


学位論文の要旨

ふりがな 氏名	ひかずだに すすむ 日数谷 進 
学位論文題目	炭化水素の選択酸化のための新規反応系の開発と触媒機能に関する研究

本論文は炭化水素の選択酸化を達成するために、気相酸素を存在させない反応条件下で触媒の格子酸素と飽和炭化水素を反応させて、不飽和炭化水素を選択的に合成する触媒の開発と酸化活性に著しく高い貴金属触媒の酸化活性を制御するため、非常に低濃度に分散担持させた新しい触媒系の構築を試み、次のような成果をあげた。

第1章では現行のプロセス等についてまとめた。第2-4章では複合酸化物触媒のアルカンとの酸化活性について調べ、Cu系触媒の活性が高く、非選択的酸化が進行しやすいこと、一方V系複合酸化物触媒は部分酸化の活性、選択性が高いことを明らかにした。中でもV-Mg系の複合酸化物の活性、選択性が高く、活性は $MgV_2O_6 > Mg_2V_2O_7 > Mg_3V_2O_8$ で、これが酸化物表面の酸素の吸着活性点の数と固体内部の酸素イオンの拡散速度が大きいことに起因することを明らかにした。触媒の酸量とイソブタンの消費速度の間には直線的な相関が見られ、触媒のヒドリド引き抜きが律速であることを推定できた。

第5章では酸化活性の高いCu-V系のイソブタンの非アエロビク酸化反応の活性は $CuV_2O_6 > Cu_2V_2O_7 > Cu_3V_2O_8$, $Cu_5V_2O_{10}$ であり、いずれの触媒も還元率の変化に対するオレフィンの選択率が最大で80%程度であり、Cu系複合酸化物は金属にまで還元されやすいこと、パラフィン酸化はCuの還元から開始することなどを明らかにした。

第6章では緻密膜の合成のための要素研究を行い、熔融法で調製した $Mg_2V_2O_7$ のイソブタンの非アエロビク酸化活性は蒸発乾固法で調製した触媒の活性に近く膜型反応器に適していること、熔融法触媒は結晶構造が均一で、酸素イオンの移動度が上昇し、表面積が小さいにもかかわらず高活性を示すことなどを明らかにした。

第7章では、近年金触媒では酸素と水素から過酸化水素が合成できることが知られたので、中間体としての金属過酸化物の格子酸素のアルカンより反応性の高いプロピレンとの反応性について検討し以下の結果を得た。 SrO_2 とプロピレンの反応では、特に SrO_2 とプロピレンが相互作用して反応が進行することはないこと、 Li_2O_2 では $340^\circ C$ で1,5ヘキサジエンと酸化プロピレンが少量生成し、 $400^\circ C$ ではこれに加えて、わずかにベンゼンの生成が認められ、過酸化リチウムは炭化水素とは反応性が低いこと、 BaO_2 では $600^\circ C$ で1,5ヘキサジエンとベンゼンが生成し、めずらしい含酸素化合物も生成したが、生成速度が非常に低く、選択酸化の実用的触媒としては不適であることを明らかにした。

第8章ではプロピレンを非常に重要な生成物酸化プロピレンに穏やかな反応条件で合成する新しい酸化反応系の開発を行った。貴金属は非常に酸化活性が高く、特にPtやPdでは非選択的に完全酸化反応が進行することが知られている。この貴金属の強い活性を制御するため、チタニア上にPdを単原子状に高分散担持し、これに水素、酸素、プロピレンを通じると、室温で酸化プロピレン(PO)が最大収率3%で生成することを見出した。担体の飽和自己吸着量を測定し、担持量をそれ以下にすること、ポルフィリンの中心にPdを配位させた錯体を担体上に少量吸着担持させて調製した触媒でのみPOが生成すること、Pdの担持量が自己吸着量を超えるとPOではなくアセトンが生成することから、PO生成にはPdが単原子状で担持されていることが必須であることを明らかにした。担体はチタニアだけが有効で、チタニアはアナターゼとルチルの混合物であるAerosil-P25のみが有効でBrookite構造はPO生成に有効ではないことも明らかにした。貴金属種はPdのみが有効であること、還元されたPdが活性点であること、解離吸着した水素原子と分子状酸素から生成した中間体が吸着プロピレンと反応してPOが生成する反応機構を推定した。またこれまで単原子状の貴金属上には水素は吸着できないとされていたが、単原子状に高分散担持されたPd/TiO₂上で水素同位体の交換反応について調べたところ、自己吸着量の1/10程度の低濃度に担持された場合でも交換反応が進行すること、単原子状のPd金属上とTiO₂の酸素イオン上に水素が解離吸着するモデルの安定化エネルギーの計算を行ったところ、解離吸着が可能であることを示した。これによって、単原子状に担持された貴金属触媒上に水素が解離吸着するという新事実を見出した。

学位論文審査結果の要旨

氏 名	日数谷 進
論 文 題 目	炭化水素の選択酸化のための新規反応系の開発と触媒機能に関する研究
主 査	永岡 勝俊
論文審査委員	豊田 昌宏
論文審査委員	秋鹿 研一
論文審査委員	瀧田 祐作
論文審査委員	西口 宏泰
審査結果の要旨 (1000 字以内)	
<p>本論文は炭化水素の選択酸化を達成するために、気相酸素を存在させない反応条件下で触媒の格子酸素と飽和炭化水素を反応させて、不飽和炭化水素を選択的に合成する触媒の開発と不飽和炭化水素の二重結合に直接酸素を導入する触媒の開発を試みたものである。</p> <p>まず二元系の複合酸化物触媒の飽和炭化水素であるイソブタンの反応性について調べた結果、Cu を含む二元系の複合酸化物触媒は反応活性は高かったが、非選択的な酸化が進行しやすいこと、V を含む二元系複合酸化物触媒は活性がやや高く、部分酸化の選択性が高いこと、そのほかの Nb、Ta、Mo、W 系の複合酸化物は活性が低く、選択酸化触媒として適さないことなどを明らかにした。</p> <p>調べた触媒の中では V-Mg 系の複合酸化物の活性、選択性が高く、非アエロビック酸化反応の活性序列は $MgV_2O_6 > Mg_2V_2O_7 > Mg_3V_2O_8$ であり、酸化物表面の酸素の吸着活性点の数と固体内部の酸素イオンの拡散速度が大きいことに起因することを明らかにした。そしてこれらの活性な触媒を用いて膜型反応器を構築するための基礎的検討を行い、薄膜の調製法を開発した。</p> <p>次に、不飽和炭化水素であるプロピレンの二重結合に直接に酸素を導入して酸化プロピレンを合成するという極めて困難な反応に有効な触媒の開発に取り組み、チタニア上に Pd を単原子状に高分散担持した触媒を構築し、分子状酸素とともに水素を共存させると、室温で酸化プロピレンを合成できるという新しい事実を見出した。貴金属は酸化活性が高く、炭化水素はほとんど完全酸化に導かれるが、単原子状に高分散することによって酸化活性は大きく抑制され、水素と酸素から選択酸化に適したヒドロペルオキシラジカル類似の反応中間体を生じるようになるためであることを推定した。分子中央に Pd 原子を持つ錯体を担持して調製した高分散触媒の反応特性、触媒の酸化・還元処理が反応特性に及ぼす影響、反応経路のエネルギー状態の計算化学による検討などから推定した反応経路の妥当性を証明した。また酸化物上に単原子状に分散担持された金属触媒上には水素は解離吸着しないとされていたが、解離吸着が可能であることが計算化学、同位体交換反応から明らかとなった。</p> <p>また、論文審査会や論文公聴会における著者の説明は明確であり、質問に対しても的確に回答がなされた。以上のことから、本論文は博士 (工学) の学位に値するものと認められる。</p>	