



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Selective Oxidation of Aromatic Compounds Catalyzed by Hydrothermally Synthesized Layered Tungsten-vanadium Complex Metal Oxides [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	後藤, 文倫
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12792号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65483
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshinori_Goto_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 後藤 文倫

審査担当者	主査	教授	増田 隆夫
	副査	特任教授	荒井 正彦
	副査	教授	村越 敬
	副査	教授	清水 研一

学 位 論 文 題 名

Selective Oxidation of Aromatic Compounds Catalyzed by Hydrothermally Synthesized Layered Tungsten-vanadium Complex Metal Oxides
(水熱合成法により調製した層状 W-V-O 複合酸化物触媒による芳香族化合物の選択酸化)

第一章では、本研究の背景と着想に至る経緯および本論文の構成を以下のように記した。バナジウム(V)系複合酸化物を用いたアンモ酸化反応は、ニトリル類の製造方法として工業的に広く用いられている。例えばアクリロニトリルはプロピレンまたはプロパンのアンモ酸化により製造され、ベンゾニトリルやシアノピリジンはトルエンやピコリンのメチル位に対するアンモ酸化により製造される。後者は化成品中間原料や溶媒、医薬品の中間体を製造するための工業的に重要なプロセスである。これまで多くの触媒開発・改良研究がなされたが、アンモニア過剰条件での検討がほとんどである。アンモニア酸化に伴うアンモニアの無駄な消費を改善した、低環境負荷で経済的な高効率なアンモ酸化触媒の開発が求められる。現在、安息香酸は均一系コバルト触媒を用いた液相酸化で製造されるが、多くの副生成物(CO, CO₂, ギ酸, 酢酸, ビフェニル類, エステル)が生成するため選択率の高い革新的な触媒法の開発が望まれる。バナジウム系複合酸化物はトルエン酸化による安息香酸合成にも有効であることが知られているが、収率 70 %を超える報告はなく、工業化には至っていない。一方、これまで、炭化水素の選択酸化に有効な V 系複合酸化物の活性相に関して膨大な研究がなされ、「M1 相」と呼ばれる層状酸化物相が活性相であるとされてきた。当研究室では水熱合成により結晶性 MoVO 層状酸化物を合成し、「M1 相」の結晶構造を初めて明確化した。タングステン(W)と V 系層状酸化物が合成できれば、本物質群に新たな触媒機能が付与できると考えられるが、成功例は皆無である。本研究では、水熱合成法により新規に合成した WV 層状酸化物(WV 触媒)がアンモ酸化(第 2 章、第 3 章)およびトルエン酸化(第 4 章)を高選択的に進行させることを見出した。反応機構(第 3 章)、触媒構造(第 2-4 章)に関する研究と併せて本触媒系の活性相と活性・選択性制御因子を明らかにした。

第二章では、本研究に用いた WV 触媒の調製方法を示した後、結晶構造、細孔構造決定した。XRD における層状構造に由来する回折線(23°と 46°)、SEM より観察された針状の結晶形状、N₂ 吸着実験により確認されたミクロ孔の存在から、本触媒がミクロポーラスな層状酸化物であることを明確にした。3-ピコリンのアンモ酸化(3-シアノピリジン合成)に対して、WV 触媒は従来触媒(TiO₂ 担持または非担持 V₂O₅ 触媒)や含浸法で調製した触媒に比べて選択性を示した。最適化条件で WV 触媒は 99.5 %の収率を示した。

第三章では、WV 触媒のトルエンのアンモ酸化反応に対する触媒性と反応機構を論じた。本反応に対しても水熱合成法により調製した層状 WV 触媒が従来触媒や含浸法で調製した VOX/WO₃ 触媒に比べて高選択性と高いアンモニア利用効率を示した。最適化条件で WV 触媒は高性能(選択率 93.5 %、転化率 99.7 %)を示した。In-situ IR を用いた表面吸着分子の特定や反応性の検討により、反応機構を決定した。トルエン酸化で生じるベンズアルデヒド吸着種とアンモニアが反応し、イミン中間体を経てニトリルが生成する。ベンズアルデヒドのアンモ酸化、アンモニア酸化と総括反応の速度比較より、本触媒の高いアンモニア利用効率はアンモニアが酸素よりもベンズアルデヒドとより速く反応することに由来すると結論した。

第四章では、WV 触媒の HAADF-STEM 像から本触媒の結晶構造について明らかにした。既に報告されている斜方晶および三方晶 Mo₃VO_x の構造と比較し、本触媒においても部分的に、斜方晶ユニットおよび三方晶ユニットを持つことが分かった。Mo₃VOX 触媒において構造に含まれる 7 員環構造が極めて高い触媒活性を示す例から、本触媒の高選択性反応においても 7 員環構造などの局所構

造が有効に作用していると思われる。エタン及びトルエンの酸化反応を同一元素系触媒である V_2O_5 及び VO_x/WO_3 と比較し、やはり本触媒が最も優れた選択性を示した。特にトルエンのアンモ酸化反応においては、転化率 91 %において選択率 82 %の高い選択性を有し、工業的に見ても有用であることを見出した。オクタヘドラ構造とペンタゴナルユニットからなる a-b 面構造によるエンブティな 7 員環構造が本触媒の活性サイトとして機能していると結論した。

第五章では、本論文の内容を総括した。本論文では多孔質結晶性 V-W 系複合酸化物の合成に世界で初めて成功するとともに、詳細な構造解析によりその結晶構造・細孔構造・表面原子配置を決定した。触媒研究により、本触媒が、(1)3-ピコリンのアンモ酸化による 3-シアノピリジン合成、(2)トルエンのアンモ酸化によるベンゾニトリル合成、(3)トルエンの選択酸化による安息香酸合成に対して、世界最高レベルの収率で目的物を与えることを見出した。触媒活性・選択性に対する構造因子の影響も明確化した。本成果により、従来、経験的に開発・改良されてきた選択酸化触媒が、合理的な指針に基づいて設計できるようになるはずである。以上の成果を要するに、本論文は V-W 酸化物触媒の原子レベルデザインに関する新知見を示すとともに、本触媒が世界最高レベルの選択酸化性能を示すことを見出すものであり、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。