

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 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560755

研究課題名（和文） ナノ結晶ゼオライトの新規サイズ制御法の開発とゼオライト触媒の合理的設計法

研究課題名（英文） Development of a new size-control method for nano-crystalline zeolite and its rational design as a catalyst

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的は、ゼオライトの結晶サイズ制御とナノ結晶ゼオライト触媒の設計法を確立することである。基材となるナノ結晶ゼオライトの調製として、MFI, TON, MOR, BEA, FAU, MTW の各種ゼオライトの合成とサイズの制御に成功した。特に、MFI, MOR, MTW, TON ゼオライトに関しては、100 ナノメートル程度の結晶、および数マイクロメートルの結晶の調製に成功した。

ゼオライトを触媒に用い、グリセリンからのアクロレイン選択合成、および2-メチルナフタレンからの2,6-ジメチルナフタレン選択合成を実施した。アクロレイン合成にはTON型ゼオライトが、2,6-ジメチルナフタレン選択合成にはMFI型とMTW型ゼオライトが優れた選択性を示した。さらに結晶のナノサイズ化は目的生成物選択性の向上のみならず、触媒活性の安定化に大きく寄与することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Main objective of this research is a size-controlled synthesis for zeolite crystal and a development of design method for nano-zeolite catalyst. Various types of zeolites (MFI, TON, MOR, BEA, FAU and MTW) were synthesized and their crystal sizes could be successfully controlled. Especially, in MFI-, MOR-, MTW-, TON-type zeolites, the nano-crystalline zeolites with the size below 100 nm and macro-crystalline zeolite with the size above 1000 nm were obtained.

Acrolein production from glycerol and 2,6-dimethyl naphthalene (2,6-DMN) production from 2-methyl naphthalene were conducted using zeolite catalysts. It is found that TON zeolite exhibits a high yield of acrolein above 80 % and that 2,6-DMN is selectively produced using MFI and MTW zeolites. Moreover, the crystal sizes of zeolite affect the product selectivity as well as the catalyst stability, the values of which are drastically improved by applying the nano-crystalline zeolite as a catalyst.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：反応速度

1. 研究開始当初の背景

結晶性アルミの珪酸塩であるゼオライトは、低級炭化水素と同程度の大きさ(約4~7 Å)の均一な細孔を有するため、高い分子ふるい能を発現する。しかし、この結晶細孔に対し通常の結晶サイズは1~2 μmと、はるかに大きい。そのため、分子篩能を利用した形状選択的反応をゼオライト酸点上で進行させる場合、反応原料と生成物の拡散律速になりやすい。ゼオライト結晶内における拡散抵抗低減の方法として、ゼオライト結晶のナノサイズ化(100nm以下の結晶)が挙げられる。ナノ結晶ゼオライトでは、高選択的反応場である結晶細孔内酸点への反応物質の拡散が容易になるだけでなく、触媒活性の長時間維持が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ結晶ゼオライトのサイズ制御とナノ結晶ゼオライト触媒の設計法を確立することである。本研究の目的を達成するために、以下の研究内容を実施した。

(1) ナノ結晶ゼオライトの調製

10員環細孔(MFI型, TON型), もしくは12員環細孔(MOR型, BEA型, FAU型, MTW型)を有する各ゼオライトのナノ結晶合成を実施。

(2) ナノ結晶ゼオライト触媒設計法

反応速度定数, 拡散係数から得られるThiele数と触媒有効係数に基づく, 最適なゼオライト結晶サイズ決定法の提案。

(3) 触媒反応への展開

ナノ結晶ゼオライトを触媒に用い, グリセリンからのアクロレイン選択合成, および2-メチルナフタレンからの1,6-ジメチルナフタレン(DMNと略す, 2,6-DMNはβ位にアルキル基を有するβ,β-DMNである)の選択合成を実施し, 結晶のナノサイズ化が選択性と活性の安定性に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ゼオライト合成

コロイダルシリカ(Si源), アルミン酸ナトリウム(Al源およびカチオン源), 水酸化ナトリウム(アルカリ源およびカチオン源)を含む水溶液を調製した。ゼオライト調製に有機構造規定剤(OSDA)が必要な場合は, メチルトリエチルアンモニウムクロリド(MTEACl), テトラエチルアンモニウムブロミド(TEABr), テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド

(TPAOH)を, それぞれ添加した。ゼオライト調製において, カチオン濃度を変化させる場合は, 水酸化ナトリウム(NaOH)以外に, カチオン源として臭化ナトリウム(NaBr)を添加し, 溶液のpH一定の条件で実施した。非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(O-15))を合成溶液に添加する場合, その添加量は, Si/O-15=10となるようにした。この溶液を, 所定時間の水熱合成を行うことで, ゼオライトを調製した。得られた試料を洗浄・乾燥した後, 550°Cで12時間焼成した。

焼成後の試料の結晶サイズおよび結晶性は, それぞれ走査型電子顕微鏡(FE-SEM), X線回折装置(XRD), 細孔特性は窒素吸着法を用いて評価した。

(2) 反応実験

ゼオライト触媒を用いた各反応は, 常圧固定床流通式反応器にて実施した。窒素ガスをキャリアガスとして用い, 反応原料(n-ヘキサン, グリセリン, 1-メチルナフタレン)はシリンジポンプにて反応器に供給し, 反応器上部の石英ウール上で気化させた。

4. 研究成果

(1) ナノ結晶ゼオライトの調製

MFI, TON, MOR, BEA, FAU, MTWの各種ゼオライトについて, 結晶のナノサイズ化と結晶サイズ制御を実施した。ここでは, FAU型とMTW型ゼオライトについて紹介する。

FAU型ゼオライトの結晶サイズ制御について述べる。初めに, 界面活性剤無添加の条件下でNaBrの添加によるNa/Al比の影響について検討を行った。Na/Al比によらず, 得られた全ての試料のXRDパターンはFAU型ゼオライトに起因するピークを示した。このことから, Na/Al比の変化による結晶構造の変化はないと考えられる。一方, 合成したゼオライトのSEM画像(図1)より, Na/Al比の増加に伴い結晶サイズが小さくなることが確認できる。これは, Naは鋳化剤としての役割を持つことから, Na/Al比の増加により, ゼオライト核発生が促進されたためであると考えられる。以上より, 合成溶液中のNa/Al比により, 結晶サイズの制御が可能であると示

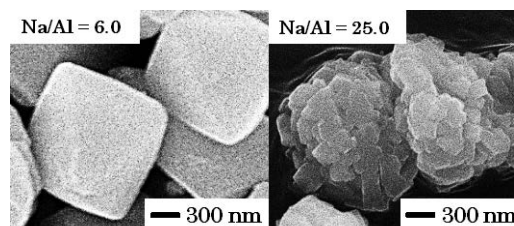


図1 FAU型ゼオライトのSEM画像

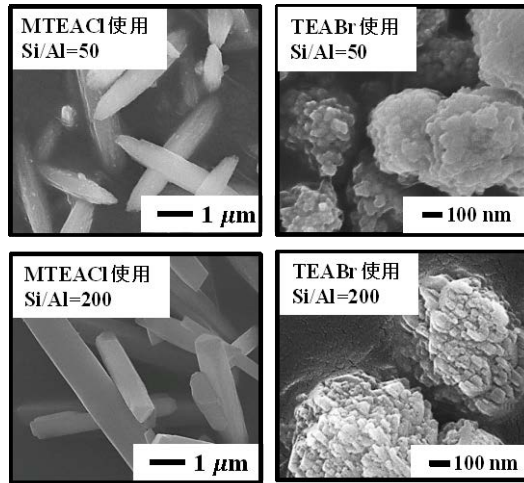


図2 MTW型ゼオライトのSEM画像
 される。

次に、界面活性剤の添加による影響について検討を行った。界面活性剤を添加して合成した試料のXRDパターンにおいても、FAU型ゼオライトに起因するピークが確認された。また、SEM画像より、界面活性剤無添加の条件下で合成された試料と同等の結晶サイズであることが確認された。一方、合成したゼオライトのマイクロ孔容積は、Na/Al比が20を上回ると減少した。これは、臭化ナトリウム添加によって合成溶液中のNa量が過剰となり、アモルファスの形成が促進したためと考えられる。また、Na/Al比が6.0~20.0の条件下では、界面活性剤の添加によりマイクロ孔容積が向上することが明らかとなった。これは、水熱合成中に生成したゼオライト核や結晶表面に界面活性剤が吸着し、強アルカリ溶液中でのゼオライトの再溶出とアモルファス相の析出が抑制されたためと考えられる。以上の結果より、FAU型ゼオライトのOSDAフリー合成において合成溶液中のNa/Al比により結晶サイズの制御が可能となり、さらに界面活性剤添加によりマイクロ孔容積が向上することが明らかとなった。

次に、MTW型ゼオライトの結晶サイズ制御について述べる。OSDAにMTEAClを用い、仕込みSi/Al比と得られた試料の結晶性を検討した。得られた結晶のXRDパターンより、Si/Al比が25の条件で得られた試料はアモルファスであったが、Si/Al比が50~200の範囲において、全ての試料はMTW型ゼオライトに起因するXRD回折ピークを示した。また、OSDAにTEABrを使用したときも、同じSi/Al比の範囲でMTW型ゼオライトが得られた。

Si/Al比が50及び200の条件下において、OSDAにMTEACl、もしくはTEABrを使用して合成した試料のSEM画像を図2に示す。Si/Al比が50の条件下でOSDAにMTEAClを使用して合成した試料は結晶サイズが1~2 μmの

楕円形の結晶が得られたのに対し、TEABrを使用して合成した試料は結晶サイズが50~100 nmの粒状の結晶が得られており、Si/Al比が200の条件下でも同様にOSDAの違いによる結晶サイズ及び結晶形態の違いが確認された。以上の結果、MTW型ゼオライトの結晶形態はSi/Al比よりOSDA種に強く依存することが示唆され、TEABrを使用することで結晶のナノサイズ化が可能であることが明らかとなった。

(2) ナノ結晶ゼオライト触媒設計法

本研究では、ナフサ接触分解のモデル反応としてゼオライト触媒によるn-ヘキサンの接触分解を行い、MFI型ゼオライトの結晶サイズとSi/Al比がn-ヘキサン接触分解の律速段階に及ぼす影響について検討した。触媒には、Si/Al比の異なる結晶サイズ290nm以下のMFI型ゼオライトナノクリスタル(Si/Al=110, 150, 320)、及び結晶サイズ2.4 μmのMFI型ゼオライトマクロクリスタル(Si/Al=290)を使用した。n-ヘキサンの接触分解反応は固定層型流通式反応器を使用し、反応温度550~650 [°C]の常圧条件下で行った。

微分条件での解析の結果、熱分解、接触分解ともに反応速度はn-ヘキサン濃度の一次に比例することが明らかになった。熱分解反応と比較し、接触分解(H-MFI, Si/Al=320)の反応速度定数は反応温度650°Cにて約25倍大きく、反応温度の低下とともに両速度定数の差は大きくなった。さらに、活性化エネルギーは熱分解反応(213kJ/mol)と比較し、接触分解反応では128kJ/molと大幅に小さな値となった。次に、MFI型ゼオライトの結晶サイズとSi/Al比がn-ヘキサン接触分解の律速段階に及ぼす影響について検討した。今回使用したSi/Al比の範囲において、速度定数 k_{in} と $[Al]/([Si]+[Al])$ の間には比例関係

$$k_{in} = a \times [Al]/([Si]+[Al]) \quad (1)$$

が確認された。式(1)をThiele数 ϕ へ代入す

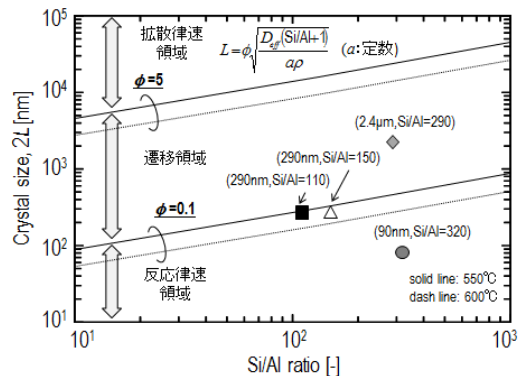


図3 結晶サイズと律速段階の関係

ると式(2)が導かれる。

$$\phi = L\sqrt{(k_{in} \times \rho) / D_{eff}}$$

$$L = \phi\sqrt{D_{eff} ([Si]/[Al]+1)/(a\rho)} \quad (2)$$

(2)式に $\phi = 0.1$ を代入すれば任意の Si/Al 比の MFI 型ゼオライトに対して、反応律速を満たす結晶サイズ L が分かり、 $\phi = 5$ を代入すると拡散律速となる結晶サイズ L が分かる。図 3 より、90nm の MFI 型ゼオライトは反応温度が 600°C 以下では、反応律速で反応が進行していることが分かった。一方、結晶サイズ 290nm 以上の MFI 型ゼオライトでは、反応温度が 550°C 以上になると拡散の影響のある遷移領域で反応が進行していることが明らかとなった。また、図 3 を用いることで、任意の MFI 型ゼオライトにおける Si/Al 比と結晶サイズから n -ヘキサン接触分解における律速段階を予測することが可能となった。

(3) 触媒反応への展開

①MTW ゼオライトによる 2,6-DMN 合成

MTW 型ゼオライトの結晶サイズが 2-MN のメチル化反応に及ぼす影響を検討した。反応時間 0~30 min における 2-MN 転化率、生成物選択性を表 1 に示す。マクロサイズの場合、2-MN の異性化による 1-MN の生成が容易に進行することが明らかとなった。一方、ナノサイズの場合、触媒活性が向上し、アルキル化 (DMN 生成) の進行が確認された。これは、結

表 1 MTW 型ゼオライト触媒を用いた反応における生成物選択性

結晶サイズ	2-MN転化率 [mol%]	生成物選択性 [mol%]		
		1-MN	DMN	TMN
マクロサイズ	6.0	95.1	3.2	1.7
ナノサイズ	20.0	58.1	36.3	5.6
ナノサイズ (シラン処理)	15.7	53.1	43.5	3.4

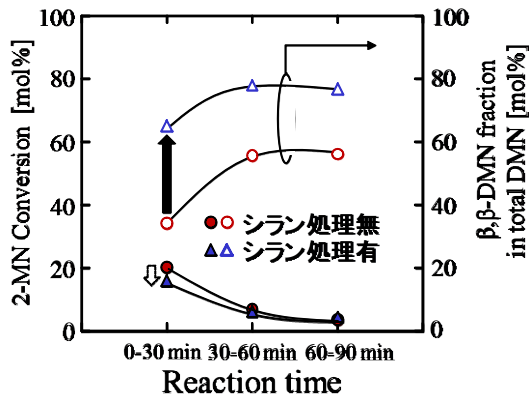


図 4 シラン処理を施した触媒の反応結果

晶サイズをナノサイズ化することで、細孔内における反応原料と生成物の拡散抵抗が低減し、ゼオライト細孔内での反応が進行したためであると考えられる。

ナノサイズの場合、DMN の生成が確認されたが、原料である 2-MN の異性化による 1-MN の生成が示唆された。2-MN の異性化は形状選択性を発現しない結晶外表面酸点で進行していると考えられる。そこで、結晶外表面酸点上での異性化反応を抑制するために、シラン接触分解法による外表面酸点の不活性化を検討した。ナノサイズのゼオライトの結晶外表面酸点を、トリフェニルシランをシリカ源としたシラン処理により不活性化し、2-MN のメチル化反応を実施した。図 4 に 2-MN 転化率と全 DMN 中における生成 β,β -DMN 比の経時変化を示す。反応初期 (0-30 min) において、結晶外表面酸点の不活性化により、2-MN 転化率は低下するが、2-MN 異性化による 1-MN の生成が抑制され、DMN 選択性が向上した (表 1 参照)。さらに、DMN 中の β,β -DMN 選択性は約 40 mol% から約 70 mol % へと大きく向上した (図 4 参照)。一方、反応の経過に伴い、外表面酸点不活性化の有無に寄らず、2-MN 転化率は低下した。これは、結晶外表面近傍の酸点へのコーク析出により、細孔径の縮小と細孔閉塞が進行したためと考えられる。

②TON 型ゼオライトによるアクロレイン合成

TON 型ゼオライトの結晶サイズ制御とグリ

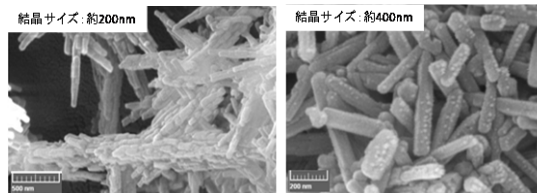


図 5 TON 型ゼオライトの SEM 画像

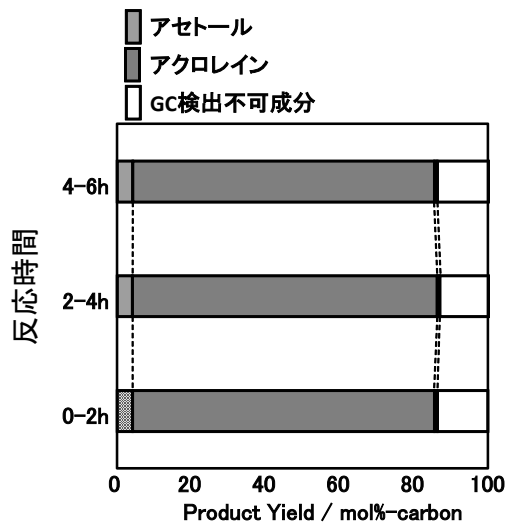


図 6 アクロレイン合成実験の経時変化

セリンからのアクロレイン選択合成を実施した。OSDA にヘキサンジアミンを用い、界面活性剤の添加効果が結晶サイズに及ぼす影響を検討した。得られた結晶の XRD パターンより、全ての試料は TON 型ゼオライトに起因する XRD 回折ピークを示した。

合成した試料の SEM 画像を図 5 に示す。界面活性剤を添加することで、結晶サイズが約 200nm と 400nm の円柱状の結晶が得られた。

結晶サイズが 200nm の TON 型ゼオライトを触媒に用い、グリセリンからのアクロレイン選択合成実験を実施した。グリセリン水溶液濃度を 30wt% とし、常圧条件下、325°C で反応実験を実施した。生成物収率の経時変化を図 6 に示す。

グリセリンの転化率はほぼ 100% であった。生成物としては、アセトール、アクロレイン、およびアクロレインの重合体と考えられるガスクロマトグラフィーでは検出できない成分が確認された。アセトール生成は 1 位の水酸基の脱水反応にて、アクロレインの生成は 2 位の水酸基の脱水反応にて進行すると考えられる。さらに、アクロレイン収率は 80% 以上に達した。また、6 時間の反応実験において、その収率の変化はごく僅かであり、案手した触媒活性が得られた。

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 12 件)

① T. Tago, Y. Nakasaka and T. Masuda, “Synthesis of nano-sized zeolites and their applications to zeolite membranes”, J. Jpn Petrol. Instit., 査読有, 55, 2012, 149-159

② T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Size-controlled synthesis of nano-zeolites and their application to light olefin synthesis”, Catal. Surv. from Asia, 査読有, 16, 2012, 148-163
DOI: 10.1007/s10563-012-9141-4

③ T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka and T. Masuda, “Selective Synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes”, Appl. Catal. A, Gen., 査読有, 403, 2011, 183-191
DOI: 10.1016/j.apcata.2011.06.029

[学会発表] (計 25 件)

① T. Tago, “Size/morphology controlled synthesis of zeolite crystals and their applications”, 10th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces, 11/7, 2012, Coop Inn Kyoto, Japan

② T. Tago, “Catalytic Cracking of n-Hexane Cracking over MFI-Type Zeolites with Different Crystal Sizes”, 22th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, 9/4, 2012, the Maastricht Exhibition & Congress Centers, The Netherlands

[図書] (計 2 件)

① T. Tago and T. Masuda, SCIYO, Nanocrystals, “Zeolite Nanocrystals -Synthesis and Applications-”, 2010, 191-206

② T. Tago, Y. Nakasaka and T. Masuda, Nova Scientific publisher, Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications, “Synthesis of nanocrystalline zeolites and their applications”, 2012, 171-189

[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]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

中坂 佑太 (NAKASAKA YUTA)

北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30629548