.....
 原 著 論 文 (1)

板状 Raney ニッケル触媒の保有水素量および 触媒活性に及ぼすヨウ化カリウムの吸着効果

中 林 一 朗・富 田 太 平・吉 野 富 雄*

徳島大学工学部 〒770 徳島市南常三島町 2-1

* 徳島大学医療技術短期大学部 〒770 徳島市蔵本町 3-18-15

(1988 年 10 月 31 日 受理)

Effects of Adsorption of Potassium Iodide on the Hydrogen Content and Catalytic Activity of Plate-Type Raney Nickel Catalyst

Ichiro NAKABAYASHI, Tahei TOMIDA and Tomio YOSHINO*

Faculty of Engineering, The University of Tokushima
 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770

* School of Medical Sciences, The University of Tokushima
 Kuramoto-cho 3-18-15, Tokushima 770

(Received October 31, 1988)

Effects of adsorption of potassium iodide (KI) on hydrogen content of the plate-type Raney nickel catalyst and its catalytic activity for hydrogenation of alcohol and ketones were investigated. The amounts of K^+ and I^- were determined by potentiometry and radioactivity measurement.

The adsorption isotherms in lower ($\sim 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) and higher KI concentration ranges were represented by Freundlich's and BET equations, respectively. The residual hydrogen content of the catalyst and hydrogenation activities of ketones decreased exponentially with an increase in the amount of I^- adsorbed.

The surface coverage causing the hydrogenation activity to decrease by 50% was 3% for allyl alcohol and 0.3% for 2-butanone. With respect to allyl alcohol, even such a catalyst as had pre-adsorbed ca. 5 monolayer amounts of I^- possessed a 33% residual activity.

1. 緒 言

Raney ニッケル触媒へのハロゲン化合物の吸着および吸着の触媒活性に及ぼす種々の効果について、多くの報告が見られる。なかでも、Pattison と Degering¹⁾は濃度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ R-Ni 以上の塩素イオンを吸着させた場合、スチレンの還元速度が著しく低下することを報告している。星合ら^{2,3)}は濃度 $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ R-Ni 以上のヨウ素イオンを吸着させた場合、不飽和ケトン中のカルボニル化合物の水素化活性は完全に消失することを、また、Sokol'skii と Zakumbaeva⁴⁾ はアルカリハロゲン化合物の共存下では p-ニトロフェノールなどの接触還元速度が遅くなることを報告している。

最近、不斉還元触媒として、修飾 Raney ニッケル触

媒が研究されているが、臭化ナトリウムを吸着させることにより、不斉還元物質の収率が増加することが認められた⁵⁻⁹⁾。この原因として、不斉選択性に欠けるアルミニウムを含む活性点に NaBr が選択的に吸着される為であると考えられている。以上のように Raney ニッケル触媒はいくつかの性質を異にする活性を有しているものと推定される。

そこで、本研究では従来著者らが開発した板状 Raney ニッケル触媒を用い、KI を吸着させ、吸着量と不飽和アルコールおよびケトン類の水素化活性との関係および選択性について検討した。また、Raney ニッケル触媒はアルカリ展開時に多量の水素を吸蔵しているが、この保有水素が KI を吸着することにより、どのように変化するかを検討した。なお、用いた触媒は板状であるため

アルカリ展開時の水洗あるいは水素化反応後の触媒の回収に容易で、なかでも表面解析、電気化学的手法が使用できる点において粉末触媒にない特徴を有している。

2. 実験方法

2.1 試料

厚さ 0.05 mm のニッケル板 (99.96%) の両面に厚さ 0.1 mm のアルミニウム板 (99.99%) をサンドイッチ状にはさみ、窒素気流中で 630°C に加熱後圧延機にて熱間圧延し、ニッケル、アルミニウム板界面に Raney ニッケル合金を生成させた。板状 Raney ニッケル触媒はこの合金板を 20% の水酸化ナトリウム水溶液 (液温 50°C) で 1 時間展開した後、水洗して得た^{10,11)}。

触媒は両面合せて見かけの表面積 8 cm² (BET 法により求めた表面積 4.2×10²cm²/見かけの表面積 cm²) の板に切断し、反応に供した。アセトン、アリアルアルコール、2-ブタノン、4-メチル-3-ペンテン-2-オンおよびヨウ化カリウムの試薬は特級を使用した。

2.2 ヨウ化カリウムの吸着量及び水素化反応の測定

吸着は ¹³¹I でラベルした KI を使用し、初濃度 10⁻⁷~10⁻²mol dm⁻³ の KI 水溶液 100 ml (液温 20~30°C) で 1 時間振とうして行った。吸着したヨウ素イオン量はシンチレーションカウンタ (富士電機 NHS 2 型) を用い、放射化分析法で求めた。カリウムイオン濃度はイオンアナライザ (オリオン社 901 型) を用いて、電位測定で求めた。

触媒の水素化活性は 3 ml のアセトン、アリアルアルコール、2-ブタノン、メシチルオキサイドを用い、大気圧のもと、70°C における液相水素化によって求めた。生成物の確認、分析はガスクロマトグラフ (柳本 G180 型) を用いた。カラム条件は、カラム: PEG 6000、キャリアガス: ヘリウム 50 ml/min、カラム温度: 100~180°C、カラム昇温速度: 15°C/min で行った。各々の水素化反応を次に示した。

ガスクロマトグラフの分析結果より、未反応物あるいは反応生成物以外の副反応生成物は存在しなかった。また、上記 (6) の生成物も確認出来なかった。

2.3 Raney ニッケル触媒の保有水素量の測定

アルカリ展開時に Raney ニッケル触媒が保有する水

素量あるいは KI を吸着した時残存する保有水素量をボルトンメトリによって求めた^{12,13)}。電解液として 20% 水酸化ナトリウム水溶液 (液温 20°C) 試料電極に触媒 (見かけの表面積 0.8 cm²)、対極に白金板 (1.5 cm²)、参照電極に飽和カロメル電極 (SCE) を使用した。ポテンシostat および自動加電圧装置はそれぞれ北斗電工製 HA-104 および HB-107 A を用い、掃引速度 5 mV/sec で電位を自然電極電位 (1.08 V vs SCE) から + 方向に変化させ、X-Y レコーダ (ハイテック社製 WX-4421) で電位-電流曲線を記録し、水素のイオン化電気量を測定し保有水素量とした。

3. 実験結果および考察

3.1 KI の吸着量と等温吸着

初濃度 10⁻⁴mol dm⁻³ の KI 水溶液中で飽和吸着に要する時間は約 60 分であった。また、I⁻ の吸着量は 20°C, 30 分で 3.1×10⁻¹⁰mol/BET cm², 60 分で 4.5×10⁻¹⁰mol/BET cm²であった。数回行った実験値から、相対誤差は 10% 以下であった。

Fig. 1 に KI 濃度 C に対する K⁺ および I⁻ の吸着量の変化を示した。I⁻ の被覆率 θ は Raney ニッケル触媒の表面に吸着した I⁻ のイオン半径 2.06 Å より算出して求めた。Fig. 1 から、I⁻ の吸着量は KI 濃度が約 5.5×10⁻⁵mol dm⁻³ ($v=3.2\times 10^{-10}$ mol/BET cm², ヨウ素イオンの被覆率 $\theta=26\%$) で破過点となった。この破過点以下での吸着量は Freundlich 式 $\log v=a+(1/n)\log C$ に適合する。一方、破過点以上では、多分子吸着を仮定して導かれた BET 式に近似的に従う。また、被覆率 100% では $C=2.1\times 10^{-3}$ mol dm⁻³, $v=1.2\times 10^{-9}$ mol/BET cm² である。Clausius-Clapeyron の式¹⁵⁾ を用いて求めた等温吸着熱は Freundlich 領域で I⁻ イオンの

Fig. 1 Adsorption isotherms by logarithm plots of the equilibrium concentration (C) vs. the adsorbed amount (V) (●: K⁺ ion, ○: I⁻ ion) and surface coverage (θ) of I⁻ ion at 30°C.

被覆率が増加するにつれて指数関数的に減少し、被覆率 3 % および 25 % に対して、おのおの 6.3×10^3 J/mol, 3.8×10^3 J/mol の値が得られた。 I^- の吸着にともなう、 K^+ の吸着量は KI 濃度が約 4.3×10^{-4} mol dm $^{-3}$ (吸着量 5.4×10^{-10} mol/BET cm 2) で破過点となった。この破過点以下での K^+ の吸着量は I^- の吸着量に比べて少ないが、破過点以上においては、 K^+ , I^- の吸着量とも等モルである。KI 低濃度域での K^+ と I^- の吸着量の差異は I^- が吸着することにより、触媒表面層が電氣的に安定になるか、 K^+ の代りに、一部が H^+ と結合することにより生じたものと考えられる¹⁶⁾。

3.2 Raney ニッケル触媒の水素化活性および保有水素量

Fig. 2 に KI を吸着させた Raney ニッケル触媒 (ヨウ素イオンの吸着量 5.3×10^{-11} mol/BET cm 2 , 被覆率 4.3%) と元の吸着していない触媒によるアリルアルコールと 2-ブタノンの水素化反応を示した。縦軸は水素の減少体積を、横軸は反応時間を示している。70°C, 1 気圧における Raney ニッケル触媒の水素化活性は測定時間 120 分の間ほぼ一定値をとり、ケトン基を有する

Fig. 2 Time courses of hydrogenation of allyl alcohol and 2-butanone.

○allyl alcohol; ●2-butanone; ◐allyl alcohol (Catalyst adsorbed KI was used); ◑2-butanone (Catalyst adsorbed KI was used).

The initial concentration of the adsorbate was 10^{-5} mol dm $^{-3}$.

化合物より、不飽和アルコールに対して大きい傾向にある。KI を吸着させた Raney ニッケル触媒の水素化活性は不飽和アルコールにおいて 45%, ケトンで約 40% の値を示した。

Table 1 に、Raney ニッケル触媒および被覆度 24.9 % の I^- を吸着させた場合の保有水素量と水素化反応速度を各々の化合物について示した。 I^- の吸着による保有水素量の減少は 14% に留まり、水素と I^- の置換は触媒表面の極く一部で生じているものと考えられる。一方、被覆率 24.9 % で、水素化活性は何れの反応物も 45~15% に低下し、活性点が I^- 吸着のために、大部分がつぶされたことを暗示している。また、不飽和化合物の水素化反応物の生成率は大きい、4-メチル-3-ペンテン-2-オンの水素化においては、4-メチル-3-ペンテン-2-オールは認められず、C=C に水素付加した後アルコール化反応が起こっているものと考えられる。

Fig. 3, Fig. 4 に、それぞれ KI を吸着していない Raney ニッケル触媒を基準とした相対的な保有水素量と I^- イオンの被覆率 θ および水素化活性と θ の関係を示した。Fig. 3 は、触媒に吸蔵される水素量は Freundlich 領域, BET 領域にかかわらず、KI の吸着とともに指数関数的に減少し、被覆率 480% においても約 80% の水素が残存していることを示している。また、保有水素量の θ による減少は Clausius-Clapaylon の式から求めた等温吸着熱の θ に対する減少と同じ傾向にある。Fig. 3, Fig. 4 から C=C 結合の水素化活性は被覆率 θ が小さい領域 (Freundlich 領域) では、ほぼ指数関数的に低下するが、多分子層吸着域での活性の低下は θ に対してほぼ一定値を持つ傾向が観察される。一方、ケトンの水素付加反応、いわゆるアルコール化活性は保有水素量の減少と同様に、指数関数的に低下することが分かる。また、例えば水素化活性を 50% だけ低下させる被覆率はアリルアルコールに対しては 3%, 2-ブタノンに対しては 0.3% となり、2-ブタノンの水素化活性はわずかな量の I^- イオンの吸着により、急激に低下する。

Table 1 Change in activity and hydrogen content of the preadsorbed catalyst.

Coverage (%)	Hydrogen content (COUL/cm 2) ^{b)}	Rate of hydrogenation ^{a)} (mmol/h)				
		Allyl alcohol	Acetone	2-Butanone	4-Methyl-3-penten-2-one	
0	17.16	2.85	1.08	0.42	1.12 ^{c)}	0.37 ^{d)}
24.9	14.81	1.23	0.47	0.12	0.17	0.11

a) In the liquid phase at 1 atm and 70°C. b) H $^+$ electricity per 1 cm 2 of apparent surface area.

c) This column refers to product 4-methyl-2-pentanone produced from 4-methyl-3-penten-2-one.

d) This column refers to product 4-methyl-2-pentanol.

Fig. 3 Plots of coverage (θ) vs. relative hydrogen content (○), and activity for hydrogenation of acetone (□) and 2-butanone (△).

Fig. 4 Plots of coverage (θ) vs. relative activities for hydrogenation of allyl alcohol (□), and 4-methyl-3-pentene-2-one to produce 4-methyl-2-pentanone (○) and 4-methyl-2-pentanol (●).

以上の実験結果から、Raney ニッケル触媒の保有水素量と触媒活性との関連性について考察すると、KI が吸着し、多量の保有水素が触媒表面に残存しているにもかかわらず、触媒活性は急激に低下することから、触媒に吸蔵されている水素が直接的に水素化反応に消費され

ているとは考え難い。むしろ、等温吸着熱の減少からも、KI と置換し得ない保有水素はかなり強い活性中心に拘束されているものと考えるのが妥当であると思われる。

最後に、実験にご協力下さいました島田一紀、岡村一広両君に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) J. N. Pattison and E. F. Degering: J. Am. Chem. Soc. **73**, 611 (1951).
- 2) 星合和夫, 宮田次郎: 工化誌 **60**, 253 (1957).
- 3) 星合和夫, 岩沢 泉: 工化誌 **61**, 846 (1958).
- 4) D. V. Sokol' skii and G. D. Zakumbaeva: Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSR **5**, 3 (1959).
- 5) T. Harada and Y. Izumi: Chem. Lett. **1978**, 1195 (1978).
- 6) T. Harada, A. Tai, M. Yamamoto, H. Ozaki and Y. Izumi: Proc. 7th Int. Congr. Catal. Part A, 364 (1980).
- 7) 織戸義郎, 仁羽修一, 今井寿美: 有機合成協会誌 **34**, 236 (1976).
- 8) T. Harada, S. Onaka, A. Tai and Y. Izumi: Chem. Lett. **1977**, 1131 (1977).
- 9) A. Hock and W. M. H. Sachtier: J. Catal. **58**, 276 (1979).
- 10) J. Yasumura, T. Yoshino and S. Abe: Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev. **7**, 252 (1968).
- 11) 吉野富雄, 八木浩史, 手川欽識: 日本化学会誌 **1980**, 16 (1980).
- 12) 中林一朗, 寺沢敏夫, 久野武夫: 分析機器 **13**, 602 (1975).
- 13) I. Nakabayashi, T. Hisano and T. Terazawa: J. Catal. **58**, 74 (1979).
- 14) Z. G. Szabo and D. Kallo: "Contact Catalysis" (Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976) p. 153.
- 15) 慶伊富長: "吸着" (共立出版, 東京, 1983) p. 22.
- 16) 北原文雄, 渡辺 昌: "界面電気現象" (共立出版, 東京, 1972) p. 27.