

## 《 解 説 》

ミクロ多孔性Pt含有ヘテロポリ化合物の  
分子形状選択性

奥原敏夫, 鈴木哲生

北海道大学 大学院地球環境科学研究科

ゼオライトに特有と思われていた均一細孔による分子形状選択性が, ヘテロポリ酸Cs酸性塩で発揮された。Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>は0.43~0.50 nmのマイクロ孔のみを持つ新規な素材である。そのPtとの複合化による二元機能触媒は水素化, 酸化およびアルカン骨格異性化にシャープな分子形状選択性を示した。Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>の細孔の生成機構は特異的で, 細孔は結晶微粒子の接合面内に接合のミスマッチングにより形成されると推定した。

## 1. はじめに

ゼオライトはその細孔の分子認識によって形状選択性を発現する<sup>1-3)</sup>。多くの望む反応に適用するには, 注目する分子のサイズや構造にフィットした細孔をもつゼオライトを取りそろえる必要がある。最近の新規ゼオライト合成の世界的盛り上がりの中で, TS-1, AlPO<sub>4</sub>-8, VPI-5, MCM-41, UTD-1, MCM-22, FSM-16などが新たに合成されてきた実績がある。しかし, 望みの細孔とともに反応に要求される酸や酸化機能をも兼備している素材は多くはない。

一方で, 学術的にも実用的にも興味が持たれて来たヘテロポリ酸<sup>4-8)</sup>は, 細孔とは一見無縁と思われていた。しかし, 最近になって, ヘテロポリ酸特有の強酸性とゼオライトの分子識別能を兼備したCs酸性塩が合成できることがわかって来た<sup>9-13)</sup>。さらに, 金属との複合体もその細孔を保持しており水素化, 酸化, 骨格異性化など幅広い反応に適用可能になっている<sup>12-13)</sup>。

本稿では, 多孔性ヘテロポリ化合物のこれまでの研究報告例をはじめに総括し, その後, 著者らの最近の結果について解説する。

## 2. 多孔性ヘテロポリ化合物の報告例

著者らの知る限り, 多孔性ヘテロポリ化合物の最初の報告はGreggらによるものである<sup>14)</sup>。彼らはヘテロポリ酸, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>のNH<sub>3</sub>量論塩がN<sub>2</sub>吸着等

温線でI型(低圧で吸着量が多い)を与えることから, マイクロ孔を有する固体であるとした。マイクロ孔とは, IUPACの定義<sup>15)</sup>で直径2 nm以下の細孔を示し, メソ孔は2~50 nm, マクロ孔は50 nm以上の細孔をさす。マイクロ孔でも0.7 nm以下のウルトラマイクロ孔と0.7~2 nmのスーパーマイクロ孔とさらに細かく分類されている。

同じヘテロポリ酸でも, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>のNH<sub>3</sub>量論塩(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>には, マイクロ孔とともにメソ孔, マクロ孔も共存しているとも述べている<sup>14)</sup>。これらのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>塩についてはInumaruらの最近の詳しい研究がある(後述)。

Misono<sup>16)</sup>は, H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>のCs塩は著しく高表面積であり, 部分酸化反応の触媒活性も高いことを報告した。MisonoとMizuno<sup>17)</sup>は, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>のCs量論塩の細孔について解析し, この塩の結晶そのものはnon-porousで, メソ孔は粒子間のすき間と考えた。

著者らのCs酸性塩の話に入る前に, InumaruおよびMoffatらの報告について述べる(詳しくは, 彼らの解説<sup>18,19)</sup>を参照)。

Inumaruら<sup>20-22)</sup>は(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>を90℃の水溶液中で調製すると, 約500 nmの正12面体の粒子として存在することをSEMで観測した。もし, この粒子がnon-porousで, この塩がこのサイズの粒子のみでできているならば, 表面積は2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>程度になるが, 実際は65 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>である。つまり, この粒子は多孔性であると考えた。しかし, この粒子の電

子線回折は単結晶と同様のスポット状パターンを与え、さらに、X線回折線の中から、結晶のサイズは15 nmと見積もられた。すなわち、この大きな粒子は、ナノ結晶粒子(10 nm程度)が方位をそろえて密に集合しており、そのすき間が細孔となっていると推定した。Ar吸着解析によってこの塩の細孔が約0.6~1.3 nmの間であると推定し<sup>22)</sup>、その細孔は単結晶からポリアニオン(約1.1 nm)とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>(0.34 nm)が連続して欠落してできたものと考えた。つまり、「多孔質な単結晶」の生成を提案した<sup>18)</sup>。

Moffat<sup>23)</sup>は一価カチオンの12-タングストリン酸塩の中で、特定の範囲の大きさのカチオンとの塩がマイクロ孔を持つことを報告した。図1にカチオン直径とマイクロ孔容積およびそれらの塩のXRD回折線の(110)と(222)ピーク強度比の関係を示す。直径が0.25から0.40 nmの間のカチオンとの塩が大きなマイクロ孔容積を持つ。さらに、これらの塩では(110)と(222)のピーク強度比が小さい。彼はこれらの塩の二次構造にinterstitial voidがあつて、それらはケギンアニオンの末端の酸素原子の配列で変化すると推定した。(110)面はその配置を反映しているとしており、上記XRDピーク強度比との相関は妥当と考えた。しかし、彼等自身も認めているように、NH<sub>4</sub>塩では調製法によっては相関がなくなる。また、後述するように、Cs酸性塩ではその組成によってマイクロ孔があつたりなかつたりするが、XRDピーク強度比は変わらない。さらに、Moffat<sup>24)</sup>はポーラスな(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>などを用いてア

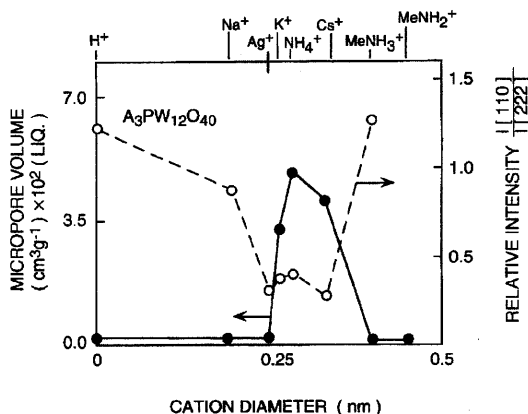


図1 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>の一価カチオンの塩のマイクロ孔容積とXRDピーク強度比

ルキル化反応における分子形状選択性を主張しているが、バラ選択性はさほど高くはない。

### 3. マイクロポーラスCs酸性塩の発見

H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>のCs酸性塩では3つのH<sup>+</sup>の内、2つ以上のH<sup>+</sup>をCs<sup>+</sup>に置換したところで、突然表面積が増大しはじめ、すべてのH<sup>+</sup>をCs<sup>+</sup>に置換すると(Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)、150 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>にまで増加した(H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>の表面積は6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)<sup>25)</sup>。図2に酢酸シクロヘキシルの直接分解反応の活性とCs酸性塩の表面酸量との関連を示す<sup>10)</sup>。ここで、表面酸量は、

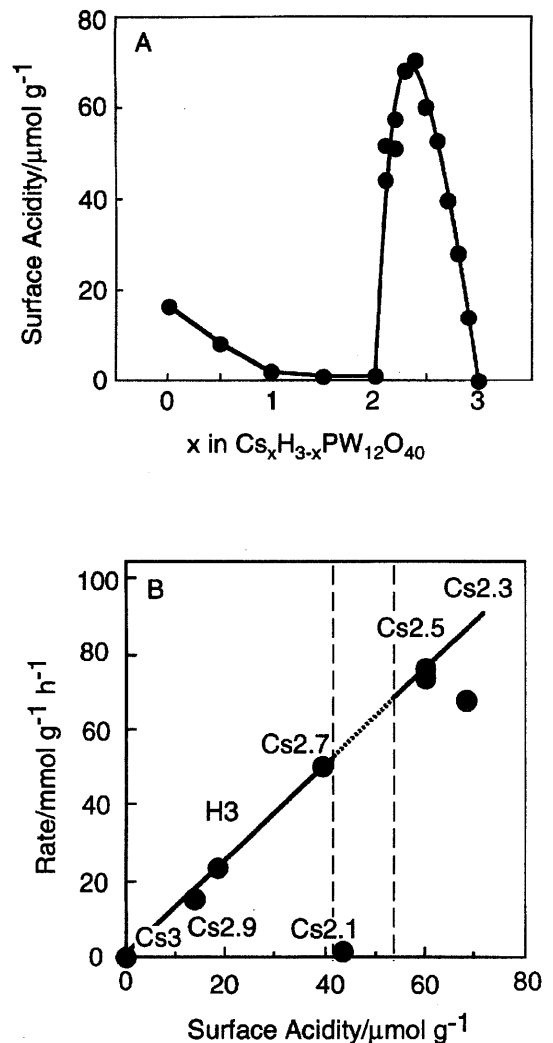


図2 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>Cs酸性塩の表面酸量(A)と酢酸シクロヘキシル分解活性(B)

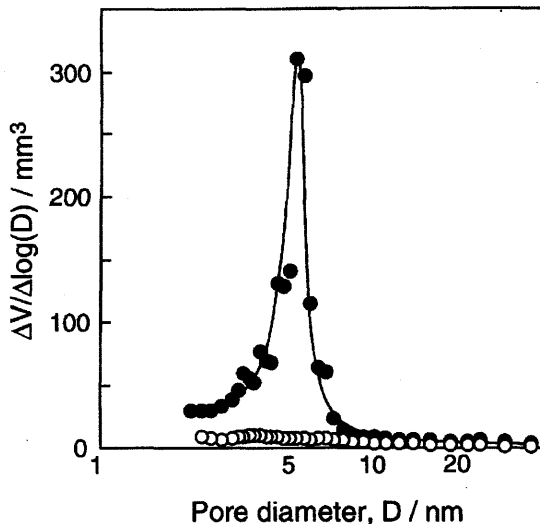


図3 ヘテロポリ二元機能触媒のメソ孔分布

- (●) : 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>,  
 (○) : 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

表面積 (N<sub>2</sub> 吸着の BET 法) と酸性塩の組成から計算で求めた。この計算は H<sup>+</sup> の分布が粒子全体で均質であることを前提としているが、この前提は NMR 解析によって支持された<sup>25)</sup>。図2の結果は、Cs 酸性塩の活性が表面酸量によって決まっている事を示すように見えるが、Cs<sub>2.1</sub> だけは全く活性を示さないという、一見理解し難いものである。しばらく悩んだ後、ひょっとすると Cs<sub>2.1</sub> では N<sub>2</sub> は吸着できるが (N<sub>2</sub> で測った表面積が 65 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> と大きい)、反応物である酢酸シクロヘキシル (分子サイズ約 0.6 nm) は入れない微細孔のみからなっているのではないかという考えに至った。まさかとは思ったが、以下調べていく内に極めてユニークなマイクロ孔のみを有する素材であることが次第に明らかになって来た。

Pt を 0.5 wt% になるように Cs 酸性塩合成時に仕込んで、その細孔構造は同じだったので、以下高い触媒機能を発揮する 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> について述べることにする。図3は N<sub>2</sub> の吸着等温線の DH 解析によるメソ孔分布を示す<sup>13)</sup>。0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (以下 Pt-Cs<sub>2.5</sub> と書く) では約 4.5 nm をピークとする分布を与えるが、0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (以下 Pt-Cs<sub>2.1</sub>) にはメソ孔がない。外表面は極めて小さい事がわかっており (後述)、

N<sub>2</sub> 分子は 2 nm 以下のマイクロ孔内に吸着していることは間違いない。しかし、その細孔のサイズを N<sub>2</sub> 吸着法で求めることは困難なので、他の方法を用いなくてはならなかった。

そこで、種々のサイズの分子の吸着を検討した。Pt-Cs<sub>2.5</sub> では 0.75 nm のサイズの 1,3,5-トリメチルベンゼンをも十分吸着し、その吸着面積 (全吸着量 × 分子断面積) は、N<sub>2</sub> の BET 表面積に近い。すなわち、Pt-Cs<sub>2.5</sub> ではメソ孔 (図3) の他に、マイクロ孔も共存しているが、そのマイクロ孔の大きさは 1,3,5-TBM の分子サイズの 0.75 nm 以上のものであることがわかった。Pt-Cs<sub>2.1</sub> への分子吸着では驚くべき結果が得られた。この触媒には N<sub>2</sub> (0.36 nm) と *n*-ブタン (0.43 nm) は吸着できるが、同じブタンでもイソブタン (0.50 nm) は吸着しなかった。当然であるがイソブタンより大きなベンゼン、2,2-ジメチルプロパン、CCl<sub>4</sub>、1,3,5-トリメチルベンゼンもほとんど吸着しなかった。これら大きな分子の吸着量が極めて少ないのは、同時に外表面が小さいことを意味する。外表面の割合は全表面積の 3% 以下であり、多孔性物質として理想的なものである。吸着量だけでなく、吸着の速度も細孔に関して面白い情報を与える。図4に Pt-Cs<sub>2.1</sub> への *n*-ブタンとイソブタンの吸着の経時変化を示す<sup>26)</sup>。参考のために 0.2 wt% Pt-H-ZSM-5 へのイソブタンと 2,2-ジメチルプロパンの吸着結果も示してある。ブタンおよび 2,2-ジメチルプロパンの吸着は 196 K および 273 K で行った。

0.2 wt% Pt-H-ZSM-5 にイソブタンはスムーズに吸着した。これは H-ZSM-5 の細孔入口径 (0.54 × 0.56 nm) がイソブタンの分子サイズ (0.50 nm) よりも十分大きいためである。一方、細孔よりやや大きい 2,2-ジメチルプロパン (0.62 nm) は極めてゆっくりではあるが吸着した。吸着分子や細孔がフレキシブルであり、みかけ細孔径よりもやや大きい分子も吸着できると考えている。*n*-ブタンは Pt-Cs<sub>2.1</sub> へ吸着はするが、極めて遅く、平衡吸着量に到達するのに 30 時間を要した。イソブタンは Pt-Cs<sub>2.1</sub> に初期にわずかに吸着するのみであった。つまり、0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub> の細孔入口径は *n*-ブタンの分子サイズ (0.43 nm) よりもわずかに大きい程度のもので結論できる<sup>10,26)</sup>。

これらの方法で細孔のサイズがおおよそ分かって来

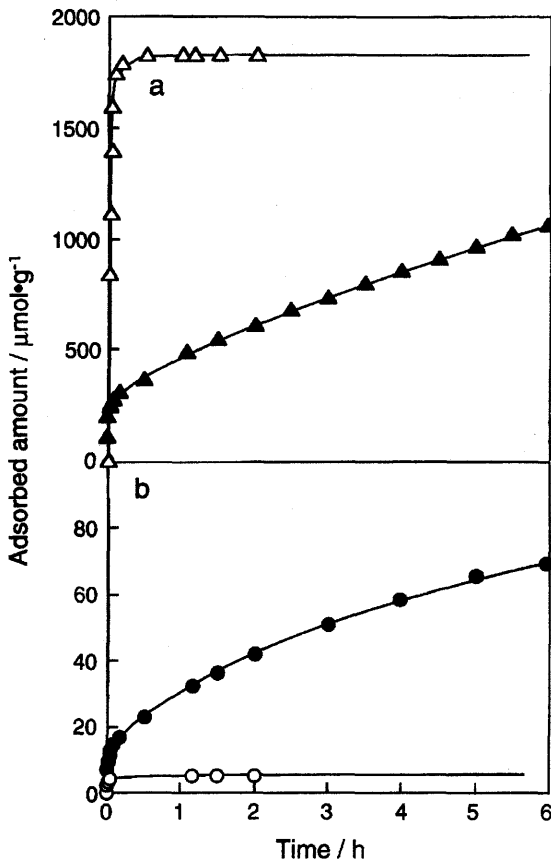


図4 分子吸着の経時変化

- a: H-ZSM-5へのイソブタン ( $\Delta$ ) および2,3-ジメチルプロパン ( $\blacktriangle$ ) の吸着,  
 b: 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>へのイソブタン ( $\circ$ ) およびn-ブタン ( $\bullet$ ) の吸着

だが、その分布は不明であった。最近、Saito-Foleyは各種ゼオライトのマイクロ孔の解析にAr吸着法を用いて成果を得ている<sup>27)</sup>。この方法は初期のHorvath-Kawazoe法を発展させたもので、O<sub>2</sub>-のシリンダー状細孔を仮定している。この方法を用いた著者らの解析結果をこれまでのメソ孔分布とともに図5にまとめて示す<sup>28)</sup>。マイクロ孔領域では各種ゼオライトは、その入口径を反映したところにピークを示し、この解析法の妥当性を示している。Pt-Cs<sub>2.1</sub>ではややブロードだが約0.5 nmの位置にピークを与え、これまでの結果とは矛盾しない。明らかにPt-Cs<sub>2.1</sub>ではウルトラマイクロ孔のみを有するunimodalな分布を有し、スーパーマイクロ孔やメソ

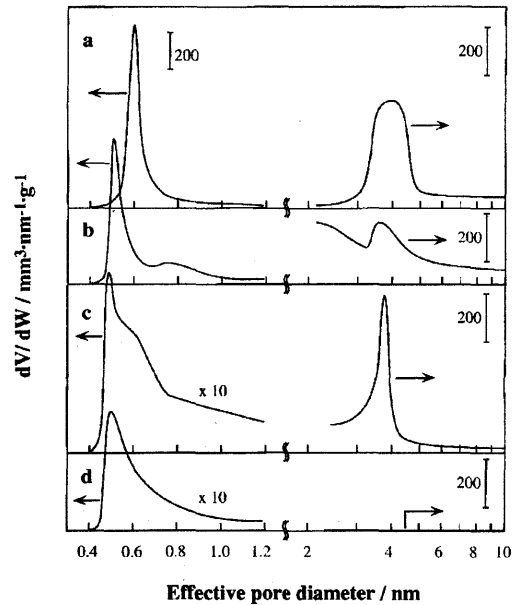


図5 各種多孔性物質の細孔分布

- a: AlPO<sub>4</sub>-5, b: H-ZSM-5 (HSZ-860HOA),  
 c: Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, d: Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

孔はほとんど存在しないことを意味する。

#### 4. Cs<sub>2.1</sub>のウルトラマイクロ孔のモデル

Cs<sub>2.5</sub>の細孔はマイクロ孔とメソ孔の2種が共存し、つまりbimodalな分布をしている(図5)ことはすでに報告した<sup>25)</sup>。メソ孔は一次粒子(結晶粒子)の間隙間で理解できたが、マイクロ孔がどのようにできているかは不明である。Cs<sub>2.1</sub>やPt-Cs<sub>2.1</sub>のマイクロ孔の生成機構はCs<sub>2.5</sub>のそれと同じと考えている。ここではCs<sub>2.1</sub>のマイクロ孔について考察する。微結晶中の欠損という考えもできる。しかし、Cs<sup>+</sup>のサイズは0.34 nm、ヘテロポリアニオンは1.1 nmであり、これらのいずれかの欠損でも細孔サイズはうまく説明ができない。なぜ、どのようにしてこのような細孔が生成したのかは、はなはだ不思議である。Moffatらの結晶内のゆがみの根拠<sup>19)</sup>をそのまま持ち込んでも、Cs<sub>2.1</sub>とCs<sub>2.5</sub>でのXRDピーク強度比は彼らの相関には対応せず、説明できない。著者らはマイクロ孔は結晶面のすき間にできると考えた<sup>26,29)</sup>。図6にモデルを示す。X線解析ピークの線巾より、結晶粒子の大きさは約12 nmと見積もられ、その結晶粒子の接合面が何らかの理由によ

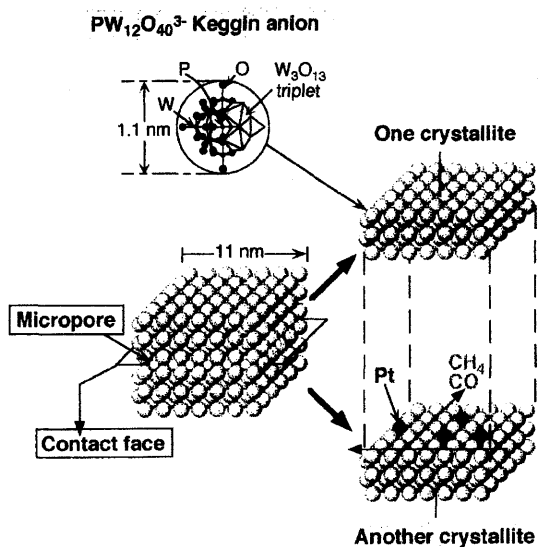


図6 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>の細孔モデル

てミスマッチングを起こし（バルクと同じ並びで接合しているならば、結果的に結晶粒子は大きくなってしまいますので実際にはそのようになっていない）、その接合面は二次元に交差した細孔ができるというものである<sup>29)</sup>。

このモデルでは、細孔の入口径が計算上は約0.45 nmとなり実測値と近い。このモデルの妥当性を調べるために、細孔容積の計算を行った（実測値は24 mm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>）。Cs<sub>2.1</sub>の外表面積は2 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>であるから、二次粒子の大きさは545 nm（密度を5.5 g · cm<sup>-3</sup>とした）となる。1 gのCs<sub>2.1</sub>には545 nmの二次粒子（立方体と考えた）が1.1 × 10<sup>12</sup>個存在することになる。この二次粒子一個は453個の一次粒子（大きさ12 nm）からなっており、つまり一個の二次粒子には一次粒子の接触面が45 × 45 × 44 × 3面（2.6 × 10<sup>5</sup>面）存在することになる。一つの接触面には10個のヘテロポリアニオンで取り囲まれた細孔ユニットが9 × 9個できていることになる。この細孔ユニットは約1.3 nm<sup>3</sup>の容積をもっており、N<sub>2</sub>分子を約16個収容できる。従って、Cs<sub>2.1</sub>の細孔に吸着するN<sub>2</sub>分子の数は、1.1 × 10<sup>12</sup> × 2.6 × 10<sup>5</sup> × 81 × 16 ÷ 6 × 10<sup>23</sup> = 6.5 × 10<sup>-4</sup> mol · g<sup>-1</sup>となり、液体N<sub>2</sub>密度0.81 g · cm<sup>-3</sup>を用いると、この量は23 mm<sup>3</sup> · g<sup>-1</sup>と計算される。この値は実測値に近く、このことは先のモデルの妥当性を示している<sup>29)</sup>。

表1 酸化反応における0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>の形状選択性

Molecules	Catalytic activity / mmol · min <sup>-1</sup> · g <sup>-1</sup>			Relative activity <sup>d</sup>
	Pt-Cs <sub>2.1</sub> <sup>a</sup>	Pt-Cs <sub>2.5</sub> <sup>b</sup>	Pt/SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	
CH <sub>4</sub> <sup>e</sup>	22.5	34.3	22.8	0.66
CO <sup>f</sup>	49.7	45.0	132.8	1.10
2,2-DMP <sup>f</sup>	2.8	103.5	28.6	0.03
Benzene <sup>g</sup>	0	7.7	49.0	0

<sup>a</sup> 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, <sup>b</sup> 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, <sup>c</sup> 0.5 wt% Pt/SiO<sub>2</sub>, <sup>d</sup> The ratio of the activity of 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.9</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> to that of 0.5 wt% Pt-Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> for each reaction, <sup>e</sup> At 573 K, <sup>f</sup> At 493 K, <sup>g</sup> At 473 K.

### 5. 分子形状選択性

これまで述べてきたようにPt-Cs<sub>2.1</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>は約0.45 nmの入口径を持つ細孔を有し、これまで述べてきたように酸性とPtの機能を兼備する二元機能触媒であり、多種の反応に応用可能である。まず、Ptの機能を生かして、オレフィン水素化を検討した<sup>11,12)</sup>。目的は反応分子形状選択性の確認である。分子サイズの小さいエチレンでは、Pt-Cs<sub>2.1</sub>の活性はPt-Cs<sub>2.5</sub>の半分程度の活性を示す。一方、分子サイズが約0.60 nmのシクロヘキセンでは0.5 wt%Pt-Cs<sub>2.1</sub>の活性は著しく低くPt-Cs<sub>2.5</sub>の1/20であった。明らかにPt-Cs<sub>2.1</sub>は反応分子形状選択性を発揮しており、さらにPtが外表面に濃縮していることを示す。

次に酸化反応を行い、結果を表1にまとめた。酸化反応においてもPt-Cs<sub>2.1</sub>はシャープな分子形状選択性を発揮した。サイズの小さい分子、CH<sub>4</sub>やCOではPt-Cs<sub>2.1</sub>とPt-Cs<sub>2.5</sub>間での差は小さいが、Pt-Cs<sub>2.1</sub>の細孔入口径よりも大きな分子の酸化では、明らかにPt-Cs<sub>2.1</sub>上で大きく抑制されている<sup>13)</sup>。

生成物選択性の例として、*n*-ブタンの骨格異性化の結果がある<sup>30)</sup>。この反応の場合、Pt-Cs<sub>2.5</sub>はメソ孔内のPtが主として反応に関与するため、生成物や反応中間体生成に細孔の影響がなく、イソブタンの選択性は95%と高い。一方、Pt-Cs<sub>2.1</sub>ではイソブタンは少なく、プロパンが主生成物となった。反応物である*n*-ブタンはPt-Cs<sub>2.1</sub>の細孔内に吸着でき、そこで反応が促進されるが、細孔内で生成したイソブタンは細孔内から脱離しにくいいため、イソブタ

ンは少なく、プロパンが主に生成したものと推定できる<sup>30)</sup>。この結果も、生成物選択性の一例ではあるが望ましい生成物を得たものでない。最近、Niiyamaら<sup>31)</sup>は  $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  を触媒とするメタノールのアミノ化で形状選択性によるモノおよびジメチルアミンの選択生成を見い出している。興味深い結果である。今後、様々な例が出てくることが期待できる。

## 文 献

- 1) S. M. Csicsesery, *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 841 (1986).
- 2) P. B. Venuto, *Microporous Mater.*, **2**, 297 (1994).
- 3) A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- 4) T. Okuhara, N. Mizuno, and M. Misono, *Advan. Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 5) N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Rev.*, **98**, 199 (1998).
- 6) T. Okuhara and T. Nakato, *Catal. Surveys from Japan*, **2**, 31 (1998).
- 7) Y. Izumi, K. Urabe, and M. Onaka, *Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions* (Kodansha, Tokyo and VCH, Weinheim, New York, (1992).
- 8) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **98**, 171 (1998).
- 9) T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1995**, 155.
- 10) T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, Proc. 11th Intern. Congr. Catal., Budapest, 1996, eds. J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia and A. T. Bell (Elsevier, Amsterdam, 1996), p.581.
- 11) Y. Yoshinaga, K. Seki, T. Nakato, and T. Okuhara, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2833 (1997).
- 12) T. Okuhara, T. Yamada, K. Seki, K. Johkan, and T. Nakato, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **21**, 637 (1998).
- 13) Y. Yoshinaga and T. Okuhara, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **94**, 2235 (1998).
- 14) S. T. Gregg and M. M. Tayyab, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **74**, 348 (1978); S. J. Gregg and R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1355 (1957).
- 15) J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1739 (1994).
- 16) M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, and K. W. Lee, Proc. 7th Intern. Congr. Catal., p. 1047, Kodansha (Tokyo), Elsevier (Amsterdam), 1980.
- 17) N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1987**, 961.
- 18) 犬丸 啓, 伊藤 建, *ゼオライト*, **15**, 98 (1998).
- 19) J. L. Bonardet, K. Carr, J. Frassard, G. B. Mcgarvey, J. B. Mcmonagle, M. Seay, and J. B. Moffat, "Advanced Catalysts and Nanostructured Materials," ed. W. R. Moser, Academic Press, 1996, p.395.
- 20) K. Inumaru, H. Nakajima, T. Tto, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1996**, 559.
- 21) T. Ito, I. K. Song, K. Inumaru, and M. Misono, *Chem. Lett.*, **1997**, 727.
- 22) T. Ito, K. Inumaru, M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9958 (1997).
- 23) J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, **52**, 169 (1989).
- 24) H. Nishi, K. Nowinska, J. B. Moffat, *J. Catal.*, **116**, 480 (1989).
- 25) T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, M. Misono, *Acid-Base Catalysis-II*, Kodansha, 1994, 419.
- 26) 吉永裕介, 渡邊隆一, 奥原敏夫, *触媒*, **40**, 502 (1998).
- 27) A. Saito, H. C. Foley, *Microporous Mater.*, **3**, 531 (1995).
- 28) T. Yamada, K. Johkan, T. Okuhara, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **26**, 109 (1998).
- 29) T. Yamada, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2727 (1998).
- 30) T. Okuhara, R. Watanabe, Y. Yoshinaga, *ACS, Symp. Ser.*, in press.
- 31) 中村隆一, 藤本祐一, 日比章善, モハメドナキシン, 新山浩雄, 第28回石油学会研究発表会, D43, 仙台, 1998.

## Shape Selectivity of Pt-containing Microporous Heteropoly Compound

Toshio Okuhara and Tetsuo Suzuki

Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University

Shape selective catalysis by a Pt-promoted acidic Cs salt of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  has been demonstrated.  $0.5 \text{ wt\%Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  possesses only micropores having the width of 0.43 - 0.50 nm. It was found that  $0.5 \text{ wt\%Pt-Cs}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  exhibited shape selectivities for hydrogenation, oxidation, and skeletal isomerization of *n*-butane. The mechanism for the formation of the micropores is unique; the micropores correspond to the voids formed in the contact faces of the microcrystallites by mismatching.

**Key words:** Microporous Heteropolyacid, Shape Selectivity, Acidic Cesium Salts