



Title	Hf-Betaゼオライトの迅速合成および移動水素化反応に対する触媒作用の定量的理解 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	中村, 太一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15133号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87505
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Nakamura-Taichi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 中 村 太 一

学 位 論 文 題 名

Hf-Betaゼオライトの迅速合成および移動水素化反応に対する触媒作用の定量的理解

(A rapid synthesis of Hf-Beta zeolite and understanding its catalytic function
for transfer hydrogenation)

ゼオライトは結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称で、四面体構造をもつ SiO_4 、 AlO_4 が3次元的に連結し、様々な結晶構造をとる。なかでも*BEA型ゼオライトは、比較的大きな3次元細孔をもち、大きな分子を取り込むことが可能なゼオライトである。Al以外のヘテロ金属原子がSi原子を同型置換した*BEA型ゼオライトは、メタロケイ酸塩ゼオライトBetaと呼ばれる。ゼオライト骨格内のヘテロ金属原子は-O-Si≡によって囲まれ高度に孤立し、通常の担持金属種にはない触媒機能を発揮するため、メタロケイ酸塩ゼオライトBetaの効率的な合成法の開発やその触媒特性に関する研究が盛んに行われている。

メタロケイ酸塩ゼオライトBetaのなかでも、Hf原子がゼオライト骨格内に組み込まれたHf-Betaが注目されている。Hf-Betaは様々な有機合成反応に対して優れた触媒活性を示す、特に、移動水素化反応に対しては、Sn-, Zr-Betaといった他のメタロケイ酸塩ゼオライトよりも高活性を示す。従来、Hf-Betaの合成法は、フッ化物法と呼ばれる直接合成法に限定されている。フッ化物法は、ケイ素源、金属源、構造規定剤、フッ化水素酸を原料として用い、これらの原料を混合して得られた水性ゲルを水熱処理することによってゼオライトを合成する手法である。この合成法では、結晶性が高く、高活性なゼオライトが得られるが、数週間におよぶ長い結晶化期間とケイ素源としてシリコンアルコキシドを用いた場合はエタノールを除去しなければならない問題がある。そのため、高活性なHf-Betaの効率的な合成法の開発が強く望まれている。また、Hf-Betaを用いた触媒反応は精力的に研究されているが、Hf-Betaの活性サイトのキャラクタリゼーションや合成条件が結晶化および触媒特性に及ぼす影響に関する知見は乏しい。メタロケイ酸塩ゼオライトのサンプル中でヘテロ金属原子は触媒反応に対して活性な種と不活性な種がある。これらの種の形成は、ゼオライトを合成する際の条件に左右されるため、高活性なゼオライトを効率的に合成するには、合成条件がヘテロ金属原子の化学状態に及ぼす影響を正しく理解しなければならない。

そこで本学位論文では、移動水素化反応に高活性なHf-Betaを短期間で合成する方法の開発、Hf-Betaに構築されるHf種の同定・定量方法の確立、合成条件が形成するHf種および触媒特性に与える効果の解明を目的とした。

第1章では、ゼオライトおよびメタロケイ酸塩ゼオライト、Hf-Betaの触媒としての利用や合成法、キャラクタリゼーションについて総括した。

第2章では、結晶性が高く、高活性なHf-Betaを合成することを目的とした。メタロケイ酸塩ゼオライトを合成する際に、前駆体ゲルの含水量を減らすことによって結晶化期間を短縮できることは広く知られている。そこで、含水量の異なる前駆体ゲルを調製し、これを水熱処理することによってHf-Betaを合成した。含水量が少ないゲルを用いた場合、*BEAゼオライトの結晶化期間が大幅に短縮された。しかし、Hfは水熱処理中に沈殿し不溶性Hf種を形成するため、ゼオライトへのHf導入量が減少し、低活性なHf-Betaが合成された。含水量の比較的多い前駆体ゲルを用いると、Hfの沈殿が抑制され、結晶化期間72 hでHf導入量が多く、高活性なHf-Betaを合成することに成功した。また、種結晶を添加することによって、結晶化期間は24 hに短縮できた。このように合成したHf-Betaは、数種のカルボニル化合物の移動水素化反応に対して、従来のフッ化物法で合成したメタロケイ酸塩ゼオライトBetaよりも高活性を示した。本合成法は移動水素化反応に高活性なHf-Betaを効率的に合成できる優れた合成法であることを示した。また、前駆体ゲルの含水量は、Hf-Betaの合成に特別に必要とされる条件であり、これは本研究で発見した新たな知見である。

第3章では、Hf-Betaに形成するHf種の同定とその定量方法を確立することを目的とした。CD₃CNをプローブ分子としたIR測定は、メタロケイ酸塩ゼオライトに導入されたヘテロ金属原子の酸性質を調べるためによく用いられている。また、固体サンプルにプローブ分子を吸着させ、サンプル層の温度を連続的に上昇させることで脱離するプローブ分子を測定するTPD測定も、固体酸触媒の酸性質を調べる際に良く用いられる。そこで、プローブ分子としてCD₃CNを用いたIR測定とTPD測定を行うことによって、Hf-Betaの酸性質を定性・定量的に調べた。Hf-BetaのCD₃CN吸着IR測定では、5種類のHf種が観測され、それぞれゼオライト骨格に導入された2種類のHf種、ゼオライト骨格外のHfO_x種、架橋OH基 (Si-O(H)-Hf)、Hf-OH基に同定できた。TPD測定によって、5種類のHf種の酸強度の序列は、ゼオライト骨格に導入された2種類のHf種 > ゼオライト骨格外のHfO_x種 > 架橋OH基 (Si-O(H)-Hf)、Hf-OH基であることがわかった。CD₃CN吸着IR測定によってHf-Betaの各Hf種を定量したところ、合成時に投入したHfのうち89%にあたるHfが観測できた。これまで定量されていたゼオライト骨格に導入された2種類のHf種に加えて、ゼオライト骨格外のHfO_x種、Hf-OH基の定量にも初めて成功した。

第4章では、第2章で合成したサンプルをCD₃CN吸着IR-TPD法で分析し、合成条件がHf-Betaに形成するHf種および触媒特性に与える効果を定量的に理解することを目的とした。含水量の多いゲルから合成したHf-Betaは、含水量の少ないゲルから合成したHf-Betaよりもゼオライト骨格に導入された2種類のHf種を多く有していた。ゼオライト骨格に導入された2種類のHf種の量と移動水素化反応に対する触媒活性の間に相関関係がみられ、このHf種が活性サイトであると推定した。サンプル間のHf種あたりのTONを比較したところ、含水量の多い前駆体ゲルから合成したHf-Betaではゼオライト骨格に導入された2種類のHf種の中で有効な活性点の割合が高いことを明らかとした。

本研究では、含水量の異なる前駆体ゲルを用いることによって、煩雑な操作や長い結晶化期間を要しない、移動水素化反応に高活性なHf-Betaの迅速合成法を確立した。前駆体ゲル中の水がHf原子の化学状態・Hf-Betaの触媒特性に及ぼす効果を定量的に示した。本学位論文で得られた知見は、Hf-Betaのみならず他のメタロケイ酸塩ゼオライトを設計する際の指針となり、さらに優れたゼオライト触媒の開発に大きく貢献できると確信している。