

氏名	山本孝
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1874号
学位授与の日付	平成11年9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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Studies on the Catalysis by New Solid Acid Catalysts and the Characterization (新規固体酸触媒の触媒作用とそのキャラクタリゼーションに関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 吉田郷弘 教授 横尾俊信 教授 平尾一之

### 論文内容の要旨

固体酸触媒は石油クラッキング用触媒を初めとして広く化学工業で用いられているが、環境対策、省エネルギー、コスト削減の観点からより高性能触媒の開発が望まれている。本論文は、高性能固体酸触媒の開発を目指した基礎研究として、新規固体酸触媒の調製とその触媒作用、構造に関する研究を行い、酸特性および酸点の構造、酸性質発現機構を明らかにしたものである。論文は三部構成となっており、第一部でメソポーラスシリカ FSM-16、第二部ではシリカ担持希土類酸化物、第三部において鉄、マンガン添加硫酸根ジルコニアを研究対象としている。

#### 第一部：メソポーラスシリカ FSM-16 の固体酸触媒特性

第一章では、これまで触媒作用を示さないとされてきたメソポーラスシリカ FSM-16 の固体酸性について述べている。すなわち、FSM-16 が加熱処理により最高酸強度がハメット関数で表示して-5.6 ~ -3.0 の固体酸性を発現することを初めて見出し、1-プテン、 $\alpha$ -ピネン異性化反応を促進することを確認した。活性点は孤立水酸基に由来するブレンステッド酸点であり、673 K 以下の加熱処理では吸着水が活性種である水酸基を被覆するために低活性であり、1073 K 以上の処理では活性水酸基の脱水縮合のために失活することを明らかにしている。FSM-16 の活性水酸基の除去、再生は可逆的であり、特有のヘキサゴナル構造の保持が酸性質発現に必須であると結論している。

第二章では FSM-16 上に共存するルイス、ブレンステッド酸点のうち、ルイス酸点に関する触媒特性を検討している。加熱処理温度を高くすると新たなルイス酸点が生じ、ピリジン吸着実験より確認すると共に、赤外分光法による検討の結果、ルイス酸点は孤立水酸基が脱水縮合により生じたシロキセンブリッジに起因すると結論している。加熱処理温度上昇に対応して、ルイス酸触媒反応であるメチルアミン合成反応の活性向上を確認し、加熱処理温度によって目的とする反応に適した触媒調製が可能であることを示している。1273 K で加熱処理後、メチルアミン合成反応を 673 K で行った後でも、FSM-16 の結晶構造はよく保たれており、FSM-16 が優れた耐熱、耐水熱性をもつ物質であることを示している。

#### 第二部：シリカ担持希土類酸化物触媒の構造と固体酸特性

第三章では塩基性化合物である酸化イッテルビウムをシリカに担持した触媒が固体酸性質を発現することを初めて実証し、種々の担持量の試料について、構造解析並びに固体酸特性を検討している。担持量、前処理温度を変化させた触媒を用いて  $\alpha$ -ピネン異性化反応を行ったところ、いずれの触媒も選択的にリモネンを生成することを認めている。XRD、XAFS 分光法による構造解析により、イッテルビウムイオンは Yb-O-Si 種を形成し、シリカ上に高分散状態で担持されていることを明らかにしている。 $\alpha$ -ピネン異性化反応において、酸化物モノレイヤーを形成する担持量 (ca. 40 wt%) までは、Yb-O-Si サイトあたりのターンオーバー数、選択性は同一であり、酸性度は担持量に依存しないことが示されている。

第四章ではシリカ担持イッテルビウム酸化物触媒のイッテルビウム近傍の局所構造を XAFS により検討している。調製された触媒と数種類の対称性の異なる結晶性イッテルビウム複合酸化物の Yb-L<sub>3</sub> 殻 XANES の二次微分スペクトルを比較

することにより、シリカ上のイッテルビウム種の対称性が、単独酸化物のそれより高いと推論している。また担持量や前処理温度を変化させても担持触媒の Yb 周辺の局所構造には変化がないことが実証され、Yb-O-Si 種が触媒調製段階で生成していることを明らかにしている。

第五章では種々のシリカ担持希土類酸化物触媒における、希土類元素種による反応活性、構造及びその他の物性の相違を検討している。Yb/SiO<sub>2</sub> 触媒の高温前処理及び過剰担持による失活の要因を、それぞれ単独酸化物、イッテルビウム珪酸塩の微結晶子生成に起因することを結論している。 $\alpha$ -ピネン異性化反応に対しては、希土類元素の中で Yb 担持触媒が最高活性を示し、元素の原子番号が低くなるにつれ、活性は低下するが、選択性に相違が見られない。Yb 担持触媒では Yb-O-Si 種のみ観測されるのに対し、原子番号が低い元素を担持した触媒では、Ln-O-Si 種以外に Ln-O-Ln 種が生成することを確認している。Yb (III) とイオン半径の等しい Y (III) 担持触媒は、Yb 担持触媒と同等の触媒活性、局所構造を持つことが示され、シリカ担持希土類酸化物触媒の希土類種による反応活性の相違は表面 Ln-O-Si 種の数にのみ依存するものであり、Ln-O-Si 種を形成する担持希土類種とシリカの親和性の強さはイオン半径と相関していると結論している。

### 第三部：鉄、マンガン添加硫酸根ジルコニアの添加物の構造と役割

第六章においては硫酸根ジルコニアのブタン骨格異性化反応活性を 3 桁向上させる添加物（鉄、マンガン）の局所構造と役割を、反応前、中、後の in situ XAFS 測定により解明している。鉄イオンは通説に反して、硫酸イオン、マンガンイオン共存の有無を問わずジルコニアと侵入型固溶体を形成し、三価で存在することを明らかにしている。一方、マンガンイオンは硫酸イオン共存下で二価の硫酸塩、非共存下では三価の酸化物として存在することが示されている。ブタン異性化反応に際し、鉄イオンは触媒のバルク内に存在するために反応ガスと直接相互作用しないが、マンガンイオンは可逆的に反応ガスを吸着することを、一連の XANES スペクトルの測定から結論している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は高性能固体酸触媒開発を目指した基礎研究として、3 種類のタイプの異なる新規固体酸触媒を調製し、その触媒特性並びに種々の物性測定を行い、その結果から固体酸特性並びにその発現機構を論じたもので、三部より構成されている。第一部でメソポーラスシリカ、第二部でシリカ担持希土類酸化物、第三部において鉄、マンガンイオン添加硫酸根ジルコニアに関する研究成果をまとめており、得られた主な成果は以下の通りである。

1) シリカのみからなるメソ多孔体 FSM-16 が化学的に不活性ではなく、適度な加熱処理によって固体酸性が発現することを初めて見出した。表面上にはブレンステッド、ルイス両酸点が存在し、それぞれ 673 K、1273 K の加熱処理で最高の触媒活性を示すことを確認した。最高酸強度はハメット関数の表示で -3.0 程度であるが、加熱処理温度を変化させることにより酸性質の制御が可能なが示された。FSM-16 上のブレンステッド酸点、ルイス酸点となる化学種を同定し、触媒作用発現には FSM-16 の結晶構造の保持が必須であることを明らかにした。

2) 固体塩基として知られる希土類 (Ln) 酸化物をシリカに担持すると固体酸性が発現し、 $\alpha$ -ピネン異性化反応に対しては、希土類元素の中では Yb が最高活性を示すことを見出した。活性種は長距離構造を持たない Ln-O-Si 種に由来することを結論し、その触媒反応活性は担持量、前処理温度に依存することを見出した上で、高温処理、過剰担持に伴う失活の要因を明らかにした。担持した希土類元素種による触媒活性の差異は希土類種のシリカ上への分散性と対応していることを明らかにし、希土類イオンのイオン半径と分散性、触媒特性との相関性を認めた。

3) 硫酸根ジルコニアに添加した微量の鉄、マンガンイオンの局所構造を解明した。In situ XAFS 分光法を用いて n-ブタン骨格異性化反応中に起こる各添加イオン種の構造変化を解明し、鉄イオンはバルク相にあって間接的に表面の電子状態を制御し、マンガンイオンは直接吸着サイトとして働くことを提案している。

以上、要するに本論文は新規固体酸触媒の調製並びにその酸触媒特性の評価を行うとともに、その活性種構造を明らかにすることにより、高性能固体酸触媒開発のための有効な指針を与えたものであり、その成果は学術上、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 11 年 8 月 12 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。