

氏 名	曾 谷 紀 之
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 595 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 1 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	Studies on Catalytic Activity of Molybdenum Oxide for Hydrodesulfurization of Thiophene (チオフェンの水素化脱硫反応における酸化モリブデンの触媒作用に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 高田利夫 教授 坂東尚周 教授 恩地 勝 教授 丸山和博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はチオフェン (C_4H_4S) 水素化脱硫反応における酸化モリブデン触媒の活性機構を解明したものである。

酸化モリブデン触媒は、一般には酸化モリブデンを主体として、これに担体や促進剤等を加えた二元あるいは三元触媒であって、石油の脱硫反応をはじめ各種の酸化、還元反応に広く用いられており、その活性機構については既にいくつかの研究があるが、触媒の組成や構造の複雑さから未だ明確な結論が得られていない。

申請者はこれを解明するために触媒として、添加物を加えない酸化モリブデンのみを用い、その活性機構を検討した。触媒としては含水六方三酸化モリブデン ($MoO_3 \cdot nH_2O$) を出発物として用い、 $350 \sim 400^\circ C$ の所定温度でチオフェンと水素の混合気体を流すと n -ブタン、ブテンの各種異性体および硫化水素が生成する。

このチオフェンの転化率は1時間以内で一旦、極大値を示し、その後、減少して1時間以後は定常値を示す。生成物の生成比からは、触媒は1時間以内で硫化が起こり、その後の定常状態の転化率は硫化された触媒の組成によって影響されることが推察される。

そこで、申請者はこの反応における触媒自身の変化を、熱分析、X線回折および赤外分光法で検討した。その結果、含水酸化モリブデンは脱水して無水の六方酸化モリブデン (MoO_3) となるが、これは結晶転移で斜方の三酸化モリブデンとなり、さらに、還元されて二酸化モリブデン (MoO_2) に変化することが判明した。一方、化学分析の結果、二酸化モリブデンには数%の硫黄を含むことが明らかとなったが、EMX および ESCA で検討した結果、モリブデンの硫化物が二酸化モリブデン粒子の全表面を覆っていることを見出している。

他方、反応に用いた触媒およびその関連物質について ESR を用いて検討した結果、触媒中に Mo (V) が存在することが明らかになった。

チオフェンの水素化脱硫反応を上記の温度で行なう場合、反応が定常状態に達して後のチオフェンの転化率は反応温度が高い程、低くなるが、この転化率と触媒中の硫黄および Mo(V) の含有量には対応関係があることを見出した。申請者はこれらの事実を総合し、反応が定常状態に達した場合には、触媒はモリブデンの硫化物が二酸化モリブデン粒子の表面を覆った形となり、この硫化物中に Mo(V) が存在し、これが本反応の触媒活性に寄与していると推論している。また、これら触媒の構造変化を考慮して本反応の過程について考察を加えている。

参考論文その 1 は含水酸化モリブデンの合成と生成物の結晶構造およびこれらの加熱による変化を検討したもの、その 2～4 は本論文の先駆をなすものである。その 6 は本論文における触媒の硫化モリブデン中に Mo(V) が生成することを明らかにしたものである。その 5 は含水三酸化モリブデンへの水の吸着特性を調べたもの、その 7 と 8 は金属ニッケル触媒について検討を加えたものである。

論文審査の結果の要旨

固体触媒を用いる化学反応において、触媒が反応中出発物質と異なった組成、構造をとり、これが触媒活性に寄与していると考えられる場合が多いが、これを実証したものはむしろ少ない。

本論文では石油の脱硫反応を行なう上で重要なチオフェン (C_4H_4S) の水素化脱硫反応における酸化モリブデンの活性機構を解明するため、反応中における固体触媒の構造、組成などを実験的に検討し触媒の活性機構を論じたものである。

この触媒としては、一般には酸化モリブデンに担体や促進剤などを添加して用いているが、本論文では添加物を加えず、含水三酸化モリブデン ($MoO_3 \cdot nH_2O$) のみを出発物として用い、触媒の組成や構造をできるだけ簡単にして機構の解明にあたっている。

この触媒を用いチオフェンと水素の混合気体を $350 \sim 400^\circ C$ の所定温度で流して反応させたが、生成物は n-ブタン、ブテンの各種異性体および硫化水素であることを認めている。他方、触媒自身の変化を検討した結果、出発物の含水三酸化モリブデンは三酸化モリブデン (MoO_3) をへて、二酸化モリブデン (MoO_2) となるが、この二酸化モリブデンの粒子の表面は硫化モリブデンによって、覆われていると結論している。この結果は熱分析、X線回折、赤外分光法、化学分析、EMX、および ESCA など種々測定法を駆使して得たものであって、妥当なものと判断する。

さらに、反応中の触媒には Mo(V) が存在することを見出しているが、これは反応に用いた触媒についてのみならず、関連物質についても ESR を用いて丹念に検討した結果である。また、触媒中の Mo(V) の濃度がチオフェンの転化率と一定の対応関係があることから、反応中の触媒の表面にある硫化モリブデン中の Mo(V) の存在が触媒活性に寄与していると推論し、触媒の構造変化を考慮して反応過程を考察しているが、いずれも無理のない推論であると考ええる。

参考論文では本論文の先駆をなすものの他、含水酸化モリブデンの合成と構造、また、水の吸着特性、加熱による変化について検討を行なったもの、金属ニッケル触媒について検討を行なったものがあっていずれも労作である。

以上のように、申請者の行なった研究は触媒化学研究分野に寄与するところが多く、主論文、参考論

文を通じて豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認める。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。