

令和元年5月25日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04566

研究課題名（和文）ヘテロ原子の位置制御による高機能ゼオライト触媒の創製

研究課題名（英文）Development of Advanced Zeolite Catalysts by Controlling the Distribution of Heteroatoms in Zeolite Framework

研究代表者

横井 俊之（YOKOI, TOSHIYUKI）

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：00401125

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であるゼオライトは「分子ふるい」、「イオン交換能」、「触媒能」という3つの大きな特徴を有している。「イオン交換能」、「触媒能」はシリカ骨格に導入されたヘテロ原子の種類ならびにその導入量により依存する。本研究では新たに“ゼオライト細孔内における「ヘテロ原子の位置」”に着目する。「ヘテロ原子」を細孔内に適切に配置することにより、触媒性能の制御・向上を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼオライトのヘテロ原子の位置を制御ということは、同時にゼオライト骨格形成過程を原子レベルから制御することに等しく、ゼオライトの生成機構の根本的な解明、さらに新しい細孔構造のゼオライトの合成が期待できる。本研究では実用化には至っていないが、高いポテンシャルを有し、劇的な機能性能の向上により実用化が期待できるゼオライトである、RTH型、CON型、MSE型も対象としており、高機能化により新規な触媒プロセスの開発が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The catalytic properties of aluminosilicate zeolites depend on many factors such as the pore structure, acid strength, and acid amounts. Among them, the acidic properties originate from the presence of protons balancing the negative charge induced by the framework Al atoms in tetrahedral sites (T sites). Recently, the distribution of Al atoms in the zeolite framework has been recognized as an important factor for activity and selectivity. Among diverse zeolite catalysts, we have tackled the control of the distribution of Al atoms in the MFI-type and CHA-type aluminosilicate zeolites, which has been widely used as a solid acid catalyst in petrochemical catalytic processes and also in the methanol conversion process.

研究分野：ゼオライト科学

キーワード：ゼオライト

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

資源の有効利用、低環境負荷型化学品合成プロセスといったグリーンケミストリーへの関心が増している今日、触媒プロセスは重要性を増している。様々な固体触媒が設計・開発されてきている。固体触媒の中でもゼオライトはナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であり、「分子ふるい」、「イオン交換能」、「触媒能」という3つの大きな特徴を有し、固体触媒や分離・吸着剤、最近では機能性材料としても注目を浴びている。今なお、新規細孔構造を有するゼオライトの創製、粒子形態の制御、細孔構造の階層化(ミクロ孔-メソ孔-マクロ孔)、水熱安定性の向上など、学・官側のみならず産側においても活発な研究がなされている。

ゼオライトのシリカ骨格にAl、Fe、Ti、Ga、Snなどの“ヘテロ原子”を導入することにより、ゼオライトの細孔(ナノ空間)内にヘテロ原子に由来する「触媒能」、ヘテロ原子の電荷に基づく「イオン交換能」を発現させることができる。これらの機能はヘテロ原子の“種類”と“導入量”に大きく依存する。最近ではこれらの因子に加え、新たにゼオライト細孔内の“ヘテロ原子の位置”も大きな影響を及ぼすと考えられている。何故なら“ヘテロ原子の位置”は細孔内での触媒活性サイトやイオン交換サイトに等しいからである。もし、ヘテロ原子に起因する活性点が外表面や細孔入口付近に存在していれば、ゼオライト触媒において重要な「形状選択性」は大きく低下する。細孔の交差点(インターセクション)に活性点が存在していれば、活性点周辺の空間は大きく、反応分子は細孔径よりも大きな遷移状態をとれ、触媒反応における選択率や寿命、イオン交換能における対カチオンの種類(サイズ)に影響を及ぼすであろう。一方で、ヘテロ原子が細孔内のどこに存在しているかという構造解析手法も現時点では計算科学に依存しており、実験的な解析手法は確立されていない。ヘテロ原子の位置と触媒能の関係解明はゼオライトの更なる高機能化につながることを期待できる。

2. 研究の目的

上述したように、ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であるゼオライトは「分子ふるい」、「イオン交換能」、「触媒能」という3つの大きな特徴を有している。「イオン交換能」、「触媒能」はシリカ骨格に導入されたヘテロ原子の種類ならびにその導入量により依存する。本研究では新たに“ゼオライト細孔内における「ヘテロ原子の位置」”に着目する。「ヘテロ原子」を細孔内に適切に配置することにより、触媒性能の制御・向上が可能であると考えた。本研究で重点的に取り組んだのは下記の3つであった。

ゼオライト細孔内におけるヘテロ原子の位置を特定する構造解析手法の開発

ゼオライト細孔内におけるヘテロ原子の位置を制御する調製手法の開発

ヘテロ原子の位置制御によるゼオライトの触媒性能の劇的な向上

これらを通じ、既存のゼオライト触媒や合成手法では成し得ない、劇的に機能性を高めた、超高選択的な反応場を有する次世代型のゼオライト触媒を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、すでに実用化されているゼオライトであるMFI型、MWW型、*BEA型に加え、実用化には至っていないが、高いポテンシャルを有し、劇的な性能向上により実用化が期待できるゼオライトである、CHA型、RTH型、CON型を対象とする。構造解析手法の開発(～H29年度)に関しては、新しい測定法を取り入れた先端固体NMRを用いて進める。ヘテロ原子の位置を制御する調製手法の開発に関しては、i)有機分子・無機カチオンの電荷・サイズ・親疎水性によるヘテロ原子の位置制御、ii)シリカ源、Al源などゼオライトの原料による影響、iii)ヘテロ原子含有ビルディングユニットからのゼオライト合成、iv)ヘテロ原子の選択的除去によるヘテロ原子の位置の制御)により進めていく。そして、ターゲット反応に対し、ゼオライトの構造、ヘテロ原子の細孔空間での位置・量、触媒性能を系統的に検討し、触媒性能を劇的に向上させ、「高機能ゼオライト触媒」の開発に取り組んだ。

4. 研究成果

成果の一例としてCHA型ゼオライトの骨格内Al位置制御について述べる。

CHA型ゼオライト骨格内Al

小細孔ゼオライトであるCHA型アルミノシリケートゼオライトはメタノールから低級オレフィンへの反応(MTO反応)、Cuイオン交換することでNO_x選択的還元(NH₃-SCR)用の触媒として注目されている。最近ではメタン転換反応によるメタノール合成反応に対しても活性があることが報告されている。CHA型ゼオライトは1種類の幾何学的に環境の異なるサイト(Tサイト)を持っている。Tサイトが1種類であることからCHA型ゼオライトのAl分布は主に

骨格内の Al 原子同士の距離について研究されている。例えば、Al 原子同士が離れた位置に存在する場合 (Isolated Al 種) や近接した場合 (Pairing Al 種) である。本さきがけ研究において、Al 分布を制御する手法の開発に成功した。

CHA 型アルミノシリケートゼオライトの合成方法はいくつか報告されている。Si 源, Al 源としては非晶質シリカ (Cab-O-Sil M5, Cabot), アルミン酸ナトリウム, 水酸化アルミニウムの他、FAU 型ゼオライトも用いることができる。私は CHA 型ゼオライトの Al 分布の制御を目標に、出発原料が合成される CHA 型ゼオライトの Al 分布に及ぼす影響を検討した。具体的には Al 源として FAU 型ゼオライト (JRC-Y-5.5 (Si/Al = 2.8)) および Al(OH)₃ を用い、二種類の Al 源の割合を変化させて合成を行った。なお、骨格内の Al 原子分布の評価には固体 ²⁹Si MAS NMR により実施した。具体的には ²⁹Si MAS NMR スペクトルより、一つの Si 原子にいくつの Al が結合しているか (Q⁴(nAl) : Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n) を算出した。

まず、出発原料として用いた FAU 型ゼオライト (JRC-Z-Y5.5, Si/Al = 2.8) の Al 分布を知るために ²⁹Si MAS NMR スペクトルを測定した結果、各 Si 種の割合は Q⁴(0Al), Q⁴(1Al), Q⁴(2Al), Q⁴(3Al) = 13.0, 40.9, 38.8, 7.4 % であった。CHA 型ゼオライトを合成する際、原料中の FAU 型ゼオライト由来の量を変化させて合成を行った。Fig. 2 に原料の FAU 型ゼオライト量と生成物の Al 量, Q⁴(1Al) 量, Q⁴(2Al) 量との関係について示す。合成ゲル中に含まれる FAU 型ゼオライト由来の Al 量が多くなるほど、生成物中の Q⁴(1Al) 量が減少し、Q⁴(2Al) 量が増加した。出発原料である FAU 型ゼオライトの Al 原子分布が生成した CHA 型ゼオライトの Al 原子分布に影響を及ぼしており、Q⁴(2Al) 量が多い FAU を用いたとき、生成する CHA 型ゼオライトも Q⁴(2Al) 量が増加することを見出した。このように、原料中の FAU 型ゼオライトの割合に依存して生成物中の Al 分布 (Q⁴(2Al) 量) を精密に制御できることが分かった。

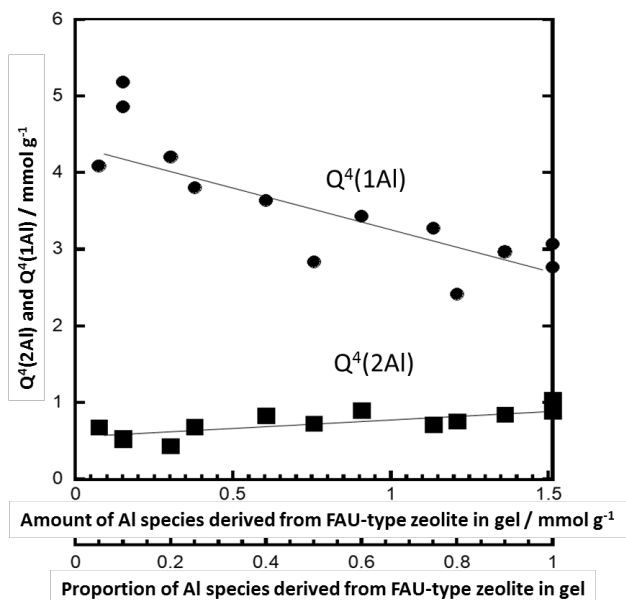


Fig. 1 The relationships between the amount of Al species derived from FAU-type zeolite in the gel and the amounts of Q⁴(2Al) and Q⁴(1Al) species in the product.

CHA 型ゼオライトによる気相メタン転換部分酸化反応

メタノールを原料として低級オレフィン (プテン類、プロピレンやエチレン) を得る Methanol To Olefins (MTO) 反応を実施する。原料となるメタノールは、天然ガスもしくは石炭から合成できるため、石油とは異なる資源から低級のオレフィンが製造されることになる。上述した手法により、孤立した Al 種の割合が多いもの (1Al rich, Si/Al 原子比= 9)、ペアの状態の Al 種の割合が多いもの (2Al rich, Si/Al 原子比= 13) を作りわけ、MTO 活性を評価した。その結果、2Al rich な CHA 型ゼオライトを用いたほうが触媒寿命が短くなることが分かった。

Cu 含有 CHA 型ゼオライトによる気相メタン転換部分酸化反応

アルミノシリケートゼオライトにイオン交換により Cu カチオンを導入したゼオライト触媒が気相メタン転換部分酸化反応に有効な触媒であることが報告されている。

上述した手法により、孤立した Al 種の割合が多いもの (1Al rich, Si/Al 原子比= 9)、ペアの状態の Al 種の割合が多いもの (2Al rich, Si/Al 原子比= 13) を作りわけ、CH₄ の部分酸化反応を評価した。Cu 量は 0.6 wt%、Cu/Al = 0.08 程度とした。その結果、CH₄ の転化率、CO 収率、エチレン収率、メタノール収率いずれにおいても 2Al rich な CHA 型ゼオライトを用いた方が高い結

果となった。この結果は Al 量、Cu 量が同じであっても Al 分布が異なることにより CHA 型ゼオライト内での Cu 種の位置・状態が異なることを強く示唆するものである。

5 . 主な発表論文等

1. Peipei Xiao, Yong Wang Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Consequences of Fe speciation in MFI zeolites for hydroxylation of benzene to phenol with H₂O₂”, Applied Catalysis A: General, 2019, 579, 159-167.
2. Peipei Xiao, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Junko Nomura Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Selective oxidation of methane to methanol with H₂O₂ over Fe-MFI zeolite catalyst using sulfolane solvent”, Chemical Communications, 2019, 55, 2896 – 2899.
3. Ryota Osuga, Yuki Hiyoshi, Toshiyuki Yokoi, Junko N Kondo, “Reaction-probe infrared investigation on drastic change in reactivity of mesoporous silica for acetalization of cyclohexanone with methanol; pore-size dependence”, Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 278, 91-98
4. Ryota Osuga, Toshiyuki Yokoi, Junko N Kondo, “Probing the basicity of lattice oxygen on H-form zeolites using CO₂”, Journal of Catalysis, 2019, 371, 291-297.
5. Ryoichi Otomo, Ryota Osuga, Junko N Kondo, Yuichi Kamiya, Toshiyuki Yokoi*, “Cs-Beta with an Al-rich composition as a highly active base catalyst for Knoevenagel condensation”, Applied Catalysis A, 2019, 575, 20-24.
6. Galal A Nasser, Oki Muraza*, Toshiki Nishitoba, Zuhair Malaibari, Talal K Al-Shammari, Toshiyuki Yokoi, “OSDA-free chabazite (CHA) zeolite synthesized in the presence of fluoride for selective methanol-to-olefins”, Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 274, 277-285.
7. Mohamed HM Ahmed, Oki Muraza, Ahmad Galadima, Masato Yoshioka, Zain H Yamani, Toshiyuki Yokoi, “Choreographing boron-aluminum acidity and hierarchical porosity in* BEA zeolite by in-situ hydrothermal synthesis for a highly selective methanol to propylene catalyst”, Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 273, 249-255.
8. Kiyoshi Kanie, Moe Sakaguchi, Fumiya Muto, Mami Horie, Masafumi Nakaya, Toshiyuki Yokoi, Atsushi Muramatsu*, “Mechanochemically assisted hydrothermal synthesis of Sn-substituted MFI-type silicates”, Science and technology of advanced materials, 2018, 19 (1), 545-553.
9. Yusuke Kunitake, Masato Yoshioka, Junko N Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Development of AEI-type boroaluminosilicate zeolites, and their acidic and catalytic properties in ethene conversion reaction”, Applied Catalysis A: General, 2018, 568, 123-129.
10. Galal A Nasser, Oki Muraza, Toshiki Nishitoba, Zuhair Malaibari, Zain H Yamani, Talal K Al-Shammari, Toshiyuki Yokoi, Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CHA Zeolite for Methanol-to-Olefins Reaction, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 58 (1), 60-68.
11. Vincent Blay*, Toshiyuki Yokoi, Humbert González-Díaz, “Perturbation Theory–Machine Learning Study of Zeolite Materials Desilication”, Journal of chemical information and modeling, 2018, 58 (12), 2414-2419.
12. Peipei Xiao, Yong Wang, Junko N Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Iron- and Copper-exchanged Beta Zeolite Catalysts for Hydroxylation of Benzene to Phenol with H₂O₂, Chemistry Letters, 2018, 47 (9), 1112-1115.
13. Hassan A Salih, Oki Muraza, Basim Abussaud, Talal K Al-Shammari, Toshiyuki Yokoi, “Catalytic Enhancement of SAPO-34 for Methanol Conversion to Light Olefins Using in Situ Metal Incorporation”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57 (19), 6639-6646.
14. Ryoichi Otomo, Toshiki Nishitoba, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Yuichi Kamiya, Takashi Tatsumi, and Toshiyuki Yokoi*, “Determination of Acid Site Location in Dealuminated MCM-68 by 27Al MQMAS NMR and FT-IR Spectroscopy with Probe Molecules”, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 1180–1191.
15. Toshiki Nishitoba, Naohiro Yoshida, Junko N. Kondo and Toshiyuki Yokoi* “Control of Al Distribution in the CHA-Type Aluminosilicate Zeolites and Its Impact on the Hydrothermal Stability and Catalytic Properties”, Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57, 3914–3922.
16. Sungsik Park, Turgren Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Acidic and catalytic properties of ZSM-5 zeolites with different Al distributions”, Catalysis Today, 2018, 303, 64-70.
17. Turgren Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Ryoichi Otomo, Sungsik Park, Hiroshi Mochizuki, Junko N Kondo, Takashi Tatsumi, Toshiyuki Yokoi*, “Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols”, J. Catal., 2017, 353, 1–10.

18. Sungsik Park, Turgren Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Junko N. Kondo, Toshiyuki Yokoi*, “Acidic and catalytic properties of ZSM-5 zeolites with different Al distributions”, *Catalysis Today*, 2018, 303, 64-70.
19. Turgen Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Ryoichi Otomo, Sungsik Park, Hiroshi Mochizuki, Junko N Kondo, Takashi Tatsumi, Toshiyuki Yokoi*, “Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols”, *J. Catal.*, 2017, 353, 1–10
20. Toshiyuki Yokoi*, Hiroshi Mochizuki, Turgen Biliget, Yong Wang, Takashi Tatsumi, “Unique Al distribution in the MFI framework and its impact on catalytic properties”, *Chem. Lett.*, 2017, 46, 798-800.
21. Mohammed A Sanhoob, Oki Muraza*, Emad N Shafei, Toshiyuki Yokoi, Ki-Hyouk Choi, “Steam catalytic cracking of heavy naphtha (C12) to high octane naphtha over B-MFI zeolite”, *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 210, 432-443.
22. Mohamed HM Ahmed, Oki Muraza, Masato Yoshioka, Toshiyuki Yokoi, “Effect of multi-step desilication and dealumination treatments on the performance of hierarchical EU-1 zeolite for converting methanol to olefins”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 241, 79-88.
23. Yuichiro Hirota*, Mayuka Yamada, Yoshiaki Uchida, Yasuhiro Sakamoto, Toshiyuki Yokoi, Norikazu Nishiyama, “Synthesis of SAPO-18 with low acidic strength and its application in conversion of dimethylether to olefins”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 232, 65-69.

〔雑誌論文〕(計 23 件)

〔学会発表〕(計 14 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年：

国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 www.nc.iir.titech.ac.jp

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 阪本康弘

ローマ字氏名: Yashihiro Sakamoto

研究協力者氏名:

ローマ字氏名: Hermann Gies

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。