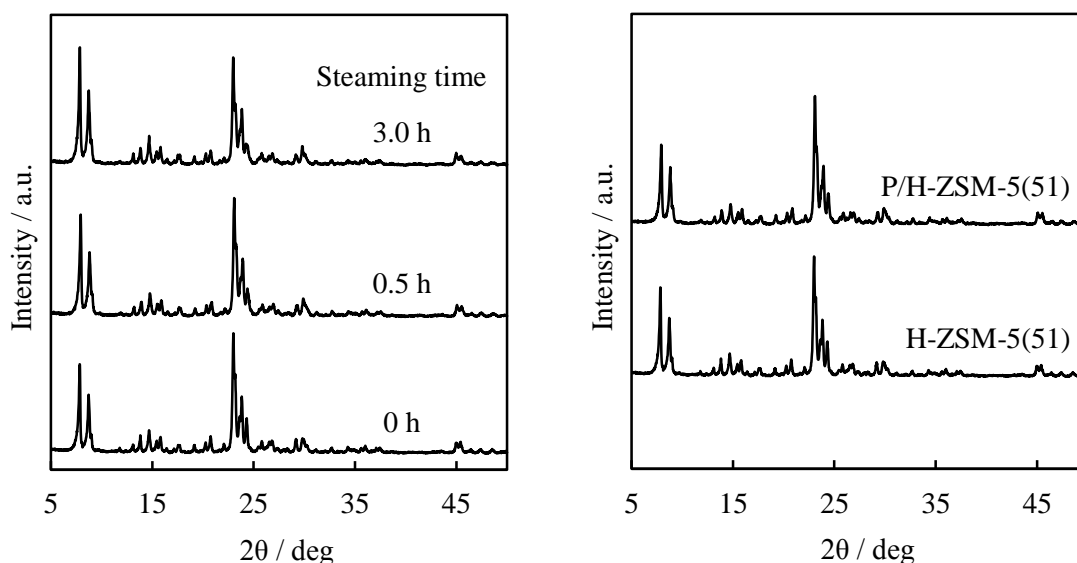


Fig. 4. 1 XRD patterns of (a) parent and steamed H-ZSM-5(51) (Steaming conditions: 600°C, H₂O/N₂ = 1/1.183), (b) parent H-ZSM-5(51) and P/H-ZSM-5(51)

Table 4. 3 Physicochemical properties of parent H-ZSM-5(51), steamed H-ZSM-5(51) (Steaming conditions: 600°C, H₂O/N₂ = 1/1.83), and P/H-ZSM-5(51)

Catalysts	S_{Langmuir} / m ² g ⁻¹	S_{EXT} / m ² g ⁻¹	V_{micro} / cm ³ g ⁻¹
H-ZSM-5(51)	497	72	0.173
H-ZSM-5(51) steamed for 0.5 h	476	68	0.165
H-ZSM-5(51) steamed for 3.0 h	488	69	0.170
P/H-ZSM-5(51)	476	68	0.165

4. 3. 2 スチーム処理と P 修飾が H-ZSM-5 の酸性質に及ぼす影響

Figs. 4. 2(a)(b)に、ペアレントの H-ZSM-5(51, 200)とスチーム処理後の H-ZSM-5(51, 200)の NH₃-TPD スペクトルを示す. H-ZSM-5 の典型的な NH₃-TPD スペクトルには2つの脱離ピークが見ら

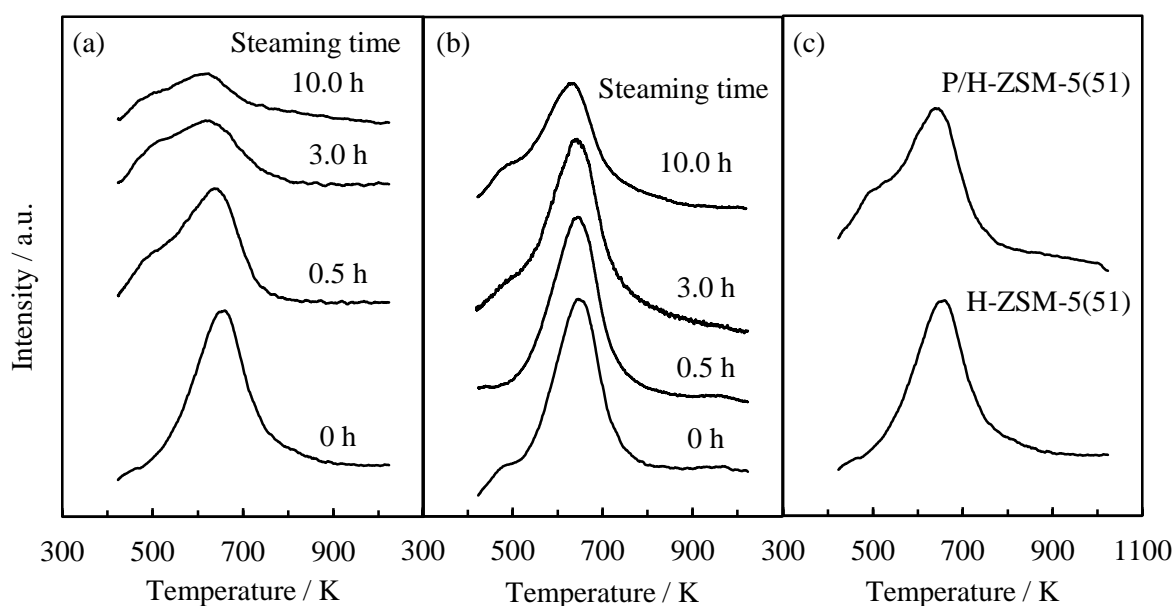


Fig. 4. 2 NH₃-TPD spectra of (a) parent and steamed H-ZSM-5(51) (sample weight: 50 mg), (b) parent and steamed H-ZSM-5(200) (sample weight: 193 mg) (Steaming conditions: 600°C, H₂O/N₂ = 1/1.83), (c) parent H-ZSM-5(51) and P/H-ZSM-5(51)

れる. 高温側のピーク(390°C付近)はブレンステッド酸点またはルイス酸点に吸着した NH₃ に帰属され, 低温側のピーク(200°C付近)は非酸性 OH 基に吸着した NH₃ またはブレンステッド酸点に吸着し

て生成した NH_4^+ 上に吸着した NH_3 に帰属される⁵⁾。本研究における NH_3 -TPD 測定では、 150°C のパージによって物理吸着した NH_3 だけではなく、非酸性 OH 基やブレンステッド酸点に吸着した NH_3 上に吸着した NH_3 も除去した上でスペクトルを得た。そのため、ペアレントの H-ZSM-5(51, 200) の NH_3 -TPD スペクトルには低温側のピークは認められなかった。 NH_3 -TPD の結果から得られたペアレントの H-ZSM-5(51, 200) の酸量は、それぞれ $0.32, 0.083 \text{ mmol g}^{-1}$ であり、H-ZSM-5 中の Al 濃度と一致した。このことは、ペアレントの H-ZSM-5(51, 200) 中に骨格外 Al がほとんどないことを示している。スチーム処理時間が増加するに従い、H-ZSM-5(51) の 387°C 付近のピーク強度が減少した。この結果は、脱 Al によってブレンステッド酸点が減少したことを示している。一方、スチーム処理による H-ZSM-5(200) の 387°C 付近のピーク強度の減少は、H-ZSM-5(51) のそれよりも小さかった。また、スチーム処理後の H-ZSM-5(51, 200) の NH_3 -TPD スペクトルには 227°C 付近にピークが認められた。既往の報告⁶⁾から、このピークは弱いルイス酸性を示す骨格外 Al 種に相当するのであろう。

スチーム処理による H-ZSM-5(51) の酸性質の変化を明らかにするために、ピリジン-FTIR 測定を行なった。Fig. 4. 3(a) に、ペアレントの H-ZSM-5(51) とスチーム処理後の H-ZSM-5(51) のピリジン-FTIR スペクトルを示す。 1545 cm^{-1} の吸収バンドはブレンステッド酸点に帰属され、 1455 cm^{-1} の吸収バンドはルイス酸点に帰属される⁷⁾。 Fig. 4. 3(a) から、スチーム処理時間の増加に伴い、ペアレント

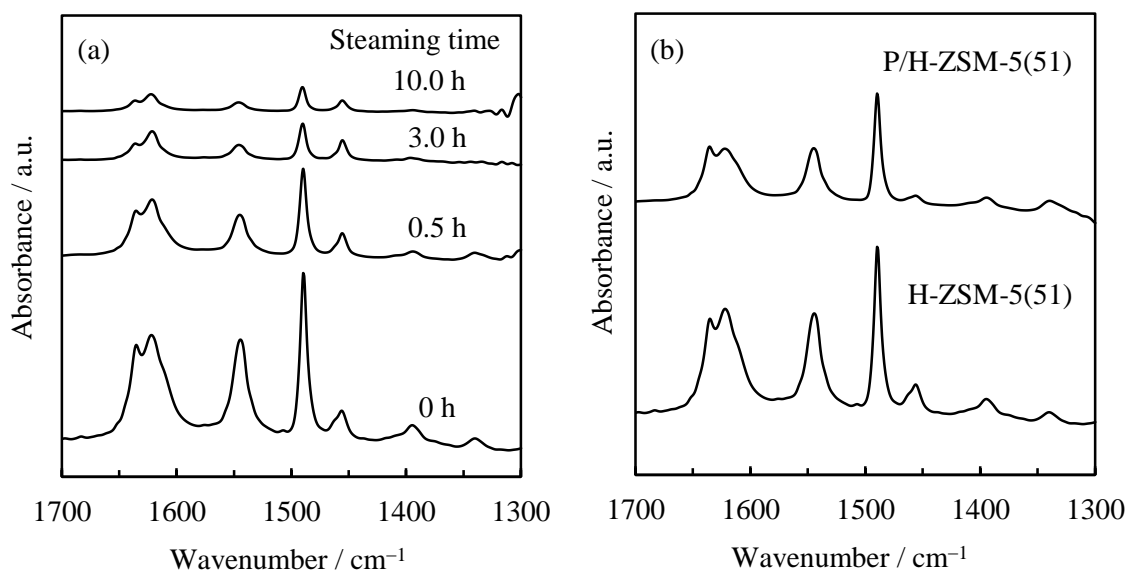


Fig. 4. 3 IR spectra of pyridine adsorbed on catalyst of (a) parent and steamed H-ZSM-5(51), (Steaming conditions: 600°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/1.83$), (b) parent H-ZSM-5(51) and P/H-ZSM-5(51)

の H-ZSM-5(51) のブレンステッド酸点に帰属される吸収バンドの強度が減少した。これは、脱 Al によってブレンステッド酸点が減少したことを示している。一方、ルイス酸点に帰属される吸収バンドの強度には大きな変化はなかった。NH₃-TPD スペクトルでは弱いルイス酸が観測されたが、このような弱いルイス酸上に吸着したピリジンは、350℃の真空排気処理の間に脱離したものと考えられる。

クメン分解は、ブレンステッド酸によってのみ反応が進行する典型的な酸触媒反応としてよく知られている⁸⁾⁻¹⁰⁾。そのために、クメン分解活性から H-ZSM-5(51) のブレンステッド酸性を評価することができる。Table 4. 4 に、ペアレントの H-ZSM-5(51) とスチーム処理後の H-ZSM-5(51) のクメン分解活性を示す。NH₃-TPD と FTIR のデータからスチーム処理によって酸量は減少していることが明らかであ

Table 4. 4 First-order rate constants for cracking of cumene

Catalysts	First order rate constant for cracking of cumene ^a
	/ mol g _{-cat} ⁻¹ h ⁻¹
H-ZSM-5(51)	1.16
H-ZSM-5(51) steamed for 0.5 h ^b	1.23
H-ZSM-5(51) steamed for 3.0 h ^b	0.19
H-ZSM-5(51) steamed for 10.0 h ^b	0.16
P/H-ZSM-5(51)	0.79
H-ZSM-5(200)	0.25
H-ZSM-5(200) steamed for 0.5 h ^b	0.26
H-ZSM-5(200) steamed for 3.0 h ^b	0.23
H-ZSM-5(200) steamed for 10.0 h ^b	0.22

^a Time-on-stream (TOS): 15 min

^b Steaming conditions: 600℃, H₂O/N₂ = 1/1.83

るにも関わらず、0.5 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(51) のクメン分解活性はわずかにペアレントの H-ZSM-5(51) よりも高かった。これらの結果は、短時間のスチーム処理によって強いブレンステッド酸点が生成したことを示唆している。一方、3.0 h と 10.0 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(51) のクメン分解活性は、ペアレントの H-ZSM-5(51) よりも低くなった。この結果は、スチーム処理によってブレンス

テッド酸性が低下したことを示している。

Table 4. 4 には H-ZSM-5(200)のクメン分解活性も示したが、H-ZSM-5(51)の場合と同様に 0.5 h のスチーム処理で活性はわずかながら増加した。しかし、3.0 h と 10.0 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(200)のクメン分解活性は、ペアレントの H-ZSM-5(200)のクメン分解活性と同程度であった。後述するが、これは H-ZSM-5(200)が高い脱 Al 耐性を示す触媒であることを示している。

ペアレントの H-ZSM-5(51)と P/H-ZSM-5(51)の NH₃-TPD スペクトル、ピリジン-FTIR スペクトル、クメン分解活性を、Fig. 4. 2(c), Fig. 4. 3(b), Table 4. 4 に示す。図表から明らかなように、P/H-ZSM-5(51)のブレンステッド酸性は H-ZSM-5(51)よりも低かった。これは、H-ZSM-5(51)のブレンステッド酸性が P 修飾によって低下したことを示している。Fig. 4. 2(c)において、227°C 付近にピークが認められたが、これは P 修飾によって弱い酸点が生成したことを示唆している。

4.3.3 スチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の触媒性能に及ぼす影響

Fig. 4. 4 に、H-ZSM-5(34, 51, 100, 200) 上でのヘプタンの接触分解における反応速度定数とスチーム処理時間の関係を示す。短時間のスチーム処理によって H-ZSM-5(51, 106, 200)の触媒活性は増加した。0.5 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(51)の酸量はペアレントの H-ZSM-5(51)よりも少なかった (Figs. 4. 2(a), 4. 3(a)) ことから、触媒活性の増加は酸量の増加によるものではないことが明らかである。幾人かの研究者が、スチーム処理による H-ZSM-5 のパラフィン分解活性の増加を報告している^{3), 4)}。Sendoda らは、スチーム処理により生成した骨格外 Al 種とブレンステッド酸点の相互作用によって強いブレンステッド酸点が生成すると報告している⁴⁾。このことから、短時間のスチーム処理によって強いブレンステッド酸点が生成したことが示唆される。また、骨格外 Al 種は細孔内に存在していると考えられる。Katada らは、酸強度が高い触媒ほどパラフィン接触分解における活性化エネルギー (E_a) は低くなると報告している¹¹⁾。そこで、 E_a を求めることによってスチーム処理後の H-ZSM-5 の酸性質について検討した。Table 4. 5 に、アレニウスプロットから求めたヘプタンの接触分解の E_a を示す。0.5 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(51)の E_a は、ペアレントの H-ZSM-5(51)のそれよりも低かつ

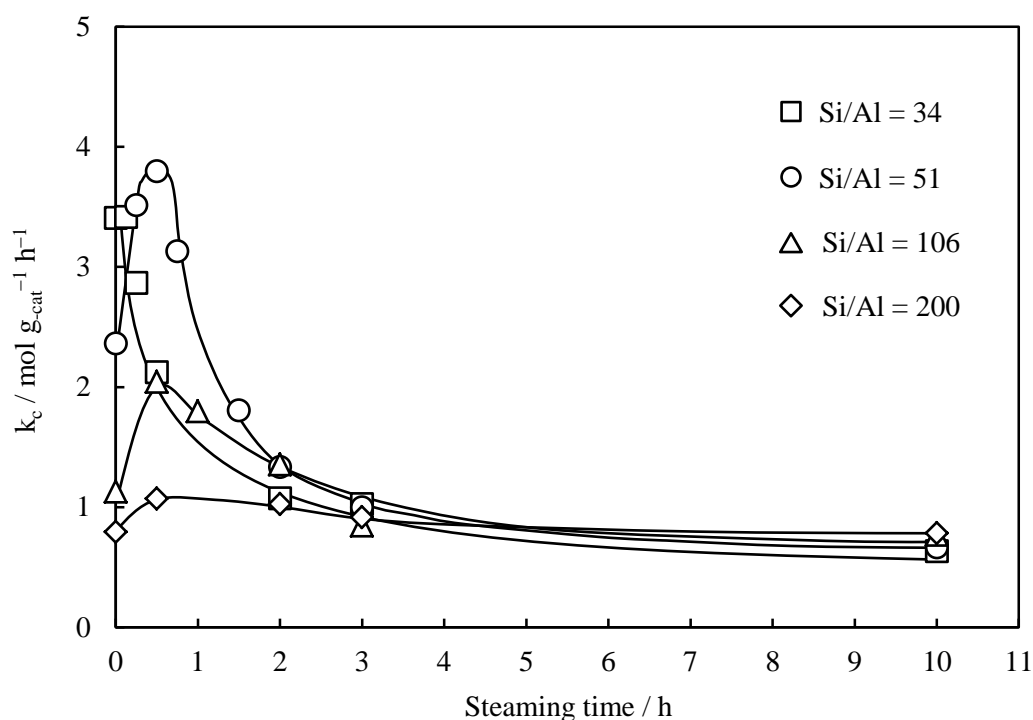


Fig. 4. 4 Relationships between the first order rate constant for cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5 and the steaming time (Reaction Temp. = 650°C, TOS = 15 min)

Table 4. 5 Effect of steaming time on activation energy (kJ mol^{-1}) for cracking of *n*-heptane

Si/Al ratio	Steaming time / h			
	0	0.125	0.5	3.0
34	53	56	89	104
51	73	-	63	101
200	99	-	97	99

た. また, 0.5 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(200) の E_a は, ペアレントの H-ZSM-5(200) のそれよりもわずかに低かった. これらのことから, 短時間のスチーム処理によってブレンステッド酸点の数は減少するが, 強いブレンステッド酸点が生成したために, 触媒活性が増加した (Fig. 4. 4) と考えられる. この結果は, クメン分解の結果と一致している (Table 4. 4). 一方, H-ZSM-5(34) においては触媒活性の増加と E_a の低下が認められなかった (Fig. 4. 4, Table 4. 5). Sano らは, 脱 Al 速度は骨格内 Al 濃度に 3 次に比例すると報告している¹²⁾. したがって, H-ZSM-5(34) において触媒活性の増加と E_a

の低下が認められなかったことは、Al 濃度が高いために活性増加よりも酸量減少のほうが速かったためと考えられる。

Table 4. 6 に、ヘプタンの接触分解におけるペアレントの H-ZSM-5(51)と 0.5 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(51)の生成物選択率(転化率 50%)を示す。表から、ペアレントの H-ZSM-5(51)と 0.5 h

Table 4. 6 Effect of steaming on selectivity (C-%) for cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(51) at *ca.* 50% conversion (Reaction Temp. = 650°C, TOS = 15 min)

Steaming time / h	0	0.5
Ethylene	20.0	18.2
Propylene	32.3	33.0
Butenes	16.9	18.7
BTX	1.8	2.9
Methane	2.5	2.7
Ethane	6.7	5.8
Propane	9.0	8.1
Butanes	6.8	7.0
C ₅₊	4.0	3.7

のスチーム処理後の H-ZSM-5(51)の生成物選択性に大きな違いはないことがわかる。このことは、スチーム処理によって生成した強いブレンステッド酸点は、選択率には影響を及ぼさないこと、さらに第2章で記述した反応機構にも影響を及ぼさないことを示している。

Fig. 4. 4 から明らかなように、H-ZSM-5(34, 51, 106)上でのヘプタンの接触分解の反応速度定数は、0.5 h から 2.0 h までのスチーム処理によって急激に減少した (H-ZSM-5(34)の場合は 0 h から 2.0 h)。そして、2.0 h から 10.0 h までのスチーム処理では緩やかに減少した。一方、H-ZSM-5(200)の反応速度定数は 0.5 h から 10.0 h までのスチーム処理で緩やかに減少した。Fig. 4. 1 と Table 4. 3 より、スチーム処理による結晶構造と細孔構造の破壊は見られなかったことから、スチーム処理による触媒活性の減少は脱 Al によるものであると考えられる。10.0 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(200)の反応速度定数は、ペアレントの H-ZSM-5(200)のそれと同程度であり、さらに H-ZSM-5(34, 51, 106)の反

応速度定数ともほとんど同じであった。これらの結果は、骨格内 Al の脱離のしやすさには分布があり、一部の骨格内 Al が高い脱 Al 耐性を有することを示唆している。

Table 4. 5 より、3.0 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(34, 51) の E_a は、ペアレントの H-ZSM-5(34, 51) のそれよりも高かった。酸強度が高い触媒ほど E_a は低くなるという Katada らの報告¹¹⁾から、ペアレントの H-ZSM-5(34, 51) の酸強度は 3.0 h のスチーム処理によって低下したと考えられる。このことから、強いブレンステッド酸点を形成する骨格内 Al が骨格外へ脱離されやすい Al であると考えられる。反対に、弱いブレンステッド酸点を形成する骨格内 Al は高い脱 Al 耐性を有すると予想される。

第2章でも示した (Fig. 2. 16) が、ペアレントの H-ZSM-5 の場合、酸点密度が高いほど E_a が低くなった (Table 4. 5)。このことから、H-ZSM-5 の酸強度には分布があり、かつ H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど強い酸点の割合が高いことが推定される。また、酸点密度が低い触媒は弱いブレンステッド酸点を多く有すると推定される。Table 4. 5 より、弱いブレンステッド酸点をもっとも多く有すると考えられる H-ZSM-5(200) の 3.0 h のスチーム処理後の E_a は、ペアレントの H-ZSM-5(200) のそれと同じであった。また Table 4. 4 より、3.0 h のスチーム処理後の H-ZSM-5(200) のクメン分解活性は、ペアレントの H-ZSM-5(200) のそれと同程度であった。これらの結果は、弱いブレンステッド酸点を形成する骨格内 Al は高い脱 Al 耐性を有するという考察を支持している。以上のことから、H-ZSM-5(200) のような酸点密度が低い H-ZSM-5 が高い脱 Al 耐性を示す触媒であることが明らかとなり、その理由は酸点密度が低い H-ZSM-5 が弱いブレンステッド酸点を多く有するためであるということが示唆された。しかし、CO-IR¹³⁾ や NH₃-TPD などの酸測定の結果から H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど酸強度が強いことを主張した報告はない。今後、より詳細な検討が必要であろう。

Fig. 4. 5 に、スチーム処理が H-ZSM-5(51) と P/H-ZSM-5(51) の触媒活性に及ぼす影響を示す。P/H-ZSM-5(51) の活性は H-ZSM-5(51) よりも低くなった。これは、P 修飾によってブレンステッド酸性が低下したためである (Figs. 4. 2(c), 4. 3(b), Table 4. 4)。Table 4. 7 に、ヘプタンの接触分解におけるペアレントの H-ZSM-5(51) と P/H-ZSM-5(51) の生成物選択率 (転化率 37%) を示す。表から、ペアレントの H-ZSM-5(51) と P/H-ZSM-5(51) の生成物選択性はほぼ同じであることがわかる。このことから、P 修飾は生成物選択率にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

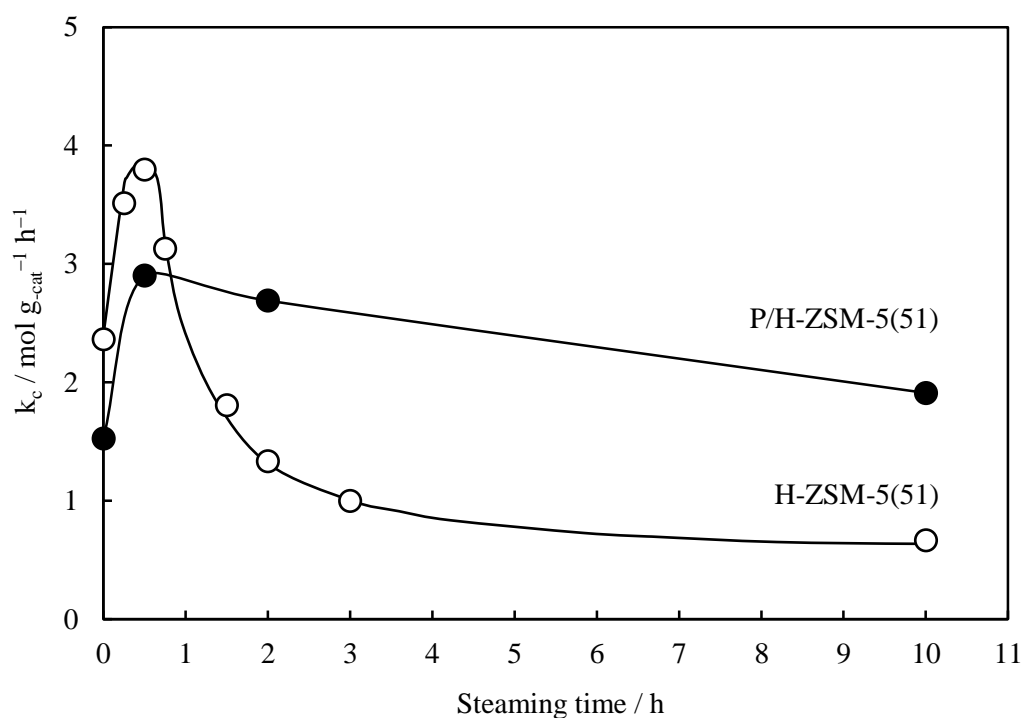


Fig. 4. 5 Effect of steaming time on catalytic activity of H-ZSM-5(51) and P/H-ZSM-5(51) for cracking of *n*-heptane (Reaction Temp. = 650°C, TOS = 15 min)

Table 4. 7 Effect of phosphorus modification on selectivity (C-%) for cracking of *n*-heptane over H-ZSM-5(51) at ca. 37% conversion (Reaction Temp. = 650°C, TOS = 15 min)

Catalysts	H-ZSM-5(51)	P/H-ZSM-5(51)
Ethylene	18.6	18.6
Propylene	32.2	31.4
Butenes	18.3	18.2
BTX	1.0	1.4
Methane	2.4	2.4
Ethane	6.5	7.1
Propane	8.7	8.6
Butanes	7.4	6.8
C ₅₊	4.9	5.4

Fig. 4. 5 より, 0.5 h のスチーム処理によって P/H-ZSM-5 も触媒活性が増加したことがわかる. これは, H-ZSM-5と同様に強いブレンステッド酸点が生成したためと推測される. 0.5 h以降のスチーム処

理による P/H-ZSM-5 の触媒活性の減少は、H-ZSM-5 のそれに比べて緩やかであった。そのため、2.0 ~ 10.0 h のスチーム処理後の P/H-ZSM-5(51)の触媒活性は、H-ZSM-5(51)のそれに比べて著しく高かった。これらの結果から、P 修飾が H-ZSM-5 の脱 Al を著しく抑制することが明らかとなった。しかし、P/H-ZSM-5(51)においてもスチーム処理時間の増加に伴い触媒活性の減少が認められることから、より高い耐スチーム性を有する触媒を開発する必要があると考えられる。また、600℃での短時間のスチーム処理では、H-ZSM-5(51, 106, 200)や P/H-ZSM-5(51)の触媒活性が増加したことから、触媒の耐スチーム性を評価するためには、より高温での長時間のスチーム処理を行なう必要があるということが明らかとなった。

4.4 結言

再生処理時のスチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響を明らかにするために、種々の物理化学的手法を用いてスチーム処理前後の触媒の酸性質の評価を行なうとともに、ヘプタンの接触分解を行なった。その結果、長時間のスチーム処理によって、H-ZSM-5 のブレンステッド酸性質と触媒活性が低下することが明らかとなった。しかし、短時間のスチーム処理によって強いブレンステッド酸点が生成し、H-ZSM-5 の触媒活性が増加することが明らかとなった。また、強いブレンステッド酸点を形成する骨格内 Al が骨格外へ脱離されやすい Al であることが示唆された。そして、弱いブレンステッド酸点を多く有する H-ZSM-5(200)のような酸点密度が低い H-ZSM-5 が高い脱 Al 耐性を示す触媒であることが示唆された。さらに、P 修飾によって、ブレンステッド酸性質が低下することで H-ZSM-5 の初期活性が低下したが、耐スチーム性が高くなることを確認した。しかし、長時間のスチーム処理によって、P/H-ZSM-5 においても触媒活性の低下が認められた。

引用文献

- 1) K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **188**, 23-29(2014).
- 2) T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.*, **237**, 267-277(2006).

- 3) R.M. Lago, W.O. Haag, R.J. Mikovsky, D.H. Olson, S.D. Hellring, K.D. Schmitt, G.T. Kerr, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 677-684(1986).
- 4) Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites*, **8**, 101-105(1988).
- 5) M. Niwa, K. Katada, *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 215-226(1997).
- 6) H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A*, **449**, 188-197(2012).
- 7) E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371-379(1963).
- 8) C. D. Prater, R. M. Lago, *Advan. Catal.*, **8**, 293-339(1956).
- 9) J. T. Richardson, *J. Catal.*, **9**, 182-194(1967).
- 10) V. S. Nayak, V. R. Choudhary, *J. Catal.*, **81**, 26-45(1983).
- 11) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, *Appl. Catal. A*, **373**, 208-213(2010).
- 12) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites*, **19**, 80-86(1997).
- 13) H. Mochizuki, T. Yokoi, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, in: Proceedings of AIChE Annual Meeting, Pittsburgh(2012).

第 5 章 修飾 ZSM-5 のヘプタン分解活性と耐スチーム性¹⁾

5.1 緒 言

第 4 章では、スチーム処理が H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の酸性質と触媒性能に及ぼす影響について検討した。その結果、600℃での短時間のスチーム処理では H-ZSM-5 の触媒活性が増加することが明らかとなった。このことから、触媒の耐スチーム性を評価するためには、より高温での長時間のスチーム処理を行なう必要がある。さらに、P/H-ZSM-5 が H-ZSM-5 よりも高い耐スチーム性を示すことを明らかにした。しかし、酸性質の低下による初期活性の低下と、長時間のスチーム処理による触媒活性の低下が認められた。そのために、より高い触媒活性と耐スチーム性を有する触媒が求められる。

Sanoらは、脱 Al がプロトンの触媒作用により促進されると報告している²⁾。したがって、高い触媒活性と耐スチーム性を併せもつためには、還元雰囲気下の反応時にはブレンステッド酸性が高く、酸素が存在する酸化雰囲気下の再生処理時にはブレンステッド酸性が低いことが必要である。Baba らは、Ag-Y を還元処理すると($\text{Ag}^0 + \text{H-Y}$)となり、これを酸化処理すると Ag-Y に戻ることに着目し、Ag-Y のエチルベンゼン不均化活性が水素共存下において高く、酸素共存下において低いことを報告している³⁾。類似の酸化還元挙動は、Cu-ZSM-5 においても報告されている⁴⁾が、Ag-Y のような酸化還元挙動を利用した触媒反応に関する報告はない。さらに、Cu-ZSM-5 はイオン交換率を 100% 以上にできる⁵⁾ことから、酸素共存下での再生処理時にきわめて低いブレンステッド酸性しか有しないことが予想される。

そこで、本章では、種々の物理化学的手法を用いて Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の酸性質、Cu と Ag の状態を検討するとともに、ヘプタン分解活性、および耐スチーム性について検討を加えた。耐スチーム性はスチーム処理を施さなかった場合の活性とスチーム処理を施した場合の活性を比較することで評価した。また、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の触媒性能の比較として、H-ZSM-5、P/H-ZSM-5 の触媒性能についても検討を加えた。

5.2 実験

5.2.1 触媒調製

H-ZSM-5 は、第 2 章に記述した水熱合成法とイオン交換法により調製した。なお、本章では触媒として H-ZSM-5(51)を用いた。P/H-ZSM-5 は、前章に記述したリン酸水溶液を用いた含浸法により調製した。Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 は、イオン交換法により調製した。Cu イオン交換は、0.001, 0.01, 0.1 M 酢酸銅水溶液を用いて室温で 24 h 行なった。Ag イオン交換は、0.01, 0.1M 硝酸銀水溶液を用いた場合には室温で 24 h 行なった。0.1M 硝酸銀水溶液を用いた場合には、70℃で 2 h のイオン交換を 3 回行なった。イオン交換後、生成物をろ別した。その後、乾燥(110℃, 16 h), 焼成(530℃, 4 h)を施し、Cu-ZSM-5, Ag-ZSM-5 を得た。

5.2.2 触媒のキャラクタリゼーション

(1) XRD 測定

XRD 測定には、第 2 章に記述した X 線回折装置(RINT2000, 理学電機製)を使用し、測定条件も同じである。

(2) Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の測定

Langmuir 表面積, 細孔外表面積, 細孔容積の測定には、第 2 章に記述した定容型自動吸着装置(ASAP2010C, Micromeritics 製)を使用し、測定条件も同じである。

(3) ICP 測定

調製した Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の Cu と Ag の濃度は、第 2 章に記述した ICP (SPS3500, SII NanoTechnology 製)で測定し、測定条件も同じである。Cu イオン交換率は、2 価の Cu イオンが Al 部分のイオン交換サイトの負電荷を打ち消すと仮定して計算した。すなわち、Cu イオン交換率を $2 \times \text{Cu}/\text{Al} \times 100 [\%]$ という計算で求めた。Ag イオン交換率は、1 価の Ag イオンが Al 部分のイオン交換サイトの負電荷を打ち消すと仮定して計算した。すなわち、Ag イオン交換率を $\text{Ag}/\text{Al} \times 100 [\%]$ という

計算で求めた。

(4) NH₃-TPD 測定

NH₃-TPD 測定には、前章に記述した四重極質量分析計 (Q-MASS, M-200GA-DM, キャノンアナネルバ) を使用し、測定条件も同じである。ただし、本章では、NH₃ 吸着温度は 100°C とした。H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 には、前章と同様、測定前に前処理 (700°C, 1 h, He 気流中) を施した。Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 には、前処理 (700°C, 1 h, He 気流中) 後に酸化処理 (650°C, 0.5 h, O₂ 気流中) を施した。

(5) ピリジン-FTIR 測定

ピリジン-FTIR 測定には、前章に記述したフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR 4100, Jasco) を使用し、測定条件も同じである。ただし、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 には、真空排気処理 (500°C, 真空排気下) 後に、酸化処理 (500°C, 1 h, O₂ 気流中) または還元処理 (500°C, 1 h, H₂ 気流中) を施した。

(6) クメン分解

クメン分解には、前章に記述した常圧固定床流通式反応装置を用い、反応条件も同じである。ただし、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 には、前処理 (700°C, 1 h, He 気流中) 後に、酸化処理 (650°C, 0.5 h, O₂ 気流中) あるいは還元処理 (650°C, 1 h, H₂ 気流中) を施した。還元処理後の Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 のみ、クメン分解時のキャリアーガスとして N₂ と H₂ の混合ガス (N₂/H₂ = 1/1) を使用した。

(7) H₂-TPR 測定

H₂-TPR スペクトルは、H₂(1%)+Ar(99%)ガスを流通しながら測定した。キャリアーガス流量は 30 ml min⁻¹ である。昇温速度は 10°C min⁻¹ とし、水素消費は TCD により測定した。水の影響を除くために試料管から TCD の間に脱水のためのモレキュラーシーブのトラップを設置した。なお、測定前に、試料に前処理 (700°C, 1h, He 気流中) と酸化処理 (650°C, 0.5 h, O₂ 気流中) を施した。

(8) In situ XPS 測定

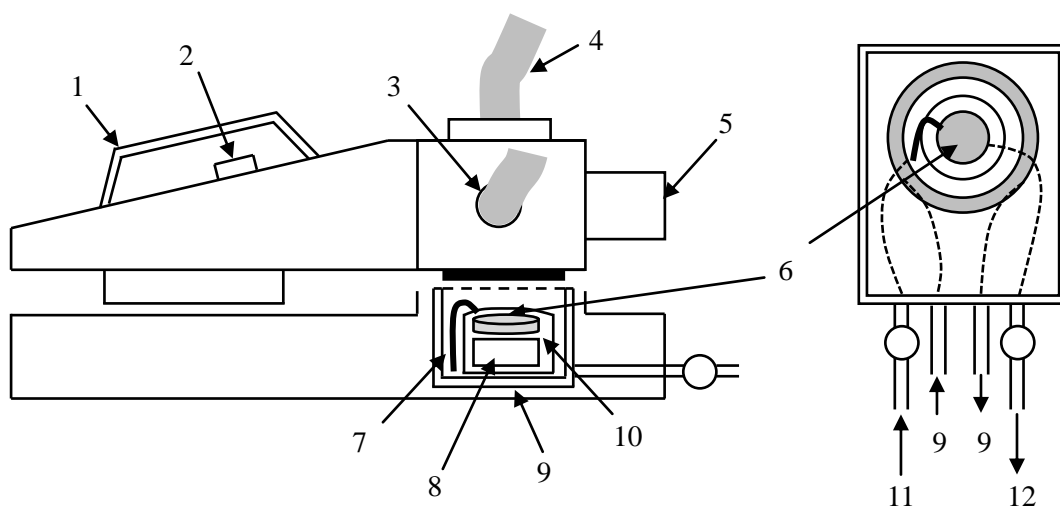
In situ XPS 測定には, X 線光電子分光装置 (ESCA-3200, Shimadzu) を使用した. X 線源に $\text{MgK}\alpha$ を使用し, 電圧 8 kV, 電流 30 mA の条件で測定した. Table 5. 1 に, 測定条件を示す. 試料ディスク (直径 10 mm, 100 mg) は, 錠剤成形器と手動式圧縮機を用いて作成した. 試料には In situ 還元処理 (400°C, 1 h) を施した. なお, その際 H_2 を流すことでチャンバー内の圧力を 10^{-3} Pa にした. 測定後に, 試料に蒸着した Au を測定することでチャージアップを補正した. ($\text{Au}4f_{7/2}$: 83.8 eV)

Table 5. 1 Measurement conditions for In situ XPS

Voltage	8 kV
Current	30 mA
Vacuum in the chamber	$10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa
Scan step	0.1 eV
Dwell time	60 ms
Sweeps	20
Catalyst weight	100 mg

(8) In situ UV-Vis 測定

拡散反射 In situ UV-Vis 測定には, 紫外可視分光光度計 (UV-Vis, V-550, Jasco) を用いた. Fig. 5. 1 に, UV-Vis の In situ セルの図を示す. Table 5. 2 に, 測定条件を示す. In situ UV-Vis スペクトルは, 500°C, スチーム雰囲気下で測定した. 水はバブラー (25°C) によって供給し, キャリアーガスとして N_2 あるいは O_2 を用いた. なお, 前処理として触媒に酸化処理 (500°C, 1 h, O_2 気流中) を施した.



- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| 1: Handle | 7: Gas supply opening |
| 2: Start switch | 8: Heater |
| 3: light fiber (sample side) | 9: Cooling water |
| 4: light fiber (reference side) | 10: Thermocouple |
| 5: Detector | 11: Gas inlet |
| 6: Sample | 12: Gas outlet |

Fig. 5. 1 Flow diagram of In situ cell for UV-Vis

Table 5. 2 Measurement conditions for In situ UV-Vis

Wavelength range	200 ~ 600 nm or 200 ~ 800 nm
Sampling interval	0.5 nm
Detector	Photomultiplier
Feed gas	O ₂ + H ₂ O or H ₂ + H ₂ O
H ₂ O/O ₂ or H ₂ O/H ₂	1/31
Gas flow rate	30 ml min ⁻¹
Measurement temperature	500°C
Reference	BaSO ₄

5.2.3 反応試験

反応試験には、第2章に記述した常圧固定床流通式反応装置を用いた。本章では、反応温度 650°C 、ヘプタン/ $\text{N}_2 = 1/8.25$ 、 $\text{W/F}_{\text{total}} = 0.16 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}^{-1}$ の条件で反応試験を行なった。スチーム処理後の触媒のヘプタン分解活性を求める場合には、前処理後にスチーム処理 (650°C or 750°C , 3.0 or 10.0 h, $\text{H}_2\text{O}/(\text{N}_2 \text{ or } \text{O}_2 = 1/1.183)$) を施し、その後反応温度に設定してから反応を開始した。ただし、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 においては、スチーム処理前に酸化処理 (650°C , 0.5 h, O_2 気流中) を、反応前に還元処理 (650°C , 1 h, H_2 気流中) を施した。

5.3 結果と考察

5.3.1 修飾 ZSM-5 の物理化学的特性

イオン交換条件(溶液濃度, 温度, 時間)を変えることによって、イオン交換率の異なる Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 が得られた。ICP 測定によって、Cu イオン交換率 (Cu^{2+} として) は 46, 106, 194% であり、Ag イオン交換率は 29, 57, 95% であることがわかった。Cu イオン交換率が 194% という高い数値であることは、ほとんどすべてのイオン交換サイトに $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ が存在していることを示している⁵⁾。以後、イオン交換率が 194% の Cu-ZSM-5 を 194% Cu-ZSM-5 と表記する。

Fig. 5. 2(a)に、H-ZSM-5, P/H-ZSM-5, Ag-ZSM-5, Cu-ZSM-5 の XRD パターンを示す。いずれの

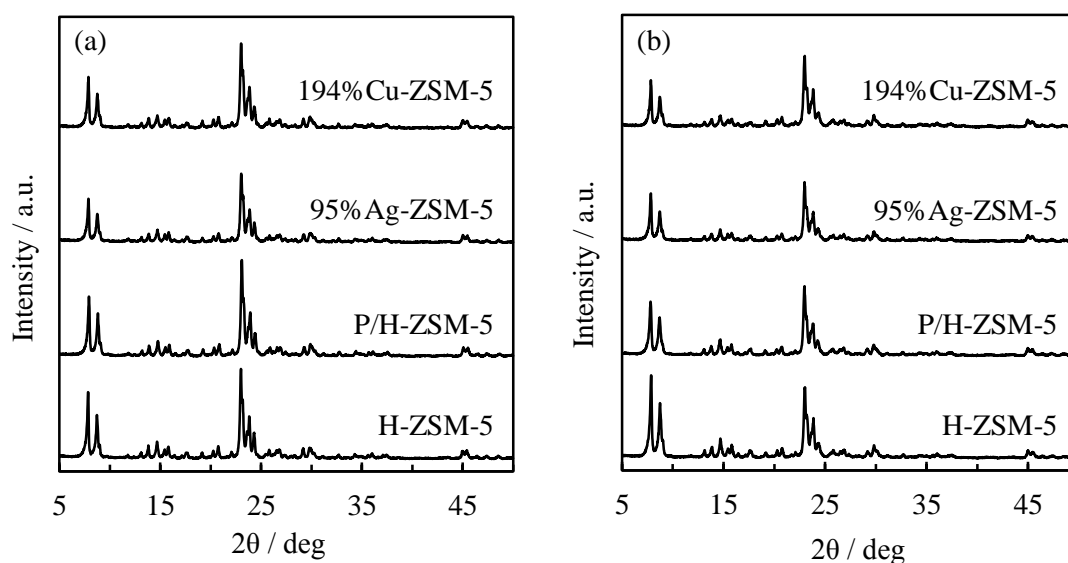


Fig. 5. 2 XRD patterns for (a) Fresh catalysts, (b) Steamed catalysts for 3.0 h at 750°C

修飾 ZSM-5 の XRD パターンも、H-ZSM-5 のそれとほぼ同じであった。このことから、Cu, Ag, P 修飾によって MFI 構造が破壊されていないことが明らかである。Fig. 5. 2(b)に、スチーム処理後の H-ZSM-5, P/H-ZSM-5, Ag-ZSM-5, Cu-ZSM-5 の XRD パターンを示す。いずれの触媒もピーク強度がペアレントとスチーム処理後で大きな違いはなかった。このことから、スチーム処理によって MFI 構造が破壊されていないことが明らかである。Table 5. 3 に、ペアレントの H-ZSM-5, スチーム処理後の H-ZSM-5, P/H-ZSM-5, Ag-ZSM-5, Cu-ZSM-5 の物理化学的特性を示す。Cu イオン交換率, Ag イオン交換率の増加に伴い、表面積, 細孔外表面積, 細孔容積は減少したが、イオン交換率が高い場合においても H-ZSM-5 と比べて減少率は 10% 未満であった。また、スチーム処理後に、H-ZSM-5 の表面積, 細孔外表面積, 細孔容積は減少したが、減少率は 10% 未満であった。

Table 5. 3 Physicochemical properties of H-ZSM-5 and various modified ZSM-5 catalysts

Catalysts	S_{Langmuir} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	S_{EXT} / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{micro} / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
H-ZSM-5	497	72	0.173
Steamed H-ZSM-5 ^a	469	63	0.164
P/H-ZSM-5	476	68	0.165
29% Ag-ZSM-5	488	69	0.170
57% Ag-ZSM-5	469	63	0.164
95% Ag-ZSM-5	454	60	0.158
46% Cu-ZSM-5	492	67	0.173
106% Cu-ZSM-5	481	67	0.168
194% Cu-ZSM-5	469	68	0.162

^a Steaming conditions: 750°C, $\text{H}_2\text{O}/(\text{N}_2 \text{ or } \text{O}_2) = 1/1.83$, 3.0 h

5. 3. 2 修飾 ZSM-5 の酸性質

Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の酸性質を、 NH_3 -TPD, ピリジン-IR, およびクメン分解によって調べた。

Fig. 5. 3(a)に酸化処理後の Cu-ZSM-5 とペアレントの H-ZSM-5 の NH_3 -TPD スペクトルを示し, Fig. 5. 3(b)に酸化処理後の Ag-ZSM-5 とペアレントの H-ZSM-5 の NH_3 -TPD スペクトルを示す. H-ZSM-5

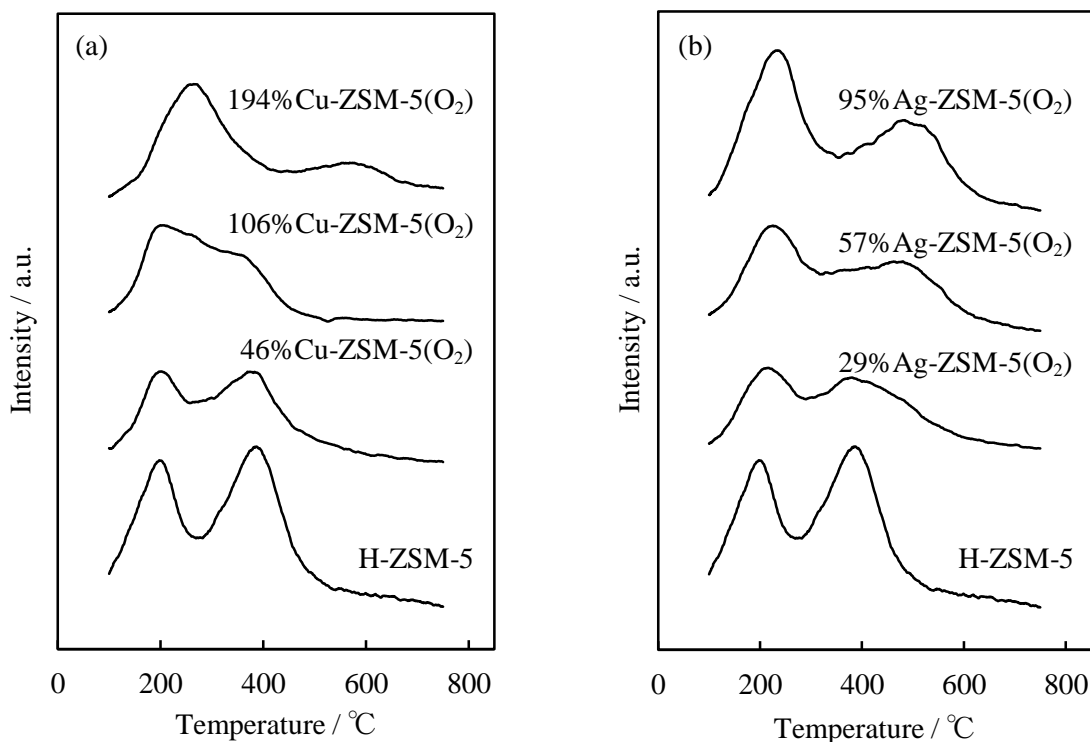


Fig. 5. 3 NH_3 -TPD spectra of (a) parent H-ZSM-5 and Cu-ZSM-5, (b) parent H-ZSM-5 and Ag-ZSM-5

の NH_3 -TPD スペクトルには2つの脱離ピークが認められた. 前章でも記述したように, 高温側のピーク(387°C)はブレンステッド酸点かルイス酸点に吸着した NH_3 に帰属され, 低温側のピーク(198°C)は非酸性 OH 基に吸着した NH_3 かブレンステッド酸点に吸着した NH_3 上に吸着した NH_3 に帰属される⁹⁾. 図から明らかなように, 酸化処理後の Cu-ZSM-5 も酸化処理後の Ag-ZSM-5 も, 387°C のピークが H-ZSM-5 のそれよりも小さくなった. また, イオン交換率が高いほどピークが小さくなった. このことは, Cu 修飾, Ag 修飾によって H-ZSM-5 の酸性質が低下したことを示している. 酸化処理後の 194%Cu-ZSM-5 の場合は, 387°C のピークがきわめて小さく, 代わりに 547°C にピークが見られた. 酸化処理後の Ag-ZSM-5 の場合は, イオン交換率が高いほど 483°C のピークが大きくなった. 後述するが, これらのピークは強いルイス酸点に帰属されると考えられる.

NH_3 -TPD ではブレンステッド酸とルイス酸の区別ができない. そこで, 酸性質について検討するために, ピリジン-FTIR 測定を行なった. Fig. 5. 4 に, Cu-ZSM-5, Ag-ZSM-5, ペアレントの H-ZSM-5 の

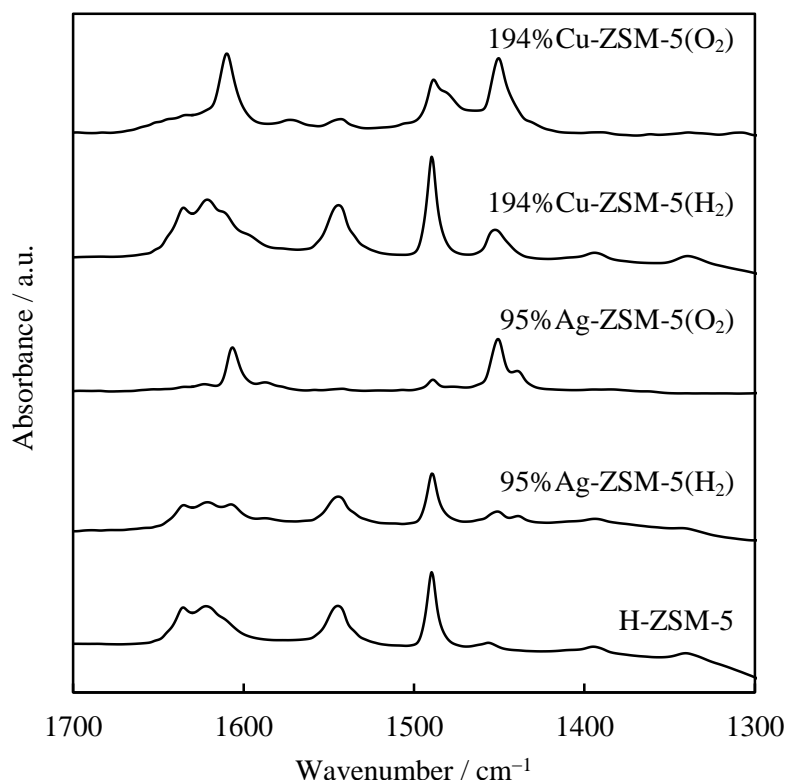


Fig. 5. 4 IR spectra of pyridine adsorbed on H-ZSM-5, 95% Ag-ZSM-5, and 194% Cu-ZSM-5 catalysts

ピリジン-FTIRを示す。前章でも記述したように、 1545 cm^{-1} の吸収バンドはブレンステッド酸点に帰属され、 1455 cm^{-1} の吸収バンドはルイス酸点に帰属される⁷⁾。図から、酸化処理後の Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 のスペクトルにおいては、ブレンステッド酸点に帰属される吸収バンドがきわめて小さく、ルイス酸点に帰属される吸収バンドが大きいことがわかる。したがって、 NH_3 -TPD スペクトルに認められた 387°C よりも高温側のピーク (Cu-ZSM-5 の場合は 547°C , Ag-ZSM-5 の場合は 483°C) は、ルイス酸点に帰属され则认为られる。一方、還元処理後の Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 のスペクトルにおいては、ブレンステッド酸点に帰属される吸収バンドとルイス酸点に帰属される吸収バンドの両方とも H-ZSM-5 のそれらと同程度のピーク強度となった。このことは、還元処理によって Cu イオンや Ag イオンが還元されてブレンステッド酸点が生成したことを示している。これらの結果から、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 は酸化状態において低いブレンステッド酸性を示し、還元状態において高いブレンステッド酸性を示すことが明らかとなった。

前章で記述したとおり、クメン分解はブレンステッド酸によってのみ反応が進む典型的な酸触媒反

応としてよく知られている^{8) - 10)}. そのために, クメン分解活性から H-ZSM-5(51)のブレンステッド酸性を評価することができる. Table. 5. 4 に, Cu-ZSM-5, Ag-ZSM-5, P/H-ZSM-5, ペアレントの H-ZSM-5 のクメン分解活性を示す. クメン分解活性は, 酸化処理後の 194%Cu-ZSM-5 < 酸化処理後の

Table 5. 4 First-order rate constants for cracking of cumene

Catalysts	First order rate constant for cracking of cumene ^a / mol g _{-cat} ⁻¹ h ⁻¹
HZSM-5	1.16
P/HZSM-5	0.79
29% Ag-ZSM-5(O ₂)	0.97
57% Ag-ZSM-5(O ₂)	0.86
95% Ag-ZSM-5(O ₂)	0.16
95% Ag-ZSM-5(H ₂)	1.89
46% Cu-ZSM-5(O ₂)	0.77
106% Cu-ZSM-5(O ₂)	0.27
194% Cu-ZSM-5(O ₂)	0.11
194% Cu-ZSM-5(H ₂)	1.44

^a Time-on-stream (TOS): 15 min

95%Ag-ZSM-5 << P/H-ZSM-5 < H-ZSM-5 の順に高くなった. また, イオン交換率が高いほど, 酸化処理後の Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 のクメン分解活性は低くなった. 一方, 還元処理後の 194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 のクメン分解活性は酸化処理後のものよりはるかに高く, H-ZSM-5 よりも高かった. 水素分子を解離する性質を有する金属を持つ触媒が, 水素共存下で高活性を示すことが報告されている. Hattori らは, 金属上で解離した水素原子が担体上へスピルオーバーし, 水素原子がルイス酸点上に到達すると電子をルイス酸点に与えプロトンとなると報告している¹¹⁾. このことから, Cu-ZSM-5 や Ag-ZSM-5 も水素共存下で高いクメン分解活性を示したと考えられる.

5.3.3 修飾 ZSM-5 のヘプタン分解活性と耐スチーム性

前章に記述したように、600℃での短時間のスチーム処理によって H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 の触媒活性が増加することが明らかとなった。そのため、より高温で長時間のスチーム処理で耐スチーム性の評価を行なう必要があると考えられる。そこで、スチーム処理温度について検討を加えた。なお、耐スチーム性を評価する上で、比較として H-ZSM-5 と P/H-ZSM-5 についても検討を加えた。Table 5.5 に、スチーム処理温度が各触媒のヘプタンの接触分解における反応速度定数(k_c)に及ぼす影響を示す。なお、スチーム処理は酸素非共存下で行なった。また、194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5

Table 5.5 Effect of steaming temperature on the k_c ^a ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)
(Steaming conditions: 650 or 750 °C, $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/1.83$, 3.0 h)

Catalysts	non steamed	Steaming temperature / °C	
		650	750
H-ZSM-5	1.78	0.69	0.35
P/H-ZSM-5	1.51	1.37	0.83
95%Ag-ZSM-5	2.07	1.81	0.84
194%Cu-ZSM-5	2.27	2.34	1.67

^aTOS: 15 min.

の場合は、スチーム処理前に酸化処理を、反応前に還元処理を施した。まず、スチーム処理を施さなかった場合、P/H-ZSM-5 の k_c は H-ZSM-5 のそれよりも低かった。これは、前章で記述したとおり、P 修飾によって H-ZSM-5 の酸性質が低下したためである。一方、194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 の k_c は H-ZSM-5 のそれよりも高かった。この結果は、クメン分解の結果と一致している。つぎに、650℃のスチーム処理を施した場合、H-ZSM-5 の k_c は大幅に減少した。Fig. 5.2 と Table 5.3 より、スチーム処理による結晶構造と細孔構造の破壊は見られなかった。このことから、スチーム処理による触媒活性の減少は脱 Al によるものであると考えられる。650℃のスチーム処理後の P/H-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 の k_c は、H-ZSM-5 のそれに比べて高かったものの、スチーム処理を施さなかった場合に比べて低くなった。これは、これらの触媒においても脱 Al によってブレンステッド酸点が減ったこ

とを示している. 一方, 650°Cのスチーム処理後の 194%Cu-ZSM-5 の k_c は, スチーム処理を施さなかった場合に比べてわずかに高かった. スチーム処理後のものの方がわずかに高い k_c を示した理由は, 前章で記述したように, ごく一部生成した脱 Al 種とブレンステッド酸点の相互作用によって強い酸点が生成したためかもしれない. このことから, 検討した触媒のなかで, Cu-ZSM-5 がもっとも耐スチーム性が高い触媒であると考えられる. しかし, 750°Cのスチーム処理後の Cu-ZSM-5 の k_c は, スチーム処理を施さなかった場合よりも低くなった.

Sano ら²⁾が報告しているように, 脱 Al がブレンステッド酸点によって促進されるのであれば, イオン交換率の高い Cu-ZSM-5 や Ag-ZSM-5 が脱 Al する理由は, スチーム処理中に Cu イオンや Ag イオンが熱還元されることによってブレンステッド酸点が生成するためであることが予想される. He ら¹²⁾は, 窒素共存下でスチーム処理した Ag-ZSM-5 の触媒活性よりも, 酸素共存下でスチーム処理した Ag-ZSM-5 のそれの方が高いことを見だし, その理由は窒素共存下でのスチーム処理では一部の Ag イオンが還元されるためかもしれないと考察している. そこで, 酸素非共存下および酸素共存下のスチーム処理が触媒の耐スチーム性に及ぼす影響について検討した. Table 5. 6 に, 酸素非共存下および酸素共存下のスチーム処理が触媒の耐スチーム性に及ぼす影響を示す. H-ZSM-5 と

Table 5. 6 Effect of carrier gas on steaming stability

(Steaming conditions: 750°C, H₂O/N₂(or O₂) = 1/1.83, 3.0 h)

Catalysts	$k_c^a / \text{mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$		
	Fresh	Steamed in flowing N ₂	Steamed in flowing O ₂
HZSM-5	1.78	0.35	0.32
P/H-ZSM-5	1.51	0.83	0.99
95%Ag-ZSM-5	2.07	0.84	1.80
194%Cu-ZSM-5	2.27	1.67	2.43

^a TOS: 15 min.

P/H-ZSM-5 においては、酸素非共存下と酸素共存下のスチーム処理後の k_c に大きな違いは認められなかった。一方、194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 においては、酸素非共存下のスチーム処理の k_c よりも酸素共存下のスチーム処理後のそれの方がはるかに高かった。これは、酸素非共存下においては、一部の Cu イオンや Ag イオンが熱還元され、ブレンステッド酸点が生成されるためであると考えられる。酸素共存下においてはそれらの熱還元が起こりにくく、高い耐スチーム性を示すと考えられる。酸素共存下のスチーム処理を施した 194%Cu-ZSM-5 の k_c がスチーム処理を施していない 194%Cu-ZSM-5 のそれよりもやや高い k_c を示した理由は、前章で記述したように、ごく一部生成した脱 Al 種とブレンステッド酸点の相互作用によって強い酸点が生成したためかもしれない。

上述のように、194%Cu-ZSM-5 の場合、強い酸点が形成した可能性がある。そこで、本研究でもっとも厳しいスチーム処理条件 (750°C, 10.0 h) で触媒の耐スチーム性を比較した。なお、ここでは次の式 (5. 1) のような活性保持率で耐スチーム性を比較した。

$$\text{Percent activity retained [\%]} = \frac{k_c \text{ for steamed catalyst}}{k_c \text{ for fresh catalyst}} \times 100 \quad (5. 1)$$

Table 5. 7 に、各触媒の耐スチーム性の比較を示す。活性保持率は、H-ZSM-5 \ll P/H-ZSM-5 $<$ 95%Ag-ZSM-5 \ll 194%Cu-ZSM-5 の順に高くなった。この順序は、クメン分解活性 (Table 5. 4) の順序と逆である。このことから、スチーム処理中にブレンステッド酸性の低い触媒が高い耐スチーム性を

Table 5. 7 Steaming stability of catalysts

(Steaming conditions: 750°C, H₂O/N₂(or O₂) = 1/1.83, 10.0 h)

Catalysts	$k_c^a / \text{mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$		Percent activity retained / %
	Fresh	Steamed	
H-ZSM-5	1.78	0.30 [N ₂]	17
P/H-ZSM-5	1.51	0.59 [N ₂]	39
95%Ag-ZSM-5	2.07	1.22 [O ₂]	59
194%Cu-ZSM-5	2.27	2.36 [O ₂]	104

^a TOS: 15 min.

示すことは明らかである。また、194%Cu-ZSM-5 の活性保持率はほぼ 100%であった。このことは、194%Cu-ZSM-5 の脱 Al はほとんど起こっていないことを示している。95%Ag-ZSM-5 も 194%Cu-ZSM-5 と同様にイオン交換率が高く、酸化状態においてブレンステッド酸性が低いにもかかわらず、その耐スチーム性は 194%Cu-ZSM-5 に劣った。後述するが、この理由は酸素共存下であっても、750℃という高温においては一部の Ag イオンが熱還元されるためと考えられる。

Table 5. 8 に Cu イオン交換率が耐スチーム性に及ぼす影響を、Table 5. 9 に Ag イオン交換率が耐スチーム性に及ぼす影響を示す。なお、Cu-ZSM-5 に施したスチーム処理の条件は 750℃, 10.0

Table 5. 8 Effect of copper cation exchange degree on steaming stability

(Steaming conditions: 750℃, H₂O/O₂ = 1/1.83, 10.0 h)

Copper cation exchange degree / %	$k_c^a / \text{mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$		Percent activity retained / %
	Fresh	Steamed	
0	1.78	0.30	17
46	2.43	1.84	76
106	2.21	2.39	108
194	2.27	2.36	104

^aTOS: 15 min.

Table 5. 9 Effect of silver cation exchange degree on steaming stability

(Steaming conditions: 750℃, H₂O/O₂ = 1/1.83, 3.0 h)

Silver cation exchange degree / %	$k_c^a / \text{mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$		Percent activity retained / %
	Fresh	Steamed	
0	1.78	0.35	19
29	2.45	0.92	37
57	2.17	1.04	48
95	2.07	1.80	87

^aTOS: 15 min.

h, Ag-ZSM-5 に施したスチーム処理の条件は 750°C, 3.0 h である. Cu-ZSM-5 も Ag-ZSM-5 も, イオン交換率が高いほど耐スチーム性が増加した. これは, イオン交換率が高いほどブレンステッド酸性が低くなるためであると考えられる. 106%Cu-ZSM-5 も, 194%Cu-ZSM-5 と同様に活性保持率がほぼ 100%であった. したがって, Cu イオン交換率が 100%以上ではきわめて高い耐スチーム性を示すと考えられる. しかし, 194%Cu-ZSM-5 のクメン分解活性の方が 106%Cu-ZSM-5 のそれよりも低かった. さらに, 194%Cu-ZSM-5 の活性保持率は 104%であるのに対して 106%Cu-ZSM-5 の活性保持率は 108%であった. このことは, 106%Cu-ZSM-5の方が 194%Cu-ZSM-5 よりも脱 Al による活性増加がより大きく, 脱 Al がより進行している可能性がある. したがって, Cu イオン交換率が 100%以上の Cu-ZSM-5 が高い耐スチーム性を示すが, Cu イオン交換率が 200%に近い方がより高い耐スチーム性を期待できると考えられる.

5.3.4 Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 中の Cu や Ag の状態

Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 中の Cu イオンと Ag イオンの還元温度を調べるために, H₂-TPR 測定を行なった. Fig. 5. 5 に, 194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 の H₂-TPR スペクトルを示す. なお, 図中

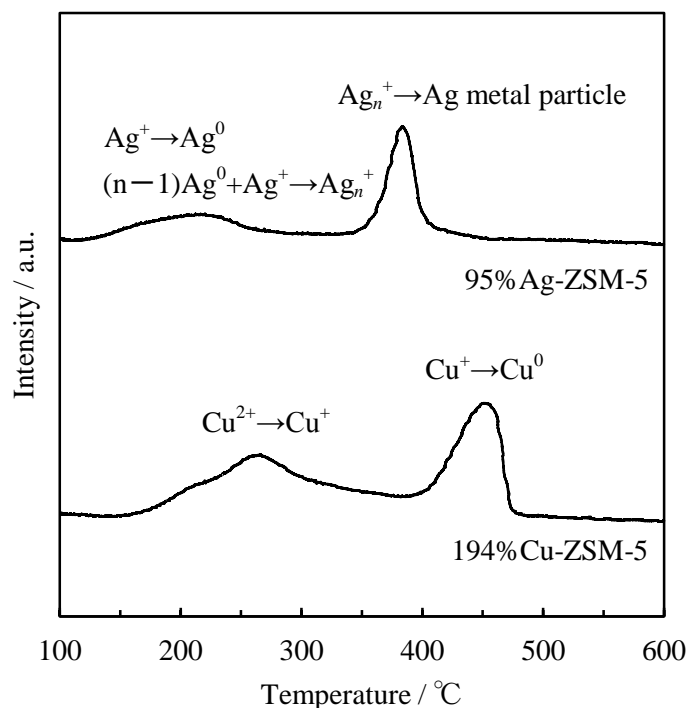


Fig. 5. 5 H₂-TPR spectra

に示すピークの帰属は文献^{13), 14)}に従った。194%Cu-ZSM-5 も 95%Ag-ZSM-5 のどちらにも、2 つのピークが認められた。95%Ag-ZSM-5 のスペクトルにおいて、低温のピークは Ag の 1 価から 0 価への還元帰属される。0 価の Ag は未還元 Ag イオンと反応して Ag イオンクラスターとなる。高温のピークはその Ag イオンクラスターから金属 Ag 粒子への還元帰属される¹³⁾。したがって、ZSM-5 中の一部の Ag イオンは約 200°C で金属に還元され、約 380°C ですべて金属に還元されることがわかる。

一方、194%Cu-ZSM-5 のスペクトルにおいては、低温のピークは Cu の 2 価から 1 価への還元帰属され、高温のピークは Cu の 1 価から 0 価への還元帰属される¹⁴⁾。したがって、ZSM-5 中の Cu イオンは約 450°C で金属まで還元されることがわかる。

Fig. 5. 6 に、400°C の還元処理後の 95%Ag-ZSM-5 の In situ XPS スペクトルを示す。Fig. 5. 6 より、

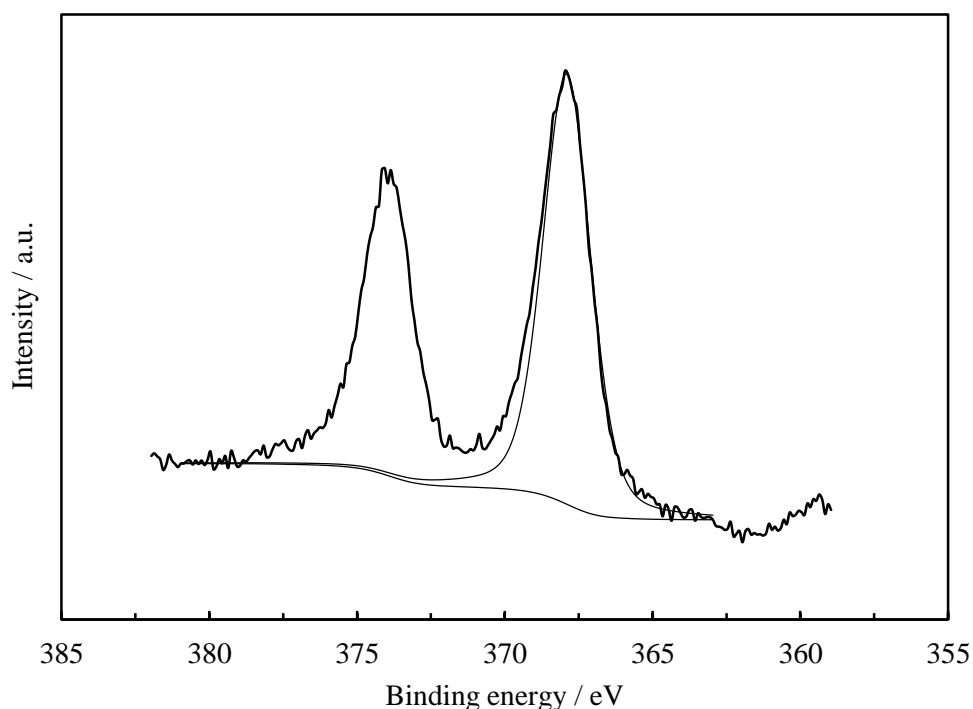


Fig. 5. 6 In situ XPS spectra

Ag の金属ピーク (Ag3d_{5/2}: 367.9 eV) が認められた。この結果は H₂-TPR 測定の結果を支持している。一方、XPS では還元状態の 194%Cu-ZSM-5 を測定することができなかった。これは、使用した XPS 装置では 400°C 以上の還元処理を施すことができなかったためである。以上の結果から、650°C におけるヘプタンの接触分解においては、水素も生成するために ZSM-5 中の Ag イオンや Cu イオンは

金属に還元されて、ブレンステッド酸点が生成していると考えられる。このことは、ピリジン-FTIR、クメン分解、ヘプタンの接触分解の結果からも明らかである。

Table 5. 10 に、H₂-TPR スペクトルのピーク面積から計算した水素消費量と水素消費量の理論値を示す。式(5. 2)に 95%Ag-ZSM-5 の水素消費量の理論値を求める計算を示し、式(5. 3)に 194%Cu-ZSM-5 の水素消費量の理論値を求める計算を示す。なお、MW は Molecular Weight (分子量) の略である。

$$\begin{aligned}
 \text{H}_2 \text{ consumption} &= \frac{1}{\text{MW of 95\%Ag-ZSM-5(51)}} \times \frac{\text{valence of Ag}}{2} \\
 &= \frac{1}{51 \times \text{SiO}_2 + 0.95 \times \text{Ag} + (1 - 0.95) \times \text{H} + \text{AlO}_2} \times \frac{1}{2} \\
 &= \frac{1}{51 \times 60.1 + 0.95 \times 107.9 + (1 - 0.95) \times 1.0 + 59.0} \times \frac{1}{2} \\
 &= \frac{1}{6453.4} = 1.55 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} = 155 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \quad (5. 2)
 \end{aligned}$$

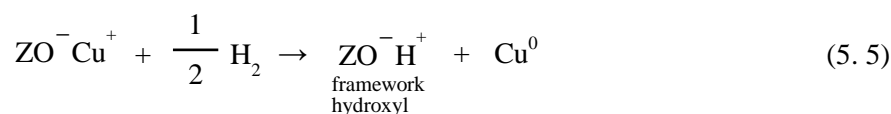
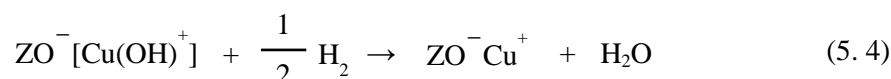
$$\begin{aligned}
 \text{H}_2 \text{ consumption} &= \frac{1}{\text{MW of 194\%Cu-ZSM-5(51)}} \times \frac{\text{valence of Cu}}{2} \\
 &= \frac{1}{51 \times \text{SiO}_2 + 1.94/2 \times \text{Cu} + (1 - 1.94/2) \times \text{H} + \text{AlO}_2} \times \frac{2}{2} \\
 &= \frac{1}{51 \times 60.1 + 1.94/2 \times 63.6 + (1 - 1.94/2) \times 1.0 + 59.0} \\
 &= \frac{1}{3185.8} = 3.14 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} = 314 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \quad (5. 3)
 \end{aligned}$$

Table 5. 10 H₂ consumption estimated from H₂-TPR

Catalysts	H ₂ consumption / $\mu\text{mol g}^{-1}$			
	Low temperature peak	High temperature peak	Sum	Theoretical value ^a
95%Ag-ZSM-5	54	73	127	155
194%Cu-ZSM-5	153	154	307	314

^a Determined by ICP measurement.

95%Ag-ZSM-5 の場合, 水素消費量の合計は理論値よりもやや小さくなった. このことから, TPR 測定前に一部の Ag イオンが還元されていることが示唆される. 一方, 194%Cu-ZSM-5 の場合, 低温と高温における水素消費量はほぼ等しく, それらの合計は理論値とほぼ一致した. このことから, TPR 測定前の Cu はすべて 2 価の Cu イオンであると考えられる. すなわち, 式(5. 4)と式(5. 5)に示



すように, ほとんどの Cu は $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ (または $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$) の状態でイオン交換サイトに存在しており, 水素と反応することで 1 価の Cu イオンと H₂O を生成すると考えられる. そして 1 価の Cu イオンは水素と反応することでブレンステッド酸点と金属 Cu を生成すると考えられる.

つぎに, スチーム処理は高温で行なっているために, 高温における Cu イオンや Ag イオンの状態について検討を加える必要がある. そこで, In situ UV-Vis 測定を行なった. Fig. 5. 7 に, 95%Ag-ZSM-5 の 500°C における In situ UV-Vis スペクトルを示す. なお, 図中に示すピークの帰属は文献¹⁵⁾に従った. 酸素共存下の In situ UV-Vis スペクトルにおいて, Ag イオンに帰属される吸収以外に Ag イオンクラスター, 金属 Ag クラスター, 金属 Ag 粒子に帰属される吸収が認められた. このことは, 酸素共存下でも高温においては, 一部の Ag イオンが熱還元されることを示している. A 型ゼオライト中と Y 型ゼオライト中の Ag イオンが, 低温 (25 ~ 250°C) での真空排気処理によって式(5. 6)に示すような自己還元を起こし, 高温 (127 ~ 380°C) での真空排気処理によって, 式(5. 7)に示すような自己還元を起こすことが報告されている¹⁶⁾. このことは, 高温においては一部の Ag イオンが熱

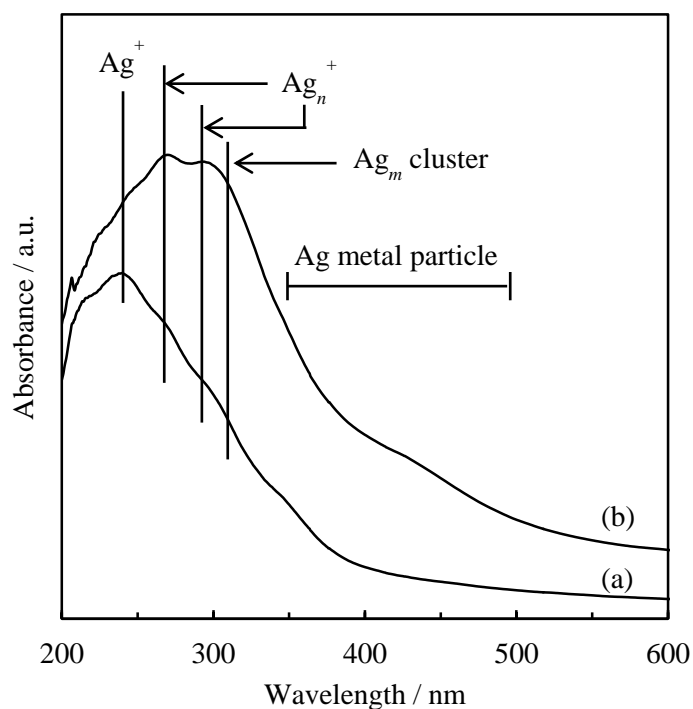
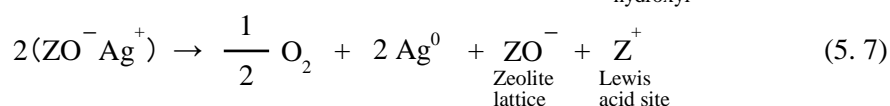
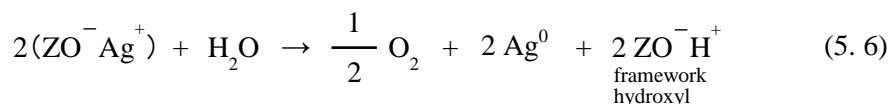


Fig. 5. 7 In situ UV-Vis spectra for 95% Ag-ZSM-5

(a) Under oxygen coexistence, (b) Under non oxygen coexistence



還元されるという考察を支持している。一方、酸素非共存下の In situ UV-Vis スペクトルにおいては、酸素共存下よりも Ag イオンクラスター、金属 Ag クラスター、金属 Ag 粒子に帰属される吸収が大幅に大きくなった。このことは、酸素非共存下においては銀イオンの熱還元がより起こりやすいことを示している。これらの結果はヘプタンの接触分解の結果とよく一致している。Fig. 5. 8 に、194%Cu-ZSM-5 の 500℃における In situ UV-Vis スペクトルを示す。なお、図中に示すピークの帰属は文献¹⁷⁾に従った。酸素共存下の In situ UV-Vis スペクトルにおいて、2 価の Cu イオンに帰属される吸収以外に 1 価の Cu イオンに帰属される吸収が認められた。このことは、酸素共存下でも高温においては一部の 2 価の Cu イオンが熱還元されることを示している。Y 型ゼオライト中の Cu イオンが、

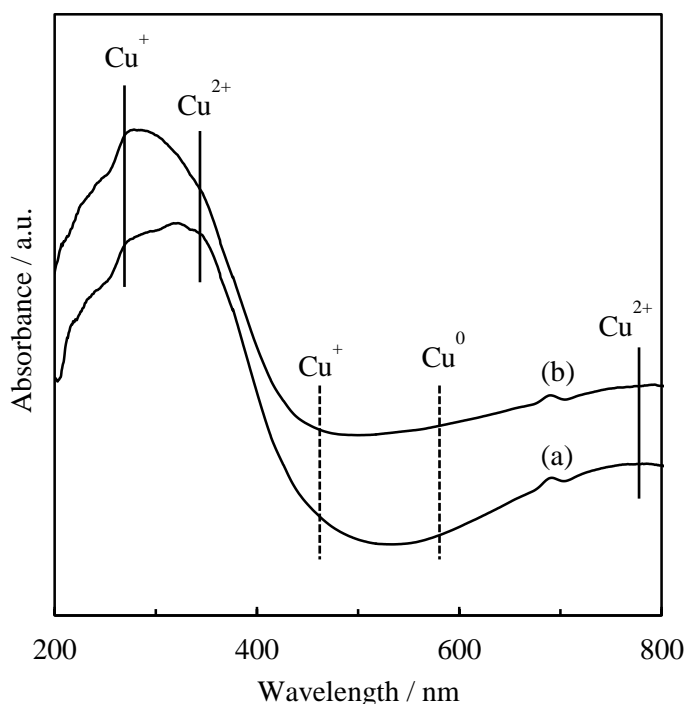
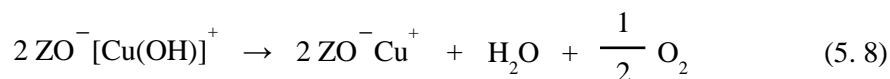


Fig. 5. 8 In situ UV-Vis spectra for 194% Cu-ZSM-5

(a) Under oxygen coexistence, (b) Under non oxygen coexistence

真空排気処理によって式(5.8)に示すような自己還元を起こすことが報告されている¹⁷⁾. このことは,



高温においては一部の Cu イオンが熱還元されるという考察を支持している. しかし Fig. 5. 8 から, 金属 Cu に帰属される 580 nm 付近の吸収は認められなかった. このことから, Cu-ZSM-5 が高い耐スチーム性を示した理由が, 高温においてもほとんどの Cu が金属に還元されずに 1 価あるいは 2 価の Cu イオンの状態で存在しているためであるということでは明らかである. 一方, 酸素非共存下の In situ UV-Vis スペクトルにおいては, 酸素共存下よりも 2 価の Cu イオンに帰属される吸収が小さくなり, 1 価の Cu イオンに帰属される吸収が大きくなった. このことは, 酸素非共存下においては 2 価の Cu イオンの熱還元がより起こりやすいことを示している. 酸素非共存下においても金属 Cu に帰属されるピークは認められないが, 相対的に吸収が大きくなっていることから, 一部の Cu が金属になっている可能性がある. これらの結果は, ヘプタンの接触分解の結果とよく一致している.

Table 5. 11 に, 前処理のみ, 酸化処理後, 還元処理後の 194% Cu-ZSM-5, 95% Ag-ZSM-5, 前処理のみのペアレントの H-ZSM-5 のクメン分解活性を示す. 前処理のみと酸化処理後のクメン分解活

Table 5. 11 First-order rate constants for cracking of cumene

Catalysts	First-order rate constant for cracking of cumene ^a / mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹		
	pretreatment	pretreatment & oxidation treatment	pretreatment & reduction treatment
H-ZSM-5	1.29	-	-
95%Ag-ZSM-5	1.39	0.16	1.89
194%Cu-ZSM-5	0.21	0.11	1.44

^a TOS: 15 min.

性を比較すると、194%Cu-ZSM-5 の場合はほぼ同程度であるのに対して、95%Ag-ZSM-5 の場合は前処理のみの方がはるかに高く、その値は H-ZSM-5 のクメン分解活性とほぼ同程度であった。このことは、Ag は還元されやすいために前処理のみではほぼすべての Ag が熱還元され、ブレンステッド酸点が生成したことを示している。この結果は、ヘプタンの接触分解の結果や In situ UV-Vis 測定の結果とよく一致している。

以上のことから、H₂-TPR 測定と In situ UV-Vis 測定の結果から、Cu と Ag の還元温度と熱還元されやすさが明らかとなった。Cu は高温 (450℃以上) で還元され、Ag が低温 (380℃以上) で還元されることから、ナフサの接触分解が高温 (450℃以上) で行なわれる場合には Cu-ZSM-5 が、低温 (380℃以上 450℃以下) で行なわれる場合には Ag-ZSM-5 が適していると考えられる。このように、ナフサの接触分解の反応温度によって、Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 を使い分けることができると考えられる。

5.4 結言

Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 の酸性質の評価および Cu と Ag の酸化状態の測定を行なった。また、スチーム処理前後の Cu-ZSM-5 と Ag-ZSM-5 上でのヘプタンの接触分解を行なった。その結果、特に 194%Cu-ZSM-5 の耐スチーム性が H-ZSM-5 に比べてきわめて高いことが明らかとなった。まず、194%Cu-ZSM-5 と 95%Ag-ZSM-5 は酸化状態において低いブレンステッド酸性を示し、還元状態に

おいて高いブレンステッド酸性を示すことが明らかとなった。特に、194%Cu-ZSM-5 がきわめて低いブレンステッド酸性を示した。つぎに、触媒の耐スチーム性を評価するために、750°C, 10.0 h のスチーム処理を施した後の活性保持率を求めた。その結果、194%Cu-ZSM-5, 95%Ag-ZSM-5, P/H-ZSM-5, H-ZSM-5 の活性保持率は、それぞれ 104, 59, 39, 17%であった。このことから、耐スチーム性は、H-ZSM-5 ≪ P/H-ZSM-5 < 95%Ag-ZSM-5 ≪ 194%Cu-ZSM-5 の順に高いことがわかった。さらに、95%Ag-ZSM-5 の耐スチーム性が 194%Cu-ZSM-5 のそれに劣った理由は、酸素共存下であっても 750°C という高温においては一部の Ag イオンが熱還元されるためであることを推論した。一方、194%Cu-ZSM-5 が高い耐スチーム性を示した理由は、高温においても Cu が 1 価あるいは 2 価のイオンの状態で存在しているためであることを推論した。

引用文献

- 1) K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, *Catal. Commun.*, **29**, 162-165(2012).
- 2) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites*, **19**, 80-86(1997).
- 3) T. Baba, Y. Ono, *Zeolites*, **7**, 292-294(1987).
- 4) H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Appl. Catal. B*, **16**, 359-374(1998).
- 5) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 213-216(1989).
- 6) M. Niwa, K. Katada, *Catal. Surv. Jpn.*, **1**, 215-226(1997).
- 7) E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371-379(1963).
- 8) C. D. Prater, R. M. Lago, *Advan. Catal.*, **8**, 293-339(1956).
- 9) J. T. Richardson, *J. Catal.*, **9**, 182-194(1967).
- 10) V. S. Nayak, V. R. Choudhary, *J. Catal.*, **81**, 26-45(1983).
- 11) H. Hattori, *Top. Catal.*, **53**, 432-438(2010).
- 12) X. He, X. Huang, Z. Wang, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **142**, 398-403(2011).
- 13) J. Shibata, K. Shimizu, Y. Takada, A. Shichi, H. Yoshida, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.*, **227**, 367-374(2004).

- 14) A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **101**, 61-67(2010).
- 15) J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori, *J. Catal.*, **222**, 368-376(2004).
- 16) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **75**, 56-64(1979).
- 17) H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Appl. Catal. B*, **16**, 359-374(1998).

第6章 総括

エチレンやプロピレンなどの低級オレフィン、石油化学製品製造のためのもっとも重要な基幹原料である。現在のおもな低級オレフィン製造プロセスであるナフサの熱分解は、約 800 ~ 880°C という高温で行なわれており、省エネルギー化が課題となっている。また、現行の熱分解プロセスでは、エチレンとプロピレンの合計収率は約 50%、プロピレン/エチレン比は約 0.5 であり、生成オレフィンの組成を変更することが難しい。これらのことから、低級オレフィンが高選択的に得られ、かつ反応温度を下げる事が可能であるナフサの接触分解プロセスの開発が期待されている。ナフサの接触分解に用いる触媒として、ZSM-5 系ゼオライト触媒が有力視されているが、芳香族類の生成によるプロピレン収率の低下、コーク生成による触媒の失活、およびコーク除去のための高温スチーム存在下の再生処理時に起こる脱 Al による触媒の永久失活などの問題点がある。

本研究では、ナフサから低級オレフィンを選択的に合成する ZSM-5 系ゼオライト触媒の開発のための設計指針を得ることを目的とした。

本章では、本論文の概略を述べる。

第 1 章では、ナフサからのプロピレン製造に関する工業的重要性およびこれまでの研究例と問題点など、本論文の背景について簡潔に説明し、本論文の研究目的および構成について述べた。

第 2 章では、広範な反応温度 (450 ~ 650°C) におけるヘプタンの熱分解と Si/Al 原子比を変えることによって得られる酸点密度が異なる種々の H-ZSM-5 ゼオライト触媒上でのナフサの主成分であるヘプタンの接触分解の反応速度論的解析を行なった。その結果、反応温度 650°C における H-ZSM-5 (Si/Al = 31) 上でのヘプタンの転化率が 99.6% で、エチレン+プロピレン収率は 59.7 C-%、プロピレン/エチレン比は約 0.72 であった。このプロピレン/エチレン比の値は熱分解のそれ (約 0.5) に比べて約 1.4 倍である。また、H-ZSM-5 の酸点密度が高いほどヘプタンの接触分解の活性化エネルギーが低くなることから、H-ZSM-5 の酸強度には分布があり、かつ H-ZSM-5 の酸点密度が高いほど強い酸点の割合が高いことを推論した。つぎに、各生成物への選択率に及ぼす反応温度の影響について検討した結果、エチレン+プロピレン収率を上げるには高温での反応が必要であることが明

らかとなった。さらに、反応温度が低温(550℃以下)においては単分子反応とともに2分子反応が進行するが、反応温度が600～650℃においては単分子反応が支配的に進行することが明らかとなった。このことは、実験的に得られたエチレン+プロピレン収率を上げるためには高温で反応する必要があることが、単分子反応機構によって説明されることを示している。

第3章では、ナフサは種々の炭化水素の混合物なので、反応温度650℃におけるH-ZSM-5触媒上でのヘプタン以外の単成分系炭化水素の接触分解を行なった。その結果、触媒上でのナフサの代表的な成分の反応性およびそれらの成分が触媒の選択性や活性劣化に及ぼす影響について明らかとなった。特に、シクロヘキサン環構造をもつ原料は、直接脱水素することにより芳香族類を多く生成することがわかった。つぎに、共存炭化水素が他成分の反応に及ぼす影響を明らかにするために、反応温度650℃における2成分系炭化水素の接触分解を行なった。その結果、1-ヘキセン共存下においてもヘプタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサンの分解速度は変化しなかったことから、1-ヘキセン共存下においても単分子反応が支配的であることが明らかとなった。さらに、1-ヘキセンおよびヘプタンの分解速度は、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンの拡散阻害によって低下することが明らかとなった。

第4章では、ゼオライト触媒はコーク除去のための高温スチーム存在下の再生処理に起こる脱Alによって永久失活することから、種々の物理化学的手法を用いてスチーム処理前後のH-ZSM-5とP/H-ZSM-5の酸性質の評価を行なうとともに、ヘプタンの接触分解を行なった。その結果、長時間のスチーム処理によって、H-ZSM-5のブレンステッド酸性質と触媒活性が低下することが明らかとなった。しかし、短時間スチーム処理の場合には、強いブレンステッド酸点が生成し、H-ZSM-5の触媒活性が増加することが明らかとなった。また、強いブレンステッド酸点を形成する骨格内Alが骨格外へ脱離されやすいAlであることが示唆された。そして、弱いブレンステッド酸点を多く有するH-ZSM-5(200)のような酸点密度が低いH-ZSM-5が高い脱Al耐性を示す触媒であることが示唆された。さらに、P修飾によって、ブレンステッド酸性質が低下することでH-ZSM-5の初期活性が低下したが、耐スチーム性が高くなることを確認した。しかし、長時間のスチーム処理によって、P/H-ZSM-5においても触媒活性の低下が認められた。

第5章では、第4章の結果を踏まえて、H-ZSM-5と同等もしくはそれ以上の触媒活性とH-ZSM-5よりも高い耐スチーム性を有する触媒を開発するために、Cu-ZSM-5とAg-ZSM-5の触媒活性と耐スチーム性を詳細に検討した。その結果、特にイオン交換率が194%のCu-ZSM-5(194%Cu-ZSM-5)の耐スチーム性がH-ZSM-5, P/H-ZSM-5, 95%Ag-ZSM-5に比べてきわめて高いことが明らかとなった。まず、194%Cu-ZSM-5と95%Ag-ZSM-5は、酸化状態において低いブレンステッド酸性を示し、還元状態において高いブレンステッド酸性を示すことが明らかとなった。特に、194%Cu-ZSM-5がきわめて低いブレンステッド酸性を示した。つぎに、触媒の耐スチーム性を評価するために、750°C、10.0 hのスチーム処理を施した後の活性保持率を求めた。その結果、194%Cu-ZSM-5, 95%Ag-ZSM-5, P/H-ZSM-5, およびH-ZSM-5の活性保持率は、それぞれ104, 59, 39, 17%であった。このことから、耐スチーム性は、H-ZSM-5 \ll P/H-ZSM-5<95%Ag-ZSM-5 \ll 194%Cu-ZSM-5の順に高いことがわかった。さらに、95%Ag-ZSM-5の耐スチーム性が194%Cu-ZSM-5のそれに劣った理由は、酸素共存下であっても750°Cという高温においてはAgイオンが還元されるためであることを推論した。一方、194%Cu-ZSM-5が高い耐スチーム性を示した理由は、高温においてもCuが1価あるいは2価のイオンの状態で存在しているためであることを推論した。

付 録

1. ZSM-5 の Al 置換サイトに関する報告

付録 1 では，ZSM-5 の Al 置換サイトに関する報告をまとめる．

ZSM-5 骨格内には結晶学的に 12 種類の T サイトが存在する¹⁾．そして，どの T サイトで Al 原子が Si 原子と置換されるかという議論が行なわれている．Olson らは，Cs-ZSM-5(Si/Al = 15.6)の XRD データのリーベルト解析を行ない，Cs イオンが 3 つの異なる骨格外サイトに配置されることを示し，Al 原子は ZSM-5 骨格の 12 種類の T サイト上に不均等に分布されるという仮説を立てた²⁾．また，Ricchiardi らは，量子化学的な研究から Al の分布は無秩序であると主張した³⁾．そして，Han らは，Si/Al 原子比が異なる ZSM-5(Si/Al = 14 ~ 250)を ²⁷Al MAS NMR と MQ MAS NMR で測定し，ZSM-5 の Si/Al 原子比が低いほど Al は T-O-T 角度が大きい T サイトに配置されると主張した⁴⁾．Table. A. 1 に，ZSM-5 の T-O-T 角度を示す⁵⁾．

Table. A. 1 T-O-T angles in ZSM-5⁵⁾

T site	T-O-T angle / deg.
T1	152.7
T2	159.1
T3	158.9
T4	161.5
T5	154.6
T6	153.5
T7	152.3
T8	162.8
T9	150.6
T10	153.3
T11	159.4
T12	152.9

第 4 章に記述した実験結果から，強いブレンステッド酸点を形成する骨格内 Al が骨格外へ脱離されやすい Al であることが示唆された．片田らは，ゼオライトの酸性質は T サイトの位

置, すなわち T-O-T 角度が重要な因子であり, T-O-T 角度が大きいほど酸強度が強いと報告している⁶⁾. このことから, T2, T3, T4, T8, T11 のように T-O-T 角度が大きい T サイトに置換される Al は, 他の T サイトに比べて強いブレンステッド酸点を形成すると考えられる. したがって, 骨格外へ脱離されやすい Al は T2, T3, T4, T8, T11 に置換される Al であることが推論される.

引用文献

- 1) 「Database of Zeolite Structures」 〈<http://www.iza-structure.org/databases/>〉 (2013/10/16 アクセス).
- 2) D. H. Olson, N. Khosrovani, A. W. Peters, B. H. Toby, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4844-4848(2000).
- 3) G. Ricciardi, J. M. Newsam, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9943-9950(1997).
- 4) O. H. Han, C-S. Kim, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 469-472(2002).
- 5) A. Chatterjee, R. Vetrivel, *Zeolites*, **14**, 225-228(1994).
- 6) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208-19217(2009).

2. ブレンステッド酸点と P の相互作用に関する報告

付録 2 では、ブレンステッド酸点と P の相互作用に関する報告をまとめる。

Kaeding らと Védérine らは、ゼオライト骨格に結合された P 種を提案した^{1), 2)}(Fig. A. 1(a)).

Vinek らは、Al-O 結合を切断されてゼオライト骨格を開かれることによってできた P 原子と Si-O-Al 基の酸素の直接結合を含むモデルを提案した³⁾ (Fig. A. 1(b)). Zhuang らは、P で安定化された ZSM-5 にスチーム処理を施した後に、骨格内 Si が P に置換され、 $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ ($x = 1 \sim 4$)の構成単位が導かれると提案した⁴⁾.

一方, Blasco らは, Zhuang らの提案した構成単位 $(\text{SiO})_x\text{Al}(\text{OP})_{4-x}$ ($x = 1 \sim 4$)が $x = 3$ のときに Fig. A. 1(a) (Kaeding らと Védérine らのモデル) や Fig. A. 1(b) (Vinek らのモデル) に似ている

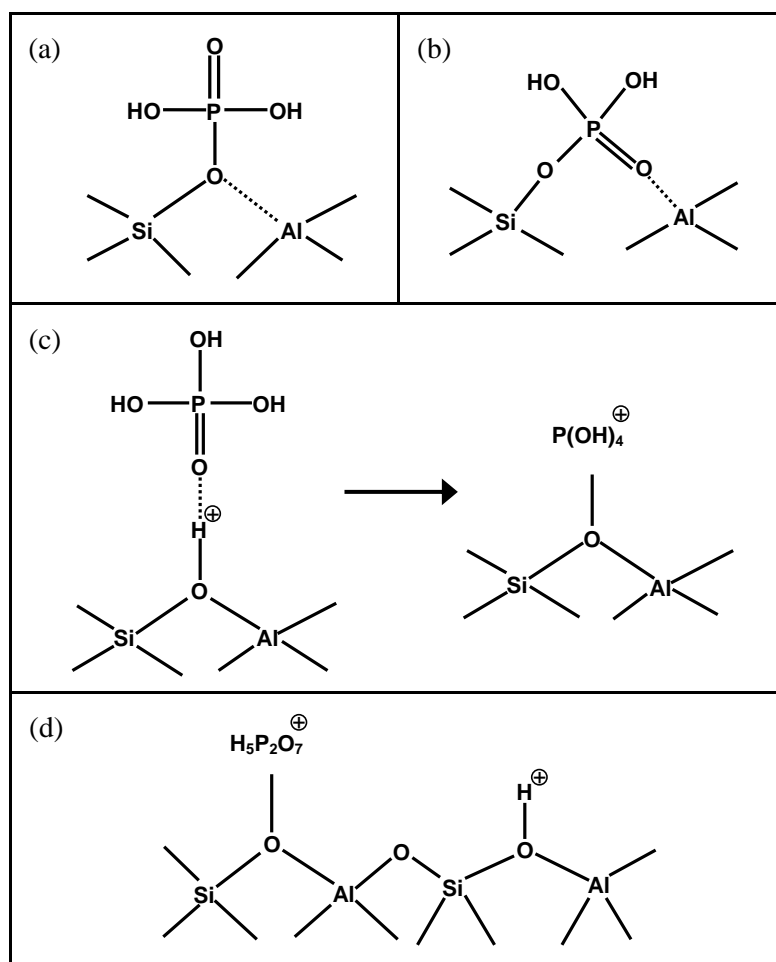


Fig. A. 1 Models proposed for the interaction of phosphorus with the Brønsted acid sites of ZSM-5, as proposed by (a) Védérine *et al.*⁶⁾, Kaeding *et al.*⁷⁾, (b) Lercher *et al.*⁸⁾, (c),(d) Corma *et al.*⁹⁾

と考え、彼らのモデルでは Si-O-Al 結合の切断が要求され、イオン交換や温水による洗浄によって酸点が回復することを説明できないと指摘した。そして、彼らは、リンは H_3PO_4 のブレンステッド酸点によるプロトン化によって形成された $\text{P}(\text{OH})_4^+$ の形で ZSM-5 に取り込まれると提案した (Fig. A. 1(c)). さらに、このイオンは形成されるとすぐに 1 つの水分子を失い、 $\text{PO}(\text{OH})_2^+$ となるか、あるいは 1 つ以上の H_3PO_4 と一緒にダイマーやオリゴマーを形成する (例えば、 $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7^+$ や短鎖のポリリン酸) と主張した⁵⁾ (Fig. A. 1(d)).

さらに、Blasco らは、P 修飾 H-ZSM-5 上でのデカンの接触分解も行ない、P 修飾 H-ZSM-5 は H-ZSM-5 よりも低い酸性質とデカン分解活性を示すものの、高い耐スチーム性を示すと報告している。彼らは、この原因は $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7^+$ や短鎖のポリリン酸がブレンステッド酸点を中和し、そのブレンステッド酸点を形成する Al を安定化するとともに、近くに存在する他の Al も安定化するためであると考察している⁵⁾。第 4 章と第 5 章に記述した実験結果は、彼らが報告した結果の傾向と類似している。以上のことから、本研究における P 修飾 H-ZSM-5 中の P は $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7^+$ や短鎖のポリリン酸の状態でイオン交換サイトに存在していることが推論される。

引用文献

- 1) W. W. Kaeding, S. A. Butter, *J. Catal.*, **61**, 155-164(1980).
- 2) J. C. Védrine, A. Auroux, P. Dejaifve, V. Ducarme, H. Hoser, S. Zhou, *J. Catal.*, **73**, 147-160(1982).
- 3) H. Vinek, G. Rimplmayr, J. A. Lercher, *J. Catal.*, **115**, 291-300(1989).
- 4) J. Zhuang, D. Ma, G. Yang, Z. Yan, X. Liu, X. Liu, X. Han, X. Bao, P. Xie, Z. Liu, *J. Catal.*, **228**, 234-242(2004).
- 5) T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Triguero, *J. Catal.*, **237**, 267-277(2006).

研究業績

I. 審査付論文

1. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, Selective formation of light olefin by *n*-heptane cracking over HZSM-5 at high temperatures, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.149, pp.126-133(2012).
2. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, Ultra-high steaming stability of Cu-ZSM-5 zeolite as naphtha cracking catalyst to produce light olefin, Catalysis Communications, Vol.29, pp.162-165(2012).
3. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, Effect of steaming on acidity and catalytic performance of H-ZSM-5 and P/H-ZSM-5 as naphtha to olefin catalysts, Microporous and Mesoporous Materials, Vol.188, pp.23-29(2014).

II. その他の研究論文(著書, 学術雑誌, 研究機関への研究報告, 解説など)

1. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, Cu-ZSM-5触媒のヘプタン分解活性と耐スチーム性, 触媒, Vol. 55, No. B, pp. 68-70(2013).

III. 口頭研究発表

国内

1. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第39回石油・石油化学討論会, 浜松, 2009/10/23
2. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Sapporo, 2010/07/22
3. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第106回触媒討論会(A), 甲府, 2010/09/17
4. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 石油学会第60回研究発表会, 東京, 2011/05/18
5. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第108回触媒討論会, 北見, 2011/09/21
6. 高橋 敬, 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第41回石油・石油化学討論会, 山口, 2011/11/10
7. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第27回ゼオライト研究発表会, 大阪, 2011/12/02
8. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第42回石油・石油化学討論会, 秋田, 2012/10/12
9. 高橋 敬, 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第42回石油・石油化学討論会, 秋田, 2012/10/12
10. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Tokyo, 2012/10/30
11. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第111回触媒討論会(B), 大阪, 2013/03/26
12. 久保 光平, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第112回触媒討論会(A), 秋田, 2013/09/20
13. 久保 光平, 高橋 敬, 飯田 肇, 難波 征太郎, 五十嵐 哲, 第43回石油・石油化学討論会, 北九州, 2013/11/15

国外

1. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Honolulu, U.S.A., 2010/12/17

2. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, EuropaCat X, Glasgow, Scotland, UK, 2011/09/01
3. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, 15th International Congress on Catalysis, München, Germany, 2012/07/03
4. Takashi Takahashi, Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, 17th International Zeolite Conference, Moscow, Russia, 2013/07/08
5. Kohei Kubo, Hajime Iida, Seitaro Namba, Akira Igarashi, EuropaCat XI, Lyon, France, 2013/09/02-03

その他の研究発表会・講演など

なし

IV. 学会（委員会関係も含む）および社会における活動状況等

1. 2007/06～, 化学工学会に所属
2. 2008/03～, 触媒学会に所属
3. 2009/04～, 石油学会に所属

V. その他の業績（特許・資格・賞罰も含む）

The 11th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-Special), Tokyo, 2012/10/30において, 「Best Poster Award」を受賞

謝 辞

本論文は、筆者が工学院大学工学部応用化学科触媒工学研究室において学士課程（2008年4月～2009年3月）、修士課程（2009年4月～2011年3月）、および博士課程（2011年4月～2014年3月）に在籍時の研究成果をまとめたものです。この間、多くの方々にご指導、ご援助をいただきました。ここに改めて感謝の意を示したいと思います。

研究の楽しさ、難しさを教えていただき、研究に関わるすべてにおいて手厚いご指導とご助言をいただくとともに、公私にわたってご厚情を賜りました工学院大学工学部応用化学科 五十嵐 哲教授に心から感謝申し上げます。また、本研究の遂行に際して、終始一貫親身にご指導とご助言を賜るとともに、未熟な私を公私にわたって温かく見守って下さった触媒工学研究室 難波 征太郎客員研究員に深く感謝申し上げます。そして、分析や性能試験、結果の考察を行なうにあたってご指導いただいた工学院大学工学部応用化学科 飯田 肇講師に深く感謝申し上げます。

お忙しい中、私の博士論文の副査をお引き受けいただくとともに、的確なご意見をくださった工学院大学工学部環境エネルギー化学科 中尾 真一教授、工学院大学基礎・教養教育部門一般教育部 佐藤 光史教授、東京工業大学大学院総合理工学研究科馬場 俊秀教授、東京工業大学大学院理工学研究科 小松 隆之教授に深く感謝申し上げます。

ピリジン-FTIR測定にご協力いただいた東京工業大学資源化学研究所 野村 淳子准教授、望月 大司氏に深く感謝申し上げます。

XPS測定にご協力いただいた東京工業大学応用セラミックス研究所 原 亨和教授、井上 泰徳博士に深く感謝申し上げます。

結果の考察を行なうにあたってご指導いただいた工学院大学工学部環境エネルギー化学科 高羽 洋充准教授に深く感謝申し上げます。

私とともに実験を行ない、苦楽をともにした高橋 敬氏、佐藤 仁彦氏、高橋 洸二氏をはじめとする触媒工学研究室の学生の皆様に深く感謝いたします。

未熟な私に数々のご助言や激励の言葉をかけていただいた工学院大学の諸先生方および触媒学会や石油学会所属の諸先生方をはじめとする研究者の方々に厚くお礼申し上げます。

この他、多くの方にご指導、ご支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。

2014年3月 久保 光平