

## 学位論文題名

STUDY ON BASIC SITE GENERATION AND  
CATALYSIS OVER BASIC ZEOLITE

(塩基性ゼオライトの塩基点発現機構と触媒作用に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

ゼオライトはミクロ孔を有するアルミノシリケートであり、イオン交換や触媒活性物質の担持等の修飾により様々な触媒機能を発現する。塩基性を付与するためにはアルカリイオン交換が行われているが、アルカリイオン交換のみでは塩基性の強いゼオライトを調製することはできない。何らかの方法でゼオライトに強い塩基性を付与することができれば、触媒としての応用範囲は格段に広がることが期待される。また、塩基性の強いゼオライトは、ゼオライト触媒の特徴の一つであるミクロ孔に由来する形状選択性をあわせもつ新規な触媒、すわち形状選択性固体塩基触媒として作用すると期待される。

本論文は、強い塩基性を有するゼオライト触媒を調製し、その塩基性点発現機構を明らかにするために行われたもので、八章から構成されている。各章の内容は次のとおりである。

第1章では、固体塩基およびゼオライトの構造と触媒機能について、既報の研究を概説するとともに本研究に関連した固体塩基およびゼオライトの構造、触媒能、表面塩基性を評価する手法の原理と得られる情報の種類について解説した。また、強い塩基性を有するゼオライトの触媒としての有用性を述べ、本論文の目的を明確化した。

第2章においては、Csイオンをイオン交換容量よりも過剰に含有するCs添加ゼオライトを種々の条件を変化させて調製し、XRD、表面積測定、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$ -MASNMRを用いて、Cs添加ゼオライトが調製時に骨格構造を保持する為に必要な要因と、骨格構造崩壊のメカニズムの追跡を行った。骨格構造保持には、加熱時に存在する水蒸気分圧を低くすることと、Si/Al比の低いゼオライトを用いることが必要であることを明らかにした。構造崩壊は、CsイオンがSi-O-Si結合を切断することによって引き起こされると結論した。

第3章においては、Cs添加ゼオライトに強塩基点を発現させるための要因の追求を行った。ゼオライトの塩基性を1-ブテン異性化活性と $\text{CO}_2$ のTPDによって評価したところ、1-ブテン異性化活性とSi/Alには良い相関が見られ、調製時に用いるゼオライトのSi/Al比が小さい程高い活性を示した。 $\text{CO}_2$ のTPDで測定した塩基強度もSi/Al比が小さい程大きく、強い塩基点発現にはSi/Al比の低いゼオライトが必要であることを見いだした。また、Cs添加によって新たに発現した強塩基点は、ゼオライト骨格を構成している酸素ではなく、Cs酸化物の酸素イオンであり、その塩基性

は電気陰性度の低い過剰のCsイオンとゼオライトキャビティーの高い電子密度によって強められていると結論した。

第4章においては、 $^{23}\text{Na}$ と $^{133}\text{Cs}$ -MASNMRを組み合わせることによって、ゼオライトキャビティー内に存在するCsとゼオライト外表面に存在しているCsが識別可能であることが明らかにした。過剰のCsは、ゼオライトのスーパーケージ当たり3.8個まではキャビティー内に存在するが、5.7個を越えると外表面にも存在するようになる。1-ブテン異性化活性に対しては、キャビティー内に過剰のCsが高分散され、活性サイトが有効に利用されるようなCs添加ゼオライトXが高活性を示すと結論した。

第5章においては、 $^{29}\text{Si}$ -MASNMRの測定結果より、ゼオライトXではゼオライトキャビティー内に存在する過剰のCsとゼオライト骨格との相互作用は小さく、過剰のCsはゼオライト骨格に近づきにくいことを明らかにした。これはカチオンサイトに存在するアルカリイオンと過剰に存在するCsの電子的な反発によるもので、それ故、カチオンサイトの多いゼオライトXのキャビティー内では、構造崩壊が起こりにくいと結論した。

第6章においては、Cs添加ゼオライトと吸着酸素の間に特殊な交換反応が起こることをトレーサーとして用いた $^{18}\text{O}_2$ のTPDにより見いだした。 $^{18}\text{O}_2$ を吸着させた後の酸素の脱離成分の93%は $^{18}\text{O}_2$ と $^{16}\text{O}_2$ から成り立っていた。交換反応中に酸素の解離が起こりにくく、酸素分子の同一性が保たれていることを明らかにした。ゼオライトキャビティー内に生成した $\text{Cs}_2\text{O}$ が酸素吸着によって $\text{Cs}_2\text{O}_2$ もしくは $\text{Cs}_2\text{O}_3$ へと構造変化を起こし、酸素放出によって再び $\text{Cs}_2\text{O}$ へ変化するメカニズムを提出した。Cs添加ゼオライトXの1-ブテン異性化活性点は $\text{Cs}_2\text{O}$ の形態をとっていると結論した。

第7章においては、 $\text{CO}_2$ の1-ブテン異性化に対する被毒実験と、吸着した $\text{CO}_2$ のIRおよびTPDを組み合わせることによって、K、Rb、Csを添加したゼオライトXの1-ブテン異性化活性点の詳細な検討を行った。K、Rb、Cs添加ゼオライトXの1-ブテン異性化活性点は、アルカリ添加によって生成した塩基点のうち523K以上の排気で吸着 $\text{CO}_2$ を除去すると露出してくる一部の強塩基点であることを明らかにした。また、この塩基点は $\text{CO}_2$ を吸着するときには二座配位の形で吸着することを明らかにした。

第8章においては、Cs添加ゼオライトXと $\text{MgO}$ を用いて均一系塩基触媒(*t*-BuOK)で反応の進行するオクタ-1,7-ジインの異性化を行い、Cs添加ゼオライトXと $\text{MgO}$ の塩基触媒特性について検討を行った。*t*-BuOKでは環化反応が起こりエチルベンゼンとオルトキシレンが生成するが、ゼオライトでは環化は起こらず直鎖化合物が生成した。また、Cs添加ゼオライトXでは $\text{MgO}$ に比べてアレン生成の選択性が高く、 $\text{MgO}$ では高いオクタ-1,6-ジインとオクタ-2,6-ジイン選択性を示した。Cs添加ゼオライトXでは $\text{MgO}$ に比べて塩基強度の弱いために、オクタ-1,7-ジインの3位もしくは6位のプロトンが引き抜かれにくく、オクタ-1,6-ジインとオクタ-2,6-ジインまでの反応が進行しないためにアレン選択性が高くなったと結論した。

第9章では、本論文を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 服 部 英  
副 査 教 授 岩 本 正 和  
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒  
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

## STUDY ON BASIC SITE GENERATION AND CATALYSIS OVER BASIC ZEOLITE

(塩基性ゼオライトの塩基点発現機構と触媒作用に関する研究)

ゼオライトはミクロ孔を有するアルミノシリケートであり、イオン交換や触媒活性物質の担持等の修飾により様々な触媒機能を発現する。塩基性の強いゼオライトは、ゼオライト触媒の特徴の一つであるミクロ孔に由来する形状選択性をあわせもつ新規な触媒、すわち形状選択性固体塩基触媒として作用すると期待される。本論文は、強い塩基性を有するゼオライト触媒を調製し、その塩基性点発現機構を明らかにするために行われたもので、主要な成果は次の点に要約される。

- (1)Csイオンをイオン交換容量よりも過剰に含有するCs添加ゼオライトが調製時に骨格構造を保持する為には、加熱時に存在する水蒸気分圧を低くすることと、Si/Al比の低いゼオライトを用いることが必要であることを明らかにした。
- (2)Cs添加によって新たに発現した強塩基点は、ゼオライト骨格を構成している酸素ではなく、Cs酸化物の酸素イオンであり、その塩基性は電気陰性度の低い過剰のCsイオンとゼオライトキャビティーの高い電子密度によって強められていることを明らかにした。
- (3) $^{23}\text{Na}$ と $^{133}\text{Cs}$ -MASNMRを組み合わせることによって、ゼオライトキャビティー内に存在するCsとゼオライト外表面に存在しているCsが識別可能であることが明らかにした。
- (4) $^{29}\text{Si}$ -MASNMRより、ゼオライトXではキャビティー内に存在する過剰のCsとゼオライト骨格との相互作用は小さく、過剰のCsはゼオライト骨格に近づきにくいことを明らかにした。
- (5)トレーサーとして用いた $^{18}\text{O}_2$ のTPDによりCs添加ゼオライトXのCsは、 $\text{Cs}_2\text{O}$ の形態をとっていると結論した。
- (6)K、Rb、Csを添加したゼオライトXの1-ブテン異性化活性点は、アルカリ添加によって生成した塩基点のうち523K以上の排気で吸着 $\text{CO}_2$ を除去すると露出してくる一部の強塩基点であることを明らかにした。また、この塩基点は $\text{CO}_2$ を吸着するときには二座配位の形で吸着することを明らかにした。
- (7)Cs添加ゼオライトXのオクタ-1,7-ジインの異性化に対する触媒作用を検討し、均一系の*t*-BuOK触媒に比べ、アレン選択性が高いことを明らかにした。

これを要するに、著者は、塩基性ゼオライトの調製法を確立し、触媒活性点の構造を明らかにしたものであり、触媒化学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。