

日本—欧州 国際共同研究「超空間制御による機能材料」 2021 年度 年次報告書	
<b>研究課題名（和文）</b>	グリーンケミストリーに基づく触媒反応を実現する新規多次元大細孔ゼオライト触媒の創製
<b>研究課題名（英文）</b>	Scientific Upgrading of Novel Multi-dimensional Microporous Catalysts for Green Chemical Reactions
<b>日本側研究代表者氏名</b>	窪田 好浩
<b>所属・役職</b>	横浜国立大学・教授
<b>研究期間</b>	2019 年 4 月 1 日 ~ 2023 年 3 月 31 日

## 1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
窪田 好浩	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授	新規な規則性多孔体の創製
稲垣 怜史	横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授	触媒活性点分布の制御

## 2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

高性能触媒の創製に向けた触媒活性点の位置の特定および制御につながる知見を得ることを目標とする。2021 年度は YNU-5 および関連材料（YFI トポロジー）の階層構造化を含む効率よい調製法の開発と触媒性能評価、特異な細孔径に基づく強く特徴的な固体酸の解析を行う。日本側でも予備的な理論計算を行い、ブルガリアチームとの整合を図る。並行して MCM-68 および関連材料（MSE トポロジー）のさらなる改良を行う。

### 3. 日本側研究チームの実施概要

2021 年度内の検討事項の一つとして、YNU-5 から成る触媒粒子内の物質移動を促進するための、粒子内メソ孔の形成による階層構造の構築を試みた。その結果、塩基処理によって階層構造 YNU-5 を構築し、触媒性能を向上させることに成功した。具体的には、YNU-5 の焼成体に対して塩基処理と酸処理を順次行う手順を採用した。YNU-5 サンプルは、塩基および酸処理後も高い結晶性を保ち、YFI 骨格に特徴的な粉末 XRD パターンを与えた。結晶形態とサイズは階層化処理の有無で違いが見られなかったが、FE-SEM 像からは、階層化処理後にはメソ孔の存在が示唆された。また、窒素吸着等温線およびそれに基づく一連の解析によってもメソ孔の存在が明瞭に示された。さらにアンモニア TPD により、塩基処理・酸処理を経ても酸点が損なわれていないことも明らかとなった。比較用も含めた各触媒の性能を、固定床流通反応装置を用いたヘキサン接触分解で評価した。単なる脱 Al 体 (Si/Al=35) と比較し、階層構造触媒 (Si/Al=35) では明らかに転化率が増加した。階層構造によって、炭素析出が起こってもなお活性低化が抑制されることがわかった。Si/Al=61~75 のレベルまで脱 Al すると、いずれも炭素析出による活性低下が抑制された。この場合でも、階層構造がヘキサン転化率の向上に寄与していると考えられる。

次に、非階層型 YNU-5 (YFI 骨格)ゼオライトおよびその脱 Al 体の酸性質を解析した。YFI 骨格は、2次元 12-ring とこれらをつなぐ twin 8-ring、これらとシリケート 1 層で隔てられた single 8-ring を持つ。初年度に確立した出発組成で水熱合成を行い、YNU-5 ゼオライトを得た。脱 Al は YNU-5 ゼオライトの硝酸処理により、硝酸濃度-温度-時間の組み合わせが [条件 1]: 2 mol/L, 還流 2 h, [条件 2]: 1 mol/L, 還流 24 h, [条件 3]: 2 mol/L, 80°C, 2 h という 3 条件で行った。誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-AES) 分析で化学組成、アンモニア IRMS-TPD で酸性質を調べた。また、量子化学計算で YFI 骨格の単位格子に結晶学的位置の異なる 1 組の Al と対カチオン (H or NH<sub>4</sub>) を含むモデル全てについて最適化構造とエネルギーを求めた。Brønsted 酸点の多くは 140~170 kJ/mol のアンモニア脱離エンタルピー ( $\Delta H$ : 酸強度の指標) を示すとともに、一部は 100~140 kJ/mol を示し、Brønsted 酸強度分布は広がった。脱 Al 処理により、強弱にかかわらず全体的に Brønsted 酸点は減少した。量子化学計算からは、Al と H の結晶学的位置によって  $\Delta H$  が異なると見積もられた。YFI 骨格では T サイト、O サイトとも多くは 12-ring と single 8-ring の両方からアクセス可能だが、O 原子の向きによって H の突き出す方向は 8-ring と 12-ring に分類できる。これらの  $\Delta H$  を見積もると、12-ring に突き出した H では 120~140 kJ/mol、8-ring では 140~170 kJ/mol に分布するので、脱 Al によって 12-ring に突き出した弱い Brønsted 酸点が完全に除かれたと考えられる。

ところで、大細孔(12-ring)に強 Brønsted 酸点を持つゼオライトはこれまで見出されていない。2021 年度はこの観点からも、YNU-5 の酸性質とアクセス可能性を調べた。前処理後に 80°C でピリジン蒸気、次いでアンモニアに曝露し脱気後に IR スペクトルを記録した。アンモニア IRMS-TPD の測定系内で NH<sub>4</sub>-YNU-5 から生じさせた *in-situ* H-YNU-5 の Brønsted 酸量は 1.1 mol/kg で、元素分析による Al 量に近く、Lewis 酸点はほとんど無かった。酸性 OH 基はピリジンに接触するとほぼ消失し、同時にピリジニウムイオンが観測された。次いでアンモニアを接触させてもスペクトルはほとんど変わらなかった。ピリジンは 8-ring に入り得ないことから、ほぼ全ての Brønsted 酸点は 12-ring から接触可能であり、YFI 骨格は大細孔(12-ring)側からアクセス可能な中では最強レベルの Brønsted 酸点を持つことが明らかとなった。