

Title	ランタン修飾ペーライト由来固体酸塩基触媒を用いた高効率アルドール縮合反応
Author(s)	凌, 子健
Citation	
Issue Date	2026-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	https://hdl.handle.net/10119/20612
Rights	
Description	Supervisor: 西村 俊, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	LING Zijian
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	共博工第7号
学 位 授 与 年 月 日	令和8年3月25日
論 文 題 目	Lanthanum-modified Boehmite-derivatives as Solid Acid-Base Catalyst for Highly Efficient Aldol Condensation
論 文 審 査 委 員	西村 俊 北陸先端科学技術大学院大学 准教授
	松見 紀佳 同 教授
	仁宮 一章 金沢大学 教授
	當摩 哲也 同 教授
	高垣 敦 横浜国立大学 教授

論文の内容の要旨

To address the demands for sustainable development and a low-carbon economy, the catalytic conversion of biomass resources has been extensively investigated in recent decades. 3-Methyl-2-cyclopentenone (MCP), derived from biomass, has been recognized as a key intermediate in the synthesis of various natural products and gasoline additives. This study explores the selective synthesis of MCP from 2,5-hexanedione (HD) using La-modified boehmite catalysts by two different preparation methods of impregnation and co-precipitation with/without calcination.

In the case of La-supported boehmite catalysts prepared by an impregnation method (*imp*-La/AlOOH), it gave no activity without calcination. It was very attractive that the highest MCP yield of 60% at 84% conversion could be obtained when it was calcined at 500°C. On the other hand, La-Al mixed catalyst obtained by a co-precipitation method (*cp*-La-Al-(OH)) exhibited good performance without calcination; it served 55% yield of MCP and 65% conversion. While such nice performance was decreased after calcination as 40% yield of MCP at 50% conversion. XRD showed the main phases of both *cp*-La-Al-(OH) and *imp*-La/AlOOH without calcination were identified as boehmite (AlOOH) crystalline. While, after calcinations at 500 °C, γ -Al₂O₃ was retained as the dominant crystalline phase in both catalysts. The N₂ adsorption–desorption isotherms revealed the non-calcined *cp*-La-Al-(OH) catalyst displays less defined mesoporosity and more macroporous features whereas the non-calcined *imp*-La/AlOOH exhibited a clear Type IV isotherm

with distinct mesoporosity. These pore structures of both catalysts became were not significantly affected by the thermal treatment. Accordingly, it was very interesting that both *cp*-La-Al-(OH) and *imp*-La/AlOOH catalysts exhibited similar XRD crystalline structures with/without calcination, however their catalytic activities differed markedly.

Poisoning experiments confirmed that the reaction over the non-calcined *cp*-La-Al-(OH) catalyst proceeds via a base-catalyzed mechanism. The co-precipitation method generated unique basic surface sites without calcination, and then most of which disappeared or were weakened after calcination. In contrast, the reaction over the calcined *imp*-La/AlOOH catalyst proceeded through an acid–base cooperative mechanism, where calcination led to the formation of Lewis acid sites in addition to basic sites. These findings underscore the potential of non-calcined *cp*-La-Al-(OH) catalysts as effective solid base systems and highlight the importance of preserving surface basicity during catalyst design.

Keywords: Lanthanum-modified alumina; Co-precipitation; Impregnation; Aldol condensation; Acid–base catalysis

論文審査の結果の要旨

本論文では、再生可能なバイオマス資源を高付加な化成品原料へと変換するプロセスの高効率化を指向し、分子内アルドール縮合反応を伴う骨格変換により 2,5-hexanedione (HD) を 3-methyl-2-cyclopentenone (MCP) へ転換するプロセスに着目した。特に、酸–塩基両機能触媒の創成による高活性・高耐久性触媒の研究開発を行った。

第一章では、持続可能な社会の実現に向けたバイオマス資源変換の重要性、酸–塩基両機能固体触媒の特性、および現状と課題について概説した。

第二章では、触媒調製条件や反応活性評価について、手順の詳細を示した。

第三章では、担持体を目的の金属を含む溶液に浸して溶媒を除去することで金属担持触媒を調製できる【含浸法、IMP-】に着目し、IMP-La/AlO(OH)触媒における La 担持量と焼成温度の影響を注意深く比較・検討した。5wt% La、500℃焼成の調製条件で最大 MCP 収率 60.0% (HD 転換率 84.3%、選択率 71.2%) を実現した。また、同触媒が酸点・塩基点の両方の特性を具備すること、連続変換の手法であるフロー合成に対しても高い活性・安定性を保持できることを実験的に明らかとした。

第四章では、担持体の組成元素と目的の担持金属を含む溶液を調製し、アルカリ溶液の滴下を経て形成される複合水酸化物前駆体を回収し、焼成等の処理を施すことで金属担持触媒を調製できる

【共沈法、CP-】を適用した。前駆体の均質性を変化させることでの活性向上を構想し、CP-La-Al-(OH)触媒における La 担持量と焼結温度の影響を検討した。特に IMP-との比較によりその効果検証を行った。CP-La-Al-(OH)触媒は熱処理を施さない状態で最大 MCP 収率 54.2% (HD 転換率 65.8%、選択率 82.4%) を示し、熱処理を施すと活性が低下する挙動が確認された。CP-La-Al-(OH)触媒の活性は、主に塩基性質の発現によるものであることを実験的に明らかとした。

第五章では、IMP-触媒（熱処理が必要）と CP-触媒（熱処理が不要）ではそのナノ構造と酸-塩基性質が異なることを総括し、開発触媒の今後の展開と新しい触媒開発の可能性を展望した。

以上、本論文は、バイオマス由来資源の高効率転換のみならず、酸塩基両機能触媒の設計・開発に関する学術上・応用上の両面の観点から貢献できる成果である。よって、博士（工学）の学位論文として価値があるものと認められた。