HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	結晶サイズと酸特性を制御したゼオライトの触媒設計とその反応特性に関する研究
Author(s)	谷口, 太一
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第12340号
Issue Date	2016-03-24
DOI	10.14943/doctoral.k12340
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/61922
Type	theses (doctoral)
File Information	Taichi_Taniguchi.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

結晶サイズと酸特性を制御したゼオライトの触媒設計とその反応特性に関する研究

Zeolite Design on the Basis of Crystal sizes and Acidic Properties, and Its Application to Development of Catalytic Reactions

北海道大学大学院総合化学院
総合化学専攻

谷口太一

目次

第1章 序論 8
1.1 ゼオライト 8
1.1.1 ゼオライトとは 8
1.1.2 ゼオライトの歴史と触媒としての利用 9
1.2 ゼオライトを触媒として利用する際の問題点と解決法 13
1.2.1 ゼオライトを触媒反応に用いる際の問題点 13
1.2.2 ゼオライトの結晶サイズ 14
1.2.2.1 ゼオライトの結晶サイズがもたらす問題点とその解決法 14
1.2.2.2 ゼオライトナノクリスタルの開発 16
1.2.3 ゼオライトの酸特性 20
1.2.3.1 ゼオライトの酸特性がもたらす問題点とその解決法 20
1.2.3.2 メタロシリケートの開発による酸特性制御 22
1.3 本研究の目的 23
1.4 参考文献 27

第１部 結晶サイズと酸特性に基づいたゼオライトの触媒設計 33

第2章 構造規定剤フリー条件下での FAU 型ゼオライトの結晶サイズ制御 34
2.1 緒言 34
2.2 実験方法 36
2.2.1 構造規定剤フリー条件下での FAU 型ゼオライトの合成 36
2.3 結果と考察 37
2.3.1 NaOH 濃度が結晶構造に及ぼす影響 38
2.3.2 界面活性剤の特性が細孔特性に及ぼす影響 41
2.3.3 Na/Al 比が結晶サイズに及ぼす影響 44
2.4 結言 47
2.5 参考文献 48

第3章 結晶サイズを制御した MTW 型ゼオライトの合成と結晶形成機構の解明及び メタロシリケートへの展開 50
3.1 緒言 50
3.2 実験方法 52

3.2.1 MTW 型ゼオライトの合成 52
3.2.2 *ac*-NH_3-TPD 法 53
3.2.3 紫外可視分光法 54
3.3 結果と考察 55
3.3.1 MTW 型アルミノシリケートの合成と結晶サイズ制御 55
3.3.1.1 NaOH 濃度が結晶構造に及ぼす影響 55
3.3.1.2 Na/OSDA 比が結晶構造に及ぼす影響 57
3.3.1.3 Si/Al 比及び構造規定剤種が結晶形態に及ぼす影響 59
3.3.2 MTW 型メタロシリケートの開発 66
3.3.2.1 MTW 型シリケートの合成に構造規定剤量が及ぼす影響 66
3.3.2.2 MTW 型フェリシリケートの合成に
合成溶液の調製手順が及ぼす影響 67
3.3.3 MTW 型メタロシリケートの結晶サイズ制御 71
3.3.3.1 Si/Fe 比及び構造規定剤種が結晶形態に及ぼす影響 71
3.3.3.2 MTW 型メタロシリケートの酸特性評価 74
3.4 結言 75
3.5 参考文献 76

**第4章 水/界面活性剤/有機溶媒溶液を用いた
MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの合成 79**
4.1 緒言 79
4.2 実験方法 82
4.2.1 MFI 型フェリシリケートの合成 82
4.2.2 エマルション法を用いた
MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの合成 82
4.3 結果と考察 83
4.3.1 MFI 型フェリシリケートの合成 83
4.3.1.1 MFI 型フェリシリケートの合成に
合成溶液の調製手順が及ぼす影響 83
4.3.1.2 Si 濃度が結晶形態に及ぼす影響 86
**4.3.2 エマルション法を用いた
MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの合成 88**
4.3.2.1 W/S 比が結晶形態に及ぼす影響 88
4.3.3 MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルの合成 92
4.3.3.1 Al と Fe の導入比率が及ぼす影響 92
4.3.3.2 MFI 型アルミノフェリシリケートの酸特性の評価 96

4.4 結言 100
4.5 参考文献 101

第 2 部 ゼオライト触媒を用いた低級オレフィン製造プロセスの開発 104

第5章 MFI 型メタロシリケートナノクリスタルを用いたアセトン転換反応 105
5.1 緒言 105
5.2 固体酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路 106
5.3 実験方法 108
5.3.1 MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルの調製 108
5.3.2 MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの調製 108
5.3.3 アセトン転換反応試験 109
5.4 結果と考察 110
5.4.1 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 110
5.4.2 結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響 113
5.4.3 酸強度が生成物選択率に及ぼす影響 114
5.4.4 MFI 型フェリシリケートの触媒安定性 117
5.5 結言 119
5.6 参考文献 121

第6章 MFI 型メタロシリケートナノクリスタルを用いたメタノール転換反応 124
6.1 緒言 124
6.2 メタノール転換反応の反応経路 125
6.3 反応実験方法 128
6.3.1 MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルの調製 128
6.3.2 MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルの調製 128
6.3.4 メタノール転換反応試験 129
6.4 結果と考察 130
6.4.1 合成した MFI 型ゼオライトの特性評価 130
6.4.2 結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響 132
6.4.3 酸強度および反応温度が生成物選択率に及ぼす影響 135
6.4.4 W/F 比が生成物組成に及ぼす影響 140
6.5 結言 141
6.6 参考文献 143

第7章 MTW 型メタロシリケートナノクリスタルを用いたメタノール転換反応 146

7.1 緒言 146
7.2 実験方法 148
7.2.1 MTW 型ゼオライトの合成 148
7.2.2 メタノール転換反応試験 149
7.3 結果と考察 149
7.3.1 合成した MTW 型ゼオライトの特性評価 149
7.3.2 結晶サイズが触媒寿命に及ぼす影響 153
7.3.3 酸強度が生成物選択率に及ぼす影響 155
7.4 結言 159
7.5 参考文献 160

第 8 章 総括と今後の展望 163
8.1 総括 163
8.2 今後の展望 167

謝辞 170

研究業績 173

第 1 章

序論

1.1 ゼオライト

1.1.1　ゼオライトとは

ゼオライト（Zeolite）とは，ギリシャ語で「沸騰する石」を意味する多孔質の結晶性アルミノケイ酸塩である．“ゼオライト”という物質名は，1756 年に発見された天然鉱物に始まり，以来近年まで，結晶性の多孔質のアルミノケイ酸塩の総称として用いられている．その基本構造は，Si 原子を中心として 4 つの O 原子が頂点に配置している SiO_4 四面体と Si 原子の代わりに Al 原子の置換した AlO_4 四面体であり，これらが酸素を共有して三次元網目状に結合することで結晶構造を形成している [1,2]．この SiO_4 四面体と AlO_4 四面体の結合の組み合わせによって，おのおの固有の結晶構造を有するゼオライトが多数存在する．ゼオライトはその結晶構造から 200 種類以上に分類されており [3]，現在でも新しい結晶構造を有するゼオライトの合成が盛んに研究されている．中でも代表的なゼオライトに A 型ゼオライト，天然のフォージャサイトと同一の構造を有する X 型ゼオライト，Y 型ゼオライト，さらに MFI 型ゼオライトに属する ZSM-5 や Silicalite-1，BEA 型ゼオライトに属する zeoliteβ，MOR 型ゼオライトに属する Mordenite，MWW 型ゼオライトに属する MCM-22 などが挙げられる．これらのゼオライトは国際ゼオライト学会（International Zeolite Association, IZA）によって分類されている [3].

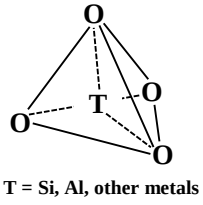


Figure 1.1 Unit of TO_4 in the zeolite structure

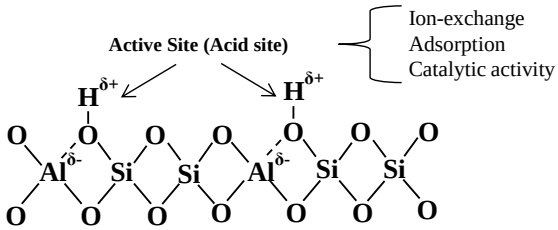


Figure 1.2 Acid site of zeolite

1.1.2　ゼオライトの歴史と触媒としての利用

ゼオライトは O，Si，Al，アルカリ，アルカリ土類等，地殻中にもっともありふれた元素を主成分とすることから元素戦略上優れている．また，天然に比較的多く産出する鉱物であり，マグマから晶出し火成岩中に産するものもあるが，多くは地表付近でケイ酸塩鉱物やガラス質物質と溶液との反応や，溶液からの沈殿によって生成する[1]．わずかな物理化学条件の違いによって結晶構造の異なるゼオライト種が生成する為, 多くの種が天然に産出する. 天然に産出するゼオライトは, 宿命的に夾雑物を含み, 均質性に欠けている．その上，ゼオライトは微細粒であることから，分離精製が困難である．このような天然ゼオライトの欠点を克服する為，米国では早くからゼオライトの合成研究が進んでおり，華々しい成果を収めている．

ゼオライトは元々天然のアルミノケイ酸塩として知られていたが，その後天然ゼオライトの生成する高温高圧条件を模した水熱合成（HydroThermal Synthesis：HTS）法が確立されたことで人工的な合成を可能にした [4]．1956 年には，ユニオンカーバイド社によって，世界で初めて工業材料としての合成ゼオライト（A 型ゼオライト）が製造された．当初は，分離精製用吸着剤として用いられていたが，ゼオライトの固体酸としての触媒作用が発見されて以来，工業用触媒としての開発が進むとともに，触媒用の数多くのゼオライトの合成が試みられた．水熱合成が生まれた当初は，LTA 型ゼオライトや FAU 型ゼオライトなどの Al 成分の多いゼオライトが 100 度以下の低温で合成されていた．それと同時に Al 成分の少ないハイシリカゼオライトの製造を目的に，脱アルミニウムなどのポスト処理法が発達し，USY (Ultra Stable Y-type zeolite) などが生まれた．その後，触媒用ゼオライトの合成研究が盛んになり，オートクレーブ

の利用の拡大や，1960 年代以降には第四級アンモニウムイオンをはじめとする有機物が Organic-Structure-Directing-Agent（OSDA：構造規定剤やテンプレートとも呼ばれる，以降 OSDA と表記）としてゼオライト合成に添加されるようになってから，ゼオライトの種類は飛躍的に増加した．特にハイシリカゼオライトは，耐熱性，耐酸性，疎水性に優れることから，現在でも触媒材料として広く応用されている．ExxonMobil 社や ChevronTexaco 社などは特殊な OSDA を用いて新型のゼオライトを次々と合成している（それぞれ ZSM シリーズ，MCM シリーズ並びに SSZ シリーズ）．OSDA だけでなく，Li^+ や K^+ などの無機の陽イオンや F^- などの陰イオン［5, 6］もゼオライトの構造決定に関わることがあり，ゼオライト合成は各成分の複合的な働きに依存する．水熱合成法の他にも乾燥ゲル転換（Dry Gel Conversion：DGC）法［7-10］やマイクロ波による加熱を利用した合成法もある．

これらゼオライトは，SiO_4 四面体と AlO_4 四面体がどのような形態で連結しているかによって，結晶構造内に様々な大きさと形状で構成される篭状の空洞や，それらを相互に結ぶ様々な口径をもつトンネル状の細孔と呼ばれる大きな空間が存在する．この細孔の口径の大きさは低級炭化水素種などの簡単な分子の大きさに匹敵することから，混合物を分子の大きさの違いで分離する分子篩能や，混合物中の目的物質のみを選択的に反応させるといった特異な選択性として，形状選択性を発現する．また，SiO_4 四面体が連続的に結合している中に入り込んでいる AlO_4 四面体が負の電荷をもつ為，これを中和する為にカチオンが含まれている．このカチオンをプロトンと直接イオン交換を行う，もしくは，NH_4^+ イオンとイオン交換し，これを焼成して脱 NH_4^+ を行うと，ブレンステッド酸点（酸性 OH 基）を形成し，反応を触媒する．さらにこのカチオンサイトは，種々のアルカリ金属，アルカリ土類金属，遷移金属種のイオン交換サイトとなり，イオン交換ゼオライトは，プロトン型のゼオライトでは見られない触媒能，吸着特性を示し，水蒸気などに対する高い触媒安定性をもつ．このような構造からなるゼオライトは，その分子篩能や形状選択性，固体酸性，イオン交換能等の特性を活かして様々な分野で機能性材料として活躍しており，特に触媒として石油化学工業に革新的な進歩をもたらしてきた．

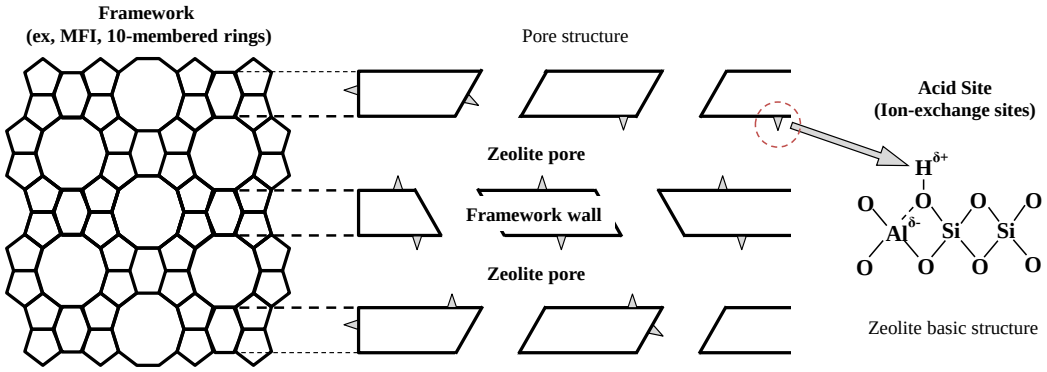


Figure 1.3 Image of frame work structure, pore structure and acid site of zeolite

現在，200 種類を超えるゼオライトが IZA の構造委員会で認められているが，触媒として工業的に利用されているものは 10 種類程度に限られている．2000 年以降，世界における合成ゼオライトの全生産量は年間 17 万トン前後であるといわれており[11]，そのうち，接触分解用の Y 型ゼオライトが 16 万トン以上を占めている．今日，工業用触媒として使用されている主要なゼオライトをその細孔構造とあわせて Table 1.1 に示す．また，商業的にゼオライト触媒が用いられている代表的な石油精製プロセス及びゼオライト種を Table. 1.2 に示す．中でも，接触分解（FCC）触媒への FAU 型ゼオライトの応用や ZSM-5 (MFI 型ゼオライト）を中心とした触媒開発は，石油精製の分野で重要な役割を担ってきた．

Table 1.1 Type of commercial zeolites and their pore structure

細孔次元 / 員環構造	一次元細孔	二次元細孔	三次元細孔
12員環	Zeolite L		FAU, Beta
12×10員環		MCM-22	
12×8員環		Mordinite	Gmerinite
10員環	SAPO-11		ZSM-5
10×8員環		Ferrierite	
8員環			Zeolite A

特に，希土類交換による FAU 型ゼオライトは，水熱安定性が高く，さらにガソリン選択性が高いというゼオライト含有接触分解触媒の卓越した性能を発揮し，ガソリン需要の増加に対応した優れた触媒となり，1964 年にその特性が発表されて僅か 4 年で米国の接触分解装置の 85%以上が従来のシリカアルミナ触媒に代わり占められるほど普及した [12]．1960 年代には，同量のガソリン製造に必要な原油処理量が大幅に低減したことにより，原油購入費の減少がもたらされ，およそ 7 億ドルの利益を生み出したとされる．さらに，ガソリン需要の増加に対しても新たな設備投資を実施せずに，ゼオライト触媒への転換により対応可能であった為，1968 年度には 3 億ドルの設備投資の抑制効果をもたらした．このように 1960 年代におけるゼオライト触媒の接触分解への転換が米国の石油精製にいかに高い経済効果をもたらしたかが分かる [13]．

Table 1.2 Petroleum refinery process using zeolite catalysts

年代	プロセス	ゼオライト種	会社名
1960	接触分解	RE-H-USY	Mobil
	接触改質	Ferrierite	Mobil
	ペンタン，ヘキサン異性化	Mordenite	Shell
1970	水素化分解	H-Y, RE-Y	Union
	留出油脱ロウ	ZSM-5	Mobil
1980	潤滑油脱ロウ	ZSM-5	Mobil
	残油水素化分解	USY	出光興産
	軽質パラフィンの芳香族化	Ga/H-ZSM-5	BP/UOP
	接触分解	Pt/K/LTL	Chevron
	オレフィン骨格異性化	Rferrierite	Shell
	軽質ガスのオリゴマー化	Ni/Mordenite	Shell
1990	異性化脱ロウ	SAPO-11	Chevron
	ガソリンからの水素化脱硫	ZSM-5	Exxon Mobil
	異性化脱ロウ	Beta	Exxon Mobil

多くのゼオライトが触媒として利用されているプロセスの中でも FCC 触媒に添加されている Y 型ゼオライトは，開発商業化されて以来現在まで 40 年以上変わらず触媒の活性種として利用されており，ゼオライトを利用した触媒の中ではもっとも大量に消費されている．触媒として使用されているゼオライトのうち 90%以上を FCC 触媒に用いられる Y 型ゼオライトが占めている．この事実は，技術革新の激しい昨今におい

て，Y 型ゼオライト含有 FCC 触媒がいかに優れた特性をもつ触媒であるかを示している．さらに，1960 年代後半には，10 員環ゼオライトである ZSM-5 が合成され [14, 15], その形状選択性を利用した多くの炭化水素転化反応プロセスが開発された. ZSM-5 は Table1.2 に示したように，その触媒特性から多くの革新的なプロセスを生み出したとともに，ゼオライト触媒の基礎化学の解明，発展に大きな寄与をもたらした.

1.2　ゼオライトを触媒として利用する際の問題点と解決法

1.2.1　ゼオライトを触媒反応に用いる際の問題点

ゼオライトに代表される多孔質材料を触媒として用いた際に，反応が進行する模式図を Fig. 1.4 に示す．一般的な固体酸触媒を用いた場合では，触媒層内を流れる原料分子は，二次粒子内部（マクロ孔：一次粒子の間隙など）を拡散し，一次粒子の触媒活性点で反応した後，生成物は速やかに外部流れに合流する．一方で，ゼオライトを触媒に用いた場合，一次粒子に到達した原料分子は，さらに，ゼオライトの細孔内へ拡散し，細孔内の活性点へ到達することで，はじめて反応が生じる．原料分子がゼオライト細孔内へ拡散し, 細孔内の活性点で反応して生成物が拡散により外部流れに合流する際の見かけの拡散速度は, 有効拡散係数を触媒粒子の拡散距離の 2 乗で除した値で表され, その拡散抵抗の影響はマクロ孔での拡散に比べるとはるかに大きい. 実現可能な反応速度の上限値は，物質移動速度により規定されることから，ゼオライトを触媒として利用する際の触媒特性は, ゼオライト細孔内での原料分子の拡散性に影響を受けると考えられる.

また，ゼオライトを触媒として用いる反応の多くは，固体酸性質を利用した酸触媒としての利用である．ゼオライトの固体酸性質はゼオライトに含まれる Al 量やカチオン種に決定づけられる為，ゼオライトの構成原子や比率によって，異なる酸特性を示す．ゼオライトの酸特性は，触媒活性点上での反応性に影響を与える為，ゼオライトを酸触媒として用いる場合の触媒特性は，酸特性に影響されると考えられる.

以上の観点から，ゼオライトの触媒活性は，“ゼオライト細孔内の拡散性”と“触媒活性点上での反応性”に基づいており，ゼオライトを触媒反応に用いる際は，そ

の“構造的な特性”と“化学的な特性”の両面から触媒設計を行う必要がある．特に，これらを同時に制御することで，ゼオライト触媒の性能が飛躍的に向上するとともに，その利用や応用に新たな可能性が広がると考えられる．そこで，本研究では，ゼオライトの構造的な特性と化学的な特性として，“結晶サイズ”と“酸特性”に注目し，これらを制御したゼオライト触媒設計を行い，新たなゼオライト触媒として，“メタロシリケートナノクリスタル”を提案する．

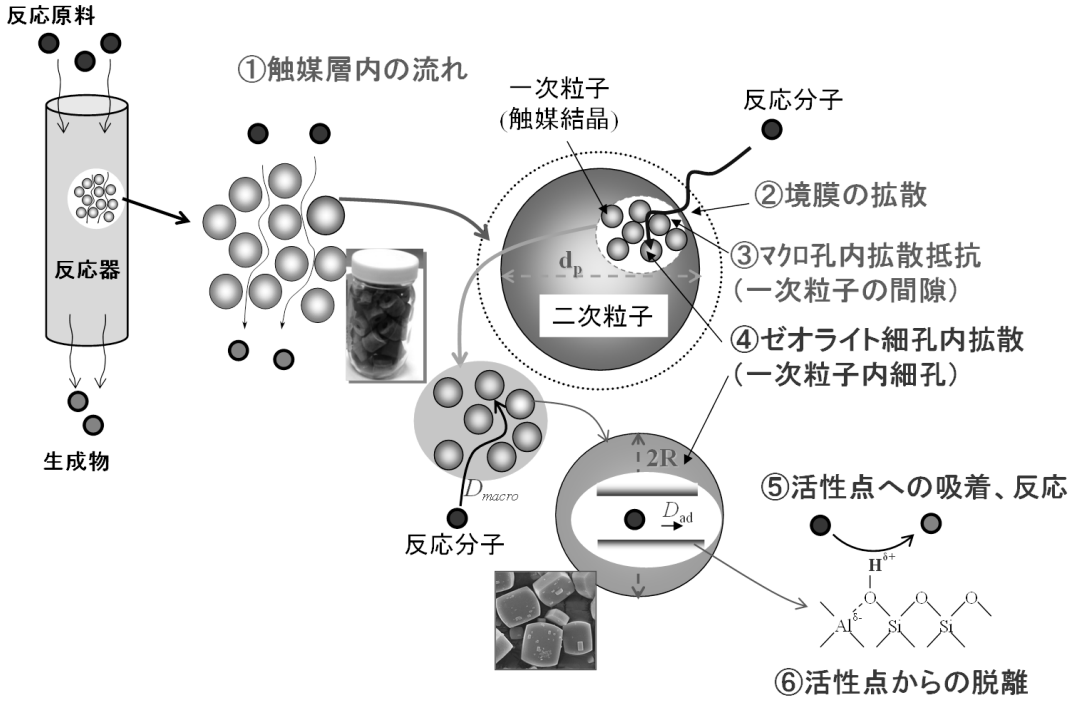


Figure 1.4 Model of diffusivity of reactants within zeolite catalyst

1.2.2　ゼオライトの結晶サイズ

1.2.2.1　ゼオライトの結晶サイズがもたらす問題点とその解決法

一般的に合成されるゼオライトの結晶サイズは，数百 nm から数 μm であり，そのゼオライトの細孔径（0.4-0.8 nm）に比べてはるかに大きい．そのため，結晶サイズの大きなマクロサイズのゼオライト結晶を触媒反応に用いた場合，原料分子の拡散が

反応を支配する拡散律速となり易い．また，ゼオライトの反応活性は，細孔内での拡散抵抗の影響を受けやすく，細孔入口近傍でのコーク析出により細孔が閉塞することで活性が劣化するという問題がある．これは，拡散の活性化エネルギー（5-30 kJ/mol）が反応の活性化エネルギー（50-150 kJ/mol）と比較して小さいことから，拡散速度の温度依存性は小さいことが分かる．そのため，固体酸触媒としてゼオライトを用いた場合では，反応速度を大きくする為に反応温度を上げると，ゼオライトの活性点上での反応よりもゼオライト結晶内における原料・生成物分子の拡散が反応を支配する拡散律速状態になり易い[16-22]．この拡散律速下では，反応物質と活性点との接触時間に分布が生じ，細孔内部へ反応物質が拡散しにくくなる．そのため，吸着・反応はゼオライト結晶外表面，および細孔入口近傍の酸点が関与するのみとなり，ゼオライトの大きな特徴である分子篩能が有効に機能しない．さらにコーク析出による結晶外表面の細孔閉塞が生じ，触媒活性が低下するなどの問題が生じる（Fig1.5).

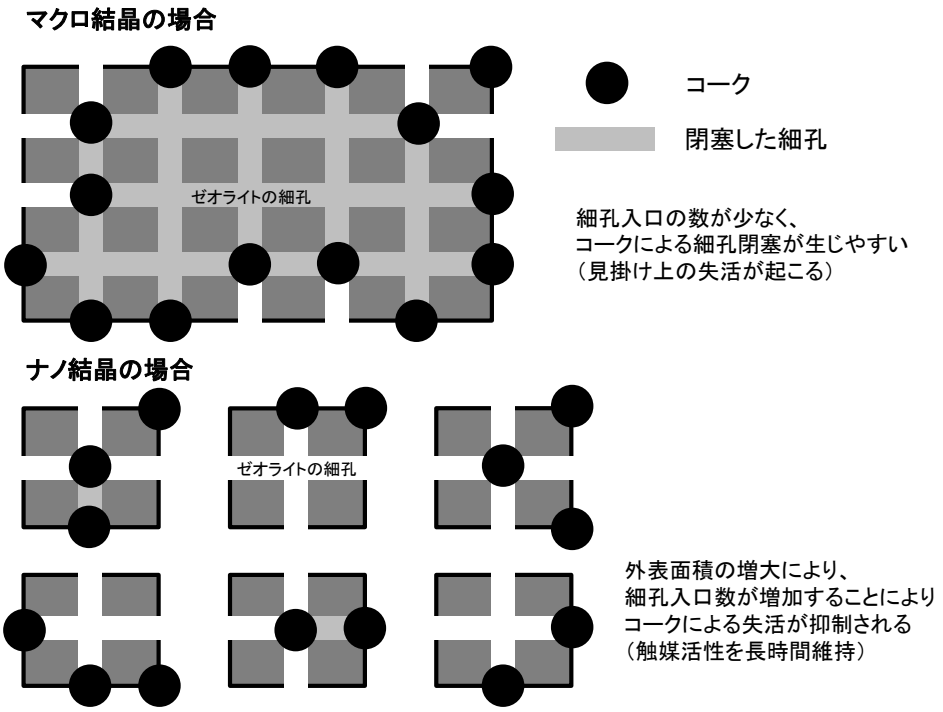


Figure 1.5 Dcreasing in crystal size suppressed to deactivation due to coke deposition

これらの問題を解決する為には，結晶内ミクロ孔における原料分子の拡散の影響を低減する必要がある．それを達成する手法として，ゼオライト結晶内にメソ孔を形成する方法 [20-23]，あるいは結晶サイズがナノオーダーのゼオライト（以下，ゼオライトナノクリスタルと表記）を合成する方法 [24-41] などが挙げられる．特に，ゼオライトナノクリスタルは，大きな外表面積と分子篩能を有しながら拡散抵抗を無視小にでき，ナノクリスタルすべてを反応領域として用いることができるので，構造性を利用した分子篩能と触媒の性質を最大限に利用できる構造性触媒としての利用ができると考えられる．さらに，ゼオライト触媒による構造性触媒は無機材料の固体である為，耐熱性を有し再利用可能であるという特性を有する．

1.2.1.2　ゼオライトナノクリスタルの開発

・従来のゼオライト合成法

ゼオライトは多くの場合，高温高圧の水の存在下で行われる「水熱合成法」と呼ばれる方法で合成される．ゼオライトを合成する際の原料には，通常シリカ源（ケイ酸ナトリウム，コロイダルシリカ，ヒュームドシリカ，アルコキシドなど），アルミナ源（水酸化アルミニウム，アルミン酸ナトリウム，アルコキシドなど），鉱化剤（アルカリ金属の水酸化物，たとえば，水酸化ナトリウム，フッ化物など）および水が含まれる．合成容器としては密閉型圧力容器が用いられる．Si や Al はゼオライト骨格を構成する成分であり，鉱化剤はこれら金属成分を水中に溶解させる役割がある．また，鉱化剤に含まれるカチオンは，最終的に骨格の持つ負電荷を打ち消す役割を果たす．基本的に，Si/Al 比の大きな高シリカゼオライトを合成する場合には，OSDA（構造規定剤）とよばれる比較的かさ高い有機化合物が加えられる．ゼオライトは多くの場合，準安定相として合成される為，平衡論のみで生成物を議論することが出来ず，生成物は温度や原料組成のみならず，原料の種類や形態，混合の仕方，pH，撹拌条件などさまざまな因子の影響を受ける．ゼオライトの合成過程は，ナノレベルでの核発生とその後の結晶成長に分けて考える必要があり，核発生および結晶成長のいずれに関しても，1）液相を経由して前駆体が輸送されるメカニズム，2）ヒドロゲルが直接固体に転移するメカニズム

の二つが提案されている [42]．通常の合成方法では，核発生と結晶成長が同時に進行することから，マクロクリスタルが形成しやすく，粒子分布が広くなる．

・ゼオライトナノクリスタルの合成法

ゼオライトナノクリスタルを合成する手法として，水熱合成時の水熱合成温度や合成時間などによって粒子径を制御する研究が行われてきた [24，25]．これらの要素から，通常の水熱合成においても反応初期で反応を停止する（結晶成長を抑制する）ことでゼオライトナノクリスタルの合成が可能である．しかし，粒子径分布が広く，均一なナノ粒子を得ることは難しい．これまでに，MFI 型 [26-35]，MOR 型 [36]，BEA 型 [37-41]，LTA 型 [43-45]，FAU 型 [47-48] など多くのゼオライトナノクリスタルの合成に関する報告がされている．ゼオライトナノクリスタル合成の報告として，シリカ粒子を含むテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液から 50-100 nm のシリカライトが合成可能であると報告されている [49]．またカーボンブラックのメソ孔内で結晶化を行い，カーボンブラックを焼成することでナノクリスタルを回収するという手法も報告されている [50]．しかし，これらの手法では合成時間が長く，ナノクリスタルの収率が低いなどの問題点が挙げられる．近年，ゼオライトをビーズミル粉砕処理によりナノサイズ化させた後、非晶質化した部分を水熱合成処理により再結晶化させることで、結晶性の高いゼオライトナノクリスタルを合成する方法が開発された [51-56]．トップダウンによる合成法はほとんど例が無いことから，今後は合成可能なゼオライト種の多様化や大量生産法の確立が期待される．

単分散微粒子の生成に関しては，コロイド科学における基礎的な考察を進める上で多くの研究がなされてきた．その中の 1 つに，現在も単分散微粒子生成の重要な指針として LaMer モデルがある [57，58]．Fig. 1.6 に LaMer モデルの概念を示す．これは，単分散の粒子を生成する為の条件として，粒子の生成過程における核発生期と成長期の分離を示したものである．Ⅰ期の核未発生期を経て，Ⅱ期の溶質濃度が臨界過飽和域（Cc）以上になると，核が発生し核生成と核成長が同時に進行する．その後，溶質濃度が臨界過飽和域（Cc）以下になると核成長が核発生速度を上回り，核成長が主に進行する．ここで，Ⅱ期の核生成とⅢ期の核成長が同時に進行した場合，極めて微細な粒

子が生成する一方で，他方では以前に生成した微粒子の成長，肥大化が生じ，結果として粒子径分布が広くなってしまう．よって，単分散微粒子を生成する為には核生成期と核成長期を分離することが重要である．一般的に，ナノ粒子は表面エネルギーが大きい為，凝集して安定化しやすいので，核生成期と核成長期を分離する為には高次の凝集を防ぐ必要がある．近年，ゼオライトナノクリスタル合成として界面活性剤を用いた合成法が注目されている [65，66]．当研究室では，界面活性剤を用いた合成法として，水/界面活性剤/有機溶媒溶液で形成される逆ミセルを新たな反応場として用いるエマルション法によるゼオライトナノクリスタルの合成に成功している [67-72]. 水/界面活性剤/有機溶媒溶液とは有機溶媒を反応系に加えて水相を不連続化し，さらに水相と油相を安定化させる為に界面活性剤を加えた系のことである（Fig. 1.7）．逆ミセル構造によるゼオライトの素単位，核の凝集抑制，油相による核と原料の分離によって核生成期と結晶成長期の分離を促すことで，ゼオライトナノクリスタルが合成される．さらに油相中で界面活性剤の作る逆ミセルに取り込まれた水相が反応場となる為，単分散で粒子径が均一なゼオライトナノクリスタルとなる．また，反応系が均一な液相系であるため取り扱いも容易である．

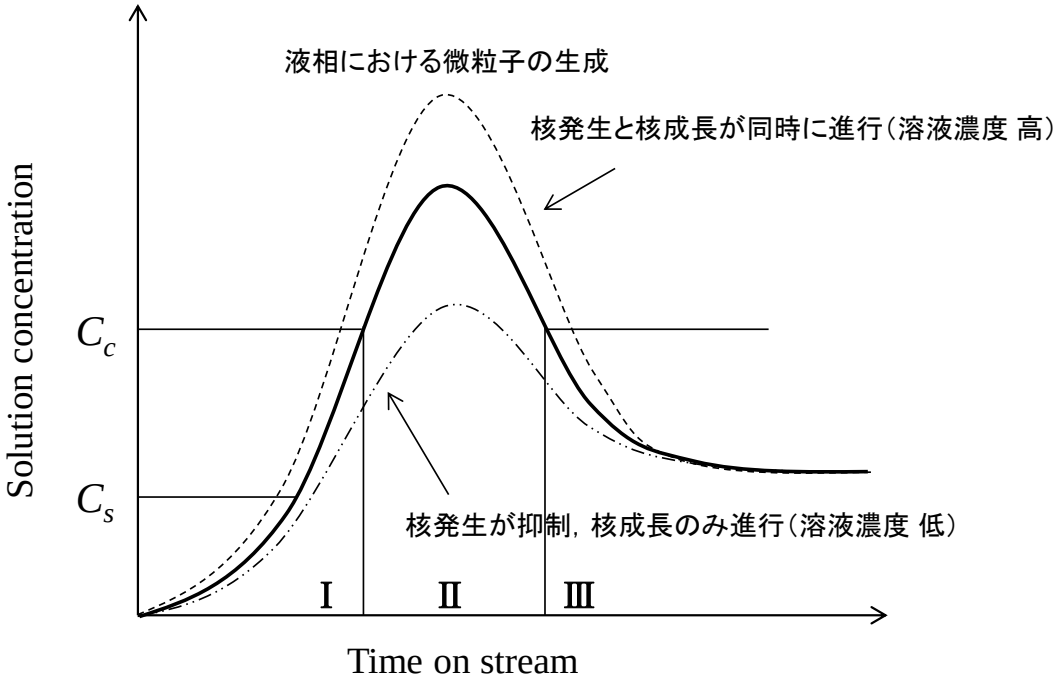


Figure 1.6 Concept of LaMer model

一方で，様々な OSDA の開発は，その構造的な特徴［59，60］や疎水性，化学安定性［61］によって，多くの新しいゼオライト構造を生み出している．特に，テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA^+）を OSDA とした MFI 構造をもつシリカ（シリカライト-1）の合成メカニズムにおいて，TPA^+ がどのように骨格構造を組織していくかが詳細に検討され，統一したメカニズムで説明されている［62-64］．さらに，ゼオライトの結晶サイズは，ゼオライトの核発生と結晶成長速度に左右されることから，これらに影響を与えるパラメータを特定することで，結晶サイズの制御が可能になる．本研究では，ゼオライトの結晶サイズ制御を指向し，ゼオライトの核発生と結晶成長速度に影響を与えるパラメータを検討する為，異なる OSDA を用いたゼオライト合成，及び合成溶液組成の最適化を実施した．さらに，エマルション法を用いての単分散ゼオライトナノクリスタル合成を実施し，様々な骨格構造を有するゼオライトナノクリスタルの合成法を確立する．

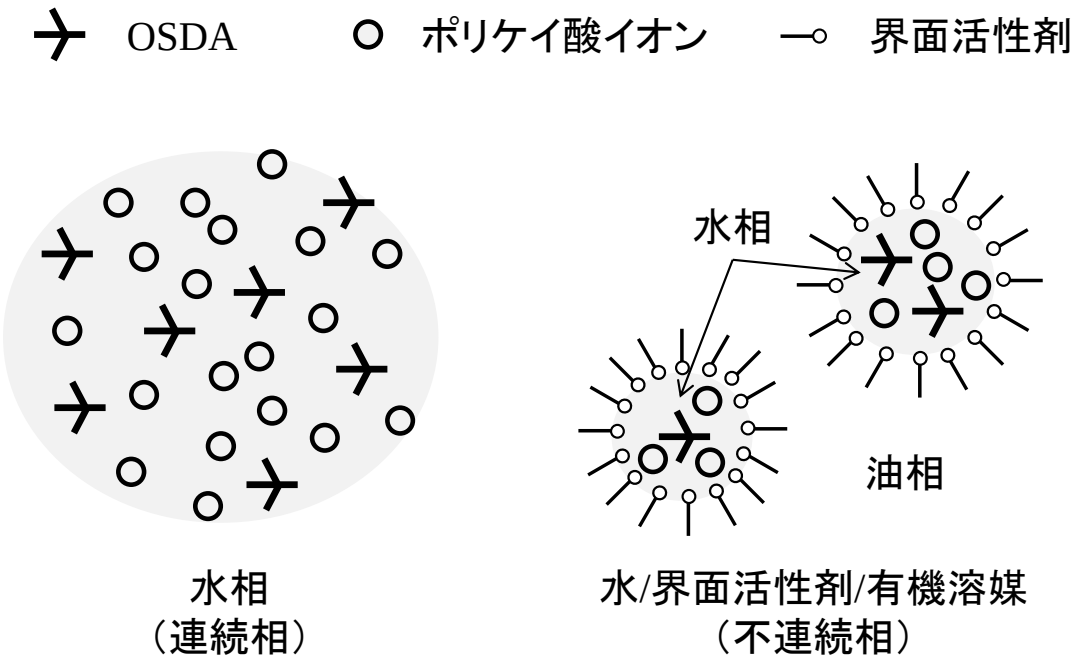


Figure 1.7 Model of zeolite synthesis with water/surfactant/organic solvent [67-72]

1.2.3　ゼオライトの酸特性

1.2.3.1　ゼオライトの酸特性がもたらす問題点とその解決法

ゼオライトを触媒として用いる際には，その固体酸性質を利用して，酸触媒として主に用いられている．ゼオライトの固体酸性質は，カチオン種や交換率，またゼオライトの結晶骨格を形成している Si/Al 比などに影響を受ける．しかし，触媒として用いる場合には，目的に応じて適当な細孔構造や結晶サイズを有するゼオライトが選ばれる為，固体酸性質は別の方法を用いて制御しなければならない．特に，ゼオライトの酸強度は，塩酸や硫酸に匹敵するほど強く，適用できる反応系を限定する．さらに，逐次反応の中間体を目的生成物とする反応系では，ゼオライトの強い酸強度は中間体生成以降の反応も容易に進行させる為，柔軟な生成物選択性が得られないなどの問題が生じる．以下に，現在用いられている主な酸特性の制御法を示す．

1）強酸点の形成

ゼオライトの固体酸性の強度は比較的強いが，さらに強い固体酸性を形成させる為には，フッ素処理が有効である．フッ素ガスにより各種ゼオライトを 60 度以下で処理するとブタン分解の触媒活性が向上する［73］．また，フッ化アンモニウムあるいは三フッ化メタンによるモルデナイト［74］及び ZSM-5［75］の処理により，クメン分解の触媒活性が増大する．この活性増加は，フッ素による脱アルミニウムとフッ化アルミニウムの生成によるルイス酸点の形成及び水酸イオンと置換したフッ化物イオンによる誘起効果でブレンステッド酸点の酸強度が強められることが原因とされている．

2）強酸点の被毒

ゼオライト触媒に高選択性を発揮させる為には，望ましくない二次的な反応を抑制することが有効であり，その一つに，強い酸点を被毒させることが提案されている．プロトン型 ZSM-5 を触媒に用いると，メタノールから低級オレフィンを経由して，ガソリン留分の炭化水素が得られることが知られている．ZSM-5 をリン酸で処理すると，反応中間体である低級オレフィンを選択的に合成することが出来る［76］．これは，リ

ン化合物が ZSM-5 のブレンステッド酸点と反応して，リン酸塩を形成し，酸点は増加するが酸強度が低下する為である (Fig. 1.8)．他にも，プロトンを他のアルカリ金属でイオン交換することにより，酸特性を制御する手法も提案されており，当研究室でも，アルカリ金属でイオン交換した BEA 型ゼオライトを用いることで，アセトンからの選択的イソブテン合成に成功している [77].

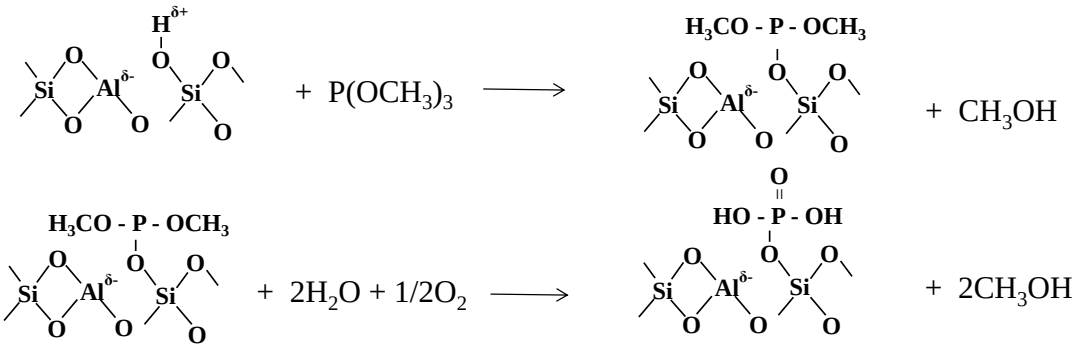


Figure 1.8 Control of zeolite acidity with phosphoric acid treatment

3) 結晶外表面酸点の選択的被毒

分子径が大きく，ゼオライトの細孔内に侵入できない有機塩を用いると，結晶外表面上の酸点だけを被毒することが出来る．各種キノリンを用いてプロトン型 ZSM-5 を被毒した結果，270 度においては，細孔内にキノリンは容易に侵入ができ，4-メチルキノリンは非常にゆっくりではあるが侵入できる．一方で，2.4-ジメチルキノリンは全く侵入できないことが明らかになっている [78]. プロトン型 ZSM-5 を 4-メチルキノリンで処理することにより，パラフィン接触分解 [79]，メタノールからの低級オレフィンの合成 [80，81] などにおいて，形状選択性の向上が認められている．この他にも，四塩化ケイ素やテトラメトキシシランによるモルデナイトの処理によっても結晶外表面酸点が選択的に被毒される [82].

特に，逐次反応の中間体を目的生成物とする反応系においては，ⅱ)やⅲ)による酸特性制御が有効であり，当研究室でも，シラン化合物による外表面酸点の不活性化 [83，84] やアルカリ金属によるイオン交換法 [77] によって酸特性を制御することで，

アセトン転換反応やナフサ接触分解反応において，触媒の長寿命化やオレフィン選択性の向上が認められている．

1.2.3.2　メタロシリケートの開発による酸特性制御

前述したように，ゼオライトの酸特性を制御する方法としては，イオン交換法やリン酸処理，アルカリ処理による手法が一般的である．しかし，ある種の修飾ではゼオライトの複数の特性が同時に影響を受けてしまう為，酸特性のみを選択的に制御する方法が望まれている．近年，ゼオライトの骨格構造中の Al を他の原子に置き換えることにより酸特性を制御できることが報告されている（メタロシリケート）[85，86]．Al や Si に似たイオン半径や化学的性質をもつ元素はいくつかあるが，三次元網目構造からなるゼオライトにおいてみられる同形イオン置換から推定すると，Be，B，Ga，Cr，Fe，Ge，Ti，P などに限られる [87]．これらの元素が Al または Si を完全に置換する例は少なく，置換は少量である場合が多い．天然ゼオライトに限れば，他の元素で大幅に置換された例は少なく，ソーダライト構造のタグチュパイト [88] は Al の一部を Be で，アナルサイム構造のビゼアイトとケホエアイト [89] は Al または Si を P で置換したのが例に挙げられる程度である．ゼオライト骨格中の Si や Al の同形置換は，一般には，ゼオライト合成段階において，B や Fe 源を加える方法が採用されるが，ZSM-5 を BCl_3 で処理することにより，Al の一部を B に置き換える方法も試みられている [90]．

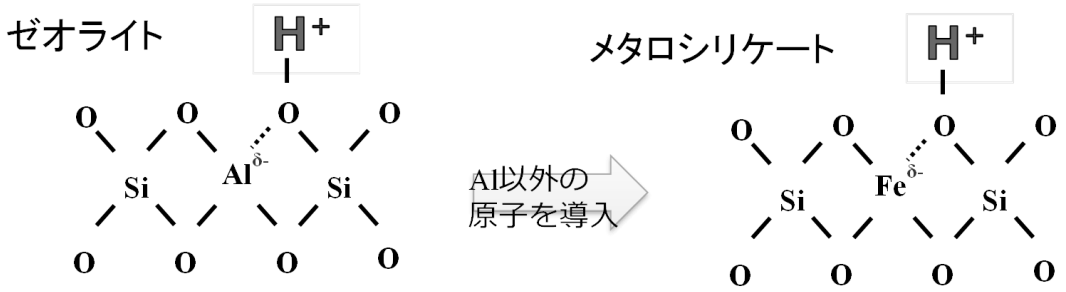


Figure 1.8 Framework structures of zeolite and metallosilicate

Al を B で同形置換した ZSM-5 については，種々のデータが蓄積されつつあり，このゼオライトの酸特性は極めて弱く [91，92]，B 原子は触媒活性に寄与しないとい

う報告もなされている [90]．一方で，Al を Fe で置換したゼオライトは，従来のゼオライト触媒と比較して酸強度を抑制できることが報告されており [91]，他の同形置換ゼオライトに比べ触媒酸点の安定性が高いことが知られている [93]．結晶性や結晶形態を変化させずに，ゼオライト骨格原子の同形置換（メタロシリケートの合成）が可能になれば，選択的なゼオライトの酸特性制御が達成される．そこで，本研究では，ゼオライト合成段階において Fe 源を加えることにより，Fe 原子を骨格内に導入した各種骨格構造のフェリシリケートを合成し，ヘテロ原子が酸特性に与える影響について検討した．

1.3　本研究の目的

ゼオライトは“固体酸性”と“形状選択性”の協奏機能を持つことから非常に有用な固体酸触媒であり，石油化学産業の様々なプロセスに利用されている．ゼオライトは活性点上での反応よりも結晶内における原料・生成物分子の拡散が反応を支配する拡散律速状態になりやすいという問題点があるが，結晶サイズを微小化したゼオライトナノクリスタルは，外表面積の増大と拡散抵抗の低減効果から，このような問題点も解決できると考えられる．一方，ゼオライトの酸特性は触媒活性に影響を及ぼす重要な要素であり，特に，逐次反応の中間体を目的生成物とする反応系においては，酸強度の抑制が有効である．そこで，ゼオライト骨格中の Si や Al の同形置換（メタロシリケートの合成）による酸強度の制御を検討した．さらに，各種骨格構造を有するゼオライトを作り分けることで，“結晶サイズ”“酸強度”“細孔径”のパラメータを同時にかつ自在に制御することで，ゼオライトの“構造的特性”と“化学的特性”の両面を考慮した触媒設計が可能となる．本研究では，上記を満たすゼオライト触媒として，“メタロシリケートナノクリスタル”を提案し，得られた触媒を反応試験に展開することで，その触媒特性を評価した．また，反応系に応じたゼオライト触媒設計法を開発することで，その触媒特性を飛躍的に向上させ，既存プロセスの更なる改善や新規プロセスへの展開が見込まれる．

第 1 部 (第 2，3，4 章) では，ゼオライト触媒設計に関して，結晶サイズ・酸特性・細孔構造の制御法について述べた．現在，ゼオライト触媒の中でもっとも消費量の多く，FCC 触媒に用いられている“FAU 型ゼオライト”，芳香族化合物のアルキル化プロセスなどにおいて，「環境調和型プロセス」への転換に大きな役割が期待されている“MTW 型ゼオライト”，そして，その形状選択性から，多くの革新的プロセスを生み出した“MFI 型ゼオライト”の 3 種のゼオライトに注目し，これら細孔構造の異なるゼオライトにおいて，ナノクリスタル合成法を確立した．細孔構造の異なるゼオライトナノクリスタルを開発することで，分子篩能を最大限活用した構造性触媒の高機能化につながり，反応場の空間を制御したゼオライト設計が可能になる．さらに，MTW 型及び MFI 型ゼオライトにおいては，骨格に Fe 原子を取り込んだフェリシリケートの合成を実施した．第 2 章では，構造規定剤フリー条件下での FAU 型ゼオライトの結晶サイズ制御法について述べた．ゼオライトの核発生と結晶成長に及ぼすパラメータを特定することで，結晶サイズの制御を可能とした．第 3 章では，構造規定剤種による MTW 型ゼオライトの結晶サイズ制御法について述べた．構造規定剤種により，核発生と結晶成長速度を制御することで結晶サイズ制御を可能とした．さらに，構造規定剤種による結晶形態制御法を，MTW 型骨格を有するメタロシリケートの合成に応用し，MTW 型メタロシリケートナノクリスタルを開発した．第 4 章では，水/界面活性剤/有機溶媒溶液を反応場として用いたエマルション法による MFI 型ゼオライトナノクリスタル合成について述べた．MFI 型骨格を有するメタロシリケートの合成にエマルション法を適用することで，ゼオライトナノクリスタルを得た．また，同法がヘテロ原子によらず有用なナノクリスタル合成法であることを明らかとした．骨格に導入されたヘテロ原子種が酸特性に及ぼす影響を *ac*-NH_3-TPD 法，及び FT-IR 法を用いて検討した．このように，第 1 部では，結晶サイズ・酸強度・細孔構造を同時に制御した触媒設計として各種骨格構造を有するメタロシリケートナノクリスタルを提案した．

第 2 部（第 5，6，7 章）では，ゼオライト触媒を用いたアセトン転換反応とメタノール転換反応について述べた．これらの反応は，逐次的に進行し，芳香族と低級オレフィンを併産する逐次反応である．そのため，ゼオライトの合理的な触媒設計を行うことで，逐次反応を制御し，柔軟な生成物選択性を得るとともに，目的とする生成物の高

収率化が期待できる．さらに，これらの反応プロセスは，既存のナフサ熱分解に代わる新規原料からの低級オレフィン製造プロセスとして期待でき，不安定な原油やナフサの価格に依存しない安定した低級オレフィンの製造が可能になる．第 5 章では，アセトンからの選択的イソブテン製造を指向し，MFI 型ゼオライト触媒の結晶サイズや酸強度が触媒寿命や生成物選択性に及ぼす影響について検討した．第 6，7 章では，メタノールからの選択的プロピレン合成を指向し，MFI 型及び MTW 型メタロシリケートを使用し，ゼオライト触媒の結晶サイズや酸強度が触媒寿命や生成物選択性に及ぼす影響について検討した．また，ゼオライトの細孔構造の違いにより，生成物選択性を制御できることを見出した．このように，第 2 部では，第 1 部で示されたゼオライト触媒設計法を用いて，各反応系に応じた触媒設計を行うことで，その触媒特性の優位性を実証した．

1.4　参考文献

[1] 富永博雄：『ゼオライトの化学と応用』講談社（1987）

[2] 小野嘉夫，八嶋建明：『ゼオライトの科学と工学』講談社（2000）

[3] *International Zeolite Association Homepage*：http://iza-online.org/

[4] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Chem. Rev.*, **103** (2003)18

[5] M.A. Camblor, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, *Top. Catal.,* **9** (1999) 59

[6] H. Koller, A. Wolker, L.A. Villaescusa, M.J. Diaz-Cabanas, S. Valencia, M.A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.,* **121** (1999) 3368

[7] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Raja, P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Top. Catal.*, **9** (1999) 77

[8] T. Tatsumi, N. Jappar, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 7126

[9] B. Chen, Y. Huang, *J. Phys. Chem.* C, **111** (2007) 15236

[10] R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **8** (1998) 813

[11] 大竹正之，*ゼオライト*，**20**，No3 97 (2003)

[12] D.H. Strmont, *Oil & Gas J.*, **66** (14) (1968) 104

[13] C. J. Plank, *ACS Symposium Series,* 222 (1983) 253

[14] R.J. Argauer, G.R. Landolt, *US Patent*, 3702886 (1972)

[15] P.B. Weisz, *ACS Symposium Series,* 738 (2000) 28

[16] S.B.Pu, T.Inui, *Zeolites*, **17** (1996) 334

[17] T. Masuda, *Catal. Surv. Asia,* **7** (2003) 133

[18] T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46** (2003) 281

[19] Y. Fujikata, T. Masuda, H. Ikeda, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **21** (1998) 679

[20] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Chem. Lett.,* (2000) 882

[21] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A Gen.,* **219** (2004) 33

[22] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijin, J. Perez-Ramirez, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **69** (2004) 29

[23] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijin, J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem. B,* **108** (2004) 13062

[24] A.E. Person, B.J. Schoeman, J. Stere, J.E. Otterstedt, *Zeolites*, **14** (1994) 557

[25] L. Qinghua. B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **40** (2000) 53

[26] W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, S.C. Larsen, *Langmuir,* **20** (2004) 4696

[27] C.S. Tasy, A.S.T. Chiang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **26** (1998) 89

[28] R. Ravishankar, C. Kirschock, B.J. Schoeman, P. Vanoppen, P.J. Grobet, S. Storck, W.F. Maier, J.A. Martens, F.C. Deschryver, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B,* **102** (1998) 2633

[29] V.R. Choudhary, A.K. Kinaga, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72** (1998) 176

[30] S. Mintva, V. Valtchev, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **55** (2002) 171

[31] L. Qinghua. B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **43** (2001) 51

[32] P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, P.D. Angel, L. Bucio, J.M. Dominguez, *J. Phys. Chem.* C, **111** (2007) 2368

[33] S. Kumar, T.M. Davis, H. Ramanan, R.L. Penn, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 3393*

[34] K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.,* **60** (2006) 2158

[35] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **145** (2011) 165

[36] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **67** (2004) 19

[37] S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knozinger, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **90** (2006) 237

[38] X. Ji, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, T. Dou, J. Wang, *Chem. Lett.,* **33** (2007) 171

[39] B. Modhera, M. Chakraborty, H.C. Bajaj, P.A. Parikh, *React. Kinet. Mech. Catal.,* **99** (2010) 421

[40] B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, H.C. Bajaj, *Chem. Lett.*, **132** (2009) 168

[41] B. Modhera, M. Chakraborty, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *Petrol. Sci. Tecnol.*, **27** (2009) 1196

[42] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4** (1992) 756

[43] S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *SCIENCE*, **283** (1999) 958

[44] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M.E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **5** (1996) 381

[45] Y. Pan, M. Ju, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, *Chem. Comm.*, **46** (2009) 7233

[46] Brett A. Holmberg, huanting Wang, Joseph M. Norbeck, Yushan Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **59** (2003) 13-28

[47] W. Fan, K. Morozumi, R. Kimura, T. Yokoi, T. Okubo, *Langmuir,* **24** (2008) 6952

[48] E.P. Ng, J.M. Goupil, A. Vicente, C. Fernandez, R. Retoux, V. Valtchev, S. Mintova, *Chem. Mmter.,* **24** (2012) 4758

[49] V.P. Valtchev, A. Faust, J. Lezervant, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68** (2004) 91

[50] K. Tang, Y. Wang, L. Song, L. Duan, X. Zhang, Z. Sun, *Mater. Lett.*, **60** (2006) 2158

[51] T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, *Cryst. Growth. Des.,* **11** (2011) 5153

[52] T. Wakihara, K. Sato, G. Sankar, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, K. MacKenzie, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **136** (2010) 92

[53] T. Wakihara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.,* **11** (2011) 955

[54] K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, J. Tatami, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, **119**(2011) 605

[55] T. Wakihara, K. Sato, K. Sato, J. Tatami, S. Kohara, K. Komeya, T. Meguro, *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, **120** (2012) 341

[56] K. Sato, T. Wakihara, S. Kohara, K. Ohara, J. Tatami, A. Endo, S. Inagaki, I. Kawamura, A. Naito, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 25293

[57] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847

[58] H.Q. Wang, T. Nann, *ACS Nano*, **3** (2009) 3804

[59] G.S.Lee, Y. Nakagawa, S.J. Hwang, M.E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S.I. Zones, *J. Am. Chm. Soc.,* **124** (202) 7024

[60] P. Wagner, Y. Nakagawa, G.S. Lee, M.E. Davis, S. Elomari, R.C. Medrud, S.I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.,* **122** (2000) 263

[61] 窪田好浩，杉義弘，*ゼオライト*，**17**，(2003) 147

[62] S.L. Burkett, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.,* **98** (1994) 4647

[63] S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.,* **7** (1995) 920

[64] S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.,* **7** (1995) 1453

[65] S.P. naik, J.C. Chen, Anthony S.T. Chiang, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **54** (2002) 293

[66] S. Lee, C.S. Carr, D. F. Shantz, *Langmuir,* **21** (2005) 12031

[67] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.,* **33** (2004) 1040

[68] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **9** (2009) 612

[69] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, *Top. Catal.*, **52** (2009) 865

[70] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42** (2009) 162

[71] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **141** (2011) 167

[72] T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Surv. Asia,* **16** (2012) 148

[73] B.M. Lok, F.P. Gortseme, C.A. Messina, H. Rastelli, T.P.J. *Izod, Intrazeolite Chemistry, ACS Symp. Ser.,* **218** *Am. Chem. Soc.*, (1983) 41

[74] K.A. Becker, s. Kowalak, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I,* **81** (1985) 1161

[75] K.A. Becker, K. Fabianska, S. Kowalak, *Proc. Intern. Symp. Zeolite Catal.,* (1985) 63

[76] W.W. Kaeding, S.A. Butter, *J. Catal.*, **61** (1980) 155

[77] T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Today.* **164** (2011) 158

[78] S. Namba, S. Nakanishi, T. Yashima, *J. Catal.,* **88** (1984) 505

[79] J. A. Anderson, K. Foger, T. Mole, R.A. Rajadhyaksha, J. V. sanders, *J. Catal.,* **58** (1979) 114

[80] E. Kikuchi, S. hatanaka, R. Hamana, Y. Morita, *石油学会誌*, **25** (1982) 69

[81] T. Inui, K. Fukuda, N. Morinaga, Y. Takegami, *石油学会誌*, **27** (1984) 188

[82] 丹羽幹，加藤智，森本正二，服部忠，村上雄一，*触媒,* **25** (1983) 371

[83] T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A. Gen.,* **403** (2011) 183

[84] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **475** (2014) 127

[85] M. A. Asensi, A. Corma, A. Martínez, M. Derewinski, J. Krysciak, S. S. Tamhankar, *Appl. Catal. A Gen.*, **174** (1998) 163-175.

[86] Z. Gabelica, S. Valange, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **30** (1999) 57-66.

[87] R.M. Barrer, *Proc. of 6th int. Zeolite Conf, Butterworths*, (1983) 870

[88] M. Dano, *Acta. Cryst.*, **20** (1966) 812

[89] D. McConnell, *Min. Mag.,* **33** (1964) 799

[90] E.G. Derounane, L. Baltusis, R.M. Dessau, K.D. Schmitt, *in Catalysis by Acids and Bases, Elsevier* (1985) 135

[91] C.T.W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.,* **89** (1985) 1569

[92] K.F.M.G. Scholle, A.P.M. Kentgens, W.S. Veeman, P. Frenken, G.P.M. Van der Velden, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984)5

[93] M. Tielen, M. Geelen, P.A. Jacobs, *Proc. Intl. Symp. Zeolite Cat.,* (1985) 1

第１部

結晶サイズと酸特性に基づいた
ゼオライトの触媒設計

第 2 章

構造規定剤フリー条件下での FAU 型ゼオライトの結晶サイズ制御

2.1　緒言

FAU 型ゼオライトは 0.74 nm 程度の比較的大きな細孔径を有しており，12 員環が 4 個，4 員環が 12 個，6 員環が 8 個から構成されている．FAU 型ゼオライトは，Fig. 2.1 に示されるソーダライト・ケージと呼ばれるユニットの結合により構成されており，それぞれの結合の仕方により，FAU 型以外にも，ソーダライト，A 型ゼオライトが形成される．FAU 型ゼオライトに含まれる X 型，Y 型の違いは化学組成のみで，骨格トポロジーは同一である. FAU 型ゼオライトは 12 員環同士が 3 方向に交差した「三次元細孔」をもち，公差部の広い空孔のために，骨格密度が低くなり，そのため嵩高い吸着質に対して有用性が高い．なかでも希土類交換による FAU 型ゼオライトは，高い水熱安定性をもち, ガソリン選択性が高いというゼオライト含有接触分解触媒の卓越した性能を発揮することから，今日においても FCC 触媒として利用されている [1].

一方で, ゼオライトは，工業用触媒や吸着剤として 0.2~10 μmの結晶サイズのものが使用されており, ミクロ孔における高選択率が必要なときには結晶サイズの大きいものが用いられる．しかし，反応活性は細孔内での拡散抵抗の影響を受けやすく，さらには細孔入口近傍でのコーク析出により細孔が閉塞することで, 活性が劣化するという問題がある．結晶サイズの微小化は，高い表面積や速い物質移動速度を与えることから，これらの問題を解決できる．これまで，FAU 型ゼオライトナノクリスタルの合成に関する研究は，多く為されているが，その多くは有機構造規定剤（OSDA）を用いる方法である [2]．しかし，OSDA は非常に高価であり，原料コストの大部分を占めることや, 焼成時に有害なガスを発生するなど, 環境負荷に与える影響が大きい. そのため, OSDA フリー条件下での FAU 型ゼオライトナノクリスタルの合成が望まれており，多くの研究者によって研究されている [3，4]．しかし，OSDA フリー条件下での FAU 型

ゼオライトの合成には，合成溶液を低温（4 度以下）に保持する必要があるなどの合成の煩雑さ［5，6］や，結晶性が不十分であるなどの問題を抱えている．そこで，OSDA を用いない条件下かつ簡便な合成法で，結晶性の高い FAU 型ゼオライトナノクリスタルを得ることを目的とし，ゼオライトの合成条件が結晶サイズや結晶性に及ぼす影響について検討した．

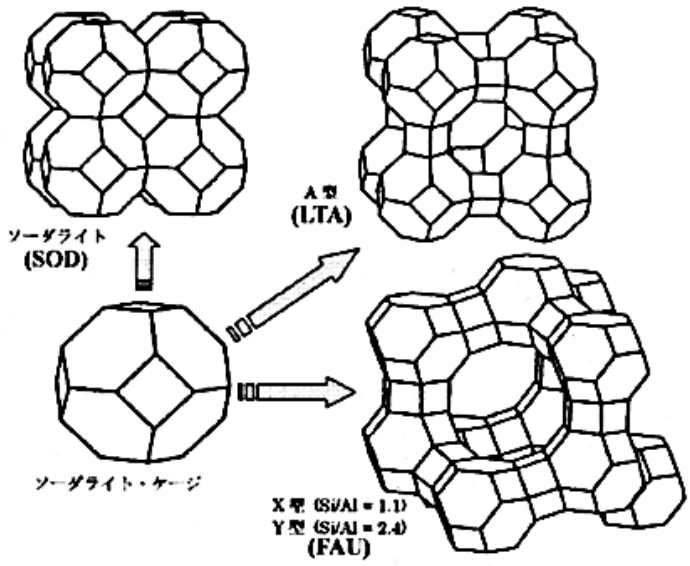


Figure 2.1 Zeolite framework structure

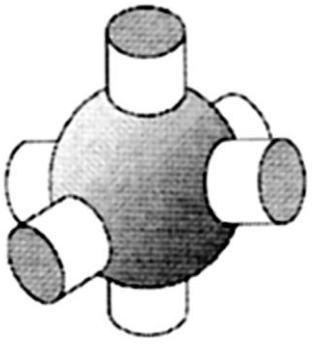


Figure 2.2 Image of pore structure of FAU zeolite

ゼオライトの結晶サイズは，核生成速度と結晶成長速度に依存しており，核生成が優位な条件では，結晶サイズは小さくなる [7]．ゼオライト合成に用いられるカチオン源である Na は，ゼオライト合成において，鉱化剤として核生成に寄与する為，ゼオライト前駆体の生成を促進させる．一般的に，高 NaOH 濃度条件でゼオライト合成を実施すると，結晶サイズの小さなゼオライトが合成される [8, 9]．一方で，高 NaOH 濃度条件下では，OH 濃度の上昇により，高アルカリ性条件となる．非常に高いアルカリ性は，生成したゼオライト核の再溶解や結晶構造の崩壊を引き起こし，結晶性の低下を招く．そのため，高結晶性を有する FAU 型ゼオライトナノクリスタルを合成する為には，核生成の促進と核の安定化を両立することが不可欠である．

当研究室では，油中水滴型マイクロエマルションを新たな反応場とした合成法（マイクロエマルション法）を考案し，MFI 型，MOR 型，BEA 型ゼオライトのナノサイズ化に成功しており [10-12]，界面活性剤が合成溶液中のゼオライト前駆体や核に吸着することで，核の安定化をもたらすことを見出している．ゼオライト核の再溶出を抑制することで，核生成の促進と結晶性の向上が認められる．そこで，界面活性剤のゼオライト核への吸着による安定化効果を，高結晶性の FAU 型ゼオライト合成に応用した．高結晶性のナノオーダーの FAU 型ゼオライトを合成する為には，低アルカリ性条件下で, Na カチオン濃度を変化させる必要がある. そこで, 臭化ナトリウム（NaBr）を Na カチオン源として新たに用いることで，高結晶性を有する FAU 型ゼオライトナノクリスタルの合成を検討した．

2.2　実験方法

2.2.1　構造規定剤フリー条件下での FAU 型ゼオライトの合成

FAU 型ゼオライトは水熱合成法により合成した．Si 源としてコロイダルシリカ，Al 源としてアルミン酸ナトリウム，アルカリ源に水酸化ナトリウムを用い，そして蒸留水を混合した水溶液を調製した．カチオン源として，臭化ナトリウムを用い，合成溶液中の Na 濃度を変化させた．また，界面活性剤には，ポリオキシエチレン(n)オレイルエーテル（以降，O-n と表記）を用いた．これらの原料を含む水溶液をオートクレ

ーブに移し，388 K，1 day の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K，24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から不純物を完全に除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の条件で焼成した．

得られた試料の構造解析は，X 線回折（XRD，JOEL JDX-8030）で行った．試料の表面積と細孔容積は，77 K での窒素吸脱着（BELSORP mini BEL Japan）によって分析した．試料の元素分析には，蛍光 X 線回折（XRF，Rigaku Supermini 200）を用いた．試料の結晶形態は，走査型電子顕微鏡（FE-SEM，JEOL JSM-6500F）を用いて観察した．

2.3　結果と考察

2.3.1　NaOH 濃度が結晶構造に及ぼす影響

ゼオライト合成溶液中のアルカリ性は生成物の特性に大きな影響を及ぼすことから [13]，NaOH 濃度が FAU 型ゼオライトの合成に与える影響について検討した．合成溶液中の Si/Al 比は 5.0，Si 濃度は 1.0 mol/L とした．水酸化ナトリウムの添加量によって，NaOH 濃度を 0.5～2.4 mol/L まで変化させた．このときの Na/Al 比は 3.5~13.0 であった．界面活性剤を添加する場合は，Si と界面活性剤の親水部の比（CH_2CH_2O/Si）が 1.5 となるように界面活性剤を添加した．今回の検討では，オキシエチレンユニット数が 15 である，O-15 を用いた．合成溶液組成と得られた試料の特性評価を Table 2.1 に示す．

Fig. 2.3 に合成溶液に界面活性剤を添加せずに合成して得られた試料の XRD パターンを示す．NaOH 濃度が 0.5 と 2.4 mol/L のとき，FAU 型ゼオライトの形成は認められなかった．NaOH 濃度が 0.5 mol/L の条件下では，アモルファスが形成されたことから，アルカリ性が低く，Si や Al 源の溶液中への溶解が不十分であり，ゼオライト前駆体や核の形成が生じなかったと考えられる．一方で，NaOH 濃度が 2.4 mol/L の条件下では，FAU 型に対応しない XRD パターンが検出された．これは，アルカリ性が高く，形成されたゼオライト前駆体や核が再溶出し，FAU 型の結晶構造が形成されな

かった, もしくは形成されたゼオライト結晶が崩壊したと考えられる. これより, NaOH 濃度が 0.75~2.0 mol/L の条件で FAU 型ゼオライトの合成が可能であることが明らかとなった．これは，NaOH 濃度が 0.75mol/L に達すると，ゼオライト核が生成し始め，2.0 mol/L を超えるとゼオライト核や結晶構造の崩壊が生じることを示している. また, 界面活性剤として O-15 を添加した場合でも，結晶構造の変化に違いは認められなかった．しかしながら，結晶構造に変化はないにもかかわらず，得られた試料の結晶性には界面活性剤の添加による顕著な違いが確認された.

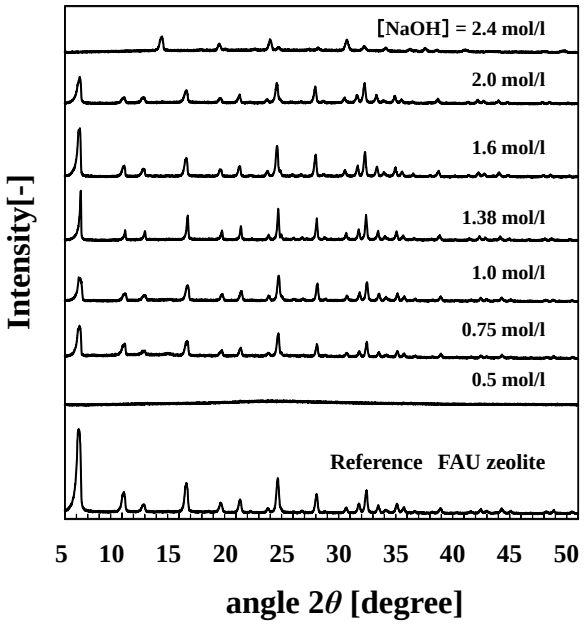


Figure 2.3 X-ray diffraction patterns of obtained samples at different NaOH concentration condition without surfactant addition

Fig. 2.4 に NaOH 濃度が 1.0 及び 1.6 mol/L の条件で合成した試料の窒素吸着等温線を示す．NaOH 濃度が 1.0 mol/L の条件で合成した場合では，O-15 の添加により，ミクロ孔への吸着量の増加が認められる．これは，合成溶液中の O-15 がゼオライト前駆体や核に吸着し，安定化させたことで，ゼオライトの結晶形成が促進されたことに起因している．一方で，NaOH 濃度が 1.6 mol/L の条件で合成した場合では，O-15 の添加により，ミクロ孔への吸着量は減少した．NaOH 濃度が 1.6 mol/L の場合では，O-15 を合成溶液に添加した後に，十分に撹拌を行っても，O-15 は完全に溶解せず，溶液中に残存していたことが確認された（Fig. 2.5 参照）．これより，溶液に溶解せず残存

した O-15 が結晶生成を阻害し，非晶質のアモルファスの形成を促したと考えられる．Fig. 2.6 に，合成溶液の NaOH 濃度と得られた試料のミクロ孔容積の関係を示す．得られた試料のミクロ孔容積は合成溶液の NaOH 濃度に依存しており，O-15 を添加せずに合成した場合では，ミクロ孔容積は NaOH 濃度の増加により向上し，NaOH 濃度が 1.6 mol/L の時に最大で，0.32 m^3/g を示した．一方で，O-15 を添加して合成した場合では，NaOH 濃度が 1.0 mol/L の時に最大で，0.32 m^3/g を示した．このように，界面活性剤の添加によるゼオライト核の安定化効果は，明らかに NaOH 濃度に影響を受けていることが示された．

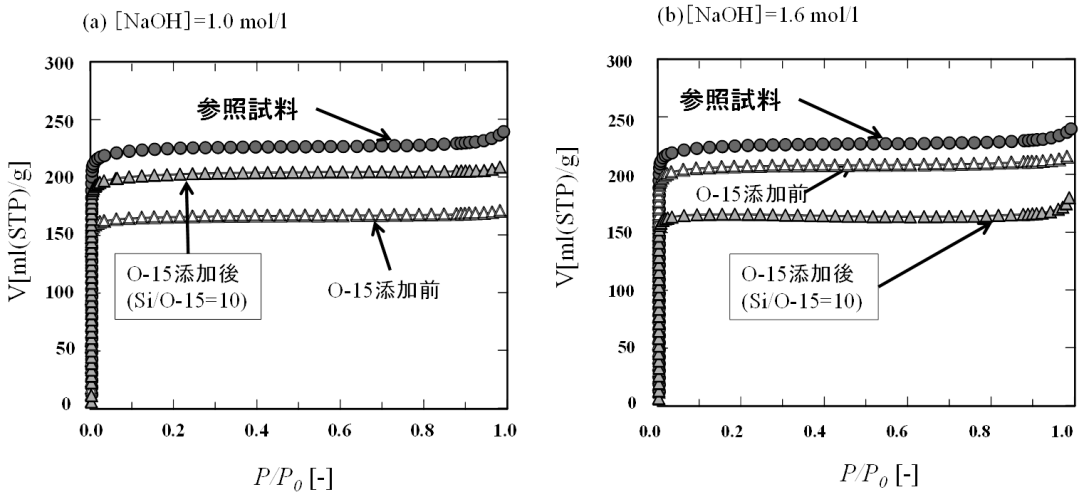


Figure 2.4 N_2 adsorption isotherm of the prepared FAU zeolite
(NaOH concentration: (a) 1.0 or (b) 1.6 mol/L)

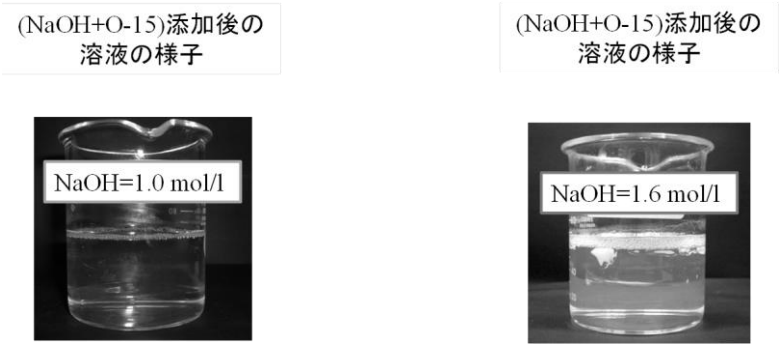


Figure 2.5 Appearance of synthesis gel after O-15 addition
(NaOH concentration: (a) 1.0 or (b) 1.6 mol/L)

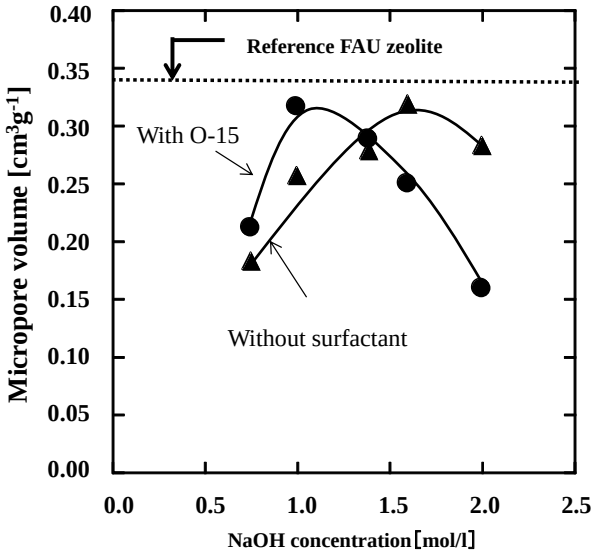


Figure 2.6 Effect of NaOH concentration on micropore volume of FAU zeolites samples, calculated by t-plot method.
(Circle: with O-15, Triangle: without O-15)

Fig. 2.7 に，O-15 を添加せずに合成して得られた試料の SEM 像を示す．これより，得られた試料の結晶サイズは NaOH 濃度に依存しており，NaOH 濃度が 2.4 mol/L のとき結晶サイズは 1 μm 以下のナノオーダーの結晶であることが確認された．NaOH 濃度の増大による，結晶サイズの減少は，Na カチオン濃度の増加もしくはアルカリ性の増大が核生成の促進に影響を及ぼしたことが示唆される．しかしながら，さらなる NaOH 濃度の増加は過度のアルカリ性条件となる為，結晶構造の崩壊を招くことから，これ以上の結晶サイズの微小化は困難である．そこで，Na カチオン濃度が結晶サイズに及ぼす影響を検討する為，合成溶液に臭化ナトリウムを添加することで，アルカリ性を一定としながら Na カチオン濃度を変化させた．また，Fig. 2.6 より，NaOH 濃度が 1.6mol/L 以下の条件では, O-15 の添加により結晶性が向上することが見出されている．そこで，NaOH 濃度が 1.0mol/L の条件で以降の検討を行い，高結晶性を維持した FAU 型ゼオライトの結晶サイズの微小化について検討した．

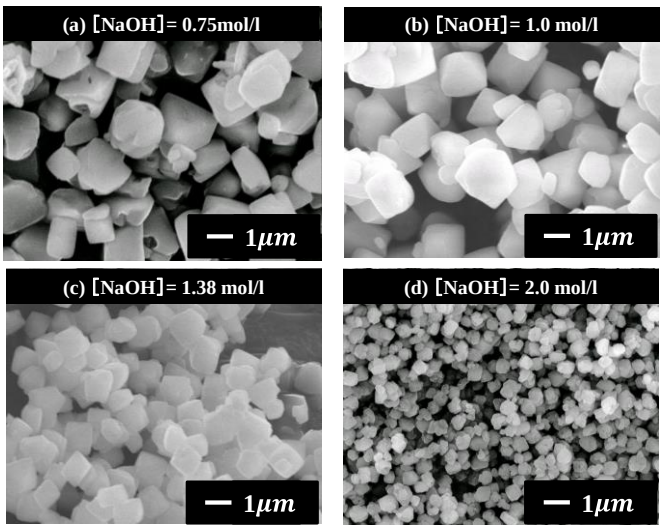


Figure 2.7 SEM phonograph of obtained samples without O-15 addition (NaOH concentration: (a)[NaOH] = 0.75, (b) 1.0, (c) 1.38, and (d) 2.0 mol/L)

Table 2.1 Composition of synthesis gel and characteristics of products

Run	Si/Al ratio (gel)	Na/Al ratio (gel)	[NaOH]	Surfactant	Phase	Si/Al ratio (product)	V_m [m^3/
No.1	5.0	3.5	0.5	without	amorphous	-	-
No.2	5.0	4.8	0.75	without	FAU	3.3	0.19
No.3	5.0	6.0	1.0	without	FAU	3.5	0.26
No.4	5.0	7.9	1.38	without	FAU	3.0	0.28
No.5	5.0	9.0	1.6	without	FAU	2.8	0.32
No.6	5.0	11.0	2.0	without	FAU	2.6	0.29
No.7	5.0	13.0	2.4	without	unknown	-	-
No.8	5.0	3.5	0.5	O-15	amorphous	-	-
No.9	5.0	4.8	0.75	O-15	FAU	3.1	0.21
No.10	5.0	6.0	1.0	O-15	FAU	2.9	0.31
No.11	5.0	7.9	1.38	O-15	FAU	2.7	0.28
No.12	5.0	9.0	1.6	O-15	FAU	2.6	0.26
No.13	5.0	11.0	2.0	O-15	FAU	2.2	0.16
No.14	5.0	13.0	2.4	O-15	unknown	-	-

2.3.2　界面活性剤の特性が細孔特性に及ぼす影響

2.3.1 より，低 NaOH 濃度条件では，合成溶液に O-15 を添加することで，得られた試料の結晶性が向上することを明らかとした．これは，O-15 がゼオライト前駆体や核に吸着し安定化させたことに起因していると考えられる．一方で，当研究室では，過去の研究において，界面活性剤の親水部と疎水部がゼオライト前駆体や核表面に吸着

し安定化効果をもたらすことから，親水部と疎水部のバランスがゼオライトの結晶性に影響を及ぼすことを報告している [14]．界面活性剤の親水部と疎水部のバランスとしては HLB 値が目安となり，本研究では，川上式を用いて，以下の式から HLB 値を算出した [15，16].

$$\text{HLB 値} = 7 + 11.7 \log(M_W/M_O)$$

ここで，Mw と Mo はそれぞれ，親水部と疎水部の分子量を表している．親水部鎖長が長くなるにつれて，HLB 値は増加し，界面活性剤の親水性が大きくなる．そこで，界面活性剤の特性が FAU 型ゼオライトの結晶性に及ぼす影響について検討する為，O-n の親水基鎖長の異なる界面活性剤（O-2，O-10，O-15，O-20）を用いて，ゼオライト合成を実施した．合成溶液中の Si/Al 比は 5.0，Si 濃度は 1.0 mol/L とした．界面活性剤が合成溶液中で完全に溶解するように，NaOH 濃度は 1.0 mol/L とした．Si と界面活性剤の親水部の比が一定となるように，$CH_2CH_2O/Si = 1.5$ の条件で検討を行った．合成溶液組成と得られた試料の特性評価を Table 2.2 に示す．添加した界面活性剤の HLB 値と得られた試料のミクロ孔容積の関係を Fig. 2.8 に示す. 得られた試料は，界面活性剤の種類によらず全て FAU 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示したにもかかわらず，得られた試料のミクロ孔容積は界面活性剤種に依存し，親水性の強い界面活性剤である O-10，O-15，O-20 を添加した場合，結晶性の向上が認められた．試料のミクロ孔容積は，添加した界面活性剤の HLB 値の増加に伴い向上し，O-15 に対応する HLB 値が 10-12 で最大の値を示したことから，O-15 が最適であると考えられる. これより, O-15 を添加して得られた試料についてさらなる検討を実施した. SEM を用いた結晶形態観察から，O-15 の添加により結晶サイズが減少することが確認された．Fig. 2.9 に得られた試料の結晶サイズ分布を示す．O-15 の添加により，結晶サイズ分布が小さな結晶サイズ側へとシフトし，狭い範囲に集まっていることがわかる．これは，ゼオライト核や結晶表面に吸着した界面活性剤がゼオライト核となる Si や Al 種を安定化させ，生成した核の再溶出を抑制したことで，核発生を促進させたことに起因している．合成溶液に O-15 を添加することで，結晶性の向上が認められ，結晶サイズが小さく，より均一な粒子の FAU 型ゼオライトが得られた．次に，FAU 型ゼオライトの結晶サイズを微小化する為に，Na カチオン濃度が結晶サイズに及ぼす影響について検討した.

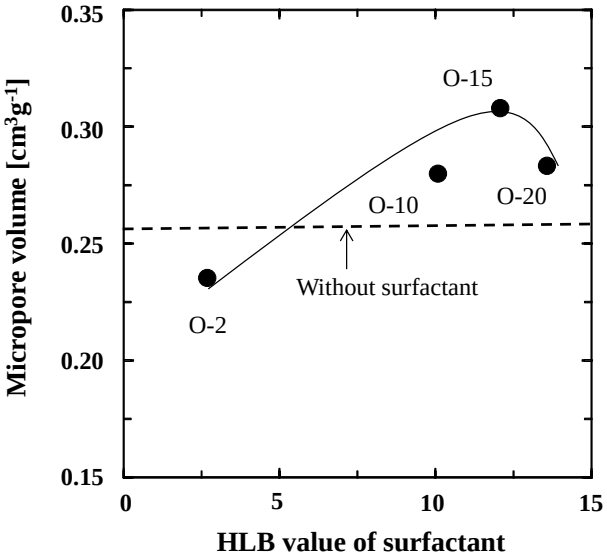


Figure 2.8 Relation between HLB value of surfactant and micropore volume of prepared FAU zeolites

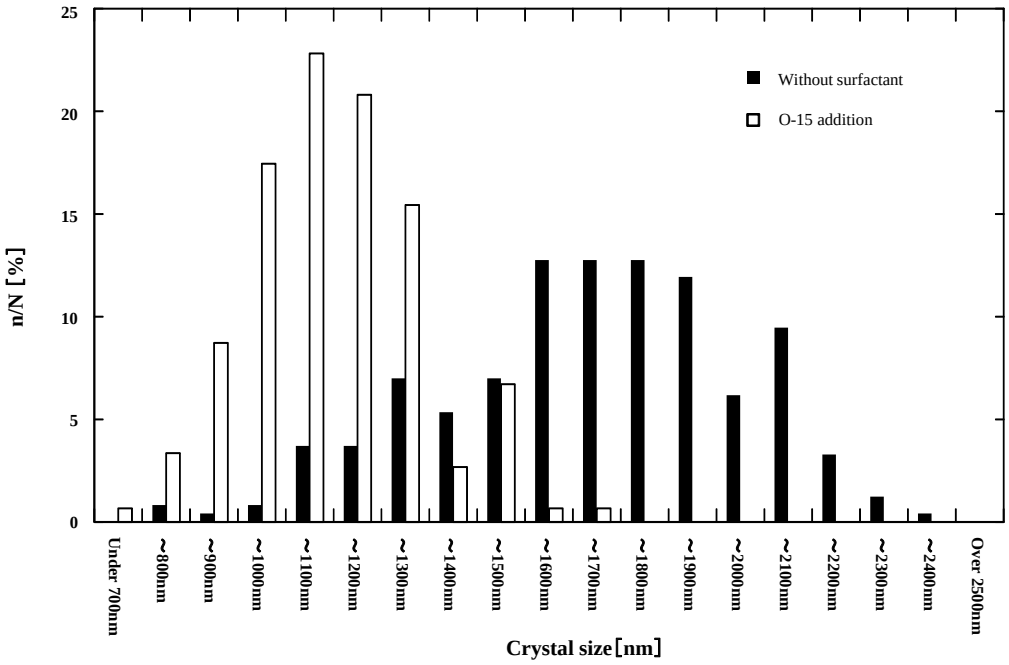


Figure 2.9 Crystal size distribution of prepared FAU zeolite

Table 2.2 Composition of synthesis gel and characteristics of products

Run	Si/Al ratio (gel)	Na/Al ratio (gel)	[NaOH]	Surfactant	HLB value	Phase	Si/Al ratio (product)	V_m [m^3/g]
No.21	5.0	6.0	1.0	without	-	FAU	3.5	0.26
No.22	5.0	6.0	1.0	O-2	2.6	FAU	2.9	0.24
No.23	5.0	6.0	1.0	O-10	10	FAU	2.8	0.28
No.24	5.0	6.0	1.0	O-15	12	FAU	2.9	0.31
No.25	5.0	6.0	1.0	O-20	13.5	FAU	2.8	0.28

2.3.3　Na/Al 比が結晶サイズに及ぼす影響

Na カチオンが様々なゼオライトの形成において，核発生に重要な影響を及ぼすことは知られている [17]. そのため，合成溶液中の Na カチオン濃度を増大させることで核発生を促進させ，結晶サイズが減少すると考えられる．一般的に，高 NaOH 濃度では，小さな結晶が得られやすいが [8，9]，高 NaOH 濃度は高いアルカリ性をもたらすことから，結晶性の低下や構造の崩壊を招く．そこで，アルカリ性に影響を与えない臭化ナトリウム（NaBr）を第二のカチオン源として用いることで，アルカリ性の影響を無視小としながら，カチオン濃度が結晶サイズに及ぼす影響について検討することが可能となる．

合成溶液中の Si/Al 比は 5.0，Si 濃度は 1.0 mol/L とし，OH 濃度が 1.0 mol/L となるように水酸化ナトリウムを添加した．Na/Al 比は 6.0~30.0 となるように NaBr の添加量で調節した．界面活性剤には O-15 を使用した．O-15 は CH_2CH_2O/Si 比が 1.5 となるように添加した．比較のために，界面活性剤を用いない条件でも同様の検討を実施した．Table 2.3 に合成溶液組成と得られた試料の特性評価を示す．O-15 を添加して得られた試料の XRD パターンと SEM 像を Fig. 2.10 と Fig. 2.11 にそれぞれ示す．得られた試料は，Na/Al 比や界面活性剤の添加の有無によらず全て FAU 型ゼオライトに起因する回折ピークを示した．Fig. 2.11 より，得られた試料の結晶形態は Na/Al 比に依存しており，Na/Al 比の増加によって結晶サイズは減少し，Na/Al 比が 30 の条件では 100 nm 程度までのサイズ減少が認められた．これは，Na カチオンは，合成溶液中では硬化剤としての働きを持つことから，Na カチオン濃度の増加により核発生が促進したことによるものであると考えられる．Fig. 2.12 に合成溶液中の Na/Al 比と得られた試料のミクロ孔容積の関係を示す．得られた試料は全て FAU 型ゼオライトに起因す

る XRD パターンを示したにもかかわらず，ミクロ孔容積は Na/Al 比に強く依存することが確認された．ミクロ孔容積は，Na/Al 比の増加に伴い向上し，Na/Al 比が 15-20 では市販の FAU 型ゼオライトと同等の結晶性を有していることが示された．さらに，低 Na/Al 比においては，界面活性剤の添加によるミクロ孔容積の向上が認められ，Na/Al 比が 11-20 の条件では，市販の FAU 型ゼオライトを上回る高い結晶性を有していることが示された．これは，界面活性剤がゼオライト核や結晶表面に吸着することで，合成溶液中への再溶解を抑制したことで，ゼオライトの安定化をもたらした為であると考えられる．一方で，Na/Al 比が 25 を超えると，ミクロ孔容積の顕著な低下が見て取れる．これは，NaBr の過剰の添加によって，ゼオライトの結晶成長が抑制され，アモルファス相の生成をもたらした為であると考えられる．以上より，Na/Al 比が 6~20 の範囲において，高結晶性を有した FAU 型ゼオライトの結晶サイズ制御を達成し，市販の FAU 型ゼオライトに匹敵する高い結晶性を有した，200~300 nm のナノオーダーの FAU 型ゼオライトを得ることに成功した．

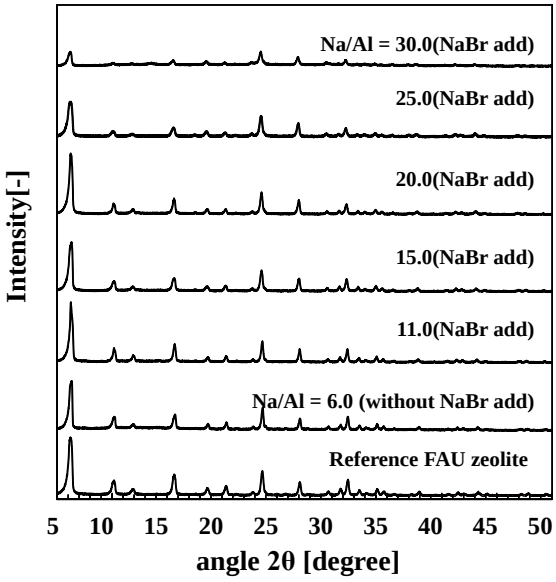


Figure 2.10 X-ray diffraction patterns of prepare samples at different Na/Al ratio under O-15 addition conditions

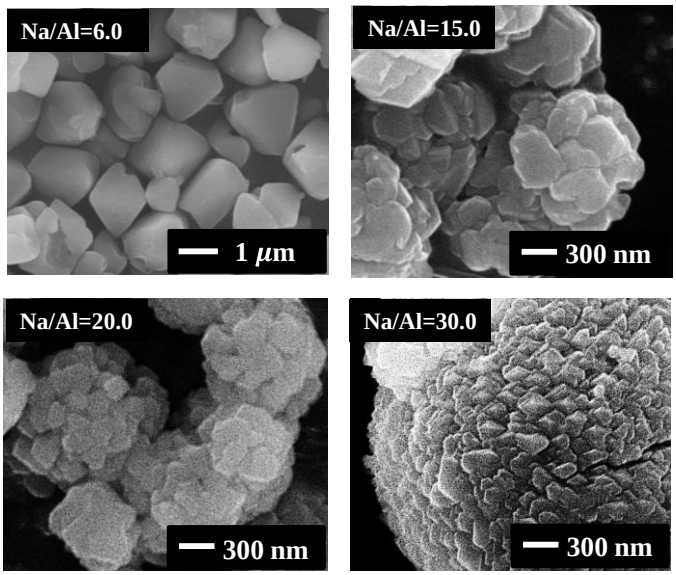


Figure 2.11 Effects of Na/Al ratio on crystal size and morphology of prepared FAU zeolites samples, observed by FE-SEM

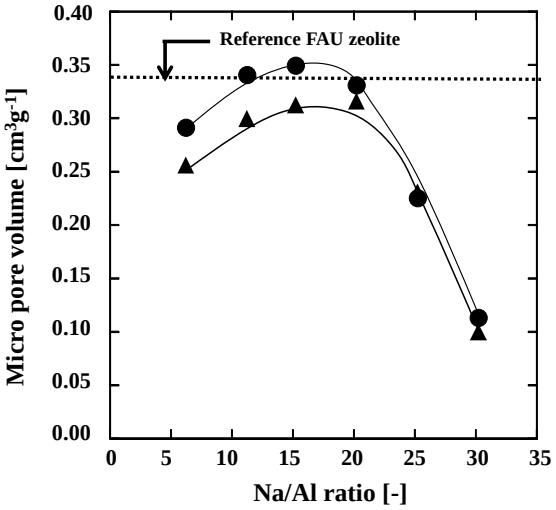


Figure 2.12 Effect of Na/Al ratio on micropore volume of FAU zeolites samples, calculated by t-plot method. (circle: with surfactant, triangle: without O-15)

Table 2.3 Composition of synthesis gel and characteristics of products

Run	Si/Al ratio (gel)	Na/Al ratio (gel)	[NaOH]	Surfactant	Phase	Si/Al ratio (product)	V_m [m^3/g]
No.31	5.0	6.0	1.0	without	FAU	3.5	0.26
No.32	5.0	11.0	1.0	without	FAU	3.1	0.30
No.33	5.0	15.0	1.0	without	FAU	3.0	0.31
No.34	5.0	20.0	1.0	without	FAU	2.8	0.32
No.35	5.0	25.0	1.0	without	FAU	3.3	0.23
No.36	5.0	30.0	1.0	without	FAU	3.3	0.10
No.37	5.0	6.0	1.0	O-15	FAU	2.9	0.31
No.38	5.0	11.0	1.0	O-15	FAU	2.9	0.34
No.39	5.0	15.0	1.0	O-15	FAU	3.0	0.35
No.40	5.0	20.0	1.0	O-15	FAU	3.1	0.33
No.41	5.0	25.0	1.0	O-15	FAU	3.2	0.23
No.42	5.0	30.0	1.0	O-15	FAU	3.1	0.11

2.4　結言

OSDA フリー条件下でのナノオーダーFAU 型ゼオライトの合成法を確立した．FAU 型ゼオライトの合成において，合成溶液中の Na/Al 比と界面活性剤の添加が結晶性と結晶サイズに及ぼす影響について検討した．NaOH 濃度が低い条件では界面活性剤の添加により FAU 型ゼオライトの結晶性が向上することが認められた．さらに，Na カチオン濃度は FAU 型ゼオライトの結晶サイズに影響を与える大きなパラメータであることを見出し，合成溶液中の Na/Al 比の増大により，結晶サイズは減少し，Na/Al 比が 30 の条件では，結晶サイズは 100 nm にまで減少することが明らかとなった．

合成条件の最適化および適した界面活性剤の添加によって，OSDA を用いない条件においても，FAU 型ゼオライトの結晶サイズ制御と高結晶の維持を同時に達成できることを明らかとした．本研究では，合成溶液の調製は室温で実施可能であり，低温に保持する必要はないことから，合成操作を簡易化できる．また，水熱処理開始後わずか 1 日で結晶化が完結するという利点も有していることから，本合成法は，経済性の面からも有用であると考えられる．

2.5　参考文献

[1] A. Haas. D.A. Harding, J.R.D.Nee, *Micropor. Mesopor. Mat.,* **28** (1999) 325

[2] B. A. Holmberg, H. Wang, J. M. Norbeck, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **59** (2003) 13

[3] W. Fan, K. Morozumi, R. Kimura, T. Yokoi, T. Okubo, *Langmuir,* **24** (2008) 6952

[4] E. P. Ng, J.M. Goupil, A. Vicente, C. Fernandez, R. Retoux, V. Valtchev, S. Mintova, *Chem. Mater.,* **24** (2012) 4758

[5] N. N. Fcoktistova, S. P. Zhdanov, W. Luz, M. Bullow, *Zeolites*, **9** (1989) 136

[6] T. F. Mastropirtro, E. Drioli, T. Poerio, *Roy. Soc. Chem.,* **4** (2014) 21951

[7] H. J. Koroglu, A. Sarioglan, M.Tatiler, A. E. Senatalar, O. T. Savasci, *Jour. Cryst. Growt.,* **241** (2002) 481

[8] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mat.,* **89** (2006) 227

[9] V. P. Valtchev, K. N. Bozhilov, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 15587

[10] T. Tago, M. Nishi, Y. Konno, T. Masuda, *Chem. Lett.*, **33** (2004) 1040

[11] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, *Top. Catal.,* **52** (2009) 865

[12] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **9** (2009) 612

[13] Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, W.J. Kim, *J.Porous Material.,* **16** (2009) 299

[14] T. Tago, H.Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal, Surv. Asia.,* **16** (2012) 148

[15] T. Mitsui, Y. Machida, *J. Soc. Cosmet. Chem.,* **20** (1969) 199

[16] T. Fukuoka, T. Morita, M. Konishi, T. Imura, H. Sakai, D. Kitamoto, *App. Microbiol. Biotechnol.,* **76** (2007) 801

[17] N. Ren, J. Bronic, B. Subotic, Y.M. Song, X.C. Lv, Y. Tang, *Micropor. Mesopor. Mat.,* **147** (2012) 229

第 3 章

結晶サイズを制御したＭＴＷ型ゼオライトの合成と結晶形成機構の解明及びメタロシリケートへの展開

3.1　緒言

ゼオライトは国際ゼオライト学会（International Zeolite Association, IZA）によって，その結晶構造から 200 種類以上に分類されており［1], 現在でも新しい結晶構造を有するゼオライトの合成が盛んに研究されている. 今後の石油精製プロセスにおけるゼオライト触媒の利用については, FCC への FAU 型ゼオライトの応用のような大量消費するゼオライト触媒の需要は望めないものの, 社会的ニーズや需要動向の変化そして環境への対応としてゼオライト触媒が期待されている．特に，石油化学原料としての軽質オレフィンの合成，軽質オレフィンの芳香族化，余剰ベンゼンのアルキル化などにおいてゼオライト触媒の利用が重要になる. 芳香族化合物のアルキル化に関するプロセスや触媒開発においては，毒性や腐食性がなく，廃棄物が出ないなどの点で環境にやさしい，「環境調和型」のプロセスへの転換が図られている.

Rosinski と Rubin らによって, 1974 年に初めて報告された ZSM-12 (MTW 型ゼオライト) [2] は 12 員環 1 次元構造を有するゼオライトであり, 細孔が交差する公差部の広い空孔をもたない為，他のゼオライト構造に比べ，優れた分子篩能を示すことから，形状選択性触媒としての応用が期待されている．さらに，その細孔径の大きさが多環芳香族やアルキルベンゼンの分子径に対して，顕著な分子篩を示すため，ナフタレンのメチル化反応［3,4］などの多環芳香族のアルキル化反応プロセスへの応用が期待されており，さらに，卓越したコーク耐性を示す［5-7］ことから，石油精製の分野で非常に注目されている.

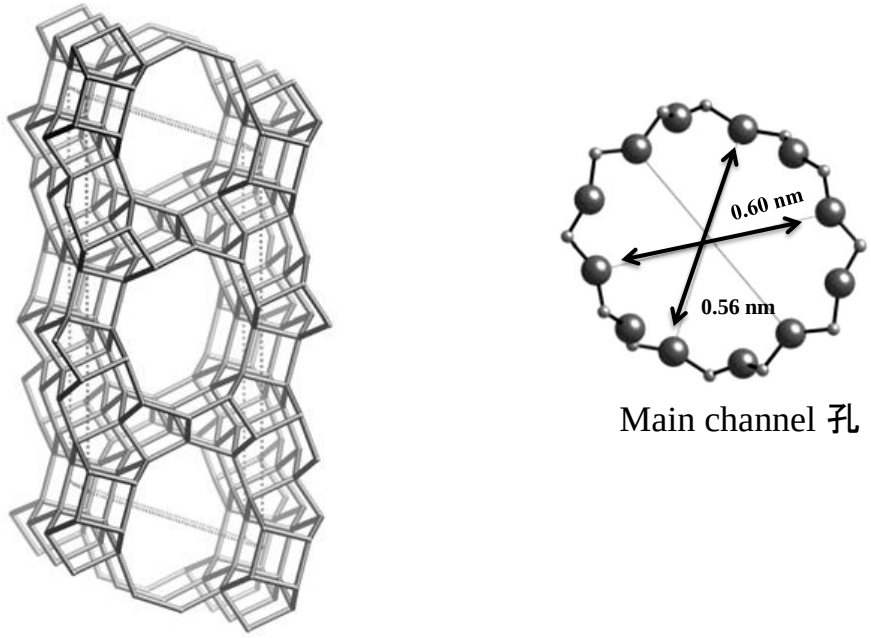


Figure 3.1 Structure of MTW zeolite framework

また, ゼオライト骨格に Al 以外のヘテロ原子を導入したメタロシリケートは, 従来のゼオライト触媒には見られない異なる触媒特性を示すことから, 近年盛んに研究されている．例えば，既存の骨格に Fe 原子を導入したフェリシリケートの開発（例えば，LTA 型，MOR 型，BEA 型，MFI 型）はいくつか報告されており [8-10]，MFI 型構造のメタロシリケートを用いた形状選択的 2.6-ジメチルナフタレン合成 [11,12] が試みられている．一方で，MTW 型ゼオライトを用いた触媒反応は数多く報告されているにもかかわらず, MTW 型構造のメタロシリケートの報告は非常に少ない [13]. また, MTW 型ゼオライトは，1 次元細孔であることから，他の骨格構造のゼオライトに比べて，コーク析出による細孔閉塞の影響を非常に受けやすい．そのため，細孔閉塞による触媒活性の低下が容易に生じるという問題がある. ゼオライトの結晶サイズは触媒特性に影響を与える重要なパラメータであることは知られており，当研究室では，ゼオライトナノクリスタルは拡散抵抗の低減とコーク析出に起因する細孔閉塞による触媒劣化の抑制といった利点をもたらすことを報告している [14,15]．　これらの観点から，MTW 型メタロシリケートナノクリスタルの開発は学術的にも工業的な面からも有用性が期待されるにもかかわらず，そのような研究結果は未だ報告されていない.

そこで，MTW 型メタロシリケートナノクリスタルを得るために，MTW 型ゼオライトの合成を異なる構造規定剤（OSDA）を用いて実施した．OSDA 種が MTW 型ゼオライトの結晶形態に及ぼす影響について検討し，結晶形成機構において，核発生と結晶成長速度に与える影響を明らかとした．さらに，OSDA 種による結晶サイズ制御法を，Fe 原子で置換した MTW 型ゼオライトの合成に応用することで，MTW 型フェリシリケートナノクリスタルを開発した．また，Fe 原子の骨格置換を実証する為に，*ac*-NH_3-TPD 法，及び UV-vis スペクトルによる分析を実施した．

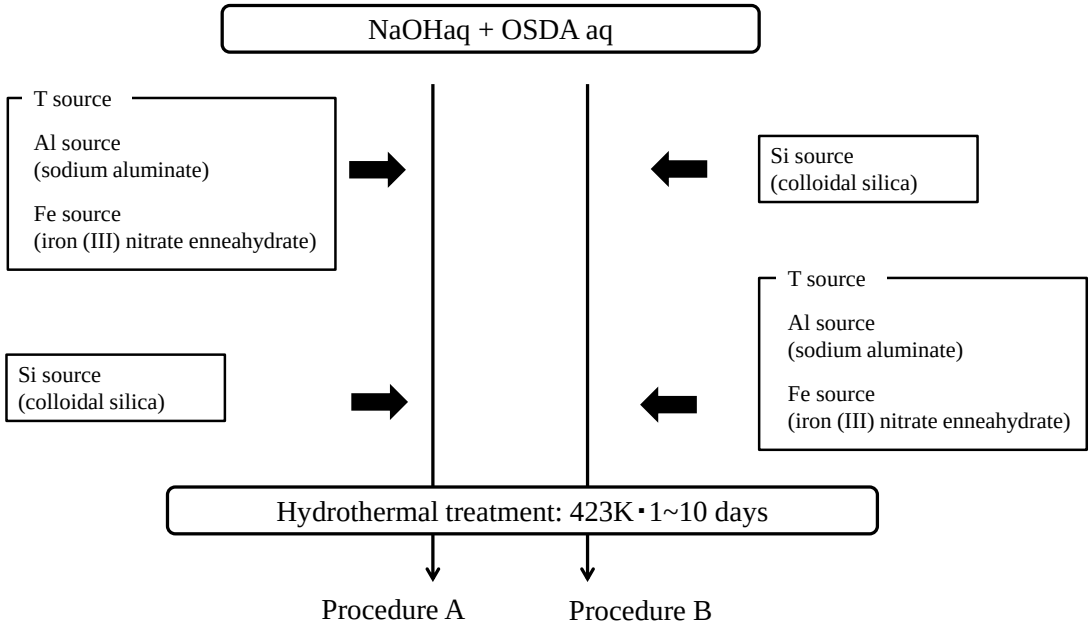
3.2　実験方法

3.2.1　MTW 型ゼオライトの合成

MTW 型ゼオライトの合成は，異なる OSDA を用いて水熱合成法により実施した．MTW 型ゼオライトは，アルキルアンモニウムイオンやアルキルアミン，窒素重合体などの様々な有機構造規定剤を用いて直接合成することに成功しているが，なかでも，テトラエチルアンモニウムカチオンとメチルトリエチルアンモニウムカチオンを用いた合成法が一般的である [16]．そこで，OSDA としてテトラエチルアンモニウムブロミド（以降，TEABr と表記）及びメチルトリエチルアンモニウムクロライド（以降，MTEACl と表記）を用いて MTW 型ゼオライトの合成を実施した．Si 源としてコロイダルシリカ，Al 源としてアルミン酸ナトリウム，Fe 源には，硝酸鉄九水和物，アルカリ源及び鉱化剤として水酸化ナトリウムを用いた．詳細な合成手順は Scheme 3.1 に示す．これらの原料を含んだ水溶液を調製した後，室温で 2 h エージングを行った．その後，水溶液をオートクレーブに移し，423 K，1~10 days の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K，24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の条件で焼成した．

得られた試料の構造解析には，X 線回折（XRD，JOEL JDX-8030）を用いた．試料の表面積と細孔容積は，77 K での窒素吸脱着（BELSORP mini BEL Japan）によって分析した．試料の元素分析には，蛍光 X 線回折（XRF，Rigaku Supermini 200）を

用いた．試料の結晶形態は，走査型電子顕微鏡（FE-SEM，JEOL JSM-6500F）を用いて観察した．Fe 種の原子状態は，紫外可視分光法（UV-vis，JASCO V-670）を用いて評価した．Al の化学結合状態については ^{27}Al 核磁気共鳴（^{27}Al-MASS NMR；Bruker MSL400）を使用した．酸特性の測定には，*ac*-NH_3-TPD 法を用いた［17，18］.



Scheme 3.1 Synthesis procedure of MTW zeolites

3.2.2　*ac*-NH_3-TPD 法

ゼオライトの酸点量を測定する為に，NH_3-TPD 法を用いてゼオライトの強酸点量及び酸強度を測定した. ゼオライトにはそれぞれ固有の強度の酸点が存在しており, NH_3-TPD 法は, 予め酸点に塩基分子である NH_3 をプローブ分子として吸着させておき, He などの不活性化ガスで定速昇温し，酸強度の弱い酸点から順に脱離していく NH_3 の脱離速度を検出器により測定する方法である．測定結果は脱離温度に対して NH_3 の脱離速度をプロットしたピークとして表現され，ピークの面積から求められる NH_3 の脱離量が酸量に，脱離温度が酸強度に対応すると考えられている．しかし，一般に採用されている測定条件下においては，脱離した NH_3 の多くが酸点に再吸着し，NH_3 の脱離過程が脱着律速と吸着平衡の中間的な状態で進行する．よって，同一試料を用いた場

合でも，測定条件によってピークの形状が変化することがあり，実際には脱離温度が酸強度を直接示しているとは言えず，NH_3-TPD 法からは正確な情報として酸量しか得られない場合が多い．

そこで本研究では，昇温中に脱離する NH_3 量よりも大過剰の NH_3 を含むキャリアガス（He バランス）を用いることで，完全な吸着平衡下で NH_3-TPD を測定する測定方法である *ac*-NH_3-TPD（NH_3-Temperature-Programmed Desorption under adsorption equilibrium conditions）法を採用し，ゼオライトの強酸点の性質を評価した．550 K 以上の脱離ピークから強酸点量を算出した．*ac*-NH_3-TPD 法では，大過剰の NH_3 がキャリアガス中に含まれる為，NH_3 の脱着量の測定を TCD または Q-MS 検出器を用いて行うことは困難である．その為，熱重量分析計（TG；Shimadzu TGA-50）を用いてサンプルの重量変化から NH_3 の脱離量を求めた．測定条件はバランスガス中の NH_3 濃度を 1.0 mol%，昇温速度は 5 K/min.とした．

3.2.3　紫外可視分光法

紫外可視分光法は，原子核あるいは分子を周回している電子が，エネルギーの低い軌道からよりエネルギーの高い軌道へと遷移する際の光吸収を測定する方法である．紫外可視吸収スペクトルは，電子に関する状態を示すことから，電子スペクトルと呼ばれる．Fe 種はその原子状態により，吸収ピークスペクトルに変化が生じることが知られており，ピーク波長が 450 nm 以上の範囲では酸化鉄の凝集体に，450~300 nm の範囲では Fe のクラスターに，300 nm 以下の範囲では単独で存在する Fe^{3+} に由来する吸収ピークがそれぞれ観測される [19]．Fe 原子が，同形置換によりゼオライト骨格に取り込まれている場合，3 価の状態で固定化されていると考えられる為，300 nm 以下のピーク波長に対応する吸収ピークを示すと考えられる．

3.3　結果と考察

3.3.1　MTW 型アルミノシリケートの合成と結晶サイズ制御

3.3.1.1　NaOH 濃度が結晶構造に及ぼす影響

ゼオライトの骨格構造は、Si/Al 比や pH などの合成溶液組成や合成温度・時間に依存することが知られている．そこで，MTW 型ゼオライトの合成に最適な合成条件を探索する為，NaOH 濃度が結晶構造に及ぼす影響について検討した．合成手順に Procedure A を採用し OSDA に TEABr を用いて，MTW 型アルミノシリケート (Al-MTW) の合成を実施した．合成溶液中の Si 濃度は 1.0 mol/L，Si と Al のモル比は 50，OSDA と Si のモル比は 0.2 とし，NaOH 濃度を 0.1~0.6 mol/L に変化させた．水熱合成条件は 423 K で 6 days とした．

Fig. 3.2 に NaOH 濃度の異なる系で合成した試料の XRD パターンを示す．NaOH 濃度が 0.2~0.4 mol/L の範囲で合成した試料は MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示した．一方で，NaOH 濃度が 0.1 mol/L 以下もしくは 0.6 mol/L 以上の条件では，MTW 型ゼオライトの骨格形成は認められなかった．Fig. 3.3 及び 3.4 に得られた試料の窒素吸着等温線と SEM を像示す．NaOH 濃度によらず，結晶サイズが 50~100 nm の球状の粒子が形成されていることが確認された．一方で，試料の結晶性は，NaOH 濃度に依存しており，NaOH 濃度が 0.4 mol/L の条件で合成した試料のミクロ孔への吸着量は NaOH 濃度が 0.2 mol/L の条件で合成した試料に比べて，明らかに低い．ゼオライトは，その生成過程において，生成したゼオライト核が再溶解と再形成を繰り返すことで結晶形成が生じる．高アルカリ濃度の条件では，再溶解が優勢となったことで生成したゼオライト核が骨格形成に十分寄与できなかったと考えられる．そこで，以降の検討では NaOH 濃度は 0.2 mol/L を採用した．

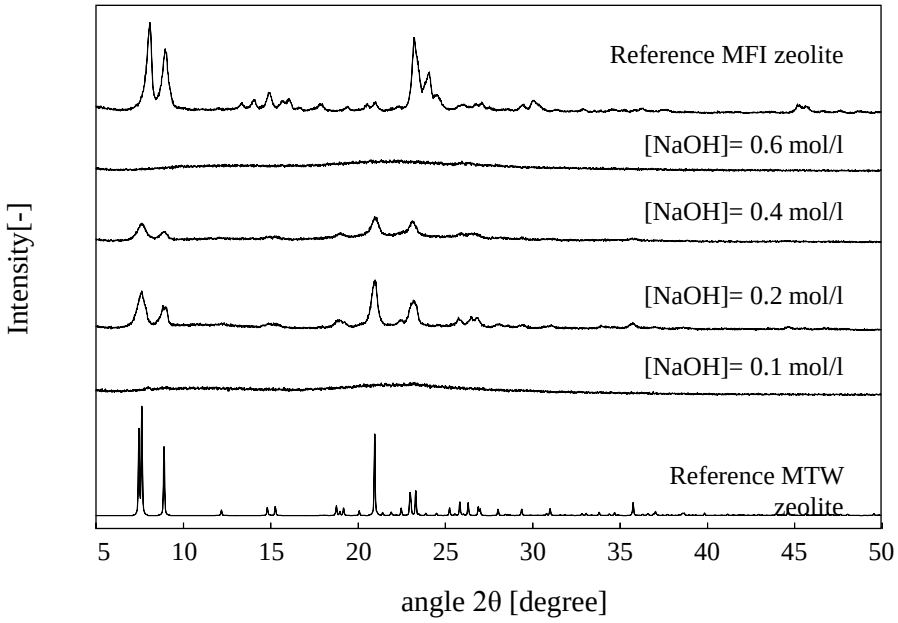


Figure 3.2 XRD patterns of prepared samples at different NaOH concentration

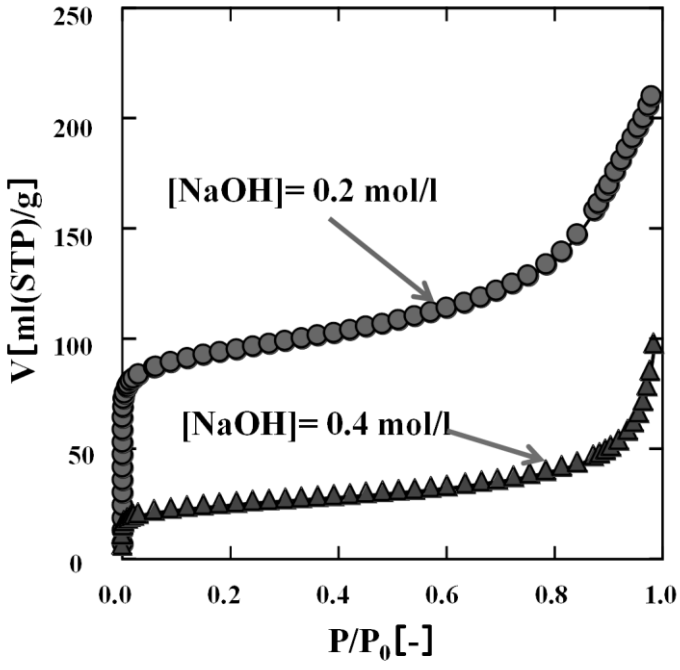


Figure 3.3 N_2 adsorption isotherms of prepared samples

at different NaOH concentration

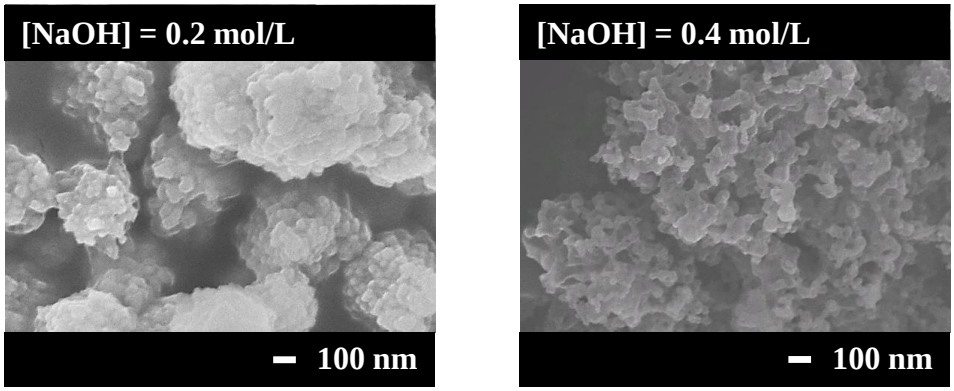


Figure 3.4 SEM images of prepared samples at different NaOH concentration

3.3.1.2　Na/OSDA 比が結晶構造に及ぼす影響

Na カチオンは，ゼオライトの生成過程において，鉱化剤として働き，結晶成長を促進させることが知られている．特に，高い Na カチオン濃度条件では，小さな結晶サイズを有するゼオライトが得られやすいことが知られており [20，21]，第 2 章では Na カチオン濃度による FAU 型ゼオライトの結晶サイズ制御を達成した．一方で，OSDA として用いた TEA カチオンや Na カチオンは骨格中の負電荷を補うカウンターカチオンとしてゼオライト中に含まれる．そこで，これらのカチオン種がゼオライト骨格形成に及ぼす影響を検討する為．合成溶液中の Na と OSDA の比を変化させてゼオライト合成を実施した．合成溶液中の Si 濃度は 1.0 mol/L，Si と Al のモル比は 50，NaOH 濃度を 0.2 mol/L, OSDA と Si のモル比が 0.2 となるように OSDA を添加した．臭化ナトリウムの添加量によって，Na と OSDA のモル比を 1.0~3.0 に変化させた．水熱合成条件は 423 K，6 days とし，OSDA には TEABr を用いた．

Fig. 3.5 及び 3.6 に Na/OSDA 比の異なる系で合成した試料の XRD パターンと SEM 像を示す．Fig. 3.5 より，Na/OSDA 比が 2.0 以下では，MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンが確認されたが，Na/OSDA 比が 2.0 を超えると，MTW 型ゼオライトの骨格構造が得られず，MFI 型へと結晶構造が変化していることが確認された．これは，SEM 像においても，Na/OSDA 比が 2.0 を上回ると結晶形態が明らかに

異なることと一致しており, Na と OSDA の両方が結晶形成に影響を及ぼしていることは明らかである.

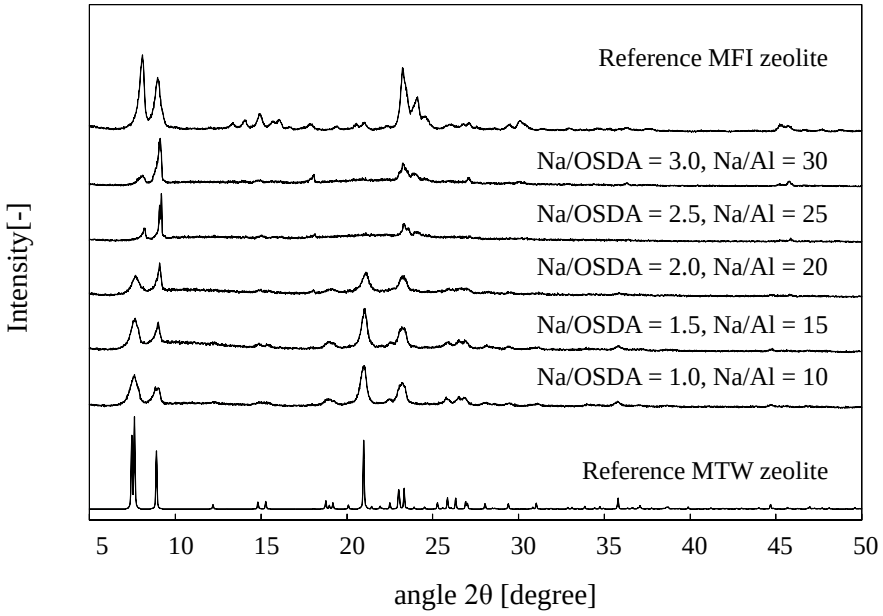


Figure 3.5 XRD patterns of prepared samples at different Na/OSDA ratio

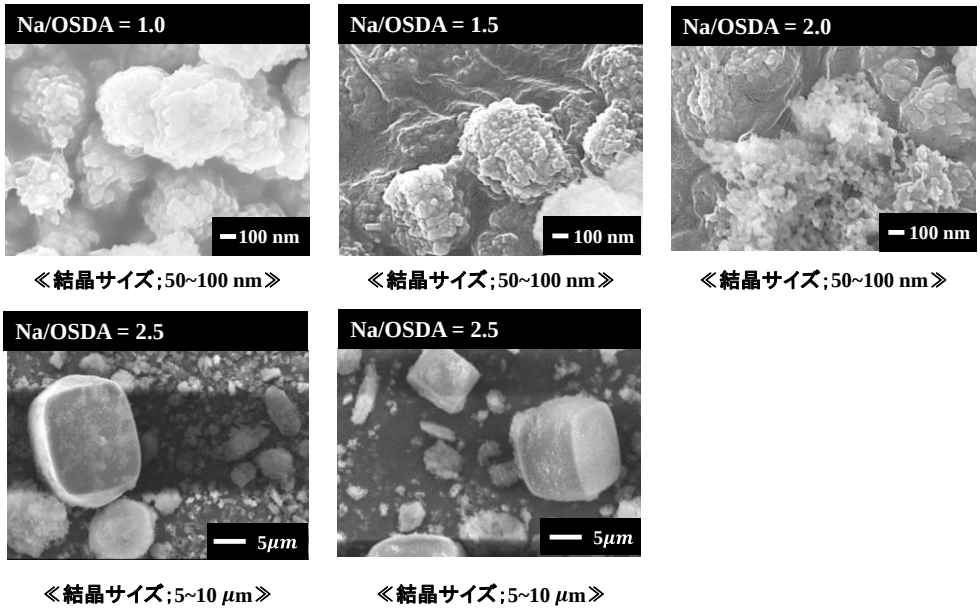


Figure 3.6 SEM images of prepared samples at different Na/OSDA ratio

Na 添加量が多くなると，骨格中の負電荷を補うカウンターカチオンが，TEA カチオン（構造規定剤カチオン）よりも Na カチオンが優勢になり，結晶形成には主に Na カチオンが作用し，TEA カチオンが十分に作用しなくなったと考えられる．MTW 型ゼオライトの合成において，Na カチオン濃度は結晶構造に影響を及ぼす為，第 2 章で有効であった Na カチオン濃度による結晶サイズの制御は困難であることが示された.

一方で，OSDA が Na 量を上回る条件で得られた試料は全て MTW 型ゼオライトに起因した XRD パターンを示した（Fig. 3.7）．Na カチオンと TEA カチオンはどちらもカウンターカチオンとして，骨格中の負電荷を補うことから，OSDA が Na より多い条件が MTW 型ゼオライトの十分な結晶化には望ましいと考えられる．しかし，合成コストの観点から，OSDA の使用量は少ない方が望ましい為，Na と OSDA の比が 1.0 の条件を以降の検討では採用した.

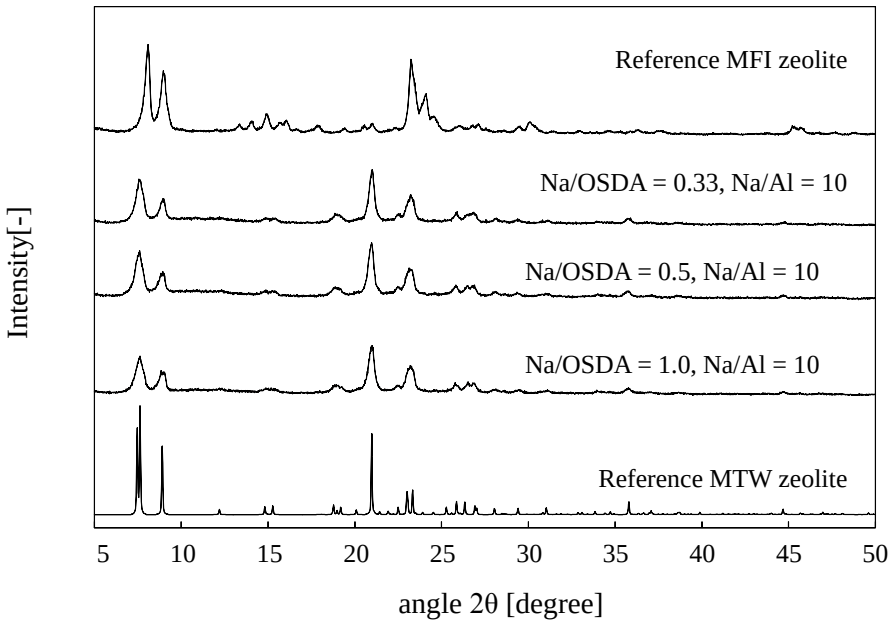


Figure 3.7 XRD patterns of prepared samples at different Na/OSDA ratio

3.3.1.3　Si/Al 比及び構造規定剤種が結晶形態に及ぼす影響

これまでの検討から，NaOH 濃度と Na/OSDA 比が MTW 型ゼオライトの結晶形成に影響を及ぼす大きなパラメータであることが示された．次に，結晶形態に影響

を及ぼすパラメータを明らかとする為，OSDA 種と Si/Al 比が結晶形態に及ぼす影響について検討した．OSDA には TEABr もしくは MTEACl を使用した．合成溶液中の Si 濃度は 1.0 mol/L，NaOH 濃度を 0.2 mol/L，OSDA と Na のモル比は 1.0 とし，Si と Al のモル比は 25~200 に変化させた．水熱合成条件は 423 K，6 days とした．合成溶液組成と得られた試料の BET 表面積，XRF により測定した Si/Al 比を Table 3.1 に示す．

Fig. 3.8 に Si/Al 比が異なる合成溶液系で合成した試料の XRD パターンを示す．Fig. 3.8 より，OSDA 種によらず，Si/Al 比が 50 を下回る条件では，MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンは確認されず，ブロードのピークを示したことから，非晶質のアモルファスが形成されたと考えられる．一方で，Si/Al 比が 50 以上の範囲では，MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンが確認された．これより，Si/Al 比が 50 から 200 までの幅広い条件で，MTW 型アルミノシリケートが合成できる為，任意の酸密度を有するゼオライトの合成が可能であることが示された．

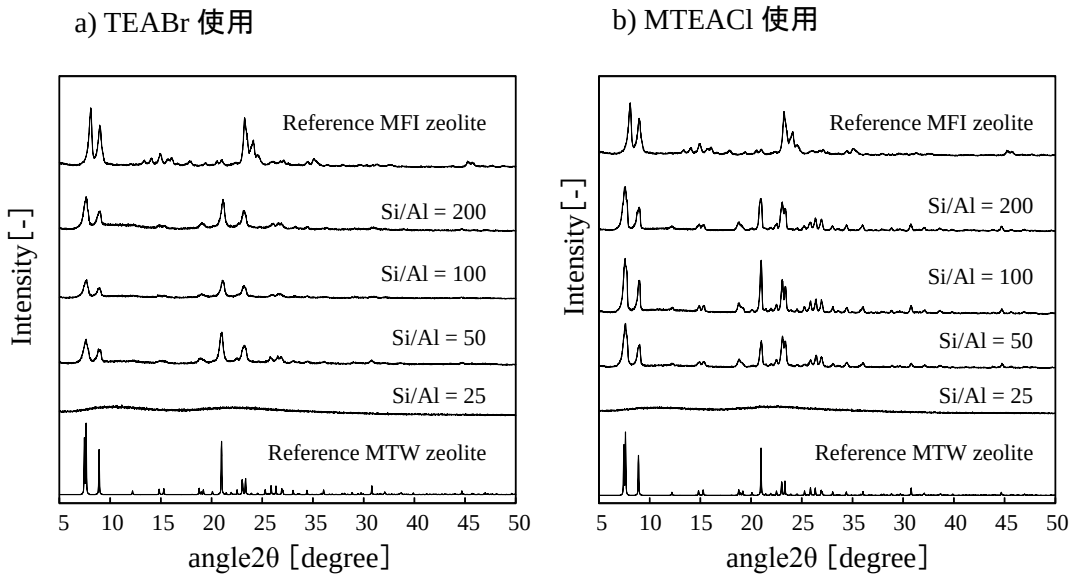


Figure 3.8 X-ray diffraction patterns of prepared MTW zeolites at different Si/Al ratios using (a) TEABr and (b) MTEACl

得られた試料の結晶性を検討する為，窒素吸着法及び ^{27}Al-MASS NMR による分析を実施した．Fig. 3.9 と 3.10 に Si/Al 比が 50 の条件で合成した試料の窒素吸着等

温線，及び ^{27}Al-MASS NMR スペクトルをそれぞれ示す．Fig. 3.9 より，OSDA 種によらず，同程度のミクロ孔への窒素吸着量を示したことから，OSDA 種が結晶性に及ぼす影響は小さいことが示唆された．^{27}Al-MASS NMR 測定の結果より，OSDA 種によらず, 得られた試料は 0 ppm 付近に現れる骨格外の 6 配位 Al に起因するピークは観測されず, 50~60 ppm に観測される骨格中に存在する 4 配位 Al のピークのみが観測された. また, 得られた試料は, Si/Al 比や OSDA 種の違いによらず, 300~350 m^2g^{-1} の BET 表面積を有しており，細孔が十分に発達していることが確認された．さらに，XRF 測定の結果より，得られた試料の Si/Al 比は仕込みの合成溶液の Si/Al 比と概ね一致ししていることが示されたことから, 合成溶液中の Al 原子のほぼ全てが水熱合成中に MTW 型ゼオライト骨格中に組み込まれており, 結晶性の高い MTW 型アルミノシリケートが異なる OSDA から得られたことが確認された.

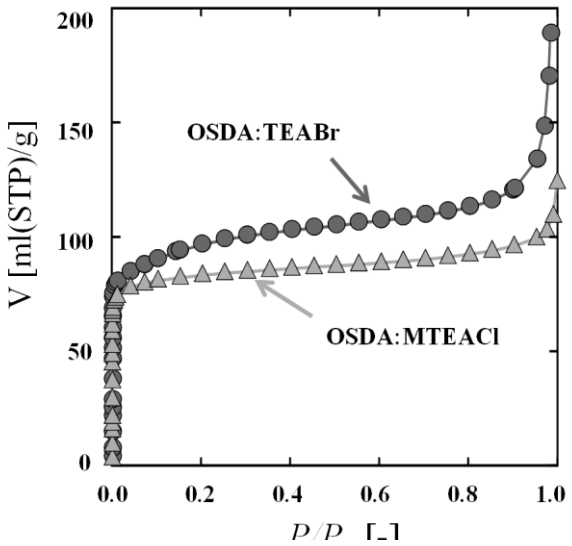


Figure 3.9 N_2 adsorption isotherms of prepared MTW zeolite (Si/Al = 50)

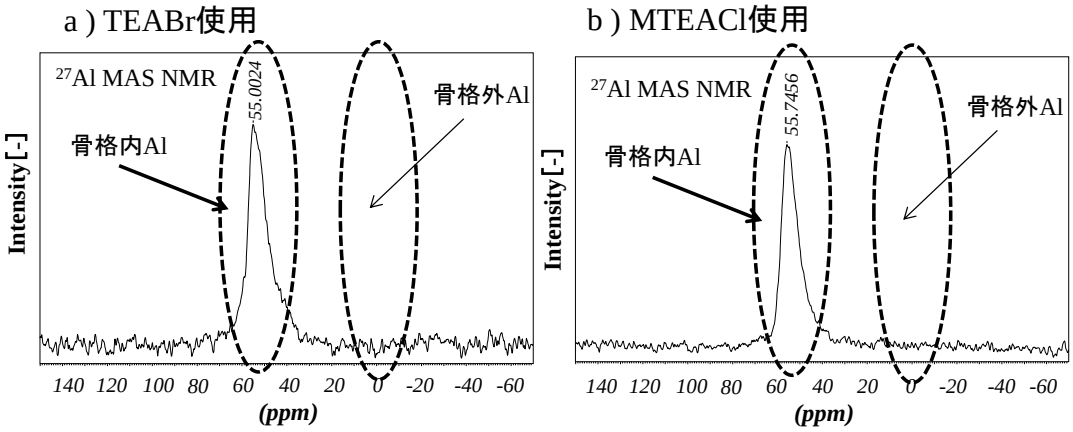


Figure 3.10　^{27}Al-MAS MASS NMR spectra of prepared MTW zeolites (Si/Al = 50)

一方で，Fig. 3.8 より，異なる OSDA 種を用いて合成した試料の XRD パターンのピーク位置に違いは見られないが，その強度やピークパターンが異なっており，TEABr を用いて合成した試料の XRD ピークは，MTEACl を用いて合成した試料に比べ，半値幅が広いことが確認された．これは，得られた試料の結晶構造に差異はないが，その結晶形態に違いがあることが示唆している．そこで，OSDA 種が結晶形態に及ぼす影響について検討する為，SEM による結晶形態観察を実施した．Fig. 3.11 に得られた試料の SEM 像を示す．Fig. 3.11 より，MTW 型ゼオライトの結晶形態は Si/Al 比によらず，OSDA 種に強く依存することが確認された．OSDA に MTEACl を用いた場合には，角柱状のマクロオーダーの結晶が得られた．一方で，TEABr を用いた場合には，約 50 nm の微粒子が凝集し，1 μm 程の球状の二次粒子の形成が確認された．高結晶性を有する MTW 型アルミノシリケートが異なる OSDA 種より合成されたことから，結晶構造や結晶性を変化させずに，OSDA 種によって結晶形態のみを制御できることが確認された．この結晶形態の違いは，ゼオライト結晶形成過程における核生成と結晶成長の違いに起因していると考えられる．これを明らかにする為，水熱合成時間における結晶性の変化から，OSDA 種が結晶形成過程に及ぼす影響について検討した

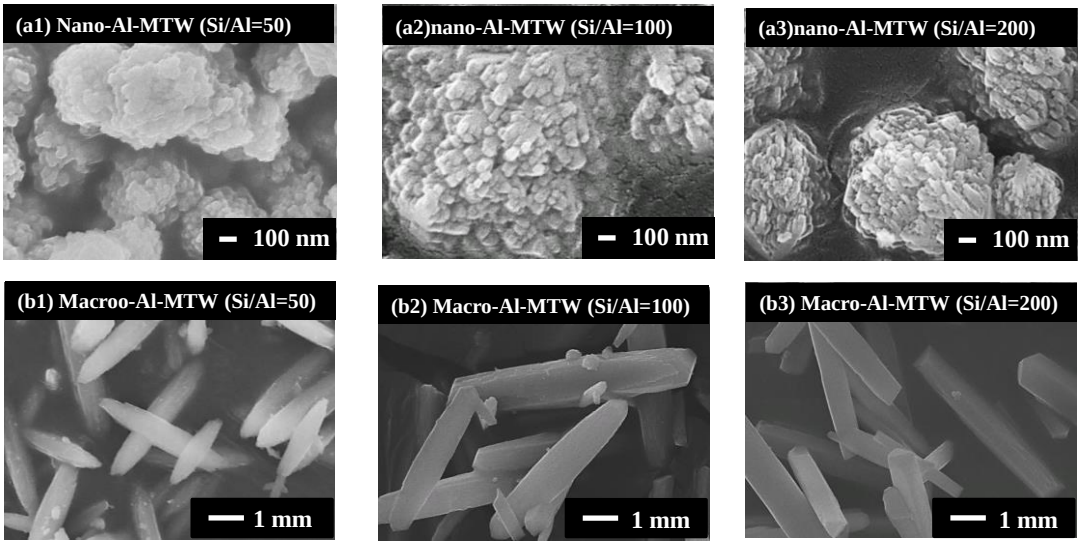


Figure 3.11 FE-SEM photographs of Al-MTW zeolites
prepared by using TEABr (a) and MTEACl (b)

OSDA に TEABr 及び MTEACl を用いて，Si と Al のモル比が 50 の条件で，水熱合成時間を 1~10 日まで変化させて MTW 型アルミノシリケートの合成を実施した．得られた試料の XRD パターンを Fig. 3.12 に示す．Fig. 3.12 より，XRD パターンのピーク強度は水熱合成時間の進行に伴い，増大することが確認された．また，OSDA 種によらず 6 日間の水熱処理後に得られた試料は，BET 表面積が 330 m^2g^{-1} 前後で最大となっており，十分に結晶化された MTW 型ゼオライトであることが示された．合成時間をさらに延長しても結晶性のさらなる向上は認められなかった．そこで，6 日間の水熱合成後に得られた試料の XRD パターンのピーク強度を基準として用い，各合成時間における試料の結晶化度をピーク強度の比より算出した．横軸に水熱合成時間を，縦軸に結晶化度をプロットした合成機構曲線を Fig. 3.13 に示す．OSDA に MTEACl を用いて合成した場合では，3 日間の水熱処理により，MTW 型ゼオライトの結晶化が生じており，結晶化度は合成時間の進行に伴い，徐々に増大していくことが確認された．一方で，OSDA に TEABr を用いた場合では，4 日間の水熱処理では，結晶形成は生じないが，5 日間の水熱処理で，初めて結晶化が生じ，即座に結晶化が完結していることが分かる．MTEACl を用いた場合では，結晶形成の初期段階で生成した前駆体からは容易に核発生が生じることで結晶化が早い段階で起こり，その後結晶成長を伴いながら結晶

形成が進行することが示唆された．結晶形成過程において結晶成長が主に生じた為，マクロオーダーの結晶が得られたと考えられる．一方で，TEABr を用いた場合では，結晶形成の初期段階で生成した前駆体からの核発生が遅く，ある期間経過して一定の前駆体濃度に達した後に，急激な核発生が生じたことで，速やかに結晶化が完結したと考えられる．これより，結晶成長よりも核発生が支配的となった為，ナノオーダーの結晶が形成されたと推測される．これより，OSDA が結晶形成過程において核発生と結晶成長速度に影響を及ぼすことで，異なる OSDA 種を用いて合成した試料は，異なる結晶形態を示したと考えられる．

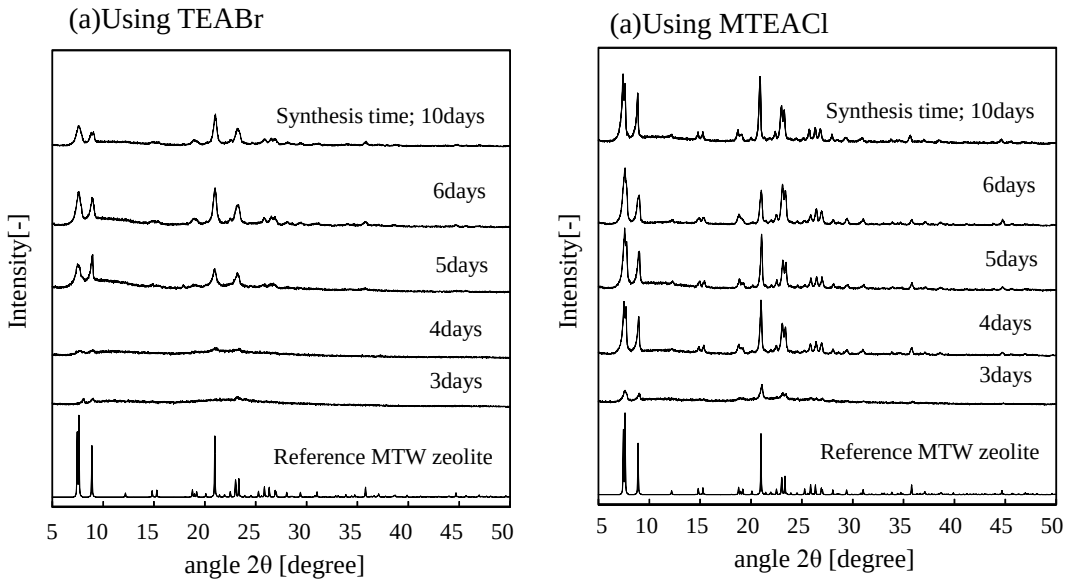


Figure 3.12 X-ray diffraction patterns of prepared samples (Si/Al = 50) at different synthesis time

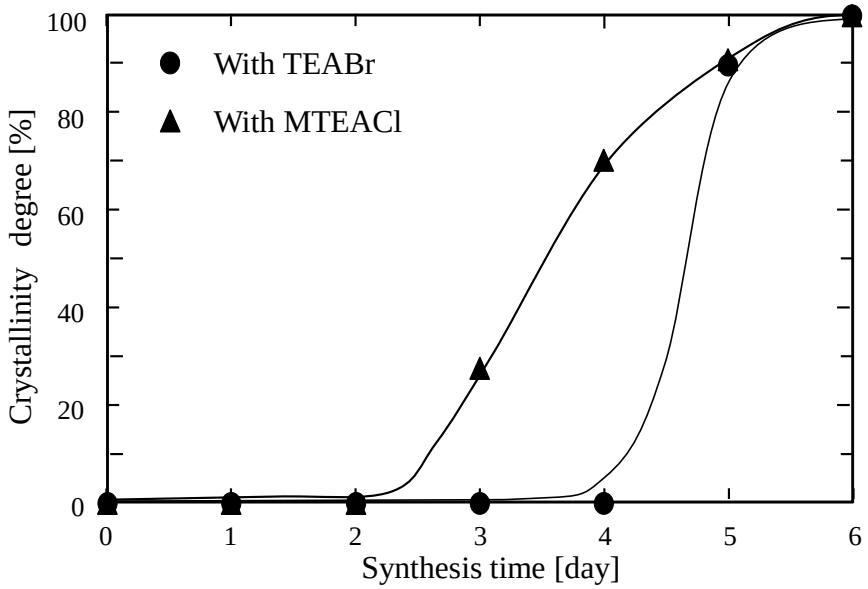


Figure 3.13 Crystallization kinetics of MTW zeolites

Table 3.1 Composition of synthetic gel and
product characteristics of MTW metallosilicate

Run	Si/Al ratio (gel)	OH/Si	OSDA/Si	synthesis time (day)	OSDA source	Phase	Si/Al ratio (product)	BET area [m^2/g]
Al01	25	0.2	0.2	6	TEABr	amorphous	–	–
Al02	50	0.2	0.2	6	TEABr	MTW	65	345
Al03	100	0.2	0.2	6	TEABr	MTW	122	343
Al04	200	0.2	0.2	6	TEABr	MTW	234	324
Al05	25	0.2	0.2	6	MTEACl	amorphous	–	–
Al06	50	0.2	0.2	6	MTEACl	MTW	62	319
Al07	100	0.2	0.2	6	MTEACl	MTW	149	325
Al08	200	0.2	0.2	6	MTEACl	MTW	222	316
Al09	50	0.2	0.2	1	TEABr	amorphous	-	-
Al10	50	0.2	0.2	2	TEABr	amorphous	-	-
Al11	50	0.2	0.2	3	TEABr	amorphous	-	-
Al12	50	0.2	0.2	4	TEABr	amorphous	-	-
Al13	50	0.2	0.2	5	TEABr	MTW	-	344
Al14	50	0.2	0.2	10	TEABr	MTW	-	338
Al15	50	0.2	0.2	1	MTEACl	amorphous	-	-
Al16	50	0.2	0.2	2	MTEACl	amorphous	-	-
Al17	50	0.2	0.2	3	MTEACl	amorphous+MTW	-	82
Al18	50	0.2	0.2	4	MTEACl	MTW	-	210
Al19	50	0.2	0.2	5	MTEACl	MTW	-	301
Al20	50	0.2	0.2	10	MTEACl	MTW	-	280

3.3.2　MTW 型メタロシリケートの合成

3.3.2.1　MTW 型シリケートの合成に構造規定剤が及ぼす影響

Al 原子を含まない MTW 型シリケート（Si-MTW）の合成を実施した．OSDA には，TEABr を用い，合成溶液中の Si 濃度は 1.0 mol/L，NaOH 濃度を 0.2 mol/L，OSDA と Si のモル比を 0.2~0.6 に変化させて，その影響を検討した．Fig. 3.14 に得られた試料の XRD パターンを示す．Fig. 3.14 より，得られた試料は MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示したが，OSDA/Si 比が 0.2 の条件で得られた試料中には多くのアモルファスが含まれていることが示唆された．一方で，MTW 型アルミノシリケートの合成では，OSDA/Si 比が 0.2 の条件でも，十分に結晶化したゼオライト結晶が得られており，非晶質のアモルファスの生成は確認されなかった（Table 3.1，Fig.3.8 参照）．水熱合成法が確立された当初は，OSDA を用いずに，LTA 型や FAU 型ゼオライトなどの Al 成分の多いゼオライトが合成されており，OSDA の開発とともにハイシリカゼオライトの合成が達成されことから，Al 原子はゼオライトの結晶形成を促進させると考えられる．さらに，合成溶液中の Al 原子の存在は，水熱処理中における OSDA の安定化に寄与していると報告されている [22，23]．このことから，MTW 型シリケートの合成では，Al 原子が合成溶液中に存在していない為，OSDA が安定化せず有効に機能しなかったことが推測される．MTW 型アルミノシリケート合成時と同じ OSDA 量では，ゼオライトの十分な結晶化が起こらず，非晶質のアモルファスが生成すると考えられる．そのため，細孔が発達した MTW 型シリケートを合成するためには，多くの OSDA 量が必要であると示唆される．Fig. 3.14 より，OSDA/Si 比が 0.6 の条件では，MTW 型ゼオライトに起因するピークのみが確認され，非晶質のアモルファスに由来するブロードのピークは確認されなかった．OSDA/Si 比が 0.6 の条件では，OSDA に MTEACl を用いても，十分に結晶化した MTW 型シリケートの結晶形成が認められた．そこで，純粋な MTW 型ゼオライト結晶を得る為に，OSDA/Si 比が 0.6 の条件を採用して，MTW 型フェリシリケート（Fe-MTW）の合成を実施した．

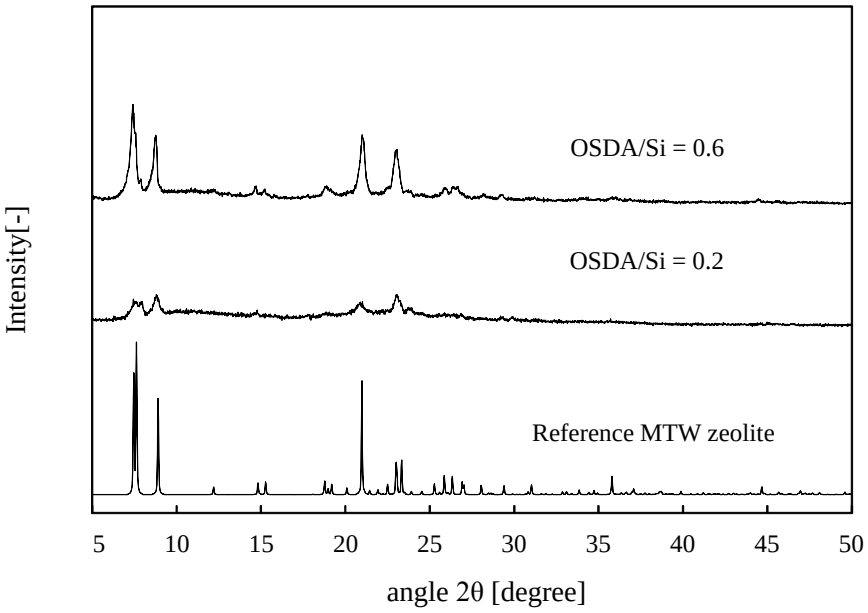


Figure 3.14 X-ray diffraction patterns of prepared Si-MTW zeolites at different OSDA/Si ratios using TEABr.

Table 3.2 Composition of synthetic gel and product characteristics of MTW metallosilicate

		synthetic gel						Product			
Run	Procedure[1)]	Si/Al ratio	Si/Fe ratio	OH/Si	OSDA/Si	synthesis time (day)	OSDA source	Phase	Si/Al ratio	Si/Fe ratio	BET area [m^2/g]
Si01		-	-	0.2	0.2	6	TEABr	amorphous + MTW	-	-	-
Si02		-	-	0.2	0.6	6	TEABr	MTW	-	-	-
Si03		-	-	0.2	0.6	6	MTEACl	MTW	-	-	-
Fe01	A	-	100	0.2	0.6	6	TEABr	MTW	-	88	302
Fe02	B	-	100	0.2	0.6	6	TEABr	MTW	-	88	352
Fe03	B	-	50	0.2	0.6	6	TEABr	amorphous	-	-	-
Fe04	B	-	200	0.2	0.6	6	TEABr	MTW	-	165	-
Fe05	B	-	100	0.2	0.6	6	MTEACl	MTW	-	68	248
Fe06	B	-	50	0.2	0.6	6	MTEACl	amorphous	-	-	-
Fe07	B	-	200	0.2	0.6	6	MTEACl	MTW	-	161	-
AlFe01	B	200	200	0.2	0.6	6	TEABr	MTW	235	183	304
AlFe02	B	200	200	0.2	0.6	6	MTEACl	MTW	233	163	–

[1)]Synthesis procedure is shown in Scheme 3.1.

3.3.2.2　MTW 型フェリシリケートの合成に合成溶液の調製手順が及ぼす影響

ゼオライト骨格に Fe 原子を含んだフェリシリケートの合成では，Fe 原子は高アルカリ溶液中では水酸化鉄として容易に析出する為，高アルカリ条件を要する水熱合

成法では，合成溶液中で Fe 原子が水酸化鉄の凝集体となり，ゼオライト骨格への導入を困難にする．また，合成に成功しても結晶性が低い，合成後に容易にゼオライト骨格中から Fe 原子が抜け出る等の問題が懸念される．そのため，結晶性が高く，Fe 原子がゼオライト骨格内で安定的に固定化された合成法が求められる．もっとも簡単で効果的な手法としては，ゼオライト合成溶液の調製の際に Fe 原子の析出を抑制することである．そこで，合成溶液の調製手順が Fe 原子のゼオライト骨格への導入に及ぼす影響について検討した．合成溶液中の Si 濃度は 1.0 mol/L，NaOH 濃度を 0.2 mol/L，OSDA と Si のモル比は 0.6 とし, Si/Fe 比は 100 とした. 水熱合成条件は 423 K, 6 day とし，OSDA には TEABr を用いた．合成手順には，Scheme 3.1 に示された Procedure A もしくは B を採用し，得られた試料をそれぞれ試料 Fe01，Fe02 とした．合成溶液組成と得られた試料の BET 表面積及び XRF により測定した Si/Fe 比を Table 3.2 に示す.

Fig. 3.15 に得られた試料の XRD パターンを示す．Fig. 3.15 より，得られた試料は，合成手順の違いによらず MTW 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示したことから, 合成手順は MTW 型ゼオライトの骨格形成に影響を及ぼさないことが示唆された．しかしながら，XRD による分析では，Fe 種の存在箇所を明らかにすることは困難である.

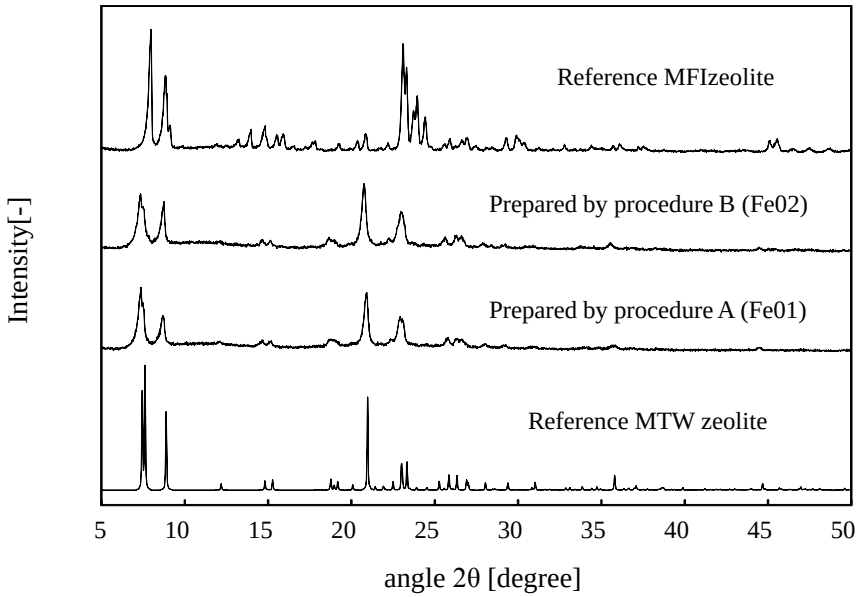


Figure 3.15 X-ray diffraction patterns of Fe-MTW zeolites obtained at different synthesis procedure using TEABr.

得られた試料の色は，酸化鉄の凝集体が含まれているかどうかを示すもっとも単純な指標である [24]．水熱合成後に得られた試料の色を確認すると，合成溶液の調製手順によって異なる色を呈していた．Procedure A により合成した試料（試料 Fe01）は赤褐色を呈したのに対し, Procedure B により得られた試料（試料 Fe02）は白色を呈した．試料 Fe01 が赤褐色を呈したことは，酸化鉄粒子凝集体の存在を示唆している．一方で，試料 Fe02 は白色を呈したことから，酸化鉄の凝集体は、見かけ上存在していないことが推測された．しかしながら，Fe 原子がゼオライト骨格に導入されたことを明らかとすることは困難である為，紫外可視分光法と *ac*-NH_3-TPD 法による分析を用いて Fe 原子が同形置換により，骨格構造に取り込まれていることを明らかとした．

UV-vis スペクトルにより検出される吸収ピークから，Fe 種の原子状態を判別できることが報告されており [19]，Fe の原子状態は以下のように分類することが可能である．

ⅰ）Fe^{3+}として単独で存在，ⅱ）クラスターとして存在，ⅲ）酸化鉄中に存在

ゼオライト骨格内に Fe 原子が導入されている場合，凝集体を形成しておらず，骨格内に単独で固定化されていることから, Fe^{3+}として単独で存在していると考えられる．Fig. 3.16 に得られた試料の UV-vis スペクトルを示す．比較のために，酸化鉄とシリカゲルの混合試料の測定結果を合わせて示す．混合試料を用いた場合，300 nm 以下の波長においても吸収ピークは確認されるが，その大部分は，450 nm 以上の波長におけるブロードの吸収ピークであることが確認された．これより，酸化鉄などの Fe 種の凝集体が存在している場合では, 450 nm 以上の波長で吸収ピークを示すことが明らかとなった．試料 Fe01 の UV-vis スペクトルは，200~300 nm 間のピーク波長で検出された吸収スペクトル以外にも 450 nm 以上の範囲に見られる酸化鉄の凝集体に起因するブロードの吸収ピークを示した．これより，試料中の Fe 種は，クラスターや酸化鉄凝集体を形成していることが明らかとなった．一方で，試料 Fe02 では，200~300 nm 間のピーク波長においてのみ吸収ピークが確認され，450 nm 以上の範囲で吸収ピークは確認されなかった．これより，試料 Fe02 中には，酸化鉄等の凝集体は含まれておらず，Fe 種の大部分は，孤立 Fe^{3+} として高分散していることが示された．次に，*ac*-NH_3-TPD による酸特性の分析を Fe 種の同形置換の評価に応用した．

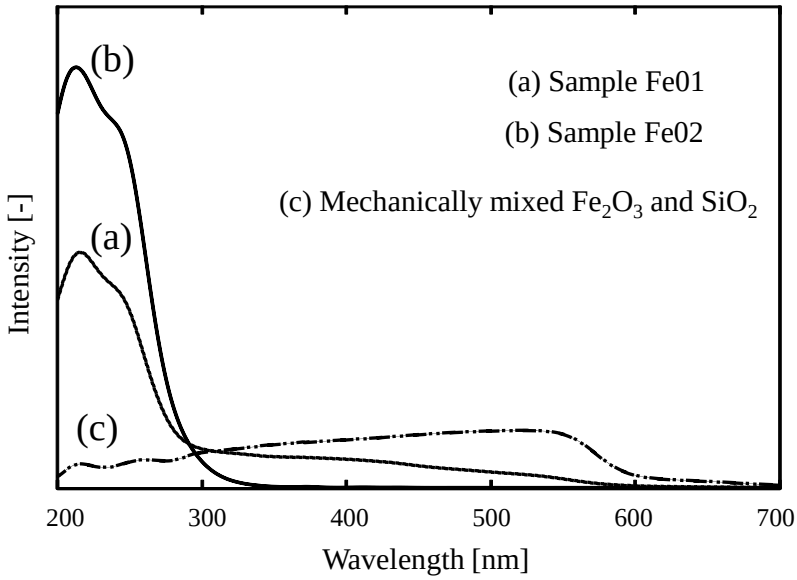


Figure 3.16 UV vis spectra of Fe-MTW (Si/Fe = 100) prepared by using TEABr at synthesis procedure A, B, corresponding to sample (a) Fe01 , (b)Fe02 , and (c) mechanically mixed Fe_2O_3 and SiO_2

Fig. 3.17 に，得られた試料の *ac*-NH_3-TPD プロファイルを示す．550 K 以上で観測される NH_3 の脱離ピークは，ゼオライトの強酸点に吸着した NH_3 の脱離に起因するピークであり，一方で，550 K 以下の脱離ピークは，弱酸点やゼオライト結晶表面に物理吸着した NH_3 の脱離に起因するピークである．ゼオライトの強酸点は，骨格格子中の 3 価の原子に由来するプロトンにより生じることから，強酸点の存在はゼオライト骨格に 3 価の原子が導入されたことを明らかにする有力な証拠である．試料 Fe01 の *ac*-NH_3-TPD プロファイルは，物理吸着に起因するピークのみを示し，強酸点に由来するピークは確認されなかった．これより，試料 Fe01 では，Fe 原子はゼオライト骨格に導入されていないことが明らかとなった．一方で，試料 Fe02 の *ac*-NH_3-TPD プロファイルは，異なる二つの脱離ピークを示しており，強酸点に由来する脱離ピークが確認されたことから，Fe 原子がゼオライト骨格内に導入されていることが実証された．これらの分析によって，試料 Fe02 は，Fe 原子が酸化鉄粒子を形成せず，ゼオライト骨格内に導入された MTW 型フェリシリケートであることが実証された．また，MTW 型

フェリシリケートの合成において，合成溶液の調製手順は，Fe 原子の骨格導入に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった．

Procedure A により溶液を調製すると，Fe 種添加後に溶液は赤褐色に変化した．これは，溶液調製時で水酸化鉄等の凝集体が析出していることを示している．一方で，Procedure B により溶液を調製した場合では，Fe 種添加後の溶液は黄色に変化した．これは，Fe 種が溶液中で，Fe^{3+} のイオン状態で存在していることを示唆している．Si 種が高分散した合成溶液に Fe 種を添加したことで，Fe 種が Si と O を介して結合し，水酸化鉄の形成を抑制したことで，Fe 原子を含んだゼオライト前駆体の形成が可能になったと考えられる．よって，Procedure B によりゼオライト合成を実施することで，ゼオライト骨格への Fe 原子の導入がもたらされた．

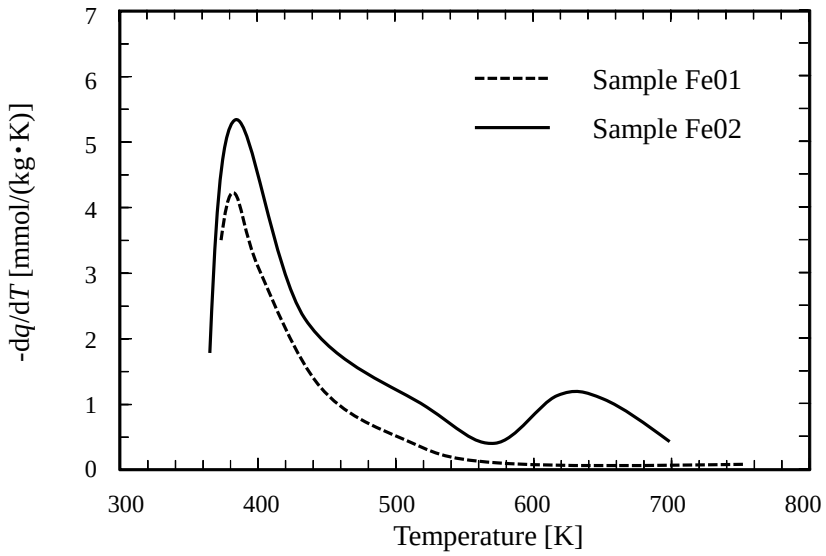


Figure 3.17 *ac*-NH_3-TPD profile of Fe-MTW prepared at procedure A and B, corresponding to sample (a) Fe01and (b) Fe02, respectively.

3.3.3　MTW 型メタロシリケートの結晶サイズ制御

3.3.3.1　Si/Fe 比及び構造規定剤種が結晶形態に及ぼす影響

MTW 型アルミノシリケートの結晶形態は OSDA 種に強く依存することが 3.3.1 より明らかとなっている．そこで，合成溶液中の Si/Fe 比と OSDA 種が MTW 型

フェリシリケートの結晶形態に及ぼす影響について検討した．OSDA に TEABr 及び MTEACl を用いて，MTW 型フェリシリケートの合成を実施した．合成溶液中の Si 濃度は 1.0 mol/L，NaOH 濃度を 0.2 mol/L，OSDA と Si のモル比は 0.6 とし，Si と Fe のモル比は 50~∞ に変化させた．水熱合成条件は 423 K，6 days とした．また，Fe と Al が同一骨格に共存する MTW 型アルミノフェリシリケート（(Al,Fe)-MTW）の合成も実施した．その際に，Si と Fe 及び Si と Al のモル比はどちらも 200 とした．合成溶液組成と得られた試料の BET 表面積および XRF により測定した Si/Al 比と Si/Fe 比を Table 3.2 に示す.

Fig. 3.18 に示された得られた試料の XRD パターンより, Si/Fe 比が 50 以下の条件で合成した試料は，OSDA 種によらず，MTW 型ゼオライトに起因するピークは確認されなかった．また，ブロードのピークが確認されたことから，非晶質のアモルファスが形成したことが示唆された．これは，過剰の Fe 源の添加により，MTW 型ゼオライト核の形成が抑制されたことに起因していると考えられる．一方で，Si/Fe 比が 100 以上の条件では，OSDA 種によらず MTW 型ゼオライトの骨格形成が認められた．さらに，Fe と Al 源の両方を合成溶液に添加しても，結晶構造に変化はなく，MTW 型ゼオライトの骨格形成が確認された．得られた試料の SEM 像を Fig. 3.19 に示す．MTW 型メタロシリケートの結晶形態は OSDA 種に強く依存し，OSDA に TEABr を用いた場合，50~100 nm の粒子が凝集し，1 μm 程度の球状の二次粒子を形成したことが確認された. 一方で, MTEACl を用いた場合では, マクロオーダーの結晶が得られた. OSDA 種による MTW 型メタロシリケートの結晶形態の差異は, MTW 型アルミノシリケートの場合と同様の傾向を示している．これより，OSDA 種が MTW 型ゼオライトの結晶形態に影響を与えるもっとも重要なパラメータであることが見出され，OSDA に TEABr を用いることで，MTW 型メタロシリケートナノクリスタルが合成可能であることを明らかとした．以降の検討では，OSDA に TEABr を用いて合成した試料を Nano-MTW，MTEACl を用いて合成した試料を Macro-MTW と表記する．

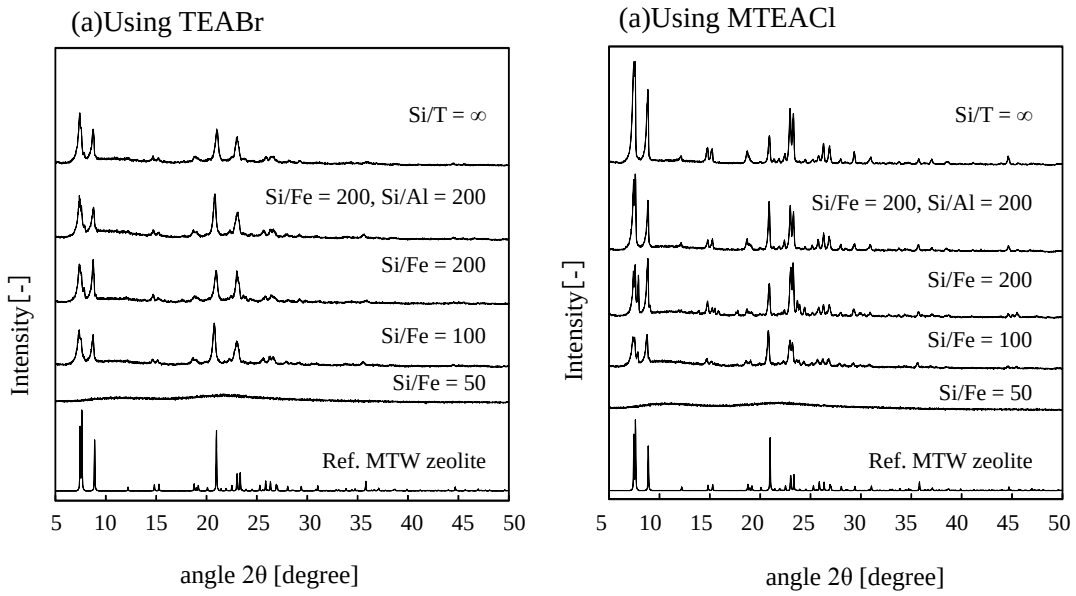


Figure 3.18 X-ray diffraction patterns of zeolites containing Fe atoms obtained at different Si/Fe ratios using (a) TEABr and (b) MTEACl

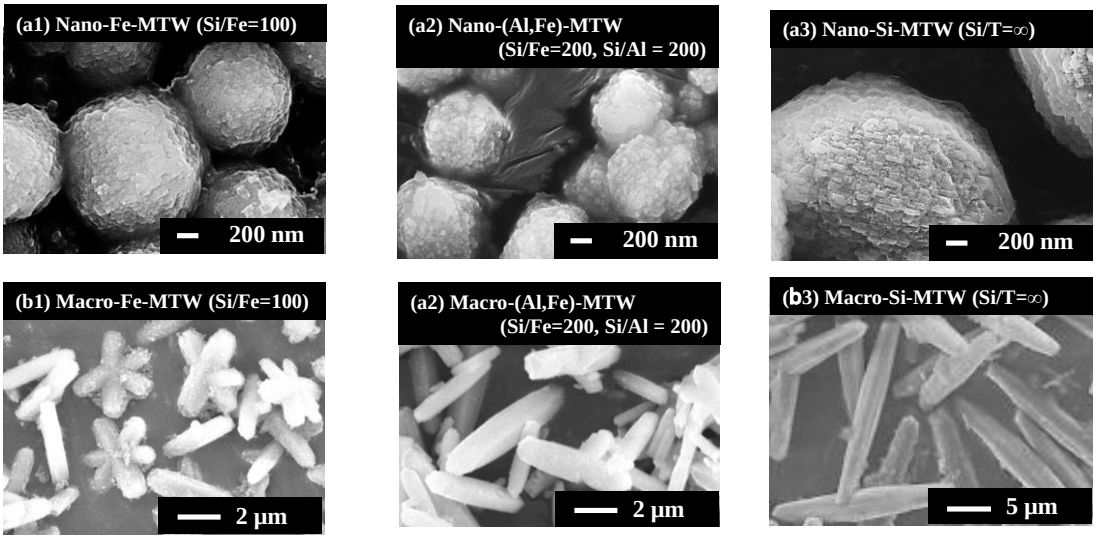


Figure 3.19 SEM images of MTW methallosilicate obtained using (a) TEABr and (b) MTEACl

3.3.3.2　MTW 型メタロシリケートの酸特性評価

ゼオライトの酸特性は，骨格に取り込まれた遷移金属に由来して発現することから，固体酸性は導入する遷移金属種に依存すると考えられる．そこで，ヘテロ原子の導入量が等しく，原子種が異なる MTW 型ゼオライトを用いて，遷移金属種が酸特性に及ぼす影響について検討した．Fig. 3.20 に Nano-Al-MTW，Nano-Fe-MTW，及び Nano-(Al, Fe)-MTW (それぞれ試料 Al03，Fe02，AlFe01，Table 3.1 及び 3.2 参照) の *ac*-NH_3-TPD プロファイルを示す. 各試料の Si/T (T = Al and/or Fe) 比は 100 である．Fig. 3.20 より, 全ての試料で, 強酸点に由来する NH_3 の脱離ピークを示したことから，ヘテロ原子によらず，固体酸性は発現することがわかる．また，Nano-Fe-MTW の NH_3 の脱離ピーク温度が, Nano-Al-MTW に比べ低温側にシフトしていることが確認された．脱離温度は酸強度に対応すると考えられるので，Nano-Fe-MTW の酸強度は Nano-Al-MTW の酸強度に比べ弱いことが示唆された．さらに，Nano-(Al,Fe)-MTW での強酸点に由来する NH_3 脱離ピーク位置は，Nano-Al-MTW と Nano-Fe-MTW の中間に位置していた．これより，Nano-(Al,Fe)-MTW の酸強度の強さは，Nano-Al-MTW と Nano-Fe-MTW の間に位置することが示唆された．以上より，導入するヘテロ原子種によって，ゼオライトの酸強度を制御できることが明らかとなった.

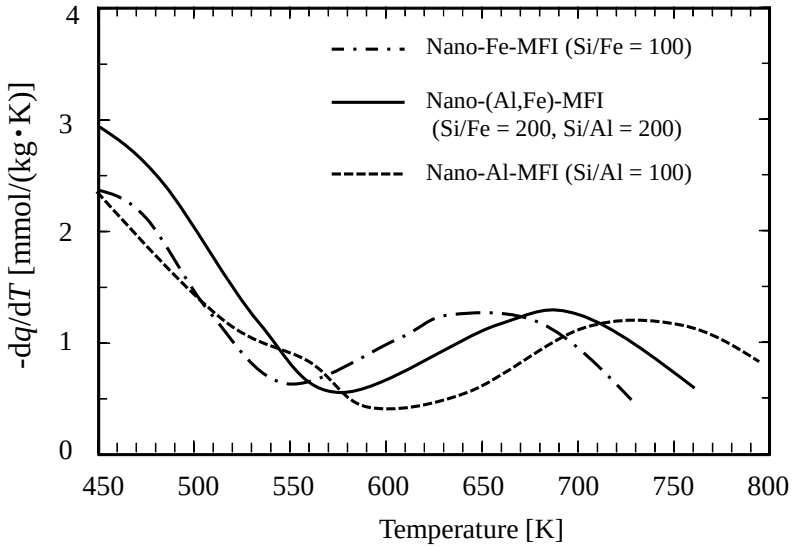


Figure 3.20 *ac*-NH_3-TPD profile of Nano-Fe-, (Al,Fe)- and Al-MTW.

3.4　結言

異なる OSDA を用いて，MTW 型メタロシリケートの合成を実施した．MTW 型ゼオライトの結晶サイズや結晶形態は OSDA 種に強く依存することを見出し, OSDA に TEABr を用いて水熱合成を行うことで，MTW 型ゼオライトナノクリスタルの合成が達成された．また，これらは Si/Al 比が 50 から∞までの任意の値において可能であることから, 任意の酸量を有する MTW 型ゼオライトナノクリスタルを自在に合成可能である．さらに，OSDA 種による結晶形態制御は，メタロシリケート合成にも適用可能であり，OSDA に TEABr を用いることでナノサイズの Si-MTW，Fe-MTW，(Al, Fe)-MTW が合成された．*ac*-NH_3-TPD プロファイルより，ゼオライトの酸特性は，ヘテロ原子種に依存しており，Fe 原子をゼオライト骨格に導入することで，酸強度の抑制が可能であることを確認した.

本研究により，OSDA 種及びヘテロ原子種変えることで，任意の結晶サイズと酸強度を有する MTW 型ゼオライトが合成可能であることを明らかとした.

3.5 参考文献

[1] Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, Database of Zeolite Structure, http://www.iza-structure.org/database/

[2] E. J. Rosinski, M. K. Rubin, *US Patent* 3, 832, 449, (1974)

[3] R. Millini, F. Frigerio, G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, P. Pollesel, U. Romano, *J. Catal.*, **217** (2003) 298

[4] X. Bai, K. Sun, W. Wu, P. Yan, J. Yang, *J. Mol. Catal. A Chem.,* **314** (2009) 81-87

[5] C. W. Jones, S. I. Zones, M.E. Davis, *Appl. Catal. A Gen.,* **181** (1999) 289

[6] W. Zhang, P. G. Smirniotis, *Catal. Letters*, **60** (1999), 223

[7] S. Gopal, P.G. Smirniotis, *J. Catal.,* **205** (2002) 231

[8] P. Fejes, I. Kiricsi, K. Lazar, I. Marsi, A. Rockenbauer, L. Korecz, *Appl. Catal. A Gen.*, **242** (2003) 63

[9] Y. Yu, G. Xiong, C. L. Feng, S. Xiao, *J. Catal.,* **194** (2000) 487

[10] R. Kumar, A. Thangaraj, R. N. Bhat, P. Ratnasamy, *Zeolites,* **10** (1990) 85

[11] S.B. Pu, T. Inui, *Appl. Catal. A Gen.,* **146** (1996) 305

[12] 難波征太郎, *触媒*, **37** (1995) 606

[13] Y.X. Zhi, A. Tuel, Y.B. Taarit, C. Naccache, *Zeolites,* **12** (1992) 138

[14] T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Surv. Asia.*, **16** (2012) 148

[15] T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **475** (2014) 127

[16] B. H. Chiche, R. Dutartre, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catal. Letters*, **31** (1995), 359

[17] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **290** (2005) 54

[18] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.,* **165** (1997) 57

[19] J. P. Ramirez, *J. Catal.*, **227** (2004) 512

[20] W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **89** (2006) 227

[21] V. P. Valtchev, K. N. Bozhilov, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 15587

[22] W. Chaikittisilp, T. Yokoi, T. Okubo, *Micropor. Mesopor. Mat.,* **116** (2008) 188

[23] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Top. Cat.,* **9** (1999) 77

[24] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today*, **9** (1991) 329

第 4 章

水/界面活性剤/有機溶媒溶液を用いた

MFI 型メタロシリケートナノクリスタルの合成

4.1　緒言

MFI 型ゼオライトは，代表的な高シリカの合成ゼオライトであり，斜方晶系である．中でも，Al 原子をゼオライト骨格に含まないものは silicalite-1 と呼ばれ，高い疎水性をもつ. b 軸方向に 10 員環（0.56×0.53 nm）で直線状の細孔（Straight 孔）をもち，a 軸方向にも 10 員環（0.55×0.51 nm）でジグザグな細孔（Zig-zag 孔）をもつ．これらが互いに交差し 3 次元細孔を形成する．交差する場所（intersection）はやや広い空間であり，触媒として用いたときの主な反応場となる．細孔径はベンゼン環よりやや大きく, 芳香族炭化水素の触媒反応に特異な選択性を示すことが知られている. 以下に, MFI 型ゼオライト触媒の主な特徴を要約する．

1)　無限まで広い範囲の Si/Al 比の MFI 型ゼオライトが容易に合成可能である．MFI 型ゼオライトの中で，骨格中に Al を含む MFI 型ゼオライトは ZSM-5, Al を含まないものは silicalite-1 と呼ばれる．
2)　骨格の Al 量と炭化水素の分解活性が直線的に変化し，基礎物性と触媒活性との相関性が高いことが知られている．
3)　FAU 型や MOR 型などの他のゼオライトに比べて，少ない Al 量でも高活性を示す場合が多い．
4)　T 原子の骨格置換の自由度が高く，Fe^{3+}, Ga^{3+}, B^{3+}, Ti^{4+}などによる固体酸の制御や選択性の制御が可能である [1-4].
5)　FAU 型ゼオライトの結晶に存在するような大きな空孔がないので，触媒活性の劣化の原因となるコーク生成が抑制される．
6)　他のゼオライトに比べて形状選択性が顕著である．

このように MFI 型ゼオライトは触媒として非常に有用な特徴を生かして，多くの革新的なプロセスを生み出し，さらに，ゼオライト触媒の基礎化学の解明，発展に大きな寄与をもたらした.

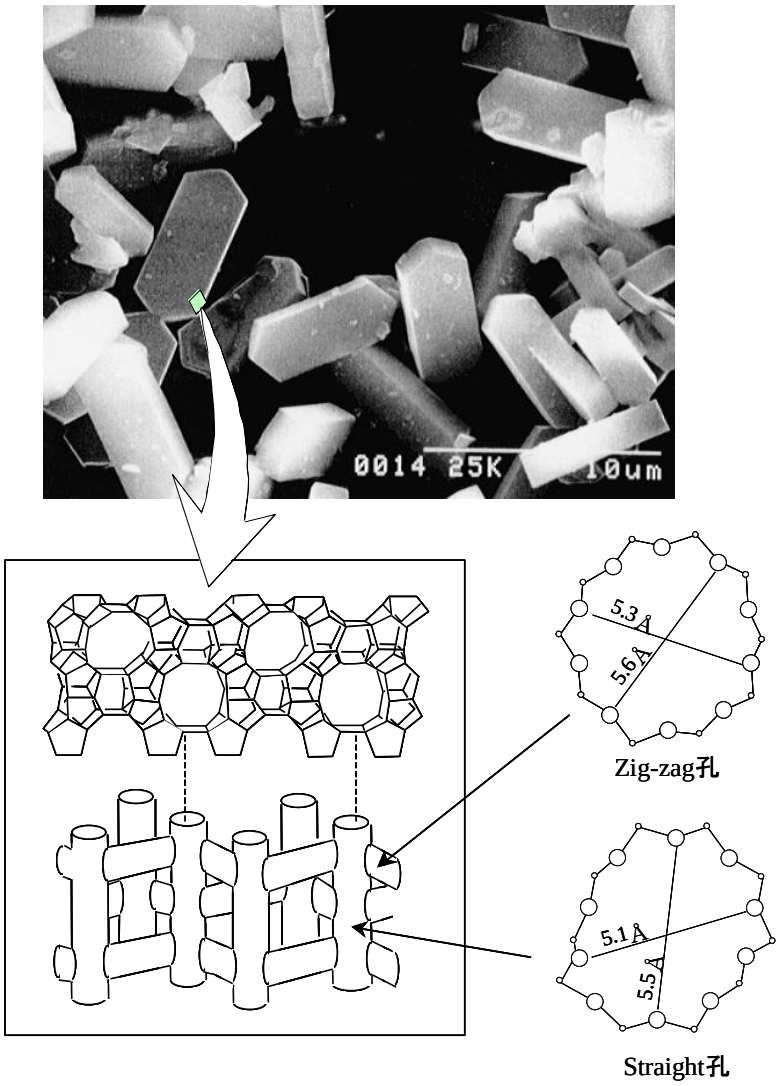


Figure 4.1 FE-SEM micrograph and crystalline structure of MFI-type zeolite

近年の石油化学関連のゼオライト触媒，プロセスの進歩において，既存ゼオライトの骨格置換を利用した触媒（メタロシリケート）が注目されており，ゼオライト合成の分野では重要な研究対象として挙げられている. メタロシリケートはゼオライトの結晶格子中の Al^{3+} あるいは Si^{4+} を遷移金属を含む他の金属原子で置換したものであり，代表的なものとしては，Al 原子と同族である Ga で置換したガロシリケート [5，6]，B

で置換したボロシリケート [7]，Si 原子と同様に 4 価で安定な Ti で置換したチタノシリケート [8, 9], Al 原子と同様に 3 価で安定な Fe で置換したフェリシリケート [10-12] が挙げられる．中でも，Al を Fe で置換したゼオライトは，従来のゼオライト触媒と比較して酸強度を抑制できることが報告されており [13]，他の骨格置換ゼオライトに比べ触媒酸点の安定性が高いことが知られている [14]．さらに，O，Al，Si，Fe 原子という地殻中の存在比が高い 4 原子からなるため [15]，元素戦略上優れており，原料も安価で済むという利点もある．

これまで，MFI 型メタロシリケートの合成は数多く報告されているものの [1-12]，メタロシリケートの結晶サイズの微小化に関する報告は非常に少ない [16]．さらに，Fe 原子は高アルカリ溶液中では，水酸化鉄として容易に析出してしまい，高アルカリ条件を必要とする従来のゼオライト合成法である水熱合成法では，ゼオライト骨格への導入を困難にする．そのため，高い結晶性を有しながら，Fe 原子がゼオライト骨格内で安定的に固定化された合成法が求められる．

当研究室では，水/界面活性剤/有機溶媒溶液で形成される逆ミセルを新たな反応場として用いるエマルション法をゼオライト合成に適用することで，MFI 型及び MOR 型ゼオライトナノクリスタルの合成に成功している [17-22]. 水/界面活性剤/有機溶媒溶液とは有機溶媒を反応系に加えて水相を不連続化し，さらに水相と油相を安定化させる為に界面活性剤を加えた系のことである. 逆ミセル構造によるゼオライトの素単位，核の凝集抑制，油相による核と原料の分離によって核生成期と結晶成長期の分離を促すことで，ゼオライトナノクリスタルが合成される．さらに，ゼオライト核に吸着した界面活性剤は，ゼオライト核を安定化させ，結晶性の向上をもたらすことが認められている．本合成法を，メタロシリケート合成に応用することで，結晶性に優れた MFI 型フェリシリケートナノクリスタルを開発する．ゼオライトの酸特性は，触媒特性に影響を与えるパラメータであり, ゼオライト骨格のヘテロ原子種に依存することが知られている．そこで，複数の金属原子をゼオライト骨格中に導入した多元メタロシリケートを合成し, ヘテロ原子がゼオライトの酸特性に及ぼす影響について *ac*-NH_3-TPD 法 [23, 24]及び FT-IR 法 [25] を用いて明らかとする．

4.2　実験方法

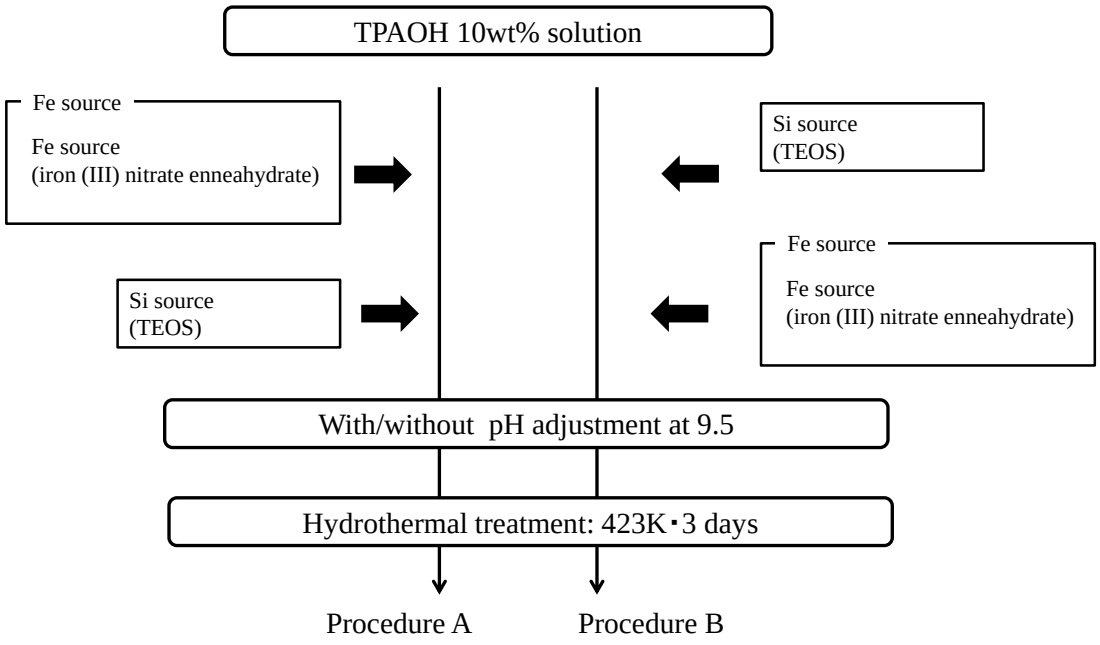
4.2.1　MFI 型フェリシリケートの合成

MFI 型フェリシリケート（Fe-MFI）は従来の水熱合成法を用いて合成した．Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル（TEOS），Fe 源として硝酸鉄(Ⅲ)九水和物，OSDA 及びアルカリ源として，テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10%水溶液，カチオン源として塩化ナトリウムを用いた．これらの原料を含む水溶液を調製し，その後，オートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を行った．合成溶液の調製手順を Scheme 4.1 に示す．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K，24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の条件で焼成した．

4.2.2　エマルション法を用いた MFI 型メタロシリケートナノクリスタルの合成

MFI 型メタロシリケートナノクリスタルはエマルション法 [25-30] を用いて合成した．Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル（TEOS），Fe 源として硝酸鉄(Ⅲ)九水和物，Al 源として，アルミニウムイソプロポキシド，OSDA 及びアルカリ源として，テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10%水溶液，カチオン源として塩化ナトリウムを用い，そして蒸留水を混合した水溶液を調製した．界面活性剤としてポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル（以降，O-15 と表記）と有機溶媒としてシクロヘキサンを O-15 の濃度が 0.5 mol/L となるように混合し，界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した．323 K の界面活性剤/有機溶媒溶液に水溶液を撹拌しながら滴下し，均一な水/界面活性剤/有機溶媒の相を形成させた．この溶液をオートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K，24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の条件で焼成した．

得られた試料の構造解析は，X 線回折（XRD，JOEL JDX-8030）で行った．試料の表面積と細孔容積は，77 K での窒素吸脱着（BELSORP mini BEL Japan）によって分析した. 試料の元素分析には, 蛍光 X 線回折（XRF, Rigaku Supermini 2000）を用いた．試料の結晶形態は，走査型電子顕微鏡（FE-SEM，JEOL JSM-6500F）を用いて観察した．Fe 種の原子状態は，紫外可視分光法（UV-vis，JASCO V-670）を用いて評価した. 酸特性は，*ac*-NH_3-TPD プロファイル [23, 24] 及び FT-IR スペクトル [25] を用いて評価した.



Scheme 4.1 Synthesis procedure of Fe-MFI zeolites

4.3 結果と考察

4.3.1　MFI 型フェリシリケートの合成

4.3.1.1　MFI 型フェリシリケートの合成に合成溶液の調製手順が及ぼす影響

Fe 原子は高アルカリ溶液中では，水酸化鉄として容易に析出し，高アルカリ条件を必要とする従来のゼオライト合成法である水熱合成法では，合成溶液中で Fe 原

子が水酸化鉄の凝集体となり，ゼオライト骨格への導入を困難にする．高い結晶性を有し，Fe 原子がゼオライト骨格内で安定的に固定化したゼオライトを得る為には，ゼオライト合成溶液調製時において, Fe 原子の析出を抑制することが重要である. そこで, 合成溶液の調製手順が Fe 種析出の抑制に及ぼす影響について検討した．合成溶液中の Si 濃度は 1.4 mol/L，Si/Fe 比と Si/OSDA 比をそれぞれ 100，3.0 とした．Na/Fe 比が 3.0 となるように塩化ナトリウムを加えた．水熱合成条件は 423 K，3 days とした．Scheme 4.1 に示した各合成手順において得られた試料の XRD パターンを Fig. 4.2 に示す．Fig. 4.2 より得られた試料はどちらも MFI 型の結晶構造を有することが確認された．しかし，水熱合成後に得られた試料は合成手順により異なる色を呈した．試料の色は，酸化鉄の凝集体が含まれているかどうかを判断するもっとも単純な指標である [26]．Procedure A により得られた試料が赤褐色を呈していたのに対し，Procedure B により得られた試料は完全な白色を呈していた．このことから，Procedure A により合成された試料には，酸化鉄の凝集体が含まれており，Procedure B により合成された試料には見かけ上，酸化鉄の凝集体は含まれていないことが示唆された．次に，紫外可視分光法を用いて，試料中の Fe 種の状態を評価した．得られた試料の UV-vis スペクトルを Fig.4.3 に示す.

Fe 種はその原子状態により，吸収ピークスペクトルに変化が生じることが知られており，ピーク波長が 450 nm 以上の範囲では酸化鉄の凝集体に，450~300 nm の範囲では Fe のクラスターに，300 nm 以下の範囲では単独で存在する Fe^{3+} に由来する吸収ピークがそれぞれ観測される [27]．Fig. 4.3 より，Procedure A により合成された試料の UV-vis スペクトルは，300 nm 以上の波長においてもブロードの吸収ピークが確認されたことから，試料中に Fe 種のクラスターや酸化鉄の凝集体が存在していることが示された．これは，水酸化鉄が析出して凝集した溶液を水熱処理したことで，得られた試料に含まれる Fe 種は, 高分散せずに, 凝集したと推測される. 一方で, Procedure B で合成した試料の UV-vis スペクトルは，200~300 nm 間の波長における吸収ピークのみが確認され, 酸化鉄の凝集体に起因する 450 nm 以上の波長におけるピークは確認されなかった．これより，Procedure B により得られた試料には，酸化鉄等の凝集体は含まれておらず，Fe 種の大部分は，孤立 Fe^{3+} として高分散していることが示された．第 3 章でも示されたように，フェリシリケートの合成における合成溶液の調製手順は,

結晶構造によらず，Fe 種の骨格導入に影響を及ぼす重要なパラメータであることが示唆された．これより，合成溶液の調製手順には Procedure B を採用し，以降の検討を実施した．

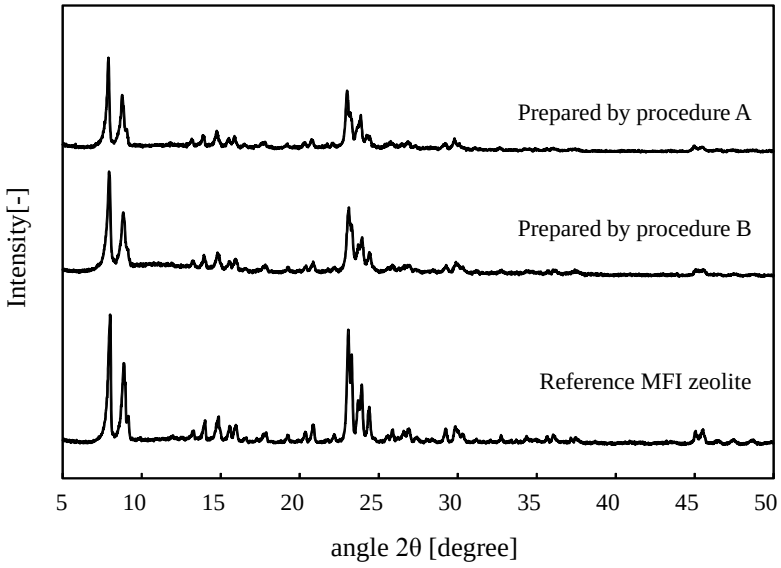


Figure 4.2 X-ray diffraction patterns of Fe-MFI zeolites obtained at different synthesis procedure.

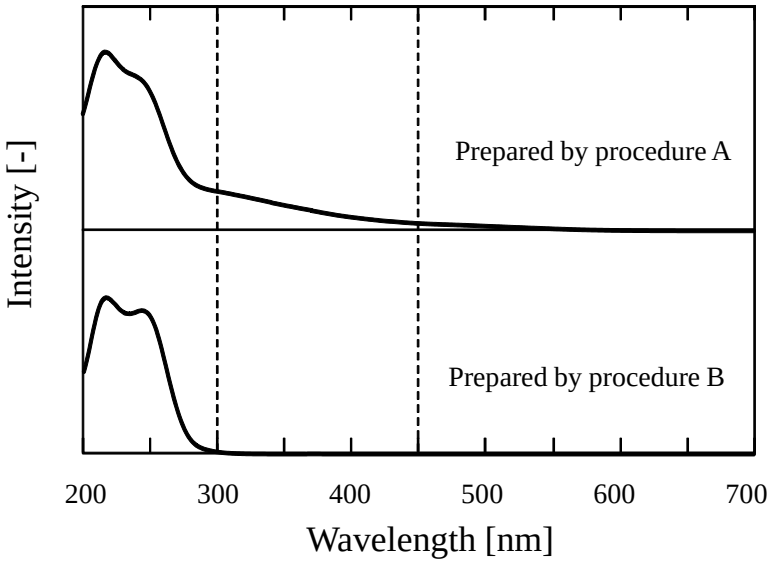


Figure 4.3 UV-vis spectra of Fe-MFI zeolites obtained at different synthesis procedure

4.3.1.2　Si 濃度が結晶形態に及ぼす影響

ゼオライトの結晶サイズは，核発生と結晶成長速度に影響されることは広く知られており，合成溶液中に溶解した Si 種や Al 種が互いに衝突することで，ゼオライトの核生成や前駆体形成が生じると考えられている．合成溶液中の原料濃度は，Si 種等の衝突頻度に影響を及ぼすことから，合成溶液の原料濃度は得られたゼオライトの結晶サイズに影響を与えることが推測される．そこで，合成溶液中の Si 濃度を変化させ，結晶サイズに与える影響について検討した. 合成溶液中の Si/Fe 比, Si/OSDA 比は 100, 3.0 で一定とし，Si 濃度を 0.2~1.4 mol/L まで変化させた．一方で，OSDA に塩基性の TPAOH を用いている為，合成溶液のアルカリ性は OSDA の添加量に依存する．Si/OSDA 比を 3.0 で固定して合成を行う為，Si 濃度の増加により，OSDA の添加量も同様に増加する．そこで，合成溶液調製後に硝酸を添加し，pH を 9.5 に調節することで，アルカリ性の影響を無視小にして検討を実施した.

得られた試料の XRD パターン及び窒素吸着等温線を Fig. 4.4，4.5 にそれぞれ示す．Fig. 4.4 より，得られた試料は全て MFI 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示したことから，合成溶液の Si 濃度によらず MFI 型ゼオライトの合成が可能であることが確認された．また，Fig. 4.5 より，得られた試料は全て，ミクロ孔への充分な吸着量を示したことから，Si 濃度によらず高い結晶性を有していることが確認された.

次に，Si 濃度が結晶形態に及ぼす影響について検討する為，FE-SEM を用いて得られた試料の結晶形態観察を実施した. Fig. 4.6 に得られた試料の SEM 像を示す. Fig. 4.6 より，結晶サイズは合成溶液の Si 濃度に依存することが確認され，Si 濃度の増加による結晶サイズの減少が認められた．これは，Si 濃度の増加により，ゼオライトの核生成や前駆体形成に必要な Si 源の衝突が促進され，核発生速度が向上したことに起因すると考えられる. Si 濃度が 0.2 mol/L の条件で合成した試料は結晶サイズが最大で，1.2 μm 程のマクロオーダーの結晶が得られた．そこで，この試料を MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルとして以降の検討では取り扱う（以降，Macro-Fe-MFI と表記）．このように，合成溶液の Si 濃度を制御することで，MFI 型ゼオライトの結晶サイズ制御が可能であるが，結晶サイズは最小でも 300 nm 程度までしか減少できなかった.

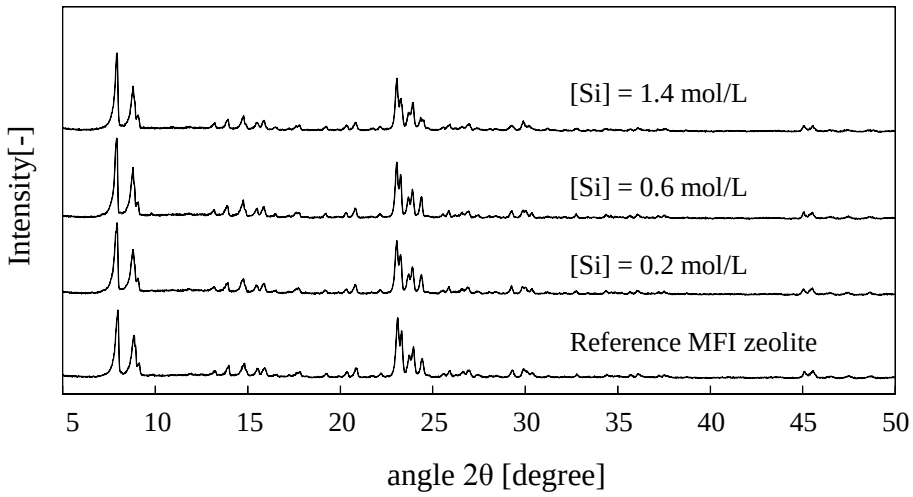


Figure 4.4 X-ray diffraction patterns of Fe-MFI zeolites obtained at different Si concentration

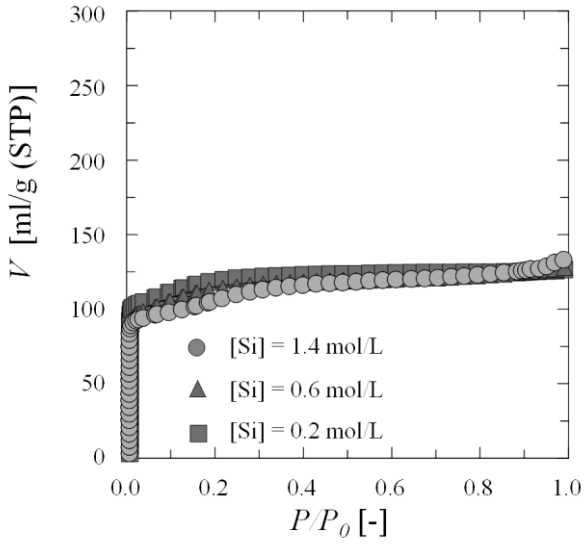


Figure 4.5 N_2 adsorption isotherms of Fe-MFI zeolites prepared at different Si concentration.

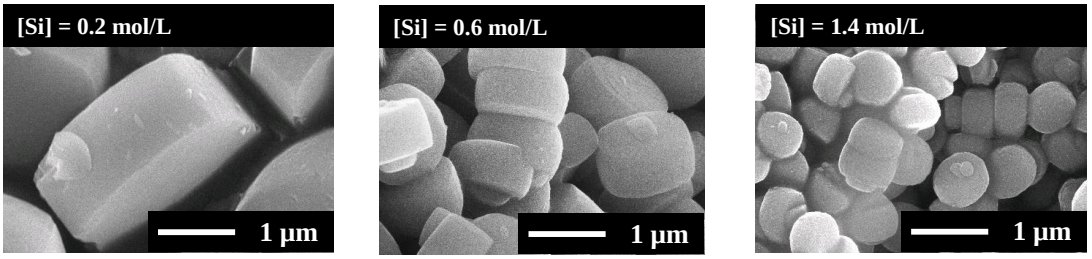


Figure 4.6 SEM images of Fe-MFI zeolites prepared
at different Si concentration.

4.3.2　エマルション法を用いた MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの合成

4.3.2.1 W/S 比が結晶形態に及ぼす影響

単分散ゼオライトナノクリスタルを合成する為に, 当研究室が開発した水/界面活性剤/有機溶媒溶液を合成場とするゼオライト合成法（エマルション法）を用いて, MFI 型フェリシリケートの合成を実施した．また，過去の研究から，界面活性剤はゼオライト核や結晶表面に吸着することで, 核や結晶を安定化させる効果を有することを見出している［17-19]．ゼオライト核は通常，生成と再溶出を繰り返している為，核を安定化させ，再溶出を防ぐことにより，結果的に単位時間あたりの核発生速度を高めることができる．そこで，エマルション法を用いた合成において，界面活性剤とミセルの関係を考察する為に, 水（Water）と界面活性剤（Surfactant）の比（W/S 比）を変化させ, 結晶サイズに及ぼす影響について検討した．W/S 比は滴下する合成溶液の液量を変化させて調節した.

合成溶液中の Si 濃度は 1.4 mol/L, Si/Fe 比と Si/OSDA 比をそれぞれ 100, 3.0 とした．Na/Fe 比が 3.0 となるように塩化ナトリウムを加えた．界面活性剤としてポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル（以降, O-15 と表記）と有機溶媒としてシクロヘキサンを O-15 の濃度が 0.5 mol/L となるように混合し，界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した．323 K の界面活性剤/有機溶媒溶液に合成溶液を滴下し，撹拌し，均一な水/界面活性剤/有機溶媒の相を形成させた．合成溶液の滴下量によって，W/S 比を 4.5~13 まで変化させた．この溶液をオートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を

行った．Table 4.1 に合成溶液組成と得られた試料の BET 表面積，ミクロ孔容積，酸量を示す．従来の水熱合成法により得られた Macro-Fe-MFI の結果も合わせて示す．

得られた試料の XRD パターンと SEM 像をそれぞれ Fig. 4.7 及び 4.8 にそれぞれ示す．Fig. 4.7 より，得られた試料は全て MFI 型ゼオライトに起因する XRD パターンを示した．Fig. 4.8 に示した SEM 像より，得られた試料の結晶形態は合成溶液の W/S 比に依存することが確認された．W/S 比が 4.5 の場合，ナノサイズの結晶が凝集した 1000 nm 程度の結晶が得られた．それに対し，W/S 比が 11 の場合，結晶サイズが約 100 nm の単分散したナノクリスタルが得られた．一方で，さらに W/S 比を増大させてもさらなる結晶の微小化は認められなかった．そこで，W/S 比が 11 の条件で合成した試料を MFI 型フェリシリケートナノクリスタルとして以降の検討では取り扱う．(以降，Nano-Fe-MFI と表記)

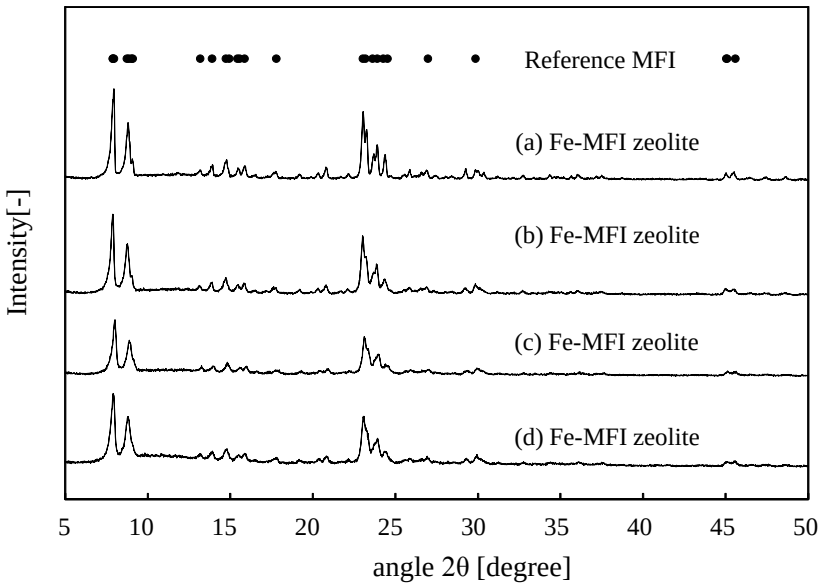


Figure 4.7 X-ray diffraction patterns of Fe-MFI zeolites prepared by the conventional method (a) and the emulsion method with different W/S ratio (b : W/S = 4.5, c: W/S = 11.0, d: W/S = 13.0)

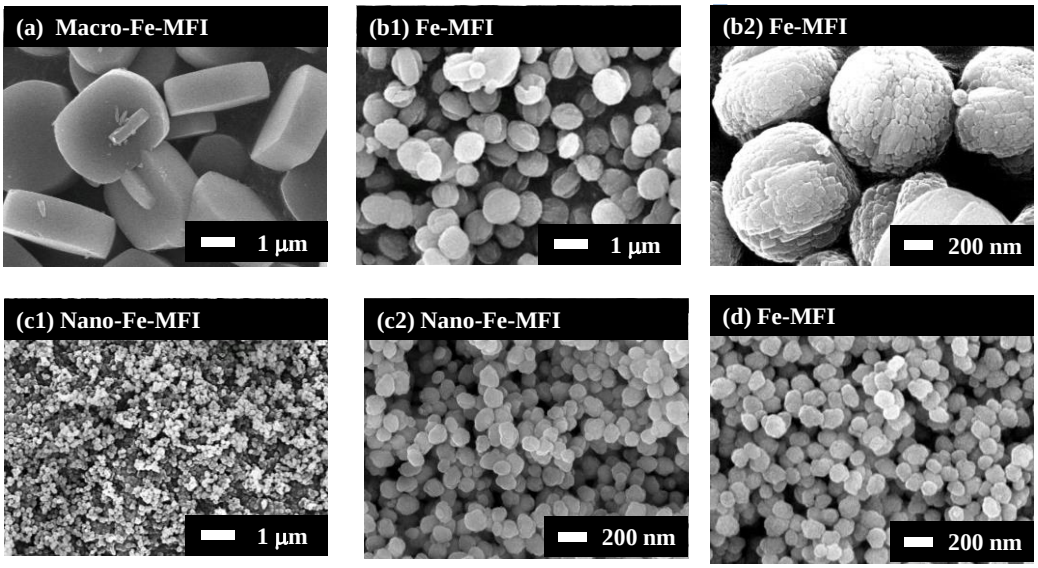


Figure 4.8 FE-SEM images of Fe-MFI zeolites prepared
by the conventional method (a) and the emulsion method
with different W/S ratio (b : W/S = 4.5, c: W/S = 11.0, d:W/S = 13.0)

また，BET 表面積は 370 から 400 m^2/g であり，ミクロ孔容積は 0.18 cm^3/g 程であることから，得られた試料は全て高い結晶性を有する MFI 型の結晶であることが確認された．しかし，これらの分析から Fe 原子の骨格への導入を実証することは困難である．そこで，Fe 原子が同形置換により，骨格構造に取り込まれていることを実証する為，紫外可視分光法と *ac*-NH_3-TPD 法による分析を行った．

Fig. 4.9 に，Macro-Fe-MFI 及び Nano-Fe-MFI の UV-vis スペクトルを示す．また，シリカゲルと酸化鉄の混合試料を用いて測定した結果を合わせて示す．結晶サイズによらず，MFI 型フェリシリケートの UV-vis スペクトルは 200~300 nm の波長間の吸収ピークのみを示し，酸化鉄の凝集体に起因する 450 nm 以上の波長における吸収ピークは観測されなかった．これより，得られた試料中に酸化鉄等の凝集体は存在しておらず，Fe 種の大部分は単独の Fe^{3+} として存在していることが示された．

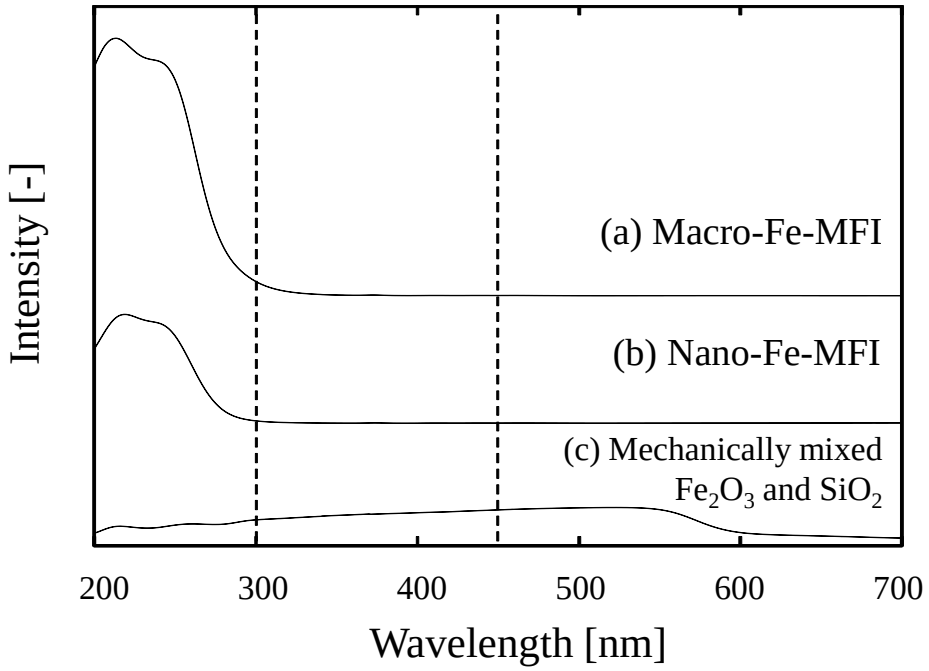


Figure 4.9 UV-vis spectra of Macro-(a), NanoFe-MFI-(b) and mechanically mixed Fe_2O_3 and SiO_2-(c).

さらに，試料の酸特性を *ac*-NH_3-TPD 法により評価し，Fe 原子の骨格導入の分析に応用した．Fig. 4.10 に，Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI の *ac*-NH_3-TPD プロファイルを示す．得られた試料のプロファイルは，強酸点に吸着した NH_3 の脱離に由来する 550 K 以上の脱離ピークを示した．ゼオライトの強酸点は，骨格に取り込まれた 3 価の原子に由来することから，強酸点の存在は Fe 原子がゼオライト骨格内に導入されたことを明らかにする有力な証拠である．さらに，結晶サイズによらず同程度の NH_3 の脱離ピークを示したことこから，酸特性は結晶サイズに影響を受けないことが示唆された．以上より，ゼオライト合成溶液中の Fe 原子は，酸化鉄等の凝集体を形成せず，大部分はゼオライト骨格内に Fe^{3+} として安定的に固定化されていることが実証された．

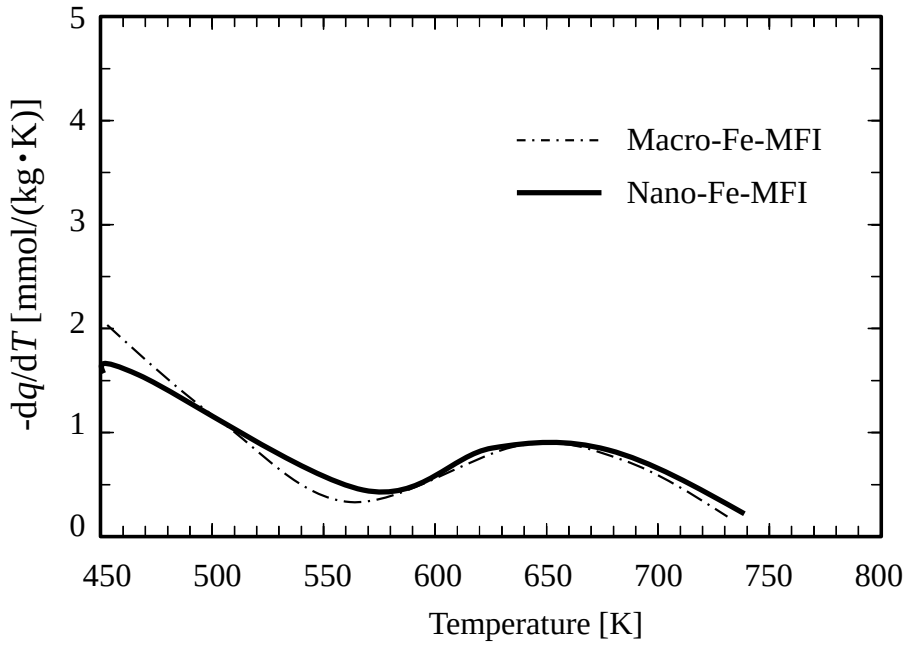


Figure 4.10 *ac*-NH_3-TPD profiles of Macro and Nano Fe-MFI zeolites

Table 4.1 Characterization of prepared Fe-MFI zeolite

Run	Si/T ratio (gel)	[Si]	W/S	Method	Synthesis time (h)	Phase	Si/T ratio (product)	S_{BET} [m^2/g]	V_m [$m^{3/g}$]
Fe-MFI-(a)	100	0.2	–	Conventional	72	MFI	107	366	0.17
Fe-MFI-(b)	100	1.4	4.5	Emulsion	72	MFI	101	399	0.19
Fe-MFI-(c)	100	1.4	11	Emulsion	72	MFI	102	385	0.18
Fe-MFI-(d)	100	1.4	13	Emulsion	72	MFI	102	390	0.19

4.3.3　MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルの合成

4.3.3.1 Al と Fe の導入比率が及ぼす影響

水/界面活性剤/有機溶媒溶液を合成場とするエマルション法を用いて, Al と Fe の 2 つの原子が共存する MFI 型アルミノフェリシリケート（(Al,Fe)-MFI）の合成を行った．合成溶液中の Si 濃度は 1.4 もしくは 1.6 mol/L，Si/OSDA 比は 3.0 とした．また，Na/T 比が 3.0 となるように塩化ナトリウムを加えた．W/S 比が 11.0 となるように合成溶液を界面活性剤/有機溶媒溶液に滴下した．合成溶液中の Si/(Al+Fe)比は 100 となるように Al と Fe 源を添加した．Al : Fe 比を（100 : 0），(67 : 33)，(50 : 50)，(33 :

67), (0 : 100) と変化させて合成した. 合成溶液組成と得られた試料の特性評価を Table 4.2 に示す.

得られた試料の XRD パターン及び SEM 像を，Fig. 4.11 及び 4.12 に示す．また，得られた試料の BET 表面積，ミクロ孔容積，及び XRF により測定した Si/Al 比及び Si/Fe 比を Table 4.2 に示した．Fig. 4.11 より，得られた試料は全て MFI 型の結晶構造を有していることが確認された.

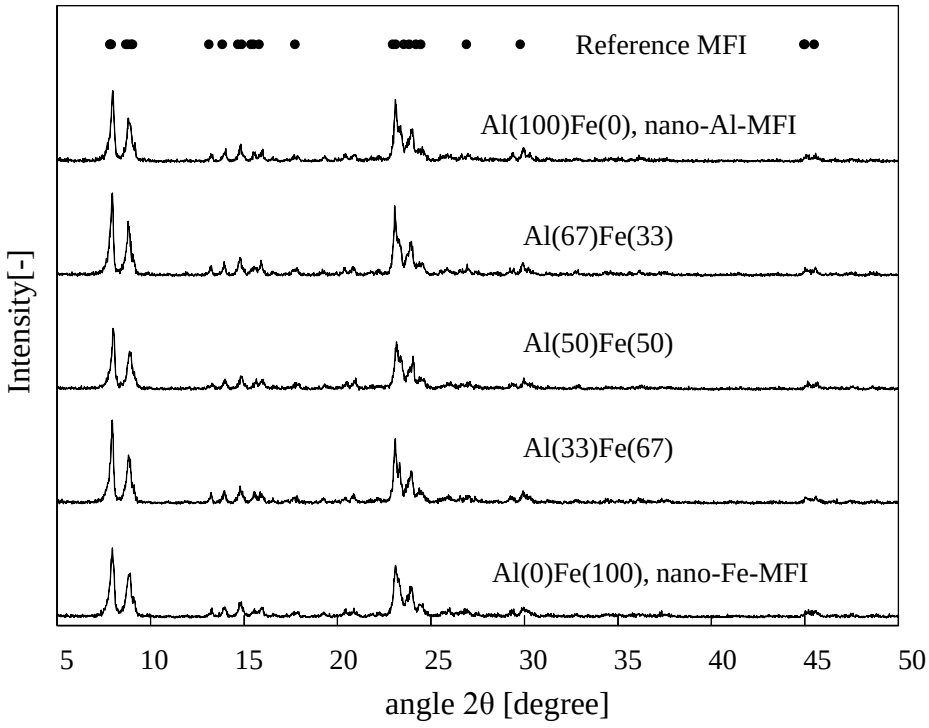


Figure 4.11 X-ray diffraction patterns of (Al,Fe)-MFI zeolites obtained using emulsion method at different Al/Fe ratio

また，得られた試料は全て約 100 nm 程度の単分散したナノサイズの結晶を有していることが，SEM を用いた結晶形態観察により明らかとなった．これより，エマルション法を用いることで, ヘテロ原子種によらずナノクリスタルの合成が可能であることが明らかとなった．さらに，窒素吸着法により求めた BET 表面積とミクロ孔容積から，得られた試料は十分に細孔が発達していることが示された.

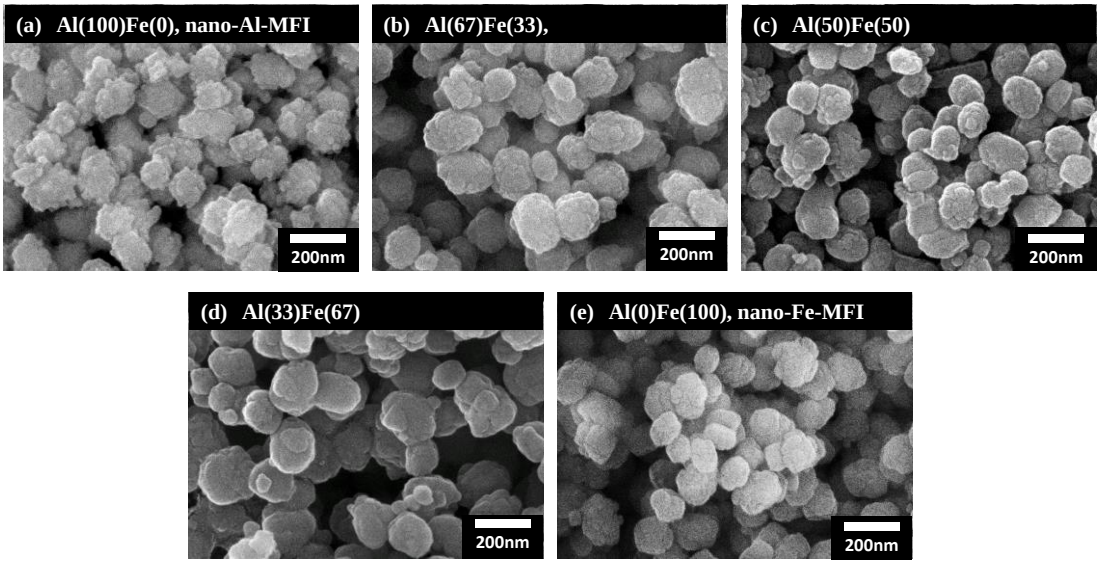


Figure 4.12 SEM images of (Al,Fe)-MFI zeolites obtained using emulsion method at different Al/Fe ratio

Fig. 4.13, 4.14 に得られた試料の UV-vis スペクトル及び *ac*-NH_3-TPD プロファイルを示す．得られた試料の UV-vis スペクトルより，試料中に酸化鉄等の凝集体の存在は認められず，試料中の Fe 種は単独の Fe^{3+} として高分散していることが示唆された．Fig. 4.14 より，全ての試料で，強酸点に由来する NH_3 の脱離ピークが観測されたことから，得られた試料は固体酸性を示しており，Fe，Al 原子がゼオライト骨格内に導入されていることが示された．また，*ac*-NH_3-TPD プロファイルの強酸点に由来する NH_3 の脱離ピーク面積より算出した酸量が 0.16-0.18 mol/kg と Si/T 比が 100 の時の計算値（0.164 mol/kg）と同程度の値を示した．さらに，XRF による元素分析結果から，得られた試料の元素組成（Si/Al 比 and/or Si/Fe 比）が仕込みの合成溶液とほとんど一致していることが確認された．これらの分析から，合成溶液中のほとんどすべての Al と Fe 原子がゼオライトの骨格形成に用いられたことが明らかとなった．

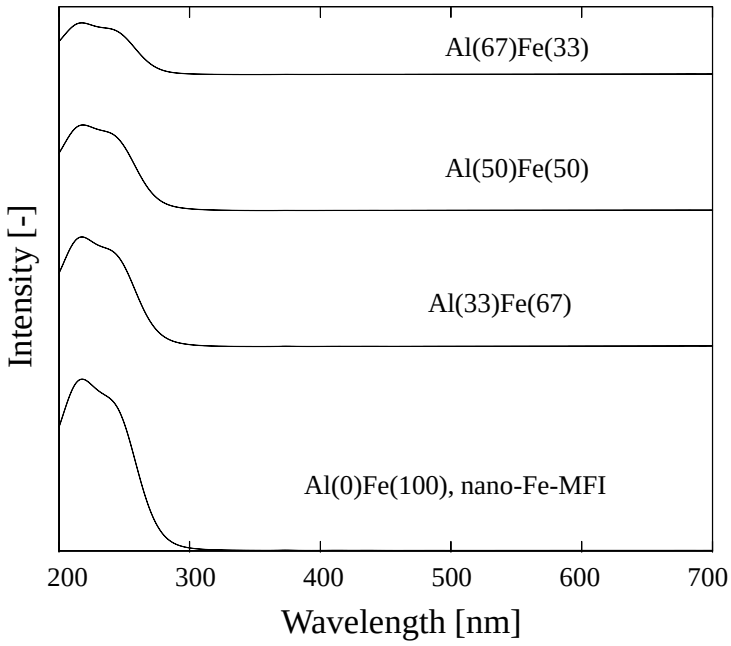


Figure 4.13 UV-vis spectra of (Al,Fe)-MFI zeolites obtained using emulsion method at different Al/Fe ratio

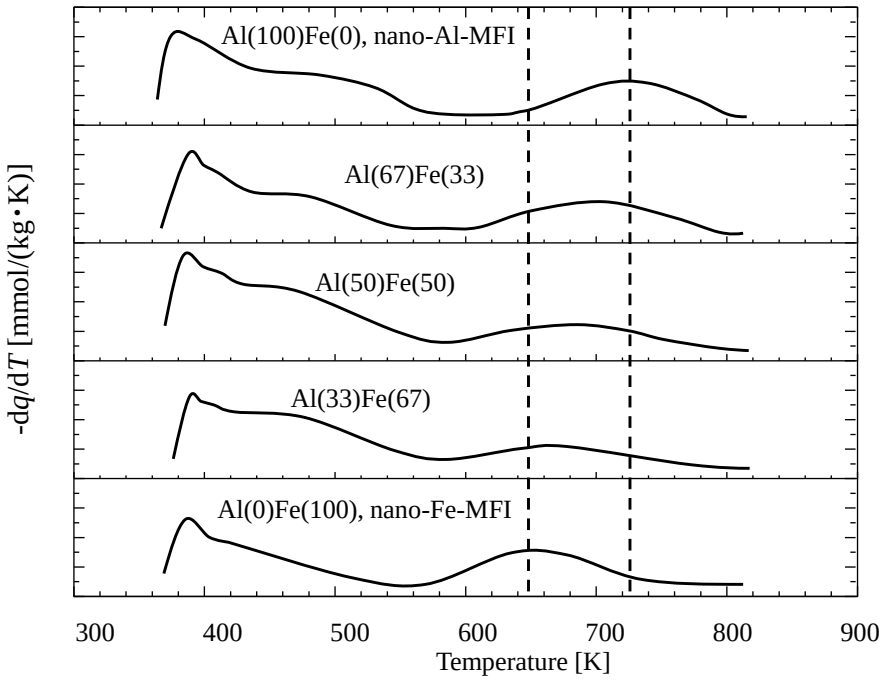


Figure 4.14 *ac*-NH_3-TPD profile of of (Al,Fe)-MFI zeolites obtained using emulsion method at different Al/Fe ratio

Table 4.2 Characterization of (Al,Fe)-MFI zeolites obtained using emulsion method at different Al/Fe ratio

Sample	Si/T ratio (gel)	Si/Al ratio (gel)	Si/Fe ratio (gel)	Si/T ratio (product)	Si/Al ratio (product)	Si/Fe ratio (product)	S_{BET} [m^2/g]	V_m [m^3/g]	Acid amount [mmol/g]
Al-100 Fe-0	100	100	-	105	105	-	395	0.17	0.16
Al-67 Fe-33	100	150	300	104	156	309	350	0.17	0.18
Al-50 Fe-50	100	200	200	99	203	195	350	0.17	0.17
Al-33 Fe-67	100	300	150	96	280	145	371	0.17	0.16
Al-0 Fe-100	100	-	100	99	-	102	385	0.18	0.16

4.3.3.2　MFI 型アルミノフェリシリケートの酸特性の評価

Fig. 4.14 に示された *ac*-NH_3-TPD プロファイルから MFI 型アルミノフェリシリケートの NH_3 の脱離ピーク温度が Al と Fe の導入比率に依存していることが確認された．これは，ゼオライトの酸特性が明らかに骨格のヘテロ原子に依存していることを示している．一方で，Al，Fe が共存した MFI 型アルミノフェリシリケートでは，550 K 以上での NH_3 の脱離ピークがブロード化し，MFI 型アルミノシリケートや MFI 型フェリシリケートで確認された脱離ピークと比べ，半値幅が大きいことが確認された．しかし，UV-vis スペクトルの測定により，MFI 型アルミノフェリシリケートは，Al と Fe の導入比率によらず，試料中の Fe 種の大部分は Fe^{3+}として固定化され，クラスターや酸化鉄の凝集体は存在していないことが確認されている．これより，酸化鉄凝集体などの骨格に含まれない Fe 種ではなく，骨格に導入された Fe 種のみが酸特性に影響を及ぼしていると考えられる．そこで，得られた MFI 型アルミノフェリシリケートの Al 種の状態を ^{27}Al-MAS-MASS NMR スペクトルにより分析した．0 ppm 付近のシグナルがゼオライトの骨格外に存在する 8 配位の Al 種，55 ppm 付近のシグナルがゼオライトの骨格中に存在する 4 配位の Al 種を示している [28]．Fig. 4.15 より，MFI 型アルミノシリケートでは，4 配位の Al 種に起因するピークのみが確認された．また，MFI 型アルミノフェリシリケートにおいても，その導入比率によらず 4 配位の Al 種に由来するピークのみが存在しており，0ppm 付近の骨格外の Al 種に由来するピークは観察されなかった．これより，得られた試料中には骨格外に存在する Al 種や Fe 種は

存在していないことが示された為，MFI 型アルミノフェリシリケートの酸特性は，骨格内に導入された Al 及び Fe 種にのみ影響を受けていることが示唆された．そこで，ゼオライト骨格中に取り込まれた Al, Fe の両原子が酸特性に及ぼす影響を検討する為，FT-IR を用いて，酸特性の評価を実施した．

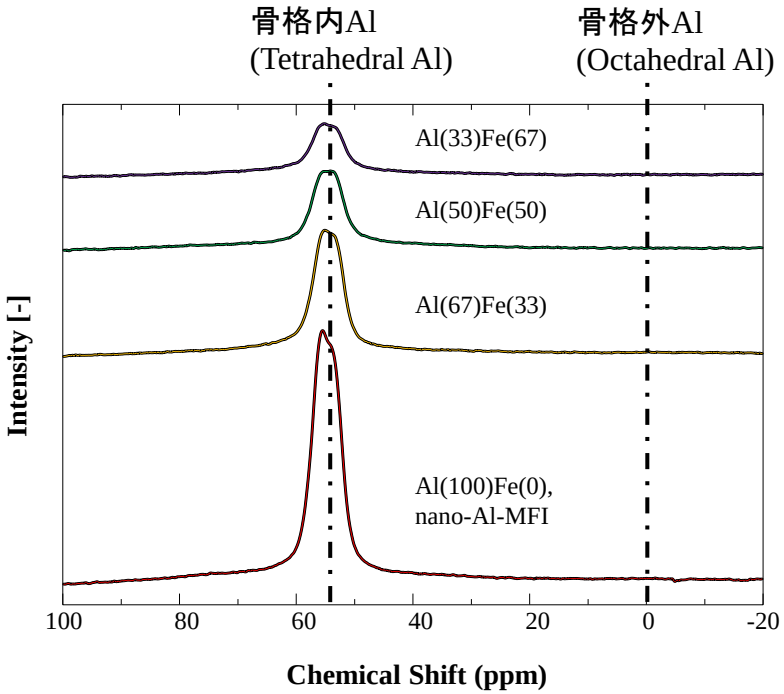


Figure 4.15 ^{27}Al-MAS MASS NMR profiles of Nano- (Al,Fe), and Al-MFI

MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタル（Nano-(Al,Fe)-MFI（Si/Al = 200，Si/Fe = 200））を用いて FT-IR による測定を行った結果を Fig. 4.16 に示す．また，Nano-(Al,Fe)-MFI とそれぞれ同量の Al，Fe 量を有する MFI 型アルミノシリケートナノクリスタル（Nano-Al-MFI (Si/Al = 200))と MFI 型フェリシリケートナノクリスタル（Nano-Fe-MFI（Si/Fe = 200））をエマルション法により合成し，比較用の試料として用いた．骨格中の酸性水酸基を確認する為，プローブ分子を用いずに，OHstr 領域（4000~3200cm^{-1}）での測定を行った. Nano-Al-MFI の IR スペクトルから、3610cm^{-1} と 3740cm^{-1} に二つのピークバンドが確認された．3610cm^{-1} 付近のピークバンドは，Si-OH に由来するシラノール基を示しており，3740cm^{-1} のバンドはブレンステッド酸点（以降，BAS と表記）に由来する孤立 OH 基によるものである．この孤立 OH 基の

ピーク波長は, ゼオライト骨格内の原子を同形置換することでシフトすることが報告されている [29]. Fig. 4.17 より，Nano-Fe-MFI では，BAS に起因する孤立 OH 基の波数が Nano-Al-MFI に比べ，低周波数側にシフトしていることが確認された．一方で，Nano-(Al,Fe)-MFI の IR スペクトルを見ると BAS に起因する孤立 OH 基のピーク位置は，Nano-Al-MFI と概ね一致しているが，Nano-Al-MFI と比べてブロードのピークを示し，半値幅が大きいことが確認された．これは，Nano-(Al,Fe)-MFI には，Al 原子に由来する BAS 以外の異なる BAS の存在を示唆している．

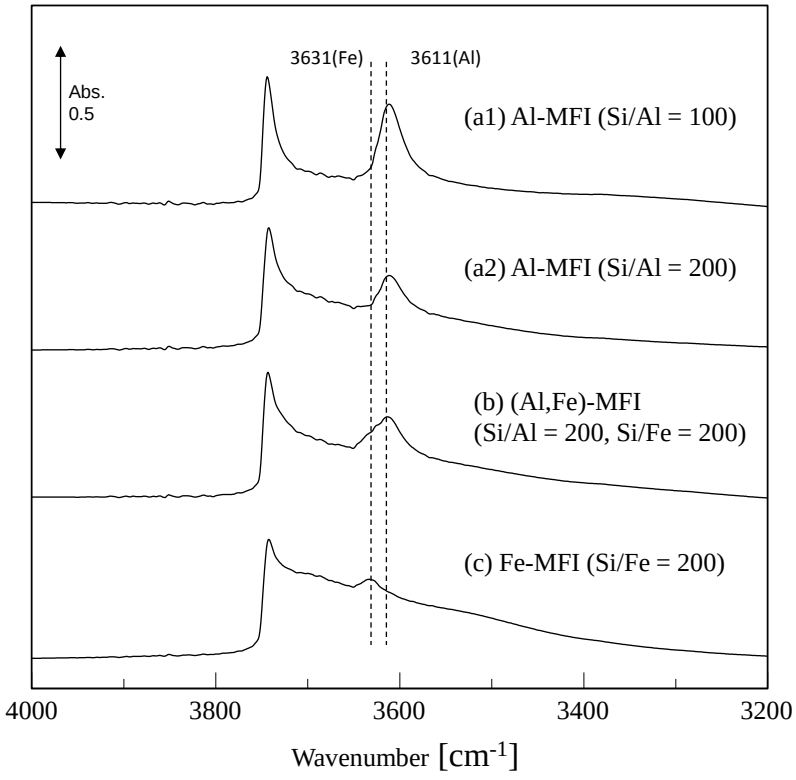


Figure 4.16 Hydroxyl stretching region of IR spectra of
Al-MFI-(a), (Al,Fe)-MFI-(b) and Fe-MFI-(c)

次に，CO をプローブに用いた IR 測定を行った．得られた IR スペクトルを Fig. 4.17 に，CO を吸着させた Nano-Al-MFI および Nano-Fe-MFI で観測される結合のピークを Fig. 4.18 にそれぞれ示す. プローブ分子を用いない場合と比較して孤立 OH 基のピーク位置が大きく異なる為，各ピークの明確な分離が可能である．Fig. 4.17 より，Nano-Fe-MFI と Nano-Al-MFI ではピーク位置が異なることが確認された．

Nano-(Al,Fe)-MFI の IR スペクトルから Nano-Al-MFI の IR スペクトルを差し引いた結果を Fig.4.17 (c)に示す. Fig.4.17 (c)より, Fe 由来の孤立 BAS の減少（3637 cm^{-1}）と CO が吸着した BAS (3359 cm^{-1}）が確認された．Nano-Fe-MFI のスペクトルと比較すると，両者のピークパターンはほとんど一致していることから，Nano-(Al,Fe)-MFI には，Al と Fe に由来する異なる二つの BAS が同一骨格内に存在していることが明らかとなった.

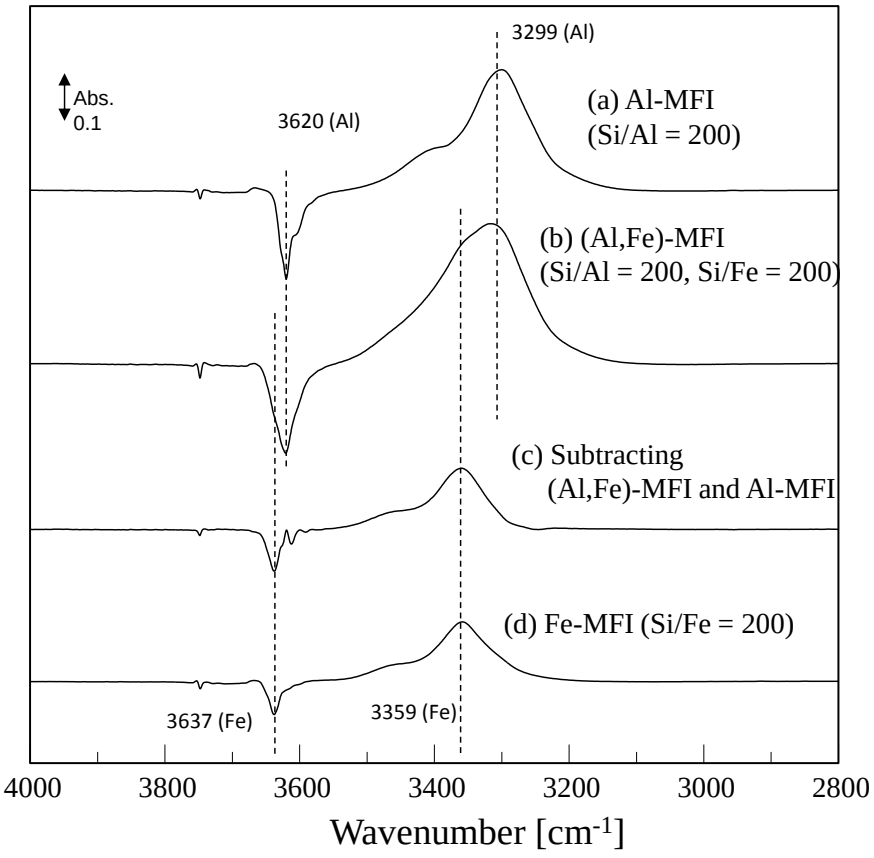


Fig. 4.17 IR spectra of CO adsorbed on Al-MFI-(a), (Al,Fe)-MFI-(b), subtracting the (Al,Fe)-MFI and Al-MFI spectra-(c) and Fe-MFI-(d).

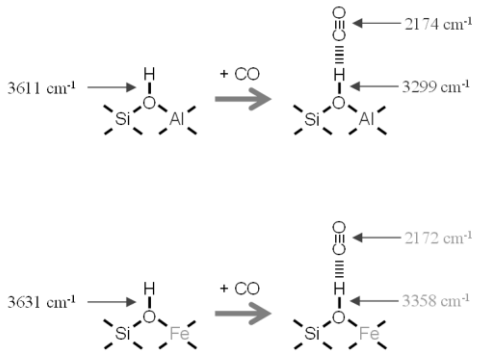


Figure 4.18 Peak bands of BAS on Al-MFI and Fe-MFI

4.4 結言

水/界面活性剤/有機溶媒溶液をゼオライト合成場とした合成法（エマルション法）を適用することで, 結晶性に優れた MFI 型フェリシリケートナノクリスタル及び, ゼオライト骨格に Al と Fe 原子の共存した MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルの合成に成功した．これより，エマルション法は，ゼオライト骨格のヘテロ原子種によらず, 単分散ナノクリスタルを合成可能な卓越したゼオライト合成法であることを明らかとした．また，ゼオライトの酸特性は，ヘテロ原子種に依存し，Fe 原子を導入することで，酸強度を抑制できることを明らかとした．また，*ac*-NH_3-TPD プロファイルより, Al と Fe 原子の導入比率を制御することで任意の酸特性を有するゼオライトの合成が可能であることを示した．また，Al と Fe の共存した MFI 型アルミノフェリシリケートにはそれぞれ Al と Fe 原子に対応する異なる酸点が共存することを FT-IR 測定により確認した.

4.5　参考文献

[1] M. Ogura, S. Nakata, E. Kikuchi, M. Matsukata, *J. Catal.*, **119** (2007) 133

[2] Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **62** (2007) 115

[3] H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **79** (2005) 215

[4] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi, *Top. Catal.,* **9** (1999)13

[5] K.T. Leth, A.K. Rovik, M.S. Holm, M. Bronson, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, C.H. Christensen, *Appl. Catal. A Gen.*,**348** (2008) 257

[6] D. Ma, Y.Y. Shu, C.L. Zhang, W.P. Zhang, X.W. Han, Y.D. Xu, X.H. Bao, *J. Mater. Catal. A Chem.,* **168** (2001) 139

[7] M. Mehdipourghazi, A. Moheb, H. Kazemian, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **136** (2010) 18

[8] C. B. Khouw, M. E. Davis, *J. Catal.,* **151** (1995) 77

[9] D.P. Serano, M.A. Uguina, R. Sanz, E. Castillo, A. Rodriguez, P. Sanchez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **69** (2004) 197

[10] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martinez, R. Molina, K. Lazar, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **74** (2004) 11

[11] F. Testa, L. Pasqua, F. Crea, R. Aiello, K. Lazar, P. Fejes, P. Lentz, J.B. Nagy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **57** (2003) 57

[12] T. Inui, H. Nagata, T. Takeguchi, S. Iwamoto, H. Matsuda, M. Inoue, *J. Catal.,* **139** (1993) 482

[13] C.T.W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.,* **89** (1985) 1569

[14] M. Tielen, M. Geelen, P.A. Jacobs, *Proc. Intl. Symp. Zeolite Cat.,* (1985) 1

[15] Atkins・Overton. Rourke・Waller・Armstrong 著，田中勝久・平尾一之，北川進訳『シュライバー・アトキンス無機化学(上)』第 4 版 東京化学同人 (2008)

[16] M. Khatamian, A.A. Khandar, M. Haghighi, M. Ghadiri, M. Darbandi, *Powder Technology,* **203** (2010) 50

[17] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.,* **33** (2004) 1040

[18] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **9** (2009) 612

[19] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, *Top. Catal.*, **52** (2009) 865

[20] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42** (2009) 162

[21] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **141** (2011) 167

[22] T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Surv. Asia,* **16** (2012) 148

[23] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **290** (2005) 54

[24] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.,* **165** (1997) 57

[25] J.N. Kondo, R. Nishitani, E. Yoda, T. Yokoi, T. Tatsumi, K. Domen, *Phys Chem Chem Phys.,* **12** (2010)11576

[26] P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today*, **9** (1991) 329-416

[27] J. P. Ramirez, *J. Catal.*, **227** (2004) 512

[28] 富永博雄：『ゼオライトの化学と応用』講談社（1987）

[29] Cynthia T.W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem,* **89** (1985) 1569

第 2 部

ゼオライト触媒を用いた
低級オレフィン製造プロセスの開発

第 5 章

MFI 型メタロシリケートナノクリスタルを用いたアセトン転換反応

5.1 緒言

第 1 部では，“結晶サイズ”と“酸特性”を制御した合理的なゼオライト設計を実施し，異なる骨格構造を有するメタロシリケートナノクリスタルを提案した．これより，結晶サイズや細孔構造に代表される物理的因子のほかに，酸特性や酸量などの化学的因子の制御を可能とした．

第 2 部では，メタロシリケートナノクリスタルを触媒反応に展開し，その触媒特性の優位性を明らかとする．反応系には，アセトン転換反応（Acetone-to-Olefins，ATO 反応），及びメタノール転換反応（Methanol-to-Olefins，MTO 反応）を対象とする．これらの反応は，芳香族と低級オレフィンを併産する逐次反応である．そのため，目的に応じた触媒設計により，逐次反応を制御することで，目的とする生成物を高選択的に得ることが期待できる．第 5 章では，MFI 型ゼオライトを用いたアセトンからの選択的イソブテン合成を実施した．

低級オレフィンは，現代の生活に欠かすことのできないプラスチックや合成繊維，合成ゴムなどの基幹原料として需要が増大している [1-4]．特に，イソブテンはメタクリル酸，ブチルゴム，エチルターシャリーブチルエーテル（ETAB）製造の供給原料であることから，もっとも重要な低級オレフィンの一つである．これら，低級オレフィンは主に軽質ナフサを原料とした熱分解プロセスにより製造が行われている．近年，低級オレフィンの需要増加による化石資源の枯渇が懸念されていることから，ナフサクラッキングに代わる低級オレフィン製造法が求められている．アセトンはクメン法（工業的に広く用いられているフェノール製造法 [5-7] ）により大量に副生することから，安価な原料として期待できる．さらに当研究室では酸化鉄系触媒を用いた未利用資源系バイオマスからのアセトンの選択合成に成功しており [8，9]，それらを用いることが

可能になれば，バイオマス由来資源からの低級オレフィン製造も期待できる．そこで，MFI 型ゼオライトを用いた ATO 反応を実施し，アセトンからの選択的イソブテン合成に適したゼオライト触媒を設計する．

5.2　固体酸触媒によるアセトン転換反応の反応経路

これまで多くの研究者によって，固体酸触媒による ATO 反応の反応経路が提案されてきた．その反応経路を Fig. 5.1 と 5.2 に示す [13-20]．まずアセトン 2 分子のアルドール縮合反応により，ジアセトンアルコールが生成し，さらに脱水反応によってメシチルオキシド (2 量体) が生成する．メシチルオキシドはさらにアルドール縮合反応することによってホロン (3 量体) やイソホロンが生成する．生成した 2 量体や 3 量体が分解することで、イソブテンなどを生成する．このイソブテンはさらに 2 量化し，C8 の炭化水素を生成する．この C8 の炭化水素は C8 の芳香族であるキシレンとなるか，分解して C3 のプロピレンと C5 の炭化水素を生成する．生成した C5 の炭化水素とイソブテンが反応することで C9 の炭化水素を形成する．この C9 の炭化水素もまた C9 の芳香族となるか，C2 のエチレンを生成しながら C7 芳香族であるトルエンを生成する．このようにアセトン転換反応は逐次的に進行する反応であり，イソブテン以降の反応も芳香族と低級オレフィンを併産する逐次反応である．そのため，イソブテンの選択率を向上させるには，イソブテン生成以降の逐次反応を抑制する必要があり，ゼオライト細孔内からの生成物の速やかな拡散とゼオライトの強酸点の抑制が逐次反応の制御に有効であると期待される．

これまで，当研究室では，触媒酸点のシリル化 [10，11] やイオン交換法 [12] を用いてゼオライトの酸強度の抑制を試みてきた．そこで，第 1 部で，酸強度の抑制に有効であったメタロシリケートを触媒に用いて，ATO 反応を実施した．結晶サイズの微小化による拡散性の向上と酸強度の抑制効果をもつ触媒として，ゼオライト骨格に Fe 原子を導入した MFI 型フェリシリケートナノクリスタルを調製し，結晶サイズと酸強度が ATO 反応における触媒寿命や生成物選択性に及ぼす影響について検討した．

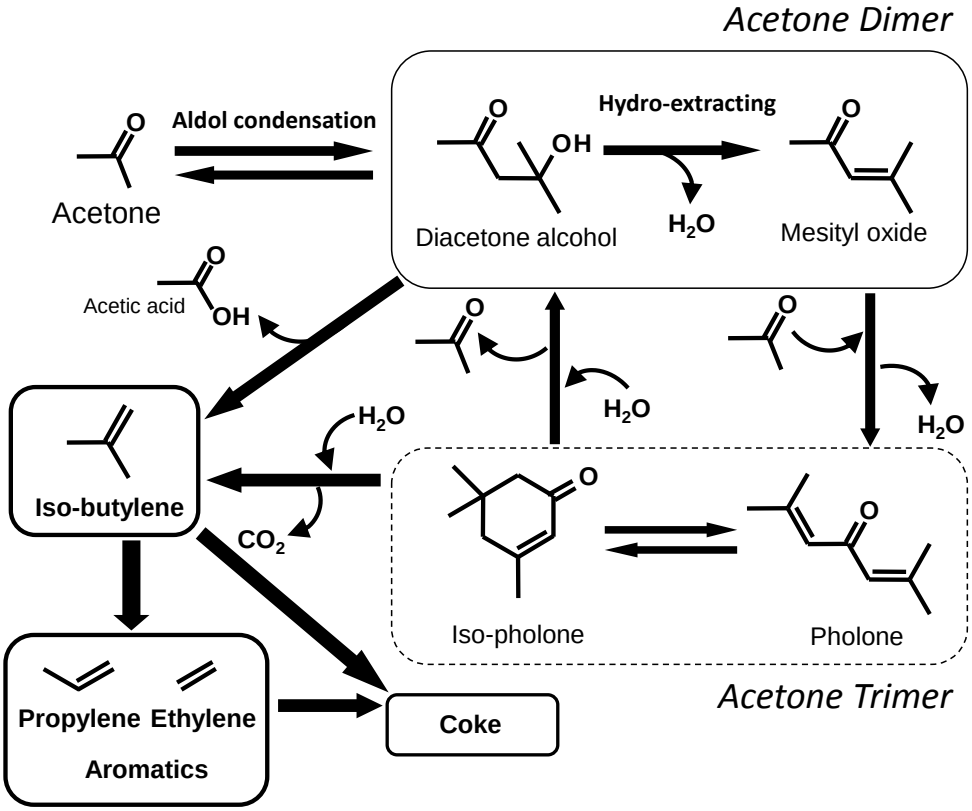


Figure 5.1 Reaction pathways for light olefins synthesis from acetone over solid-acid catalyst.

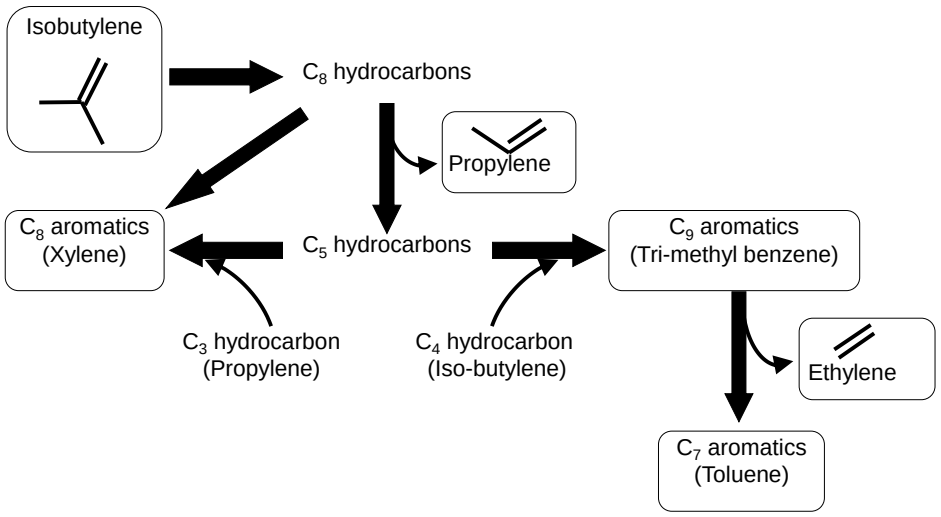


Figure 5.2 Possible reaction pathways for propylene, ethylene and aromatics from isobutylene

5.3　実験方法

5.3.1　MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルの調製

MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルは従来の水熱合成法を用いて合成した．Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)，Fe 源として硝酸鉄(Ⅲ)九水和物，OSDA 及びアルカリ源として，テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10%水溶液, カチオン源として塩化ナトリウムを用いた. これらの原料を含む水溶液を調製し，その後，オートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K, 24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の条件で焼成した．空気焼成後に硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い，NH_4^+ 型の MFI 型フェリシリケートマクロクリスタル (Macro-Fe-MFI) を得た.

5.3.2　MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの調製

MFI 型フェリシリケートナノクリスタルはエマルション法 [21-26] を用いて合成した．Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)，Fe 源として硝酸鉄(Ⅲ)九水和物, OSDA 及びアルカリ源として, テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10%水溶液，カチオン源として塩化ナトリウムを用い，そして蒸留水を混合した水溶液を調製した．界面活性剤としてポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル（以降，O-15 と表記）と有機溶媒としてシクロヘキサンを O-15 の濃度が 0.5 mol/L となるように混合し，界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した．323 K の界面活性剤/有機溶媒溶液に水溶液を滴下し，撹拌し，均一な水/界面活性剤/有機溶媒の相を形成させた．このとき水と界面活性剤の比が 11 となるように水溶液の滴下量を調節した．この溶液をオートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K, 24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の

条件で焼成した．空気焼成後に硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い，NH_4^+ 型の MFI 型フェリシリケートナノクリスタル（Nano-Fe-MFI）を得た．Fe 源の代わりに Al 源としてアルミニウムイソプロポキシドを合成原料に用いることで，同様の合成法で，MFI 型アルミノシリケートナノクリスタル（Nano-Al-MFI）を調製した．

得られた試料の構造解析には，X 線回折（XRD，JOEL JDX-8030）を用いた．試料の表面積と細孔容積は，77 K での窒素吸脱着（BELSORP mini BEL Japan）によって分析した. 試料の元素分析には, 蛍光 X 線回折（XRF, Rigaku Supermini 2000）を用いた．試料の結晶形態は，走査型電子顕微鏡（FE-SEM，JEOL JSM-6500F）を用いて観察した．酸特性は，*ac*-NH_3-TPD プロファイル [27，28] により評価した．

5.3.3　アセトン転換反応試験

反応実験は Fig. 5.3 に示す固定層型流通式触媒反応器を用いて行った．触媒は二次粒子径を 300-500 μm に揃え，反応実験前に反応器内で Air 流通下 823 K，1 h の条件で焼成を行い，NH_4^+ 型から H^+ 型にした．内径 1/2 インチの石英管を反応管として利用した．原料としてアセトンを 1.5ml/h で供給し，キャリアガスとして N_2 を 50 ml/min で供給した．このときの原料分圧は 16.8 kPa である．常圧条件下，反応温度は 723 K，W/F = 0.1~0.5kg-cat/(kg-acetone・h^{-1}) の範囲で反応実験を行った．原料転化率や生成物収率の分析はオンラインのガスクロマトグラフィー（GC；ShimadzuGC-2014）を用いて行った．分析カラムには TCD に Porapak-Q を，FID に SP-1700 及び Gaskuropak-54 を用いた．反応後の触媒のコーク析出量は熱重量分析計 (TGA；Shimadzu TGA-50) によって分析した．

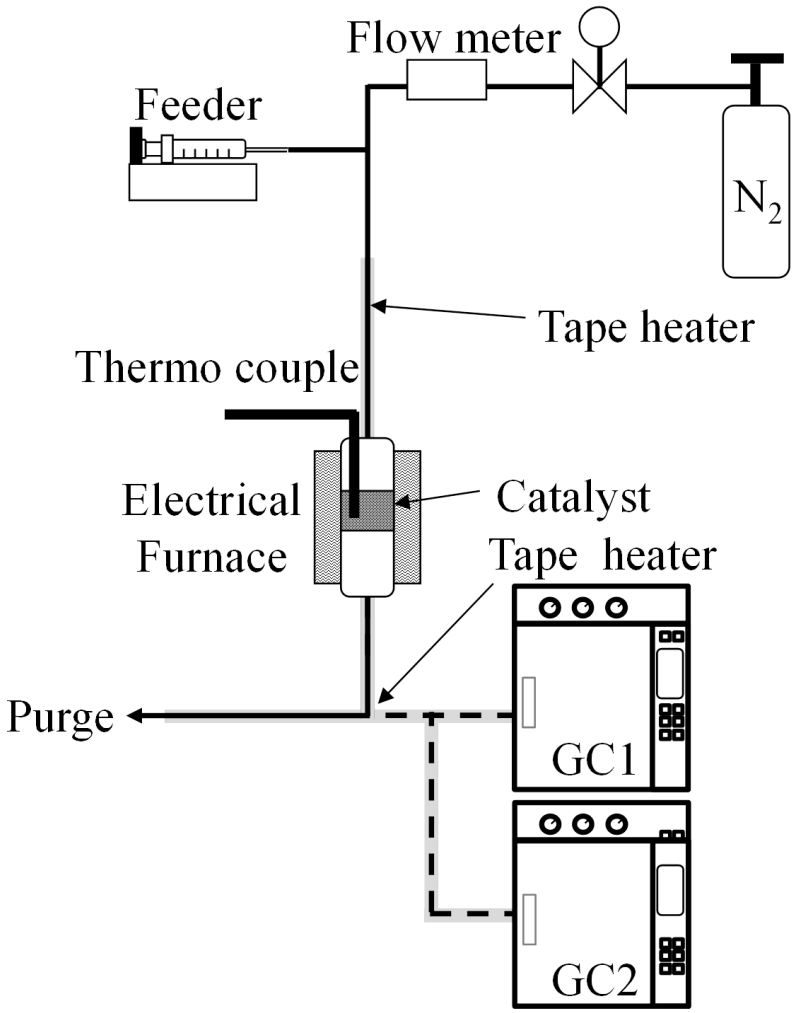


Figure 5.3 Experimental setup of the fixed-bed flow reactor.

5.4　結果と考察

5.4.1　合成した MFI 型ゼオライトの特性評価

MFI 型ゼオライトによる ATO 反応を実施する為，結晶サイズと酸強度の異なる MFI 型ゼオライト（Si/T = 100）を合成した．合成したゼオライトの XRD パターンと SEM 像を Fig.5.4 及び 5.5 にそれぞれ示す．XRD パターンから合成した試料は全て MFI 型ゼオライトであり，Macro-Fe-MFI の結晶サイズはおよそ 1200 nm，

Nano-Fe-MFI と Nano-Al-MFI の結晶サイズはどちらも 100 nm であることを SEM 像より確認した．Table 5.1 に窒素吸着等温線より求めた BET 表面積とミクロ孔容積，XRF 測定により得られた実測の Si/T (Si/Al or Si/Fe) 比，Fig. 5.6 に *ac*-NH_3-TPD プロファイルを示す．合成されたゼオライトは，結晶サイズ，ヘテロ原子種によらず，380 m^2g^{-1} 前後の BET 表面積を示した．

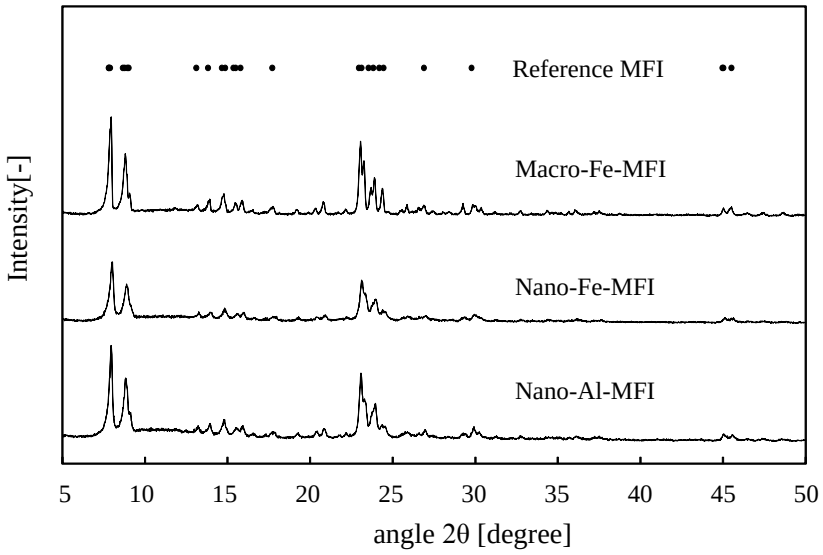


Figure 5.4 X-ray diffraction patterns of
Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI and Nano-Al-MFI

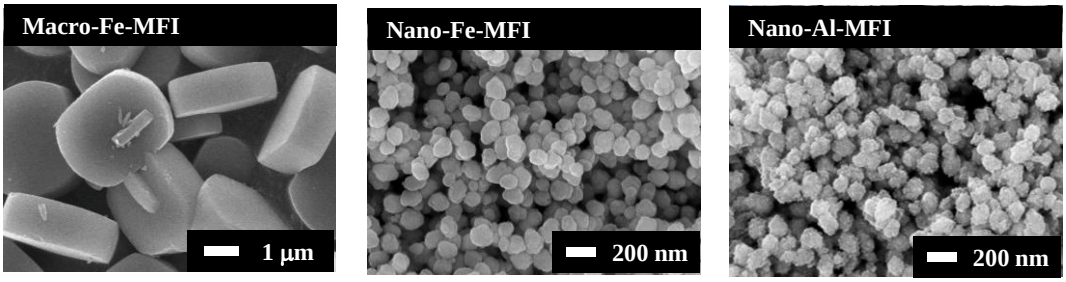


Figure 5.5 FE-SEM images of Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI and Nano-Al-MFI

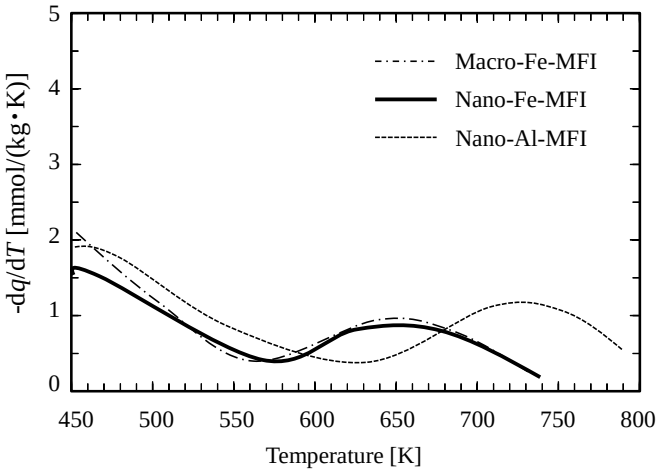


Figure 5.6 *ac*-NH_3-TPD profiles of Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI and Nano-Al-MFI.

さらに，*ac*-NH_3-TPD プロファイルより，Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI の脱離ピークに変化がないことから, 結晶サイズによらず同程度の酸特性を有していることが確認された．一方で，Nano-Al-MFI は Nano-Fe-MFI に比べ，脱離ピーク位置が高温側にシフトしていることから強い酸強度を有していることが示された．また，XRF 測定の結果から，得られたゼオライトの Si/T 比は仕込みの母液の Si/T 比とほぼ同程度であり，*ac*-NH_3-TPD プロファイルより算出した酸量が全ての試料で 0.16 mol/kg であることから，得られた試料はすべて同程度の酸量を有していることが確認された．以上の結果から，結晶サイズと酸強度の異なる結晶性の高い MFI 型ゼオライトが得られたことが確認された為，これらの触媒を ATO 反応に使用した．

Table 5.1 The measured Si/T ratio, BET surface area and micro pore volume of Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI and Nano-Al-MFI.

Sample	Si/T ratio measured by XRF	S_{BET} [m^2/g]	V_m [m^3/g]	Acid amount (mol/kg)
Macro-Fe-MFI	107	366	0.17	0.16
Nano-Fe-MFI	102	385	0.18	0.16
Nano-Al-MFI	105	395	0.17	0.16

5.4.2　結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響

結晶サイズの異なる Fe-MFI を用いて ATO 反応を反応温度が 723K の条件で行った．Fig. 5.7 に，アセトン転化率，生成物選択率及び低級オレフィン組成の経時変化を示す．反応初期の転化率が 70 C-mol%を示すように *W/F* 比を 0.5 h に調節した．Macro-Fe-MFI を用いた場合，転化率は反応時間の経過と共に徐々に減少し，反応が 620 min 経過した後は，30 C-mol%まで減少した．一方で，Nano-Fe-MFI を用いた場合，反応が 620 min 経過した後も，45 C-mol%の転化率を維持していることが確認された．Nano-Fe-MFI の高寿命化は，結晶サイズの微小化による外表面積の増大と拡散抵抗の低減に起因すると考えられる．触媒寿命の違いを検討する為，反応後の触媒に析出したコーク量を TG により測定した．Macro-Fe-MFI 及び Nano-Fe-MFI に析出したコーク量は，それぞれ，4.9 wt%と 1.0 wt%であったことから，結晶サイズの微小化はコーク析出抑制に有効であることが示された. 一方で, Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI は同様の特性（酸量，酸強度，ミクロ孔容積など）を示すにもかかわらず，両者を用いた ATO 反応において，アセトン転化率の経時変化やコーク析出量には大きな違いが生じている．これより，触媒の結晶サイズは，触媒寿命に大きな影響を及ぼすパラメータであることが示唆された.

供給原料であるアセトンや生成した炭化水素種の結晶内細孔での拡散距離は，結晶サイズによって変化する為，結晶サイズの大きなマクロクリスタルでは，ゼオライト細孔内における原料及び生成物の滞留時間が増大する．そのため，Macro-Fe-MFI を用いた場合，過度の逐次反応が進行し，芳香族やコークの生成が促進したと考えられる．一方で，ナノクリスタルの拡散抵抗は非常に小さいので，Nano-Fe-MFI を用いた場合では，生成物が細孔内から速やかに結晶外へと拡散することで，芳香族やコークの生成をもたらす過度の逐次反応が抑制された．また，ナノクリスタルは大きな外表面積をもつ為，コーク析出による細孔閉塞の影響が小さく，触媒活性の低下を抑制したと考えられる．以上より，結晶のナノサイズ化は ATO 反応における触媒の長寿命化に有用であることが示された.

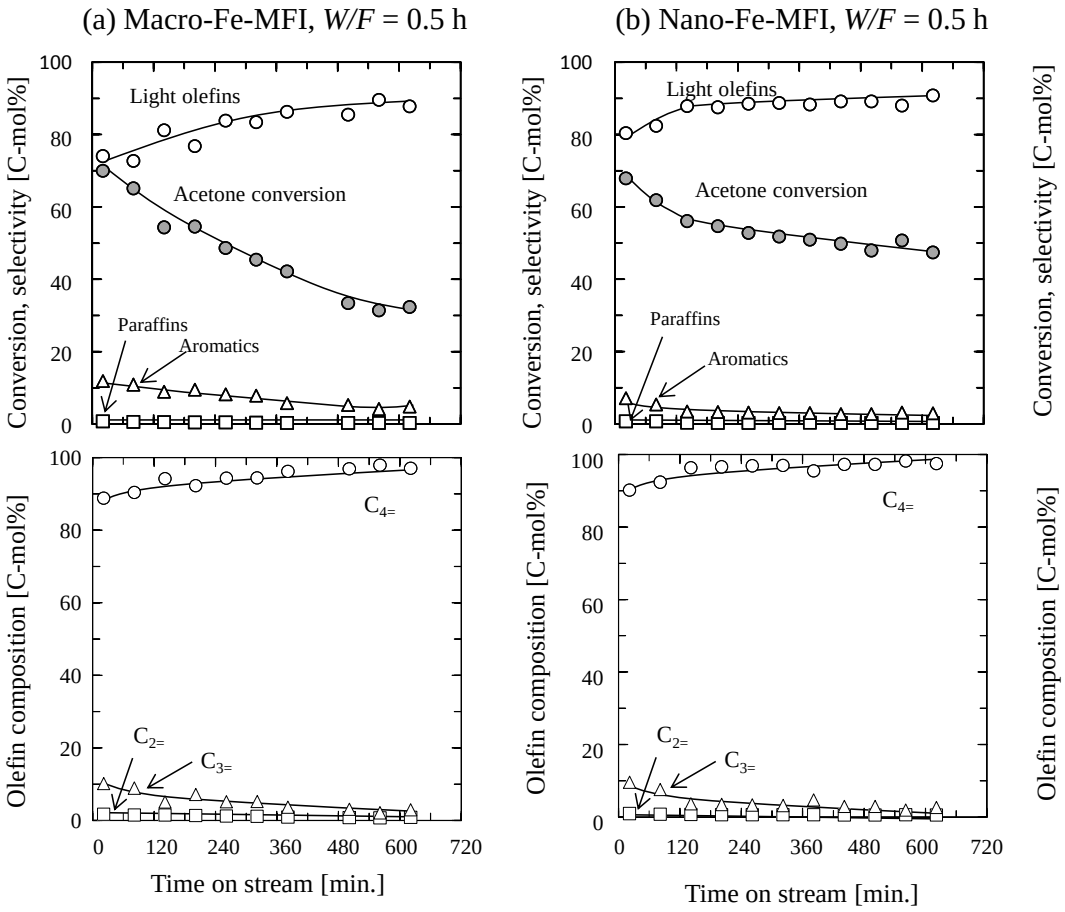


Figure 5.7 Changes in acetone conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over the Macro-(a) and Nano-Fe-MFI-(b)

The reaction was run at 723 K with a *W/F* ratio of 0.5 kg-cat/(kg-acetone/h).

5.4.3　酸強度が生成物選択率に及ぼす影響

ATO 反応は逐次的に進行し，初めにイソブテンを含む低級オレフィンが生成し，その後，芳香族やコークが析出する．触媒の酸強度は，逐次反応の進行に影響を与えることから，酸強度が生成物選択性に及ぼす影響について検討する為，Nano-Fe-MFI と Nano-Al-MFI を触媒に用いて ATO 反応を実施した．

Fig. 5.8 に Nano-Al-MFI を用いて ATO 反応を実施した際のアセトン転化率，生成物選択率及び低級オレフィン組成の経時変化を示す．また，Table 5.2 に反応が 20

と 260 min 経過した後のアセトン転化率，生成物選択率及び低級オレフィン組成を示す．Nano-Fe-MFI と Nano-Al-MFI では酸強度が異なることから，同程度の初期転化率（70 C-mol%）を得る為に *W/F* 比を調節した．Fig. 5.7，5.8 より，転化率は同程度であるにもかかわらず，Nano-Fe-MFI は，Nano-Al-MFI に比べて高い低級オレフィン選択率を示し，低い芳香族選択率を与えることが確認された．Nano-Fe-MFI を触媒として用いた場合，反応初期（反応 20min 経過後）における低級オレフィン選択率は 80.2 C-mol%であったのに対し，Nano-Al-MFI の場合では 47.4 C-mol%まで減少している．さらに，Nano-Al-MFI を用いた場合では，反応初期の芳香族選択率は 39.4 C-mol%と高く，低級オレフィン生成物中のイソブテン組成は 59.5 C-mol%であることから，イソブテン生成以降の逐次反応の進行が示唆される．Nano-Al-MFI の強い酸特性は，イソブテン生成以降の逐次反応を容易に促進させたことで，芳香族やコーク生成をもたらす過度の逐次反応が生じたと考えられる．これは，反応が 260 min 経過した後に触媒に析出したコーク量が Nano-Fe-MFI と Nano-Al-MFI でそれぞれ，0.6 と 3.2 wt%であったことからも明らかである．

一方で，Nano-Fe-MFI を用いた場合，芳香族選択率が 10 C-mol%以下と芳香族の生成が抑制されており，低級オレフィン生成物中のイソブテン組成が 90 C-mol%と非常に高い値で安定している．これは，イソブテン生成以降の逐次反応が抑制されていることを示唆しており，酸強度の抑制は，アセトンからのイソブテン合成に有効であることが明らかとなった．

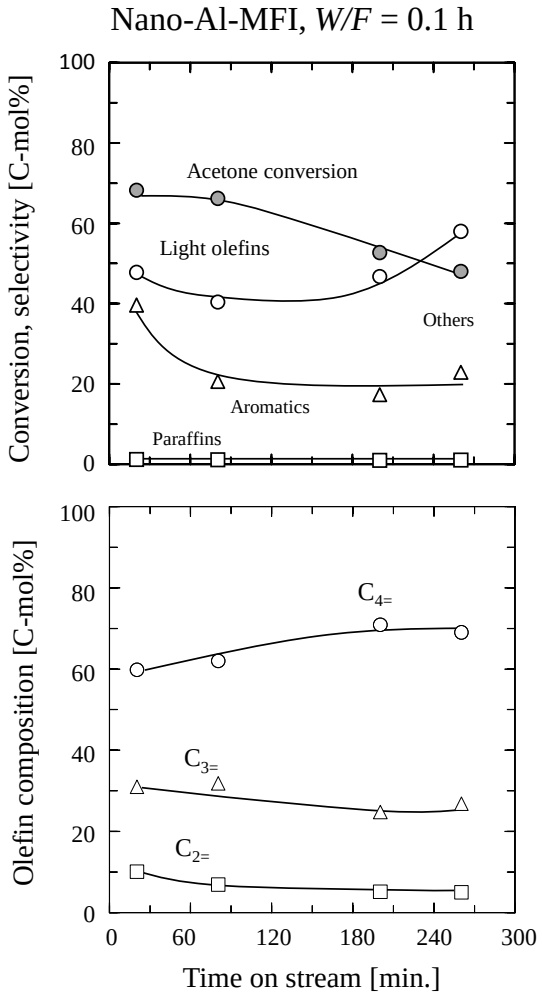


Figure 5.8 Changes in acetone conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over the Nano-Al-MFI

The reaction was run at 723 K with a *W/F* ratio of 0.1 kg-cat/(kg-acetone/h).

Table 5.2 Changes in acetone conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over Nano-Fe-MFI and Nano-Al-MFI.

	Nano-Fe-MFI		Nano-Al-MFI	
Reaction time [min.]	20	260	20	260
Conversion [C-mol%]	67.6	53.9	67.9	47.8
Selectivity [C-mol%]				
Methane	3.9	3.8	0.1	0.4
Light olefin	80.2	85.8	47.4	57.7
Paraffin	0.5	0.3	0.9	0.8
Aromatics	6.9	4.1	39.4	22.6
Others	8.6	6.0	12.2	18.6
Light olefins composition [C-mol%]				
$C2^{=}$	0.7	0.4	9.8	4.7
$C3^{=}$	9.3	6.7	30.7	26.5
$C4^{=}$	90.0	92.9	59.5	68.8

5.4.4　MFI 型フェリシリケートの触媒安定性

酸強度の抑制は，過度の逐次反応を抑制する為，アセトンからのイソブテンの選択合成において Fe-MFI が有用な触媒であることを明らかとした．しかし，ゼオライトナノスタルを用いた場合でも，ATO 反応の進行に伴い，アセトン転化率の減少が確認されることから，ATO 反応中において，ゼオライト骨格中の Fe 種の脱離による触媒活性の劣化が懸念される．そこで，Fe-MFI の耐久性を検討する為，触媒反応と触媒再生の繰り返し実験を行った．Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI を用いて，ATO 反応と触媒再生を繰り返した．触媒の再生は脱水した Air 流通下，823 K で 2 h 焼成することにより行った．Fig. 5.9 に，Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI を触媒として用いた場合のアセトン転化率の経時変化を示す．また，Table 5.3 に反応が 20 と 260 min 経過した後のアセトン転化率，生成物選択率及び低級オレフィン組成を示す．Fig. 5.9 より，結晶サイズによらず，一回目の反応(再生前)での初期転化率は，2 回目以降の反応よりわ

ずかに高いが，2 回目と 3 回目の反応では，ほとんど同程度の初期転化率を示した．これより，触媒再生後もゼオライト骨格中に Fe 原子は残存しており，比較的安定であることが確認された．一方で，2 回目と 3 回目の反応試験で，Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI は同程度の転化率を示しているにも関わらず，転化率の経時変化が異なること示された．Nano-Fe-MFI と比較して，Macro-Fe-MFI は反応の経過に伴い劇的に転化率が減少している．これは，反応により析出したコーク量の違いに起因するものであると考えられる．3 回目の反応試験後に析出したコーク量は，Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI でそれぞれ 3.3 wt%と 1.1 wt%であった．Macro-Fe-MFI は外表面積が小さい為，コーク析出による細孔閉塞の影響が大きく，ATO 反応中に析出したコークが細孔閉塞を引き起こし，触媒の失活をもたらしたと考えられる．一方，Nano-Fe-MFI は外表面積が大きい為，コーク析出による細孔閉塞の影響が小さく，Table 6.3 に示されるように，安定した触媒活性と生成物選択性を示したと考えられる．以上の結果から ATO 反応の進行に伴う，触媒活性の低下は，コーク析出による細孔閉塞が主な原因であり，触媒再生を行うことで，触媒活性は再生することが明らかとなった．また，繰り返しの触媒再生操作後も，骨格内の Fe 種は安定しており，触媒活性を示すことが確認された．

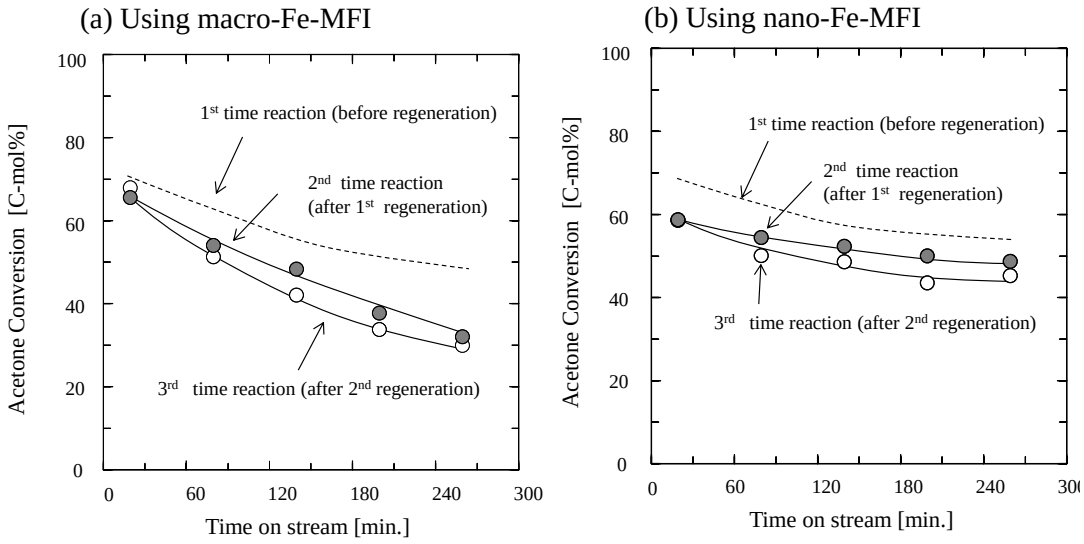


Figure 5.9 Changes in acetone conversion
with time on stream over Macro-(a) and Nano-Fe-MFI-(b)
The reaction was run at 723 K with a *W/F* ratio of 0.5 kg-cat/(kg-acetone/h).

Table 5.3: Changes in acetone conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over Macro- and Nano-Fe-MFI

	Macro-Fe-MFI						Nano-Fe-MFI					
	1st reaction		2nd reaction		3rd reaction		1st reaction		2nd reaction		3rd reaction	
Reaction time [min.]	20	260	20	260	20	260	20	260	20	260	20	260
Conversion [C-mol%]	69.7	48.4	65.3	31.8	67.7	29.7	67.6	53.9	58.4	48.4	58.2	45.0
Selectivity [C-mol%]												
Methane	4.8	3.9	3.9	3.1	4.5	2.8	3.9	3.8	4.1	3.0	4.1	5.4
Light olefin	73.8	83.6	81.3	87.7	83.4	88.6	80.2	85.8	84.1	87.1	84.0	87.2
Paraffin	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
Aromatics	11.6	7.9	7.3	4.3	7.5	3.4	6.9	4.1	4.4	2.9	4.6	2.8
Others	9.2	4.4	7.0	4.5	4.0	4.8	8.6	6.0	7.3	6.9	7.2	4.5
Light olefins composition [C-mol%]												
$C2^{=}$	1.5	1.0	0.9	0.6	0.7	0.4	0.7	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3
$C3^{=}$	9.9	4.9	5.7	2.2	5.3	1.5	9.3	6.7	4.1	1.7	3.2	3.3
$C4^{=}$	88.6	94.1	93.3	97.2	93.9	98.1	90.0	92.9	95.4	97.9	96.3	96.4

5.5　結言

結晶サイズの異なる MFI 型フェリシリケート（Fe-MFI）及び MFI 型アルミノシリケート（Al-MFI）を用いた ATO 反応を実施し，ゼオライトの結晶サイズや酸強度が触媒寿命や生成物選択率に及ぼす影響について検討した. ナノクリスタルはマクロクリスタルに比べて, 触媒活性の低下を抑制し, ATO 反応に有用であることが示された. これは結晶サイズを微小化したことで, 原料と生成物の拡散抵抗が低減した為である考えられる．さらに，結晶の微小化は外表面積の増大をもたらし，コーク析出による細孔閉塞の影響を低減させたことで，触媒寿命の向上をもたらした．次に，Al-MFI ナノクリスタルと Fe-MFI ナノクリスタルを用いて ATO 反応を実施し，酸強度が生成物選択性に及ぼす影響について検討した．酸強度の弱い Fe-MFI は，ATO 反応におけるイソブテン生成以降の逐次反応を抑制し，芳香族やコーク生成を効果的に低減した．Nano-Fe-MFI を用いることで，低級オレフィン選択率が最大で 85.8 C-mol%に達し，低級オレフィン中のイソブテン組成は 92.9 C-mol%を示した．さらに，触媒反応と触媒再生試験を繰り返した結果，Fe-MFI は安定した触媒活性を示し，反応中での Fe 原子の脱離はほとんど見られなかった．以上より，結晶サイズと酸強度の観点から触媒設計

を行うことで, アセトンから高選択的イソブテン合成に有用なゼオライト触媒の開発に成功した.

5.6　参考文献

[1] O. Bortnovsky, P. Sazama, B. Wichterlova, *Appl. Catal. A Gen.*, **287** (2005) 203

[2] C. Mei, P. Wen, Z. Liu, Y. Wang, W. Yang, Z. Xie, W. Hua, Z. Gao, *J. Catal.,* **258** (2008) 243

[3] A. Chauvel, G. Lefebvre, *Petrochem. Process.* (1987) 1

[4] Y. Yoshimura, N. Kijima, T. Hayakawa, K. Murata, K. Suzuki, F. Mizukami, K. Matano, T. Konishi, T. Oikawa, M. Saito, T. Shiojima, K. Shiozawa, K. Wakui, G. Sawada, K. Sato, S. Matsuo, N. Yamaoka, *Catal. Surv. Jpn.*, **4** (2000) 157.

[5] R.J. Schmidt, *Appl. Catal. A Gen.,* 280 (2005) 89

[6] G.D. Yadav, N.S. Asthana, *Appl. Catal. A Gen.,* 244 (2003) 341

[7] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capala, I. Ostrowska, *Desalination*, **163** (2004) 287

[8] S. Funai, Y. Satoh, Y. Satoh, T. Tajima, T. Tago, T. Masuda, *Top. Catal.,* **53** (2010) 654

[9] S. Funai, T. Tago, T. Masuda, *Catal. Today,* **164** (2011) 158

[10] T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A. Gen.,* **403** (2011) 183

[11] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **475** (2014) 127

[12] T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Today,* **164** (2011) 158

[13] S.H. McAllister, W.A. Bailey, C.M. Bouton, *J. Am. Chem. Soc.,* **62** (1940) 3210

[14] J. Novakova, L. Kubelkova, Z. Dolejsek, *J. Molec. Catal.*, **39** (1987) 195

[15] L. Kubelkova, J. Cejka, J. Novakova, *Zeolite,* **11** (1991) 48

[16] L. Kubelkova, J. Novakova, *Zeolite,* **11** (1991) 822

[17] A. I. Biaglow, J. Sepa, R. J. Gorte, D. White, *J. Catal.*, **151** (1995) 373

[18] A. G. Panov, J. T. Fripiat, *J. Catal.,* **178** (1998) 188

[19] A. Panov, J.J. Fripiat, *Langmuir,* **14** (1998) 3788

[20] W. G. Song, J.B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Phys. Chem., B* **105** (2001) 4317

[21] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.,* **33** (2004) 1040

[22] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **9** (2009) 612

[23] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, *Top. Catal.*, **52** (2009) 865

[24] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42** (2009) 162

[25] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **141** (2011) 167

[26] T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Surv. Asia,* **16** (2012) 148

[27] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **290** (2005) 54

[28] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.,* **165** (1997) 57

第 6 章

MFI 型メタロシリケートナノクリスタルを用いたメタノール転換反応

6.1　緒言

第 5 章では，MFI 型メタロシリケートを用いたアセトン転換反応を実施し，結晶サイズや酸強度が触媒寿命や生成物収率に及ぼす影響について検討した．結晶サイズの微小化と酸強度の抑制が，アセトンからの低級オレフィンの高選択合成及び触媒の長寿命化に有効な手法であることを明らかとした．第 6 章では，MFI 型ゼオライトを用いた，メタノール転換反応（Methanol-to-Olefins，MTO 反応）を実施し，メタノールからの選択的プロピレン合成に適したゼオライト触媒を設計する．

MTO プロセスはメタノールから低級オレフィンを製造するプロセスとして注目されている [1-4]．エチレンやプロピレンの多くは石油からのナフサやエタンの熱分解により製造されているが，メタノールは石炭のガス化や天然ガスの改質により製造された合成ガスから従来技術により製造される為，多くの MTO プロセスでは石炭及び天然ガス由来の低級オレフィンが生産される（石炭が原料の場合，Coal-To-Olefins とも呼ばれる）．世界的に天然ガスが分散していることやアメリカでは未利用資源のシェールガスの利用が始まったこともあり，その安定供給が期待され，United States Department of Energy（DOE，アメリカ合衆国エネルギー省）はアメリカの天然ガス価格は USD 2.0/百万 BTU 前後と 2035 年までほとんど変わらないことを予測している．中国では石炭から合成ガスが製造されており，従来のナフサ分解による石油化学コンビナートに新たに合成ガスから製造されたメタノールを原料とした低級オレフィンを用いたコンビナートが参入してきた．現在の石油価格と石炭価格を基にすると，Coal-To-Olefins は非常に競争力があるとされる．また，開発されている MTO プロセスは Dalian Institute of Chemical Physical（DICP，中国科学院大連化学物理研究所）

の DMTOTM プロセス，Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology（SRIPT，上海石油化工研究所）の開発した SMTOTM プロセス，そして UOP の開発した MTO プロセスである．DMTOTM プロセスでは SAPO-34 が触媒として用いられている．SAPO-34 を用いた MTO 反応ではメタノールの転化率はほぼ 100 %で，低級オレフィン選択率は約 80 %に達する［5］．SAPO-34 の小さな細孔径とインターセクションは，芳香族の生成を効果的に抑制することで，卓越した低級オレフィン選択性を示し，エチレンを主生成物として与える．一方で，細孔径の大きな BEA 型や MOR 型ゼオライトは，メチルアルキルベンゼンの細孔内の拡散を可能にする為，芳香族選択性が増加する［6］．近年，中程度の細孔径を有する MFI 型ゼオライトを用いたメタノールからの選択的プロピレン合成（Methanol-to-Propylene，MTP 反応）が注目され，研究が進められているが［7，8］，one-pass でのプロピレン収率や選択性にはいまだ改善の余地がある．

6.2 メタノール転換反応の反応経路

メタノールの転換によりガソリン留分や低級オレフィンが得られることは 1970 年台には知られていたことであるが，炭素原子を 1 つしか持たないメタノールが C-C 結合を形成する機構や，メタノールから低級オレフィンが生成する反応機構は明確には解明されていない．これまで，脱水縮合によりメタノールから DME（ジメチルエーテル）が形成し，得られた CH_2: が二量化もしくはカルベニウムイオンを経由してエチレンやプロピレンが生成すると考えられてきたが，メタノールから直接低級オレフィンが形成されるのではなく，$(CH_2)_n$ のような中間体を経由する反応機構（Hydrocarbon Pool Mechanism 機構［9-12］）が Kolboe らによって初めて提唱された．この機構は，ゼオライト細孔内に芳香族が生成し，ゼオライト内にシップインボトルで閉じ込められた分子のアルキル化反応である．さらに近年では，Hydrocarbon Pool Mechanism 機構の中間体の構造も特定されてきており，SAPO-34 の場合では芳香環にメチル基が 6 つ付いたヘキサメチルベンゼンもしくはそのカチオン［13］，BEA 型ゼオライトの場合では 7 つ付いたヘプタメチルベンジルカチオンが中間体であるという報告がなされている［14，15］(Fig. 6.1，6.2)．また，その他の構造でも同様の報告がなされており［16］，

この中間体の側鎖であるメチル基が複数脱離したものが低級オレフィンになり，メタノールにより再度メチル化するというサイクルで低級オレフィンが連続的に生成することが報告されている．さらに，MFI 型ゼオライトを用いた MTO 反応において，この中間体が非常に安定であることが見出され，MFI 型ゼオライトの場合では芳香環の側鎖が低級オレフィンへと転換する経路とは異なる低級オレフィン生成経路が存在すると考えられている．この詳細な反応機構は，Olsbye らによって Dual-cycle 反応機構［17, 18］として報告されており，これがメタノール転換反応の反応経路における現在の主流である．Fig. 6.3 にその経路を示しているが，低級オレフィンがメチル化し，高級な炭化水素（高級アルケン，C5+ hydrocarbons）を形成した後，それらが分解して低級オレフィンを生成し，生成したオレフィンがさらにメチル化を繰り返す経路（alkene methylation/cracking cycle）と，高級アルケンがパラフィンの副生とともに芳香環を形成し，さらにメチル化，分解することでエチレンを生成し，またメチル化，分解を繰り返す（aromatics-based cycle）という 2 つの経路からなるサイクルである．この経路からわかるように，メタノールの転換反応は明らかに逐次的に進行し，芳香族と低級オレフィンを併産する逐次反応である．さらに，プロピレン，ブテン類は主に alkene methylation/cracking cycle より生成し，芳香族とエチレンは aromatics-based cycle より生成されることが分かる．Fig.6.3 より alkene methylation/cracking cycle より生成した高級アルケンの環化反応により芳香族が生成し，その後，aromatics-based cycle が進行することから，プロピレン選択率を向上させるには，生成した高級アルケンの環化反応を抑制する必要がある．これらを達成するには，逐次反応の制御が不可欠であり，ゼオライト細孔内からの生成物の速やかな拡散と触媒酸点上での反応性の制御が有効である．

そこで，結晶サイズと酸強度が触媒寿命と生成物選択性に及ぼす影響について検討する為，MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルを Methanol-to-propylene reaction（MTP 反応）に展開した．酸強度の弱い Fe-MFI を MTP 反応に用いると，Al-MFI に比べ芳香族の生成は抑制されるが，高級アルケン収率が高く，プロピレン収率が低いことが確認された．そこで，Fe-MFI に強い酸特性を導入した(Al,Fe)-MFI を MTP 反応へ展開し，その触媒特性について検討した．

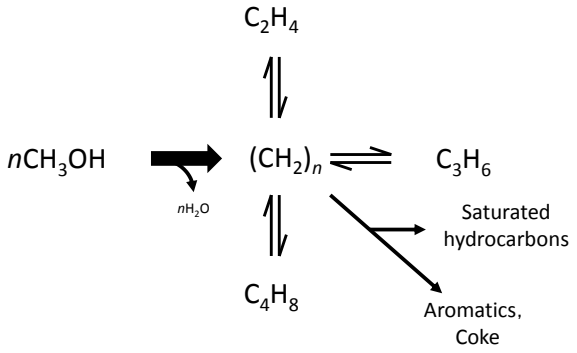


Figure 6.1 Reaction pathways for hydro carbon mechanism

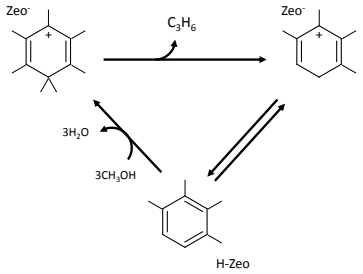


Figure 6.2 Reaction pathways for the methanol to olefins reaction over BEA zeolite

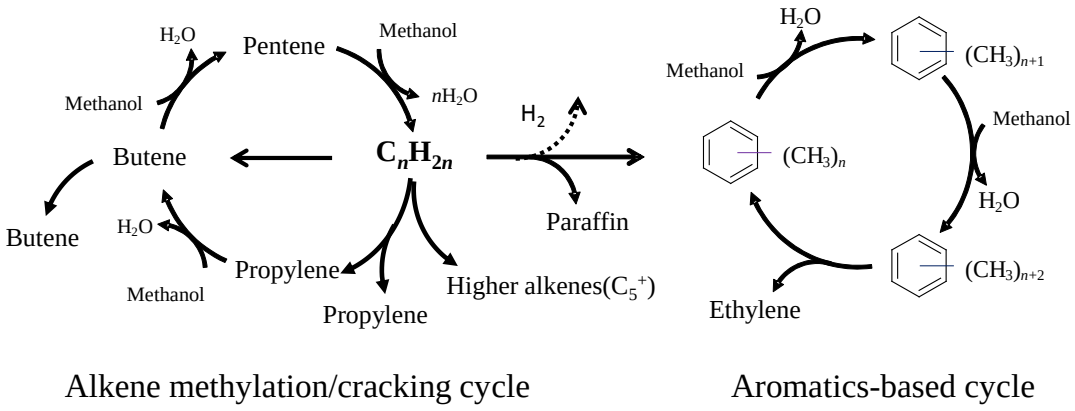


Figure 6.3 Suggested reaction mechanisms for the methanol to olefins reaction over MFI zeolite by Olsbye et al.

6.3　反応実験方法

6.3.1　MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルの調製

MFI 型フェリシリケートマクロクリスタルは従来の水熱合成法を用いて合成した．Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)，Fe 源として硝酸鉄(Ⅲ)九水和物，OSDA 及びアルカリ源として，テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10%水溶液, カチオン源として塩化ナトリウムを用いた. これらの原料を含む水溶液を調製し，その後，オートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後, 乾燥機にて 383K, 24h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12h の条件で焼成した．空気焼成後に硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い，NH_4^+ 型の MFI 型フェリシリケートマクロクリスタル (Macro-Fe-MFI) を得た.

6.3.2　MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルの調製

MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルはエマルション法 [19-24] を用いて合成した．Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)，Fe 源として硝酸鉄(Ⅲ)九水和物，Al 源としてアルミニウムイソプロポキシド，OSDA 及びアルカリ源として，テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10%水溶液，カチオン源として塩化ナトリウムを用い，そして蒸留水を混合した水溶液を調製した．界面活性剤としてポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル (以降，O-15 と表記) と有機溶媒としてシクロヘキサンを O-15 の濃度が 0.5 mol/L となるように混合し，界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した．323 K の界面活性剤/有機溶媒溶液に水溶液を滴下し，撹拌し，均一な水/界面活性剤/有機溶媒の相を形成させた．この溶液をオートクレーブに移し，423 K，3 days の条件で水熱合成を行った. 水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥機にて 383 K，24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12h の条件で焼成した．空

気焼成後に硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い，NH_4^+ 型の MFI 型アルミノフェリシリケートナノクリスタル（Nano-Fe-MFI，Nano-Al-MFI，Nano-(Al,Fe)-MFI）を得た．

得られた試料の構造解析は，X 線回折（XRD，JOEL JDX-8030）で行った．試料の表面積と細孔容積は，77 K での窒素吸脱着（BELSORP mini BEL Japan）によって分析した．試料の元素分析には，蛍光 X 線回折（XRF, Rigaku Supermini 2000）を用いた．試料の結晶形態は，走査型電子顕微鏡（FE-SEM，JEOL JSM-6500F）を用いて観察した．酸特性は，*ac*-NH_3-TPD 法 [25，26] を用いて評価した．

6.3.4　メタノール転換反応試験

反応実験は，第 5 章と同様の固定層型流通式触媒反応器を用いて行った．触媒は二次粒子径を 300-500 μm に揃え，反応実験前に反応器内で Air 流通下 723 K，1 h の条件で焼成を行い，NH_4^+ 型から H^+ 型にした．内径 1/2 インチの石英管を反応管として利用した．原料としてメタノールを 1.5 ml/h で供給し，キャリアガスとして N_2 を 50ml/min 供給した．このときの原料分圧は 23.5 kPa である．常圧条件下，反応温度は 673~723 K, W/F = 0.05~0.2 kg-cat/(kg-methanol･h^{-1}) の条件で反応実験を行った．メタノール転化率は供給メタノールの炭素基準で算出し，メタノールの脱水縮合により得られるジメチルエーテルは生成物に含まずに算出した．原料転化率や生成物収率の分析はオンラインのガスクロマトグラフィー（GC ; ShimadzuGC-2014）を用いて行った．分析カラムは TCD には Porapak-Q を，FID には SP-1700 及び Gaskuropak-54 を用いた．反応後の触媒のコーク析出量は熱重量分析計（TGA ; Shimadzu TGA-50）によって分析した．

6.4　結果と考察

6.4.1　合成した MFI 型ゼオライトの特性評価

MFI 型ゼオライトを用いた MTP 反応を実施するため，結晶サイズと酸強度の異なる MFI 型ゼオライト（Si/T = 100）を合成した．合成したゼオライトの XRD パターンと SEM 像を Fig. 6.4 及び 6.5 にそれぞれ示す. XRD パターンから合成した試料は全て MFI 型ゼオライトであり，Macro-Fe-MFI の結晶サイズはおよそ 1200 nm，Nano-Fe-MFI, Nano-Al-MFI 及び Nano-(Al,Fe)-MFI の結晶サイズはいずれも 100 nm であることを SEM 像より確認した．Table 6.1 に窒素吸着等温線より求めた BET 表面積とミクロ孔容積，XRF 測定により得られた実測の Si/T（T = Al and/or Fe）比，*ac*-NH_3-TPD プロファイルより求めた酸量を，Fig. 6.6 に *ac*-NH_3-TPD プロファイルを示す.

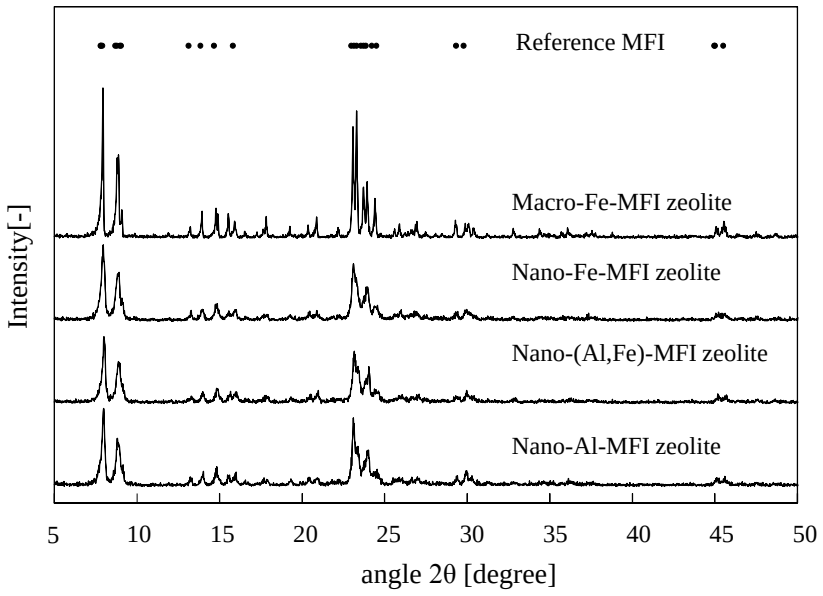


Figure 6.4 X-ray diffraction patterns of Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI, Nano-(Al,Fe)-MFI and Nano-Al-MFI

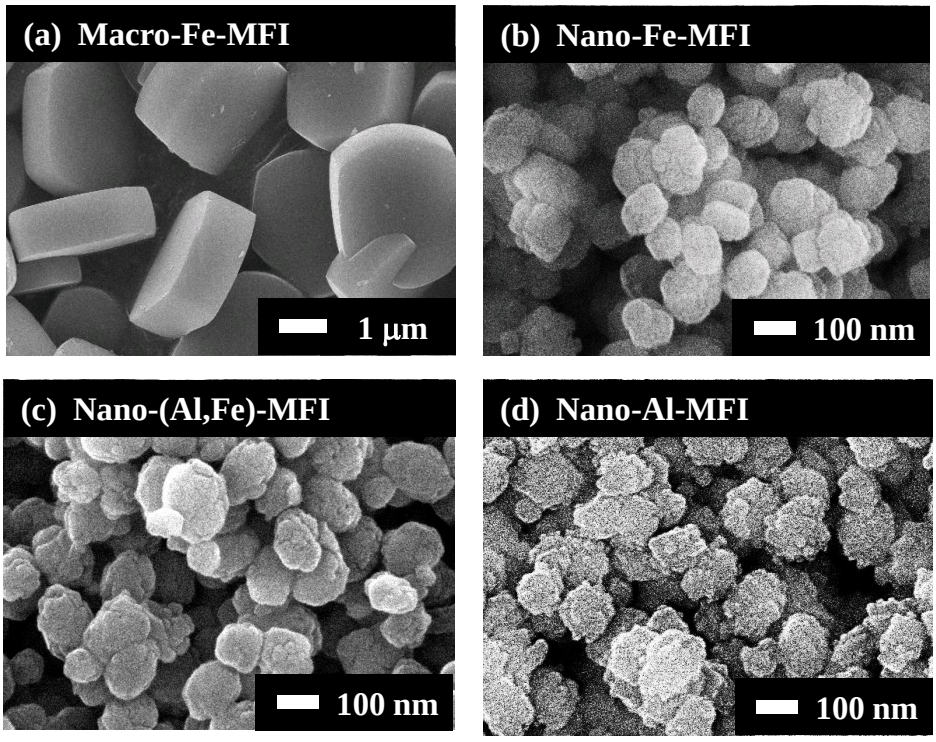


Figure 6.5: FE-SEM photographs of
Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI, Nano-(Al,Fe)-MFI and Nano-Al-MFI

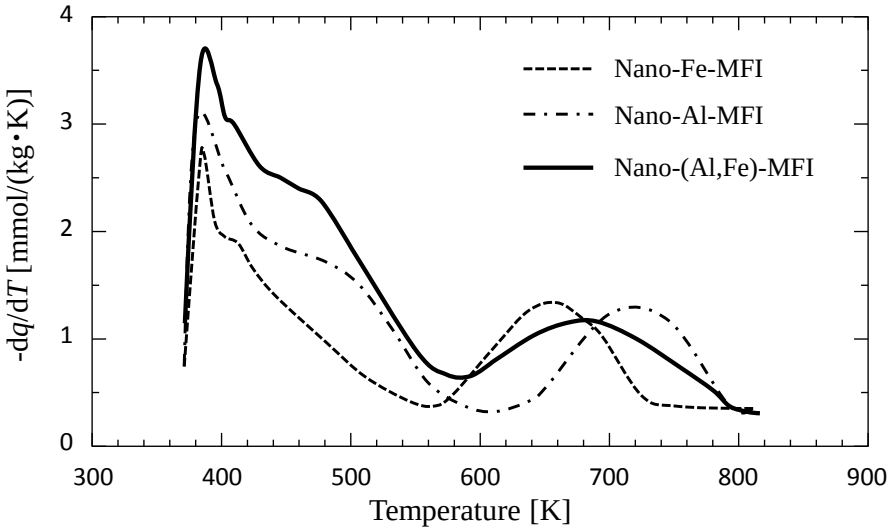


Figure 6.6 *ac*-NH_3-TPD profile of
Nano-Fe-MFI, Nano-(Al,Fe)-MFI and Nano-Al-MFI

合成されたゼオライトは，結晶サイズ，ヘテロ原子種によらず，380 m^2g^{-1} 前後の BET 表面積を，0.16-0.17 mol/kg の酸量を有していることが確認された．また，*ac*-NH_3-TPD プロファイルより，導入するヘテロ原子種により NH_3 の脱離ピーク温度が変化していることから，得られた試料の酸強度はヘテロ原子種により異なることが示された．さらに，XRF 測定の結果から，得られたゼオライトの Si/T 比は仕込みの母液の Si/T 比とほぼ同程度であった．以上の結果から，結晶サイズと酸強度のみが異なる結晶性の高い MFI 型ゼオライトが得られたことが確認できた為，これらの触媒を MTP 反応に使用した．

Table 6.1 Si/T ratio, BET surface area and micro pore volume of Macro-Fe-MFI, Nano-Fe-MFI, Nano-(Al,Fe)-MFI and Nano-Al-MFI.

Sample	Si/T ratio measured by XRF	Si/Al ratio measured by XRF	Si/Fe ratio measured by XRF	S_{BET} [m^2/g]	V_m [m^3/g]	Acid amount (mol/kg)
Macro-Fe-MFI	107	-	107	366	0.17	0.16
Nano-Fe-MFI	102	-	102	385	0.18	0.16
Nano-(Al,Fe)-MFI	99	203	195	350	0.17	0.17
Nano-Al-MFI	105	105	-	395	0.17	0.16

6.4.2　結晶サイズが触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響

結晶サイズが MTP 反応に与える影響について検討する為，Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI を用いて MTP 反応を実施した．反応温度が 673 K，*W/F* 比が 0.2 h の条件で反応実験を行った．Fig. 6.7 にメタノール転化率，生成物選択率，低級オレフィン組成，及びプロピレン/エチレン比（P/E 比）の経時変化を示す．プロピレンは alkene methylation/cracking cycle より，エチレンは aromatics-based cycle よりそれぞれ生成することから，P/E 比は MTP 反応における各サイクルの進行度を示す指標として用いることが出来る．Fig. 6.7 より，Nano-Fe-MFI を用いた場合では，反応が 620 min 経過した後も 90 C-mol%以上の転化率を維持していることが確認された．一方で，Macro-Fe-MFI を用いた場合では，反応初期は 90 C-mol%の転化率を示したが，反応の経過と共に転化率は徐々に減少し，反応が 620 min 経過した後は 60 C-mol%にまで

減少した．Macro-Fe-MFI と Nano-Fe-MFI は同様の特性（酸量，酸強度，ミクロ孔容積等）を有しているにもかかわらず，両者を用いた MTP 反応では，メタノール転化率の経時変化には大きな違いが生じていることから，触媒の結晶サイズは，触媒寿命に大きな影響を与えることが示唆される．供給原料であるメタノールや生成した炭化水素種の結晶内細孔での拡散距離は，結晶サイズに依存する為，結晶サイズの大きなマクロクリスタルでは，ゼオライト細孔内における原料及び生成物の滞留時間が増大する．そのため，結晶サイズの増大により，逐次反応の過度の進行による芳香族やコーク生成を引き起こしたと考えられる．これは，MTP 反応後の Macro-Fe-MFI に析出したコーク量が Nano-Fe-MFI よりも多い結果と一致している（Macro-Fe-MFI：5.1wt%，Nano-Fe-MFI：1.1 wt%）．さらに，Macro-Fe-MFI を用いた場合，生成した低級オレフィン組成中のエチレンの割合が Nano-Fe-MFI に比べ高く，P/E 比が低いことが確認された．これより，Macro-Fe-MFI を用いた MTP 反応では，aromatics-based cycle の寄与が Nano-Fe-MFI を用いた場合に比べて大きいことが示唆された．

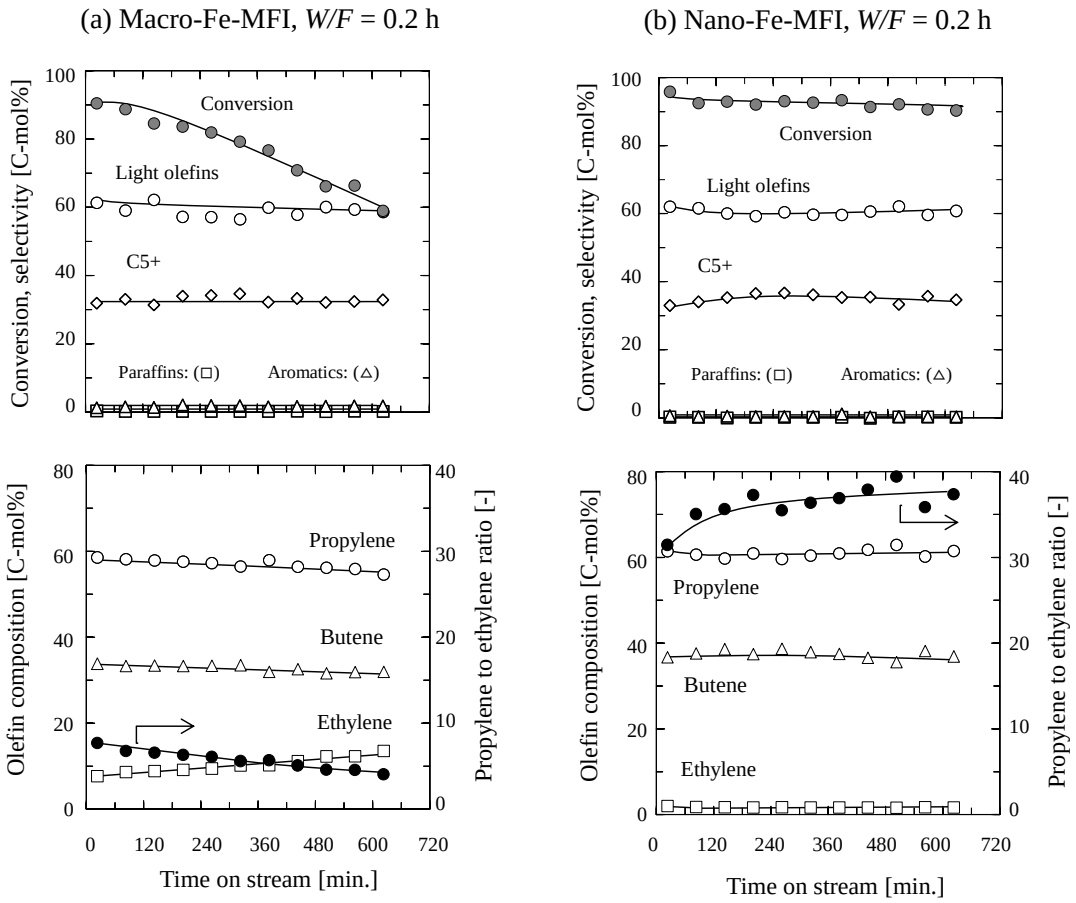


Figure 6.7 Changes in methanol conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over the Macro-(a), and Nano-Fe-MFI(b). The reaction was run at 673 K with a *W/F* of 0.2 kg-cat/(kg-methanol/h).

6.4.3　酸強度および反応温度が生成物組成に及ぼす影響

Fig. 6.7 より，Nano-Fe-MFI を用いた場合では，芳香族とエチレンの生成が少ないことから，高級アルケンの環化反応が抑制されていることが示唆される．一方で，高級アルケンの選択性が高く．プロピレン収率を向上させる為には，高級アルケンの分解反応を促進させることが求められ，それには，反応温度の増加や強い酸強度を有する触媒の利用が望まれる［27-29］. そこで, Nano-Fe-MFI 及び Nano-Al-MFI を用いて，MTP 反応を反応温度が 673~723 K の条件で実施した．これらの触媒は酸強度が異なることから，同程度の初期転化率を得るように *W/F* 比を調節した．

Fig. 6.8 に 673 及び 723 K で MTP 反応を実施し，反応が 80 と 260 min 経過した後の生成物収率及び P/E 比を示す．Fig. 6.9 に Nano-Fe-MFI と Nano-Al-MFI を用いて 723 K で MTP 反応を実施した際のメタノール転化率，生成物選択率，低級オレフィン組成，P/E 比の経時変化を示す．Fig. 6.8 より，各触媒において，反応温度が増大しても生成物収率に大きな変化は見られなかった．これより，MTP 反応において，反応温度が生成物収率に及ぼす影響は小さいことが確認された．一方で，異なる酸強度の触媒を用いた場合では，得られた生成物収率に大きな違いが見られた．酸強度の強い Nano-Al-MFI は Nano-Fe-MFI に比べ，低い高級アルケン収率を与えるが，プロピレン収率の増加はわずかであり, エチレンと芳香族の収率が大きく増加していることが確認された．これより，Nano-Al-MFI の強い酸特性は，高級アルケンの分解反応よりも環化反応を選択的に進行させることが示唆された．高いプロピレン収率を得るには，高級アルケンからの芳香族の生成を抑制しながらも, 分解反応を促進させることが必要である．そこで，Fe-MFI に強い酸点を導入した Nano-(Al,Fe)-MFI 型ゼオライトを MTP 反応に展開し，生成物選択性に及ぼす影響について検討した．

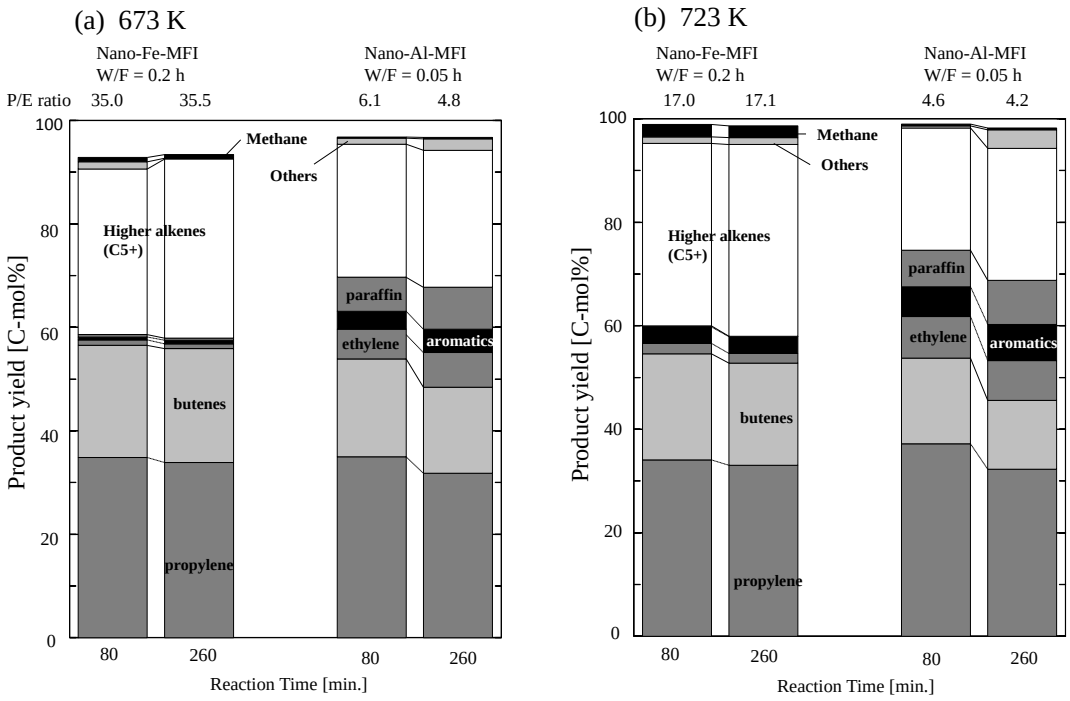


Figure 6.8 Product yield of exit gas for MTP reaction over Nano-Fe-MFI and Nano-Al-MFI at 673 K-(a) and 723 K-(b).

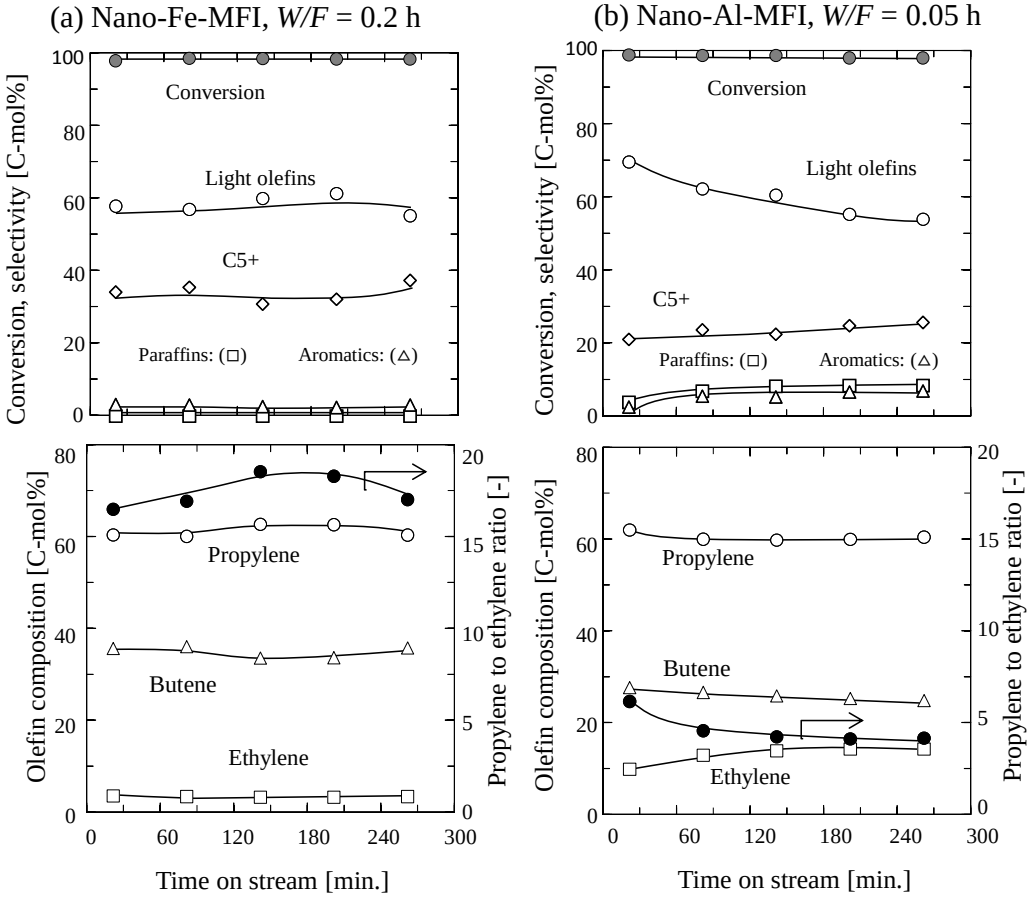


Figure 6.9 Changes in methanol conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over the (a) Nano-Fe- MFI and (b) Nano-Al-MFI The reaction was run at 723 K with a *W/F* of 0.05~0.2 kg-cat/(kg-methanol/h).

Fig. 6.10 に，Nano-(Al,Fe)-MFI を用いて，723 K で MTP 反応を実施した際のメタノール転化率，生成物選択性，低級オレフィン組成の経時変化を示す．Table 6.2 に 723 K で MTP 反応を実施した際の反応結果を示す．Table 6.2 に示したように，Nano-(Al,Fe)-MFI と Nano-Fe-MFI を用いた場合では，反応が 80 min 経過した後の芳香族収率がそれぞれ 2.0 C-mol%と 3.2 C-mol%であり大きな変化はみられなかったが，その一方で，プロピレン収率は 43.3 C-mol%と 34.0 C-mol%と違いがみられた．さらに，Nano-(Al,Fe)-MFI は Nano-Al-MFI を用いた場合（37.2 C-mol%）よりも高いプロピレン収率を示していることがわかる．このことは，Nano-(Al,Fe)-MFI は，MTP 反応において，芳香族の生成を抑制しながらも高級アルケンの分解反応を促進させることを示している．さらに，Fig. 6.10 より，Nano-(Al,Fe)-MFI は MTP 反応において，メタノール転化率が 98 C-mol%の高活性を維持しており，さらに安定した生成物選択性と低級オレフィン組成を示している．以上の結果から，Nano-(Al,Fe)-MFI は MTP 反応に非常に高い触媒活性を有していることが明らかとなった．

一方で，Nano-(Al,Fe)-MFI は Al と Fe 原子に由来する異なる二つの酸点を有することを第 4 章で明らかとしている．そこで Al と Fe 原子に由来する異なる酸点が同一骨格に共存することが，Nano-(Al,Fe)-MFI の優れた触媒活性をもたらしたことを確認する為，Nano-Al-MFI と Nano-Fe-MFI を物理的に混合した触媒を用いて MTP 反応を実施した．Nano-(Al,Fe)-MFI を用いた場合と同様の Al 及び Fe 量となるように，混合試料を調製した．混合試料を用いて，723 K で MTP 反応を実施したときの，メタノール転化率，生成物選択率，低級オレフィン組成，及び P/E 比の経時変化を Fig. 6.10 に示す．混合試料を用いた場合では，Nano-(Al,Fe)-MFI と比べて，高級アルケン選択率は低いが，芳香族，エチレン及びパラフィンの選択率が高いことが確認された．これは，高級アルケンの環化反応が選択的に促進したことを示唆している．また，生成物組成の経時変化は，Nano-Al-MFI を用いた場合と同様の傾向を示した．ゼオライトの触媒活性は酸強度に強く依存することから，強い酸特性を有する Al-MFI が酸強度の弱い Fe-MFI に比べて，触媒活性としてより強く影響を及ぼしたことが推測される，そのため，混合触媒の触媒活性は Nano-Al-MFI と似た性質を示したと考えられる．以上の結果から，MTP 反応における Nano-(Al,Fe)-MFI の優れた触媒活性は，同一骨格内での Al と Fe 原子の共存に起因していることが明らかとなった．

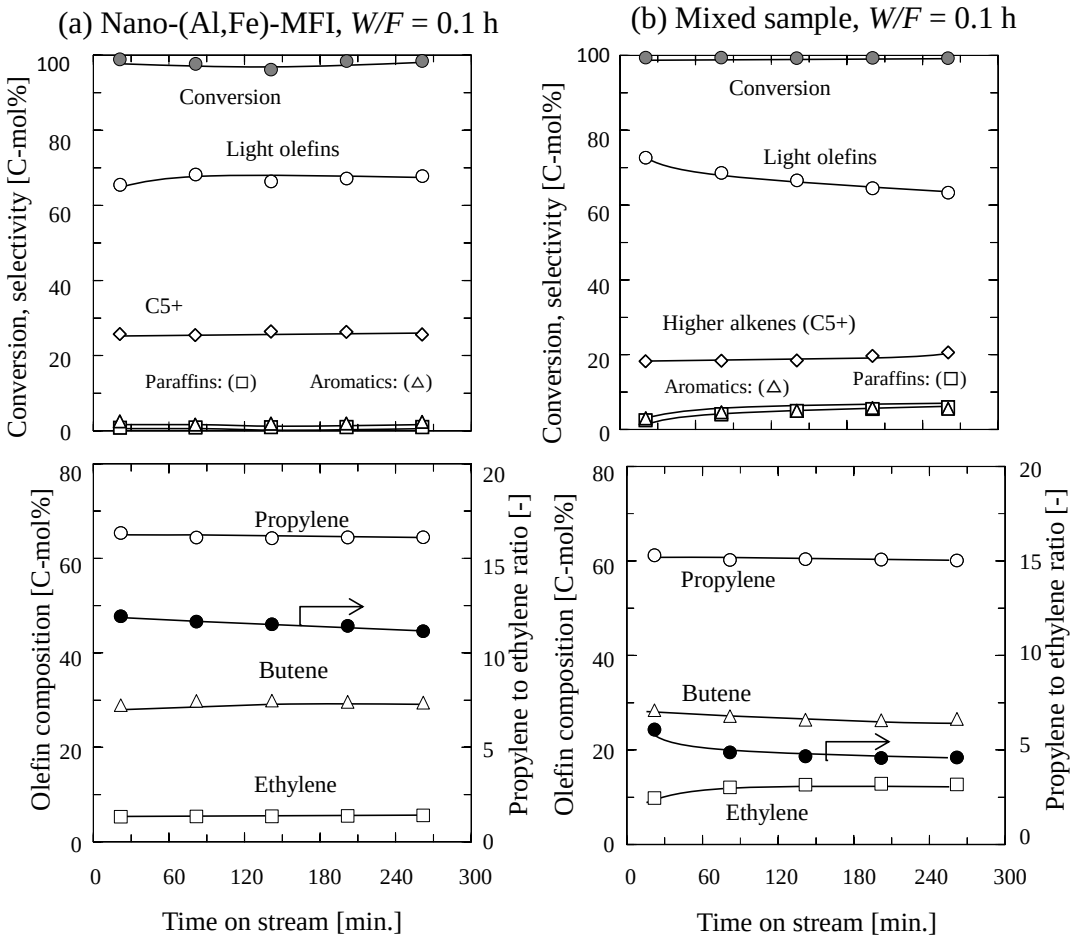


Figure 6.10 Changes in methanol conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over Nano-(Al,Fe)-MFI and the mechanically mixed samples [Nano-Fe-MFI (50wt%) and Nano-Al-MFI(50wt%)]..
The reaction was run at 723 K with a *W/F* of 0.1 kg-cat/(kg-methanol/h).

Table 6.2 Changes in methanol conversion, product selectivity with time on stream over the Nano-Fe- , (Al,Fe)-, Al-MFI and mixed sample (mechanically mixed Nano-Fe-MFI and Al-MFI) at 723 K

	Nano-Fe-MFI W/F = 0.2 h		Nano-Al-MFI W/F = 0.05 h		Nano-(Al,Fe)-MFI W/F = 0.1h		Mixed sample W/F = 0.1 h	
Reaction time [min.]	80	260	80	260	80	260	80	260
Conversion [C-mol%]	98.9	98.6	98.9	98.2	98.0	98.8	99.8	99.7
Selectivity [C-mol%]								
Methane	2.4	2.3	0.3	0.4	0.6	0.6	0.7	0.8
Ethylene	2.0	2.0	8.2	7.8	3.8	3.9	8.5	8.2
Propylene	34.5	33.5	37.6	32.8	44.2	44.1	41.6	38.4
Isobuthyene	20.7	19.9	16.7	13.5	20.6	20.2	18.9	17.1
Paraffin	0.2	0.2	7.2	8.7	1.3	1.4	4.4	6.3
C5+ (Higher aikenes)	35.7	37.6	23.9	25.9	25.8	26.0	18.8	21.0
Aromatics	3.3	3.3	5.8	7.2	2.0	2.7	5.0	5.9
Others	1.3	1.3	0.4	3.7	1.7	1.0	2.1	2.3
P/E ratio	17.0	17.1	4.6	4.2	11.7	11.2	4.9	4.7

6.4.4　*W/F* 比が生成物選択率に及ぼす影響

Nano-(Al,Fe)-MFI が，メタノールからのプロピレン合成に有用な触媒であることが示された．そこで，Nano-(Al,Fe)-MFI を触媒として用い，*W/F* 比を変化させて MTP 反応実験を実施し，*W/F* 比が生成物選択率に及ぼす影響について検討した．*W/F* 比は，反応管に充填する触媒量を変化させて調節した．反応が 80 及び 260min 経過後の転化率と生成物選択率を Table 6.3 に記載する．*W/F* 比の増加により，高級アルケンの選択率は低下し，プロピレン，ブテン，エチレン，芳香族の選択率が増加する．これは，接触時間は *W/F* 比に依存することから，接触時間の増大により，高級アルケン生成以降の逐次反応が進行したと考えられる．*W/F* 比の増大に伴い，P/E 比が減少することから，aromatics-based cycle の寄与が大きくなっていることが示唆されるが，プロピレン選択率の増加も認められる．特に，*W/F* 比が 0.15 h の条件においては，低級オレフィン収率が 73.5 C-mol%，プロピレン収率が 47.9 C-mol%と最大の値を示した．さらに，従来の MTP プロセスに比べ，P/E 比が 10 を超える高い値を維持しており，選択的なプロピレン合成を可能にする触媒であることが明らかとなった．

Table 6.3 Changes in methanol conversion, product selectivity with time on stream over the (Al,Fe)-MFI with different *W/F* ratio at 723 K

Nano-(Al,Fe)-MFI	W/F = 0.05 h		W/F = 0.1 h		W/F = 0.15 h	
Reaction time [min.]	80	260	80	260	80	260
Conversion [C-mol%]	92.2	88.6	98.0	98.8	99.8	98.2
Selectivity [C-mol%]						
Methane	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Ethylene	2.5	2.7	3.8	3.9	3.1	4.1
Propylene	40.8	40.3	44.2	44.1	48.0	46.9
Isobuthyene	19.8	20.4	20.6	20.2	21.5	20.2
Paraffin	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
C5+ (Higher alkenes)	31.5	32.5	25.8	26.0	21.2	22.1
Aromatics	1.5	1.5	2.0	2.7	1.9	2.7
Others	2.2	0.9	1.7	1.0	1.2	1.8
P/E ratio	16.3	15.0	11.7	11.2	11.5	11.5

6.5　結言

MFI 型ゼオライトを用いた MTP 反応を実施し，ゼオライトの結晶サイズや酸強度が触媒寿命や生成物選択率に及ぼす影響について検討した. 結晶サイズの微小化によって，結晶細孔内における原料/生成物の拡散抵抗が低減し，芳香族やコーク生成をもたらす過度の逐次反応が抑制されることが確認された．さらに，ナノクリスタルは大きな外表面積をもつことから，コーク析出による細孔閉塞の影響が小さい為，触媒活性の低下を低減させることが示された．Nano-Al-MFI 及び Nano-Fe-MFI を用いて MTP 反応を実施し，酸強度が生成物組成に及ぼす影響について検討した．酸強度の弱い Nano-Fe-MFI は, 芳香族やコーク生成を効果的に抑制できることを見出した. さらに，Al と Fe 原子を骨格に導入した，Nano-(Al,Fe)-MFI を用いることによって，高級アルケンの環化反応を抑制しつつ，分解反応を選択的に促進させることで，プロピレン選択率の向上が認められた．また，*W/F* 比の増大により，プロピレン収率の向上が確認され，反応温度が 723 K，*W/F* 比が 0.15 h の条件下で MTP 反応を実施した結果，P/E

比が 11.5 という高い値を維持しながら，48.0 C-mol%の高いプロピレン収率を達成した.

6.6 参考文献

[1] C. Mei, P. Wen, Z. Liu, Y. Wang, W. Yang, Z. Xie, W. Hua, Z. Gao, *J. Catal.*, **258** (2008) 243

[2] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catal. Today,* **106** (2005) 103

[3] S. Soundararajan, A.K. Dalai, F. Berruti, *Fuel,* **80** (2001) 1187

[4] H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J.N. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **50** (2011) 1853

[5] J.W. Park, J.Y. Lee, K.S. Kim, S.B. Hong, G. Seo, *Appl. Catal. A Gen.,* **339** (2008) 36

[6] J.W. Park, S.J. Kim, M. Seo, S.Y. Kim, Y. Sugi, G. Seo, *Appl. Catal. A Gen.,* **349** (2008) 76

[7] M. Firoozi, M. Baghalha, M. Asadi, *Catal Commin.,* **10** (2009) 1582

[8] C. Mei, P. Wen, Z. Liu, H. Liu, Y. Wang, W. Yang, Z. Xie, W. Hua, Z. Gao, *J. Catal.,* **258** (2008) 243

[9] I.M.Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.,* **149** (1994) 458

[10] I.M.Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.,* **161** (1996) 304

[11] M. Stocker, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **29** (1999) 3

[12] J.F. Haw, W.G. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, *Accounts. Chem. Res.,* **36** (2003) 317

[13] B. Arstad, J.B. Nicholas, J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.,* **126** (2004) 2991

[14] M. Bjørgen, F. Joensen, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S.Svelle, *Catal. Today,* **142** (2009) 90

[15] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 14770

[16] J. Li, Y. Wei, J. Chen, P. Tian, X. Su, S. Xu, Y. Qi, Q. Wang, Y. Zhou, Y. He, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.,* **134** (2012) 836

[17] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *J. Catal.,* **248** (2007) 195

[18] M. Bjørgen, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S.Svelle, *Stud. Surf. Sci. Catal.,* **167** (2007) 463

[19] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.,* **33** (2004) 1040

[20] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **9** (2009) 612

[21] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, *Top. Catal.,* **52** (2009) 865

[22] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S.R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *J. Chem. Eng. Jpn.,* **42** (2009) 162

[23] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **141** (2011) 167

[24] T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Surv. Asia,* **16** (2012) 148

[25] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **290** (2005) 54

[26] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.,* **165** (1997) 57

[27] G.Q. Zhang, T. Bai, T.F, Chen, W.T. Fan, X. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **53** (2014) 14932

[28] T.V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Catal. Commun.,* **7** (2006) 166

[29] Y. Song, X. Zhu, S. Xie, Q. Wang, L. Xu, *Catal. Lett.,* **97** (2004) 31

第 7 章

MTW 型メタロシリケートナノクリスタルを用いたメタノール転換反応

7.1　緒言

第 6 章では，MFI 型ゼオライトを用いた MTP 反応を実施し，結晶の微小化が触媒の長寿命化に有効であることを示した．さらに，酸特性を制御することで，生成物選択性を制御でき，(Al,Fe)-MFI を用いることで，メタノールからのプロピレンの高選択合成を達成した．そこで，第 7 章では，ゼオライトの細孔構造が MTP 反応に及ぼす影響について検討する為，MTW 型ゼオライトを用いた MTP 反応を実施した．結晶サイズと酸強度に加え，細孔構造が生成物選択性に及ぼす影響について検討し，メタノールからのプロピレンの高選択合成に適したゼオライト触媒を，構造的特性と化学的特性の両面から設計することを目的とする．

第 6 章でも述べたが，メタノール転換反応は逐次的に進行する反応であり，芳香族と低級オレフィンを併産する逐次反応である．その詳細な反応機構として，Hydrocarbon Pool Mechanism [1-4] が Kolboe らによって提唱されている．また，近年，Olsbye らによって，生成したオレフィンがさらにメチル化を繰り返す経路（alkene methylation/cracking cycle）と，高級な炭化水素（高級アルケン，C5+ hydrocarbons）がパラフィンの副生とともに芳香環を形成し，さらにメチル化，分解することでエチレンを生成し，またメチル化，分解を繰り返す（aromatics-based cycle）という 2 つのサイクルからなる Dual cycle concept が提案されている [5，6] (Fig.7.1)．プロピレンは主に alkene methylation/cracking cycle から生成される為，高いプロピレン収率を得るには，alkene methylation/cracking cycle より生成した高級アルケンの環化反応による芳香族の生成を抑制することが必要である．

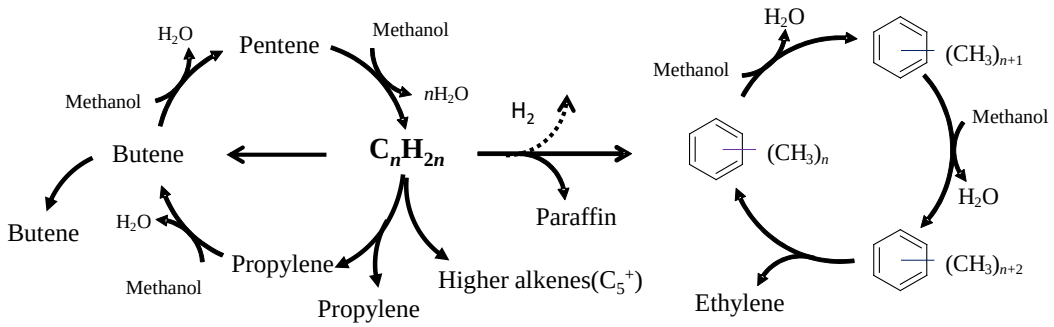


Figure7.1:　Suggested reaction mechanism for the conversion of methanol over MFI zeolite by Olsbye et al

一方で，メタノール転換反応により得られる生成物はエチレンやプロピレンのほかにも，芳香族やパラフィンなど非常に多岐に渡る [7]．その生成物選択性は，ゼオライトの細孔構造に依存し，細孔径の小さな CHA 型ゼオライトを用いると，芳香族はほとんど生成せず, 低級オレフィン（主にエチレン）が高選択的に生成する [8]. 一方，細孔径の大きな MOR 型や BEA 型ゼオライトを用いると，芳香族の生成が促進されることが報告されている [9]．Wang らは，メタノール転換反応は空間に制限を受けるプロセスであり，Hydrocarbon Pool Mechanism における重要な中間体のサイズは，0.57~0.60 nm であると報告している [10]. MFI 型ゼオライトのインターセクションはこの中間体の形成に十分な空間を有していることから, メタノールからの低級オレフィン製造に適した触媒である．しかし，MFI 型ゼオライトの強い酸特性は，水素移行反応や環化反応を容易に引き起こす為, 芳香族やパラフィンの生成を避けることはできず [11-14]，さらに，これらの反応は細孔が交差するインターセクションで主に進行する [15]．一方で，ゼオライトの酸特性は，骨格内に Al 原子以外の異なる原子を同形置換することで制御でき，Fe 原子をゼオライト骨格に導入することで，酸強度を抑制できることが報告されている [16]. 既存の骨格に Fe 原子を導入したフェリシリケートの開発（例えば，LTA 型，MOR 型，BEA 型，MFI 型）は報告されており [17-22]，メタノール転換反応において Fe-MFI を用いることで, 芳香族の生成が抑制され，低級オレフィン選択性が向上することが報告されている．[20-22]．このように，芳香族の生成を

もたらす高級アルケンの環化反応の抑制が，プロピレン収率の向上に有用な手法であることは明らかである．

1974 年に Rosinski と Rubin により初めて報告された MTW 型ゼオライトは 12 員環の一次元細孔を有するハイシリカゼオライトであり [23]，その細孔径は 0.56~0.60 nm であることから，メタノール転換反応において，Hydrocarbon Pool Mechanism における重要な中間体の形成が可能である．さらに，MTW 型ゼオライトは，細孔が交差する大きな空間がない為，水素移行反応や環化反応の進行に十分な空間をもたず，芳香族の生成を抑制できると考えられる．また， MTW 型ゼオライトに Al 以外のヘテロ原子を導入した報告 [24] はされているにも関わらず，MTW 型ゼオライトをメタノール転換反応に展開した例は非常に少ない [25].

一方で，MTW 型ゼオライトは 1 次元細孔を有する為，コーク析出による細孔閉塞の影響が大きく，触媒失活が生じやすいという問題があるが，大きな外表面積を有するナノクリスタルを合成することで，この問題は解決される．以上より，第 3 章で述べた MTW 型メタロシリケートナノクリスタルが MTP 反応に有用な触媒であることが期待される．そこで，結晶サイズの異なる MTW 型メタロシリケートを MTP 反応に展開し，結晶サイズ，及び酸特性が触媒寿命と生成物選択率に及ぼす影響について検討した．

7.2　実験方法

7.2.1　MTW 型ゼオライトの合成

MTW 型ゼオライトは，水熱合成法を用いて合成した．Si 源としてコロイダルシリカ，Al 源としてアルミン酸ナトリウム，Fe 源には，硝酸鉄九水和物，アルカリ源及び鉱化剤として水酸化ナトリウムを用いた．OSDA としてテトラエチルアンモニウムブロミド（以降，TEABr と表記）及びメチルエチルアンモニウムクロライド（以降，MTEACl と表記）を用いた．これらの原料を含んだ水溶液を調製した後に，2h エージングを行い，その後，オートクレーブに移し，423 K，6 days の条件で水熱合成を行った．水熱合成後の水溶液を遠心分離することで得られたゼオライト結晶を回収後，乾燥

機にて 383 K，24 h の条件で乾燥した．その後，ゼオライト結晶から OSDA を除去する為に，マッフル炉内で 823 K，12 h の条件で焼成した．OSDA に MTEACl を用いることで, Macro-Al-MTW を, TEABr を用いることで, Nano-Al-MTW, Nano-Fe-MTW, 及び Nano-(Al,Fe)-MTW をそれぞれ得た．得られた試料は，空気焼成後に硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行うことで，NH_4^+ 型にした．

得られた試料の構造解析には, X 線回折（XRD, JOEL JDX-8030）を用いた．試料の表面積と細孔容積は，77 K での窒素吸脱着（BELSORP mini BEL Japan）によって分析した. 試料の元素分析には, 蛍光 X 線回折（XRF, Rigaku Supermini 2000）を用いた．試料の結晶形態は，走査型電子顕微鏡（FE-SEM，JEOL JSM-6500F）を用いて観察した．酸特性の測定には，*ac*-NH_3-TPD 法を用いた [26，27].

7.2.2　メタノール転換反応試験

反応実験は，第 5 章と同様の固定層型流通式触媒反応器を用いて行った．触媒は二次粒子径を 300-500 μm に揃え，反応実験前に反応器内で Air 流通下 723 K，1 h の条件で焼成を行い，NH_4^+ 型から H^+ 型にした．内径 1/2 インチの石英管を反応管として利用した．原料としてメタノールを 1.5 ml/h で供給し，キャリアガスとして N_2 を 50 ml/min で供給した．このときの原料分圧は 23.5 kPa である．常圧条件下，反応温度は 723 K，W/F = 0.1~0.2kg-cat/(kg-acetone・h^{-1}) の条件で反応実験を行った．メタノール転化率は供給メタノールの炭素基準で算出し, メタノールの脱水縮合により得られるジメチルエーテルは生成物に含まずに算出した. 原料転化率や生成物収率の分析はオンラインのガスクロマトグラフィー（GC ; ShimadzuGC-2014）を用いて行った．分析カラムは TCD には Porapak-Q を，FID には SP-1700 及び Gaskuropak-54 を用いた．反応後の触媒のコーク析出量は熱重量分析計（TGA ; Shimadzu TGA-50）によって分析した.

7.3　結果と考察

7.3.1　合成した MTW 型ゼオライトの特性評価

MTW 型ゼオライトを用いた MTP 反応を実施する為，結晶サイズと酸強度の異なる MTW 型ゼオライトを合成した．合成したゼオライトの XRD パターンと SEM 像を Fig. 7.2 及び 7.3 にそれぞれ示す．XRD パターンから合成した試料は全て MTW 型ゼオライトであることが示された．また，Macro-Al-MTW は角柱状のマクロオーダーの結晶であり，Nano-Al-MTW，Nano-(Al,Fe)-MTW 及び Nano-Fe-MTW はいずれも 100 nm ほどの球状の粒子が 1 μm 程に凝集した結晶であることを SEM 像により確認した．

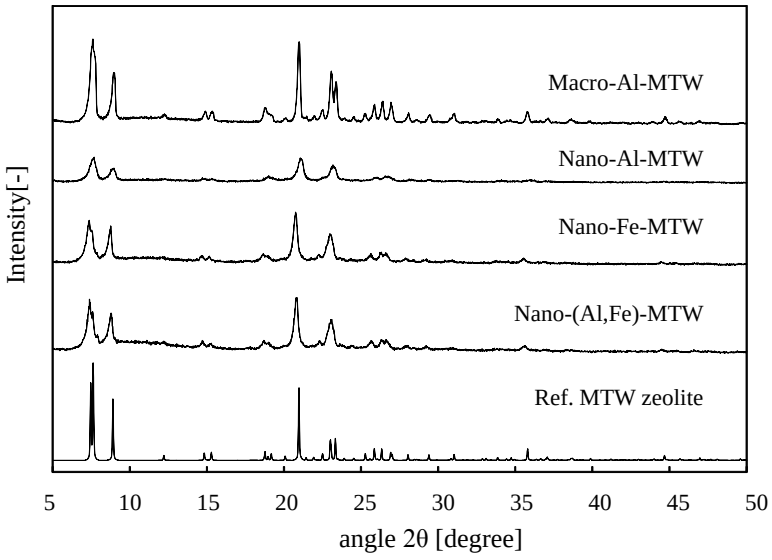


Figure 7.2: X-ray diffraction patterns of Macro-Al-MTW, Nano-Al-MTW, Nano-Fe-MTW and Nano-(Al,Fe)-MTW

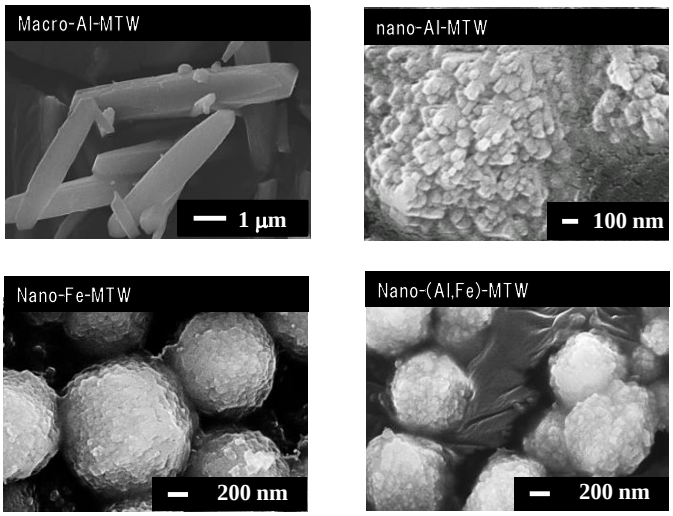


Figure 7.3 FE-SEM photographs of Macro-Al-MTW, Nano-Al-MTW, Nano-Fe-MTW and Nano-(Al,Fe)-MTW

Table 7.1 に窒素吸着等温線より求めた BET 表面積，ミクロ孔容積，XRF 測定により得られた実測の Si/T (Si/Al or Si/Fe) 比を示す．合成されたゼオライトは，結晶サイズ，ヘテロ原子種によらず，330 m^2g^{-1} 前後の BET 表面積を示した．Fig. 7.4 に示された *ac*-NH_3-TPD プロファイルより, Macro-Al-MTW と Nano-Al-MTW は同様の酸量及び酸強度を有していることを確認した. さらに, Fig. 7.5 に示した Nano-Al-MTW, Nano-(Al,Fe)-MTW 及び Nano-Fe-MTW の *ac*-NH_3-TPD プロファイルより，Nano-Al-MTW は Nano-Fe-MTW に比べ，脱離ピーク位置が高温側にシフトしていることから強い酸強度を有していることが分かる．また，XRF 測定の結果から，得られたゼオライトの Si/T 比は仕込みの母液の Si/T 比と概ね一致していることを確認した．以上の結果から, 結晶サイズと酸強度のみが異なる結晶性の高い MTW 型ゼオライトが得られたことが確認できた為，これらの触媒を MTP 反応に使用した.

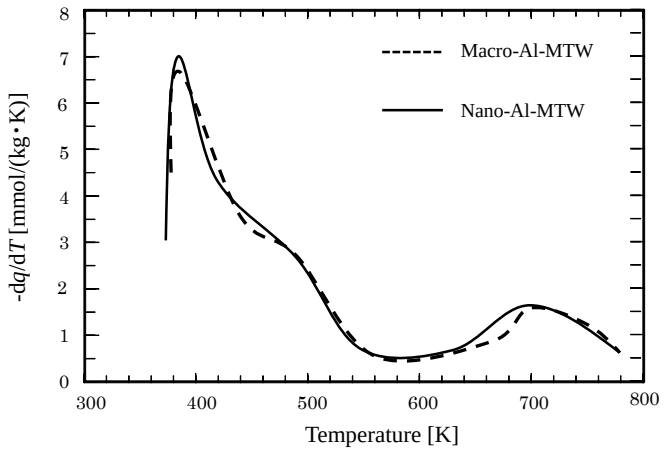


Figure 7.4 *ac*-NH_3-TPD profiles of Macro-Al-MTW and Nano-Al-MTW

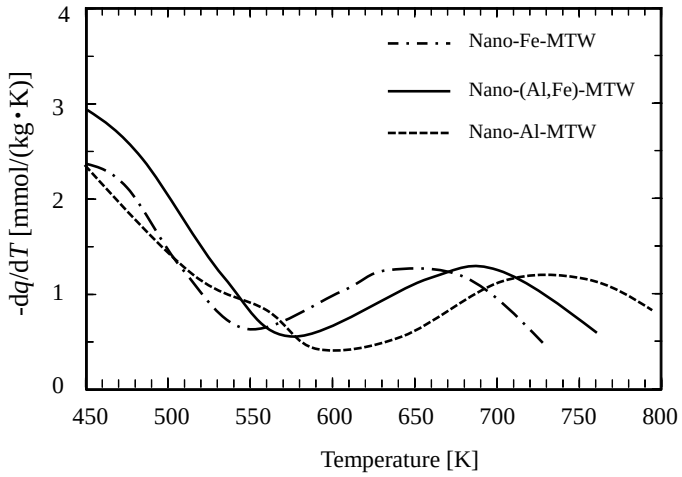


Figure 7.5 *ac*-NH_3-TPD profiles of
Nano-Al-MTW, Nano-Fe-MTW and Nano-(Al,Fe)-MTW

Table 7.1 Measured Si/T ratio, BET surface area and micro pore volume of
Macro-Al-MTW, Nano-Al-MTW, Nano-Fe-MTW and Nano-(Al,Fe)-MTW

Sample	Si/T ratio measured by XRF	Si/Al ratio measured by XRF	Si/Fe ratio measured by XRF	S_{BET} [m^2/g]	V_m [m^3/g]
Macro-Al-MTW	149	149	−	325	0.10
Nano-Al-MTW	122	122	−	343	0.12
Nano-Fe-MTW	88	-	88	352	0.13
Nano-(Al,Fe)-MTW	104	235	183	304	0.11

7.3.2　結晶サイズが触媒寿命に及ぼす影響

結晶サイズが MTP 反応に与える影響について検討する為，結晶サイズの異なる Al-MTW を用いて MTP 反応を実施した．反応温度が 723 K，*W/F* = 0.1 h の条件で MTP 反応を実施した際のメタノール転化率の経時変化を Fig. 7.6 に示す．Nano-Al-MTW を用いた場合，反応初期にほとんど 100 C-mol%のメタノール転化率を示しており，反応が 260 min 経過した後も初期活性を維持していることが確認された．一方で，Macro-Al-MTW を用いた場合，反応初期では Nano-Al-MTW を用いた場合と同様に，100 C-mol 程のメタノール転化率を示したが，反応時の経過に伴い，転化率は急激に低下し，反応が 260 min 経過した後には触媒活性はほとんど示されなかった．触媒寿命の違いについて検討する為，反応後のコーク析出量を TG により測定したところ，Macro-Al-MTW と Nano-Al-MTW でそれぞれ，5.9 と 0.9 wt%と大きく異なることが確認された．供給原料であるメタノールや生成した炭化水素種の結晶内細孔での拡散距離は，結晶サイズによって変化する為，結晶サイズの大きなマクロクリスタルでは，ゼオライト細孔内における原料及び生成物の滞留時間が増大する．そのため，Macro-Al-MTW を用いた場合では，過度の逐次反応が進行し，細孔閉塞を引き起こすコーク生成が促進されたと考えられる．一方で，ナノクリスタルの拡散抵抗は小さく，生成物は速やかに結晶外へと拡散する為，過度の逐次反応によるコーク生成が抑制されたと考えられる．さらに，Nano-Al-MTW は大きな外表面積をもつことから，コーク析出による細孔閉塞の影響が小さい．そこで，コーク析出による細孔閉塞の影響を検討する為，反応前後の細孔容積を，窒素吸着法により評価した．反応前後の Macro-Al-MTW と Nano-Al-MTW の窒素吸着等温線を Fig. 7.7 に示す．Fig. 7.7 より，Macro-Al-MTW と Nano-Al-MTW では反応前後で異なる吸着等温線を示した．Nano-Al-MTW は，反応前後でほとんど同様のミクロ孔への窒素吸着量を示した．一方で，MTP 反応後の Macro-Fe-MFI は，ミクロ孔への窒素吸着量はほとんど確認されなかった．これは，コーク析出により細孔が閉塞されたことを示している．これより，Macro-Al-MTW は，コーク析出による細孔閉塞によって触媒活性が低下したことが明らかとなった．MTW 型ゼオライトは 1 次元細孔を有する為，コーク析出による細孔閉塞の影響を受けやすい．一方で，Nano-Al-MTW は大きな外表面積をもつ為，コーク析出による細孔閉塞の影響

が小さく触媒活性の低下を抑制したと考えられる．また，Table. 6.2 を見ると，生成物選択性は非常に安定していることから，Nano-Al-MTW は MTP 反応に有用であることが示された．

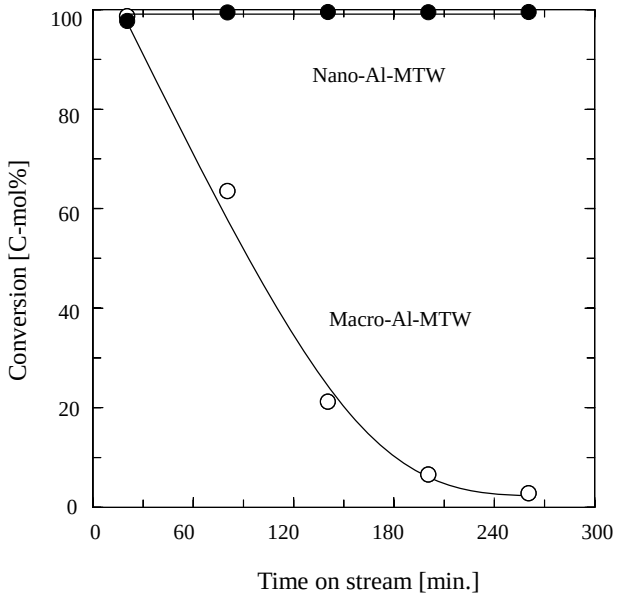


Figure 7.6 Changes in conversion with time on stream for MTP reaction over Al-MTW with different crystal size

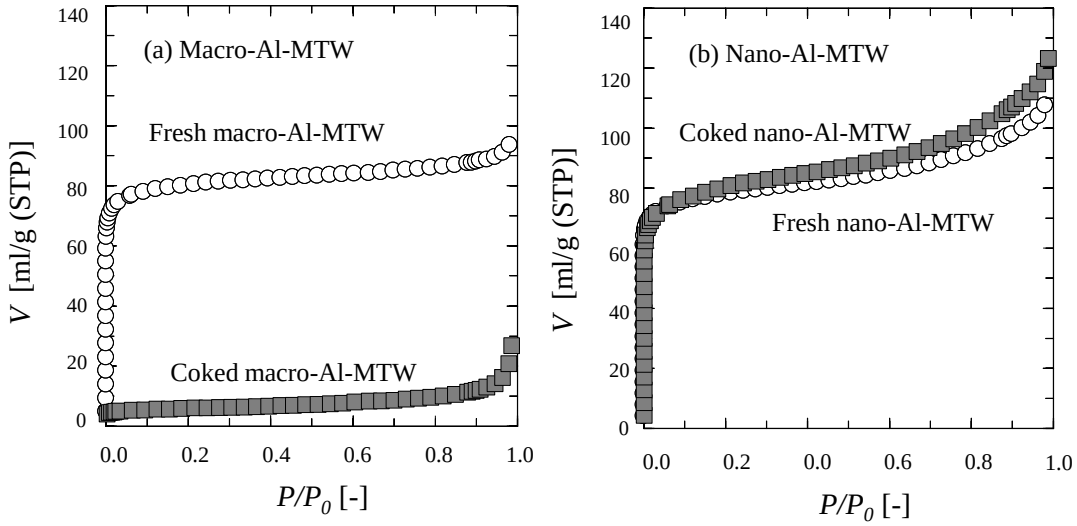


Figure 7.7 N_2 adsorption isotherms of MTW zeolites before/after the MTP reaction using Macro-Al-MTW-(a) and Nano-Al-MTW-(b)

Table 7.2 Changes in methanol conversion, product selectivity with time on stream over the Macro- Al-MTW and Nano-Al-MTW at 723 K

	Macro-Al-MTW W/F = 0.1 h			Nano-Al-MTW W/F = 0.1 h		
Reaction time [min.]	20	140	260	20	140	260
Conversion [C-mol%]	98.7	21.3	2.9	97.8	99.6	99.6
Selectivity [C-mol%]						
Methane	0.7	1.2	5.8	0.3	0.2	0.2
Ethylene	4.8	1.0	1.5	4.4	4.1	4.2
Propylene	52.5	29.5	24.0	49.9	51.8	52.2
Isobuthyene	19.6	19.2	14.4	18.1	18.7	19.0
Paraffin	4.1	0.4	0.3	3.8	3.6	3.5
C5+ (Higher aikene)	16.2	48.6	54.0	19.3	17.9	17.4
Aromatics	1.3	0.0	0.0	2.7	2.3	2.2
Others	0.8	0.0	0.0	1.6	1.4	1.3

7.3.3　酸強度が生成物選択率に及ぼす影響

結晶サイズの微小化は，触媒の高活性の維持に有効であることが示された．そこで，高活性を維持しながら，プロピレン選択率を向上させる為に，酸強度の異なる MTW 型ゼオライトナノクリスタルを用いて MTP 反応を実施した．Nano-Al-MTW と Nano-Fe-MTW を用いた MTP 反応の反応初期の生成物収率を Fig. 7.8 に，転化率と生成物選択率, 及び P/E 比を Table7.3 に示す. 比較のため, 第 6 章で用いた Nano-Al-MFI を触媒に用いて，723 K，*W/F* = 0.1 h の条件で MTP 反応を実施した結果を合わせて示す．MFI 型ゼオライトの細孔径は MTW 型ゼオライトの細孔径よりも小さいにもかかわらず，Nano-Al-MFI は Nano-Al-MTW よりも芳香族とエチレンの選択性が高く，プロピレンの選択性が低いことが確認された．これより，MFI 型ゼオライトのインターセクションは，環化反応の進行に十分な空間を与える為，芳香族の生成が促進されたことが示唆された.

Fig. 7.8 より，MTW 型ゼオライトを用いた場合では，酸強度によらず，芳香族の生成が抑制されており，インターセクションをもたない細孔構造が，環化反応の抑制をもたらしたと考えられる．しかしながら，Nano-Fe-MTW を用いた場合では，反

応が 20min 経過した時点で，転化率が 72 C-mol%程に減少しており，Nano-Al-MTW に比べて高級アルケン収率が高いことが確認できる．これより，Nano-Fe-MTW の弱い酸特性は，高級アルケンの分解反応には不十分であることが示唆される．一方で，強い酸特性では, 環化反応が進行し, 芳香族, エチレンやパラフィンの生成が確認される．効果的なプロピレン収率の向上には，高級アルケンの分解活性を維持したまま，芳香族の生成を抑制する必要があり，それには，異なる酸強度の酸点を有するゼオライト触媒が望まれる．そこで，Al と Fe 原子に由来する強い酸点と弱い酸点を有する Nano-(Al,Fe)-MTW を MTP 反応に展開し，その触媒特性を検討した．反応器内の触媒層での Al，Fe 量をそろえるため，*W/F* 比は 0.2 h とした．Nano-(Al,Fe)-MTW による MTP 反応結果を Fig. 7.8 に示す.

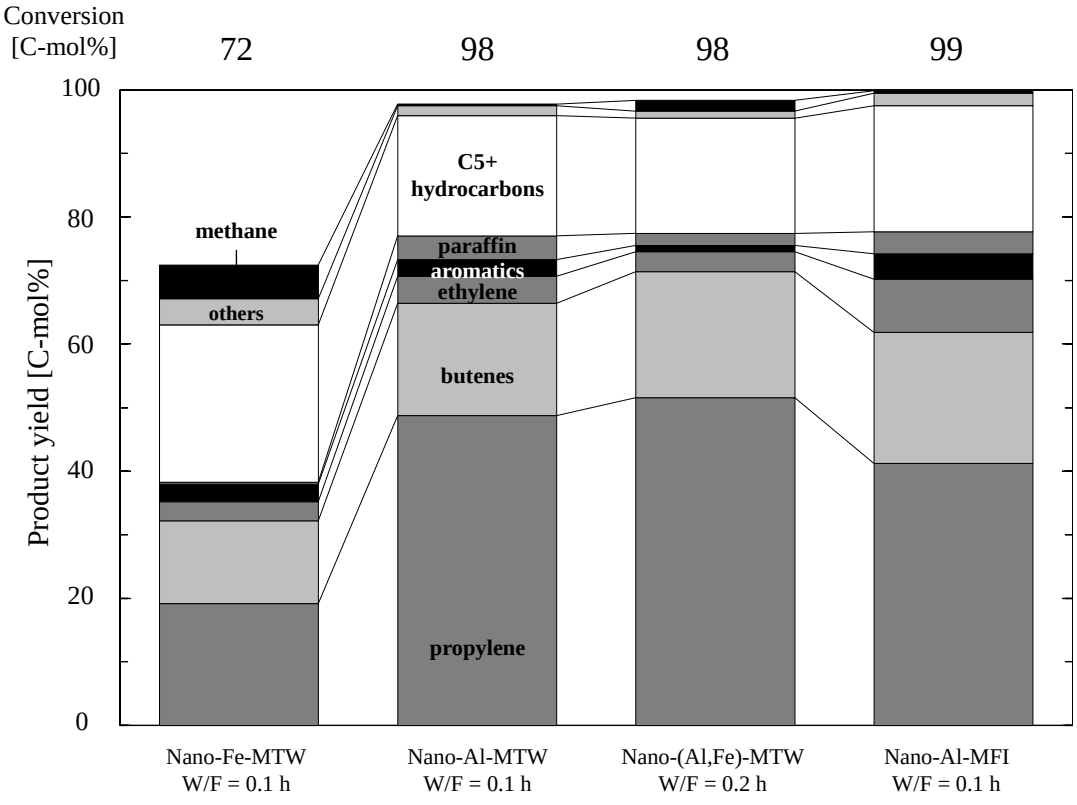


Figure 7.8 Product yield of exit gas for MTP reaction after 20 min over Nano-Fe-MFI, Nano-Al-MFI and Nano-(Al,Fe)-MFI.

Fig. 7.8 より，Nano-(Al,Fe)-MTW は Nano-Al-MTW よりも，プロピレンとブテンの収率が高く，その合計収率は 70 C-mol%を超える高い値を示した．さらに，Nano-(Al,Fe)-MTW は，Nano-Al-MTW に比べ，芳香族・エチレン・パラフィン収率が低いことから，芳香族の生成が抑制されていることを示唆している．一方で，高級アルケン収率は Nano-Fe-MTW より低い値を示した．これより，Al-MTW に弱い酸点を導入することで，高級アルケンの分解活性を維持しながらも，環化反応を抑制したことが示された．Fig. 7.9 に，Nano-(Al,Fe)-MTW を用いて MTP 反応を行った場合の，転化率，生成物選択率，低級オレフィン組成の経時変化を示す．Fig.7.9 より，Nano-(Al,Fe)-MTW は安定した生成物選択性を示し，反応が 260 min 経過した後でも，100 C-mol%に近いメタノール転化率を維持している．このように，Nano-(Al,Fe)-MTW はメタノールからの選択的プロピレン合成において安定した触媒活性を示すことが明らかとなった．

Table 7.3 Changes in methanol conversion, product selectivity with time on stream over the Nano-(Al,Fe)-MTW at 723 K

	Nano-Fe-MTW	Nano-Al-MTW	Nano-(Al,Fe)-MTW	Nano-Al-MFI
W/F [h]	0.1	0.1	0.2	0.1
Reaction time [min.]	20	20	20	20
Conversion [C-mol%]	72.5	97.8	98.4	99.9
Selectivity [C-mol%]				
Methane	7.3	0.3	1.8	0.4
Ethylene	4.2	4.4	3.1	8.4
Propylene	26.4	49.9	52.4	41.3
Isobuthyene	17.9	18.1	20.2	20.6
Paraffin	0.4	3.8	1.9	3.5
C5+ (Higher aikene)	34.2	19.3	18.4	19.9
Aromatics	3.8	2.7	1.1	3.9
Others	5.7	1.6	1.1	1.9
P/E ratio	6.3	11.5	16.8	4.9

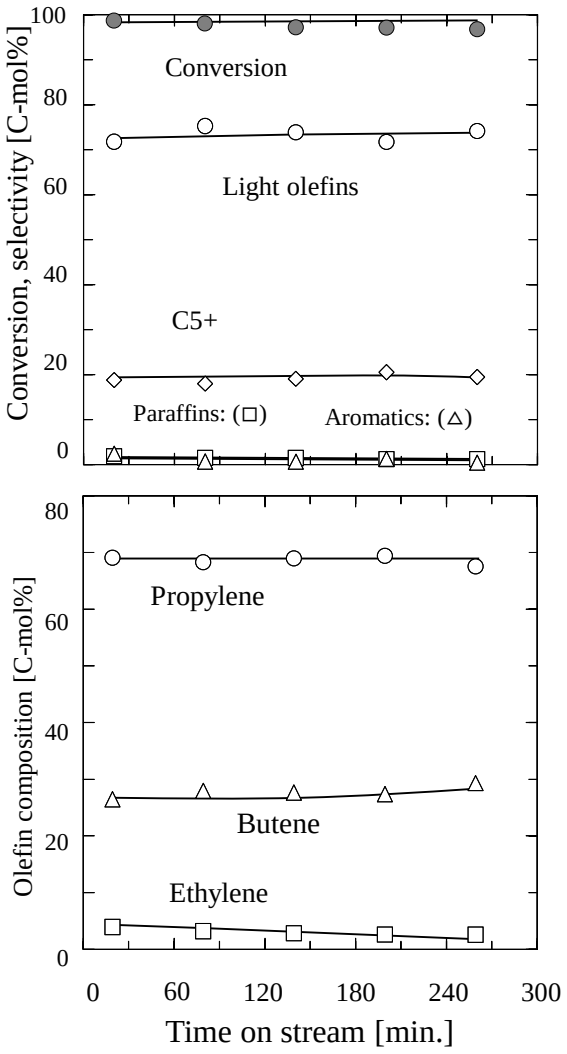


Figure7.9 Changes in methanol conversion, product selectivity and olefin composition with time on stream over the Nano-(Al,Fe)-MTW.
The reaction was run at 723 K with a *W/F* of 0.2 kg-cat/(kg-methanol/h).

7.4 結言

MTW 型ゼオライトを用いた MTP 反応を実施し，ゼオライトの結晶サイズや酸強度が触媒寿命や生成物選択率に及ぼす影響について検討した. 結晶サイズを微小化したことで，触媒が長寿命化することが示された．これは結晶サイズを微小化したことで，原料/生成物の拡散抵抗が低減した為，コーク生成が抑制されたと考えられる．さらに，異なる酸強度を有する MTW 型ゼオライトナノクリスタルによる MTP 反応を実施し，酸強度が生成物選択率に及ぼす影響について検討した．酸強度の違いによらず，インターセクションをもたない MTW 型ゼオライトは芳香族の生成を抑制できることが示され，芳香族の収率は 5 C-mol%以下であった．しかし，酸強度の弱い Nano-Fe-MTW を用いた場合，Al-MTW に比べ，初期転化率が低く，高い高級アルケン収率を示した．これは，高級アルケンの分解活性には Fe-MTW の弱い酸特性は適さないことを示している．一方で，Al と Fe 原子を骨格に導入した Nano-(Al,Fe)-MTW を用いることで，高級アルケンの分解活性を維持したまま，芳香族の生成を抑制することに成功した. MTW 型ゼオライトは一次元細孔でインターセクションをもたない構造であるが，その細孔径は，メタノールからのプロピレン生成が生じる alkene methylation/cracking cycle に十分な大きさであり，MTW 骨格に Al と Fe 原子を共存させることで，プロピレンとブテン選択性の向上に有効であることが明らかとなった. さらに，結晶を微小化させ，大きな外表面積をもたせることで，コーク析出による細孔閉塞の影響を小さくし，触媒の長寿命化が達成された.

第 6，7 章より，メタノール転換反応において，ゼオライト触媒の結晶サイズ，酸強度，細孔構造の観点から触媒設計を行うことで，高選択的な低級オレフィン製造を可能にした.

7.5　参考文献

[1] I.M.Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.,* **149** (1994) 458

[2] I.M.Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.,* **161** (1996) 304

[3] M. Stocker, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **29** (1999) 3

[4] J.F. Haw, W.G. Song, D.M. Marcus, J.B. Nicholas, *Accounts Chem. Res.,* **36** (2003) 317

[5] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *J. Catal.,* **248** (2007) 195

[6] M. Bjørgen, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S.Svelle, *Stud. Surf. Sci. Catal.,* **167** (2007) 463

[7] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, (2006) *in:beyond Oil and Gas*: The methanol Economy. Wiley-VCH, Weinheim.

[8] J.W. Park, J.Y. Lee, K.S. Kim, S.B. Hong, G. Seo, *Appl. Catal. A Gen.,* **339** (2008) 36

[9] J.W. Park, S.J. Kim, M. Seo, S.Y. Kim, Y. Sugi, G. Seo, *Appl. Catal. A Gen.,* **349** (2008) 76

[10] Q. Wang, Z. M. Cui, C. Y. Cao, W.G. Song, *J. Phys. Chem. C,* **115** (2011) 24987

[11] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *J. Catal.,* **249** (2007) 195.

[12] G.Q. Zhang, T. Bai, T.F. Chen, W.T. Fan, X. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **53** (2014) 14932

[13] T.V. Choudhary, A. Kinage, S. Banerjee, V.R. Choudhary, *Catal. Commun.,* **7** (2006)166

[14] Y. Song, X. Zhu, S. Xie, Q. Wang, L. Xu, *Catal. Lett.,* **97** (2004) 31

[15] M. Bjørgen, F. Joensen, K.P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, *Catal. Today,* **142** (2009) 90

[16] C.T.W. Chu, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.,* **89** (1985) 1569

[17] P. Fejes, I. Kiricsi, K. Lazar, I. Marsi, A. Rockenbauer, L. Korecz, *Appl. Catal. A Gen.,* **242** (2003) 63

[18] Y. Yu, G. Xiong, C.L. Feng, S. Xiao, *J. Catal.,* **194** (2000) 487

[19] R. Kumar, A. Thangaraj, R.N. Bhat, P. Ratnasamy, *Zeolites*, **10** (1990) 85

[20] T. Inui, T. Matsuda, O. Yamase, H. Nagata, K. Fukuda, T. Ukawa, A. Miyamoto *J. Catal.,* **98** (1986) 491

[21] S. Ahmed, *J. Porous. Mat.,* **19** (2012) 111

[22] Y. Jin, S. Asaoka, S. Zhang, P. Lin, S. Zhao, *Fuel. Process. Technol.,* **115** (2013) 34

[23] E.J. Rosinski, M.K. Rubin, *US Patent* (1974) 3, 832, 449,

[24] Y.X. Zhi, A. Tuel, Y.B. Taarit, C. Naccache, *Zeolites,* **12** (1992) 138

[25] F. Salehirad, M.W. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.,* **94** (1998)1911.

[26] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A Gen.,* **290** (2005) 54

[27] T. Masuda, Y. Fujikata, S.R. Mukai, K. Hashimoto, *Appl. Catal. A Gen.,* **165** (1997) 57

第８章　総括と今後の展望

8.1　総括

ゼオライトは，形状選択性と固体酸性の協奏機能をもつ非常に有用な固体酸触媒であり，現代社会においてもっとも貢献した触媒のひとつである．ゼオライトの触媒特性は，その“構造的な特性”と“化学的な特性”に特徴づけられる為，合理的な触媒設計を行うことで，高機能なゼオライト触媒を得るとともに，その応用可能性を拡大することが出来る．本研究では，ゼオライトの“構造的な特性”と“化学的な特性”として，結晶サイズと酸特性に注目し，これらを自在に制御した新たなゼオライト触媒として，“メタロシリケートナノクリスタル”を提案した．さらに，得られた触媒をアセトン転換反応及びメタノール転換反応に展開し，その反応特性を評価した．

第 1 部では，ゼオライト設計として，FAU 型，MTW 型，MFI 型ゼオライトに着目し，各種ゼオライトの結晶サイズ制御法を確立した．また，MTW 型及び MFI 型ゼオライトにおいては，ゼオライト骨格の一部またはすべてを異なる原子で置換したメタロシリケートを開発することで，酸特性の制御を可能にした．

第 2 章では，構造規定剤フリー条件下での FAU 型ゼオライトの合成を実施した．合成溶液のアルカリ性と Na カチオン濃度を制御して合成を実施し，Na カチオン濃度が結晶サイズに影響を及ぼすもっとも重要なパラメータであることを見出し，約 100 nm まで結晶を微小化することに成功した．さらに，界面活性剤を合成溶液に添加することで，結晶性の向上が認められた．これは，ゼオライト核や結晶表面に吸着した界面活性剤が核の安定化をもたらしたことに起因すると考えられる．さらに，合成溶液の調製が室温で実施可能であり，低温に保持する必要がないことから合成操作を簡便化できる．さらに，水熱処理開始後わずか 1 日で結晶化が完結するという利点も有しており，本合成法は，経済性の面からも有用であると考えられる．

第 3 章では，MTW 型ゼオライトの合成を水熱合成法により実施し，構造規定剤種のみで MTW 型ゼオライトの結晶サイズを制御できることを見出した．構造規定剤種による結晶サイズ制御は，メタロシリケート合成にも適用可能であり，構造規定剤に

テトラエチルアンモニウムカチオンを用いることで Fe 原子を MTW 骨格に導入した MTW 型フェリシリケートナノクリスタルの合成に成功した．

第 4 章では，水/界面活性剤/有機溶媒溶液をゼオライト合成場とするエマルション法を用いて，MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの合成を実施した．MFI 型フェリシリケートの結晶サイズは，合成溶液の界面活性剤と水の比(W/S 比)に依存しており，W/S 比を最適化することで，結晶サイズが約 100 nm の単分散した MFI 型フェリシリケートナノクリスタルの合成に成功した．また，*ac*-NH_3-TPD プロファイルによる分析から，ゼオライト骨格内に導入された原子種によって，ゼオライトの酸特性を制御可能であることを明らかとした．さらに，ゼオライト骨格に異なる複数の原子種（Al or Fe 原子)を共存させることが可能であり，ゼオライトの酸特性はその原子の導入比率に依存することを見出した．

ゼオライト触媒特性の制御として，細孔径や結晶サイズに代表される構造的因子の他に，酸量や酸特性という化学的因子をも含めた触媒設計が可能となった．特に，本研究で提案した，ナノオーダーのメタロシリケート触媒は，拡散抵抗を無視小としながら，酸特性を制御できる為，反応速度と物質移動速度を高度に制御した“構造性触媒”としての利用が見込まれる．

第 2 部では，第 1 部で得られたメタロシリケートナノクリスタルを，アセトン転換反応（Acetone-to-Olefin，ATO 反応）及び，メタノール転換反応(Methanol-to-Olefin，MTO 反応）に展開し，その反応特性を評価した．これらの反応は，逐次的に進行し，芳香族と低級オレフィンを併産する逐次反応である．そのため，ゼオライトの合理的な触媒設計を行うことで，逐次反応を制御し，柔軟な生成物選択性を得るとともに，目的とする生成物を高選択的に製造することが期待できる．

第 5 章では，既存のプロセスや原料に代替しうる低級オレフィン製造を目的とし，MFI 型ゼオライトを用いたアセトンからのイソブテン合成を実施した．結晶サイズを微小化したゼオライトナノクリスタルを用いることで，触媒活性の低下を抑制できることを明らかとした．さらに，ゼオライトの酸特性が生成物選択性に及ぼす影響を検討する為，酸強度の異なるゼオライトナノクリスタルを ATO 反応に展開した．酸強度の弱い MFI 型フェリシリケートナノクリスタルは，MFI 型アルミノシリケートに比べ，

高い低級オレフィン選択性と低い芳香族選択性を示した. 触媒の酸特性を抑制することで, 逐次反応の進行によるイソブテンの消費が抑制された為, 芳香族生成やコーク析出が抑制されたことから, MFI 型フェリシリケートは高いイソブテン選択率と安定した触媒活性を示した.

第 6 章では, MFI 型ゼオライトを用いたメタノールからのプロピレン合成を実施した．ナノオーダーの MFI 型ゼオライトを用いることで，高活性を長時間維持できることを明らかとした．また，生成物収率は，ゼオライトの酸強度に依存しており，酸強度の弱い MFI 型フェリシリケートを用いることで，副生成物である芳香族の生成を抑制できることが確認された．一方で，酸強度の強い MFI 型アルミノシリケートを用いると，プロピレン収率は高いものの，芳香族やエチレンなどの生成物選択性が高くなる．そこで，プロピレンの高選択合成を目的として，MFI 型フェリシリケートに強い酸点を導入した，MFI 型アルミノフェリシリケートを MTP 反応に展開した．Al と Fe を共存させた MFI 型アルミノフェリシリケートを用いることで，芳香族の生成を抑制しつつも，プロピレンが高選択的に合成されることが確認された.

第 7 章では，MTW 型ゼオライトをメタノール転換反応に応用した．一次元細孔であり，インターセクションをもたない MTW 型ゼオライトを触媒に用いることで, 芳香族の生成をもたらす環化反応が抑制されることを明らかとした．これは，MFI 型ゼオライトに見られるような細孔径よりも広い空間を細孔構造内にもたない為, 高級アルケンの環化反応よりも分解反応が優勢になった為であると考えられる. さらに, MTW 型アルミノフェリシリケートナノクリスタルは 50 C-mol%を超える高いプロピレン収率を与え，安定した触媒活性を示した．このように，結晶サイズ・酸強度のほかに，細孔構造をも含めた触媒設計を行うことで, メタノールからの高選択的プロピレン製造を可能にした.

これらの原料から低級オレフィン製造が可能となったことで, 原油に依存している低級オレフィンを様々な原料から製造することができることになり, 需要と供給に応じて製造プロセスを選択することができ, 安定した低級オレフィンの供給が可能となると同時に，本研究により開発されたゼオライト触媒の有効性が明らかとなった.

8.2　今後の展望

第 1 部では，ゼオライトの結晶サイズ制御法とゼオライト骨格に Fe 原子を導入したメタロシリケートの開発について述べた．理論上，ゼオライト骨格には 4 配位の遷移金属であればすべて導入可能である．今後は，導入可能な遷移金属種を増やすことで，より詳細な酸特性の制御を考えている．さらに，BEA 型や TON 型など様々な構造を有するゼオライト種をメタロシリケートナノクリスタルへと適用することで，より厳密な分子篩能の有効活用につながり，“構造性触媒”の高機能化が期待される．

また，ゼオライト細孔内における拡散現象は研究されており，結晶サイズや細孔構造が及ぼす影響については検討されているが，ゼオライトの酸特性が拡散現象や吸着減少に及ぼす影響についての検討はほとんど為されていない．そこで，酸特性の異なるゼオライトを用いて，ゼオライト細孔内での拡散現象を測定し，酸特性が，拡散特性や吸着特性に及ぼす影響を明らかとする．これが明らかとなれば，反応機構の解明の手助けとなり，その応用可能性が拡大できると考えている．

ゼオライトを触媒として利用する反応の多くは，その酸特性を利用したものである．第 2 部では，ゼオライト触媒を用いてのアセトンやメタノールからの低級オレフィン製造を実施した．Fe 原子をゼオライト骨格に導入したフェリシリケートは，酸特性を抑制できることで，過度の逐次反応を抑制し，目的とする中間体生成物選択性の向上が認められた．しかし，この反応もやはりゼオライトの酸特性を利用した酸触媒としての応用である．一方で，遷移金属触媒は有機合成に幅広く用いられており，特に鉄触媒は，水素化触媒や酸化触媒として広く応用されており，さらに安価であるという利点がある．これらを触媒的に行う反応系としては，主として 4 配位型の配位子を用いた錯体系で行われている．一方で，フェリシリケートは，その骨格構造によらず，4 配位で安定的に固定化した Fe 種をもつため，遷移金属触媒としての利用が考えられる．そのため，フェリシリケートは酸触媒としてのみならず，水素化触媒や酸化触媒としての適用可能性が示される．さらに，ゼオライトの分子篩能を合わせることで，従来の均一系触媒では実現できなかった，柔軟な生成物選択性を可能にする反応系を確立できる．そのためには，活性種となる Fe 種の導入量の制御や反応中での安定性など解決すべき面

は残されているが，これらを解決できれば，新たな触媒分野を切り開く新規触媒の開発が期待できる．さらに，導入する遷移金属種により，触媒特性を変化させることが出来れば，反応系に応じた触媒開発が可能であり，既存の触媒反応をすべてゼオライト触媒にて応用できる可能性を秘めている．

謝辞

本研究は，平成 22 年 4 月に北海道大学大学院総合化学院　化学システム工学研究室に配属されて以来，およそ 6 年に渡り行われたものです.

本論文をまとめるにあたり，長年に渡り，暖かい御指導と示唆に富んだご教授を賜りました北海道大学大学院工学研究院　化学システム工学研究室　増田隆夫　教授に心より感謝申し上げます．また，本研究を進めるにあたり，触媒調整法や論文作成に至るまで, 初歩的な部分から懇切丁寧な御指導を頂きました同研究室　多湖輝興　准教授（現　東京工業大学大学院理工学研究科　教授）に心より御礼申し上げます．さらに, 研究や論文投稿に関しての丁寧な御指導のほか公私にわたり多くの御助言を頂きました，同研究室　中坂佑太　助教，吉川琢也　助教，そして，本研究を好ましい環境で進められるようご配慮頂きました　小田美樹　事務官に深く感謝いたします.

北海道大学大学院工学研究院　材料化学工学研究室　向井紳　教授には主査として，同研究院　化学反応工学研究室　荒井正彦　特任教授，同大学　触媒化学研究センター　物質変換化学研究部門　福岡淳　教授には副査として多くの御助言を頂きました．心より感謝致します.

さらに，東京工業大学資源化学研究所　横井俊之　助教には，触媒試料の分析依頼を快く承諾して頂き，さらにゼオライト触媒の酸特性評価に関して貴重なアドバイスを頂きました．ここに感謝の意を表します.

今野大輝氏，藤原沙織梨氏をはじめとする化学システム工学研究室の先輩方には，触媒調整法から反応試験の操作法など本研究の遂行にあたり，初歩的な技術から丁寧に教えて頂きました．また，研究室の運営に尽力し，常に手助けしてくださいました近藤永樹氏，渡部岳氏，論文投稿や研究面でのアドバイスを頂いた Zhang Yaqi 氏，さらに同級生と高田重志氏，中岡尚太氏をはじめとする後輩の皆様には，数多くの実験の解析に協力を頂くとともに, いつも温かい励ましを頂きました. ここに謝意を表します.

また，化学システム工学研究室の学生であった，米田敬太郎氏（平成２６年度修士卒）とは，休日や深夜遅くまで，共に実験を進め，研究の議論を重ねてきました．その研究の成果が，本研究を行うにあたり非常に大きな手助けとなりました．ここに多大なる感謝申し上げるとともに，今後のより一層の飛躍を祈願しております．

一般社団法人日本化学協会“化学人材育成プログラム”関係者の皆様には，化学人材育成プログラム奨学生に採択して頂き，博士課程の学生生活を送る上で大変お世話になりました．ここに甚大なる感謝申し上げます．

そして，学生生活を有意義なものにして頂き，時として切磋琢磨し，苦しいときには多くの暖かい言葉を頂いた，F.C.S 同期の佐藤慧氏，瑞慶覧圭介氏，津崎一潤氏，富橋和也氏，福島洋輝氏，宮城島圭人氏，村上直揮氏，特に共に博士後期課程に進学し，苦楽を共にした石田純也氏，伊藤泰久氏，佐藤将来氏，には大変感謝しております．さらに，充実した学生生活を送る上で，渡邊唯華氏，石谷美和氏，庄野裕美子氏には，公私ともに相談に乗って頂き，励ましの言葉を頂きましたことを，ここに感謝致します．

これらの方々の御理解と御協力なくしての本論文の完遂はなりませんでした．本論文を書き上げられたことに対して，これまでお世話になった全ての方々に改めて謝意を申し上げます．最後になりましたが，いつも温かく見守って頂き，大学院博士後期課程への進学を許諾し，学生生活を支えてくださいました，両親，祖父母，愛犬には感謝の念に堪えません．

谷口　太一

研究業績

原著論文

1. Taichi Taniguchi, Yuta Nakasaka, Keitaro Yoneta, Teruoki Tago, Takao Masuda : “Size-controlled Synthesis of MFI Metallosilicate and Their Catalytic Performance on Acetone to Olefins Reaction” Microporous Mesoporous Materials **224** (2016) 68-74
2. Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Shota Nakaoka, Yuta Nakasaka, Toshiyuki Yokoi, Teruoki Tago , Takao Masuda : “ Methanol conversion reaction over MFI ferroaluminosilicate nano crystal” Catalysis Letters **146** (2016) 442-451
3. Taichi Taniguchi, Yuta Nakasaka, Keitaro Yoneta, Teruoki Tago, Takao Masuda : “Size-controlled synthesis of metallosilicates with MTW structure and catalytic performance for methanol-to-propylene reaction” Catalysis Letters **146** (2016) 666–676
3. Yaqi Zhang, Aya Hirata, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Taichi Taniguchi, Takao Masuda :“Effects of crystal morphology, Si/Al ratio and thickness of MTW zeolite membrane on water/2-propanol separation by pervaporation ” Microporous Mesoporous Materials (2015 年掲載決定)
4. Idris A. Bakare, Oki Muraza, Taichi Taniguchi, Teruoki Tago, G. Nasser, Zain H.Yamani, Takao Masuda :“Steam-assisted catalytic cracking of n-hexane over La-Modified MTT zeolite for selective propylene production”Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2015 年掲載決定)
5. Oki Muraza, Idris A. Bakare, Teruoki Tago, Hiroki Konno, Taichi Taniguchi, Adnan M.Al-Amer, Zain H.Yamani, Yuta Nakasaka, Takao Masuda :“Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite”Fuel, Volume 135, (2014) Pages 105–111

国際会議（主要なもの）

1. ○Taichi Taniguchi, Saori Fujiwara, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Effect of surfactant addition and Na/Al ratio on crystal size of FAU zeolite” International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012, Japan, September, 2012
2. ○Taichi Taniguchi, Saori Fujiwara, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Effect of Na/Al ratio and surfactant addition on crystal size of FAU zeolite” The 25th International Symposium on Chemical Engineering, Japan, December, 2012
3. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Size-controlled synthesis for MTW zeolites and their catalytic performance in *n*-hexane cracking” 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, Japan, May, 2013
4. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Synthesis and characterization of isomorphs substituted Ferrosilicate with MTW structure” 11th European Congress on Catalysis, France, September, 2013
5. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Effect of type of OSDA on crystal size of MTW zeolite and their catalytic performance” The 26th International Symposium on Chemical Engineering, Korea, December, 2013
6. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Controlling the size of MTW zeolite and their catalytic performance” The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Japan, June, 2014
7. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda：“Synthesis of isomorphous substituted ferrosilicate with MTW structure and their catalytic performance on the methylation of

β-methylnaphthalene” The 23rd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Thailand, Septemver, 2014

8. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : “Size-controlled synthesis and characterization of metarosilicate with MTW structure” The 27th International Symposium on Chemical Engineering, Malaysia, December, 2014
9. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : “Synthesis of Nano-sized MFI Metallosilicate and Their Catalytic Performance on Methanol to Olefins Reaction” International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, Japan, June, 2015
10. ○Taichi Taniguchi, Keitaro Yoneta, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda : “Selective synthesis of light olefins from methanol over Nano-sized MFI aluminoferrosilicate”, Pacific Chem 2015, Hawaii, December, 2015

受賞歴

1. 2013 年 3 月　北海道大学大学院総合化学院より「大塚博先生記念賞」受賞
2. 2013 年 12 月　The 26th International Symposium on Chemical Engineering の研究発表において,「Best Speaker Award」受賞
3. 2014 年 4 月~2016 年 3 月　一般社団法人日本化学協会において「化学人材育成プログラム」奨学生に採択