キ ャ メ ン の 水 素 化 (第 2 報)

ラネー Ni (W₄) 触媒による中温, 中圧, 液相接触還元*

武 末 知 行**, 市 川 良 正***

Hydrogenation of Cumene (II)

Catalytic Reaction in Liquid Phase at Medium Temperature and Pressure

by Raney Ni (W₄) Catalyst*

by Tomoyuki Takesue** and Yoshimasa Ichikawa***

Summary : 1) Catalytic hydrogenation of cumene was carried out in autoclave using Raney catalyst (mainly Raney Ni (W₄) catalyst) in liquid phase at medium temperature and pressure, and the effect of various conditions on the yield of *iso*-propylcyclohexane was examined.

2) With the use of Raney Ni (W₄). i) The optimum amount of catalyst is about 10 wt% of the sample. ii) The yield increases as the temperature increases; yield was 97.5 wt% under the following conditions: initial pressure of hydrogen at 40 kg/cm², (gauge) with the R-Ni (W₄) catalyst of 5.0 wt% (relative to the sample), reaction time of 20 min, stirring at 80 rpm, and the reaction temperature at 160°C; while the yield was 100 wt% at 170°C. iii) The higher the initial hydrogen pressure, the shorter the time required to obtain high yield; in order to obtain 100 wt% of yield at the initial hydrogen pressure of 40~50 kg/cm², (gauge) the following conditions were found to be suitable: reaction time of 20~30 min, 5~10 wt% of the catalyst (relative to the sample), and stirring at 80 rpm. iv) The catalyst, with reactivation, can be used repeatedly without loss of activity; the yield was, however, very poor.

1 緒 言

第1報¹⁾においては白金系触媒 (主として W-Pt 黒触媒) を使用してキュメンの常温, 常圧, 液相接触還元を行なった場合について述べた。その際, *iso*-プロピルシクロヘキサンが反応時間 300 min で約 40~50 wt% 生成されることを認めた。しかし常温, 常圧では長い反応時間を必要とし, 収率も低く, 触媒の活性低下も懸念される。本報においては, オートクレープを使用し, ラネー系触媒 (主としてラネー Ni (W₄) 触媒) でキュメンを中温, 中圧, 液相接触還元した場合における *iso*-プロピルシクロヘキサンの収率に及ぼす各反応条件の影響等につき比較検討した。以下その実験結果につき述べる。

2 実 験

2.1 試 料

(a) キュメン 第1報記載のものをを用いた。

(b) 触媒 ラネー系触媒調製用の合金はすべて川研ファインケミカル (KK) 製のもので, その合金組成は, Table 1 に示すとおりである。また Fig. 1 に各合金の発光スペクトルを

Table 1 Constitution of Alloys for the Preparation of Catalysis

Alloy	Element	wt%
R-Ni	Ni	50.4
	Al	49.4
	Fe	0.2
R-Co	Co	50.3
	Al	49.6
	Fe	0.1
R-Fe	Fe	49.9
	Al	50.1
R-Cu	Cu	50.0
	Al	50.0

A Shimadzu quartz spectrograph QL-170
Excitation conditions: AC 220 V, 3 A, Slit 30/1,000 mm,
Interval of the electrodes 5 mm, Wavelength range
2,500~3,000 Å.

Fig. 1 Emission Spectra of Alloys for the Preparation of Raney Catalysis

示した。図中, 各合金の共通金属である Al の発光スペクトル (2567.987 Å, 2575.100 Å) のほかに R-Ni には Ni (3050.8 Å), Fe (2598.3 Å), Si (2514.3 Å), Co (2580.3 Å), Mn (2798.2 Å) の発光スペクトルが, また R-Co には Co (2580.3 Å), Fe

* 昭和 41 年 12 月 22 日受理

本研究をキュメンの水素化に関する研究(第2報)とする。(石油学会第9回研究発表講演会にて発表)

** 日本大学大学院工学研究科 (東京都千代田区神田駿河台 1-8) Industrial Laboratory, Postgraduate Course, Nihon University (1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

*** 日本大学理工学部 Faculty of Science and Engineering, Nihon University.

(2598.3 Å), Ni (3050.8 Å), Si (2514.3 Å) が, R-Fe には Fe (2598.3 Å), Si (2514.3 Å), Cu (2961.3 Å) が, R-Cu には Cu (2961.3 Å), Fe (2598.3 Å), Si (2514.3 Å) の発光スペクトルがそれぞれ認められたが, Table 1 に示された成分元素以外の金属元素は, 通常の定量分析では定量できない極微量であるため, 定性のみにとどめた。発光分光分析は島津大型水晶分光写真装置 QL-170 型を使用し, 励起条件, 交流 220 V, 3 A, 永続アーク, スリット 30/1,000 mm, 電極間げき 5 mm, 波長範囲 2,500~3,500 Å で行なった。

(c) 水素 市販ボンベ入りのものをそのまま使用した。

2.2 触媒の調製

ラネー系触媒の調製法は数多く発表されているが, 本研究に使用したラネー系触媒はすべて実験化学講座²⁾に記載されている方法に準じ, 1:1 合金をかせいソーダにて展開し調整した。

(ラネー Ni 触媒) ラネー Ni 触媒のうち W₁ 触媒は文献による調製法では, 触媒洗浄中かなりの流出損失があるので次のような方法で調製した。すなわち 6.4 g のかせいソーダを 25 ml の蒸留水に溶かした液を水浴で冷却し, 50°C になったらニッケル-アルミニウム合金 (1:1) 5 g を少しずつ手早く投入し, 10 分間で全部入れ終るようにした。この間ガラスかくはん棒と温度計をとりつけたかきまぜ機で激しくかきまぜ, 合金を加え終わったら 50°C で 50 分間ゆっくりかきまぜながら温浸した。後デカンテーションにより洗浄水がリトマス中性になるまで洗い, 250 ml の遠心分離管に触媒をうつし, 95% エタノールで 3 回くりかえし洗い, 後エーテルで 3 回同じようにして洗いエーテル中に保存した^{脚注1)}。

(ラネー Co 触媒) コバルト-アルミニウム合金 (1:1) を沸騰水中に懸濁させ, それにかせいソーダ溶液を加えて展開する方法をとった。

(ラネー Fe 触媒) 文献²⁾では鉄-アルミニウム合金 (1:4) を使用しているが, 次のようにして調製した。5 g の鉄-アルミニウム合金 (1:1) を, 30 ml の蒸留水に 5.2 g のかせいソーダを溶かした溶液中に少しずつ加え, 全部入れ終わったら混合物を 80~90°C に熱し, 水素の発生がやむまで約 30 分間続けた。デカンテーションで上澄みのアルミン酸溶液を除き新しいアルカリ液をもとの水面まで加え, また 30 分間加熱した後水洗し, 最後にブフナー漏斗でろ過し洗浄液がリトマス中性になるまで洗った。つぎに 95% エタノール, さらにエーテルで洗いエーテル中に保存した。

(ラネー Cu 触媒) デバルダ合金粉末を処理する方法²⁾に準じて調製し, いずれもエーテル中に保存した。

2.3 実験装置

実験に使用したオートクレープは, 内容 100 ml のステンレス製電磁上下かきまぜ式 (坂下製作所製, 型式 SUS 32) のものを使用した。かくはん翼の上下かきまぜ回数は毎分約 80 回とし, 温度の測定にはオートクレープ用 L 字型温度計を使用した。

2.4 実験方法

脚注 1) アルコール中に保存すると, びん中より触媒を採取する時 (ポリエチレン製, 気密箱に窒素を流通させながら触媒採取) 触媒中にしばしばアルコール分が残る, 正確にひょう量できないため, 揮発度の高いエーテル中に保存した。

オートクレープに試料および触媒をそう入し, 溶媒はいずれの場合も使用しなかった。オートクレープ中の空気を水素にて置換した後, 一定初圧まで水素を圧入しかきまぜながら加熱した。加熱は 100°C まで 20 min, 200°C まで 35 min 前後の速度である。所定温度に到達した点を反応開始時とし, 一定時間反応を行なった後放冷した。初圧および終圧の 0°C に換算したものでより見かけ上の水素吸収量を算出した。反応生成物は触媒をろ別した後ひょう量し生成量とした。また反応生成物の一部をとり比重, 屈折率を測定し Shimadzu-Kotaki GU-21 型ガスクロマトグラフィーにより前報¹⁾と同様な方法で定量分析した。

2.5 反応生成物の定性定量分析

(a) ガス状生成物 オートクレープの冷却した後, ガス採取びんによりガス状生成物を取り出し, ガスクロマトグラフィーで定性試験をした。測定条件はスクアラン-活性アルミナカラム 2.0 m, 温度 60°C, 窒素ガス流速 30 ml/min で, 反応温度 200°C の場合でもそのガス状生成物中には水素以外に炭化水素は検出されなかった。

(b) 液状生成物 液状生成物中の主生成物は, *iso*-プロピルシクロヘキサン (以後 I.P.C.H. と略記する) であるが, この物質の生成確認はガスクロマトグラムおよび赤外線吸収スペクトル, NMR スペクトルにてそれぞれ前報¹⁾に記載したと同じ標準試料と比較し同定した。

3 実験結果ならびに考察

3.1 触媒の種類による影響

Fig. 2 にラネーニッケル (W-1, W-2, W-3, W-4, W-5), ラネーコバルト, ラネー鉄, ラネー銅 (以下 R-Ni (W₁), R-Ni (W₂), R-Ni (W₃), R-Ni (W₄), R-Ni (W₅), R-Co, R-Fe, R-Cu とそれぞれ略記する) の各触媒を使用し, 共通反応条件: 水素初圧 40 kg/cm² (gauge), 反応時間 20 min, 触媒量, 試

* Indicates the temperature at which the hydrogen absorption begins, and which appears at the gauge of autoclave.

Fig. 2 Effect of Various Catalysts

Fig. 3 Metal Microscopic Photograph of Raney Catalyst
(Magnification of photograph: $\times 600$,
Magnification of enlargement: $\times 4$)

Fig. 4 X-Ray Diffraction of Raney Catalyst

料に対し 5.0 wt%, 上下 かきまぜ回数 80 rpm でキュメンを水素化した場合の I.P.C.H. 収率と反応温度との関係を図示した。ここに示す反応温度とはオートクレープのゲージ圧にあらわれる水素吸収開始温度のことである。Fig. 2 より収率がよく、かつ反応温度が低い条件を満たす触媒をその系列順に並べると R-Ni(W₄)>R-Co>R-Cu および R-Fe の順であった。R-Cu および R-Fe 触媒はともに高い反応温度で水素吸収が起り、I.P.C.H. の収率も低いことからいずれもキュメンの水素化触媒としては不適当である。それゆえ以後の使用触媒を R-Ni(W₄) にきめて実験検討した。Fig. 3 に各触媒の金属顕微鏡写真図を、Fig. 4 に各触媒の X 線回折図を図示した。Fig. 3 より R-Ni(W₄) および R-Co 触媒は起伏の多いことが特徴的であるのに対し、R-Fe および R-Cu 触媒は起伏のない鱗片状をしているのが対照的である。Fig. 4 の X 線回折

図により各触媒をみると、R-Ni(W₄) 触媒は $2\theta=45^\circ$ 付近になだらかなピークがあり $d=2.01\sim 2.02$ より Al_3Ni_2 および AlNi の存在が認められるが、これはラネー Ni 合金の X 線回折図にも同位置にピークとしてあらわれていることから、かせいソーダによる展開によっても溶出されずに残ったものであろう。結晶形はなだらかなピークであることから無定形に近いことが推察できる。R-Co 触媒は、ほとんどピークがなく R-Ni(W₄) 触媒と同じような Al_2Co_2 のピークも見あたらないことから、ピークに相当するそれらの合金成分が展開時のかせいソーダによって完全に溶出されてしまったのではないかと考えられる。R-Fe 触媒には $2\theta=62.5^\circ$ と 53.5° に鋭いピークが認められるが、 $d=1.4860$ と $d=1.7127$ に該当する合金組成物は見当らなかった(脚注2)。R-Fe 合金の X 線回折図にも同位置にピークが認められないことから、おそらく Al と Fe の複雑な合金組成物であり、かつかせいソーダに難溶性の生成物であると考えられる。R-Cu 触媒には $2\theta=43.4^\circ$, $d=2.0895$ に金属銅の存在を示すピークが認められる。これは展開時、かせいソーダによって合金中の Cu が金属銅にまで溶出されたものと思われる。

3.2 触媒量の影響

Fig. 5 に試料キュメンに対し触媒量を 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 wt% それぞれ変化させた場合の I.P.C.H. 収率への影響を示した。Fig. 4 より明らかなように、触媒の最適添加量は試料に対し約 10 wt% であるといえる。しかし 5.0 wt% 添加しても十分効果があるため、以後の触媒添加量を 5.0 wt% にきめて実験検討した。

(A) Reaction condition
Reaction temperature 120°C
Initial pressure of H_2 40 kg/cm^2 (gauge)
Reaction time 20 min
Catalyst (A), (B), R-Ni (W₄)
Stirring (A), (B), 80 rpm
(B) Reaction condition
Reaction temperature 120°C
Initial pressure of H_2 40 kg/cm^2 (gauge)
Reaction time 20 min

Fig. 5 Effect of the Amount of Catalyst

3.3 反応時間の影響

Fig. 6 にオートクレープのゲージ圧指針が、水素吸収反応の後平衡状態を示すまでの所要反応時間と反応温度との関係を示した。反応温度 100°C では反応時間 100 min でも飽和せず、時間とともにその水素吸収量も低下していることから、低温、長時間での水素化は触媒の活性低下をもたらすことになり避けるべきであると考えられる。Fig. 7 に収率に対する反応温度と反応時間との関係を図示した。これより反応温度が高いほ

脚注 2) Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File (1965) の中に見当らなかった。

Fig. 6 The Relationship between the Reaction Temperature and the Reaction Time, the Latter being the Time Required for the Pressure Reading of the Gauge of the Autoclave Reaches the Equilibrium State after the Hydrogen Absorption

Fig. 7 The Effect of Reaction Temperature and Time to Yield

ど、短い反応時間で、しかも高収率を得るのに反して、低い反応温度では効果のないことがわかる。

3.4 反応温度の影響

Fig. 8 の (A) に反応温度を 100, 120, 140, 160, 180°C にそれぞれ変化させ、水素化を行なった結果を示す。共通反応条件は、水素初圧 40 kg/cm² (gauge), 反応時間 20 min, 上下かきまぜ回数 80 rpm, 触媒 R-Ni (W_4) 5.0 wt% 添加である。図より明らかなように反応温度が高くなるにしたがって直線的に収率は増加し、反応温度 160°C で 97.5 wt%, 170°C では 100 wt% に達した。また触媒添加量を試料に対して 10.0 wt% にして、同様の共通反応条件のもとに水素化したところ、反応温度 140°C で 92.5 wt%, 150°C で収率 100 wt% に達した。Fig. 8 の (B) にそれを示した。また反応温度 200°C の水素化生成物をガスクロマトグラムにて定性分析してみたが、試料キュメントと I.P.C.H. 以外の生成物は検出されなかったことから、反応温度 200°C 以下、水素初圧 40 kg/cm² (gauge), 反応時間 20~30 min の反応条件下では水素化分解および異性化等の副反応は生じないといえる。

(A) Reaction condition
Initial pressure of H_2 40 kg/cm² (gauge)
Catalyst R-Ni (W_4) 5.0 wt% (relative to the sample)
Reaction time 20 min, Stirring 80 rpm.
(B) Reaction condition
Initial pressure of H_2 40 kg/cm² (gauge)
Catalyst R-Ni (W_4) 10.0 wt% (relative to the sample)
Reaction time 20 min, Stirring 80 rpm.

Fig. 8 Effect of the Reaction Temperature

(A) Reaction condition
Reaction temperature 125°C
Catalyst R-Ni (W_4) 5.0 wt% (relative to the sample)
Reaction time 20 min, Stirring 80 rpm.
(B) Reaction condition
Reaction temperature 125°C
Catalyst R-Ni (W_4) 10.0 wt% (relative to the sample)
Reaction time 20 min, Stirring 80 rpm.

Fig. 9 Effect of Initial Pressure (I)

3.5 水素初圧の影響

Fig. 9 に水素初圧を 20, 30, 40, 50 kg/cm² (gauge) にそれぞれ変化させ水素化を行なった結果を示した。図中、直線 (A)

(Common reaction condition)
Catalyst R-Ni (W₄) 5.0 wt% (relative to the sample)
Stirring 80 rpm, Reaction time 20 min
Fig. 10 Effect of Initial Pressure (II)

(Common reaction condition)
Initial pressure of H₂ 40 kg/cm² (gauge)
Reaction temperature 130°C
Reaction time 20 min
Catalyst R-Ni (W₄) 5.0 wt% (relative to the sample)
Fig. 11 Effect of the Number of Stirring

は触媒添加量 5.0 wt% の場合、直線 (B) は 10.0 wt% 添加した場合を示す。共通反応条件は、反応温度 125°C、上下かきまぜ回数 80 rpm である。Fig. 10 に各反応温度で水素初圧を変化させてみた場合を示した。共通反応条件は、反応時間 20 min、触媒添加量 5.0 wt%、上下かきまぜ回数 80 rpm である。Fig. 9, 10 より明らかなように圧力の増加とともに収率もほぼ直線的に増加していることから、芳香核水素化反応が圧力に関して 1 次比例していることを示している。したがって水素初圧は高圧であればあるほどより効果的であることがわかるが、本研究では中温、中圧を対象としたため、高圧水素化については後報にゆずることにした。

3.6 かきまぜ回数による影響

Fig. 11 にオートクレーブの上下かきまぜ回数を、毎分 60, 80, 100, 110 回の各回数にかえ、水素初圧 40 kg/cm² (gauge)、反応温度 130°C、反応時間 20 min、触媒 5.0 wt% の共通反応条件で水素化を行なった結果を示した。図よりかきまぜ回数が増加するにつれて収率も少しずつ増加しているが、あまり速く

(Common reaction condition)
Catalyst R-Ni (W₄) 5.0 wt% (relative to the sample)
Initial pressure H₂ 40 kg/cm² (gauge)
Stirring 80 rpm

$$* (\%) = \frac{\text{The amount of catalyst recovered after the recovery}}{\text{The amount of catalyst used in the initial time}} \times 100$$

Fig. 12 Effect of Repeated Use of Catalyst by Recovery

かきまぜると触媒をはね上げ収率低下をまねく。したがってこの種のオートクレーブによるキュメンの水素化反応におけるかきまぜ回数は 80~100 rpm の上下かきまぜで十分であると考ええる。

3.7 触媒再生使用による影響

Fig. 12 に一度水素化反応に使用した触媒を再生使用した場合の収率への影響を示した。図より触媒を再生して使用しても活性低下がほとんどないことがわかる。触媒の再生は次のようにして行なった。すなわち、触媒をエタノールおよびエーテルで 3 回ずつ洗い、20% かせいソーダ溶液 100 ml で水素の発生がやむまでかきまぜた後、50°C、30 分間温浸した。温浸後、洗液がリトマス中性になるまで蒸留水で洗浄し、95% エタノール、次にエーテルで 3 回ずつ洗いいエーテル中に保存した。再生触媒はかせいソーダ溶液でアルミニウムを溶出して再生するため、その回収率^{脚注 3)}は白金触媒より悪く再生 3 回で 15~20% 程度になり、その経済価値は低い。しかし多量に触媒を使用する場合には、回収後再生使用することによりかなり経済性があるのではないかと考えられる。

3.8 反応速度定数と見かけの活性化エネルギー

H.A. Smith は PtO₂ を用いて芳香核を高圧水素化した場合の反応速度式として次の式を提出している。すなわち、 $-dp/dt = kp \log(p_0/p) = kt/2.303$ (p_0 は所定温度における水素初圧、 p は t 時間後の水素圧)

上式が筆者らの実験結果にも適応できるかを検討した。Fig. 13 にそれを示す。これよりわかるように、反応の初期においては $\log p$ と t との関係は直線関係を示し、明らかに上式が適応されることがわかる。Fig. 13 より各反応温度における反応速度定数を算出すると Table 2 のようになり、この数値より $\log k$ と $1/T$ との関係を点綴すると Fig. 14 のごとく

$$\text{脚注 3) 回収率}(\%) = \frac{\text{再生後の回収触媒量(g)}}{\text{初回使用触媒量(g)}} \times 100$$

(Common reaction conditions)

Catalyst R-Ni (W₄) 5.0 wt% (relative to the sample)

Initial pressure of H₂ 40 kg/cm² (gauge)

Stirring 80 rpm

Fig. 13 The Relationship between log P and t

Table 2 Reaction Rate Constant at Various Temperature

Reaction Temperature (°C)	Rate Constant k (min ⁻¹)
100	0.00466
130	0.01533
140	0.02039
160	0.03706

Fig. 14 Relationship between log k and 1/T

なった。このよう配より見かけの活性化エネルギー (E) を求めたところ 12.0 kcal/mol であった。これは石川³⁾の報告による 90°C, 90 min で展開したラネーニッケルを触媒としてベン

ゼンを水素化した際の活性化エネルギー 13.5 kcal/mol とほぼ一致している。また Table 3 に R-Ni (W₄) 触媒を使用してベンゼン、トルエンの水素化を行なった場合における核置換アルキル基の影響を示した。この表より明らかなように、その水素化の難易はほぼベンゼン>トルエン>キュメンの順に水素化されにくくなっていることを示している。これは前報¹⁾に示したと同様キュメンのもつイソプロピル基の触媒面に対する立体障害に起因するものであろう。

4 総 括

1) オートクレープを使用し、ラネー系触媒 (主としてラネー Ni (W₄) 触媒) でキュメンを中温、中圧、液相接触還元した場合の I.P.C.H. の収率に及ぼす諸条件を検討した。

2) 一定反応条件でのラネー系触媒のキュメンに対する水素化能は、R-Ni (W₄) > R-Co > R-Cu および R-Fe の順であった。

3) 一定反応条件下 R-Ni (W₄) 触媒でキュメンを水素化した場合の触媒添加量は試料に対し約 10 wt% が最適であり、それ以上添加しても収率にはあまり影響しなかった。しかし同一収率を得るに要する反応時間の短縮には効果的である。

4) 反応温度が高くなるにつれ収率も直線的に増加し、水素初圧 40 kg/cm² (gauge), 上下かきまぜ回数 80 rpm, R-Ni (W₄) 触媒 5.0 wt% (対試料), 反応時間 20 min で反応温度 160°C では 97.5 wt%, 170°C では 100 wt% に達した。

5) R-Ni (W₄) 触媒では水素初圧は高圧ほど短時間で高収率をあげることができ、水素初圧 40~50 kg/cm² (gauge) で収率を 100 wt% にするためには、反応温度を 160~180°C, 反応時間 20~30 min, R-Ni (W₄) 触媒 5~10 wt% (対試料), 上下かきまぜ回数 80 rpm の条件を選択すればよい。

6) オートクレープの上下かきまぜ回数は迅速なほどよい結果をもたらしたが、あまり速いかきまぜは触媒の飛散を招くので 80~100 rpm 程度で十分である。

7) R-Ni (W₄) 触媒は再生使用してもその活性は低下しなかったが、回収率は非常に悪い。

8) キュメンの水素化においても反応初期における log k と t との関係は直線関係を示し、明らかに H.A. Smith の反応速度式が適合することを認めた。またその反応速度定数より求めたキュメンの水素化における活性化エネルギーは 12.0 kcal/mol であった。

文 献

- 1) 武末, 市川, 石油誌, 10, (4), 258 (1967).
- 2) 実験化学講座 (日本化学会編) Vol. 17, 有機化合物の反応 I (下) p. 302~340.
- 3) 石川重三郎, 日本化学雑誌, 81, 837, 1179 (1960).

Table 3 Hydrogenation of Benzene and Toluene by R-Ni (W₄) Catalyst

Exp. No.	Sample (g)	Catalyst R-Ni(W ₄) (g)	Reaction Condition			Result		Products	
			Temperature (°C)	Time (min)	Initial Pressure (kg/cm ²) (gauge)	Apparent Amount of H ₂ (ml)	mole/mole	Yield (wt%)	Refractive Index (n _D ²⁰)
29	Benzene 5.0082	0.2504	130	30	40	3,967.5	2.75	Cyclohexane 91.7	1.4296
30	Toluene 5.0011	0.2509	130	30	40	3,110.4	2.55	Methyl Cyclohexane 85.2	1.4315
31	Cumene 5.0025	0.2502	130	30	40	1,990.2	2.13	iso-propyl Cyclohexane 70.9	1.4505

Stirring 80 rpm.