

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス  
基盤技術開発プロジェクト」

事業原簿【公開】

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境部
-----	--------------------------------

## —目次—

概要	A- 1	
プロジェクト用語集	B- 1	
I. 事業の位置付け・必要性について		
1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性		
1.1 NEDOが関与することの意義	I - 1	
1.2 実施の効果	I - 4	
2. 事業の背景・目的・位置づけ	I - 5	
II. 研究開発マネジメントについて		
1. 事業の目標	II - 1	
2. 事業の計画内容		
2.1 研究開発の内容	II - 1	
2.2 研究開発の実施体制	II - 3	
2.3 研究開発の運営管理	II - 8	
2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	II - 11	
3. 情勢変化への対応		
3.1 加速財源の投入	II - 12	
3.2 技術検討委員の充実	II - 13	
3.3 中間評価への対応	II - 13	
4. 評価に関する事項		
4.1 事前評価	II - 14	
4.2 中間評価	II - 15	
4.3 事後評価	II - 19	
III. 研究開発成果について		
1. 事業全体の成果	III - 1	
2. 研究開発項目毎の成果		
2.1 高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発		
2.1.1 高性能ゼオライト触媒の開発	III - 5	
2.1.2 高性能ゼオライト触媒に関する性能評価・反応解析	III - 90	
2.2 高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発		
2.2.1 触媒の実用評価・改良及び実用化基盤技術の開発	III - 127	
2.2.2 プロセス基盤技術の開発	III - 141	
2.2.3 触媒によるナフサ接触分解に関するプロセス設計	III - 169	
2.2.4 革新的ナフサ分解プロセスに関する動向調査	III - 185	
IV. 実用化に向けての見通し及び取組		IV - 1
(添付資料)		
・添付資料-1 イノベーションプログラム基本計画		
・添付資料-2 プロジェクト基本計画		
・添付資料-3 技術戦略マップ(分野別技術ロードマップ)		
・添付資料-4. 1 事前評価関連資料(事前評価書)		
・添付資料-4. 2 事前評価関連資料(パブリックコメント募集の結果)		
・添付資料-5 特許・論文リスト		

# 概要

最終更新日

2014年 8月 21日

プログラム(又は施策)名	ナノテク・部材イノベーションプログラム		
プロジェクト名	グリーン・サステイナブルケミカル プロセス基盤技術開発/資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発/触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発	プロジェクト番号	P09010
担当推進部/担当者	<p>担当推進部 2009.04-2010.06 環境技術開発部 環境化学グループ 2010.07-現在 環境部 環境化学グループ</p> <p>担当者 主任研究員 山下 勝 2009.04-2009.08 主査 新井 唯 2009.04-2012.3 主幹研究員 江口 弘一 2009.08-2010.04 主査 吉田 宏 2010.04-2012.3 主任研究員 岩田 寛治 2010.04-2013.01 主査 並木 泰樹 2012.04-現在 主任研究員 山野 慎司 2013.01-現在</p>		
0. 事業の概要	<p>化学品の製造プロセスにおけるクリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、廃棄物の減容化等を実現し、将来にわたっても持続的に化学品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス（以下「GSC プロセス」という）の研究開発を行う。GSC プロセスの研究開発課題としては、i)有害な化学物質を削減、ii)廃棄物、副生成物を削減、iii)資源生産性を向上、iv)化学品原料の転換・多様化による独創的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目的とする。これにより、わが国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードしたサステイナブルな産業構造への貢献が期待できる。</p> <p>「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」(以降、「本事業」という)は、iii)資源生産性を向上できる革新的な化学プロセスの開発に位置する。本事業では、従来「熱分解法」により製造してきたエチレン、プロピレン等の基幹化学品製造プロセスにおいて、ナフサを効率的に分解できる触媒を開発して「接触分解法」に転換することにより、ナフサの分解温度の低下と目的とする基幹化学品収率の向上を図る。これにより、エネルギー多消費であった石油化学プラントの大幅な省資源化・省エネルギー化を可能とする技術を確立する。</p>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>国内の化学プラントにおける省エネ率は世界最高レベルであるものの、全産業に占めるエネルギー使用量は鉄鋼業に次ぐ27%と膨大であり、1980年代以降は横這い状況が続いている。将来、国内の化学産業が持続的に高付加価値な機能性化学品(セミバルク、ファイン)を安定的に供給するためには、クリーンかつ省エネで石油化学品を生産できる革新プロセスの開発が求められている。現在、ナフサ接触分解は、エチレン、プロピレン、ブテン、BTXなどの石油化学品を生産するための基幹プロセスであるが、現行技術では原料ナフサを850℃程度の熱分解で生産しており、この工程での消費エネルギー量は、化学産業全体の16%(石油化学産業全体の30%強)を占めるに至っている。原料を輸入に頼らざるを得ない日本にとって、今後もエチレンセンターが化学産業の中核的存在であると見込まれることから、ナフサ分解プロセスにおいて、革新的な高効率、省エネルギー化を図り、資源生産性の向上を図ることができるようになれば、将来的にも化学産業における産業競争力、国際競争力の強化に繋がるのが期待できる。</p> <p>本事業では、ナフサ分解プロセスにおいて、石油化学品の高収率、高選択、省エネルギー化が可能となる新規な触媒を用いた接触分解プロセスに関する基盤技術を確立する。</p>		

II. 研究開発マネジメントについて

**事業の目標**

現状のナフサ分解では、触媒は用いられておらず、熱分解でエチレン、プロピレン、ブテン、BTX等を生産している。このプロセスは、反応温度、反応時間、反応器の構造、フィード、経済性等により収率、選択性が制限され、大量のエネルギー投入を必要とするため、このプロセスを、触媒化プロセスに転換することができれば、収率や選択率の改善、プロセスの低温化（省エネルギー化）等が期待できる。これまでも、国内外で触媒の開発やナフサ接触分解の研究開発が行われてきたものの、実用化に至ったものはなく商用生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていないのが現状である。本研究開発では、新規触媒によるナフサ接触分解を実用化するため、触媒の開発・評価を行い、触媒の性能向上、長寿命化を図る。ナフサ分解から得られる目的生成物に対する収率、選択性を高めるとともに、プロセス内のエネルギーバランス、分離工程におけるエネルギー消費の最適化を行い、既存熱分解プロセスを代替し得る、触媒を用いたナフサ分解プロセスに関する基盤技術を確認する。

中間目標（平成 23 年度末）

- ①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発
  - ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上及び反応の低温化を図れる触媒プロセスを開発する。上記 4 成分への収率 63%以上（対熱分解比 5%向上）又は、エチレン、プロピレンへの収率 47%以上（対熱分解比 5%向上）とする。
  - ・触媒寿命については、再生後の初期活性 90%以上を達成する。
- ②高性能触媒によるラボスケールでの生産
  - ・ラボスケール装置により、ナフサ処理量 0.2kg/日以上を達成する。

最終目標（平成 25 年度末）

- ①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発
  - ・エチレン、プロピレン、ブテン類、BTX の収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。上記 4 成分の生成物収率 66%以上（対熱分解比 10%向上）又は、エチレン、プロピレンの収率 50%以上（対熱分解比 10%向上）とする。
  - ・触媒寿命については、再生 5 回後の初期活性 90%以上を達成する。
- ②高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発
  - ・国内外で稼動している実プラントレベルの生産量を想定し、セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量：5kg/日以上、触媒再生サイクル：48 時間以上、触媒再生時間：8 時間以内を達成し、実証規模プロセスの概念設計を行う。

事業の計画内容	主な実施事項	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	
	高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発	←		▼ 中間評価			→
	高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発	←		▼ 中間評価			→

開発予算 (会計・勘定別に 事業費の実績 額を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H21fy	H22fy	H23fy	H24fy	H25fy	総額
	一般会計	510	350				860
	特別会計（需給）			358	430	307	1,095
	加速予算 (成果普及費を含む)		121	94	214		429
	総予算額	510	471	452	644	307	2,384

開発体制	経産省担当原課	製造産業局化学課
	プロジェクトリーダー	国立大学法人東京工業大学 教授 辰巳 敬 (2009.09-2012.12) 国立大学法人北海道大学 教授 増田 隆夫 (2012.12-現在)
	委託先 (*委託先が 管理法人の場合は参 加企業数および参加 企業名も記載)	触媒技術研究組合 (参加4社) (2009.09-2014.02) [三井化学(株)、住友化学(株)、昭和電工(株)、東洋エンジニアリング(株)] (独)産業技術総合研究所 (2009.09-2012.03) (国)東京工業大学 (2009.09-2014.02) (国)北海道大学 (2009.09-2014.02) (国)横浜国立大学 (2009.09-2014.02)
情勢変化への対応	平成22年 7月: 実用化時の課題検討着手のため、加速によりセミベンチ装置を導入。 平成22年 9月: 実用化検討開始に併せて、技術検討委員を拡充(松本委員)。 平成23年 11月: 触媒寿命延長(劣化メカニズム解析)のため、加速により分析機器を導入 平成24年 8月: 実用化検討のため、加速によりセミベンチ装置の実ナフサ原料化改造等を実施。 平成24年 11月: 実用化検討のため、加速により触媒再生ガスのオンライン分析装置を導入。	
中間評価への対応	指摘事項に対しては、基本計画、実施方針または実施計画書に反映させることにより、指摘事項への対応を図った。特に、実用化に向けた触媒劣化メカニズムの解明と触媒寿命の向上、触媒再生反応メカニズム解析、触媒の工業的製造や実ナフサを用いた反応検討、シミュレータの構築と概念設計に注力した。	
評価に関する事項	事前評価	平成20年度実施 担当部 環境技術開発部及びナノテクノロジー・材料技術開発部
	中間評価	平成23年度実施
Ⅲ. 研究開発成果について	①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発 ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX への収率 66%【100%達成】又は、エチレン、プロピレンへの収率 50%【100%達成】 ・再生5回後の初期活性 92%【100%達成】	
	②高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発 ・セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量: 5kg/日【100%達成】、触媒再生サイクル: 48時間【100%達成】、触媒再生時間: 4.5~8時間【100%達成】 ・実証規模プロセスの概念設計を実施【100%達成】	
	投稿論文	「査読付き」20件、「その他」2件
	特許	「出願済」20件、「登録」0件、「実施」0件(うち国際出願7件)
	その他の外部発表(プレス発表等)	138件
Ⅳ. 実用化の見通しについて	基本的な考え方は、現行熱分解プラントと同形式である固定床リフォーマー型を採用し、競争力強化及び省エネルギー化を目指している。そのため、現在炉自体が寿命近くになってきている旧型分解炉のスクラップ&ビルトによるリフォーマー型接触分解炉の建設を行う。工程イメージは、本成果をベンチスケールで確認し、その後パイロット又はセミコマercial設備で確認・検証を行う。	
Ⅴ. 基本計画に関する事項	作成時期	21年 3月作成
	変更履歴	21年 12月改訂(「明日の安心と成長のための緊急経済対策(平成21年度補正予算(第2号))に係る研究開発項目④追加」) 22年 8月改訂(加速に伴い(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-2の達成目標を修正) 23年 1月改訂(平成22年度補正予算第1号による研究開発項目④-4、④-5追加) 23年 7月改訂(根拠法改正に伴う改訂) 23年 10月改訂(中間評価の結果に基づき、(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-1の内容を修正) 24年 3月改訂(研究開発項目③-4追加による改訂) 24年 9月改訂(研究開発項目②の一部追加実施に伴う改訂) 25年 2月改訂(研究開発項目③-1の目標修正、研究開発項目④の期間修正、評価に関する事項修正、業務方法書の改正による改訂)

**「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」  
用語集(五十音順)**

<b>あ行</b>	
圧力損失	固定層型の触媒反応プロセスにおいて、原料や生成物が反応管内を流れる際に、触媒層前後で圧力差が生じる現象。原料や生成物の流体がと触媒粒子間隙を流れる時に生じる粘性抵抗により生じる。
アルミナ源	ゼオライトは SiO <sub>2</sub> (シリカ)と Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (アルミナ)から構成されており、アルミナ源とは Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (アルミナ)の原料となる物質を示す。
アレニウスプロット	速度定数の対数を温度の逆数に対しプロットしたもの
イオン交換能	固体が接触している溶液中のイオンを取り込み、その固体が有するイオンを放出する能力
インターセクション(細孔)	ZSM-5 の結晶内には straight 孔と、それに交差する zig-zag 孔がある。その交差部分を特別にインターセクションと呼び、n-ブタンが 2 分子入る空間を持つ。
押出成形	触媒活性成分をアルミナ粒子などの造粒剤と混合した後、水などを加えて混練してペーストとする。それをシリンダー内に詰めて、ピストンでシリンダーに開けられた小さな穴から押し出し、必要な長さにかットして乾燥させる。その後、所定の温度で焼成することで触媒粒子を得る方法。
オートクレーブ	ゼオライト合成に用いる、ステンレス製の耐圧容器。
<b>か行</b>	
界面活性剤	分子内に水になじみやすい部分と水になじみにくい部分の両方をもつ有機物の総称で、洗剤の主成分としても用いられている
外表面積	触媒粒子における粒子外部表面の面積。ゼオライトのような多孔質体の場合、細孔内部の表面と、粒子外部の表面では反応活性や選択性等が異なる場合があることから、区別して扱う。
外表面シリル化	ゼオライト粒子の外表面酸点を選択的にシリル化剤により被覆する操作。
拡散	物質が濃度の高い所から低い所へと移動して一様な濃度となろうとすること。(たとえば、水の中にインクを一滴入れたとき、インクは時間をかけて水の中を拡散(移動)し、薄い均一な濃度の液になる。)
拡散距離	分子が拡散する距離。
活性	反応の起こりやすさ。
活性化エネルギー	化学反応が進行するために必要となるエネルギー。
含浸法	触媒の上に金属酸化物などを担持する方法。
吸着ポテンシャル	気体成分が固体表面に吸着する際のエネルギー変化量。
吸着空間容積	吸着した分子がすべて液体の状態で存在していると仮定したときの容積。
吸着平衡	固体への分子の吸着(分子が固体の表面に取り込まれること)と脱離(分子が固体の表面から離れること)の速さが等しくなった状態。見かけ上、吸着が生じなくなった状態。
吸着平衡圧	吸着平衡状態時の、固体に接する吸着成分の気体圧力。
吸着等温線	等温下で固体に吸着したときに、吸着平衡圧(または濃度)に対して吸着量をプロットしたもの。

キャラクターゼーション	調製した触媒の物理的・化学的性状を明らかにすること。触媒の表面積等の物性値、構造や化学組成、酸量等の化学的性質などの解析結果は、触媒反応の活性と対比される。
形状選択性	細孔サイズと反応物、生成物の分子サイズとの関係から生成物の選択性が影響を受けること(細孔の中では、細孔の空間よりも大きく移動できない分子は生成されない)であり、分子サイズとほぼ同じ径の細孔を有するゼオライトに見られる特徴。
結晶内拡散係数	ゼオライト結晶が持っている細孔の中で分子が移動する(拡散)時の、分子1つ1つの動きやすさ。
固体酸性	固体物質(ゼオライトなど)が酸の性質を有していること(この酸が反応場となる)。
構造規定剤	ゼオライトを合成する際に、その結晶構造を形作るために必要な材料。
コーキング	分解反応により、触媒上に炭素質の固体(コーク)が付着すること。触媒の活性劣化(反応が進行しにくくなる)の原因となる。
固定床型反応器	固体触媒を装置内に固定した反応器で工業反応器として最も広く使用される。
<b>さ行</b>	
細孔	ゼオライトなどの触媒には、ナフサに含まれる成分の分子の大きさと同程度の空間が連続的に存在しており、その小さな空間を細孔という。
再生	反応への使用に伴い性能が低下した触媒について、触媒性能を回復させること、または触媒性能を回復させるための処理。
酸点	触媒上の酸性を有するサイト。分解反応の活性点(反応が生じるサイト)となる。
酸性質	ゼオライトに代表されるアルミノシリケートには、固体表面上にプロトン(H <sup>+</sup> )を放出可能な架橋型水酸基が存在する。このプロトンが放出される場合、ブレンステッド酸性質が発現する。高温で処理すると水分子が脱離し、ルイス酸性質を示すようになることがある。また、骨格外アルミ種によるルイス酸性質の発現もある。酸の種類を見分けるには赤外分光法が有用である。また、酸量・酸強度を見積もる方法として、アンモニア昇温脱離法が知られる。
寿命(触媒)	触媒を用いた反応プロセスにおいて、触媒がある一定の水準以上の性能を連続的に保持する期間。「(触媒)ライフ」とも呼ぶ。 また、反応と再生を繰り返すことにより触媒を長期間使用するが、徐々に再生で触媒性能が回復しにくくなるのが一般的である。この長期的な触媒性能の低下により、触媒性能が一定の水準以下まで落ち込むまでの期間を触媒の寿命またはライフと呼ぶ場合もある。
触媒修飾	触媒の安定性や活性・選択性を向上するために、触媒に活性成分や助触媒を添加したりする方法。
触媒有効係数	細孔を持つ触媒の内部がどの程度有効に使用されているかを示す指標。この値が1に近づくほど触媒内の細孔がすべて有効に利用されていることを示す。ゼオライトのように反応する場が、触媒の細孔の中にある場合、触媒の細孔がすべて有効に使われることが望ましい。
充填層	固体(触媒)を充填して形成する層。
シリカアルミナ	シリカ(SiO <sub>2</sub> )とアルミナ(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )から構成される多孔性の非晶質の固体。結晶性のゼオライトとは異なり特定の骨格構造は持たない。

シリカ源	ゼオライトは $\text{SiO}_2$ (シリカ) と $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ) から構成されており、シリカ源とは $\text{SiO}_2$ (シリカ) の原料を示す。
シミュレーション	コンピュータを用い、模擬的に実験を行うこと。
Thiele 数	触媒粒子内における反応速度と拡散速度の比。
シェールガス	頁岩 (Shale) 層から採取される天然ガス (shale gas)。従来のガス田ではない場所から生産されることから、非在来型天然ガス資源と呼ばれる。アメリカ合衆国、カナダ、ヨーロッパ、アジア、オーストラリアに多く存在する。
スチーミング	触媒を高温の加熱水蒸気 ( $600^\circ\text{C}$ 以上が多い) で処理すること。ゼオライトの場合、骨格等からアルミニウム原子が抜けて構造が安定化されるため、触媒の前処理として行われることも多い。
水熱合成	高温高圧の熱水の存在下で固体物質を合成すること
ゼオライト	$\text{SiO}_2$ (シリカ) と $\text{Al}_2\text{O}_3$ (アルミナ) で構成された結晶性 (決まった形を持っている) の多孔質固体 (ナフサに含まれる n-ヘキサンなどの分子の大きさと同じ大きさの細孔が連続的に存在する)。
接触分解	触媒を用いて反応物を加熱分解すること。
成形	触媒等の粉末を固め、一定の大きさおよび形状を持つ塊とすること。錠剤状、円柱状、球状等、様々な形状がある。成形により得られる塊を「成形体」、成形された触媒を「成形触媒」と呼ぶ。「成型」とも表記される。
<b>た行</b>	
脱アルミニウム	シリコンとアルミニウムの結晶性複合酸化物であるゼオライトの骨格構造から、アルミニウムが抜ける現象。水蒸気処理や各種の反応中に起こり、ゼオライト自身の構造の安定性や酸量に影響を与える。
滞留時間	物質が特定の空間に留まる時間 (たとえば、100ml の空間に物質が 1ml/分の速さで流通されているとき、物質が留まる時間は 100 分となる)。
脱水素反応	反応物中の特定の箇所から水素を引き抜く反応。
炭素収率	原料中の炭素量に対する、ある生成物へと変換された炭素量の割合 (C-mol%)。
窒素吸着等温線	固体への窒素の吸着量と固体近傍の窒素圧力の関係。一般的には $-196^\circ\text{C}$ で測定が行われ、固体の表面積などの解析に用いられる。
逐次反応	量論式 $A \rightarrow R \rightarrow S$ で表わされるように、1 段目の反応 ( $A \rightarrow R$ ) の生成物である R が、次の反応 ( $R \rightarrow S$ ) の反応物となり次々に反応が進行すること。
中間体生成物	逐次反応の中間の生成物。 $A \rightarrow R \rightarrow S$ の逐次反応の場合、R が中間体生成物である。
低級オレフィン	エチレン+プロピレン。ブテン類を含むこともある。
テンプレート	有機構造規定剤を示す。
低密度反応場	ゼオライト中の酸点と酸点の距離が長い反応場



定容法	拡散係数測定法の1つ。ある圧力(または濃度)の吸着質(一般的には、有機物あるいは無機ガス)が存在する一定体積の空間に、細孔を持つ固体を置くと吸着質が固体の表面および細孔内へ吸着する。固体の細孔内は吸着質にとってより安定に存在できる空間であるため、吸着質は安定な場へ向かって固体の細孔内を移動(拡散)する。この時、固体への吸着質の吸着により、固体が接している空間内の吸着質の量が減少し、空間中の圧力(または濃度)が低下する。この圧力または濃度の変化から固体の細孔内を物質が移動する移動しやすさ(拡散係数)を測定する。
トポロジー	ゼオライトの結晶構造。ゼオライトの種類によって異なる。本来は「位相幾何学」の意味だが、ここでは、ゼオライト中の全原子のつながり方を指す。原子の位置が多少ずれているか、原子の種類が異なっても、つながり方が同じであれば、トポロジーは同一とみなす。トポロジーの種類は、MFI、BEAなどの三文字コードで示すことになっている。
特性曲線	吸着ポテンシャルと吸着空間容積の関係を表す線図。
<b>な行</b>	
ナフサ(フルレンジナフサ)	粗製ガソリンとも呼ばれ、沸点範囲が 35-180℃程度の原油に含まれる成分。
ナノ化	触媒の結晶の大きさをナノメートル(1mの10 <sup>9</sup> 分の1)オーダーのサイズにすること。ゼオライトの場合はサイズが概ね 200nm 以下の比較的均一な分布を持つ結晶を指す。
二段触媒	活性の異なる触媒 2 種を組合せてコーキングによる活性低下を抑制する手法。
熱分解	触媒や酸素などが存在しない環境下において、加熱のみで生じる有機物質の分解。
<b>は行</b>	
反応速度定数	化学反応に伴い反応物や生成物量が増減する速さ(反応のおこりやすさ)。
反応次数	反応の速度が、反応する成分の濃度の n 乗に比例する時((反応速度)=(反応速度定数)×(反応成分濃度) <sup>n</sup> )、n 次反応といい、この n を反応次数と呼ぶ。
反応律速	多孔質な触媒を用いた反応では、反応物質が触媒の細孔内にある活性点(酸点)まで移動(拡散)し、活性点に吸着することで反応が進行する。これらの過程の中で、活性点上の反応速度が最も遅い状態を反応律速という。
反応率(転化率)	反応物が反応した割合。
微分反応	転化率が 10%以下(厳密には 5%以下)で行う反応。
分子篩能	混合物中の分子径の異なる分子をふるい分ける性質(ゼオライトの細孔の大きさより小さい分子は細孔内へ入れるが、大きい分子は入れない)
ヒートフラックス	熱流束とも言い、単位時間、単位面積あたりに流れる熱量のこと。
比表面積	吸着媒体の面積を基準に計算した表面積のこと。例えば窒素吸着法で算出した表面積は、吸着窒素分子の断面積を基準として計算されるので、このように呼称される。
頻度因子	速度定数を表す式で用いられる温度に無関係な定数。(速度定数)=(頻度因子)×exp[-(活性化エネルギー)/(気体定数)/(温度)]

ブレンステッド酸点	反応の際、プロトン(H <sup>+</sup> )を反応物に与える酸点。
賦孔剤	固体触媒にマクロ細孔を新たに付与もしくはマクロ細孔の容積を大きくするために用いられる物質。通常は活性アルミナ成形体の製造に適用される。水和性アルミナ粉末に焼成時に焼失する有機賦孔剤を水と混練し、成形し、焼成することでマクロ孔を付与する。
物質収支	反応系に投入した物質の量と系から得られた物質の量の収支。
ポスト処理	後処理と呼ばれ、固体触媒を調製後にシリル化、酸化、還元や酸処理することが該当する。
<b>ま行</b>	
マクロサイズ	ゼオライト結晶の大きさが数マイクロメートルのものに対して、マクロサイズと表記している。
ミクロ孔	2 ナノメートル以下の大きさの細孔。
メソ孔、ミクロ孔、マクロ孔	固体触媒には微細な細孔が存在する。その孔の大きさによってミクロ孔、メソ孔、マクロ孔に分けられる。触媒分野では、直径 2 nm 以下の細孔をミクロ孔、直径 2-50 nm の細孔をメソ孔、直径 50 nm 以上の細孔をマクロ孔と呼ぶ。
モデルナフサ	ナフサを想定した、炭素数の異なる直鎖、分岐、環状など数種類の炭化水素の混合液。
目的生成物	「エチレン+プロピレン」または「エチレン+プロピレン+ブテン類+BTX」。
<b>や行</b>	
有機構造規定剤	ゼオライト結晶の合成時の鋳型となる有機物質。
有効拡散係数	触媒に接する流体中の物質濃度を基準とした、触媒細孔内の物質の拡散係数。一般的に用いられる拡散係数とはこの有効拡散係数を意味する。速度解析に用いられる。
<b>ら行</b>	
ライトナフサ	ナフサのうち沸点範囲が 35-80°C程度のもので、エチレンプラントの原料として多く使用される。
流動床型反応器(FCC 型) (Fluid Catalytic Cracking)	微細な固体触媒が装置内で流動している反応器で、反応が早く急速な熱の供給/除去が必要な場合などに用いられる。
リン酸処理	リン酸をゼオライト結晶に含浸担持したことを意味する。
<b>その他</b>	
BEA	合成ゼオライトの1つであり、0.55×0.55nm のジグザグな細孔と 0.76×0.64nm の直線状の細孔を有するゼオライト。
BTX	ベンゼン、トルエン、キシレンを示す。
CFD (Computational Fluid Dynamics)	流体の運動に関する方程式(オイラー方程式、ナビエ-ストークス方程式など)をコンピュータで解くことによって流れを観察する数値解析・シミュレーション手法。
DTA (differential thermal analysis)	示差熱分析: 基準物質と試料を同時に一定の速度で加熱し、両者の温度差から試料の熱的性質を解析する分析手法。物質の相転移や分解、酸化等についての情報が得られる。
FAU	直径 1.3 nm の巨大な空孔(スーパーケージ)を 0.74nm の酸素 12 員環細孔がつながることにより生じた、3 次元の骨格構造。物質名の代表例として、faujasite、Y、USY、X などがある。Faujasite が三文字コード名の由来。

FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscope の略で、通常の顕微鏡では観察できないようなより小さいサイズの固体の形態観察に用いられる。
Freundlich 型	吸着等温線の型の1つ。
MFI	代表的な合成ゼオライトの1つであり、酸素 10 員環の 0.56 × 0.53nm の直線状の細孔と 0.55 × 0.51nm のジグザグな細孔を有するゼオライト。
MOR	酸素 12 員環のストレートチャンネルが酸素 8 員環細孔で横に連結された 2 次元細孔構造の骨格をもつ。FAU や BEA とは異なり、細孔の交点に広い空間は存在しない。ベンゼン環が入ったと仮定したとき、ベンゼン環が動けるのは酸素 12 員環チャンネルのみ。物質名の代表例は mordenite であり、三文字コード名の由来でもある。
MSE	酸素 12 員環のストレートチャンネル 1 種類と、うねった 10 員環チャンネル 2 種類から成る 3 次元細孔構造の骨格をもつ。記号の由来は Mobile Sixty-eight。酸素 10 員環同士の交点には大きなスーパーケージがあるが、そこには酸素 10 員環を通らなければアクセスできない。代表例として MCM-68 がある。
MTA (Metric Ton Annual)	プロセスの生産規模を表す単位で t/y を表す。
MTW	酸素 12 員環のストレートチャンネルのみをもつ 1 次元細孔構造の骨格をもつ。酸素 12 員環の中では細孔径が小さい部類に入る。物質名の代表例は ZSM-12 であり、三文字コード名の由来は Mobile Twelve。
MWW	層状ユニットからなり、各層内には酸素 10 員環 2 次元細孔が二種類走っている。層をまたぐように酸素 12 員環のスーパーケージが存在するが、これは層が剥離することにより 2 つに割れ、外表面におわん形のポケットが露出する。このポケットは反応場として重要と考えられている。物質名の代表例は MCM-22 で、三文字コードの由来は Mobile twenty-two。
NCC プロセス	ナフサ接触分解(Naphtha Catalytic Cracking)プロセスを表す。
NMR ( Nuclear Magnetic Resonance)	核磁気共鳴法：強い磁界中に置かれた物質(測定核種)の運動状態(核スピン)の情報(核磁気共鳴スペクトル)から、核種の置かれている周囲の状態や価数等の化学状態などを分析する手法。
OSDA、SDA、SDA-free	目的とする結晶骨格構造を有するゼオライトを合成する際に、原料となる Si や Al の塩に構造構成単位を構成する有機構造規定剤(organic structure-directing agent: OSDA または単に SDA)を加えた水溶液を原料とする。OSDA は高価であるため、OSDA を加えない合成も検討されている。その際の合成を SDA-free と呼ぶ。
silicalite-1	MFI 型ゼオライトの 1 種。骨格中に Al を含まないものを silicalite-1 と呼ぶ。
Si/Al 比	ゼオライトに含まれる Si(ケイ素)と Al(アルミ)の原子比。
TG(Thermogravimetric Analysis)	熱重量分析：試料を加熱したときの質量変化を測定する分析手法。触媒内部の吸着水の脱離温度や触媒表面のコーク燃焼温度などが測定でき、吸着物質の状態に関する情報が得られる。
TPD (Temperature-Programmed Desorption)	昇温脱離法：プローブ分子を吸着させた触媒を一定速度で昇温し、脱離量や脱離温度から表面特性を評価する分析手法。プローブ分子と触媒表面の相互作用の大きさについての情報が得られる。通常は、アンモニア分子をプローブ分子とする TPD が、固体酸性の評価に用いられる。
W/F	触媒重量(W)と反応原料供給速度(F)の比。

WHSV ( Weight Hourly Space Velocity)	反応器に充填された触媒に対する原料供給量の重量比で単位は [1/hr]となる。数字が大きいほど触媒の負荷が高くなる。
XRD (X-ray Diffraction)	X 線回折法： 粉末試料の構造決定手法の一つ。X 線が微結晶に照射 されて生ずる回折パターンから、物質構造を同定する。合成ゼオライト 触媒の構造決定や結晶子の大きさ測定などにも用いられる。

I. 事業の位置付け・必要性について

I.1 NEDO の関与の必要性・制度への適合性

I.1.1 NEDO が関与することの意義

1) 化学産業と GSC (グリーン・サステナブルケミストリー)

化学産業は、他の全産業に石油化学製品・部材を供給している基幹産業である。我が国の化学産業は、高い技術力と競争力を有しており、出荷額ではアメリカ、中国に次ぐ世界第3位である。また、国内での製造業と比較すると、出荷額・付加価値額共に第2位となっており、我が国の経済においても非常に重要な産業である。一方、化学産業は「エネルギー多消費」、「産業廃棄物大量排出」型であることも事実である。実際、二酸化炭素排出量は製造業全体の16%を排出しており産業別で国内第2位、産業廃棄物排出量は13%で同第3位となっている。

このような背景の中、化学産業界は日本レスポンシブル・ケア協議会を1995年に設立し、これらの課題に取り組んでいる。また、化学系の学会・団体及び国立研究所により、2000年3月に設立されたGSCネットワーク(GSCN)では、製品設計、原料選択、製造方法、使用方法、リサイクルなど製品の全ライフサイクルを見通した技術革新により、「人と環境の健康・安全」、「省資源・省エネルギー」などを実現する化学技術である「グリーン・サステナブルケミストリー(以下GSC)」活動を効果的かつ強力に推進している。GSCNには、オブザーバーとして経済産業省、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下NEDO)も関与している。

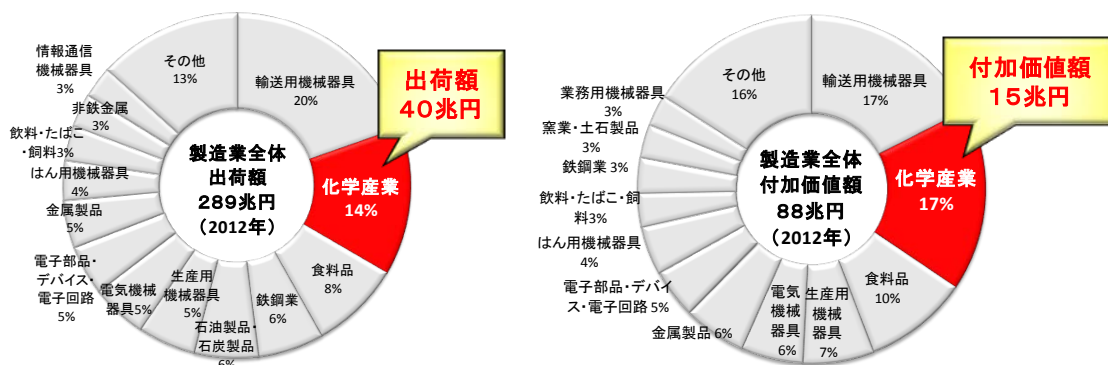


図 I-1 製造業における化学産業の位置付け (2012年経済産業省 工業統計 速報)

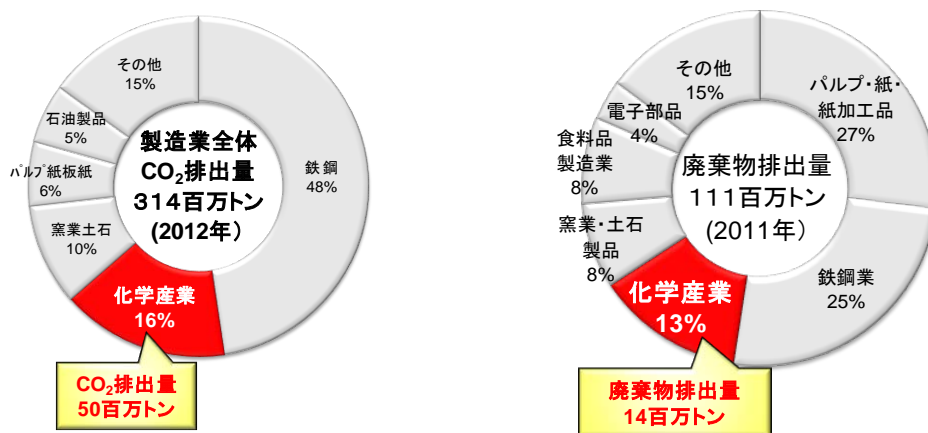


図 I-2 化学産業の CO2 及び産業廃棄物排出量 (国立環境研究所、環境省データ)

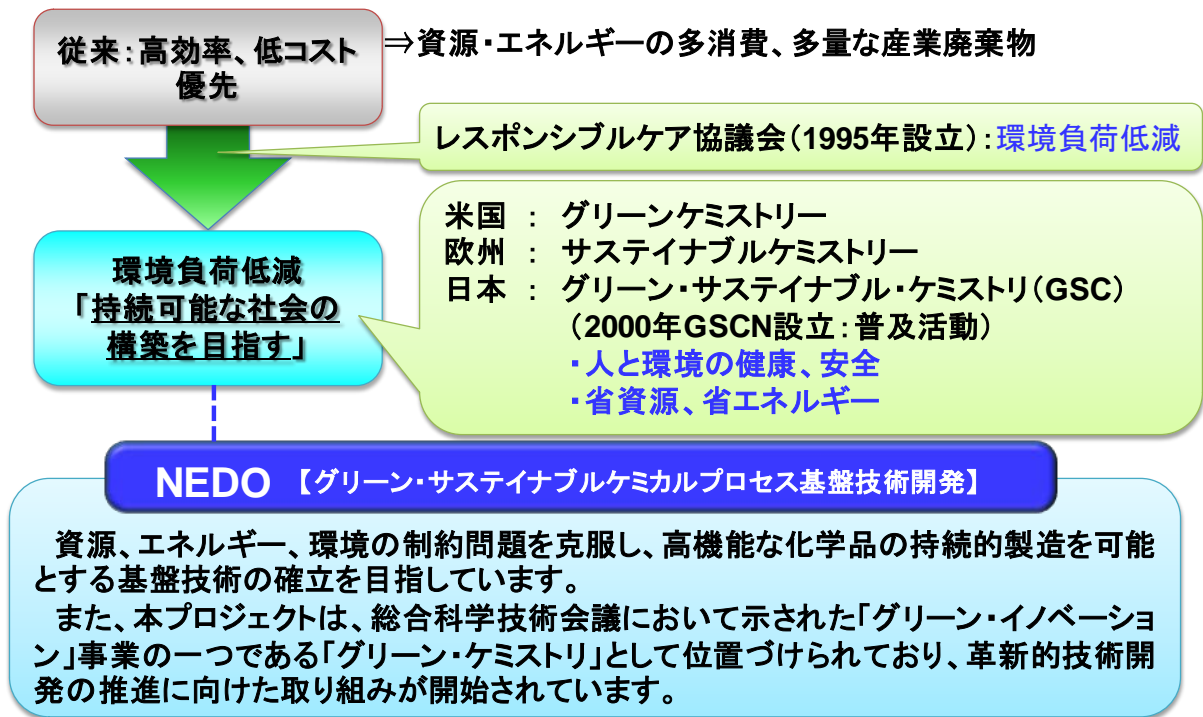


図 I-3 グリーン・サステイナブルケミストリー活動

## 2) 本事業に関連する経済産業政策

経済産業省が実施している研究開発プロジェクトは7つの政策目標のもとにまとめられ、市場化に必要な関連施策（規制改革、標準化等）と一体となった施策パッケージである[イノベーションプログラム]（平成20年4月1日制定）として推進されている。

平成21年度開始の本事業は、同プログラムの[2.ナノテク・部材イノベーションプログラム]の[IV. エネルギー・資源・環境領域]に[グリーン・サステイナブルケミカルプロセス技術]の一つとして位置付けられている。

参考に、[イノベーションプログラムの概要]及び[2.ナノテク・部材イノベーションプログラム]を次頁に示す。

# イノベーションプログラムの概要

1. 「イノベーションプログラム」の中での体系的推進 (**Inside Management & Accountability**)
  - 経済産業省の全ての研究開発プロジェクトは、政策目標毎に7つの「イノベーションプログラム」の下で体系的に推進。
  - 各プログラムの中で、政策目標に向けたプロジェクトの位置付けと目標の明確化、市場化に必要な関連施策(規制改革、標準化等)との一体化を図り、イノベーション実現に向け各プロジェクトを効果的に推進。
2. 「技術戦略マップ」に基づく戦略的企画立案 (**Outside Communication & Networking**)
  - 先端産業技術動向を把握し、国が取り組むべき技術課題とイノベーションの道筋を明確化するため、産学官で協働するロードマッピング手法を導入(『技術戦略マップ 2005/2006/2007/2008』)。
  - 研究開発プロジェクトの選定に当たっては、イノベーションプログラムにおける政策目標を基に技術戦略マップに位置付けられた重要技術課題を抽出し戦略的に企画立案。

## イノベーションプログラム(IPG)の21年度予算額 (総額:1,966億円※1)

<b>IT IPG</b> ①ITコア技術の革新 94億円 ②省エネ革新 42億円 ③情報爆発への対応 44億円 ④情報システムの安全性等 63億円 21年度予算 244億円	<b>ナノテク・部材 IPG</b> ①ナノテク加速化領域 36億円 ②情報通信領域 28億円 ③ライフサイエンス・健康 16億円 ④エネルギー・資源・環境領域 8億円 ⑤材料・部材領域 27億円 ⑥共通領域 4億円 21年度予算案 188億円	<b>ロボット・新機械 IPG</b> ①ロボット関連技術開発 38億円 ②MEMS関連技術開発 12億円 21年度予算 50億円	<b>健康安心 IPG</b> ①創薬・診断技術開発 102億円 ②診断・治療機器・再生医療等の技術開発 28億円 21年度予算 130億円
<b>エネルギー IPG</b> ①総合エネルギー効率の向上 707億円 ②運輸部門の燃料多様化 278億円 ③新エネルギー等の開発・導入促進 369億円 ④原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保 268億円 ⑤化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用 479億円 21年度予算 1,281億円※2	<b>環境安心 IPG</b> ①地球温暖化防止新技術 60億円 ②3R 33億円 ③環境調和産業バイオ 57億円 ④化学物質総合評価 11億円 ⑤共通領域 4億円 21年度予算案 165億円	<b>航空機・宇宙産業 IPG</b> ①航空機産業の基盤技術力の維持・向上 233億円 ②宇宙産業の国際競争力強化 87億円 21年度予算案 320億円	

※1 各イノベーションプログラムにおけるプロジェクトの重複を排除した額 ※2 各サブプログラムで重複があるため小計と一致しない

## 2. ナノテク・部材イノベーションプログラム

【平成21年度予算額：188億円】

※各プロジェクト毎の予算額は21年度予算(20年度予算)【20年度補正予算】

○あらゆる分野に対して高度化・不連続な革新をもたらすナノテクノロジー・革新的部材技術を確立する。  
 ○我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服を可能とする。



### 3) NEDO が関与することの意義

これらの化学業界の活動の一方で NEDO では、単独企業ではリスクが高く、困難な課題の克服に向けた取り組みを実施している。本事業では、この中でも消費エネルギーが、化学産業全体の 16%を占める石油化学熱分解プロセスに関しての省エネルギー化・省資源化の技術、すなわち触媒によるナフサ接触分解プロセスを開発してきた。本技術は、世界各国において種々の石油メーカー、化学メーカーが独自に取り組んできたが、実用化には至っていない状況であるほど困難な課題であり、産業界だけでなくアカデミアを含めた幅広い知見の集約が必要である。しかし、実用化を達成できれば、分解温度の低温化、エチレン・プロピレン等有価物の収率向上が図れ、石油化学プラントにおける省エネルギー化・省資源化が達成でき、二酸化炭素排出量の削減や輸入に依存している化石資源の使用量の削減に貢献する等、社会的意義は大きい。

このように、本事業は基盤技術開発から実用化に向けた開発を行うなど産官学の幅広い知見を集約する必要があるなどプロジェクトマネジメントの難易度が高いことから、効率的に事業を実施するためには、NEDO の技術的な知見とプロジェクトマネジメントの経験が必須である。以上より、本事業は、NEDO が持つこれまでの知識、実績を活かして推進すべきものと考えられる。

#### I.1.2 実施の効果

##### 1) 事業費

事業費の推移を表 I-1 に示す。

表 I-1 事業費の推移

(単位：百万円)

	H21 年度	H22 年度	H23 年度	H24 年度	H25 年度	総額
当初予算	510	350	358	432	307	1,957
加速予算		121	180	126		427
繰越			▲86	86		0
実績	510	471	452	644	307	2,384

平成 22 年度には加速予算でセミベンチ装置を導入し、ナフサ処理量の増量による反応精度の向上や実用化に近い粒状触媒による試験を可能とした。平成 23 年度には、期中に行われた中間評価の結果を踏まえ、NMR や TG-MS、GC-MS 等の分析装置を加速予算で導入し、触媒解析や触媒劣化メカニズムの解明研究を加速した。平成 24 年度には、工業プロセスで使用されているナフサ(「実ナフサ」と称する)を試験するためのセミベンチ装置の改造や FE-SEM 等触媒表面の解析装置、触媒再生反応分析のためのリアルタイムガスアナライザーの導入を加速予算で実施して、実用化に向けた検討や触媒劣化・再生メカニズムの検討を加速すると共に、加速予算で触媒の大量合成を外注し、実用化における触媒合成法の評価を実施した。



## 2) 効果

### (1) 経済的効果

石油化学プラント1基について、現行の熱分解法による設備更新と、本事業にて開発している接触分解法設備に更新した場合の、製品売上額からランニングコストと投資額の減価償却を差し引いた粗利益ベースで比較計算した。詳細に関しては、「IV.実用化に向けての見通し及び取組」項に記載する。

要約すると、単純に見積もって、原料ナフサフィードを年間100万tとして、熱分解プラントの更新に対する接触分解プラント設置は、粗利益ベースで年間100億円/基以上の増益となる。

### (2) 省エネルギー化（二酸化炭素削減量）、省資源化（原料削減量）

2010年の熱分解法による日本のエチレン年生産量約700万トンの内、年生産量100万トンが接触分解に代替される、すなわちエチレン+プロピレンベースで年生産量約150万トンが代替されると仮定すると下記の削減が見込まれる。

- ・原料ナフサ消費量の削減: 71万トン/年の削減
- ・消費エネルギーの削減から換算したCO<sub>2</sub>の削減量: 8.9万トン/年の削減 (S/O=0.2)

## I.2 事業の背景・目的・位置付け

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。製造においては、有害な添加物(ハロゲン、重金属等)の利用、過度の高機能化追求にともなうプロセスの多段化等によるエネルギー消費の増大、中間工程における廃棄物の大量排出、リサイクルに不向きな製品の大量廃棄(廃棄処分場の不足等)などが問題となっている。一方、生産に必要な多くの原材料等は限られた産出国からの輸入に頼らざるを得ない状況にあり、今後、将来にわたって安定的に化学品が製造できるか危惧されている。さらに、欧州ではRoHS指令、REACH規制の導入や中国などでの自主的な化学物質排出規制の制定など、化学品の製造に関連する環境対策が世界的に強化されている。

このような背景の下、わが国の全産業の基幹となる化学品を持続的に生産、供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却して、持続的な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築が急がれる。そこで、これら資源、エネルギー、環境の制約問題を克服し、高機能な化学品の持続的製造を可能とする基盤技術の確立を目指し、「ナノテク・部材イノベーションプログラム」に位置付けて本事業を実施してきた。また、資源生産性向上を目指すことを提言した「新経済成長戦略のフォローアップと改訂」（平成20年9月19日閣議決定）においても「地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指すべく、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発を推進する。」こととされた。

これを受けてNEDOでは、化学品の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、さらに、廃棄物の減容化、容易なリサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス（以下

「GSC プロセス」という)の研究開発を行ってきた。想定している研究開発課題としては、①有害な化学物質を削減できる、又は使わない、②廃棄物、副生成物を削減できる、③資源生産性を向上できる、④化学品原料の転換・多様化を可能とする等による革新的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目的としている。これにより、わが国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードした持続可能な産業構造への貢献が期待できる。

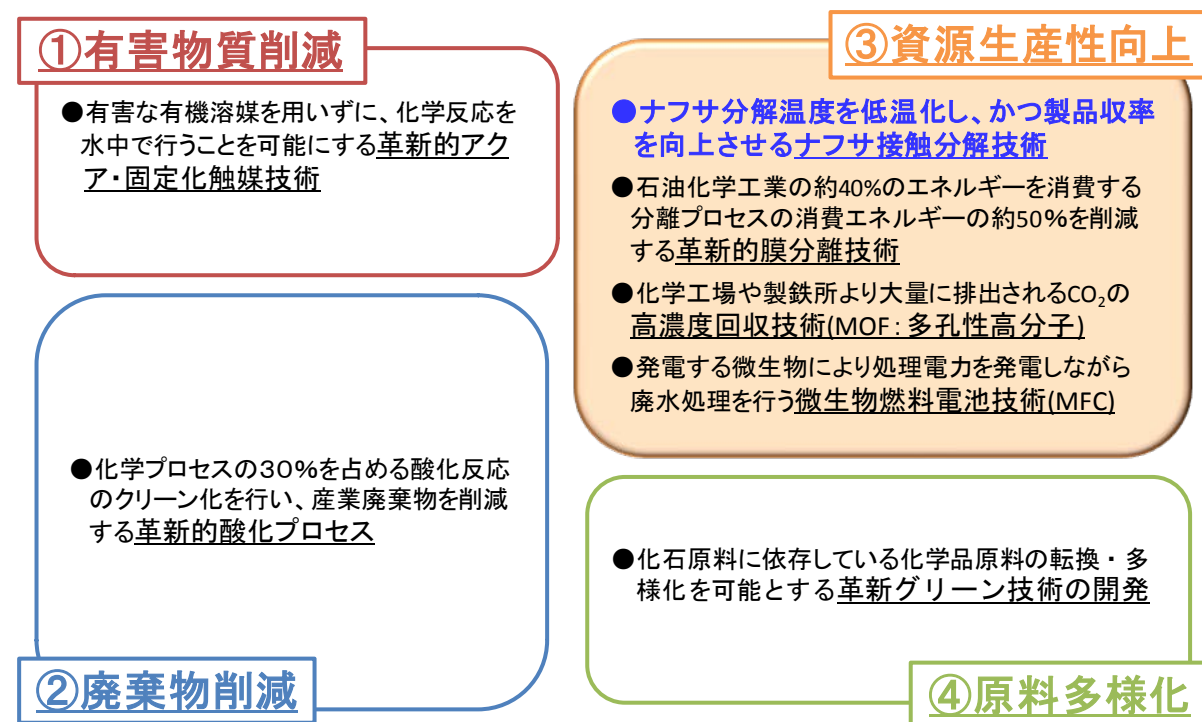


図 I-4 グリーン・持続可能なケミカルプロセス技術開発

本事業では、「③資源生産性を向上できる」革新的な化学プロセスの開発を目指して、化学産業の中でもエネルギーを大量に消費する石油化学プラントの抜本的な省エネルギー・省資源化技術を開発してきた。個別な背景・目的を以下に記載する。

国内の化学プラントにおける省エネ率は世界最高レベルであるものの、全産業に占めるエネルギー使用量は鉄鋼業に次ぐ 27%と膨大であり、1980 年代以降は横這い状況が続いている。将来、国内の化学産業が持続的に高付加価値な機能性化学品(セミバルク、ファイン)を安定的に供給するためには、クリーンかつ省エネで石油化学品を生産できる革新プロセスの開発が求められている。現在、ナフサ分解法は、エチレン、プロピレン、ブテン、BTX などの石油化学品を生産するための基幹プロセスであるが、原料ナフサを 850℃程度の高温で熱分解して生産しており、この工程での消費エネルギー量は、化学産業全体の 16% (石油化学産業全体の 30%強) を占めるに至っている。原料を輸入に頼らざるを得ない日本にとって、今後もハンドリングしやすいナフサを原料とするエチレンセンターが化学産業の中核的存在であると見込まれることから、ナフサ分解プロセスにおいて革新的な高効率、省エネルギー化を図り、資源生産性の向上を図ることができるようになれば、将来的にも化学産業における産業競争力、国際競争力の強化に繋がることを期待できる。

本事業では、ナフサ分解プロセスにおいて、石油化学品の高収率、高選択、省エネルギー化が可能となる新規な触媒を用いた接触分解プロセスに関する基盤技術を確立した。

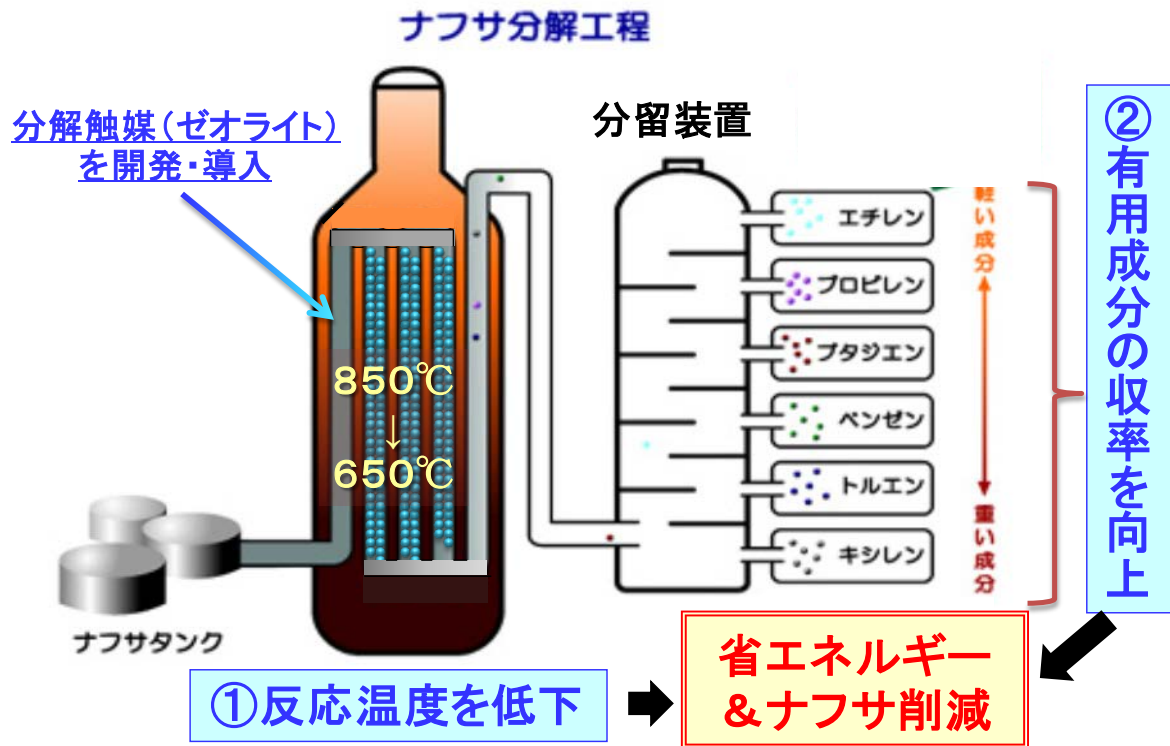


図 I - 5 本事業の概要

## II. 研究開発マネジメントについて

### II.1 事業の目標

本事業を含む GSC プロセスの研究開発では、既存の化学品等の製造において、これまでにないシンプル化、クリーン化、原材料・資源の多様化・有効利用が実現できる新規プロセスや、使用から廃棄にわたるライフサイクルにおいて、既存の化学品に比べて大幅な省エネ効果、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等が実現できる新規な化学品の製造等、今後、持続的に製造可能となるプロセスイノベーション、マテリアルイノベーションに資する革新的な研究開発を行う。GSC プロセスの研究開発項目は下記の通りである。

- ① **有害な化学物質を削減**できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発
- ② **廃棄物、副生成物を削減**できる革新的プロセス及び化学品の開発
- ③ **資源生産性を向上**できる革新的プロセス及び化学品の開発
- ④ **化学品原料の転換・多様化**を可能とする革新グリーン技術の開発

本事業はこの中で「③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」に位置づけられており、石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離など、大量エネルギー消費に関わる単位操作のプロセスにおいて大幅な消費エネルギー削減を図るために、化学産業の中でもエネルギーを大量に消費する石油化学プラント、とりわけエネルギー消費量の多いナフサ分解プロセスの抜本的省エネルギー・省資源化を図ることを目標とする。

### II.2 事業の計画内容

#### II.2.1 研究開発の内容

本事業は、社会状況、「グリーン・サステイナブルケミストリー技術戦略ロードマップ」を勘案して NEDO 及び経済産業省が協議して政策的に重要と判断した研究開発テーマを優先的に実施したものの一つである。具体的には、化学品等の製造プロセスの中でシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等の観点から、上記 4 つの開発目標に該当する開発を委託により実施している。具体的な開発項目を図 I-4 にまとめており、以下に再掲する。

本事業は、「③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」の中の「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」である。

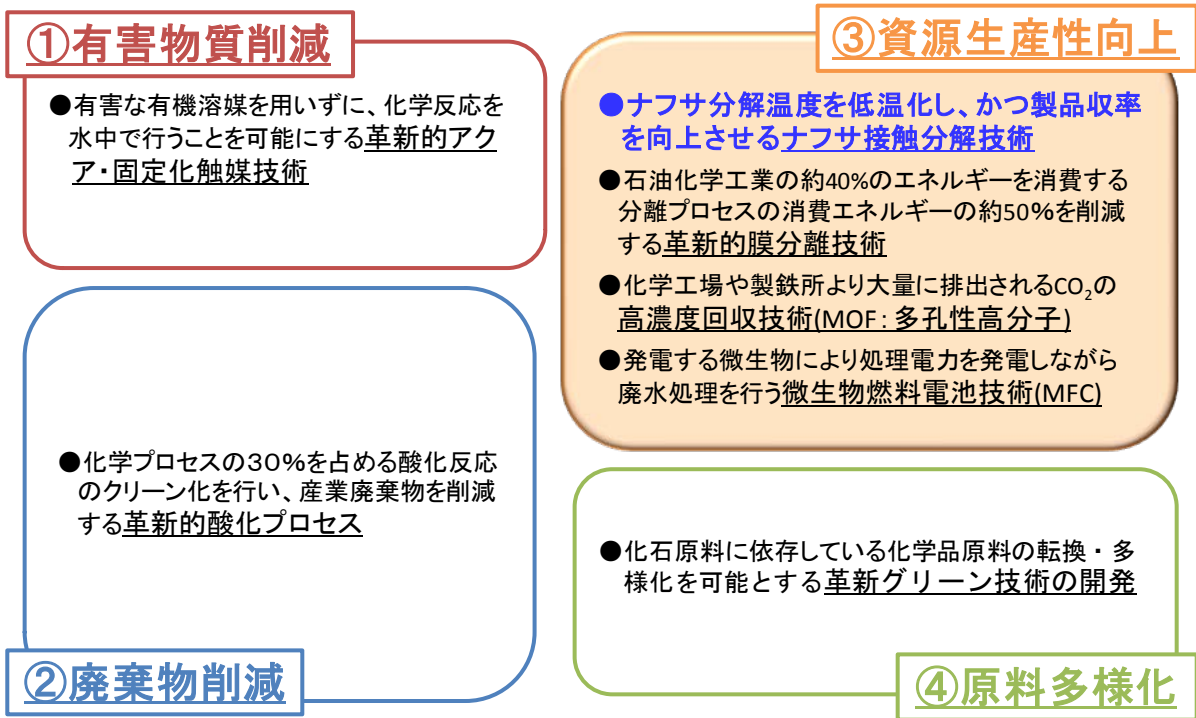


図 I - 4 グリーン・サステイナブルケミカルプロセス技術開発（再掲）

1) 触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発の研究内容

(1) 目的

現状の日本の石油化学産業においては、ナフサを原料として触媒を用いず熱分解でエチレン、プロピレン、ブテン類、BTX等を生産している。このプロセスは、反応温度、反応時間、反応器の構造、フィード原料、経済性等により収率、選択性が制限され、熱分解過程で大量のエネルギー投入を必要としている。このプロセスを、触媒を用いた接触分解プロセスに転換することにより、収率や選択率の改善、プロセスの低温化（省エネルギー化）等が期待できる。これまでも、国内外で触媒の開発やナフサ接触分解の研究開発が行われてきたものの、実用化に至ったものはなく商用生産プロセスを指向した技術開発は充分に行われていないのが現状であり、実用化が見込まれる高性能触媒の開発やそれを用いた接触分解プロセスの確立が望まれている。

(2) 研究内容

本事業では、新規触媒によるナフサ接触分解を実用化するため、触媒の開発・評価を行い、触媒の性能向上、長寿命化を図った。ナフサ分解から得られる目的生成物に対する収率、選択性を高めるとともに、プロセス内のエネルギーバランス、分離工程におけるエネルギー消費の最適化を行い、既存熱分解プロセスを代替し得る、触媒を用いたナフサ分解プロセスに関する基盤技術を確立した。具体的には、下記の2つの開発を実施した。

① 高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

ナフサ接触分解反応に適したゼオライトの骨格構造（トポロジー）のスクリーニングを行うとともに、酸点密度、酸点分布、酸強度やアルカリ金属等による修飾等と反応活

性、目的物質の選択性、寿命等との関係性を評価し、高性能ゼオライト触媒を開発した。さらに、ゼオライトの合成法を確立するとともに、大量合成法等の研究も実施し、実用化に向けた触媒合成方法を開発した。詳細な研究開発項目は下記の3点である。

- ①-1 高性能触媒の開発
- ①-2 触媒評価および改良
- ①-3 触媒キャラクタリゼーション

② 高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発

①で開発した高性能ゼオライト触媒の実用化のための成形方法を確立し、成形触媒による活性や寿命等の評価を行うとともに、触媒再生方法等の運転方法も確立した。また、接触分解反応及び触媒再生反応の化学工学的解析を実施し、高性能触媒の開発を促進するとともに、この触媒を用いたナフサ接触分解プロセスの設計・評価を実施した。詳細な研究開発項目は下記の3点である。

- ②-1 実用化触媒開発（成形・評価）
- ②-2 触媒反応工学の観点からの検討
- ②-3 プロセス設計・評価

(3) 事業目標（値）

i) 中間目標（平成23年度末）

- ① 高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発
  - ・エチレン、プロピレン、ブテン類、BTXの収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。上記4成分の収率63%以上（対熱分解比5%向上）又は、エチレン、プロピレンの収率47%以上（対熱分解比5%向上）とする。
- ② 高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発
  - ・ラボスケール装置により、ナフサ処理量0.2kg/日以上を達成する。

ii) 最終目標（平成25年度末）

- ① 高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発
    - ・エチレン、プロピレン、ブテン類、BTXの収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。上記4成分の生成物収率66%以上（対熱分解比10%向上）又は、エチレン、プロピレンの収率50%以上（対熱分解比10%向上）とする。
    - ・触媒寿命については、再生5回後の初期活性90%以上を達成する。
  - ② 高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発
    - ・国内外で稼動している実プラントレベルの生産量を想定し、セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量：5kg/日以上<sup>\*1</sup>、触媒再生サイクル：48時間以上<sup>\*2</sup>、触媒再生時間：8時間以内<sup>\*2</sup>を達成し、実証規模プロセスの概念設計を行う。
- \*1：当初目標（ナフサ処理量1kg/日）の早期達成により目標修正（平成24年3月）  
\*2：実用化を踏まえ目標追加（平成24年3月）

## II.2.2 研究開発の実施体制

### 1) 実施者の選定

本事業については、平成 21 年度より NEDO が、単独ないし複数の原則、本邦の企業、大学等の研究機関（原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等（大学、研究機関を含む）の特別の研究開発能力、研究施設等の活用または国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、委託して実施した。

### 2) プロジェクトリーダー

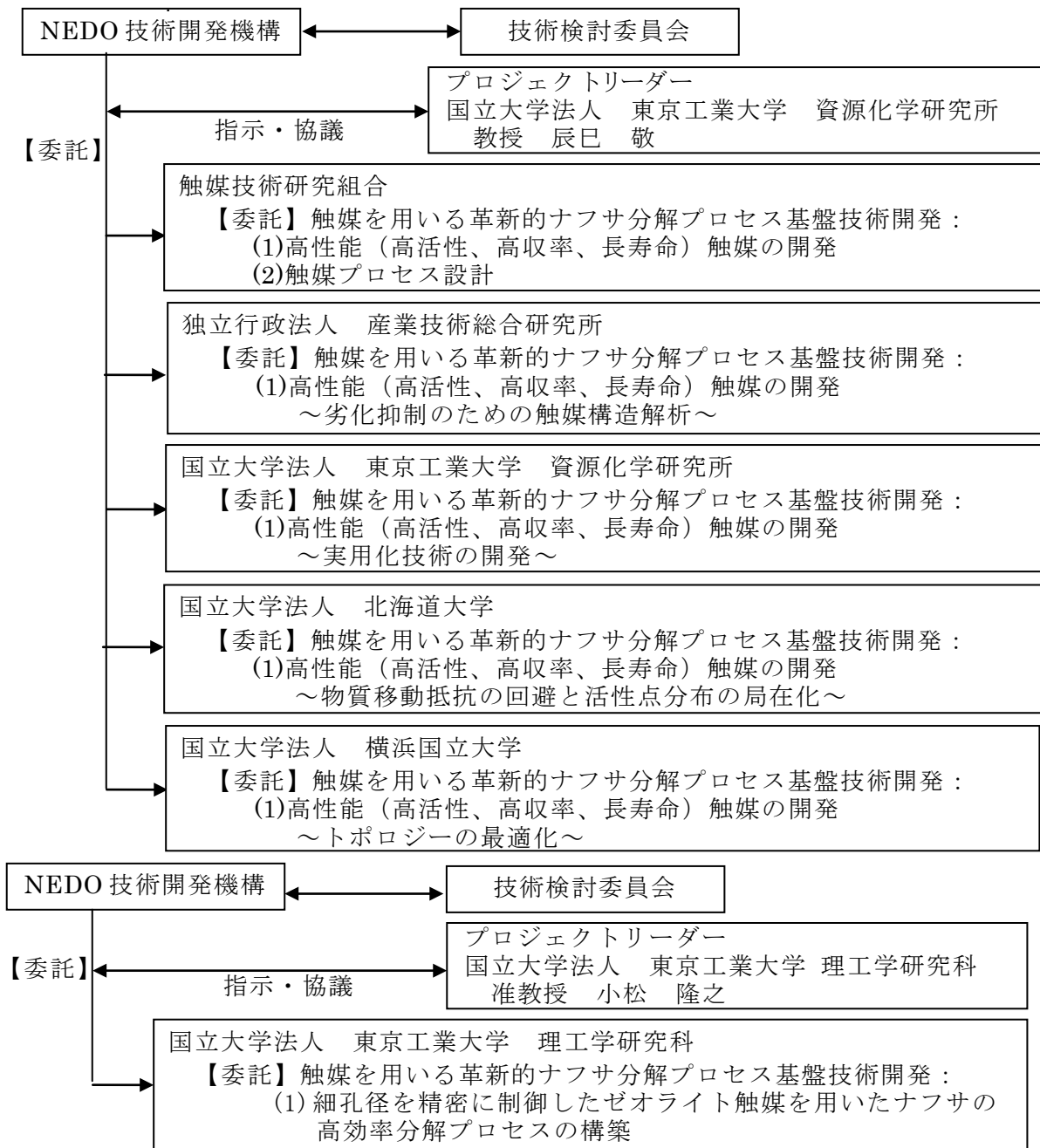
共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的に研究開発推進を図る観点から、委託先決定後に NEDO が指名する研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を研究体に置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施した。

本事業では、的確な計画立案・指示・判断・研究開発マネジメントが遂行されるよう、実施者の中から国立大学法人東京工業大学資源化学研究所 教授 辰巳敬をプロジェクトリーダーとして委嘱した。また、平成 24 年度には、辰巳プロジェクトリーダーの東京工業大学副学長就任による学内コンプライアンスの面からプロジェクトリーダー継続が困難となったため、国立大学法人北海道大学大学院工学研究科 教授 増田隆夫を新たにプロジェクトリーダーとして委嘱した。

3) 実施体制

(1) 採択時実施体制

採択時の実施体制を図Ⅱ-1に示す。採択審査委員会にて、2件の採択が決定した。一件は、東京工業大学小松隆之准教授（当時）の単独提案、もう一件は、東京工業大学辰巳敬教授（当時）が産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合と共同で提案した。両者共に、技術的に成功の可能性のある研究開発課題と計画を有しており、優劣つけがたい提案であった。しかし、小松准教授の提案は、東京工業大学単独の提案であり実用化に向けた企業のバックアップが必要との意見が採択審査委員会にて条件が付与された。



図Ⅱ-1 採択時の実施体制



## (2) 事業開始時の実施体制

これを受け NEDO では、事業開始にあたり、両実施者の代表と議論を重ね調整を行い、切磋琢磨し、より大きな研究成果が出るようこれら 2 件を共同実施することとした。事業開始時の実施体制を図 II-2 に示す。また、企業研究者と大学の研究者の情報交換を迅速化し、研究の効率化を図るために、触媒技術研究組合の出向研究員や派遣研究員を集めた集中研を東京工業大学すずかけ台キャンパス内に設置した。

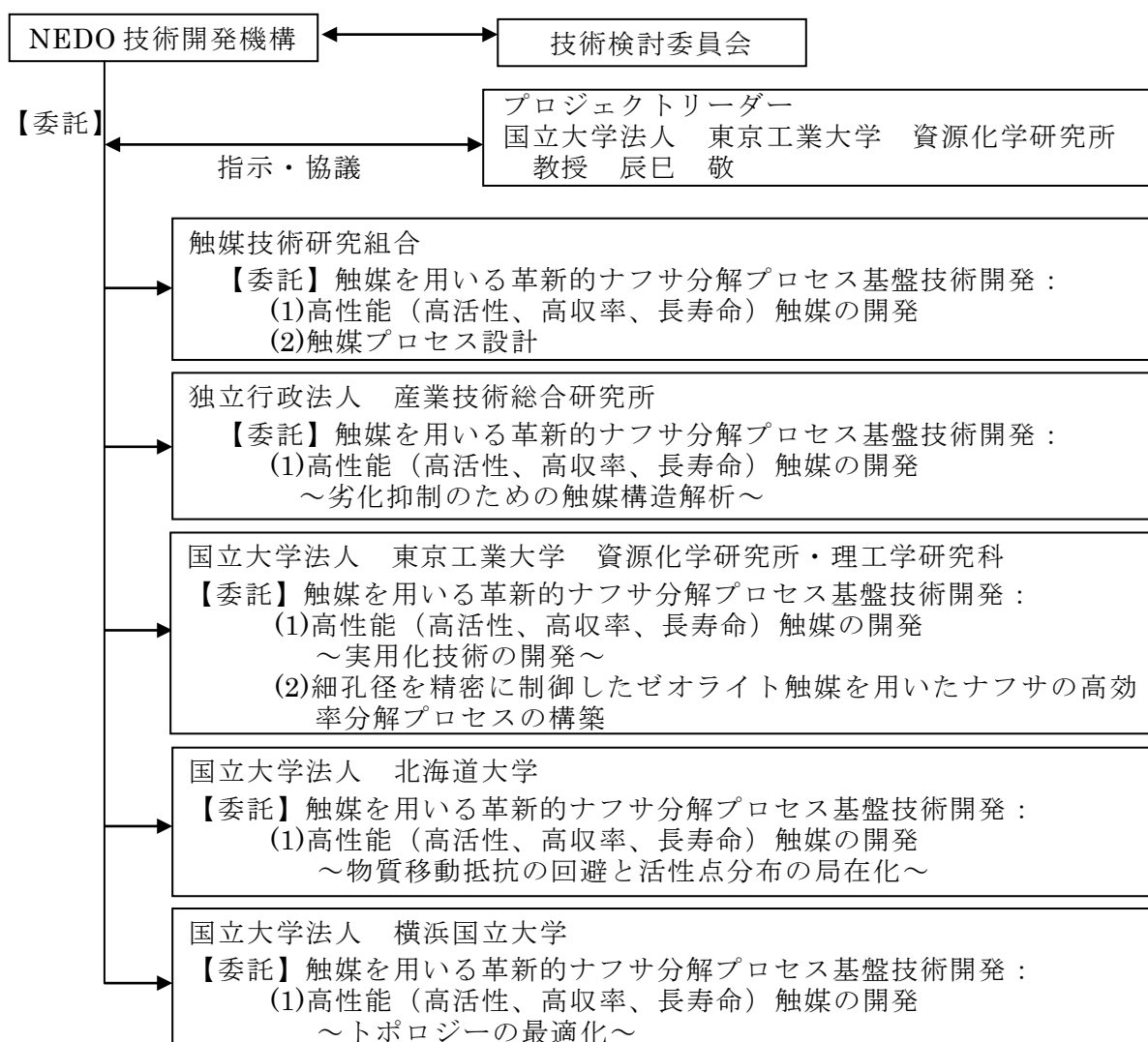


図 II-2 事業開始時の実施体制

(3) 平成 24 年 4 月 1 日からの実施体制

平成 23 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災は、東北・関東地方に多大なる被害を及ぼしており、本事業においても独立行政法人産業技術総合研究所 東北センターが被害を受けたため、同センターにおける事業継続が困難となった。このため、独立行政法人産業技術総合研究所で実施してきた触媒開発を、国立大学法人東京工業大学を主とする 3 大学で分担して実施するよう、研究体制を見直した。図 II-3 に平成 24 年 4 月 1 日以降の実施体制を示す。

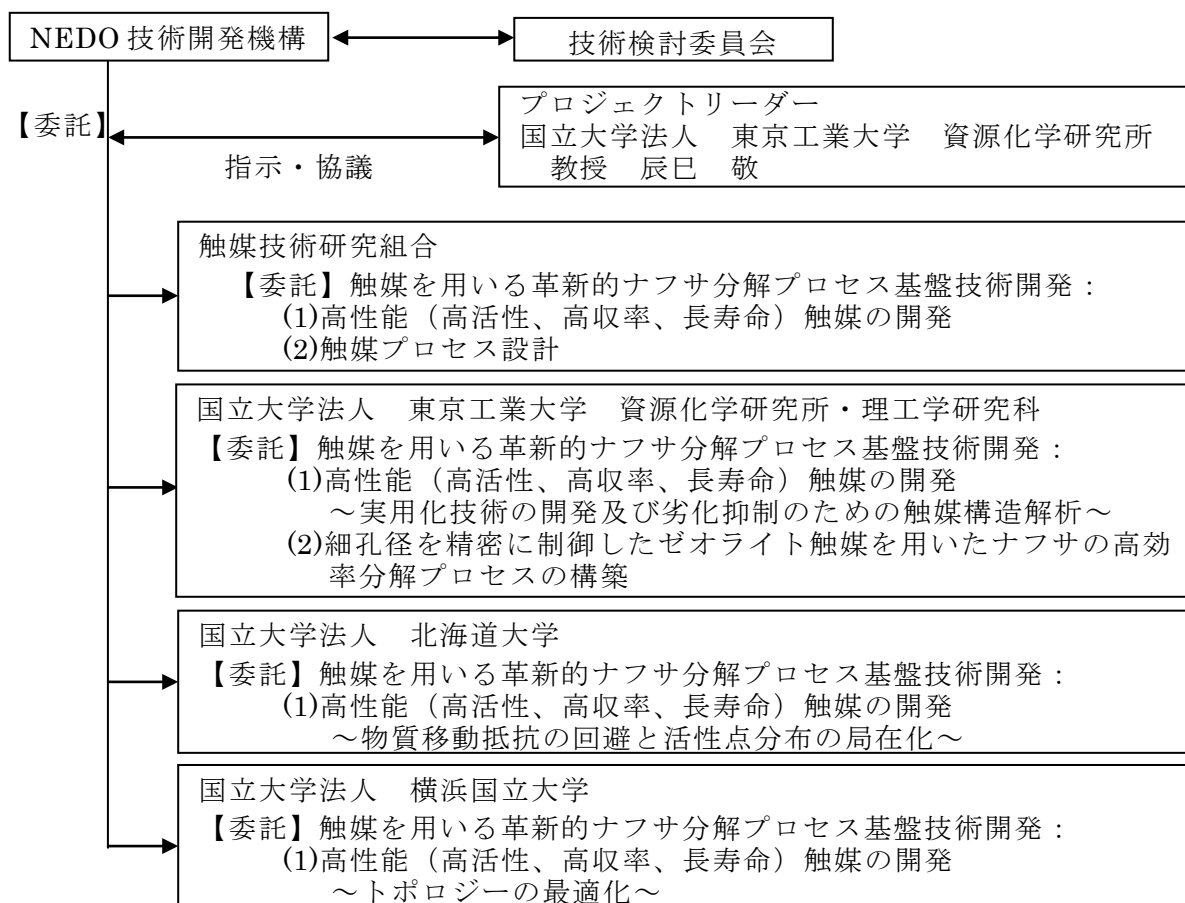


図 II-3 平成 24 年 4 月 1 日以降の実施体制

(4) 平成 24 年 12 月 6 日からの実施体制（プロジェクトリーダーの交代）

平成 24 年 10 月にプロジェクトリーダーの国立大学法人東京工業大学辰巳教授が同大学副学長（研究担当）に就任し、プロジェクトリーダー業務の継続が困難となったため、国立大学法人北海道大学増田教授にプロジェクトリーダーを交代した。図 II-4 に平成 24 年 12 月 6 日以降の実施体制を示す。

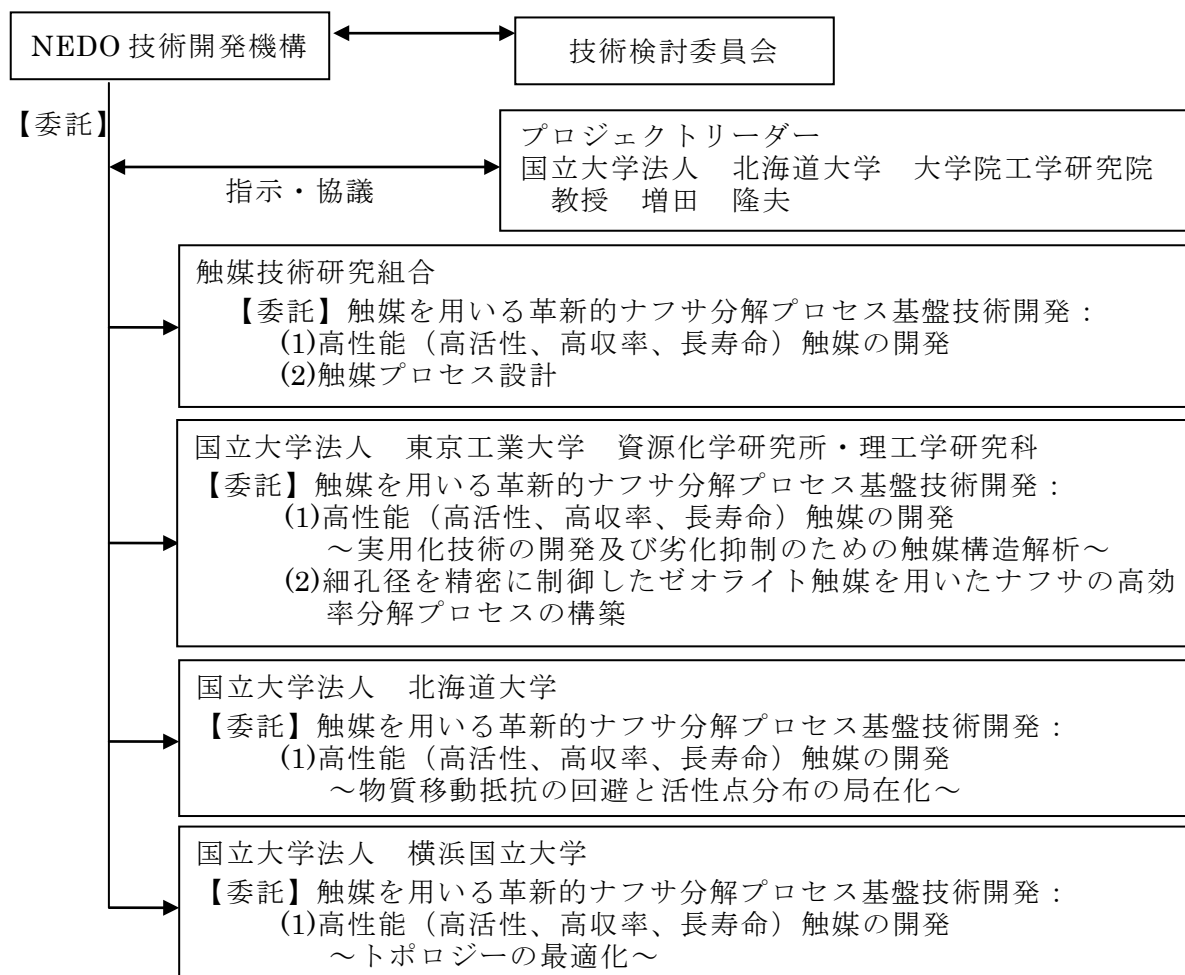


図 II-4 平成 24 年 12 月 6 日以降の実施体制

## II.2.3 研究開発の運営管理

### 1) 技術検討委員会

研究開発全体の管理・執行に責任を有する NEDO は、研究体毎にプロジェクトリーダーを設置し、担当範囲を明確にした。また、NEDO は、経済産業省及びプロジェクトリーダー等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行った。具体的には、プロジェクトリーダー、委託先機関等からのヒアリングにより、開発目標に対する成果状況などの報告を受けるほか、自ら当該分野の国内外における技術開発動向の調査や技術マップの調査・更新を行い、次年度の業務委託の可否や、実施内容、予算規模の見直しを図った。優れた研究成果を上げている研究体に対しては、研究加速についても弾力的に対処するなど予算の効

果的配分に努めた。

具体的には、本事業では NEDO により研究開発内容や開発計画の検討・修正・アドバイスをを行うための有識者 5 名（御園生氏、菊地氏、沼口氏、野尻氏、宮脇氏）からなる技術検討委員会を設置した。事業開始時の委員のリストを表 II-1 に示す。

表 II-1 事業開始時の技術検討委員

区分	氏名	所属	役職	専門分野
委員長	御園生 誠	国立大学法人 東京大学	名誉教授	触媒化学
委員	菊地 英一	学校法人 早稲田大学 理工学術院 応用化学科	教授	石油化学
委員	沼口 徹	日本ポール株式会社	バイス プレジデント	化学工学
委員	野尻 直弘	元 三菱化学株式会社	元 理事	工業化学
委員	宮脇 哲也	三菱商事株式会社 汎用化学品本部	次長	汎用化学品

(敬称略・順不同)

初年度の研究開発の進捗を踏まえ、2 年目から事業化へ向けての実用化技術開発が開始されることとなった。そこで、NEDO では、触媒化学・化学工学に多くの知識を有し事業化の経験が豊富な松本氏を技術検討委員に加えることとし、さらなる研究開発の加速に努めた。2 年目以降の技術検討委員のリストを表 II-2 に示す。

表 II-2 二年目以降の技術検討委員

区分	氏名	所属	役職	専門分野
委員長	御園生 誠	国立大学法人 東京大学	名誉教授	触媒化学
委員	菊地 英一	学校法人 早稲田大学 理工学術院 応用化学科	教授	石油化学
委員	沼口 徹	日本ポール株式会社	バイス プレジデント	化学工学
委員	野尻 直弘	元 三菱化学株式会社	元 理事	工業化学
委員	宮脇 哲也	三菱商事株式会社 汎用化学品本部	次長	汎用化学品
委員	松本 英之	神鋼リサーチ株式会社 先進技術情報センター	主席研究員	触媒化学 化学工学

(敬称略・順不同)

委員会は年 2 回の開催とし、このうち 1 回は集中研の設置されている国立大学法人東京工業大学すずかけ台キャンパスで実施し、試験装置等も確認しながら研究者らとの意見交換やアドバイスをを行った。また、平成 23 年度は、中間評価結果も踏まえ、実用化に向けた検討を深めるため、同年度として 3 回目の技術検討委員会を実施した。表 II-3 に技術検討委員会の開催履歴を示す。

表Ⅱ－3 技術検討委員会開催履歴

回数	開催年度	開催日	開催場所	参加法人
1	平成 21年度	H22.2.12	NEDO 日比谷	NEDO、METI、東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
2	平成 22年度	H22.9.24	東工大 すずかけ台	NEDO、METI、東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
3	平成 22年度	H23.2.15	NEDO 日比谷	NEDO、METI、東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
4	平成 23年度	H23.10.7	東工大 すずかけ台	NEDO、METI、東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
5	平成 23年度	H24.2.28	NEDO 霞が関	NEDO、METI、東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
6	平成 23年度	H24.3.22	NEDO 霞が関	NEDO、東京工業大学、触媒技術研究組合
7	平成 24年度	H24.10.3	東工大 すずかけ台	NEDO、METI、東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
8	平成 24年度	H25.2.7	NEDO 川崎	NEDO、METI、東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
9	平成 25年度	H25.9.25	東工大 すずかけ台	NEDO、METI、東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合
10	平成 25年度	H26.1.31	NEDO 川崎	NEDO、METI、東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合

## 2) 総合調査研究委員会

技術検討委員会とは別に、プロジェクト実施者が主催する 2～4 名の外部有識者を招いた検討会（総合調査研究委員会）を年 2 回ペースで実施した。総合調査研究委員には、触媒合成・反応研究の有識者である北海道大学 服部名誉教授、東京工業大学 新山名誉教授のほか、本事業における大学の代表者、触媒技術研究組合構成企業の研究・事業担当部門代表者が参画した。

総合調査研究委員会では、研究者内部で実施する研究検討のための「開発会議」の結果報告を受け、触媒研究の専門家から触媒研究に関する詳細な意見交換や、企業の事業部門代表者から実用化に向けた研究の進め方に対する意見交換等が行われた。平成 24 年度から、直接本事業に参画できなくなった産業技術総合研究所の水上研究員が、平成 25 年度から、東京工業大学辰巳副学長が外部有識者として総合調査研究委員会に参画した。総合調査研究委員会の開催履歴を表Ⅱ－4 に示す。

表Ⅱ－4 総合調査研究委員会の開催履歴

回数	開催年度	開催日	開催場所	参加者
1	平成 21年度	H22.2.2	触媒技術 研究組合	外部委員：服部(北大名誉教授)、新山(東工大名誉教授) 東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合、 NEDO、METI
2	平成 22年度	H22.8.26	触媒技術 研究組合	外部委員：服部、新山 東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合、 NEDO、METI
3	平成 22年度	H23.2.5	北海道大学	外部委員：新山 東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合、 NEDO、METI
4	平成 23年度	H23.6.13	東京 (外部会議室)	外部委員：服部、新山 東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合、 NEDO
5	平成 23年度	H24.1.25	東京 (外部会議室)	外部委員：新山 東京工業大学、産業技術総合研究所、北海道大学、横浜国立大学、触媒技術研究組合、 NEDO、METI
6	平成 24年度	H24.9.11	昭和電工 大分コンピナート	外部委員：服部、新山、水上(産総研) 東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、 触媒技術研究組合、NEDO
7	平成 24年度	H25.1.30	東工大 (大岡山)	外部委員：服部、新山、水上 東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、 触媒技術研究組合、NEDO
8	平成 25年度	H25.8.30	東京 (外部会議室)	外部委員：服部、新山、水上、辰巳(東工大副学長) 東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、 触媒技術研究組合、NEDO
9	平成 25年度	H26.1.14	北海道大学	外部委員：服部、新山、水上、辰巳 東京工業大学、北海道大学、横浜国立大学、 触媒技術研究組合、NEDO

(敬称略)

#### Ⅱ.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

本事業では、開発開始当初は基盤技術開発的要素が大きかったため、集中研を中心として情報および成果の共有化を図り、プロジェクトリーダーを交えた討議を頻繁に実施することにより、短期間で成果を挙げてきた。また、年4回開催の分担研を交えた進捗報告会(「開発会議」と称する)等には、NEDOも極力出席して状況の把握に努めた。

2年目に入り、基礎技術の研究開発が進展し、実用化に向けた検討の開始に至るまでになった。それに基づいて、技術検討委員会のアドバイスなども踏まえて、加速資金投入の判断や、技術検討委員の補充を行った。

また、本事業は、NEDOの定める「知財マネジメント基本方針」に則り、委託先の技術研究組合において「知的財産権取扱規程」を策定し、技術研究組合の中にPJ参画企業・

大学の代表者、研究員、組合技術部長等からなる発明審議会を設け、研究開発結果に基づく特許等の出願、知財権の帰属・譲渡、実施許諾等の実務を行った。

以上のように、本事業では知財マネジメントに関して体制が整えられており、知財創生に関して効率的な運用が図られた。

## II.3 情勢変化への対応

### II.3.1 加速財源の投入

本事業の中で有効な触媒が見出されてきたことと、韓国等で本事業に類似したナフサ接触分解技術の実用化の動きが出てきたことから、これらに対抗すべく、実用化に向けた加速財源の投入を行った。また、研究に進捗に伴い、触媒寿命に大きな影響を及ぼすコーク析出の解明や実際に流通しているナフサへの適用性検討等、実用化に向けた研究を加速するために加速財源の投入を行った。投入した加速財源とその目的及び成果を表II-5に示す。

表II-5 加速財源の目的・概要及び主要成果

時期	金額 (百万円)	目的及び概要	主な成果
平成 22 年 7 月	121	実用化触媒（成形触媒）の性能確認のために、セミベンチ装置を導入。	成形触媒の性能と触媒単体での性能との比較検討が可能となり、課題の抽出の迅速化が図れた。
平成 23 年 11 月	180	触媒寿命を向上させるため、触媒構造の解析や劣化メカニズム解析のための NMR プローブや GC-MS 等の 16 種類の分析機器・装置を導入。	触媒の酸点量、酸強度等の把握や劣化に影響する生成コークの状態を把握し、触媒劣化メカニズムの解析が可能となり、触媒性能向上と長寿命化への指針を得た。
平成 24 年 8 月	108	実用化検討のため、実ナフサ試験に向けたセミベンチ装置の改造及び触媒大量試作を実施。また、触媒表面のコーク状態等を解析するため FE-SEM を導入。	工業的な原料や触媒製造法による触媒性能の違いを把握し、実用化検討を進めることができた。また、コーク付着触媒の表面状態や組成などから、コーク生成抑制や接触分解運転条件検討への指針を得た。
平成 24 年 11 月	19	触媒再生反応解析のため、リアルタイムガスアナライザーを導入。	触媒再生反応条件の最適化により、再生時間の短縮化を図れた。

### II.3.2 技術検討委員の充実

初年度の研究開発の進捗を踏まえ、平成 22 年度から事業化へ向けての実用化技術開発が開始されることとなった。そこで、NEDO では、触媒化学・化学工学に多くの知識を有し事業化の経験が豊富な松本氏を技術検討委員に加えることとした。(表 II-2 参照)

### II.3.3 中間評価への対応

#### 1) 評価結果の概要

平成 23 年度に実施した中間評価では、産官学連携のもとで基礎から実用化までのきめ細かな検討が行われている点、事前設定された目標に向け着実に進捗している点等、本事業の意義及び成果が評価された上で、主なものとして次のような事項の検討等が望まれた(中間評価書 1.1 総論 1) 総合評価)。

- ・触媒の活性低下について、その要因の検討と抑制法の確立がまだ十分ではなく、触媒の再生や交換を視野に入れた活性劣化についての一層充実した触媒開発の検討が望まれる。
- ・実用化に向けては、触媒の更なるプロピレン選択性の向上が必要であり、プロジェクト後半の開発目標値を更に上げる必要がある。
- ・基盤研究の確立ではあるが、ナフサ分解の省エネルギー化、省資源化を図るという意味で、研究はさらに加速すべきであると判断する。ナフサ分解触媒/プロセスの最終的な絵姿と実用化までのマイルストーンを早期に提示し、当該分野の研究開発加速化に貢献してもらいたい。
- ・従来のプロジェクトの問題点や課題、国内外の関連技術についても、NEDO として見解を十分に整理しておくことが必要であろう。

#### 2) 対応の概要

これらの指摘事項について、その対応方法を検討し、本事業の基本計画、実施計画に反映させて開発を進めてきた。

- ・触媒の活性低下について、その要因の検討と抑制法の確立がまだ十分ではなく、触媒の再生や交換を視野に入れた活性劣化についての一層充実した触媒開発の検討が望まれる。
  - 触媒寿命の向上を最重要課題と位置づけ、NEDO 加速予算を用いて触媒劣化メカニズムを解明するために必要な分析・評価装置などを導入し、触媒寿命向上を検討した。さらに、触媒の寿命や再生時間の目標値を追加設定し研究を進めた結果、追加目標を含め目標達成した。
- ・実用化に向けては、触媒の更なるプロピレン選択性の向上が必要であり、プロジェクト後半の開発目標値を更に上げる必要がある。
  - プロピレン選択率の高い BEA 型トポロジーを持つ触媒の検討を進めたものの、寿命の面から MFI 型トポロジーの ZSM-5 を候補触媒に選定した。ZSM-5 についても、プロピレン選択性の向上を検討した結果、プロピレン/エチレン比を熱分解の 1.3 倍まで向上できた。



- ・基盤研究の確立ではあるが、ナフサ分解の省エネルギー化、省資源化を図るという意味で、研究はさらに加速すべきであると判断する。ナフサ分解触媒／プロセスの最終的な絵姿と実用化までのマイルストーンを早期に提示し、当該分野の研究開発加速化に貢献してもらいたい。
  - 実用化に向けた触媒劣化メカニズム検討の他、触媒成形法、触媒大量製造(外注)検討、実際に使用されているライトナフサによる試験、リアルタイムアナライザーの導入による再生反応解析などによる実用化検討を進めた。また候補触媒による試験結果を元に反応速度解析を実施し、それを用いたシミュレータを構築し、さらにシミュレータを用いてプロセス概念設計を実施した。さらに、プロセスシミュレーションにより経済性の高いプロセスを提案した。
- ・従来のプロジェクトの問題点や課題、国内外の関連技術についても、NEDO として見解を十分に整理しておくことが必要であろう。
  - 国内外の関連技術に関し、特許・論文調査を繰り返し実施し技術動向を把握した。さらに、本事業の類似技術であり、プロセス実証まで進めた ACO プロセスの動向を調査し、固定床プロセスを前提とした本事業の優位性を確認した。また、本事業が置かれた事業環境を整理し、本事業の実用化が可能となる条件や実用化ステップを検討した。さらに、本事業実施中にシェールガスを原料とするエチレン製造事業の計画が米国で顕在化したことにより、日本の化学産業におけるエチレン原料の見極めが非常に難しい状況になった。このため、本事業の次ステップであるベンチスケールでの研究開発への移行を本事業参画企業が見送ることとなったため、本事業を再開する際に大きな手戻りが無く進めることを目的とした、本事業成果及び研究ノウハウを取りまとめた「技術パッケージ」を作成した。

## II.4 評価に関する事項

### II.4.1 事前評価

#### 1) 事前評価書

本事業に関しては、GSC 基盤技術開発の③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発として、平成 20 年度に当時の環境技術開発部、ナノテクノロジー・材料技術開発部にて事前評価を実施し、NEDO の実施する事業として適切であると判断した。

事前評価書は添付資料-4.1 に示す。

#### 2) NEDO POST3

平成 21 年 2 月 4 日～2 月 17 日の間、本事業の基本計画（案）に関するパブリックコメントを募集し、2 件の意見が寄せられたが、本事業に直接関係する意見は無かった。

パブリックコメントの内容とそれに対する考え方は添付資料-4.2 に示す。

#### 3) 採択審査

平成 21 年 4 月 2 日～4 月 28 日の間、公募を行った結果、本事業において 2 件の応募があり、NEDO 技術開発機構内に設置した 5 名の外部専門家からなる技術審査委員により、5 月 1 日～5 月 15 日の書面審査及び 5 月 21 日のヒアリング審査を実施した。審査結果と

して、本事業において2件を採択候補として選定し、共同実施することとした。採択審査委員を表Ⅱ-6に、審査結果を表Ⅱ-7に示す。

表Ⅱ-6 採択審査委員

区分	氏名	所属	役職
委員長	御園生 誠	国立大学法人 東京大学	名誉教授
委員	菊地 英一	学校法人早稲田大学理工学術院 応用化学科	教授
委員	沼口 徹	日本ポール株式会社	バイス プレジデント
委員	野尻 直弘	元 三菱化学株式会社	元 理事
委員	宮脇 哲也	三菱商事株式会社 汎用化学品本部	次長

(敬称略・順不同)

表Ⅱ-7 採択審査結果

No	提案者	提案内容	結果
1	国立大学法人東京工業大学 理工学研究科	酸性ゼオライト触媒を用いたナフサ分解において、狭い細孔空間内で反応を行うことにより、コーク生成による触媒の劣化と、ヒドリド移動によるパラフィン副生を抑制し、エチレン及びプロピレンを高選択的に得ることを目指す。	採択
2	触媒技術研究組合、独立行政法人産業技術総合研究所、国立大学法人東京工業大学 資源化学研究所、国立大学法人北海道大学、国立大学法人横浜国立大学	ナフサ接触分解プロセスにおいて、長期間使用に耐えかつ目的生成物(エチレン・プロピレン)の収率、選択率を向上させる高機能触媒を開発するとともに、当該触媒を用いてのプロセスをシミュレーションすることによりエネルギー消費、経済性の観点で最適なナフサ接触分解プロセスの設計を行う。	採択

#### Ⅱ.4.2 中間評価

NEDOは、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、中間評価を事業開始3年目に実施した。

- ・実施時期 : 第一回分科会 平成23年6月28日  
第29回研究評価委員会 平成23年10月14日
- ・評価手法 : 第三者評価
- ・評価事務局 : 評価部
- ・評価項目、基準 : 標準的評価項目・評価基準に基づく
- ・中間評価結果(抜粋) : 表Ⅱ-8に示す。

表 II-8 中間評価結果（抜粋）

<p>1. 総論</p>
<p>1) 総合評価</p> <p>本プロジェクトは、ナフサ分解プロセスに触媒を用いることで、現行の熱分解プロセスのようなエネルギー多消費型プラントを省エネルギー型・省資源型に代えるという社会的貢献度の高い技術の研究開発である。この触媒技術によるナフサ分解プロセスが実現すれば、二酸化炭素削減に大きく寄与するものと考えられる。</p> <p>現在までの開発研究の進捗状況を見ると、産学官の連携のもとで、基礎から実用化までのきめ細かな検討が行われており、現在主流のナフサの熱分解技術を凌駕する革新技术に繋がると期待される。過去、世界中が試みて達成できていない固定床反応器ベースの軽質ナフサの触媒分解技術を日本発の技術とする夢も近いと期待する。事前に設定された数値目標に向かって着実に進捗している様子が伺え、実用化に向けての期待も大きい。</p> <p>しかし、触媒活性低下については、その要因の検討とその抑制法の確立がまだ充分でなく、触媒の再生や交換を視野に入れた活性劣化についての一層充実した触媒開発の検討が望まれる。本プロジェクトは基盤技術開発という点に力点が強く置かれているが、今後、早期の実用化を目指した開発研究体制への枠組み作りを工夫して欲しい。</p>
<p>2) 今後に対する提言</p> <p>現段階では、高性能触媒の開発に傾注しており、目標に到達しうる成果が得られているが、本プロジェクトの成否は、加速資金によるセミベンチ装置を用いた詳細な評価に依るところが大きい。今後は、セミベンチ装置による触媒性能や再生条件などの把握、さらには反応器の特性解析を早急に実施することによって、実用プロセスとしての基盤技術を確立して欲しい。</p> <p>本プロジェクトは、基盤研究の確立ではあるが、ナフサ分解の省エネルギー化、省資源化を図るという意味で、研究はさらに加速するべきであると判断する。ナフサ分解触媒／プロセスの最終的な絵姿と実用化までのマイルストーンを早期に提示し、当該分野の研究開発加速化に貢献してもらいたい。</p> <p>当面、国内のエチレンプラントの熱分解炉の置き換えを目指すものの、将来の国際的發展を視野に入れた場合、関連競合技術との差別化、経済的優位性についての説得力ある意義付けを準備する必要があるだろう。</p>

・分科会委員 : 表Ⅱ-9 に示す。

表Ⅱ-9 平成23年度中間評価 分科会委員 (平成23年6月現在)

職位	氏名	所属、役職
分科会長	まがわ こういち 瀬川 幸一	上智大学 名誉教授
分科会長 代理	いがらし あきら 五十嵐 哲	工学院大学 工学部 応用化学科 教授
委員	あきおか さちお夫 浅岡 佐知夫	北九州市立大学 大学院国際環境工学研究科 環境システム 専攻 教授
	いうち けんすけ 井内 謙輔	株式会社テクノマネジメントソリューションズ 取締役
	おがわ よしき 小川 芳樹	東洋大学 大学院経済学研究科 経済学専攻／経済学部 経 済政策学科 経済学部長／教授
	たがわ ともひこ 田川 智彦	名古屋大学 大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 教授
	ふじかわ たかし 藤川 貴志	コスモ石油株式会社 中央研究所 分析センター長

・研究評価委員会：表Ⅱ－10に示す。

表Ⅱ－10 平成23年度中間評価 研究評価委員

職位	氏名	所属、役職
委員長	西村 吉雄	学校法人早稲田大学大学院 政治学研究科 (科学技術ジャーナリスト養成プログラム) 客員教授
委員長代理	吉原 一紘	オミクロンナノテクノロジージャパン株式会社 最高顧問
委員	安宅 龍明	一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会 企画運営推進会議 (オリンパス株式会社 未来創造研究所) 副議長 (コーディネーター)
	五十嵐 哲	工学院大学 工学部 応用化学科 教授
	伊藤 弘一	学校法人早稲田大学 理工学術院総合研究所 客員教授 (専任)
	稲葉 陽二	日本大学 法学部 教授
	尾形 仁士	三菱電機エンジニアリング株式会社 相談役
	小林 直人	学校法人早稲田大学 研究戦略センター 教授
	佐久間 一郎	国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科 精密機械工学専攻 教授
	佐藤 了平	大阪大学 大学院 マテリアル生産科学専攻 (システムデザイン領域担当) 教授
	菅野 純夫	国立大学法人東京大学 大学院新領域創成科学研究科 メディカルゲノム専攻 教授
	架谷 昌信	愛知工業大学 工学部機械学科 教授・総合技術研究所所長
	宮島 篤	国立大学法人東京大学 分子細胞生物学研究所 教授

### II.4.3 事後評価

NEDO は、技術的及び政策的観点から、事業の位置付け・必要性、研究開発マネジメント、研究開発成果並びに実用化の見通しについて、外部有識者による研究開発の事後評価を平成 26 年度に実施する。

- ・実施時期 : 分科会 平成 26 年 9 月 1 日  
研究評価委員会 平成 年 月 日
- ・評価手法 : 第三者評価
- ・評価事務局 : 評価部
- ・評価項目、基準 : 標準的評価項目・評価基準に基づく
- ・評価委員 : 表 II-11 に示す。

表 II-11 平成 26 年度 事後評価 分科会委員

職位	氏名	所属、役職
分科会長	たがわ ともひこ 田川 智彦	名古屋大学 大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 教授
分科会長 代理	つつい としお 筒井 俊雄	鹿児島大学 大学院理工学研究科 化学生命・化学工学専攻 教授
委員	いうち けんすけ 井内 謙輔	公益社団法人 化学工学会 安全部会 事務局長
	せきね やすし 関根 泰	早稲田大学 理工学術院 先進理工学部 応用化学科 教授
	のむら ことひろ 野村 琴広	首都大学東京 大学院理工学研究科 分子物質化学専攻 教授
	ふくおか あつし 福岡 淳	北海道大学 触媒化学研究センター 教授
	ふじかわ たかし 藤川 貴志	株式会社 コスモ総合研究所 技術調査部 主席研究員

### Ⅲ. 研究開発成果について

#### Ⅲ.1 事業全体の成果

##### 1) 研究開発の背景

我が国の化学産業は多くの基礎原料を生産し、他産業の製品製造における素材を提供する位置づけにあり、優れた品質の素材を提供し、他産業の発展を大きく支えてきた。化学産業は他産業の製品の生産量と品質の鍵を握る不可欠な部材供給源となっている。

近年の石油価格の高騰、石油の枯渇に対する懸念や地球温暖化にかかわる CO<sub>2</sub> 排出抑制の問題から、化学産業の一層の省エネルギー化、原単位の削減、CO<sub>2</sub> 排出量の低減が求められている。

CO<sub>2</sub> 排出量削減の観点から見ると、ナフサの熱分解工程での排出比率は高く、石油化学工業全体の約 1/3 と見積もられている。通常、ナフサの熱分解プロセスでは 800℃以上の加熱を行っており、これを接触分解プロセスにすることは熱分解プロセスと比較して原理的により低温で分解が可能であり、触媒を用いた接触分解プロセスでは 650℃程度の加熱で済むと想定される。低温化だけではなく、エチレン、プロピレン、ブテン類、BTX などの有用生成物への選択性の向上による原単位の削減、メタンなどの副生成物の低減による分離工程の省エネルギー化などの効果も期待できる。さらに、従来の熱反応では操作因子による製品のつくり分けの幅はそれほど広くないのに対し、触媒を用いた接触分解プロセスはその自由度を増加できるポテンシャルを有している。

ナフサの接触分解プロセスでは触媒の高性能化により製品の選択性を制御できる可能性があり、上記のような市場動向を踏まえてそれにマッチした製品のつくり分けができるプロセスとなり得る。すなわち、プロピレン/エチレン比の可変性、C<sub>4</sub> 成分、BTX の増産などの需要動向からの要請に対し、熱分解プロセスよりもより柔軟に対応できるプロセスである。

以上のように、省エネルギー化、CO<sub>2</sub> 排出量の削減、石油の高度利用の観点から見て、現時点において、ナフサの熱分解技術を代替する接触分解技術の開発が重要、かつ優先度が高いものと考えられる。

##### 2) 研究開発の前提

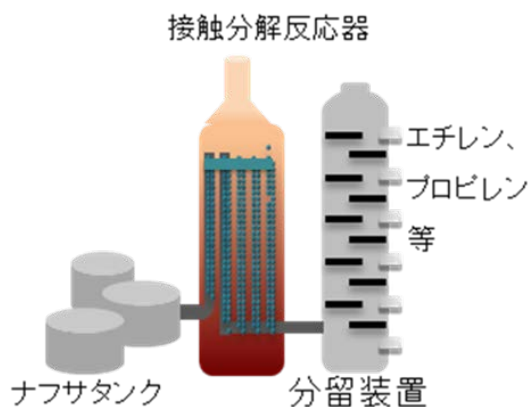
###### (1) プロセス

ナフサ接触分解反応器のタイプとしては、流動床型(FCC 型)と固定床型のリフォーマー型、プラットフォーマー型(ラジアルフロー型反応器とリヒーターの組み合わせ)が挙げられるが、プラットフォーマー型のシステムでは、ショートコンタクトタイムで且つ非常に大きな反応吸収熱を供給することが難しいと考えられ、反応器検討から除いた。

また、流動床型(FCC 型)のナフサ接触分解装置は米国 KBR 社と韓国 SK Innovation (旧 SK Energy) 社の ACO (Advanced Catalytic Olefins) プロセスのデモプラント(4 万 MTA/ (エチレン+プロピレン) 生産能力として)が 2010 年 10 月末より韓国蔚山プラントで実証運転されている点、FCC 型反応器と比較して建設費が安くなりコスト競争力がある点、エチレンプラントの熱分解炉に類似している点、エチレン生産会社にとっても運転し易い点から、図 III.1-1 に模式図を示すような固定床のリフォーマー型を選定した。

プロセスとしての検討範囲は触媒を含めた反応器に限定しているが、ナフサ接触分解装置からの分解生成ガス中のエタン及びプロパンの収率が熱分解プロセスに比べ約 5 倍と大きく、燃

料換算ではなく付加価値を上げるために、精製系より回収されたエタン・プロパンを熱分解炉で分解し製品（主としてエチレン、プロピレン）として回収する、接触分解反応器と熱分解炉を組み合わせたプロセスフローとしている。又、精製系については、触媒収率データのバランスから従来のエチレンプラントのフローを適用できるので、既存技術をそのまま活用することとした。



図Ⅲ.1-1 前提プロセス模式図

このことは、ナフサ接触分解反応器を既設エチレンプラントの寿命近くになってきている旧型熱分解炉と置き換えるスクラップ&ビルトで、既設のエチレンプラントとのインテグレーションが有効であることを示している。

## (2) 原料

ナフサ接触分解の反応評価で使用されている原料ナフサは、表Ⅲ.1-1 の組成となるよう調製したモデルナフサ（平均分子量 88.2、密度[15℃] 0.68g/mL）を使用した。これは、日本の石油化学業界で現在使用されている典型的なライトナフサに相当し、将来的にもこのタイプのナフサが原料となると予想される。組成の詳細については、本プロジェクトでの反応評価において実ナフサと同等の反応性となるよう配慮し選定した。

表Ⅲ.1-1 原料モデルナフサ性状 (PONA 分析)

Wt%	n-Paraffins	i-Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromatics	合計
C4						
C5	29					29
C6	14	14		7		35
C7				7		7
C8	29					29
合計	72	14		14		100

ただし、実ナフサには金属類、含窒素化合物類、含硫黄化合物類等の不純物が微量含まれる。本プロジェクトでは合成品の混合物として調製したモデルナフサを使用したため、これらの不



純物は含まれていない。触媒に対する不純物の影響調査は今後の課題となる。

### 3) 最終目標

開発すべき触媒の目標性能は、熱分解との比較で明らかに経済的、エネルギー的に優位となると考え下記を目標性能とした。中間評価時に優位性を確認するとともに、目標性能に再生サイクルと再生時間を追加した。

#### 【目標性能】

- ・原料処理量 : 5kg/日以上
- ・収率 :  $C_2'+C_3'+C_4'+BTX \geq 66\%$  または  $C_2'+C_3' \geq 50\%$
- ・再生 : 再生5回後の初期活性  $\geq 90\%$

加えて

- ・再生サイクル :  $\geq 48\text{Hr}$
- ・再生時間 :  $\leq 8\text{Hr}$

触媒の目標性能のみならず、開発触媒を用いた接触分解プロセスに関しても以下の目標を設定する。

#### 【プロセス設計目標】

セミベンチスケールのデータをベースに、ナフサフィード100万MTAベースでの実証規模プロセスの概念設計を行う。

### 4) 目的に照らした達成状況

本研究開発の最終目標に対する開発触媒性能の達成状況を表Ⅲ.1—2に示す。表に示すように最終目標をすべて達成する二種類の触媒を開発した。

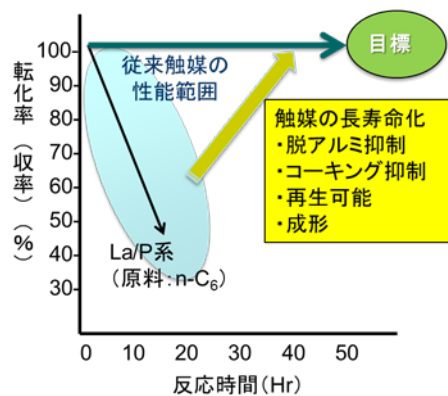
表Ⅲ.1—2 最終目標に対しての達成状況（既存触媒との比較）

項目 (最終目標)	PJ開始前	候補触媒①	候補触媒②
原料処理量 (5 kg/d)	2.4 kg/d n-ヘキサン	<b>5 kg/d</b> モデルナフサ	<b>5 kg/d</b> モデルナフサ
収率 ・ $C_2^= \sim BTX \geq 66\%$ ・ $C_2^= + C_3^= \geq 50\%$	(15 Hrの収率) $C_2^= \sim BTX$ : 34% $C_2^= + C_3^=$ : 25%	(2日後の収率) ← <b>66%</b> ← 37%	(2日後の収率) ← 64% ← <b>50%</b>
・再生回数 ( $\geq 5$ 回) ・再生後初期活性 $C_6$ に切替え評価 ( $\geq 90\%$ )	スチーム希釈再生 検討せず	<b>6回再生後, 2日評価後の 転化率=92%</b>	<b>5回 92%</b>
再生サイクル ( $t \geq 48$ Hr)	$t = 7$ Hr	$t \geq 48$ Hr	$t \geq 48$ Hr
再生時間 ( $\leq 8$ Hr)	8 Hr	<b>4.5 Hr</b>	<b>8 Hr</b>

また、プロセス設計に関しても、「セミベンチスケールのデータをベースに、ナフサフィード100万MTAベースでの実証規模プロセスの概念設計を行い」本研究開発によるプロセスが既存の熱分解プロセスに比べ経済的かつ省エネルギー観点から優位であることを示した。

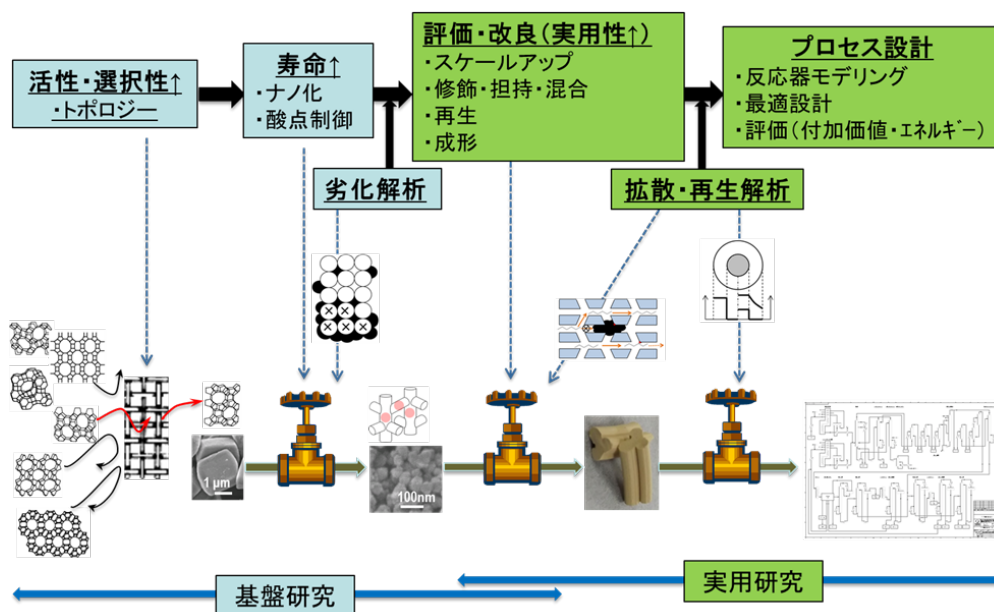
### 5) 開発戦略と研究開発のコンセプト

特許、文献等の調査でこれまで開発されている触媒を固定床に適用した場合、図Ⅲ.1-2に示すように初期活性は高いものの固定床として用いるには連続反応時間（寿命）が不足していると推測される。そこで、本プロジェクトではこの寿命を長くすることを重要な課題ととらえ研究開発を行った。



図Ⅲ.1-2 開発戦略

また、本研究開発はアカデミアと企業の連合で実施するため、それぞれの力を最大限に発揮できるように、図Ⅲ.1-3に示すように、主として基盤研究をアカデミア、実用研究を担当したがそれぞれが連絡を密にして相互の情報を共有化しながら研究開発を進めた。しかし、図Ⅲ.1-3は研究開発的な時間軸は“基盤研究⇒実用研究”となるように見られるが、実用研究においてはアカデミア発の触媒あるいは予測される触媒等を用いてプロジェクト発足から全ての担当部署が同時並行的に研究開発を進めた。



図Ⅲ.1-3 開発コンセプト

## III.2 研究開発項目毎の成果

### III.2.1 高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

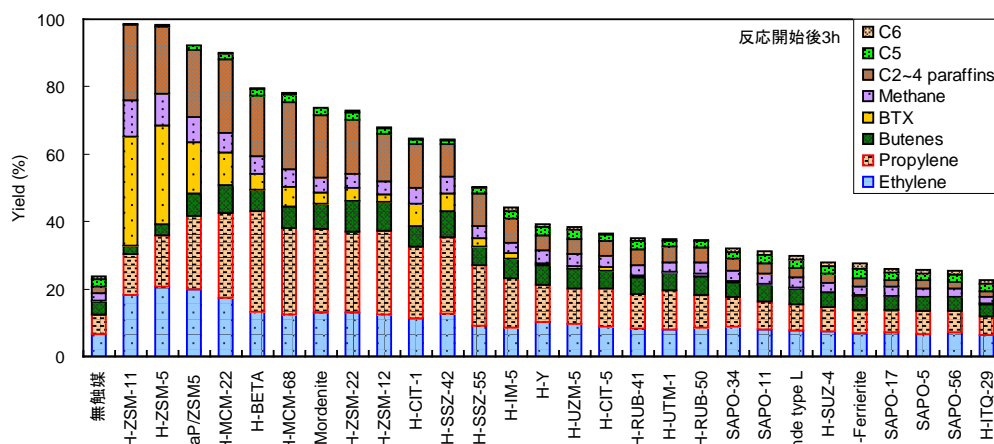
#### III.2.1.1 高性能ゼオライト触媒の開発

##### 1) トポロジーの最適化による活性、選択性の向上

##### (1) 既存及び新型のゼオライト触媒の性能評価

##### i) 総合的スクリーニング

ナフサ接触分解用触媒としての基本性能である転化率、収率の高いものあるいは目的生成物（主にポリプロピレン）収率の高いトポロジーの選定のため、トポロジーの異なる二十数種類の既存及び新型ゼオライトについて反応試験を行った。スクリーニングの結果を図III.2.1.1-1に示す。H-ZSM-5 (MFI) が最も高い活性を示し、転化率の低下もわずかであった。H-MCM-22 (MWW)、H-Beta (BEA)、H-MCM-68 (MSE) なども比較的高い初期活性を示したが、いずれも活性低下が見られた。8員環のトポロジー (AFX、CHA、LTA 等) をもつゼオライトは低い活性を示し、また、SAPO についてもいくつか評価したが、高い活性を示すものはなかった。スクリーニングの結果、既存ゼオライトとして H-ZSM-5 (MFI)、H-MCM-22 (MWW)、H-Beta (BEA) を、また、新型ゼオライトとして H-MCM-68 (MSE) を一次候補トポロジーとして検討を行った。これらに加えて、スクリーニング結果では必ずしも高い性能ではないが、オレフィン選択性向上とコーク生成抑制の観点から、細孔内空間が狭くヒドリド移動が起こりにくいゼオライトが有効と考え、フェリエライトの検討も行った。



図III.2.1.1-1 トポロジースクリーニング結果

##### ii) MFI 型 (H-ZSM-5)

本トポロジーに関しては、本命の一つと考えられるので、以降の検討で中心的に用いられた。したがって、本トポロジーについては以下に詳述する。

##### iii) MWW 型 (H-MCM-22)

##### (a) 緒言

1990年にMobil社より合成法の特許が出された。単位胞組成をもつ特異な細孔構造をもつ六方晶系のゼオライトである。通常、ヘキサメチレンイミンを構造規定剤に用い、150°Cで水熱合成して得る。水熱合成により得られるのは層状前駆体であり、これを焼成

することにより層間で脱水縮合が起こり、MWW 構造が形成される。c 軸に垂直な方向（層の面方向）に、互いに独立した 2 つの細孔ネットワークをもつ。一方は層間にあり、まゆ状のスーパーケージ ( $0.71 \times 0.71 \times 1.82 \text{nm}$ ) がそのまわりの 6 個のスーパーケージと 2 次元的に連結している。スーパーケージどうしは 10 員環により直接連結しているため、トンネル状の 10 員環細孔と比べやや大きな分子が進入できる。もう一方は、層内にあり、10 員環のジグザグ状細孔で 2 次元ネットワークを形成している。アルミノケイ酸塩タイプのもは MCM-22 と呼ばれ、工業的にはエチルベンゼンの合成やクメンの合成などに利用されている。

今回、Si/Al 比やアルカリ処理やスチーム処理などのポスト処理がヘキサン接触分解性能に及ぼす影響について検討した。

## (b) 実験

### (7) MCM-22 の合成と構造解析

シリカ源にヒュームドシリカ (Cab-O-Sil M5)、Al 源にアルミン酸ナトリウム ( $\text{NaAlO}_2$ )、水酸化ナトリウムを混合後、3 攪拌を行い構造規定剤としてヘキサメチレンイミン (HMI) を加え攪拌した。合成ゲルのモル組成は、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{HMI} : \text{H}_2\text{O} = 1.0 : 0.014 : 0.075 : 1.0 : 45$  とした。なお、Al 量を変化させて合成を行った。合成ゲルをオートクレーブに入れ  $150^\circ\text{C}$ 、7 日間水熱処理したのち、ろ過により固体を回収し、洗浄、乾燥を行い、MWW 型ゼオライトの層状前駆体を得た。これを焼成することで三次元 MWW 構造を有する Na 型の MCM-22 (Na-MCM-22) を得た。得られた Na 型を  $1\text{M NH}_4\text{NO}_3$  を用い、ゼオライト  $1\text{g}$  あたり  $50\text{mL}$  の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液を用い、 $80^\circ\text{C}$ 、 $2\text{h}$  攪拌した。この操作を 2 回繰り返し、空気雰囲気下、 $550^\circ\text{C}$  で焼成し酸型の MCM-22 (H-MCM-22) を得た。

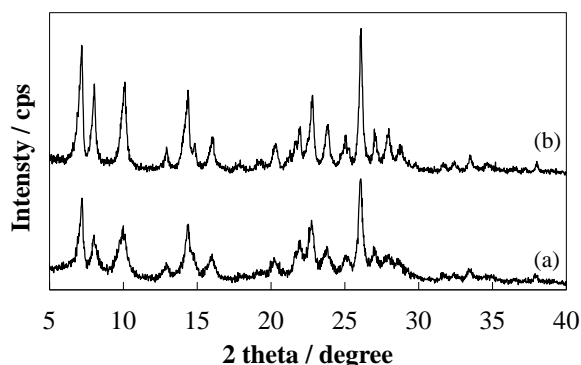
### (4) MCM-22 の触媒性能評価

ヘキサン接触分解反応は、上記の Beta の場合と同様の常圧固定床流通反応装置を用いて行った。外径  $6\text{mm}$  の石英管に、ペレット状 ( $0.5 \sim 0.6 \text{mm}$ ) に成形した触媒を充填し、空気気流下  $650^\circ\text{C}$  で 1 時間の前処理を行った後に、ヘリウムをキャリアガスとしてヘキサンを触媒に流通した。反応生成物はオンラインの FID-GC (島津、GC-2014) によって分析した。なお、結果に示す選択率は、全てモル数ではなく炭素数で算出したものである。

## (c) 結果と考察

### (7) MCM-22 の合成と構造解析

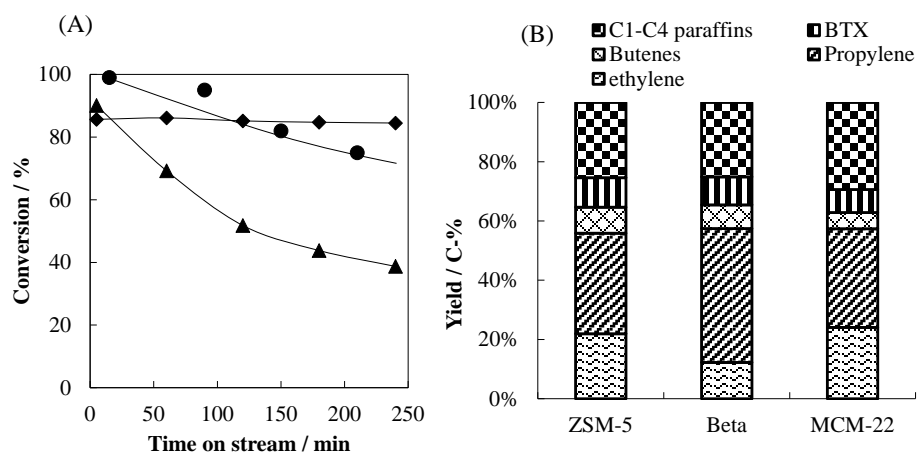
図 III.2.1.1-2 に H-MCM-22 の XRD パターンを示す。Si/Al=12 及び 34 の両者とも MWW 型構造を有していることを確認した。なお、Si/Al=34 の場合、 $\text{NH}_3$ -TPD より求めた酸量は  $0.318 \text{mmol/g}$  であった。 $\text{N}_2$  吸着測定より BET 比表面積はどちらも  $370 \text{m}^2/\text{g}$  であった。



図Ⅲ.2.1.1-2 H-MCM-22 の XRD パターン (a) Si/Al = 12, (b) Si/Al = 34.

(イ) MCM-22 の触媒性能評価

図Ⅲ.2.1.1-3 に ZSM-5 (JRC-ZSM-5) および BEA の項で水熱合成法により調製した Beta (Beta(HTS)-L) と Si/Al=34 の MCM-22 の触媒特性を示す。初期活性は MCM-22 が最も高く、ZSM-5 と Beta は同程度であったが、Beta は急速に失活し、MCM-22 は Beta よりも失活する速度が遅かった。転化率約 85%における生成物分布をみると MCM-22 は ZSM-5 と類似の傾向を示し、Beta よりもプロピレン選択率は低いものの高いエチレン選択率を示した。ZSM-5 と Beta および MCM-22 の 650°Cにおける酸量当たりの *n*-hexane の接触分解反応速度定数および活性化エネルギーを検討した (表Ⅲ.2.1.1-1)。650°Cでの反応速度定数は MCM-22 が最も低かった。活性化エネルギーの序列は Beta > ZSM-5 > MCM-22 であり、低温では ZSM-5 と同程度の反応速度を示すことがわかった。



図Ⅲ.2.1.1-3 ZSM-5, Beta, MCM-22 を用いたヘキサン接触分解

(A) Time on stream : ZSM-5 (◆)、Beta (▲)、MCM-22 (●)

(B) 転化率約 85%における生成物分布

Reaction conditions (ZSM-5, Beta) : Cat. weight:50mg, Reaction temp. 650°C, W/F=7.9 g/mol h<sup>-1</sup>, WHSV=10 /h, P<sub>Hexane</sub>=10kPa, Carrier gas : He, Reaction time:5h

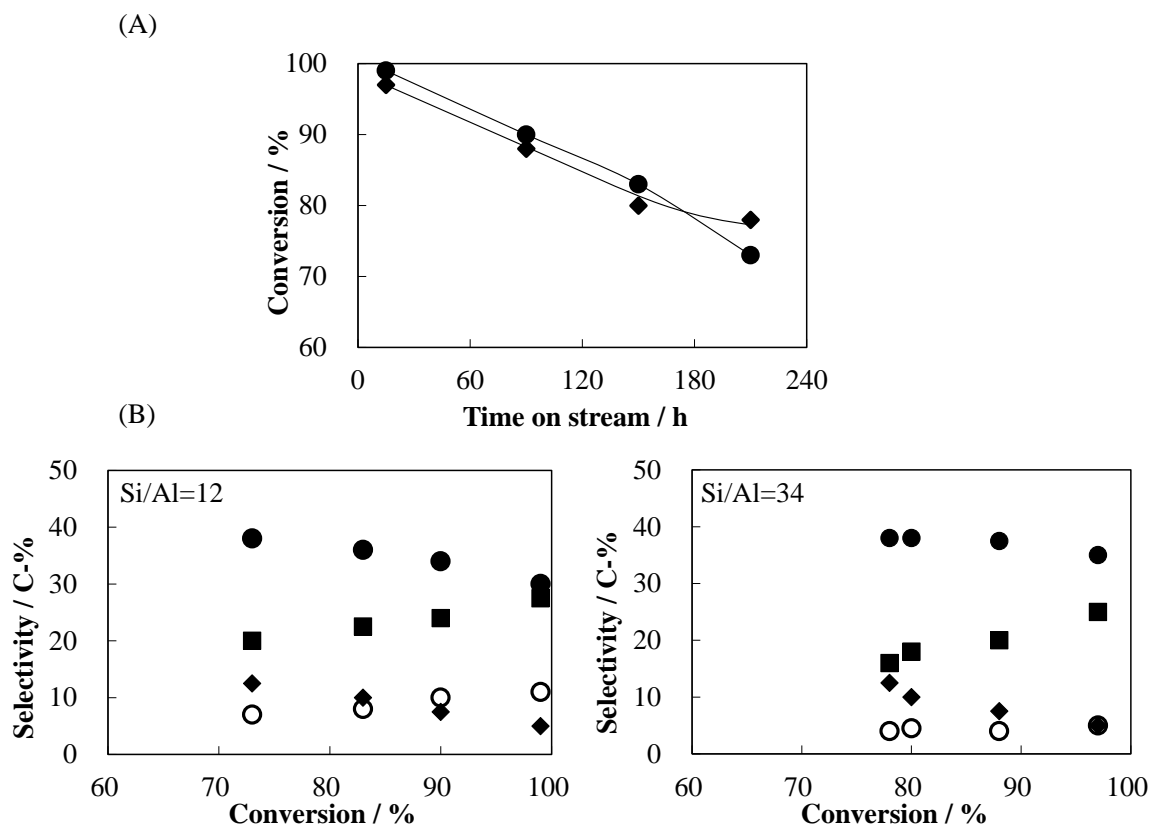
Reaction conditions (MCM-22) : Cat. weight: 100mg, Reaction temp. 650°C, W/F=24 g/mol h<sup>-1</sup>, P<sub>Hexane</sub>=6kPa

表Ⅲ.2.1.1-1 ZSM-5 (JRC-ZSM-5) と Beta(HTS)-L および MCM-22 の  
反応速度定数及び活性化エネルギー

Sample	Si/Al	酸量 [mmol/g]	反応速度定数* [mol/(h · mol <sub>酸量</sub> )] × 10 <sup>5</sup>	活性化エネルギー [kJ/mol]
ZSM-5	45	0.228	1.41	121
Beta	69	0.146	1.37	137
MCM-22	34	0.318	0.52	81.4

\*650°Cにおける反応速度定数

図Ⅲ.2.1.1-4に Si/Al 比の異なる H-MCM-22 でのヘキサンの接触分解反応の結果を示す。両者の初期活性は高い。失活挙動は Si/Al=12~34 の範囲では同程度であることがわかる。生成物分布をみると、Si/Al=34 の場合、BTX の生成が抑制されており、高転化率側の逐次反応が抑制されていることがわかる。この傾向は ZSM-5 や Beta などと同じであった。



図Ⅲ.2.1.1-4 Si/Al 比の異なる H-MCM-22 でのヘキサンの接触分解反応

(A) Time on stream : Si/Al=12 (●)、Si/Al=34 (◆)

(B) 転化率と選択率の関係 : プロピレン(●)、エチレン(■)、ブテン(◆)、BTX(○)

Reaction conditions: Cat. weight: 100mg, Reaction temp. 650°C, W/F=64g/mol h<sup>-1</sup>,  
P<sub>Hexane</sub>=6kPa

次に、Si/Al=14 の H-MCM-22 に対して脱 Al や酸性質の変化を期待し、ポスト処理の影響を検討した。行った処理と Si/Al 比の変化は、

- ・ 酸処理：2M HNO<sub>3</sub> Reflux 20h、Si/Al=14→20
- ・ Ammonium hexafluorosilicate 処理：0.05M AHFS Reflux 3h、Si/Al=14→37
- ・ アルカリ処理：0.05M NaOH 60℃ 2h、Si/Al=14→11
- ・ スチーム処理：Steam P<sub>H2O</sub>=30kPa 500℃ 2h、Si/Al=14→15

である。XRD より各処理後も MWW 構造が維持されていることを確認した。処理前および各処理後の SEM 観察より、いずれも 100~300nm の板状結晶の凝集体であることが分かった。Ammonium hexafluorosilicate 処理が最も脱 Al が進行していた。一方、NaOH 処理では Si/Al 比は減少した。これは脱 Si が起こった為である。

これらの触媒性能評価を実施した。図 III.2.1.1-5 に反応時間に伴う転化率の変化を示す。ポスト処理を行うことにより触媒寿命が向上した。AHFS 処理を施したものは初期活性がやや低下したものの、最も安定した活性を維持した。反応温度 650℃における反応速度定数を求めたところ、処理前は 3.2、HNO<sub>3</sub> 処理では 2.0、AHFS 処理では 0.8、NaOH 処理では 2.5、Steam 処理では 4.3mol・g<sup>-1</sup>・h<sup>-1</sup>と求めた。Steam 処理以外のポスト処理では活性が酸量の増減にかかわらず低下した。Steam 処理することで酸量は減少するが、活性が向上することが分かった。ZSM-5 でも同様の傾向が得られており、Steam 処理による脱 Al によって生じる骨格外 Al が触媒性能に影響していると考えられる。生成物分布より、MCM-22 の場合は、ZSM-5 と異なり、スチーミングやアルカリ処理を施しても大きな生成物分布の変化は見られなかった。

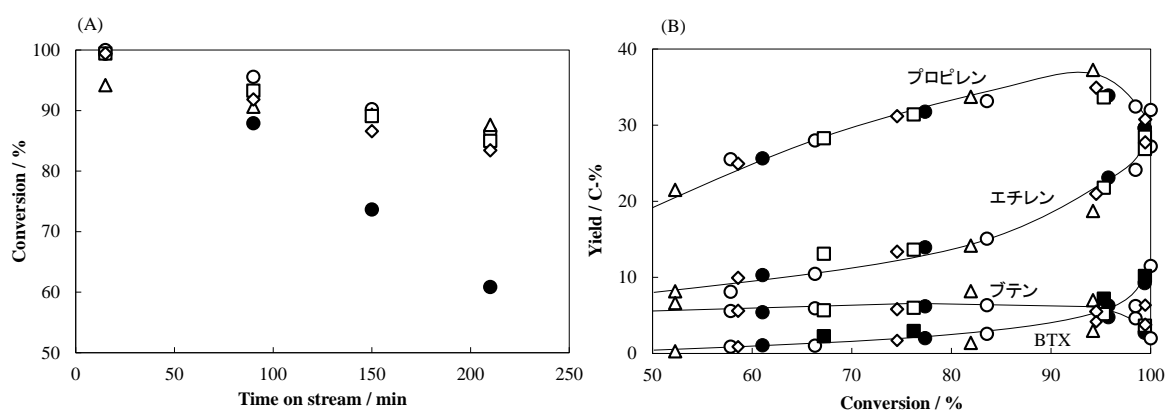


図 III.2.1.1-5 種々のポスト処理を施した H-MCM-22 によるヘキサン接触分解反応  
(A): Time on stream、(B): 転化率と生成物分布の関係

Parent(●)、HNO<sub>3</sub> 処理(◇)、AHFS 処理(△)、NaOH 処理(□)、Steam 処理(○)  
Reaction conditions : Cat. weight: 100mg, Reaction temp. 650℃, W/F=64g/mol h<sup>-1</sup>,  
P<sub>Hexane</sub>=6kPa.

以上のように、様々なポスト処理を施すことにより MCM-22 の性能向上が可能であることを見出したが、触媒寿命の面で ZSM-5 に劣っていたことから、固定床を想定した本プロジェクトにそぐわないと考えられる。

#### iv) \*BEA 型

##### (a) 緒言

単位胞組成  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  をもつ正方晶系の合成ゼオライトであり、構造コードは\*BEA である。合成時の Al 濃度を変えることにより、 $n < 7$  の範囲で組成を自由に変えることができる。c 軸方向に正方形に近い 12 員環 ( $0.55 \times 0.55\text{nm}$ ) 断面のらせん状の細孔、a 軸および b 軸方向に 12 員環 ( $0.76 \times 0.64\text{nm}$ ) で直線状の細孔を持ち、これらが交差して 3 次元細孔を形成する。細孔の交差点は大きな空間となる。c 軸方向の積層のしかたにより 2 つの異なる構造 (多型 A と多型 B) が存在し、ベータはこれら 2 つの混晶である。アルミノケイ酸塩タイプのもは Beta と呼ばれ、工業的にはエチルベンゼンの合成、芳香族のトランスアルキル化など用いられている。

水熱合成法により、ハイシリカで結晶性の高い Beta を合成することは困難であるが、酸処理することにより容易に脱 Al することが可能である。一方、フッ化物法やドライゲルコンバージョン法では Si/Al 比が 50 以上のハイシリカ Beta を直接合成することが可能である。そこで、各種の方法で合成した Beta を触媒として用い、モデル反応としてヘキサンの接触分解を行い、合成法の違いが触媒性能、特にプロピレン選択性に及ぼす影響を検討した。

##### (b) 実験

##### (ア) Beta の合成と構造解析

###### 【水熱合成法】

シリカ源にヒュームドシリカ (Cab-O-Sil M5)、アルミニウム源に  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、構造規定剤 (Structure-directing agent : SDA) に tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) を用いて合成した。合成ゲルのモル比は  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TEAOH} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.025 : 0.5 : 0.058 : 15$  であった。合成ゲルを  $140^\circ\text{C}$  で 3 日間水熱処理を施した後、遠心分離により生成物を回収し、洗浄・乾燥を行い、空気雰囲気下、 $550^\circ\text{C}$  で焼成した。生成物を “Beta(HTS)” と標記する。

###### 【ドライゲルコンバージョン法】

シリカ源にコロイダルシリカ、アルミ源に  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、SDA に TEAOH を用いて合成した。合成ゲルのモル比は  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TEAOH} : \text{NaOH} = 1 : n : 0.5 : 0.092 : 0.092$  であった。ここで、 $n=0.005, 0.01, 0.025$  とし、Al 量を変えて合成を行った。合成ゲルを混合後、 $80^\circ\text{C}$  で攪拌を続け、ドライゲルを得た。ドライゲルをオートクレーブに移し、 $180^\circ\text{C}$  で 24 時間水熱処理を施した後、遠心分離により生成物を回収し、洗浄・乾燥を行い、空気雰囲気下、 $550^\circ\text{C}$  で焼成した。生成物を “Beta(DGC)” と標記する。

###### 【フッ化物法】

シリカ源に tetraethylorthosilicate (TEOS)、アルミニウム源に金属 Al、フッ素源に HF、SDA に TEAOH を用いて合成した。合成ゲルのモル比は  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TEAOH} : \text{HF} = 1 : n : 0.5 : 0.5$  であった。ここで、 $n=0.005, 0.01, 0.025$  とし、Al 量を変えて合成を行った。合成ゲルを  $140^\circ\text{C}$  で 14 日間水熱処理を施した後、遠心分離により生成物を回



収し、洗浄・乾燥を行い、空気雰囲気下、550℃で焼成した。生成物を“Beta(HF)”と標記する。

#### 【イオン交換】

焼成した Beta(HTS)、Beta(HF)、Beta (DGC) に対し、1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を用い、ゼオライト 1g あたり 50mL の NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液を用い、80℃、2h 攪拌した。この操作を 2 回繰り返す、空気雰囲気下、550℃で焼成し酸型の Beta を得た。

#### 【酸処理】

酸型の Beta に対し、0.5M～1M HNO<sub>3</sub> aq. を用い、ゼオライト 1g あたり 50mL の HNO<sub>3</sub> 水溶液を用い、80℃、2～3h 攪拌した。遠心分離によりゼオライトを回収した。酸処理により脱 Al を施したサンプルは“de-”をつけて標記する。

#### (i) Beta の触媒性能評価

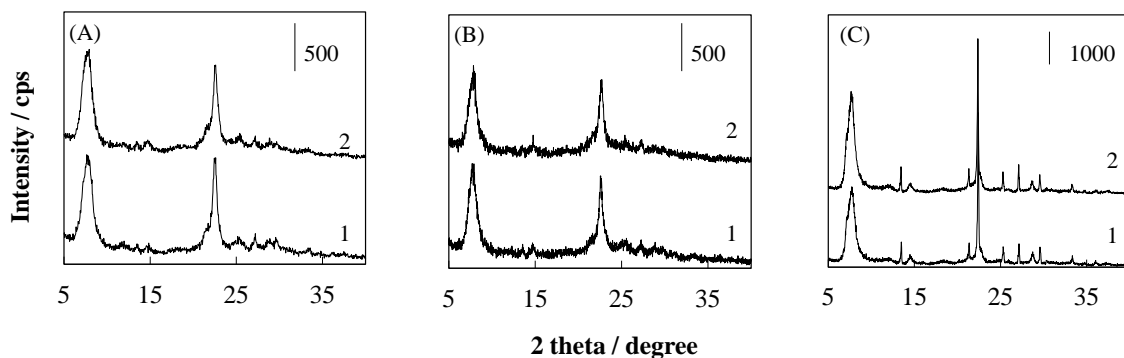
ヘキサン接触分解反応は、常圧固定床流通反応装置を用いて行った。外径 6mm の石英管に、ペレット状 (0.5～0.6mm) に成形した触媒を充填し、空気気流下 650℃ で 1 時間の前処理を行った後に、ヘリウムをキャリアガスとしてヘキサンを触媒に流通した。

反応基質のヘキサンはシリンジに入れ、送液ポンプに装着して一定量送り出せるようにした。反応器前後と GC までの配管は全て約 150℃ の一定温度に加熱し、基質及び生成物が凝縮しないようにした。前処理段階の反応器に対しては、空気を流通させながら室温から 7℃/min で 650℃ まで昇温し、1 時間保温した。その後、空気気流下で 30 時間かけて反応温度まで温度を下げ、目的温度に到達する約 5 分前からヘリウムを流した。反応温度になったら触媒層へヘキサンの流通を始め、反応後はヘリウムを約 5 分間流通させ、その後放冷した。反応生成物はオンラインの FID-GC (島津、GC-2014) によって分析した。なお、結果に示す選択率は、全てモル数ではなく炭素数で算出したものである。

#### (c) 結果と考察

#### (f) Beta の合成と構造解析

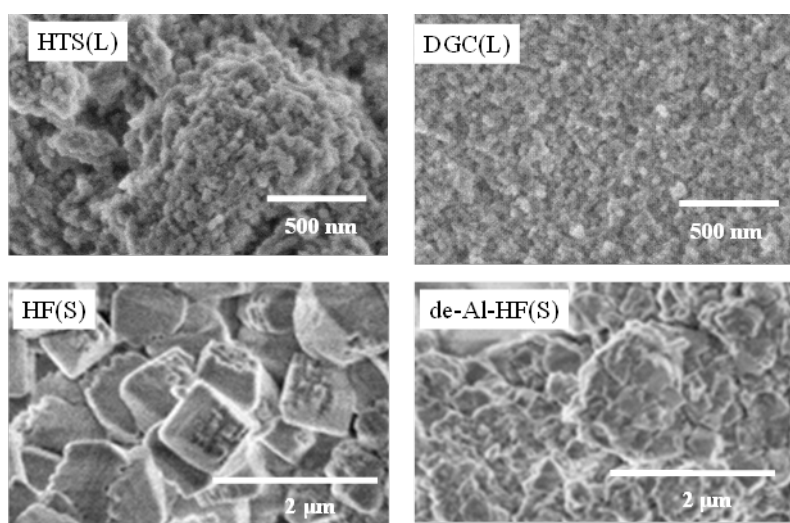
図 III.2.1.1-6 に各種の方法により合成した Beta の XRD パターンを示す。いずれの方法で合成したのものも BEA 型構造であった。フッ化物法の Beta が最も結晶性が最も良く、水熱合成法とドライゲルコンバージョン法の Beta は同程度の結晶性であった。



図Ⅲ.2.1.1-6 種々の調製法で調製した Beta の XRD パターン  
 (A) : 水熱合成法、(B) : DGC 法、(C) : フッ化物法  
 数字 1 : Si/Al = 50、数字 2 : Si/Al = 100

図Ⅲ.2.1.1-7に調製法の異なる Beta の SEM 像を示す。Beta(HF)の粒子径は約  $1.5\mu\text{m}$ 、Beta(HTS)と Beta(DGC)は  $100\text{nm}$  ほどであった。Beta(HF)は  $1.5\mu\text{m}$  程度と他の二つと比べて大きい。なお、いずれの方法においても、Si/Al 比を変えても顕著な粒子径の変化は認められなかった。また、Beta(HF)を酸処理により脱 Al した場合は、粒子の角の部分が丸く削れ、凝集したような形態であった。

表Ⅲ.2.1.1-2 に反応に用いた触媒の物性を示す。Si/Al 比が同程度のものは、それぞれ酸量も同程度となった。Beta(HTS)および Beta(DGC)は Beta(HF)に比べ、外表面積が大きくなった。これは Beta(HTS)および Beta(DGC)の粒子径が Beta(HF)よりも小さい為である。しかしながら、BET 比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ ) およびマイクロ孔容積 ( $V_{\text{micro}}$ ) は合成法によらずほぼ同じであった。なお、L シリーズは酸量が約  $0.15\text{mmol/g}$ 、S シリーズは酸量が約  $0.100\text{mmol/g}$  のものである。



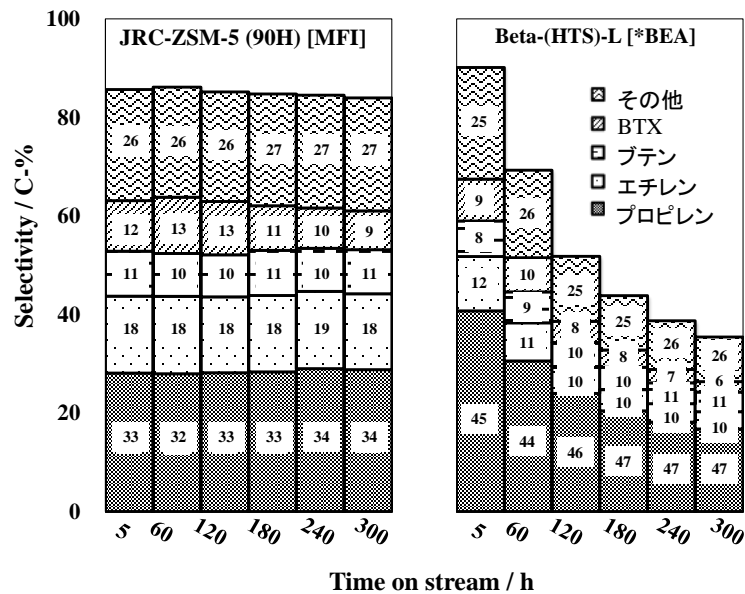
図Ⅲ.2.1.1-7 調製法の異なる Beta の SEM 像

表Ⅲ.2.1.1-2 種々の調製法で調製した Beta の物性値

Sample	Si/Al	酸量 [mmol/g]	BET 比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	マイクロ細孔容積 [ml/g]	外表面積 [m <sup>2</sup> /g]
Beta-					
(HTS)-L	69	0.146	575	0.21	138
(DGC)-L	65	0.166	637	0.17	153
(HF)-L	65	0.160	630	0.23	40
(HTS)-S	90	0.099	625	0.24	213
(DGC)-S	88	0.103	607	0.20	125
(HF)-S	111	0.092	553	0.22	20
de-Al-(HF)-S	108	0.107	572	0.29	33
JRC-Z5-90H	45	0.228	420	0.15	80

(i) Beta の触媒性能評価

図Ⅲ.2.1.1-8に ZSM-5 (JRC-Z5-90H) と水熱合成法により調製した Beta-(HTS)-L の触媒特性を示す。初期活性はどちらの触媒も同程度であったが、Beta 触媒は急速に失活した。Beta のプロピレン選択率は ZSM-5 に比べ 10%程度高く、プロピレン選択性が優れていた。また、エチレン選択率は ZSM-5 より低くなった。



図Ⅲ.2.1.1-8 ZSM-5(JRC-Z5-90H)と水熱合成法により調製した Beta のへキサン接触分解

Reaction conditions: Cat. Weight :50mg, Reaction temp. 650°C, W/F=7.9g/mol h<sup>-1</sup>, WHSV=10 /h, P<sub>Hexane</sub>= 10kPa, Carrier gas : He, Reaction time: 5h

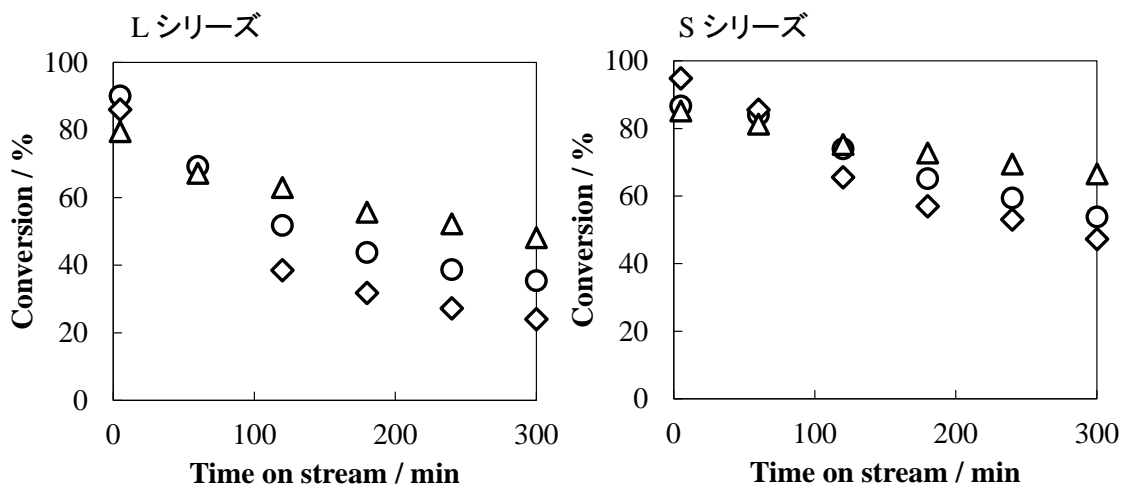
表Ⅲ.2.1.1-3 ZSM-5 (JRC-ZSM-5) と Beta(HTS (L))の各温度における反応速度定数及び活性化エネルギー

Sample	反応速度定数			活性化エネルギー
	[mol / (h <sup>-1</sup> · mol <sub>酸量</sub> )]			
	550 °C	600 °C	650 °C	[kJ/mol]
JRC-Z5-90H	0.21	0.68	1.41	121
HTS(L)	0.16	0.48	1.37	137

ZSM-5 と Beta-(HTS)-L の酸量当たりの *n*-hexane の接触分解反応速度定数および活性化エネルギーを検討した (表Ⅲ.2.1.1-3)。反応温度の上昇とともに両者の反応速度定数の差は小さくなり、650°Cでは反応速度定数に顕著な差は見られなかった。活性化エネルギーの序列は Beta > ZSM-5 であることが分かった。NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルを比べると、“*h* ピーク”のピークトップ温度は ZSM-5 の方が Beta より高く、活性化エネルギーの序列と同じになった。以上より、Beta は高温側において初期活性は ZSM-5 と同程度であり、プロピレン選択率は優れているが、触媒寿命が短いことが分かった。Beta の触媒寿命が大幅に改善されれば Beta は本プロジェクトにおいて有力な候補触媒になりうると思われる。

図Ⅲ.2.1.1-9 に合成法の異なる Beta 触媒を用いて 650°Cでの *n*-hexane の接触分解反応を行った結果を示す (L シリーズに比べ S シリーズでは触媒量を 2 倍用いた)。両シリーズとも初期活性には大きな違いは見られなかった。L シリーズではフッ化物法、水熱合成法、ドライゲルコンバージョン法の順に失活が速くなった。この序列は S シリーズでも同じであった。全体的に失活速度は L シリーズに比べ S シリーズの方が遅いといえる。これは、触媒表面の酸点密度が低いほどコークが生成しにくく、失活が抑制された為であると考えている。

L シリーズにおける転化率と生成物の選択率の関係を図Ⅲ.2.1.1-10 に示す。Beta(HTS)、Beta(DGC)、Beta(HF)いずれにおいてもプロピレンが主生成物であった。Beta(HTS)では転化率に寄らず 45%程度の高いプロピレン選択率を維持しているのに対し、Beta(DGC)や Beta(HF)では転化率の増加に伴いプロピレン選択率は減少した。以上より、Beta(HF)は寿命の点で、Beta(HTS)はプロピレン選択率の点で優れていると言える。

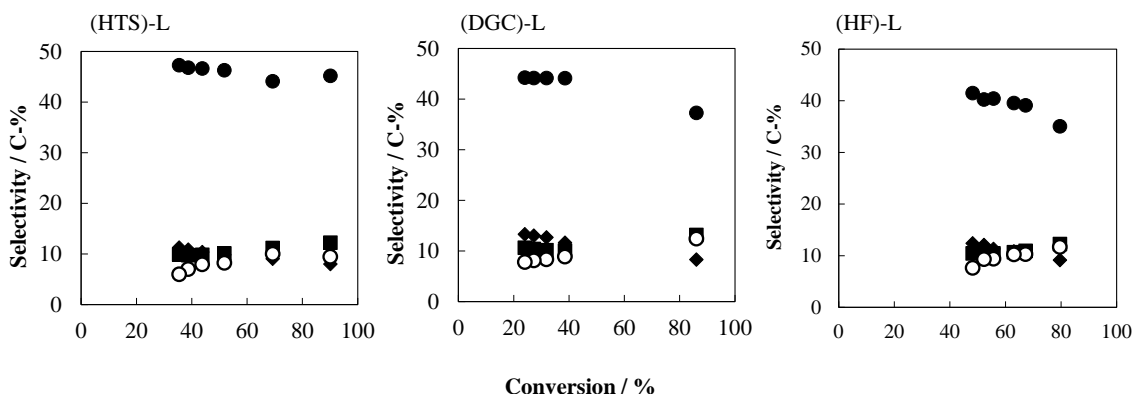


図Ⅲ.2.1.1-9 調製法の異なる Beta の触媒特性  
HTS (○)、DGC (◇)、HF (△)

Reaction conditions

L シリーズ: Cat. weight: 50mg, Reaction temp. 650°C, W/F=7.9g/mol h<sup>-1</sup>, WHSV=10 /h, P<sub>Hexane</sub>=10kPa, Carrier gas : He, Reaction time: 5h.

S シリーズ : Cat. weight:100mg, Reaction temp. 650°C, W/F=15.8 g/mol h<sup>-1</sup>, WHSV=5.4 /h, P<sub>Hexane</sub>=10kPa, Carrier gas : He, Reaction time: 5h



図Ⅲ.2.1.1-10 調製法の異なる Beta (L シリーズ) の転化率と選択率の関係  
プロピレン(●)、エチレン(■)、ブテン(◆)、BTX(○)

Reaction conditions: L シリーズ : Cat. weight: 50mg Reaction temp. 650°C W/F=7.9 g/mol h<sup>-1</sup>, WHSV=10 /h, P<sub>Hexane</sub>=10kPa, Carrier gas : He, Reaction time: 5h.

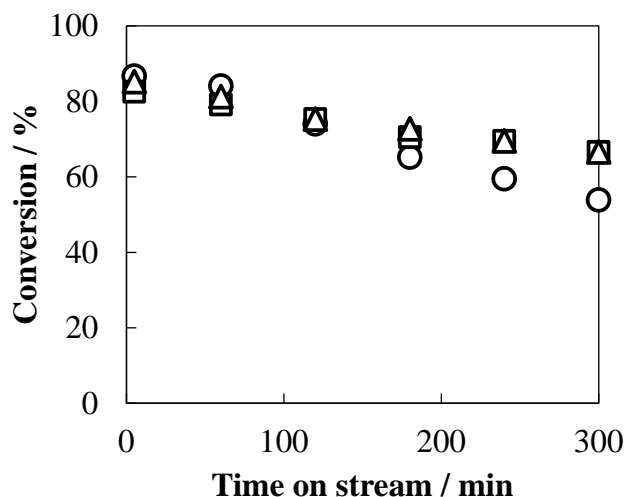
フッ化物法で調製した Beta (S シリーズ) について、酸処理による脱 Al の効果を検討した。図Ⅲ.2.1.1-11 に転化率の経時変化を示す。脱 Al したもの、“de-Al-HF”、は HF に比べて若干初期活性が低下したが、失活の速さは HF と同程度で、HTS よりも遅いことが分かった。NH<sub>3</sub>-TPD および FT-IR 測定の結果、脱 Al により酸量のみならず酸強度も若干変化し、酸強度は

$$HF > de-Al-HF = HTS$$

となることが分かった。

また、生成物分布からも、Beta(HF)-S は脱 Al することでプロピレン選択率が向上し、50%近くに達することを確認するとともに、低い BTX の選択性を示し、HTS と類似の傾向となることを確認した。酸が弱いほど芳香族への逐次反応が抑制されることが示唆された。これは脱アルミにより強酸点が選択的に除去されるためであると考えている。

以上より、Beta は調製法の違いによりヘキサンの接触分解において異なる挙動を示すことが分かった。また、酸処理により脱 Al することによりプロピレン選択率が向上することを見出した。



図Ⅲ.2.1.1-11 Beta(HF)の酸処理による脱 Al の効果  
HTS-S(O)、HF-S(Δ)、de-Al-HF-S(□)

Reaction conditions: Cat. weight: 100mg, Reaction temp. 650°C, W/F=15.8g/mol h<sup>-1</sup>, WHSV=5.4 /h, P<sub>Hexane</sub>=10kPa, Carrier gas : He, Reaction time: 5h.

以上のように、調製法およびポスト処理により高いプロピレン選択性を示す Beta ゼオライト触媒の調整が可能であることを見出したが、触媒寿命が短いため、固定床を想定している本プロジェクトにおいて適用は難しい。しかし、検討したゼオライトの中でも高いプロピレン選択率を示すことから、流動床への適用が期待できると考えられる。

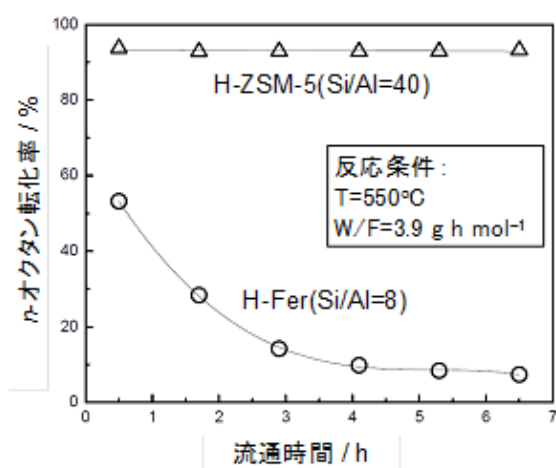
#### v) Ca-フェリエライト

オレフィン選択性向上とコーク生成抑制の観点から、細孔内空間が狭くヒドリド移動が起こりにくいゼオライトが有効と考えられる。本項では細孔径が ZSM-5 より小さく、SAPO 系ゼオライトより酸強度が高いフェリエライト に着目し、活性・選択性・寿命の向上を目指して検討した結果を述べる。

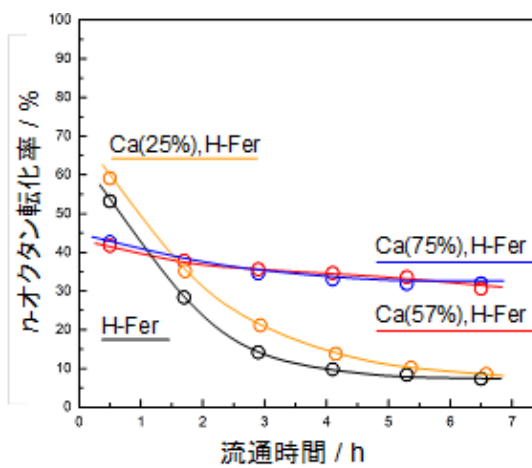
パラフィンのクラッキングに対して提唱されている代表的な反応メカニズムの一つである「単分子クラッキングメカニズム (カルボニウムイオン機構)」においては、パラフィンとブレンステッド酸点との反応でカルボニウムイオンが形成され、その分解により低級パラフィンとカルベニウムイオンが生成する。後者から低級オレフィンが生成し、ブレンステッド酸点が再生される。このメカニズムではオレフィン選択率は 50mol%となる。一

方、「2 分子クラッキングメカニズム（カルベニウムイオン機構）」においては、生成したオレフィンとカルベニウムイオンとの間でヒドリド移動が起こり、パラフィンおよびアリルカルベニウムイオンが形成される。後者はコークや芳香族生成の中間体であるため、このようなヒドリド移動はオレフィン選択性を低下させるだけでなく、コーク生成による触媒寿命の低下をも引き起こす。そこで次のような作業仮説を立てた。すなわち「細孔径の小さいゼオライトを用いると、2 分子反応であるヒドリド移動が立体的に抑制され、オレフィン選択性および触媒寿命が向上する」というものである。このような細孔径の効果は先行研究<sup>1)</sup>ですでにある程度実証されている。すなわちヘプタンのクラッキングにおけるエチレン・プロピレン・ブテンの合計選択率が、H-フェリエライト>H-ZSM-5>H-MCM-22>H-ベータ>H-Y となり、細孔径の序列（小さい順）と一致した。

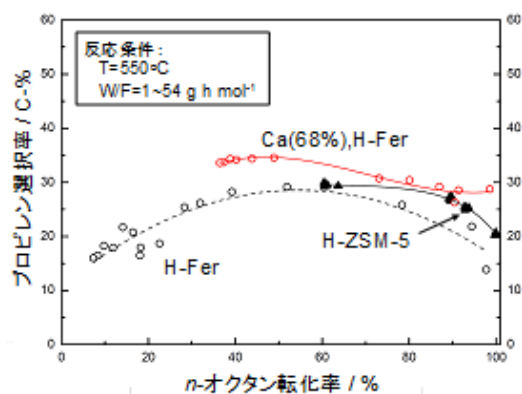
図Ⅲ.2.1.1-12 に、H-フェリエライト（H-Fer）および H-ZSM-5 を用いて *n*-オクタンのクラッキングを 550℃で行ったときのオクタン転化率の経時変化を示す。H-Fer は H-ZSM-5 の半分程度の初期転化率を示し、流通時間とともに転化率が大きく低下した。H-Fer は高いオレフィン選択性を示すが、活性および安定性の面で H-ZSM-5 より劣ることが明らかである。そこで H-Fer の性能向上を目指してイオン交換を行ったところ、Ca<sup>2+</sup> などのアルカリ土類カチオンで交換すると明らかな改善が観察された。



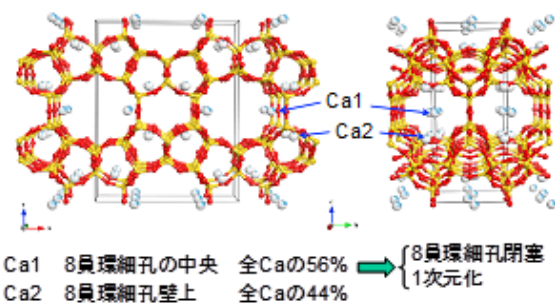
図Ⅲ.2.1.1-12 H-フェリエライト及び H-ZSM-5 上での *n*-オクタンのクラッキング



図Ⅲ.2.1.1-13 H-フェリエライトへの Ca<sup>2+</sup> 交換の効果



図Ⅲ.2.1.1-14 *n*-オクタンのクラッキングにおけるプロピレン選択率の比



図Ⅲ.2.1.1-15 Ca(89%),H-フェリエライト中の Ca<sup>2+</sup>カチオンの位置

図Ⅲ.2.1.1-13 は、イオン交換率の異なる各種 Ca<sup>2+</sup>イオン交換フェリエライト (Ca,H-Fer)を用いたときの結果である。Ca<sup>2+</sup>交換率が低いときは顕著な効果が見られなかったが、交換率 57%以上の Ca,H-Fer では、初期転化率は低下するものの安定性が大幅に向上した。

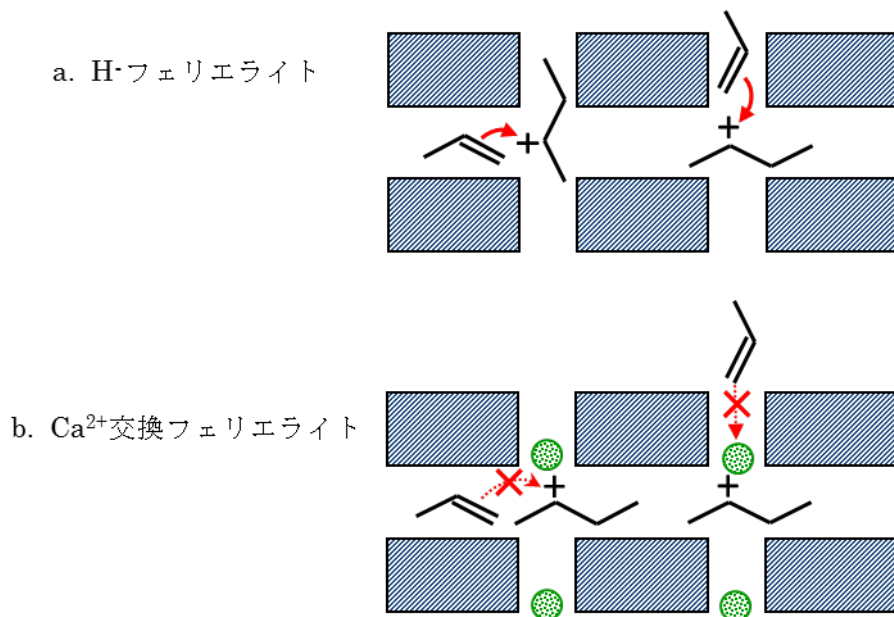
図Ⅲ.2.1.1-14 に、プロピレン選択率を比較した結果を示す。H-Fer および H-ZSM-5 の場合、いずれも転化率が 100%に近づくとプロピレン選択率が低下した。これはヒドリド移動が促進され、プロピレンが消費されるためと考えられる。一方、Ca<sup>2+</sup>交換率 68%の Ca,H-Fer では、転化率ほぼ 100%においてもプロピレン選択率は 28C-%と高い値を保持した。このときのプロピレンとエチレン合計の収率は 53C-%であった。

Ca<sup>2+</sup>交換により酸強度および外表面酸点濃度には顕著な変化が見られなかった。そこで、イオン交換により導入した Ca<sup>2+</sup>の位置を知るため、Ca(89%),H-Fer の高温粉末 X 線回折を測定し、リートベルト解析を行った<sup>2)</sup>。図Ⅱ.2.1.1-15 に示すように、Ca<sup>2+</sup>は Ca1 および Ca2 で表した 2 種類の位置に存在することが明らかとなった。前者は 8 員環細孔の中央に位置し、全 Ca<sup>2+</sup>イオンの 56%を占める。このような Ca<sup>2+</sup>が存在すると、その 8 員環細孔内では分子の拡散が大きく阻害されると考えられる。一方後者 (Ca2) は 8 員環細孔の細孔壁上に位置し、分子の拡散には影響を及ぼさないと考えられる。この結果から図Ⅱ.1.1.1-16 に示すように、Ca<sup>2+</sup>交換によりフェリエライトが 10 員環入り口をもつ 1 次元細孔のみからなるゼオライトに近い細孔構造をとるようになると考えられる。2 分子反応が起こりやすい細孔の交差点が少ない Ca-Fer 細孔内では、1 次元細孔内でのヒドリド移動が起こりにくいためオレフィン選択性および寿命が向上したと推定した。

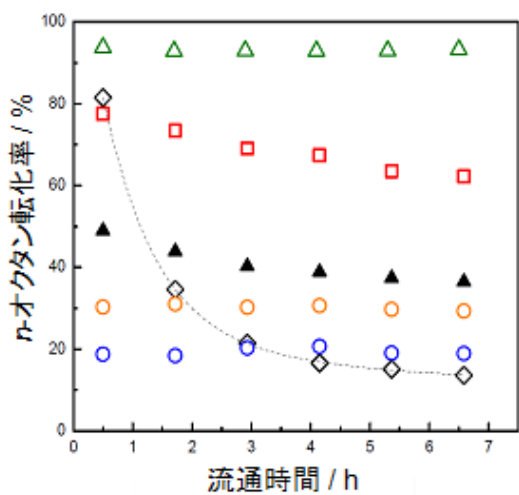
そこで 1 次元細孔をもつ種々のゼオライトを触媒としてオクタンの反応を行った。図Ⅱ.1.1.1-17 に示すように、初期転化率は H-ZSM-12>H-ZSM-22>Ca-Fer>H-SAPO-31>H-SAPO-11 の序列となったが、いずれも H-ZSM-5 より低い値であった。エチレンとプロピレン合計の選択率についても、図Ⅱ.2.1.1-18 に示すように Ca-Fer には及ばず、H-ZSM-22 のみが H-ZSM-5 よりやや高い値を示すにとどまった。

以上の結果より、次の結論を得た。Ca<sup>2+</sup>交換したフェリエライトは Ca<sup>2+</sup>カチオンが 8 員環細孔を塞ぐことにより細孔が 1 次元化することで高いオレフィン選択性を示すが、活性が低いため本プロジェクトの候補触媒とするには不十分である。

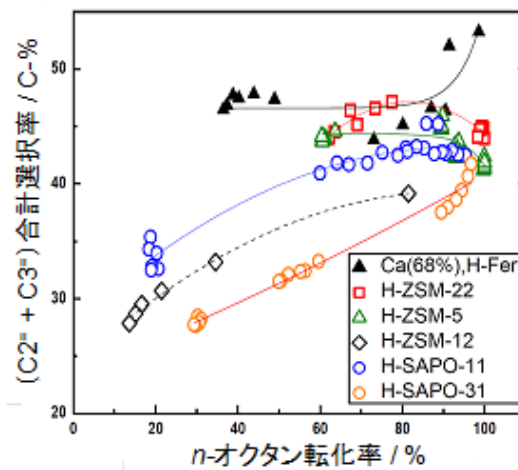




図Ⅲ.2.1.1-16 細孔内での分子間ヒドリド移動に及ぼす Ca<sup>2+</sup>カチオンの効果



図Ⅲ.2.1.1-17 1次元細孔をもつゼオライトの活性の比較



図Ⅲ.2.1.1-18 1次元細孔をもつゼオライトの選択性の比較

(引用文献)

- 1) T. Komatsu, et al., Appl. Catal. A: General, 214, 103-109 (2001)
- 2) L. Wang, et al., Appl. Catal. A: General, 407, 127-133 (2011)

## (2) 多次元の新型ゼオライト MCM-68 の合成・脱アルミと触媒性能

### i) 多様な骨格トポロジーの中での MCM-68 の位置づけ

ゼオライトの骨格構造は International Zeolite Association (IZA) の Structure Commission での審議を経て承認され、構造が明らかにされた天然および合成ゼオライト、類似物質の構造を、アルファベット 3 文字を用いた骨格コードで表記している。初期(1978 年)に知られていた構造は 38 種類のみであったが、年々その構造は増加し、2013 年 7 月現在では 213 種類の骨格構造が承認されている。ただし、一つの構造コードは、ある特定の物質ではなく、骨格の幾何構造(トポロジー)のみを指定する。

ゼオライトの細孔は、小細孔(酸素 8 員環、0.3~0.4nm)、中細孔(酸素 10 員環、0.5~0.6nm)、大細孔(酸素 12 員環、0.6~0.8nm)、超大細孔(酸素 12 員環より大、0.7~1.3nm)に分類され、1 次元から 3 次元の細孔システムを有している。各種の形状選択的反応の触媒として極めて有用な ZSM-5(骨格コード: MFI)は中細孔ゼオライトであり、ファインケミカルズ(少量生産で付加価値の高い化学製品)合成触媒としては大細孔ゼオライトが注目されている。

ゼオライトにおいて、骨格中の Si<sup>4+</sup>がどの程度 Al<sup>3+</sup>や他のカチオンと置き換わっているかは、ゼオライトの化学的性質(親水性、耐薬品性、酸強度など)に大きな影響を及ぼす。アルミニウム濃度は Si/Al モル比(または SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比)で表され、Si/Al=1~2 のものを低シリカゼオライト、5 以上のものを高シリカゼオライトと呼んでいる。アルミニウム濃度が低くなるにつれて、親水性から疎水性へと表面の性質が変化する。親水性の低シリカゼオライトは脱水剤として用いられ、室温での吸着水は全重量の 20~30%に及ぶ。一方、疎水性の高シリカゼオライトは有機反応の触媒として特に適しており、耐水熱・耐酸性に優れ、固体酸触媒活性が高いという特徴を有している。

ゼオライト触媒を利用した石油精製・石油化学プロセスでは、1973 年に商業化された ZSM-5 による Mobil 社のキシレンの異性化をはじめ、1976 年には同じく ZSM-5 によるメタノールをガソリンに変換する MTG(methanol to gasoline)プロセス、USY(超安定性 Y 型ゼオライト)による流動接触分解(FCC)プロセス(固体酸触媒を用いて重質油を分解し、高オクタン価ガソリンをはじめとする付加価値の高い軽質留分を製造する方法)における優れた触媒性能が報告され、ゼオライトが注目を集めた。

ゼオライトが触媒として最も多く用いられているのは、FCC によるガソリンの製造である。FCC に用いられる固体酸は初期の酸性白土から、その後合成シリカアルミナ触媒、さらに 1960 年代には合成ゼオライト触媒へと変遷し、現在世界中で稼働している装置のほとんどにゼオライト触媒が搭載されていると言われている。このように触媒としては、ゼオライトの固体酸性性を利用した水素化脱硫、接触改質、接触分解といった石油精製プロセスで広く用いられてきたが、近年では、ε-カプロラクタムのようなファインケミカルズ合成触媒や、排ガス処理用の選択還元触媒のような環境触媒としても用途が拡大しつつある。

近年需要が増加しているプロピレンは最も重要な石油化学基礎原料の一つであるが、そのほとんどは副産品として供給されている。世界のプロピレン生産量の約 70%がナフサなどのスチームクラッキングによるエチレン製造プロセスからの供給である。石油精製の流動接触分解(FCC)プロセスからの回収によるものが約 28%であり、プロピレン生産を目的とするプロセス(プロパンの脱水素など)からの供給はわずか 2%にすぎない。本プロ

プロジェクトでは、固定床流通型の反応器を用いたナフサの接触分解を利用したプロピレン製造技術の開発を意図しているが、有効な触媒材料の開発が必須であることから、まずは 12-12-12 員環系の大細孔ゼオライト（ベータなど）と 12-10-10 員環系のゼオライト（MCM-68 など）、10-10-10 員環系の中細孔ゼオライト（ZSM-5 など）を比較することから検討を開始した。

1990 年代前半より、有機の構造規定剤（SDA）が盛んにゼオライト合成に用いられるようになり、特に高シリカ組成の大細孔ゼオライトの数が増えた。その後、構造解析手法の発達もあって、上述のように今では骨格コード（FTC）の数は 200 を越えている（本プロジェクト終了時点で 213）。米国 Chevron 社の Zones らは、1980 年代から現在にかけて、複雑な構造の有機 SDA を種々合成し、オーソドックスな水熱合成法で多くの新規ゼオライト合成を実現してきた。彼らが合成した代表的な高シリカゼオライトに SSZ-24（AFI; 12）、SSZ-31（\*STO; 12）、SSZ-35（STF; 10）、SSZ-42（IFR; 12）、SSZ-44（SFF; 10）、SSZ-48（SFE; 12）、SSZ-53（SFH; 14）、SSZ-55（ATS; 12）、SSZ-59（SFN; 14）、SSZ-60（SSY; 12）、SSZ-65（SSF; 12）などがある（カッコ内は FTC および員環数）。ここに挙げた中に 3 次元細孔をもつゼオライトは無く、ほとんどが 1 次元細孔である。つまり、3 次元細孔構造をもつゼオライトを得るためには工夫が必要で、比較的難度が高いと言える。

1996～2000 年に Cambior、Corma らが新規構造（ITQ シリーズ；例えば ITQ-4（IFR）、ITQ-7（ISV）など）を有するモレキュラー・シーブのフッ化物法による合成をつぎつぎに報告した。その後同一グループでフッ化物法に加えて Ge の導入が行われるなどして、ITQ-7（BEC）、ITQ-21（FTC 未定）、ITQ-22（IWW）、ITQ-24（IWR）、ITQ-15（UTL）などの 3 次元大細孔高シリカゼオライトの合成が続々となされた。これらは一般に、①欠陥が少なく疎水性が高い、②粒子径が大きく、低倍率の SEM でもはっきりしたモルフォロジーが観察される、③アルミなどのヘテロ原子を多く導入するのは難しい、④T 原子としての Ge を含む場合、Ge-O 結合が加水分解を受けて骨格崩壊につながりやすい、といった特徴を有している。触媒用途へ向けては、②③④はマイナス要因であるため、フッ化物法や Ge 導入法にできるだけ頼らない合成法が望まれていた。

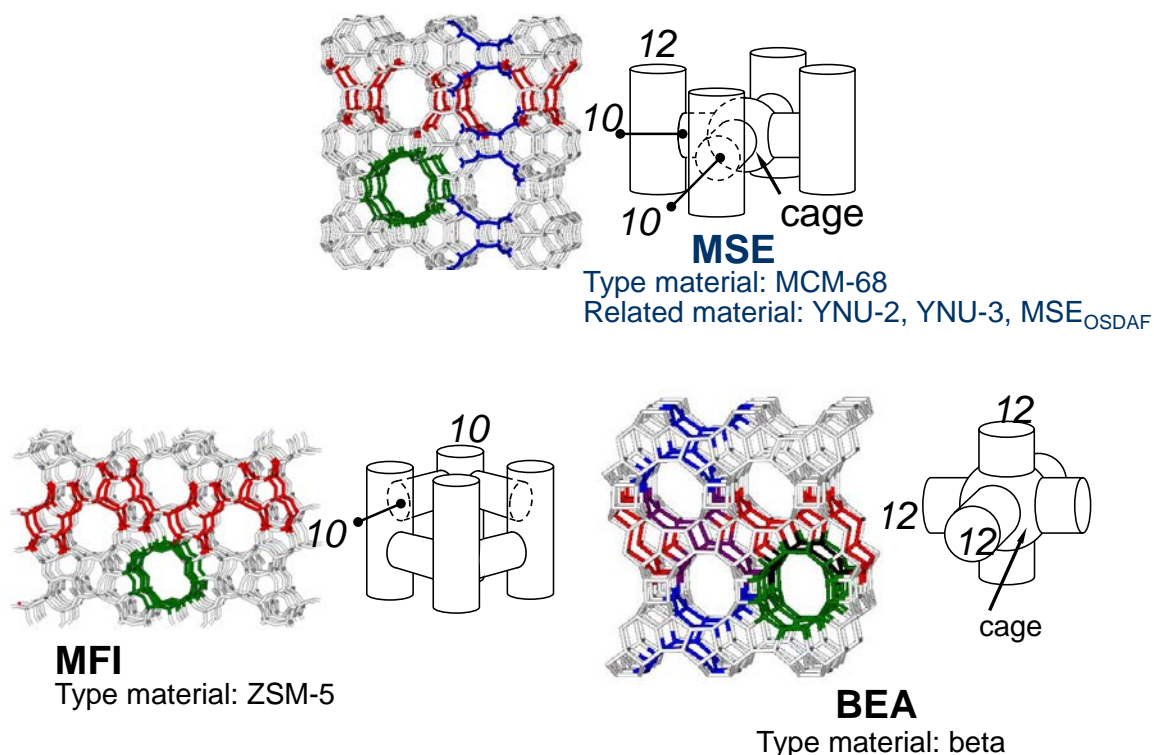
一方、窪田らはビフェニルのイソプロピル化をプローブ反応として各種ゼオライトの形状選択性を評価してきた。その過程で、MOR（12 員環と 8 員環が交差した 2 次元細孔）の形状選択性は高く、FAU、\*BEA（12 員環同士が交差した 3 次元細孔ゼオライト）や CON（12 員環 2 つと 10 員環が交差した 3 次元細孔ゼオライト）の形状選択性は低いという結果を得た。MOR の交点は広くないため、12 員環の立体規制が生きているのに対して FAU、\*BEA、CON は交点に大きな空間を有しているために立体規制が失われることが主な原因であると考えている。工業的にも有用性の高い MFI は、細孔交点の空間が広くないので、立体規制の観点からは好ましいが、全てが 10 員環であるため芳香環の液相反応には拡散の観点から不向きである。もちろん MFI は、本プロジェクトのナフサ接触分解に対しては最も有力視されるトポロジーの一つではある（図 III.2.1.1-19）。

以上述べた諸事情を勘案すると、MFI と同等以上の機能を発現しうる望ましいゼオライトの構造要因としては次のものが挙げられる：

- ①アルミなどのヘテロ元素が十分に含まれた高シリカ組成。
- ②大細孔を含み、中～小細孔が交差した 3 次元細孔で、かつ交点が広すぎない。

- ③粒子径が小さい。
- ④疎水性が高い。
- ⑤SDA ができるだけ安価である。

冒頭に述べた MCM-68 はこれらの要請によく合致する構造を有している。すなわち、① Si/Al 比が 10 前後の比較的アルミリッチな高シリカゼオライト、②12 員環と 2つの 10 員環が交わった 3 次元細孔ゼオライト (図Ⅲ.2.1.1-19)、③粒子径は 50nm 以下と、上記の要請の多くを満たしており、SDA (*N,N,N',N'*-tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium diiodide; TEBOP<sup>2+</sup>(I<sup>-</sup>)<sub>2</sub>) も比較的入手容易なため、近年報告された新型ゼオライトの中では触媒材料として特に有望と考えられる。そのためこの物質を本プロジェクトにおける検討対象の上位に位置づけた。Al-MCM-68 には、ユニットセルを構成する T 原子 112 個のうち、8.6~11.2 個が Al であるが、酸処理によりこれらの Al のほとんどを除去しても MSE 骨格構造を保持していることが検討の結果明らかとなった。ちなみに、酸処理条件を制御することで段階的に Al を除去できることも明らかにし、酸触媒反応では適度に脱 Al した MCM-68 が優れた酸触媒になりうるということがわかった。



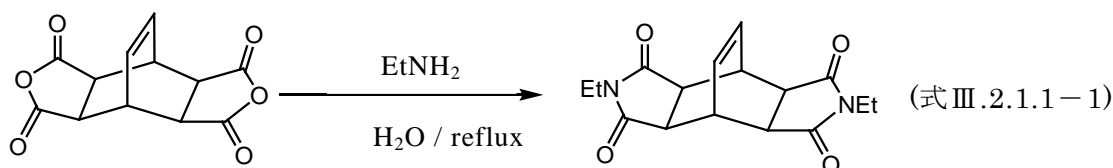
図Ⅲ.2.1.1-19 ヘキサンの接触分解に適した骨格トポロジーの有力候補

## ii) MCM-68 の合成

### (a) 構造規定剤 (SDA) TEBOP<sup>2+</sup>(I<sup>-</sup>)<sub>2</sub> の合成

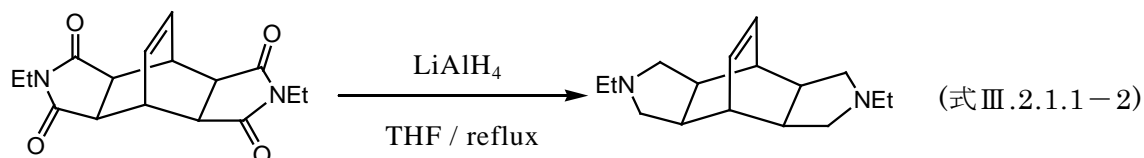
四環性の酸無水物にエチルアミンを加えイミド体とし、さらに水素化リチウムアルミニウムで還元しアミン体を得た。最後に、このアミンにヨウ化エチルを加え、四級アンモニウムカチオンである SDA (TEBOP<sup>2+</sup>(I<sup>-</sup>)<sub>2</sub>) を得た。

(7) *N,N*-diethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-tetracarboxy diimide の合成



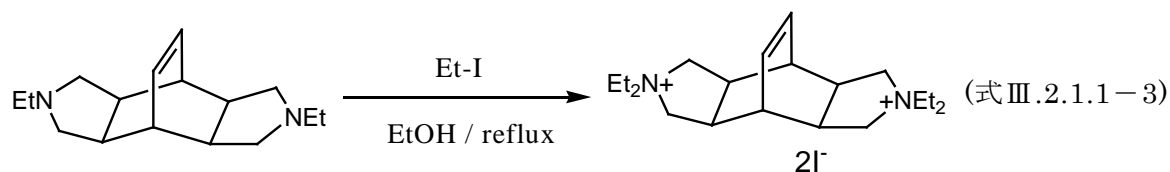
Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-tetracarboxylic dianhydride (BOTA) (Aldrich) 22.3g (90mmol) を 500mL ニロフラスコに入れ、続いてエチルアミン(EtNH<sub>2</sub>) (70wt% in water、関東化学) 145mL (1800mmol) を加えて粉末が全て溶けるまで室温で約 2 時間攪拌した。ここに蒸留水 (67mL) を加え、その後還流し、70°C で 24 時間、次いで 100°C で 24 時間攪拌した。放冷後、conc. HCl を pH が約 2 になるまでゆっくり滴下した。プフナーロートを用い、これを吸引ろ過した。pH がほぼ中性になるまで蒸留水 (500mL) で洗浄し、得られた固体を 140°C オープン上で乾燥した。生成物の収量は 21.3g (収率 79%) であった。

(4) *N,N*-diethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidine の合成



N<sub>2</sub> 雰囲気 の 1000mL ニツロフラスコに水素化リチウムアルミニウム (LiAlH<sub>4</sub>) (Wako) 7.5g (197mmol) を入れ、続いてテトラヒドロフラン (THF) (Kanto Kagaku) 330mL を加えながら還流し、攪拌を開始した。ここに上記で得たジイミド 20.0g (66mmol) を少しずつ加え、THF (330mL) で洗い入れた。その後 48 時間還流下攪拌した。放冷後、過剰の LiAlH<sub>4</sub> を分解するために、よく攪拌しながら蒸留水 (7.5g)、15wt% NaOH (7.5g)、蒸留水 (22.6g) を約 15 分間隔で順次ゆっくり加え、加え終わってから 2 時間攪拌した。次にガラスフィルター (25G4) を用いて吸引ろ過後、フィルター上の固形物を THF (200mL) でよく洗浄し、濾液と洗液を合わせて減圧濃縮した。得られた油状物質から水分を完全に除去し、油状の生成物 (*N,N'*-diethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidine) を得た。収量は 16.0g (収率 98%) であった。

(7) *N,N,N,N*-tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium diiodide (TEBOP<sup>2+</sup>(I<sup>-</sup>)<sub>2</sub>) (= SDA) の合成



上記で合成したジピロリジン体 15.9g (64mmol) をエタノール (EtOH) 110mL に溶解し、攪拌しつつ、ヨウ化エチル (EtI) (Aldrich) 21mL (258mmol) を滴下ロートより 10min で滴下した。滴下終了後、内壁に付着したヨウ化エチルを EtOH 55mL とともに反応液に加え、系内を無水状態に保ちつつ 85 時間還流下攪拌した。放冷後、アセトン 220mL を加え、これをガラスフィルター (17G3) で吸引ろ過して結晶生成物を得た。この結晶生成物を、アセトン約 80mL ずつを用いて二度加熱洗浄して放冷後、アセトン 100mL およびベンゼン 40mL で順次洗浄し、真空乾燥した。

目的生成物の収量は 25.6g (収率 71%) であった。

#### (b) Al-MCM-68 の合成

180mL フッ素樹脂 (PFA) 製容器にコロイダルシリカ (デュポン社、LUDOX (登録商標) HS-40、SiO<sub>2</sub>: 40wt%) を 15.02g (100mmol) 入れ、Al(OH)<sub>3</sub> (Pfalz & Bauer) 0.78g (10mmol) を溶かして 10 分間攪拌した。次に KOH (8mol/L、6.047mmol/g) (Wako) 6.20g (37.5mmol) を加え、30 分間攪拌し、最後に ii)(a) で合成した有機 SDA (TEBOP<sup>2+</sup>(I)<sub>2</sub>) 5.58g (10mmol) を加え 4 時間攪拌した。ゲル組成比は SiO<sub>2</sub>-0.1 TEBOP<sup>2+</sup>(I)<sub>2</sub>-0.375 KOH-0.1 Al(OH)<sub>3</sub>-30 H<sub>2</sub>O とした。調製したゲルを 125mL オートクレーブに移し、160°C のオーブン中で 16 日間静置した。得られた生成物を遠心分離し、その後 80°C オーブン中で乾燥して白色粉末 5.93g (Al-MCM-68 (as-synthesized)) を得た。このうち 5.80g をアルミナ製のシャーレに入れ、マッフル炉を用いて空気雰囲気下室温より 2°C/min で 600°C まで昇温、650°C で 10 時間保持した。放冷して MCM-68 結晶 (白色粉末、5.13g) (Al-MCM-68(calcined)) を得た。

#### (c) Al-MCM-68 の酸処理による脱 Al

Si/Al 比が 45 付近の Al-MCM-68 を調製するために ii)(b) で得た Al-MCM-68 結晶をガラス製の 200mL ナス型フラスコに入れ、次に濃度を 0.5M に調製した硝酸水溶液を加えて、100°C で 2 時間還流しながら攪拌した。その後、この混合液を吸引濾過し、洗液がほぼ中性になるまで蒸留水で固体を洗浄し、80°C のオーブン中で乾燥して白色結晶 (de-Al-MCM-68) を得た。サンプルと硝酸水溶液の混合比は、Sample : 0.5M HNO<sub>3</sub> aq. = 1.50g : 45mL とした。

#### iii) ヘキサンの接触分解における MCM-68 の脱アルミの効果および ZSM-5 との比較

ヘキサンの接触分解は固定床流通式反応器で行った。石英管に触媒 100mg を充填し、空気気流下 650°C で 1 時間前処理を行った。反応ガスは、キャリアガスとしてメタン/ヘリウム混合ガス (メタン 4.99vol%) を用い、ヘキサンの分圧は 7.8kPa とした。石英管に触媒を充填したまま、反応温度を 450、500、550、600°C の順に変化させ、各温度で 70 分間反応を行った。また 650°C の反応は単独で行った。生成物は GC (FID) で分析した。反応後のコーク析出量は TG-DTA 分析によって測定した。

各温度でのヘキサンの接触分解開始 5 分後の結果を MCM-68(Si/Al=13)、de-Al-MCM-68(Si/Al=51)、ZSM-5(Si/Al=45) についてまとめたグラフを図 III.2.1.1-1

20 に示す。Al 含有量の多い MCM-68 は反応温度の上昇に伴い、活性低下が顕著であった。反応中に生成したコークが活性点を覆ったことが原因と考えられる。一方、ZSM-5 と de-Al-MCM-68 では反応温度が上昇するに従って転化率は高くなった。これより、MCM-68 では脱 Al 処理によりコーキングが抑制されることがわかった。また、ZSM-5 ではプロピレン選択率が 33~38% だったのに対し、de-Al-MCM-68 はどの反応温度においても 40% 以上の高いプロピレン選択率を示した。

さらに図 III.2.1.1-21 に示すとおり、ZSM-5 以外にもモルデナイト (MOR) やベータ (BEA) との比較も行ったが、やはり 600°C 以下の反応温度においては、MSE トポロジーに優位性があった。しかしながら後述するように、650°C における耐久性は ZSM-5 が特に優れていたため、本プロジェクトでは ZSM-5 を中心に開発を進めることとなった。

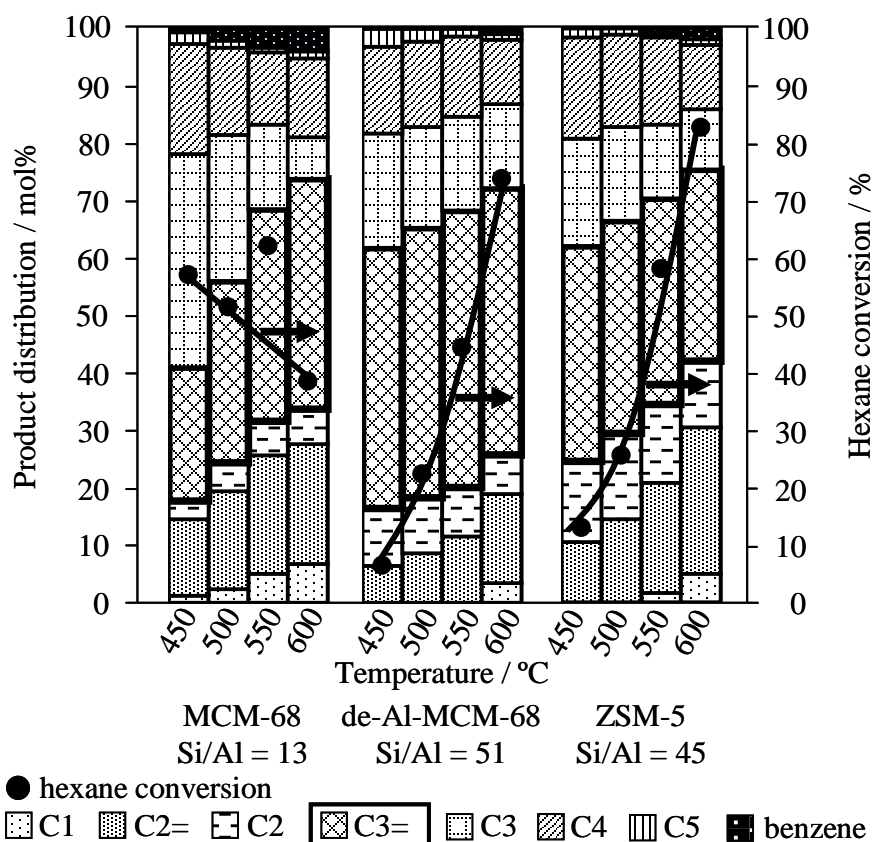
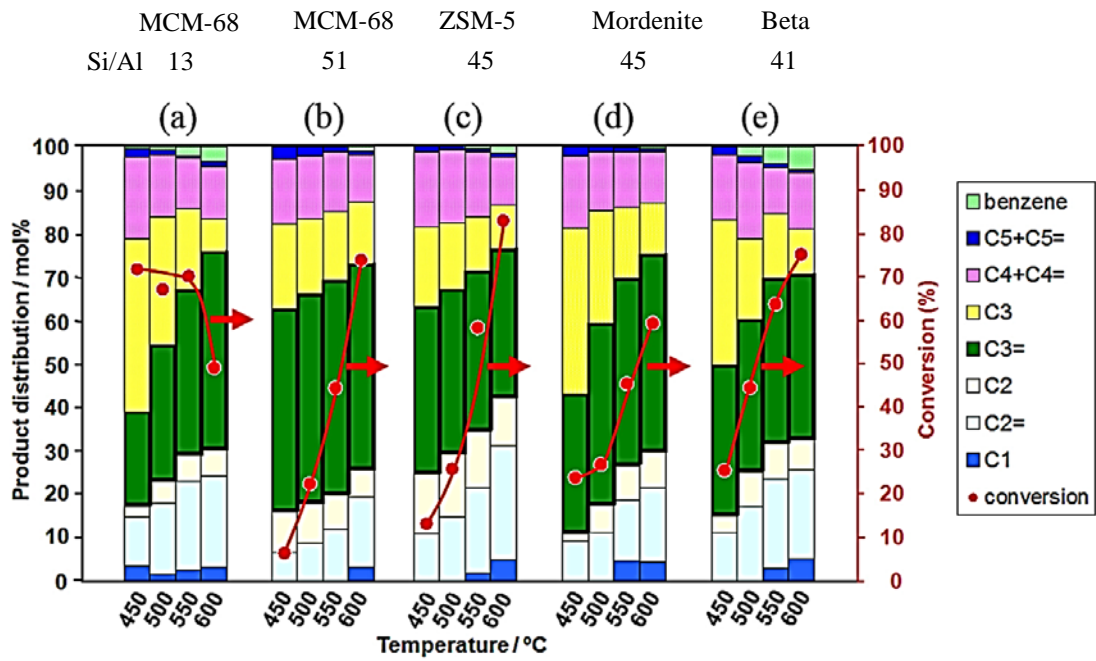


図 III.2.1.1-20 ヘキサンの接触分解における転化率と生成物分布

Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 450 → 500 → 550 → 600°C;  
W/F, 12.1 g-cat h (mol-hexane)<sup>-1</sup>; p(hexane), 7.8 kPa;  
CH<sub>4</sub>/He flow rate, 40 cm<sup>3</sup> (N.T.P.) min<sup>-1</sup>.



図Ⅲ.2.1.1-21 ヘキサンの接触分解における転化率と生成物分布（主要トポロジーの比較）



## 2) ゼオライトのナノサイズ化による高性能化

### (1) 合成ゲルの最適化によるナノサイズ化

#### i) 緒言

ゼオライトのナノサイズ化により結晶中の活性点への拡散距離が縮小し全ての活性点が有効に使えるとともに二次反応が抑制されることが期待され、これまで盛んに研究が行われている<sup>1-5)</sup>。これまでに、水熱合成条件の検討<sup>6-13)</sup>(結晶化時間、温度、原料組成比、 $\text{SiO}_2$ 源等)、界面活性剤添加により核凝集を抑制する方法<sup>14),15)</sup>、カーボンを鋳型とする方法などが報告されている<sup>16)</sup>。しかし、合成に時間がかかる、高価な試薬を必要とする、合成手順が煩雑などの問題が挙げられる。当研究室では、ピュアシリカ MFI 型ゼオライトであるシリカライト-1 の合成条件が結晶サイズに及ぼす影響について検討しており、水の少ないゲル組成で結晶化前に  $80^\circ\text{C}$  で一日熟成させることにより平均結晶サイズが  $100\text{nm}$  以下の単分散ナノサイズシリカライト-1 を合成できることを報告している<sup>17)</sup>。さらに、ゼオライト結晶の微小化の他に結晶内へのメソ細孔の導入により、結晶の微小化と同様に平均細孔長の短縮が可能となることが報告されている<sup>18)</sup>。最も簡便な方法として報告されているのがアルカリ処理である。ゼオライトを水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液中で処理することにより、シリカが選択的に溶出しメソ細孔が形成される<sup>19)</sup>。そこで、本項ではまず、ナノサイズシリカライト-1 の合成を参考に、ゲル組成、熟成条件が ZSM-5 の結晶サイズに及ぼす影響を検討し、ZSM-5 の結晶サイズがヘキサン接触分解に及ぼす影響を検討した。さらにアルカリ処理による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検討した。

#### ii) 実験

##### (a) H-ZSM-5 の合成

純水にテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TPAOH)、シリカ源であるテトラエトキシシラン (TEOS) を加え、所定の温度で一定時間攪拌・熟成後、 $80^\circ\text{C}$  で 2 時間溶媒を蒸発させた。そこに、質量減少量分の水にアルミニウム源である硝酸アルミニウム、水酸化ナトリウムを溶かした溶液を滴下した。この時、局所的に pH が変化し固まってしまうので攪拌速度を激しくし、滴下速度に注意した。均一になるまで攪拌後  $150\text{mL}$  オートクレーブに移し、 $170^\circ\text{C}$  で  $20\text{rpm}$  にて 24 時間水熱処理を行った。得られた白色沈殿を遠心分離、洗浄し  $100^\circ\text{C}$  で一晩乾燥後、 $550^\circ\text{C}$  で 10 時間焼成し SDA を除去することで Na 型の ZSM-5 (Na-ZSM-5) を得た。合成ゲルのモル組成は、

$\text{TEOS} : \text{TPAOH} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.25 : 0.02 : 0.1 : 8.3 \sim 100$

と、水の量、および熟成温度・熟成時間を変えて、これらが ZSM-5 の結晶サイズに及ぼす影響を検討した。熟成温度・熟成時間以外の検討を行う際には熟成温度を  $80^\circ\text{C}$ 、熟成時間  $24\text{h}$  で合成を行った。得られたサンプルを  $1\text{M}$  の硝酸アンモニウム水溶液を用いて  $80^\circ\text{C}$  で二回イオン交換し、 $550^\circ\text{C}$  で  $4\text{h}$  焼成することによりプロトン型の ZSM-5 (H-ZSM-5) を得た。

### (b) アルカリ処理 H-ZSM-5 の合成

Na-ZSM-5 1g を 0.05~0.2M の水酸化ナトリウム水溶液 100mL に加え 60°C で所定の時間攪拌後、純水で洗浄し乾燥した。処理後のサンプルの Si/Al 比が 35 程度になるように処理時間を調整した。硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換後、550°C で焼成することによりアルカリ処理 H-ZSM-5 を得た。

### (c) H-ZSM-5 の触媒性能評価

ヘキサン接触分解反応は、常圧固定床流通反応装置を用いて行った。外径 6mm の石英管に、ペレット状 (0.5~0.6mm) に成形した触媒を充填し、空気気流下 650°C で 1 時間の前処理を行った後に、ヘリウムをキャリアガスとしてヘキサンを触媒に流通した。

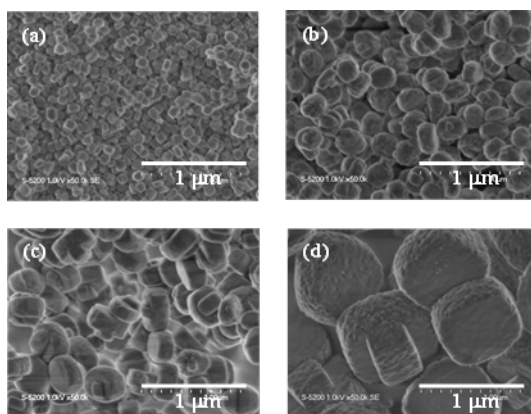
反応基質のヘキサンはシリンジに入れ、送液ポンプに装着して一定量送り出せるようにした。反応器前後と GC までの配管は全て約 150°C の一定温度に加熱し、基質及び生成物が凝縮しないようにした。前処理段階の反応器に対しては、空気を流通させながら室温から 7°C/min で 650°C まで昇温し、1 時間保温した。その後、空気気流下で 30 時間かけて反応温度まで温度を下げ、目的温度に到達する約 5 分前からヘリウムを流した。反応温度になったら触媒層へヘキサンの流通を始め、反応後はヘリウムを約 5 分間流通させ、その後放冷した。反応生成物はオンラインの FID-GC (島津、GC-2014) によって分析した。なお、結果に示す選択率は、全てモル数ではなく炭素数で算出したものである。反応に用いた触媒上析出したコークの定量は熱重量-示差熱分析装置 (TG-DTA) を用いて行い、300~800°C までの重量減少から算出した。

### iii) 結果と考察

#### (a) 合成条件が結晶サイズに及ぼす影響

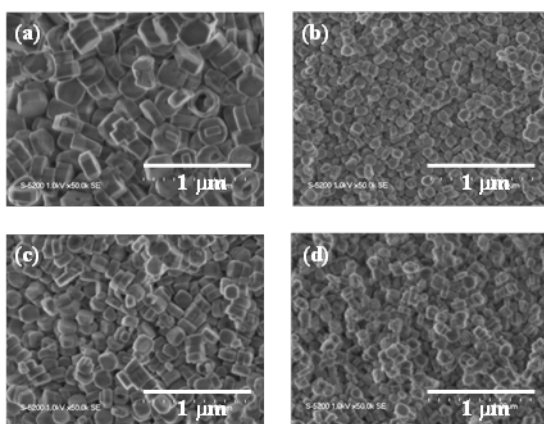
まず水の量の影響を検討した。熟成温度を 80°C、熟成時間を 24h に固定し合成を行った。図 III.2.1.1-22 に調製した試料の SEM 像を示す。水の割合が最も少ない H<sub>2</sub>O/TEOS=8.3 のとき結晶サイズは 100nm 程度になり、ゲル組成中の水の割合を増やすにつれ結晶サイズが増大し、H<sub>2</sub>O/TEOS = 100 のとき約 1μm の ZSM-5 が得られた。

合成ゲル中の水の量を減らすことにより SDA 及びシリケート種の濃度が上昇する。さらに水の量を減らすことでゲルの pH が高くなることにより TEOS の加水分解が促進されシリケート種の濃度が上昇すると考えられる。Persson らはゲルのアルカリ性が高いほど核発生が促進され、結晶サイズの小さい MFI 型ゼオライトが得られると報告している<sup>6)</sup>。このことから上に挙げた二つの理由により核が発生しやすくなり結晶サイズが減少したと考えられる。以上から水の量を変えるだけで結晶サイズを制御できることがわかった。



図Ⅲ.2.1.1-22 水の量を変化させ調製した ZSM-5 の SEM 像  
 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} =$  (a) 8.3, (b) 30, (c) 40 (d) 100

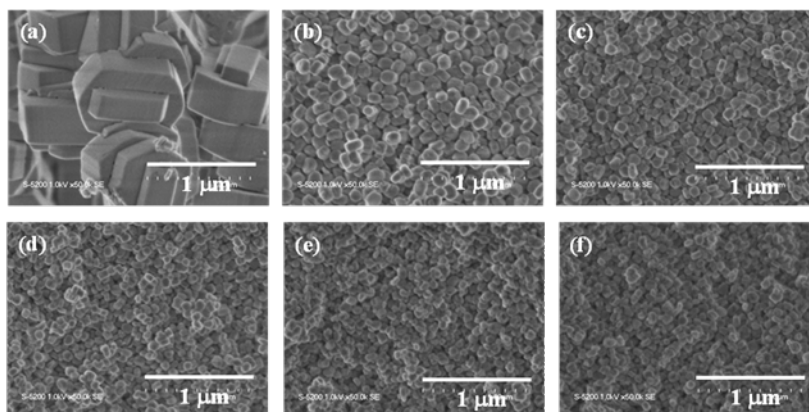
次に熟成温度の影響を検討した。熟成時間を 24h に固定し、水の量は  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=8.3$  に固定し合成を行った。図Ⅲ.2.1.1-23 に調製した試料の SEM 像を示す。80°C までは熟成温度を高くすることにより結晶サイズが減少した。しかし、100°C まで温度を上げててもそれ以上の結晶サイズの減少は見られなかった。これは 80°C までは、熟成温度を上げると TEOS の加水分解速度が速くなり、溶液中のシリケート種の濃度が増大し核発生しやすくなったためであると考えられる。



図Ⅲ.2.1.1-23 熟成温度による ZSM-5 の結晶サイズの変化  
 (a) 25, (b) 60, (c) 80, (d) 100°C

次に熟成時間の影響を検討した。熟成温度を 80°C、水の量は  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=8.3$  に固定し合成を行った。図Ⅲ.2.1.1-24 に調製した試料の SEM 像を示す。熟成せずに水熱合成したものは約 1μm となったが、熟成時間を長くするにつれて結晶サイズが減少し、24 時間熟成するだけで結晶サイズは 100nm 程度まで減少した。さらに熟成時間を伸ばしたところ結晶サイズの減少が見られ、72 時間以上熟成することで結晶サイズ約 65nm 程度の ZSM-5 が得られた。これは、熟成時間が長いほど TEOS の加水分解により生じるシリケート種の濃度が上昇し、さらに熟成中に核の前駆体が形成されるためであると考えられる。

熟成時間が長くなるほどゲル中の前駆体の濃度が上昇するため核発生しやすくなり結晶サイズが減少したと考えられる。



図Ⅲ.2.1.1-24 熟成時間による ZSM-5 の結晶サイズの変化  
(a) 0, (b) 12, (c) 24, (d) 48, (e) 72, (f) 96 時間

以上より合成ゲル中の水の量を減らし、結晶化前に長時間熟成させることにより、容易に結晶サイズの小さい ZSM-5 を合成できることが明らかとなった。

#### (b) 結晶サイズの異なる H-ZSM-5 の物性

水の量を変えることにより調製した結晶サイズの異なる H-ZSM-5 を用いヘキサンの接触分解を行った。結晶サイズが約 100nm、400nm、1 $\mu$ m の 3 種類の H-ZSM-5 を反応に用いた。それぞれを結晶サイズの小さいものから H-ZSM-5(S)、H-ZSM-5(M)、H-ZSM-5(L) とする。窒素吸脱着測定、アンモニア TPD 測定、ICP 測定により得られた触媒の物性を表Ⅲ.2.1.1-4 にまとめた。ICP 測定の結果からいずれのサイズの H-ZSM-5 もほぼ仕込み通り Si/Al 比 50 程度のものであることがわかった。アンモニア TPD の結果から、導入された Al の約 90%が酸点になっていることがわかり、すべての H-ZSM-5 が同程度の酸量を有していることがわかった。窒素吸脱着測定の結果から BET 比表面積、外表面積ともに結晶サイズが小さくなるにつれて増大することがわかった。

表Ⅲ.2.1.1-4 結晶サイズの異なる H-ZSM-5 の物性

Sample	Si/Al [ICP]	BET 比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	外表面積 [m <sup>2</sup> /g]	酸量 [mmol/g]	Al 含有量 [mmol/g]
H-ZSM-5 (S)	50	403	49	0.307	0.326
H-ZSM-5 (M)	53	399	32	0.286	0.309
H-ZSM-5 (L)	48	370	12	0.309	0.340

#### (c) アルカリ処理 H-ZSM-5 の物性

上記と同じように調製した結晶サイズの最も大きい L と、最も小さい S にアルカリ処理を施した。異なる濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて処理を行ったアルカリ処理 H-ZSM-5 の物性を表Ⅲ.2.1.1-5 に示す。触媒欄の記号は水酸化ナトリウム水溶液の濃度

と Parent H-ZSM-5 の結晶サイズを示している。水酸化ナトリウム水溶液の濃度が高いほど外表面積が増加し、0.2 M(L)は H-ZSM-5(L)の 10 倍以上の外表面積になることが分かった。しかし、ミクロ孔容積、酸量は濃度が高いほど減少した。<sup>27</sup>Al MAS NMR の結果から、処理濃度が高いものほど骨格外 Al 種に由来するピークの増大が見られたことから、高い濃度の水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより、脱シリカだけでなく脱 Al も起こったことがわかった。さらにピリジン吸着の結果、濃度が低いときにはほとんど変化がなかったが、濃度が高くなるほどルイス酸量が増加することが明らかとなった。これは、アルカリ処理により生じた骨格外 Al 種の一部がルイス酸性を示すためであると考えられる。以上の結果から処理に用いるアルカリ水溶液の濃度を高くするほど外表面積は増大するものの、濃度が高すぎるとゼオライト構造自体が崩壊してしまうことが分かった。

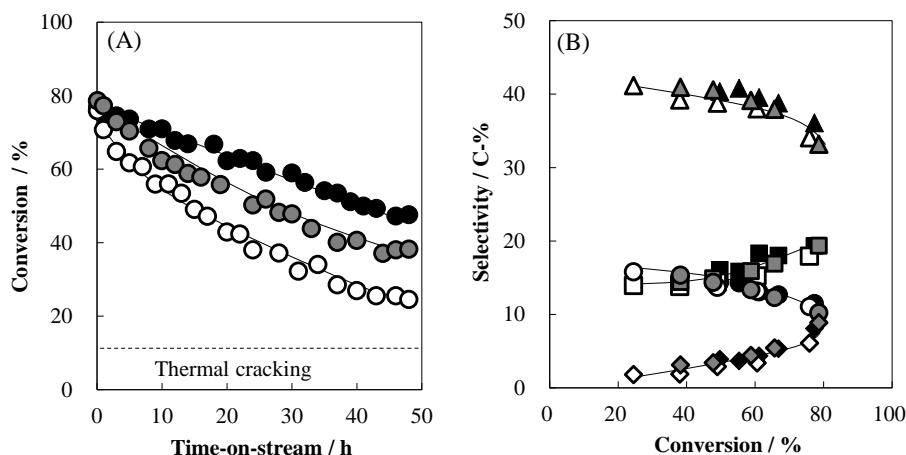
表Ⅲ.2.1.1-5 アルカリ処理 H-ZSM-5 の物性

Sample	Si/Al	[m <sup>2</sup> /g]			
		BET 比表面積	外表面積	ミクロ細孔容積	酸量
				[cm <sup>3</sup> /g]	[mmol/g]
0.05 M (L)	36	442	88	0.16	0.41
0.1 M (L)	37	452	134	0.14	0.37
0.2 M (L)	38	458	158	0.13	0.33
0.05 M (S)	35	447	123	0.15	0.43
0.1 M (S)	34	500	180	0.14	0.36
0.2 M (S)	35	520	215	0.14	0.34

(d) 結晶サイズの異なる H-ZSM-5 を用いたヘキサン接触分解

触媒活性の経時的劣化に及ぼす結晶サイズの影響を調べた。図Ⅲ.2.1.1-25 に反応結果を示す。

結晶サイズによらず初期の転化率は 3 つの触媒とも約 80%程度だった。このことは H-ZSM-5 を用いたヘキサンの接触分解は結晶サイズ 1 $\mu$ m 程度までは拡散律速ではないことを示している。反応開始直後から結晶サイズによって転化率に差が出始め、反応時間の経過とともに転化率の差は大きくなり、結晶サイズの小さいものほど転化率の低下速度は遅くなった。各生成物の選択性と転化率の関係をみると結晶サイズの影響は認められず、転化率が低下するに従いプロピレン、ブテンの選択率が上昇し、エチレン、BTX の選択率は低下した。

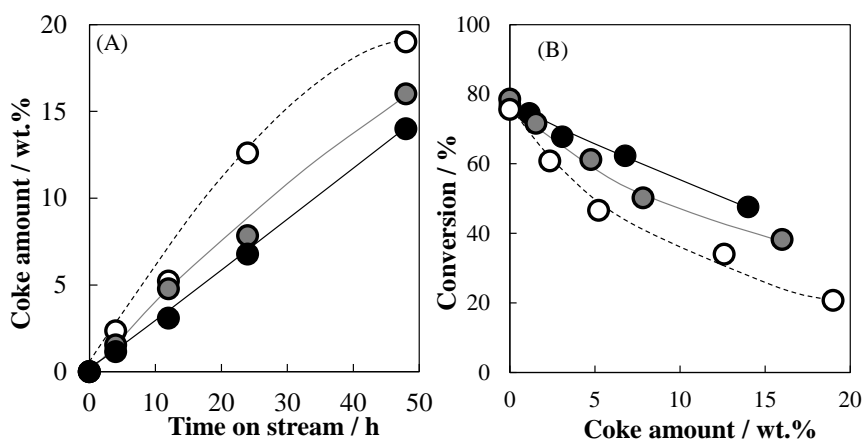


図Ⅲ.2.1.1-25 結晶サイズが触媒寿命に及ぼす影響

(A) 転化率の経時変化、(B) 生成物分布

● H-ZSM-5 (S)、● H-ZSM-5 (M)、○ H-ZSM-5 (L)、▲プロピレン、■エチレン、●ブテン類、◆ BTX  
 Reaction conditions: 0.01g catalyst, W/F=1g-cat h/mol-*n*-hexane, Partial pressure of *n*-hexane=23.0kPa, 650°C.

反応に用いた触媒中のコークの量を TG により測定し、コーク生成の経時変化を調べた。結果を図Ⅲ.2.1.1-26 に示す。結晶サイズが小さくなるにつれてコークの生成速度が遅くなることわかった。これは結晶サイズが小さくなるにつれて孔路の長さ、つまり拡散距離が短くなるために生成物が逐次反応によりコークとなる前に細孔外へ拡散しやすくなり、コークの生成速度が遅くなったと考えられる。また、コークの生成量に対する各触媒の転化率を見ると、結晶サイズの小さいものほどコークの生成量に対する転化率が高かった。これは結晶サイズの微小化により外表面積が増大し、細孔の出入り口が増えたためコークが生成しても細孔閉塞が起きにくくなったためであると考えられる。



図Ⅲ.2.1.1-26 結晶サイズがコーク生成に及ぼす影響

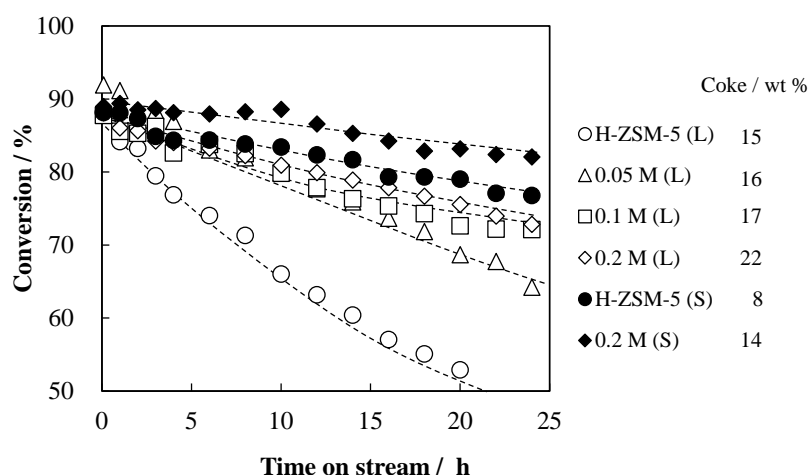
(A) 経時変化 (B) コークの生成量に対する転化率

● H-ZSM-5 (S), ● H-ZSM-5 (M), ○ H-ZSM-5 (L)

以上のことから、水の少ないゲル組成で、結晶化前に熟成させることにより ZSM-5 の結晶サイズを小さくすることで、コーク生成に起因する失活を抑制できることが明らかとなった。

(e) アルカリ処理 H-ZSM-5 上でのヘキサン接触分解

アルカリ処理により外表面積を拡大した H-ZSM-5 を用いることで、より詳細な外表面積の効果を検討した。図Ⅲ.2.1.1-27 にアルカリ処理 H-ZSM-5 を用いたヘキサン接触分解の結果を示す。未処理の H-ZSM-5 は Al 含有量が少ないので、触媒量を 1.5 倍に増やして反応を行った。H-ZSM-5(L)は、外表面積が大きくなるにつれ、転化率の低下が遅くなった。結晶径の小さい H-ZSM-5 の場合も同様な傾向を示した。アルカリ処理により平均細孔長が短縮されたにもかかわらず、反応 24 時間後のコーク量は処理に用いたアルカリ水溶液濃度が高いものほど多かった。



図Ⅲ.2.1.1-27 アルカリ処理 H-ZSM-5 を用いたヘキサン接触分解  
および反応 24 時間後のコーク生成量

Reaction conditions: 0.01g (Parent: 0.015g) catalyst, W/F=1 g-cat h/mol-*n*-hexane, Partial pressure of *n*-hexane=23.0kPa, 650°C.

H-ZSM-5(L)およびアルカリ処理 H-ZSM-5(L)の反応初期における生成物分布を表Ⅲ.2.1.1-6 に示す。アルカリ溶液濃度が高くなると、プロピレンとブテンへの選択性が低下し、BTX への選択性が増加した。アルカリ処理 H-ZSM-5(S)も類似の傾向を示した。また、転化率が低い場合も生成物分布に違いが見られた。0.05M(L)は H-ZSM-5(L)の 7 倍程度の外表面積を有しているにもかかわらず生成物分布にほとんど違いが見られないことから、拡散の影響ではないことは明らかである。したがって、高い濃度のアルカリ水溶液を用いることにより生じたルイス酸点上でヒドリド移行を含む脱水素反応が促進されるため BTX 選択性が高くなり、コーク量も増加したと考えられる。

表Ⅲ.2.1.1-6 Parent、アルカリ処理 H-ZSM-5(L)の反応初期における  
転化率および生成物分布

Sample	転化率	選択率 [C-%]				
		エチレン	プロピレン	ブテン類	BTX	C1-C4 パラフィン
H-ZSM-5	88	22	31	9	11	27
0.05 M	92	21	32	9	11	27
0.1 M	88	25	28	8	14	25
0.2 M	88	21	25	8	23	23

(f) 触媒劣化速度に及ぼす外表面積の影響

劣化速度を定数化し外表面積との関係进行评估するためにつぎのような仮定のもと劣化の速度定数を求めた。活性劣化速度は触媒活性に比例し、触媒活性はヘキサン接触分解の1次反応速度定数で表すことができると仮定すると式Ⅲ.2.1.1-4が成立する。

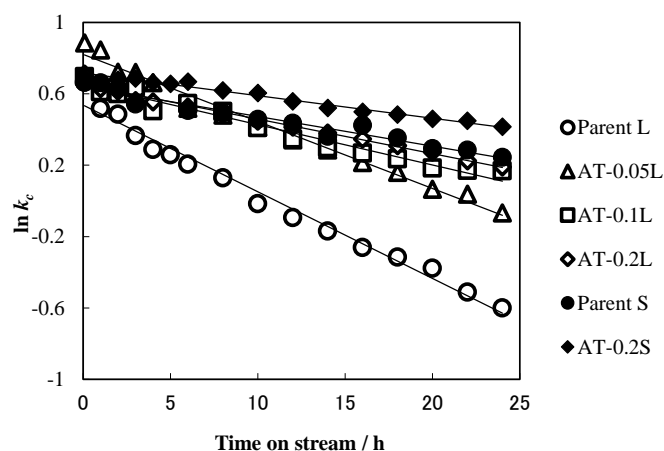
$$-dk_c / dt = k_d k_c \quad (\text{式Ⅲ.2.1.1-4})$$

ここで  $k_d$  は劣化速度定、 $k_c$  はヘキサン接触分解の1次反応速度定数である。650°Cにおいては熱分解も並行して起こるので(10%程度)、熱分解の影響を差し引いた速度定数を求めた。 $t$  は Time-on-stream である。

式Ⅲ.2.1.1-4の微分方程式を解くと式Ⅲ.2.1.1-5が成立する。

$$k_d t = \ln k_{c0} - \ln k_c \quad (\text{式Ⅲ.2.1.1-5})$$

ここで  $k_{c0}$  は  $t=0$  における  $k_c$  である。図Ⅲ.2.1.1-28に  $\ln k_c$  の経時変化を示す。

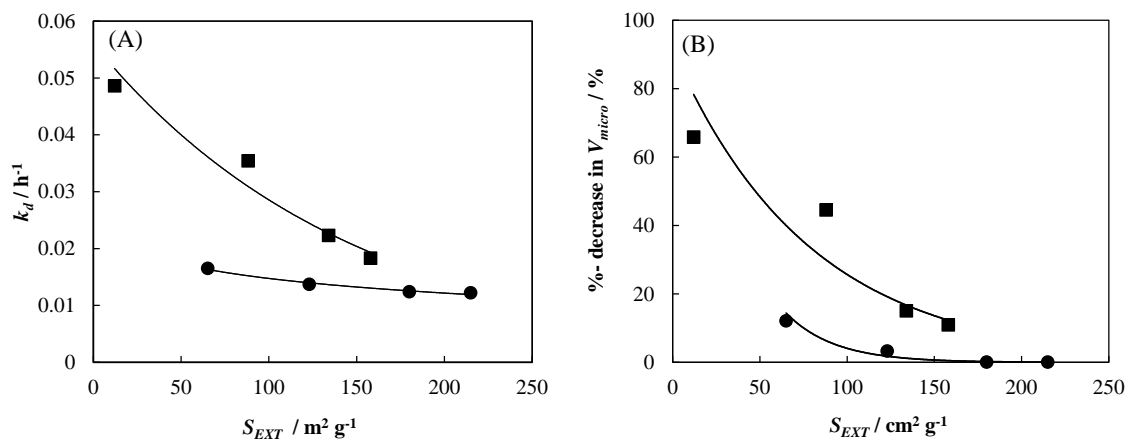


図Ⅲ.2.1.1-28  $\ln k_c$  と Time on stream との関係



いずれのサンプルも直線関係が成立したことから、式Ⅲ.2.1.1-4 が成立してことが分かる。直線の傾きから求めた  $k_d$  と外表面積との関係を図Ⅲ.2.1.1-29(A)に示す。結晶サイズの大きい H-ZSM-5(L)は外表面積が大きくなるにつれ劣化速度定数が顕著に小さくなっていくことが分かる。一方、結晶サイズの小さい H-ZSM-5(S)でも外表面積の増大とともに劣化速度定数が小さくなるものの、結晶サイズの大きいものよりも効果が小さいことが分かる。また、H-ZSM-5(S)は 0.2M(L)の 1/3 程度の外表面積しか有していないにもかかわらず劣化速度は同程度であった。これらの結果から、結晶サイズの大きさによりコーク析出による細孔閉塞の度合いが異なることが予想される。

そこで、反応後の触媒の窒素吸着測定からコーク生成によるマイクロ細孔容積の減少率を求めた(図Ⅲ.2.1.1-29(B))。外表面積と劣化速度定数と同様の傾向を示し、H-ZSM-5(L)、H-ZSM-5(S)いずれの場合もアルカリ処理による外表面積の増加とともにマイクロ細孔減少率は低下し、H-ZSM-5(L)の場合の方が外表面積の影響ははるかに大きかった。このことから、外表面積拡大によりコーク析出による細孔閉塞を抑制できることが明らかとなった。また、同程度の外表面積であっても、結晶サイズが小さいものの方がマイクロ細孔容積の減少が小さいことがわかる。これは、結晶が大きいものはアルカリ処理により外表面積が増大しても、細孔の長さに分布があるため、拡散距離が長い部分ではコークが生成しやすく、コーク生成による細孔閉塞によりマイクロ細孔容積が減少し易いためであると考えられる。以上より、H-ZSM-5 結晶を微小化し、さらにアルカリ処理により外表面積を拡大することで、ヘキサン接触分解における H-ZSM-5 触媒の寿命は向上することが明らかとなった。



図Ⅲ.2.1.1-29 劣化速度定数(A)およびマイクロ細孔容積(B)の減少率と外表面積との関係 (\* $S_{EXT}$ : 外表面積)

(引用文献)

- 1) D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, Micropor. Mesopor. Mater., 29 (1999) 191.
- 2) M. Firoozi, M. Baghalha, M. Asadi, Catal. Commun., 10 (2009) 1582
- 3) P. Botella, A. Corma, J. M. Lo'pez-Nieto, S. Valencia, and R. Jacquoty, J. Catal. 195 (2000) 161

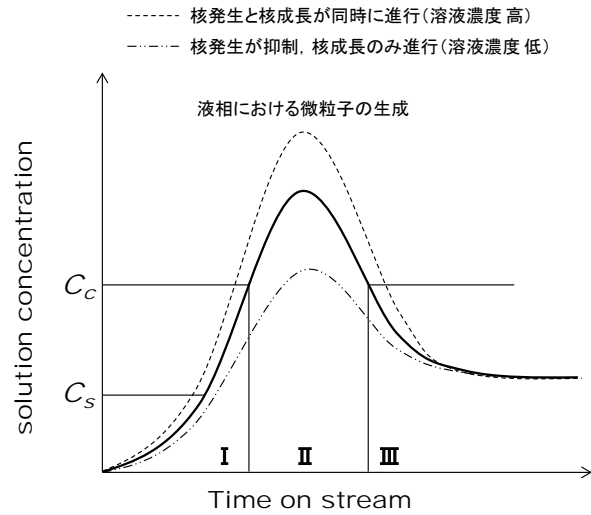
- 4) M.A. Arribas, A. Mart´inez, Catal. Today., 65 (2001) 117
- 5) L. Tosheva, V. P. Valtchev, Chem. Mater., 17 (2005) 2494.
- 6) A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J. E. Otterstedt, Zeolites., 14 (1994) 557.
- 7) J. Kobler, J. Abrevaya, S. Mintova, T. Bein, J. Phys. Chem. C., 112 (2008) 14274.
- 8) W. Fan, K. Morozumi, R. Kimura, T. Yokoi, T. Okubo, Langmuir., 24 (2008) 6952
- 9) D. E. Kuechl, A.I. Benin, L. M. Knight, H. Abrevaya, S.T. Wilson, W. Sinkler, M. Mezza, R. R. Willis, Micropor.Mesopor. Mater., 127 (2010) 104.
- 10) M. A. Camblor, A. Corma, A. Mifsud, J. Perez-Pariante, S. Valencia, Stud. Surf. Sci. Catal., 105 (1997) 3411.
- 11) P. Sharma, P. Rafaram, R. Tomar, J. Colloid Interface Sci., 325 (1997) 547.
- 12) O. Larlus, S. Mintova, T. Bein, Micropor.Mesopor. Mater., 96 (2006) 405.
- 13) V. P. Valtchev, L. Tosheva, K. N. Bozhilov, Langmuir, 21 (2005) 10724.
- 14) T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, Chem. Lett., 33 (2004) 1040.
- 15) T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, Top. Catal., 52 (2009) 865.
- 16) C. Madsen, C. J. H. Jacobsen, Chem. Commun., (1999) 673.
- 17) R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. Colloid Interface Sci., 356, 2 (2011) 434
- 18) J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, J. Catal. 269 (2010) 228
- 19) M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Appl. Catal. A 219 (2001) 33

## (2) エマルションを利用したナノ結晶合成

### i) ゼオライト結晶の粒子制御

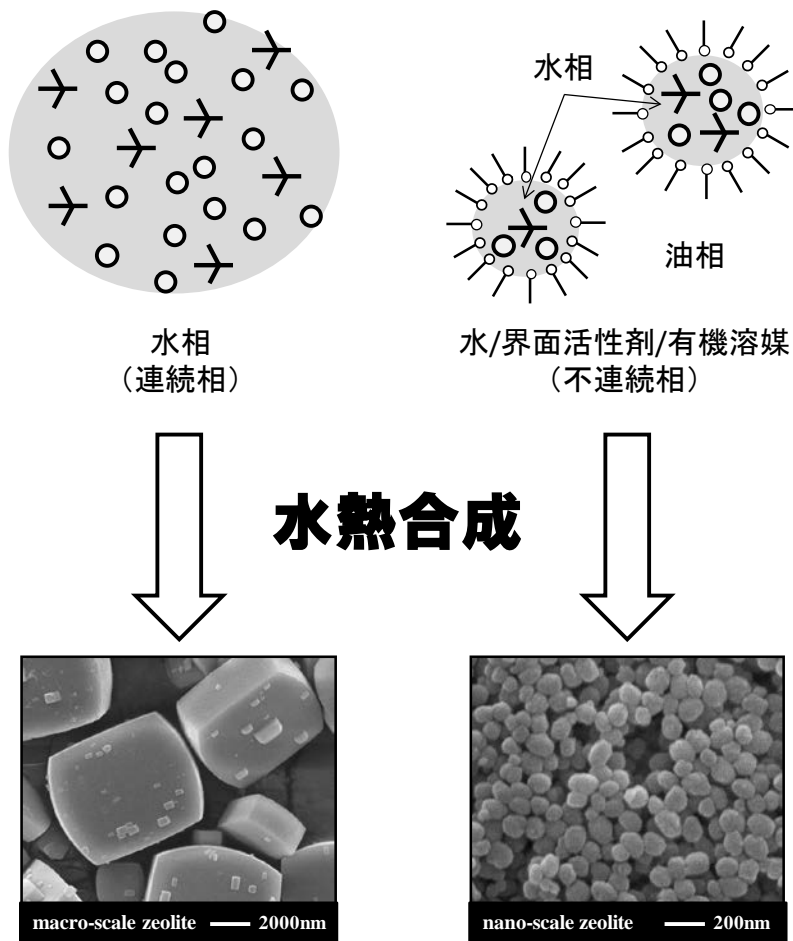
ゼオライトの結晶サイズは数百 nm から数  $\mu\text{m}$  であり、そのゼオライトの細孔径 (0.4 ~ 0.8nm) に比べてはるかに大きい。さらに拡散の活性化エネルギー (5~30kJ/mol) は反応の活性化エネルギー (50~150kJ/mol) と比べると小さな値であるため、拡散速度の温度依存性は小さく、固体酸触媒としてゼオライトを用いた場合には、反応速度を大きくするため反応温度を上げると、ゼオライトの酸特性よりもゼオライト結晶内における原料・生成物分子の拡散が反応を支配する拡散律速状態になりやすい<sup>1-7)</sup>。この拡散律速下では、吸着・反応はゼオライト結晶外表面、および細孔入口近傍の酸点に関与するのみとなり、ゼオライトの大きな特徴である分子篩能が有効に機能しない。さらにコーク析出による結晶外表面の細孔閉塞が生じ、触媒活性劣化が起こってしまう。これらの問題点を解決するためには、結晶内マイクロ孔における原料分子の拡散の影響を低減する必要がある。そのためにはゼオライト結晶内にメソ孔を形成する方法<sup>5-8)</sup>、あるいは結晶サイズがナノメートルスケールのゼオライトを合成する方法<sup>9-30)</sup>などが挙げられる。ゼオライトナノ結晶を合成する最も簡単な方法として、水熱合成時の条件である水熱合成温度、合成時間などによって粒子径を制御する研究が行われてきた<sup>9-10)</sup>。これらの要素により、通常の水熱合成において反応初期で反応を停止することによりゼオライトナノ結晶を合成する (結晶成長を抑制する) ことも可能であったが、粒子径分布が広いと、粒子径が均一で単分散なゼオライトナノ結晶の合成は困難であった。これまでに MFI 型<sup>11-20)</sup>、MOR 型<sup>21)</sup>、BEA 型<sup>22-26)</sup>、LTA 型<sup>27-29)</sup>、FAU 型<sup>30)</sup>など多くのゼオライトのナノ化に関する論文が報告さ

れている。例えばゼオライトナノ結晶合成の報告として、シリカ粒子を含む TPAOH 水溶液から 500K、大気圧条件下で、50~100nm の silicalite-1 を容易に合成し、溶液からのナノ結晶回収に成功していることが報告されている<sup>31)</sup>。またカーボンブラックのメソ孔内で結晶化を行う方法も提案されており<sup>32)</sup>、これはカーボンブラックのメソ孔でナノ結晶を合成し、カーボンブラックを焼成することでナノ結晶を回収するという手法である。しかしこれらの手法では合成時間が長く、ナノ結晶の収率が低いといった問題点が挙げられる。近年、ゼオライトをビーズミル粉碎処理によりナノ化させた後、非晶質化した部分を水熱合成処理により再結晶化させることにより、結晶性の高いゼオライトナノ結晶を合成する方法も開発された<sup>33-38)</sup>。このようなトップダウンによる合成法はほとんど例が無いので、今後は合成可能なゼオライト種の多様化や大量生産法の確立が期待される。単分散微粒子の生成に関しては、コロイド科学における基礎的な考察を進める上で多くの研究がなされてきた。その中の 1 つに、現在も単分散微粒子生成の重要な指針となるものとして、LaMer モデルがある<sup>39-40)</sup>。図 III.2.1.1-30 に LaMer モデルの概念を示す。これは、単分散の粒子を生成する為の条件として、粒子の生成過程における核発生期と成長期との分離を示したものである。I 期の核未発生期を経て、II 期の溶質濃度が臨界過飽和域 (Cc) 以上になると、核が発生し核生成と核成長が同時に進行する。その後、溶質濃度が臨界過飽和域 (Cc) 以下になると、核生成 < 核成長となり核成長が主に進行する。ここで、II 期の核生成と III 期の結晶成長が同時に進行した場合、一方では極めて微細な粒子が生成し、他方では以前に生成した微粒子の成長、肥大化が生じ、結果として粒子径分布が広がってしまう。よって、単分散微粒子を生成する為には核生成期と核成長期を分離することが重要である。一般的にナノ粒子は表面エネルギーが大きいため凝集して安定化しやすいので、核生成期と核成長期を分離する為には高次の凝集を防ぐ必要がある。ゼオライトナノ結晶合成として、界面活性剤を用いた合成法を提案しており、水/界面活性剤/有機溶媒溶液で形成される逆ミセルを新たな反応場として用いるエマルジョン法によるゼオライトナノ結晶の合成が提案されている<sup>41-46)</sup>。水/界面活性剤/有機溶媒溶液とは有機溶媒を反応系に加えて水相を不連続化し、さらに水相と油相を安定化させる為に界面活性剤を加えた系のことである。逆ミセル構造によるゼオライトの素単位、核の凝集抑制、油相による核と原料の分離によって核生成期と核成長期の分離を促すことで、ゼオライトナノ結晶が合成される。さらに油相中で界面活性剤の作る逆ミセルに取り込まれた水相が反応場となるため、単分散で粒子径が均一なゼオライトナノ結晶となる (図 III.2.1.1-31)。



図Ⅲ.2.1.1-30 Concept of LaMer model

✈ OSDA      ○ ポリケイ酸イオン      ◌ 界面活性剤



図Ⅲ.2.1.1-31 水及び水/界面活性剤/有機溶媒中のゼオライト合成の概念

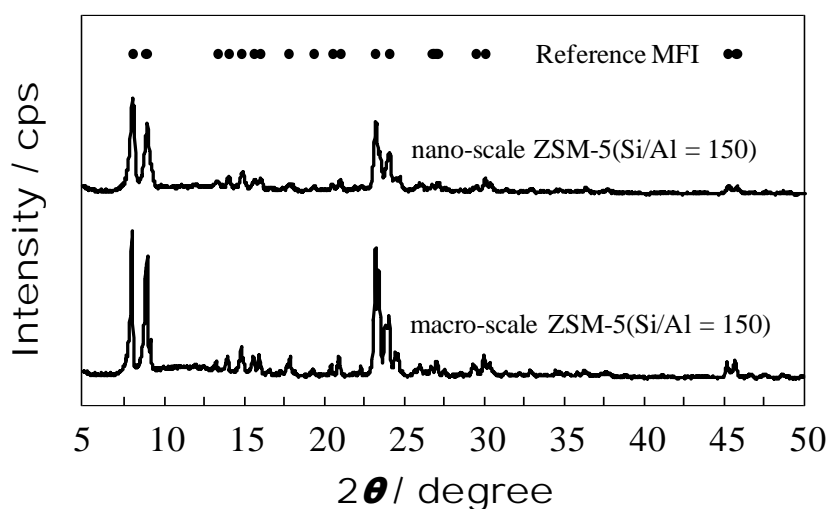
## ii) エマルション法によるゼオライトナノ結晶合成

MFI 型ゼオライトナノ結晶を合成するために、エマルション法によるゼオライト合成を実施した<sup>16-21)</sup>。Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル（以降、TEOS と表記）、Al 源としてアルミニウムイソプロポキシド、OSDA としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（10%水溶液、以降 TPAOH と表記）、鋳化剤として塩化ナトリウム、そして蒸留水を混合した水溶液（以降、母液と表記）を 24h 攪拌した。また界面活性剤としてポリオキシエチレン（ $n=15$ ）オレイルエーテル（以降、O-15 と表記）、有機溶媒としてシクロヘキサンをを用いた界面活性剤／有機溶媒溶液を調製した。界面活性剤／有機溶媒溶液 70mL に母液 10mL を少量ずつ滴下した後、323K、1h 攪拌し、均一な水／界面活性剤／有機溶媒溶液を形成した。水／界面活性剤／有機溶媒溶液をオートクレーブに移し、423K、72h の条件で水熱合成を行った。水熱合成後の水溶液に 2-プロピルアルコールを加え攪拌し、遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後、乾燥機にて 373K、24h の条件で乾燥した。その後、ゼオライト結晶から OSDA と界面活性剤を除去するために、マッフル炉を用いて 823K、12h の条件で焼成した。最後に 10wt%硝酸アンモニウム水溶液を用いて 343K、0.5h の条件でイオン交換を 3 回繰り返し、NH<sub>4</sub>型の MFI 型ゼオライトナノ結晶を得た。また比較として結晶サイズの大きな MFI 型ゼオライトを得る為に、水熱合成法によるゼオライト合成を実施した。Si 源としてケイ酸ナトリウム、Al 源として硫酸アルミニウム、OSDA としてテトラプロピルアンモニウムブロミド（以降、TPABr と表記）、鋳化剤として塩化ナトリウム、そして蒸留水を混合した水溶液を 24h 攪拌した。その後オートクレーブに移し、423K、72h の条件で水熱合成を行った。水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後、乾燥機にて 373K、24h の条件で乾燥した。その後、ゼオライト結晶から OSDA を除去するために、マッフル炉内で 823K、12h の条件で焼成した。最後に 10wt%硝酸アンモニウム水溶液を用いて 343K、0.5h の条件でイオン交換を 3 回繰り返し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型の MFI 型ゼオライトマクロ結晶を得た。これら MFI 型ゼオライトマクロ結晶とナノ結晶について、結晶構造解析には X 線回折（XRD；JEOL JDX-8020）、細孔特性評価には窒素吸着等温線測定装置（BEL-JAPAN BEL-SORP mini）、形状観察には走査型電子顕微鏡（FE-SEM；JASCO NRS-1000）、Al の化学結合状態については <sup>27</sup>Al 核磁気共鳴（<sup>27</sup>Al-NMR；Bruker MSL400）を使用した。また酸特性評価については蛍光 X 線分析（XRF；Rigaku Super mini）、*ac*-NH<sub>3</sub>-TPD<sup>47-48)</sup> 法を用いた。

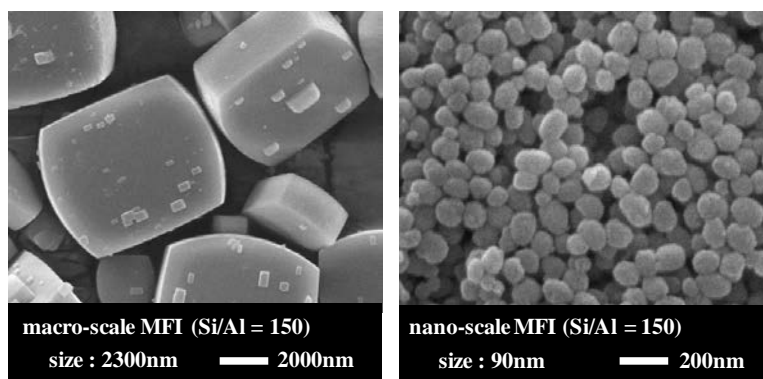
## iii) 結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトの特性評価

一例として、結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライト（Si/Al=150）の結果を以下に示す。図 III.2.1.1-32 と図 III.2.1.1-33 はそれぞれ合成したゼオライトの XRD パターンと SEM 画像であり、XRD パターンから調製した試料はどちらも MFI 型ゼオライトであることを確認した。さらに SEM による観察結果から画像からナノ結晶の平均結晶サイズは 90nm、マクロ結晶の平均結晶サイズは 2300nm であった。表 III.2.1.1-7 に N<sub>2</sub> 吸着等温線から求めた BET 表面積と外表面積、XRF 測定によって得られた実測の Si/Al 比、図 III.2.1.1-34 に NH<sub>3</sub>-TPD の測定結果を示す。得られたゼオライト触媒は結晶サイズに依らず、400m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>前後の BET 表面積であった。さらに平均結晶サイズと N<sub>2</sub> 吸着等温線から求めた

外表面積には高い相関性が見られた。この結果から、これら MFI 型ゼオライトは結晶サイズに依らず、高い結晶性を有しており、十分なミクロ孔が発達していることが確認された。また NH<sub>3</sub>-TPD の結果からいずれのゼオライトでも 600K 以上に現れる強酸点由来のピークが観測され合成したゼオライトには強酸点が発現しており、さらに XRF 測定の結果から、得られたゼオライトの Si/Al 比は仕込みの母液の Si/Al 比とほぼ同程度であることを確認した。これらの結果から、結晶サイズの異なる結晶性の高い MFI 型ゼオライトが得られたことが確認できたので、これら結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトを接触分解反応に使用した。



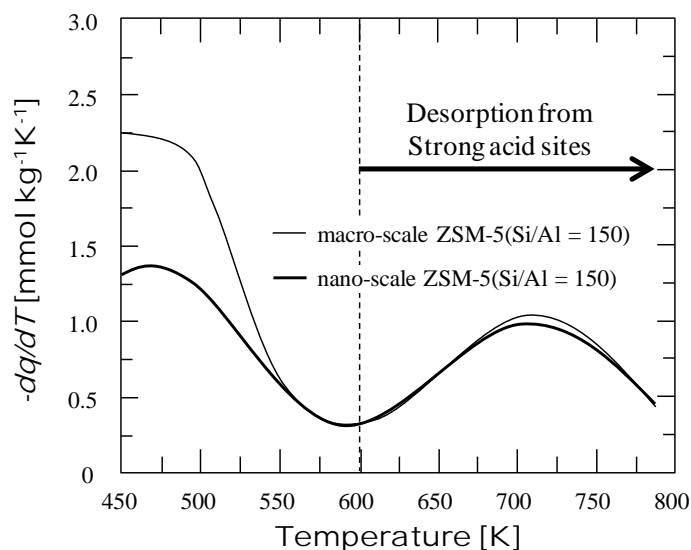
図Ⅲ.2.1.1-32 ゼオライトのマクロ結晶とナノ結晶の XRD パターン



図Ⅲ.2.1.1-33 ゼオライトのマクロ結晶とナノ結晶の SEM 写真

表Ⅲ.2.1.1-7 ゼオライトのマクロ結晶とナノ結晶の BET 表面積、結晶外表面積と Si/Al 比

Sample (Si/Al)	$V_m$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$S_{ext}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Si/Al measured by XRF
nano-scale ZSM-5 (150)	0.18	395	35.3	183
macro-scale ZSM-5 (150)	0.18	402	5.9	154



図Ⅲ.2.1.1-34 ゼオライトのマクロ結晶とナノ結晶のアンモニア TPD スペクトル

(引用文献)

- 1) S.B. Pu, T. Inui, *Zeolites*, **17** (1996) 334
- 2) T. Masuda, *Catal. Surv. Asia*, **7** (2003) 133
- 3) T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46** (2003) 281
- 4) Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21** (1998) 679
- 5) M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.* (2000) 882
- 6) M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A Gen.*, **219** (2004) 33
- 7) J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **69** (2004) 29
- 8) J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 13062
- 9) A.E. Person, B.J. Schoeman, J. Stere, J.E. Otterstedt, *Zeolites*, **14** (1994) 557
- 10) L. Qinghua, B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **40** (2000) 53
- 11) W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, S.C. Larsen, *Langmuir*, **20** (2004) 4696
- 12) C.S. Tasy, A.S.T. Chiang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **26** (1998) 89
- 13) R. Ravishankar, C. Kirschock, B.J. Schoeman, P. Vanoppen, P.J. Grobet, S. Storck, W.F. Maier, J.A. Martens, F.C. Deschryver, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 2633
- 14) V.R. Choudhary, A.K. Kinaga, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72** (1998) 176

- 15) S. Mintva, V. Valtchev, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55 (2002) 171
- 16) L. Qinghua, B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 43 (2001) 51
- 17) P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, P.D. Angel, L. Bucio, J.M. Dominguez, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2368
- 18) S. Kumar, T.M. Davis, H. Ramanan, R.L. Penn, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 3393
- 19) K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2158
- 20) H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 145 (2011) 165
- 21) B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67 (2004) 19
- 22) S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knozinger, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90 (2006) 237
- 23) X. Ji, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, T. Dou, J. Wang, *Chem. Lett.*, 33 (2007) 171
- 24) B. Modhera, M. Chakraborty, H.C. Bajaj, P.A. Parikh, *React Kinet Mech Catal*, 99 (2010) 421
- 25) B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, H.C. Bajaj, *Chem. Lett.*, 132 (2009) 168
- 26) B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *Petrol. Sci. Technol.*, 27 (2009) 1196
- 27) S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *SCIENCE*, 283 (1999) 958
- 28) M. Tsapatsis, M. Lovallo, M.E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 5 (1996) 381
- 29) Y. Pan, M. Ju, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, *Chem. Comm.*, 46 (2009) 7233
- 30) T. Kodaira, T. Kubota, Y. Okamoto, N. Koshizaki, *Eur. Phys. J. Atom. Mol. Opt. Phys.*, 34 (2005) 63
- 31) V.P. Valtchev, A. Faust, J. Lezervant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 68 (2004) 91
- 32) K. Tang, Y. Wang, L. Song, L. Duan, X. Zhang, Z. Sun, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2158
- 33) T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, *Cryst. Growth. Des.*, 11 (2011) 5153
- 34) T. Wakihara, K. Sato, G. Sankar, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, K. MacKenzie, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 136 (2010) 92
- 35) T. Wakihara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.*, 11 (2011) 955
- 36) K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, J. Tatami, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 119(2011) 605
- 37) T. Wakihara, K. Sato, K. Sato, J. Tatami, S. Kohara, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 120 (2012) 341
- 38) K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, K. Ohara, J. Tatami, A. Endo, S. Inagaki, I. Kawamura, A. Naito, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 25293



- 39) V.K. LaMer, R.H. Dinegar, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847
- 40) H.Q. Wang, T. Nann, ACS nano, 3 (2009) 3804
- 41) T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, Chem. Lett., 33 (2004) 1040
- 42) T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, J. Nanosci. Nanotechnol., 9 (2009) 612
- 43) T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, Top. Catal., 52 (2009) 865
- 44) T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, J. Chem. Eng. Jpn., 42 (2009) 162
- 45) K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, Micropor. Mesopor. Mater., 141 (2011) 167
- 46) T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, Catal. Surv. Asia, 16 (2012) 148
- 47) T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, Appl. Catal. A Gen., 290 (2005) 54
- 48) T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, Appl. Catal. A Gen., 165 (1997) 57

### (3) 粉砕・再結晶化による SDA フリー合成ゼオライトのナノ結晶合成

ゼオライト表面の非晶質化を最低限に抑えた粉砕が可能であるビーズミルを用い、トップダウン手法による微細化を行った。ビーズミルは、図Ⅲ.2.1.1-35のように50~500mmのセラミックビーズを用い、解砕・粉砕を行う装置である。通常のボールミルや遊星ボールミルと異なり、処理する粉末がビーズや他の粒子と衝突する頻度が多く、また一回の衝突の際に粒子に与える力が小さいため、表面を非晶質化させることなく効率よく粉砕できるという特長をもつ。5mmの原料を100nm以下まで粉砕可能ではあるが、粉砕によりある程度(~数十%)非晶質化が進行する。多孔体であるゼオライトは粉砕衝撃(圧縮応力、せん断応力、局所摩擦による加熱)による、ある程度の非晶質化は免れない。粉砕ゼオライトを希薄アルミノシリケート溶液中において後処理すると、微細化したゼオライトを成長も溶解もさせず、非晶質層をA型ゼオライトに再結晶化できることを明らかにした。A型ゼオライトはSi/Al比が1であり、骨格中のAl量が多すぎるため触媒用途には適さない。同様の手法で触媒用途に適するハイシリカゼオライトも作製することができれば、新規ナノゼオライト触媒としての応用が期待できる。そこで、代表的なハイシリカゼオライトであるZSM-5を対象として、A型ゼオライトと同様に粉砕+再結晶化処理によりナノサイズ化が可能であるか検討した。

原料粉末として、Si/Al比が19.7、対カチオンがNH<sup>4+</sup>のZSM-5(MFI型ゼオライト、840 NHA(東ソー株))を用いた。溶媒エタノール100mLに分散剤としてセルナE503(中京油脂株)を1.2g(投入する原料ゼオライトの2wt%)加え、そこに原料ゼオライト60gを投入し、スラリーを調製した。粉砕メディアであるビーズにはZrO<sub>2</sub>ビーズを用いた。まず、f300mmのビーズをビーズミル装置のベッセル内に70%充填し、ビーズミル内をエタノールで満たした。このベッセル内の回転軸を3000rpmで回転させ、原料スラリーを8分かけて投入し、粉砕処理を行った。120分間粉砕させた後、スラリーを回収し、マントルヒーターにより乾燥させ、得られた粉末を#48(呼び寸法:300mm)の篩で通篩したの

ち回収した。次に、f100mm のビーズをベッセル内に充填し、さらに 360 分粉砕処理を行った（つまり粉砕時間の合計は 480 分）。これも同様に乾燥・通篩し粉末を回収した。

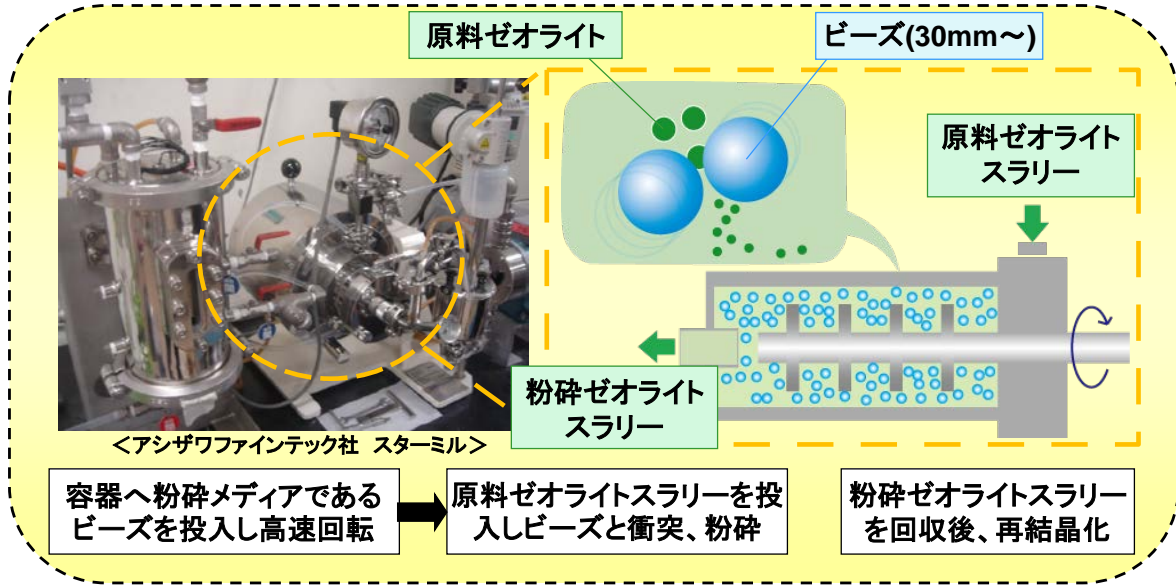
再結晶化処理を行う溶液の組成は  $0.0525\text{Na}_2\text{O} : 0.117\text{SiO}_2 : 10.0\text{H}_2\text{O}$  とした。テフロン容器に水酸化ナトリウム、イオン交換水 5mL を加え、水酸化ナトリウムを完全に溶解させた。次に、 $\text{SiO}_2$ （レオロシール、株トクヤマ）を加え、溶解させた。攪拌後、オイルバスから取り出し、イオン交換水 20mL を加え、さらに攪拌した。その後、オートクレーブ中に溶液 6mL と 480min 粉砕ゼオライト 0.6g を仕込み、 $180^\circ\text{C}$  オープンに入れ、1~24h 静置条件下で水熱処理を行った。得られたサンプルはろ過の後、 $105^\circ\text{C}$  のオープンで 1h 乾燥させた。

原料及び得られたサンプルの電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）写真を図Ⅲ.2.1.1-36 に示す。図示はしないが、120 分粉砕の段階で大きく粉砕が進行していることを確認した。また、480 分粉砕の段階では 120 分粉砕のものに比べ、より微細化されていることが確認できた。FE-SEM 写真から解析した 480 分粉砕サンプルの粒径は約 80nm であり、微細化に成功したといえる。一方、480 分粉砕サンプルを再結晶化処理させたサンプルは、粒径が 30~150nm、平均粒径が 60nm 程度であり、再結晶化処理により、粒成長が進行していないことが分かる。粉砕後の収率は 99%以上であるが、再結晶化処理後の回収率は 94%であった。ゼオライトの一部は、再結晶化処理溶液中に溶解したか、遠心分離の際に回収しきれなかったものと思われる。また、再結晶化処理後、得られたサンプルの Si/Al 比は 20.9 であり、原料と同程度であることが分かった。再結晶化する溶液組成、処理温度、処理時間を変化させると、収率、Si/Al が変化することも明らかにした。

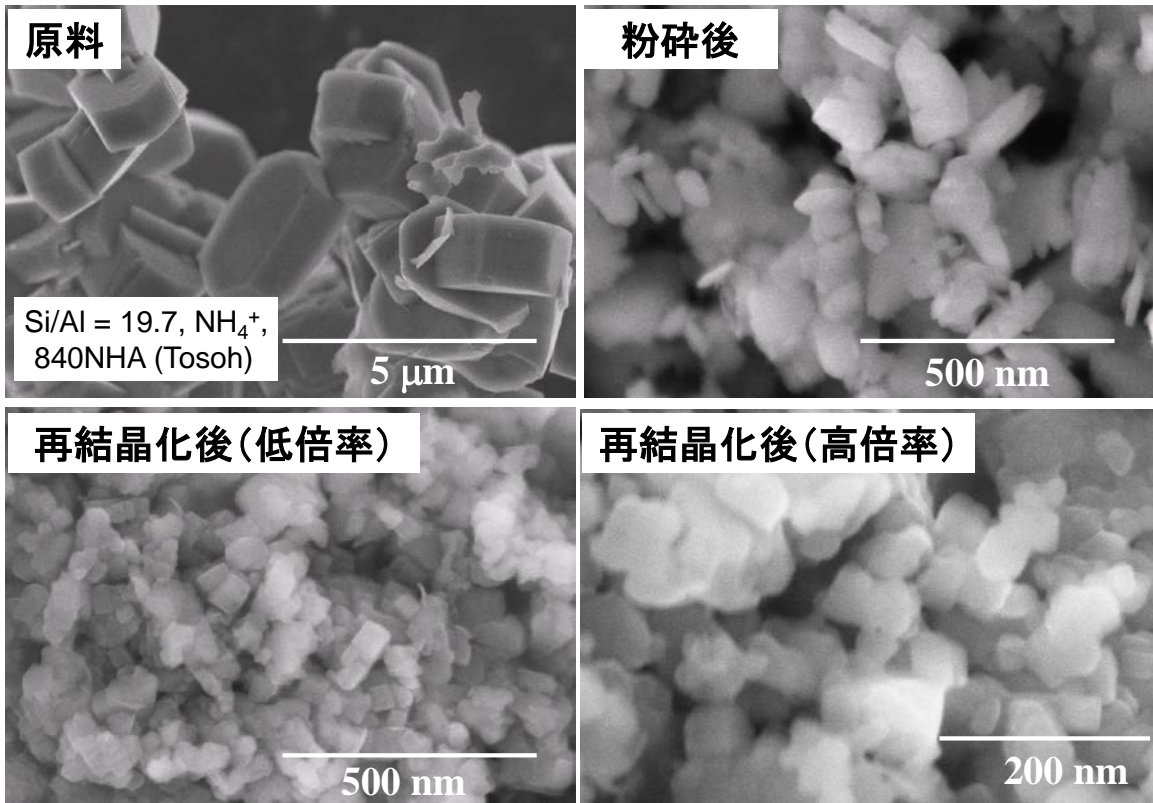
原料及び得られたサンプルの XRD パターンを図Ⅲ.2.1.1-37 左側に示す。粉砕によって回折ピーク強度が低下していることが確認できる。これは微細化による回折ピークのブロード化及び、粉砕による構造崩壊（非晶質化）に起因すると考えられる。XRD のピーク面積から試算した結晶残留度はそれぞれ 30、10%程度であった。なお、ボールミルや遊星ボールミルなど他の粉砕法を用いたとしても、平均粒径 100nm 以下まで粉砕することは困難である。また、遊星ボールミルを用いると MFI 構造（ZSM-5）由来の回折ピークは完全に失われてしまい、「X-ray amorphous」状態になってしまう。これに対し、本実験で用いたビーズミルによる粉砕では、80nm まで粉砕したにもかかわらず、10%程度とはいえ結晶性を残すことができる。したがって、ビーズミルはゼオライト粉砕の手法として有効であると言える。

一方、再結晶化後は粉砕ゼオライトに比べピーク強度が大幅に回復しており、再結晶化していることがうかがえる。回折ピークの面積から結晶残留度は原料とほぼ同じ、すなわちほぼ 100%であることが分かった。図ではピークの高さが原料と比べて低くなっているが、これは結晶がナノサイズ化したことで、回折ピークがブロード化したためと思われる。シェラーの式より結晶子サイズを計算すると 35nm であった。

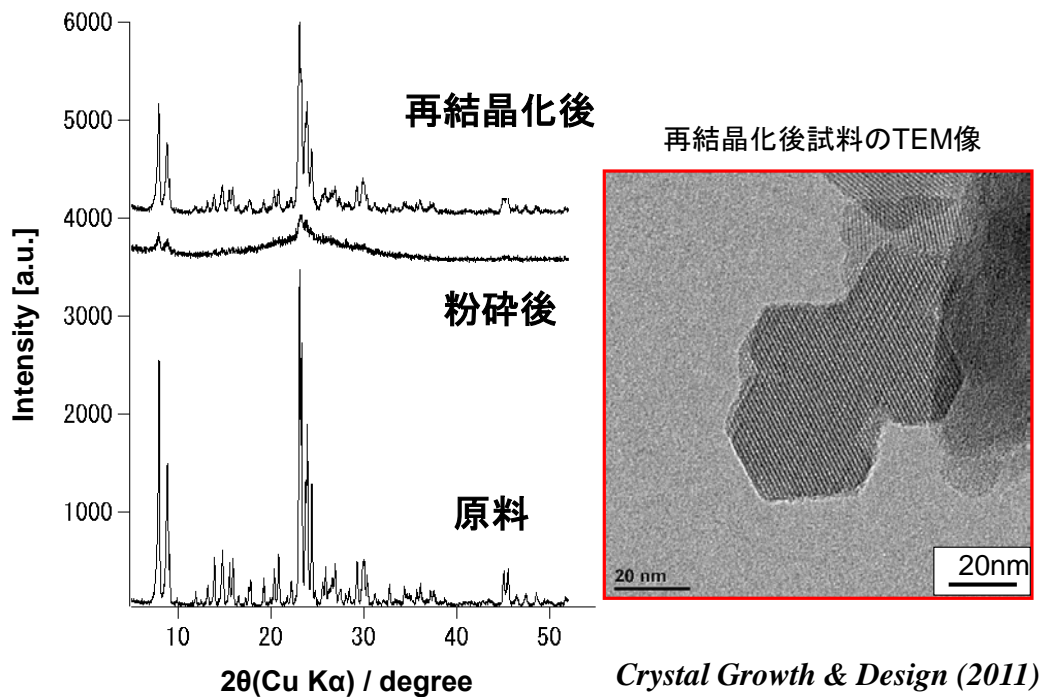
図Ⅲ.2.1.1-37 右側に再結晶化処理後の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。水熱処理後の TEM 写真から、粒子中に非晶質層は見られず、ほぼ完全に再結晶化していることが確認できた。粉砕後に非晶質中に部分的に残存した結晶は水熱処理中に無数に存在する種結晶の役割を果たし、不安定な非晶質層がこの残存結晶表面で結晶成長するために結晶性の高いナノ粒子が得られたと考えられる。



図Ⅲ.2.1.1-35 粉碎法の概念図



図Ⅲ.2.1.1-36 粉碎・再結晶化前後の ZSM-5 の SEM 像



- 再結晶化により結晶性が向上
- 回収率>98%、Si/Al比はほとんど変化せず

図Ⅲ.2.1.1-37 粉碎・再結晶化前後の ZSM-5 の SEM 像

### 3) ゼオライト触媒の長寿命化技術の開発

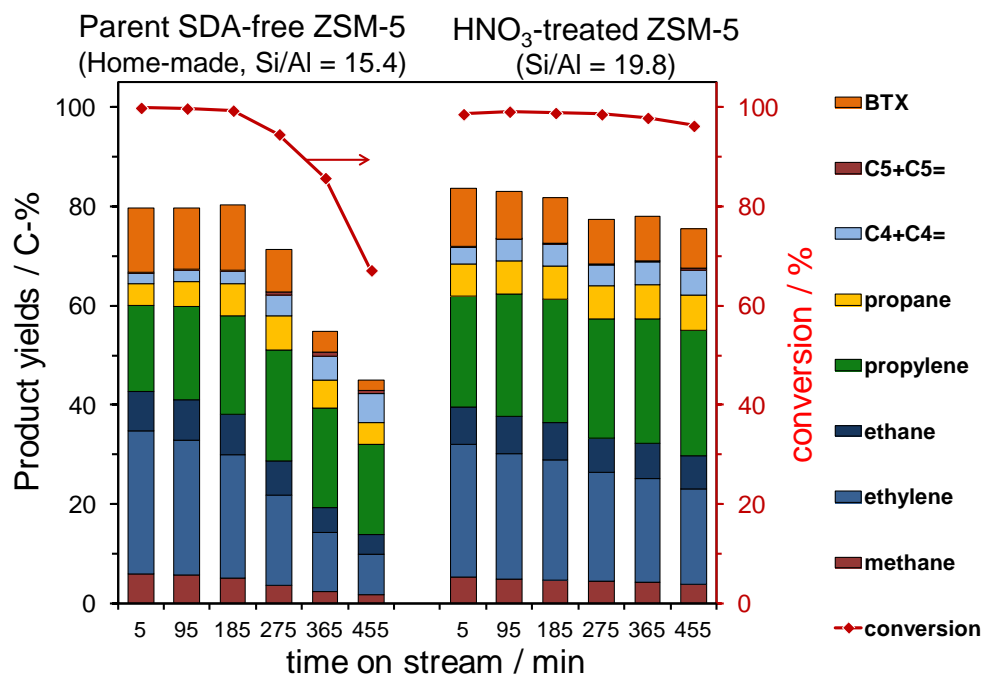
触媒の長寿命化のためには、コーキングの抑制及び脱アルミの抑制が必須である。そのためには、酸点の位置、量が重要でありこれの制御が重要となり最適化検討を行った。

#### (1) コーキングによる活性低下の抑制

##### i) 脱アルミによるコーキングの抑制

*n*-Hexane のクラッキング結果を図Ⅲ.2.1.1-38 に示す。硝酸処理によって脱アルミした ZSM-5 は、未処理の ZSM-5 (parent-ZSM-5) と同等の初期活性、プロピレン選択性を示した。反応の経過に伴い、parent-ZSM-5 では活性が顕著に低下したのに対し、HNO<sub>3</sub>-treated ZSM-5 では活性の低下はほとんど見られなかった。顕著な活性低下の原因はコーキングであると考えられる。その根拠は、図Ⅲ.2.1.1-39 に示すように、反応後回収触媒の熱分析における数百 °C での重量減少が、失活の度合いが高いものほど多いことである。重量減少がより多い、つまり失活の度合いがより高い回収触媒の外観はより黒く、コーキングが激しいことを示している。したがって、脱アルミすることでコーキングが抑制され、触媒の失活も抑制されると考えて良い。

補足すると、本プロジェクトで別途明らかにされているとおり、コーキングの場合は主として結晶外表面である。このことからすると、特に外表面の酸点を不活性化することがコーキング抑制の鍵である。この点を踏まえて、Ⅲ.2.1.1 3)(2)において、SDA フリー合成ゼオライトの外表面酸点の選択的除去について記述する。



Reaction conditions: catalyst weight, 100 mg; W/F = 19.7-19.8 g-cat h mol<sup>-1</sup>; pellet size, 500 - 600 μm; partial pressure of reactant, 5.0 kPa; N<sub>2</sub>/Ar gas flow rate, 40.0 cm<sup>3</sup>(N.T.P.) min<sup>-1</sup>; reaction temperature, 650 °C

図Ⅲ.2.1.1-38 ヘキサンの接触分解反応

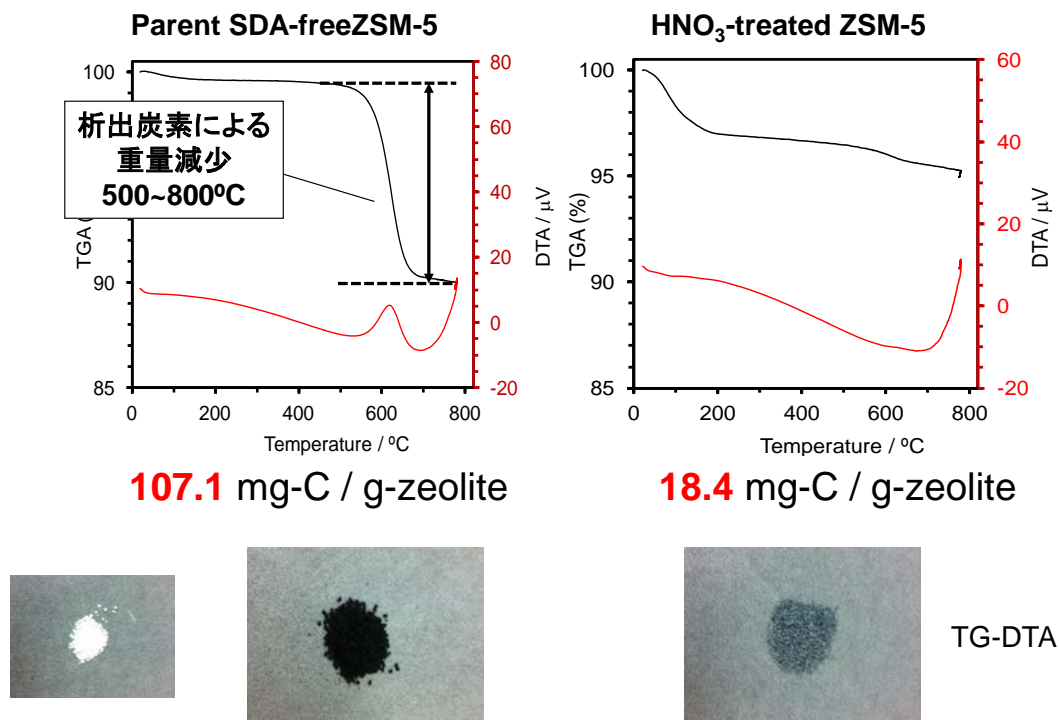


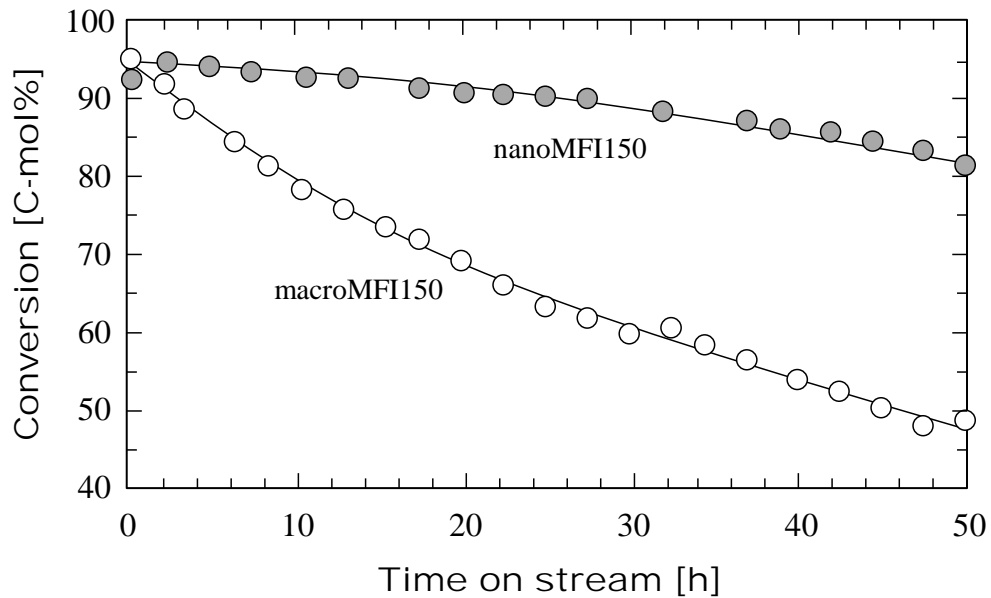
図 III.2.1.1-39 ヘキサン接触分解反応後の回収触媒におけるコーク析出量の見積り

ii) 結晶のナノ化による活性低下の抑制

(a) パラフィン接触分解

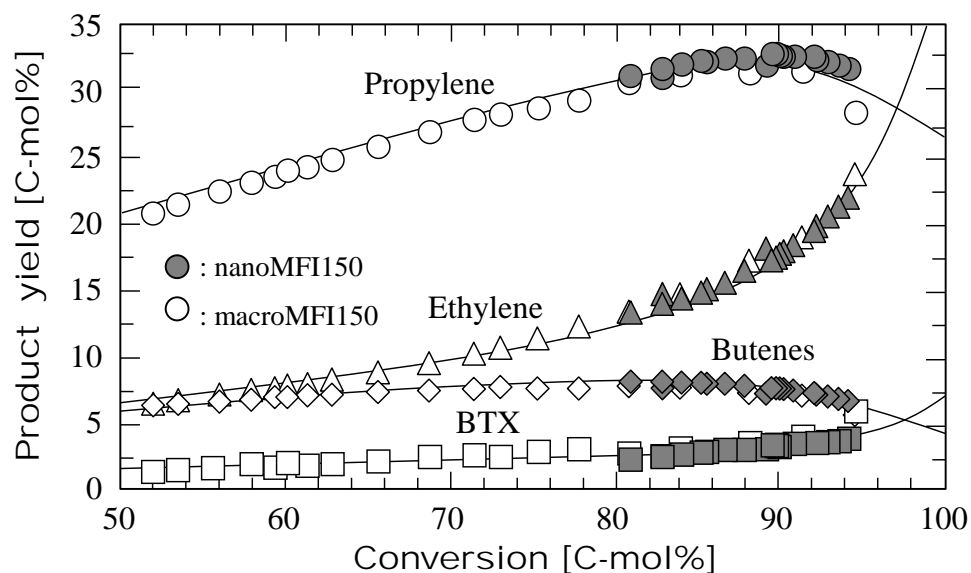
*n*-ヘキサン接触分解について、ゼオライトの結晶サイズが触媒安定性に及ぼす影響を検討した。結晶サイズはそれぞれ 150nm と 2300nm である。*n*-ヘキサン転化率と生成物収率の経時変化を図 III.2.1.1-40、図 III.2.1.1-41、表 III.2.1.1-8 に示す。尚、触媒を用いない場合、反応温度 923K の条件では熱分解による *n*-ヘキサン転化率は 15.0C-mol%であった。ゼオライトの結晶サイズに依らず、*n*-ヘキサンの初期転化率は同程度(約 94C-mol%)であり、エチレンとプロピレンの合計収率は最も高い場合で 54C-mol% (P/E=1.6、転化率 94C-mol%)を示した。しかしながら、結晶サイズの大きなマクロ結晶の場合、反応開始 50h 後において転化率が 48%まで大幅に低下した。これはコーク析出による細孔閉塞により触媒が見かけ上失活してしまったためだと考えられる。一方、ナノ結晶の場合、反応開始 50h 後でもそれぞれ 82%と高い転化率を長時間維持する結果となり、安定した生成物選択率を示した。一方、図 III.2.1.1-41 に示す転化率と生成物収率の関係については結晶サイズによる違いは見られなかった。また、反応 50h 後にゼオライト触媒上に析出したコーク量の測定を行った。その結果を表 III.2.1.1-8 に示す。さらに、反応前後のゼオライト触媒の窒素吸着等温線を測定した結果を図 III.2.1.1-42 に示す。マクロ結晶と比べて、結晶サイズが小さいナノ結晶はコーク量が多いにも関わらず、ナノ結晶の窒素吸着等温線は反応前後で大きく変化が無いことが明らかになった。以上のことから、*n*-ヘキサンの接触分解ではコークは主に結晶外表面に析出していると考えられる。マクロ結晶は外表面積

が小さい為、コーク析出による細孔閉塞の影響が大きく、活性が反応時間の経過と共に大きく低下した。一方ナノ結晶は大きな外表面積を持つ為、コーク析出による細孔閉塞の影響は小さく、安定した活性を示した。このようにゼオライトの結晶サイズは触媒安定性に大きく影響し、結晶サイズが微小化された MFI 型ゼオライトナノ結晶は、触媒安定性の面において *n*-ヘキサン接触分解に有効であることが確認された。



図Ⅲ.2.1.1-40 MFI 型ゼオライトを用いた *n*-ヘキサン接触分解反応率の経時変化 (Si/Al=150)

Reaction conditions:  $T = 923\text{K}$ ,  $W/F = 0.125\text{h}$

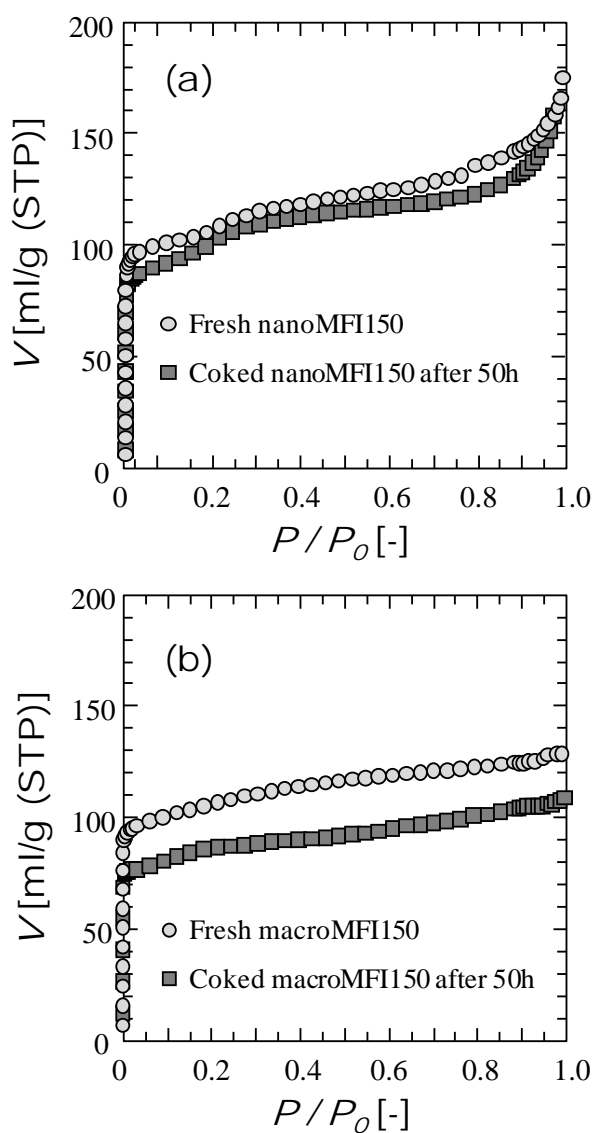


図Ⅲ.2.1.1-41 MFI 型ゼオライトを用いた *n*-ヘキサン接触分解反応率の反応率と収率の関係 (Si/Al = 150)

Reaction conditions:  $T = 923\text{K}$ ,  $W/F = 0.125\text{h}$

表Ⅲ.2.1.1-8 ナノ結晶とマクロ結晶の MFI 型ゼオライトを用いた  
n-ヘキサン接触分解反応の反応率とコーク付着量の経時変化

Catalyst	Time [h]	Conversion [ C-mol% ]	Light olefins yield [ C-mol% ]				BTX yield [ C-mol% ]	Others yield [ C-mol% ]	Coke amount of after 50h [wt%]
			C <sub>2</sub> =	C <sub>3</sub> =	C <sub>4</sub> =	Total olefins			
nanoMFI150	0.33	92.2	22.8	30.3	6.6	59.7	4.3	28.2	-
	7.50	93.1	20.8	32.4	7.3	60.5	3.9	28.7	-
	50.0	81.0	13.6	31.3	8.4	53.3	2.6	25.1	21.0
macroMFI150	0.33	94.7	23.9	28.6	5.9	58.4	6.2	30.1	-
	8.50	81.0	13.6	30.8	8.1	52.5	3.1	25.4	-
	50.0	48.3	6.2	19.5	6.3	32.0	1.5	14.8	7.5



図Ⅲ.2.1.1-42 MFI 型ゼオライトを用いた n-ヘキサン接触分解反応前後の  
窒素吸着等温線

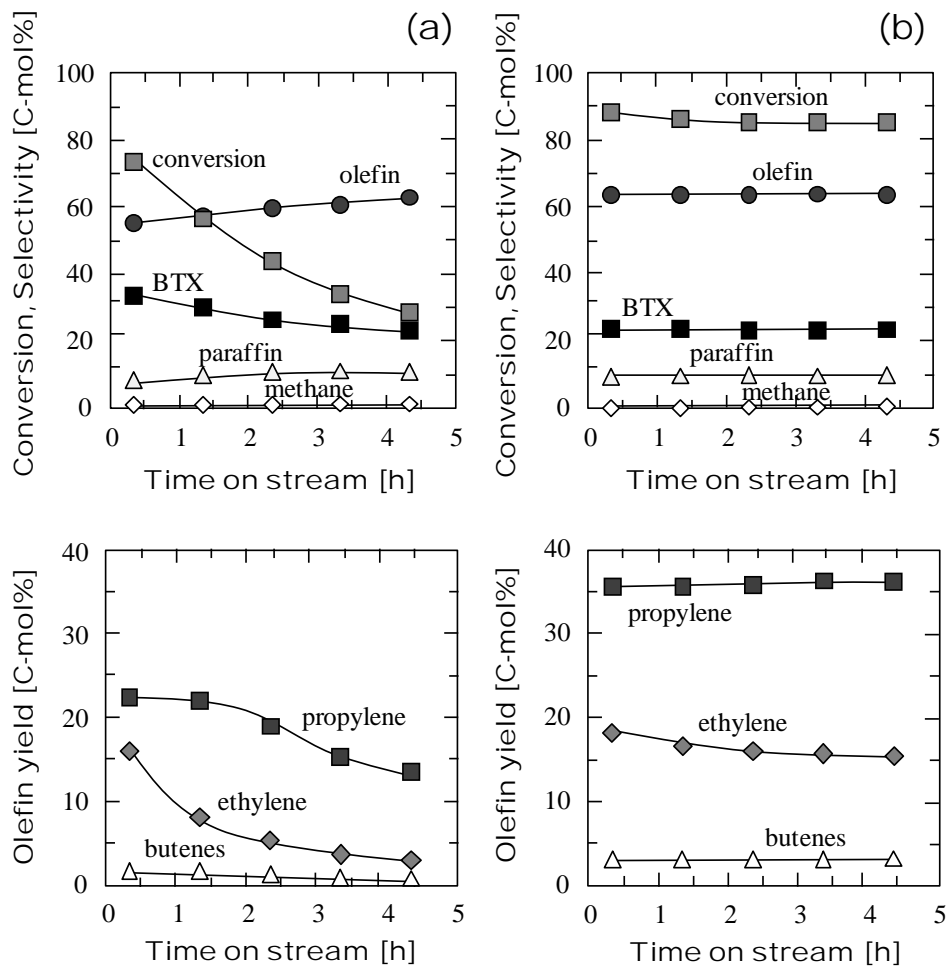
(a) nanoMFI150 and (b) macroMFI150



## (b) ナフテン接触分解

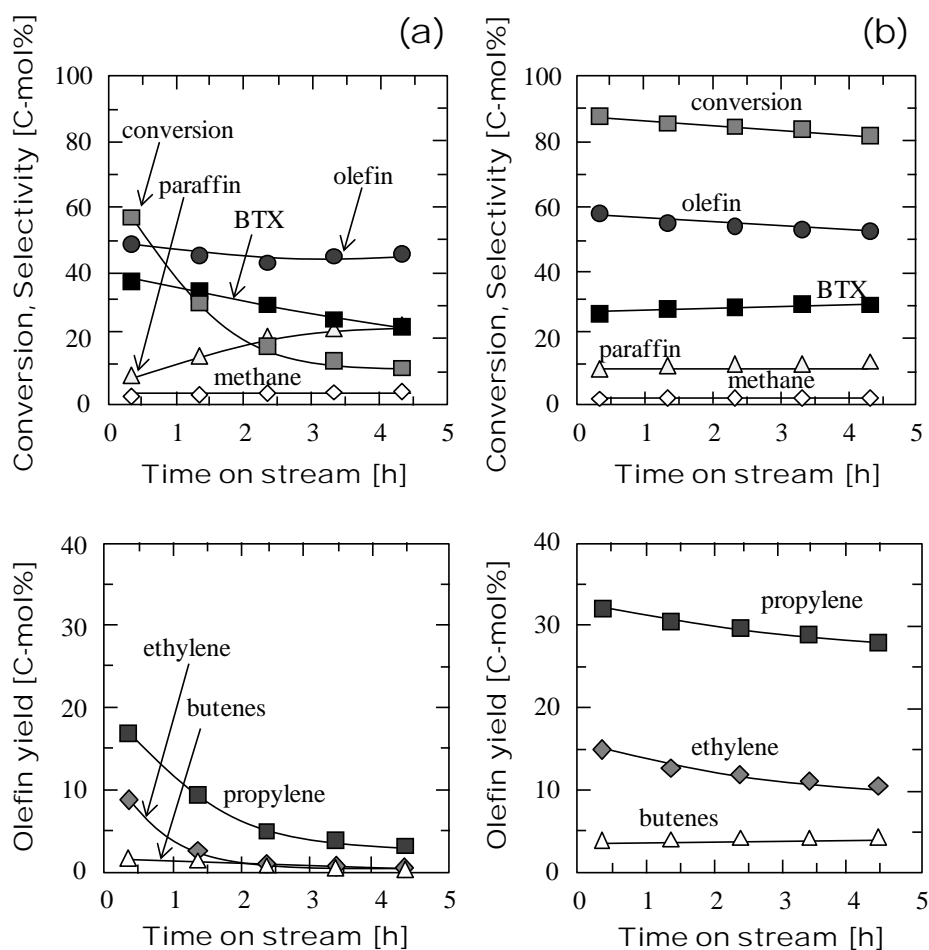
ナフテンの接触分解について、ゼオライトの結晶サイズが触媒安定性に及ぼす影響を検討した。シクロヘキサン接触分解の結果を図Ⅲ.2.1.1-43に、メチルシクロヘキサンの結果を図Ⅲ.2.1.1-44~45に示す。尚、本実験条件における無触媒の場合（熱分解反応）におけるシクロヘキサンとメチルシクロヘキサンの転化率はそれぞれ 1.0C-mol%、5.6C-mol%である。ナフテンの接触分解では、結晶サイズの違いが触媒活性に及ぼす影響がパラフィンに比べて顕著であり、マクロ結晶においては急激な活性の低下が見られた。一方、ナノ結晶を用いた場合には高活性を長時間維持する結果となった。さらにナフテン類の接触分解は生成物選択性の面でも *n*-ヘキサン接触分解と大きく異なり、BTX の選択率が高いことが分かった。これは反応初期において、クラッキング反応以外に原料の脱水素反応が起こるためだと考えられる<sup>1-2)</sup>。このように BTX（コーク前駆体）はナフテン類接触分解における反応初期生成物であるのに対し、*n*-ヘキサン接触分解では BTX は反応初期では生成せず逐次反応の進行により生成するため、ナフテン類接触分解では脱水素反応による BTX の生成がコーク析出を促進し、活性劣化が顕著であったことが示唆される。ナフテン類のように活性劣化が顕著なモデル物質を用いた場合においても、ゼオライトの結晶サイズのナノ化は安定した触媒活性と高い低級オレフィン収率に有効であった。表Ⅲ.2.1.1-9に示すように、ナノ結晶のミクロ孔容積は *n*-ヘキサン接触分解反応 4.5h 後ではほとんど減少していなかったのに対して、ナフテン類接触分解反応 4.5h 後は大きく減少している結果となり、*n*-ヘキサンとナフテン類の接触分解において、コーク生成による不活性化の挙動が大きく異なることが示唆された。このような不活性化の挙動の違いを確かめるために、*n*-ヘキサンとメチルシクロヘキサン接触分解における各反応時間（4.5h、10h、15h）後のコーク付着ナノ結晶について、N<sub>2</sub> 吸着法と NH<sub>3</sub>-TPD による特性評価を行った。NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルを図Ⅲ.2.1.1-46に、N<sub>2</sub> 吸着法により算出したミクロ孔容積と TG により測定したコーク量を表Ⅲ.2.1.1-9に示す。*n*-ヘキサン接触分解では、反応時間 15h 後においてコーク量が 13.7wt%であったが、窒素吸着等温線より求めたミクロ孔容積と NH<sub>3</sub>-TPD により測定される酸量は反応前と比べてほとんど変わらない結果となった。このようにコークが多量に析出しているにも関わらず細孔特性と酸特性にほとんど影響を与えなかったことから、*n*-ヘキサン接触分解により生成するコークは主に結晶外表面に析出していると考えられる。一方、メチルシクロヘキサン接触分解では、コーク量が増加するに従いミクロ孔容積と酸量は大きく減少する結果となった。この結果より、メチルシクロヘキサン接触分解では、細孔閉塞や酸点上へのコークの析出が起こっていることが示唆される。上記の通り、逐次反応の初期では分解反応による低級オレフィン生成の他にも、原料の脱水素反応により BTX が生成することで、さらなる逐次反応の進行によりコークが容易に細孔閉塞や酸点上に析出したと考えられる。このようにメチルシクロヘキサン接触分解では、結晶外表面の他にも細孔内部でコークが生成することで、触媒活性が低下したと示唆される。このように原料の違いはゼオライトの触媒寿命や不活性化挙動に影響を与えるが、ナフテン類のような活性劣化が著しい原料の接触分解においても、結晶サイズを微小化した MFI 型ゼオライトナノ結晶を用いることで、外表面積の増大と拡散抵抗の低減により、低級オレフィンを高収率で得ながら高活性を長時間維持することに成功した。よってナフテン類が多い実ナフサを原料にした接触分解においても、本研究で用

いた MFI 型ゼオライトナノ結晶は安定した触媒活性と高い低級オレフィン収率を示すと考えられる。



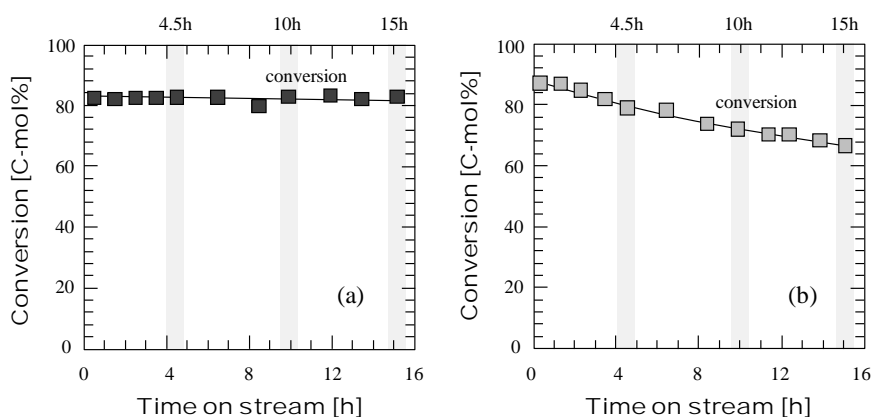
図Ⅲ.2.1.1-43 MFI 型ゼオライトを用いたシクロヘキサン接触分解反応の反応率と収率の経時変化( $W/F = 0.125\text{h}$ ,  $\text{Si/Al} = 150$ )

(a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale



図Ⅲ.2.1.1-44 MFI 型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応率と収率の経時変化 ( $W/F = 0.125\text{h}$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 150$ )

(a) macro-scale ZSM-5 and (b) nano-scale

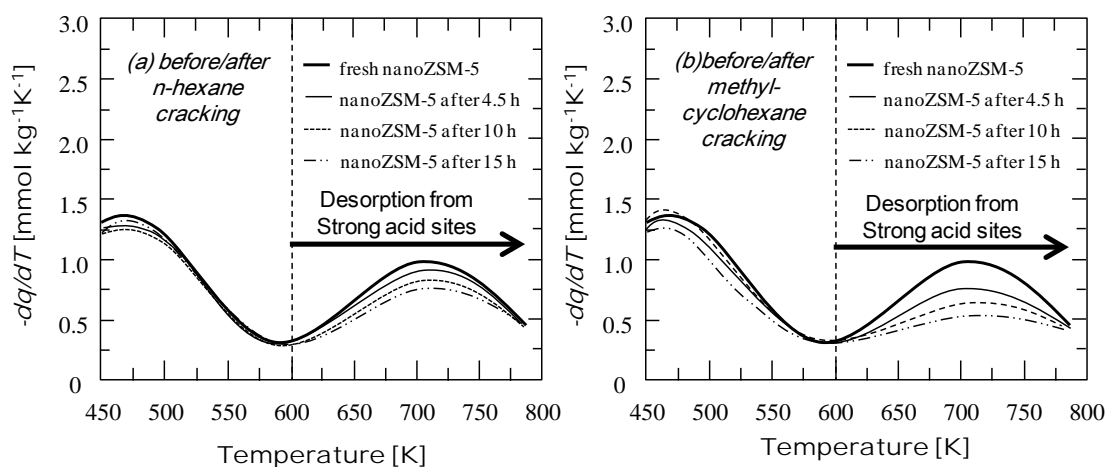


図Ⅲ.2.1.1-45 MFI 型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応率と収率の経時変化 ( $W/F = 0.125\text{h}$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 150$ )

Reaction conditions:  $T = 923\text{K}$ ,  $W/F = 0.125\text{h}$

表Ⅲ.2.1.1-9 MFI 型ゼオライトを用いた *n*-ヘキサン、シクロヘキサンとメチルシクロヘキサン接触分解のコーク付着量とミクロ容積の変化

Reactant	Catalyst	Reaction time [h]	Coke amount [wt%]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
-	macro-scale ZSM-5	0	0	0.18
	nano-scale ZSM-5	0	0	0.18
<i>n</i> -hexane	macro-scale ZSM-5	4.5	7.06	0.15
	nano-scale ZSM-5	4.5	1.46	0.18
		10.0	4.35	0.17
		15.0	13.7	0.17
cyclohexane	macro-scale ZSM-5	4.5	7.44	0.11
	nano-scale ZSM-5	4.5	2.75	0.17
methyl-cyclohexane	macro-scale ZSM-5	4.5	6.93	0.10
	nano-scale ZSM-5	4.5	5.11	0.16
		10.0	10.0	0.15
		15.0	13.3	0.14



図Ⅲ.2.1.1-46 MFI 型ゼオライトの反応前後のアンモニア TPD スペクトル  
(a) *n*-hexane and (b) methyl-cyclohexane cracking reactions.

(2) 酸点特性制御による劣化抑制

i) SDA フリー合成ゼオライトの外表面酸点の選択的除去

モルデナイト、フェリエライト、ZSM-5 は必ずしも有機 SDA を用いなくても合成可能であることが知られている。しかしながら、生成物の粒子径や Si/Al 比などの厳密な制御は難しく、例えば ZSM-5 は TPAOH に代表される有機 SDA を用いた方が確実に合成できることから、有機 SDA フリー条件での合成はノウハウが少ない技術分野である。本プロジェクトでは、図 III.2.1.1-47 に示す b-1~c-3 の出発ゲル組成で合成の検討を行った。その中で、条件 b-3 で得られた ZSM-5 を parent として後処理を行った（図 III.2.1.1-48）。

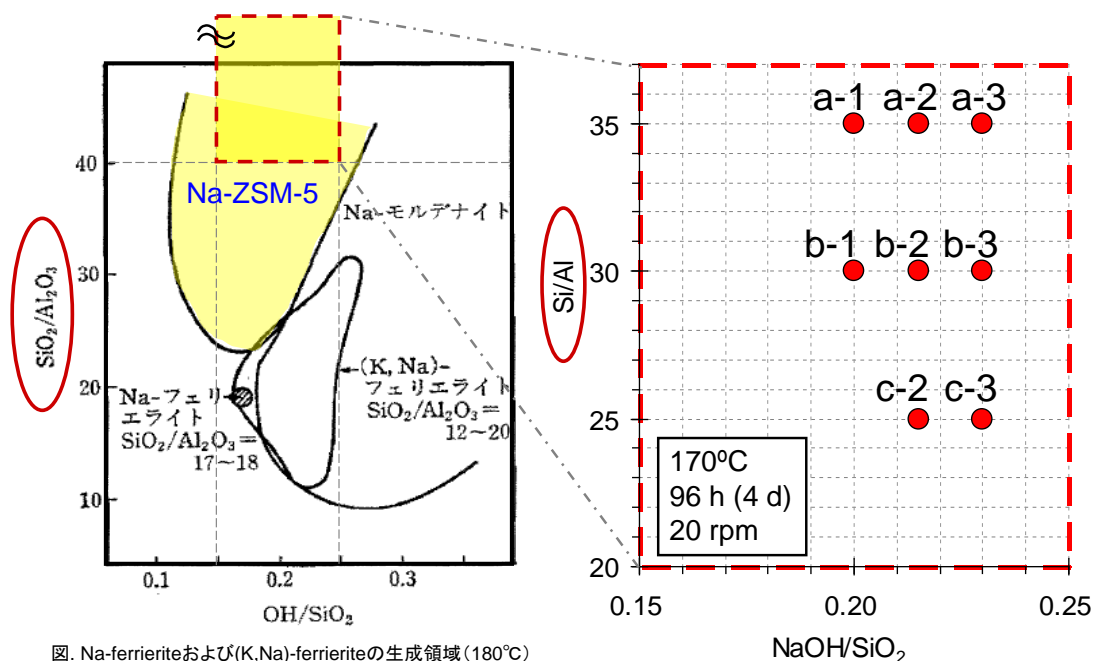


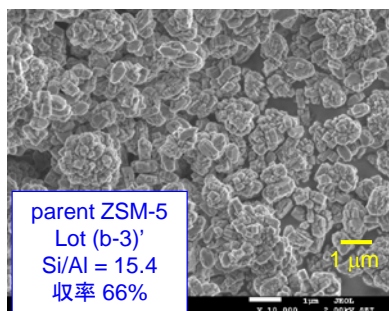
図. Na-ferrieriteおよび(K,Na)-ferrieriteの生成領域(180°C)

富永博夫 編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィック(1987) p85.

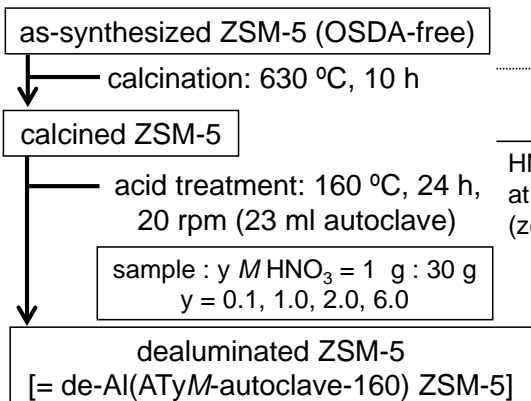
図 III.2.1.1-47 SDA フリー条件での ZSM-5 合成の出発ゲル組成範囲

別途、日揮触媒化成製の有機 SDA フリーZSM-5 を用いた検討も行っており、触媒性能などはここに示す自作のサンプルと基本的に同じである。どのケースにおいても、ZSM-5 の硝酸処理前後において、XRD パターンより結晶構造の変化は見られず、FE-SEM より粒子形態の変化も見られなかった。また ICP 測定より、脱 Al が起きていることが確認できた。

この自作 SDA-free ZSM-5 を 1.0、2.0、6.0M の HNO<sub>3</sub> 水溶液中にて autoclave (150mL) を用いて 170°C で 24 時間処理し、ろ過、洗浄、乾燥を行った（図 III.2.1.1-48）。粉末 XRD、FE-SEM、アンモニア昇温脱離 (NH<sub>3</sub>-TPD)、N<sub>2</sub> 吸脱着、ICP-AES、<sup>27</sup>Al MAS NMR などによりキャラクターゼーションを行った。触媒反応に用いる触媒は 400kg/cm<sup>2</sup> で加圧成型したものを粉砕後、500~600μm に整粒して用いた。



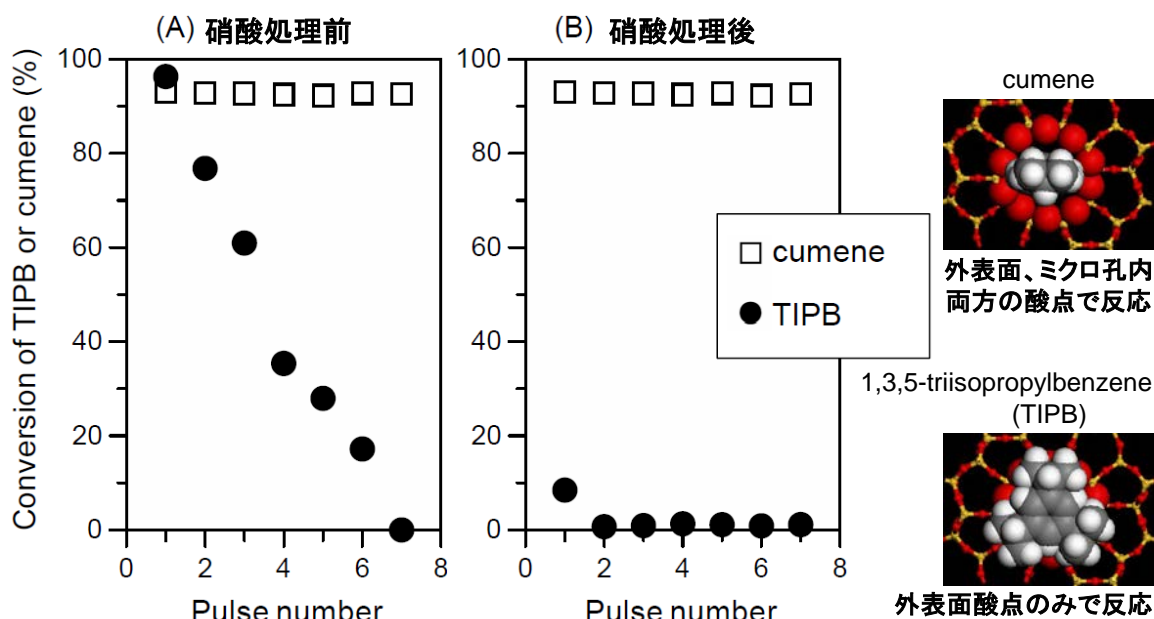
Acid treatment	Si/Al	Al conc. [mmol g <sup>-1</sup> ]	Al /unit cell
parent ZSM-5 (b-3)'	15.4	1.07	5.85
0.1M HNO <sub>3</sub> -autoclave-160°C	16.1	0.96	5.61
1.0M HNO <sub>3</sub> -autoclave-160°C	20.3	0.77	4.51
2.0M HNO <sub>3</sub> -autoclave-160°C	22.8	0.69	4.03
6.0M HNO <sub>3</sub> -autoclave-160°C	19.8	0.79	4.61



HNO<sub>3</sub> treatment was carried out in 23 ml autoclave at 160°C for 24 h.  
(zeolite : y M HNO<sub>3</sub> = 1 : 30 [weight ratio])

S. Inagaki et al., *ACS Catal.*, **3**, 74–78 (2013)

図Ⅲ.2.1.1-48 SDAフリー条件で合成したZSM-5の硝酸処理



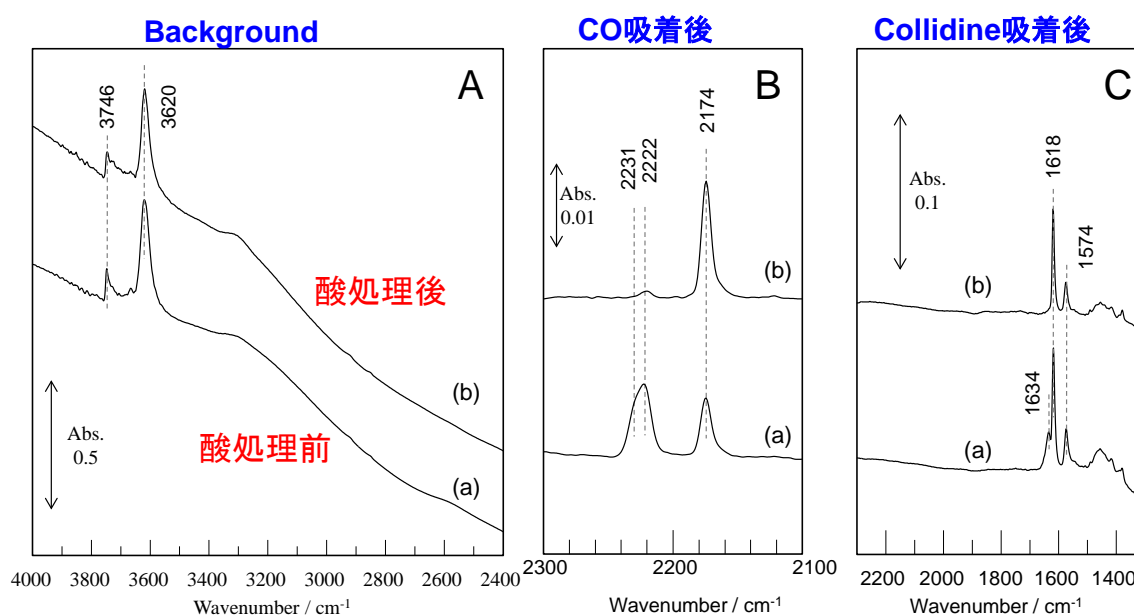
✓ 外表面酸点を選択的に不活性化することができた

Pretreatment conditions: 400 °C, 1 h, under He flow.  
Reaction conditions; reaction temperature, 300 °C; catalyst weight, 20 or 40 mg;  
pellet size, 500 - 600 μm; TIPB, 0.6 μL; cumene, 0.8 μL; He gas flow rate, 30.0 cm<sup>3</sup>(N.T.P.) min<sup>-1</sup>;

図Ⅲ.2.1.1-49 パルス法によるクメンおよびトリイソプロピルベンゼン(TIPB)のクラッキング

TIPB (0.6 $\mu$ L/pulse) およびクメン (0.8 $\mu$ L/pulse) のクラッキングをパルス式反応器を用いて行った。石英管に触媒 20mg を充填し、He 流通下 400°C で 1 時間前処理を行った。反応温度 300°C で TIPB を 8 パルス行った後、触媒を詰替えずに cumene を 4 パルス行い、生成物を GC(TCD) で分析した。

TIPB、cumene のクラッキング結果を図Ⅲ.2.1.1-49 に示す。硝酸 (6M) 処理 ZSM-5 では TIPB の 1 回目のパルスにおける転化率が 10%以下と低く、パルス 2 回目以降ではほとんどクラッキングが起こらなかったのに対し、cumene のクラッキングでの転化率は 90%程度と高い値を示した。このことから、硝酸処理によって外表面の骨格内 Al が選択的に除去されたといえる。



(a) parent H<sup>+</sup>-ZSM-5<sub>OSDAF</sub> and (b) acid-treated ZSM-5 (= deAl(6.0)-ZSM-5)

✓ 嵩高いプローブ分子の吸着IRで外表面酸点由来のピークが見えない

図Ⅲ.2.1.1-50 IR 分光法を用いた解析

上記のパルス反応以外に、外表面・細孔内を区別する分光学的な手法として、IR 分光法を用いた。この手法を用いると Brønsted 酸、Lewis 酸の情報も得られる。図Ⅲ.2.1.1-50 に、酸処理前後の ZSM-5<sub>OSDAF</sub> のスペクトルを示した。Brønsted 酸点 (3620cm<sup>-1</sup>) およびシラノール (3746cm<sup>-1</sup>) のピークが明瞭に観測され、酸処理前後でほとんど変化が無いので、粒子全体としてはほとんど酸点に変化がないと言える (図Ⅲ.2.1.1-50)。CO 吸着 IR (図Ⅲ.2.1.1-50B) からは、Lewis 酸の減少がみられるとともに、Brønsted 酸点がメジャーであることもわかった。最も重要なのは、10 員環細孔に進入できない嵩高い塩基分子 collidine を吸着させたサンプルの IR (図Ⅲ.2.1.1-50C) において、collidine が酸点でプロトン化された化学種が示す 3746cm<sup>-1</sup> のシグナルが、酸処理前には明瞭に存在するものの、酸処理後には完全に見えなくなることである。これは、外表面酸点が選択的に除去されたことを示す強い証拠である。

## ii) SDA 選択による細孔内酸点位置制御

H-ZSM-5 細孔内の酸点位置の評価と酸点位置分布が接触分解反応に及ぼす影響に関し検討を行った。

### (a) 緒言

ZSM-5 は、10 員環の直線状細孔とジグザグ状細孔が互いに交差した 3 次元細孔構造を有する。10 員環細孔は直径 5.5 Å 程度であるが、細孔の交差した場所（インターセクション）は広い空間となっている。酸点を狭い細孔内か広いインターセクション内のどちらかに選択的に発現させることができれば、触媒特性の制御が期待できる。ゼオライトのブレンステッド酸点はシリカを主体とするゼオライト骨格の一部が Al に同型置換することにより生じる負電荷を H<sup>+</sup>が補償することにより発現する。このように生じる負電荷はゼオライト生成時に、アルカリ金属カチオンや 4 級アンモニウムカチオンのような構造規定剤（OSDA）が補償するため、これらのカチオンの存在位置が酸点位置に大きく影響を及ぼすことが報告されている。そこで、様々な OSDA を用いて H-ZSM-5 の合成し、酸点位置分布が接触分解に及ぼす影響を検討した。

### (b) 実験

#### (ア) 異なる OSDA を用いた ZSM-5 の合成

OSDA としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPA)、ジプロピルアミン (DPa)、シクロヘキシルアミン (Cha)、またはヘキサメチレンイミン (HMi) を用い Na<sup>+</sup>存在下または非存在下で Si/Al が約 50 の H-ZSM-5 を合成した。触媒名は用いた OSDA により表記した。なお、Na<sup>+</sup>存在下の場合は Na を付記した。[TPA]および[TPA,Na]は結晶サイズをそろえるため、結晶化前に 80°C で 24 時間合成ゲルを熟成したり。アミン類を OSDA とする場合、結晶サイズ 100nm のシリカライト-1 を seed として 5%加えた。

得られたサンプルを 1M の硝酸アンモニウム水溶液を用いて 80°C で二回イオン交換し、アンモニウム型の ZSM-5 (NH<sub>4</sub>-ZSM-5) を得た。得られた NH<sub>4</sub>-ZSM-5 は脱 Al を防ぐため反応前、もしくは酸性質測定前に不活性ガス流通下または真空排気下で加熱することにより H<sup>+</sup>型(H-ZSM-5)とした。

#### (イ) 異なる ZSM-5 を用いた接触分解

触媒反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。C6 パラフィンの接触分解は 350 ~ 400°C で転化率 20%以下となるよう W/F を調節した。外径 6mm の石英管に、ペレット状 (0.5~0.6mm) に成形した触媒を充填し、アルゴン気流下 550°C で 1 時間の前処理を行った後に、アルゴンをキャリアガスとしてヘキサンを触媒に流通した。いずれの反応においても、外表面酸点の影響をなくすため 2,4-ジメチルキノリン共存下で反応を行った<sup>2)</sup>。さらに酸点位置分布が触媒寿命に及ぼす影響を検討するため、ヘキサンおよびナフテン類であるメチルシクロヘキサンの接触分解を 650°C で行った。外径 6mm の石英管に、ペレット状 (0.5~0.6mm) に成形した触媒を充填し、アルゴン気流下 650°C で 1 時間の前処理を行った後に反応を行った。反応生成物はオンラインの FID-GC (島津、GC-2014) によって分析した。なお、結果に示す選択率は、全てモル数で算出したものである。



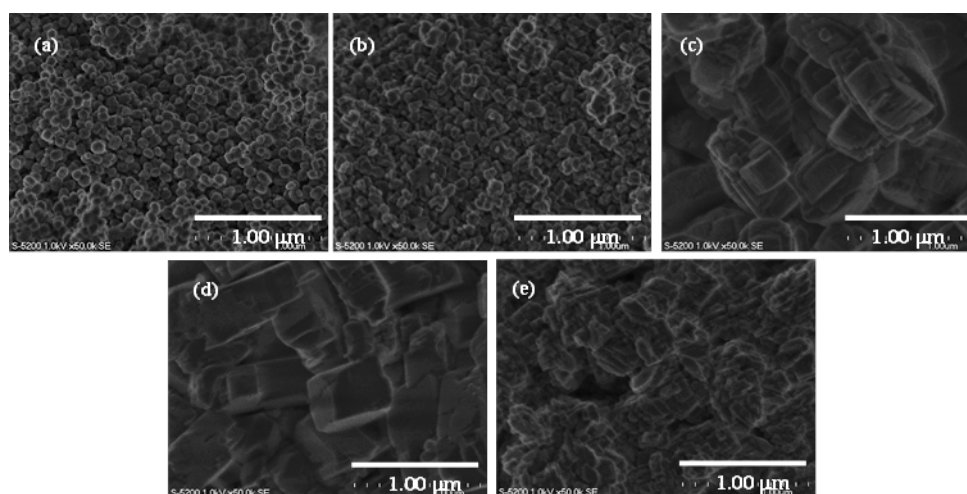
(c) 結果と考察

(7) 直鎖、分岐パラフィンの接触分解による ZSM-5 細孔内の酸点位置分布評価

アンモニア TPD により酸量を測定したところ、いずれの H-ZSM-5 の酸量も同程度であることが分かった(表Ⅲ.2.1.1-10)。また SEM 観察より、いずれの H-ZSM-5 も結晶サイズは 1 $\mu\text{m}$  以下であり、[TPA]と[TPA,Na]は 100nm 程度であることが分かった(図Ⅲ.2.1.1-51)。

表Ⅲ.2.1.1-10 得られた H-ZSM-5 の物性

Sample	Si/Al [ICP]	BET 比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	外表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	マイクロ細孔容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	酸量 [mmol/g]
[TPA]	53	438	47	0.18	0.29
[TPA,Na]	52	424	43	0.17	0.30
[DPa,Na]	42	412	13	0.17	0.37
[Cha,Na]	51	406	5	0.17	0.31
[HMi,Na]	48	433	41	0.16	0.34



図Ⅲ.2.1.1-51 得られた ZSM-5 の SEM 像

(a) [TPA]、(b)[TPA,Na]、(c)[DPa,Na]、(d)[Cha,Na]、(e)[HMi,Na]

プロトン型のゼオライトを用いたパラフィン接触分解は遷移状態が嵩高くないカルボニウムイオンを経由する機構と、遷移状態が嵩高いカルベニウムイオンを経由する機構により進行する(詳細はⅢ.2.1.2 1)(1)反応メカニズム解析参照)。ここでは、それぞれをカルボニウムイオン機構およびカルベニウムイオン機構とする。3-メチルペンタンのカルベニウムイオン機構による分解はヘキサンの場合よりも嵩高い遷移状態を経由するため、狭い細孔では立体的な規制を受ける。そのため、インターセクションに存在する酸点の割合が高いほど、カルボニウムイオン機構に比べて活性化エネルギーが小さなカルベニウムイオン機構がより進行すると考えられる。400 $^{\circ}\text{C}$ 以下の反応温度でヘキサンおよび 3-メチルペンタン接触分解を行った結果、ヘキサン接触分解の反応速度はいずれの触媒においても大きな違いが見られなかったが、3-メチルペンタンの接触分解では、用いた OSDA および

Na<sup>+</sup>の有無により大きく異なった。これは、酸点位置分布により 3-メチルペンタンのカルベニウムイオン機構の寄与が異なるためである（表Ⅲ.2.1.1-11）。

表Ⅲ.2.1.1-11 異なる OSDA を用いて合成した H-ZSM-5 による C6 パラフィン接触分解

sample	$k_{Hx}^{1)}$			$k_{3MP}^{2)}$		
	[mol / (g · h)] × 10 <sup>-2</sup>			[mol / (g · h)] × 10 <sup>-2</sup>		
	350 °C	375 °C	400 °C	350 °C	375 °C	400 °C
[TPA]	4.6	7.0	10.8	2.3	3.3	4.7
[TPA, Na]	4.2	6.7	10.6	0.6	1.0	1.8
[DPa, Na]	4.0	6.7	10.6	2.0	2.8	4.3
[Cha, Na]	3.6	6.4	9.6	1.0	1.7	2.9
[HMi, Na]	3.7	6.3	9.4	1.6	2.4	3.7

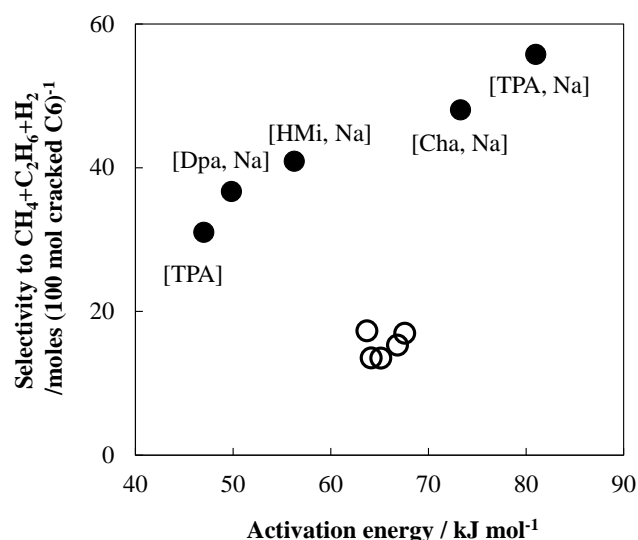
1) ヘキサン接触分解反応速度定数、2) 3-メチルペンタン接触分解反応速度定数

Reaction conditions ;

W/F<sub>total</sub>: 1.0-2.7g · h · mol<sub>total</sub><sup>-1</sup>, Partial pressure of C6 paraffins: 40kPa, Reaction temperature: 350-400°C, Date at 10 min on stream, 2,4-Dimethylquinoine: 1.1μLmin<sup>-1</sup>

反応の初期生成物としての水素、メタン、エタンはカルボニウムイオン機構でのみ生成することから、これらの分子への選択率の総和はカルボニウムイオン機構の寄与を示す指標となる。図Ⅲ.2.1.1-52 に 400°C、転化率 10%における水素、メタン、エタンの選択率の総和と活性化エネルギーとの関係を示す。ヘキサンの接触分解では、選択率および活性化エネルギーに違いが見られなかったのに対し、3-メチルペンタンでは選択率が低いほど活性化エネルギーが低かった。すなわち、カルベニウムイオン機構の割合が高くなるほど活性化エネルギーが小さいことを示している。

OSDA として TPA を使い、Na<sup>+</sup>非存在下で合成した [TPA] の 3-メチルペンタン接触分解活性は最も高かった。TPA カチオンは ZSM-5 のインターセクションのみに存在し<sup>4)</sup>、Na<sup>+</sup>非存在下ではゼオライト骨格中の Al の対カチオンは TPA カチオンだけであるため、すべての酸点がインターセクション内に存在する。したがって、広いインターセクションにある酸点の割合が多いほど遷移状態が嵩高いカルベニウムイオン機構による 3-メチルペンタンの反応が進行しやすくなるためである。以上より、3-メチルペンタン接触分解挙動から H-ZSM-5 細孔内の酸点位置分布を評価できることが分かった。



図III.2.1.1-52 ヘキサン、3-メチルペンタン接触分解の活性化エネルギーと水素、メタン、エタンへの選択率の総和

(i) 酸点位置分布が 650°Cにおける接触分解に及ぼす影響

ナフサ接触分解を行う高い反応温度で酸点位置が分岐パラフィンの接触分解に及ぼす影響を検討するため、結晶サイズが同程度で酸点位置分布の異なる[TPA]および[TPA,Na]を用いて 650°Cにてヘキサン、3-メチルペンタン接触分解を行った。表III.2.1.1-12 に結果を示す。ヘキサンの接触分解では、反応温度が 400°C以下のときと同様に接触分解反応速度定数および水素、メタン、エタンへの選択率は同程度となったことから、酸点分布が反応速度、および反応機構に影響を及ぼさないことがわかる。一方、3-メチルペンタンの接触分解では、反応温度が 400°C以下のときと異なり、同程度の反応速度定数を示した。選択率の総和からいずれの H-ZSM-5 を用いた場合もカルボニウムイオン機構のみで反応が進行していることが明らかとなった。これは後述(反応メカニズム解析)にもあるように、反応温度が高温であるため、カルボニウムイオン機構に有利な条件であるためである。以上より、650°Cにおいては、酸点位置分布は反応速度に大きく影響を及ぼさないことが明らかとなった。

表III.2.1.1-12 酸点位置分布の異なる H-ZSM-5 を用いた 650°Cにおける C6 パラフィンの接触分解

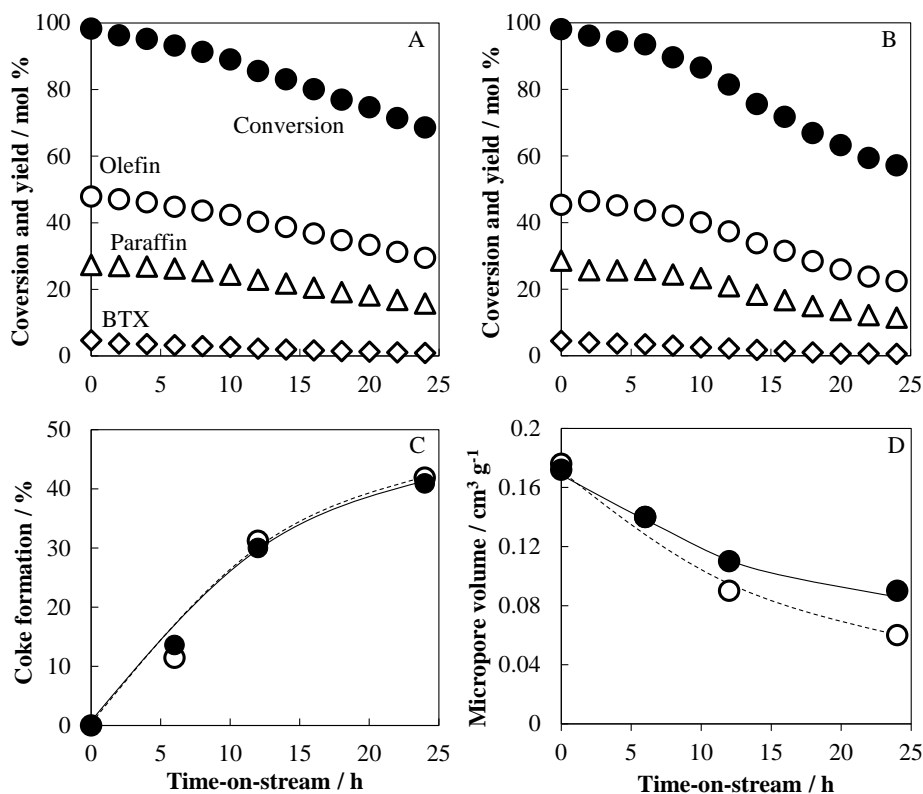
Sample	反応速度定数 [mol / (g · h)]		Selectivity to H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [moles / (100mol paraffin cracked)]	
	ヘキサン	3-メチルペンタン	ヘキサン	3-メチルペンタン
[TPA]	1.9	1.6	75	99
[TPA,Na]	2.0	1.7	74	99

Reaction conditions ; W/F<sub>total</sub>: 0.1-0.3g · h · mol<sub>total</sub><sup>-1</sup>, Partial pressure of C6 paraffins: 40kPa, Reaction temperature: 650°C, Date at 10 min on stream

(ウ) 酸点位置分布がコーク生成に起因する失活に及ぼす影響

結晶サイズが同程度で、酸点位置分布の異なる[TPA]と[TPA,Na]を用いて、ヘキサンおよびナフテン類であるメチルシクロヘキサンの接触分解を行った。650°Cにおけるヘキサン、メチルシクロヘキサン接触分解の反応速度定数は、いずれの H-ZSM-5 も同程度であることを確認した。

まずヘキサンの接触分解を行った。図Ⅲ.2.1.1-53 に反応結果を示す。反応初期においてはいずれの触媒を用いた場合も転化率 100%となり、反応時間の経過とともに転化率は減少した。転化率の減少速度にほとんど違いは見られず、生成物分布にも違いは見られなかった。各反応経過時間におけるコークの生成量、およびコーク生成によるマイクロ細孔容積の変化を図Ⅲ.2.1.1-53 の C、D に示す。コークの生成速度にほとんど違いは見られず、コーク生成による細孔閉塞の程度を示すマイクロ細孔容積の減少も、やや[TPA]の方が大きいもののほぼ同程度であることが分かった。これらの結果から、ヘキサン接触分解においては、酸点分布はコーク生成に起因する活性劣化に影響を及ぼさないことが分かった。



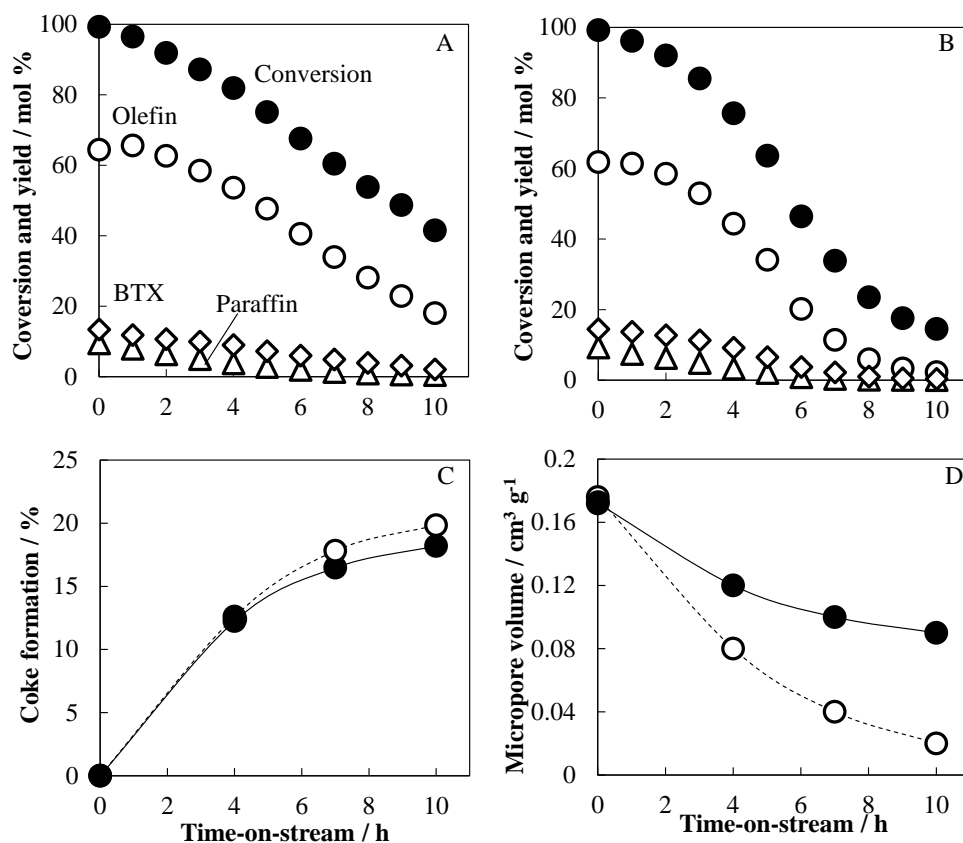
図Ⅲ.2.1.1-53 650°Cにおけるヘキサン接触分解：(A, B) 転化率および生成物収率の経時変化 a)

(A) [TPA,Na]、(B) [TPA]、(C)各反応経過時間におけるコーク生成量 b)、(D)各反応経過時間におけるマイクロ細孔容積の変化 b)

a) Olefin:エチレン+プロピレン+ブテン類、Paraffin: エタン+プロパン+ブタン類、BTX: ベンゼン+トルエン+キシレン、b) [TPA] (○), [TPA, Na] (●)

Reaction conditions ;  $W/F_{total}$ :  $2.7\text{g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}_{total}^{-1}$ , Partial pressure of *n*-hexane: 40kPa, Reaction temperature : 650°C

次にメチルシクロヘキサンの接触分解反応の結果を図Ⅲ.2.1.1-54に示す。反応初期においては、ヘキササン接触分解と同様にいずれの触媒を用いた場合も転化率100%となり、反応時間の経過とともに転化率は減少した。転化率の低下速度はいずれの触媒の置いてもヘキササン接触分解の場合よりも著しく速く、特にインターセクションに存在する酸点の割合が高い[TPA]の方が転化率の低下速度が速いことが分かった。酸点分布による生成物分布の違いは見られなかったが、ヘキササン接触分解と比べるといずれの触媒を用いた場合も3倍程度のBTX収率を示していることが分かった。各反応経過時間におけるコークの生成量、およびコーク生成によるマイクロ細孔容積の変化を図Ⅲ.2.1.1-54のC、Dに示す。コークの生成速度は[TPA]の方がわずかに速いもののほとんど違いは見られなかったが、コーク生成による細孔閉塞の程度を示すマイクロ細孔容積の減少速度は大きく異なり、[TPA]の方がコークの生成により著しく細孔閉塞が起こっていることが分かった。



図Ⅲ.2.1.1-54 650°Cにおけるメチルシクロヘキサンの接触分解

(A, B) 転化率および生成物収率の経時変化 a) (A) [TPA, Na] (B) [TPA]

(C) 各反応経過時間におけるコーク生成量 b).

(D) 各反応経過時間におけるマイクロ細孔容積の変化 b)

a) Olefin: エチレン+プロピレン+ブテン類、Paraffin: エタン+プロパン+ブタン類、

BTX: ベンゼン+トルエン+キシレン、b) [TPA] (○), [TPA, Na] (●)

Reaction conditions ;  $W/F_{total}$ :  $2.7g \cdot h \cdot mol_{total}^{-1}$ , Partial pressure of MCH: 40kPa, Reaction temperature : 650°C

いずれの触媒を用いた場合も、コーク生成量はヘキサン接触分解の場合よりも少ないにも関わらずマイクロ細孔容積が大きく減少した。このことから、メチルシクロヘキサン接触分解で生成するコークは、ヘキサン接触分解で生成するコークよりも細孔を閉塞しやすい、すなわち、細孔内に生成しやすいことが示唆される。ヘキサンに比べメチルシクロヘキサンの分子サイズは大きいいため、拡散が遅く、生成物が細孔内で逐次反応を起こしやすい。また、メチルシクロヘキサンは接触分解だけでなく脱水素反応による芳香族化反応も進行することが報告されている。そのため、ヘキサンの接触分解に比べ、細孔内におけるコーク前駆体である BTX 濃度が高くなり、細孔内でコークが生成し細孔を閉塞しやすくなる。コークは環化脱水素反応の他、芳香族のアルキル化、ヒドリド移行反応など嵩高い遷移状態を経由し生成すると報告されていることから、広い空間であるインターセクションに存在する酸点上では、より容易にコークが生成すると考えられる。その結果、インターセクションに存在する酸点の割合が高い[TPA]は、コーク生成により著しくマイクロ細孔容積が減少した。

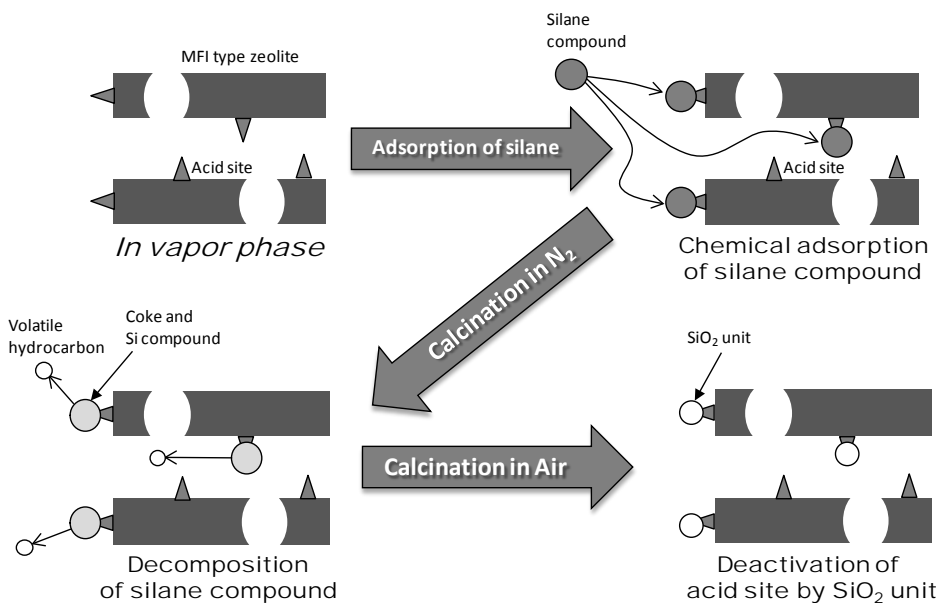
以上より、ナフテン類を含むナフサ接触分解を行う場合、インターセクションに存在する酸点の割合が低いものほどコーク生成に起因する細孔閉塞を抑制でき、失活が遅くなると考えられる。

### iii) 結晶外表面不活性化

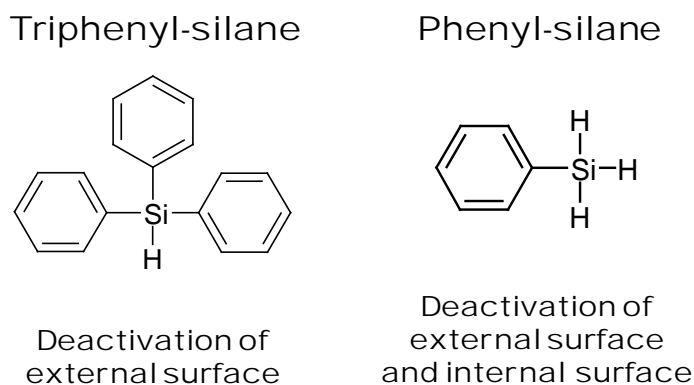
#### (a) 有機シランによるポスト処理

ゼオライト結晶中の酸点分布制御法は気相法と液相法があり、気相法の代表として Niwa らが開発した CVD 法による固体触媒の表面処理法<sup>1)</sup>が知られている。本研究では気相法の一つである有機シランによるポスト処理(シラン接触分解法、Catalytic Cracking of Silane、CCS 法<sup>2,3)</sup>)を実施した。この方法ではフェニル基やエトキシ基を有するシラン化合物を気相中でゼオライトの酸点上に化学吸着させ、窒素焼成と空気焼成を経ることで酸点上に選択的に SiO<sub>2</sub> ユニットを形成させることができる(図 III.2.1.1-55)。CCS 法ではシラン化合物の分子サイズとゼオライトの細孔径により、酸点分布を制御することが可能である。つまり、ゼオライトの細孔径よりも分子サイズの大きなシラン化合物を用いて CCS 処理を実施すると、シラン化合物は細孔内には進入できないので、ゼオライト結晶の外表面酸点のみを選択的に不活性化することが可能となる。又、細孔径と同程度もしくは細孔径よりも小さな分子サイズのシラン化合物を用いて CCS 処理を実施すると、ゼオライト触媒全体の酸強度を弱めることが可能である。一般的に用いられる不活性化剤はトリフェニルシラン(TPS)とフェニルシラン(PS)である(図 III.2.1.1-56)。トリフェニルシランの分子サイズは MFI 型ゼオライトの細孔径よりも大きいいため、結晶外表面に存在する酸点を不活性化することが可能である。一方、フェニルシランの分子サイズと MFI 型ゼオライトの細孔径はほぼ同程度であり、結晶外表面、及び結晶細孔内の酸点上に SiO<sub>2</sub> を析出させ、酸強度を弱めることが可能である。これらのポスト処理による位置選択的不活性化が触媒寿命と生成物選択性に及ぼす影響について検討した。ポスト処理方法を以下に示す。まず成型したゼオライト触媒 1.0g を反応管に入れ石英ウールで固定し、Air 流通下(40cc/min)、室温から 823K まで昇温し、60min. ゼオライト触媒の焼成を行い、ゼオライト触媒に吸着している水分や不純物の除去を行った。その後ガスを N<sub>2</sub> ガスに切り替え

373 K まで放冷したのち、流通ガスを有機シランが入った気化装置に通し、フェニルシランの場合は 320K、トリフェニルシランの場合は 410K で 30min.保温した。その後、気化装置の保温を止めて冷却した後反応管を取り出し、触媒を管内で攪拌した。再び反応管を装置にセットし、N<sub>2</sub>ガスを 30min.流通させた後、反応管とラインを 373K に加熱し、有機シランの吸着を再度行った。その後、373K にて 60min.安定させ、823K まで昇温し、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下のまま 823K で 90min.焼成し、有機シランをゼオライトの酸点上で分解した。最後に Air に切り替え 823K のまま 90min.焼成し、分解した有機シランに含まれる炭素分を除去した。



図Ⅲ.2.1.1-55 CCS (シラン接触分解) 法の操作手順



図Ⅲ.2.1.1-56 CCS 法に用いたシラン化合物の分子構造

(b) ポスト処理後の触媒特性評価

一例として、トリフェニルシラン (TPS) とフェニルシラン (PS) による処理を施した MFI 型ゼオライト (Si/Al=80) の特性評価を以下に示す。CCS 処理後の NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルとピリジン吸着 FT-IR の測定結果を図Ⅲ.2.1.1-57、図Ⅲ.2.1.1-58 に示す。

NH<sub>3</sub>-TPD の結果からどちらの有機シランを用いた場合でも、CCS 処理後では NH<sub>3</sub> の脱着量が減少していることが確認できる。さらに強酸点に由来する脱着ピークの大きさから、TPS 処理に比べて PS 処理では多くの強酸点が不活性化されていることが示唆される。これらの酸量の減少はピリジン吸着 FT-IR の測定結果でも同様に観測され、主にブレンステッド酸点量が減少していることが確認された。これは MFI 型ゼオライトの細孔径と有機シラン化合物の分子の大きさに関係している。TPS の場合、TPS は MFI 型ゼオライトの細孔よりも大きな分子サイズを持つので、結晶外表面の酸点を選択的に不活性化されたと考えられる。一方、PS の場合は、PS の分子サイズが MFI 型ゼオライトの細孔と同程度であるため、外表面の酸点だけではなく、細孔内部の酸点も弱められたと考えられる。また窒素吸着等温線を図 III.2.1.1-59 に示す。この測定結果から CCS 処理は MFI 型ゼオライトの細孔特性にはほぼ影響しないことが確認できた。このように CCS 処理では有機シランの分子の大きさを適切に選択することで、位置選択的酸点制御を行うことが可能である。

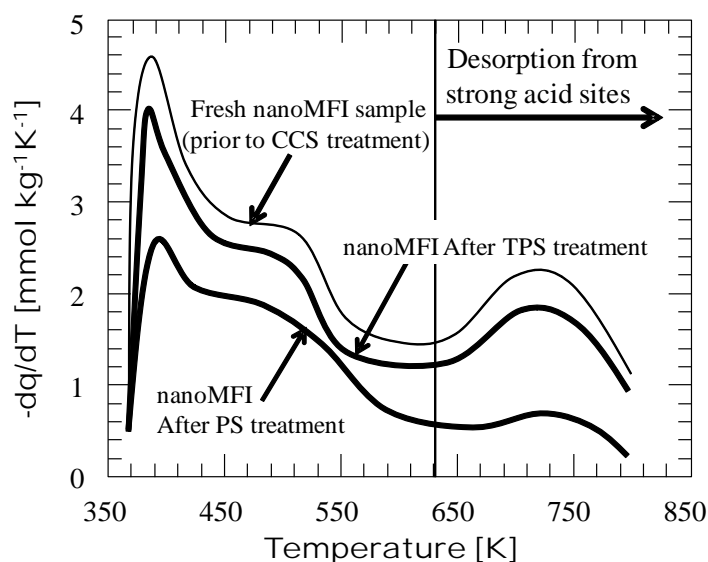
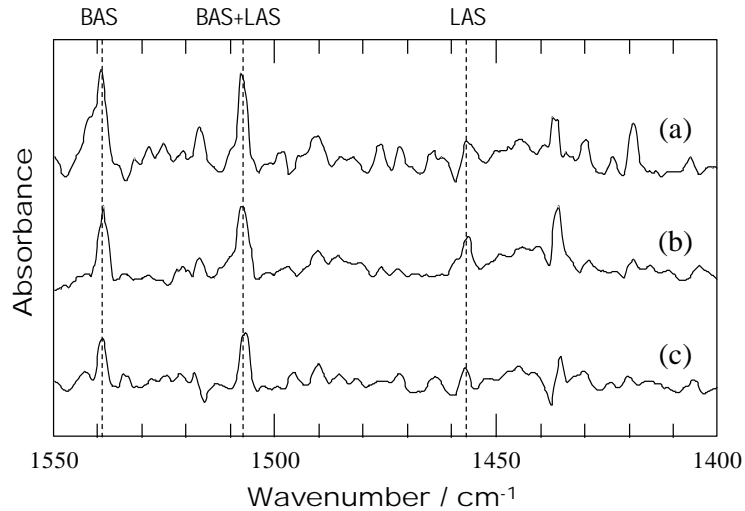
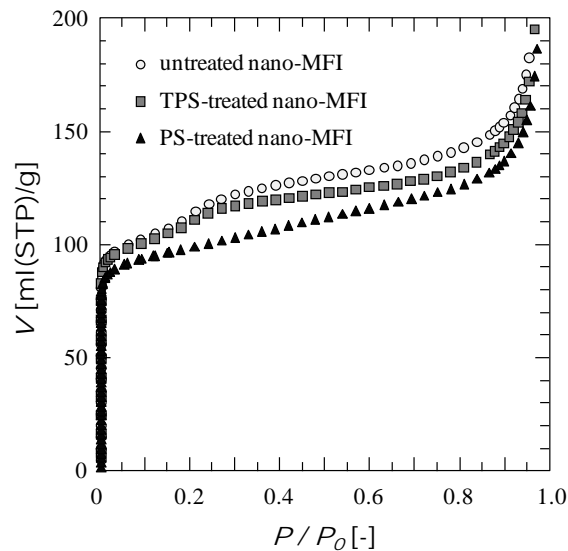


図 III.2.1.1-57 CCS 処理前後の MFI-kata ゼオライトからのアンモニア TPD スペクトル





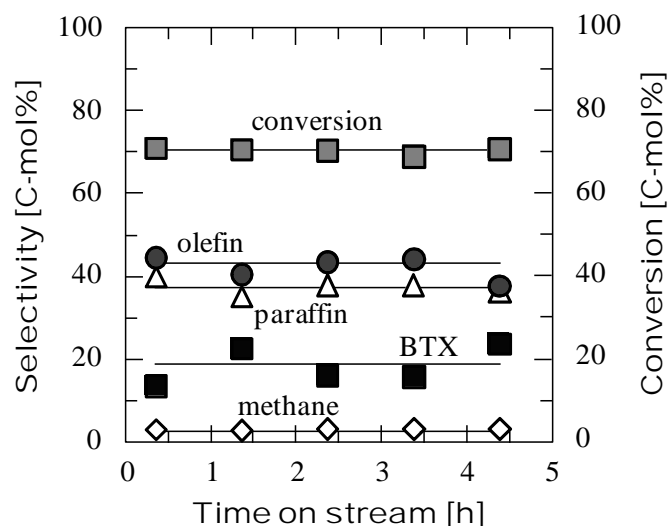
図Ⅲ.2.1.1-58 ピリジンを吸着した MFI ナノ結晶の FT-IR スペクトル  
 (a) before CCS treatment, (b) After TPS treatment and (c) After PS treatment



図Ⅲ.2.1.1-59 CCS 処理前後の MFI 型ゼオライトの窒素吸着等温線

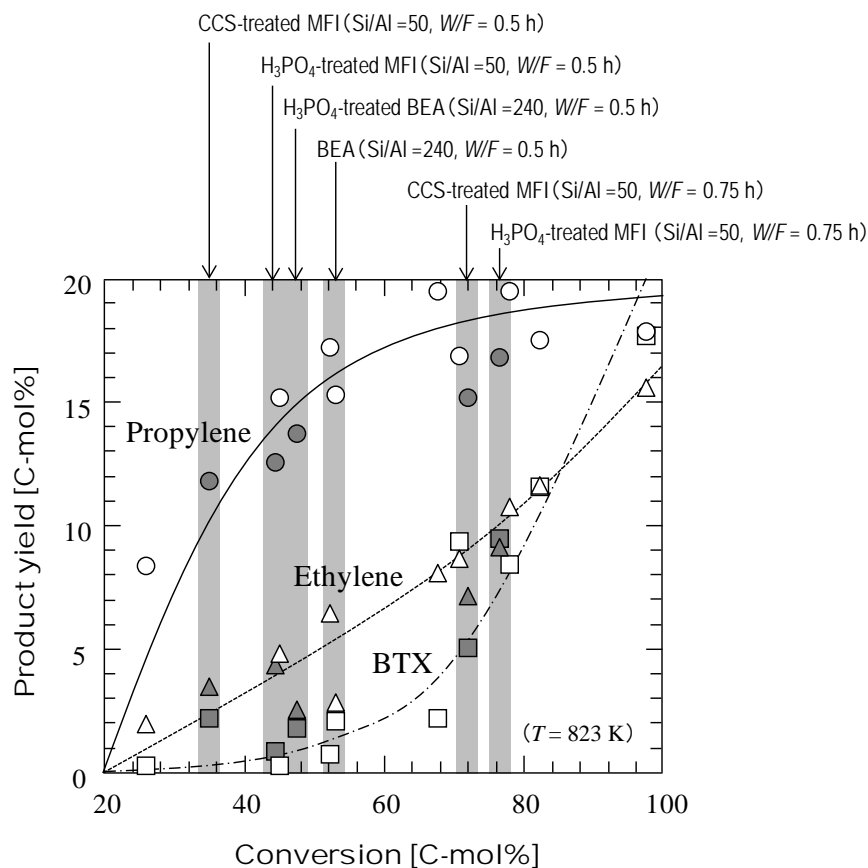
(c) CCS 処理 MFI 型ゼオライトによる n-ヘキサン接触分解

一例として PS 処理 MFI 型ゼオライトの反応結果を図Ⅲ.2.1.1-60 に示す。転化率は未処理の MFI 型ゼオライトナノ結晶に比べて低下しているものの、反応時間の経過による活性の低下は全く見られなかった。これは空間的制限のない結晶外表面を不活性化していることで、コーク生成を抑制できたためだと考えられる。このように有機シランによるポスト処理は触媒活性の安定に効果的であることが示唆された。



図Ⅲ.2.1.1-60 PS を用いて CCS 処理した MFI ナノゼオライトを用いた  $n$ -ヘキサン接触分解反応の反応率と選択率の経時変化 ( $W/F = 0.5\text{h}$ ,  $\text{Si}/\text{Al} = 50$ )

CCS 法によるシリル化やリン酸処理による酸強度制御<sup>4,5)</sup>後の  $n$ -ヘキサン転化率と生成物収率の関係を図Ⅲ.2.1.1-61 に示す。 $n$ -ヘキサン接触分解では、シリル化やリン酸処理によるゼオライト触媒のポスト処理の有無に依らず、生成物収率と反応率の関係は 1 本の曲線で表現できることが明らかとなった。 $n$ -ヘキサン接触分解において、MFI 型ゼオライトナノ結晶は十分高い触媒性能を発揮するが、外表面修飾や酸強度制御は生成物選択性に大きな影響を与えないことが示唆された。



図Ⅲ.2.1.1-61 ポスト処理したMFIナノゼオライトを用いるn-へキサン接触分解反応の反応率と収率の関係 ( $W/F=0.5\text{h}$ ,  $\text{Si/Al}=50$ )

(引用文献)

- 1) N. Katada, M. Niwa, *Chemical Vapor Deposition*, 2, 125 (1996)
- 2) T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S.R. Mukai, K. Hashimoto, T. Tanaka and T. Funabiki. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48 (2001) 239
- 3) T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 42 (2009) 162
- 4) N.H. Xue, R. Olindo, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 15763
- 5) G. Bai, Y. Yang, Z. Ma, J. Xu, M. Qiu, F. He, X. Yan, H. Dou, *Res. Chem. Intermed.*, 38 (2012) 795

### (3) ZSM-5 触媒のコーキング挙動と化学修飾による抑制

#### i) はじめに

ナフサ分解反応では、ゼオライト触媒の活性点(酸点)で反応物由来の炭素質の堆積(コーキング)が起き活性が低下する。反応系に水蒸気を共存させることでコーキングの抑制が期待できる。水蒸気共存下で高活性を維持する耐久性のある触媒開発のため、ZSM-5 触媒によるn-へキサンの水蒸気分解反応をナフサ分解反応モデルとして、反応挙動と反応前後のZSM-5 触媒のキャラクタリゼーションを行い、ZSM-5 触媒におけるコーキングのメカニズム解明を行った。更にリンで修飾したZSM-5 触媒について反応挙動とキャラクタ

リゼーションにより劣化抑制を明らかにした。

## ii) 結果と考察

ZSM-5 触媒 (日揮触媒化成製、 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ 、表面積  $320\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、外表面積  $63\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) による *n*-ヘキサンの水蒸気分解反応について調べた。反応温度  $650^\circ\text{C}$ 、W/F  $8.0\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}\cdot\text{hexane}$ 、ヘキサン分圧  $14\text{kPa}$  の反応条件では水蒸気の共存により反応時間と共に活性が低下した (図 III.2.1.1-62)。活性劣化の程度は、水蒸気分圧にほとんど依存しなかった。

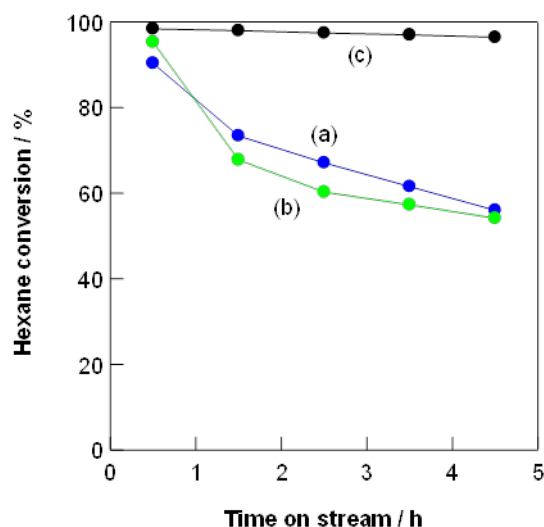


図 III.2.1.1-62 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒による *n*-ヘキサンの分解反応の水蒸気分圧依存性

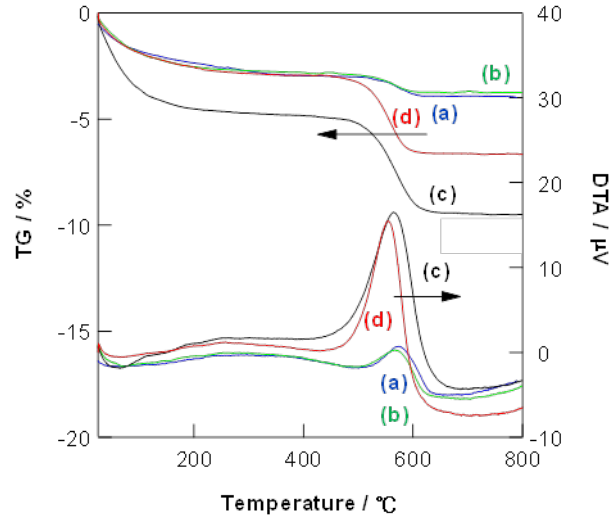
(反応温度  $650^\circ\text{C}$ 、触媒量  $0.2\text{g}$ 、W/F  $8.0\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}\cdot\text{hexane}$ 、ヘキサン分圧  $14\text{kPa}$ )

(a) 水分圧  $69\text{kPa}$ 、窒素分圧  $18\text{kPa}$ 、(b) 水分圧  $35\text{kPa}$ 、窒素分圧  $53\text{kPa}$ 、

(c) 水分圧  $0\text{kPa}$ 、窒素分圧  $87\text{kPa}$

反応終了後の試料について TG-DTA (昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空気流  $50\text{cm}^3/\text{min}$ ) を測定し (図 III.2.1.1-63)、堆積した炭素質重量を TG 曲線から、堆積した炭素の燃焼温度を DTA 曲線の最大値から決定した (表 III.2.1.1-13)。水蒸気を共存させないと反応中に  $4.7\text{wt}\%$  の炭素質が ZSM-5 触媒に堆積したが、水蒸気の共存により炭素質の堆積は  $1\text{wt}\%$  以下となった。*n*-ヘキサン分解中に水蒸気を共存させることよりコーキングを抑制できることを確認した。また共存する水蒸気分圧を変えても炭素質の堆積量はほとんど同じであった (図 III.2.1.1-63(a)、(b))。

DTA から見積もった炭素質が燃焼により除去される温度は、水蒸気が共存しない場合と共存する場合で燃焼温度がほとんど変化せず (表 III.2.1.1-13)、ZSM-5 触媒に堆積する炭素質の種類は水蒸気共存により変化しない。



図Ⅲ.2.1.1-63 *n*-ヘキサン分解反応

(反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、反応時間 5 時間) を行った ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒の TG-DTA 曲線

(昇温速度 5°C/min、雰囲気空気流 50cm<sup>3</sup>/min)

分解反応の分圧:(a)水分圧 69kPa、窒素分圧 18kPa、(b)水分圧 35kPa、窒素分圧 53kPa、(c)水分圧 0kPa、窒素分圧 87kPa、(d) (a)の試料を 5 時間水分圧 69kPa、窒素分圧 18kPa で処理

表Ⅲ.2.1.1-13 *n*-ヘキサン分解反応で触媒に堆積した炭素質量と炭素質燃焼温度

水蒸気分圧 / kPa	炭素質堆積量 / wt%	炭素質燃焼温度 / °C
0	4.7	565
18	0.97	573
35	0.92	568

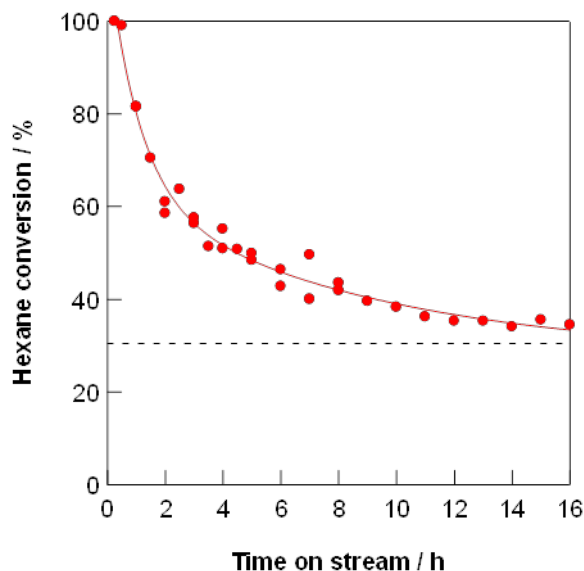
*n*-ヘキサン分解反応：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、反応時間 5 時間、触媒 ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)

炭素質燃焼条件：昇温速度 5°C/min、雰囲気空気流 50cm<sup>3</sup>/min)

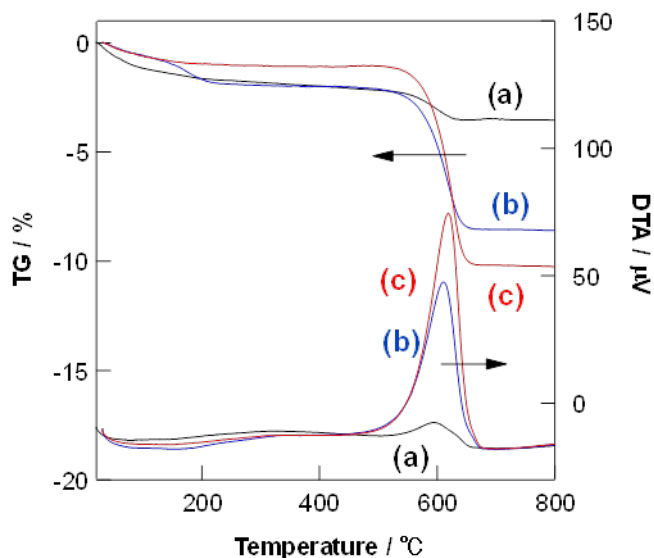
ZSM-5 に堆積した炭素質の水蒸気による除去効果について調べた。*n*-ヘキサン分解を 5 時間行った ZSM-5 触媒 (図Ⅲ.2.1.1-63(c)) に水蒸気蒸気処理 (水蒸気分圧 69kPa、窒素分圧 32kPa、流速 67cc/min) を行い TG-DTA を測定した。*n*-ヘキサン分解反応を 5 時間行うことで 4.7wt%堆積した炭素質 (図Ⅲ.2.1.1-63(c)) は、5 時間の水蒸気処理により 3.7%まで減少した (図Ⅲ.2.1.1-63(d))。水蒸気は堆積した炭素質の除去にも効果があることを明らかにした。

水蒸気共存下での *n*-ヘキサン分解反応におけるコーキング量の反応時間依存性について調べた。ZSM-5 触媒 ([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60) に反応温度 650°C、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、窒素分圧 87kPa、水蒸気分圧 70kPa で *n*-ヘキサン分解反応を行うと 16 時間で触媒活性がほぼゼロになった (図Ⅲ.2.1.1-64)。*n*-ヘキサン分解反応を行っ

た ZSM-5 触媒についての TG-DTA より、ZSM-5 触媒に堆積した炭素質量は反応時間と共に増加することが分かった (図Ⅲ.2.1.1-65、表Ⅲ.2.1.1-14)。また DTA 曲線の極大値を示す温度は反応時間に関係なく 600°C でほぼ一定であり、触媒上に堆積する炭素質は反応時間により質的な変化がない。



図Ⅲ.2.1.1-64 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒による  $n$ -へキサンの分解反応  
(反応温度 650°C、触媒量 0.2 g、W/F 8.0 g-cat h/ mol-hexane、  
へキサン分圧 14 kPa、水蒸気分圧 70 kPa)  
点線は無触媒時の熱分解率



図Ⅲ.2.1.1-65  $n$ -へキサン分解反応  
(反応温度 650°C、触媒量 0.2 g、W/F 8.0 g-cat h/ mol-hexane、へキサン分圧 14 kPa、  
水蒸気分圧 70 kPa) 後の ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒の TG-DTA 曲線  
(a)反応時間 5 時間、(b)10 時間、(c)16 時間)

*n*-ヘキサン分解反応を行った ZSM-5 触媒について酸素処理と再反応を行い、触媒へのコーキングの影響を調べた (図 III.2.1.1-66)。*n*-ヘキサン分解反応 (反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa) を 5 時間行くと ZSM-5 触媒の活性 (*n*-ヘキサン転化率) が 51%まで減少した (図 III.2.1.1-66 A 点)。その後 ZSM-5 触媒を 20%の酸素で 600°C、5 時間焼成処理し、再度 *n*-ヘキサン分解反応を行うと初期 *n*-ヘキサン転化率 (図 III.2.1.1-66 B 点) は 66%まで向上した。即ち 5 時間の *n*-ヘキサン分解反応により ZSM-5 触媒の活性 (*n*-ヘキサン転化率) は 50%低下するが、このうちコーキングによる活性劣化は 15%である。図 III.2.1.1-66 の結果はコーキングよりも脱アルミによる酸点の減少の割合が多いことを示す。

表 III.2.1.1-14 *n*-ヘキサン分解反応で触媒に堆積した炭素質量と炭素質燃焼温度

反応時間/時間	炭素質堆積量/wt%	炭素質燃焼温度/°C
5	1.3	595
10	6.5	611
16	9.0	618

*n*-ヘキサン分解反応条件: 反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat h/ mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa、触媒: ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)

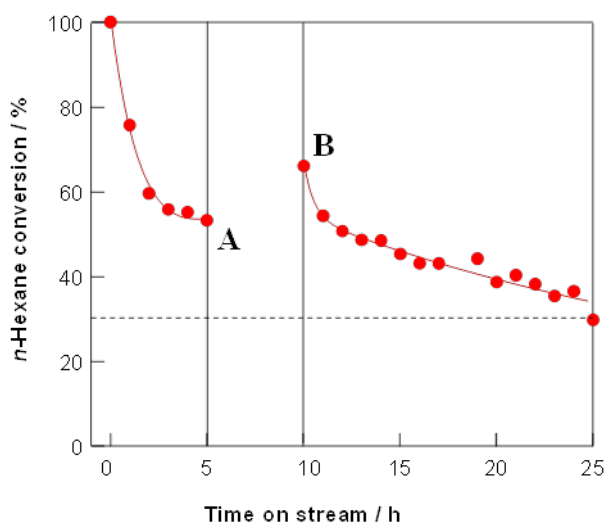


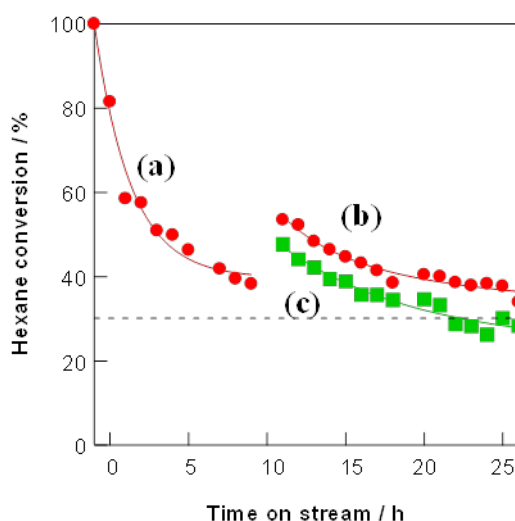
図 III.2.1.1-66 ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒による *n*-ヘキサン分解反応

反応条件: 反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0 g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa、酸素処理条件: 酸素 20%、600°C、5 時間

酸素で処理した ZSM-5 触媒と水蒸気前処理を施した ZSM-5 触媒について反応挙動を比較し、水蒸気による脱アルミとコーキングとの関係を調べた。*n*-ヘキサン分解反応 (反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa) を 10 時間行くと ZSM-5 触媒の *n*-ヘキサン転化率は 38%まで減少した (図 III.2.1.1-67(a))。反応後 ZSM-5 触媒を 20%の酸素で 600°C、5 時間焼成処理し、炭素質

を除去して再度 *n*-ヘキサン分解反応を行うと *n*-ヘキサン転化率は 53%まで再生した（図Ⅲ.2.1.1-67(b)）。未使用 ZSM-5 触媒を 70kPa の水蒸気で 10 時間前処理した場合には初期 *n*-ヘキサン転化率は 48%であった（図Ⅲ.2.1.1-67(c)）。即ち酸素処理した ZSM-5 触媒（図Ⅲ.2.1.1-67(b)）は水蒸気前処理触媒（図Ⅲ.2.1.1-67(c)）よりも高い活性を維持することが分かった。*n*-ヘキサン分解反応ではコーキングは活性劣化の原因となるが、コーキングはもう一つの劣化要因である脱アルミによる酸点減少を抑制していることを示唆している。

アンモニア TPD により再生触媒と水蒸気前処理触媒の酸性質について調べた。*n*-ヘキサン分解反応（反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa、反応時間 5 時間）を行った後に 20%の酸素で 600°C、5 時間焼成処理することで、炭素質を除去した ZSM-5 触媒と、70kPa の水蒸気処理を行った ZSM-5 触媒の TPD プロファイルを図Ⅲ.2.1.1-68 に示す。*n*-ヘキサン分解反応時間が長いほど酸量の減少が大きいこと、水蒸気前処理時間が長いほど酸量の減少が大きくなった。また同一時間の水蒸気暴露条件では、水蒸気前処理触媒の酸量は酸素処理触媒の酸量より少なかった。この結果は、反応中に起こるコーキングは脱アルミによる酸点減少を抑制していることを意味する。



図Ⅲ.2.1.1-67 *n*-ヘキサン分解反応活性の経時変化

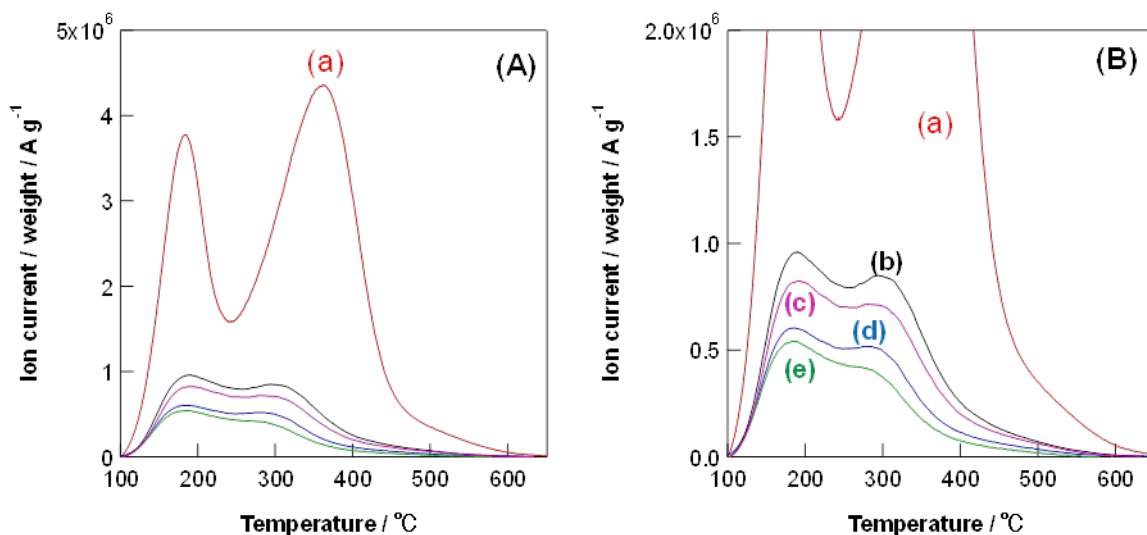
(a) ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒

(b) 8 時間反応後酸素処理（酸素 20%、600°C、10 時間）を行った ZSM-5 触媒

(c) 70kPa 水蒸気で 10 時間前処理した ZSM-5 触媒

反応条件：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa

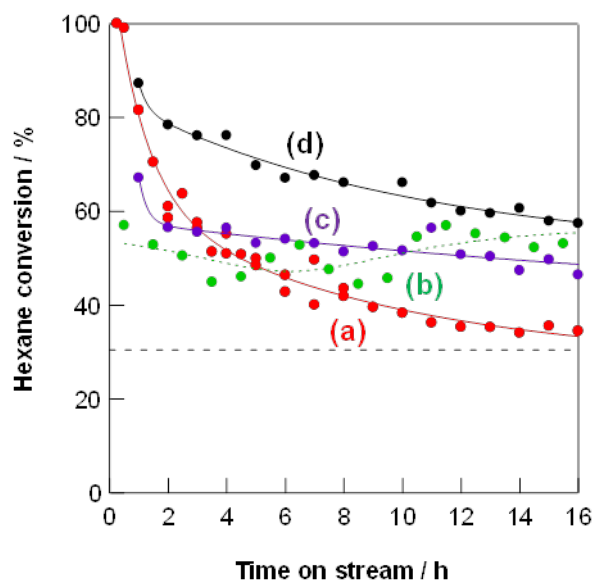




図Ⅲ.2.1.1-68 ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒のアンモニア TPD

(a) *n*-ヘキサン分解反応（反応条件：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa、5 時間）後に焼成処理（酸素 20%、600°C、5 時間）、(b) *n*-ヘキサン分解反応 5 時間後に焼成処理、(c) *n*-ヘキサン分解反応 10 時間後に焼成処理、(d) 70kPa の水蒸気で 5 時間前処理、(e) 70kPa の水蒸気で 10 時間前処理

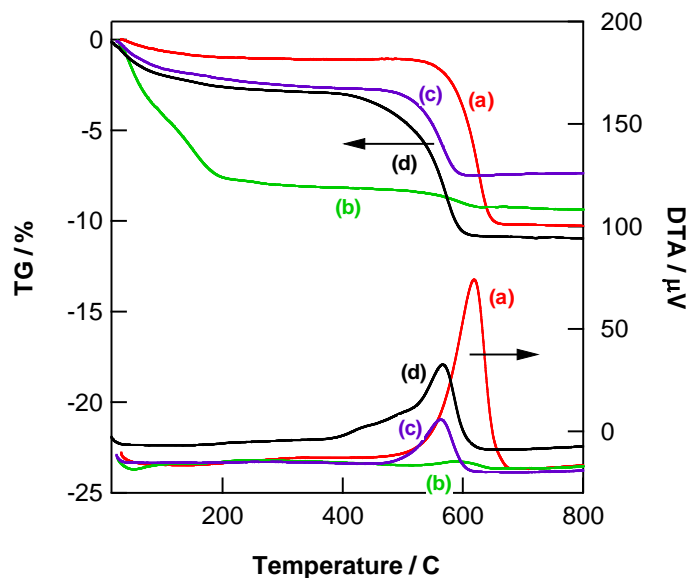
化学修飾により耐久性を維持する ZSM-5 触媒について、耐コーキング能を調べた。ZSM-5 ([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60) に硝酸ランタンとリン酸水素二アンモニウムを前駆体として 5wt%ランタン、2wt%リン、5wt%ランタンおよび 2wt%リンを含浸担持した触媒（それぞれ La/ZSM-5、P/ZSM-5、LaP/ZSM-5 と示す）を調製した。それぞれの *n*-ヘキサン分解反応（反応条件：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa）活性を図Ⅲ.2.1.1-69 に示す。ランタンおよびリンを担持することにより未修飾の ZSM-5 触媒（図Ⅲ.2.1.1-69(a)）に比較して初期活性は減少するが、16 時間後も 60%以上の高い活性を維持していることがわかる。



図Ⅲ.2.1.1-69 化学修飾 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒による *n*-へキサン分解反応  
 反応条件：反応温度 650℃、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、へキサン分  
 圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa  
 (a):ZSM-5、(b):P/ZSM-5、(c):La/ZSM-5、(d):LaP/ZSM-5

*n*-へキサン分解反応に耐久性を示す化学修飾 ZSM-5 触媒について TG-DTA を調べた(図Ⅲ.2.1.1-70)。調べた触媒全てについて *n*-へキサン分解反応により炭素質が析出したが、ZSM-5 触媒へランタンおよびリンを担持することにより析出量が大きく低減した。特に P/ZSM-5 については炭素質の析出量が小さかった。反応時間に対する触媒の重量変化を調べコーキングの反応時間依存性を調べた(図Ⅲ.2.1.1-71)。P/ZSM-5 触媒では 16 時間反応しても 1wt%の炭素質の堆積であった。ランタンやリンの化学修飾により ZSM-5 触媒へのコーキングを抑えることができ耐久性向上が向上した。特にリンの担持が効果的であった。

また触媒に堆積した炭素質の燃焼温度はランタンの担持により大きく低下した(表Ⅲ.2.1.1-15)。ランタン触媒作用により炭素質がより低温で燃焼する。即ちランタン修飾触媒は耐久性と共に再生能が向上する。

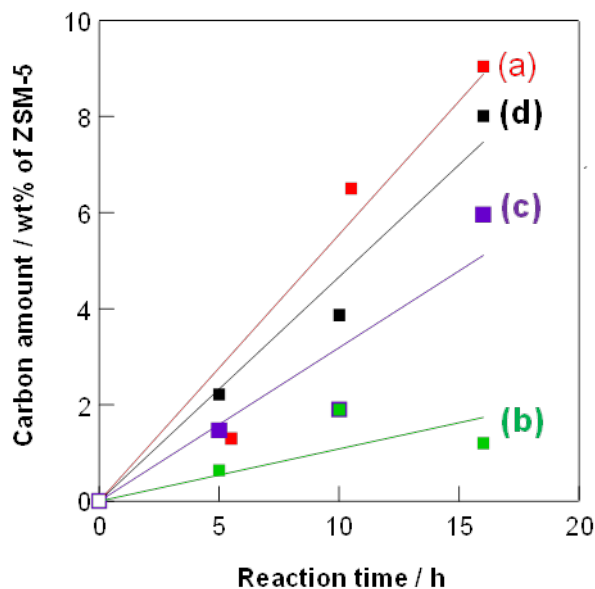


図Ⅲ.2.1.1-70 *n*-へキサン分解反応した化学修飾 ZSM-5

*n*-へキサン分解反応 10 時間後に焼成処理、触媒の TG-DTA 曲線

反応条件：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、へキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa、反応時間 16 時間

(a) ZSM-5、(b) P/ZSM-5、(c) La/ZSM-5、(d) LaP/ZSM-5



図Ⅲ.2.1.1-71 化学修飾 ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒への炭素質堆積量の反応時間依存性

反応条件：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、へキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa

(a) ZSM-5、(b) P/ZSM-5、(c) La/ZSM-5、(d) LaP/ZSM-5

表Ⅲ.2.1.1-15 化学修飾 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒に堆積した炭素質の燃焼温度

触媒	炭素燃焼温度/°C		
	反応 5 時間	反応 10 時間	反応 15 時間
ZSM-5	595	611	619
LaP/ZSM-5	429	521	567
La/ZSM5	ND	540	563
P/ZSM-5	ND	590	593

反応条件：反応温度 650°C、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa

燃焼条件：昇温速度 5°C/min、雰囲気空気流量 50cm<sup>3</sup>/min

iii) まとめ

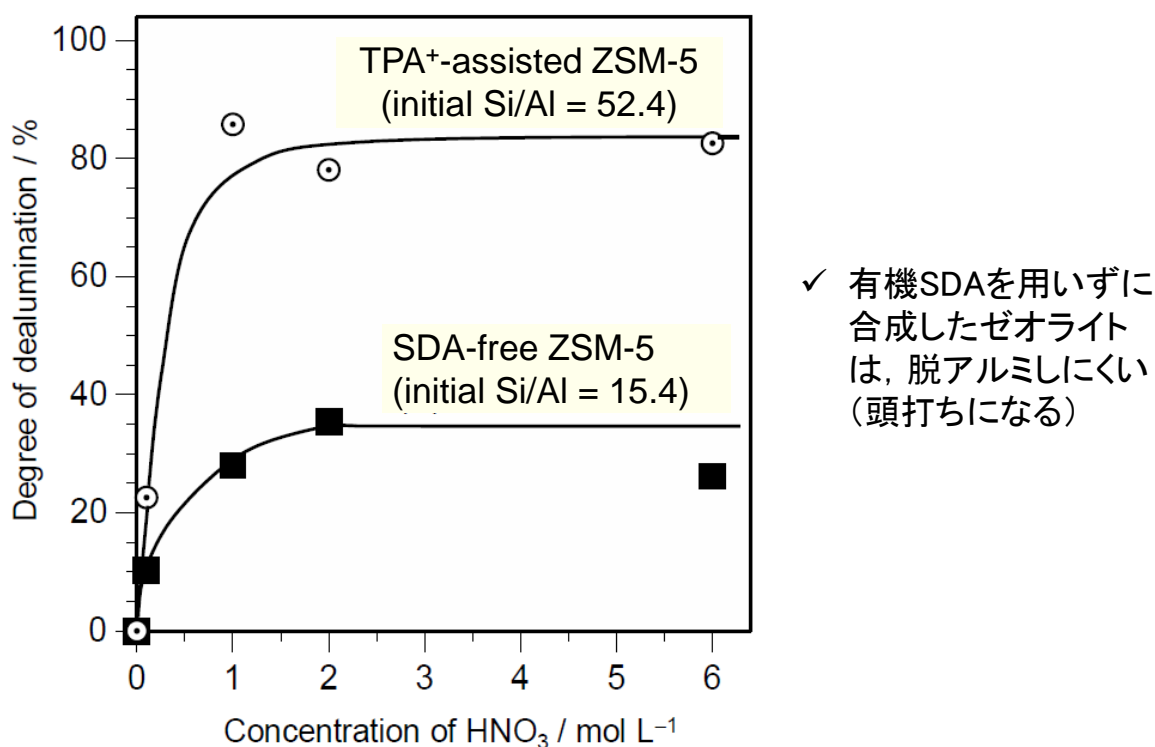
*n*-ヘキサンの水蒸気分解反応における ZSM-5 触媒の酸点へのコーキング挙動を調べ以下のことを明らかにした。

- ・ *n*-ヘキサン分解中に水蒸気を共存させることによりコーキングを抑制できる。
- ・ 水蒸気分圧は炭素質の堆積量に依存しない。
- ・ 一度触媒上に堆積した炭素質の除去にも水蒸気処理は効果がある。
- ・ 水蒸気共存下における ZSM-5 触媒の活性低下はコーキングよりも脱アルミによる影響が大きい。

また、ZSM-5 触媒へのリンの修飾により、*n*-ヘキサンの水蒸気分解反応におけるコーキングの抑制が可能となる。

#### (4) SDAフリー合成による脱アルミ耐性の賦与

硝酸濃度がわずか 1M であっても、図Ⅲ.2.1.1-72 に示すようにほぼ 9 割の脱アルミ率を示すのに対し、SDA-free 条件で合成した ZSM-5 は硝酸濃度を 6M とし、加熱条件を厳しくしても、脱アルミ率が向上しないことがわかった。その時の到達 Si/Al 比は約 20 であり、まだ十分に Al を骨格に有していた。



図Ⅲ.2.1.1-72 硝酸処理による脱アルミの度合い

硝酸処理は言い換えれば酸による加水分解なので、見方を変えればこれは、反応時あるいはスチーミング時の脱アルミ耐性を示唆しているとも言える。ただし、温度は反応の方がずっと高いので、直接比較はできない。とは言え、得られた結果自体は、高温スチームに耐える活性点や骨格を得るための指針となり得る。

有機 SDA 存在下と非存在下で Al の何が異なるか、という点に関しては、存在する T サイトが異なる可能性を指摘しておきたい。ZSM-5 はストレートチャンネルとジグザグチャンネルから成るが、有機 SDA 存在下では二種類のチャンネルの交差点に Al が存在しやすいのに対し、有機 SDA 非存在下では、図Ⅲ.2.1.1-73 に示した T1、T4、T6 に Al が存在している可能性がある。

なお、ZSM-5 以外でも、有機 SDA 非存在下で合成した場合、脱アルミしにくい傾向が顕著にみられることも本プロジェクトで得られた結果として付記する (図Ⅲ.2.1.1-74)。

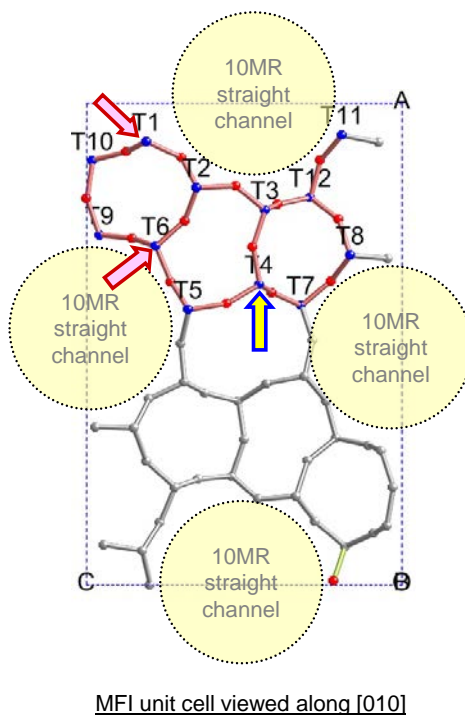
MFI

Idealized coordinates of T-Atoms in *Pnma*

$a = 20.090 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.738 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.142 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

T-atom Name	Site	x	y	z	Facing to	
					straight	sinusoidal
T <sub>1</sub>	8	0.4214	0.0711	0.6898	yes	No
T <sub>2</sub>	8	0.3259	0.0336	0.8500	yes	yes
T <sub>3</sub>	8	0.2792	0.0536	0.0655	yes	yes
T <sub>4</sub>	8	0.1246	0.0514	0.0482	No	yes
T <sub>5</sub>	8	0.0721	0.0360	0.8233	yes	yes
T <sub>6</sub>	8	0.2034	0.0687	0.7197	yes	No
T <sub>7</sub>	8	0.4195	0.8274	0.6805	yes	yes
T <sub>8</sub>	8	0.3152	0.8765	0.8361	yes	yes
T <sub>9</sub>	8	0.2733	0.8278	0.0402	yes	yes
T <sub>10</sub>	8	0.1185	0.8279	0.0183	yes	yes
T <sub>11</sub>	8	0.0657	0.8794	0.8087	yes	yes
T <sub>12</sub>	8	0.1947	0.8288	0.7092	yes	yes

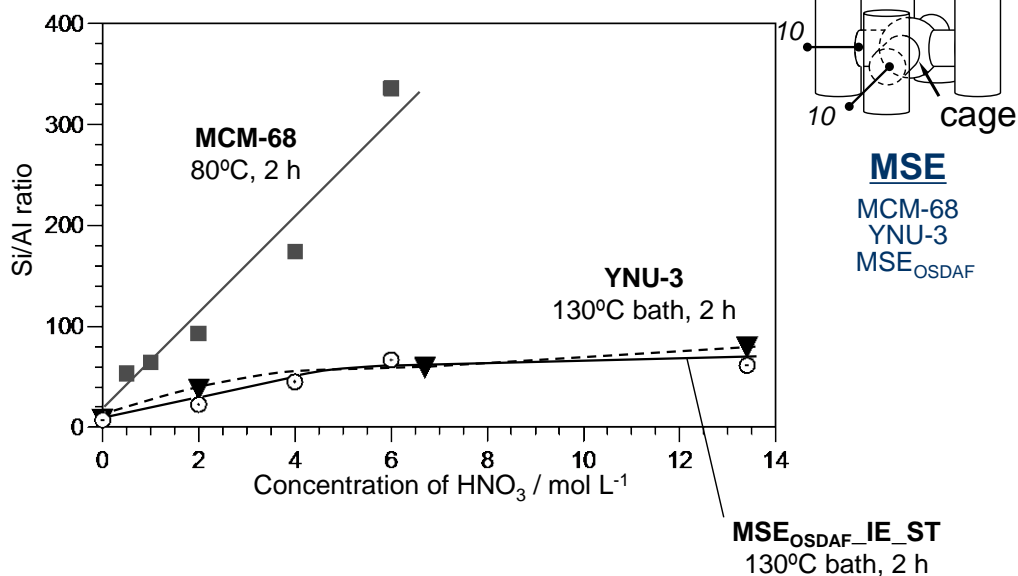


[http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_coord.xsl?db=Atlas\\_main&lay=Tcoord&STC=MFI&find](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_coord.xsl?db=Atlas_main&lay=Tcoord&STC=MFI&find)

図Ⅲ.2.1.1-73 ZSM-5 の T サイトの分類

ZSM-5以外の例 ... MSE

(プロジェクト初期に検討したトポロジー)



図Ⅲ.2.1.1-74 硝酸処理による脱アルミ挙動 - ZSM-5 以外の事例

## (5) ZSM-5 触媒の脱アルミ挙動と化学修飾による抑制

### i) はじめに

ナフサの水蒸気分解反応では、水蒸気によりゼオライト骨格からのアルミニウムの脱離（脱アルミ）を引き起こし、活性劣化を引き起こす。水蒸気共存下で高活性を維持する耐久性のある触媒開発のため、ZSM-5 触媒による *n*-ヘキサンの水蒸気分解反応をナフサ分解反応モデルとして、反応挙動と反応前後の ZSM-5 触媒のキャラクタリゼーションを行い、ZSM-5 触媒に脱アルミのメカニズム解明を行った。更にリン修飾 ZSM-5 触媒について反応挙動とキャラクタリゼーションにより劣化抑制機構を明らかにした。

### ii) 結果と考察

ZSM-5 触媒（日揮触媒化成製、 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ 、表面積  $320\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 、外表面積  $63\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ）について水蒸気前処理を行い活性の低下と脱アルミニウム（酸点減少量）との関係について調べた。図 III.2.1.1-75 にモデル化合物である *n*-ヘキサン分解反応挙動を示す。用いた反応条件（反応温度  $650^\circ\text{C}$ 、W/F  $8.0\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}\cdot\text{hexane}$ 、ヘキサン分圧  $14\text{kPa}$ ）では 16 時間反応活性を維持した（図 III.2.1.1-75 (a)）。水蒸気前処理を行うと初期活性が減少し、水蒸気前処理時間が長いほどに初期活性の低下の程度は大きかった。

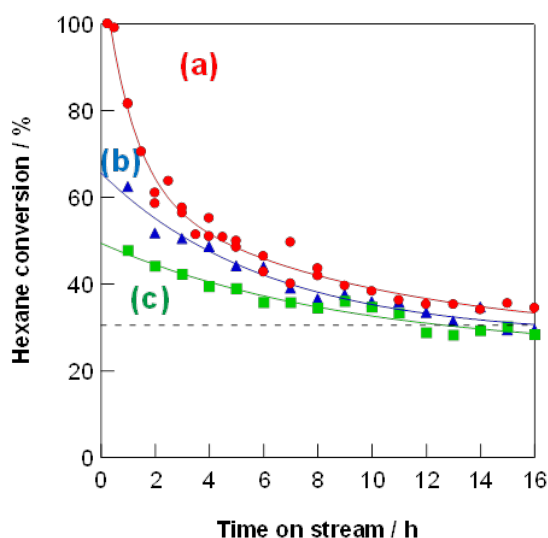


図 III.2.1.1-75 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒による *n*-ヘキサンの分解反応の水蒸気前処理依存性

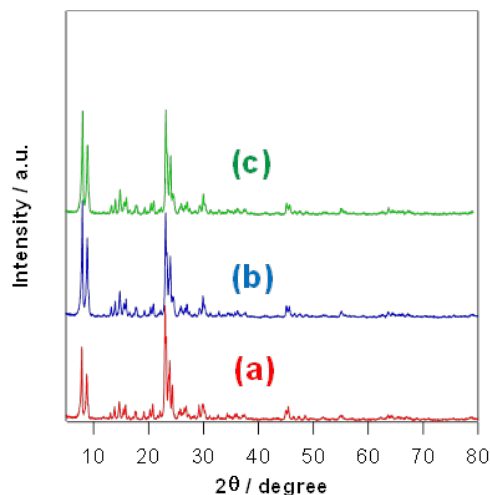
反応条件：反応温度  $650^\circ\text{C}$ 、触媒量  $0.2\text{g}$ 、W/F  $8.0\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}/\text{mol}\cdot\text{hexane}$ 、ヘキサン分圧  $14\text{kPa}$ 、水蒸気分圧  $70\text{kPa}$ 、窒素分圧  $18\text{kPa}$ 、水蒸気前処理条件  $650^\circ\text{C}$ 、水分圧  $70\text{kPa}$ )

- (a) 未処理、(b) 水蒸気  $70\text{kPa}$ 、窒素  $30\text{kPa}$ 、5 時間前処理、  
(c) 水蒸気  $70\text{kPa}$ 、窒素  $30\text{kPa}$ 、10 時間前処理

水蒸気前処理による ZSM-5 触媒の構造変化を XRD と窒素吸着法により調べた。XRD パターンを図 III.2.1.1-76 に示す。ZSM-5 触媒の XRD パターンは水蒸気前処理によりほとんど変化せず水蒸気処理によりゼオライトの結晶構造はほとんど保たれていることがわ

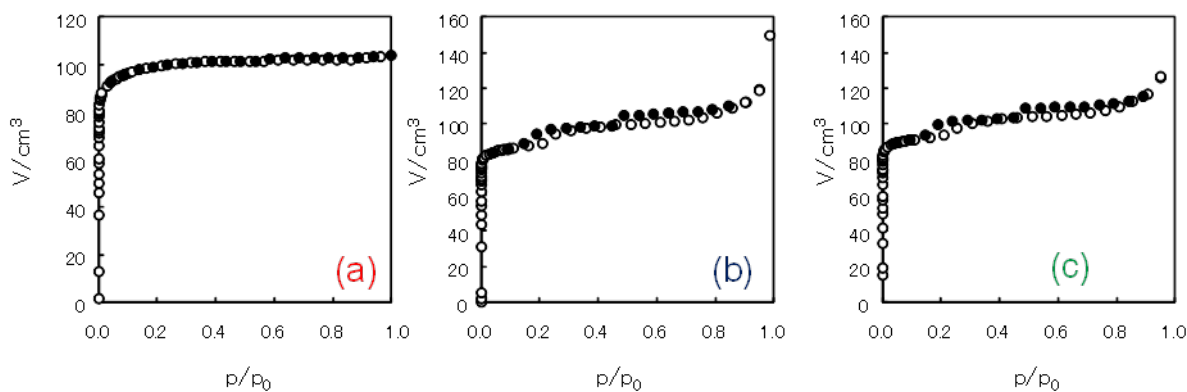
かる。窒素吸脱法により表面積を調べ、また  $t$ -プロット法により外表面積を調べた（図Ⅲ.2.1.1-77 と表Ⅲ.2.1.1-16）。水蒸気処理の有無で表面積はほとんど変化しなかったが、水蒸気処理により外表面積の割合が大きく増えた。また ICP 法により、試料内に存在するアルミニウム量は水蒸気処理により変化しないことを確認した。

以上より ZSM-5 触媒は水蒸気によりマクロな構造は保っているが、部分的に壊れていることが予想される。



図Ⅲ.2.1.1-76 水蒸気処理した ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒の XRD パターン。

(a) 未処理、(b) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、5 時間処理、  
(c) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、10 時間処理



図Ⅲ.2.1.1-77 水蒸気処理した ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒の窒素吸脱着等温線。

(a) 未処理、(b) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、5 時間処理、  
(c) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、10 時間処理

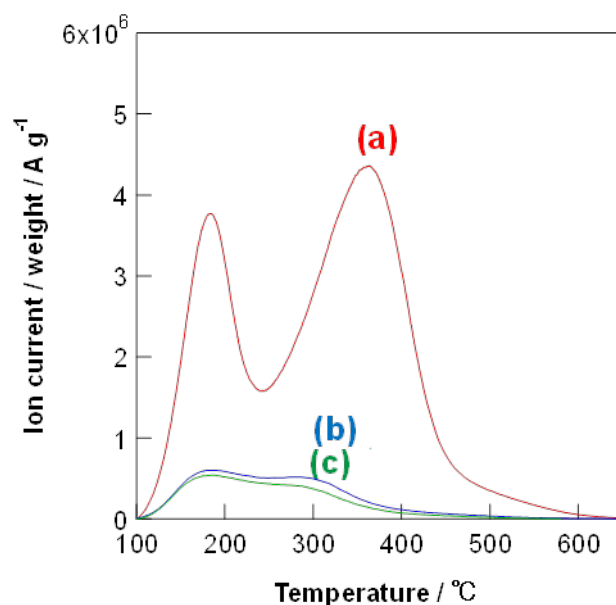
表Ⅲ.2.1.1-16 ZSM-5 触媒の [SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] 比と表面積

試料	[SiO <sub>2</sub> ]/[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	表面積 / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	外表面積 / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
未処理	60.3	344	2
水蒸気 5 時間処理	59.7	305	77
水蒸気 10 時間処理	59.6	320	63



水蒸気処理による ZSM-5 触媒の酸性質およびアルミニウムの局所構造変化を TPD および NMR で調べた。

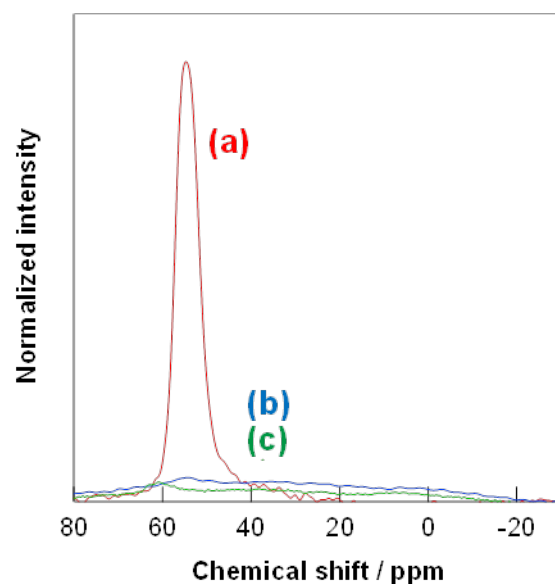
アンモニア TPD による酸量測定結果を図Ⅲ.2.1.1-78 示す。未処理 ZSM-5 触媒では 180°C および 350°C 付近に二つのピークが観測されたが、水蒸気処理によりその強度は共に大きく減少した。また水蒸気処理時間が長い試料ほど高温側のアンモニア脱離ピークが減少し、水蒸気処理時間が長いほど残存酸量が少ないことがわかった。



図Ⅲ.2.1.1-78 水蒸気前処理した ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒触媒のアンモニア TPD  
TPD 測定条件：500°C 排気、100°C アンモニア吸着、100°C ヘリウム流通、昇温速度  
10 K/min)

- (a) 未処理、(b) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、5 時間処理、  
(c) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、10 時間処理

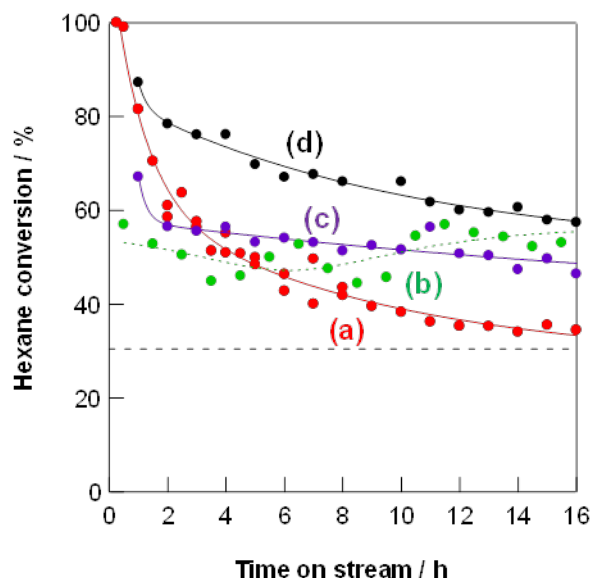
<sup>27</sup>Al MAS NMR によるアルミニウムの局所構造について調べた (図Ⅲ.2.1.1-79)。用いた ZSM-5 触媒では 55ppm 付近に 4 配位アルミニウムに帰属されるピークのみが観測された。このピークは水蒸気処理によりほとんど消失した。また、6 配位のアルミニウムに帰属されるピーク (0ppm 付近) は新たに観測されることはなかった。



図Ⅲ.2.1.1-79 水蒸気前処理した ZSM-5 ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒触媒の <sup>27</sup>Al MAS NMR

(a) 未処理、(b) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、5 時間処理、  
(c) 水蒸気 70kPa、窒素 30kPa、10 時間処理

ZSM-5 触媒は *n*-ヘキサン分解反応において高い初期活性を示すが、耐久性が無く容易に失活する。種々の化学種による添加効果を調べランタンおよびリンの ZSM-5 への化学修飾が効果的であることが分かった。ランタンおよびリンを担持することにより未修飾の ZSM-5 触媒（図Ⅲ.2.1.1-80(a)）に比較して初期活性は減少するが、16 時間後も 60%以上の高い活性を維持することがわかる。



図Ⅲ.2.1.1-80 化学修飾 ZSM-5([SiO<sub>2</sub>]/[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=60)触媒による *n*-ヘキサン分解反応  
反応条件：反応温度 650℃、触媒量 0.2g、W/F 8.0g-cat·h/mol-hexane、ヘキサン分  
圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa

(a):ZSM-5、(b): P/ZSM-5、(c): La/ZSM-5、(d): LaP/ZSM-5

化学修飾が ZSM-5 触媒の酸量およびアルミニウム局所構造を調べた。化学修飾 ZSM-5 触媒のアンモニア TPD を示す (図 III.2.1.1-81)。無修飾 ZSM-5 触媒では 180°C および 350°C 付近に二つのアンモニア脱離ピークが観測された。ランタンおよびリンで修飾した ZSM-5 触媒では高温側のピークが大きく減少した。特に 2wt% のリンで修飾した試料では (図 III.2.1.1-81(b)) 高温側のピーク強度は共に大きく減少した。650°C、70kPa で 5 時間水蒸気処理した試料のアンモニア TPD スペクトルを点線で示す。未修飾試料ではピーク強度が水蒸気処理により 1/10 ほどに減少したが、化学修飾試料では水蒸気処理前に比べて半分ほど酸点が残っていることが分かった。

化学修飾 ZSM-5 触媒のアルミニウムの局所構造を  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR により調べた (図 III.2.1.1-82)。無修飾 ZSM-5 触媒では 4 配位のアルミニウムに帰属される 60ppm 付近のピークが水蒸気処理により完全に消失した。ZSM-5 触媒をリンまたはランタンで化学修飾すると 60ppm 付近のピーク強度が減少したが、650°C、70kPa、5 時間の水蒸気処理を行っても ZSM-5 触媒中に 4 配位に帰属されるアルミニウムが試料中に残存した。特に 2wt% のリンで修飾した P/ZSM-5 については、650°C、70kPa の水蒸気で 5 時間処理しても酸量が 70% 残存することが分かった。

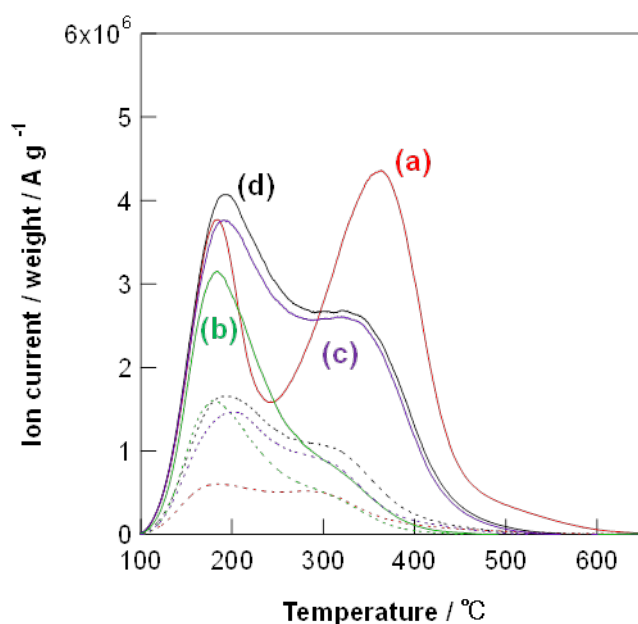
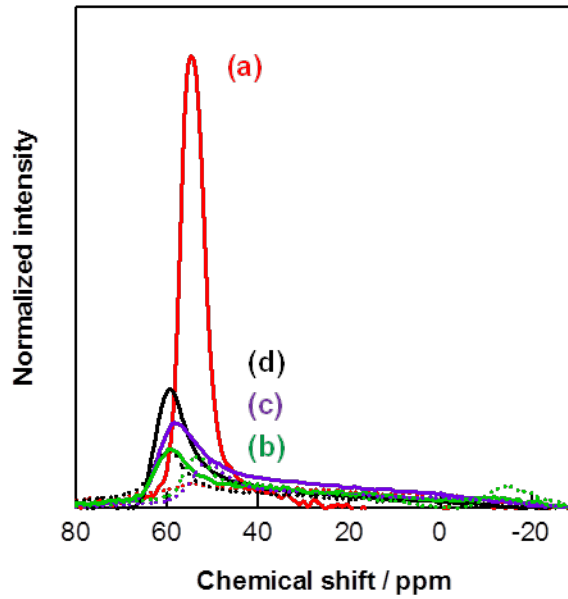


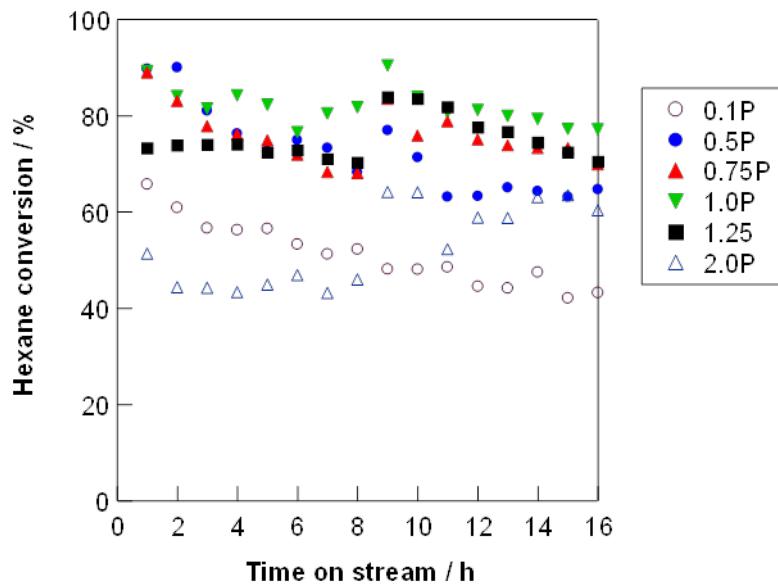
図 III.2.1.1-81 化学修飾 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒のアンモニア TPD  
 測定条件: 500°C 排気、100°C アンモニア吸着、100°C ヘリウム流通、昇温速度 10 K/min  
 点線は水蒸気処理試料 (水蒸気処理条件: 650°C、70 kPa、5 時間)  
 (a) ZSM-5、(b) P/ZSM-5、(c) La/ZSM-5、(d) LaP/ZSM-5



図Ⅲ.2.1.1-82 化学修飾 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒の  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR  
 点線は水蒸気処理試料 (水蒸気処理条件:  $650^\circ\text{C}$ 、 $70\text{kPa}$ 、5 時間)  
 (a) ZSM-5、(b) P/ZSM-5、(c) La/ZSM-5、(d) LaP/ZSM-5

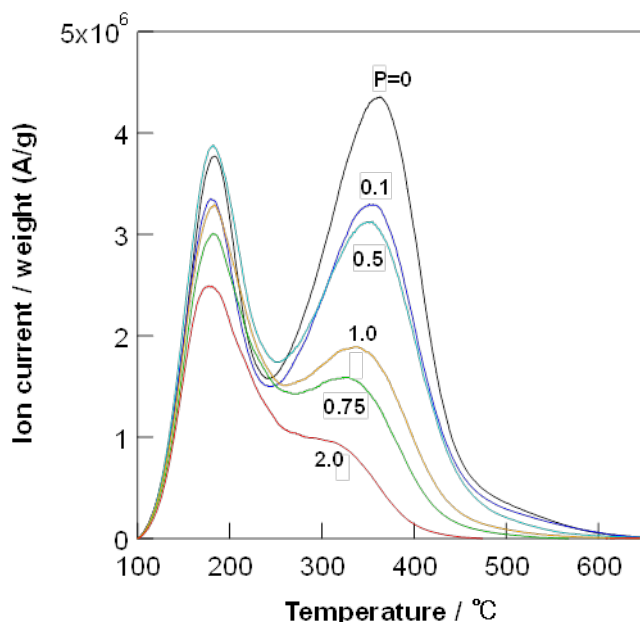
P/ZSM-5 触媒の *n*-ヘキサン分解反応および各種キャラクタリゼーション結果より、リンの修飾が ZSM-5 中のアルミニウム原子の安定性と、耐コーキングに寄与することが分かった。リンの修飾量が耐久性に及ぼす効果について調べた。

リンの化学修飾によって *n*-ヘキサン分解反応の初期活性および耐久性 (16 時間後の活性) が変化した (図Ⅲ.2.1.1-83)。特に 1.0wt%のリンで修飾した触媒が初期活性及び耐久性が最も高かった。



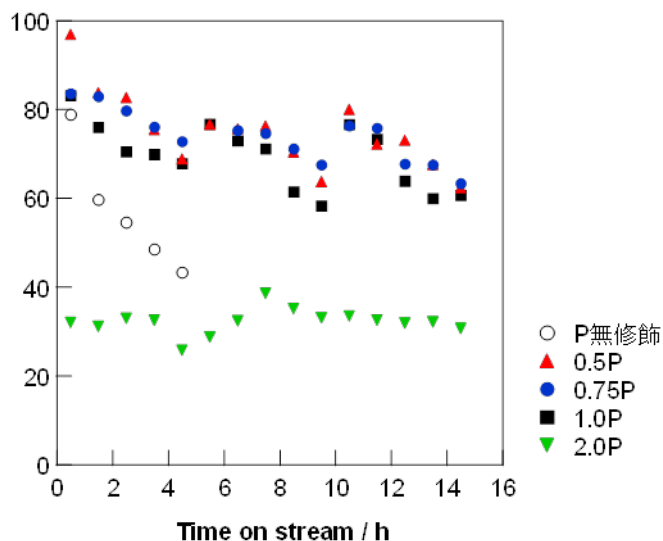
図Ⅲ.2.1.1-83 P/ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒による *n*-ヘキサンの分解反応のリン修飾量依存性 (水蒸気処理条件:  $650^\circ\text{C}$ 、 $70\text{kPa}$ 、5 時間)

修飾量の異なる P/ZSM-5 触媒についてアンモニア TPD を調べると、リンの修飾量と共に酸量が減少した。特に 350℃ 付近の高温側のピークが大きく減少した(図Ⅲ.2.1.1-84)。



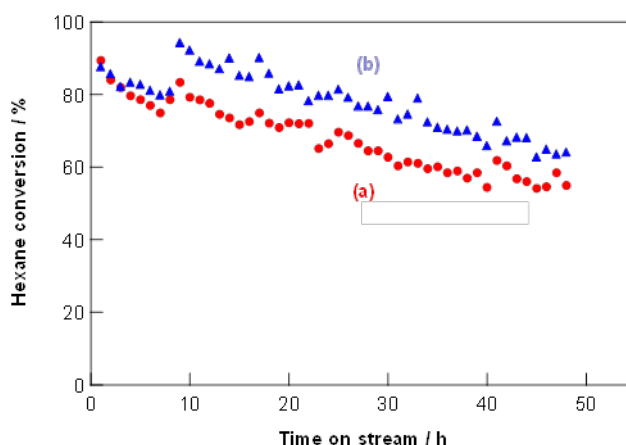
図Ⅲ.2.1.1-84 化学修飾 ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒のアンモニア TPD  
TPD 測定条件：500℃排気、100℃アンモニア吸着、100℃ヘリウム流通、昇温速度 10K/min  
水蒸気処理条件：650℃、70kPa、5 時間

$[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 比の異なる ZSM-5 ( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=90$ ) 触媒を用い、リン修飾量と耐久性との関係を調べた(図Ⅲ.2.1.1-85)。ZSM-5 ( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=90$ ) 触媒の場合はリン修飾料 0.75wt%において最も高い耐久性を示した。1wt%のリン修飾で最も高い耐久性を示した ZSM-5 ( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ ) の結果と合わせると、ZSM-5 触媒をアルミニウム原子に対して 0.6 個のリンで修飾すると、アルミニウムの脱離とコーキングが抑制され、水蒸気とコーキングに耐久性のある触媒となることが分かった。



図Ⅲ.2.1.1-85 P/ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=90$ )による  $n$ -ヘキサンの分解反応  
 反応条件：反応温度 650℃、触媒量 0.25g、W/F 8.0g·cat·h/mol·hexane、ヘキサン分  
 圧 14kPa、水蒸気分圧 70kPa、窒素分圧 18kPa

以上のような化学修飾による耐久性向上の実験より、リン量を最適化した条件で  $n$ -ヘキサン分解反応を長時間評価した。結果を図Ⅲ.2.1.1-86 に示す。1.0wt%のリンで化学修飾した 1.0P/ZSM-5 触媒 (焼成前処理温度 600℃) は  $n$ -ヘキサン分解反応 (反応温度 650℃、触媒量 0.2g、W/F 8.0g·cat·h/mol·ヘキサン、ヘキサン分圧 14kPa、水分圧 70kPa、窒素分圧 18kPa) の条件においては初期転化率 90%を示し、48 時間後においても 60%の高い転化率を維持した (図Ⅲ.2.1.1-86(a))。更に焼成前処理温度を 600℃から 700℃にあげると 48 時間反応においても 65%の活性を維持することが分かった (図Ⅲ.2.1.1-86(b))。XRD より 700℃焼成でもゼオライト構造が保たれていた。前処理温度により更に耐久性の高い触媒が得られる可能性がある。



図Ⅲ.2.1.1-86 1.0P/ZSM-5( $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]=60$ )触媒による  $n$ -ヘキサンの分解反応  
 反応条件：反応温度 650℃、触媒量 0.2g、W/F 8.0g·cat·h/mol·hexane、ヘキサン分  
 圧 14kPa、水分圧 70kPa、窒素分圧 18kPa  
 (a)前処理温度 600℃、(b)前処理温度 700℃

### iii) まとめ

*n*-ヘキサンの水蒸気分解反応における ZSM-5 触媒の脱アルミ挙動を調べ以下のことを明らかにした。

- 水蒸気前処理により初期活性が低下する。水蒸気前処理時間が長いほど初期活性の低下の程度は大きい。
- XRD 解析では、ZSM-5 触媒の構造は水蒸気前処理によりほとんど変化しない。
- 水蒸気処理の有無で ZSM-5 触媒の表面積はほとんど変化しないが、外表面積の割合が増える。
- TPD 解析では水蒸気処理時間が長い ZSM-5 ほど高温側のアンモニア脱離ピークが減少する。
- NMR 解析では、ZSM-5 触媒の 4 配位アルミニウム種は水蒸気処理により消失し、6 配位のアルミニウムに帰属されるピークが新たに観測されることもない。

また、リン修飾 ZSM-5 触媒は水蒸気共存下でも 16 時間後も 60%以上の高い活性を維持するが、以下のキャラクターゼーション結果より、リン担持によりアルミニウムの脱離が抑制され耐久性が維持される。

- アンモニア TPD により、ZSM-5 触媒に比べ、リン修飾 ZSM-5 触媒では高温側のピークが大きく減少した。また、水蒸気処理 ZSM-5 触媒試料では未処理に比べ 1/10 ほどに高温側のピークが減少したが、リン修飾 ZSM-5 触媒では水蒸気処理前に比べて半分ほど酸点が残っていた。
- <sup>27</sup>Al MAS NMR により、無修飾 ZSM-5 触媒では 4 配位アルミニウム種が水蒸気処理により完全に消失したが、リン修飾 ZSM-5 触媒では 650°C、70kPa の水蒸気で 5 時間処理して 4 配位アルミニウム種が残存する。

また、最適化実験によりリンを ZSM-5 触媒のアルミニウム原子に対して 0.6 個担持すると、アルミニウムの脱離を効率的に抑えることができる。

### III.2.1.2 高性能ゼオライト触媒に関する性能評価・反応解析

#### 1) 反応機構および劣化機構の解明

##### (1) 反応メカニズムの解析

##### i) 反応物・反応条件の影響

##### (a) 緒言

ゼオライトのブレンステッド酸点上でのパラフィン接触分解反応はパラフィンへのプロトン付加によるカルボニウムイオンを経由する機構と、パラフィンとカルベニウムイオン間のヒドリド移行反応および $\beta$ 切断による分解からなる反応により連鎖的に進行する機構の二種類の反応機構により進行するとされている。本稿ではそれぞれをカルボニウムイオン機構とカルベニウムイオン機構とする。

ヘキサンの分解を例にとると、カルボニウムイオン機構ではヘキサンにゼオライトのプロトンが付加し、5配位のカルボニウムイオン中間体が形成され、速やかに水素またはC1～C5までのパラフィンとC2～C6のカルベニウムイオンに分解する。カルベニウムイオンは脱離または $\beta$ 開裂・脱離によりオレフィンとなる。この機構は高温、低パラフィン分圧、低転化率、高Si/Al比、狭い反応場であるほど進行しやすいとされている。また、特徴として活性化エネルギーが高い、生成するオレフィン/パラフィン比が高い、水素、メタン、エタンといった小さい分子も生成することなどが挙げられる。一方カルベニウムイオン機構では、いったん生成したカルベニウムイオンがヘキサンからヒドリドを引き抜いて、自身はパラフィンに、ヘキサンはヘキシルカルベニウムイオンとなる。このカルベニウムイオンは $\beta$ 切断によりオレフィンとより炭素数の少ないカルベニウムイオンになり、再びヒドリド移行反応が起こり、連鎖的に反応が進行する。反応中エネルギー的に不安定な一級のカルベニウムイオンは生成しにくいことから、炭素数が2以下のパラフィン、オレフィンは生成しにくいとされている。この機構はカルボニウムイオン機構よりも活性化エネルギーが小さく、低温、高パラフィン分圧、高転化率、低Si/Al比、広い反応場ほど進行しやすくなるとされている。以上のことから反応機構は反応条件、ゼオライトの組成、反応気質の遷移状態の嵩高さにより変わる。反応の初期生成物である水素、メタン、エタンはカルボニウムイオン機構経由でのみ生成することが報告されている。したがって水素、メタン、エタンへの選択率の総和からカルボニウムイオン機構の寄与を推定することが出来る。そこで本項では生成物分布を参考にH-ZSM-5のSi/Al比、反応温度、反応気質が反応機構に及ぼす影響について検討を行った。

##### (b) 実験

##### (7) Al含有量の異なるZSM-5の合成

シリカ源としてTEOS、OSDAとしてTPAOH、Al源として硝酸アルミニウム9水和物、Na源として水酸化ナトリウムを用いSi/Alの異なるH-ZSM-5を合成した。触媒名は得られたZSM-5のSi/Al比により表記した。モル組成を、TEOS : TPAOH :  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  : NaOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 0.25 : 0.04~0.001 : 0.24 : 20 で調製した合成ゲル、150mLオートクレーブを用い、170°Cで20rpmにて72時間水熱処理を行った。得られた白色沈殿を遠心分離、洗浄し100°Cで一晩乾燥後、550°Cで10時間焼成しSDAを除去することでNa型のZSM-5を得た。



得られたサンプルを 1M の硝酸アンモニウム水溶液を用いて 80°C で二回イオン交換し、NH<sub>4</sub>-ZSM-5 を得た。得られた NH<sub>4</sub>-ZSM-5 は脱 Al を防ぐため反応前、もしくは酸性質測定前に不活性ガス流通下または真空排気下で加熱することにより H<sup>+</sup>型とした。

(イ) Al 含有量の異なる H-ZSM-5 を用いた C6 パラフィン接触分解

触媒反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。ヘキサンの接触分解は 350～650°C で転化率 20%以下となるよう W/F を調節した。外径 6mm の石英管に、ペレット状 (0.5～0.6mm) に成形した触媒を充填し、アルゴン気流下 650°C で 1 時間の前処理を行った後に、アルゴンをキャリアガスとしてヘキサンを触媒に流通した。ヘキサンおよびその異性体の接触分解を 350～400°C 及び 650°C で行った。低温で行う際には外表面酸点上の反応を抑制するため 2,4-ジメチルキノリン共存下で反応を行った。反応生成物はオンラインの FID-GC (島津、GC-2014) によって分析した。なお、結果に示す選択率は、全てモル数で算出したものである。

(c) 結果と考察

(イ) Al 含有量の異なる H-ZSM-5 のキャラクタリゼーション

得られた H-ZSM-5 の物性を表 III.2.1.2—1 に示す。ICP 測定の結果から得られた H-ZSM-5 の Si/Al 比は 20～660 であることが分かった。アンモニア TPD の結果から、合成した H-ZSM-5 の酸量は、いずれのサンプルにおいても導入された Al 量と同程度であることが分かった。FE-SEM 観察からいずれのサンプルも 1μm 以下の結晶サイズであることが分かった。また、窒素吸脱着測定の結果から算出した BET 比表面積およびマイクロ細孔容積に大きな違いが見られなかったことから、得られた H-ZSM-5 の質は同程度であることが分かった。

表 III.2.1.2—1 Al 含有量の異なる H-ZSM-5 の物性

Si/Al [ICP]	BET 比表面積 [m <sup>2</sup> /g]	マイクロ細孔容積 [cm <sup>3</sup> /g]	結晶サイズ [nm]	酸量 [mmol/g]	Al 含有量 [mmol/g]
20	415	0.18	0.1-1	0.77	0.79
35	437	0.19	0.1-1	0.45	0.46
52	423	0.18	0.1-0.8	0.32	0.31
125	409	0.19	0.5	0.13	0.13
295	415	0.19	0.6	0.053	0.056
660	420	0.19	0.8	0.025	0.025

(イ) H-ZSM-5 の Al 含有量がヘキサン接触分解に及ぼす影響

Al 含有量の異なる H-ZSM-5 を用いて 350～650°C、ヘキサン分圧 5kPa の条件でヘキサン接触分解を行った。350～650°C におけるヘキサン接触分解の 1 次反応速度定数 (*k<sub>c</sub>*) の対数と Al 含有量の対数との関係を図 III.2.1.2—1(A) に示す。いずれの反応温度でも直線関係が得られたことからヘキサン接触分解反応速度の Al 量に対する反応次数を求めた。求めた反応次数と反応温度との関係を図 III.2.1.2—1(B) に示す。

Al に対する反応次数は反応温度が高くなるほど小さくなった。350℃では反応次数 2.3 程度であることから、Al 含有量が多くなるほど著しく反応速度が高くなるのに対し、650℃では 1.1 となり、Al あたりの反応速度はほぼ変わらないことが分かった。

さらに、求めた  $kc$  から低温領域 (350~450℃) および高温領域 (550~650℃) における活性化エネルギーを求めた。求めた活性化エネルギーと Al 含有量との関係を図 III.2.1.2—2 に示す。いずれの反応温度領域においても、Al 含有量が増加するほど活性化エネルギーは低下することが分かった。特に低温領域での活性化エネルギーは高温領域での活性化エネルギーに比べ、いずれの Al 含有量の場合も低くなり、Al 含有量が増加するほど活性化エネルギーの差は大きくなることが分かった。これは、低温領域では Al 含有量が多いほどカルベニウムイオン機構で反応が進行しやすく、Al 含有量がヘキサン接触分解の反応機構に及ぼす影響が大きいためであると考えられる。すなわち、低温領域では Al 含有量が多いものほど活性化エネルギーの低いカルベニウムイオン機構の寄与が高くなったために、Al 含有量の高いものほど活性が高く、低い活性化エネルギーを示したと考えられる。

このことを確かめるために、各反応温度での転化率約 10%における水素、メタン、エタンへの選択率の総和を求めた。各反応温度における選択率の総和と Al 含有量との関係を図 III.2.1.2—3 に示す。低温領域 (~450℃) では Al 含有量の増加と共に選択率の総和が減少していくことが分かる。このことは、低温領域では Al 含有量が多いものほど活性化エネルギーの小さいカルベニウムイオン機構で反応が進行していることを示している。

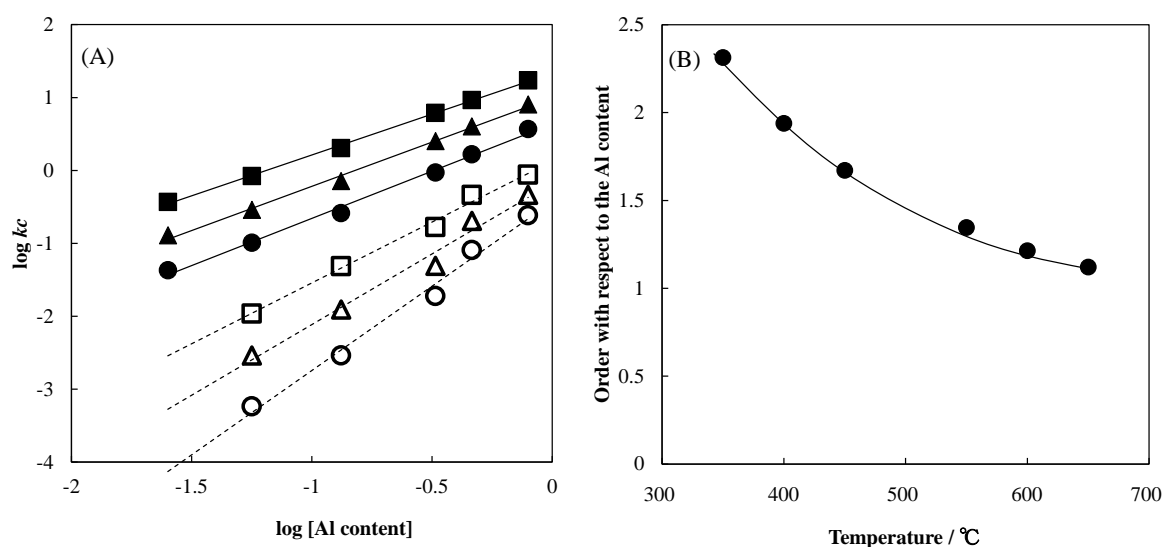
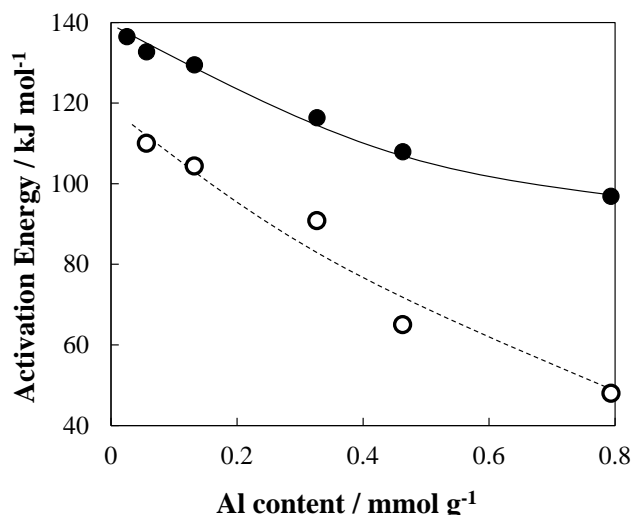


図 III.2.1.2—1 各反応温度におけるヘキサン接触分解 1 次反応速度定数の常用対数と Al 含有量の常用対数との関係

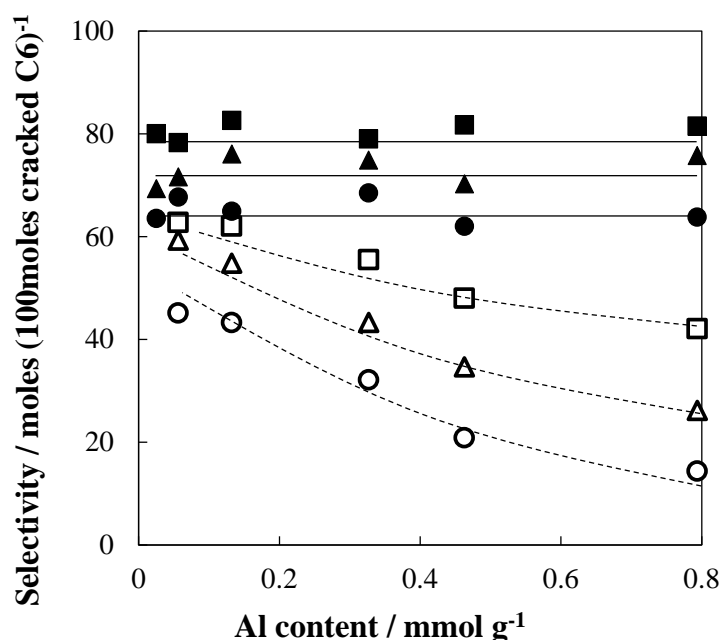
(A) : (○) 350℃、(△) 400℃、(□) 450℃、(●) 550℃、(▲) 600℃、(■) 650℃

(B) : 各反応温度における Al 量に対する反応次数



図Ⅲ.2.1.2—2 活性化エネルギーと Al 含有量との関係:低温領域(○)、高温領域(●)

一方、高温領域（550℃～）においては、選択率の総和は Al 含有量によらず、各温度においてほぼ一定であることが分かった。このことは、高温領域では Al 含有量が反応機構に及ぼす影響が小さいことを示している。反応温度 550、600、650℃における選択率の総和は、Al 含有量によらずそれぞれ約 65、75、80%となることが分かった。したがって、ナフサ接触分解を行う温度領域（550～650℃）において、純粋なブレンステッド酸点のみを持つ H-ZSM-5 を触媒とした場合、Al 含有量によらずカルボニウムイオン機構が支配的となることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.1.2—3 各反応温度における水素、メタン、エタンへの選択率の総和と Al 含有量との関係

(○) 350℃、(△) 400℃、(□) 450℃、(●) 550℃、(▲) 600℃、(■) 650℃

高温領域ではカルボニウムイオン機構が支配的となり、反応機構は Al 含有量に依存しないにもかかわらず、Al 含有量が高くなるほど活性化エネルギーが小さくなった。これは Al の置換サイトが異なるためであると考えられる。<sup>27</sup>Al MAS NMR 測定の結果から、Al 含有量の多い ZSM-5 ほど、Si-O-Al 結合の結合角が小さくなるサイトに置換する Al の割合が多かったことから、このようなサイトに Al が置換することにより生じる活性点は、高いヘキサン接触分解活性を示すことが示唆される。

(ウ) H-ZSM-5 を用いた低い反応温度におけるヘキサン異性体の接触分解

Si/Al 比約 50 の H-ZSM-5 を用いてヘキサンおよびその異性体の接触分解を 350~400℃、C6 パラフィン分圧 40% の条件で行った。表Ⅲ.2.1.2-2 に結果を示す。400℃における反応速度の序列は

ヘキサン ≧ 3-メチルペンタン > 2,3-ジメチルブタン > 2,2-ジメチルブタン

となり活性化エネルギーの序列はその逆となった。このことから、ヘキサンの接触分解は他の異性体の反応にくらべ著しく速く進行することが分かった。400℃でのヘキサン接触分解における水素、メタン、エタンへの選択率の総和は 13%、カルボニウムイオン機構の寄与が小さい、すなわちカルベニウムイオン機構が支配的となり進行していることが分かった。これは、カルベニウムイオン、ヘキサン間のヒドリド移行反応における遷移状態が他のパラフィンに比べ嵩高くないため、比較的容易に進行するためである。選択率の総和から、3-メチルペンタンの接触分解ではカルベニウムイオン機構とカルボニウムイオン機構が同程度進行していることが分かった。しかし、ジメチル体の接触分解では水素、メタン、エタンへの選択率の総和が 80%以上となり、カルボニウムイオン機構が支配的となり、2,2-ジメチルブタンの接触分解では、ほぼカルボニウムイオン機構のみで反応が進行していることが分かった。これは、カルベニウムイオン、パラフィン間のヒドリド移行反応における遷移状態が非常に嵩高いため、細孔内で遷移状態が形成されない、もしくは非常に形成されにくいからであると考えられる。

反応温度が高くなるほどカルボニウムイオン機構が支配的になることが、Al 含有量の異なる H-ZSM-5 を用いた検討で明らかとなっていることから、ナフサ接触分解反応が行われる高い温度 (550℃~) では、ジメチル体の接触分解はカルボニウムイオン機構のみで進行することが予想される。

表Ⅲ.2.1.2—2 350～400℃におけるヘキサン異性体の接触分解

反応気質	反応速度定数 <sup>1)</sup> [10 <sup>2</sup> mol / (g h)]	水素、メタン、エタンへの 選択率の総和 <sup>2)</sup> [moles / (100mol C6 cracked)]	活性化エネルギー [kJ / mol]
ヘキサン	10.5	13.1	65.7
3-メチルペンタン	1.7	56.4	81.0
2,3-ジメチルブタン	0.8	86.5	91.1
2,2-ジメチルブタン	0.5	96.5	111.6

1) 400℃における反応速度定数

2) 400℃、転化率 10%以下における選択率

Reaction conditions; W/F<sub>total</sub>: 1.0～6.2g·h·mol<sub>total</sub><sup>-1</sup>, Partial pressure of C6 paraffins: 40 kPa, Reaction temperature: 350～400℃, Rate at 10 min on stream, 2,4-Dimethylquinoine : 1.1 μLmin<sup>-1</sup>

(エ) H-ZSM-5 を用いた高い反応温度における 3-メチルペンタンの接触分解

Si/Al 比約 50 の H-ZSM-5 を用いてヘキサン、およびその異性体である 3-メチルペンタンの接触分解を 650℃、C6 パラフィン分圧 40%の条件で行った。表Ⅲ.2.1.2—3 に結果を示す。ヘキサンの接触分解と比較し、3-メチルペンタンの接触分解反応速度はわずかに遅いものの、ほとんど同程度であることが分かった。選択率の総和から、3-メチルペンタンの接触分解はカルボニウムイオン機構のみで進行していることが明らかとなった。これは反応温度が高温で、カルボニウムイオン機構に有利な条件であるためである。また、Ⅲ.2.1.1 3)(2)において H-ZSM-5 細孔内の酸点位置の評価と酸点位置分布が接触分解反応に及ぼす影響でも記しているが、カルボニウムイオン機構における遷移状態の嵩高さはヘキサンのような直鎖のパラフィンの場合より、3-メチルペンタンのような分岐パラフィンの場合の方が嵩高い。したがって、H-ZSM-5 を用いた場合、3-メチルペンタンのような分岐パラフィン接触分解は、ヘキサンのような直鎖パラフィンの接触分解に比べ、カルボニウムイオン機構により反応が進行しやすいと考えられる。以上より、650℃においては 3-メチルペンタンのような分岐パラフィン接触分解はカルボニウムイオン機構でのみ反応が進行することが明らかとなった。

表Ⅲ.2.1.2—3 650℃における H-ZSM-5 を用いた C6 パラフィンの接触分解

反応気質	反応速度定数 [mol / (g · h)]	Selectivity to H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> [moles / (100mol paraffin cracked)]
ヘキサン	2.0	74
3-メチルペンタン	1.7	99

Reaction conditions : W/F<sub>total</sub>: 0.1～0.3g·h·mol<sub>total</sub><sup>-1</sup>, Partial pressure of C<sub>6</sub> paraffins: 40 kPa, Reaction temperature: 650℃, Date at 10 min on stream

(2) 劣化メカニズムの解析

i) コーク付着が活性劣化に与える影響

(a) コーク付着触媒の触媒有効係数

反応時間の経過によってコークが析出した場合の *Thiele* 数と触媒有効係数の概念を新たに導入する。まず反応初期におけるコークが析出していないゼオライト触媒における反応速度定数と *Thiele* 数は以下に定義される。

$$k_{\text{obs}} = \eta \times k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} \quad (\text{式 III.2.1.2-1})$$

$$\phi = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} \rho_m}{D_{eA}}} \quad (\text{式 III.2.1.2-2})$$

反応時間の経過によるコーク析出によって影響を受けるのは、反応速度定数  $k$ 、結晶内拡散係数  $D_{eA}$  である。また触媒の外表面積  $S_p$  も外表面にコークが析出することで見掛け上は影響を受ける。そこでコークが析出したゼオライト触媒を以下に定義する。

$$k_{\text{obs}}^{\text{coke}} = \eta^{\text{coke}} \times k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} (1 - \Delta G / G_0) \quad (\text{式 III.2.1.2-3})$$

$$\phi^{\text{coke}} = \frac{V_p}{S_p (1 - \alpha)} \sqrt{\frac{k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} (1 - \Delta G / G_0) \rho_m}{D_{eA, \text{coke}}}} \quad (\text{式 III.2.1.2-4})$$

ここで  $\alpha$  はコークの外表面被覆率、 $G$  は活性点量（ゼオライトの場合は酸量）である。この式は反応速度定数  $k$ 、結晶内拡散係数  $D_{eA}$  の変化が考慮されており、また外表面積  $S_p$  もコーク析出の影響を受ける。反応速度定数  $k$  や結晶内拡散係数  $D_{eA}$  は実測される値を使用し、活性点量  $G$  は  $\text{NH}_3$ -TPD により観測される強酸点量の変化を用いれば良い。一方、外表面被覆率  $\alpha$  は計測することができない為、以下の式によって導出する。まず式 III.2.1.2-3 から次の関係式が得られる。

$$\frac{k_{\text{obs}}^{\text{coke}}}{k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} (1 - \Delta G / G_0)} = \eta^{\text{coke}} \quad (\text{式 III.2.1.2-5})$$

この式 III.2.1.2-5 からコーク析出ゼオライト触媒の触媒有効係数を算出することができる。触媒有効係数が求められることが出来れば *Thiele* 数が求まる。また式 III.2.1.2-4 を変形することで、式 III.2.1.2-6 を得る。

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\phi^{\text{coke}}} \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{k_{\text{nano}}^{\text{fresh}} (1 - \Delta G / G_0) \rho_m}{D_{eA}}} \quad (\text{式 III.2.1.2-6})$$

以上より、推算した外表面被覆率  $\alpha$  を用いてコーク析出ゼオライト触媒の *Thiele* 数と触媒有効係数を予測することが可能となり、これらの概念を導入した反応工学的解析を行うことで、より詳細に接触分解反応における現象を解明することができる。

反応原料にメチルシクロヘキサンを原料に用いた接触分解反応によりコークが付着した MFI 型ゼオライト触媒の *Thiele* 数  $\phi$  と触媒有効係数  $\eta$  を算出した結果を図 III.2.1.2—4 と表 III.2.1.2—4 に示す。反応温度は 923K、MFI 型ゼオライトの Si/Al 比は 210 である。活性点減少量  $\Delta G/G_0$  は  $\text{NH}_3$ -TPD で観測される強酸点を、ミクロ孔容積減少量  $\Delta V/V_0$  は窒素吸着等温線から観測される細孔容積を使用した。コークが付着していない場合、ナノ結晶の触媒有効係数は 0.99 であるため極めて反応律速に近い状態で反応が進行するため、反応原料が受ける拡散抵抗は無視できるほど小さい。しかしながらマクロ結晶の触媒有効係数は 0.22 であり拡散律速領域に近い状態で反応が進行しているため、細孔内拡散の影響が無視できないことが分かる。このマクロ結晶についてコーク付着の影響を見てみると、コーク付着量の増加に伴い触媒有効係数が向上することが示唆された。これは図 III.2.1.2—5 のアレニウスプロットに示すコーク付着に伴う大幅な反応速度定数の低下に起因しており、反応時間の進行に伴い細孔内の拡散性は向上することが考えられる。この現象は直鎖パラフィンである  $n$ -ヘキサンを反応原料に用いた場合も同様に観測される。

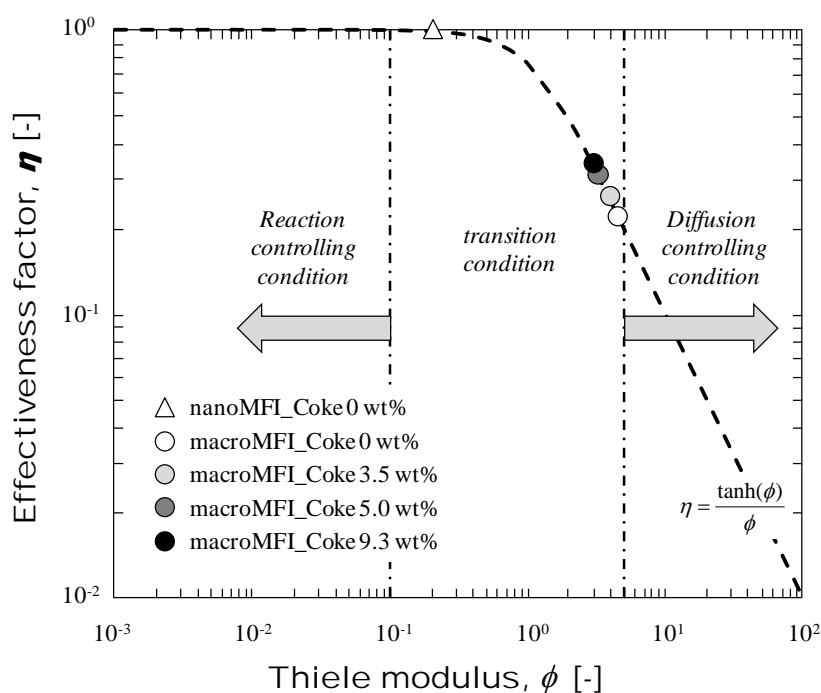
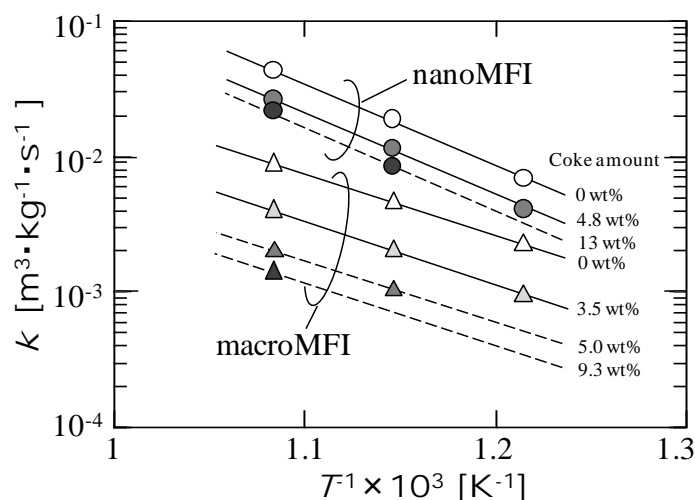


図 III.2.1.2—4 MFI 型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解反応の *Thiele* 数と触媒有効係数の関係(T=923K)

表Ⅲ.2.1.2—4 Thiele 数と触媒有効係数

(in methyl-cyclohexane cracking reaction at 923K over MFI-type zeolites)

	Coke[wt%]	$\eta^{\text{fresh}}, \eta^{\text{coke}}[-]$	$\phi^{\text{fresh}}, \phi^{\text{coke}}[-]$	$\alpha[-]$	$\Delta V/V_0[-]$	$\Delta G/G_0[-]$
nanoMFI	0	0.99	0.21	0	0	0
macroMFI	0	0.22	4.6	0	0	0
	3.5	0.26	3.9	0.28	0.17	0.64
	5.0	0.30	3.3	0.45	0.26	0.85
	9.3	0.33	3.0	0.51	0.30	0.90



図Ⅲ.2.1.2—5 MFI 型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解反応の速度定数の Arrhenius プロット

(b) コーク付着が拡散特性に及ぼす影響

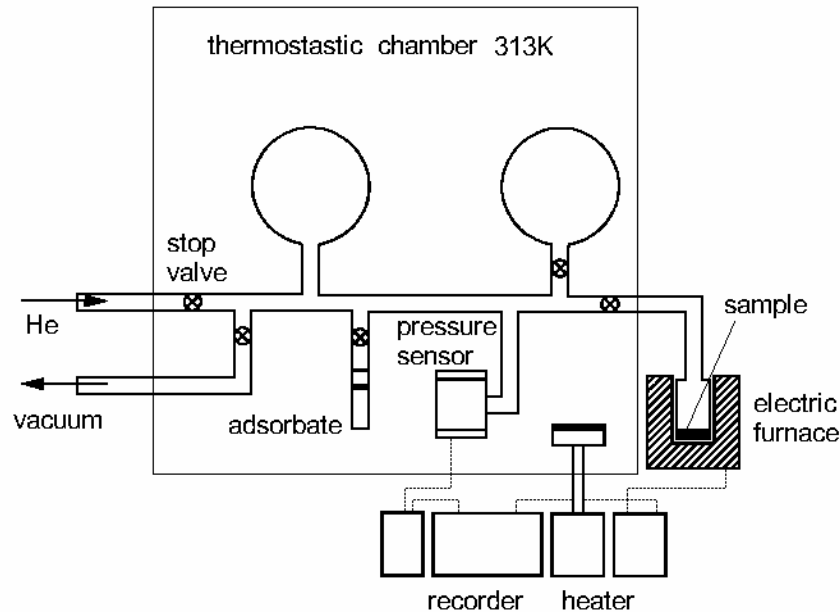
(f) MFI 型ゼオライト結晶内拡散係数測定

吸着剤には酸量やコーク量の異なる MFI 型ゼオライトを用いた。MFI 型ゼオライトはケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) を Si 源に、テンプレートとしてテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を用いて母液を調製し、 $\text{pH}=9.5$  にした後、オートクレーブ中で 423K、72h の条件で水熱合成した。得られた結晶粉末を蒸留水で洗浄、乾燥した後、テンプレートを除去するため 773K で空気焼成し、さらにゼオライト中のナトリウムカチオンを除去するため硝酸アンモニウム水溶液中で処理した。合成した MFI 型ゼオライトの結晶構造は XRD (JEOL JDX-8020)、粒子サイズは SEM (JEOL JSM-6500F)、細孔特性は窒素吸着法 (Bell-sorp mini) により確認し、全てが MFI 型ゼオライトで、Al 量に依らず高い結晶性を有していることを確認した。Coke 付着ゼオライトはこれらの合成したゼオライトを用いて、*n*-ヘキサンとメチルシクロヘキサンの接触分解反応 (650°C) を所定の時間行い作成した。作成した Coke 付着ゼオライトの Coke 量は TG により測定した。拡散物質には、ナフサ原料の炭化水素種のモデル物質としてパラフィンである *n*-ヘキサンを用いた。

気相での結晶内拡散係数測定は図Ⅲ.2.1.2—6 に示す装置で行った。まず、吸着剤 約 0.05 ~ 0.15g をセル内に仕込み、823K で 2h 真空焼成した後、所定の測定温度 (473~573K)



に設定した。次いで、303K に保った恒温層中のバルーン内に拡散物質を既知量（0.13～0.93kPa）導入し、続いて試料部とバルーンを接続しているバルブを開け、触媒試料に拡散物質を吸着させた。そのときの系内の圧力変化を測定し、吸着量の経時変化を求めた。



図Ⅲ.2.1.2—6 気相拡散係数装置図

測定条件における MFI 型ゼオライトについての *Fick* の拡散方程式の解は次のような級数解で表されることが分かっている<sup>1)</sup>。

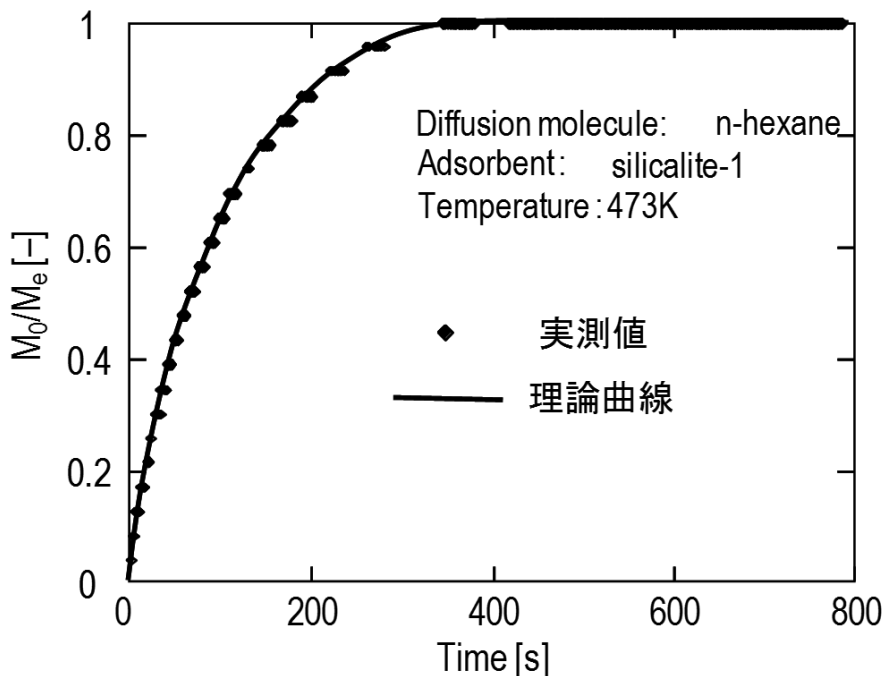
$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{D_{ad} q_n^2 t}{L^2}\right) \quad (\text{式Ⅲ.2.1.2—7})$$

ただし、 $\alpha = V/(a_m WHL)$ ,  $\tan q_n = -\alpha q_n$  (式Ⅲ.2.1.2—8)

ここで、 $M_t$  は時間  $t$  における吸着量、 $M_e$  は平衡状態での吸着量、 $L$  は拡散距離半径、 $D_{ad}$  は吸着過程の結晶内拡散係数を表す。定容法で測定される吸着量  $(M_t)_{obs}$  には、結晶内への吸着量  $M_t$  のほかに結晶外表面への吸着量  $M_s$  が含まれる。従って、測定された見かけの吸着量の経時変化を拡散係数の算出に用いると誤差を生じることになる。ここで、拡散物質の結晶外表面への吸着速度は結晶内への吸着速度と比較して非常に速く、結晶外表面への吸着は非常に短い時間で平衡に達すると考えられる。従って、結晶内への真の吸着量は次式で表すことができる。

$$M_t/M_e = \{(M_t)_{obs} - M_s\} / \{(M_e)_{obs} - M_s\} \quad (\text{式Ⅲ.2.1.2—9})$$

測定した吸着量の経時変化と式Ⅲ.2.1.2—7～9 から得られる理論値を用いてフィッティングすることで  $M_s$  と  $D_{ad}$  の値を求めた。一例として図Ⅲ.2.1.2—7 に Silicalite-1 について  $n$ -ヘキサンの見かけの吸着量の経時変化を測定した一例を示す。



図Ⅲ.2.1.2—7 吸着量の経時変化の一例

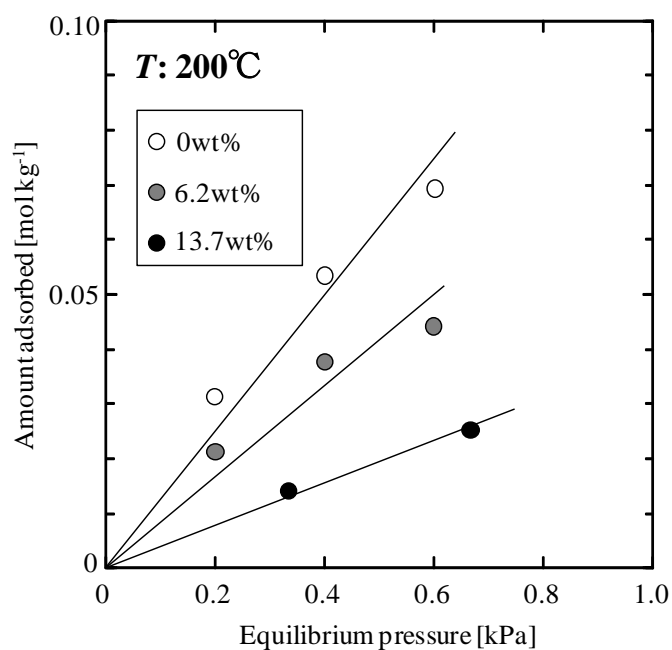
(i) 結果と考察

今回作成した吸着材の一覧を表Ⅲ.2.1.2—5 に示す。Si/Al 比、反応原料、コーク析出量が拡散性に及ぼす影響について検討した。図Ⅲ.2.1.2—8、図Ⅲ.2.1.2—10、図Ⅲ.2.1.2—12 に示した  $n$ -ヘキサン (HX) 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト (Si/Al=100)、HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト (Si/Al=210)、MCH 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト (Si/Al=210) における  $n$ -ヘキサンの吸着等温線を見ると、いずれの吸着材においても、コーク析出量の増大に伴い吸着量が減少していることが確認された。これはコーク析出に伴って吸着場が減少したためであると考えられる。次に図Ⅲ.2.1.2—9、図Ⅲ.2.1.2—11、図Ⅲ.2.1.2—13 に示した HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト (Si/Al=100)、HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト (Si/Al=210)、メチルシクロヘキサン (MCH) 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト (Si/Al=210) における  $n$ -ヘキサンの拡散係数測定結果を見ると、コーク析出に伴い結晶内拡散係数が増加していることが確認された。これはコークが析出することで、 $n$ -ヘキサンの酸点上での滞留が拡散に及ぼす影響が小さくなることに起因していると考えられ、コーク量の増加に伴い結晶内拡散係数が Silicalite-1 の示す値に近くなることが分かった。このようにコークの析出は、反応速度を低下させ触媒活性の低下の原因となるが、反応原料や触媒の Si/Al 比に依らず拡散性は向上することが分かった。図Ⅲ.2.1.2—14 に見掛けの活性点量に対する結晶内拡散係数と有効拡散係数を示す。見掛けの活性点量は  $ac$ -NH<sub>3</sub>-TPD 法によって観測された強酸点のピーク面積から算出した。この図から見てとれるように、見掛けの活性点量に対する結晶内拡散係数は一本の直線で相関

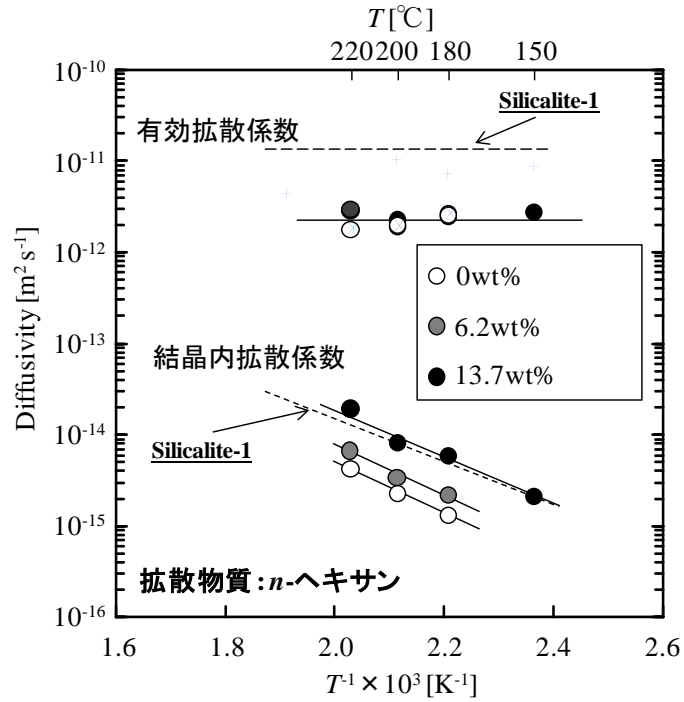
されることが示唆され、見掛けの活性点量の減少に伴い Silicalite-1 の結晶内拡散係数に近づくことが分かった。

表Ⅲ.2.1.2—5 拡散係数測定に使用した吸着材 (MFI 型ゼオライト)

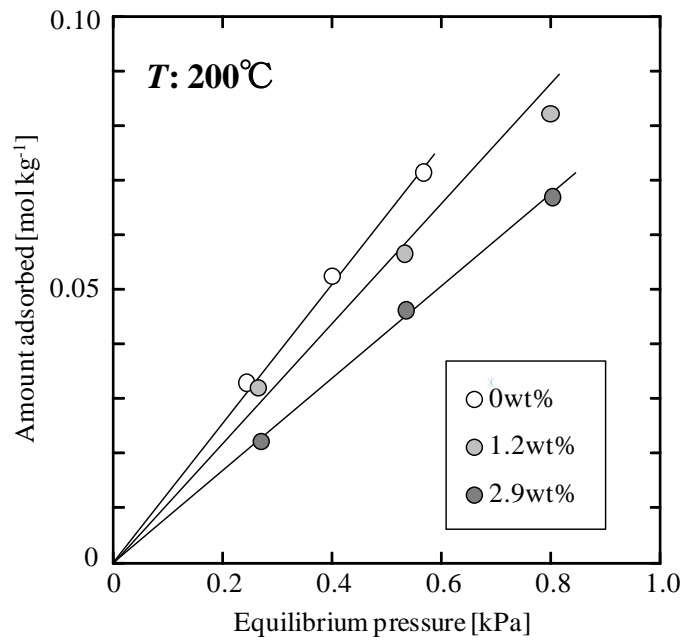
sample	Si/Al	reactant	reaction time[h]	coke amount [wt%]
Silicalite-1_Fresh	$\infty$	-	-	-
MFI(100)_Fresh	100	-	-	-
MFI(100)_HX_1.2wt%	100	<i>n</i> -hexane	5.5	6.2
MFI(100)_HX_2.9wt%	100	<i>n</i> -hexane	10.5	13.7
MFI(150)_Fresh	150	-	-	-
MFI(210)_Fresh	210	-	-	-
MFI(210)_HX_6.2wt%	210	<i>n</i> -hexane	2.5	1.2
MFI(210)_HX_13.7wt%	210	<i>n</i> -hexane	10.5	2.9
MFI(210)_MCH_3.5wt%	210	methyl-cyclohexane	3.5	3.5
MFI(210)_MCH_9.3wt%	210	methyl-cyclohexane	10.5	9.3



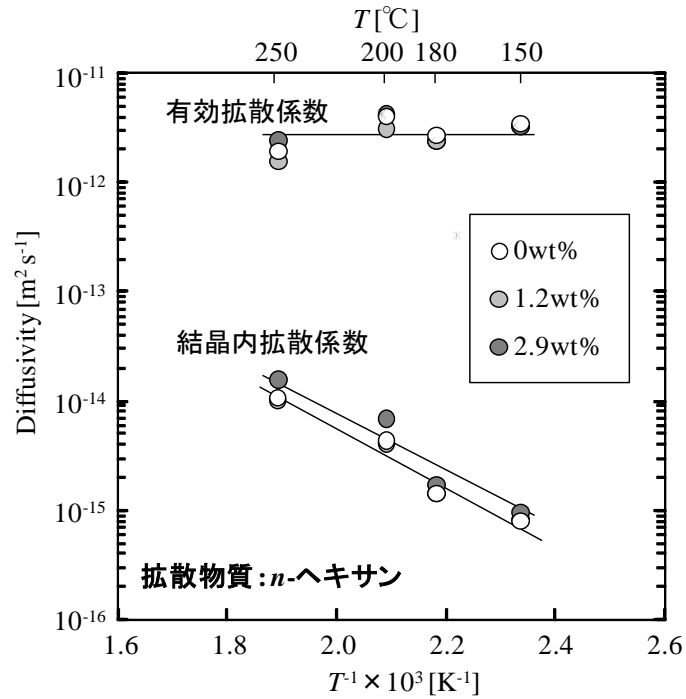
図Ⅲ.2.1.2—8 *n*-へキサン吸着等温線  
(HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト、Si/Al = 100、200°C)



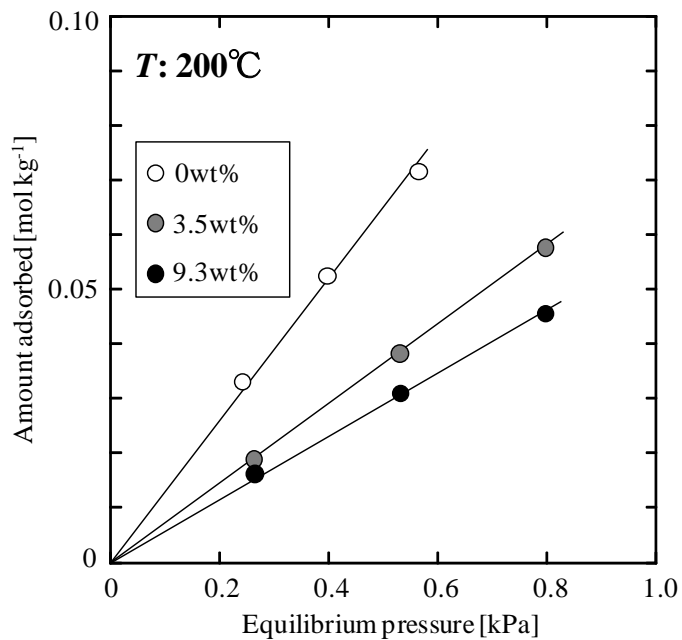
図Ⅲ.2.1.2—9 n-ヘキサンの MFI 型ゼオライト結晶内拡散係数  
(HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト、Si/Al = 100、200°C)



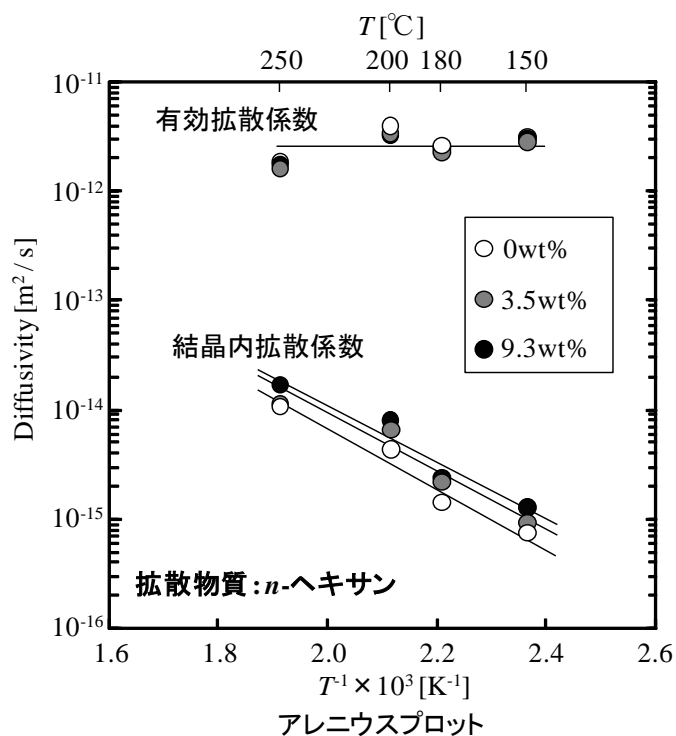
図Ⅲ.2.1.2—10 n-ヘキサン吸着等温線  
(HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト、Si/Al = 210、200°C)



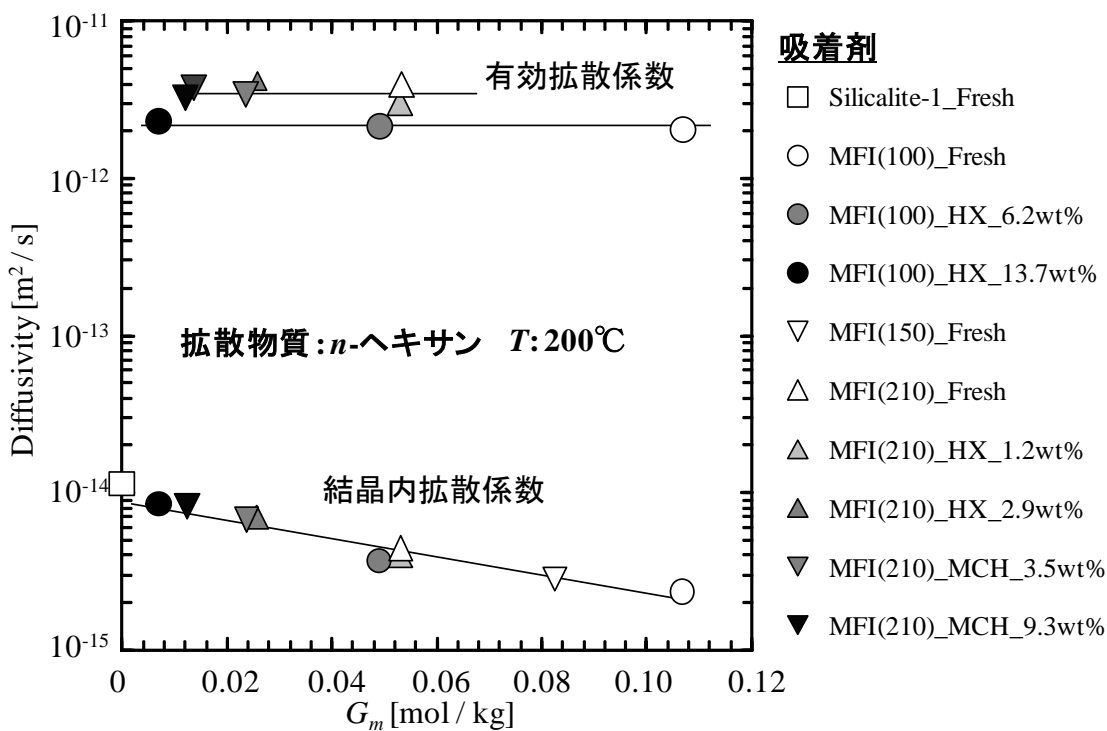
図Ⅲ.2.1.2—11 *n*-ヘキサンの MFI 型ゼオライト結晶内拡散係数  
(HX 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト、Si/Al = 210、200°C)



図Ⅲ.2.1.2—12 *n*-ヘキサン吸着等温線  
(MCH 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト、Si/Al = 210、200°C)



図Ⅲ.2.1.2—13 n-ヘキサンの MFI 型ゼオライト結晶内拡散係数 (MCH 由来コーク付着 MFI 型ゼオライト、Si/Al = 210、200°C)



図Ⅲ.2.1.2—14 見掛けの活性点量に対する結晶内拡散係数と有効拡散係数

(ウ) 使用記号

$a_m$	outer surface area of zeolite crystal, $m^2kg^{-1}$
$D_{ad}$	intracrystalline diffusivity, $m^2s^{-1}$
$D_{eff}$	effective diffusivity, $m^2s^{-1}$
$D_s$	self-diffusivity, $m^2s^{-1}$
$H$	partition factor
$K$	slop of adsorption isotherm
$L$	half of crystal size of hexagonal slab shape material
$M_e$	amount adsorbed at adsorption equilibrium state, $mol\ kg^{-1}$
$M_s$	amount adsorbed on the outer surface of the zeolite crystal, $mol\ kg^{-1}$
$M_t$	amount adsorbed inside the zeolite crystal at time $t$ , $mol\ kg^{-1}$
$q$	total amount adsorbed within solid catalyst, $mol\ kg^{-1}$
$R$	gas constant, $8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$t$	time, s
$T$	temperature, K
$W$	mass of zeolite, kg
$\rho$	density of zeolite crystal, $kg\ m^{-3}$

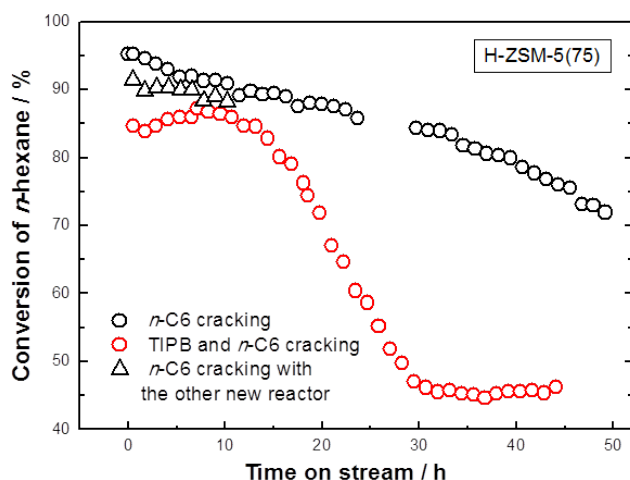
(引用文献)

1) J. Crank, "Mathematics of Diffusion", Oxford Science Publications

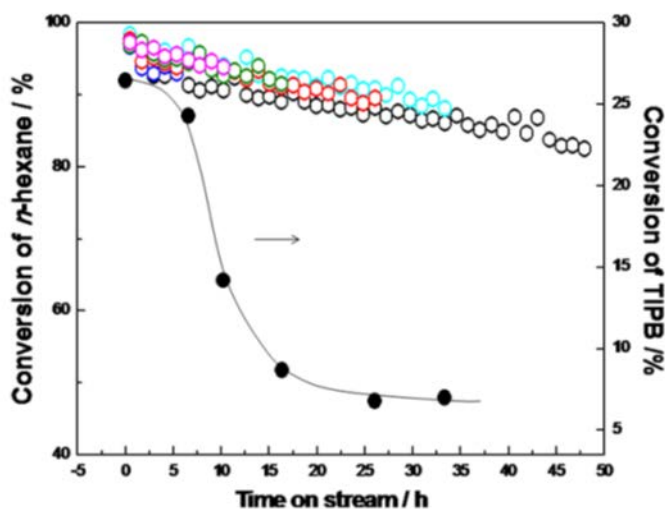
ii) 外表面酸点の影響

H-ZSM-5 触媒上での  $n$ -ヘキサンのクラッキングにおけるコーク生成量は、反応温度  $650^\circ\text{C}$ 、WHSV  $10\text{h}^{-1}$ 、流通時間 24h 程度で、しばしば 20wt%を超える値を示す。それにもかかわらず 24h 後においてもある程度の触媒活性を示すことから、生成したコークのかなりの部分は H-ZSM-5 の結晶外表面に堆積しているものと予想される。そこでクラッキング反応を行った H-ZSM-5 を触媒として、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB) のクラッキングを行った。ZSM-5 の細孔径より大きい TIPB 分子は細孔内に入れず、外表面でのみ反応することが可能である。図 III.2.1.2—15 に、H-ZSM-5(Si/Al=75)を触媒に用いたときのヘキサン転化率の経時変化を示す。黒丸で示したのはヘキサンのクラッキングのみを 48h 連続して行ったときの結果であり、転化率が流通時間とともにゆっくりと低下した。一方赤丸で示したのは、同じ H-ZSM-5(75)を用いたときの結果であるが、このときは TIPB の影響を知るためヘキサンのクラッキングを数回中断し、そのたびに TIPB のクラッキングを行った。具体的にはまず始めに TIPB のクラッキングを  $350^\circ\text{C}$ において 1h 行った後で、 $650^\circ\text{C}$ に昇温してヘキサンのクラッキングを行い、さらに途中流通時間 7、18、24、40h においてそれぞれ TIPB のクラッキングを行った。図から明らかなように、初期転化率が低だけでなく、10~30h の間で転化率が大きく低下し熱分解と同程度の値となった。このようにヘキサンのクラッキングのみを行った場合と比べて明らかな活性低下の加速が見られたことから、一度 TIPB のクラッキングを行った触媒は連続して使用できないことが明らかとなった。そこでヘキサンのクラッキングにおいて流通時間とともに外表

面がコークで被毒される様子を知るため、常に新しい触媒を用いてヘキサンのクラッキングを開始し、目標の流通時間まで反応を行ったところで TIPB のクラッキングを行うこととした。



図Ⅲ.2.1.2—15 ヘキサンのクラッキングに及ぼす 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンクラッキングの影響

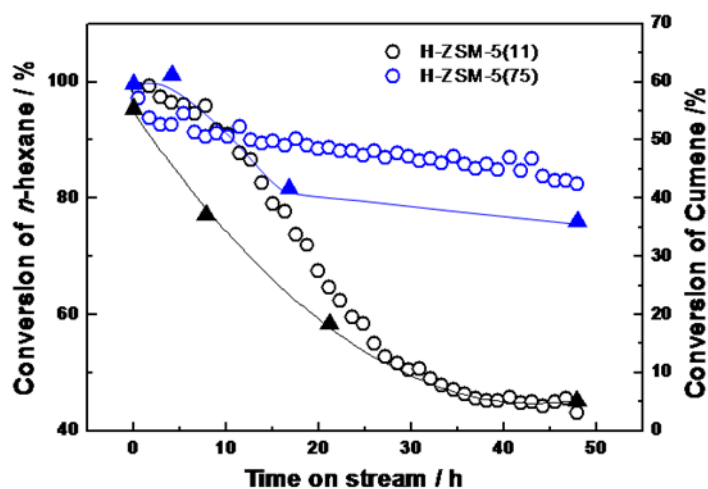


図Ⅲ.2.1.2—16 ヘキサンのクラッキングに用いた H-ZSM-5(75)の 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンクラッキングに対する活性の経時変化

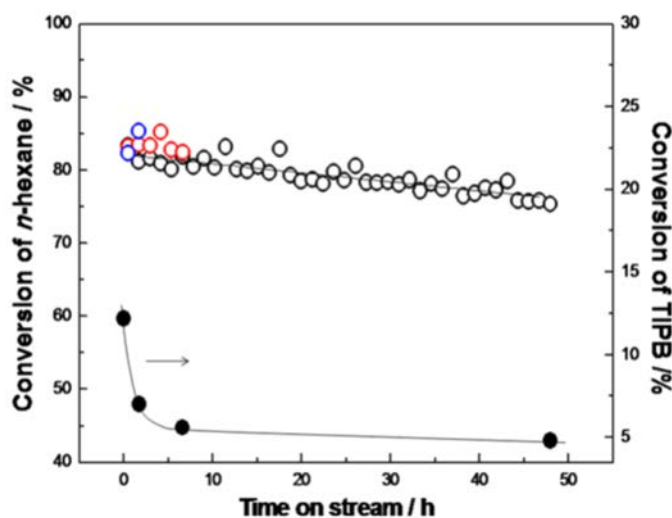
図Ⅲ.2.1.2—16 に、H-ZSM-5(75)を用いて上記の方法で反応を行った結果を示す。ヘキサンのクラッキングは合計 6 回行ったが、転化率の再現性は良好であった。ヘキサン転化率が緩やかに低下したのとは対照的に、TIPB 転化率は流通時間 5~15h で急激に低下し、初期転化率の 1/5 程度になった。これはヘキサンのクラッキングにおいて反応開始とともにゼオライトの外表面酸点の不活性化が短時間で進行することを示す。おそらくコークが主にゼオライト外表面に堆積し、外表面酸点を被毒するものと考えられる。15h 以降もヘキサン転化率の低下の様子が大きく変わらないことから、ヘキサンのクラッキングは主に



ゼオライトの細孔内で進行しているものと推定される。そこで TIPB の代わりに、細孔内に侵入可能な分子であるクメンを用いて同様な実験を行った (図Ⅲ.2.1.2—17)。



図Ⅲ.2.1.2—17 ヘキサンクラッキングに用いた H-ZSM-5(75)のクメンクラッキングに対する活性の経時変化

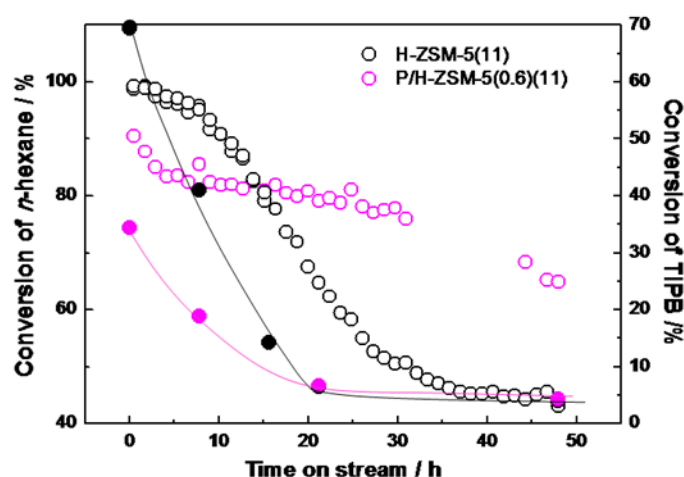


図Ⅲ.2.1.2—18 ヘキサンクラッキングに用いたリン添加 H-ZSM-5(75)の 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンクラッキングに対する活性の経時変化

ここでは H-ZSM-5(75)に加えて H-ZSM-5(11)の結果も示す。いずれのゼオライト上でも、ヘキサン転化率とクメン転化率の経時的低下は、おおむね同様な傾向を示した。このことから、ヘキサンのクラッキングはゼオライト細孔内の酸点上で起こることが確認された。

リン添加の効果を TIPB の反応で調べた結果を、図Ⅲ.2.1.2—18 に示す。H-ZSM-5(75)に P/Al=0.5 (原子比) でリンを添加した触媒を用いた。リン添加によりヘキサンの初期転化率は 10%以上低下したが、転化率の経時的低下は抑制された。TIPB 転化率を見ると、未使用触媒 (流通時間 0) 上の値がリン添加により約 2 分の 1 に低下し、また反応開始直後から急激な低下が見られた。添加したリンが H-ZSM-5 の外表面酸点を大きく不活性化

していることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.1.2—19 ヘキサンクラッキングに用いたリン添加 H-ZSM-5(11)の 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンクラッキングに対する活性の経時変化

図Ⅲ.2.1.2—19 に、同様な検討を H-ZSM-5(11)に対して行った結果を示す。H-ZSM-5(11)は高い初期活性を示したが、活性低下が著しく約 40h で完全に失活した。一方、リンを添加すると活性低下は大きく抑制され、約 15h 後には H-ZSM-5(11)より高い転化率を与えた。TIPB 転化率の低下から、このときも加えたリンが外表面酸点を被毒していることが分かる。また、48h 後のコーク生成量は H-ZSM-5(11)で 27wt%であったが、リン添加触媒では 17wt%へと低下した。外表面酸点がコーク形成の主要な活性点であると考えられる。

ここで、リンが細孔内に付着して細孔径を狭めているかについて検討する。SDA フリーで調製した H-ZSM-5(Si/Al=15)およびこれにリンを P/Al=0.6 添加した P/H-ZSM-5(15)を用いて、ヘキサンのクラッキングを行い、生成したキシレンの異性体分布を求めた。その結果、分子径が最も小さいパラキシレンの分率が、H-ZSM-5(15)では 31%、P/H-ZSM-5(15)では 53%であった。キシレン異性化の活性点をリンが被毒している可能性を否定できないが、添加したリンがゼオライトの細孔を狭めたため形状選択性が向上した可能性がある。

以上の結果より、コーク生成について以下のことが明らかとなった。

- ①コークは ZSM-5 の結晶外表面に主に堆積し、外表面酸点を大きく不活性化する。
- ②コークが外表面に堆積しても、コーク量が少ない間は細孔内酸点上でのクラッキングに対する触媒活性はすぐには低下しない。

これらの結果から、ZSM-5 の結晶外表面に生成するコークは反応初期では緻密ではなく、ヘキサンが拡散できる空間が開いていると予想される。ただし、コークが堆積した H-ZSM-5 の細孔径分布を測定したが、そのような空間に起因すると考えられる新たな細孔の形成は検出されなかった。

### iii) コーク生成に対する選択性

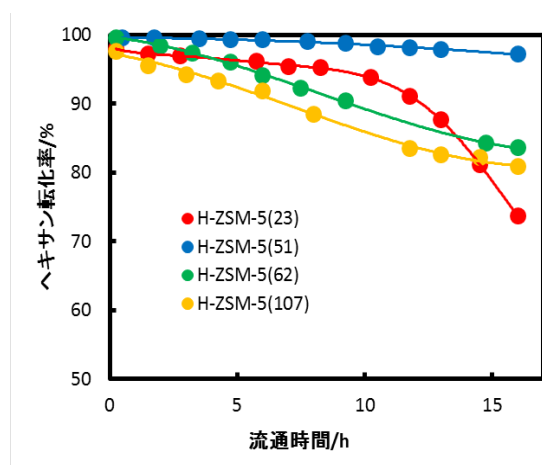
#### (a) 全生成物に対するコーク選択性

各種 H-ZSM-5 触媒を用いたクラッキングの結果から、触媒寿命は「コーク生成量」のみでなく、コークが堆積しても活性を保つ「コーク許容量」にも依存する。本項では前者

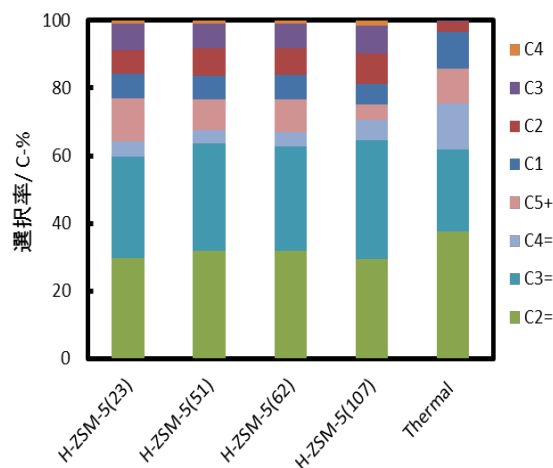
の指標として、反応結果から各触媒の「コーク生成に対する選択性」を求め、H-ZSM-5の酸濃度や結晶子径が選択性に及ぼす影響を明らかにする。コーク生成量は反応開始（流通時間 0h）から反応終了（流通時間 t h）までの積算値  $C_{0-t}$  ( $\text{g}\cdot\text{g}\cdot\text{cat}^{-1}$ )として求められるため、生成物に関しても 0~t h での積算量  $P_{0-t}$  ( $\text{g}\cdot\text{g}\cdot\text{cat}^{-1}$ )（実際にはヘキサンの積算転化量）を求め、全生成物に対するコーク選択率  $S_{\text{coke}}$  (wt%)を以下のように算出した。

$$S_{\text{coke}} (\text{wt}\%) = 100C_{0-t}/P_{0-t} \quad (\text{式III.2.1.2—10})$$

まず、H-ZSM-5のSi/Al比の影響を明らかにするため、反応温度 675°Cにおいてヘキサンのクラッキングを行った。Si/Al比の異なる (Si/Al=23, 51, 62, 107) H-ZSM-5は通常の水熱合成およびイオン交換により調製した。図III.2.1.2—20にヘキサン転化率の経時変化を、図III.2.1.2—21に各生成物への初期選択率を示す。ここでは初期転化率を同程度にするため、触媒中に含まれるAlの量が 42 $\mu\text{mol}$ となるように触媒量を調節した。



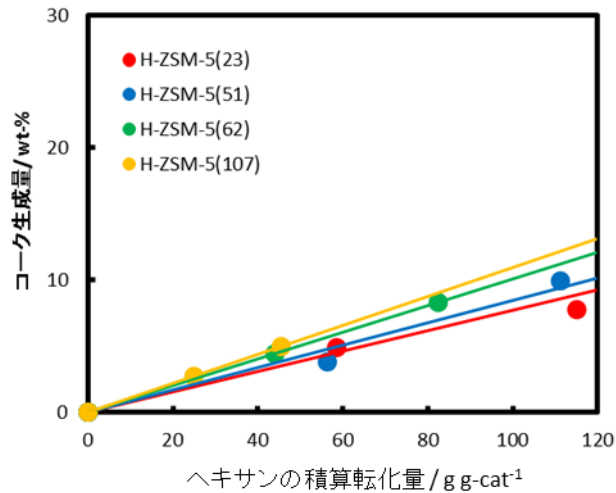
図III.2.1.2—20 Si/Al比の異なるH-ZSM-5を触媒としたヘキサンのクラッキング



図III.2.1.2—21 クラッキング生成物の選択性に及ぼすSi/Al比の影響

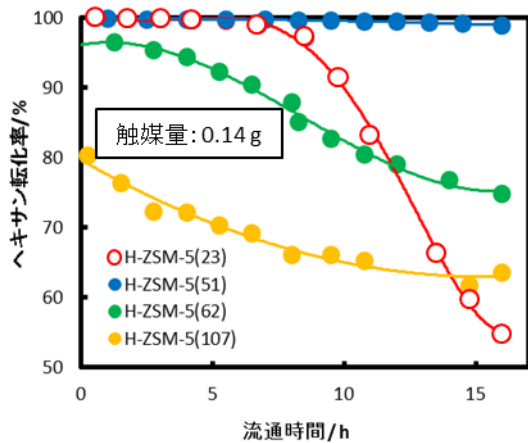
初期転化率は 97~99%と狙い通りほぼ同程度の値を示した。選択率も Si/Al 比によらずほぼ同程度の値を示した。図III.2.1.2—20から、16hの反応に対して熱分解による寄与（転化率 34%）を差し引いてヘキサンの積算転化量を求め、TGによりコーク生成量を求めた。

また各触媒について流通時間 8hの反応を行い、同様なデータを求めた。図III.2.1.2—22に示すように、コーク生成量はヘキサン積算転化量に比例して直線的に増加した。また、Si/Al比によらず直線の傾きがほぼ同程度 ( $S_{\text{coke}}=0.08\text{wt}\%$ に相当)となった。したがって、ここで用いた H-ZSM-5 に関しては、Si/Al 比によらず  $S_{\text{coke}}$  が一定の値を示すこと、すなわち反応したヘキサンがコークになる割合が一定であることが明らかとなった。

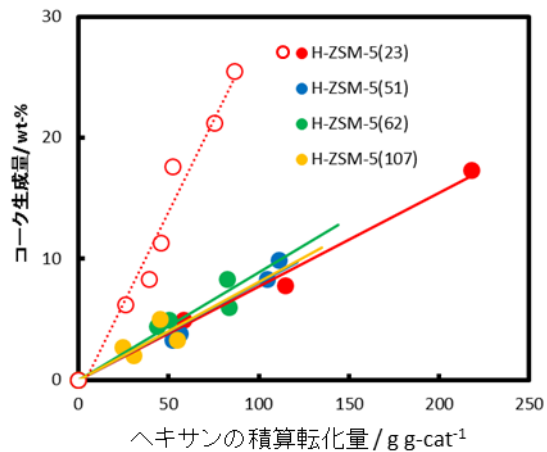


図Ⅲ.2.1.2—22 コーク生成量とヘキサンの積算転化量との関係  
(直線の傾き= $S_{\text{coke}}$ )

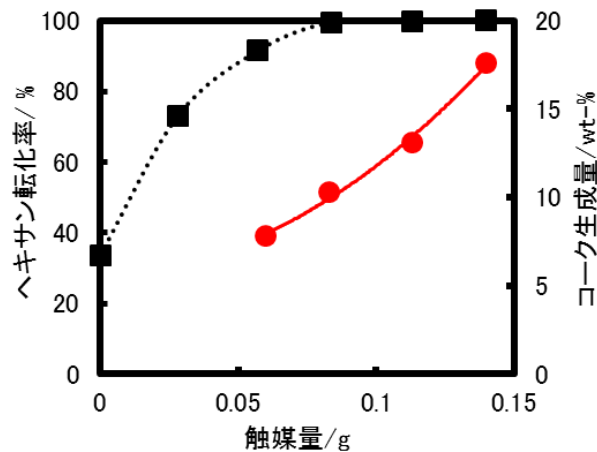
触媒量を 0.14g にそろえて同様な検討を行ったところ、図Ⅲ.2.1.2—23 に示すように Al 含有量が最も多い H-ZSM-5(23)において急激な転化率の低下が見られた。コーク生成量とヘキサン積算転化量との関係を、図Ⅲ.2.1.2—23 のデータと合わせてプロットすると、図Ⅲ.2.1.2—24 の結果が得られた。H-ZSM-5(23)を 0.14g 用いたとき (○) だけ傾きが大きい直線となった。すなわちこのときの H-ZSM-5(23)だけが例外的に高い  $S_{\text{coke}}$  を与えた。



図Ⅲ.2.1.2—23 Si/Al 比の異なる H-ZSM-5 を触媒としたヘキサンのクラッキング  
触媒量一定(0.14 g)、 $T=675^{\circ}\text{C}$



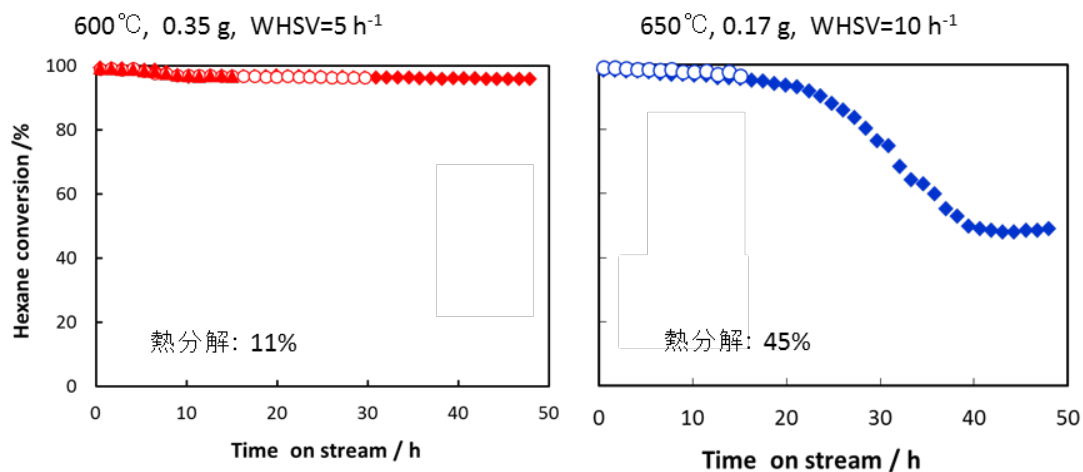
図Ⅲ.2.1.2—24 コーク生成量とヘキサンの積算転化量との関係  
(図Ⅲ.2.1.2—20 および 23 のデータ)



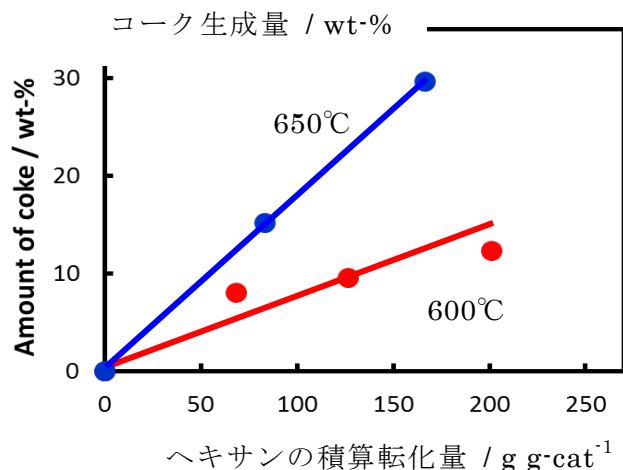
図Ⅲ.2.1.2—25 転化率およびコーク生成量に及ぼす触媒量の影響  
(触媒：H-ZSM-5(23))

この H-ZSM-5(23)について、触媒量を減らしたときの初期転化率とコーク生成量（16h 後）の変化を図Ⅲ.2.1.2—25 に示す。右端のデータが触媒量 0.14g のときのものである。触媒量を 0.08g まで減らしても転化率はほぼ 100%であり、0.14g という触媒量は過剰であることが分かる。コーク生成量を見ると、触媒量の減少とともに大きく低下し、0.08g のとき約 2 分の 1 となった。以上の結果から、過剰の触媒量を用いると逐次反応の最終生成物の 1 つであるコークの生成が優勢になり、 $S_{\text{coke}}$  が高くなるものと考えられる。すなわち同じ触媒を用いても、触媒量が適正量を超えるとコーク選択率が高くなり、触媒寿命が短くなることが分かった。

H-ZSM-5 の長寿命化には、コーク選択率を低くすることが必要である。そこで触媒量以外の反応条件として、反応温度についても検討した。H-ZSM-5(51)を用いて、600℃および 650℃でヘキサンのクラッキングを行った結果を、図Ⅲ.2.1.2—26 に示す。



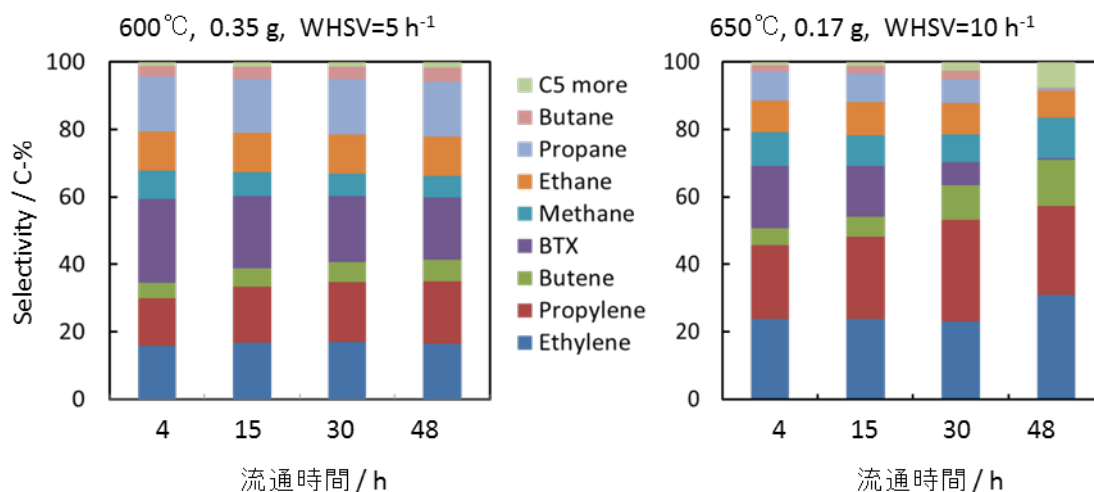
図Ⅲ.2.1.2—26 転化率に及ぼす反応温度の影響（触媒：H-ZSM-5(51)）



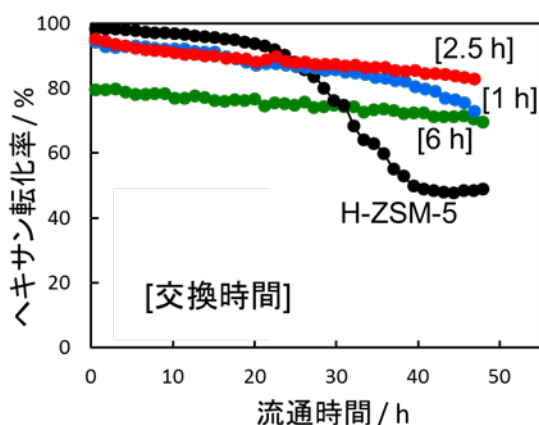
図III.2.1.2—27 コーク選択性に及ぼす反応温度の影響  
(触媒：H-ZSM-5(51))

600°Cでは触媒量を2倍とし、初期転化率を約98%にそろえた。650°Cでは流通時間20hあたりから転化率の低下が観察され、40h後には熱分解(45%)のレベルになった。これに対し600°Cでは、48h後も95%以上の転化率が得られた。

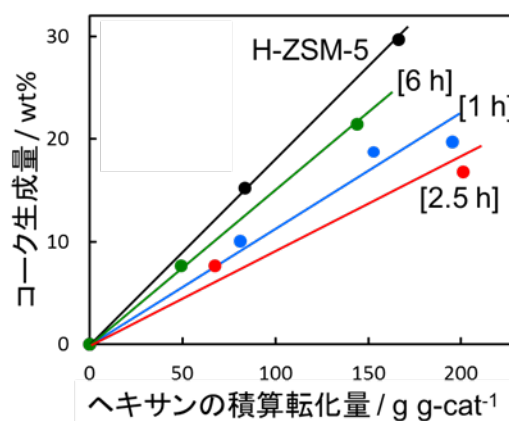
コーク生成量とヘキサン積算転化量の関係は、図III.2.1.2—27に示すように、600°Cの方が明らかに低い傾きをもち、 $S_{\text{coke}}$ が低いことが分かる。ただし、図III.2.1.2—28に示すように、プロピレン選択率は650°Cの方がはるかに高い。以上から、600°Cでの反応は触媒寿命の延長には有利であるが、プロピレン製造の観点からは650°Cの方が好ましいと考えられる。



図III.2.1.2—28 生成物の選択性に及ぼす反応温度の影響 (触媒：H-ZSM-5(51))



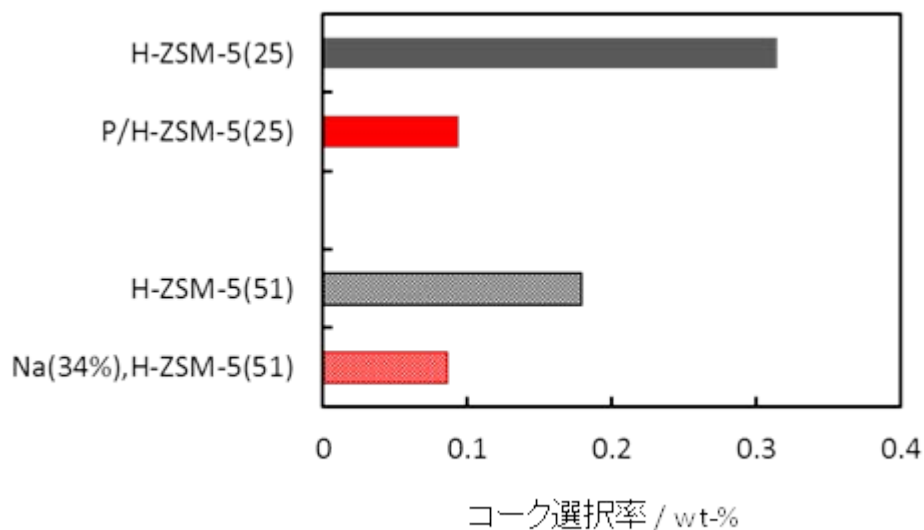
図Ⅲ.2.1.2—29 Na<sup>+</sup>交換した  
H-ZSM-5(51)上でのヘキサンの  
クラッキング  
T=650°C



図Ⅲ.2.1.2—30 コーク選択性に  
及ぼす Na<sup>+</sup>交換の効果

次に H-ZSM-5 の酸性質がコーク生成の選択性に及ぼす影響を明らかにするため、ナトリウムイオン交換した H-ZSM-5 について検討した。H-ZSM-5(51)を室温で 0.05M NaNO<sub>3</sub> 水溶液に浸漬し、1h、2.5h または 6h イオン交換して HNa-ZSM-5 を得た。これを用いてヘキサンのクラッキングを行った結果を、図Ⅲ.2.1.2—29 に示す。ナトリウムイオン交換の時間が長くなるにつれて、元の H-ZSM-5 より初期転化率が低下したが、転化率の経時的低下は抑制され、48h 後も完全には失活していないことが分かる。図Ⅲ.2.1.2—30 に示すように、直線の傾き、すなわちコーク選択率はイオン交換時間とともに低くなり、2.5h で最も低い値（元の H-ZSM-5 の約 2 分の 1）を示した。このときのイオン交換率は 34% であった。ナトリウムイオン交換が H-ZSM-5 の寿命延長に効果的であることが明らかとなった。

さらにリン添加についても検討した。触媒は H-ZSM-5 (Si/Al=25、Zeolyst) およびこれにリンを 1.2wt% 添加（集中研作成）したものをを用いた。図Ⅲ.2.1.2—31 に示すように、リンの添加はコーク選択率を大幅に（1/3 以下に）低下する効果があることが明らかとなった。一方、元のゼオライト同士を比べると、H-ZSM-5(25)が高いコーク選択率を示しており、図Ⅲ.2.1.2—25 に示した H-ZSM-5(23)の結果と矛盾する。H-ZSM-5(25)では酸量が全 Al 量より少なかったことから、骨格外 Al 種が存在することが分かっている。骨格外 Al 種はルイス酸点として芳香族形成を促進すると言われており、そのような骨格外 Al 種の存在により、H-ZSM-5(25)が高いコーク選択率を示したものと考えられる。

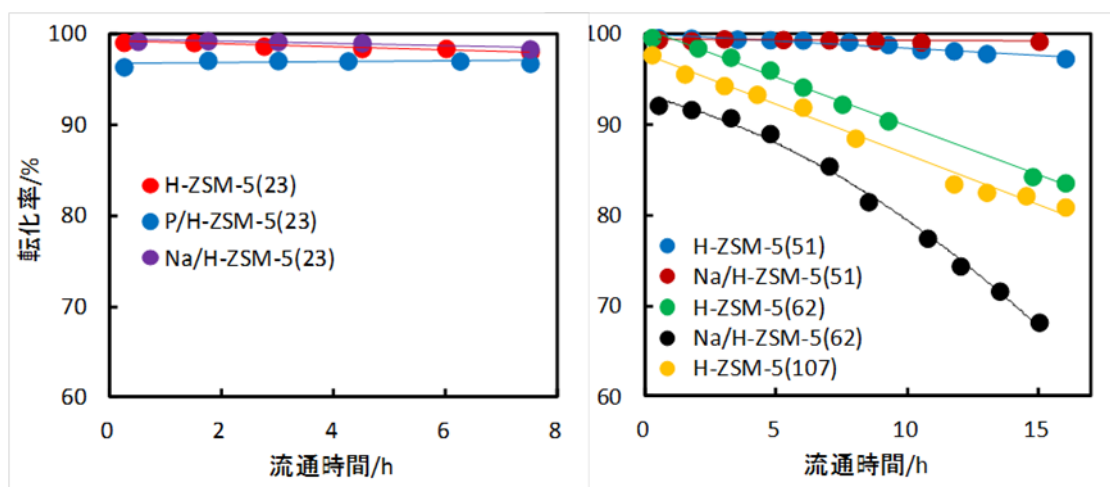


図III.2.1.2—31 H-ZSM-5 のコーク選択率 ( $S_{\text{coke}}$ ) に及ぼす各種修飾の効果

(b) 芳香族からのコーク選択性

ヘキサンなどのクラッキングにおいて、コークは芳香族炭化水素 (BTX) が縮合することにより形成される多環芳香族炭化水素を核として成長したグラファイトに近い物質であると考えられている。このようなコーク形成経路についての詳しい知見を得るため、コーク生成量と BTX 生成量との関係について検討した。前項でコーク生成に対する選択率 ( $S_{\text{coke}}$ ) を求める際にヘキサンの積算転化量を算出したのと同じ理由から、流通時間  $0 \sim t$  h の間における BTX の積算生成量  $B_{0-t}$  ( $\text{mol} \cdot \text{C} \cdot \text{g} \cdot \text{cat}^{-1}$ ) を算出した。

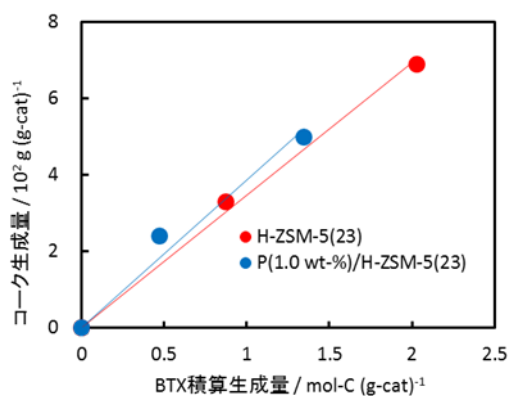
図III.2.1.2—32に本項で扱う各種H-ZSM-5を用いて675℃でヘキサンのクラッキングを行ったときの転化率の経時変化を示す。用いた触媒は、水熱合成により調製したH-ZSM-5 (Si/Al=23、51、62、107)およびこれにリンを添加したものおよびナトリウムイオン交換したものである。



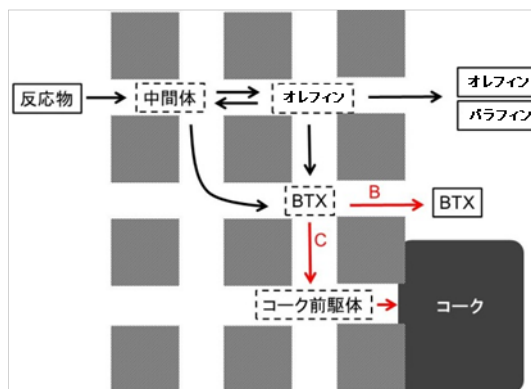
図III.2.1.2—32 各種 ZSM-5 触媒上でのヘキサンのクラッキング (T=675℃)



図Ⅲ.2.1.2—33 に、H-ZSM-5(23)およびこれにリンを添加したものをを用いたときの、コーク生成量と BTX 積算生成量との関係を示す。ここでコーク生成量の単位は、wt%ではなく  $\text{g}(\text{g-cat})^{-1}$  を用いた。それぞれの触媒において、両者はほぼ比例関係を示している。この直線の傾き  $\text{coke}/\text{BTX} (\text{g}\cdot\text{mol}\cdot\text{C}^{-1})$  は、細孔内で生成した BTX が、①コークになるか、②そのまま細孔外に出て BTX 生成物となるかの割合を示す。これを図示すると、図Ⅲ.2.1.2—34 のようになる。ヘキサンのクラッキングにおいて中間体であるオレフィン混合物などから BTX が形成される。この BTX が、ルート B ではそのまま細孔外に出て気相生成物として検出され、ルート C では細孔内でのコーク前駆体形成を経て外表面でコークを形成する。気相に出た BTX が再びゼオライト細孔中に侵入する可能性、およびコークが細孔内に形成される可能性も否定はできないが、ここでは省略した。BTX からのコーク選択性  $\text{coke}/\text{BTX}$  (図Ⅲ.2.1.2—34 における C/B) を各触媒について求めた結果を、図Ⅲ.2.1.2—35 に示す。H-ZSM-5(25)および H-ZSM-5(23)いずれの場合も、リンの添加による  $\text{coke}/\text{BTX}$  の低下は見られなかった。図Ⅲ.2.1.2—31 に示したように、生成物中のコーク選択率  $S_{\text{coke}}$  はリンの添加により大幅に低下した。したがって添加したリンは、BTX がコークになるのを防ぐのではなく、おそらく BTX の生成を抑えているものと考えられる。

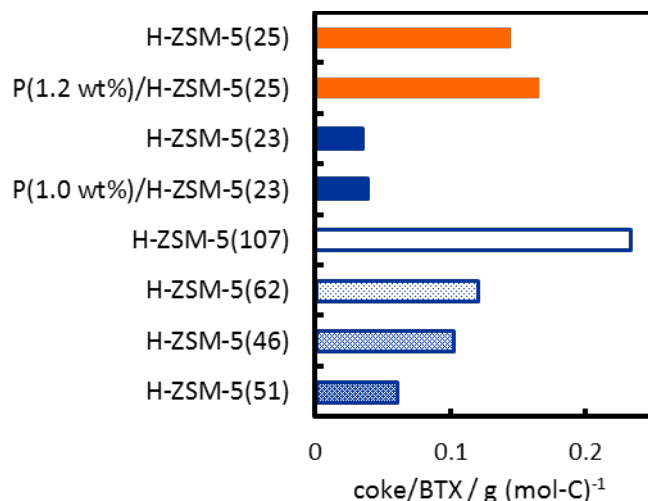


図Ⅲ.2.1.2—33 芳香族からのコーク生成に及ぼすリン添加の影響

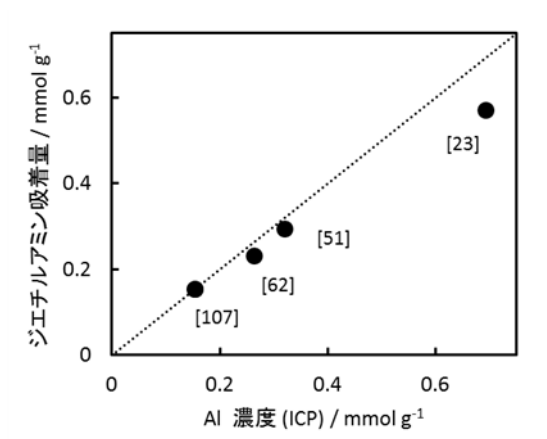


図Ⅲ.2.1.2—34 ナフサのクラッキングにおけるコーク生成ルート

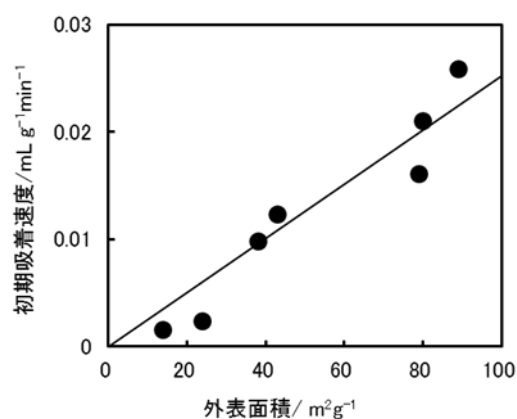
一方、Si/Al 比が異なる (107、62、46、51) H-ZSM-5 は、大きく異なる  $\text{coke}/\text{BTX}$  値を示した。このことは、細孔内で生成した BTX が B と C のどちらのルートをとるかが、H-ZSM-5 の Si/Al 比の影響を強く受けていることを意味する。Si/Al 比が異なると、酸密度および結晶子径が異なることが知られているので、これら 2 つの因子についてさらに検討した。



図Ⅲ.2.1.2—35 芳香族からのコーク選択性

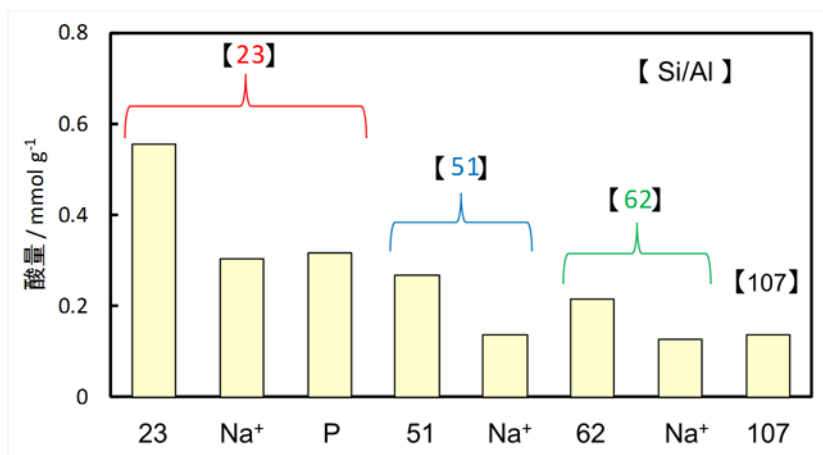


図Ⅲ.2.1.2—36 H-ZSM-5 におけるジエチルアミン吸着量と全 Al 濃度との関係

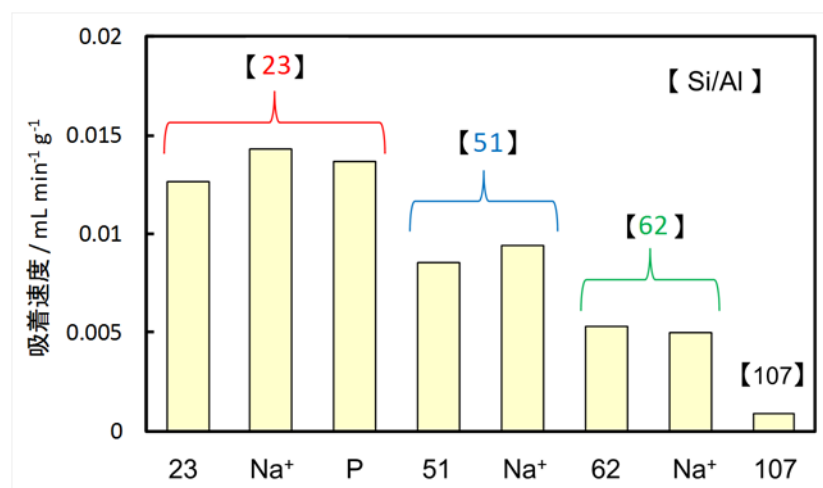


図Ⅲ.2.1.2—37 H-ZSM-5 における 2,3-ジメチルブタンの吸着速度と結晶子径との関係

酸密度（酸量）はジエチルアミン吸着量から求めた。図Ⅲ.2.1.2—36 に、重量法で求めた 300℃におけるジエチルアミン吸着量とバルクの Al 濃度との関係を示す。Al 濃度が最も高いもの（H-ZSM-5(23)）を除くゼオライトにおいて、両者が 1 対 1 の比例関係にあることが分かる。そこでここではジエチルアミン吸着量を酸量とした。一方、結晶子径が異なると、生成した BTX 分子が細孔内に滞留する平均時間が異なる。結晶子径が大きいと滞留時間が長いすなわち拡散距離が長いため、コーク前駆体へと転化する確率が上がり coke/BTX が大きくなると予想される。図Ⅲ.2.1.2—37 は 2,3-ジメチルブタンの吸着速度とゼオライトの結晶外表面積との関係を求めたものである。2,3-ジメチルブタンの吸着は室温で 5 分間行い、重量変化から吸着量を求めた。外表面積は窒素吸着に対する t-プロットから求めた。図から両者が比例関係にあることが分かる。そこで 2,3-ジメチルブタンの吸着速度をゼオライトの結晶子径の指標として用いることとする。

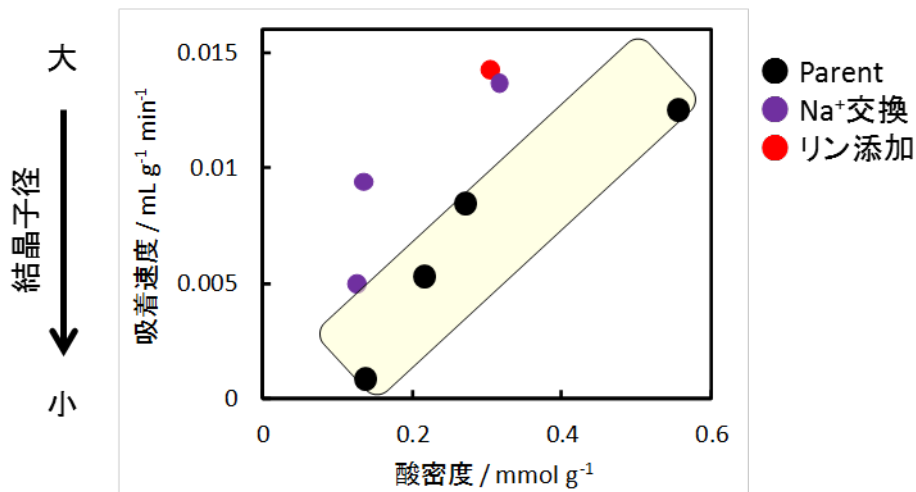


図Ⅲ.2.1.2—38 各種 ZSM-5 の酸密度

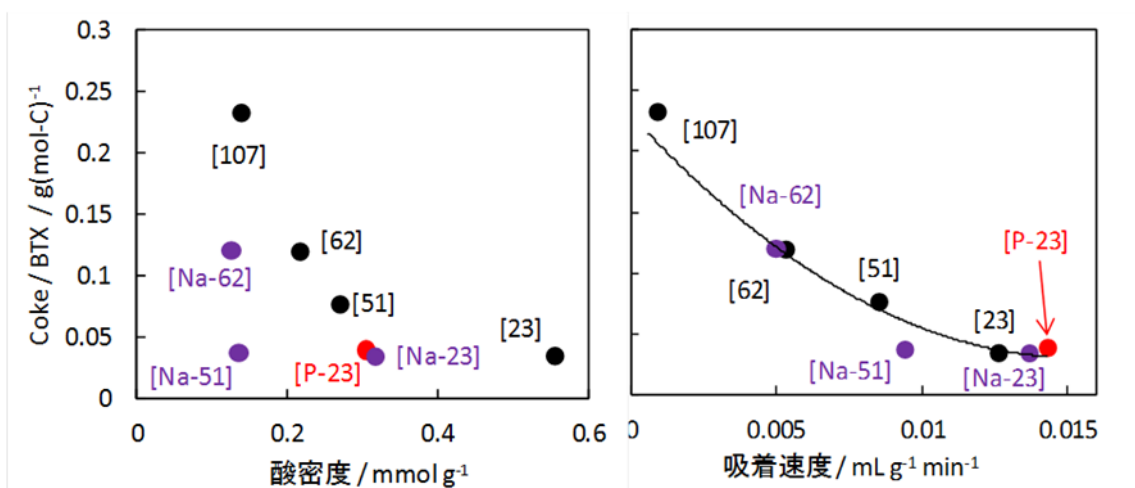


図Ⅲ.2.1.2—39 各種 ZSM-5 の 2,3-ジメチルブタン吸着速度

用いたゼオライトの酸密度を、図Ⅲ.2.1.2—38 に示す。Na<sup>+</sup>イオン交換およびリン添加により酸密度が低下したことが分かる。リンは P/Al=0.47 となるように加えたので、酸密度の減少量とほぼ対応しており、添加したリンの大部分が酸点と 1 対 1 の割合で相互作用して被毒しているものと考えられる。一方 2,3-ジメチルブタンの吸着速度は図Ⅲ.2.1.2—39 のようになった。Na<sup>+</sup>イオン交換およびリン添加いずれの処理を加えても、吸着速度に大きな変化は観察されなかった。これらの処理がゼオライトの結晶構造に影響を与えていないことが明らかとなった。図Ⅲ.2.1.2—40 に、吸着速度と酸密度との関係を示す。通常の水熱合成法で調製した ZSM-5 では、Si/Al 比の増加 (Al 濃度の減少) に伴って結晶子径が増大する。図中黒色のシンボルは水熱合成のみで得た未修飾の H-ZSM-5 であり、このような傾向と一致する結果を示している。Na イオン交換およびリン添加により酸密度が減少するため、元のゼオライトの左上にこれらの処理をしたゼオライトがある。



図Ⅲ.2.1.2—40 2,3-ジメチルブタン吸着速度と酸密度との関係



図Ⅲ.2.1.2—41 coke/BTX と酸密度の関係

図Ⅲ.2.1.2—42 coke/BTX と2,3-ジメチルブタン吸着速度との関係

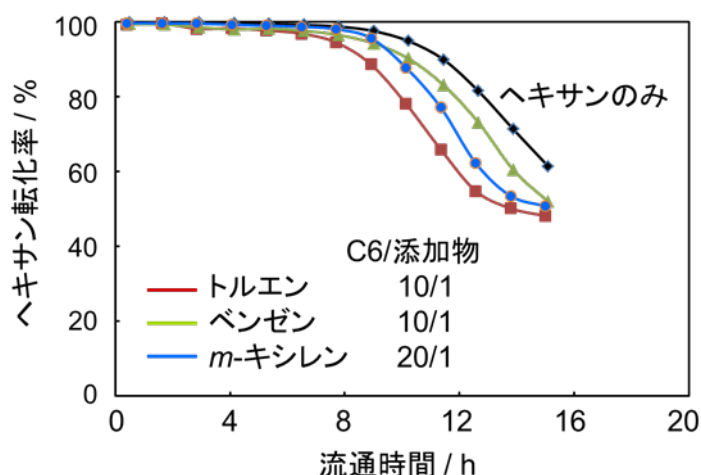
これらのゼオライトを用いてヘキサンのクラッキングを行い、coke/BTX を求め、酸密度と吸着速度との関係を調べた結果を、図Ⅲ.2.1.2—41 および 42 に示す。coke/BTX は、酸密度には強い相関を示さず、吸着速度とはきれいな相関を示した。この結果は、図Ⅲ.2.1.2—34 に示した反応経路において、コーク生成（ルート C）に行くか、BTX 生成（ルート B）に行くかが、ゼオライトの結晶子径によって決まることを意味する。結晶子径が増大すると BTX 分子の細孔内滞留時間（拡散距離）が長くなり、細孔外に出る前にコーク前駆体となる確率が高くなるのであろう。このときコーク前駆体を形成する活性点について考える。そのような活性点が酸点だとすると、図Ⅲ.2.1.2—42 において例えば H-ZSM-5(62)とこれを Na<sup>+</sup>イオン交換したものが同じ coke/BTX 値を示すことが説明できない。後者は前者に比べて酸密度が低いので、同じ時間細孔内においても酸点と相互作用する確率は低くなり、coke/BTX が低くなるはずである。したがって、コーク前駆体の形成に酸点は必要無く、本反応の条件下ではゼオライト細孔壁があれば反応が進行するものと考えられる。

以上の結果から、コーク生成を抑制して触媒寿命を向上させるには、結晶子径の小さな H-ZSM-5 を用いることでコーク前駆体が形成される前に BTX 分子を細孔外に放出することが効果的であると結論できる。もちろん BTX の生成そのものを抑制することも、コーク生成の抑制に大きな効果をもつことも明らかである。

iv) 反応物の種類による影響

(a) 芳香族添加の影響

Ⅲ.2.1.2-1)(1)iii)において、コークの生成が図Ⅲ.2.1.2-34 に示したような経路を経ていると考えた。すなわち、ZSM-5 細孔内で生成した芳香族炭化水素 (BTX) を原料として、細孔内でのコーク前駆体形成を経てコークが外表面に堆積するという経路である。本項ではこのコーク生成ルートの存在に関する実験的証拠を得るため、原料であるヘキサンに芳香族分子を添加して反応を行い、その影響を調べた。図Ⅲ.2.1.2-43 は、芳香族分子としてトルエン、ベンゼンまたは *m*-キシレンを少量加えたときのヘキサン転化率を示す。ヘキサンのみを原料とした場合に比べて、いずれの芳香族分子を加えることによっても転化率の経時的低下が加速された。このことは添加した芳香族分子がコークの原料の一部となっていることを示唆しており、図Ⅲ.2.1.2-34 のコーク生成ルートを支持する。



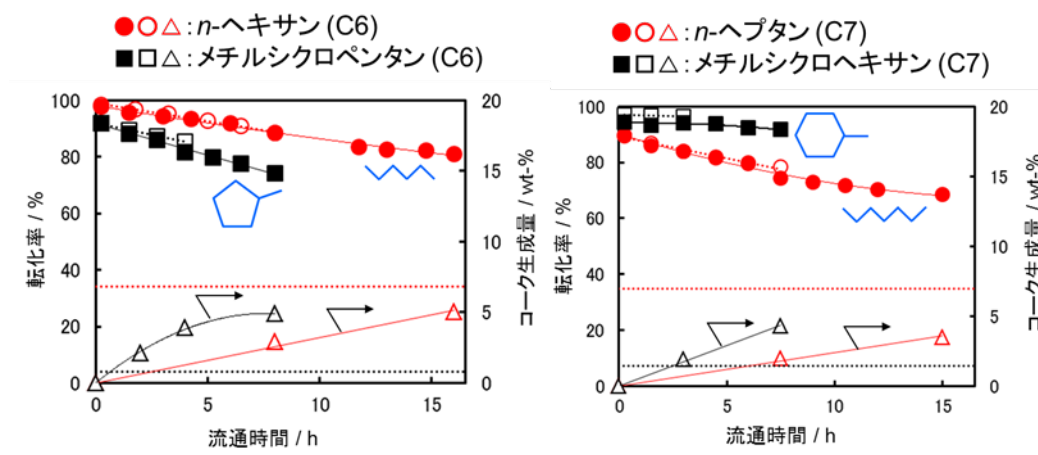
図Ⅲ.2.1.2-43 ヘキサンに添加した芳香族炭化水素の影響

(b) シクロパラフィンの反応

ナフサ中には、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの環構造をもつシクロパラフィン (ナフテン) が含有されている。このような環状分子は、ZSM-5 ゼオライトを用いたクラッキング反応において、次のような影響を及ぼす可能性がある。

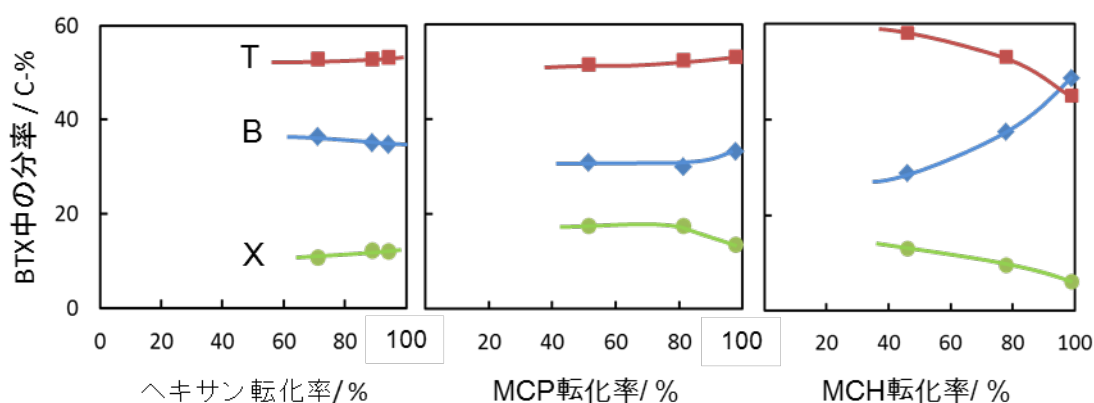
- ①脱水素により芳香族分子へと転化するため、コーク生成の原料が増加してコーク生成量が増加する。
- ②分子サイズが ZSM-5 の細孔径と同程度であるため、細孔内の種々の分子・イオン・中間体などの拡散を阻害し、細孔内での逐次反応が加速されてコーク生成量が増加する。
- ①、②いずれが起こってもコーク生成量が増加するため、触媒寿命が短くなるという望

ましくない結果につながる。そこでシクロパラフィンを原料としてクラッキング反応を行い、ヘキサンの反応結果と比較検討した。用いたシクロパラフィンは、ヘキサンと同じ炭素数のメチルシクロペンタン (MCP) および芳香族化が容易であると考えられるメチルシクロヘキサン (MCH) である。



図Ⅲ.2.1.2—44 H-ZSM-5(107)上での C6 および C7 炭化水素のクラッキング

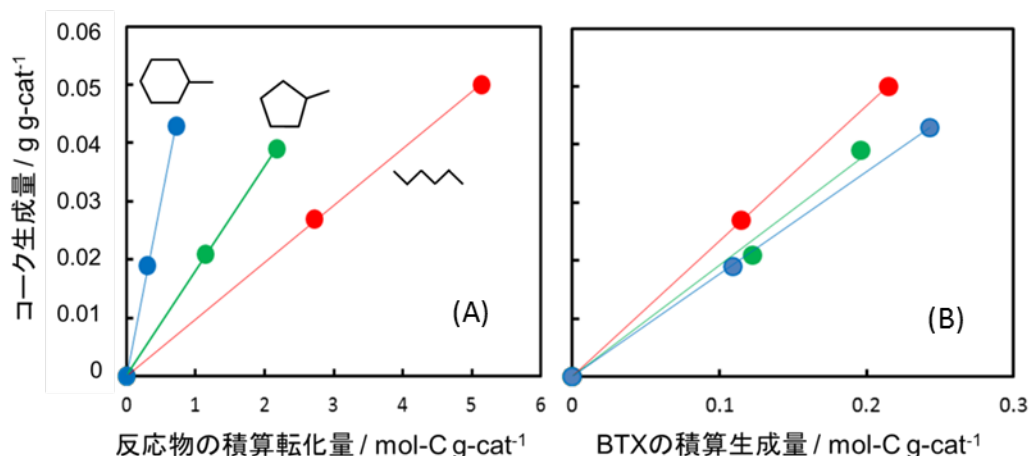
図Ⅲ.2.1.2—44 に、H-ZSM-5(107)を触媒として、これら 2つのシクロパラフィンのクラッキングを行ったときの転化率およびコーク生成量の経時変化を示す。赤で示したのは比較のために行ったヘキサンおよびヘプタンのクラッキングの結果である。初期転化率をそろえる (90~99%) ため、触媒量を調節した。C6 分子についてみると、環構造をもつ MCPの方が活性低下が早く、コーク生成速度も速いことが分かる。一方 C7 分子についてみると、MCHの方がヘプタンよりコーク生成速度が速いにもかかわらず、転化率の低下はヘプタンより遅いことが明らかとなった。この原因については不明である。



図Ⅲ.2.1.2—45 各反応物のクラッキングにおける芳香族炭化水素の分布

図Ⅲ.2.1.2—45 は、生成した芳香族炭化水素中の成分 (ベンゼン・トルエン・キシレン) の分率を示したものである。ここでは、転化率が 40~100%となるように WHSV を変えて反応を行った結果を反応物ごとにまとめている。低転化率での分率から、反応初期にはトルエンが優先的に生成していることが分かる。特に、メチルシクロヘキサンの反応ではト

ルエンの分率が高く、メチルシクロヘキサンの脱水素によるトルエンの生成が反応初期では支配的であると考えられる。一方、転化率が高い領域ではベンゼン分率が上昇傾向を示している。これはトルエンおよびキシレンの脱メチルが逐次的に進行しているためであろう。



図Ⅲ.2.1.2—46 各反応物のクラッキングにおけるコーク選択率(A)と芳香族からのコーク選択性(B)

図Ⅲ.2.1.2—44の結果を用いて、Ⅲ.2.1.2 1)(1)iii)で述べたコーク選択率を求めるため、コーク生成量と各原料の積算転化量の関係を調べた(図Ⅲ.2.1.2—46(A))。傾きが小さいヘキサンと比べて、MCPは2倍程度の傾きすなわちコーク選択率を示した。さらにMCHは数倍大きな傾きを示し、MCHからはコークが非常に形成され易いことが分かる。

さらに図Ⅲ.2.1.2—45のデータを用いて、Ⅲ.2.1.2 1)(1)iv)で述べた芳香族からのコーク選択性(coke/BTX)について検討した。図Ⅲ.2.1.2—46(B)に示すように、コーク生成量とBTX積算生成量との関係は、いずれの原料を用いたときもほぼ同じ傾きをもつ直線を与えた。この結果は、ゼオライト細孔内で生成したBTXが、原料分子の種類によらずそのゼオライトにより決まった割合(coke/BTX)でコークへと転化することを示している。すなわち本項の実験結果も図Ⅲ.2.1.2—34に示したコーク生成経路を支持していると言える。細孔内で生成する芳香族の内訳が原料によって異なると、(coke/BTX)の値が異なる可能性があるが、原料によらず同程度の値となったことから、反応条件下でB↔T↔X間の相互変換が速いことが示唆された。

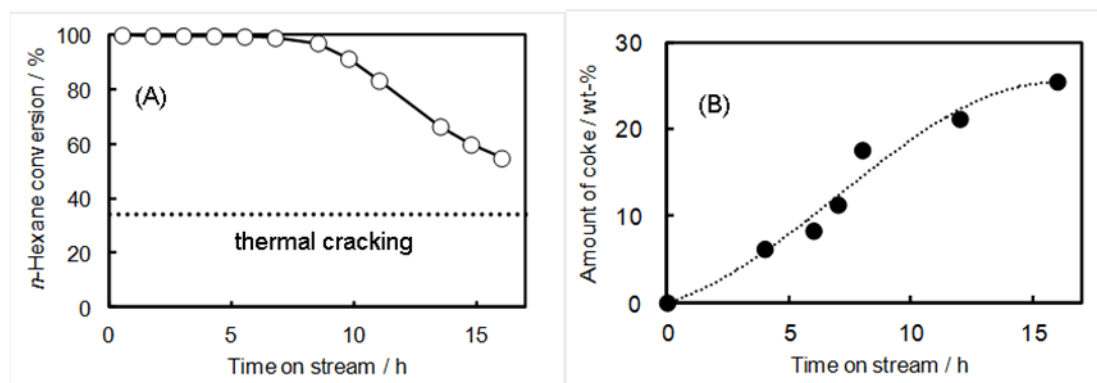
#### v) コーク堆積場所の検討

Ⅲ.2.1.2 1)(1)iv)において述べたように、H-ZSM-5触媒を用いたヘキサンのクラッキングの反応初期においては、主にゼオライト結晶の外表面にコークが堆積すると考えられる。本項では、クラッキングに使用してコークが堆積した触媒(コーク付着触媒)を用いて吸着実験を行い、コークが堆積している場所について検討した。

図Ⅲ.2.1.2—47に、本項で用いたH-ZSM-5(23)上でのヘキサンのクラッキングの結果を示す。(A)に示すように転化率は流通時間6h付近までほぼ100%を示したが、その後経時的に低下し、17h後には約50%となった。コーク生成量(B)についてみると、流通時間と

ともに単調に増加したが、10h 以降は生成量がやや頭打ちになった。以後、これらのコーク付着触媒を用いて吸着量測定実験を行った。

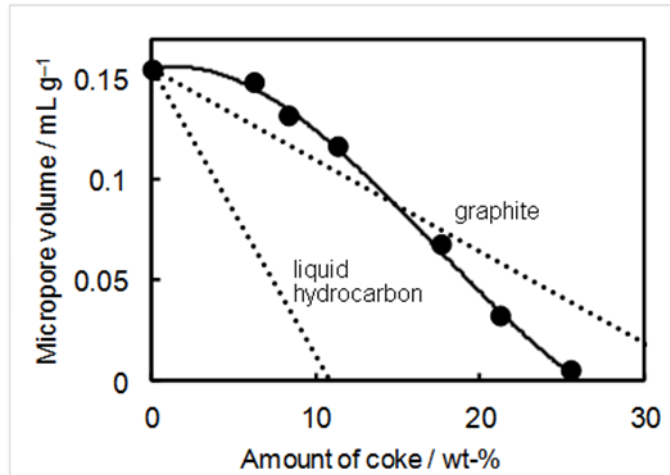
まず、ヘキサンの吸着を行った。石英バネ式マイクロバランス中で触媒を 500°C で排気前処理した後、吸着温度 0°C においてヘキサンの蒸気を導入した。吸着量は液体の体積として表した。ヘキサンの反応に未使用のコークが付着していない H-ZSM-5 を用いると、ヘキサン吸着量 ( $0.157\text{mLg}^{-1}$ ) は、窒素吸着から求めたマイクロ孔容積 ( $0.155\text{mLg}^{-1}$ ) とほぼ一致した。ヘキサン分子がすべてのマイクロ孔に吸着されることが分かった。



図Ⅲ.2.1.2—47 H-ZSM-5(23)上でのヘキサンのクラッキングにおける転化率(A)およびコーク生成量(B)の経時変化

図Ⅲ.2.1.2—48 に窒素吸着から求めたコーク付着触媒のマイクロ孔容積を示す。マイクロ孔容積は、コークが 5wt%程度堆積してもほとんど減少しなかった。これは反応初期にゼオライト結晶の外表面にコークが堆積するという前述の推定を裏付ける結果である。コーク量の増加とともにマイクロ孔容積は減少し始め、コーク量 26wt%ではほぼ 0 となった。図中の 2 本の直線は、生成したコークがすべて細孔内に堆積した場合のマイクロ孔容積の計算値である。上の線はコークがグラファイトと同じ密度 ( $2.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) もつとしたときの値であり、下の線は液状炭化水素 ( $0.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) と同じとしたときの値である。マイクロ孔容積はコーク生成量が少ないとき 2 本の点線より上にあるが、コーク生成量が 10wt%を超えるとグラファイトの点線を下回ってくる。これは、コークがある量まで達すると、一部の結晶子では外表面にある細孔入口が全てコークで完全に塞がれるためであると推測した。

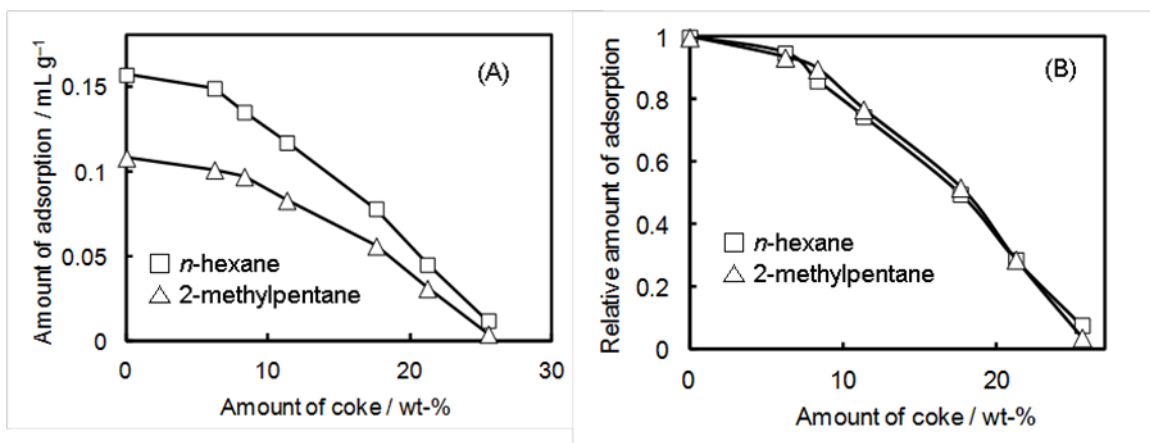




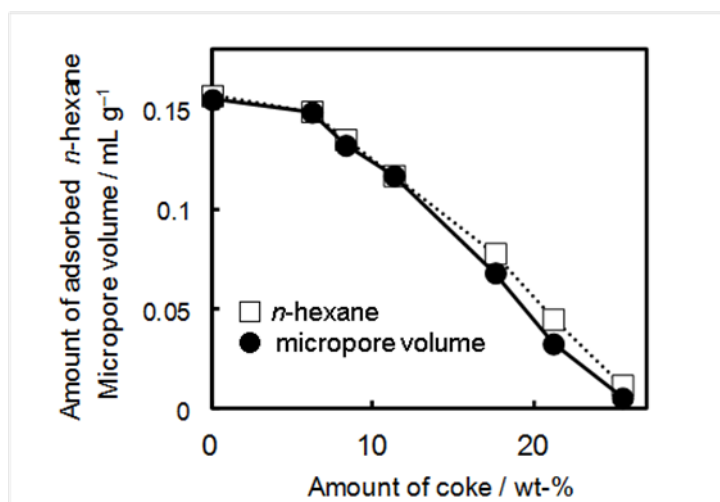
図Ⅲ.2.1.2—48 コーク付着 H-ZSM-5(23)のマイクロ孔容積

ゼオライト細孔内でのコーク堆積の可能性を知るため、次に 2-メチルペンタン (2-MP) の吸着を行った。コークが堆積していない未使用の H-ZSM-5 では 2-MP の吸着量 ( $0.108\text{mLg}^{-1}$ ) はヘキサン吸着量 ( $0.157\text{mLg}^{-1}$ ) より少なくなった。2-MP 分子は ZSM-5 のストレート孔およびジグザグ孔との交叉点部分に吸着され、ジグザグ孔内には吸着されないと考えた。そこで全マイクロ孔 ( $0.155\text{mLg}^{-1}$ ) に対するジグザグ孔 ( $=0.157\sim 0.108$ ) の割合を求めたところ、0.32 となった。この値は、Hashimoto ら<sup>1)</sup>が報告したジグザグ孔の割合 (0.33) と良く一致している。

図Ⅲ.2.1.2—49 に 2-MP とヘキサンの吸着量測定の結果を比較して示す。(A)は吸着量そのものの比較であり、いずれの分子もコーク生成量の増加とともに吸着されにくくなるのが分かる。(B)は未使用の H-ZSM-5 への吸着量をそれぞれ 1.0 としたときの相対吸着量を示したものである。ヘキサンと 2-MP の吸着量の変化がほぼ一致していることが分かる。



図Ⅲ.2.1.2—49 コーク付着 H-ZSM-5(23)におけるヘキサンおよび 2-メチルペンタンの吸着量(A)および相対吸着量(B)

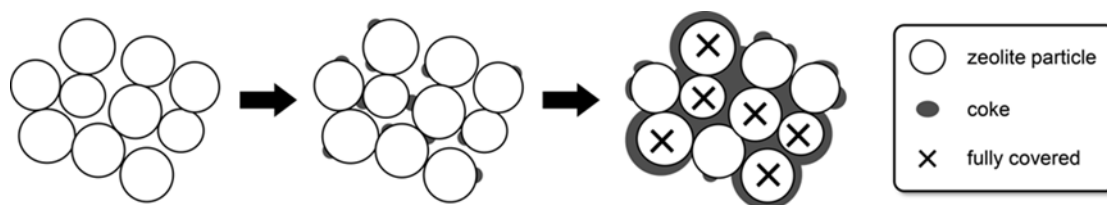


図Ⅲ.2.1.2—50 ヘキサン吸着量およびマイクロ孔容積とコーク生成量との関係

このことは、堆積したコークがストレート孔とジグザグ孔を区別なく均等に塞いでいることを示す。そのような均等な閉塞が細孔内のコークに起因するとすれば、コークはマイクロ孔内の狭い部分（ジグザグ孔内）でも広い部分（交叉点内）でも同じ速度で堆積しなければならない。それよりはむしろゼオライト外表面にコークが堆積することにより、ある結晶子上のすべてのマイクロ孔入口を塞ぐと考えた方が理解しやすい。

図Ⅲ.2.1.2—50 はコーク付着触媒におけるヘキサン吸着量とマイクロ孔容積を比較したものである。両者の減少の様子がほぼ一致していることが分かる。このことは、マイクロ孔内に窒素分子は入れるがヘキサン分子が入れない場所はないことを意味する。したがって、少なくとも細孔内では、そのような場所を形成できる小さなコークが形成されることはないと言える。この結果も、前述したコークが主に外表面に堆積するという推定と矛盾しない。

以上の結果から、ナフサのクラッキングにおける H-ZSM-5 触媒上でのコーク形成モデルを、図Ⅲ.2.1.2—51 のように提案する。コークは主にゼオライトの結晶外表面に堆積する。コーク量が少ない反応初期では細孔内の酸点はコークの影響をほとんど受けないため、触媒活性は維持される。コーク生成量の増大とともに、コークにより表面を完全に塞がれた結晶子の割合が増加し、触媒活性が低下する。



図Ⅲ.2.1.2—51 H-ZSM-5 上でのナフサクラッキングにおけるコーク形成モデル

(引用文献)

- 1) K. Hashimoto, et al., Chem. Eng. Sci. 43, 2275-2280 (1988)

## 2) 再生処理解析

### (1) 温度可変 $^{31}\text{P}$ MAS NMR 分析

P 担持した ZSM-5 ゼオライト触媒においては、再生処理を模した水蒸気処理を経た後にもクラッキング反応で高転化率・高選択率が得られている。この修飾 ZSM-5 の活性点近傍の構造および修飾した P 種の化学状態を知るために、温度可変  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 分析を実施した。

NMR 測定には、2wt%P/SDA-free ZSM-5 を、 $700^{\circ}\text{C}$  で 65h、50%の水蒸気で処理した試料を用いた。測定の前処理として、該当の ZSM-5 を詰めた固体 NMR 試料管ごと減圧下  $400^{\circ}\text{C}$  で 16h 程度保持し、マイクロ孔内に吸着している水分などを除去した。続いて固体 NMR 試料管を大気に触れないようにグローブボックス（アルゴン雰囲気）内へ移動させた後、試料管にキャップを取り付けて密閉した。

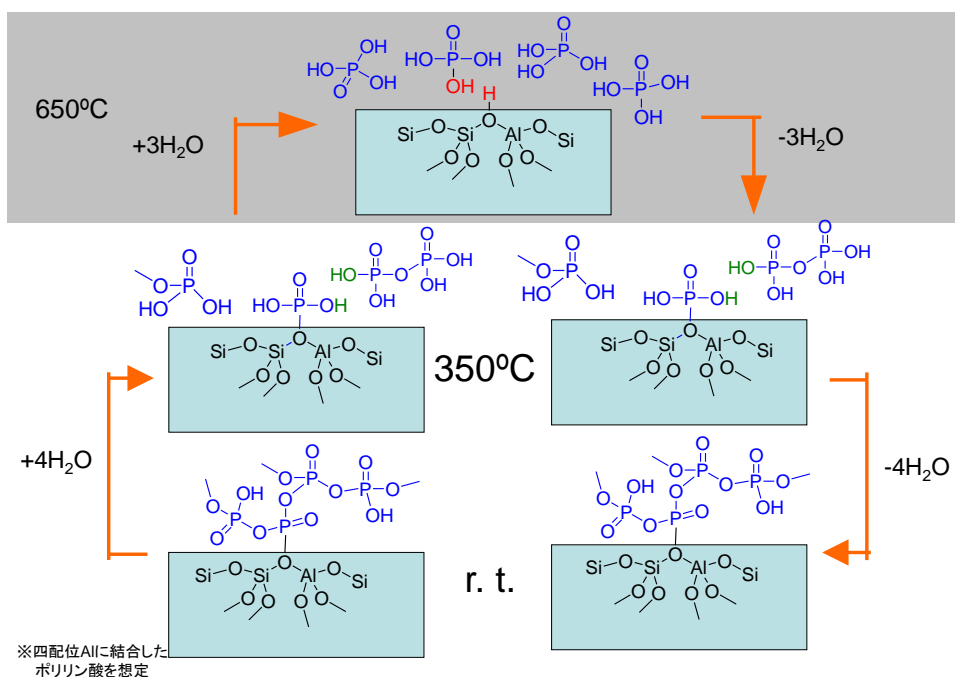
温度可変  $^{31}\text{P}$  MAS NMR の測定条件には、ブルカー製の 4mm MASCAT プローブを備えた固体核磁気共鳴装置（400MHz）を用いた。基準物質には  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液を用いて、これを 0ppm とした。試料管の回転速度（MAS rate）は 6kHz とした。パルスプログラムの概略は、 $90^{\circ}$ パルス幅  $8\mu\text{s}$ 、 $37.5^{\circ}$ パルスとして  $3\mu\text{s}$  照射し、1 回の繰り返しの待ち時間（D1）を 10s として 320 回積算した。NMR プローブ内の温度を室温から順に 100、200、300、 $364^{\circ}\text{C}$  と上げた後、 $200^{\circ}\text{C}$ 、室温と下げて、それぞれの温度にて同一の条件で NMR スペクトルを測定した。測定開始時の室温での  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルでは、リン酸オリゴマーに由来するピーク（35～50ppm 付近、以降ピーク A）とリン酸が架橋型水酸基（ $\text{Si-O(H)-Al}$ ）と縮合した状態に帰属しうるピーク（20～35ppm 付近、以降ピーク B）が現れた。またそのピーク強度比はほぼ同等であった。ただし、ピーク B にはリン酸オリゴマーが加水分解して二量体・三量体程度にフラグメント化したリン酸種に由来するピークも含まれて（重なって）いる。続いて  $100^{\circ}\text{C}$  まで加熱した状態で NMR 測定を行ったところ、ピーク A とピーク B の強度比が顕著に変化した。すなわち、ピーク A の相対強度が減少しピーク B の相対強度が増大した。これはリン酸オリゴマーのフラグメント化によって二量体・三量体が生成したためと言える。

同時に、リン酸が架橋型水酸基（ $\text{Si-O(H)-Al}$ ）と脱水縮合した種（ $=\text{P-O-Al}$ ）の形成も示唆される。さらに測定温度を上げた NMR でもピーク B の相対強度が高い状態を維持していた。続いて温度を下げていくと  $200^{\circ}\text{C}$  でもそれまでの同様のピーク強度比が保たれていた。しかし室温まで下げると、ピーク A とピーク B の強度はほぼ同等となり、加熱開始前によく似たピーク形状が観測できた。この観測結果は、リン酸オリゴマーのフラグメント化および  $\text{P-O-Al}$  の形成は可逆的であることを示唆している。

本検討では実際の触媒反応プロセスの温度域（ $650^{\circ}\text{C}$  近辺）での  $^{31}\text{P}$  の化学的な挙動を知るまでには至っていないが、 $364^{\circ}\text{C}$  までの観測から推測されることとして、リン酸オリゴマーが加熱条件ではフラグメント化することで  $\text{P-O-Al}$  の形成に積極的に寄与していること、また  $\text{P-O-Al}$  の形成によってゼオライト骨格からの脱 Al が抑制されている可能性があることを挙げるができる。

ここで、注目したゼオライトが  $650^{\circ}\text{C}$  でクラッキング触媒として働いていることを踏まえて、図 III.2.1.2—52 に示すようなリン酸種の可逆的な変化を現時点では推測している。 $364^{\circ}\text{C}$  から  $650^{\circ}\text{C}$  に温度が上がる際には、加えられた熱エネルギーによって  $\text{P-O-Al}$  結合

が加水分解し、架橋型水酸基が露出する。そのため、 $650^{\circ}\text{C}$  の反応温度では触媒活性を示し、その比活性は steaming 処理をしていない P(2wt%)/SDA-free ZSM-5 に匹敵すると考えられる。また反応系の温度を下げると架橋水酸基とリン酸種が脱水縮合して再び P-O-Al が可逆的に形成される。再生処理時には P-O-Al 結合で骨格内 Al が安定化しているため水蒸気による脱 Al を受けにくい環境となっていると推測できる。そのため、P 修飾処理した ZSM-5 では高温の水蒸気にさらされても不可逆な失活（脱 Al）を抑制できる可能性がある。



図Ⅲ.2.1.2—52 温度可変  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトルの結果に基づく推測

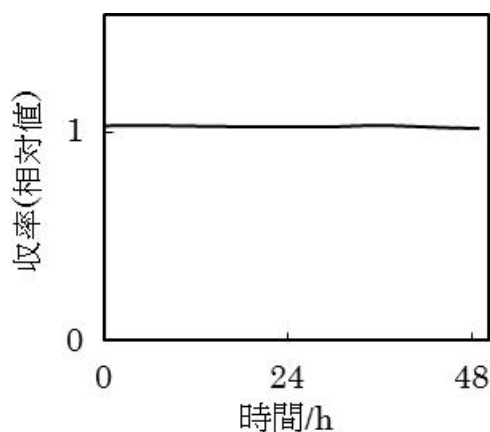
### Ⅲ.2.2 高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発

#### Ⅲ.2.2.1 触媒の実用評価・改良及び実用化基盤技術の開発

##### 1) 候補触媒①の開発

本プロジェクトの課題の1つとして、Ⅲ.1項に記載されている目標性能を達成できる触媒の開発が挙げられる。目的生成物の収率に関しては、「エチレン・プロピレンの合計収率50%以上」あるいは「エチレン・プロピレン・ブテン類・ベンゼン・トルエン・キシレンの合計収率66%以上」の2通り定義されているが、候補触媒①では、後者すなわち芳香族までを含めた有用成分の目標収率達成を目指して、開発を進めた。以下にその成果を示す。

Ⅲ.2.1.1 1)項に既述の通り、トポロジーの最適化を行った結果、H-ZSM-5が優れた特性を発現することが確認された。また、Ⅲ.2.1.1 2)項では、ゼオライトの結晶子径を微小化することで、触媒性能の向上が可能であることについて述べた。これらの成果に基づき、収率向上と長寿命化を図るべく、ナノサイズ化 H-ZSM-5 に対して、耐水熱性を向上させるためのリンと、水素化脱水素機能を付与するための遷移金属を修飾し、候補触媒①を得た。

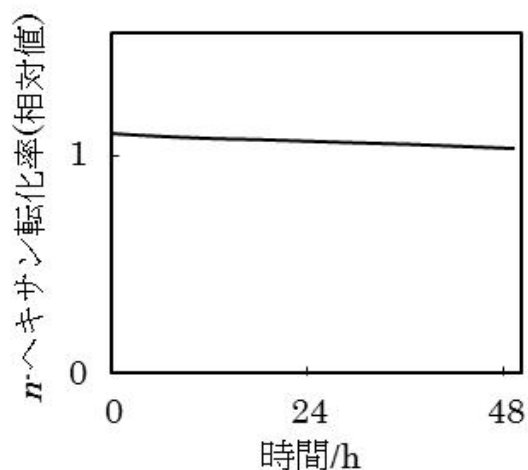


図Ⅲ.2.2.1—1 候補触媒①でのモデルナフサ接触分解特性

モデルナフサ組成：*n*-ペンタン(29 wt%)、*i*-ヘキサン(14 wt%)、  
*n*-ヘキサン(14 wt%)、シクロヘキサン(7 wt%)、  
メチルシクロヘキサン(7 wt%)、*n*-オクタン(29 wt%)

得られた候補触媒①を用い、モデルナフサ（原料処理量=5kg/d、組成は図の脚注に示す）の接触分解に供した結果を、図Ⅲ.2.2.1—1に示す。尚、ここでは、エチレン・プロピレン・ブテン類・ベンゼン・トルエン・キシレン合計収率66%に対しての相対値を示す。候補触媒①は、最終目標収率を2日間にわたって維持するなど、高い経時安定性を発揮することが確認できた。

候補触媒①を2日間の接触分解反応に供した後、4時間程度燃焼処理し、触媒上に付着した炭素蓄積を除去後、再度反応に供すると、同様の経時変化を示した。このように2日間の反応と再生を6回（プロジェクト目標は5回以上）繰り返した後、原料を*n*-ヘキサンに切り替えて転化率の評価を行った結果を、図Ⅲ.2.2.1—2に示す。ここで、*n*-ヘキサン転化率は、最終目標に対する相対値で標記した。繰り返し再生後かつ2日間反応後であっても、*n*-ヘキサン転化率は目標値を超えていた。

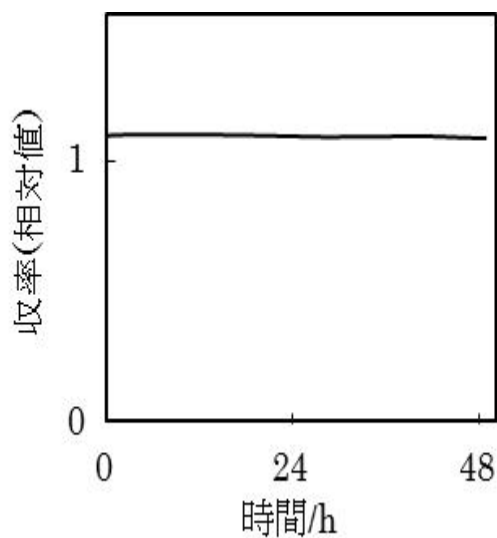


図Ⅲ.2.2.1—2 候補触媒①でのモデルナフサ接触分解特性

図Ⅲ.2.2.1—1 の評価を 6 回繰り返した後、原料を *n*-ヘキサンに切り替えて評価

硫黄分を含有するナフサでも同様に、原料処理量を 5kg/d として接触分解を行った。図Ⅲ.2.2.1—3 に示すように硫黄分を含有していても、モデルナフサと同様の経時安定性と収率を発揮し、硫黄分による触媒被毒の影響はほとんど見られなかった。

以上の通り、候補触媒①は、Ⅲ.1 項に記載されている目標性能を達成することができた。



図Ⅲ.2.2.1—3 候補触媒①での硫黄含有ナフサ接触分解特性

硫黄含有ナフサ組成： *n*-ブタン(3.1 wt%)、*i*-ブタン(0.1 wt%)、*n*-ペンタン(17.4 wt%)、*i*-ペンタン(11.8 wt%)、シクロペンタン(0.9 wt%)、*n*-ヘキサン(11.9 wt%)、*i*-ヘキサン(12.3 wt%)、シクロヘキサン(6.3 wt%)、ベンゼン(0.4 wt%)、*n*-ヘプタン(0.3 wt%)、*i*-ヘプタン(0.8 wt%)、メチルシクロヘキサン(5.8 wt%)、トルエン(0.1 wt%)、*n*-オクタン(29 wt%)、硫黄分(41 ppm)

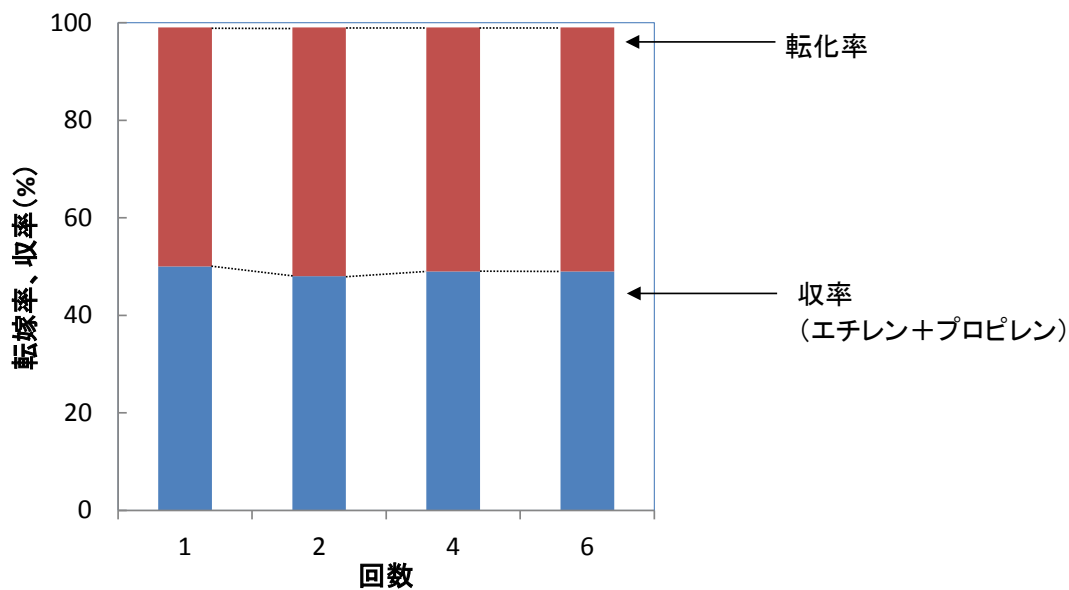
## 2) 候補触媒②の開発

### (1) 触媒設計方針

候補触媒②では、「エチレン・プロピレンの合計収率 50%以上」の目標値達成を目指し、触媒開発を行った。ナフサ接触分解では、反応・再生時に希釈剤としてスチームを同伴する必要がある。一般にゼオライトを高温下でスチームに曝すと一部の Al 種がゼオライト骨格から外にずれ、ひずみを生む。これは脱 Al といわれ、脱 Al すると酸量が減少し、触媒活性が低下するという問題が生じる。また、このようなスチーム劣化はコーキング劣化と異なり、容易には再生できないため、永久劣化と言われる。そのため、スチームを使用するプロセスを想定した場合、運転のスタートから停止までの最低数千時間、高温スチーム条件で十分な活性を維持することが求められる。そこで、耐スチーム性を高めるために、H-ZSM-5 ゼオライトにリンおよび典型金属の修飾を行った。耐水熱性向上効果評価として、1000 時間のスチーム処理を行った後のヘキサン分解活性評価を行い、リンおよび典型金属修飾を施した H-ZSM-5 は高い活性を示すことを確認している。また、ナフサ分解は、一般に 600°C 以上の過酷な反応条件下で行われるため、生成した低級オレフィンの多量化・環化・芳香族化といった副反応が逐次的に進行することによってコークが生成し、ゼオライトの細孔が閉塞されることで、急速に触媒性能が低下する。一方で、運転性・コスト競争力を高めるために、再生までの運転時間を可能な限り長くし、長期間高活性を維持することが求められる。そこで、耐コーキング性を高めるために、反応系中に存在する酸化性ガスを利用してコーク前駆体を除去する改質性能のある遷移金属担持金属酸化物を H-ZSM-5 に対し混合した。耐コーキング性向上効果評価として、セミベンチスケール評価装置での評価条件において、遷移金属担持金属酸化物を H-ZSM-5 に混合した触媒は、明らかな触媒寿命の向上を確認した。以上 2 種類の触媒修飾を行い、候補触媒②を得て、セミベンチスケール評価装置にてヘキサン、モデルナフサ、実ナフサの接触分解（原料処理量=5kg/d）を行った。

### (2) 粉体での性能評価（標準装置）

候補触媒②を用いて、標準装置において反応・再生の繰り返し検討を行った。加圧・圧縮後粉砕しに整粒し触媒として用いた。反応管に触媒を充填した。反応前処理として、原料の *n*-ヘキサンおよび水蒸気を反応管に供給し、反応を開始した。反応開始後、所定の時間が経過したところで反応生成物を直接ガスクロマトグラフ（検出器：FID および TCD）に導入し、生成物組成を分析し炭素成分の重量をベースとして算出した。反応転化率はガスクロマトグラフで検出された全成分から *n*-ヘキサンを差し引いた成分収率の総計として算出した。反応・再生操作を繰り返すと初期転化率の低下が見られたものの、エチレン・プロピレン合計収率は常に 45%以上であった（図 III.2.2.1-4）。

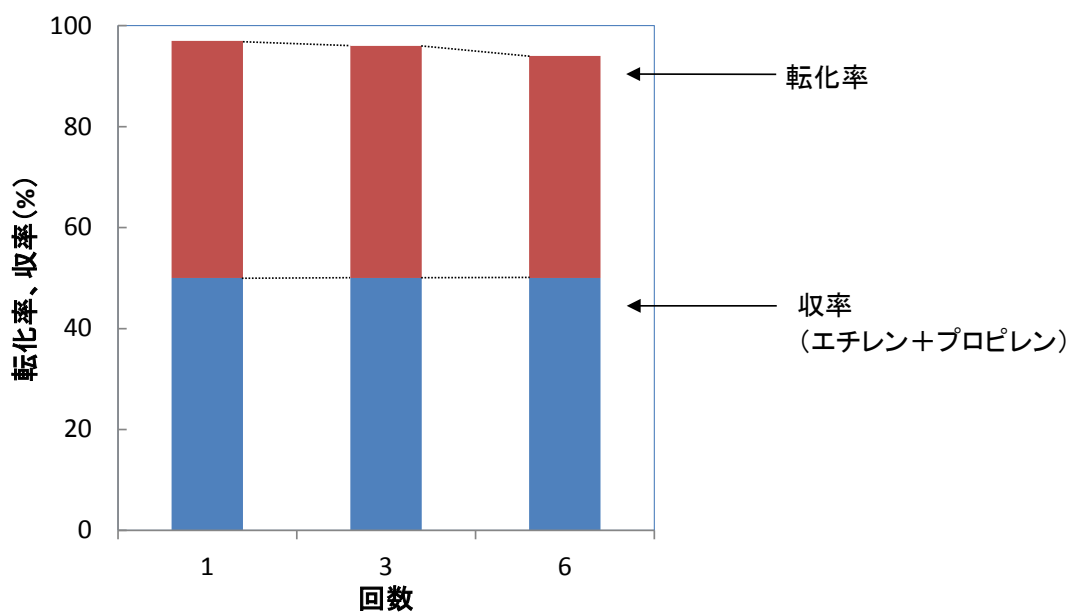


図Ⅲ.2.2.1—4 粉体触媒の反応・再生繰返し評価

(3) 成形体での性能評価 (セミベンチ装置)

i) n-ヘキサンの接触分解反応

続いて、スケールアップした条件での反応評価を行った。反応は、原料流量 5kg/d を流通できるセミベンチスケールの固定床流通式反応評価装置を用いて行った。初めに、n-ヘキサンの接触分解を行った。n-ヘキサン流量：5.0kg/d とし運転を開始し、n-ヘキサン接触分解の反応・再生繰返し検討を行った。再生温度および酸素濃度を経時的に変化させるプログラムを設定することで、コークの急激な燃焼による暴走を抑制しつつ、短時間での触媒再生が可能となった。反応・再生操作を繰り返すと転化率の低下が見られたものの、反応・再生操作を 5 回繰り返してもエチレン・プロピレン合計収率は 50%だった。また 6 回目の反応において、転化率は 94%だった (図Ⅲ.2.2.1—5)。

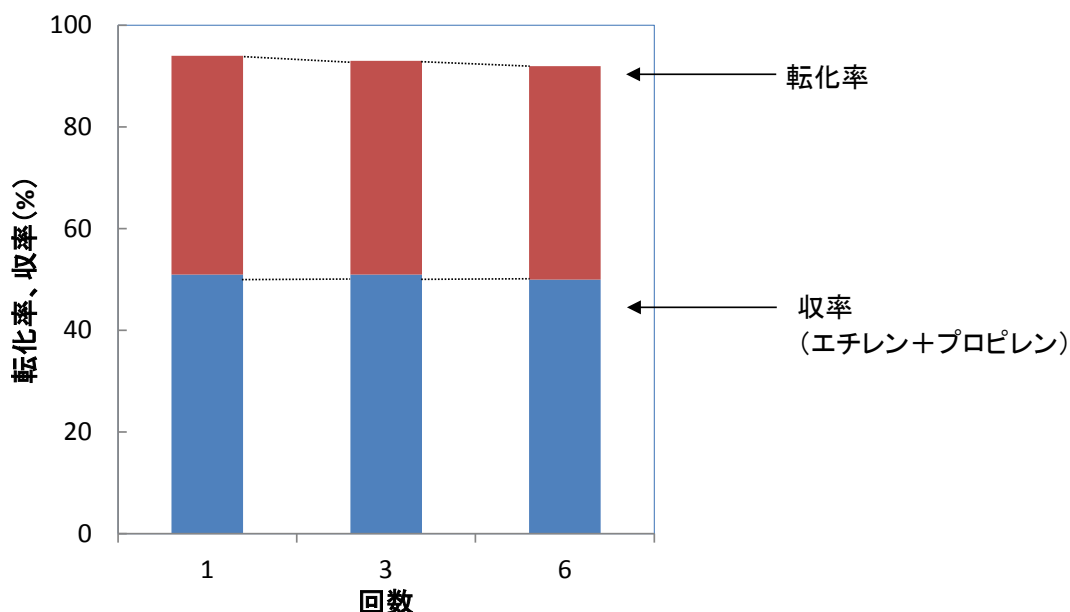


図Ⅲ.2.2.1—5 n-ヘキサンの反応・再生繰返し評価



ii) モデルナフサの接触分解反応

続いて、モデルナフサの接触分解反応・再生繰返し検討を行った。i)項同様、再生温度および酸素濃度を経時的に変化させるプログラムを設定することで、コークの急激な燃焼による暴走を抑制しつつ、短時間での触媒再生が可能となった。反応・再生操作を繰り返すと転化率の低下が見られたものの、反応・再生操作を5回繰り返してもエチレン・プロピレン合計収率は50%だった。また6回目の反応において、転化率は92%だった(図Ⅲ.2.2.1—6)。



図Ⅲ.2.2.1—6 モデルナフサの反応・再生繰返し評価

iii) 実ナフサの接触分解反応

続いて、実ナフサの接触分解を行った。使用した実ナフサは石油化学会社がナフサスチームクラッキングで実際に使用するものを入手した。実ナフサの組成は表Ⅲ.2.2.1—1に示す。エチレン・プロピレン合計収率は52%だった。実ナフサには表Ⅲ.2.2.1—2に示すように金属類、含窒素化合物、含硫黄化合物等の不純物が微量含まれるが、触媒に対する不純物の影響については反応再生の長期繰返し検討が必要となるため、今後の課題になる。

表Ⅲ.2.2.1—1 実ナフサ炭化水素組成 (PONA分析)

Wt%	<i>n</i> -Paraffins	<i>i</i> -Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromas	Total
C-4	2.6	0.2				3
C-5	23.0	17.8	0.1	1.2		42
C-6	14.7	15.8	1.6	2.9	0.9	36
C-7	3.4	5.8		2.0	0.9	12
C-8	1.4	1.8		0.9	0.7	5
C-9	0.5	0.7	0.1	0.2	0.3	2
C-10	0.1	0.3				
Total	46	42	2	7	3	100

表Ⅲ.2.2.1—2 実ナフサ無機組成

<b>組成 (Wt)</b>	
<b>Cl (ppm)</b>	< 1
<b>N (ppm)</b>	< 1
<b>S (ppm)</b>	110
<b>As (ppb)</b>	< 5
<b>Hg (ppb)</b>	< 1
<b>Pb (ppb)</b>	< 5

### 3) 触媒成形技術の開発

#### (1) 背景

ナフサ接触分解反応は、炭素数 5~8 のパラフィンを主成分とした価値の低い原料を用い、オレフィン類やベンゼン・トルエン・キシレン類 (BTX) 等の高付加価値成分の製造を目的としている。本反応系で目的とする触媒反応は、主に炭素-炭素結合開裂による分解反応および炭素-水素結合開裂による脱水素反応であるが、その他副反応として、異性化反応、付加・環化反応、逐次反応の過剰な進行によるコーク生成反応、加えて触媒を介さない熱分解反応等が同時に進行する。反応系は overall には大きな吸熱反応であり、かつ分子数が増大する分解反応であるため、目的とする化合物生成についての平衡は高温、低圧で有利となる。しかし、高温下においては必要以上に炭素数が小さくなる過剰な分解反応が進行し、目的とするプロピレン等高付加価値成分の収率が低下する。そのため、高付加価値成分収率向上のためには、低温で高活性を示す触媒の開発が目指すべき目標となっている。

以上のような反応の特性により、本反応のプロセスは活性、選択性、触媒ライフといった触媒性能、大きな吸熱反応を進行させるための熱の供給方法、過剰反応により副生するカーボンを除去し活性を回復するための触媒再生方法を、最適に設計することが重要である。従ってこれら触媒に要求される性能と反応様式、再生方式は密接に係わりあっている。

実用触媒としては様々な性能が必要とされる。これらの性能は以下のような分類ができる。

- ・ 化学的性能：活性、選択性、触媒ライフ（触媒組成や構造の安定性、耐熱性、耐被毒性、繰り返し再生後の安定性）など
- ・ 物理的性能：形状、粒径、粒度分布、密度、熱容量など
- ・ 機械的性能：機械的強度、耐摩耗性など
- ・ 取り扱い・作業性に係わる性能：安全性、流動性、充填性、回収の容易性、貯蔵性など

またこのような性能を有する触媒製造時の品質安定性、歩留まり、成形性、そして腐食の少ない設備や、廃液が少ない製造法等触媒の価格に係わる性能も必要である。

工業的な反応様式を装置の構造形式で分類すると①固定層型、②移動層型、③流動層型、④攪拌槽型、⑤気泡塔型などが挙げられる。本反応では、原料が気体、触媒が固体であるために、反応様式としては①~③が適している。その中でも、本プロジェクトでは反応器の構造が複雑ではなく、建設費が相対的に安価で、現行のスチームクラッキングへの組み込み面で柔軟性が高い①の固定層型を前提として取り組んでいる。この場合、外部から加熱する管式加熱炉型の反応様式が現在ナフサクラッキングの反応様式と類似となる。

管式加熱炉型の反応様式では、触媒の基本的な性能である活性、選択性、触媒ライフに加え、機械的強度付与と圧力損失極小化のための触媒形状が重要となる。加えて、年オーダーの長期使用での反応-再生サイクルにおいて、熱・圧力変動により触媒が受けるストレスへの耐久性、さらには、緊急時に触媒が受ける同様のストレスによって触媒が破壊・粉化してしまうことに対する機械的強度も要求される。

本反応様式での反応は、反応系中に均一に分布する原料気体とその中に固体として不

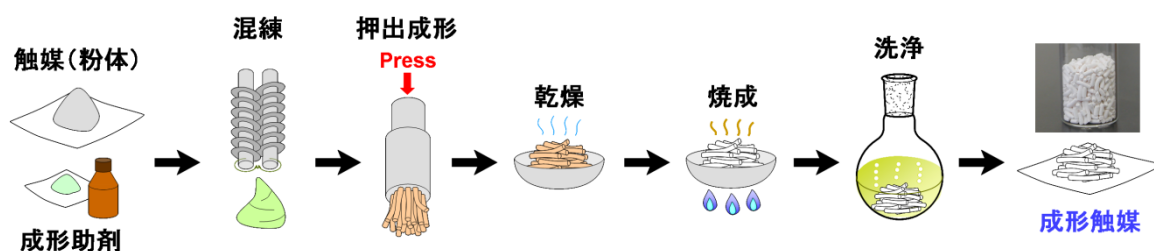
均一に分布する触媒との接触により進行するため、原料と触媒との接触効率が反応に重要な役割を果たす。このような反応では、一般に用いる触媒サイズが小さいほど、また、接触する気体の流速が速いほど触媒の内部まで有効に使用され、活性は向上する。しかしながら触媒サイズが小さくなると、気体が通過する断面積が小さくなり流れにくくなり、触媒充填層による圧力損失が大きくなる。圧力損失を小さくすることは、反応の安定化以外にも、気体を供給する圧縮工程の動力を軽減させるために重要である。そこで固定層反応器用の触媒は、粉末や破砕した形状の触媒ではなく、ある程度の大きさまで成形して用いられている。この成形触媒の形状としては、球形や、タブレット状、リング状、ハニカム状など、流量スケールや圧力等に応じた様々な形状の成形触媒が使用されている。

このように、本反応様式では強度、触媒と原料の高接触効率、及び低圧力損失、の三つの条件を満たす触媒成形技術の開発が不可欠である。触媒の成形法としては、①押出成形法、②打錠成形法、③転動造粒法などがある。①は触媒をペースト状にして型枠に通して成形する方法で、成形装置が比較的簡単で、成形触媒を連続的に大量に製造できるため製造コストが安価である。②は圧縮することで成形する方法であり、装置が複雑で生産性が悪く製造コストが高くなる。また③は経済性の良い方法として知られるが、原理的に形状のバラつきや粒度分布が避けられない。

本プロジェクトにおいてはゼオライト触媒の使用を念頭に置いている。上述の経済性に加え、ゼオライトの粒子は一般に非常に凝集力が弱く、打錠により圧縮成形体とするのは困難とされている。また、同様の理由で転動造粒による成形も適さない。そのため本プロジェクトでは押出成形法に注力する。

触媒押出成形法は一般的に以下のような工程で行う（図Ⅲ.2.2.1—7）。

- ①原料混合・混練：粉末状触媒に、押出成形が最適になされる性状のペーストにするために水や有機溶媒の他にこれらと親和し粘度や成形性を調整する成分、成形触媒の強度を上げるために粉末触媒を結合させるバインダーと呼ばれる成分、さらに成形触媒の内部まで原料を拡散させ効率よく反応させるために、有機質を主成分とし、成形後に焼成することによりその成分は燃焼してなくなり空洞を形成しその目的を果たす賦孔剤と呼ばれる成分等に加え、十分に混練し、ペースト状の押出用前駆体を調製。
- ②押出：①で調製したペースト状の前駆体を、押出機により型枠を通してソバ状に成形。
- ③乾燥・焼成：②で得られたソバ状の成形体を乾燥後、焼成により成形助剤中の有機物成分を燃焼除去。焼成したソバ状の成形体は一定の長さに切断。
- ④洗浄：③で焼成した成形体に含まれる被毒物質の洗浄除去。



図Ⅲ.2.2.1—7 触媒押出成形フローの概略

## (2) 成形技術開発の方針

以上のような背景を踏まえ、本プロジェクトでは触媒成形技術を触媒開発のため基盤技術の一つとして位置付け、成形触媒開発において必要不可欠な要素である「活性と強度を両立する成形技術」の獲得を目指して検討を開始した。

活性、選択性、触媒ライフ面から触媒の探索を行って複数の触媒候補を開発し、それぞれの候補触媒を使用して成形法を開発する手順が一般的である。しかし、本プロジェクトにおいては、2013年度までに実証規模プロセスの概念設計が可能な触媒開発を目指している。期間内にこの目標を達成するため、触媒探索とその成形法、さらには長期使用を前提とした再生法の開発を同時に実施する。

触媒探索で使用する粉体触媒と成形された触媒とは活性、選択性などの性能が異なることが多く、通常は触媒毎に使用する成形助剤など各種成形条件や再生条件が異なるはずである。ただし、本プロジェクトにおいては、触媒探索はゼオライト触媒、特に ZSM5 をベースとする触媒を有力な候補の一つと選定し、探索の領域を絞り込んでいる。したがって、ZSM5 をベースとする触媒についての成形および再生方法の検討を通じて触媒成形の基盤技術獲得を目指す。具体的には、先行して既知触媒の中から La、P 担持 ZSM5 触媒 (La/P/ZSM5) を触媒成形および再生検討のベース触媒として選定し検討を開始する。そしてこの La/P/ZSM5 で最適化した成形および再生条件やその他の知見をベースとし、本プロジェクトで開発した候補触媒にこの成形および再生条件を適用し、また、その知見を展開して、成形触媒の最適化を行った。

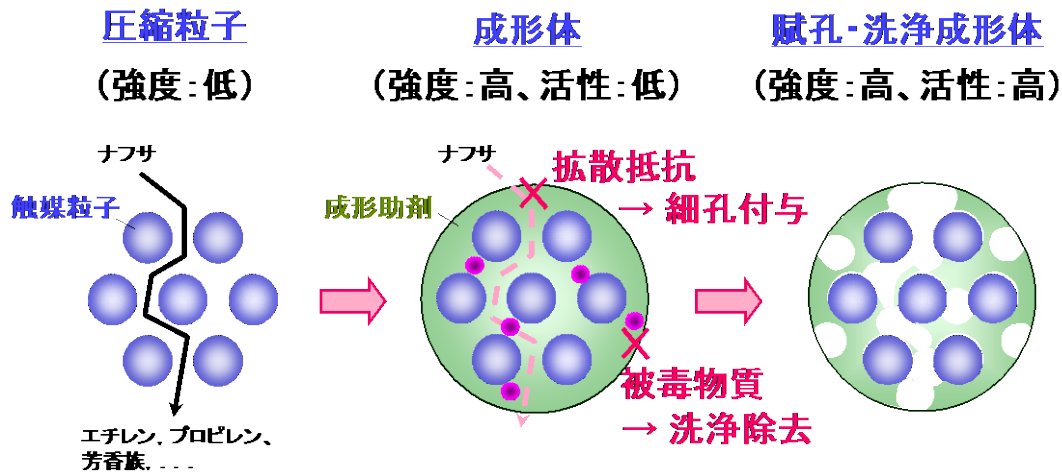
成形触媒の開発にあたり、活性については成形前の粉体触媒と同等以上（粉体触媒あたり）、かつ、強度については圧壊強度 $\geq 1.0$  kgであることを指標として成形法の基礎技術を確立し、次いで、圧力損失を最小化する成形触媒の形状を設計することとした。

## (3) 押出成形触媒の設計コンセプト

ゼオライト触媒の押出成形について、通常は成形を円滑に行うために適切に配合した成形助剤を添加する。成形助剤の添加により、凝集力の弱いゼオライト粒子を一定以上の強度を持つ成形体とすることができる。しかしながら、成形助剤で触媒粒子が被覆されることによって原料物質の拡散が阻害されるため、一般に強度向上に相反して触媒活性は低下する場合が多い。そこで、成形触媒内部においてマクロスケールの物質拡散の流路を確保するために、ゼオライト細孔とは別の付加的な細孔付与により、成形体を多孔質化できるように成形触媒を設計した。

また、成形助剤には触媒活性点を被毒する物質が含まれている場合が多いため、洗浄により成形体に含まれる被毒物質を除去することとした。

成形触媒の設計コンセプトを図Ⅲ.2.2.1—8にまとめる。



図Ⅲ.2.2.1—8 成形触媒の設計コンセプト

以上のような触媒成形工程において、成形体の物性および触媒性能に大きく影響する **key factor** を以下の3つと考えている。

- ①成形助剤の選定および配合比率：成形体の活性、強度両面に影響
- ②混練・押出しの条件：成形体の形状を整える
- ③洗浄条件：成形体の活性に影響

これらの内、成形体の強度および活性を決定付ける①および③を特に重要と考え、本プロジェクトではこれらの点に特に注力して検討を実施した。

#### (4) 成形触媒評価方法

##### i) 圧壊強度

成形触媒の圧壊強度は硬度計を用いて測定した。成形体を無作為に10粒選んで測定し、その平均値を成形触媒の圧壊強度とした。

##### ii) 分解、再生

##### (a) 分解反応

成形触媒の活性評価については、固定床流通式反応装置を用い、*n*-ヘキサンまたはモデルナフサを原料とする分解反応により行った。モデルナフサの組成を以下の表Ⅲ.2.2.1—3に示す。

表Ⅲ.2.2.1—3 モデルナフサ組成

成分	含有量(wt%)
<i>n</i> -ペンタン	29
<i>n</i> -ヘキサン	14
2-メチルペンタン	14
<i>n</i> -オクタン	29
シクロヘキサン	7
メチルシクロヘキサン	7

内径 10mm の反応管に、成形触媒をゼオライト成分が 0.75g となるように充填し、原料を反応管に供給して反応を開始した。原料は 7.5g/h (ゼオライト重量当りの WHSV=10h<sup>-1</sup>) の速度で、反応管の手前で加熱・気化させてから反応管へ供給した。生成物はガスクロマトグラフで分析した。ガスクロマトグラフの検出器は炭化水素の分析には水素炎イオン化検出器 (FID)、H<sub>2</sub> の分析には熱伝導度検出器 (TCD) を用いた。分解生成物はエチレン、プロピレン、ブテン類、BTX (ベンゼン、トルエン、キシレン類の合計)、メタン、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>パラフィン類の 6 種類に分類した。転化率を上記 6 種類の分解生成物収率の合計として定義した。

$$\text{転化率(\%)} = \Sigma (\text{出口分解生成物重量}) / \text{出口全物質重量}$$

$$\text{収率(\%)} = 100 \times \text{出口対象分解生成物重量} / \text{出口全物質重量}$$

#### (b) 再生

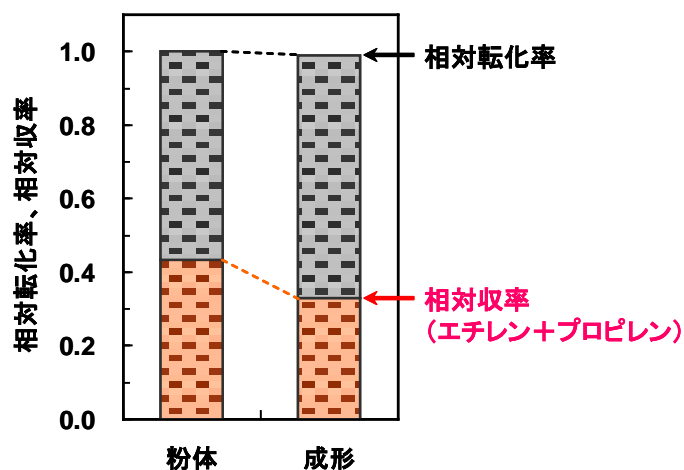
反応後触媒の再生処理は反応管内に触媒を充填したまま行った。分解反応終了後、反応管への原料供給を停止し、反応器内に酸素を含んだガスを流通させて触媒の再生を行った。

#### (5) 成形触媒評価結果

##### i) 既知触媒 (La/P/ZSM-5)

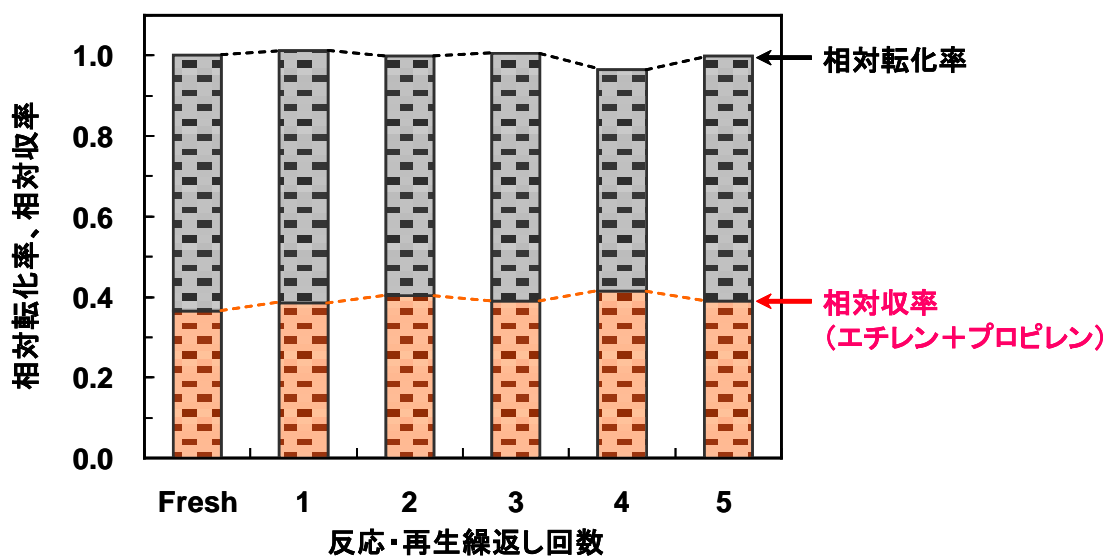
La/P/ZSM-5 の調製は既報 (特開平 11-180902) に順じて行った。La/P/ZSM-5 について押出成形条件の検討の結果、圧壊強度  $\geq 1.0$  kg となる成形触媒の調製に成功した。

成形前の粉体触媒と成形触媒について反応開始後 1 時間の時点での活性を比較した結果を図 III.2.2.1—9 に示す。粉体触媒の転化率を 1 として、成形触媒の反応成績を相対値として示している。成形触媒の生成物分布は粉体触媒と比較してややエチレン+プロピレン合計収率が低く、芳香族化合物収率が高めとなった。この原因として、成形触媒では触媒内での物質拡散が阻害され、生成したエチレン、プロピレン等の低級オレフィンが逐次的な副反応の進行により一部芳香族化したことが考えられる。一方で、転化率に着目すると、成形触媒と粉体触媒の反応結果に大きな差はなく、成形による触媒活性への影響はないと考えられる。



図Ⅲ.2.2.1—9 La/P/ZSM5 成形触媒の性能評価

反応後 La/P/ZSM-5 成形触媒の再生検討のため、再生—反応のサイクルを 5 回繰返し実施した。Fresh 触媒の転化率を 1 として、再生触媒の反応成績を相対値として示した反応結果（図Ⅲ.2.2.1—10）から再生—反応サイクルの繰返しによる活性挙動の変化は認められず、再生により触媒性能は低下しないことが分かった。



図Ⅲ.2.2.1—10 再生後 La/P/ZSM5 成形触媒の性能評価

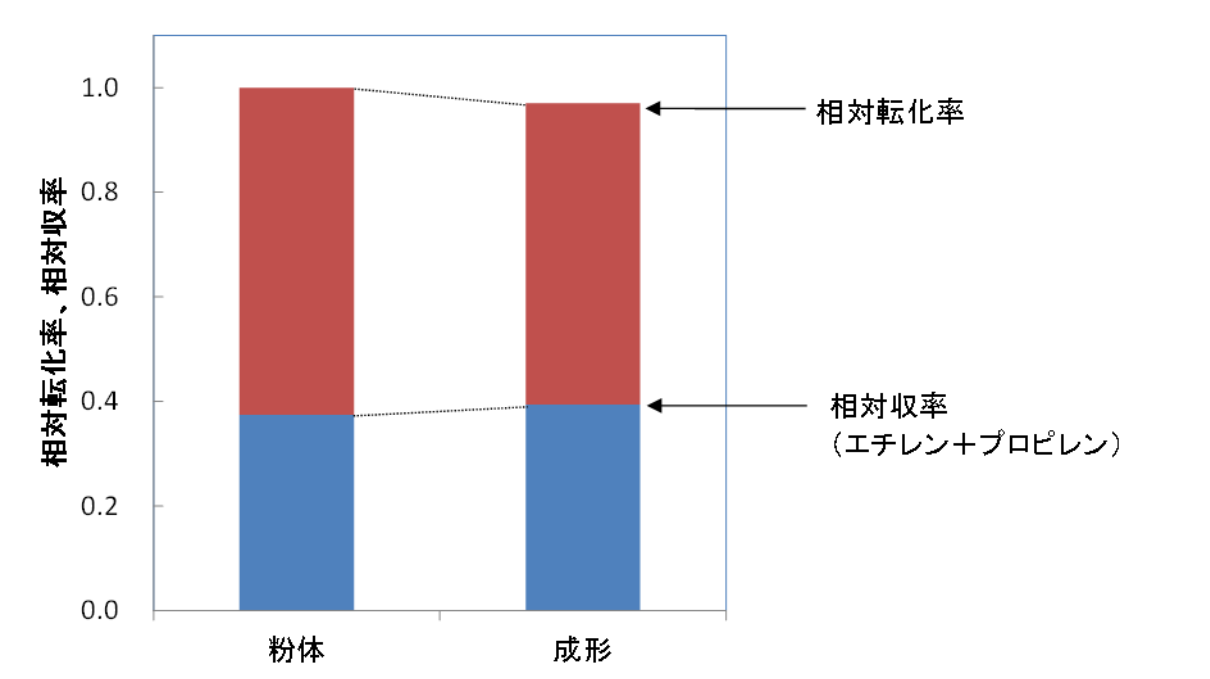
X 線回折測定の結果から、いずれの触媒も再生・反応繰返しによる大きな変化が無いことを確認した。これらの結果から、本再生条件においては La/P/ZSM5 成形触媒の構造は維持されることが分かった。

ii) 候補触媒

本プロジェクトで開発した候補触媒についても同様に押出成形条件の検討により圧壊強度  $\geq 1.0\text{kg}$  となる成形触媒を調製した。

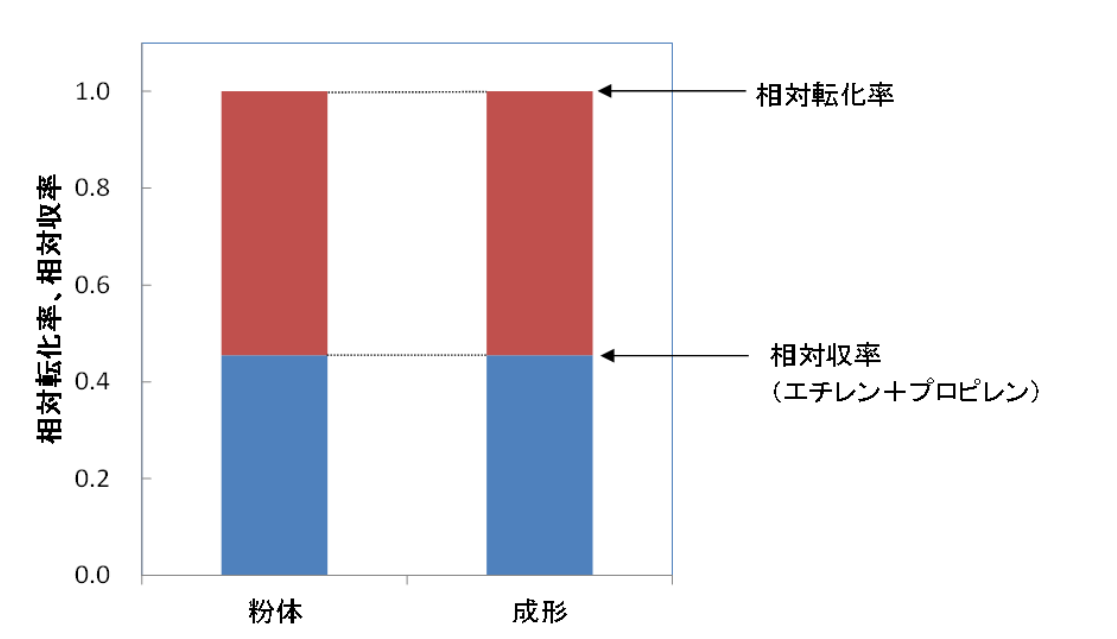


成形前の粉体触媒と成形触媒について反応開始後 1 時間の時点での活性比較した結果を図Ⅲ.2.2.1—11 に示す。粉体触媒の転化率を 1 として、成形触媒の反応成績を相対値として示している。La/P/ZSM-5 と同様に成形触媒と粉体触媒の反応結果に大きな差はなく、候補触媒についても成形による触媒性能への影響はないと考えられる。



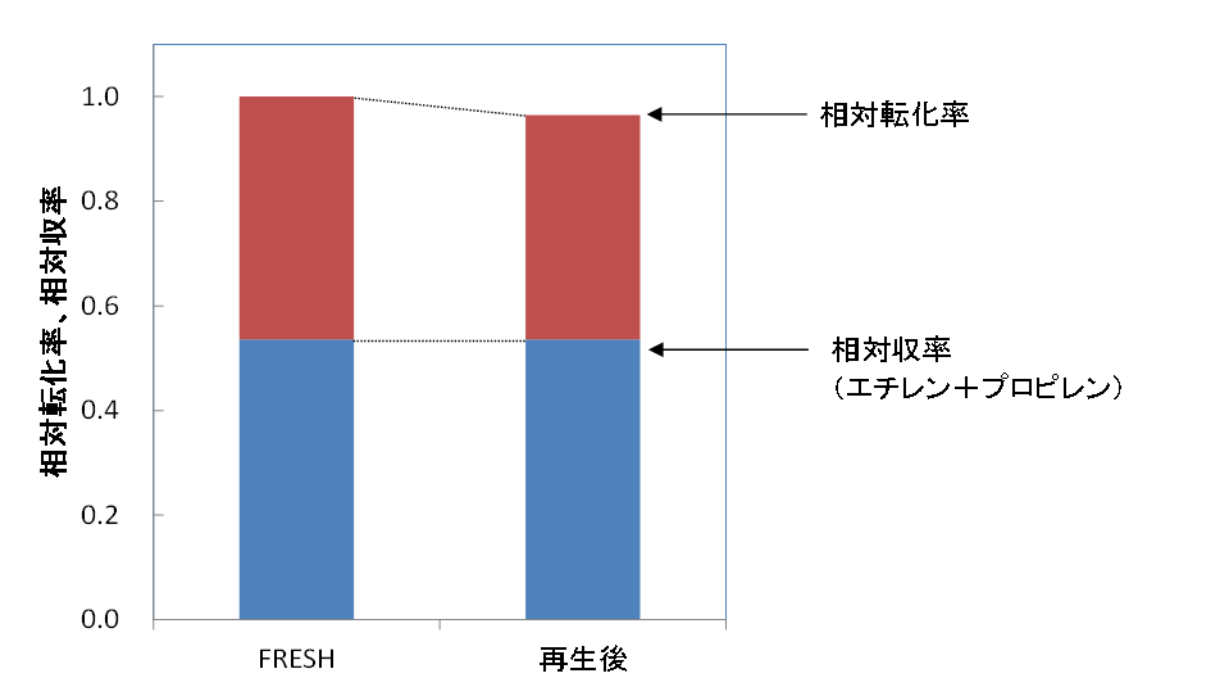
図Ⅲ.2.2.1—11 候補成形触媒の性能評価 (1 時間後)

また成形により経時時間による活性低下の度合いが大きくなることが懸念される。図Ⅲ.2.2.1—12 に 48 時間後の粉体触媒と成形触媒の反応成績の相対値を示しているが、両者とも同様に反応結果に大きな差はなく、開発触媒についても成形による経時変化に対する触媒性能への影響はないと考えられる。



図Ⅲ.2.2.1—12 候補成形触媒の性能評価 (48 時間後)

成形した候補触媒の長期寿命評価検討のため、48 時間反応した触媒を再生し、再び反応に用い、これを 5 回繰り返し、計 6 回、触媒の活性評価を行った。Fresh 触媒の転化率を 1 として、5 回再生後の 6 回目の反応成績の相対値を図Ⅲ.2.2.1—13 に示した。この結果から、成形した候補触媒は再生を行っても活性低下は見られないことが分かった。



図Ⅲ.2.2.1—13 再生後の候補成形触媒の性能評価

(6) 研究開発の成果まとめ

- ①本プロジェクトで開発した触媒を、既知触媒 (La/P/ZSM5) で開発した押出成形法を用いて成形した。その成形触媒は、目標とする以下の性能を達成することに成功した。
  - ・圧壊強度  $\geq 1.0$  kg
  - ・粉体触媒と同等の性能 (1~48 時間)
- ②開発した成形触媒について、反応・再生を繰り返しても活性低下は見られなかった。

### III.2.2.2 プロセス基盤技術の開発

#### 1) 反応速度解析

##### (1) 結晶サイズが触媒活性に及ぼす影響

##### i) 触媒有効係数

反応物質はゼオライト細孔内を拡散によって移動しながら反応するが、拡散速度と比較して反応速度は大きい場合には、ゼオライト粒子内部の反応成分の濃度は一様ではなく、ゼオライト粒子内の各点において反応速度は異なった値をとる。すなわち、微小な粒子といえども均一な反応場として取り扱うことが出来ない。まず、細孔内拡散と反応を同時に考慮した触媒粒子内の物質収支式を示し、触媒有効係数の概念を導入する<sup>1-4)</sup>。次に、細孔内拡散が見かけの反応速度にどのような影響を与えるのかを検討する。

半径  $R$  のゼオライト触媒内に、 $r$  と  $(r + dr)$  で囲まれた微小空間を考えて成分  $A$  の物質収支式を書くと以下のようなになる。

$$(4\pi r^2 N_A)_r - (4\pi r^2 N_A)_{r+dr} + 4\pi r^2 dr \rho_P r_{Am} = 0 \quad (\text{式 III.2.2.2-1})$$

ここで  $\rho_P$  はゼオライトの見かけ密度 [ $\text{kg m}^{-3}$ ]、 $r_{Am}$  は触媒質量基準の成分  $A$  の反応速度 [ $\text{mol kg s}^{-1}$ ]、 $N_A$  はゼオライト細孔内のモル流束 [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] である。またゼオライト細孔内のモル流束  $N_A$  は、有効拡散係数  $D_{eA}$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] を用いると、

$$N_A = -D_{eA} (dC_A / dr) \quad (\text{式 III.2.2.2-2})$$

と表わされ、反応は  $A$  に対して一次反応であるとする、次式が得られる。

$$\frac{D_{eA}}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) - k_{m1} \rho_P C_A = 0 \quad (\text{式 III.2.2.2-3})$$

境界条件は次のように二つ存在する。

$$r = 0, \quad dC_A / dr = 0 ; \quad r = R, \quad C_A = C_{AS} \quad (\text{式 III.2.2.2-4})$$

式 III.2.2.2-3 と式 III.2.2.2-4 は線形の 2 点境界値問題を与えており、解析解が求まる。まず次のように独立変数と従属変数を無次元化すると、

$$\xi = r / R, \quad \psi = C_A / C_{AS} \quad (\text{式 III.2.2.2-5})$$

式Ⅲ.2.2.2—3 と式Ⅲ.2.2.2—4 は式Ⅲ.2.2.2—5 によって定義される無次元数  $\phi$  のみを含む微分方程式に変形できる。

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_{m1}\rho_p}{D_{eA}}} \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—6})$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{d\psi}{d\xi} \right) - (3\phi)^2 \psi = 0 \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—7})$$

$$\xi = 0, \quad \frac{d\psi}{d\xi} = 0; \quad \xi = 1, \quad \psi = 1 \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—8})$$

式Ⅲ.2.2.2—7 と式Ⅲ.2.2.2—8 を解くには、 $v = \psi\xi$  で表わされる新しい従属変数を導入して式Ⅲ.2.2.2—7 を変形し、境界条件式Ⅲ.2.2.2—8 を用いると、以下の式が得られる。

$$\psi = \frac{\sinh(3\phi\xi)}{\xi \sinh(3\phi)} \quad (0 < \xi \leq 1) \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—9})$$

ただし、粒子中心では式Ⅲ.2.2.2—9 は不定形になるので、分母と分子を  $\xi$  で微分した式を導き、 $\xi = 0$  とおくと次式が得られる。

$$\psi = \frac{3\phi}{\sinh(3\phi)} \quad (\xi = 0) \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—10})$$

触媒外表面の濃度  $C_{AS}$  を基準にした無次元濃度  $\psi = C_A / C_{AS}$  は、式Ⅲ.2.2.2—10 によって示されるように、無次元のパラメーター  $\phi$  によって規定される。図Ⅲ.2.2.2—1 に  $C_A / C_{AS}$  対  $r/R$  の関係を  $\phi$  をパラメーターにして示す。 $\phi$  は *Thiele* 数と呼ばれており、固体触媒反応における重要なパラメーターである。拡散係数が一定で、反応速度が大きくなるとパラメーター  $\phi$  の値が大きくなり、図Ⅲ.2.2.2—1 に示されているように成分 A の濃度は粒子中心に向かって急激に減少し、反応の大半が触媒外表面近傍で完了してしまう。それに対して、反応速度が小さくなると  $\phi$  の値も小さくなり、成分 A の濃度分布は均一になる。このように、細孔内拡散抵抗の影響を受けて、ゼオライト粒子内部における原料成分の濃度は外表面における濃度  $C_{AS}$  とは異なる。従って、反応速度は半径位置の関数になるが、それらの値を実測することは困難であって、我々が測定できる反応速度はゼオライト粒子 1 個当たりの見かけの反応速度である。この見かけの反応速度と、細孔内拡散の影響がなく、粒子内部でも外表面と同一の濃度、温度であるとした理想的な反応速度の比を、触媒有効

係数 (Effectiveness factor)  $\eta$  と呼ぶ。実際の反応速度は、ゼオライト外表面から細孔内へ拡散する成分 A の移動速度に等しいので

$$4\pi R^2 (-N_A)_{r=R} = 4\pi R^2 D_{eA} \left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r=R} \quad (\text{式 III.2.2.2-11})$$

で表わされる。一方、細孔内拡散の影響が無いときの理想的な反応速度は

$$(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{ml} C_{AS} \quad (\text{式 III.2.2.2-12})$$

のように書ける。従って触媒有効係数  $\eta$  は次式で表わされる。

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_{eA} (dC_A / dr)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{ml} C_{AS}} = \frac{1}{3\phi^2} \left( \frac{d\psi}{d\xi} \right)_{\xi=1} \quad (\text{式 III.2.2.2-13})$$

式 III.2.2.2-9 を  $\xi$  で微分して  $\xi=1$  とおき、それを式 III.2.2.2-13 に代入すると、触媒有効係数  $\eta$  を表す次式が得られる。

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[ \frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (\text{式 III.2.2.2-14})$$

また触媒粒子を球状と仮定した場合、式 III.2.2.2-14 は次式のように簡略化される<sup>4)</sup>。

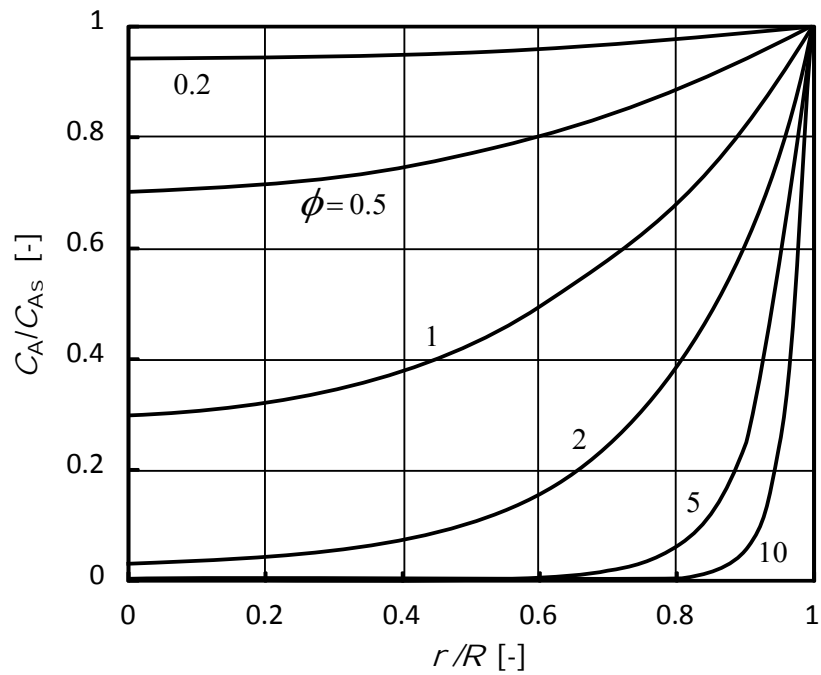
$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (\text{式 III.2.2.2-15})$$

触媒有効係数  $\eta$  は *Thiele* 数  $\phi$  のみの関数であって、図 III.2.2.2-2 に関係が示されている。図 III.2.2.2-1 の粒子内の成分 A の濃度分布を同時に参照すると、細孔内拡散の影響が理解できる。 $\phi$  が 0.1 より小さい領域では、粒子内部の濃度は各表面における値とほぼ同一であって、触媒有効係数も当然 1.0 に近い。この領域では拡散速度に比較して反応速度が小さく、いわゆる反応律速状態にあることを示している。これに対して、 $\phi$  の値が 5 よりも大きくなると反応が迅速に進行し、原料成分 A の濃度は粒子中心に向けて急激に低下し、反応が進行する場合は触媒外表面近傍の狭い範囲内に限定される。この場合の触媒有

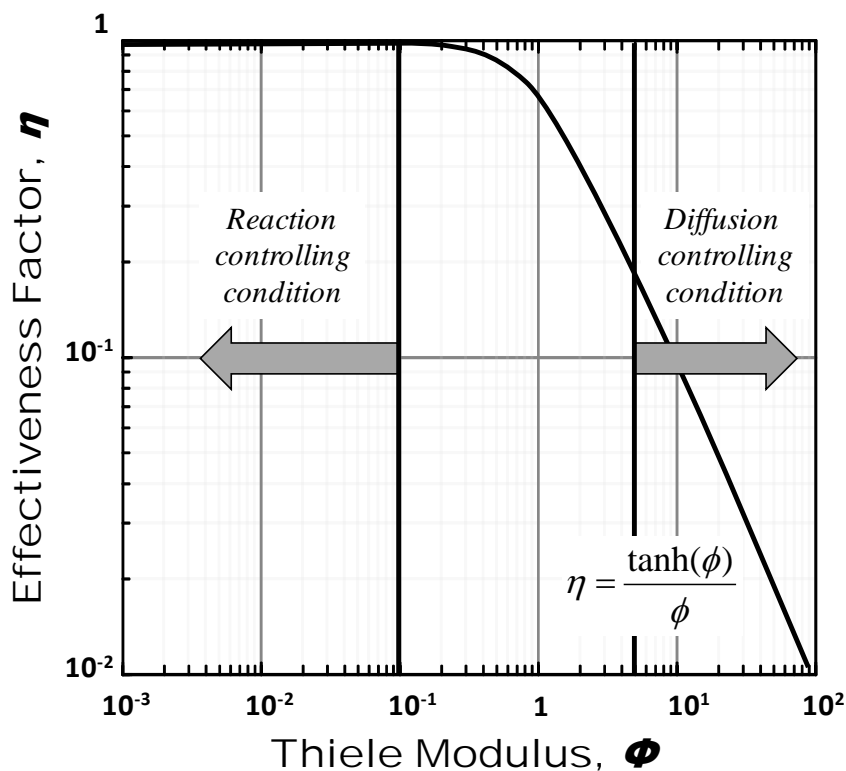
効係数の値は小さく、図Ⅲ.2.2.2—2 に示すように  $\eta$  は  $\phi$  に逆比例して減少しており、拡散律速状態にある。すなわち、反応律速および拡散律速の両極限領域においては次の関係が成立する。

反応律速 ( $\phi < 0.1$ )、  $\eta \cong 1$

拡散律速 ( $\phi > 5$ )、  $\eta \cong 1/\phi$



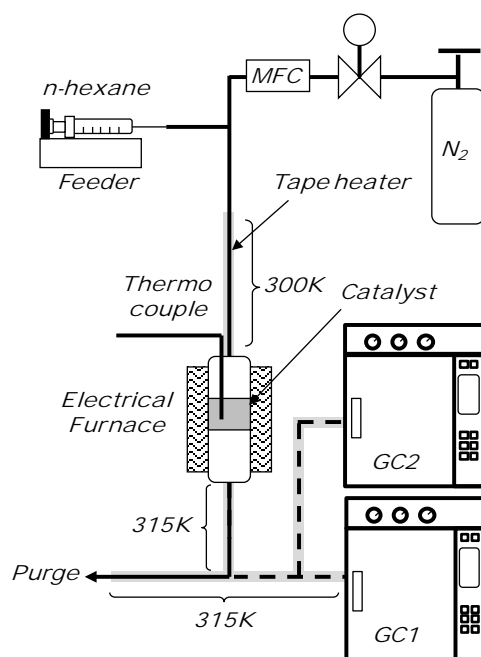
図Ⅲ.2.2.2—1 Thiele 数と粒子内濃度分布の関係



図Ⅲ.2.2.2—2 Thiele 数と触媒有効係数の関係

ii) 反応速度定数の評価

反応速度解析は固定床型流通式触媒反応装置を用いて行なった（図Ⅲ.2.2.2—3）。触媒には MFI 型ゼオライトを使用し、ゼオライトは二次粒子径を 300~500 $\mu\text{m}$  に揃え、 $\text{NH}_4^+$  型から  $\text{H}^+$  型にするため反応実験前に反応器内で Air 流通下 923K、1h の条件で焼成を行った。また内径 4mm の石英管を反応管として利用した。原料分圧は 22.1~36.3kPa、反応温度は 823~923K、 $W/F=0.0072\sim 0.5\text{kg}\cdot\text{cat}/(\text{kg}\cdot\text{feed}\cdot\text{h})$  の条件で反応実験を行った。転化率や生成物の収率の分析は、オンラインのガスクロマトグラフィー（GC-FID and TCD ; Shimadzu GC-2014）を用いて行った。



図Ⅲ.2.2.2—3 固定層流通式触媒反応装置の概略図

気相におけるナフサ関連物質 (*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン) の MFI ゼオライト細孔内の吸着量と細孔内拡散係数は定容法にて測定した<sup>5-8)</sup>。本測定条件における MFI 型ゼオライトについての *Fick* の拡散方程式の解は次式で表わすことができる<sup>9-11)</sup>。

$$\frac{M_t}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{L^2}\right) \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—16})$$

ただし、 $\alpha = V/(\alpha_m WHL)$ 、 $\tan q_n = -\alpha q_n$  (式Ⅲ.2.2.2—17)

ここで、 $M_t$  は時間  $t$  における吸着量、 $M_e$  は平衡状態での吸着量、 $D$  は吸着過程での結晶内拡散係数、 $L$  は拡散距離 (結晶半径)、 $\alpha_m$  はゼオライト結晶の単位質量当たりの外表面積、 $W$  は試料量、 $V$  はバルク相の容積を表す。 $H$  は分配係数を表しており、吸着等温線により得られる。有効拡散係数  $D_{\text{eff}}$  は通常反応速度解析に用いられ、この有効拡散係数  $D_{\text{eff}}$  は、結晶内拡散係数  $D$  に分配係数  $H$  を乗じることで求めることができる。

一例として MFI 型ゼオライトを用いた *n*-ヘキサン接触分解における反応速度解析を示す。ナフテン接触分解の反応速度解析も同様の方法で実施した。ここでは結晶サイズと Si/Al 比の異なる MFI(S)150、MFI(S)240、MFI(L)240 の 3 つのゼオライトによる結果を示す。カッコ内のアルファベットは結晶サイズを表し、S は粒子径 90nm、L は粒子径 2300~2400nm である。また末尾の数字は Si/Al 比を示す。管型反応器においては、反応器出口の反応率が十分大きい場合を積分反応器と呼び、出口反応率が小さい場合を微分反応器と称する。反応率の小さい微分反応条件では、以下のような関係式が得られる。



$$F_{A0} \Delta x_A / W = k_n \{C_{A0} (1 - \Delta x_A / 2)\}^n \quad (\text{式 III.2.2.2-18})$$

ここで  $F_{A0}$  は原料のモル流量、 $\Delta x_A$  は反応率、 $W$  は触媒量、 $C_{A0}$  は原料初期濃度、 $n$  は反応次数を表す。式 III.2.2.2-18 より、両辺を両対数プロットすることで、傾きから反応次数が求まる。反応温度 923 K での実験結果から得られた両対数プロットを 図 III.2.2.2-4 に示す。図 III.2.2.2-4 より、プロットの傾きがほぼ 1 であることから、MFI 型ゼオライト触媒による  $n$ -ヘキサン接触分解反応は、結晶サイズや Si/Al 比に依らず  $n$ -ヘキサン濃度に対して 1 次反応であることが明らかとなった。これらの濃度依存性は 823~923K の温度領域で同様に観測された。本触媒反応が 1 次反応であると仮定すると、積分条件では以下のような関係式が得られる。

$$W / F_{A0} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} = \frac{-\ln(1 - x_A)}{k C_{A0}} \quad (\text{式 III.2.2.2-19})$$

ここで  $k$  は反応速度定数である。 $W / F_{A0}$  と  $-\ln(1 - x_A) / C_{A0}$  をプロットすることで、傾きから反応速度定数  $k$  が求まる。反応温度 923K でのプロットを 図 III.2.2.2-5 に示す。プロットの傾きより、MFI(S)150、MFI(S)240、MFI(L)240 においてそれぞれ  $1.04 \times 10^{-2}$ 、 $7.42 \times 10^{-3}$ 、 $6.47 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と求まった。このような反応速度定数の決定を異なる反応温度で同様に測定した。最後に得られた各反応温度の反応速度定数からアレニウスプロットを行った。このアレニウスプロットを 図 III.2.2.2-6 に示す。プロットの傾きから MFI(S)150、MFI(S)240、MFI(L)240 の活性化エネルギーはそれぞれ 126、128、123  $\text{kJ mol}^{-1}$  と求まった。このように反応速度解析やアレニウスプロットを行うことで、接触分解反応における反応速度定数と活性化エネルギーを求めることができる。このような解析はシクロヘキサンやメチルシクロヘキサンのナフテンについても同様に行った。

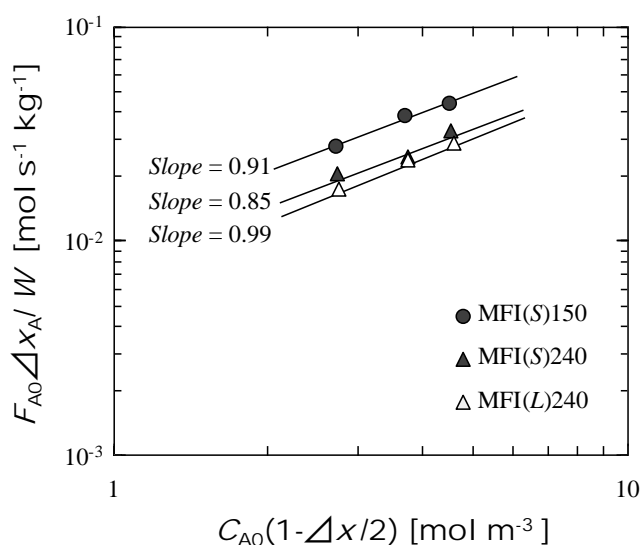
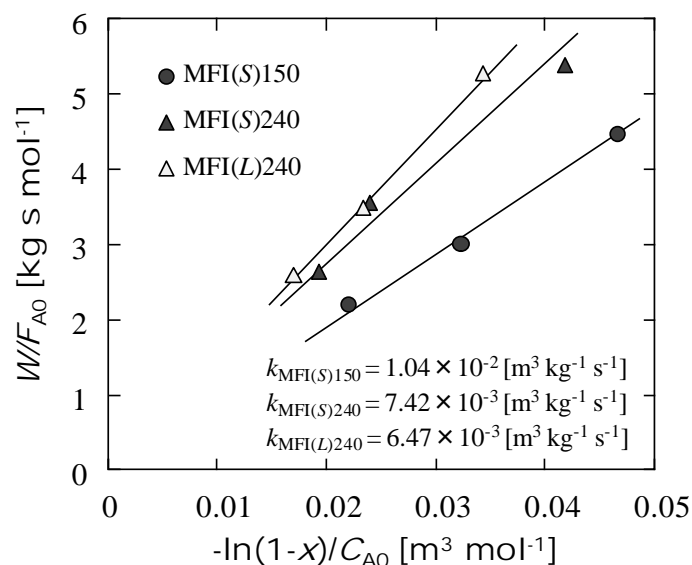
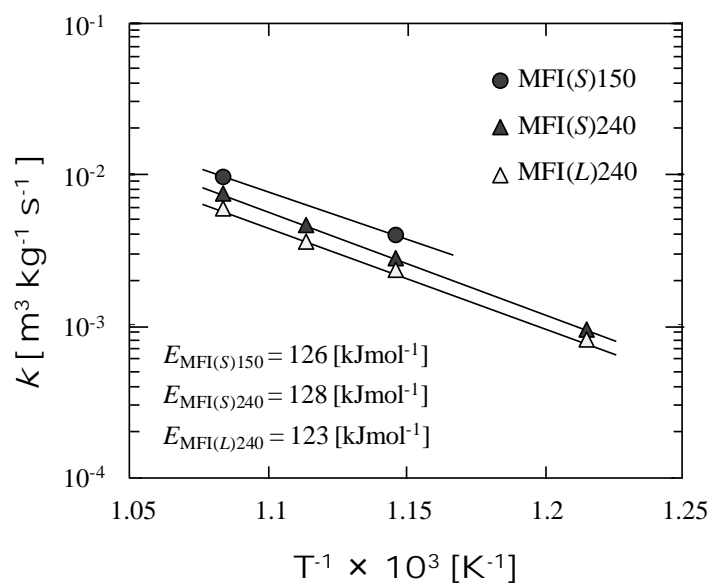


図 III.2.2.2-4 MFI 型ゼオライトを用いた  $n$ -ヘキサンの  $F_{A0} \Delta x_A / W$  と  $C_{A0} (1 - \Delta x_A / 2)$  の関係  
( $T = 923\text{K}$ ,  $W/F = 0.0072\text{-}0.0174\text{h}$ ,  $P = 22.1\text{-}36.3 \text{ kPa}$ )



図Ⅲ.2.2.2—5 MFI 型ゼオライトを用いた *n*-ヘキサンの  $W/FA_0$  と  $\ln(1-x)/CA_0$  の関係  
( $T = 923\text{K}$ ,  $W/F = 0.0072\text{-}0.0174\text{h}$ ,  $P = 22.1\text{-}36.3\text{ kPa}$ )

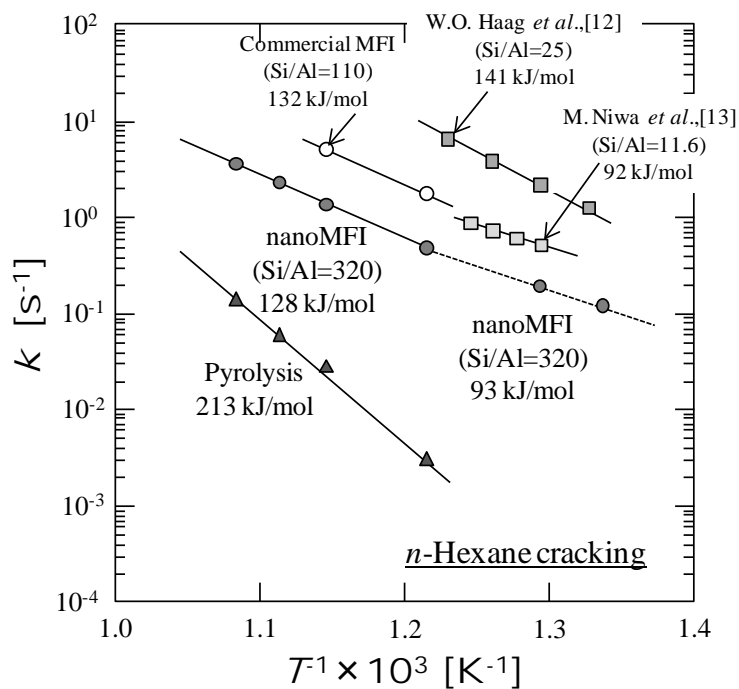


図Ⅲ.2.2.2—6 MFI 型ゼオライトを用いた *n*-ヘキサンの速度定数の Arrhenisu プロット  
( $T = 923\text{K}$ ,  $W/F = 0.0072\text{-}0.0174\text{h}$ ,  $P = 22.1\text{-}36.3\text{ kPa}$ )

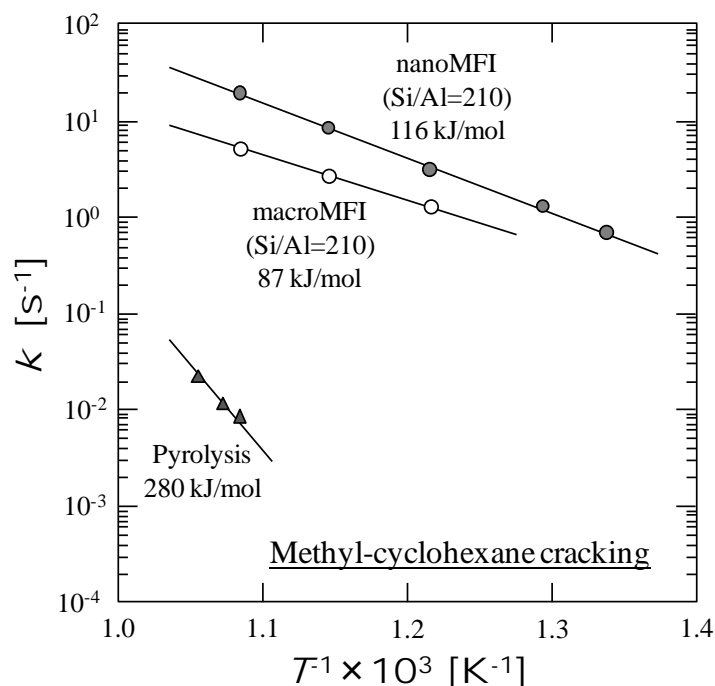
### iii) アレニウスプロット

各反応温度で観測された反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行った。*n*-ヘキサン接触分解の結果を図Ⅲ.2.2.2—7に示す。本研究で用いている MFI 型ゼオライトナノ結晶の高温での活性化エネルギーは  $128\text{kJ/mol}$  となり、市販 MFI 型ゼオライトの活性化エネルギー  $132\text{kJ/mol}$  と比べておおよそ同程度の値を示したことから、エマルション法で合成した MFI 型ゼオライトナノ結晶は市販のゼオライトと同様の活性点を有することが示唆された。また *n*-ヘキサン接触分解では高温領域と低温領域で活性化エネルギーが異な

る値を示した。パラフィンクラッキングにおいて単分子機構の場合は活性化エネルギーが高く、二分子機構では活性化エネルギーが低いことが知られており、このことから高温では単分子反応が主に進行し、低温では二分子反応が進行した為だと考えられる。このような低温での挙動は丹羽らも報告しており<sup>12)</sup>、観測される活性化エネルギーから進行している反応機構を推測することが可能である。次にメチルシクロヘキサン接触分解の結果を図III.2.2.2—8に示す。この接触分解ではナノ結晶とマクロ結晶で異なる活性化エネルギーを示した。拡散律速下の触媒反応で観測される活性化エネルギーは、 $E_{obs} = (E + E_D)/2$ となることが知られている<sup>2)</sup>。ここで $E_{obs}$ は見掛けの活性化エネルギー、 $E$ は真の活性化エネルギー、 $E_D$ は拡散の活性化エネルギーである。触媒有効係数の観点からもマクロ結晶によるメチルシクロヘキサン接触分解は拡散律速に近い状態で反応が進行していることは明らかであり、拡散係数測定によって得られた $E_D$ は44kJ/molであったことから、マクロ結晶の見掛けの活性化エネルギーは細孔内拡散の影響で87kJ/molという低い値を示したと考えられる。



図III.2.2.2—7 MFI型ゼオライトを用いたn-ヘキサンの速度定数のArrhenisuプロット



図Ⅲ.2.2.2—8 MFI型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサンの速度定数のArrhenisuプロット

## (2) 触媒有効係数による反応工学的解析

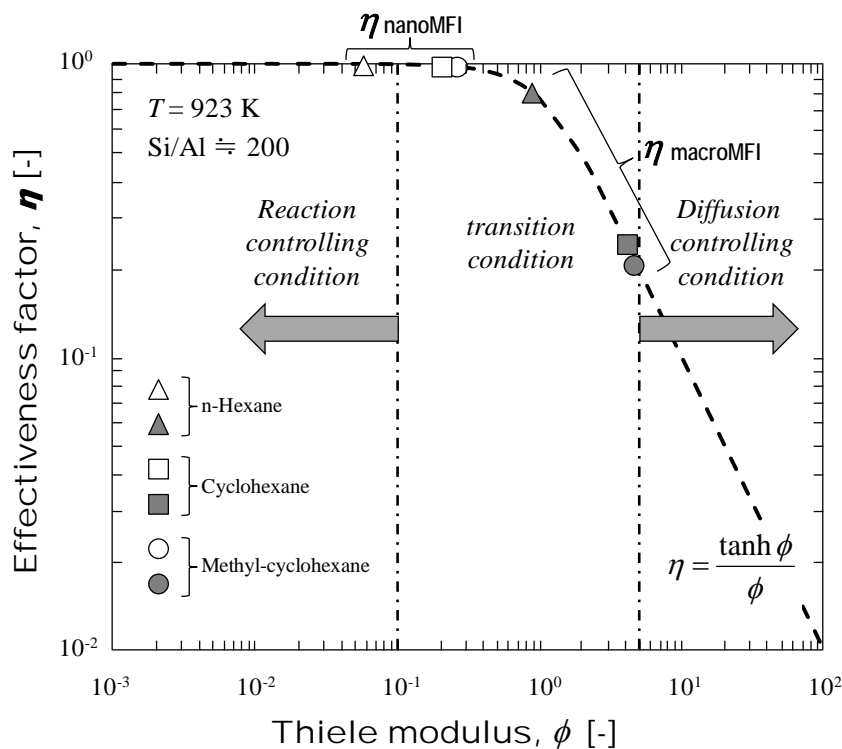
ゼオライト触媒の結晶サイズが触媒安定性に与える影響について、さらに詳細な検討を行う為、有効拡散係数  $D_{\text{eff}}$  の測定を行った。気相におけるゼオライト細孔内拡散係数は定容法により測定した。673K以上の高い温度領域では  $n$ -ヘキサンの熱分解及び接触分解反応が起こってしまうことから、吸着材には酸点を持たない MFI 型ゼオライトである Silicalite-1 を使用し、分解反応が起こらない 573K の温度条件下で測定した。その結果、接触分解条件下での有効拡散係数  $D_{\text{eff}}$  は、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンでそれぞれ  $1.3 \times 10^{-11}$ 、 $4.8 \times 10^{-12}$ 、 $4.1 \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  と求めた。この有効拡散係数  $D_{\text{eff}}$  を *Thiele* 数の算出に使用した。

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{k \times \rho_p}{D_{\text{eff}}}} = L \sqrt{\frac{k \times \rho_p}{D_{\text{eff}}}}, \quad V = \frac{1}{2} S \times 2L \quad \text{in a slab-shape crystal} \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—20})$$

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—21})$$

*Thiele* 数  $\phi$  と触媒有効係数  $\eta$  には以上の関係式が与えられる。反応温度 923K における MFI 型ゼオライトを用いたナフサ関連接触分解における *Thiele* 数  $\phi$  と触媒有効係数  $\eta$  について、算出した結果を図Ⅲ.2.2.2—9 と表Ⅲ.2.2.2—1 に示す。例えば  $n$ -ヘキサン接触分解の場合、ナノ結晶の触媒有効係数は 1.0 となり完全な反応律速下で反応が進行していることが明らかとなった。完全な反応律速下で観測される反応速度定数は理想的な反応速度

定数に等しい為、この反応速度定数を用いて、マクロ結晶の粒子径から式Ⅲ.2.2.2—20により触媒有効係数を算出したところ、0.65と求めた。つまりマクロ結晶を用いた *n*-ヘキサン接触分解は、遷移領域下で反応が進行していることが分かる。このような理由から *n*-ヘキサン接触分解では、マクロ結晶の活性は反応時間の経過と共に低下するが、ナノ結晶は長時間高活性を維持したと考えられる。ナフテンの場合、シクロヘキサンとメチルシクロヘキサンの接触分解においてナノ結晶の触媒有効係数はどちらも 0.99 となった。遷移領域ではあるが、反応律速に極めて近い状態で反応が進行していることが分かる。マクロ結晶の場合はそれぞれ 0.24、0.21 となり、拡散律速に極めて近い状態で反応が進行していることが明らかとなった。つまりナフテンの接触分解においてマクロ結晶を用いた場合、細孔内拡散の制限が大きく、反応原料がゼオライト粒子中心部まで十分に拡散することができず、細孔内酸点を有効に利用できないことが示唆される。よってマクロ結晶によるナフテンの接触分解では、反応時間の経過と共に急激な触媒失活が起こったと考えられる。このように反応工学的観点から結晶サイズの微小化はナフサ接触分解に有効であることを明らかである。



図Ⅲ.2.2.2—9 異なる結晶径の MFI 型ゼオライトを用いた 923K における接触分解の速度定数の Arrhenisu プロット

表Ⅲ.2.2.2—1 923Kにおける接触分解の速度定数の有効拡散係数と触媒有効係数

Reactant	Effective diffusivity $D_{\text{eff}}[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Effectiveness factor, $\eta$ [-]	
		nanoMFI	macroMFI
<i>n</i> -Hexane	$13.0 \times 10^{-12}$	1.00	0.65
Cyclohexane	$4.8 \times 10^{-12}$	0.99	0.24
Methyl-cyclohexane	$4.1 \times 10^{-12}$	0.99	0.21

(3) 反応進行状態の予測

MFI型ゼオライト (Si/Al=110、150、320) による接触分解における反応速度定数と Al 含有量の関係を図Ⅲ.2.2.2—10に示す。反応温度  $T=823\text{K}$ 、 $873\text{K}$  において、反応速度定数と Al 含有量には比例関係があることが分かる。また、この傾向  $T=923\text{K}$  など他の反応温度においても同様に観測されると考えられ、各反応温度における反応速度定数  $k$  は式Ⅲ.2.2.2—22で表現することができる。

$$k = a \frac{[\text{Al}]}{[\text{Al}] + [\text{Si}]} \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—22})$$

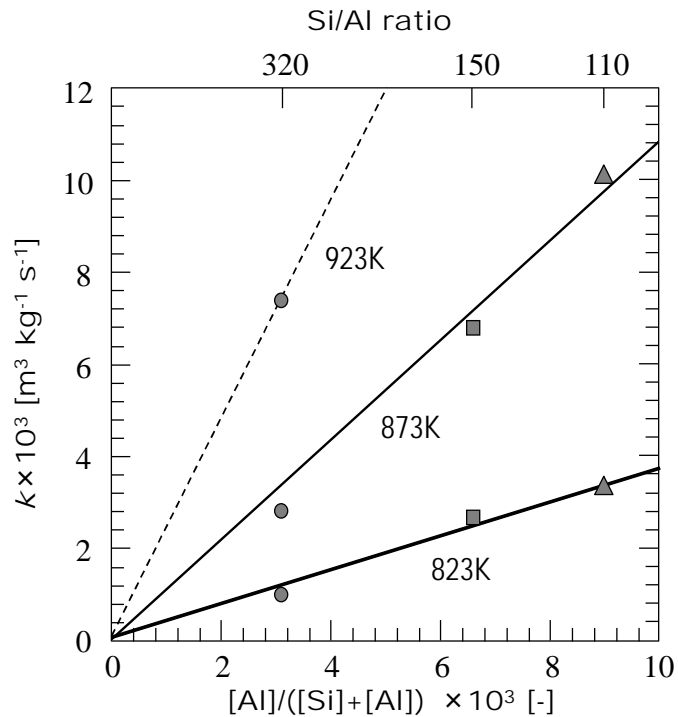
また、式Ⅲ.2.2.2—20を変形すると、式Ⅲ.2.2.2—23が得られる。

$$L = \phi \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k \times \rho_p}} \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—23})$$

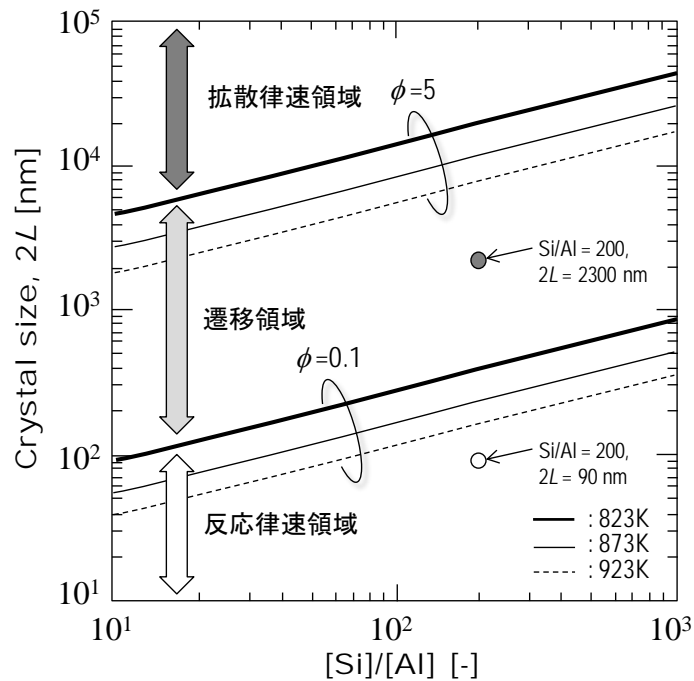
ここで式Ⅲ.2.2.2—23に式Ⅲ.2.2.2—22を代入することで、式Ⅲ.2.2.2—24の関係が得られる。

$$L = \phi \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}([\text{Si}]/[\text{Al}] + 1)}{a \times \rho_p}} \quad (\text{式Ⅲ.2.2.2—24})$$

式Ⅲ.2.2.2—24は結晶半径  $L$  と Si/Al 比の関係式であり、この式に任意の触媒における結晶サイズと Si/Al 比を代入することで、*Thiele* 数  $\phi$  が求めることが可能であり、任意のゼオライト触媒における接触分解反応の触媒有効係数を推算でき、この結果をまとめた図Ⅲ.2.2.2—11を用いることで容易に反応進行状態が予測できる。このように、*Thiele* 数を用いた反応工学的解析によって、触媒の結晶サイズと酸点密度から反応進行状態を判別できるとともに、反応律速下で反応が進行する触媒の結晶サイズと酸点密度を推算できることを明らかにした。



図Ⅲ.2.2.2—10 n-ヘキサン接触分解反応の反応速度定数と Al 量の関係



図Ⅲ.2.2.2—11 n-ヘキサン接触分解反応の律速段階に与える Si/Al 比と結晶径の影響

(引用文献)

- 1) E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **31** (1939) 916
- 2) 橋本健治 “反応工学 改訂版” 培風館 (1993) 210

- 3) O. Levenspiel “Chemical Reaction Engineering” Wiley (1998) 376
- 4) R. Aris, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 4 (1965) 227
- 5) T. Masuda, *Catal. Surv. Asia*, 7 (2003) 133
- 6) T. Masuda, K. Fukada, Y. Fujikata, H. Ikeda, K. Hashimoto, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 1879
- 7) T. Masuda, Y. Okubo, S. R. Mukai, M. Kawase, K. Hashimoto, A. Shichi, A. Satsuma, T. Hattori, Y. Kiyozumi, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 889-896.
- 8) T. Masuda, Y. Fujikata, T. Nishida, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 23 (1998) 157
- 9) K. Hashimoto, T. Masuda, M. Kawase, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 46 (1989) 485
- 10) K. Hashimoto, T. Masuda, N. Murakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 477
- 11) T. Masuda, K. Hashimoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 83 (1994) 225
- 12) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, *Appl. Catal. A Gen.*, 373 (2010) 208

## 2) コーク付着ゼオライトの燃焼再生反応の解析と再生操作法

### (1) ゼオライト結晶上のコーク燃焼速度解析

ゼオライト触媒を用いて石油留分の接触分解や脱水素反応などを行うと、ゼオライトの細孔表面や外表面上にコークと呼ばれる炭素質の物質が析出する。コーク析出によりゼオライトの活性点が被覆され触媒活性が低下する。また、ゼオライト触媒の細孔はナフサ留分の分子サイズに近い大きさであるため、ゼオライトの外表面や細孔入口近傍にコークが析出し細孔が閉塞されることで、結果的に見かけ上触媒活性が低下する。通常、コーク付着した触媒は空気気流中でコークを燃焼除去して再生されるが、コークは炭素のみならず水素も含んでいるため、燃焼除去の際に CO、CO<sub>2</sub> に加え H<sub>2</sub>O が生成する。ゼオライト触媒は水蒸気雰囲気下で高温処理した場合、骨格中の Al が脱離しゼオライト触媒の活性点が減少することが知られている。そのため、ナフサの接触分解によってゼオライト触媒上に付着したコークの燃焼除去を行う上で、操作条件が重要となる。ここでは、ナフサ成分の代表として *n*-hexane を原料に用いた接触分解反応で得られたコーク付着ゼオライトを用い、コーク燃焼の速度パラメーターの検討を行った。

#### i) コーク燃焼反応のモデル

コーク燃焼反応の速度解析は橋本らが提案したモデル<sup>1)</sup>を用いた。図 III.2.2.2—12 がコーク粒子内の水素と炭素の燃焼モデルであり、図中の  $C_C$ 、 $C_H$  はそれぞれコーク粒子内の炭素と水素の濃度を表しており、 $p_A$  は酸素の分圧を表す。コークは半径  $r_0$  の均一な球状粒子であり、炭素と水素からなる。反応初期ではすべてのコーク粒子の組成は同じであると考え、その組成を  $CH_n$  と表す。ここで  $n$  は通常 0.4~2.0 の値をとる。コーク粒子内の水素は炭素よりも早く酸素と反応するため、コーク粒子内には半径  $r_H$  で界面が現れる。この界面は水素燃焼反応の進行とともに  $r=r_0$  からコーク粒子中心に向かって移動する。このようにコーク粒子内には二つの領域が形成される。界面より内部の領域ではその組成は反応前と等しく、界面より外側の領域には炭素のみが存在する。外側の領域ではその半径位置



により酸素と接している時間が異なるため炭素の濃度は不均一である。また、水素燃焼反応は早く、さらにコーク粒子の未反応部分の空隙が小さいために酸素は未反応部分に拡散しづらい。そのため、酸素分圧は未反応の部分ではゼロと考える。

コーク中の炭素、水素の燃焼反応は以下の量論式と速度式で表される。

【量論式】

[炭素]



[水素]

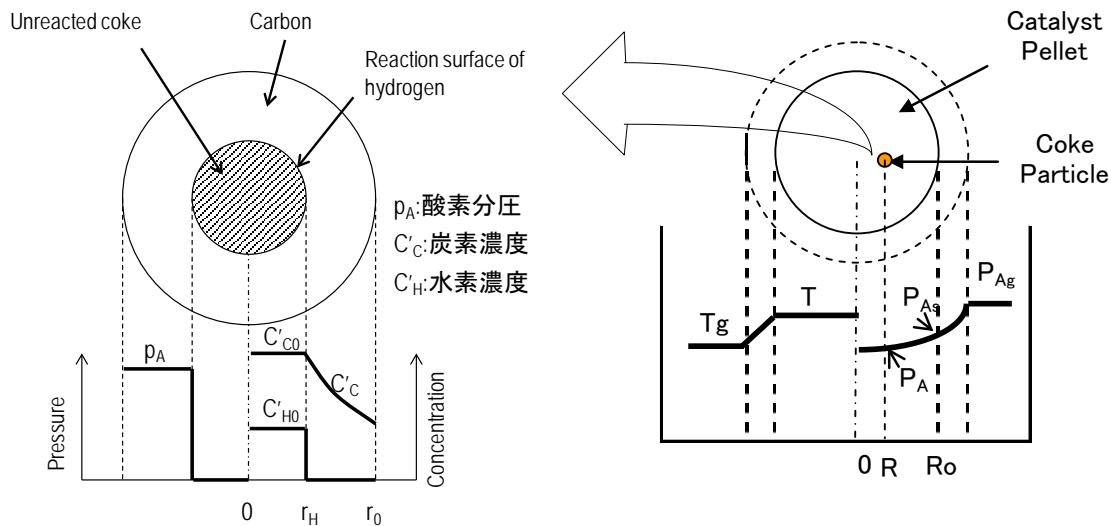


図 III.2.2.2-12 コーク粒子内の炭素と水素の燃焼モデル

【反応速度式】

[炭素]

$$r_{Cp} = k_C C_C p_A \quad (\text{式 III.2.2.2-28})$$

[水素]

$$r_{Hp} = k_{Hs} C_{H_2O} p_A \quad (\text{式 III.2.2.2-29})$$

ここで、 $r_{Cp}$  と  $r_{Hp}$  はそれぞれコーク中の炭素および水素の反応速度を表している。また、 $k_C$  と  $k_{Hs}$  はそれぞれ炭素と水素酸化の反応速度定数を、 $C_C$  と  $C_{H_2O}$  はそれぞれコーク中の炭素濃度および水素の初期濃度を、 $p_A$  は酸素分圧を表している。コーク中の炭素および水素燃焼速度は式 III.2.2.2-28 および式 III.2.2.2-29 に示すように酸素分圧に対し 1 次で表される。

炭素転化率( $X_C$ )および水素転化率( $X_H$ )の経時変化は次のように表される 1)。

[水素]

$$\frac{dX_H}{du} = 3(1 - X_H)^{2/3} \quad (\text{式 III.2.2.2-30})$$

$$\text{ここで } u = t/t^*, \quad t^* = r_0/k_{Hs}P_A \quad (\text{式 III.2.2.2-31})$$

[炭素]

$$\frac{dX_C}{du} = \alpha(X_H - X_C) \quad (\text{式 III.2.2.2-32})$$

$$\text{ここで } \alpha = k_C P_A t^* = k_C r_0/k_{Hs} \quad (\text{式 III.2.2.2-33})$$

また、 $t^*$ は未反応コークがなくなった時の時間を表しており、 $u$ は無次元時間を表している。

さらに、コーク付着触媒の全体の転化率の経時変化は次のように  $X_H$  と  $X_C$  の関数で表される<sup>1)</sup>。

$$1 - X_t = \left( \frac{n}{12+n} \right) (1 - X_H) + \left( \frac{12}{12+n} \right) (1 - X_C) \quad (\text{式 III.2.2.2-34})$$

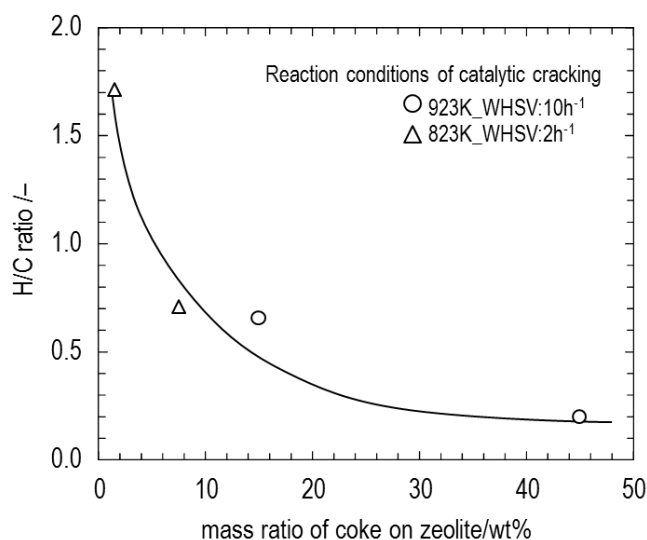
ここで、 $X_t$ は全体の未反応コークの転化率を、 $n$ はコーク中の水素と炭素の比を表している。計算式により得られるコーク転化率の経時変化と実験により得られるコーク転化率のカーブフィッティングによりコーク中に含まれる炭素と水素燃焼の速度定数を求めた。

#### ii) コーク燃焼反応速度解析

コーク付着ゼオライトの燃焼再生実験には熱重量測定装置を用いた。コーク付着ゼオライトは *n*-hexane の接触分解反応によって得られたコーク量の異なるゼオライトを用いた (表 III.2.2.2-2)。

表 III.2.2.2-2 コーク付着 MFI 型ゼオライトの特性 (\* : *n*-hexane 接触分解反応条件)

	Si/Al ratio [-]	crystal size [nm]	mass ratio of coke [wt%]	Temperature [°C] <sup>1)</sup>	WHSV [h <sup>-1</sup> ] <sup>1)</sup>
sample 1	50	150-200	0.36	550	2.0
sample 2	50	150-200	1.56	550	2.0
sample 3	50	1500	7.5	550	2.0
sample 4	110	300	0.4	650	10
sample 5	110	300	45	650	10
sample 6	150	300	15	650	10

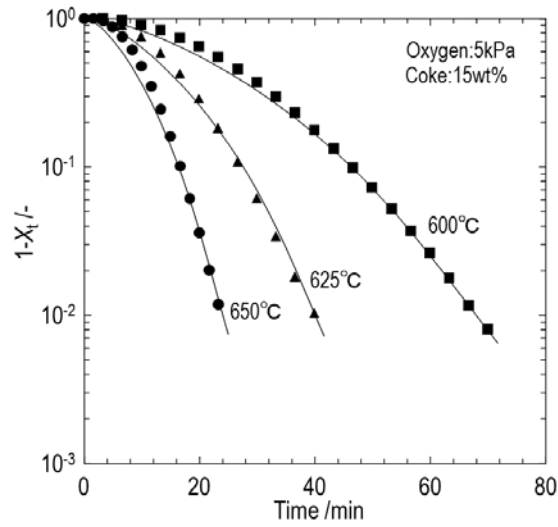


図Ⅲ.2.2.2—13 ゼオライトに付着したコーク量とコークの H/C 比の関係

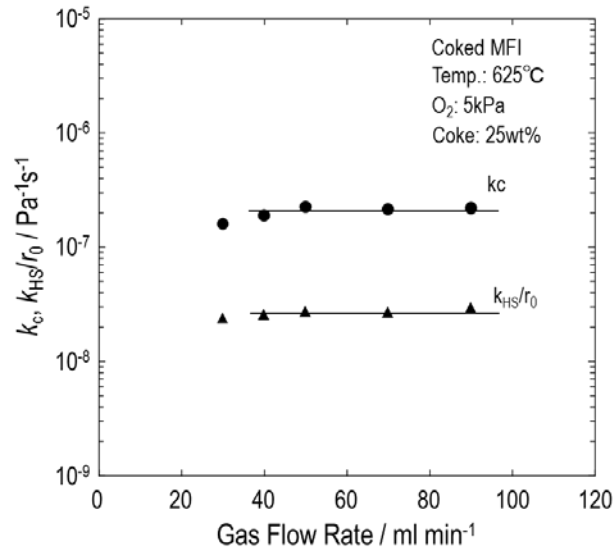
石英セルにコーク付着ゼオライトを 10～15mg 入れ、5～21.3kPa の酸素を含んだ窒素ガスを流通させてコーク燃焼に伴う重量の経時変化を測定した。測定温度は 500～650℃ とした。

コークは炭素と水素から構成されており、コーク燃焼の速度解析に用いられるコーク中の水素と炭素の比 (H/C 比) はコーク付着量により変化することが知られている<sup>1)</sup>。また、反応原料に依ってもコーク付着量と H/C 比の関係が変化すると考えられる。そこで、MFI 型ゼオライトに付着したコークの H/C 比を Micro Corder (JM10, J-Science Lab.) を用いて測定した。図Ⅲ.2.2.2—13 に、ゼオライトに付着したコーク量とコーク中の水素と炭素の比 (H/C 比) の関係を示す。コーク付着量と H/C 比は一本の曲線で相関され、MFI 型ゼオライト上に付着したコークの量が増えるに従い H/C 比が減少した。

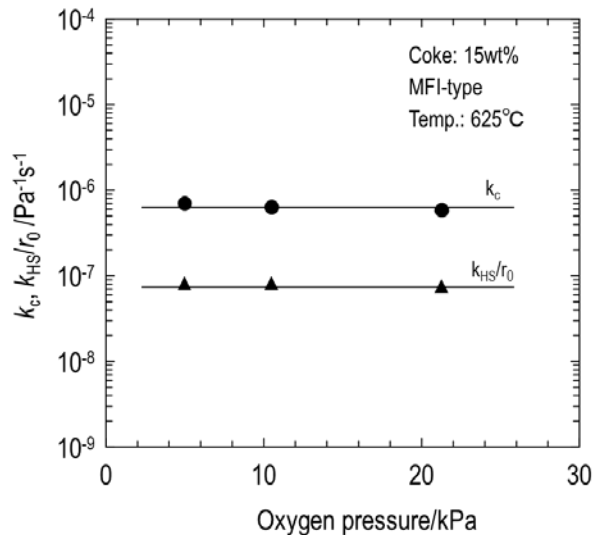
図Ⅲ.2.2.2—14 はコークが 15wt%付着した MFI 型ゼオライトを用い、燃焼反応を行った時の異なる反応温度におけるコークの見かけの未反応率 ( $1-X_t$ ) の経時変化を示す。反応には窒素で空気を希釈し酸素濃度が 5kPa のガスを流通させた。図中のプロットが実験点であり、実線が式より計算した結果である。燃焼再生反応時間は、反応温度の上昇に伴い短くなることが確認される。実験点と計算結果はすべての反応温度で良く一致していることが確認される。燃焼初期では見かけの未反応率にほとんど変化がないことがわかる。コークは水素と炭素で構成されており、コーク燃焼初期では水素が主に燃焼するため反応が進行しても重量変化として表れにくいためであると考えられる。コーク中に含まれる水素の燃焼に炭素がコークの全域で燃焼するため、重量変化が大きくなっている。



図Ⅲ.2.2.2—14 コーク付着ゼオライトの見かけの未反応率の経時変化



図Ⅲ.2.2.2—15 ガス流量が炭素、水素燃焼速度定数に及ぼす影響



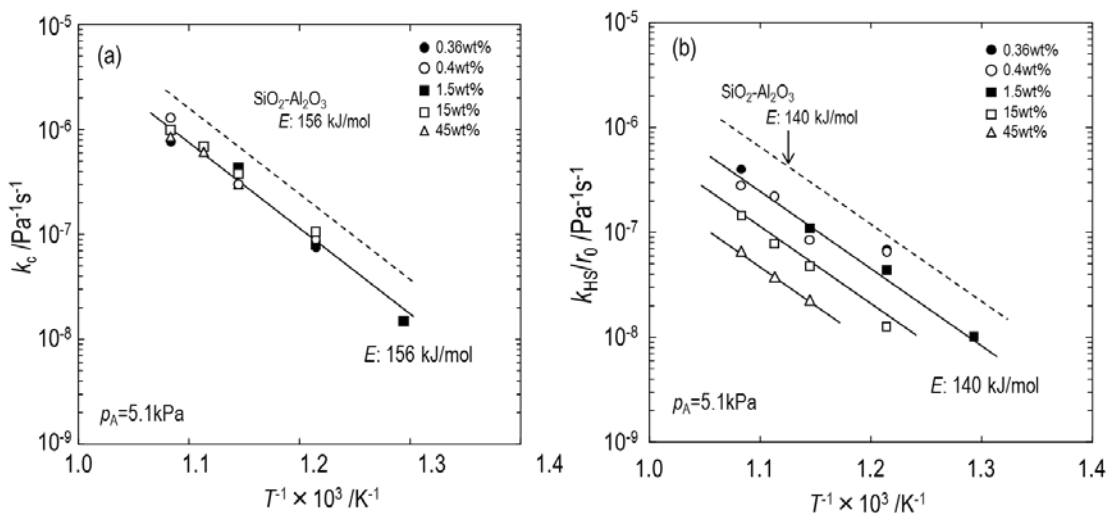
図Ⅲ.2.2.2—16 酸素分圧が炭素、水素燃焼速度定数に及ぼす影響

コークのほとんどが MFI 型ゼオライトの外表面上に付着した場合、燃焼速度は一定であり見かけの未反応率は単調に減少する。また、コークがゼオライトの細孔壁面上に付着した場合、MFI 型ゼオライトのストレート孔内で優先的にコーク燃焼が起こり、次いでジグザグ孔内コークが燃焼するため、燃焼速度は反応途中で変化し未反応率の経時変化は逆 S 字カーブ形となることが知られている<sup>2)</sup>。図Ⅲ.2.2.2—14 で示すように未反応率の経時変化は単調に減少していることから MFI 型ゼオライトを用いた *n*-hexane 接触分解中に付着するコークのほとんどがゼオライトの外表面上に付着していると考えられる。

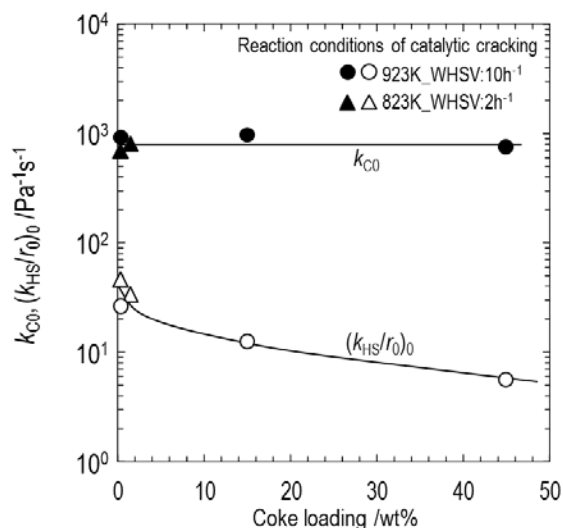
バルク相中の酸素分子は粒子近傍の境膜、触媒粒子間のマクロ孔を拡散してコーク粒子に到達する。そのため、これらの物質移動抵抗が得られる速度定数に影響することが考えられる。図Ⅲ.2.2.2—15 はバルク相中のガス流量がコーク中の炭素、水素燃焼速度定数に及ぼす影響を示したものである。ガス流量が 30mL/min の時、ガス流量が 40mL/min 以上である場合に比べ速度定数が小さい値となった。これよりガス流量が 30mL/min 以下で境膜および結晶間マクロ孔中の物質移動抵抗はコーク燃焼速度に影響を及ぼすと考えられる。一方で、ガス流量が 40mL/min 以上では炭素および水素燃焼の速度定数は一定の値を取ることから上記の物質移動抵抗はほとんど影響しないと考えられる。また、この結果よりコーク燃焼速度解析にはガス流量 50mL/min を用いた。

図Ⅲ.2.2.2—16 はバルク流体中の酸素分圧がコーク中の炭素、水素燃焼の速度定数に及ぼす影響を示す。炭素と水素燃焼の速度定数は酸素分圧に依らずほぼ等しい値であり、炭素、水素燃焼速度はバルク流体中の酸素分圧に対し一次反応であることを示す。また、図Ⅲ.2.2.2—15 および図Ⅲ.2.2.2—16 からバルク流体中からコーク粒子への酸素の拡散速度は高いガス流速条件下では炭素、水素燃焼の速度に比べ速く、バルク流体中とコーク外表面近傍での酸素の濃度勾配は小さいと考えられる。図Ⅲ.2.2.2—17 は MFI 型ゼオライトに付着したコーク中の炭素および水素燃焼速度定数のアレニウスプロットを示す。比較のため、クメンの接触分解反応により得られたコーク付着  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒のコーク燃焼により得られた炭素および水素燃焼速度定数は点線を用いて示している<sup>1)</sup>。コーク中炭素燃焼の

速度定数は MFI 型ゼオライトへのコーク付着量に依らず一本の直線で相関された。一方で、コーク中水素燃焼の速度定数はコーク付着量が増加するに伴い低下する結果が得られた。また、炭素、水素燃焼速度定数の活性化エネルギーはそれぞれ 156kJ/mol、140kJ/mol とコーク付着  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  の燃焼により得られた値とほぼ等しい値が得られた。コーク中炭素燃焼速度定数の活性化エネルギーについてはこれまでにいくつかの研究者により報告されており、その値は 109~207kJ/mol である<sup>3)</sup>。また、本研究で得られた値はコーク付着量に依らず、橋本らが報告している値とほぼ等しい値であり、本研究で用いているコーク燃焼モデルが妥当であることを示している。



図Ⅲ.2.2.2—17 コーク中炭素および水素燃焼速度定数のアレニウスプロット



図Ⅲ.2.2.2—18 コーク付着量と炭素および水素燃焼速度定数の頻度因子の関係

図Ⅲ.2.2.2—18は MFI 型ゼオライトへのコーク付着量と炭素および水素燃焼速度定数の頻度因子の関係を表した結果である。炭素燃焼速度定数の頻度因子 ( $k_{CO}$ ) および水素燃焼

速度定数の頻度因子 ( $k_{H_2O}/r_0$ ) はコーク付着量に対しそれぞれ一本の線で相関された。炭素燃焼速度定数の頻度因子はコーク付着量に依らず一定の値を示したが、水素燃焼速度定数の頻度因子はコーク付着量が増加するに伴い低下する結果となった。これは水素燃焼速度定数の頻度因子についてはコーク粒子の関数で表されるため、この頻度因子はコーク粒子径に依存するためであると考えられる。

## (2) 触媒充填層の燃焼速度解析

ライトナフサの接触分解反応を固定層流通式反応器によって実施することを想定すると、コーク付着触媒の再生反応は接触分解反応の後に同一の反応器内で行われる。固定層流通式反応器内でのコーク付着触媒の燃焼再生反応においては、コークの燃焼が発熱反応であるため触媒層温度の急な上昇が考えられる。そのため、プロセス設計を行う上で燃焼再生反応中の触媒層内の温度と出口ガス組成の分布を予測することが求められる。そこで、コーク付着した MFI 型ゼオライトのコーク燃焼速度解析結果を用いて、コーク燃焼中の触媒層内の温度変化および反応器出口ガス組成変化を gPROMS (Process System Enterprise Inc.)によりシミュレートし、実験結果と比較を行った。燃焼再生反応実験は、MFI 型ゼオライトを用いた *n*-hexane の接触分解反応後(WHSV: 10h<sup>-1</sup>)に空気流通下で行った。反応管内径は 1×10<sup>-2</sup>m、大気圧下、空気の流通速度は 0.13m·s<sup>-1</sup>で行った。

触媒層中のガス成分  $i$  ( $i$ : O<sub>2</sub>, CO + CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O)に対する物質収支式および境界条件は次のように表される。

$$\frac{\partial C_{i,b}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{i,b}}{\partial z} - 4\pi R_0^2 N_p D_{eff} \cdot \frac{\partial C_{i,p}(R)}{\partial r} \quad (\text{式 III.2.2.2-35})$$

$$\frac{P_i^{feed}}{R_g T^{feed}} = C_{i,b} \quad \text{反応器入口} \quad (\text{式 III.2.2.2-36})$$

$$\frac{\partial C_{i,b}}{\partial z} = 0 \quad \text{反応器出口} \quad (\text{式 III.2.2.2-37})$$

ここで、 $C_{i,b}$  と  $C_{i,p}(R)$  はバルク相中およびペレット外表面における成分  $i$  の濃度を示している。さらに、 $v$ 、 $R_0$ 、 $N_p$  および  $D_{eff}$  はそれぞれガス速度、触媒ペレット半径、触媒層単位体積当たりのペレット数、触媒ペレット内におけるガスの拡散係数を表している。加えて、 $P_i^{feed}$ 、 $R_g$  および  $T^{feed}$  はそれぞれ原料ガス中の成分  $i$  の分圧、気体定数、原料ガス温度を表している。

触媒ペレット中のガス成分  $i$  ( $i$ : O<sub>2</sub>, CO + CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O)に対する物質収支式および境界条件は次のように表される。

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_{i,p}}{\partial r} \right) - N_C \cdot r_i \quad (\text{式 III.2.2.2-38})$$

$$C_{i,p} = C_{i,b} \quad \text{触媒ペレット表面} \quad (\text{式 III.2.2.2-39})$$

$$\frac{\partial C_{i,p}}{\partial r} = 0 \quad \text{触媒ペレットの中心} \quad (\text{式 III.2.2.2-40})$$

ここで、 $N_c$ は触媒ペレット単位体積あたりのコーク粒子数を  $r_i$ は成分  $i$ の反応速度を表している。

触媒層中の熱収支および境界条件は次のように表される。

$$\rho_f c_{pf} \frac{\partial T_b}{\partial t} = -\rho_f c_{pf} v \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{2h_w}{R}(T_b - T_w) + 4\pi R_0 N_p \left\{ h(T_p - T_b) + 5.674 \times 10^{-8} e(T_p^4 - T_w^4) \right\} \quad (\text{式 III.2.2.2-41})$$

$$T = T^{feed} \quad \text{反応器入口} \quad (\text{式 III.2.2.2-42})$$

ここで、 $\rho_f$ 、 $c_{pf}$ 、 $h_w$ 、 $h$ および  $e$ はそれぞれ流体密度、流体の比熱、ガスと反応管壁間の伝熱係数、ガスとペレット間の伝熱係数、およびコーク付着触媒の放射率を表している。さらに、 $T_b$ 、 $T_p$ および  $T_w$ は触媒層、ペレット、反応管壁の温度をそれぞれ表している。

触媒ペレット中の熱収支式は次のように表される<sup>3)</sup>。

$$\frac{4}{3} \pi R_0^3 \rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \int_0^{R_0} \left\{ (-\Delta H_H) \cdot (-r'_{Hp}) + (-\Delta H_C) \cdot (-r'_{Cp}) \right\} N_c 4\pi^2 dr - 4\pi R_0 \left\{ h(T_p - T_b) + 5.674 \times 10^{-8} e(T_p^4 - T_w^4) \right\} \quad (\text{式 III.2.2.2-43})$$

ここで、 $\rho_p$ 、 $c_p$ 、 $\Delta H_H$ および  $\Delta H_C$ はそれぞれ見かけの触媒ペレット密度、触媒ペレットの比熱、原子状水素の酸化による反応熱、炭素の酸化によるCOおよびCO<sub>2</sub>生成反応の反応熱をそれぞれ表す。

コーク燃焼中の酸素、水素( $r'_{Hp}$ )、炭素( $r'_{Cp}$ )の反応速度は次のように表される<sup>4)</sup>：

[酸素]

$$-r_{O_2} = \left( -\frac{1}{4} r'_{Hp} \right) + (-r'_{Cp}) \quad (\text{式 III.2.2.2-44})$$

[水素]

$$-r'_{Hp} = 4\pi r_0^2 C_{H0} k_{H0} \exp\left(-\frac{E_H}{R_g T}\right) p_A (1 - X_H)^{2/3} \quad (\text{式 III.2.2.2-45})$$

[炭素]

$$-r'_{Cp} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 C_{C0} k_{C0} \exp\left(-\frac{E_C}{R_g T}\right) p_A (X_H - X_C) \quad (\text{式 III.2.2.2-46})$$

非等温条件下における炭素および水素転化率の経時変化は次のように表される<sup>4)</sup>：



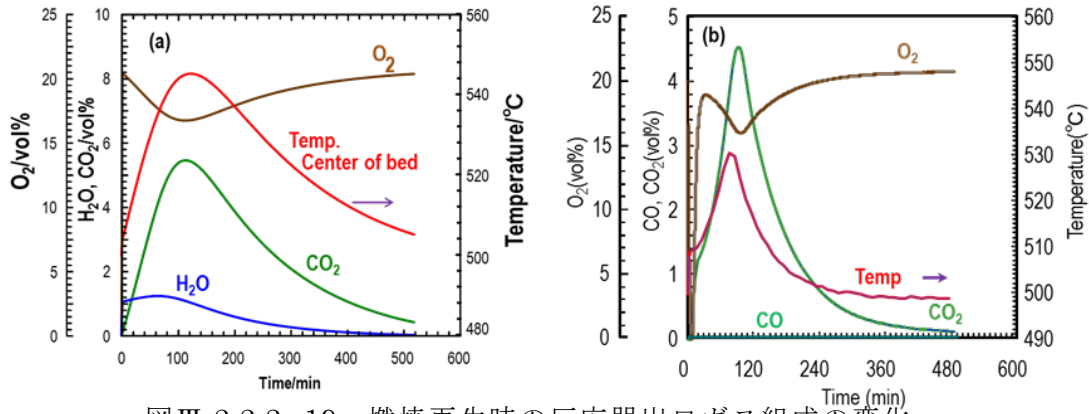
$$\frac{dX_H}{dt} = \frac{3k_{Hs}p_A}{r_0}(1-X_H)^{2/3} \quad (\text{式 III.2.2.2-47})$$

$$\frac{dX_C}{dt} = k_C p_A (1-X_C) \quad (\text{式 III.2.2.2-48})$$

表 III.2.2.2-3 コーク付着 MFI 型ゼオライト燃焼再生反応のシミュレーション条件

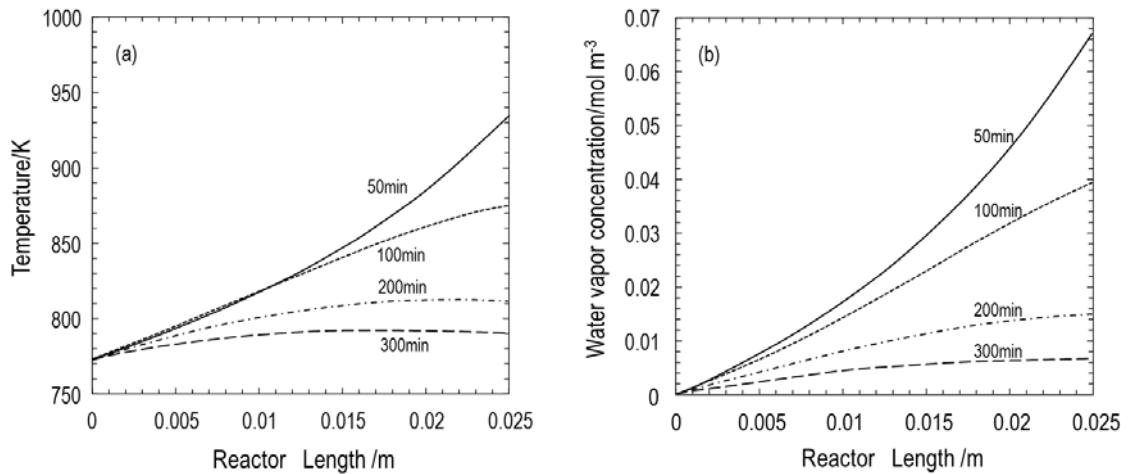
Length of bed, $L$	$2.5 \times 10^{-2}$ m
Pellet diameter, $2R_0$	$1.6 \times 10^{-3}$ m
Inner diameter of reactor, $D$	$1.0 \times 10^{-2}$ m
Pressure of air for regeneration, $p$	0.1 MPa
Specific heat capacity of the catalyst pellet, $c_p$	$1.5 \text{ kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$
Specific heat capacity of fluid, $c_{pf}$	$1.0 \text{ kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$
Emissivity of the coked pellet, $e$	0.9 —
Activation energy of combustion of carbon, $E_C$	$156 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
Activation energy of combustion of hydrogen, $E_H$	$140 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
Apparent density of catalyst pellet, $\rho_p$	$900 \text{ kg m}^{-3}$
Apparent density of coke particle, $\rho_C$	$1600 \text{ kg m}^{-3}$
Fluid density, $\rho_f$	$1.0 \text{ kg m}^{-3}$
Mass ratio of coke to the catalyst	10~76 wt%
Weight of catalyst, $w$	0.75 g
Wall temperature, $T_w$	500 °C

コーク付着 MFI 型ゼオライトの燃焼再生反応のシミュレーションに用いたパラメータは表 III.2.2.2-3 に示しており、フィッティングパラメータは用いていない。図 III.2.2.2-19(a)はシミュレーションにより得られた触媒層出口におけるガス成分の変化と触媒層中心および出口における温度の変化を示している。さらに図 III.2.2.2-19(b)は実験により得られた結果を示している。実験において、出口ガス組成は Infrared Gas Analyzer (OGT-7000、Shimadzu)により測定した。この OGT-7000 は CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>および CH<sub>4</sub>を測定することが出来る装置であり、H<sub>2</sub>O については測定されていない。MFI 型ゼオライトに付着していたコーク量は反応器出口ガスの CO<sub>2</sub> および CO 濃度から 76wt%であった。図 III.2.2.2-19 より、シミュレーションにより得られたガス成分の変化は実験結果に近い結果となった。シミュレーションにおいては、触媒層内のコーク付着が均一であると仮定しており、実際の *n*-hexane 接触分解反応後には触媒層の軸方向にコーク付着の分布が生じているために実験結果とシミュレーション結果に少し違いが見られたと考えられる。触媒層温度は燃焼再生開始後急上昇し最大値を取った。またこの時、生成ガス濃度も最大値を得た。

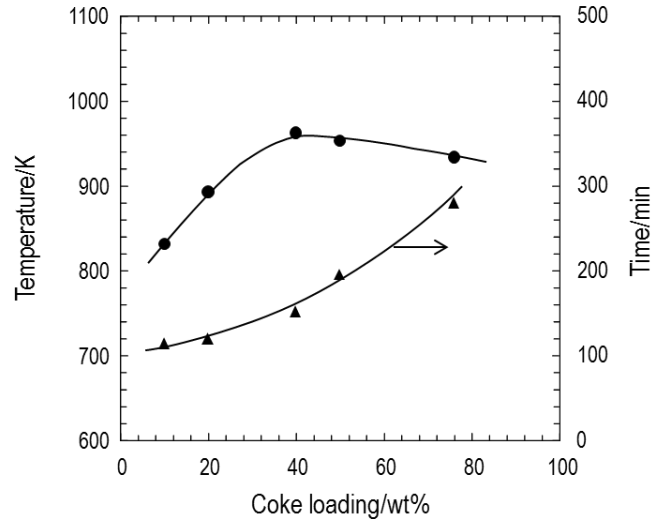


図Ⅲ.2.2.2—19 燃焼再生時の反応器出口ガス組成の変化  
 (T:773 K、反応器入口酸素分圧:21 kPa、コーク付着量:76%)  
 (a)シミュレーション結果、(b)実測値

佐野らは MFI 型ゼオライトの脱アルミニウム速度について報告しており、触媒層温度および水蒸気分圧の上昇が脱アルミニウム速度を速くすることを明らかにしている<sup>5,6)</sup>。そのため、燃焼再生中の触媒層中温度分布が燃焼再生後の触媒層の脱アルミニウム度の分布に影響すると考えられる。図Ⅲ.2.2.2—20 はシミュレーションにより得られた触媒層の軸方向における温度と水蒸気濃度の分布であり、温度と水蒸気濃度は反応器出口付近で最も高くなるのがわかる。このため、反応器出口付近の MFI 型ゼオライトが最も脱アルミニウムが進行すると考えられる。



図Ⅲ.2.2.2—20 触媒層の軸方向における温度(a)および水蒸気濃度分布(b)



図Ⅲ.2.2.2—21 コーク付着量とコーク燃焼再生反応中の触媒層の最高到達温度およびコークの90%が燃焼する時間の関係

次に、ゼオライト上へのコーク付着量が再生反応中における触媒層の最大温度および触媒層内のコークの90%が燃焼するまでの時間の関係について検討した。結果を図Ⅲ.2.2.2—21に示す。再生時間はゼオライトに付着したコーク量の増加に伴い長くなった。一方で、再生反応中の層内の最大温度はコーク付着量が40wt%以下ではコーク付着量の増加に伴い高くなり、40wt%以上の所では最大温度は低下した。これはコークの粒子サイズがゼオライト上に付着したコークの量に依存するためであると考えられる。

### (3) 再生操作時の最高到達温度と再生完了時間に与える操作条件の影響

再生操作時の最高到達温度と再生時間に与える操作条件の影響を検討するため、上述の燃焼速度定数を用い、表Ⅲ.2.2.2—4に示す反応器を想定してgPROMSを用いシミュレーションを実施した。図Ⅲ.2.2.2—22に空気を流通させた時の流速と最高到達温度とコークの90wt%が燃焼する時間の関係を示す。いずれの条件においても反応器出口近傍が触媒層内の最高温度となり、高流速になるほど顕熱の影響で最高到達温度が低下し、燃焼時間が長くなった。また外壁温度を一定とし、原料ガス温度を50℃低下させた場合、最高到達温度は200℃程度低下させることが可能であるが、燃焼時間が2倍程度になることがわかった。次に、酸素の同伴ガスを水蒸気としてシミュレーションを行った結果を図Ⅲ.2.2.2—23に示す。酸素分圧を高くするに従い反応器出口の最高温度は高くなり、燃焼時間が低減されることがわかる。また、水蒸気は窒素に比べ熱容量が高いため、燃焼再生反応中の反応器内温度上昇が抑制可能であるとともに、低流速で操作可能であるために窒素に比べ圧力損失の低い条件で操作可能であることが示唆される。さらに、酸素分圧が低い条件ではガス流速は最高到達温度にはほとんど影響を与えず燃焼時間にのみ影響することが明らかとなった。図Ⅲ.2.2.2—24および図Ⅲ.2.2.2—25にガス流速および原料ガス中の酸素分圧と触媒層の最高到達温度およびコークの90%が燃焼する時間の関係をまとめた。

表 III.2.2.2—4 シミュレーションに用いたパラメーター

Length of bed, $L$	3.5 m
Pellet diameter, $2R_0$	$3.0 \times 10^{-3}$ m
Inner diameter of reactor, $D$	$1.0 \times 10^{-1}$ m
Pressure of air for regeneration, $p$	0.1 MPa
Partial pressure of oxygen	5 ~ 21 kPa
Inlet gas temperature, $T_{in}$	450 or 500°C
Mass ratio of coke to the catalyst	20 wt%
Weight of catalyst, $w$	10 kg
Wall temperature, $T_w$	500°C

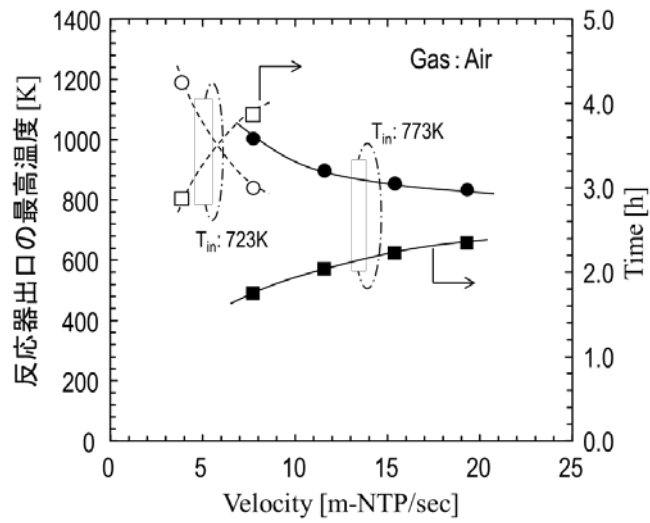
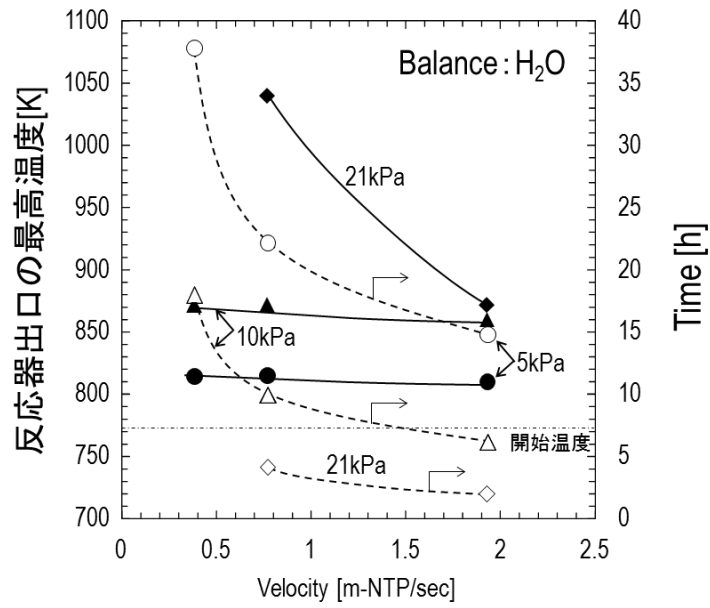
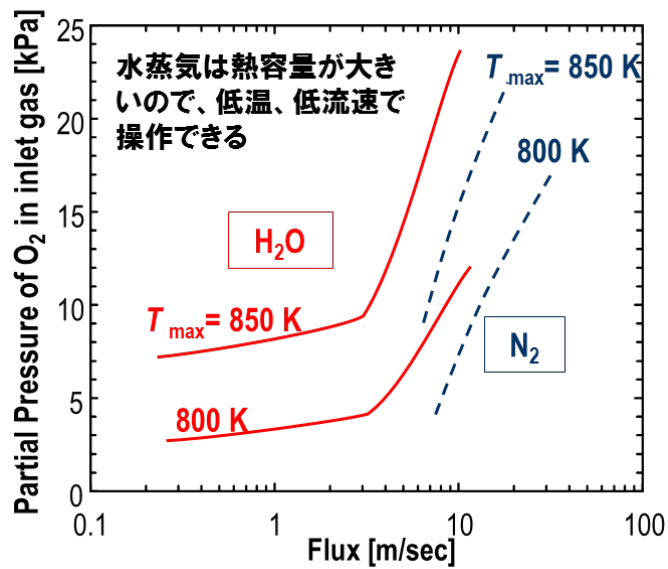


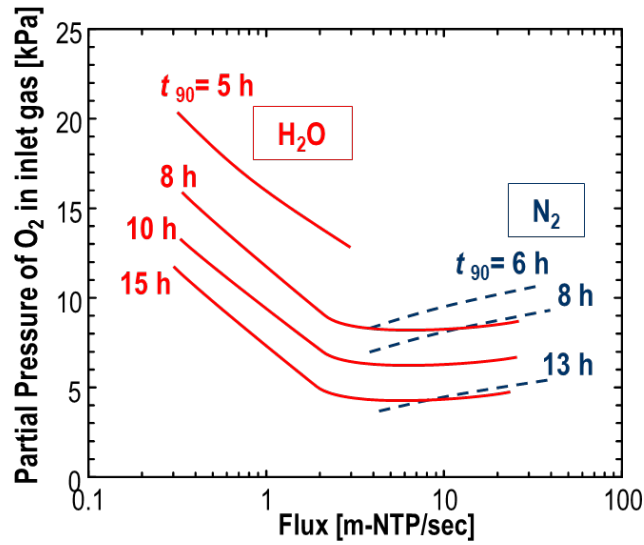
図 III.2.2.2—22 空気を流通させた時の流速と最高到達温度とコークの 90wt%が燃焼する時間の関係



図Ⅲ.2.2.2—23 水蒸気を同伴させて酸素を流通させた時の流速と最高到達温度と  
 コークの 90wt%が燃焼する時間の関係



図Ⅲ.2.2.2—24 ガス流速および原料ガス中の酸素分圧と触媒層の最高到達温度の関係



図Ⅲ.2.2.2—25 ガス流速および原料ガス中の酸素分圧とコークの90%が燃焼する時間の関係

(引用文献)

- 1) K. Hashimoto, K. Takatani, H. Iwasa, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, **27** (1983) 177-186
- 2) K. Hashimoto, T. Masuda, T. Mori, *Chem. Eng. Sci.*, **43** (1988) 2275-2280
- 3) T. Hano, F. Nakashio and K. Kusunoki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8** (1975) 127-130
- 4) K. Hashimoto, K. Takatani, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, **29** (1984) 85-96
- 5) T. Sano, N. Yamashita, Y. Iwami, K. Takeda, Y. Kawakami, *Zeolites* **16** (1996) 258-264
- 6) T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z.B. Wang, Y. Kawakami, K. Soga, *Zeolites* **19** (1997) 80-86

### III.2.2.3 触媒によるナフサ接触分解に関するプロセス設計

#### 1) 反応器モデリング

##### (1) ヘキサン接触分解反応速度の検討

まず、接触分解による反応速度の概要を知るために、ZSM-5によるヘキサン接触分解のデータを使用して、分解速度の検討を行った。但し、個々の反応成分は考慮せず、ヘキサンの分解率のみに注目し反応速度の検討を行った。

##### i) 反応速度解析

###### (a) 対象データ

H-ZSM-5によるヘキサンの接触分解データを使用した。

###### (b) 計算の方法

一次反応として次式を使用し、頻度因子および活性化エネルギーを求めた。

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \frac{\ln \frac{C}{C_0}}{W/F} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \ln \left( \frac{\ln \frac{C}{C_0}}{W/F} \right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{式 III.2.2.3-1})$$

###### (c) 結果

求められた反応速度パラメータを表III.2.2.3-1に示した。

表III.2.2.3-1 ヘキサン接触分解の反応速度パラメータ

触媒	活性化エネルギー kcal/mol	頻度因子 mol/s・kg
H-ZSM-5(M)	19.2	2385

##### ii) 反応器検討

前項の検討で得られたヘキサン接触分解の速度パラメータを用い反応器の検討を行った。

###### (a) 前提

反応器検討の前提条件を以下に示した。

- ・管型反応器、固定層を想定した
- ・二次元モデル（半径方向の拡散、熱伝導も考慮）
- ・外熱式（管壁温度を一定値で与える）
- ・反応速度は圧力の影響を受けない
- ・充填層伝熱は国井の式を適用した
- ・圧力損失は Ergun の式を適用した
- ・分解ガスの物性（比熱、粘度、熱伝導度）は一定とする
- ・反応によるモル変化は考慮しない

(b) 検討項目と評価項目

反応器検討の項目と評価項目を以下に示した。

(ア) 検討項目

- ・管径
- ・WHSV

(イ) 評価項目

- ・温度分布
- ・転化率分布
- ・圧力損失

(c) 計算の結果

(ア) 反応率

H-ZSM-5 の性能では、WHSV=10h<sup>-1</sup> で反応率は 50～70%程度までであり、反応率を 100%とするためには WHSV=1.5h<sup>-1</sup> まで下げる必要がある。従って、より高活性な触媒の開発が望まれる。また、管径が 50 から 150mm になると反応率は 5～20 ポイント低下する。最終的に開発された触媒にて、管径の検討が必要となる。

(イ) 温度分布

WHSV が小さくなると反応が進行するため半径方向の温度分布は大きくなる。また、管径が大きくなると伝熱が悪くなるため温度分布も広くなる。

(ウ) 圧力損失

圧力損失は WHSV にほぼ比例して増加する。また、WHSV を一定とした場合は管径に依存せず一定となる。WHSV を上げるには、触媒径を大きくし圧力損失を下げる必要がある。

iii) 圧力損失の検討

(ア) 目的

前項の検討で、触媒径が小さいと圧力損失の問題が起きることを指摘した。ここでは、使用した圧力損失の計算式が、本プロジェクトで使用している触媒に適用できるか、実測を行い計算値との比較を行った。

(イ) 圧力損失式

圧力損失の評価には Ergun の式を使用した。

- ・Ergun の式

$$\left( \frac{\Delta P}{\rho u_0^2 / 2g_c} \right) \left( \frac{d_p}{L} \right) \left( \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \right) = 150 \frac{(1-\varepsilon)}{Re_p} + 1.75 \quad (\text{式 III.2.2.3-2})$$



(ウ) 結果

実測値との一致性は良好であり、両式とも圧力損失の推算に適用できることが確認された。

(2) モデルナフサ分解データの検討

i) 熱分解

(a) 検討の方法

反応モデルを構築するに当たり、熱分解データを用い、各成分の収率の相関関係について検討を行った。使用したデータはモデルナフサを原料とした熱分解データであり、モデルナフサの組成を表Ⅲ.2.2.3-2に示した。ライトナフサを想定しており、オレフィン、芳香族成分は含まれていない。

表Ⅲ.2.2.3-2 モデルナフサの組成

wt%	n-Paraffin	i-Paraffin	Olefin	Naphthenic	Aromatics	Total
C <sub>5</sub>	29					29
C <sub>6</sub>	14	14		7		35
C <sub>7</sub>				7		7
C <sub>8</sub>	29					29
Total	72	14		14		100

(ア) 転化率の定義

モデルナフサは複合成分であるので、転化率は以下のように定義した。転化率については反応速度を求めた。

$$\text{転化率(\%)} = 100 - \text{残存モデルナフサ成分(wt)} / \text{原料モデルナフサ成分(wt)} \times 100$$

(イ) 生成物収率

生成物の収率については、予備検討として転化率、各生成物収率との相関関係について検討を行った。相関関係が見いだせれば、それらを関数化して収率の計算が行える。

(b) 検討結果

(ア) 転化率

n-C<sub>5</sub>成分は全体の転化率に対し凸となり、反応速度が遅いことが伺える。逆に、C<sub>8</sub>は凹となり分解が早いことが分かる。他の成分については、ほぼ転化率と比例して減少する傾向を示した。

(イ) 反応速度

次に転化率の反応速度について検討を行った。反応次数は一次と見なせる。

各温度データから求めた反応速度定数をアレニウスプロットし、この結果から熱分解の頻度因子は  $1.355 \times 10^{11}$ 、活性化エネルギーは  $195 \text{ k J/mol}$  と求められた。これらの速度パ

ラメータを用いて転化率の計算を行い、実験値との比較を行い、ある程度のバラツキはあるものの実験値からの差に偏りは見られなかった。

## ii) 接触分解

### (a) 検討の方法

熱分解と同様の方法で、接触分解データの検討を行った。触媒はゼオライトに La と P を付加した La/P-ZSM-5 を使用した。

### (b) 検討結果

#### (7) 転化率

熱分解と同様、C<sub>5</sub>成分が凸に、C<sub>8</sub>が凹になり、他の成分は直線傾向となった。

#### (4) 反応速度

接触分解の反応の次数を確認するため、次式に従ってプロットを行った。各温度についてほぼ直線となったため一次反応と見なした。求められた速度定数を用いたアレニウスプロットをから、モデルナフサの接触分解反応の頻度因子は 0.142、活性化エネルギーは 6.5kcal/mol と求められた。

$$\frac{W}{F} = \frac{1 - \ln(1-x)}{k C} \quad (\text{式 III.2.2.3-3})$$

#### (7) 熱分解と接触分解での各成分収率比較

触媒の作用による生成物分布への影響を把握するため、熱分解と接触分解での各成分の収率の比較を行った。

## (c) 結論

以上の結果から以下が言える。

- ・触媒の作用は CH<sub>4</sub> の生成を抑制する
- ・C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の生成を促進する
- ・C<sub>5</sub>+ の分解を促進する
- ・BTX の生成を促進する
- ・C<sub>2</sub>=、C<sub>3</sub>= の収率には直接関与しない
- ・転化率から各成分の収率を予測するのは難しい

## (3) モデルナフサ接触分解反応速度の検討

### i) 初期の反応モデル

#### (a) 考慮した成分

転化率から各成分の収率を予測するのは困難であるため、反応ルートを考慮した反応モデルを使用することとし、モデルで考慮した成分を表 III.2.2.3-3 に示した。成分数は表に

示した 102 成分に Coke を加え 103 成分である。表中の黄色い欄はモデルナフサの成分を、括弧付の数字は分析成分を示している。

表Ⅲ.2.2.3-3 反応モデルで考慮した成分

成分	Paraffin		Olefin		Naphthenic		Aromatics		non-Org.		Total		
-										4	(2)	4	(2)
C1	1	(1)								2	(2)	3	(3)
C2	1	(1)	1	(1)								2	(2)
C3	1	(1)	2	(1)								3	(2)
C4	2	(2)	5	(5)								7	(7)
C5	2	(1)	5	(1)								7	(2)
C6	5	(2)	13		2	(1)	1	(1)				21	(4)
C7	9	(1)	5		4	(1)	1	(1)				19	(3)
C8	18	(2)	4		9		5	(4)				36	(6)
Total	39	(11)	35	(8)	15	(2)	7	(6)	6	(4)		102	(31)

(b) 反応モデル

反応は表Ⅲ.2.2.3-4 に示したように、反応を 13 のグループに分けた。

表Ⅲ.2.2.3-4 反応グループと反応式数

NO	反応グループ	反応式	NO	反応グループ	反応式
1	Aromatization	9	8	OlefinCyclization5	24
2	Coking	3	9	OlefinCyclization6	10
3	Cyclic Cracking	7	10	Paraffin Cracking	99
4	Cyclization	22	11	Ring Isomerization	44
5	Dehydrogenation	11	12	Steam reforming	12
6	Isomerization	178	13	Water gas shift	1
7	Olefin Cracking	34	Total		454

(c) 計算ソフト

速度解析およびシミュレーションのソフトは Aspen Plus を使用した。速度解析には Aspen Plus の Optimizer を使用した。結果的にこの方法では、プログラムの容量が大きくなり、一度に 4RUN 分のデータを使用した解析しかできなかった。

(d) 結果

(7) 熱分解：WHSV データ

温度 650°C で、WHSV を変化させたデータを用いて、反応速度パラメータを求め、その計算値と実測値との比較を行った。主要成分についてはほぼ一致性は良好であるが、プロパンについては全く一致しなかった。

(4) 熱分解：温度データ

熱分解で  $WHSV=10h^{-1}$  相当のデータについて、温度毎の速度パラメータを求め、計算値と実測値の比較を行った。バラつきはあるものの、計算値と実測値との一致性は良好であった。

(9) 接触分解：WHSV データ

接触分解の 650°C のデータを使用して、反応速度パラメータを求め、計算値と実測値の比較を行った。一致性は不良で今後のシミュレーションには使用できない。

(e) 結論

当初想定した反応モデル、反応速度解析ツールでは、反応速度パラメータを求めるのに非常に時間がかかる一方、求まった結果も実測値との一致性が必ずしも良好ではなく、今後のシミュレーション作業に使用できるグレードにないことが分かった。従って、現モデルより簡潔で、精度の高い反応モデルおよび解析ツールを作る必要がある。

ii) 修正反応モデル

(a) 修正反応モデルの構築

前項の検討により、反応速度解析のツールとして Aspen Plus は重すぎて、動きが遅く、一度に 4RUN 分のデータしか扱えないという欠点が明らかとなった。

原因は以下が考えられる。

- ・考慮する反応成分、反応式の数が多すぎる
- ・既存のプロセスシミュレータは汎用的であり、今回のような特化した問題の適用には不向きである。

以上の反省点から、以下の方針で修正反応モデルの構築を行った。

- ・反応成分を限定する（分析している成分のみとする）
- ・反応式を簡略化する
- ・反応解析、反応シミュレーションに特化したツールを使用する

(7) 反応モデル

反応のモデルは、化学的な視点というよりは、機械的なモデルとした。

- ・オレフィン、脱メチレンにより低級化する
- ・オレフィン、同炭素数のパラフィンより生成し、C5 以上では逆反応を考慮しない
- ・BTX、Coke は全てエチレンからパラレルに生成する（逐次反応は考慮しない）

#### (i) 計算ツール

計算ツールには自由にユーザーがプログラムを記述できる Aspen Custom Modeler (ACM) を使用した。ACM は方程式の同時解法ソルバーを備えているため、方程式の解法手順を記述する必要がなく、式の記述のみで済むのでプログラミングも容易である。

#### (b) プロセスデータ

##### (ア) 反応器

反応器の条件を以下に示した。

- ・ 内径：7mm
- ・ 触媒：0.375g
- ・ 試験時間：9h

#### (i) データ

解析に用いる触媒は、目標収率を達成した候補触媒②を使用し、反応解析用のデータを採取し、解析を行った。

#### (c) 結果

反応データから、速度パラメータを求め、各条件での成分収率を計算し、実験値との比較を行った。ある程度のバラつきはあるものの、一致性は良好であるので、この速度パラメータを用いてシミュレーションによる検討を行うこととした。

#### (4) 触媒の劣化

触媒の劣化には Coke 生成による劣化と脱アルミによる劣化があると考えられている。

##### i) Coke 生成による劣化

反応により Coke が触媒表面上に生成し蓄積すると細孔の入口を塞ぐため劣化が起きると考えられている。Coke 生成による活性劣化を式化するため下記の手順で計算を行った。

- ①接触分解反応速度を一次反応と仮定して、速度定数を求める
- ②反応開始時と反応終了時の速度定数比（活性比）を求める
- ③Coke 生成量と速度定数比（活性比）の関係を求める

活性比は温度、圧力、投入スチーム／オイル比 (S/O) などの条件に依らず、Coke 生成量とともに小さくなり、活性比は指数関数で式化され、反応器検討にはこの式を用いることとした。

##### ii) 脱アルミによる劣化

モデルナフサを原料として、5 回再生を行ったデータを用い、再生による触媒の劣化速度について検討を行った。触媒の再生は 2.5 日に 1 回を想定しているため、1 年では 146 回となる。得られた活性低下式を使用して、1 年後の転化率を計算すると、転化率は 60% 近くまで低下してしまうこととなる。しかしながら、この結果は短時間でのデータを基にしたものであるため、触媒の寿命については、今後長期運転により確認する必要がある。

## (5) 触媒再生のモデル

Coke の燃焼モデルは、増田ら<sup>1)</sup>のモデルを使用した。

### i) 燃焼モデル

Coke の燃焼は、先ず水素の燃焼が起こり、次いで炭素の燃焼が起こるものとし、燃焼速度は酸素分圧と水素および炭素濃度に比例するとしている。

### ii) 燃焼速度

Coke の燃焼速度は増田<sup>1)</sup>らの以下の式で表されるとした。

$$\frac{dX_H}{dt} = 3F_H \frac{k_{H_2}}{r_0} P_A (1 - X_H)^{2/3} \quad (\text{式 III.2.2.3-4})$$

$$\frac{k_{H_2}}{r_0} = 7.526 \times 10 \exp\left(-\frac{1.403 \times 10^5}{R_g T}\right) \quad (\text{式 III.2.2.3-5})$$

$$\frac{dX_C}{dt} = F_C k_C P_A (X_H - X_C) \quad (\text{式 III.2.2.3-6})$$

$$k_C = k_1 + k_2 = 1.516 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1.562 \times 10^5}{R_g T}\right) \quad (\text{式 III.2.2.3-7})$$

$$1 - X_t = \frac{n}{12+n} (1 - X_H) + \frac{12}{12+n} (1 - X_C) \quad (\text{式 III.2.2.3-8})$$

## (6) 反応器の検討

### i) シミュレーションツール

反応器シミュレータは外熱式の管型反応器とし、以下の機能を持つ。

- ・非定常シミュレーション（触媒劣化、コーク蓄積の時間変化）
- ・反応・再生の繰り返し計算が可能
- ・二次元モデル（長さ方向と半径方向の温度、濃度分布考慮）
- ・圧力損失計算

### ii) 定常シミュレーション

先ず、各運転パラメータの反応への影響を把握するために、定温反応におけるシミュレーションを行った。

#### (a) 温度の影響

625°C以上の反応温度で目標のエチレン、プロピレン合計収率 50wt%を達成することが分かった。温度の上昇とともに、エチレン、BTXの収率、転化率は上昇するがプロピレンは650°Cを超えると低下する傾向を示した。

(b) 圧力の影響

圧力が大きくなるとエチレン、プロピレン合計収率、エチレン～BTX 収率とも低下することが分かった。したがって触媒の圧力損失には十分注意を払う必要がある。

(c) S/O の影響

エチレンとプロピレンの合計収率はほとんど S/O の影響を受けない。また、エチレン～BTX 収率は S/O が大きいほど高くなった。

(d) WHSV の影響

WHSV が  $6.5\text{h}^{-1}$  以上でエチレンとプロピレンの合計収率は目標値を達成した。

(e) まとめ

以上の検討により、今後のシミュレーションの条件としては以下のように設定する。

- ・ 反応温度： $650^{\circ}\text{C}$
- ・ 反応圧力： $0.1\text{MPa}$
- ・ S/O : 0.2
- ・ WHSV :  $10\text{h}^{-1}$

iii) 非定常シミュレーション

(a) 2 サイクルの計算

反応と再生を 2 回繰り返した計算を行い、そのときの再生に必要な時間について検討を行った。反応時間は 48 時間、再生時間は 12 時間を想定した。但し、Coke の生成量は 48 時間に触媒重量比で 16%となるように設定した。

(b) 反応時の Coke の分布

反応終了時の反応管の軸方向の Coke の分布は、Coke が反応器出口側に多く生成する結果となっており、これは実験の結果と一致した。また、Coke の生成での触媒の劣化によるオレフィン収率の低下はプロピレンが顕著であることが分かった。

(f) Coke 生成速度

Coke の生成により触媒が劣化するため、Coke の生成速度は徐々に低下した。

(i) 収率への影響

Coke 生成での劣化によるオレフィン収率の低下はプロピレンが顕著であることが分かった。

(c) 再生時の結果

(f) 再生時の燃焼温度と Coke の減少量

反応が終了後に触媒の再生のため、生成した Coke を燃焼により除去する際の計算を行った。触媒層の出口温度が  $660^{\circ}\text{C}$  以下となるように、スチームと空気の混合気体を供給し

た時、5 時間程度で生成 Coke は燃焼により除去されることが分かった。

#### (i) 供給 Air と出口ガス組成

供給 Air は Coke の燃焼温度を抑えるため、スチームとともに供給されるので、酸素濃度としては 0.8%程度であるが、再生初期の出口ガスの CO<sub>2</sub> 濃度は 0.3%程度であるので、酸素の使用率は 40%以下であり、酸素過剰の状態であることが分かった。

仮に供給酸素濃度を下げると、Coke の燃焼速度が下がり再生時間が余計にかかることになり、酸素濃度を上げると、触媒出口の温度が 660℃を超えるため、現在の条件が最適である。

#### (d) 結論

2 サイクルのシミュレーションの結果、触媒の再生は 5 時間程度で行うことができ、想定 12 時間以内に収まることが分かった。

現触媒の長期的な活性変化試験とシミュレーション結果の一致性の確認が必要である。

#### (7) CFD による加熱炉の検討

Computational Flow Dynamics (CFD) を用いて、加熱炉のシミュレーションを行い、反応管群の温度分布、反応率分布等につき検討を行った。

##### i) 対象モデル

プロセスの経済性検討に用いた加熱炉の 1 炉分を対象として検討を行った。

##### ii) 結果

###### (a) 炉内温度分布

- ・ 分解炉内の燃焼ガス流動に顕著な偏流は見られない
- ・ 触媒管への火炎近接・接触および局所的過熱は見られない

###### (b) 転化率分布

反応管毎の転化率のバラつきは、80～85%程度であった。商業プラントの操業に当たっては、この程度の転化率のバラつきを考慮する必要がある。

###### (c) 温度分布

反応管の位置により温度分布のバラつきがあり、管壁温度については入り口から 1m のところで最大で 35℃、プロセス温度については、出口で最大 20℃であった。

##### iii) 結論

CFD 解析により、加熱炉内の燃焼ガスの偏流や反応管への火炎の接触がなく、問題がないことが分かった。しかしながら、反応管毎の温度分布やナフサの転化率にはバラつきが生じるため、商業プラントの設計・操業に当たっては十分に留意する必要がある。



(引用文献)

1) K. Hashimoto, K. Takatani and T. Masuda (1984). Chem. Eng. J., 29,

2) 開発触媒による最適プロセス設計

(1) 検討条件

「ナフサ接触分解技術の開発」におけるプロセス設計及びプロセス経済性評価では、以下に示す条件に基づき検討を実施した。

i) 原料ナフサ性状

ナフサ接触分解の反応評価で使用されている原料ナフサは、表Ⅲ.2.2.3-5の組成となるよう調製したモデルナフサ (MW=88.2、S.G.=0.68) を使用した。これは、日本の石油化学業界で現在使用されている典型的なライトナフサに相当し、将来的にもこのタイプのナフサが原料となると予想される。組成の詳細については、本プロジェクトでの反応評価において実ナフサと同等の反応性となるよう配慮し選定した。

表Ⅲ.2.2.3-5 原料モデルナフサ性状 (PONA 分析)

Wt%	n-Paraffin	i-Paraffin	Olefin	Naphthene	Aromatics	合計
C4						
C5	29					29
C6	14	14		7		35
C7				7		7
C8	29					29
合計	72	14		14		100

ii) 接触分解反応装置運転条件

ナフサ接触分解反応器運転条件を表Ⅲ.2.2.3-6に示す。

表Ⅲ.2.2.3-6 接触分解反応器運転条件

反応温度 (°C)	入口	140
	出口	660
反応圧力 (kPaA)	入口	185
	出口	251
WHSV (h <sup>-1</sup> )		10
S/O (wt/wt) (注 1)		0.2
W/F (g・s/cc) (注 2)		0.71
連続反応時間 (hr)		48

(注 1) S/O はスチームとナフサの重量流量比

(注 2) W/F = (触媒充填量, g) ÷ (反応器入口ガス体積流量, cc/s)

### iii) 触媒再生条件

触媒再生条件を表Ⅲ.2.2.3-7に示す。

表Ⅲ.2.2.3-7 触媒再生時運転条件

温度 (°C)	650
W/F (g・s/cc)	0.44
再生ガス組成	スチーム 80vol%, 空気 20vol%
再生時間	8 hrs

## (2) ナフサ接触分解反応装置

### i) ナフサ接触分解反応装置タイプの選定

ナフサ接触分解反応器のタイプとしては、流動床型（FCC型）と固定床型のリフォーマー型、プラットフォーマー型（ラジアルフロー型反応器とリヒーターの組み合わせ）が挙げられるが、プラットフォーマー型のシステムでは、ショートコンタクトタイムで且つ非常に大きな反応吸収熱を供給することが難しいと考えられ、反応器検討から除いた。

また、流動床型（FCC型）のナフサ接触分解装置は、米国 KBR 社と韓国 SK Innovation（旧 SK Energy）社の ACO（Advanced Catalytic Olefins）プロセスのデモプラント（4万 MTA/エチレン+プロピレン生産能力として）が平成 22 年 10 月末より韓国蔚山プラントで実証運転されており、FCC 型反応器と比較して建設費が安くコスト競争力がある点、エチレンプラントの熱分解炉に類似しているため既設エチレンプラントの古い分解炉のスクラップ&ビルトによるインテグはエチレン製造会社にとっても運転し易い点から、固定床のリフォーマー型を選定した。

### ii) リフォーマー型接触分解装置

反応器はチューブ内に触媒を充填した固定床タイプの構造である。反応器を設計するに当たり考慮した点を以下に挙げる。

#### (a) 反応吸収熱

ナフサ接触分解プロセスにおける反応吸収熱を、ナフサ熱分解での反応吸収熱から反応器出口温度（660°C）及び収率で補正して推算すると、約 1,863kJ/kg-HC（445kcal/kg-HC）となる。このように熱分解同様に非常に大きな熱量を与えることが可能な反応装置とする必要がある。

#### (b) ショートコンタクト時間

目的生成物の収率低下を防ぐ為に、触媒とのコンタクト時間が十分短い必要がある。

### (c) 低圧力損失

目的生成物の収率低下を防ぐ為に、ハイドロカーボン圧力が大きくならないよう、反応器内での差圧を抑える必要がある。

### (d) コーク生成

コークの生成を考慮して、触媒再生が容易に行える必要がある。

ナフサ接触分解反応はハイドロカーボンの分圧が低いほど主製品のオレフィンの収率が高くなるため、なるべく低圧での反応が望ましい。

また、チューブ径と長さは、 $WHSV=10h^{-1}$  としてヒートフラックスと圧力損失を考慮し検討を行い、チューブ径を 100mm (4 インチ)、チューブ長さを 3.5m とした。

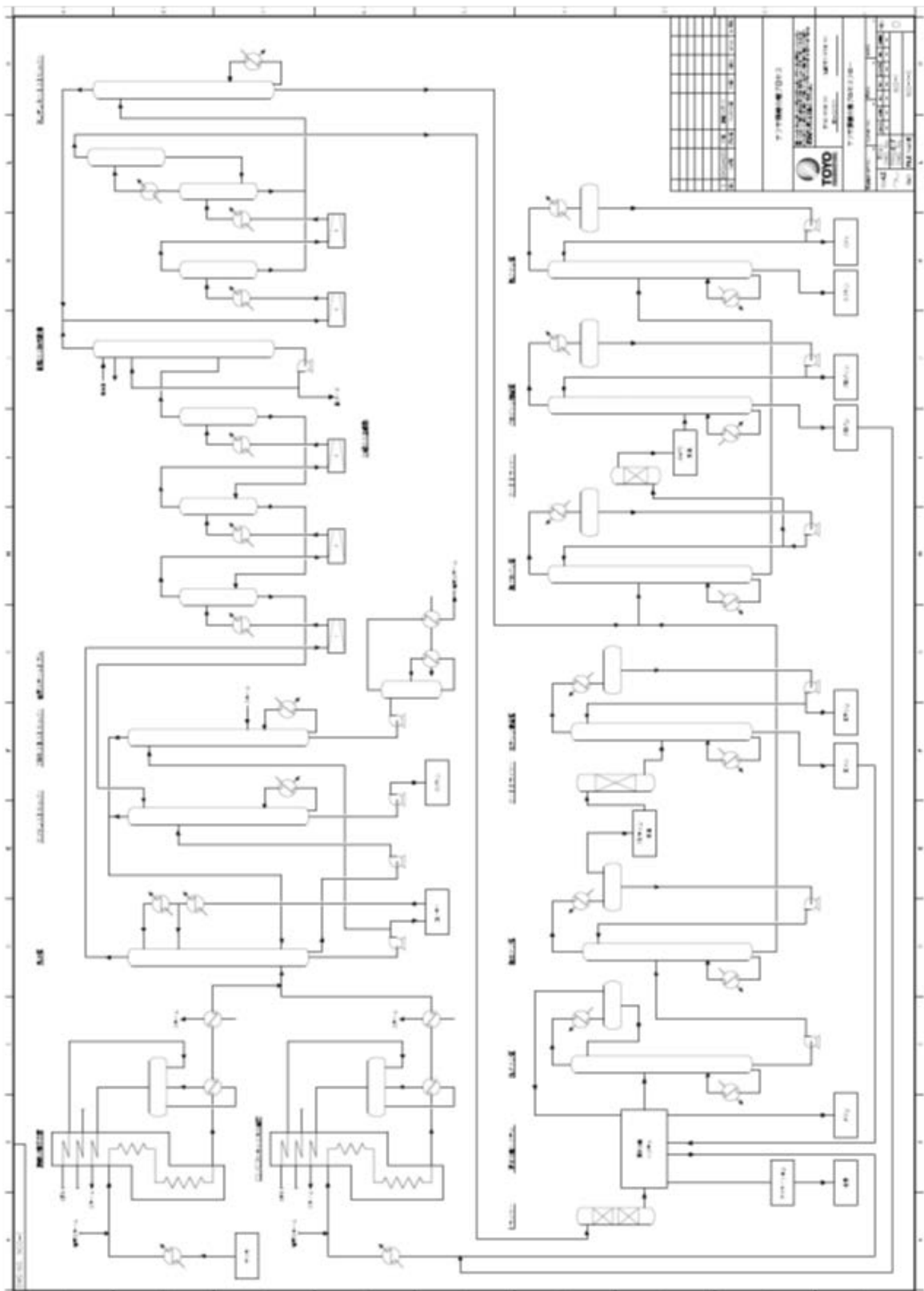
### (3) プロセスフロー

本プロセスでは、ナフサ接触分解装置からの分解生成ガス中のエタン及びプロパンの収率が熱分解プロセスに比べ約 5 倍と非常に大きい事から、精製系より回収されたエタン及びプロパンを熱分解プロセスと同じようにリサイクルして熱分解炉に通し、主としてエチレン・プロピレン製品として回収するという、接触分解装置と熱分解炉を組み合わせたプロセスフローを選定した。

プロセスフローは、急冷工程、圧縮工程、酸性ガス除去工程、圧縮工程、脱メタン塔、脱エタン塔、エチレン精留塔、脱プロパン塔、プロピレン精留塔、脱ブタン塔の順に構成される。

なお、本プロセスでは熱分解プロセスに比べて PFO (Pyrolysis Fuel Oil、分解燃料油) 留分が少ないので、通常のナフサ熱分解プロセスに設置されているガソリン分留塔は設けずに、急冷塔 (クエンチ塔) にてクエンチ水により熱回収を行っている。

図 III.2.2.3-1 にナフサ接触分解リフォーマー型反応器、エタン/プロパンのリサイクル熱分解炉を組合せたプロセスフローを示す。



図Ⅲ.2.2.3-1 プロセスフロー

### 3) 付加価値及び消費エネルギーの計算（プロセス評価）

接触分解と従来型の熱分解のプロセス評価は、ナフサ原料供給量 100 万トン/年（125 ton/h）で比較した。

#### (1) エネルギー原単位比較

##### i) 接触分解プロセスのエネルギー原単位の算出

ナフサ接触分解製品バランスを得る際のエネルギー消費量を算出し、エネルギー原単位を算出した。検討前提条件は下記のとおり。

- ①B/L（Battery Limit、プラントの境界線）は接触分解装置への原料ナフサ供給から製品回収系での製品出口までとし、製品回収系からの回収されたエタン・プロパン用リサイクル熱分解炉も含めてエネルギー原単位を計算。（図Ⅲ.2.2.3-1 参照）
- ②リフォーマー型接触分解装置の輻射部からの排ガス温度は約 800℃あるので、熱回収として SS（120kg/cm<sup>2</sup>G スチーム）スチームの加熱、HS（40 kg/cm<sup>2</sup>G スチーム）スチーム発生、BFW（ボイラー供給水）予熱及び原料ナフサ予熱を行う。
- ③分解生成物は急冷熱交換器（TLE；Transfer Line Exchanger）で 360℃まで熱回収して、SS スチーム発生を行い、その後、第二 TLE で 200℃まで熱回収して、原料用希釈スチーム発生を行う。

##### ii) 熱分解プロセスのエネルギー原単位の算出

熱分解製品バランスを得る際のエネルギー消費量を算出し、エネルギー原単位を算出した。

##### iii) エネルギー原単位評価

一般的にエネルギー原単位は主製品をベースにしていることから、ナフサ接触分解の特徴の高プロピレン収率から、主製品（エチレン+プロピレン）合計あたりのエネルギー消費量で比較すると、熱分解プロセスのエネルギー原単位よりも約 8%低くなった。

#### (2) 付加価値比較

##### i) プラント建設費比較

プラント建設費の見積もりは以下の前提に基づいて行った。

##### (a) 本事業の接触分解装置（エタン／プロパンリサイクル熱分解炉含む）

図Ⅲ.2.2.3-1 に示すプロセスフローに基づき建設費を見積った。

リフォーマー型接触分解装置は、触媒開発指針の 2 日の触媒再生サイクルをベースに、4 基運転+1 基再生という運転サイクルとし、5 基で見積った。また、エタン／プロパンリサイクル熱分解炉も見積に含む。

##### (b) 比較する熱分解装置

従来型の熱分解プロセスフローに基づき建設費を見積った。また、エタン／プロパンリサイクル熱分解炉も見積もりに含んだ。熱分解炉は 4 炉+予備炉 1 炉の計 5 炉。

建設費見積は平成 25 年度第 4 四半期の国内でのプラント建設を想定したコスト情報に基づいた。

リフォーマー型反応器の接触分解装置の建設費は熱分解装置の建設費よりも約 8%低くなった。これはリフォーマー型反応器が従来の熱分解炉よりもチューブ材質は低合金材でコンパクトになっているためである。

## ii) 総付加価値計算

従来型の熱分解プロセスと、接触分解プロセス (S/O=0.2、触媒再生サイクル 2 日) について総付加価値計算を行った。減価償却年数は 10 年とした。

接触分解プロセスは、建設費は従来型の熱分解プロセスより低く、エチレン+プロピレン生産量当たりのエネルギー原単位でも低くなっているため、高い総付加価値を示しており、熱分解プロセスに対して 108 億円/年の総付加価値 (粗利益) になった。

接触分解プロセスが実用化されたら、従来型の熱分解プロセスと比較して省エネルギーであると共に大きな収益を得られると見込まれる。

## (3) エネルギー・環境問題への貢献について

接触分解プロセスの優位な点として、エネルギー及び環境問題への貢献がある。

省エネルギー率として、エチレン+プロピレン生産量当たりのエネルギー原単位が、従来型の熱分解プロセスと比較して、約 8%向上する (S/O=0.2 条件)。

CO<sub>2</sub>削減率については、平成 25 年度の熱分解法による日本のエチレン生産量 約 669 万トンの内 (平成 22 年度の生産量は約 700 万トン、平成 24 年度の実生産量は 615 万トン)、年間生産量 100 万トン (すなわちエチレン+プロピレンベースで 約 150 万トン) が接触分解プロセスに代替されると仮定すると、下記の削減が見込まれる結果となった。

- 原料ナフサ消費量の削減: 300 万トン/年から 229 万トン/年へ 71 万トン/年の削減
- 消費エネルギーの削減に伴う CO<sub>2</sub> の削減量: 8.9 万トン/年の削減 (S/O=0.2 条件)

### Ⅲ.2.2.4 革新的ナフサ分解プロセスに関する動向調査

#### 1) 類似技術

新聞等で公表されているナフサ接触分解技術の類似技術として、ACO (Advanced Catalytic Olefins) プロセスは、韓国 SK Innovation (旧 SK Energy) が触媒を開発し、米国 KBR 社の Orthoflow 型の流動床 (FCC) 反応器と組み合わせ、デモプラント(4 万 MTA、エチレン+プロピレン生産量) が 2010 年 10 月末より韓国蔚山プラントで実証運転されている。

また、2011 年 10 月 18 日の SK/KBR 社のニュースリリースで、中国陝西延長石油に 20 万 MTA (エチレン+プロピレン生産量) の ACO 初ライセンスを行った。

#### 2) 特許、文献調査

直近 5 ケ年の国内外の特許、文献調査を以下の通り実施した。特に中国、韓国での出願が多く、目的はプロピレンの収率向上とする傾向が見られた。

##### (1) 特許調査 1

- ・調査対象：中国・韓国を除く国で出願された特許
- ・期間：2008 年 2 月～2012 年 12 月

ナフサ等の炭化水素を接触分解する技術に関する特許は合計 32 件であった。出願人は筆頭出願人ベースで、合計 18 出願人であった。出願人別では、UOP の出願件数が最も多く 9 件であった。複数件の出願があるのは、韓国の LG 化学が 3 件、フランスの Total Petrochemical が 3 件、中国の中国石油化工股份有限公司 (Sinopec) が 2 件、韓国の SK Energy (SK Innovation 含む) が 2 件であった。これら 5 出願人で全体の 60%の件数となっていた。

##### (2) 特許調査 2

- ・調査対象：中国あるいは韓国で出願された特許
- ・期間：2009 年 1 月～2012 年 12 月

ナフサ等の炭化水素を接触分解する技術に関する特許は合計 73 件であった。出願人は筆頭出願人ベースで、合計 11 出願人であった。出願人別では、中国石油化工股份有限公司 (Sinopec) が 56 件と圧倒的に多く、1 社で全体の 3/4 を占めていた。その関連企業の中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 (SHANGHAI RES INST PETROCHEMICAL TECHNOLOGY) が 4 件、および中国石油化工股份有限公司石油化学科学研究所 (CHINA PETROCHEMICAL SCI RES INST) が 1 件出願していた。中国石油化工股份有限公司の出願件数は関連企業を含めると全部で 61 件 (83%) となる。

##### (3) 文献調査

- ・調査対象：文献
- ・期間：2008 年 3 月～2013 年 4 月

ナフサ等の炭化水素を接触分解する技術に該当する文献 25 件を抽出した。調査対象の 25 件の文献を投稿された年で整理したところ、2007～2009 年の 3 年間に比べ、直近の 2010

～2012年の方がむしろ投稿論文数は増加していた。近年は発表される論文数は着実に増加しているようである。この背景は、次のように推察される。すなわち、 $C_2=$ 、 $C_3=$ などの低級オレフィン、特に  $C_3=$ の需要は増加しているが、原油の枯渇（オイルピーク論）や2000年以降は原油価格の恒常的な高騰が続いているのに対して、 $C_3=$ は依然として従来プロセスで製造されている。そのため  $C_3=$ の収量増加を目指すことが、研究のひとつの動機となっているものと考えられる。



#### IV 実用化に向けての見通し及び取組

本技術開発の成果を実用化するためには巨額の投資を必要とする。また、本技術開発は石油化学産業の基幹にかかわるものでその影響は極めて大である。従って、成果の意義、効果のみならず、世界及び我が国の石油化学産業を取り巻く事業環境及びその見通しを十分考慮した上での判断が必要である。

##### 1) 成果の意義（研究開発成果が社会や産業に与えるインパクト）

本研究開発の成果は、環境負荷低減とエチレンセンターの製品を高収率で得ることができ、技術あるいは製品構成を付加価値の高いエチレン、プロピレン構成比へ柔軟にシフトすることができる技術として既存のナフサクラッカー設備の改良に適用される。既存の熱分解プロセスの場合、分解反応の温度を低下することにより、エチレンに対するプロピレンの比（P/E）を上げることが出来るが、この比率は 0.7 程度が限界である。また地球環境の面では、熱分解は 800℃以上の高温を必要とし、多くのエネルギーを消費し、かつ多くの CO<sub>2</sub>を排出する。2011年3月に発生した福島第一原発の事故により国内のエネルギー政策の見直しがなされ、今後一層の GHG 削減に資する革新的製造法が切望されている。本研究開発にて開発される技術は、石油化学産業のナフサクラッカーの競争力強化を目的として使用されると同時に、石油化学産業の基幹プロセスの省エネルギー化を達成することができ、社会的ニーズであるグリーン化にも大きく寄与するものである。

日本の既存コンビナートにおいては、ナフサクラッカーを中心とした製品／用役バランスが既に完全に組上げられており、既存設備を完全に置換することは現実的では無いが、本研究開発において開発された技術は、既存のナフサクラッカーの改良設備として組み入れられる見込みが高い。

本成果である接触分解プロセスは、エチレン、プロピレン、C4 類、BTX といった有用成分の TOTAL 収率が高いことに加え、P/E は 0.94 まで高めることが可能となっている。さらに、燃料となるメタンの収率が低く、代わりに分解原料となりうるエタン、プロパンが多く、これをリサイクル分解することで更に有用成分の収率を上げることが可能となる。同量の有用成分を得るのに必要な、ナフサの量が減る事になり、原料原単位およびエネルギー原単位の改善にもつながる。

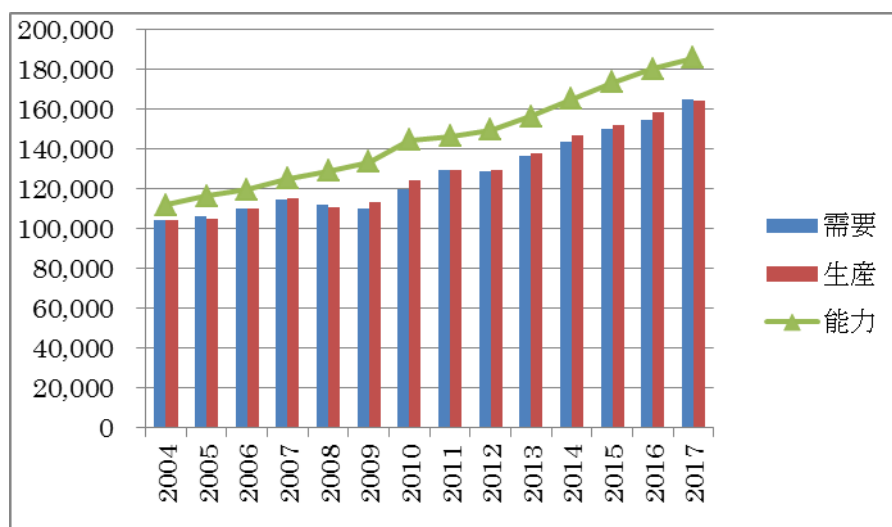
##### 2) 石化産業を取り巻く環境

ポリエチレン、ポリプロピレンなどの石油化学製品の需要は、中国など新興国を中心に今後も成長が見込まれている。これらの原料となるエチレン、プロピレンといった石化基礎製品についても、全世界で見れば中長期的な成長が見込まれている。これに対応するため新設計画が旺盛な状況である。2008年頃から中東のエタンクラッカーが相次いで稼働したことに加え、中国やアジア各地において大型のナフサクラッカーの新設、中国の Coal to Olefins プラントなどが多く計画されている（表IV—1）。これらの新設計画が順調に進めば、世界的には 2000 万トン程度の能力過剰状態が続く見込みである（図IV—1）。

米国では 2011 年ころから、シェールガス由来のエタン分解の競争力が増加し、大幅なエチレン生産能力増強が計画されている（表IV—2）。全ての計画が実現するかは不透明であるが、米国で増産されたエチレンやエチレン誘導品がヨーロッパやアジアなどナフサを

主要原料とする地域に輸出される可能性を否定できない。

プロピレンや C4 類、芳香族などはエタンクラッカーからはほとんど生産されないため、これらを目的生産するプラントの建設や、技術開発が進んでいる。プロピレンはやはりシェールガス由来のプロパンを活用したプロパン脱水素（PDH）、天然ガスまたは石炭由来のメタノールを使用したメタノール to プロピレン（MTP）、石油精製の流動接触分解プロセスにおいて、プロピレン収率を高める DCC（Deep Catalytic Cracking）技術の適用プラントが稼働を始めている。



図IV—1 世界のエチレン需給実績と今後の見通し (単位：V=千トン、H=年度)  
出典：経済産業省 世界の石油化学製品の需給動向(2013年4月30日)

表IV—1 中国のエチレン新設計画

出典：経済産業省 世界の主要石化プラント2013年4月30日

企業名	能力 (千トン)	区分	時期
中国石油大慶石化分公司	600	新設	2012
中国石油撫順石化分公司	800	新設	2012
中国石油四川石化分公司	800	新設	2014
中国石油蘭州石化分公司	600	新設	2014
中国石化上海石化股份公司	1,000	新設	2014
中国石化揚子石化公司	600	新設	2012
中国石化武漢分公司	800	新設	2013
広州石化・KPC 聯合	1,000	新設	2015
中国石化海南煉化有限公司	1,000	新設	2015
神華・ダウケミカル合弁	500	新設	2015(coal)
中国石油/QPI/SHELL	1,000	新設	2016
その他 2017年までの新增設	2,135		

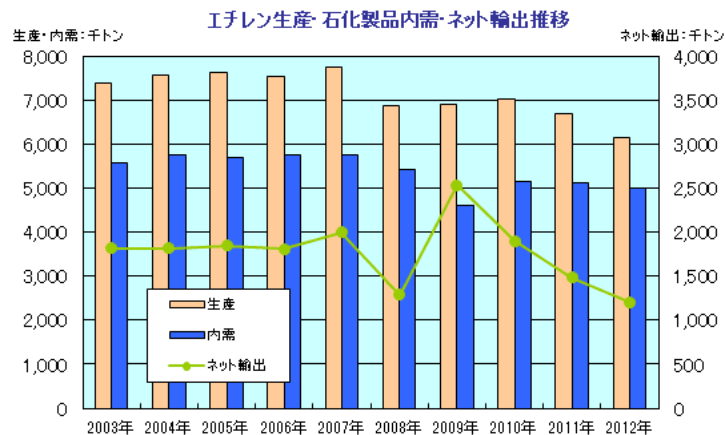
表IV-2 米国のエチレン新設計画

出典：経済産業省 世界の主要石化プラント 2013年4月30日

企業名	能力 (千トン)	区分	時期
Dow Chemical, LA	390	増設	2013
同上	1,500	新設	2016
Westlake, LA	135	増設	2013
同上	290	増設	2014
ExxonMobil	1,500	新設	2016
Ineos	115	増設	2013
LyondellBasell, TX	386	増設	2014
Occidental	544	増設	2016
CP Chem, TX	1,500	新設	2017
Formosa, TX	800	増設	2016
William Olefins	272	増設	2013

一方で、日本国内では2012年末の生産能力721万トンに対し、国内のエチレン換算需要は500万トン／年前後で推移しており（図IV-2）、今後も内需の伸びは期待できない。国内プラントは中国などへの輸出により稼働を維持してきたが、今までのエチレン輸出量を維持するには、中東や米国、新設ナフサクラッカーとの厳しい競争に曝されることになる。

このような事業環境の中、国内の石油化学各社は事業の再構築を進め、いくつかのエチレンプラントの停止計画が相次いで発表されているが（表IV-3）、さらなるエチレン余剰能力の削減や、業種を超えた企業連携、近隣地域のコンビナートの統合運営など大胆な構造改革の必要性が謳われている。日本を含むナフサクラッカーによるオレフィン製造各社は、ナフサクラッカーの競争力を抜本的に改善する技術に加え、石化原料としてのナフサの相対的競争力が低下している中で、ナフサを基礎原料とする従来の枠組みに囚われない戦略を必要としている。



図IV-2 国内エチレン生産・内需・ネット輸出バランス

出典：石油化学工業協会ホームページ

表IV—3 国内石化エチレンプラントの停止計画 出典：各社リリース情報

時期	企業	概要
2014年5月	三菱化学	鹿島 No1 プラント停止 (36.8 万トン)
2015年5月	住友化学	千葉プラント停止 (39.7 万トン)
2016年	旭化成ケミカルズ	水島プラント停止 (45.8 万トン)

### 3) 実用化の見通し

本技術開発の成果は、スケールアップしたベンチ装置を用いての実用化に向けたステップに進みうるレベルであると判断する。しかしながら、前述のとおり、国内石化を取り巻く事業環境は本研究開発を開始した 2009 年以降に大きく変化しており（シェールガスの影響、目的生産技術の開発・実用化の進展など）、特に国内石化においては、従来のナフサ分解プロセスの改良という枠組みのみならず、既存プラントの停止や能力削減、不採算事業の撤退など大きな構造改革が進行している。本技術の実用化においては、今後の国内石化の構造変化の方向性が明らかになった時点で、最適な方向性を再考する必要がある。すなわち現在の原油高・ナフサ高の状況では、本技術で期待される投資効率は必ずしも十分とは言えず、さらなる開発投資にあたって今後の原料、製品市場の状況を慎重に見極める必要がある。

そこで、本研究開発のこれまでの成果は、実用化に向けての開発がシームレスに再開出来るようにまとめると同時に、本技術開発で得られた触媒あるいは共通基盤技術も含めての成果をライセンス等も含め活用することとする。

# イノベーションプログラム 基本計画

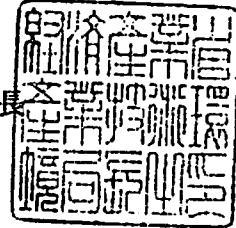
平成21年4月  
経 済 産 業 省

# 経済産業省

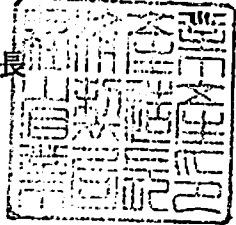
平成 21・03・25 産局第 1 号

平成 2 1 年 4 月 1 日

経済産業省産業技術環境局長



経済産業省製造産業局長



ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画の制定について

上記の件について、イノベーションプログラム実施要領（平成 1 6 ・ 0 7 ・ 2 7 産局第 1 号）第 4 条第 1 項の規定に基づき、別添のとおり制定する。

## ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画

### 1. 目的

このプログラムは、情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなど、あらゆる分野に対して高度化あるいは不連続な革新（ジャンプアップ）をもたらすナノテクノロジー及び革新的部材技術を確立するとともに、その実用化や市場化を促進することで、我が国産業の国際競争力の維持・強化や解決困難な社会的課題の克服等を可能とすることを目的とする。

### 2. 政策的位置付け

第3期科学技術基本計画（2006年3月閣議決定）

- ・「ナノテクノロジー・材料分野」は、特に重点的に研究開発を推進すべき分野（重点推進4分野）の一つに指定、優先的に資源配分することとされている。
- ・我が国の材料技術は、基礎研究から応用研究、素材、部材の実用化に至るまでの全ての段階において世界のトップレベルを堅持しており、我が国製造業の国際競争力の源泉となっている。

「イノベーション25」（2007年6月閣議決定）

- ・「ナノテクノロジー・材料分野」は、中長期的に取り組むべき課題として、「1.生涯健康な社会形成」、「2.安全・安心な社会形成」、「4.世界的課題解決に貢献する社会形成」、及び「5.世界に開かれた社会形成」の分野に位置付けられている。
- ・所要の措置を講じていくことが必要である事項として以下の点が指摘されている。
  - ・学際領域・融合領域における教育等人材育成、拠点形成
  - ・社会受容を促すための積極的な取り組み
  - ・知的財産確保のための戦略的な取り組み

「経済成長戦略大綱」（2006年7月財政・経済一体改革会議）

- ・「我が国の国際競争力の強化」の取り組みとして、高度な部品・材料産業やモノ作り中小企業の強化が掲げられている。
- ・「技術戦略マップ」の活用等により、ユーザー企業との垂直連携による研究開発を推進することを通して、我が国経済発展の基盤である高品質、高性能な部品・材料産業の強化を図ることが今後の取組として記載されている。

「新産業創造戦略2005」（2005年6月経済産業省）

- ・部材分野は、新産業群の創出を支える共通基盤技術として位置づけられている。
- ・「高度部材・基盤産業」の集積を形成していることが、「ものづくり」に不可欠な基盤技術のネットワーク化を通じた現場レベルでの迅速かつ高度な摺り合わせを可能としており、我が国「ものづくり」の強みの源泉となっていると記載されている。

### 3. 達成目標

- ・世界に先駆けて、ナノテクノロジーを活用した不連続な技術革新を実現する。

- ・我が国部材産業の強みを更に強化することで、他国の追随を許さない競争優位を確保するとともに部材産業の付加価値の増大を図る。
- ・ナノテクノロジーや高機能部材の革新を先導することで、これら部材を活用した情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどの幅広い産業の付加価値の増大を図る。
- ・希少金属などの資源制約の打破、圧倒的な省エネルギー社会の実現など、解決困難な社会的課題の克服を目指す。

#### 4．研究開発内容

##### [プロジェクト]

##### ．ナノテクノロジーの加速化領域

ナノテクノロジーを活用した不連続な技術革新を加速・促進する。

##### (1) 異分野異業種融合ナノテクチャレンジ(運営費交付金)

###### 概要

革新的なナノテクノロジーの研究開発を促進し、キーデバイスの早期実現を目指すため、大学や研究機関などの川上と企業などの川下の連携、異業種異分野の連携による提案公募によって、ナノテク実用化に向けたチャレンジを支援する。

###### 技術目標及び達成時期

マテリアル・プロセス研究、加工・計測技術研究、昨今の環境意識向上に対応した研究、社会課題を解決するための基盤技術研究に加え、異分野等の融合研究を推進することにより、2011年度までにナノテクノロジーの産業化のための基盤的技術を確立し、実用化を図る。

###### 研究開発期間

2005年度～2011年度

##### ．情報通信領域

ナノテクノロジーや革新的部材開発技術を駆使して既存技術の微細化の壁を突破し、電子デバイス・光デバイスで世界をリードするとともに、高度化された製造技術の開発を行う。

##### (1) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち新材料・新構造ナノ電子デバイス(運営費交付金)

###### 概要

従来の半導体は、性能の向上(高速化、低消費電力化、高集積化)を確保するために微細化が進められてきたが、絶縁性、誘電率等の物理的限界、微細化に伴う製造コストの増大など、集積度向上によるメリットが十分達成されなくなっている。

本研究開発では、シリコンで培った微細化技術やデバイス原理を活用しながら、シリコン材料の物理的限界を突破するための“新材料”および“新(デバイス)構造”の開発を行い、次世代の電子デバイス技術を確立する。

###### 技術目標及び達成時期

2011年度までに、産業界が10年後を見据えた将来の電子デバイスを開発する際に、産業技術として活用できるかどうかの実現可能性を見極め、また技術シーズを確立する。



研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) スピントロニクス不揮発性機能技術プロジェクト(運営費交付金)

概要

将来のエレクトロニクスにおいて中核的な基盤技術となり得るスピントロニクス技術(電子の電荷ではなく、電子の自転=「スピン」を利用する全く新しいエレクトロニクス技術)を確立するため、強磁性体ナノ構造体におけるスピンの制御・利用基盤技術を開発し、我が国が世界に誇るシーズ技術を核として、産学官の共同研究体制を構築し、将来の中核的エレクトロニクス技術における我が国の優位性の確保を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、超高集積で高速な不揮発性メモリとして期待されるスピンメモリのための基盤技術を確立する。また、新ストレージ・メモリデバイス、不揮発性スピン光機能素子、スピン能動素子等の新しい動作原理によるスピン新機能素子の実現のための基盤技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(3) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち窒化物系化合物半導体基板・エピタキシャル成長技術の開発(運営費交付金)(再掲)

概要

窒化物系化合物半導体は、パワーデバイス、高周波デバイス、発光デバイス等、重要なデバイスの飛躍的な性能向上と消費電力削減への貢献を期待されている。このため、従来の半導体材料では実現出来ない領域で動作可能なハイパワー・超高効率の電子素子、超高速電子素子等の作成に必要な窒化物系化合物半導体先進技術の国際競争力を強化すべく、高品質かつ大口径単結晶基板、高品質かつ大口径エピタキシャル成長技術等の開発を行う。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、次世代窒化物系半導体デバイスを実現する以下結晶作製技術を開発する。

1) 基板技術(GaN、AlNバルク結晶作製技術)

・口径2～4インチで高品質エピ成膜を可能とする低コストの単結晶基板作製技術の確立。

2) エピ技術(エピタキシャル成膜及び計測評価技術)

- ・低欠陥高品質エピ層を実現する成膜技術及び膜成長過程を計測評価する技術の確立。
- ・高出力かつ高安定動作可能なエピ層の実現
- ・高耐圧超高速な新しいデバイス構造の開発

研究開発期間

2007年度～2011年度

#### (4) 三次元光デバイス高効率製造技術(運営費交付金)

##### 概要

波面制御素子による空間光変調技術を確立し、ガラス中に三次元造形を高精度に一括形成できるプロセス技術を開発する。この技術を用いて、具体的な光デバイスを作製し、当該技術の有効性の確認と市場への早期参入のための基盤技術を確立する。

##### 技術目標及び達成時期

2010年度までに波面制御素子による空間光変調技術を用いたフェムト秒レーザー照射技術等を確立し、高精度の光デバイスを高速に作製できるプロセス技術を開発する。

##### 研究開発期間

2006年度～2010年度

#### (5) 低損失オプティカル新機能部材技術開発\*(運営費交付金)(再掲)

##### 概要

近接場光の原理・効果を応用した低損失オプティカル新機能部材技術を開発し、実用化の目処を得ることを目的とする。動作原理に近接場光を用いるオプティカル新機能部材は、従来の材料特性のみに依存した光学部品では不可能な機能・性能を発揮し、液晶プロジェクター・液晶ディスプレイなど情報家電の省エネルギー、高性能・高信頼化を図る上でのキーデバイスとなることが期待できる。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

##### 技術目標及び達成時期

2010年度までに、共通基盤技術として、ナノ構造部材の設計・作製・評価技術を開発するとともに、ナノ構造部材に発現する近接場光の機能を動作原理とする低損失オプティカル新機能部材を検討し機能を確認する。

##### 研究開発期間

2006年度～2010年度

#### (6) 超フレキシブルディスプレイ部材技術開発\*(運営費交付金)(再掲)

##### 概要

製造工程等の省エネルギー化を実現するために行う。従来、表示デバイスの製造には、真空蒸着と高温下での焼成と、それに伴う排ガス排水処理が必須であった。これを、ロールtoロール方式に代替することで常圧、常温下での製造を実現し、フレキシブルな薄型ディスプレイを製造する。そのために、有機TFT材料およびコンタクトプリント技術等を開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

##### 技術的目標及び達成時期

2009年度までに、実用化に向けた実証のための巻き取り方式ディスプレイのプロトタイプを試作する。またフレキシブルデバイス材料開発に貢献する部材ならびに薄膜複合化技術を開発し、これらをパネル化するための実用化技術を確立する。

##### 研究開発期間

2006年度～2009年度

(7) 半導体機能性材料の高度評価基盤開発(運営費交付金)(再掲)

概要

情報通信機器の高機能化や低消費電力化等の要求を満たす半導体集積回路を実現するため、新たな機能性材料開発に貢献する評価基盤技術を開発し、さらに開発した機能性材料を半導体及び半導体集積回路に適用できる統合的なソリューション技術を開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術的目標及び達成時期

2011年度までに、半導体デバイス性能に直結する接合素子の性能性及び信頼性等、半導体製造プロセス全体を俯瞰しつつ、機能性材料開発が可能となる評価基盤技術を開発し、開発した機能性材料を用いた統合的なソリューションが提案できる材料評価基盤を構築する。

研究開発期間

2009年度～2011年度

・ライフサイエンス・健康・医療領域

ナノテクノロジーを駆使して初めて可能となる診断・治療により革新的な医療を実現する。

(1) 次世代DDS型悪性腫瘍治療システムの研究開発事業(運営費交付金)

概要

DDSのさらなる裾野の拡大、及び早期実用化を目指し、様々な外部エネルギー(機器技術)と薬剤技術を組み合わせることにより、比較的人体の深部にある臓器(肺、消化器)等のがんを対象としたDDS型治療システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

光線力学治療システムの前臨床試験の開始及び治療効果・安全性の検証と、超音波診断・治療システムの前臨床試験を可能とする薬剤及び装置の完成に関する開発を難治性がんの治療に向けて行う。

研究開発期間

2006年度～2009年度

(2) 個別化医療実現のための技術融合バイオ診断技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

我が国が有する微細加工技術・表面処理技術といったナノテク等の強みを活かし、染色体異常を高感度、高精度かつ迅速、安価で非コード領域までを検出するゲノムアレイや解析基盤技術開発を行うとともに、全自動解析システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、BAC(染色体の断片)を用いた非コード領域を含むゲノム全領域を検出できる高精度ゲノムアレイを開発する。さらに、臨床現場において、微量サンプル(数ナノグラム)から、12時間以内に染色体異常(増幅、欠失、コピー数多型等)を、低コストかつ定量性・再現性を確保して検出ができる自動染色体異常解析シス

テムのプロトタイプを開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(3) 分子イメージング機器研究開発プロジェクト(運営費交付金)

)生活習慣病超早期診断眼底イメージング機器研究開発プロジェクト

概要

細小血管の分子レベルでの代謝機能を非侵襲で可視化する細胞代謝イメージングを実現し、代謝異常を細胞レベルで観察することにより、生活習慣病に起因する血管病変等合併症の早期の診断・治療を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、ナノテクノロジーを活用した光学基盤技術等を確立することにより、細胞やタンパク質レベルの組織診断を可能とする機器を開発する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

)悪性腫瘍等治療支援分子イメージング機器研究開発プロジェクト

概要

良性・悪性の区別も含めた腫瘍の超早期診断を実現するため、悪性腫瘍に特異的に反応する標的物質を利用することにより生体細胞の分子レベルの機能変化を抽出・検出できる機器の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、全身で3mm、局所で1mmの分解能を有する分子イメージング機器を開発する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

)新規悪性腫瘍分子プローブの基盤技術開発

「概要

分子イメージングにおいて、病変を可視化する分子プローブの開発を一層強化・促進するため、分子プローブの基盤要素技術と評価システムの開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、新規の近赤外蛍光分子プローブ及び小動物用近赤外蛍光イメージングシステムを試作し、同システムを用いて分子プローブのがん特異性を定量的に評価するための条件等を明らかにする。

研究開発期間

2008年度～2009年度

・エネルギー・資源・環境領域

ナノテクノロジーや革新的部材開発技術を駆使して、エネルギー・資源・環境等の社会的制約を克服すると同時に我が国の強みであるナノテク関連産業・部材産業の競争力を強化する。

## ( ) エネルギー制約の克服

### ( 1 ) サステナブルハイパーコンポジット技術の開発 ( 運営費交付金 ) ( 再掲 )

#### 概要

炭素繊維複合材料は、軽量、高強度等の優れた特性を有している。従来の熱硬化性樹脂を用いた炭素繊維複合材料では成形性・加工性に乏しくリサイクルが困難であったため、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維複合材料 ( CFRTP ) の開発を行う。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

#### 技術目標及び達成時期

2012年度までに、炭素繊維と熱可塑性樹脂との中間基材を開発し、高速成形技術、接合技術及びリサイクル技術を開発する。

#### 研究開発期間

2008年度～2012年度

### ( 2 ) マルチセラミックス膜新断熱材料の開発 ( 運営費交付金 ) ( 再掲 )

#### 概要

住宅やビルなどの冷暖房における大幅な省エネを実現する画期的な断熱性能を持つ壁および窓材料を、セラミックスのナノ多孔体構造やポリマー複合化構造などからなるマルチセラミックス膜アセンブリ技術によって開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

#### 技術目標及び達成時期

2011年度までに、熱貫流率 ( 熱の伝わりやすさ ) が  $0.3 \text{ W/m}^2\text{K}$  以下、壁厚さ  $10 \text{ mm}$  程度の超断熱壁材料および熱貫流率が  $0.4 \text{ W/m}^2\text{K}$  以下、光 ( 可視光 ) 透過率が  $65\%$  以上 ( Low-E ガラス使用 )、ヘイズ率が  $1\%$  以下の超断熱窓材料を実現する。

#### 研究開発期間

2007年度～2011年度

### ( 3 ) カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト ( 運営費交付金 ) ( 再掲 )

#### 概要

高純度、高密度に配向した長尺の単層カーボンナノチューブの大量合成技術を開発するとともに、これを用いた従来よりも格段にパワー ( 電力 ) と蓄電量が大きなキャパシタを開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

#### 技術目標及び達成時期

2010年度までに、単層カーボンナノチューブの高度配向技術及び大量生産技術を確立するとともに、キャパシタ製造技術を確立することで、 $20 \text{ Wh/Kg}$  の高エネルギー密度と耐久性を有する電気二重層キャパシタを開発する。

#### 研究開発期間

2006年度～2010年度

(4) 革新的省エネセラミクス製造技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

小型炉設備で生産可能な小型セラミック中空ユニットを複数組みあわせることで、これまでその製造が難しかった複雑形状かつ大型セラミクス部材を省エネで製作することができる革新的なセラミック部材製造技術を開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術目標及び達成時期

2013年度までに、高機能化された小さな精密ブロックを立体的に組み上げ、高効率で接合、一体化をし、複雑形状や大型の部材を製造可能とする革新的なプロセス技術の基盤を確立し、高耐性部材、高温断熱部材及び高比剛性部材の試作を行う。

研究開発期間

2009年度～2013年度

(5) 革新的ガラス溶融プロセス技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

プラズマ等による高温を利用し瞬時にガラス原料をガラス化することにより、極めて効率的にガラスを気中で溶融(インフライトメルティング法)し省エネに資する革新的ガラス溶融プロセス技術を開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、インフライトメルティング法により原料を溶解する技術、カレットをガラス原料として利用するため高効率で加熱する技術、カレット融液とインフライトメルティング法による原料融液とを高速で混合する技術を開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(6) 高温超電導電力ケーブル実証プロジェクト(運営費交付金)(再掲)

概要

革新的な高効率送電技術を確立して高温超電導ケーブルの実用化を促進するため、工業生産プロセスで実用化レベルに達している高温超電導線材(DI-BSCCO等)を活用し、首都圏の系統に接続する実証試験及び評価を行う。

なお、本事業は、発電用施設による電気の供給の円滑化を図る観点から行うものである。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、200MVA級の中間接続部を有した三心一括型高温超電導ケーブルを、冷却装置や保護装置などの付帯設備とともに66KV実系統に接続して、12ヶ月以上の長期連系試験を行うことによって総合的な安全性や信頼性を実証する。

研究開発期間

2007年度～2012年度

#### (7) 発電プラント用超高純度金属材料の開発(運営費交付金)(再掲)

##### 概要

超高純度金属材料を発電設備の蒸気配管等に実用化することを目指し、高純度金属材料の高度化に向けた低コスト・量産化製造技術を開発し、実使用環境における超高純度金属材料の耐久性試験等を行う。

なお、本事業は、発電用施設における電気の供給の円滑化を図る観点から行うものである。

##### 技術目標及び達成時期

2009年までに、不純物総量100ppm未満、溶解量数100kg以上の低コスト・量産化技術製造技術を開発するとともに、製造された超高純度材料が発電プラントの各種機器に適用でき、本材料の持つ優れた特性を長期に亘って発揮できることを確認する。

##### 研究開発期間

2005年度～2009年度

#### (8) セラミックリアクター開発(運営費交付金)(再掲)

##### 概要

低温域かつ高効率なエネルギー変換を可能とする次世代型セラミックリアクターの実現のため、世界最高効率の燃料電池マイクロセルの集積構造技術等の開発を行う。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

##### 技術目標及び達成時期

2009年度までに、新電解質材料の適用や電極反応の高効率化等による、低温作動時(650以下)での出力性能を向上させる材料技術と共に、マイクロセルの集積構造化や精緻なインターフェース構築のための製造プロセス技術を開発。そして、これらの技術を統合することにより、次世代型セラミックリアクターとしてのプロトタイプモジュール実証(出力性能2kW/L等)を行う。

##### 研究開発期間

2005年度～2009年度

#### ( ) 資源制約の克服

##### (1) 希少金属代替材料開発プロジェクト(運営費交付金)

##### 概要

ハイテク製品の製造に不可欠であり世界的な需給逼迫が懸念されるレアメタル(タングステン、インジウム、ディスプロシウム)について、ナノテクノロジー等の最先端技術を活用して、代替材料開発・使用量削減を行う。なお、平成21年度からは、これまでの対象3鉱種に加えて、白金、セリウム、テルビウム等も研究開発の対象とする。

##### 技術目標及び達成時期

タングステン、インジウム、ディスプロシウムについては2011年度までに、白金、セリウム、テルビウム等については2013年度までに、使用原単位について現状と比較して削減ができる製造技術を開発し、ユーザー企業、大学等の外部機関に対して機能

評価のためにラボレベルで提供（試料提供）できる水準に至るまでの技術を確立することを目標とする。また、製品の機能や製造コストは現状と同等であることを少なくとも維持することを前提とする。

〔対象元素〕

- ・超硬工具向けタングステン（W）
- ・透明電極向けインジウム（In）
- ・希土類磁石向けディスプロシウム（Dy）
- ・排ガス浄化向け白金族（Pt）
- ・精密研磨向けセリウム（Ce）
- ・蛍光体向けテルビウム、ユーロピウム（Tb、Eu）

研究開発期間

2007年度～2013年度

## （ ）環境制約の克服

### （1）グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発

概要

化学品等の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、原材料・資源の多様化・有効利用、更に、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品等を製造するための必要なGSC（グリーン・サステナブルケミストリー）プロセスを開発する。

技術的目標及び達成時期

2015年度までに、有害な化学物質を削減できる又は使わない革新的な製造プロセス及び化学品の開発、廃棄物、副生成物を削減できる革新的な製造プロセス及び化学品の開発、資源生産性を向上できる革新的な製造プロセス及び化学品の開発を行う。

研究開発期間

2008年度～2015年度

### （2）革新的マイクロ反応場利用部材技術開発\*（運営費交付金）（再掲）

概要

マイクロリアクター、ナノ空孔などの精密反応場を利用し、反応分子の自由な運動を活性種レベルで制御した革新的な化学反応プロセスと新機能材料創成技術の確立を目指す。さらに、マイクロリアクターとナノ空孔反応場の組み合わせ、各反応場とマイクロ波等のエネルギー供給手段との組み合わせにより協奏的反応場を構成し、さらなる高効率生産等を可能にする基盤技術を開発する。これらの技術の確立により、反応システムの小型化、多段プロセスの簡略化等を通じた化学産業の製造工程等の省エネルギー化を図る。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、マイクロリアクター技術、ナノ空孔技術を軸とし、これらに更にマイクロ波、超臨界流体等のエネルギー供給手段を組み合わせた協奏的反応場を構成



することにより、これまでにない革新的な化学反応プロセスを確立し、新機能材料創成技術を実現する。さらに、これらの技術を用いて高性能・高機能電子材料、医薬中間体などの部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

### (3) 循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト(運営費交付金)

概要

我が国で発見された光触媒技術の新産業分野開拓を目指し、サイエンスにさかのぼることにより、紫外光のみならず、可視光レベルでの性能・機能の飛躍的な向上のための技術基盤を構築する。これにより、従来では困難とされてきた医療関連分野や住宅建材分野、環境関連分野等に光触媒技術を導入し、光触媒の最大のメリットである自然エネルギーを利用した安心・安全な環境を提供できる技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、材料レベルで紫外光応答型2倍、可視光応答型10倍の感度向上を達成し、その高感度光触媒を適用した薄膜プロセス技術の基盤技術を確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

### (4) 高感度環境センサ部材開発\*

概要

ダイオキシンをはじめとする極微量有害有機物質を超高感度で安価かつ簡易に計測するために、高感度セラミックセンシング材料を用いた環境センサーを開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、ダイオキシン類、エストラジオール及びビスフェノールAについて、 $0.001 \text{ ng} \cdot \text{ml}$ の濃度において有意な電気信号として検出し得る小型・携帯型計測器に挿入可能な寸法のセンサ部材の開発を目標とする。

研究開発期間

2006年度～2010年度

### (5) 次世代高信頼性ガスセンサ技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

一酸化炭素中毒やガス漏れなどのガス事故を限りなくゼロに近づけるため、センサ素子のナノレベルでのメカニズム解析及び開発設計を行い、コードレスで高信頼性を有する次世代高信頼性ガスセンサ(COセンサ・メタンセンサ)を開発する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、最先端のナノテクノロジー及びMEMS技術を導入し、電池駆動で5年以上の長寿命、高信頼性(数百ppm以下の故障率)、低コストなCOとメタンのセンサを開発する。

研究開発期間

2008年度～2011年度

### ・材料・部材領域

極めて広範囲な産業領域に波及する材料・部材領域について、ユーザー製造業等との連携（川上・川下連携）を促進し、高度な部材産業群の「すり合わせ力」を一層強化する。

#### （1）鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発（運営費交付金）（再掲）

##### 概要

プラント、構造物や自動車等の革新的な高効率化、省エネルギー化、長寿命化、安全・安心化を図るため、最新の科学的知見を導入し、鉄鋼材料及び鋼構造体を超高機能化する基盤的研究開発を行う。具体的には、高強度鋼、高機能鋼の実用化拡大の基盤となる（1）高級鋼厚板（高強度鋼、極低温用鋼、耐熱鋼）溶接部の信頼性・寿命を大幅に向上する溶接施工技術（高密度・清浄熱源溶接技術）、及び金属組織制御技術を基本とする材料技術（クリーブ破壊及び水素破壊の機構解明等を踏まえた）の開発、（2）部材の軽量化を図るために強度、加工性等の最適機能傾斜を付与する機械部品鍛造技術（駆動部材の信頼性確保のための耐疲労破壊特性の向上を踏まえた）の開発を行う。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

##### 技術目標及び達成時期

2011年度までに、高級鋼厚板（高強度鋼・極低温用鋼・耐熱鋼）の溶接を予熱・後熱なしに可能とする溶接技術と材料技術を開発するとともに、傾斜機能部材の鍛造技術を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

#### （2）超ハイブリッド材料技術開発（運営費交付金）

##### 概要

従来実現が不可能と考えられていた相反する複数機能（トレードオフ機能）を両立できる材料を、異種素材の組合せ（ハイブリッド化）により実現するための技術を開発する。要素技術として、異種材料間の界面挙動をシミュレーション技術等により解明し、ナノレベルよりもさらに微小な原子・分子レベルでのハイブリッド化構造・配列制御のための合成技術を開発する。従来の単一材料では実現困難であったトレードオフの性能を引き出すことで、自動車用構造材料、パワーデバイス用材料、光学材料等を出口イメージとした、高機能革新部材製造に必要な技術基盤を開発する。

##### 技術目標及び達成時期

2011年度までに、電気・電子材料、光学材料、その他工業材料について従来材料では実現できなかった相反機能を解消するとともに、市場評価が可能な成果物を供試し、市場（ユーザー）から、客観的な実用化研究開発課題を抽出する。また、単なる相反機能の解消ではなく、相反機能を制御・実現する技術を開発する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

( 3 ) 先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発 \* ( 運営費交付金 )

概要

電界紡糸や溶融紡糸等により創製される極微細な繊維状材料に対してナノオーダーの成形加工や微細な界面加工ならびに複合化することで材料を高機能化した革新的部材を創出する。高機能新材料を求めるユーザーの要望を満たす繊維の極微細加工と高次複合化を解決する基盤技術開発を行う。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、電界紡糸法による繊維高機能化、大型装置化技術およびナノ溶融分散紡糸法による超極細炭素繊維製造技術を開発し、これら基盤技術を活用して、高性能・高機能電池用部材、高性能・高機能フィルター用部材、高性能・高機能医療衛生用・産業用部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

( 4 ) 次世代光波制御材料・素子化技術 \* ( 運営費交付金 ) ( 再掲 )

概要

ガラス材料に関する精密モールド技術を確立し、機能性の高い光波制御素子を低コストで生産できるプロセス技術を開発することで部材の小型化・高機能化を図りつつ、省エネを実現する。

なお、本事業は、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

技術目標及び達成時期

2010年度までにサブ波長レベルの微細構造をガラス表面にモールド成形する技術を実現し、実装可能な具体的なデバイスを作製する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

( 5 ) 高機能複合化金属ガラスを用いた革新的部材技術開発 ( 運営費交付金 )

概要

複合化金属ガラス(金属ガラスマトリックス中に第二相として微結晶や微粒子または微小空隙等を分散させたもの)を創製して、次世代高密度記録媒体、超微小モータ用部材および高強度・高導電性電気接点部材を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、複合化金属ガラス合金を創製し、従来の金属ガラス単層合金の持つ優れた特徴に加えて、塑性加工性、硬磁気特性、高電気伝導性等を付与する。この複合化金属ガラスの新規特性を用いて、従来の金属ガラス単層合金では為しえなかった革新的部材の開発を行い、さらに多様な工業製品に応用することで、我が国産業の優位性を確保する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

( 6 ) マグネシウム鍛造部材技術開発プロジェクト\* ( 運営費交付金 )

概要

マグネシウム合金部材について、製品歩留まりが高く、高耐疲労性を付与する鍛造技術の開発を行う。また、循環型素材としてのマグネシウム合金部材の特性を活かし、リサイクル材の鍛造用ビレット化に係る課題抽出を行う。当該技術開発により、マグネシウム鍛造部材製造技術の基盤を構築し、我が国の家電、自動車等の川下産業の競争力の強化に不可欠な高度部材を供給する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに高強度・高耐疲労・加工性に優れたマグネシウム鍛造技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

・ 共通基盤領域

ナノテクノロジー、部材分野の研究開発に必要な加工・計測・解析技術等の共通基盤の確立とともに、リスク不安に対処したリスク管理手法を開発し、社会に貢献する産業化の支援を相互的に推進する。

( 1 ) ナノ粒子の特性評価手法開発 ( 運営費交付金 )

概要

ナノ粒子のキャラクタリゼーション、計測技術の確立とともに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びナノテクノロジーによるリスク不安に対処したリスク管理手法を開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、生体影響等評価手法、暴露評価手法及びリスク評価手法を開発し、ナノ粒子のリスク評価及び管理の考え方の提言を行う。

研究開発期間

2006年度～2010年度

注：\*印のある研究開発プロジェクトは、2006年度より開始された新産業創造高度部材基盤技術開発の一環として実施しているもの。

## 5. 政策目標の実現に向けた環境整備（関連施策）

ナノテクノロジーは、情報通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなどの分野における科学技術の進歩や課題解決に貢献する重要な技術シーズである。そのため、ナノテクノロジーの研究開発と一体となった関連施策を実施することで、その成果を市場に出していくことが重要である。主な関連施策を、以下に示す。

### 〔技術戦略マップ〕

- ・NEDO及び経済産業省では、技術戦略マップを策定、毎年改訂し、ナノテクノロジー・部材分野の将来の方向性を見定めながら、合理的かつ効果的な研究開発プロジェクトを推進している。また、技術戦略マップを活用して、多様な連携（川上川下の垂直連携、異業種間の水平連携など）による研究開発を促進、支援し、当該分野の技術革新を促進している。

### 〔サンプル提供・実用化促進〕

- ・NEDOでは、実施するナノテクノロジー関連の研究開発プロジェクト成果のサンプルを対象として、それらを活用した用途の開発、実用化ないし製品化提案を有する企業とのマッチングを図ることで、プロジェクトの事業化を促進する取組みを実施している。

### 〔標準化〕

- ・経済産業省では、ナノテクノロジー関連の研究開発成果を社会及び市場等に普及するための環境整備として、ナノテクノロジーの標準化活動（ISO/IEC、JIS）を推進している。

### 〔広報〕

- ・ナノテクノロジーに関する先端技術及び製品等の世界最大の展示会である「nano tech」が毎年日本で開催されている。

### 〔社会受容〕

- ・ナノテクノロジーの産業化の推進とともに、ナノ粒子のキャラクタリゼーション技術や人の健康や環境に及ぼす影響等の潜在的な課題に関する知見を蓄積する等のナノテクノロジーの社会受容に対する取組みを推進している。
- ・経済産業省では、2006年度から「ナノ粒子の特性評価手法開発」を開始し、工業ナノ粒子の有害性評価手法、また、そのリスク評価手法の確立を目標としたプロジェクトを開始しているところ。
- ・OECDでは、2006年9月、化学品委員会に工業ナノ材料作業部会（WPMN）が設置され、代表的な14種の工業ナノ材料について、試験計画の合意と試験実施を目的とする「スポンサーシッププログラム」が実施されている。スポンサーシッププログラム対象物質のうち、カーボンナノチューブ（単層、多層）、フラーレンの3物質については日本が中心となって担当し、「ナノ粒子の特性評価手法開発」等の成果で貢献している。

### 〔人材育成〕

- ・経済産業省では、「製造中核人材育成事業」を実施しており、産学連携による波及効果の高い人材育成プログラムを開発、実践している。ナノテクノロジー関連の人材育成プログラムも複数実施している。

（例）ナノテク製造中核人材の養成プログラム

概要：情報家電、燃料電池、ロボット、医療機器、バイオ等の応用分野において、その産業の基盤と創出を支える中堅企業を対象として、「基礎加工技能・技術、特殊な要素技能・技術に習熟し、製造技術の高度化を図る人材」及び「豊富なナノ加工プロセスの知識や先端機器を使いこなすノウハウ等を習熟し、製造現場の技能・技術を統括できず人材」を育成するもの。

- ・ N E D O では、我が国の産業技術の発展のため、先端分野や融合分野の技術を支える人材の育成と、人的交流の面から産学連携を促進するための「場」の形成を促進する取組みを実施している（N E D O 特別講座）。具体的には、優れた成果を生み出しつつあり、大学が技術の中核となっている研究開発プロジェクトをコアプロジェクトとし、そのプロジェクトリーダーの所属大学に拠点を設置し、関連技術の人材育成、人的交流の拡大、周辺研究の実施を行うもの。ナノテクノロジー関連の研究開発プロジェクトも複数実施している。

〔関係機関との連携〕

- ・ ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち新材料・新構造ナノ電子デバイスプロジェクト、希少金属代替材料開発プロジェクトにおいては、文部科学省との合同会議を設置するなど、連携しつつプロジェクトを推進している。

〔他省庁との連携〕

- ・ 総合科学技術会議 / 連携施策群において、「ナノバイオテクノロジー」「ナノテク研究推進と社会受容」等が設置され、関係省庁と連携して実施している。

## 6．研究開発の実施に当たっての留意事項

事業の全部又は一部について独立行政法人の運営費交付金により実施されるもの（事業に（運営費交付金）と記載したもの）は、中期目標、中期計画等に基づき、運営費交付金の総額の範囲内で、当該独立行政法人の裁量によって実施されるものである。

## 7．改訂履歴

- (1) 平成12年12月28日付け制定。
- (2) 平成14年2月28日付け制定。材料ナノテクノロジープログラム基本計画（平成12・12・27工総第16号）は、廃止。
- (3) 平成15年3月10日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成14・02・25産局第8号）は、廃止。
- (4) 平成16年2月3日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成15・03・07産局第1号）は、廃止。
- (5) 平成17年3月31日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成16・02・03産局第7号）は、廃止。
- (6) 平成18年3月31日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成17・03・25産局第4号）は、廃止。
- (7) 平成19年4月2日付け制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成18・03・31産局第13号）は、廃止。
- (8) 平成14年2月28日付け制定。
- (9) 平成15年3月10日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成14・02・25産局第9号）は、廃止。
- (10) 平成16年3月7日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成15・03・07産局第5号）は、廃止。
- (11) 平成17年3月31日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成16・03・07産局第5号）は、廃止。
- (12) 平成18年3月31日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成17・03・25産局第3号）は、廃止。
- (13) 平成19年4月2日付け制定。革新的部材産業創出プログラム基本計画（平成18・03・31産局第14号）は、廃止。
- (14) 平成20年4月1日付け、ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画制定。ナノテクノロジープログラム基本計画（平成19・03・20産局第1号）および革新的部材プログラム基本計画（平成19・03・19産局第4号）は、本イノベーションプログラム基本計画に統合することとし、廃止。
- (15) 平成21年4月1日付け制定。ナノテク・部材イノベーションプログラム基本計画（平成20・03・24産局第1号）は、廃止。

(ナノテク・部材イノベーションプログラム)  
「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」基本計画

環境部  
電子・材料・ナノテクノロジー部

## 1. 研究開発の目的・目標・内容

### (1) 研究開発の目的

我が国の化学品製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。製造に際しては、有害な添加物(ハロゲン、重金属等)の利用、過度の高機能化追求に伴うプロセスの多段化等によるエネルギー消費の増大、中間工程における廃棄物の大量排出、リサイクルに不向きな製品の大量廃棄(廃棄処分場の不足等)などが問題となっている。一方、生産に必要な多くの原材料等は限られた産出国からの輸入に頼らざるを得ない状況にあり、今後、将来にわたって安定的に化学品が製造できるか危惧されている。さらに、欧州ではR o H S 指令、REACH規制の導入や中国などでの自主的な化学物質排出規制の制定など、化学品の製造に関連する環境対策が世界的に強化されている。

このような背景の下、我が国の全産業の基幹となる化学品を持続的に生産、供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却して、持続的な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築が急がれる。そこで、これら資源、エネルギー、環境の制約問題を克服し、高機能な化学品の持続的製造を可能とする基盤技術の確立を目指し、『部材分野の技術戦略マップを活用し、将来の部材の基盤技術の方向性を見定め、材料関係者だけでなく多様な連携による基盤技術開発の支援で、部材分野の技術革新を促進すること』を目的とした「ナノテク・部材イノベーションプログラム」に位置付けて本事業を実施する。また、資源生産性向上を目指すことを提言した「新経済成長戦略のフォローアップと改訂」(平成20年9月19日閣議決定)においても「地球温暖化、世界的な資源の需給逼迫に対応して、抜本的な省エネ、省資源技術の確立を目指すべく、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発を推進する。」こととされている。

本事業では、化学品の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、更に、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学製品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス(以下「GSCプロセス」という)の研究開発を行う。想定される研究開発課題としては、i)有害な化学物質を削減できる、又は使わない、ii)廃棄物、副生成物を削減できる、iii)資源生産性を向上できる、等による独創的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目的とする。これにより、我が国全体の産業競争



力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードした持続可能な産業構造への貢献が期待できる。

## (2) 研究開発の目標

本研究開発では、既存の化学品等の製造において、これまでにないシンプル化(高い原子効率)、クリーン化、原材料・資源の多様化・有効利用が実現できる新規プロセスや既存の化学品に比べて、使用から廃棄にわたるライフサイクルにおいて、大幅な省エネ効果、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等が実現できる新規な化学品の製造等、今後、持続的に製造可能となるプロセスイノベーション、マテリアルイノベーションに資する革新的な研究開発を行う。研究開発目標は下記のとおりである。

### 【研究開発目標】

- ①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：
  - ・ハザードの大きな溶媒、化合物等の使用に対して大幅な削減が見込めること。
  - ・ライフサイクルにわたり大幅な省エネ効果、安全性、軽量化、長寿命化等に大幅な改善が見込めること。
- ②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：
  - ・e-ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)の大幅な低減、廃棄物、排水量等に対して大幅な削減が見込めること。
  - ・ライフサイクルにわたり大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)向上、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。
- ③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：
  - ・石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離など、大量エネルギー消費に関わる単位操作のプロセスにおいて大幅な消費エネルギー削減が見込めること。
  - ・ライフサイクルにわたり大幅なりサイクル率(カスケードリサイクル含む)、安全性、軽量化、長寿命化等の大幅な改善が見込めること。
- ④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発：
  - ・化学品に使用される石油由来原料について、気体原料や植物由来原料等への大幅な転換・多様化が見込めること。
  - ・ライフサイクルにわたり大幅な二酸化炭素の排出の抑制が見込めること。

上記項目において顕著な効果が期待できる目標を達成するとともに、他の項目(性能、コスト等)に対しても既存のプロセス、化学品の製造に対して同等レベル以上であること。なお、研究開発項目①～④に関する具体的な研究開発テーマの研究開発目標は、別紙の研究開発計画において設定するものとする。

## (3) 研究開発の内容

本研究開発は、社会状況、「グリーン・持続可能なケミストリー技術戦略ロードマップ」を勘案して独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、「NEDO」という。)及

び経済産業省が協議して政策的に重要と判断した研究開発テーマを優先的に実施する。具体的には、化学品等の製造プロセスの中でシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等の観点から、①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発、②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発、③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発、④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発を委託により実施する。なお、研究開発項目①～④に関する具体的な研究開発テーマについては、別紙の研究開発計画に基づいて実施するものとする。

## 【研究開発項目】

### [委託事業]

#### ①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発：

ハザードの大きな溶媒等を削減、又は使わないクリーンプロセス及び有害物質を含まない化学品を開発するために必要な水溶性触媒、無溶媒、親水性溶媒、相間移動触媒、有機合成の触媒化等を利用した革新的な技術を開発する。

- ・「水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術」

#### ②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発：

副原材料、廃棄物を大幅に削減できるクリーンプロセス、又はシンプルプロセスを利用した化学品を開発するために必要な酸化反応、エステル化等に利用できる新規触媒による革新的な技術を開発する。

- ・「新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」
- ・「高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術」

#### ③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発：

石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離等に対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために必要な触媒、膜材料、分離材料、吸着剤、選択加熱法による革新的な技術を開発する。

- ・「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」
- ・「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」
- ・「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」
- ・「微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発」

#### ④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

気体原料を高効率に有効利用する技術や植物由来原料から有用な化合物を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物から高機能化部材を製造するプロセスの開発を行い、全体システムとして高度化・多様化する革新的な技術を開発する。

- ・「気体原料の高効率利用技術の開発」
- ・「植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発」
- ・「高機能化部材製造プロセスの開発」

## 2. 研究開発の実施方式

### (1) 研究開発の実施体制

研究開発項目①及び②は、経済産業省により、企業、大学等（委託先から再委託された研究開発実施者を含む。）から公募によって研究開発実施者が選定され、共同研究契約等を締結する研究体が構築され、平成20年度より委託により実施されている。平成21年度よりNEDOが本研究開発を運営・管理するに当たっては、平成20年度の進捗状況を踏まえた研究開発内容・計画及び実施体制の妥当性について、外部有識者による審議を含めた評価を行った上で最適な研究開発体制を構築し、委託して実施する。さらに、研究開発項目③及び④については、平成21年度よりNEDOが、単独ないし複数の原則、本邦の企業、大学等の研究機関（原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等（大学、研究機関を含む）の特別の研究開発能力、研究施設等の活用、又は国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から公募によって研究開発実施者を選定後、共同研究契約等を締結する研究体を構築し、委託して実施する。

共同研究開発に参加する各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルを最大限に活用することにより効率的に研究開発推進を図る観点から、委託先決定後にNEDOが指名する研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を研究体に置き、その下に研究者を可能な限り結集して効率的な研究開発を実施する。

### (2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、研究体ごとにプロジェクトリーダーを設置し、担当範囲を明確にする。また、NEDOは、経済産業省及びプロジェクトリーダー等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。具体的には、プロジェクトリーダー、委託先機関等からのヒアリングにより、開発目標に対する成果状況などの報告を受けるほか、自ら当該分野の国内外における技術開発動向の調査や技術マップの調査・更新を行い、次年度の業務委託の可否や、実施内容、予算規模の見直しを図る。優れた研究成果を上げている研究体に対しては、研究加速についても弾力的に対処するなど予算の効果的配分に努める。また、成果の早期達成が可能と認められた研究体については、期間内であっても研究を完了させ、実用化へ向けた実質的な研究成果の確保と普及に努める。

④「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」については、個別の研究体毎に、研究開発責任者を設置する。また、NEDOは、経済産業省及び研究開発責任者等と密接な関係を維持し、更には、国内外の類似する技術開発の把握に努め、本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行う。

## 3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成21年度から平成27年度までの7年間とする。なお、社会的な要請、緊急性を勘案して、新規テーマの追加、研究実施期間を延長する場合もある。

平成20年度から経済産業省により「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」として実施された研究開発項目①、②については、平成21年度よりNEDOの事業として平成23年度まで実施する。

なお、研究開発項目②については平成23年度までに、従来のハロゲン等を含む酸化剤に対して、クリーンな酸化剤である過酸化水素の活用を実現するために三元系触媒反応プロセスを確立し、選択的な酸化が容易な単純な構造の多官能オレフィンを高効率で酸化することで、電子部材等の商品化につながる化合物合成の実用化にめどをつけた。しかし、平成23年度までに実用化にめどをつけた過酸化水素酸化技術では、加水分解し易い構造の多官能オレフィンについては実用化に要する水準までは酸化できない。これら高難度基質を高反応率、高選択率で酸化する酸化触媒プロセスの開発と、これを用いた廃棄物、副生成物を抜本的に削減できる触媒反応プロセス及び化学品の開発を行うことで、ハロゲン化物等の有害な化学物質を用いないクリーンな酸化プロセスの適用範囲を一層拡大させるため、平成24年度に一部を追加的に実施する。

研究開発項目③-1～3については、平成21年度よりNEDOの事業として平成25年度まで実施する。研究開発項目③-4については、平成24年度から平成27年度までの計画とする。「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号）」により実施した研究開発項目④については、平成22年度補正予算（第1号）等による追加予算の充当に伴い、研究内容の見直し及び期間延長を行い平成21年度から平成24年度までの計画とする。平成24年度以降の目標・計画については、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、見直しを行う。

#### 4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、研究開発テーマ（研究開発項目①、②、③）ごとに中間評価を事業開始3年目（5年以上の研究期間を有する研究開発テーマ、③-4は除く）に、事後評価を終了年度の次年度にそれぞれ外部有識者により実施する。④については、制度評価指針に基づき、制度評価を終了年度の次年度に、原則、内部評価により実施する。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

#### 5. その他の重要事項

##### (1) 研究成果の取扱い

NEDOは、研究開発実施者に対して、研究成果の広範な導入・普及に努めるものとする。

##### (2) 知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備又は標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、普及促進策としての国内外の強制規格の把握・対応、及び標準化戦略

について、初期の段階からその必要性を十分に確認・検討した上で、必要な標準案の提案等を積極的に行う。

### (3) 知的財産権の帰属

研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、全て受託者に帰属させることとする。

なお、開発したシステムの事業化を見据えた知財戦略を構築し、適切な知財管理を実施する。

### (4) 基本計画の変更

NEDOは研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、研究開発動向、産業技術政策動向、第三者による評価結果、研究開発費の状況、当該研究開発の進捗等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うことができるものとする。

### (5) 根拠法

本プロジェクトは独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第1項第一号ニ及び第二号に基づき実施する。

### (6) その他

①～④以外の研究開発テーマで、社会状況等の緊急性を勘案して、産業競争力強化、大きな波及効果が期待できる革新的なプロセス及び化学品に関する研究開発についても実施する場合がある。なお、研究開発目標は共通基盤技術、実用化技術の確立の点から十分なものと想定されるが、本事業では数多くの独創的なGSCプロセスによる高機能な素材・部材製造に関する研究開発テーマの提案が期待されることから、適宜、最新の技術情報、有識者のヒアリング等を通じて柔軟に研究開発目標の変更を行う。また、①～④以外の研究開発を実施する場合には、①～④に対する研究開発目標と同等以上とし、顕著な効果(副生成物削減、未利用/低品位資源の活用、長寿命化、省エネ化、軽量化、リサイクル率向上等)が期待できる数値目標を立てることとする。

## 6. 基本計画の改訂履歴

平成21年 3月、制定。

平成21年12月、「明日の安心と成長のための緊急経済対策(平成21年度補正予算(第2号))」に係る研究開発項目④追加による改訂。

平成22年 8月、加速に伴い、(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-2の達成目標を修正。

平成23年 1月、平成22年度補正予算第1号による研究開発項目④-4、④-5追加による改訂。

平成23年 7月、根拠法改正に伴う改訂。

平成23年10月、中間評価の結果に基づき、(別紙)研究開発計画の研究開発項目③-1の内容を修正

平成24年 3月、③-4追加による改訂。

平成24年 9月、研究開発項目②の一部追加実施に伴う改訂。

平成25年 2月、研究開発項目③-1の目標修正、研究開発項目④の期間修正、評価に関する事項修正、業務方法書の改正による改訂。

## (別紙) 研究開発計画

研究開発項目①「有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発」

### 1. 研究開発の必要性

安全性が高い溶媒（水、アルコール等）で機能する触媒反応や無溶媒反応は、従来有機溶媒中で行われてきた化学品製造プロセスを代替することで、有害な有機溶媒の使用量を抜本的に改善することが期待できる技術である。しかしながら、これら新規反応の多くは、ラボスケールの研究開発段階にあり、工業プロセス化を進めるためには、水、アルコール等での触媒活性、選択性の更なる向上、触媒寿命・耐久性の向上、生成物と触媒との分離・精製技術及びスケールアップ等の生産システム化に向けた基盤技術の開発が必要である。

本研究開発では、水、アルコール等で機能する触媒を利用することでハザードの大きい有機溶媒等を使用しないクリーンな生産システムを実現するための共通基盤技術の確立を行う。

### 2. 研究開発の具体的内容

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

#### (1) 水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術

現状の工業プロセスにおいては、有機合成反応は有機溶媒中で行われている。これを環境に優しい水、アルコール等の溶媒に置き換えることで環境負荷の大幅な削減が期待できる。これまでも水系で機能する新規な触媒が開発されてきているものの、その多くはラボスケールの実験結果であり、生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていない。本研究開発では、水、アルコール等で機能する触媒の活性、選択性及び耐久性の向上、分離回収・再生技術、触媒製造技術等の実用化生産システム化に向けた共通基盤技術を確立する。

### 3. 達成目標

#### (1) 水、アルコール等で機能する触媒の高機能化、回収・再生及び製造に関する共通基盤技術 中間目標（平成21年度末）

##### ①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上

- ・水、アルコール等で機能し、反応率70%以上、選択率70%以上の触媒プロセスを開発する。

##### ②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する共通基盤技術

- ・反応物から触媒及び生成物を効率的に回収する反応システムを設計し、ラボスケール装置により、生産量(処理量)0.1kg～10kg/日以上を達成する。
- ・水、アルコール等で機能する新規触媒反応プロセスに関する試設計、開発を行う。

#### 最終目標（平成23年度末）

##### ①水、アルコール等で機能する触媒の活性・耐久性向上

- ・水、アルコール等で機能し、反応率80%以上、選択率90%以上の触媒プロセスを開発す

る。

②触媒反応プロセス、分離回収・再生技術に関する実用化基盤技術

- ・生産量（処理量）10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。



## 研究開発項目② 「廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発」

### 1. 研究開発の必要性

昨今、化学品を製造する有機合成反応では、e-ファクター(副生成物量(=産業廃棄物量)/目的生成物量)が10～100以上と、生産に伴う大量の廃棄物を排出しているため、無害化処理に多大なコストが掛かっている。数多くの有機合成反応を触媒反応に置き換えることが出来れば、これまでの大量の廃棄物を大幅に削減することが可能となる。しかしながら、有機合成反応を触媒反応に置き換える場合、金属活性種を担体に担持しても、十分な活性、選択性を保持できるか、担持触媒からの金属種の流出を十分抑えることができるか、といった問題の解決が重要となる。今後、ますます高まるであろう環境規制の強化に対応するためにも、より安定性、耐久性(長寿命)に優れ、かつ高活性、高選択性を有する触媒とその固定化技術及び新規な固定化触媒を用いて高付加価値生産に寄与できるプロセス技術の開発が必要である。一方、化学産業における酸化プロセスは全化学プロセスの30%を超える重要な基幹プロセスであるものの、ハロゲン等を含む有害な廃棄物を大量に排出するプロセスとなっている。したがって、これまでにないクリーンで難易度の高い高選択酸化触媒が開発されれば、精密化学品や電子材料等の普及に伴い、ますます需要が見込まれるオレフィン類やケトン類を含む化合物における特定の官能基を、選択的に酸化することによる高付加価値な化学品が合成できるばかりでなく、大幅な廃棄物の削減を実現することができる。しかしながら、これらの高性能触媒による工業プロセス化に向けては、新規な高性能触媒の開発ばかりではなく、触媒回収・再生技術やスケールアップなど生産プロセスに関する基盤技術の確立も重要となる。

本研究開発では、(1) 新規な触媒固定化技術 (2) 高選択酸化触媒反応による廃棄物、副生成物を抜本的に削減できる革新的プロセス及び化学品の開発のための共通基盤技術の確立を行う。

### 2. 研究開発の具体的内容

#### (1) 新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

触媒を利用した化学プロセスが抱える問題点として、触媒として利用している金属の反応場への流出、生成物への混入、及び反応で劣化した触媒(希少金属を含む)の大量廃棄が挙げられる。回収・再使用可能な新規な固定化技術により、これらの多くの問題が解決されることが期待できる。本研究開発では、高活性、高選択かつ再生可能な新規な固定化触媒の開発、更に開発された新規な触媒を使った実用化プロセスに関する設計・開発等に関する共通基盤技術を確立する。

#### (2) 高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術

オレフィン類やケトン類の選択酸化反応は化学品やポリマー材料の合成において極めて重要なプロセスであるが、選択酸化反応の制御は技術的に困難であり、多くの副生成物(廃棄物)が発生するプロセスとして知られている。ここでは、ハロゲン化物等の有害な化学物質を原料に用いない高活性、高選択性を有する酸化触媒の開発、触媒回収・再生技術やスケールアップ等の生産システム化に向けた共通基盤技術を確立する。

### 3. 達成目標

(1) 新規な触媒固定化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術  
中間目標 (平成21年度末)

- ①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発
  - ・反応率70%、選択性70%、溶出金属回収率90%以上。
- ②新規な固定化触媒によるラボスケールでの生産
  - ・ラボスケール装置により、生産量0.1kg～10kg/日以上を達成する。

最終目標 (平成23年度末)

- ①高活性、高選択性かつ再生可能な新規な固定化触媒プロセスの開発
  - ・反応率80%、選択性90%、溶出金属回収率98%以上。
- ②新規な固定化触媒による実用化プロセスに関する設計・開発
  - ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

(2) 高選択酸化技術による生産プロセス技術に関する共通基盤技術  
中間目標 (平成21年度末)

- ①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発
  - ・オレフィン類やケトン類に対する選択酸化触媒プロセスを開発する。なお、オレフィン類の選択酸化反応では反応率70%以上、選択率70%以上、ケトン類の選択酸化反応では反応率60%以上、選択率70%以上とする。
- ②高性能触媒によるラボスケールでの生産
  - ・ラボスケール装置により、生産量0.1kg～10kg/日以上を達成する。

最終目標 (平成23年度末)

- ①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発
  - ・オレフィン類やケトン類に対して高活性、高選択性を有する酸化触媒プロセスを開発する。なお、オレフィン類の選択酸化反応では反応率80%以上、選択率90%以上、ケトン類の選択酸化反応では反応率80%以上、選択率80%以上とする。
- ②高性能触媒による実用化プロセスに関する設計・開発
  - ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

平成24年度追加実施目標 (平成24年度末)

- ①高性能触媒による高活性、高選択性酸化触媒プロセスの開発

- ・加水分解しやすい構造の多官能オレフィンに対して高活性、高選択性を有する酸化触媒プロセスを開発する。これら高難度基質の選択酸化反応では反応率80%以上、選択率80%以上とする。

②高性能触媒による実用化プロセスに関する設計・開発

- ・生産量10kg～数t/日以上を想定し、ベンチスケール装置により、実用化規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-1 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」  
(触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

国内の化学プラントにおける省エネ率は世界最高レベルであるものの、全産業に占めるエネルギー使用量は鉄鋼業に次ぐ27%と膨大であり、1980年代以降は横ばい状況が続いている。将来、国内の化学産業が持続的に高付加価値な機能性化学品(セミバルク、ファイン)を安定的に供給するためには、クリーンかつ省エネで石油化学品を生産できる革新プロセスの開発が求められている。現在、ナフサ接触分解は、エチレン、プロピレン、ブテン、BTX等の石油化学品を生産するための基幹プロセスであるが、現行技術では原料ナフサを850℃程度の熱分解で生産しており、この工程での消費エネルギー量は、化学産業全体の16%(石油化学産業全体の30%強)を占めるに至っている。今後も長期間にわたりエチレンセンターが日本のみならず世界的に化学産業の中核的存在であると見込まれることから、ナフサ接触分解プロセスにおいて、革新的な高効率、省エネルギー化を図り、資源生産性の向上を図ることができるようになれば、2030年以降においても化学産業における産業競争力、国際競争力の強化につながることを期待できる。

本研究開発では、ナフサ分解プロセスにおいて、石油化学品の高収率、高選択、省エネルギー化が可能となる新規な触媒を用いた接触分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

2. 研究開発の具体的内容

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

(1) 触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発

現状のナフサ分解では、触媒は用いられておらず、熱分解でエチレン、プロピレン、ブテン、BTX等を生産している。このプロセスは、反応温度、反応時間、反応器の構造、フィード、経済性等により収率、選択性が制限され、大量のエネルギー投入を必要とするため、このプロセスを触媒化プロセスに転換することができれば、収率や選択率の改善、プロセスの低温化(省エネルギー化)等が期待できる。これまでにも、国内外で触媒の開発やナフサ接触分解の研究開発が行われてきたものの、実用化に至ったものはなく商用生産プロセスを指向した技術開発は十分に行われていないのが現状である。

本研究開発では、新規触媒によるナフサ接触分解を実用化するため、触媒の開発・評価を行い、触媒の性能向上、触媒劣化メカニズムの解析を行うことにより長寿命化を図る。ナフサ分解から得られる目的生成物に対する収率、選択性を高めるとともに、プロセス内のエネルギーバランス、分離工程におけるエネルギー消費の最適化を行い、既存熱分解プロセスを代替し得る、触媒を用いたナフサ分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

3. 達成目標

(1) 触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発  
中間目標(平成23年度末)

①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

- ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。

上記4成分への収率63%以上(対熱分解比5%向上)又は、エチレン、プロピレンへの収率47%以上(対熱分解比5%向上)とする。

- ・触媒寿命については、再生後の初期活性90%以上を達成する。

②高性能触媒によるラボスケールでの生産

- ・ラボスケール装置により、ナフサ処理量0.2kg/日以上を達成する。

これらにより平成23年度末までに、触媒の開発・評価を行い、ナフサ接触分解プロセスにおける最適な反応運転条件を決定する。

最終目標（平成25年度末）

①高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

- ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。

上記4成分への生成物収率66%以上(対熱分解比10%向上)又は、エチレン、プロピレンの収率50%以上(対熱分解比10%向上)とする。

- ・触媒寿命については、再生5回後の初期活性90%以上を達成する。
- ・触媒の反応・再生については、再生サイクル(連続反応時間)48時間、再生時間8時間を達成する。

②高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発

- ・国内外で稼動している実プラントレベルの生産量を想定し、セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量：5kg/日以上を達成し、実証規模プロセスの概念設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-2 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」  
(規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発)

1. 研究開発の必要性

産業分野の約30%超のエネルギーを消費している化学・石油関連産業では、そのうち約40%のエネルギーが、分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されている。そのために両産業分野では長年にわたって効率改善に努力し、その技術は高度に洗練され、改善効果は頭打ちになっている。こうした背景にあって、更なる大規模な省エネルギー化を達成するためにはアプローチ手法の革新的転換が必要であり、それを可能にするための現在考え得る唯一の技術が膜分離技術である。

本研究開発では、

耐水性・耐熱性が必要なイソプロピルアルコール／水混合物分離

耐水性・耐酸性・耐熱性が必要な酢酸／水混合物分離

を対象とし、以下の基盤技術研究開発を行う。

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

③-2-3 モジュール化技術の開発

③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

2. 研究開発の具体的内容

③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

(1) 分離膜製造基盤技術

- ・ 産業界において実用化ニーズの高いイソプロピルアルコール脱水用分離膜を開発する。あわせて、工業的ニーズの高い酢酸脱水用分離膜を開発する。
- ・ モルデナイト (MOR型)、ZSM-5 (MFI型)、Y型 (FAU型) などの各種規則性ナノ多孔体膜合成条件を把握する。
- ・ 水熱反応の条件 (反応温度、圧力、原料組成、濃度等) と規則性ナノ多孔体膜の構造及び化学組成の関係を系統的に調べるとともに、膜の分離能を評価し、両者を比較検討して膜組織を制御するための要因を明らかにする。
- ・ 構造欠陥のない分離膜の合成方法を確立する。
- ・ 工業需要を満たすため、製造設備の制御因子 (反応器の形状、加熱・加圧方法、結晶母液供給方法等) について明らかにする。

(2) 分離膜評価技術

- ・ 分離特性を支配する構造要因を明らかにする手法を開発する。
- ・ 複雑な膜形状を有する分離膜の構造解析を支援するため、評価用モデル膜を用いて、分離膜の構造と分離特性の関係を明らかにする。
- ・ 分離膜の分離・吸着特性評価法を開発し、膜製造プロセスの開発を支援する。

### ③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

#### (1) セラミックス多孔質基材の開発

研究開発項目③-2-1の目標分離性能を達成するために必要なセラミックス多孔質基材特性（形状精度、表面平滑性、蒸気透過性、最適細孔径、機械的強度、耐化学特性等）を満足する基材を開発する。具体的には、原料の材質、粒子形状及びサイズ等の適正化と基材作製技術（成形、乾燥、焼成）等の改良により、高性能なセラミックス多孔質基材を開発する。

#### (2) 多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

膜を集積化した構造を持つ多チャンネル型大面積基材を作製するための押出成形、乾燥、焼成技術を開発する。安定した基材品質を維持する作製プロセスと評価技術を開発する。多チャンネル型基材においては内管被覆となるので、内管被覆がしやすい(種結晶が付きやすい)内管表面の構造を具備する多チャンネル型基材を開発する。

### ③-2-3 モジュール化技術の開発

#### (1) 管状基材を用いたモジュール化技術

研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発された分離膜部材を用い、接合部の熱的・化学的・物理的安定性を保持しつつ管状基材を複数本束ねたマルチエレメントの格納形状を決定し、その有効利用率を最大にする格納容器設計をする。

#### (2) 多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

多チャンネル型基材を格納容器に接続できるよう、使用条件に耐えるシール材料の選定及びその塗布方法を開発する。

#### (3) 膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

膜のモジュール化技術を支援するための膜分離解析シミュレーターの開発のため、規則性ナノ多孔体分離膜の分離膜特性（透過度、分離係数）を定量的に表現するための数学モデルの導出、分離膜特性の透過分離挙動の解析シミュレーターの開発、膜モジュールシミュレーターの開発、膜モジュール設計手法と設計ツール等の開発を行う。

### ③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

#### (1) 実環境評価検討

- ・ 分離膜モジュールを、実稼動しているイソプロピルアルコール製造プラントの蒸留塔に付設し、イソプロピルアルコールと水の混合実流体で分離試験をし、実用化技術の確立に向けての課題を抽出する。その際、分離流体の組成、単位面積あたりの処理量、モジュールの差圧等の実用化技術の開発に必要となるデータを収集する。
- ・ 連続運転試験に必要な監視・データ記録システムを構築し、上述のデータを収集する。
- ・ 得られたデータを基に、プロセスシミュレーションを用いて分離プロセスを設計する。

#### (2) プロセスシミュレーターの開発

- ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象とし、エネルギー効率や機器サイズを検討可能なプロセスシミュレーターを開発する。
- ・ 開発したプロセスシミュレーターを用いて、開発目標とする分離膜を想定した高効率・低コ

スト分離プロセスを設計する。

- ・ 既存の蒸留システムのプロセスフローに対して、分離膜モジュールを導入した場合のプロセスフローを想定し、ケーススタディーにより、分離膜モジュールを組み合わせた場合のプロセスシステムの最適化や、既存の蒸留プロセスと比較した場合の省エネ化、低コスト化を定量的に評価する。
- ・ 上記検討結果を、適宜膜開発にフィードバックし、分離膜製造基盤技術の最適化を図る。

### 3. 達成目標

#### ③-2-1 分離膜製造基盤技術及び分離膜評価技術の開発

##### (1) 分離膜製造基盤技術

イソプロピルアルコール脱水用：

中間目標（平成23年度末）

現行の市販無機膜の水の透過度が $1 \sim 8 \times 10^{-9} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ であるのに対し、同透過度が $8 \times 10^{-8} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数100以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成25年度末）

水透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数200以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

また併せて、研究開発項目③-2-2で開発される多チャンネル型管内壁の内部表面上に規則性ナノ多孔体薄膜を製膜することにより分離膜を製造する技術を開発する。

酢酸脱水用：

中間目標（平成23年度末）

水透過度 $8 \times 10^{-9} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が100以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

最終目標（平成25年度末）

水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ m o l} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が200以上であり、耐酸性を有する分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。

##### (2) 分離膜評価技術

中間目標（平成23年度末）

- ・ 膜組織と分離特性の関係及び膜組織と合成条件の関係を明らかにする。
- ・ 開発材の支援を可能とする評価法を確立する。
- ・ 分離特性を支配する構造欠陥を評価するための評価法を確立する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 評価技術を高度化し、より微細な構造解析を可能とする技術を確立する。
- ・ 実環境評価によって試作材に関する技術課題を抽出し、それらを解決するための指針を示す。

#### ③-2-2 分離膜用セラミックス多孔質基材の開発

##### (1) セラミックス多孔質基材の開発



中間目標（平成23年度末）

- ・ 水熱法等のケミカルプロセスによる分離膜製膜技術及びイソプロピルアルコール及び酢酸の脱水プロセス条件下で大幅な強度劣化の生じない多孔質材料を開発する。
- ・ 目標分離性能を実現する分離膜を担持可能な細孔径、蒸気透過性、表面平滑性、耐化学特性を有する基材を開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ イソプロピルアルコール及び酢酸の脱水分離膜として長期使用した際に、大幅な強度劣化が生じない多孔質材料を開発する。

#### （2）多チャンネル型セラミックス多孔質基材の開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 内管表面構造を制御する製造技術を開発する。
- ・ 多チャンネル型基材 長さ1m（管状 外径30mm）当たり0.2 m<sup>2</sup>の膜面積を実現する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 種結晶が均一に付着しやすい内管表面構造を有する多チャンネル型基材の製造技術を開発する。
- ・ 多チャンネル型基材 長さ1m（管状 外径30mm）当たり0.3 m<sup>2</sup>の膜面積を実現する。

### ③-2-3 モジュール化技術の開発

#### （1）管状基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成23年度末）

マルチエレメントモジュールを想定し、モジュール化した際に、研究開発項目③-2-1、③-2-2で開発する分離膜性能（透過度、分離係数）を最大限に引き出すためのマルチエレメント格納容器の設計をし、その構造実現に必要な要素技術を見極める。

最終目標（平成25年度末）

検討項目③-2-1で開発する分離膜特性（透過度、分離係数）の60%以上を有するモジュール製造のための基盤技術を確立する。

#### （2）多チャンネル型基材を用いたモジュール化技術

中間目標（平成23年度末）

使用条件に耐えるシール材料を選定する。

最終目標（平成25年度末）

管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

#### （3）膜分離解析モデル・シミュレーターの開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 分離膜の簡易的な1次元モデル・シミュレーターを開発する。
- ・ 膜モジュールシミュレーター開発のベースとなる3次元解析用モデルを開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 膜モジュールの設計手法を開発し、設計ツールを開発する。
- ・ 管状型膜モジュールシミュレーター及び多チャンネル型膜モジュールシミュレーターを開発

する。

### ③-2-4 試作材の実環境評価技術の開発

#### (1) 実環境評価検討

中間目標（平成23年度末）

- ・ 開発する分離膜モジュールの性能を十分に引き出せるサイズを確定し、配置場所、流体の流路方向、気体状態を維持するための効率的な保温、液体発生時の対策等を考慮し、モジュールの製造とリンクさせた実環境試験フローを設計する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 200時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。
- ・ プロセスシミュレーションにより、膜分離システムを組み込んだ分離プロセスを提案する。

#### (2) プロセスシミュレーターの開発

中間目標（平成23年度末）

- ・ 既存の蒸留システムに分離膜モジュールを組み合わせたHybridなプロセスシステムを対象としたプロセスシミュレーターを開発する。

最終目標（平成25年度末）

- ・ 既存の蒸留システムとのエネルギー効率、コストの比較を容易に行えるようなシステムを開発する。
- ・ プロセスシミュレーターを用いて、イソプロピルアルコール系を対象として最適な高効率・低コスト分離プロセスを設計する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

研究開発項目③-3 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」  
(副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発)

1. 研究開発の必要性

現在、産業分野から排出される3.2億t-CO<sub>2</sub>/年のうち、約20%が化学工業から排出されている。化学プロセスでは、加熱や蒸留に伴う燃料消費でのCO<sub>2</sub>発生がある一方で、化学反応に伴う低濃度の副生ガスとしてのCO<sub>2</sub>発生がある。いずれの場合においても、希薄、低温、低圧レベルで発生するため、CO<sub>2</sub>の分離は化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に回収することが可能であっても、従来技術では経済性の観点から困難を極めている。同様に他の化学プロセスでも低濃度の副生ガスとしてN<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等が発生している場合があり、これらの低濃度の副生ガスを取り除くために大量のエネルギーが消費されている。これらの低濃度の副生ガスは、分離、濃縮されれば、汎用の基礎化学品へ転換、CO<sub>2</sub>削減と資源制約からの脱却という我が国の抱える2つの課題を同時に解決することが期待できる。

本研究開発では、多孔性金属錯体等のような革新的な材料を用いて、燃焼や化学反応に伴う低濃度の副生ガス(以下「副生ガス」という。)を、低温、低圧で効率よく吸着、脱離する技術を開発し、高濃度に濃縮された副生ガスにより有用な化学品をクリーンに生産するための基盤技術の確立を行う。

2. 研究開発の具体的内容

(1) 副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。

副生ガスの回収は、化学吸着、物理吸着、膜分離等により技術的に可能であるものの、現在使用されている化学吸着材料では、脱離プロセスで高温エネルギーが必要であったり、物理吸着材料や膜分離材料では、吸着量が小さかったり、分子透過に伴う膜設計が困難であったりと、現状では、基礎基盤的な開発段階にある。

本研究開発では、化学プロセス、石油化学プロセス等の生産プロセスから発生する副生ガス(主としてCO<sub>2</sub>)を、マイルドな条件で効率よく吸着、脱離することで、高濃度に濃縮された副生ガスを、①高純度、②低コスト、③低エネルギーで精製できる革新的な材料を開発し、濃縮された副生ガスを原料として有用な化学品をクリーンに生産できるプロセスにつなげる。

3. 達成目標

(1) 副生ガスの高効率分離・精製プロセス基盤技術開発

中間目標(平成23年度末)

①副生ガスの分離・精製材料開発

- ・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしてのCO<sub>2</sub>等を高濃度(95%以上)に濃縮でき、かつ高選択に分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス(CO<sub>2</sub>等)を吸着・脱離できる新規材料(副生ガスの吸着エネルギーが40kJ/

m o l 以下、分離度 (吸着相と気相における目的成分のモル分率比) が 1 5 0 以上である材料) を開発する。

②副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・ 9 5 % 以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が 6 0 % 以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。

最終目標 (平成 2 5 年度末)

①副生ガスの分離・精製材料開発

- ・副生ガスの分子サイズに合わせた多孔性金属錯体等の分子設計を行い、副生ガスとしての C O<sub>2</sub> 等を高濃度 (9 9 . 9 % 以上) に濃縮でき、かつ高選択分離する材料を開発する。具体的には、現在実用されているゼオライト、活性炭等の分離材料に比べて低い操作エネルギーで高選択的に副生ガス (C O<sub>2</sub> 等) を吸着・脱離できる新規材料 (副生ガスの吸着エネルギーが 3 0 k J / m o l 以下、分離度 (吸着相と気相における目的成分のモル分率比) が 3 0 0 以上である材料) を開発する。

②副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・ 9 9 . 9 % 以上に濃縮された副生ガスを原料として、目的生成物の選択率が 8 0 % 以上となる化学プロセスに関する試設計を行う。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

## 研究開発項目③-4 「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」

### (微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発)

#### 1. 研究開発の必要性

化学産業のCO<sub>2</sub>排出量は我が国産業中第2位（全排出量の約5%）であり、このうち約16%が石油化学プラントで排出されているが、製造プロセスの他産業廃水の処理に伴って多大なエネルギーが消費され、発生する大量の汚泥処理も含め大量のCO<sub>2</sub>発生源となっている。

このため、本研究開発では、廃水中の有機物を微生物が分解する際に生ずる電気エネルギーを効率よく取り出し、廃水処理システム自体の運転に活用し、併せて汚泥の大幅削減を図るための微生物燃料電池の実用化に必要な基盤技術を開発する。

#### 2. 研究開発の具体的内容

##### (1) 微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発

研究開発目標を達成するため、ベンチスケールの微生物燃料電池を開発し、実証試験を行って安定した廃水処理、省エネルギーのための運転技術を確立する。具体的には、下記の内容の研究開発を実施する。

##### ①触媒の開発

微生物燃料電池のカソード（陽極）に適した安価な酸素還元触媒の開発、及び微生物アノード（陰極）の電気化学的解析を行う。

##### ②カソードの開発

安価な電極基板材料を開発することにより、ベンチスケールの微生物燃料電池のカソード用空気拡散電極を開発する。

##### ③アノードの開発

微生物親和性が高く安価な電極基板材料を開発することにより、ベンチスケールの微生物燃料電池のアノードを開発する。

##### ④微生物制御技術の開発

電流生成微生物の代謝経路の網羅的解析を行って、廃水に適合した発電微生物集団を迅速に形成させる技術、及び微生物集団を安定に機能させるための技術を開発する。

##### ⑤効率化システムの開発

廃水処理前後工程を考慮した効率化システムの開発を行う。

##### ⑥実証試験

①～⑤で開発した小型実証装置（1立方メートル程度）を用い、安定した廃水処理、省エネルギー化を実証し、安定した廃水処理、省エネルギーのための最適な運転技術を確立する。

#### 3. 達成目標

##### (1) 微生物触媒による創電型廃水処理基盤技術開発

最終目標（平成27年度末）

開発した小型実証装置（1立方メートル程度）により、廃水処理率が現行の活性汚泥処理と同等以上で、かつエネルギー消費が20%以下となることを確認する。

なお、本研究開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立すること。

## 研究開発項目④ 「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」

### 1. 研究開発の必要性

化学製品の大半は石油由来の原料から製造されており、これは現在の石油消費量の約20%を占める。将来的に、石油資源自体の供給リスクを克服して、持続可能な低炭素社会を実現していくためには、化学製品の製造において使用される石油由来原料を石油以外の原料へ転換・多様化していくことが必要である。

そのためには、汎用的に入手可能な原料、例えば、気体原料（メタン、水素、二酸化炭素等）や非可食性植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）から有用な化合物を省エネルギー・高効率に製造するプロセスの開発やそれらの化合物の利用を促進する技術の開発を行い、化学品原料の転換・多様化を可能とする全体システムとして製造プロセスの高度化・多様化を実現し、ライフサイクルにわたる二酸化炭素の排出の抑制及び化学産業・化学製品のグリーン化を図っていく必要がある。

### 2. 研究開発の具体的内容

#### (1) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発

研究開発目標を達成するため、具体的に下記の内容の研究開発を実施する。本研究開発では、将来的な実用化を念頭に置き、出発原料から化合物、更には高機能化部材までの全体システムとして高機能化、低コスト化、省エネルギー化、高効率化の観点から、製造プロセスの高度化・多様化に資する技術開発を行う。そのために、個別の出発原料である気体原料（メタン、水素等）を選択的に分離・貯蔵等することにより、化合物の合成等への利用を促進する技術や植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）から有用な化合物（中間体、モノマー、ポリマー等）を合成するプロセス及びこれらのプロセスから得られる化合物や既存の非化石由来原料から得られる化合物を用いた高機能化部材を製造するプロセスの開発を行う。

具体的には、以下の研究開発を行う。

#### ④-1 気体原料の高効率利用技術の開発【平成21～22年度】

・石油由来原料に代えて、気体原料（メタン、水素等）の選択的な分離・貯蔵等により、化合物の合成等への利用を促進する基盤技術の開発を行う。

#### ④-2 植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発【平成21～22年度】

・石油由来原料に代えて植物由来原料（糖類、アルコール類、有機酸、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等）を使用することにより有用な化合物を省エネルギー・高効率に合成するプロセスの基盤技術の開発を行う。

#### ④-3 高機能化部材の製造プロセスの開発【平成21～22年度】

・④-1、④-2 で得られる化合物や既存の非石油原料由来の化合物を用いた新規ポリマー製造プロセスの開発やこれらの化合物を用いた材料化プロセスの開発を行い、化学品原料の転換・多様化を促進する高機能化部材の開発を行う。

平成22年度補正予算(第1号)等による追加予算の充実に伴い、本プロジェクトの研究項目④-4、④-5の追加及び期間延長を行う。

#### ④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発【平成22～24年度】

④-1 及び既存の転換・多様化プロセスを組み合わせ、石油由来原料からの転換・多様化を、より多角的に進めるため、豊富に存在する気体（メタン、水素、二酸化炭素等）の利用技術の開発を行う。具体的には、高効率な分離・精製技術等により、従来は原料としての利用が困難であった低品位の気体（バイオメタン等の混合ガス）を利用するための分離・精製プロセスや、既存のプロセスと比較して、低環境負荷で、かつ、総合的に二酸化炭素排出量の低減が可能となる気体原料を利用した新規製造プロセスの開発を行う。

本技術開発により、コストあるいはその他の要素（不純物低減、二酸化炭素低減等）が既存プロセスと比較して優位なものとなり、将来的な石油資源からの置き換えを可能とし、化学品原料の転換・多様化を実現する。

#### ④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発【平成22～24年度】

④-2、④-3 及び既存の転換・多様化プロセスを組み合わせ、非可食性植物由来原料から化合物・部材までを省エネルギー・高効率に製造する一貫生産プロセスの開発を行う。

開発する製品・部材はセルロース、ヘミセルロース、リグニン、油脂等の特徴をいかした製品・部材やポリエステル、ポリアミド等の含酸素系樹脂等の製造するプロセスであり、原料の構造的な特徴をいかすこと等により、分離・精製や成形・加工のプロセスを含めて、省エネルギー・高効率に製造できるプロセスを開発する。

開発するプロセスは既存の石油系から製造するプロセスよりも省エネルギーであり、石油由来のものを代替することによる二酸化炭素の削減効果を含めて、低炭素社会の実現に貢献する。また、開発する製品・部材については、既存の石油由来の製品と同等以上の性能・コストであり、将来的な普及により、大規模に化学品原料の転換・多様化を実現する。

本研究開発は、幅広いプロセスが対象となるため、テーマ選定に当たっては、開発の難易度、研究開発実施体制、実現可能性、2020年及び2030年の市場創出効果、原料転換の効果及び二酸化炭素削減効果を総合的に判断する。

### 3. 達成目標

#### (1) 化学品原料の転換・多様化プロセス技術開発

平成22年度補正予算(第1号)等による追加予算の充実に伴い、本プロジェクトの研究内容の見直し及び期間延長を行う。それに伴い、従来の最終目標を平成22年度末目標とし、新たに平成23年度末目標及び24年度末目標を設定する。目標・計画については、平成24年度以降の研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、見直しを行う。

#### 平成22年度末目標

##### ④-1 気体原料の高効率利用技術の開発

- ・省エネルギー・高効率利用技術の可能性の実証

##### ④-2 植物由来原料から化合物を合成するプロセスの開発

- ・省エネルギー・高効率合成プロセスの可能性の実証

##### ④-3 高機能化部材製造プロセスの開発

- ・新規ポリマー製造プロセスの可能性の実証



・新規の材料化プロセスの可能性の実証

なお、本研究テーマは「明日の安心と成長のための緊急経済対策（平成21年度補正予算（第2号））の一環で短期間に実施するため、詳細な目標については採択者が決定した後、NEDO、研究開発責任者及び採択者との間で協議の上、実施期間において実現可能なものを定めるものとする。

平成23年度末目標

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発

気体原料を用い、従来の石油由来原料から製造されるものに対して、市場での競争力のある基盤技術としての可能性を実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

・低品位な気体原料（混合ガス）から高品位な基幹化学品を製造するための分離・精製等の基盤技術の開発を行い、併せて製造プロセスへの適用条件の検討により、得られる基幹化学品が現行品に対して、特性・コスト面等で同等以上となる可能性を示す。

・気体原料から基幹化学品等を合成する新規製造プロセスの基盤技術の開発を行い、併せて製造プロセスへの適用条件の検討により、得られる基幹化学品等が、既存製品、プロセスと比較して、環境負荷を低減し、二酸化炭素削減が可能となる見通しを示す。

④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発

非可食性植物由来原料から化合物・部材までを従来の石油由来から製造されるものよりも省エネルギー・高効率であり、市場でのコスト競争力のある一貫生産プロセスの可能性を実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

・植物由来原料からポリエステル、ポリアミド等のポリマーを合成するプロセスの開発を行い、ポリマーの試作・評価を行うとともに、スケールアップを行うための課題を抽出することにより、代替するポリマーと比較して、性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

・セルロース、リグニン、油脂等の植物由来原料の特徴をいかした材料化プロセスの開発を行い、自動車、家電等に材料の試作・評価を行うことにより、要求される基礎特性を満たすことを確認するとともに、部材を製造するための課題を抽出することにより、代替する実部材と比較して、性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

平成24年度末目標

④-4 気体原料の化学品原料化プロセスの開発

気体原料を用い、従来の石油由来原料から製造されるものに対して、市場での競争力が見込めるレベルの実証を行う。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・低品位な気体原料から基幹化学品を製造する分離・精製プロセスの開発において、スケールアップ評価により量産時の課題を整理し、特性・コスト面等で市場での競争力が見込める生産プロセスの試設計を行う。
- ・気体原料を利用した基幹化学品等を合成する新規製造プロセスの開発において、スケールアップ評価により量産時の課題を整理し、既存プロセスと比較して、環境負荷を低減し、二酸化炭素削減が可能となる生産プロセスの試設計を行う。

#### ④-5 植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発

非可食性植物由来原料から化合物・部材までを省エネルギー・高効率に製造する一貫生産プロセスであり、市場でのコスト競争力のあるプロセスの確立が見通せるレベルを実証する。

具体的には、以下のいずれかのレベルを達成すること。

- ・植物由来原料からポリエステル、ポリアミド等のポリマーを合成する製造プロセスのスケールアップに必要な要素技術の開発を行い、代替するポリマーと比較して、性能・コスト面での優位性を確認する。
- ・セルロース、リグニン、油脂等の植物由来原料の特徴をいかした材料を用いた自動車、家電等へ適用する部材の製造・加工プロセスの開発を行い、代替する実部材と比較して、性能・コスト面での優位性を確認する。

本開発終了後、実用化技術として、コスト低減、早期の市場導入に対して大きな寄与が期待できる技術レベルを確立することとする。

なお、詳細な目標・計画については採択者が決定した後、NEDO、研究開発責任者及び採択者との間で協議の上、実施期間において実現可能なものを定めるものとする。

# グリーン・サステイナブル ケミストリー（GSC）分野

（持続的社會のための環境共生化学）

我が国の素材・部材製造産業は、国際的に高い技術力と競争力を有し、経済社会の発展を支えているが、地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中で様々な課題を抱えてもいる。製造に際しては、有害な添加物（ハロゲン、重金属等）の利用、過度の高機能化追求に伴うプロセスの多段化等によるエネルギー消費の増大、中間工程における大量の廃棄物排出、リサイクルに不向きな製品の大量廃棄（廃棄処分場の不足等）などが問題となっている。一方、生産に必要な多くの原材料等は限られた産出国からの輸入に頼らざるを得ない状況にあり、将来にわたって安定に製造できるかどうか危惧されている。さらに、欧州での RoHS 指令、REACH 規制の導入や中国などでの自主的な化学物質排出規制の制定など、化学品等の製造に係わる環境対策が世界的に強化されている。

このような背景の下、我が国の全産業の基幹となる化学品等を持続的（サステイナブル）に生産、供給していくためには、これまでの大量消費・廃棄型生産プロセスから脱却して、持続的な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築が急がれる。そこで本ロードマップは、エネルギー、資源制約問題を克服し、環境との共生を図ると同時に生活の質の向上をめざすことで安全・安心で競争力のある持続型社会を構築するための化学技術、すなわちグリーン・サステイナブルケミストリー（GSC）を実現するために必要な要素技術を抽出し、これらの制約条件や競争力や基盤性といった観点から重要技術を選定するとともに、今後の技術の発展を描いた。

## グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術戦略マップ

### I. 導入シナリオ

#### (1) GSC 分野の目標と将来実現する社会像

化学産業は、社会のニーズに応じて有用な製品を製造し、資源の不足や枯渇と戦い、環境問題に直面しつつそれを克服してきた。

GSC とは、エネルギー、資源制約を克服して、環境との共生を図ると同時に、生活の質の向上を目指して、安全・安心で競争力のある持続可能な社会を構築するための化学技術の体系【参考資料 1：GSC 概念図】であり、今後の化学産業の発展に大きな役割が期待される。

今後の社会変化の様々な可能性【参考資料 2：GSC を推進させる 2050 年までの背景】に国家として対応できるよう、GSC を国家の将来の化学分野における戦略的テーマに据え、その競争力を担保するための目標と将来社会像について示す。

##### <将来の資源・エネルギー制約と GSC の目標>

世界的に地球温暖化防止への動きが加速している観点から、大幅な CO<sub>2</sub> 削減への対応が検討されている。産業界においても、より一層の省エネルギー、CO<sub>2</sub> 削減が求められている。この観点から化学産業としても、今まで以上に省エネルギー、CO<sub>2</sub> 削減への対応が求められる。一方、これまで依存してきた原油価格は確実に上昇していくことは避けられない。長期的には、現 OECD 諸国のエネルギー需要は、将来、人口の多いアジア・アフリカ地域に追い越されると予想される。このような状況により、今後日本は、これまでどおり高品質の原油を安定的に購入することが難しくなり、重質で硫黄や重金属等の多い低品位の原油を扱っていかなければならないと予想される。

また、原料としては、炭化水素以外の元素も重要であり、高機能部材を支えているものも多い。それらの中には、将来の枯渇が危ぶまれるものや、産出国が偏在しているものがある。これら資源の供給が政変等で止まる事態となれば、高機能部材を収益源とする日本の化学産業の競争力は、言うまでもなく、日本経済自体に打撃を与える恐れがある。希少資源の供給断絶事例は、実際に過去に起きている。

以上を鑑みると、日本としては、地球温暖化防止のために、より一層の省エネルギー技術、CO<sub>2</sub> 削減技術や資源安全保障の確保のための資源・エネルギーの効率的利用技術、リサイクル技術、代替技術が必須である。短期的には省エネルギー技術、資源リサイクル技術や、重質化・低品位化する原油をクリーンかつ効率的に利用していく技術が必要である。しかし、リサイクルにも限界があり、中期的には代替技術に移行していくこととなる。また、遠い将来には究極的な CO<sub>2</sub> 削減につながる技術や石油資源のピークが訪れることから、原料の革新的な変換技術が必要である。

##### <将来の環境との共生と GSC の目標>

持続可能な開発に関する世界首脳会議において合意されたヨハネスブルグ宣言の

2020年の目標実現に向け、引き続き、大気汚染防止、水質汚濁防止、産業廃棄物処理、土壌汚染防止を進めていくことが求められる。

一方で、欧州のRoHSやREACHに代表される化学物質規制の動きは、日本からの進出企業や輸入品への規制等を通じて我が国にも影響するものであるが、さらに中国等で類似の規制の導入を呼ぶこととなった。今後、この動きが世界に広がって「標準的」な規制になっていくのか、注視が必要である。

日本としても化審法、化管法が改正されたことを受けて、これらの規制に適切に対応するとともに、このような規制を先取りして対応しうる技術開発をしていくことが必要である。

#### <将来の生活の質の向上とGSCの目標>

将来の生活の質の向上について、短期・中期・長期に分けると次のようになる。

短期的にはまず、我々の生活環境のリスクのさらなる低減が望まれる。具体的には、衣食住におけるリスクの低減（例：シックハウス症候群への対応）、交通や通信などのもたらす環境負荷の低減、廃棄物削減（製品の再利用・長寿命化・軽量化等）等が挙げられる。

このような短期的なリスクの低減に加え、中期的にはアメニティを積極的に向上する方向に進んでいくことが望まれる。特に、今後、少子高齢化が進むことから、個人の行動を支援し、充実した暮らしができるようにしていくことが望まれる（バリアフリー化、福祉対応製品等）。

さらに、長期的には、アメニティの向上と言っても快適性や利便性の一方的な追求だけでは過去の大量生産・大量消費・大量廃棄と同じでサステナビリティを実現できないので、国のレベルでは社会経済システムの変革、個人のレベルではライフスタイルや価値観の転換が求められることとなる。

以上を鑑みると、GSCにおいても、社会ニーズに応じて快適性や利便性を実現していく際に、資源・エネルギーの浪費や環境負荷の増大を招かないような技術開発が不可欠である。

#### <将来の化学産業>

BRICs 台頭の中で国際競争は激化し、“今日のファインは明日のバルク”という状況となってくる。

日本には、ファインケミカルズを中心とする高機能部材の集積と川下産業との摺り合わせにより、強い競争力を有する分野がある。しかし、今後も継続的に、革新的なプロセス、材料を開発していく必要がある。また大規模の欧米企業と伍していくには、より広い視点を化学産業としてとらえ、産業間連携を拡大していく必要がある（これは省エネ・省資源や摺り合わせ強化にも資すると考えられる）。

いまや日本の化学企業の海外移転は不可避の流れであるが、国内はファインケミカルズの新しい技術・製品の発明のセンターとなっていく必要がある。一方で、バルク

ケミカルズは、そこからファインケミカルズが作られていく基礎原料であり、全てを海外移転していくと、生産国の事情で供給が不安定になった場合、日本の化学工業は打撃を受けることとなる。このような事態を防ぐため、バルクケミカルズも一定以上の生産を残し、その生産性を向上させていく必要がある。

#### <GSCの短期・中期・長期の目標>

以上を鑑み、エネルギー・資源・環境制約からの脱却と生活の質の向上とに向けて、GSCの短期・中期・長期の目標を置いた。

すなわち、短期的には、喫緊の問題として省エネルギー、CO<sub>2</sub>削減を考慮しながら、グリーンの方角性（廃棄物を減らす、今ある資源・エネルギーを効率的に利用）、中期的には、サステイナブルの方角性（有害物質、希少元素の代替）、さらに長期的には、グリーン・サステイナブルの方角性（快適でサステイナブルな生活を実現する新しい材料の開発、原料の革新的転換）とした。

なお、これらの目標を達成するために、プロセス(How to make)及びマテリアル(What to make)の両面でイノベーションが必要となる。特にマテリアルは、その機能によって社会の発展や生活の質の向上に直接的に貢献するものであるが、グリーン・サステイナビリティの観点からは、マテリアルを製造するときだけでなく、ユーザに使われるときの効果が重要となる。すなわち、マテリアルの場合、ライフサイクルでみたときの環境への優しさが重要となる。具体的に化学産業における、GSCの典型的な実績を例示した。【参考資料 3-1～3-3：GSCの実績例】

### (2) 研究開発の取組

研究開発の推進については、開発目標を戦略的に設定するとともに、効率的な研究開発体制の構築が重要である。特に、今後予想される様々な社会変化に対応するためには、持続的発展が可能となるプロセス及び製品のイノベーションに資する革新的な化学技術の開発を行うことが必要である。以上に鑑み、経済産業省・NEDOでは、GSCの名称を冠した我が国初の国家プロジェクト「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」を2008年度より実施するに至った。同プロジェクトの目標として、①有害な化学物質を削減できる、又は使わない革新的プロセス及び化学品の開発、②廃棄物、副生成物を削減できる革新的プロセス及び化学品の開発、③資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発、を掲げている。これらの目標を達成することにより、我が国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードしたサステイナブルな産業構造構築への貢献も期待できる。

### (3) 関連施策の取組

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の目標や将来像を実現するためには、研究開発と並行して技術を定量的に評価できる基準の開発、産学官連携、国際連携を推進する制度、体制の充実が必要である。

#### 〔基準・標準化〕

GSC の普及を図るためには、感覚に訴える言葉を発するだけでなく、定量的に技術を評価する必要がある。環境負荷、有害性・安全性、経済性・社会性という評価尺度が異なるものを、評価の目的にあわせて正しく評価する必要がある。経済産業省では、GSC の効果を正しく把握するために、グリーン・サステイナブルケミストリーネットワーク (GSCN) を通じ、GSC 賞の評価手法に取り入れるなど、実務面の評価を加えつつ、GSC 評価手法 (例えば i-Messe) の開発と標準化を推進している。

#### 〔産学官連携〕

日本における グリーン・サステイナブルケミストリーの活動を効果的かつ強力に推進するために、2000 年 3 月に化学系の学協会、独法研究機関など 25 団体によって「グリーン・サステイナブルケミストリーネットワーク (GSCN)」が設立された。ここでは、研究開発推進上の諸課題と提言、GSC 賞の贈呈、ワークショップ・シンポジウム開催、教材作成、教育支援、国際交流などを展開している。経済産業省は GSCN にオブザーバーとして参加し、GSC 賞における経済産業大臣賞の設置やシンポジウムの支援等を行っている。これら活動を通して、GSCN を産学官連携のコアのひとつとして、GSC の概念だけでなく、GSC 技術の産業界への普及を図っている

#### (4) 海外での取組

1992 年のリオ宣言を契機として持続可能な発展 (Sustainable Development) のための取組が各国で開始される中、日米欧が中心となって化学分野でのその取組は活発に活動されている。

米国では、1995 年に EPA により Green Chemistry (GC) が提案され、GC12 カ条が打ち出されている。また、GC の大統領賞が創設されている。

欧州でも、米国とほぼ時を同じくして、産業界を中心として Sustainable Chemistry が推進されている。1994 年には、CEFIC (欧州化学工業連盟) により SUSTECH が設立されている。2004 年には、CEFIC や EuropaBio (欧州バイオ産業協会) 等により、技術開発のプラットフォームとして SusChem (The European Technology Platform for Sustainable Chemistry) が設立され、2007 年以降の EU の科学技術 5 ヵ年計画 (FP7) の重点技術分野を策定することとなった。SusChem では、「製品のライフサイクルはどんどん短くなっており、スペシャリティも急速にコモディティになってしまう」との意識や、このままでは日米アジアに押されてしまうことへの危機感の下、①マテリアルテクノロジー、②反応、プロセス設計、③バイオ工業テクノロジー、④革新のフレームワークと経済的成果、の 4 分野について、目指すべき方向性 (ビジョン) が示されている。また、「Strategic Research Agenda 2005」により、具体的に技術開発すべき項目が列挙されている。

1998 年には OECD で Sustainable Chemistry (SC) 活動が開始され、日米欧が中心となって、研究開発のガイダンス作成や教育支援等が行われてきている。欧州委員会

では、規制面において持続可能な生産と消費のための実行計画を検討中、現時点ではいくつかの規制ツールや、よりソフトなボランティアプログラムを考えている。また、環境技術実行計画のもと国家レベルの環境技術のためのロードマップを現在までに 22 カ国が策定している。

### (5) 改訂のポイント

- GSC 分野の目標と将来実現する社会像において、最近の情勢を踏まえた CO2 削減の必要性について言及した。

## II. 技術マップ

### (1) 技術マップ

わが国の素材・部材産業が、全産業の基幹となる化学品等を持続的(持続可能な)に生産、供給していくためには、これまでのエネルギー大量消費・大量廃棄型生産プロセスから脱却し、かつ、地球温暖化問題、資源枯渇問題等を解決した持続可能な生産が可能なプロセスによる供給体制の構築、および、持続可能な社会に対応したマテリアルの開発が急がれる。そのためには、プロセス及びマテリアルの両面でイノベーションが必須であることから、2050 年までの中長期における両分野のイノベーションの対象となる技術課題を、目標の実現のために設定したサステナビリティに関する 4 分野、すなわち、エネルギー制約からの脱却(エネルギーと略す)、資源制約からの脱却(資源と略す)、環境との共生(環境と略す)、さらに生活の質の向上(生活と略す)に分別して収録した。また、その抽出の過程で、4 分野が相互に重なり合う領域について 4 分野共通というカテゴリーを設け、さらに全ての分野に技術の基盤として関わりをもつものを、新たに共通基盤技術として加えた。共通基盤技術は、昨年度は技術俯瞰図には基盤技術として全分野に共通の枠組みとして取り上げていたが、技術マップには載せていなかったものである。また、本年度の調査として、将来にわたり GSC 技術の波及効果の大きいと思われる分野を抽出した中で、昨年度は重要とされていなかった IT に関する 2 件の技術項目「IT 向け化学品(電子材料)」、「微細構造・精密構造形成技術」について、重要技術項目に加えた。

### (2) 重要技術の考え方

「クリーン化、シンプル化、省エネルギーを実現するための新規プロセス、マテリアルの創生につながるような国内外の革新的な要素技術」および「廃棄物の減容化、容易なりサイクル、原材料多様化を実現するための新規プロセス、マテリアルの創生につながるような国内外の革新的な要素技術」の観点から広く調査、収集され、分類された2009年度の技術テーマを踏襲し、本年度ローリング作業のベースとした。

技術項目および技術テーマの評価にあたっては、①省エネ効果、②原料多様化、③有害物質削減量、④廃棄物排出減、⑤温室効果ガス削減効果、⑥生活向上度の6つの指標からなる「グリーン・サステナブルケミストリー(GSC)評価」および①市場規模、



②付加価値率、③コスト削減、④機能向上、⑤他分野への波及効果の5つの指標からなる「産業競争力・創設力評価」を活用した。また、選定された重要技術項目について俯瞰図を作成し、安全・安心で競争力のある持続型社会を構築するための化学技術の役割をわかりやすく表現した。以下は、各分野で抽出した各分野における26件の重要技術項目の一覧である

○ エネルギー

- ・ グリーン製造化学プロセス
- ・ 熱エネルギー高効率変換利用技術
- ・ 再生可能エネルギー
- ・ 高効率水素製造
- ・ IT向け化学品（電子材料）

○ 資源

- ・ 低品位資源利用技術
- ・ 次世代蓄電材料技術
- ・ 稀少金属の有効利用と代替材料技術
- ・ 非枯渇性資源の化学品・材料化
- ・ 易リサイクル加工用材料とプロセス
- ・ CO<sub>2</sub>分離・回収・利用技術
- ・ 微細構造・精密構造形成技術

○ 環境

- ・ ハザード管理されたハロゲン製品
- ・ 製造工程廃棄物・副生物の大幅削減
- ・ 環境負荷が小さい製品
- ・ 環境負荷が小さい加工プロセス
- ・ 革新的燃焼による大気環境の保全

○ 生活

- ・ 日用品の快適性向上と低消費化
- ・ 食の安全と量の確保
- ・ 快適な省資源型ロングライフ住宅
- ・ 容易で安全な医療・介護と身体機能補助

○ 4分野共通

- ・ 輸送システム（低環境負荷・高利便性交通輸送システム）
- ・ 水（良質な水資源確保システム）

○ 共通基盤技術

- ・ 分析化学
- ・ 計算科学

- ・ 環境評価

### (3) 改訂のポイント

- 昨年度の技術マップには載せていなかった技術項目の「共通基盤技術」とそれに関する技術テーマを加えた。
- 本年度の GSC 技術の展望として議論した 6 テーマの中で、IT 関連分野をその一つとし、これに該当する技術項目、技術テーマを新たに重要項目、重要技術テーマに加え、他と同様グレー、ローズ色で示した。
- その他には、研究課題について、適宜追加をおこなった。

## Ⅲ. 技術ロードマップ

### (1) 技術ロードマップ

技術マップに記載した技術テーマの中で各重要技術項目における重要技術テーマとして選定したのに関して「GSC 評価」、および「産業競争力・創設力評価」を実施した。評価方法は 2009 年度のデータを参考に 3 段階で再評価を実施した。その結果をレーダー図に示し、技術ロードマップとともに各頁ごとにまとめて掲載した。また「技術の概要」と「技術優位性」についても解説し、技術内容理解のための助けとした。

当該テーマが中期（2020 年以降）、長期（2030 年以降）のいずれの時間軸を前提にしたものであるかを考慮し、記述にもできうる限り反映させた。また、基礎研究から事業化・市場導入の間に必然的に経由する数段階の状況を、現時点で可能な範囲でイメージとして示せるよう心がけた。

### (2) 改訂のポイント

- 重要技術項目毎に対象となる重要技術テーマを 1 ページにまとめ、内容を理解しやすいものとするを狙った。配置としては 2050 年までの技術ロードマップを中心に置き、以下の 4 つの説明のための欄を更新した。
- 各欄の内容は次のとおりであり、評価項目の更新にあわせて、新たな評価を行い、レーダー図を更新した。
  - 「技術の概要」：重要技術テーマについて概要を説明
  - 「技術優位性」：重要技術テーマについての日本あるいは、日本企業の国際的な優位性についてコメント
  - 「GSC 評価」：各重要技術テーマについて 3 段階で各項目につき技術評価し、その結果をレーダー図に表すと同時にコメント
  - 「産業競争力・創設力評価」：産業競争力や創設力について 3 段階で各項目について評価し、その結果をレーダー図に表すと同時にコメント

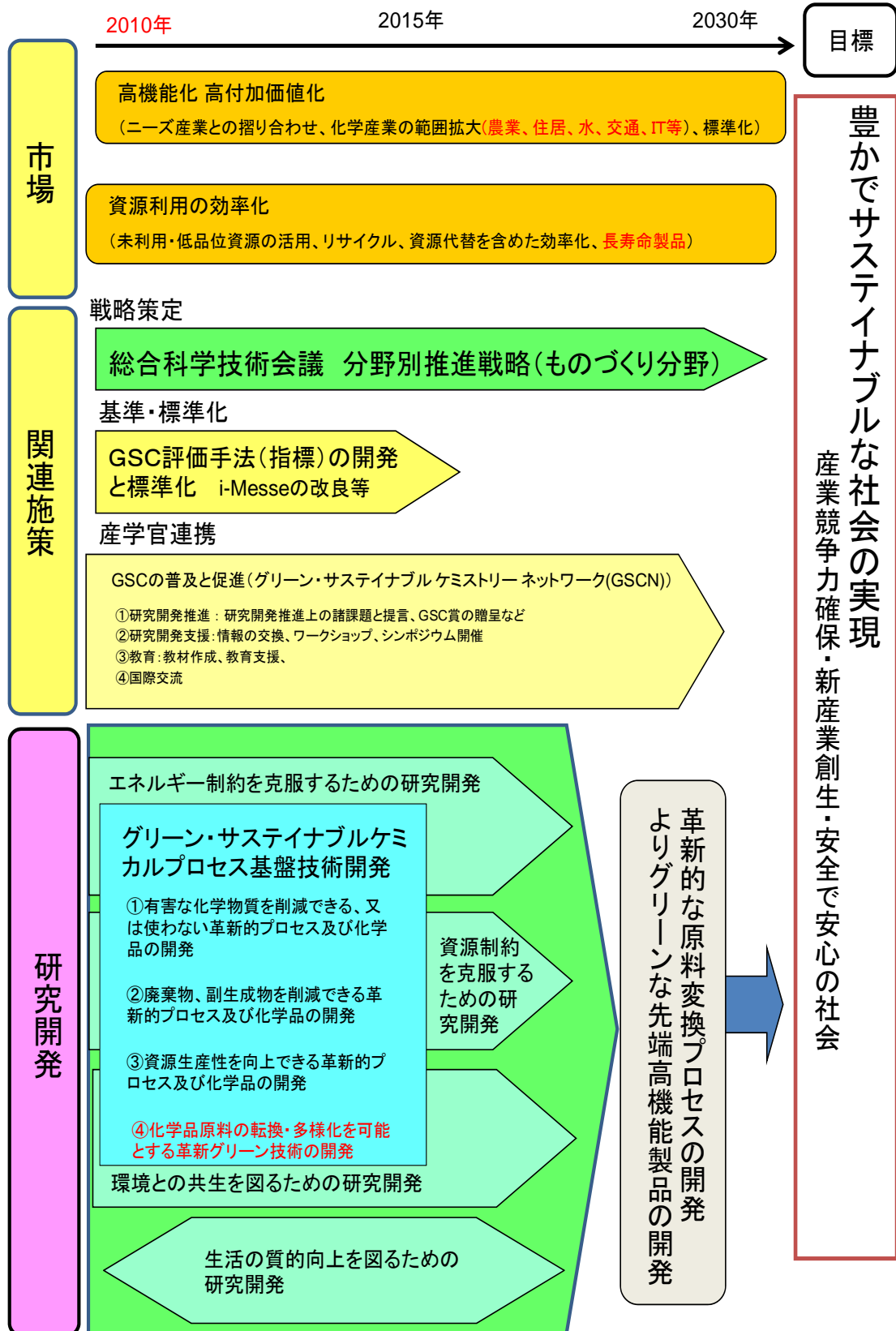
## Ⅳ. その他の改訂のポイント

- GSC 技術の展望

GSC 技術によって持続可能な社会を実現していくために、「GSC 技術の展望」として、GSC に関する技術 6 件を以下に取り上げ例示し、わかり易いイメージ図で示した【参考資料 4：GSC 技術の展望】【参考資料 5：革新的重要技術テーマ】。

- ・ Green Agriculture（食糧資源に貢献する環境適応型肥料および農薬）
- ・ Green Biomass（バイオマスからの化学品製造）
- ・ Green Electronic Storage（電気エネルギーの貯蔵）
- ・ Green Information Electronics（半導体製造向け化学製品）
- ・ Green Process（環境負荷の小さい化学品製造プロセス）
- ・ Green Sustainable Housing（快適で長持ちする省エネ型住宅）

# グリーン・サステイナブルケミストリー分野の導入シナリオ



赤字は 2010 年変更箇所

グリーン・サステナブルケミストリー分野の技術マップ(1/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2016年以降 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
エネルギー	グリーン製造化学プロセス	G001	革新的省エネ型化学分離プロセス	・高配向性(ゼオライト、酸化物等)による蒸留、抽出、吸着分離、濾過プロセスへの導入 ・新規炭素系ガス分離材、MOF等有機金属分離材 ・省エネ蒸留塔(HIDIC)適用系等の実用化プロセス技術開発	省エネ、省資源	大	中期	1,000	基礎化学(蒸留、PSA、脱水)プロセス、水処理等広範囲
		G002	グリーン酸化プロセスの開発	・過酸化水素、空気酸化用多成分系触媒 ・直接法フェノール、パラフィン酸化、活性酸素包接化合物利用等 ・直接法過酸化水素製造技術、活性酸素包接化合物利用等 ・ナノ、マイクロバブルを用いた酸化反応	省エネ資源多様化産業競争力	大	短期、中期	1,000	化粧品、医薬品、電子材料、接着剤、封止材、環境浄化触媒
		G003	電磁エネルギー利用高効率化学合成プロセス	・マイクロ波、高周波、プラズマ等の利用 ・誘電体触媒等による無溶媒プロセス	省エネ、省資源	中	短期、中期	500	医薬品原体、電子材料、香料、添加剤、プラスチック等
		G004	分離・反応一体型リアクタープロセス	・界面活性剤型触媒、相間性移動触媒の開発 ・MOF等有機金属錯体の開発 ・非平衡反応分離型(気体分離、液体分離、イオン交換、電気透析、逆浸透等)プロセス ・分離性能と反応性能のマッチング最適設計	省エネ資源確保産業競争力	大	短期、中期	1,000	化学品製造、医薬品原体、電子材料、香料、添加剤、水処理等広範囲
		G005	マイクロリアクタープロセス	・ナノ空孔、協奏的反応場等反応制御技術 ・マイクロリアクターを利用したプラント技術 ・細薄化技術 ・キャピラリーを用いた無触媒精密重合プロセス	省エネ、省資源	中	中期	100	医薬品原体、電子材料、香料、添加剤等
		G006	精密制御高分子製造	・汎用モノマーの精密重合プロセス:メタロセン触媒、リビング重合などによる重合プロセス設計 ・高性能機能化学品の製造	省エネ、省資源	大	中期、長期	1,000	化粧品、電子材料、接着剤、封止材等高分子関連産業
		G007	低環境負荷型縮合系高分子製造技術	・新規触媒、選択加熱、新媒体利用等によるプロセス ・透明、長寿命、省資源材料プロセス ・新規原料モノマーの利用	資源確保産業競争力	中	中期、長期	500	樹脂成型物(電機電子、自動車等)
		G008	高純度金属ケイ素の省エネ製造プロセスの開発	・非ハロゲン法プロセス ・非ハロゲン高純度金属ケイ素製造法	省エネ、省資源	大	中期	1,000	太陽電池、半導体、電子産業
		G009	有機分子触媒	・不斉合成、相間移動触媒、水系触媒、酸塩基触媒、酵素触媒等 ・有機合成の触媒反応プロセス(eファクター低減)	省エネ、省資源	大	中期、長期	500	化粧品、医薬品、電子材料、接着剤、封止材等高分子関連産業
		G010	金属錯体を用いた資源回収	・海水からのトリウム捕集材 ・固体分離回収、気体分離、触媒膜等による資源回収	資源確保産業競争力	小	中期、長期	100	化学分離、精製プロセス、金属・非鉄金属、電子材料等
熱エネルギー高効率変換利用技術	G011	低品位排熱の蓄熱・輸送、回収材料、及び熱変換プロセスの開発	・合成珪酸(エリスリトール等)、ゼオライト、粘土鉱物、クラスレート等蓄熱材 ・アンモニウム塩、代替溶媒、アンモニウム等による各種ヒートポンプ、カーナサイクル ・Ca、Mg塩等の水和・脱水によるオンサイト蓄熱システム	利用効率の向上	大	短期、中期	1,000	熱供給業、ガス業、集合住宅・公共施設、ゴミ処理場における給熱給湯、冷熱	
	G012	低温排熱エネルギー変換用熱電変換材料の開発	・ポストBi-Te系、Zn-Sb系、多成分、クラスター系新規材料 ・有機系熱電変換材料開発、無機材料:Mg2Si他 ・熱交換器塗布型高分子、易加工材(無機/有機複合材料)	利用効率の向上	小	長期	500	製造業(化学、セメント、石油等)、電気業、ゴミ処理場における給熱給湯、冷熱	
	G013	化学エネルギー変換高密度蓄熱材料・触媒・プロセスの開発	・アルコール、芳香族、多環芳香族化合物の水素化、脱水素反応用触媒(単金属系) ・アンモニウム塩、Br系水和反応系蓄熱プロセス ・可逆的分子骨格変換触媒(光または熱)	利用効率の向上	大	長期	500	製造業(化学、セメント、石油等)、オンサイト熱供給業、給熱給湯、冷熱関連	
	G014	低摩擦表面素材/潤滑物質の開発	・新規炭素材料(DLC等)、無機・有機ハイブリッド表面コーティング、ナノ潤滑剤等 ・潤滑油のトライボロジーによる省エネ、高寿命材料、 ・固体表面のナノレベル分子配向制御	利用効率の向上	中	短期、中期	1,000	機械、エネルギー、一般製造業等広範囲	
	G015	高性能デシカント空調用高湿潤吸着材料の開発	・既存除湿冷房とのハイブリッド用吸着材料 ・高性能ゼオライト、シリカゲル、高分子ポリマー、多孔性配位高分子等 ・高濃度水溶性塩系材料(アンモニウム塩系等) ・ヒートポンプへの組み込み	利用効率の向上	大	短期、中期	500	空調設備、熱供給業、集合住宅、ショッピングセンター、コンビニ等関連産業	
再生可能エネルギー	G016	風力発電用新規材料の開発	・ポリプロピレン系高強度、軽量材料 ・オンサイト小型発電システム ・メンテナンス処理がしやすい環境適合型部材 ・低損失潤滑剤	新エネルギー	大	中期、長期	1,000	照明、機械、住宅、オンサイトエネルギー産業	
	G017	色素増感型太陽電池材料の開発	・チタニア色素増感型、プラスチック基板型等 ・建材一体型太陽光利用材料:屋根以外の曲面構造部分への装着 ・安価(非Ru)色素増感剤開発	新エネルギー	中	中期、長期	1,000	オフィス、住宅、オンサイト小型発電、街路灯等	
	G018	薄膜シリコン型太陽電池材料の開発	・高効率アモルファス、微結晶シリコン材料 ・オンサイト小型発電システム:系統連携とのマッチング	新エネルギー	中	中期	1,000	照明、電子材料、住宅、オンサイトエネルギー産業	

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(2/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色: プロセシノベーション 青色: マテリアリノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小: 数万吨未満 中: 数十万吨以下 大: 50万吨以上	実用時期 短期: 2016年以降 中期: 2020年以降 長期: 2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
再生可能エネルギー	G019	有機半導体型太陽電池材料の開発		・p型半導体ポリマー、n型フラーレン等 ・家電等補助電源用システム ・発電のカスケード利用等材料的開発 ・マルチスケールコーティング&パターニング技術を用いた周辺技術の開発	新エネルギー	中	中期	1,000	照明、電子材料、住宅、オンサイトエネルギー産業
	G020	燃料電池(PEFC・SOFC)用新規材料の開発		・低価格化、普及を目的にPt代替電極、Pt代替膜 ・CO選択酸化触媒、水素製造装置等 ・高信頼性: 酸化還元によるダメージの改善	コスト低減	大	中期、長期	1,000	電気業、ガス業、住宅、移動体(自動車、バス等)
	G021	ハイブリッド太陽電池材料及び次世代ナノ材料太陽電池材料の開発		・有機系、無機・有機複合化合物、クラスター金属利用高効率半導体(GIGSなど) ・オンサイト小型発電システム ・量子ドット太陽電池システム ・マルチエキシトン太陽電池システム	新エネルギー	中	中期、長期	500	照明、電子材料、住宅、オンサイトエネルギー産業
	G022	高効率水素製造技術の開発		・高温水蒸気電解等 ・改質炉伝熱向上技術 ・太陽光利用光触媒、原子炉熱利用技術 ・MOF等有機金属錯体の開発 ・オンサイトとオフサイト双方での製造・輸送技術	エネルギー転換	大	短期、中期	1,000	石油化学産業、ガス業、移動体(自動車、バス等)
	G023	水素貯蔵・輸送技術の開発		・合金ナノ粒子、有機金属材料による高密度貯蔵材料 ・超高压ガス容器不要の貯蔵、輸送技術 ・水素利用社会インフラ整備のための安全性技術 ・水素/都市ガス共通パイプライン利用技術(膜) ・有機ハイドレート	インフラ整備	大	中期、長期	1000	石油化学産業、電気業、ガス業、住宅、移動体(自動車、バス等)
	G024	新規コンポジット樹脂材料の開発		・CFRP、炭素、無機有機ハイブリッド材料 ・セルロースナノファイバの高次構造を活かしたコンポジット樹脂材料 ・軽量・高強度・難燃性かつ成形性・加工性・リサイクル性に優れたコンポジット樹脂材料	省エネ、長寿命	中	短期、中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、パソコン等
代替材料(軽量・高強度材料)	G025	超耐熱性、強度等を有する新規材料(ポリオレフィン類等)の開発(再掲)		・ポストメタロセン触媒、モノマー材料 ・金属・高分子ハイブリッド材料 ・高密度、易加工ポリオレフィン材料の開発	省エネ、長寿命	大	短期、中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
	G026	金属代替超軽量材料の開発		・有機無機ハイブリッド材料 ・超高密度高分子材 ・超軽量、超高強度を有する航空宇宙材料 ・導電性高分子材料	代替材料	大	中期、長期	1,000	建材、電子材料、機械材料、航空機及び自動車等車体等
	G027	光機能を有するプラスチック材料の開発		・ポリカーボネート、ポリメタクリレート等の高機能光ファイバ材料等 ・複合材料による光透過性向上、低減衰、高速応答等	機能性向上	中	中期、長期	1,000	建材、電子材料、機械材料、窓ガラス、パソコン、照明材料等
	G028	省エネ成形、易リサイクル型硬化性樹脂の開発(再掲)		・モノマー、ハイブリッドモノマー利用材料・樹脂 ・超臨界ガス利用による発泡・加工 ・熱可塑性設計によるリサイクル材料	利用効率の向上	大	中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
	G029	機能性接合、接着剤の開発		・高性能金属-樹脂接合材料 ・表面修飾、界面改質による接着機能向上	機能性向上	小	中期	500	機械材料、金属-樹脂加工等広範囲
	G030	薄膜塗装技術による防食材料の開発		・マグネ表面処理用脂環族モノマー等共重合材料 ・連続加工、塗装プロセス	機能性向上	小	短期	500	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
	G031	自己修復スマート材料の開発		・有機・無機ハイブリッド、複合化プラスチック ・酵素材料、バイオマス材料の高度利用 ・バイオミメティック材料	機能性向上	中	中期、長期	500	医療、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
	G032	ノンフロン断熱・保温・保冷物質の開発(再掲)		・ポスト代替フロン断熱材料 ・超臨界CO <sub>2</sub> 利用空調システム ・環境への負荷がない新規保冷物質 ・低温暖化係数、低オゾン層破壊、環境適合型新規フロン化合物	ヒートアイランド対策	大	短期、中期	1,000	空調、建材
省エネのための化学品(生活環境材料)	G033	多孔質断熱材料の開発(再掲)		・廃土木資材利用による断熱材料 ・廃プラスチック利用多孔質断熱材料 ・廃建材利用による断熱材料 ・多孔質樹脂、バイオマスアロイを利用した断熱材	省エネ、長寿命	大	短期、中期	1,000	空調、建材
	G034	易リサイクル性断熱部材の開発(再掲)		・高断熱性成形樹脂、無機断熱材料 ・バイオ樹脂、バイオマスアロイを用いた易リサイクル性断熱部材 ・材料カスケードプロセス	省エネ、廃棄物削減	中	短期、中期	1,000	製造業(化学、石油、セメント、機械加工等)、空調、建材、
	G035	省電力照明材料の開発(再掲)		・超微量レアメタルによる次世代LED、有機EL、無機EL等材料 ・低価格発光材料の開発による普及: ZnO薄膜、ナノ材料	省エネ	大	短期、中期	1,000	街灯、ビル照明、コンビナート、住宅等
	G036	低摩擦性材料の開発		・添加剤、界面修飾による低摩擦タイヤ ・低摩擦性による省エネ効果 ・低摩擦潤滑剤の長寿命化	長寿命、廃棄物削減	中	短期、中期	1,000	自動車、移動体

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(3/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色: プロセスイノベーション 青色: マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小: 数万吨未満 中: 数十万吨以下 大: 50万吨以上	実用時期 短期: 2016年以降 中期: 2020年以降 長期: 2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
エネルギー	IT向け化学品 (電子材料)	G037	新型高温超伝導材料の開発	・有機金属化合物系、有機・無機ハイブリッド複合材料 ・革新的原理に基づく新規高温超伝導材料 ・超伝導材料の革新的インフラ技術	省エネ、産業競争力	中	中期、長期	1,000	半導体関連産業 (太陽電池等)、住宅・ビル照明、電車等
		G038	光利用率向上有機半導体材料の開発	・フラーレン系等新規材料 ・機能性ポリマーによる新規液晶材料	利用効率の向上	大	短期、中期	1,000	半導体関連産業 (太陽電池等)、住宅・ビル照明
		G039	新規封止材、絶縁材料、パワー半導体等の開発	・無機有機複合材料、ハイブリッド、ナノコンポジット等による高性能IT材料 ・ノンハロゲン系絶縁有機材料 ・SiC、GaN等次世代パワー半導体材料	機能性向上、廃棄物削減	小	短期、中期	500	電気・電子・精密機器関連産業
		G040	超高密度超ナノ情報素子材料の開発	・量子ナノデバイス、統合量子シリコンチップ等 ・スピントロニクス素子材料	機能性向上	小	短期、中期	500	コンピュータ・情報電子関連産業
	原子力	G041	廃棄物の高効率減容化、リサイクル技術の開発	・化学処理、超臨界利用等による放射能被曝材料の減容化	廃棄物削減	大	短期、中期	1,000	電力供給産業
	耐熱・伝熱材料	G042	新規高伝熱材、熱損失抑制用材料の開発	・超合金による複合材の高密度発泡、超耐熱(1000℃超)材料 ・非金属、炭素材料による耐熱材料	省エネ	中	中期、長期	500	建材、プラント、エネルギー
	エネルギー変換・活用材料	G043	高分子アクチュエータの開発	・機能性たんぱく質、機能性ポリマーの開発 ・ナノセンサーとの組み合わせによりマイクロマシン	機能性向上	中	中期、長期	1,000	精密機器・ロボット・マイクロマシン関連産業
資源	低品位資源利用技術	G044	バイオマス、未利用有機資源からの合成ガス・化学品の製造	・環境負荷の小さい原材料前処理技術 ・安定原料確保のための原料供給・利活用モデル ・化学品原料向けGTL(低鎖長留分、オレフィンリッチ) ・DME直接合成/間接合成、エタノール及びエタノール經由エチレン製造等 ・バイオマスから基幹中間原料の一貫製造プロセス ・合成・バイオリアファイナリーの展開	資源確保 産業競争力	大	中期、長期	1,000	石化基礎品産業、 液体燃料関連産業
		G045	低品位ガス系化石資源、メタンハイドレート、コールベットメタン等からのオレフィン、芳香族化合物製造技術の開発	・脱硫、脱窒素系触媒 ・低温水素化分解触媒 ・各種化学品交換触媒 ・メタンホモゲーション ・エタン酸化脱水素 ・高密度酸化によるエチレン製造 ・酸化脱水素触媒	資源確保 産業競争力	大	中期、長期	1,000	液体燃料関連産業、 基礎化学品産業、 電力供給関連産業
		G046	低品位固体系化石資源からのナフサ留分、オレフィン等の製造	・脱硫、脱窒素系触媒 ・低温水素化分解触媒 ・コンデンセート、重質油、石油コークス、オイルサンド等分解プロセス ・蒸留分離以外の分離プロセス(物理吸着・吸収、化学吸着・吸収、分離膜)、 マイクロチャネル伝熱利用分離	資源確保 産業競争力	大	短期、中期	1,000	石化基礎化学品産業
		G047	各種資源の接触法による芳香族、オレフィン等製造	・ナフサ接触分解技術 ・新規ゼオライト、複合貴金属触媒新による収率・選択性向上 ・新規流動相・固定床反応プロセス ・高寿命高性能新規触媒(固体酸・固体塩基)の開発 ・酸化脱水素法によるオレフィン製造用触媒 ・高効率膜分離プロセス	省エネ 資源確保 産業競争力	大	短期、中期	1,000	石化基礎製品
		G048	化学品、電力、熱のトリジェネレーション	・低温吸熱、発熱発熱用反応対応触媒、及びプロセス ・高度エクセルギー解析技術、製造工場間のエネルギー関連フローの統合化技術 ・コンビナート再生、生産効率向上のためのプロセス設計技術	省エネ、 産業競争力	大	中期、長期	1,000	化学産業、鉄鋼産業、 エネルギー、 コンビナート関連産業
		G049	石炭ガス化発電(IGCC)と化学品の併産	・石炭ガス化発電、化学品併産に使える機能性触媒 ・生産多様化、高効率CO2回収・利用プロセスの構築 ・安価酸素製造技術	省エネ、 産業競争力	大	中期、長期	500	火力発電と化学品製造
	次世代蓄電材料技術	G050	超高蓄電型二次電池材料の開発(再掲)	・安全性の高い、正負極活性物質、炭素電極、電解液、セパレーター(膜)等 ・高出力密度汎用型電気二重層キャパシタ ・ナノファイバー電極、セパレーター	省エネ、 産業競争力	中	短期、中期	1,000	商用施設、住宅、 オンサイト小型発電、 自動車等
		G051	新しい電池材料の開発(再掲)	・次世代リチウムイオン電池向け材料:リチウム硫黄系新固体電解質、不燃性有機電解質、非Co系正極 ・新型ニッケル・水系電池、リチウムポリマー電池、リチウム硫黄系電解質等	省エネ、 産業競争力	中	短期、中期	1,000	商用施設、住宅、 オンサイト小型発電、 移動体、パソコン、 携帯電話等
		G052	有機ラジカル電池・レドックス高分子材料の開発(再掲)	・非リチウムイオン電解質 ・短時間充電、高容量、高出力で発火や爆発リスクの低い有機/ラジカルポリマー電池	省エネ、 産業競争力	小	短期、中期	100	商用施設、住宅、 オンサイト小型発電等

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(4/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:50万吨以上	実用時期 短期:2016年以降 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
資源	次世代蓄電材料技術	G053	高蓄電池用電解液の開発(再掲)	・新規な高容量・安全なイオン液体:イミダゾリウムやピリジニウムのリチウムイオン液体	省エネ、産業競争力	小	中期、長期	100	商用施設、住宅、オンサイト小型発電、移動体、パソコン、携帯電話等
		G054	移動電源、及び固定電源用高蓄電エネルギー材料の開発(再掲)	・新型固体電解質、電解質膜、イオン液体等の開発:不燃性により安全性向上、移動体等への適用	省エネ、産業競争力	大	中期、長期	1,000	電子機器、バス、電車等用エネルギー供給・利用関連産業
		G055	個人用移動システム駆動源の開発(再掲)	・軽量小型電池等の開発:体積および重量あたりの蓄電容量および出力とも大きい高性能電池	省エネ、産業競争力	小	中期、長期	100	機械ロボット、車椅子
	稀少金属の有効利用と代替材料技術	G056	希少元素、貴金属代替新材料の開発	・ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステン、リチウム、インジウム、希土類、タンタル、白金族、ホウ素等を代替する新材料 ・カーボンアロイ触媒	資源確保 産業競争力	中	短期、中期	1,000	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
		G057	高耐熱材料の開発	・稀少金属やNi,Co,Wを使わない高耐熱性材料 ・タービン用耐久性新規高耐熱材料 ・熱分解反応器、水蒸気改質反応器、バーナーノズルに使用可能な稀少金属を使わない高耐熱性材料 ・原子炉、核融合炉用高耐熱性材料	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	1,000	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
		G058	希少金属、特定元素資源の抽出・リサイクル技術の開発及び代替材料の開発	・低品位鉱物原料・廃棄物(都市鉱山)からの稀少金属資源の分離・回収 ・触媒、製品等に使用される稀少金属資源の分離・回収、代替 ・環境リサイクル型設計	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	1,000	電子部品、パソコン・家電筐体、携帯電話、自動車部品等
	非枯渇性資源の化学品・材料(化学原料の転換・多様化)	G059	バイオマスからの化学品原料製造技術	・ウレタンポリオール、ファインケミカルズ、中間原料 ・ポリアミド4、リグニン誘導体(熱硬化性樹脂、接着剤、ピロジカルボン酸等)化学品 ・高選択的プロセス、完全水添触媒プロセス ・マイクロ構造を活かした機能性樹脂、バイオマスアロイ	資源確保 産業競争力	中	中期	500	化粧品、食品、接着剤、洗剤、医薬品、合成繊維等高分子関連産業
		G060	構造保持セルロースによる機能化学品製造技術	・セルロース繊維のシングルナノファイバーへの転換 ・触媒酸化技術によるセルロース変換 ・軽量高強度材料 ・機能性バイオマス樹脂、バイオマスアロイ	資源確保 産業競争力	小	中期、長期	500	化粧品、医薬品、自動車、建材、合成繊維等高分子関連産業
		G061	新規酵素等を利用したバイオマスの利用技術	・酸化還元酵素による高分子モノマー、ファインケミカルズ製造 ・酵素モジュール触媒プロセス	資源確保 産業競争力	中	長期	500	化粧品、食品、洗剤、医薬品、合成繊維等高分子関連産業
		G062	油脂等からの化学品原料・液体燃料製造技術	・グリセリン副生抑制プロセス ・油脂系バイオマスからの有効成分の高効率抽出、分離プロセス	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	500	化粧品、食品、接着剤、洗剤、医薬品、合成繊維等高分子関連産業
		G063	気体原料や非食糧資源からのプラスチック、モノマー等化学品製造技術の開発	・バイオガス、空気等気体原料を原料とする化学品原料製造技術 ・非食糧資源を原料とするポリ乳酸、PBS等、L-乳酸、D-乳酸、バイオエタノール/ブタノール、BTL等製造 ・セルロースの革新的糖化技術 ・セルロースナノコンポジットを用いた光通信関連部材、ディスプレイ部材等の開発	省エネ 資源確保 産業競争力	大	中期、長期	1,000	化学品原料、自動車、電機電子、日用品等広範囲
		G064	積層フィルムの代替材料、及び易リサイクル材料(再掲)	・フィルムの単層化、相溶化等によるリサイクル性の向上:単相化フィルムでのパッケージ性能保持 ・易剥離性積層フィルムと易解体接着剤の開発 ・光配線フィルム材料 ・リサイクル可能な同時多層積層成膜製造技術 ・環境適合型重層製膜プロセス	資源確保、リサイクル	中	短期、中期	500	包材、建材、日用品
	易リサイクル加工用材料とプロセス	G065	解体性接着材料と易リサイクル加工法	・機能性マイクロカプセル、エポキシ樹脂等材料の改良 ・多機能多成分性接着剥離用フィルム ・新たな剥離プロセス:熱、通電、発泡などによる接着材料の剥離プロセス構築	省エネ、省資源	小	短期、中期	500	包材、建材、文房具、等
		G066	易リサイクル、易分解性粘着剤及び自己剥離材料の開発(再掲)	・非エポキシ系樹脂等のリサイクル材料:リサイクルが困難な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を代替 ・熱可塑性樹脂の活用によるリサイクル性の向上	資源確保、リサイクル	小	中期	500	建築土木、自動車、電機電子等
		G067	CO2等の分離・回収	・分離方法の確立(化学吸収法、物理吸収/吸着法、膜分離法、未利用低品位熱利用による吸収液再生法) ・化学吸収(未利用廃熱利用、低再生エネルギー吸収液開発) ・膜分離(高選択性膜開発、分離膜の大型化、連続製造) ・MOF等有機金属錯体の開発	地球環境、リサイクル	大	長期	500	電力供給産業・鉄道
	CO2分離・回収・利用技術	G068	超臨界流体の加工プロセスへの利用(再掲)	・超臨界CO2による塗装、表面処理、重合、発泡、複合化、洗浄、めっき等、選択的分解、可溶化等 ・有機溶媒代替反応場	リスク削減	小	短期	500	機械、金属加工産業



グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(5/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレースは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2016年以降 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
資源	フッ素資源リサイクル(フッ素化学)	G069	CO <sub>2</sub> を原材料としたポリカーボネート樹脂等化学品製造技術の開発	・脂肪族、芳香族ポリカーボネート等化学品製造技術 ・低温、低濃度CO <sub>2</sub> 活性触媒	資源確保 リスク削減	中	中期、長期	500	電機電子、包材、窓、封止材等
		G070	フッ素系機能化学品代替材料の開発	・低温硬化係数、低オゾン層破壊、新規環境適合型含フッ素化合物 ・冷媒、発泡剤、噴射剤、絶縁材、半導体/液晶用代替材料 ・炭化水素系、ヘテロ化合物系代替物質	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	500	機能性化学品・樹脂関連産業、電機電子等
		G071	廃蛍石、低品位鉱石等からのフッ化水素酸回収・製造技術の開発	・低濃度フッ素含有原料からの濃縮、分離技術:フロン類、フッ素樹脂からのフッ素の回収、再生利用のため高純度CaF <sub>2</sub> 回収技術	リサイクル、資源確保	中	短期、中期	500	電機電子、鉄鋼、化学品関連産業
		G072	フッ素樹脂リサイクル技術の開発	難リサイクル材からの再利用、リサイクルプロセス ・カスケード利用プロセス	リサイクル、資源確保	小	短期、中期	500	樹脂リサイクル関連産業
	微細構造・精密構造形成技術	G073	印刷法による革新的加工材料開発(プリンタブルエレクトロニクス)	・印刷技術による有機トランジスタ、電子回路製造を可能とする材料・プロセス ・硬化性、絶縁性、耐熱性等の機能を持たせたインク材料開発 ・大画面、高精細等の精密印刷技術、プロセスの低温化。	省エネ、省資源	大	短期	1,000	情報電子機器製造関連産業
		G074	分子自己組織化を利用した高性能ナノ・マイクロ材料の開発	・電子材料、記憶素子用熱硬化性、光硬化性樹脂 ・核酸やコラーゲン、抗体などの選択的結合を模した機能性高分子複合体	省エネ、省資源	小	短期	500	情報電子機器製造関連産業
		G075	ナノ三次元構造制御による材料加工プロセスの開発	・熱溶解鋳型、溶媒溶解鋳型高分子材料 ・微小重力、光加工プロセス	省エネ、省資源	中	短期	1,000	情報電子機器・精密機器製造関連産業
		G076	新規リソグラフィ加工技術の開発	・ナノインクプリントを利用した電気化学法、表面処理等による加工技術:ナノレベルのインクによるリソグラフィ技術	省エネ、省資源	小	短期	500	情報電子機器・精密機器製造関連産業
	水処理プロセス	G077	工業用超高純度水(再掲)	・次世代NF、RO、耐酸化性非フッ素膜等による水循環 ・オンプレックス、MBR等による難分解物質分解プロセス ・酸化剤、硫化物沈殿による汚泥削減プロセス ・汚染湖沼河川浄化用バイオマス由来大量安価な浄化膜	資源確保 産業競争力	大	短期、中期	1,000	めっき業、化学・石油、医薬品、コンピナート等広範囲の製造業
		G078	洗浄機能水の開発	・機能水の安定化(長寿命化) ・機能水、超純水の安価製造プロセス ・不純物回収分離膜プロセス	資源確保 産業競争力	中	短期	1,000	航空機、電気・電子・精密機器関連産業
	ナノ材料	G079	エレクトロニクス・マイクロマシン用ナノ実装材料の開発	・無機有機ハイブリッドナノ材料 ・電気化学プロセスによる新規ナノ材料製造技術:新規磁性ナノ粒子などを組み込んだ高次機能性ハイブリッド材料・プロセス	省資源 産業競争力	小	短期	500	電気・電子・精密機器関連産業
		G080	新規低誘電率ナノ材料の開発	・新規メソポーラス体材料の開発(誘電率1.3以下) ・次世代半導体製造技術	省エネ、省資源	小	中期	100	電気・電子・精密機器関連産業
		G081	光学機能用材料の開発	・ケイ素系ナノコンポジット有機無機等透明材料 ・ナノ技術による高屈折率光学透明材料 ・熱線吸収透明材料 ・ナノファイバー材料	省エネ、省資源	小	中期	100	光学加工、レンズ、医療、分析機器等
	バイオポリマー	G082	易リサイクル、カスケードリサイクル材料の開発	・リサイクルし易いバイオ樹脂、コンポジット材料、バイオマスアロイ等の製造 ・モノマー段階からの分子設計と重合技術開発	資源確保 産業競争力	小	長期	100	コンシューマプロダクト
		G083	生分解性次世代ゴム材料の開発(再掲)	・エラストマー、コンポジットによる弾性材料 ・バイオマスからの多輪型誘導体等を原料とした弾性体 ・バイオマス、ゴムのハイブリッド型弾性材料	省エネ、省資源	中	中期	1,000	建設部材、家電、食器等
	海洋開発	G084	化学技術による海洋開発	・造水、メタンハイドレート、CO <sub>2</sub> 固定、ウラン・リチウム等希少元素の分離、回収技術 ・海洋バイオマス、有用有機・無機資源の効率的回収、利活用技術	資源確保 産業競争力	中	中期、長期	1,000	資源・エネルギー関連産業
	元素資源の確保	G085	めっきスラッジ等からの金属回収、減容化技術の開発	・新規凝集材、固化材による汚泥削減と有用資源(Ni,Zn,Cr他)の回収 ・油水分離プロセスによる金属イオン回収 ・微生物を利用した金属分離回収	省資源 産業競争力	大	短期、中期	1,000	金属資源リサイクル関連産業・金属加工業・電機電子産業
複合材料処理	G086	化学処理による複合材料・混紡繊維等リサイクル技術の開発	・界面活性型抽出・分離プロセス ・繊維リサイクルのための炭化水素系溶媒分離プロセス	省エネ、省資源	小	短期、中期	100	高分子素材リサイクル関連産業	
環境	G087	クリーン再資源化可能な塩化ビニル樹脂	・有機溶剤の回収再利用 ・塩化ビニル樹脂および可塑剤の回収再利用率アップ ・有害安定剤を使用しない塩化ビニルの開発	リスク削減、資源多様化	大	中期、長期	1,000	資源リサイクル関連産業・化学・電機電子等の製造業	

グリーン・サステナブルケミストリー分野の技術マップ(6/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2016年〜中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
環境	ハザード管理されたハロゲン製品	G088	過酸化水素酸化を利用した高機能材料製造技術	・過酸化水素等による新酸化プロセス ・ハロゲンを含まない超高機能電子材料	リスク削減、資源多様化	大	中期、長期	1,000	封止材、プラスチック、医薬品、絶縁材料等
		G089	ジクロロメタン代替物質としての機能水	・有害なジクロロメタン代替溶剤としての機能水 ・物理的・化学的方法で機能付与	リスク削減、国際規制	中	短期、中期	500	脱脂洗浄(機械加工、電子材料)、有機合成溶媒
		G090	生活用浄水技術(再掲)	・非塩素系消毒、微量有機物/無機物対策、膜技術、光分解触媒等 ・オンサイト小型浄水処理プロセス	水資源、リサイクル	大	中期、長期	500	下水道、過疎地排水等
		G091	CO <sub>2</sub> 利用ノンハロゲンプロセスの開発	・CO <sub>2</sub> をつかったポリカーボネート、ウレタン、イソシアネート等化学品製造プロセス ・合成ガス原料の効率化製造プロセス	リスク削減、資源多様化	中	中期、長期	500	基礎化学品、ファインケミカル製造業
		G092	ノンフロン洗浄剤、溶剤、機能材料の開発	・新規酸化水素系脱フロン代替溶剤(配合技術、添加剤等) ・環境負荷が小さい新規フロン洗浄剤の開発	国際規制産業基盤	小	短期、中期	100	電気・電子機器・機能材料関連産業
		G032	ブロム及びリンフリー新規難燃材料の開発(再掲)	・表面修飾、クラスター加工によるハイブリッド化、微細構造化 ・シリコン系、複合金属系新規難燃剤:ポリカーボネート、発泡ウレタン	リスク削減、国際規制	大	短期、中期	1,000	電気・電子機器・機能材料関連産業
		G093	ノンフロン断熱・保温・保冷物質の開発(再掲)	・ポスト代替フロン断熱材料 ・超臨界CO <sub>2</sub> 利用空間システム ・環境への負荷がない新規保冷物質 ・低温硬化係数、低オゾン層破壊、環境適合型新規フロン化合物	リスク削減、国際規制	大	短期、中期	500	建材・食品保管・輸送関連産業
	製造工程廃棄物・副生物の大幅削減	G094	新規固体酸・塩基触媒による化学プロセスのグリーン化	・塩化アルミニウム、硫酸、硝酸等の代替触媒(ゼオライト、Ti系触媒、ヘテロポリ酸) ・カボラクタム、MMA、ニトロ化合物プロセスのグリーン化	廃棄物削減、資源多様化	大	中期、長期	1,000	医薬品、香料、石油製品、潤滑油、電子材料、農業、防食剤等
		G095	従来型有機合成のシンプル化	・合成ルートの転換、触媒反応化、溶媒転換、精製工程転換等を含む副原料削減 ・新触媒による大型生産プロセスへの転換(医薬原体、電子材料等) ・マイクロリアクター(流体特性)と触媒(分子特性)の最適化探索	廃棄物削減、資源多様化	大	中期、長期	1,000	医薬品、香料、石油製品、潤滑油、電子材料、農業、自動車部品、建材、液晶材料等
		G096	ナノ空間触媒による新合成プロセス	・石油化学プロセス用触媒、ナフサ接触分解等 ・新規触媒によるエステル化、骨格異性化反応の効率改善とグリーン化	省エネ、廃棄物削減、資源多様化	大	中期、長期	500	石油化学製品、光学材料、医薬・農業等製造業
		G097	低環境負荷型廃水処理の開発	・化学/物理ハイブリッド処理によるバイオプロセスの効率化 ・汚泥の減量、再利用等のための新規処理剤 ・(工場)排水の高清浄化・有害成分の高濃縮回収技術(高濃縮と高濃縮の両立)	省エネ、省資源	大	中期、長期	1,000	水処理業
	環境負荷が小さい製品	G025	超耐熱性、強度等を有する新規材料(ポリオレフィン類等)の開発(再掲)	・ポストメタロセン触媒、コモノマー材料 ・金属、高分子ハイブリッド材料 ・高密度、易加工ポリオレフィン材料の開発	省エネ、長寿命	中	短期、中期	1,000	建材、電子材料、機械材料、医療、輸送材料等
		G098	易リサイクル型高弾性ゴムの開発(再掲)	・高純度モノマー材料による易リサイクル ・配合技術を利用したカスケード利用	省エネ、省資源	中	省エネ、省資源	1,000	建設部材、家電、食器等
		G099	環境安全性が高い添加剤の開発	・ポリオレフィン等向け添加剤材料 ・天然由来添加剤	資源多様化、安全	小	中期	100	レザー製品、壁紙、電線等
		G100	植物由来原料からの高性能防錆剤の開発	・松脂等からの防錆剤 ・新規モノマー/樹脂開発 現行樹脂の改良	資源多様化、安全	小	中期	100	家具、建材、食料品防食等
		G101	アスベスト代替シール材の開発	・膨張黒鉛の改良 ・つなぎ目のない配管材料の開発 ・粘土鉱物等とのハイブリッドシール材	国際規制産業基盤	大	短期、中期	500	化学・石油プラント、製鉄、発電所等大型プラント、配管設備施工関連産業
	環境負荷が小さい加工プロセス	G102	亜臨界、超臨界流体を利用した表面処理技術	・超臨界CO <sub>2</sub> による塗装、表面処理、重合、発泡、複合化、洗浄、めっき等	リスク削減	中	短期	500	機械、金属加工産業
		G103	ジクロロメタン代替としての洗浄プロセス	・超臨界流体による半導体、機械等の精密洗浄 ・洗浄プロセスの開発	リスク削減、国際規制	中	短期、中期	500	脱脂洗浄(機械加工、電子材料)、有機合成溶媒
G104		脱VOCリソグラフィエターニング技術の開発	・非VOC型液状硬化性樹脂 ・液状効果性樹脂によるナノインプリントプロセス	リスク削減	中	短期	500	電気・電子・精密機器関連産業	
革新的燃焼による大気環境の保全	G105	クリーン燃料(水素以外)・清浄燃焼技術の開発	・リンバーン燃焼触媒の性能向上、耐熱性、長寿命化 ・高濃度酸素の製造技術による煤煙、NOx等抑制技術 ・重質残油クリーン燃料転換	地球環境、産業競争力	大	短期、中期	1,000	自動車、エネルギー、化学・石油・製鉄プロセス	
	G106	燃焼排ガス浄化技術の開発	・NOx直接分解触媒、DPF触媒等による排ガス浄化:EOP向け燃焼触媒	地球環境、産業競争力	大	短期、中期	1,000	セメント、廃棄物処理業、小型発電機等	

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(7/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グリーンは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2016年以前 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
環境	水環境の保全	G107	非金属元素含有排水の高度処理技術の開発	・バイオマス、シリカ系吸着材によるBF回収 ・アナモックス菌による硝酸性窒素等分解プロセス	水資源、リサイクル	中	中期、長期	500	金属加工、化学プラント、医薬品、上下水処理
		G108	難分解性物質含有排水の高度処理技術の開発	・オゾン曝気、MBR等による高効率分解プロセス ・油水分離プロセスによる分離	水資源、リサイクル	中	中期、長期	500	金属加工、化学プラント、医薬品、上下水処理
		G109	植物・バイオマス起源生分解性溶剤の開発	・天然物起源生分解性溶剤:乳酸エステルなどの環境対応溶媒	資源多様化、リスク削減	小	中期、長期	100	洗剤、香料、プラスチック容器、化粧品等
		G110	環境調和型潤滑油添加剤、及び生分解性潤滑油の開発	・天然物由来原料(誘導體化)による生分解性潤滑油:アミノ酸系など生分解性潤滑油	資源多様化、リスク削減	小	中期、長期	100	洗剤、香料、食品加工、機械加工、化粧品等
		G111	易生分解性界面活性剤の開発(再掲)	・天然物由来原料(誘導體化)による生分解性界面活性剤:アミノ酸や脂肪酸系界面活性剤	資源多様化、リスク削減	小	中期、長期	500	洗剤、香料、食品加工、洗浄剤、化粧品等
		G112	リン資源の高効率回収、代替技術の開発	・排水や機能性製品等に含まれるリン回収 ・土壌からの残存P回収プロセス ・非リン系農薬、PFOS,PFOA対応	国際規制、資源確保	中	短期、中期	500	農薬、消化剤、プラスチック等
		G113	重金属含有排水、汚泥の新規高度処理技術の開発	・回収重金属のカスケード利用:精練、精製 ・回収汚泥のカスケード利用:スラッジからの重金属回収、精練、精製	省エネ、省資源	大	中期、長期	1,000	無機系資源リサイクル関連産業・化学・電機電子等の製造業
	リサイクル促進	G114	無機系副生物・廃棄物のリサイクル、及びカスケードリサイクル技術の開発	・金属イオン回収材、磁性プロセスの効率化 ・酸化物固化、廃棄材による汚泥減容等 ・廃酸・廃アルカリ含むリサイクル技術	省エネ、省資源	大	中期、長期	1,000	無機系資源リサイクル関連産業・化学・電機電子等の製造業
		G115	易リサイクル型コンポジット材料の開発	・CFRP、ナノファイバー等コンポジット材料 ・ナノテクの応用などでコンポジット率を低減化 ・バイオ樹脂、バイオアロイをベースとした易リサイクル型コンポジット材料	省エネ、省資源	中	中期、長期	1,000	自動車、電機電子、建材等
		G028	省エネ成形、易リサイクル型硬化性樹脂の開発(再掲)	・コモノマー、ハイブリットモノマー利用材料・樹脂 ・超臨界ガス利用による発泡・加工 ・熱可塑性設計によるリサイクル材料	省エネ、省資源	中	中期、長期	500	電機電子等広範囲
		G064	積層フィルムの代替材料、及び易リサイクル材料(再掲)	・フィルムの単層化、相溶化等によるリサイクル性の向上:単相化フィルムでのバックージ性能保持 ・易剥離性積層フィルムと易解体粘着剤の開発 ・光配線フィルム材料 ・リサイクル可能な同時多層積層成膜製造技術 ・環境適合型重層製膜プロセス	資源確保、リサイクル	中	短期、中期	500	包材、建材、日用品
		G033	多孔質断熱材料の開発(再掲)	・廃土木資材利用による断熱材料 ・廃プラスチック利用多孔質断熱材料 ・廃塗材利用による断熱材料 ・多孔質樹脂、バイオマスアロイを利用した断熱材	省エネ、長寿命	大	短期、中期	1,000	空調、建材
		G034	易リサイクル性断熱部材の開発(再掲)	・高断熱性成形樹脂、無機断熱材料 ・バイオ樹脂、バイオマスアロイを用いた易リサイクル性断熱部材 ・材料カスケードプロセス	省エネ、廃棄物削減	中	短期、中期	1,000	製造業(化学、石油、セメント、機械加工等)、空調、建材、
		G116	高機能繊維材料の開発	・新ポリウレタン材料(体感向上素材、温湿度コントロール、撥水、耐熱・耐薬) ・天然由来原材料の高度化利用	資源多様化、生活向上	小	短期、中期	500	繊維、装飾品等
		G027	光機能を有するプラスチック材料の開発(再掲)	・ポリカーボネート、ポリメタクリレート等の高機能光ファイバ材料等 ・複合材料による光透過性向上、低減減、高速応答等	機能性向上	大	中期、長期	1,000	建材、電子材料、機械材料、窓ガラス、パソコン、照明材料等
生活	日用品の快適性向上と低消費化	G117	軽量化素材	・有機無機コンポジット、バイオマス原料による高度製造技術 ・金属代替材料(エンブラ等)の低価格化	省エネ、省資源	大	短期、中期	1,000	自動車、寝具、家具等
		G035	省電力照明材料の開発(再掲)	・超微量レアメタルによる次世代LED、有機EL、無機EL等材料 ・低価格発光材料の開発による普及:ZnO薄膜、ナノ材料	省エネ	大	短期、中期	1,000	街灯、ビル照明、コンビナート、住宅等
		G118	電気製品の汎用修理可能な機能材料	・製造容易でリサイクル可能な材料開発(例えばCPUボードの換装)	リサイクル、産業競争力	小	短期、中期	500	電気製品、電子材料、太陽光発電、液晶材料等
	食の安全と量の確保	G119	高機能性食品包材	・保冷・酸化防止・脱水・保温・遮光材料 ・エチレン吸収材 ・空気透過性高分子材料	生活向上、安全	小	短期、中期	500	食品加工・包装・流通・輸送関連産業
		G120	システム農業資材(肥料・農薬を含む)	・生分解性肥料、殺虫剤、農薬 ・水性培地材料の開発 ・生育工業光源材料 ・家庭菜園への提供	食糧確保、国際競争力	大	短期、中期	1,000	食料品、医薬品
G121	耐塩・耐毒性殺菌	・ゲノム育種と開発の実証 ・ムギ・イネの有用遺伝子探索 ・遺伝子操作・解析技術開発	生活向上、安全	小	短期、中期	500	食品加工・包装・流通・輸送関連産業		

グリーン・サステナブルケミストリー分野の技術マップ(8/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2016年〜 中期:2020年 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野		
										2010	
生活	快適な省資源ロングライフ住宅	G122	水分、養分保持材料の開発	・高性能吸水性材料(長期保存) ・エチレン吸収剤	生活向上、安全	中	短期、中期	500	食品加工・包装・流通・輸送関連産業		
		G123	200年住宅用外装・内装材料・断熱材	・高分子、金属ハイブリッド断熱材等 ・耐紫外線塗料、ペンキ材料 ・光触媒による防汚、浄化材料	生活向上、安全	大	短期、中期	1,000	建材・居住用素材関連産業		
		G124	高効率太陽電池材料	・負荷変動対応型高密度蓄電材料(家庭用) ・高効率かつ低価格な太陽電池 ・家庭の形状に適応可能な柔軟性材料 ・有機太陽電池	新エネルギー	大	中期、長期	500	照明、電子材料、住宅、オンサイトエネルギー産業		
		G035	省電力照明材料の開発(再掲)	・超微量レアメタルによる次世代LED、有機EL、無機EL等材料 ・低価格発光材料の開発による普及・ZnO薄膜、ナノ材料	省エネ	大	短期、中期	1,000	街灯、ビル照明、コンビニナート、住宅等		
		G032	フロム及びリンフリー新規難燃材料の開発(再掲)	・表面修飾、クラスター加工によるハイブリッド化、微細構造化 ・シリコン系、複合金属系新規難燃剤:ポリカーボネート、発泡ウレタン	リスク削減、国際規制	中	短期、中期	1,000	電気・電子機器・機能材料関連産業		
		G125	重塗装用完全水性塗料の開発(再掲)	・新規オリゴマー高分子材料による硬化剤、基材塗料 ・ミニエマルション材料による新塗装材料	地球環境、産業競争力	大	短期、中期	1,000	建材、道路、大型構造物(ビル、橋)等		
		G126	ノンVOC含有建材用材料の開発	・水性、シリコン系接着剤及び接合材料 ・接着剤を使わない接合技術	リスク削減、生活向上	大	短期、中期	1,000	建材・居住用素材関連産業		
		G127	ノンVOC系塗料・インキの開発	・完全水性塗料、インキ材料 ・非溶剤型塗料、インキ	リスク削減、生活向上	中	短期、中期	500	文具、建材、組み立て加工関連産業		
		G128	安全性殺虫防虫剤・防かび剤・除菌剤の開発	・光触媒、ナノ触媒型抗菌剤(Ag/TiO <sub>2</sub> ) ・天然物由来触媒	リスク削減、生活向上	小	短期、中期	500	農業、食品加工、衛生関連素材・管理関連産業		
		G129	完全防臭・消臭材料の開発	・ナノ触媒型消臭剤として(ZnO/TiO <sub>2</sub> ) ・ナノ孔型消臭剤(ナノゼオライト他) ・高寿命消臭分解型材料	リスク削減、生活向上	中	短期、中期	500	農業、食品加工、衛生関連素材・管理関連産業		
		G130	遮音、遮熱、断熱、電磁波遮蔽材料の開発	・遮音、遮熱、断熱可能な新規ガラス、新規建材 ・断熱効果が高く安全な塗料等 ・電磁波を効率的に遮断する材料	リスク削減、生活向上	大	短期、中期	1000	建材、構造物、空調設備、ホール等		
		G032	ノンフロン断熱・保温・保冷物質の開発(再掲)	・ポスト代替フロン断熱材料 ・超臨界CO <sub>2</sub> 利用空調システム ・環境への負荷がない新規保冷物質 ・低温暖化係数、低オゾン層破壊、環境適合型新規フロン化合物	ヒートアイランド対策	大	短期、中期	1,000	空調、建材		
		G033	多孔質断熱材料の開発(再掲)	・塵土木質材利用による断熱材料 ・廃プラスチック利用多孔質断熱材料 ・廃建材利用による断熱材料 ・多孔質樹脂、バイオアロイによる断熱部材	省エネ、長寿命	大	短期、中期	1,000	空調、建材		
		G034	易リサイクル性断熱部材の開発(再掲)	・高断熱性成形樹脂、無機断熱材料 ・バイオ樹脂、バイオマスアロイを用いた易リサイクル性断熱部材 ・材料カスケードプロセス	省エネ、廃棄物削減	大	短期、中期	1,000	製造業(化学、石油、セメント、機械加工等)、空調、建材、		
		G131	耐震材料の開発	・軽量、超強度プラスチック材料 ・免震ゴム、 ・耐震工法適合材料	生活向上、安全	大	短期、中期	1,000	建材・居住用素材関連産業		
		生活	容易で安全な医療・介護と身体機能補助	G132	介護ロボット用構成材料の開発	・新規金属・高分子軽量材料 ・感情変化、触感、臭い検知センサー ・目的に適合した機能ソフト	生活向上、安全	小	短期、中期	1,000	医療・医用材料関連産業
				G133	身体補助材料の開発	・(人工筋肉など)高性能身体補助材料 ・人体に親和性の高い機能を実現する材料 ・拒絶反応のない長期安定材料	生活向上、安全	小	短期、中期	1,000	医療・医用材料関連産業
				G134	医薬・診断薬の開発	・独自性の高い医薬品 ・機能性タンパク質検出用簡易キット ・生活習慣病をモニタリングできるデバイス ・簡易で信頼性のある診断薬、キット、診断システムの開発	生活向上、安全	小	短期、中期	1,000	医療・医用材料関連産業
G135	長寿命ペースメーカー用電池の開発			・高密度小型電池材料(次世代リチウム電池等) ・軽量化、安全性向上	生活向上、安全	小	短期、中期	1,000	医療・医用材料関連産業		
G136	簡易人工透析システムの開発			・人工透析用新規分離材料:取り扱いやすく安価な透析膜 ・院外で安全に人工透析を行うシステム	生活向上、安全	小	短期、中期	1,000	医療・医用材料関連産業		
G137	細胞(骨髄等)代替担体材料の開発			・2次元/3次元の成形性・体内への親和同化性・目的細胞の培養プロセス ・高機能性ステント、人工骨等	生活向上、安全	小	短期、中期	100	医療・医用材料関連産業		
G138	体内埋め込み型の超小型システム			・埋め込み型の診断システムやインスリンなどの投与システム、人工臓器など	生活向上、安全	小	短期、中期	1,000	医療・医用材料関連産業		
G051	新しい電池材料の開発(再掲)			・次世代リチウムイオン電池向け材料:リチウム硫黄系新固体電解質、不燃性有機電解質、非Co系正極 ・新型ニッケル・水素電池、リチウムポリマー電池、リチウム硫黄系電解質等	省エネ、産業競争力	中	短期、中期	1,000	商用施設、住宅、オンサイト小型発電、移動体、パソコン、携帯電話等		

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(9/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:100万吨以上	実用時期 短期:2016年以前 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
生活	安全・クリーン・省エネで便利な交通機関	G052	有機ラジカル電池・レドックス高分子材料の開発(再掲)	・非リチウムイオン電解質 ・短時間充電・高容量・高出力で発火や爆発リスクの低い有機/ラジカルポリマー電池	省エネ、産業競争力	小	短期、中期	100	商用施設、住宅、オンサイト小型発電等
		G053	高蓄電池用電解液の開発(再掲)	・新規な高容量・安全なイオン液体:イミダゾリウムやピリジニウムのリチウムイオン液体	省エネ、産業競争力	小	中期、長期	100	商用施設、住宅、オンサイト小型発電、移動体、パソコン、携帯電話等
		G054	移動電源、及び固定電源用高蓄電エネルギー材料の開発(再掲)	・新型固体電解質、電解質膜、イオン液体等の開発:不燃性により安全性向上、移動体等への適用	省エネ、産業競争力	中	中期、長期	1,000	電子機器、バス、電車等用エネルギー供給・利用関連産業
		G055	個人用移動システム駆動源の開発(再掲)	・軽量小型電池等の開発:	省エネ、産業競争力	中	中期、長期	100	機械ロボット、車椅子
		G139	交通制御システム	・超高速通信移動体向け材料 ・暗視対応色素材料、液晶材料の開発	生活向上、安全	大	短期、中期	500	交通、電子材料、ソフト、液晶等
		G140	生体情報センサー・デバイス	・有機ハイブリッドセンサー材料 ・生体の温度、動作等の自動感知センサーシステム ・衝突防止システム用センサー材料	生活向上、安全	小	短期、中期	100	医療・医用材料関連産業
		G141	高機能化学センサー	・高感度反応化学物質 ・新機能デザイン	生活向上、安全	中	短期、中期	500	セキュリティ、環境
		G050	超高蓄電型二次電池材料の開発(再掲)	・安全性の高い、正負極活性物質、炭素電極、電解液、セパレーター(膜)等 ・高出力密度汎用型電気二重層キャパシタ	省エネ、産業競争力	大	短期、中期	1,000	商用施設、住宅、オンサイト小型発電、自動車等
	きれいな水・空気の確保	G142	無騒音道路舗装材	・微細構造制御、空隙確保等による無機材料 ・高分子軽量材料:高性能防音壁用材料	生活向上、安全	中	短期、中期	500	道路・都市交通・騒音街区建設・管理関連産業
		G090	生活用浄水技術(再掲)	・非塩素系消毒、微量有機物/無機物対策、膜技術、光分解触媒等 ・オンサイト小型浄水処理プロセス	水資源、リサイクル	大	中期、長期	500	下水道、過疎地排水等
		G111	易生分解性界面活性剤の開発(再掲)	・天然由来原料(誘導体化)による生分解性界面活性剤:アミノ酸や脂肪酸系界面活性剤	資源多様化、リスク削減	中	中期、長期	500	洗剤、香料、食品加工、洗浄剤、化粧品等
		G143	微粒子・アレルゲンの除去	・有機系低抵抗、高効率フィルター ・抗原、抗体ウイルス対応型材料	生活向上、安全	小	短期、中期	100	医療・医用材料関連産業
		廃棄物の削減	G064	積層フィルムの代替材料、及び易リサイクル材料(再掲)	・フィルムの単層化、相溶化等によるリサイクル性の向上:単相化フィルムでのパッケージ性能保持 ・易剥離性積層フィルムと易解体接着剤の開発 ・光記録フィルム材料 ・リサイクル可能な同時多層積層成膜製造技術 ・環境適合型重層製膜プロセス	資源確保、リサイクル	小	短期、中期	500
	G066		易リサイクル、易分解性粘接着剤及び自己剥離材料の開発(再掲)	・非エポキシ樹脂等のリサイクル材料:リサイクルが困難な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を代替熱可塑性樹脂の活用によるリサイクル性の向上	資源確保、リサイクル	中	中期	500	建築土木、自動車、電機電子等
G098	易リサイクル型高弾性ゴムの開発(再掲)		・高純度モノマー材料による易リサイクル ・配合技術を利用したカスケード利用	省エネ、省資源	中	省エネ、省資源	1,000	建設部材、家電、食器等	
G083	生分解性次世代ゴム材料の開発(再掲)		・エラストマー、コンポジットによる弾性材料 ・バイオマスからの多糖類誘導体等を原料とした弾性体 ・バイオマス、ゴムのハイブリッド型弾性材料	省エネ、省資源	中	省エネ、省資源	1,000	建設部材、家電、食器等	
化粧品材料	G144	未来型化粧品材料の開発	・ナノ技術、界面技術によるアンチエージング機能、安全性等を有した材料開発 ・海洋、天然由来タンパク質材料の大量分離生産プロセス	生活向上、安全	小	短期、中期	500	化粧品・アンチエージング関連産業	
	共通	輸送システム(低環境負荷・高利便性交通輸送システム)	G145	電池式駆動	・次世代リチウムイオン電池、・新型固体電解質、電解質膜、イオン液体等の開発:不燃性により安全性向上、移動体等への適用	省エネ、産業競争力	大	中期、長期	1,000
G146			車体軽量化、高機能内装	高強度・軽量・超耐熱性に加え、遮音、断熱、紫外線吸収、アレルゲン削減、導電性等の機能を高めた構造材用新規コンポジット樹脂材料	省エネ、産業競争力	大	中期、長期	1,000	陸上車両・航空機等エネルギー利用産業
G147			無騒音舗装、低摩擦材料	トライボロジーによる無騒音道路舗装材、低転がり摩擦タイヤ、機械摩擦低減による、駆動エネルギーロス削減	省エネ、産業競争力	大	中期、長期	1,000	自動車道路・タイヤ産業
G148			高度交通制御・事故防止システム	・超高速移動体通信向け材料 ・暗視対応色素材料、液晶材料 ・センサー用高感度反応化学物質 ・生体情報センサーデバイス	省エネ、産業競争力	小	中期	500	都市空間制御
水(良質な水資源確保システム)	G077	工業用超高純度水(再掲)	・次世代NF、RO、耐酸化性非フッ素膜等による水循環 ・オン曝気、MBR等による難分解物質分解プロセス ・酸化剤、硫化物沈殿による汚泥削減プロセス ・汚染湖沼河川浄化用バイオマス由来大量安価な浄化膜	資源確保 産業競争力	大	短期、中期	1,000	めっき業、化学・石油、医薬品、コンピュータ等広範囲の製造業	
	G090	生活用浄水技術(再掲)	・非塩素系消毒、微量有機物/無機物対策、膜技術、光分解触媒等 ・オンサイト小型浄水処理プロセス	水資源、リサイクル	大	中期、長期	500	下水道、過疎地排水等	

グリーン・サステイナブルケミストリー分野の技術マップ(10/11)

サステイナビリティ	技術項目 (グレーは重要技術項目)	(ローズ色は重要テーマ)	テーマ名 (茶色:プロセスイノベーション 青色:マテリアルイノベーション)	研究課題	キーワード	CO2削減効果 小:数万吨未満 中:数十万吨以下 大:50万吨以上	実用時期 短期:2016年ごろ 中期:2020年以降 長期:2030年以降	期待される市場規模 (億円/年)	関連市場分野
		2010							
共通		G149	排水の高度処理技術	・高濃縮と高濃縮の両立する排水のリサイクル技術	水資源、リサイクル	小	中期、長期	500	金属加工、化学プラント、医薬品、下水処理
	共通基盤技術	分析化学	G150	微細、微量、高速、迅速な化学分析(構造決定、成分分析など)	・様々な技術へ波及する各種分析技術の向上 原子・分子スペクトル分析、レーザー分光分析、X線分析、電気化学分析、質量分析、フローインジェクション分析、クロマトグラフィー・分離科学、電気泳動分析、マイクロ・ナノ分析、顕微鏡、界面分析、材料分析・材料解析等	—	—	—	全分野
		計算科学	G151	技術の発展に寄与するための計算科学	・ナノテク分野など特に必要とされる分野へのより適用し易いソフトの開発	—	—	—	全分野
		環境評価	G152	LCA評価	・信頼性の高いLCA(データ・境界条件の共通化による客観性の向上)	—	—	—	全分野
G153	リスク評価		・リスク初期評価のための有害性評価、暴露評価精度向上	—	—	—	全分野		

# ーグリーン・サステイナブルケミストリー(GSC)重要技術俯瞰図ー

統合化による化学技術システムの最適化  
(2030年を見据えて)

- 工** : エネルギー重要技術項目
  - 資** : 資源重要技術項目
  - 環** : 環境重要技術項目
  - 生** : 生活重要技術項目
  - 共** : 共通重要技術項目
- 重要技術テーマ
- ★マテリアルイノベーション
  - ☆プロセスイノベーション

## エネルギー

### 工 熱エネルギー変換利用技術

- ☆低品位排熱の蓄熱・輸送・回収材料およびプロセス
- ★低温排熱エネルギー変換用熱電変換材料
- ★低摩擦表面素材/潤滑物質
- ★高性能デシカント空調用高湿潤吸着材料
- ☆化学エネルギー変換高密度蓄熱材料・プロセス(触媒他)

### 工 再生可能エネルギー

- ★風力発電用新規材料
- ★太陽電池材料  
(色素増感型、薄膜シリコン系、有機半導体型、ナノ材料)

### 水素製造

- ☆高効率水素製造技術(水蒸気改質、及び水電気分解等)

### 資 微細構造・精密構造形成技術

- ★印刷法による革新的加工材料開発
- ★分子自己組織化を利用した高性能ナノ・マイクロ材料
- ★ナノ三次元構造制御による材料加工プロセス
- ★新規リソグラフィ加工技術の開発

### 資 低品位資源利用技術

- ☆バイオマス・混合有機資源からの合成ガス・化学品の製造
- ☆低品位ガス系化石資源(メタンハイドレート等)からの基礎化学品製造
- ☆低品位固液系化石資源(オイルサンド等)からのナフサ、オレフィン製造

### 資 次世代蓄電材料技術

- ★超高蓄電型二次電池材料
- ★新しい電池(リチウム代替等)材料
- ★有機ラジカル電池・レドックス高分子材料

### 資 稀少金属の有効利用と代替材料技術

- ★希少元素、貴金属代替新材料
- ★稀少金属やNi,Co,Wを使わない高耐熱材料

### 資 非枯渇性資源の化学品・材料化

- ☆バイオマスからの化学品原料製造技術
- ☆構造保持セルロースによる機能化学品
- ☆非食糧資源からのプラスチック、モノマー等化学品製造技術

### 資 易リサイクル加工用材料・プロセス

- ★解体性接着材料と易リサイクル加工法
- ★積層フィルムの代替材料・易リサイクル材料

### 資 CO2分離・回収・利用技術

- ☆CO2等の分離・回収技術
- ☆CO2を原材料としたポリカーボネート樹脂等化学品製造技術

## 資源

### 工 グリーン製造化学プロセス

- ☆化学分離プロセス
- ☆グリーン酸化プロセス(直接過酸化水素製造、過酸化水素酸化、空気酸化等)
- ☆電磁エネルギー利用合成プロセス
- ☆分離・反応一体型リアクタープロセス
- ☆マイクロリアクタープロセス
- ☆精密制御高分子製造
- ☆有機分子触媒

### 工 IT向け化学品(電子材料)

- ★光利用率向上有機半導体材料の開発
- ★新規封止材、絶縁材料、パワー半導体等の開発
- ★超高密度超ナノ情報素子材料

## 4分野共通

### 共 水

(化学技術利用による良質な水資源確保システム)

- ☆工業用超高純度水
- ☆生活用浄水技術
- ☆排水の高度処理技術

### 共 輸送システム

(低環境負荷・高利便性交通輸送システム)

- ★電池式駆動
- ★車体軽量化、高機能内装
- ★無騒音舗装、低摩擦材料
- ★高度交通制御・事故防止システム材料

## 環境

### 環 製造工程廃棄物・副生物の大幅削減

- ☆新規固体酸・塩基触媒による化学プロセスのクリーン化
- ☆従来型有機合成のシンプル化
- ☆ナノ空間触媒による新合成プロセス

### 環 環境負荷が小さい加工プロセス

- ☆亜臨界、超臨界流体を利用した表面処理技術
- ☆ジクロロメタン代替としての洗浄プロセス

### 環 革新的燃焼による大気環境の保全

- ☆クリーン燃料(水素以外)・清浄燃焼技術

### 環 ハザード管理されたハロゲン製品

- ☆クリーン再資源化可能な塩化ビニール樹脂
- ☆過酸化水素酸化を利用した高機能材料
- ☆CO2利用ノンハロゲンプロセスの開発
- ★ジクロロメタン代替物質としての機能水

### 環 環境負荷が小さい製品

- ★超耐熱性、強度等を有する新規ポリオレフィン類
- ★易リサイクル型高弾性ゴム

### 生 日用品の快適性向上と低消費化

- ★高機能繊維材料
- ★光機能(材料透明化、低減衰、高速応答等)プラスチック
- ★軽量化素材
- ★省電力照明

### 生 容易で安全な医療・介護と身体機能補助

- ★介護ロボット用構成材料(センサー等)
- ★身体補助材料(人工筋肉等)

## 生活

# GSC概念図

参考資料1

## 安全・安心で競争力ある持続可能社会の創生

### グリーン・サステイナブル ケミストリーの実現

#### 社会環境の変化

#### プロセスイノベーション

(省エネ、廃棄物最小、資源有効利用製造技術)

#### マテリアルイノベーション

(安全・安心で高機能製品)

#### エネルギー

- 省エネルギー
- エネルギーの効率的利用
- 新エネルギー・未利用エネルギー利用

#### 環境

- 環境負荷物質の低減
- 廃棄物・副生物の低減
- 危険物質等を使わない、作らない

#### 資源

- 化石資源の高度利用
- 原料の多様化(天然ガス、石炭、バイオ等)
- 未利用、低品位資源の有効活用

#### 生活

- 衣食住の向上
- 健康増進
- アメニティ増進



大量生産・消費・廃棄社会

グリーン・サステイナブルケミストリー (GSC)

サステイナブル社会

2010年

2020年

2030年

2050年

エネルギー

増え続ける世界のエネルギー需要  
(日本のエネルギー自給率6%、石油の中東依存度86%) 非在来型化石資源、石炭、バイオマス等の利用拡大

さらなる省エネルギー推進 自然エネルギー利用拡大(太陽光、風力等)

大幅なCO2削減圧力 原子力発電の利用拡大(高レベル廃棄物処理処分) 水素エネルギー

資源

原油価格・供給変動への対応

原油重質化低品位化 資源の多様化(石油、天然ガス、バイオマス、石炭等) 石炭の環境適合型高効率利用技術

石油資源の高度利用、省資源 世界的な水資源の不足

希少元素の偏在・枯渇 水の高度利用、国際貢献

資源リサイクル 省資源技術、代替物質の開発 希少元素代替・リサイクルの革新的技術

環境

大気汚染防止、水質汚濁防止、産業廃棄物処理、土壌汚染防止等規制強化(化審法・化管法の改正)

リスクの高い物質の回避 低環境負荷・低リスク・長寿命材料の開発

環境負荷物質削減 廃棄物・副生物の削減  
欧州規制の強化(Rohs法、REACH法) 新興国への波及 環境調和型製品への転換

国際規制を先取りした製品の開発

生活関連

生活環境場のリスク最小化対応

衣食住、交通・通信の環境負荷低減  
廃棄物縮減(再利用、長寿命化、軽量化)

アメニティ増進

低環境負荷ライフスタイル適合製品  
バリアフリー化・福祉対応製品

ライフスタイルの転換

価値観の転換  
快適でサステイナブルな社会の実現

# GSCの実績例

## 1) 自動車・航空機の軽量化を進めるプラスチック

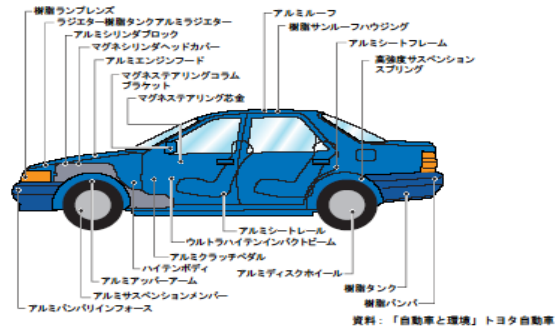
**自動車の軽量化**は、燃費向上の重要なポイントである。車体の約7割をしめる鉄の比重が7.8であるのに対して、プラスチックでは比重が1であることから軽量化に大きな寄与が期待できる。乗用車の場合、**プラスチックが占める重量構成比は1973年で2.9%**であったものが、**2007年には、8~10%**と向上しており、体積比ではほぼ1:1にまでなり大幅な省エネに貢献している。

航空機においても高靱性炭素繊維複合材料等が利用され始めている。

### 自動車に使用されるプラスチック類

- PP (ポリプロピレン)
- PE (ポリエチレン)
- ABS 樹脂
- PVC (ポリ塩化ビニル)
- PA (ポリアミド、ナイロン)
- POM (ポリアセタール)
- PBT (ポリブチレンテレフタレート)
- PC (ポリカーボネート)
- PPS (ポリフェニレンサルファイド)
- CFRP (炭素繊維強化複合材料)

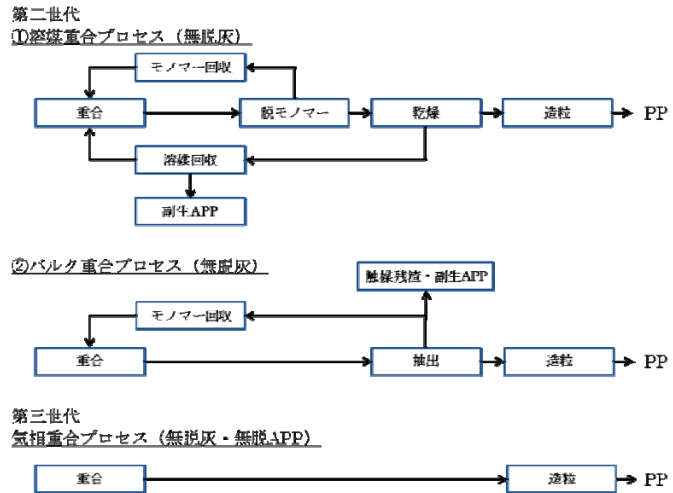
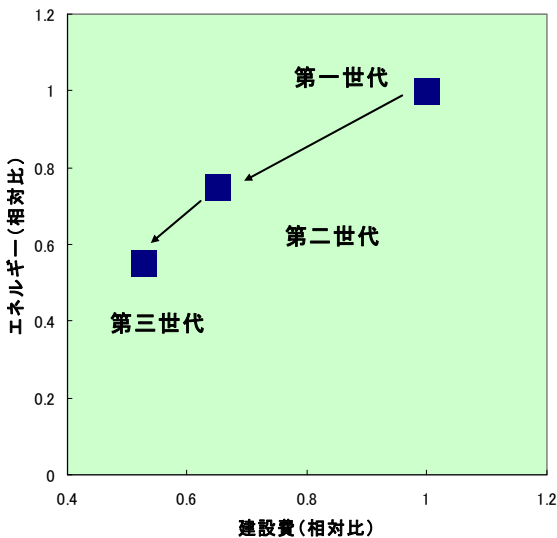
●自動車の軽量化部品例



樹脂系材料は、形状の出し易さやコストダウンにも繋がることから、内外装部品はもとより、エンジンルーム内の機能部品やエレクトロニクスシステム、燃料システム、エアバッグ、シートベルト等の安全システム、更に駆動・シャシ系にも採用されている。さらに強度、剛性、耐熱性などが改良されれば、さらにその比重を増す可能性が残されている。

### ポリプロピレン(PP)の製造法でも、 大幅な省エネとプロセスの簡略化を達成している

自動車の軽量化に貢献する樹脂系材料の中でも、その比重が高いポリプロピレンの製造法においても、プロセスの簡略化や新規触媒の開発により、大幅な省エネとコスト削減を達成している。



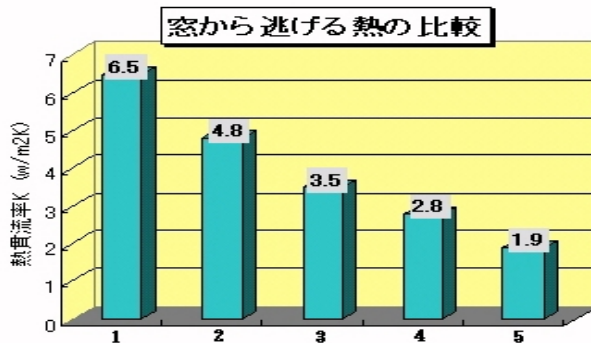
## GSCの実績例

### 2) 冷暖房エネルギーの大幅削減を果たす高断熱建材

#### GSCのマテリアルイノベーション（製品による大幅省エネへの貢献）

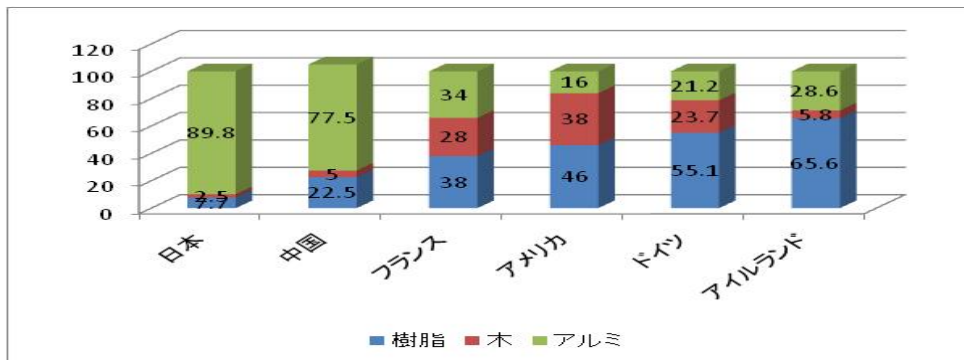
★窓枠部分に塩化ビニル樹脂（塩ビ）を使用し、間に空気層を備えた2層のガラスを用いる「複層ガラス塩ビサッシ」は、従来のアルミサッシ（単層ガラス）と比べると、**断熱性が非常に高い。**

★従来と比べ、**冷暖房費は3割～4割減少**



1. アルミサッシ1重ガラス(従来使われていたもの)
2. アルミサッシ2重ガラス(ガラスとガラスの間隔・空気層が6mm)
3. アルミ・樹脂の複合断熱サッシ2重ガラス(空気層12mm)
4. 樹脂(又は木製)サッシ2重ガラス(空気層12mm以上)
5. 樹脂(又は木製)サッシ2重ガラス(空気層12mm以上)  
Solar Shield(高性能Low-Eガラス入り樹脂サッシ)

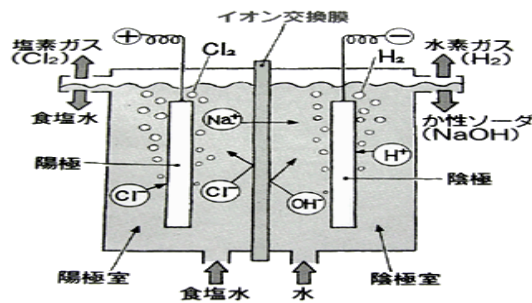
★日本は、アルミサッシが90%近くで、諸外国に較べても、樹脂サッシの比率が低い。



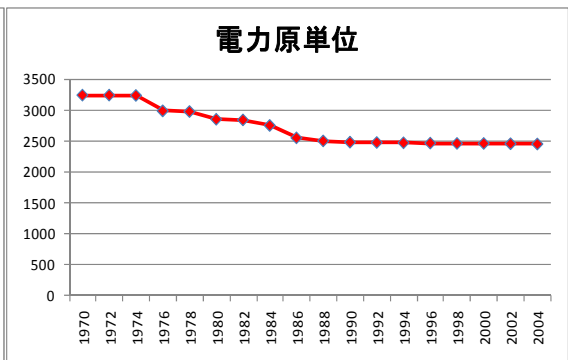
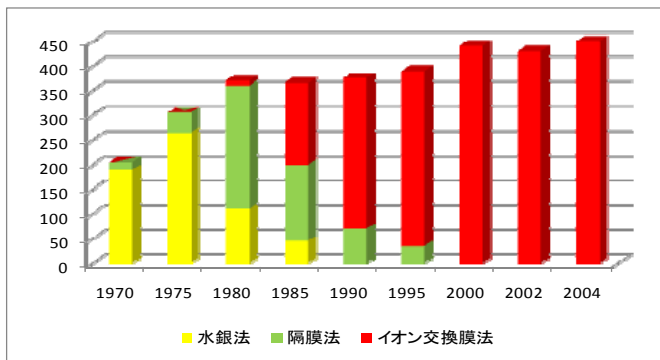
3) 省エネとリスク削減を同時に果たした食塩電解

GSCプロセスイノベーション (大幅な省エネと環境との調和プロセス)

食塩水を電気分解して、塩素と苛性ソーダを得るプロセスは、化学工業にとって重要なプロセスであるが、日本はリスクの大きな水銀を使う水銀法からリスクのないイオン交換法への転換を世界に先駆けて2000年に完了している。



さらにイオン交換法はそれまでの水銀法、隔膜法と較べて大幅な消費電力の削減を果たすことができた。水銀というリスクの高い物質を使わない方法への転換と大幅な省エネルギーにも貢献したイオン交換法は、GSCに理念にかなった製造方法の転換で、プロセスイノベーションの成果といえる。



日本の食塩電解プロセスの変遷 (縦軸: 生産量千トン) 食塩電解の電力原単位の推移

出典: 日本ソーダ協会

食塩電解における水銀使用廃止の動き

	2000	2010	2012	2020
日本	全廃	全廃	全廃	全廃
アメリカ	全廃	全廃	全廃	全廃
EU	全廃	全廃	全廃	全廃

我が国は、2000年に水銀法からイオン交換法への全面転換を果たしたが、諸外国の状況を見ても、アメリカではアスベストを利用する隔膜法が依然として主流となっており、水銀法については、オバマ政権になって転換の方針が変わり、2012年までに全廃となる予定である。これに対して、ヨーロッパでは、2008年でもイオン交換法は46%、水銀法が38%、それに隔膜法が14%となっており、EU全体としては2020年までに全廃とする目標を掲げている。

# GSC技術の展望

## ～GSCが拓く持続可能な社会～

参考資料4

### Green Agriculture

- ◎安全で高活性な農薬の創生
- ◎省エネ型肥料製造プロセス等



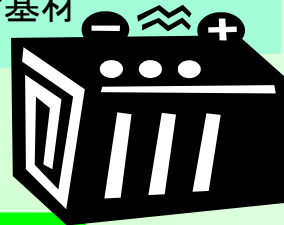
### Green Sustainable Housing

- ◎高性能断熱材
- ◎窓枠、遮蔽塗料等の省エネ化学品



### Green Electronic Storage

- ◎高性能蓄電池向け基材



### Green Information Electronics

- ◎半導体向け化学品
- ◎リソグラフィー技術への化学品部材



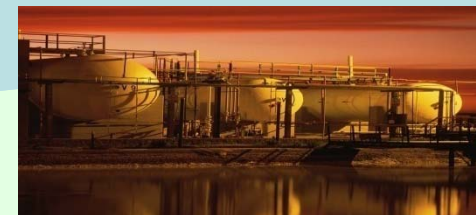
### Green Biomass

- ◎バイオマス原料の糖化技術
- ◎脱化石資源への挑戦



### Green Process

- ◎Eファクターに優れた省エネ型プロセス



# 革新的重要技術テーマ

GSC技術として特に重要と評価された  
6テーマを革新的技術テーマとした。評価はGSC委員会での審議によった

革新的技術テーマ	理由	研究課題(例)
<b>Green Agriculture</b> (食糧資源に貢献する環境適応型 肥料および農薬)	食料資源の確保のために化学製品である肥料や農薬の役割は大きい	<ul style="list-style-type: none"> <li>・安全性が高く高活性な農薬の創生</li> <li>・省エネ型肥料製造プロセスの開発</li> </ul>
<b>Green Biomass</b> (バイオマスからの化学品製造)	脱化石原料による化学品製造体系の構築は資源面で重要	<ul style="list-style-type: none"> <li>・バイオマス原料の糖化技術開発</li> <li>・バイオプロセスの開発</li> </ul>
<b>Green Electronic Storage</b> (電気エネルギーの貯蔵)	電気自動車や自然エネルギーの活用のために電気貯蔵技術は重要である	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高性能蓄電池向け機材の開発</li> </ul>
<b>Green Information Electronics</b> (半導体製造向け化学製品)	大きな省エネルギー効果があるGreen ITの推進のためには高性能な半導体が必須であり、製造には化学製品が重要である	<ul style="list-style-type: none"> <li>・半導体製造向け化学品の開発</li> <li>・リソグラフィ技術の要である化学品の開発</li> </ul>
<b>Green Process</b> (環境負荷の小さい化学品製造プロセス)	化学製品の製造プロセスにおいて、廃棄物が少なく省エネルギーなものとするために触媒・反応の開発は常に重要である	Eファクターに優れた省エネ型プロセスの開発
<b>Green Sustainable Housing</b> (快適で長持ちする省エネ型住宅)	高性能な断熱材などを使用した省エネルギー住宅は地球温暖化防止対策への貢献が大きい	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高性能断熱材</li> <li>・窓枠、遮熱塗料等の省エネ化学品の開発</li> </ul>

## 事前評価書(案)

		作成日	平成 21 年 2 月 5 日
1. 事業名称	「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発-石油化学品の革新的製造プロセスの開発-」		
2. 推進部署名	環境療技術開発部、ナノテクノロジー・材料技術開発部		
3. 事業概要	<p>(1)概要:</p> <p>本事業では、化学品の製造プロセスにおけるシンプル化、クリーン化、省エネ化、原材料・資源の多様化・有効利用、さらに、廃棄物の減容化、容易なりサイクル等を実現し、産業競争力強化、国際規制の先取りを図って、将来にわたっても持続的に化学品を製造するために必要な新規なグリーン・サステイナブルケミカルプロセス(以下「GSC プロセス」という)の研究開発を行う。想定される研究開発課題としては、i)有害な化学物質を削減できる、又は使わない、ii)廃棄物、副生成物を削減できる、iii)資源生産性を向上できる、等による独創的で革新的な化学プロセスを通じた化学品の開発であり、これら研究開発を通じてプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションを早期に実現することを目指すものである。これにより、わが国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードしたサステイナブルな産業構造への貢献が期待できる。</p> <p>(2)平成 21 年度予算額:15 億円の内数(予定)</p> <p>(3)事業期間:平成 21 年度～平成 25 年度(5 年間)</p>		
4. 評価の検討状況	<p>(1)事業の位置付け・必要性</p> <p>①事業自体の必要性</p> <p>地球温暖化問題、資源枯渇問題が現実化しつつある中、地球及び人類のサステナビリティ(持続性)をいかに確保しつつ、かつ将来も持続的に高機能な素材、部材を生産、供給できるかが喫緊の課題となっている。欧州では RoHS、REACH の導入、米国ではグリーンケミストリーの大統領表彰の創設、中国などでは自主的な排出規制の制定など、化学品製造プロセスに関わる環境対策が強化されている。実際、国内メーカーの海外進出において、有害物質の利用、廃溶剤の多さから、操業停止に追い込まれる企業が出ている。また、これまでは素材・部材の高機能化を過度に追求するあまり、プロセスの多段化によるエネルギー消費の増大、廃棄物の激増、原材料の確保に伴う製造コスト(特に後処理)の高騰が起きてきている。今後、わが国の全製造業を支えるためには、高機能な素材、部材の開発が不可欠であり、有害な化学物質を削減、使用しない、リサイクルが容易、未利用な資源を利用できる等、独創的な省エネルギー型化学プロセスによる素材、部材の開発が急がれる。本事業は、これらの問題点を抜本に解決し、日本の産業競争力の強化の源泉となる化学プロセス基盤技術の保有を後押しする革新的な技術開発である。</p> <p>②上位政策との関係から見た位置付け</p> <p>本事業は、第3期科学技術基本方針の重点推進 4 分野のうち環境分野に位置づけられる。また、基本方針の中で、目指すべき国の姿として「国際競争力があり持続的発展ができる国」と示されており、本</p>		

事業の目的はこれと合致する。

政策的な位置付けとしては、新経済成長戦略『経済財政改革の基本方針 2008』（平成 20 年 6 月 27 日閣議決定）第 2 章 成長力の強化 1. 経済成長戦略 III 革新的技術創造戦略 ② 環境・エネルギー技術等のトップランナー構想：我が国の環境・エネルギー技術は世界のトップ水準にあるが、革新的技術により世界をリードするとともに我が国の経済を支えるため、トップ水準の堅持に資する。“また、『経済成長戦略大綱』（平成 20 年 6 月 27 日改定）第 1. 国際競争力の強化 3. 資源・エネルギー政策の戦略的展開(1)省エネルギーフロントランナー計画：「省エネルギー技術戦略」に基づく重点的な技術開発に“該当する重要な研究開発テーマである。

さらに、NEDO 技術開発機構と経済産業省が 2007 年度に策定した「グリーン・サステイナブルケミストリー(技術戦略マップ)」では、エネルギー分野における「各種資源の接触分解による芳香族、オレフィン等製造」、「低利用石油関連資源を利用したナフサ留分、オレフィン等製造技術の開発」、「選択透過膜を用いた非平衡分離・省エネ化と反応分離同時処理技術」、環境分野における「CO<sub>2</sub>を用いる新規ノンクロルプロセスの開発」、2002 年度に策定された「革新的部材産業創出プログラム」では、「メンブレンリアクターを利用した化学合成プロセスの省エネ・高効率化に関する調査(2006 年度)」及び「無機規則性ナノ多孔体薄膜を利用したプロセスの省エネ・高効率化に関する調査(2007 年度)」、2008 年版「化学物質総合管理プログラム(リスク削減分野)」では、CO<sub>2</sub>固定化・有効利用分野の「CO<sub>2</sub>有効利用技術」などが関連する。

## (2) 研究開発目標の妥当性

本事業では、以下の開発課題を克服することができ、持続的に高機能な素材・部材が製造可能となる革新的な化学プロセスの研究開発を行い、目標達成を目指す。

### 【研究開発課題】

「資源生産性を向上できる革新的プロセス及び化学品の開発」

石油化学品、機能性化学品合成、生成物分離、副生ガス分離等に対して大幅な消費エネルギー削減が可能となるクリーンプロセスを開発するために必要な触媒、膜材料、分離材料、吸着剤、選択加熱法による革新的な技術を開発する。

#### ③-1 「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」

新規触媒によるナフサ接触分解を実用化するため、触媒の開発・評価を行い、触媒の性能向上、長寿命化を図る。ナフサ分解から得られる目的生成物に対する収率、選択性を高めると共に、プロセス内のエネルギーバランス、分離工程におけるエネルギー消費の最適化を行い、既存熱分解プロセスを代替し得る、触媒を用いたナフサ分解プロセスに関する基盤技術を確立する。

#### ③-2 「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」

蒸留操作による分離・精製プロセスは、化学・石油関連産業分野の消費エネルギーの約40%を占めるエネルギー多消費型プロセスのひとつとなっている。省エネ型分離・精製プロセスのひとつに、膜分離プロセスがあり、中でも炭化水素用分離膜としては耐熱性、耐化学薬品性などの観点から無機多孔膜が有望であることから、新規ナノ構造材料を用いた革新的な分離・精製プロセスを開発する。

#### ③-3 「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」

化学プロセス、石油化学プロセス等の生産プロセスから発生する副生ガス(主としてCO<sub>2</sub>)を、マイルドな条件で効率よく吸着、脱離することで、高濃度に濃縮された副生ガスを、①高純度、②低コスト、③低



エネルギーで精製できる革新的な材料を開発し、濃縮された副生ガスを原料として有用な化学品をクリーンに生産できるプロセスに繋げる。

#### 【研究開発目標】

##### ③-1 「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」

###### (1)高性能触媒による高収率、高選択プロセスの開発

- ・エチレン、プロピレン、ブテン、BTX の収率の向上、及び低温化を図れる触媒プロセスを開発する。  
上記4成分への生成物収率 66%以上(対熱分解比 10%向上)又は、  
エチレン、プロピレンの収率 50%以上(対熱分解比 10%向上)とする。
- ・触媒寿命については、再生 5 回後の初期活性 90%以上を達成する。

###### (2)高性能触媒による実証規模プロセスに関する設計・開発

- ・国内外で稼動している実プラントレベルの生産量を想定し、セミベンチスケール装置により、ナフサ処理量:1kg/日以上を達成し、実証規模プロセスの概念設計を行う。

##### ③-2 「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」

###### (1)分離膜製造基盤技術および分離膜評価技術の開発

- ・イソプロピルアルコール脱水用:透過度が $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、分離係数200以上の分離膜を工業的に製造できる技術を開発する。
- ・酢酸脱水用:水透過度 $2 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水と酢酸の分離係数が100 以上であり、耐酸性を有する規則性ナノ多孔体化合物を見出し、製膜できる技術を確立する。

###### (2)分離膜用セラミック多孔質基材の開発

- ・分離膜としての長期使用による大幅な特性劣化が生じない多孔質材料を作製開発する。
- ・多チャンネル型基材で長さ1m(管状 外径30mm)当たり $0.3\text{m}^2$ の膜面積を実現する。

###### (3)モジュール化技術の開発

- ・多チャンネル型基材を用いたモジュールについて管状型分離膜と同等のシール性能を確認する。

###### (4)試作材の実環境評価技術の開発

- ・200時間連続運転によるモジュールの耐用性能評価を可能とするシステムを開発し、実用化のための技術課題を抽出する。

##### ③-3 「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」

###### (1)副生ガスの分離・精製材料開発

- ・副生ガスの分子サイズに合わせた吸着材料の分子設計を行ない、 $\text{CO}_2$ 等の濃度が30%以下の副生ガス濃度を99.9%以上に濃縮できる高選択吸着材料を開発する。
- ・既存の吸着剤、吸収剤に比べ、吸着した吸着体からの副生ガス( $\text{CO}_2$ 等)の脱離エネルギーが小さい新規材料を開発する。

###### (2)副生ガスによるグリーンプロセス技術

- ・高濃度に濃縮された副生ガスから目的物を選択率80%以上で得られるプロセスを設計し、実用化が可能となるプロセスの概念設計を行う。

など製造原単位が既存プロセス/製品製造に対して同等以上であること。また、これらの技術の普及、波及により、CO<sub>2</sub>換算で、920万トン/年削減(2030年)が期待できる。

\* 革新的な技術開発に対し妥当な目標とするが、今後、妥当性を検討する。

#### 【研究開発目標の妥当性】

化学産業は全製造産業中、鉄鋼産業に次いで第2のエネルギー多消費産業である。化学産業の消費エネルギー(年間約7,200万トンをCO<sub>2</sub>換算)のうち、基礎化学品を製造するナフサ分解炉が約1,200万トン、蒸留塔に代表される分離・精製プロセスが約3,000万トン占めており、分解炉及び分離・精製プロセスにおける省エネルギー化は化学産業の重要な研究開発テーマとなっている。グリーン・サステナブルケミカルプロセス\*(GSC)基盤技術開発では、エコイノベーションの一環として、我が国の強みとされる高度部材開発における化学プロセスのシンプル化、クリーン化、資源の多様化を図って産業競争力強化、国際規制の先取りを目指すものである。本研究開発は、GSC分野のサステナビリティ目標分野の「資源制約からの脱却」、「エネルギー制約からの脱却」等の重点課題を解決するためのプロセス、材料に関するイノベーションを実現するものであり、具体的には、機能性化学品の安定供給、及びCO<sub>2</sub>排出量の大幅削減が可能となる革新的な資源生産性の向上に資する革新的な化学プロセスの開発を行い、化学産業のCO<sub>2</sub>排出量約900万トンの削減を図ることが期待できる。

本研究開発では、日本の産業競争力の強化の源泉となるGSCプロセス基盤技術の保有を後押しするものであり、具体的な開発課題は以下の通り。

- 重質化、低品位化する化石原料に対応し、収率を大幅改善する省エネ型接触分解炉技術の開発。
- 石油化学工業の約40%のエネルギーを消費する分離プロセスの消費エネルギー約50%削減する革新的膜分離技術の開発。
- 化学工場より大量に排出されるCO<sub>2</sub>を高濃度回収及びCO<sub>2</sub>を有用化学品へ変換する技術の開発。

### (3) 研究開発マネジメント

#### ① 事前評価におけるマネジメント

平成17年度に「化学産業における革新的技術戦略とロードマップ作成に関する先導調査」(次世代グリーン・サステナブルケミストリー技術開発)の中で、将来、国内の化学産業が持続的に高品位な機能性化学品を安定的に供給するためには、1)環境対応、2)規制の先取り、3)資源の枯渇、4)未利用資源、原料の多様化に対応した、安定供給、省資源・省エネルギー等が実現できる革新的な化学プロセスへの変革が求められていると提言した。また、平成19年度には「グリーン・サステナブルケミストリーの体系化に関する戦略調査(戦略ロードマップ)」において、GSCに関連する最新動向調査を行って、2030年ごろまでにNEDO技術開発機構と経済産業省が積極的に研究開発すべき技術体系を作成した(委員長:NITE理事長、東京大学名誉教授 御園生誠)。さらに、平成20年度には、GSCに関する研究開発を行うことによるGSC効果(エネルギー生産性、環境負荷、リサイクル等)、産業競争力(市場規模、他産業への波及効果等)について、半定量的な分析を行いながら、昨年度作成したロードマップのローリング作業を行っている。

本事業では早期に実用化を実現するために必要な優れた技術開発スキームを構築するため、当該関連技術に関する調査結果「革新的省エネルギー化学プロセスに関する先導調査」(平成20年度NEDO技術開発機構で実施)、及び「無機規則性ナノ多孔体薄膜を利用したプロセスの省エネ・高効率化に関する調査」(平成19年度NEDO技術開発機構で実施)を基本計画の策定及び事業の実施に反映させるものとする。

#### ① 研究開発におけるマネジメント

GSC技術戦略ロードマップの策定プロセスを通じてNEDO技術開発機構、経済産業省が政策的に重要

と判断した革新的な化学プロセス、素材・部材に関する研究開発テーマについて、一般公募を通じて、高い技術を有する民間企業、大学、公的研究機関等に委託する方式を採用する。各研究開発テーマにテーマリーダーを設置し、研究開発の責任の所在を明確にする。なお、NEDO 技術開発機構は別途定められた技術評価に係わる指針及び技術評価実施要領に基づき、技術的及び産業技術政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について外部有識者による中間評価を平成 23 年度、事後評価を平成 25 年度に実施する。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しすることも含めて、適宜見直すものとする。

#### (4) 研究開発成果

本事業は、高度な素材・部材開発における化学プロセスのクリーン化、シンプル化、原材料の多様化等を図りつつ、抜本的な資源生産性の向上が実現できる革新的石油化学品等の製造プロセスを開発することで、国際的な産業競争力の強化、国際規制の先取りを目指すものである。本年度に設定した研究開発課題は、「グリーン・サステナブルケミストリー戦略ロードマップ」において、優先的に実施すべき研究開発テーマであり、具体的には①触媒を用いた低温接触分解プロセス、②規則性ナノ多孔体膜分離膜プロセス、③高濃度 CO<sub>2</sub> 精製・回収プロセスに関する研究開発テーマである。これらの研究開発テーマ以外に関しても、引き続き、技術戦略ロードマップのローリングを通じてNEDO技術開発機構、経済産業省が政策的に重要と判断した独創的なプロセスについて研究開発することで、持続的、高機能な素材・部材の製造が可能となるプロセスイノベーションやマテリアルイノベーションの実現が達成できることになる。

これらの研究開発により、開発成果を欧米を始め諸外国の取組に先んじて出すことで、我が国全体の産業競争力強化と環境負荷低減を飛躍的に促進することができ、新産業創造戦略及び世界全体をリードした産業面・環境面でのサステナブルな仕組み作りへの貢献が期待できる。

#### (5) 実用化・事業化の見込み

製造業の中でエネルギー多消費である化学分野において、2020 年～30 年での実用化を目指し、地球温暖化問題や石油由来原料の高騰・低品位化への抜本的な対応を図る。具体的な、研究開発は下記の通り。なお、本研究開発では、研究開発終了後、5 年以内に実証レベルのプラントが稼動して、10 年以内に本格的な実用化、事業化が見込める技術開発を優先的に行う。

○接触分解炉技術の開発により、重質原料収率改善及び低温化が可能となり、目的生成物に要する製造エネルギーの約20%を削減可能。本技術開発成果を全ナフサ分解プロセスに適用した場合、CO<sub>2</sub>換算で、120万トン／年の削減。

○炭化水素用分離膜の開発により、石油化学産業の蒸留塔10,000基のうち、5,000基に導入された場合、分離プロセスで消費されているエネルギー約3000万トン／年 のうち25%、約750万トン／年の削減。

○CO<sub>2</sub> のように、非石油系原料からの化学品製造技術の確立は、長期にわたり安定的な材料提供の観点から、部材産業、ユーザー産業の競争力強化、持続的発展可能なものづくり産業の確立に貢献。

接触分解による機能性化学品製造(プラスチック製品、電子材料、基礎化学品等)における直接的効果1000 億円以上、間接的効果で5000 億円以上、高効率分離膜プロセスの導入により、基礎化学品、水処理プロセスでの利用により2000 億円以上、高純度 CO<sub>2</sub> 精製・回収プロセスによる機能性化学品(ポリカーボネート)、合成ガス原料、新規 CO<sub>2</sub> プロセス(塗装、洗浄等)での利用により、2000 億円以上の市場効果が期待されている。また、本研究開発の成果により、ファインケミカル等の製造プロセスにおける大幅な省エネルギーが期待され、研究開発終了10 年程度で商用プラントが稼動すれば CO<sub>2</sub> 換算で、920 万トン／年削減効果が期待できる。

(6) その他特記事項

本事業は、欧州、米国、中国等における研究開発動向に留意し、適宜関係者間(国内外を問わず)との連携を図りつつ、効率的なプロジェクト運営に努める。

5. 総合評価

NEDO の実施する事業として適切であると判断する。

## 「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成 21 年 3 月 24 日  
NEDO 技術開発機構  
環境技術開発部

NEDO POST3 において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。  
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございます。

1. パブリックコメント募集期間  
平成 21 年 2 月 4 日～平成 21 年 2 月 17 日
2. パブリックコメント投稿数＜有効のもの＞  
計 2 件
3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
<p>全体について</p> <p>【意見 1】 回収された CO2 などは下記のような反応により、再利用することが実現性が高いのではないか。 ①ジメチルエーテルと炭酸ガスの反応によるジメチルカーボネートの一段合成 CH3OCH3+CO2→CH3OCOOCH3 ②ジメチルエーテルと酸化エチレンの反応によるエチレングリコールジメチルエーテルの一段合成 CH3OCH3+C2H4O→CH3OCH2CH2OCH3 ③エチレンと酸化エチレンより直接テトラヒドロフランの合成および THF より 1,4-ブタンジオールの合成 CH2CH2+C2H4O→THF→1,4-ブタンジオール</p>	<p>【考え方と対応】 副生ガスとして CO2、C2H4O を想定した場合の、化学プロセスへの応用と理解しております。基本計画の中に、副生ガスを化学品に転換するためのフィージビリティスタディーに関する研究開発がありますので、新規吸着剤の開発とあわせて革新的な化学プロセスに関するご提案をお待ちしております。</p>	<p>【反映の有無と反映内容】 基本計画に十分反映しているものと考えており、特に変更することはありません。</p>

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
<p>全体について</p> <p>[意見 2] CO2の分離回収技術が含まれているのに、CO2の利用に関する研究が対象になっていない。いくらCO2を集めて精製しても使うことができなければ価値は半減することは明白。 CO2の化学原料としての活用は難しいテーマだが、それだからこそ NEDO において長期プロジェクトとして推進するべきものだと考える。</p>	<p>[考え方と対応] ご意見有り難うございます。CO2 や極微量副生を利用するには、大容量、低コストで回収することが必須を考慮しております。これまでに CO2 を原料とした研究開発が数多く行われてきましたが、実用化された物はごく一部に限られています。今回の研究開発では、これまでにない新しい吸着材を開発することで、CO2 等の回収に係るエネルギーを大幅に削減して、これまでにないCO2の利用を拡大しようとする物です。そのため、吸着材の開発と併せて、CO2 を原料とした化学プロセスに関するフィージビリティスタディーを行うことしております。このような観点から、新規吸着剤の開発とあわせて革新的な化学プロセスに関するご提案がございましたら、是非、ご提案いただくことをお待ちしております。</p>	<p>[反映の有無と反映内容] 基本計画に十分反映しているものと考えており、特に変更することはありません。</p>

以上

## 特許・論文リスト

## 【特許】

No.	出願人	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	特許等の名称	発明者
1	(独)産業技術総合研究所	特願 2011 - 056575	国内	2011/3/15	公開	プロピレンおよびエチレンの製造方法	山口 有朋、ジン デイン フェン、池田 拓史、日 吉 範人、佐藤 剛一、 井上 朋也、水上 富士 夫、白井 誠之、花岡 隆昌
2	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2011 - 130306	国内	2011/6/10	公開	芳香族炭化水素及び/又は炭素数4以下のオ レフィンの製造方法、並びに、芳香族炭化水素 及び/又は炭素数4以下のオレフィンの製造装 置	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
3	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2011 - 130906	国内	2011/6/13	公開	不飽和炭化水素製造用触媒、その製造方法お よび不飽和炭化水素の製造方法	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬、横井 俊之、今井裕之
4	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2011 - 140859	国内	2011/6/24	公開	芳香族炭化水素及び/又は炭素数4以下のオ レフィンの製造方法、並びに、芳香族炭化水素 及び/又は炭素数4以下のオレフィンの製造装 置	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
5	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2011 - 179728	国内	2011/8/19	公開	炭化水素接触分解用触媒の製造方法、芳香 族炭化水素および/または炭素数4以下のオレ フィンの製造方法、および炭化水素接触分解 用触媒	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
6	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2011 - 289741	国内	2011/12/28	公開	不飽和炭化水素製造用触媒の製造方法およ び不飽和炭化水素の製造方法	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
7	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2012 - 017152	国内	2012/1/30	公開	変性ゼオライト触媒、および該触媒を用いた不 飽和炭化水素類の製造方法	秋山聰、岡部晃博、梅 野道明、池口真之、宮 路淳幸、辰巳敬
8	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2012 - 050894	国内	2012/3/7	出願	ゼオライト触媒の製造方法、並びに芳香族炭 化水素及び/又は炭素数4以下のオレフィンの 製造方法	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
9	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2012 - 050895	国内	2012/3/7	出願	ゼオライト触媒の製造方法、並びに芳香族炭 化水素及び/又は炭素数4以下のオレフィンの 製造方法	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
10	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2012 - 094037	国内	2012/4/17	出願	金属含有ゼオライト触媒、及び該触媒を用いた 不飽和炭化水素類の製造方法	岡部晃博、秋山聰、梅 野道明、池口真之、宮 路淳幸、辰巳敬
11	東京工業大学、住友化学㈱	PCT/JP 2012 - 065054	PCT	2012/6/6	出願	Method for producing aromatic hydrocarbon and/or olefin having 4 or less carbon atoms and apparatus for producing aromatic hydrocarbon and/or olefin having 4 or less carbon atoms	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
12	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2011 - 131152	国内	2012/6/8	公開	芳香族炭化水素及び/又は炭素数4以下のオ レフィンの製造方法、並びに、芳香族炭化水素 及び/又は炭素数4以下のオレフィンの製造装 置	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
13	東京工業大学、昭和電工㈱	PCT/JP 2012 - 003757	PCT	2012/6/8	出願	Catalyst for producing unsaturated hydrocarbon, method of producing the catalyst, and method of producing unsaturated hydrocarbon	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬、横井 俊之、今井裕之
14	東京工業大学、住友化学㈱	TW 第101120715号	外国	2012/6/8	出願	Method for producing aromatic hydrocarbon and/or olefin having 4 or less carbon atoms and apparatus for producing aromatic hydrocarbon and/or olefin having 4 or less carbon atoms	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
15	東京工業大学、住友化学㈱	GCC 2012 - 21477	外国	2012/6/8	出願	Method for producing aromatic hydrocarbon and/or olefin having 4 or less carbon atoms and apparatus for producing aromatic hydrocarbon and/or olefin having 4 or less carbon atoms	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
16	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2012 - 192264	国内	2012/6/8	出願	不飽和炭化水素製造用触媒およびその製造 方法並びに不飽和炭化水素の製造方法	宮路淳幸、村上昌義、 秋山聰、辰巳敬
17	東京工業大学、昭和電工㈱	PCT/JP 2012 - 008098	PCT	2012/6/8	出願	炭化水素接触分解用触媒の製造方法、芳香 族炭化水素および/または炭素数4以下のオレ フィンの製造方法、および炭化水素接触分解 用触媒	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
18	東京工業大学、昭和電工㈱	PCT/JP 2012 - 008272	PCT	2012/6/8	出願	Method for producing catalyst for unsaturated hydrocarbon production and method of producing unsaturated hydrocarbon	池口真之、宮路淳幸、 秋山聰、辰巳敬
19	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	特願 2013 - 120724	国内	2013/6/8	出願	金属含有ゼオライト触媒を用いた不飽和炭化 水素類の製造方法	秋山聰、岡部晃博、梅 野道明、水津宏、村上 昌義、宮路淳幸、辰巳 敬
20	東京工業大学、昭和電工 ㈱、住友化学㈱、三井化学 ㈱	PCT/JP 2014 - 3044	PCT	2014/6/6	出願	金属含有ゼオライト触媒を用いた不飽和炭化 水素類の製造方法	秋山聰、岡部晃博、梅 野道明、水津宏、村上 昌義、宮路淳幸、辰巳 敬

【論文】

No.	発表者	所属	タイトル	媒体	巻	頁	年	査読
1	Satoshi Inagaki, Kazuyoshi Takechi, Yoshihiko Kubota	横浜国立大学	Selective formation of propylene by hexane cracking over MCM-68 zeolite catalyst	Chemical Communications	46	2662-2664	2010	有
2	H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi	東京工業大学	Facite control of crystallite of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane	Microscope Mesoporous Mater.	145	165-171	2011	有
3	Lixia Wang, Kenichi Ozawa, Takayuki Komatsu, Takuji Ikeda	東京工業大学	Ca <sup>2+</sup> -exchanged Ferrierite: quasi one-dimensional zeolite for highly seective and stable formation of light alkenes in catalytic cracking of n-octane	Applied Catalysis A: General	407	127-133	2011	有
4	今野大輝、多湖輝興、中坂祐太、増田隆夫	北海道大学	ゼオライトナノクリスタルの合成と応用	月刊 化学工業	62	1-8	2011	無
5	Teruoki Tago, Hiroki Konno, Mariko Sakamoto, Yuta Nakasaka, Takao Masuda	北海道大学	Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolite with nano- and macro-crystal size	Applied Catalysis A: General	403	183-191	2011	有
6	多湖輝興、中坂祐太、増田隆夫	北海道大学	エマルジョン法によるナノサイズゼオライト合成	触媒	53(7)	409-414	2011	無
7	H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi	東京工業大学	Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking	Applied Catalysis A: General	449	188-197	2012	有
8	Teruoki Tago, Yuta Nakasaka, Takao Masuda	北海道大学	Synthesis of nano-sized zeolites and their applications to zeolite membranes	Journal of the Japan Petroleum Institute	53	149-159	2012	有
9	Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Effects of crystal size and Si/Al ratio of MFI-type zeolite catalyst on light olefin synthesis by n-hexanecracking	Journal of the Japan Petroleum Institute	55	267-274	2012	有
10	Teruoki Tago, Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Takao Masuda	北海道大学	Size-controlled synthesis of nano-zeolites and their application to light olefin synthesis	Catalysis Surveys from Asia	16	148-163	2012	有
11	Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Hiroki Konno, Akihiro Okabe, Takao Masuda	北海道大学	Kinetic study for burning regeneration of coked MFI-type zeolite and numerical modeling for regeneration process in a fixed-bed reactor	Chemical Engineering Journal	207-208	368-376	2012	有
12	Hiroki Konno, Takuya Okamura, Takahito Kawamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Kinetics of n-hexane cracking over ZSM-5 zeolites -Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime-	Chemical Engineering Journal	207-208	460-467	2012	有
13	S Inagaki, S Shinoda, Y Kaneko, K Takechi, R. Komatsu, Y Tsuboi, H Yamazaki, J N Kondo, Y Kubota	横浜国立大学	Facile fabrication of ZSM-5 zeolite catalyst with high durability to coke formation during catalytic cracking of paraffins	ACS Catalyst	3	74-78	2013	有
14	S Inagaki, Y Watanabe, Y Nishita, Y Kubota	横浜国立大学	Synthesis of mordenite nano crystals by using a hydrophobic structure-directing agent	Chem. Lett.	42	186-188	2013	有
15	K Sato, T Wakihara, S Kohara, K Ohara, J Tatsumi, A Endo, S Inagaki, I Kawamura, A Naito, Y Kubota	横浜国立大学	Characterization of amorphized zeolite A by combining high-energy X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy	J. Phys. Chem. C	116	25293-25299	2012	有
16	Pusparatu, Yuji Haga, Kiyotada Aoyama, Kenichi Komura, Yoshihiro Kubota, Yoichi Nishimura, Yoshihiro Sugi	横浜国立大学	Isomerization and cracking of hexane over beta zeolites synthesized by dry gel conversion method	Journal of the Japan Petroleum Institute	55	120-131	2012	有
17	Kohei Urata, Shinya Furukawa, Takayuki Komatsu	東京工業大学	Location of coke on H-ZSM-5 zeolite formed in the cracking of n-hexane	Applied Catalysis A: General	475	335-340	2014	有
18	Yuta Nakasaka, Takuya Okamura, Hiroki Konno, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Crystal size of MFI-type zeolite for catalytic cracking of n-hexane under reaction-control condition	Microscope Mesoporous Materials	182	244-249	2013	有
19	Hiroki Konno, Teruyuki Tago, Yuta Nakasaka, Ryota Ohnaka, Jun-ichi Nishimura, Takao	北海道大学	Effectiveness of nano-scale ZSM-5 zeolite and its deactivation mechanism n catalytic cracking of representative hydrocarbons of naphtha	Microscope Mesoporous Materials	175	25-33	2013	有
20	Satoshi Inagaki, Yasuyuki Tsuboi, Yuji Nishita, Tuan Syahlah, Toru Wakihara, Yoshihiko Kubota	横浜国立大学	Rapid synthesis of an Al-rich MSE-type zeolite via the hydrothermal conversion of an FAU-type zeolite	Chem. Eur. J	19	7780-7786	2013	有
21	窪田好浩、稲垣裕史	横浜国立大学	新型ゼオライト触媒によるナフサからの低級オレフィン合成	工業材料	61	54-57	2013	無
22	Yoshihiro Kubota, Satoshi Inagaki, Kazuyoshi Takechi	横浜国立大学	Hexane cracking catalyzed by MSE-type zeolite as a solid acid catalyst	Catalysis Today	226	109-116	2014	有
23	Yoshihiro Kubota, Keiji Itabashi, Satoshi Inagaki, Yuji Nishita, Raita Komatsu, Yasuyuki Tsuboi, Shoma Shinoda, Tatsuya Okubo	横浜国立大学	Effective fabrication of catalysts from large-pore multidimensional zeolites synthesized without using organic structure-directing agents	Chemistry of Materials	26	1250-1259	2014	有



【外部発表】

(a) 学会発表・講演

No.	発表者	所属	タイトル	媒体	年月日
1	武智一義、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	Al-MCM-68を触媒としたヘキサンのクラッキング	第104回触媒討論会	2009/9/29
2	稲垣怜史、武智一義、窪田好浩	横浜国立大学	ヘキサクラッキングに対するMCM-68触媒中のAl量の影響	第39回石油・石油化学討論会	2009/10/23
3	望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、辰巳敬	東京工業大学	ナノサイズZSM-5の合成と酸触媒特性評価	第25回ゼオライト研究発表会	2009/11/26
4	望月大司、今井裕之、横井俊之、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	ナノサイズZSM-5によるヘキサンのクラッキング	石油学会九州・沖縄支部30周年記念大会	2009/12/18
5	望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、辰巳敬	東京工業大学	ゼオライト酸触媒によるヘキサンの接触分解	第90回日本化学会春季年会	2010/3/27
6	望月大司、難波征太郎、今井裕之、横井俊之、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	修飾ZSM-5触媒によるヘキサンの接触分解	第59回石油学会研究発表会／第15回JPUS若手研究者のためのポスターセッション	2010/5/20
7	S. Inagaki, Y. Sato, Y. Koyama, T. Ikeda, Y. Kubota	横浜国立大学	Crystallization behavior of all-silica zeolite YNU-2 with MSE topology consisting of multi-dimensional large-micropore system	16 <sup>th</sup> International Zeolite Conference joint with the 7 <sup>th</sup> International Mesoporous Material Symposium (IZC-IMMS2010)	2010/7/8
8	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Tomoya Inoue, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Deactivation behavior of ZSM-5 during Catalytic Steam Cracking of n-Hexane	Pre-Symposium of TOCAT6/APCAT5 –Recent Progress of Environment & Energy Related Catalysts	2010/7/16
9	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Tomoya Inoue, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	n-hexane steam cracking behavior over ZSM-5 catalyst	TOCAT6/APCAT5 –the 6 <sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and the 5 <sup>th</sup> Asia Pacific Congress on Catalysis	2010/7/19
10	Hiroshi Mochizuki, Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Junko N Kondo, Seitaro Namba, Takashi Tatsumi	東京工業大学	The effect of crystal size of H-ZSM-5 on catalytic cracking of n-hexane	TOCAT6/APCAT5 –the 6 <sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology and the 5 <sup>th</sup> Asia Pacific Congress on Catalysis	2010/7/20
11	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Tomoya Inoue, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Deactivation Mechanism of ZSM-5 during Catalytic Steam Cracking of n-Hexane	ACS 240 <sup>th</sup> National Meeting	2010/8/25
12	Lixia Wang, Kenichi Ozawa, Takayuki Komatsu, Takuji Ikeda	東京工業大学	Ca <sup>2+</sup> -exchanged Ferrierite: an excellent catalyst for selective formation of light alkenes in catalytic cracking of n-octane	第106回触媒討論会	2010/9/16
13	Dingfeng Jin, Aritomo Yamaguchi, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, Tomoya Inoue, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Deactivation behavior of Zeolite Catalysts for Catalytic Steam Cracking of n-hexane	第106回触媒討論会	2010/9/16
14	望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	ゼオライト触媒によるヘキサンの接触分解	第106回触媒討論会	2010/9/17
15	多湖輝興、藤原沙緒梨、今野大輝、中坂祐太、遠子内渉、増田隆夫	北海道大学	有機構造規定剤を使用しないナノ結晶MFIゼオライトの合成における界面活性剤添加効果	第106回触媒討論会	2010/9/17
16	今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	ヘキサクラッキングによる低級オレフィン選択的合成におけるMFI型ゼオライトの結晶サイズの影響	第106回触媒討論会	2010/9/17
17	川原貴仁、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MFI型ゼオライト細孔内におけるn-ヘキサンの拡散係数測定	第106回触媒討論会	2010/9/17
18	金子良太、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	脱アルミニウムしたTON型ゼオライトの触媒活性	第106回触媒討論会・討論会A	2010/9/17
19	武智一義、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	MCM-68触媒の調製とヘキサンの接触分解におけるプロピレン選択性	第106回触媒討論会・討論会A	2010/9/17
20	小松来太、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	多次元細孔ゼオライトを固体酸触媒としたドデカンの接触分解	第106回触媒討論会・討論会A	2010/9/17
21	渡部恵大、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	MCM-68を固体酸触媒とするメタノールからの低級オレフィン合成	第106回触媒討論会・討論会A	2010/9/17
22	水沼裕貴、Lixia Wang、小松隆之	東京工業大学	ゼオライト触媒を用いたオクタンの接触分解	平成22年度化学系学協会東北大会	2010/9/25
23	白井誠之、Jin Dingfeng、山口有朋、井上朋也、日吉範人、佐藤剛一、池田拓史、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	ZSM-5によるn-ヘキサン水蒸気接触分解反応と触媒細孔構造変化	第24回日本吸着学会研究発表会	2010/11/5
24	望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	修飾ゼオライトによるヘキサンの接触分解	第40回石油・石油化学討論会	2010/11/25

No.	発表者	所属	タイトル	媒体	年月日
25	武智一義、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	MCM-68ゼオライト触媒によるヘキサンのクラッキングにおいて反応温度が生成物分布に与える影響	第40回石油・石油化学討論会	2010/11/25
26	山口有朋、Jin Dingfeng、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、井上朋也、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	ヘキサン接触分解反応におけるZSM-5触媒の失活メカニズム	第40回石油・石油化学討論会	2010/11/26
27	吉田勇太郎、望月大司、難波征太郎、今井裕之、横井俊之、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	調製法の異なる*BEA型ゼオライトによるヘキサンの接触分解	第26回ゼオライト研究発表会	2010/12/2
28	金子良太、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	微粒子TON型ゼオライトの合成とその触媒活性	第26回ゼオライト研究発表会	2010/12/2
29	小松来太、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	ポスト処理したAl-betaを触媒とする直鎖パラフィンの接触分解	第26回ゼオライト研究発表会	2010/12/2
30	武智一義、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	Al-MCM-68ゼオライトのポスト処理によるクラッキング触媒としての高機能化	第26回ゼオライト研究発表会	2010/12/2
31	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Tomoya Inoue, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Catalytic Steam Cracking Process of Naphtha	IWPI2010 -International Workshop on Process Intensification	2010/12/2
32	Hiroshi Mochizuki, Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Junko Nomura, Seitaro Namba, Takashi Tatsumi	東京工業大学	Influence of particle size of zeolite on catalytic properties for n-hexane cracking	PACIFICHEM2010 -the International Chemical Congress Pacific Basin	2010/12/16
33	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Tomoya Inoue, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Active and local structure of ZSM-5 for catalytic steam cracking of n-hexane	PACIFICHEM2010 -the International Chemical Congress Pacific Basin Societies	2010/12/16
34	Y. Kubota, S. Inagaki	横浜国立大学	Synthesis, modification, and catalytic application of YNU-2 zeolite	PACIFICHEM2010 -the International Chemical Congress Pacific Basin Societies	2010/12/17
35	Y. Kubota, S. Inagaki	横浜国立大学	Synthesis and catalytic applications of MSE-type molecular sieves with multi-dimensional pore systems	PACIFICHEM2010 -the International Chemical Congress Pacific Basin Societies	2010/12/17
36	山口有朋、Jin Dingfeng、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、水上富士夫、白井誠之、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	ZSM-5ゼオライトのナフサ接触分解への応用 (Application of ZSM-5 zeolites to catalytic steam cracking of naphtha)	第4回Clayteamセミナー／Symposium on Advanced Composite Materials	2011/2/24
37	Jin Dingfeng, 山口有朋、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、水上富士夫、白井誠之、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	Catalytic steam cracking of n-hexane over ZSM-5 catalysts	平成22年度日本表面科学会東北北海道支部講演会	2011/3/9
38	吉田勇太郎、望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	脱アルミ処理を施したBEA型ゼオライトを用いたヘキサンの接触分解	第91回日本化学会春季年会	2011/3/27
39	Jin Dingfeng, 池田拓史、井上朋也、佐藤剛一、白井誠之、日吉範人、水上富士夫、山口有朋、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	Catalytic steam cracking of n-hexane over ZSM-5 catalysts modified by both lanthanum and phosphorus	第107回触媒討論会	2011/3/29
40	望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	ゼオライトの酸性質がヘキサン接触分解に及ぼす影響検討	第107回触媒討論会	2011/3/30
41	今野大輝、岡村拓哉、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	n-ヘキサン接触分解におけるMFI型ゼオライトの結晶サイズ微小化効果	第16回石油学会JPUS若手研究者のためのポスターセッション	2011/5/17
42	中坂祐太、岡村拓哉、今野大輝、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	ゼオライト触媒を用いたn-ヘキサン接触分解の速度解析	第54回石油学会年会、第60回研究発表会	2011/5/17
43	Jin Dingfeng, 山口有朋、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	Catalytic steam cracking of n-hexane over modified ZSM-5 catalysts	第60回石油学会研究発表会	2011/5/18
44	Hiroshi Mochizuki, Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Junko N Kondo, Seitaro Namba, Takashi Tatsumi	東京工業大学	The influence of alkali treatment of H-ZSM-5 on catalytic cracking of n-hexane	The 13 <sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis	2011/5/23
45	Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Effect of Crystal Size of MFI-type Zeolite on the Light Olefines Selectivity by n-Hexane Cracking	The 13 <sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis	2011/5/23
46	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Fujio Mizukami, Masayuki Shirai, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Steam cracking of n-Hexane over Modified ZSM-5 Catalysts for Propylene Production	The 13 <sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Catalysis	2011/5/24
47	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Tomoya Inoue, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Modified ZSM-5 Catalysts for Steam Cracking of n-Hexane	22 <sup>nd</sup> North American Catalysis Society Meeting	2011/6/8
48	Teruoki Tago, Saori Fujiwara, Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, and Takao Masuda	北海道大学	Effect of Surface Addition on Crystallinity and Yield of MFI Zeolites in OSDA-free Synthesis	5 <sup>th</sup> International FEZA Conference	2011/7/3
49	Yuta Nakasaka, Takahiko Kawamura, Hiroki Konno, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Adsorption and diffusion phenomena of n-hexane within MFI-type zeolite in vapor phase	5 <sup>th</sup> International FEZA Conference	2011/7/3

No.	発表者	所属	タイトル	媒体	年月日
50	Lixia Wang, Kenichi Ozawa, Takayuki Komatsu, Takuji Ikeda	東京工業大学	Ca <sup>2+</sup> -exchanged Ferrierite: an excellent catalyst for selective formation of light alkenes in catalytic cracking of n-octane	5 <sup>th</sup> International FEZA Conference	2011/7/6
51	山口有朋、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	ZSM-5ゼオライトを用いたナフサ接触分解によるプロピレン製造	第6回Clayteamセミナー	2011/9/1
52	Teruoki Tago, Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Takao Masuda	北海道大学	Selective Synthesis of Light Olefins from Acetone over Nano-Sized ZSM-5 Zeolite with Different Acidity	6 <sup>th</sup> Asia Pasific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE'11)	2011/9/18
53	藤原沙緒梨、谷口太一、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	構造規定剤フリー条件下におけるMOR型ゼオライトの結晶サイズの制御	第108回触媒討論会	2011/9/20
54	岡村拓哉、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	結晶サイズの異なるMFI型ゼオライト触媒を用いたn-ヘキサンの接触分解における速度解析	第108回触媒討論会	2011/9/20
55	中坂祐太、今野大輝、岡部晃博、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	n-ヘキサン接触分解反応でコーク付着したMFI型ゼオライトの燃焼再生反応	第108回触媒討論会	2011/9/20
56	望月大司、横井俊之、今井裕之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	Al含有量がH-ZSM-5のパラフィン接触分解活性に及ぼす影響	第108回触媒討論会	2011/9/21
57	吉田勇太郎、望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	Betaゼオライトを用いたヘキサンの接触分解	第108回触媒討論会	2011/9/21
58	山口有朋、Jin Dingfeng、吉田沙恵、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	Phosphorus-modified zeolite catalysts for catalytic steam cracking of n-hexane	第108回触媒討論会	2011/9/21
59	Yuta Nakasaka, Hiroki Konno, Takahiko Kawamura, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Measurement of n-Hexane Diffusivity within MFI-type Zeolites in Vapor Phase	The 9 <sup>th</sup> International Conference on Separation Science and Technology	2011/11/3
60	吉田勇太郎、望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	修飾Betaゼオライト触媒によるヘキサンの接触分解	第41回石油・石油化学討論会	2011/11/10
61	山口有朋、Jin Dingfeng、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	リン修飾ZSM-5触媒によるヘキサンの接触分解	第41回石油・石油化学討論会	2011/11/11
62	Koichi Sato, Aritomo Yamaguchi, Takuji Ikeda, Norihiro Hiyoshi, Tomoya Inoue, Masayuki Shirai, Takaaki Hanaoka, and Fujio Mizukami	(独)産業技術総合研究所	Catalytic Steam Cracking of Naphtha over MFI Zeolite Catalyst	触媒研究会(全南大学、韓国)	2011/11/25
63	谷口太一、藤原沙緒梨、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	FAU型ゼオライト合成における界面活性剤添加効果	第27回ゼオライト研究発表会	2011/12/1
64	岡村拓哉、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	結晶サイズを微小化させたMFI型ゼオライトによるn-ヘキサンの接触分解	第27回ゼオライト研究発表会	2011/12/1
65	小松来太、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	Al含有量の異なるゼオライトベータのスチーミング耐性と酸性質の変化	第27回ゼオライト研究発表会	2011/12/1
66	稲垣怜史、北村知大、窪田好浩	横浜国立大学	フッ化物法で調製したゼオライトベータでのAl含有量が親疎水性に与える影響	第27回ゼオライト研究発表会	2011/12/2
67	望月大司、横井俊之、今井裕之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	ZSM-5のSi/Al比が酸性質およびヘキサン接触分解特性に及ぼす影響	第27回ゼオライト研究発表会	2011/12/2
68	横井俊之、今井裕之、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	高性能MQMAS NMR法によるゼオライトの構造解析	第27回ゼオライト研究発表会	2011/12/2
69	Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Effect of Crystal Size of MFI-type Zeolite on Catalytic Performance in Catalytic Cracking of n-Hexane	The 24 <sup>th</sup> International Symposium on Chemical Engineering	2011/12/2
70	Aritomo Yamaguchi, Dingfeng Jin, Takuji Ikeda, Koichi Sato, Norihiro Hiyoshi, Masayuki Shirai, Fujio Mizukami, and Takaaki Hanaoka	(独)産業技術総合研究所	Steam Cracking of n-Hexane using ZSM-5 Catalysts Modified by Phosphorus for Propylene and Ethylene Production	The 6 <sup>th</sup> International Symposium on Surface Science	2011/12/14
71	Hiroki Konno	北海道大学	Selective Production of Light Olefins by n-Hexane Cracking over Nano-crystalline MFI-type Zeolites	The 5 <sup>th</sup> GOOE International Symposium	2012/2/21
72	山口有朋、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	化学修飾ゼオライト触媒によるヘキサン接触分解	平成23年度日本表面科学会東北・北海道支部講演会	2012/3/9
73	山口有朋、Jin Dingfeng、井上朋也、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	高温焼成リン修飾ZSM-5触媒によるヘキサンの接触分解	第92回日本化学会春季年会	2012/3/26
74	山口有朋、Jin Dingfeng、井上朋也、池田拓史、佐藤剛一、日吉範人、白井誠之、水上富士夫、花岡隆昌	(独)産業技術総合研究所	ヘキサン接触分解におけるZSM-5触媒の修飾リン担持量効果	第109回触媒討論会	2012/3/28
75	岡村拓哉、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	BEA型およびMFI型ゼオライト触媒を用いたn-ヘキサンの接触分解における速度解析	第109回触媒討論会	2012/3/28
76	望月大司、横井俊之、今井裕之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	外表面積の異なるH-ZSM-5触媒と用いたヘキサンの接触分解	第109回触媒討論会	2012/3/29
77	篠田翔馬、小松来太、木村祐、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	外表面積点を選択的に除去したSDA-free ZSM-5ゼオライト触媒による炭化水素クラッキング	石油学会第55回年会	2012/5/25
78	Teruoki Tago, Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Takao Masuda	北海道大学	Production of light olefins from n-hexane cracking over MFI zeolites with nano- and macro-crystal sizes	15 <sup>th</sup> International Congress on Catalysis	2012/7/1

No.	発表者	所属	タイトル	媒体	年月日
79	S Inagaki, Y Kaneko, K Takechi, R Komatsu, S Shinoda, Y Kubota	横浜国立大学	Selective removal of framework Al from the external surface of ZSM-5 zeolite catalyst	15th International Congress on Catalysis 2012	2012/7/3
80	Hiroshi Mochizuki, Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Junko N Kondo, Seitaro Namba, Takashi Tatsumi	東京工業大学	Improvement of catalytic lifetime of H-ZSM-5 in hexane cracking by alkali treatment	15 <sup>th</sup> International Congress on Catalysis	2012/7/4
81	T Wakihara, A Ihara, S Inagaki, J Tatami, K Sato, K Komeya, T Meguro, Y Kubota,	横浜国立大学	Catalytic properties of nanosized ZSM-5 zeolite prepared by bead milling and post-milling recrystallization method	15th International Congress on Catalysis 2012	2012/7/4
82	Yoshihiro Kubota	横浜国立大学	On the stabilization of some defective zeolites	Pre-Symposium of ZMPC2012	2012/7/27
83	Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Catalytic cracking of n-hexane over mono-dispersed nano-crystalline MFI-type zeolite	International Symposium on Zeolites and Micro Porous Crystals 2012	2012/7/28
84	Taichi Taniguchi, Saori Fujiwara, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Effect of surfactant addition and Na/Al ratio on crystal size of FAU zeolite	International Symposium on Zeolites and Micro Porous Crystals 2012	2012/7/28
85	Takuya Okamura, Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Kinetics for catalytic cracking of n-hexane over MFI-type zeolites with different crystal sizes	International Symposium on Zeolites and Micro Porous Crystals 2012	2012/7/28
86	Takashi Tatsumi	東京工業大学	Design of zeolite catalysts for selective production of light olefins - catalysts for naphtha cracking and MTO reaction	International Symposium on Zeolites and Micro Porous Crystals 2012	2012/7/29
87	K Sato, T Wakihara, S Kohara, J Tatami, S Inagaki, Y Kubota, K Komeya, T Meguro	横浜国立大学	Effect of the atomic arrangement of amorphized zeolite on the recrystallization behavior to crystalline zeolite	International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012)	2012/7/30
88	Lixia Wang, Kohei Urata, Kenichi Ozawa, Takayuki Komatsu	東京工業大学	Deactivation of ZSM-5 in catalytic cracking of n-hexane	International Symposium on Zeolites and Micro Porous Crystals	2012/7/31
89	谷口太一、藤原沙緒梨、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	結晶サイズを制御したMTW型ゼオライトの合成及びn-hexane接触分解への展開	第52回オーロラセミナー	2012/8/6
90	岡村拓哉、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	ゼオライト触媒を用いたn-ヘキサクラッキングにおける反応工学的解析	第52回オーロラセミナー	2012/8/6
91	Yuta Nakasaka, Hiroki Konno, Akihiro Okabe, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Catalytic cracking of n-hexane cracking over MFI-type zeolites with different crystal sizes	22th International Symposium on Chemical Reaction Engineering	2012/9/2
92	Teruoki Tago, Takuya Okamura, Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Takao Masuda	北海道大学	Kinetic analysis of burning regeneration of coked MFI-type zeolites obtained by catalytic cracking of n-hexane	22th International Symposium on Chemical Reaction Engineering	2012/9/2
93	今野大輝、岡村拓哉、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	結晶サイズの異なるZSM-5ゼオライトを用いたナフサ留分炭化水素の接触分解	第110回触媒討論会	2012/9/24
94	谷口太一、藤原沙緒梨、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MTW型ゼオライトの結晶サイズ制御とn-hexaneの接触分解	第110回触媒討論会	2012/9/24
95	望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	異なるSDAを用いて合成したH-ZSM-5の酸点位置とヘキサ、3-メチルペンタン分解活性	第110回触媒討論会	2012/9/25
96	横井俊之	東京工業大学	シリカ系規則性ミクロ・メソ多孔体の新規合成法開発	第110回触媒討論会	2012/9/25
97	篠田翔馬、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	ZSM-5ゼオライトの酸処理による外表面酸点除去	第110回触媒討論会	2012/9/25
98	辰巳敬	東京工業大学	規則性多孔体触媒の展望と課題	第110回触媒討論会	2012/9/26
99	Toru Wakihara, Junichi Tatami, Satoshi Inagaki, Yoshihiro Kubota	横浜国立大学	Bead-milling and post-milling recrystallization : An organic template-free methodology for the production of nano-zeolite catalyst	1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials 2012 (ICEAN-	2012/10/25
100	望月大司、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	H-ZSM-5を用いた炭化水素分解反応に及ぼす酸点位置	第28回ゼオライト研究発表会	2012/11/29
101	谷口太一、藤原沙緒梨、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MOR型ゼオライトの構造規定剤フリー合成における界面活性剤添加効果	第28回ゼオライト研究発表会	2012/11/29
102	岡村拓哉、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	ZSM-5を用いたn-ヘキサン接触分解の反応工学的解析	第28回ゼオライト研究発表会	2012/11/29
103	脇原徹、多々見純一、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	セラミックプロセスに倣うゼオライトの新規ポスト処理法	第28回ゼオライト研究発表会	2012/11/29
104	坪井靖之、Tuan Syahyiah、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	Al含量の多いMSE型ゼオライトの新規合成法	第28回ゼオライト研究発表会	2012/11/29
105	篠田翔馬、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	ZSM-5ゼオライトのリン酸処理による外表面修飾	第28回ゼオライト研究発表会	2012/11/30
106	Hiroki Konno, Takuya Okamura, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	n-Hexane cracking for light olefins selective synthesis over nano-scale ZSM-5 zeolite	The 25th International Symposium on Chemical Engineering	2012/12/14
107	Taichi Taniguchi, Saori Fujiwara, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Effects of Na/Al ratio and surfactant addition on crystal size of FAU zeolite	The 25th International Symposium on Chemical Engineering	2012/12/14
108	谷口太一、米田敬太郎、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MTW型ゼオライトの結晶サイズ制御と反応特性評価	化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会	2013/1/29
109	岡村拓哉、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MFI型ゼオライトを用いたヘキサン接触分解の反応速度解析	化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会	2013/1/29

No.	発表者	所属	タイトル	媒体	年月日
110	裏田光平、古川森也、小澤健一、小松隆之	東京工業大学	ヘキサンのクラッキングにおけるH-ZSM-5ゼオライトの活性低下	第111回触媒討論会	2013/3/25
111	今野大輝、岡村拓哉、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	n-ヘキサン接触分解におけるZSM-5ゼオライトの反応工学的触媒設計	第111回触媒討論会	2013/3/25
112	大仲亮太、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MFI型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応速度解析	第111回触媒討論会	2013/3/25
113	西村純一、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	コーク析出量がMFI型ゼオライト結晶内におけるナフサ関連物質の吸着・拡散現象に及ぼす影響	第111回触媒討論会	2013/3/25
114	Taichi Taniguchi, Keitaro Toneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Size-controlled synthesis for MTW zeolite and their catalytic performance in n-hexane cracking	7th International Symposium on Acid-Base Catalysis	2013/5/12
115	Taichi Taniguchi, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Size-controlled synthesis for FAU zeolite and effect of surfactant addition	The 4th CSE Summer School, Post ISHHC-16, CRC International Symposium	2013/8/10
116	Taichi Taniguchi, Keitaro Toneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Synthesis and characterization of isomorphs substituted ferrosilicalite with MTW structure	Xth European Congress on Catalysis	2013/9/1
117	Hiroki Konno, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Catalytic cracking of naphtha over nano-crystalline ZSM-5 zeolite for light olefins selective synthesis	Xth European Congress on Catalysis	2013/9/1
118	秋山聡、岡部晃博、梅野道明、宮路淳幸、村上昌義、望月大司、山崎弘史、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学、触媒技術研究組合	ナフサ接触分解(1): 環状シロキサンで外表面被覆処理したMFI型ゼオライト触媒	第112回触媒討論会	2013/9/18
119	岡部晃博、秋山聡、梅野道明	触媒技術研究組合	ナフサ接触分解(2): 酸量および金属担持量を制御したMFI型ゼオライト触媒	第112回触媒討論会	2013/9/18
120	梅野道明、秋山聡、岡部晃博、水津宏	触媒技術研究組合	ナフサ接触分解(3): MFI型ゼオライト成形触媒についての活性低下挙動	第112回触媒討論会	2013/9/18
121	望月大司、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	酸点分布の異なるH-ZSM-5を用いた芳香族炭化水素転換反応	第112回触媒討論会	2013/9/20
122	篠田翔馬、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	酸処理したZSM-5ゼオライトによるパラキシレンの選択的合成	第112回触媒討論会	2013/9/20
123	西田祐二、坪井靖之、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	Al含有量の多いMSE型ゼオライトの合成・ポスト処理とクラッキング触媒としての性能	第112回触媒討論会	2013/9/20
124	Hiroki Konno, Ryota Ohnaka, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Impact of nano-crystalline ZSM-5 zeolite on catalytic cracking of methyl-cycrahexane	The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis	2013/10/13
125	増田隆夫	北海道大学	MFI型ゼオライトを用いたナフサ接触分解のコーク付着劣化と再生燃焼に関する触媒反応工学的解析	第7回触媒劣化セミナー	2013/10/31
126	大仲亮太、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MFI型ゼオライトを用いたメチルシクロヘキサン接触分解の反応工学的解析	第29回ゼオライト研究発表会	2013/11/6
127	多湖輝興	北海道大学	ゼオライト触媒の反応工学的設計法	2013年度触媒学会北海道支部札幌講演会1	2013/11/6
128	裏田光平、古川森也、小澤健一、小松隆之	東京工業大学	ナフサモデル化合物のクラッキングにおけるH-ZSM-5ゼオライト上へのコーク堆積	第43回石油・石油化学討論会	2013/11/15
129	望月大司、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬	東京工業大学	ZSM-5ゼオライト細孔内の酸点分布制御と触媒機能評価	第29回ゼオライト研究発表会	2013/11/28
130	篠田翔馬、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	リン酸処理したZSM-5ゼオライトの酸触媒特性	第29回ゼオライト研究発表会	2013/11/28
131	朴成植、渡部恵太、福岡拓也、稲垣怜史、窪田好浩	横浜国立大学	脱Al処理下MCM-68を触媒とするDMEからの低級オレフィン合成	第29回ゼオライト研究発表会	2013/11/28
132	西田祐二、坪井靖之、板橋慶治、稲垣怜史、大久保達也、窪田好浩	横浜国立大学	OSDA-free条件におけるMSE型ゼオライトの合成とヘキサン接触分解触媒への応用	第29回ゼオライト研究発表会	2013/11/28
133	Teruoki Tago	北海道大学	Synthesis of nano-crystalline zeolite crystal and their catalytic activity	23rd Annual Saudi-Japan Symposium 2013	2013/12/2
134	Taichi Taniguchi, Keitaro Toneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda	北海道大学	Effect of OSDA on crystal size of MTW zeolite and their catalytic performance	The 26th International Symposium on Chemical Engineering	2013/12/6
135	谷口太一、米田敬太郎、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	結晶サイズを制御したZSM-12の合成と反応特性評価	第23回化学工学・粉体工学研究発表会	2014/2/1
136	中坂祐太	北海道大学	MFI型ゼオライトを用いたヘキサン接触分解および付着コーク燃焼再生の速度解析	JPIJS北海道・東北地区講演会	2014/2/28
137	大仲亮太、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	MFI型ゼオライトを用いたナフサ関連物質接触分解の反応速度解析	化学工学会第79回年会	2014/3/18
138	西村純一、今野大輝、中坂祐太、多湖輝興、増田隆夫	北海道大学	コーク付着MFI型ゼオライト細孔内におけるn-ヘキサン拡散係数の測定	第113回触媒討論会	2014/3/26

(b) 新聞・雑誌等への掲載

No.	所属	媒体	タイトル	年月日
1	(PLへの取材)	日刊工業新聞	ゼオライト触媒 ナノサイズ化、活性低下抑制	2011/11/18