

特異な新規骨格構造をもつゼオライト触媒のつくりこみ

Creation of Zeolite Catalyst with a Unique Novel Framework Structure

Key-words : Hierarchical structure, Zeolite, Solid acid, Catalyst

窪田 好浩・稲垣 怜史・劉 青

Yoshihiro KUBOTA*¹, Satoshi INAGAKI*¹ and Qing LIU*²

(*¹Yokohama National University, *²Tsinghua University)

1. はじめに

ゼオライト類の中で、シリカ含有量が多い(狭義には $Si/Al > 5$) いわゆる「高シリカゼオライト」は、固体酸触媒として有望であり¹⁾、新規な骨格の高シリカゼオライトが得られるたびに触媒としての可能性を追求するのは有意義なことである。YNU-5 (YFI トポロジー)²⁾ は、シンプルな構造をもつ有機の構造規定剤 (OSDA) としてジメチルジプロピルアンモニウム ($Me_2Pr_2N^+$) を用いて合成された新しい大細孔ゼオライトである³⁾。アルミノシリケートの化学組成をもち、酸素 n 員環細孔を nR 細孔と定義すると、図 1 に示すように二次元の 12R とそれをつなぐ 8R (合わせて 12-12-8R と表現) に加えて、それらと交わらない単独の 8R 一次元細孔から成る特異な細孔構造を有している^{3),4)}。この新しい材料を固体酸触媒として応用するために、これまでにさまざまな検討を行い^{4)~8)}、解説記事も公開されている^{9),10)}。それらを踏まえた

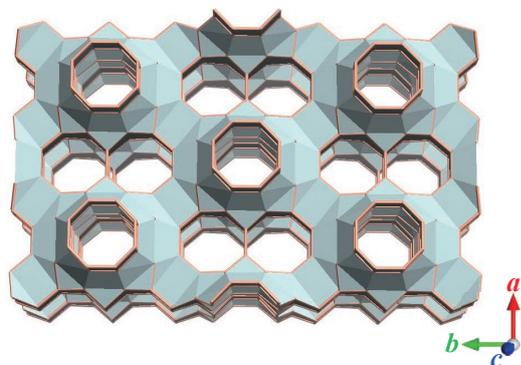


図 1 YNU-5 (YFI トポロジー) の骨格模式図
紙面に平行な溝が酸素 12 員環 (12R) の細孔、紙面に垂直な孔が酸素 8 員環 (8R) の細孔

新たな取り組みの一例を本稿では紹介したい。

YNU-5 の熱安定性は基本的に高いが、適切なポスト処理によってさらに安定化することがすでにわかっており⁴⁾、触媒としての必要条件が満たされている。我々が YNU-5 を最初に固体酸触媒として適用した反応は、ジメチルエーテルからオレフィンへの転換反応である dimethyl ether-to-olefin (DTO) 反応である³⁾。その後、パラフィンの接触分解にも有効であることが明らかとなったが、いずれの反応に対しても、触媒が比較的早く失活する傾向が見られた⁵⁾。炭素質やその前駆体による細孔閉塞に対する耐性が比較的低いことが主要因と考えられる。活性低下を避けるには、少なくとも 2 つの戦略が効果的と考えた。一つの戦略は、細孔入口の数を増やすために、ナノ粒子化することである^{11),12)}。しかし、合成条件を変えても YNU-5 の粒子サイズは $1 \mu m$ 弱のオーダーから全く変わらなかった。もう一つの戦略は、粒子内にメソ細孔を形成して触媒内の物質移動を促進することである¹³⁾。YNU-5 ゼオライトがマイクロ孔/メソ孔などの複数オーダーの細孔を併せ持つ場合、「階層型 YNU-5」と呼ぶことができる。一般に、階層型ゼオライトの調製方法は、(1)ポスト処理ルートと(2)直接合成ルートに分類できる^{14)~17)}。ここではルート(1)を採用し、塩基処理法^{18)~20)}を用いて階層型 YNU-5 の調製を行った事例⁶⁾に絞って紹介する。

2. ポスト処理による YNU-5 への階層構造の導入

YNU-5 の水熱合成法は引用文献 4 に詳しく記載してあるので、ここでは省略する。塩基処理の手順の概略は次のとおりである。焼成して OSDA を除去した YNU-5 (YFI_{cal} と表記) 1.0 g を 0.2 mol L^{-1} NaOH 水溶液 (60 mL) に加え、生じた懸濁液を $105 \text{ }^\circ\text{C}$ の油浴で 1 時間加熱・攪拌した。混合液を氷冷、遠心分離後、得られた固体を水でよく洗浄した。得られた固体 (固体回収率は通常 68~70%) を YFI-BT と呼ぶ。YFI-BT 固体を 0.35 mol L^{-1} または 2.0 mol L^{-1} の HNO_3 水溶液に懸濁させ、 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ のオイルバスを用いて 24 時間加熱後に遠心分離により回収した。この酸処理工程の条件を調節することで、骨格中の Al を適度に脱離させることができる。得られた固体を deAl-[YFI-BT] (x) と表記する (括弧内の値 x は Si/Al 比の分析値)。比較のため、元々の非階層型 YNU-5 に対しても同じ条件下で脱 Al 処理を行い、適度に脱 Al した物質を deAl-YFI(x) と示すこととした。こうして得たゼオライトサンプルは、塩基および酸処理後も YFI の骨格構造を維持していることが、粉末 XRD パターンか

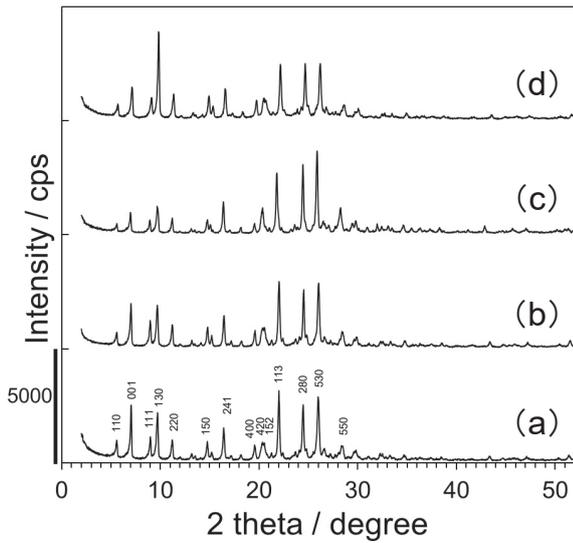


図2 各種サンプルの粉末 XRD パターン：(a)YFI_cal (代表的な指数を記載), (b)deAl-YFI(75), (c)YFI-BT, (d)deAl-[YFI-BT] (6I)

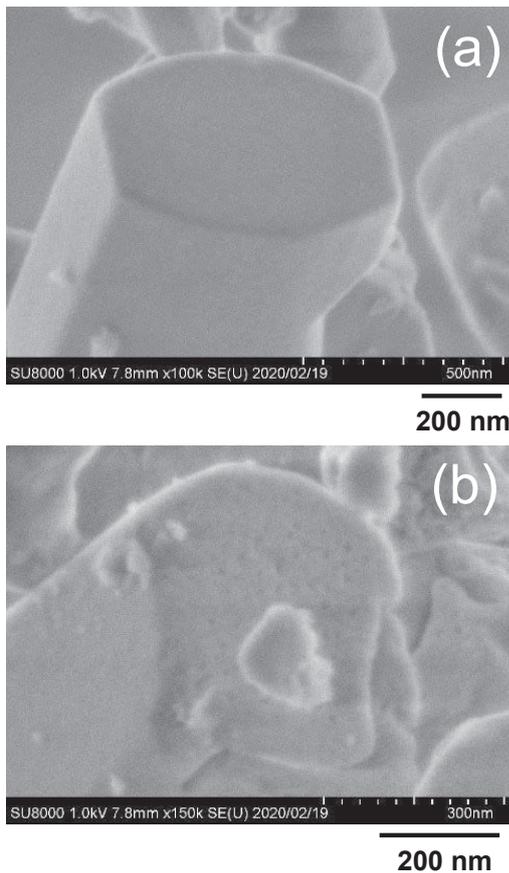


図3 (a)YFI_cal と(b)YFI-BT の FE-SEM 像. 文献6 から許可を得て転載

らわかる (図2).

YFI_cal および YFI-BT の代表的な FE-SEM 像を 図3 に示す. YFI-BT のくぼみの多い表面は, 塩基処

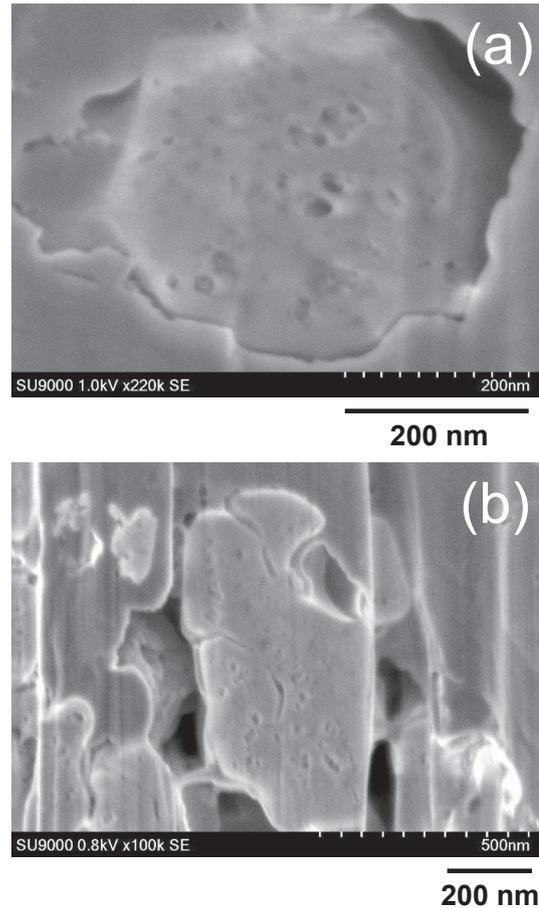


図4 YFI-BT の断面の FE-SEM 像：(a)c 軸にはほぼ垂直な面と(b)c 軸にはほぼ平行な面. 文献6 から許可を得て転載

理前の YFI_cal の結晶表面の様子とは対照的である. 図4 に示す高倍率像では, メソ細孔形成の兆候が観察された. N_2 吸脱着等温線においてはヒステリシス・ループが見られ, これはメソ細孔の存在を示唆するものである. BET area²¹⁾ とメソ細孔容積はそれぞれ, YFI-BT で $317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, YFI_cal で $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ および $0.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と見積もられた. 強めの酸処理条件下で Si-migration による骨格安定化が起こることが ^{29}Si MAS NMR 等によりすでに明らかにされているが^{4,7)}, 本稿の検討においても同様の酸処理条件を用いた. そのため, YFI-BT を強い酸処理条件で deAl-[YFI-BT] (x) に変換する過程で, Al の脱離で生じた欠損部位を Si が埋めているものと推測できる. 直前で述べたとおりの, 塩基処理につづく酸処理後であっても, Si/Al の元素分析値と対応する量の酸点が保持されていることが NH_3 -TPD により確認された⁶⁾.

3. 階層構造導入による触媒性能の向上

H^+ 型サンプルのヘキサン接触分解に対する固体酸

触媒性能を、固定床流通式反応装置を用いて検討した。反応温度 550 °C におけるヘキサン転化率と各成分の収率（炭素数ベース）を図 5 に示す。凡例に示すように、白抜ききの○がヘキサン転化率のシンボルである。C_n (n=1, 2, 3, 4, 5) は炭素数 n のアルカン（パラフィン）であり、対応する C_n= は、炭素数 n のアルケン（オレフィン）である。例えば C3= はプロピレンを意味する。

酸型に変換する際の脱 Al を避けるため、H⁺-YNU-5 は対応する NH₄⁺-YNU-5 (Si/Al=10) から反応系内で生成させた。H⁺-YNU-5 の time on stream (TOS) が 5 分の場合の転化率は 92% であったが、その後急速に低下し、TOS 55 分ではわずか 13% だった (図 5a)。この失活は、触媒上に形成された大量の炭素質 (145 mg (g-cat)⁻¹, TOS 305 分) が原因と考えられる。図 5b に示すように、deAl-YFI(22) の場合、活性低下はある程度抑制された。すなわち、転化率は TOS 5 分、55 分でそれぞれ 83%, 41% であった。このように、脱 Al によって炭素質析出が原因の失活が抑制される事象は、触媒の脱 Al (すなわち高シリカ化) の典型的な効果であり、激しい炭素質析出 (コーキング) が起こりがちな外表面から Al (つまり酸点) を優先的に除去することが特に有効な対策法となる。しかし deAl-YFI(22) 触媒の場合、比較的少量の炭素質析出 (TOS 305 分後に 121 mg (g-cat)⁻¹) がまだ見られ、活性の低下は依然として顕著であるため、炭素質析出を抑制する

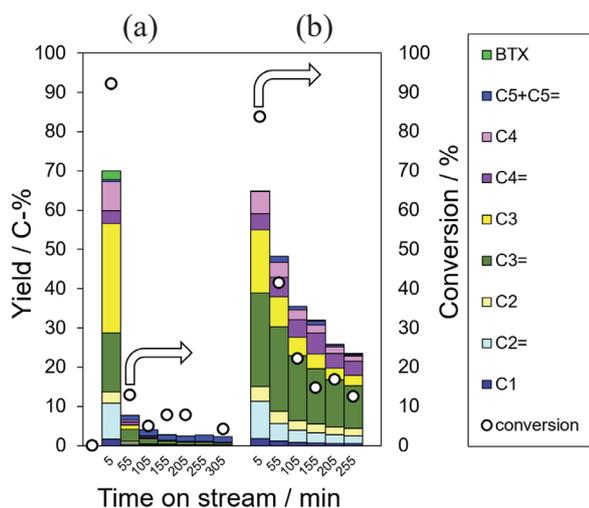


図 5 ヘキサン接触分解における転化率と収率；触媒は (a) H⁺-YNU-5, (b) deAl-YFI(22)。
 反応条件：触媒量, 100 mg；反応温度, 550 °C；W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹；He 流速, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹。
 熱重量分析により見積もった炭素質の析出量は触媒 1 g あたり (a) 144.6 mg, (b) 121.3 mg。

るためにはさらなる脱 Al が必要である。図 6 は図 5 と同様の表し方で描いた図である。図 6a に、deAl-YFI(35) の結果を示す。酸点の量が少ないと、それに応じて初期活性が低下することがわかる (図 6a の TOS 5 分と 55 分でそれぞれ転化率 56% と 49%)。TOS が 305 分の時点で転化率は約 26% まで低下し、炭素質析出量は 34.4 mg (g-cat)⁻¹ と見積もられた (図 6 キャプション)。Si/Al 比を同じ 35 にそろえることで、階層構造の顕著な効果が確認された。階層化された deAl-[YFI-BT](35) の場合 (図 6b), 転化率は非階層型の deAl-YFI(35) (図 6a) よりも明らかに増大した (図 6b の TOS 5 分と 55 分でそれぞれ転化率 79% と 68%)。この触媒 (deAl-[YFI-BT](35)；図 6b) の場合、TOS 305 分後に触媒上炭素質析出量は 74 mg (g-cat)⁻¹ であり、deAl-YFI(35) (図 6a) の炭素質析出量 (34 mg) よりも増えていた。これは、階層構造によって炭素質析出が抑制されるのではなく、階層構造による物質移動の促進により、炭素質析出が起こった場合でも失活が抑制されることを意味している²²⁾。さらに脱 Al の度合いが大きい触媒である deAl-YFI(75) と deAl-[YFI-BT](61) の場合 (図 6c, 6d), 非常によく失活が抑制された。この場合は、失活抑制に対する脱 Al の効果が大きく、階層構造の効果が見えにくいものの、deAl-[YFI-BT](61) が deAl-YFI(75) よりも高い活性を示した (ヘキサン転化率を向上させた) 原因の一つとして、階層構造の存在もあると考えている。

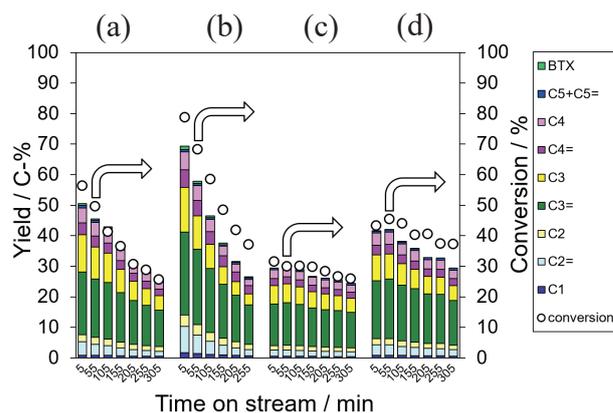


図 6 ヘキサン接触分解における転化率と収率；触媒は (a) deAl-YFI(35), (b) deAl-[YFI-BT](35), (c) deAl-YFI(75), (d) deAl-[YFI-BT](61)。
 反応条件：触媒量, 100 mg；反応温度, 550 °C；W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹；He 流速, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹。
 熱重量分析により見積もった炭素質の析出量は触媒 1 g あたり (a) 34.4 mg, (b) 74.3 mg, (c) 10.8 mg, (d) 8.0 mg。

選択性の観点からは、YNU-5ゼオライトはプロピレン製造のための有効な触媒となり得る。プロピレン選択性は、MCM-68やベータなどの他の高シリカゼオライト触媒によるヘキサン分解反応の場合と比較して十分に高かった^{6), 23), 24)}。Si/Al比が低い（つまり酸点が多い）YNU-5は明らかにエチレン選択性が高い傾向が見られた。この傾向は、8R細孔に強いブレンステッド酸点が存在することと関係がある^{8), 25)}。強いブレンステッド酸点による高いエチレン選択性は、10Rの多次元細孔をもつZSM-5ゼオライトが典型的に示す傾向と共通である²⁶⁾。

4. おわりに

新規骨格をもつYNU-5ゼオライト触媒の高性能化のアプローチの一環として、階層構造の導入事例⁶⁾を紹介した。ごく普通の塩基処理とそれに続く酸処理によって、有効な酸点を保持しつつ粒子内の拡散性を向上させることが出来たことは、本触媒の実用化へ向けても有意義なことである。YNU-5の特異なYFI骨格に由来する強い酸点について、学術的にも興味深い事実が最近見つかっており、今後の展開が期待できる。また、YNU-5の合成のために複雑なOSDAを合成する必要は無く、再現性も比較的高いことは、実用化へ向けて有利な要素と言える。

謝辞 本稿で紹介した成果は主としてJST戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)/EIG CONCERT-Japan「超空間制御による機能材料」(JPMJSC18C4)の支援のもとに得られたものである。電子顕微鏡観察については産業技術総合研究所の遠藤 明 博士の協力を得た。ここに記して謝意を表するとともに、記すことができなかった方々にも感謝したい。

文 献

- 1) M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **26**, 239 (2014).
- 2) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier, Amsterdam, 2007, see also: <http://www.iza-structure.org/databases>.
- 3) N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki and Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017).
- 4) N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki and Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019).
- 5) Q. Liu, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki and Y. Kubota, *Materials*, **13**, 2030 (2020).
- 6) Q. Liu, R. Sugimoto, S. Inagaki and Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **50**, 1725 (2021).
- 7) T. Ikeda, Y. Yoshida, N. Nakazawa, S. Inagaki and Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **302**, 110197 (2020).
- 8) N. Katada, K. Yamamoto, M. Fukui, K. Asanuma, S. Inagaki, K. Nakajima, S. Suganuma, E. Tsuji, A. Palcic, V. Valtchev, P. St. Petkov, K. Simeonova, G. N. Vayssilov and Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2022).
- 9) 窪田好浩, 稲垣怜史, 中澤直人, 触媒, **60**[5], 247 (2018).
- 10) 窪田好浩, 稲垣怜史, 中澤直人, ゼオライト, **36**[4], 115 (2019).

- 11) H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago and T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, **207**, 490 (2012).
- 12) S. Inagaki, S. Shinoda, S. Hayashi, T. Wakihara, H. Yamazaki, J. N. Kondo and Y. Kubota, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 2598 (2016).
- 13) S. Inagaki, K. Thomas, V. Ruaux, G. Clet, T. Wakihara, S. Shinoda, S. Okamura, Y. Kubota and V. Valtchev, *ACS Catal.*, **4**, 2333 (2014).
- 14) D. P. Serrano, J. M. Escola and P. Pizarro, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 4004 (2013).
- 15) N. D. Petkovich and A. Stein, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 3721 (2013).
- 16) D. Verboekend and J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.*, **1**, 879 (2011).
- 17) Y. Wei, T. E. Parmentier, K. P. de Jong and J. Zečević, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7234 (2015).
- 18) J. Kim, M. Choi and R. Ryoo, *J. Catal.*, **269**, 219 (2010).
- 19) M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke and J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.*, **5**, 1 (2014).
- 20) J. Li, X. Li, G. Zhou, W. Wang, C. Wang, S. Komarneni and Y. Wang, *App. Catal. A: Gen.*, **470**, 115 (2014).
- 21) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051 (2015) and references cited therein.
- 22) H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J. N. Kondo and T. Tatsumi, *App. Catal. A: Gen.*, **449**, 188 (2012).
- 23) S. Inagaki, K. Takechi and Y. Kubota, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010).
- 24) Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014).
- 25) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre and M. Niwa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208 (2009).
- 26) S. Inagaki, S. Shinoda, Y. Kaneko, K. Takechi, R. Komatsu, Y. Tsuboi, H. Yamazaki, J. N. Kondo and Y. Kubota, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2013).

筆者紹介



窪田 好浩 (くぼた よしひろ)

1992年東京大学大学院薬学系研究科博士課程修了。博士(薬学)。2007年より横浜国立大学大学院工学研究院教授。

[連絡先] 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5 横浜国立大学大学院工学研究院

E-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp



稲垣 怜史 (いながき さとし)

2004年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。2012年より横浜国立大学大学院工学研究院准教授。

[連絡先] 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5 横浜国立大学大学院工学研究院

E-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp



劉 青 (りゅう ちん)

2021年横浜国立大学大学院理工学府博士課程後期修了。博士(工学)。2021年より精華大学博士研究員。

[連絡先] c/o Assistant Professor Zhendong Liu, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Haidian District, Beijing, 100084, China