

学位論文の要旨

氏名

植田 靖宏

学位論文題目

接触分解プロセスにおけるゼオライトの反応性の評価と制御

本論文は、ガソリンを生成するFCCプロセスに対して、今後の需要に見合う石油製品を製造するために、化合物形態の制御に重点を置き、そのために触媒による反応物の拡散の制御と反応場による各素反応の反応速度論の制御の観点から、従来プロセスに代わる新規触媒の設計と反応場の見直しを行い、それにともなう新規FCCプロセスの提案について、以下に示す全7章により構成した。

第1章は、研究の背景として、重油の分解よりガソリンの生成が開始されて以来のFCCプロセスに関する動向や使用されてきた触媒について、また、FCC反応のメカニズムおよび現在のFCCガソリンの課題などについて記載した。さらに、本研究の目的と各章ごとの取り組みについて記した。

第2章は、FCCの新規触媒設計と反応場の見直しを行うために、まず、従来のFCCガソリンの問題点を明らかにするために、工業触媒と原料として中間生成物のドデセン（オレフィン原料）とドデカン（パラフィン原料）の混合物を用いて検討した。さらに、従来より知られている数種類のゼオライトをドデセンを原料に同一条件下（450℃）で使用し、各ゼオライトが有する酸量、酸強度、細孔径などがガソリン収率、オクタン価、生成物組成に与える影響について検討した。

その結果、分岐成分生成量の多いI型（シリカライト-1など）、芳香族生成量の多いII型（ZSM-5など）、I型とII型の中間の反応性を示すIII型（FCC平衡触媒）に大別できること明らかにした。

第3章は、高オクタン価の多分岐体に富むガソリンの収率を増大させるために、熱力学的平衡関係と素反応の反応速度論的制御から骨格異性化反応に有利な低温反応の活用について検討を行った。ここでは、2章で示した、I型とII型のゼオライトを用いて、反応性の異なるパラフィン、オレフィン原料に対して、低温で検討を行い、低温反応を活用するために、どのような性質のゼオライトが有用であるかを調べた。

その結果、オレフィン原料に対しては、I型の弱酸のシリカライト-1を用いることで、高い転化率と高い多分岐体濃度および高いガソリン収率が得られることを示した。一方、パラフィン原料に対しては、II型の強酸のZSM-5を用いなければ、高い反応性が得られないことが明らかになった。

第4章は、第3章の結果から、低温でオレフィンの骨格異性化とパラフィンの転化を促進させるためには、弱酸と強酸のゼオライトを組み合わせ用いることが望ましいと推察された。そのため、当研究室で調製を行った、内層がZSM-5、外層がシリカライト-1から成る傾斜組成ゼオライトS/Zが有効であると提案し、ドデカンとドデセンの混合原料を用い、低温で評価した。比較として、シリカライト-1単独、ZSM-5単独、シリカライト-1とZSM-5の混合物および500°CでのFCC-Eを用いた。

その結果、S/Zを用いることで、低温でも高い転化率が得られ、かつ従来触媒よりも著しく多い多分岐体濃度のガソリンを高収率で得られることを見出した。また、オクタン価も従来と同程度の値が得られた。この検討より、多分岐体を増やすためには、低温反応による反応速度論的制御と傾斜組成ゼオライトによる反応物の拡散の制御が重要であることを示した。

第5章は、上記まで使用したモデル原料から、実原料のVGOへと変更し、FCC反応初期からガソリン生成段階の反応後期までを総合的に検討した。ここでは、VGOの1次分解には、高温が必要であると予想されたので、反応初期を高温(530°C)、第4章までの結果より、多分岐体増産のためにガソリン生成段階の反応後期を従来プロセスより低温(350°C)にした、温度傾斜反応の活用を提案した。検討事項として、まず、FCC触媒を用い、温度傾斜反応のみの効果を検討した。次に、温度傾斜反応と傾斜組成ゼオライトを複合し、接触時間と反応温度およびマトリックスについて検討を行った。

結果として、FCC触媒を用いた温度傾斜反応の検討より、反応後期を低温化することにより、従来の反応条件に比べ、ガソリン収率、多分岐体濃度が増大し、芳香族が減少することを示した。しかし、多分岐濃度の増大はわずかで、芳香族の減少量が顕著であり、水素移行反応の抑制効果が高いと考えられた。傾斜組成ゼオライトを複合した結果、従来ガソリンに比べ多分岐体濃度が著しく増大することを示した。

以上より、温度傾斜反応による素反応の反応速度論的制御と傾斜組成ゼオライトによる反応物の拡散の制御を複合することで、多分岐体に富むガソリンを得ることが可能になることを示した。さらに、マトリックスとしてアルミナを混合しなければ、反応初期の温度を高温にしても高い転化率が得られないことから、その重要性についても示した。

第6章には、FCC反応後期を低温にするための新規FCCプロセスの提案を行った。従来のプロセスの熱収支をとると反応初期540°C、反応後期500°Cと求まり、400°C程度の低温を活用することは困難であることを確認した。そこで、本研究では、FCC装置のストリッパーとライザー中段に触媒クーラーを設置し、ストリッパーから高温の触媒を触媒クーラーへ送り込み、冷却し、ライザー中段へ冷却された触媒を供給する仕組みをとった。

その結果、熱収支から反応初期540°C、反応後期420°Cとなり、低温反応を含む温度傾斜反応の活用が十分に可能であることを示した。

第7章は、本論文の2章から6章までの研究目的とその成果についてまとめ記載した。本論文は、従来のFCC反応に対して、化合物形態制御の観点から、低温反応を含めた温度傾斜反応による各素反応の反応速度論的制御と傾斜組成ゼオライトによる反応物の拡散制御による異なる酸点での反応場の活用による2つのコンセプトを適用することによって、従来困難であった、高い多分岐体濃度のガソリンを高収率で得ることを可能にし、同時に高いオクタン価も得られることを示した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第374号	氏名	植田 靖宏
審査委員	主査	筒井 俊雄	
	副査	甲斐 敬美	中里 勉
<p>学位論文題目 接触分解プロセスにおけるゼオライトの反応性の評価と制御 (Evaluation and control of the reactivity of zeolites in the fluid catalytic cracking process)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文はガソリンを生成するFCCプロセスにおいて、今後の社会ニーズに見合う製品を製造するために、化合物形態の制御に重点をおき、触媒としてのゼオライトに対する反応物の拡散の制御および反応温度による反応速度論的制御の2つの面から、従来プロセスに代わる新規触媒の設計と反応場の見直しを行い、さらに新規FCCプロセスの提案について述べたもので、全文7章より構成されている。</p> <p>第1章は序章である。第2章では新規FCC触媒の設計を行うにあたり、種々のゼオライトを用いて同一条件下で反応性の比較評価を行い、ゼオライトが3タイプに分類されることについて述べている。</p> <p>第3章では多分岐体に富むガソリンを選択的に得るために、従来技術より低温での反応に着目し、オレフィンとパラフィン原料に対して適した反応性を与えるゼオライトを明確にするために、第2章の評価で異なるタイプとされたシリカライト-1, SAPO-11, ZSM-5を用いて検討を行い、十分なパラフィン分解活性を得るには強酸量の多いZSM-5が適しており、オレフィンの多分岐化促進には強酸量の少ないシリカライト-1を用いる必要があることを示した。</p> <p>第4章では新規ゼオライトの活用を試み、内層にZSM-5、外層にシリカライト-1を構造化した傾斜組成ゼオライトを用いることによって、細孔内への中間生成物の拡散を制御して、ガソリン中の多分岐体濃度と、ガソリン収率が従来技術に比べ飛躍的に増大することが示された。</p> <p>第5章では、実プロセスでの原料 (VGO) を用いて検討を進めている。実プロセスでは、原料の分解を高温で行った後、ガソリン生成段階を従来よりも低温化する必要から、反応初期を530℃、反応後期を350℃とした温度傾斜反応場の活用を提案した。この新規反応場と、傾斜組成ゼオライトおよびマトリックスのアルミナを活用することにより、従来ガソリンに比べ、多分岐体濃度が3倍増大し、ガソリン収率も同程度得られることが示された。</p> <p>第6章では、温度傾斜反応場を実現する新規FCCプロセス形態の提案を行っており、ストリッパーから反応塔であるライザー中段に触媒クーラーを設置することで、熱収支の観点から、本論文で提案する反応場を実現することができることを示している。第7章は結論である。</p> <p>以上、本論文は、環境適合性の高い多分岐体に富むガソリンの製造に関する研究で、反応速度論的制御および拡散の制御の観点から、新規反応場および新規触媒の設計について検討を行い、傾斜組成ゼオライトと温度傾斜反応場を活用することにより、従来技術では困難であったガソリン中の多分岐体濃度の増大を可能とし、さらにプロセスとして触媒クーラーを設置することで反応後期の低温化が可能であることを明らかにした。これは従来のFCC技術を根本から見直すものであり、触媒反応プロセス研究やエネルギー産業分野に対し大きく貢献するものである。よって、審査委員会は博士 (工学) の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 374 号	氏 名	植田 靖宏
審査委員	主 査	筒井 俊雄	
	副 査	甲斐 敬美	中里 勉
<p>平成25年2月7日(木)に論文発表会が開催され、審査委員を含む約20名の前で学位論文の内容が説明され、その後、以下に示すような質疑応答が行われた。いずれの質問に対しても満足すべき回答を得ることができた。</p> <p>質問1 傾斜組成のS/Zの粒子径および外層のSilicalite-1層の厚みはどれほどか？それは、目的とする生成物組成に対して適切であるのか？</p> <p>回答 SEM観察よりS/Zの粒子径は0.5~1μm、外層のSilicalite-1層の厚みは数100nm程度である。反応性を向上させるためには粒子径やSilicalite-1層の厚みをさらに小さくすることが望ましいと考えている。とくにSilicalite-1層の厚みは重要であり、その制御手法と、Silicalite-1層の厚みが反応性に与える影響について明確にすることは重要である。</p> <p>質問2 ZSM-5は市販のものを用い、Silicalite-1層は調製を行っているが細孔はつながっているのか？ また、外層での多分岐体の拡散制御について、具体的にどの程度の細孔径が適切なのか？</p> <p>回答 TEM測定よりS/Zが単結晶であることが分かり、S/Zの細孔はつながっていると推察される。また直鎖パラフィン原料がS/Zで高い転化率を示しており内層のZSM-5へ拡散していると考えられ、Silicalite-1の0.56nm程度の細孔径で十分効果が生じていると考えられる。</p> <p>質問3 温度傾斜反応において、高温部と低温部でそれぞれに望ましい接触時間(滞留時間)はどの程度なのか？</p> <p>回答 本論文では高温部と低温部の接触時間を等しくし、合計0.9sとした。高温部ではVGOの1次分解、低温部ではLCO留分の骨格異性化の促進を狙いとしている。高温部で接触時間を長くすると水素移行反応が促進され芳香族化の促進や過分解が生じることが予想されるため、低温部に比べ高温部の接触時間を短くすることが望ましいと推察される。</p> <p>質問4 温度傾斜反応のプロセスコンセプトでは使用済み触媒をリサイクルしているが、触媒の劣化の影響はないのか？ また、どの程度の劣化具合までなら活用可能なのか？ 劣化の程度によっては、触媒クーラーを再生塔とライザー間に設置する可能性も出てくるとの指摘。</p> <p>回答 本研究室で行った、コーク付触媒による反応性の検討においては、使用済み触媒でもかなり活性が残っている。とくに、低温場の反応後期では骨格異性化をターゲットとしており、酸量が極めて少ないゼオライトでも反応が促進することから、劣化触媒でも十分に反応は促進すると思われる。実用化の際には、再生触媒との混合比率の値など、定量的な検討も必要となろう。</p> <p>質問5 触媒クーラー設置新規プロセスにおいて触媒クーラーからの触媒循環量が多いが、ライザー中間で混合する際に、均一に混合されるのか？</p> <p>回答 本論文では、熱収支の観点から反応後期を低温化することが十分に可能であることを示した。しかし、プロセス設計においては、均一に混合可能なかの検討も必要となるので、実用化段階ではそのような流動面の検討も要であると考えられる。</p> <p>以上の結果から審査委員会は申請者が大学院博士後期課程修了者として十分な学力と見識を有するものと認め、博士(工学)の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。</p>			