

AI-MWW 層状前駆体の層間シリル化による 新規大孔径ゼオライト触媒の調製

稲垣怜史^{*1}・辻内 翔^{*1}・林 幹夫^{*2}・呉 鵬^{*3}・窪田好浩^{*2}・辰巳 敬^{*1}

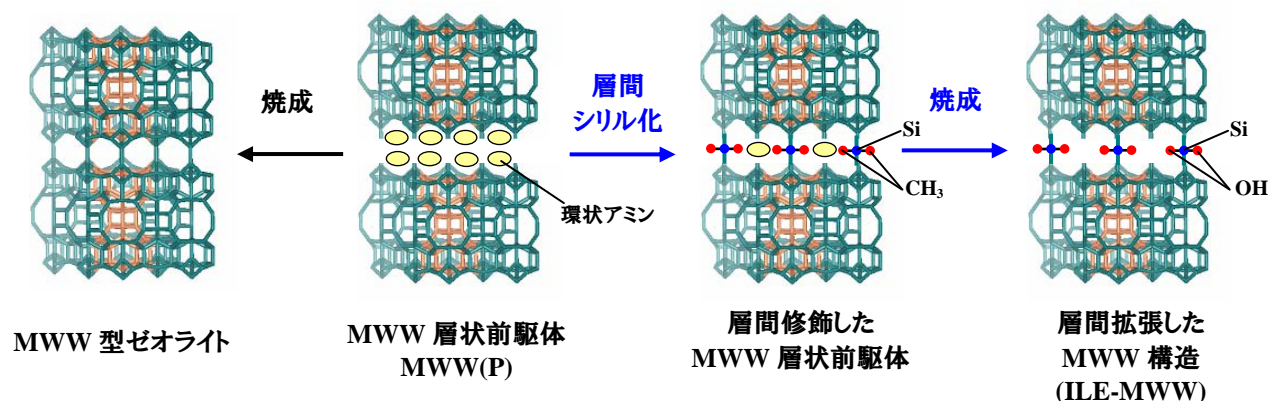
^{*1} 東京工業大学資源化学研究所

^{*2} 横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門

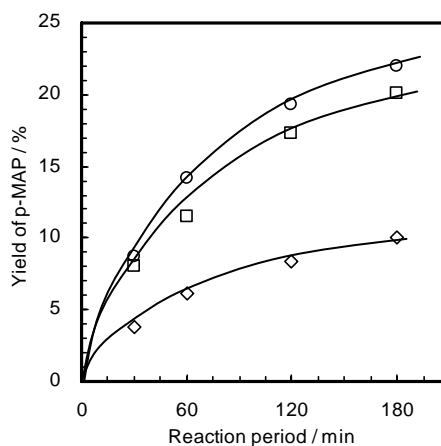
^{*3} 華東師範大学化学系

ゼオライト触媒は、石油精製分野でのクリーンフェュエル化への対応のためのプロセス用触媒や化学産業分野でのファインケミカルズ合成触媒としての用途が拡大してきており、比較的大きな分子の反応を可能とする酸素 12 員環以上のマイクロ孔を有する、**大孔径ゼオライト**の重要性が増している。大孔径ゼオライトの調製では近年、嵩高い有機分子を鋳型とした水熱合成により、数種類の新たなゼオライト構造が報告された。しかし、ゼオライト触媒としての実用化を考えた場合、嵩高い有機分子の使用はコスト的に不利であり、簡単な構造の有機分子を構造規定剤とするゼオライトからの新規なゼオライトの合成が望まれる。

MWW 型ゼオライトは、ヘキサメチレンイミン(HMI)またはピペリジン(PI) を構造規定剤とした水熱合成で得られる MWW 層状前駆体, MWW(P)を焼成することで、HMI 除去および層間のシラノールの脱水縮合を経て得られる。我々は最近、MWW(P)の**ジエトキシジメチルシラン**による層間シリル化により、本来 10 員環である MWW の層間マイクロ孔が **12 員環に拡張したゼオライト構造(interlayer-expanded MWW: ILE-MWW)**を調製できることを見出した。



NH₃-TPD により、**ILE-MWW** の酸強度を測定したところ、 $\Delta H=154\pm 10$ kJ/mol であり、**MWW**($\Delta H=156\pm 8$ kJ/mol)と同等の酸強度を示すことを確認した。次に **ILE-MWW**, **MWW**, ***BEA** を固体酸触媒として無水酢酸によるアニソールのアシル化を行ったところ、99%以上の選択率で *p*-メトキシアセトフェノン(*p*-MAP)が生成した。**MWW**では180分後でも9%の低い収率であったのに対して、**ILE-MWW**では収率22%に達し、12員環マイクロ孔を有する***BEA**を上回る活性を示した。この活性の向上は、**ILE-MWW**では**拡張した層間内での反応物・生成物分子が拡散しやすくなった**ために起きたものと考えられる。また反応後も **ILE-MWW** が層間拡張構造を保持していることを XRD により確認した。



Yield of *p*-MAP in the Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over ILE-MWW[70] (○), MWW[70] (◇) and *BEA[25] (□).

本研究の一部は、JST「環境ナノ触媒」、科学技術研究費「萌芽研究(No.18656236)」および(社)石油学会若手研究者への研究費助成の支援を受けて実施した。