

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656486

研究課題名(和文)プロトン交換ゼオライトでのプロトンケミカルシフトの変化に及ぼす温度の影響

研究課題名(英文)Temperature Effect on ^1H Chemical Shift of Hydroxyl Groups in Zeolites

研究代表者

馬場 俊秀 (Baba, Toshihide)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：50165057

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：測定試料にシリカライト，B-ZSM-5，Al-ZSM-5，モルデナイト，Y型ゼオライトを選び，従来測定が困難であった400 MHzでの固体高分解能 ^1H NMR (^1H MAS NMR)スペクトル測定を行なった。その結果、以下の結論に至った。(1) 酸強度と各種の方法で推定された酸強度の測定値とは、お互いの関連性はあるが厳密には別のものである。(2) 酸強度を絶対値として表現することはできないが、各種の方法で推定された測定値は相対値として妥当である。(3) 酸強度が弱いゼオライトにおいて、温度可変 ^1H MAS NMR 測定での酸強度の相対評価が有効である。

研究成果の概要(英文)：The influence of temperature on ^1H chemical shift due to hydroxyl groups in H+-exchanged any kinds of zeolites (ZSM-5 type zeolites including silicalite, mordenite and Y zeolites) was examined by variable temperatures ^1H magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (^1H MAS NMR) spectroscopy measured from 298 to 673 K. The temperature dependence of the ^1H chemical shift due to the bridging hydroxyl groups was more pronounced than that due to the terminal silanol groups and also the nest silanol groups. The relationship between the ^1H chemical shift and the acid strength of the hydroxyl groups in zeolites was discussed on the basis of the variable temperature ^1H MAS NMR measurements of zeolites, previously reported thermal analysis data, such as the heat of NH_3 adsorption measured by NH_3 temperature-programmed desorption, and also the catalytic activity for the conversion of ethanol and 1-hexene.

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：H-ZSM-5 温度可変 ^1H MAS NMR ケミカルシフト 酸強度

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトなどの固体酸のプロトンの性質は温度に依存する。例えば、シクロヘキサノンオキシムから ϵ -カプロラクタムへのベックマン転移反応は、ゼオライトであるシリカライトでは 400 K で反応が進行する。しかし、 H_2SO_4 を触媒とするとこの反応は室温で進行する。こうした実験結果は、シリカライトのプロトンの性質が 400 K になると、室温における H_2SO_4 と同じ性質を示したと考えられる。このようにプロトンの性質は温度に依存するので、そのケミカルシフトの値は温度に依存するはずである。これまで 1H MAS NMR スペクトルの測定可能な温度は 200 K が限界であった。そのため実際の反応温度付近でのプロトンの性質に関する情報を得ることが困難であった。触媒が実際に作用する高温領域での酸性プロトンの性質を、定量性のある方法で調べることが大切である。

2. 研究の目的

申請者が考案・製作した NMR プローブを用い、従来では困難であった 400 K までの固体高分解能 1H NMR (1H MAS NMR) スペクトル測定に挑戦する。これを可能にして、以下の目的を達成する。

- (1) 種々の H^+ -交換ゼオライトのプロトンケミカルシフトに及ぼす温度の影響を明らかにする。
- (2) 各温度でのケミカルシフトや、室温から 400 K まで温度を変化させた時のケミカルシフト値の変化した大きさの違いと、酸触媒活性の違いの関連性を明らかにする。
- (3) (2) で得られた結果を報告されている室温での酸性 O-H 基に起因する赤外吸収スペクトルの伸縮振動の吸収端数、脱プロトン化エネルギー、アンモニア昇温脱理法などの酸性 O-H 基の結合の強さの評価法で求められた従来の結果と比較する。

3. 研究の方法

本研究は平成 25 年度の単年度決戦で行なうため、以下の計画を進める。

- (1) 各種ゼオライトを用いて、温度可変 1H MAS NMR スペクトル測定を行う。測定温度は 25 K から 400 K の範囲とする。
- (2) (1) で測定した各種ゼオライトのケミカルシフト値、及び 25 K から 400 K でのケミカルシフトの変化の違いを、酸触媒活性および赤外吸収スペクトルにおける酸性 O-H 基の伸縮振動の吸収端数、脱プロトン化エネルギー、アンモニア昇温脱理法などの酸性 O-H 基の結合の強さを評価した従来の結果と比較する。

4. 研究成果

- (1) ケミカルシフト値に及ぼす温度の影響
[Al]-ZSM-5 (Si/Al = 19.5) を 25 K から 400 K まで測定温度を段階的に上げて測定を行なうと、Fig.1 に示すように酸性 O-H 基のプロ

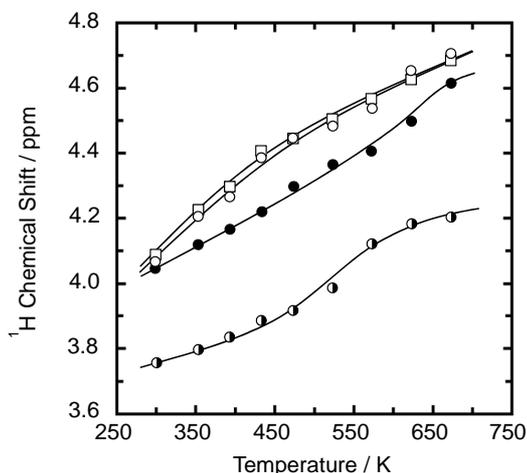


Fig. 1 1H chemical shift due to acidic protons as a function of temperature. ○: [Al]-ZSM-5 (Si/Al = 19.5), □: [Al]-ZSM-5 (Si/Al = 67), ●: mordenite (Si/Al = 5.1), ●: H(8%)-Y

トンのケミカルシフト値は 4.1 ppm から 4.7 ppm へと増大した。一方、[B]-ZSM-5 では 2.2 ppm から 2.6 ppm に増大した。このように同じ MFI 構造をもつ ZSM-5 において、プロトンのケミカルシフト値は温度が高くなる程大きな値を示した。この結果は、プロトンの性質は温度に依存し、温度が高くなる程、O-H 基のプロトンの電子密度が小さくなることを示している。即ち温度が高い程、プロトンの遮蔽定数が小さくなることで、より H^+ として作用し易くなると考えられる。

後で述べるように [Al]-ZSM-5 の酸触媒としての活性は、[B]-ZSM-5 のそれに比べて高いことはよく知られている。同じ MFI 構造をもつ ZSM-5 では酸触媒活性が高い程、プロトンのケミカルシフト値は大きく、しかもその温度依存性が大きい。一方、[B]-ZSM-5 の B-OH-Si に起因するプロトンの線幅に及ぼす温度の影響は小さい。このことは、プロトンのホッピングは、[Al]-ZSM-5 の方が [B]-ZSM-5 に比べ起き易いことを示している。言い換えるとプロトンのポッピングの活性化エネルギーは [Al]-ZSM-5 の方が小さいにもかかわらず、そのケミカルシフト値の温度依存性は [B]-ZSM-5 に比べ大きい。ここで、ホッピングし易いプロトンはその活性化エネルギーが小さいので、“酸強度”が強いプロトン程、ケミカルシフト値の温度依存性は小さいと予想される。しかし、プロトンのケミカルシフト値の温度依存性は、この予想と逆の結果を示している。

非酸性である表面シラノール (Si-OH) のケミカルシフト値は、室温で 1.9 ppm 付近に観測される。一方、シリカライトの 1H MAS NMR スペクトルを測定すると、ネストシラノールに帰因するピークのケミカルシフトは 2.2 ppm に観測された。従って、 1H MAS NMR スペクトルでは、両者を区別できる。一方、赤外分光法ではシリカライトの表面シラノールとネストシラノールの区別は難し

い。また、NH₃ TPD ではシリカライトや [B]-ZSM-5 の “酸強度” の測定は、室温付近でアンモニアの吸着が弱いために測定が困難である。

室温から 400 まで測定温度を高くすると、ネストシラノールのケミカルシフト値は 2.2 ppm から 2.5 ppm へと増大した (Fig.2)。この変化は [B]-ZSM-5 の B-OH-Si のプロトンの挙動と殆どおなじであった。更に、スペクトルの線幅に及ぼす温度の影響は小さい。これらの実験結果はネストシラノールのプロトンの性質が、B-OH-Si のプロトンの性質と類似していることを示している。これに対して非酸性である表面シラノール (Si-OH) のケミカルシフトは、1.9 ppm から 2.1 ppm への増大に留まった。両者のケミカルシフトおよびその温度依存性が異なるという実験結果は、ネストシラノールのプロトンの電子密度が表面シラノールのプロトンの電子密度よりも小さい、即ちより酸性が強いことを示している。

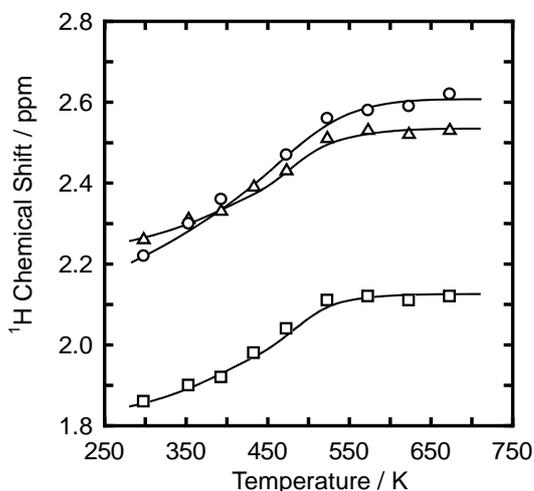


Fig. 2 ¹H chemical shift due to silanol as a function of temperature. ○: [B]-ZSM-5 (Si/B = 110), □: [Al]-ZSM-5 (Si/Al = 67), △: silicalite (Si/Al = 3600).

Fig. 1 に示すように、測定温度を室温から 673K にすることによって、ZSM-5 系ゼオライトに限らず、H-モルデナイトでは 4.0 ppm から 4.6 ppm、H⁺ 交換率 8% の H-Y (スパーページの酸性 O-H 基に起因するプロトン) では 3.9 ppm から 4.3 ppm に増大する。従って、ケミカルシフトが温度依存性を示すのは、ZSM-5 系ゼオライトに限らない。

(2) [B]-ZSM-5 およびシリカライトを触媒とするエタノールと 1-ヘキセン転化反応

[Al]-ZSM-5 触媒として 673K でエタノール転化反応を行なうと、炭素-炭素結合生成反応が進行し、炭素数が 2 よりも大きな炭化水素の生成やその分解反応が進行する。また、673K で 1-ヘキセンの転化反応を行なうと、分解反応が起こりプロピレン等の低級のオレフィンが生成する。

ところが、[B]-ZSM-5 では生成物が大きく異なる (Table 1)。即ち、新たな炭素-炭素結合生成反応や、クラッキングの反応が起こらず、エタノール転化反応ではエチレンの生成が、1-ヘキセン転化反応では異性化反応が主に起こる。先に述べたように、[Al]-ZSM-5 に比べて触媒活性の低い [B]-ZSM-5 はケミカルシフト値やその温度依存性が小さい。

Table 1 Conversion of ethanol and 1-hexene at 673K

	Zeolite	Silicalite	[B]-ZSM-5
Amount of nest silanol groups or B-OH-Si / mmol g ⁻¹		1.7 × 10 ⁻¹	1.5 × 10 ⁻¹
Conversion of C ₂ H ₅ OH / %		100	100
Distribution of products / %			
C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅		0	0
C ₂ H ₄		97.9	97.3
C ₄ H ₈ (butenes)		1.4	0.1
others		0.6	0.6
Conversion of 1-hexene / %		87.9	87.0
Distribution of products / %			
C ₂ H ₄		0.1	0.1
C ₃ H ₆		0.3	0.5
C ₄ H ₈ (butenes)		0.5	0.2
C ₅ H ₁₀ (pentenes)		0.6	0.2
n-hexenes except 1-hexene		53.9	55.6
monomethylpentenes		42.1	41.5
dimethylbutenes		2.4	1.8
others		0.1	0.1

Pressure of C₂H₅OH: 33.3 kPa, W/F = 6.0 g h mol⁻¹

Pressure of 1-hexene: 3.3 kPa, W/F = 2.9 × 10⁻² g h mol⁻¹

そこで、同一構造であり、しかもケミカルシフト値が同様の温度依存性を示した [B]-ZSM-5 とシリカライトを用いてエタノールの脱水反応および 1-ヘキセン転化反応における二重結合および骨格異性化生成物分布を調べた。B-OH-Si の量とネストシラノールの量は、ほぼ同じである。いずれも同一の活性および生成物分布を示した。従って、同一の構造をしたゼオライトにおいては、ケミカルシフト値が同じであればプロトンの性質は同じであることがわかる。

シリカライトがエタノールの脱水反応や 1-ヘキセン転化反応に活性を示したことは、シクロヘキサンノンオキシムから ε-カプロラクタムを生成するベックマン転移反応の活性点が、ネストシラノールであるとする従来の研究結果を支持している。

(3) 室温での各種ゼオライトのケミカルシフト値

室温におけるゼオライトのプロトンケミカルシフト値と IR スペクトル測定による O-H 基の伸縮振動の吸収波数には直線関係

があると報告されている。その報告によると、ケミカルシフトが 0.1 ppm 大きくなると、O-H 基の吸収波数がおよそ 10 cm^{-1} 小さくなる。そこで種々のゼオライト（アルミノケイ酸塩、およびアルミノリン酸塩系ゼオライト）の酸性 O-H 基（Al-OH-Si）に起因するプロトンのケミカルシフトを室温で測定した。その多くは、 $(4.0 \pm 0.2) \text{ ppm}$ に観測される。

一方、これまで報告されている各種ゼオライトの酸性 O-H 基の吸収波数は、 $(3615 \pm 20) \text{ cm}^{-1}$ であった。ここで $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ の違いは、0.2 ppm に相当する。ところが触媒反応活性は大きな違いが観測された。例えば、*n*-ブタンの分解反応速度とそれぞれのゼオライトのケミカルシフト値の間には直線関係は観測されない。こうした結果は、構造が異なるゼオライトにおいて、プロトンの性質の変化に対して、プロトンのケミカルシフト値や酸性 O-H 基の吸収波数の変化がそれほど敏感ではないことを示している。

(4) まとめ

ゼオライトの酸性 O-H 基のプロトンのケミカルシフト値は、温度が高くなると増大する。これは、温度が高くなるとプロトンの電子密度が小さくなるためである。同じ構造を持つ MFI ゼオライトではケミカルシフト値が大きく、その温度依存性が大きい程、触媒活性が高いことがわかった。更に、 $^1\text{H MAS NMR}$ 測定はこれまで測定が難しいとされていた弱い“酸強度”の試料に有効な手段である。本発表で定義した固体酸の“酸強度”はプロトンケミカルシフト値や、これまで用いられているそれとはそれぞれ互いに関連はあるが、それを絶対的な数値として表すことは難しく、厳密には別のものである。しかし、色々な方法で測定された固体酸の“酸強度”は相対的には妥当であり、実際の実験結果を説明できることが多い。

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 4 件）

Yasuyoshi Iwase, Yasuharu Sakamoto, Akinobu Shiga, Akimitsu Miyaji, Ken Motokura, To-ru Koyama and Toshihide Baba

“Shape-Selective Catalysis Determined by the Volume of a Zeolite Cavity and the Reaction Mechanism for Propylene Production by the Conversion of Butene Using a Proton-Exchanged Zeolite”

The Journal of Physical Chemistry C, **2012**, *116*, 5182-5196, 査読有

Jakkidi Krishna Reddy, Ken Motokura, To-ru Koyama, Akimitsu Miyaji and Toshihide Baba

“Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking”

Journal of Catalysis, **2012**, *289*, 53-61, 査読有

Naoki Asakawa, Ken Motokura, Tatsuaki Yashima, To-ru Koyama, Toshinori O-nuki, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba

“Proton Exchange Reaction between Hydroxyl Groups in the Supercage and Those in the Sodalitecage of Y Zeolite as Studied by Variable Temperature $^1\text{H MAS NMR}$ ”

The Journal of Physical Chemistry C, **2012**, *116*, 17734-17738. 査読有

Hajime Munakata, To-ru Koyama, Tatsuaki Yashima, Naoki Asakawa, Toshinori O-nuki, Ken Motokura, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba

“Temperature Effect on ^1H Chemical Shift of Hydroxyl Groups in Zeolites and their Catalytic Activities as Solid Acids”

The Journal of Physical Chemistry C, **2012**, *116*, 14551-14560. 査読有

〔学会発表〕（計 2 件）

宗像元・小山徹・本倉健・宮地輝光・馬場俊秀, $^1\text{H MAS NMR}$ からみた高温におけるゼオライト水酸基の性質と酸触媒特性, 第 111 回触媒討論会 2013 年 3 月 26 日, 関西大学

宗像元, 小山徹, 八嶋建明, 本倉健, 宮地輝光, 馬場俊秀, $^1\text{H MAS NMR}$ からみた高温におけるゼオライトの水酸基の性質と酸触媒特性, 第 42 回石油・石油化学討論会, 2012 年 10 月 11 日, 秋田キャッスルホテル

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 俊秀 (BABA, Toshihide)

東京工業大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：50165057