

平成 20年 5月 20日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760531
 研究課題名（和文） 酸点分布を制御したZSM-5ゼオライトのナノ結晶によるプロピレン選択合成
 研究課題名（英文） Control of Acid-Site Location of Nano-Crystalline ZSM-5 Zeolite and its Application to Propylene Synthesis
 研究代表者
 多湖 輝興（TAGO TERUOKI）
 北海道大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：20304743

研究成果の概要：

アセトンからプロピレンを含む低級オレフィンを選択的に合成する触媒の開発を実施した。申請者が開発した、水/界面活性剤/有機溶媒溶液を反応場としたゼオライトナノクリスタル合成法により、結晶サイズが約50nm～70nmのZSM-5ゼオライトナノクリスタルを合成した。同ゼオライトの結晶外表面上の酸点、あるいは結晶内クロスセクションの酸点を選択的に不活性化することで、低級オレフィン収率の向上に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 ・ 反応工学・プロセスシステム

キーワード： ナノサイズゼオライト，ZSM-5ゼオライト，界面活性剤，酸点不活性化
 フェニルシラン系化合物，低級オレフィン，プロピレン，イソブテン

1. 研究開始当初の背景

現在、食品廃棄物、下水汚泥、畜産糞尿等のバイオマス資源の有効利用が積極的に進められており、炭酸ガス排出量削減と省エネルギー化の観点から、メタン発酵やバイオエタノール等の様々な資源化法が検討されている。一方、バイオマス発酵法では、大量の発酵残さが生成するが、現状では焼却・埋設によって処理されている。これに対し申請者は、新たに開発した酸化鉄系触媒によって、

バイオマス由来汚泥からアセトンを合成することに成功した(バイオマス由来アセトン)。アセトン自身、有機溶媒や樹脂原料として有用であるが、新たな用途・展開として、本研究では固体酸触媒によるバイオマス由来アセトンからの低級オレフィン合成を目的としている。

2. 研究の目的

近年、エチレン、プロピレン、イソブチレ

ンの各低級オレフィンの需要が増大している。これら低級オレフィンには主にナフサのクラッキング反応により得られている。一方、これらの低級オレフィンの価格は短期的に変動するが、一方原料となる石油ナフサの価格は長期的に高騰し続ける。従って、原油価格に依存しない合成法の開発、および低級オレフィンをそれぞれ選択的に合成可能なフレキシビリティが要求されると考えられる。本研究では、フェノール合成プロセスで副製するアセトン、あるいはバイオマスから合成されるアセトンから低級オレフィンを選択的に合成する触媒の開発を目的として実施した。

3. 研究の方法

固体酸触媒としては、強い酸特性と均一な細孔構造を有するMFI型ゼオライト(ZSM-5ゼオライト)を使用する。申請者が開発した、水/界面活性剤/有機溶媒溶液を反応場としたゼオライトナノクリスタル合成法により、結晶サイズが約50nm~70nmのZSM-5ゼオライトナノクリスタルを合成した。

反応原料にはアセトンを用い、そのアルドール縮合生成物の分解を介して、低級オレフィンを合成する新たな製造方法を検討した。固体酸点上でのアセトンの反応は、まずアセトンからアルドール縮合によってイソブチレンが生成する。更に酸点上での逐次反応により、プロピレン→エチレンの順にオレフィンが生成し、最終的に芳香族が生成することが知られている。ZSM-5ゼオライトを触媒として上記反応に使用した場合も、同様の反応が進行する。従って、中間体である低級オレフィンを選択的に合成するためには、1)反応原料の結晶内拡散抵抗の低減、2)芳香族生成の抑制を検討する必要がある。これまでの検討から、結晶外表面近傍の酸点を不活性化することにより低級オレフィンの選択性が向上することを見出している。一方、結晶内部のクロスセクション近傍における酸点上では芳香族が生成しやすい。そこで、本研究では分子サイズの異なるシラン化合物を使用し、結晶外表面に存在する酸点のみを不活性化したZSM-5ゼオライト、および結晶外表面とクロスセクションに存在する酸点を不活性化したZSM-5ゼオライトをそれぞれ作製した。そして、不活性化酸点の場所が低級オレフィン選択性と触媒活性に及ぼす影響を検討した。

図1に示す固定層型流通式反応装置を用いて反応実験を行なった。反応器内での触媒の空気焼成後(450°C, Air流量60 ml/min)に反応実験を行った。原料にはアセトン(和光純薬工業株式会社製 99.5%)を用い、1.8 ml/min(acetone濃度 6.09×10^{-9} mol/m³)で供給し、キャリアガスには窒素(60 ml/min)

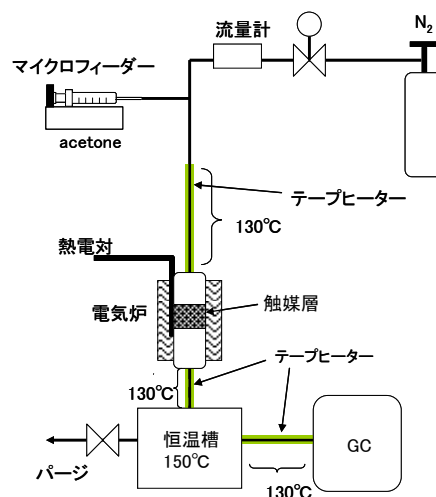


図1 実験装置概略図

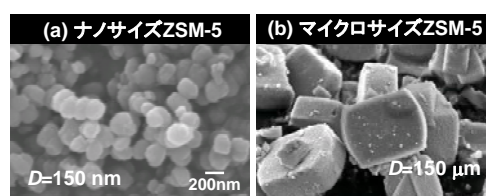


図2 調製したZSM-5ゼオライトのSEM写真

を用いた。反応温度は450°C, W/F=0.5 kg-cat/(kg-acetone·h⁻¹)の条件で反応実験を行った。測定はオンラインで行い、ガスクロマトグラフィー(島津製作所: C-R8A)を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 触媒調製

調製したZSM-5ゼオライトのSEM写真を図2に示す。SEM写真より、結晶サイズがD=150 nmとD=1.5 μmのナノサイズとマイクロサイズのZSM-5ゼオライトが得られた。XRDパターンより、これらの試料はMFI型ゼオライト固有のピークを示すことを確認した。さらに、マイクロサイズZSM-5と比較すると、ナノサイズZSM-5のXRDパターンでは、ピークがブロードとなっていることから、結晶サイズがピーク形状を反映していることが明らかとなった。

(2) H-ZSM-5結晶サイズが反応特性に及ぼす影響

まず、上記マイクロサイズH-ZSM-5ゼオライトとナノサイズH-ZSM-5ゼオライトを媒に用いて反応実験を実施した。結果を図3, 4に示す。マイクロサイズH-ZSM-5を触媒に用いた場合、反応開始直後では約50%のオレフィン選択率が得られているが、芳香族の選択性が高く、さらに、反応時間の経過と共に活

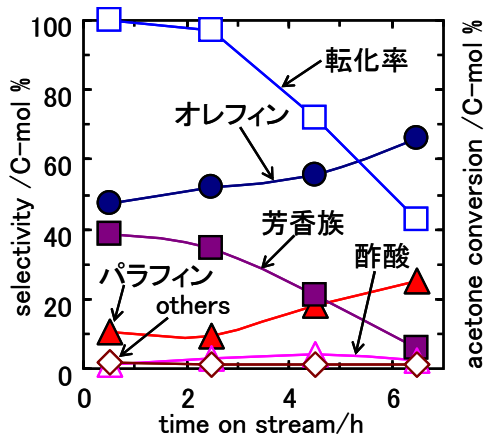


図3 マイクロサイズ ZSM-5 によるアセトンからのオレフィン合成

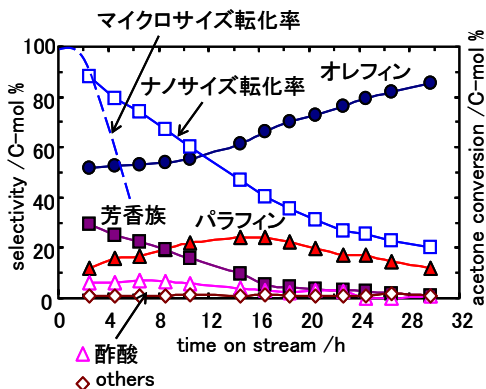


図4 ナノサイズ ZSM-5 によるアセトンからのオレフィン合成.

性の低下が顕著であった。マイクロサイズの結果と比較して、ナノサイズ H-ZSM-5 による反応実験では、アセトン転化率は高く、長時間活性が維持された。これは、触媒のナノサイズ化による、結晶外表面積の増大と原料・生成物の拡散抵抗の低減のためと考えられる。しかし、この触媒では芳香族の生成量が多く、また、コーキングによる活性劣化がみられる。これらの原因は、空間的な制限を受けない結晶外表面酸点上での反応の進行により、芳香族やコークが生成したためである。そこで、シラン処理接触分解法を用いて、酸点の局在化を行うことを検討した。

(3) シラン接触分解法

芳香族の生成を抑制するとともにオレフィン選択率を向上させるためには、H-ZSM-5 ゼオライトの触媒結晶外表面、および結晶内 intersection の酸点を不活性化させることが有効だと考えられる。これらの酸点不活性化に適したシラン化合物は、トリフェニルシラン (TPS) とフェニルシラン (PS) である。トリフェニルシランでは外表面酸点のみを、フェニルシランでは外表面および結晶内 intersection 中の酸点を不活性化することが可能と考えられる。そこで、トリフェニル

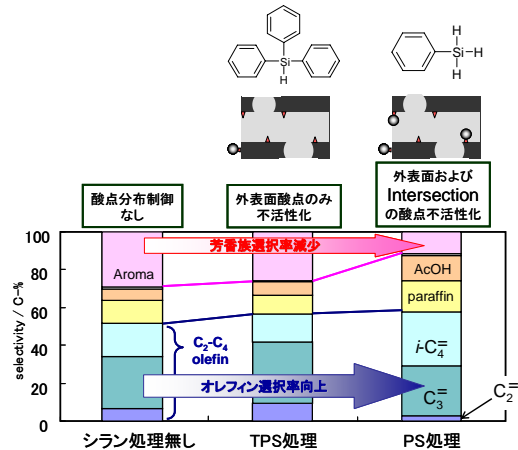


図5 反応開始 150 分後における生成物. 反応条件: 反応温度 450°C, W/F=0.5, Si/Al=80

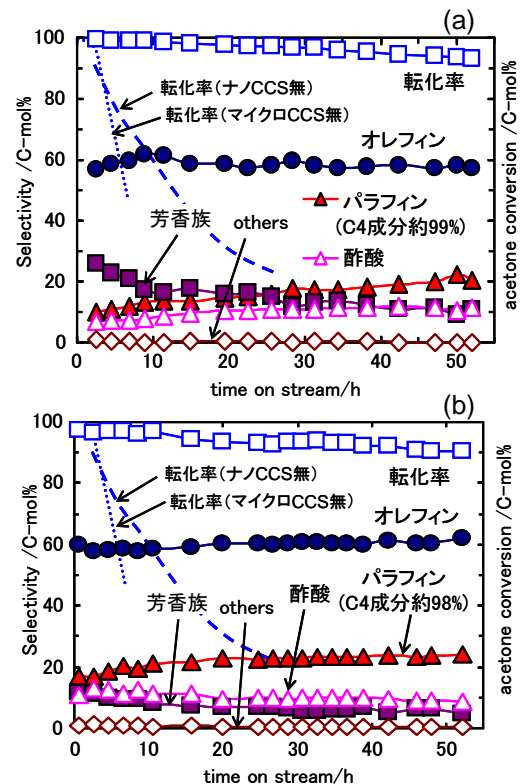


図6 (a)TPS, および(b)PS によって酸点を不活性化したナノサイズ ZSM-5 によるアセトンからのオレフィン合成実験

シラン、フェニルシランにより酸点の不活性化を行い、酸点の局在化を行ったナノサイズ H-ZSM-5 を用いて、反応実験を行った。以下に、反応時間 2.5 [h] における、シラン処理無し H-ZSM-5 ナノクリスタルと、TPS と PS による処理を行った H-ZSM-5 ナノクリスタルの反応生成物を図 5 に示す。TPS, PS, どちらのシラン処理による酸点分布の制御でも、芳香族を抑制するとともに、低級オレ

フィンの選択率を向上させることができた。特に TPS 処理を行った場合は、プロピレンとエチレンの選択率を大きく向上させ、PS 処理を行った場合は、芳香族を大幅に減少させることに成功した。これらについては、生成物選択率とオレフィン組成の経時変化を踏まえながら考察する。

シラン処理ナノサイズ H-ZSM-5 を用いた反応実験の生成物経時変化を、図 6 (a) (TPS をシラン化合物として使用) と図 6 (b) (PS をシラン化合物として使用) に示す。シラン処理を行った場合でも、反応時間 50 時間以上経過してもアセトン転化率が 90%以上維持している。TPS、PS ともに ZSM-5 ゼオライト結晶外表面酸点を不活性化することが可能である。したがって、外表面における炭素析出と細孔閉塞が抑制されたため、高活性が長時間維持されたと考えられる。さらに、PS を用いた場合では、シラン処理を行っていないナノクリスタルに比べ、芳香族を大幅に抑制できた。これは、PS 処理を行った場合では、強酸点が多く存在する intersection も不活性化しているため、大幅に芳香族生成を抑制する結果となったと考えられる。

図 6 に示した反応実験結果におけるオレフィン組成を図 7 に示す。TPS による処理で

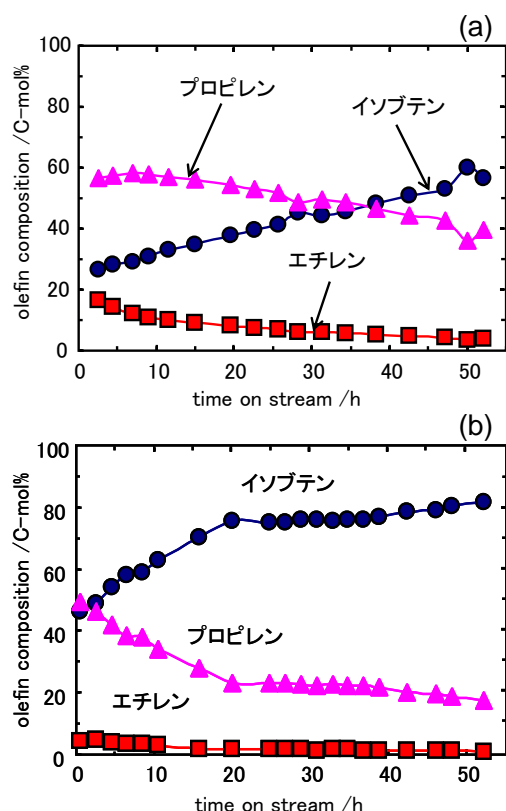


図 7 (a) TPS, および (b) PS によって酸点を不活性化したナノサイズ ZSM-5 によるアセトンからのオレフィン合成実験 (オレフィン生成物組成の経時変化)

はエチレン、プロピレンの選択率が高く、PS 処理による処理では、イソブテンが多く生成する結果となった。まず TPS 処理の場合は、結晶外表面のみ不活性化しているため、強酸点が多く存在する intersection 中の酸点は残存している。そのため、イソブテン以降の反応が進行し、エチレンとプロピレンの選択率が高くなったと考えられる。一方、PS 処理の場合は、強酸点が多く存在する intersection は不活性化しているため、イソブテン以降の反応が進みにくく、結果としてイソブテンの選択率が高くなったと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Tago T., Sakamoto M., Iwakai K., Nishihara H., Mukai S.R., Tanaka T. and Masuda T., “Control of Acid-Site Location of MFI Zeolite by Catalytic Cracking of Silane and its Application to Olefin Synthesis from Acetone”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 印刷中, 査読有り
- ② Tago T., Aoki D., Iwakai K., and Masuda T., “Preparation for Size-Controlled MOR Zeolite Nanocrystal using Water/Surfactant/Organic Solvent”, *Topics in Catalysis*, 52, 865-871 (2009) 査読有り
- ③ Tago T., Iwakai K., Nishi M., and Masuda T., “Synthesis of Mono-Dispersed Silicalite-1 Nanocrystals in Water-Surfactant-Organic Solvent”, *J. Nanosc. Nanotechnol.*, 9(1), 612-617 (2009) 査読有り
- ④ Nakasaka Y., Tago T., Odate K., Masuda T., “Measurement of Intracrystalline Diffusivity of Benzene within MFI-type Zeolite from Bulk Benzene/Cyclohexane Liquid Phase”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 112, 162-169 (2008) 査読有り
- ⑤ 多湖輝興・岩貝和幸・増田隆夫, “ゼオライトナノクリスタル新規合成法の開発”, *ケミカルエンジニアリング*, 53(6), 432-439 (2008) 査読無し
- ⑥ Tago T., Nakasaka Y., Kayoda A., and Masuda T., “Preparation of hydrophilic silicalite-1 nanocrystal-layered membranes and their application to separating water from water-acetone solution”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115, 176-183 (2008) 査読有り
- ⑦ Tago T., Nakasaka Y., Kayouda A. and Masuda T., “Preparation of hydrophilic silicalite-1 nanocrystal-layered membrane for separation of water from water-acetone

solution by pervaporation”, *Separation & Purification Technology*, 58, 7-11 (2007) 査読有り

- ⑧ 多湖輝興・岩貝和幸・坂元真梨子・増田隆夫, “ゼオライトナノクリスタル新規合成法の開発とアセトンからのオレフィン選択合成”, *触媒*, 49(6), 495-497 (2007) 査読有り
- ⑨ 中坂佑太・多湖輝興・矢野一久・増田隆夫, “マイクロ、メソ多孔体内の気・液相内の拡散機構”, *膜*, 32(6), 332-339 (2007) 査読無し

[学会発表] (計 12 件)

- ① Y. Nakasaka, T. Tago, K. Yano and T. Masuda, “Measurement of liquid phase benzene diffusivity within porous materials using Raman spectroscopy”, *21th International Symposium on Chemical Engineering*, December 6-7, 2008, Saga, Saga University, Japan
- ② K. Iwakai, T. Tago and T. Masuda, “Preparation of ZSM-5 nanocrystal-layered membrane and its application to MTO reaction”, *21th International Symposium on Chemical Engineering*, December 6-7, 2008, Saga, Saga University, Japan
- ③ A. Hyojo, D. Aoki, K. Iwakai, T. Tago and T. Masuda, “Preparation of nano-crystalline BEA type zeolite by hydrothermal synthesis in water/surfactant/organic solvent”, *21th International Symposium on Chemical Engineering*, December 6-7, 2008, Saga, Saga University, Japan
- ④ S. Ikeda, M. Sakamoto, H. Konno, T. Tago and T. Masuda, “Olefin synthesis from acetone over BEA zeolite” *21th International Symposium on Chemical Engineering*, December 6-7, 2008, Saga, Saga University, Japan
- ⑤ T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S. R. Mukai, T. Tanaka and T. Masuda, “Control of Acid-Site Location of MFI zeolite by Catalytic Cracking of Silane and its Application of olefin Synthesis from Acetone”, *20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, September 7-11, 2008, Kyoto, Kyoto International Conference Center, Japan
- ⑥ Y. Nakasaka, T. Tago, K. Yano and T. Masuda, “Liquid phase Diffusivity of Benzene within Mesoporous Materials Measured by Laser Raman Technique”, *20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, September 7-11, 2008, Kyoto, Kyoto International Conference Center, Japan
- ⑦ Y. Nakasaka, T. Tago, T. Ichikawa, and T.

Masuda, “Synthesis of hydrophilic silicalite-1 nanocrystal-layered membranes for separation of water from aqueous alcohol solutions by pervaporation”, *10th International Conferences on Inorganic Membranes*, August 18-22, 2008, Tokyo, Waseda University, Japan

- ⑧ T. Tago, D. Aoki, M. Ohori, K. Iwakai, T. Masuda, “Synthesis of Nano-Sized MOR Zeolite in Water/Surfactant/Organic Solvent”, *ICC14 Pre-Symposium*, July 9-11, 2008, Kyoto, Kyoto University, Japan
- ⑨ K. Iwakai, D. Aoki, T. Tago and T. Masuda, “Preparation of Mono-Dispersed MFI-type Zeolite Nanocrystals via Hydrothermal Synthesis in Water/Surfactant/Oil Solution”, *20th International Symposium on Chemical Engineering*, November 30-December 02, 2007, Daejeon, Hanbat National University, Korea
- ⑩ Y. Nakasaka, T. Tago, K. Odate and T. Masuda, “In-situ measurement of intracrystalline diffusivity of benzene within silicalite-1 in liquid phase”, *20th International Symposium on Chemical Engineering*, November 30-December 02, 2007, Daejeon, Hanbat National University, Korea (2007)
- ⑪ T. Tago, A. Kayoda, K. Iwakai, Y. Nakasaka and T. Masuda, “Preparation of hydrophilic silicalite-1 nanocrystal-layered membranes and their application to separating water from water-acetone solution”, *4th International Zeolite Membrane Meeting*, July 22-25, 2007, Zaragoza, University of ZaragozaSpain
- ⑫ T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi and T. Masuda, “Preparation of Size-controlled ZSM-5 Zeolite Nanocrystals via Hydrothermal Synthesis using Water/Surfactant/Oil Solution”, *11th Korean-Japan Symposium on Catalyst*, May 21-23, 2007, Seoul, Yonsei University, Korea

6. 研究組織

(1) 研究代表者

多湖 輝興 (TAGO TERUOKI)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：20304743

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし