[Regular Paper]

Synthesis of Novel Hybrid Type Porous Materials

Mitsunori WATABE ^{†1)*}, Ryuzo KURODA ^{†1)}, Masaru USHIO ^{†2)}, Masataka OGASAWARA ^{†3)},
Shinichi NAKATA ^{†3)}, and Tetsuya HARUYAMA ^{†4)}

^{†1)} Catalyst Research Center, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.,

13-2 Kitaminato-machi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu, Fukuoka 808-0027, JAPAN

^{†2)} Business Planning Dept., JGC Catalysts and Chemicals Ltd., 580 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 212-0013, JAPAN

^{†3)} Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita 010-8502, JAPAN

^{†4)} Dept. of Biological Functions and Engineering, Kyushu Institute of Technology,
Kitakyushu Science and Research Park, Hibikino 2-4, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 804-0196, JAPAN

(Received April 9, 2012)

Ready access of hydrocarbon molecules to the catalyst sites is extremely important for petroleum refining catalysts, and access of hydrocarbon molecules to the active sites will result in higher catalytic performance. A new hybrid type of porous material was synthesized by growing MCM-41, a typical mesoporous silica, on both the outer surfaces and within the particles of ultra stable Y (USY) zeolite. Treatment of USY starting material under MCM-41 synthesis conditions was found to transform USY to MCM-41, with the formation MCM-41 on the particle surfaces and between USY zeolite particles. This new hybrid porous structure has improved diffusion of hydrocarbon molecules to the active sites within the USY and MCM-41 pores, resulting in enhanced activity for the hydrocracking of diphenylethane.

Keywords

Hydrocracking catalyst, Hybrid porous material, Mesoporous silica, USY zeolite

1. 緒 言

ゼオライト触媒は、石油精製、石油化学を中心として多くの工業プロセスへ応用され、石油の有効利用の観点からも技術革新に大きく貢献してきた。従来、ゼオライト触媒として、Y型やZSM-5が主流であったが、1990年代に入ってβ、SAPOなどのゼオライトを利用した新しいプロセスが開発された¹⁾。近年、規則性ナノ構造物質の一つとしてメソポーラスシリカが注目されている。規則的なサイズを有するメソポーラスマテリアルの合成は、1990年に黒田ら²⁾により報告されている。1992年にはMobil社が、ハニカム状に規則正しく配列したメソ孔を持つメソポーラスシリカ、MCM-41を公表した³⁾。MCM-41の細孔は、六方構造の規則性を持ちナノオーダーで配列した構造であり、シリンダー状の細孔が平行に規則的に配列している。合成時には、テンプレートとしてハロゲン化*n*-アルキルトリメチルアンモニウムを用い、アルキル基の炭素数を8～16に変えることで、細孔径のコントロールが可能である⁴⁾。また、1993年に稲垣ら⁵⁾により、カネマイトからヘキサゴナルの規則性を持つFSM-16の合成が報告された。メソポーラスマテリアルは、その細孔径が2～10 nmであり、USYのスーパーケージの入口細孔径(0.74 nm)よりも大きく、比表面積が高いという特徴を持つ。それは多孔性材料として触媒、吸着剤などの応用研究

が行われており、さらに光学、医用材料への展開も期待されている。石油精製触媒としては、重質油処理の観点からこのような比較的細孔径の大きい材料は、高分子量の炭化水素分子を反応場として受容できるという点で魅力的であるが、一方で酸強度が弱いことや耐熱性が低いことから実用的にはなお課題があり、汎用的に使用されておらず種々の改良研究が緒についた段階と言える。

一方、超安定化Y型ゼオライト(以下、USY)は、耐熱性が高く、流動接触分解(FCC)触媒や水素化分解触媒として石油精製触媒に広く用いられてきた。USYは、スーパーケージの入口細孔径が0.74 nmであり、細孔内には直径1.3 nmの空間を有する。石油精製触媒における反応において、原料油分子が細孔径より大きいと細孔内に拡散できないために反応が制限されることがある。特に、近年の原料油の重質化に伴い、数～数十nmの分子径を持つ炭化水素分子からなる残油を処理するために、ゼオライトよりも大きい細孔を有するアモルファス材料に酸点を付与すること、ゼオライト自身に数nmのメソポアを付与することなどの触媒設計が試みられている。また、残油の水素化分解触媒では、触媒のメソポアサイズとゼオライト量を最適化することにより、残油分子の活性点へのアクセスが促進され、脱硫活性、分解活性が向上するといった報告もある⁶⁾。

このように、石油精製触媒において、近年の重質油処理の観点から、メソポーラスシリカのような数～数十nmと比較的大きい細孔径を有する材料で、USYのような耐熱性および固体酸性を有する材料が求められている。我々は、メソポーラスシ

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: watabe.mitsunori@jgccc.com

リカとマイクロポーラスな USY の特徴を併せ持ち、シナジー効果を創生すべく、USY 粒子表面および内部にメソポーラス物質 (MCM-41) が析出した新規なハイブリッド型多孔性構造体を調製することができた。本報では、細孔内に存在する活性サイトへの反応物質の拡散性向上と水素化分解活性の向上を目的として調製したハイブリッド型多孔性構造体の構造解析や触媒反応特性に関して報告する。

2. 実 験

2.1. ゼオライト触媒調製

2.1.1. HUSY-30 の調製

NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 5.2) を 10 % 硫酸アンモニウム水溶液でイオン交換し、得られた 1st NH_4Y を回転焼成炉で飽和水蒸気雰囲気下において 670°C で 30 分間スチーミング焼成し、プロトン型 Y ゼオライト (HY) を得た。この HY を 10 % 硫酸アンモニウム水溶液でイオン交換して得られた 2nd NH_4Y を回転焼成炉で飽和水蒸気雰囲気下 720°C で 30 分間スチーミング焼成して、超安定 Y 型ゼオライト (USY-5) を得た。さらに、USY-5 を水に懸濁し、25 % 硫酸を添加して 75°C で 1 h 脱アルミニウム処理した後、ろ過・温水洗浄して HUSY-30 を得た。

2.1.2. HMCM-41 の調製

Cataloid SI-30 (日揮触媒化成(株)製)とセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) を水に溶解・攪拌混合し、48 % NaOH 水溶液を添加して 25°C で 3 h 混合した。組成モル比は下記の通りである。

この調合スラリーを 97°C で 15 h 処理した後、30 % 酢酸水溶液で $\text{pH}=10.2$ に調整し 24 h (3 回) 処理し、熟成させた。熟成後のスラリーをろ過・洗浄し、10 % 硫酸アンモニウム水溶液でイオン交換した。乾燥品を 600°C で 3 h 窒素処理後、 600°C で 3 h 焼成して HMCM-41 を得た。

2.1.3. Al-HMCM-41 の調製

上記 HMCM-41 を 30°C の水に懸濁し、所定量の硝酸アルミニウムを添加し、15 % アンモニア水で $\text{pH}=4.5$ に調整し 30°C で 60 分処理した。処理後のスラリーをろ過・洗浄して、得られた乾燥品を 500°C で 3 h 焼成し、Al-HMCM-41 を得た。

2.1.4. HMCM/USY の調製

HMCM/USY は、上記 HMCM-41 調製法のシリカ源を HUSY-30 に変えて、同条件にて調製した。すなわち、水、HUSY-30、CTAB を攪拌・混合し、48 % NaOH 水溶液を添加し、さらに 15 % アンモニア水を添加して室温にて 3 h 混合した。この調合スラリーを HMCM-41 と同条件にて熟成、イオン交換、乾燥、窒素処理、焼成を行った。HMCM/USY-1 の組成モル比は以下の通りである。

HMCM/USY-2 の調製では、上記 HMCM/USY-1 調製法のアンモニア水添加時に MCM-41 への転換促進を目的としてシリカアルミナゾルを添加した。シリカアルミナゾルの組成モル比は $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 14.7\text{SiO}_2 : 10.3\text{NaOH} : 230\text{H}_2\text{O}$ である。HMCM/USY-2 の組成モル比は以下の通りである。

なお、HMCM/USY-1 の調製ではシリカアルミナゾルの添加

はしなかった。

2.2. キャラクタリゼーション

2.2.1. 粉末 X 線回折 (XRD)

粉末 X 線回折 (XRD) パターンは、(株)リガク製 RINT-2100 を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、 $2\theta=1\sim 40^\circ$ の範囲でスキャンスピード $2^\circ/\text{min}$ 、ステップ 0.01° で得られた。

2.2.2. 表面観察

表面観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) によった。用いた SEM 装置は日本電子(株)製 JSM-7600F であり、加速電圧 1 kV の条件にて無蒸着で観察した。また、TEM 装置は(株)日立ハイテクノロジーズ製 HF-2200 を用い、加速電圧 200 kV で測定した。TEM 観察におけるサンプルは、エポキシ樹脂に包埋し、ウルトラミクロトーム (ライカ社 UT-7) により、超薄切片法で作製した。

2.2.3. 細孔物性

細孔物性を窒素ガス吸着法により測定した。試料を 600°C で 2 h 焼成後、 300°C で 10^{-2} kPa 以下の真空下で 3 h 脱気・前処理し、日本ベル(株)製 BELSORP-mini II を用いて -196°C における窒素吸着等温線を測定し、BJH 法で評価した。

2.2.4. 固体酸特性

試料の固体酸特性をアンモニア吸着によるカロリーメトリーによって解析した。用いた装置は(株)東京理工製 MULTI MICRO CALORIMETER である。試料を 500°C で 30 分焼成後、真空中 400°C で 3 h 前処理し、 30°C で測定した。

2.2.5. 固体 NMR 測定

固体 NMR スペクトルは日本電子(株)製 JNW-ECA500 (磁場強度 11.7 T) を用いて測定した。試料は粉末状態とし、外径/内径: $3.2/2.2\text{ mm}$ 、容積 $27\text{ }\mu\text{L}$ のジルコニア製試料管に充填して測定した。主な測定条件は次の通りである。共鳴周波数 99.3 MHz (^{29}Si); 130.3 MHz (^{27}Al)、観測幅 29.8 kHz (^{29}Si); 100 kHz (^{27}Al)、化学シフトの基準物質 TMS (^{29}Si); $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (^{27}Al)、試料回転速度 6 kHz (^{29}Si); 15 kHz (^{27}Al)、パルス角 $\pi/4$ (^{29}Si); $\pi/2$ (^{27}Al)。 ^{29}Si については MAS/DD 法および CP/MAS 法で、 ^{27}Al では MAS (シングルパルス) 法で測定した。 ^{29}Si -CP/MAS での ^1H 接触時間は 5 ms である。

2.3. 水素化分解モデル反応試験

多孔性構造体の粉末を加圧成型し、粉碎・分級して、粒子径が $0.35\sim 0.71\text{ mm}$ の性能評価用触媒を調製した。性能評価用触媒 0.2 g と反応原料としてジフェニルメタン (DPM) 10 mL を振とう式圧力容器に充填し、容器を封じて水素ガスを導入し、パージした後、水素ガスを 6.9 MPa となるまで充填し、振とうしながら 350°C に昇温した。 350°C で 1 h 反応させた後、室温まで冷却し、触媒を分離・除去して生成油を得た。生成油をキャピラリーガスクロマトグラフ (Agilent Technologies 製: 6890N) で分析し、未反応のジフェニルメタン (DPM)、ベンゼン、トルエンの生成量からこの生成油の水素化分解活性を求めた。

3. 結果と考察

3.1. 性状

各サンプルの XRD パターンを Fig. 1 に示す。HMCM-41 は、特徴的なヘキサゴナルの対称性を示す回折パターンを低角域 ($2\theta < 10$) に与えた。HMCM/USY-2 については、Y 型ゼオラ

イトのピークは検出されず、低角度側に MCM-41 由来のピークが確認された。HMCM/USY-1 については、MCM-41 に帰属されるピークが認められるが、ピーク強度は HMCM/USY-2 よりも低く、小さい強度ではあるが Y 型ゼオライトのピークが確認された。HMCM/USY-1 にはシリカアルミナゾルを添加していないため、USY から MCM-41 への転換が起こりにくく、他方 HMCM/USY-2 はシリカアルミナゾルの添加により MCM-41 への転換が促進されたと考えられる。

次に、各サンプルの性状を Table 1 に示す。HMCM/USY-1 および HMCM/USY-2 の XRD パターンの d_{100} から求めた格子定数および MCM-41 の壁厚については、格子定数が 4.4 ~ 4.8 nm、壁厚が 1.6 ~ 2.0 nm となった。

比表面積に関して、HMCM/USY 合成の原料として用いた HUSY-30 は 765 m²/g、HMCM-41 は 990 m²/g である。これに対し、HMCM/USY-2 は 1000 m²/g と大きい値を示し、細孔容積も 1.0 mL/g と大きい値を示した。HMCM/USY-2 の方が HMCM/USY-1 よりも比表面積、細孔容積ともに大きいのは、MCM-41 への転換が促進された効果と言える。また、HMCM/USY-1 および HMCM/USY-2 の SiO₂/Al₂O₃ 比が HUSY-30 より小さくなっているのは、ろ液中に溶出したシリカの影響と考えられる。Al-HMCM-41 は HMCM-41 に Al を後処理で導入したものであり、その SiO₂/Al₂O₃ 比は HMCM/USY-2 とほぼ同等であった。

Fig. 1 XRD Patterns of (a) HUSY-30, (b) HMCM-41, (c) Al-HMCM-41, (d) HMCM/USY-1, (e) HMCM/USY-2

HMCM/USY-1 および HMCM/USY-2 の調製過程において、HUSY-30 が MCM-41 合成条件にさらされることにより溶解したシリカ種がケイ酸塩アニオンとなり、界面活性剤と相互作用して USY 粒子表面および内部に MCM-41 が成長すると推察される。

3.2. 細孔特性

各サンプルの窒素吸着等温線を Fig. 2 に示す。P/P₀ = 0.1 以下の細孔はゼオライトのマイクロ孔に由来し、P/P₀ = 0.9 以上の細孔は粒子間の空隙によるものである。HUSY-30 は P/P₀ = 0.5 付近に細孔が見られるが、これは脱アルミニウムによって生じたメソポアと考えられる。HMCM-41 では P/P₀ = 0.35 ~ 0.4 に特徴的な細孔が見られる。HMCM/USY-2 では P/P₀ = 0.35 ~ 0.4 の細孔が見られ、HMCM-41 とほぼ同等のプロファイルが得られたことから、MCM-41 と同様の空孔が形成されていることを裏付けている。Ogura らがゼオライトのアルカリ処理により、メソポアが形成されることを報告している⁷⁾。後述するように、MCM/USY の TEM 観察により USY 粒子の外表面および内部に MCM-41 の細孔が確認できたことから、P/P₀ = 0.35 ~ 0.4 の細孔は USY のメソポアではなく、CTAB により形成されたメソ細孔に由来すると思われる。HMCM/USY-1 に関して、P/P₀ = 0.35 ~ 0.4 の細孔容積は HMCM-41 のほぼ半分で、XRD パターンで USY が残っていることも考え合わせると、MCM-41 への転換が十分でないことを示唆している。

3.3. 外表面および内部表面特性

粒子形状、粒子のモルフォロジー、粒子サイズを確認するために SEM 観察を行った (Fig. 3)。HUSY-30、HMCM/USY-1、HMCM/USY-2 において、粒子径約 1 μm の粒子が見られた。

Figs. 4-1, 4-2, 4-3 にそれぞれ HUSY-30、HMCM/USY-1、HMCM/USY-2 の TEM 写真を示す。HUSY-30 は広範囲にわたって 10 ~ 40 nm の大きさのメソポアが観察された。高速フーリエ変換 (FFT) により、Fig. 4-1 の (a) の部分に USY の {111} 面の周期構造が確認された。HMCM/USY-1 および HMCM/USY-2 は、USY の周囲に 10 ~ 30 nm 程度の厚さで MCM-41 が析出している状態が認められた。また、USY のメソポア内も MCM-41 の構造が見られ、USY から MCM-41 への転換が進んでいることが確認された。HMCM/USY-1 の高速フーリエ変換解析によると、USY 粒子の周囲である Fig. 4-2 の (b) には MCM-41 に相当する周期構造が見られた。また、粒子内部の (c) においては、MCM-41 および USY の {111} 面の周期構造が見

Table 1 Chemical Compositions and Physical Properties

		HMCM-41	HUSY-30	Al-HMCM-41	HMCM/USY-1	HMCM/USY-2
SiO ₂	[wt%]	99.8	94.5	93.1	92.7	93.8
Al ₂ O ₃	[wt%]	0.1	5.0	6.1	5.7	6.0
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	[mol/mol]	—	32.0	26.0	23.5	26.7
Na ₂ O	[wt%]	0.0	0.3	0.0	0.5	0.2
SA	[m ² /g]	990	765	918	883	1000
Pore volume	[mL/g]	0.89	0.57	0.87	0.87	1.00
BJH pore diameter (D)	[nm]	2.90	—	2.80	2.80	2.80
2θ	[deg]	2.17	—	2.24	2.13	2.30
d ₁₀₀	[nm]	4.07	—	3.94	4.15	3.84
Unit cell (a ₀)	[nm]	4.70	—	4.55	4.79	4.44
Wall thickness	[nm]	1.80	—	1.75	1.99	1.64

Fig. 2 Nitrogen Adsorption/Desorption Isotherms of (a) HMCM-41, (b) HUSY-30, (c) HMCM/USY-1, (d) HMCM/USY-2

Fig. 3 SEM Images of (a) HUSY-30, (b) HMCM/USY-1, (c) HMCM/USY-2

られる。HMCM/USY-2について (Fig. 4-3), 外周部分の (d) は MCM-41 の周期構造が確認され、内部の (e) においては USY の $\{111\}$ 面, $\{200\}$ 面の周期構造が確認された。サンプル全体を平均的に見る XRD では, HMCM/USY には USY の回折線がほとんど見られないものの, USY 粒子内部には USY 結晶が見られる部分が存在する。

HMCM/USY の TEM 観察によれば, USY の約 $1\mu\text{m}$ の粒子は残存しているが, USY から MCM-41 への転換が進み, 粒子内の USY の構造はほぼ消失して, 粒子表面や内部に MCM-41 が形成されていると考えられる。

以上のことから, HMCM/USY の調製過程においては, 次のような現象が起こっていると推察できる。まず, HMCM/USY-1 はシリカ源としての HUSY-30, 界面活性剤, NaOH 水溶液を用い, HMCM/USY-2 はこれらにさらにシリカアルミナゾルを添加する。このとき, HUSY-30 中のシリカの一部が液相に溶出し, アルカリ条件下でマイナスに帯電したポリケイ酸イオンとなり, カチオン性界面活性剤と静電的相互作用により複合化しメソ構造すなわち MCM-41 構造を形成する。その際, カチオン性界面活性剤が USY 粒子表面と相互作用し, 界面活性剤に溶出したポリケイ酸イオンが相互作用することによって USY 表面に MCM-41 が形成されるためと推論している。シリカアルミナゾルを添加した HMCM/USY-2 はこの効果が促進されと考えられる。

Inagaki らは, ZSM-5 をアルカリ処理し, そのろ液に含まれる可溶性アルミノシリケートを利用して MCM-41 を合成している⁸⁾。この報告によると, ZSM-5 のアルカリ処理により溶解したろ液中のアルミノシリケートフラグメントが界面活性剤

Fig. 4-1 TEM Micrograph and Electron Diffraction Patterns of HUSY-30

Fig. 4-2 TEM Micrograph and Electron Diffraction Patterns of HMCM/USY-1

Fig. 4-3 TEM Micrograph and Electron Diffraction Patterns of HMCM/USY-2

ミセルの周囲に配置され、メソポーラス構造が形成されるとしている。今回、筆者らが調製した HMCM/USY は、USY 粒子を含有したまま界面活性剤を添加して MCM-41 合成条件で処理することにより、USY 粒子の表面に MCM-41 が形成される

Fig. 5 Solid Acid Distributions by NH_3 Adsorption Calorimetry

ことが確認された。

3.4. 触媒活性点の特性

各種サンプルの固体酸性について、アンモニア吸着によるカロリメトリーで検討した。測定結果を Fig. 5 に示す。ここでは、強酸を 110 kJ/mol 以上、中酸を 85 ~ 110 kJ/mol、弱酸を 70 ~ 85 kJ/mol と定義した。HMCM-41 の酸量はほぼゼロであった。HUSY-30 は最も酸量が多く、強酸の割合も高い。HMCM/USY-1 について、HUSY-30 に含有されていた Al が酸点となり、中・弱酸が発現していると言える。シリカアルミナゾルを添加した HMCM/USY-2 は、シリカアルミナゾル由来の Al により HMCM/USY-1 と比較して酸量が増加する結果となった。種々の方法で MCM-41 に Al が導入でき、その際弱い酸が発現するとの報告がいくつかあることを考慮すると、HMCM/USY-1 は HUSY から溶出した Si が MCM-41 構造に使用され、Al は MCM-41 に配置され酸を発現していると考えられる。

Fig. 6 ^{29}Si -MAS/DD NMR Spectra of (a) HMCM-41, (b) HUSY-30, (c) HMCM/USY-1, (d) HMCM/USY-2

Fig. 7 ^{29}Si -CP/MAS NMR Spectra of (a) HMCM-41, (b) HUSY-30, (c) HMCM/USY-1, (d) HMCM/USY-2

3.5. 固体 NMR による解析

Fig. 6 に ^{29}Si -MAS/DD NMR スペクトルを示す。HUSY-30 では、ゼオライト骨格の $Q^4(\text{Si}(1\text{Al}), \text{Si}(0\text{Al}))$ ピークが検出された。一方、HMCM/USY-1, HMCM/USY-2, HMCM-41 のスペクトルは、 $Q^3(\equiv \text{Si}-\text{OH})$ に帰属されるブロードなピークからなり、Si 近傍は規則正しい短距離秩序を持たない非晶質構造であることを意味している。 -100 ppm 付近のピークは、HUSY-30 においては $Q^4(\text{Si}(1\text{Al}))$ に帰属されるが、HMCM/USY-1, HMCM/USY-2, HMCM-41 に関してはメソ多孔体であり、 Q^3 に帰属される。

これについては、水素原子に隣接した ^{29}Si 核をエンハンスする方法 ^{29}Si -CP/MAS NMR スペクトルで確認した (Fig. 7)。すなわち、HMCM/USY-1, HMCM/USY-2, HMCM-41 について、 $Q^3(\equiv \text{Si}-\text{OH})$ に帰属されるピーク強度が大きくなった。

^{27}Al -MAS NMR スペクトル (Fig. 8) において、HUSY-30 はゼオライト骨格に組み込まれた 4 配位の Al ($\text{Al}(\text{IV})$) と骨格から離脱した 6 配位の Al ($\text{Al}(\text{VI})$) が共存することが確認された。一方、HMCM/USY-1 と HMCM/USY-2 では、 $\text{Al}(\text{IV})$ と $\text{Al}(\text{VI})$ に加えて、5 配位 ($\text{Al}(\text{V})$) とされるピーク (25~30% 程度) が存在する。この $\text{Al}(\text{V})$ ピークについては、 $\text{Al}(\text{IV})$ の一部が酸素を介してシリケートネットワークに結合しないし配位した状態、あるいは歪んだ $\text{Al}(\text{IV})$ 状態などいくつかの説があり、論議の段階ではあるが、この $\text{Al}(\text{IV})$ 状態の Al が触媒活性点に関与するという報告もいくつかある。なお、HMCM-41 につい

Fig. 8 ^{27}Al -MAS NMR Spectra of (a) HMCM-41, (b) HUSY-30, (c) HMCM/USY-1, (d) HMCM/USY-2

Fig. 9 Hydrocracking Activities

ては、Al のピークは検出されなかった。

3.6. 水素化分解性能評価

モデル反応として行ったジフェニルメタンの水素化分解活性に関する性能評価結果を Fig. 9 に示す。HMCM-41 単独では、転化率 0.1% とほとんど分解活性を示さなかったが、これは活性点である固体酸を持たないためと考えられる。HMCM/USY の原料とした HUSY-30 を用いたときの転化率は 19%、HMCM/USY-2 では 24% となった。HUSY-30 は酸量が最も多いが、HMCM/USY-1 および HMCM/USY-2 の方がジフェニルメタンの転化活性が高い。また、HMCM-41 に後処理で Al を導入した Al-HMCM-41 の転化活性は 18% となり、HMCM/USY-1 および HMCM/USY-2 より低い。これらの結果は、HMCM/USY の USY 粒子表面および内部に形成されたメソポーラス空間を有する MCM-41 構造により、反応物質の活性サイトへの拡散が容易になったこと、あるいは MCM-41 および USY 細孔内に発現した新しい酸点形成によるものと考えている。HMCM/USY-2 の方が HMCM/USY-1 よりも分解活性が高い理由としては、シリカアルミナゾル由来の Al が多く活性点が多いこと、MCM-41 構造への転換が促進され比表面積、細孔容積が高く

なっていることが考えられる。

4. ま と め

MCM-41のメソ細孔構造とUSYの固体酸特性、耐水熱性を併せ持つ材料として、新規なハイブリッド型多孔性構造体、HMCM/USYを調製した。USYを出発原料としてMCM-41合成条件で処理することにより、USYからMCM-41への転換が確認された。また、MCM-41合成過程でシリカアルミナゾルを添加し、MCM-41への転換を促進させたHMCM/USY-2はジフェニルメタンの水素化分解反応において高い転化率を示した。HMCM/USYはUSY-30よりも酸量が少ないにもかかわらず、ジフェニルメタンの高い分解活性が得られたのは、USY粒子の周囲あるいは内部に析出したMCM-41の細孔特性および分解活性点であるアルミニウムの分布、特性等が水素化分解活性の向上に影響を与えたと考えられる。

謝 辞

本研究は、経済産業省の補助金による一般財団法人国際石油交流センターの産油国等石油関連産業基盤整備事業として実施

されたものである。

References

- 1) Naber, J. E., de Jong, K. P., Stork, W. H. J., Kuipers, H. P. C. E., Post, M. F. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2197 (1994).
- 2) Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 3) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 4) Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 5) Inagaki, S., Fukushima, Y., Kuroda, K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 6) Inamura, K., Iino, A., *Catal. Today*, **164**, 204 (2011).
- 7) Ogura, M., Shinomiya, S., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., Kikuchi, E., Matsukata, M., *Appl. Catal. A: General*, **219**, 33 (2001).
- 8) Inagaki, S., Ogura, M., Inami, T., Sasaki, Y., Kikuchi, E., Matsukata, M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **74**, 163 (2004).

要 旨

ハイブリッド型新規多孔性構造体の調製

渡部 光徳^{†1)}, 黒田 隆三^{†1)}, 牛尾 賢^{†2)}, 小笠原 正剛^{†3)}, 中田 真一^{†3)}, 春山 哲也^{†4)}

^{†1)} 日揮触媒化成(株)触媒研究所, 808-0027 北九州市若松区北湊町13-2

^{†2)} 日揮触媒化成(株)企画部, 212-0013 川崎市幸区堀川町580番地

^{†3)} 秋田大学大学院工学資源学研究科環境応用化学専攻, 010-8502 秋田市手形学園町1-1

^{†4)} 九州工業大学大学院生命体工学研究科生体機能専攻, 808-0196 北九州市若松区ひびきの2-4

石油精製におけるゼオライト触媒において、反応物質の触媒活性サイトへのアクセスは非常に重要であり、より大きな分子が触媒活性サイトに容易に近づけるようになればゼオライト触媒の高機能化につながる。USYゼオライト粒子の外表面にメソポーラスシリカであるMCM-41を成長させたハイブリッド型の新規多孔性構造体を合成した。USYを出発原料として、

MCM-41合成条件下で処理することにより、USYからMCM-41への転換、およびUSY二次粒子の表面および内部に析出したMCM-41の形成が確認された。この新規多孔性構造体の触媒の特徴として、USYおよびMCM-41細孔内に存在する活性サイトへの反応物質の拡散が促進することにより、水素化分解活性の向上が認められた。