

(様式 2)

学位論文の概要及び要旨

氏 名 鈴木 克生

題目 Quantitative Measurements of Brønsted Acidity in Zeolites by Ammonia IRMS-TPD method
(アンモニアIRMS-TPD法によるゼオライト内ブレンステッド酸性質の定量的測定)

学位論文の概要及び要旨

ゼオライトは規則的なマイクロ孔と酸点を有する有効な固体酸触媒として知られており、主に石油化学プロセスにおいて実用化されている。ゼオライトを触媒として用いる場合、そのほとんどが、骨格内Si原子をAl原子で同型置換することで生じる正電荷の不足を H^+ で補償することで発現するBrønsted酸性質を利用したものであり、触媒能を理解するうえで固体酸性質測定は不可欠だといえる。

固体酸性質測定とは、酸点の量と酸としての強度、および酸点の種類 (Brønsted or Lewis酸点)を明らかにすることを目的としている。当研究室では、アンモニア昇温脱離(Temperature-programmed desorption, TPD)法を、固体酸性質の定量において最も正確かつ簡便な測定法と位置づけ、これまでゼオライトをはじめとする様々な固体酸の酸量、酸強度 (アンモニア吸着熱, ΔH)の測定を行ってきた。しかし、質量分析計(MS)から得られる脱離アンモニアスペクトルだけでは酸点の種類の同定は行えず、触媒能の十分な理解は困難な課題だった。そこで我々は、従来のTPD測定と同時に*in situ* IR測定を行うアンモニアIRMS-TPD (Infrared-mass spectroscopy/ temperature-programmed desorption)法を開発した。Brønsted, Lewis酸点上の吸着種の脱離挙動をMSとIRで同時にモニターする事で、それぞれの量と強度の定量が期待できる。

本研究はアンモニアIRMS-TPD法の確立と、本手法とKohn-Sham密度汎関数理論(Density functional theory, DFT)の併用によるゼオライト内Brønsted酸性質の解析、および炭化水素分解活性との相関性の解明を目的としている。

第1章では、ゼオライトの性質、触媒能、および各種固体酸性質測定法を概説した。また、ゼオライト内Brønsted酸点強度と、炭化水素分解活性に関する既存の理解をまとめ、本研究の背景と目的を要約した。

第2章では、アンモニアIRMS-TPD法による各種ゼオライトの固体酸性質測定結果と、炭化水素分解活性との相関性について論述した。第2章1節では、MOR型ゼオライトの固体酸性質測定を通し、IR測定とMS測定の両立のための測定条件の最適化を行った。加えて、ゼオライト骨格中の異なる種類のOH基の量と強度を独立して定量出来ることを見出したので、その解析法を記述した。第2章2節では以上の知見に基づき、炭化水素分解反応に高い活性を示すUSY中の、活性点と考えられる強いBrønsted酸点の量と強度の定量を行った。第2章3節では、Y型ゼオライト中の4種類のOH基の量と強度の定量を行った。FAU骨格中のTサイト (Tetrahedral site, T = Si or Al)は幾何学的に全て等価なの

で、骨格内の非等価なO原子は4種類である。FAU骨格内に存在し得る4種類のOH基の同定、およびそれらの定量は初めての試みである。第2章4節では、さまざまなゼオライトの固体酸性質測定結果をまとめ、パラフィンクラッキング活性との相関性について考察した。その中で、酸性OH基の伸縮振動の波数とアンモニア吸着熱との間に直線関係を見出し、アンモニア吸着熱によるBrønsted酸点強度の評価が物理化学的に矛盾しない事が確かめられた。また、パラフィンクラッキングのBrønsted酸点当たりのターンオーバー数と、アンモニア吸着熱との間に火山型相関性を見出し、触媒活性が酸点強度に依存している事が分かった。

第3章では、アンモニアIRMS-TPD法で得られた実験的知見に対する計算化学的検討について論じた。第3章1節では、 $\equiv\text{SiO(H)Al}\equiv$ を含むEmbedded cluster modelを使用して、各種ゼオライトのBrønsted酸点上のアンモニア吸着エネルギーをDFTに基づき計算し、第2章でまとめたそれらに対応する実測値 (ΔU)と比較した。その結果、両者は良く対応し、Brønsted酸点強度がゼオライトの結晶構造に依存する事が示唆された。第3章2節では、計算化学の分野で古くからその酸性質が評価されている一方、実験的な評価が充分に行われていなかったCHA型ゼオライトを試料とし、アンモニアIRMS-TPD法と周期的DFT計算によってそのBrønsted酸性質の定量的測定を行った。CHA構造も上記のFAU構造と同様に、骨格中のTサイトは1種類であり、骨格内に存在し得る酸性OH基は4種類しかない。それら4種類のOH基の量と強度を実験的に定量することに成功し、さらにDFT計算によって得られたアンモニア吸着エネルギーが、実測値とほぼ一致する結果が得られた。以上の結果より、固体酸性質測定における、アンモニアIRMS-TPD法とDFT計算の併用の有効性が強く示唆された。

第4章では、嵩高い基質に対する高いアクセシビリティを期待し、近年その合成が盛んに行われているメソ孔を有するゼオライトの固体酸性質を、触媒活性との対応を含め、実験的、計算化学的に評価、考察した。炭化水素分解反応において、代表的なメソ多孔体であるAl-MCM-41はほぼ活性を示さないのに対し、Mesoporous ZSM-5は比較的高い触媒活性を示した。以上の結果より、MFI型結晶構造に起因した触媒活性点となり得る強いBrønsted酸点が、メソ細孔壁に形成されていることが示唆された。くわえて、本サンプルの比較的広い酸強度分布が SiO(H)Al 基近傍の欠陥サイトに起因することを、実験事実をもとに計算化学的に考察した。また、サンプル中のBrønsted酸点とLewis酸点のそれぞれの量と強度の定量方法についても記載した。

第5章では、USYの強いBrønsted酸点の構造に対する計算化学的検討を行った。Y型ゼオライトは、多価カチオンを交換することで酸点強度が増大し、触媒活性が増大するといった実験結果が得られている。以上の知見に基づき、FAU骨格中のソーダライトケージに位置するカチオンサイトに、 Al(OH)^{2+} を配置した周期モデルを仮定した。その場合の、スーパーケージに位置する SiO(H)Al 基の伸縮振動の波数とアンモニア吸着エネルギーをDFTに基づき計算した結果、アンモニアIRMS-TPD測定によって定量した実測値(第2章2節に記載)とほぼ一致し、モデリングの妥当性が確かめられた。USYは、重油を分解し、ガソリンやLGガス、軽油などを生産する接触分解 (Fluid Catalytic Cracking, FCC) プロセスにおいて主な役割を担っている極めて重要な固体酸である。上記の知見は、学術的のみならず実用的観点からも興味深いといえる。

第6章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の展望を記述した。