



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Catalytic Property of Reduced V and Mo Oxides for Conversion of Oxygenated Compounds [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	中村, 陽一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11927号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58703
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yoichi_Nakamurai_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 中 村 陽 一

学 位 論 文 題 名

Studies on catalytic property of reduced V and Mo oxides for conversion of oxygenated compounds

(含酸素化合物転換反応における還元 V, Mo 酸化物の触媒作用に関する研究)

近年、化石燃料や石油製品に対する代替物質として、バイオマスの利用に高い注目が集められている。グリーンケミストリーの観点から固体触媒の利用が強く求められており、バイオマス由来のアルコールやカルボニル化合物等の含酸素化合物を選択的に工業的基幹物質へ転換することに高い注目が集められている。固体触媒の中でも V および Mo 酸化物は酸化触媒として幅広く利用され、アルコールの酸化反応や脱水反応に対する研究が盛んに行われている。V および Mo 酸化物は、種々の酸化状態を取りうることが可能であり、酸化状態が触媒作用に影響することから様々な触媒反応への応用が期待できる。しかし、高酸化状態の V および Mo 酸化物と比較して還元状態の V および Mo 酸化物に関する触媒反応の報告例が少なく、未だ詳細な触媒作用については不明確である。

第 1 章では、還元状態の V および Mo 酸化物を用いた既報の触媒反応研究を概説し、本研究の目的を明らかにした。Mo 酸化物の還元相がオレフィンのメタセシス反応や脱硫反応に活性を示すことは知られてきたが、還元状態の V および Mo 酸化物に存在する配位不飽和サイトをアルコールやカルボニル化合物等の含酸素化合物の選択的転換反応へ用いている報告例は極めて少ない。本研究では、還元 V および Mo 酸化物を用いたアルコールおよびカルボニル化合物の転換反応を行い、高酸化状態の V および Mo 酸化物とは異なる新規触媒作用を見出した。

第 2 章では、種々の酸化状態を有する V および Mo 酸化物について窒素雰囲気下でのエタノール転換反応に対する触媒作用を検討した。V₂O₅、VO₂ および MoO₃ を用いて触媒反応を行った場合、反応初期では既報のエタノール酸化反応と同様にアセトアルデヒドが主生成物として生成されるが、反応時間経過と共にエタンの生成が観測されアセトアルデヒドの選択率が減少した。反応が定常状態になるとエタンとアセトアルデヒドが等量生成することが分かった。最も還元された状態である V₂O₃ および MoO₂ を用いて同様の触媒反応を行った場合、反応初期からエタンとアセトアルデヒドの等量生成が観測された。エタノール転換反応後の V₂O₅、VO₂ および MoO₃ には、XRD 分析よりそれぞれ還元された VO₂、V₅O₉ および MoO₂ に対応した結晶相が観測され、XPS 分析での V 2p_{3/2} および Mo 3d_{5/2} のスペクトルから表面種が V⁵⁺ から V³⁺、Mo⁶⁺ から Mo⁴⁺ へそれぞれ還元されていることが分かった。V₂O₃ および MoO₂ では、結晶構造および表面酸化状態が反応後に変化していなかったことから、V₂O₃ および MoO₂ がエタノールからのエタンおよびアセトアルデヒド等量生成に活性を示すことが分かった。以上の結果より、還元状態の酸化物に存在する配位不飽和サイトによってエタン生成反応が進行することが示唆された。

第 3 章では、V₂O₃ および MoO₂ 触媒によるエタノールからのエタンおよびアセトアルデヒド等量生成に対する生成スキームについて検討を行った。エタンおよびアセトアルデヒド選択率は、反応条件（反応温度、接触時間）に依存せず一定の値を示したことから、同一の中間体を經由し、一段階で同時に生成していることが示唆された。メタノール及びプロパノールについても同様の触媒作用が観測され、アルカンとアルデヒドが等量生成した。メタノールからメタンが生成したことから、アルカンが生成する反応機構は、オレフィンの水素化によって進行していないことが示唆された。C₂D₅OD を基質とした速度論的同位体効果を測定したところ、炭素 - 水素結合の開裂を

律速段階とした場合に理論的に求められる一次同位体効果より小さい値が観測された。このことから、触媒表面に吸着しているエタノール分子間において、一方のエタノールの水素が隣接したエタノール分子へ協奏的に移動する水素移行脱水反応によってアルカンとアルデヒドが等量生成する反応機構を提案した。水素を用いることなくアルカンが生成することから、水素源を必要としない脱酸素反応触媒としての利用に期待できる。

第4章では、 V_2O_3 および MoO_3 触媒を用いたジオール転換反応について検討した。 V_2O_3 および MoO_3 触媒によるプロピレングリコールの転換反応では主生成物としてアセトンが観測され、副生成物としてプロピオンアルデヒドとプロピレンが同程度の選択率で生成した。固体酸触媒として用いられているゼオライトやヘテロポリ酸、Amberlystにてプロピレングリコール転換反応を行った場合、プロピオンアルデヒドが主生成物として生成した。このことから、 V_2O_3 および MoO_3 触媒によるプロピオンアルデヒドの生成は触媒表面に存在する酸サイトにて進行していると考えられる。固体酸塩基触媒として用いられている $\gamma-Al_2O_3$ 触媒では、 V_2O_3 および MoO_3 触媒と同様にアセトンが優先的に生成したが、エタノール転換反応にてエタンの生成が観測されなかったことからアセトン生成機構は V_2O_3 および MoO_3 触媒と異なったものであると考えられる。従って V_2O_3 および MoO_3 触媒におけるアセトン生成は、3章で示した水素移行脱水反応がプロピレングリコールの分子内にて進行するためであると結論付けた。

第5章では、Mo 酸化物を還元することで生成する配位不飽和サイトを助触媒として利用したケトンの還元的アミノ化反応による1級アミン合成を行った。種々の担体にPtを担持した触媒のうち MoO_3/TiO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 および $\theta-Al_2O_3$ を担体として用いた場合に高い触媒活性を示し、Pt- MoO_3/TiO_2 が最も高い1級アミン収率を示した。アセトンを探針分子としたIR分析より、 MoO_3/TiO_2 を担体とした触媒がアセトン(C=O結合)と最も強く相互作用し、高いLewis酸性を示すことが分った。Lewis酸性の増加と共に1級アミン収率の増加が観測されたことから、担体のLewis酸サイトが本反応に影響を及ぼすことが示唆された。

第6章では、以上を総括した。還元したVおよびMo酸化物に存在する配位不飽和サイトが、アルコールやカルボニル化合物の転換反応について報告例のない新規触媒作用を示した。バイオマス由来の含酸素化合物について、高酸化状態のVおよびMo酸化物や固体酸塩基触媒と異なった応用展開が期待できる。