

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608  
 研究種目：基盤研究（A）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21246120  
 研究課題名（和文） 各種オレフィンから選択的プロピレン合成の鍵を握るゼオライト触媒と反応機構  
 研究課題名（英文） Key Role of Pore Volume of Zeolite for Selective Production of Propylene from Olefins  
 研究代表者 馬場 俊秀 (Baba Toshihide)  
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
 研究者番号：50165057

研究成果の概要（和文）：種々の $H^+$ -交換ゼオライトを用いてエチレン，1-ブテン，ペンテンエ，ヘキセン転化を行い，プロピレン選択率に及ぼすゼオライトの細孔空洞容積の影響を調べた。エチレン，及び1-ブテン転化反応では，反応中に生成するオクチルカチオンの大きさとゼオライトの細孔空洞容積とが一致すると，選択的にプロピレンが生成した。一方，エチレン転化反応で，反応初期におけるプロピレン生成機構を細孔空洞内に生成した炭化水素を基に推定した。両反応において，特定のオクチルカチオンからプロピレンが生成した。

更に，ヘキセン転化ではヘキシルカチオンの大きさとゼオライトの細孔空洞容積とが一致すると，選択的にプロピレンが生成した。また，ペンテン転化反応においては，ペンチルカチオンの大きさとゼオライトの細孔空洞容積とが一致すると，選択的にエチレンとプロピレンが生成した。こうした事実は反応の選択性がゼオライトの細孔入り口径ではなく，細孔空洞容積によって決まることを示している。

研究成果の概要（英文）：A plausible reaction mechanism for propylene ( $C_3H_6$ ) production from ethylene ( $C_2H_4$ ) was investigated, based on the amounts of effluent hydrocarbons and hydrocarbons produced in the pores of various zeolites. Propylene was produced *via* an oligomerization-cracking mechanism. On the basis of this mechanism, the conversions of  $C_2H_4$ , pentenes, and hexenes were examined. The catalytic performance was compared, in order to investigate the role of the pore volume of zeolites with 8-, 10-, and 12-membered rings in the selective production of  $C_3H_6$ . The selectivity for  $C_3H_6$  was crucially dependent upon the pore volume of the zeolite. Highly selective production of  $C_3H_6$  from olefins ( $C_2H_4$ , pentenes, and hexenes) can be accomplished by employing a new concept: adjusting the pore volume of a zeolite to accommodate the volume of an olefin and/or its carbenium cations, as opposed to a conventional molecular sieve approach. For example, an unimolecular cracking of pentenes into  $C_3H_6$  and  $C_2H_4$  involving primary cations can be controlled by the pore volume of a zeolite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	23,100,000	6,930,000	30,030,000
2010年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2011年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
年度			0
年度			0
総計	36,300,000	10,890,000	47,190,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒反応

## 1. 研究開始当初の背景

プロピレンは、極めて重要な工業用原料である。これまで申請者は  $\text{CH}_4$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  などの化合物から、プロピレンを合成する研究を行ってきた。 $\text{CH}_3\text{OH}$  や  $\text{CH}_4$  などを原料とする反応群では、「炭素-炭素結合生成反応」によってプロピレンが生成する。例えば、メタン転化反応を行うときに  $^{13}\text{CH}_4$  を用い、これと  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  との反応を  $\text{Ag}^+$  交換ゼオライトで行うと、 $^{13}\text{C}$  を含んだ  $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$  が選択的に生成する。ところが、 $^{13}\text{CH}_4$  と  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  との反応を  $\text{H}^+$  交換ゼオライトで行うと  $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$  が生成しない。すなわち、生成するプロピレンは全て  $\text{C}_3\text{H}_6$  である。この結果は、『エチレンからプロピレンが生成している』ことを示している。

ゼオライト以外の固体酸触媒でもエチレンからプロピレンが生成することから、この反応が酸性プロトン触媒として進行する。課題は選択的にプロピレンを合成することである。

炭素数2のエチレンから炭素数3のプロピレンの生成反応は、上式で示されるような単純な反応であるとは考えにくい。本研究で試みる反応では、「炭素-炭素結合の生成反応」と「炭素-炭素結合の切断反応」との組み合わせによってプロピレンが生成する。こうした二種類の反応が関与する反応群では、酸性プロトン(ブレンステッド酸点)が触媒として作用する。従って、高選択率でプロピレン合成を行うには、「炭素-炭素結合の生成反応」と「炭素-炭素結合の切断反応」との二種類の反応を制御する因子を明らかにすることが必須である。

固体酸であるゼオライト触媒を用いた多くの反応では、酸性質(酸強度と酸量)とゼオライトの形状選択性(分子ふるい効果)が重要な因子であると従来から考えられてきた。

## 2. 研究の目的

目的1: エチレン転化反応におけるプロピレン選択率とその生成速度に及ぼす因子の解明

(1) 細孔容積と細孔入り口径が及ぼす影響

ゼオライトの入り口細孔径が同じでも、また酸性質が同じでもプロピレンへの選択率は大きく異なる。そこでプロピレンを与える『反応中間生成物の生成し易さが鍵』であると考えた。すなわち反応場の容積、

具体的には細孔容積がプロピレンの選択率に影響を与える可能性が高い。

(2) 触媒の物理化学的性質、特に酸性質が及ぼす影響

プロピレンの生成速度には、酸性質が関与すると考えられるので、(1)で適した触媒構造を持つゼオライトにおいて、酸性質(酸強度とプロトン密度)の影響を調べる。

(3) 触媒粒子径と結晶子形が及ぼす影響

プロピレン分子の大きさが 0.43 nm であるので、ゼオライトの分子ふるい効果を利用するには、細孔入り口径が小さな触媒が有効である。こうした触媒は物質の拡散の影響を受け易い。そこで触媒の大きさ(触媒粒子径)やその形(触媒結晶子形)がプロピレンの生成に及ぼす影響を調べる。また触媒粒子径は触媒寿命にも影響を及ぼす可能性が高い。

目的2: エチレンからのプロピレン生成機構の解明: ゼオライト細孔内に生成する炭化水素の同定と定量

細孔の中で起こる種々の反応を明らかにするために、気相の生成物だけでなく、ゼオライト細孔内に生成する炭化水素を同定、定量する。更に、細孔の中で生成していた炭化水素、特にオレフィンを共存させ、プロピレン生成速度および選択率に及ぼす影響を調べる。

目的3: 各種オレフィンからの選択的プロピレン合成法とその触媒の開発

エチレンからのプロピレン生成機構を明らかにすることができれば、エチレン転化反応に優れた触媒は、各種オレフィンから選択的にプロピレンを与える可能性が高い。この方法が開発できれば現在のナフサ分解反応によって生成した各種オレフィンを、そのまま本研究で開発した触媒を用いることで効率よくプロピレンに変換できる。

## 3. 研究の方法

プロピレンの選択性と生成速度、およびその生成機構を明らかにするため、以下の実験を行なった。

(1) 合成すべきゼオライトの選定とその合成

エチレンからのプロピレン合成反応において細孔構造の影響を調べるために、8員環、10員環、12員環のゼオライトのなかで、①細孔入り口径がほぼ同じで、細孔

容積が異なるゼオライト，② 細孔容積がほぼ同じで細孔入り口径が異なるゼオライトを選定する。ここで細孔容積の尺度として，細孔内に内包する球で，最大の直径を持つ球（最大包接内接球）の体積を用いる。既知のゼオライトでは，その結晶学的細孔入り口径や包接内接球の直径は既に知られている。

選定したゼオライトの合成は，学術論文や特許を参考に，主に水熱合成法によって行う。この合成には，それぞれのゼオライトによって必要な構造規定剤が異なるので，別途合成した。

#### （ 2 ） 合成した触媒のプロピレン生成活性と触媒特性

合成したゼオライト触媒の活性とその特性を知るために，エチレンの転化反応を400°Cで行う。ここでプロピレン生成速度，プロピレン選択率を調べることによって，プロピレン選択率に及ぼすゼオライトの細孔容積，および細孔入り口径の寄与の違いを明らかにする。その結果として，選択的にプロピレンを生成させるのに適したゼオライトの細孔容積，および細孔入り口径を知ることができる。

#### （ 3 ） プロピレン生成の反応機構の解明

プロピレンはエチレンから一段で生成するとは考えられない。即ち，いくつかのカルベニウムイオン中間体を経て， $\beta$  解裂反応を起こすことで生成するものと推定される。従って細孔構造を有する触媒では，触媒から脱離した炭化水素の分析ばかりでなく，細孔の中で生成する炭化水素の分析が重要である。

#### 細孔内に生成する炭化水素の同定と定量

ゼオライトの細孔から気相に出てこない炭化水素の同定と定量が，反応機構を決定する上では重要な実験結果となる。さらにこれらの炭化水素が，時間と共に変化する挙動を明らかにする。同定は質量分析(GC-MS)と $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ -NMRで行う。ゼオライト細孔に生成する炭化水素のその定量は，内部標準法を用いてガスクロマトグラフで行う。この実験によってそれぞれの炭化水素が，プロピレンに変化する反応経路を明らかにする。

#### （ 4 ） 各種オレフィン共存下でのエチレン転化反応

ブテンをはじめ各種のオレフィンが，エチレン転化反応によるプロピレンの生成速

度に影響を与える可能性は大きい。それはプロピレンがオクテンなどのオレフィンを経由して， $\beta$  解裂を起こしてプロピレンを生成していると考えられるからである。

そこでエチレン転化反応において，ブテン以外のオレフィン（炭素数5～10）を共存させ，これらのオレフィンがプロピレンの生成速度や選択率に及ぼす影響を調べる。この研究結果は，種々のオレフィンから選択的プロピレン合成の新規合成法となる可能性を秘めている。

#### 4. 研究成果

1-ヘキセンの分解反応を細孔入り口径，および細孔空洞容積の異なる 8-, 10-, 12-員環ゼオライトを用いて行なった。プロピレンへの選択性に及ぼす細孔入り口径の影響を調べたところ，細孔入り口径の大小では，プロピレンの選択性を説明することが困難であった。この結果はプロピレンの選択性を，生成物規制の選択性では説明できないことを示している。

一方，プロピレン選択率は，細孔空洞容積で説明することができた。細孔空洞の形は，ゼオライトに依存する。そこで細孔空洞に包摂する最大包摂球の直径を空洞容積の尺度とした。その直径を  $D_i$  で表すことにする。プロピレンの選択率がゼオライトの種類によらず， $D_i$  がおよそ 6 Å で最大になるという結果を得た。これはそれぞれのゼオライト群でプロピレンの最大選択率を示すゼオライトの細孔空洞容積は，同じであることを示している。即ち，プロピレンの選択率は，細孔空洞容積によって決まることを意味している。

プロピレンの選択性が細孔空洞容積に決まることは，反応中間体であるヘキシルカルベニウムイオンの大きさが関係している可能性が高い。そこでヘキシルカルベニウムイオンの大きさをDFT計算によって求めた。ここでカチオンの形状を球体と仮定すると，その直径はおよそ 6 Åであった。この結果は，1-ヘキセン転化反応において最も高いプロピレン選択率を与えるゼオライトはヘキシルカルベニウムイオンの大きさと同じ細孔空洞容積を有するゼオライトであると結論できる。

反応物質を2-ペンテンとした場合でも，その分解でプロピレンを選択的に与えるゼオライトは，ペンチルカルベニウムイオンと同じ大きさの細孔空洞容積を持つゼオライトであった。

更に，エチレン転化反応を種々のゼオライトを触媒として行なった。反応温度は400°C，エチレン分圧は33.3kPaとした。プロピレン

などの炭化水素への選択率および生成速度を比較するため、エチレン転化率はすべて10%程度に揃えた。用いたゼオライト粒子の大きさは、 $4\mu\text{m}$ 以下とした。

ゼオライトの細孔入口径がプロピレン選択率におよぼす影響を調べた。プロピレンの選択率は、8員環>10員環>12員環の順に、細孔入口径が小さいゼオライト群ほど高い傾向を示した。しかし、ほぼ同じ細孔入り口径を持つゼオライト、例えば細孔入口が8員環ゼオライトでは、プロピレンの選択率を細孔入口径の大きさだけで説明することが困難であった。このことはプロピレン分子の大きさと細孔入口径の大きさとの関係で発現する生成物規制の選択性だけでは、プロピレンへの選択率を説明できないことを示している。

一方、*n*-ブタン分解の反応速度(酸強度の尺度)の違いでもプロピレンの選択率の違いを説明できなかった。

細孔入口が8員環のゼオライトを用いたときのプロピレン選択率におよぼす $D_i$ の影響を調べた。プロピレンの選択率は細孔の空洞の大きさに依存した。プロピレンの選択率が最大となる $D_i$ は、およそ $7\text{\AA}$ であった。細孔入口が10員環および12員環のゼオライトにおいても、ゼオライトによらず、 $D_i$ の値が $7\text{\AA}$ 付近で最大のプロピレン選択率を示した。適切な $D_i$ の値が存在し、しかもゼオライトによらずその適切な値が同じであるという実験結果は、プロピレンを生成するカルベニウムイオンの大きさが重要であることを示唆している。

上記に結果を基に、研究目的である新たなコンセプト、即ちゼオライトの細孔空洞容積によって反応の選択性が決定されるという形状選択性を提案した。

## 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7件)

(1) Selective production of ethylene and propylene via monomolecular cracking of pentene over proton-exchanged zeolites: pentene cracking mechanism determined by spatial volume of zeolite cavity

Akimitsu Miyaji, Yasuharu Sakamoto, Yasuyoshi Iwase, Tatsuaki Yashima, Ryutaro Koide, Ken Motokura, Toshihide Baba\*  
*Journal of Catalysis*, **302**, 101-114 (2013).

(2) Proton exchange reaction between hydroxyl groups in the supercage and those in the sodalitecage of Y zeolite as studied by variable

temperature  $^1\text{H}$  MAS NMR

Naoki Asakawa, Ken Motokura, Tatsuaki Yashima, To-ru Koyama, Toshinori O-nuki, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba\*  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 17734-17738 (2012).

(3) Temperature effect on  $^1\text{H}$  chemical shift of hydroxyl groups in zeolites and their catalytic activities as solid acids

Hajime Munakata, To-ru Koyama, Tatsuaki Yashima, Naoki Asakawa, Toshinori O-nuki, Ken Motokura, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba\*  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 14551-14560 (2012).

(4) Shape-selective catalysis determined by the volume of a zeolite cavity and the reaction mechanism for propylene production by the conversion of butene using a proton-exchanged zeolite

Yasuyoshi Iwase, Yasuharu Sakamoto, Akinobu Shiga, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama, Toshihide Baba\*  
*The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 5182-5196 (2012).

(5) Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking

Krishna Reddy Jakkidi, Ken Motokura, To-ru Koyama, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba\*  
*Journal of Catalysis*, **289**, 53-61 (2012).

(6) Key role of the pore volume of zeolite for selective production of propylene from olefins

To-ru Koyama, Yoshihiro Hayashi, Hironori Horie, Susumu Kawauchi, Akihiko, Matsumoto, Yasuyoshi Iwase, Yasuharu Sakamoto, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, Baba, Toshihide\*  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2541-2554 (2010).

(7) Influence of Si distribution in framework of SAPO-34 and its particle size on propylene selectivity and production rate for conversion of ethylene to propylene

Yasuyoshi Iwase, Ken Motokura, To-ru Koyamaya, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba\*  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9268-9277 (2009).

[学会発表] (計6件)

(1) Shape-selective catalysis determined by the volume of a zeolite cavity for propylene production by the conversion of lower olefins using a  $\text{H}^+$ -exchanged zeolite

Yasuyoshi Iwase, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama, Toshihide Baba  
ZMPC, Hiroshima, 2012年7月30日

(2) Crucial role of volume of zeolite cavity for selective production of propylene from lower olefins

Yasuyoshi Iwase, To-ru Koyama, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, Toshihide Baba  
ICC, Germany, 2012年7月4日

(3) エチレン, プテンからの選択的プロピレン生成に果たすゼオライト細孔構造の役割とその生成機構

岩瀬安慶, 坂本康治, 志賀昭信, 小山 徹, 宮地輝光, 本倉 健, 馬場俊秀  
触媒討論会 B 2012年 3月29日 東京

(4) Crucial role of volume of zeolite cavity for selective production of propylene from lower olefins

Yasuyoshi Iwase, To-ru Koyama, Hajime Munakata, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, Toshihide Baba  
IZA, Italy, 2011年9月11日

(5) Selective production propylene from olefins over zeolites

Yasuyoshi Iwase, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama, Toshihide Baba  
North American Meeting, Detroit, 2011年6月9日

(6) オレフィンからの選択的プロピレン合成に果たすゼオライト細孔の役割

岩瀬安慶, 小山徹, 宮地輝光, 本倉健, 馬場俊秀  
触媒討論会 B 京都, 2010年3月25日

[図書] (計0件)

[産業財産権]  
○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
馬場 俊秀 (Baba Toshihide)  
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授  
研究者番号: 50165057