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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

環境物質科学専攻　博士（環境科学）　氏名　保田　修平

審査委員　主査　　教　授　　神谷　裕一
副査　　教　授　　八木　一三
副査　　教　授　　野呂　真一郎
副査　　教　授　　松橋　博美
（北海道教育大学函館校　理科教育講座）

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)

貴重な石油資源を無駄なく使うための触媒反応技術の高度化と，それを支える触媒化学の深化は持続可能な社会を構築するために不可欠である．中でも炭素化合物の酸化によって含酸素化合物を選択的に合成するための高性能触媒の開発は重要な研究ターゲットである．本学位論文では，メタクロレインからメタクリル酸への選択酸化反応を促進する触媒反応に関して，（ｉ）既存触媒 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 上でのメタクロレイン選択酸化反応において反応ガスに添加された水蒸気がどのように作用しているのかを明らかにすること，ならびに（ⅱ）従来触媒とは全く異なる元素から構成される新規触媒の探索と触媒性能改善について研究が行われた．

本学位論文申請者は，$H_3PMo_{12}O_{40}$ 上でのメタクロレイン選択酸化反応において反応ガスに水蒸気を添加すると，メタクリル酸の生成速度と選択性が大きく向上することを見出した．この水蒸気添加効果が発現する起源を明らかにするために，反応ガスに水蒸気を添加した場合と添加しなかった場合について反応速度解析を行い，アレニウスの式における前指数因子が水蒸気の添加によって著しく増大し，このことが水蒸気添加効果をもたらした理由であることを示した．また触媒反応の過渡応答変化を調べ，水蒸気添加効果が時間的に比較的ゆっくりとした現象であることを明らかにした．これらのことから，水蒸気は作動環境下にある触媒に可逆的な構造変化を引き起こし，この構造変化が反応ガスに水蒸気を添加した際のメタクリル酸の生成速度と選択性の向上に関係していると結論した．

この $H_3PMo_{12}O_{40}$ の可逆的な構造変化を明らかにするために，本学位論文申請者は触媒作動温度における $H_3PMo_{12}O_{40}$ への水蒸気の吸収量の測定を試み，この条件下では $H_3PMo_{12}O_{40}$ は Keggin ユニット 1 つあたり 3 分子の H_2O を吸収して存在していることを明らかにした．触媒作動温度において $H_3PMo_{12}O_{40}$ が水分子を吸収していることは，そのメタクロレイン吸着特性に大きく影響し，水分子を吸収した $H_3PMo_{12}O_{40}$ にのみメタクロレインが吸着することを実験的に示した．また，このことは量子化学計算によって支持された．これらの実験結果から，反応ガスに水蒸気が添加された場合は，$H_3PMo_{12}O_{40}$ 上の水和した H^+が反応中間体を著しく安定化するために，アレニウスの式における前指数因子を大きく増大させたと結論した．

本学位論文申請者は，Jones 法によるアルデヒドの量論酸化反応に着目し，酸化クロムを構成元素とした新規触媒の探索を行った．その結果，完全酸化反応しか起こさない Cr_2O_3/SiO_2 を Brønsted 酸で修飾すると，メタクリル酸が選択的に生成することを見出した．メタクリル酸生成活性の発現には，修飾剤の Brønsted 酸と Cr_2O_3 が近接していることが不可欠であり，その界面に活性サイトが形成されると推測した．Brønsted 酸の酸強度は触媒性能に大きく影響し，酸強度が強いほど触媒活性とメタクリル酸選択性が向上した．検討した中で最も強い酸である $H_3PW_{12}O_{40}$ 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，この触媒は反応開始から少なくとも 6 時間は定常的に反応を進行させた．添加された Brønsted 酸の作用によってメタクロレイン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 の格子酸素のメタクロレインへの攻撃が容易に進行し，その結果，高い触媒性能を発揮したと結論した．

本学位論文で得られた成果は，メタクロレインからメタクリル酸への選択酸化反応に対して従来触媒の触媒性能を大きく凌駕する高性能触媒を開発するための重要な知見を与えるものであり，石油資源の高度利用による持続可能な社会の発展に対して，大いに貢献するものと期待される．審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。