

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 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：2013～2014

課題番号：25630364

研究課題名(和文)プロトン MAS NMRからみた高温でのゼオライト酸性プロトンの性質

研究課題名(英文)Proton MAS NMR measurement of acidic protons over zeolites at high temperature

研究代表者

馬場 俊秀 (Toshihide, Baba)

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

研究成果の概要(和文)：研究代表者が考案・製作したNMRプローブを用い、従来では困難であった400 までの固体高分解能¹H NMRスペクトル測定を行ない、以下の点を明らかにした。

1) プロトン交換ゼオライトのプロトンケミカルシフトは、温度が高くなると増大し、およそ350 付近からほぼ一定値を示した。ケミカルシフトの増大はプロトン上の電子密度の減少を示唆しており、温度が高くなると酸強度が高くなると考えられる。

2) ケミカルシフトの変化が大きく、しかもケミカルシフトが大きいゼオライトは高い酸触媒活性を示した。

研究成果の概要(英文)：¹H MAS NMR spectra of proton-exchanged zeolites were measured at high temperature up to 673 K. The proton chemical shift due to the hydroxyl groups over proton-exchanged zeolite depended on the temperature; the chemical shift increased with increasing the temperature up to 623 K, and was almost constant when the temperature was higher than 623 K. The difference in the chemical shift due to the change in temperature depended on the zeolite. The hydroxyl group with the stronger acid strength showed the larger chemical shift and larger change in chemical shift due to the change in temperature.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト 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触媒を用いた石油化学が関与する多くの反応、例えば、アルカン分解反応は 350°C よりも高い反応温度で行われることが多い。そこで、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必要がある。これまでの研究によって研究代表者は、温度が高くなるとゼオライトのプロトンがその表面で動き回る（プロトンが隣の酸素イオンに次々と移動して、その結果としてプロトンが動く）現象を、¹H MAS NMR 測定によって明らかにしている。しかし、測定可能な最高の温度は 200°C が限界であった。また、プロトン同士の交換する現象は、200°C よりも低い温度では観測できなかった。最近、研究代表者は 400°C まで測定可能な装置を開発したので、この装置を用いて上記の研究を行うに至った。

2. 研究の目的

研究代表者が設計製作した NMR プローブを用いて、従来測定が困難であった 400°C での固体高分解能 ¹H NMR (¹H MAS NMR) スペクトル測定を行うことに挑戦する。本研究で以下の (1) - (2) を目的とした。

(1) H⁺-交換ゼオライトを試料として、室温から 400°C までの温度領域において ¹H MAS NMR スペクトル測定を行う。

(2) (1) の結果を基に、プロトンケミカルシフトの変化に及ぼす温度の影響を明らかにする。この測定によってプロトンの電子状態に及ぼす温度の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究は以下の研究計画で進めた。

(1) プロトンケミカルシフトが、酸強度の尺度として妥当であるとする仮説を立てる。

(2) ¹H MAS NMR スペクトル測定を行うために、ゼオライトを水熱合成し、イオン交換法によって H⁺-交換ゼオライトを調製する。その後、¹H MAS NMR スペクトル測定を行う。

(3) (2) で調製した試料をガラス管に封管し、温度可変 ¹H MAS NMR スペクトル測定を行う。測定温度は 25°C から 400°C の範囲とする。

4. 研究成果

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°C から 400°C 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。

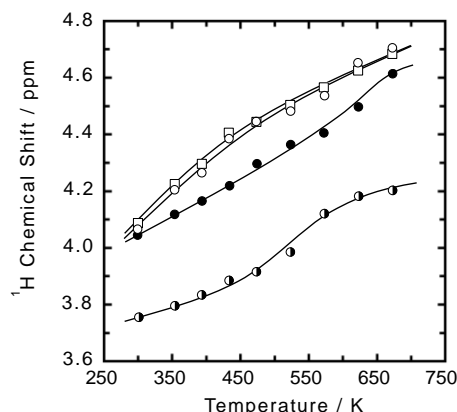


Fig. 1 ¹H chemical shift due to acidic protons as a function of temperature. ○: [Al]-ZSM-5 (Si/Al = 19.5), □: [Al]-ZSM-5 (Si/Al = 67), ●: mordenite (Si/Al = 5.1), ○: H(8%)-Y.

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°C 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

2.2ppm から 2.5ppm 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。

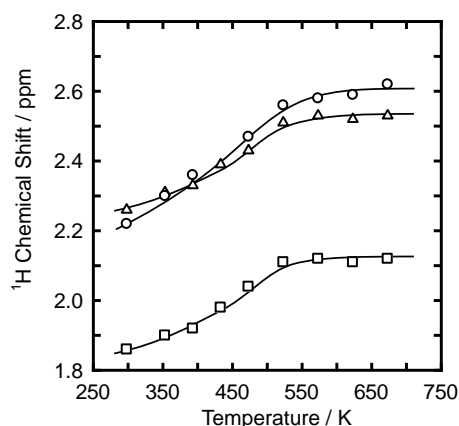


Fig. 2 ^1H chemical shift due to silanol as a function of temperature. \circ : [B]-ZSM-5 (Si/B = 110), \square : [A]-ZSM-5 (Si/Al = 67), \triangle : silicalite (Si/Al = 3600).

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 4.0ppm から 4.6ppm, 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 4.3ppm 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。

[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

[A]-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、673 K 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 Table 1 に示すように生成物が大きく異なる。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、[A]-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^{a)} and 1-hexene^{b)} 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		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。その結果を Table 1 に示した。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。

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 0.1ppm 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、0.2ppm 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。

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 1 件)

著者名 : Akimitsu Miyaji, To-ru Koyama, Ken Motokura, Tatsuaki Yashima, Ryutaro Koide, Jakkidi Krishna Reddy, Sho Yamaguchi¹ and Toshihide Baba

論文題目 : Identification of Brønsted Acid Sites on Al-containing ITQ-21 and Their Catalytic Behavior

雑誌名 : The Journal of Physical Chemistry C
査読有り

巻数 : 1 1 7

発行年 : 2 0 1 3 年

ページ : 18074~18083

DOI: 10.1021/jp404970k

[学会発表] (計 1 件)

発表者 : 馬場俊秀・本倉 健・宮地輝光
講演題目 : Al-ITQ-21 ゼオライトの酸触媒活性に及ぼす酸性プロトンの位置の影響
学会名 : 第 113 回触媒討論会
会場 : ロワジュールホテル豊橋, 愛知県豊橋市
日時 : 平成 2 6 年 3 月 2 6 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

馬場 俊秀 (BABA. Toshihide)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号 : 50165057