

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：平成 21 年度～平成 23 年度

課題番号：21360396

研究課題名（和文）昇温脱離実験と密度汎関数計算によるゼオライト酸性質と触媒活性に関する研究

研究課題名（英文）Study on the zeolite acidity and the catalytic activity by a combined method of IRMS-TPD of ammonia experiment and DFT calculation

研究代表者

丹羽 幹 (NIWA MIKI)

名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号：10023334

研究成果の概要（和文）：アンモニアの IRMS-TPD 実験と DFT 計算により、代表的なゼオライト上の強い酸点の発現と触媒活性との相関性について研究した。この結果、①強い Lewis 酸性質が高い触媒活性に関連する、②Brønsted 酸強度が強くなることが高活性の要因となる、③強い酸性質は発現しないが、反応機構のわずかな変化が原因で活性が向上する、以上の三つの場合があることがわかった。また、酸強度と活性化エネルギーに良い相関性がある場合と、そうでない場合があることがわかった。

研究成果の概要（英文）：By using a combined method of IRMS-TPD of ammonia experiment and DFT calculation, the strong acidity and the catalytic activity observed were studied. Thus, three different conditions in which the catalytic cracking proceeded fast were observed; i.e., the activity was related with the strong Lewis acidity, the enhanced Brønsted acidity, or the different reaction mechanism. The correlation between the acid strength and the activation energy for cracking was clearly observed on the HY-based catalysts but not on the HZSM-5 zeolites.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	8,800,000	2,640,000	11,440,000

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，酸性質，アルカン，接触分解，アンモニア，昇温脱離，密度汎関数計算

1. 研究開始当初の背景

われわれが開発した酸性質の測定法、つまり、IR と MS を併用するアンモニア昇温脱離実験（IRMS-TPD）はこれまでに提案された実験方法に比べ、非常に強力で、酸点を分子レベルで明らかにできるすばらしい方法である。しかも、量子科学的な理論計算（DFT）が併用して実施されることによって、合理的に酸性質の解析が行われる。そこで、今回の研究ではこの強力な解析方法をつかって、これまで十分にわからないままとなっていた

問題を明らかにしようとした。これによって、触媒の合理的な解析がおこなわれ、新しい触媒の迅速な開発が可能となるはずである。

2. 研究の目的

対象としたのは、非常に一般的なゼオライト触媒、Y および ZSM-5 であり、一部にこれ以外のものも使用した。これらの触媒の酸性質を明らかにすることが大きな目的である。さらに、アルカンの分解反応を行い、酸性質と触媒活性の相関性を明らかにする

ことがもう一つの大きな目的である。

3. 研究の方法

上でも述べたが、ここで使う研究手法はアンモニアの IRMS-TPD 実験である。われわれはこの手法の開発にこれまで多大の時間を使用しており、この分野における世界のリーダー的な役割を担っている。一方、近年、密度汎関数法という理論計算が盛んに行われている。以前は理論と実験に乖離がみられていたが、徐々にその乖離がうめられ、現実的な研究方法となりつつある。今回の研究では、実験とともにこの理論的な解析を実施し、合理的な結論を得る。

3. 研究成果

以下の(1)から(3)の三種の研究を実施し、①から⑤の成果をえた。

(1) MgHY①および USY②、および温和な条件での水蒸気処理あるいはアンモニア水処理した HZSM-5③における強い酸点の発現とその触媒活性との関連を研究した。

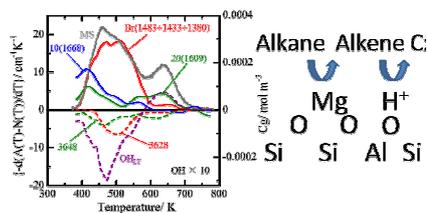
(2) アルカン分解反応の活性化エネルギーと酸強度の相関性を詳細に研究した④。

(3) このほか、注目されているゼオライトの酸性質を測定した⑤。

① カチオン交換ゼオライトの Brønsted 酸および Lewis 酸性質発現と炭化水素分解活性

Ca や Ba をイオン交換した HY は強い Brønsted 酸性質を示すのに対し、Mg では強い Lewis 酸性質が発現する。この触媒では Lewis 酸点上でアルカンが脱水素されてアルケンとなり、分解反応が促進されるのであろう。

下の図はアンモニア IRMS-TPD の実験結果を示したものである。アンモニアの脱離が約 600 K で見られ、強い酸点が存在していることがわかる。通常の実験では、酸点の構造がまったくわからないが、われわれの実験ではこれが Lewis 酸性質を示していることが容易にわかる。その強さをわれわれの開発した方法でアンモニア脱離のエンタルピー変化に数値化する。一方、理論計算では、Mg カチオンを特定のサイトにおき、その上でのアンモニア吸着のエネルギーを計算する。その結果、理論計算でもとめた値が実験結果によく一致し、強い Lewis 酸点の発現が明らかになる。



② USYゼオライトの強い酸点の発現

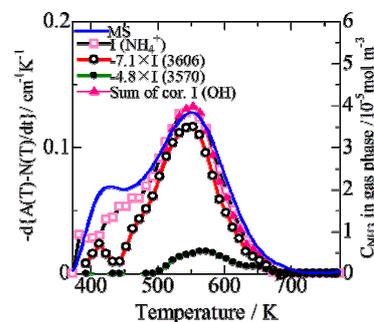
USY ゼオライト調製後のアンモニウムカチオンを含む試薬の処理によって、酸性質の発現を妨げているゼオライト表面上のゴミとなる物質を除くことによって、強い Brønsted 酸点が発現することがわかった。

以上の①②の研究は、おもに石油精製で使用されるゼオライト触媒の研究である。石油精製は経済の基本であるエネルギーの供給に関連し、その反応を合理的かつ省エネルギーで実施することができれば、人類の福祉におおきく貢献する。すでに使用されているこれらの触媒の有効性に関する研究が未完成のままであった。今回の研究により、かなり正確に酸性質の発現機構が明らかになったので、今後の新しい触媒の開発にその情報が利用できる。

③ 水蒸気処理およびアンモニア水蒸気処理による HZSM-5 上の非常に強い酸点の発現

比較的低い水蒸気圧・温度で HZSM-5 を処理することによるアルカン分解反応活性の向上は、Brønsted 酸強度が強められているためであることを明らかにした。これに対し、アンモニア水蒸気処理の場合には、酸強度が強められたのではなく、アルカンに対する反応次数が通常の 1 から、部分的に 1 以上になるとして活性が向上すると結論した。下の図は水蒸気処理によって、強い酸性質が得られたことを示す実験結果である。

Mobil 社の Haag 博士が水蒸気処理に関する知見を公表したのは、1986 年であり、25 年も前のことであるが、その機構がはっきりしないまま今日にいたった。その間、さまざまな意見が公表されている。われわれの今回の発表はそれらの知見に対し、一定の評価を与えるものであり、顕著な進歩であると考えら



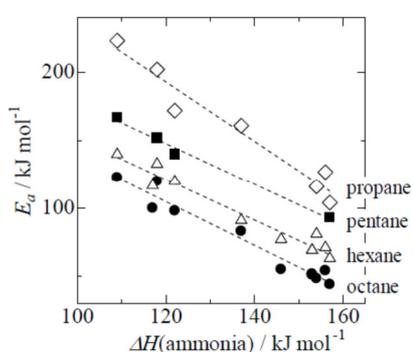
れる。

④ アルカンの分解活性とゼオライト酸強度の相関性

オクタン、ヘキサン、ペンタン、プロパン

の分解反応における活性化エネルギーと酸強度の相関性を検討したところ、Yゼオライトについては、両者に良い相関性を認めたが、ZSM-5については単純な相関性を得られなかった。下の図はYゼオライトで見られた相関性である。

最近、外国の研究者から、これとは全く違う意見が発表されている。触媒活性は酸性質に依存せず、もっぱら吸着特性によるものと考えである。この背景には酸性質測定が困難で、なかなか明確にならないことがある。そのような状況が誤った結論を導く大きな要因であると我々は考えている。このような誤った考えをさげ、正しい結論をみちびくことによって、これからの触媒開発に正しい指針をあたえることができたのではないかと考えている。



⑤ 構造や組成の異なる多孔質の酸性質発現に関する研究

SSZ-35 および SAPO-34 の酸性質を測定し、理論計算結果と比較した。前者のゼオライトはβゼオライト程度の酸強度をもつこと、および後者のゼオライトでは、Siの分布が酸強度に大きな影響を持つことを明らかにした。また、SAPO-34の酸強度は同じ構造のChabaziteよりもやや弱いことがわかった。

最後に示した事項は、やや専門的な内容であり、一般的にはその重要性を示すことは容易でない。しかし、これらのゼオライトは、有機合成反応や環境浄化のための触媒としての利用が検討されているものであり、触媒の開発をすすめるためには重要な知見である。

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6件)

- ① N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, „Correlation of the cracking activity with solid acidity and adsorption property on zeolites” Appl. Catal., A:

General, 査読有, 373, 208-213 (2010).

- ② N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, M. B. Park, H.-K. Minc, S. B. Hong, M. Niwa, „Ammonia IRMS-TPD characterization of Brønsted acid sites in medium-pore zeolites with different framework topologies”, Topics in Catal. 査読有, 53, 664-671 (2010).
- ③ K. Suzuki, N. Katada, M. Niwa, “Measurements of Acidity of H-SSZ-35 by a Combined Method of IRMS-TPD Experiment and DFT Calculation” Catal. Lett., 査読有, 140, 134-139 (2010).
- ④ K. Suzuki, T. Nishio, N. Katada, G. Sastre, M. Niwa, “Ammonia IRMS-TPD measurements on Brønsted Acidity of Proton-formed SAPO-34”, PCCP, 査読有, 13, 3311-3318 (2011).
- ⑤ M. Niwa, T. Noda, K. Suzuki, N. Morishita, N. Katada, “Acidity and Cracking Activity on MgHY Zeolite” Microp. Mesop. Mater., 査読有, 146, 208-215 (2011).
- ⑥ K. Okumura, T. Tomiyama, N. Morishita, T. Sanada, K. Kamiguchi, N. Katada, M. Niwa, “Evolution of Strong Acidity and High Alkane Cracking Activity in Ammonium-treated USY zeolites, Appl. Catal., A: General, 査読有, 405, 8-17 (2011).

[学会発表] (計11件)

- ① M. Niwa, “Measurements of zeolite acidity by temperature programmed desorption of ammonia and the catalytic cracking activity”, ZMPC 2009 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals), 2009年8月7日, 早稲田大学, 東京
- ② T. Noda, K. Suzuki, T. Kitahara, N. Katada, M. Niwa, “MgHY: A catalyst active for cracking of alkane based on the strong Lewis acidity”, 16th International Zeolite Conference, 2010年7月4-9日, Sorrento, Italy
- ③ T. Noda, K. Suzuki, T. Kitahara, N. Katada, M. Niwa, “Alkaline earth cation exchanged Y zeolite for cracking of alkane; acidity and activity studied by IRMS-TPD of ammonia and DFT calculation”, 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2010年7月18-23日, 札幌
- ④ 丹羽 幹, 特別講演: ゼオライト触媒の

機能と活性—固体酸性,形状選択性および金属担持機能—,第106回触媒討論会,2010年9月15-18日,甲府

- ⑤ M. Niwa, "Generation of the solid acidity on zeolites, metal oxide monolayer and heteropoly acid derived catalysts and its application", International Symposium on Biomass Conversion -Fundamentals and Applications-, 2010年12月1-2日, 宮崎
- ⑥ M. Niwa, "Characterization and catalytic cracking activity of USY zeolite", The 12th Kuwait/Japan Joint Symposium, 2011年1月18-19日, Kuwait city, Kuwait
- ⑦ M. Niwa, S. Sota, N. Katada, "Strong Brønsted acid site in HZSM-5 created by mild steaming (Invited)", 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2011年5月24日, Jeju, Korea
- ⑧ K. Okumura, T. Tomiyama, N. Katada, M. Niwa, "IRMS-TPD study: Strong acid site of USY zeolite created by the post-treatment of NH_4NO_3 and its application", 5th International FEZA Conference, 2011年7月4日, Valencia, Spain
- ⑨ 曾田智子, 森下奈実, 玉川博康, 片田直伸, 丹羽 幹, "ZSM-5 ゼオライトの水蒸気処理によるパラフィン分解活性の向上(1)—高温でのマイルドスチーミングによる強い酸点の発現", 第108回触媒討論会, 2011年9月21日, 北見工業大学
- ⑩ 森下奈実, 玉川博康, 片田直伸, 丹羽 幹, "ZSM-5 ゼオライトの水蒸気処理によるパラフィン分解活性の向上(2)—アンモニア共存下での処理による反応機構の変化", 第108回触媒討論会, 2011年9月21日, 北見工業大学
- ⑪ 奥村 和, 富山卓哉, 森下奈実, 片田直伸, 丹羽 幹, "アンモニウム塩水溶液処理による USY ゼオライトでの強酸点の発現および Y 型ゼオライトのクラッキング活性と酸強度の相関", 第109回触媒討論会, 2012年3月29日, 東京工業大学

[図書] (計1件)

M. Niwa, N. Katada, K. Okumura, Springer-Verlag, "Characterization and Design of Zeolite Catalysts", 2010, 184 pages

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丹羽 幹 (NIWA MIKI)

名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員
研究者番号: 10023334

(2) 研究分担者

片田 直伸 (KATADA NAONOBU)
鳥取大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00243379

(3) 研究分担者

奥村 和 (OKUMURA KAZU)
鳥取大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30294341