

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05136

研究課題名(和文)ヘテロ原子含有有機物のゼオライト細孔内拡散機構解明

研究課題名(英文)Diffusion of heteroatom containing hydrocarbons within zeolite catalyst

研究代表者

中坂 佑太 (Nakasaka, Yuta)

北海道大学・工学研究院・准教授

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)：定容法を用いて分子構造内にヘテロ原子を含む炭化水素を対象にMFI型およびY型ゼオライト結晶内拡散係数を液相、亜臨界・超臨界流体中で実測した。OH基を有するフェノール類はゼオライトの酸点に吸着しやすいため、MFI型ゼオライトの細孔内ではトルエンに比べて拡散係数が低下した。Y型ゼオライトの細孔は、フェノール分子径よりも大きい空間を有するため、その拡散係数は共存する溶媒種に影響を受けることがわかった。また、モデル反応にMFI型ゼオライトを用いたp-プロピルフェノールからのフェノール合成を選定し、反応速度論解析を行った。フェノール類の拡散速度が反応速度に強く影響することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス資源や重質油等の資源の有効利用には触媒反応プロセスが必須であり、触媒反応プロセスの設計には、触媒内での物質移動現象に関わる情報が不可欠である。本研究は、これまでに報告例の少ない分子構造中にヘテロ原子を有する炭化水素を対象にMFI型およびY型ゼオライト結晶内拡散係数を独自に開発している液相、亜臨界・超臨界流体中における測定方法で実測し、拡散機構に関わる知見を得ることに成功した。本研究の成果はミクロ細孔内の物質移動現象の体系化、資源活用プロセス設計の両面で寄与できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, intracrystalline diffusivities of heteroatom containing hydrocarbons within MFI-type and Y-type zeolites were measured in liquid phase and sub-, and super-critical fluid. Because phenols preferentially adsorb on acid site of zeolites, diffusivity of phenols were slower than that of toluene in MFI-type zeolite. Solvents coexist in Y-type zeolite, which have nano space larger than phenol, affect intracrystalline diffusivity of phenols in Y-type zeolite. In addition, phenol production from p-propylphenol was conducted over MFI-type zeolite in supercritical fluid of benzene. Diffusion of phenols slowed apparent reaction rate of the reaction when zeolite crystal size was large.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 反応工学 拡散 ゼオライト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

工業触媒の多くは、その粒子内にミクロ・メソ・マクロ孔が階層的に形成している。実際の触媒反応では、反応物がこれらの細孔内を拡散することで活性点に到達するため、我々が観測しうる見かけの反応速度の最大値は粒子内に存在する細孔内部での分子の拡散速度である。気固反応を対象とした、気相での固体触媒細孔内拡散測定については種々の測定方法ならびに推算方法が開発され、研究報告が多数ある。我々のグループでもサブナノメートルの細孔を有するゼオライト触媒粒子内での炭化水素や NOx の拡散機構について報告をしており、その一部は化学工学便覧にも掲載されている。しかし、これら研究のほとんどが、“炭素と水素のみから成る炭化水素”を対象としたものであり、分子構造内にヘテロ原子を含む炭化水素を対象とした報告は極めて少ない。気相系で拡散係数を測定する場合、拡散物質を蒸気として導入する必要がある。例えば、フェノールは室温下において固体であるように、ヘテロ原子を含む環状炭化水素の多くは飽和蒸気圧が低い。これが、気相での拡散係数の実測を困難にしている要因である。これに対し、当グループが開発している液相や亜臨界・超臨界流体中での多孔質材料細孔内拡散係数測定法を用いることで、蒸気圧を考慮する必要がないため上記の問題を解決できると着想した。バイオマスなどの未利用炭化水素資源からのエネルギー、化学原料回収が注目されており、ゼオライトをはじめとする多孔質材料が触媒として検討されている。これら未利用炭化水素資源には、酸素、窒素、硫黄のヘテロ原子が含まれている。本研究の成果は、未利用炭化水素資源の高度利用に向けた触媒・プロセス設計に貢献できると期待できる。

2. 研究の目的

上述のように、ヘテロ原子を構造中に持つ炭化水素のゼオライト結晶内における拡散現象の解明は、その測定手法が限定されるため報告例が極めて少ない。本研究では、当グループがこれまでに開発した気相や液相、亜臨界・超臨界流体中での多孔質材料細孔内拡散係数測定法を駆使することで、

ヘテロ原子を分子構造中に持つ炭化水素のゼオライト結晶内拡散係数実測と拡散機構解明
モデル反応とその反応速度論解析
を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、工業的に用いられているゼオライトである MFI 型、Y 型ゼオライトを対象とした。ヘテロ原子を分子構造中に持つ炭化水素のゼオライト結晶内拡散係数実測と拡散機構解明では、ヘテロ原子を分子構造に持つ炭化水素として、フェノール、アルキルフェノール、アニリンを主対象として、ラマン分光光度計を用いた濃度測定法により液相～亜臨界・超臨界流体中におけるゼオライト結晶内拡散係数を実測し、ヘテロ原子の有無、ヘテロ原子種、溶媒種に着目して拡散係数を実測することとした。モデル反応とその反応速度論解析では、バイオマスに含まれるリグニンから得られるアルキルフェノールからのフェノール合成をモデル反応とし、粒子サイズの異なる MFI 型ゼオライトを触媒に用いた反応を行い、その速度論解析によりゼオライト結晶内での拡散速度が反応活性に及ぼす影響について検討した。

4. 研究成果

まず MFI 型、Y 型ゼオライト結晶内におけるフェノール類の拡散係数測定について述べ、次いで MFI 型ゼオライトを用いたアルキルフェノールからのフェノール合成について説明する。

(1) MFI 型ゼオライト結晶内におけるフェノール類の拡散係数

MFI 型ゼオライトは、ベンゼン環と同程度のサイズの細孔を有するゼオライト(アルミノシリケート)で、メタノールやナフサからのオレフィン合成をはじめとして様々な分野での利用が検討されている代表的なゼオライトである。ゼオライトは骨格中の Al 導入量によっての細孔内の酸点を制御可能であるが、特に MFI 型ゼオライトはその制御が容易である。Al を全く含まない MFI 型ゼオライトであるシリカライトと Al を含む MFI 型ゼオライト(H-MFI)を用いてフェノール類(フェノール、p-プロピルフェノール、m-クレゾール)および比較としてトルエンの拡散係数を 313~353 K の温度領域で実測した。当グループで用いる拡散係数測定手法では拡散係数の実測と同時に吸着等温線が得られるため、吸着と拡散を同時に評価できる。Al を含まないシリカライトに対しては、フェノール、アルキルフェノール、トルエンに依らずその吸着量はほとんど変化しないことがわかった。一方、m-クレゾールは吸着量が低下した。また、シリカライト結晶内での拡散係数についてはフェノール、p-プロピルフェノール、トルエンに依らずほぼ等しい値が得られた。シリカライトに対しては、ヘテロ原子の有無や位置よりも最小分子径とゼオライトの細孔構造との物理的な要因によって吸着量・拡散係数が決定していると考えられる。H-MFI を吸着材に用いた場合、フェノールの吸着量はトルエンに比べて大きい値を示した。また、H-MFI 結晶内におけるフェノールの拡散係数は、トルエンに比べて低下することが分かった。これ

は、フェノール分子内の OH 基がトルエンのメチル基に比べてゼオライトの酸点に強く吸着し、フェノールが酸点にとどまりやすくなることで、ゼオライトの結晶内部への拡散が遅くなったためであると考えられる。

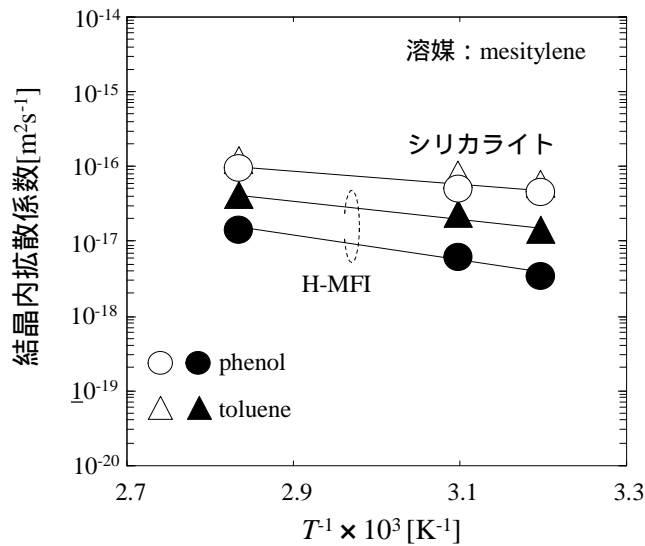


図 1 : MFI 型ゼオライト結晶内におけるフェノール、トルエンの拡散係数 (液相)

(2) Y 型ゼオライト結晶内におけるフェノール類の拡散係数

Y 型ゼオライトは、ベンゼン環よりも大きな約 0.74 nm の細孔とこれよりもさらに大きな super-cage と呼ばれるナノ空間を有するゼオライトであり、石油精製等にも用いられている触媒である。フェノールの分子径に比べるとその細孔径は大きく、液相系で共存する溶媒のゼオライトへの吸着特性がフェノールの拡散に影響することが考えられるため、溶媒種の影響に着目した。まず、トルエンを対象にメシチレン溶媒中での Y 型ゼオライト結晶内の拡散係数を実測したところ、その活性化エネルギーは気相系で報告されている値に比べて大きい値であった。このことから、予想した通り Y 型ゼオライトのナノ空間に溶媒が共存することで拡散物質の拡散機構が変化していることが分かった。次に、フェノールを対象に Y 型ゼオライトを用いて拡散係数を測定した。フェノールの拡散係数はトルエンに比べて低下した。脱アルミニウム処理によって酸点量を低下させた Y 型ゼオライトを用いて同様の方法でフェノールの吸着特性を評価したところ、フェノールの吸着量が低下していたことから、Y 型ゼオライトの酸点に対するフェノールおよびトルエンの吸着特性の違いが拡散のしやすさに影響したと考えられる。次にメシチレンに比べて Y 型ゼオライトに吸着しやすい 2-プロパノール、シクロヘキサンを用いてフェノールの拡

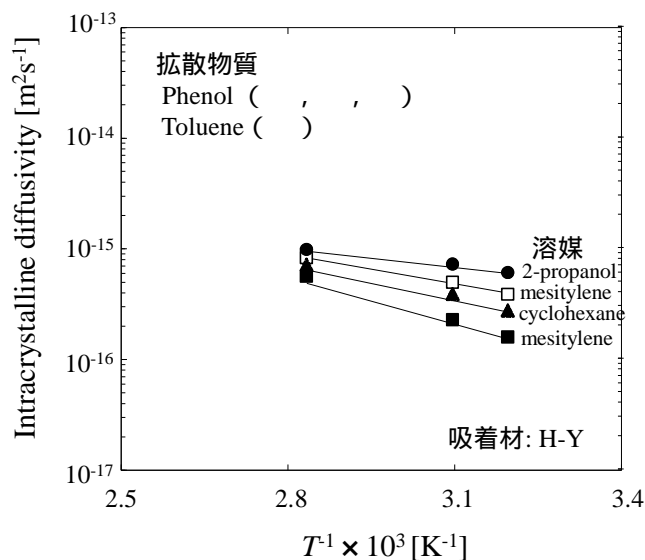


図 2 : Y 型ゼオライト結晶内におけるフェノール、トルエンの拡散係数 (液相) 拡散係数を実測した。より吸着しやすい 2-プロパノールを用いた場合には、フェノールの吸着量は低下した。一方で、フェノールの拡散係数は 2-プロパノールを溶媒に用いた時に最も大きく

なることが明らかになった。

(3) 亜臨界・超臨界流体中における MFI 型および Y 型ゼオライト結晶内におけるフェノール類の拡散係数

開発に成功している亜臨界・超臨界流体中における多孔質材料細孔内の拡散係数を実測した。シリカライトに対しては、液相系と同様に OH の有無に依らず拡散機構は同じであることがわかった。酸点を有する場合には、細孔構造によって拡散係数の大小関係が異なるという興味深い成果が得られた。

(4) MFI 型ゼオライト触媒を用いた p-プロピルフェノールからのフェノール合成

上述の通り、ヘテロ原子を分子構造中に有する場合、その拡散はヘテロ原子を持たない分子に比べて遅い。このため、ゼオライト触媒を用いた反応の設計に対しては拡散の影響を考慮しなければならぬことが予想される。そこで、ゼオライト結晶内における分子の拡散速度が反応速度に及ぼす影響を検討するため、粒子径の異なる MFI 型ゼオライトを調製し、p-プロピルフェノールのトランスアルキル化反応によるフェノール合成を超臨界流体中で行った。反応速度論解析を行ったところ、粒子径を小さくすることで反応速度定数の活性化エネルギーは大きくなった。これは超臨界流体中であってもゼオライト結晶内の拡散の影響が無視できないことを示しており、ゼオライト結晶内の拡散を考慮した触媒設計が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Su Xinluona, Nakasaka Yuta, Moriwaki Ren, Yoshikawa Takuya, Masuda Takao	4. 巻 319
2. 論文標題 Diffusion of phenolic compounds within high-silica MFI-type zeolite in the mesitylene solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111044 ~ 111044
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2021.111044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Su Xinluona, Nakasaka Yuta, Moriwaki Ren, Yoshikawa Takuya, Masuda Takao	4. 巻 332
2. 論文標題 Effect of solvents coexistence on the intracrystalline diffusivity of toluene and phenol within Y-type zeolite in the liquid phase	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 111694 ~ 111694
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2022.111694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森脇 蓮, 中坂 佑太, Xinluona Su, 吉川 琢也, 増田 隆夫
2. 発表標題 液相におけるフェノール類のMFI型ゼオライト細孔内拡散機構の解明
3. 学会等名 第30回化学工学・粉体工学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森脇蓮, Xinluona Su, 中坂佑太, 吉川琢也, 増田隆夫
2. 発表標題 Silicalite-1, ZSM-5結晶内におけるフェノール類の液相拡散係数測定
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	増田 隆夫 (Masuda Takao) (20165715)	北海道大学・工学研究院・特任教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------