

学 位 論 文 題 名

分子形状選択性と水中酸機能を有する

ポーラスヘテロポリ触媒の設計

学位論文内容の要旨

グリーンケミストリーは持続可能な未来社会にふさわしい化学技術体系を目指しており、まずは化学合成プロセスにおける環境負荷の高いプロセスの改善が急がれている。固体触媒プロセスは副産物や廃棄物の産出を極力抑制できることから環境にやさしいプロセスとすることができ、固体触媒の選択性といった機能の向上やプロセスの高効率化が望まれている。ヘテロポリ化合物は、強酸性および酸化力を有する高機能な触媒材料である。均一系に限らず、不均一系においても固体触媒として高活性を示すことが明らかになっている。本研究では、ヘテロポリ化合物を素材としてその構造を精密設計することにより、以下のグリーンプロセスの実現を目的とした。

まず、ポーラス材料による形状選択性が重要な触媒機能として注目されるが、従来のゼオライトは酸強度が十分でなく、また細孔サイズの制御が困難であるなどの問題がある。そこで、ゼオライト類似の「均一細孔による反応制御」とヘテロポリ化合物独自の「強酸性」という両者の機能を兼備したマイクロポーラスヘテロポリ化合物を合成し、さらにその細孔サイズを目的とする大きさに制御することを目的とした。

細孔制御の方法としては、12-タングストリン酸の対カチオンの影響に着目した。12-タングストリン酸に対し、Cs, Rb および K カチオンを用いて 2.1 酸性塩 $M_{2.1}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$ ($M_{2.1}$; $M = Cs, Rb, K$) を調製し、その細孔構造についての解析を行った。これらの固体はすべてマイクロポーラスであり、Cs_{2.1} と Rb_{2.1} は全表面積に対する外表面積の割合が非常に少ない(3%)という形状選択反応に有利な構造を持つことが分かった。また、マイクロ孔領域の細孔径分布を Saito-Foley 法および分子吸着法で解析した結果、対カチオンを Cs → Rb → K と変化させるとその細孔径を 0.43 nm から 0.67 nm まで制御できることを明らかにした。これはヘテロポリ化合物のマイクロ孔サイズの微細制御が対カチオンの変換により可能であることを示した初めての例である。また、Rb_{2.1} のキシレン異性体の吸着における *p*-選択性が、工業触媒である H-ZSM-5 より高いことは注目に値する。M_{2.1} の細孔形成モデルは、結晶子間の接触面にできる隙間であると推測され、格子定数の大きさが対カチオンによってあまり変化しないことが、細孔サイズに反映されたと考えられる。

次に、マイクロポーラスヘテロポリ触媒の機能を活かした、さまざまな分子に対応する形状選択反応への応用を目的として、Pt を添加した二元機能触媒 Pt-M_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ (Pt-M_{2.1}; $M = Cs \text{ and } Rb, 0.5\text{wt.}\%Pt$) を合成した。これらの細孔径分布は均一であり、そのマイクロ孔サイズが 0.5wt.%Pt-Cs_{2.1} は 0.43-0.50 nm, 0.5wt.%Pt-Rb_{2.1} は 0.59-0.64 nm であることが分かった。*n*-ブタン(0.43 nm)とイソブタン(0.50 nm)の完全酸化反応において 0.5wt.%Pt-Cs_{2.1} はイソブタンには不活性で *n*-ブタンのみ活性を示し、芳香族化合物の水素化反応では 0.5wt.%Pt-Rb_{2.1} が *m*-キシレン(0.64 nm)や 1,3,5-トリメチルベンゼ

ン(0.75 nm)からベンゼン(0.59 nm)のみを識別して水素化した。非多孔性の0.5wt.%Pt/SiO₂ではこのような選択性はなく、0.5wt.%Pt-M2.1の細孔サイズによる反応物形状選択性であることを示している。

さらに、Pt添加マイクロポーラスヘテロポリ触媒のPtと酸による二元機能を*n*-ブタンおよび*n*-ペンタンの骨格異性化反応で検証した。触媒には0.60 nmの均一なマイクロ孔を有する1.0wt.%Pt-Rb2.1を用いた。*n*-ブタン異性化では、1.0wt.%Pt/H-ZSM-5や0.5wt.%Pt-Cs2.1のイソブタン選択性が低かったが、1.0wt.%Pt-Rb2.1はどちらの反応でも高選択的にイソアルカンを与えることを見出した。その高選択性の要因は、生成物より大きい細孔サイズを有していることと、選択性の高い反応機構(単分子機構)で反応を促進できるだけの酸強度を有していることであると推測され、均一なマイクロ孔と強酸性を兼備する1.0wt.%Pt-Rb2.1の高い触媒機能を明らかにした。

一方、現在の化学工業で依然として用いられている硫酸やフッ酸などの液体酸プロセスは、強酸性による反応容器の腐食や取り扱いの不便さ、反応後の生成物と触媒の分離・回収が困難であり、大量の廃触媒と廃水を産出するため、環境問題として大きな問題を抱えている。そのため、安全で廃触媒を出さず繰り返し仕様が可能である固体酸プロセスへの転換が期待されており、さらに無害で安価な水を媒体とする反応は、今後の化学工業プロセスの根幹となる。これまでに水中で機能する固体酸触媒として12-タングストリン酸Cs2.5酸性塩(Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀; Cs2.5)が見出されている。しかし、この触媒は反応後に少量のポリアニオンが水へ溶出するため繰り返し反応するうちに活性が下がり、また水中に懸濁状態で分散しているため固体の回収が難しいという問題があった。本研究では、Cs2.5の水中酸触媒としての機能向上・再利用の実現を目的として、Cs2.5と有機ポリマーの複合体を合成し、その構造および触媒機能を解析した。

種々のポリマーを検討したところ、アミン系ポリマーが水中へのポリアニオンの溶出を抑制し、この複合体はろ過により収率良く固体が回収できることを明らかにした。さらに、アミン修飾シリカとCs2.5の複合体も水に不溶であり、水中での酢酸エチル加水分解反応でCs2.5に匹敵する高い活性を示すことを見出した。この触媒は繰り返し反応においても触媒の溶出はなく、高活性を維持することも分かった。これらの複合体においてCs2.5の多孔性や構造は維持されており、アミン修飾シリカがCs2.5の二次粒子を接合する役割を持ち、細孔表面の疎水性を増大させているというモデルが推測される。

以上の結果は、ポーラスヘテロポリ化合物の触媒機能について重要な知見を与えるものであり、本研究で設計した触媒を用いて幅広い形状選択反応や分離膜、水中酸触媒反応などのグリーンプロセスへの応用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 田 中 俊 逸

副 査 教 授 増 田 隆 夫 (北大大学院工学研究科)

副 査 助 教 授 豊 田 和 弘

学 位 論 文 題 名

分子形状選択性と水中酸機能を有する

ポラスヘテロポリ触媒の設計

本研究は環境負荷の高い化学プロセスを環境にやさしい固体触媒プロセスに変換するための固体触媒の開拓を目指したものである。具体的にはヘテロポリ化合物を素材とし、1)細孔による形状選択性と2)水中酸機能を発揮する高機能固体触媒の設計と合成を行った。

対カチオンを変換した 12- タングストリン酸アルカリ酸性塩 $M_{2.1}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$ ($M_{2.1}$; $M = Cs, Rb$) がマイクロ孔を有し、全表面積に対する外表面積の割合が非常に少ないという形状選択反応に有利な構造を持つことを初めて見出している。細孔径は $Cs_{2.1} < Rb_{2.1}$ でヘテロポリ触媒では対カチオンの変換により制御可能であることを明らかにしている。さらに、Pt を添加した触媒 $Pt-Rb_{2.1}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$ の分子形状選択能を検証している。この触媒が約 0.60 nm の均一なマイクロ孔を持ち、ベンゼン・*m*-キシレン・メシチレンの水素化反応で細孔径より小さいベンゼンのみを水素化する反応物形状選択性を発揮することを実証している。

次に複合化ヘテロポリ触媒による水中酸機能を検討している。水は安全で安価な媒体であり、水中で機能する固体酸触媒は緊急に望まれる材料である。 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ ($Cs_{2.5}$) は水に難溶性であり水中で固体酸触媒として機能するが、触媒の溶出・回収が困難といった問題があった。この問題を $Cs_{2.5}$ をアミン修飾シリカとの複合化によって解決している。これらの複合体は水に不溶で水中での酸触媒反応で高活性を示し、繰り返し反応でも安定に機能することを実証している。

以上、本研究ではヘテロポリ酸塩の環境触媒としての高い機能を示したものである。さらにこの知見を用いることにより、新規な固体触媒の開発を可能にするものと期待できる。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。