ジカル分解では分解速度は 1,1,2-トリクロルエタン濃度に対し一次であるといわれているが²⁾、本反応の場合、一次として整理することができなかった。反応率と LSV とは直線関係になった。

また、図 3 に反応生成物と温度の関係を示した。分解物中の *trans*-体/*cis*-体比率は温度が高くなる程増加し、塩化ビニリデンの生成比も同様である。さらに、活性の低い触媒の場合も同様の傾向を示す。

なお、生成物組成に対する LSV の影響は認められない。

3・2・3 触媒活性ならびに生成物の経時変化 本項においては触媒活性および生成物の経時変化について述べる。すなわち触媒を長時間使用すると反応率が低下していく。反応率を上げる目的

で温度を上げると、生成物中の *trans*-体および塩化ビニリデンが増加し、逐には反応温度も 350°C 近くになり、生成物中の *trans*-体/*cis*-体比率も 0.25 以上となり、VD/1,2-DCE 比率も 0.005 以上になって分解の高選択性は失われていく。この変化を図 4 および 5 に示した。活性アルミナ触媒 1 および 2 の両者とも、反応温度 300~320°C において比較的活性の経時変化が少ない安定状態を経過する。その後、加速度的に活性が低下し、*trans*-体/*cis*-体比率および VD/1,2-DCE 比率が増加する。これは活性アルミナの酸接触作用が失われていくことを示すものである。

終りに、本研究の発表を許可された関東電化工業株式会社に深く感謝致します。

高圧示差熱分析装置による芳香族化合物の高圧水素化および水素化分解反応に対する触媒活性の比較

(昭和 45 年 12 月 26 日 受理)

上田 成^{*1}・横山 慎一^{*1}・石井 忠雄^{*2}・武谷 愿^{*2}

200 kg/cm², 500°C まで使用できる高圧 DTA 装置を用いて、芳香族化合物の 6 種類の工業用触媒 [安 Ni(A)], [耐 S Ni(B)], [Cu-Cr(C)], [Cu-Cr(D)], [Pd-C(E)], [Pt-C(F)] による高圧水素化および水素化分解反応の研究を行なった。水素初圧 100 kg/cm², 昇温速度 1.6, 2.2°C/min で 450°C まで DTA, DPA 曲線を同時に測定し、各触媒に対する反応の進行過程の相違を追跡した。さらにこれらの結果より求めた反応開始温度より触媒活性を比較した。

フェノールの場合、(A), (B) 触媒ではフェノール→シクロヘキサノール→シクロヘキサン→メタンと反応が進行し、(C), (D), (E), (F) 触媒ではメタンへの分解は起こらなかった。(E) 触媒ではシクロヘキサノンの生成が明らかに認められた。フェノールからシクロヘキサノールへの水素化反応に対する触媒活性の順序は (E) = (F) > (B) > (A) > (C) > (D) であった。

ベンゼンの場合、(A), (B) 触媒ではベンゼン→シクロヘキサン→メタンと反応が進行し、他の触媒ではメタンへの分解は起こらなかった。ベンゼンからシクロヘキサンへの水素化反応に対する触媒活性の順序は (E) > (B) = (A) > (C) > (D) > (F) であった。

ジフェニルエーテルの場合、(A), (B), (E), (F) 触媒ではジシクロヘキシルエーテルの生成が認められ、芳香環が水素化された後にエーテル結合の切断が起こるが、(C), (D) 触媒ではベンゼンの生成が認められ、エーテル結合が切断された後に芳香環が水素化された。ジフェニルエーテルからジシクロヘキシルエーテルへの水素化反応に対する触媒活性の順序は (E) > (A) > (B) > (F) であった。

さらに DTA より反応に適した温度範囲の決定について、従来法の回分式等温実験と比較検討し、妥当な結果を得た。

1 緒 言

示差熱分析 (DTA) は、一定速度で昇温しつつ反応に伴う熱変化を測定する動的な研究手法であり、これまで固体の熱分解反応、脱水反応、その他種々の固相反応および高分子物質の研究などに広く適用されてきた。

これに対して、液相反応^{1,2)}、気-液反応^{3,4)}、特に高圧下の気-液反応に対する DTA の適用例は、装置の面よりの制約もあって

限られており、報告は少ない。これらの反応の進行過程の追跡、触媒の性能試験などには、一般に等温実験が適用され、これには反応温度を一定として反応時間と反応率の関係を求める方法と、一定反応時間において種々の反応温度に対する反応率を測定する方法とがある。前者の場合には適当な反応温度の選択が必要であり、後者の場合には適当な反応時間の選択が問題点となり、いずれの場合にも多数回の実験を必要とし、特に高圧反応に対しては多大の労力と高度の実験技術が必要である。

このために、著者らは高圧 DTA 装置を試作し、さきに石炭の高圧水素化分解反応に適用し、その反応過程を追跡すると共に種々の触媒の活性試験を試みた^{5,6)}。この結果、DTA 法は触媒活性試験に対する Screening device⁷⁾ として有効なものであり、高圧触媒反応に対しても十分に適用できることがわかった。

本報においては、ベンゼン、フェノールなどの芳香族化合物の

*1 Shigeru UEDA, Shinichi YOKOYAMA 北海道工業開発試験所：札幌市東月寒。

*2 Tadao ISHII, Gen TAKEYA 北海道大学工学部応用化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) H. J. Borchardt, F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 41 (1957).

2) 和田悟朗, 日化, 81, 1656 (1960).

3) 武谷 愿, 石井忠雄, 牧野和夫, 上田 成, 工化, 69, 1654 (1966).

4) 石井忠雄, 矢幡悌三郎, 武谷 愿, 化学工学, 31, 896 (1967).

5) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化, 71, 1783 (1968).

6) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化, 72, 1269 (1969).

7) C. E. Locke, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 515 (1960).

高圧水素化および水素化分解反応にこの高圧 DTA 装置を適用して、6 種類の工業用触媒を用いたときの DTA, DPA (示差圧)³⁾ 曲線を同時に測定し、さらにこれらの反応生成物の分析結果より各触媒に対する反応の進行過程の相違を追跡した。これより、発熱ピークとガス吸収が如何なる反応に基づくものを明らかにし、触媒の選択性と活性について比較検討した。

次に DTA より求めた反応の進行過程の結果を従来法の等温実験と比較し、問題点について検討した。

2 実 験

2.1 高圧 DTA 装置

実験に使用した高圧 DTA 装置の概略図を図 1 に示す。DTA の測定には一定の昇温速度で反応室と標準室を加熱することが必要であり、高圧 DTA 装置の場合には、この反応室と標準室にステンレス製の肉厚容器を用いているため、従来安定な基線を得るには温度制御に難点があった。このため加熱炉にはアルミニウムの鋳込みヒーターを用い、SCR 温度制御装置で昇温を自動化し、容易に安定した DTA 曲線を得ることができた。この装置の示差熱測定感度は 5 cal/min 程度である。

図 1 高圧 DTA 装置

①：反応室オートクレーブ、②：示差熱電対、③：断熱材、④：アルミ鋳込みヒーター、⑤：かきまぜ装置、⑥：磁鉄片

2.2 試薬と触媒

ベンゼン、フェノールおよびジフェニルエーテルは、市販品特級をそのまま使用した。

触媒は市販されている粉末の工業用水素化触媒の中より、次の 6 種類を選び、そのまま使用した。安定化ニッケル触媒 [安 Ni(A)] はケイソウ土に約 50% のニッケルを担持させたもので、耐硫酸性ニッケル触媒 [耐 S Ni(B)] はケイソウ土に約 45% のニッケルを担持させ、助触媒として銅クロム酸化物を加えたものである。銅クロム酸化物触媒 [Cu-Cr(C)], [Cu-Cr(D)] は Adkins 型銅クロム酸化物触媒を改良したものであり、5% パラジウム・炭素触媒 [Pd-C(E)], 5% 白金・炭素触媒 [Pt-C(F)] は活性炭に各々 5% のパラジウムと白金を担持させたものである。

2.3 実験方法

反応室に試料 3 g と触媒 0.3 g を、標準室にアルミナ 3 g をそれぞれ入れ、両室に水素初圧 100 kg/cm² (20°C) を充填し、反応室内の磁鉄片を 600 rpm で回転してかきまぜつつ昇温して DTA, DPA 曲線を同時に測定した。昇温速度は基線の安定性とピークの分解能を考慮し、フェノール、ジフェニルエーテルの場合は 1.6°C/min、ベンゼンの場合は 2.2°C/min とした。得られた DTA, DPA 曲線より判断して、各段階の反応の終結したと見なされる温度まで同一条件で測定を行ない、かきまぜと昇温を停止し、反応室を冷却して生成物を取り出し、赤外分光光度計、ガスクロマトグラフ等で分析した。

反応の進行段階を判断するには、発熱ピークの明らかでない場合にはガス圧の変化より、またガス圧変化、発熱ピークの両者とも明らかな場合には感度の良いガス圧変化より反応開始温度を求め、反応の進行を追跡した。

反応開始温度、ピーク頂点温度の再現性は、一般に反応開始温度の低いものほど鋭敏な発熱ピーク、ガス圧変化を示し、再現性も良好であるが、全体として $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 程度であった。

触媒のみを 3 g 水素加圧下で昇温した場合、触媒 (A), (B) の酸化ニッケル、触媒 (C), (D) の酸化銅、酸化クロムの還元反応が起こり、発熱とガス吸収が観測される。酸化ニッケル自体の還元反応の進行は、芳香族化合物の水素化反応の温度範囲と重なるが、触媒対試料の重量比が 1:10 であるため発熱量、ガス吸収量も少なく、本報の解析には無視した。

3 実験結果と考察

3.1 フェノールの高圧水素化および水素化分解反応

図 2 は 6 種の触媒によるフェノールの高圧水素化および水素化分解反応の DTA 曲線 (実線)、DPA 曲線 (点線) と矢印点線の温度でかきまぜと昇温を停止した場合の主生成物を示したものである。発熱ピーク、ガス圧変化の比較的鋭敏なフェノールからシクロヘキサノールへの反応は、定量的に進行している。表 1 には図 2 より求めた実験結果とその再現性を示した。

触媒 (D), (E), (F) のシクロヘキサノールからシクロヘキサ

図 2 フェノールの高圧水素化および水素化分解反応の DTA, DPA 曲線

— : DTA 曲線, : DPA 曲線

ンへの反応に対する発熱ピークは観測されなかったが、この装置の示差熱測定感度が 5 cal/min 程度であることより、この感度以下で反応が進行していると考えられ、単位時間あたりの反応熱の小さい、つまり反応熱が小さく反応速度の遅い反応に対するこの DTA 装置の限界を示している。

40°C 付近の吸熱ピークは、フェノールの融解熱とかきまぜを開始したことによる基線の発熱側への移動とによるものである。

ニッケル系触媒 (A), (B) の特徴は、400°C 付近でメタンの生成反応が起り⁸⁾、大きな発熱ピークを示すことである。

この反応はきわめて急激に開始し、他の反応に比べて反応開始温度の再現性は劣る。発熱ピークの終了した温度における生成物の大部分はメタンであり、その他エタン、プロパン、*iso*-ブタン、*n*-ブタンが検出され、液状生成物 (約 0.5 ml) にはシクロヘキサン、ベンゼン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンが検出された。後述するベンゼン、ジフェニルエーテルの場合にも、メタンへの水素化分解反応に関しては、ほぼ同様な結果が得られた。

銅クロム酸化物触媒 (C), (D) は、まだフェノールの水素化反応が進行していない 100°C 付近で、触媒自身の還元反応と考えられる小さな発熱ピークとガス吸収が観測された。

パラジウム触媒 (E) は、フェノールが融解してかきまぜが可能になると同時にガス吸収が起り、シクロヘキサノンへの反応が進行したことを示している。この場合発熱ピークは認められないが、かきまぜの開始による基線の移動と発熱が重なるためと考えられる。続いてシクロヘキサノンからシクロヘキサノールへの反応が進行し、発熱ピークを示した。

白金触媒 (F) は、かきまぜを開始した 40°C から 80°C までの温度域でフェノールの約 80% がシクロヘキサノールに変化し、次に 215°C より残りの 20% が反応を開始し、260°C 付近で反応が完結する。つまり、この反応に対して低温域と高温域の二つの温度域で触媒活性を示すわけである。

以上述べた 6 種類の触媒によるフェノールの水素化および水素化分解反応の進行過程を次に示す。温度は表 1 に示した DTA, DPA 曲線より求めた反応開始温度である。

表 1 各種触媒によるフェノールの高圧水素化および水素化分解反応の DTA とその再現性

実験 No.	触 媒	フェノールからシクロヘキサノールへの反応			シクロヘキサノールからシクロヘキサンへの反応			シクロヘキサンからメタンへの反応		
		発熱開始温度 (°C)	熱 H ₂ 吸収開始温度 (°C)	ピーク頂点温度 (°C)	発熱開始温度 (°C)	熱変化温度 (°C)	ピーク頂点温度 (°C)	発熱開始温度 (°C)	熱変化温度 (°C)	ピーク頂点温度 (°C)
21	安 Ni(A)	113	108	147	280	240	328	415	415	417
15	安 Ni(A)	113	108	147	280	240	333	385	385	402
73	耐 S Ni(B)	107	102	146	256	240	270	373	360	375
112	耐 S Ni(B)	108	105	147	253	240	271	365	370	388
24	Cu-Cr(C)	210	204	288 298	322	—	365	—	—	—
87	Cu-Cr(D)	240	215	300	—	350	—	—	—	—
100	Pd-C(E)	90 ^{b)}	40 ^{a)}	108 ^{b)}	—	—	—	—	—	—
101	Pt-C(F)	40	40	70	—	—	—	—	—	—

一般に触媒活性の比較は反応率を用いるが、低い温度で反応が進むほど触媒活性が高いと考えられ、反応開始温度は触媒活性の目安となり得る。この観点よりフェノールからシクロヘキサノールへの反応に対する触媒活性を比較すると、(E)=(F)>(B)>(A)>(C)>(D) の順となる。またこの活性の順序は、ピーク頂点温度で比較した結果とも一致した。

3.2 ベンゼンの高圧水素化および水素化分解反応

図 3 は 6 種の触媒によるベンゼンの高圧水素化および水素化分解反応の DTA 曲線 (実線), DPA 曲線 (点線) と矢印点線の温度でかきまぜと昇温を停止した場合の主生成物を示したもので、(D) 触媒の場合を除いてシクロヘキサンまでの反応は定量的に進行している。表 2 には図 3 より求めた値とその再現性を示す。

ニッケル系触媒 (A), (B) は、発熱と水素の吸収を伴ってシクロヘキサンを生成し、次にフェノールの場合と同様に 400°C 付近で大きな発熱ピークを示す。ベンゼンの場合、フェノールの反応の進行過程と比較して、シクロヘキサンへの反応とシクロヘキサンからメタンを主生成物とする分解反応より観測されない。6 種類の触媒による反応の進行過程をまとめて次に示す。

8) 菊地英一, 森田義郎, 山本研一, 工化, 72, 331 (1969).

次に触媒の活性をフェノールの場合と同様に反応開始温度より比較すると、ベンゼンからシクロヘキサンへの反応の触媒活性は (E) > (B) ≃ (A) > (C) > (D) > (F) の順序となる。白金触媒 (F) は、フェノールの水素化反応に対して最も高い活性を示したが、ベンゼンの水素化反応に対しては高温域でのみ活性を示し、最も活性が低いという結果となった。

3・3 ジフェニルエーテルの高圧水素化および水素化分解反応

図 4 は 6 種の触媒によるジフェニルエーテルの高圧水素化および水素化分解反応の DTA 曲線 (実線), DPA 曲線 (点線) と矢印点線の温度でかきまぜと昇温を停止した場合の主生成物を示す。

ニッケル系触媒 (A), (B) と白金触媒 (F) は、ジシクロヘキシルエーテル, シクロヘキサン, シクロヘキサノールが同時に生成している⁹⁾。このことよりジフェニルエーテルの芳香環が水素化された後に、エーテル結合が切断されると考えられる。

銅クロム酸化物触媒 (C), (D) はベンゼンが生成しており、エーテル結合が切断した後、芳香環の水素化が進行すると考えられる¹⁰⁾。

図 3 ベンゼンの高圧水素化および水素化分解反応の DTA, DPA 曲線

— : DTA 曲線, : DPA 曲線

表 2 各種触媒によるベンゼンの高圧水素化および水素化分解反応の DTA とその再現性

実験 No.	触 媒	ベンゼンからシクロヘキサンへの反応			シクロヘキサンからメタンへの反応		
		発熱開始温度 (°C)	熱吸収開始温度 (°C)	ピーク頂点温度 (°C)	発熱開始温度 (°C)	ガス圧変化温度 (°C)	ピーク頂点温度 (°C)
94	安 Ni(A)	112	105	152	411	411	413
96	安 Ni(A)	113	107	152	380	374	384
106	安 Ni(A)	114	105	151	392	392	393
72	耐 S Ni(B)	110	103	150	375	327	390
95	Cu-Cr(C)	260	198	305	—	—	—
84	Cu-Cr(D)	270	205	322	—	—	—
83	Pd-C(E)	98	77	143	—	—	—
82	Pt-C(F)	223	210	263	—	—	—

a) ピークが異常に高いので標準室温度で表わす。

図 4 ジフェニルエーテルの高圧水素化および水素化分解反応の DTA, DPA 曲線

— : DTA 曲線, : DPA 曲線

9) E. M. van Duzee, H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 147 (1935).

10) 御園生 晃, 長 哲郎, 佐波義友, 工化, 71, 680 (1968).

パラジウム触媒 (E) は、200, 280°C においてジシクロヘキシルエーテルを定量的に生成している。この結果よりパラジウム触媒 (E) は、特に選択性に優れ、ジシクロヘキシルエーテルを収率良く生成するに適した触媒といえる。

以上述べたように、図 4 より考えられる反応の進行過程をまとめて次に示す。この場合、一つの発熱ピークが複数の反応に基づく場合が多いため、反応開始温度を決定することはフェノールやベンゼンに比較して困難であり、図 4 よりの値を表にまとめることはできなかった。

安 Ni(A)

耐 S Ni(B)

Cu-Cr(C)

Cu-Cr(D)

Pd-C(E)

Pt-C(F)

次にジフェニルエーテルからジシクロヘキシルエーテルへの反応の触媒活性の比較を反応開始温度より行なった。触媒 (C), (D)

はジシクロヘキシルエーテルを経ないで反応が進行しているもので、これらを除いた触媒活性の順序は (E) > (A) > (B) > (F) であった。

4 DTA より反応に適した温度範囲の決定

これまで述べてきたように DTA を応用すると、目的とする反応に対して選択性、収率のよい大略の温度範囲を簡便、迅速に探すことが可能である。

一例として触媒 (A) によるフェノールからシクロヘキサノールへの反応に適した温度範囲として、図 2 より 108~208°C が考えられる。280°C 付近ではシクロヘキサノールからシクロヘキサンへの反応が起こり、また 108°C 付近では目的とする反応の速度が小さいので最適温度範囲はもっと狭くなる。これらの DTA による結果を従来法の回分式等温実験と比較し、問題点について検討してみた。

実験は DTA を測定する時に反応室として使用したオートクレーブをそのまま用いた。オートクレーブに試料と触媒を入れ、水素常圧下で所定の温度まで昇温し、水素 100 kg/cm² を充填すると同時にかきまぜを開始することにより反応を開始した。一定時間反応後オートクレーブを炉より取り出し、水に入れて急冷して反応を停止させた。オートクレーブには大容量の水素高圧容器を接続し、水素圧の変化は無視できるようにした。生成物の分析は、水素炎検知器付きガスクロマトグラフで行なった。フェノールの場合、カラム充填剤は 30% アピエゾン L (3m)、温度は 140°C、シクロヘキサン、シクロヘキサノールの場合、カラム充填剤は 30% TCP (3m)、温度は 100°C である。

表 3 には、安 Ni(A) 触媒によるフェノールからシクロヘキサノールへの水素化反応について、DTA よりこの反応に対して適当と思われる温度範囲における回分式等温実験結果を示す。DTA により感知し得る反応開始温度は 108°C であったが、100°C で 60 分間反応させるとフェノールの約 15% が反応した。また高温側の 200, 240°C で 10 分間反応させると 1.3, 5.5% のシクロヘキサンが生成し、OH 基の脱離反応がすでにこれ等の温度で進行していることを示している。図 5 は、表 3 の 150°C における結果を図示したものである。DTA よりシクロヘキサノールの生成を知り得なかったが、図 5 よりシクロヘキサノールが中間生成物として存在し、最大 5% の生成率を示すことがわかる。しかし DTA よりの推察通り 150°C において副反応は起こらず、シクロヘキサノールは約 15 分間で、100% の反応率を示した。

表 3 回分式等温実験による安 Ni(A) 触媒を用いたフェノールの高圧水素化および水素化分解反応の分析結果

実験 No.	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	フェノール (mol%)	シクロヘキサノール (mol%)	シクロヘキサノール (mol%)	シクロヘキサン (mol%)
246	100	60	85.4	1.7	12.9	0
245	110	30	88.7	2.1	9.2	0
248	150	1	100	微量	微量	0
253	150	3	92.4	3.5	4.1	0
249	150	5	74.9	5.5	19.6	0
252	150	7	48.5	3.5	48.0	0
250	150	10	16.1	1.9	82.0	0
247	150	15	微量	0	100	0
251 ^{a)}	150	15	100	微量	微量	0
242	150	30	0	0	100	0
244	200	10	0	0	98.7	1.3
243	240	10	0	0	94.5	5.5

a) 攪かきまぜ無し

図 5 安 Ni(A) 触媒によるフェノールの水素化反応 (150°C)

○: フェノール, ●: シクロヘキサノン, ●: シクロヘキサノール

表 4 回分式等温実験による Pd-C(E) 触媒を用いたフェノールの高圧水素化反応の分析結果

実 No.	験 反 応 温 度 (℃)	反 応 時 間 (min)	フェノール (mol%)	シ ク ロ ヘキサノン (mol%)	シクロヘキサノール (mol%)
262	60	10	84.0	16.0	微 量
304	60	20	75.1	22.9	2.0
303	60	30	62.6	31.3	6.1
302	60	60	54.4	31.9	13.6
261	80	10	69.8	28.8	1.4
264	80	20	46.2	48.1	5.7
265	80	30	30.0	52.8	19.2
301	80	40	19.1	35.0	45.9
305	80	50	16.1	32.3	51.6
259	100	10	68.2	30.2	1.6
296	100	20	6.1	63.7	30.2
298 ^{a)}	100	20	0	27.6	72.4
300	100	30	0	36.3	63.7
299	100	40	0	17.1	82.9
260	120	10	34.6	61.2	4.2
263	120	20	4.9	74.0	21.1
265	120	30	微 量	19.9	80.1

a) オートクレーブを炉の中で放冷

次に Pd-C(E) 触媒でフェノールを水素化すると, DTA よりフェノール→シクロヘキサノン→シクロヘキサノールと反応が進行することがわかる¹¹⁾。これらの反応が進行する 60~120°C の温度範囲で回分式等温実験を行なった結果を表 4 に示す。この温度

11) 松本睦実, 鈴木 邁, 鈴木貞雄, 工化, 72, 881 (1969)。

図 6 Pd-C(E) 触媒によるフェノールの水素化反応

○: フェノール, ●: シクロヘキサノン, ●: シクロヘキサノール

範囲では DTA より推察通り, OH 基の脱離反応は進行していない。図 6 はこれらの結果を, それぞれ反応温度を一定とし, 反応時間を変化させて図示したものであるが, 明らかに逐次反応の特徴を示しており, DTA より目的とする反応の進行する温度範囲を知ることができる。

このように, DTA より得られる反応に適した温度はある範囲をもっており, さらに反応率を定量的に知ることはできないが, 従来法の回分式等温実験と比較して妥当な結果を, 簡便, 迅速に得ることができた。

(昭和 43 年 11 月 15 日, 第 4 回熱測定討論会 (東京) で一部講演)