

平成21年5月18日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360356  
 研究課題名(和文) 難反応の高効率化のためのモルデナイトのナノ結晶活用構造体触媒反応器の開発

研究課題名(英文) Synthesis of Mordenite Nanocrystals and its Application to Structured Catalytic Reactor for Complicated Reactions

## 研究代表者

増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)  
 北海道大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：20165715

## 研究成果の概要：

水/界面活性剤/有機溶媒を利用するゼオライト合成法により、モルデナイト結晶のナノサイズ化に成功した。ナノサイズモルデナイト結晶の外表面酸点を、有機シラン化合物由来シリカにより選択的に不活性化させた構造的な活性点を有する触媒の開発、およびモルデナイトナノクリスタルを積層させた膜型構造体触媒反応器の開発に成功した。同モルデナイト触媒はナフタレンからの2,6-ジメチルナフタレン選択合成に高活性を示した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2008年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

## 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：反応装置，構造体触媒反応器，触媒膜，ゼオライトナノクリスタル，モルデナイト，界面活性剤，アルキル化反応，ナフタレン

## 1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは大きさ0.数～数 $\mu\text{m}$ のアルミノケイ酸塩の結晶であり、その種類によって、種々の低級炭化水素、無機ガスの分子径とほぼ等しい径の細孔を持つことから、分子サイズの大きさにより分子を篩い分けることができる(分子篩効果)。また、高い van der Waals 力により、細孔内はゼオライトが接触する気相に比べて濃度はおよそ100倍の値を持つ。これは100気圧の高圧と同等の場を供する。そのため、ゼオライト細孔は分子篩能

と高圧場の特異な反応場を同時に与えるため、通常の触媒では実現が難しい活性種を選択的に形成する場を与える。さらに、固体酸性を有するため上記の特異な反応場と固体酸性の相乗効果により種々の炭化水素の反応に高い触媒活性を示す。そのため、ゼオライトを膜状に緻密に合成できれば、分子篩能を有する触媒膜を開発することができる。一方、申請者はエマルジョンを利用することで、均一なゼオライトナノクリスタルの合成に成功している。拡散速度は拡散距離の2乗に

反比例することから、ナノサイズのゼオライト結晶であれば、ゼオライト結晶内拡散速度は結晶サイズ0.数~数 $\mu\text{m}$ 通常のゼオライトの $10^4\sim 10^5$ 倍の速度となり、拡散抵抗を避けることができるという着想を得た。

## 2. 研究の目的

本研究では、機能性樹脂であるPETの次世代として注目されるPEN(ポリエチレンナフタレート)原料である2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)をナフタレンとメタノールから選択的に合成する反応を取り上げる。この2,6-DMNはコークス炉から排出される石炭タールをエネルギー多消費型で分離精製した後、PENの原料として利用される(試薬として5000円/5g)。又、ナフタレンから合成する場合、拡散抵抗のため反応率は10%程度であり生産性は極めて低い難反応である。このことが、PENが普及しない主要因である。そこで、ゼオライトの一種であるモルデナイトがナフタレンの最少分子径とほぼ同じ径の細孔を有することに着目して、まず、新にモルデナイトのナノクリスタルを開発する。それを用いて構造体触媒反応器を作成し、2,6-DMNの高効率生産を実証するとともに、構造体触媒反応システムの触媒反応工学の学理を展開することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) モルデナイト(MOR)ナノクリスタル合成

まず、MFI型ゼオライトナノクリスタル合成で得られた知見を基に、2,6-DMNの最小分子径とほぼ等しい径の細孔を有するモルデナイト(ゼオライトの一種)を60-150nmの範囲で任意のサイズの単分散結晶(ナノクリスタル)として合成する方法を開発する。

### (2) 構造体触媒反応器作製

構造体触媒として、モルデナイト(MOR)触媒のナノクリスタル積層触媒膜を作製する。MORナノクリスタルをアルミナフィルター上に積層させ、さらに水熱合成によりMOR保護層を形成させる。

### (3) $\beta$ , $\beta$ -ジメチルナフタレン合成

メタノールとナフタレンからの2,6-ジメチルナフタレンと2,7-ジメチルナフタレン( $\beta$ ,  $\beta$ -DMN)合成反応の機構解析を行う。反応実験は、常圧下、固定床流通式反応器を用い、反応温度 $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ とし、触媒0.5gを反応器に充填した。原料ナフタレンは、5~15mol%メシチレン溶液として供給し、アルキル化剤にはメタノールを使用した(メタノール/ナフタレンモル比=1)。反応器下部に設置したアイストラップ中の生成物を、キャピラリーGCとGC-MASSにより分析した。なお、

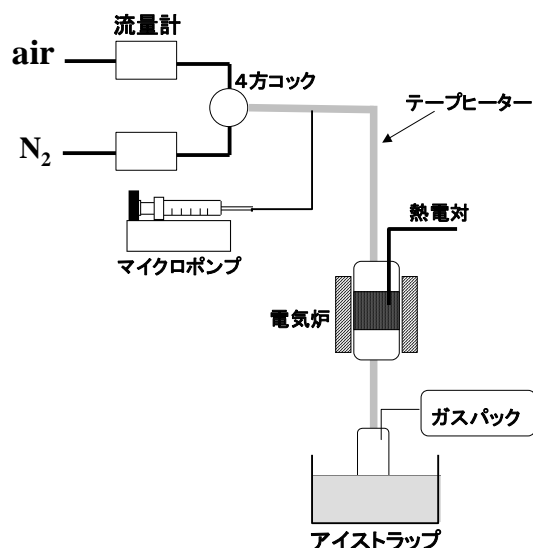


図3-1 反応器概略図

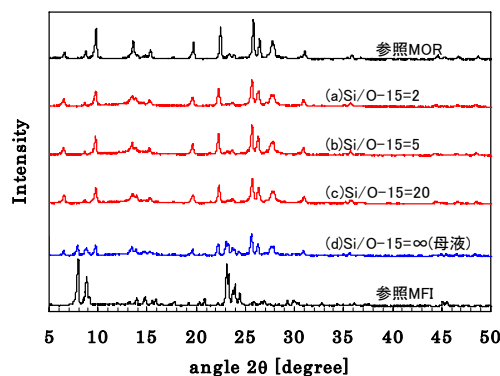


図4-1 界面活性剤添加量を変えて調製したMORゼオライトのXRDパターン

ガス中にはナフタレン由来の化合物は含まれていない(図3-1参照)。

## 4. 研究成果

### (1) モルデナイト(MOR)ナノクリスタル合成

Si源、Al源にはそれぞれの金属アルコキシドを、構造規定剤にはテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEA-OH)を用いた。ナトリウムイオンをカウンターカチオンとして、上記原料を混合した母液を調製した。これまでの検討から、界面活性剤の親水基がゼオライト結晶前駆体の安定化に寄与することを明らかにしている。そこで、上記母液に非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンオレイルエーテル, O-15)を添加した。

図4-1に界面活性剤添加量を変えて調製したMORゼオライトのXRDパターンを示す。従来の水熱合成法(母液のみ)では純粋なMORが生成されず、MFIとの混晶が得られたが、界面活性剤を用いた新規合成法の場合、

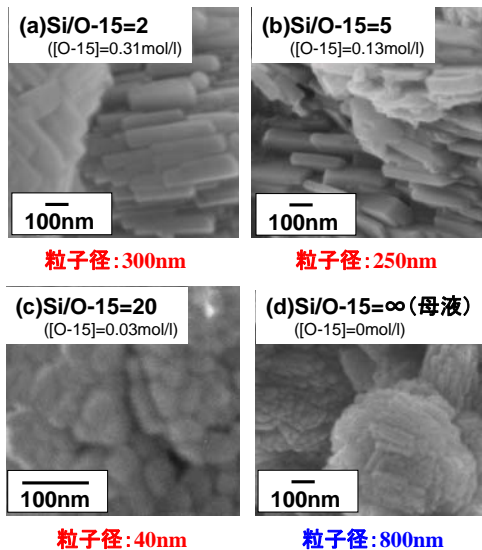


図 4-2 MOR ゼオライトの SEM 写真

MOR 結晶が得られた。MOR 前駆体が界面活性剤と吸着することで安定化したためと考えられる。図 4-2 に調製した MOR ゼオライトの SEM 写真を示す。界面活性剤添加量を変えることで、MOR の結晶サイズの制御が可能であることが明らかとなった。界面活性剤の添加によりゼオライト前駆体、および結晶核の表面が安定化され、核発生が促進したと考えられる。一方、界面活性剤を多く添加した条件 (Si/O-15=2, 5) では、ゼオライト前駆体により安定化され、核成長が抑制されるため、結晶サイズが大きくなったと考えられる。

### (2) 構造体触媒反応器作製

モルデナイトナノクリスタルを積層した触媒膜型反応器の作製を実施した。上記モルデナイトナノクリスタルをアルカリ水溶液に分散させ、アルミナフィルターの内部を減圧にすることによりフィルター外表面上にナノクリスタルを積層させた。そして、再度水熱合成を行うことにより、ナノクリスタル層上部にモルデナイト層を形成させた。モルデナイトナノクリスタル積層触媒膜の断面と表面の SEM 写真を図 4-3 に示す。アルミナフィルター上部に厚さ約 10 マイクロメートルのナノクリスタル層、さらに厚さ約 2 マイクロメートルの保護層が形成されていることが分かる。保護層上部の SEM 観察から、結晶性の MOR 層が形成されていることが確認できた。以上の結果より、MOR ナノクリスタルを用いたナノクリスタル積層構造体触媒反応器の開発に成功した。

ナノクリスタル積層構造体触媒反応器の概念図を図 4-4 に示す。反応原料である成分 A はナノクリスタル粒子間の空隙を強制的に対流により透過する。その際、ゼオライトナノクリスタル結晶内に拡散により移動し、

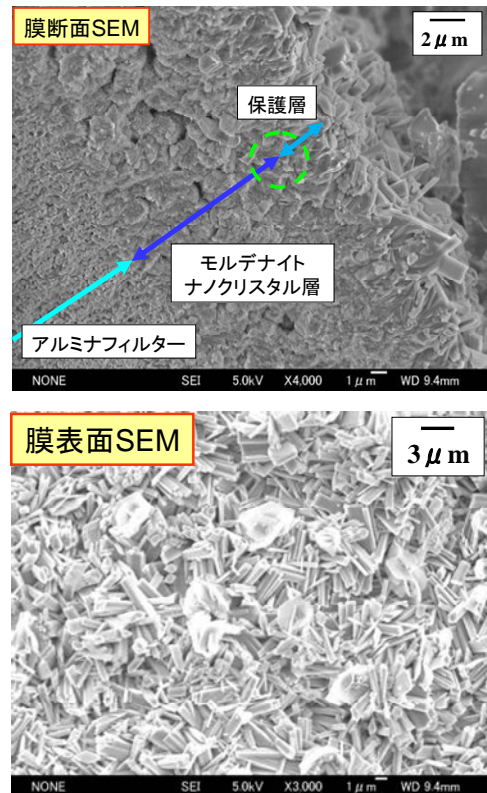


図 4-3 ナノクリスタル積層構造体触媒反応器の SEM 写真

### 新規な構造体触媒反応装置

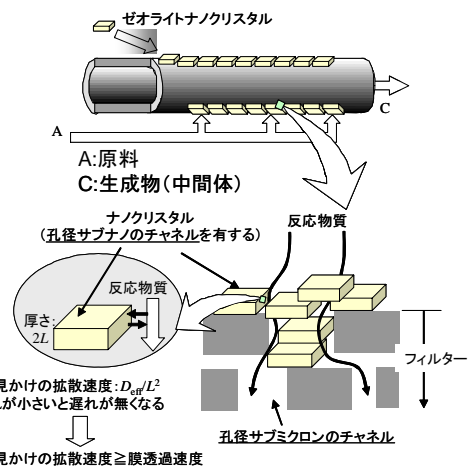


図 4-4 構造体触媒反応器の概念図

ゼオライト酸点上で反応が進行する。触媒膜がナノクリスタルで構成されている場合、見かけの拡散速度が無視小となるため、触媒の活性点である酸点と反応原料 A と接触時間は均一となる。

### (3) $\beta$ , $\beta$ -ジメチルナフタレン合成

#### ① 触媒の選定

ナフタレンのメチル化に対する最適触媒を検討するため、3 種の触媒を用いて反応を行った。図 4-5 は MFI 型ゼオライト (ZSM-5)、

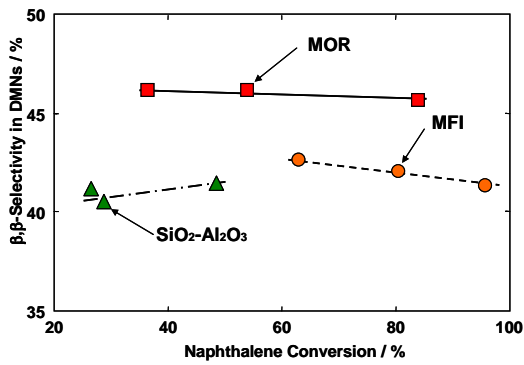


図 4-5 反応率と  $\beta, \beta$ -DMN 選択率の関係。  
反応温度：400°C

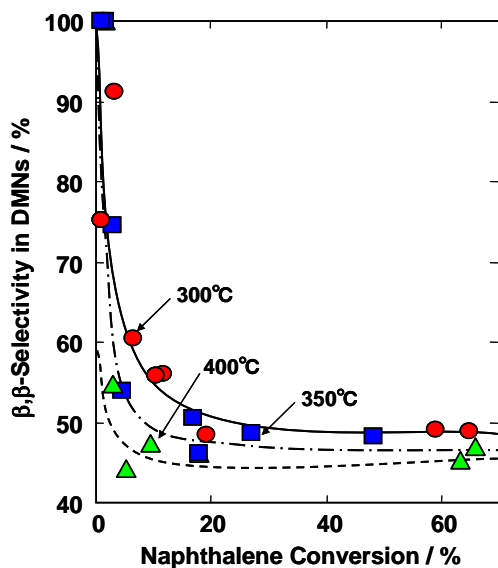


図 4-6 反応温度が  $\beta, \beta$ -DMN 選択率に及ぼす影響

シリカ-アルミナ触媒、MOR ゼオライト触媒を用いて反応実験を行ったときのナフタレン転化率と  $\beta, \beta$ -ジメチルナフタレン ( $\beta, \beta$ -DMN) 選択率を示す。MOR ゼオライトを触媒に用いたときで最も高い選択率を示した。一方、MFI 型ゼオライトでは細孔構造を持たない  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  とほぼ同等の選択率を示した。これは、MFI 型ゼオライトの細孔が小さいため、反応物が細孔内へ拡散しづらく、外表面での非選択反応が支配的に起こったためであると考えられる。以上のことから、 $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$  の一次元細孔構造を有する MOR で優位な形状選択性が確認された。以後、MOR 触媒に着目して反応を行なう。

### ② 反応温度の影響

MOR を用いたナフタレンのメチル化に対する反応温度の影響を検討するため、反応温度を変化させて実験を行った。図 4-6 は異なる反応温度でのナフタレン転化率と  $\beta, \beta$ -

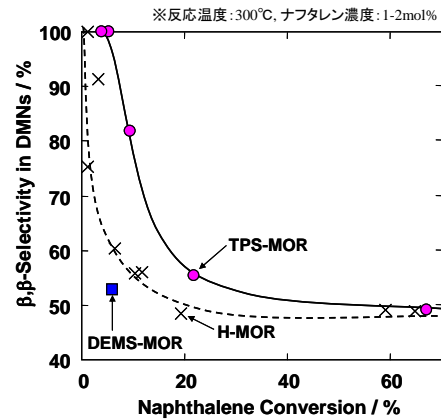
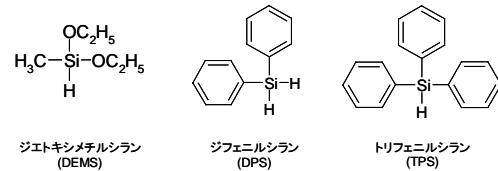


図 4-7 シラン処理を施した触媒を用いた反応の転化率と  $\beta, \beta$ -DMN 選択率

DMN 選択率の関係である。反応温度の低下に伴い、 $\beta, \beta$ -DMN 選択率が高くなる傾向がみられた。反応温度が高くなるにつれて異性化、トランスアルキル化などの副反応が活発になり、熱安定性 ( $\alpha, \beta$ -DMN  $>$   $\beta, \beta$ -DMN  $>$   $\alpha, \alpha$ -DMN, 350~400°C) に優れている  $\alpha, \beta$ -体へとシフトするためだと考えられる。以上のことから、MOR を用いたナフタレンのアルキル化反応は、反応温度 300°C で実施した。

### ③ シラン接触分解法による酸点の不活性化処理の影響

外表面酸点での非選択反応を抑制するための手段として、シラン処理を施した触媒を用いて反応を行なったシラン化合物には、ジエトキシメチルシラン (DEMS)、ジフェニルシラン (DPS)、トリフェニルシラン (TPS) の 3 種を用いた。図 4-7 に異なるシラン化合物でシラン処理を行なった触媒を用いたときのナフタレン転化率と  $\beta, \beta$ -DMN 選択率の関係を示す。

DEMS でシラン処理を施した触媒ではメチルナフタレン以降の反応が進みづらく、 $\beta, \beta$ -DMN 選択率の向上もみられなかった。DEMS は分子サイズが小さいため、外表面だけではなく細孔内部も非選択的に不活性化されたためだと考えられる。一方、DPS および TPS でシラン処理を施した触媒は高い  $\beta, \beta$ -DMN 選択率を示した。分子サイズの大きな DPS および TPS でシラン処理を行なうことで外表面酸点のみが不活性化され、細孔内酸点での反応が支配的に起こったためだと考え

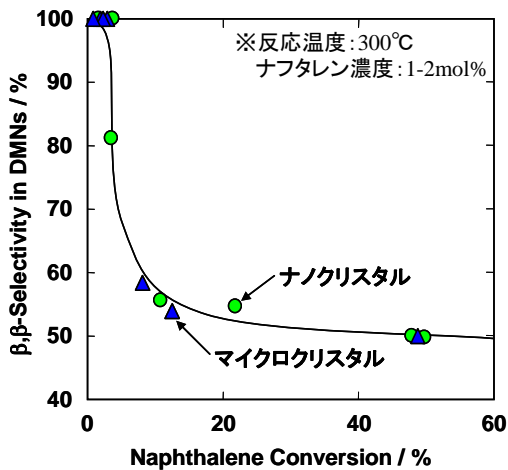


図4-8 結晶サイズの異なる触媒を用いた反応の転化率と $\beta$ ,  $\beta$ -DMN 選択率

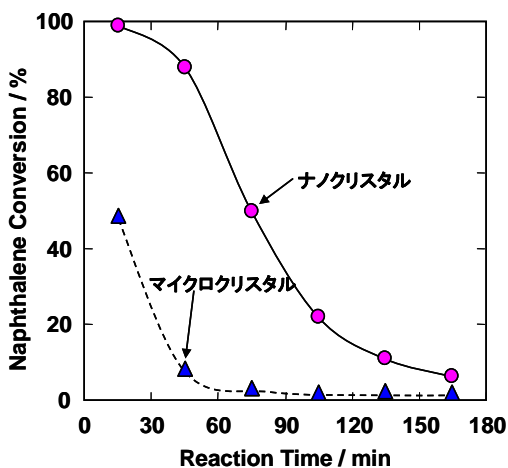


図4-9 結晶サイズの異なる触媒を用いた反応のナフタレン転化率の経時変化

られる。以上のことより、嵩高いDPSおよびTPSでシラン処理を施すことによって $\beta$ ,  $\beta$ -DMN 選択率が向上することが明らかになった。

#### ④ 触媒の結晶サイズの影響

固体酸触媒であるゼオライトの場合、反応物が細孔内に拡散した後に反応し、さらに生成物は再び細孔内を拡散してバルク流れに戻る。よって活性点上の活性に加え、物質拡散も重要な要素となる。そこで、MOR ナノクリスタルおよびマイクロクリスタルを用い、触媒結晶サイズが活性に与える影響を検討した。なお、触媒には、どちらもTPSを用いたシラン処理により外表面酸点を不活性化したものを用いた。図4-8, 9にそれぞれ結晶サイズの異なる触媒を用いた反応のナフタレン転化率と $\beta$ ,  $\beta$ -DMN 選択率の関係およびナフタレン転化率の経時変化を示す。

ナノクリスタル、マイクロクリスタルどちらも同一曲線上にプロットできる。これより、粒子サイズの違いは $\beta$ ,  $\beta$ -DMN 選択率に影響を与えないことが示唆される。一方、ナフタレン転化率の経時変化より、結晶サイズの小さいナノクリスタルのほうが高耐久性を示す結果となった。これは、触媒を微細化することで拡散速度が向上し、さらに、外表面を不活性化することでコーキングの影響が減少したためである。したがって、MOR ゼオライト結晶のナノサイズ化は触媒の耐久性向上に対し有効であることが示された。一方、 $\beta$ ,  $\beta$ -DMN 選択性を向上させるためには、固体酸量、酸点分布の制御が重要であることが示唆された。

#### 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6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", *Top. Cat.*, 印刷中 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

[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. Otori, 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 Zaragoza, Spain
- 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

増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)  
北海道大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20165715

### (2) 研究分担者

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

### (3) 連携研究者

なし