

氏 名	蒲 書 斌
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1594 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 物 質 エ ネ ル ギ ー 化 学 専 攻
学位論文題目	Shape-selective conversion of a alkylaromatic hydrocarbons on porous crystal catalysts (アルキル芳香族炭化水素の多孔性結晶触媒による形状選択的変換)
論文調査委員	(主 査) 教 授 乾 智 行 教 授 光 藤 武 明 教 授 小 久 見 善 八

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、各種のゼオライトならびにメソポーラスシリケートなどの多孔性結晶体のジアルキル芳香族炭化水素の異性体分離のための吸着剤ならびに合成のための触媒の機能についてまとめたものであって、序論、7章、および結論からなっている。

序論の章では、ゼオライトの合成の歴史と近年の研究の新しい動向および触媒への応用を要約し、さらに各章の緒言について述べている。

第1章では、Y型ゼオライトの合成において、Li含有Y型ゼオライトの直接合成に初めて成功したことを述べている。Liを含有させることにより、Y型ゼオライトの有効細孔径が精密に調整され、2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)の異性体混合物からの分離において、イオン交換過程における構造の崩壊や細孔の閉塞などを避けることができ、Y型ゼオライトの吸着分離性能が大幅に改善された。

第2章では、細孔特性の異なる種々の酸素12員環構造を有する広孔型ゼオライトを β , β -DMN異性体吸着に用いてその性能を比較し、三次元連結広孔型細孔構造がDMNを効果的に吸着するための必須要件であることを見い出した。また、BEA型ゼオライトのAlを遷移金属元素で同型置換することにより、吸着の容量と選択性が変化することを見い出し、コンピュータシミュレーションの結果と照合して、それらの吸着特性の差異は吸着エネルギーの差によるところが大きいと結論している。

第3章では、迅速結晶化法により調製した種々のMFI型メタロシリケートをトルエンのメチル化に用い、強酸性が減少したZn-シリケートやNi-シリケートでは、低温域で高いトルエン転化率とパラ-キシレンへの選択率が得られることを見い出している。生成したポリメチルベンゼンの組成とパラ-キシレンの異性化活性から、メタロシリケート上でのパラ-選択性の向上は、遷移金属同型置換による有効細孔径の収縮と強酸点で起こるパラ-キシレンの異性化の抑制によるものと推定している。

第4章では、塩基性成分をゼオライト粒子径よりも格段に小さい真球状のシリカ微粒子に担持してゼオライト結晶粒子と捏和するメカノケミカル中和法により、ゼオライト結晶粒子の外表面酸点が選択的に中

和されることを認め、外表面酸性を抑制するための新しい方法を確立している。このメカノケミカル中和法により修飾した H-ZSM-5 をメチルナフタレン (MN) のメチル化反応に用いた結果、未修飾の ZSM-5 に比べて高い形状選択性と長い触媒寿命を観測した。また、コンピュータシミュレーションの結果と照合して、MN の形状選択的メチル化は細孔内で起こることを結論している。

第 5 章では、種々の中孔型と広孔型のゼオライトを MN のメチル化に用いて、その酸性質と細孔構造の触媒性能との相関を検討している。中孔型の MFI 型メタロシリケートが、ZSM-5 よりも高い 2,6-DMN への選択性を示すことを見出した。しかし、三次元連結構造の広孔と強い酸性質が効率よく DMN を合成するには必須であることがわかった。さらに、テトラリンを MN の溶媒にして脱水素反応を共存させることにより、BEA 型ゼオライトの触媒寿命を著しく改善することができた。

第 6 章では、アルカリ金属イオンの種類を変えて、迅速結晶化法を適用することにより、ZSM-5 の結晶粒子径を精密に制御できたことを述べている。また、迅速結晶化法により合成したものは、従来の緩慢な結晶化法で合成したものに比べて、微細で均一な粒子径をもつだけでなく、Al 原子が結晶中により均等に分布していることがわかった。結晶粒子径の異なる ZSM-5 を 2,7-DMN の異性化に用いて、結晶粒子径が小さい方が、大きいものに比べて触媒活性と 2,6-DMN への選択性はともに高い結果を得た。また、結晶内・外表面酸点分布と形状選択性の相関を求めた結果、2,7-DMN の 2,6-DMN への形状選択的異性化は細孔内で起こる生成物選択性によると結論した。

第 7 章では、メソ領域の規則的な細孔を持ちしかも高表面積と高い熱安定性を有する M41S (MCM-41, MCM-48 など) の触媒材料への応用について検討した結果を述べている。Al-MCM-48 は、ナフタレンのイソプロピル化では Y 型や BEA 型などのゼオライトには及ばなかったが、ピレンのイソプロピル化では Y 型ゼオライトよりも活性が高かった。また、生成したイソプロピルナフタレンとイソプロピルピレンの異性体組成から、メソ細孔内で形状選択性が生じることが可能であることを示した。

結論の章では、各章の結論を要約し、さらに、今後の展望として、多孔性結晶体を触媒に用いたときの拡散抵抗の低減と形状選択性の向上のために望ましい複次細孔構造をもつ結晶体触媒の理想的なモデルについても言及している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、マイクロならびにメソ領域の細孔径をもつ各種のゼオライトならびにメソポーラスシリケートなどの多孔性結晶体の分子形状選択性を生かして、ジアルキル芳香族炭化水素の異性体分離のための吸着剤ならびに合成のための触媒機能の詳細な検討を行い、それらの高性能化について研究した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. Y 型ゼオライトの機能の改善のために従来イオン交換法で行われていた金属イオンの導入を、結晶合成の段階で直接行い、Li 含有 Y 型ゼオライトを初めて直接合成し、これによりジメチルナフタレン (DMN) 異性体混合物の吸着分離性能を著しく改善した。

2. β, β -DMN 異性体の吸着分離において、BEA 型ゼオライトの骨格同型置換により吸着容量と吸着選択性に変化が生じることを見出した。

3. トルエンのメチル化反応において、ZSM-5 ゼオライト骨格中の Al に替えて他の遷移金属を導入して酸性質と細孔径を調整し、二次的反応を抑制してパラ-キシレン生成の選択性を向上させた。

4. メチルナフタレン (MN) のメチル化に用いる ZSM-5 の結晶粒子の外表面酸点を創案したメカノケミカル中和法を適用して制御することによって、反応の選択性を向上させるとともにコークの析出を著しく低減させ、触媒の劣化を大きく緩和させた。

5. BEA 型ゼオライトによる MN のメチル化において、テトラリンを添加して脱水素反応を共存させることにより、触媒劣化を著しく緩和する効果を見出した。

6. DMN の異性化のための触媒として、迅速結晶化法で合成した ZSM-5 が、微細で均一な結晶粒子径と分布を持つだけでなく、Al の結晶子内分布の均一性も高く、通常の緩慢結晶化法で合成した触媒に比べて、反応の活性と選択性がともに高いことを観測して、結晶粒子内酸点の分布が反応の選択性を決定する因子であることを示した。

7. 多環芳香族のイソプロピル化において、三次元細孔連結構造を持つメソ多孔体が有効なことを見出し、規則的なメソ細孔内での形状選択性の発現を示した。

以上のように、本論文は、嵩高い芳香族炭化水素の分離と反応に有用な触媒を触媒工学的手法で開発したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 9 年 1 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。