

学 位 論 文 題 名

二元機能マイクロポーラスヘテロポリ

化合物の分子形状選択触媒作用

学位論文内容の要旨

本論文は5章からなっている。第1章は序論であり、ヘテロポリ化合物の従来の知見をまとめた。第2章は、Pt複合化ポーラスヘテロポリ化合物の合成と反応物形状選択性について述べた。これらの結果から、12-タングストリン酸のCs塩にPtを複合化した触媒0.5wt%Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀（以下0.5wt%Pt-Cs2.1と略す）が反応物形状選択能を持つことを示した。第3章では、分子吸着法を中心に、0.5wt%Pt-Cs2.1の細孔構造を解析した。その結果、その細孔径は従来からの形状選択触媒であるゼオライトと同程度の0.43~0.50 nmの範囲にあることを明らかにした。第4章では*n*-ブタン骨格異性化の選択性に及ぼす触媒の細孔径の影響について検討した結果を述べた。比較に用いたゼオライト触媒を含め、イソブタン選択性の序列は細孔サイズの大きさと対応することを示した。これは、酸強度の影響などのない系で触媒のマイクロ孔サイズが*n*-ブタン骨格異性化におけるイソブタン選択性を決める重要な因子であることを初めて明らかにした例である。第5章は総括である。以下、第2章~4章の概要を述べる。

Pt複合化二元機能12-タングストリン酸Cs酸性塩の合成と反応物形状選択性（第2章）

ヘテロポリ化合物は強い酸性や酸化能を有し、工業触媒としても用いられる高機能な触媒である。最近、ヘテロポリ酸の一種である12-タングストリン酸のCs塩が多孔性であることが見い出され興味が持たれている。しかしながら、これらの細孔内へのPtなどの活性成分の添加を行った例は少なく、また、細孔構造に与える影響は明らかではない。本章では、高機能が期待されるPtを含むウルトラマイクロポーラスヘテロポリ化合物の合成を試み、水素化反応や完全酸化反応を行い反応物形状選択機能の解明を行った。

N₂吸着等温線から、Pt添加量が1.0wt%以上のPt-Cs2.1ではメソ孔領域の細孔が共存するが、Pt添加量が0.5wt%である0.5wt%Pt-Cs2.1はウルトラマイクロ孔のみ有することが明らかとなった。分子吸着測定からベンゼンやネオペンタンなどの分子に対してこの触媒（0.5wt%Pt-Cs2.1）はその細孔により分子ふるいとしての機能をもつことを示した。水素化反応や完全酸化反応では、メソ孔領域の細孔を有する0.5wt%Pt-Cs2.5は大きな反応分子に対しても活性を示したが、0.5wt%Pt-Cs2.1は、細孔内に吸着できない分子に対しては反応を抑制し、従来からのゼオライトと同様に非常にシャープな反応物選択機能を有することを見い出した。すなわち、ウルトラマイクロポーラスCs2.1の細孔内にPtが効果的に固定化され、それによって反応物形状選択性が発揮された事を示すものである。

分子吸着法によるPt複合化二元機能12-タングストリン酸Cs酸性塩の細孔構造解析（第3章）

これまでにゼオライトによって数多く示されたように、形状選択反応における特異的な選

択性の発現はマイクロ孔サイズを敏感に反映しており、ウルトラマイクロポーラスな 0.5wt%Pt-Cs2.1 を形状選択触媒作用に応用するには、さらに正確な細孔径の評価が必要である。また、0.5wt%Pt-Cs2.1 の細孔生成についてもより詳しい議論が必要である。本章では、分子吸着測定や窒素吸着等温線の t-plot 法による解析をおこない 0.5wt%Pt-Cs2.1 の細孔サイズを評価した。

0.5wt%Pt-Cs2.1 の細孔サイズを詳しく検討する中で、*n*-ブタン (0.43 nm) は吸着できるが、イソブタン (0.50 nm) は細孔内にほとんど吸着できないことが明らかとなった。マイクロ孔のみ有する 0.2wt%Pt-H-ZSM-5、0.2wt%Pt-H-Y 型等のゼオライトへの分子吸着特性との比較から、その細孔径は 0.2wt%Pt-H-ZSM-5 よりもやや小さい 0.43~0.50 nm の範囲にあると結論した。さらに、0.5wt%Pt-Cs2.1 の外表面積は $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、非常に小さく、このことが高選択的である原因であることを示した。また、マイクロ孔生成機構を考察し、マイクロ孔は結晶微粒子の接合面にできる隙間であり、接合面で生じた面の mismatching により形成されると推定した。以上の結果は、強酸性をもつヘテロポリ酸をベースとして、形状選択機能をもつ高性能触媒を設計できる可能性を示す重要な知見である。

n-ブタン骨格異性化における Pt 複合化ポーラスヘテロポリ化合物の形状選択触媒特性 (第 4 章)

イソブタンはブテンのアルキル化による C8 アルキレートの合成や、メチルターシャールブチルエーテル (MTBE) 合成の原料となるため *n*-ブタンのイソブタンへの骨格異性化は工業的に重要な反応である。しかし、*n*-ブタン骨格異性化の選択性支配因子は未だ明らかでない所が多い。その因子として触媒の細孔サイズに注目した。0.5wt%Pt-Cs2.1 と 0.5wt%Pt-Cs2.5 では、酸強度にほとんど違いはなく、細孔の影響を明らかにするための良い材料である。本章では、多孔質触媒の細孔径が生成物選択性に及ぼす影響について細孔径の異なる代表的な $\text{Pt-Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ について検討した。また、いくつかの Pt-ゼオライト触媒を選び比較検討を行った。

n-ブタン骨格異性化を行った結果、比較に用いたゼオライト触媒を含め、イソブタン選択性は細孔サイズに大きな影響を受け、細孔が大きくなる程選択性が向上する事を初めて明らかにした。このことは、高選択的な触媒を設計する上で、貴重な知見である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 市 川 和 彦
副 査 教 授 竹 澤 暢 恒 (工学研究科)
副 査 助教授 佐 藤 真 理

学 位 論 文 題 名

二元機能マイクロポーラスヘテロポリ

化合物の分子形状選択触媒作用

申請者は高機能触媒ヘテロポリ化合物に注目し、その機能の一層の向上を目指して分子形状選択性を発揮する新しい多孔性材料の合成とその応用を目的として研究を行った。Pt 複合化ポーラスヘテロポリ化合物の合成を行い、形状選択反応への応用を試みた。まず、モレキュラプローブ法を中心に $0.5\text{wt\%Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の細孔構造を解析し、その細孔径は従来からの形状選択触媒である H-ZSM-5 ゼオライトと同程度であることを明らかにした。さらに反応物形状選択性を酸化および水素化反応で、また、生成物選択性を *n*-ブタンの骨格異性化で明らかにした。すなわち、Pt がウルトラマイクロ孔内に選択的に固定化され、それによって反応物形状選択性が発揮された事が示された。*n*-ブタンの骨格異性化では、イソブタン選択性が細孔サイズと対応することを示した。つまり触媒のマイクロ孔サイズが *n*-ブタン骨格異性化の選択性を決める重要な因子であること示すものである。以上、本研究は分子形状選択機能をもつ新規二元機能ヘテロポリ酸をはじめて合成したものであり、さらに、これが環境触媒として期待できる材料であることを示した。

よって、審査員一同はこれらの成果を高く評価し、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるにふさわしい資格を有するものと判断した。