OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	修飾ニッケル触媒の水素化活性および選択性と表面状態に関する研究
Author(s)	新田, 百合子
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33435
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【65】

氏名・(本籍)	新田百合子
学位の種類	工学博士
学位記番号	第5873号
学位授与の日付	昭和58年1月19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	**修飾ニッケル触媒の水素化活性および選択性と表面状態に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 寺西士一郎
	(副査) 教授 大竹伝雄 教授 笛野高之 教授 欅田榮一
	教授 村橋俊一 教授 今中利信

論文内容の要旨

触媒能を予測し，高活性，高選択性を有する触媒を設計するためには，触媒の構造や表面状態と活性，選択性との関係を，その調製法と合わせて明らかにする必要がある。本研究は，有機化学工業において最も多く使用されている触媒のひとつであるニッケル触媒について，その調製法が異なる種々の触媒の物性や表面状態を直接測定し，それらに含まれる第二成分元素や添加物など広い意味での“修飾剤”のニッケルに対する修飾効果をみたものである。これによって，従来経験的なレベルにとどまっていた触媒の調製法と液相水素化反応における活性および選択性との関係を明らかにした。

第Ⅰ編では，ホウ化ニッケル触媒（Ni-B）をはじめ，ニッケル-リン触媒（Ni-P），ラネーニッケル触媒（R-Ni），分解ニッケル触媒（D-Ni）など調製法の異なる種々のニッケル触媒の水素化活性，選択性，耐毒性などの触媒特性を比較するとともに，それらの触媒の表面積，吸着水素，結晶性などを測定した。さらに，X線光電子分光法（XPS）により表面組成，電子状態などの表面状態を詳しく調べ，これらの触媒ではニッケル金属と第二成分元素との間の電子移行により，ニッケル金属の3d電子密度がNi-B＞R-Ni＞D-Ni＞Ni-Pの順に少しずつ変化していること，それがこれらの触媒の金属表面積あたりの活性や選択性，耐毒性における相違をよく説明することを明らかにした。

第Ⅱ編では，修飾ニッケル触媒を用いた選択的水素化反応として近年注目を集めており，また，きわめて“structure-sensitive”な反応として触媒化学的にも興味深いエナンチオ面区別水素化反応をとりあげ，酒石酸修飾ニッケル触媒によるアセト酢酸メチルの水素化反応について，従来ほとんど研究されていなかった触媒の表面状態と選択性，すなわちエナンチオ面区別能力，との関係を明らかにした。担体を用いないニッケル触媒の区別能力は，ニッケルの平均結晶子径に依存し，Ni-Bや

Ni–P などアモルファスな触媒より，D–Ni など結晶性のよい触媒の方が高い区別能力を有すること，それは，修飾剤と反応物質が強くかつ規則正しく吸着できるようなある程度の大きさを持った規則的に配列したニッケル原子集団が触媒表面に存在することが，触媒の区別能力にとって重要であるためと考えられることを示した。さらに，担持ニッケル触媒の場合には，ニッケルの平均結晶子径だけでなく，結晶子径分布が触媒の区別能力に対して重要な影響を与えること，したがって小さなニッケル結晶子を含まず，ある程度の大きさ（～10nm）の結晶子を中心とした幅の狭い結晶子径分布を持つ触媒を調製することが大切であること，その意味で Ni–SiO_2 触媒が活性，区別能力ともに高くすぐれた触媒であることを明らかにした。また，この Ni–SiO_2 触媒を用いて，生成物の光学収率と反応速度の反応条件依存性を調べ，この反応が従来のニッケル触媒によるケトンの水素化反応の場合と同様に，Langmuir–Hinshelwood 型の速度式でよく表わされることを示した。

論文の審査結果の要旨

本論文はニッケル触媒について，これに添加される第二成分などの修飾剤の効果を調べたものであり，触媒の物性や表面状態の測定結果と液相水素化反応における活性および選択性との関係を明らかにしたものである。

第一編では，ホウ化ニッケル，ニッケル・リン，ラネー・ニッケルなど調製法の異なる種々のニッケル触媒について，水素化活性，選択性，耐毒性などの特性と表面状態の関係をしらべている。特にニッケル金属と第二成分元素との間の電子移行によって金属の 3 d 電子密度が変化すること，またこれが触媒の活性，選択性，耐毒性等における相違をよく説明できることを示したことが注目される。さらにホウ化物触媒について，二元金属触媒の調製法と活性，選択性との関係を調べ，活性の増大には共沈法による調製が有利であり，選択性の向上にはホウ化物の表面を他の金属で修飾した金属塩修飾ホウ化物の調製がよいことを明らかにした。第二編では酒石酸修飾ニッケル触媒によるアセト酢酸メチルのエナンチオ面区別水素化反応について触媒の表面状態と区別性との関係を明らかにしている。担体を用いないニッケル触媒の区別性についてはニッケルの平均結晶子径の増大と共に高くなることを見出した。このことは修飾剤である酒石酸と反応物質が強くかつ規則正しく吸着するにはある程度以上の大きさを持つニッケル原子集団の存在の必要性を意味し，触媒の区別性に重要な因子となることを示した。さらに担持ニッケル触媒の場合には，適当な大きさ（～10nm）の結晶子径を中心として幅狭い分布をもつ触媒の調製が必要であるとの知見を得て，これよりニッケル－シリカ系の調製法を開発し，これが活性，区別性ともに優れた触媒であることを示した。従ってこれらの知見は触媒化学の分野において大きな貢献を与えるものであり，学位論文として充分価値あるものと認める。