

平成 21年 6月 1日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006-2008

課題番号：18206082

研究課題名（和文） 先端的固体酸測定法の開発と酸点発現機構の解明

研究課題名（英文） Development of Advanced Technique to Measure the Solid Acidity and Derived Study on the Acid Site Generation Mechanism

研究代表者

丹羽 幹（MIKI NIWA）

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10023334

研究成果の概要：ゼオライト骨格内に存在する固体酸点の酸量と酸強度を、個々に測定する新しい測定方法を開発した。測定した酸強度が密度汎関数法による理論値に一致することをみとめた。この結果、実験と理論の両面からゼオライト酸性質を解析する総合的な研究方法が得られた。この方法を使うことによって、シャバサイトやYゼオライトに存在する複数のブレンステッド酸点の酸性質、さらに、石油精製などにおいて実際に利用されている修飾Yゼオライト触媒の酸性質を詳しく解析した。同時に、酸性質と触媒活性の相関性を考察した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	9,100,000	2,730,000	11,830,000
2007年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
総計	24,500,000	7,350,000	31,850,000

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；固体酸性質；昇温脱離実験；アンモニア；ブレンステッド酸；密度汎関数法計算；パラフィン分解；モノレイヤー固体酸酸化物

## 1. 研究開始当初の背景

ゼオライト触媒の基本的特徴はその細孔径と酸性質に要約できる。これらの特徴が有効に利用されるとき、高活性、高選択性、長寿命触媒が開発される。私たちはこの観点からさまざまなゼオライト触媒の開発、キャラクターゼーション、反応機構の解明にかかわってきた。このうち、酸性質に関してはアンモニアの昇温脱離法による酸量・酸強度の測定に関する基礎的な研究に従事し、この分野で世界をリードしてきた。しかしながら、ア

ンモニア昇温脱離実験には、致命的な欠陥が内在している。それは、アンモニアがどのような酸点に吸着していたのか、つまり、酸点構造に関する情報をまったく得られないところにある。それが原因で測定結果を十分触媒活性の理解に利用することができないことがある。このような欠点を克服する目的で、昇温脱離実験に赤外線スペクトロスコピーを組み込む実験方法を提案した。この研究が開始される2006年においては、この測定法開発の初期状況にあった。

## 2. 研究の目的

この研究のもともとの目的は、アンモニア昇温脱離実験の特徴をいかしながら、さらに高度な酸性質測定方法を開発することである。すなわち、IRMS-TPD（赤外線スペクトロスコープと質量分析計を併用する昇温脱離実験）測定の実用的な開発が第一の目的である。さらに、その際得られた情報を基にして酸性質発現を総合的に理解することが次の目的である。しかしながら、この両方の研究を進めるにあたって、単に実験的なアプローチには限界があり、新しい視点からの研究として、密度汎関数計算による実験のサポートを行うにいたった。

酸性質を研究することの基本的なモチベーションは触媒作用の理解と新触媒の開発にある。したがって、酸性質と触媒作用の関連について考察することも重要な研究目的である。

## 3. 研究の方法

実験として、アンモニア IRMS-TPD 測定を行い、ブレンステッド、およびルイス酸の酸量・酸強度を個々に測定する。複数の酸点が存在する場合には、これらを別々に測定する。異なる構造・性質をもつ複数個の酸点の酸量・酸強度を個々に測定できるのがこの方法の有利な特徴で、他の方法にはみられないところである。

理論として、密度汎関数法 (DFT) によってアンモニア吸着熱を計算する。計算を実行するためには構造が明らかになっていることが必須であり、ゼオライト触媒はこの点で研究しやすい材料となっている。

以上の研究手段を総合して、三位一体型研究と呼んでいる。すなわち、熱測定、分光法測定、理論計算の異なる三点から酸性質を総合的に研究する方法である。近來の実験機器の精度や感度の進歩、また理論計算がソフトとハードの両面で改良されていること、などがこの研究手法の背景にある。

酸性質と触媒作用の関連を考察するために、代表的酸触媒反応であるパラフィンの分解反応活性を測定した。

以上の研究から得られた結果を総合的に考察する。

## 4. 研究成果

### ① アンモニア IRMS-TPD 法によるゼオライト酸性質の測定

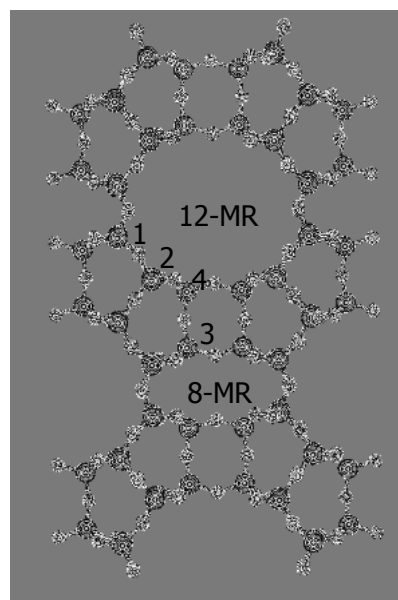
IRMS-TPD 法によって、通常利用されるほとんどすべてのゼオライト酸性質を測定した。構造に欠陥の少ない正確な構造を持つゼオライトにおいては、ほとんどの酸点がブレンステッド酸点であることが明らかになっ

た。それらの酸量・酸強度を測定し、OH バンド位置を特定した。

複数のブレンステッド酸点が存在するときには、これらを個々に測定することに成功した。これは、非常に有意義な測定であり、他の測定法によっては得られない結果を与えることができる。このようにして、性質の異なる複数の酸点は、それぞれ異なる構造をもつことが原因で存在するものであることが明確になった。

このような複数の酸点をもつ特徴のゼオライトとして、モルデナイト、Y、シャバサイトなどがあげられる。

たとえば、下の図に示したように、モルデナイトは 12 員環 (12-MR : 12 の酸素原子からリング) と 8 員環の二つの異なる大きさの細孔からなる。ブレンステッド酸は 1-4 の 4 種類あるが、3 だけが 8 員環、1, 2, 4 は 12 員環に位置している。酸性質を調べた結果、8 員環内のブレンステッド酸が 12 員環内のものより強い酸強度をもつことがわかった。



また、石油精製で実際利用されている超安定化 Y ゼオライト (USY) 内にある強い酸点で、触媒反応に活性を示すブレンステッド酸の特定に成功し、その酸量・酸強度を決定した。

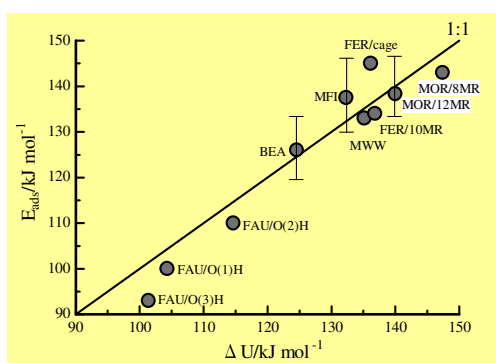
### ② DFT 計算結果と測定結果との比較

酸強度はアンモニアの吸着エンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) であらわすというのがこの研究における定義である。これまで実験で測定してきたこの  $\Delta H$  を量子化学的に計算し、理論で実測値をサポートする研究をおこなった。

計算では Accelrys 社の開発した DMol<sup>3</sup> ソフトウェアを使用した。また、二種類の構造モデルを使用した。一つはクラスターモデルとよぶもので、ブレンステッド酸点近傍の構

造だけを最適化し、周囲の構造は計算には使うが、構造の最適化はしない。この方法は、やや省略された方法で、計算時間が短く、結果を得やすいが、省略したことによる結果への影響が懸念される。もうひとつの方法は周期境界条件の計算と呼ぶもので、この場合には構造全体が最適化されるため、多大の計算時間を要する。しかし、精度の向上が見込まれる。

計算ではこれらの二種類の構造モデルにおけるブレンステッド酸へのアンモニアに対するアンモニア吸着熱を計算した。その結果実測値と計算値のかなりよい一致をみた。すなわち、実測値は理論によって支持されたことになる。さらに、これによって、実験と理論の両面から酸性質を研究するあたらしい道が開かれたことになる。実際後述するように、この手法によって、修飾 Y ゼオライトやシャバサイトに関する非常に詳しい研究がおこなわれた。なお、計算にあたっては汎関数の選択がポイントになっている。BLYP あるいは HCTH 汎関数を使い、GGA レベルで計算した。



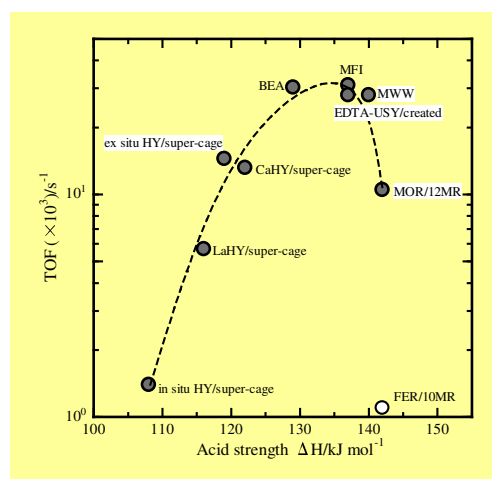
図はクラスターモデルにおける計算結果を示すもので、横軸は計算値、縦軸は実測値を示し、いろいろなゼオライトで両者がほぼ一致することを示している。

### ③ 酸性質と触媒反応活性との相関性

もともと、ゼオライトなどの酸性質を正確に測定する研究のモチベーションは触媒活性を正確に理解したいためである。その意味から、酸性質と活性の相関性はきわめて重要なテーマである。今回の研究では、ゼオライトのもっとも重要な機能であるパラフィン分解触媒活性をとりあげた。これが石油精製の基本的な反応であり、ゼオライトが人類の福祉に最も貢献した触媒反応であることに注目したい。

パラフィンの分解反応については、以前の研究によって、高温低圧であれば、反応は酸点とパラフィン分圧に対し1次であることがわかっている。そこで、その条件で触媒活性を測定し、速度をブレンステッド酸量でわ

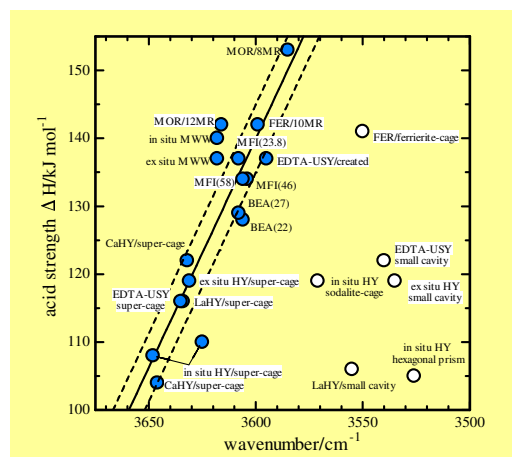
って反応の単位時間あたりの頻度数 (TOF) をとめた。



図で横軸は酸強度 $\Delta H$ を、縦軸は TOF を示している。図のようにこれらにはよい相関性があり、酸強度が強いほど TOF がおおきい。これは、パラフィン分解反応において、ブレンステッド酸点が活性サイトの役割をしていることを示唆している。なお、モルデナイトのように強すぎる酸点でかえって TOF が小さくなる現象が見られるが、これについてはまだ十分に解明できていない。

### ④ 測定結果から得られる Brønsted 酸性質の特徴

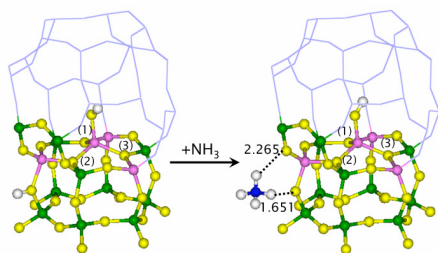
私たちは以前から、酸強度はゼオライトの組成によらず、ゼオライト構造に依存する、と結論してきた。上で述べたように、ゼオライトの酸素員環によって酸強度が違うことが明らかになったが、さらにこの研究ではブレンステッド OH のバンド位置が明らかとなり、この点での検討が可能となった。この結果 8 - 12 の酸素員環にあるブレンステッド酸のバンド位置と酸強度にはほぼよい相関性があることを見出した。



図で●はそれらの大きな細孔にある酸点に関するもので、○は6員環の小さな細孔内にあるものの結果である。後者の場合、細孔が小さいためOHが細孔壁と水素結合して低波数にシフトするか、またはアンモニアの吸着が立体障害をうけて抑制され、 $\Delta H$ が小さいなどの理由によって直線から大きく外れているものと考えられる。

#### ⑤ 修飾Yゼオライトの酸性質

これまで述べてきた研究によって完成した手法を駆使した研究が修飾Yゼオライトの酸性質に関する研究である。すなわち、IRMS-TPD実験によってブレンステッド酸性質を測定し、触媒活性サイトとなる可能性の高いOHを特定し、その酸量・酸強度を測定する。一方理論によって可能性の高い酸点の強い酸強度の発現を予測し、実測値と比較対照することによって、もっとありそうな構造を推定する。CaやBaのようなアルカリ土類金属カチオンのイオン交換による触媒活性の発現、あるいはUSYゼオライトにおける高い触媒活性は以前からよく知られているものであり、現在も工業的に重要であるにもかかわらず、その活性向上の理由については明確とならないところがある。これらのゼオライトにおける修飾機構を研究した結果、Ca, Ba, あるいはAlOなどの二価カチオンはブレンステッド酸点近傍のサイトIあるいはサイトIIに位置し、ブレンステッドOHから電子を吸引することによって、プロトン酸性質を強めることがわかった。これによって高い触媒活性が得られることがわかった。



図は左がUSYの酸点モデルであり、右はこれにアンモニアが吸着して $\text{NH}_4^+$ となることを示している。AlOはサイトIにあり、OHとよばれる12員環内のブレンステッド酸点を強める。

#### 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10件)

①から⑩のすべての論文の査読有

① K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa, "Periodic DFT Calculation of the Energy of Ammonia Adsorption on Zeolite Brønsted Acid Sites to Support the Ammonia IRMS-TPD Experiment", *Chem. Lett.*, 38, 354-355 (2009).

② K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa, "Periodic Density Functional Calculation on Brønsted Acidity of Modified Y-type Zeolite", *J. Phys. Chem., C*, 113, 5672-5680 (2009).

③ T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, "Combined Study of IRMS-TPD Measurement and DFT Calculation on Brønsted Acidity and Catalytic Cracking Activity of Cation Exchanged Y Zeolite", *J. Catal.*, 259, 203-210 (2008).

④ N. Katada, T. Tsubaki, M. Niwa, "Measurements of Number and Strength Distribution of Brønsted and Lewis Acid Sites on Sulfated Zirconia by Ammonia IRMS-TPD Method", *Appl. Catal., A: General*, 340, 76-86 (2008).

⑤ K. Suzuki, Y. Aoyagi, N. Katada, M. Choi, R. Ryoo, M. Niwa, "Acidity and Catalytic Activity of Mesoporous ZSM-5 in Comparison with Zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and Silica-Alumina" *Catal. Today*, 132, 38-45 (2008).

⑥ K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa, "Ammonia IRMS-TPD Measurements and DFT Calculation on Acidic Hydroxyl Groups in CHA-type Zeolites", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 5980-5987 (2007).

⑦ K. Suzuki, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa, "Quantitative Measurements of Brønsted Acidity of Zeolites by Ammonia IRMS-TPD Method and Density Functional Calculation", *Chem. Lett.*, 36, 1034-1035 (2007).

⑧ K. Suzuki, T. Noda, N. Katada, M. Niwa, "IRMS-TPD of ammonia: Direct and Individual Measurement of Brønsted Acidity in Zeolites and its Relationship with the Catalytic Cracking Activity", *J. Catal.*, 250, 151-160 (2007).

⑨ K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, "Detection and Quantitative Measurements of Four Kinds of OH in HY Zeolite", *J. Phys. Chem., C*, 111, 894-900, (2007).

⑩ M. Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto, N. Katada "Identification and Measurements of Strong Brønsted Acid Site in Ultra-Stable Y (USY) Zeolite", *J. Phys. Chem. B*, 110, 264-269 (2006).

[学会発表] (計9件)

① 鈴木 克生, 野田 敬之, German Sastre, 片田 直伸, 丹羽 幹, 周期的密度汎関数法計算とアンモニア IRMS-TPD 測定による修飾 Y ゼオライトのブレンステッド酸性質に関する

る研究, 第 102 回触媒討論会, 2008 年 9 月, 名古屋

② T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, Combined Study of IRMS-TPD Measurements and DFT Calculation on Brønsted Acidity and Catalytic Cracking Activity of Cation Exchanged Y Zeolite, 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 2008 年 7 月, Seoul.

③ T. Noda, K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, Combined Study on the Brønsted Acidity in Cation Exchanged Y Zeolites using IRMS-TPD of Ammonia Measurements and DFT Calculation, ICC 14 Pre-Symposium, 2008 年 7 月, 京都

④ 鈴木 克生, German Sastre, 片田 直伸, 丹羽 幹, アンモニア IRMS-TPD 法と密度汎関数法計算によるゼオライト内ブレンステッド酸性質の定量的評価, 第 100 回触媒討論会, 2007 年 9 月, 北海道

⑤ M. Niwa, K. Suzuki, T. Noda, N. Katada, Direct Measurements of Brønsted Acidity of Y Zeolites by IRMS-TPD of Ammonia and its Relation with the Catalytic Cracking Activity, 15<sup>th</sup> International Zeolite Conference, 2007 年 8 月, 北京

⑥ 鈴木 克生, 野田 敬之, 片田 直伸, 丹羽 幹, アンモニア IRMS-TPD 法と DFT 計算による Y 型ゼオライトの酸性質評価, 第 87 回日本化学会春季年会, 2007 年 3 月, 大阪

⑦ 加藤 剛, 鈴木 克生, 青柳 由香里, 片田 直伸, 丹羽 幹, アンモニア IRMS-TPD 法による SAPO の酸性質測定, 第 22 回ゼオライト研究会, 2006 年 12 月, 東京

⑧ M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, Brønsted Acidity in HY and USY Studied by IRMS-TPD of Ammonia, 16<sup>th</sup> Saudi Arabia-Japan Joint Symposium, 2006 年 11 月, Dharan.

⑨ 鈴木 克生, 片田 直伸, 丹羽 幹, アンモニア IRMS-TPD 法による in situ HY ゼオライトの酸性質測定, 第 98 回触媒討論会, 2006 年 10 月, 富山

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

丹羽 幹 (NIWA MIKI)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：1 0 0 2 3 3 3 4

### (2) 研究分担者

片田 直伸 (KATADA NAONOBU)

鳥取大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：0 0 2 4 3 3 7 9

### (3) 連携研究者

奥村 和 (OKUMURA KAZU)

鳥取大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：3 0 2 9 4 3 4 1