

機関番号： 12701
 研究種目： 基盤研究 (C)
 研究期間： 2008～2010
 課題番号： 20560719
 研究課題名 (和文) 新規な多次元大細孔ゼオライトの精密構造解析に基づく
 新規触媒材料の開発
 研究課題名 (英文) Development of novel catalytic materials based on fine structure
 analysis of novel multi-dimensional, large-pore zeolite
 研究代表者
 窪田 好浩 (KUBOTA YOSHIHIRO)
 横浜国立大学・工学研究院・教授
 研究者番号： 30283279

研究成果の概要 (和文)：

乾燥ゲル法 (DGC 法) で調製した新規ゼオライト前駆体 Si-YNU-2P は不安定であるが、スチーミング処理した Si-YNU-2_{ST} は、構造規定剤除去後も高い結晶性を保った。この原因は Si のマイグレーションであることを明らかにした。YNU-2_{ST} に Ti 導入処理を行うと、四配位 Ti 種が骨格に取り込まれ、Ti-YNU-2_{ST} が得られた。Ti-YNU-2_{ST} は既存のチタノシリケートである TS-1 を上回る酸化触媒性能を示した。

研究成果の概要 (英文)：

High-silica MSE-type zeolite YNU-2 has a three-dimensional micropore structure composed of 12×10×10-membered ring (MR). It has been synthesized by dry-gel conversion, using N,N,N',N'-tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium cation (TEBOP²⁺) as an organic structure-directing agent (SDA). The precursor YNU-2 (i.e. YNU-2P) includes a large number of Si atom defects (over 10% of all the Si atoms in a unit cell) in the framework. SDA molecules are located in a 12-MR straight channel and the supercage. Although the MSE topology consists of eight distinct T-sites, four probable site defects (T1, T3, T6, and T7 positions) in the framework were identified by structure analysis. Due to the significant site defects, the YNU-2P structure readily collapse upon calcination. We overcame this problem by vapor-phase silylation using tetramethoxysilane (TMOS) under acidic conditions. Afterwards, it was found that only the steam treatment without acid also helped stabilize the framework. Several findings suggest that the steam treatment causes Si-atom migration and condensation between silanols of site defects and Si atom fragments. We investigated the effect of steam treatment on the framework stability of YNU-2P. The corresponding structural changes were also investigated using powder XRD, solid-state NMR, TG-DTA, and nitrogen gas adsorption experiments. As a result, it was confirmed that the site defects in microporous YNU-2P were partially restored by steam treatment at 250°C for 24 h without any additional Si source. This may afford new insights into the understanding of structural stability of high-silica zeolites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： プロセス工学 ・ 触媒・資源化学プロセス

キーワード： ゼオライト、構造規定剤、水熱合成法、乾燥ゲル法、チタノシリケート、X線結晶構造解析、格子欠損、スチーミング

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトをはじめとするマイクロポーラス結晶はその結晶性を武器に、メソ多孔体などの隆盛にも関わらず活躍の場を失っていない。例えば触媒用途としては、石油精製の中で重要な役割を果たしている流動接触分解 (FCC) プロセスのうち多くの場合、三次元・大細孔 (=12員環) のY型ゼオライトを基本とする触媒系がすでに40年間以上の長い間用いられており、ゼオライト類の有用性は疑う余地が無い。原油や残油の重質化への対応や、ファインケミカルズ合成触媒としての用途拡大のために、「多次元大細孔ゼオライト」の重要性はますます高まるものと考えられる。従来技術に加えて新たなブレークスルーの可能性があるとすれば、新規構造の創製・新しい構造修飾法の開発のいずれかもしくは両方による新機能の創生と考えられる。

応用性の高いゼオライトの新規構造としては、「多次元かつ大細孔 (=12員環) 以上で疎水性・熱安定性が高いもの」が挙げられる。多次元の高シリカゼオライトはこれに当てはまるが、このような物質を合成するために、有機の構造規定剤の使用が有効である。Zonesらは1980年代前半から現在までに、複雑な構造の第四級アンモニウム系化合物を構造規定剤として、多くの新規ゼオライトを生み出している(例えば*J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 263)。複雑な構造の構造規定剤は応用の障害ともなり、敬遠されがちであるが、ものづくりの「きっかけ」としては大いに価値がある。研究代表者の窪田が合成したGUS-1 (GON)は12員環1次元細孔をもち、日本の研究機関で合成された新規骨格としては最初の例である(*Chem. Commun.*, **2000**, 2363)。その後、本研究の分担者である池田らが層状ケイ酸塩を前駆体としてCDS-1 (CDO)という8員環の新規ゼオライトを合成し、構造決定に成功した(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4892)。さらに池田は、RAM-3 (*Chem. Commun.*, **2005**, 2753)という8員環2次元細孔を持つ新規なRb含有アルミノケイ酸塩の合成と構造決定に成功するなど、国内で類例のない数々の成功を収めており、新規ゼオライトの合成と構造決定についての申請者らのポテンシャルは高い。

窪田はごく最近、新しい構造規定剤と、ゼオライト合成の新手法である乾燥ゲル法を組み合わせて、新しいタイプの多次元細孔をもつゼオライト前駆体 (YNU-2P) を得た (特願2006-244056)。池田による予備的な構造解析によれば、(i)12員環と10員環が交差したMCM-68類似の高シリカゼオライト前駆体であることと(ii)欠陥が非常に多いことがわかっていて、欠陥の多さ故に焼成すると構造が崩壊するが、シリル化によりケイ素を後から

導入すると焼成後も構造が保たれるようになり、多孔体YNU-2に導ける (図1および*Angew. Chem. Int. Ed.*, 印刷中)。この挙動は、欠陥部位への各種元素の導入が可能であることを示唆しており、アルミノシリケートおよびチタノシリケート等としての展開が大いに期待される。構造活性相関を明らかにしてさらなる高機能化につなげるためにも、構造要素、特に欠陥部位の精密解析は必須である。

本研究では、この新しい物質について、独自の結晶解析技術を駆使した精密構造解析を行い、まず新規ゼオライトとしての基礎データの集積を目指す。次いで「固有の物性に逆らわない構造修飾」に留意しつつ、新規触媒系への展開を図る。我々の予備的な結果に基づいて注意深く検討を進めれば、先駆的な成果が得られる可能性が極めて高いため、本申請を行うに至った。

2. 研究の目的

我々が最近開発した新規ゼオライト類 YNU-2 およびその前駆体 YNU-2P の化学挙動は多様性に富み、欠陥部位の生成とその修復を意図的に行うことができる。本物質の動的な性質を精密構造解析でリアルタイムに把握しながら、最適な修飾法を選び、新たな触媒開発を目指すのが本研究の全体構想であり、その中で主として欠陥部位の精密解析と、欠陥を足がかりにした各種触媒活性点の導入が本研究の具体的な主要目的である。

新規の構造規定剤と乾燥ゲル法を組み合わせた新規ゼオライトの新規な合成法をさらに最適化する。合成前駆体および結晶性中間体を含めた各段階のサンプルの精密構造解析を行い、新規結晶構造の空間群、各原子の精密な座標、構造規定剤の位置、欠陥・欠損部位などの特定を行う。次いで、Al, Ti, Ga, Fe などの金属元素を欠陥部位に導入するいわゆる「アトム・プランティング」を試みる。得られたメタロシリケート YNU-2 の物性と酸触媒・酸化触媒性能との相関を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 実験計画

有機合成技術と乾燥ゲル法などを駆使してマイクロポーラス結晶を得るのが第一段階である。第二段階としての新規マイクロポーラス結晶の構造決定は、一般的な有機・無機化合物のそれとは大きく異なり、様々な問題を含んでいる。多くの場合単結晶が得られないことから、粉末回折法が結晶学的データを決

定できる実質的に唯一の手段である。さらに、単位胞の大きさが無機化合物では最も大きい部類で、細孔を形成するための複雑で幾何学的な骨格構造を情報量の乏しい粉末回折データから導かねばならないことが、解析を困難にしている。これまでマイクロポーラス結晶の構造解析について、ソフト・ハードの開発や解析手法の高度化に取り組み、それらを使って上記の困難を克服し、様々なゼオライトや結晶性層状珪酸塩の構造決定を行ってきた蓄積を活かして、本研究では斬新な要素を組み込んだ構造解析を試みる。

具体的な内容として、まず高分解能粉末X線回折データから初期構造を決定する。従来、シンクロトロンが多用されてきたが、それを利用する必要がない事が大きなポイントである。これにリートベルト法と最大エントロピー法を組み合わせた新しい構造精密化手法であるMEM-based pattern fitting (MPF)法を導入し、電子密度レベルでの局所構造を推定すると同時に結晶構造を精密化する。

以上の構造解析結果のフィードバックを受け、新規ゼオライトのポスト処理を行う。具体的には、欠損・欠陥部位に対してケイ素あるいは各種ヘテロ元素を気相または液相で導入する。酸塩基および酸化還元触媒反応への有効性を検討することにより、触媒性能を効率よく発揮するためのヘテロ元素の位置などについて検討する。

(2) サンプル調製

シリカ源、 $R^{2+}(\text{OH})_2$ 、NaOH、 H_2O を混合し、室温で3時間攪拌後、 90°C で乾燥し、乾燥ゲルを得た。ゲル組成比は $\text{SiO}_2\cdot 0.1 R^{2+}(\text{OH})_2\cdot 0.15 \text{NaOH}$ とした。この乾燥ゲルと水を、両者が接触しないように23 mLオートクレーブに仕込み、 160°C で5日間結晶化を行い、前駆体[Si]-YNU-2Pを得た。合成した固体試料に対して、水を含んだArガスを流通させ、 1.5 l/min で昇温し 250°C で24時間スチーミング処理を行った。水洗後、空气中 450°C で焼成した。Ti導入は、 TiCl_4 を含んだArガスを 500°C で1時間流通させることにより行った。粉末XRD、UV-vis、FE-SEM、TG-DTA、 N_2 吸脱着、ICP-AES、 ^{29}Si MAS NMR等によりキャラクタリゼーションを行った。

(3) 構造解析

それぞれの試料について粉末X線回折(透過デバイ-シェラー法)および固体NMR測定(^1H , ^{29}Si , ^{13}C)を行った。得られたX線強度データについて、リートベルト解析(RIETAN-FP)により構造精密化を行った。さらに焼成サンプルについて耐熱性評価のためin-situ高温XRD測定も併用した。

4. 研究成果

YNU-2Pを 250°C でスチーミングし、焼成する過程の粉末XRD変化をFigure 1に示す。3時間の焼成には耐えるだけの安定性を有しているが、52時間という長時間の焼成によって、一部がアモルファス化することがわかる。

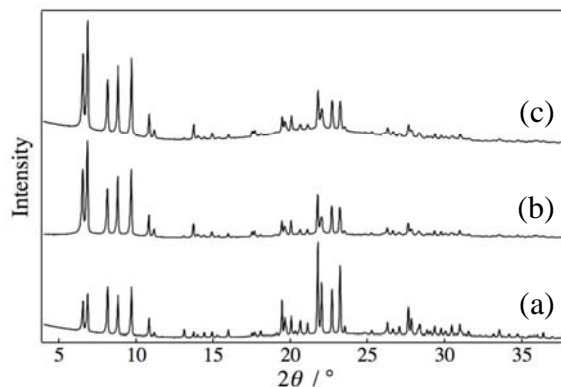


Figure 1 YNU-2Pを(a) 250°C 、24時間のスチーミング処理したサンプル、(b) (a)を 450°C で3時間焼成しサンプル、(c) (a)を 450°C で52時間焼成したサンプルの粉末XRDパターン。

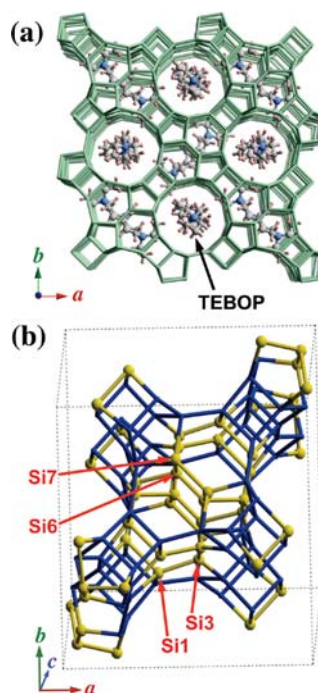


Figure 2 (a) Structural illustration of YNU-2P including TEBOP^{2+} cations in micropores and (b) defective T-site locations in the framework structure of YNU-2P along the [001] directions. The yellow spheres indicate defective T-sites.

YNU-2 骨格の空間群として $P4_2/mmm$ を採用した。ユニットセル中、非等価な Si, O, Na の数はそれぞれ 8, 12, 2 個であった。SDA である TEBOP^{2+} の座標は実際には規則性がないが、便宜上固定した。YNU-2P においても、すでに報告済みの結果と同様、欠損サイトは Si1, Si3, Si6, Si7 の 4 か所であった (Figure 2)。YNU-2P において、ユニットセルあたり 15.3 個の欠損サイト (全 Si の約 14%) が存在することが、占有率に基づき見積もられた。Si6 と Si7 の占有率はそれぞれ 0.40 と 0.21 であり、かなり低いことがわかった。

YNU-2P 中の TEBOP^{2+} の数はユニットセルあたり 4 個であるが、250°C のスチーミング後の試料では、 TEBOP^{2+} が約 4 割ほど抜けていることが、TG-DTA からわかった。解析から 12-MR ストレートチャンネル内の TEBOP^{2+} が優先的に抜けていると推測された。

^{29}Si -NMR では Q^3 , Q^4 ピークが観測された (Figure 3; DDMAS と CP/MAS でほぼ同じスペクトル)。

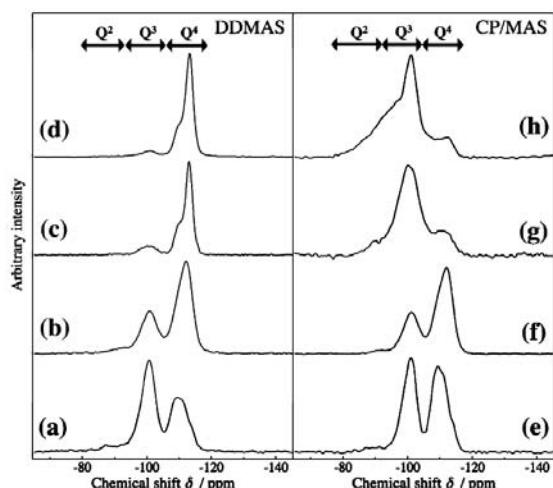
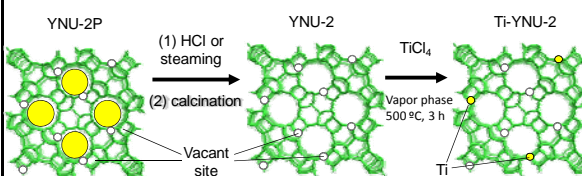


Figure 3 (Left side) ^1H - ^{29}Si DDMAS NMR spectra of (a) YNU-2P, (b) YNU-2P_{ST}, (c) YNU-2_{3h}, and (d) YNU-2_{52h}. (Right side) ^1H - ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of (a) YNU-2P, (b) YNU-2P_{ST}, (c) YNU-2_{3h}, and (d) YNU-2_{52h}.

仮定した 2 つの欠損モデルと実測がよく合うことなどから、スチーミングにより Si 原子が移動し、欠損サイトが埋まることが裏付けられた。ただし、見かけ上欠損サイトが埋まったものの、周辺の Si-OH との縮合が不完全で、完全には閉じた Q^4 構造になっていないものと推測される。52 時間焼成した試料も同様の傾向を示した。焼成後の YNU-2 は、時間経過に伴い結晶性が徐々に低下した。YNU-2 は高シリカでありながら、骨格に Q^3 環境を有するため親水性を示すが、これがアモルファス化の原因となる可能性が考えられた。

しかし、より大きな原因は微量残存する Na イオンではないかという作業仮説のもと、スチーミング処理したサンプルをろ過中に水で洗浄することを試みた。その結果、期待どおりに焼成後の結晶構造の崩壊を緩和することができた。こうして調製したサンプル [Si]-YNU-2_ST_w_cal というサンプルに対して、Scheme 1 にしたがって Ti 導入処理を施したサンプル [Ti]-YNU-2_ST_w_cal は、UV-vis スペクトルにおいて、octahedral および tetrahedral に帰属される明瞭な 2 種類のピークを与えた。このサンプルを触媒としてフェノールの酸化反応を行ったところ、既存のチタノシリケートである TS-1 を上回る触媒活性が見られ、かつパラ選択性も高かった (Table 1)。高活性・高選択性が発現したのは、基質であるフェノール分子が TS-1 の 10 員環細孔 (0.55 nm) には進入し難いのに対し、[Ti]-YNU-2 の 12 員環細孔 (0.67 nm) には容易に進入し、細孔内の Ti サイトにアクセスできるためと考えられる。また [Ti]-MCM-68 と比較して、Ti の配位環境と粒子径が異なるため、[Ti]-YNU-2 の方が高い触媒活性を示したと考えられる。



Scheme 1 Concept of Ti introduction.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 8 件)

① T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, Investigation of Si Atom Migration in the Framework of MSE-Type Zeolite YNU-2, Journal of Physical Chemistry C, 査読有 114, 2010, 19641-19648

② S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, Selective formation of propylene by hexane cracking over MCM-68 zeolite catalyst, Chemical Communications, 査読有 46, 2010, 2662-2664

③ Y. Kubota, H. Yamaguchi, T. Yamada, S. Inagaki, Y. Sugi, T. Tatsumi, Further investigations on the promoting effect of mesoporous silica on base-catalyzed aldol reaction, Topics in Catalysis, 査読有 53, 2010, 492-499

④ 稲垣怜史, 窪田好造, 新しいゼオライト触媒 MCM-68 による炭化水素の接触分解, ペトロテック, 査読有, 33, 2010, 439-444

⑤ 窪田好造, 稲垣怜史, MCM-68 ゼオライトおよび類縁体の触媒材料としての可能性, 触媒, 査読有, 51, 2009, 304-309

⑥ 池田拓史, ゼオライト物質の粉末 X 線回折データからの構造決定, セラミックス, 査読有, 43, 2008, 933-938

⑦ T. Shibata, S. Suzuki, H. Kawagoe, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J. -H Kim, S. Gon, Synthetic investigation on MCM-68 zeolite with MSE topology and its application for shape-selective alkylation of biphenyl, Microporous and Mesoporous Materials, 査読有, 116, 2008, 216-226

⑧ Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, Synthesis and catalytic performance of Ti-MCM-68 for effective oxidation reactions, Chemical Communications, 査読有, 2008, 6224 - 6226

[学会発表] (計 5 件)

① Y. Kubota, S. Inagaki, Synthesis, modification, and catalytic application of YNU-2 zeolite, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), 2010年12月17日, Hawaii Convention Center

② Y. Kubota, S. Inagaki, Synthesis and catalytic applications of MSE-type molecular sieves with multi-dimensional pore systems, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), 2010年12月17日, Hawaii Convention Center

③ Y. Kubota, Catalytic reactions for fine-chemicals synthesis over multi-dimensional, large-pore zeolites with MSE topology, Catalysis and Fine Chemicals 2009 (C&FC 2009), 2009年12月17日, Korea University (高麗大学)

④ 池田拓史, MSE型ゼオライト前駆YNU-2Pのスチーム処理による構造変化の解析, 第25ゼオライト研究発表会, 2009年11月25日, 西日本総合展示場新館展示場 (北九州)

⑤ 窪田好造, 多次元細孔ゼオライト MCM-68 およびその類縁体の合成とポスト処理, 第102回触媒討論会, 2008年9月25日, 名古屋大学東山キャンパス

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

①
名称: 軽質オレフィンの製造方法
発明者: 窪田好造, 稲垣怜史, 渡部恵大
権利者: 横浜国立大学
種類: 特許出願
番号: 2010-241661
出願年月日: 2010年10月28日
国内外の別: 国内

②
名称: アダマンタンの2位酸化体の製法
発明者: 窪田好造, 稲垣怜史, 新村正和, 島田恵理
権利者: 横浜国立大学
種類: 特許出願
番号: 2010-206658
出願年月日: 2010年9月15日
国内外の別: 国内

③
名称: モルデナイトの製法
発明者: 窪田好造, 稲垣怜史, 渡部恵大
権利者: 横浜国立大学
種類: 特許出願
番号: 2009-198021
出願年月日: 2009年8月28日
国内外の別: 国内

④
名称: パラフィンの接触分解法
発明者: 窪田好造, 稲垣怜史, 武智一義
権利者: 横浜国立大学
種類: 特許出願
番号: 2009-051952
出願年月日: 2009年3月5日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
<http://www.kubota.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
窪田 好造 (KUBOTA YOSHIHIRO)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 30283279

(2) 研究分担者
池田 拓史 (IKEDA TAKUJI)
独立行政法人産業技術総合研究所・コンパ
クト化学システム研究センター・研究員
研究者番号: 60371019