HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	メタクロレインからメタクリル酸への気相選択酸化を促進する金属酸化物触媒の作用機構と新触媒開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	保田, 修平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13549号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74571
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shuhei_YASUDA_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名　　保田 修平

学 位 論 文 題 名

メタクロレインからメタクリル酸への気相選択酸化を促進する
金属酸化物触媒の作用機構と新触媒開発
(Mechanistic study on and development of novel metal oxide catalyst for gas–phase oxidation of methacrolein to methacrylic acid)

石油から造られる多様な有機化学品が無くては現代社会は成り立たず，ゆえに，貴重な石油資源を無駄なく使う高度な技術の開発は持続可能な社会の発展に不可欠である．有機化合物の選択酸化を促進する高性能な固体触媒を開発することは，その鍵となる．本学位論文では，メタクロレイン（MAL）からメタクリル酸（MAA）への気相選択酸化を促進する固体触媒について，（1）既存触媒 $H_3PMo_{12}O_{40}$上でのMAL選択酸化における反応ガスへの水蒸気の添加効果，ならびに（2）この反応を促進する新規触媒の探索と性能改善を行った．これらを通じて，従来の触媒開発手法である“trial and error”で得られた既存触媒の性能を，大きく凌駕する触媒を開発するための設計指針を得ることを目指した．

第一章では，既往のMAL選択酸化触媒の研究を概説し，本研究を着想するに至った経緯と研究の目的，本学位論文の構成を説明した．

第二章では，$H_3PMo_{12}O_{40}$上でのMAL酸化反応に対する水蒸気の添加効果について，反応速度論を中心とした反応解析によって詳細に調べた．水蒸気の添加によってMAA生成反応の速度は大きく向上し，最適水蒸気分圧下では水蒸気未添加の約5倍に上昇した．反応速度論解析より，水蒸気の添加はアレニウスの式における前指数因子を著しく増大させ，これがMAA生成速度の上昇をもたらした理由であることを示した．MAL酸化反応の過渡応答変化より，水蒸気の作用は時間的に比較的緩慢なプロセスであることがわかった．このことから，水蒸気は作動環境下にある$H_3PMo_{12}O_{40}$に可逆的な構造変化を引き起こし，この構造変化が水蒸気を添加した際の触媒性能の向上に関係していると結論した．

第三章では，水蒸気を添加した条件下での$H_3PMo_{12}O_{40}$の可逆的な構造変化を明らかにするために，触媒作動温度における$H_3PMo_{12}O_{40}$への水蒸気の吸収量を測定した．この条件下では$H_3PMo_{12}O_{40}$は1ユニットあたり3分子のH_2Oを吸収

し，含水した状態で存在していることを明らかにした．$H_3PMo_{12}O_{40}$の含水状態は触媒のMAL吸着特性に大きく影響した．無水$H_3PMo_{12}O_{40}$にはMALが全く吸着しなかったのに対して，含水状態にある$H_3PMo_{12}O_{40}$にはMALが吸着した．このことから，含水状態の$H_3PMo_{12}O_{40}$上に存在する水和したH^+はMALを容易に活性化して1,1-ジオール中間体を生成し，このことが水蒸気存在下においてMAA生成反応に対する前指数因子の大幅な増大をもたらしたと結論した．これらの結果を基に，水蒸気の作用を含んだ形でのMAL選択酸化反応の反応機構を提案した．

第四章では，Jones法によるアルデヒドの量論酸化反応に着目し，MAL選択酸化反応を促進する酸化クロムをベースした新規触媒の探索を行った．完全酸化反応のみを進行させるCr_2O_3/SiO_2をBrønsted酸で修飾すると，MAAが選択的に生成するようになることを見出した．MAA生成活性の発現には，SiO_2上でBrønsted酸とCr_2O_3が近接して存在することが不可欠であり，その界面にMAAを生成する活性サイトが形成されると考えた．Brønsted酸の酸強度はMAA生成活性に大きく影響し，酸強度が強いほどMAA生成活性とMAA選択性が向上した．検討した中で超強酸である$H_3PW_{12}O_{40}$で修飾した$H_3PW_{12}O_{40}$-Cr_2O_3/SiO_2が，最高の触媒性能を示した．Cr_2O_3と$H_3PW_{12}O_{40}$の担持量は，それぞれ38.5 wt %と30 wt %が最適であった．$H_3PW_{12}O_{40}$-Cr_2O_3/SiO_2は反応開始から少なくとも6 hはMAAを定常的に生成し，また，反応は格子酸素がMALを酸化するMars-Van-Krevelen機構で進行した．反応の進行に水蒸気は不要であり，高原子価クロム化合物による液相でのアルデヒド量論酸化とは異なる反応機構で反応が進行することが示唆された．触媒上での強Brønsted酸の作用によってMALのカルボニル炭素の求電子性が高まり，これによってCr_2O_3の格子酸素による攻撃が容易に進行し，その結果，高いMAA生成活性を示したと結論した．

第五章では，本博士論文を総括した．既存のMAL選択酸化触媒であるP–Mo系Keggin型POM触媒は，その発見からすでに半世紀近く経過しており，従来のような“trial and error”による性能改善研究のみでは，触媒性能の大幅な向上は見込めない．本博士論文で得られた既存触媒に対する水蒸気の役割に関する知見および従来の触媒系とは全く異なる新規な酸化クロムをベースとした触媒の発見は，MAL選択酸化反応の学理を深化させることに大きく貢献し，今後のMAL選択酸化触媒を戦略的に開発するための重要な知見を与えると確信している．