

## 《 解 説 》

## エチレン・プロピレン製造用接触分解触媒の探索

涌井 顕一

社団法人日本化学工業協会（現所属：出光石油化学株式会社 材料研究所）

飽和炭化水素の接触分解によりオレフィン（エチレン・プロピレン）を得るための固体酸触媒のスクリーニングを行った。固体酸の中ではMFI型のゼオライトで最も高いオレフィン収率が得られた。MFI型ゼオライトを種々の金属で修飾し、オレフィン収率の向上を検討したところ、第四周期遷移金属（Fe, Co, Zn等）で修飾した場合は脱水素による芳香族化が促進され、オレフィン収率を向上させることはできなかった。アルカリ土類金属で修飾した場合は転化率がやや低下するものの、オレフィン選択率を向上させることができた。また希土類で修飾したMFIでは、転化率を低下させずにオレフィン選択率を向上させることができた。NH<sub>3</sub>-TPD分析の結果から、アルカリ土類修飾の場合は酸量・酸強度が大きく変化していることがわかったが、希土類修飾の場合はあまり変化しておらず、オレフィン収率の向上にはゼオライト触媒上での吸着状態の変化など酸量・酸強度以外の要因も関与していることが示唆された。

## 1. はじめに

現在の化学工業は、原油から得られるナフサ（炭素数4～10程度の各種炭化水素の混合留分）等の熱分解で生産されるエチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを主な原料として成り立っている。エチレンは年間、国内約700万トン、全世界では1億トン弱の生産量に達し、プロピレンはその約半量が生産されている。その製造プロセスには石油化学発祥以来の無触媒熱分解法（スチームクラッキング法）が用いられ、分解温度は820℃以上と高く、エネルギー多消費型のプロセスとなっている。エチレンはナフサだけでなく、エタンのスチームクラッキング、またプロピレンはプロパンの脱水素によっても製造されているが、いずれも高いエネルギー消費を必要とする。

このエネルギー消費量は初期の熱分解装置に比べれば半減しているが、ここ10年間大きな改善はなされておらずほぼ限界値と推定されている。これらのオレフィン製造に消費されるエネルギー量は、全化学工業で消費されるエネルギーの約4割に達し、化学

工業における二酸化炭素排出量を改善するためにも、このような石油化学の基幹プロセスであるエチレン・プロピレン製造の抜本的な省エネルギー化が求められている。また、熱分解法で得られるエチレン・プロピレンの比率には制約があるため、需要に応じた生産が困難であるといった側面もある。これまでも特許や文献には多くの新規製造法が検討・提案されているが<sup>1)</sup>、工業的観点から熱分解法をしのぐ技術は確立されていない。

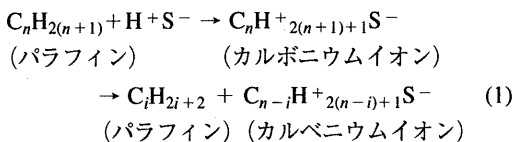
触媒を用いた炭化水素の接触分解には、固体酸、固体塩基を用いた方法、および酸化分解法等が提案されている。これらのうち最も多く検討されているのが固体酸触媒であり、中でもゼオライトは炭化水素の分解反応に高い活性を示すことが知られている。しかしながら現在実施されている接触分解（流動接触分解：FCC）は、C<sub>5</sub>以上の分岐パラフィンを多く含む燃料油（ガソリン）生成を主な目的としたものが多い。これらの工業プロセスでのエチレン・プロ

ピレンの収率は一般に10~20%以下と少ないが、近年はオレフィン増産型FCCについても種々検討されている<sup>2)</sup>。

## 2. 固体酸によるオレフィン製造の機構と問題点

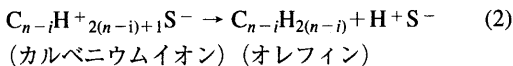
固体酸を用いた分解反応は、工業的には流動床接触分解 (FCC) に広く用いられているが、上述のような背景から、より多くのオレフィンを得ようとする技術開発が種々検討されている。ゼオライトのような固体酸を用いてナフサ等を接触分解し、エチレンやプロピレンなどの軽質オレフィンを製造する場合には、生成するオレフィンの方が原料のパラフィンよりも固体酸上で反応しやすいという大きな問題点がある。このため転化率の高い領域では生成したオレフィンの逐次反応により芳香族や重質分ができやすく、オレフィンの合計収率は一般に熱分解の値よりも低くなる。これらの固体酸触媒を用いた炭化水素の接触分解反応は古くから数多くの報告がなされており、各種の成書<sup>3,4)</sup>、総説<sup>5,6)</sup>にも詳しく記述されている。

触媒を用いない熱分解反応は、フリーラジカル連鎖反応機構による均等的分解 (homolytic scission) で進行し、生成物としては一般にエチレンが最も多くなる (約30 wt%)<sup>3,4)</sup>。これに対し、固体酸による接触分解反応は、イオン反応機構による次式のような不均等的分解 (heterolytic scission) で進行するとされている<sup>5)</sup>。



(ここで、 $H + S^-$ は固体酸上のBrønsted酸点を示す。)

上記(1)式で生成した固体酸上のカルベニウムイオンがオレフィンとして脱離すれば、軽質オレフィンが生成し、酸点が再生される。



このとき中間体であるカルベニウムイオン上でヒドライドシフト、および異性化反応が起こり、荷電炭素原子に対して $\beta$ の位置のC-C結合が切断される( $\beta$ -scission)。このためエチレンよりもプロピレンが

生成しやすいという特徴がある<sup>7)</sup>。

工業的な接触分解触媒としては、開発当初は非晶質シリカ・アルミナが用いられていたが、1960年代からゼオライト触媒に置き替わってきている。現在のガソリン製造を主目的とする接触分解触媒では、主にY型ゼオライト (FAU型) が主成分として用いられているが、Y型ゼオライトの細孔径は比較的大きく (0.74 nm)、また内部に直径約1.3 nmのスーパーケージを有する。このためパラフィン-オレフィン間の二分子反応である水素移行反応、異性化、重質化が起こりやすい。

上述したようなことから、固体酸触媒を用いてオレフィンを得ようとする場合の問題点は以下の様にまとめられる。

- ① 触媒上でのカルベニウムイオンの滞在時間が長いと、水素移行反応によりパラフィンが多くなる。
- ② 触媒上のカルベニウムイオンと原料パラフィンの間での二分子反応による水素移行反応が起こりパラフィンが多くなる。
- ③ 隣接カルベニウムイオン同士の反応で重質分や芳香族ができやすい。
- ④ 分解の開始反応でのパラフィンの生成が避けられない。

この様子を $C_4$  ( $n$ -ブタン) をモデルとして図1に示した。すなわち、図1(b),(c)に示すように、固体酸による分解の開始反応は、活性点で生成したカルボニウムイオンの分解による低分子パラフィンと表面カルベニウムイオンの生成と考えられているため、開始反応でのパラフィンの生成は避けられない (上

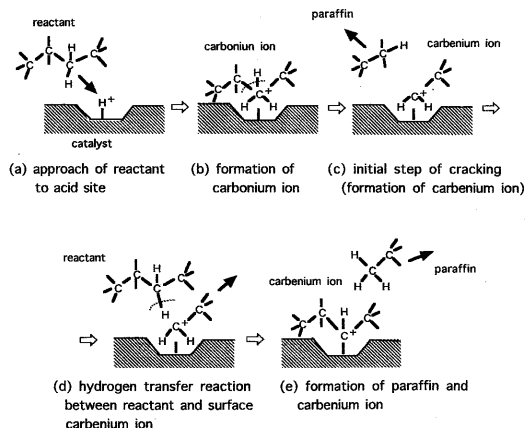


図1 固体酸上での分解反応機構モデル

記④)。また、開始反応で生成した表面カルベニウムイオン (図1(c)) が、酸点にプロトンを残してすぐにオレフィンとして脱離すればオレフィンが生成するはずであるが、酸強度が強すぎる場合には脱離しにくく、触媒活性点での滞在時間が長くなる。このような場合、さらに供給されてくる原料パラフィンとの間で水素移行反応 (図1(d)) が起こりやすくなり、結果としてまた異なるカルベニウムイオンとパラフィンが生成することになる (上記①,②)。同様に表面カルベニウムイオンの滞在時間が長かったり、酸点の表面密度が高い場合には、吸着したカルベニウムイオン同士の反応により重質分や芳香族ができやすくなる (上記③)。

これらに対して、オレフィンを多く得ようとする場合には次のような対応策が挙げられる。すなわち、上記問題点①に対しては、

- 酸強度を弱めてカルベニウムイオンがオレフィンとして脱離しやすくする。

問題点②に対しては、

- 固体酸の立体障害を利用することで水素移行反応を抑制する。

問題点③に対しては、

- 酸点が隣接しないよう酸密度を下げる。

問題点④に対しては、

- パラフィンの脱水素反応との複合化などである。

上述の対応策を考慮すると、1点目として、適切な大きさを有する細孔内に構築した活性点を利用することにより、二分子反応である水素移行反応は抑制され、カルベニウムイオンはオレフィンとして脱離しやすくなることが期待される。次に、酸点と同時に脱水素活性を有する活性点を構築できれば、開始反応で生成するパラフィンをオレフィンに変換できる可能性がある。また酸点に関しては、塩基成分の添加等により、酸強度や表面密度を制御することが考えられる。

上記のような対応策を実現可能とする固体酸触媒系を確立するためには、細孔径の影響や、酸点・塩基点の性状、新たな成分の添加による脱水素機能の付与等について検討していく必要がある。

### 3. 各種ゼオライトによる *n*-ブタンの接触分解

ゼオライト等の固体酸触媒を用いた接触分解では、

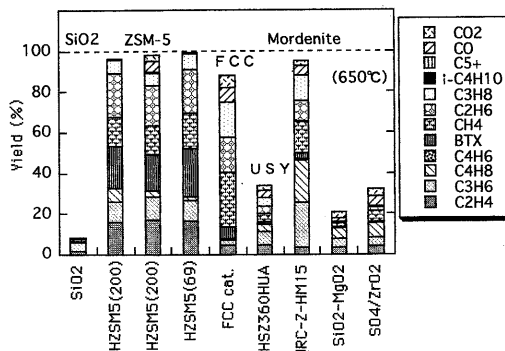


図2 種々の固体酸による *n*-ブタン分解での生成物収率。反応温度 600°C, *n*-ブタン 30 kPa (N<sub>2</sub> バランス)。Total flow 8 ~ 27 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (転化率最大となるように調整)

上述のように、固体酸の性状が生成物の選択性に大きな影響を及ぼす。オレフィン生成により適した固体酸の性状を明らかにするために、*n*-ブタンをモデル原料として各種固体酸触媒のスクリーニングを行った。ゼオライトの他に、硫酸根ジルコニアおよび粘土鉱物 (シリカ・マグネシア) などゼオライト以外の固体酸での分解活性についても調べた。

原料 (*n*-ブタン) の転化率が 80% 以上となる反応温度は、SV にもよるがゼオライト系触媒の場合は約 600°C であった。検討結果を図 2 に示す。この結果より、エチレン、プロピレンを最も多く生成するのは MFI 型のゼオライト (HZSM-5) であることがわかった。ここで「HZSM-5(200)」の括弧内の数字は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を表しており、今後表記のないものについては SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比 = 200 を表すものである。

工業用 FCC 触媒ではパラフィンが多く生成した。USY 型では低い転化率しか得られなかったが、これは急速な活性劣化が起こったためと考えられる。またモルデナイトは反応初期のデータでは高い分解活性が得られたが、その後急速に失活した。その他、シリカ・マグネシア系の粘土鉱物 (セピオライト) および硫酸根ジルコニアでは、いずれも低い分解活性しか得られなかった。これらの結果について以下のように考察した。

Cumming らが提案しているパラフィンのクラッキング機構<sup>5)</sup> (図 3) によると、オレフィンが多く生成するためには、固体酸上で生成したカルベニウムイオンが、パラフィンとの間で水素移行反応を起こしたり隣接して吸着したカルベニウムイオンと反応し

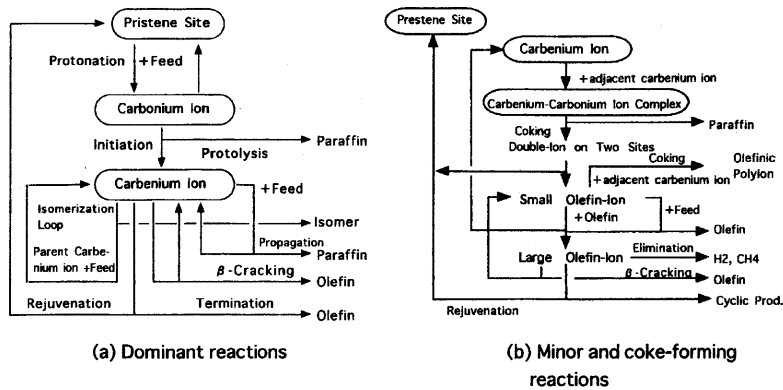


図3 固体酸でのパラフィン分解スキーム<sup>5)</sup>

て重質化・芳香族化を起こす前に、オレフィンとして脱離する必要がある。図2で示したそれぞれの固体酸の物性についての詳細は省略するが、一般的な物性および上述の推定反応機構から次のことがいえる。

① Y型のゼオライト (FCC触媒, およびHSZ360-HUA) では、パラフィンが多く生成し、また劣化も急激であった。これは、Y型ゼオライトの細孔系が比較的大きい (0.74 nm) ため、水素移行反応やコーキングが起りやすいためと推測される。

② モルデナイトの細孔系はY型ゼオライトよりも小さい (0.70×0.65 nm) ため、Y型ゼオライトよりも水素移行反応が抑制され、オレフィン (プロピレン, ブテン) が比較的多く生成したと考えられる。しかしながら主細孔が1次元であるため、コーク析出による細孔閉塞で急激に失活したものと思われる。

③ HZSM-5では上記2種と比較してかなり細孔径が小さいため、水素移行反応が起りにくくオレフィン収率が高かったものと考えられるが、エタンや芳香族 (BTX; ベンゼン, トルエン, キシレン) も多く生成した。オレフィン収率をさらに高めるためには、これらの副生するパラフィンおよび芳香族の生成を抑制する必要がある。

④ 硫酸根ジルコニアで分解生成物の収率が低かった理由について詳細な解明は行っていないが、酸強度が強いために、コーキング等により急速な失活が起きたものと推定される。

#### 4. 各種修飾ゼオライトによる接触分解

前節での検討の結果、ゼオライト、中でもMFI型で比較的高いオレフィン収率が得られた。これまで

に、MFI型ゼオライトを各種の遷移金属で修飾、または金属酸化物と複合化させ、接触分解を行った例がいくつか報告されている<sup>8-10)</sup>。これらの金属修飾の効果としては、脱水素機能によるオレフィン収率の向上が期待できる。ここでは主に第四周期の遷移金属元素、およびアルカリ土類元素で修飾したH-ZSM-5による*n*-ブタンの接触分解について述べる。

##### 4.1 第四周期遷移金属およびAgによる修飾効果

ZSM-5やモルデナイト (MOR) 等のゼオライトを遷移金属で修飾した触媒でパラフィンの分解反応を行い、かなりの収率でオレフィンを得ているものが報告されている<sup>8-10)</sup>。

ここでは、遷移金属としてFe, Co, Agを担持またはイオン交換により導入したゼオライト (ZSM-5またはモルデナイト) を調製し、反応を行った。反応結果を図4に示す。Ag-ZSM-5の場合は文献<sup>8)</sup>を参考に、原料をヘキサンとしスチームを入れながら反応を行った。また、遷移金属の機能の把握のためにFeを活性炭に担持した例についても示す。なお、文献<sup>8)</sup>に従って調製したAg-モルデナイトについてはコーキング劣化が激しく、データ採取することはできなかったため、図には記載していない。

図4に示すように、Fe, Co, Agいずれの修飾でも未修飾のものと比較して芳香族の増大がみられた。Feを活性炭に担持したもの (Fe/A.C.) との比較でわかるように、遷移金属のみでは脱水素生成物 (ブテンおよびブタジエン) が多く生成することから、遷移金属の機能は脱水素であるといえる。ゼオライトがある場合はこれらの脱水素機能を有する遷移金属と酸点との複合作用で芳香族化が促進されるために

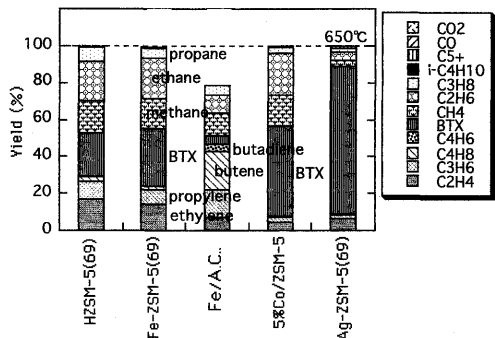


図4 遷移金属修飾MFIでの反応における生成物収率。(図2と同条件)

BTXの収率が增大すると報告されており<sup>11)</sup>, Fe, Co, Ag修飾ZSM-5でもそのような機能が発現したものと考えられる。

このように遷移金属で修飾したZSM-5ではオレフィン収率の増大はみられなかった。文献<sup>10,11)</sup>でかなり高いプロピレン収率が得られているのは、おそらく原料の希釈率が非常に高い(原料濃度~1 vol%)ことから芳香族化が起りにくかったことが考えられる。またAg-モルデナイトを用いた文献<sup>8)</sup>でエチレン収率が高いのは、反応温度が720℃と高く熱分解領域になっていたことが推測される。

4.2 遷移金属酸化物とZSM-5の物理混合触媒

ゼオライト (HZSM-5) と工業用Zn-Cr触媒を物理混合したものを触媒として酸素存在下でパラフィンの接触分解を行い、550℃で50 wt% 近くのエチレン収率を報告している文献<sup>12)</sup>がある。また近年では、H-ZSM-5とCr系脱水素触媒の物理混合物による分解反応で高いエチレン収率が得られることが報告されている<sup>13)</sup>。このような触媒系の可能性を確認するため、ゼオライトと遷移金属酸化物の物理混合触媒による酸素存在下での接触分解を検討した。結果を図5に示す。

文献<sup>12)</sup>では、触媒の性状、反応条件についての詳細な記述がないため、ここでは酸化亜鉛 (ZnO) とMg-ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比=200) の物理混合触媒 (ZnO/Mg-Z と記載)、および工業用Cu-Zn-Cr触媒 (日揮化学製, N-211B) とHZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比=200) の物理混合触媒 (CuZnCr/Z と記載) を用いて酸素存在下での反応を行った。なお、物理混合はメノウ乳鉢を用い、所定量の触媒を10分間粉碎

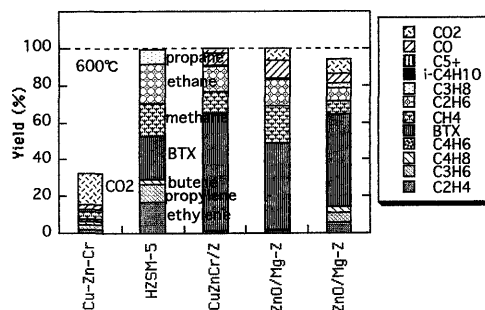


図5 遷移金属との物理混合による反応での生成物収率。反応温度600℃, n-ブタン 30 kPa O<sub>2</sub> 15 kPa (N<sub>2</sub>バランス)。Total flow 8~27 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (転化率最大となるように調整)

混合することによって行った。

図5よりわかるように、これらの脱水素能を有する金属酸化物を含む酸化物とHZSM-5との複合 (Cu-ZnCr/Z) では、HZSM-5のみの場合と比較して芳香族の収率が著しく増大した。またZnOとMg-ZSM-5との組み合わせ (ZnO/Mg-Z) でも芳香族が増大した。

ZnO等の遷移金属酸化物とHZSM-5の物理混合触媒を用いて酸素のない条件下でパラフィン分解を行うと、芳香族が収率よく生成することは既に報告されている<sup>14)</sup>。図5に示したように酸素存在下でもこれらの金属酸化物とHZSM-5の複合触媒では芳香族が多量に生成した。このような結果から、脱水素能を有する遷移金属酸化物とHZSM-5の組み合わせでオレフィンを多く得ることは非常に困難であることがわかった。

4.3 アルミノフォスフェート類による接触分解

上述のように、遷移金属修飾ZSM-5では遷移金属の脱水素能とZSM-5の固体酸の機能により芳香族が多く生成した。一方、遷移金属を結晶格子内に含むゼオライトの一種であるメタロアルミノフォスフェート類<sup>15,16)</sup>は、固体酸点を持つと同時に遷移金属の特徴を合併せ持っている。この場合、遷移金属は結晶格子内の制約された場に取り込まれていることから、遷移金属そのものの機能 (例えば脱水素能) は制約を受ける可能性がある。このことから、メタロアルミノフォスフェートの場合は、パラフィン分解の際の脱水素がオレフィンまでで止まり芳香族化が抑制されるのではないかと考え、メタロアルミノフォスフェートでの反応を検討した。

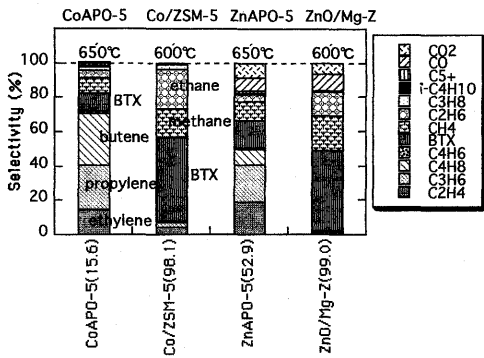


図6 メタロアルミノフォスフェート類での分解反応結果。  
CoAPO-5およびCo/ZSM-5…図2と同条件  
ZnAPO-5およびZnO/Mg-Z…図5と同条件

反応はCoAPO-5およびZnAPO-5で行った。CoAPO-5では無酸素条件下で反応を行ったが、ZnAPO-5では前述のZnO含有ZSM-5系との実験条件の整合性上、酸素存在下で反応を行った。結果を図6に示す。

図6より、担持または物理混合により調製したゼオライトと比較して、メタロアルミノフォスフェートの活性は非常に低かった。CoAPO-5の活性はZnAPO-5の活性よりも低かった。しかしながら、同じZn系での生成物収率を比較すると、ZnO/Mg-Zと比較してZnAPO-5では芳香族およびパラフィン（特にエタン）の生成が少なくなり、脱水素生成物であるブテンおよび分解生成物であるエチレン・プロピレン収率の増大がみられた。

これらの結果から、メタロアルミノフォスフェート骨格内の遷移金属はある程度脱水素能が抑制されており、オレフィンを生成しやすくなっていることが考えられるが、活性が低いため、HZSM-5単独と比較した場合、さらなるオレフィン収率の向上は困難であるといえる。

4.4 アルカリ土類金属による修飾効果

ゼオライトは、塩基性金属であるアルカリ土類(Mg, Ca, Sr, Ba)等でイオン交換することにより酸量や酸強度を弱める方向へ調整することができる<sup>17)</sup>。クラッキングにおいて、酸強度を弱めることの利点としては、カルベニウムイオンがオレフィンとして脱離しやすくなることである<sup>9)</sup>。また酸量を減少させることの利点は、酸点の密度低下によるカルベニウムイオン同士の反応の抑制(芳香族化の抑制)が考えられる。実際に特許文献等<sup>18-21)</sup>では、アルカリ土

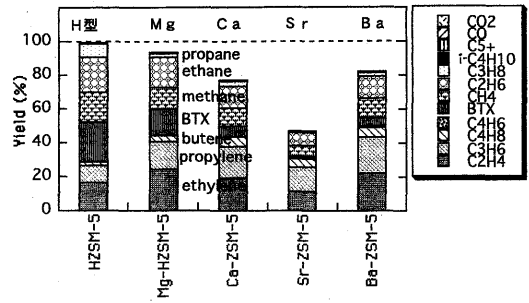


図7 アルカリ土類金属修飾MFIでの反応における生成物収率(図2と同条件)

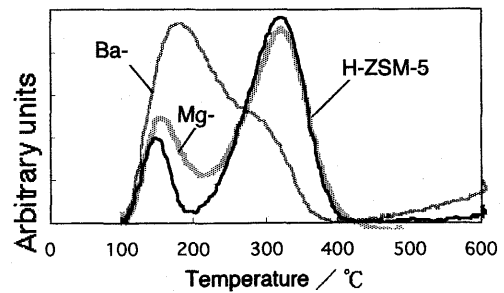


図8 アルカリ土類金属修飾MFIのNH<sub>3</sub>-TPD分析曲線の比較。前処理: He 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 773 K, NH<sub>3</sub>吸着: 4 kPa, 373 K, 30 min, 排気処理: 373 K, 1 h, 脱離測定: He 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, 10 °C/min

類でイオン交換したZSM-5型触媒によりナフサの接触分解を行い、エチレンおよびプロピレンをそれぞれ20~25 wt%の収率で得ているものが開示されている。これらのことから、塩基性金属(アルカリ土類)で修飾したZSM-5について調べてみた。

ここで用いたアルカリ土類修飾ZSM-5触媒は、水熱合成時にアルカリ土類の酢酸塩を入れることによって修飾したものであり、導入したアルカリ土類金属はゼオライト中のアルミニウムに対してモル比1:1である。これらの触媒を用いてn-ブタンの分解反応を行った結果を図7<sup>22)</sup>に示す。

アルカリ土類で修飾した場合は、芳香族(BTX)および軽質パラフィン(メタン, エタン, プロパン)の生成は未修飾のものと比較して減少しているが、分解活性も低下した。Sr-ZSM-5で活性が特に低いのは、意図したよりも多くのSrがZSM-5内に取り込まれたためと思われる。

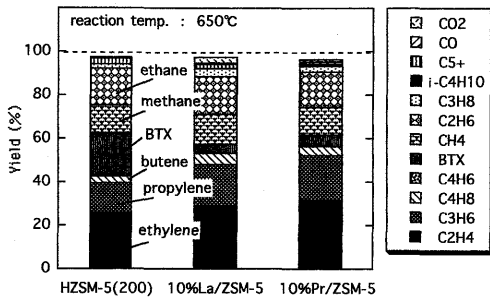


図9 希土類修飾MFIでの反応における生成物収率。反応温度650℃, *n*-ブタン 14 kPa, スチーム60 kPa (N<sub>2</sub>バランス)。Total flow 22 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>

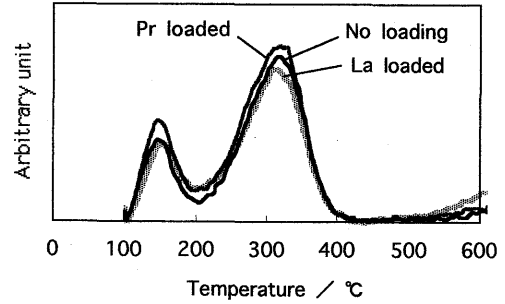


図10 希土類修飾MFIのNH<sub>3</sub>-TPD分析曲線の比較 (図8と同条件)

これらのアルカリ土類修飾ZSM-5の酸量・酸強度をNH<sub>3</sub>-TPDによって分析した結果を図8<sup>22)</sup>に示した。アルカリ土類で修飾した場合、HZSM-5の強酸点(300℃付近にみられるNH<sub>3</sub>脱離ピーク)の減少および弱酸点(150~200℃付近のピーク)の増加がみられ、アルカリ土類はHZSM-5の酸強度を弱めていることがわかった。すなわちアルカリ土類修飾によりオレフィンが増大したのは、酸強度を弱めることによる水素移行反応および芳香族生成の抑制のためと考えられる。これと同時にHZSM-5の強酸点が弱められたため分解活性が低下したといえる。Mg型ではBa型と比較して強酸点の量の低下が少なく、Ba型よりも分解活性が高く保たれていたことと一致する。

4.5 希土類元素による修飾効果

上述の結果から、パラフィンの接触分解によりオレフィンを得るためには、MFI型のゼオライトをアルカリ土類等の塩基性成分で修飾したものが好ましいといえるが、その際、分解活性を低下させない工夫が必要である。アルカリ土類元素と類似した性質を示すものに希土類元素がある。MFI型ゼオライトに多量(ゼオライトに対し金属換算で1wt%以上)の希土類元素を担持した触媒(希土類修飾HZSM-5)を用いてパラフィンの接触分解を行ったところ、アルカリ土類の場合ほど分解活性は低下せず、オレフィン選択率が向上した。反応結果を図9に示す。希土類修飾HZSM-5の酸量・酸強度をNH<sub>3</sub>-TPDによって分析した結果を図10<sup>23)</sup>に示した。アルカリ土類修飾の場合と比較して、希土類修飾では酸量・酸強度の変化が少なく、オレフィン選択率の向上が酸量・酸強度の変化によるものではないことを示している。希

土類修飾の効果はスチーム共存下での反応で顕著に現れること、および希土類修飾HZSM-5をスチームングした場合にその触媒表面でのパラフィン・オレフィンの吸着挙動が変化する<sup>24)</sup>。このことから、希土類修飾HZSM-5では、触媒上でのオレフィンの副反応が抑制されており、高転化率でも高いオレフィン選択性が発現しているものと推測される。

5. おわりに

以上示したように、ゼオライト細孔の利用、酸量・酸強度の制御および各種修飾によって、接触分解の際の生成物選択性は大きく影響をうける。オレフィン製造を目的とした場合、現段階で最も適したものは希土類元素で修飾した高シリカ型のHZSM-5であると思われる。しかしながら、希土類修飾の機能にはまだ不明な点も多い。一方、遷移金属とZSM-5触媒の組み合わせでは芳香族化が促進され、オレフィンを多く得ることはできなかったが、遷移金属の脱水素能はパラフィンをオレフィンに変換しうる可能性を有する。また、アルカリ土類修飾はゼオライトの強酸点の量を低下させ弱酸点にシフトすることによってオレフィンが生成しやすくなっている。今後はこれらの複数の機能を組み合わせることにより、さらに高い収率でオレフィンが得られる実用触媒の開発が期待される。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託業務「次世代化学プロセス技術開発」の一環として行った。本研究の実施に際してご指導・御助言頂いた物質工学工業技術研究所なら

びに通商産業省 (当時) および関連各企業の皆様に感謝致します。

## 文 献

- 1) M. Picciotti, *Oil and Gas Journal*, **95**[25], 53 (1997).
- 2) 井野 隆, *Petrotech*, **25**[6], 458 (2002).
- 3) 原 伸宜, "石油化学プロセス I, 分解・酸化", (社) 石油学会編, 朝倉書店 (1962).
- 4) 富永博夫, 玉置正和監修, "化学反応と反応器設計", 丸善 (1996).
- 5) K. A. Cumming and B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 101 (1996).
- 6) 八嶋建明, "ゼオライトを用いたパラフィンの接触分解反応機構", ゼオライト情報, Vol.8 (2000).
- 7) J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, and W. O. Haag, *J. Catal.*, **158**, 279 (1996).
- 8) Institutul de Inginerie Technologica si Proiectari Pentru Industria Chimica (IITPC), US Patent 4,172,816 (1979).
- 9) 飯野 明, 飯田 博, 本名幸作, 日特開昭59-121115 (1984).
- 10) 川北 勝, 福田秀夫, 日特開平2-184638 (1990).
- 11) 福田秀夫, 川北 勝, 日特開平2-1413 (1990).
- 12) A. N. Katushonok, N. V. Burmistrova, *Eksp. Svoistva Topl. Masel Metody Ikh Issled.*, 50-52, Edited by G. F. Bol'shakov, O. A. Beiko, Akad. Nauk, SSSR, Sib. Otd., Tomsk. Fil., Tomsk, USSR (1984).
- 13) R. L. Van Mao, S. Melancon, and C. Gauthier-Campbell, *Catal. Lett.*, **73**, 181 (2001).
- 14) Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34**, 179 (1992).
- 15) J. Meusinger, H. Vinek, G. Dworeckow, M. Goepper, and J. A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69**, 373 (1991).
- 16) 八嶋建明, 触媒, **37**, 590 (1995).
- 17) 岡戸秀夫, 庄司 宏, 川村吉成, 神徳泰彦, 山崎康義, 佐野庸治, 高谷晴生, 日本化学会誌, **1987**, 25 (1987).
- 18) 高橋 卓, 金島節隆, 日特開平6-192135 (1994).
- 19) 中島 斉, 古谷方彦, 日特開平3-130236 (1991).
- 20) 古谷方彦, 中島 斉, 日特開昭60-222428 (1985).
- 21) L. Wang, M. Xie, and L. Tao, *Catal. Lett.*, **28**, 61 (1994).
- 22) K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, K. Murata, Y. Yoshimura, and F. Mizukami, *Catal. Lett.*, **84**, 259 (2002).
- 23) K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, K. Murata, Y. Yoshimura, and F. Mizukami, *Sekiyu Gakkaishi*, **42**[5], 307 (1999).
- 24) K. Wakui, K. Satoh, G. Sawada, K. Shiozawa, K. Matano, K. Suzuki, T. Hayakawa, K. Murata, Y. Yoshimura, and F. Mizukami, *Sekiyu Gakkaishi*, **43**[3], 218 (2000).

## Studies on Cracking Catalysts for Production of Ethylene and Propylene

Kenichi Wakui

Japan Chemical Industry Association

(Present Affiliation: Materials and Chemicals Reserch Lab., Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.)

The catalytic performance of various solid acids was investigated for cracking of paraffin into light olefins (ethylene and propylene) using *n*-butane as a substrate. The MFI type zeolites showed the highest yield of olefins among the catalysts studied. The modification of the MFI zeolites with the transition metals such as Fe, Co, Zn stimulated the dehydrocyclization of paraffin into aromatics and the yield of olefins was lowered. It was found that the high selectivity of olefins was achieved using the alkaline earth-modified and the rare earth-modified MFI zeolites. The NH<sub>3</sub>-TPD analyses proved that the acid characters of the zeolite were changed with the alkaline earth-modification, while those with the rare earth-modification were almost unaffected. It was suggested that the other factors than acid such as changes in adsorption characters on zeolite affected the olefin selectivities.

Keywords: cracking, ethylene, propylene, MFI, rare earth