

氏 名	さい とう やす お 齋 藤 保 夫
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 53 年 5 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 41 年 3 月 茨城大学工学部工業化学科卒業
学 位 論 文 題 目	若干の液体金属と液体合金の触媒作用に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 玉井 康勝 東北大学教授 末高 治 東北大学教授 今泉 真 東北大学教授 天野 泉

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

化学反応プロセスに果たす固体触媒の役割がきわめて大きいことは、周知のとおりである。そして、そこに使われている固体触媒については、その有用性のみならず、学術上の興味からも数多くの研究がなされ、その作用機構についても、ある程度までの解明がなされている。しかしながら、固体触媒は、それが金属であるか非金属であるかを問わず、一般に、調製条件などの履歴による性能の差異が著しく、かつ、触媒性能の劣化を招来しやすい。このことは、実験結果に再現性の欠除をもたらし、触媒作用の全般についての体系的、普遍的な認識を得難くしている。

ところで、固体以外の触媒研究は、現在のところ、均一系の錯体や溶融塩を除くとあまり多くない。また、触媒作用の本質を理論的に解明しようとする場合には、何よりも触媒の素性が明確に把握されていることが必要である。

このような背景の下で、液体金属触媒を考えてみると、これらの構造には、固体触媒の構造にみられるような細孔や格子欠陥などは消滅しており、原子分布は固体に比べて無秩序ではあるが、統計熱力学的な普遍的法則によって記述しうる性格のものであることがわかる。つまり、液体金属では、原子の統計的分布、その他の構造は固体に比べて、調製条件その他の履歴には無関係なものである。液体金属の具体的な構造に関しては、近年、理論実験両面においてかなり進歩がみ

られ、これと関連した物性研究も盛んに行なわれ、液体バルクの性質についてはかなり明らかとなっている。したがって、液体金属触媒の構造は、少なくとも固体触媒のそれよりは、解明に際しての障害が少ないといえる。

以上のような観点から、これまでにほとんど注目されてこなかった、新しい触媒形態である液体金属の触媒作用に着目し、若干の金属、あるいは合金を用いてその研究を行なった。

第2章 液体金属触媒上での諸反応

いかなる反応に液体金属が触媒として適用できるかということを、具体的な実験事例の集積によって明らかにすることは、本研究において最も基本的な課題である。活性試験には通常の流通法を採用し、反応器には吹込み型を用いた。実験結果によれば、液体金属の中で、Zn, Ga, In および Tl がメタノールをはじめとするC₈までの多くのアルコール（14種類）に対して、いずれも脱水素活性を示した。液体Alもメタノールの分解反応に若干の活性を示した。一方、Bi, Cd, Pb, Sb, Sn, Hg, およびTeはアルコールの反応に対して不活性であった。不飽和のアリルアルコールを除くいずれのアルコールも、脱水素反応はほぼ選択的に進行し、特に、液体Znの触媒性能が優れていた。また、若干の実験的検討によれば、触媒性能の安定性も良好であることが判明した。脱水素反応性に関しては、二級アルコールやイソ型アルコールの方が一級アルコールに比べて高いことを見い出すとともに三級アルコールはほとんど反応しないことを確かめた。さらに、活性化エネルギー(E)と頻度因子(ln A)に注目して実験結果を整理した結果、Eとln Aの間には良好な直線関係(補償効果)が成立していることが認められた。

つぎに、アルコールと類似した分子構造をもつアミン類に対して、液体のZnとGaを選んでこれらの活性試験を行なったところ、液体Znは、不飽和のアリルアミンを除く鎖状第一アミンを選択的に脱水素し、ニトリルを与えることがわかった。一方、液体Gaは、ニトリルのほかに、反応物の付加誘導体(シッフ塩基や第二アミン)をも副生し、脱水素選択性を低下せしめていることが見い出された。第二アミンも液体Znで脱水素されるが、液体Ga上では反応しないことがわかった。なお、本章の実験に用いたアミン類は、鎖状第一アミン(n-プロピルアミン, n-ブチルアミン, イソブチルアミン, n-ヘキシルアミン, アリルアミン, sec-ブチルアミン), 環状第一アミン(ベンジルアミン, シクロヘキシルアミン), および第二アミン(ジ-n-ブチルアミン, ピペリジン)である。

本章では、さらに、液体インジウム触媒上でのベンジルアルコールと芳香族ケトン間の水素移動反応を取りあげた。これまでの研究によれば、アルコール中にケトンを共存させると、水素移動反応により、アルコールの反応転化率は著しく向上することが見い出されている。そして、この反応は、アルコールの脱水素反応により生成した水素による逐次的なケトンの水素化によるものではなく、アルコールからケトンへの直接的な水素移動によるものであることが明らかにされている。これらの事実に立脚して、本章では、ベンジルアルコールの脱水素反応に及ぼす芳香族ケトン分子内の置換基の影響について検討しようとした。実験結果によれば、予想どおり、ベンジルアルコールの転化率は芳香族ケトンの共存(直接的水素移動反応)によって向上するこ

とが確かめられた。そして、共存するケトンの置換基は、ベンジルアルコール自身の脱水素反応性と水素移動反応で生成したアルコールの脱水素反応性の両者に影響を与えるが、いずれにおいても、芳香族ケトン分子内のC=O結合の分極の程度が重要な役割をもっていることを推論した。

第3章 液体インジウム上でのアルコール脱水素反応の速度論的検討

本章では、アルコールの脱水素反応速度を低圧下で測定した結果と、その速度論的解析結果を論述した。すなわち、液体In触媒上での50 Torr以下における2-プロパノールの脱水素反応速度は、 $r = k (K_A P_A)^2 / (1 + K_A P_A)^2$ で与えられることを示し(k : 反応速度定数, K_A : 吸着平衡定数, P_A : 気相アルコール分圧), 本反応が吸着アルコール分子間の衝突によって活性化されるという機構を推定した。また、本反応機構が1気圧付近における速度式とも調和し、さらに、 K_A の実験値と理論値の比較から、液体In触媒上では、吸着アルコール分子は二次元ガスとして挙動するということを推論した。

第4章 液体合金の触媒作用

第2章に詳述したように、アルコール類およびアミン類の脱水素反応に対して、活性を示す液体金属と活性を示さないものが区別されたが、これらの金属を適当に組み合わせた液体合金の触媒作用について研究することは興味ある課題である。すなわち、固体合金触媒の場合には、合金化に伴い成分金属の触媒作用の単純な加成性からは予想できないような、新たな性能を示すことが少なくないという事情があるが、このようなことは液体金属の触媒作用に関しても十分期待されるからである。液体Inなどを中心とする二元系液体合金(In-Sn, In-Pb, In-Bi)の触媒組成とアルコール(エタノール, 2-プロパノール, 2-ブタノール)脱水素活性の関係を調べた結果、触媒活性は、活性な液体金属の濃度に単純には比例せず、きわめて複雑な変化を示すことを見出した。これらの事実を理解する目的から、まず、In系液体合金の内部についての構造解析を行なった。しかしながら、X線散乱実験結果などによれば、液体合金のIn-Sn, In-Pb, In-Bi系のいずれの場合においても、液体合金中の原子間距離とか着目中心原子の周りの配位数に特別の変化は認められなかった。この事実から、いかなる合金組成においても、上記液体合金中には、X線的に確かめうるほど多くの特異な構造の原子集団とか化合物などは形成されず、大部分は無秩序混合物であると結論された。そして、本測定条件下でX線的に解析した合金のバルク構造を、触媒活性と直接結びつけることは困難であった。

つぎに、液体合金の表面に関する問題に移り、表面張力の測定を行ない、吸着についての検討を加えた。試料にはIn-Sn液体合金を選んだ。表面張力測定は最大泡圧法に基づき、種々のガスあるいは蒸気存在下で行なわれた。その結果、いずれの組成の合金試料においても、水素やヘリウムガス雰囲気中での表面張力値は、これらの圧力を変えても変化せず、これらのガスは吸着しないことが明らかになった。一方、2-ブタノール蒸気中での表面張力値は、その外圧に依存して変化することがわかり、2-ブタノールはIn-Sn液体合金表面上に吸着することがわかった。そして、吸着量に対応する表面張力減少量、あるいは吸着平衡定数の合金組成依存

性が、2-ブタノール脱水素活性のそれときわめてよく似ていることを見出した。すなわち、両者とも $\text{In}/\text{Sn} \approx 1$ なる組成において極大値を示した。さらに、2-ブタノールの吸着熱と吸着エントロピーは、上記触媒組成において特異的に変化することを見出した。そして、液体合金の混合熱に関する若干の熱力学的考察、および表面張力の組成依存性の検討により、 $\text{In}/\text{Sn} \approx 1$ では、この原子組成をもつ表面擬化合物ないしは準分子が形成されているのではないかと推測した。

さらに、本章においては、上記のような吸着特性と触媒活性との間の関係を明らかにするために、表面張力データと速度データを用いて解析を行なった。第3章で述べたように、液体 In 上での2-ブタノールの脱水素反応は、2次元吸着ガス分子間の衝突によって活性化されると考えられ、単分子反応機構に形式上きわめてよく似ていた。それゆえ、こゝでは、単分子反応理論を援用して解析を行ない、本反応の活性化過程について推論をすゝめた。

第5章 液体金属触媒上でのテルペンアルコール類の脱水素反応

本章では、種々の活性な液体金属（液体合金）触媒が、構造の比較的簡単なアルコールのみならず、 C_{10} のテルペンアルコールの脱水素反応に対しても有効であることを示すとともに、これらの触媒性能が、従来の工業用固体金属触媒の性能試験結果と比較してかなり異なる傾向を示すことを明らかにした。すなわち、シトロネロールとゲラニオールの脱水素能を両触媒について比較したところ、選択性については液体金属触媒（ Tl , In ）の方が良好であることを確かめた。なお、本章における反応では、水素受容体の共存効果を利用するため大部分の場合、テルペンアルコールをアセトンに溶かして用いた。多くのテルペンアルコール（シトロネロール、ゲラニオール、ヒドロキシシトロネロール、テトラヒドロゲラニオール、メントール、ボラネオール）は、高い選択率で脱水素生成物を与えることを確かめた。さらに、使用した液体金属触媒（ Zn , Tl , Zn-In , Zn-Sn ）の中で、 Zn の活性が優れていること、選択性の点では Tl と In も有効であることが判明した。

つぎに、液体 In , Tl , Zn 上でのメントールの反応に関し、 l -メントールのメントンへの転化率が、ラセミ体である dl -メントールの場合に比較して、いずれの触媒においても低くなるという実験事実を説明するため、水素移動反応における遷移状態モデルを考慮して、立体化学的な反応機構を考察した。すなわち、水素移動反応において、メントール分子と生成物のメントン分子の間には立体的な相互作用が働くものと考え、その作用の仕方を分子模型を用いて考察した結果、反応分子中の d -体と l -体の存在により、分子間の立体的相互作用の大きさに明らかな相違が見い出された。そして、この相互作用が反応を支配する考えると、実験結果をよく説明できることを示した。

第6章 総 括

第1章～第5章の内容を総括して述べた。

審 査 結 果 の 要 旨

新しい触媒の開発は、化学工業の進展に寄与するだけでなく、学術研究にも新鮮な課題を提供することが少なくない。そのため、きわめて多種多様の物質が触媒作用研究の対象とされてきたが、液体金属や液体合金の触媒作用については、ほとんど研究されていなかった。

一方、著者は、液体金属や液体合金に触媒作用が期待できるとすれば、従来主に使用されている固体触媒と違って、調製が容易で耐久性も高いと考えられるなど、実用上少なからぬ利点があることに注目し、液体金属と液体合金の触媒作用を明確にするため、詳細な研究を行った。本論文はその成果をとりまとめたもので、全編6章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の動機、目的、意義が述べてある。

第2章では液体金属触媒の活性測定法と測定結果を述べ、アルコール類ならびにアミン類の脱水素反応、アルコールとケトン間の水素移動反応などが触媒作用を受けること、また、触媒としては、Al, Ga, In, Tl, Znが有効であることを示している。これらは、いずれも新しい知見であるが、ほかに、液体金属触媒上の反応が高い選択率で進行するという重要な事実も見出している。

第3章では触媒反応速度論的研究の結果を述べている。実験結果とよく一致する速度式を導き、その理論的解析を行い、二次元ガスに近い状態にある吸着分子間の衝突によって、活性化が起ることを論述しており、興味深いものがある。

第4章では、活性成分としてInを含む若干の二成分系液体合金の触媒作用を述べている。活性成分を不活性成分で希釈しても活性は一樣には低下せず、ある特定の合金組成では、活性成分単独の場合に匹敵する活性が現われる例を見出しているが、これは、活性成分の節減という実用的見地から有用な知見である。また、この現象を説明するため、X線回折による触媒の構造検討、表面張力法による表面組成の検討などを行っているが、反応に与る分子の吸着特性と、吸着に伴う表面組成変化を明白にしたことは高く評価できる。

第5章では、液体金属触媒と液体合金触媒の応用について論じ、これら触媒の高い選択性は、付加価値の高い香料原料の製造に好適であることを指摘し、実験例を掲げている。また、これに関連した実験において、原系が*l*-体と*dl*-体とでは反応率に違いがあるという興味ある事実を見出し、立体化学的にも妥当な反応機構を提出して説明に成功している。この成果は、今後の研究方向の策定に一つの指針を与えるものである。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文は、従来ほとんど検討されていなかった液体金属と液体合金の触媒作用を系統的に研究し、種々の新しい事実を見出し、その理論的解明を行うと共に応用法をも示したもので、触媒工学の発展に寄与するところ少なくない。

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。