

## 学位論文題名

Studies on Structural Property and Catalytic Alkane  
Oxidation Performance of Crystalline  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$   
Complex Metal Oxide Synthesized Hydrothermally

(水熱法により合成した結晶性  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  複合金属酸化物の  
構造的特性とアルカン酸化触媒活性に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

豊富に存在する安価な天然ガス中に含まれるアルカンを部分酸化反応により一段階で有用な含酸素化合物へ転化することは経済的な観点のみならず資源分散化という点からも重要な反応である。しかし、実用化に成功した例はVPO触媒によるブタンからの無水マレイン酸合成だけである。このように工業化が困難であるのはアルカンが安定な化合物であること、また、酸化生成物が容易に $\text{CO}_x$ へ分解することが原因である。最近、プロパン選択酸化によるアクリル酸合成、および、アンモ酸化によるアクリロニトリル合成用触媒に関する研究が盛んに行われ、工業化が可能なレベルに迫ってきている。特に三菱化学が開発した $\text{MoVTeNbO}$ 複合金属酸化物触媒はプロパン酸化反応に対してアクリル酸収率50%という突出した高い触媒性能を示す。また、エタン酸化反応に対しても活性を示し、選択的にエチレンを生成することが報告されている。この $\text{MoVTeNbO}$ 触媒は特異的な構造(斜方晶)をもち、 $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}$ )八面体が酸素原子を介して縮合した5,6,7員環からなるab面を形成し、この面がc軸方向に4Å間隔で層状に連なった構造であることがわかっている。しかし、その触媒機能の本質的な部分についてはまだ解明されていない。その理由としてこの触媒が多元素系であること、単一相の合成が容易でないことが挙げられる。これまでにこの特異構造をもつ $\text{MoV}$ -系複合金属酸化物の合成に必須元素であると考えられていたTeを用いず斜方晶 $\text{MoVO}$ 複合金属酸化物の合成を水熱法によって世界で初めて成功した。また、本論文では新規な斜方晶 $\text{MoVO}$ 複合酸化物の物性およびアルカン酸化性能の検討により、斜方晶 $\text{MoV}$ -系複合酸化物触媒の構成元素の役割、結晶構造特性、およびアルカン酸化活性発現要因を明らかにした。

第1章では、背景として、様々なアルカン酸化反応とアルカン酸化触媒に関する研究の経緯および近況についてまとめるとともに、本研究の目的について明らかにした。

第2章では新規な斜方晶 $\text{MoVO}$ 複合酸化物の水熱合成法について検討した。この複合酸化物の調製において低濃度の前駆体溶液( $\text{Mo/V}$ モル比=4)を用いて、pHが3.1( $\pm 0.1$ )の条件で起きる $\text{Mo}^{6+}$ と $\text{V}^{4+}$ の酸化還元反応が重要であることがわかった。また、この触媒の構

造解析を行い、5員環を1つ含む8個のMoからなるユニットがVO<sub>6</sub>八面体を介して連結し、6,7員環を形成した斜方晶構造であり、6員環内部はVが占有していることを明らかにした。

第3章では結晶性MoVO(斜方晶MoVO)と同組成である結晶性の低いMoVO(アモルファスMoVO)とを比較することで結晶構造の重要性について明らかにした。エタン選択酸化を行った結果、斜方晶MoVOはアモルファスMoVOに比べ高い触媒活性をもち、CO<sub>x</sub>への完全酸化が進行しにくいことから斜方晶構造が優れた触媒性能を発現することを実証した。

第4章では斜方晶MoVOが高い触媒活性を発現する要因について検討した。元素分析、ICP、構造解析の結果からMoVO複合酸化物中の七員環内に存在するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>からNH<sub>3</sub>が脱離し、ブレンステッド酸点が形成されることで触媒活性が発現することを見出した。焼成温度の異なる斜方晶MoVOとアモルファスMoVOについてNH<sub>3</sub>-TPDによる酸量の測定およびエタン酸化反応を行った結果、酸量とエタン酸化活性には相関関係があり、ブレンステッド酸点がアルカンの活性化に関与していることを明らかにした。また、還元状態のMo<sup>5+</sup>あるいはV<sup>4+</sup>が存在することで高い触媒性能を示すことが拡散反射UV-visスペクトルにより確認された。更に7員環細孔内のブレンステッド酸点はゼオライトのようなイオン交換能を有することを見出した。

第5章では斜方晶MoVOのエタンから酢酸への選択酸化性能について検討した。400℃での窒素焼成した触媒が優れた触媒性能を示し、常圧での酢酸一段階合成において世界最高収率(20.4%)を達成した。また、エタン酸化反応において導入した水の役割を調べた結果、エタンの転化率にほとんど影響はなく、エチレンから酢酸への反応を促進することが明らかになった。このことは水の導入の有無にかかわらずエタン酸化の活性化エネルギーがほぼ同じであることから証明された。

第6章では水熱法により合成した同一の斜方晶構造をもつMoVO, MoVTeO, MoVTeNbOの三種類の触媒を比較することでプロパン選択酸化反応に対する構成元素の役割の解明を試みた。プロパン転化率はすべての触媒においてほぼ同じであることから初期反応であるプロパンからプロピレンへの酸化的脱水素反応はMo, Vが担っており、Teを含む系ではアクリル酸選択率が高いことから6員環内のTeがプロピレンからアクロレインへのアリル酸化を促進することがわかった。またNbも含む系では更にアクリル酸選択率が増加した。アクリル酸分解反応によりNbの役割がアクリル酸分解の抑制であることが明らかになった。また、アクロレインからアクリル酸への酸化反応に関してはMoVO触媒でも十分に進行することがわかった。このようにプロパン酸化反応に対して、斜方晶MoVTeNbO触媒は各構成元素がそれぞれ重要な役割をもち、なおかつそれらの元素が適当な位置に配置された構造をとることで効率的にプロパンからアクリル酸への酸化反応が進行する多元機能触媒として作用していることを明らかにした。

第7章では総括として本研究の成果をまとめた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 上 田 渉  
副 査 教 授 吉 川 信 一  
副 査 教 授 金 野 英 隆  
副 査 教 授 増 田 隆 夫

学 位 論 文 題 名

## Studies on Structural Property and Catalytic Alkane Oxidation Performance of Crystalline $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$ Complex Metal Oxide Synthesized Hydrothermally

(水熱法により合成した結晶性  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  複合金属酸化物の  
構造的特性とアルカン酸化触媒活性に関する研究)

豊富で安価な天然ガスに含まれるアルカンを選択酸化反応により有用な化合物へ転化することは、経済的な観点のみならず資源高度利用の点からも重要である。しかし、アルカンが極めて安定な化合物であること、また酸化生成物が酸化条件で容易に  $\text{CO}_x$  へ分解すること、またこれにかかわる触媒機能が多く必要など、アルカンの選択的酸化は難度の高い反応とされている。本論文は、プロパン選択酸化によるアクリル酸合成に特異的な触媒性能を示す  $\text{MoVTenbO}$  触媒に焦点を当て、その基本として  $\text{Mo}$  と  $\text{V}$  から成る構造体の新規合成を水熱法で進め、その構造特性、触媒機能の解析を元に  $\text{Mo-V-O}$  系複合酸化物触媒におけるアルカン酸化機能発現の要因を解明し、アルカン選択酸化達成のための指針を提案することを目的にしている。

第1章では、様々なアルカン酸化反応とアルカン酸化触媒に関する最近の研究をまとめるとともに、本研究の目的を明らかにしている。

第2章では、新規な斜方晶  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  複合酸化物を水熱法で初めて合成に成功したとし、その合成に関わる諸条件について検討した結果をまとめている。この複合酸化物の構造形成には、低濃度の前駆体溶液下、特定 pH 条件で起きる  $\text{Mo}^{6+}$  と  $\text{V}^{4+}$  の酸化還元反応が重要であるとしている。構造解析を行い、 $\text{MoO}_6$  八面体が酸素原子を介して縮合した5員環ユニットが  $\text{VO}_6$  八面体を介して連結し、6, 7員環を形成し、これら5, 6, 7員環からなる面が  $c$  軸方向に4Å間隔で層状に連なった斜方晶構造(棒状結晶)であり、6員環中心は  $\text{V}$  が一部占有していることを明らかにしている。

第3章では、結晶性  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  と同組成で同様の棒状結晶形態となる  $c$  軸方向にの

み結晶性の  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  を新たに合成し、両者の酸化触媒性能を比較することで ab 面の結晶構造形成の重要性について検討している。エタン選択酸化に対して結晶性  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  は部分非晶の  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  に比べ高い触媒活性をもち、 $\text{CO}_x$  への完全酸化が進行しにくいとの結果を得、斜方晶構造で元素が規則配列された ab 面が優れた触媒性能を示すと結論し、構造化に伴う酸化能発現を考察している。

第4章では、斜方晶  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  が高い触媒活性を発現する要因についてさらに検討している。未焼成の  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  中の七員環チャンネル内には  $\text{NH}_4^+$  が構造イオンとして存在し、窒素下加熱によりアンモニアに分解、脱離し、ブレンステッド酸サイトが形成され、このものは水溶液中の  $\text{NH}_4^+$  と交換し、チャンネル内全体に取り込むことを見出している。このイオン交換サイトは触媒反応条件下で固体酸性質を示すことを  $\text{NH}_3$ -TPD による酸量の測定で明らかにし、加えて各種斜方晶  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  触媒の酸量とエタン酸化反応結果を対比して両者に相関関係があることを確認し、ブレンステッド酸点がアルカンの活性化に関与すると結論している。また、触媒は  $\text{Mo}^{5+}$  および  $\text{V}^{4+}$  が存在すると高い触媒性能を示すことを拡散反射 UV-vis スペクトルにより確認し、酸素活性化の面からも  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  触媒の機能を考察している。

第5章では、斜方晶  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  触媒上でのエタンから酢酸への酸化反応を検討している。シュウ酸処理して得た高結晶性の  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  触媒は極めて優れた触媒性能を示すことを見出し、常圧での酢酸一段階合成にこれまで最高の収率 20% を達成したとしている。また、反応系に導入した水はエタン転化率に影響しない一方、エチレンから酢酸への反応を促進することを明らかにしている。速度論的検討をもとに水的作用を考察し、酢酸が表面エトキサイド中間体を経て生成する機構を提案している。

第6章では、同じ構造の  $\text{MoVO}$ ,  $\text{MoVTeO}$ ,  $\text{MoVTeNbO}$  触媒でプロパン選択酸化反応を比較し、構成元素の役割を調べている。すべての触媒がほぼ同じ活性を示したこと、また反応初期ではプロピレンへの酸化的脱水素反応がいずれの触媒でも選択性良く進行することから、反応の律速であるプロパン活性化を  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$  が担い、 $\text{Te}$  を含む系ではアクリル酸選択率が高いことから 6 員環内の  $\text{Te}$  がプロピレンのアリル酸化を促進し、 $\text{Nb}$  を含む系では更にアクリル酸選択率が増加したことから  $\text{Nb}$  がアクリル酸の分解を抑制する役割を担うと結論している。また、アクロレインからアクリル酸への酸化反応に対して  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  触媒が工業触媒を凌駕する性能を示すことも見出している。このように  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  の触媒性能の検討を通して、 $\text{MoVTeNbO}$  触媒の各構成元素が効率的に酸化反応を促進する多元機能触媒作用機構を導出している。

第7章では、本研究で得られた結果を総括している。

これを要するに、著者は水熱合成法を駆使し、新規な結晶性  $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$  複合酸化物触媒の調製に成功するとともに、このものの構造に起因する特性と触媒性能からアルカン選択酸化反応の触媒構造依存性や反応機構を基にした構成元素の役割を明確にし、アルカン選択酸化用複合酸化物触媒の設計指針を与えたものであり、工学上、工業上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あるものと認める。