



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_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 中村 陽一

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

(神奈川大学)

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)

石油化学の代替としてバイオマスの化学変換が注目されている。特に、バイオマス由来の含酸素化合物（アルコール・ケトン）を化学品へ転換するための固体触媒法の開発が重要視されている。一方、触媒化学の中で高酸化状態の V および Mo 酸化物は選択酸化触媒として重要な要素であり、工業的にも広く利用されてきた。還元状態の V・Mo 酸化物は配位不飽和性に由来する特異な触媒作用が期待されるが、高酸化状態の V・Mo 酸化物と比較してその触媒作用に関する研究例は極めて少ない。本研究では、還元 V・Mo 酸化物がアルコール、ケトンの転換反応に対して還元相特有の新規触媒作用を示すことを見出した。

1 章では、還元状態の V・Mo 酸化物を用いた従来の触媒研究を概説し、本研究の目的を明らかとした。還元相の触媒作用はオレフィンメタセシスや脱硫反応に対して研究されてきたが、還元相に存在する配位不飽和サイトを含酸素化合物の選択的転換反応へ用いた例は極めて少ない。

2 章では、種々の酸化状態を有する V・Mo 酸化物上でのエタノール転換反応を検討した。V₂O₅, VO₂, MoO₃ の場合、初期にアセトアルデヒドが主に生成したが、反応時間と共にエタンの生成量が増加し、アセトアルデヒドの選択率が減少した。定常状態ではエタンとアセトアルデヒドが等量生成した。最も低酸化数の触媒 (V₂O₃, MoO₂) の場合、反応初期からエタンとアセトアルデヒドが等量生成した。XRD, XPS より、V₂O₅, VO₂, MoO₃ では反応中に還元相へ変化するが、V₂O₃, MoO₂ では反応中に結晶相および表面酸化状態が変化しないことがわかった。以上から、V₂O₃ および MoO₂ がエタノールからのエタン・アセトアルデヒド等量生成（不均化反応）の活性相であること結論した。脂肪族アルコールの不均化は新規反応であり、水素源を必要としないバイオアルコールの脱酸素反応として実用的な利用も期待される。

3 章では、V₂O₃, MoO₂ 上でのエタノール不均化の反応スキームを検討した。エタン・アセトアルデヒド選択率は、反応条件（反応温度、接触時間）に依らず一定の値を示した。両者は同一中間体を経て一段階で同時に生成することが示唆される。メタノール・プロパノールの反応でも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、アルカン生成経路はオレフィン水素化経路ではない。また、エタノール不均化において速度論的同位体効果は観測されなかった。以上から、表面上のエタノール 2 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。

4 章では、V₂O₃, MoO₂ 触媒によるプロピレングリコール転換反応を検討した。主生成物はアセトンであり、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。典型的な酸-塩基触媒（アルミナ）、固体酸触媒（ゼオライト、ヘテロポリ酸等）との比較より、3 章で示したスキームと類似の分子内水素移行脱水反応によりアセトンが生成するものと推論した。

5 章では、担持 MoO₃ 種の還元により生成する配位不飽和サイトを助触媒に用い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。種々の担体に担持した Pt 触媒のなかで Pt-MoO_x/TiO₂ が最も高い 1 級アミン収率を示した。アセトン吸着 IR 分析より、本触媒上の MoO_x が他の酸化物よりも強い Lewis 酸性を示したことから、低酸化数の Mo 酸化物上の強い Lewis 酸点（配位不飽和サイト）が本反応に有効であることが示唆された。本反応は新規触媒反応であり、1 級アミン製造法としての利用が期待される。

6 章では以上を総括した。本論文の成果は、還元した V・Mo 酸化物のアルコールおよびケトンに対する新規触媒作用の発見とそれを応用した 2 種の新規触媒反応の開発である。

これを要するに、著者は、低酸化状態のバナジウム、モリブデン酸化物の触媒作用に関する新知見を得るとともに、これらを触媒とする新規反応を初めて見出すものであり、触媒化学に対して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があるものと認める。