

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656488

研究課題名(和文)メカノケミカル修飾処理によるパラキシレン選択性ゼオライト触媒の開発

研究課題名(英文)A Mechanochemical Approach for the Preparation of Zeolite Catalyst without Acid Sites on the External Surface

研究代表者

脇原 徹(WAKIHARA, TORU)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70377109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：ZSM-5やMCM-22といったパラキシレンを選択的にふるい分けるのに適切な10員環細孔を有するゼオライトが用いられているが、ゼオライト外表面酸点で再び異性化反応が起こり、これがパラキシレンの選択性を下げる原因となっている。そこで本研究ではメカノケミカル処理により、ZSM-5ゼオライトの外表面酸点の選択的失活に成功し、トルエンのメタノールによるアルキル化反応においてパラキシレンの選択性の向上を確認することができた。

研究成果の概要(英文)：The acid sites associated with the external surface of zeolite particles are responsible for undesirable consecutive reactions, such as isomerization, alkylation and oligomerization, resulting in a lower selectivity to a target product; therefore, the selective modification (deactivation) of the external surface of zeolite particles has been an important issue in zeolite science. Here, a new method for the surface deactivation of zeolite catalyst was tested via a mechanochemical approach using powder composer. Post-synthetic mechanochemical treatment of ZSM-5 zeolite causes a selective deactivation of catalytically active sites only existing on the external surface, giving a unique ZSM-5 zeolite catalyst without acid sites on the external surface, as a potentially useful catalyst for highly selective production of p-xylene.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：5503

キーワード：ゼオライト メカノケミカル 触媒 パラキシレン

1. 研究開始当初の背景

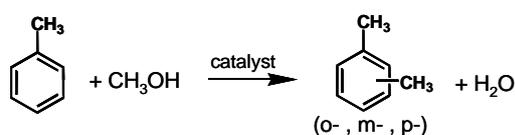
ゼオライトは固体酸触媒として非晶質であるシリカ・アルミナなどに比べて高い触媒活性をもつため、石油精製・石油化学などの諸プロセスに利用されている。ゼオライトを用いた応用例としてキシレン類の製造が挙げられる。中でもパラキシレンはテレフタル酸エステルやポリエステルの出発原料となることから工業的価値が非常に高く選択的に生成できる反応プロセスが求められている。反応触媒として ZSM-5 や MCM-22 といったパラキシレンを選択的にふるい分けるのに適切な 10 員環細孔を有するゼオライトが用いられているが、ゼオライト外表面酸点で再び異性化反応が起こり、これがパラキシレンの選択性を下げる原因となっている。既往の研究によって様々な外表面酸点を失活させる手法が報告されているが、いずれの手法も化学溶液プロセスであり生産性が低く実用化には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では新規プロセスとして、大量生産に適応できる乾式混合であるメカノケミカルプロセスに着目した。具体的には ZSM-5 に対してメカノケミカル処理によって表面改質を行うことで、高い選択性を発現する触媒を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

原料粉末には ZSM-5 ゼオライト(MFI, Si/Al=1, Cation:NH₄⁺)を用いた。原料ゼオライト 100g に対して出力 3kW で 3min, 10min, 30min それぞれメカノケミカル処理を行った。メカノケミカル処理は粒子間に強いせん断力を与えることによって粒子表面を改質させるプロセスである。概要図を Fig. 1 に示す。原料および処理試料に対して、SEM による微構造観察、XRD による結晶性の確認、窒素吸着測定により BET 比表面積の評価を行った。更に、TIPB のクラッキング反応により外表面酸点の評価、トルエンのメタノールによるアルキル化反応(Eq. 1)によってパラキシレンの選択性を評価した。トルエンのメタノールによるアルキル化反応には常圧固定床流通型反応装置を用い、500-600 μm に成形した触媒を 100mg 用いた。反応原料にはトルエン：メタノール=1：1 の混合溶液を用い、触媒は空気流通下 500℃で 1 時間前処理した後、He 雰囲気下で反応温度 400℃まで冷却してから反応を行った。反応生成物のキシレン混合物のうち、パラキシレンの割合から各試料のパラキシレン選択性を算出し比較、評価を行った。また反応後の触媒に対して TG-DTA 測定を行い反応によって触媒中に析出したコークの量を評価した。



Eq. 1 トルエンのメタノールによるアルキル化反応式

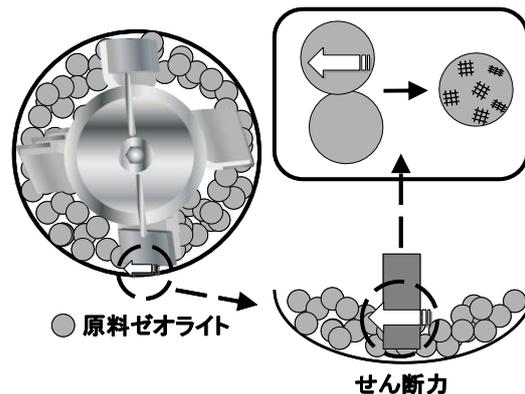


Fig. 1 メカノケミカル処理の概要図

4. 研究成果

原料及びメカノケミカル処理を行った試料の SEM 像、XRD パターンを Fig. 2、Fig. 3 に示す。Fig. 2 よりメカノケミカル処理による微細化などといった形状の変化は見られなかった。しかし、メカノケミカル処理を行った試料ではゼオライト表面に凹凸の様な模様が見られた。これは原料ゼオライト同士がこすり合ってきたものではないかと考えられる。Fig. 3 よりメカノケミカル処理によって ZSM-5 由来の結晶構造に大きな変化は見られなかった。また、窒素吸着測定により算出した BET 比表面積は原料と処理試料に違いは見られなかった。

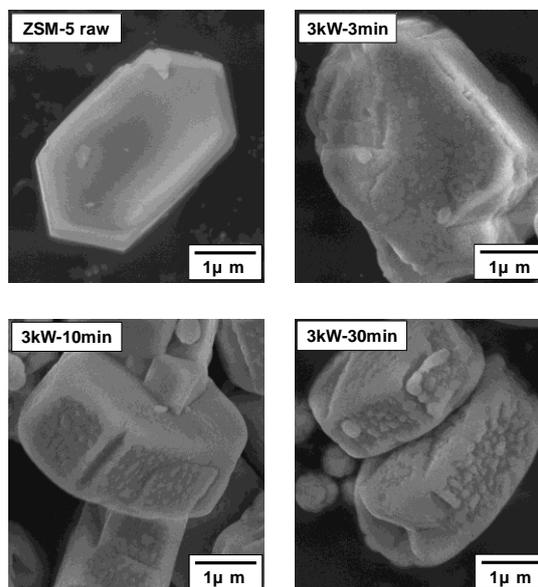


Fig. 2 原料および処理試料の SEM 像

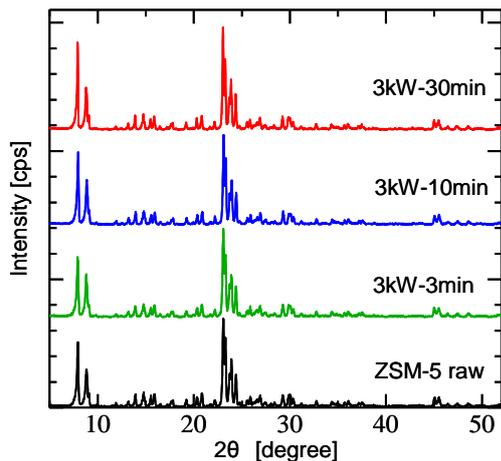


Fig. 3 原料および処理試料の XRD プロファイル

原料及び処理試料を触媒とした TIPB のクラッキング反応結果を Fig. 4 に示す。原料に比べてメカノケミカル処理を行った試料ではトルエンの転化率が低くなっていることが確認された。TIPB は非常に嵩高い分子であるため細孔内に進入できず、外表面酸点でのみ反応が起こる。したがって今回の結果からメカノケミカル処理によって外表面酸点が失活されたことが確認された。

原料及び処理試料を触媒としたトルエンのメタノールによるアルキル化反応を行った結果は以下の通りである。

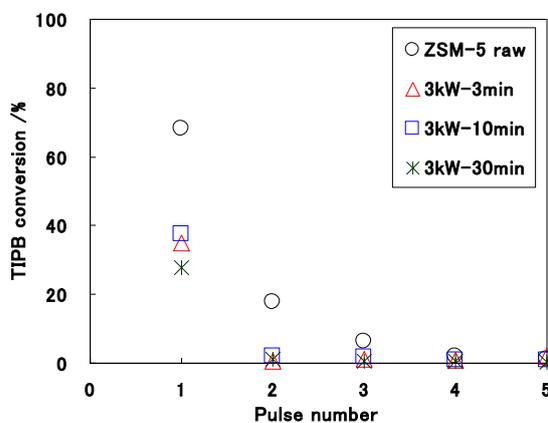


Fig. 4 TIPB のクラッキング反応結果

原料に比べて全ての処理試料でメタキシレン、オルトキシレンの選択性が減少し、パラキシレンの選択性が向上していることを確認することができた。また、処理時間が長い試料ほどより向上していることがわかった。出発原料であるトルエンの転化率がほとんど減少せずにパラキシレンの選択性が向上したことから、先ほどの TIPB のクラッキング反応の結果と合わせると、メカノケミカル処理によってゼオライト外表面酸点だけを効果的に失活させることができ、パラキシレンの異性化反応を抑制することができたため選択性が向上したと考えられる。したがって本手法は ZSM-5 ゼオライトのパラキシレン選択性の向上に有効である

ことがわかった。

Table 2 に TG-DTA の測定結果を示す。値は触媒反応後の各試料のコークの脱離に由来する重量減少割合を示しており、この値の絶対値が大きい程コークがより析出していることを示している。原料に対してメカノケミカル処理を行った試料はコークが多く析出しており、また処理時間の長い試料ほど多いことがわかった。一般的に、触媒活性を低下させる要因であるコークは外表面酸点から選択的に析出していく。したがってメカノケミカル処理による外表面酸点の減少によってコークがより析出しやすくなったのではないかと考えている。外表面酸点にコークが多く析出するほど高い選択性を示すことから、望ましい結果であると言える。

Table 2 TG-DTA による各試料の重量減少割合

試料名	重量減少割合 [%]
ZSM-5 raw	-2.49
3kW-3min	-4.13
3kW-10min	-5.19
3kW-30min	-6.04

まとめ

メカノケミカル処理により、ZSM-5 ゼオライトの外表面酸点の選択的失活に成功し、トルエンのメタノールによるアルキル化反応においてパラキシレンの選択性の向上を確認することができた。本手法はゼオライト触媒の反応選択性の向上を目的とした、新しいプロセスとして有用であると考えている。

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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[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

脇原 徹 (WAKIHARA TORU)

(東京大学・大学院工学系研究科・准教授)

研究者番号：70377109

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：