HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	結晶サイズと酸特性を制御したゼオライト触媒による形状選択的反応の反応工学解析［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	渡部, 岳
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12802号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65405
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Gaku_Watanabe_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（工学）　氏名　渡部　岳

学 位 論 文 題 名

結晶サイズと酸特性を制御したゼオライト触媒による形状選択的反応の反応工学的解析

ゼオライトは，固体酸触媒として非晶質シリカ・アルミナと比較して高い触媒活性を有するため，石油精製・石油化学をはじめ幅広い分野で利用され，現代社会においてもっとも貢献してきた触媒の一つである．なかでも，酸素 10 員環細孔構造を有する MFI 型ゼオライトはその細孔径がベンゼン分子の大きさとほぼ同程度であるため，トルエンのメチル化あるいは不均化による *p*-キシレン選択合成やメタノールからのガソリン合成などの工業的プロセスに利用され，これらのプロセスは原油枯渇の問題解決策の一つとして期待されている．これらのプロセスはゼオライトの骨格構造固有の細孔径と反応物あるいは生成物の分子径との幾何学的関係により発現する“形状選択性”を発揮したものである．従って、ゼオライトが有する形状選択性を利用したプロセスは，環境調和型プロセスの構築の一途を担うと考えられる．しかし，ゼオライト細孔内において，『細孔内における物質移動』と『活性点上における反応速度』は直列の関係にあることから，両面を考慮した触媒設計が必要である．特に，ゼオライト触媒による形状選択的触媒では，細孔内における分子の拡散が反応速度に影響を及ぼす顕著な反応である．そこで，本研究ではゼオライト触媒による形状選択的反応のモデル反応として『2-メチルナフタレンのメチル化反応による β,β-ジメチルナフタレン生成反応』を採り上げ，物質移動と活性点上の反応速度に影響を及ぼす結晶サイズと酸特性について検討した．

第 1 章では，ゼオライト触媒による形状選択的反応における問題点とその解決策について概説した．

第 2 章では，2-メチルナフタレンのメチル化反応において，MTW 型ゼオライトが優れた触媒であることを明らかにした．MTW 型ゼオライトの細孔径は MFI 型の細孔径よりも大きく，細孔内における分子の拡散が有利であるため，高活性であることがわかった．一方，MOR 型や BEA 型よりも細孔径が小さい為，形状選択性を発現することが明らかとなった．さらに，シラン接触分解法による外表面酸点修飾を施すことで，副反応の抑制により形状選択性が顕在化されることが明らかとなった．

第 3 章では，MTW 型ゼオライトを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応において，結晶サイズが触媒活性に及ぼす影響について検討した．

ゼオライト触媒による炭化水素化合物の反応では，反応物あるいは生成物がゼオライト酸点上での重合によるコークの析出に伴う触媒活性の低下が著しい．特に単環・多環芳香族化合物は揮発性が低い為，ゼオライト外表面上での滞留時間が長くコーク生成が容易に起こる．そこで，コーク析出の抑制を目的として，高圧雰囲下においてナノサイズ MTW 型ゼオライト(Si/Al=100)を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化を実施した．反応圧力が触媒寿命に与える影響について検討した結果，反応圧力を高くすることでコーク析出を抑制することに成功した．これは，バルク相が超臨界となることで，ゼオライト外表面に吸着した反応物あるいは生成物のバルクへの溶解性が大きくなる為と考えられる．さらに，同様の理由から，ジメチルナフタレンの異性化が抑制されることが示唆された．次に，結晶サイズが触媒活性や生成物選択率に及ぼす影響について検討した結果，ナノサイズ MTW 型ゼオライトを用いた場合，マクロサイズ

と比較して外表面積の増大および拡散抵抗の低減によりメチル化生成物選択率が高く，高活性を示した．一方，生成物として 2-メチルナフタレンの異性体である 1-メチルナフタレンが確認された．1-メチルナフタレンの分子径は MTW 型ゼオライトの細孔径よりも大きいことから，結晶外表面上において 1-メチルナフタレンのメチル化の進行が考えられ，その寄与を検討するために 1-メチルナフタレンのメチル化反応を実施した．原料に 1-メチルナフタレンを用いた場合，転化率は著しく低く，生成物のほとんどが異性体である 2-メチルナフタレンであり，α,α-ジメチルナフタレンの生成も確認されないことから本反応条件における 1-メチルナフタレンのメチル化は無視小と考えられ，MTW 型ゼオライト触媒上での 2-メチルナフタレンの反応経路を推測した．

第 4 章では，MTW 型ゼオライトを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応において，酸量と骨格内導入ヘテロ原子種が触媒活性に及ぼす影響について検討した．反応はコーク析出を抑制するために前章と同様に超臨界相を反応場に用いた．酸量の増大に伴い，ジメチルナフタレン収率および 1-メチルナフタレン収率は増大した．また，2-メチルナフタレン転化率と β,β-ジメチルナフタレン収率の関係は酸量，反応温度に依らず 1 本の直線で相関されることが明らかとなった．一方，骨格内に Fe を導入することで，生成物選択率は変化し，フェリシリケート(Si/Fe = 100)は，同程度の 2-メチルナフタレン転化率を有するアルミノシリケート(Si/Al = 100)よりも高いジメチルナフタレン選択率および β,β-ジメチルナフタレン組成を示した．

第 5 章では，第 3 および 4 章で得られた結果を基に，2-メチルナフタレンのメチル化反応について反応工学的解析を行った．メチル化の速度定数は結晶が大きくなることで低下した．この理由を検討するため，反応温度 583K におけるメチル化の速度定数と結晶サイズを用いた粒径変化法から Thiele 数と触媒有効係数を求めた．その結果，ナノサイズ MTW 型ゼオライトの場合，反応律速領域でメチル化が進行するのに対して，マクロサイズ MTW 型ゼオライトでは拡散の影響を受け，反応に関与しない酸点が存在する遷移領域でメチル化が進行していることが明らかとなった．さらに，583K において MTW 型ゼオライト(Si/Al=100)が反応律速領域でメチル化が進行するための結晶サイズは 240 nm 未満であることを明らかにした．このように 2-メチルナフタレンのメチル化において MTW 型ゼオライト結晶の微小化は，触媒活性の向上に有効であることが反応工学的解析から明らかとなった．次に，Si/Al 比と骨格内導入ヘテロ原子種が及ぼす影響について検討した．Si/Al 比の異なるナノサイズアルミノシリケートを用いた場合，Al 量の増大に伴いメチル化および異性化の速度定数は向上した．一方，ナノサイズ MTW 型アルミノシリケート(Si/Al = 100)と比較して，ナノサイズ MTW 型フェリシリケート(Si/Fe = 100)のメチル化速度定数は同程度の値を示し，異性化速度定数は大きく低下した．異性化反応が抑制される為，フェリシリケートは高いジメチルナフタレン選択率及び β,β-ジメチルナフタレン組成を示すことが明らかとなった．これより、拡散抵抗を低減したナノサイズ MTW 型フェリシリケートは 2-メチルナフタレンのメチル化に対して有効な触媒であることが反応工学的解析により明らかとなった．

また本研究で得られた成果を総括し今後の展望を第 6 章に記載した．