

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナフサ接触分解のためのH-ZSM-5ゼオライト触媒の設計とその性能
Title(English)	Design and performance of H-ZSM-5 zeolite catalyst for naphtha cracking
著者(和文)	望月大司
Author(English)	Hiroshi Mochizuki
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:甲第9499号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野村 淳子,小松 隆之,馬場 俊秀,原 亨和,福島 孝典
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9499号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 物質電子化学 専攻
Department of
学生氏名： 望月 大司
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 野村 淳子
Academic Advisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Design and performance of H-ZSM-5 zeolite catalyst for naphtha cracking (ナフサ接触分解のための H-ZSM-5 ゼオライト触媒の設計とその性能)」と題し、英文で書かれ、ライトナフサレンジの炭化水素を低級オレフィンへと効率的に転換する触媒の開発について述べたものであり、全 6 章から構成されている。

第 1 章「General introduction」では、ゼオライトの合成と炭化水素のクラッキングに関する研究背景を概説し、本研究の目的、意義について述べている。多様な化学品の原料として低級オレフィンが重要である。その中でプロピレンはその需要が堅調に増加している一方、エチレンの需要が低下しており、プロピレンを高選択的に合成する手法が求められている。低級オレフィンは工業的にはナフサの熱分解により得られているが、このプロセスでは多量のエネルギーを消費してしまう上、生成するプロピレン/エチレン比を 0.6 以上にできない。一方ゼオライトを固体酸触媒として用いた接触分解は、熱分解よりも低温で反応が進行し、エチレンよりもプロピレンを選択的に得られることからその実用化が期待されている。数あるゼオライトの中でもとりわけ ZSM-5 が触媒として注目されているが未だ十分な性能とはいえない。本論文では、ナフサ接触分解用触媒の設計に向けて ZSM-5 の性質が接触分解反応に及ぼす影響について検討した。

第 2 章「Control of crystallite size of H-ZSM-5 zeolites and their catalytic properties for cracking of *n*-hexane」では、ZSM-5 ゼオライトの結晶サイズ制御と、結晶サイズがヘキサン接触分解に及ぼす影響について述べている。結晶サイズ 100 nm 以下の ZSM-5 ナノクリスタルの合成は特殊な添加物や、多孔質カーボンなど鋳型を必要としてきたが、合成ゲル濃度を高くし、結晶化前にゲルを熟成させることで ZSM-5 ナノクリスタルの合成が可能であることを見出した。さらに、合成ゲル中の水の量を変えることで、容易に結晶サイズが制御できることを見出した。ヘキサン接触分解では、結晶サイズが小さいものほど反応物の逐次反応により生成するコークが生成しにくく、活性劣化が抑制されることが明らかとなった。

第 3 章「Enlargement of external surface area of H-ZSM-5 zeolite by alkali treatment for *n*-hexane cracking」では、水酸化ナトリウム水溶液処理による ZSM-5 の外表面積拡大が、ヘキサン接触分解に及ぼす影響について述べている。濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液を用いて処理することにより、外表面積の異なる ZSM-5 を得た。これらを用いて反応を行ったところ、外表面積が増加するほどコーク生成による活性劣化が抑制されることが明らかとなった。また、高い濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いることにより発現するルイス酸点は、脱水素反応を促進させ、コーク生成量を増加させるが、ルイス酸点は硝酸水溶液処理により除去できることを見出した。

第 4 章「Effect of Al content and Al state of H-ZSM-5 on catalytic activity for *n*-hexane cracking」では、ZSM-5 ゼオライト骨格内の Al 含有量および配位状態がヘキサン接触分解に及ぼす影響について述べている。Al 含有量の異なる ZSM-5 ゼオライトを用いてヘキサン接触分解を行ったところ、Al 含有量が多いものほど酸点当たりの反応速度は向上し、活性化エネルギーは低下することを見出した。²⁷ Al MAS NMR 測定から、Al 含有量が多いものほどゼオライト骨格内の Si-O-Al 結合角の小さいサイトに置換している Al 種が多いことが分かった。このことより、Si-O-Al 結合角の小さい活性点上では、接触分解反応の遷移状態がより安定化されることが示唆された。

第 5 章「Effect of acid site distributions in the pores of H-ZSM-5 zeolites on their catalytic properties」では、細孔内の酸点分布の異なる ZSM-5 ゼオライトの合成と、酸点分布が炭化水素接触分解に及ぼす影響について述べている。ZSM-5 細孔内の酸点分布は遷移状態の嵩高い 3-メチルペンタンの接触分解挙動から評価が可能であること、さらに合成に用いる構造規定剤の種類を変えることで酸点分布の異なる ZSM-5 の合成が可能であることを見出した。さらに ZSM-5 の酸点分布はヘキサン異性体の接触分解活性、生成物分布に影響を及ぼし、さらには触媒寿命にも影響を及ぼすことが明らかとなった。

第 6 章「Summary」では、本論文を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文はライトナフサレンジの炭化水素を低級オレフィンへと効率的に転換する触媒の開発のために、必要な性質と、それを満たすゼオライト触媒の調製に関する指針について述べたものであり、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があると認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 物質電子化学 専攻
Department of
学生氏名： 望月 大司
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 野村 淳子
Academic Advisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, I described influence of H-ZSM-5 properties on catalytic cracking of paraffins in order to design catalysts for naphtha catalytic cracking process.

In chapter 1, Introduction of zeolites and cracking reaction was described.

In chapter 2, I reported on the synthesis of nano-sized (~100 nm) H-ZSM-5 and the influence of crystallite sizes on the catalytic performance for *n*-hexane cracking. The influence of synthesis conditions on the crystallite size of ZSM-5 zeolite was examined. Then, different-sized H-ZSM-5 catalysts were used as catalysts for *n*-hexane cracking at 723-923 K.

In chapter 3, I reported on the enlargement of external surface of H-ZSM-5 with different crystallite sizes by alkaline treatment (treatment with NaOH aqueous solution) and influence of external surface area on catalytic performance for *n*-hexane cracking. The influence of treatment conditions on external surface area and physicochemical properties of ZSM-5 zeolite were examined. Then, H-ZSM-5 catalysts with different external surfaces area were used as a catalyst for *n*-hexane cracking at 723-923 K.

In chapter 4, I reported on the synthesis of H-ZSM-5 with different Al contents and influence of Al contents in ZSM-5 zeolites on Al distribution among 12 distinct T-site and on activity for *n*-hexane cracking. The influence of Al contents on Al state and Brønsted acid strength were examined. Then, H-ZSM-5 catalysts with different Al contents were used as a catalyst for *n*-hexane cracking at 673-923 K.

In chapter 5, I reported on the synthesis of H-ZSM-5 with different acid site distributions in the pores and influence of acid site distributions on catalytic performance for paraffin cracking. The influence of synthesis conditions on acid site distributions on ZSM-5 zeolites were examined based on C6 paraffins cracking at 623-673 K. Then, I investigated deactivation of H-ZSM-5 with different acid site distributions for *n*-hexane and methylcyclohexane cracking at 923 K.

Finally, I summarized this thesis in chapter 6.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).