

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	n-ブタンの酸化分解および接触分解によるアルケン類の選択合成
Title(English)	
著者(和文)	涌井顕一
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3622号, 授与年月日:2002年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3622号, Conferred date:2002/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

**n-ブタンの酸化分解および接触分解
によるアルケン類の選択合成**

2002年 3 月

涌 井 顕 一

目 次

第1章 序 論	・ ・ ・ 1
1-1. 化学工業におけるオレフィン製造	・ ・ ・ 1
1-2. 酸化分解によるオレフィン生成およびその問題点	・ ・ ・ 2
1-3. 固体酸による分解機構とオレフィン製造での問題点	・ ・ 4
1-4. これまで検討されてきた固体酸触媒	・ ・ ・ 8
1-5. 本研究の目的	・ ・ ・ 10
第2章 n-ブタンの酸化分解反応	・ ・ ・ 16
2-1. 緒 言	・ ・ ・ 16
2-2. 実 験	・ ・ ・ 17
2-3. 結果と考察	・ ・ ・ 20
2-3-1. 空の反応管と石英砂またはシリカ充填との比較	・ ・ 20
2-3-2. 酸化分解に対する石英砂の酸処理の影響	・ ・ ・ 23
2-3-3. 無定形シリカ充填でのn-ブタンの酸化分解	・ ・ ・ 25
2-3-4. 酸化分解におけるシリカ的作用	・ ・ ・ 29
2-3-5. 他の酸化物上でのn-ブタンの酸化分解	・ ・ ・ 30
2-3-6. 金属添加シリカ上でのn-ブタンの酸化分解	・ ・ ・ 36
2-3-7. n-ブタンと酸素の高温での反応挙動	・ ・ ・ 36
2-3-8. ブタン転化率と生成物選択率	・ ・ ・ 38
2-4. 結 言	・ ・ ・ 47
第3章 各種固体酸によるn-ブタンの接触分解	・ ・ ・ 52
3-1. 各種ゼオライトによるn-ブタンの接触分解	・ ・ ・ 52
3-1-1. 緒 言	・ ・ ・ 52
3-1-2. 実験方法	・ ・ ・ 52

3-1-3. 結果と考察	・・・59
3-1-4. 結 言	・・・62
3-2. 各種修飾HZSM-5によるn-ブタンの接触分解	・・・63
3-2-1. 結 言	・・・63
3-2-2. 実験方法	・・・63
3-2-3. 結果と考察	・・・64
(A) 第四周期遷移金属およびAgによる修飾効果	・・・64
(B) 遷移金属酸化物とZSM-5の物理混合触媒	・・・65
(C) アルミノフォスフェート類による接触分解	・・・68
(D) アルカリ土類金属による修飾効果	・・・70
3-2-4. 結 言	・・・72
3-3. まとめ	・・・75
第4章 希土類修飾HZSM-5による接触分解	・・・78
4-1. 結 言	・・・78
4-2. 実験方法	・・・80
4-3. 結果と考察	・・・81
4-3-1. 希土類修飾HZSM-5によるn-ブタンの接触分解	・・・81
4-3-2. ランタン担持量の影響	・・・86
4-3-3. 希土類修飾触媒の酸・塩基性	・・・86
4-3-4. 外表面シラン処理HZSM-5との比較	・・・91
4-3-5. 接触分解時のスチーム共存の影響	・・・96
4-4. 結 言	・・・103
第5章 希土類修飾HZSM-5における炭化水素の 吸着脱離挙動	・・・105
5-1. 結 言	・・・105
5-2. 実験方法	・・・107
5-3. 結果と考察	・・・111

5-3-1. プロピレンパルス吸着・脱離実験	・・・111
5-3-2. エチレンおよびエタンのパルス吸着・脱離実験	・・・112
(A) 脱離パルスの解析	・・・112
(B) エチレンの吸着・脱離	・・・117
(C) エタンの吸着・脱離との比較	・・・117
5-3-3. 希土類修飾HZSM-5でのパラフィン分解機構モデル	・・・123
5-4. 結 言	・・・130
第6章 微分反応器による初期分解生成物の比較	・・・132
6-1. 結 言	・・・132
6-2. 実験方法	・・・132
6-3. 結果と考察	・・・133
6-3-1. 未修飾HZSM-5による分解	・・・133
6-3-2. 各種修飾HZSM-5による分解	・・・137
6-3-3. エチレンの生成経路	・・・143
6-4. 結 言	・・・145
第7章 脱水素反応との複合化およびヘキサン、 ナフサの反応	・・・146
7-1. 脱水素反応との複合化	・・・146
7-1-1. 結 言	・・・146
7-1-2. 実験方法	・・・147
7-1-3. 結果と考察	・・・148
(A) n-ブテンの接触分解	・・・148
(B) n-ブタンの脱水素反応	・・・150
(C) 脱水素反応と接触分解反応の複合化	・・・150
7-1-4. 結 言	・・・153

7-2. ヘキサンおよびナフサの反応	・・・153
7-2-1. 緒言	・・・153
7-2-2. 実験方法	・・・153
7-2-3. 結果と考察	・・・155
7-2-4. 結言	・・・159
第8章 総括	・・・160
謝辞	・・・167

第1章 序 論

1-1. 化学工業におけるオレフィン製造

現在の化学工業は、原油から得られるナフサ（炭素数4～10程度の各種炭化水素の混合留分）の熱分解で生産されるエチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを主な原料として成り立っている。エチレンは年間、国内約750万トン、全世界では1億トン弱の生産量に達し、プロピレンはその約半量が生産されている。その製造プロセスには石油化学発祥以来の無触媒熱分解法（スチームクラッキング法）が用いられ、分解温度は820℃以上と高く、ナフサを原料とした場合、エチレン1kgを作るのに燃料を0.5kg使用するというエネルギー多消費型のプロセスとなっている。エチレンはナフサだけでなく、エタンのスチームクラッキング、またプロピレンはプロパンの脱水素によっても製造されているが、いずれも高いエネルギー消費を必要とする。

このエネルギー消費量は初期の熱分解装置に比べれば半減しているが、ここ10年間大きな改善はなされておらずほぼ限界値と推定されている。これらのオレフィン製造に消費されるエネルギー量は、全化学工業で消費されるエネルギーの約4割に達し、化学工業における二酸化炭素排出量を改善するためにも、このような石油化学の基幹プロセスであるエチレン・プロピレン製造の抜本的な省エネルギー化が求められている。これまでも特許や文献には多くの新規製造法が検討・提案されているが[1]、工業的観点から熱分解法をしのぐ方法は見出されていない。

エチレン・プロピレン等の軽質オレフィンを得る方法としては、熱分解の他に、合成ガス（CO, 水素）からのメタノールを原料として、固体酸触媒上でオレフィンを合成する方法、またメタンの酸化カップリングでエチレンを得る方法等があるが、まだ商業レベルのプロセス開発には至っていない。

触媒を用いた炭化水素の接触分解には、固体酸、固体塩基を用いた方法、および酸化分解法等が提案されている。これらのうち最も多く検討されてい

るのが固体酸触媒であり，中でもゼオライトは炭化水素の分解反応に高い活性を示すことが知られている。しかしながら現在実施されている接触分解はナフサよりも重質な原料の分解（流動接触分解：FCC）が主であり，C 5 以上の分岐パラフィンを多く含む燃料油生成を主な目的としたものが多い。これらの工業プロセスでのエチレン，プロピレンの収率は一般に10%以下と少ない。

1 - 2. 酸化分解によるオレフィン生成およびその問題点

パラフィンからオレフィンを得る方法には，ゼオライト等の固体酸を用いる方法の他に，固体塩基触媒を用いた方法，および酸化分解法等が提案されている。熱力学的な平衡により分解収率の制約をうける熱分解と比較して，酸化分解は平衡的に有利であり，原理的には，低温でも高いオレフィン収率を得ることが可能である。無触媒条件で炭化水素を酸素の存在下に酸化的に分解する試みは古くから行われており[2~4]，過去にはいくつか工業的に実施された例も知られている[5]が，燃焼反応による CO_x の生成も多いため，現在では工業的には行われていない。このようなn-ブタン等のパラフィンの無触媒での酸化的分解において，酸素の存在が分解挙動に大きく影響を与えることはすでに多くの研究者により報告されている[6]が，酸素の導入量は比較的少なく，また酸素の多い系でも600℃以上の高温におけるオレフィンの生成挙動や充填物の影響については不明な点が多い。ゼオライトを用いた接触分解の際にも，酸素を導入することにより水素移行反応が抑制され，オレフィン収率が向上するという報告があるが[7]，熱分解以上の収率は得られていない。

また，酸化分解での触媒の利用は，過去にはほとんど検討されておらず，わずかな特許[8]，および文献[9]等に報告があるのみであったが，近年，メタンの酸化的カップリングに有効な希土類酸化物触媒がパラフィンの酸化分解にも高い活性を示すことが見出され[10]，いくつかの新たな触媒系も報告されている[11,12]。これらの触媒によるパラフィンの酸化分解は，メタン酸化カップリングとの類似性から，Fig.1-1 に示すような触媒上の格子酸素による水素引き抜きとラジカル発生，および気相でのラジカル分解機構で進

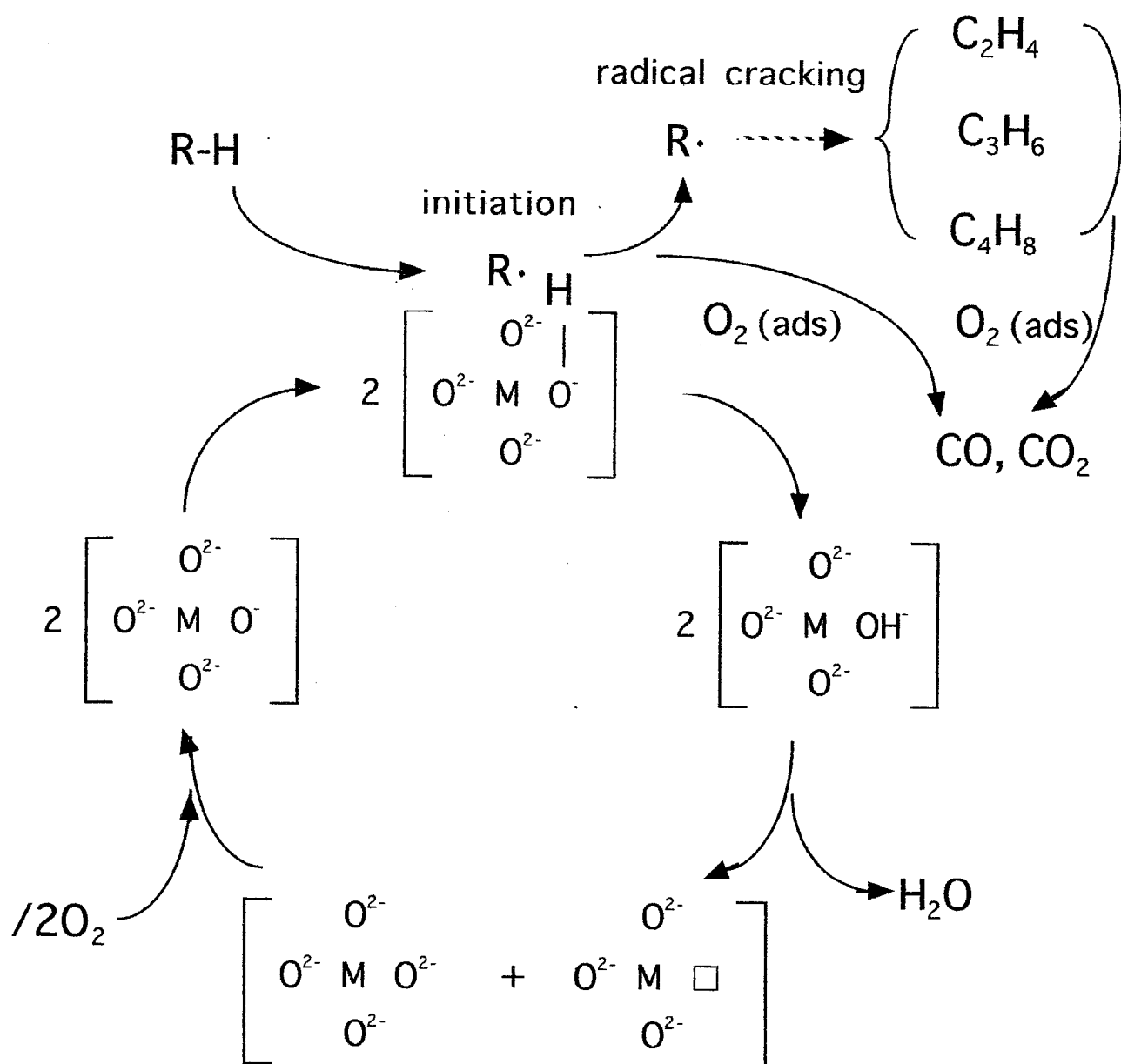


Fig.1-1 Tentative reaction scheme for n-butane catalytic cracking on rare earth metal oxide catalysts

(R: C_4H_9 , M: rare earth metal ion)

行するものと推定されている[13]。

上記のような触媒を用いた酸化分解反応により、熱分解よりも低温でオレフィンが得られることがわかってきたが、生成物であるオレフィン（主にエチレン、プロピレン）はパラフィンよりも酸化されやすいため、燃焼反応により CO_x になりやすい。従って高転化率領域ではオレフィン収率が著しく低下するという問題点があり、分解活性は示すが燃焼反応は起こさない触媒系の構築が求められている。

一方、シリカ（ SiO_2 ）は一般に酸化反応に不活性な触媒担体として用いられているが、ある種のシリカ種はメタンの部分酸化[14～18]、エタンの酸化脱水素[19]に活性を示し、またリアクター内で *in situ* 合成したシリカ種がブタンの酸化分解に活性を示すとの報告もある[20～22]。シリカ上では燃焼反応が抑制できる可能性があり、このようなシリカの性質を触媒設計に活かすことにより、燃焼反応を抑制した酸化分解反応を構築できる可能性が考えられる。

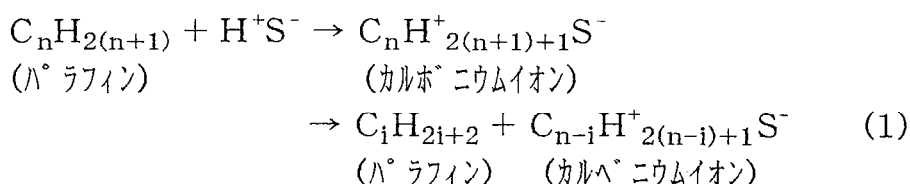
1－3．固体酸による分解機構とオレフィン製造での問題点

固体酸を用いた分解反応は、工業的には流動床接触分解（FCC）に広く用いられているが、オレフィンを主生成物として得る技術は開発されていない。ゼオライトのような固体酸を用いてナフサを接触分解し、エチレンやプロピレンなどの軽質オレフィンを製造する場合には、生成するオレフィンの方が原料のパラフィンよりも固体酸上で反応しやすいという大きな問題点がある。このため転化率の高い領域では生成したオレフィンの逐次反応により芳香族や重質分ができやすく、オレフィンの合計収率は一般に熱分解の値よりも低くなる。ゼオライト種としては、MFI型ゼオライト（HZSM-5等）で比較的高いオレフィン収率が報告されている[23, 24] が、エチレン、プロピレン収率はそれぞれ20wt%程度[1, 24] の値が報告されている。

固体酸触媒を用いた炭化水素の接触分解反応は古くから数多くの報告がなされており、各種の成書[25, 26]、総説[23, 27]にも詳しく記述されている。

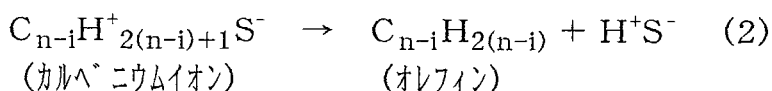
触媒を用いない熱分解反応は、フリーラジカル連鎖反応機構による均等的分解 (homolytic scission) で進行し、生成物としては一般にエチレンが最も

多くなる（約30wt%）[25, 26]。これに対し、固体酸による接触分解反応は、イオン反応機構による次式のような不均等的分解 (heterolytic scission) で進行するとされている [23]。



（ここで、 H^+S^- は固体酸上のBrønsted酸点を示す。）

上記(1)式で生成した固体酸上のカルベニウムイオンがオレフィンとして脱離すれば、軽質オレフィンが生成し、酸点が再生される。



このとき中間体であるカルベニウムイオン上でハイドライドシフト、および異性化反応が起こり、荷電炭素原子に対して β の位置のC-C結合が切断される（ β -scission）。このためプロピレンが生成しやすくエチレンは生成しにくい [28]。

工業的な接触分解触媒としては、開発当初は非晶質シリカ・アルミナが用いられていたが、1960年代からゼオライト触媒に置き替わってきている。現在のガソリン製造を主目的とする接触分解触媒では、主にY型ゼオライトが主成分として用いられているが、Y型ゼオライトの細孔径は比較的大きく（0.74 nm）、また内部に直径約1.3 nmのスーパーケージを有する。このためパラフィン-オレフィン間の二分子反応である水素移行反応、異性化、重質化が起こりやすく、エチレンやプロピレン等の軽質オレフィンの収率は低い。

上述したようなことから、固体酸触媒を用いてオレフィンを得ようとする場合の問題点は以下の様にまとめられる。

- 1) 触媒上でのカルベニウムイオンの滞在時間が長いと、水素移行反応によりパラフィンが多くなる。

- 2) 触媒上のカルベニウムイオンと原料パラフィンの間での二分子反応による水素移行反応が起こりパラフィンが多くなる。
- 3) 隣接カルベニウムイオン同士の反応で重質分や芳香族ができやすい。
- 4) 分解の開始反応でのパラフィンの生成が避けられない。

この様子を C_4 (n-ブタン) をモデルとしてFig.1-2 に示した。すなわち、Fig.1-2 (b), (c) に示すように、固体酸による分解の開始反応は、活性点で生成したカルボニウムイオンの分解による低分子パラフィンと表面カルベニウムイオンの生成と考えられているため、開始反応でのパラフィンの生成は避けられない（上記 4)）。また、開始反応で生成した表面カルベニウムイオン(Fig.1-2 (c)) が、酸点にプロトンを残してすぐにオレフィンとして脱離すればオレフィンが生成するはずであるが、酸強度が強すぎる場合には脱離しにくく、触媒活性点での滞在時間が長くなる。このような場合、さらに供給されてくる原料パラフィンとの間で水素移行反応 (Fig.1-2 (d)) が起こりやすくなり、結果としてまた異なるカルベニウムイオンとパラフィンが生成することになる（上記 1), 2)）。同様に表面カルベニウムイオンの滞在時間が長かったり、酸点の表面密度が高い場合には、吸着したカルベニウムイオン同士の反応により重質分や芳香族ができやすくなる（上記 3)）。

これらに対して、オレフィンを多く得ようとする場合には次のような対応策が挙げられる。すなわち、

上記問題点 1) に対しては、

- ・酸強度を弱めてカルベニウムイオンがオレフィンとして脱離しやすくする

問題点 2) に対しては、

- ・固体酸の立体障害を利用することで水素移行反応を抑制する

問題点 3) に対しては、

- ・酸点が隣接しないよう酸密度を下げる

問題点 4) に対しては、

- ・パラフィンの脱水素反応との複合化

などである。

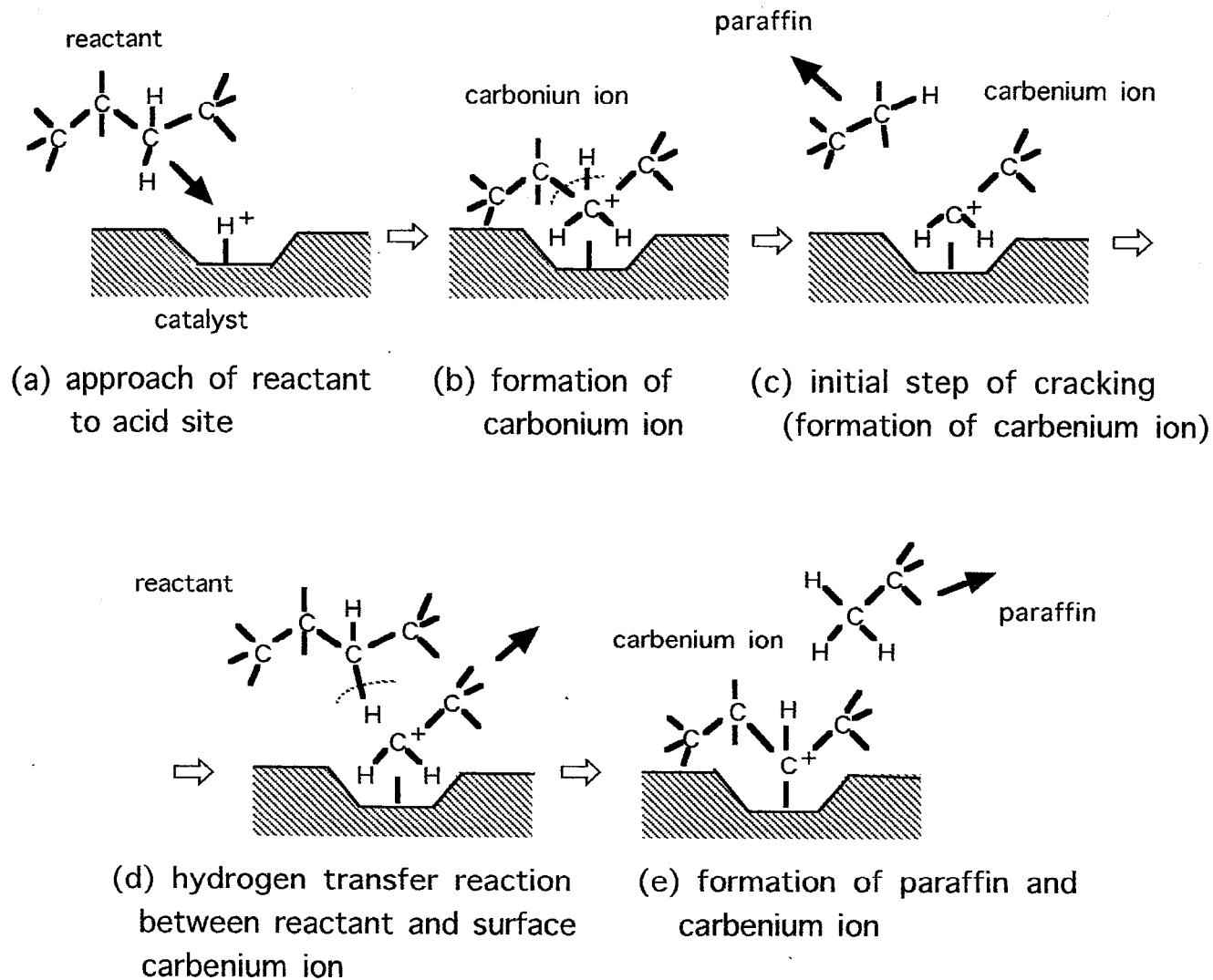


Fig.1-2 Mechanism of cracking of paraffin over solid acid catalyst

このような対策を考慮し、オレフィン生成に適した触媒のモデルをFig. 1-3 に示した。適切な大きさを有する細孔内に構築した活性点を利用することにより、二分子反応である水素移行反応は抑制され、カルベニウムイオンはオレフィンとして脱離しやすくなるものと思われる (Fig.1-3, (c), (d))。また、酸点と同時に脱水素活性を有する活性点を構築できれば、開始反応で生成するパラフィンをオレフィンに変換できる可能性がある (Fig.1-3 (b), (c))。酸点に関しては、塩基成分の添加等により、酸強度や表面密度を制御することが考えられる。

上記のような対応策を実現可能とする固体酸触媒系を確立するためには、細孔径の影響や、酸点・塩基点の性状、新たな成分の添加による脱水素機能の付与等について検討していく必要がある。

1-4. これまで検討されてきた固体酸触媒

接触分解触媒としてこれまで最も多く研究されてきたのはY型ゼオライトを主体とするものであろう。しかしながら、上述したようにY型ゼオライトではオレフィンは多く得られていない。

MFI型のゼオライト (HZSM-5) を用いた場合、600~650℃でかなり高いエチレン収率 (~25%) が報告されているが、芳香族 (BTX: benzen, toluene, xylene) も多く生成するという結果となっている [24]。

HZSM-5に対してCu, Co, Ag等の遷移金属で修飾したものを用い、ナフサの接触分解を行い、60%近いオレフィン収率を得ている例がある [29, 30]。しかしながら、原料濃度が非常に薄いこと (~3vol%)、またプロピレンが主に得られておりエチレンが少ないことなどの問題点がある。

一方、塩基性金属を用いてゼオライトを修飾した場合、酸量や酸強度を弱める方向へ調整することができる [31]。アルカリ金属やアルカリ土類金属を用いて主にイオン交換の手法により修飾したHZSM-5触媒を用いて炭化水素の分解を行い、エチレン・プロピレン収率の向上を報告した文献がいくつかみられるが [32~34]、いずれも熱分解法による収率を越えることはできていない。アルカリ金属やアルカリ土類金属による修飾はゼオライトの酸強度を低下させる効果があり、これによって水素移行反応および芳香族生成が抑制

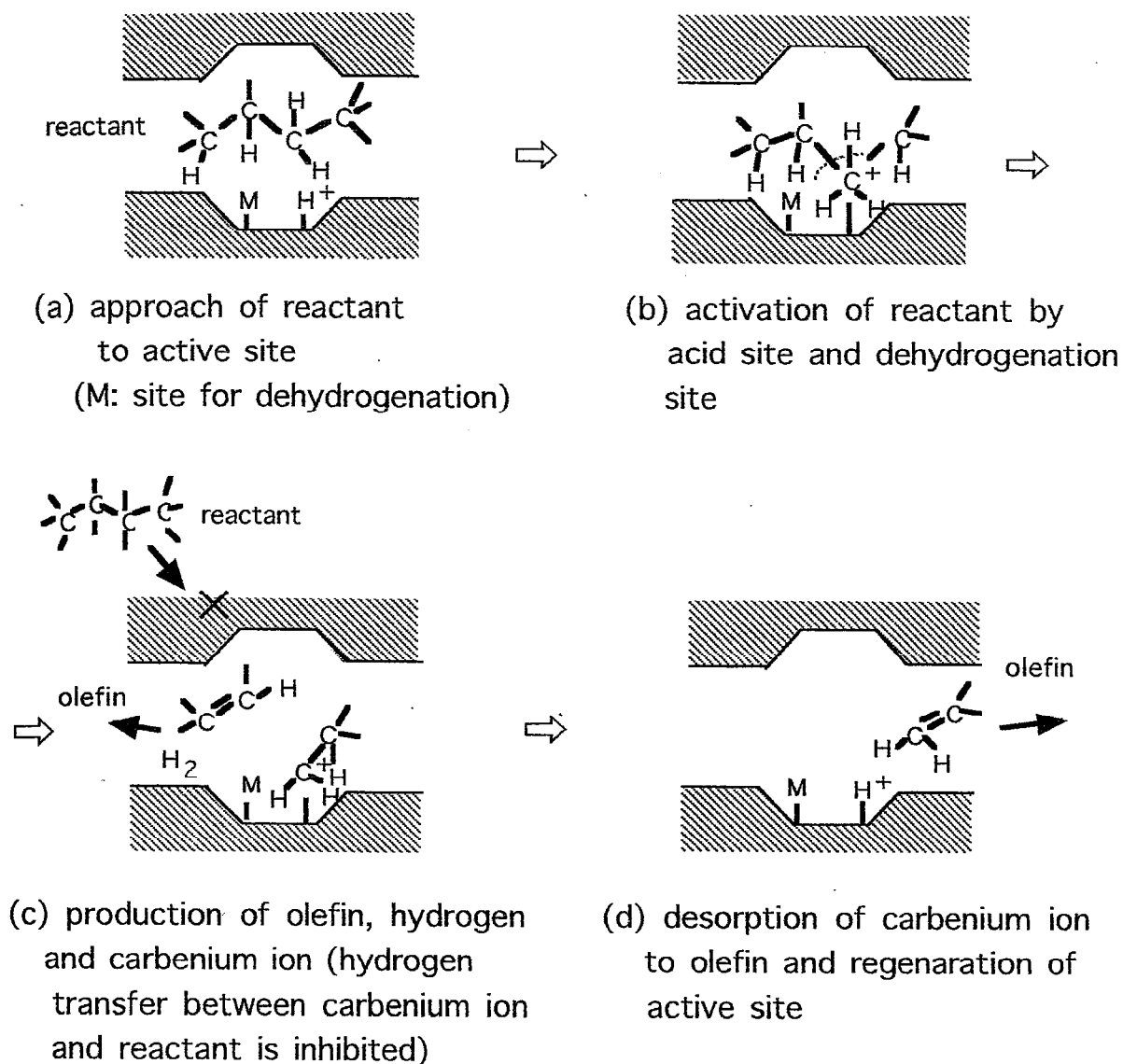


Fig.1-3 Proposed mechanism for olefin production over appropriately designed catalyst

され、オレフィン選択率が向上したものと考えられる。しかしながら全般に分解活性も低下するためにオレフィン収率を大きく向上させることができなかったものと推定される。

また、アルカリ土類と類似した性質を有する希土類元素によるゼオライトの修飾は、特にY型ゼオライトで広く行われており、FCC触媒として用いた場合に活性や耐久性が向上することが知られている[35,36]。また、希土類修飾HZSM-5による炭化水素の接触分解はこれまでイオン交換法[37]や水熱合成時に導入する方法[38]などで調製したものを用いた研究が行われているが、いずれもイオン交換容量以下の量での修飾が多く、また重質油からの燃料油生成を主目的とした研究が多い。これらの希土類イオン交換ZSM-5では、強酸点が減少し弱酸点が増加するため分解活性が低下することが報告されているが[37]、一方、耐水熱性や活性向上がみられるとした例[38]もあり、その効果や機構についてはまだ不明な点が多い。

1-5. 本研究の目的

上述したように、触媒を用いた接触分解によるオレフィン製造方法が種々検討されてきたが、未だに熱分解法に代替し得るプロセス開発には至っていない。このような背景から本研究では、パラフィンからオレフィン（エチレン・プロピレン）を合成するための新たな接触分解触媒系を見出すことを目的とした。具体的には、

- 1) 酸化分解によるエチレン・プロピレン合成の検討
- 2) エチレン・プロピレン選択率の高いゼオライト種の探索
- 3) ゼオライトの修飾によるエチレン・プロピレン収率の向上
- 4) ゼオライト修飾の効果の機構的解明
- 5) 反応システムの改良

についての検討を行った。なお、分解反応の原料としては C_4 の炭化水素（n-ブタン）を主に用いたが、以下の理由によるものである。

- a) 分解機構を考察する上で、できるだけ単純な分子が望ましい。
- b) 炭素数が5以上場合、オレフィン・パラフィンの異性体の数が飛躍的に増大し、反応結果の解析が複雑化する。

c) 炭素数が3以下の場合、解裂の箇所が実質的に1箇所しかなく、分解の位置選択性の議論ができない。

上記のような理由から、本検討ではn-ブタンを主な基質とした。次章(第2章)以降、n-ブタンを原料パラフィンのモデル基質として用い、上記項目に沿って行った結果を報告する。

第2章「n-ブタンの酸化分解反応」では、各種シリカ上でのn-ブタンの酸化分解における生成物の挙動、および触媒・充填材の影響の把握、またオレフィン収率向上を目的とした検討を行った。

第3章「各種固体酸によるn-ブタンの接触分解」では、オレフィン生成に適した固体酸の性状について明らかにすることを目的とし、種々の固体酸での接触分解反応を行った。ゼオライトとしては、Y型、MFI型、およびMOR型のもの、またゼオライト以外のものとして酸性の粘土鉱物(セピオライト)および固体超強酸(硫酸根ジルコニア[39])を用いた反応を行い、それぞれの生成物選択性の比較を行った。さらに、脱水素能を有する金属、塩基性金属等、種々の成分で固体酸を修飾し、オレフィン収率の向上に対する効果について検討した。

第4章「希土類修飾HZSM-5による接触分解」では、第3章の検討でオレフィン選択率向上に効果のみられたアルカリ土類と同様な塩基性金属である希土類元素によるゼオライトの修飾効果を詳細に検討した。また、触媒のキャラクタリゼーションにより酸強度や塩基性の評価を行い、選択率向上の要因についての考察を行った。

第5章「希土類修飾HZSM-5における炭化水素の吸着脱離挙動」では、希土類修飾の機能について明らかにするため、希土類修飾ゼオライト上での炭化水素の吸着・脱離挙動の変化を、炭化水素のパルス吸着脱離を利用した手法により解析し、考察した。

第6章「微分反応器による初期分解生成物の比較」では、種々の修飾ゼオライトを用い、微少な転化率領域での分解生成物を比較することにより、分解反応の経路および各修飾成分の効果についての検討・考察を行った。

第7章「脱水素反応との複合化およびヘキサン、ナフサの反応」では、固体酸を用いた接触分解でさらにオレフィン収率を上げるために、脱水素反応

との複合化を検討した結果、およびより実際の反応基質に近いヘキサン、さらにはナフサを用いて行った反応結果について述べた。

以上のような検討から、本研究では、パラフィンを接触分解し、エチレン・プロピレンを生成する反応系として、酸化分解法、および固体酸を用いた新たにな触媒系構築の指針について、反応面および触媒物性の面から明らかにした。これらの反応に関しては、触媒の耐久性向上およびさらなる選択率の向上検討により、実用的な触媒開発への応用が期待される。

参考文献

- [1] Picciotti, M., *Oil and Gas Journal*, 95, (25), 53 (1997).
- [2] Calderbank, P. H., Hovnanian, V. P., Talbot, F. D. F.,
J. Appl. Chem., 7, 425 (1957).
- [3] Deansly, R. M., Watkins, C. H., *Chem. Eng. Progress*,
47, 134 (1951).
- [4] Pease, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1839 (1929).
- [5] 飯島 則夫, "石油化学プロセス1 分解・酸化", (社)石油学会
編, 朝倉書店, p67 (1962).
- [6] 例えば Appleby, W. G., Avery, W. H., Meerbott, W. K.,
Sartor, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1809 (1953).
- [7] Wang, L., Xie, M., Tao, L., *Catal. Lett.*, 28, 61 (1994).
- [8] 特公昭49-45364
- [9] Katushonok, A. N., Burmistrova, N. V., *Ekspl. Svoistva
Topl. Masel Metody Ikh Issled.*, 50-52, Edited by G. F.
Bol'shakov, O. A. Beiko, Akad. Nauk, SSSR, Sib. Otd.,
Tomsk. Fil., Tomsk, USSR (1984).
- [10] Sawada, G., Shiozawa, K., Matano, K., Wakui, K.,
Satoh, K., Yoshimura, Y., Hayakawa, T., Suzuki, K.,
Murata, K., Mizukami, F., *Book of Abstracts of 9th
International Symposium on Relations between Homo-
geneous and Heterogeneous Catalysis*, p80 (1998).

- [11] Nakamura, K., Takenaka, S., Yamanaka, I., Otsuka, K.,
Stud. Surf. Sci. Catal., 130, 1781 (2000).
- [12] Kijima, N., Matano, K., Saito, M., Oikawa, T., Konishi,
T., Yasuda, H., Sato, T., Yoshimura, Y., *Appl. Catal. A*,
206, 237 (2001).
- [13] "次世代化学プロセス技術開発 成果報告書 平成11年度",
(社) 日本化学工業協会 (2000).
- [14] Parmaliana, A., Sokolovskii, V., Miceli, D., Arena, F.,
Giordano, N., *J. Catal.*, 148, 514 (1994).
- [15] Ono, T., Kudo, H., Maruyama, J., *Catal. Lett.*, 39, 73
(1996).
- [16] Kastanas, G. N., Tsigdinos, G. A., Schwank, J.,
Appl. Catal., 44, 33 (1988).
- [17] Parmaliana, A., Frusteri, F., Mezzapica, A., Scurrrell,
M. S., Giordano, N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,
1993, 751 (1993).
- [18] Parmaliana, A., Frusteri, F., Miceli, D.,
Mezzapica, A., Scurrrell, M. S., *Appl. Catal.*,
78, L7 (1991).
- [19] Kudo, H., Maruyama, J., Ono, T., Proceedings of
the Annual Meeting(78th) of the Catalysis Society of
Japan, 7D16, p262 (1996).
工藤博之, 丸山淳, 小野武彦, 第78回触媒討論会A予稿集, 7D16,
p262 (1996) .
- [20] Sugiyama, N., Kamatani, T., Satsuma, A., Hattori, T.,
Proceedings of the Annual Meeting (82th) of the
Catalyst Society of Japan, 3D328, p82 (1998) .
杉山功晃, 釜谷智彦, 薩摩 篤, 服部 忠, 第82回触媒
討論会A予稿集, 3D328, p82 (1998) .

- [21] Satsuma, A., Sugiyama, N., Kamiya, Y., Hattori, T.,
Chem. Lett., 1997, 1051 (1997).
- [22] Satsuma, A., Sugiyama, N., Kamatani, T., Hattori, T.,
Proceedings of the Annual Meeting (84th) of the
Catalyst Society of Japan, 4F09, p251 (1999).
薩摩 篤, 杉山功晃, 釜谷智彦, 服部 忠, 第84回触媒
討論会A予稿集, 4F09, p251 (1999) .
- [23] Cumming, K. A., Wojciechowski, B. W., *Catal. Rev. -
Sci. Eng.*, 38, 101 (1996).
- [24] Takahashi, T., Kaneshima, S., Jpn. Kokai Tokkyo Koho
06-192135 (1994).
高橋, 金島, 日特開平6-192135 (1994).
- [25] 原 伸宜, "石油化学プロセス1, 分解・酸化", (社)石油学会
編, 朝倉書店 (1962).
- [26] 富永 博夫, 玉置 正和 監修, "化学反応と反応器設計", 丸善
(1996).
- [27] 八嶋 建明, "ゼオライトを用いたパラフィンの接触分解反応
機構", ゼオライト情報, Vol.8 (2000).
- [28] J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, W. O. Haag,
J. Catal., 158, 279 (1996).
- [29] Fukuda, H., Kawakita, M., Jpn. Kokai Tokkyo Koho
02-1413 (1990).
福田, 川北, 日特開平2-1413 (1990).
- [30] 軽質留分新用途開発技術研究組合, 特開平2-184638 (1990).
- [31] 岡戸, 庄司, 川村, 神徳, 山崎, 佐野, 高谷, *日本化学会誌*,
1987, (1), 25 (1987).
- [32] 特開昭60-222428 (1985).
- [33] 特開平3-130236 (1991).
- [34] 特開平6-192134 (1994).
- [35] 増田 立男, *Petrotech*, 16, (5), 413 (1993).

- [36] 井野 隆, *Petrotech*, 11, (2), 120 (1988).
- [37] Hartford, R. W., Kojima, M., O'Connor, C. T.,
Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1748 (1989) .
- [38] Shu, X., Fu, W., He, M., Zhou, M., Shi, Z.,
Zhang, S., U. S. Pat. 5 232 675 (1993) .
- [39] 荒田 一志, 日野 誠, *触媒*, 24, 241 (1982).

第2章 n-ブタンの酸化分解反応

2-1. 緒言

炭化水素の接触分解には、固体酸、固体塩基触媒を用いた方法、および酸化分解法等が提案されている。炭化水素を酸素の存在下に無触媒で酸化的に分解する試みも古くから行われており [1~3] , いくつかの工業的实施例も知られている。n-ブタンの無触媒での熱分解において酸素の存在が分解挙動に大きく影響を与えることはすでに多くの研究者により報告されている[4]が、酸素の導入量は比較的少なく、また酸素の多い系でも600℃以上の高温におけるオレフィンの生成挙動や充填物の影響については不明な点が多い。Lemonidouらは、600℃以下、酸素/ブタンmol比=1/2~2/1でのn-ブタンと酸素の無触媒酸化分解反応の挙動を報告している [5]。

一方、著者らは酸素の存在下、炭化水素を接触的に分解しオレフィンを得るための触媒として、希土類酸化物が比較的低温でも有効に機能することをみいだしている [6]。この反応は酸化的接触分解反応であり、希土類酸化物上で酸素との作用により炭化水素のラジカルが発生し、それが気相ラジカル分解を経由してオレフィンなどの生成物を与える機構が推定されているが、高活性を維持したまま如何に燃焼反応を抑制するかが課題となっている。

一方ゼオライトのような固体酸触媒を用いた接触分解反応でも酸化分解反応との複合化が試みられており [7], また酸素を導入することにより水素移行反応が抑制されオレフィン収率が向上するという報告もなされている [8]。

触媒を利用した酸化分解反応を検討する上では、無触媒酸化分解の挙動を把握することも重要である。Lemonidouらは酸化分解の際の充填材の影響として石英チップによる分解抑制効果を報告しているが、著者らの検討では、充填材として用いるシリカの種類や性状によって分解が促進される現象がみられた。本検討では、ゼオライトを含め各種シリカの存在下でのn-ブタンの酸化分解を行い、シリカの性状が酸化分解にどのような影響を及ぼすかを調べ、シリカを利用した酸化分解によるエチレン・プロピレン合成の可能性について検討した。

2-2. 実 験

(1) ガスおよび試薬

反応原料のn-ブタンは純度99.8%以上の市販のものを用いた。n-ブタンの希釈や分析等には市販のボンベ入り各種無機ガス（窒素，酸素，ヘリウム，水素，二酸化炭素，アンモニア：いずれも純度99.9%以上）を用いた。これらのガスは必要に応じて脱水・脱酸素などの精製を行った。シリカ修飾用の試薬としては，和光純薬製または添川理化学製の各種金属酢酸塩，硝酸塩，硫酸塩等を使用した。その他の試薬についても和光純薬製または添川理化学製の特級品を用いた。

(2) シリカおよびシリカの修飾

シリカは富士シリシア製の無定形シリカ（CARIACT G）を用いた。CARIACT Gおよび上述の和光純薬製の石英砂の性状をTable 2-1に示す。

シリカに対する金属修飾は含浸法で行った。シリカを所定量の金属酢酸塩を溶解させた水溶液に含浸し，40℃で1時間攪拌した後，減圧下で蒸発乾固することにより酢酸塩を含浸担持した。蒸発乾固後の触媒は，120℃で8時間乾燥した後，マッフル炉内で600℃へ4時間かけて昇温し，そのまま5時間焼成したものを反応に用いた。その他，シリカに対する各種の処理法については本文中に記載した。

(3) シリカおよび生成物の分析

シリカ等の比表面積測定は連続流動式表面積計SA-6201（堀場製作所製）を用い，NH₃-TPDは全自動昇温脱離スペクトル分析装置（日本ベル製）を使用して測定した。赤外線吸収スペクトルはBIO-RAD社製のFTS-60型赤外分光分析装置を用い，透過法で測定した。また，生成物の分析はオンラインガスクロマトグラフシステム（詳細は第3章に記載）および必要に応じてGC-MSを用いて行った。

Table 2-1 Properties of Amorphous Silica (CARIACT G*) and Quartz sand

Grade	G-10	G-6	Quartz sand
Chemical formula	SiO ₂ (purity : 99.8wt%)		97.0wt%
Specific surface area	280 m ² /g	500 m ² /g	<0.1m ² /g
Average pore diameter	10 nm	6 nm	--
Pore Volume	1.3 cc/g	0.7 cc/g	--
Particle size	180~500 μm		10~36mesh (0.4~1.7mm)
Impurities	Al ₂ O ₃	<100ppm	1.4wt%
	Na ₂ O	<300ppm	no data
	CaO	<400ppm	no data
	Fe	<70ppm	0.02%(as Fe ₂ O ₃)

* CARIACT G was supplied by Fuji Silysia Chemical Ltd.

(4) 反応実験

反応は内径10mmの石英製リアクターを用い、固定床流通式反応装置で行った。反応装置の詳細は第3章に記載した。標準的な反応実験では、シリカ0.5gを、10～36meshの石英砂（和光純薬製）と均一に混合し、シリカ層の長さが50mmとなるようにして反応管に充填した。シリカを充填後、窒素を $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 、酸素を $8\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ で流しながら、シリカ層の温度を 700°C まで昇温し、そのまま1時間前処理を行った。

前処理終了後、シリカ層を所定の温度に設定し、その後所定量の原料（n-ブタン）、窒素（GC分析用内部標準）、酸素を供給して反応を開始した。ガスの供給はサーマルマスフローコントローラーで行った。反応開始後、所定の時間毎に出口のガスをオンラインガスクロマトグラフ装置でサンプリング・分析し、窒素を内部標準として出口ガスの各成分の流量を求めた。

原料転化率および生成物の選択率は以下の式に従って炭素基準で算出した。

$$\text{原料転化率 (\%)} = \frac{(\text{供給原料重量} - \text{未反応原料重量})}{\text{供給原料重量}} \times 100 \quad (1)$$

選択率（炭素基準，％）

$$= \frac{(\text{各成分生成量} [\text{mol/min}] \times \text{炭素数}) \times 100}{(\text{原料供給量} [\text{mol/min}] - \text{未反応原料流出量} [\text{mol/min}]) \times \text{原料炭素数}} \quad (2)$$

収率（炭素基準，％）

$$= \frac{(\text{各成分生成量} [\text{mol/min}] \times \text{炭素数})}{(\text{原料供給量} [\text{mol/min}] \times \text{原料炭素数})} \times 100 \quad (3)$$

サンプリングは、反応開始後10分後に1回目のサンプリングを行い、標準的な実験では、その後30分間隔でサンプリングを行った。反応開始から停止までの時間は最長6時間で行った。シリカ上へのコーク析出はほとんどみられなかった。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 空の反応管と石英砂またはシリカ充填との比較

Fig.2-1には、何も充填していない空の石英管(silica tube)と、和光純薬製の石英砂(10~36mesh)を充填した場合(Qtz),さらに無定形シリカ(CARI-ACT G-10)0.5gを石英砂と混合して充填した場合(混合充填層長さ50mm, その他の部分には石英砂のみを充填)でのn-ブタン酸化分解反応の結果を示す。n-ブタン流量 $2.8\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, 酸素流量 $2.7\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, 窒素流量 $18.7\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ とし、反応温度は 700°C で行った。

空の石英管(silica tube)では高い生成物収率が得られており、気相均一ラジカル反応が進行したことを示している。これと比較して、石英砂を充填した場合(Qtz)では、生成物収率が低くなっている。石英砂の充填により気相体積が減少し(空の石英管の約48%)滞留時間が低下、さらには接触・衝突回数が増加し、結果として気相部でのラジカル反応が抑制されたためと考えられる。

一方、無定形シリカ(G-10) 0.5gと石英砂を混合して充填した場合は、気相体積および滞留時間は石英砂のみを充填した場合(Qtz)とほぼ同じであるにもかかわらず、空の石英管に近いオレフィン収率が得られた。無定形シリカは石英砂と比較して比表面積が大きく(Table 2-1), 表面水酸基を多く持つ[9]ことから、これらの水酸基がラジカル分解反応に何らかの関与していることが考えられる。

さらにFig.2-1には、石英管の代わりに空のステンレス管で同様に反応を行った結果も示した(stainless tube)。ステンレス管の場合はn-ブタン転化率は低く、二酸化炭素が主に生成した。これは酸素のほとんどがステンレス管の表面でn-ブタンとの燃焼で消費されたためと考えられる。このように本反応では反応管壁材質の影響も非常に大きい。以後の検討は全て石英管で行った。

Fig.2-2には、滞留時間による転化率の変化を示す。ここでの滞留時間は、充填した石英やシリカの固相部によって占められる体積を除いた反応管の気相部体積をもとに計算した。先に述べたように、G-10を充填した場合は石英充填(Qtz)の場合と比較して同等の滞留時間でも高い転化率となつて

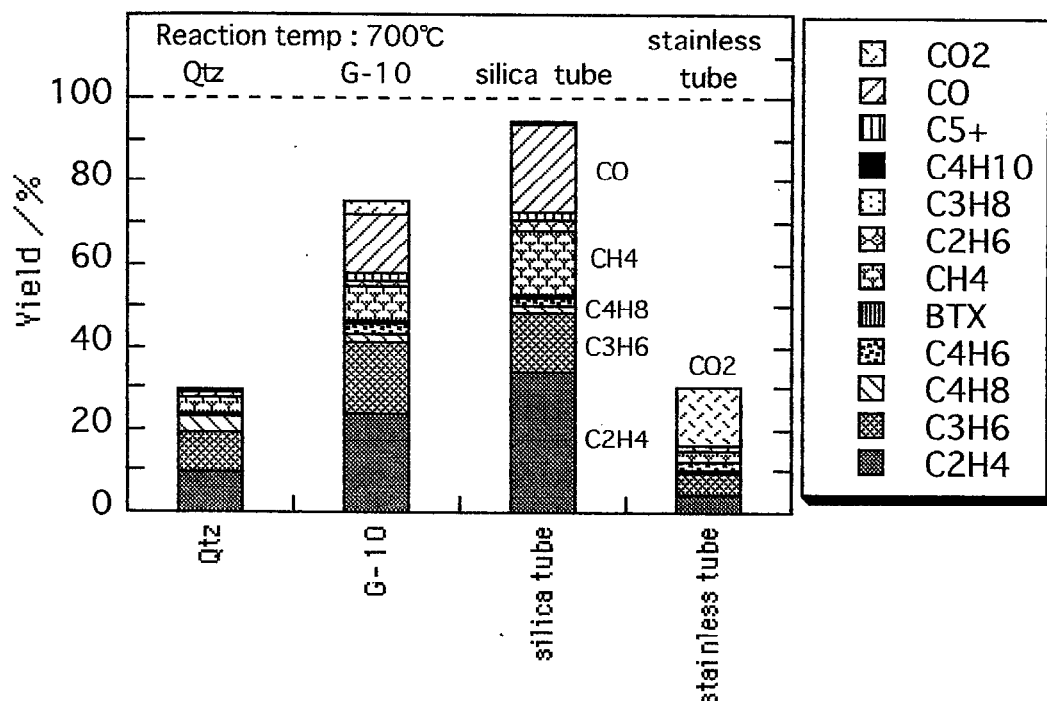


Fig. 2-1 Product Distribution in Oxidative Cracking of n-Butane

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2/HC (mol) = 0.96; O/C = 0.48; pressure, 1 atm.

Qtz : full loading of quartz sand.

G-10 : 0.5 g of G-10 was loaded with quartz sand.

silica tube : empty silica tube.

stainless tube : empty stainless tube (SUS316) tube.

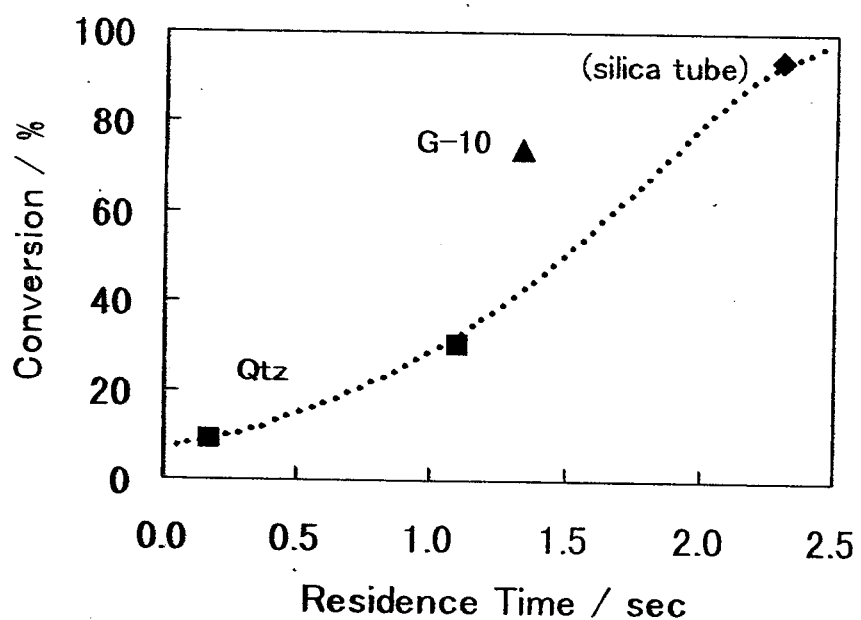


Fig 2-2 Effect of Residence Time on Conversion

Reaction conditions: temperature, 700°C; O₂/HC(mol) = 0.96;
O/C = 0.48; pressure, 1 atm.

■ Qtz, ▲ G-10, ◆ silica tube

いる。石英充填(Qtz)-石英管(silica tube)の場合の滞留時間-転化率曲線は、Lemonidouらが報告した空の石英管での滞留時間の影響と同様な傾向であり [5]，無触媒気相反応によるものと思われる。この結果から，同じ滞留時間であれば，無定形シリカが存在した場合の方が高い転化率が得られることがわかった。

2-3-2. 酸化分解に対する石英砂の酸処理の影響

著者らはn-ブタンをモデル基質として，各種金属酸化物による酸化分解反応の検討を行ってきた [6]。その際，金属酸化物触媒の希釈に市販の石英砂を用い，触媒層の上下にもこの石英砂を充填していた。このとき，石英砂中の微量の金属分を洗い流すことを主眼として，石英砂を酸（王水，濃塩酸 3：濃硝酸 1）で洗浄し，焼成して用いたところ，酸化分解反応の収率が著しく向上する現象がみられた。Fig.2-3は，未処理の10～36meshの石英砂のみを反応管に充填しブタンの酸化分解反応を行った場合 (Qtz(granules)) と，未処理の石英砂の中に王水で処理した石英砂を0.5gを混合させ反応した場合(QtzAR)の各生成物の収率比較を示す。反応管の均熱部の長さは5cmであり，王水処理した石英0.5gの充填長さは0.5cmであった（他の部分には未処理の石英砂を充填した）。石英砂の王水処理は，王水中に石英砂を浸し室温で30分間攪拌，その後イオン交換水で洗浄液のpHが7になるまで洗浄し，120℃で一晩乾燥後，750℃または850℃で1時間焼成することによって行った（それぞれQtzAR30-750，QtzAR30-850で表す）。なお，焼成後の石英砂中に塩素分は検出されなかった。

Fig.2-3に示すように，反応温度650℃ではあまり差はみられないが，反応温度700℃では明らかに王水処理した方で高い転化率が得られた。また焼成温度は750℃よりも850℃の方が転化率が高かった。

石英砂は王水中で攪拌処理した場合に割れるなどして，未処理の石英砂(10～36mesh)と比較してやや粒子径が小さくなる傾向がみられたため，粒子径の影響が考えられた。そこで未処理の石英砂を乳鉢で100mesh以上の粉末状に粉砕して反応を行ったが，反応成績は粉砕していない未処理の石英砂とほぼ同等であり，転化率の向上はみられなかった (Fig.2-3, Qtz

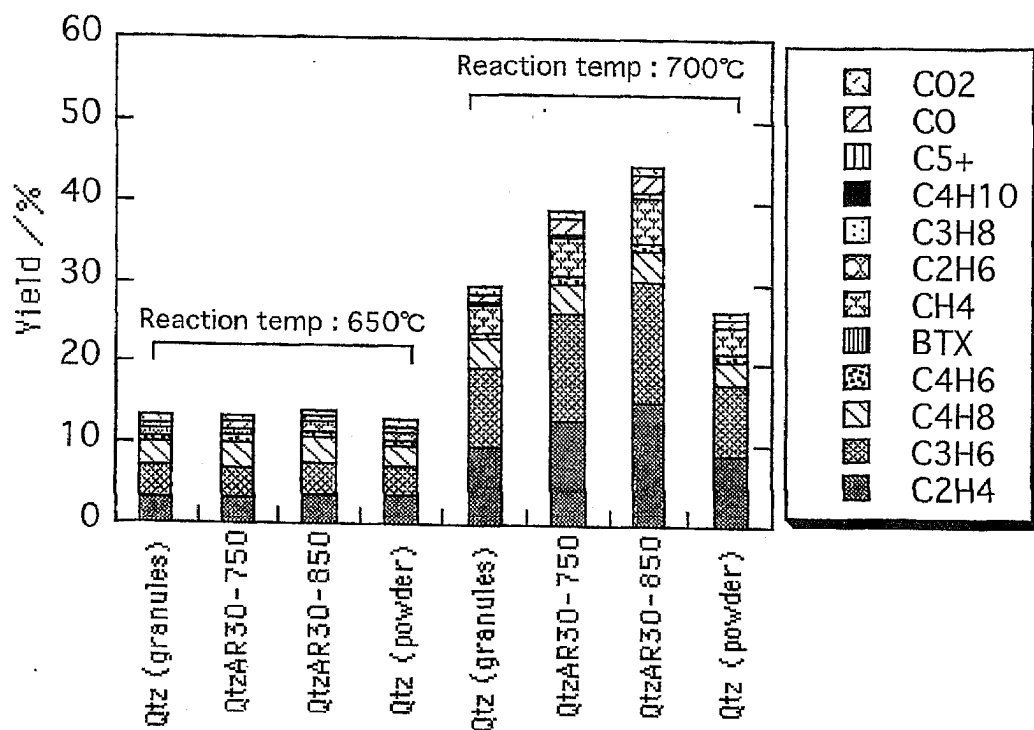


Fig. 2-3 Product Distribution in Oxidative Cracking of n-Butane on Quartz Sand

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; $\text{O}_2/\text{HC} (\text{mol}) = 0.96$; $\text{O}/\text{C} = 0.48$; W/F , 1.24 g s cm^{-3} , pressure, 1 atm.

Pre-treated quartz sand (0.5 g) was loaded with untreated quartz sand.

(powder))。このことから王水処理・焼成の効果は、処理中に石英砂が割れて粒子径が変化したためではなく、なんらかの石英表面性状の変化に起因するものと推定される。

これらの石英の比表面積の測定結果を、シリカガラスの結果と共にTable 2-2 に示す。Table 2-2 の結果から王水処理により若干ではあるが比表面積が増大する傾向がみられる。しかしながら未処理の石英砂は、100mesh以上に粉碎することによって単位重量あたりの表面積が10倍以上になっているにもかかわらず、Fig. 2-1 で示したようにブタン転化率は全く向上がみられなかった。このことから、王水処理の効果は比表面積増大効果によるものではないといえる。

2-3-3. 無定形シリカ充填でのn-ブタンの酸化分解

すでに述べたように、無定形シリカ (CARIACT G-10) では、石英砂のみを充填した場合と比較して、酸化分解が高い収率で進行した。反応温度 700℃で、無定形シリカに対する酸処理、焼成の効果調べた結果をFig.2-4に示す。

未処理のG-10と比較して、王水処理・焼成したG-10 (G-10AR30-700, G-10AR30-750, G-10AR30-800) では、石英砂を王水処理・焼成した場合 (Fig.2-3) とは異なり、処理前と比較して分解生成物収率の向上はみられなかったが、一酸化炭素の生成が減少しオレフィン収率がやや向上した (Fig.2-4)。なお、王水処理条件は石英砂の場合と同じである。王水処理後の焼成温度による影響は石英砂の場合と若干異なっており、石英砂の場合には高い温度で焼成した方が収率が向上したが、G-10の場合は焼成温度の収率に及ぼす影響は石英砂の場合に比べ少なかった。また、G-10を1000℃で焼成した場合 (G10-1000) は収率が低下したが、この場合は表面水酸基量の低下が考えられ、やはり反応への水酸基の関与が示唆される。

Table 2-3 には、王水処理前後での酸素転化率および生成物選択率の比較を示した。未処理の無定形シリカ (G-10)と王水処理シリカ (G-10AR30-750)では、ブタン転化率はほとんど変わらないが、酸素転化率は王水処理によって大幅に減少した。未処理のシリカでは酸素転化率はブタン転化率よ

Table 2-2 Specific surface area of quartz sand and silica

Materials	Catalyst No.	Surface area / m^2g^{-1}
quartz sand (10~36mesh)	Qtz (granules)	< 0.1 (0.026)
quartz sand (ground)	Qtz (powder)	0.461
acid washed quartz sand	QtzAR30-850	<0.1 (0.029)
acid washed quartz sand (ground)	QtzAR30-850 (powder)	0.525
silica glass (ground)	silica glass (powder)	0.864

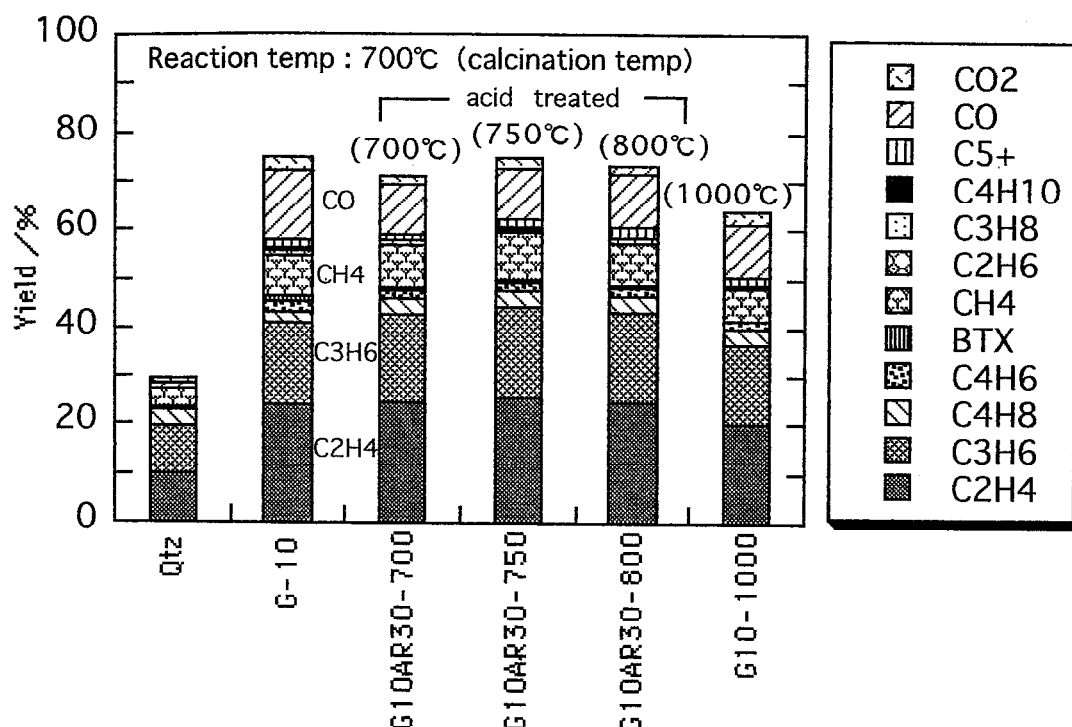


Fig. 2-4 Product Distribution in Oxidative Cracking of n-Butane on Amorphous Silica

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2/HC (mol) = 0.96; O/C = 0.48; W/F , 1.24 g s cm^{-3} , pressure, 1 atm.

Silica (0.5 g) was loaded with untreated quartz sand.

Table 2-3 Conversions and selectivities in n-butane cracking on amorphous silica

Catalyst	Reaction temp. /°C	Butane conv. /mol%	Oxygen conv. /mol%	Selectivity /C-% Olefin* COx
G-10	650	51.4	63.5	69.6 19.8
G-10AR30-750	650	50.7	51.3	72.3 15
G-10	700	75.2	99.4	60.8 22.7
G-10AR30-750	700	74.6	72.4	66.1 16.7

* ethylene + propylene + betenes + butadiene

りもかなり大きい値となったが、王水処理シリカではブタン転化率と酸素転化率がいずれの温度でもほとんど同じ値となった。このことは酸素がより有効に酸化分解に使われたことを示す。それぞれのシリカのアンモニアTPD分析を行ったところ、未処理のシリカでは180℃付近に $5.2 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度のアンモニア脱離ピークがみられたのに対し、王水処理シリカでは全くアンモニアの吸着はみられなかった。このように王水処理・焼成によって表面酸性度が低下しており、これが選択率向上の要因のひとつと思われる。

2-3-4. 酸化分解におけるシリカの作用

無定形シリカは表面に1級から3級のシラノールなど種々の水酸基を多く有している[9]。ある種の水酸基は、低温ではラジカルスカベンジャー（クエンチャー）としてラジカルと反応したり、相互作用して準安定ラジカルや比較的安定な化合物へ変わる[10]。一方、熱分解によるラジカル開始反応において、水酸基を有する媒体中ではオキシラジカルができやすく、ラジカル開始剤の誘発分解が促進されることが報告されている[11]。高温でのシリカ表面上の水酸基が酸素と反応して、より活性なラジカルを発生したと考えると、石英砂（結晶性の SiO_2 ）のみを充填した場合との差異を説明することができる。すなわち無定形シリカ上の水酸基が、高温での酸化分解反応におけるラジカルの発生に関わっていると考えられる。

上記のような考え方から、王水処理した石英で分解生成物収率が向上するのは(Fig.2-3)、王水処理・焼成により石英に活性ラジカルを与えるような表面が生成したと考えることができる。しかしながら未処理の石英砂はかなりの不純物を含んでおり(Table 2-1, 約3%)、王水処理により表面の不純物が除かれ、これら不純物によるラジカルクエンチ作用が低下したため、という解釈もできる。後に述べるように、無定形シリカでは微量の金属成分の導入で分解が抑制される傾向がみられている。石英砂における王水処理前後での表面の不純物濃度についての情報は現段階では得られていない。石英表面の不純物濃度と分解収率の相関は今後の課題である。

ところで、無定形シリカ自体に、ある種の「触媒的な」酸化活性があり、シリカ上でメタンの部分酸化を行うとホルムアルデヒドやメタノールが生成

し [12~16] , またエタンの酸化脱水素 [17] が起こることが報告されている。さらにin situで合成したシリカ種がブタンの酸化分解反応に活性を示すとの報告 [18~20] があり,シリカ表面の水酸基の関与が示唆されている [20] 。本研究とは反応条件が異なっており, これらの結果と一義的に関連づけることは困難であるが, 水酸基はその構造や反応条件に応じてラジカルの捕捉にも発生にも関与し得ることは十分に考えられることであろう。

2-3-5. 他の酸化物上でのn-ブタンの酸化分解

石英やシリカとの比較のため, 他の酸化物 (シリカライト, H-ZSM-5, γ -アルミナ) 上で同様なブタンの酸化分解反応を行った。反応は各酸化物 0.5g を未処理の石英砂と混合し, 充填層の長さが5cmとなるようにリアクターに充填して行った。また, シリカライトおよびHZSM-5は, CARIACT G-10の場合と同じように王水中で30分攪拌し, 洗浄後120℃で乾燥, 750℃で1時間焼成したものを用いた(silicalite(AR), HZSM-5(AR)で示す)。この処理によってシリカライトまたはH-ZSM-5の結晶構造が大きく崩れることはなかった。

結果をFig.2-5に示す。シリカライトでは収率が非常に低く, 石英砂と同程度であったが, 比表面積は石英砂とは全く異なっており, CARIACT G-10よりも大きい ($300\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上)。収率の低いシリカライトと石英砂 (Qtz) に共通していることは, いずれも結晶性の SiO_2 であることである。すなわち結晶性の SiO_2 では無定形 SiO_2 と比較して水酸基が少ないためラジカル発生の作用がないものと思われる。

G-10と同じような無定形シリカでもCARIACT G-6を王水処理したもの (G-6AR30-750) ではG-10よりも生成物収率は低かった。G-6は純度および表面物性はG-10と同等と考えられるが, 細孔径および細孔容積がG-10よりも小さく, また比表面積が非常に大きい (Table 2-1)。このようなことから, G-10とG-6の差異の要因としては, 1) 細孔径や細孔容積が小さいため, ラジカル分解に必要な平均自由行程が低減した, 2) 比表面積が大きすぎるため (水酸基が多すぎるため) むしろラジカルクエンチ効果が生じた, 等の説明が考えられるが, 詳細は不明である。いずれにせよ, ここでの充填物

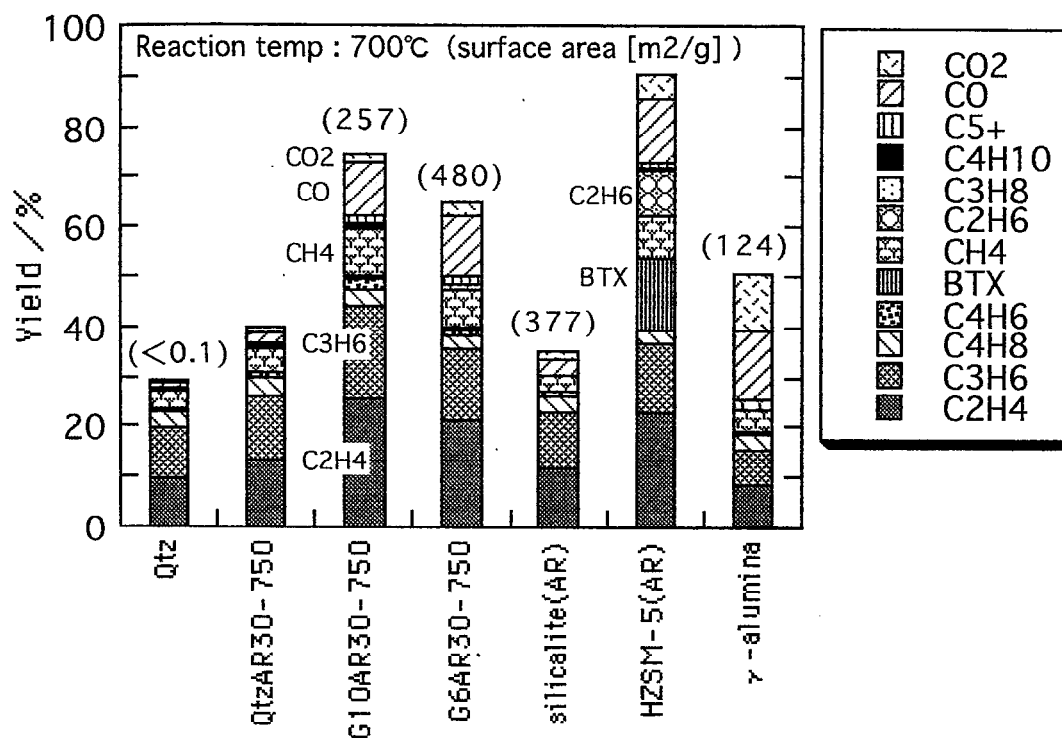


Fig. 2-5 Product Distribution in Oxidative Cracking of n-Butane on Various Oxides

Reaction conditions: n-butane, 2.8 cm³·min⁻¹; N₂, 18.7 cm³·min⁻¹; O₂, 2.7 cm³·min⁻¹; O₂/HC (mol) = 0.96; O/C = 0.48; W/F, 1.24 g s cm⁻³, pressure, 1 atm.

Oxide (0.5 g) was loaded with untreated quartz sand.

による収率の差は、ラジカルの捕捉・発生に関する表面作用特性の差を反映していると考えられる。

王水処理したHZSM-5では活性は非常に高いが、エタンおよび芳香族(BTX)が多く生成していることからわかるように、この場合は固体酸点によるクラッキング反応による活性である[21]。また、 γ -アルミナでは燃焼反応が起こりやすく一酸化炭素および二酸化炭素が多く生成し、生成しオレフィン収率は少なかった。

Fig.2-6 は各酸化物上でのブタンの酸化分解結果に対して、炭素基準の選択率を示したものである。 γ -アルミナやHZSM-5と比較して、シリカや石英を用いた場合はオレフィン選択率(エチレン+プロピレン+ブテン+ブタジエン)が非常に高くなっている。王水処理石英(QtzAR30-850)の場合は転化率は45%であるが、80%近いオレフィン選択率が得られている。また、王水処理G-10(G-10AR30-750)でもオレフィン選択率は70%近い値が得られた。

ここで、無定形シリカ、シリカライト、石英をそれぞれ王水処理・焼成したもの(G-10AR30-750, QtzAR30-850, silicalite(AR))の水酸基をFT-IRで観測した結果をFig.2-7に示す。試料の前処理は、エアークロス中550℃で1時間焼成した後、300℃で30分真空排気することによって行い、減圧状態のまま室温まで冷却した後に測定を行った。

Fig.2-7に示したように、無定形シリカ(G-10AR30-750)では水酸基[22]による強い吸収(3745cm^{-1})がみられた。石英(QtzAR30-850)、シリカライト[23](silicalite(AR))では水酸基の存在は確認できたが、非常に弱いピークしか観測されなかった。このようにやはりG-10では多量の水酸基が存在し、酸化分解でのこれらの水酸基の影響が示唆される。

さらに、石英砂を王水処理することにより分解収率が変化したことから(Fig.2-3)、処理条件の異なる石英をFT-IRで観測してみた。Fig.2-8に示すように、未処理と比較して酸処理した方がわずかに水酸基の強度が増大するような傾向はみられたが、その差異は明確ではなかった。王水処理・焼成することで、不純物の除かれた後の結晶格子に欠陥が生じ、そのような部位

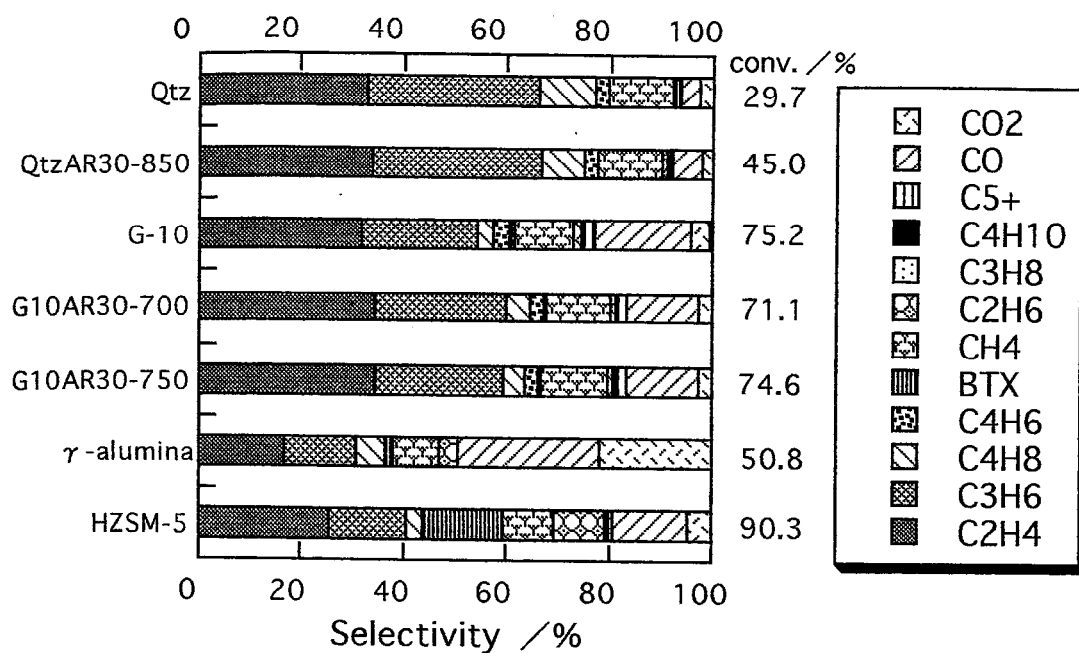


Fig. 2-6 Product Selectivities in Oxidative Cracking of n-Butane on Various Oxides

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2/HC (mol) = 0.96; O/C = 0.48; W/F , 1.24 g s cm^{-3} , pressure, 1 atm.

Oxide (0.5 g) was loaded with untreated quartz sand.

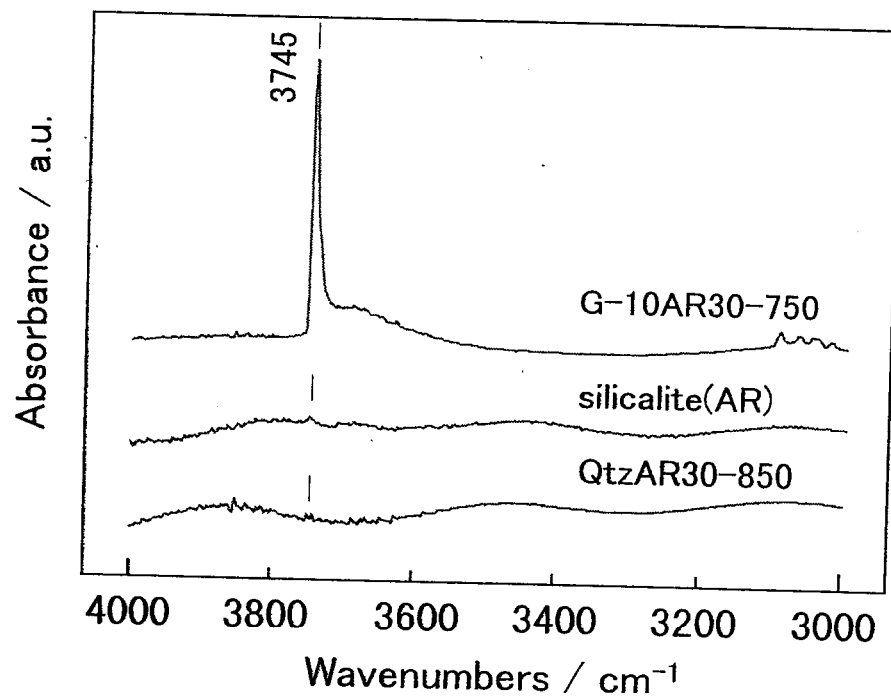


Fig.2—7 FT-IR Spectra of Various SiO_2 in the O-H Stretching Region

Pretreatment: Air stream, 550°C , 1 h and evacuated at 300°C , 30 min.

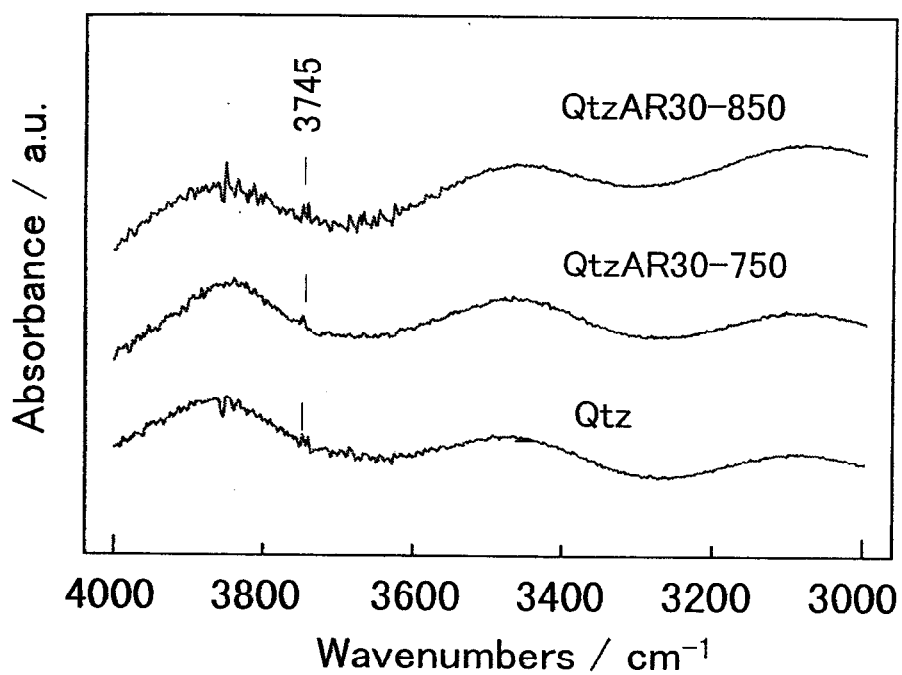


Fig.2—8 FT-IR Spectra of Various Quartz Sand

Pretreatment: Air stream, 550°C, 1 h and evacuated at 300°C, 30 min.

Qtz: as received.

QtzAR30-750: acid washed and calcined at 750°C.

QtzAR30-850: acid washed and calcined at 850°C.

の水酸基が増加することを推定しているが、今回の観測ではその様子を明確にすることはできなかった。

2-3-6. 金属添加シリカ上でのn-ブタンの酸化分解

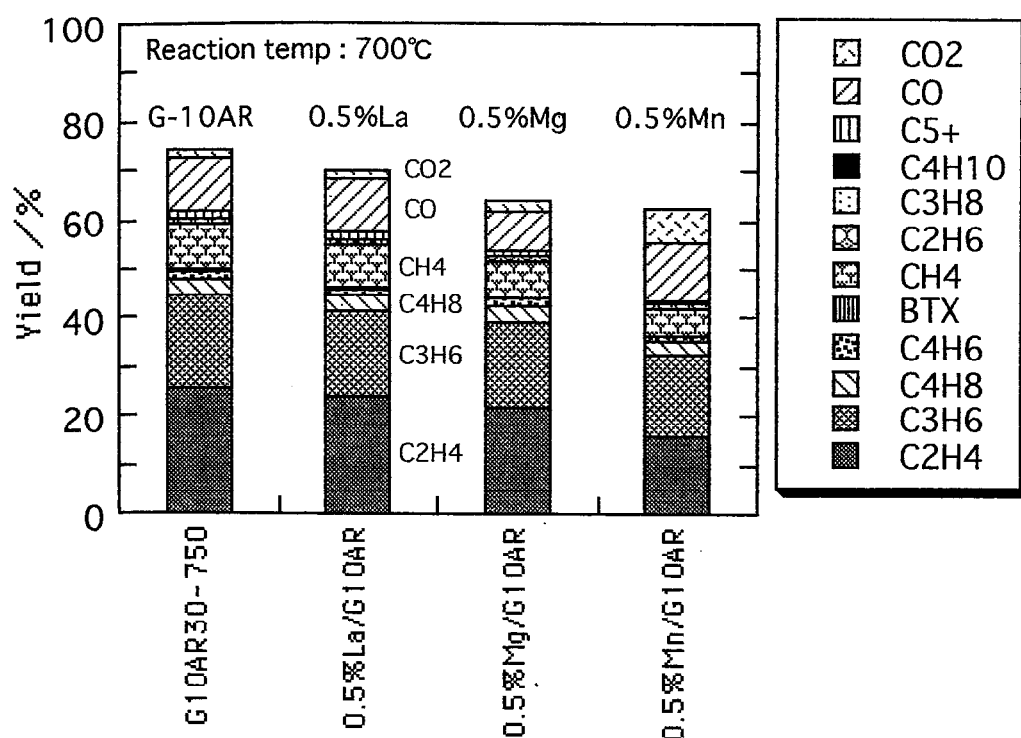
我々はこれまでにアルカリ土類金属や希土類の酸化物触媒により、炭化水素の酸化分解反応が効率よく起こることを見出している [6]。そこでシリカ上にこれらの金属酸化物を添加することで酸化分解活性の向上がみられるのではないかと考え、金属酸化物の添加効果を検討した。

無定形シリカのCARIACT G-10を王水中で30分攪拌し、イオン交換水で洗浄後、120℃で乾燥した。これを所定量の金属酢酸塩を含む水溶液中に含浸し、蒸発乾固することによって、シリカ上に金属を担持した。今回はランタンおよびマグネシウム、またマンガンをそれぞれ金属換算で0.5wt%担持したものを調製した。反応結果をFig.2-9に示す。

金属担持によって期待したような効果は得られず、Fig.2-9に示すようにいずれの金属の担持でも分解収率は低下した。またマンガンの担持では一酸化炭素および二酸化炭素の生成が増大しオレフィン選択率も低下した。微量の金属の担持では、シリカ上の水酸基の減少もしくは担持金属によるラジカルクエンチ効果のため、むしろ分解が抑制されたものと推定される。

2-3-7. n-ブタンと酸素の高温での反応挙動

Lemonidouらは、600℃以下、酸素／ブタンmol比=1/2～2/1でのn-ブタンと酸素の無触媒酸化分解反応の挙動を報告しており[5]、熱分解と比較して、酸素の存在によって分解温度が約70℃低くなること、生成物分布が異なること等が示されている。これは、熱分解の場合には反応の開始（ラジカルの生成）は炭素-炭素鎖の切断で起こるが、酸素の存在下では酸素による水素引き抜きが主な開始反応になるためとされている。著者らの結果でも反応生成物中の水素はtrace量であり、熱分解とは異なる反応であることが示唆された。

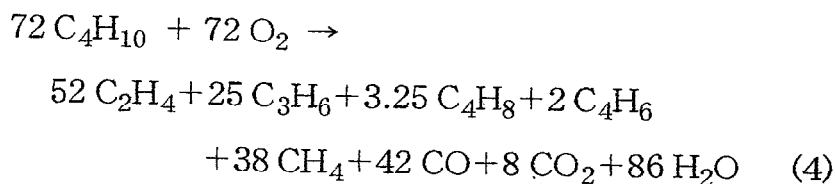


ig. 2-9 Product Distribution in Oxidative Cracking of n-Butane on Amorphous Silica Containing Additional Metals

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; $\text{O}_2/\text{HC} (\text{mol}) = 0.96$; $\text{O}/\text{C} = 0.48$; W/F , 1.24 g s cm^{-3} , pressure, 1 atm.

Silica (0.5 g) was loaded with untreated quartz sand.

Fig.2-10 には王水処理したシリカでのブタン転化率と酸素転化率の比較を示した。酸素とブタンの転化率はほとんど一致しており、量論式的には例えば以下のような反応式で記述できる。



ここでの量論数はシリカでの実験結果例から求めた。またFig.2-10 によると酸素の導入がない場合はブタン転化率が非常に低い。Fig.2-11 は、シリカ (CARIACT G-10) を充填したときの酸素がある場合とない場合でのみかけの活性化エネルギーの比較である。ここではブタンの分解に対して1次として仮定して求めた速度定数を使用している。酸素がない場合の値は、炭化水素の熱分解に対して報告されている値 [24] とほぼ同じである。酸素がある場合の値はこれよりもかなり小さく、希土類酸化物上での酸化分解に対して報告されている値に近い [25]。このことから、無定形シリカ上での酸化分解は、おそらくFig.2-12に示すようなシリカ上での水酸基が関与する配位不飽和なサイトが活性点となり、希土類酸化物上での分解と同様な機構で進行していることが考えられる。

2-3-8. ブタン転化率と生成物選択率

Fig. 2-13 は、横軸にブタン転化率を、縦軸にエチレンの選択率をプロットした図である。これによると、シリカ充填の場合、ブタン転化率が100%近くでもエチレン選択率は低下せず30%以上であることがわかる。これに対し、 γ -アルミナや、HZSM-5、およびマンガンを担持したシリカ、ステンレス反応管ではエチレンの選択率は低い。

Fig. 2-14 では同様にプロピレンの選択率をプロットした。プロピレンの場合は転化率が上がるに従って選択率の低下がみられた。これに対応してFig. 2-15 にみられるように一酸化炭素の生成が増加した。またこの図から転化率が20%以下では一酸化炭素の生成は非常に少なく、一酸化炭素は逐次酸化生成物であると推定できる。これらのことから、一酸化炭素はプロピレンの逐次酸化で生成していることが考えられる。

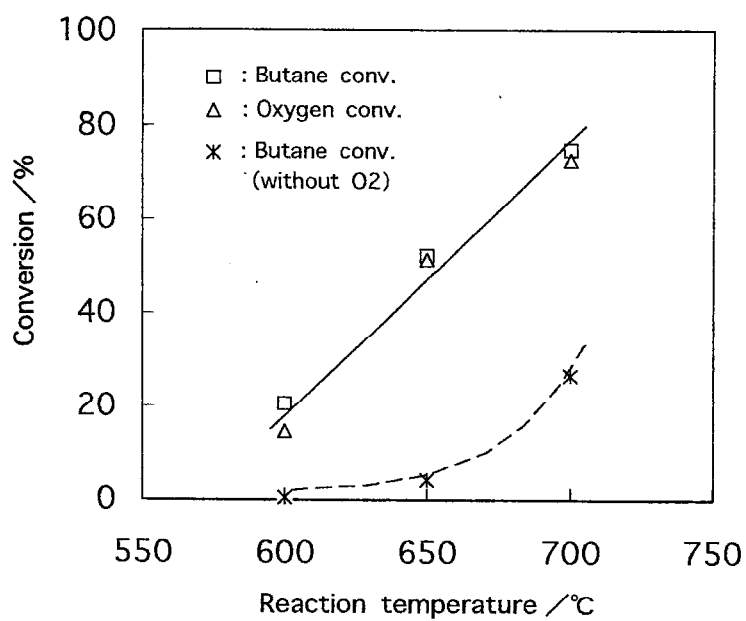


Fig.2-10 Conversion of n-Butane and Oxygen

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; N_2 , 18.7 (21.4) $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
 O_2 , 2.7 (0.0) $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$; G-10AR30-750, 0.5g

Numbers in parentheses: without O_2

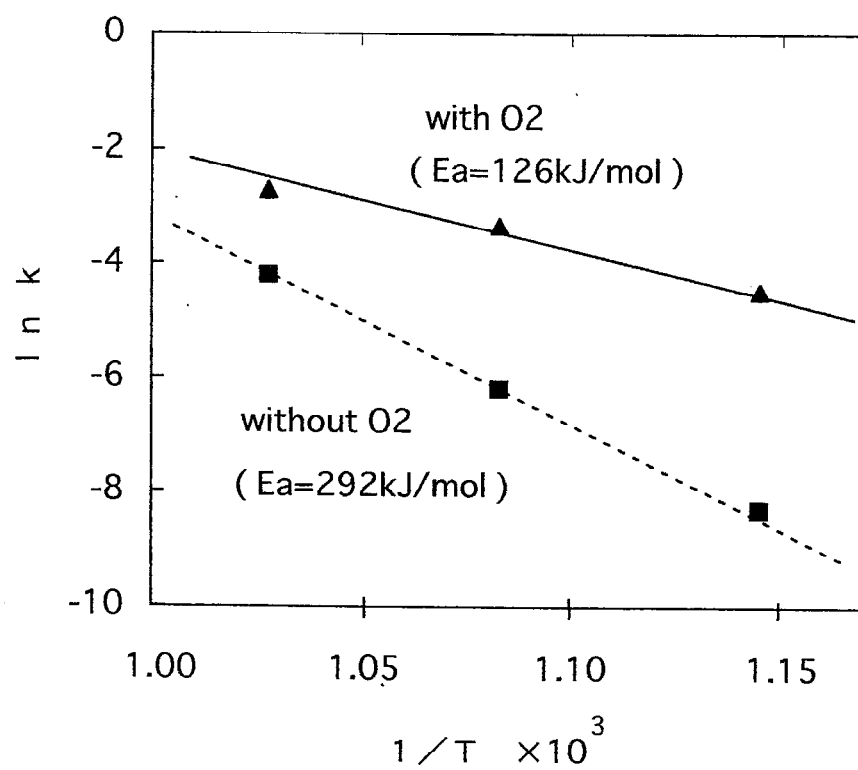


Fig.2-11 Arrhenius' Plot of n-Butane Cracking on Silica

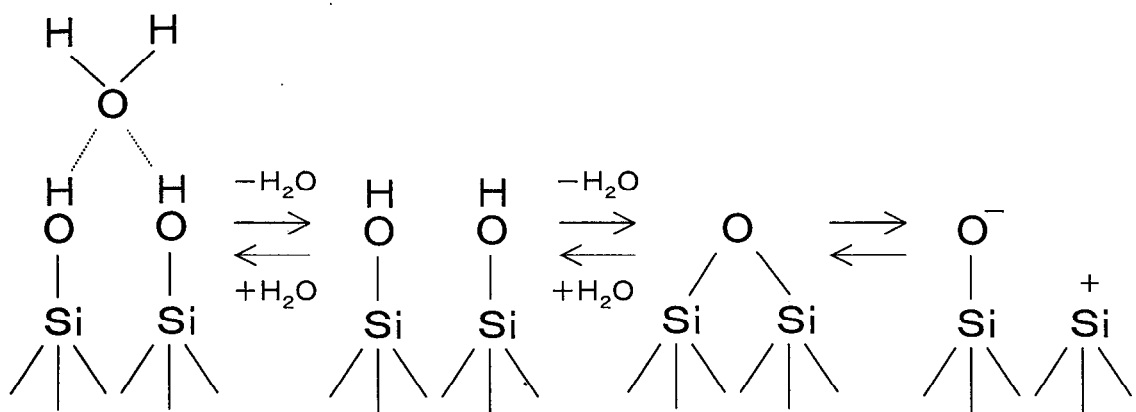


Fig.2-12 Hydration and dehydration of silica surface

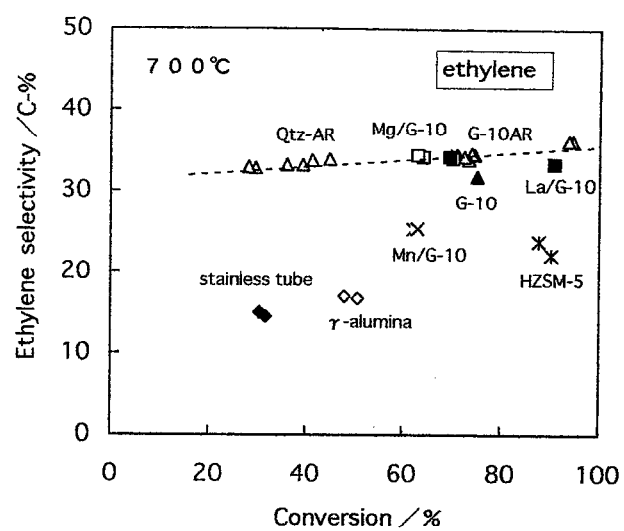


Fig.2-13 Ethylene Selectivity vs. n-Butane Conversion

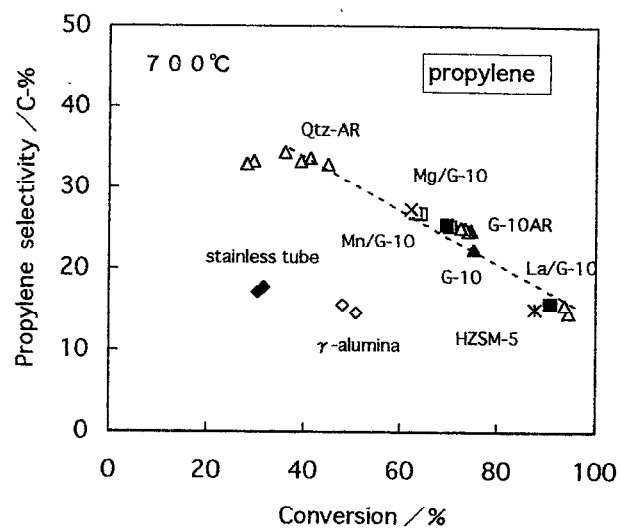


Fig.2-14 Propylene Selectivity vs. n-Butane Conversion

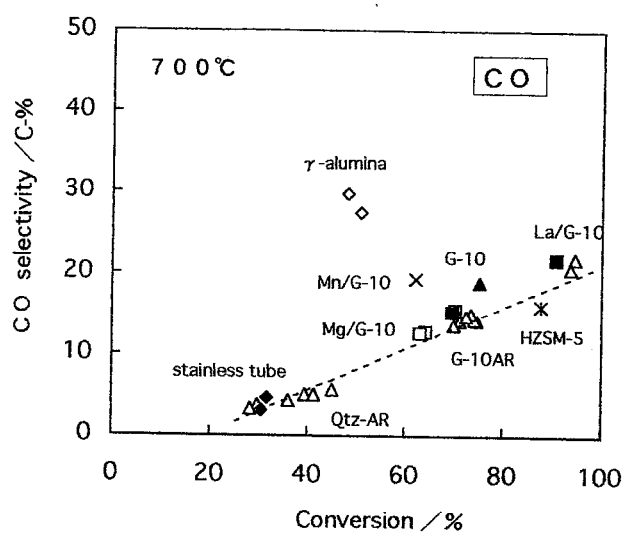


Fig.2-15 CO Selectivity vs. n-Butane Conversion

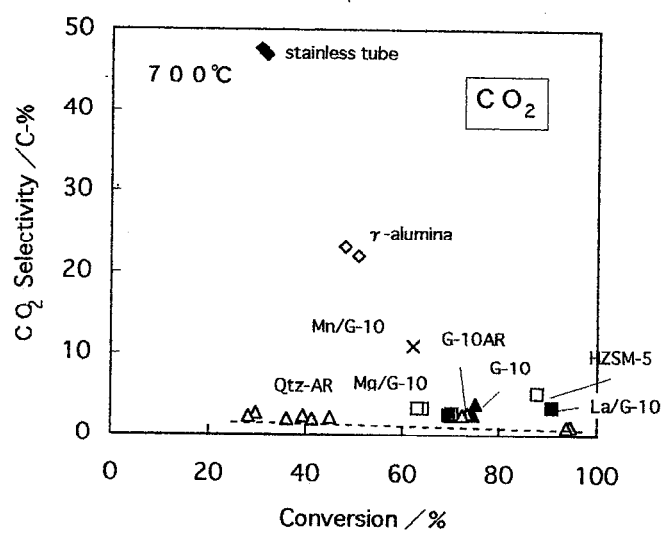


Fig.2-16 CO₂ Selectivity vs. n-Butane Conversion

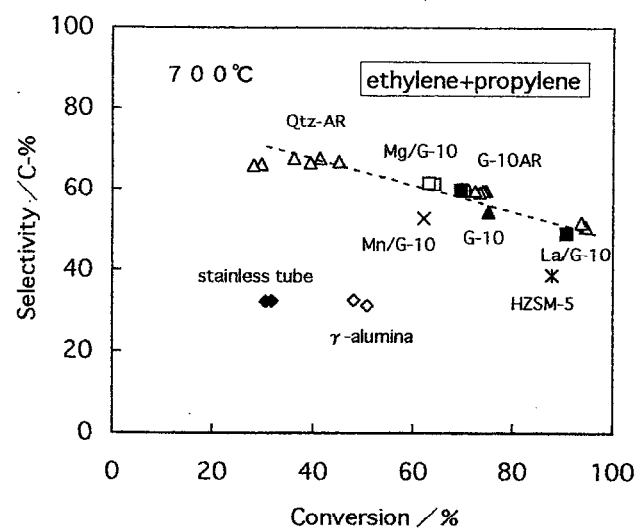


Fig.2-17 Olefin Selectivity vs. n-Butane Conversion
(ethylene and propylene)

Fig.2-16 には二酸化炭素の選択率をブタン転化率に対してプロットしたが、シリカ系では二酸化炭素の生成が極めて少なく、転化率が向上しても二酸化炭素の選択率は4%以下であった。Fig.2-17 にはブタン転化率とオレフィン（ここではエチレン+プロピレン）選択率のプロットを示す。

なお、これらの転化率、選択率については同一条件で反応を継続させた場合、約5時間以上の間、ほとんど経時変化はみられなかった(Fig.2-18)。

以上のように、シリカ存在下での酸化分解では、完全燃焼反応が少なく、比較的高いオレフィン収率が安定して得られることがわかった。シリカ上での酸化分解の機構については、まだ解明すべき点は多いものの、シリカ上の水酸基が関与する配位不飽和なサイトがラジカル発生に寄与していることが考えられる。

2-4. 結 言

これまでの検討で、酸化分解の際のシリカ存在の影響について以下のことがわかった。

- 1) 石英砂または無定形シリカは、燃焼反応が起こりにくいため、酸化分解反応の充填剤としては適している。
- 2) 無定形シリカ上の水酸基は、酸化分解反応におけるラジカル発生に関与している可能性がある。
- 3) 石英の王水処理による分解収率の向上は、王水処理によって石英表面の不純物が除かれ、不純物によるラジカルクエンチが減少した影響が考えられる。
- 4) 無定形シリカについても、細孔径や焼成温度により反応成績が変化する。

上述したように、王水処理石英または無定形シリカ充填での酸化分解反応では熱分解よりも低い温度で、比較的高いオレフィン収率が得られることが確認された。しかしながら転化率の高い条件ではCOが多量に副生すること、また熱分解以上のオレフィン収率が得られなかったこと等、その工業的な利用に関しては何らかの改善が必要と思われる。

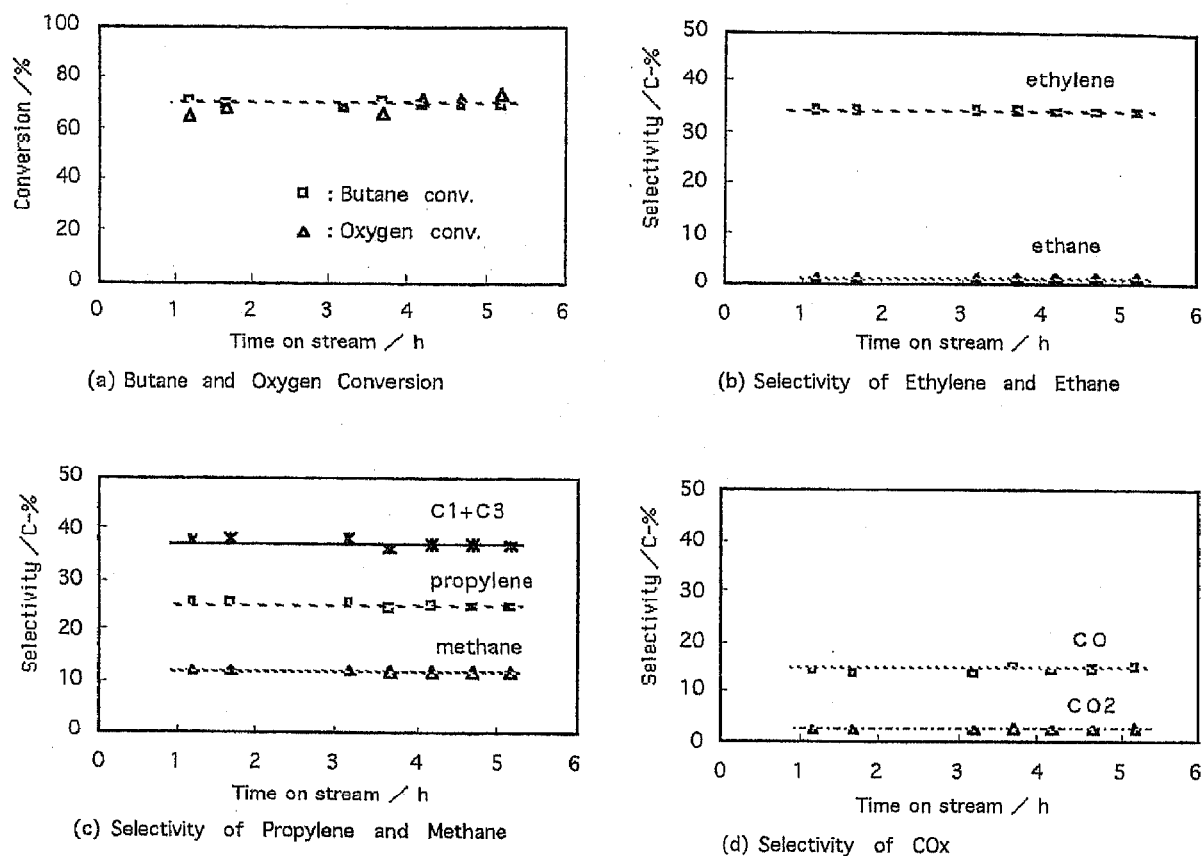


Fig. 2-18 Convesion and Selectivities Oxidative Cracking of n-Butane on Silica (G10-AR30-700)

Reaction conditions: n-butane, $2.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2/HC (mol) = 0.96; O/C = 0.48; W/F , 1.24 g s cm^{-3} , pressure, 1 atm.

一方、結晶性のシリカ（HZSM-5、シリカライト）では酸素存在による分解促進効果は特にみられなかったことから、ゼオライトを用いた反応の際に酸素を導入した場合、ゼオライト自体の酸化分解への寄与はないことが確認された。

参考文献

- [1] Calderbank, P. H., Hovnanian, V. P., Talbot, F. D. F.,
J. Appl. Chem., 7, 425 (1957).
- [2] Deansly, R. M., Watkins, C. H., *Chem. Eng. Progress*,
47, 134 (1951).
- [3] Pease, R. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1839 (1929).
- [4] 例えば Appleby, W. G., Avery, W. H., Meerbott, W. K.,
Sartor, A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1809 (1953).
- [5] Lemonidou, A. A., Stambouli, A. E., *Appl. Catal. A:*
General, 171, 325 (1998).
- [6] Sawada, G., Shiozawa, K., Matano, K., Wakui, K., Satoh,
K., Yoshimura, Y., Hayakawa, T., Suzuki, K., Murata, K.,
Mizukami, F., *Book of Abstracts of 9th International
Symposium on Relations between Homogeneous and
Heterogeneous Catalysis*, p80 (1998).
- [7] Katushonok, A. N., Burmistrova, N. V., *Ekspl. Svoistva
Topl. Masel Metody Ikh Issled.*, 50-52, Edited by G. F.
Bol'shakov, O. A. Beiko, Akad. Nauk, SSSR, Sib. Otd.,
Tomsk. Fil., Tomsk, USSR.
- [8] Wang, L., Xie, M., Tao, L., *Catal. Lett.*, 28, 61 (1994).

- [9] Tanabe, K., Seiyama, T., Fueki, K., "Kinzoku Sankabutsu to Fukugou Sankabutsu", Koudansya Scientific, p113 (1978).
田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄 編, "金属酸化物と複合酸化物", 講談社サイエンティフィク, p113 (1978).
- [10] Waters, W. A., "Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds", Methuen & Company(1964).
岩村 秀, 西田利昭, "有機化合物の酸化反応機構", 東京化学同人, p17 (1967).
- [11] Pryor, W. A., "Introduction to Free Radical Chemistry", Prentice-Hall (1966).
Pryor, W. A., 湊 宏, "フリーラジカルの化学", 東京化学同人, p32 (1968).
- [12] Parmaliana, A., Sokolovskii, V., Miceli, D., Arena, F., Giordano, N., *J. Catal.*, 148, 514 (1994).
- [13] Ono, T., Kudo, H., Maruyama, J., *Catal. Lett.*, 39, 73 (1996).
- [14] Kastanas, G. N., Tsigdinos, G. A., Schwank, J., *Appl. Catal.*, 44, 33 (1988).
- [15] Parmaliana, A., Frusteri, F., Mezzapica, A., Scurrrell, M. S., Giordano, N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 751 (1993).
- [16] Parmaliana, A., Frusteri, F., Miceli, D., Mezzapica, A., Scurrrell, M. S., *Appl. Catal.*, 78, L7 (1991).
- [17] Kudo, H., Maruyama, J., Ono, T., Proceedings of the Annual Meeting(78th) of the Catalysis Society of Japan, 7D16, p262 (1996).
工藤博之, 丸山淳, 小野武彦, 第78回触媒討論会A予稿集, 7D16, p262 (1996) .

- [18] Sugiyama, N., Kamatani, T., Satsuma, A., Hattori, T.,
 Proceedings of the Annual Meeting (82th) of the
 Catalyst Society of Japan, 3D328, p82 (1998) .
 杉山功晃, 釜谷智彦, 薩摩 篤, 服部 忠, 第82回触媒
 討論会A予稿集, 3D328, p82 (1998) .
- [19] Satsuma, A., Sugiyama, N., Kamiya, Y., Hattori, T.,
Chem. Lett., 1997, 1051 (1997).
- [20] Satsuma, A., Sugiyama, N., Kamatani, T., Hattori, T.,
 Proceedings of the Annual Meeting (84th) of the
 Catalyst Society of Japan, 4F09, p251 (1999) .
 薩摩 篤, 杉山功晃, 釜谷智彦, 服部 忠, 第84回触媒
 討論会A予稿集, 4F09, p251 (1999) .
- [21] Wakui, K., Satoh, K., Sawada, G., Shiozawa, K.,
 Matano, K., Suzuki, K., Hayakawa, T., Murata, K.,
 Yoshimura, Y., Mizukami, F., *Sekiyu Gakkaishi*, 42, (5),
 307 (1999).
- [22] Trombetta, M., Busca, G., Rossini, S., Piccoli, V.,
 Cornaro, U., Guercio, A., Catani, R., Willey, R. J.,
J. Catal., 179, 581 (1998).
- [23] Astorino, E., Peri, J. B., Willey, R. J., Busca, G.,
J. Catal., 157, 482 (1995).
- [24] Tominaga, H., Tamaki, M., "Kagakuhanou To
 Hannoukisekkei", Maruzen, Tokyo, p.205 (1996).
 富永博夫, 玉置正和 監修, " 化学反応と反応器設計", 丸善,
 P205 (1996).
- [25] "平成9年度 次世代化学プロセス技術開発報告書", (社)日本化学
 工業協会 (1998).

第3章 各種固体酸によるn-ブタンの接触分解

前章（第2章）では、酸素存在下での酸化分解によるオレフィン（エチレン、プロピレン）生成について検討した。本章では、酸素非存在下の接触分解反応において、オレフィン収率の高い固体酸触媒を探索することを目的とし、n-ブタンを原料とした固体酸による接触分解反応を行った。また、各種金属成分による固体酸触媒の修飾を行い、その効果について検討した。

3-1. 各種ゼオライトによるn-ブタンの接触分解

3-1-1. 緒言

飽和炭化水素（パラフィン）を分解してオレフィン類を得る方法として、固体酸触媒を用いた接触分解法がある。これまでの報告では、ゼオライト等の固体酸触媒を用い軽質オレフィンを主体的に得ようとした研究でのエチレンの最大収率は700℃以下では約25wt%程度であった[1,2]。そこではじめにゼオライト単独（未修飾）での活性と選択性を調べた。また、硫酸根ジルコニア等の固体超強酸はパラフィンの異性化触媒として知られているが[3]、炭化水素の分解活性についてはあまり検討されていない。ここでは固体超強酸および粘土鉱物（シリカ・マグネシア）などゼオライト以外の固体酸での分解活性についても調べた。これらのスクリーニングは、パラフィンのモデル原料としてn-ブタンを用いて行った。

3-1-2. 実験方法

（1）触媒および試薬

反応原料のn-ブタンは純度99.8%以上の市販のものを用いた。n-ブタンの希釈や分析等には市販のボンベ入り各種無機ガス（窒素、酸素、ヘリウム、水素、二酸化炭素、アンモニア：いずれも純度99.9%以上）を用いた。これらのガスは必要に応じて脱水・脱酸素などの精製を行った。

ゼオライトとしては、H-USY（USY: ultra stable Y zeolite）として東

ソー製のHSZ360HUAを用い、モルデナイトとしては参照触媒JRC-Z-HM1.5を用いた。また、比較のため市販のFCC用触媒でも反応を行った。HZSM-5は、シリカ源としてコロイダルシリカ（触媒化成工業製；カタロイドSi-30）、アルミニウム源として硝酸アルミニウム 9 水和物（ナカライテスク製）、テンプレート剤としてテトラ-n-プロピルアンモニウムブロマイド（東京化成製）、および水酸化ナトリウム（関東化学製）を用い、文献 [4] に従いオートクレーブ内で水熱合成したものを反応に使用した。また、水は、ミリポア社の超純水製造装置WQ-500により脱イオンして使用した。

（２）反応および分析方法

触媒の性能評価は、Fig.3-1に示す外径12mm、内径10mmの反応管（石英製、外径4mmの熱電対用内挿管付き）を用い、固定床常圧流通式反応で行った。標準的な反応実験では、触媒0.5gを、10～36meshの石英砂（和光純薬製）と均一に混合し、触媒床の長さが50mmとなるように反応管に充填した。

触媒を充填後、空気を $38 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (0°C , 1atm換算, 以下同じ)で流しながら、触媒床の温度を 650°C まで昇温し、そのまま1時間放置することで触媒の前処理とした。

リアクターの温度コントロールは2段の外部加熱ヒーターで行った。ヒーター上部の余熱用 (300°C) として、本間理研製の加熱部全長7 cmのセラミックヒーターを用い、触媒床の加熱用としては同じく本間理研製の加熱部全長12 cmのものを用いた。触媒はFig.3-1 の外径12 mmの石英管の上から15～20 cmの部分に充填した（充填層長さ5 cmの場合）。ヒーターは触媒層が加熱部の中央に位置するように設置し、触媒層の温度をコントロールした。リアクター内の温度分布をFig.3-2 に示す。

前処理終了後、リアクター内を窒素でパージしてから、n-ブタン、窒素（GC分析用内部標準）、スチーム、場合によっては酸素を供給して反応を開始した。なお、ガスの流速制御はサーマルマスフローコントローラーで行い、スチーム用の水はプランジャーポンプで供給した。反応装置図をFig.3-3に示す。

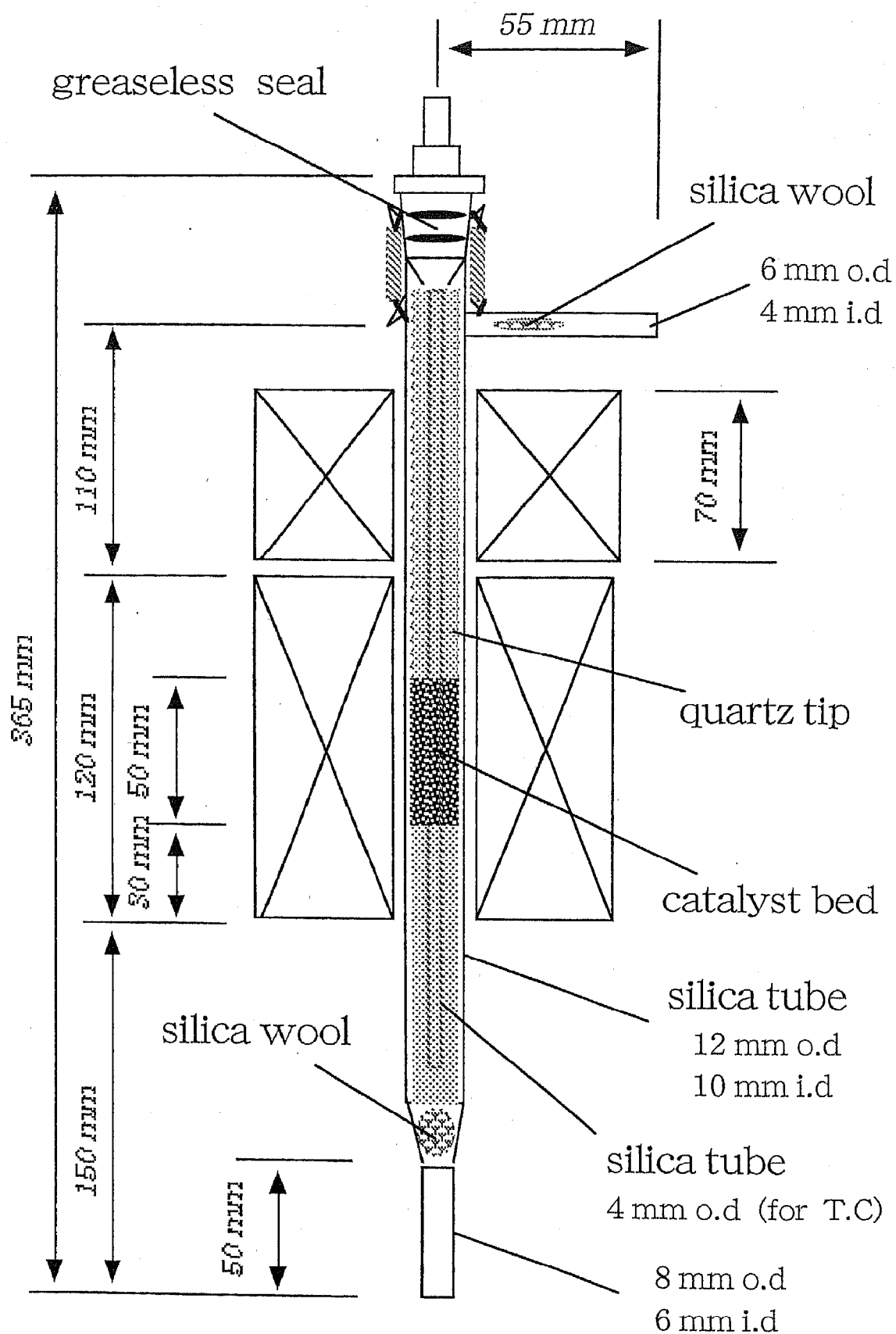


Fig. 3-1 Quartz Glass Reactor with Greaseless Seal

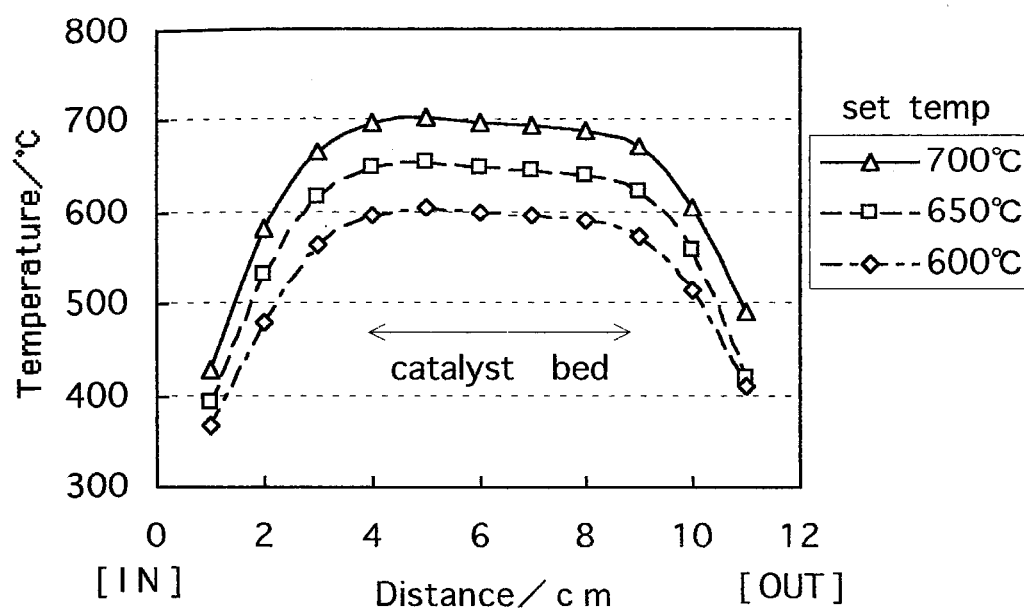


Fig. 3-2 Temperature Profiles of the Reactor

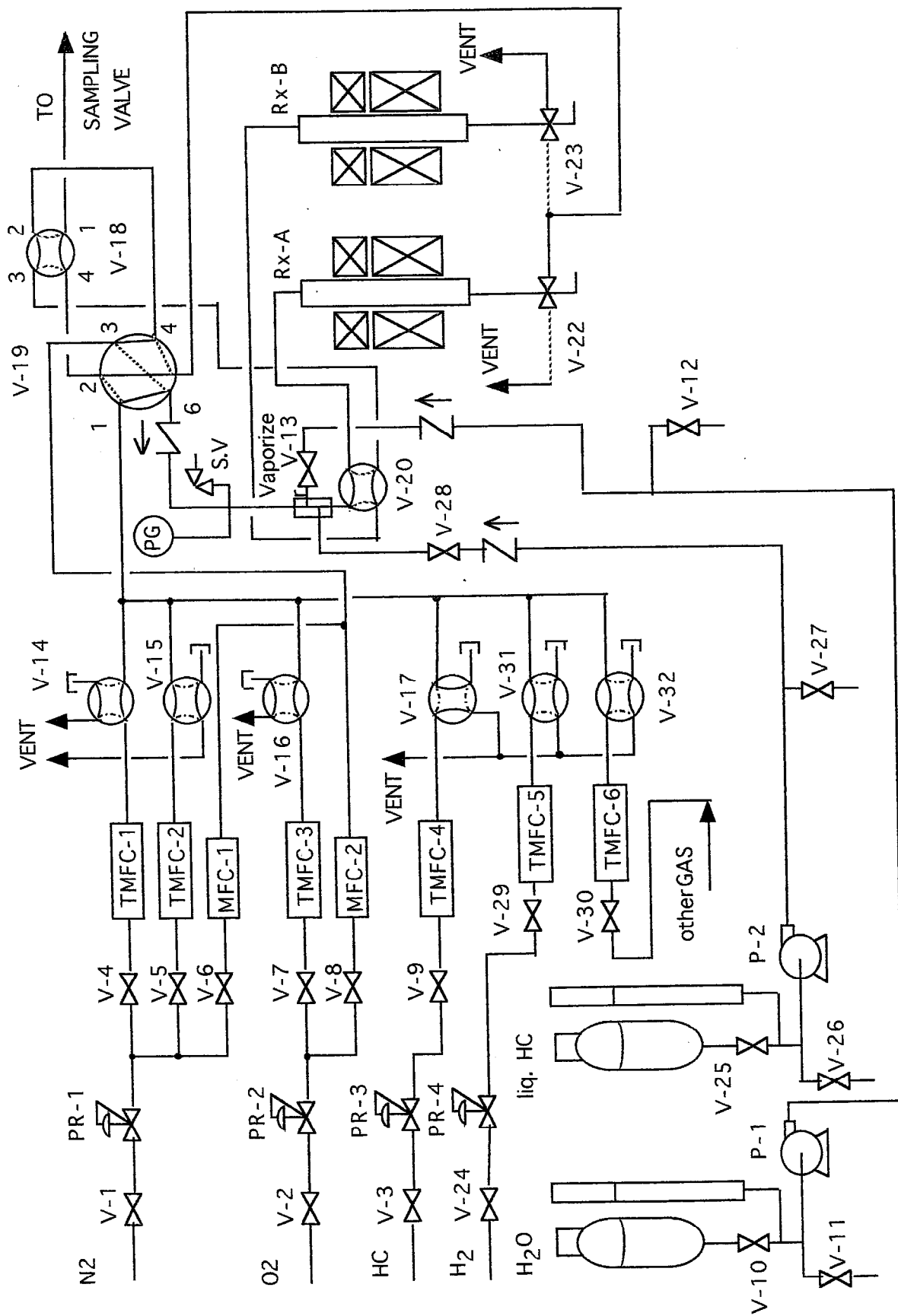


Fig.3-3 Apparatus for Catalytic Cracking Experiments (1)
Reactor Section

Fig.3-3 Apparatus for Catalytic Cracking Experiments (1)

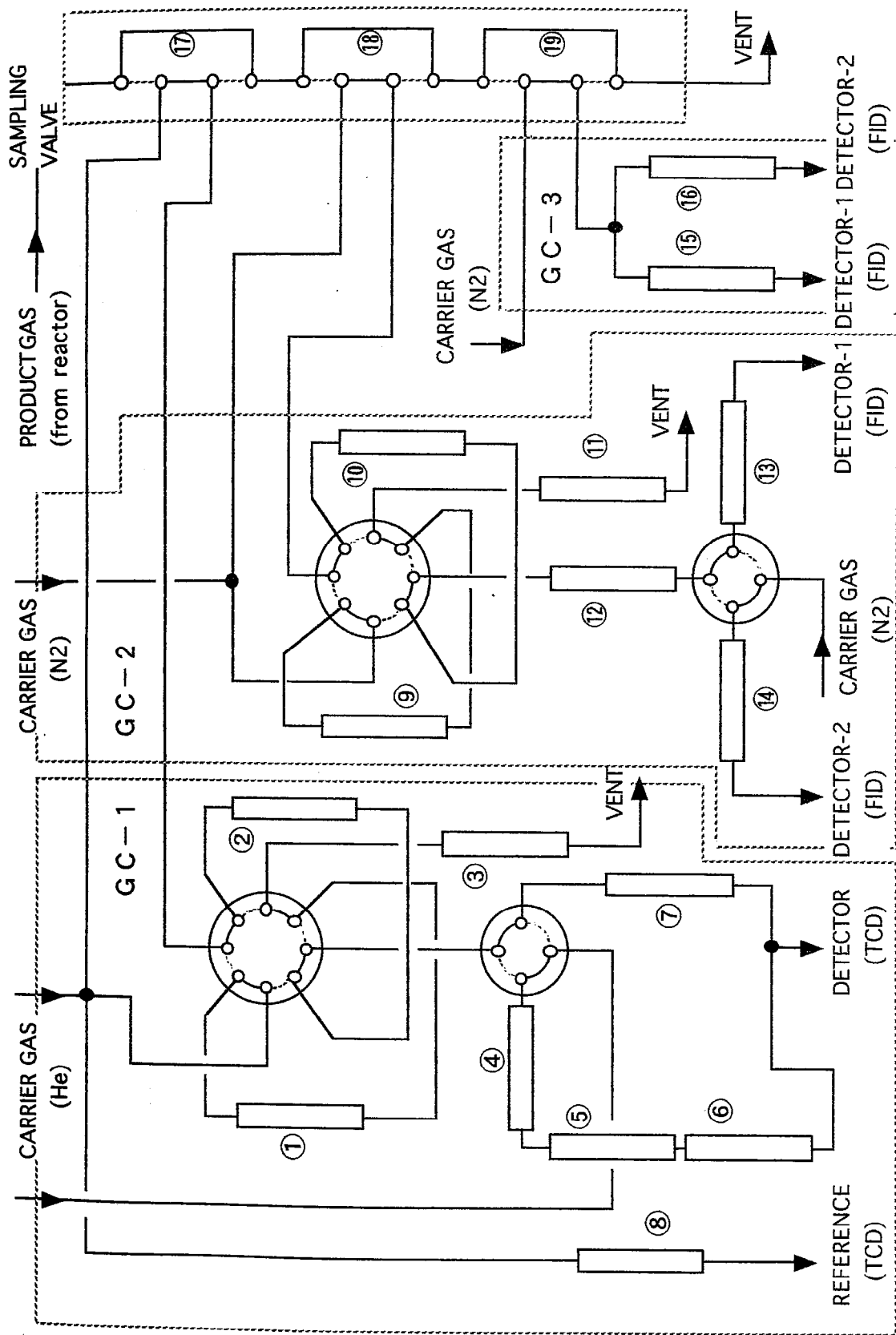


Fig.3-4 Apparatus for Catalytic Cracking Experiments (2)
Gas Chromatograph System

①~⑭ : packed column, ⑮~⑯ : capillary column, ⑰~⑱ : sampling loop

(Detailed descriptions for Fig.3-4)

Sampling valve

• • • Valco Co., Ltd., 2 position 14 port valve

Gas chromatograph system

- Column-① : Porapak-QS, 50-80mesh, Waters, 2 m
- Column-② : Porapak-QS, 50-80mesh, Waters, 2 m
- Column-③ : Shimalite-Q (quartz tip), 100-180mesh, Shimadzu, 2 m
- Column-④ : Porapak-Q, 80-100mesh, Waters, 2 m
- Column-⑤ : Porapak-QS, 50-80mesh, Waters, 2 m
- Column-⑥ : 15% PEG-1500 on Uniport B, 60~80mesh, GL Science, 3 m
- Column-⑦ : Molecular sieve 5A, 60~80mesh, GL Science, 3 m
- Column-⑧ : Shimalite-Q (quartz tip), 100-180mesh, Shimadzu, 2 m
- Column-⑨ : 15% PEG-1500 on Uniport B, 60~80mesh, GL Science, 2 m
- Column-⑩ : 15% PEG-1500 on Uniport B, 60~80mesh, GL Science, 2 m
- Column-⑪ : Shimalite-Q (quartz tip), 100-180mesh, Shimadzu, 1 m
- Column-⑫ : 23% SP-1700 on Chromosorb PAW, 80~100mesh, SUPELCO, 4 m
- Column-⑬ : Porapak-N, 50~80mesh, Waters, 2 m
- Column-⑭ : Shimalite-Q (quartz tip), 100-180mesh, Shimadzu, 1 m
- Column-⑮ : SUPELCOWAX 10, 30m, I.D. 0.2mm, $d = 0.2\mu$, SUPELCO
- Column-⑯ : PETROCOL DH 50.2, 50m, I.D. 0.2mm, $d = 0.5\mu$, SUPELCO
- Sampling loop ⑰ 500 μ l
- Sampling loop ⑱ 50 μ l
- Sampling loop ⑲ 50 μ l
- GC-1 : Shimadzu GC-8A (analysis for inorganic gases and methane)
- GC-2 : Shimadzu GC-8A (analysis for C_1 - C_4 hydrocarbons)
- GC-3 : Shimadzu GC-8A (analysis for C_{5+} hydrocarbons)

(Gas flow Diagram on analysis)

- (1) O_2 , N_2 , CH_4 , CO • • • Column ② $\rightarrow$ Column ⑦ $\rightarrow$ Detector
- (2) CO_2 • • • Column ② $\rightarrow$ Column ④ $\rightarrow$ Column ⑤ $\rightarrow$ Column ⑥ $\rightarrow$ Detector
- (3) $C_1 \sim C_2$ • • • Column ⑩ $\rightarrow$ Column ⑫ $\rightarrow$ Column ⑬ $\rightarrow$ Detector
- (4) $C_3 \sim C_4$ • • • Column ⑩ $\rightarrow$ Column ⑫ $\rightarrow$ Column ⑭ $\rightarrow$ Detector
- (5) $C_5 \sim$ benzene • • • Column ⑯ $\rightarrow$ Detector
- (6) benzene $\sim$ xylenes $\sim C_8$ • • • Column ⑮ $\rightarrow$ Detector

反応開始後、所定の時間毎に出口のガスをオンラインガスクロマトグラフ装置で分析した。生成ガスの分析に用いたガスクロマトグラフシステムをFig.3-4に示した。

転化率、選択率の算出は第2章記載の(1)～(3)式によって行った。反応開始後15分後に1回目のサンプリングを行い、標準的な実験では、その後30分間隔でサンプリングを行った。反応開始から停止までの時間は最長6時間であり、この間の触媒上へのコーク析出は全フィード原料に対し1wt%以下であった。

3-1-3. 結果と考察

原料(n-ブタン)の転化率が80%以上となる反応温度は、SVにもよるがゼオライト系触媒の場合は約600℃であった。また、酸化脱水素との複合化を念頭においていたため、基本的には分解時に酸素を導入した系で反応を行った。しかし、酸素のない条件との比較を行い、これらの固体酸の場合、酸素の存在による生成物分布への影響は少ないことを確認した。

反応結果をFig.3-5に示す。この結果より、エチレン、プロピレンを最も多く生成するのはMFI型のゼオライト(HZSM-5)であることがわかった。ここで「HZSM-5(200)」の括弧内の数字は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を表しており、今後表記のないものについては $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=200を表すものである。

工業用FCC触媒ではパラフィンが多く生成した。USY型では低い転化率しか得られなかったが、これは急速な活性劣化が起こったためと考えられる。またモルデナイトは反応初期のデータでは高い分解活性が得られたが、その後急速に失活した。その他、シリカ・マグネシア系の粘土鉱物(セピオライト)および超強酸である硫酸根ジルコニアでは、いずれも低い分解活性しか得られなかった。これらの結果について以下のように考察した。

Cummingらが提案しているパラフィンのクラッキング機構[5](Fig.3-6)によると、オレフィンが多く生成するためには、固体酸上で生成したカルベニウムイオンが、パラフィンとの間で水素移行反応を起こしたり隣接して吸着したカルベニウムイオンと反応して重質化・芳香族化を起こす前に、オレフィンとして脱離する必要がある。Fig.3-5で示したそれぞれの

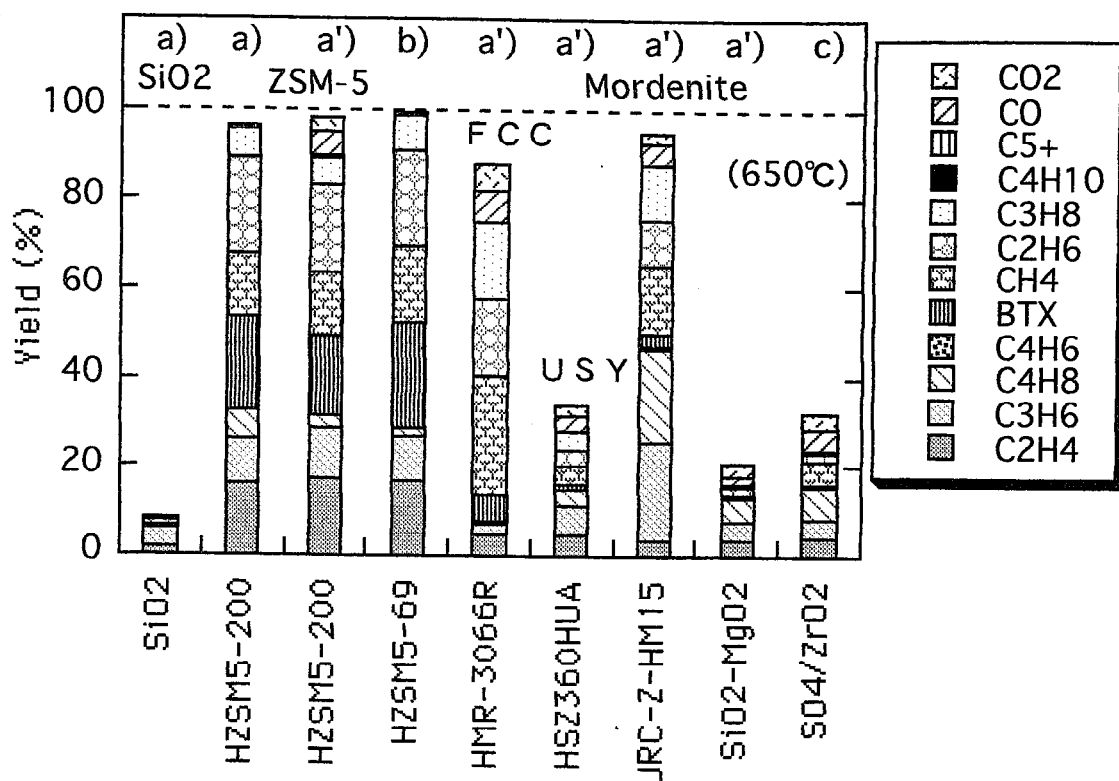


Fig. 3-5 Product Distribution in Cracking of n-Butane on Various Catalysts (600°C)

- a) catalyst, 1 g; n-butane, $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $5.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
a') catalyst, 1 g; n-butane, $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
b) catalyst, 1 g; n-butane, $8.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $19 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
c) catalyst, 1 g; n-butane, $5.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $11 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; O_2 , $2.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

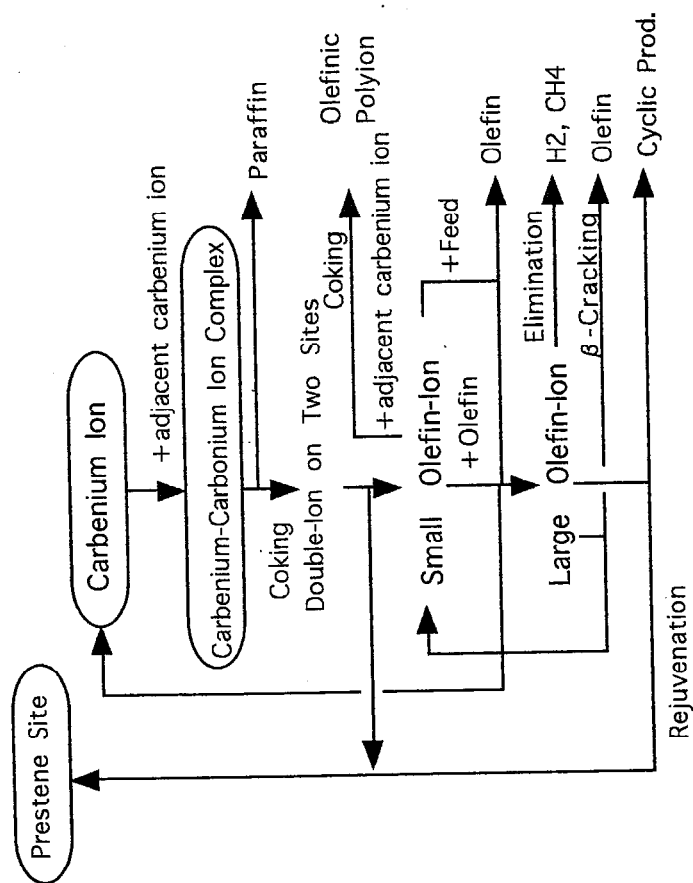
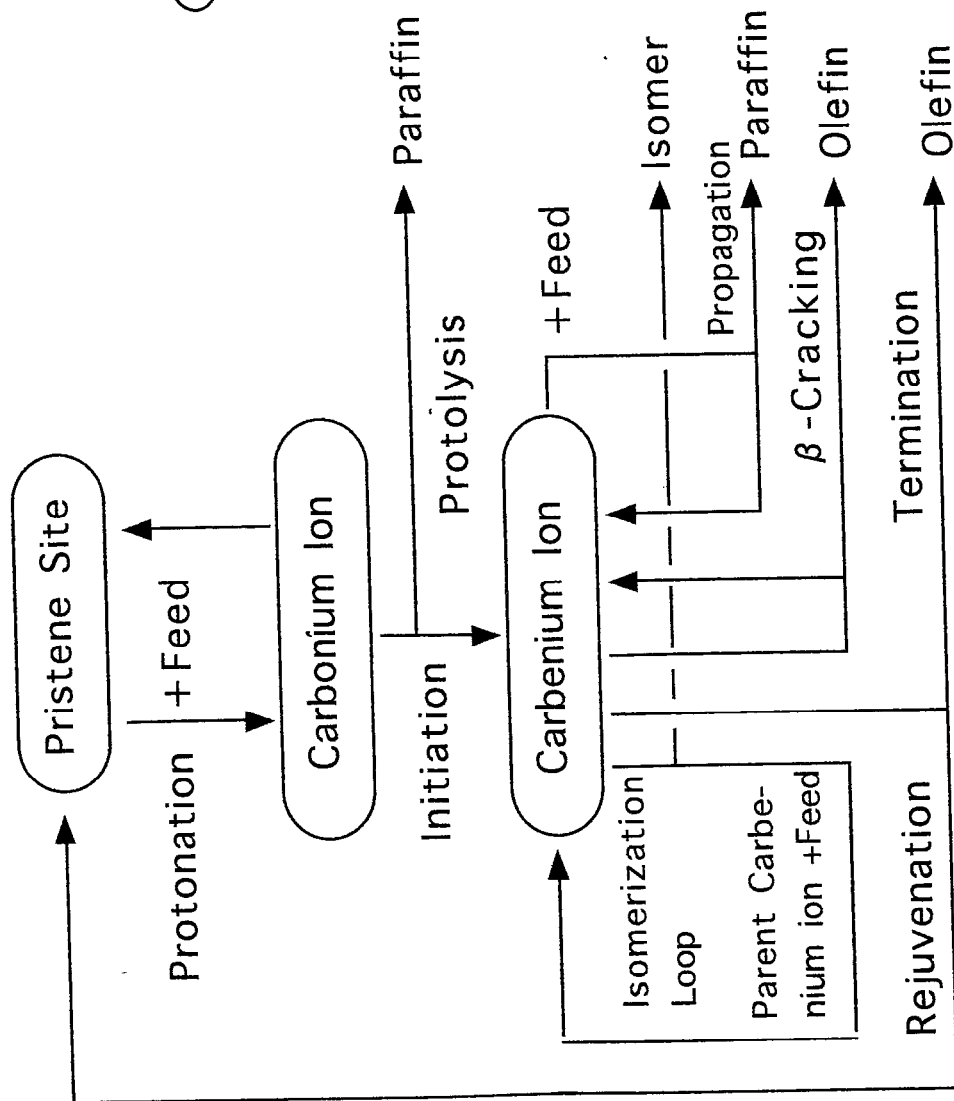


Fig.3-6 Reaction scheme of cracking [5]

固体酸の物性について詳細な分析は行っていないが、一般的な物性および上述の推定反応機構から次のことがいえる。

- 1) Y型のゼオライト(FCC触媒, およびHSZ360HUA) では, パラフィンが多く生成し, また劣化も急激であった。これは, Y型ゼオライトの細孔系が比較的大きい(0.74 nm) ため, 水素移行反応やコーキングが起こりやすいためと推測される。
- 2) モルデナイトの細孔系はY型ゼオライトよりも小さい(0.70×0.65 nm) ため, Y型ゼオライトよりも水素移行反応が抑制され, オレフィン(プロピレン, ブテン) が比較的多く生成したと考えられる。しかしながら主細孔が1次元であるため, コーク析出による細孔閉塞で急激に失活したものと思われる。
- 3) HZSM-5では上記2種と比較してかなり細孔径が小さいため, 水素移行反応が起こりにくくオレフィン収率が高かったものと考えられるが, エタンや芳香族(BTX; ベンゼン, トルエン, キシレン) も多く生成した。オレフィン収率をさらに高めるためには, これらの副生するパラフィンおよび芳香族の生成を抑制する必要がある。
- 4) 固体超強酸(硫酸根ジルコニア) で分解生成物の収率が低かった理由について詳細な説明は行っていないが, 酸強度が強過ぎるために, コーキング等により急速な失活が起きたものと推定される。

3-1-4. 結 言

各種ゼオライトおよび固体酸を用いたn-ブタンの接触分解反応で, 触媒としてMFI型ゼオライト(HZSM-5)を用いた場合に最も高いエチレン・プロピレン収率が得られた。この結果は, HZSM-5ではクラッキングの際の水素移行反応が抑制されていることを示しており, ゼオライトの細孔形状がこの抑制に大きく影響しているものと考えられる。接触分解によるオレフィン製造に対しては, これまでのところMFI型ゼオライトが最も適しているといえる。

3-2. 各種修飾HZSM-5によるn-ブタンの接触分解

3-2-1. 緒言

前節での検討の結果、ゼオライト、中でもHZSM-5型で比較的高いオレフィン収率が得られた。HZSM-5型ゼオライトを各種の遷移金属で修飾、または金属酸化物と複合化させ、接触分解を行った例がいくつか報告されている[6~8]。これらの金属修飾の効果としては、脱水素機能によるオレフィン収率の向上が期待できる。ここでは主に第四周期の遷移金属元素、およびアルカリ土類元素で修飾したHZSM-5によるn-ブタンの接触分解について述べる。

3-2-2. 実験方法

(1) 触媒および試薬

反応原料のn-ブタンおよびその他のガスは、前節の実験方法に記載のものと同一ものを用いた。HZSM-5についても、すでに述べた方法で合成したものを使用した。HZSM-5等との複合化および修飾には特に記載のない限りは添川理化学製の純度99.9%以上の酢酸塩、硝酸塩または硫酸塩を用いた。

含浸法で修飾を行う場合は以下の方法で行った。すなわち、所定の量の金属の塩（酢酸塩など）を水またはエタノールに溶かした溶液にゼオライトを含浸し、40℃で1時間攪拌した後、減圧下で蒸発乾固することにより含浸担持した。蒸発乾固後の触媒は、120℃で8時間乾燥した後、マッフル炉内で600℃へ4時間かけて昇温し、そのまま5時間焼成したものを反応に用いた。

イオン交換法で修飾する場合は、文献[6~8]記載の方法により行った。以下の触媒で、Co/ZSM-5のように「/」で示されているものは含浸担持を、Ag-ZSM-5のように「-」で示されているものはイオン交換法で修飾したものを示す。また担持量に関しては、未修飾のゼオライト重量に対する金属換算の担持元素重量パーセントで表すこととし、従って「5wt%Co/ZSM-5」といった場合には、未修飾ZSM-5に対して5wt%のCo（金属元素重量換算）を担持したものを示す。

遷移金属との複合化では、含浸やイオン交換による修飾のほか、脱水素機能のある遷移金属酸化物との物理混合による複合化、および骨格内に遷移金

属を有するゼオライト（メタロアルミノフォスフェート）での検討も行った。物理混合に用いた遷移金属酸化物は、ZnO（添川理化学製，99.9%），およびCu-Zn-Cr複合酸化物（市販工業用触媒，日揮化学製，N-211B）である。また，メタロアルミノフォスフェートとしては，CoAPO-5およびZnAPO-5を用いて反応を行った。これらのメタロアルミノフォスフェートの合成は文献[9,10]に従い，硝酸アルミニウム，リン酸，各金属の硝酸塩，およびテンプレート剤としてのアミンをオートクレーブ内で水熱反応させることによって合成した。

アルカリ土類元素（Mg, Ca, Sr, Ba）での修飾は， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$ のZSM-5の水熱反応時にアルカリ土類の酢酸塩を入れることによって修飾したもの[11]を用いた（それぞれMg-ZSM-5, Ca-ZSM-5, Sr-ZSM-5, Ba-ZSM-5）。導入したアルカリ土類金属はゼオライトのアルミに対してモル比1:1（目標値）であり，アルカリ土類金属含有量は0.4wt%（Mg-ZSM-5），0.7wt%（Ca-ZSM-5），1.4wt%（Sr-ZSM-5），2.3wt%（Ba-ZSM-5）であった。

（2）反応および分析方法

反応および生成物の分析方法は前節の実験方法に記載の方法と同じである。触媒の NH_3 -TPD分析は，日本ベル（株）製の全自動TPD測定装置を用い，文献[12]記載の方法に従って行った。

3-2-3. 結果と考察

（A）第四周期遷移金属およびAgによる修飾効果

ZSM-5やモルデナイト（MOR）等のゼオライトを遷移金属で修飾した触媒でパラフィンの分解反応を行い，かなりの収率でオレフィンを得ているものが報告されている。以下に文献の例を示す。

触媒	収率（エチレン）（プロピレン）		分解温度	原料	文献
Ag-MOR	42wt%	19wt%	720℃	$\text{C}_9\text{-C}_{14}$	[6]
Co/ZSM-5	18wt%	45wt%	550℃	ナフサ	[7]
Ag/ZSM-5	14wt%	44wt%	550℃	ナフサ	[8]

ここでは、遷移金属としてFe, Co, Ag を担持またはイオン交換により導入したゼオライト（ZSM-5またはモルデナイト）を調製し、反応を行った。反応結果をFig.3-7 に示す。Ag-ZSM-5の場合は文献 [6] を参考に、原料をヘキサンとしスチームを入れながら反応を行った。また、遷移金属の機能の把握のためにFeを活性炭に担持した例についても示す。なお、文献 [5] に従って調製したAg-モルデナイトについてはコーキング劣化が激しく、データ採取することはできなかったため、図には記載していない。

図（Fig.3-7）に示すように、Fe, Co, Ag いずれの修飾でも未修飾のものと比較して芳香族の増大がみられた。Fe を活性炭に担持したものと比較でわかるように、遷移金属のみでは脱水素生成物（ブテンおよびブタジエン）が多く生成することから、遷移金属の機能は脱水素であるといえる。ゼオライトがある場合はこれらの脱水素機能を有する遷移金属と酸点との複合作用で芳香族化が促進されるためにBTXの収率が增大すると報告されており[13]、Fe, Co, Ag修飾ZSM-5でもそのような機能が発現したものと考えられる。

このように遷移金属で修飾したZSM-5ではオレフィン収率の増大はみられなかった。文献 [8,13] でかなり高いプロピレン収率が得られているのは、おそらく原料の希釈率が非常に高い（原料濃度0.2vol%）ことから芳香族化が起こりにくかったことが考えられる。またAg-モルデナイトを用いた文献 [6] でエチレン収率が高いのは、反応温度が720℃と高く熱分解領域になっていたことが推測される。

（B）遷移金属酸化物とZSM-5の物理混合触媒

ゼオライト（HZSM-5）と工業用Zn-Cr触媒を物理混合したものを触媒として酸素存在下でパラフィンの接触分解を行い、550℃で50wt%近くのエチレン収率を報告している文献 [14] がある。また近年では、HZSM-5とCr系脱水素触媒の物理混合物による分解反応で高いエチレン収率が得られることが報告されている [15]。このような触媒系の可能性を確認するため、ゼオライトと遷移金属酸化物の物理混合触媒による酸素存在下での接触分解を検討した。結果をFig.3-8 に示す。

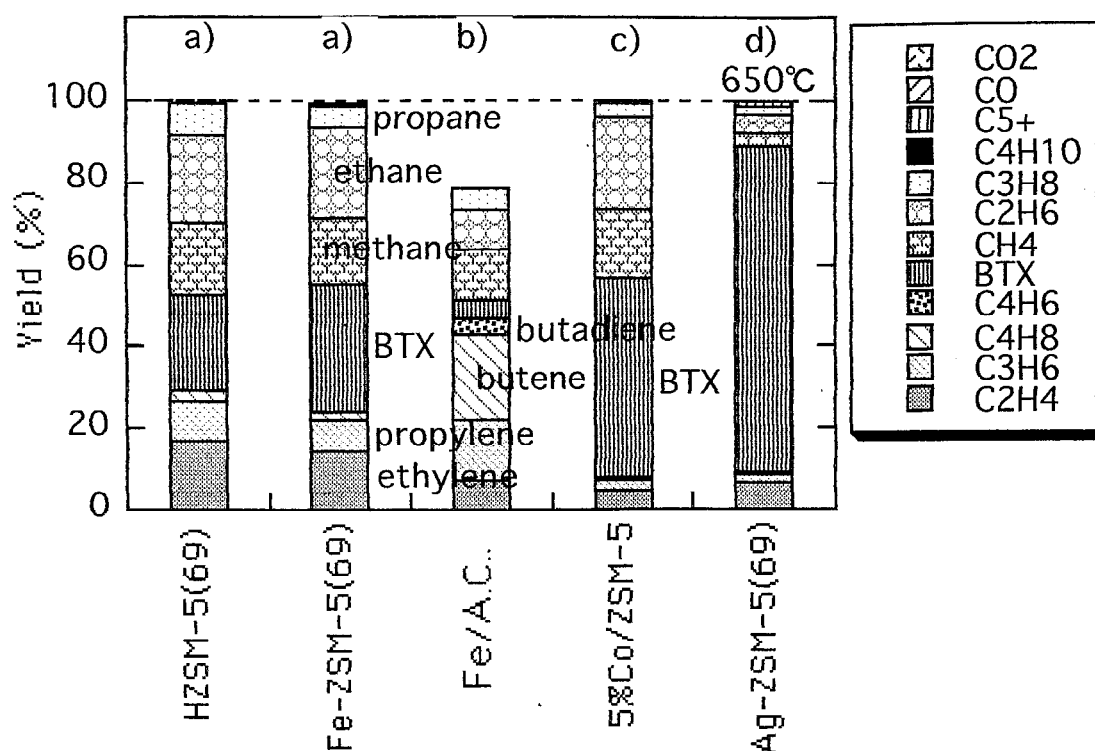


Fig. 3-7 Product Distribution in Cracking of
n-Butane on Fe, Co, Ag - modified HZSM-5

- a) catalyst, 1 g; n-butane, $8.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
b) catalyst, 1 g; n-butane, $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $5.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
c) catalyst, 0.3 g; n-butane, $1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $6.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
d) catalyst, 1 g; hexane, $6.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $11.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
steam, $0.05 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$.

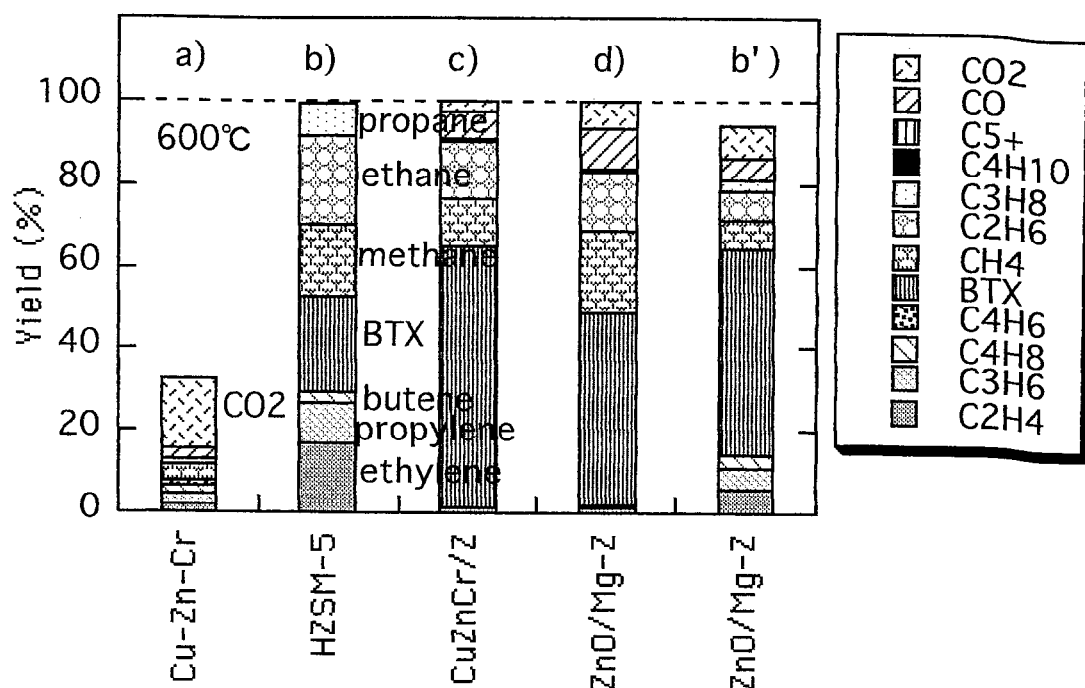


Fig. 3-8 Product Distribution in Cracking of
n-Butane on Transition metal oxides-
HZSM-5 Hybrid Catalysts

- a) catalyst, 0.5 g; n-butane, $11 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $86 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
 O_2 , $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
- b) catalyst, 1 g; n-butane, $8.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
- c) catalyst, 1 g; n-butane, $16.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
 O_2 , $4.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
- d) catalyst, 1 g; n-butane, $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
 O_2 , $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
- b') catalyst, 1 g; n-butane, $8.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
 O_2 , $4.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

文献[14]では、触媒の性状、反応条件についての詳細な記述がないため、ここでは酸化亜鉛 (ZnO) とMg-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$) の物理混合触媒 (ZnO/Mg-Z と記載)、および工業用Cu-Zn-Cr触媒 (日揮化学製, N-211B) とHZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$) の物理混合触媒 (CuZnCr/Z と記載) を用いて酸素存在下での反応を行った。なお、物理混合はメノウ乳鉢を用い、所定量の触媒を10分間粉碎混合することによって行った。

図 (Fig.3-8) よりわかるように、これらの脱水素能を有する金属酸化物を含む酸化物とHZSM-5との複合 (CuZnCr/Z) では、HZSM-5のみの場合と比較して芳香族の収率が著しく増大した。またZnOとMg-ZSM-5との組み合わせ (ZnO/Mg-Z) でも芳香族が増大した。

ZnO等の遷移金属酸化物とHZSM-5の物理混合触媒を用いて酸素のない条件下でパラフィン分解を行うと、芳香族が収率よく生成することは既に報告されている[16]。Fig.3-8 に示したように酸素存在下でもこれらの金属酸化物とHZSM-5の複合触媒では芳香族が多量に生成した。このような結果から、脱水素能を有する遷移金属酸化物とHZSM-5の組み合わせでオレフィンを多く得ることは非常に困難であることがわかった。

(C) アルミノフォスフェート類による接触分解

上述のように、遷移金属修飾ZSM-5では遷移金属の脱水素能とZSM-5の固体酸の機能により芳香族が多く生成した。一方、遷移金属を結晶格子内に含むゼオライトの一種であるメタロアルミノフォスフェート類[17,18]は、固体酸点を持つと同時に遷移金属の特徴を会わせもっている。この場合、遷移金属は結晶格子内の制約された場に取り込まれていることから、遷移金属そのものの機能 (例えば脱水素能) は制約を受ける可能性がある。このことから、メタロアルミノフォスフェートの場合は、パラフィン分解の際の脱水素がオレフィンまでで止まり芳香族化が抑制されるのではないかと考え、メタロアルミノフォスフェートでの反応を検討した。

反応はCoAPO-5およびZnAPO-5で行った。CoAPO-5では無酸素条件下で反応を行ったが、ZnAPO-5では前述のZnO含有ZSM-5系との実験条件の整合性上、酸素存在下で反応を行った。結果をFig.3-9 に示す。

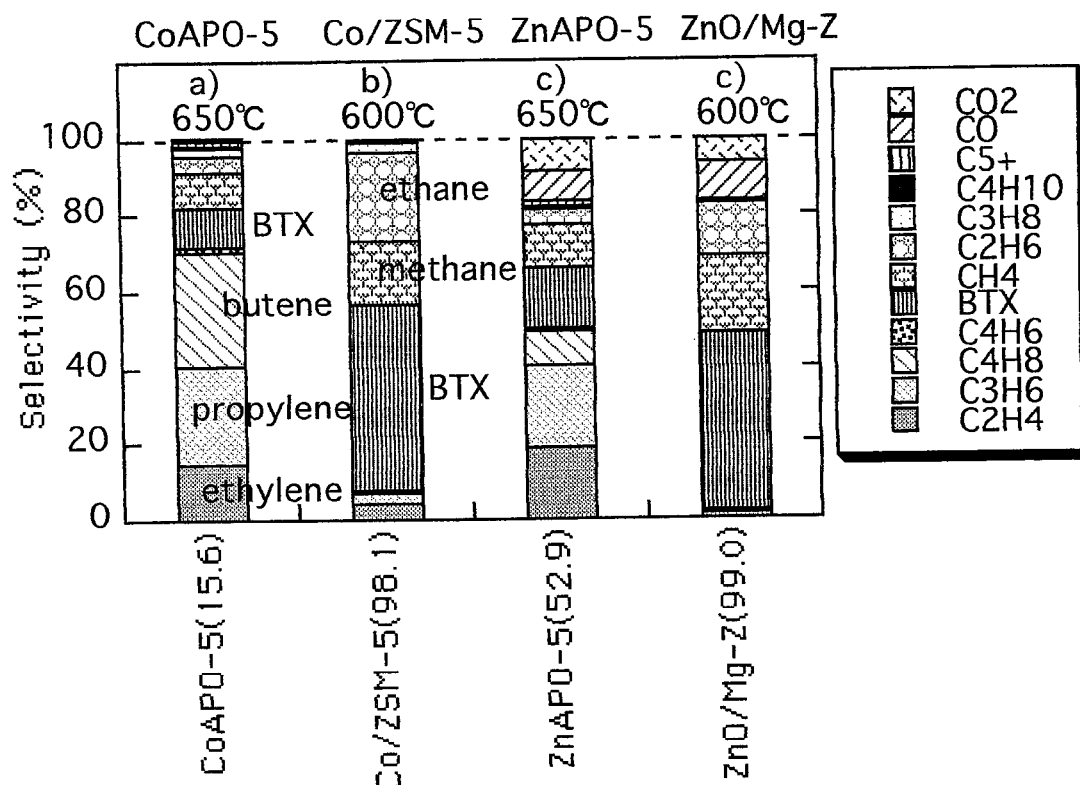


Fig. 3-9 Product Distribution in Cracking of
n-Butane on MeAPO Catalysts
(numbers in parentheses : Conversion)

- a) catalyst, 0.3 g; n-butane, $1.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $6.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
b) catalyst, 1 g; n-butane, $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $5.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
c) catalyst, 1 g; n-butane, $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
 O_2 , $1.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

図 (Fig.3-9) より、担持または物理混合により調製したゼオライトと比較して、メタロアルミノフォスフェートの活性は非常に低かった。CoAPO-5の活性はZnAPO-5の活性よりも低かった。しかしながら、同じZn系での生成物収率を比較すると、ZnO/Mg-Zと比較してZnAPO-5では芳香族およびパラフィン（特にエタン）の生成が少なくなり、脱水素生成物であるブテンおよび分解生成物であるエチレン・プロピレン収率の増大がみられた。

これらの結果から、メタロアルミノフォスフェート骨格内の遷移金属はある程度脱水素能が抑制されており、オレフィンを生成しやすくなっていることが考えられるが、活性が低いため、HZSM-5単独と比較した場合、さらなるオレフィン収率の向上は困難であるといえる。

(D) アルカリ土類金属による修飾効果

ゼオライトは、塩基性金属であるアルカリ土類 (Mg, Ca, Sr, Ba) 等でイオン交換することにより酸量や酸強度を弱める方向へ調整することができる [11]。クラッキングにおいて、酸強度を弱めることの利点としては、カルベニウムイオンがオレフィンとして脱離しやすくなることである [5]。また酸量を減少させることの利点は、酸点の密度低下によるカルベニウムイオン同士の反応の抑制（芳香族化の抑制）が考えられる。実際に特許文献 [2, 19~21] では、アルカリ土類でイオン交換したZSM-5型触媒によりナフサの接触分解を行い、エチレンおよびプロピレンをそれぞれ20~25wt%の収率で得ているものが開示されている。これらのことから、塩基性金属（アルカリ土類）で修飾したZSM-5について調べてみた。

ここで用いたアルカリ土類修飾ZSM-5触媒は、水熱合成時にアルカリ土類の酢酸塩を入れることによって修飾したものであり、導入したアルカリ土類金属はゼオライト中のアルミニウムに対してモル比 1:1 である。これらの触媒を用いてn-ブタンの分解反応を行った結果をFig.3-10 に示す。

アルカリ土類で修飾した場合は、芳香族 (BTX) および軽質パラフィン（メタン、エタン、プロパン）の生成は未修飾のものと比較して減少している。しかし、分解活性も低下するため、高転化率を得るために反応温度やW/Fを上げなければならなかった（反応温度, 600℃ → 650℃ ; W/F, 2.2

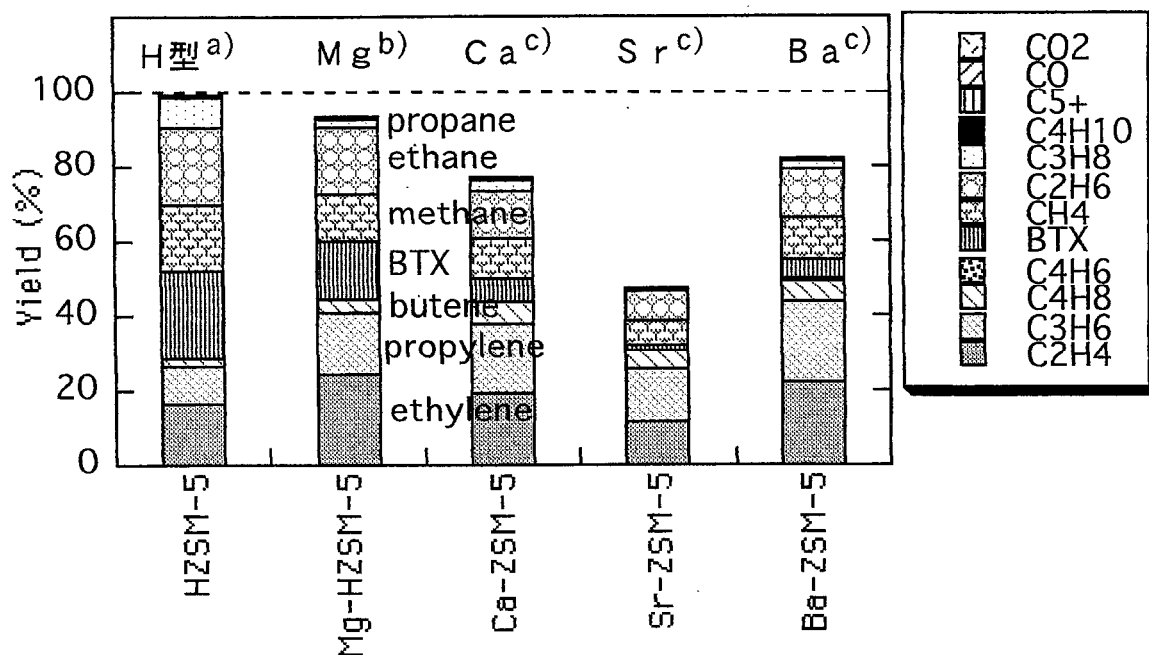


Fig. 3-10 Product Distribution in Cracking of n-Butane on Alkaline earth- modified HZSM-5

- a) catalyst, 1 g; 600°C; n-butane, $8.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $18.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
 b) catalyst, 1 g; 650°C; n-butane, $5.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $11.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.
 c) catalyst, 1 g; 650°C; n-butane, $2.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; N_2 , $4.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

$\text{g s cm}^{-3} \rightarrow 3.5 \sim 7.9 \text{ g s cm}^{-3}$)。Sr-ZSM-5で活性が特に低いのは、意図したよりも多くの Sr がZSM-5内に取り込まれたためと思われる。

次に、アルカリ土類金属修飾ZSM-5における修飾金属量の影響をMg系で調べた結果をFig.3-11に示す。文献[22]によるとある種の塩基性複合酸化物はスチーム存在下で高い分解活性を示すことが報告されていることから、ここでの反応はスチーム共存下で反応を行った。Fig.3-11の結果より、Mg修飾量が0.4wt%でも10wt%でも反応成績はあまり変わらなかった。このことは、修飾したアルカリ土類はわずかでもHZSM-5の酸性質に対して効果を及ぼし、多く担持してもそれ以上の効果は現れないことを示しているといえる。

これらのアルカリ土類修飾ZSM-5の酸量・酸強度をNH₃-TPDによって分析した結果をFig.3-12に示した。アルカリ土類で修飾した場合、HZSM-5の強酸点(300℃付近にみられるNH₃脱離ピーク)の減少および弱酸点

(150～200℃付近のピーク)の増加がみられ、アルカリ土類はHZSM-5の酸強度を弱めていることがわかった。すなわちアルカリ土類修飾によりオレフィンが増大したのは、酸強度を弱めることによる水素移行反応および芳香族生成の抑制のためと考えられる。これと同時にHZSM-5の強酸点が弱められたため分解活性が低下したといえる。Mg型ではBa型と比較して強酸点の量の低下が少なく、Ba型よりも分解活性が高く保たれていたことと一致する。

3-2-4. 結 言

以上示したように、遷移金属とZSM-5触媒の組み合わせでは芳香族化が促進され、オレフィンを多く得ることはできなかった。またアルカリ土類による修飾では、芳香族生成を抑制しオレフィン選択率を向上させることができた。NH₃-TPD分析により、アルカリ土類修飾ではゼオライトの強酸点の量が低下し弱酸点にシフトすることによってオレフィンが生成しやすくなっているものと考えられる。しかしながらアルカリ土類修飾では分解活性も低下してしまうため、オレフィン収率を大幅に向上させることはできなかった。

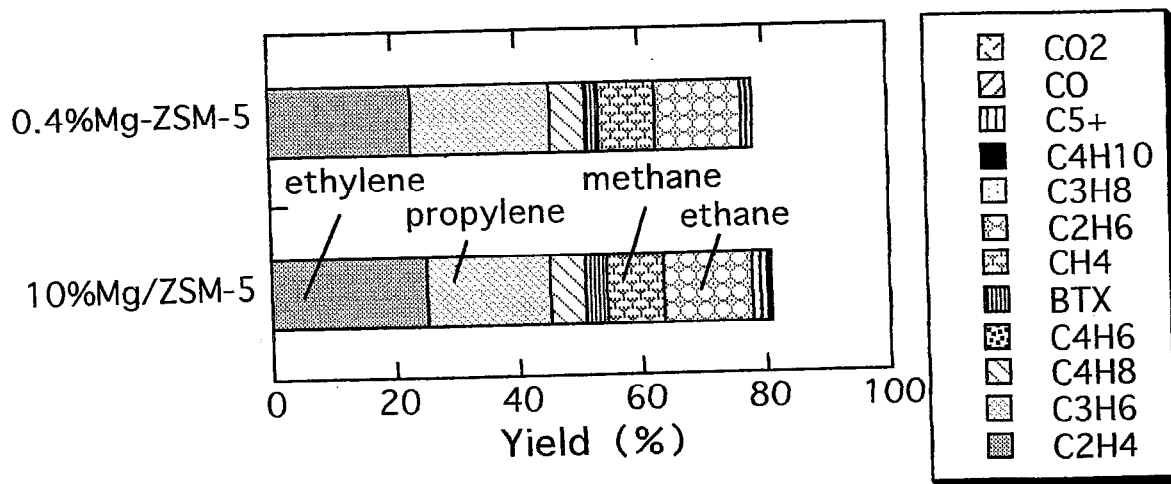


Fig. 3-11 Effects of Amount of Mg on Modified HZSM-5

Reaction conditions: temperature, 650°C; catalyst, 0.5 g;
 n-butane, 1.6 cm³·min⁻¹; N₂, 5.7 cm³·min⁻¹; steam, 28.9 cm³·min⁻¹.

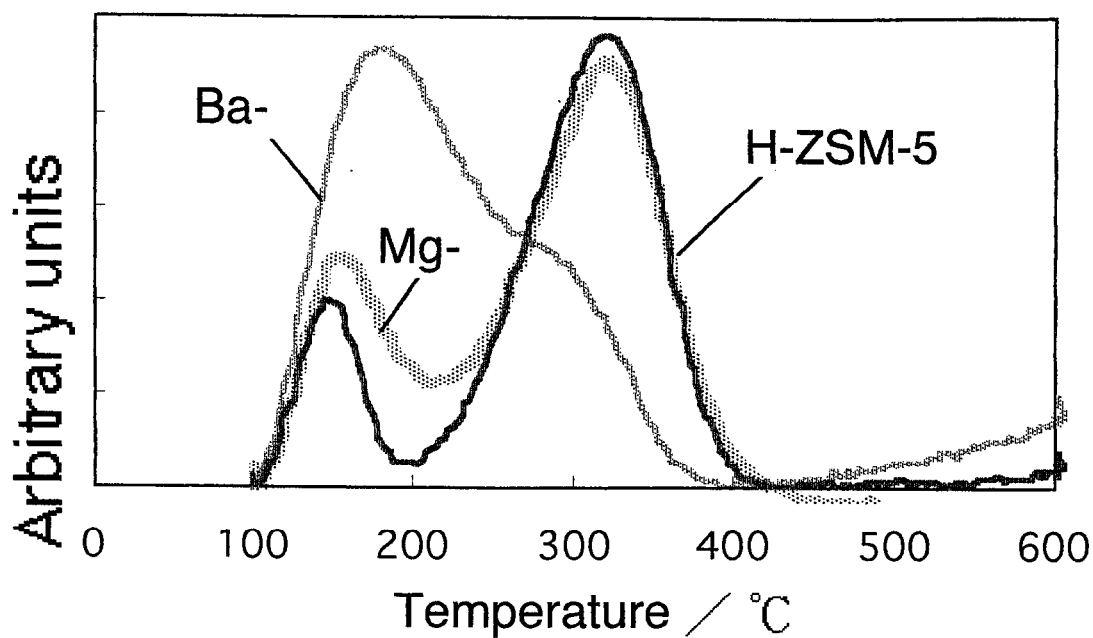


Fig.3-12 NH₃-TPD spectra of alkaline earth - modified HZSM-5

Pretreatment: He, 50 cm³min⁻¹, 773K, 1h; NH₃ adsorption: NH₃, 4kPa, 373K, 30min and evacuated at 373K, 1h; Desorption: He, 50 cm³min⁻¹, 10°C/min.

3-3. まとめ

本章での検討をまとめると以下ようになる。

- 1) パラフィンを接触分解しオレフィンを得るための固体酸としては、MFI型のゼオライトが最も適していた。これはMFI型ゼオライトの細孔径・細孔構造が水素移行反応を抑制するのに適したサイズであるためと推定される。
- 2) Y型ゼオライトではパラフィンが多く生成し、またモルデナイトではコーキング劣化が顕著であった。これらの結果も主に細孔径および細孔構造の影響として解釈することができる。
- 3) 固体超強酸（硫酸根ジルコニア）では分解活性が低かったことについては、酸強度が強すぎるためにコーキング等により急速な失活が起こったものと思われる。
- 4) 遷移金属とZSM-5触媒の組み合わせでは芳香族化が促進され、オレフィンを多く得ることはできなかった。
- 5) アルカリ土類による修飾では、芳香族生成を抑制しオレフィン選択率を向上させることができた。NH₃-TPD分析により、アルカリ土類修飾ではゼオライトの強酸点の量が低下し弱酸点にシフトすることによってオレフィンが生成しやすくなっているものと考えられる。
- 6) アルカリ土類修飾ではオレフィン選択率の向上はみられたが、分解活性も低下してしまうため、オレフィン収率を大幅に向上させることはできなかった。

以上の結果から、パラフィンの接触分解によりオレフィンを得るためには、MFI型のゼオライトをアルカリ土類等の塩基性成分で修飾したものが好ましいといえるが、その際、分解活性を低下させない工夫が必要である。アルカリ土類元素と類似した性質を示すものに希土類元素がある。次章では、MFI型ゼオライトを希土類元素で修飾した触媒を用いてパラフィンの接触分解を行った結果について述べる。

参考文献

- [1] Picciotti, M., *Oil and Gas Journal*, 95, (25), 53 (1997).
- [2] Takahashi, T., Kaneshima, S., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 06-192135 (1994).
高橋, 金島, 日特開平6-192135 (1994).
- [3] 荒田 一志, 日野 誠, *触媒*, 24, 241 (1982).
- [4] Argauer, R. J., Kensington, M. G., Landolt, R., Audubon, N. J., U. S. Pat. 3 702 886 (1972).
- [5] Cumming, K. A., Wojciechowski, B. W., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 38, 101 (1996).
- [6] Institutul de Inginerie Technologica si Proiectari Pentru Industria Chimica (IITPC), US Patent 4,172,816 (1979).
- [7] Iino, A., Iida, H., Honna, K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 03-21484 (1991).
飯野, 飯田, 本名, 日特開平3-21484 (1991).
- [8] 軽質留分新用途開発技術研究組合, 特開平2-184638 (1990).
- [9] Union Carbide Corp., US Patent 4,440,871.
- [10] Union Carbide Corp., US Patent 4,567,029.
- [11] 岡戸, 庄司, 川村, 神徳, 山崎, 佐野, 高谷, *日本化学会誌*, 1987, 25 (1987).
- [12] 触媒学会参照触媒委員会, *触媒*, 33, (3), 249 (1991).
- [13] Fukuda, H., Kawakita, M., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02-1413 (1990).
福田, 川北, 日特開平2-1413 (1990).
- [14] Katushonok, A. N., Burmistrova, N. V., *Ekspl. Svoistva Topl. Masel Metody Ikh Issled.*, 50-52, Edited by G. F. Bol'shakov, O. A. Beiko, Akad. Nauk, SSSR, Sib. Otd., Tomsk. Fil., Tomsk, USSR.

- [15] Van Mao, R. L., Melancon, S., Gauthier-Campbell, C.,
Kletnieks, P., *Catal. Lett.*, 73, 181 (2001).
- [16] Ono, Y., *Catal. Rev., -Sci. Eng.*, 34, 179 (1992).
- [17] Meusinger, J., Vinek, H., Dworeckow, G., Goepper, M.,
Lercher, J. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69, 373 (1991).
- [18] 八嶋 建明, 触媒, 37, 590 (1995).
- [19] 旭化成工業, 特開平 3-130236 (1991).
- [20] 軽質留分新用途開発技術研究組合, 特開昭 60-222428 (1985).
- [21] Wang, L., Xie, M., Tao, L., *Catal. Lett.*, 28, 61 (1994).
- [22] Hidalgo, C. V., Itoh, H., Hattori, T., Niwa, M., Murakami, Y.,
J. Catal., 85, 362 (1984).

第4章 希土類修飾HZSM-5による接触分解

4-1. 緒言

第3章において、塩基性金属であるアルカリ土類で修飾したZSM-5型ゼオライトを用いn-ブタンの接触分解を行った場合、オレフィン選択率の向上がみられることを示した。アルカリ土類修飾の効果は、HZSM-5の酸強度を弱め、オレフィンを脱離しやすくすること、またそれによってオレフィンの副反応を抑制することにあると推定した。しかしながら分解活性も低下するという問題点があった。HZSM-5の分解活性を低下させずに塩基性を付与するようなことができれば、高い分解活性を維持したままオレフィンの選択率を向上でき、オレフィン収率を大きく向上させることが可能になると考えられる。そこでアルカリ土類金属と同様な塩基性金属として知られているランタン等の希土類金属に着目した。

希土類金属によるゼオライトの修飾は、特にY型ゼオライトで広く行われており、FCC触媒として用いた場合に活性や耐久性が向上することが報告されている[1,2]。また、希土類修飾ZSM-5による炭化水素の接触分解はこれまでイオン交換法[3]や水熱合成時に導入する方法[4]などで調製したものを用いた研究が行われているが、いずれもイオン交換容量以下の量での修飾が多く、また重質油からの燃料油生成を主目的とした研究が多い。これらの希土類イオン交換ZSM-5では、強酸点が減少し弱酸点が増加するため分解活性が低下すること[3]が報告されている一方で、耐水熱性や活性向上がみられるとした報告[4]もあり、その効果や機構についてはまだ不明な点が多い。

ZSM-5型のゼオライトを希土類イオン (Ln^{3+}) でイオン交換しようとした場合、0.1M水溶液を用い80℃で24 h交換操作を行ってもイオン交換等量の5%程度しか交換できず、これは希土類の水和イオンのサイズ ($\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $d \simeq 0.66 \text{ nm}$) がZSM-5の細孔径 ($d \simeq 0.54 \text{ nm}$) よりも大きく細孔内に入りにくいためとされている[3]。

著者らはこの点に着目し、 Ln^{3+} イオン含有水溶液を用い低温・短時間でHZSM-5に対して含浸担持を行えば、 Ln^{3+} はHZSM-5の細孔内には入らずに主に外表面に担持されると推定した。さらにこれを焼成しゼオライト外表面に Ln_2O_3 相を形成することによって、HZSM-5の細孔内の酸強度は維持したまま、外表面に塩基性を付与できるのではないかと考えた。このような触媒を利用することで、細孔内の分解活性を維持した状態で新たに付与した外表面の塩基性との複合効果の発現が期待される。

上述のような考え方から、HZSM-5型ゼオライトに対し、従来イオン交換法で行われてきた検討よりも多量の希土類を含浸担持した触媒について、炭化水素の分解における生成物選択性の変化を調べた。検討にあたっては、担持する希土類元素の種類や量が反応結果に及ぼす影響とともに、触媒物性の変化に着目した。触媒の酸・塩基性に関しては、本研究では NH_3 -TPD法、および CO_2 -TPD法での評価を行った。また、HZSM-5の酸性質は、他の元素、例えばリンの担持によっても変化することが知られており[5]、リンの担持によって耐久性が向上するとの報告[6]もあるため、HZSM-5に対しリンを単独あるいは希土類と共に複合担持した触媒を用いた接触分解についても検討した。なお、反応の原料としては3章と同様にn-ブタンを用い、炭化水素原料の希釈剤として熱分解の際に工業的に用いられているスチームの共存効果についても、触媒存在下での影響を調べた。多量の希土類で修飾した場合、表面の希土類酸化物(Ln_2O_3 相)の存在により、未修飾のHZSM-5と比較してスチームに対する親和性(親水性)が変化し、活性や選択性に異なる影響を与えることが考えられる。

一方、ゼオライト触媒の外表面と細孔内の活性点による反応への寄与を評価するための方法として、ケイ素化合物を用いた外表面酸点の不活性化による方法[7]が提案されている。希土類を多量に含浸したゼオライト触媒は、外表面が希土類酸化物で被覆され、外表面の酸点が失活している可能性がある。このような外表面酸点失活の影響を評価するため、テトラクロロシランを用いて外表面酸点を失活させたHZSM-5[7]との反応特性の比較を行った。その際、接触分解反応で副生する芳香族成分、中でもキシレンの異性体(o-キシレン, m-キシレン, p-キシレン)分布に着目した解析を行った。H-

ZSM-5を用いたメタノールによるトルエンのアルキル化を行った場合、初期生成物はp-キシレンであり、o-およびm-キシレンはp-キシレンの異性化によって生成することが報告されている [8]。またHZSM-5の外表面をテトラクロロシランで処理することにより、アルキル化の際のp-キシレンの選択率が向上する[9]。これらのことから、接触分解反応でも、副生するキシレンの異性体分布を比較することで触媒の物性に関する情報が得られるのではないかと考えた。本章ではこれらの検討結果についても報告する。

4-2. 実験方法

(1) 触媒および試薬

反応原料のn-ブタンおよびその他のガスは、第3章に記載のものと同一のものを用いた。HZSM-5についても、すでに述べた方法で合成したものを使用した。ゼオライト上への希土類金属の担持では、所定の量の金属塩（酢酸La, 硝酸Pr, 酢酸Smまたは酢酸Ce）水溶液（0.05 M）にゼオライトを浸漬し、40℃で1時間攪拌した後、減圧下で蒸発乾固した。さらに、蒸発乾固後の触媒は、120℃で8時間乾燥した後、マッフル炉中 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で600℃まで昇温し、同温度で5時間焼成、そして100mesh以上の粉碎粒分を触媒として反応に用いた。リンの担持は10%La/ZSM-5触媒を所定量のリン酸水素ニアンモニウム水溶液（0.03 M）に浸漬・含浸担持し、同様に600℃で焼成することによって行った。

HZSM-5のテトラクロロシランでの処理は、Na型にイオン交換したものに、テトラクロロシランで飽和した窒素ガスを650℃で15分間流通する方法 [7] によって行った。処理後の触媒は、1 M HCl 水溶液でイオン交換することによってH型に戻した後、反応に使用した。

(2) 反応および分析方法

反応装置および生成物の分析方法は第3章に記載のものと同一システムで行った。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 希土類修飾HZSM-5によるn-ブタンの接触分解

ランタンをHZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$)に対して金属換算で10wt%担持した触媒 (10%La/ZSM-5) , 10%La/ZSM-5にさらに2wt%のリンを担持した触媒 (La-P/ZSM-5) , および2wt%のリンのみを担持した触媒 (2%P/ZSM-5) を用い、反応温度650℃でブタンの分解反応を行った。

これらの触媒を用いた反応結果を未修飾のHZSM-5での結果とともにFig. 4-1 およびTable 4-1 に示す。比較のため、シリカライトにランタンを10wt%担持したものの反応結果も示した。また Table 4-2 には4種類の希土類/ZSM-5触媒でのオレフィンとベンゼン、トルエンおよびキシレン (BTX)の合計収率を示した。

Fig. 4-1 からわかるように、10%La/ZSM-5およびLa-P/ZSM-5では未修飾HZSM-5と比較して芳香族 (BTX) の生成が減少し、分解オレフィンであるエチレンとプロピレンの収率がともに向上した。その中でも、特にプロピレンの収率は約40%向上した。他の希土類を担持した場合も同様な効果がみられた (Table 4-2) 。10%La/シリカライト上での原料転化率が著しく低かったことから、担持した希土類自体には炭化水素の分解活性はないことがわかる。なおHZSM-5にリンのみを担持した触媒 (2%P/ZSM-5) の分解活性は著しく低下するが、これは後述するように、触媒の酸性質の活性に対する影響を示唆している。またこの触媒でBTX/オレフィン比が極めて小さいのは、生成オレフィンの濃度が低いことにより、逐次的な芳香族化の反応速度が非常に遅いためと思われる。一方、希土類を担持した触媒にリンを添加したLa-P/ZSM-5では活性の低下は少ない。この両者の触媒活性でリンの影響が大きく異なるのは、後者の場合に、リンの殆どがランタンと結合してゼオライトの分解活性点へのリンの影響が少ないことによると考えられる。

次に、上述のスチーム/ブタン重量比 (S/HC)約1.4の反応条件下におけるブタン転化率の経時変化をFig. 4-2 に示す。HZSM-5および10%La/ZSM-5およびLa-P/ZSM-5の何れの触媒でもゆるやかな劣化傾向が見られるが、La-P/ZSM-5触媒での活性劣化の割合は最も少なく90%程度の高いブタン転化率を維持している。同図にはさらに10%La/ZSM-5触媒上でスチー

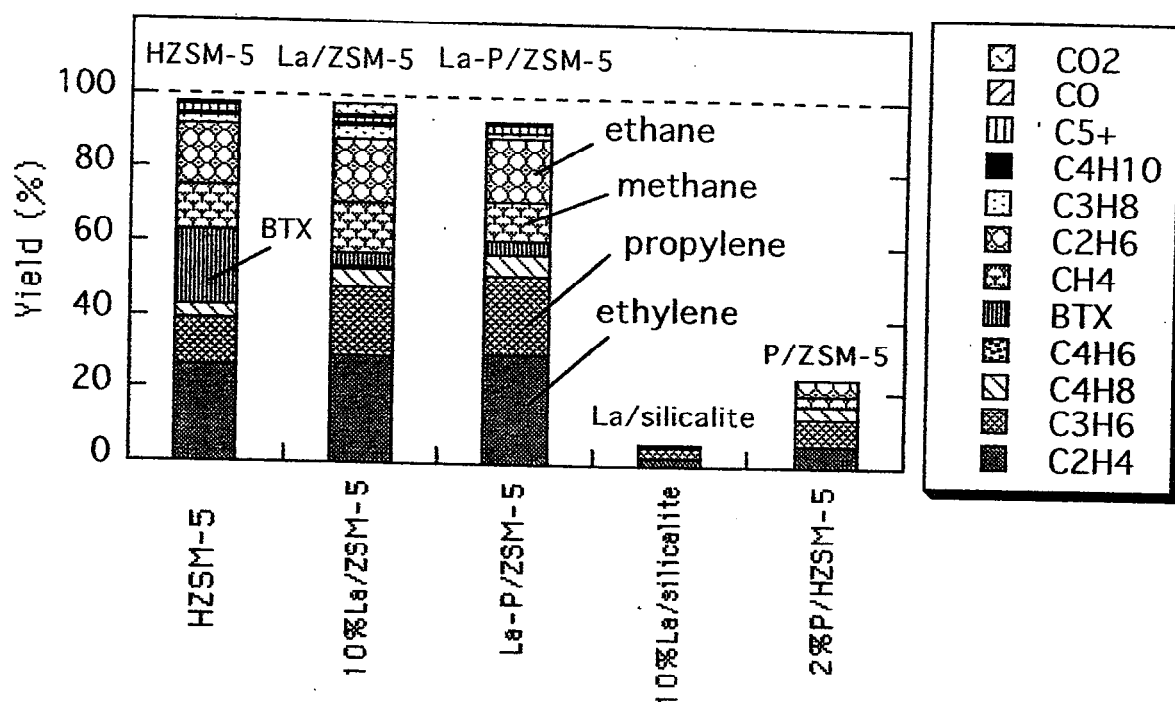


Fig. 4-1 Product Distribution in Cracking of n-Butane on Rare Earth - Loaded Catalysts

Reaction conditions : temperature, 650°C ; n-butane, 2.8 cm³min⁻¹ ; N₂, 5.7 cm³min⁻¹ ; steam, 12.5 cm³min⁻¹ ; S/HC (wt) = 1.36 ; W/F, 2.86 g s cm⁻³ ; pressure, 1 atm.

Table 4-1 Product Selectivities in Cracking of n-Butane on Rare Earth - Loaded Catalysts

Catalyst	HZSM-5	10%La/ZSM-5	La-P/ZSM-5	10%La/silicalite	2%P/ZSM-5
Conversion/%	97.6	97.6	93.6	6.0	24.0
Selectivity/C-%					
ethylene	26.5	29.9	31.8	30.6	22.6
propylene	13.7	19.2	23.1	46.6	32.7
butenes	3.6	5.4	5.9	1.7	13.5
butadiene	—*	0.1	—	—	0.1
BTX	20.5	4.1	3.8	—	0.5
methane	12.8	14.0	11.8	16.4	11.8
ethane	17.4	18.2	18.3	3.7	17.0
propane	2.1	3.6	1.9	0.1	0.8
i-butane	0.2	0.3	0.1	0.3	—
C5+	2.5	1.9	2.1	—	1.0
CO	0.6	0.6	0.7	—	—
CO ₂	0.1	2.7	0.5	0.6	—

* not detected

Reaction conditions : temperature, 650 °C ; n-butane, 2.8 cm³ min⁻¹ ; N₂, 5.7 cm³ min⁻¹ ;
steam, 12.5 cm³ min⁻¹ ; S/HC (wt) = 1.36 ; W/F, 2.86 g s cm⁻¹ ; pressure, 1 atm
Sampling : after 15 min on stream

Table 4-2 Product Yields in Cracking of n-Butane on Various Rare Earth - Loaded Catalysts

Catalyst	Conversion/%	Yield / C-%				
		ethylene	propylene	C2 = + C3 =	butenes	BTX
HZSM-5	94.0	27.5	16.9	44.4	4.5	13.3
10%La/ZSM-5	95.9	29.6	20.2	49.8	4.6	6.4
10%Ce/ZSM-5	96.1	31.2	19.9	51.1	4.4	7.1
10%Pr/ZSM-5	96.5	31.5	20.5	52.0	4.4	5.2
10%Sm/ZSM-5	97.2	31.5	19.7	51.2	4.1	6.6

Reaction conditions: temperature, 650°C ; n-butane, 2.8 cm³ min⁻¹ ; N₂, 12.2 cm³ min⁻¹ ;
steam, 5.9 cm³ min⁻¹ ; S/HC (wt) = 0.64 ; W/F, 1.45 g s cm⁻¹ ; pressure, 1 atm
Sampling : after 45 min on stream

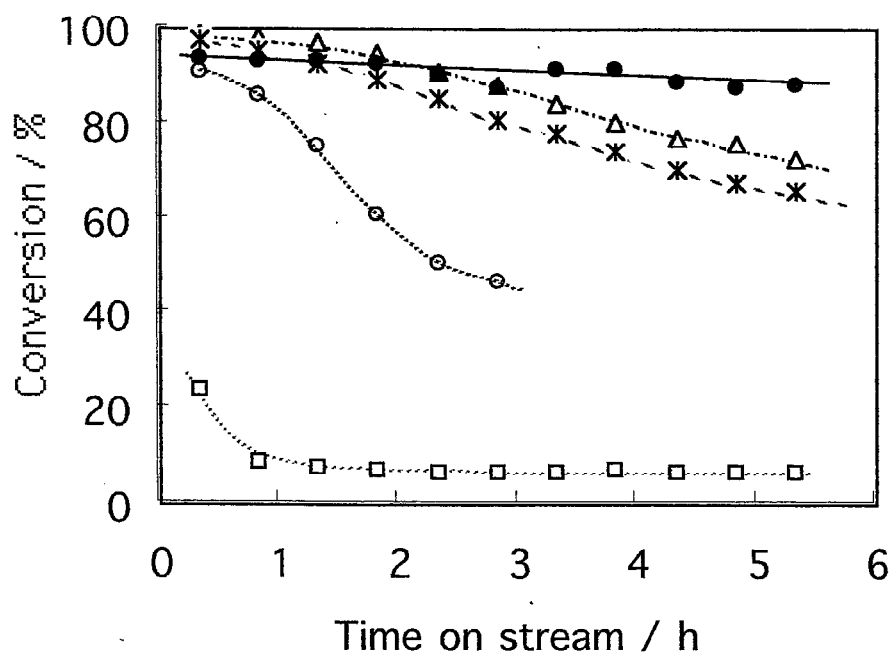


Fig. 4-2 Reaction of n-Butane on HZSM-5 (*), 10%La/ZSM-5 (Δ), 10%La-2%P/ZSM-5 ($\bullet$), 2%P/ZSM-5 ($\square$) and 10%La/ZSM-5 [S/HC = 5.5] ($\circ$)

Reaction conditions are the same as those in Fig. 4-1 except for 10%La/ZSM-5 [S/HC = 5.5].

ム量を増大させた ($S/HC=5.5$) 結果も示してあるが、この場合には急激な活性劣化がみられる。この結果から、活性の劣化は主に高温スチームによる脱アルミニウムによるもので、La-P/ZSM-5触媒が高い活性を維持できたのは、添加したリンとZSM-5中のアルミニウムの相互作用により [5]、アルミニウムの脱離を抑制しているためと思われる。ただし、前述したようにこの触媒では大部分のリンはランタンに捕捉されていると考えられるので、H-ZSM-5上でアルミニウムとの相互作用に直接関与しているリンの量は非常に少ないものと推定される。結果的にリンはLa/ZSM-5の分解活性を阻害することなく、活性劣化の抑制に効果を発揮することがわかった。

4-3-2. ランタン担持量の影響

ランタンの担持量の影響を検討するため、HZSM-5に対しランタンをそれぞれ0.5wt%, 1wt%, 10wt%, 20wt%, 40wt% (金属La換算) 担持した触媒で反応を行った。

Fig. 4-3に、ランタンの担持量と転化率および選択率の関係を示した。この図から、担持量が10wt%まではブタン転化率に殆ど差異は認められないが、選択率は1wt%以上の担持で大きく変化していることがわかる。すなわち、ランタンの担持量が1wt%以上ではBTXの選択率が顕著に低下し、それに伴ってエチレンおよびプロピレン選択率の増大がみられた。

4-3-3. 希土類修飾触媒の酸・塩基性

希土類を担持したHZSM-5の酸点や塩基点を調べるため、これらの触媒の NH_3 -TPDおよび CO_2 -TPD実験を行った。結果をFig. 4-4~Fig. 4-6に示す。なお、以下の検討では特に表記のない場合は希土類金属の担持量は10wt%, リンの担持量は2wt%で統一した。

Fig. 4-4の NH_3 -TPDでは、無担持の触媒に比較して10wt%の希土類を担持しても酸の量および強度分布に大きな変化はみられず、また希土類間の差も小さいことがわかる。前述したHZSM-5のブタン分解活性に対する希土類の影響が小さいという事実と、この NH_3 -TPDの結果を合わせて考えると、HZSM-5への希土類の担持は、H-ZSM-5の酸性質に大きな影響は及ぼさな

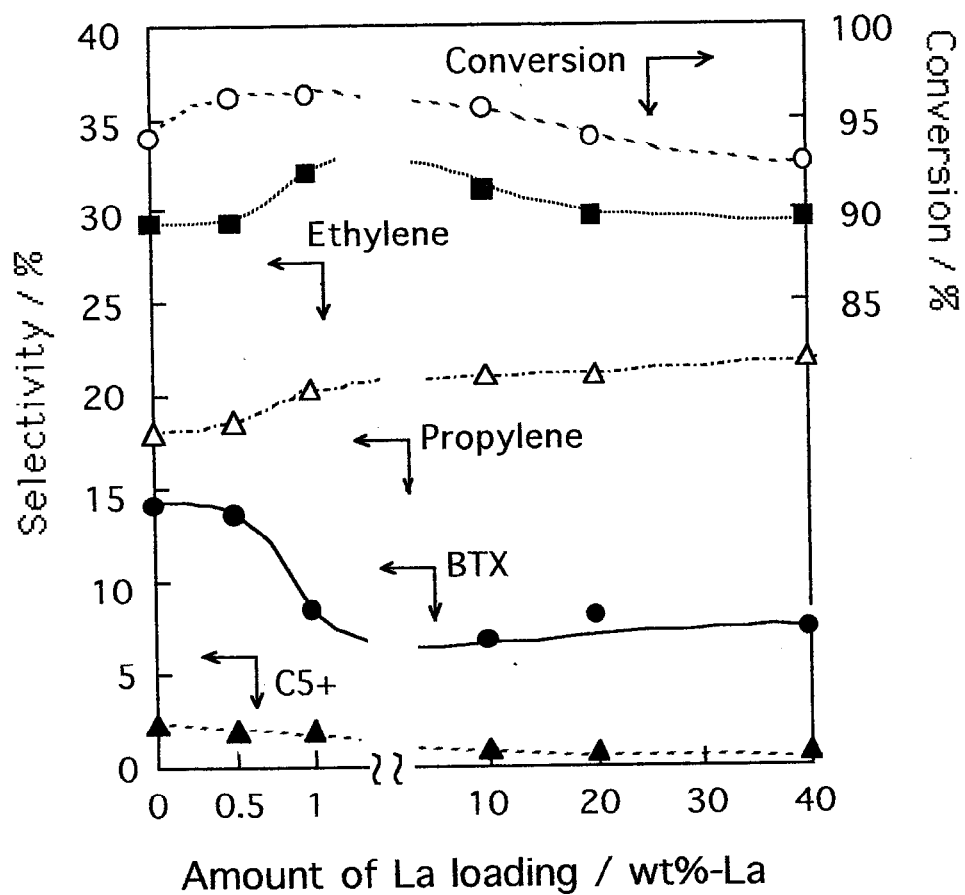


Fig. 4-3 Effect of La Loading on Conversion and Product Selectivities

Reaction conditions : temperature, 650°C ; n-butane, 2.8 cm³min⁻¹ ; N₂, 12.2 cm³min⁻¹ ; steam, 5.4 cm³min⁻¹ ; S/HC (wt) = 0.6 ; W/F, 1.5 g s cm⁻³ ; pressure, 1 atm. Sampling : after 45 min on stream.

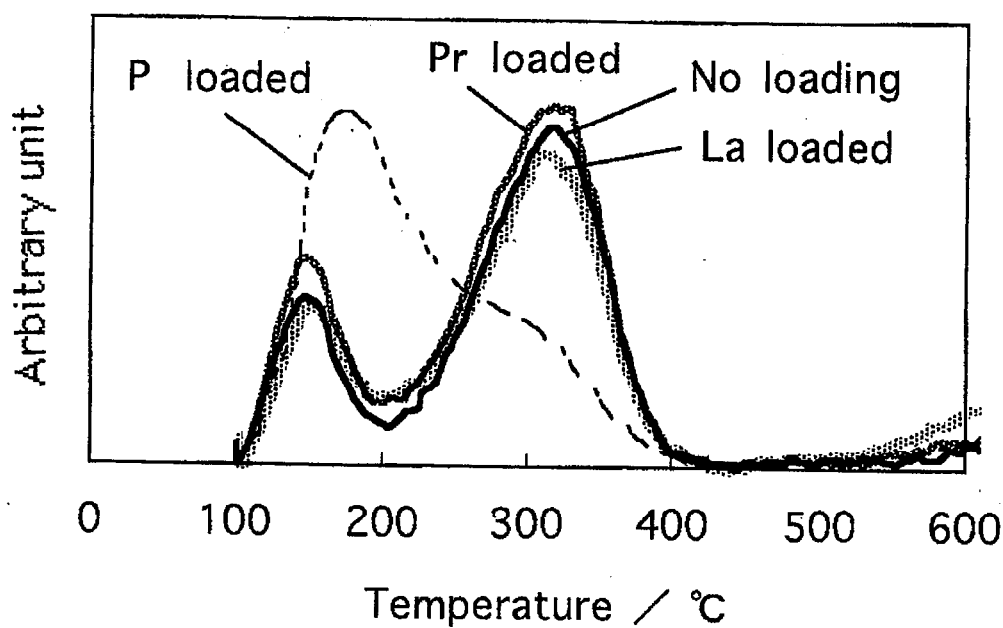


Fig.4-4 NH_3 -TPD Spectra of Rare Earth and Phosphorus-Loaded HZSM-5

Amount of loading : rare earth, 10wt%; phosphorus, 2wt%

Pretreatment: He $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 500°C , 1 h

NH_3 adsorption : NH_3 30 torr, 100°C , 30 min, and evacuated at 100°C , 1 h.

Desorption : He $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

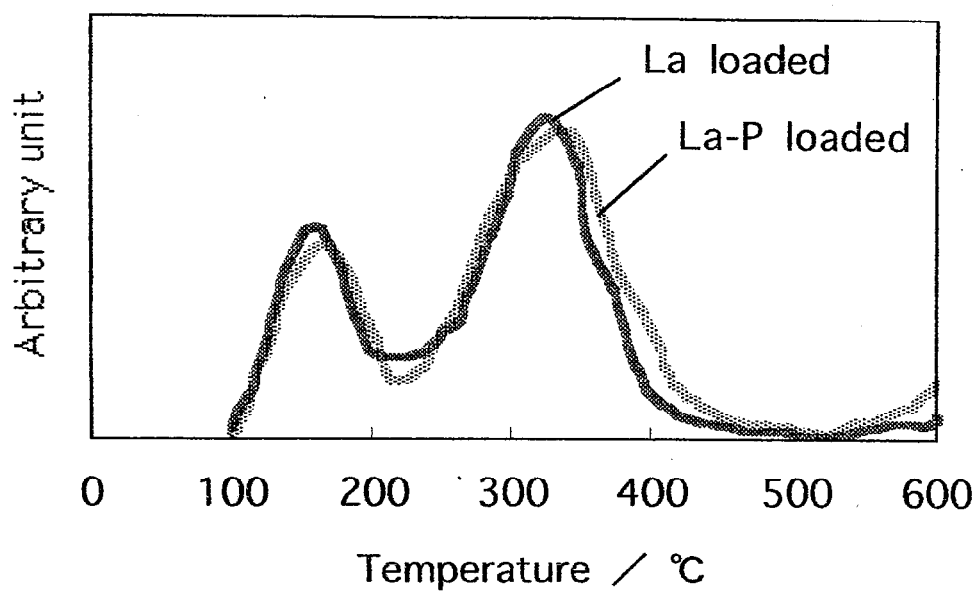


Fig. 4-5 NH₃-TPD Spectra of Rare Earth and Phosphorous - Loaded HZSM-5

Amount of loading : La, 10wt% ; P, 2wt%

Pretreatment, NH₃ adsorption and Desorption conditions are the same as those in Fig. 5.

いと結論できる。一方リン添加により酸強度が弱められたが、これはリンが酸素を介してアルミニウムに配位することにより、4配位アルミニウム上の強いB酸点がリン上の弱いB酸点（O—P—OH）に置き換わるためとされている[5]。

また、上記のようにHZSM-5にリンのみを担持した場合には酸性質が大きく変わったが、Fig. 4-5に示すように10wt%のランタンを担持した触媒と、10wt%のランタンおよび2wt%のリンを担持した触媒では酸量および酸強度にあまり差はみられなかった。このことは両者の分解活性がほぼ同程度であったこととよく一致する（Fig. 4-1）。これは先に述べたようにランタンが存在する場合には担持したリンの大部分がリン酸ランタンのような形でランタンに結合し[10]、HZSM-5の酸性質に影響するリンの量が実質的に非常に少なくなったためと考えられる。

次に、CO₂-TPDの結果ではランタン担持で大きな変化がみられた。Fig. 4-6のCO₂脱離曲線が示すように、ランタンの担持量が増大するに従ってCO₂吸着量の増大がみられた。300℃～500℃にみられる大きなCO₂脱離ピークは、ランタンのカーボネートを分解したときにみられるピークと類似しており[11]，表面カーボネート類に基づくピークに帰属した。70℃付近にみられるピークはチタニア等にも観測される弱い表面塩基点にもとづく脱離ピークと推定される[12]。これらのピーク強度は塩基点の量を反映していると考えられ、ピーク面積から算出したCO₂脱離量と反応の際の重質物（BTX+C₅⁺）選択率をプロットすると、CO₂脱離量が多い（塩基点が多い）ほどBTX生成が少ないという相関がみられた（Fig. 4-7）。このことからBTX等の生成の抑制には表面塩基点の関与が示唆され、生成したオレフィンの再吸着が塩基点によって阻害されていることが考えられる。

なお、担持された酸化ランタン（La₂O₃，六方晶系， $a = b = 394 \text{ pm}$ ， $c = 614 \text{ pm}$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ ）が，HZSM-5上で占める占有面積を見積もると，LaO_{3/2}あたり $1.44 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ となる（XRDで最も強度の強い101面を基に算出）。一方、使用したHZSM-5の比表面積は $403 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、HZSM-5の外表面積は全体の約8%と見積もられていることから[13]，1 gあたりのH-ZSM-5に対し外表面を全て覆うために必要なLa量は、

$$(403 \times [8/100] / 1.44 \times 10^{-19}) / 6.02 \times 10^{23} = 4.7 \times 10^{-4} \text{ モル}$$

$$= 0.065 \text{ g} \quad \dots \quad \text{約 } 6.5 \text{ wt\% (対 HZSM-5)}$$

となる。この量は、Laを担持することによる芳香族抑制効果が顕著に現れるときの担持量(約1~10wt%)に近い値となっており、外表面がLa₂O₃で覆われることにより、選択性向上が発現することが考えられる。

4-3-4. 外表面シラン処理HZSM-5との比較

塩基性金属酸化物である希土類酸化物がゼオライト表面に担持されている場合、ゼオライト表面の酸点は被毒されているものと考えられる。BTX生成抑制に対して、外表面酸点の被毒効果がどの程度関与しているか把握するために、希土類担持以外の方法でHZSM-5の外表面酸点を不活性化したものとの比較を検討した。

HZSM-5の外表面酸点は、四塩化ケイ素(テトラクロロシラン)蒸気で高温(650℃)、短時間(15 min)処理することによって選択的に不活性化できることが報告されている[7]。そこで文献の方法に従ってHZSM-5をテトラクロロシランで処理し、外表面酸点を不活性化したもの(シラン処理HZSM-5, Si-HZSM-5)を調製した。このシラン処理HZSM-5を用いてn-ブタンの反応を行い、希土類修飾HZSM-5(10%La/ZSM-5)との反応結果を比較した。Fig. 4-8には反応で生成したキシレン異性体分布を、またFig. 4-9にはそれぞれの触媒での生成物収率の比較を示す。

Fig. 4-8によると、未修飾と比較してシラン処理HZSM-5ではp-キシレンの異性体比が高くなっており、ゼオライトの外表面酸点の寄与が低下したことがわかる。10%La/ZSM-5の場合にも、その程度は少ないが、同様な傾向がみられるため、希土類の担持でも外表面の酸点が不活性化されていることが考えられる。ただ、このようなパラ体の比率の向上については外表面酸点の不活性化によるためではなく、細孔入口径が小さくなったため[14]、または酸強度の変化のため[15]とする報告もある。一方、n-ブタンの分解生成物の収率の比較(Fig. 4-9)によると、シラン処理HZSM-5(Si-HZSM-5)では、分解活性がやや低下したものの、未修飾HZSM-5と比較してBTXの生成が特に抑制される傾向はみられなかった。

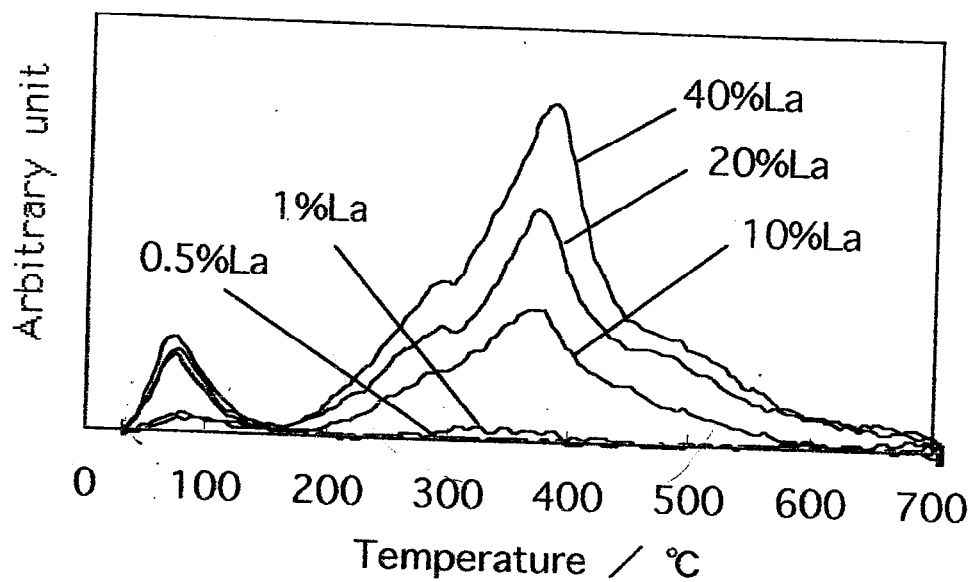


Fig. 4-6 CO₂-TPD Spectra of Rare Earth - Loaded HZSM-5

Pretreatment : He 50 cm³min⁻¹, 700°C, 1 h

CO₂ adsorption : CO₂ 30 torr, 30°C, 30 min, and
evacuated at 30°C K, 1 h

Desorption : He 50 cm³min⁻¹, 10°C/min

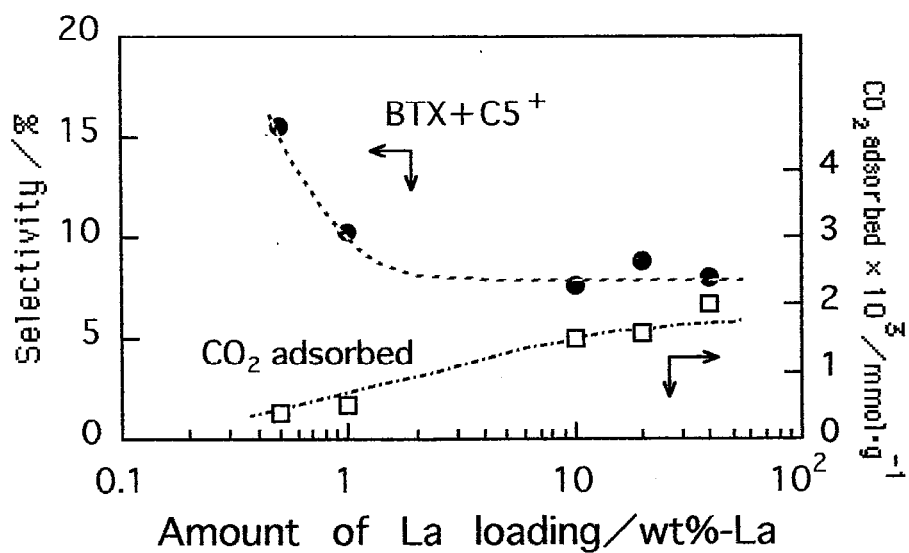


Fig. 4-7 Effect of La Loading on Product Selectivity and Amount of CO₂ adsorbed (calculated from peaks at 353 K)

Reaction conditions are the same as those in Fig. 4-3.
CO₂-TPD experimental conditions are the same as those in Fig. 6.

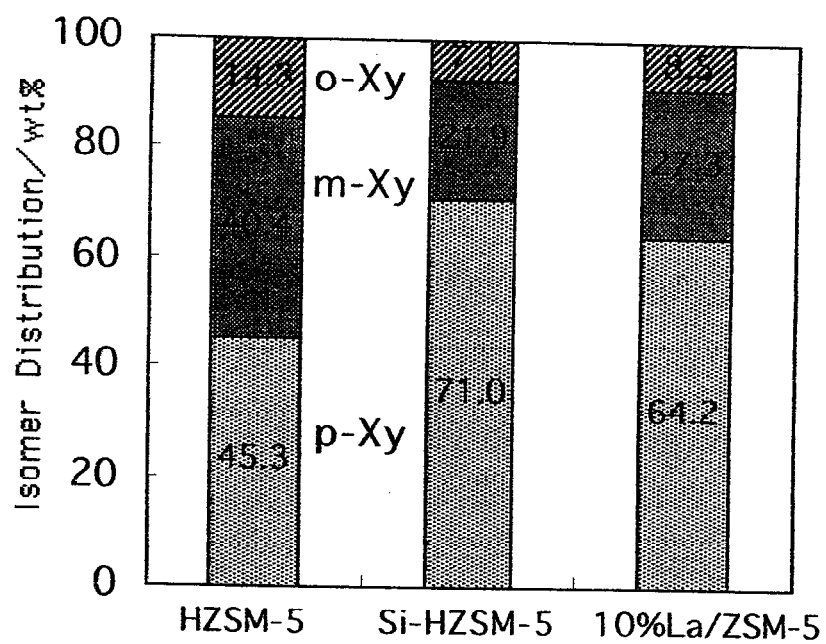


Fig. 4-8 Xylene Isomer Distribution by Cracking of n-Butane over Various ZSM-5 Catalysts

Reaction conditions are the same as those in Fig. 4-3.

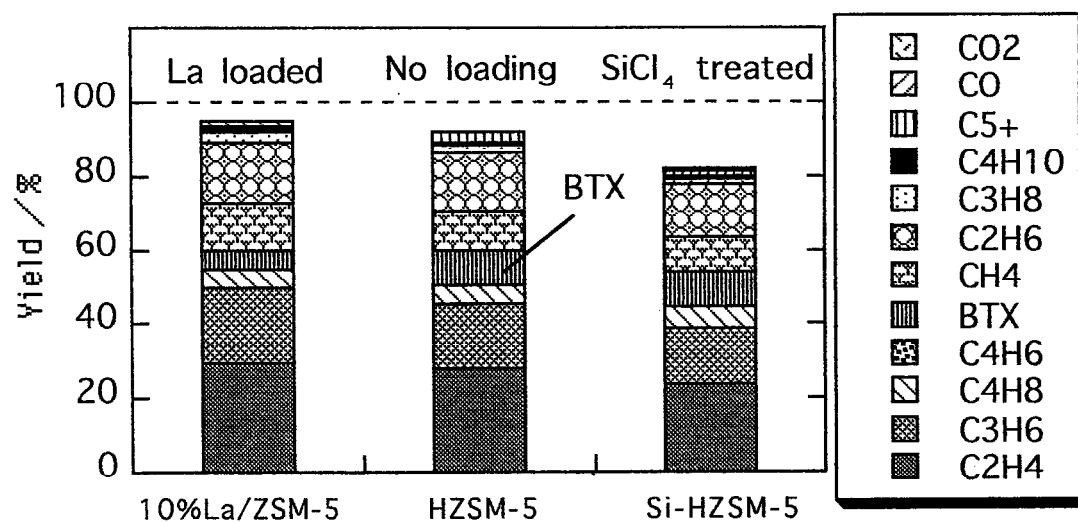


Fig. 4-9 Product Distributions in Cracking of n-Butane on Various ZSM-5 Catalysts

Reaction conditions are the same as those in Fig. 4-3.

上述の結果から、10%La/ZSM-5では、シラン処理HZSM-5のように外表面酸点が不活性化され、また細孔入口径が狭くなっていることも考えられるが、BTXの生成の抑制効果はこのような不活性化や細孔入口径の影響によるものではないと考えられる。

4-3-5. 接触分解時のスチーム共存の影響

接触分解反応で原料炭化水素を希釈する必要がある場合、スチームを用いることが考えられるため、これまで述べてきた大部分の分解実験はスチームを導入しながら行った。ここでは生成物選択性に対するスチームの効果について詳述する。

ランタン修飾ZSM-5触媒 (10%La/ZSM-5) で供給スチームの量をS/HC (wt比) で0, 0.6, 1.4とした場合の芳香族選択性の変化をFig. 4-10に示す。ここではブタンの流量は $2.8\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ とし、スチームと窒素の合計流量は $18\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ と等しくなるように調整して実験を行った。反応開始後15分～約6時間までのデータをプロットしたため、横軸 (Conversion) の変化は経時劣化によるものであり、反応時間の進行と共に高転化率側から低転化率側へと変化した。

スチーム量を変化させて反応を行った結果、10%La/ZSM-5ではスチームの量が多いほど、芳香族生成の抑制が顕著であることがわかった。また、同じS/HC = 0.6でも、反応開始前にスチーム処理した触媒 (S/HC=0.6(pre)) では、していないものと比較して芳香族の生成は少ない。このことは、スチーム処理により生じる触媒物性の何らかの変化が芳香族生成の抑制に関与していることを示唆する。

一方、未修飾のHZSM-5、および10%Mg/ZSM-5触媒で同様の実験を行った結果をFig. 4-11およびFig. 4-12に示したが、S/HCを大きくしても特に芳香族の生成抑制が顕著になるといった傾向はみられなかった。従って、スチームによる芳香族生成の抑制は、希土類を担持した触媒に特徴的に現れる現象であることがわかった。

さらに、HZSM-5と10%La/ZSM-5を650℃で1h スチーム処理した後、窒素気流下で急冷したものをヘリウム気流下で昇温してみた (Fig. 4-

13)。10%La/ZSM-5には350℃付近に大きな水の脱離ピークがみられるが未修飾のHZSM-5ではそのようなピークはみられない。このことから、反応雰囲気では担持したランタン酸化物上に水酸基が生成していることが考えられる。希土類上の水酸基はスチームのない条件でも比較的高温(～650℃)まで保持されるということが報告されており[16～19]、本研究に於ける反応雰囲気でのランタンは多量の水酸基を保持していることが示唆される。この希土類上の塩基性水酸基が芳香族生成の抑制に効果を及ぼしているものと推定される。

上述の結果から、未修飾HZSM-5と、希土類修飾HZSM-5を用いた場合でのn-ブタン分解時の生成物選択性の差を、Fig.4-14にモデル図を用いて説明した。未修飾HZSM-5では、酸点で生成したオレフィンがさらに反応し芳香族が生成しやすい。これに対し希土類修飾HZSM-5では、担持された希土類(La)上の塩基性水酸基が負電荷を帯びていると考えられるため、 π 電子性の結合を有するオレフィンは吸着しにくくなるものと思われる。第1章(1-3節)で述べたように、飽和炭化水素の接触分解の際に生成する芳香族は主にオレフィンの逐次反応で生成するため、ゼオライト上へのオレフィンの吸着が抑制されれば芳香族の生成は減少するはずである。希土類を担持した場合のみ、スチーム導入により芳香族生成の抑制が顕著になった現象についても、スチーム導入によって希土類上の水酸基量が増大した影響が考えられる。以上の結果および考察から、担持した希土類成分はゼオライトの酸性質(酸量、酸強度)を維持しながらも(Fig.4-4)、表面に塩基性を付与する機能があり、このためにゼオライトの高い分解活性を保持したままオレフィン収率を向上させることができたと推定した。

ここでの検討では希土類担持によりHZSM-5に塩基性が付与できることはわかったが、オレフィンの吸着特性に関する情報は得られていない。これに関して著者らは炭化水素のパルスインジェクションによりゼオライト上でのパラフィンおよびオレフィンの吸着脱離挙動の検討を行った。結果については次章に記載した。

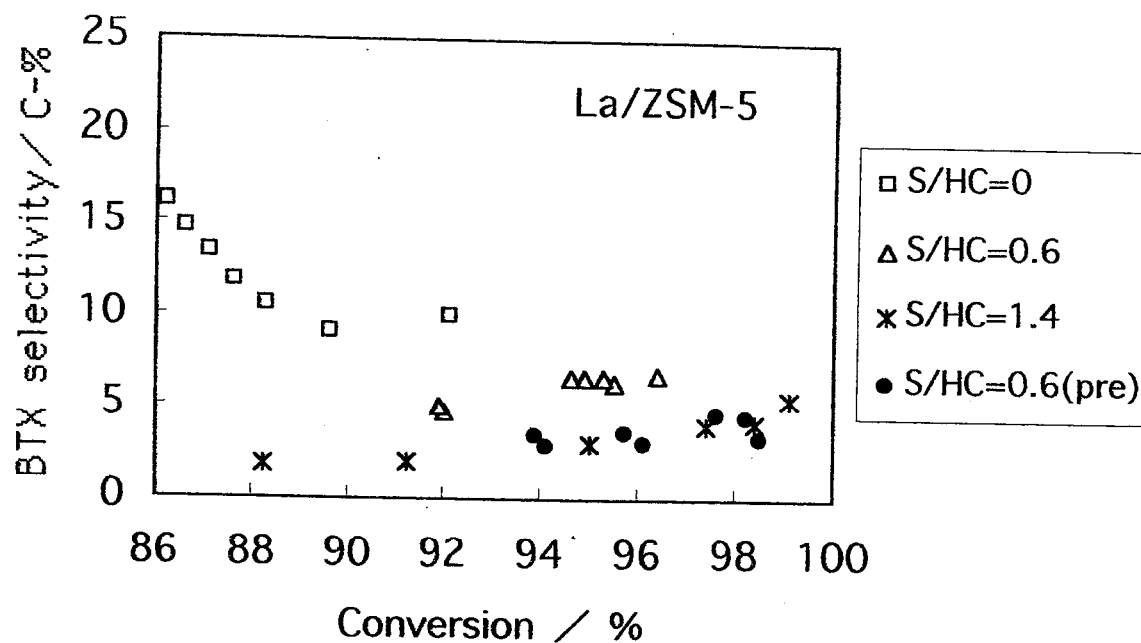


Fig. 4-10 Effects of Steam / Hydrocarbon Ratio (S/HC) on BTX Selectivities over La - Loaded HZSM-5 Catalysts (Amount of loading : 10wt%)

S/HC = 0.6 (pre) : presteamed at 650°C, 1h (N₂ , 12.2 cm³min⁻¹ ; steam 5.4 cm³min⁻¹) before reaction

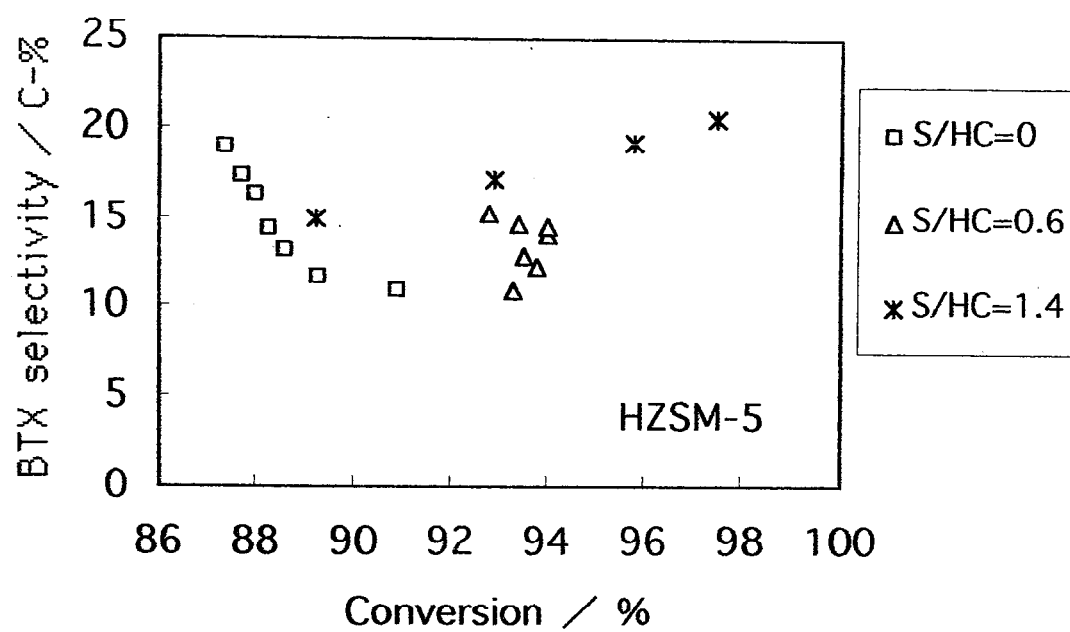


Fig. 4-11 Effects of Steam / Hydrocarbon Ratio (S/HC) on BTX Selectivities over HZSM-5 Catalysts

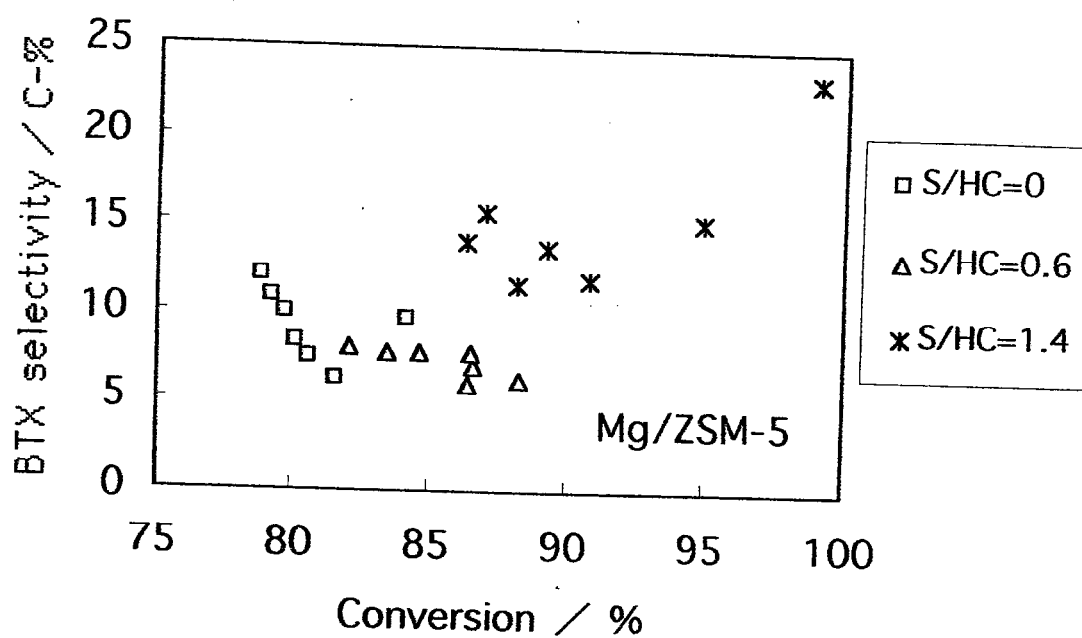


Fig. 4-12 Effects of Steam / Hydrocarbon Ratio (S/HC) on BTX Selectivities over Mg - Loaded HZSM-5 Catalysts (Amount of loading : 10wt%)

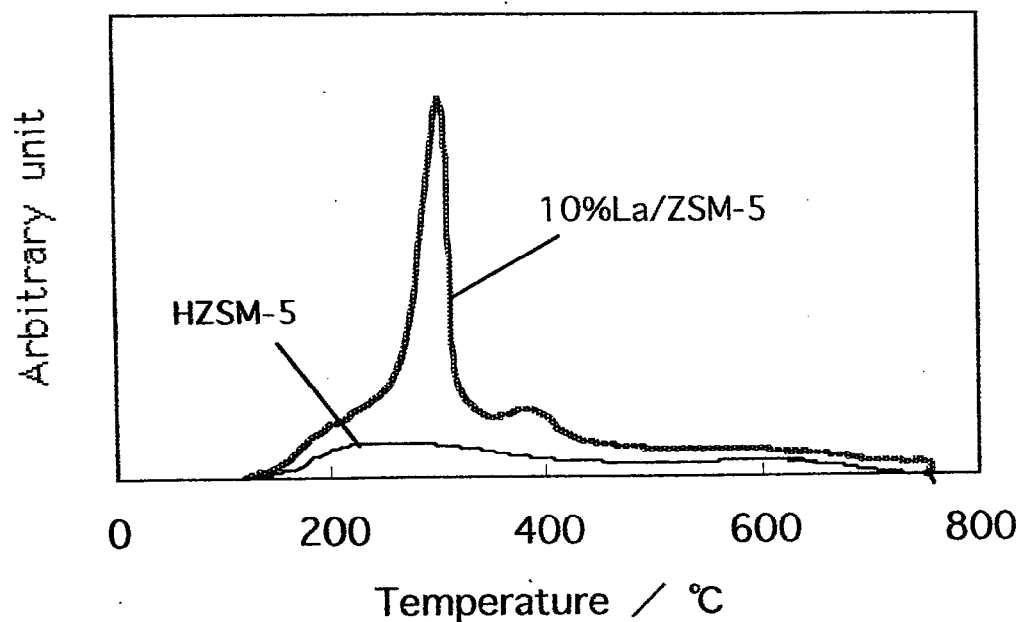
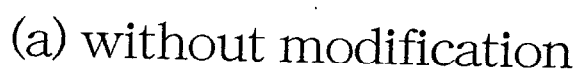


Fig. 4-13 H_2O Desorption Profiles over Steam-Treated ZSM-5 Catalysts

Pretreatment : N_2 $30 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, steam $5.4 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$,
 650°C , 1 h, and He $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, 120°C , 1 h
 H_2O desorption : He $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$



—102—

4-4. 結 言

HZSM-5系触媒を用いたn-ブタンの分解に対して以下のようなことが明らかとなった。

- 1) HZSM-5に希土類を多量に担持することにより、芳香族の生成が抑制されエチレンおよびプロピレンの収率が向上する。
- 2) 希土類の担持は、HZSM-5の酸性質に影響を与えずに塩基性を付与する。
- 3) HZSM-5の外表面酸点の不活性化は芳香族の生成抑制に対して直接的な寄与は少ない。
- 4) スチーム共存の反応条件下では、担持した希土類は多量の水酸基を保持しており、この希土類表面の水酸基が芳香族生成抑制に関与しているものと思われる。

参考文献

- [1] 増田 立男, *Petrotech*, 16, (5), 413 (1993).
- [2] 井野 隆, *Petrotech*, 11, (2), 120 (1988).
- [3] Hartford, R. W., Kojima, M., O'Connor, C. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1748 (1989).
- [4] Shu, X., Fu, W., He, M., Zhou, M., Shi, Z., Zhang, S., *U. S. Pat.* 5 232 675 (1993).
- [5] Vinek, H., Rimplmayr, G., Lercher, J. A., *J. Catal.*, 115, 291 (1989).
- [6] Fukuda, H., Kawakita, M., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 02-1413 (1990).
福田, 川北, 日特開平2-1413 (1990).
- [7] Namba, S., Inaka, A., Yashima, T., *Zeolites*, 6, 107 (1986).
- [8] 難波 征太郎, 八嶋 建明, *触媒*, 27, (8), 542 (1985).

- [9] 牛尾 賢, 石井 武, 岡崎 肇, 正田 隆志, 池田 哲史, 那須野一八,
触媒, 27, (2), 79 (1985).
- [10] Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K.
Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa,
M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada,
K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka, *Catalysis Surveys from*
Japan, 4, 157 (2001) .
- [11] Matano, K., Sawada, G., Wakui, K., Satoh, K.,
Suzuki, K., Hayakawa, T., Murata, K., Yoshimura, Y.,
Mizukami, F., Proceeding of the National Meeting (74th)
of the Chemical Society of Japan, 1H136 (1998) .
- [12] Sansho-shokubai iinkai, *Catalysts and Catalysis*, 38,
370 (1996).
参照触媒委員会, 触媒, 38, 370 (1996).
- [13] Suzuki, I., Namba, S., Yashima, T., *J. Catal.*, 81, 485
(1983).
- [14] Kim., J.-H., Ishida, A., Okajima, M., Niwa, M., *J. Catal.*,
161, 387 (1996).
- [15] Kim., J.-H., Namba, S., Yashima, T., *Zeolites*, 11, 59
(1991).
- [16] Yamamoto, O., Takeda, Y., Kannno, R., Fushimi, M.,
Solid State Ionics, 17, 107 (1985).
- [17] Chalyi, V. P., "Metal Hydroxides," Naukova Dumka,
Kiev (1972) .
チャールイ, V. P., "金属水酸化物," 日ソ通信社 (1975), P.85 .
- [18] Yamaguchi, S., Katsurai, T., *Naturwissenschaften*, 55,
386 (1968) .
- [19] Shafer, M. W., Roy, R., *J. Am. Ceramic Soc.*, 42, 563
(1959) .

第5章 希土類修飾HZSM-5における 炭化水素の吸着脱離挙動

5-1. 緒言

4章までの検討で、n-ブタンのクラッキングに対し固体酸触媒として多量の希土類（1wt%～40wt%担持）で修飾したHZSM-5（MFI型アルミノシリケート）を用いることにより熱分解よりも低温（650℃，923K）でエチレン・プロピレンが計50%以上の収率で得られることがわかった。ここでは希土類修飾触媒の物性とその機能を把握するため、炭化水素のパルス吸着・脱離実験により、炭化水素とHZSM-5触媒の親和性について検討した結果を記載する。なお、温度の表記について本章ではデータの解析上、絶対温度（K）を用いるものとした。

ここまでの検討で、希土類修飾HZSM-5での炭化水素（n-ブタン）の分解において、実験的に観測されたことは次のようなことである。すなわち希土類修飾HZSM-5触媒では、未修飾のHZSM-5触媒に比較して、

- 1) 分解活性（転化率）は同等である。
- 2) 芳香族（ベンゼン，トルエン，キシレン，以下BTX）の生成が少ない。
- 3) 酸量・酸強度にはあまり変化がみられない。
- 4) 塩基性が増大しており，芳香族の生成量の低下との相関がみられた。
- 5) スチームを導入またはスチームで前処理することで芳香族抑制作用が顕著になる。
- 6) 親水性が増大している。
- 7) HZSM-5の外表面の酸点を SiCl_4 処理で不活性化しても芳香族の生成は抑制されない。

これらの実験事実から希土類修飾HZSM-5を用いた際のオレフィン収率向上・芳香族生成抑制に対し以下のような仮説を考えた。

上記実験結果1), 2) および3) より,

仮説1. 担持した希土類は主にゼオライトの細孔中ではなく外表面に担持されている。

仮説2. ゼオライトのプロトンと希土類元素イオンとのイオン交換はあまり起こっていない。

実験結果7)より,

仮説3. 外表面の酸点を被毒してもBTXの生成は抑制されない。

実験結果2), 4), 5)および6)より,

仮説4. 希土類修飾ゼオライトでは表面および細孔入口に担持された希土類に起因するの塩基性水酸基のためにオレフィンが細孔中に吸着しにくくなっている。

仮説5. 表面の親水性が増大しているため, 表面近傍の水酸基および H_2O 濃度が高くなっている。

仮説6. (仮説4, 仮説5の結果として) 活性点近傍のオレフィン濃度が低く保たれ, オレフィンの重質化(副反応)によるBTX生成が抑制される。

実験結果1)および仮説4~6より,

仮説7. 希土類の担持によってオレフィン吸着は抑制されるが, パラフィン吸着は抑制されない。

上記のような仮説を確認するためには, HZSM-5への希土類担持によってパラフィンの吸着挙動があまり影響を受けず, オレフィンの吸着が抑制されるようなことが起こり得るかどうか把握する必要がある。

一方, ゼオライト上への炭化水素の吸着挙動についてはこれまで多くの研究例が報告されている。吸着挙動の研究手法の例として, 静的吸着法によるもの[1]および動的吸着・脱離法(パルス法)によるもの[2]が挙げられる。静的吸着法は比較的吸着温度の低い領域(室温~373K)で行われることが多く, 温度の高い領域での吸着・脱離挙動を測定することは困難である。パルス法は比較的高温(~673K)でも行うことができ, 炭化水素と吸着媒(触媒)との親和性の検討が1950年代から報告されている[3~7]。最

近の報告ではメタン、エチレン等を用いてゼオライト系での吸着分離特性を検討した報告がある[2]。

ここでは炭化水素のパルス吸着・脱離法（パルス法）を用いて、HZSM-5と炭化水素の相互作用に対する希土類（La）修飾の効果を、アルカリ土類金属（Mg）修飾の場合と比較しながら検討した。

5-2. 実験方法

（1）ガスおよび試薬

エタンおよびエチレンはヘリウムで希釈された標準ガス（2%エタン/ヘリウム、および5%エチレン/ヘリウム）を用いた。プロピレンについては市販のボンベ入り炭化水素ガス（純度99.8%以上）を用いた。吸着ガスの希釈や、ガスクロマトグラフィー等の分析装置に用いた各種無機ガス（窒素、酸素、ヘリウム、水素）は市販のボンベ入りガス（純度99.9%以上）を用いた。これらのガスは、必要に応じて脱水・脱酸素などの精製をして使用した。

吸着実験および反応実験の際、和光純薬製の石英砂（10～36 mesh, lot No.TPK5211）を触媒の希釈用として用いた。また、実験に使用する水としては、ミリポア社の超純水製造装置WQ-500により脱イオンした水を使用した。

（2）触媒調製

ここで用いたゼオライト（HZSM-5、シリカ／アルミナ比=200）の調製に関しては、第3章に記載した。HZSM-5上へのLaまたはMgの担持量はHZSM-5に対し、それぞれ金属換算で10%とした（10%La/ZSM-5および10%Mg/ZSM-5と表示する）。蒸発乾固後の触媒は、393Kで8時間乾燥した後、マッフル炉内で873Kへ4時間かけて昇温しそのまま5時間焼成したものを実験に用いた。Table 5-1 に、今回用いた触媒の性状を示す。

Table 5-1 Properties of Catalysts

Catalyst	mesh	surface area /m ² g ⁻¹
quartz sand	10~36	<0.1
HZSM-5 *	10~36	403
10%La/ZSM-5	10~36	355
10%Mg/ZSM-5	10~36	339

* Si/Al₂ = 200

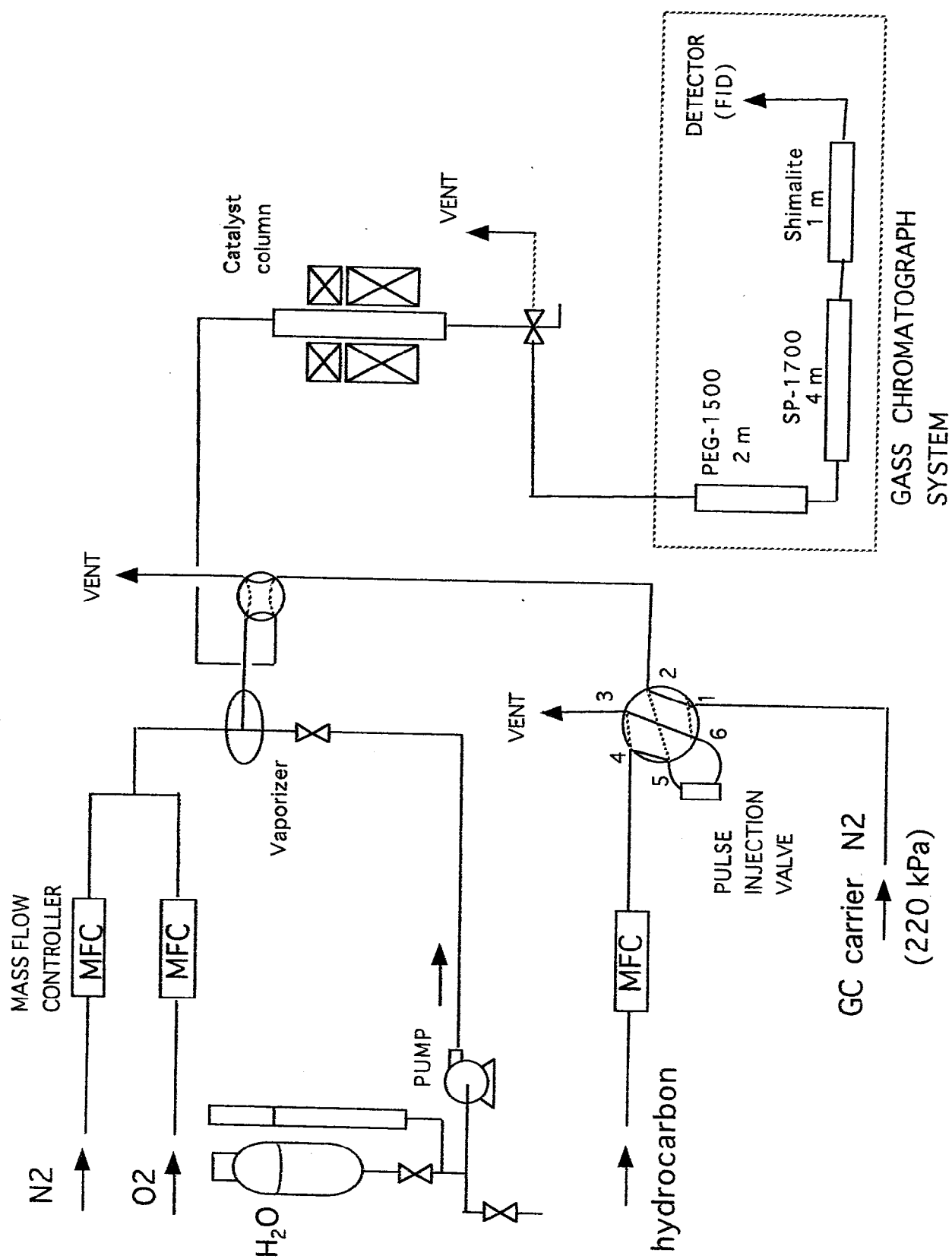


Fig. 5-1 Schematic Diagram of Apparatus for Pulse-Injection Experiments

(3) 実験装置

パルス吸着・脱離実験は、これまで報告されている例ではガスクロマトグラフ用のカラムに吸着媒を充填し、検出器にTCDを用いて窒素等の不活性ガスとの保持時間の差を解析して吸着特性を検討している[4~7]。本実験では、吸着カラムとして外径3/8 inch(0.953cm)、肉厚0.041 inch(0.104 cm)のステンレス (SUS-316) 製のカラムを用い、さらに炭化水素ガスが反応していないことを確認するため、吸着カラムの後に成分分離カラム (PEG-1500+SP-1700+Shimalite, カラム温度333K) を接続し、FIDを検出器として行った。ブランク の値としては炭化水素に対し不活性な石英砂を同じ吸着カラムに充填した時の保持時間を使用した。パルス導入した炭化水素の反応が起こらない範囲であれば、これらの分離カラムによる保持時間の遅れはブランクとの差をとった相対値に影響を及ぼすことはない。吸着実験に用いた炭化水素の反応の有無は、ブランクでの導入パルスの面積値との比較および導入成分以外の脱離ピークの有無によって確認した。実験装置の流路図は Fig.5-1 に示す。パルスインジェクション用のサンプリンググループは、容量0.08 cm³のものをを用いた。

(4) パルス吸着・脱離実験方法

パルス吸着・脱離実験は以下の手順で行った。

- 1) 触媒約1.5 gに少量の脱イオン水を加え乳鉢で粉碎する。
- 2) 内径10 mm φ の加圧成型器に粉碎した触媒を充填し、荷重1000kgで30分加圧保持する。
- 3) 10 mm φ シリンダー状に成形した触媒を393 Kで8時間乾燥し、その後マッフル炉内で4時間で873Kまで昇温し、そのまま5時間焼成する。
- 4) 焼成した触媒を粉碎してふるい分けし、10~36 mesh の粒状の触媒を得る。
- 5) 上記の10~36 mesh の触媒を吸着カラムに充填する(充填層長さ約2cm)。触媒層の上下には触媒と同じ粒径の石英砂 (10~36mesh) を充填した。

- 6) サーマルマスフローコントローラーを用いて吸着カラムに窒素を $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 、酸素を $8\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ で流しながら触媒層の温度を623Kまで昇温し、そのまま1時間焼成する。
- 7) 酸素のみを停止し、窒素を $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 流しながら、プランジャーポンプで気化器を通してスチームを供給（水蒸気分圧 70kPa）し、623Kで1.5時間スチーミングを行う。
- 8) スチームを停止し、窒素を $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ で流しながら623Kで1.5時間前処理を行う。
- 9) 吸着カラムをガスクロマトグラフィー用キャリアガス流路に切り替える（窒素流量 $38\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 、圧力220kPa）。
- 10) 触媒層の温度を623K（ $\pm 1\text{K}$ ）に保持する。
- 11) パルスインジェクション用バルブを用いて炭化水素のパルスを経路に導入すると同時にガスクロマトグラフィーの分析を開始する。
- 12) ガスクロマトグラフィーに吸着カラム出口の脱離パルスが記録される。
- 13) 引き続き触媒層の温度を573K, 523K, 473K, 423K, 373K, 343Kとして脱離パルスを記録する。
- 14) 石英砂のみを充填して同じ操作を行い、その際の各温度でのピークの保持時間をブランクの保持時間の値として記録する。

なお、吸着カラム前後での差圧は2 kPa 以下であり、保持容量（後述）の再現性は $\pm 10\%$ 以内であった。

5 - 3 . 結果と考察

5 - 3 - 1 . プロピレンパルス吸着・脱離実験

はじめに、導入するパルスとしてプロピレンを用いて実験を行った。これは、HZSM-5系触媒を用いて炭化水素の分解反応を行った際に生成する芳香族(BTX)が、主にプロピレンやブテンの副反応によって生成していると推定されるからである[8]。

吸着カラムにシリカ／アルミナ比が200のHZSM-5を0.5g充填し、623K～423Kでプロピレンのパルスを打ち込んだが、いずれの温度でも非常に小さ

い脱離パルスしか検出されなかった。これは導入したプロピレンが不可逆的にHZSM-5に吸着、あるいはHZSM-5 酸点でプロピレンが反応し重質化・コーキング等が起こったためと考えられる。

これに対して吸着カラムに10%La/ZSM-5を充填しプロピレンパルスを導入した場合は、多数の成分に分かれた脱離ピークがみられた。脱離ピークの総面積値は、623Kでは導入パルスに対し約65%に相当した。Table 5-2に導入パルス面積値に対する脱離パルスの総面積値の割合を示した。

このようにプロピレンのパルスは、HZSM-5ではほとんどが不可逆的に吸着・反応してしまい、また10%La/ZSM-5ではHZSM-5よりは不可逆吸着は起こりにくいものの、反応（分解および重質化）がかなり起こるため、保持時間の解析はできなかった。このことから、炭素数3以上の基質（プロピレンやブテン）を用いた場合には、脱離パルスの詳細な解析はできないと判断した。しかしながら、これらの結果から10%La/ZSM-5では、HZSM-5と比較して触媒表面とオレフィンとの相互作用が弱くなっていることが推測される。

5-3-2. エチレンおよびエタンのパルス吸着・脱離実験

(A) 脱離パルスの解析

緒言（5-1）でも述べたように、今回の検討の目的は希土類を担持した際のパラフィンとオレフィンの吸着特性の差を検討することである。導入パルスとしてプロピレンを用いた場合は、前節で示したように触媒表面での不可逆的な反応が起こり、親和性の定量ができなかったため、次にエタンとエチレンをパラフィンおよびオレフィンのモデル吸着物質として検討した。

エチレンのパルスを導入した場合、343K~623Kの範囲で不可逆吸着や反応はみられず、脱離ピークはすべての温度範囲で導入パルス(ブランク)とほぼ同じ面積値を示した。またエタンの場合も同様であった。このことから、エタンとエチレンはパラフィンおよびオレフィンの吸着モデル物質として使用可能であると判断した。

吸着質の濃度が非常に希薄な場合、吸着等温線はHenry型で近似できる。この場合、吸着剤上での吸着質の保持容量を $V_R[\text{cm}^3]$ 、吸着カラム温度を

Table 5-2 GC Area Intensities of Injection and Desorption Pulse of Propylene

Catalyst Temp/ K	HZSM-5		10%La/ZSM-5	
	Total area	Desorption/Injection	Total area	Desorption/Injection
	3.04×10^6 (Injection Pulse)		3.16×10^6 (Injection Pulse)	
623	4.32×10^5	14.2 %	2.06×10^6	65.2 %
573	5.95×10^5	19.6 %	1.71×10^6	54.1 %
523	3.55×10^5	11.7 %	1.18×10^6	37.3 %

T_c [K], 吸着熱を ΔH [J mol⁻¹] とすると次式が成り立つことが知られている [2]。

$$\log V_R = a - \Delta H / (2.303 RT_c) \quad (4)$$

$$(2.303 = 1 / (\log_{10} e))$$

R は気体定数 (8.314 [J mol⁻¹ K⁻¹]), a は定数である。

保持容量 V_R は次式によって実験的に求めることができる。

$$V_R = (t_r - t_d) F (T_c / T_F) \quad (5)$$

ここで t_r は触媒上での吸着質 (例えばエチレン) の保持時間 [min] であり, t_d はブランクでの保持時間 (今回は石英砂充填時の吸着質の保持時間) [min] である。また F はキャリアーガスの流速 [cm³ min⁻¹], T_c はパルス吸着・脱離測定時の吸着カラム温度 [K], T_F はキャリアーガス流速を測定した時の温度 (=298K) である。

このようにして計算した保持容量 V_R から, 触媒重量あたりの比保持容量 β_1 [cm³ g⁻¹] および触媒単位面積あたりの比保持容量 β_2 [cm³ m⁻²] を次式により算出できる。

$$\beta_1 = V_R / W_t \quad (6)$$

$$\beta_2 = V_R / S \quad (7)$$

$$S = s \times W_t \quad (8)$$

ここで, W_t は触媒重量 [g], S は触媒全表面積 [m²], s は触媒の比表面積 [m² g⁻¹] である。

これらの式を用いて, エタンおよびエチレンのパルス吸着・脱離データを解析した例を Fig. 5-2 および Fig. 5-3 に示す。Fig. 5-2 のプロットの傾きから吸着熱を求めることができる。なお, 今回の実験は吸着質の濃度が 0.004~0.01% の範囲で行ったが, 吸着質濃度を 0.004~0.02% の間で変化させても他の条件が同じであれば V_R は誤差範囲で一致すること, すなわち (4) 式が使用できる条件であることを確認した。吸着質と吸着媒 (触媒) の相互作用が大きく, 吸着しやすい (親和性が高い) 場合は保持時間が長く (保持容量が大きく) なり, 触媒あたりの比保持容量 (β_2) は大きくなるはずである。

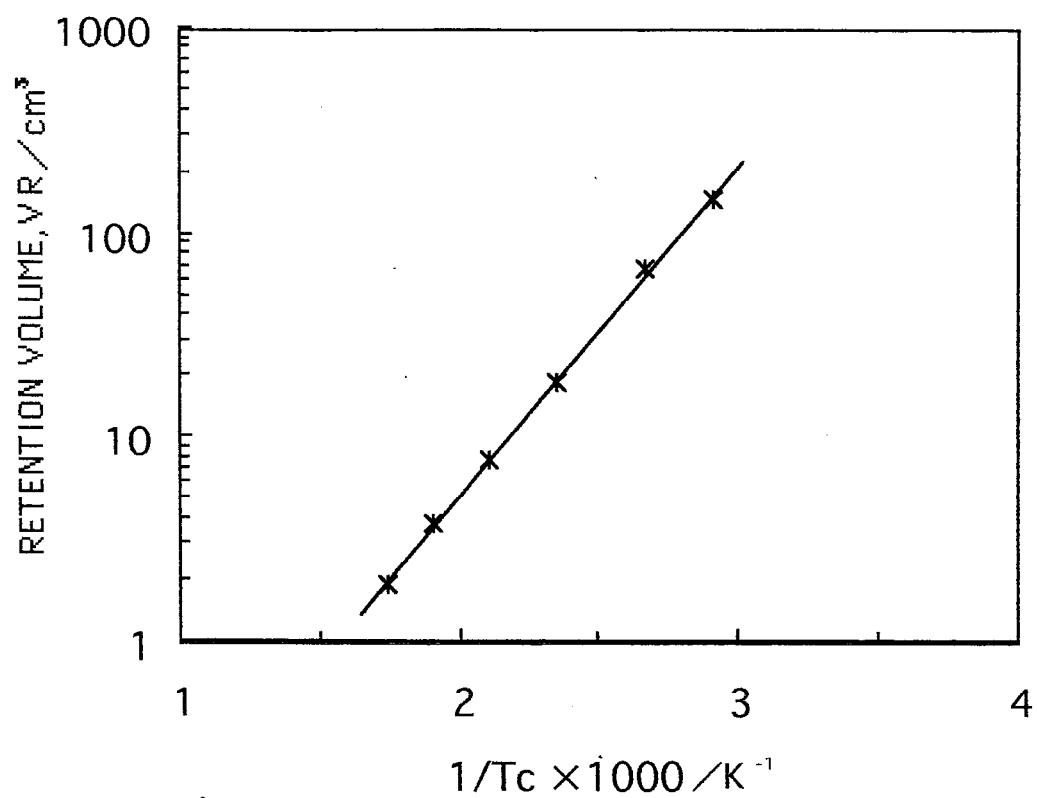


Fig. 5-2 Log VR vs. 1/Tc Plot for Adsorption of Ethylene on 10% Mg/ZSM-5

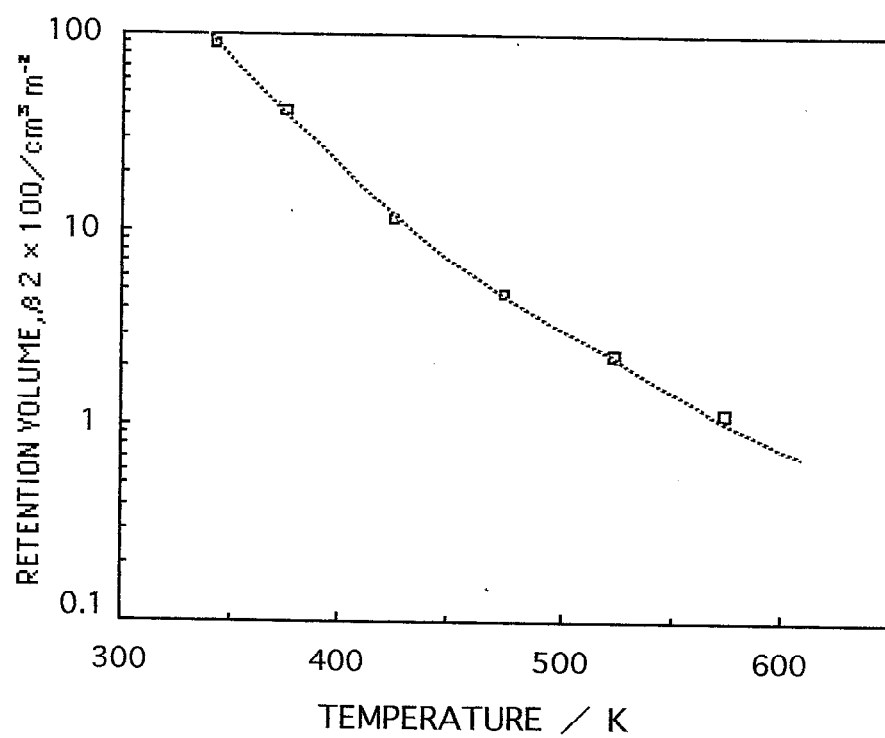


Fig. 5-3 Temperature Dependence of Specific Retention Volume of Ethylene on 10% Mg/ZSM-5

上述の解析方法により、吸着質（エタンおよびエチレン）と吸着媒（H-ZSM-5, 10%Mg/ZSM-5, 10%La/ZSM-5）との親和性の比較を行った。以下、結果について報告する。

（B）エチレンの吸着・脱離

エチレンを不活性ガスで希釈したガス（5%エチレン／不活性ガス）をパルスとして用い、エチレンのパルス吸着・脱離実験を行った。

先に述べたような解析で求めた触媒表面積あたりの比保持容量 β_2 をFig. 5-4に示す。10%La/ZSM-5では573K以上、10%Mg/ZSM-5では623Kの場合にブランクとの保持時間の差がみられなくなったため、それらの温度でのデータ採取はできなかった。Fig.5-4でわかるように、343K～623K 間での比保持容量は、10%La/ZSM-5の値が最も低かった。また、10%Mg/ZSM-5では423K以下ではHZSM-5とほぼ同じ値となった。

それぞれの触媒のエチレンに対する比保持容量の相対比較を行った結果をFig.5-5に示す。ここではHZSM-5での比保持容量の値を1とした。これによると10%La/ZSM-5で特にエチレンの保持容量が低くなっていることがわかる。このことはLaの担持によってエチレンが吸着しにくくなっていることを示す。10%Mg/ZSM-5でも低下する傾向がみられたが、La担持の場合ほどの低下はみられなかった。

第3章の結果から、Mg等のアルカリ土類金属で修飾した場合にも、オレフィン選択率の向上がみられていたが、ここでの結果からは、アルカリ土類（Mg）修飾の場合には、オレフィンの吸着特性は未修飾の場合と比較して希土類（La）の場合ほど変化していないことがわかった。従って、アルカリ土類修飾の場合の選択率向上は、3章でも示したように酸強度の変化が主要因と推定される。一方、希土類の場合はオレフィン吸着特性の変化が大きく、オレフィンの吸着抑制が選択性の向上の主要因であるとする4章の考察を支持する結果となっている。

（C）エタンの吸着・脱離との比較

エタンを不活性ガスで希釈したガス（2%エチレン／不活性ガス）をパルスとして用い、エタンのパルス吸着・脱離実験を行った。Fig.5-6に示した

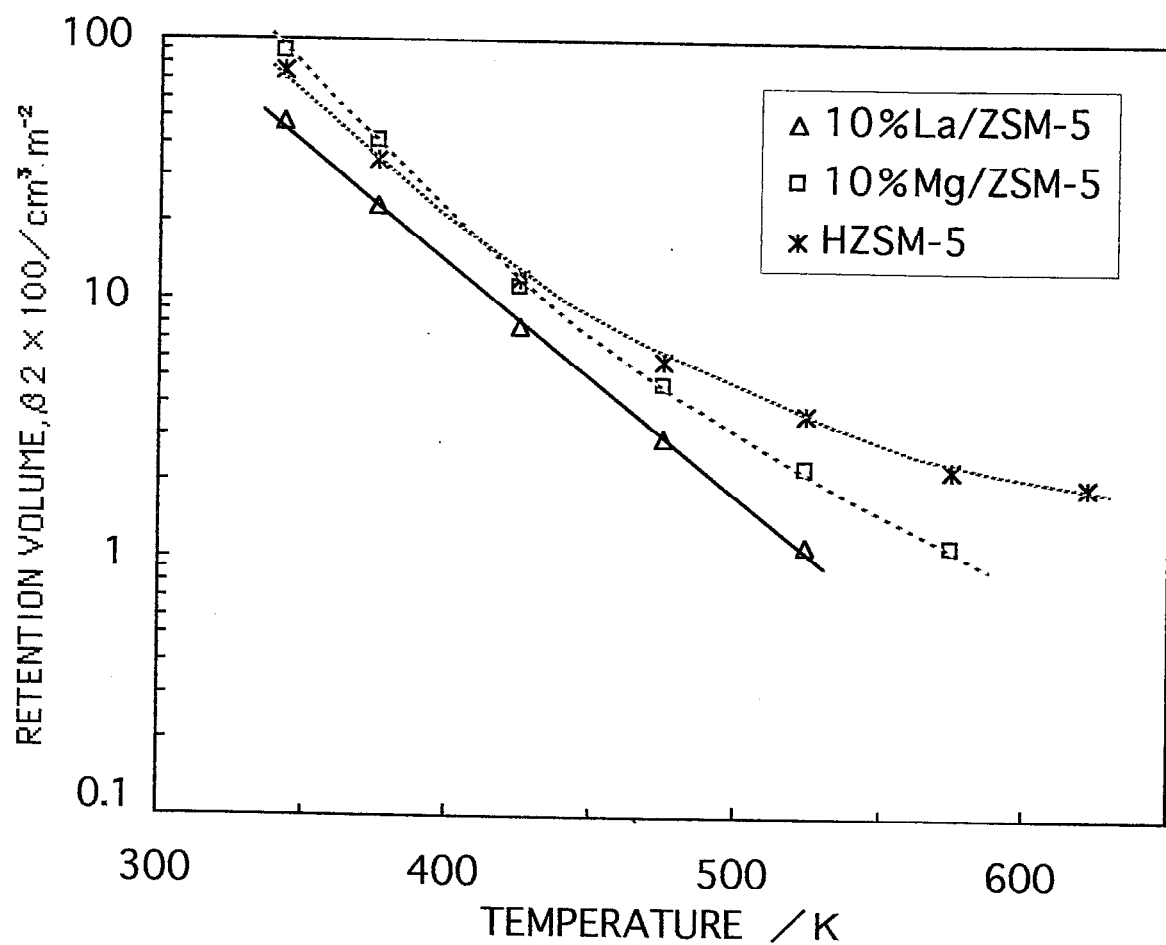


Fig. 5-4 Temperature Dependence of Specific Retention Volume β_2 of Ethylene on Various ZSM-5 Catalysts

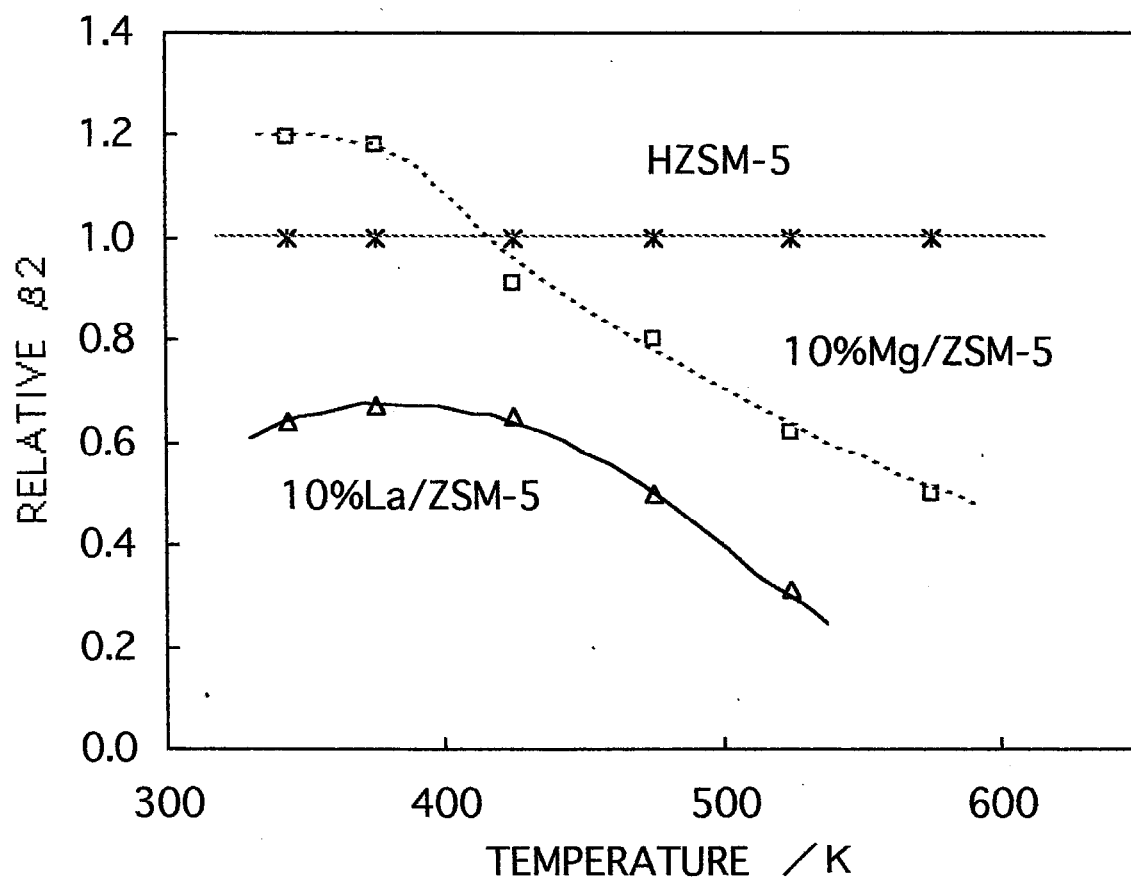


Fig. 5-5 Relative β_2 of Ethylene (β_2 [HZSM-5] = 1)

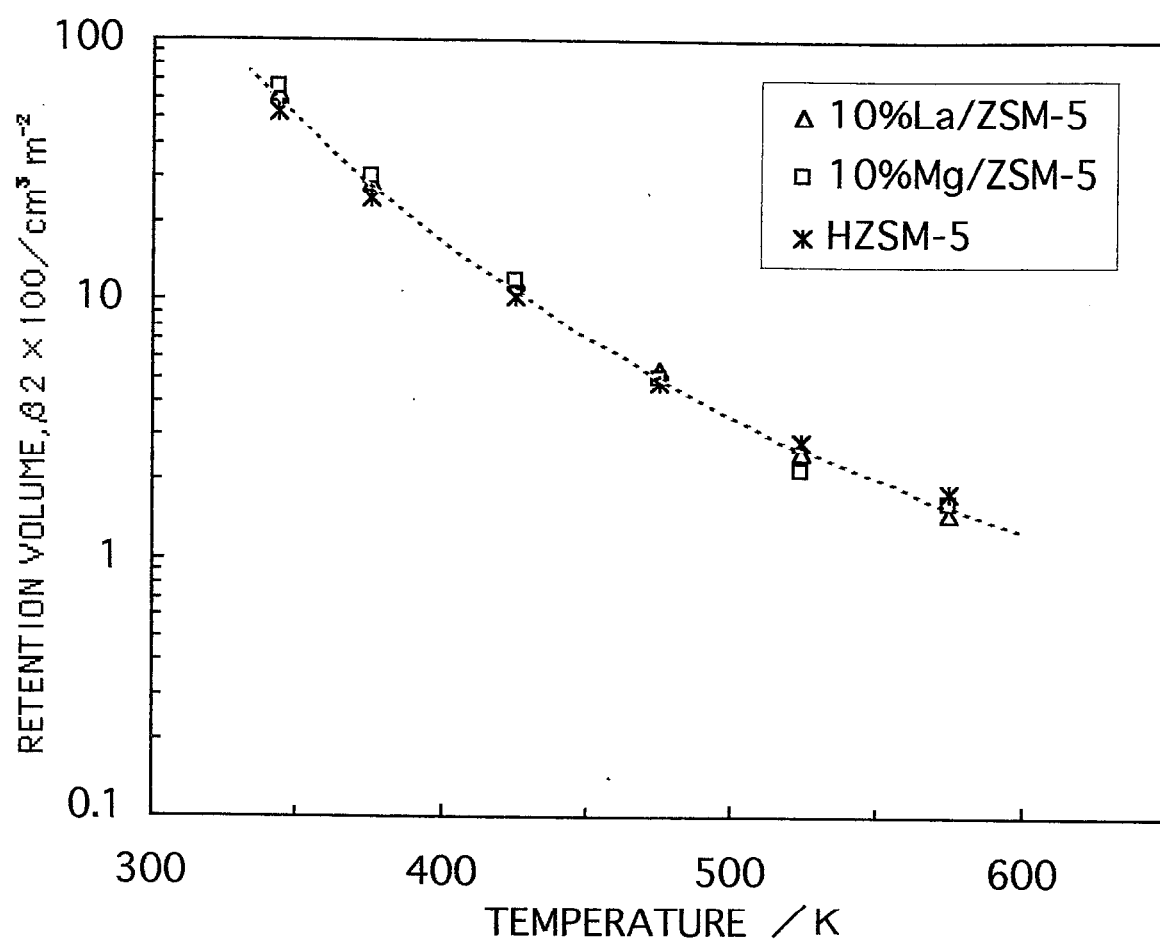


Fig. 5-6 Temperature Dependence of Specific Retention Volume β_2 of Ethane on Various ZSM-5 Catalysts

各吸着温度におけるエタンに対する比保持容量 β_2 からわかるように、エタンの場合は各触媒の比保持容量にほとんど差がみられなかった。このことからエタンの吸着・脱離はLaやMgの担持によってはあまり影響をうけていないといえる。

Fig.5-7 に、エタンおよびエチレンに対するHZSM-5の比保持容量 β_2 の値を1としたときの10%La/ZSM-5の比保持容量を β_2 相対値 (RELATIVE β_2) として示す。これによると10%La/ZSM-5では、HZSM-5と比較してエタンの比保持容量はあまり変わらない (RELATIVE $\beta_2 \simeq 1$) のに対し、エチレンの比保持容量が大きく低下していることがわかる。

保持容量が低下することを考えた場合、以下のような要因が考えられる。

- 1) 希土類修飾によって吸着サイト数が減少した。
- 2) 担持された希土類の影響で表面との相互作用が弱められた。
- 3) 担持された希土類の影響で細孔内への拡散が抑制され、吸着しにくくなった。

エタンとエチレンの吸着を比較した場合、希土類で修飾してもエタンの吸着は影響をうけず、エチレンの吸着が影響をうけているが、エチレンの吸着サイトのみが選択的に減少するとは考えにくい。また、今回の実験が飽和吸着まで至らない微少な吸着量の領域で行っていることを考えると、吸着サイト数の影響は比保持容量に表れていないと推定される。これらのことから前記1)の要因の影響は少ないものと思われる。

一方、HZSM-5の場合に高温 (473K以上) で比保持容量のプロットの傾きが緩やかになっている (Fig.5-4) ことに対しては、細孔内拡散の効果が考えられる。すなわち、低温では細孔内拡散の影響が大きいのにに対し、高温では細孔内拡散の影響が小さくなり、より内部の細孔まで吸着可能となり得る。これに対して、希土類修飾HZSM-5では、細孔入口付近でエチレンの吸着・細孔中への拡散と引き続く細孔中での吸着が妨げられるため、比保持容量のプロットの傾きが、高温でも変化しないと考えられる。

このように、本実験では拡散の影響も受けていること、およびゼオライトの外表面近傍での吸脱着の効果をみている可能性が考えられる。第4章で述べたように、本実験の方法で担持した希土類は細孔内ではなく主にゼオ

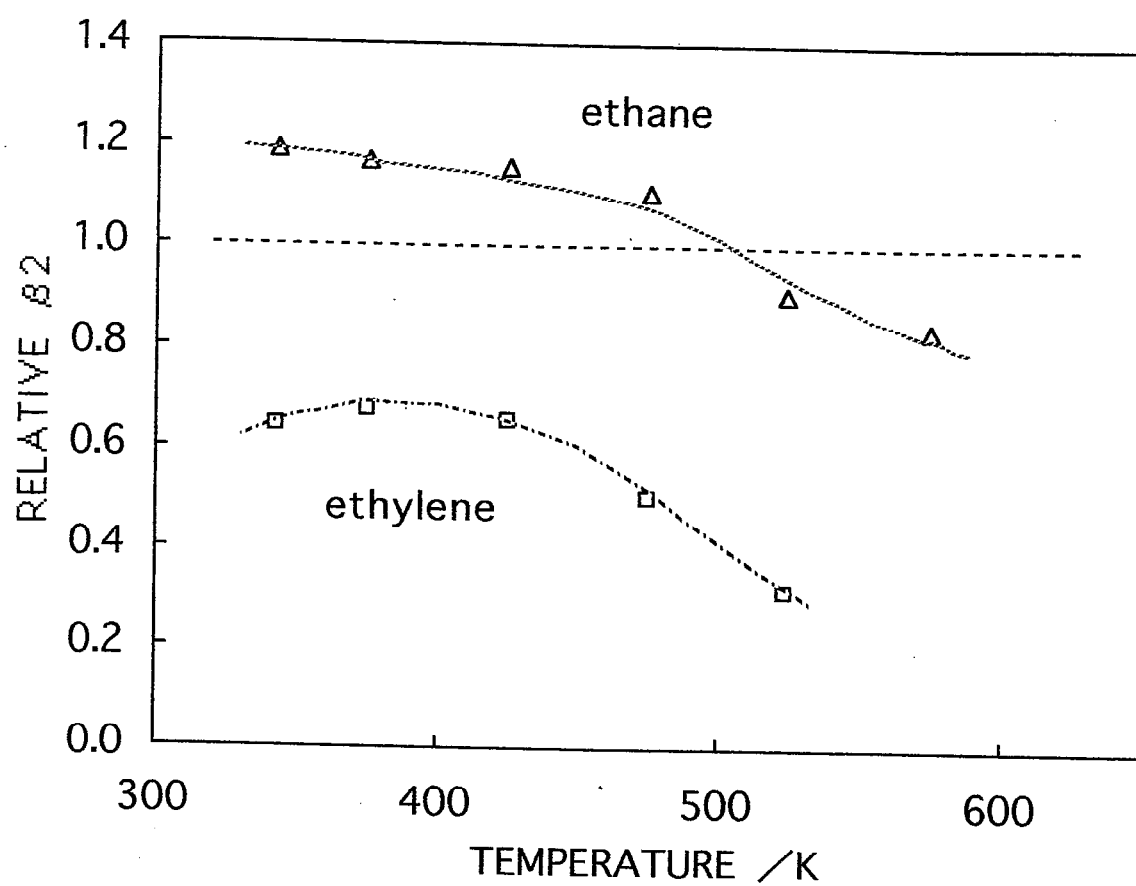


Fig. 5-7 Relative β_2 of Ethylene and Ethane for 10% La/ZSM-5 (β_2 [HZSM-5] = 1)

ライトの外表面に担持されているものと思われ、希土類修飾の効果は、前記2)または3)のように、ゼオライト外表面近傍での吸着抑制および細孔内への拡散の抑制が主な要因と推定される。

Fig.5-8は、未修飾のHZSM-5の場合のエタンとエチレンの比保持容量の比較である。このようにHZSM-5ではエタンよりエチレンの方が比保持容量が大きい。このような傾向は文献[2]でも報告されている。

これに対し、10%La/ZSM-5の場合はFig.5-9に示すように、エタンよりエチレンの方が比保持容量が小さくなっている。プロピレンのパルス吸着・脱離の検討結果とも併せて考えると、10%La/ZSM-5ではLa担持によってパラフィンの吸着は影響を受けずに、オレフィンの吸着が選択的に抑制されており、10%La/ZSM-5を用いてn-ブタンの分解を行った際にオレフィンの副反応で生成するBTXが大幅に減少した主な要因と推定される。第4章で示したようにLaの担持によって触媒上に塩基点が生成し、またスチーミングによりLa上にOH基が多く生成していること（第4章、4-3-5節）から、オレフィンの吸着および細孔内への拡散抑制には、La表面種の負電荷とオレフィン π 電子の静電相互作用が関与していることが考えられる。

なお、今回の実験で求めた吸着熱の値をTable 5-3に示した。実験誤差（ V_R で $\pm 10\%$ ）を考慮すると、ここでの吸着熱の大小の序列に関しては詳細な考察は困難であるが、得られた値はChoudharyらが文献[2]で報告した実験値、およびKazanskyがエチレンの π 電子とゼオライト表面との相互作用から理論計算によって求めた吸着熱[9]とほぼ同等の値であった。

5-3-3. 希土類修飾HZSM-5でのパラフィン分解機構モデル

これまでの検討結果から、希土類修飾HZSM-5でのパラフィン分解機構のモデルを以下のように推測した。

本触媒での希土類は、主にHZSM-5の外表面に担持されており、細孔内部の酸点は希土類修飾の影響をあまりうけていないものと考えられる。このことは、第4章での分解反応の結果、および NH_3 -TPDの結果から示唆される。また、本章の吸着・脱離実験から、パラフィンの吸着は希土類修飾によってあまり影響をうけないが、オレフィンの吸着が抑制される傾向のある

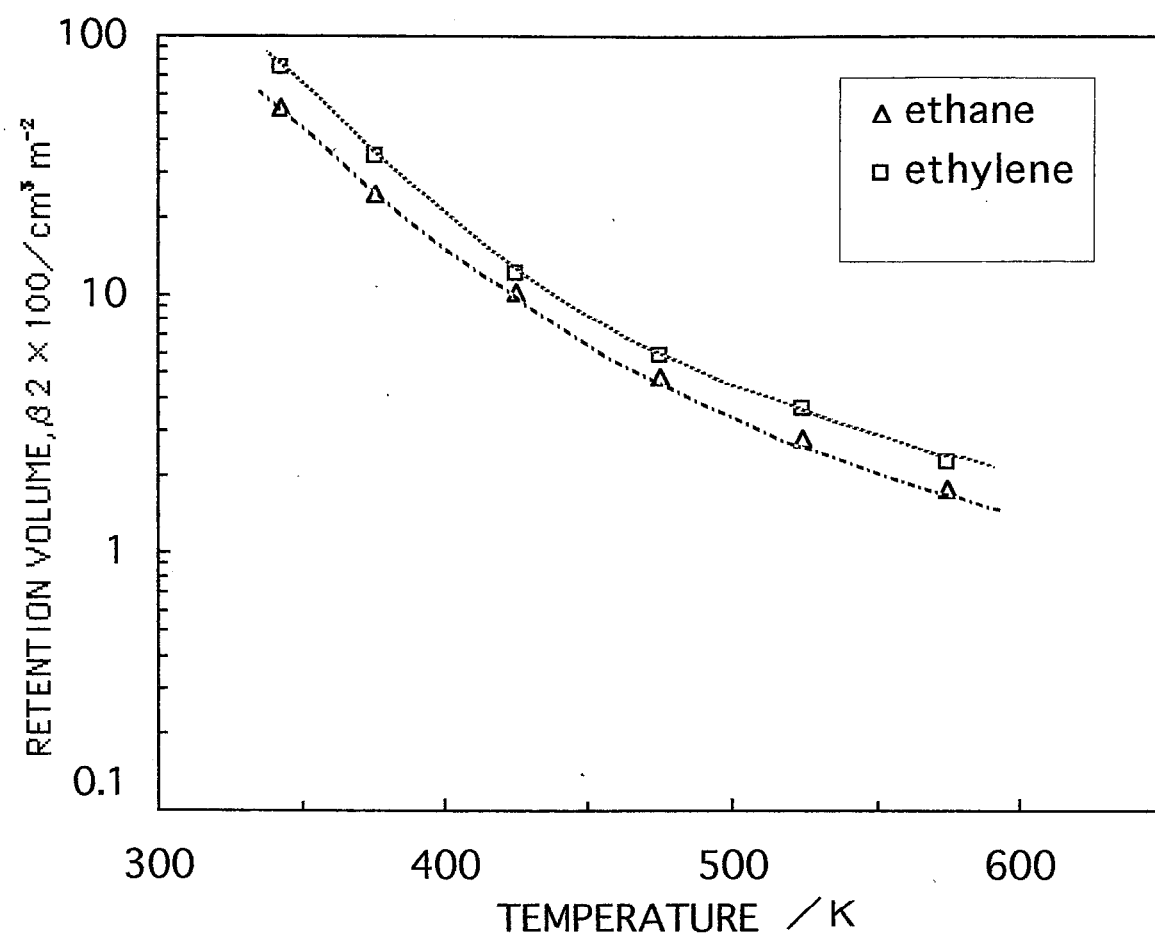


Fig. 5-8 Temperature Dependence of Specific Retention Volume β_2 on HZSM-5

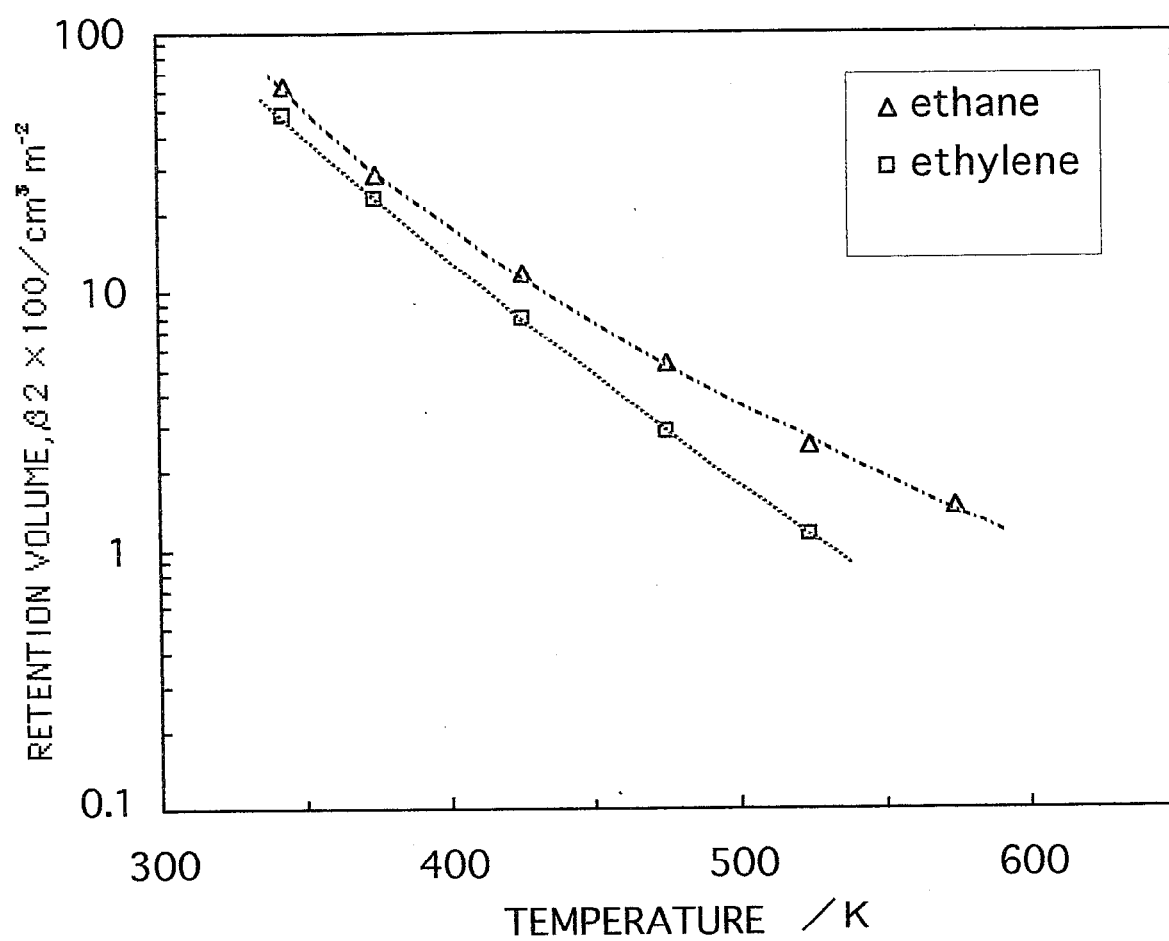


Fig. 5-9 Temperature Dependence of Specific Retention Volume β_2 on 10% La/ZSM-5

Table 5-3 Heat of Adsorption of Ethylene and Ethane
on Various ZSM-5 Catalysts

Zeolites	Heat of Adsorption /kJ mol ⁻¹		reference
	ethylene	ethane	
HZSM-5	24.0	26.8	this work
10%Mg/ZSM-5	31.8	30.9	this work
10%La/ZSM-5	28.9	26.6	this work
HZSM-5	28.0	33.7	2
Na-ZSM-5	30.0	34.0	2
HZSM-8	26.5	34.6	2
Na-ZSM-8	26.6	35.8	2
silicalite	28.3	26.5	2
ALPO-5	18.7	22.6	2

ことがわかった。HZSM-5の外表面には希土類（酸化物）の層が形成されているものと考えられるが、分解活性が低下しないことを考えると、この外表面の希土類（酸化物）の層は、炭化水素等の通過に関しては阻害効果は持たないものと推測される。同様な現象が、多量の希土類を担持したモルデナイト触媒を用いた芳香族のアルキレーション反応でも観測されている[10]。

分解反応は触媒層の入口から出口に向かって低転化率（low conv.）から高転化率（high conv.）へと進行する。この際、触媒層入口（at low conv.）では原料パラフィンが多くオレフィンが少ない。触媒層中段（at middle conv.）では次第にオレフィン濃度が高くなっていく。そして触媒層出口付近（at high conv.）ではオレフィン濃度が非常に高くなる。この様子をFig.5-10に触媒細孔のモデルと共に模式的に示した。未修飾のHZSM-5（Fig.5-10（a））では、細孔内のオレフィン濃度は、触媒外のガス流体中のオレフィン濃度との吸着平衡によりそのオレフィン濃度を反映した濃度になり、流体中のオレフィン濃度が高まるに従って細孔内のオレフィン濃度も高くなると考えられる。従って触媒層出口付近（at high conv.）では細孔内でのオレフィン濃度が高くなるために芳香族ができやすくなる。これに対し、希土類修飾HZSM-5（Fig.5-10（b））では、触媒外表面の希土類層により、一度生成したオレフィンが触媒に再吸着しにくくなっており、触媒層中段、出口付近と、外部流体中のオレフィン濃度が高くなっても、細孔内の活性点近傍のオレフィン濃度は低く保たれていることが推測される。第1章で述べたように、クラッキング反応で生成する芳香族は逐次反応生成物であり、芳香族は、パラフィンが分解して生成したオレフィンが再吸着・反応することにより生成する。パラフィンが吸着したまま直接的に芳香族になることはないと考えられる。このために芳香族生成が抑制されるのはオレフィンの吸着が抑制されているためと考えることができる。すなわち、希土類の担持により、ガス相、固相（ゼオライト細孔内）でのオレフィンの分配が変わり、芳香族生成が抑制されたものと推測される。この様子をFig.5-11に模式的に示した。

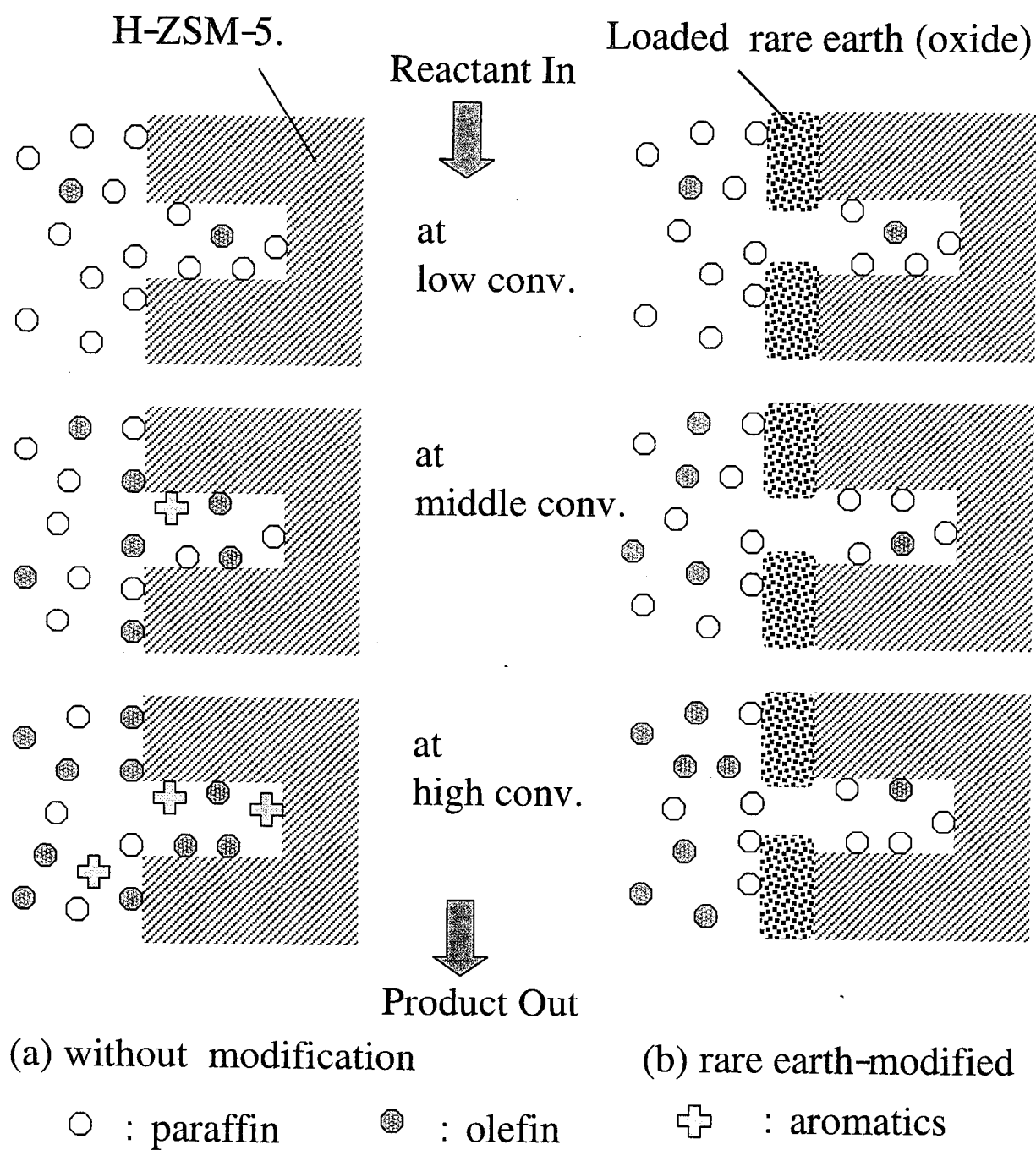
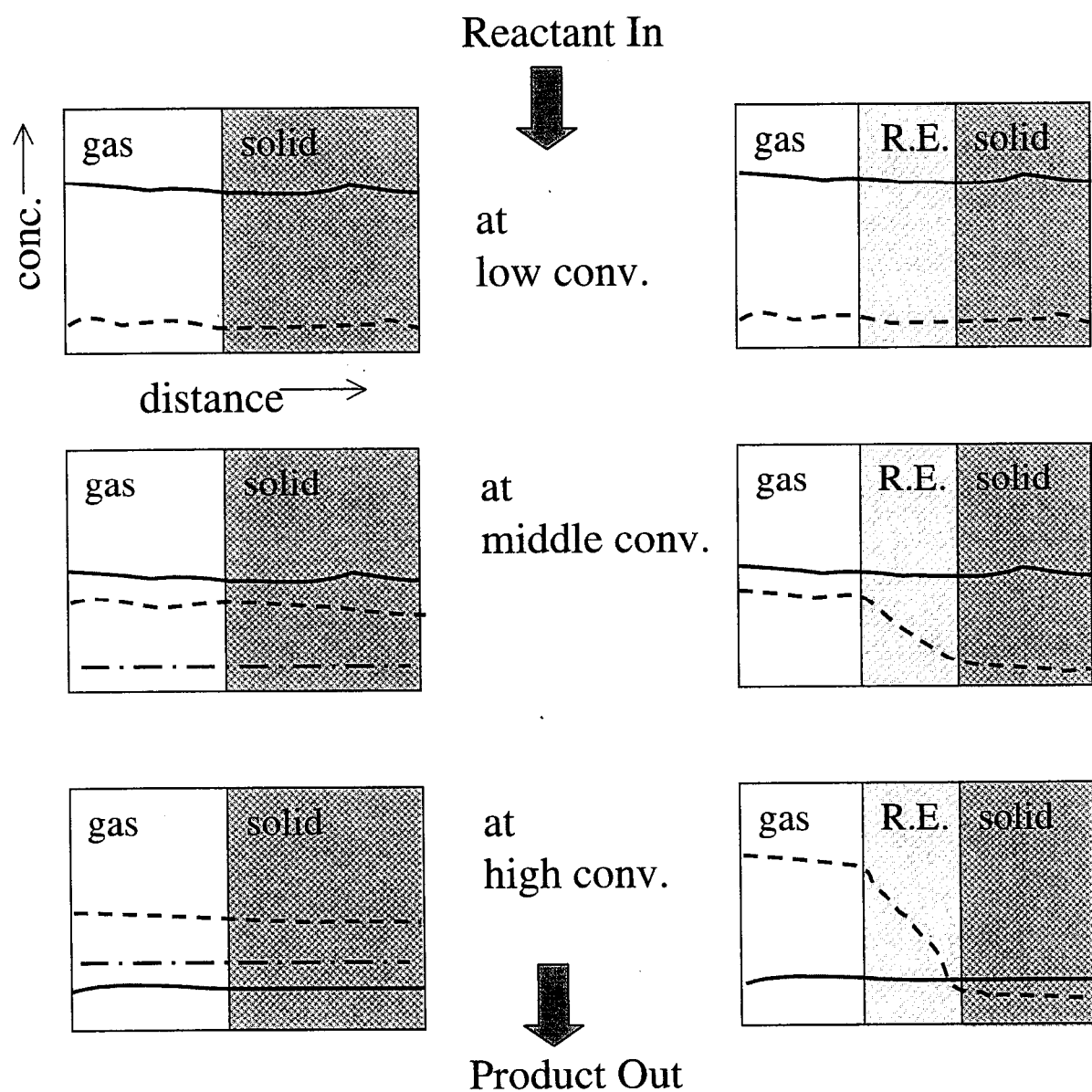


Fig.5—10 Adsorption model of paraffin and olefin over modified Catalyst (1)



(a) without modification (b) rare earth-modified
 — : paraffin --- : olefin -.- : aromatics

Fig.5—11 Adsorption model of paraffin and olefin over modified Catalyst (2)

5-4. 結 言

本章での検討結果をまとめると以下ようになる。

- 1) HZSM-5へのLaの担持により、パラフィン（エタン）の吸着特性はあまり影響をうけないが、オレフィン（エチレン）の吸着は抑制される傾向がみられた。
- 2) Mgの担持でもややエチレンの吸着が少なくなったが、La 担持の場合と比較すると、その変化は小さかった。
- 3) HZSM-5にプロピレンパルスを導入するとほとんどが不可逆吸着したが、La担持では導入パルス量の約65%に相当する脱離パルスがみられたことから、La担持ではオレフィンが吸着しにくくなっていると考えられる。
- 4) 希土類(La)による修飾で、パラフィンに対してオレフィンの吸着が選択的に抑制されるために、接触分解の際の芳香族生成が抑制されるとした反応メカニズムを提案した。

以上述べたように、希土類を担持することによってオレフィンの副反応によるBTXの生成および重質化が抑制されるのは、希土類で修飾したHZSM-5表面とオレフィンとの吸着親和性の変化が関与しているものと推測される。

参考文献

- [1] Cavalcante Jr., C. L., Ruthven, D. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 185 (1995).
- [2] Choudhary, V. R., Mayadevi, S., *Separation Science and Technology*, 28, 2197 (1993).
- [3] Hall, W. K., Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2091 (1957).
- [4] Greene, S. A., Pust, H., *J. Phys. Chem.*, 62, 55 (1958).
- [5] Takagi, T., *Shokubai*, No.16, 1 (1959).
高木, 触媒, 第16集, 1 (1959).

- [6] Arita, K., Kuge, Y., Yoshikawa, Y., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 38, 632 (1965).
- [7] Choudhary, V. R., Doraiswamy, L. K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 10, 218 (1971).
- [8] Ono, Y., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34, 179 (1992).
- [9] Kazansky, V. B., *Catal. Let.*, 8, 317 (1991).
- [10] Sugi, Y., Kim, J.-H., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., Kubota, Y., Tu, X., Matsumoto, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 1837 (1994).

第6章 微分反応器による初期分解生成物の比較

6-1. 緒言

希土類修飾HZSM-5触媒は、これまで示したように、高いエチレン・プロピレン収率を示した。第4章、および第5章の結果から、エチレン・プロピレン収率が高くなった要因として、一旦生成したオレフィンが希土類修飾された触媒細孔中に吸着しにくくなっており、そのために芳香族化などの副反応が抑制されたことを推測した。一方、第3章で示したCo, Feなどの第四周期遷移金属で修飾した場合は、脱水素能と酸点の複合化の作用により芳香族が増大したものと述べた。

これらの点をさらに明確にし、さらに希土類修飾の場合のエチレン・プロピレンの生成経路を明らかにするため、転化率の低い領域（微分反応領域）でのn-ブタンの初期分解生成物を調べた。反応は滞留時間の極めて短い微分反応器を用いて行った。

6-2. 実験方法

(1) 触媒および試薬

反応原料のn-ブタンおよびその他のガスは、第3章に記載のものと同一ものを用いた。触媒についても、すでに述べた方法で調製したものを使用した。ここで使用した触媒は、未修飾HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=69$, および200), Co-ZSM-5, La-ZSM-5 (いずれも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=69$), Mg-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$), 5%Co/ZSM-5である。なお、「Co-」のように示したものは、含浸後に水洗浄を行ったものを示し、また「5%Co/」のように示したものは含浸担持したものを水洗浄せずにそのまま蒸発乾固した触媒を示しているが、含浸操作はいずれも同じ方法で調製したものであり、修飾方法としては本質的な違いはない。

(2) 反応および分析方法

内径2.1 mmの微細な石英管をリアクターとして用いた。リアクターの温度はリアクターの管壁で測定した。触媒であるゼオライトは100 mesh通過の粉末1.5 mg~10 mgを、石英砂 (100~180 mesh) で希釈してリアクターに充填した。

触媒は、反応開始前にO₂/Heガス流通下 (10 cm³ min⁻¹, 酸素濃度 20 vol%) 反応温度で1時間前処理を行い、その後N₂/He ガス (10 cm³ min⁻¹, 窒素濃度 20 vol%) に切り替え、5分後にn-ブタン (0.5 cm³ min⁻¹) をN₂/He ガス流に追加して流通し反応を開始した。リアクター出口ガスのサンプリングは、n-ブタン流通開始後3分、または4分後に行い、オンラインガスクロマトグラフシステムで分析を行った。転化率・選択率の求め方は第2章に記載のとおりである。

ここでの条件では転化率は20%以下であり、主生成物はメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、ブテンであり、少量のブタジエンもみられた。芳香族の選択率は1%以下であった。

6-3. 結果と考察

6-3-1. 未修飾HZSM-5による分解

本反応条件では、触媒の充填なし (石英砂のみ) での転化率はほとんど0 (0.1~0.2%, 600~650℃) であった。Fig.6-1はHZSM-5 (200) での反応結果である。メタン、エタン、エチレン、プロピレン、ブテンが主生成物として生成した。また、Fig.6-2はHZSM-5 (69)およびH-ZSM-5 (200)での反応結果を転化率に対してプロットした図である。C₁+C₃ (メタン+プロピレン), C₂ (エタン+エチレン), C₄ (ブテン) の選択率はほぼ同じであり、またエタンとエチレンの選択率はほぼ等しかった。このことから、n-ブタンの初期分解反応は次の3つの経路で起こるものと考えられる。すなわちFig.6-3 に示すように 1) メタンとプロピレンへの分解, 2) エタンとエチレンへの分解, 3) 水素とブテンへの分解 (脱水素), であり、上述の結果からこれら3つの経路はほぼ同じ確率 (約3割) で起こっているようである。

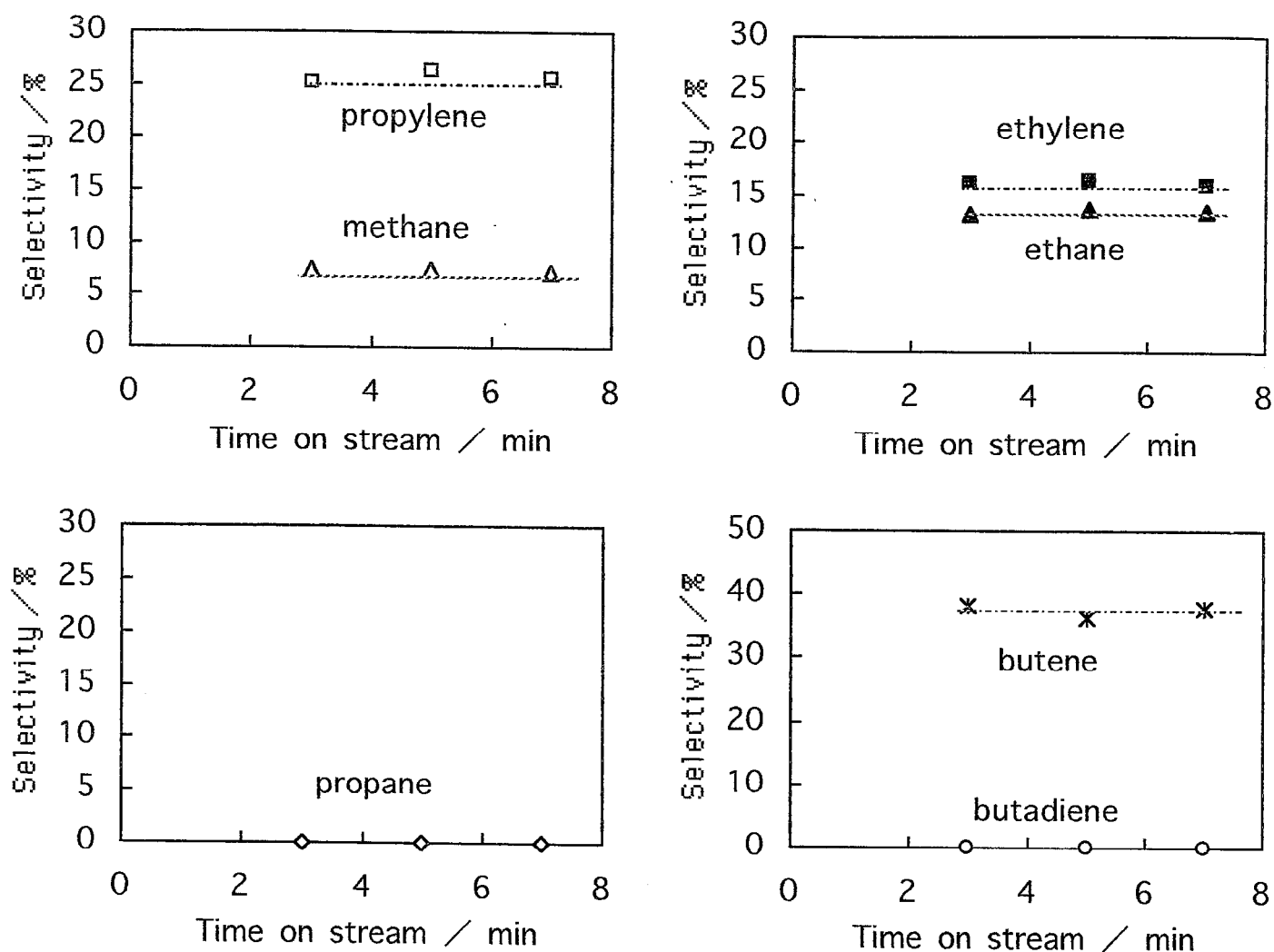


Fig. 6-1 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by HZSM-5.

Catalyst: ZSM-5(200), 2.5 mg (conversion, 1~2 %).

Reaction conditions: temperature, 600°C ; n-butane, 0.5 cm³min⁻¹ ;

He, 8 cm³min⁻¹ ; N₂, 2 cm³min⁻¹.

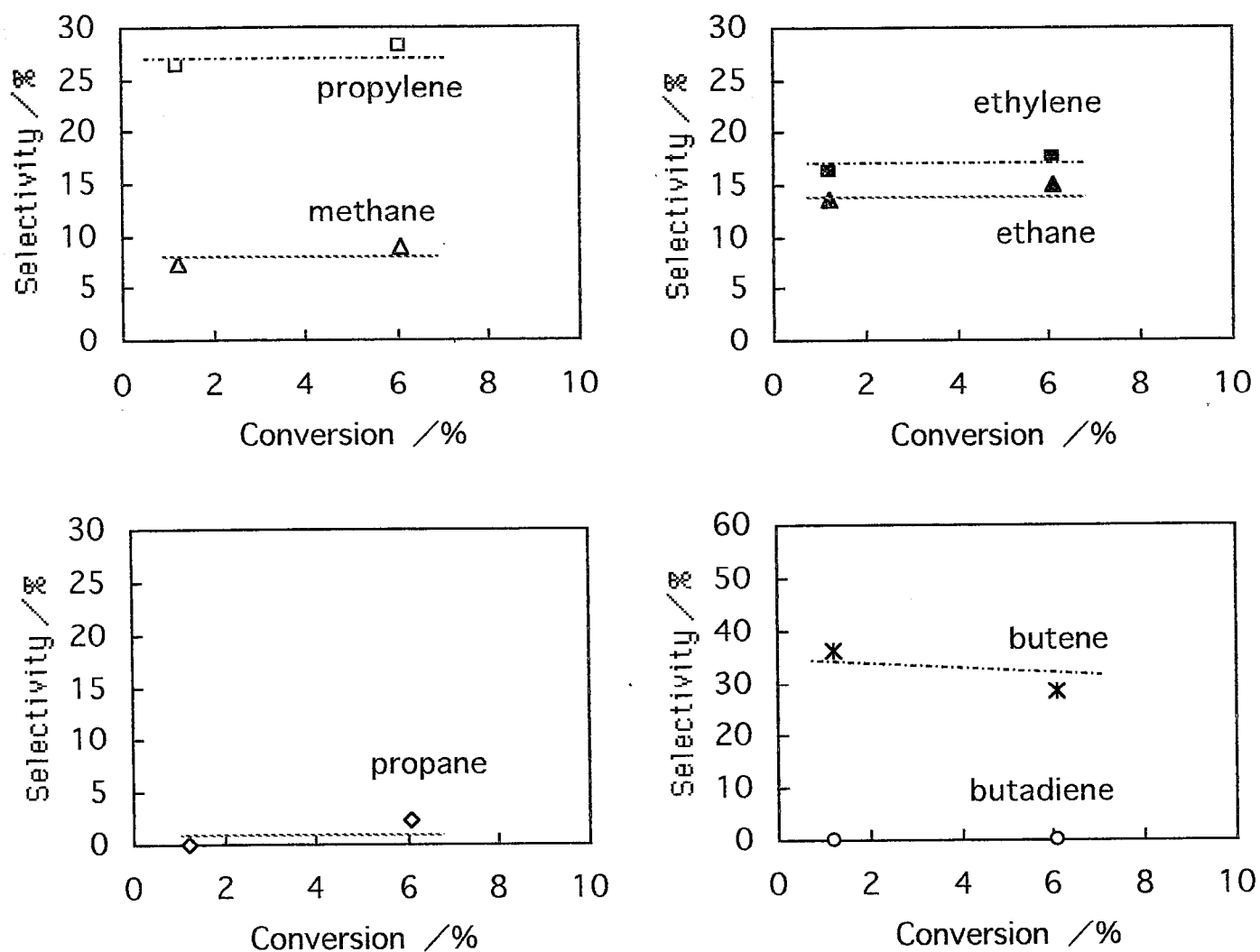


Fig. 6-2 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by HZSM-5.

Catalyst: HZSM-5(69), 1.5 mg (conversion, 6.1%) ;

HZSM-5(200), 2.5 mg (conversion, 1.2%).

Reaction conditions: temperature, 600°C ; n-butane, 0.5 cm³min⁻¹ ;

He, 8 cm³min⁻¹ ; N₂, 2 cm³min⁻¹.

carbonium ion

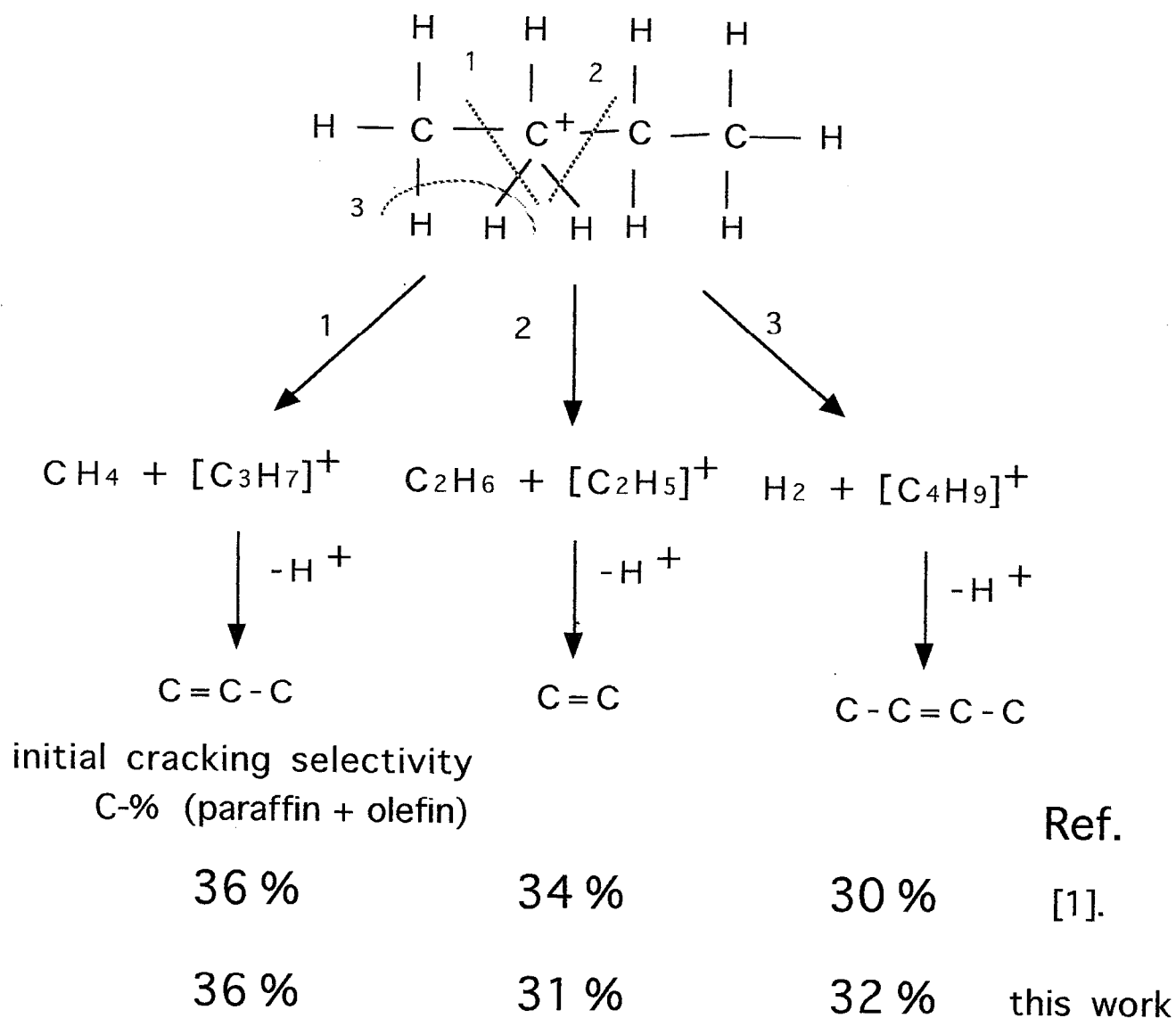


Fig.6-3 Initial cracking selectivities of n-Butane

このような結果は文献 [1] に報告されている結果とよく整合している。

このような初期転化率の領域での生成物の選択率と、第4章で得られた高い転化率領域での選択率の比較をFig.6-4 に示した。この図から、転化率の低い初期反応の領域では、上述のような割合でエチレン、プロピレン、ブテンが生成するが (HZSM-5(69))、転化率が高い領域ではプロピレン、ブテンが減少し、未修飾HZSM-5 (HZSM-5(200)) の場合にはエチレンも若干増加しているが特にBTXの増大が著しい。これに対し、希土類修飾HZSM-5 (10%La/ZSM-5) では同様にプロピレン、ブテンが減少しているが、エチレンの選択率が大きく向上し、BTXはあまり生成していない。すなわち、未修飾HZSM-5では初期に生成したブテンやプロピレンが反応の進行に従って主にBTXとなるのに対し、希土類修飾HZSM-5ではブテンの分解で主にエチレンが生成していることが推測される。各種の修飾剤で修飾したHZSM-5における初期反応生成物の変化については次節で述べる。

6-3-2. 各種修飾HZSM-5による分解

n-ブタン分解の初期反応生成物の分布を、各種の修飾HZSM-5を用いて比較したところ、触媒によって若干異なる分布を示した。結果をFig.6-5～Fig.6-8に示した。Co-ZSM-5ではブテンの選択率が増大しており (Fig.6-5)、Coに起因する脱水素能の発現がみられる。また5%Co/ZSM-5ではさらに高いエチレン選択率が観測された (Fig.6-6)。

La-ZSM-5の結果 (Fig.6-7) では、未修飾HZSM-5の結果 (Fig.6-1) と比較して特に選択率に変化はみられないことから、ZSM-5上のLaは初期反応による分解生成物の選択性には関与していないことが確認された。従って、第4章で述べた希土類の効果は、やはり生成したオレフィンの芳香族化の抑制に関して作用しており、前節でも示したように初期に生成するブテンは高転化率領域ではさらに分解し、主にエチレンを生成しているものと考えられる。

一方、Mg-ZSM-5を用いた場合 (Fig.6-8) では、初期反応生成物のエタンとエチレンを比較するとエチレンの生成量の方がかなり多い。通常の固体酸による分解機構では、未修飾HZSM-5での結果にみられたようにエチレンとエタンがほぼ等量生成するはずである。このことから、Mg-ZSM-5では単

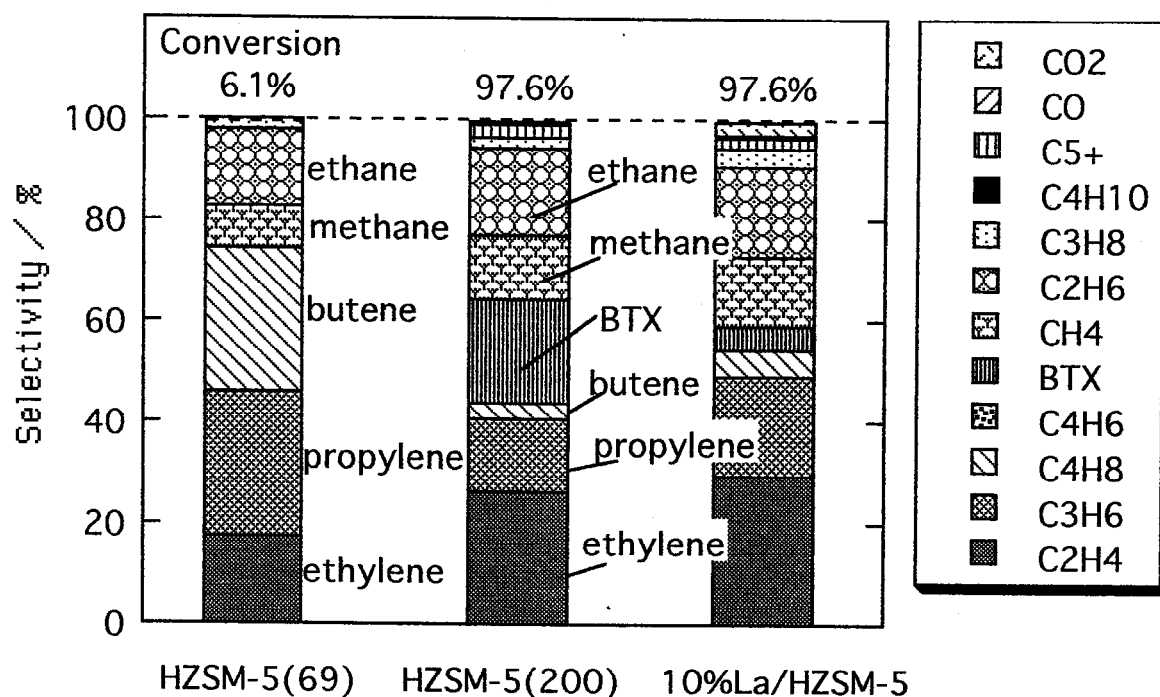


Fig.6-4 Distributions of Products in Cracking of n-Butane Catalyzed by Various HZSM-5 Catalysts

Reaction conditions: temperature, 600°C; catalyst, 1.5mg; n-butane, 0.5 cm³ min⁻¹; He, 8.2 cm³ min⁻¹; N₂, 2.1 cm³ min⁻¹ (HZSM-5(69)); temperature, 650°C; catalysts, 1.0g; n-butane, 2.8 cm³ min⁻¹; N₂, 5.7 cm³ min⁻¹, steam, 12.5 cm³ min⁻¹ (HZSM-5(200) & 10%La/ZSM-5).

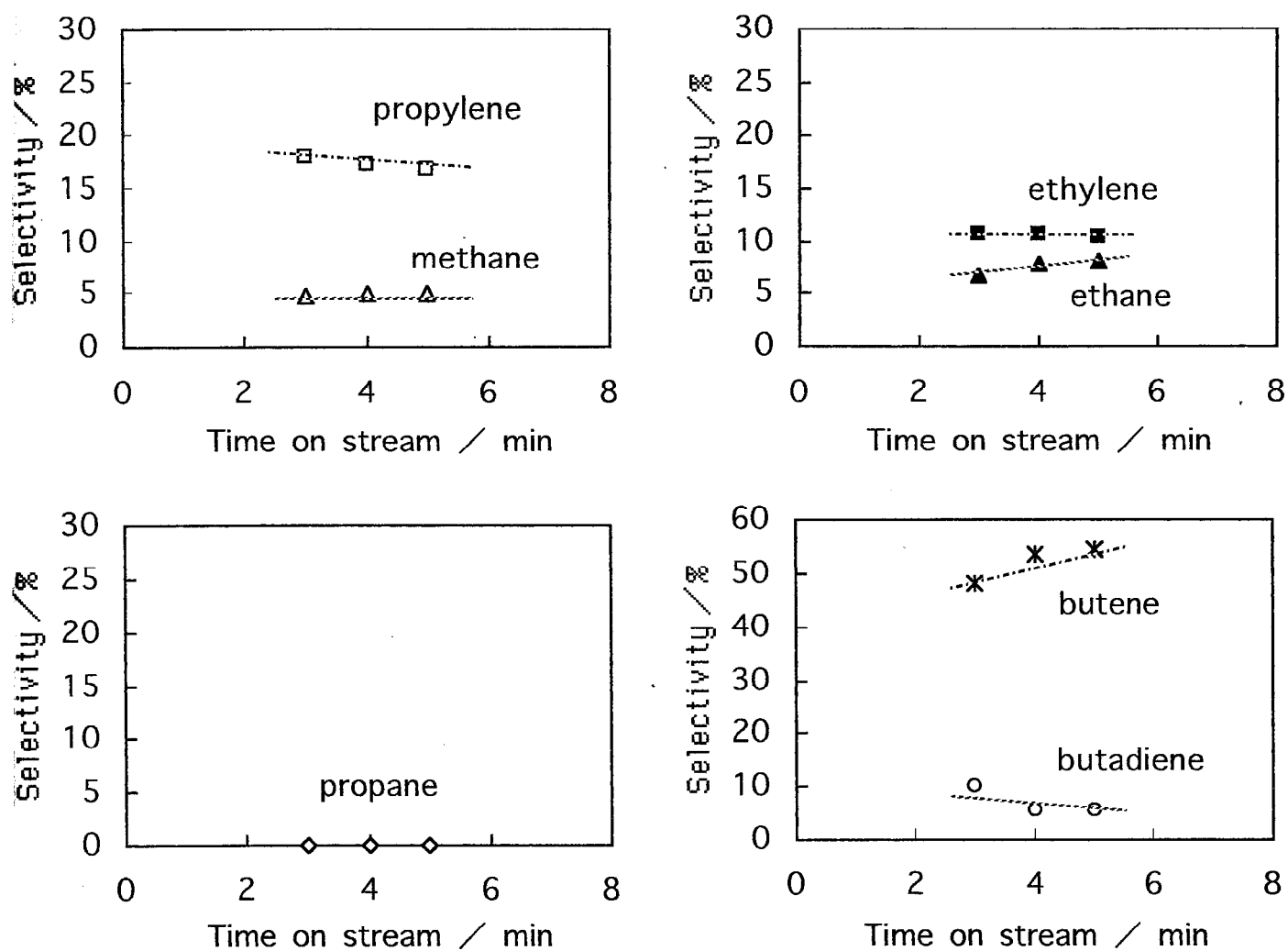


Fig. 6-5 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by Co-ZSM-5.
Catalyst: Co-ZSM-5, 2.0 mg (conversion, 5~6 %).

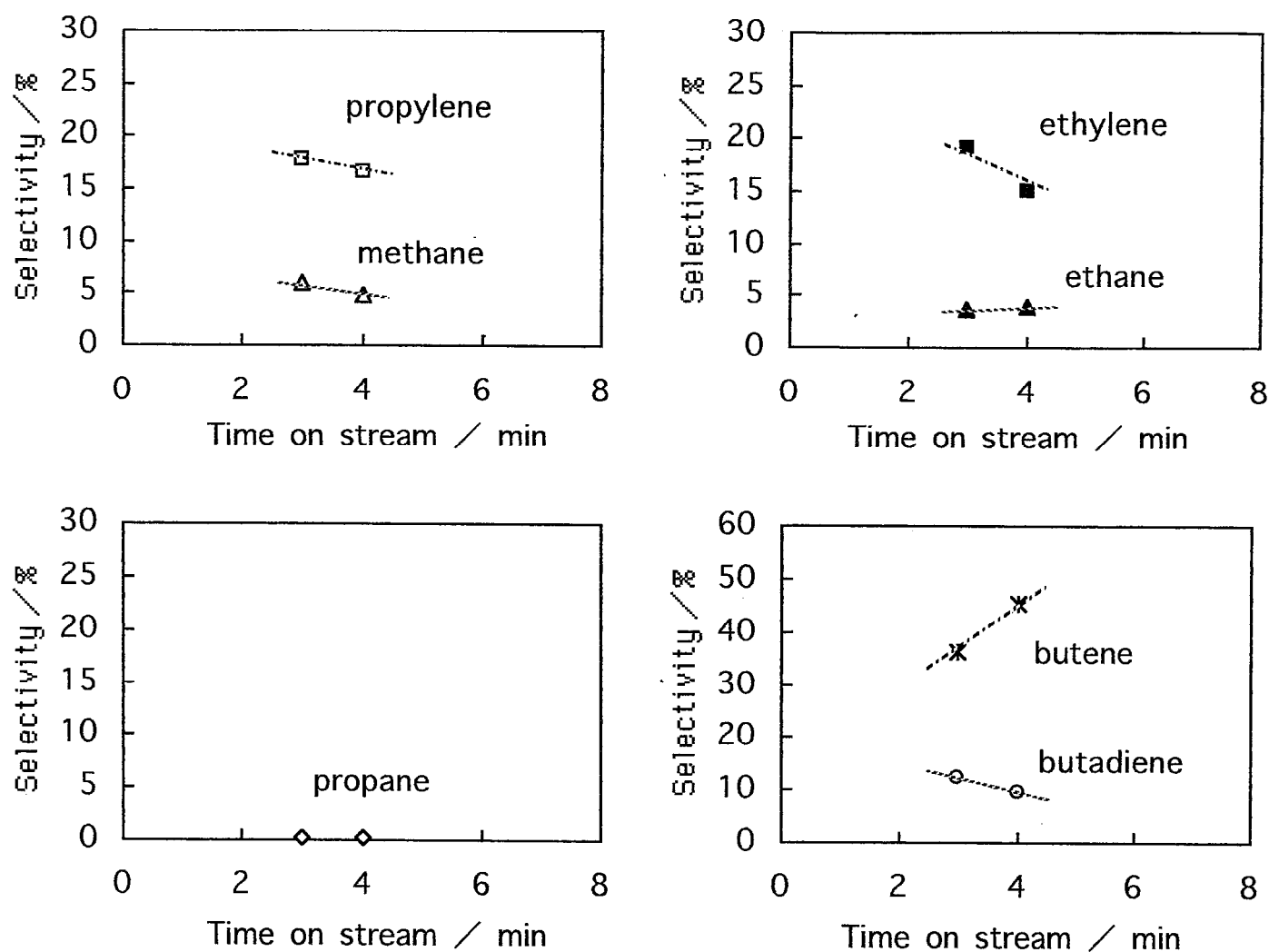


Fig. 6-6 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by 5%Co/ZSM-5.
Catalyst: 5%Co/ZSM-5, 1.9 mg (conversion, ca. 20 %).

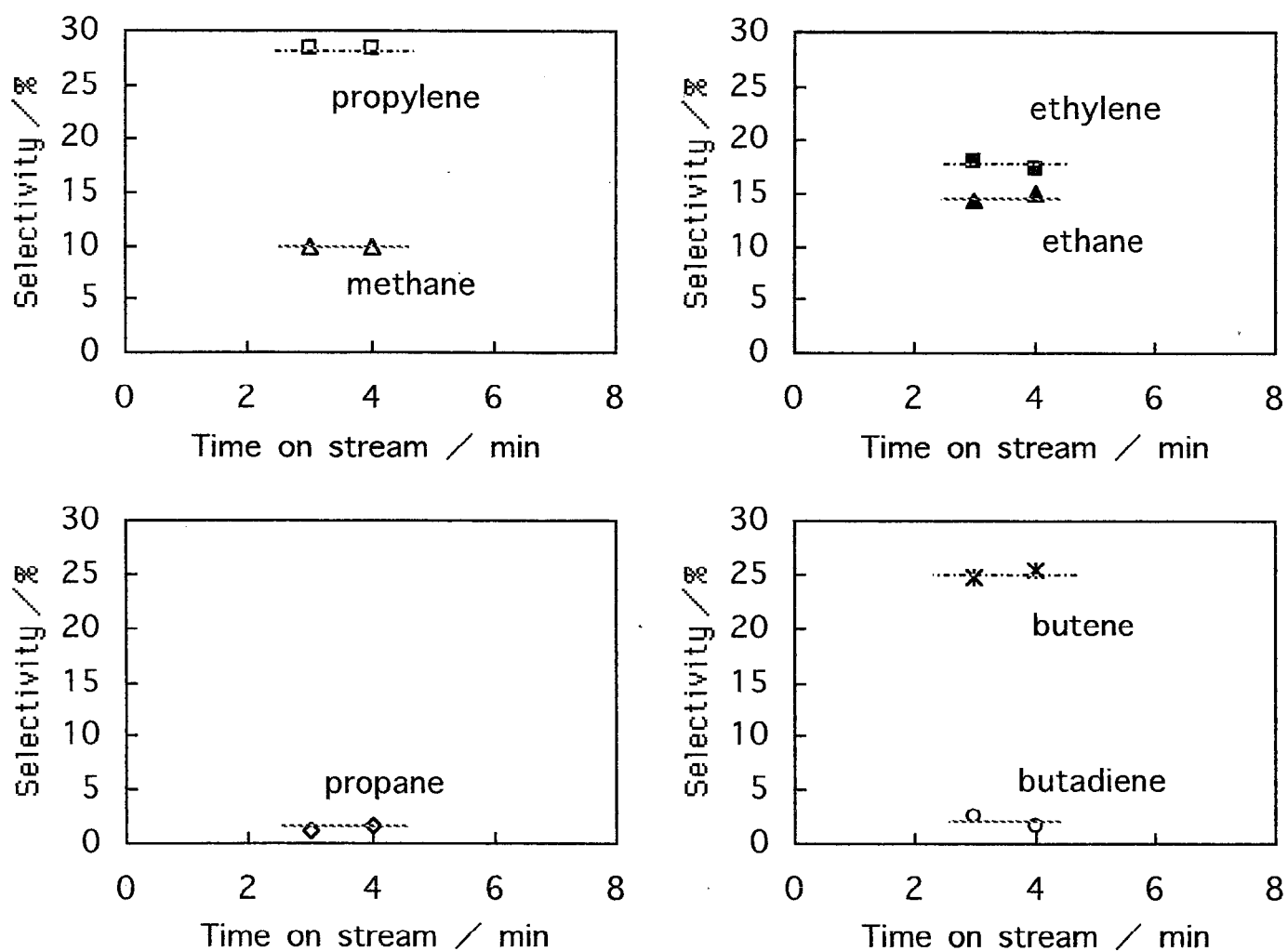


Fig. 6-7 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by La-ZSM-5.
Catalyst: La-ZSM-5, 2.1 mg (conversion, 2~3 %).

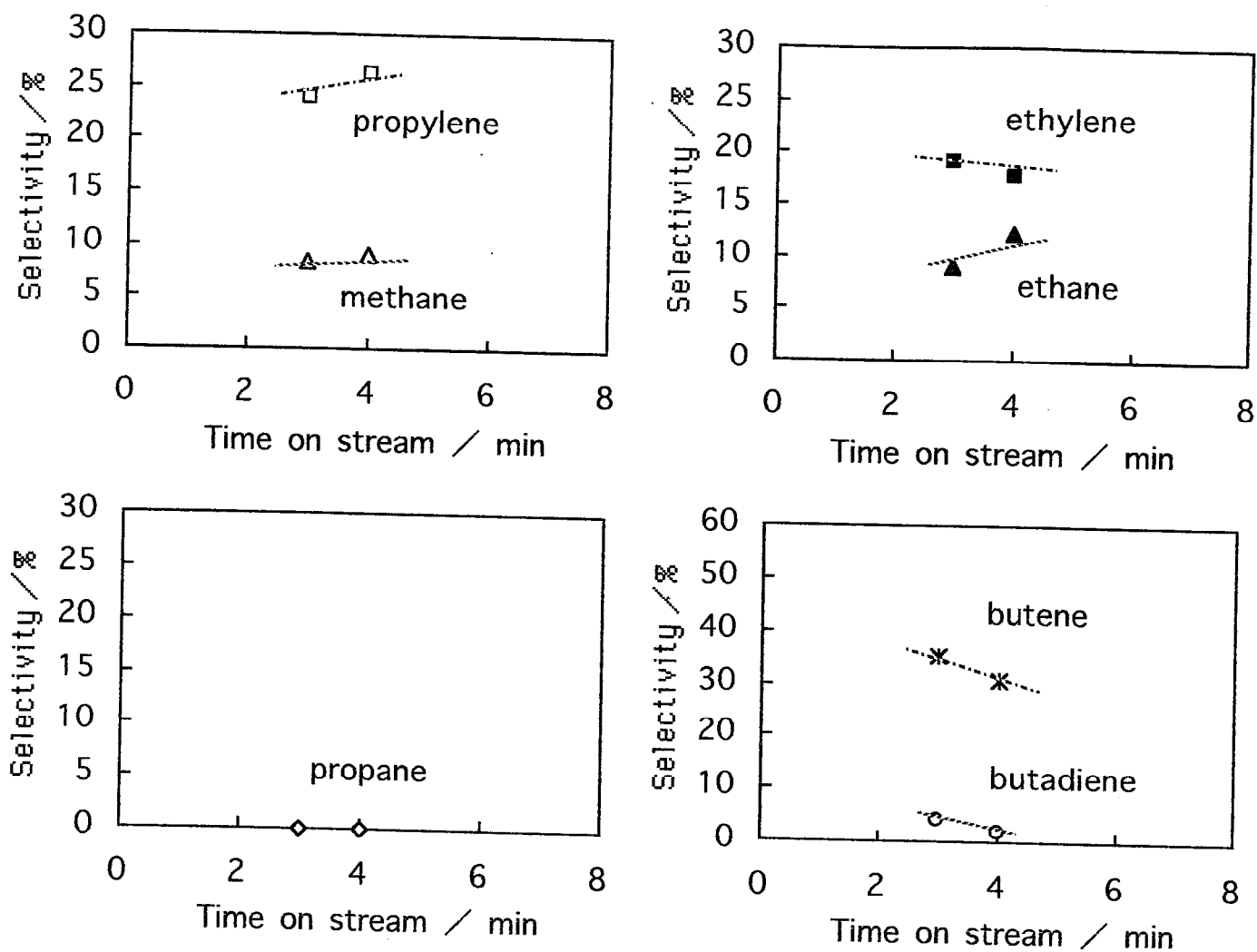
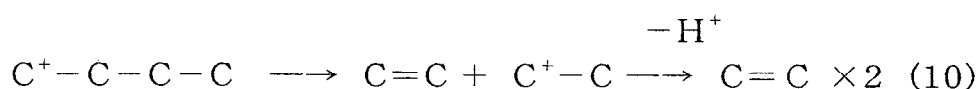
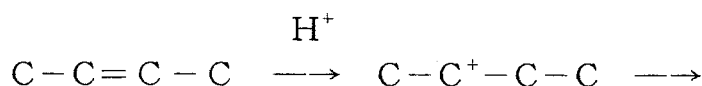
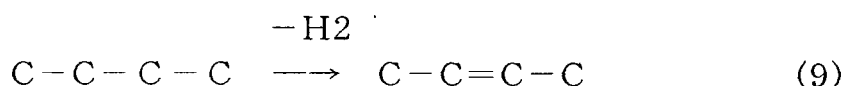


Fig. 6-8 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by Mg-ZSM-5.
Catalyst: Mg-ZSM-5, 2.5 mg (conversion, 2~4 %).

なる固体酸による分解機構以外の機構による分解が起こっていることも考えられる。

6-3-3. エチレンの生成経路

コバルト含有ZSM-5 (Co-ZSM-5, 5%Co/ZSM-5) を用いたときの転化率と選択率のプロットをFig.6-9に示す。この結果から、コバルト含有ZSM-5上でブタンからブテンへの脱水素が促進され、反応の進行に伴ってさらにブテンが分解してエチレンが生成していることが考えられる。



このような結果から類推すると、第4章で述べた希土類修飾H-ZSM-5の場合にも、いったん生成したブテンやプロピレンの芳香族化や重質化などの副反応が抑制されていると考えれば、これらがさらに単分子的に分解して、結果としてエチレンが増大したことが理解できる。

ここでの結果で、Mg-ZSM-5の場合は、Co修飾の場合と比較して転化率が非常に低い領域(1~4%)でもエタンよりエチレンの方がかなり多い。またCo修飾の場合のように特に脱水素生成物(ブテン)が増大する傾向もみられない。このようなMg-ZSM-5触媒での分解初期反応において、エチレン選択率がエタンより高い理由についての詳細はまだ不明であるが、Mg配位点近傍で脱水素的分解が起こっていることも考えられる。希土類修飾HZSM-5ではこのような現象はみられなかったことから、やはり希土類修飾の場合のエチレン選択率増大は、未修飾の場合と比較してオレフィンの吸着量が低下したことで2分子反応であるBTXの生成が抑制されたために、一度生成したオレフィンが単分子的に分解することによると考えられる。

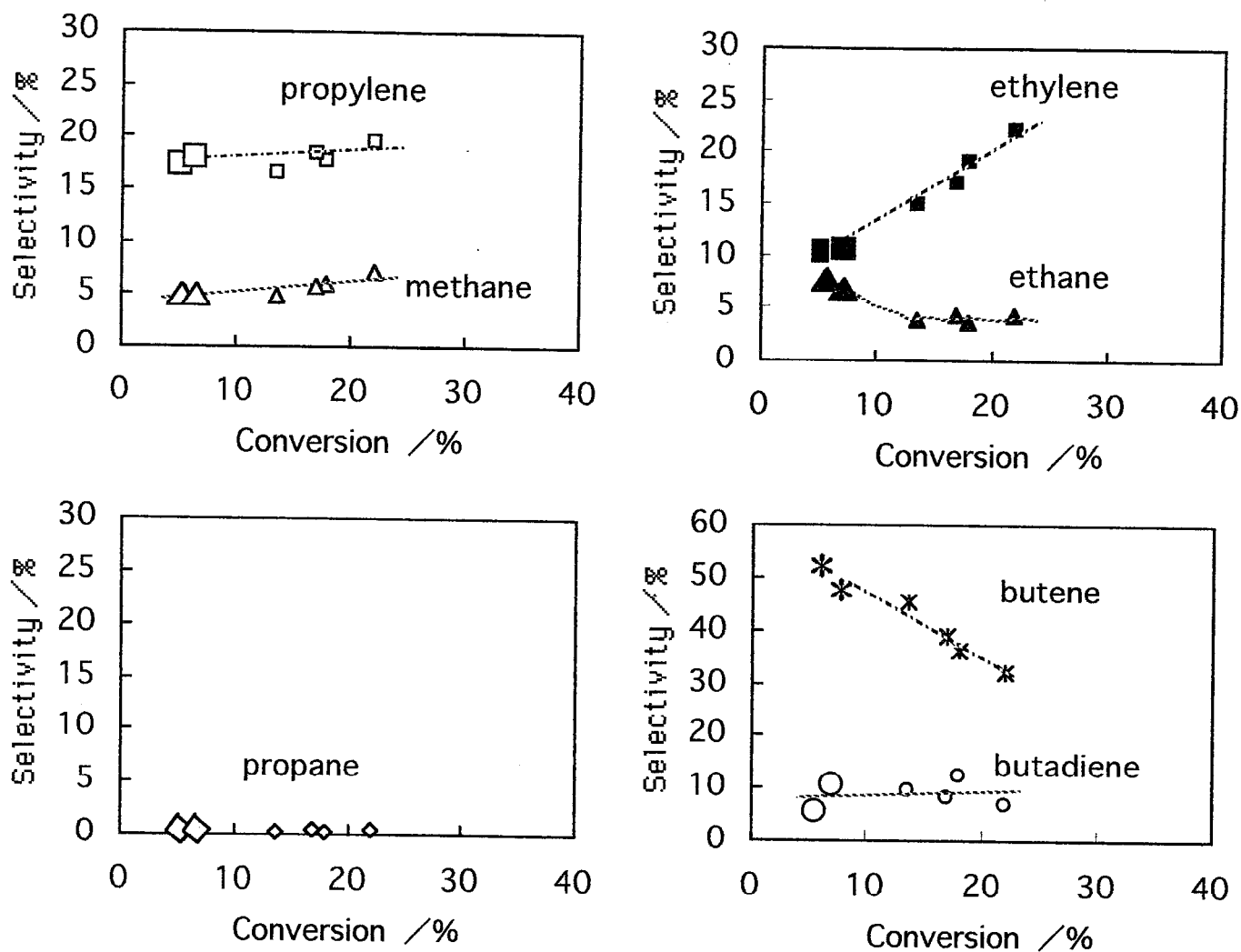


Fig. 6-9 Distributions of products in cracking of n-butane catalyzed by Co-ZSM-5 and 5%Co/ZSM-5
large marker, Co ZSM-5; small marker, 5%Co/ZSM-5

6-4. 結 言

未修飾HZSM-5と比較して、Co修飾触媒では脱水素によるブテン選択率の増大がみられ、またMg修飾触媒ではブテンの生成増大がみられない状態でもエチレン選択率がエタン選択率をかなり上回る現象がみられたが、La修飾触媒では未修飾と比較して初期分解反応生成物の選択性に顕著な差はみられなかった。このことは、希土類修飾の効果が、初期の分解生成物選択性に影響するのではなく、その後の逐次反応に影響を与えていることを示している。高転化率領域でエチレン・プロピレンを多く得るためには、プロピレンやブテンの芳香族化反応を抑制するとともに、初期反応で生成したオレフィン単分子的に分解させることが重要となる。希土類修飾は、触媒上へのオレフィン吸着を抑制することから、触媒活性点近傍のオレフィン濃度が減少し、芳香族化を抑制し単分子分解反応の選択率を向上させる機能があるものと考えられる。

参考文献

- [1] Krannila, H., Haag, W. O., Gates, B. C., *J. Catal.*, **135**, 115 (1992).

第7章 脱水素反応との複合化および ヘキサン・ナフサの反応

7-1. 脱水素反応との複合化

7-1-1. 緒言

n-ブタン等のパラフィンをゼオライト触媒を用いて接触分解すると、エチレン、プロピレン等の他にメタン、エタン等の軽質パラフィンおよびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族（以下、BTX）が多く生成する。すでに述べたように、HZSM-5に希土類（ランタン等）を多く担持した触媒を用いるとBTXの生成が抑制され、エチレン・プロピレン収率が向上することがわかった。しかしながら軽質パラフィンについては希土類担持によっても生成は抑制されず、転化率90%以上では約30%（原料炭素原子基準）のメタン、エタン、プロパンが生成した。このような軽質パラフィンの生成は、主に分解の開始反応で生成していると考えられており、単純に固体酸の作用だけでパラフィンの分解を行おうとする際にはこれらの生成は避けられない[1]。これに対して、第6章で述べたように、固体酸を用いてオレフィンを単分子的に分解することができれば軽質パラフィンの生成は少なくできる可能性がある。希土類修飾HZSM-5は、その表面特性により触媒表面のオレフィン濃度を低く保つことができるため芳香族生成は抑制されオレフィンの単分子的分解選択性が向上すると考えられる。従って希土類修飾HZSM-5を用い、あらかじめ脱水素したオレフィンリッチな原料を分解すれば軽質パラフィンの生成が低減できると考えた。このことを確認するため、リアクター内の上段に脱水素触媒を充填し、下段に希土類修飾HZSM-5を充填した2段リアクターによるn-ブタンの脱水素-分解反応の検討（脱水素反応と接触分解反応の複合化）を行った。

7-1-2. 実験方法

(1) 触媒および試薬

反応原料のn-ブタンおよびn-ブテンは純度99.8%以上のものを用い、その他のガスについても、第3章に記載のものと同一のものを用いた。ゼオライト触媒については、すでに述べた方法で調製したものを使用した。ここで使用したものは、10%La/ZSM-5および10%Pr/ZSM-5である。また、脱水素触媒としては、ここでの接触分解条件と近い反応条件で使用できるものとして、Pt-Sn系の脱水素触媒[2] (0.6%Pt-1%Sn/Ca-ZnAl₂O₄触媒)を選定した。調製方法は文献[3]に従って行った。なお、上記文献ではCa-ZnAl₂O₄は酸化亜鉛、ベーマイト、アルミン酸カルシウムから調製しているが、ここではZn-Al₂O₄およびCaAl₂O₄ (試薬、添川理化学製、純度99.9%以上)を用いた。

(2) 反応および分析方法

反応装置は第3章に記載したものと同一である(内径10 mm, 石英製リアクター)。0.6%Pt-1%Sn/Ca-ZnAl₂O₄触媒の反応では粒状(10-22 mesh)の上記Pt-Sn/Ca-ZnAl₂O₄触媒で0.5gを石英砂等で希釈せずにそのままリアクターに充填した。触媒層の長さは8 mmであった。

脱水素-分解の2段反応(タンデム反応)では、脱水素触媒としてPt-Sn/Ca-ZnAl₂O₄触媒3gを用い、分解触媒としては10%Pr/ZSM-5触媒0.5gを用いた。リアクターは上記と同じ内径10mmの固定床流通式グリスレスリアクターを用いて行った。リアクター上段の脱水素触媒充填部の加熱には本間理研製の加熱部全長12 cmのセラミックヒーターを用い、下段の分解触媒充填部にも同じく本間理研製の加熱部全長12 cmのものを設置して行った。

Pt-Sn/Ca-ZnAl₂O₄触媒は希釈せずにそのまま充填した(触媒層長50 mm)。10%Pr/ZSM-5触媒は石英砂で希釈し、触媒層の長さが50 mmになるようにして充填した。各触媒層の上下には石英砂を充填した。触媒を充填後、窒素を30 cm³ min⁻¹、酸素を8 cm³ min⁻¹で流しながら、触媒床の上段の温度は580℃まで、下段の温度は650℃まで2時間で昇温し、そのまま1時間

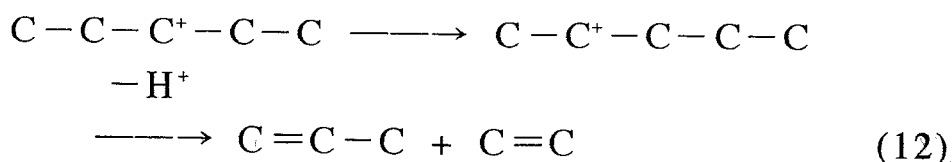
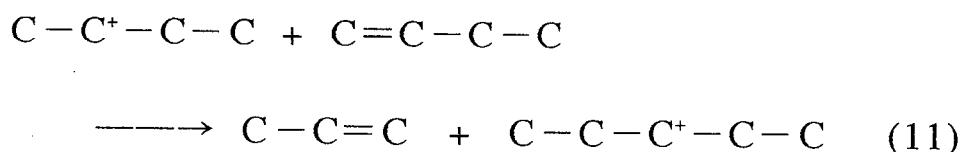
前処理を行った。前処理終了後、リアクター内を窒素でパージし、その後所定量のn-ブタン、窒素（GC分析用内部標準）、スチームを供給して反応を開始した。生成物の分析は第3章に記載の方法と同じである。

7-1-3. 結果と考察

(A) n-ブテンの接触分解

前章（第6章）で述べたように、ブテンが単分子的に分解すればエチレン2分子が生成する可能性がある。これまでの実験結果から、希土類修飾HZSM-5では、未修飾HZSM-5と比較して単分子的分解の選択性が増大すると考えられたため、基質としてn-ブテンを用い分解反応を行った。結果をTable 7-1に示す。

生成物としてはエチレンだけでなくプロピレンも多量に生成した。このことから、希土類修飾HZSM-5での分解反応においても単分子反応のみでなく、例えば以下に示すような二分子反応プロセスが起こっているものと思われる。



このように希土類修飾HZSM-5触媒でも、二分子反応は完全には抑制されていないことが確認された。希土類修飾と未修飾HZSM-5での結果とを比較すると（第4章，4-3-1 節），希土類修飾触媒では上述のように式(11)のC₅カルベニウムイオンが分解しやすいのに対し，未修飾触媒ではさらに重質化したり芳香族化する割合が高いものと推測される。

いずれにせよ，より大きなオレフィンが単分子的に分解できれば軽質オレフィンの収率は向上する。従ってパラフィンをも有る程度脱水素した状態でうまく分解できればエチレン・プロピレン収率の向上が期待できる。

Table 7-1 Yields of Products in Cracking of 1-Butene Catalyzed by ZSM-5 Catalysts (650°C)

entry	Conv. (%)	Yield (%)		ethylene	propylene	2-butene	butadiene	BTX	methane	ethane	propane	butane	C ₅₊
1 ^a	96.6	38.8	31.5	3.2	0.2	11.2	4.6	0.9	1.8	0.9	0.7		
2 ^b	90.8	28.0	28.1	6.1	0.3	20.4	2.6	1.0	1.1	0.9	1.6		
3 ^c	96.1	45.0	33.5	4.1	0.1	1.9	5.4	0.5	0.9	0.7	0.2		

^a Catalyst, 10%La/ZSM-5, 0.3g; 1-butene, 6.9 kPa; steam, 37 kPa; N₂, balance; total flow rate, 27 cm³ min⁻¹.

^b Catalyst, HZSM-5, 0.3g; 1-butene, 6.9 kPa; steam, 37 kPa, N₂, balance; total flow rate, 27 cm³ min⁻¹.

^c Catalyst, 10%La/ZSM-5, 0.3g; 1-butene, 2.0 kPa; steam, 83 kPa; N₂, balance; total flow rate, 36 cm³ min⁻¹.

(B) n-ブタンの脱水素反応

脱水素-分解の2段反応の検討を行うに際して、脱水素触媒 (0.6%Pt-1%Sn/Ca-ZnAl₂O₄) のみを用い、n-ブタンを基質とした反応条件および反応成績についての検討を行った。結果をFig.7-1に示した。n-ブタンの転化率は580~600℃で20~30%であった。脱水素反応は多量の水素ガス存在化でも効率よく進行し、また水素で希釈した場合、ブタジエンの生成が少なくなった。水素はブテンがさらにブタジエンまで脱水素されるのを抑制する効果があるものと思われる。ブタジエンは固体酸触媒上で芳香族化しやすいことが報告されているため [4]、オレフィンを多く得ようとする場合にはその生成は少ない方が好ましい。従って、以下の脱水素-分解二段反応においては、水素を希釈ガスとして使用することとした。

(C) 脱水素反応と接触分解反応の複合化

上述の検討を踏まえて、リアクター上段に脱水素触媒 (0.6%Pt-1%Sn/Ca-ZnAl₂O₄)、下段に接触分解触媒 (10%Pr/ZSM-5) を充填し、脱水素-分解の二段反応を行った。結果をTable 7-2に示した。二段反応 (entry 2) でのエチレン、プロピレンの収率は、分解反応のみの場合 (entry 1) よりも高くなり、その生成物分布はブテン・ブタン混合ガス (30%ブテン/70%ブタン) を原料とした場合 (entry 3) の値に近かった。この結果から、飽和炭化水素をある程度脱水素した後に、単分子分解が起こりやすい接触分解触媒で分解することができればエチレン・プロピレン収率が高められることが確認された。

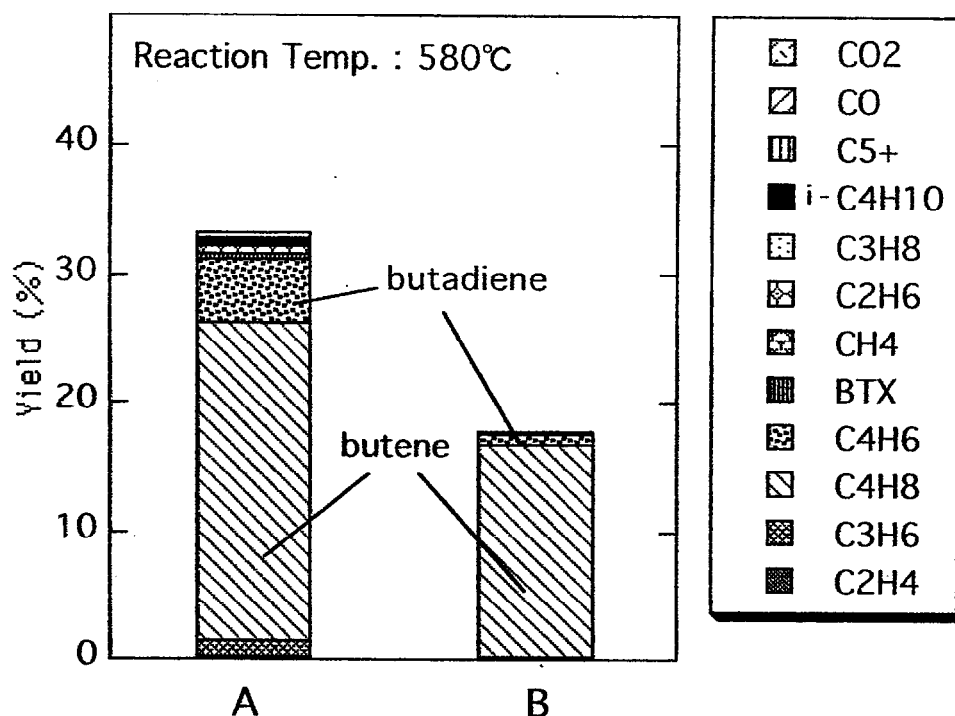


Fig. 7-1 Distributions of Products in Dehydrogenation of n-Butane Catalyzed by Pt-Sn/Ca-ZnAl₂O₄.

Reaction conditions : temperature, 580°C ; catalyst, 0.5g ; n-butane, 26 kPa ; steam, 55 kPa ; N₂, balance; total flow rate, 10.8 cm³ min⁻¹ (entry A); n-butane, 13 kPa ; H₂, 51 kPa; steam, 27 kPa; N₂, balance; total flow rate, 21.8 cm³ min⁻¹ (entry B).

Table 7-2 Yields of Products in Dehydrogenation-cracking of n-Butane

Entry	1 ^a	2 ^b	3 ^a
Catalyst	10%La/ZSM-5	Pt-Sn/Ca-ZnAl ₂ O ₄ + 10%Pr/ZSM-5	10%La/ZSM-5
Reactant	n-butane	n-butane	1-butene 30vol% + n-butane 70vol%
Conversion (%)	96.4	98.0	— ^c
Yield (%)			
ethylene	29.9	35.9	34.0
propylene	19.7	21.7	21.4
butene	4.5	4.0	4.5
butadiene	0.1	0.1	0.1
BTX	6.8	7.5	7.4
methane	12.9	10.4	11.4
ethane	16.6	9.3	12.3
propane	2.8	3.2	2.6
i-butane	0.2	0.4	0.2
C ₅₊	1.0	0.7	0.8
CO	0.4	2.0	0.5
CO ₂	1.5	2.8	2.4
C ²⁼ +C ³⁼	49.6	57.6	55.4

^a Catalyst, 0.5g; temperature, 650°C; reactant, 26 kPa; steam, 55 kPa;
N₂, balance; total flow rate, 10.8 cm³ min⁻¹.

^b Catalyst, 3g (Pt-Sn/Ca-ZnAl₂O₄), 0.5g (10%Pr/ZSM-5); temperature, 580°C
(Pt-Sn/Ca-ZnAl₂O₄), 650°C(10%Pr/ZSM-5); reactant, 22 kPa ; steam, 46 kPa;
H₂, 16 kPa; N₂, balance; total flow rate, 12.9 cm³ min⁻¹.

^c not calculated .

7-1-4. 結 言

希土類修飾HZSM-5触媒では、未修飾HZSM-5と比較して炭化水素の単分子分解が起こりやすくなっている。未修飾HZSM-5でオレフィンを分解しようとした場合は、二分子反応等で芳香族ができやすいが、希土類修HZSM-5ではエチレン、プロピレンへの分解が促進される。したがってパラフィンをある程度脱水素しオレフィンリッチにした状態で分解する二段反応によりエチレン・プロピレン収率を高めることができた。エチレン・プロピレンを多く得るためには、単分子分解をいかに促進するかが重要と思われる。

7-2. ヘキサンおよびナフサの反応

7-2-1. 緒 言

これまで主にn-ブタンをモデル原料として用いてきた。より炭素鎖が長いものでも、直鎖の場合は分解機構的に同等な成績が得られるものと考えられる。しかしながらナフテン類や分岐パラフィンの場合はかなり収率が変わることが予測される。そこで炭素数の異なる直鎖のものとしてはn-ヘキサン、またナフテン類および分岐パラフィンを含むものとしてナフサを用いて接触分解反応を行った。

7-2-2. 実験方法

ここで用いた触媒は10%La/ZSM-5である。反応装置および生成物の分析方法は第3章に記載のものと同一システムで行った。n-ヘキサンは和光純薬製の特級試薬を特に処理せずにそのまま用いた。ナフサは工業用の"ライトナフサ"を用いた。

使用したナフサの組成分析値をTable 7-3に示した。主成分はC5~C7の直鎖および分岐パラフィンであるが、ナフテン類を14wt%程度、および芳香族分を数wt%含んでいる。ナフサを用いた場合の反応成績では、"転化率"は用いずに、生成物の収率（炭素基準）のみを用いて、他の原料（n-ブタン、n-ヘキサン）の場合との比較を行った。

Table 7-3 Composition of naphtha (light naphtha)

comp	MW	wt%	wt%/MW	mol%	MW×mol%
BZ	78.11	1.33	0.01703	1.42	110.98
TOL	92.14	1.2	0.01302	1.09	100.13
EB	106.17	0.24	0.00226	0.19	20.03
P,M-X	106.17	0.5	0.00471	0.39	41.72
O-X	106.17	0.19	0.00179	0.15	15.85
C9+A	120.19	0.16	0.00133	0.11	13.35
i-C4P	58.12	0.37	0.00637	0.53	30.87
n-C4P	58.12	2.27	0.03906	3.26	189.42
i-C5P	72.15	12.85	0.17810	14.86	1072.27
n-C5P	72.15	17.02	0.23590	19.68	1420.24
i-C6P	86.18	18.17	0.21084	17.59	1516.21
n-C6P	86.18	14.13	0.16396	13.68	1179.09
i-C7P	100.21	7.41	0.07394	6.17	618.33
n-C7P	100.21	4.87	0.04860	4.06	406.38
i-C8P	114.23	2.45	0.02145	1.79	204.44
n-C8P	114.23	1.47	0.01287	1.07	122.66
i-C9P	128.26	0.66	0.00515	0.43	55.07
n-C9P	128.26	0.48	0.00374	0.31	40.05
i-C10P	142.28	0.07	0.00049	0.04	5.84
n-C10P	142.28	0.04	0.00028	0.02	3.34
C5N	70.13	1.22	0.01740	1.45	101.80
C6N	84.16	6.67	0.07925	6.61	556.58
C7N	98.19	4.51	0.04593	3.83	376.34
C8N	112.21	1.17	0.01043	0.87	97.63
C9N	126.24	0.35	0.00277	0.23	29.21
C10N	140.26	0.06	0.00043	0.04	5.01
C3-	44.1	0.02	0.00045	0.04	1.67
C10+	142.28	0.12	0.00084	0.07	10.01
TOTAL	83.45	100	1.19839	100	8344.55

• P: paraffin, N: naphthene (cyclic alkanes),

A: aromatics

7-2-3. 結果と考察

触媒として10%La/ZSM-5を用いてn-ヘキサンおよびナフサの接触分解を行った結果をn-ブタンの場合とともにFig.7-2に示した。この結果から、n-ヘキサンの場合はブタン原料の場合とほぼ同等の生成物分布が得られることがわかる。しかし、n-ブタンの場合よりも芳香族がしやすいと考えられる。ナフサのようにナフテン類や分岐パラフィンを多く含むものでは、原料の炭素数が同等でもエチレン+プロピレン収率は低くなった。

また、ナフサの場合、特に留意しなければならないのは、C5以上の留分であまり分解せずに残った成分が多かったことである (Fig.7-2, C5+)。Fig.7-3およびFig.7-4に、反応原料に用いたナフサと、これを分解した場合の生成物のガスクロマトグラフ・チャートの比較を示す。この反応前後のチャートで、ピーク強度があまり減少していない成分として分岐の多いパラフィン類 (2,2-ジメチルブタン, 2,2-ジメチルペンタン, 3,3-ジメチルペンタン, 2,3-ジメチルペンタン, 1,1-ジメチルシクロペンタン, ジメチルシクロペンタン) の転化率が低くなっていた。このことは、嵩高いパラフィンがZSM-5触媒の細孔内に入りにくいためと考えられる。

このように本触媒系では直鎖パラフィンと分岐パラフィンでは反応性に差がみられた。本検討ではナフサの反応についてさらに詳細な反応条件の検討は行わなかったが、後の検討で、ナフサを用いた場合でもブタンの場合と同等な高いエチレン・プロピレン収率が得られ、希土類修飾の効果が確認された[6]。

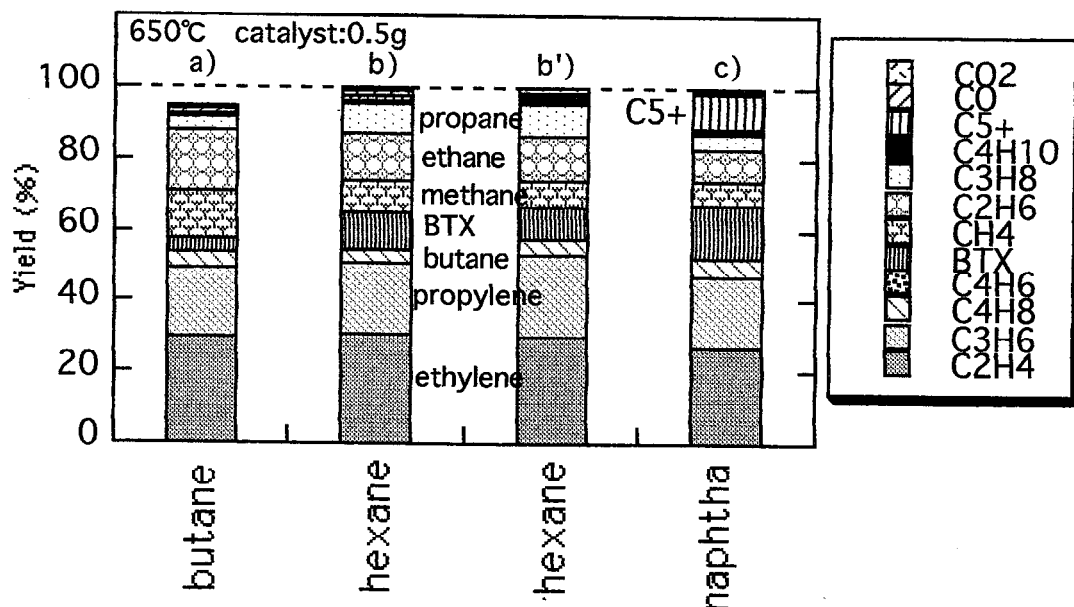


Fig.7-2 Product Distributions in Cracking on 10%La/ZSM-5

- a) n-butane, $0.44\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$; N_2 , $2.1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; H_2 , $11\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$;
 steam, $5.9\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; S/O, 0.64.
- b) n-hexane, $0.42\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$; N_2 , $2.1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; H_2 , $11\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$;
 steam, $5.9\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; S/O, 0.67.
- b') n-hexane, $0.42\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$; N_2 , $2.1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; H_2 , $11\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$;
 steam, $9.7\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; S/O, 1.0.
- c) naphtha, $0.53\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$; N_2 , $2.1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; H_2 , $11\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$;
 steam, $9.7\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$; S/O, 0.88.

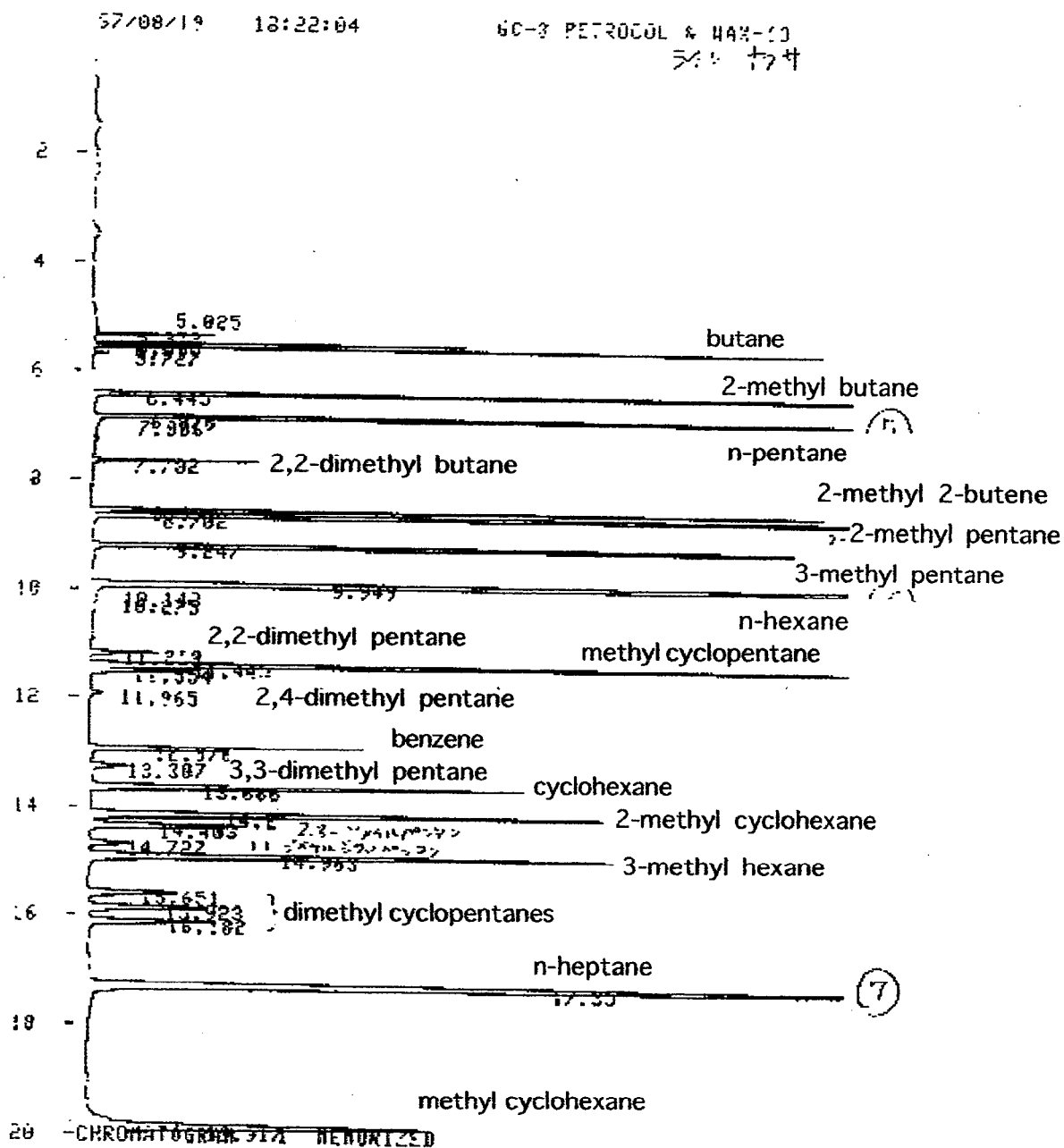


Fig.7-3 Gas Chromatograph Profiles of Naphtha

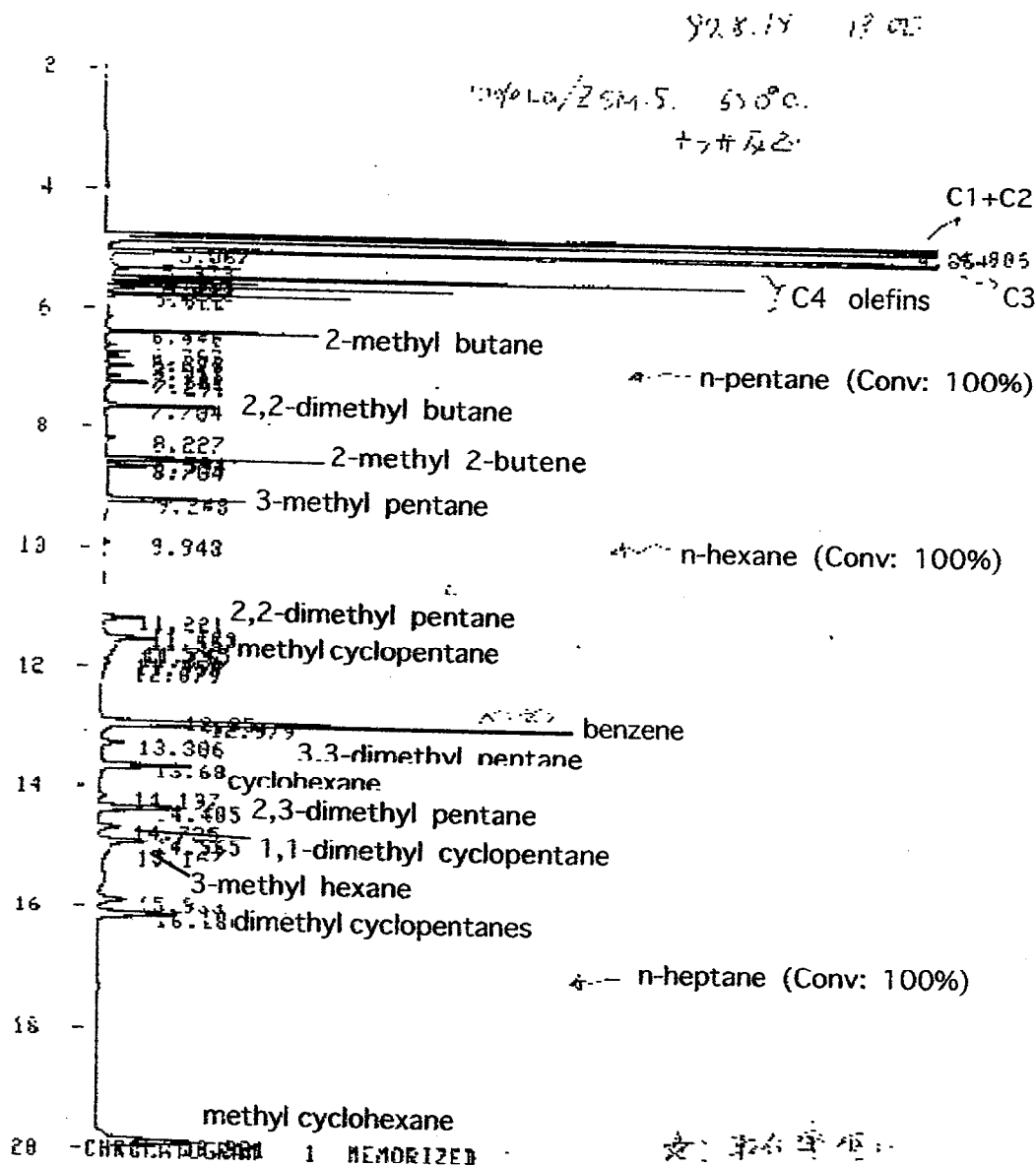


Fig.7-4 Gas Chromatograph Profiles of Naphtha Cracking Products

7-2-4. 結 言

希土類修飾HZSM-5触媒では、n-ブタン以外の炭化水素でも直鎖状のもの（n-ヘキサン）では同等の反応成績が得られた。しかしながら、分岐パラフィンやナフテンを多く含む原料（ライトナフサ）では、目的とする軽質オレフィン（エチレン・プロピレン）の収率がやや低くなった。また分岐度の高いパラフィンは分解しにくいこともわかった。これはZSM-5の細孔径が影響しているものと思われる。工業的なナフサ分解でエチレン・プロピレンを得ようとする場合には、反応条件についてさらに詳細な検討する必要があるが、やはり希土類修飾によって芳香族を抑制する、といった機能が重要な鍵となるものと考えられる。

参考文献

- [1] Cumming, K. A., Wojciechowski, B. W., *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 38, 101 (1996).
- [2] M. Saima, *Petrotech*, 15, 972-977 (1992).
- [3] G. P. Khare, R. A. Porter, US Patent 5 344 805 (1994).
- [4] Ono, Y., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34, 179 (1992).
- [5] 難波征太郎, 八嶋建明, *触媒*, 27, 542-546 (1985).
- [6] Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka, *Catalysis Surveys from Japan*, 4, 157 (2001).

第8章 総 括

本研究では、パラフィンの酸化分解および固体酸による接触分解を検討し、酸化分解においてシリカ上の水酸基がラジカル分解を促進する効果を有すること、また酸素非共存下の接触分解触媒として新たに希土類修飾HZSM-5が有効であることを見出した。また希土類修飾HZSM-5の作用機構は、HZSM-5上へ担持された希土類による炭化水素の吸着脱離挙動の変化によるものと推測した。

第1章「序論」では、化学工業におけるオレフィンの重要性、およびこれまで検討されてきたオレフィン製造に関する技術開発の流れについて概要を記した。また過去に検討されてきた触媒についてその問題点と課題について述べ、本研究の意義と目的を明確にした。

第2章「n-ブタンの酸化分解反応」では、分解反応における酸素共存の効果を確認し、各種シリカ存在下での酸化分解によるオレフィン合成の可能性を検討した。その結果、非晶質の無定形シリカでは、ラジカル分解反応が促進される現象がみられることがわかった。これに対し、ゼオライト等の結晶性のシリカではラジカル分解は抑制された。種々の検討の結果、シリカ表面の水酸基が、ラジカル分解反応の促進と関連のあることが示唆された。これらの結果から、水酸基を多く有するシリカを用いた場合、熱分解温度より低温での酸素存在下での酸化分解反応で比較的高いオレフィン収率が得られることがわかったが、ゼオライト等の結晶性のシリカでは酸素による効果は少なかった。また、シリカ上での酸化分解でのエチレン選択率に関しては高転化率でも30%程度の値が得られたが、プロピレンはさらに一酸化炭素まで酸化されるため収率が低下しやすく、エチレン・プロピレンの合計収率としては熱分解以上の収率は得られなかった。

第3章「各種固体酸によるn-ブタンの接触分解」では、種々の固体酸でのパラフィンの接触分解について、n-ブタンを基質として検討を行った結果を報告した。ゼオライトとしてY型，MFI型，およびMOR型のものを用い，それぞれの生成物選択性の比較を行った。また，ゼオライト以外のものとしては，酸性の粘土鉱物（セピオライト）および固体超強酸（硫酸根ジルコニア）を用いた反応も行った。これらの固体酸でn-ブタンの分解反応を行った結果，600～650℃で，ゼオライト，なかでもMFI型（HZSM-5）で最も高いオレフィン収率が得られることが確認された。しかしながら，芳香族（BTX: benzen, toluene, xylene）も多く生成するという結果であった。セピオライトおよび硫酸根ジルコニアでの分解活性は低かった。

さらに上記の結果から，HZSM-5に対して種々の修飾を行い，オレフィン（エチレン，プロピレン）収率の向上について検討を行った。Co, Fe等の脱水素能のある第四周期遷移金属を用い，イオン交換法または含浸法で修飾したH-ZSM-5を調製し，n-ブタンの分解反応を行った。しかしながらこれらの脱水素能のある金属との複合化では，パラフィンの生成量は減少するものの，芳香族の収率が大幅に増大し，オレフィン収率の向上はみられなかった。HZSM-5を直接修飾せず，脱水素触媒との物理混合も検討したが，同様な結果であった。また，脱水素能のある遷移金属を骨格内に含むゼオライト（メタロアルミノフォスフェート）類として，CoAPO-5，ZnAPO-5での反応も行った。この場合は，パラフィンの選択率が減少し，芳香族の生成もそれほど多くならずに，オレフィン選択率の向上がみられたが，分解活性が低いため，オレフィン収率の向上はできなかった。

一方，Mg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属を含むHZSM-5触媒を用いてn-ブタンの分解反応を行ったところ，未修飾の場合と比較して芳香族の生成が大幅に抑制され，エチレン・プロピレン選択率の向上がみられた。NH₃-TPD分析の結果，強酸点の量の減少がみられ，酸強度を弱めることによる水素移行反応および芳香族生成の抑制のため，オレフィン選択率が向上したものと考えられる。アルカリ土類修飾の中ではMg型で最もオレフィン収率が高かったが，全般に分解活性はもとのHZSM-5と比較してかなり低くなっていた。

第4章「希土類修飾HZSM-5による接触分解」では、アルカリ土類と同様な塩基性元素である希土類元素で修飾したHZSM-5でのn-ブタンの分解反応の結果について記載した。希土類の担持量をHZSM-5に対し0.5wt%～40wt%まで変化させ、分解活性および生成物選択性を調べたところ、10wt%の担持までは分解活性はそれほど変化せずに、芳香族生成の抑制およびオレフィン収率の増大がみられた。これにより、650℃でエチレン収率約30wt%、プロピレン収率約20wt%と、800℃での熱分解に近いオレフィン収率が得られた。

NH₃-TPDおよびCO₂-TPDの結果、希土類修飾ではHZSM-5の酸量・酸強度をそれほど変化させずに、触媒表面に塩基性を付与できていることがわかった。また、HZSM-5の表面をシラン処理し、外表面の酸点を被覆したHZSM-5との比較により、希土類修飾の効果は、外表面酸点の被覆のためではないことがわかった。さらに、スチームの共存により芳香族生成の抑制効果が促進される現象がみられた。これらのことから、希土類修飾HZSM-5では、担持された希土類の塩基性、および表面水酸基により、触媒表面でのパラフィン、オレフィンの吸着挙動が変化し、その結果、オレフィン同士の二分子や水素移行反応が抑制され、反応芳香族生成の低下およびオレフィン収率向上がみられたものと推測された。

第5章「希土類修飾HZSM-5における炭化水素の吸着脱離挙動」では、炭化水素のパルス吸着脱離法を用い、希土類修飾HZSM-5におけるパラフィン・オレフィンの吸着挙動を、未修飾およびアルカリ土類修飾のものと比較した結果について述べた。パラフィン、オレフィンのモデルとしてエタン、エチレンを用いた検討の結果、希土類修飾HZSM-5では、オレフィンであるエチレンの吸着が選択的に抑制される傾向がみられた。未修飾およびアルカリ土類修飾のHZSM-5ではそのような傾向はみられず、希土類修飾HZSM-5に特異的にみられる現象であることがわかった。このような吸着挙動の変化により、希土類修飾HZSM-5ではパラフィンの分解活性は低下せずに、生成したオレフィンの副反応（芳香族化）が抑制され、結果としてオレフィン収率が向上したものと推測された。

第6章「微分反応器による初期分解生成物の比較」では、各種修飾HZSM-5でのエチレン・プロピレンの生成経路を明らかにするため、転化率の低い領域（微分反応領域）でのn-ブタンの初期分解生成物を調べた。反応は滞留時間の極めて短い微分反応器を用いて行った。n-ブタンのHZSM-5上での分解（600～650℃）の初期反応は、メタンとプロピレンへの分解、エタンとエチレンへの分解、水素とブテンへの分解の3種であり、これらの反応の起こる確率はほぼ等しい結果となった。一方、Co修飾HZSM-5では分解初期に脱水素生成物であるブテンの生成が多く、反応が進行するにつれエチレンの選択率が高くなった。Mg修飾HZSM-5では、ブテンの生成が多くなる効果はみられなかったが、エタンよりもエチレンの方が多く生成した。Mg修飾の場合はCo修飾の場合とは異なる機構でオレフィン選択率が向上している可能性が考えられた。しかしながらLa修飾HZSM-5では、HZSM-5と比較して初期分解反応生成物に大きな変化はみられなかった。このことは、第4章の希土類修飾HZSM-5でみられたエチレン・プロピレン収率向上の結果が、分解の初期反応が変化しているためではなく、やはり第5章で記載したように生成したオレフィンの副反応が抑制されたためとする推測を支持するものである。転化率の低い条件では、Co修飾HZSM-5でエチレンが多くなるものの、第3章で示したように転化率が高い領域で芳香族が多くなるのは、Co修飾の場合は生成したオレフィンがさらに芳香族化しているものと考えられた。

第7章「脱水素反応との複合化およびヘキサン・ナフサの反応」では、それまでの検討で最も高いオレフィン収率の得られた希土類修飾HZSM-5を用い、さらに脱水素反応との複合化、およびn-ブタン以外の基質での反応を検討した。脱水素触媒としてPt-Sn系脱水素触媒（0.6%Pt-1%Sn/Ca-ZnAl₂O₄触媒）を選定し、リアクターの上段に脱水素触媒、下段に希土類修飾HZSM-5を充填した二段リアクターにより、n-ブタンの脱水素分解二段反応を行った。その結果、分解のみの反応と比較してエチレン・プロピレン収率の向上がみられた。この検討結果から、希土類修飾HZSM-5触媒は、オレフィンの分解にも利用可能であることが確認された。

さらに、ナフサの分解反応を行ったところ、ナフサの成分によって分解挙動が異なることがわかった。ナフサの場合、C 5 以上の留分のうち、分岐の多いパラフィン類（2,2-ジメチルブタン、2,2-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、1,1-ジメチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン）の転化率が低くなっていた。このことは、嵩高いパラフィンがZSM-5触媒の細孔内に入りにくいためと考えられる。

このように本触媒系では直鎖パラフィンと分岐パラフィンでは反応性に差がみられたが、後の検討で、ナフサを用いた場合でもブタンの場合と同等な高いエチレン・プロピレン収率が得られることが確認された。

以上のような検討から、本研究の結果をまとめると次のようになる。

- 1) 酸素共存下でのパラフィンの酸化分解において、無定形シリカ上の水酸基は、ラジカル分解を促進する効果を示す。一方、結晶性のシリカはラジカル分解を抑制する効果がある。
- 2) シリカ存在下、700℃での酸化分解によって得られるエチレン・プロピレンの最大収率は約45%であった。
- 3) 酸素非共存下でのパラフィンの接触分解によりオレフィンを得るための固体酸触媒としては、MFI型ゼオライト（HZSM-5）が適しており、さらに希土類で修飾することにより、n-ブタンまたはn-ヘキサンを接触分解し、50 wt%以上のエチレン+プロピレン収率が得られることがわかった。
- 4) 希土類の担持により、固体酸（HZSM-5）の酸性質に影響を与えずに塩基性を付与できることがわかった。
- 5) 希土類の担持により、HZSM-5上のパラフィンおよびオレフィンの吸着特性が大きく変化することがわかった。
- 6) オレフィンの副反応（芳香族生成）の抑制に対して、HZSM-5上に担持された希土類の塩基性および水酸基の関与が示唆された。
- 7) 脱水素と接触分解の複合化により、オレフィン収率向上の可能性があると確認された。

上記のような結果を踏まえ、以下に今後の課題を述べる。

- ・無定形シリカと他の触媒成分の複合化

無定形シリカはラジカル分解を促進する効果があり、また他の酸化物と比較して燃焼反応が起こりにくい。このことから、ラジカルを発生しうる酸化物（例えば希土類酸化物）上に無定形シリカを形成すること等により、燃焼反応を抑制しつつ高活性な酸化分解触媒系を構築する可能性が考えられる。

- ・ゼオライト系触媒の耐久性の把握とその向上策の検討

希土類修飾HZSM-5触媒の場合、その性能はスチーム共存下で顕著となる。一方、一般にゼオライト触媒はスチーム共存下では脱アルミにより劣化が促進されることも明らかとなっている。このため、スチーム共存下での耐久性の把握とその向上対策の検討が必要である。

- ・反応温度の低下

ゼオライト触媒では使用温度が低い方が耐久性の面で有利である。今回実施したような650℃付近の温度は、ゼオライトにとってはかなり過酷な使用条件といえる。できるだけ低温で転化率を上げる必要がある。ゼオライトによる分解自体は500℃程度でも起こるので、オレフィンの副反応を抑制しつつ、より低温での活性向上ができるかどうかが課題となる。ひとつの案としてはシリカ／アルミナ比の低い（200以下）ゼオライトを修飾して用いることが挙げられる。

- ・反応機構の解明および工学への応用

触媒物性の分析、および吸着脱離傾向の把握などにより、希土類修飾の機能が明らかになりつつあるが、選択率向上などの機構解明がまだ不十分である。細孔内の拡散などを視野に入れた解析が必要である。また、工学的な応用の面からは、SVの影響、反応速度の測定などの反応工学的なデータを採取する必要がある。これらのデータを通して反応形式の選定（固定床か流動床か、再生はどうするか等）をしなければならない。触媒自体の物性に関しては、希土類修飾HZSM-5触媒のスチーミングによる物性変化の詳細な確認もする必要がある。さらにここでの検討は、窒素または水素／スチーム下で

の希釈条件での分解であり、原料（例えばブタン）濃度は、供給ガス全体に対して20％程度である。炭化水素原料の濃度を高めた場合には水素移行反応や芳香族化反応が起こりやすくなることが考えられる。

今後は、これらの検討を踏まえて触媒耐久性の向上、および原料濃度の向上に向けた検討等を行い、接触分解によるオレフィン製造技術の実用化がなされることを期待したい。

謝 辞

本論文の作成にあたり，終始，多大なるご指導とご教示を賜りました東京工業大学工学部 化学工学科教授 大塚 潔 博士に厚く御礼申し上げます。

また，本論文をまとめるにあたり，東京工業大学 学術国際情報センター教授 新山 浩雄 博士，大学院理工学研究科 助教授 鈴木 榮一 博士，小松隆之 博士，山中 一郎 博士には，有益な御討論と御教示を頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。

本研究は，著者が（社）日本化学工業協会に在籍した折りに，通産省補助金事業「次世代化学プロセス技術開発（シンプルケミストリー・プログラム）」の一環として行った「ナフサ接触分解技術の開発」の研究成果の一部をまとめたものであり，この研究遂行にあたり，多くの方々のご協力を頂きました。

物質工学工業技術研究所（当時） 機能表面化学部長の水上 富士夫 博士ならびに元・機能表面化学部長 竹平 勝臣 博士はじめ、主任研究員 早川 孝 博士，鈴木 邦夫 博士，葭村 雄二 博士，村田 和久 博士，松崎 武彦博士には，研究遂行及び論文作成に関して，貴重な御助言と御指導を頂きました。

東京大学工学部（当時） 教授 御園生 誠 博士，東京工業大学理学部（当時） 教授 八嶋 建明 博士には，本研究の遂行にあたり，多大なる御支援，御指導を頂きました。

社団法人日本化学工業協会の松尾 俊次 博士 始め日本化学工業協会の皆様，元・日本化学工業協会山岡 昇氏，新エネルギー・産業技術総合開発機構および通商産業省（当時）と関連各企業の皆様には，本研究の推進にあたり多大なるご支援，御助言を頂きました。

日本石油化学（株）の佐藤 浩一氏，丸善石油化学（株）の澤田 悟郎氏，東燃化学（株）の又野 孝一氏，元・東燃化学（株）の塩沢 光治氏には，本研究の遂行にあたり多大なる御支援，御助言を頂き，また貴重な討論をさせて頂きました。

日本石油化学（株）の小西 知弘 博士，丸善石油化学（株）の及川 知氏，出光石油化学（株）の塩島 壮夫 博士および斎藤 昌男氏には，貴重な御助言と多大なる御協力を頂きました。

これら諸氏に心より感謝の意を表します。

さらに，本論文作成の機会を与えて頂くとともに，研究推進にあたって格別のご指導，御配慮を頂きました，出光石油化学（株）の化成品研究所 山本文忠 所長ならびに元・化成品研究所 岡田 吉夫 所長（現・開発部次長），大上 典行 室長に心より感謝の意を表します。また，プロジェクトの遂行を支えて下さいました開発部 魚井 倫武 部長（当時），大島 正敬 部長，笠原 俊一 課長，武藤 恒久 課長（当時）に感謝致します。

最後に，家族（貴子，宏優，那奈美）には，多くの週末や休日を本研究の遂行と論文の作成を進めることに費やし，共に過ごす時間を十分にもてなかつた間も，絶えず深い理解と暖かい支援，協力を受けました。ここに感謝致します。

2002年 3月

涌井 顕一

涌井 顕一