学位論文題名

Structural Study on Mo–V–O–Based Metal Oxide Catalysts Active for Propane Ammoxidation

(プロパンアンモ酸化反応用Mo–V–O系複合酸化物触媒の構造的な研究)

学位論文内容の要旨

製造プロセスの簡略化およびコスト削減といった理由から、豊富で安価な天然ガス中のアルカンを原料とした含酸素化合物の製造プロセスが求められているが、実用化に至った例は、VPO 触媒を用いたブタン酸化法無水マレイン酸合成プロセスのみとなっている。このプロセスに追随するのは Mo–V–Te–Nb–O 触媒を用いたプロパンアンモ酸化法アクリロニトリル (AN) 合成プロセスである。この触媒の開発以来、多くの研究がその性能に注目し、更なる性能の向上を目指している。しかし、その触媒作用がどのようにして発現するのかなど、本質的な疑問に迫った系統的な研究例は少ない。

以上のような背景を鑑み、本研究では水熱合成法による単一相 Mo–V–O 系複合酸化物触媒の調製を図るとともに、構成元素の役割、触媒の精密構造に関する研究から、Mo–V–O 系複合酸化物触媒のプロパンアンモ酸化反応における構造的な活性発現要因を明らかにすることを目的とした。

第1章「General Introduction」では、これまでのプロパンアンモ酸化反応プロセスにおける現状を俯瞰し、この研究分野における Mo–V–O 系複合酸化物触媒の重要性を位置づけるとともに、本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章「Comparison of the Catalytic Performance of Single Orthorhombic Phase Mo–V–O–Based Metal Oxide Catalysts in Propane Ammoxidation」では、同一の斜方晶構造をもち、異なる構成元素からなる5つの触媒 (Mo–V–O、Mo–V–Te–O、Mo–V–Te–Nb–O、Mo–V–Sb–O、Mo–V–Sb–Nb–O) を用いてプロパンアンモ酸化反応を行い、これらの触媒性能、速度論的分析結果の比較から、本反応における構成元素の役割を明らかにした。5つの触媒全てが同等のプロパン酸化能を示したことから、これらの触媒に共通する構成元素である Mo と V が律速段階であるプロパンからプロピレンへの酸化脱水素にかかわっており、第3成分である Te あるいは Sb は、プロパンから形成するプロピレンのアンモ酸化反応を促進していることを明らかにした。また、Te 系触媒では Nb の導入によって、形成する AN の過酸化が抑制されることを明らかにした。Sb 系触媒ではこのような効果は現れなかった。Mo–V–Sb–Nb–O 触媒では、Nb の導入によって Mo が一部置換されるのに対して、Mo–V–Te–Nb–O 触媒では、V が一部置換されていることが示唆され、還元されやすい V が構造的に希釈されるため AN 過酸化の機会が減少し、高い AN 収率が得られると推測した。

第3章「Crystal Structure–Catalytic Activity Relationship of the Single Orthorhombic Phase Mo–V–O–Based Metal Oxides」では、5つの複合酸化物の XRD パターンの Rietveld 解析によって結晶構造の精密化を行うとともに、第2章で述べた構成元素の役割に基づいて、プロパンアンモ酸化反応における構造的な活性発現要因について検討した。MoO₇ 五角両錘と MoO₆ からなる5員環状構造ユニット (PCs) 同士が VO₆ で連結している特異的縮合形態が5つの触媒に共通して見ら

れた。構成元素として Mo と V を含む $(\text{Mo},\text{V})_5\text{O}_{14}$ 触媒は本反応にほとんど活性を示さないことから、斜方晶構造で見られた特異的縮合形態がプロパン活性化の基点と考えた。PCs を連結する VO_6 は配位歪みが著しいことから、歪曲八面体構造と四角錐構造の中間状態にあると考えられる。このような配位状態は、 MoO_6 と頂点共有で隣り合っている場合、Mo への電荷移動を介して V^{4+} と V^{5+} 間の変化が容易になると考えられる。この過程で酸素が活性化され、プロパンからプロピレンへの酸化脱水素が開始されると推定した。形成したプロピレンは近接する 6 員環状トンネル内の第 3 元素 (Te あるいは Sb) によって AN へと転換される。プロピレンが脱離あるいは過酸化されることなく、AN へと効率よく転換されるためには、これらの触媒機能を備えた構成元素が近接する位置に存在することが重要であると考えた。

第 4 章「**Formation Mechanism of the Single Orthorhombic Phase Mo-V-O and Mo-V-Sb-O Oxides**」では、斜方晶構造 Mo-V-O 系複合酸化物の形成機構について調べた。Mo-V-Sb(-Nb)-O 触媒は、Te の飛散が課題である Mo-V-Te-Nb-O 触媒の代替として注目されている。しかし、Sb を含む触媒は擬六方晶構造の形成が著しく、単一斜方晶触媒の調製が困難であった。本研究では、擬六方晶構造の前駆体が水熱合成前の原料溶液の段階ですでに形成、沈殿することを明らかにし、原料溶液のろ別を適用した簡便な調製法を新たに提案した。また、Mo-V 混合溶液のラマンスペクトルと 5 員環状構造ユニットを構造内にもつ結晶性化合物のスペクトルとの比較から、5 員環状構造ユニットが原料混合溶液の段階ですでに形成していることを明らかにした。この構造ユニットが温和な水熱条件下で安定に存在し、 VO_6 を介して縮合することで斜方晶構造が形成すると考えた。

第 5 章「**Crystal Structure of the Trigonal Phase Mo-V-O Oxide Catalyst and its Catalytic Performance in Propane Ammoxidation**」では、触媒構造の制御を視野に入れ、構造ユニットの縮合環境を変えて触媒調製を試みた。その結果、斜方晶構造と同様の構造ユニットをもちながら、ユニットの縮合する結晶学的方向性が異なる新規構造触媒 (三方晶構造 Mo-V-O 触媒) を見出した。斜方晶構造では、PCs を中心とした VO_6 の連結が、2 つの結晶学的等価サイトによって 3 方向に向いているのに対して、三方晶構造では、2 つの等価サイトによって 4 方向に向いている。熱的安定性においては三方晶構造より斜方晶構造の方が高いが、本反応に対する活性は同程度であることを明らかにした。以上の結果からも両構造に共通する特異的縮合形態、つまり、PCs 同士が VO_6 によって連結している縮合形態がプロパン活性化の基点であることが支持された。加えて、構造ユニットの縮合環境を変えることで触媒構造を制御できる可能性を示した。

第 6 章「**Summary**」では、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 上 田 渉
副 査 教 授 荒 井 正 彦
副 査 教 授 増 田 隆 夫
副 査 教 授 林 潤一郎
副 査 助 教 授 竹 口 竜 弥

学 位 論 文 題 名

Structural Study on Mo-V-O-Based Metal Oxide Catalysts Active for Propane Ammoxidation

(プロパンアンモ酸化反応用Mo-V-O系複合酸化物触媒の構造的な研究)

アルカンを原料とした含酸素(窒素)化合物の触媒酸化的製造プロセスが強く求められているが、実用化に至った例はVPO触媒を用いた気相ブタン酸化法無水マレイン酸合成プロセスだけである。このプロセスに追従するものはMo-V-Te-Nb-O触媒を用いたプロパンアンモ酸化法アクリロニトリル(AN)合成プロセスである。

本論文は、水熱合成法による単一相新規Mo-V-O系複合酸化物触媒の調製を図るとともに、構造形成機構、構成元素の役割、触媒の精密構造に関する研究を進め、Mo-V-Te(Sb)-Nb-O系複合酸化物触媒のプロパンアンモ酸化反応に対する活性発現要因を明らかにすることを目的としている。

第1章「General Introduction」では、これまでのプロパンアンモ酸化反応プロセスにおける現状を俯瞰し、この研究分野におけるMo-V-O系複合酸化物触媒の重要性を位置づけるとともに、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章「Comparison of the Catalytic Performance of Single Orthorhombic Phase Mo-V-O-Based Metal Oxide Catalysts in Propane Ammoxidation」では、同一の斜方晶構造をもち、異なる構成元素からなる5つの触媒(Mo-V-O、Mo-V-Te-O、Mo-V-Te-Nb-O、Mo-V-Sb-O、Mo-V-Sb-Nb-O)を用いてプロパンアンモ酸化反応を行い、これらの触媒性能、速度論的分析結果の比較から、本反応における構成元素の役割を明らかにしている。5つの触媒全てが同等のプロパン酸化能を示したことから、これらの触媒に共通する構成元素であるMoとVが律速段階であるプロパンからプロピレンへの酸化脱水素に関わり、第3成分であるTeあるいはSbは、プロピレンのアンモ酸化反応を促進していることを明らかにしている。また、Te系触媒ではNbの導入によって、形成するANの過酸化が抑制されることを見出し、Nbの導入によってMo-V-Sb-Nb-O触媒ではMoの一部が置換されるのに対して、Mo-V-Te-Nb-O触媒では、Vが一部置換され、還元されやすいVが構造的に希釈されるためAN過酸化の機会が減少し、高いAN収率が得られると推測している。

第3章「Crystal Structure-Catalytic Activity Relationship of the Single Orthorhombic Phase Mo-V-O-Based Metal Oxides」では、5つの複合酸化物のXRDパターンのRietveld解析によって結晶構造の精密化を行うとともに、第2章で述べた構成元素の役割に基づいて、プロパンアンモ酸化

反応における構造的活性発現要因を検討している。 MoO_7 五角両錘と MoO_6 からなる5員環状構造ユニット(PCs)同士が VO_6 で連結している特異的縮合形態が5つの触媒に共通し、この特異的縮合形態がプロパン活性化の基点であると結論している。PCsを連結する VO_6 は配位歪みが著しいことから、歪曲八面体構造と四角錘構造の中間状態にあると考えられ、 Mo への電荷移動を介して V^{4+} と V^{5+} 間の変化が容易になるとしている。この過程で酸素分子が活性化され、プロパンからプロピレンへの酸化脱水素を開始するとし、生成したプロピレンは近接する6員環状トンネル内の第3元素(Te あるいは Sb)によってANへと転換される機構を提唱し、プロピレンが脱離あるいは過酸化されることなく、ANへと効率よく転換されるためには、これらの触媒機能を備えた構成元素が近接する位置に存在することが重要であると結論している。

第4章「Formation Mechanism of the Single Orthorhombic Phase $Mo-V-O$ and $Mo-V-Sb-O$ Oxides」では、斜方晶構造 $Mo-V-O$ 系複合酸化物の形成機構について調べている。 $Mo-V-Sb(-Nb)-O$ 触媒の調製では、擬六方晶構造の前駆体が水熱合成前の原料溶液の段階ですでに形成、沈殿することを明らかにし、原料溶液のろ別を適用した簡便な調製法を新たに提案している。また、 $Mo-V$ 混合溶液のラマンスペクトルと5員環状構造ユニットを構造内にもつ結晶性化合物のスペクトルとの比較から、5員環状構造ユニットが原料混合溶液の段階ですでに形成していることを明らかにしている。この構造ユニットが温和な水熱条件下で安定に存在し、 VO_6 を介して縮合することで斜方晶構造が形成すると考察している。

第5章「Crystal Structure of the Trigonal Phase $Mo-V-O$ Oxide Catalyst and its Catalytic Performance in Propane Ammoxidation」では、構造ユニットの縮合環境を変えて触媒調製を試み、斜方晶構造と同様の構造ユニットをもちながら、ユニットの縮合する結晶学的方向性が異なる新規構造触媒(三方晶構造 $Mo-V-O$ 触媒)を見出している。斜方晶構造では、PCsを中心とした VO_6 の連結が、2つの結晶学的等価サイトによって3方向に向いているのに対して、三方晶構造では、2つの等価サイトによって4方向に向いていること、熱的安定性においては三方晶構造より斜方晶構造の方が高いが、触媒反応に対する活性は同程度であることを明らかにした。以上の結果からも両構造に共通するPCs同士が VO_6 によって連結している縮合形態がプロパン活性化の基点であることが支持されたとしている。

第6章「Summary」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 $Mo-V-O$ 系複合酸化物触媒を調製し、構造解析に成功するとともに、このものの構造形成機構を解明し、また構造に起因する特性と触媒性能からプロパンアンモ選択酸化反応の触媒構造依存性や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。