

氏名	わくとしお 和久俊雄
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3942号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Light Alkane Conversion to Useful Chemicals on Modified ZSM5 Catalysts (修飾 ZSM5 触媒上における軽質アルカンから有用化学物質への変換技術)
論文調査委員	(主査) 教授 田中庸裕 教授 北川進 教授 江口浩一 教授 井上正志 教授 大江浩一

論文内容の要旨

本論文は、軽質アルカン類を有用な石油化学製品へと変換する新たな技術の開発ならびに、その反応機構を詳細に解明したものをまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、現在重要が高くかつ今後その重要が大きく伸びると予想される石油化学製品を世界規模で調査しその概観をまとめたものである。軽質アルカン類、重油などが余剰物質である一方、エチレン、プロピレンなどの軽質アルケンや、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族などの基礎化学品原料の需要は増加傾向にあることを指摘している。これは、今後軽質アルカン類を有用な物質に変換する技術が重要になることを意味し、その既往の技術についてまとめたものである。

第2章においては、ライトアルカンの脱水素反応における新たな触媒の開発を行った。Na-[Fe]ZSM5を白金の担体として用いた触媒が、ライトアルカン脱水素反応に高活性、高選択性かつ長寿命であることを見出した。この触媒は一般的な市販脱水素触媒であるPt-Sn/アモルファス触媒(アルミナ、シリカ)はもとより、現在世界で最も優れた脱水素触媒と比較しても優れた性能を有していることを確認した。

第3章においては、連続式酸素導入による生成水素の除去効果について検討を行った。ライトアルカンのアルケンへの脱水素反応における連続式酸素導入法の効果について検討を行ったところ、反応当初から反応物(プロパン)と酸素を共存させる従来法では得られない、生成物の収率向上効果を得ることができた。この系においては、酸化脱水素反応とは異なり、触媒表面上での炭化水素燃焼反応が気相酸素濃度の影響をうけるため、気相酸素濃度のコントロールが生成物収率に大きな影響を与えることがわかった。

第4章においては、ライトアルカンの芳香族化反応における連続式酸素導入による生成水素除去の効果について検討を行った。連続式酸素導入法により従来の共存法では得られない、高い芳香族選択性を達成できることを見出した。この反応系では触媒上における炭化水素類の燃焼反応はほとんどおこらず、ほとんどの燃焼反応が気相で起こることがわかった。さらに、酸素導入速度を変化させることにより、ほぼ化学量論量にあたる酸素を導入することが、最も芳香族収率を向上させることを確認した。

第5章においては、ライトアルカン、特にエタンの酸化バナジウム触媒上における酸化脱水素反応への連続式酸素導入法の効果に焦点を当てた。導入酸素量のコントロールによって、主反応である脱水素反応と副反応である炭化水素燃焼反応の選択性がどのように影響をうけるかを検討した。系内における気相酸素の濃度は、気相における炭化水素燃焼速度にのみ影響を与え、触媒表面上における酸化脱水素反応や炭化水素燃焼反応には全く影響を与えないことを、詳細な反応解析を行い各素反応の反応速度定数を比較することで明らかにした。また、酸化脱水素反応における気相での炭化水素燃焼反応の反応速度は、触媒上のそれと比べてはるかに小さく、気相酸素の濃度を精密にコントロールする効果はあまり大きくないことがわかった。

第6章においては、芳香族反応において、酸素導入により水素除去するのではなく、生成水素を共存硫黄化合物の水素化脱硫反応に使用することを試みた。プロパンとチオフェンを共存させることで、プロパン単独よりも芳香族化の反応速度を大きくできる事はすでに知られている。ここでは特に、脱水素する炭化水素類を変化させることで（プロパン、ヘキサン、デカン）その分子サイズの影響を調べた。予想通り、気質の分子サイズが大きくなるとチオフェンの脱硫速度は大きくなったが、同時に脱硫の劣化速度も大きくなった。さらに、チオフェンを共存させることで芳香族の選択性が向上することを確認した。これは、未脱硫ナフサから直接、脱硫と芳香族化を行うことができる可能性を示唆している。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、余剰傾向にある軽質アルカン類を有用な基礎化学品原料に効率的に変換することを目的とし、詳細な反応機構の解明をもとにした技術的な解決法の確立を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 触媒プロセス化学的アプローチにおいては、脱水素反応において、反応中に生成する水素を第三物質と反応させ系内から除去することが反応物収率の向上に大きく寄与することを見出した。その第三物質としては、酸素分子または硫黄化合物が有用であることがわかった。

2. 酸素分子を用いる系については、本結果を利用した酸素透過膜や多段式インジェクターを備えたプラグフローリアクターでの実用化が可能となることが示された。並行して起こる炭化水素の燃焼反応を抑制するために、酸素濃度を生成水素濃度と近くなるよう厳密にコントロールする必要があることを、新たな評価手法と詳細な反応解析の結果から明らかにした。

3. 触媒設計化学的視点からのアプローチからは、ナトリウム処理した [Fe]-ZSM5 に白金を高分散担持した触媒が、活性、選択性、触媒寿命の全ての点で、既存の脱水素触媒を上回る優れた性能を有することを見出した。

4. 鉄イオンの役割として白金微粒子の安定化に寄与することが示され、高性能を発揮する一因であることを報告している。本触媒は脱水素触媒としては新規なものであり、実用触媒系としても期待できるものである。

以上、本論文は、軽質アルカン類を有用な石油化学製品へと変換する新たな技術の開発ならびに、その反応機構を詳細に解明したものをまとめたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。