

氏 名	大塚康夫
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和51年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 応用化学専攻(博士課程)
学位論文題目	溶融塩の解媒作用に関する研究
指導教官	東北大学教授 玉井 康勝
論文審査委員	東北大学教授 玉井 康勝 東北大学教授 岡部泰二郎 東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 橋本 春吉

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

固体触媒は、有機反応の多くが発熱反応であるため、しばしば避けられない局部過熱により熱的に劣化する事や、触媒の構造上、細孔内に析出物が堆積して活性を失う事が少なくない。その点、溶融塩触媒は、その比較的高い熱伝導度により反応熱がすみやかに分散されるので、熱的劣化をおこしにくく、しかも、反応温度の制御は容易となり、さらに、表面が更新されやすいので被毒されにくいなど、固体触媒とは異った種々の特徴を有している。これらの特徴に着目すると共に、新たな形態の触媒を模索するという試みとから、近年、溶融塩の触媒作用に関して、比較的研究されるようになり、最近では、工業用触媒としての研究開発も行われるに至っている。

しかしながら、従来の研究においては、使用される反応器に制約されて定性的な検討が少なくなく、さらに、溶融塩の触媒作用を論じる上できわめて重要な、固体状態と溶融状態の触媒活性の

差違については、ほとんど、研究がなされていない。溶融状態の触媒活性が、固体状態のそれに比し著しく高くなる可能性は、固体の金属塩の触媒作用に関する従来の結果や金属塩の融解時の物性の変化等を詳細に検討する事により、充分予測される。

そこで、本研究においては、触媒活性の定量的検討に適した常圧流通式反応管を用いて、まず、溶融状態の触媒活性に及ぼす反応環境を調べる事により、触媒作用機構について知見を得、ついで、固体状態と溶融状態の触媒活性を比較検討し、融点前後の活性の連続・不連続性を反応機構や反応活性種などから明らかにする事を目的とした。反応としては、触媒反応機構が、原則的には、一電子移行による酸化還元機構と、電子対移行による酸塩基機構とに分類できる事から、酸化還元反応であるメタンのオキシ塩素化反応と、酸塩基反応である *n*-ブタンの異性化及び不均化反応を選択し、それぞれについて検討した。

第2章 メタンのオキシ塩素化反応

本反応は、触媒の酸化還元サイクルによって進行するので、触媒として、原子価変化しやすい多価の金属塩化物を選択した。具体的には、50 mol % 塩化第二銅-塩化カリウム溶融塩 (mp 350 °C) と、50 mol % 塩化第二鉄-塩化カリウム溶融塩 (mp 240 °C) である。

まず、触媒活性の経時変化を検討した。塩化第二銅系触媒において、360-400 °Cの反応温度で、メタン転化率は反応時間の経過と共に減少し、この経時的減少は高温になるに従い顕著になった。反応の進行と共に、溶融塩表面には固体皮膜が形成され、活性の低下はこの表面酸化物の生成に基づく事が認められた。表面皮膜を除去し再度反応に供しても、当初の活性は得らず、触媒組成の変化が明らかになった。そこで、反応後の溶融塩を冷却固化しX線回折を行うと、塩化第一銅と塩化カリウムの混合物に由来する回折ピークが新たに認められ、触媒組成の変化は、塩化第二銅の塩化第一銅への還元に基づく事が判明した。以上の結果より、塩化第二銅系溶融塩は塩素化剤として反応に関与している事が明らかにされた。

一方、塩化第二鉄系触媒は、融点付近では全く活性を示さず、370-410 °Cの反応温度でも、メタン転化率は塩化第二銅系に比し著しく小さい事が認められた。また、メタン転化率の経時変化は、塩化第二銅系とは対照的で、反応初期にわずかに誘導期間が存在し、一定転化率に到達後は活性の経時変化は認められなかった。さらに、表面酸化物の生成も観察されなかった。これらの結果は、塩化第二鉄系溶融塩が触媒的に作用している事を示した。

次に、塩素化機構について知見を得るため、塩素化生成物分布を調べた。塩化第二鉄系では、メタン転化率が著しく小さいので検討できず、塩化第二銅系のみについて調べた。メタン転化率の増大に伴い、モノクロロメタンの選択率は急激に減少し、それに代って、ジクロロ、トリクロロ及びテトラクロロメタンの選択率が増加し、これらの選択率の変化曲線は典型的な逐次的置換

機構を示した。さらに、本塩素化と他の塩素化とにおけるモノクロロメタンの選択率を比較する事により、本反応が溶融塩表面で接触的に進行している事が明らかにされた。

ついで、表面反応に対する酸素や塩化水素の効果を検討した。塩化第二銅系では、酸素の添加によりメタン転化率は急激に減少するが、溶融塩表面が見かけ上清浄である事及び酸素添加の中止により活性が添加前に復す事より、活性の低下は表面酸化物の生成に依るものではない事が判明した。一方、塩化第二鉄系では、塩化第二銅系とは対照的に、添加された酸素が塩素化を促進する事が認められた。以上のような、酸素に対する両溶融塩系の相異なる挙動は、溶融塩表面におけるメタン及びその塩素化誘導体の吸着状態に及ぼす酸素の影響に基づくものと推論された。これについては、今後、反応時における表面物性の測定により、有機物の吸着状態を明らかにする必要がある。酸素及び塩化水素の共存効果は、メタン転化率については、両溶融塩系とも、酸素のみの添加効果にほぼ等しい事が示された。

塩化第二銅系触媒において、溶融状態を冷却固化して得られた固体状態の触媒活性を調べた所、メタン転化率が著しく小さい事が認められた。そこで、両状態における転化率の経時変化曲線より、反応時間ゼロにおける初期転化率を求め、そのアレニウス型プロットをとると、両状態の触媒活性は融点(350℃)を境にして不連続になり、溶融状態の触媒活性が著しく高い事が明らかになった。これは、塩化第二銅系溶融塩が塩素化剤として作用している事、本反応が表面反応である事及び溶融状態の物質移動が固体状態のそれに比し著しく大きい事に基づいて説明された。

第3章 n-ブタンの異性化及び不均化反応

本反応においては、触媒の酸的性質が活性発現に重要であるので、ルイス酸である臭化アルミニウム、塩化アルミニウム及び塩化亜鉛をアルカリ金属ハロゲン化合物と共融混合させて触媒とした。

触媒の種類による活性の違いを検討すると、臭化アルミニウム系は塩化アルミニウム系に比し高活性でしかも高い異性化選択性を示し、異性化のみを目的とする反応に有効である事が指摘された。また、塩化亜鉛系は、塩化亜鉛単独の場合でも、ほとんど活性を示さなかった。故に、活性の序列は、臭化アルミニウム>塩化アルミニウム>塩化亜鉛の順となり、ルイス酸の強さの順と一致した。これは、固体のルイス酸触媒下の本反応において考えられているカルボニウムイオン機構が、本溶融塩触媒下でも妥当である事を示唆した。

そこで、カルボニウムイオン生成過程においてプロトン供与体として作用する塩化水素の添加効果を検討した。触媒は61mol%塩化アルミニウム-塩化ナトリウム共融塩(mp110℃)である。n-ブタン転化率は、塩化水素の存在しない条件下では、著しく小さいが、少量の塩化水素の添加により急激に増大した。主生成物である、異性化によるイソブタンと不均化によるプロパン(同時に生成するペンタン類の生成率は、ペンタン自身が不均化を行うため著しく小さい)

の生成率は、相異なる塩化水素分圧依存性を示す事が見いだされた。また、イソブタン生成速度は、反応後直ちに一定になり、この傾向は反応温度に依らないが、プロパン生成速度においては、 $115-150^{\circ}\text{C}$ の低温領域において誘導期間が認められた。誘導期間は低温程長くなるが、イソブタン濃度にはほとんど無関係である事が明らかにされた。これらの結果より、イソブタン生成過程とプロパン生成過程が相異なる活性点で進行しているものと考えられた。

次に、反応活性種についての知見を得るため、触媒活性に対するハロゲン化アルミニウム濃度の影響を調べた。塩化アルミニウム-塩化ナトリウム系触媒において、濃度 $51-67\text{ mol}\%$ の範囲で、 n -ブタン転化率は単調に増加し、その転化率曲線を外挿すると濃度ほぼ 50% で活性がなくなる事が示された。臭化アルミニウム-臭化カリウム系触媒においては、濃度範囲 $67-100\text{ mol}\%$ で、活性は塩化アルミニウム系と同様に単調に増加し、濃度 100% で最大となった。これらの結果と、ハロゲン化アルミニウム-アルカリ金属ハロゲン化物系溶融塩のラマンスペクトルに関する知見より、分子性のハロゲン化アルミニウム二量体が、カルボニウムイオン生成過程の活性種になりうる事が指摘された。

そこで、分子性の塩化アルミニウム二量体と錯イオンを形成するアルカリ金属塩化物の、触媒活性に及ぼす影響を検討すると、活性の序列は、リチウム>ナトリウム>カリウムの順になった。これは、アルカリ金属イオンの電荷密度の大きさの順、つまり、塩素イオン供与能力の低さの順と一致しており、分子性の塩化アルミニウム二量体の存在が活性発現に重要であることが確認された。

$61\text{ mol}\%$ 塩化アルミニウム-塩化ナトリウム共融塩触媒において、触媒活性のアレニウス型プロットをとると、反応速度は 140°C 付近を境にして山型の二直線となった。イソブタン生成速度も同様の傾向を示したが、プロパン生成速度は、 $150-190^{\circ}\text{C}$ の高温領域では、反応温度にほとんど依存しなかった。このような山型二直線が触媒構造の変化に基づくものではない事が、本溶融塩の電気伝導度の温度依存性に関する知見より明らかにされた。また、それは、固体触媒においてしばしば認められる、高温における触媒の不可逆的失活に起因するものでもないと推論され、この解明については今後の検討が必要である。

上記の塩化アルミニウム系共融塩触媒において、溶融状態を冷却固化して得られた固体状態の触媒活性は著しく小さく、融点 110°C を境にして活性は不連続になる事が見いだされた。一方、 $74\text{ mol}\%$ 臭化アルミニウム-臭化カリウム共融塩触媒においては、触媒活性は、塩化アルミニウム系とは対照的に、融点(90°C)前後で連続になった。

このような、融点前後における触媒活性の連続・不連続性は、融解時における触媒構造の変化、

つまり、カルボニウムイオン生成過程の活性種であるハロゲン化アルミニウムの構造変化に基づく事が明らかにされた。固体の塩化アルミニウムは、イオン結晶であるフッ化アルミニウムと、二量体分子よりなる分子性結晶の臭化アルミニウムとの中間的性質を示し、部分的な分子性を有するイオン結晶である。この結晶構造は、融解エントロピーや融解時の体積変化率の大きさなどから指摘されるように、融解により崩壊し、分子性の二量体構造へと変化する。一方、臭化アルミニウムにおいては、分子性の二量体構造は、融解後も保持される。以上のような、融解時における触媒構造の変化の違いにより、融点前後の触媒活性が連続もしくは不連続になる事が明らかにされた。

第 4 章 総 括

以上の結果を総括した。

審査結果の要旨

熔融状態の金属塩が触媒活性を有することは古くから知られており、工業用触媒としての特許も少なくない。その特色は比較的熱伝導性が高く温度を制御しやすい、表面が更新されやすく被毒されにくい等の諸点にあるが、固体状態における反応性との差、熔融状態独自の反応機構に関しては余り知られていない。本論文はこの点を解明することを目的とし、反応機構解析に適した流通型の反応器を用い代表的な酸化還元反応と酸塩基反応の二者を選んで研究したもので全文4章よりなる。

第1章は緒論であり、既往の研究と本研究の意義および目的についてのべている。

第2章は酸化還元反応例として選んだメタンのオキシ塩素化反応を多価金属塩化物とアルカリ金属塩化物の混合熔融塩の存在下で行わせた結果をのべたもので、第2銅系では熔融塩が塩素化剤となるが第2鉄系では触媒として作用すること、反応に対する酸素の効果は銅系では反応抑制的、鉄系では反応促進的であるがこの機構にはメタン、クロロメタン、酸素の吸着作用が関連すると推定されること、銅系では固体状態にくらべ熔融状態における反応性が著しく高いがこれは後者における物質移動速度が大であることに基づくことなどを明らかにしている。

第3章は酸塩基反応例として選んだブタンの異性化および不均化反応を金属ハロゲン化物混合熔融塩の存在下で行わせた結果をのべたもので、臭化アルミニウム系は、塩化アルミニウム系にくらべ、触媒活性が高くかつ異性化の選択性も良好であること、また固体状態と熔融状態の活性を比較すると、前者では連続的であるのに、後者では熔融状態に移ると不連続的に活性が増大することを見出している。そしてこれは臭化物はいずれの状態でも分子性であるのに、塩化物は固体状態ではイオン性であっても溶解によって分子性になることによるとしている。さらに、異性化反応の活性種は分子性二量体であること、塩化亜鉛系には活性がないこと、異性化と不均化の活性点は異なることなどを明らかにしている。

第4章は総括である。

以上要するに本論文は、酸化還元および酸塩基の反応例を用いて各種金属ハロゲン化物熔融塩の触媒活性を検討し、固体状態との差などをも含めて作用機構を明らかにしたもので、触媒化学、有機製造化学に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合格と認める。