

氏名	石田信伍 いしだしんご
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第641号
学位授与の日付	昭和48年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	担持酸化バナジウム触媒の構造と触媒作用に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 多羅間公雄 教授 新宮春男 教授 鍵谷 勤

### 論文内容の要旨

本論文はアルミナあるいはシリカに担持させた酸化バナジウムの分散状態ならびに構造とその触媒作用について研究した結果を取り纏めたものであって、4章と総括からなっている。

第1章は緒論であって、従来の酸化バナジウムに関する構造論的研究がほとんど担体を用いないで行なわれており、担持酸化バナジウムの構造ならびに担持状態を明らかにすることが実用上重要であることを述べている。

第2章は担持酸化バナジウムの性状について、ガス吸着法ならびに ESR スペクトル法によって研究したものである。

まずアルミナあるいはシリカに 5~30 wt % の酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) を担持させた触媒の全表面積および細孔容積を液体窒素温度における窒素の吸着実験により求め、アルミナ上では  $V_2O_5$  が細孔壁に薄く層状に担持され、全表面積は余り変化せず、平均細孔径が小になるが、シリカ上では微細な孔をふさぐように  $V_2O_5$  が付着するため、全表面積は著しく減少し、平均細孔半径はむしろ増大する傾向のあることを示した。また担持酸化バナジウムを還元し、 $V_2O_4$  の組成にした触媒に室温で CO が可逆的に吸着され、その吸着等温線が Langmuir 式に適合することを利用して、担持酸化バナジウムの有効表面積を求めており、アルミナ担体とシリカ担体とで有効表面積には余り差がなく、 $V_2O_5$  の担持量が 30 wt % に増加するといずれの場合にも有効表面積が僅か減少することを認めている。

つぎに担持酸化バナジウムにおけるバナジウムイオンの状態について研究しており、担持酸化バナジウム触媒を 0.3N のアンモニア水に室温で 24 hr 浸漬すると、担体と強く相互作用している  $V_2O_5$  のみが溶出されず残存することを見出し、この方法を用いアルミナ上で 2.2~4.0 wt %、シリカ上で 1.5~2.9 wt % の  $V_2O_5$  が担体と強く相互作用した状態にあることを確かめ、これら担体と強い相互作用状態にある酸化バナジウム中のバナジウムイオンは、アルミナでは歪んだ八面体あるいは四角錐 (Sp) 配位、シリカでは四面体 (Td) 配位の状態をとっていることを ESR スペクトルから確認している。

さらにこれら担持酸化バナジウム触媒のベンゼンあるいはCOによる還元速度ならびにこれら触媒によるベンゼンあるいはCOの酸化活性を測定し、COの関与する場合はアルミナ担持触媒の方がシリカ担持触媒よりも還元され易く、また酸化活性も大きいことを認め、この結果をアルミナ担持触媒ではバナジウムイオンがSpの状態、シリカ触媒ではTdの状態にあることと関連させて考察している。

第3章では部分還元した担持酸化バナジウム触媒上の吸着酸素の状態およびその反応性について主としてESRスペクトル法を用いて研究している。

室温で酸素を吸着させると、アルミナ担持触媒では不可逆吸着のみが、シリカ担持触媒ではこれに可逆吸着が伴っており、 $O_2^-$ ならびに $O^-$ のものと同定される常磁性吸着種のESR吸収が認められたが、特に室温では $O_2^-$ が主として観測された。 $O_2^-$ は $100^\circ C$ 以上で加熱すると不安定で減衰するが、 $O^-$ は比較的安定であった。一方この系にエチレンを導入すると $O_2^-$ 、 $O^-$ のESRシグナルは共に減衰するが、特に $O^-$ が速く減衰した。また $O_2^-$ とプロピレン、ブテンなどとの反応によって、それぞれプロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドなどが生成することを認め、これより低温における $O_2^-$ によるオレフィンの酸化はエポキシド型の間体を経て起るとしている。

第4章ではブテン-1のブテン-2への異性化反応を担持酸化バナジウム触媒を用いて行っており、まず室温から $100^\circ C$ までの間でブテン-1を反応させると、酸化状態の触媒では $70^\circ C$ 以上で、還元状態の触媒では $50^\circ C$ 以上で異性化が速やかにおこり、酸化バナジウムの組成が $V_2O_4$ までは還元率を高める程異性化活性が高まり、それ以上還元が進み $V^{3+}$ イオンが生成すると逆に活性が低下した。担体の種類ではアルミナ担持触媒の方が異性化活性は大きく、生成ブテン-2のシス/トランス比は低反応率の条件ではアルミナ触媒の場合大きく約5であるが、20%以上の反応率ではアルミナ担持、シリカ担持いずれの触媒でもほぼ1.5程度程度の値を示した。この異性化反応は酸素を共存させると抑制され、また水素を共存させても僅か抑制されるが、還元触媒の場合は水素の共存によってブテンの水素化反応が伴って起こった。この水素化活性も担体の種類により異なり、アルミナ担持触媒の方が大であった。さらに $K_2SO_4$ を触媒に添加すると酸化バナジウムが固溶体となり、異性化、水素化両反応の活性が著しく低下するが、シリカ担持触媒の場合に少量の $K_2SO_4$ の添加が逆に僅か乍ら水素化活性を増大させることを認めた。

これらの結果から担持酸化バナジウムにおいて $V^{4+}$ イオンの置かれている結晶場が異性化、水素化両反応の活性と密接に関連しているが、さらに $V^{4+}$ イオンに配位しているアニオンの性格の影響も無視できないことを指摘している。

総括は以上の結果を要約したものである。

### 論文審査の結果の要旨

担持触媒の性能に担体が如何なる作用をしているかを解明することは実用触媒を開発する上で極めて重要である。

本論文はアルミナあるいはシリカに担持させた酸化バナジウムの構造を研究し、その触媒としての性能との関連を実験的に明らかにしたもので、えられた主な成果はつぎの通りである。

まず担体上における $V_2O_5$ の分散状態をCO、 $N_2$ などのガス吸着法によって研究し、アルミナ上では

薄い層状に、シリカ上では細孔を閉塞するように  $V_2O_5$  が付着することを明らかにし、さらに主として ESR スペクトル法を用いて担持酸化バナジウム中のバナジウムイオンの状態について研究し、アルミナでは主として四角錐 (Sp) 配位の状態に、シリカでは四面体 (Td) 配位の状態にあることを見出し、また担体と比較的強く相互作用している酸化バナジウムがアルミナ上における方がシリカ上よりも僅か乍ら多いことも、0.3N のアンモニア水を用いる溶出法により確かめている。

またこれら担持酸化バナジウム触媒の CO あるいはベンゼン酸化反応に対する活性を調べ、アルミナ担持触媒の方がシリカ担持触媒よりも活性が大なることを見出し、これがバナジウムイオンの担体上における配位状態の相違に起因するとの解釈を与えている。

つぎに部分還元した担持酸化バナジウムに対する酸素の吸着状態に関して研究し、酸素がアルミナ担持触媒には不可逆的に吸着されるが、シリカ担持触媒には可逆的に吸着され、後者の場合室温で吸着酸素の一部が常磁性吸着種  $O_2^-$  の状態にあることを明らかにし、これと種々のガスとの室温における反応性を調べ、特にプロピレン、ブチレンとの反応では主としてプロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドなどが生成することを見出し、 $O_2^-$  による低温でのオレフィン酸化反応が主としてエポキシド型中間生成物を経て起っていることを明らかにしている。

さらに還元担持酸化バナジウムがブテン-1のブテン-2への異性化反応に活性であることを見出し、アルミナ担持触媒がシリカ担持触媒より活性が大きく、 $V_2O_4$  の組成まで還元率を高めると活性が大なること、酸素の共存は異性化反応を抑制し、水素の共存は異性化反応の外に水素化反応を併起させることなどの事実を明らかにし、担持酸化バナジウム中の  $V^{4+}-O^{2-}$  イオン対にブテンが吸着し、アリル水素の引抜き過程と水素原子の付加過程とが逐次進行して異性化反応が起っているとす機構により、これらの実験結果が矛盾なく説明しうることを示している。

これを要するに本論文は担持酸化バナジウムにおける担体の効果について実験的に多くの新知見を加え、その触媒活性種の作用についても新しい解釈を提出したものであって学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。