(昭和48年9月13日受理)

担持ニッケル触媒によるアセトンの 水素化における溶媒の影響

織戸 義郎*・丹羽 修一*・今井 寿美*

The Effects of Solvents on the Hydrogenation of Acetone with
Supported Nickel Catalysts

Yoshio ORITO*, Shuichi NIWA*, and Sumi IMAI*

The effects of solvents on the hydrogenation of acetone were studied by using the following catalysts; Ni, Ni-C, Ni-Al₂O₃, Ni-SiO₂, Ni-SiO₂-Al₂O₃, and Ni-MgO. Solvents used were water, ethanol, 2-propanol, cyclohexane and dioxane. The reaction with nickel catalysts proceeded faster when 2-propanol was used as a solvent in all the cases, while it proceeded more slowly when dioxane was used as a solvent. The solvent water showed a remarkable promotion effect for the reaction in most cases, but in the cases of SiO₂- and SiO₂-Al₂O₃-supported catalysts, it showed slight promotion effect only in the region of high acetone concentrations.

On the other hand, the reaction was slower in ethanol solution with most catalysts, but this suppression was not observed in SiO₂-Al₂O₃-supported catalyst. In Ni-MgO catalyst, however, the promotion effect was found in ethanol solution in the region of high acetone concentration.

I. 概 要

担持触媒の担体の相違が溶媒効果におよぼす影響を調べる目的で担体なしのニッケル触媒および活性炭、アルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、およびマグネシアに担持したニッケル触媒を用いて、アセトンの水素化における溶媒の影響の比較検討を行なった。溶媒には水、エタノール、2-プロパノール、シクロヘキサン、およびジオキサンを用いた。すべての触媒の場合に、2-プロパノールは反応を促進し、ジオキサンは反応を抑制した。水は多くの場合に強い促進作用を示すが、シリカおよびシリカ-アルミナ担持触媒の場合にはアセトン初濃度の高い範囲でわずかに促進を示すのみで、広いアセトン初濃度の範囲にわたってかえって抑制作用を示した。エタノール

は多くの場合に抑制作用を示すが、シリカ-アルミナ担持触媒の場合にはその抑制作用はみられず、マグネシア担持触媒の場合にはアセトン初濃度の高い範囲で促進作用を示した。これらの結果は担体の性質も溶媒効果に大きな影響をおよぼすことを示す。

II. 緒 言

著者らはさきにニッケル、コバルト、および銅系触媒によるアセトンの水素化における溶媒効果について報告した^{1,2}。しかしこれらの触媒の担体の種類と溶媒効果との関係はまだ調べられていない。これらの関係を調べることは、触媒を有効に使用する実用的見地から大切なことであり、同時に担体の作用についての知見も得られる可能性もあると考えられる。本報告ではまずニッケル触媒についてこれらの検討を行なった結果について述べる。

* 東京工業試験所 ()

* National Chemical Laboratory For Industry ()

III. 実 験

1. 試料 アセトンは1級試薬に過マンガン酸カリウムを加えて着色させたまま数日放置して蒸留したのち、塩化カルシウムで乾燥、精留して用いた。溶媒のエタノールは特級試薬を無水硫酸カルシウムで乾燥したのち、精留して用いた。2-プロパノール、シクロヘキサンおよびジオキサンは特級試薬をそのまま用いた。

触媒製造用薬品は特級試薬をそのまま用いた。触媒担体のアルミナは西尾工業株式会社活性アルミナ(100~200メッシュ)、シリカは関東化学株式会社クロマト用シリカゲル(100~200メッシュ)、シリカ-アルミナは日揮化学株式会社製、シリカ 87%, アルミナ 13% のもの(100~200メッシュ)、マグネシアは日本薬局法マグネシア(微粉末)で、活性炭は武田薬品工業株式会社精製白鷺(微粉末)を希硝酸および水で洗浄したものである。これらの担体はすべて 110°C で 24 時間乾燥して使用した。

2. 触媒 還元された触媒のニッケル含量が 10% になることを目標として計算された量の硝酸ニッケル水溶液と担体を混合し、湯浴上に 1 時間放置したのち、かきまぜながら計算量より少し過剰の炭酸アンモニウム水溶液を加えて沈殿をつくる。生じた沈殿は十分に水洗し 110°C で 24 時間乾燥したのち、そのニッケル含量を定量した。触媒は使用直前にニッケルとして 0.15 g に当る量を石英管にとり、7 l/hr の水素気流中で徐々に加熱し、所定還元温度に達したのち、さらに 1 時間その温度に保つこととした。比較のために担体なしの塩基性炭酸ニッケルを用いたが、このものは硝酸ニッケルと炭酸アンモニウムの水溶液を用いて、担体付き触媒のときと同様にして調製した。この場合には触媒活性が非常に低いので、毎回ニッケルとして 2.0 g に当る量を用いた。触媒の所定還元温度は、アセトンの水素化活性と触媒還元温度との関係を各触媒について実験によって調べ、その最高活性のものが得られる温度とした。表 1 に用いた触媒のニッケル含有量と触媒還元温度を記す。

表 1 触媒のニッケル含有量および触媒還元温度

触 媒	ニッケル含有量 (未還元触媒) (wt %)	還元温度 (°C)
Ni (担体なし)	52.41	330
Ni-活性炭	7.96	330
Ni-アルミナ	8.13	500
Ni-シリカ	9.30	600
Ni-シリカ-アルミナ	8.05	450
Ni-マグネシア	6.70	600

3. 実験方法 内容積 200 ml のステンレス鋼製、電磁上下かき混ぜ式オートクレーブを用いて、一定条件における加圧液相水素化反応の水素吸収速度を比較することによって、反応速度の比較を行なった。本実験では使用液の全量を 60 ml とし、アセトンと溶媒の混合液中に触媒を加えることとした。

水素吸収速度は次のようにして求めた。オートクレーブの温度が所定反応温度に達し、かき混ぜをはじめる直前に水素を水素圧力 40 kg/cm² に加える。反応によって水素圧力が 35 kg/cm² に下る度に、さらに水素を 40 kg/cm² に補給して反応を続ける。反応と同時に時間と圧力を記録して水素吸収曲線を描き、反応開始点における接線、または接線と重なってほとんど直線とみなせる初期の部分から、初期水素吸収速度 (ml NTP/min) を求めた。初期に誘導期の現われることがしばしばあるが、この場合にはその期間が過ぎて最高速度に達した時点の速度を用いた。

反応液のガスクロマトグラフィーによる分析の結果では生成物は 2-プロパノールのみであった。

IV. 結 果

本実験では有機溶媒には、シクロヘキサン、エタノール、2-プロパノール、およびジオキサンを、それぞれ炭化水素、第一アルコール、第二アルコール、およびエーテルの一例として用いた。

担体なしのニッケル触媒についての結果を図 1 に、各種担持ニッケル触媒についての結果を図 2~6 に示す。図 1 にみられるように、担体なしニッケルの場合には水はアセトン初濃度の広い範囲にわたって大きな促進作用を示し、2-プロパノールおよびシクロヘキサンも促進作用を示し、エタノールおよびジオキサンは抑制作用を示

図2 Ni-活性炭

反応温度 80°C
溶媒(番号) 図1と同じ

図3 Ni-アルミナ

反応温度 40°C
溶媒(番号) 図1と同じ

図4 Ni-シリカ

反応温度 40°C
溶媒(番号) 図1と同じ

図5 Ni-シリカ-アルミナ

反応温度 80°C
溶媒(番号) 図1と同じ

す。この結果は多くのニッケル触媒によるアセトンの水素化にみられる傾向であるが、担体の種類によっては異なる結果を示すことが図2~6にみられる。

本実験の範囲では、いずれの触媒の場合にも、2-プロパノールは反応を促進し、ジオキサンは反応を抑制した。水は活性炭、アルミナ、およびマグネシア担持触媒の場合には担体なしニッケルと類似して、広範囲のアセトン初濃度にわたって大きな促進作用を示すが、シリカおよびシリカ-アルミナ担持触媒の場合には、アセトン初濃度の高い範囲でわずかの促進作用を示すのみで、それ以下のアセトン初濃度の広い範囲にわたってかえって抑制作用を示す。

エタノールは多くの場合、担体なしニッケルの場合と類似して抑制作用を示すが、シリカ-アルミナ担持触媒の場合にはその抑制作用はみられず、マグネシア担持触媒の場合には、アセトン初濃度の高い範囲でかえって促

図 6 Ni-マグネシア

反応温度 80°C

溶媒 (番号) 図 1 と同じ

進作用を示す。シクロヘキサンは多くの触媒の場合に反応を促進するが、マグネシア担持触媒の場合には抑制作用を示す。

これらの結果から、アセトンの水素化における溶媒効果は担持ニッケル触媒の担体の相違によって異なることが認められる。

(昭和 48 年 4 月 日本化学会第 28 年会にて一部発表)

(実験の一部を担当された東海大学工学部卒研究生(当時)

秋山和夫氏に感謝致します)

文 献

- 1) 織戸義郎, 河内寿美, 東工試報 **55** 453 (1960)
- 2) 織戸義郎, 今井寿美, *ibid.* **56** 495 (1961)

書 評

CHEMICAL ABSTRACTS の使い方

笹本光雄著, 地人書館 209 ページ, 2,300 円

CA は化学研究ばかりか, 生化学, 農学, 特許など広い分野の研究にとって不可欠である。本書は CA の利用にとって大切なことの一つである Key word の選び方に重点を置いて解説している。

ほかにコンピューター化および特許について触れている。

(K. S.)