

Title	サンドイッチ型ラネー触媒の研究
Author(s)	吉野, 富雄
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/193">https://hdl.handle.net/11094/193</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	よし 吉	の 野	とみ 富	お 雄
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2570	号	
学位授与の日付	昭和47年3月25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	サンドイッチ型ラネー触媒の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	音在	清輝	
	(副査)			
	教授	泉	美治	教授 池田 重良 教授 桑田 敬治

### 論 文 内 容 の 要 旨

サンドイッチ型ラネーニッケルとラネー銅触媒を調製してそれらの性能を明らかにし、その上でこれらの触媒の活性中心の性質について焼鈍法によって調べた。

触媒は、ニッケルあるいは銅にアルミニウムの薄板をサンドイッチ状に重ね合わせ加熱、加圧して両金属の接合境界に合金層をつくり、これらをアルカリ水溶液で展開しアルミニウムを溶出して調製した。本触媒は通常のラネー型触媒と同様の触媒能を持つが微粉状でなく板状であるため、触媒能の測定や物理化学的性質の測定に便利であるほか、再現性よくこれらの測定を行なえるという特徴を持っている。

ニッケル-アルミニウムの合金層部分には  $\text{NiAl}_3$  と  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  の金属間化合物が生成していて、アルカリ展開によって、ラネーニッケルの微粒子から成る骨格粒子が基質のニッケル板に強固に結合した形態のサンドイッチ型ラネーニッケル触媒が得られる。この触媒を焼鈍すると、アセトンの水素化では最初  $120\sim 200^\circ\text{C}$  の間で活性は低下し、 $200\sim 400^\circ\text{C}$  の間ではほぼ一定で、 $400^\circ\text{C}$  を越えると焼鈍温度の上昇につれて活性は減少した。一方、ベンゼンの水素化では  $150\sim 400^\circ\text{C}$  の間で活性は一定で、これ以上の温度でその活性は急激に低下した。これらの結果はニッケル触媒の活性中心は格子欠陥に依存するとする説とよく一致している。しかし、本触媒には通常のラネーニッケル触媒の場合と同様に約8%のアルミニウムが残留していて、これが活性中心に影響を与えることも考えられるので、本触媒の活性中心の性質を十分に明らかにするにはこの点をさらに検討する必要がある。

一方、銅-アルミニウムの合金層には  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  と  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  が生成していて、 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  はアルカリ展開後も触媒に残留している。サンドイッチ型ラネー銅触媒のイソプロピルアルコールに対する脱水素活性は  $300^\circ\text{C}$  以上の焼鈍温度で消失する。しかしこの触媒にあらかじめ酸化-還元処理を施せば、その活性は処理前の初期状態に保持されるばかりでなく、耐熱性が向上して焼鈍温度が  $450^\circ\text{C}$  でも活性の

低下は起こらないことが見い出された。以上本触媒の場合には前処理によって熱的性質の異なる2種類の脱水素活性中心が存在するという結果を得た。その原因として触媒に残留しているアルミニウムなどが活性中心に影響をおよぼしていることが考えられるが、この点はラネーニッケルの場合と同じく今後の問題である。

## 論文の審査結果の要旨

有名なラネー触媒は通常微粉末の形であるため、(1)アルカリ展開時の条件を一定に保ち難いため一定の触媒活性と触媒構造を得難い、(2)高温で焼鈍すると触媒粒子が凝集して模様はかなり変る、(3)触媒の性質を調べるための物理化学的測定に困難がある、等の事情により基礎研究を行う上で欠点がある。吉野君の論文はサンドイッチ型ラネー触媒という新しい様式の触媒を開発し、その触媒粒子の基本的性質は通常のラネー触媒とほとんど変わらないことを確認した上で、それを用いて再現性のよい実験を行ないラネー触媒の性質を解明したものである。

サンドイッチ型ラネー触媒とは触媒となるべき金属の板を2枚のアルミニウム板で挟んで加熱圧接して境界面に合金層を作った後、かせいソーダでアルミニウムを溶出して得られる板状の触媒である。

ラネーニッケル触媒についての研究では焼鈍温度の変化に伴うアセトン水素化反応とベンゼン水素化反応の活性、粒子径、表面積等の変化から、ニッケル触媒の活性中心が格子欠陥に依存するという菟原らの説と一致する結果を得た。またラネー銅触媒についての研究では焼鈍温度によるイソプロピルアルコールの脱水素反応の活性の変化等から熱的性質の異なる2種類の活性中心が存在することがわかった。なお、ラネー銅触媒では酸化還元処理をすると触媒能に変化はないが熱的に安定な触媒をうることを見い出した。

以上、吉野君の論文はサンドイッチ型ラネー触媒という新しい様式の触媒を工夫開発し、それによって触媒の基礎研究の上で新しい知見を加えたもので、理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。