

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナフサ接触分解反応におけるH-ZSM5ゼオライト触媒の長寿命化
Title(English)	Improvement in Durability of H-ZSM5 Zeolite Catalyst for the Catalytic Cracking of Naphtha
著者(和文)	秋山聰
Author(English)	Satoshi Akiyama
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10511号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野村 淳子,松下 伸広,北村 房男,馬場 俊秀,鎌田 慶吾
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10511号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		秋山 聰	
		氏名		職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	野村 淳子		准教授	審査員	鎌田 慶吾	准教授
	審査員	松下 伸広		准教授			
		北村 房男		准教授			
		馬場 俊秀		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Improvement in Durability of H-ZSM5 Zeolite Catalyst for the Catalytic Cracking of Naphtha」と題し、ナフサ接触分解反応における H-ZSM5 ゼオライト触媒の長寿命化について述べたものであり、英文で書かれ、6 章から構成される。

第 1 章「General Introduction」では、ナフサ接触分解反応の意義を述べ、熱分解プロセスとの対比、触媒となる固体酸物質としてのゼオライトの性質、機能を概説し、ナフサ接触分解を実現させるための課題について述べている。

第 2 章「Screening of Zeolite Topologies for the Catalytic Cracking of Naphtha」では、本反応に有望且つ入手・調製可能な 26 種のトポロジーを評価した結果を述べている。活性の高さ、失活のしにくさから、MFI トポロジーを有する ZSM5 ゼオライトを最適ゼオライトに選定した。

第 3 章「The Effective Silylation Evid of External Surface on H-ZSM5 with Cyclic Siloxane for the Catalytic Cracking of Naphtha」では、ゼオライト触媒の失活原因であるコークを生成しやすいたゼオライト外表面に存在する酸点を、様々なシリル化剤により不活性化させた結果を述べている。環状シロキサンをシリル化剤として使用すると、効率的にゼオライトの外表面酸点を被覆でき、接触分解反応の長寿命化に有効であることを見出した。ゼオライトの外表面酸点被覆について、反応評価および種々のプローブ分子を用いた FT-IR 解析により評価した。反応評価では、ゼオライト細孔に入らずゼオライトの外表面に存在する酸点で反応する化合物を原料とし分解反応を行った。FT-IR 解析では、同様にゼオライト細孔に入らず外表面酸点に吸着するヘキサメチレンイミンをプローブ分子として吸着評価を行った。また、ナフサのモデル化合物であるヘキサンを用いて、ヘキサンがゼオライト外表面から細孔に進入していく過程をシリル化処理、未処理の触媒について追跡した。いずれの解析においても環状シロキサン処理した ZSM5 ゼオライトは外表面の酸点が不活性化されていることを示す結果が得られた。

第 4 章「Catalytic Cracking of Naphtha over H-ZSM5 Catalyst Controlled in Acid amount and metal loading amount」では、種々の Si/Al₂ 比の ZSM5 ゼオライトを用意し、脱水素能を有する金属を担持した効果を述べている。酸量の多いゼオライトに金属を担持すると触媒失活が早まるのに対し、酸量の少ないゼオライトに金属を担持した場合は長寿命化することを見出した。次に、酸量の多いゼオライトとして Si/Al₂=150 のゼオライトを、酸量の少ないゼオライトとして Si/Al₂=500 のゼオライトを選定し、金属担持および未担持の触媒を用いて反応速度解析を行った。その結果、Si/Al₂=500 のゼオライトに金属を担持した場合、ヘキサン転化における活性化エネルギーが他の触媒に比べ低いことが分かった。酸量の少ないゼオライトへの金属担持により、分解反応と脱水素反応が協動的に進行することで、反応が効率的に進行したと推察した。

また、脱水素能の確認として酸点を有しない担体に金属を担持して、接触分解反応を行ったところ、酸による分解、オリゴマー化が起こらないため、生成物のうち芳香族は、ベンゼンのみであることを確認した。一方で、金属担持ゼオライトを用いた接触分解反応の生成物中の芳香族成分は、酸性質により、ベンゼンだけでなく、トルエン、キシレンが生成することも確認した。また、原料として実ナフサを用いてもヘキサン同様の結果を示した。さらに、反応再生繰り返し評価に耐えうることも確認した。

第 5 章「Improvement in Durability of Catalytic Cracking of Naphtha over Metal Mixed ZSM5 Zeolite Catalyst with Oxidizing Gas」では、コークおよびコーク前駆体の酸化（ガス化、リフォーミング）作用を有する (1) CO₂あるいは (2) H₂O を導入し接触分解反応を行った結果を述べている。(1) まず、第 4 章で見出した触媒を用い CO₂を同伴させて反応を行ったところ、大きく触媒寿命が延びることを確認した。これは、ゼオライトに担持した金属が脱水素だけでなくコーク酸化も担っているためと考察した。また、酸化反応活性が高い担体に金属を担持して ZSM5 ゼオライトと混合しても同様に長寿命化することを見出した。この結果は、脱水素活性の高い金属を直接ゼオライトに担持せずに、他の担体上でその機能を発現させることができることを意味している。(2) 次に、H₂O を同伴させて反応を行った。その結果、早期に著しい活性低下が見られた。これはゼオライト骨格からの高温スチームによる脱 Al が進行し、酸性質を失った結果と考察した。H₂O を同伴させる場合、コーク劣化だけではなく、水熱劣化対策を行う必要がある。ゼオライトの水熱安定性を高めるにはリン酸種の担持が有効であることが知られているが、本反応は 650℃の高温での実施となるため、さらに高い水熱安定性が求められる。反応温度より高い温度での長時間のスチーム処理による耐水熱性評価を行った。検討の結果、2 種の化合物をゼオライトに担持することで高い耐水熱性が発現することを見出した。その結果、H₂O 共存下において、長時間の反応が行えることを確認した。

第 6 章「Summary」では、本論文を総括し、本研究結果の意義について述べている。

これを要するに、本論文はナフサ接触分解反応における H-ZSM5 ゼオライト触媒の長寿命化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。