— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1990, (3), p.325~327)

© 1990 The Chemical Society of Japan

担持貴金属水素化触媒を用いたシクロヘキサノールの 液相脱水素反応

(1989年9月25日受理)

齊藤 泰和・山下 勝*・一戸 裕司

1 緒 言

シクロヘキサノールは酸化亜鉛または金属銅系触媒の存在下, 400~450°C, 1気圧で加熱すると, シクロヘキサノンと水素を生成する¹⁾。一般に脱水素反応は分子数の増大する吸熱反応であるから, 平衡関係は低圧で反応温度が高いほど有利になる。

シクロヘキサノールの沸点(161°C)は, 式(1)に示す脱水素反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化がゼロとなる(235°C)²⁾よりも低く, 脱水素反応にとって不利な温度領域にある。しかしながら, 沸点で液相のシクロヘキサノールを反応させると, 生成する水素は不可逆的に除去されるため, 脱水素過程は進行可能となる。水素化反応と共通する温度領域で, 十分大きな脱水素活性を示す触媒があるかどうかは興味深い検討課題である。徹底的可逆性の観点に立てば, 水素化触媒は液相脱水素反応触媒のよい候補と考えられるからである。実際, ニッケル水素化触媒は, Raney ニッケル³⁾, ホウ化ニッケル⁴⁾, ガス中蒸発法調製微粒金属ニッケル⁵⁾のいずれについても, 2-プロパノール液相脱水素活性が見いだされている。

担持貴金属触媒はケトン水素化活性をもつことが知られている⁶⁾。しかし, アルコール脱水素反応については知見がないので, 本研究では, 種々の担持貴金属触媒にシクロヘキサノール脱水素活性が現われるかどうかを加熱還流条件下で検討し, シクロヘキサノン水素化活性と対比しつつ, 液相脱水素触媒探索に関する指針を得ようと試みた。

2 実験方法

シクロヘキサノールの液相脱水素反応では, 次のような手順で行った。炭素またはアルミナ粉末担持金属(Ru, Rh, PdおよびPt)触媒(エス・イー・ケムキャット社製, 担持金属量5wt%, Pt/炭素触媒のみ10wt%)の所定量200mg(Pt/炭素触媒の場合は100mg)を反応容器(300ml, 三つ口フラスコ)に取り, シクロヘキサノール100mlを加え窒素置換した後, 超音波分散処理(室温, 1分間保持)により触媒を懸濁状態にした。この懸濁溶液を油浴(180°C)加熱で沸騰させ, 還流(水冷)状態が安定した後, 生成する気体をガスビュレット(1000ml)で容量追跡した。一方, シクロヘキサノン水素化反応については, 同じ触媒の所定量(50mgあるいはPt触媒では25mg)とヘキサン20mlを反応容器(100ml, 三つ口フラスコ)に取り, 水素置換のち触媒を懸濁状態にし, まず油浴(50°C)で約17時間加熱還元前処理を施してから, 懸濁溶液にシクロヘキサノン1mlを添加し, 水素化反応(反応温度49.1°C)による水素消費量をガスビュレット(250ml)で容量追跡した。

液相および気相生成物の組成分析は, ガスクロマトグラフィー(液相: PEG 20 M, 気相: 活性炭)によった。

3 結 果

3.1 炭素担持貴金属触媒によるシクロヘキサノール脱水素反応

炭素担持貴金属触媒はいずれも良好な懸濁分散性を示した。シクロヘキサノール液相脱水素反応の経時変化を図1に示す。炭素担持パラジウムおよび白金触媒では気相生成物は水素のみ, ロジウム触媒では, 水素のほかに反応開始1時間後から極く少量のメタンが気相中に検出された。ルテニウム触媒の場合は, トレース量の水素が検出されるにとどまった。液相生成物はシクロヘキサノンのみが得られた。貴金属種重量あたりの脱水素活性は, Pd > Rh ~ Pt > Ru の順序であった。

3.2 アルミナ担持貴金属触媒によるシクロヘキサノール脱水素反応

アルミナ担持貴金属触媒は懸濁分散性に乏しく, 超音波分散処理してもすぐに沈降した。貴金属重量あたりの脱水素活性は Rh > Pd ~ Pt > Ru の順となった。生成物は水素とシクロヘキサノンのみであったが, 活性は炭素担持触媒にくらべてかなり低かった(図2)。なお, アルミナ担持ロジウム触媒の場合には, 反応開始直後より極く微量のメタンが検出された。

東京大学工学部工業化学科, 113 東京都文京区本郷

- 1) 多羅間公雄監修, “反応別実用触媒”, 化学工業社刊(1970) p.561; 川本和明, 日化, 80, 681(1959)。
- 2) D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr. G. C. Sinke, “The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds”, John Wiley & Sons New York (1969) p.437。
- 3) F. Claes, J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Ser. 5, 25, 1167(1963)。
- 4) D. E. Mears, M. Boudart, *AIChEJ.*, 12, 313 (1966)。
- 5) M. Noda, S. Shinoda, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 961(1988)。
- 6) E. Breitner, E. Roginski, P. N. Rylander, *J. Org. Chem.*, 24, 1855(1959); L. M. Werbel, E. F. Elslager, W. M. Pearlman, *J. Org. Chem.*, 29, 967(1964); Y. Takagi, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, 57, 105 (1963)。

Fig. 1 Time-course plot of cyclohexanol dehydrogenation using carbon-supported noble metal catalysts under refluxing conditions (161°C)

Reactant : Cyclohexanol (100 mL)

Catalyst : Carbon-supported noble metal (10 mg);
Pd (Δ), Rh ($\square$), Ru ($\circ$), and Pt ($\bullet$)

Fig. 2 Time-course plot of cyclohexanol dehydrogenation using alumina-supported noble metal catalysts under refluxing conditions (161°C)

Reactant : Cyclohexanol (100 mL)

Catalyst : Alumina-supported noble metal (10 mg);
Pd (Δ), Rh ($\square$), Ru ($\circ$), and Pt ($\bullet$)

3.3 担持貴金属触媒によるシクロヘキサノン水素化反応

炭素担持貴金属触媒はヘキサン中でも良好な懸濁分散性を示し、貴金属重量あたりの水素化活性は、 $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pd}$ の順となった (図 3)。一方、アルミナ担持貴金属触媒は懸濁分散性に乏しく、還元前処理の段階ですでに沈降した。活性序列は $\text{Pt} \gg \text{Rh} \sim \text{Ru} = \text{Pd}$ の順となった (図 4)。

4 考 察

反応初期 (10 分後) と 2 時間後における液相脱水素-水素化反応速度を表 1 と 2 にまとめた。炭素担持パラジウム触媒は、シクロヘキサノール液相脱水素活性が最も高く、しかも優れた懸濁分散性を示した。それに次ぐ脱水素活性を示すロジウム触媒は、反応初期には担体による差がみられないけれども、2 時間後の活性はよく分散する炭素担体の方が優れていた。白金触媒は初期速度

Fig. 3 Time course plot of cyclohexanone hydrogenation using carbon-supported noble metal catalysts at 49.1°C

Reactant : Cyclohexanone (1 mL), Hexane (20 mL)

Catalyst : Carbon-supported noble metal (2.5 mg);
Pd (Δ), Rh ($\square$), Ru ($\circ$), and Pt ($\bullet$)

Fig. 4 Time-course plot of cyclohexanone hydrogenation using alumina-supported noble metal catalysts at 49.1°C

Reactant : Cyclohexanone (1 mL), Hexane (20 mL)

Catalyst : Alumina-supported noble metal (2.5 mg);
Pd (Δ), Rh ($\square$), Ru ($\circ$), and Pt ($\bullet$)

Table 1 Reaction rates of cyclohexanol dehydrogenation using supported noble metal catalysts under refluxing conditions (161°C)

Support	Metal			
	Pd	Rh	Pt	Ru
Carbon	369.0	123.0	36.9	0
	110.0	61.1	30.8	0
Alumina	49.3	123.0	61.6	0
	36.9	36.9	24.6	0

Unit of reaction rate : mmol/h (g-metal).

Upper row : Rate at 10 min after the reaction started.

Lower row : Rate at 2 h after the reaction started.

Table 2 Reaction rates of cyclohexanone hydrogenation using supported noble metal catalysts at 49.1°C

Support	Metal			
	Pt	Rh	Ru	Pd
Carbon	1177	724.6	452.9	0
	724.6	422.7	120.8	0
Alumina	1359	271.7	0	0
	1057	60.4	0	0

Unit of reaction rate: mmol/h (g-metal).

Upper row: Rate at 10 min after the reaction started.

Lower row: Rate at 2 h after the reaction started.

ではアルミナ担体の方が大きいものの、速度低下の度合は炭素担体の方が小さかった。触媒の懸濁分散性は、固-液相不均一系における反応速度を維持する上で、重要な要因の一つである⁷⁾。

シクロヘキサノン水素化反応は白金触媒が最も高い活性を示

し、ロジウム触媒がそれに次いだ。またロジウムおよびルテニウム触媒についてみれば、懸濁分散性のよい炭素担体の方がアルミナ担体より高い活性を与えた。しかし、アルミナ担持白金触媒の場合はアルミナ担体の方が高い活性であることからわかるように、反応速度の大きさを懸濁分散性のみに帰するわけにはいかない。

シクロヘキサノール脱水素活性を持つパラジウム触媒にシクロヘキサノン水素化活性がなく、シクロヘキサノール脱水素化活性を示さないルテニウム触媒にはシクロヘキサノン水素化活性が認められる。水素化触媒への基質ケトンと水素の吸着は、脱水素反応にとっては生成物の脱離に相当する。他の基質を含めた水素化活性の知見は、そのような排反的な要因を考慮に入れつつ優れた脱水素触媒の開発に生かすことができると思われる。

7) 山下 勝, 小島 弘, 鈴木 實, 齊藤泰和, 日化, 1988, 1292.

Liquid-Phase Dehydrogenation of Cyclohexanol with Supported Noble Metal Hydrogenation Catalysts

Yasukazu SAITO, Masaru YAMASHITA* and Yuji ICHINOHE

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo;
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

Cyclohexanol dehydrogenation and cyclohexanone hydrogenation were performed with suspended noble metal catalysts. The orders of initial dehydrogenation rates, $\text{Pd} > \text{Rh} \sim \text{Pt} \gg \text{Ru}$ and $\text{Rh} > \text{Pd} \sim \text{Pt} \gg \text{Ru}$ obtained for the catalysts supported on carbon and alumina respectively, were different from those of hydrogenation.

In cyclohexanol the suspended states of carbon-supported catalysts were stable, with the dehydrogenation activity retained for a long period. The platinum catalysts were the most active for hydrogenation. Contrast between the palladium and ruthenium catalysts observed in the behaviors of dehydrogenation and hydrogenation is particularly interesting for developing good liquid-phase dehydrogenation catalysts.