

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
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位授与年月日	平成26年3月31日
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)

## 論文要旨

### 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。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（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）で反応を行なっており、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59.7C-%, 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59.7C-%、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。

## 論文審査要旨

エチレンやプロピレンなどの低級オレフィンの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、ナフサを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。

本論文は、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て行なった実験研究の成果をまとめたものであり、緒論（第1章）～総括（第6章）で構成されている。



緒論においては、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℃）において酸点密度が異なる種々のH-ZSM-5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%で、エチレン+プロピレン収率は59.7C-%、プロピレン/エチレン比は約0.72（熱分解（0.5）の1.4倍）であった。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、反応温度と選択率の関係から、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、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時に起こる脱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している骨格内Alが骨格外へ脱離しやすい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Si/Al原子比が高い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、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。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。

以上の研究成果は、ナフサの接触分解による低級オレフィン製造のための触媒の設計、さらにはゼオライト触媒の設計に貴重な指針を提供するものである。よって、本論文は、博士（工学）の学位請求論文として十分な価値があるものと認められる。