九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

学位論文審査報告

https://doi.org/10.15017/17532

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 3 (1), pp.55-58, 1981-06-30. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

学位論文審査報告

氏　名（本籍）　麻　生　　功（大分県）
学位記番号　総理工博乙　第1号
学位授与の日附　昭和55年12月6日
学位論文題目　表面の状態分析および還元挙動からの金属酸化物のオレフィン酸化触媒能に関する研究

論文調査委員
（主　査）　九州大学　教　授　清　山　哲　郎
（副　査）　〃　　〃　柳ケ瀬　　勉
〃　　〃　　〃　石　橋　信　彦
〃　　〃　　〃　小　林　　宏

論文内容の要旨

オレフィンの気相酸化反応においては種々の金属酸化物触媒が用いられ，特定の酸化生成物が選択性よく得られているが，金属酸化物，とくに複合金属酸化物の触媒機能については，まだ不明の点が多い．本論文は，この点にかんがみて金属酸化物のオレフィン酸化触媒能について，基礎的な研究を行ったものである．すなわち，金属酸化物のプロピレンによる還元挙動の研究が，その触媒機能解明に有用であることを示すとともに，複合金属酸化物触媒の例としてFe_2O_3-Sb_2O_4系をとりあげ，上記手法による研究と光電子分光法などによる表面状態の追究を併用して，酸化触媒能の解明を行った．本論文はこれらの結果を8章にわたってまとめたものである．

第1章では，金属酸化物触媒によるオレフィン酸化の概要と既往の研究を述べ，本研究の目的と意義について記した．

第2章では，15種の単独金属酸化物のプロピレンによる還元挙動を系統的に調べた．金属酸化物は，表面層のみ還元される酸化物（第Ⅰ群：TiO_2, Cr_2O_3, ZnO など）とバルクまで還元されるもの（第Ⅱ群：NiO, Fe_2O_3, Bi_2O_3, MoO_3 など）とに分類でき，これは金属酸化物の熱力学的な安定性の相違によることを示した．第Ⅰ群，第Ⅱ群の酸化物とも還元反応初期のプロピレン酸化活性と選択性は，接触酸化反応におけるそれらとよく対応すること，第Ⅱ群の酸化物の選択性にはそれらの構造や原子価の影響が大きいこと，第Ⅰ群のものでは酸化物表面の酸素濃度の減少とともに，選択性が高くなることなどを認めた．次に表面層還元に対する速度解析法を提案し，これによって吸着オレフィンと表面酸素との反応挙動に関する知見が得られることを示した．

第3章では，前章で述べた解析法を ZnO に適用した．ZnO のプロピレンによる還元反応は，表面1～2層の酸素が消費されると停止するが，還元途中で1.5-ヘキサジェンの生成速度が極大を示すなどの特異な挙動を認めた．表面層還元の速度解析の結果，1.5-ヘキサジェン生成へのプロピレンの吸着サイトは露出 Zn イオンであること，還元に伴って ZnO 表面の酸素濃度が減少するとともに露出 Zn イオン濃度の増加をもたらすことなどを明らかにし，さらに反応次数などから 1.5-ヘキサジェンの生成機構を考察した．

第4章は，Fe_2O_3-Sb_2O_4 触媒のプロピレンによる還元挙動を調べた結果である．その結果，組成が Sb/Fe＝1（$FeSbO_4$）よりも大きくなるとアクロレイン生成の選択性が著しく向上するという複合効果を示した．前章同様，速度解析を行って，表面の Sb イオンにプロピレンが吸着し反応する過程を明らかにするとともに，触媒組成が Sb/Fe＞1 になると活性な表面酸素の性質が改変されるために複合効果が発現すると推定した．

第5章では，Fe_2O_3-Sb_2O_4 触媒によるプロピレンの接触酸化反応について速度論的検討を行い，前章の結果と併せて触媒の作用機構を論じた．反応は触媒表面の Sb イオンの $Sb^{5+} \rightleftarrows Sb^{3+}$ のサイクルを含む酸化還元機構によって進行するが，酸素に関する 0.8～0.9 の反応次数から表面の再酸化程が律速となること，また，Fe イオンの共存が Sb^{5+} イオンの安定化に寄与することを結論し，複合効果については，前章の推定を支持する結果を得た．

第6章では，昇温脱離法によって表面酸素の状態を調べるとともに，表面酸素の反応性をプロピレンのパルス反応法によって究明した．Fe_2O_3-Sb_2O_4 酸化物には，以下に述べる α, β の2種の吸着酸素種が認められるが，Sb/Fe＝1（$FeSbO_4$）の触媒からの吸着酸素の昇温脱離スペクトルには，約 600℃ にピークを持つ酸素種（α）の存在が特徴的であり，一方 Sb/Fe＝2 の触媒では 600℃ 付近から脱離が単調に増加する酸素種（β）の存在が顕著である．これらの酸素種はプロピレンパルスに対して，α は炭酸ガスを，β はア

クロレインをそれぞれ選択的に生成した．この結果は前章の推論を確めるものである．

第7章では，表面酸素種の改変が Fe_2O_3-Sb_2O_4 触媒のいかなる表面状態の変化によってもたらされるかを，X線光電子分光法（XPS）と2次イオン質量分析法（SIMS）によって究明した．XPS による触媒の表面組成分析から，Sb と Fe の混合原子価状態が明確になるとともに，組成が Sb/Fe=1($FeSbO_4$) をわずかに超えると $FeSbO_4$ 粒子表面は Sb/Fe=2 に近い組成をもつ Sb リッチな表面層で覆われていること，SIMS による深さ方向の組成分析から，層の厚さは約6A 以下であることを見出した．この Sb リッチな表面層の形成が，表面酸素種の改変とアクロレイン選択性の向上をもたらす．このことは，$FeSbO_4$ 触媒粒子に表面1～2層分の微量のアンチモン成分を含浸担持し焼成した触媒が，予期通りアクロレインの高選択性を示すことからも確認された．なお，^{18}O トレーサーを前吸着させた触媒の SIMS 測定の結果，表面の Sb イオンがアクロレイン生成に有効な酸素の吸着サイトであることが判った．以上の結果から Fe_2O_3-Sb_2O_4 系の触媒作用について総括的に論議した．

第8章は，以上の結果を総括したものである．

論文調査の要旨

オレフィンの気相酸化反応においては，特定の部分酸化生成物を得るため種々の金属酸化物触媒が用いられているが，その触媒機能についてはまだ不明の点が多い．本論文は，金属酸化物の酸化触媒能の解明にプロピレンによる還元挙動の追求が有用であることを示すとともに，複合金属酸化物の例として Fe_2O_3-Sb_2O_4 系をとりあげ，上記手法に加えて光電子分光法などによる表面状態の解析から，その触媒作用の解明を行ったものである．以下本論文によって得られた主な成果をあげる．

第一に，著者は従来取上げられることの少なかった金属酸化物の還元挙動に注目し，15種の単独金属酸化物のプロピレンによる還元を調べることによって，酸化触媒能の究明に有用な結果を得ている．すなわち，プロピレンによる還元によって，金属酸化物は表面層のみ還元される酸化物（第Ⅰ群）と内部まで還元される酸化物（第Ⅱ群）とに分類でき，それが酸化物の熱力学的安定性に対応することを示した．ついで第Ⅰ群，第Ⅱ群の酸化物とも還元反応初期のプロピレン酸化活性と選択性が接触酸化反応の結果とよく対応すること，また第Ⅱ群の酸化物の選択性には酸化物の構造や原子価の影響が大きいことなどの新しい知見を得ている．さらに表面層還元に対する速度解析法を提案し，ZnO の場合，部分酸化へ進むプロピレンの吸着サイトが露出金属イオンであること，還元に伴う金属酸化物表面の酸素濃度の減少が一方では露出金属イオンの濃度の増加をもたらすことを示し，さらに表面還元の反応次数などから吸着プロピレンと表面酸素との反応機構に関して有用な知見を得ている．

第二に，Fe_2O_3-Sb_2O_4 系触媒について，上記手法による還元挙動の解析とともに昇温脱離法，接触酸化の速度論的検討などを併せ行って，この系のプロピレン酸化の触媒機構を明確にしている．すなわち，アクロレイン生成の活性点は表面の Sb^{5+} イオンであり，$Sb^{5+} \rightleftarrows Sb^{3+}$ のサイクルを含む酸化還元機構によって触媒反応が進行し，表面の再酸化過程が律速となること，Fe イオンの共存は Sb^{5+} イオンの安定化を寄与し，部分酸化の触媒活性をもたらすことなどを示している．さらに Sb/Fe>1 の触媒組成において，アクロレイン生成の選択性が著しく向上するという複合効果は，活性な表面酸素の性質の改変によるものと推論し，このことを昇温脱離法とプロピレンによるパルス反応法によって確認している．すなわち，Sb/Fe=1 ($FeSbO_4$) の触媒では約 600℃ で脱離する酸素種 (α) の存在が特徴的であるが，Sb/Fe=2 の触媒では約 600℃ 以上で脱離が増加する酸素種 (β) の存在が顕著であり，プロピレンに対しては α は炭酸ガスを，また β はアクロレインをそれぞれ選択的に生成することを明らかにし，表面酸素種が改変されることを確かめている．

第三に，X線光電子分光法（XPS）と2次イオン質量分析法（SIMS）による表面の状態分析によって，上記の表面酸素種の改変が Fe_2O_3-Sb_2O_4 触媒の表面状態の変化に起因することを明らかにしている．XPS 測定によって，組成が Sb/Fe=1 ($FeSbO_4$) をわずかに超えると $FeSbO_4$ 粒子表面は Sb/Fe=2 に近い組成をもつ Sb に富む表面層で覆われていることを示し，また SIMS 測定によって層の厚さは約 6 Å 以下であることを認め，このような表面層の形成が表面酸素種の改変とアクロレイン選択性の向上をもたらすとしている．このことは，$FeSbO_4$ 触媒粒子に表面1～2原子層分の Sb 成分を含浸担持させ焼成すると，アクロレイン高選択性の触媒となることにより実証され

ている．さらに著者は，酸素の吸着サイトを同定するため，^{18}O トレーサーを前吸着させた触媒の SIMS 測定法を考案実施し，表面の Sb イオンがアクロレイン生成に有効な酸素の吸着サイトであることを明らかにしている．

以上要するに本論文は，オレフィンの気相酸化反応に用いられる金属酸化物触媒の機能について，Fe_2O_3-Sb_2O_4 系触媒を典型例に選びプロピレンによる還元挙動からの究明とともに，光電子分光法などによる表面の状態分析からの追求を行うことによって，多くの有用な知見を得るとともに，この分野での新たな研究手法を提示したもので，表面科学および触媒化学上寄与するところが大である．よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる．

氏　名（本 籍）　冨　田　忠　義（神奈川県）
学 位 記 番 号　総理工博乙　第2号
学位授与の日附　昭和55年12月6日
学 位 論 文 題 目　炭化水素—水蒸気系反応の研究
論 文 調 査 委 員
（主　査）　九州大学　教　授　清　山　哲　郎
（副　査）　〃　〃　竹　下　健次郎
〃　〃　〃　加　藤　康　夫
〃　〃　〃　加　藤　昭　夫

論文内容の要旨

炭化水素類から水素及び一酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する方法には，水蒸気改質プロセスあるいは部分酸化プロセスがある．天然ガス，ナフサ等の軽質炭化水素などには水蒸気改質プロセス（温度700～800°C）が用いられている．これに対して，重質油は炭素の析出やいおうによる触媒被毒があって水蒸気改質プロセスの適用が困難であり，部分酸化プロセス（温度約 1,400°C）によってガス化されているが，供給酸素用空気分離装置，酸素圧縮設備等の設備費，運転費のためにコスト高となっている事情にある．このような現状に鑑み，重質油を原料とする水蒸気改質プロセスの開発を目的として本研究を行った．その結果，CaO-Al_2O_3 系のものが触媒として有効であることを見出し，その触媒特性を究明するとともに，それを用いる水蒸気改質プロセスが十分実用化できることを明らかにした．本論文は以上の研究結果をまとめたものであり，8章から成っている．

第1章においては，炭化水素-水蒸気系反応の概要，特徴及びガス化プロセス開発の方針について述べた．

第2章では，まず空筒反応装置を用いて，無触媒下のノルマルパラフィン類と水蒸気との反応を 900～1,000°C において調べるとともに，反応の速度論的検討を行った．その結果，炭化水素の種類によって，生成物分布が影響を受けることを認め，反応温度，滞留時間依存性などから反応経路を推定した．また空筒反応では，反応初期の熱分解反応で C_1 及び C_2 成分を生じるとともに炭素質物質が析出するが，後者が生じるとこれをガス化することは困難であることを示した．

第3章では，触媒を用いる水蒸気改質プロセスの可能性を追求するために，流通式反応装置を用いて，塩基性耐火物を中心に市販の Al_2O_3, SiO_2, MgO, CaO, NiO, Cr_2O_3 などの単独又は多成分の各種の酸化物の触媒能を調べた．1,000°C においてクェート原油の留出油を用い，反応速度と生成分布の軸方向の変化を追求して，前章の結果と比較し，触媒の効果を検討した．その結果，CaO 及び Al_2O_3 を主成分とし，SiO_2 を含まない組成の触媒が炭素質の析出を抑え，かつ中間生成物の C_1, C_2 成分などと水蒸気との反応を促進する傾向があることが判った．

第4章は，前章の結果に基づき，アルカリ土類金属酸化物及び Al_2O_3 とを構成成分とする約40種の触媒を調整し，*n*-ヘプタンと水蒸気とのパルス反応（温度900～1,000°C）により触媒の検索を進めたものである．その結果，炭化水素-水蒸気系反応を促進させ，炭素質物質の生成を抑える触媒としては，Al_2O_3, CaO-Al_2O_3 系，CaO-Al_2O_3-MgO 系が有望であることが判った．ついで，これらの各触媒について前章同様，クェート原油留出油と水蒸気との流通系の反応を行い，CaO-Al_2O_3 系触媒（CaO 50 wt%，T-12 と呼称）が炭素ガス化率 100 %であり，生成ガス組成から見ても優れていることを認めた．

第5章においては，前章で好結果の得られた CaO-Al_2O_3 系触媒（T-12）の作用を速度論的観点から調べた．すなわち，CH_4 を原料とした場合について，流通系の積分反応器として解析を行った．この場合，総括反応としては，$CH_4+2H_2O \rightarrow CO_2+4H_2$ が主に進行するが，律速過程としては $CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$ であると考えられる．すなわち，CH_4 の反応速度は，CH_4 について1次，H_2O については −1次であり，

これは触媒に強く吸着した H_2O の吸着 CH_4 と反応する Langmuir-Hinshelwood 型の表面反応で理解できることを示した．尚，見かけの活性化エネルギーとして 100 Kcal/mol が得られた．

第6章においては，$CaO-Al_2O_3$ 系触媒の塩基性及び吸着能について調べ，これによって触媒作用を明らかにしようとした．$CaO-Al_2O_3$ 系触媒（T-12）は比較的弱い塩基性を示し，この塩基性によって炭素析出を抑制すると考えられている．次に，反応参与物質に対する吸着能を調べた．500～1,000°C での吸着 H_2O の昇温脱離スペクトルには 900°C を中心とする巾広い大きな脱離ピークが見られ，この脱離 H_2O は 12 $CaO \cdot 7\,Al_2O_3$ のもちうる1分子の結晶水に相当するものと考えられる．一方，CH_4, CO_2, CO, O_2 などについては，低温部に脱離は認められるものの，800°C 以上の温度においては脱離スペクトルが認められなかった．このように本触媒が高温においてとくに水分子を吸着保有し得ることは，触媒表面に H_2O が強く吸着され，これと CH_4 が表面反応するという前章の所論の妥当性を裏づける結果である．

第7章では，重質油を原料として，H_2 及び CO の混合ガスを約 1,000°C において製造する新しい水蒸気改質プロセスの開発の概要を述べた．すなわち，常圧流通式反応装置，高圧ベンチスケールプラント，パイロットプラントをそれぞれ設置して，クェート原油，同重質留出油，カフジ原油，イラン重質減圧残さ油等を用い，$CaO-Al_2O_3$ 系の触媒（T-12）を充填して試験した結果，炭素の析出，いおうによる被毒は認められず，部分酸化法に比べてエネルギー利用効率も高く，このプロセスの経済的優位性を認めた．

第8章では本研究の結論を述べた．

論文調査の要旨

炭化水素類から水素及び一酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造する方法としては，水蒸気改質プロセスと部分酸化プロセスがあるが，石油系重質油を原料とする場合には，本来経済性にすぐれているとみられる水蒸気改質プロセスの適用が困難であるとされている．それは，炭素質物質の析出やいおうによる触媒被毒が起るためであるが，著者は，この欠点を伴わない石油系重質油の水蒸気改質プロセスを開発することを意図して本研究を行っている．その結果，本プロセスに有効な触媒を見出し，その触媒特性を究明するとともに，それを用いる水蒸気改質プロセスが十分実用化できることを明らかにしている．本論文の主な成果をあげれば次のとおりである．

第一に，重質油の水蒸気改質プロセスに有効な触媒を検索するに当って，ノルマルパラフィン類，あるいは石油系重質油を原料として流通式反応器を用い，それらの反応速度と反応生成物の反応器軸方向の変化を追求している．その結果，中間生成物である C_1, C_2 成分と水蒸気との反応を促進することが触媒としては肝要であることを示し，空筒無触媒下の反応結果と対比しつつ，触媒の検索を広汎に進めている．その結果，$CaO-Al_2O_3$ 系（CaO 50 wt%，T-12 と呼称）の触媒が炭素ガス化率，生成ガス組成，さらに炭素質物質の生成抑制の点からみて優れていることを見出している．

第二に，上記の触媒について触媒作用の解明を行っている．炭化水素と水蒸気との反応は，一般に多くの反応が並発継起して複雑であるので，触媒作用の解明を容易にするため，CH_4 を原料とする場合を例として取りあげている．すなわち，反応過程を推測するとともに，速度論的検討によって得られた CH_4 に1次，H_2O に－1次という反応速度の分圧依存性から，触媒に強吸着した H_2O と弱く吸着した CH_4 との Langmuir-Hinshelwood 型の表面反応が律速過程であると推論している．さらに，$CaO-Al_2O_3$ 系触媒の示す弱い塩基性が炭素の析出を抑制する効果があること，また，反応物質に対する吸着性については，炭化水素類や CO, H_2 の吸着は高温では弱いが，H_2O は 900°C を中心に強い吸着を示すことを認めて，上述の推論の妥当性を裏づけている．

第三に，重質油としてクェート原油，同重質留出油，カフジ原油等を用い，上記触媒 T-12 による水蒸気改質プロセスの実用化試験を流通式反応装置から逐次パイロットプラントに拡大して行っている．その結果，炭素の析出，いおうによる触媒被毒等がみられず，優れたガス化率及びエネルギー利用効率が得られることを示し，このプロセスの経済的優位性を明らかにしている．

以上要するに，本論文は石油系重質油の水蒸気改質プロセスに有効な触媒として $CaO-Al_2O_3$ 系触媒を見出し，その触媒作用を究明するとともに，それを用いる水蒸気改質プロセスが十分実用できることを示したものであり，触媒化学及び石油化学上寄与する所が大きい．よって本論文は，工学博士の学位論文に値するものであると認める．