

Title	高分散硫化モリブデン触媒の調製とキャラクターゼーションに関する研究
Author(s)	前澤, 昭礼
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/97
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	まえ 前	ざわ 澤	あき 昭	のり 礼
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8208	号	
学位授与の日付	昭和63年3月25日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	高分散硫化モリブデン触媒の調製とキャラクタリゼーションに関する 研究			
論文審査委員	(主査) 教授	今中	利信	
	(副査) 教授	笛野	高之	教授 齋藤 太郎

論文内容の要旨

Part I (Chapter 1~3) では水素化脱硫触媒であるMoの酸化物および硫化物のキャラクタリゼーションをXPS, IRおよび昇温脱離(TPD)法等の物理化学的手法を用いて行った。

Part II (Chapter 4~6) では, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を用いて Al_2O_3 およびゼオライト上に高分散な硫化Mo種を調製できることを明らかにし, その触媒活性(チオフェンの水素化脱硫, 1, 3-ブタジエンの水素化)について検討した。

Chapter 1: Mo種と担体である Al_2O_3 の表面との相互作用および硫化による相互作用の変化について, H_2S のTPDを用いて検討した。低担持量では, Mo種は Al_2O_3 の表面水酸基と反応し, monomolecular layerを形成していることがわかった。また, 硫化によりAl表面が現れ, Mo-O-Al結合の切断が示唆された。

Chapter 2: 担持触媒における活性な硫化Mo種の構造について, 主にNOのIR, TPDを用いて検討した。2種類の配位不飽和度が異なる硫化Mo種(配位不飽和度が2および3)が存在し, 反応活性は配位不飽和度に関係していることがわかった。

Chapter 3: $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上のZnの状態と $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒へのZnOの添加物効果について検討した。焼成温度に関係なく, Znイオンは“表面スピネル”構造を形成していることがわかった。Zn種とMo種の相互作用により, Zn種の分散性に影響が見られたが, Mo種の状態に変化は見られなかった。

Chapter 4: ゼオライト上のMoカルボニルの熱安定性について検討した。熱的に安定なサブカルボニル種は, $\text{Mo}(\text{CO})_3$ であることがわかった。カルボニルの安定性はゼオライトの格子酸素の塩基強

度に依存することがわかった。

Chapter 5 : ゼオライト上のMoカルボニル種による1, 3-ブタジエンの水素化反応を行った。1, 3-ブタジエンはサブカルボニル種Mo(CO)₃により、高選択的にシス-2-ブテンに水素化されることがはじめてわかった。

Chapter 6 : Moカルボニルを用いて、硫化Mo/Al₂O₃およびゼオライト接触を調製し、反応活性を調べた。これらの触媒は、従来の含浸法による触媒と比較して、高い分散性および高い活性を示すことを明らかにした。

論文の審査結果の要旨

本論文は水素化脱硫触媒であるモリブデンの酸化物および硫化物のキャラクタリゼーションをXPS, IR, および昇温脱離(TPD)法などを用いて行い、さらにMo(CO)₃を用いたCVD法によってAl₂O₃およびゼオライト上に高分散な硫化モリブデン触媒を調製し、その表面状態と触媒の活性・選択性の関係に関する研究をまとめたものである。

第1章では、モリブデン種と担体であるAl₂O₃表面との相互作用および硫化による相互作用の変化についてTPDを用いて検討し、低担持量では、モリブデン種はAl₂O₃の表面水酸基と反応し、単分子層を形成していることを明らかにしている。

第2章では、担持触媒における活性化硫化モリブデン種の構造について、主にNOのIR, TPDを用いて検討し、配位不飽和度が2および3の2種類の硫化モリブデン種が存在し、反応活性は配位不飽和度に関係していることを指摘している。

第3章では、ZnO/Al₂O₃触媒上の亜鉛の状態とMoO₃/Al₂O₃触媒へのZnOの添加物効果について検討し、焼成温度に関係なく亜鉛イオンは表面スピネル構造を形成していることおよび亜鉛種とモリブデン種の相互作用により、亜鉛種の分散性が変化することを示している。

第4章では、ゼオライト上のモリブデンカルボニルの熱安定性について検討し、Mo(CO)₃が熱的に安定なサブカルボニル種であることおよびその安定性は、ゼオライトの格子酸素の塩基強度に依存することを明らかにしている。

第5章では、ゼオライト上のモリブデンサブカルボニル種による1, 3-ブタジエンの水素化反応において高選択的にシス-2-ブテンが生成することを見出している。

第6章では、モリブデンカルボニルを用いて硫化Mo/Al₂O₃およびゼオライト触媒を調製し、反応活性を調べ、これら触媒は従来の含浸法による触媒と比較して、高分散性および高活性を示すことを明らかにしている。

以上のように、本論文では活性と選択性に優れた触媒の調製法を開発し、触媒活性種を明らかにした。よって本論文は学位論文として価値あるものと認める。