

氏 名	橋 本 圭 司 はし もと けい じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 953 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 1 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	MoO₃-Al₂O₃ 触媒の活性種に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 鍵 谷 勤 教 授 福 井 謙 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はエチレンの重合，ブテンの異性化，NO の酸化の各反応に対する MoO₃-Al₂O₃ 触媒の活性種に関して研究し，その構造と作用機作を究明したもので，緒言，6 章と総括からなっている。

緒言では従来の MoO₃-Al₂O₃ 系触媒に関する研究を総括して，この触媒の活性種に関して未解決の点の多いことを指摘し，本研究を行なった意義を述べている。

第 1 章では γ -Al₂O₃ 担持 MoO₃ 触媒における担体と MoO₃ の結合状態について研究を行っており，まず MoO₃-Al₂O₃ 触媒を水あるいはアンモニア水で処理し，MoO₃ が水に可溶なもの (W)，水には不溶であるが，10-N アンモニア水に可溶なもの (M)，10-N アンモニア水にも不溶のもの (S) の 3 種に分類されることを示し，これらの量が MoO₃ 担持量によってどのように変化するかを検討している。

一方この触媒が還元状態において 0～50℃ の低温で，しかも 100～200 mmHg の低エチレン圧の条件下において，エチレンの重合に高活性を示すことを見出し，(M) と共存する (W) がこの重合反応に重要な成分であり，(W) の量の増加に比例して重合活性が増大することを示した。

第 2 章では ESR を用いて還元 MoO₃-Al₂O₃ 触媒における Mo⁵⁺ の状態を研究し，(S)，(M)，(W) それぞれの中の Mo⁵⁺ の濃度を求めている。

まず各成分中にある Mo⁵⁺ の g 値を測定し，特に g_{||} の値が，別に uv によって測定されているエネルギー値から推定される g_{||} の値と妥当な一致をすることを確かめた上で，それらの Mo⁵⁺ が存在している結晶場の強さが (S) > (M) > (W) > MoO₃-SiO₂ ≒ MoO₃ の順に変化することを示した。つぎに (S)，(M)，(W) 共存状態における Mo⁵⁺ の ESR の g 値を用いて，それぞれの状態にある Mo⁵⁺ の量を算出する方法を提案し，それによって求められた (W) 中の Mo⁵⁺ 量，(Mo⁵⁺)_W，とエチレン重合活性との間に比例関係のあることを明らかにしている。

第 3 章では重合の活性中心と考えられる (Mo⁵⁺)_W の生成機構について研究しており，MoO₃-Al₂O₃ を 350～450℃ で水素還元した際 (S)，(M)，(W) のそれぞれの還元速度を測定し，活性化エネルギーを決

定している。水溶性の結晶 MoO_3 はこの条件ではほとんど還元されず、また $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ も還元の活性化エネルギーがかなり大であるが、 Al_2O_3 上では最も還元されやすい (M) の共存によって (W) がかなり還元されやすくなっていることを見出し、 $(\text{Mo}^{5+})_w$ を多く含む高活性な触媒調製の指針を与えている。

第4章では $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒のエチレン重合活性に対して促進効果を示す Na の作用について研究した結果を述べており、Na の添加が Mo^{6+} の Mo^{5+} への還元を促進すると共に触媒の被毒物である吸着酸素の除去、活性点の再生に役立つことを明らかにしている。

第5章ではエチレン重合の反応機構を検討しており、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒による重合は配位機構によるアニオンあるいはラジカル重合であることを速度論的に示し、 $(\text{Mo}^{5+})_w$ が活性点であることを量的に確かめている。

第6章においてはブテンの異性化ならびに NO の酸化反応に対する $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の作用について研究しており、まず1-ブテンの2-ブテンへ、シス-2-ブテンのトランス-2-ブテンおよび1-ブテンへの異性化反応速度をそれぞれ測定し、 MoO_3 担持率が6%以下の (W) を含まない触媒では、活性が触媒の酸量に比例し、 MoO_3 担持率の多い触媒では $(\text{Mo}^{5+})_w$ の量の増加と共に活性が大となることを示している。

ついで NO の酸化反応に関しては主として ESR を用いて触媒上の吸着酸素種 O_2^- 、 O^- の消長を追跡し、NO と低温 (室温~100°C) で速やかに反応するのは O_2^- であること、この O_2^- と NO を反応させる活性点の量が還元触媒における $(\text{Mo}^{5+})_w$ の量とほぼ一致することなどを明らかにしている。

総括はこれらの結果の概要を述べたものである。

論文審査の結果の要旨

$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒は石油の水素化改質、水素化脱硫、中圧法によるオレフィンの重合などの触媒として石油化学工業において広く用いられており、その作用についても多くの研究が行なわれているが、この触媒の活性種については未だ定説がない。本論文では還元 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒がエチレンの重合に対し低温 (0~50°C)、低圧 (50~200 mmHg) の条件で高活性を示すことを見出し、その活性種を明らかにすると共にブテンの異性化、NO の酸化反応におけるこの触媒の作用、活性種の究明も行なっており、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担持 MoO_3 を水溶性 (W)、水に不溶であるが 10N-アンモニア水に可溶 (M)、10N-アンモニア水に不溶 (S) の三種の結合状態に分類し、それらの量と MoO_3 担持量との関係を明らかにした。ついで ESR による測定結果から還元 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒における Mo^{5+} は歪んだ八面体結晶場があり、結晶場の強さは $(S) > (M) > (W) > \text{MoO}_3\text{-SiO}_2 = \text{結晶性 MoO}_3$ の順に変化することを示し、(W) 中の Mo^{5+} 、 $(\text{Mo}^{5+})_w$ の量とエチレン重合活性が比例関係にあることを明らかにした。

2. 結晶性の MoO_3 、 $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ それぞれの水素による還元速度を測定し、これらの還元されやすさを比較検討した結果、 $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の (M) が最も還元され易いこと、この (M) との共存によって (W) の還元が促進されることなどを明らかにした。また Na を添加すると触媒が還元され、 $(\text{Mo}^{5+})_w$ を多く生成すると共に被毒物質である吸着酸素の除去にも役立つことを見出した。

3. $\text{MoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるエチレン重合反応の機構を速度論的に検討し、重合が配位機構で起り、活性種が $(\text{Mo}^{5+})_w$ であることを量的に明らかにした。

4. $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒がブテンの異性化にも活性であることを示し、速度論的にその機構を解析し、 MoO_3 担持量の少ない触媒ではその酸性点が異性化の活性中心であるが、6%以上 MoO_3 を含む触媒では、活性化エネルギーの小さい $(\text{Mo}^{5+})_w$ 上での反応が支配的に起ることを明らかにした。

5. NO の酸化反応にもこの触媒が活性であることを見出し、酸素吸着種のうち O_2^- と NO が $(\text{Mo}^{5+})_w$ 上で反応する過程が律速的であるとして実験結果が矛盾なく説明できることを示した。

以上要するに本論文は $\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の作用に関して多くの新知見を加えると共に、触媒の活性種の状態を明らかにして高活性触媒製造に有益なる示唆を与えたものであって、学術上、実用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。