

学位論文題名

シリカ担体上に高分散したヘテロポリ化合物の構造と
触媒特性

学位論文内容の要旨

シリカ、チタニアなどの高表面積な酸化物にヘテロポリ酸を高分散に担持した担持ヘテロポリ酸は、種々の酸触媒反応に高い触媒活性を示すことが報告されている。しかし従来の研究では、担持は単にヘテロポリ酸を高分散化することのみに寄与していると考えられており、担持によって発現するヘテロポリ酸の構造変化や化学的性質の変化についての詳細な検討はこれまでなされていない。また酸化反応に対しては、活性の大幅な向上が期待されるにも関わらず、比較的高温で行われるカルボン酸を生成する気相酸化反応への担持ヘテロポリ酸の適用例は極めて少なかった。

本博士論文では、気相酸化反応および酸触媒反応に活性を示す2種類のヘテロポリ酸（それぞれ $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ および $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ）について、それらを代表的な担体である SiO_2 上に分散させた際に生じるヘテロポリ酸の構造変化、化学的性質の変化ならびに触媒性能の変化を系統的に調べ、触媒特性と触媒の物理化学的性質との関連性を明らかにした。また、酸化反応、酸触媒反応に高い触媒性能を発揮する担持ヘテロポリ酸触媒を合理的に設計するための指針を得た。特に酸化反応のメタクロレイン選択酸化反応に対しては、高活性かつ高選択性を示す触媒を合理的に開発することに成功した。

第二章では、 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{SiO}_2$ 触媒上でのメタクロレイン選択酸化反応における担持量依存性を調べるとともに、反応前後の触媒構造と触媒性能との関係を調べた。

$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{SiO}_2$ は、未担持の $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ と比べて高い活性を示し、担持量50 wt%の触媒は未担持 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の5倍もの活性を与えた。一方で、 SiO_2 への $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の担持によってメタクリル酸選択率は大幅に低下し、逆に CO_x および酢酸への選択率は増加した。速度論解析により、 CO_x および酢酸はメタクロレインからの併発反応およびメタクリル酸の逐次反応によって生成していることが分かった。未担持 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 触媒と比べて $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{SiO}_2$ 触媒は、併発反応および逐次反応の両反応による CO_x および酢酸の生成が顕著に促進されており、これによりメタクリル酸選択率が低下した。

ベンゾニトリル昇温脱離法（BN-TPD）を使って $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の分散度を評価したところ、担持による触媒活性の向上は、 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の SiO_2 上への高分散化によるものであることを定量的に明らかにした。一方、粉末X線回折およびラマン分光より反応後の担持触媒上には未担持 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 触媒には見られなかった MoO_3 が生成していることを突き止めた。 MoO_3 の触媒反応特性から、担持触媒におけるメタクリル酸選択率の低下は、 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の分解で生成した MoO_3 によるものであることを明らかにした。 SiO_2 上では、 SiO_2 表面のシラノール基と $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ とが相互作用することによって $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の構造が歪み、それにより熱安定性が低

下したと考えた。

第三章では、 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の熱安定性の向上による担持触媒の高性能化を目指して、種々の方法で担持型ヘテロポリ酸 ($\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$) アンモニウム塩触媒を調製し、メタクロレイン酸化反応の触媒性能を評価した。また反応前後での触媒構造およびその形成機構を調べ、触媒構造と触媒特性との関係を明らかにした。

メタクロレイン酸化反応に対して、未担持 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 触媒はメタクリル酸選択率91%を示した。この値は、アンモニウム置換していない $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 触媒の選択率75%よりも高かった。しかし、予め調製した $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の水懸濁液を用いて SiO_2 に含浸担持した触媒は、メタクリル酸選択率71%と低い値しか示さなかった。 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の水懸濁液中には、凝集した $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 粒子と水に溶解した $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ が混在していた。そのため、この懸濁液を使って含浸担持すると、 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 粒子だけでなく SiO_2 上に高分散した $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ も形成されてしまい、第二章で明らかにしたように SiO_2 上に高分散した $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ が MoO_3 へと分解するため、メタクリル酸選択率の低下を招いた。 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}/\text{SiO}_2$ を NH_3 ガス中で加熱処理して調製した触媒においても同様に、低いメタクリル酸選択率しか示さなかった。

この問題を解決するために、高温の NH_3 ガス中で SiO_2 を加熱処理して SiO_2 表面をアミノ化した担体を用い、 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ のアセトン溶液を含浸担持して触媒を調製した。この触媒は、メタクロレイン酸化反応に高い活性と高いメタクリル酸選択率を示す有効な触媒であることを見出した。この触媒においては、 SiO_2 表面で $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 微結晶が高分散に担持されており、担体上には高分散した $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ は形成されていなかった。また $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ 微結晶上には適量の酸型 $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ が担持された構造をとっていると推測された。このような構造を持つことによりヘテロポリ酸の熱分解が抑制され、高いメタクリル酸選択性を発揮したと結論した。

第四章では、担持量を系統的に変化させた SiO_2 担持 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の構造と酸性質を調べた。また*n*-ブタン骨格異性化反応および1-ブテン二重結合異性化反応を行い、触媒活性の担持量依存性を酸性質変化と関連付けて議論した。

SiO_2 に担持された $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は、低担持量 (5 wt%) から高担持量 (70 wt%) に渡って SiO_2 上に高分散に存在し、かつそのKeggin構造は保持されていた。ただし、 SiO_2 と接した $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は、そのKeggin構造が歪められていた。 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ の最外表面には中強度酸点と強酸点の2種類の酸点が存在し、いずれもブレンステッド酸点であった。また、 SiO_2 と接して構造が歪められた $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ も、ブレンステッド酸点のみを有していた。最外表面に存在する強酸点は、構造が歪められた $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 上に存在する $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ であると推定した。*n*-ブタン骨格異性化反応および1-ブテン二重結合異性化反応の活性は担持量に大きく依存し、最高活性はそれぞれ50 wt% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ および30 wt% $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ が与えた。*n*-ブタン骨格異性化反応の活性は、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ 最外表面の強酸点酸量と極めて良好な相関性を示した。一方、1-ブテン二重結合異性化反応は中強度酸点上でも進行し、また触媒表面の親油性も酸触媒活性の支配因子であった。

以上、メタクロレイン酸化反応 (気相酸化反応) においては、 SiO_2 表面での $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の熱分解が促進されることにより触媒性能が低下することを明らかにした。さらに、この知見をもとに、メタクロレイン選択酸化反応に優れた触媒性能を発揮する、新規な担持ヘテロポリ酸アンモニウム塩触媒の調製法を開発した。この調製法は、気相酸化反応に対して担持ヘテロポリ酸触媒を適用できる可能性を大きく広げた。また酸触媒反応においては、反応に適するようにヘテロポリ酸の分散性を制御する重要性を示した。これらで得られた知見は、目的とする酸触媒反応、酸化触媒反応に有効な SiO_2 担持ヘテロポリ酸触媒を合理的に設計するための重要な指針を与えると結論する。

学位論文審査の要旨

主 査 准教授 神 谷 裕 一
副 査 教 授 太 田 信 廣
副 査 教 授 嶋 津 克 明
副 査 教 授 小 西 克 明

学 位 論 文 題 名

シリカ担体上に高分散したヘテロポリ化合物の構造と 触媒特性

シリカなどの高表面積な酸化物上にヘテロポリ酸を高分散に担持した担持ヘテロポリ酸触媒において、担持によって引き起こされるヘテロポリ酸の物理化学的な性質の変化や触媒特性の変化を系統的に調べられた研究はこれまでほとんど行われていなかった。特に、酸化反応を促進する担持ヘテロポリ酸触媒の研究報告は皆無であった。

本博士論文では、気相酸化反応および酸触媒反応に活性を示す2種類のヘテロポリ酸（それぞれ $H_4PMo_{11}VO_{40}$ および $H_4SiW_{12}O_{40}$ ）について、それらを SiO_2 上に分散させた際に生じるヘテロポリ酸の構造変化、化学的性質の変化ならびに触媒性能の変化を系統的に調べ、触媒特性と触媒の物理化学的性質との関連性が明らかにされた。また、一連の研究を通じて得られた結果に基づき、メタクロレイン酸化反応に高い触媒性能を発揮する担持ヘテロポリ酸触媒が開発された。

$H_4PMo_{11}VO_{40}/SiO_2$ 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未担持 $H_4PMo_{11}VO_{40}$ と比べて極めて高い活性を示したが、メタクリル酸選択率は大幅に低下した。 SiO_2 上では SiO_2 表面と $H_4PMo_{11}VO_{40}$ との相互作用によって、 $H_4PMo_{11}VO_{40}$ は MoO_3 へと熱分解され、これがメタクリル酸選択率低下を招く原因である事が分かった。

担体上での $H_4PMo_{11}VO_{40}$ の熱安定性向上を目指し、表面をアミノ化した SiO_2 を担体とし、アセトン溶液を用いて $H_4PMo_{11}VO_{40}$ を含浸担持した触媒を調製した。この担体上では $H_4PMo_{11}VO_{40}$ の熱安定性が向上し MoO_3 への熱分解は起きなかった。これにより、メタクロレイン酸化反応に高い活性と高いメタクリル酸選択率を示すことを見出した。

酸触媒反応に関しては、担持量を系統的に変化させた $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ の構造と酸性質を調べた。 SiO_2 上に高分散に担持された $H_4SiW_{12}O_{40}$ は Keggin 構造を保っていたもののそのケギン構造は歪んでいた。 $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ の最外表面には中強度酸点と強酸点の2種類のブレンステッド酸点が存在することを、ベンゾニトリル昇温脱離法、吸着ベンゾニトリ

ル赤外スペクトルおよびモデル触媒反応 (*n*-ブタン骨格異性化反応、1-ブテン二重結合異性化反応) を使い明らかにした。強酸点は、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ を SiO_2 に担持する事によって形成される特異な酸点であることを突き止めた。本研究で得られた知見は、目的とする酸触媒反応および酸化触媒反応に有効な SiO_2 担持ヘテロポリ酸触媒を合理的に設計するための重要な指針を与えることが期待される。

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十分な資格を有するものと判定した。