

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360325

研究課題名(和文)ゼオライト触媒のナノ結晶を構造型活性点とした精密形状選択反応プロセスの開発

研究課題名(英文)Preparation of Zeolite Nano-sized Crystals as Structured Active Sites and Highly Shape-selective Reaction Process with Them

研究代表者

増田 隆夫 (Masuda, Takao)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20165715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：MFI, MOR, MTW, TON型ゼオライトの60～100nmのナノ結晶合成に成功した。これらは、形状選択性を有しながら拡散抵抗が無視小である構造型活性点とみなせる。さらに、ゼオライトの酸点の強度の制御法としてFeを骨格内に導入したMFIとMTWのナノ結晶の合成に成功した。調製したMTWナノ結晶は2メチルナフタレンのメチル化反応に対して、高い活性を示した。この反応を高圧の液相反応とすることで、活性劣化を無視小とすることに成功した。このMTWナノ結晶触媒を積層した構造型触媒膜を得ることに成功した。今後、触媒膜をジメチルナフタレン合成に適用する研究を継続する。

研究成果の概要(英文)：Nano-sized crystals of MFI, MOR, MTW and TON zeolites were successively synthesized. These crystals can be regarded as structured active sites with negligibly small resistance to mass transfer. Furthermore, these acidic properties were succeeded to be controlled by inserting Fe into their frameworks. MTW nano-sized crystal catalyst thus obtained showed high activity for methylation of 2-methyl-naphthalene. The deactivation of the catalyst could be remarkably prevented in liquid phase reaction under high pressures. MTW nano-sized crystal-layered catalyst membranes were successively prepared. The research on their application to the methylation is continuing, to confirm its validity.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：ゼオライト ナノ結晶 フェリシリケート ジメチルナフタレン アルキル化 高圧液相反応 ゼオライト膜 構造型活性点

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは大きさ 0.5 ~ 数 μm 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ミクロ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)。そのため、ゼオライト触媒のミクロ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、高い活性と選択性 (形状選択性) を実現する場を与える。この特異な触媒特性を活用することで有用物質を選択的に生成する反応プロセスを提案できる可能性がある。

そこで、本研究では、劣化を抑制しながら、 β,β -ジメチルナフタレンを高い選択性で生成するゼオライト触媒の開発反応プロセスの開発に関する研究を実施した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、各種ゼオライト触媒のナノ結晶の合成と、それを用いて機能性樹脂の原料である β,β -ジメチルナフタレンを生産する精密形状選択的の反応プロセスを開発することである。そのため、以下の課題を検討した。1) 各種ゼオライトのナノ結晶の調製、2) ゼオライトの活性点制御、3) ナノ結晶積層触媒膜の調製、4) 反応物質の高圧液相条件下での劣化抑制反応。

3. 研究の方法

(1) 酸特性と細孔径が異なるゼオライトのナノ結晶合成

Fe-MFI、Al-MFI の合成

Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル、Fe 源として硝酸鉄九水和物、Al 源としてアルミニウムイソプロポキシドを用いた。また、構造規定剤 (OSDA) はテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10% 水溶液を用いた。まず、Si 源、Al 源あるいは Fe 源、水酸化ナトリウム、OSDA を含む水溶液を調製した (A 液)。続いて、ポリオキシエチレンオレイルエーテル (O-15) をシクロヘキサンに溶解させた溶液 (B 液) を添加し、水熱処理してナノサイズの Fe-MFI および Al-MFI を得た。

Fe-MTW、Al-MTW の合成

MFI とほぼ同じ方法で調製したが、OSDA はナノ結晶合成にテトラエチルアンモニウムプロミド (TEABr) マクロ結晶合成にはメチルトリエチルアンモニウムクロリド (MTEACl) を用いることで Al-MTW、Fe-MTW を合成した。

(2) β,β -ジメチルナフタレン合成反応

メチルナフタレンの気相メチル化反応

気相での 2-メチルナフタレンのメチル化には固定床流通式反応器を用いた。反応温度は 450 とし、原料には 2-メチルナフタレン:メタノール:メシチレン = 50:50:0 or 15:15:70 (mol 比) の混合溶液を用いた。反応により得られた生成液およびガスはガスク

ロマトグラフィーにより分析を行った。

高圧液相系での 2-メチルナフタレンのメチル化反応

高圧液相反応は高圧回分式反応器を用いて行った。反応温度は 250 ~ 300 である。得られたガスおよび液をガスクロマトグラフィーで分析を行った。

(3) ゼオライトのナノ結晶積層膜合成

MTW ゼオライトのナノ結晶を分散したアルカリ水溶液中にセラミックフィルターを浸漬し、内側を減圧することで、ナノ結晶をフィルター外表面に積層した。ついで、MTEACl または TEABr を OSDA として水熱処理することで、積層膜表面に MTW の保護層を形成した。

膜の緻密性を検証するために水/2-プロパノール混合溶液 (共沸組成 88wt%-2-プロパノール) からの水の選択透過能を浸透気化 (PV) 法により評価した。

4. 研究成果

(1) 酸特性制御ナノ結晶ゼオライトの合成

図 1 は合成した Fe-MTW、Al-MTW の XRD パターンを示す。MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンが得られたことから、T サイトの原子 (Al、Fe) に依らず MTW 型ゼオライトが得られたことが確認される。

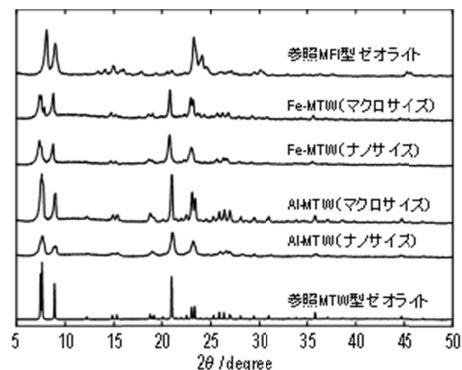


図 1 Fe-MTW および Al-MTW の

図 2 は Fe-MTW、Al-MTW の FE-SEM 像を示す。異なる OSDA を用いることで、マクロとナノ結晶の MTW 型ゼオライトが得られた。100 ~ 200nm のナノ結晶が凝集し、1 ミクロン程度の 2 次粒子から構成される Fe-MTW、Al-MTW を得ることに成功した。

図 3 は合成した Al-MTW および Fe-MTW の窒素吸着等温線を示す。T サイト原子種に依らず等しい窒素吸着等温線が得られた。

図 4 はナノサイズ Fe-MTW およびナノサイズ Al-MTW の ac-NH₃-TPD プロファイルを示す。高温側の NH₃ 脱離ピークがゼオライトの強酸点に由来するピークであり、Fe-MTW の NH₃ 脱離ピークは Al-MTW の NH₃ 脱離ピークに比べ低温側で確認される。これは、Fe-MTW の酸点は Al-MTW の酸点に比べ酸強度が弱いことを示している。なお、合成した Fe-MFI、

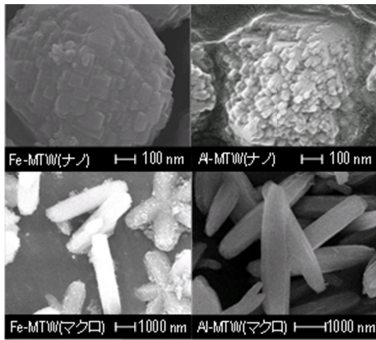


図2 Fe-MTW および Al-MTW の FE-SEM 像

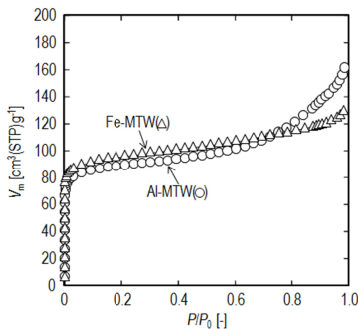


図3 ナノサイズ Fe-MTW および Al-MTW の窒素吸着等温線

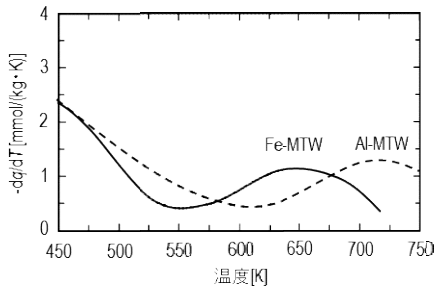


図4 Fe-MTW および Al-MTW の ac - NH_3 -TPD プロファイル

Al-MFIについても分析を行い同様の結果を得た。この様に、同じ形態を有し、酸強度のみが異なる試料を作成することに成功した。

(2) Fe-MTW を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応における Fe-MTW の結晶径の影響

Fe-MTW の結晶径が 2-メチルナフタレン (2-MN) のメチル化反応に及ぼす影響を検討した。図 5 は 2-メチルナフタレン転化率の経時変化を示す。Fe-MTW 結晶の微小化により 2-MN 転化率は向上した。ゼオライト結晶の微小化によりゼオライト結晶内の 2-MN の拡散速度が速くなったため、2-MN 転化率およびジメチルナフタレン選択率が向上したと考えられる。一方、生成物選択率は結晶サイズの小さい Fe-MTW でジメチルナフタレン (54%) > 1-メチルナフタレン (34%)、結晶サイズの大きい Fe-MTW でジメチルナフタレン

選択率 (36%) < 1-メチルナフタレン選択率 (62%) であった。よって、2-メチルナフタレンのメチル化は Fe-MTW の細孔内で優先的に進行していると考えられる。

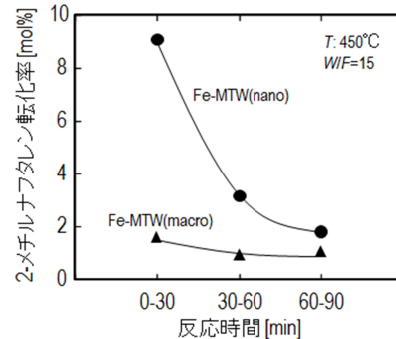


図5 Fe-MTW 結晶サイズと 2-メチルナフタレン転化率の経時変化の関係

(3) Al-MTW と Fe-MTW を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

図 6 は 2-MN 転化率の経時変化を示す。また、Fe-MTW については、(触媒量)/(2-MN 供給速度)、W/F 値を変化させて反応を行った結果も示す。MFI 型ゼオライトよりもやや細孔径の大きい MTW 型ゼオライトを用いることで 2-MN 転化率は向上した。しかし、いずれの触媒においても活性低下は著しく、反応中にコークが触媒上に析出し、細孔が閉塞されたためと考えられる。

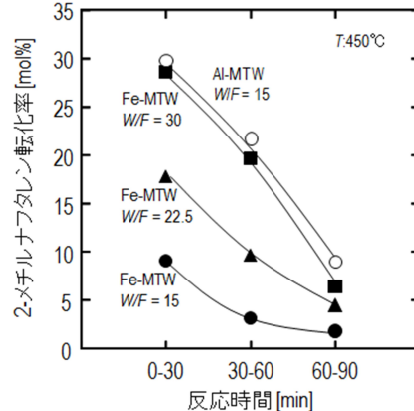


図6 Fe-MTW および Al-MTW を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化の経時変化

外表面酸点上での異性化の影響を確認するため、トリフェニルシラン (TPS) を用いたシリル化により Al-MTW の外表面酸点を選択的に不活性化させて反応を行った。シリル化処理を行っていない Al-MTW に比べ β , β -ジメチルナフタレン組成が増加したことから、外表面酸点上でのコーク析出が異性化を抑制したと考えられる。

(4) 高圧液相反応場を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

反応温度 250 - 300 における高圧液相系で 2-MN のメチル化反応を MTW のナノ結晶

を用いて実施した。期待通り、コーク前駆体となる重合物が液相に溶出することで、気相反応に見られた触媒劣化は見られなかった。その際の 2-MN 転化率と生成ジメチルナフタレン(DMN)中の組成を図 7 に示す。2-MN 転化率は反応温度上昇に伴い向上した。また、いずれの反応温度においても β,β -ジメチルナフタレン組成は熱力学的平衡組成(350)よりも高い値であり、 β,β -ジメチルナフタレンの生成は確認されなかった。一方、生成したジメチルナフタレン中の β,β -ジメチルナフタレン組成は反応温度上昇により低下した。メチル化反応の反応速度が反応温度上昇により向上する一方、生成したジメチルナフタレンの異性化反応の反応速度も向上したためと考えられる。

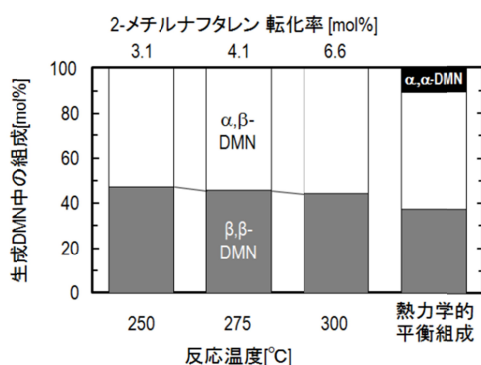


図 7 各反応温度における 2-メチルナフタレン転化率と生成ジメチルナフタレン(DMN)中の組成(触媒:ナノサイズ Al-MTW)

図 8 は一例として、反応温度 300 、反応圧力 25MPa における 2-MN 転化率および生成物収率の経時変化を示す。ジメチルナフタレン組成は反応時間に依らずほぼ等しい値であった。反応後のコーク析出量はいずれの反応時間においても 1wt%以下と少ない結果が得られた。さらに、2-MN の異性体である 1-MN を原料にメチル化反応を行った所、1-MN の転化率は 0.7%と低く、生成物の約 90%が 2-MN であったことから DMN は 2-MN のメチル化により生成したと考えられる。

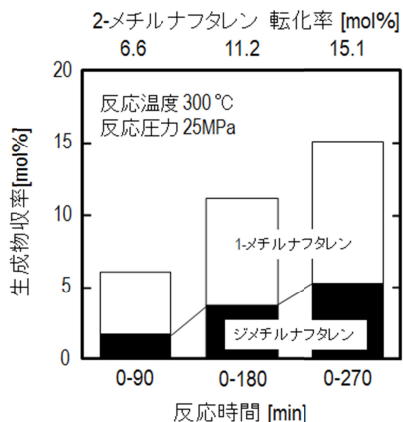


図 8 生成物収率の経時変化

以上の結果から、本反応系は 2-MN のメチル化反応と異性化反応の並列反応として扱うことができる(図 9)。

2-MN のメチル化反応が 2-MN 濃度に対して 1 次で進行すると仮定すると、2-MN のメチル化、異性化反応の反応速度式は式(1)、式(2)で表すことができる。

【反応速度式】

$$r_1 = k_1 C_{2-MN} \quad (\text{メチル化反応}) \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 C_{2-MN} \quad (\text{異性化反応}) \quad (2)$$

ここで、1-MN、2-MN、DMN はそれぞれ 1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ジメチルナフタレンを表す。また、 k_1 、 k_2 はそれぞれメチル化反応、異性化反応の反応速度定数を表しており、 C_{2-MN} は 2-メチルナフタレン濃度を表している。

また、2-メチルナフタレンおよびジメチルナフタレンの物質収支式はそれぞれ式(3)、式(4)で表される。

$$dC_{2-MN}/dt = -(k_1 + k_2)C_{2-MN} \quad (3)$$

$$dC_{DMN}/dt = k_1 C_{2-MN} \quad (4)$$

さらに、式(3)、式(4)から式(7)、式(8)が得られる。

$$\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN}) = (k_1 + k_2)t \quad (5)$$

$$(C_{2-MN,0} - C_{2-MN}) / (C_{DMN} - C_{DMN,0}) = 1 + k_2/k_1 \quad (6)$$

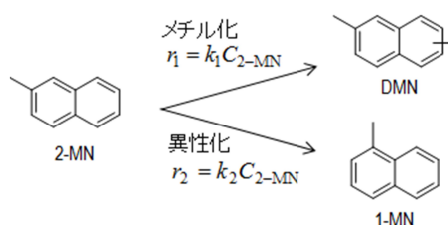


図 9 2-メチルナフタレンのメチル化および異性化反応の反応式と反応速度式

図 10 は $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ 値の経時変化を示す。各反応温度において $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ 値は時間に対し原点を通る一本の直線で相関された。図 10 の傾き(k_1+k_2)と式(6)から、2-MN のメチル化および異性化の反応速度定数を求めた。

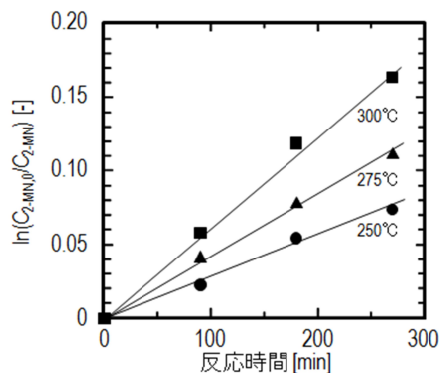


図 10 $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ の経時変化

図 11 は得られた反応速度定数の Arrhenius プロットを示す。メチル化反応および異性化反応の速度定数はそれぞれ一本の直線で相関され、Arrhenius プロットの傾きからメチル化および異性化反応の活性化エネルギーはそれぞれ 188kJ/mol、26kJ/mol と求まった。Nie らはシミュレーションにより得られた 2,6-および 2,7-ジメチルナフタレン合成（触媒：MFI 型ゼオライト）の活性化エネルギーはそれぞれ 174kJ/mol、186kJ/mol と報告しており、得られた活性化エネルギーと近い値であった。また、反応温度 300 で Al-MTW の結晶サイズの影響を検討した所、異性化反応の反応速度定数は結晶サイズに依らず同一であったのに対し、メチル化反応の反応速度

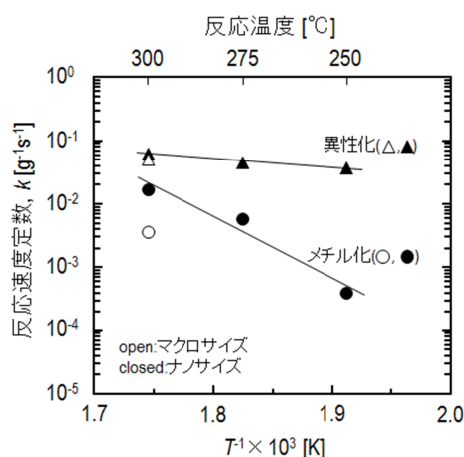


図 11 メチル化反応および異性化反応の反応速度定数の Arrhenius プロット

定数は結晶サイズが大きくなることで低下した。これは、Al-MTW 細孔内における 2-MN や生成物の拡散が見かけの反応速度に影響しているためであると考えられる。

(5) MTW ナノ結晶積層膜の合成

MTW ナノ結晶をアルミナセラミックスフィルターに積層後、二種類の ODSA (MTEACI and TEABr) を用いて最上層に保護膜を形成することで膜を合成した。Si/Al 比を 50 とした。

図 12 は得られた膜の FE-SEM 写真を示す。

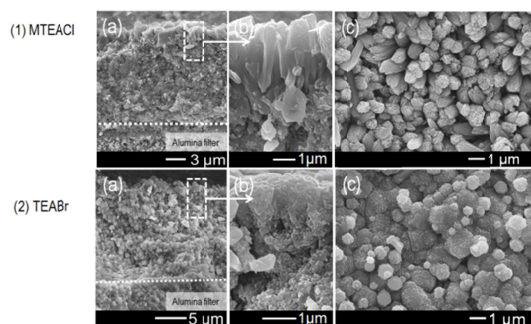


図 12 MTW 膜の FE - SEM 写真 ((a)、(b) : 断面、(c) : 表面)

膜厚は ODSA を変えてもおよそ 17 μ m であっ

た。MTEACI を ODSA として用いた場合には、2 μ m の柱状結晶が表面に形成されており、その Si/Al 比は EDS で測定した結果、仕込み人ほぼ同じ 49.1 であった。一方、TEABr を ODSA として用いた場合には、MTW ナノ結晶が凝集した表面を有しており、Si/Al 比は 43.5 であった。

この保護膜の形態の差異が緻密度に与える影響を調べるために水/2-プロパノールの浸透気化実験を行った。その結果を図 13 に示す。

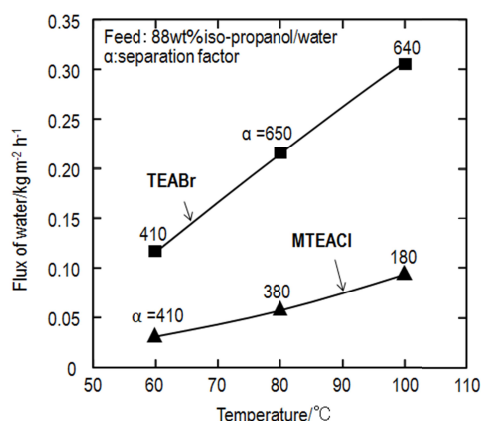


図 13 OSDA として TEABr と MTEACI を用いて得られた MTW 膜を用いた浸透気化法による水/2-プロパノール共沸組成溶液からの水の透過速度と水の分離係数の温度依存性。

OSDA として TEABr を用いて得られた MTW 膜の保護膜の形態はナノ結晶の凝集体であり、MTEACI を用いて得られた MTW 膜は柱状結晶の形態を有する。前者の水透過速度と水の分離係数は後者の膜よりもおよそ 4 倍高い値を示す。

両膜とも Si/Al の値は仕込み値の 50 にほぼ等しいことから、膜の緻密性は保護膜の形態に依存することが分かった。特に、TEABr を用いた得られた膜は、積層したナノ結晶間の隙間に微細結晶を形成されており、このことが、高い透過性能を維持しながら、膜の緻密性を向上に寄与したと考えられる。

(6) MTW 触媒膜の β,β -ジメチルナフタレン ナノ合成への適用

本研究では、次の項目について成果を得た。

- ・ MTW ナノ結晶合成
- ・ MFI と MTW ゼオライトの骨格構造への Fe 原子の導入
- ・ MTW ゼオライトを用いた β,β -ジメチルナフタレン合成反応の優位性
- ・ β,β -ジメチルナフタレン反応場としての高圧液相反応の有用性
- ・ 緻密な MTW ナノ結晶積層膜の調製

しかし、研究期間終了までに、MTW 膜を触媒膜として用いた β,β -ジメチルナフタレン合成反応の結果を得るまでに至らなかった。所望の最終の成果を得るために、現在、本膜を用いた反応に関する研究を継続している。

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 13 件)

Y. Zhang, Y. Nakasaka, T. Tago, A. Hirata, Y. Sato, T. Masuda, "Preparation and Optimization of Mordenite Nanocrystal- Layered Membrane for Dehydration by Pervaporation", Micropor. Mesopor. Mater., 査読有, 207, 2015, 39-45.

M. Sanhoob, O. Muraza, Z. H. Yamani, E. M. Al-Mutairi, T. Tago, B. Merzougui, T. Masuda, "Synthesis of ZSM-12 (MTW) with different Al-source: Towards understanding the effects of crystallization parameters", Micropor. Mesopor. Mater., 査読有, 194, 2014, 31-37.

T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, "Synthesis of Nano-crystalline Zeolites and Applications to Zeolite Membranes", J.Jpn. Petrol. Inst., 査読有, 55(3), 2012, 149-59.

〔学会発表〕(計 27 件)

T. Taniguchi, K. Yoneta, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Synthesis of Isomorphous Substituted Ferrosilicate with MTW Structure and Their Catalytic Performance on the Methylation of β -Methylnaphthalene", The 23rd Intern. symp. Chem. React. Eng. (ISCRE23), 7th Asia-Pacific Chem. React. Eng. Symp., September 7-10, 2014, Bangkok, Thailand.

T. Taniguchi, K. Yoneta, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Synthesis and characterization of isomorphs substituted Ferrosilicate with MTW structure", Xith Europ. Congr. Catal., September 1-6, 2013, Lyon, France.

Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Mordenite Nanocrystal-layered Membrane for Selective Separation of Water by Pervaporation Technique", 15th Asian Chem. Congress 2013, August 19-23, 2013, Resorts World Sentosa, Singapore.

〔図書〕(計 1 件)

T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, "Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications, Chapter 6 "Synthesis of nanocrystalline zeolites and their applications", Nova Scientific publisher, 2012, pp. 171-189, ISBN 978-1-61942-861-9.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

該当なし

○取得状況(計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

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

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

(3)連携研究者

該当なし