報

文

クロトンアルデヒドの部分水素添加によるブチルアルデヒドの製造

Preparation of butyraldehyde by partial hydrogenation of crotonaldehyde

第2報 クロトンアルデヒドの気相及び液相水素添加に就て

(2) On the hydrogenations of crotonaldehyde in vapor and liquid phase

織 戸 義 郎*
Yoshio Orito

要旨 Ni—Cr—酸性白土触媒によるクロトンアルデヒドの液相部分水素添加について研究した。触媒の組成は Ni 1 に對して Cr 0.1~0.2, 酸性白土 0.3~1 の割合が好適で、触媒の還元温度は 340~400°C のものが好結果が得られた。この触媒を繰返して使用するとき、反応は次第に高温を要するようになるが、10回の使用では尙水素添加能力を失わなかつた。

この触媒によるエチレン結合の還元は 20~36°C で完了し、カルボニル基の還元は 55~90°C で完了する。

1. 緒 言

第1報に於て Ni—Cr—酸性白土触媒が活性甚だ強く比較的低温度で短時間にクロトンアルデヒドの部分水素添加を遂行することを知つたので、本報に於ては更にこの触媒の組成、使用条件等が活性に及ぼす影響について検討し結果を述べる。

2. 實驗, 結果及び考察

本触媒による温度 20~40°C の部分水素添加反應に於ては、略理論量の水素を吸収すると反應は殆ど停止する。そして反應生成液の組成は常に、前報に記した容量法による分析値と蒸溜曲線とがよく一致し、ブチルアルデヒド約 91%, クロトンアルデヒド約 1%, ブタノール約 3%である。尙蒸溜による 74~77°C 溜分は比重 d_{20}^{20} ; 0.813, 屈折率 n_D^{20} ; 1.383 でブチルアルデヒドであることを示し、114~117°C 溜分は比重 d_{20}^{20} ; 0.814, 屈折率 n_D^{20} ; 1.401 でブタノールであることを示した。よつて本報に於ては反應生成液の分析値は省略し、反應の狀況を示すために水素の理論吸収量に對する吸収率(%)を記することにする。實驗の裝置、規模及び方法は前報同様で、水素壓力はすべて初壓 30atm とし、反應により壓力が 10atm にくだる度に 30atm まで水素を補充した。

クロム添加量の影響 クロムの添加量が触媒の活性に

及ぼす影響を見るために、製造方法は前報と同じでクロムの量のみ異なる3種の触媒について性能を比較した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

番 號	組 成	触 媒		水素添加反應			
		使用量 g	還元温度 °C	水素初壓 atm	時間 min	温度 °C	水素吸収率 %
No. 12	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.2:1	4.6	380	30	15	30	39.7
					30	33.5	73.5
					45	35	95.8
					60	35	99.8
No. 9	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.1:1	4.2	380	30	15	29	33.8
					30	33	64.0
					45	35	86.0
					65	36	99.8
No. 13	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.05:1	4.2	380	30	15	30	35.0
					30	33	63.2
					45	35.5	84.1
					60	36	95.9
					75	36	99.6

註 1 触媒の還元は流速 2.5l/hr の水素氣流中で 2 hr 行つた。

註 2 触媒使用量はクロトンアルデヒドに對し Ni として約 4%に相當する。

*工業技術廳東京工業試験所

表に見られる如く、クロムの添加量はニッケル1に對して0.05~0.2の範圍ではその效果に大差はない。強いと言えばクロム0.05の場合は水素吸収速度稍遅く、0.1~0.2の添加が好しい。

酸性白土の量の影響 ニッケルと酸性白土の割合が觸媒の活性に及ぼす影響を見るために、前報同様の製法でNi:Crの比を一定とし酸性白土の添加量のみ異なる4種の觸媒について性能を比較した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

觸 媒		水素添加反應					
番 號	組 成	使用 量 g	還元 温度 °C	水素 初壓 atm	時間 min	温度 °C	水素 吸収 率 %
No. 14	Ni:Cr=1:0.1 (酸性白土なし)	2.9	380	30	20	31	44.4
					40	34.5	74.3
					60	36	95.6
					75	36	99.4
No. 15	Ni:Cr:酸澱白土 =1:0.1:0.3	3	380	30	20	30	54.3
					40	34	98.5
					50	35	100.0
No. 9	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.1:1	4.2	380	30	20	31	44.8
					40	34.5	80.2
					65	36	99.8
No. 16	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.1:3	7	380	30	20	29	27.9
					40	33.5	59.4
					60	36	87.0
					80	36	99.5

註 1 觸媒の還元は流速 2.5l/hr の水素氣流中で 2hr 行つた。

註 2 觸媒使用量はクロトンアルデヒドに對し Ni として約 4% に相當する。

表に見られる如く、ニッケル1に對して酸性白土0.3の觸媒は甚だ活性が強い。酸性白土の割合は0.3~1が好適である。しかし酸性白土3のもの及び酸性白土を加えないもの、尙十分本反應に有效なことがわかる。尙本實驗に使用せる酸性白土はすべて市販品(石川縣産無處理)であり、比較のため別に新潟縣糸魚川産の白土を用いてみたが觸媒の性能に差異は認められなかつた。

觸媒還元温度の影響 觸媒還元温度が活性に及ぼす影響を知るために、還元温度のみ變えて他はすべては同じ條件の實驗を行つた。その結果を第3表に示す。

第 3 表

觸 媒		水素添加反應				
番 號	組 成	使用 量 g	還元 温度 °C	水素 初壓 atm	時 間 min	温度 °C
No. 17	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.15:0.5	2	305	30	30	36
					60	42
					90	45
					120	45
			345	30	30	35
					60	40
					90	43
					90	43
			395	30	30	35
					60	41
					90	43
					90	43
			445	30	30	36
					60	42
					90	45
					115	45

註 觸媒の還元は流速 2.5l/hr の水素氣流中で 1.5hr 行つた。

この結果を見ると觸媒の還元温度は345°C及び395°Cのものが活性大きく、305°C及び445°Cのものはいずれも少し活性が低下している。従つて340~400°Cが好適であろう。

觸媒調製法の影響 今までに用いた觸媒は第1報に記した如く、先ず酸性白土に過剰の炭酸ソーダ水溶液を加えて加熱しておき、次で硝酸ニッケル(クロムを含む)水溶液を加えて沈澱を生ぜしめた。末廣氏はニッケル珪藻土觸媒によるベンゼンの水素添加について、珪藻土をアルカリに浸してから硝酸ニッケルを加え、アルカリ側で沈澱せしめたものは、珪藻土に硝酸ニッケルを先に加えて酸性側で沈澱せしめたものより活性が大きいことを報告している。本 Ni—Cr—酸性白土觸媒についてこのような調製法が活性に及ぼす影響の有無を見るために酸性側で沈澱せしめた觸媒 No. 18 を調製して比較を行つた。即ち No. 18 は酸性白土に硝酸ニッケル及び硝酸クロムの混合水溶液を加えて 80°C に加熱しておき、次で過剰の炭酸ソーダで沈澱を生ぜしめたもので、その他の操作は第1報記載通りである。

又觸媒製造に硫酸鹽を使用すると微量の硫酸根が残留するために活性が低下することが考えられるので、硫酸ニッケルを用いた觸媒 No. 19 を調製して比較を行つた。No. 19 は硝酸ニッケルの代りに硫酸ニッケルを使用し、沈澱の水洗は濾液に硫酸根が完全に検出されなくなるまで行つたもので、その他の操作は第1報記載通りである。

これ等の觸媒による比較實驗の結果を第4表に示す。

第 4 表

觸 媒		水素添加中應					
番 號	組 成 及 び 特 徴	使用 量 g	還元 温度 °C	水素 初壓 atm	時間 min	温度 °C	水素 吸収 率%
No. 17	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.15:0.5 アルカリ側で沈澱	2	380	30	30	35	56.1
					60	40	85.5
					90	43	99.8
No. 18	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.15:0.5 酸性側で沈澱	2	380	30	30	34	46.2
					60	39.5	76.5
					90	43	96.5
No. 19	Ni:Cr:酸性白土 =1:0.15:0.5 硫酸ニッケルを使用	2	380	30	60	40.5	28.7
					120	53	54.2
					180	62	80.6
					235	63	99.9

註 觸媒の還元は流速 2.5/hr の水素氣流中で 1.5hr 行つた。

第4表に見られる如く、酸性側で沈澱を生ぜしめた觸媒はアルカリ側で沈澱を生ぜしめたものに比べて稍活性が劣る。硫酸ニッケルを用いた觸媒は硝酸ニッケルを用いたものに比べて遙に活性が小さい。觸媒 No. 19 を分析すると硫酸根が尙 1.1% も存在している。そこで No. 19 と全く同じ条件で白土を加えないものを製し分析したところ、硫酸根は 1.4% あつた。即ちこのような条件で製した觸媒中には水洗では除去し得ぬ硫酸根がかなり存在しているわけである。

同一觸媒を連續使用する場合の活性の變化 一度使用した觸媒を引續いて使用する場合の活性の變化を調べる目的で、同一觸媒を 10 回連續して使用した。その結果を第5表に示す。

5表に見られる如く、觸媒の活性は次第に低下し反應は高温を要するようになるが、7回以後は温度約 100°C で一定の反應狀況を示し活性の衰えは殆ど見られない。反應液は 4 回迄は無色であつたが、5 回以後は淡黄色を呈した。反應温度が高くなるとブタノール及び高沸點物の生成が稍増加する傾向が見られるが、反應の結果は尙甚だ良好で、第 10 回の反應液の組成はブチルアルデヒド 86.7%、クロトンアルデヒド 0.7%、ブタノール 6% であつた。

以上の結果から本觸媒は部分水素添加反應を室温で行い得る強力な場合から、100°C 附近で反應を起す弱活性

第5表 同一觸媒による連續 10 回の實驗

觸媒 No. 9 (Ni:Cr:酸性白土 1=0.1:1) 4.2g を 380°C に於て 2hr 還元、水素初壓 30atm (10atm にくだる度に 30atm まで補充す)

實驗 回数	水素添加反應		
	時間 min	温度 °C	水素吸 収率%
1	20	30	44.8
	40	35.5	82.4
	65	36	99.8
2	40	37	42.0
	80	41	86.8
	110	41	99.5
3	40	51	38.3
	80	55	83.2
	125	55	99.7
4	40	70	55.5
	80	71	88.5
	120	71	99.8
5	40	83	58.0
	80	83	88.4
	125	83	99.9
6	40	93	53.7
	80	93	89.1
	120	93	99.5
7	40	98	50.8
	80	101	91.4
	115	101	99.5
8	40	101	51.7
	80	102	92.0
	110	102	99.8
9	40	101	52.1
	80	102	89.7
	120	102	100.1
10	40	102	54.2
	80	102	90.5
	120	102	99.9

註 1 第 2 回以後の反應は毎回約 120min で終了するように温度を調節したので次第に高温を要するに至つた。

註 2 毎回オートクレープ中に觸媒と共に約 6cc の反應液を残置させた。

註 3 毎回オートクレープの蓋に若干の觸媒が附着しておりこれ等は空氣に觸れるので活性はかなり減少するものと考えられるなるべく落さぬようにした。

註 4 反應液はビベットで採取したが、その際微粉狀の觸媒が混入してくるのを防ぎ得なかつたので觸媒は少しづつ減つて行つた。7 回以後は觸媒はよく沈み殆ど透明な反應液が採取出来るようになった。

の場合に至るまで良好な收量でブチルアルデヒドを製し得ることがわかる。そして強活性の部分は比較的早く消滅して行くが、弱活性點の壽命は甚だ長いようである。活性が強いうちに必要以上に温度を上昇せしめると、ブタノールの生成が著しく増加しブチルアルデヒド收量が減少するが、強活性點が消滅した後では 100°C 附近に於ても好結果が得られる。従つてブチルアルデヒドを好收率に得るためには、觸媒の活性の強弱に應じて適當に反應温度を制ぎよすることが甚だ重要になる。

エチレン結合及びカルボニル基に對する水素添加の選擇性 本觸媒はクロトンアルデヒドのエチレン結合を水素初壓 30atm に於て 20~40°C で部分的に還元するので、更に温度を上げて反應を繼續しカルボニル基の還元狀況を觀察した。

實驗 1 は觸媒 No. 9 (Ni:Cr:酸性白土 1=0.1:1) 4.2g を 380°C で 2hr 還元して用い、實驗 2 は實驗 1 と同じ觸媒でクロトンアルデヒドにその 5% の水を加えて水素添加を行つた。實驗 3 は觸媒 No. 9 の 4.2g に苛性

ソーダ 0.1g を含む水溶液を加えて 100°C にて蒸発乾燥後、380°C に於て 2hr 還元して用いた。各実験ともクロトンアルデヒド 0.5mol を用い、水素初圧 30atm とし壓力が 10atm にくだる度に 30atm まで水素を補充した。第 6 表にその結果を示す。

第 6 表

實驗 番號	エチレン結合還元		カルボニル基還元	
	反應溫度 °C	反應時間 min	反應溫度 °C	反應時間 min
1	20~35	65	55~90	120
2	20~36	65	52~90	135
3	20~35	70	33~65	180

實驗 1 に見られる如く、本觸媒によるカルボニル基の還元は 55~90°C で略理論量の水素を吸収して完了し、反應液は無色で比重 d_{20}^{20} ; 0.8145 であり、その 93% が 114~117°C で溜出するので殆どブタノールと考えられる。水を 5% 加えて還元を行つた實驗 2 は實驗 1 と殆ど變らないが、水素吸収曲線 (圖は省略) を比較するといくらか選擇性に缺けているようである。多量の水を加えると液は二層になり、反應速度は甚だ小さくなる。松井氏はクロトンアルデヒドにその約 78% 量の水を加えニッケル觸媒を用いて水素初圧 70atm で還元を行い、エチレン結合は 40~70°C で、カルボニル基は 140~150°C で部分的に還元されることを報じている。實驗 3 即ちア

ルカリを加えた觸媒の場合は、エチレン結合の還元速度は稍小さくなるが部分水添に要するだけの水素を吸収しても反應は停止せず、水素は徐々に吸収され最高 65°C にて水素添加が完了して殆どブタノールになる。即ち少量のアルカリの添加は水素添加反應の選擇性を減少せしめるようである。

3. 總括

1. Ni—Cr—酸性白土觸媒によるクロトンアルデヒドの液相部分水素添加反應につき検討した。
2. 本觸媒は組成 Ni 1 に對し Cr 0.1~0.2, 酸性白土 0.3~1 のものを温度 340~400°C で還元するのが好適である。
3. 本觸媒を繰返して使用するとき、反應は次第に高温度を要するようになるが、10回の使用では尙水素添加能力を失わない。
4. 本觸媒は 20~36°C でエチレン結合を還元し、55~90°C でカルボニル基を還元する。

附記 本研究に際し終始御懇篤なる御指導を賜つた東京工業試験所第 3 部第 3 課長太田暢人博士に厚く感謝する。

文 献

- 1) 末廣良行：工化, 51, 75 (昭 23)
- 2) 松井清忠：日化, 64, 1420 (昭 18)

フルオレン誘導體の研究

Studies on the Fluorene derivatives

(第 2 報) フルオレンより誘導される直接染料の合成

(II) Direct Dyestuffs derived from Fluorene

林 茂 助*

Mosuke Hayashi

石 川 延 男*

Nobuo Ishikawa

2,7-ジアミノフルオレンはその構造がベンジンとよく類似しているところからこれをジアゾ成分として、各種のアミン類、フェノール類、ナフトール類およびこれらのスルホン酸類をカップルすると、直接染料が得られることはすでに研究されているが、⁽¹⁾⁽²⁾ いずれもこれらの染料の性質に關する詳細な記載はない。著者等は、カップリング成分としてレゾルシン、ナフチオン酸、J 酸、Y 酸、

*東京工業大學

H 酸、R 酸などをえらび、9 種類のジスアゾ染料を合成した。また同じカップリング成分と、同じカップリング条件のもとにそれぞれに對應する 9 種類のベンジジン誘導ジスアゾ染料を合成し、フルオレン系染料とベンジジン系染料との木綿に對する染着性、色相ならびに吸収スペクトル曲線、さらに洗濯堅牢度、日光堅牢度を比較してみた。

2,7-ジアミノフルオレンの合成法としては、(I)フル