

氏 名	藤 井 知 ふじ い さとし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 792 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 5 月 23 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	酸化鉄触媒の製造に関する基礎研究

論文調査委員 (主 査) 教授 吉 沢 四 郎 教授 神 野 博 教授 渡 辺 信 淳

論 文 内 容 の 要 旨

酸化鉄を主体にした触媒は多くの反応に対して触媒作用を示すが、実際工業的には主として一酸化炭素転化反応の高温用触媒として用いられているのが現状である。著者は経済的にみて有利な一酸化炭素転化反応の酸化鉄触媒を対象とし、より低温で活性を維持できる性能を得ようとして、その物理的、化学的構造、製造条件、触媒活性などの相互関係を明らかにした研究を、緒論、本文 2 編 13 章及び総括にまとめている。

第 1 編では従来からの酸化鉄触媒の製造に対し、新しく水酸化鉄 (Ⅱ) コロイドの湿式空気酸化法による四酸化三鉄の製造条件、その構造、液相における化学的反応性等をしらべ、それらの相互関係を検討した結果を述べている。すなわち、まず四酸化三鉄の粒子径及び表面積に対する反応条件の影響、さらに乾燥及び熱処理の間の二次構造の変化の模様を明らかにした。ついで四酸化三鉄の構造に対する金属イオン添加の影響を検討し、 Cr^{3+} イオン、 Al^{3+} イオンの添加は粒子の微細化、表面積の増加に対し有効であることを認めている。そして、上記のようにして得られる四酸化三鉄の化学的反応性と比較するために酸溶解性、さらに過酸化水素の接触分解の触媒能をしらべ、その活性度を比較した。その結果、化学的反応性は構造変化に対応し熱処理による影響は少ないが、過酸化水素の触媒分解に対しては表面の活性点の数及びエネルギー状態が影響するので、熱処理によりその活性が低下することを認めた。また、 Cr^{3+} イオン及び Al^{3+} イオンの添加により接触分解に対する活性が著しく増加することを明らかにしている。

ついで第 2 編で、酸化鉄結晶粒子の摩砕による微粒子状触媒の調製に関する基礎研究として、摩砕による構造、化学的活性及び触媒活性の変化について検討した結果を述べている。すなわち乾式摩砕により α -酸化鉄は格子不整及び結晶粒子の微細化が生じ、この現象に伴ない表面積の増大など二次構造が変化することを明らかにした。また、四酸化三鉄の場合は、発生する熱及び活性点の増大により酸化鉄 (Ⅱ) に変化する過程及び結晶粒子径、格子不整、摩砕粒子の凝集性、充填性などの変化について検討している。そして摩砕により、 α -酸化鉄の水素還元速度が増大し、四酸化三鉄の酸溶解活性が増加し、過酸化

水素の接触分解に対する触媒活性が低下することなどを認め、前に述べた諸物性の変化からこれらの現象を説明している。さらに酸化クロムを添加した四酸化三鉄の摩砕効果について検討し、無添加の場合に比し α -酸化鉄への酸化が抑制され、微粒子化及び格子不整の増大を起こすことを認めている。しかしこのために摩砕粒子は活性化され凝集による二次粒子の生成を促し、吸着表面積の減少を起こすことが明らかになった。

第3編は、一酸化炭素転化反応に対する酸化鉄の触媒活性について、触媒の調整法、構造及び物理化学的性質とを関係づけて述べている。

まず、一酸化炭素転化反応に並発すると考えられる炭素析出反応及びメタンの生成反応について熱力学的に検討している。すなわち H_2O/CO モル比が3以上で炭素析出反応が起こらないことを知り、以後の実験条件として H_2O/CO モル比を4にすることとし、この条件でメタンの生成反応も生じないことを熱力学的に確かめている。そして熱力学的に算出した平衡転化率を理論転化率とし、反応生成ガスから算出した転化率を理論転化率で除した値を活性として表示し比較している。

ついで種々の四酸化三鉄に対し、一酸化炭素の吸着特性、水素による還元速度と一酸化炭素転化活性との関連性について実験し、四酸化三鉄の格子酸素が反応に寄与する酸化還元機構を支持する結果を得ている。そしてこの機構の観点から酸化鉄触媒の触媒活性を検討しているが、その主な結果を示すとつぎのようである。

(1) 含水酸化鉄の脱水のための加熱温度 (30~350℃) が低いものほど低温での活性が大きくなるが、一方低温で加熱したものは熱的安定性が悪く、反応温度を著しく高温にした後での低温度における活性が著しく低下する。したがって加熱温度は反応温度あるいは少し高い温度にするとともに反応温度の制御が肝要である。

(2) 四酸化三鉄-酸化クロム混合摩砕触媒は低温で優れた活性を示し、耐久性のある触媒となることがわかった。すなわち、摩砕混合法が触媒活性の向上に有効であることを明らかにできた。

最後に以上の研究を総括し結論としている。

論文審査の結果の要旨

本論文は一酸化炭素転化反応の高温用触媒として用いられている酸化鉄触媒を改良し、低温で活性をもたせるようにして、経済的にも能力的にも優れた触媒を得る基礎を求めめるために行った研究をまとめたものである。その物理的、化学的構造、製造条件、触媒活性などの相互関係を追求することでその目的を達している。

まず、四酸化三鉄を主体とした触媒体の二次構造と活性との関係を究明するために、従来からの酸化鉄触媒の製造に対し、新しく水酸化鉄(Ⅱ)コロイドの湿式空気酸化法による四酸化三鉄の製造条件、その構造、液相における化学的反応性等をしらべ、それらの相互関係を検討した。その結果、粒子径、表面積に対する反応条件の影響、乾燥及び熱処理の間の二次構造の変化の模様等が明らかになった。⁵⁾さらに Cr^{3+} イオン、 Al^{3+} イオンの添加により粒子の微細化、表面積の増加が見られることがわかった。また、以上のような性質が酸に対する溶解性、過酸化水素の接触分解の触媒能等の化学的性質にも反映することが示

された。

つぎに、酸化鉄結晶粒子の摩砕による微粒子状触媒の調製に関して基礎的に研究している。摩砕による構造、化学的活性及び触媒活性の変化について検討し、格子不整及び結晶粒子の微細化が生じ、それに伴ない表面積が増大するなど二次構造が変化することを明らかにしている。また、四酸化三鉄の場合は、摩砕による発生熱及び活性点の増大により酸化鉄(Ⅲ)への変化、摩砕粒子の凝集性などの現象が重なってくることを認め、酸化クロム添加によって酸化が抑制され、微粒子化及び格子不整の増大を起こすなど極めて重大な事実を明らかにした。さらにこれらの物性は化学的性質に密接に関係をもつことを示している。

最後に、一酸化炭素転化反応に対する酸化鉄の触媒活性について、触媒の調製法、構造及び物理化学的性質とを関係づけて論じている。すなわち、熱力学的に一酸化炭素転化反応ならびに並発の可能性のある炭素析出反応及びメタンの生成反応について検討し、副反応が生じない条件を明らかにし、その反応条件で種々の方法により調整した酸化鉄触媒の活性を調べた。その結果、(1)含水酸化鉄の脱水のための加熱温度が低いほど低温活性が良くなるが、熱的安定性をよくするために、加熱温度を反応温度あるいは少し高い温度とするとともに反応温度の制御が肝要であること、(2)四酸化三鉄-酸化クロム混合摩砕触媒は低温活性が良く、耐久性もあること、が示された。この研究の所期の目的が達成できたものと考えられる。

以上要するに、この論文は、一酸化炭素転化反応に使う酸化鉄系触媒の沈澱法及び粉碎法による製造条件が触媒体の二次構造へ及ぼす影響を明らかにし、その構造、物理化学的性質、触媒活性などの相互関連性を統一的に考察し、その結果として低温で活性を有する酸化鉄触媒製造の基礎を得たものである。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。