



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of W-based Complex Metal Oxide Catalysts and Transformation of Glycerol [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	小俣, 香織
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11478号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55734
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kaori_Omata_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 小俣 香織

審査担当者	主査	教授	福岡 淳
	副査	教授	増田 隆夫
	副査	教授	向井 紳
	副査	准教授	清水 研一
	副査	教授	上田 渉

学 位 論 文 題 名

Synthesis of W-based Complex Metal Oxide Catalysts and Transformation of Glycerol
(タングステン複合酸化物触媒の合成とグリセロール転換反応)

燃料や化成品の原料として用いられる石油は人々の生活に欠くことのできない資源である。しかし、この燃焼により大気汚染物質や温室効果ガスが排出される環境問題や可採年数等の資源問題が年々問題視され、近年では石油代替としてバイオマス資源を利用する動きが活発化している。そのような中、バイオディーゼル油の製造時に連産するグリセロールを化学原料に転換する試みが注目を集めている。とりわけ、現在主に石油由来のプロピレンの酸化により製造されているアクロレインやアクリル酸をグリセロールの脱水、酸化により得るプロセスが有望とされ、有効な触媒の開発が活発に進められている。

本学位論文は、グリセロール脱水の固体酸触媒として W と 5 族元素、特に Nb との複合酸化物に着目し、その水熱合成および物質構造解析、ついで構造と触媒機能の関連について検討を行い、また水熱合成法をさらに展開して V の持つ酸化触媒機能を W-Nb-O 触媒の酸触媒機能を損なうことなく付与することに成功し、グリセロールからアクリル酸直接合成触媒の開発に至った成果をまとめている。

第一章では、序論としてバイオマス資源利用の動向と背景、それに関連する触媒技術をまとめ、本学位論文の位置づけを明確にしている。また本学位論文の構成を述べている。

第二章では、W-Nb-O 複合酸化物合成の結果をまとめている。水熱合成法を用いることにより、構成金属を中心とする酸素八面体が c 軸方向に積層した層状 $W_{2.7}Nb_2O_x$ が得られることを見いだしている。このものの構造と物性解析や斜方晶構造を有する $Cs_{0.5}[Nb_{2.5}W_{2.5}O_{14}]$ などの類似するいくつかの結晶性複合酸化物との構造比較により、得られた $W_{2.7}Nb_2O_x$ は 6 個の酸素八面体からなる縮合ユニットで構成されるマイクロ細孔性の構造体であると結論している。

第三章では、第二章で合成した $W_{2.7}Nb_2O_x$ 触媒をグリセロールからアクロレインへの転換反応に適用し、構造が活性や選択性に与える影響について検討している。 $W_{2.7}Nb_2O_x$ 触媒の反応成績は、既報の WO_3/ZrO_2 や H-ZSM-5 触媒よりも優れ、また同組成の含浸法による WO_3/Nb_2O_5 を大きく上回ることを見だし、 $W_{2.7}Nb_2O_x$ が他に比して本反応に有効な固体酸触媒であると結論している。また、c 軸方向に同様の構造を持つ $Cs_{0.5}[Nb_{2.5}W_{2.5}O_{14}]$ および $Nb_8W_9O_{47}$ のアクロレイン生成選択性を詳細比較し、水熱合成法で調製した $W_{2.7}Nb_2O_x$ の選択性は $Cs_{0.5}[Nb_{2.5}W_{2.5}O_{14}]$ と類似したが $Nb_8W_9O_{47}$ のそれとは異なることを見だし、a-b 面にマイクロ細孔を与える構造が選択性に影響するとしている。

第四章では、 $W_{2.7}Nb_2O_x$ 触媒上でのグリセロール転換反応の反応経路および共存ガスの影響について検討している。接触時間依存性の結果をもとに、グリセロールの分子間脱水により生じたエーテルが逐次的にアクロレインに転化する反応経路を提案している。また、グリセロールとともに反応中に供給される水は、触媒のブレンステッド酸量を増加させることに働き、アクロレイン選択性の向上に寄与することを明らかにしている。さらに、酸素の導入はアクロレイン選択性に影響を与えずに、触媒の劣化を抑制することを明らかにしている。

第五章では、グリセロールからのアクリル酸一段階合成用触媒の開発を目的として、 $W_{2.7}Nb_2O_x$ への V の添加 ($W_{2.7}Nb_2V_{0.6}O_x$) を行っている。 $W_{2.7}Nb_2O_x$ の酸点で生じたアクロレインは V 上で逐次酸化され、グリセロールから一段階でアクリル酸が生成することを見出している。水熱合成時に添加することで、V は $W_{2.7}Nb_2O_x$ 骨格内に導入され、 $W_{2.7}Nb_2O_x$ の酸量を維持したまま、アクロ

レインの選択酸化に対して有効な V 種が得られることを明らかにしている。また、構成元素が活性と選択性に与える影響について検討し、V はアクロレインの酸化によるアクリル酸合成の活性成分であり、W の複合化は V^{4+} を安定化させてアクリル酸選択性を向上させ、Nb はグリセロールの脱水に必要な酸量を増加させるのに寄与すると結論している。

第六章では、 $W_{2.7}Nb_2O_x$ および $W_{2.7}Nb_2V_{0.6}O_x$ へのリン酸の添加を試みている。リン酸の添加は、 $W_{2.7}Nb_2O_x$ の酸量およびブレンステッド酸の割合を増加させ、グリセロールからアクロレインへの転換反応の収率を向上させることを見いだしている。さらに、 $W_{2.7}Nb_2V_{0.6}O_x$ へのリン酸の添加は、酸量、ブレンステッド酸性向上に加え、アクロレイン酸化反応におけるアクリル酸生成の選択性をも向上させることを見だし、この触媒によりグリセロールから一段で 59.2% のアクリル酸収率を得ることに成功している。

第七章では、本学位論文の内容を総括している。

これを要するに、著者は表面酸性質と酸化触媒機能を併せ持った結晶性複合酸化物触媒の物質合成や表面にリン酸を導入して表面酸性質を変化させる触媒物質化学を展開し、得られた触媒をグリセロールからアクリル酸への一段合成反応に適用してこれまでにない高いアクリル酸収率を達成しており、触媒化学の学術、工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。