

学 位 論 文 題 名

ゼオライトナノクリスタル触媒の開発と
構造化触媒反応システムへの展開

学位論文内容の要旨

ゼオライトを触媒として用いる場合、ゼオライト結晶内における原料分子の反応速度に比べて、その拡散速度は遅い。その結果、反応中間物を目的生成物とするときには、反応が行き過ぎ、反応中間物の選択率を向上させるのが困難である。この問題を解決するためには、結晶内ミクロ孔における原料分子の拡散の影響を低減する。すなわち、結晶サイズがナノメートルスケールのゼオライトナノクリスタルを用いることが有効であると考えられる。

そこで、本研究では、水/界面活性剤/有機溶媒の系を反応場として用い、均一なゼオライトナノクリスタルを合成する方法について検討した。第2章から第6章では水/界面活性剤/有機溶媒溶液を用いた MFI ゼオライト、MOR ゼオライトのナノクリスタル化とその形成機構について述べた。構造化触媒反応システムへの応用として、ゼオライト膜型反応器について検討する。原料分子と触媒酸点の接触時間を均一化するためにはナノクリスタル積層触媒膜型反応器が有効であると考えられる。ゼオライトナノクリスタルを積層して触媒膜とすることで、ゼオライトの特性である『分子篩能と固体酸性』と触媒膜の特性である『均一な接触時間』を併せ持つ構造化触媒が実現できると考えられる。ゼオライトナノクリスタルを三次元的に組み上げることで新たな反応場を具現化する構造化触媒反応システムの提案につながると考えられる。第6章では酸点分布を制御した膜型反応器での逐次反応制御 (Methanol To Olefin 反応) について述べる。第7章では第2章で生成したゼオライトナノクリスタルを用いた積層触媒膜型反応器による逐次反応である MTO 反応の制御について述べた。

第2章では水/界面活性剤/有機溶媒を用いてシリカライトナノクリスタルの合成を行った。従来の水相でのゼオライト合成法と比較して、水/界面活性剤/有機溶媒を用いることで粒子径が均一なゼオライトナノクリスタルを合成できた。界面活性剤濃度と水のモル比によってゼオライトナノクリスタルの粒子径を制御できることが判明した。また、水/界面活性剤/有機溶媒を用いたゼオライトナノクリスタル合成におけるゼオライトナノクリスタルの形成機構を明らかにした。

第3章では水/界面活性剤/有機溶媒を用いて MFI ゼオライト合成を行った。MFI ゼオライトナノクリスタルの合成に成功し、界面活性剤濃度と水のモル比によってゼオライトナノクリスタルの粒子径を制御することができた。

第4章では水界面活性剤有機溶媒溶液を用いてヒュームドシリカからのシリカライトナノクリスタル合成を行った。水/界面活性剤/有機溶媒を用いたゼオライトナノクリスタル合成法は Si 原料を変えても適用可能であることが判明した。

第5章では水界面活性剤有機溶媒溶液を用いて MOR ゼオライト合成を行った。MOR ゼオライ

トナノクリスタルの合成に成功した。界面活性剤の濃度が MOR ゼオライトのモルフォロジーと粒子径に影響することが分かった。水熱合成中に界面活性剤の親水基であるポリオキシエチレン鎖は MOR ゼオライトの表面に吸着して、MOR ゼオライトの前駆体が界面活性剤により安定化されていると考えられる。

第 6 章では酸点分布を制御した MFI ゼオライト触媒膜による逐次反応制御を行った。ピンホールのない MFI ゼオライト膜をセラミックアルミナの外表面に合成することに成功した。MFI ゼオライト膜は MTO 反応に高活性であり、MTO 反応の中間体であるオレフィンを高収率で得ることができた。特に CCS 法によって外表面酸点を選択的に不活性化した MFI ゼオライト膜のオレフィンの選択率はメタノール転化率が 40

第 7 章ではゼオライトナノクリスタル積層触媒膜による逐次反応制御を行った。第 2 章で合成した MFI ゼオライトナノクリスタルを積層して触媒膜を合成することに成功した。水中に分散させる MFI ゼオライトナノクリスタルの量によって、膜厚を制御することができた。合成した MFI ゼオライトナノクリスタル積層触媒膜は MTO 反応に高活性を示した。CCS 法によって外表面酸点を選択的に不活性化した MFI ゼオライトナノクリスタルを積層した触媒膜はオレフィンが主生成物であった。外表面酸点を不活性化することで結晶内酸点を有効に利用できるため、触媒膜としての特性を発揮できたと考えられる。

本研究では、構造的活性点であるシリカライト、MFI ゼオライト、MOR ゼオライトのナノクリスタルを合成することに成功した。また、MFI ゼオライトの膜型反応器を作成し、MTO 反応に高活性を示すことを示した。構造的活性点を用いた触媒反応システムとして、MFI ゼオライトナノクリスタルを積層した触媒膜である反応器の検討から新規反応場の創出が可能である事を見出した。よって、本研究の成果は化学工業プロセスの省エネルギー化に大きく貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 荒 井 正 彦

副 査 教 授 向 井 紳

副 査 准教授 多 湖 輝 興

学 位 論 文 題 名

ゼオライトナノクリスタル触媒の開発と 構造的触媒反応システムへの展開

ゼオライト触媒は結晶性アルミノケイ酸塩であり、その結晶内に低級炭化水素の最小分子径とほぼ等しい径のマイクロ細孔を有する。高い分子篩能と活性を示すことから、工業的に広く用いられる。しかし、ゼオライト結晶内の反応速度に比較して拡散速度が遅いため、生成物が細孔内で更なる反応を受けて目的生成物の選択率が低下する。この現象は逐次反応の中間体生成反応において顕著になる。中間体選択生成には反応物質と触媒活性点の接触時間を所望の時間で均一にすることが必要である。そこで、本論文では、反応物質と活性点との接触時間を均一にするために二つの方法を提案している。一つは、ゼオライトの結晶サイズを微小化して拡散抵抗を無視小とする方法であり、二つ目はゼオライトの触媒膜型反応器の利用である。この考え方に基づき、逆ミセルを合成場とする新規なゼオライトナノ結晶合成法を開発している。さらに、ゼオライト触媒膜を逐次反応の中間体選択生成反応に適用して高い選択性を実現している。

第1章は序論であり、ゼオライト触媒の活性と拡散が見かけの活性に与える影響を整理している。そして反応分子が活性点と所望の時間で均一に接触することが反応成績の向上に有効であることを説明している。その状態を実現するにはゼオライトの結晶をナノサイズにすることと、反応流体を方向と速度の両面で制御できる触媒膜が有用であると考えている。本研究では新規なゼオライトのナノ結晶合成法の開発と、ゼオライト触媒膜の開発を目的とすることを述べている。

第2章では水/界面活性剤/有機溶媒で形成される逆ミセルを利用した MFI 型ゼオライトの新規なナノ結晶合成法を開発している。従来の水熱合成法ではゼオライトの核生成と結晶成長が並行して進行するため、結晶性の良い単分散のゼオライトナノ結晶の合成は困難であった。開発した方法により、単分散で高い結晶性のゼオライトのナノ結晶を合成することに成功している。さらに、界面活性剤と水のモル比によって結晶径が制御できることを見出している。ナノ結晶の形成機構として、まず界面活性剤分子の親水基と疎水基に、ゼオライトの核のシラノール基とそれ以外の部位がそれぞれ配位して安定化することで、核の成長速度が抑制される。ついで、ミセル同士の衝突により結晶成長が進行すると考えている。

第3章では第2章で開発した方法について、ゼオライト合成に使用する TEOS とは異なるシリ

カ源の使用の可能性について MFI 型ゼオライトを例にして研究を行っている。水熱合成法ではシリカ源の種類により合成される結晶形態が異なるが、水/界面活性剤/有機溶媒を利用した方法ではシリカ原料を変えても同様のナノ結晶が得られることを見出している。

第 4 章では第 2 章で開発した方法を MFI 型以外のゼオライトとして MOR 型ゼオライトのナノ結晶合成に適用している。合成される MOR 型ゼオライトの形態と結晶サイズが界面活性剤の濃度を変えることで制御できることを見出し、MOR 型ゼオライトでは従来合成が困難であったナノ結晶を単分散で合成することに成功している。そして、界面活性剤の親水基であるポリオキシエチレン鎖がゼオライトの前駆体を安定化させることを見出している。

第 5 章では酸点分布を制御した MFI 型ゼオライト触媒膜を開発するとともに、逐次反応の中間体選択生成に適用している。触媒膜として分子篩能を示す緻密なゼオライト膜と、第 2 章で合成に成功したゼオライトナノ結晶を積層した膜の二種類を得ている。そして、これらの膜は、ゼオライトの細孔径より分子サイズが大きいシリル化剤を利用してゼオライト結晶の細孔以外に分布する活性点(酸点)を不活性化している。逐次反応の中間体生成としてメタノールからのオレフィン合成を行った。トリフェニルシランでシリル化した緻密な膜のオレフィン選択率はメタノール転化率が 0.4 の時に 0.9 に達した。一方、シリル化処理したゼオライトナノ結晶積層膜は、主生成物がオレフィンであった。この様に、触媒膜を用いることで反応分子と触媒活性点の接触時間を所望の時間で均一化し、高い選択率でオレフィンを合成することに成功している。

第 6 章は結論と今後の展望であり、第 2 章から第 5 章の成果を纏め、将来展望を述べている。

これを要するに、著者は反応分子と触媒活性点の接触時間を所望の時間で均一にすることで反応選択性が向上できることを提唱し、その状態を実現するゼオライトナノ結晶を単分散で合成する新規合成法を開発すること、そしてゼオライト触媒膜により逐次反応の中間体選択生成に成功している。これらの成果は、触媒反応プロセスの合理的な開発と触媒反応工学の学理の進展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。