



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 渡部 岳

審査担当者	主査	教授	向井 紳
	副査	教授	福岡 淳
	副査	教授	増田 隆夫
	副査	特任教授	荒井 正彦

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解析

ゼオライト触媒は結晶性アルミノケイ酸塩であり、その骨格構造固有の細孔径と反応に関与する分子の分子径との幾何学的関係により発現する“形状選択性”を発現する。しかし、細孔内の拡散速度が遅いために拡散速度と細孔内および結晶外表面の活性点上の反応速度を考慮した触媒設計法が必要となる。

本論文は、形状選択的反応のモデル反応として、ポリエチレンテレフタレート（PET）より高い機能性を有するポリエチレンナフタレート（PEN）の原料である β 、 β -ジメチルナフタレンの合成に関して、MTW 触媒を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応を対象に、ゼオライト触媒の活性・選択性に与える物質移動と細孔内・外表面の活性点上の反応速度の影響について実施した研究の成果をまとめたものである。

第一章では、ゼオライト触媒による形状選択的反応を実現する際の問題点とその解決策について概説している。

第二章では、各種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を行い、MTW 型ゼオライトが最適な骨格構造を有する触媒であることを見出している。さらに、シラン接触分解法によって外表面酸点を不活性化することで、結晶外表面での副反応を抑制することに成功している。

第三章では、MTW 型ゼオライトの結晶サイズが触媒活性に与える影響を詳細に検討している。2-メチルナフタレンのメチル化反応はコーク生成によるゼオライト触媒の劣化が著しい。そこで、コーク前駆体を触媒表面から除去することを目的に、メチル化剤であるメタノールの超臨界条件で反応を実施することで、コーク生成を大きく低減することに成功している。バルク相が超臨界流体となることで、ゼオライト外表面のコーク前駆体と生成物のバルク相への溶解性が大きくなるためと結論している。また、ナノサイズの結晶として合成した MTW ゼオライト触媒を用いることで、結晶内の拡散抵抗を大幅に低減して高い活性を実現している。一方、2-メチルナフタレンは結晶外表面の活性点上での異性化反応により 1-メチルナフタレンに転換されるが、そのメチル化によるジメチルナフタレンの生成速度は無視小であることを見出している。

第四章では、MTW 型ゼオライトの酸量とゼオライト骨格内に導入するヘテロ原子種が触媒活性に及ぼす影響を検討している。反応はコーク劣化が抑制可能なメタノールの超臨界流体中で実施している。ゼオライトの活性は予想通り酸点量の増大に比例して増大している。ゼオライト骨格中のヘテロ原子が Al、Fe それぞれにおいて、反応を実施した温度範囲で β 、 β -ジメチルナフタレンの選択率は一定であった。これは 2-メチルナフタレンのメチル化反応の活性化エネルギーが小さいことを示唆している。また、その選択率はヘテロ原子としての Al に比較して Fe を用いた方が高くなることを見出している。この理由として、Fe をゼオライト骨格内に導入して酸点強度を弱めることで β 、 β -ジメチルナフタレンの異性化反応を抑制できていると結論している。

第五章では、第三および第四章で得られた結果を基にして 2-メチルナフタレンのメチル化反応の反応工学的解析を行っている。まず、結晶がナノサイズとマクロサイズの 2 種類の MTW ゼオライトを用いて反応を実施し、その結果から粒径変化法により Thiele 数と触媒有効係数を求めている。この解析により、例えば Si と Al の比が 100 の MTW ゼオライトでは結晶サイズが 240 nm 以下であれば結晶内の 2-メチルナフタレンの拡散抵抗が無視小となり反応律速で反応が進行するなどの様に触媒設計の指針を得ることができる。また、ゼオライト結晶の微小化はゼオライト結晶外表面積の増加に結びつき、 β 、 β -ジメチルナフタレンの異性化を促進することになる。そこで、結晶外表面の異性化反応

の活性を低減するためにはヘテロ原子として Fe をゼオライト骨格に導入して酸点強度を低下させることが効果的であることを理論と実験両面で実証している。

第六章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに、著者は MTW ゼオライト触媒を用いた β , β -ジメチルナフタレン選択合成反応について、ゼオライト触媒の拡散速度とゼオライト結晶内・外表面の反応速度が活性・選択性に与える影響を反応工学的に明らかにするとともに、超臨界流体を反応場とすることでコーク劣化を抑制できることを見出したものであり、ゼオライト触媒の触媒設計法と劣化抑制方法の両面で貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。