

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：27101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23760740

研究課題名（和文） アルコール転換によるオレフィン直接製造のための新規ゼオライト触媒の開発

研究課題名（英文） Development of novel zeolite catalyst with highly catalytic activity in direct synthesis of light olefins through conversion of methanol

研究代表者

今井 裕之 (IMAI HIROYUKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・講師

研究者番号：70514610

研究成果の概要（和文）：

アルコールを原料として化学品原料として重要な低級オレフィンを効率的に製造するための新規ゼオライト触媒の合成に関する研究を行った。合成条件を変えることで、骨格構造が同一で粒子サイズなどの物性や触媒性能が異なるゼオライトの作り分けに成功した。さらに、従来のよりも短時間かつ低コストでのゼオライト合成法の開発に成功した。ゼオライト粒子をナノサイズ化することで、従来よりも触媒反応における長寿命化を達成した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the development of novel zeolite catalyst for the efficient production of light olefins, which are widely utilized as a raw material of chemicals in the industrial field, from methanol has been studied. The physicochemical such as the particle size and acid strength and catalytic properties of zeolite catalysts with a topology were successfully controlled by varying the structure of organic compounds and the concentration of the starting gel for the zeolite synthesis. In addition, new method for the zeolite synthesis was successfully developed without any organic compounds at shorter synthesis duration compared the conventional methods. In the conversion of methanol to light olefins, nanosized zeolites synthesized employing the novel method above exhibited a longer catalyst life compared with the zeolite with the same structure synthesized by conventional methods.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：ゼオライト、オレフィン製造、酸触媒反応、メタノール転換反応、物性制御

1. 研究開始当初の背景

本研究では、メタノールやエタノールなどの非石油由来品から合成できるアルコールを原料として、化学品原料として工業的にも

重要であるエチレンやプロピレンなどの低級オレフィンを効率的に製造するプロセスを構築できる高性能新規触媒の開発に注目が近年特に集まっている。この反応の触媒と

して、規則的に配列した分子サイズの細孔を有するゼオライトを対象とした研究が行われている。触媒活性、触媒寿命、生成物分布などの触媒性能に関連するファクターは、ゼオライトの構造、細孔サイズ、固体酸性質、粒子サイズ等々の物性によって大きく影響を受けることが知られている。このため、アルコールからの効率的な低級オレフィン製造のためにはゼオライト触媒の物性の精密な設計・制御が必要とされている。

ゼオライトの物性と触媒性能との関連性の研究は行われていたものの、大まかな関連性のみで、触媒設計まで踏み込んだ詳細な検討は行われていなかった。このため、新規ゼオライト触媒設計にあたり、ゼオライトのどの物性をどのように変化させることで触媒性能の向上に繋げることができるかの詳細な検討が必要になる。さらには、ゼオライトの物性と触媒性能の関連の検討のためには、物性因子を一種のみ変化させる必要があるが、通常、ゼオライト合成時に一つの物性因子を変化させると、他の因子まで変化してしまう。物性の検討、さらには精密な制御のために物性の一因子のみを制御できるゼオライト合成法の新規開発も重要な検討対象となる。

2. 研究の目的

本研究では、アルコールから低級オレフィン、特にプロピレンを高効率で製造するための物性を精密制御した新規ゼオライト触媒の開発を目的とした。触媒設計にあたり、同一構造を有しながら、特に固体酸量、酸強度、粒子サイズ、反応場を対象として、一種類の物性のみを制御したゼオライト合成手法の開発を目指した。さらには、物性と触媒性能の関連性の解明を目指して、物性を制御して合成したゼオライト触媒上で進行する反応機構の検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 同一構造のゼオライトの物性のうち一種のみを変化させたゼオライト合成手法の開発を行った。第一に、既知のゼオライト合成に使用される有機化合物を構造・サイズが類似する他の有機化合物に置換えて合成を行い、有機化合物のゼオライト中への導入位置の違いによる共に導入される Al の位置の制御検討を行った。

第二に、ゼオライト合成原料ゲルの濃度、合成条件（温度、時間）、pH などを調整することで、他の物性は同一のまま、粒子サイズの制御を検討した。

第三に、従来ではゼオライト中に導入できる Al の量の範囲が限定されていたものに対

し、純シリカゼオライトの合成手法を応用することで、導入 Al 量の広範化の検討を行った。

(2) ゼオライト合成には通常、種々の有機化合物を鋳型剤または合成されるゼオライトの構造を決定する役割で使用される。化合物によっては、高価、合成が複雑等の問題があることから、従来では使用されていた有機化合物を使用せずに合成する手法の開発検討を行った。

(3) (1)、(2)で合成したゼオライトを用いてアルコールから炭化水素を合成する反応を行い、触媒性能評価を行った。性能評価では、特に物性と触媒活性、生成物分布の点から検討を行った。また、分子レベルの視点から反応経路を追跡する手法の開発を行った。

4. 研究成果

(1) 小細孔を有するアルミノシリケートゼオライトの一つである SSZ-13 (CHA 型ゼオライト) を対象として、物性制御を検討した。一つには、ゼオライト合成時に使用する原料ゲルの濃度の調整および結晶化促進作用がある種結晶を導入することで、粒子サイズをナノオーダーからマイクロオーダーで制御することに成功した。この手法により、他の物性を維持したまま粒子サイズのみを変化させることが可能になった。二つには、純シリカゼオライト合成法を応用することで、従来は合成可能範囲が Si/Al 比で 10~50 程度であったものを全範囲での合成を可能にした。加えて、導入 Al 量のみで物性変化にも成功した。Al 以外の他の金属元素を導入する場合にも適用できることを見出した。これらの合成ゼオライトを用いてメタノールの転換反応により触媒性能評価を行ったところ、粒子サイズおよび Al 量は生成物分布にほとんど影響を与えず、触媒寿命にのみ影響を与えることを見出した。特に、粒子サイズが小さいほど、Al 量が少ないほど触媒寿命が延びる傾向にあった。

これらの結果は、ゼオライト物性の一種の因子のみを制御した合成が可能であることを示し、手法が簡便であることから、他の構造のゼオライトへも応用可能であることを示した。また、ゼオライト物性と触媒性能の関連性を研究する上で、本研究で得られたゼオライト合成手法は有効になると期待される。

(2) (1)で使用した SSZ-13 の合成法をさらに改良し、有機化合物を使用しない合成手法の開発を行った。合成条件を最適化することで、また種結晶を結晶化促進剤として導入す

ることで、有機化合物を使用せずに合成することに成功した。さらに従来と比較して5倍以上短い合成時間で同一構造の結晶が得られることを見出した。本手法では合成できる範囲が非常に狭かったが、使用する原料の組合せを検討した結果、Si/Alを従来の2から7程度まで広げることによって成功した。これらの結果は、有機化合物を使用しないで、合成できるゼオライトの種類を広げること、かつその方法の応用展開を可能にすることを示唆している。

(3) 小細孔を有するゼオライトの一つでRTH型ゼオライトおよび大細孔を有するゼオライトの一つであるAFI型ゼオライトにおいて、従来合成に使用される有機化合物だけでなく、類似の有機化合物を使用することで、同一構造を合成できることを見出した。この手法で合成されるゼオライトは、粒子形態、固体酸性質も同時に変化させることが可能になった。より安価な有機化合物を使用したゼオライト合成ルートの開発に繋がれると考えられる。さらには、非常に簡便な手法によるゼオライト物性の制御を可能にすることを示唆している。

得られたゼオライトを用いてメタノールから炭化水素合成反応により触媒性能評価を行った。ほとんどの物性が類似していても、使用した有機化合物が異なることで触媒性能に有意の差が生じることを見出した。単純な物性だけでなく、原子レベルでのさらなる精密触媒設計および触媒性能を制御した触媒の開発が必要になると考えられる。原子レベルでの各金属のゼオライト中での配置を制御することが可能になれば、触媒性能を自在に制御できるようになると期待される。

(4) 微量かつ短時間での触媒反応を行い、その結果を分析できるプロセスの開発を行い、ごくわずかな時間で起こる反応の経路の検討を行った。この結果、一度に多数の生成物が出るアルコールの転換反応において、反応の一番最初に生成する物質を突き止めることに成功した。この結果は、本反応においてこれまで議論が出されていた反応機構の解明、延いては触媒性能向上のため制御すべき物性の究明に繋がると期待される。

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1件)

① Hiroshi Yamazaki, Hisashi Shima, Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, Junko N. Kondo, “Direct

Production of Propene from Methoxy Species and Dimethyl Ether over H-ZSM-5”, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 116, 24091-24097 (2012), 査読あり
dx. doi.org/10.1021/jp307290z

[学会発表] (計5件)

① Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, “Production of hydrocarbons in conversion of methanol over CHA-type zeolite”, the 15th International Congress on Catalysts 2012, 2012年7月3日, ミュンヘン (ドイツ)

② 今井裕之, 山崎弘史, 横井俊之, 野村淳子, 辰巳敬, “パルス法を用いたCHA型ゼオライト上でのメタノール転換反応における反応過程の検討”, 第108回触媒討論会, 2011年9月20日, 北海道

③ Hiroyuki Imai, Ming Liu, Masato Yoshioka, Toshiyuki Yokoi, Junko N. Nomura, Takashi Tatsumi, “Synthesis of RTH-type zeolites with various types of organic compounds and their catalytic properties as an acid catalyst”, 5th International FEZA Conference, 2011年7月4日, バレンシア (スペイン)

④ Hiroyuki Imai, Hiroshi Yamazaki, Chao Man-Chien, Toshiyuki Yokoi, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, “Reaction mechanism of transformation of methanol to olefins over 8-membered ring zeolite”, The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月25日, 済州島 (韓国)

⑤ 今井裕之, 横井俊之, 野村淳子, 辰巳敬, “CHA型ゼオライトによるメタノール転換反応における水蒸気共存効果”, 第60回石油学会研究発表会, 2011年5月17日, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 裕之 (IMAI HIROYUKI)

北九州市立大学・国際環境工学部・講師

研究者番号：70514610