

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月21日現在

機関番号：10101  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21360386  
 研究課題名（和文） 拡散抵抗が無視小のゼオライトナノ結晶を擬似活性点とした  
 構造体触媒の開発  
 研究課題名（英文） Preparation of Zeolite Nano-sized Crystals without Diffusion  
 Resistance and Formation of Structured Catalyst with Them as  
 Quasi-active sites  
 研究代表者 増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)  
 北海道大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：20165715

## 研究成果の概要（和文）：

構造規定剤フリー合成条件において、MFI、MOR、FAU の各ゼオライトの合成と結晶サイズ制御に成功した。ゼオライト結晶のナノサイズ化は、拡散抵抗の低減、および結晶外表面積の増大に効果がある。これらの特徴を利用し、低級オレフィン選択合成用のゼオライト反応・分離膜を開発した。H-ZSM5(MFI ゼオライト)ナノクリスタル積層触媒膜型反応器を用いた、アセトンからの低級オレフィンの選択的合成では、充填層反応器と比較し、アセトン転化率とオレフィン収率を向上させることができた。

## 研究成果の概要（英文）：

We have successfully developed a preparation method for size-controlled synthesis of MFI, MOR and FAU zeolites in organic-structure-directing agents (OSDA) free condition. Nano-sized zeolite possesses advantages, such as low-diffusion resistance for hydrocarbons and high external surface area. By applying the advantages, a ZSM-5 nanocrystal layered membrane was prepared and used as a catalytic membrane for acetone-to-olefin reaction. As compared with a conventional fixed-bed reactor, the catalytic membrane exhibited a high acetone conversion and high olefin yields.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
平成22年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
平成23年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	13,500,000	4,050,000	17,550,000

## 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：ナノ結晶ゼオライト、テンプレートフリー合成、界面活性剤添加効果、拡散係数、ゼオライト触媒膜、低級オレフィン、芳香族アルキル化

## 1. 研究開始当初の背景

### 1) OSDA フリー合成条件下でのゼオライトナノクリスタル合成

ゼオライト結晶のナノサイズ化により、ゼオライト結晶内における拡散抵抗低減と結晶外表面積の向上が期待される。これに対し、申請者らはゼオライトナノクリスタルを提案しており、水/界面活性剤/有機溶媒を反応場としたナノサイズゼオライトの調製と触媒反応を実施している (Chemistry Letters, 33(8), 1040 (2004), 特開 2005-225682)。これまでのゼオライトナノクリスタル合成の検討から、非イオン性界面活性剤の親水基 (オキシエチレン鎖) の吸着によるゼオライト表面構造の安定化効果がゼオライト核発生とナノクリスタル生成のキーポイントであることを明らかにした。

一方、結晶性アルミの珪酸塩であるゼオライトの合成では、その結晶の構造規定剤 (テンプレート, OSDA) として高価な四級アンモニウム化合物が用いられる。そこで、テンプレートフリー合成法に上記のポリオキシエチレン鎖によるゼオライト前駆体安定化効果を拡張させることにより、テンプレートフリーでの ZSM-5 ゼオライトナノ結晶合成と結晶サイズ制御が実現できると着想するに至った。

### 2) ゼオライトナノクリスタルを積層した構造体触媒の開発

申請者は強制攪拌式水熱合成法により、分子篩能と触媒能を有する MFI 型ゼオライト膜の合成に世界で初めて成功した。さらに、シリカナノクリスタルを積層させた分離膜の作製に成功している。

従って、形状選択的反応を反応律速条件下で実現するナノサイズ ZSM-5 ゼオライト触媒を膜状に積層したゼオライト触媒膜の作製は申請者らのこれまでの知見を用いれば実現可能である。この ZSM-5 ナノクリスタル触媒膜は、反応物質を供給側から膜の透過側に透過させることで、触媒細孔内の物質流れをベクトル (方向と速度) で制御できる。同膜では、反応流体はナノクリスタル間の空隙 (直径サブミクロン) を高い透過速度で膜の供給側から透過側に流れる。ナノクリスタルは結晶内の拡散抵抗が存在しないため、分子のゼオライト活性点への接触時間を均一にすることができる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ゼオライトナノクリスタルを基材としたゼオライト膜構造体触媒の開発である。ゼオライトナノクリスタルは固体酸性と分子篩能を発現すると共に、反応原料の拡散抵抗を無視小とすることが可能である。従って同触媒膜は、反応律速下で固体酸性と分子篩能を有すると共に、ゼオライト

膜厚で逐次反応を制御する特性を併せ持つ『構造体触媒』となる。ゼオライトナノクリスタルを基材とした構造体触媒を開発するために、以下の課題を検討する。1) 基材となる ZSM-5 ゼオライトナノクリスタルの調製、2) ナノサイズ ZSM-5 ゼオライトを積層させた触媒膜、すなわち構造体触媒の開発。

## 3. 研究の方法

### 1) ZSM-5 ゼオライトの OSDA フリー合成

テンプレートフリー ZSM-5 ゼオライト合成では、その結晶性と結晶形態は Si 源濃度と Si/Al モル比に大きく影響される。これらパラメーターと結晶性の関係を明らかにする。非イオン性界面活性剤のオキシエチレン鎖は、ゼオライト前駆体表面に吸着しその安定性を高める。そこで、界面活性剤濃度と親水基であるオキシエチレン鎖長がテンプレートフリー条件下で合成される ZSM-5 ゼオライトの結晶性と結晶サイズにおよぼす影響を明らかにする。

### 2) 構造体触媒の開発～ゼオライトナノクリスタル積層触媒膜～

拡散抵抗を無視小とすることができる ZSM-5 ナノクリスタルをアルミナフィルターに積層させ、ゼオライト触媒膜を作製する。同触媒膜は、任意の反応転化率において反応律速下で形状選択的反応を進行させることが可能な構造体触媒であることを明らかにする。すなわち、ゼオライト膜厚と膜面積によって、反応転化率と生成物選択性をそれぞれ独立に制御が可能であることを実証する。

## 4. 研究成果

### 1) ZSM-5 ゼオライトの OSDA フリー合成

水に水酸化ナトリウムと界面活性剤を溶解させ、均一な溶液を得た。同溶液にシリカ源とアルミナ源を加えた後、室温で 24 時間攪拌した。この混合溶液をオートクレーブに移し、150°C の水熱条件下でゼオライトの合成を行った。シリカ源とアルミナ源にはそれぞれの金属アルコキシドを、界面活性剤には、親水基鎖長 (オキシエチレンユニット数) と疎水基分子構造の異なる、非イオン性界面活性剤を使用した。

本研究で使用した上記の界面活性剤は、 $R-(OC_2H_4)_n-OH$  の構造を有するアルコールエトキシレートと言われる非イオン性の界面活性剤である。界面活性剤の親水性と疎水性のバランスを示す尺度として HLB 値 (HLB= Hydrophile-Lipophile Balance) を用いた。

ゼオライト結晶生成過程における界面活性剤の添加効果を明らかにするために、構造規定剤 (OSDA) を使用しない条件で MFI ゼオライトの合成を行った。使用した界面活性剤の種類、得られた試料の結晶性を表 1 に、

界面活性剤の HLB 値とマイクロ孔への窒素吸着に起因する窒素量の関係を図 1 に示す。界面活性剤である O-15 を添加せずに合成した試料では、O-15 を添加した試料に比べてマイクロ孔の形成 ( $PR_0=0$  付近の吸着量) が不十分であった。一般的に非イオン界面活性剤分子が固体表面に吸着し、固液界面近傍で自己組織化することで微粒子分散系の安定性を高めることが知られている。強アルカリ条件であるゼオライトの合成系において高い結晶性を維持できる要因として、界面活性剤がゼオライトの前駆体や核に吸着し、結晶表面を安定化させているためと考えられる。

表 1 HLB 値と合成した試料の結晶性

添加した界面活性剤	HLB 値	結晶構造 (XRD)	マイクロ孔への窒素吸着量 [ml/g]
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{-OH}$ (O-2)	2.6	MFI	70
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{-OH}$ (N-5)	7.8	MFI+amo	13
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{-OH}$ (O-10)	10.0	MFI	75
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{-OH}$ (N-10)	11.1	MFI+amorph.	30
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{-OH}$ (O-15)	12.0	MFI	85
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5\text{-OH}$ (C-15)	12.6	MFI	78
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5\text{-OH}$ (N-15)	13.1	MFI+amo	15
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{-OH}$ (O-20)	13.5	MFI	78
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{-OH}$ (O-50)	18.0	MFI	55

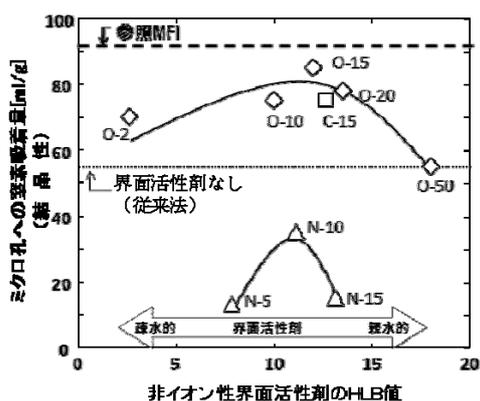


図 1 界面活性剤 HLB 値とゼオライトマイクロ孔への窒素吸着量の関係

さらに、界面活性剤の HLB 値と窒素吸着量の関係から、使用する界面活性剤の HLB 値には最適値が存在することが明らかとなった。ゼオライト結晶の表面は、アルミニウムに隣接するシラノール基や孤立シラノール基に由来する親水性の部位と、シリケート ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) に由来する疎水性の表面が存在する。従って、界面活性剤の表面安定化効果には、ゼオライト結晶表面の親水性と疎水性のバランスに適した界面活性剤の親水性と疎水性 (今回の場合は HLB 値=10.0~12.5 程度) が必要であることが示唆された。

図 2 に Si/Al 比とマイクロ孔への窒素吸着量の関係を示す。Si/Al 比が 50 より小さい領域ではマイクロ孔が十分に形成されており、高い結晶性を有していることが示された。また、 $\text{Si}/\text{Al}<50$  の領域では、全ての試料において、

界面活性剤を添加することにより結晶性が向上していることが明らかとなった。

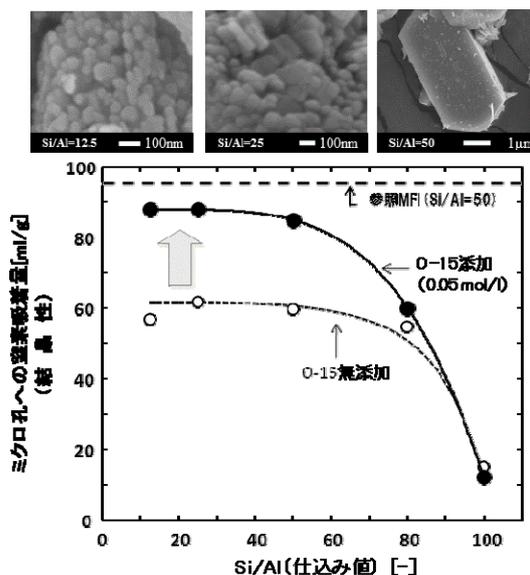


図 2 Si/Al 比とマイクロ孔への窒素吸着量、および試料の FE-SEM 写真

高い結晶性を示していた  $\text{Si}/\text{Al}=12.5, 25, 50$  の試料 (●) について、FE-SEM による形状観察を行った結果を図 7 に併せて示した。Si/Al 比が小さく (Al 源の添加量が多く) なるに従い、粒子径が小さくなるのがわかる。このことから、Al 濃度がゼオライトの核発生成に影響を及ぼし、Al 添加量の多い条件 ( $\text{Si}/\text{Al}=12.5$ ) では結晶性に優れたナノサイズのゼオライトが合成されることが明らかとなった。

## 2) 構造体触媒の開発～ゼオライトナノクリスタル積層触媒膜～

低級オレフィンが多様な有機化学製品の原料として用いられており、その需要は今後益々増加すると考えられる。現在、低級オレフィンの多くはナフサの熱分解により合成されているが、化石資源の枯渇懸念から多様な原料物質からの低級オレフィン選択合成プロセスの開発が求められる。アセトンはクメンプロセスから副生される他、当研究室では下水汚泥や家畜糞尿といったバイオマス廃棄物から酸化鉄系の触媒を用いることでアセトンが得られることを明らかにしており、低級オレフィン合成の代替原料として期待される。そこで、本研究では低級オレフィンを選択的に合成するため、二つのアプローチ、すなわち結晶サイズと反応器形状から検討を行った。

充填層反応器および触媒膜型反応器を用いて、アセトンを原料とした反応実験を行った。充填層反応器は、石英管へ、触媒を石英砂と混合し 10 wt.% に希釈して充填した。触

媒膜型反応器は、同石英管先端へ作製した触媒膜を接続して用いた。両反応器の反応装置概略図を図3に示す。

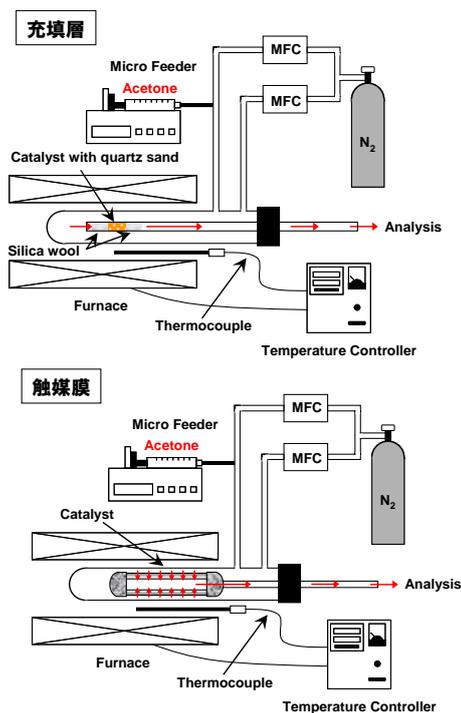


図3 反応装置概略図

合成した ZSM-5 ゼオライトマクロクリスタルおよびナノクリスタル (Si/Al = 80) の結晶性の評価を、XRD 法と窒素吸着法により実施した。両触媒とも、参照 MFI 型ゼオライト特有のピークがみられ、内部および外表面ともに高い結晶性であることが確認された。さらに、SEM にて形状観察を行った結果を図4に示す。SEM 画像より、合成したマクロクリスタルは板状の形状を有しており、ナノクリスタルは球形の粒子であった。また、粒子径はそれぞれ粒径約 3  $\mu\text{m}$  および約 200 nm であった。

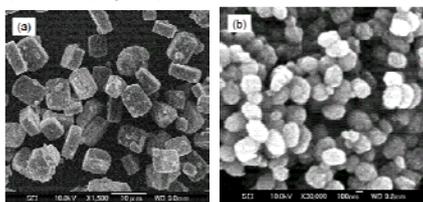


図4 マクロ結晶(a)およびナノ結晶(b)のSEM画像

ナノサイズゼオライトを支持体に積層させ、完成した触媒膜の断面 SEM 画像を図5に示す。アルミナフィルター上にナノ結晶が均一に積層され、ナノクリスタル層上部にシリカ保護層が二次成長により形成されていることがわかる。また、本膜のナノクリスタル層厚さは約 20  $\mu\text{m}$  であった。

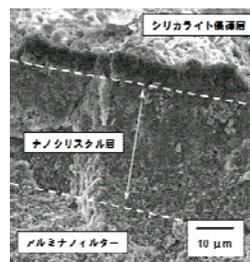


図5 触媒膜断面 SEM 画像 (上部が供給側, 下部が透過側)

結晶サイズの影響を検討するため、充填層反応器を用いた反応実験を行った。図6に石英砂で 10 wt.% に希釈したゼオライトナノ結晶およびマクロ結晶を充填した充填層反応器における、転化率(a)およびオレフィン収率(b)の経時変化をそれぞれ示す。なお、いずれも  $W/F = 0.034 \text{ kg-cat}/(\text{kg-acetone} \cdot \text{h})$  であり、このような低  $W/F$  条件下とすることで触媒の劣化を確認しやすくしている。

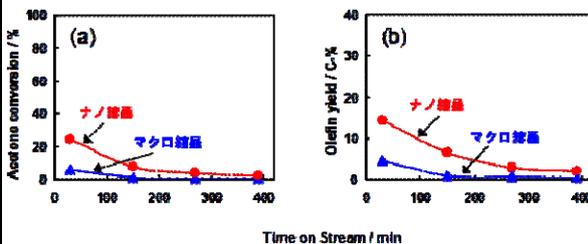


図6 結晶サイズの違いによる転化率とオレフィン収率への影響

図6より、マクロ結晶充填層では初期転化率は 10%以下と極めて低く、その後は触媒が完全に劣化してほぼ反応が進行していないが、ナノ結晶充填層では初期転化率を 20%以上にまで向上させ、これに伴いオレフィン収率も増加した。すなわち触媒粒子をナノサイズ化することで、転化率やオレフィン収率が格段に向上することがわかった。これは、マクロ結晶の場合、その粒子径から結晶内拡散速度が膜透過速度に比べて遅くなってしまったため、反応領域が結晶中心まで到達しにくく、触媒全体を有効利用することが困難であったためと考えられる。

以上より、本反応ではナノ結晶が有効であることが確認された。次にこのナノ結晶を用いた充填層と触媒膜の比較を行った。

反応器形状の影響を調査するため、ゼオライトナノ結晶を用いた充填層反応器および触媒膜型反応器による反応実験を行った (図3, 図5参照)。図7に充填層・触媒膜の転化率および生成物分布の経時変化、オレフィン収率の経時変化をそれぞれ示す。充填層の場合、ナノ結晶を用いても反応初期に既に活性が急激に低下してしまった。これは、触媒への接触時間が不均一となってしまったため、触

媒二次粒子を構成する一次粒子（ナノ結晶）がコーキングした、すなわち二次粒子の細孔が閉塞されたことによる急激な失活であると考えられる。一方触媒膜では、初期転化率は70%まで上昇し、低級オレフィンについてもイソブテンに加えてエチレンやプロピレンも生成するといった結果が得られた。触媒膜は一次粒子の層で形成されているため、均一な接触時間が得られ、充填層のような活性の低下が抑制されたと考えられる。

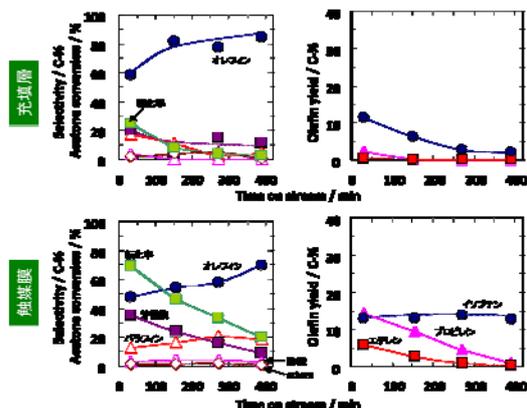


図7 反応器形式の違いによる転化率・生成物選択率ならびにオレフィン収率への影響

触媒膜の積層厚の影響を検討した。用いた触媒膜は、これまで用いてきた積層厚 20  $\mu\text{m}$  の触媒膜、および触媒量を 2 倍とした積層厚 40  $\mu\text{m}$  の触媒膜である。図 8 に各積層厚の触媒膜の転化率および生成物分布の経時変化、オレフィン収率の経時変化をそれぞれ示す。

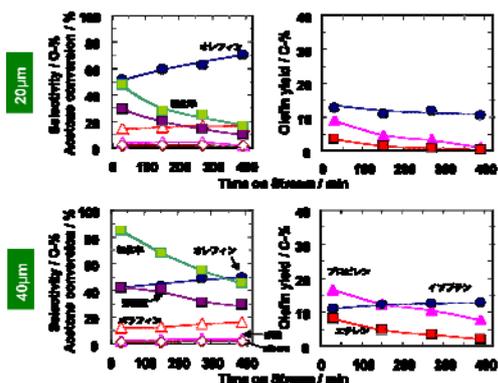


図8 積層厚の違いによる転化率・生成物選択率ならびにオレフィン収率への影響

積層厚 20  $\mu\text{m}$  の場合、低級オレフィン組成は比較的イソブテンが高いという結果が得られた。一方積層厚 40  $\mu\text{m}$  の場合、転化率はわずかに上昇し、また低級オレフィン組成はプロピレン・エチレンが向上した。さらに、これらを前駆体とする芳香族量も増加した。

これは、積層厚の増加に伴い、本逐次反応における反応の進行度合いが向上し、イソブテン以降の反応（プロピレン→エチレン→芳香族）がより進行したためであると考えられる。つまり、積層厚を変化させることで、本逐次反応における生成物分布の制御を可能にしたと考えられる。

積層厚を増加させることで逐次反応は促進されたが、反応が過度に進行しているという問題があり、その結果生成した芳香族は劣化の要因となる。この反応の進行をマイルドにするため、シラン接触分解法による活性点の制御を検討した。シラン化合物としてフェニルシラン(P-silane)処理による酸強度分布制御を行った。P-silane は、その分子サイズが MFI ゼオライトの細孔サイズより小さいため、結晶の外表面と細孔内表面に存在する酸点の強度を弱めることができる。触媒の  $\text{NH}_3$ -TPD 測定から、強酸点からの  $\text{NH}_3$  脱離ピークが大きく減少することを確認した。

図 9 にシラン処理をしていない触媒膜および P-silane によるシラン処理を施した触媒膜における、転化率および生成物分布の経時変化、オレフィン収率の経時変化をそれぞれ示す。

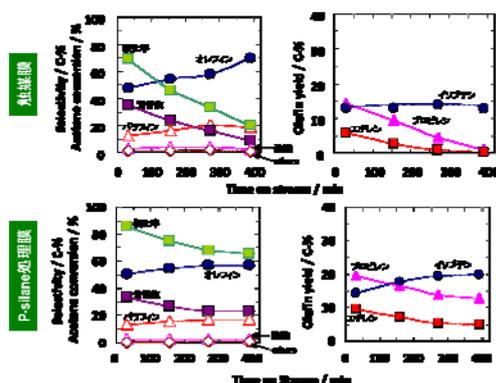


図9 未処理ゼオライト膜、および P-silane 処理膜での、転化率・生成物選択率ならびにオレフィン収率への影響

P-silane によるシラン処理を施すことで、初期転化率が格段に向上し、劣化度合いも大幅に抑制された。また同時に低級オレフィンも比較的安定して生成した。これは、酸強度を弱めることにより、過剰な反応を抑制させ、失活を抑止して長時間活性を維持したと考えられる。

## 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 5 件)

- 1) K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, "Preparation of Nano-Crystalline

- MFI Zeolite via Hydrothermal Synthesis in Water/Surfactant/Organic Solvent using Fumed Silica as the Si Source”, Micropor. Mesopor. Mater., 141(1-3), 167–174 (2011)
- 2) T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, W. Ninomiya, S. Yamazaki, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Selective production of isobutylene from acetone over alkali metal ion-exchanged BEA zeolites”, Catal. Today, 164(1), 158-162(2011)
  - 3) T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes”, App. Catal. A: Gen., 403(1-2), 183-191 (2011)
  - 4) T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, “Preparation for Size-Controlled MOR Zeolite Nanocrystal using Water/Surfactant/Organic Solvent”, Top. Catal., 52, 865-871 (2009)
  - 5) T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, “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, 42, 162-167 (2009)

[学会発表] (計 11 件)

- 1) H. Konno, T. Okamura, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, “Effect of Crystal Size of MFI-type Zeolite on the Light Olefins Selectivity by n-Hexane Cracking”, The 13th Korea Japan symposium on Catalysis, Seoul (2011)
- 2) T. Tago, S. Fujiwara, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Effects of Surfactant Addition on Crystallinity and Yield of MFI Zeolites in OSDA-Free Synthesis”, 5th International FEZA conference, Valencia, Spain(2011)
- 3) Y. Nakasaka, T. Kawahara, H. Konno, T. Tago, T. Masuda, “Adsorption and diffusion phenomena of n-hexane within MFI-type zeolite in vapor phase”, FEZA conference, Valencia, Spain(2011)
- 4) T. Masuda, T. Tago, “Unique Activity of Iron Oxide Catalysts for Biomass-refinery”, 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok, Thailand(2011)
- 5) T. Tago, T. Masuda, “Novel Synthesis for Zeolite Nanocrystals and Their Applications”, 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok, Thailand(2011)
- 6) T. Masuda, “Uniqueness of Downsized Catalytic Zeolite Crystals”, 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE'11), Beijing, China(2011)

- 7) H. Konno, T. Okamura, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, “Effect of Crystal Size of MFI-type Zeolite on Catalytic Performance in Catalytic Cracking of n-Hexane”, The 24th International Symposium on Chemical Engineering, Seoul, Korea (2011)
- 8) T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Synthetic Mechanism of Nano-Crystalline Zeolite in Water/Surfactant/Organic Solvent-Effect of Surfactant Concentration on Crystal Size-“, 16th International Zeolite Conference, Sorrento, Italy (2010)
- 9) T. Tago, M. Sakamoto, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Olefins Synthesis From Acetone Over Size-Controlled Zeolite Nanocrystals: Effect of Crystal Size on Catalytic Activity and Stability”, ISCRE21(21st International Symposium on Chemical Reaction Engineering), Philadelphia, America (2010)
- 10) Y. Nakasaka, T. Tago, Y. Sato, R. Hashimoto, T. Masuda, “Preparation of Mordenite Nanocrystal-layered Membrane for Selective Separation of Water by Pervaporation”, IZMM5 (5th International Zeolite Membrane Meeting), Loutraki, Greece (2010)
- 11) T. Tago, A. Hyojyo, T. Masuda, “Synthetic Mechanism of Nano-Crystalline BEA Zeolite in Water/Surfactant/Organic Solvent”, EuropaCat IX, Salamanca, Spain (2009)

[図書] (計 1 件)

- 1) T. Tago, T. Masuda, “Zeolite Nanocrystals -Synthesis and Applications-”, Nanocrystals, SCIYO, ISBN 978-953-307-126-8, 191-206 (2010)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://cp1-ms.eng.hokudai.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

増田 隆夫 (MASUDA TAKAO)

北海道大学・大学院工学研究院・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・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：20304743