

Title	STUDIES ON HYDROGENATION REACTION OF AROMATIC COMPOUNDS USING HYDROGEN STORAGE ALLOYS AND ITS DEVELOPMENT
Author(s)	中川, 真一
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40619
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	中川真一
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第13861号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON HYDROGENATION REACTION OF AROMATIC COMPOUNDS USING HYDROGEN STORAGE ALLOYS AND ITS DEVELOPMENT (水素吸蔵合金による芳香族化合物の水素化反応とその展開に関する 研究)
論文審査委員	(主査) 教授 野村 正勝
	(副査) 教授 松林 玄悦 教授 田中 稔 教授 村井 眞二 教授 井上 佳久 教授 池田 功 教授 馬場 章夫 教授 黒澤 英夫 教授 真嶋 哲朗 教授 坂田 祥光

論文内容の要旨

本論文は水素吸蔵合金を用いて、種々芳香族化合物の水素化反応を試みるとともにその反応機構を解明し、水素吸蔵合金の新しい利用方法の開発を目的としたものである。

緒言では、本研究の背景、目的、および論文内容についての概略を記している。

第一章では、芳香族化合物として構造が単純なビフェニルを基質に用いて反応を試みている。その結果、160℃、3時間の条件で芳香環の水素化反応が効率よく進行し、 AB_5 型の合金では、水素解離温度と反応性との間に相関が見られることを見出している。また、高い反応性を示した $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$ を用いた水素化反応の機構について詳しく検討し、160℃という温度でも合金中の水素が主として本水素化反応に寄与していることを見出している。

第二章では、ジベンゾチオフェン類を基質に用いて反応を試みている。その結果、 $LaNi_5$ を用いると芳香核の水素化を抑制し、硫黄原子のみが選択的に除去できることを見出している。また、ジベンゾチオフェンより脱硫が困難とされる4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの反応を行ったところ、汎用のNi-MoやCo-Mo系の触媒を用いたときは芳香核の水素化やメチル基の転移を伴って進行する脱硫反応が、 $LaNi_5$ を用いた場合、核水素化を抑制し、硫黄原子のみ選択的に除去する反応が優先して進行することを見出している。本反応で用いた $LaNi_5$ を回収し、X線回折により分析したところ、Ni金属と硫化ランタンに分解していることがわかり、本反応の特徴が硫黄原子と合金中のLaとの強い相互作用によるものと推測している。

第三章では、第二章の結果に基づいて、オイルの脱硫反応を検討している。その結果、 $LaNi_5$ を用いた場合、3種の硫黄含量が異なる軽油留分のいずれもが96%以上の高い脱硫率を示している。重質油の脱硫反応を検討したところ、脱硫率は約60%であり、反応後回収した試料のGPC分析から、低分子化反応を促進せず脱硫反応が進行していることを示唆する結果を得ている。

結論では以上の結果についての総括を記している。

論文審査の結果の要旨

水素吸蔵合金は可逆的に水素を吸収・放出する特徴を有しており、これまで、水素貯蔵媒体や二次電池といった機

能性材料として注目され、応用されているが、吸蔵水素を利用した触媒反応の研究はこれまであまりなされていない。本研究はこれまで検討されていなかった水素吸蔵合金による芳香族化合物の水素化反応に着目し、ビフェニルをはじめ種々化合物の反応を行い、水素吸蔵合金に特徴的な反応を見出している。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1)ビフェニルを基質として用い $MmNi_{35}Co_{07}Al_{08}H_{42}$ (Mm: 希土類元素の混合物) を用いると、 $160^{\circ}C$ 、3時間の条件で反応が効率よく進行し、反応条件を制御することにより、片方の芳香環が水素化されたシクロヘキシルベンゼンおよび完全に水素化されたジシクロヘキシルをそれぞれ選択的に生成できることを見出している。
- (2)重水素を用いた反応機構の検討結果から、気相中の水素ではなく合金中の水素が主として反応に寄与していることを見出した。また、生成物中の重水素分布および分子軌道計算プログラムを用いた生成熱の計算結果から、反応経路に関する検討を行っている。
- (3)含硫黄芳香族化合物であるジベンゾチオフェン誘導体と水素吸蔵合金である $LaNi_5$ との反応を試みたところ興味あることに、汎用の水素化脱硫触媒とは異なり、芳香環の水素化反応がほとんど進行していないにもかかわらず、硫黄原子が除去された化合物が選択的に得られることを見出している。
- (4)XRD を用いて反応後に回収した合金の分析を行ったところ、硫黄原子は合金中に取り込まれており、Ni 金属と硫化ランタンに分解していることを見出している。また、この理由としては、ランタンと硫黄との強い親和力によるものと推察している。
- (5)硫黄を含む軽油を $LaNi_5$ を用いて処理したところ硫黄含有量を3.4ppmにまで低下しうることを見出している。また、重質油を同様に処理したところ低分子量化は起こらないものの、脱硫反応が効率よく進行していることを見出している。

以上のように、本論文は水素吸蔵合金と種々芳香族化合物との反応を行い触媒化学的な観点から幾つかの興味深い反応を見出すことに成功している。その成果は触媒化学の発展に寄与することが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。