

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 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：24656485

研究課題名(和文)高分解能固体NMRを用いたアルミノケイ酸塩ゼオライトのAl置換サイトの特定

研究課題名(英文) Evaluation of the location of Al atoms in zeolite by high resolution  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS NMR techniques.

研究代表者

横井 俊之 (YOKOI, TOSHIYUKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：00401125

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)：ゼオライトZSM-5(MFI型)に対し、Alが存在しているTサイトの解明、Tサイトと酸性質の関係解明、Tサイトを自在制御したゼオライト合成手法の開発に取り組んだ。Alが存在しているTサイトの解明には高分解能固体 $^{27}\text{Al}$  MASならびに  $^{27}\text{Al}$  MQMAS NMR法により行った。

Alの置換サイトを変化させることを目的にゼオライト合成時に用いる有機構造規定剤の種類について検討した。ZSM-5の合成において、嵩高いアルコールであるペンタエリスリトールをOSDAと用いることで、Al原子をインターセクション以外の狭い部分に面するサイトに選択的に存在させることが可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The catalytic properties of aluminosilicate-type zeolites depend on many factors such as pore structure, acid strength and acid amounts. In addition these factors, the location of Al atoms in the zeolite framework has been recognized as an important factor for activity and selectivity, because they would profoundly affect the accessibility of molecules to acid sites and the spatial constraints of the reaction field in the pores; however, their control and evaluation have been difficult to achieve. In this study, In-situ FT-IR spectroscopy using CO as probe molecule was applied to the evaluation of acid property of the ZSM-5 zeolites. The effects of the organic structure-directing agents (OSDAs) and Na cation for the synthesis of ZSM-5 on the location of Al atom in the framework as well as acidic properties and catalytic properties were investigated. I have developed a method for evaluating the location of Al atoms by high resolution  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS NMR techniques.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学

キーワード：触媒・化学プロセス ゼオライト 固体酸触媒

### 1. 研究開始当初の背景

アルミノケイ酸塩ゼオライトは石油精製プロセス分野において極めて重要な固体酸触媒であり、これまで膨大な研究実績がある。触媒性能を左右する重要な因子としては骨格内 Al に由来する酸性質(量、強度、種類)、粒子サイズ、細孔構造、細孔径などがあるが、酸性質が最も重要である。これまでの研究では Al の導入量や存在状態(骨格内にあるか骨格外にあるか)が重要視されてきたが、近年、骨格内であっても Al の置換サイトによって酸強度が異なるという報告があり、T サイトの解明に関する研究が注目されてきている。

例えば、MFI 型アルミノケイ酸塩ゼオライトである ZSM-5 は 12 個の異なる環境の Si 原子 (T サイト) が存在している。12 個の T サイトのうち Al 原子がどの位置で置換されているかを明らかにすることは、ゼオライトの構造解析において、

- ✓ Al がどの T サイトに存在しているか?
- ✓ T サイトによって酸性質は異なるのか?
- ✓ T サイトを自在制御したゼオライト合成はできるのか?

はゼオライト研究に携わる研究者のみならず無機材料を扱う化学者にとっても極めてチャレンジングかつ興味深いテーマであった。

### 2. 研究の目的

工業的に応用されている固体酸触媒であるアルミノケイ酸塩ゼオライト ZSM-5 (MFI 型) に対し、以下の 3 つに取り組んだ。

- (1) Al が存在している T サイトの解明
- (2) T サイトと酸性質の関係解明
- (3) T サイトを自在制御したゼオライト合成手法の開発

### 3. 研究の方法

- (1) Al が存在している T サイトの解明

これまでも計算化学的手法を用い、T サイトによる Al 置換エネルギーから T サイトの解明を目指した研究はあるが、T サイトの完全な解明には至っていない。そこで、所属研究室所有の 600MHz の強力な磁場を有する固体 NMR 装置を用い、高分解能固体 NMR と新開発するシーケンスによる  $^{27}\text{Al}$  MAS ならびに  $^{27}\text{Al}$  MQMAS (Multi Quantum Magic Angle Spinning) NMR 法を駆使し、これらの課題に取り組んだ。

T サイトの推定には文献等で報告されている T-O-T 平均角度と過去の研究 (*J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 173) を参考に、以下の関係式を用いることを行った。

$^{29}\text{Si}$  chemical shift

$$\delta_{\text{CA}}(\text{Si}) = -0.619 \theta - 18.7 \text{ (ppm)}$$

$^{27}\text{Al}$  chemical shift

$$\delta_{\text{CA}}(\text{Al}) = -0.5 \theta + 132 \text{ (ppm)}$$

where,  $\theta$  = mean [Al-O-Si] bond angle

- (2) T サイトと酸性質の関係解明

酸性質の測定には一般的な  $\text{NH}_3$ -TPD 法およびプローブ吸着 FT-IR 法により行う。プローブ分子としてはピリジンや一酸化炭素などを用いた。T サイトがことなると酸強度が異なるのか?などを検討する。Al 含有量が異なる場合、酸強度が異なるのか? Si/Al 比が同じでも合成ルートにより酸強度、種類が異なるのかに着目した。

- (3) T サイトを自在制御したゼオライト合成手法の開発

Al の置換サイト (T サイト) を変化させる手段としては、Al 源の種類、Al 源を導入するタイミング (直接法 and/or ポスト法)、ゼオライトの水熱合成条件 (温度、時間、回転下 or 静置下) を精査した。これらの手段に加え、本申請研究では新たに有機構造規定剤の種類、使用の有無について検討した。

ZSM-5 はアミンの他にアルコールを OSDA として合成できることが報告されている。アルコールは Al のカウンターカチオンとならないため、共存するアルカリ金属カチオンのみがカウンターカチオンとなる。直鎖のアルコールだけでなく、グリセリンやペンタエリスリトールなどの嵩高いアルコールを用いた合成も報告されており、特に、TPA カチオンと類似するアルコールであるペンタエリスリトールを用いた場合、ZSM-5 生成時にペンタエリスリトールの周りにインターセクションが形成されると考えられる。その際に、 $\text{Na}^+$  はインターセクション内に存在できず、インターセクション以外の部分でカウンターカチオンとなるのではないかと考えた。また、アルコールはカウンターカチオンとなりえないため Al はインターセクション以外の狭い部分に面するサイトに選択的に存在することが予想される。そこで、嵩高いアルコールであるペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンを OSDA とし、ZSM-5 の合成を試みた。比較としてアミン類を OSDA として用いた ZSM-5 の合成、および OSDA フリー条件下で ZSM-5 を合成し、ヘキサン、3-メチルペンタン接触分解挙動から、各 H-ZSM-5 細孔内の酸点位置分布評価を行った。触媒反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。接触分解は 350 で  $\text{W/F} = 2.0 \text{ g h mol}_{\text{total}}^{-1}$  にて反応を行った。外径 6 mm の石英管に、ペレット状 (0.5-0.6 mm) に成形した触媒を充填し、アルゴン気流下 550°C で 1 時間の前処理を行った後に、アルゴンをキャリアガスとしてヘキサンを触媒に流通した。いずれの反応においても、外表面酸点の影響をなくすため 2,4-ジメチルキノリン共存下で反応を行った。

### 4. 研究成果

今回、ZSM-5 (MFI 型構造) 内の Al の存

在場所を調べる手法として、高分解能固体 NMR を駆使したが、大まかな分布は把握には成功したが、12 種類ある T サイトの特定には至らなかった。より正確な T サイトの特定にはより強磁場な NMR は必要であると考えられる。

しかし、以下に述べる反応機構の違いを利用した Al の存在場所の検討を行った。ヘキサン、3-メチルペンタンの接触分解を行った。Al 含有量に多少のばらつきがあるため 3-メチルペンタン接触分解速度対するヘキサン接触分解速度により評価した。この方法で得られる値は Constraint index (CI) と呼ばれ、反応場の広さを表す指標として知られている。

$$CI = \log [1 - X_{n\text{-hexane}}] / \log [1 - X_{3\text{-methylpentane}}]$$
ここで x は転化率である。ヘキサン接触分解速度は酸点位置分布によらないこと、3-メチルペンタン接触分解速度は、インターセクションに存在する酸点の割合が高いほど速くなることが分かっている。したがってインターセクションに存在する酸点の割合が高くなるほど、カルベニウムイオン機構による 3-メチルペンタンの分解がより進行し、CI は小さくなる。

実際に CI 値を測定したところ、用いる OSDA により異なる CI を示すことが分かった。カルベニウムイオン機構の寄与を示す水素、メタン、エタンへの選択率の総和は、ヘキサン接触分解においては大きな違いが見られなかった。これは、前項でも記したが、カルベニウムイオン機構による遷移状態が嵩高くないため、全ての酸点上で同様に反応が進行するためである。一方 3-メチルペンタンの接触分解では大きく異なり、大きい CI を示しているものほど選択率が高い、すなわちより嵩高い遷移状態を経由するカルベニウムイオン機構による分解が抑制されていることが分かった。したがって、3-メチルペンタン接触分解における選択率の総和が小さく、CI の小さいものほどインターセクションに存在する酸点の割合が高いことが推定できる。TPAOH は市販の Zeolyst 社製の H-ZSM-5 と類似の結果を示した。また、CI は OSDA の種類(アミン類、アルコール類)による相関は見られず、用いた OSDA の形状が酸点の位置に最も影響を及ぼしていると考えられる。ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンを OSDA として用い合成した H-ZSM-5 は、他の H-ZSM-5 に比べ高い CI を示すことが分かった。これは ZSM-5 生成時にアルコールがインターセクション内に存在するために、カウンターカチオンである  $\text{Na}^+$  が狭い部分に選択的に存在していたためであると考えられる。

以上より、OSDA の種類を変えることで、本研究の目的であった Al 位置を制御することができるを見出した。特にかさ高いアルコール系の OSDA を用いることでインターセクション以外の場所に酸点を発現させることができることが分かった。

次に、Al 含有量の異なる ZSM-5 の合成を調製し、Al 含有量と酸点位置分布の関係を検討した。シリカ源として TEOS、OSDA として TPAOH、Al 源として硝酸アルミニウム 9 水和物、Na 源として水酸化ナトリウムを用い Si/Al の異なる H-ZSM-5 を合成した。触媒名は得られた ZSM-5 の Si/Al 比により表記した。モル組成 TEOS:TPAOH:Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:NaOH:H<sub>2</sub>O = 1 : 0.25 : 0.04 - 0.001 : 0.24 : 20 で調製した合成ゲル、150 ml オートクレーブを用い、170°C で 20 rpm にて 72 時間水熱処理を行った。得られた白色沈殿を遠心分離、洗浄し 100 °C で一晩乾燥後、550°C で 10 時間焼成し SDA を除去することで Na 型の ZSM-5 を得た。ICP 測定の結果から得られた H-ZSM-5 の Si/Al 比は 20 - 660 であることが分かった。アンモニア TPD の結果から、合成した H-ZSM-5 の酸量は、いずれのサンプルにおいても導入された Al 量と同程度であることが分かった。FE-SEM 観察からいずれのサンプルも 1 μm 以下の結晶サイズであることが分かった。また、窒素吸脱着測定の結果から算出した BET 比表面積およびミクロ細孔容積に大きな違いが見られなかったことから、得られた H-ZSM-5 の質は同程度であることが分かった。

Al 含有量の異なる ZSM-5 の高分解能 <sup>27</sup>Al MAS NMR を測定した。メインのピークは 55 ppm 付近に見られ、骨格内 4 配位 Al 種に帰属されるピークであった。いずれのサンプルにおいても 0 ppm 付近に現れる骨格外 6 配位 Al 種に帰属されるピークが見られないことから、ほぼすべての Al が骨格内に存在していることが分かった。4 配位 Al 種に帰属されピークを拡大すると、異なる二種類以上のピークがあることが分かった。これは骨格内 Al 種の置換サイトが異なるためである。ZSM-5 の構造内には 12 種類の構造の異なるサイトが存在する。Al が置換するサイトが異なることで Al-O 結合の長さ、または Si-O-Al 結合の結合角が変化し、Al 上の電子密度が変化する。その結果、4 配位 Al 種でも異なる位置にピークが現れる。Al 含有量が多いものほど低磁場に現れるピークの割合が増加することが分かった。Si-O-Al 結合の結合角が大きくなるほど Al 上の電子密度が高くなり、より高磁場側にピークが現れることが報告されている。したがって、Al 含有量が多いものほど Si-O-Al の結合角が小さくなるサイトに置換する Al の割合が高くなっていることが分かった。このように Al 含有量を変えることで Al の分布を変化させることが可能であることを見出した。

テロ原子の位置を制御したゼオライト合成手法を確立するという事は、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、熱力学的に準安定相で生成されるゼオライトの生成機構の根本的な解明が期待され、これらの知見を駆使することで、将来、新しい細孔構造のゼオライト

の合成が可能になるかもしれない。得られた知見は他のゼオライトや他のヘテロ原子 (Sn, Ga, B, Fe, V など) にも応用可能であり、今後、ゼオライト触媒全般の性能の向上が期待できる。「ヘテロ原子の位置・分布」に視点を置いたゼオライト合成はこれまでに例がなく、触媒活性点の自在制御による特殊反応場の構築により、ある触媒反応プロセスにおいて「高い転化率と選択率を有し、かつ失活を抑制できるような酸量・酸強度を有するゼオライト触媒」の合成が可能になる。将来的には新規な触媒反応プロセスの発展も期待される。

#### 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 2 件)

1. (査読有) M. Liu, T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, J. N. Kondo, T. Tatsumi, "Differences in Al distribution and acidic properties between RTH-type zeolites synthesized with OSDAs and without OSDAs", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, (2014) 4155-4164.
2. (査読有) M. Yoshioka, T. Yokoi, M. Liu, H. Imai, S. Inagaki, T. Tatsumi, "Preparation of RTH-type zeolites with the amount and/or kind of organic structure-directing agents (OSDA): Are OSDAs indispensable for the crystallization?" *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 70-78 (2012)

[学会発表](計 9 件)

1. ○望月大司、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬、"ZSM-5ゼオライト細孔内の酸点分布制御と触媒機能評価", C20総、第29回ゼオライト研究発表会、東北大学・片平さくらホール、宮城県、11/27-28 2013
2. ○劉明、横井俊之、野村淳子、辰巳敬、"14員環アルミノシリケートゼオライトの調製条件の検討と酸触媒性能評価", 1A05, 石油学会 北九州大会 第43回石油・石油化学討論会、北九州国際会議場、福岡県、11/14-16 2013
3. 望月大司、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬、"酸点分布の異なるH-ZSM-5を用いた芳香族炭化水素転換反応", 3C09, 第112回触媒討論会、秋田大学手形キャンパスほか、秋田県、9/18-20 2013
4. Hiroshi Mochizuki, Toshiyuki Yokoi, Seitaro Namba, Junko Kondo, Takashi Tatsumi, "Effects of Acid Sites Location in H-ZSM-5 Zeolite on Cracking of Alkanes", Mon-P1-201, The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-6), Taipei International Convention Center (TICC), Taiwan, 10/13-17, 2013

5. Hiroshi Mochizuki, Toshiyuki Yokoi, Seitaro Namba, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, "Estimation of acid site distribution in pores of H-ZSM-5 zeolite prepared with various structure-directing agents", P-1.1-12, 17<sup>th</sup> International Zeolite Conference (17<sup>th</sup> IZC), Congress Center of the Izmailovo Complex, Moscow, Russia, 7/7-12 2013
6. 望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬、"H-ZSM-5を用いた炭化水素分解反応に及ぼす酸点位置の影響", B12, 第28回ゼオライト研究発表会、タワーホール船堀、東京、11/29-30, 2012。(国内、口頭)
7. 劉明・横井俊之・野村淳子・辰巳敬、"調製法の異なるSFH型ゼオライトの構造特性と酸触媒特性" 第28回ゼオライト研究発表会 東京 2012年11月29日 (国内、口頭)
8. 劉明・横井俊之・野村淳子・辰巳敬、"SFH型ゼオライトの合成及び触媒反応特性", 第42回石油・石油化学討論会 秋田 2012年10月11日 (国内、口頭)
9. 望月大司、今井裕之、横井俊之、難波征太郎、野村淳子、辰巳敬、"異なるSDAを用いて合成したH-ZSM-5の酸点位置とヘキサン、3-メチルペンタン分解活性", 2D07, 第110回触媒討論会、九州大学伊都キャンパス、福岡、9/24-26, 2012。(国内、口頭)

[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:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.res.titech.ac.jp/~shokubai/top.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者  
横井 俊之 (YOKOI Toshiyuki)  
東京工業大学・資源化学研究所・助教  
研究者番号：00401125

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：