

機関番号：15101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560721

研究課題名（和文）ゼオライトの酸強度制御因子の解明

研究課題名（英文）Analysis of factors controlling the acid strength of zeolite

研究代表者

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：00243379

研究成果の概要（和文）：アンモニア IRMS-TPD（赤外/質量分析昇温脱離）法による実測と DFT（密度汎関数理論）による計算を照合し、ゼオライトの構造と酸強度の関係を解析した。AlOHSi ユニットが幾何学的な効果によって横から押されると AlO 距離が縮み、OH の電子がルイス酸性の Al に求引され、酸強度が強くなることがわかった。また未知のゼオライトの酸強度を予測できるようになった。

研究成果の概要（英文）： Relationship between the structure and acid strength of zeolite was analyzed by means of combined ammonia IRMS-TPD (infrared/mass spectroscopic temperature-programmed desorption) measurements and DFT (density functional theory) calculations. Compression from the both sides of AlOHSi unit due to the framework topology makes the AlO distance short, resulting in withdrawing the electron of OH by Lewis acidic Al and strong acidity of OH. In addition, it is now possible to predict the acid strength of unknown zeolite.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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，固体酸触媒，量子化学計算，アルカン分解，石油精製，構造活性相関，アンモニア IRMS-TPD，赤外分光

## 1. 研究開始当初の背景

**酸型ゼオライト**はパラフィン分解(原油中の重質成分からのガソリン留分の製造)をはじめとして、さまざまな工業反応に**実力ある触媒**として使われており、今後も未利用炭化水素やバイオマス由来の油脂(いずれも大きな分子)の分解によって新たな資源を獲得し、CO<sub>2</sub>排出量を抑制するために、**さらなる発展**

**が求められている**。このような背景によって、大きな分子を活性化するために、やや大きな細孔(メゾ細孔)を持つゼオライトの開発が華々しく行われている。しかしながらゼオライトの触媒活性の源である酸点の量や強度の測定が困難で、このために酸性質の支配因子がわからず、**活性点の設計に関する研究は遅々として進んでいない**。

申請者らは固体酸性質測定のためのアンモニア TPD (昇温脱離)法, 続いてアンモニア IRMS (赤外-質量分析)-TPD 法を開発した(図 1). 本法は, ゼオライトの OH 基それぞれの量と強度, 結晶学的な位置を測定できる唯一の方法となり(図 2), 申請者らはゼオライトの酸性質測定分野でトップを走り続けている.

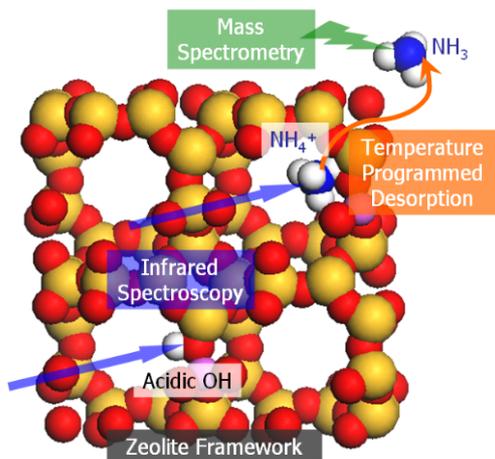


図 1: アンモニア IRMS-TPD 法によって, アンモニアの脱離速度・OH 基の回復速度を同時に測定できる.

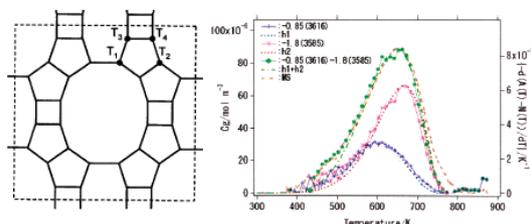


図 2: モルデナイトの結晶学的に異なる T サイト(左)の量と酸強度を, アンモニア IRMS-TPD スペクトル(右)から決定した.

申請者らの測定結果から, ゼオライトの酸強度は結晶構造および OH 基の結晶学的な位置によって決まっており, 組成の影響をほとんど受けないことがわかった. このことは, **酸強度は OH 基周囲の結合距離や角度のような構造因子によって決まっていることを示している.** 具体的にどの構造因子がどのように酸強度を制御しているかを知ることができれば, **ゼオライトの触媒作用を完全に理解し, また優れた触媒を設計する強力な指針となる.**

## 2. 研究の目的

本研究では, アンモニア IRMS-TPD 法を幅広くゼオライトの酸性質測定に応用し, 進展著しい**量子化学計算と結びつけ, ゼオライトの酸性質(酸強度)を決めている構造因子を明らかにする.**

## 3. 研究の方法

アンモニア IRMS-TPD 法によって, 赤外スペクトルに現れるそれぞれの OH 基の量と酸強度(アンモニア吸着熱)を測定する. 一方, OH 基の結晶学的な位置は従来知られているので, 実験的にそれぞれの OH 基の量と酸強度を決定したことになる. これらは非常に精密に行うことができ, 例えば Y 型ゼオライトでは 3 種の OH 基が赤外スペクトル中で同定され(図 3), これらの IRMS-TPD スペクトルの解析によってそれぞれの量と強度を決める(図 4). さまざまなゼオライトにこれを適用する.

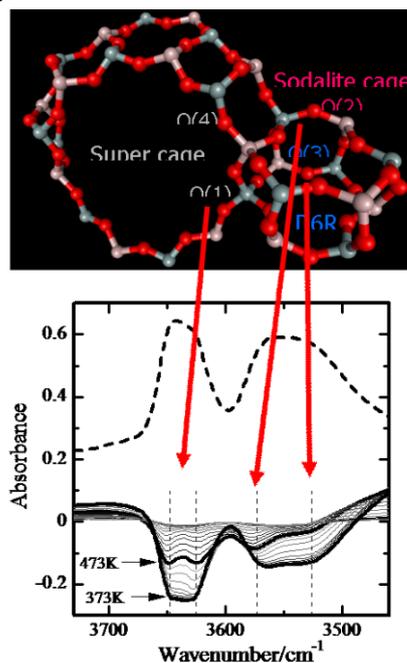


図 3: Y 型ゼオライト中の 3 種の OH 基の IR スペクトル.

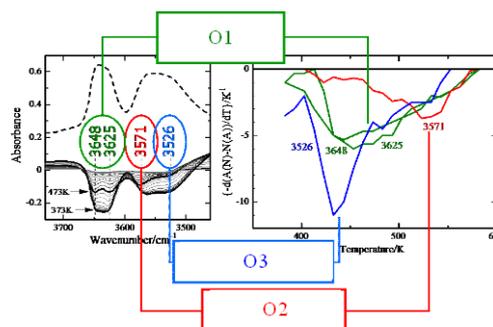


図 4: 結晶学的に異なる OH 基の酸強度の決定. 強度は脱離温度から推定でき,  $O3 < O1 < O2$  の順である. ただし正確には, 脱離温度だけから推測するのではなく, 申請者らの方法によって吸着熱を計算している.

一方で**パラフィン分解活性を単分子反応領域で正確に測定し, 求められた強度(アンモニア吸着熱)が実用的に重要な尺度であること**

を実証する。

つぎにそれぞれの OH 基の構造を仮定し、構造最適化の後に量子化学計算によってアンモニア吸着熱を計算する。得られた吸着熱が実測値と一致し、さらに触媒活性が吸着熱で説明できれば、測定・計算両方の信頼性が実証されたことになる。このような状況で、量子化学計算で最適化された酸点周囲の構造は真の酸点の構造を示しているはずである。そこで、Si(OH)Al 角度をはじめとする**構造因子と酸強度の間に相関を見出す**。このようにして見出された強い相関を持つ因子が、ゼオライトの酸性質を主に決めているはずである。

#### 4. 研究成果

骨格外Alのない各種ゼオライトについて求められたアンモニア吸着熱を図5に示す。横軸に[M]-[Na] (酸型のアルミノシリケートでは横軸が[Al])をとり、組成の影響を示している。酸強度には組成の影響が少なく、同じ組成であってもMOR > MFI > BEA > FAUのように結晶構造の影響が大きい。1つの試料の中の吸着熱の分布をエラーバーで示したが、これは10 kJ mol<sup>-1</sup>未満で、結晶構造間の吸着熱の違いより小さい。以上から、ゼオライトの酸強度は結晶構造でほぼ決まると結論できる。

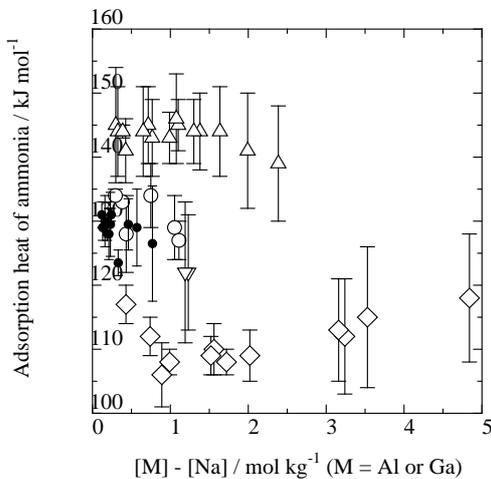


図5: モルデナイト(△), ZSM-5 (○), β (▽), Y (◇), MFI-ガロシリケート(●)における理論酸量対アンモニア吸着熱のプロット。

しかし図5をよく見ると、モルデナイトで[M]-[Na]が大きくなると少し酸強度が弱くなり、酸強度分布が広がるなどの傾向が見られる。これらの、さらに詳細な酸強度の違いは、IRMS-TPDに見られるような結晶学的なサイトの違いで説明できる。結論すると、**ゼオライトの骨格内Alに由来するBrønsted酸点**

の強度は結晶構造によってほぼ決まり、結晶学的な位置によって正確に決まっている(骨格外Al,あるいは他のカチオンが関与する場合には、後述のようにその影響を受ける)。

さて、結晶構造は単なる幾何学的特性であるから、酸強度のような化学的特性に直接影響するはずはない。結晶構造によって酸点周囲の微細構造、すなわち結合距離や角度が変化し、これが酸強度を決めていると推測される。

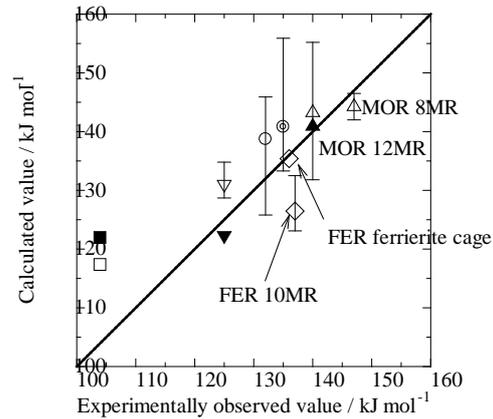


図6: MFI (○), FER (◇), FAU (□ and ■), MOR (△ and ▲), BEA (▽ and ▼), MW (◎)ゼオライトの $E_{\text{ads}}$  (アンモニア吸着エネルギー)のDFT計算値とアンモニアIRMS-TPD実測値の比較。

DFT (密度汎関数理論)計算によって、ゼオライト骨格からT原子40個程度のクラスターを切り出し、中心にAlとHを導入し、周囲は固定したままで酸点を囲むT原子8個(に付随するOも)を構造最適化し、プロトン型とアンモニウム型のエネルギー差 $E_{\text{ads}}$ を求めた。これは $\Delta H^\circ - RT_m$ に相当する。**計算値は実測値とほぼ一致した(図6)。**

一致したこと自体も画期的であるが、この計算に用いたクラスターはほぼ同じ組成(Si/Al比)を持ち、酸点周囲の構造のみが異なる。このように計算されたBrønsted酸強度が広く分布していたことは、酸強度が構造に依存することを意味している。しかもその値が現実の酸性質をよく説明している。したがって、ゼオライトの酸強度が酸点周囲の微細構造によって決まることを裏付けている。得られた構造パラメータと酸強度(アンモニア吸着エネルギー、プロトンの電荷、OH距離など)の相関を解析すれば、ゼオライトの酸強度を決める因子を見いだせるはずである。

そこでこれらのクラスター(一部は周期境界モデル)について構造パラメータと酸強度の相関を解析した。解析に当たっては、つぎ

のように仮定した。

(1) 酸点近傍の結合距離や結合角は、つまるところ図7の $a$ ,  $\theta$ および図8の $\varphi$ のみで数値的に表されるはずである( $\text{SiO}_{(a)}$ 距離は $\text{AlO}_{(a)}$ 距離と単純に対応していた)。酸強度が酸点近傍の結合距離や角度で決まるならば、アンモニア吸着エネルギー $E_{\text{ads}}$ と $a$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ のいずれかあるいは複数と相関を示す。

(2) 図7の Triangle A と B は構造最適化された領域にあるが、固定した周辺領域に近いので、A と B の位置はほぼ結晶構造によって決まっている。結晶構造の影響は AB の中心間の距離  $b$  および AB 間の平面角  $\omega$  によって数値的に表すことができる。

(3) 結晶構造によって微細構造が決まるならば、 $a$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  と  $b$ ,  $\omega$  の間に相関があるはずである。

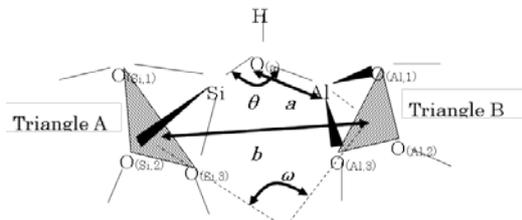


図7: 仮定した構造因子。

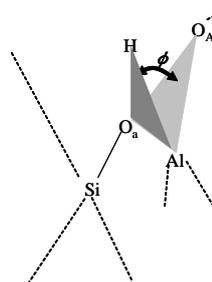


図8:  $\varphi$  の定義。

以上に基づき、 $E_{\text{ads}}$ ,  $a$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $b$ ,  $\omega$  の相関を数学的に調べたところ、 $b$  と  $\omega$  が小さいほど  $a$  が小さく(図9)、 $a$  が小さいほど OH の電荷が正に大きく(図10)、つまり  $b$  と  $\omega$  が小さいほど  $E_{\text{ads}}$  が高い(図11)、つまり  $b$  と  $\omega$  が小さいほど  $E_{\text{ads}}$  が高い(図12)ことがわかった。これらの相関は、Triangle A と B が横から押されるほど  $\text{O}_{(a)}$  が Al に押しつけられ、すると酸強度が強いのを示している。結晶構造内の力場によって Al が O に押しつけられると、Lewis 酸性の Al が  $\text{O}_{(a)}$  の電子を求引するため OH の電荷が正に大きくなり、H の Brønsted 酸性が強くなると考えられる。極めて単純明快な原理である。

ここで重要なことは、他のパラメータも含めて寄与度を評価し、例えば  $\theta$  はほとんどアンモニア吸着熱に寄与しないのに  $a$  の寄与が大きいことである。従来の純粹に理論的な研究によって、仮に  $\theta$  が一定ならば  $a$  が小さい

ほど酸強度が強く(Al が電子を求引するから)、また  $a$  が一定ならば  $\theta$  が大きいほど酸強度が強い( $\text{AlO}$  の結合次数が増し OH の結合次数が下がるため)ことなどはわかっていた。本研究では実測値と適合するゼオライトのモデルで支配要因を明らかにし、結晶構造との関係も数値化できたことが重要と考えられる。

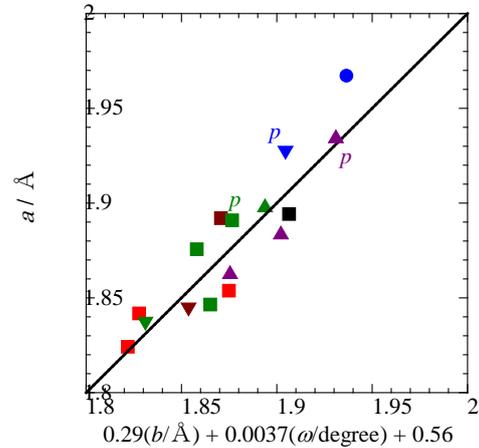


図9:  $a$  と  $0.29b + 0.0037\omega + 0.56$  の関係。  $\text{NH}_4^+$  が配位環境  $\Delta$  にある場合 (●, ▲, ■, ▼ はそれぞれ  $\text{H}=\text{H}-$ ,  $\text{H}=\text{H}-*$ ,  $\text{H}=\text{H}=*$ ,  $\text{H}-\text{H}-$  を示す)。色は MFI (red), FER (black), FAU (blue), MOR (green), BEA (purple), MWW (brown)。

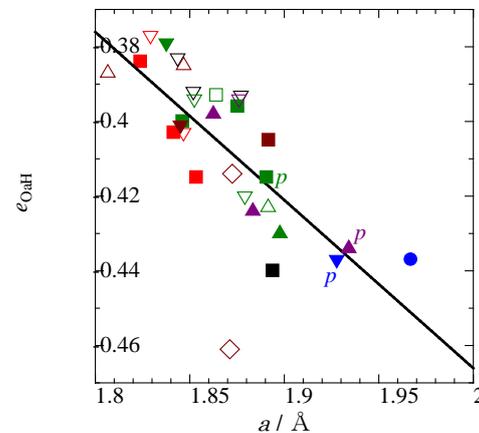


図10:  $a$  と OH の電荷の関係。色塗りは  $\text{NH}_4^+$  が配位環境  $\Delta$  にある場合 (●, ▲, ■, ▼ はそれぞれ  $\text{H}=\text{H}-$ ,  $\text{H}=\text{H}-*$ ,  $\text{H}=\text{H}=*$ ,  $\text{H}-\text{H}-$  を示す)、白抜きは対応する  $\text{B}$ ,  $\text{C}$  にある場合を示す。色は MFI (red), FER (black), FAU (blue), MOR (green), BEA (purple), MWW (brown)。

酸強度の序列を眺めていると、 $\text{MFI} > \text{BEA} > \text{FAU}$  のように、強い酸点は狭い細孔に位置する傾向がある。混み合った場所、すなわち小さな環に面する酸点が、横から押されるた

めに強いことを意味する。このことは、大きな細孔と強い酸強度を持つゼオライトの設計の困難さを示している。しかし骨格構造にも例外はあり得るし、骨格外カチオンの配位によって酸強度を強めることもできる。このような情報を踏まえて高機能を持つゼオライトの設計への途が拓かれると思われる。

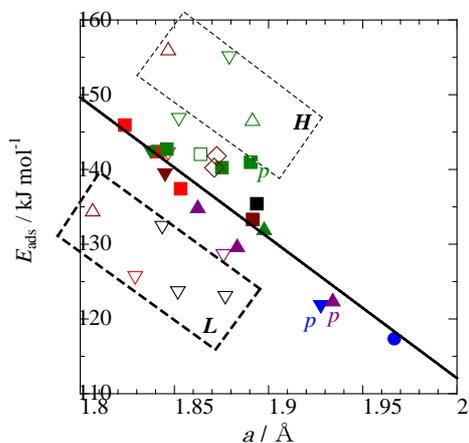


図11:  $E_{\text{ads}}$  と  $a$  の関係。

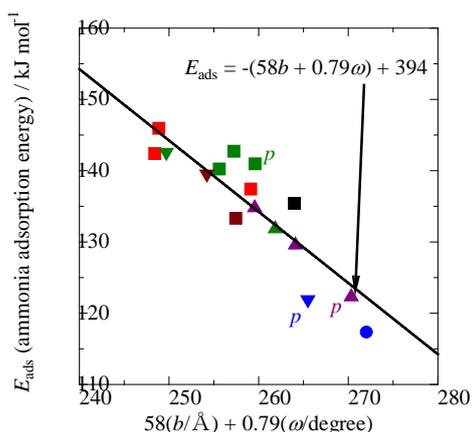


図12:  $E_{\text{ads}}$  の構造との相関を示すプロット。

## 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 Katsuki Suzuki, Takuma Nishio, Naonobu Katada, German Sastre and Miki Niwa, Ammonia IRMS-TPD measurements on Brønsted acidity of proton-formed SAPO-34, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, vol. 13, 2011, pp. 3311-3318
- ② German Sastre, Naonobu Katada and Miki Niwa, Computational Study of Brønsted Acidity of Mordenite: Effect of the Electric Field on the Infrared OH Stretching Frequencies, *J. Phys. Chem., C*, 査読有, vol. 114, 2010, pp. 15424-15431

- ③ Katsuki Suzuki, Naonobu Katada and Miki Niwa, Measurements of Acidity of H-SSZ-35 by a Combined Method of IRMS-TPD Experiment and DFT Calculation, *Catal. Lett.*, 査読有, vol. 140, 2010, pp. 134-139
- ④ Naonobu Katada, Katsuki Suzuki, Takayuki Noda, Min Bum Park, Hyung-Ki Min, Suk Bong Hong and Miki Niwa, Ammonia IRMS-TPD Characterization of Brønsted Acid Sites in Medium-pore Zeolites with Different Framework Topologies, *Top. Catal.*, 査読有, vol. 53, 2010, pp. 664-671
- ⑤ Naonobu Katada, Katsuki Suzuki, Takayuki Noda, Wataru Miyatani, Fumihiko Taniguchi and Miki Niwa, Correlation of the Cracking Activity with Solid Acidity and Adsorption Property on Zeolites, *App. Catal., A: Gen.*, 査読有, vol. 373, 2010, pp. 208-213
- ⑥ Miki Niwa and Naonobu Katada, Combined Study of Ammonia IRMS-TPD Experiment and DFT Calculation to Characterize Zeolite Acidity (総説), *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読無, vol. 52, 2010, pp. 172-199
- ⑦ Naonobu Katada, Katsuki Suzuki, Takayuki Noda, German Sastre and Miki Niwa, Correlation between Brønsted Acid Strength and Local Structure in Zeolites, *J. Phys. Chem., C*, 査読有, vol. 113, 2009, pp. 19208-19217
- ⑧ Naonobu Katada, Tsubasa Hatanaka, Mitsuo Ota, Kazuhiro Yamada, Kazu Okumura and Miki Niwa, Biodiesel Production Using Heteropoly Acid-Derived Solid Acid Catalyst H4PNbW11O40/WO3-Nb2O5, *Appl. Catal., A: Gen.*, 査読有, vol. 363, 2009, pp. 164-168
- ⑨ Naonobu Katada, Takuya Tsubaki, and Miki Niwa, Measurements of Number and Strength Distribution of Brønsted and Lewis Acid Sites on Sulfated Zirconia by Ammonia IRMS-TPD Method, *Applied Catalysis, A: General*, 査読有, vol. 340, 2008, pp. 76-86
- ⑩ Naonobu Katada, Yohei Iseki, Akira Shichi, Nobuo Fujita, Iwao Ishino, Kazuhiro Osaki, Tatsuya Torikai and Miki Niwa, Production of Ethanol by Vapor Phase Hydration of Ethene over Tungsta Monolayer Catalyst Loaded on Titania, *Applied Catalysis, A: General*, 査読有, vol. 349, 2008, pp. 55-61

[学会発表] (計 14 件)

- ① 片田直伸, German Sastre, 丹羽 幹, MFIゼオライトのブレンステッド酸強度の分布: アンモニアIRMS-TPD測定とDFT計算, 第107回触媒討論会, 2011/3/30, 八王子, 首都大学東京南大沢キャンパス
- ② 南野一馬, 片田直伸, Jun Kyu Lee, Jiho Shin, Suk Bong Hong, 丹羽 幹, 同じ骨格構造を有するケージ状小口径ゼオライトとシリコアルミノ

- ホスフェートモレキュラーシーブの酸性質, 第 107 回触媒討論会, 2011/3/30, 八王子, 首都大学東京南大沢キャンパス
- ③ Yasuhiro Nishi, Tatsuya Torikai, Naonobu Katada and Miki Niwa, Ammonia IRMS-TPD method for analysis of acidic properties of oxide monolayer catalysts loaded on basic metal oxides, *PACIFICHEM 2010*, 2010/12/18, Honolulu Convention Center, Honolulu, USA
- ④ Hiroyuki Ikeda, Naonobu Katada and Miki Niwa, Catalytic activity for cracking of tetralin of zeolite, *PACIFICHEM 2010*, 2010/12/16, Honolulu Convention Center, Honolulu, USA
- ⑤ 片田直伸, 固体酸塩基触媒 (招待講演), 第 4 回触媒道場, 2010/10/27, 松江, 松江ニューアーバンホテル
- ⑥ Naonobu Katada, Yasuhiro Nishi, Tatsuya Torikai and Miki Niwa, Ammonia IRMS-TPD method for analysis of acidic properties of oxide monolayer catalysts loaded on basic metal oxides, *TOCAT6/APCAT5*, 2010/7/22, Sapporo Convention Center, Sapporo
- ⑦ Naonobu Katada, What controls the acid strength of zeolite? An answer from a relationship between the ammonia desorption energy and geometric parameters (招待講演), *Japan-UK Symposium: Catalysis for a Sustainable World*, 2010/7/15, Chemistry Centre, Burlington House, London
- ⑧ Naonobu Katada and Miki Niwa, Dependence of Acid Strength of Zeolite on AlO Distance, *Workshop: Challenges in Zeolites Synthesis and Catalysis*, 2010/7/11, Conference Centre in Château Liblice, Liblice, Czech Republic
- ⑨ Naonobu Katada, Ammonia IRMS-TPD and DFT applied to zeolites (招待講演), International Workshop on Oxide Surface, 2010/1/14, ナスバニューオータニリゾート湯沢 (新潟県)
- ⑩ Naonobu Katada, Katsuki Suzuki, Takayuki Noda, Min Bum Park, Hyung-Ki Min, Suk Bong Hong and Miki Niwa, Ammonia IRMS-TPD characterization of Brønsted acid sites in medium pore zeolites with different framework topologies, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009/10/14, 秋田キャッスルホテル (秋田県)
- ⑪ 片田直伸, 鈴木克生, 野田敬之, 宮谷 亘, German Sastre, 丹羽 幹, 各種ゼオライトのブレンステッド酸点上でのアンモニア吸着熱とアルカン分解活性化エネルギーの相関, 第 104 回触媒討論会, 2009/9/27, シーガイヤ (宮崎県)
- ⑫ Naonobu Katada, Katsuki Suzuki, Takayuki Noda and Miki Niwa, Dependence of Acid Strength of H-form Zeolite on Structural Compression through Shortening of Al-O Distance, ZMPC2009, 2009/8/3, 早稲田大学 (東京都)
- ⑬ 片田直伸, 鈴木克生, 野田敬之, 宮谷 亘,

German Sastre, 丹羽 幹, ゼオライト上でのアルカン分解の活性化エネルギーのブレンステッド酸強度依存性, 第 58 回石油学会研究発表会, 2009/5/20, タワーホール船堀 (東京都)

- ⑭ 片田直伸, 鈴木克生, 野田敬之, 丹羽 幹, ゼオライト結晶構造の酸強度への影響, 第 24 回ゼオライト研究発表会, 2008/11/25, タワーホール船堀

[図書] (計 2 件)

- ① 岩本正和(監修), NTS, 触媒調製ハンドブック, 2011, 全 800 ページ, 一部執筆
- ② Miki Niwa, Naonobu Katada and Kazu Okumura, Springer, Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties, 2010, 全 184 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: 赤外スペクトルからの酸点の量・強度算出方法

発明者: 片田直伸, 鈴木克生, 野田敬之, 丹羽 幹

権利者: 国立大学法人鳥取大学・日本ベル株式会社

種類: 特許

番号: 4674823

取得年月日: 23 年 2 月 4 日

国内外の別: 国内

[その他]

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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: 00243379

### (2) 研究分担者

丹羽 幹 (NIWA MIKI)

鳥取大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10023334

奥村 和 (OKUMURA KAZU)

鳥取大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30294341

### (3) 連携研究者

なし