

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

上席研究員（鳥取大学名誉教授），丹羽 幹

1. 緒言

1.1. ゼオライト触媒の石油精製プロセスにおける利用および酸性質の触媒反応に対する関与

ゼオライトは無機結晶であり，組成は Si, O, Al からなる．それらの組成比は地球を構成する元素の組成比とほぼ同じであるが，もともと地殻の活動が原因で生成されたものであるためである．それを実験室や工場において合成できるようになったのは，イギリスの Barrer 博士の研究のおかげである．現在 100 種類ほどのゼオライトが知られているが，うち約 10 種類が実用化されているだけである．なかでも，現在われわれの社会に大きな影響をおよぼしているのは，A と Y の二種類のゼオライトである．前者は洗剤に混ぜて使われており，水を軟水化するためのビルダーとして大量に消費されている．触媒としては Y ゼオライトが最も重要である．石油精製のなかでよく使われているからである．

大変に興味深いことだが，この Y ゼオライトの純度をあげ，混ざり物がない精密な結晶とすればするほど触媒活性はなくなる．これは触媒活性を司っている酸性質に原因がある．つまり，純粋の Y ゼオライトは酸性の能力があまりないのに対し，いろいろと処理をしたものは強い活性，酸性を持つようになる．ところが，この酸性質の変化が専門家においてすらあまり明確になっていなかった．これだけ役に立つ触媒で，しかも長い間人類に貢献してきたゼオライトの活性が明らかでないというのは，この分野の研究者として大変に残念なことである．われわれの研究の動機はここにある．

面倒な説明と思われるかもしれないが，ゼオライト骨格中でなぜ酸性質が現れるかは，どうしても知ってもらわねばならない基礎である．図 1 はゼオライトの骨格を表している．Si は必ずまわりに 4 個の O を持つ構造をとる．こ

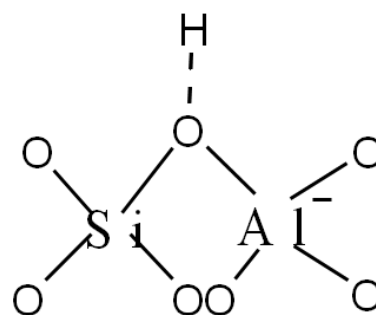


図 1 ゼオライト中のブレンステッド酸点発現機構

れを正四面体構造とよぶ。Al は周期律表で Si の隣にあり、大きさが似ているので、Si のかわりにその位置に入ることがある。その際 Al は 3 価であり、それが 4 個の O に囲まれる構造をとるために、Al⁺という一価の陰性の元素となる。そうすると、結晶全体が中性を保つ必要があるため、なんらかの陽性元素が必要となる。プロトン H⁺がこの役割を担う場合、これをブレンステッド酸点とよび、酸性質発現の起源となる。これが触媒活性点となり、反応が進む。

つぎに石油の精製について少し説明したい。ご存知のように、石油は中近東から輸入されてくるが、さまざまな炭化水素と硫黄 S の混ざったものであるので、はじめにこれを蒸留し、沸点で分類する。脱硫といって S を取り除くのが重要であるが、ここは普通ゼオライトを使わない。これらの炭化水素を用途に応じて、分解したり、構造を変えたりしてガソリンや灯油、あるいはディーゼル油などの製品とするのが石油精製プロセスである。これらの炭化水素の分解、異性化、芳香族化反応に多く利用されているのがゼオライト触媒であり、ここでは酸性点が重要な役割をしている。特に重要なのは NH₄⁺をカチオンとしてもつ Y ゼオライト（これを NH₄Y ゼオライトとよぶ。）を高温でスチーム処理して調製する USY (Ultra-Stable Y: 超安定化 Y) ゼオライトで、その酸性質の研究が本稿の重要なテーマとなっている。

1.2. 酸性質測定のためのアンモニア昇温脱離実験

アンモニアは分子の大きさが小さく、また塩基性質をもつため、ゼオライトの酸性点に吸着する。この吸着アンモニアを熱励起することで、気相に脱離させる。具体的には温度を時間に対して直線的に昇温することによって脱離するアンモニアの気相濃度を測定する。これがアンモニア昇温脱離実験である。ここで説明を要するのは酸点の強度、つまり酸強度という言葉であり、それがどのように測定されているかである。アンモニア分子は気相の NH₃と吸着層にある (NH₃) あるいは (NH₄⁺) と平衡関係を保っており、その平衡が吸着層のほうが安定であるとき、これを強い酸点とよび、酸強度が強いという。平衡は平衡定数 K で表すが、これは自由エネルギー変化 ΔG と関係付けることができるのは熱力学の常識である。さらに ΔG はエントロピー変化 ΔS とエンタルピー変化 ΔH からなるが、前者の ΔS はどの場合も一定であり、 ΔH だけが変化する。そのため、この ΔH をもって酸強度のパラメータとする。

いまのべたような内容を数式化すると、次のように書ける。

$$C_g = -\frac{\beta A_0 W}{F} \frac{d\theta}{dT} = \frac{\theta}{1-\theta} \frac{P^0}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

ここで左辺の C_g が気相のアンモニア濃度である。 T が温度で、 T を関数として C_g がどのように変化するかがアンモニア昇温脱離実験の結果として得られる。このほか、 β , A_0 , W , F , θ , P^0 , R はそれぞれ、昇温速度、酸点濃度、触媒量、キャリアー流速、アンモニアによる酸点の被覆率、通常の大気圧それに気体定数である。 込み入った説明となるが、要は C_g が ΔH と ΔS を含む数式で表されることが重要である。 数式を見ただけではわからないが、この数式が昇温脱離で得られるアンモニアの脱離プロファイルを表している。そこで、この数式をパソコンで数値化する。これをシミュレーションとよんでおり、実際にはパソコンソフト Excel を使って計算できる。実験データによくあうように ΔH を選ぶことによって、 ΔH が決定できる。一方、脱離するアンモニアの量は酸点の数に等しい。このように脱離プロファイルを解析することによって、酸点の量と強度が求まる。以前のゼオライト酸性質の研究によって、これらに関する二つの重要な結論が得られている[1]。

- (1) 酸量は骨格内にある Al に等しい。
- (2) 酸強度は酸量に無関係で、ゼオライトの種類に依存する。

1.3. 赤外線同時測定—IRMS-TPD—の提案ならびに DFT 計算による確認

ところが普通の TPD は重要な欠点を内在している。それは酸点の構造に関する情報がまったく得られないことである。この欠点があるため、結論が常に不確かなままでおかれることになる。この欠点を克服するべく、新しい方法を提案した。これが TPD 実験のあいだに固体試料の赤外線スペクトル IR を測定する方法である。つまり気相にでてきたアンモニアをマススペクトル MS で、吸着アンモニアおよび固体そのものを IR で測定し、両者を総合することによって酸点の構造、その量、および強度を一気に測定しようとするものである。IR と MS が同時に測定される意味からこれを IRMS-TPD と名づけた。こういう実験が可能となったのは、機器の感度がよくなり、低濃度であっても実験できることになった分析機器の進歩が背景にある。

以上説明してきたアンモニアの TPD の理論的な解析の進歩、さらに IRMS-TPD の応用によって酸点構造が明確になったことが原因で、原子のレベルで酸性点の解析ができるようになった。実測の一例は以下で説明する。

もうひとつ重要な進歩がある。それが量子化学計算による実験値の確認であ

る．具体的には密度汎関数 (DFT) 計算とよばれる量子化学計算によってアンモニアの吸着熱を計算し，酸強度のパラメータとして測定した ΔH と一致するかどうかを確認するのである．大変に興味深いことにこれらは多くの場合よく一致する．こうなれば，どこが酸点になっているか，あるいはなぜ酸強度が強くなっているかを理解するために理論計算を実施し，その情報を基にして結論を導くこともできるようになる．これが現在実施しているわれわれの実験方法である．

もう一度まとめておく．アンモニア昇温脱離実験は熱測定という範疇に含まれる．赤外線測定は言うまでもなくスペクトル測定である．また DFT は理論計算である．この三種類の異なるアプローチから，酸性点の性質を明らかにする．さらにここに反応分子が関与し，触媒反応がすすむので，酸性質の情報をもとにして触媒反応の理解も試みる．これがここで述べようとしている研究手法である．

2. USY ゼオライトとイオン交換ゼオライトの酸性質

2.1. USY ゼオライトの酸性質

この研究では，まずアンモニア吸着前に，温度をあげながら 10K ごとに IR スペクトルを測定する．次にアンモニアを吸着した後ふたたび 10K ごと IR を測定し，それらの IR 強度差を後で計算する．このようにして得た USY 上の IR の差スペクトルを図 2 に示した [2]． 1450cm^{-1} の鋭い吸収は NH_4^+ 吸着種によるものである．また 3600cm^{-1} 付近はブレンステッド酸性質を示す OH によるもので，アンモニアの吸着によって消滅するために，差スペクトルをとるとマイナスの強度として与えられる．これを式であらわすと，

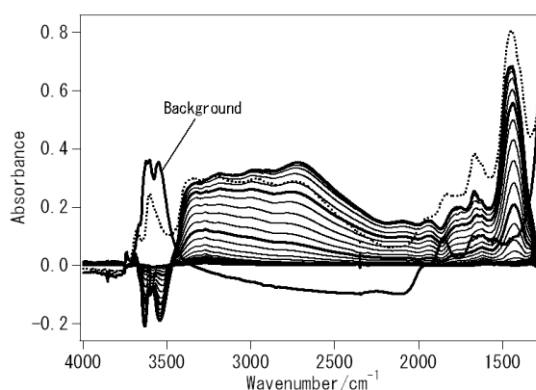
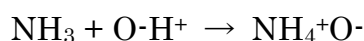


図 2 USY の IRMS-TPD, 差スペクトル

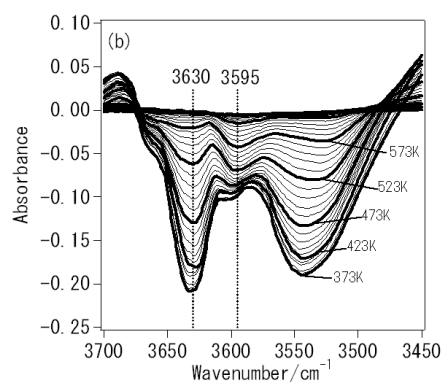


図 3, 図 2 の OH バンド域拡大

となり、TPD では逆方向に反応がすすんで、アンモニアが脱離し、OH の強度が回復する。IR では OH と NH_4^+ の強度変化を丁寧に観測し、定量化するが、OH の変化は図 2 では見にくいので、図 3 に拡大して示した。ここからわかることは、OH 吸収がふたつあり、3630 と 3540cm^{-1} に観測される。これはこのゼオライトに構造の大きく違う二種類の OH があることを示している。温度を上げていく

とこれらの吸収が小さくなり、アンモニアが脱離したことがわかる。ところが、623K 以上となると、もうひとつ新しく 3595cm^{-1} の吸収があることに気づく。この吸収は普通の Y ゼオライトには見られないもので、新しく見出された OH である。温度を 623K 以上に上げないとこの吸収が変化しないことから、この OH の酸強度が強いことも見て取れる。つまり強酸点が見出されたことになる。

これらの IR バンド強度をまとめたものが図 4 である。下向きの強度は OH の変化を示し、I_{super}, I_{sodalite}, I_{strong} は三種類の OH の IR-TPD を示す。上向きの強度は NH_4^+ と NH_3 吸着種によるものであり、同時に MS で測定したアンモニアの濃度変化も合わせて書いてある。 NH_4^+ の IR 強度変化と MS のアンモニア濃度変化が非常によく似ているが、これはほとんどのアンモニアが NH_4^+ から脱離したものであることを示している。最後にその NH_4^+ がどの OH に吸着

していたのかを知るために再度計算を行って得たのが図 5 である。ここでは、IR の吸収強度を補正する必要があり、吸光度係数の逆数に相当するパラメータを使う。このようにして、(やや煩雑であるが) 単純な MS-TPD スペクトルが構造の異なる OH の脱離アンモニアによる挙動に分割される。この結果を上で示した理論式にあては

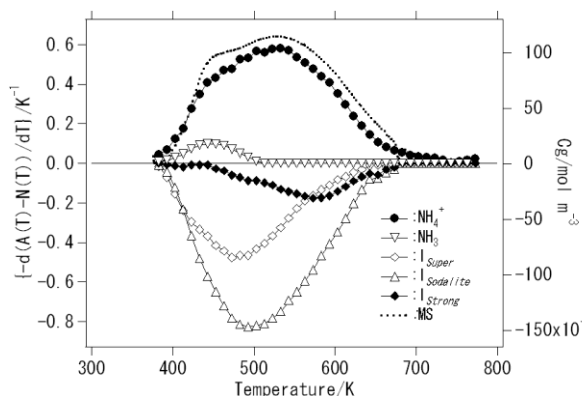


図 4, アンモニア吸着種と OH による IR-TPD

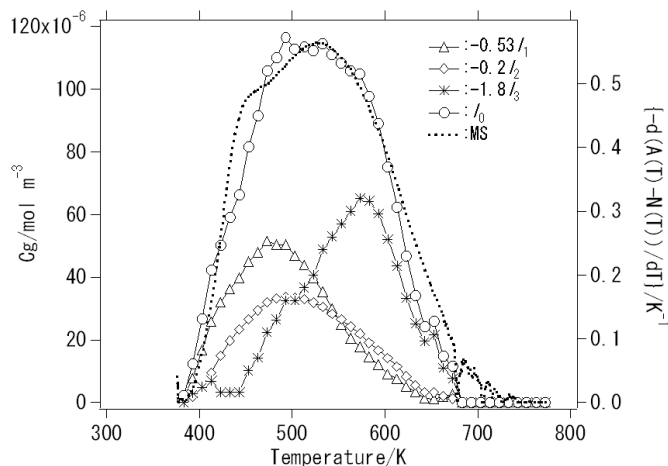


図 5, MS-TPD の三種の OH 成分への分割。つまりこのゼオライトは三種類の酸点からなっていることがわかる。

めて、 A_0 と ΔH を決定する。 ΔH を正確に言えば、ある特定の構造をもつOH上に吸着していたアンモニアの脱離に伴うエンタルピー変化で、正の値である。新しく見出された強い酸点の ΔH は 137kJmol^{-1} である。この値は活性の高い触媒としてよく知られているHZSM-5の酸点強度とほとんど同じである。

2.2. イオン交換 Y ゼオライトの酸性質, 構造, 触媒活性

古くからCaやLaのような2または3価のカチオンをイオン交換することによって、触媒活性が増大することが知られている。そこで、上で述べたUSYと同じく、酸性質を正確に測定することを試みた。その結果、Ba, Ca, LaなどではUSYと同様にブレンステッド酸点強度が強くなっていることがわかった。非常に興味深いことであるが、Mgによっても触媒活性が増大するが、例外的にこれはブレンステッド酸でなく、強いルイス酸点の発現に原因があることがわかった。正確な酸性質の測定方法があつて初めて可能となった実験事実である。

測定が進むと次にはなぜそうなるのかという構造上の理由に興味に移る。そのため、さまざまな測定が行われたが、二次元のMAS-NMRという高度な測定だけが有用な情報を与えてくれる。これによれば、USYゼオライト内の四面体構造をもつAlの構造にひずみが認められた。USYを作る際には、高温でスチーム処理が行われ、そのため一部のAl種がゼオライト骨格から外にでる。これを脱アルミニウムとよぶが、その際一部のAlをゼオライト内に残しておくのが調製のポイントであることがわかっている。このAlは $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ の構造を持っているのではないかと推測した。Ca²⁺やBa²⁺と同じく $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ はルイス酸の機能をもっており、隣接のブレンステッド酸OHに作用し、その強度を強めていると考えられる。こういう考え方はすでに報告されている。これをブレンステッド酸とルイス酸のシナジー効果という。ルイス酸は電子吸引性で、ブレンステッド酸の酸強度を強めていると考えられる。これは有名なノーベル賞受賞者であるOlahの超強酸発現の機構と同じである。

2.3. 強い酸性質のDFT計算による立証

DFT計算はAccelrys社製のMaterials Studioに含まれているDMol³を利用して行った。ゼオライトの構造は正確なものが公表されている。これが計算を可能にしている最大の要因である。原子数が多くなると計算時間がかかり、また計算時間は利用するパソコンの能力に強く依存する。したがって、計算能力ぎりぎりまで原子数を増やして計算することが多い。研究の開始直後では、8T

クラスターモデルといって、T 原子 (Si または Al) を 8 個含むクラスターとその回りに複数の原子をおき、クラスターの構造だけを最適化する方法を用いた。ところが、これでは計算精度が低いというので、現在ではすべての原子を計算に考慮する周期境界条件の計算を行っている。実を言うと、どちらを採用しても計算結果に大きな差はない。したがって、周期境界条件で計算精度があがったのも事実であるが、その結果計算時間が長くなり、場合によっては計算不能という事態にも直面している。われわれのような専門家でない利用者の立場でいえば、計算時間はできるだけ短く、正確な値が得られればそれでよい。詳しくは述べないが、どういうモデルを使うかよりも、計算のときに使用する Functional 汎関数をどれにするかのほうが結果に大きな影響を与える。

図 6 はこのような計算に用いた USY の構造モデルである[3]。着目しているはスーパーケージ中にある O(1)H で、ソーダライトケージにある $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ によって酸強度が強められる。アンモニアの吸着エネルギーは Y ゼオライトで 119kJmol^{-1} だったものが、USY となると 144kJmol^{-1} とあがり、実験結果によく一致する。したがって、IRMS-TPD 実験と DFT 計算から USY の酸点モデルを合理的に説明したことになる。Ca や Ba の場合にも同じような結果が得られる。より正確に言えば、「実験結果にあうような構造モデルはこのようなものである可能性が高い」と考えられる。

3. ゼオライト上のアルカン分解反応

3.1. アルカン分解の実験結果.

石油会社は流動接触分解 (FCC) プロセスを用いてやや大きな炭化水素を分解し、オクタン C8 やヘプタン C7 などを含むガソリンを作っている。その際 USY や La を含む Y ゼオライトを使っている。

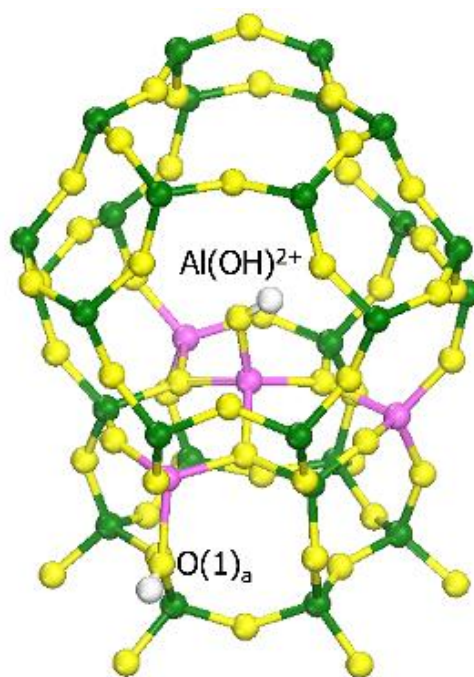


図 6 USY 酸点モデル. 黄 Si, 緑 O, 紫 Al, 白 H. 左下にある OH が酸点, 一方中央に AlOH^{2+} が位置する.

この反応は酸点上で進むものであり、その性質が結果に反映すると考えるのがきわめて自然なことである。ところが、最近これとは異なり、炭化水素の吸着が主要な因子をなす反応であるとの論文がたくさん報告され、酸性質が重要であるという意見は尊重されないような状況になっている。これをあまり詳しく述べるというは避けたいが、元になっているのはモービル社の Haag 博士の発表である[4]。Haag 博士はこの研究分野の中心的な人物で、非常に尊敬すべき存在であるが、これについてはあまり詳しいことを言われないうちに亡くなられてしまった。私たちは現在の主張の多くがやや正確さの欠ける不十分な実験結果に基づいていると考えている。ことに主張したいのは、これらの人々が酸性質を正確に測定しないままにしていることである。逆にいえば、この酸性質測定にわれわれの主要なオリジナリティーを主張している。われわれのもつ正確な酸性質測定をもとにして結果をもう一度整理すると本当のことがわかるはずというのが主張の根幹をなしている。

さまざまなイオン交換 Y および USY ゼオライト触媒を使ってアルカンの分解反応を研究し、活性化エネルギー E_a を測定して、活性の目安とする。

一方使用したゼオライト触媒の酸性

質を IRMS-TPD で測定し、 ΔH で数値化する。この E_a と ΔH の関係を図 7 に示した[5]。オクタンとヘキサンの分解反応において、両者は非常によい関係にあり、 ΔH が大きいほど、つまり酸点が強いほど、 E_a は小さい。これをもって、分解反応がブレンステッド酸性質に強く依存することを主張している。なお、これらの触媒における炭化水素の吸着熱は実測したところほとんど差がなかった。

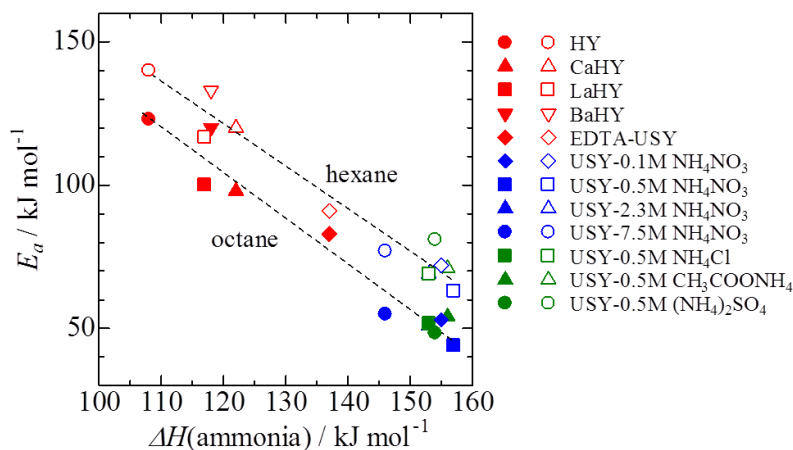


図 7, いろいろな USY とイオン交換 HY ゼオライト上のヘキサンとオクタンの分解反応活性化エネルギーの酸強度依存性

3.2. アルカン分解反応の DFT 計算による考察

最後に酸性質と分解反応を計算化学的に見るとどうなるのかについて述べておきたい[6].

アンモニア TPD では、アンモニアの脱離に伴う ΔH によって酸強度を表した。しかし、アンモニアによる立体障害などの欠点も指摘される。一方、ブレンステッド酸点の OH からプロトン H^+ を無限大に引き離すために必要なエネルギーを脱プロトン化エネルギー E_{dp} とよび、ブレンステッド酸点の定義に忠実な酸点強度の指標である。これが小さいほど、 H^+ を他に与えやすいので、酸強度は強いといえるが、このエネルギーは実測できないもので、計算上だけで得られるのが特徴である。

一方、分解反応は遊離した H^+ がアルカン R と反応して、 RH^+ というカルボニウムイオンになることで開始されると考えられる。この際放出されるエネルギーはアルカン R の塩基性質を正確に反映している。この RH^+ はゼオライトの共役塩基 ZO^- 上に再び吸着し、 RH^+ZO^- として安定化する。この状態は、アルカン分解の際の遷移状態にほぼ近いので、 ZOH と R からここに到達するために必要なエネルギーは反応の活性化エネルギー $E_{app}(calc)$ と見なしてもよい。

このような反応過程の考え方にたつと、酸性質と活性化エネルギーに相関性があるというのは、 E_{dp} と $E_{app}(calc)$ に相関性があることを意味することになる。図 8 はこの関係を示しているが、傾きがほぼ 1 の極めてよい相関性が認められる。この図は、酸強度が強いほどオクタン分解の活性化エネルギーが小さくなることを示している。つまりアルカンの分解はブレンステッド酸性質に強く依存することが明らかになった。また、計算した $E_{app}(calc)$ は実験で測定した活性化エネルギー $E_{app}(exp)$ と一致するはずであるが、実際ほぼよい相関性がある。アルカン分解の酸性質依存性はこのようにしても証明できる。今後はさらに種類の異なるゼオライトあるいはアルカン分子に対してもこの方法を応用し、考察を深めることができると思っている。

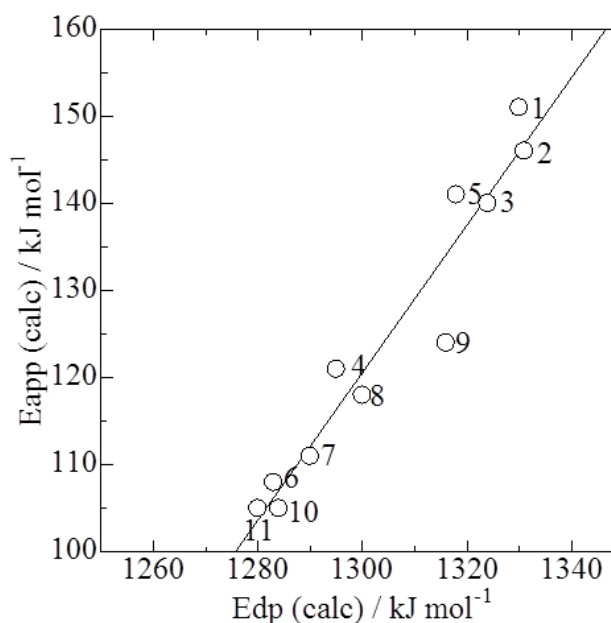


図 8, オクタン分解活性化エネルギー計算値の脱プロトン化エネルギー依存性. 数字は異なる Y ゼオライトで, 1, HY; 11, USY で最小と最大の値を示す.

謝辞

この研究は鳥取大学，片田直伸教授，奥村 和准教授，スペイン，バレンシア工科大学 G. Sastre 博士と共同して行ったものである。長年の多大な貢献に対し，心から感謝するものである。

参考文献

- [1] N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 5969-5977.
- [2] M. Niwa, K. Suzuki, K. Isamoto, N. Katada, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 264-269.
- [3] K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, N. Katada, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 5672-5680.
- [4] W.O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1375-1394.
- [5] K. Okumura, T. Tomiyama, N. Morishita, T. Sanada, K. Kamiguchi, N. Katada, M. Niwa, *Appl. Catal., A: General.* 405 (2011) 8-17.
- [6] M. Niwa, K. Suzuki, G. Sastre, K. Okumura, N. Katada, *Catal. Sci. Technol.* DOI:10.1039/C3CY00195D.