

学 位 論 文 題 名

天然資源ブタンの高選択的酸化触媒の合成と機能解析

学位論文内容の要旨

天然ガスや石油精製で産出するアルカンは主に燃料として利用されているが、これを化学品の原料として利用することが資源の有効利用の観点から望まれている。選択酸化反応はアルカンを有用な化合物にワンステップで変換できる有望な方法であるが、目的生成物の選択性向上が課題となっている。

現在、工業的に行われているアルカンの選択酸化では、*n*-ブタンから無水マレイン酸を合成するプロセスが唯一稼働しているが、この反応においても収率が未だ十分でなく、その大幅な向上が切望されている。そのための新しい触媒設計と新機能触媒の合成が必須であり、触媒調製に大きなブレークスルーが必要である。この反応には、ピロリン酸ジバナジル触媒($(VO)_2P_2O_7$)が特異的に有効であり、すでに、 $(VO)_2P_2O_7$ の基本面である(100)面が無水マレイン酸生成に選択的であることが示されている。従って、ピロリン酸ジバナジルの基本面をより広く露出することができれば、大きな機能向上が期待できる。本研究ではそのための触媒調製法として、インターカレーションおよびそれに続く層剥離を経る新規な方法を検討した。

$VOPO_4 \cdot 2H_2O$ は V^{5+} を有する層状化合物でありその層間には様々な有機分子が挿入することが知られている。また、この化合物をアルコール還元することにより触媒前駆体である $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ が得られる。そこで、出発物質として $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ を選び、まず還元剤であるアルコールによる層間挿入と層剥離を検討した。 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ のアルコール懸濁液を段階的に加熱していくと、アルコールの種類によって温度は異なるが、ある温度で懸濁液は透明な溶液に変化した。この液および回収固体の解析により、層間にアルコールがインターカレートし、さらに薄層に剥離したことが明らかとなった。

$VOPO_4$ 薄膜を含む均一溶液を還流することによりバナジウムを還元し、 $VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$ を得た。前駆体の形態は用いるアルコールによって大きく異なり、1-ブタノールでは薄膜状、2-ブタノールでは小片状、イソブタノールではバラ状の形態をもつ前駆体を得られた。この中で特に2-ブタノール剥離液を用いて得た小片状の形態を持つ触媒は *n*-ブタン酸化反応に高い選択性を示すことが分かった。

この2-ブタノール剥離液を用いて得た触媒を、従来の触媒、すなわち、 $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ を固体状態のまま直接2-ブタノールで還元する方法で得た触媒と比較した。剥離還元法と直接還元法では得られる前駆体のサイズが異なり、直接還元法ではよく発達した板状であった。さらに調製条件によって前駆体の結晶サイズを自在に制御できることが分かった。この形態の違いは活性化後の触媒の酸化状態に影響を与えた。反応ガス中での活性化により剥離還元法で得た小片状前駆体は $(VO)_2P_2O_7$ に変化し、直接還元法で得た前駆体から得た触媒には $(VO)_2P_2O_7$ 相の他に選択酸化に有害な V^{5+} を有する相(α - $VOPO_4$)が認められ、その量は結晶サイズの増大とともに増加した。これは結晶サイズの増大により、前駆体からピロリン酸ジバナジルへの脱水がより高温で進行するようになり、並列的に進行

する前駆体の酸化が起こりやすいためである。触媒性能を比較したところ、層剥離により触媒の比表面積が増加したために剥離還元触媒の活性は高く、また、剥離触媒は直接還元触媒を上回る選択性を与えることが明らかとなった。さらに、剥離還元触媒は、従来最も有効な触媒とされている有機溶媒法触媒よりも高選択的であり、本研究で開発した調製法が有効であることが実証された。

VOPO₄ 薄膜の還元過程をさらに微細に制御することにより、触媒性能の向上が実現できた。VOPO₄ 薄膜を塩酸ヒドロキシルアミンあるいは次亜リン酸で還元することにより高比表面積を有する触媒が得られ、高い選択性を保ったまま、活性を向上させることができた。

この剥離法の有利な点は均一剥離溶液が得られることで、これを用いてシリカとの複合体を合成することができた。この方法では VPO シートの骨格を保持したままシリカと複合化することができ、従来のバナジウム化合物とリン酸の水溶液を担体に含浸する方法とは異なっている。2-ブタノール剥離液から調製したシリカ複合体では、複合化によい活性成分あたりの反応速度が増加し、選択率もこれまで報告されている担持 VPO 触媒を大きく上回った。

以上、現在の実用触媒では収率は 50%程度にとどまっているが、ここで得た剥離触媒はその収率を大きく上回り、極めて高い性能を発揮することを実証した。剥離膜の還元条件あるいは複合化の条件を検討することにより、さらに高性能な触媒を調製できることが期待される。また、本研究で開発した高選択的触媒は、未だ工業化されていない他のアルカンの選択酸化に適用できる可能性があり、その波及効果は大である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 上 田 渉 (北大大学院工学研究科)

副 査 教 授 松 田 冬 彦

副 査 助 教 授 嶋 津 克 明

学 位 論 文 題 名

天然資源ブタンの高選択的酸化触媒の合成と機能解析

本研究は天然資源であるブタンを有用な化合物に変換するための触媒設計に関する研究である。ピロリン酸ジバナジル($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$)は、*n*-ブタンから無水マレイン酸製造のための基本触媒成分である。しかし、その課題は収率が未だ十分でなく、その大幅な向上が切望されており、そのための新しい触媒設計と新機能触媒の合成が必要である。すでにこの触媒系では反応の結晶面による異方性が知られており V-O-V ペアサイトが存在する $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の(100)面が選択酸化に有効である。本研究では触媒微結晶の形態を制御する触媒調製法として、インターカレーションおよびそれに続く層剥離を経る方法を考案し、実施している。

層状化合物 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 2-ブタノール懸濁液を段階的に加熱する事によって得られる透明な溶液は層間にアルコールがインターカレートし、さらに薄層に剥離したことによることを明らかにしている。 VOPO_4 薄膜を含む均一溶液をさらに還流還元する事によって、触媒前駆体である $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 薄膜を得ている。この前駆体は薄膜小片状のユニークな形態を有しており、現行の工業触媒に比べ高活性、高選択的であることを見出している。

以上、本研究では剥離還元法が新規でかつ有効な触媒調製法であることを示したものである。さらにこの知見を用いることにより、新規な固体触媒の開発を可能にするものと期待できる。審査員一同は、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、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。