



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12802
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65407
Type	doctoral thesis
File Information	Gaku_Watanabe.pdf



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

**Kinetic analysis for shape-selective catalytic reaction using zeolite
on the basis of crystal size and acidic properties**

平成 28 年度

北海道大学大学院総合化学院

総合化学専攻

渡 部 岳

目次

第 1 章 序論	7
1.1. ゼオライト	7
1.1.1. ゼオライトとは	7
1.1.2. ゼオライト合成の進歩	9
1.1.3. ゼオライトの工業的利用	12
1.1.4. MFI 型ゼオライト(ZSM-5)	19
1.1.5. MTW 型ゼオライト(ZSM-12)	21
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	22
1.2.1. ゼオライトを触媒反応に用いる際の問題点	22
1.2.2. 形状選択的反応のモデル反応	23
1.2.3. 拡散律速を解決するための方法	24
1.3. ゼオライトナノクリスタルの開発	25
1.3.1. 従来のゼオライト合成法	25
1.3.2. ゼオライトナノクリスタルの合成法	26
1.3.3. ゼオライトの酸特性	29
1.3.3.1. ゼオライトの酸特性がもたらす問題点とその解決法	29
1.3.3.2. 強酸点の形成	29
1.3.3.3. 強酸点の被毒	30
1.3.3.4. 結晶外表面酸点の選択的被毒	31
1.3.3.5. ゼオライト骨格内への金属原子導入	31
1.4. 本研究の目的	32
1.5. 引用文献	34

第 2 章 常圧雰囲気下におけるゼオライト触媒を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応	43
2.1. 緒言	43
2.2. ゼオライト触媒における 2-メチルナフタレンのメチル化反応機構	43
2.3. 実験方法	45
2.2.1. ナノサイズ MFI 型ゼオライトの調製	45
2.2.2. ナノサイズ MTW 型ゼオライトの調製	45
2.2.3. ac -NH ₃ -TPD 法	46
2.2.4. CCS 法によるゼオライトのポスト処理	47
2.2.5. 反応実験方法	47
2.4. 結果と考察	48
2.3.1. 合成したゼオライトの特性評価	48
2.3.2. ゼオライト骨格構造が 2-MN のメチル化に及ぼす影響	51
2.3.3. CCS 法によるゼオライトのポスト処理	54
2.5. 結言	57
2.6. 引用文献	58
第 3 章 結晶サイズを制御した 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	61
3.1. 緒言	61
3.2. 実験方法	62
3.2.1. マクロサイズ MTW 型ゼオライトの調製	62
3.2.2. ナノサイズ MTW 型ゼオライトの調製	62
3.2.3. 反応実験方法	63
3.3. 結果と考察	64
3.3.1. 合成した MTW 型ゼオライトの特性評価	64
3.3.2. 反応圧力が触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響	67

3.3.3. 反応温度と反応時間が 2-MN 転化率と生成物選択率に及ぼす影響	68
3.3.4. 結晶サイズが 2-MN 転化率と生成物選択率に及ぼす影響	70
3.3.5. 1-MN のメチル化反応	71
3.4. 結言	73
3.5. 引用文献	74
 第 4 章 MTW 型アルミノシリケートおよびフェリシリケートによる 2-メチルナフタレン のメチル化反応	 77
4.1. 緒言	77
4.2. 実験方法	78
4.2.1. ナノサイズ MTW 型ゼオライトの調製	78
4.2.2. 反応実験方法	78
4.3. 結果と考察	79
4.3.1. 合成した MTW 型ゼオライトの特性評価	79
4.3.2. 酸量が触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響	83
4.3.3. 結晶サイズが触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響	84
4.4. 結言	86
4.5. 引用文献	87
 第 5 章 2-メチルナフタレンのメチル化の反応工学的解析	 91
5.1. 緒言	91
5.2. Thiele 数と触媒有効係数	91
5.3. 実験方法	97
5.3.1. 2-MN のメチル化の反応速度解析	97
5.3.2. 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン分解反応実験	97
5.4. 結果と考察	97
5.4.1. 2-MN のメチル化の反応速度解析	97

5.4.2. アレニウスプロット	100
5.4.3. Thiele 数と触媒有効係数を用いた反応工学的解析	104
5.5. 結言	106
5.6. 引用文献	107
 第 6 章 総括と今後の展望	 111
6.1. 総括	111
6.2. 今後の展望	113
 謝辞	 117
 研究業績	 121

第 1 章

序論

1.1. ゼオライト

1.1.1. ゼオライトとは

ゼオライトは元々天然の鉱物として見出された。1756 年, スウェーデンの Kronstedt は熱することにより大量の水蒸気を吐き出す鉱物を発見し, ゼオライト(Zeolite;ギリシャ語で沸騰する石の意)と名付けた。天然のゼオライトは沸石(実験室で突沸防止のために用いられる沸騰石とは異なる)とも呼ばれる。その基本は, 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 原子で置換した AlO_4 四面体であり, これらが酸素を共有して三次元網目構造状に結合することで結晶構造を形成しており, テクトケイ酸塩(tectosilicate)に属する。Fig. 1.1 にゼオライトの基本的な結晶構造を示す。四つの Si 素原子はすべて二つの O 原子に共有されているため, Si と O のモル比は 1 : 2 である。これに対して, 粘土鉱物をはじめとするフィロケイ酸塩(phyllosilicate)は SiO_4 四面体の頂点の共有が二次元的に広がった層状構造が基本であり, 三つの Si 素原子のみが二つの O 原子に共有されているため Si と O のモル比は 1 : 2.5 となっている。

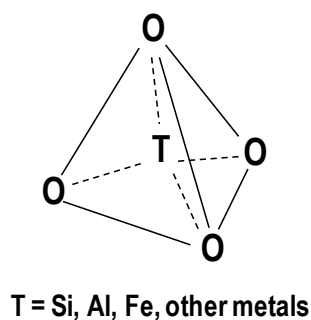


Fig. 1.1. Unit of TO_4 in the zeolite structure

アルミノケイ酸塩(aluminosilicate)はフィロケイ酸である粘土鉱物にも多いが、テクトケイ酸塩の結晶性アルミノケイ酸で、格子密度が低く隙間の多い多孔性構造を有するのがゼオライトである。フィロケイ酸塩の粘土鉱物は本来多孔性ではないが、層と層をピラーで構築し、層間に細孔を形成することは可能である[1]。ゼオライトは SiO_4 四面体と AlO_4 四面体の結合の組み合わせにより、各々固有の結晶構造を有し、2015 年 11 月現在、結晶構造の確定しているものだけでも 231 種類のゼオライトが知られている [2]。

ゼオライトには、天然に産する鉱物と合成物がある。天然に存在する代表的なゼオライトとしては、FER 型ゼオライト、MOR 型ゼオライト、FAU 型ゼオライトが挙げられる。一方、代表的な合成ゼオライトとしては、LTA 型ゼオライトや MFI 型ゼオライトに属する ZSM-5, silicalite-1 などが知られている。1945 年に Barrer は吸着分子サイズによってはじめてゼオライトの構造を分類し[3]、続いて 1948 年にはじめてゼオライトの合成(合成モルデナイト)を報告した[4]。その後、Union Carbide をはじめとする企業が、天然ゼオライトと同じ構造の X 型ゼオライト、天然には存在しない A 型ゼオライトなど、様々なゼオライトを製品化した。現在、ゼオライトの結晶構造は International Zeolite Association (IZA) の Structure Commission での審議を経て承認され、その構造の解明が行われた物質(Type Material)の名前に由来するアルファベット大文字 3 個からなる骨格タイプコード(FTC : Framework Type Code)で表す[2]。天然ゼオライトを Type Material とした構造についてはその名称の最初の 3 文字を用いる。例えば、ソーダライト構造は Sodalite から SOD、フォージャサイト構造は Faujasite から FAU である。合成ゼオライトでは、A 型ゼオライトは元々 Union Carbide の Linde Division によって開発されたため、Linde Type A から LTA、Mobil の研究者によって合成された一連の ZSM ゼオライトの 5 番目である ZSM-5 構造は Mobil Five から MFI と決められている。構造コードを使う理由は、同じ骨格構造の物質が異なった名前と呼ばれることによる混乱をさけるためである。例えば、MFI 構造は比較的生成しやすいゼオライトであるため、合成に多くのバリエーションがあり、Type Material である ZSM-5 の他に、アルミノケイ酸塩でも合成法の開発者により様々な名前が付けられている。ZSM-5 と同じ構造ではあるが純シリカの silicalite-1 の他にも、過酸化水素を酸化剤とした選択酸化反応に有効である Ti が silicate-1 の一部を同型置換した物質 TS-1(Titanium Silicate-1)[5-9]などもある。これらはすべて MFI 構造の物質である。つまり、FTC は化学組成の情報を全く含まず、あくまで骨格トポロジーのみを表す。

ゼオライト構造の分類には様々な方法があるが、触媒や吸着剤としての用途において重要なのは細孔径による分類である。ゼオライトは細孔断面を構成する酸素環の員数に従って分類される。

T 原子 8, 10, 12 個で囲まれた環をそれぞれ 8 員環, 10 員環, 12 員環と呼ぶ。例えば、洗剤ビルダーや乾燥剤として用いられる A 型ゼオライト(LTA)は 8 員環, Mobil 法 MTG(Methanol-To-Gasoline)プロセスに用いられる ZSM-5(MFI)は 10 員環, 流動接触分解(FCC)プロセスに多用される USY(Ultra-Stable-Y)型ゼオライト(FAU)は 12 員環である。また, 8, 10, 12 員環および 14 員環以上からなる細孔をそれぞれ「small pore(小細孔)」, 「medium pore(中細孔)」, 「large pore(大細孔)」 および 「extra-large pore(超大細孔)」 と呼ぶ。

1 つの環に含まれる酸素数と T 原子数は等しく, n 員環は「酸素 n 員環」とも呼ばれる。これは, イオンモデルを仮定した時に細孔径が酸素によって規定されることを念頭においた呼び方である。Atlas に依れば, 結晶学的データから見積もられる細孔径は A 型で 0.41 nm, ZSM-5 で 0.53-0.56 nm, Y 型で 0.74 nm である。ただし, これらの値は, 該当する酸素同士の原子間距離から酸素(イオン)の半径($r(\text{O}^{2-})$)の 2 倍を引いた値である。従って, 原子間距離は精密であるものの, 酸素半径として何を仮定するかで細孔径の値は異なる。Flanigen らは $r = 0.130 \text{ nm}$ [10], Olson らは $r = 0.135 \text{ nm}$ [11], Ruthven および Freyhardt らは $r = 0.140 \text{ nm}$ を採用している[12, 13]。一方, ケイ素はイオン半径は $r(\text{Si}^{4+}) = 0.026 \text{ nm}$, van der waals 半径は 0.20 nm なので, 仮定の仕方により大きく異なる[14, 15]。さらに, 高温反応では熱振動の影響が大きく, 親水性の高い細孔では水和状態の影響も大きい[16]。このようにゼオライトの口径は多くの仮定をすることから, ゼオライト細孔径よりも大きな分子が細孔内へ拡散する現象が生じる。

1.1.2. ゼオライト合成の進歩

元々鉱物として知られていた天然ゼオライトの生成する高温と高圧条件を模擬した水熱合成(Hydro Thermal Synthesis : HTS)法が確立されたことで人工的な合成が可能となった[17]。当初は有機物の構造規定剤である 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)は用いられず, Y 型ゼオライト(FAU)などの低シリカ組成のゼオライトが合成されていた。同時に, シリカ組成を制御するために, 脱

アルミニウムなどのポストシンセシス処理法が発達し、USY 型ゼオライトなどが生まれた。1960 年代以降に四級アンモニウムカチオン等の有機物が SDA として合成に用いら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。特にシリカ含有量の多いゼオライト(= 高シリカゼオライト)は耐熱性・疎水性が高く、触媒材料としての応用に向いている。これらを直接合成するためには SDA を用いる方法が非常に有利である。嵩高い有機カチオンによって生成ゼオライトが高シリカ組成になるのは、有機カチオンが無機カチオンに比べ大きく空孔内を占有するからである。つまり、有機分子が空孔内を占有すると無機カチオンの入りうる余地が減少し、減少した無機カチオンの数に相当する Al サイトの数も減少して高シリカ組成となる[18]。米国 Chevron(現 Chevron Texaco)社の Zone らは、1980 年代から現在にかけて、複雑な構造の SDA を種々合成し、オーソドックスな水熱合成法で多くの新規ゼオライト合成(SSZ シリーズ)を実現してきた。

代表的なゼオライト細孔タイプは Fig. 1.2 のように分類される。Type-A は、「トンネル型一次元細孔」、Type-B は一次元であるが内部にやや広い空間(ケージ)が周期的に存在する「ケージ型一次元細孔」、Type-C はトンネル型の 12 員環一次元細孔同士が 8 員環の細い横穴で結合した「二次元細孔」、Type-D は 12 員環同士あるいは 12 員環と 10 員環あるいは 8 員環が 3 方向に交差した「三次元細孔」である。

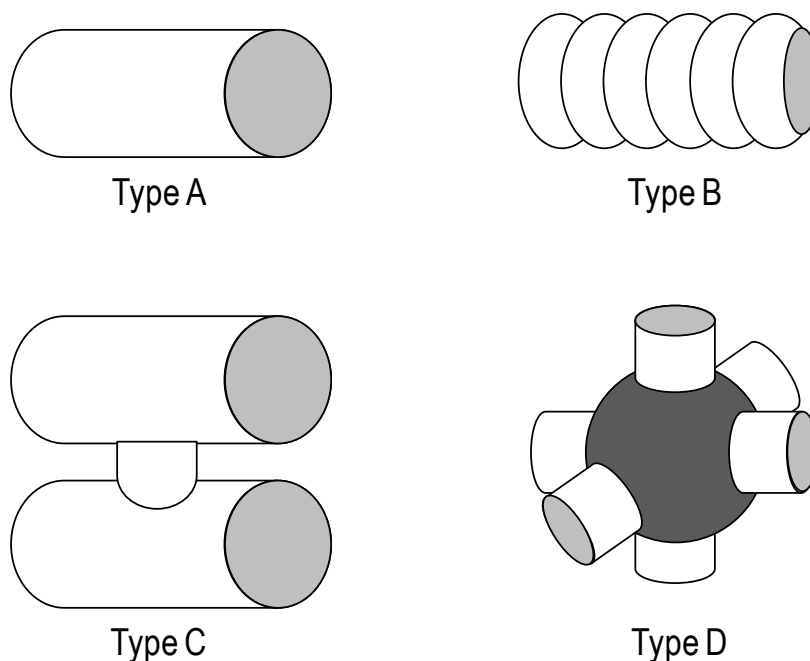


Fig. 1.2. Classification of zeolite frameworks

Type-A は骨格密度の高い形で比較的生成しやすく、実際この型の種類は多い。これに属するゼオライトとして、UTD-1(DON), CIT-5(CFI), SSZ-24(AFI), ZSM-12(MTW), VPI-8(VET), GUS-1(GON), SSZ-31 [19], SSZ-53(SFH), SSZ-59(SFN), SSZ-60(SSY) [20]等が挙げられる。比較的新しいゼオライトが多く、応用例は少ない。Type-B は、嵩高い OSDA を包接しつつ、骨格密度を大きくしようとする作用が働いた時に生じる細孔タイプであり [21, 22], このタイプには SSZ-42(IFR), ITQ-4(IFR), SSZ-48(SFE), SSZ-55(ATS)がある。10 員環でも SSZ-35(STF), SSZ-44(SFF)といった類似構造があり、嵩高い SDA 分子に依ってケージが形成される。L 型(LTL)もこの細孔タイプに分類されるが、低シリカ組成ゼオライトであるため、有機 SDA を用いずに合成可能である。L 型は Pt/K-L や Pt-/BaK-L の形で接触改質プロセスに用いられる [23]。Type-C に属するものとしては、Mordenite(MOR), Gmelinite(GME)のような天然物起源のものがある。Mordenite の応用例は比較的多く、キシレンの異性化やトルエンの不均化による *p*-キシレン製造や、モノメチルアミン製造プロセスに用いられる。Type-D の場合、交差部位にかなり広い空孔が存在し、骨格密度が低くなる傾向がある。代表的なゼオライトとして、Y(FAU), Beta(*BEA), EMC-2(EMT), CIT-1(CON), ITQ-7(BEC), MCM-68 [24], ITQ-21 [25], ITQ-22(IWW) [26], ITQ-24(IWR) [27]が挙げられる。Y と Beta 以外は、1990 年代以降に報告されたものであり、SDA の有効性を示している。しかし、有機の SDA だけでなく、無機の陽イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ など)や陰イオン(F^- など)を用いた報告例も含まれている [28, 29]。1996 年～2000 年にバレンシア工科大学(Instituto de Tecnologia Quimica ; ITQ)の Cambar, Corma らが新規構造(ITQ シリーズ ; ITQ-4(IFR) [30], ITQ-7(ISV) [31]など)を有するモレキュラーシーブのフッ化物法による合成を報告した。その後同一グループでフッ化物法に加えて Ge の導入が行われるなどして、ITQ-17(BEC), ITQ-21 [25], ITQ-22(IWW), ITQ-24(IWR), ITQ-15(UTL)などの三次元大細孔高シリカゼオライトの合成が続々となされた(現在も ITQ シリーズの数は増加している)。これらは一般に「欠陥が少なく疎水性が高い」という利点を持つ反面、「粒子径が大きすぎる」「T 原子として Ge を含む場合、Ge-O 結合が加水分解を受け、骨格崩壊につながりやすい」といった欠点も有する。他にも、乾燥ゲル転換(Dry Gel Conversion : DGC)法 [32-35]やマイクロ波による加熱を利用した合成法もある。

1.1.3. ゼオライトの工業的利用

これまで述べてきたように、ゼオライトの 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り、その結晶構造内に様々な大きさと形状から構成されるかご状の空洞や、それらを相互に結ぶ様々な口径を有する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の分子サイズと同程度の大きさであるので、混合物を分子の大きさの違いで分離する「分子篩能」や、口径と分子の大きさの幾何学的関係により選択的な反応が進行する「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存在する AlO_4 四面体が負の電荷を有するため、これを中和するためにカチオン(カウンターカチオン)が含まれる。このカチオ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「固体酸性」の性質を示す。Fig. 1.3 に固体酸性の発現機構を示す。ゼオライトの触媒能としての活性点は、結晶中の Al に隣接するシラノール基が酸点として働くことに起因する。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、プロトン型ゼオライトとは異なる触媒能、吸着特性を示し、水蒸気に対する高い触媒安定性を有する。このような様々な機能を有するゼオライトは多種多様な分野で機能性材料として活躍している。

ゼオライトの固体酸触媒としての特性が認められたのは 1950 年代である。1960 年代初期に酸素 12 員環のゼオライトである FAU 型ゼオライトをシリカアルミナのマトリックスに含有させた接触分解触媒が工業化されて以来、ゼオライトは石油精製、石油化学、吸着分離と多くの工業プロセスで用いられ、現在も技術革新の源泉として開発が進められている。特に、需要構造の変化、省エネルギー、低環境負荷型プロセスの開発としてのゼオライトの役割は重要である。

現在、IZA の構成委員会で認められているゼオライトは 200 種類以上にのぼる[2]が、工業的に触媒として用いられているゼオライトはわずかに 10 種類程度である。現在世界における合成ゼオライトの全生産量は年間 1200 万トン以上といわれているが、その大部分は洗剤ビルダー用であり、触媒としては年間 17 万トン前後と推定されている[36]。石油精製では流動接触分解プロセス、水素化分解プロセス、残油の水素化分解による軽質化においてゼオライトが用いられている。特に流動接触分解プロセスでは FAU 型ゼオライトに属する

Y 型ゼオライトをはじめ, MFI 型ゼオライトが利用されてきた. そのうち, 接触分解用の Y 型ゼオライト(USY を含む)は 16 万トン以上であり, 次いで ZSM-5 が 3000 トン前後を占めている. 今日, 商業的にゼオライト触媒が用いられる代表的な石油精製プロセスおよびゼオライト種を Table 1.1 に示す. また, 工業触媒として使用される主要なゼオライト種を Table 1.2 に示す.

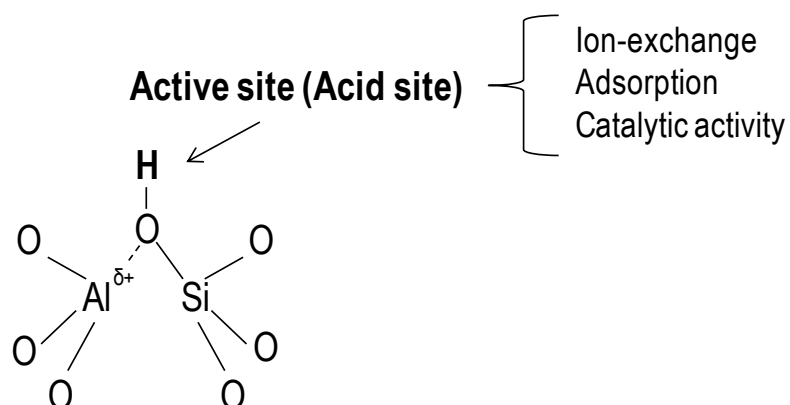


Fig. 1.3. Acid site of zeolite

Table 1.1. Type of commercial zeolites and their pore structure

細孔次元 酸素員	一次元	二次元	三次元
12	Zeolite L		Faujasite, Beta
12×10		MCM-22	
12×8		Mordenite	Gmerinite
10	SAPO-11		ZSM-5
10×8		Ferrierite	
8			(Linde A)

Table 1.2. Petroleum refinery processes using zeolite catalysts

年度	プロセス	ゼオライト種	会社名
1960 年代	接触分解 (FCC)	Re-H-USY	Mobil
	接触改質 (Select forming)	Ferrierite	Mobil
	<i>n</i> -C5,C6 異性化 (Hysomer)	Mordenite	Shell
1970 年代	水素化分解 (Unicracking)	H-Y, Re-Y	Union
	留油脱ロウ (MLDW)	ZSM-5	Mobil
1980 年代	潤滑油脱ロウ (MLDW)	ZSM-5	Mobil
	残油水素化分解 (R-HYC)	USY	出光興産
	軽質パラフィンの芳香族化 (Cyclar)	Ga/H-ZSM-5	BP/UOP
	接触改質 (AROMAX)	Pt/K/LTL	Chevron
	オレフィン骨格異性化 (SKIP)	Ferrierite	Shell
	軽質ガスの Oligomerization (SPGK)	Ni/Mordenite	Shell
	異性化脱ロウ (Iso-Dewaxing)	SAPO-11	Chevron
1980 年代	ガソリンからの水素化脱硫 (Octgain)	ZSM-5	Exxon Mobil
	異性化脱ロウ (MWI)	B	Exxon Mobil

Fig. 1.4 に LTA 型ゼオライト, FAU 型ゼオライト(Zeolite Y)の骨格構造を示す. LTA 型ゼオライト, Y 型ゼオライトは工業的製造法が確立されたため, 大量生産によるコスト削減が可能となった. さらに Y 型ゼオライトは脱アルミニウムにより安定化した Ultra Stable Y(USY)型ゼオライトは広く普及した. 流動接触分解プロセスは現在でもゼオライト触媒の改良が進められ, 新たな目的を有したプロセスが商業化されている[37].

石油精製分野においては, ゼオライトの「固体酸性」を基本としたプロセスが主流である. 一方, 石油化学分野においては, ゼオライトの最も大きな特徴といえる「形状選択性」を利用したプロセスが多い. 利用例としては, *p*-キシレンの製造, エチルベンゼンの製造などが挙げられる. 特に ExxonMobil 社が開発した MFI 型ゼオライトである ZSM-5(Zeolite Socony Mobil-Five; MFI)によるトルエンの不均化反応は細孔による形状選択性(生成物規制選択性, 遷移状態規制選択性)を利用した典型的なプロセス[38]であり, ゼオライト触媒の

特性が発揮された歴史的にも重要なプロセスとして知られている． Fig. 1.5 に形状選択性の概念図を示す． Fig. 1.5 に示すように，ゼオライトの触媒としての形状選択性は，(a) 反応物形状選択性(Reactant selectivity)，(b) 遷移状態形状選択性 (Restricted transition selectivity)，(c) 生成物形状選択性 (Product selectivity)の異なる 3 つの機構により発現する．このうち，反応物形状選択性では混在する物質の中でスマートな分子のみがゼオライト細孔内に拡散し，反応する．遷移状態形状選択性および生成物形状選択性ではどちらも複数の生成物候補の中からスマートな分子だけが生成することとなる．遷移状態形状選択性と生成物形状選択性の違いは反応機構上のもので，効果としては同じである．工業的に応用された形状選択的触媒作用を示すゼオライトとして ZSM-5 が挙げられる．このゼオライトはメタノールからガソリン(C5-C10 程度の芳香族に富む炭化水素混合物)を選択的に合成する触媒作用(MTG, methanol-to-gasoline 反応)を有する[39]．これは細孔を塞ぐような多環芳香族が生成されず，適度な大きさにメタノールの重合が停まるという形状選択性である．この反応系は工業化可能な技術が確立されており，原油枯渇の問題解決策の一つとして期待されている．

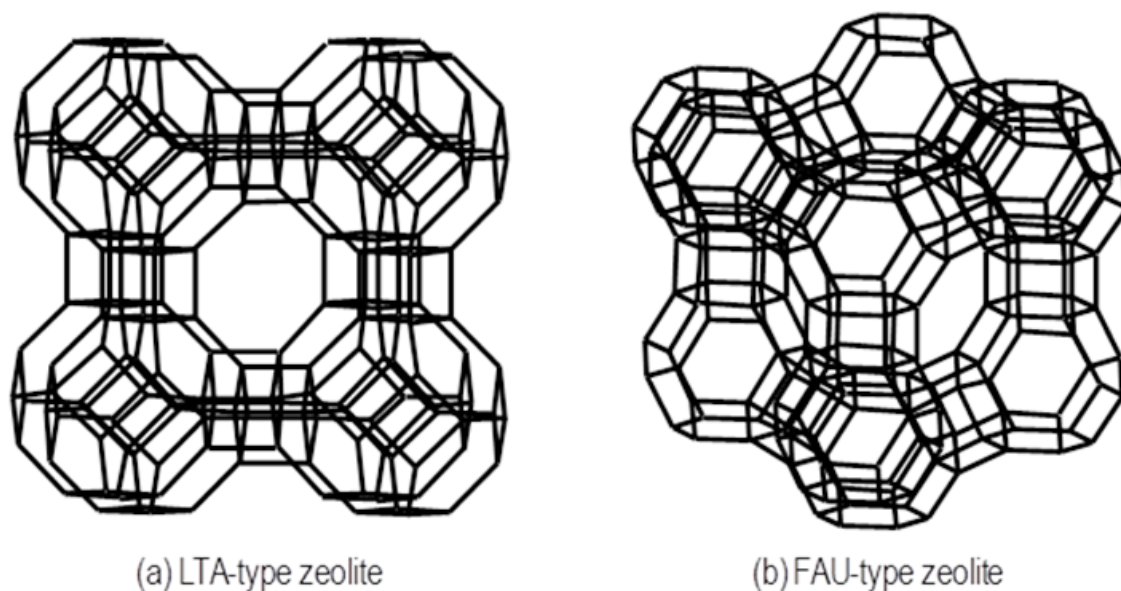


Fig. 1.4. The structure of (a) LTA-type zeolite and (b) FAU-type zeolite

ゼオライトの形状選択性が石油化学分野で最も大きな貢献をした代表例は、先述した ZSM-5 による *p*-キシレンの形状選択的生成を可能にした点である。トルエンをメタノールまたはジメチルエーテルで脱水メチル化する、あるいはトルエン 2 分子の不均化反応によりベンゼンとキシレンを生成するに際し、ZSM-5 のマイクロ細孔内(細孔径 0.55 nm)で *p*-キシレンが優先して生成する。*p*-キシレンは部分酸化によってテレフタル酸に転化され、ジオールと重合して PET(polyethylene terephthalate)のような透明、安定、強靱な樹脂を形成する。このため他のキシレン異性体よりはるかに需要が大きい。また、*p*-, *m*-, *o*-キシレンの沸点は非常に近く、蒸留による分離は非現実的であり、選択的製造に大きな意味がある。*p*-キシレンのみを製造することは、原料の有効利用、分離プロセスにおける省エネルギー化など大きな利点を有する。また *p*-キシレンと他のキシレン異性体では、メチル基(原子数個)の位置がわずかに異なるだけである。化学的特性もほぼ同程度であるため、精密さと困難さから非常に高いレベル技術として知られる。メチル基より大きなアルキル基を持つ異性体ならば位置を識別することは容易であるが、メチル基は部分酸化で容易にカルボン酸に転化できるので、この観点からもキシレン異性体の識別は格別に有用である。*p*-キシレンの選択合成は、精密かつ有用な触媒化学の最大の一つである。

形状選択的触媒作用は芳香環の *p*-位に置換基を有する物質の合成に対して一般的に有用である。*p*-キシレン選択合成と類似の目的で *p*-ジエチルベンゼン、2,6-ジメチルナフタレン

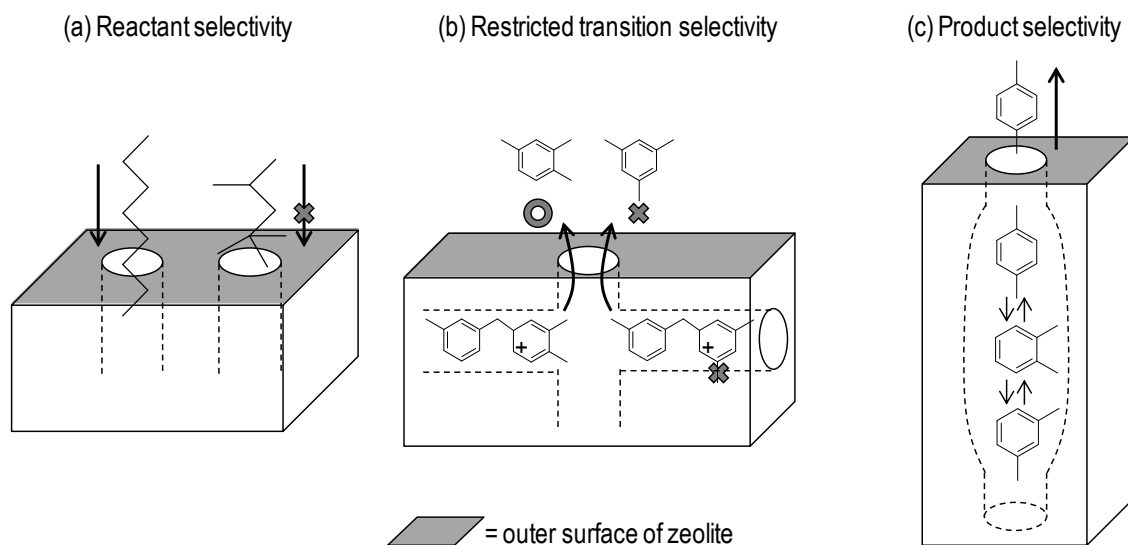


Fig. 1.5. The mechanism of shape selective zeolite catalyst; (a) Reactant selectivity, (b) Restricted transition selectivity, (c) Product selectivity

の選択合成などが求められている。前者は Halgeri によって既に実用化されている[40]。後者は本論文においてプロープ反応として採り上げたが、ZSM-5 より大きな細孔を持つゼオライトを母体する必要があることが知られている。

形状選択的触媒作用によって選択的に生成物を得ることにおいて、*p*-置換芳香族以外では一級・二級アミンの選択合成が挙げられる。アルコールからのアルキルアミン合成において、モノアルキルアミンとジアルキルアミンは活性水素を有するので中間体として有用である。しかし、トリアルキルアミンは有害な廃棄物であることが多い。日東化学(現三菱レイヨン)が水蒸気処理を施した Mordenite を用いたモノ・ジメチルアミン製造プロセスを実用化している[41]。さらに類似のエタノールアミン製造プロセスは日本触媒が実用化したことが、触媒は La 修飾 ZSM-5 を用いている[42]。

吸着分離では、Pressure Swing Adsorption(PSA)に代表されるようにゼオライトに対する無機ガスの吸着特性、細孔径の違いを利用した方法も開発されている。特に酸素と窒素は PSA を用いて空気から分離される。PSA は小容量のガス生産に適しているため、小規模の事業所、病院などで利用されている。空気から酸素を得たい時には酸素を多く吸着するゼオライトを用いることが多く、ゼオライトに対する窒素と酸素の平衡吸着量の差を利用して分離を行っている。

ゼオライトを製造するメーカーは世界に多数存在し、中にはゼオライトの製造を専門とする企業もある。最も重要で大きな市場である FCC 用ゼオライト触媒は、Albemarle, BASF, W. R. Grace & Co が大きなシェアを占めており、他の市場では多くのメーカーがシェアを争っている。日本国内では、東ソー、日揮触媒化成、水澤化学がゼオライトを工業的に製造しており、近年では中国の Sinopec が大きくシェアを伸ばしている。将来的には、既存の工業用触媒(均一系、不均一系)の 6 vol.%がゼオライト触媒に替わるという予測もあり、Table 1.3 に示すような幅広い分野でのゼオライト触媒の工業的利用が期待されている[43]。

Table 1.3. Major synthetic zeolite procedures [43]

Major Synthetic zeolite producers	Application			
	FCC	Detergent	Adsorbant/desicant	Specialities
Albemarle, including former Akzo	X	X		X
BASF (former Engelhard)	X			X
Catalyst & Chemical Industries	X			
Ceca			X	X
Exxon Mobil				X
Industrial Zeolites	X	X		
Instituto Mexicano Del Petroleo	X			
Mizusawa Industrial Chemicals		X	X	
PQ/Zeolyst/Ineos Silica		X	X	X
Sinopec (RIPP)	X			X
Sud-Chemie, including Tricat			X	X
Tosoh		X	X	X
Uetikon/Zeochem			X	
UOP			X	X
W.R. Grace & Co.	X		X	X

1.1.4. MFI 型ゼオライト(ZSM-5)

Mobil は 1950 年代末に 10 員環天然ゼオライトである Erionite(ERI)が *n*-パラフィンに対して選択的な分解活性を有することを見出し、高オクタンガソリンを製造する接触改質プロセス(Select forming)を 1960 年代前半に商業化した。これがゼオライトの形状選択性を利用した最初のプロセスである。10 員環ゼオライトの形状選択性に着目した Mobil は第 4 級アンモニウムイオンをアルカリの代わりに用いた新規ゼオライトの合成に注力し、1960 年代に ZK-4, ZK-20 や*BEA 型ゼオライトなどを合成した[44]。さらに、1960 年代の後半に MFI 型ゼオライトである ZSM-5 が合成された[45, 46]。MFI 型ゼオライトの結晶構造は酸素 10 員環で構成されており、Straight 孔と Zig-zag 孔が互いに交差連絡している。この細孔の大きさはベンゼン分子の有効径とほぼ等しく、ベンゼンより大きな分子と小さな分子を篩い分ける形状選択性を有する。その後、この ZSM-5 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ることとなる。以下に ZSM-5 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 silicate-1 と呼ばれる。)
- 2) 骨格中の 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で知られている。
- 3) FAU 型や MOR 型など他のゼオライトと比較して、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[47-50]。
- 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ため、触媒劣化の要因となるコーク生成が抑制される
- 6) 他のゼオライトと比較して、形状選択性が顕著である。

このように ZSM-5 は触媒として非常に有用なこれらの特徴を活かして、前述の Table 1.2 に示すような多くの革新的なプロセスが生み出すことと共に、ゼオライト触媒の基礎化学の解明、発展に大きく貢献してきた。

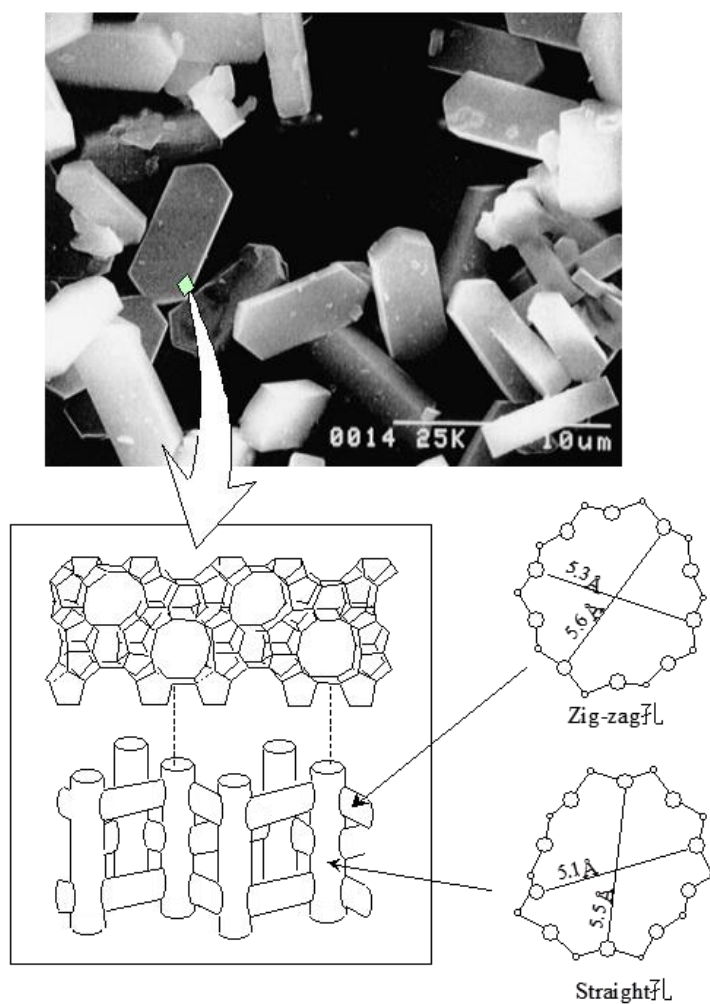


Fig. 1.6. FE-SEM micrograph and crystalline structure of MFI-type zeolite [46]

1.1.5. MTW 型ゼオライト(ZSM-12)

1974 年, Mobil 社の Rosinski と Rubin らによって初めて報告された MTW 型ゼオライト (Zeolite Socony Mobil-Twelve; ZSM-12)[51]は酸素 12 員環 1 次元細孔構造を有するゼオライトであり, 細孔が交差する広い空孔を持たないため, 他のゼオライト構造と比較して, 優れた形状選択性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. Fig.1.7 に ZSM-12 の細孔構造を示す. 特に, その細孔径が多環芳香族やアルキルベンゼンの分子径とほぼ等しいため, 石炭のコールタール留分中に含まれるナフタレンの有効利用となり, ナフタレンのメチル化[52, 53]や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いる. さらに, 卓越したコーク耐性を有する[54-56]ことから, 石油精製をはじめ多岐に渡る幅広い分野での利用が注目されている.

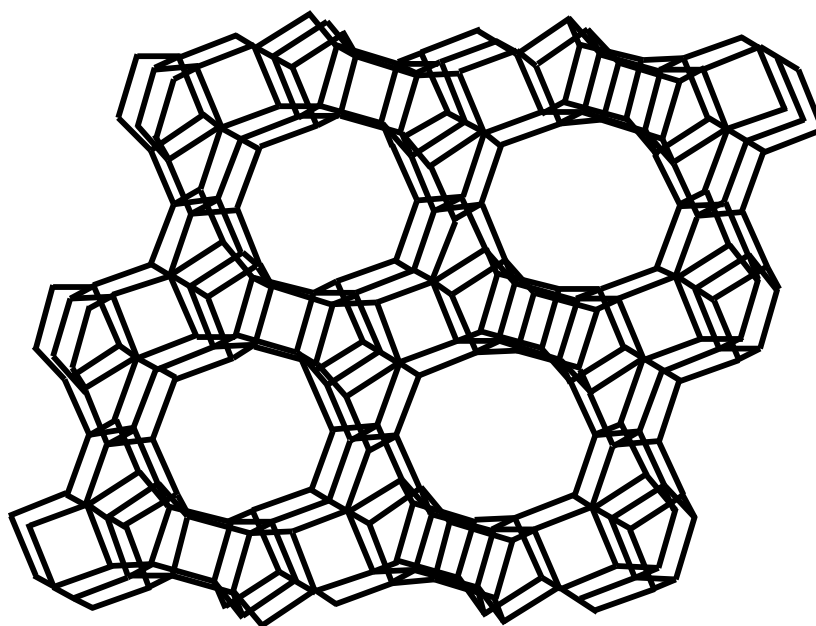


Fig. 1.7. The structure of MTW-type zeolite

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

一般的な固体触媒を用いた場合、触媒層内を移動する反応物は、二次粒子内部(マクロ孔：一次粒子の間隙など)を拡散し、一次粒子の活性点上で反応後、生成物は外部流れに合流する。一方、ゼオライトをはじめ細孔を有する固体触媒を用いた反応の場合(Fig. 1.8)、一次粒子に到達した反応物は触媒外表面に吸着後、触媒細孔内を拡散し、活性点へ吸着後、反応が進行する。その後、生成物は細孔内を拡散することでバルク流体中へ移動する。Fig. 1.8において、①～⑥の速度は直列の関係にある[57, 58]。従って、いずれかの律速段階が見掛けの反応速度として観測される。一方、ゼオライトを用いた反応では、細孔径が分子径と近い値であること、ならびに分子が活性点上で滞留する為、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。

また、ゼオライト触媒を用いた反応の多くは、固体酸性質を利用した酸触媒としての利用している。ゼオライトの固体酸性質はゼオライト中の Al 量やカチオン種によって決定づけられる。従って、ゼオライトの構成原子や比率に依り、異なる酸特性を有する。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及ぼす為、ゼオライトを酸触媒として用いる場合の触媒特性は、酸特性に影響を受けると考えられる。

以上の観点から、ゼオライトの触媒活性は、「ゼオライト細孔内における物質移動」および「触媒活性点上での反応性」に基づいており、ゼオライト触媒を用いた反応では、両観点からの触媒設計を行う必要がある。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。本研究では、「ゼオライト細孔内における物質移動」に強く影響を及ぼす結晶サイズと「触媒活性点上での反応性」に影響を及ぼす酸特性に着目し、ゼオライトの最大の特徴である形状選択性を顕在化させるための触媒設計の指針を確立する。

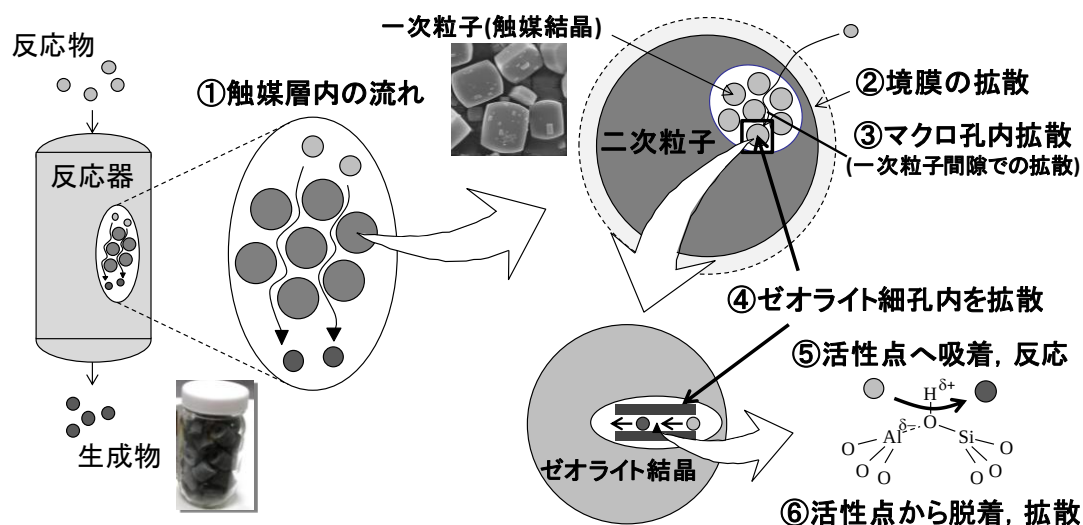


Fig. 1.8. The reaction step using porous materials as catalysts

1.2.2. 形状選択的反応のモデル反応

本研究では形状選択的反応として β,β -ジメチルナフタレン(以降, β,β -DMN と表記)を選択的に合成する 2-メチルナフタレン(以降, 2-MN と表記)のメタノールによるメチル化反応をモデル反応に用いた. Fig. 1.9 に示すように, この反応で得られる 2,6-DMN は従来、用いられてきたポリエチレンテレフタレート(PET)よりもほぼ全ての物性で優れたポリエチレンナフタレート(PEN)の原料となる. しかし, この 2,6-DMN 製造コストが高い為に, PEN の利用は限られている[59, 60]. 現行の 2,6-DMN 製造は *o*-キシレンとプタジエンを出発原料とした多段階から成る反応工程を経ている. この工程では, アルカリ金属触媒や多量の有機溶媒を用いている[61]. さらに, DMN 異性体はその物性が非常に近い為[62, 63], 分離精製において多量のエネルギーを消費する. 従って, 現行の製造法に替わる簡便で高選択的な新たな 2,6-DMN 製造法が求められている. 代替プロセスとして, 石炭のコールタール留分中に含まれるナフタレンあるいはメチルナフタレン類を原料としたゼオライト触媒による形状選択的メチル化反応が挙げられる[59-63]. しかし, 種々のゼオライトを用いて検討されてきたが, 目的物の収率が低く未だに実用化には至っていない.

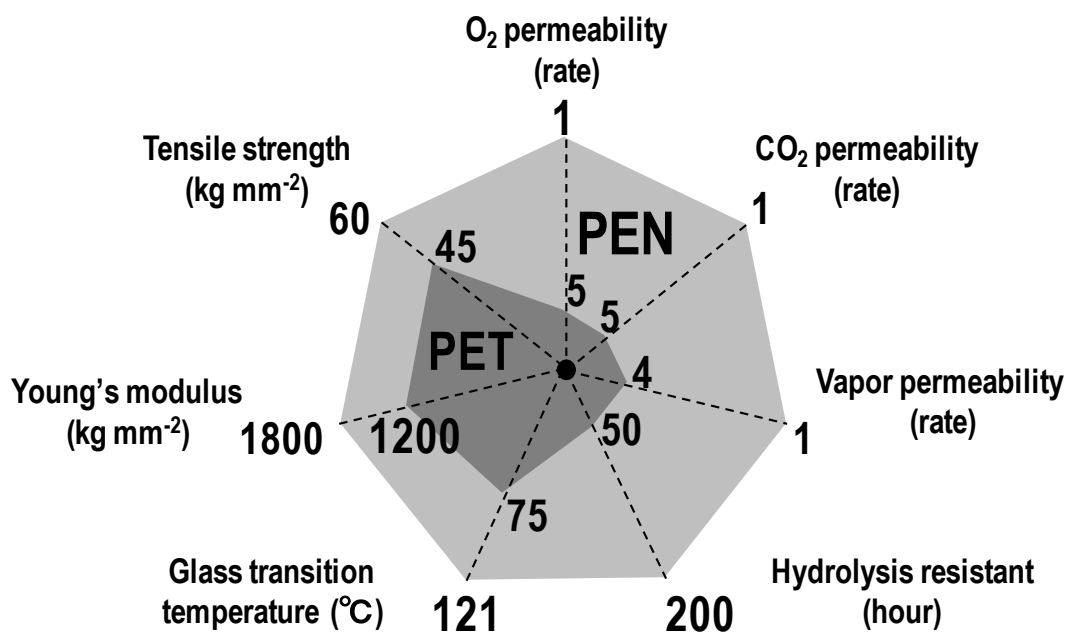


Fig. 1.9. Characteristics comparison of PEN and PET

1.2.3. 拡散律速を解決するための方法

ゼオライト結晶内部における原料あるいは生成物は拡散抵抗の影響を受け、ゼオライト結晶外表面から中心部に向かって、濃度分布が生まれる(Fig.1.8)。そのため、触媒粒子内に未反応領域が生まれ、見掛けの反応速度は低下する。触媒の活性点と原料分子の接触時間を均一にするためには触媒の観点から考えると原料分子内のゼオライト結晶内における拡散の影響を無視小とする必要がある。そのためにゼオライト結晶内にマクロ孔を生成する方法[64-66]、ナノサイズで均一なゼオライト(以降、ナノサイズゼオライトと表記)を合成する方法[67-84]などが挙げられる。Fig. 1.10 にマクロサイズとナノサイズゼオライト結晶内における濃度分布の模式図を示す。マクロサイズゼオライトでは拡散距離が長いいため細孔内部における原料濃度が不均一であり、未反応領域が生じ、見掛けの反応速度が低下する。一方、ナノサイズゼオライトでは拡散距離が短いため拡散速度が大きく、細孔内部における原料濃度は均一となり、見掛けの反応速度は向上すると考えられる。また、ゼオライトのナノサイズゼオライト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、ゼオライト結晶全てを反応領域として用いることができるので、その構造的な利用し

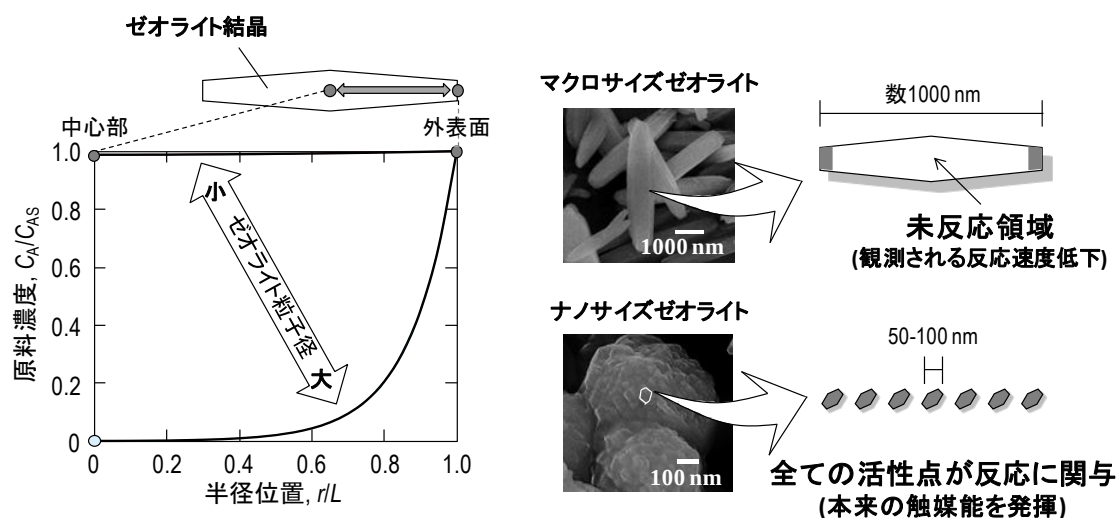


Fig. 1.10. Model of the concentration distribution within zeolite crystal

た分子篩能と触媒の性質を最大限に利用できる構造的触媒として用いることができると考えられる。さらに、ゼオライトを用いた構造的触媒は固体であり、再利用可能かつ無機材料であるため熱に強い特徴を有している。

1.3. ゼオライトナノクリスタルの開発

1.3.1. 従来のゼオライト合成法

ゼオライトは多くの場合、高温・高圧の水存在下での「水熱合成法」で合成される。通常、Si 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)、Al 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)、鋳化剤(アルカリ金属の水酸化物、フッ化物)および水を原料としている。反応器としては密閉型圧力容器が用いられる。Si および Al はゼオライト骨格の構成成分である。鋳化剤はこれら金属成分を水中に溶解させる役割を担う。また、鋳化剤に含まれるカチオンは骨格が有する負電荷を打ち消し、ゼオライトを電氣的に中性な状態にする。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、嵩高い有機化合物を SDA として用いられる。ゼオライトは、準安定相として合成されるため、平衡論のみで生成物を議論することはできず、生成物は温度や原料組成のみではなく、原料の種類や形態、混合の仕方、pH、攪拌条件など多くの因子の

影響を受ける。

ゼオライトの生成過程は核発生とその後の結晶成長に分けて考える必要がある。核発生および結晶成長のいずれの場合においても、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[85]。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ため、マクロサイズの結晶が形成されやすく、粒子径分布は広くなる。

1.3.2. 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最も簡単な方法として、水熱合成時の合成温度や合成時間によって粒子径制御を行う研究が行われてきた[67, 68]。これらの要素により通常の水熱合成において反応初期での反応を停止することでゼオライトナノクリスタルを合成(結晶サイズを抑制)することも可能である。しかし、粒子径分布が広く、均一なゼオライトナノクリスタルの合成は困難であった。これまでに MFI 型[69-78]、MOR 型[79]、*BEA 型[80-84]、LTA 型[85-88]、FAU 型[89, 90]など多くのゼオライト結晶の微小化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 silicalite-1 を容易に合成可能であり、溶液からのゼオライトナノクリスタルの回収に成功していることが報告されている[91]。また、カーボンブラックのメソ孔内で結晶化を行う方法も提案されている。カーボンブラックのメソ孔内でゼオライトナノクリスタルを合成後、カーボンブラックを焼成することでゼオライトナノクリスタルを回収する手法である[92]。しかし、これらの合成法は長い合成時間を要し、ゼオライトナノクリスタルの収率が低い問題点を有する。この問題に対し、メカノケミカル処理によるゼオライトナノクリスタル合成が開発されている。まず、マクロサイズのゼオライト結晶をビーズミル粉碎処理することで微小化した後、非晶質化した部分を水熱合成処理により再結晶化することで、結晶性の高いゼオライトナノクリスタルを得る手法である[93-98]。トップダウンによる合成の報告例は非常に少なく、今後は合成可能なゼオライト種の多様化および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、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されてきた。その中の一つに、現在も単分散微粒子生成の重要な指針となる Lamer モデルがある[99, 100]。Fig. 1.11 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ための条件として、粒子の生成過程における核発生時期と成長期との分離の必要性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(C_c)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(C_c)以下になると核成長速度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 期の結晶成長が同時に進行した場合、一方で極めて微細な粒子が生成し、他方では以前に生成した微粒子の成長・肥大化が生じ、結果として広い粒子径分布となる。よって、単分散微粒子を生成するためには核生成期と核成長期を分離する必要がある。一般的に、ナノサイズの粒子は表面エネルギーが大きく、凝集し安定化しやすいため、核生成期と核成長期を分離するため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した法が注目されている[101, 102]。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/有機溶媒溶液を用いることで形成される逆ミセルを反応場としたエマルション法によりゼオライトナノクリスタル合成に成功

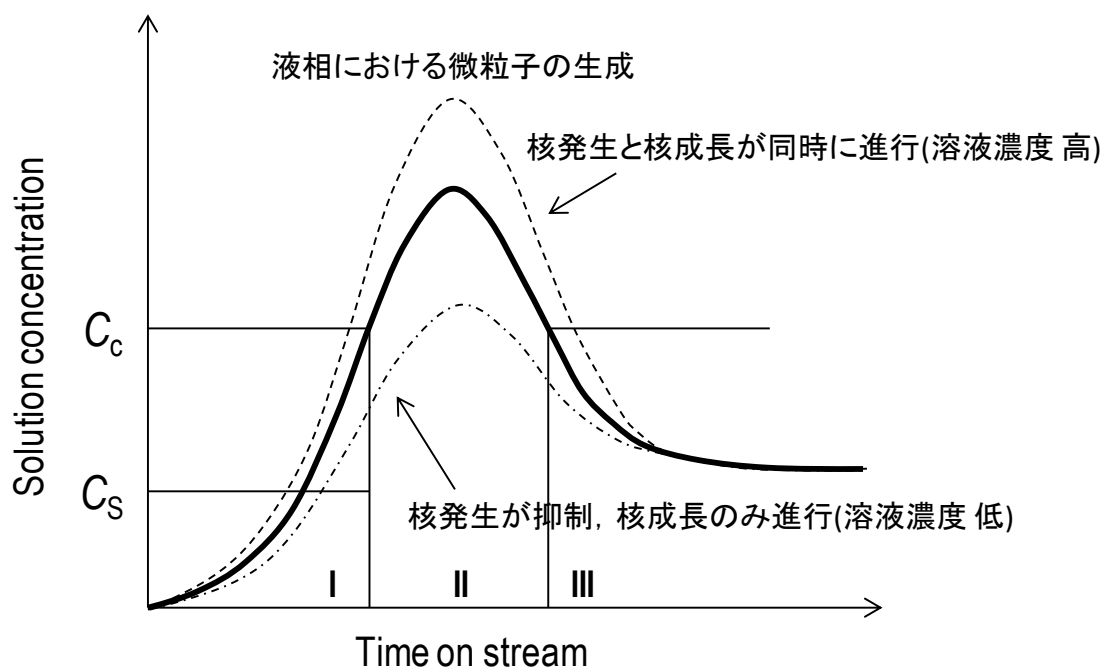


Fig. 1.11. Concept of LaMer model

している[103-108]. 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ために界面活性剤を加えた系を指す(Fig. 1.12). 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り核生成期と結晶成長期の分離は促進され, 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が形成する逆ミセルに取り込まれる水相が反応場となることで, 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扱いも容易な利点も挙げられる. 一方, 先述したように種々の OSDA の開発は, その構造的特徴[109, 110], 疎水性, 化学的安定性[111]により, 多種多様なゼオライト構造の合成を可能にしてきた. 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 型構造を有するシリカ(silicalite-1) の合成メカニズムにおいて, 骨格構造形成における TPA^+ の働きが詳細に検討され, 統一したメカニズムで説明されている[112-114]. 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依存するため, これらの影響を与えるパラメータを抽出することで, 結晶サイズの制御が可能となる. 本研究では, 異なる OSDA を用いたゼオライト合成, ならび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により, 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を実施した.

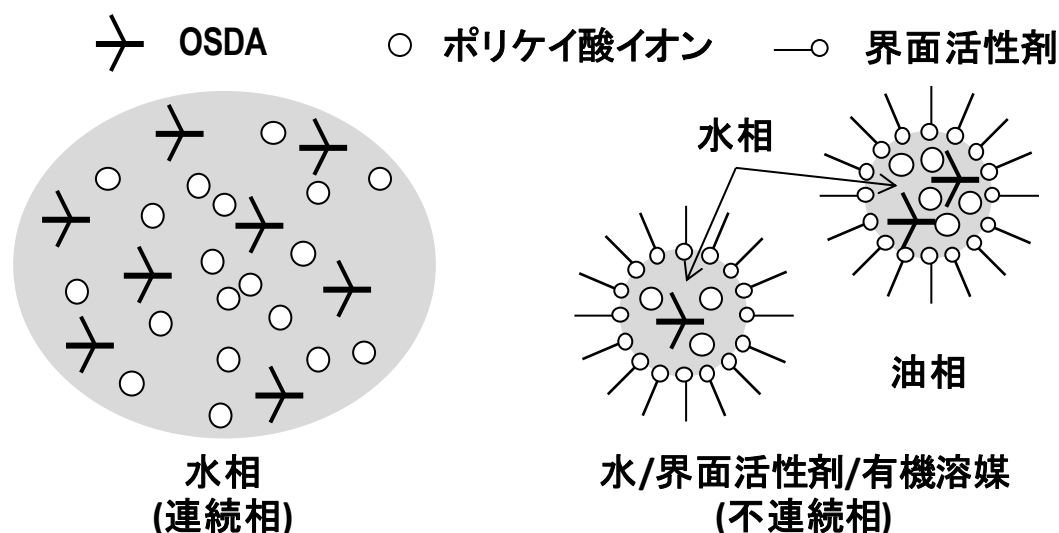


Fig. 1.12. Model of zeolite synthesis with water/surfactant/organic solvent [68-73]

1.3.3. ゼオライトの酸特性

1.3.3.1. ゼオライトの酸特性がもたらす問題点とその解決法

ゼオライト触媒を用いた反応では、その固体酸性質を利用した酸触媒として主に用いられる。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、目的に応じた適当な細孔構造および結晶サイズを有するゼオライトを選定するため、固体酸性質は異なる方法を用いて制御する必要がある。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いため、適用できる反応系は限定される。以下に、現在用いられている主な酸特性の制御法を示す。

1.3.3.2. 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、フッ素処理を施すことでさらに強い固体酸性を形成させることができる。フッ素ガスにより各種ゼオライトを 60℃以下で処理するとブタン分解活性が向上する[115]。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 Mordenite [116]および ZSM-5 [117]の処理により、クメン分解活性が向上する。この活性向上は、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およ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くなることが要因とされている。

1.3.3.3. 強酸点の被毒

ゼオライト触媒が高選択性を発揮する上で、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、強い酸点を被毒す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可能である[118]。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ためである(Fig. 1.13). 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 型ゼオライトによるアセトンからの選択的イソブテン合成に成功している[119].

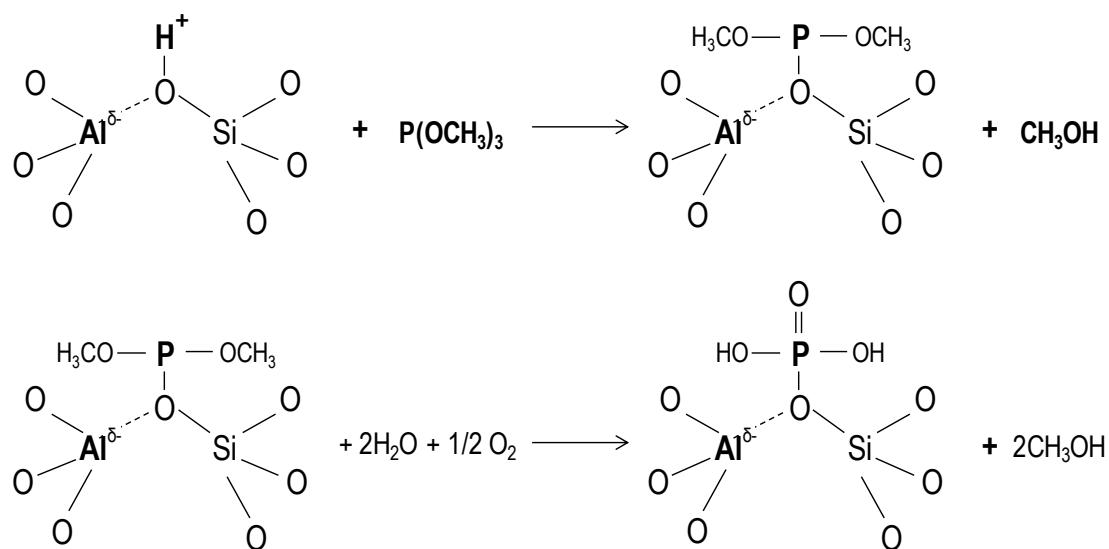


Fig. 1.13. Control of zeolite acidity with phosphoric acid treatment

1.3.3.4. 結晶外表面酸点の選択的被毒

ゼオライトの細孔径よりも大きな分子径を有する有機塩を用いることで、結晶外表面酸点のみを被毒することが可能である。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℃において、細孔内にキノリンは容易に拡散可能であるが、4-メチルキノリンの拡散は非常に遅い。さらに、2,4-ジメチルキノリンは ZSM-5 細孔内への拡散が極めて困難であることが報告されている[120]. プロトン型 ZSM-5 を 4-メチルキノリンで処理することで、パラフィン接触分解[121], メタノールからの低級オレフィン合成[122, 123]などにおいて、形状選択性の向上が認められる。この他にも、四塩化ケイ素やテトラメトキシシランにより Mordenite の処理でも結晶外表面酸点が選択的に被毒される[124].

当研究室でも、シラン化合物を用いた外表面酸点の不活性化[125, 126]やアルカリ金属を

用いたイオン交換[119]による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。

1.3.3.5. ゼオライト骨格内への金属原子導入

これまで述べてきたように、ゼオライトの酸特性の一般的な制御法としては、イオン交換法やリン酸処理、アルカリ処理が挙げられる。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るため、酸特性のみを選択的に制御法が望まれる。近年、ゼオライト骨格中の Al を他の原子で同型置換することで酸特性制御が可能であることが報告されている[127, 128]。Al を他の金属原子で同型置換したものはメタロシリケート (metallo silicate) と呼ばれる (Fig. 1.14)。Al や Si に似たイオン半径や化学的性質を有する元素は複数存在するが、三次元網目構造からゼオライトにおいてみられる同型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[129]。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、置換量は少量であることがほとんどである。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[130]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[131]は Al または Si を P で置換したのが例として挙げられる。ゼオライト骨格中の Si や Al の同型置換は、一般的には、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、 BCl_3 処理により、Al の一部を B に置き換える方法も試みられている[132]。

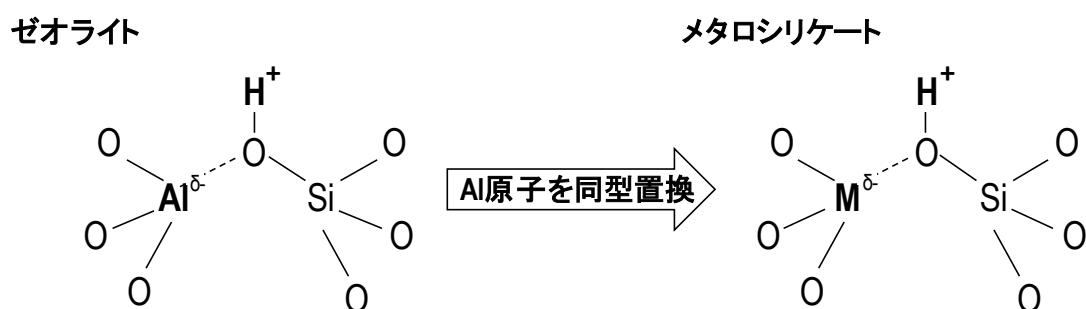


Fig. 1.14. Framework structure of zeolite and metallosilicate

Al を B で同型置換した MFI 型ボロシリケート(borosilicate)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[133, 134]、B 原子は触媒活性に寄与しないという報告もされている[132]。一方、Al を Fe で置換したゼオライト(ferrisilicate)は、従来のゼオライト触媒と比較して酸強度の抑制が可能であり[133]、他の同型置換ゼオライトと比較して触媒酸点の安定性が高いことが知られている[135]。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型置換(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。当研究室ではこれまでに、MFI 型ゼオライトおよびMTW 型ゼオライトにFe 原子を導入したMFI 型フェリシリケート[136, 137]およびMTW 型フェリシリケート[138]の合成に成功している。

1.4. 本研究の目的

これまで述べてきたようにゼオライトは「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であり、石油化学産業を始め幅広い分野で利用されている。しかし、ゼオライトは活性点上での反応よりも結晶内における反応物あるいは生成物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を有する。特に、ゼオライトの形状選択性はその細孔径と細孔内を拡散する分子径が近いことで発現する機能である。従って、細孔内の拡散性と生成物選択性にはトレードオフの関係にあることが予想される。これに対して、ゼオライト結晶の微小化は、外表面積の増大と拡散抵抗の低減できることから、形状選択性を有しながら、拡散性を向上させることが可能な有効な手法と考えられる。さらに、ゼオライト骨格内の Al 原子を他のヘテロ原子で同型置換することで、触媒活性や生成物選択性を変化させることができることが知られている。そこで、副反応の抑制による形状選択性の向上を目的としてゼオライト骨格中の Al の同形置換したゼオライト(メタロシリケート)を用いることとした。“細孔径” “結晶サイズ” “酸強度” のパラメータについて速度解析を行うことで、形状選択性が顕在化されたゼオライト触媒の設計法を提案できる。

第 2 章では、形状選択性の発現に関わるゼオライト骨格構造について検討する為、多くの革新的プロセスを生み出した MFI 型ゼオライト及び新たな環境調和型プロセス開発にお

いて大きな役割が期待されている MTW 型ゼオライトを使用した。これらの骨格構造の異なるゼオライトを用い、細孔径が触媒活性および生成物選択率に及ぼす影響について検討した。さらに外表面酸点上での副反応を抑制することによる形状選択性の向上を目的として、外表面修飾を行ったゼオライトを用い、その効果を検討した。

第 3, 4 章では、高圧反応場を利用した MTW 型ゼオライトによる 2-メチルナフタレンのメチル化反応について述べた。第 3 章では、触媒劣化の要因となるゼオライト触媒上のコーク析出の抑制を目的とし、反応圧力が触媒寿命に及ぼす影響について検討した。さらに、MTW 型ゼオライト触媒の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。第 4 章では、MTW 型メタロシリケートを使用し、ゼオライト触媒の酸点密度やゼオライト骨格内ヘテロ原子種の違いが生成物選択性に及ぼす影響について検討した。

第 5 章では、MTW 型ゼオライト触媒を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応について、反応速度解析を行った。“結晶サイズ”、“酸量”および“骨格内導入原子種”が反応速度に及ぼす影響について検討した。さらに、Thiele 数と触媒有効係数の観点から、結晶サイズが触媒活性や生成物選択性について詳細に検討した。モデル反応である MTW 型ゼオライトによる 2-メチルナフタレンのメチル化について、結晶サイズおよび酸特性について反応工学的解析を実施し、形状選択性を顕在化させる触媒設計法の指針を提案した。

1.5. 引用文献

- [1] T. Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 365.
- [2] International Zeolite Association, Structure Commission, <http://www.iza-structure.org/>
- [3] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc. Ind.* 64 (1945) 130.
- [4] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* (1945) 2158.
- [5] B. Notari, *Adv. Catal.* 41 (1996) 253.
- [6] T. Tatsumi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 76.
- [7] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 175.
- [8] P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knozinger, *Adv. Catal.* 48 (2004) 1.
- [9] P. Wu, T. Tatsumi, *Catal. Surv. Asia* 8 (2004) 137.
- [10] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* 271 (1978) 512.
- [11] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2238.
- [12] D. M. Ruthven, J. Wiley, *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, New York, 1984.
- [13] C. C. Freyhardt, R. F. Lobo, S. Khodabandeh, J. E. Lewis, M. Tsapatsis, M. Yoshikawa, M. A. Camblor, M. Pan, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7299.
- [14] J. A. Dean (ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th edition, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [15] J. Emsley, *The Elements*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1991.
- [16] Ch. Baelechner, et al., *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5th edition, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [17] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* 103 (2003) 18.
- [18] 富永博夫編, 『ゼオライトの科学と応用』, 第 4 章, 講談社 (1987).
- [19] H. van Koningsveld, R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10983.
- [20] S. Elomari, US Patent 6620401 (2003).
- [21] G. S. Lee, Y. Nakagawa, S.-J. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7024.
- [22] 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.
- [23] C. Y. Chen, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 4223.

- [24] S. S. Dhingra, S. C. Weston, C. T. Kresge, 13th Int. Zeol. Conf. Recent Res. Rep., 05-R-05 (2001) ; D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Craen, Jr. C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern, S. C. Weston, US Patent 6,049,018 (2000).
- [25] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, Chem. Comm., 2004, 1356 ; J-L, Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, Science 304 (2004) 990.
- [26] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jorda, J. Ruis, Nature Materials 2 (2003) 496.
- [27] R. Catastaneda, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, J. Ruis, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7820.
- [28] M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabanas, Top. Catal. 9 (1999) 59.
- [29] H. Koller, A. Wolker, L. A. Villaescusa, M. J. Diaz-Cabanas, S. Valencia, M. A. Camblor, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3368.
- [30] P. A. Barrett, M. A. Camblor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, Chem. Mater. 9 (1997) 1713.
- [31] L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Camblor, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 1997.
- [32] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Raja, P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, Top. Catal. 9 (1999) 77.
- [33] T. Tatsumi, N. Jappar, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7126.
- [34] B. Chen, Y. Huang, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 15236.
- [35] R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, Y. Sugi, Chem. Lett. 8 (1998) 813.
- [36] 大竹正之, ゼオライト 20 No.3 97 (2003).
- [37] 小野嘉夫, 嶋建明, 『ゼオライトの科学と工学』, 講談社 (2002).
- [38] R. Argaur, G. R. Landolt, U. S. Patent 3702886 (1972).
- [39] C. D. Chang, Catal. Rev. -Sci. Eng. 25 (1983) 1.
- [40] J. Das, A. B. Halgeri, Appl. Catal. A: Gen. 194-195 (2000) 359.
- [41] Y. Arina, T. Fujita, M. Fukatsu, K. Niwa, Y. Araki, J. Yagi, Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. 779 (1986).
- [42] 常木, 桐敷, 奥, 有田, 進藤, 触媒 48 (2006) 448.
- [43] G. T. Kerr, Science 140 (1963) 1412.
- [44] R. J. Argauer, G. R. Landolt, US Patent 3702886 (1972).
- [45] P. B. Weisz, ACS Symposium Series 738 (2000) 28.

- [46] T. Masuda, J. Jpn. Petrol. Inst. 46 (5), (2003), 281.
- [47] M. Ogura, S. Nakata, E. Kikuchi, M. Matsukata, J. Catal. 119 (2007) 133.
- [48] Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, Y. Sugi, Micropor. Mesopor. Mater. 62 (2007) 115.
- [49] H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo, Micropor. Mesopor. Mater. 79 (2005) 215.
- [50] R. Millini, G. Perego, G. Bellussi, Top. Catal. 9 (1999) 13.
- [51] E.J. Rosinski, M. K. Rubin, US Patent (1974) 3, 832, 449.
- [52] R. Millini, F. Frigerio, G. Bellussi, G. Pazzuconi, C. Perego, P. Pollesel, U. Romano, J. Catal. 217 (2003) 298.
- [53] X. Bai, K. Sun, W. Wu, P. Yan, J. Yang, J. Mol. Catal. A Chem. 314 (2009) 81.
- [54] C. W. Jones, S. I. Zones, M. E. Davis, Appl. Catal. A Gen. 181 (1999) 289.
- [55] W. Zhang, P. G. Smirniotis, Catal. Lett, 60 (1999) 223.
- [56] S. Gopal, P. G. Smirniotis, J. Catal. 205 (2002) 231.
- [57] T. Masuda, J. Jpn. Petrol. Inst. 46 (5) (2003) 281.
- [58] T. Masuda, Catal. Surv. Asia 7 (2) (2003) 133.
- [59] M. Liu, W. Wu, O. V. Kikhtyanin, L. Xiao, A. V. Toktarev, G. Wang, A. Zhao, M. Y. Smimova, G. V. Echeysky, Micropor. Mesopor. Mater. 181 (2013) 132.
- [60] T. Tsutsui, K. Ijichi, T. Inomata, Setiadi, T. Kojima, K. Sato, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 3993.
- [61] N. Kraikul, P. Rangsunvigit, S. Kulprathipanja, Chem. Eng. J. 114 (2005) 73.
- [62] K. Bobuatong, M. Probst, J. Limtrakul, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 21611.
- [63] R. Millini, C. Perego, Top. Catal. 52 (2009) 42.
- [64] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Chem. Lett. 8 (2000) 882.
- [65] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, T. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Appl. Catal. A: Gen. 219 (2004) 33.
- [65] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Micropor. Mesopor. Mater. 69 (2004) 29.
- [66] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13062.

- [67] A. E. Person, B. J. Schoeman, J. Stere, J. E. Otterstedt, *Zeolites* 14 (1994) 557.
- [68] L. Qinghua. B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 53.
- [69] W. Song, R. E. Justice, C. A. Jones, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *Langmuir* 20 (2004) 4696.
- [70] C. S. Tasy, A. S. T. Chiang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 26 (1998) 89.
- [71] 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.
- [72] V. R. Choudhary, A.K. Kinaga, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 176.
- [73] S. Mintva, V. Valtchev, *Micropor. Mesopor. Mater.* 55 (2002) 171.
- [74] L. Qinghua. B. Mihailova, D. Creaser, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 51.
- [75] P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, P. D. Angel, L. Bucio, J. M. Dominguez, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2368.
- [76] S. Kumar, T. M. Davis, H. Ramanan, R. L. Penn, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3393.
- [77] K. Tang, Y. G. Wang, L. J. Song, L. H. Duan, X. T. Zhang, Z. L. Sun, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2158.
- [78] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 145 (2011) 165.
- [79] B. O. Hincapie, L. J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 19.
- [80] S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knozinger, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.* 90 (2006) 237.
- [81] X. Ji, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, T. Dou, J. Wang, *Chem. Lett.* 33 (2007) 171.
- [82] B. Modhera, M. Chakraborty, H. C. Bajaj, P. A. Parikh, *React. Kinet. Mech. Catal.* 99 (2010) 421.
- [83] B. Modhera, M. Chakraborty, P. A. Parikh, H. C. Bajaj, *Chem. Lett.* 132 (2009) 168.
- [84] B. Modhera, M. Chakraborty, P. A. Parikh, R. V. Jasra, *Petrol. Sci. Technol.*, 27 (2009) 1196.
- [85] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* 4 (1992) 756.
- [86] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *SCIENCE* 283 (1999) 958.
- [87] M. Tsapatsis, M. Lovallo, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 5 (1996) 381.

- [88] Y. Pan, M. Ju, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, *Chem. Comm.* 46 (2009) 7233.
- [89] A. Brett, Holmberg, W. Huanting, M. Joseph. Norbeck, Y. Yushan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59 (2003) 13.
- [90] W. Fan, K. Morozumi, R. Kimura, T. Yokoi, T. Okubo, *Langmuir* 24 (2008) 6952.
- [91] V. P. Valtchev, A. Faust, J. Lezervant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 68 (2004) 91.
- [92] K. Tang, Y. Wang, L. Song, L. Duan, X. Zhang, Z. Sun, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2158.
- [93] T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, T. Meguro, Y. Kubota, A. Nakahira, *Cryst. Growth. Des.* 11 (2011) 5153.
- [94] T. Wakihara, K. Sato, G. Sankar, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, K. Mackenzie, *Micropor. Mesopor. Mater.* 136 (2010) 92.
- [95] T. Wakihara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, A. Endo, K. Yoshida, Y. Sasaki, K. Komeya, T. Meguro, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 955.
- [96] 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.
- [97] T. Wakihara, K. Sato, K. Sato, J. Tatami, S. Kohara, K. Komeya, T. Meguro, J. *Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* 120 (2012) 341.
- [98] 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.
- [99] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847.
- [100] H. Q. Wang, T. Nann, *ACS nano* 3 (2009) 3804.
- [101] S. P. naik, J. C. Chen, Anthony S. T. Chiang, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002) 293.
- [102] S. Lee, C.S. Carr, D. F. Shantz, *Langmuir* 21 (2005) 12031.
- [103] T. Tago, M. Nishi, Y. Kouno, T. Masuda, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1040.
- [104] T. Tago, K. Iwakai, M. Nishi, T. Masuda, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 612.
- [105] T. Tago, D. Aoki, K. Iwakai, T. Masuda, *Top. Catal.* 52 (2009) 865.
- [106] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, *J. Chem. Eng. Jpn.* 42 (2009) 162.
- [107] K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.* 141 (2011) 167.

- [108] T. Tago, K. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Surv. Asia* 16 (2012) 148.
- [109] G. S. Lee, Y. Nakagawa, S. J. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7024.
- [110] 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.
- [111] 窪田好浩, 杉義弘, ゼオライト 17, (2003) 147.
- [112] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4647.
- [113] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* 7 (1995) 920.
- [114] S. L. Burkett, M. E. Davis, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1453.
- [115] B. M. Lok, F. P. Gortsema, C. A. Messina, H. Rastelli, T. P. J. Izod, *Intrazeolite Chemistry*, ACS Symp. Ser., 218 Am. Chem. Soc. (1983) 41.
- [116] K. A. Becker, S. Kowalak, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 81 (1985) 1161.
- [117] K. A. Becker, K. Fabianska, S. Kowalak, *Proc. Intern. Symp. Zeolite Catal.* (1985) 63.
- [118] W. W. Kaeding, S. A. Butter, *J. Catal.* 61 (1980) 155.
- [119] T. Tago, H. Konno, S. Ikeda, S. Yamazaki, W. Ninomiya, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Today* 164 (2011) 158.
- [120] S. Namba, S. Nakanishi, T. Yashima, *J. Catal.* 88 (1984) 505.
- [121] J. A. Anderson, K. Fogar, T. Mole, R. A. Rajadhyaksha, J. V. Sanders, *J. Catal.* 58 (1979) 114.
- [122] E. Kikuchi, S. Hatanaka, R. Hamana, Y. Morita, 石油学会誌 25 (1982) 69.
- [123] T. Inui, K. Fukuda, N. Morinaga, Y. Takegami, 石油学会誌 27 (1984) 188.
- [124] 丹羽幹, 加藤智, 森本正二, 服部忠, 村上雄一, 触媒 25 (1983) 371.
- [125] T. Tago, H. Konno, M. Sakamoto, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Appl. Catal. A: Gen.* 403 (2011) 183.
- [126] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda, *Appl. Catal. A: Gen.* 475 (2014) 127.
- [127] M. A. Asensi, A. Corma, A. Martínez, M. Derewinski, J. Krysiak, S. S. Tamhankar, *Appl. Catal. A: Gen.* 174 (1998) 163.
- [128] Z. Gabelica, S. Valange, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 57.
- [129] R. M. Barrer, *Proc. of 6th int. Zeolite Conf*, Butterworths (1983) 870.

- [130] M. Dano, *Acta. Cryst.* 20 (1966) 812.
- [131] D. McConnell, *Min. Mag.* 33 (1964) 799.
- [132] E. G. Derounane, L. Baltusis, R. M. Dessau, K. D. Schmitt, in *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier (1985) 135.
- [133] C. T. W. Chu, C. D. Chang, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1569.
- [134] 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.
- [135] M. Tielen, M. Geelen, P.A. Jacobs, *Proc. Intl. Symp. Zeolite Cat.* (1985) 1.
- [136] T. Taniguchi, K. Yoneta, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Micropor. Mesopor. Mater.* 224 (2016) 68.
- [137] T. Taniguchi, K. Yoneta, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Catal. Lett.* 146 (2016) 442.
- [138] T. Taniguchi, K. Yoneta, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Catal. Lett.* 146 (2016) 666.

第2章

常圧雰囲気下におけるゼオライト触媒を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

2.1. 緒言

第1章で述べたように、ゼオライトを用いた形状選択的触媒反応は、環境調和型プロセスの構築において大きな期待が寄せられる反応である。この形状選択性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機能である。従って、目的とする反応系に依り、適したゼオライト骨格構造は異なる。本研究では、まずゼオライトの骨格構造(細孔径)が 2-メチルナフタレンのメチル化に及ぼす活性の違いについて検討した。さらに、空間的制限の無いゼオライト外表面酸点の影響により形状選択性の低下することが知られている。そこで、当研究室が開発したシラン接触分解法(Catalytic cracking of silane compound method, 以降 CCS 法と表記)を施すことでゼオライトの形状選択性の向上を図った。

2.2. ゼオライト触媒における 2-メチルナフタレンのメチル化反応機構

ゼオライト触媒による 2-MN のメタノールによる 2,6-DMN あるいは 2,7-DMN へのメチル化反応機構は Fig. 2.1 のように考えられている。

まず、メタノール分子がゼオライトの酸性プロトンに吸着する(Fig. 2.1 Ads.)。吸着した中間体はメタノールとブレンステッド酸点の OH 基の水素結合により安定化される[1-4]。

初期の遷移状態(Fig. 2.1.TS-1)では、ゼオライトのブレンステッド酸点のプロトンによりメタノールの C-O 結合は活性化される。その後、ゼオライトの O 原子によりメチル基は活性化され、プロトン化されたメタノールの OH 基は Int.-1 の形を形成する[5]。メチル基とメトキシ基を生成する。さらに、メタノールの脱水が起こることで、メトキシ基と水が生成される。この時、生成した水とメトキシ基はゼオライト上に競争吸着している[5]。水が脱着後、2-MN が吸着し(Int.-2), Int.-3a あるいは Int.-3b の形で存在する。

intermediate)を形成する(Int.5a および Int. 5b). 活性点上における 2,6-中間体の吸着エネルギーは 2,7-中間体よりも約 15 kJ mol^{-1} 高い. これは, 2,6-中間体の方が 2,7-中間体よりも近くに活性点上に吸着する為と考えられる[6, 7].

サイクルが進行すると考えられる。また、2,6-DMN の脱着エンタルピーと 2,7-DMN の脱着エンタルピーの差は約 4 kJ mol^{-1} 程度[5]であり、観測される活性化エネルギーの違いは中間体の吸着エンタルピーの違いに起因すると考えられている。

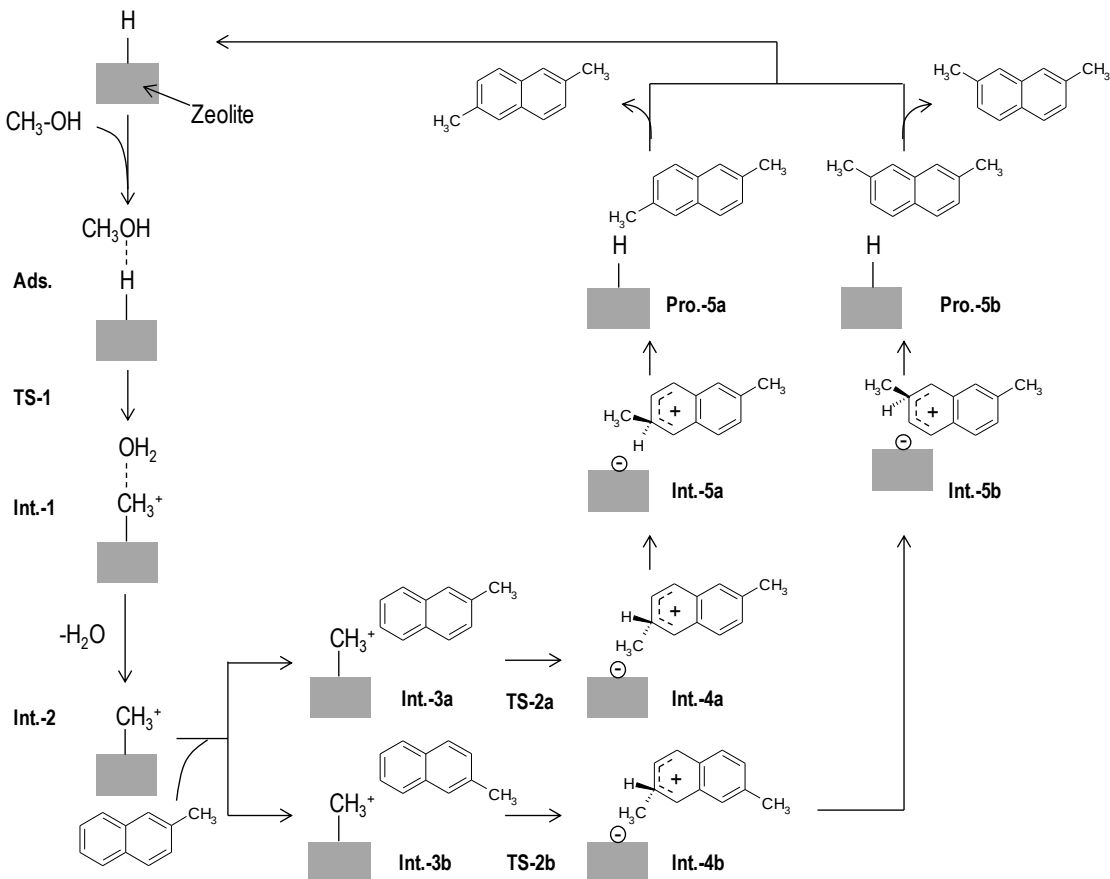


Fig. 2.1. The reaction mechanism of 2-MN methylation into 2,6-DMN or 2,7-DMN over zeolite catalyst [4]

2.3. 実験方法

2.3.1. ナノサイズ MFI 型ゼオライトの調製

MFI 型ゼオライトナノクリスタルを合成するために、エマルジョン法による合成を実施した[8-10]. Si 源としてオルトケイ酸テトラエチル(以降, TEOS と表記), Al 源としてアルミニウムイソプロポキシド, OSDA 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, 以降 TPAOH と表記), 鋳化剤として塩化ナトリウムを用いた. これらの原料を含んだ水溶液(以降, 母液と表記)の組成は $\text{Na}_2\text{O} : \text{OSDA} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 7.6 : 67.4 : 100 : 1.0 : 6856$ (mol 比)であり, 24 h エージングを行った. また界面活性剤としてポリオキシエチレンオレイルエーテル(以降 O-15 と表記), 有機溶媒としてシクロヘキサンを用いた界面活性剤/有機溶媒溶液([O-15] = 0.5 mol L^{-1})を調製した. 界面活性剤/有機溶媒溶液 70 ml に母液 10 ml を少量ずつ滴下した後, 323 K で 1h 攪拌し, 均一な水/界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した. 水/界面活性剤/有機溶媒溶液をオートクレーブに移し, 423 K, 72 h の条件下で水熱合成を行った.

2.3.2. ナノサイズ MTW 型ゼオライトの調製

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, アルカリ源および鋳化剤として水酸化ナトリウムを用いた. OSDA には, テトラエチルアンモニウムブロミド(以降, TEABr と表記)を用いた[11]. これらの原料を含んだ水溶液の組成は $\text{Na}_2\text{O} : \text{OSDA} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 60 : 100 : 0.5 : 5555$ (mol 比)であり, 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, 144 h の条件下で水熱合成を行った.

上記の手順(2.2.1-2.2.2)で得られた水熱合成後の水溶液に 2-プロパノールを加え攪拌し, 遠心分離することで, 得られた生成物を洗浄, 回収した. 得られた生成物は乾燥機を用いて 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 および吸着した炭化水素化合物を除去する為に, マッフル炉内で 823 K, 12 h の条件で空気焼成した. 酸点上の Na^+ イオンを NH_4^+ イオンにイオン交換する為, 空気焼成後得られた白色粉末を 10%硝酸ア

ンモニウム水溶液を用いて 343 K, 9 h の条件で処理した.

得られた生成物の構造解析は X 線回折(XRD ; Ultima IV)を用いた. 得られた生成物の形態観察には走査型電子顕微鏡(FE-SEM ; JEOL JSM-6500F)を用いた. また 77 K での窒素吸脱着(BELSORP mini Microtrac BEL)より表面積と細孔容積を求めた. 生成物中の元素分析には蛍光 X 線回折(XRF ; Rigaku Supermini 200)を用いた. 酸量の測定は *ac*-NH₃-TPD 法[12,13]を用いた.

2.3.3. *ac*-NH₃-TPD 法

ゼオライトの酸点を測定するために, NH₃-TPD 法を用いゼオライトの強酸点を測定した. ゼオライトは固有の強度の酸点が存在し, NH₃-TPD 法は予め酸点に塩基分子である NH₃ をプローブ分子として吸着させ, He 等の不活性ガス雰囲気下で定速昇温し, 酸強度の弱い酸点から順に脱離させる NH₃ の速度を検出する手法である. 測定結果は脱離温度に対して NH₃ の脱離速度をプロットしたピークとして表され, ピーク面積から求められる NH₃ の脱離量が酸量に, 脱離温度が酸強度に対応する. しかし, 一般に用いられる測定条件下では, 脱離した NH₃ の多くが酸点に再吸着し, NH₃ 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. このため, 同一サンプルを測定した場合でも, 測定条件に依り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, NH₃-TPD 法からは正確な情報として酸量のみしか得られない.

本研究では, 昇温中に脱離する NH₃ 量よりも大過剰の NH₃ 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 NH₃-TPD を測定する *ac*-NH₃-TPD(NH₃-Temperature-Programed Desorption and adsorption equilibrium conditions)法を採用し, ゼオライトの強酸点を測定した[12, 13]. *ac*-NH₃-TPD 法では, 大過剰の NH₃ がキャリアガス中に含まれているため, NH₃ の脱離量の測定を TCD または Q-MS 検出器を用いて行うことは困難である. そのため, 熱重量分析計(TG ; Shimadzu TGA-50 A)を用いてサンプルの重量変化から NH₃ の脱離量を求めた. 測定条件はバランスガス中の NH₃ 濃度を 1.0 mol%, 昇温速度は 5 K min⁻¹ とした.

2.3.4. CCS 法によるゼオライトのポスト処理

ゼオライト触媒の表面修飾を実施するために CCS 処理(Catalytic Cracking of Silane compound)[14-16]を行った。有機シランにはトリフェニルシラン(TPS)を用いた。まず、成型したゼオライト触媒 1.0 g を反応管に入れ石英ウールで固定し、空気流通下(40 cc min^{-1})、室温から 823 K まで昇温し、60 分間ゼオライトの焼成を行い、ゼオライト触媒に吸着している水分や不純物の除去を行った。その後、流通ガスを窒素に切り替え 373 K まで放冷した。温度が安定した後、流通ガスを有機シランが入った気化装置に通し、所定の温度(403 K)で 30 分間保温した。気化装置の保温を止め冷却した後反応管を取り出し、触媒を管内で攪拌した。再び反応管を装置に設置し、窒素ガスを 30 分間流通させた後、反応管とラインを 373 K に加熱、安定後、有機シランの吸着を再度行った。その後、373 K にて 60 分間安定させ、823 K まで昇温し、窒素流通下 823 K で 90 分間焼成し、有機シランをゼオライトの酸点上で分解した(有機シラン含有炭素分の除去)。最後に空気流通下 823 K で 90 分間焼成した(酸点上での SiO_2 形成)。

2.3.5. 反応実験方法

反応実験は Fig. 2.2 に示す固定床型常圧流通式反応装置を用いて行った。ゼオライト触媒の二次粒子径を 300-500 μm に揃え、 NH_4^+ 型から H^+ 型にするため反応実験前に反応器内で空気流通下 823 K, 1 h の条件で焼成を行った。原料に 2-MN : CH_3OH : メシチレン = 15 : 15 : 70 (mol 比)の混合溶液を用いた。本章では、反応温度 723 K, $W/F = 0.10 \text{ h}$ の条件で反応を実施した。反応器出口で全量回収した未反応原料および反応生成物はガスクロマトグラフィー(GC-FID ; Shimadzu GC-2010)を用いて分析を行った。またゼオライト触媒の種類について検討するために、合成した MFI 型および MTW 型ゼオライトの他に、比較として東ソー製の MOR 型ゼオライト(HSZ シリーズ ; $\text{Si}/\text{Al} = 115$)、BEA 型ゼオライト(HSZ-900 シリーズ ; $\text{Si}/\text{Al} = 240$)を触媒として使用し 2-MN のメチル化反応試験を行った。

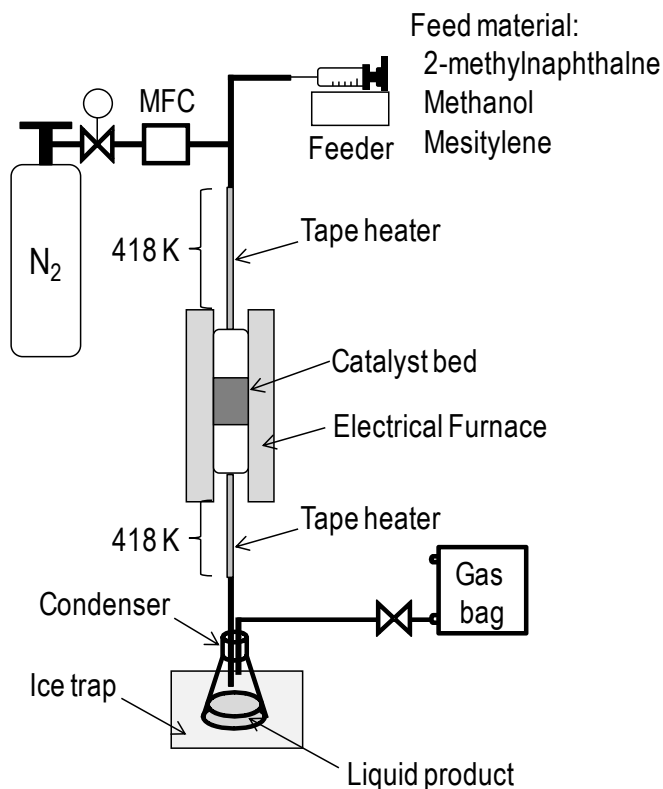


Fig. 2.2. Experimental setup of fixed-bed type reactor

2.4. 結果と考察

2.4.1. 合成したゼオライトの特性評価

2-MN のメチル化について骨格構造や酸点密度が及ぼす影響について検討するため、MFI 型ゼオライトと MTW 型ゼオライト(Si/Al = 100)を合成した. 得られた試料の XRD パターンと SEM 像をそれぞれ Fig. 2.3 と Fig. 2.4 に示す. XRD パターンから調製した試料はそれぞれ MFI 型ゼオライトおよび MTW 型ゼオライトに起因するピークを示していることが確認された. 一方, SEM 像から合成した MFI 型ゼオライト(Fig. 2.4 (a))は結晶サイズ 100 nm 程度の単分散なナノクリスタルで得られたことが確認された. MTW 型ゼオライト(Fig. 2.4 (b))は 50-100 nm 程度の一次粒子が凝集し, 700 nm 程度の二次粒子を形成していることが確認された. また, Table 2.1 に窒素吸着等温線について *t* 法より求めたミクロ孔容積, BET 法より求めた BET 表面積, 外表面積(*t* 法), XRF 測定によって得られた実測の Si/Al 比を示し,

Fig. 2.5 に ac -NH₃-TPD プロファイルを示す. 得られた MFI 型および MTW 型ゼオライトはそれぞれ $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり, 既報[8-11]と同程度の値を示した. この結果から, 得られた試料はいずれも, 高い結晶性を有しており, 十分なミクロ孔が発達していることが確認された. また ac -NH₃-TPD プロファイル(Fig. 2.5))より, いずれの試料でも 600 K 以上に現れる強酸点における NH₃ 脱離のピークが観測されることから, 強酸点が発現していることが確認された. また強酸点に由来するピーク面積から酸量を算出した(Table 2.1). さらに XRF 測定の結果から, 得られたゼオライトの Si/Al 比は, それぞれ仕込みの母液の Si/Al 比とほぼ同程度であることを確認した. これらの測定結果から, 結晶性の高い MFI 型および MTW 型ゼオライトが得られたことが確認できたため, これらの触媒を 2-MN のメチル化反応に使用した.

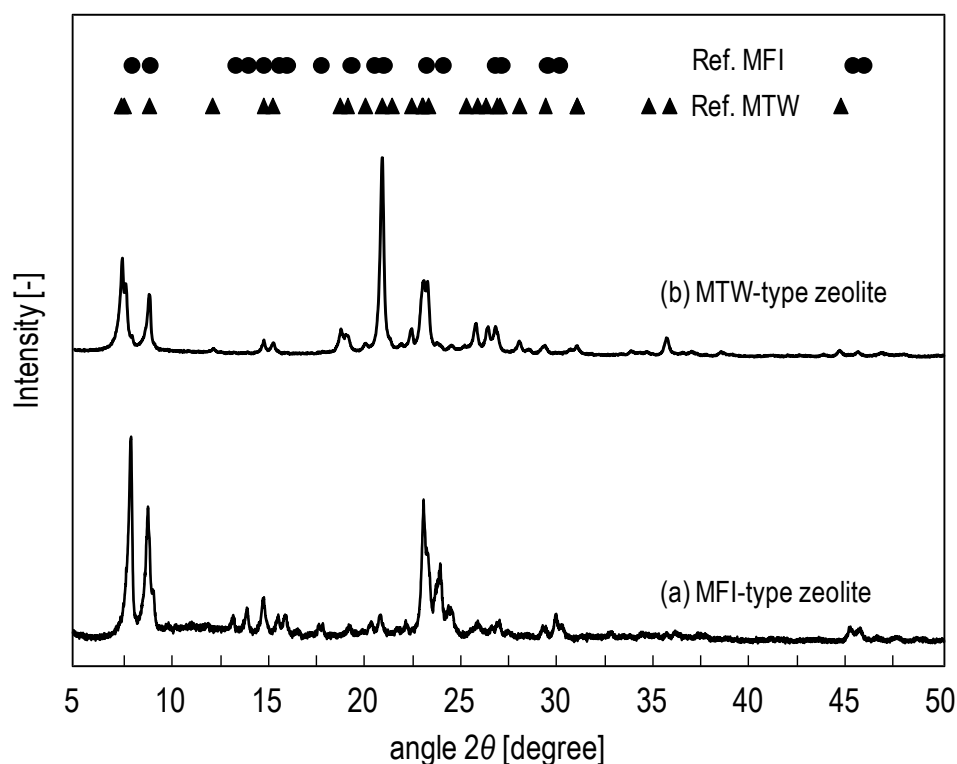


Fig. 2.3. X-ray diffraction patterns of the obtained samples

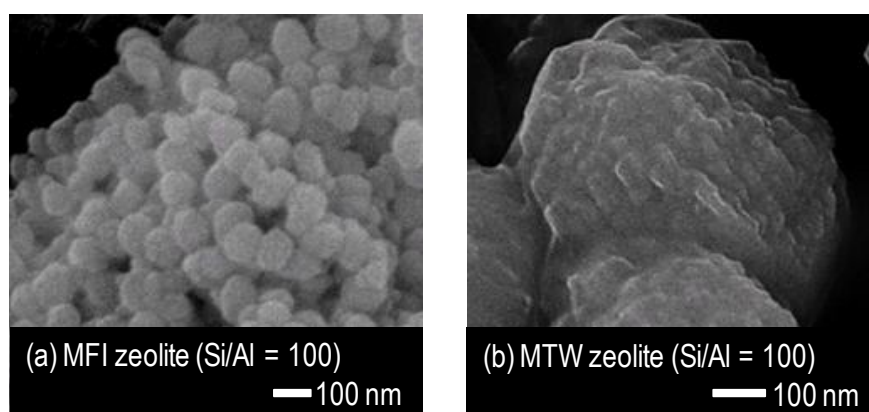


Fig. 2.4. FE-SEM micrographs of (a) MFI-type zeolite and (b) MTW-type zeolite

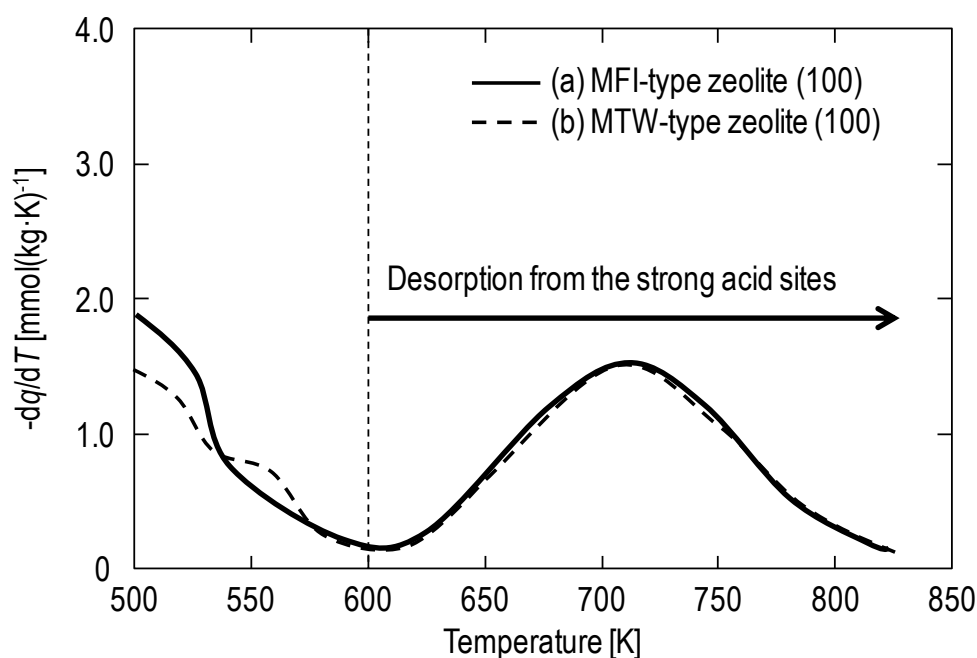


Fig. 2.5. *ac*-NH₃-TPD profiles of (a) MFI-type and (b) MTW-type zeolite

Table 2.1. Micropore volumes, BET and external surface areas, Si/Al ratios, amount of acid sites of MFI- and MTW-type zeolites. V_m : micropore volume by the *t*-plot method; S_{BET} : BET surface area by the BET method; S_{EXT} : external surface area by the *t*-plot method

Zeolite	V_m [cm ³ g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{EXT} [m ² g ⁻¹]	Si/Al ratio [-]	Amount of acid sites [mol kg ⁻¹]
MFI	0.18	400	40	103	0.15
MTW	0.13	310	45	107	0.15

2.4.2. ゼオライト骨格構造が 2-MN のメチル化に及ぼす影響

ゼオライトの骨格構造が 2-MN のメチル化に及ぼす影響について検討する為、合成した MFI 型と MTW 型ゼオライト、および比較の為に市販品の MOR 型と BEA 型ゼオライトを触媒として使用し、2-MN のメチル化を実施した。また、これらのゼオライト細孔径と DMN 異性体の分子径[17]の関係を Fig. 2.6 に示す。

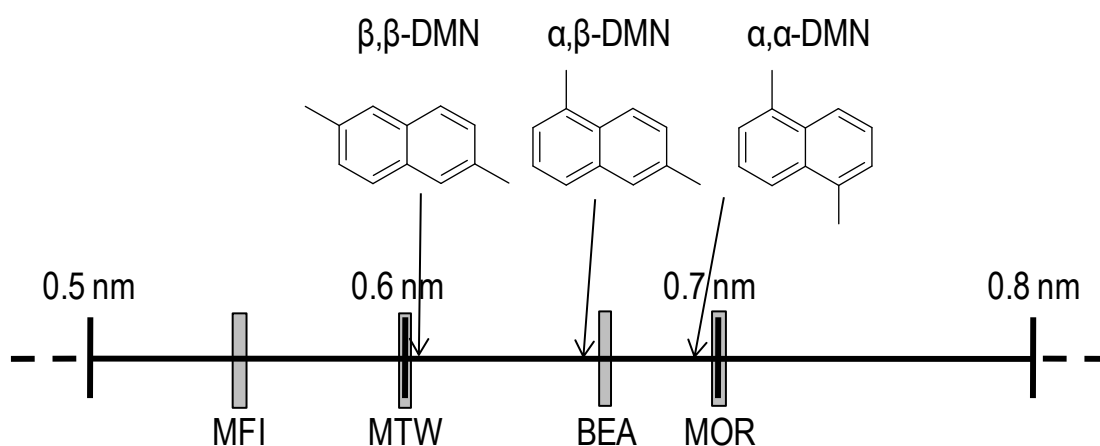


Fig. 2.6. Relationship between the pore size of MFI-, MTW-, BEA- and MOR-type zeolite and the molecular size of DMN isomers

これらのサンプルを用いた 2-MN のメチル化における 2-MN 転化率と生成物選択率を Fig. 2.7, DMN 異性体組成を Fig. 2.8 にそれぞれ示す。なお、反応温度 723 K における無触媒反応では、メチル化反応の進行は確認されなかった。Fig. 2.7 より、得られた生成物はゼオライト種に依らず、2-MN のメチル化生成物である DMN、ジメチル化生成物であるトリメチルナフタレン(以降、TMN と表記)および 2-MN の異性体である 1-MN であった。ゼオライトの細孔径が大きくなるに従い(Fig. 2.6), 高い 2-MN 転化率を示した。BEA 型(細孔径: 0.66×0.67 nm)や MOR 型(細孔径: 0.65×0.70 nm)のような細孔径の大きなゼオライトを用いた場合、細孔内において分子が受ける立体障害(拡散抵抗)の影響は小さい。その為、細孔内における分子の拡散の観点から有利である為、高い 2-MN 転化率を示したと考えられる。しかし、生成物選択率において分子径の大きな TMN 選択率が高いことから、DMN の過度なメチル化反

反応が進行していることが示唆される。さらに、BEA 型や MOR 型の β,β -DMN 組成は 35 mol% 程度であり、熱力学的平衡組成(35-37 mol%)[18]と同程度の値を示し (Fig. 2.8)、形状選択性が低い。Fig. 2.6 より、BEA 型や MOR 型ゼオライトの細孔径は DMN 異性体分子よりも大きい為、分子径に由来するゼオライト細孔内での拡散性の違いが顕在化されず、分子径の大きな α,β -DMN (1,4-DMN, 1,5-DMN および 1,8-DMN)や α,α -DMN (1,2-DMN, 1,3-DMN, 1,6-DMN および 1,8-DMN)の異性化、ならびに DMN のメチル化による TMN の生成が進行したと考えられる。一方、細孔径が比較的小さい MFI 型(細孔径 : 0.51×0.55 nm) や MTW 型(細孔径 : 0.55×0.60 nm)ゼオライトの場合、TMN 選択率は低い値(< 10 mol%)であり、DMN 異性体中において分子径が小さな β,β -DMN (2,3-DMN, 2,6-DMN および 2,7-DMN)組成は高い値(> 60 mol%)を示した。これは BEA 型や MOR 型と比較して、MFI 型および MTW 型ゼオライトの細孔径は小さい為、立体障害の影響により細孔内での過度な逐次反応が抑制され、2-MN のメチル化に対する形状選択性が高い為と考えられる。特に MFI 型ゼオライトの β,β -DMN 組成は約 90 mol%と最も高い値を示した。しかし、MFI 型ゼオライトの細孔径は β,β -DMN の分子径よりも小さく、細孔内における分子が受ける拡散抵抗が大きい為、2-MN 転化率は著しく低い値を示した。一方、MFI 型ゼオライトよりも大きな細孔径を有する MTW 型ゼオライトは、MFI 型ゼオライトよりも高い 2-MN 転化率を有しながらも形状選択性を有することが確認された。

以上の検討より、ゼオライトの骨格構造に由来する細孔径の大きさは形状選択性に大きく影響を及ぼす重要な因子であり、2-MN 転化率と選択率はトレードオフの関係にあることがわかった。本研究では、MTW 型ゼオライトは 2-MN のメチル化に対して有効な触媒と考え、以降の検討では MTW 型ゼオライトについて検討した。

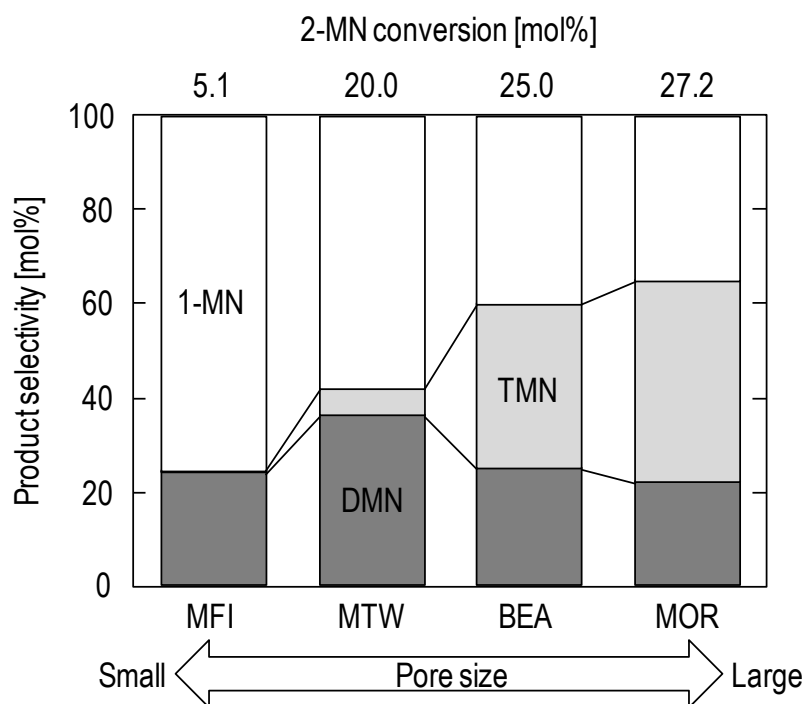


Fig. 2.7. 2-MN conversion and product selectivity in the 2-MN methylation over MFI-, MTW-, BEA-, and MOR- type zeolite

Reaction conditions: $T = 723 \text{ K}$, $W/F = 0.10 \text{ h}^{-1}$

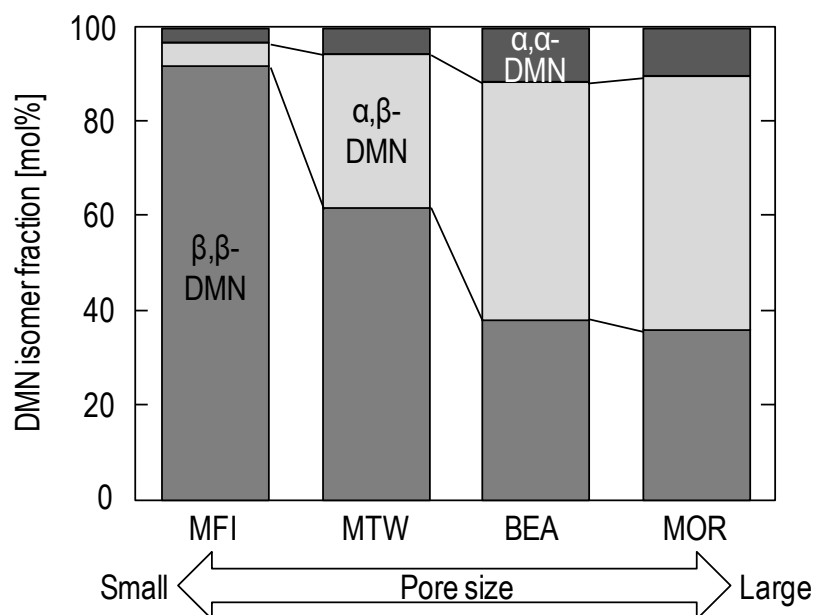


Fig. 2.8. DMN isomer fraction in the 2-MN methylation over MFI-, MTW-, BEA- and MOR-type zeolite

Reaction conditions: $T = 723 \text{ K}$, $W/F = 0.10 \text{ h}^{-1}$

2.4.3. CCS 法によるゼオライトのポスト処理

MFI型ゼオライトよりも大きな細孔を有するMTW型ゼオライトは2-MNのメチル化に対して高活性であり、形状選択性を有することが示された。一方、原料である2-MNの異性体である1-MNの生成が確認された。ナフタレン環の α 位にメチル基を有する場合、MTW型ゼオライト細孔内の拡散は困難であることから[19]、2-MNの異性化反応はMTW型ゼオライトの結晶外表面で進行したと考えられる。そこで結晶外表面酸点上での異性化反応の抑制を目的として、シリル化によるMTW型ゼオライトのポスト処理を検討した。シリカ源にはMTW型ゼオライトよりも大きな分子径を有すると考えられるトリフェニルシランを用いたシリル化を行った。

Fig. 2.9 にシリル化処理前後の $\alpha\text{-NH}_3$ -TPD プロファイルを示す。CCS 法により、結晶外表面酸点が被毒される為、ゼオライトが有する強酸点に由来するピーク面積(酸量)は減少するが、酸強度は同程度であることが確認された。これらのサンプルを用いて2-MNのメチル化を実施した。Fig. 2.10 に2-MN 転化率、Fig. 2.11 (a)に生成物選択率、Fig. 2.11 (b)にDMN異性体組成の経時変化をそれぞれ示す。

結晶外表面修飾により酸量が減少する為(Fig. 2.9)、2-MN 転化率は低下するが(Fig. 2.10)、2-MN の異性化による1-MN の生成が抑制され、DMN 選択率は向上した(Fig. 2.11)。Fig. 2.12 より、反応初期における β,β -DMN 組成は約60 mol%から70 mol%へと向上した。これは、結晶外表面酸点の処理により、原料である2-MN および生成した β,β -DMN の異性化反応が抑制された為と考えられる。一方、2-MN 転化率の経時変化に着目すると、シリル化処理の有無に依らず、2-MN 転化率は著しく低下した。また、1-MN 選択率(Fig. 2.11)および β,β -DMN 組成(Fig. 2.12)は増加した。これは、シリル化処理の有無に依らずコーク析出量は同程度(Fig. 2.10)であることから、結晶外表面近傍の酸点上でコークが析出したことにより、細孔径の狭小化あるいは細孔閉塞が進行し、細孔内における分子の受ける立体障害の影響が大きくなった為と考えられる。

以上より、CCS 法により空間的制限の無いゼオライト結晶外表面を修飾することで、MTW型ゼオライトが有する形状選択性は向上することが明らかになった。

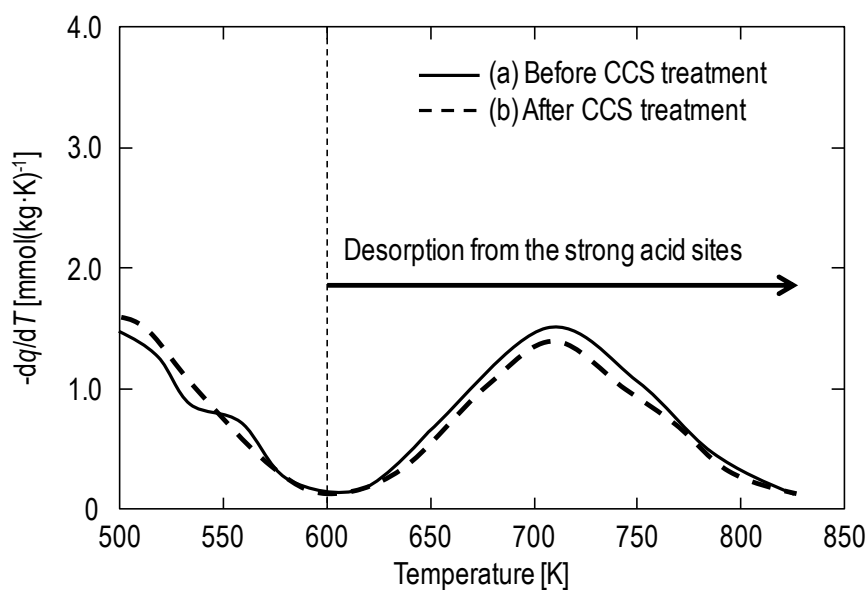


Fig. 2.9. *ac*-NH₃-TPD profiles of MTW-type zeolites before and after CCS treatment

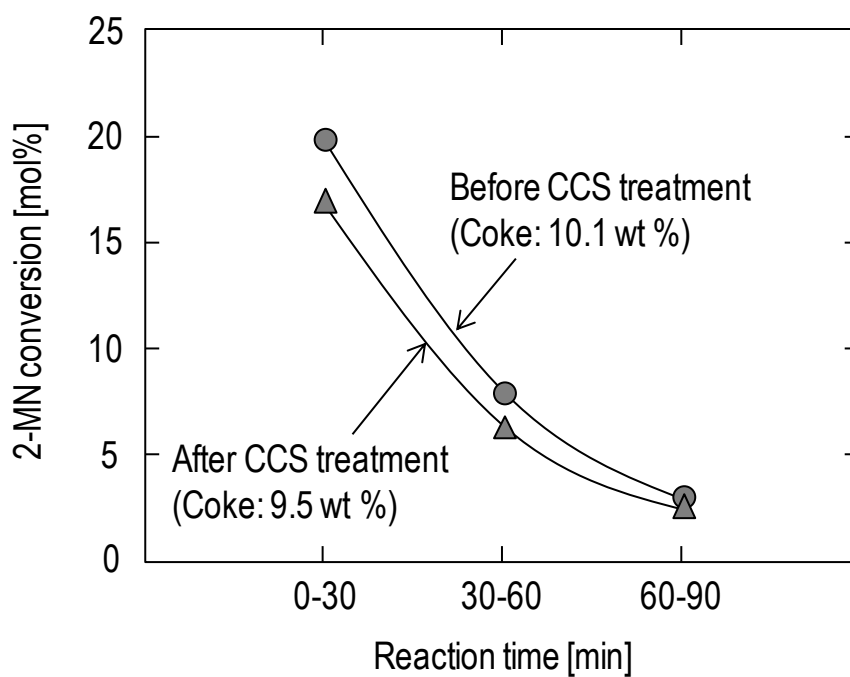


Fig. 2.10. Change of 2-MN conversion with reaction time in the 2-MN methylation over MTW-type zeolites before and after CCS treatment

Reaction conditions: $T = 723 \text{ K}$, $W/F = 0.10 \text{ h}$

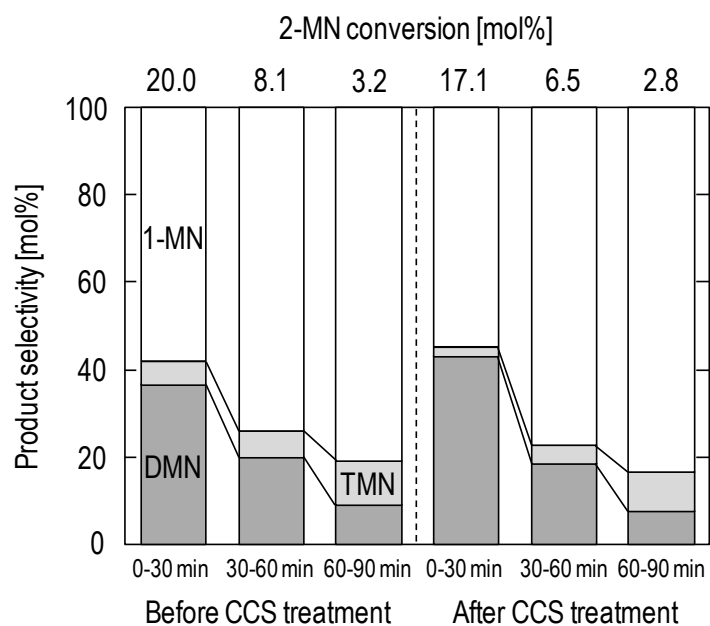


Fig. 2.11 Change of product selectivity with reaction time in the 2-MN methylation over MTW-type zeolites before and after CCS treatment

Reaction conditions: $T = 723 \text{ K}$, $W/F = 0.10 \text{ h}$, time 0-30 min

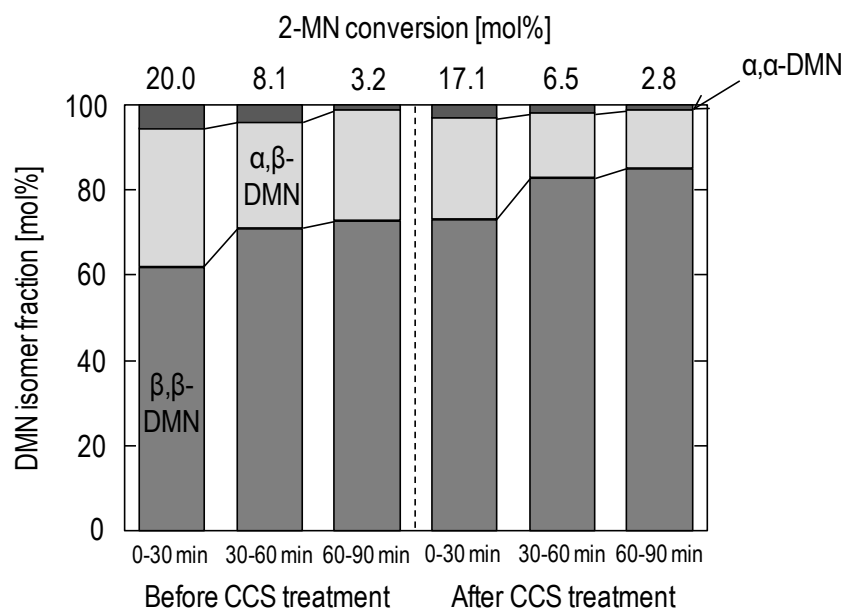


Fig. 2.12 Change of DMN isomer fraction with reaction time in the 2-MN methylation over MTW-type zeolites before and after CCS treatment

Reaction conditions: $T = 723 \text{ K}$, $W/F = 0.10 \text{ h}$, time 0-30 min

2.5. 結言

本章では、ゼオライト触媒が有する形状選択的反応のモデル反応として、ゼオライト触媒による 2-メチルナフタレンのメタノールによるメチル化による β,β -ジメチルナフタレン合成反応を実施した。BEA 型ゼオライトや MOR 型ゼオライトと比較して、小さな細孔を有する MFI 型ゼオライトや MTW 型ゼオライトは、高い形状選択性を示した。特に、MTW 型ゼオライトは、 β,β -ジメチルナフタレンの分子径とほぼ同程度の大きさを有することから、MFI 型ゼオライトよりも細孔内における分子の拡散が有利である。その為、MTW 型ゼオライトは形状選択性を有しながら、MFI 型よりも高い触媒活性を示した。さらに、MTW 型ゼオライトの結晶外表面酸点上における副反応を抑制する為に、CCS 法を用いた結晶外表面酸点修飾が生成物選択率およびジメチルナフタレン組成に及ぼす影響について検討した。外表面修飾を行うことで、原料である 2-メチルナフタレンの異性化や β,β -ジメチルナフタレンの異性化反応が抑制される為、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の向上が確認された。このように、MTW 型ゼオライトは 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り、CCS 法による外表面修飾を施すことでその形状選択性は向上することが明らかとなった。

2.6. 引用文献

- [1] F. Haase, J. Sauer, J. Hutter, Chem. Phys. Lett. 266 (1997) 397.
- [2] I. Stich, D. J. Gale, K. Terakura, C. M. Payne, Chem. Phys. Lett. 283 (1998) 402.
- [3] F. Haase, J. Sauer, Micropor. Mesopor. Mater. 35-36 (2000) 379.
- [4] S. Svelle, C. Tuma, X. Rozanska, T. Kerver, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 816.
- [5] K. Bobatong, M. Probst, J. Limtrakul, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 21611.
- [6] N. Hansen, T. Bruggemann, T. A. Bell, J. F. Keil, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 15402.
- [7] X. Rozanska, A. R. Snten, F. Hutschka, J. Hafner, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 7655.
- [8] H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Chem. Eng. J. 207-208 (2012) 490.
- [9] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda, Appl. Catal. A: Gen. 475 (2014) 127.
- [10] Y. Nakasaka, T. Okamura, H. Konno, T. Tago, T. Masuda, Micropor. Mesopor. Mater. 182 (2013) 244.
- [11] T. Taniguchi, Y. Nakasaka, K. Yoneta, T. Tago, T. Masuda, Catal. Lett. 146 (2016) 666.
- [12] T. Tago, Y. Okubo, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, Appl. Catal. A: Gen. 290 (2005) 54.
- [13] T. Masuda, Y. Fujikata, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Appl. Catal. A: Gen. 165 (1997) 57.
- [14] T. Tago, K. Iwakai, K. Morita, K. Tanaka, T. Masuda, Catal. Today 105 (2005) 662.
- [15] T. Tago, M. Sakamoto, K. Iwakai, H. Nishihara, S. R. Mukai, T. Tanaka, T. Masuda, J. Chem. Eng. Jpn. 42 (2009) 162.
- [16] T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S. R. Mukai, K. Hashimoto, T. Tanaka, T. Funabiki, Micropor. Mesopor. Mater. 48 (2001) 239.
- [17] Y. M. Fang, H. Q. Hu, Catal. Comm. 7 (2006) 264.
- [18] D. Fraenkel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, J. Catal. 101 (1986) 273.
- [19] R. Millini, F. Frigerio, G. Bellussi, C. Perego, U. Romano, J. Catal. 217 (2003) 298.

第2章 常圧雰囲気下におけるゼオライト触媒を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

第2章 常圧雰囲気下におけるゼオライト触媒を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

第3章

結晶サイズを制御した 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

3.1. 緒言

第2章では、形状選択的触媒反応のモデル反応として、ゼオライト触媒を用いた 2-MN のメチル化反応を採り上げた。ゼオライトの骨格構造を検討した結果、MFI 型および MTW 型ゼオライトは本反応に対して形状選択性を有することがわかった。また、拡散の観点から MTW 型ゼオライトが有利であり、2-MN のメチル化反応に適した触媒と考えられた。一方、本反応を常圧条件(気相)で実施した場合、ゼオライトのポスト処理の有無に依らずコークが容易に析出し、反応初期における触媒劣化が著しい。そのため、ゼオライトの特性(結晶サイズ、酸特性)が反応に及ぼす影響を検討する為にはコーク析出を抑制可能な反応場の構築が必要である。当研究室では、酸化鉄触媒による重質油の軽質化の反応場を高压条件とすることでコーク析出の抑制に成功している[1]。また、圧力の増大に伴い、バルク中における分子量の大きな有機物の分散性が向上する為、重合(コーク生成)反応の抑制が可能であることが知られている[2]。従って、高压反応場を利用することで反応物/生成物の重合が抑制可能と考えられ、MTW 型ゼオライトを用いた 2-MN のメチル化を超臨界相で行った。一方、1.2.1 で述べたようにゼオライトの結晶サイズは触媒活性に与える影響は大きい。ゼオライト細孔内において分子が受ける拡散抵抗は結晶サイズ(拡散距離)を小さくすることで、軽減されることから[3-6]、結晶サイズを小さくすることは触媒活性の向上に有効な手法と考えられる。従って、結晶サイズの異なる MTW 型ゼオライト[7]を触媒に用い、その影響について検討した。

3.2. 実験方法

3.2.1. マクロサイズ MTW 型ゼオライトの調製

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, アルカリ源および鉍化剤として水酸化ナトリウムを用いた. OSDA には, 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)[7]. これらの原料を含んだ水溶液の組成(mol 比)は $\text{Na}_2\text{O} : \text{MTEACl} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 60 : 100 : 0.5 : 5555$ であり, 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, 144 h の条件下で水熱合成を行った.

3.2.2. ナノサイズ MTW 型ゼオライトの調製

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, アルカリ源および鉍化剤として水酸化ナトリウムを用いた. OSDA には TEABr を用いた[7]. これらの原料を含んだ水溶液の組成(mol 比)は $\text{Na}_2\text{O} : \text{TEABr} : \text{SiO}_2 : \text{T}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 60 : 100 : 0.5 : 5555$ であり, 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, 144 h の条件下で水熱合成を行った.

上記の手順(3.2.1-3.2.2)で得られた水熱合成後の水溶液に 2-プロパノールを加え攪拌し, 遠心分離することで, 得られた生成物を洗浄, 回収した. 得られた生成物は乾燥機を用いて 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 および吸着した炭化水素化合物を除去する為に, マッフル炉内で 823 K, 12 h の条件で空気焼成した. 酸点上の Na^+ イオンを NH_4^+ イオンにイオン交換する為, 空気焼成後得られた白色粉末を 10%硝酸アンモニウム水溶液を用いて 343 K, 9 h の条件で処理した.

得られた生成物の構造解析は X 線回折(XRD ; Ultima IV)を用いた. 得られた生成物の形態観察には走査型電子顕微鏡(FE-SEM ; JEOL JSM-6500F)を用いた. また 77 K での窒素吸脱着(BELSORP mini Microtrac BEL)より表面積と細孔容積を求めた. 生成物中の元素分析には蛍光 X 線回折(XRF ; Rigaku Supermini 200)を用いた. 酸量の測定は *ac*- NH_3 -TPD 法[8]を用いた.

3.2.3. 反応実験方法

2-MN のメチル化は Fig. 3.1 に示す回分式反応器(容積: $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3$)を用いて行った. 反応前に触媒を活性化する為に, 空気流通下 823 K の下 1 h 焼成した.

$2.82 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ の 2-MN とメタノールの混合溶液(2-MN/CH₃OH = 0.1 (mol 比))および $5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ の MTW 型ゼオライトを反応器に封入し, 反応器内の空気を窒素で置換した. その後, 反応温度(523-583 K)まで昇温後, 90-270 分反応を行った. 反応圧力は, 原料と触媒重量の比を維持したまま, 封入量を変えることで制御した. 濾過分離により得た反応後の液は, ガスクロマトグラフィー(GC-FID; Shimadzu GC-2010)により分析した. ゼオライト触媒上に析出したコーク量は熱重量分析計(TG; Shimadzu, Co., Ltd.)を用いて測定した.

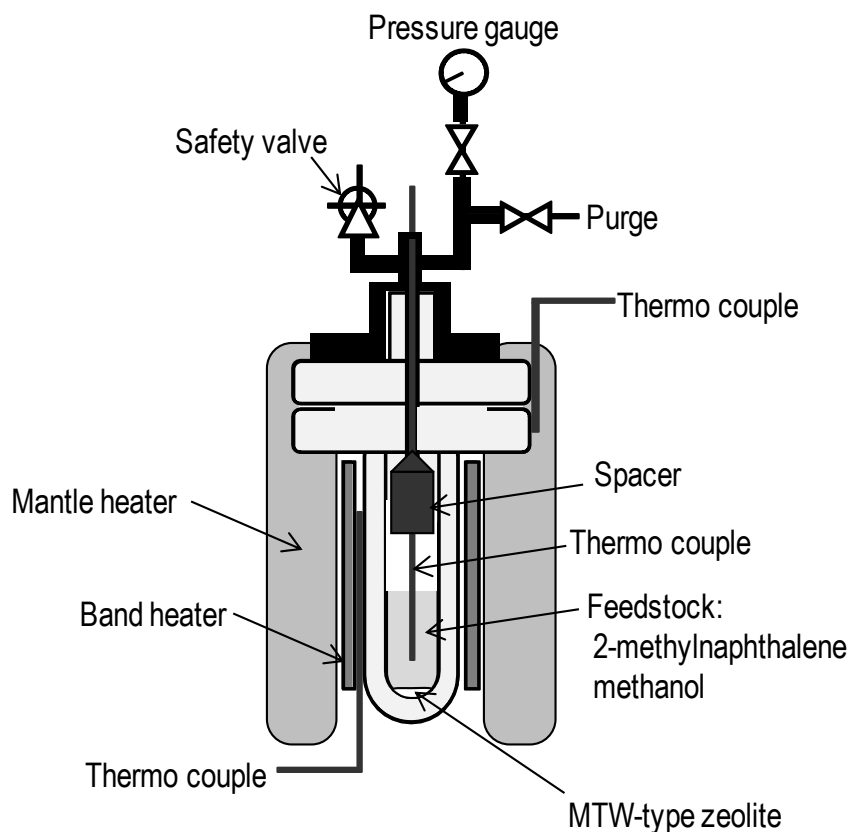


Fig. 3.1. Experimental setup of the batch-type reactor

3.3. 結果と考察

3.3.1. 合成した MTW 型ゼオライトの特性評価

2-MN のメチル化について結晶サイズの影響について検討する為、結晶サイズの異なる MTW 型ゼオライト($\text{Si/Al} = 100$)を合成した。合成したサンプルについて、XRD パターンと SEM 像を Fig. 3.2 と Fig. 3.3 にそれぞれ示す。XRD パターンから得られたサンプルはいずれも MTW 型ゼオライトに起因するピークを示しており、シェラー式[9]から算出した結晶サイズは 2940 nm および 76 nm であった。SEM 像からマクロサイズおよびナノサイズ MTW 型ゼオライトの結晶サイズはそれぞれ 1000-4000 nm および 50-100 nm であった。従って、ナノサイズ MTW 型ゼオライトは 50-100 nm の粒子が凝集し、700 nm 程度の二次粒子を形成していると考えられる。Fig. 3.4 にマクロおよびナノサイズ MTW 型ゼオライトの ac-NH_3 -TPD プロファイルを示す。結晶サイズに依らず 600 K 以上において、強酸点からの NH_3 の脱離に由来するピークが確認された。プロファイル中の 600 K 以上の面積を計算することで、強酸点を算出した(Table 3.1)。また、Table 3.1 には、窒素吸着等温線から求めた BET 表面積(BET 法)、外表面積(t 法)および XRF 測定によって得られた実測の Si/Al 比を併せて示す。Table 3.1 より、酸量、BET 表面積およびマイクロ孔容積は結晶サイズに依らず同程度である。一方、マクロサイズおよびナノサイズ MTW 型ゼオライトの外表面積はそれぞれ $8.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。以上より、得られたサンプルは、結晶サイズに依らずほぼ同一の特性を有することを確認し、2-MN のメチル化反応に用いた。

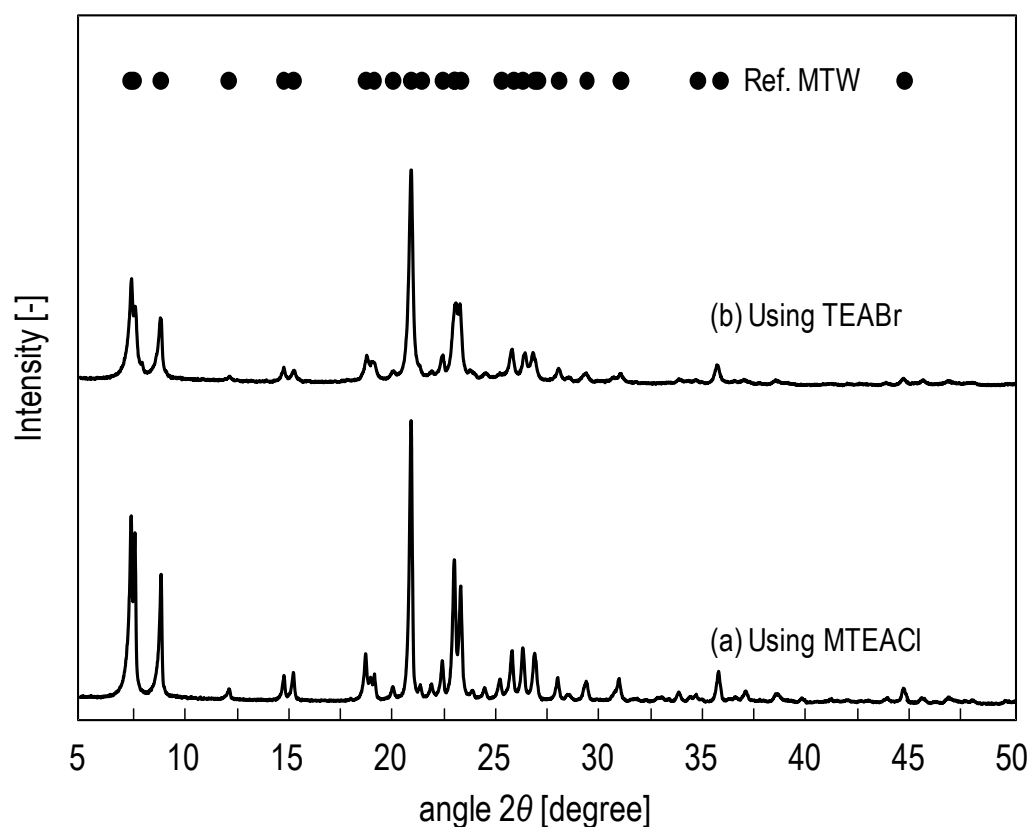


Fig. 3.2. X-ray diffraction patterns of samples obtained using (a) MTEACl and (b) TEABr as OSDA molecule

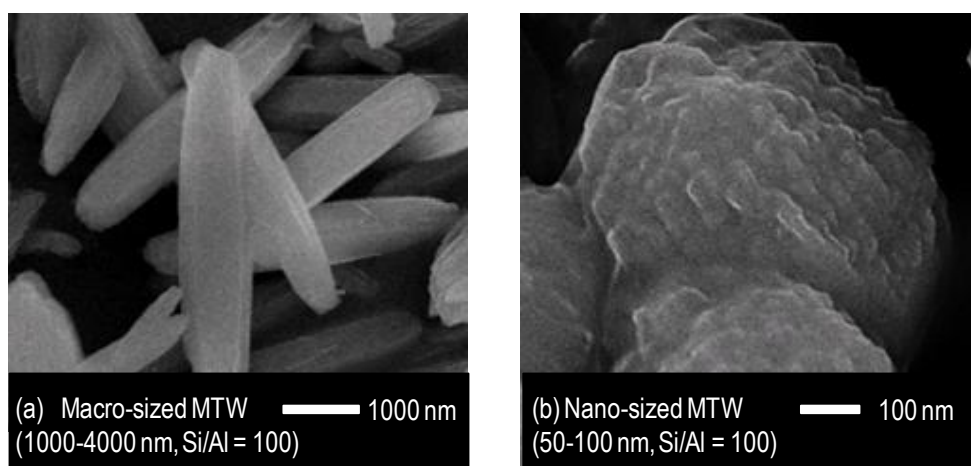


Fig. 3.3. FE-SEM micrographs of samples using (a) MTEACl and (b) TEABr as OSDA molecule

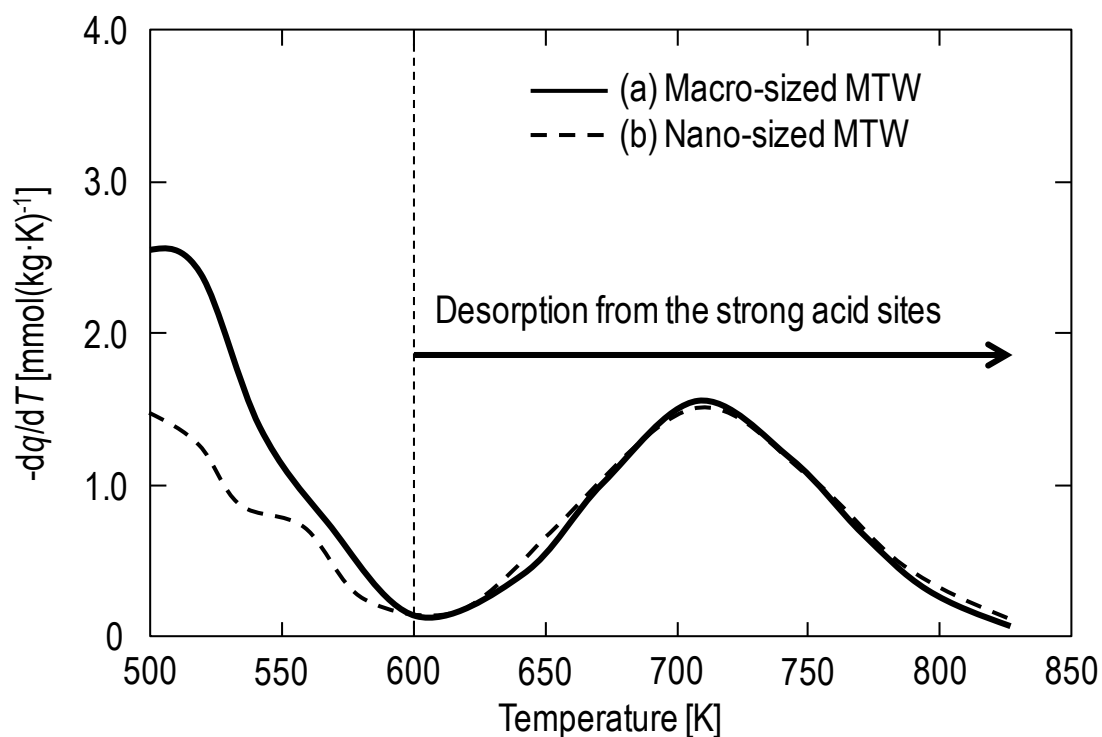


Fig. 3.4. *ac*-NH₃-TPD profiles of (a) macro- and (b) nano-sized MTW-type zeolite

Table 3.1. Micropore volumes, BET and external surface areas, Si/Al ratios, amount of acid sites of MTW-type zeolites. V_m : micropore volume by *t*-plot method; S_{BET} : BET surface area by the BET method; S_{EXT} : external surface area by the *t*-plot method.

Zeolite	V_m [cm ³ g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{EXT} [m ² g ⁻¹]	Si/Al ratio [-]	Amount of acid sites [mol kg ⁻¹]
Macro-sized MTW	0.13	300	8.0	104	0.15
Nano-sized MTW	0.13	310	45	107	0.15

3.3.2. 反応圧力が触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響

反応圧力が 2-MN 転化率、生成物選択率、コーク析出量に及ぼす影響を検討する為に、反応温度 573 K, 反応圧力 2.9 および 25.0 MPa の条件下でナノサイズ MTW 型ゼオライト (Si/Al = 100) を用いた 2-MN のメチル化反応を行った。また、メタノールの臨界温度は 512.6 K, 臨界圧力は 8.1 MPa であることが知られている[10]。そのため、反応温度 573 K における反応相は反応圧力 2.9 MPa では気相、25.0 MPa では超臨界相と推察される。Fig. 3.5 に反応後の 2-MN 転化率及び生成物選択率を示す。

反応圧力の増大に伴い、2-MN 転化率は向上し、MTW 型ゼオライトの細孔径よりも大きな分子径を有する α,α -DMN の生成は抑制された。さらに、反応圧力 2.9 および 25.0 MPa におけるコーク析出量は、それぞれ 13.0 および 0.5 wt% であった。反応圧力 2.9 MPa (気相) では、炭化水素化合物の揮発性は低い。その為、外表面上における反応物や生成物の滞留時間は長くなり、生成した DMN の α,α -DMN への異性化反応ならびにコーク生成が容易に進行したと考えられる。一方、圧力の増大に伴い、有機物のメタノールへの溶解度が向上することが知られている[11]。この為、反応圧力 25 MPa (超臨界) では、外表面上での DMN の滞留時間は短くなり、 α,α -DMN への異性化の進行が抑制されたと考えられる。さらに、

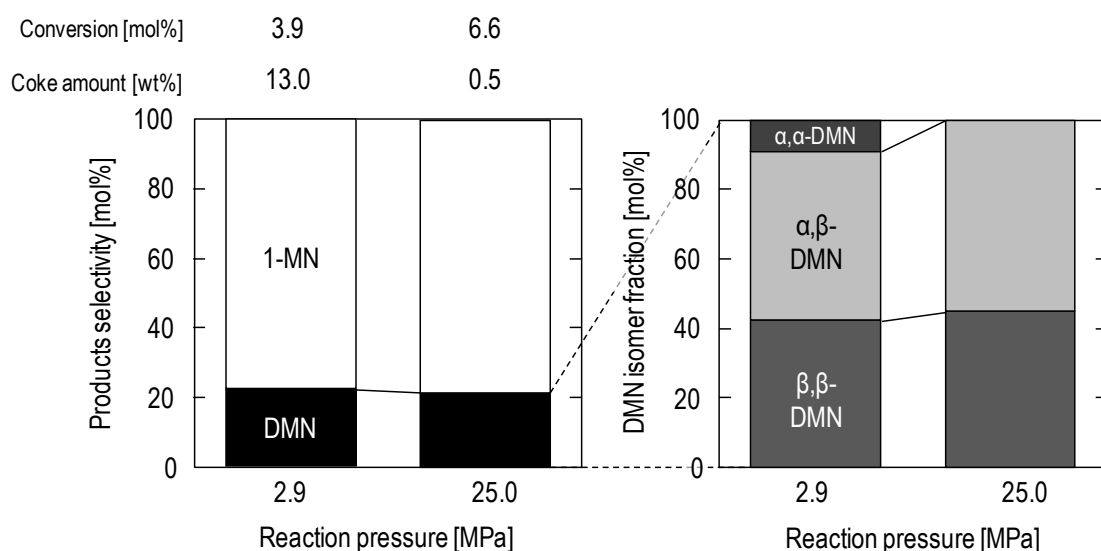


Fig. 3.5. Effect of reaction pressure on 2-MN conversion and product selectivity over nano-sized MTW-type zeolite

Reaction conditions: $T = 573$ K, pressure = 2.9-25.0 MPa, time = 0-90 min

反応物および生成物の重合反応の抑制により、コーク析出が抑制されたと考えられる。従って、高圧反応場の利用は、触媒劣化の要因となるコーク析出の抑制に有効な手法であることが明らかになった。

3.3.3. 反応温度と反応時間が 2-MN 転化率と生成物選択率に及ぼす影響

3.3.2.より、高圧反応場の利用は 2-MN のメチル化におけるコーク析出の抑制に有効であることを見出し、速度解析が可能となることが示唆された。次に、異なる反応温度と反応時間の影響について検討した。

各反応温度(523-583 K)の反応時間 90 分における 2-MN のメチル化の 2-MN 転化率と生成物選択率、および DMN 組成を Fig. 3.6 に示す。これらの反応実験にはナノサイズ MTW 型ゼオライト(Si/Al = 100)を使用した。生成物は 2-MN のメチル化生成物である DMN(β,β -DMN, α,β -DMN)と 2-MN の異性体である 1-MN であった。一方、3.3.2.で述べたように MTW 型ゼオライトの細孔径よりも大きな分子径を有する α,α -DMN の生成は確認されなかった。反応温度が高い程、生成物収率は高い結果となった。特に、反応温度 583 K において、最も高い DMN 収率を示した。 β,β -DMN 組成は反応温度に依らず、40 mol%以上であり形状選択性を発現していることが確認された。

次に、反応温度 583 K、各反応時間(90-270 分)における 2-MN のメチル化の 2-MN 転化率と生成物選択率、DMN 組成を Fig. 3.7 に示す。反応時間を延ばした場合でも、生成物は DMN(β,β -DMN, α,β -DMN)と 1-MN であることが確認された。また、反応時間の増加に伴い、2-MN 転化率は向上した。また、反応時間 270 分後のコーク析出量は 1.1 wt%であり、生成物選択率および DMN 組成に変化が見られないことから、触媒劣化の影響は無視小と考えられる。

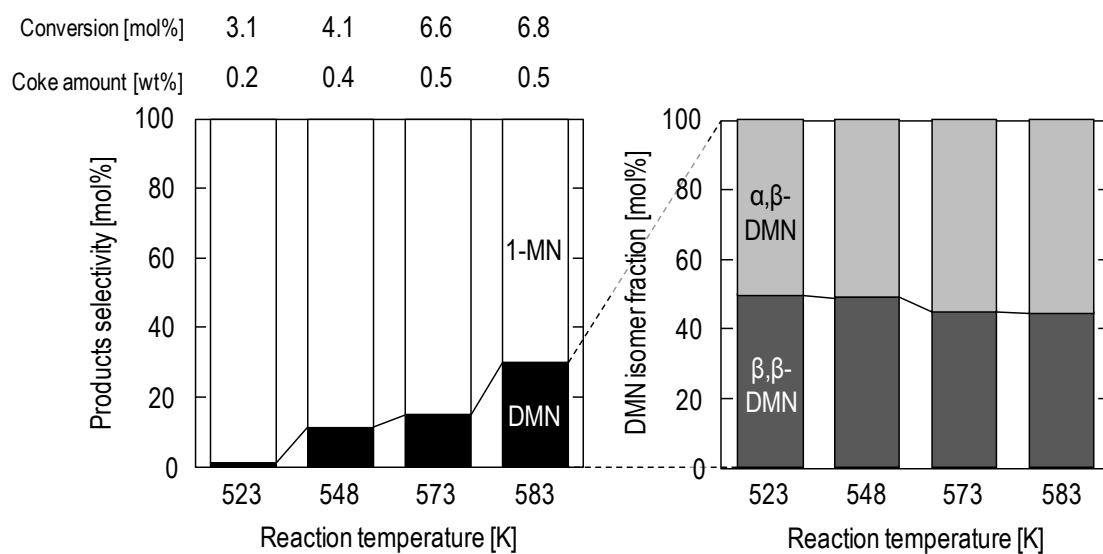


Fig. 3.6. Effect of reaction temperature on 2-MN conversion and product selectivity over nano-sized MTW-type zeolite

Reaction conditions: $T = 523\text{--}583$ K, pressure = 25.0 MPa, time = 0-90 min

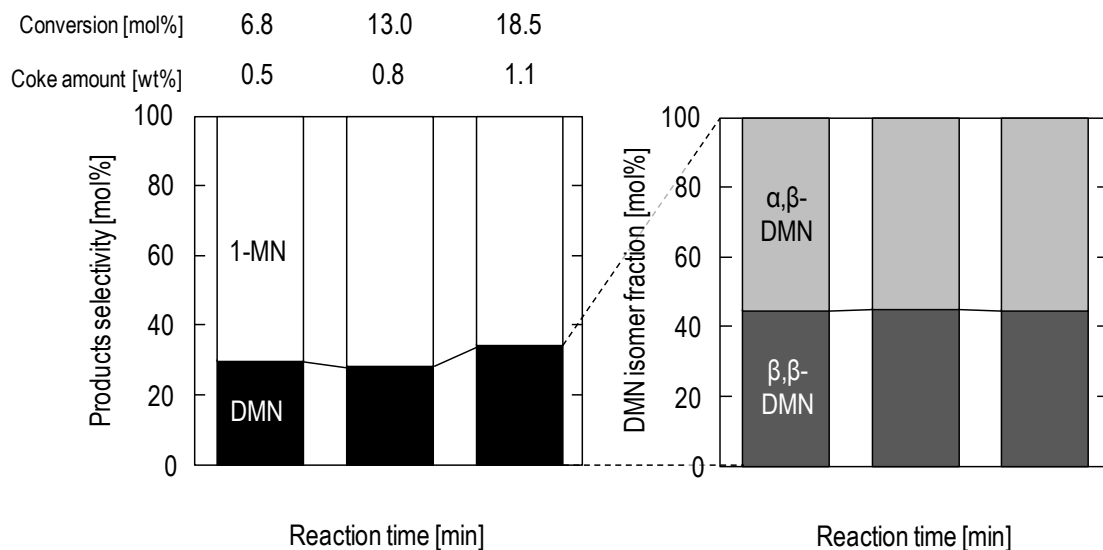


Fig. 3.7. Effect of reaction time on 2-MN conversion and product selectivity over nano-sized MTW-type zeolite

Reaction conditions: $T = 583$ K, pressure = 25.0 MPa, time = 0-270 min

3.3.4. 結晶サイズが触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響

MTW 型ゼオライトの結晶サイズが 2-MN 転化率，生成物選択率に及ぼす影響を検討する為に，反応温度 583 K，反応圧力 25.0 MPa，反応時間 270 分の条件下でマクロサイズ(Si/Al = 100，結晶サイズ：2940 nm)およびナノサイズ MTW 型ゼオライト(Si/Al = 100，結晶サイズ：76 nm)を用いた 2-MN のメチル化反応を行った．反応温度 573K，反応時間 270 分における 2-MN 転化率，生成物選択率および DMN 組成を Fig. 3.8 に示す．マクロサイズ MTW 型ゼオライトと比較して，ナノサイズ MTW 型ゼオライトは高い 2-MN 転化率および DMN 選択率を示した．これは，結晶の微小化により，外表面積の増加(Table 3.1)および MTW 型ゼオライト細孔内における反応物/生成物の拡散抵抗の低減によるものと考えられる．一方，DMN 異性体は結晶サイズに依らず同程度の値を示した．

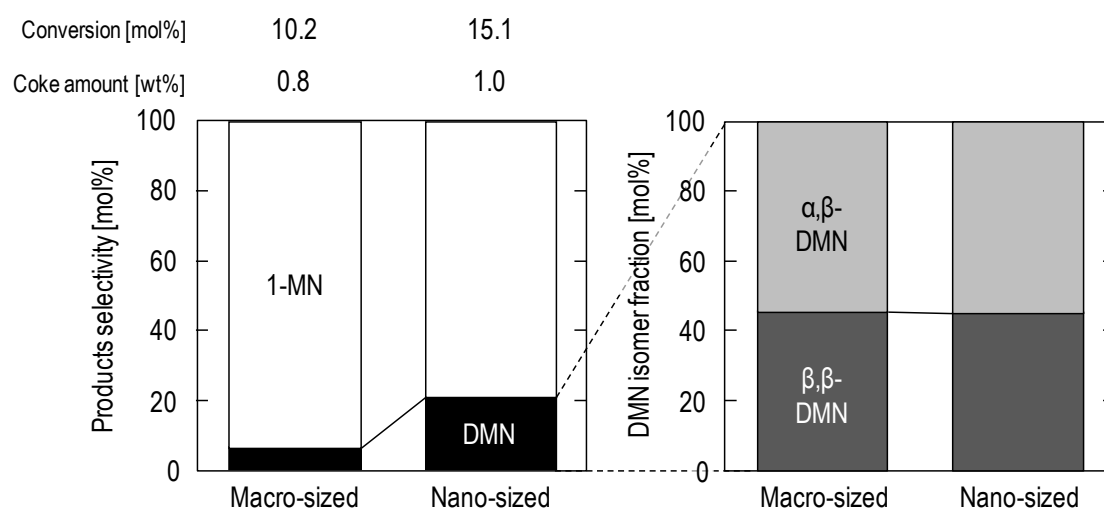


Fig. 3.8. Effect of the crystal size of MTW-type zeolite on 2-MN conversion and product selectivity

Reaction conditions: $T = 583$ K, pressure = 25.0 MPa, time = 0-270 min

3.3.5. 1-MN のメチル化反応

MTW 型ゼオライトによる 2-MN のメチル化において、結晶サイズを小さくすることで 2-MN 転化率と DMN 選択率が向上することが明らかとなった。一方、結晶サイズに依らず原料である 2-MN の異性体である 1-MN の生成が確認された(Fig. 3.8)。副生成物である 1-MN の生成が確認された(Fig. 3.8)。副生成物である 1-MN のメチル化により、DMN が生成することが考えられる。従って、2-MN のメチル化の反応経路における 1-MN の寄与を考慮する必要がある。そこで、ナノサイズ MTW 型ゼオライト(Si/Al = 100)を用いた 1-MN のメチル化反応を行った。反応温度 573 K, 反応圧力 25 MPa, 反応時間 90 分における反応結果を Fig. 3.9 に示す。また、同操作条件において得られた 2-MN のメチル化の結果を併せて示す。

1-MN 転化率は 0.7 mol%であり、2-MN を原料に用いた場合の転化率(6.6 mol%)よりも著しく低い値を示した。また、生成物の約 90 mol%は 1-MN の異性化により生成する 2-MN であった。MTW 型ゼオライト細孔内における 1-MN が受ける拡散抵抗は 2-MN よりも 5 倍以上大きい[12]。従って、細孔内における 1-MN の拡散は難しい為、外表面上で 1-MN の異性化により微量の 2-MN が生成したと考えられる。さらに、DMN 組成は 2-MN のメチル化の場合と同程度であり、 α,α -DMN の生成は確認されなかったことから、外表面上における 1-MN のメチル化は無視小であると推測される。また、 α 位にメチル基を有する DMN の細孔内拡散は 1-MN よりも困難であるので[12]、 α,β -DMN は外表面上における β,β -DMN の異性化により生成したと考えられる。以上より、2-MN のメチル化の反応経路は Fig. 3.10 のように推測され、この反応経路に基づき第 5 章において速度解析を行った。

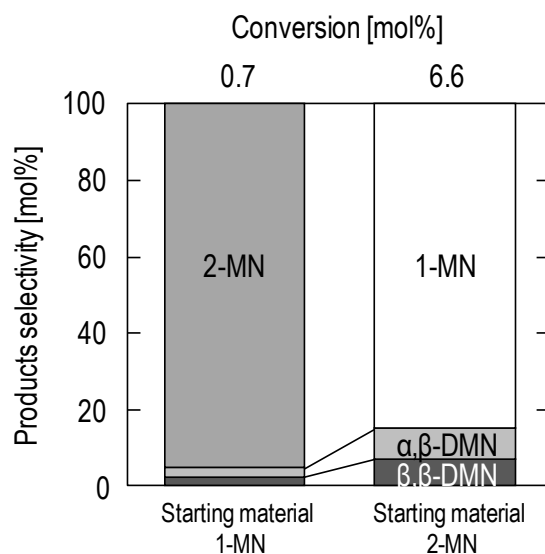


Fig. 3.9. Methylation of 1-MN over nano-sized MTW-type zeolite

Reaction conditions: 1-MN/CH₃OH = 2-MN/CH₃OH = 0.1 (molar ratio), $T = 573$ K, pressure = 25.0 MPa, time = 0-90 min

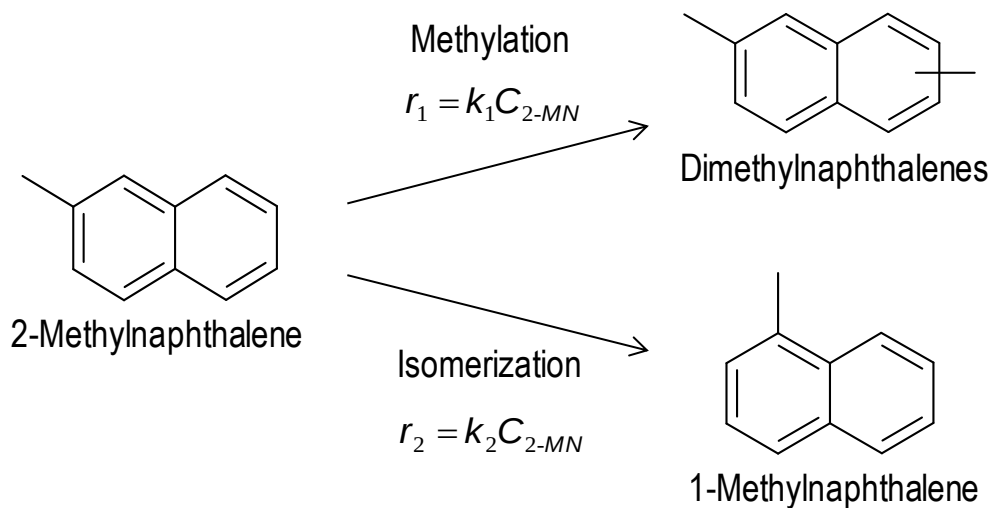


Fig. 3.10. Reaction route of 2-MN over MTW-type zeolite

3.4. 結言

本章では高圧反応場を利用した MTW 型ゼオライトによる 2-メチルナフタレンのメチル化を実施した。反応圧力の増大に伴い、2-メチルナフタレン転化率は向上し、ゼオライト外表面に吸着した反応物あるいは生成物のメタノール溶媒中への溶解性が向上したことで、コーク析出は抑制された。本章で取り扱った反応条件(反応温度 523-583 K, 反応時間 270 分)でこの効果は実証された。このように高圧反応場を利用することで形状選択的触媒反応において特に顕著であり、触媒劣化要因であるコーク析出を抑制することに成功した。一方、ゼオライト触媒を反応に用いる上で問題となる拡散抵抗を低減する方法として MTW 型ゼオライト結晶の微小化を提案した。微小化されたゼオライト細孔内では、分子が受ける拡散抵抗が低減される為、2-メチルナフタレン転化率及びジメチルナフタレン選択率は向上した。これより、ナノサイズゼオライトはその形状選択性を維持したまま、従来よりも高い触媒活性を有する優れた触媒であり、ゼオライト結晶の微小化は形状選択的反応において有効な手法であることがわかった。

3.5. 引用文献

- [1] H. Kondoh, T. Kitaguchi, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, J. Jpn. Inst. Energy. 94 (2015) 67.
- [2] M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y. Saotome, S. Sato, T. Takanohashi, J. of Supercritical Fluids 55 (2010) 223.
- [3] L. Tosheva, V. P. Valtchev, Chem. Mater. 7 (2005) 2494.
- [4] S. C. Larsen, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 18464.
- [5] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, Micropor. Mesopor. Mater. 145 (2011) 165.
- [6] H. Konno, T. Okamura, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, J. Jpn. Petrol. Inst. 55 (4) (2012) 267.
- [7] T. Taniguchi, Y. Nakasaka, K. Yoneta, T. Tago, T. Masuda, Catal. Lett. 146 (2016) 666.
- [8] T. Masuda, Y. Fujikata, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Appl. Catal. Gen: A 165 (1997) 57.
- [9] K. T. G. Carvalho, E. A. U. Gonzalez, Catalysis Today 243 (2015) 92.
- [10] M. Kashif, R. Insyani, J. Lee, M. Yi, J. W. Lee, J. Kim, Fuel 182 (2016) 650.
- [11] F. Hassan, B. A. Duri, J. Wood, Chem. Eng. J. 207-208 (2012) 133.
- [12] R. Millini, F. Frigerio, G. Bellussi, C. Perego, P. Pollesel, U. Romano, J. Catal. 217 (2003) 298.

第 3 章 結晶サイズを制御した 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

第3章 結晶サイズを制御した 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

第4章

MTW 型アルミノシリケートおよびフェリシリケートによる 2-メチルナフタレンのメチル化反応

4.1. 緒言

第2章でも述べたように、形状選択的反応ではまずゼオライトの細孔径と分子径が近いことで選択率が向上することが明らかとなった。しかし、これはゼオライト細孔内における拡散の観点から転化率は低下する為、転化率と選択率がトレードオフの関係にある。また、従来の常圧雰囲気下ではコーク析出による触媒劣化が著しいこと。そこで、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を超臨界相で行うことで触媒劣化要因であるコーク生成の抑制に成功した。さらに、ゼオライト結晶の微小化は、細孔内において分子が受ける拡散抵抗の影響を低減する有効な手段であることが示唆された[1]。一方、ゼオライト骨格内の Al を他のヘテロ原子種で同型置換することで得られるメタロシリケート(metallosilicate)はゼオライトの酸特性を制御する手法である[2-5]。特に、本稿で採り上げている 2-MN のメチル化反応においては、MFI 型ゼオライト骨格内の Al の代わりに Fe 種を導入した MFI 型フェリシリケート(ferrisilicate)は、生成物中における β,β -DMN を高選択的に合成可能な触媒として知られている。

本章ではゼオライト活性点上での反応性に着目し、酸量とゼオライト骨格内に導入されたヘテロ原子種の違いが 2-MN の触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響について検討した。これらの影響を検討する為、水熱合成法により合成した Si/Al 比の異なるナノサイズ MTW 型アルミノシリケート(Si/Al = 50, 100, 200)とナノサイズ MTW 型フェリシリケート(Si/Fe = 100)を触媒に用いた超臨界相での 2-メチルナフタレンのメチル化反応を実施した。

4.2. 実験方法

4.2.1. ナノサイズ MTW 型ゼオライトの合成

MTW 型ゼオライトは、水熱合成法[6]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、アルカリ源および鉱化剤として水酸化ナトリウムを用いた。OSDA として TEABr を用いた。これらの原料を含んだ水溶液の組成(mol 比)は $\text{Na}_2\text{O} : \text{TEABr} : \text{SiO}_2 : \text{T}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 60 : 100 : x : 5555$ ($x = 0.25 - 1.0$) であり、2 h エージングを行った。その後、オートクレーブに移し、423 K, 144 h 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 および吸着した炭化水素化合物を除去する為に、マッフル炉内で 823 K, 12 h の条件で空気焼成した。酸点上の Na^+ イオンを NH_4^+ イオンにイオン交換する為、空気焼成後得られた白色粉末を 10%硝酸アンモニウム水溶液を用いて 343 K, 9 h の条件で処理した。

得られた試料の構造解析には、X 線回折 (XRD ; Ultima IV, Rigaku Co. Ltd.) を用いた。試料の表面積、外表面積および細孔容積は、77 K での窒素吸脱着測定 (BELSORP mini BEL Japan) によって得られた窒素吸着等温線より算出した。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。酸特性の測定には、*ac*- NH_3 -TPD 法[7]を用いた。

4.2.2. 反応実験方法

2-MN のメチル化は第3章と同様に回分式反応器(Fig. 3.1 参照)を用いて行った。反応前に触媒を活性化する為に、空気流通下 823 K の下 1 h 焼成した。

$2.82 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ の 2-MN とメタノールの混合溶液(2-MN/ $\text{CH}_3\text{OH} = 0.1$ (mol 比))および $5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ の MTW 型ゼオライトを反応器に封入し、反応器内の空気を窒素で置換した。その後、反応温度(523-583 K)まで昇温後、90-270 分反応を行った。濾過分離により得た反応後の液は、

ガスクロマトグラフィー(GC-FID ; Shimadzu GC-2010)により分析した。ゼオライト触媒上に析出したコーク量は熱重量分析計(TGA ; Shimadzu, Co., Ltd.)を用いて測定した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. 合成した MTW 型ゼオライトの特性評価

酸量と酸強度の異なる MTW 型ゼオライトを用いた 2-MN のメチル化を実施する為、MTW 型ゼオライト骨格内に Al あるいは Fe を含有した MTW 型アルミノシリケート(以降、Al-MTW と表記)およびフェリシリケート(以降、Fe-MTW と表記)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. 4.1 および Fig. 4.2 にそれぞれ示す。XRD パターン(Fig. 4.1)から合成した試料は全て MTW 型ゼオライトに起因するピークパターンを示した。また、得られた XRD パターンからシェラー式[8]を用いて算出した結晶径はいずれも 60-80 nm 程度であった。これより、SEM 像(Fig. 4.2)で確認される 1 μm 程の結晶は、50-100 nm 程の粒子の凝集した結晶であることが考えられる。

Fig. 4.3に Fe 種を導入して得られたサンプルおよび SiO_2 と Fe_2O_3 を物理混合したサンプル [6]の UV-vis スペクトルを示す。Fe 種の吸収ピークスペクトルはその原子状態により変化することが知られている[9]。300 nm 以下の範囲で観測されるピーク波長は単独で存在する Fe^{3+} に由来し、300-450 nm の範囲では Fe のクラスター、および 450 nm 以上の範囲では酸化鉄の凝集体にそれぞれ由来する[9]。Fig. 4.3 より、得られたサンプルの UV-vis スペクトルは、300 nm 以下の範囲でのみ吸収ピークスペクトルが観測され、450 nm 以上の範囲でのピークは観測されなかった。従って、得られたサンプルには、酸化鉄の凝集体は含まれておらず、孤立 Fe^{3+} として分散していることが確認された。

Table 4.1 に窒素吸着等温線より求めたマイクロ孔容積(V_m)、BET 表面積(S_{BET})および外表面積(S_{EXT})、XRF 測定により得られた実測の Si/T(T = Al or Fe)比を示す。得られたゼオライトは、導入原子種に依らず、300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 前後の BET 表面積を有しており、既報[10-11]の MTW 型ゼオライトが有するマイクロ孔容積及び BET 表面積と同程度であることが確認された。また、XRF 測定により実測した各サンプルの 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。

Fig. 4.4 に Al-MTW および Fe-MTW の *ac*-NH₃-TPD プロファイルを示す. Al-MTW および Fe-MTW はそれぞれ 600 K 以上および 550K 以上に強酸点からの NH₃ 脱離に由来するピークが観測され, 各サンプルの骨格内に Al および Fe が導入されたことが確認された. また, 強酸点からの NH₃ 脱離温度以下に観測されるピークは, 弱酸点あるいはゼオライト表面上に物理吸着した NH₃ の脱離に由来すると考えられる. 一方, 既報[6]と同様に骨格中に Fe 原子を導入することで NH₃ 脱離ピーク位置は Al を導入した場合よりも低温側にシフトしていることが確認された. さらに, 強酸点に由来するピーク面積から酸量を算出した(Table 4.1). Si/Al 比の増大に伴い, Al-MTW の酸量は減少した. また, Al-MTW(Si/Al = 100)の酸量は Fe-MTW (Si/Fe = 100)の酸量と同程度であり, 導入原子種に依らず XRF 測定により算出した実測 Si/T 比と同程度の値であることを確認した.

以上より, 酸量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され, これらの触媒を用いた 2-MN のメチル化反応を実施した.

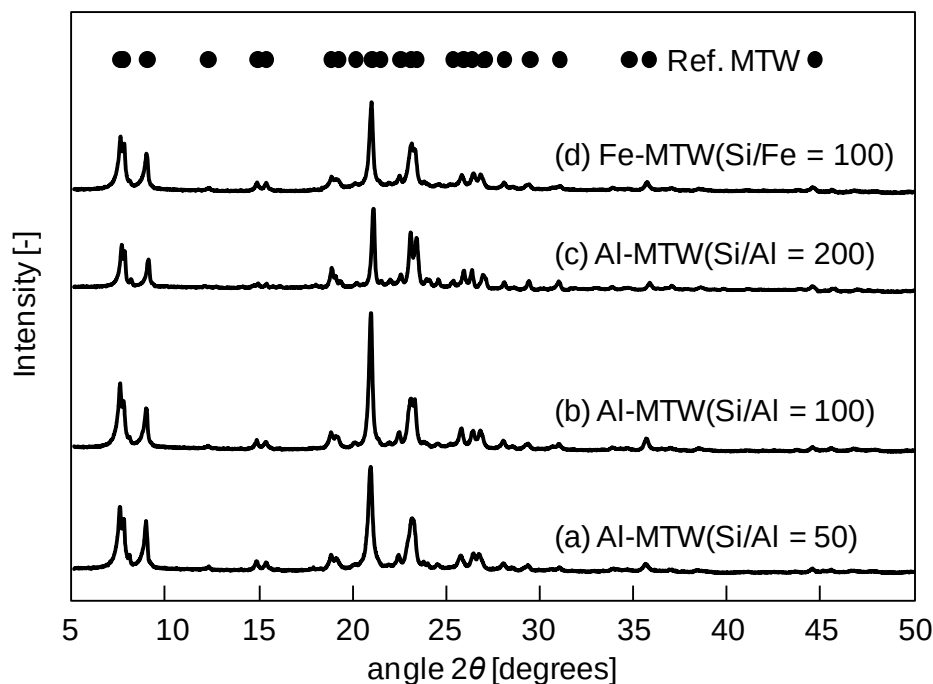


Fig. 4.1. X-ray diffraction patterns of samples; (a) Al-MTW (Si/Al = 50), (b) Al-MTW (Si/Al = 100), (c) Al-MTW (Si/Al = 200) and (d) Fe-MTW (Si/Fe = 100)

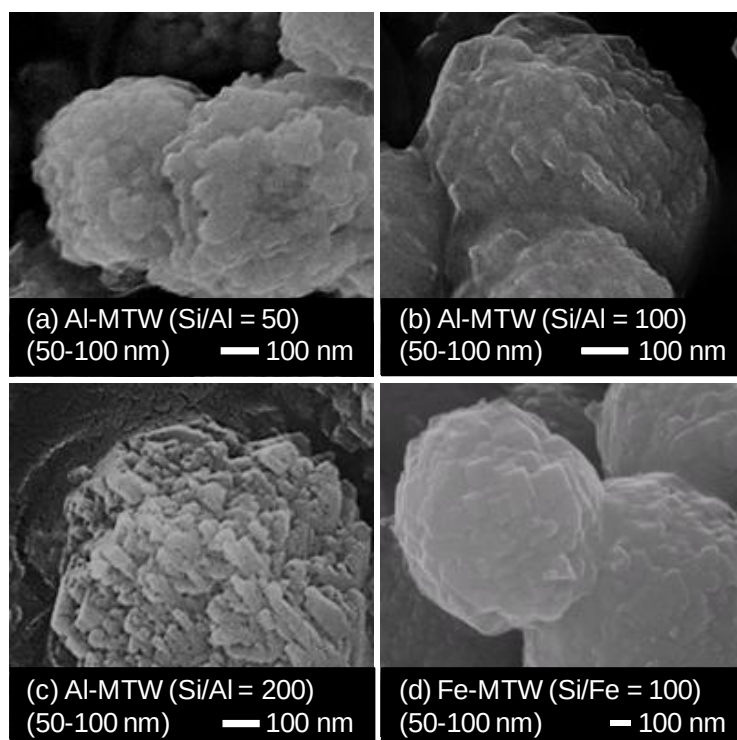


Fig. 4.2. FE-SEM micrographs of samples; (a) Al-MTW (Si/Al = 50), (b) Al-MTW (Si/Al = 100), (c) Al-MTW (Si/Al = 200) and (d) Fe-MTW (Si/Fe = 100)

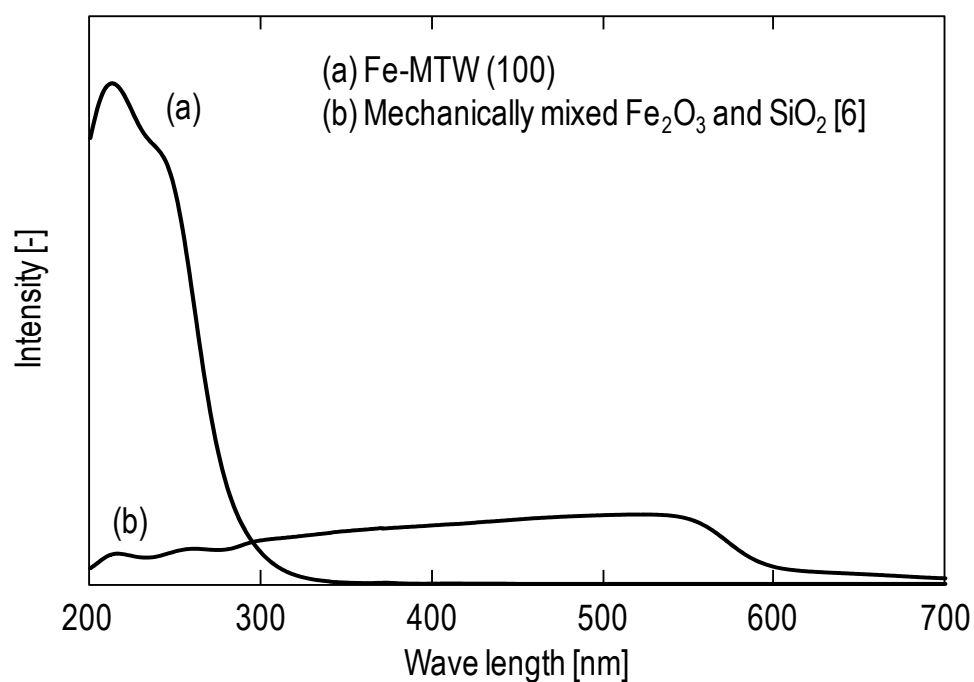


Fig. 4.3. UV-vis spectrum of Fe-MTW (Si/Fe = 100) and mechanically mixed Fe_2O_3 and SiO_2 [6]

Table 4.1. Micropore volumes, BET and external surface areas, Si/T ratios, amount of acid sites of samples. V_m : micropore volumes by the t -plot method; S_{BET} : BET surface areas by the BET method; S_{EXT} : external surface areas by the t -plot method.

Sample	V_m [cm ³ g ⁻¹]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{EXT} [m ² g ⁻¹]	Si/T ratios [-]	Amount of acid sites [mol kg ⁻¹]
Al-MTW (50)	0.13	340	40	56	0.28
Al-MTW (100)	0.13	310	45	107	0.15
Al-MTW (200)	0.11	290	30	233	0.07
Fe-MTW (100)	0.13	300	40	102	0.15

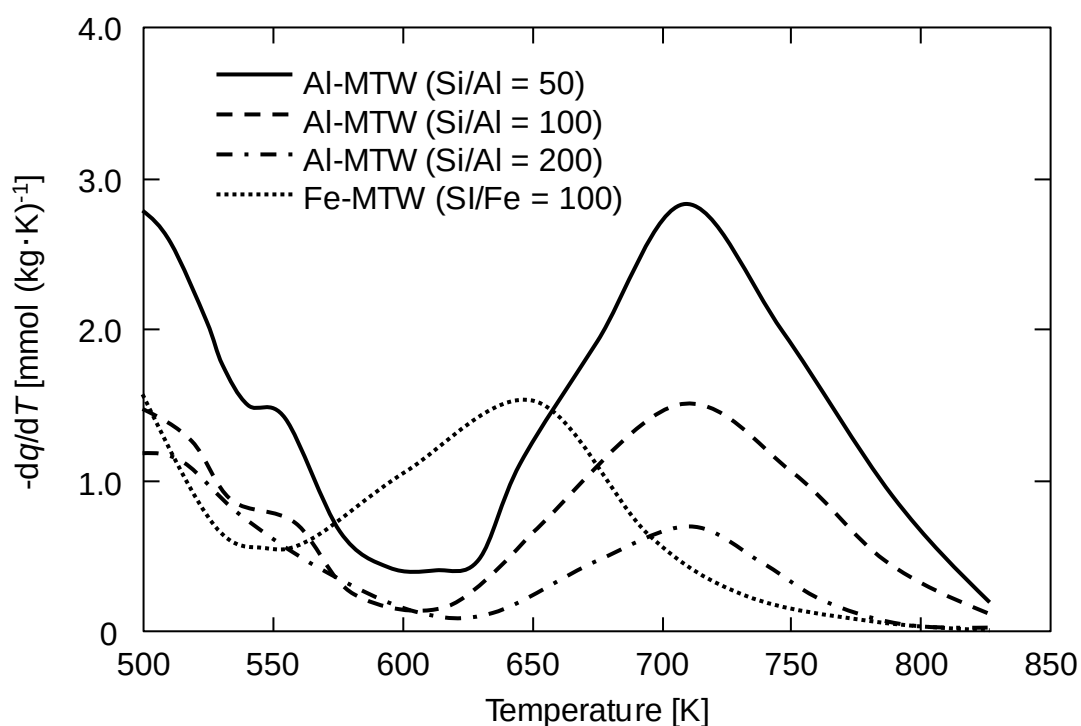


Fig. 4.4. *ac*-NH₃-TPD profiles of Al- (Si/Al = 50, 100 and 200) and Fe-MTW (Si/Fe = 100)

4.3.2. 酸量が触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響

2-MN のメチル化において、MTW 型ゼオライトの酸量が生成物収率、DMN 組成およびコーク析出量に及ぼす影響を検討する為、酸量(Si/Al 比)の異なる Al-MTW(Si/Al = 50, 100, 200)を用いて 2-MN のメチル化を実施した。Fig. 4.5 (a)に反応温度 583 K, 反応時間 270 分, 反応圧力 25 MPa の条件で実施した際の DMN および 1-MN 収率を示す。本反応では、DMN のメチル化により生成するトリメチルナフタレンは得られなかった。Al-MTW の酸量の増大に伴い、2-MN のメチル化により生成する DMN および 2-MN の異性化により生成する 1-MN 収率は共に向上した。Fig. 4.5 (b)に DMN 異性体組成を示す。2-MN のメチル化により β,β -DMN と α,β -DMN の生成が確認された。しかし、1-MN のメチル化あるいは他の DMN の異性化により生成する α,α -DMN は Si/Al 比に依らず確認されなかった。 β,β -DMN 組成は酸量に依らず 40 mol%以上であり、熱力学的平衡組成の値(35-37 mol% [12])よりも高い値を示した。一方、酸量の増大に伴い、 β,β -DMN 組成はわずかに低下した。

DMN の異性化は α 位と β 位の間で進行する為、ゼオライトの強酸点上で 2,6-DMN の 1,6-DMN への異性化が容易に進行することが知られている[13, 14]。また、R. Millini らは、MTW 型ゼオライト細孔内における α,β -DMN が受ける立体障害の影響は非常に大きく、拡散が困難であることを報告している[15]。従って、Fig. 4.5 (b)に示したように Al-MTW 中の Si/Al 比の増大に伴い、2,6-DMN/1,6-DMN 比が低下することから、ゼオライト外表面上において生成した β,β -DMN の異性化が進行することで α,β -DMN は生成したと考えられる。

4.3.3. ゼオライト骨格内に導入されたヘテロ原子種の違いが触媒活性と生成物選択率に及ぼす影響

次に、ゼオライト骨格中に導入されたヘテロ原子種の違いが 2-MN のメチル化に及ぼす影響について検討する為、Fe-MTW (Si/Fe = 100)を用いて 2-MN のメチル化を実施した。Al-MTW の場合と同じ触媒量(5×10^{-4} kg)の Fe-MTW (Si/Fe = 100)を反応に用いた場合、図に示していないが、酸強度が弱い為 2-MN 転化率は低い値(約 10 mol%)を示した。そこで、Al-MTW (Si/Al = 100)と同程度の 2-MN 転化率を得るために、2 倍量(1×10^{-3} kg)の Fe-MTW (Si/Al = 100)を触媒として用いたメチル化反応を行った。Fig. 4.5 (a)に示したように、

Fe-MTW (Si/Fe = 100)の触媒量を増やすことで、Al-MTW (Si/Al = 100)と同程度の 2-MN 転化率が得られた。しかし、Al-MTW (Si/Al = 100)と比較して Fe-MTW(Si/Fe = 100)は高い DMN 選択率(> 50 mol%)を示した。この結果は、Fe をゼオライト骨格内に導入することで、2-MN の異性化による 1-MN 生成の抑制が可能であること、および Al を導入した場合よりも 2-MN のメチル化が容易に進行することを示唆している。これに加えて、Fe-MTW (Si/Fe = 100)は Al-MTW (Si/Al = 100)よりも高い β,β -DMN 組成(> 50 mol%)を示した(Fig. 4.5 (b)). すなわち、Al-MTW (Si/Al = 100)と比較して、Fe-MTW (Si/Fe = 100)上では β,β -DMN の α,β -DMN への異性化が抑制されていると考えられる。さらに、生成した DMN 中の 2,6-DMN/2,7-DMN 比は、Fe-MTW (Si/Fe = 100)は 2.0 以上であり Al-MTW(Si/Al = 50, 100, 200)よりも高い値を示した。この結果は、Fe-MFI が Al-MFI よりも高い 2,6-DMN/2,7-DMN 比を有する既献[5, 16]と同様の傾向である。

Fig. 4.6 はナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 50, 100, 200)とナノサイズ Fe-MTW (Si/Fe = 100)における 2-MN 転化率と β,β -DMN 収率の関係を示している。 β,β -DMN 収率と 2-MN 転化率の関係は Si/Al 比や反応温度に依らず原点を通る 1 本の直線で相関された。一方、Fe-MTW (Si/Fe = 100)のプロットの傾きは Al-MTW のプロットの傾きよりも大きい。これは同程度の 2-MN 転化率における Al-MTW と比較して、Fe-MTW (Si/Fe = 100)は高い β,β -DMN 収率を示している。従って、ゼオライト骨格中の Fe による同型置換は形状選択性の向上に有効な手法といえる。

反応後のゼオライト上に析出したコーク量はそれぞれ 1.5 wt% (Al-MTW (50)), 1.1 wt% (Al-MTW (100)), 0.6 wt% (Al-MTW (200)), 0.9 wt % (Fe-MTW (100))であり、2-MN 転化率の序列と同様の傾向であった。これらのコーク量は常圧において得られたコーク量(約 10 wt%, Fig. 2.10 参照)よりも著しく低い値を示し、触媒劣化は抑制されている。これは、第 4 章で述べたように、超臨界下ではゼオライト外表面上における反応物あるいは生成物のメタノールへの溶解性が高い状態にあり、滞留時間が短いことに起因すると考えられる。Al-MTW の酸量の増大に伴い、2-MN 転化率の向上によりコーク析出量は増大した。一方、ゼオライト骨格内に導入されたヘテロ原子種の違いがコーク析出に及ぼす影響は小さいと考えられる。

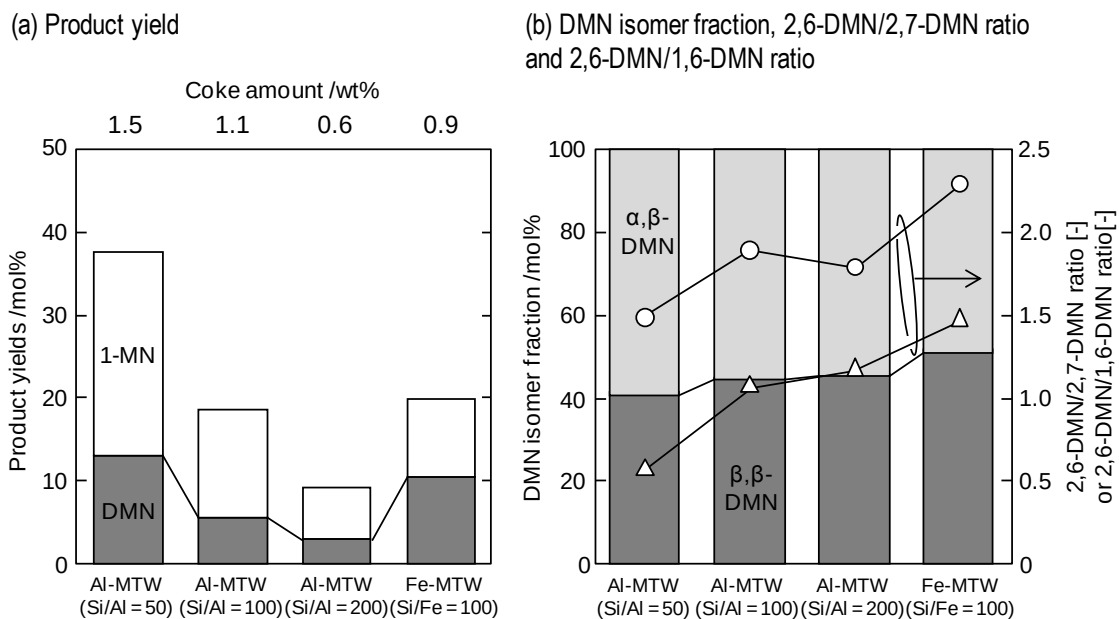


Fig. 4.5. Effect of acid amounts and isomorphous substitution of Al by Fe in the MTW-type zeolite framework on (a) product yield and (b) DMN isomer fraction, 2,6-DMN/2,7-DMN ratio and 2,6-DMN/1,6-DMN ratio

Reaction condition: $T = 583$ K, pressure = 25 MPa, time = 0-270 min

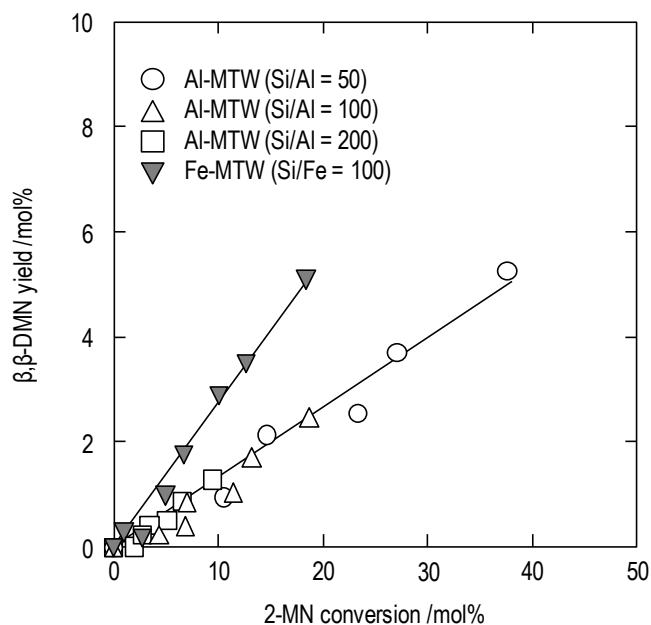


Fig. 4.6. Relationship between the plots of 2-MN conversion and β,β -DMN yield in the 2-MN methylation over aluminosilicate and ferrisilicate with MTW structure

Reaction conditions: $T = 523$ -583 K, time = 0-270 min

4.4. 結言

水熱合成法により合成した MTW 型アルミノシリケート ($\text{Si/Al} = 50, 100, 200$)および MTW 型フェリシリケート ($\text{Si/Fe} = 100$)を触媒に用いた 2-メチルナフタレンのメチル化を反応温度 523-583 K, 超臨界相を反応場として実施した. 第 3 章と同様に, 本章で行った実験条件では, いずれのサンプルについても触媒劣化要因であるコーク析出は抑制されたことを確認した. 酸量の増大に伴い, 2-MN のメチル化生成物である DMN 収率および 2-MN の異性体である 1-MN 収率は共に増大した. これより, いずれの反応もゼオライトの強酸点上で進行することが確認された. 一方, 酸量の増大に伴い, ゼオライト結晶外表面酸点上での β,β -DMN の α,β -DMN への異性化が進行する為, 2,6-DMN/2,7-DMN 比は低下した. また, 2-メチルナフタレン転化率と β,β -DMN 収率の関係は酸量に依らず 1 本の直線で相関されることが明らかになった. 一方, 同程度の 2-MN 転化率における MTW 型アルミノシリケート ($\text{Si/Al} = 100$)と比較して, MTW 型フェリシリケート($\text{Si/Fe} = 100$)は, 高い DMN 選択率及び β,β -DMN 組成を示した. 従って, MTW 型フェリシリケートは 2-MN のメチル化に有効な触媒であることが示唆された.

4.5. 引用文献

- [1] G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda, Chem. Eng. J. 312 (2017) 288.
- [2] H. Klein, H. Fuessa, S. Ernst, J. Weitkamp, Microporous Mater. 3 (1994) 291.
- [3] J. N. Park, J. Wang, S. I. Hong, C. W. Lee, Appl. Catal. A: Gen. 292 (2005) 68.
- [4] J. Weitkamp, M. Neuber, Stud. Surf. Sci. Catal. 60 (1991) 291.
- [5] T. Komatsu, Y. Araki, S. Namba, T. Yashima, Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 1821.
- [6] T. Taniguchi, Y. Nakasaka, K. Yoneta, T. Tago, T. Masuda, Catal. Lett. 146 (2016) 666.
- [7] T. Masuda, Y. Fujikata, S. R. Mukai, K. Hashimoto, Appl. Catal. A: Gen. 165 (1997) 57.
- [8] K. T. G. Carvalho, E. A. U. Gonzalez, Catalysis Today 243 (2015) 92.
- [9] P. J. Ramirez, J. Catal. 227 (2004) 512.
- [10] B. Gil, L. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, S. Walas, Catalysis Today 152 (2010) 24.
- [11] X. Wei, P. Panagiotis, G. Smirniotis, Micropor. Mesopor. Mater. 89 (2006) 170.
- [12] D. Frankel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, J. Catal. 101 (1986) 273.
- [13] S. Ahmed, J. Porous Mater. 19 (2012) 111.
- [14] G. Suld, A. P. Stuart, J. Org. Chem. 29 (1964) 2939.
- [15] R. Millini, F. Frigerio, G. Bellussi, C. Perego, P. Pollesel, U. Romano, J. Catal. 217 (2003) 298.
- [16] S. B. Pu, T. Inui, Appl. Catal. A: Gen. 146 (1996) 305.
- [17] H. S. Fogler, 『Elements of Chemical Reaction Engineering, Forth ed.』, Prentice Hall, (2013).

第4章 MTW型アルミノシリケートおよびフェリシリケートを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

第4章 MTW型アルミノシリケートおよびフェリシリケートを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

第4章 MTW型アルミノシリケートおよびフェリシリケートを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応

第 5 章

2-メチルナフタレンのメチル化の反応工学的解析

5.1 緒言

第 3 章では、結晶サイズの異なる 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を実施した。結晶を微小化したナノサイズ Al-MTW(Si/Al = 100, 結晶サイズ : 76 nm)は、マクロサイズ Al-MTW(Si/Al = 100, 結晶サイズ : 2940 nm)と比較して、細孔内で進行するメチル化が促進される為、高い DMN 選択率を示したと考えられる。

第 4 章では、ゼオライト触媒の固体酸性を発現する酸点に着目し、酸量と骨格内ヘテロ原子種の違いが反応活性に及ぼす影響について検討した。その結果、生成物収率は酸量に依存し、生成物選択率は骨格導入ヘテロ原子種により異なることが明らかとなった。これらより、MTW 型ゼオライトによる 2-メチルナフタレンのメチル化反応において、ゼオライトの結晶サイズや酸特性がメチル化および異性化反応速度に強く影響を与えられ考える。また、第 3 章および第 4 章では、超臨界雰囲気下で反応を実施することでコーク析出による触媒劣化は抑制された為、速度解析が可能と考えられる。

本章では、2-メチルナフタレンのメチル化の反応工学的な解析を行う。MTW 型ゼオライトによる 2-MN のメチル化について、触媒有効係数と活性化エネルギーの観点から、ゼオライトの結晶サイズ、酸量およびゼオライト骨格内に導入されたヘテロ原子種の違いがメチル化反応速度と異性化反応速度に及ぼす影響について検討した。

5.2. Thiele 数と触媒有効係数

ゼオライトをはじめ多孔質材料を触媒に用いた反応では、反応物質がその細孔内を拡散し、活性点に吸着することで反応が進行する(第 1 章 Fig. 1.8)。拡散速度と比較して反応速度が大きい場合には、ゼオライト粒子内部の反応原料の濃度は均一ではなく、ゼオライト

粒子内部の各点において反応速度の値は異なる．すなわち，微小な粒子といえども均一な反応場として取り扱うことが出来ない．

そこで，粒内拡散と反応を同時に考慮した触媒粒子内の物質収支式を解き，触媒有効係数の概念を導入する[2-5]．ついで，粒内拡散が見掛けの反応速度にどのように影響するかを検討する．

半径 R の球形のゼオライト触媒内に，半径 r と $(r+dr)$ で囲まれた微小球殻を考えて成分 A の物質収支式を書くと次のようになる．

$$(4\pi r^2 N_A)_r - (4\pi r^2 N_A)_{r+dr} + 4\pi r^2 dr \rho_p r_{Am} = 0 \quad (5.1)$$

ここで， ρ_p はゼオライトの見掛け密度 (kg m^{-3})， r_{Am} は触媒重量基準の成分 A の反応速度 ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)， N_A はゼオライト細孔内のモル流速 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) である．またゼオライト細孔内のモル流速 N_A は，有効拡散係数 D_{eff} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) を用いると，

$$N_A = -D_{eff} (dC_A / dr) \quad (5.2)$$

と表される．反応は成分 A に対して 1 次 ($-r_{Am} = k_{ml} C_A$) で進行するとき，次式が得られる．

$$\frac{D_{eff}}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) - k_{ml} \rho_p C_A = 0 \quad (5.3)$$

境界条件は次の二つ存在する．

$$r = 0, \quad dC_A / dr = 0 ; \quad r = R, \quad C_A = C_{AS} \quad (5.4)$$

式(5.3)と式(5.4)は線形の 2 点境界値問題を与えており，解析解が求まる．まず，次のように独立変数と従属変数を無次元化すると，

$$\xi = r / R, \quad \psi = C_A / C_{AS} \quad (5.5)$$

式(5.3)と式(5.4)は式(5.6)によって定義される無次元数 ϕ を含む微分方程式に変形できる．

$$\phi = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_{ml} \rho_p}{D_{eff}}} \quad (5.6)$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\psi}{d\xi} \right) - (3\phi)^2 \psi = 0 \quad (5.7)$$

$$\xi = 0, \quad \frac{d\psi}{d\xi} = 0 ; \quad \xi = 1, \quad \psi = 1 \quad (5.8)$$

式(5.7)と式(5.8)を解くには, $v = \psi \xi$ で表される新しい従属変数を導入して式(5.7)を変形し, 境界条件(5.8)を用いると, 式(5.9)が得られる.

$$\psi = \frac{\sinh(3\phi\xi)}{\xi \sinh(3\phi)} \quad (0 < \xi \leq 1) \quad (5.9)$$

ただし, 粒子中心では式(5.9)は不定形になるので, 分母と分子を ξ で微分した式を導き, $\xi = 0$ とおくと次式が得られる.

$$\psi = \frac{3\phi}{\sinh(3\phi)} \quad (\xi = 0) \quad (5.10)$$

触媒外表面の濃度 C_{AS} を基準にした無次元濃度 $\psi = C_A / C_{AS}$ は, 式(5.10)によって示されるように, 無次元のパラメーター ϕ によって規定される. Fig. 5.1 に C_A / C_{AS} 対 r/R の関係を ϕ をパラメーターにして示す. ϕ は *Thiele* 数と呼ばれており, 固体触媒反応における重要なパラメーターである. 粒子内における拡散係数が一定で, 反応速度が大きくなるとパラメーター ϕ の値は大きくなり, Fig. 5.1 に示されるように成分 A の濃度は粒子中心に向かって急激に減少し, 反応の大半が触媒外表面近傍で完了してしまう. 一方, 反応速度が小さくなると ϕ の値も小さくなり, 成分 A の濃度分布は均一になる.

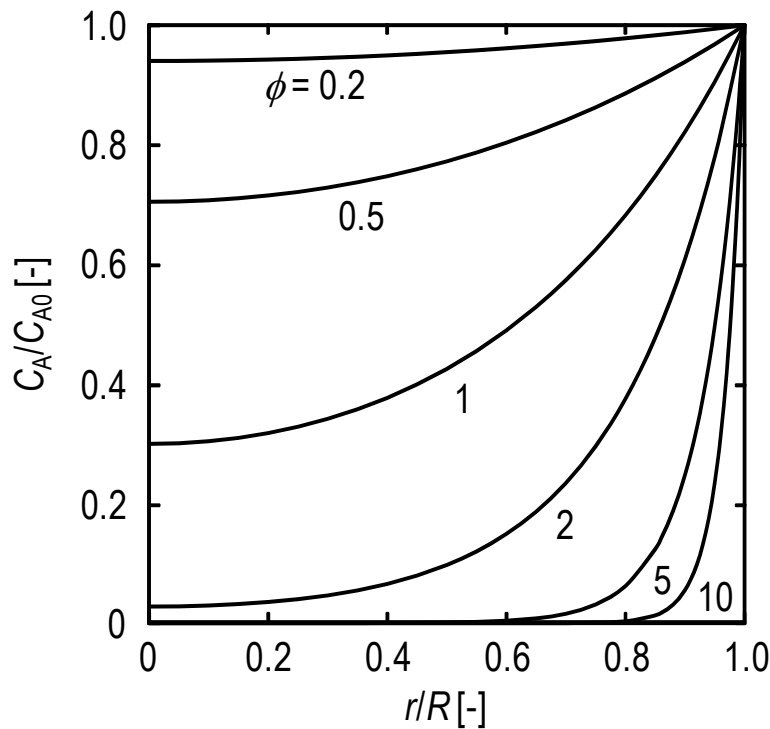


Fig. 5.1. Relationship between concentration distribution and Thiele modulus

以上のように、細孔内において拡散抵抗の受ける影響により、ゼオライト粒子内部における原料成分の濃度は外表面における濃度 C_{AS} と異なる。従って、反応速度は半径位置の関数になるが、実測できる反応速度は触媒粒子 1 個当りの見掛けの反応速度である。この見掛けの反応速度と、細孔内拡散の影響がなく、ゼオライト粒子内部でも外表面と同一の濃度、温度であるとした理想的な反応速度の比を、触媒有効係数(effectiveness factor) η と呼ぶ。

$$\eta = \frac{(\text{触媒粒子1個当りの実際の反応速度})}{(\text{触媒粒子1個当りの理想的な反応速度})} \quad (5 \cdot 11)$$

実際の反応速度は、ゼオライト外表面から粒子内に拡散する成分 A の移動速度に等しいので、次式で表される。

$$4\pi R^2(-N_A)_{r=R} = 4\pi R^2 D_{eff} \left(\frac{dC_A}{dr} \right)_{r=R} \quad (5 \cdot 12)$$

一方、細孔内拡散の影響がないときの理想的な反応速度は次のように書ける。

$$\frac{4\pi R^3}{3} \rho_p k_{m1} C_{AS} \quad (5 \cdot 13)$$

従って、触媒有効係数 η は次式で表される。

$$\eta = \frac{4\pi R^2 D_{eff} (dC_A / dr)_{r=R}}{(4/3)\pi R^3 \rho_p k_{m1} C_{AS}} = \frac{1}{3\phi^2} \left(\frac{d\psi}{d\xi} \right)_{\xi=1} \quad (5 \cdot 14)$$

式(5・9)を ξ で微分して $\xi=1$ とおき、それを式(5・14)に代入すると、触媒有効係数 η を表す次式が得られる。

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right] \quad (5 \cdot 15)$$

また触媒粒子を球状と仮定した場合、式(5・15)は次式のように簡略化される[5]。

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (5 \cdot 16)$$

触媒有効係数 η は Thiele 数 ϕ のみの関数であって、Fig. 5.2 に関係が示されている。Fig. 5.1 の粒子内の成分 A の濃度分布を同時に参照すると、細孔内拡散の影響が理解できる。 ϕ が 0.1 より小さい領域では、粒子内部の濃度は各表面における値とほぼ同一であって、触媒有効係数も当然 1.0 に近い。この領域では拡散速度と比較して反応速度が小さく、いわゆる反応律速状態(Reaction-controlling condition)にあることを示している。これに対して、 ϕ が 5 より

大きくなると、反応が迅速に進行し、原料成分 A の濃度は粒子中心に向かって急激に低下し、反応が進行する場は触媒外表面近傍の狭い範囲内に限定される。この場合の触媒有効係数の値は小さく、Fig. 5. 2 に示すように η は ϕ に逆比例して減少しており、拡散律速状態 (Diffusion-controlling condition) にある。すなわち、反応律速および拡散律速の両極限領域においては次の関係が成立する。

$$\text{反応律速 } (\phi < 0.1), \quad \eta \cong 1 \quad (5.17)$$

$$\text{拡散律速 } (\phi > 5), \quad \eta \cong 1/\phi \quad (5.18)$$

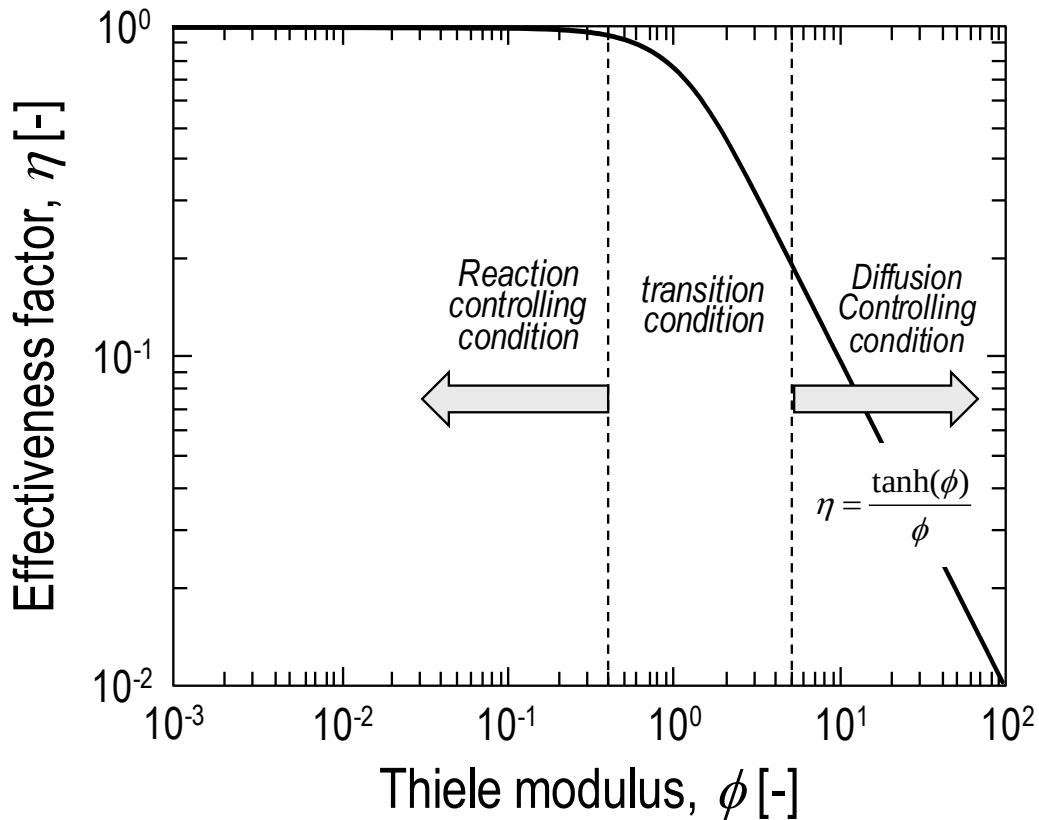


Fig. 5.2. Relationship between Thiele modulus and Effectiveness factor

ここで、拡散律速状態における反応速度(1次反応)について述べる。反応が拡散律速下で進行する場合の総括反応速度 r_{Am} は、 η の定義式(5・11), (5・18)および(5・6)の関係を用いると、次式のように書ける。

$$-r_{Am} = k_{m1} C_{AS} \eta = k_{m1} C_{AS} / \phi = \frac{3}{R} \left(\frac{D_{eff} k_{m1} C_{AS}^2}{\rho_p} \right)^{1/2} \quad (5 \cdot 19)$$

従って、拡散律速状態では、総括反応速度は触媒粒子径(R)に逆比例する。

式(5・19)より以下の式(5・20)が成立する。

$$-r_{Am} \propto k_{m1}^{1/2} D_{eff}^{1/2} C_{AS} \quad (5 \cdot 20)$$

k_{m1} と D_{eff} の温度依存性がアレニウスの式で

$$k_{m1} = A \exp(-E/RT), \quad D_{eff} = B \exp(-E_D/RT) \quad (5 \cdot 21)$$

のように表されると、拡散律速状態にある触媒の総括反応速度の温度依存性は、式(5・20)と(5・21)より、

$$-r_{Am} \propto k_{m1}^{1/2} D_{eff}^{1/2} C_{AS} = (AB)^{1/2} \exp \left[-\frac{E}{2RT} - \frac{E_D}{2RT} \right] = (AB)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E + E_D)/2}{RT} \right] \quad (5 \cdot 22)$$

で表される。従って、見掛けの活性化エネルギー E_{app} は次式(5・23)で与えられる。

$$E_{app} = (E + E_D)/2 \cong E/2 \quad (5 \cdot 23)$$

一般に、活性化エネルギーの値は拡散よりも反応の方が高い($E > E_D$)ので、拡散律速状態では、真の活性化エネルギーの約 1/2 の値が、見掛けの活性化エネルギーとして観測される。触媒反応で速度定数 k のアレニウスプロットを行ったとき、高温領域で傾きの絶対値が低温領域よりも小さくなる場合がある。低温領域では反応律速状態にあった反応が、高温領域では反応速度が大きくなって拡散律速領域に移行することが要因と考えられる。

5.3. 実験方法

5.3.1. 2-MN のメチル化の反応速度解析

反応速度解析は第 3 章および第 4 章と同様の高圧回分式反応器(Fig. 3.1 参照)を用いて行った。触媒には第 3 章や第 4 章で合成したマクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100), ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 50, 100 および 200)およびナノサイズ Fe-MTW (Si/Fe = 100)を使用した。NH₄⁺型から H⁺型にする為に反応実験前に空気流通下 823 K, 1h の条件で焼成を行った。

$2.82 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ の 2-MN とメタノールの混合溶液(2-MN/CH₃OH = 0.1 (mol 比)および $0.5 \times 10^{-4} \text{ kg}$ の MTW 型ゼオライトを反応器に封入し、反応器内の空気を窒素で置換した。その後、反応温度(523-583 K)まで昇温後、90-270 分反応を行った。反応圧力は、原料と触媒重量の重量比を維持したまま、封入量を変えることで制御した。濾過分離により得た反応後の液は、GC-FID(GC-2010, Shimadzu, Co., Ltd.)により分析した。

5.3.2. 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン分解反応実験

外表面酸点の活性評価を行う為に、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(以降、1,3,5-TIPB と表記)の分解反応試験[6, 7]を行った。反応器には第 2 章と同様の常圧流通式触媒反応器(Fig. 2.2 参照)を用いた。反応温度 573 K, 窒素流通雰囲気下の条件で行った。タイムファクター W/F_{TIPB} (W : 触媒重量 (kg), F_{TIPB} : TIPB 流量 ($1.0\text{-}2.0 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$))は $66.5\text{-}132 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}$ とした。また、キャリアガス中の TIPB 分圧は $4.9\text{-}9.3 \text{ kPa}$ とした。出口生成ガスをガスクロマトグラフィー(GC-2014, Shimadzu Co., Ltd)を用いて分析した。

5.4. 結果と考察

5.4.1. 2-MN のメチル化の反応速度解析

MTW 型ゼオライトを用いた 2-MN のメチル化反応では、結晶サイズ、酸量および骨格内に導入されたヘテロ原子種に依らず、2-MN のメチル化(DMN 生成)および異性化(1-MN)の並列反応(Fig. 3.10 参照)として取り扱うことができる。また反応容器内にメタノールが大過

剩存在することからメチル化による DMN 生成および 2-MN の異性化による 1-MN 生成はそれぞれ 2-MN 濃度に対して一次で進行すると仮定できる。従って、メチル化および異性化の速度式は次式のように表すことができる。

[メチル化]

$$r_{DMN} = k_1 C_{2-MN} \quad (5 \cdot 24)$$

[異性化]

$$r_{1-MN} = k_2 C_{2-MN} \quad (5 \cdot 25)$$

ここで、 r_{DMN} および r_{1-MN} はメチル化および異性化の反応速度($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 k_1 および k_2 はメチル化および異性化の反応速度定数($\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)、 C_{2-MN} は 2-MN 濃度(mol m^{-3})をそれぞれ表す。

式(5・24)と(5・25)より、2-MN の消費速度は次のように表される。

$$-r_{2-MN} = -(k_1 + k_2) C_{2-MN} \quad (5 \cdot 26)$$

この式を積分することで次式が得られる。

$$\ln \left(\frac{C_{2-MN,0}}{C_{2-MN}} \right) = (k_1 + k_2) \frac{W}{V_r} t \quad (5 \cdot 27)$$

ここで、 $C_{2-MN,0}$ は 2-MN の初期濃度(mol m^{-3})、 W は触媒重量(kg)、 V_r は反応物体積(m^3)、 t は反応時間(s)をそれぞれ表す。式(5・27)は、2-MN のメチル化および異性化がそれぞれ 2-MN 濃度に対して一次で進行する場合、すなわち仮定が成立するとき、 $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ 対 t のプロットを行うと直線が得られることを示している。さらに、式(5・24)と(5・26)より、次式が得られる。

$$\frac{C_{2-MN,0} - C_{2-MN}}{C_{DMN} - C_{DMN,0}} = \frac{k_1 + k_2}{k_1} \quad (5 \cdot 28)$$

第3章および第4章で述べたように MTW 型ゼオライトによる 2-MN のメチル化は異なる反応温度および反応時間で行っている。得られた反応結果を基に $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ と反応時間(t)のプロットを Fig. 5.3 および Fig. 5.4 に示す。得られたプロットは原点を通る直線で相関されることがわかる。従って、2-MN のメチル化および異性化の速度式は、式(5・24)と式(5・25)で表すことができることが明らかとなった。一方、反応初期および反応時間、 t における 2-MN 濃度と DMN 濃度は実験的に求まるので、式(5・28)中の $(k_1 + k_2)/k_1$ もまた実験的に

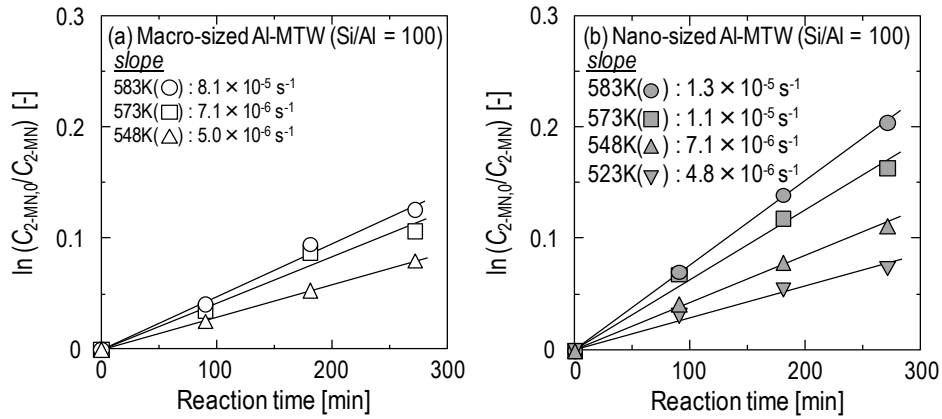


Fig. 5.3. Relationship between $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ and reaction time, t in the methylation of 2-MN over (a) macro- and (b) nano-sized Al-MTW (Si/Al = 100)

Reaction conditions: $T = 523\text{--}583 \text{ K}$, time = 0–270 min

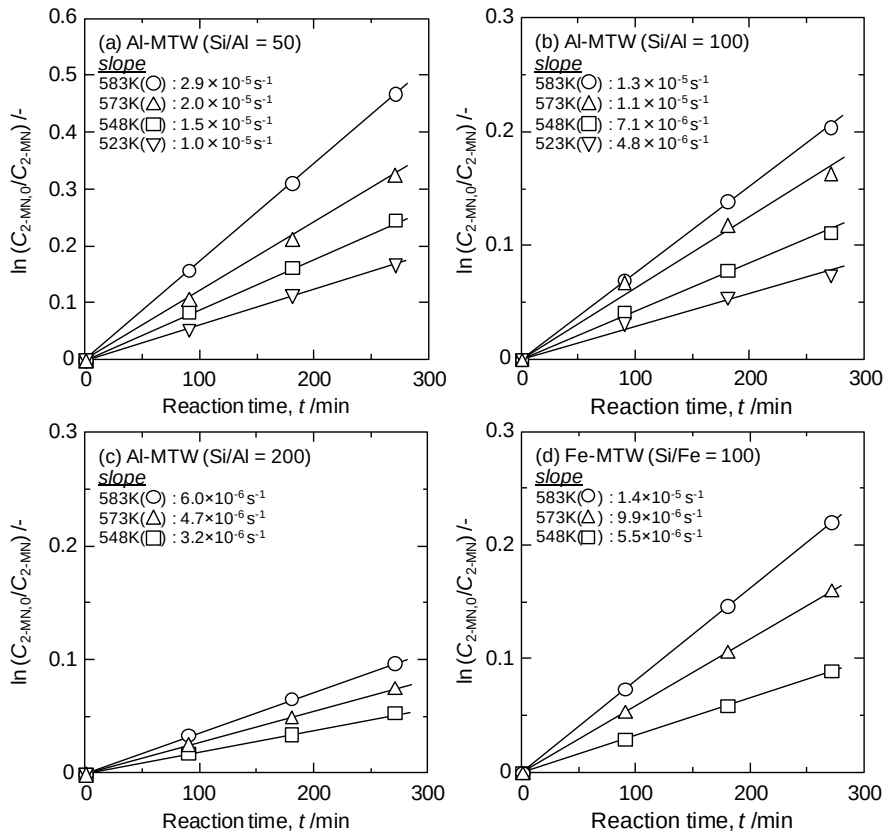


Fig. 5.4. Relationship between $\ln(C_{2-MN,0}/C_{2-MN})$ and reaction time, t in the methylation of 2-MN over (c) nano-sized Al-MTW (Si/Al = 50), (d) nano-sized Al-MTW (Si/Al = 100), (e) nano-sized Al-MTW (Si/Al = 200), (f) nano-sized Fe-MTW (Si/Fe = 100)

求まる。従って、連立方程式を解くことで、メチル化反応速度定数(k_1)と異性化反応速度定数(k_2)を求めることができる。

5.4.2. アレニウスプロット

各反応温度で観測された反応速度定数を用いてアレニウスプロットを行った。その結果を Fig. 5.5 に示す。ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)による異性化の反応速度定数はマクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)よりも僅かに高い値を示した。一方、異性化の活性化エネルギーは結晶サイズに依らず同程度の値を示した。ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の外表面積($45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)はマクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の外表面積($8.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)より 5 倍以上大きいにも関わらず、異性化の速度定数の比($k_{2,\text{nano}}/k_{2,\text{macro}}$)は 1.2-1.4 である。E. G. Derouane らは、ZSM-5 の表面およびバルクの Al 分布は結晶サイズに依り異なることを報告している[8]。従って、本研究で用いていた MTW 型ゼオライトは結晶サイズによって外表面上の Al 分布が異なり、その表面活性が異なることが考えられる。そのため、MTW 型ゼオライトの細孔径($0.55 \times 0.60 \text{ nm}$)よりも大きな分子径を有する TIPB (分子径 : 0.85 nm [9])の分解反応について速度解析を行い、外表面の活性を評価した。

TIPB 分解反応速度を TIPB 濃度に対して一次で進行すると仮定すると、その速度式は次のように表される。

$$-r_c = k_c C_{\text{TIPB}} \quad (5 \cdot 29)$$

ここで、 r_c は TIPB 分解反応速度($\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、 k_c は TIPB 分解反応速度定数($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、 C_{TIPB} は TIPB 濃度(mol m^{-3})をそれぞれ表す。

式(5・29)が積分条件で成り立つ時、次の式が適用できる[10]。

$$W / F_{\text{TIPB}} = C_{\text{TIPB}} \int_0^{x_{\text{TIPB}}} \frac{dx_{\text{TIPB}}}{-r_c} = \frac{1}{k_c} \frac{-\ln(1 - x_{\text{TIPB}})}{C_{\text{TIPB},0}} \quad (5 \cdot 30)$$

ここで、 W は触媒重量(kg)、 F_{TIPB} は TIPB 流量(mol s^{-1})、 $C_{\text{TIPB},0}$ は TIPB 初期濃度(mol m^{-3})、 x_{TIPB} は TIPB 転化率(-)をそれぞれ表す。

Fig. 5.6 は W/F_{TIPB} と $-\ln(1-x_{\text{TIPB}})/C_{\text{TIPB},0}$ の関係を示す。式(5・30)より、図中のプロットの傾きは TIPB 分解反応速度定数の逆数($1/k_c$)を表す。傾きより、マクロサイズおよびナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の TIPB 分解反応速度定数(k_c)は $3.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ および $8.1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とそ

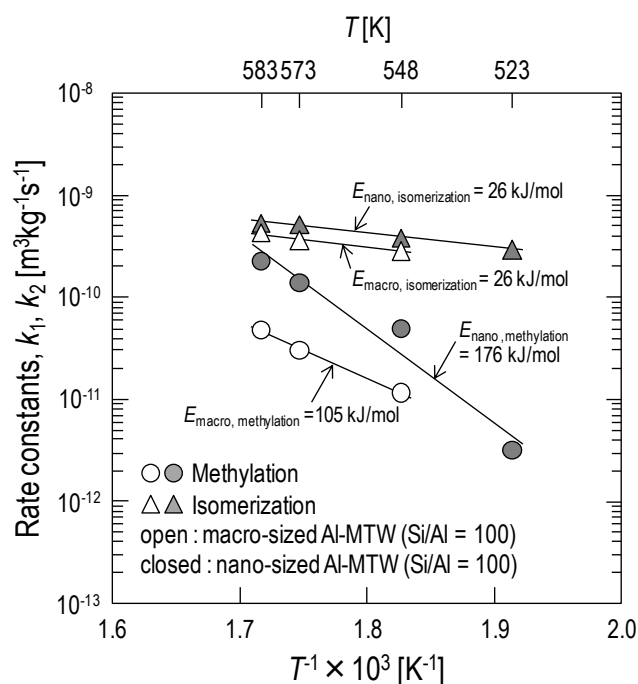


Fig. 5.5. Arrhenius plots of rate constants of methylation and isomerization of 2-MN over macro- (open symbols) and nano-sized (closed symbols) Al-MTW(Si/Al = 100)

Reaction conditions: $T = 523\text{--}583\text{ K}$, time 0-270 min

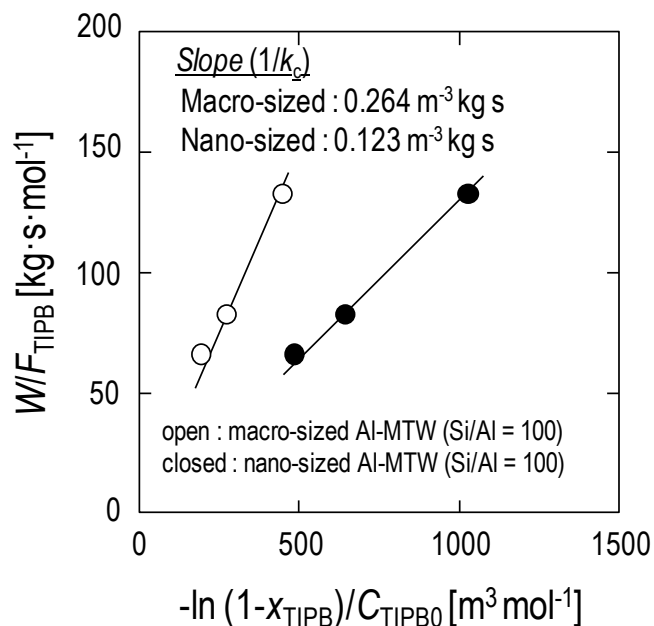


Fig. 5.6. Relationship between W/F_{TIPB} and $-\ln(1-x_{\text{TIPB}})/C_{\text{TIPB},0}$ in TIPB cracking over macro- (open symbols) and nano-sized (closed symbols) Al-MTW(Si/Al = 100)

Reaction conditions: $T = 573\text{ K}$, $W/F_{\text{TIPB}} = 66.5\text{--}132\text{ kg mol}^{-1}\text{ s}$, $P_{\text{TIPB}} = 4.9\text{--}9.3\text{ kPa}$

れぞれ求まった．さらに，TIPB 分解反応速度定数の比($k_{c,nano}/k_{c,macro}$)は2.1であり，2-MNの異性化反応速度定数の比($k_{2,nano}/k_{2,macro}$)と近い値を示した．

以上より，MTW 型ゼオライトの外表面で主に進行する 2-MN の異性化反応速度は外表面積だけではなく，外表面上の Al 分布の影響を受けることが考えられる．一方，Fig. 5.5 より，ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の 2-MN のメチル化反応の活性化エネルギーは 176 kJ mol^{-1} であり，マクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の場合(105 kJ mol^{-1})よりも高い値を示した．さらに，ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)と比較して，マクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の 2-MN のメチル化反応速度定数は低い値を示した．拡散律速下で反応が進行する際，式(5・23)に示すように見掛けの活性化エネルギーは真の活性化エネルギーの $1/2$ の値となることが知られている[2]．本研究では，マクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)による 2-MN のメチル化の見掛けの活性化エネルギー(105 kJ mol^{-1})は，ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の場合(176 kJ mol^{-1})の約 $1/2$ の値である．これは，マクロサイズ MTW 型ゼオライト細孔内における反応物/生成物の拡散が見掛けの反応速度に強く影響を与えているためと考えられる．以上より，2-MN のメチル化における反応速度定数および活性化エネルギーの違いは，結晶サイズの違いが要因であり．結晶サイズが大きくなるに伴い，MTW 型ゼオライト細孔内における反応物あるいは生成物の拡散抵抗が増大するため，メチル化の見掛けの反応速度定数の値は低下することが明らかとなった．

次に，Fig. 5.7 に Si/Al 比の異なるナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 50, 100, 200)およびナノサイズ Fe-MTW (Si/Fe = 100)についてのアレニウスプロットを示す．まず Si/Al 比の違いに着目すると，ナノサイズ Al-MTW 中の Al 量の増大に伴い，2-MN の異性化の反応速度定数はメチル化と同様に増大することがわかる．一方，2-MN のメチル化および異性化の見掛けの活性化エネルギーはナノサイズ Al-MTW の Si/Al 比に依らずそれぞれ 176 kJ mol^{-1} および 26 kJ mol^{-1} と求まった．式(5・23)より，反応が拡散律速状態で進行する場合，見掛けの活性化エネルギーの値は真の活性化エネルギーの $1/2$ の値となる[2]．Fig. 5.5 より，マクロサイズ Al-MTW 細孔内で進行するメチル化は拡散の影響を強く受ける為，その見掛けの活性化エネルギーの値はナノサイズ Al-MTW (100)のメチル化の活性化エネルギーの約 $1/2$ の値であり，ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)でのメチル化は反応律速状態で進行している．一方，Si/Al 比の低下に伴いメチル化の反応速度定数は増大するが，見掛けの活性化エネルギーは

Si/Al 比に依らず同程度の値を示した。従って、本反応条件におけるナノサイズ Al-MTW のメチル化は Si/Al 比に依らず反応律速状態で進行していると考えられる。

また、第 3 章で述べたように、異性化反応はゼオライトの外表面において進行することから外表面上の Si/Al 比は異性化の反応速度定数に影響を及ぼすと考えられる。一方、ナノサイズ Fe-MTW (Si/Fe = 100) の 2-MN のメチル化と異性化の活性化エネルギーはそれぞれ 176 kJ mol^{-1} および 26 kJ mol^{-1} とナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 50, 100, 200) と同様の値を示した。しかし、ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100) と比較してナノサイズ Fe-MTW (Si/Fe = 100) のメチル化の反応速度定数は同程度であるが、異性化の反応速度定数は低い値を示した。速度解析の結果より、MTW 型ゼオライト骨格内の Al を Fe で同型置換することで異性化反応速度定数が低下することから、同様にして β,β -DMN の α,β -DMN への異性化も Al-MTW と比較して大きく抑制されることが考えられる。これにより、Fig. 4.6 に示した Fe-MTW (Si/Fe = 100) は Al-MTW よりも高い β,β -DMN 収率を示したと考えられる。

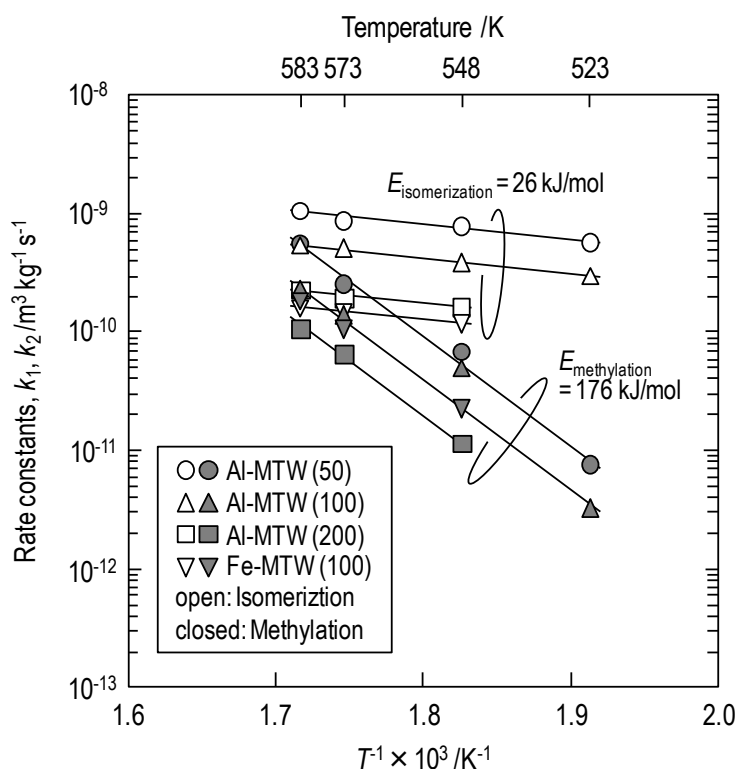


Fig. 5.7. Arrhenius plots of rate constants for methylation and isomerization of 2-MN over nano-sized Al-MTW (Si/Al = 50, 100 and 200) and Fe-MTW (Si/Fe = 100)

Reaction conditions: $T = 523\text{--}583 \text{ K}$, time = 0–270 min

5.4.3. Thiele 数と触媒有効係数を用いた反応工学的解析

本研究で用いた MTW 型ゼオライトは酸素 12 員環 1 次元細孔構造を有し、その細孔は結晶の長軸方向に向かって成長することが知られている[10, 11]. この時、式(5・6)は以下の式(5・31)で表すことができる.

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{k_m \times \rho_p}{D_{eff}}} = L \sqrt{\frac{k_m \times \rho_p}{D_{eff}}}, V = \frac{1}{2} S \times 2L \quad (5 \cdot 31)$$

ここで、 V はゼオライトの体積($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$), S は結晶外表面積($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$), k_m は理想的な反応速度定数($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ρ_p はゼオライトの嵩密度($\text{m}^3 \text{ kg}$), L は拡散距離(m), D_{eff} は有効拡散係数($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)をそれぞれ表す.

触媒有効係数の推算法として、粒径変化法(Graphical method)[12, 13]が知られている. マクロサイズおよびナノサイズ Al-MTW(Si/Al = 100)の結晶サイズをそれぞれ L_{macro} および L_{nano} とし、メチル化反応速度を $r_{DMN,macro}$ および $r_{DMN,nano}$ とする. このとき、式(5・11)および(5・24)より、

$$\frac{\eta_{macro}}{\eta_{nano}} = \frac{r_{DMN,macro}}{r_{DMN,nano}} \quad (5 \cdot 32)$$

$$\frac{\phi_{macro}}{\phi_{nano}} = \frac{L_{macro}}{L_{nano}} \quad (5 \cdot 33)$$

の関係が得られる. 式(5・32)および(5・33)を用い、以下の計算手順により ϕ_{macro} , ϕ_{nano} , η_{macro} および η_{nano} を得る.

- (1) η_{nano} を仮定する.
- (2) 式(5・32)より η_{macro} を算出する.
- (3) 式(5・33)あるいは Fig. 5.2 より ϕ_{macro} を求める.
- (4) 式(5・33)より ϕ_{nano} を求める.
- (5) ϕ_{nano} に対する η_{nano} を(3)と同様の方法で求める.
- (6) 仮定した η_{nano} と比較し、一致しなければ(1)に戻る.

反応温度 583K において、結晶サイズの異なる Al-MTW (Si/Al = 100)を用いた 2-MN のメチル化について、粒径変化法を用いて Thiele 数 ϕ と触媒有効係数 η を算出した。その結果を Fig. 5.8 に示す。ナノサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の触媒有効係数は 0.99 と求まり、反応律速下($\eta > 0.95$ [2])で反応が進行していることが明らかとなった。一方、マクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)の触媒有効係数は 0.21 と求まり、拡散律速に極めて近い遷移領域下で反応が進行していることがわかる。2-MN のメチル化においてマクロクリスタルを用いた場合、細孔内拡散の影響が大きく、反応原料がゼオライト粒子中心部まで十分に拡散することができない為、細孔内酸点を有効に利用できないことが示唆される。この為、第3章における Fig. 3.8 で示したマクロサイズ Al-MTW (Si/Al = 100)による 2-MN のメチル化では、ナノクリスタルと比較して、低い 2-MN 転化率および DMN 選択率を示したと考えられる。このように反応工学的観点から結晶の微小化は 2-MN のメチル化に有効であることは明らかである。さらに、Si/Al = 100, $T = 583$ K の条件下で、2-MN のメチル化が反応律速下で進行するために必要な結晶サイズは 240 nm 未満であることが明らかとなった。

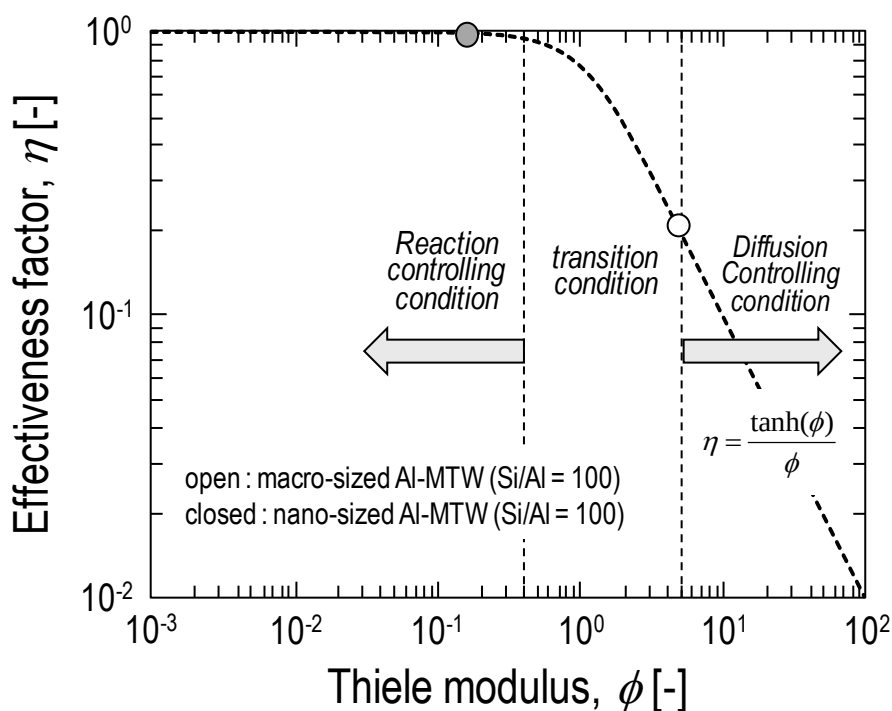


Fig. 5.8. Relationship between Thiele modulus and Effectiveness factor at 583 K in the methylation of 2-MN over Al-MTW (Si/Al = 100) with different crystal size

5.5. 結言

本章では, MTW 型アルミノシリケートおよび MTW 型フェリシリケートを用いた 2-MN のメチル化反応の反応工学的解析を行った. まず, 触媒有効係数と活性化エネルギーの観点から結晶サイズが 2-メチルナフタレンのメチル化に及ぼす影響について検討した. ナノサイズ MTW 型アルミノシリケート細孔内におけるメチル化は反応律速下で進行するのに対して, マクロサイズ MTW 型アルミノシリケートのメチル化の場合は拡散の影響を強く受ける遷移領域で進行することが明らかとなった. さらに, 反応温度 583 K において 2-MN のメチル化が反応律速下で進行する為の MTW 型アルミノシリケート(Si/Al = 100)の結晶サイズは 240 nm 未満である必要があることが明らかとなった. 次に, Si/Al 比と骨格内導入ヘテロ原子種の影響について速度解析を行った. メチル化および異性化の活性化エネルギーは Si/Al 比や骨格内導入ヘテロ原子種に依らず同程度の値を示した. Si/Al 比の異なるナノサイズ MTW 型アルミノシリケート(Si/Al = 50-200)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, ナノサイズ MTW 型フェリシリケート(Si/Fe = 100)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.

5.6. 引用文献

- [1] G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda, Chem. Eng. J. 312 (2017) 288.
- [2] H. S. Fogler, 『Elements of Chemical Reaction Engineering, Forth ed.』, Prentice Hall, (2013).
- [3] E. W. Thiele, Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 916.
- [4] 橋本健治 : 『反応工学 改訂版』 培風館 (1993).
- [5] O. Levenspiel : 『Chemical Reaction Engineering』 Wiley (1998).
- [6] S. Inagaki, S. Shinoka, Y. Kaneko, K. Takeuchi, R. Komatsu, Y. Tsuboi, H. Yamazaki, J. N. Kondo, Y. Kubota, ACS Catal. 3 (2013) 74.
- [7] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda, Appl. Catal. A: Gen. 475 (2014) 127.
- [8] E. G. Derouane, J. P. Gilson, Z. Gabelica, C. M. Desbuquoit, J. Verbist, J. Catal. 71 (1981) 447.
- [9] T. Hibino, M. Niwa, Y. Murakami, J. Catal. 128 (1991) 551.
- [10] N. Masoumifard, S. Kaliaguine, F. Kleitz, Micropor. Mesopor. Mater. 227 (2016) 258.
- [11] S. Jegatheeswaran, C. M. Cheng, C. H. Cheng, Micropor. Mesopor. Mater. 201 (2015) 24.
- [12] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, Faraday Discuss. Chem. Soc. 72 (1982) 317.
- [13] A. Shichi, K. Katagi, A. Satsuma, T. Hattori, Appl. Catal. B: Environ. 24 (2000) 97.

第 6 章

総括と今後の展望

6.1. 総括

石油化学産業を始め現行のプロセスはエネルギー多消費型であり、また環境負荷の大きなプロセスが多数を占める。その代替プロセスとしてゼオライト触媒を利用した『環境調和型プロセス』の開発が望まれている。しかし、ゼオライトの大きな特徴である『形状選択性』を十分に発揮したプロセスはわずかであり、その製造および利用が限られている製品は多数存在する。その為、形状選択性を発現するゼオライト触媒の設計法の確立が必須であり、これを効率的に行う為には反応工学的解析を行うことが有効である。本研究では、形状選択的反応のモデル反応としてエンジニアリングポリマーであるポリエチレンナフタレートの原料である β,β -ジメチルナフタレンを合成する 2-メチルナフタレンのメチル化反応を採り上げ、その影響因子について検討した。

第 2 章では、細孔径の異なるゼオライト(MFI 型, MTW 型, BEA 型, MOR 型)を触媒に用い、常圧雰囲気下における 2-メチルナフタレンのメチル化反応を実施した。他のゼオライト種と比較して、MTW 型ゼオライトは形状選択性を有しながらも触媒活性が高いことがわかった。さらに、当研究室が開発したシラン接触分解法により結晶外表面修飾を行うことで、細孔内での反応が見掛け上促進される為、形状選択性の向上を可能にした。

第 3 章では、超臨界相を反応場に用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応を実施した。原料や生成物は多環芳香族であり気相におけるその揮発性は低く、コークが容易に生成する。高圧状態における有機物の溶媒への溶解性が向上する点に着目し、超臨界相を反応場に用いることでコーク析出を大幅に抑制することに成功した。また、結晶外表面上における原料や生成物の滞留時間が短くなることから、超臨界相の副反応に対する抑制効果を見

出した。さらに、MTW 型ゼオライトの結晶を微小化することで、細孔内における反応が促進され、触媒活性が向上することを明らかにした。

第4章では、酸量の異なる MTW 型アルミノシリケート($\text{Si/Al} = 50\text{-}200$)を用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応を実施し、メチル化および異性化反応はブレンステッド酸点上で進行することが確認された。一方、MTW 型ゼオライト骨格内に Fe 原子を導入した MTW 型フェリシリケート($\text{Si/Fe} = 100$)を用いることで、2-メチルナフタレンおよび β,β -ジメチルナフタレンの異性化を抑制し、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の向上に成功した。さらに、転化率と β,β -ジメチルナフタレン収率の関係は酸量に依らず一本の直線で相関され、生成物選択率は酸強度に強く影響を受けることを明らかにした。

第5章では、MTW 型アルミノシリケートによる 2-メチルナフタレンのメチル化反応の速度解析を行い、活性化エネルギーと触媒有効係数の観点から、ゼオライトの“結晶サイズ”および“酸量”が触媒活性に及ぼす影響について検討した。マクロサイズ MTW 型アルミノシリケート($\text{Si/Al} = 100$)のメチル化は拡散の影響を強く受ける遷移領域で進行することに対し、ナノサイズ MTW 型アルミノシリケート($\text{Si/Al} = 50\text{-}200$)の場合は酸量に依らず反応律速下で進行することが明らかとなった。一方、メチル化および異性化エネルギーは骨格内導入ヘテロ原子種に依らず、それぞれ同程度の値を示した。しかし、MTW 型アルミノシリケート($\text{Si/Al} = 100$)と比較して、MTW 型フェリシリケート($\text{Si/Fe} = 100$)の速度定数は同程度の値を示したが、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、MTW 型フェリシリケート($\text{Si/Fe} = 100$)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有することが明らかとなった。これらの解析結果からナノサイズ MTW 型フェリシリケートが 2-メチルナフタレンのメチル化反応に有効であることを明らかにした。

反応工学的解析に基づいたゼオライト触媒は、2-メチルナフタレンのメチル化において有効な触媒であることが実証された。さらに、物質移動と反応速度に基づく反応工学的解析は形状選択性を顕在化させる上で非常に有効な手法であることから、他の反応系についても応用が可能であり、未だに実現に至っていないゼオライト触媒の形状選択性を発揮したプロセス開発において重要な役割を担うと考えられる。

6.2. 今後の展望

本稿では、結晶サイズと酸特性を制御した MTW 型ゼオライトを用いた形状選択的反応について反応工学的解析を行った。結晶サイズを小さくすることで、反応速度に対する分子の拡散の影響を小さくすることが可能となることを示すとともに、反応律速状態となる結晶サイズの閾値を示した。また、骨格内に導入するヘテロ原子種に依り、反応速度の制御が可能となることが明らかとなった。

形状選択的反応の実用化を考慮すると、連続的な反応の実現が望まれるが、触媒寿命の問題点が挙げられる。本稿の結果より、超臨界相を反応場に利用することで、コーク析出が抑制され、触媒の長寿命化が期待できる。そこで、モデル反応として採り上げた 2-メチルナフタレンのメチル化反応を高圧流通式反応器を用いて行う。さらに、反応工学的解析により得られた速度定数および活性化エネルギーを用いることで、反応条件の最適化が可能と考えられる。従って、流通系での反応を実証することで、形状選択性を活用したプロセス設計の指針の確立に有益な情報を与えるものと考えられる。

一方、形状選択性は対象とする反応系に依り、適したゼオライト細孔径が異なる。その為、BEA 型や TON 型など異なる細孔構造を有するゼオライト種について、メタロシリケートナノクリスタルへ適用することで、ゼオライトの形状選択性を活用した反応系の多角化につながる。しかし、ゼオライト細孔内における物質移動は、反応速度と密接な関係にあるにも関わらず、ゼオライト細孔内における分子の拡散現象についての情報は十分ではない。そこで、細孔構造の異なるゼオライトおよびメタロシリケートを用いた拡散現象の解明を行う。これを明らかにすることで、反応機構の解明につながり、厳密な形状選択性の有効活用が可能になると考えられる。

謝辞

本研究は、平成 23 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、約 6 年に渡り行われたものです。

本研究を進めるにあたり、終始暖かい御指導と示唆に富んだご教示を頂き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。“触媒”の研究を進めるにあたり、初歩的なこと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）に深く感謝申し上げます。また、研究や投稿論文に関する丁寧な御指導のみならず、公私にわたり多大なる御助言を頂きました、同研究室 中坂佑太 助教、吉川琢也 助教に心より御礼申し上げます。さらに、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同研究室 小田美樹 事務官、大槻暁 研究補助員、青木裕美 研究補助員に深く感謝いたします。

北海道大学院工学研究院 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 触媒科学研究所 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、心より感謝いたします。さらに、材料工学研究室 荻野勲 准教授には、ゼオライト触媒に関する多くの御助言を頂き、ここに感謝申し上げます。

化学システム工学研究室 今野大輝 氏、谷口太一 氏、岡村拓哉 氏をはじめ先輩方による研究の成果が大きな助けとなりました。さらに化学システム工学研究室の学生であった、近藤永樹 氏、篠原悟志 氏、武田裕磨 氏、平田彩 氏、勝田小百合 氏の同期の皆様、後輩の皆様にはいつも暖かい励ましを頂くとともに、数多くの協力を頂きました。ここに謝意を表します。

これらの方々の御理解と御協力をなくして本論文は完成し得ませんでした。本論文を書き上げられたことに対し、これまでお世話になった全ての方々に改めて謝意を表します。最後に不肖な私の大学院博士課程までの進学を許諾し学生生活を支えて下さいました両親、そしていつも応援してくださった祖父母、兄達に対し、感謝の念に堪えません。

平成 29 年 3 月 渡部 岳

研究業績

原著論文

1. G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Taniguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, T. Masuda : “Kinetic studies on high-pressure methylation of 2-methylnaphthalene over MTW-type zeolite with different crystal sizes”, Chemical Engineering Journal, Vol. 312, 2017 pp. 288-295.
2. G. Watanabe, Y. Nakasaka, T. Masuda : “2-Methylnaphthalene methylation over aluminosilicate and ferrisilicate with MTW-type zeolite structure and their kinetic analysis”, Journal of the Japan Petroleum Institute, accepted.
3. U. Khalil, O. Muraza, H. Kondoh, G. Watanabe, Y. Nakasaka, A. Al-Amer, T. Masuda : “Robust surface-modified Beta zeolite for selective production of lighter fuels by steam-assisted catalytic cracking from heavy oil”, Fuel, Vol. 168, 2016, pp. 61-67.
4. U. Khalil, O. Muraza, H. Kondoh, G. Watanabe, Y. Nakasaka, A. Al-Amer, T. Masuda : “Production of lighter hydrocarbons by steam-assisted catalytic cracking of heavy oil over silane treated Beta zeolites”, energy & fuels, Vol. 30, No. 2, 2016, pp. 1304-1309.
5. M. A. Sanhoob, O. Muraza, T. Tago, T. Taniguchi, G. Watanabe, T. Masuda : “Development of mesoporous ZSM-12 zeolite and its application in alkylation of 2-methylnaphthalene” Research on Chemical Industries, Vol. 42, No. 7, 2016, pp. 6437-6448.
6. M. A. Sanhoob, O. Muraza, T. Tago, T. Taniguchi, G. Watanabe, T. Masuda : “Steam Catalytic cracking of n-Hexane over Modified MTW Zeolites Impregnated by Extra-Framework Elements”, energy & fuels, Vol. 30, No. 11, 2016, pp. 9679-9685.
7. H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, G. Watanabe, T. Masuda : “Characterization and catalytic performance of modified nano-scale ZSM-5 for acetone-to-olefin reaction”, Applied Catalysis A: General, Vol. 475, 2014, pp. 127-133.

国際会議(主要なもの)

8. ○Gaku Watanabe, Yuta Nakasaka, Taichi Taniguchi, Takuya Yoshikawa, Teruoki Tago, Takao Masuda : “KINETICS FOR METHYLATION OF 2-METHYLNAPHTHALENE OVER ZSM-12 WITH DIFFERENT CRYSTAL SIZES”, 24th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, U. S. A. June, 2016
9. ○Gaku Watanabe, Yuta Nakasaka, Taichi Taniguchi, Takuya Yoshikawa, Teruoki Tago, Takao Masuda : “Kinetics for methylation of 2-methylnaphthalene under high pressure reaction condition over ZSM-12 with different crystal sizes”, Netherland, March, 2016
10. ○Gaku Watanabe, Taichi Taniguchi, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Selective syntheses of β,β -dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene over zeolite catalysts”, 2014 Summer School, Japan, July, 2014
11. ○Gaku Watanabe, Taichi Taniguchi, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Selective formation of β,β -dimethylnaphthalene by methylation of 2-methylnaphthalene over zeolite catalysts”, Tocat 7 pre-symposium, Japan, May, 2014

国内学会(主要なもの)

12. ○渡部 岳, 中坂佑太, 谷口太一, 吉川琢也, 多湖輝興, 増田隆夫 : “MTW 型フェリシリケートを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応の速度解析”, 第 32 回ゼオライト研究発表会, 東京, 2016 年 12 月
13. ○渡部 岳, 中坂佑太, 谷口太一, 吉川琢也, 多湖輝興, 増田隆夫 : “結晶サイズの異なる 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の速度解析”, 化学工学会第 48 回秋季大会, 徳島, 2016 年 9 月
14. ○渡部 岳, 谷口太一, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫 : “結晶サイズの異なる ZSM-12 を用いた 2-メチルナフタレンの液相メチル化反応の速度解析”, 第 31 回ゼオライト研究発表会, 鳥取, 2015 年 11 月
15. ○渡部 岳, 谷口太一, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫 : “ZSM-12 を用いた 2-メチルナフタレンの液相メチル化反応の速度解析”, 第 23 回ゼオライト夏の学校, 神奈川, 2015 年 9 月
16. ○渡部 岳, 谷口太一, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫 : “MTW 型ゼオライトを用いた 2-メチルナフタレンの液相メチル化反応の速度解析”, 第 115 回触媒討論会, 東京, 2015 年 3 月

- 17.○渡部岳，谷口太一，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：“ゼオライトを用いた β,β -ジメチルナフタレン選択合成”，化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会，北海道，2014 年 1 月(優秀講演賞受賞)
- 18.○渡部岳，勝田小百合，川端宙心，稲垣怜史，窪田好浩，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：“Silicalite-1 および Si-beta 細孔内における芳香族化合物の液相拡散係数測定”，第 112 回触媒討論会，秋田，2014 年 9 月
- 19.○渡部岳，谷口太一，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：“ゼオライトによる 2,6-ジメチルナフタレン選択合成”，石油学会第 56 回年会，東京，2013 年 5 月
- 20.○渡部岳，谷口太一，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：“MFI 型ゼオライトによる β,β -ジメチルナフタレン選択合成”，第 22 回化学工学・粉体工学研究発表会，北海道，2013 年 1 月

