

機関番号：12608

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760625

研究課題名 (和文) ゼオライト層状前駆体の層間修飾による多機能化と触媒への応用

研究課題名 (英文) Synthesis of multi-functionalized layered zeolite by modification of interlayer of zeolitic lamellar precursor and its catalytic application

研究代表者

今井 裕之 ( IMAI HIROYUKI )

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：70514610

研究成果の概要 (和文)：

ゼオライト層状前駆化合物の層間への有機金属化合物の導入による新規構造ゼオライトの合成とその固体触媒としての機能化を本研究の目標とした。層状ゼオライトの一種であるFER型ゼオライトにおいて、層間への種々のSi含有化合物の導入により、ゼオライト細孔径(層間距離)の原子数での精密制御および親疎水性の制御を可能にした。また、MWW型ゼオライトにおいて、層間のSnなどの金属化合物を支柱に立てることに成功し、層間に限定した触媒作用の発現を見出した。

研究成果の概要 (英文)：

The purpose of this study was the synthesis of novel structured zeolite by inserting various types of metal-containing organic compounds into the interlayer of zeolitic lamellar materials and the functionalization of the zeolites. The pore size (distance between interlayers) and hydrophilicity of FER-type zeolite, which is one of the layered zeolitic materials, was successfully controlled by inserting various types of Si-containing compounds as a pillar reagent into the interlayer of the zeolitic lamellar precursor on the basis of the number of atoms. MWW-type zeolite, which is another layered zeolitic material, was successfully interlayer-expanded by inserting metal-containing compounds (Sn-compound etc) into the interlayer. MWW-type zeolite with the novel structure showed specific catalytic properties; substrates were able to react in the confined space surrounded by the layers to turn to products with specific sizes.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 2,500,000 | 750,000   | 3,250,000 |
| 2010年度 | 900,000   | 270,000   | 1,170,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：酸触媒反応、酸化触媒反応、ゼオライト、層間拡張、層間機能化、

1. 研究開始当初の背景

ベンゼンのアルキル化として工業的にも

用いられている層状ゼオライトの一種である MCM-22 は同型の層状前駆物質から層間の脱水・縮合過程を経て得られる。この種の層状前駆物質を経て得られる層状ゼオライトは層間の構造が通常のゼオライトに比較して柔軟性があり、そのために層剥離やピラーリング処理による構造変換の多様性に富んでいる。構造変換手法の一つとして層間拡張処理があり、この手法では、層状前駆物質の層間に有機シラン化合物をピラー剤として導入することで、層間（細孔径）を原子レベルで拡張したゼオライトの合成が可能になる。

また、この有機シラン化合物の導入による層間拡張は種々の金属 (Al, Ti, Ga) が同型置換したゼオライトにも応用されている。層間拡張したゼオライトでは、従来よりも層間（細孔径）が広がったことで従来の細孔径には入ることが困難であった反応基質も細孔内に入ることが可能になる。これにより、細孔内の触媒活性サイトも有効活用され、結果、触媒性能の向上が見られるようになる。

しかしながら、現状、ピラー剤導入による原子レベルでの層間拡張は一原子分しか達成されておらず、またピラー剤自身には機能性部位が含まれていないため、層間の支柱としてのみ働くことになる。このことから、層状前駆物質の層間に分子サイズや反応特性部位が異なる種々のピラー剤を導入することで、ゼオライト構造由来の触媒能や分子認識能の更なる向上や、種々の反応特性部位を組み込んだ新規なゼオライトの創製が期待できると考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、層状前駆物質の層間修飾を基礎において、層間に導入する分子のサイズ、分子自身が有する有機官能基の反応特性、分子内の金属部の種類と特性に対し、特に着目した。各種修飾分子を導入することで、分子サイズによる層間距離や細孔サイズの多様化、有機官能基による有機-無機ハイブリッド化、異種金属による機能の複合化を検討し、新規構造および反応特性を有するゼオライトを創製することを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究の初期段階では、層間拡張の詳細なメカニズムが不明であること、応用研究が不十分であることを鑑みて、修飾処理条件、出発とする層状前駆物質の骨格構造の影響、修飾分子自身の反応特性の影響、修飾分子のサイズ効果の検討を実施し、層間拡張処理を応用する上での十分な情報と知見の収集を行った。

得られた知見を基に、第一に、大きさを変えた有機シラン化合物の層間導入による層

間距離の制御を行った。この際には、反応性の高い-Si-O-Si-結合を有する基質のみならず、安定性の高い-Si-C-Si-結合を有する基質を用いた。

第二に、有機反応において反応性に富むスルホ基やアミノ基を有する有機シラン分子、又はアルキル基やフェニル基を有する有機シラン化合物の層間導入を行い、ゼオライト-有機部位のハイブリッド化を検討した。

第三には、導入分子を有機シラン化合物に変えて Ti, Sn 等のゼオライト骨格とは異なる金属種を有する化合物の層間導入を行い、複合金属ゼオライトの合成を検討した。

合成したゼオライトの固体触媒としてのポテンシャルを評価するために、酸触媒能評価として Friedel-Crafts 反応を、酸化触媒能評価として種々のアルケンのエポキシ化を行った。

## 4. 研究成果

- (1) MWW 型層状前駆体を対象として、層間拡張処理における温度、時間、酸溶媒濃度、溶媒の種類等の条件を詳細に検討することで、層間に有機シラン化合物が導入されるプロセスおよびそのプロセスに影響を及ぼす因子を明確化することができた。つまり、前駆化合物の層間にある有機化合物テンプレートは酸により部分除去され、水分子が代わりに入り、入れ替わるように有機シラン化合物が導入され層間拡張が達成されることが見出された。この水分子は容易に他の分子と入れ替わり得ることから、テンプレートの部分除去後、水分子との交換反応により、機能性を有する分子を層間に組み込む手法の構築につながると期待される。または、層間の分子交換の連続によりより大きな分子の層間導入、さらに、層同士を反発させる作用を持つ分子を水との交換により導入することで層剥離を自在に行うことができ、層状化合物の形態に多様性をより多く持たせることが可能となると考えられる。
- (2) 高温条件での処理により、層間拡張と同時に有機テンプレートの完全除去に成功した。これにより、層間導入した分子の有機基をゼオライト中に残すことができ、有機基の量の制御によるゼオライトの疎水性の制御が可能となる。さらには、ゼオライト内の有機基と反応基質とを有機化学反応を駆使することで、種々の有機官能基を二次的に付与することが可能となる。機能性の有機官能基を二次的に付与できることから、固体触媒としての作用や吸着剤としての作用を必要に応じて作り分けることが可能になると期待される。

- (3) FER 型ゼオライトにおいて、これまでよりも Si の数が多い(2Si~3Si)分子の層間導入に成功し、従来よりも層間が大きく拡張したゼオライトの合成に成功した。また、この手法により、原子数での層間距離を制御したゼオライト合成が可能となる。この手法を用いることで、細孔内を通過できる分子の大きさ、形状の差をより原子レベルで認識できる分子篩能のゼオライトへの付与が可能になると期待される。また、層間に導入できる化合物の種類を幅を広げることにも成功しており、導入分子が持つ官能基の大きさ(炭化水素鎖の長さや形状)を変えることで、細孔径の大きさを原子レベルで変えることができ、さらに、親疎水性も変えることができる。これにより、分子の形状のみならず、分子の極性のような化学的な性質に基づく分子篩として機能させられることが期待される。
- (4) MWW 型層状前駆体を対象として、ゼオライト骨格内への各種金属元素の導入を検討し、Sn、Zr を導入することに成功し、且つ、これらの層間拡張構造の創製にも成功した。これにより、Ti、Al、Fe といった、これまでのヘテロ金属元素が持つ触媒機能とは異なる酸触媒または酸化触媒能を付与したゼオライトの合成に成功した。さらには、層間のみ金属元素の選択的な導入の検討のため、有機スズ化合物の層間導入を行った。有機スズ化合物を層間支柱剤としての導入に成功したことから、他種金属元素の導入も可能になると思われる。骨格中の金属元素とは異なる金属元素を層間のみ導入できることで、層間における特異的な反応場の構築だけでなく、ゼオライト骨格で反応した分子がさらに層間で連続的に異なる反応を起こせるような、二元機能を持つゼオライト触媒の合成へと応用できると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Satoshi Inagaki, Hiroyuki Imai, Sho Tsujiuchi, Hikaru Yakushiji, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, "Enhancement of catalytic properties of interlayer-expanded zeolite Al-MWW via the control of the interlayer silylation conditions" in press.

[学会発表] (計 19 件)

- ① 今井裕之, Jacques Plévert, 横井俊之, 野村淳子, 辰巳敬, "アルキルシラン化合物を用いた FER 型ゼオライトの層間拡張処理の検討", 第 26 回ゼオライト研究発表会, 2010/12/3, タワーホール船堀 (東京)
- ② Hiroyuki Imai, Jacques Plévert, Toshiyuki Yokoi, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, "Interlayer Expansion of Ferrierite Lamellar Precursor with Alkylsilicon Compounds", 16<sup>th</sup> International Zeolite Conference joint with the 7<sup>th</sup> International Mesosstructured Materials Symposium, 2010/7/7, Sorrento (Italy)
- ③ 薬師寺光, 今井裕之, 横井俊之, 野村淳子, 辰巳敬, "Sn 含有有機化合物をピラ一剤に用いた層間拡張型ゼオライトの合成" 第 25 回ゼオライト研究発表会, 2009/11/26, 西日本総合展示場 (小倉)
- ④ 今井裕之, 横井俊之, 野村淳子, 辰巳敬, "層間拡張 MWW 型ゼオライトへのポスト処理による Ti の導入と触媒特性", 第 104 回触媒討論会, 2009/9/29, 宮崎大学 (宮崎)
- ⑤ Hiroyuki Imai, Toshiyuki Yokoi, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, "Synthesis of MWW-type zeolite containing aluminum in the absence of alkali cations", ZMPC-2009, 2009/8/4, 早稲田大学 (東京)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
 発明者 :  
 権利者 :  
 種類 :  
 番号 :  
 出願年月日 :  
 国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
 発明者 :  
 権利者 :  
 種類 :  
 番号 :  
 取得年月日 :  
 国内外の別 :

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 裕之 (IMAI HIROYUKI)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：70514610

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：