

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月22日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14856

研究課題名(和文) 高压液相、超臨界相における炭化水素のゼオライト触媒内拡散機構解明

研究課題名(英文) Diffusion mechanism of hydrocarbons within zeolite in high pressure liquid phase and supercritical fluid

研究代表者

中坂 佑太 (NAKASAKA, Yuta)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：30629548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：定容法を用いて溶媒の亜臨界・超臨界条件下における芳香族化合物のゼオライト結晶内拡散係数測定手法を確立した。200℃以上の温度領域ではヒュアシリカゼオライト(silicalite-1, Si-beta)結晶内の芳香族化合物の拡散係数は低下し、臨界温度付近で拡散係数が極小値をとった。臨界温度付近では拡散分子・溶媒分子間のクラスター形成が考えられ、ゼオライト細孔入口での拡散抵抗が大きくなり拡散係数の低下につながったと考えられる。また、ゼオライトの酸量が増えることでトルエンの拡散係数は大きくなったことから、ゼオライト外表面酸点への吸着によりクラスター形成が抑制されたと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで未解明であった高温高压液相～亜臨界・超臨界流体中でのゼオライト結晶内拡散係数を測定することに成功するとともに、拡散機構を検討した。本測定手法を活用することで、液相および亜臨界・超臨界流体中におけるゼオライト内における様々な物質の拡散係数、拡散機構の情報が明らかにできる。本研究を通して得られる知見を活用することにより、これまでは経験的に行われてきた亜臨界・超臨界流体が関わるゼオライト触媒を用いた反応プロセスや触媒の設計に貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, measurement method for diffusivity of aromatics within zeolite pore under sub- and super-critical conditions by constant volumetric method was established. Above 200 degree C, diffusivities of these cyclic hydrocarbons within pure silica zeolite (silicalite-1 and Si-beta) were decreased with increasing measured temperature and took minimum value around critical temperature of solvent. Generation of diffusion molecule-solvent cluster enhanced diffusion resistance at pore mouths leading to decrease the diffusivity. Toluene diffusivity within K-ZSM-5 was increased with increasing acid site of zeolite. Formation of diffusion molecule-solvent molecular cluster is considered to be suppressed by toluene adsorption on zeolite acid site.

研究分野：化学工学

キーワード：拡散機構 ゼオライト 亜臨界・超臨界流体 芳香族化合物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは 0.4~0.8nm 程度の規則的なマイクロ細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩であり、石油精製・石油化学プロセスにおいて極めて重要な触媒である。ゼオライトの活性点のほとんどはその結晶内部（細孔の表面）に存在しており、反応分子は結晶内の細孔を拡散し、活性点に到達することで始めて反応が進行する。つまり、実現できる反応速度の上限値は拡散速度であり、触媒活性や選択性、劣化機構はゼオライト結晶内での分子の拡散が密接に関係する。そのため、拡散係数の実測や拡散機構の情報は触媒設計や反応場設計において必須である。

気固反応を対象とした気相でのゼオライト結晶内拡散測定については、種々の測定方法が開発され研究報告が多数ある。当グループでも報告しており、その一部は化学工学便覧に掲載されている<sup>1)</sup>。一方、重質油接触軽質化を始め高温高压の液固または気液固反応場で実施される反応系が多数あるにも関わらず、高压液相や亜臨界・超臨界流体を対象とした固体触媒結晶内拡散係数は実測例がなく、情報は皆無である。

### 2. 研究の目的

本研究では、ラマン分光光度計を用いることで高温液相、亜臨界・超臨界流体中の拡散物質濃度を測定する手法を確立するとともに、本濃度測定法を応用することでこれまでに報告例のない亜臨界・超臨界流体中における多孔質材料細孔内の芳香族化合物の拡散係数の測定および拡散機構の検討を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高压液相、亜臨界・超臨界流体中での拡散物質濃度測定法の確立

これまでに、ラマン分光光度計を用いることで拡散物質/溶媒混合液中の拡散物質濃度を定量評価できる手法を開発することに成功している。本手法を応用することで、高压液相、亜臨界・超臨界流体中での拡散物質濃度測定法を検討した。

#### (2) 溶媒の液相、亜臨界・超臨界流体中における芳香族化合物のゼオライト結晶内拡散係数測定と拡散機構の検討

液相、亜臨界・超臨界流体中のゼオライト結晶内拡散係数は定容法を用いて測定した。本研究では、拡散物質にトルエン、1-メチルナフタレンを選定した。トルエンの拡散係数測定にはシクロペンタンを溶媒に、水熱合成により調製した MFI 型ゼオライト (Silicalite-1, K-ZSM-5) および購入した Y 型ゼオライトを吸着剤に用いた。1-メチルナフタレンの拡散係数はシクロヘキサンを溶媒に、Si-beta を吸着剤に用いた。

成形したゼオライトを入れた白金製の籠を溶媒で満たした耐圧容器内に吊るし、容器内の温度、圧力を測定温度、測定圧力まで上昇させた。測定温度は 40~300°C、測定圧力は 5 MPa (100°C以上)、自己圧力 (80°C以下) とした。送液ポンプを用いて拡散物質を容器内に導入し、ゼオライトへの吸着に伴う溶液中の拡散物質濃度の経時変化をファイバースコープ (本研究で購入) で耐圧容器に接続したラマン分光光度計 (NRS-5100, JASCO) を用い *in-situ* 測定した。得られた拡散物質濃度の経時変化と理論式を用いて得た経時変化とのフィッティングにより、拡散係数 ( $D$ ) を決定した。

得られた拡散係数の測定結果ならびに高压液相、亜臨界・超臨界条件下における拡散物質/溶媒のラマンスペクトル測定結果を用い拡散機構を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高压液相、亜臨界・超臨界流体中での拡散物質濃度測定法の確立

ラマン分光光度計により拡散物質/溶媒のラマンスペクトルを測定したところ、溶媒の亜臨界・超臨界条件下においても拡散物質と溶媒分子のラマンスペクトルを測定することができた。また、得られたラマンスペクトルの面積比を計算したところ、拡散物質と溶媒のラマンスペクトルの面積比は拡散物質濃度と線形の関係があることを確認した (図 1)。これより、亜臨界・超臨界条件下においても液相と同様に拡散物質/溶媒のラマンスペクトルを測定することにより流体中の拡散物質濃度を測定可能であることを見出した。吸着剤に silicalite-1 を、溶媒にシクロヘキサンを用い、270°C、5 MPa の条件で silicalite-1 へのトルエン吸着実験を行った。図 2 は測定中のトルエン濃度の経時変化を示している。Silicalite-1 を系内に入れない場合には

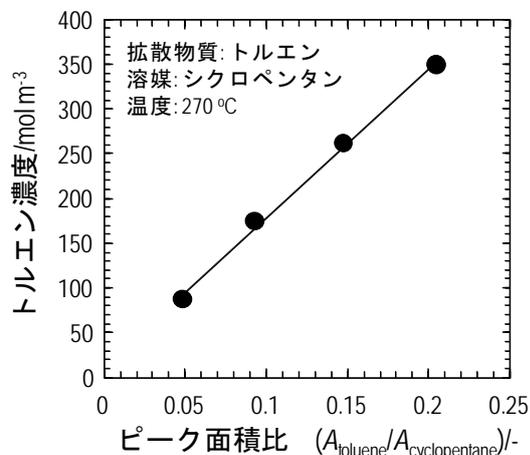


図 1 ラマンスペクトル測定により得られたトルエンとシクロペンタンのピーク面積比とバルク中のトルエン濃度の関係

トルエン濃度は一定であったことから、ここで得られたトルエン濃度変化は silicalite-1 への吸着に伴う変化であると言える。また、ここで得られたトルエン濃度の経時変化および Fick の拡散方程式の級数解を用いることにより、拡散係数を決定した。

(2) 溶媒の液相、亜臨界・超臨界流体中における芳香族化合物のゼオライト結晶内拡散係数測定と拡散機構の検討

図3はトルエン(溶媒:シクロペンタン, 吸着剤: silicalite-1)の結晶内拡散係数と温度の関係を示す。トルエンの silicalite-1 結晶内拡散係数は 200°C以下の温度領域において温度の逆数に対し1本の直線で相関された。一方、200°Cより高い温度領域では 200°Cでのトルエンの結晶内拡散係数に比べ拡散係数が低下し、溶媒であるシクロペンタンの臨界温度(臨界温度: 238°C)付近で拡散係数が極小値をとる結果が得られた。Si-betaを吸着剤に用い1-メチルナフタレン(溶媒:シクロヘキサン)の結晶内拡散係数を測定した。結果は図示しないが、トルエンの silicalite-1 結晶内拡散係数の測定結果と同様に 200°C以下では温度の逆数に対して一本の直線で相関された。また、200°C以上の温度領域では1-メチルナフタレンの結晶内拡散係数は低下し、シクロヘキサンの臨界温度である 280°C付近で極小値をもつ結果が得られた。

超臨界流体中では溶質と溶媒から成るクラスター構造をとることが知られている<sup>2)</sup>。そこで、拡散物質/溶媒のモル比が 0.1 と 0.3 の混合溶液を調製し 40°C~300°Cでのラマンスペクトルを測定することにより流体中の分子の状態を検討した。図4はシクロペンタンの CH<sub>2</sub>逆対称伸縮振動(a)およびトルエンの環と置換基-環伸縮のカップル振動(b)に起因するピークのラマンシフトと温度の関係を示す。シクロペンタンの CH<sub>2</sub>逆対称伸縮振動に起因するピークは温度上昇に伴い低波数側へシフトし、シクロペンタンの臨界温度近傍で最小値をとり、温度上昇に伴い高波数側へシフトした。また、トルエンの環と置換基-環のカップル振動に起因するピークに着目すると、シクロペンタンの臨界温度付近で最も低波数側へシフトすることが確認された。ラマンシフトが高波数側へシフトする場合には分子間の斥力が支配的となり、低波数側へシフトする場合には分子間の引力が支配的になることが知られている<sup>3)</sup>。よって、トルエン/シクロペンタン溶液の温度を上昇させることにより、トルエンとシクロペンタンが引き付けあいクラスターが形成(溶媒和)されていると考えられる。シクロペンタンの CH<sub>2</sub>逆対称伸縮運動はシクロペンタンの平面に対する上下振動であり、本ピークのシフトが変化していることから、シクロペンタンの臨界点近傍でトルエンとシクロペンタンが上下に積層したクラスター構造をとる可

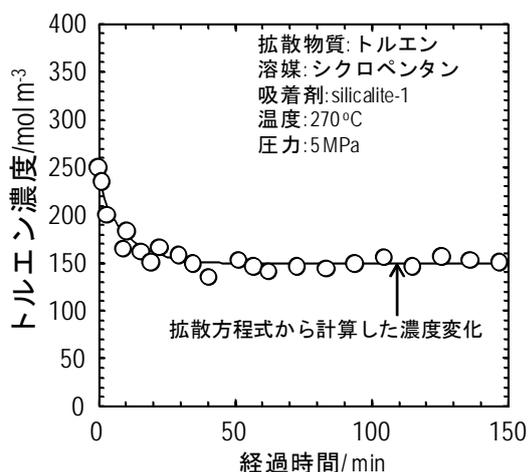


図2 silicalite-1 への吸着に伴うバルク中のトルエン濃度の経時変化

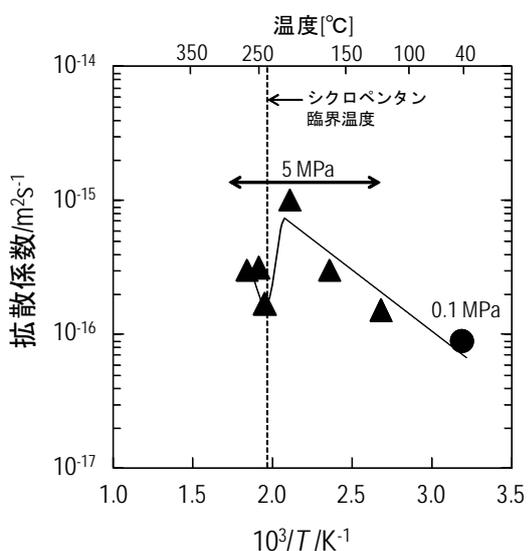


図3 トルエンの拡散係数の温度依存性(吸着剤: silicalite-1, 拡散物質:トルエン, 溶媒:シクロペンタン)

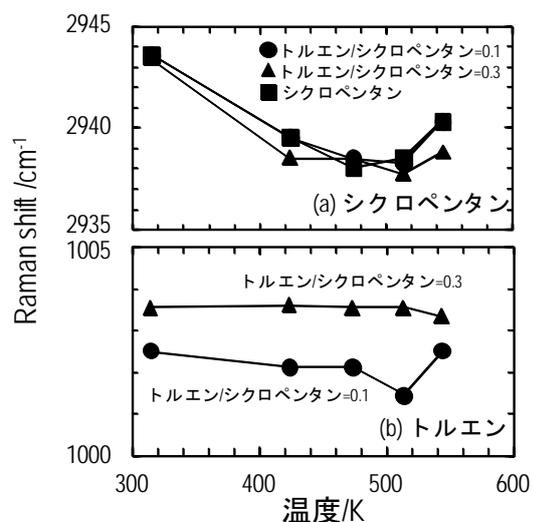


図4 シクロペンタンの CH<sub>2</sub>逆対称伸縮振動(a)およびトルエンの環と置換基-環伸縮のカップル振動(b)に起因するピークのラマンシフトと温度の関係

能性が示唆される。また、トルエン/シクロペンタンのモル比を 0.1 から 0.3 と高くしたところ、トルエン/シクロペンタンのモル比 0.1 で確認されたピークシフトは確認されなかった。このことから、クラスター構造を形成しやすい拡散物質/溶媒比が存在することが示唆される。

Silicaliet-1 や Si-beta はその細孔表面に酸点を持たないゼオライトであり、バルク流体中から拡散分子がゼオライトの細孔内へ拡散する過程において、ゼオライト細孔入口部における拡散抵抗とゼオライト細孔内における細孔壁・分子間の物理的な拡散抵抗を受けると考えられる。よって、観測される拡散抵抗は次式を用いて表すことができる。

$$L^2/D = (\Delta L)^2/D_m + L^2/D_p \quad (1)$$

ここで、 $D_m$  は細孔入口部における拡散係数、 $D_p$  は細孔内での拡散係数を示し、右辺第 1 項、第 2 項はそれぞれ細孔入口部、細孔内での拡散抵抗を表す。

拡散分子と溶媒分子からなるクラスターの形成がここで見られる臨界温度付近における拡散係数の低下要因である場合、ゼオライトの細孔入口部近傍における拡散抵抗が支配的になると考えられる。式(1)を変形すると式(2)が得られる。細孔入口部の拡散抵抗が支配的な場合には、拡散距離の異なるゼオライトを用いて測定した拡散係数( $D$ )は式(2)を満たすと考えられる。

$$1/D - 1/D_p = (\Delta L)^2/(D_m L^2) \quad (2)$$

粒子径の異なる silicalite-1 を用い、270°C、5 MPa のシクロペンタン溶媒下においてトルエンの silicalite-1 結晶内拡散係数を測定した。(1/D-1/D<sub>p</sub>)値と L<sup>2</sup>値の関係を図 4 に示した。ここで、D<sub>p</sub>には気相で測定された silicalite-1 結晶内におけるトルエンの拡散係数を用いた<sup>4)</sup>。図 5 より(1/D-1/D<sub>p</sub>)値は L<sup>2</sup>値に対して原点を通る 1 本の直線で相関され、式(2)を満たすことが確認された。従って、拡散分子と溶媒分子からなるクラスターが形成することによってゼオライト細孔入口部近傍での拡散抵抗が支配的になり、臨界温度付近での拡散係数の低下につながったのではないかと考えられる。

次に、Si/Al 比の異なる K-ZSM-5 を調製しトルエンの拡散係数測定をシクロペンタン超臨界流体中 (270°C、5 MPa) において測定した。図 6 はここで用いた ZSM-5 の骨格中の Al 量とトルエンの拡散係数の関係を示している。測定したトルエンの拡散係数は K-ZSM-5 中の Al 量の増加に伴い大きくなった。気相では、トルエンが H-ZSM-5 の結晶内を拡散する際、細孔壁との物理的な抵抗に加え、H-ZSM-5 の酸点上への吸着、酸点上での滞留を繰り返しながら細孔内を拡散することが知られている。そのため、酸点への吸着、滞留の影響が小さい高温領域での拡散係数を除き ZSM-5 結晶内での芳香族化合物の拡散係数は silicalite-1 結晶内における拡散係数に比べ低下する。また、酸点が増える (Si/Al 比が小さくなる) につれて酸点への吸着、滞留の頻度が増加することにより ZSM-5 中のトルエンの拡散係数は低下する<sup>4)</sup>。本研究で測定したシクロペンタン超臨界流体中における K-ZSM-5 結晶内でのトルエンの拡散係数は気相と異なる結果を示している。トルエン/シクロペンタンのモル比が大きくなるとトルエンの環と置換基・環伸縮のカップル振動によるラマンピークのシフトが高波数側にシフトするとともに測定温度に依らずほとんど変化しないことが確認された (図 3)。K-ZSM-5 は細孔表面だけでなく外表面上にも K でイオン交換された酸点を有している。シクロペンタン超臨界流体中のトルエンが K-ZSM-5 外表面上のイオン交換サイトに吸着することにより、外表面近傍のトルエン/シクロペンタンモル比が silicalite-1 に比べ高くなると考えられる。これにより、K-ZSM-5 の外表面近傍ではトルエンとシクロペンタンから成るクラスターの形成が抑制され、細孔入口部における拡散抵抗が低減したために Al 量の増加に伴い拡散係数が大きくなったと考えられる。

Y 型ゼオライトに対しても同様に K でイオン交換して測定に用いたところ、溶媒の臨界温度

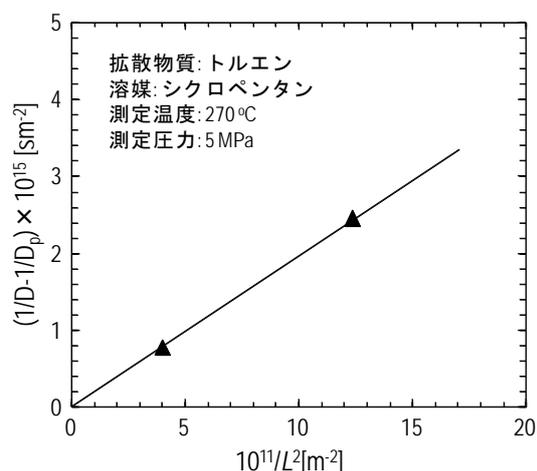


図 5 (1/D-1/D<sub>p</sub>)値と L<sup>2</sup>値の関係

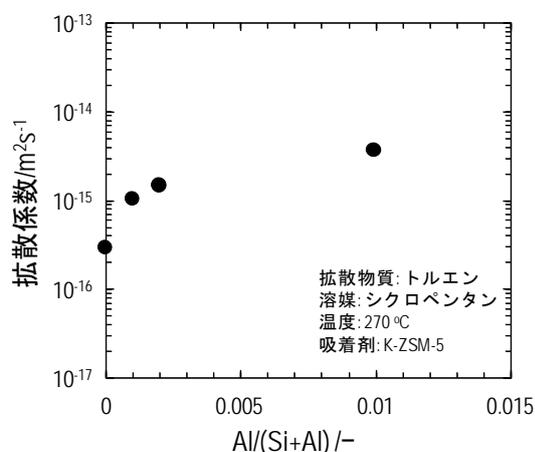


図 6 ZSM-5 の骨格中の Al 量とトルエンの拡散係数の関係

付近でトルエンの拡散係数は低下しない結果が得られた。

以上より、本研究ではこれまで報告が無い亜臨界・超臨界条件下におけるゼオライト内の拡散係数を実測することに成功するとともに、臨界温度付近で拡散係数が低下するという特異的な現象を明らかにした。

#### 引用文献

- 1) 化学工学会, 化学工学便覧 (改訂七版), 丸善出版, pp. 852-854.
- 2) 新田, 熱物性, 8 (1994) 99.
- 3) T.W. Zerda, et al., *Appl. Spectrosc.*, 40 (1986) 1194.
- 4) T. Masuda, *Catal. Surv. Asia*, 7 (2003) 133.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① T. Yoshikawa, T. Umezawa, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Conversion of alkylphenol to phenol via transalkylation using zeolite catalysts”, *Catalysis Today*, 査読有, *in press*. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.08.009

[学会発表] (計 4 件)

- ① 中坂佑太, 中野涼, Xinluona Su, 窪田好浩, 稲垣怜史, 増田隆夫, “亜臨界・超臨界条件下における環状炭化水素のハイシリカゼオライト結晶内拡散機構”, 第 123 回触媒討論会, 2019
- ② 中坂佑太, 中野涼, 吉川琢也, 増田隆夫, “亜臨界・超臨界流体中でのトルエン, メチルナフタレンのハイシリカゼオライト結晶内拡散係数測定” 第 48 回石油・石油化学討論会, 2018
- ③ Y. Nakasaka, R. Nakano, S. Inagaki, Y. Kubota, T. Yoshikawa, T. Masuda, “Intracrystalline diffusivity of methyl naphthalene within Si-beta in methanol and cyclohexane”, 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, 2018
- ④ 中野涼, 渡部岳, 吉川琢也, 中坂佑太, 稲垣怜史, 窪田好浩, 増田隆夫, “メチルナフタレン類の Si-beta 結晶内における液相拡散係数の測定”, 化学系学協会 2018 年冬季研究発表会, 2018

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：窪田 好浩

ローマ字氏名：(KUBOTA, yoshihiro)

研究協力者氏名：稲垣 怜史

ローマ字氏名：(INAGAKI, satoshi)

研究協力者氏名：増田 隆夫

ローマ字氏名：(MASUDA, takao)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。