

氏名（本籍）	多和田 尚吾（岐阜県）
学位の種類	博士（工学）
学位記号番号	甲第 170 号
学位授与年月日	平成14年 3月25日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	ゼオライト触媒の形状選択機能に関する研究 (Studies on Shape-Selective Catalysis over Zeolites)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杉 義 弘 (副査) 教授 高橋 康隆 教授 松居 正樹 助教授 窪田 好浩

論文内容の要旨

ビフェニルやナフタレン等の多環式芳香族炭化水素から合成される分子は、芳香族骨格による安定性、剛直性に加え、対称性の高い分子であるために液晶性を持ち、液晶や、液晶性ポリマー等の機能性材料のユニットとして有望視されている。しかし、その合成のためには位置選択的に官能基を導入することが必要であり、より効率のよい合成法が求められている。位置選択的に官能基を導入するためには、必要とする異性体が他の異性体に比べ、立体的に最も小さく、対称性があることを利用し、他の異性体の生成が困難な微小な反応場において反応を立体的に規制し、形状選択的な反応を行う方法がある。本研究では、分子レベルの微小空間と酸触媒能を持つゼオライトを用いた多環式芳香族炭化水素の形状選択的アルキル化反応について検討を行った。本論文の主な内容は以下の通りである。

1. H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応

反応は細孔内では遷移状態規制によって形状選択的に進行すると考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下、反応温度の上昇、及びプロピレン圧の低下によって 4,4'-DIPB 選択率が低下した。原因はそれぞれコーキングによる細孔の閉塞、外表面での反応の活性化、及び 4,4'-DIPB の外表面における熱力学的により安定な 3,4'-DIPB や 3,3'-DIPB へと異性化が挙げられる。

2. H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応における 3-IPB の挙動

反応中間体として生成する 3-IPB 及び 4-IPB は反応物規制によって 4-IPB が優先的に消費され、3-IPB は反応に関与しないと考えられる。

3. 多環式芳香族炭化水素のイソプロピル化反応における H-MOR の粒子径の影響

ナフタレン及びビフェニルのイソプロピル化反応において H-MOR の粒子径(外表面積)の違いによる選択率の差異は認められなかった。これは反応が通常主に触媒細孔内で進行するためと考えられる。

4. H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応に対するセリウム修飾の効果

反応における 4,4'-DIPB 選択率低下の主たる原因である外表面における異性化反応は、H-MOR に対するセリウム修飾によって抑制することが可能である。これはセリウム修飾により H-MOR の外表面の酸点だけが不活性化されたためと考えられる。

5. H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応

反応は細孔内で生成した DIPPE の内、4,4'-DIPPE が優先して拡散する生成物規制により形状選択的に進行すると考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下、及び反応温度の上昇によって 4,4'-DIPPE 選択率が低下した。原因はそれぞれコーキングによる細孔の閉塞、外表面での反応の活性化と考えられる。

6. 様々な種類のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応

数種類の大口径ゼオライトを用いて反応を行った。その結果、12員環・ $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ の細孔を持つ H-MOR を用いた反応においてもっとも高い 4,4'-DIPB 選択率を示し、ついで 14員環・ $8.0 \times 8.0 \text{ \AA}$ と、かなり大きな細孔を持つ H-CFI、H-MOR よりも小さい 12員環・ $5.5 \times 5.9 \text{ \AA}$ の細孔を持つ H-MTW、H-MOR とほぼ同じ大きさの 12員環・ $6.4 \times 7.6 \text{ \AA}$ の細孔を持つ H-BEA、12員環・ $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$ の H-FAU の順に選択率が低下した。細孔径と 4,4'-DIPB 選択率との相関関係はあまりなく、細孔内に広い空間を持つ H-BEA や H-FAU の選択率が低いことなどから選択性は細孔の内部構造に依存していると考えられる。

論文審査結果の要旨

ビフェニルやナフタレン等の多環式芳香族炭化水素から合成される分子は、芳香族骨格による安定性、剛直性に加え、対称性の高い分子であるために液晶性を持ち、液晶や、液晶性ポリマー等の機能性材料のユニットとして有望視されている。しかし、その合成のためには位置選択的に官能基を導入することが必要であり、より効率のよい合成法が求められている。位置選択的に官能基を導入するためには、必要とする異性体が他の異性体に比べ、立体的に最も小さく、対称性があることを利用し、他の異性体の生成が困難な微小な反応場において反応を立体的に規制し、形状選択的な反応を行う方法がある。本研究では、分子レベルの微小空間と酸触媒能を持つゼオライトを用いた多環式芳香族炭化水素の形状選択的アルキル化反応について検討を行った。本論文の主な内容は以下の通りである。

1. H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応

反応は細孔内では遷移状態規制によって形状選択的に進行すると考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下、反応温度の上昇、及びプロピレン圧の低下によって 4,4'-DIPB 選択率が低下した。原因はそれぞれコーキングによる細孔の閉塞、外表面での反応の活性化、及び 4,4'-DIPB の外表面における熱力学的により安定な 3,4'-DIPB や 3,3'-DIPB へと異性化が挙げられる。

2. H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応における 3-IPB の挙動

反応中間体として生成する 3-IPB 及び 4-IPB は反応物規制によって 4-IPB が優先的

に消費され、3-IPB は反応に関与しないと考えられる。

3. 多環式芳香族炭化水素のイソプロピル化反応における H-MOR の粒子径の影響

ナフタレン及びビフェニルのイソプロピル化反応において H-MOR の粒子径(外表面積)の違いによる選択率の差異は認められなかった。これは反応が通常主に触媒細孔内で進行するためと考えられる。

4. H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応に対するセリウム修飾の効果

反応における 4,4'-DIPB 選択率低下の主たる原因である外表面における異性化反応は、H-MOR に対するセリウム修飾によって抑制することが可能である。これはセリウム修飾により H-MOR の外表面の酸点だけが不活性化されたためと考えられる。

5. H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応

反応は細孔内で生成した DIPPE の内、4,4'-DIPPE が優先して拡散する生成物規制により形状選択的に進行すると考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下、及び反応温度の上昇によって 4,4'-DIPPE 選択率が低下した。原因はそれぞれコーキングによる細孔の閉塞、外表面での反応の活性化と考えられる。

6. 様々な種類のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応

数種類の大口径ゼオライトを用いて反応を行った。その結果、12員環・ $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ の細孔を持つ H-MOR を用いた反応においてもっとも高い 4,4'-DIPB 選択率を示し、ついで14員環・ $8.0 \times 8.0 \text{ \AA}$ と、かなり大きな細孔を持つ H-CFI、H-MOR よりも小さい12員環・ $5.5 \times 5.9 \text{ \AA}$ の細孔を持つ H-MTW、H-MOR とほぼ同じ大きさの12員環・ $6.4 \times 7.6 \text{ \AA}$ の細孔を持つ H-BEA、12員環・ $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$ の H-FAU の順に選択率が低下した。細孔径と 4,4'-DIPB 選択率との相関関係はあまりなく、細孔内に広い空間を持つ H-BEA や H-FAU の選択率が低いことなどから選択性は細孔の内部構造に依存していると考えられる。

最終試験結果の要旨

審査委員会は、本論文を慎重に審査した結果、本論文が課程博士に求められる基準(原著論文2編)を満足していることを確認し、さらに学位論文として十分に完成された内容を有しているものと認めた。その上で最終試験を開催し審査した結果、合格と判定した。なお、審査委員会は、各発表論文共著者による論文提出同意書によって、申請者が各発表論文を学位論文の主論文とすることについて、各論文共著者が承諾していることも合わせて確認した。