
不飽和アルデヒド選択水素化反応のプロセス開発

課題番号 10650770

平成10-11年度科学研究補助金基盤研究(C)(2) 研究成果報告書

平成12年3月
研究代表者:三浦 弘
(埼玉大学 工学部)

不飽和アルデヒド選択水素化反応のプロセス開発

課題番号 10650770

平成10-11年度科学研究補助金基盤研究(C)(2) 研究成果報告書

平成12年3月
研究代表者：三浦 弘
(埼玉大学 工学部)

埼玉大コナ-

埼玉大学附属図書館

998001107

はじめに

石油からは石油製品を筆頭に数多くの化学品が生産されている。医薬・農薬やその中間体となるファインケミカルズは極めて重要な製品である。これらの合成技術は、環境との調和や省エネルギーの観点から新たな対応が求められており、製造工程の単純化や中間体の無害化、ゼロエミッション化へ向けた新たな展開がなされている。新しい合成反応、高選択的合成反応、高難度反応への挑戦等、ケミカルズ合成の新たな可能性を開拓する最新の研究が期待されている。

不飽和アルデヒドの選択水素化により不飽和アルコールが製造できれば、香料や工業中間体として用途が広く意義が大きい。当研究室では、クロチルアルコールや青葉アルコールの合成に高選択的な Co/Al₂O₃ 触媒を見出した。この触媒は活性・選択性の面では工業生産に十分耐える性能を示すが、溶媒の影響が大きく、原料濃度を高めると性能が発揮できない欠点を持つ。本研究は、この触媒を工業プロセスに適用できるものに改良するために、反応の詳細を検討し、より高性能触媒の開発の方向性を探ろうとするものである。

不飽和アルデヒドはアルデヒド類のアルドール縮合で容易に工業生産が可能である。この分子の C=O 結合を選択的に水素化して得られる不飽和アルコールは香料として用いられるほか、残留する C=C 結合への付加反応で、官能基を 2 つ持つさまざまな化学品を誘導することができ、工業的に非常に価値が高い。しかし Pd, Ni などの典型的な水素化触媒を用いると、専ら C=C 結合が水素化されて飽和アルデヒドとなり、本反応は進行しない。有機化学的には NaBH₄, LiAlH₄ などの水素化物で還元すれば不飽和アルコールが得られるが、還元剤の価格が非常に高く製品の価格の大部分を占めるようになるため、大規模には実用化されない。ゆえに C=O 結合を選択的に水素化する触媒が強く求められる。

これまでに我々が開発した触媒は、活性・選択性の上では工業的にも適用可能なレベルにあるが、実際のプロセス化においては溶媒に希釈した反応では効率が低いため、無溶媒ないしより濃厚な状態での反応が求められる。本研究では、反応系での溶媒エタノールの役割を明らかにして、実用レベルでの反応システムを構築するための触媒設計指針を探索することを目標とする。

研究組織

研究代表者：三浦 弘（埼玉大学 工学部）

研究分担者：黒川秀樹（埼玉大学 工学部）

研究経費

平成10年度 2, 100千円

平成11年度 1, 300千円

計 3, 400千円

研究発表

(1) 学会誌等

□ C.Ando, H.Kurokawa, H.Miura, Selective Hydrogenation of Aldehyde Groups in Various α , β -unsaturated Aldehydes over Alumina-supported Cobalt(0) Catalyst, Applied Catalysis, A;General, 185(1999) L181-183.

□ C.Ando, T.Nonaka, H.Kurokawa, H.Miura, Selective Hydrogenation of α , β -unsaturated Aldehydes over Co-based Bimetallic Catalysts, Proceeding of the 3rd Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, (1998) P-64.

□ C.Ando, A.Ikumoto, H.Kurokawa, K.Sugiyama, H.Miura, Selective Hydrogenation of (E)-2-hexenol over Co-based Bimetallic Catalysts, Catal. Lett., 投稿中

(2) 口頭発表

□ 野中貴史・安藤知栄・黒川秀樹・三浦 弘、2-ヘキセナール（青葉アルデヒド）の選択的水素化反応における溶媒の効果、日本化学会第74春期年会、3H217(1998).

□ 野中貴史・黒川秀樹・三浦 弘、担持コバルト触媒を用いた2-ヘキセナールの選択的水素化反応の濃度による影響、第82回触媒討論会、1P231(1998).

□ 野中貴史・黒川秀樹・三浦 弘、沈殿法で調製した担持コバルト触媒を用いた2-ヘキセナールの選択的水素化反応の挙動、日本化学会第76春期年会、2PB021(1999).

□ 野中貴史・吉田幸平・黒川秀樹・三浦 弘、アルミナ担持コバルト触媒を用いた α , β -不飽和アルデヒドの選択的液相水素化反応、第84回触媒討論会、1P18(1999).

□ 野中貴史・吉田幸平・大嶋正明・黒川秀樹・杉山和夫・三浦 弘、担持コバルト触媒を用いた α , β -不飽和アルデヒドの選択的水素化による不飽和アルコールの合成、第29回石油化学討論会、D31(1999).

第1章 緒言

1. α, β -不飽和アルデヒドの水素化反応

1.1 α, β -不飽和アルデヒド

α, β -不飽和アルデヒドは α, β -カルボニル化合物の一つで、不飽和酸や不飽和ケトン等と類似した構造を持っている。これらの物質を得るにはアルドール縮合などを用いる。 α, β -不飽和アルデヒドは一分子内に $C=C$ と $C=O$ の異なる二つの二重結合を持っており、二つの二重結合はただ一つの $C-C$ 結合で隔離されている。そして、 $C=C$ と $C=O$ は互いに共役しているため、個々の官能基に基づく性質だけでなく、その他の性質が現れる。不飽和カルボニル化合物はそれ自身、香料として用いられ、有機薬品の工業的な原料として用いられる。とくに、アルドール縮合によって得られる α, β -不飽和カルボニル化合物の接触水素化によって飽和アルコールを合成するプロセスは、工業的規模で行われている。例えば、アセトアルデヒド \rightarrow (アルドール縮合) \rightarrow クロトンアルデヒド \rightarrow (H_2 , Ni触媒) \rightarrow n-ブタノール等である。また α, β -不飽和アルデヒドの $C=C$ のみを部分水素化し飽和アルデヒドを得るのは比較的容易で、この工程も古くから工業的に大規模に行われている。一方不飽和アルコールを得るのは非常に困耗であり、合成法も確立されていない¹⁻⁴⁾。

1.2 不飽和アルコール

α, β -不飽和アルコールは、分子内に $C=C$ 結合が存在する。この不飽和結合への付加反応により、さまざまな有機薬品の工業的な中間体として利用が期待される。例えば、 α, β -不飽和アルコールであるアリルアルコール($CH_2=CHCHO$)の工業利用は1940年ごろから

始まり、合成樹脂、香料、化学薬品などの製造の中間体として重要であり、溶剤、乾燥血液の製造、カタラーゼ作用の抑制などに用いられている。また、シンナミルアルコール、青葉アルコール(ヘキセノール)などは、それ自身が香料の原料として用いられている⁷⁾。現在、アリルアルコールはプロピレンを原料として、プロピレンオキシドを経由する方法で製造されているが、これらの方法では副生成物が多量に生成する。

アクロレインの直接水素化によりアリルアルコールを合成できれば、反応後の分離生成工程の簡略化、廃棄物処理の軽減化など、省資源、省エネルギーによるプロセスのコスト軽減に結びつく利点がある。このように、 α, β -不飽和アルデヒドから不飽和アルコールを合成する反応経路を確立することは、工業的な利用を考えても非常に重要である。

1.3.3 不飽和アルコールの合成

α, β -不飽和アルデヒドから不飽和アルコールを得る場合、 $C=O$ 基を選択的に水素化する位置選択的還元剤を用いる必要がある⁶⁾。いくつかある官能基のうち、ある特別な官能基のみを攻撃する試薬を化学選択的試薬という。すなわち、ここで必要とされる化学選択的試薬とは、 $C=C$ 基に触れずに $C=O$ 基のみを選択的に還元する化学選択的試薬である。 $C=O$ 基を選択的に水素化するためには、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムなどの還元試薬や有機金属化合物の9-BBMとして知られるヒドロボラン等を用いる。9-BBMでは、かさ高い有機基がホウ素に結合しているため、 $C=C$ 基より $C=O$ 基にずっと速い速度で付加する。しかし、これらは均一系で用いるため、生成物の分離処理が困難であるなどのさまざまな欠点を持っている。固体

触媒を用いれば、反応混合物との分離が容易であり、取り扱いも簡単である。さらに、付加価値生産性の高いことも、固体触媒の魅力的な点の一つであり、工業的な利用を考えた場合、非常に有利である。ところが、均一系触媒は、固体触媒(不均一触媒)の及ばない優れた選択性を持っている。そこで、均一系触媒と並ぶ選択性を具えた固体触媒の開発が期待されている。

1.4 固体触媒を用いた α, β -不飽和アルデヒドの選択的水素化

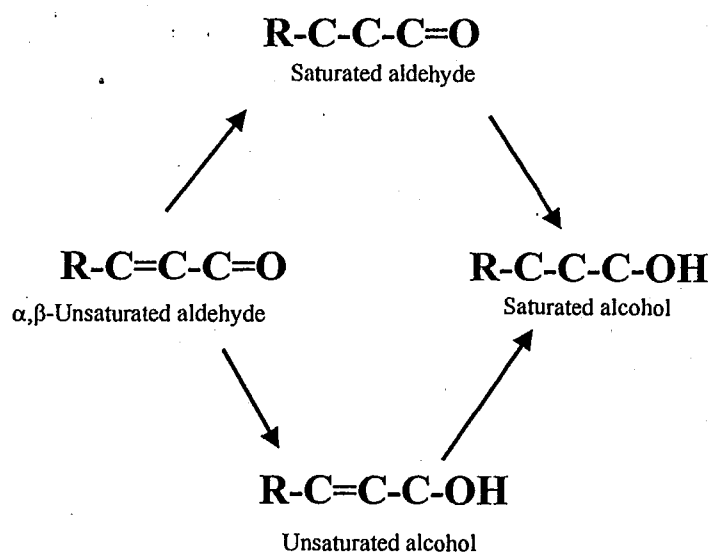
α, β -不飽和アルデヒドのC=C結合を水素化すると飽和アルデヒドが、C=O結合を水素化すると不飽和アルコールがそれぞれ生成する。さらに、これらを水素化すると飽和アルコールが生成する(Fig.1.1)。 α, β -不飽和アルデヒドでは、C=O基とC=C基が共役しており、この場合C=C基の水素化は容易であるが、C=O基を水素化して不飽和アルコールを得ることは非常に困難である⁹⁾。

触媒の工業的な利用を考えた場合固体触媒が非常に有利である。これまでに、固体触媒を用いた α, β -不飽和アルデヒドの選択的水素化反応に関しては数多くの研究者により研究されてきた。しかし、いまだC=Oを選択的に水素化するための決定的な触媒の開発には至っていない。これは、通常の水素化用の固体触媒に用いられるNi、Pd等の金属では、C=Cが優先的に水素化され不飽和アルデヒドばかりが生成してしまい、不飽和アルコールはほとんど生成しないためである。このため、C=Oを選択的に水素化する金属の探索が本反応系の大きな課題であり、これまでも多くの金属が触媒として用いられてきた。さらに、第二、第三成分の添加や、担持触媒化などさ

まざまに触媒の改質が行われてきた。

Tuley⁹⁾らによる非担持Pt-Zn-Fe触媒を用いたシンナムアルデヒドからシンナミルアルコールを得る選択的水素化反応が、固体触媒を用いた α, β -不飽和アルデヒドの水素化反応における最初の報告であった。同様に、これを担持触媒としたとき、クロトンアルデヒドの水素化反応においてクロチルアルコール収率が向上したという報告もある¹⁰⁾。その後も、Ni-Cu系触媒^{11,12)}、Pt-Sn系触媒^{13,14)}、Ag-Cd¹⁵⁾、Ag-Mg触媒^{16,17)}など、種々のバイメタリック触媒により不飽和アルコールの合成が行われている。特に、貴金属触媒へのアルカリ金属¹⁸⁻¹⁹⁾、Fe(8族金属)の添加²¹⁻²³⁾、Snの添加²⁴⁻³⁵⁾についての研究例は多く、モノメタリック触媒に共通するC=O選択性の低さを、第二金属を添加することにより改善している。

第二金属の添加効果としては、合金化や基の金属と第二金属との強い相互作用により、金属の電子密度を高くし、これによりC=Cの吸着を阻害し、分極したバイメタリックサイトでC=Oの相互作用を強めるといわれている。また、ルイス酸上やまたその近くに金属粒子がある場合、カルボニル酸素の対電子対と相互作用してC=Oを活性化し、水素化速度を上げるともいわれている。選択性や活性に与える担体の影響は大きく、Vanniceら^{36,37)}はPtをTiO₂に担持した触媒で、触媒の還元によりTiO_x種が金属粒子表面に現れる、MSIによりC=O水素化活性が向上すると述べている。-さらに、Coqら³⁸⁾は8族金属をSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Cに担持し、アクロレインの水素化を行い担体の影響について検討し、RuをZrO₂に担持したときZrとRuの間で一部合金化が起こり、このためアリルアルコールの選択率が向上したと述べている。



R: substituent

Fig.1.1 Reaction scheme for the hydrogenation of α,β -Unsaturated aldehyde

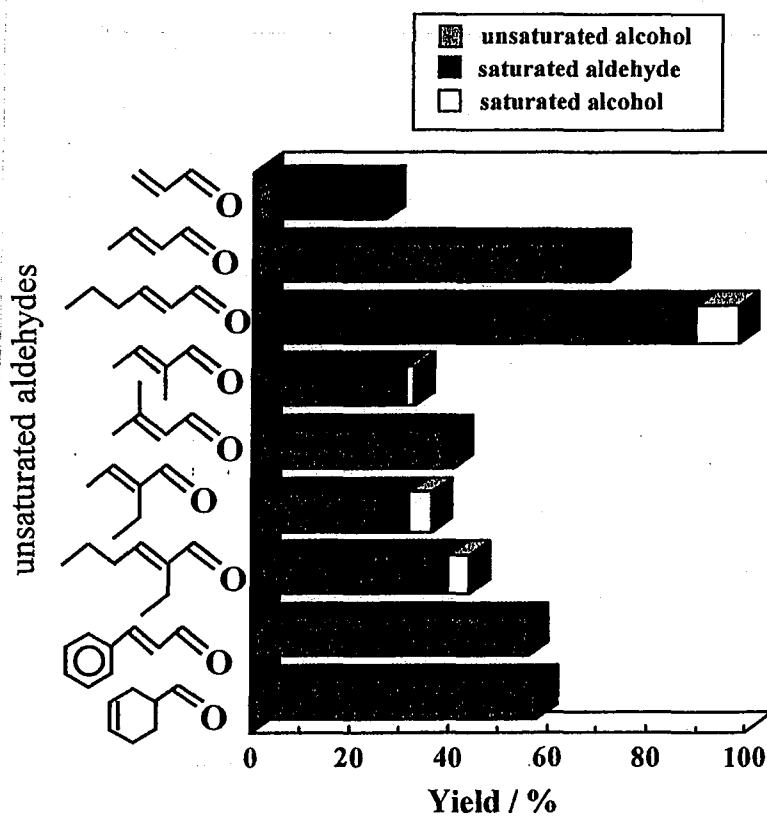


Fig.1.2 Hydrogenation of various α,β -unsaturated aldehydes over $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ Catalysts

触媒の調製方法や触媒の構造も、活性や選択性に大きく影響する。新田ら³⁹⁻⁴¹⁾は、Co 触媒によりクロトンアルデヒド、シンナムアルデヒドの水素化反応を行っているが、前駆体、沈殿剤の影響、触媒の構造について詳細に検討を行い、前駆体や沈殿剤の成分が触媒中に残留し、これが Co 金属の結晶子径分布に影響を与え、不飽和アルコール選択性が向上すると述べている。また、粒子径の大きい Co では活性は低い、高い不飽和アルコール選択性を得ている。

さらに、著者ら⁴²⁾は、Co/Al₂O₃ 触媒において、調製法を変化させることで触媒活性が大きく変化し、触媒構造を詳細に調査した結果、前駆体の残留成分の影響により Co の結晶構造が変化し、構造の違いが水素化選択性に影響することを明らかにした。さらに、不均一触媒反応においては、いくつもの型の活性点が触媒上に存在している可能性があるため、反応機構に関して分子レベルで理解することは難しいとされている。しかし、Birchem⁴³⁾、Delbecq⁴⁵⁾により、Pt や Pd の単結晶面を用いた触媒への原料の吸着機構や反応機構の解明も試みられている。このように、さまざまな金属が触媒として用いられ、研究対象も、触媒の調製法、改質から、触媒構造、反応機構など多方面にわたっている。

そのなかでも Pt や Ru は多く用いられ、さらに Sn や Fe など酸素との親和性の高い金属やアルカリ金属など電子供与性の強いを第二金属として添加し、触媒の改質を行うということが現在の研究の主流となっている。C=C 水素化に活性なサイトを不活性化し、C=O 水素化に活性なサイトを発現させ、水素の不均一な解離を促進するような触媒を調製することが共通の目的である。

1.5 本研究の自的

1.4 で示したとおり、 α, β -不飽和アルデヒドの選択的水素化反応は多くの研究者によってさまざまな触媒を用いた研究例が報告されており、永きにわたって研究されてきたテーマであるが、いまだ、決定的な触媒は開発されていない。また、活性金属、反応条件、触媒調製法など多岐にわたるため、どの金属を用いてどんな調製法で調製した触媒が、どのような条件で活性を示すかということに関して一概に述べることは難しい。

当研究室ではこれまでに、Co 金属が本反応に有効であることを見出し、調製法により触媒の構造を制御できることを明らかにした。また、最適反応条件を決定し、KOH を沈殿剤として沈殿法で調製した Co/Al₂O₃ 触媒により、種々の不飽和アルデヒドの水素化反応を行い、不飽和アルコールを主生成物として得ることができ、Co/Al₂O₃ 触媒は C=O 選択的水素化に非常に高活性であることがわかった (Fig.1.2)。Fig.1.2 において、青葉アルデヒドを原料としたとき、最も高い収率を示した。この青葉アルデヒドの C=O 基のみを水素化して得られる青葉アルコールは、青葉様の香りを持つことから、食品や化粧品などの香料として工業的に用いられている。現在、青葉アルデヒドは工業的には、還元試薬を用いて青葉アルデヒドを選択的に水素添加して合成している。しかし、この方法では、生成物の分離操作が困難であること、さらに還元試薬が高価であることなどの問題点がある。また、固体触媒を用いた工業的合成法が確立されれば、このプロセスにかかる費用は 1/10 にまで軽減できるといわれている。

本反応は液相反応であり、溶媒を用いている。溶媒は溶液内にイオンが存在すればイオ

ンを安定化したり(溶媒和)、溶媒の種類や組成を変えると反応速度が変化したり(溶媒効果)といったように、溶媒が反応に与える影響は大きい⁴⁵⁾。本反応系でも液相で行っている報告は数多くあるが、その溶媒の影響について調査した例は少ない。

以上の背景より、本研究では原料に青葉アルデヒド(2-ヘキセナール)を選び、選択的水素化反応を行い、溶媒の影響について調査し、Co触媒のさらなる選択性、活性の向上を目的として、担体の探索と改質を行った。

参考文献

- 1) 慶伊富長著『触媒化学』東京化学同人
- 2) 鍵谷、小林、斉藤、田丸、寺西共編『触媒の化学と工学』化学同人
- 3) 八島建明『触媒反応の選択性』第五回(1994年)キタリシスクリキスト
- 4) 触媒学会編触媒工学講座 6 触媒反応(1)『水素化』地人書館
- 5) 干鯛眞信、市川勝著『均一触媒と不均一触媒入門—これからの触媒化学』丸善株式会社
- 6) 中西、黒野、中平訳『モリッポイト有機化学』東京化学同人
- 7) 化学大辞典編集委員会編『化学大辞典』共立出版株式会社
- 8) 西村、高木著『接触水素化反応—有機合成への応用—』東京化学同人
- 9) W. F. Tuley, R. J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 45(1925) 3061
- 10) P. Rylander, in: *Catalytic Hydrogenation over Pt Metals* (Academic Press New York and London, 1967)
- 11) H. Noller, W. M. Lin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 21, 4, 479 (1982)
- 12) H. Noller, W. M. Lin, *J. Catal.*, 85, 25 (1984)
- 13) S. Galvagno, Z. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.*, 35(1986) 365
- 14) Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staini, *J. Catal.*, 102, 190 (1986)
- 9) W. F. Tuley, R. J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 45(1925) 3061
- 15) 永瀬、中村、村松、佐藤、高橋、高橋、日本化学会誌, 1990(11) 1230
- 16) 永瀬、中村、矢沢、今元、日本化学会誌, 1992, (9) 922
- 17) Y. Nagase, H. Nakamura, Y. Yazawa, T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 927 (1992)
- 18) D. G. Blackmond, R. Oukaci, B. Black, P. Gallezot, *J. Catal.* 131, 401, (1991)
- 19) A. Waghay, J. Wang, R. Oukaci, D. Blackmond, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 5954
- 20) A. Waghay, D. G. Blackmond, *J. Phys. Chem.* 1993, 70, 6002
- 21) D. Goupili, P. Fouilloux, R. Maurel, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35, 185 (1987)
- 22) P. Beccat, J. C. Bertoloni, Y. Gauthier, J. Masserdier, P. Ruiz, *J. Catal.*, 126, 451 (1990)
- 23) D. Richard, J. Ockelford, A. Giror-Fendler, P. Gallezot, *Catal. Lett.* 3 (1989) 53
- 24) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Cacpnelli, *J. Mol. Catal.*, 78 (1993) 227
- 25) F. Coloma, A. Sepullveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Roderiguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General.*, 136 (1996) 231
- 26) T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec, *J. Catal.* 115, 431 (1995)
- 27) T. B. L. W. Marinelli and V. Ponec, *J. Catal.*, 156, 51 (1995)
- 28) V. Ponec, *Applied Catalysis A: General.*, 149 (1997) 27

- 29) 西山、山本、島崎、鶴谷、正井 触媒, 35, 336 (1993)
- 30) 西山、島崎、鶴谷、正井 第 76 回触媒討論会講演予稿集, 3E15, 228 (1995)
- 31) 窪田、西山、鶴谷、正井。第 76 回触媒討論会講演予稿集, 3E16, 229 (1995)
- 32) K. Tahara, H. Tsuji, H. Kimura, T. Okazaki, Y. Itoi, S. Nishiyama, S. Turuya, M. Masai, *Catalysis Today*, 28 (1996) 267
- 33) 西山、窪田、木村、鶴谷、正井 触媒, 38, 190 (1996)
- 34) S. Nishiyama, T. Kubota, K. Kimura, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 120 (1997) L17
- 35) M. Englisch, V. S. Ramade, J. A. Lercher, *J. Mol. Catal.* 121 (1997) 69
- 36) M. Albert Vannice, B. Sen, *J. Catal.*, 115 (1989) 65
- 37) M. Albert Vannice, *J. Mol. Catal.*, 59 (1990) 165
- 38) B. Coq, F. Fgueras, P. Geneste, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *J. Mol. Catal.*, 78, 211 (1993)
- 39) Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3154 (1980)
- 40) Y. Nitta, K. Ueno, T. Imanaka, *Appl. Catal.* 56, 9 (1989)
- 41) Y. Nitta, Y. Hiramatsu, T. Imanaka. *J. Catal.*, 126, 235 (1990)
- 42) 三浦、市岡、安藤、触媒, 38, 2 (1996) 128
- 43) T. Bircham, C. M. Pradier, Y. Berthier, G. Cordier, *J. Catal.*, 146, 503 (1994)
- 44) F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.*, 152, 217 (1995)
- 45) 小方芳郎著『有機反応論基礎編』丸善株式会社

第 2 章 水素化反応への溶媒の影響

2.1 概要

有機反応において溶媒は溶液内にイオンが存在すればイオンを安定化したり (溶媒和)、溶媒の種類や組成を変えると反応速度が変化したり (溶媒効果) といったように、溶媒が反応に与える影響は大きい¹⁾。本反応は原料の青葉アルデヒドを溶媒で希釈し、液相で行っている。このため、水素化活性に与える溶媒の影響は無視できない。担持金属触媒による α, β -不飽和アルデヒドの液相水素化反応はこれまでも数多くの研究例が報告されている²⁻²¹⁾。しかし、溶媒が水素化活性にどのような影響を及ぼしているのかを調べている研究例はほとんどない。そこで本章では、溶媒が活性に与える影響を調査した。さまざまな溶媒を用いて青葉アルデヒドの水素化反応を行い、 $C=O$ 水素化生成物である青葉アルコールの生成速度を求め各溶媒での水素化活性を比較した。さらに、アルコール溶媒で生成する副生成物が水素化反応に与える影響を調査した。

2.2 実験方法

2.2.1 Co/A_2O_3 触媒調製

前駆体として塩化コバルト六水和物 (関東化学、特級) を用いた。塩化コバルト水溶液をアルミナ (AEROSIL) と混合し、油浴を用いて $90^\circ C$ とし、攪拌しながら水酸化カリウム (関東化学、特級) 水溶液を滴下した。このとき水酸化カリウムの量は、コバルト原子に対して 2.2 倍とした。そのまま二時間加熱攪拌した後、沈殿を $90^\circ C$ の蒸留水を用いて熱濾過、洗浄を行った。沈殿物を $120^\circ C$ 1 晩乾燥し、空気流通下 $400^\circ C$ 5 h 焼成した。触媒は反応に

使用する直前に水素気流中 500°C 3 h 還元した。触媒の還元には還元ラインを使用した。

2.2.2 水素化反応

青葉アルデヒドの水素化反応はステンレス製オートクレーブ（耐圧硝子工業製、TEM-D100M 型金属製リアクター）で行った。あらかじめ水素で置換したオートクレーブに触媒を溶媒ごと移送し、青葉アルデヒドを加えてオートクレーブを閉鎖した。湯浴を用いて反応温度（50°C）まで昇温し、温度が安定したら水素を加圧し、攪拌して反応を開始した。所定時間反応させた後、氷浴を用いて 10°C まで反応器を冷却し、水素を放出して試料を採取し、FID ガスクロマトグラフ（日立製、G-5000 型）で分析した。反応条件、分析条件を以下に示す。反応条件～原料：3ml 溶媒：50ml 触媒量：1g 反応温度：50°C 初期水素圧：10atm 反応時間：2h（ただし原料のみ反応させた場合は、原料：20ml 触媒量：2g とした）分析条件～キャピラリーカラム：TC-WAX30m カラム温度：130°C INJ、DET 温度：190°C キャリヤーガス：He

2.3 括弧と考察

2.3.1 さまざまな溶媒での青葉アルデヒドの水素化反応

溶媒をさまざまに変えて触媒による青葉アルデヒドの水素化反応を行ったところ、溶媒によって活性に大きく違いが現れた。結果を青葉アルコールの生成速度で整理して Fig.2.1 に示す。無極性であるヘプタンを溶媒とした場合、反応はほとんど進行しなかった。また、極性溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）とアルコール類について検討したところ、アルコール溶媒で青葉アルコール生成速度が大きかった。さらに、溶媒を用いない条件でも

反応を行ったが、C=O 水素化速度は低く、反応後溶液を GC-MS により分析したところ、分子量 196、178 の化合物が確認された (Fig.2.2)。青葉アルデヒドがアルドール反応し、分子量 196 の化合物が生成し、この化合物から 1 分子の水が脱離して分子 178 の化合物が生成したと推察できる。よって、本反応は溶媒を用いたほうが有利であり、溶媒にはアルコール類が適していることがわかった。

次に、さまざまなアルコールを溶媒として用いて青葉アルデヒドの水素化反応を行った。結果を Fig.2.3 に示した。エタノールをはじめとする直鎖一級アルコールで青葉アルコール生成速度が大きく、二級アルコールや枝分かれしたアルコールでは青葉アルコール生成速度は低かった。Noller ら²²⁾ は、Ni 触媒への Cu の添加は水素の不均一な解離を促進し、水素の電子供与体 (EPD) としての性質を増加させると述べており、EPD 強度の高い水素は求電子的性質を持つカルボニル炭素を攻撃するため、C=O 選択性が向上すると考察している。炭素数が多くなり、立体的にかさ高くなるほどアルコール分子の分極は小さくなるが、Fig.2.3 より、アルコール溶媒の炭素数が多くなるほど活性が低下し、かさ高くなるほど活性、選択性が低下した。よって本研究においても、アルコール溶媒の働きとして、水素の不均一的な解離を促進し、解離した水素を安定に保つということが考えられ、この働きはアルコール溶媒の分極の大きさに関係していると推察される。また、かさ高いアルコールで非常に活性が低かったが、もし、触媒へ溶媒のアルコールと原料が競争的に吸着していると仮定すると溶媒の立体障害により、原料の触媒への吸着が阻害され、これにより水素化活性が低下すると考えられる。また、メタ

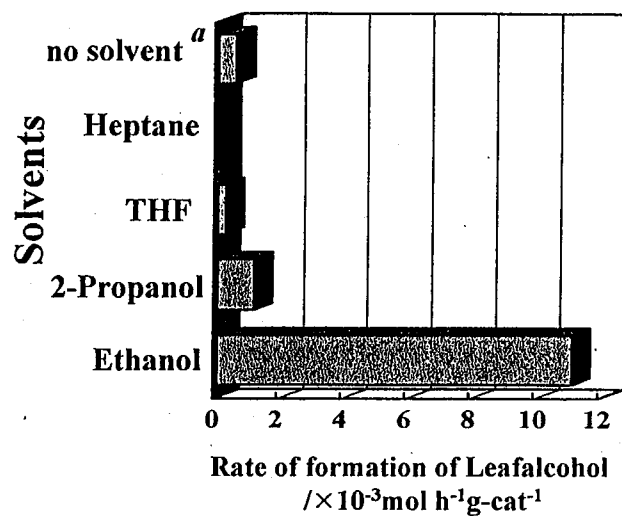


Fig.2.1 Hydrogenation of Leafaldehyde over Co/Al₂O₃ Catalysts with Several Solvents

leafaldehyde/solvent=3/50ml, initial H₂ prssure=10atm, reaction time=2h, catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C
^a:leafaldehyde=20ml, catalyst weight=2g, reaction temperature=60°C

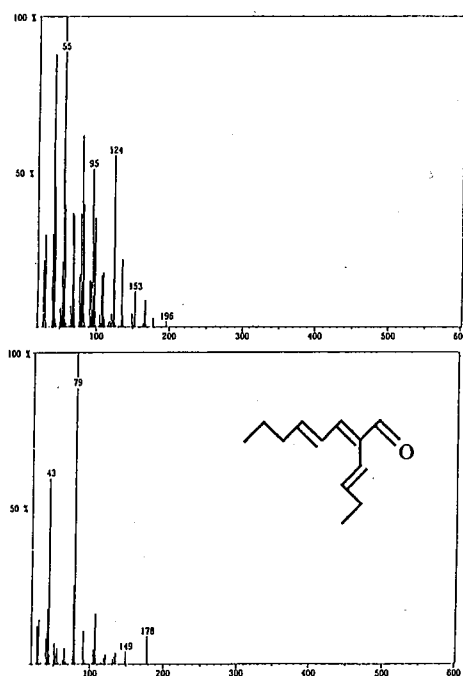


Fig.2.2 MS spectrum of After reaction Products

Reaction Condition ··· Co/Al₂O₃ catalyst weight=2g, leafaldehyde=20ml
 reaction temperature=60°C, initial H₂ pressure=10atm

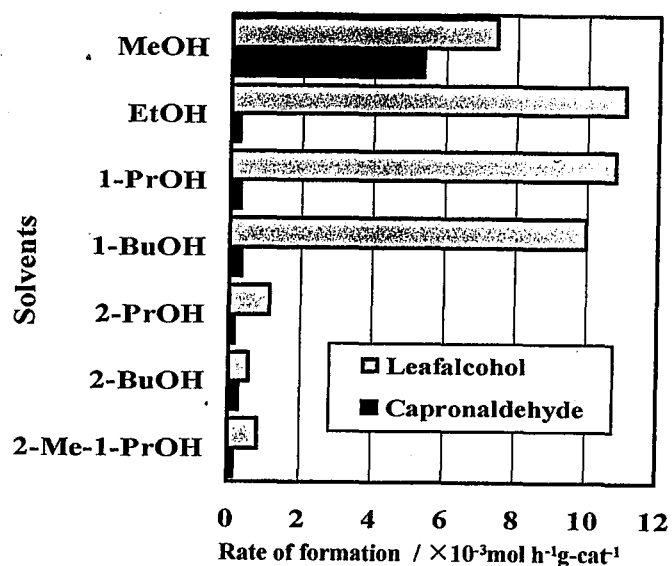
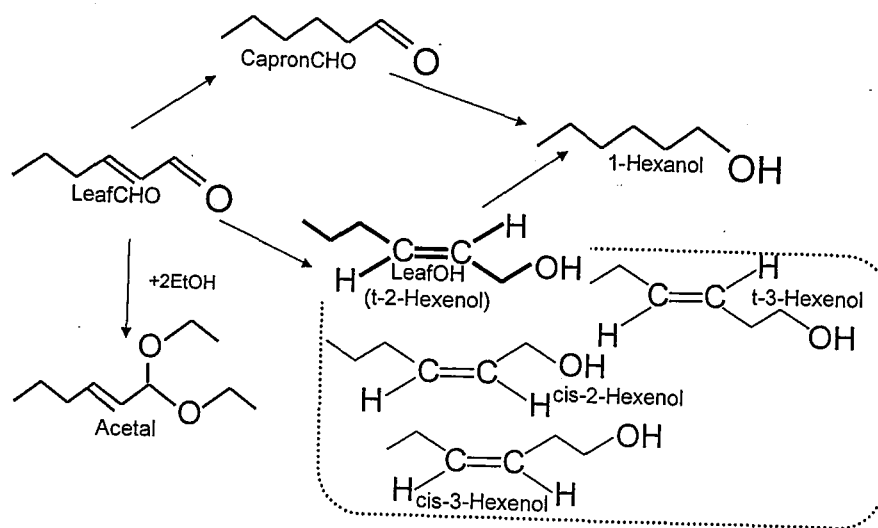


Fig.2.3 Hydrogenation of leafaldehyde over $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts with several alcohol as solvents

leafaldehyde/solvent=3/50ml, initial H_2 pressure=10atm, reaction time=2h, catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C



ノール溶媒で選択性が低かった理由として、アセタールの生成量が非常に多かったことが挙げられる。アセタールは分子内に C=C 結合しか持っておらず、このため C=C の水素化選択性が高くなったと推察できる。エタノールを溶媒としたときの反応後の溶液を濃縮し分析したところ、Scheme に示した化合物の生成が確認できた。不飽和アルコールでは、C=C 結合の場所が異なったり、シス、トランス異性体の生成もごくわずかにみられた。

ところで、アルコールを用いた不飽和アルデヒドの還元において非常に高選択性を示す反応として、アルコール溶媒の水素がアルデヒドの C=O 結合へ移動しアルコールが生成する水素移行反応が知られている。Sbibagaki ら^{23, 24)} は含水酸化ジルコニウムを触媒として、様々なアルコールを用いてカルボニル化合物の還元反応を行っているが、一級アルコールではアセタール化反応が主に進行し、メタノールや三級アルコールは水素供給源としては働かず、二級アルコールのみが水素供給源となったと述べている。また、西山ら²⁵⁾ は Sn/SiO₂ 触媒によるクロトンアルデヒドの水素化を 2-ブタノールを用いて行っており、クロチルアルコールが 95% 以上の選択率で得られたと述べている。2-ブタノンが生成しており、Sn 上で不飽和アルデヒドのホルミル基が選択的に活性化され、これに 2-ブタノールの水素が移行し反応が進行していると考察している。

本研究においても、アルコール溶媒でのみ高い活性が得られたことから、水素移行反応が起こっていることも考えられる。そこで、水素化の起こらない条件（窒素雰囲気中）での青葉アルデヒドの水素化反応を行ったが、不飽和結合の還元は起こらず、アセタールの

み生成した。また、二級アルコールを用いた水素移行反応の選択性が高い理由として、二級アルコールはその構造上ヒドリドとして水素が取れやすく²⁵⁾、このためヒドリドが C=C 結合より極性の強い C=O 結合の炭素原子を攻撃することが考えられる。

しかし、本研究において二級アルコールを用いたとき選択性、活性ともに低かった。これらにより、本研究においては水素移行反応ではなく、水素化反応が進行しているといえる。

2.3.2 アセタールの水素化反応

ところで、アルコールを溶媒とすると原料とアルコール 2 分子と反応してアセタールという副生成物が生成する。アセタールは酸が触媒となって生成するといわれている。また、アセタールはアルデヒドの保護基としても用いられることからアセタールが生成することにより、反応中、特に選択性においてなんらかの影響を及ぼしていると考えられる。そこで、まずアセタールは反応系中のどこで生成しているのかを調べ、さらにアセタールのみを水素化して反応にどのような影響をあたえているかを調査した。

アセタールは、カルボニル基に対するアルコールの酸触媒求核付加反応により生成する。本反応系においては、担体の酸点、前駆体、調製法など、触媒が原因となってアセタールが生成すると考えられる。担体の酸点の影響を調べるためにアルミナ担体、アルミナの酸点を塩基性酸化物 (MgO) によって覆った MgO-Al₂O₃、前駆体と調製法の影響を調べるために硝酸塩前駆体含浸法 Co/Al₂O₃ 触媒、硝酸塩前駆体 KOH 沈澱法 Co/Al₂O₃ 触媒、塩化物前駆体 KOH 沈澱法 Co/Al₂O₃ 触媒のそれぞれについて青葉アルデヒドの水素化反応

を行いアセタールの生成量を調べた(table2.1)。

Al_2O_3 、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ では水素化は起こらず、 Al_2O_3 ではアセタールのみ生成し、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ではアセタールは得られなかった。よって、アセタールはアルミナの酸点により生成することがわかった。また、硝酸塩を前駆体とした触媒では調製法によらず、アセタールの生成量はわずかであったことからアルミナ表面が Co によって覆われ、アセタールの生成量が減少したと考えられる。また、塩化物前駆体沈殿法触媒では、アセタールは約 10% 生成した。アルミナ中に Cl が存在すると、Cl (7 価) の大きな電気陰性度のため電子は Cl の方へ引き寄せられることによって Al 原子の電子受容性がより促進され、酸強度 (L 酸) が増大する²⁶⁾。また、Arai ら²⁷⁾は、Pt/ Al_2O_3 触媒によりエタノール溶媒中ベンズアルデヒドの水素化反応を行っているが、触媒上には水素化が進行するサイトと、アセタール生成の起こるサイトが存在し、そのうち、アセタール生成の起こるサイトは Pt 上の電子欠乏サイトであると報告している。よって、本反応においては前駆体を塩化物とした場合、触媒中に残留した塩素によってアルミナの酸点が影響され (電子受容性が促進され)、これによりアセタールが生成したと考えられる。

次に、青葉アルデヒドの水素化反応においてエタノールを溶媒としたときに生成する 2-ヘキサノールジエチルアセタール (以下アセタールと表記) の水素化反応を Co/ Al_2O_3 触媒により行った。結果を各生成物の生成速度で整理して Fig. 4 に示した。ところで、アセタールの生成反応は可逆的であり、反応条件によりこの反応はカルボニル化合物からアセタールにも、アセタールからカルボニル化合物にも進ませることができる。このこと

より、水を反応系中に加えることにより後者 (アセタールからカルボニル化合物) の反応を進行させることができる。Fig.2.4 には、反応に用いたアセタールの 1/2 または 2 倍以上のモル数の水を加えて水素化反応を行った結果も示した。水を加えない場合、アセタールの水素化により、ヘキサノールジエチルアセタールとカプロンアルデヒドが多く生成し、青葉アルコールはほとんど生成しなかった。また、この反応は反応中の水素の消費量に一次であり、反応速度を算出したところ、アセタールに水を添加することにより、水素化反応の速度は増加した (table.2.2)。水を加えたことによりアセタールがアルデヒドとエタノールに加水分解しながら水素化が起こったことが考えられ、この加水分解は非常に速やかに平衡に達したといえる。

水の添加量を増加させるにつれて、1-ヘキサノールと青葉アルコールの生成速度が増加し、カプロンアルデヒドの生成速度は減少したことから、水を加えることによりアセタールの加水分解と C=C 水素化、ヘキサノールジエチルアセタールの加水分解、そして加水分解により得られた青葉アルデヒドやカプロンアルデヒドの水素化が逐次的に起こったと推察される。また、1-ヘキサノールはアセタール→加水分解→カプロンアルデヒド→水素化→1-ヘキサノールと、アセタール→加水分解→青葉アルデヒド→水素化→カプロンアルデヒド (青葉アルコール) →水素化→1-ヘキサノールの 2 つの反応経路を経て生成したものと考えられる。

ところで、アセタールが分解しながら反応に消費される場面を、実際の青葉アルデヒドの水素化反応の系にあてはめて考えてみる。本反応においてアセタールの消費量が非常に

**Table.2.1 Hydrogenation of Leafaldehyde
: selectivity and yield of acetal formation**

	Conversion of Leafaldehyde (%)	Acetal (%)	
		Selectivity	Yield
Al ₂ O ₃	22.2	100.0	22.2
MgO-Al ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0
Co/Al ₂ O ₃ precursor : Co(NO ₃) ₂ preparation : impregnation	29.7	1.0	0.3
Co/Al ₂ O ₃ precursor : Co(NO ₃) ₂ preparation : precipitaion	64.9	0.2	0.1
Co/Al ₂ O ₃ precursor : CoCl ₂ preparation : precipitaion	97.1	7.9	7.7

leafaldehyde/solvent=3/50ml, initial H₂ pressure=10atm,
catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C
reaction time=2h

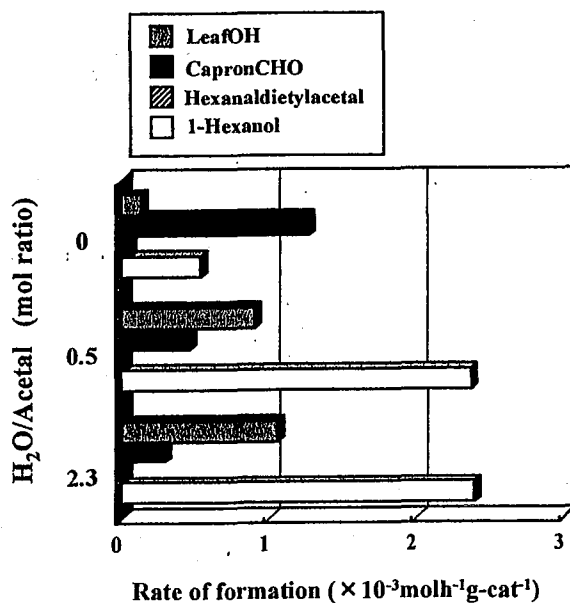


Fig.2.4 Hydrogenation of Hexenal-diethylacetal over Co/Al₂O₃ Catalysts

Hediethylacetal/ethanol=5/50ml, initial H₂ prssure=10atm, reaction time=2h,
catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

Table.2.2 Hydrogenation of 2-hexenaldiethylacetal over Co/Al₂O₃ catalyst

H ₂ O/Acetal (mol ratio)	Rate of formation ($\times 10^{-3}$ mol h ⁻¹ g-cat ⁻¹)				Reac. rate const. ($\times 10^{-3}$ min ⁻¹)
	Leafalcohol	Capronaldehyde	Acetal*	1-hexanol	
0	0.13	1.27	0.06	0.53	2.17
0.5	0.91	0.42	0.03	2.37	5.55
2.3	1.06	0.29	-	2.39	4.29

* hexenaldiethylacetal

2-hexenaldiethylacetal/ethanol:5ml/50ml, initial H₂ pressure:10atm,
reaction time:2h, catalyst weight:1g, reaction temperature:50°C

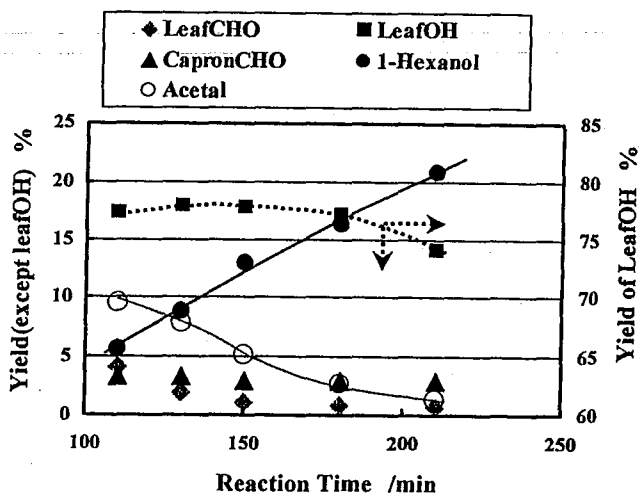


Fig.2.5 Time course of yield for products in Hydrogenation of Leafaldehyde over Co/Al₂O₃ Catalysts

leafaldehyde/solvent=3/50ml, initial H₂ prssure=10atm, catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

多いのは、転化率が高くなり原料が反応系中にほとんどなくなったときである (Fig.2.5)。Fig.2.5 には転化率が95%以上となったときの各生成物の収率を示した。反応時間が130~210min までの青葉アルデヒド、カプロンアルデヒド、青葉アルコールの減少量の合計は1.9mmol、1-ヘキサノールの増加量は2.9mmol となり、1-ヘキサノールの増加量のほうが多かった。このとき、減少が著しいのはアセタールであり、1-ヘキサノールの生成量増加にアセタールが関与していることが考えられる。アセタールが分解しながら水素化されると、C=O より C=C の水素化が起こりやすく、最終的には1-ヘキサノールまで水素化が進行してしまうことが推察できる。

以上より、本反応において選択性を向上させるためには、アセタールの生成を抑える必要があることが示唆された。

2.4 まとめ

Co/Al₂O₃ 触媒による青葉アルデヒドの水素化反応を種々の溶媒を用いて行い、次の知見を得た。

①ヘプタン溶媒中では水素化反応はほとんど進行せず、極性を持った溶媒を用いると活性が向上した。

②溶媒には、原料の結合反応を防ぎ、水素化を促進する効果があり、エタノールをはじめとする炭素数の短い直鎖一級アルコールが本反応に適した溶媒であることがわかった。

③溶媒にアルコールを用いると、原料とアルコールが反応してアセタール(2-ヘキセナールジエチルアセタール)が生成する。

アセタールの生成は、担体の Al₂O₃ 酸点上でおこることがわかった。

④アセタールの水素化反応を行ったところ、

アセタールがアルデヒドに分解しながら水素化されるとき、1-ヘキサノールの選択率が高かった。

青葉アルコール選択性を向上させるためには、アセタール生成を抑制する必要があることが示唆された。

参考文献

- 1) 小方芳郎著『有機反応論基礎編』丸善株式会社
- 2) S. Galvagno, Z. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.*, 35 (1986) 365
- 3) Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staini, *J. Catal.*, 102, 190 (1986)
- 4) 永瀬、中村、村松、佐藤、高橋、高橋、*日本化学余誌*, 1990 (11) 1230
- 5) 永瀬、中村、矢沢、今元、*日本化学会誌*, 1992, (9) 922
- 6) Y. Nagase, H. Nakamura, Y. Yazawa, T. Iwamoto, *Chem. Lett.*, 927 (1992)
- 7) D. Goupili, P. Fouilloux, R. Maurel, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35, 185 (1987)
- 8) D. Richard, J. Ockelford, A. Giror-Fendler, P. Gallezot, *Catal. Lett.* 3 (1989) 53
- 9) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Caccagnelli, *J. Mol. Catal.*, 78 (1993) 227
- 10) U. Schroder, L. Verdier, *J. Catal.*, 142, 490 (1993)
- 11) M. Arai, K. Usui, M. Shirai, Y. Nishiyama, *Preparation of Catalysts VI*, 923 (1995)
- 12) M. Arai, A. Obata, K. Usui, M. Shirai, Y. Nishiyama, *Appl. Catal. A: General*,

146 (1996) 381

13) K. Tahara, H. Tsuji, H. Kimura, T. Okazaki, Y. Itoi, S. Nishiyama, S. Turuya, M.

Masai, *Catalysis Today*, 28 (1996) 267

14) 西山、窪田、木村、鶴谷、正井 触媒, 35, 337 (1993)

15) M. Englisch, V. S. Ranade, J. A. Lercher, J. Mol. Catal. A: Chemical, 121 (1997)

69

16) J. M. Bonnier, J. P. Damon, J. Masson, *Appl. Catal.*, 42 (1988) 285

17) Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3154 (1980)

18) Y. Nitta, K. Ueno, T. Imanaka. *Appl. Catal.* 56, 9 (1989)

19) Y. Nitta, Y. Hiramatsu, T. Imanaka, *J. Catal.*, 126, 235 (1990)

20) A. Chambers, S. D. Jackson, D. Stirling, G. Webb, *J. Catal.*, 168, 301 (1997)

21) M. B. Kizling, C. Bigey, R. Touroude, *Appl. Catal. A: General*, 135 (1996) L13

22) H. Noller, W. M. Lin, *J. Catal.*, 85, 25 (1984)

23) M. Shibagaki, K. Takahashi, and H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3283 (1988)

24) 高橋、柴垣、公納、松下 触媒, 37, 23 (1995)

25) 西山、窪田、木村、鶴谷、正井 触媒, 38, 190 (1996)

26) 清山哲郎著『金属酸化物とその触媒作用』講談社サイエンティフィク

27) M. Arai, A. Obata, Y. Nishiyama, *J. Catal.*, 166, 115 (1997)

第3章 Co 触媒における担体の影響

3.1 概要

著者らは、これまでに Al_2O_3 を担体として KOH 沈殿法により調製した Co/ Al_2O_3 触媒が、さまざまな不飽和アルコールの選択的水素化において良好な C=O 水素化選択性を示すことを報告した^{1, 2)}。

ところで、触媒担体は、触媒活性物質をのせる単なる台ではなく、助触媒的作用を有している。担体の作用を大別すると、①触媒活性の増大、②選択性の増大、③触媒寿命の延長、④機械的強度の増大である³⁾。このように、担体のもつ作用は多岐にわたっており、どのような担体を選択するかによって、その触媒特性を高めることができる。また、二章では、原料のアルデヒドと溶媒のアルコールが反応してできるアセタールは、担体の酸点が原因で生成していることを明らかにした。そこで、本章では KOH 沈殿法により調製した担持 Co による青葉アルデヒドの水素化において、活性、不飽和アルコール選択性の向上（アセタール生成の抑制）を目的として、各種担体の緒特性を考慮しながら、担体を選択し、また担体を改良することを試みた。

3.2 実験方法

3.2.1 触媒調製①さまざまな担体の調製

担体には、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 MgO 、 La_2O_3 、 ZnAl_2O_4 、 $\text{Co/Al}_2\text{O}_4$ を用いた。 Al_2O_3 、 SiO_2 （日本アエロジル社製）、 TiO_2 （出光チタニア grade IT-S）は市販のものを使い、他は調製した。 MgO 、 ZrO_2 、 ZnO_2 、 ZnAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 は、前駆体に硝酸塩（関東化学特級）を用い、その水溶液にアンモニア水を pH9 となるまで加え、沈殿物を濾過、

120°C一晩乾燥し、空気流通下 400°C2h で脱硝酸し、マッフル炉で 550°C3h 焼成して得た。 La_2O_3 は、硝酸ランタンを所定量焼成ポートに入れ、空気流通下 550°C2h で脱硝酸し、マッフル炉で 1000°C3h 焼成して得た。得られたそれぞれの担体に、KOH 沈殿法により Co を 40wt%担持し、担持 Co 触媒を調製した。

3.2.3 触媒調製②アルミナへの第二成分の添加

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 担体は、アルミナに硝酸マグネシウム水溶液を含浸し、エバポレーターで水分を除去した後、120°Cで一晩乾燥させ、空気流通下 400°C2h で脱硝酸した後マッフル炉で 550°C3h 焼成して得た。得られた担体に、KOH 沈殿法により Co を 40wt%担持し、Co/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製した。担体への第二成分は Mg の他に La, Ca, Ba, K, Sn, Zr, Cu を用い、担体への添加と触媒調製は Mg と同様の方法で行った。担体中の第二成分の量は蛍光 X 線で調査した。

3.2.2 水素化反応、

青葉アルデヒドの水素化反応はステンレス製オートクレーブで行った。あらかじめ水素で置換したオートクレーブに触媒を溶媒ごと移送し、青葉アルデヒドを加えてオートクレーブを閉鎖した。湯浴を用いて反応温度まで昇温し、温度が安定したら水素を加圧し、攪拌して反応を開始した。所定時間反応させた後、氷浴を用いて 10°Cまで反応器を冷却し、水素を放出して試料を採取し、FID ガスクロマトグラフで分析した。反応条件、分析条件を以下に示す。

反応条件～原料:3ml 溶媒:50ml 触媒量:1g 反応温度:50°C 初期水素圧:10atm 反応時間:2h。 分析条件～キャピラリーカラム:TC-WAX30m カラム温度:130°C INJ、DET 温度:190°C キャリアーガス:He

3.3 結果と考察

3.3.1 担持 Co 触媒による青葉アルデヒドの水素化反応における担体の影響

担体をさまざまに変えて触媒を調製し、青葉アルデヒドの水素化反応を行ったところ、担体によって活性に大きく違いが現れた。結果を Fig.3.1 に示す。

また、それぞれの触媒(還元前)について比表面積測定を行った(table.3.1)。触媒の比表面積と触媒活性には相関関係は認められなかった。 Al_2O_3 を担体としたとき触媒活性は最も高い値を示し、青葉アルコール選択性も良好であった。ところで、これまでに当研究室では、Zr を $\text{Zr}(\text{dpm})_4$ を原料として CVD 法により、硝酸コバルト前駆体含浸法 Co/ Al_2O_3 触媒へ添加し、Co-Zr/ Al_2O_3 触媒を調製した^{4,5)}。また、Zr の添加により、含浸法 Co/ Al_2O_3 触媒に比べて飛躍的に活性、選択性は向上し、KOH 沈殿法と同様の活性、選択性を示し(Fig.3.2)、反応中 Zr は酸化物の状態で Co 触媒上に存在していることを明らかにした。そこで、酸化物の状態の Zr が触媒上に多数存在するような触媒ならば高活性な触媒が得られるのではないかと考え、 ZrO_2 を担体として KOH 沈殿法により触媒を調製したが、主にアセタールが生成してしまい、活性、選択性は低いものであった。

また、 TiO_2 担体では ZrO_2 担体より水素化活性は高かったが、 Al_2O_3 に比べては活性、選択性とも非常に低かった。Vannice ら^{5,6)} は、 TiO_2 に 8 族金属を担持した触媒によりカルボニル結合の水素化反応を行っており、MSI によりターンオーバー頻度が向上すると報告している。 TiO_2 は還元雰囲気で酸素を放出し、金属表面上に TiO_x 種が移動するという特徴を持っており、金属上で水素が解離したとき、金

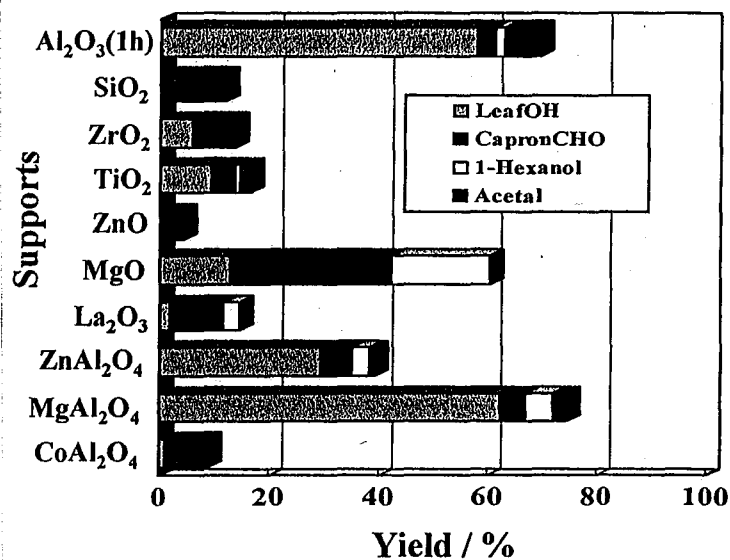


Fig.3.1 Hydrogenation of Leafaldehyde over Supported Co Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ prssure=10atm,
 reaction time=2h(except Al₂O₃),
 catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

Table.3.1 Surface area of the unreduced supported Co catalysts

catalysts	surface area ^a (m ² g ⁻¹)
Co/Al ₂ O ₃	85.7
Co/SiO ₂	264.7
Co/ZrO ₂	30.8
Co/TiO ₂	62.7
Co/ZnO	36.9
Co/MgO	114.2
Co/La ₂ O ₃	37.1
Co/ZnAl ₂ O ₄	75.9
Co/MgAl ₂ O ₄	66.3

^a : Catalysts were measured by BET method

属-担体の界面において格子間 Ti^{+3} や酸素空孔などの欠陥サイトの生成が促進され、その欠陥サイトで金属上に化学吸着したカルボニルと酸化物表面との相互作用が促進される(金属と担体の相互作用: MSI)。また、触媒活性は、触媒の還元温度により影響を受ける。本反応に用いる担持 Co 触媒の還元温度は $500^{\circ}C$ である。この温度では TiO_x が金属表面を覆うなど、SMSI が起こり活性が低下したことが考えられる。しかし、 $500^{\circ}C$ 以下で還元を行っても、Co の還元が進行しないことから、 TiO_2 担体においてこれ以上の活性の向上は期待できない。

また、塩基性酸化物である MgO 、 La_2O_3 を担体としたとき、 $C=O$ 選択性は低かったが、アセタールの生成は認められなかった。 SiO_2 、 ZnO 担体でも水素化反応はほとんど進行せず主生成物はアセタールであった。 ZnO 担体については、触媒前処理(水素還元)後に触媒が緑色を呈していたことから、 $ZnCo_2O_4$ (コバルトグリーン)が生成し、Co 原子がスピネル格子中にとりこまれたと考えられる。これまでに、硝酸塩前駆体含浸法 Co/Al_2O_3 触媒では Co は還元後は金属(Co^0)の状態が存在し、 KOH 沈澱法で調製した Co/Al_2O_3 触媒では Co^0 と Co^{2+} との混合状態で存在していることがわかった²⁾。沈澱剤のカリウムが触媒中に残留し、これが触媒の還元を抑制しており、金属と酸化物の混合状態が高い $C=O$ 水素化活性を示すと推察している。そこで、 $CoAl_2O_4$ を触媒、あるいは担体として用いることで、はじめから Co^{2+} を多く含む触媒を調製することを試みた(Fig.3.3)。Co を担持するときに沈澱法では Co/Al_2O_4 の Co が溶け出すと考えられたため、含浸法で Co を担持した。Fig.3.3 より $CoAl_2O_4$ を触媒としたとき、水素

化反応は進行せずアセタールのみ生成した。 $CoAl_2O_4$ に 40wt% Co を担持した触媒でも、主生成物はアセタールであり水素化反応もほとんど進行しなかった。また、5wt% $Co/CoAl_2O_4$ 触媒($Co/CoAl_2O_4$ 触媒において担体中の Co も含めてトータルの Co 含有量を 40wt% とした)では、40wt% と比べて $C=O$ 水素化活性は向上したが、 KOH 沈澱法 Co/Al_2O_3 触媒に比べて低いものであった。Fig.3.1 の ZnO 担体では、Co は複合酸化物中(スピネル格子)に取り込まれ、このときも水素化はほとんど進行しなかった。以上より、Co は結晶格子中に取り込まれたかたち(Co カチオン)では水素化に活性を示さないことがわかった。

3.3.2 塩基性酸化物(MgO)による Al_2O_3 担体の改質

当研究室では脱水素反応において Al_2O_3 の酸点が副反応である分解反応を引き起こすとして、これを防ぐために担体に酸化亜鉛を添加し共沈法で $ZnAl_2O_4$ 担体を調製し、この担体で分解反応を抑制できることを見出した⁷⁾。本反応においても、 $ZnAl_2O_4$ 担体や $MgAl_2O$ 担体ではアセタールの生成が抑制されており、 Al_2O_3 に比べて活性は低かったものの他の担体より活性や選択性は高かった。また、塩基性酸化物である MgO 、 La_2O_3 を担体としたとき、アセタールの生成は認められなかった。よって、この Al_2O_3 と MgO などの塩基性酸化物を組み合わせる方法を工夫し、 Al_2O_3 担体を改質することで、高活性かつ高 $C=O$ 選択性な触媒が調製できると考えた。

そこで、まず硝酸マグネシウムを Al_2O_3 に含浸し、 $MgO-Al_2O_3$ 担体を調製し、 KOH 沈澱法により Co を担持した。この触媒による青葉アルデヒドの水素化反応の結果を Fig.3.4 に示した。 MgO を担体に添加することにより、

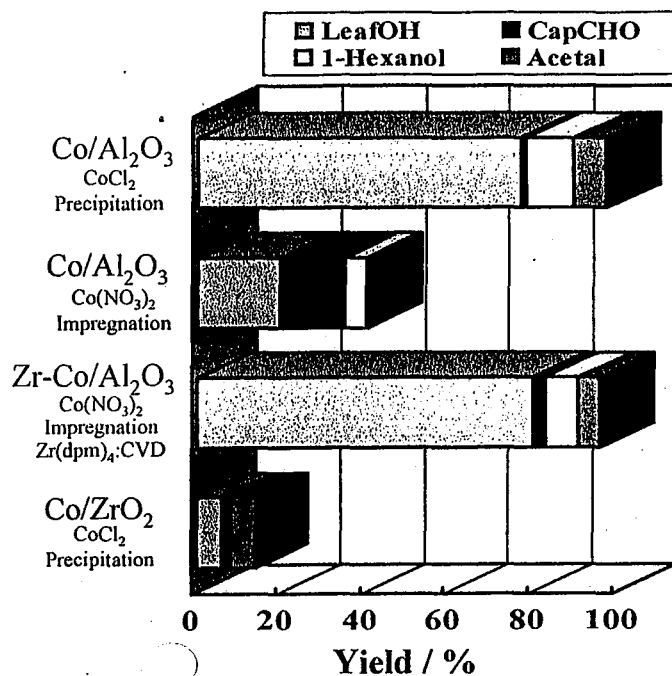


Fig.3.2 The Effect for the Method of Zr Addition on Hydrogenation of Leafaldehyde over Co/Al₂O₃ Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ pressure=10atm, reaction time=2h, catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

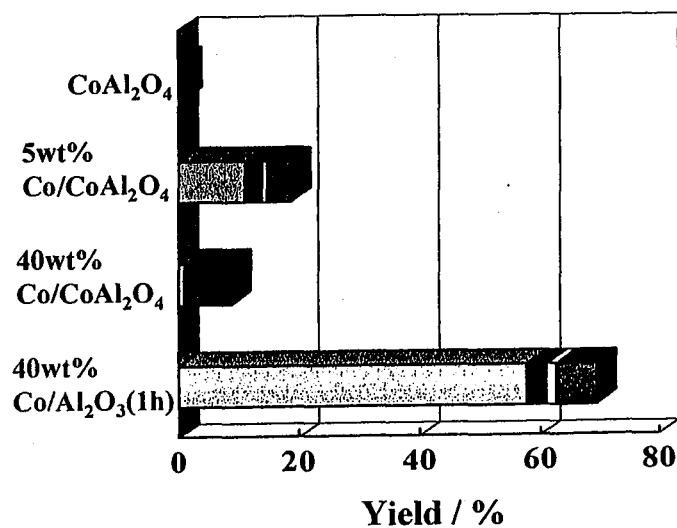


Fig.3.3 Hydrogenation of Leafaldehyde over CoAl₂O₄ Supported Co Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ pressure=10atm, reaction time=2h(except Co/Al₂O₃), catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

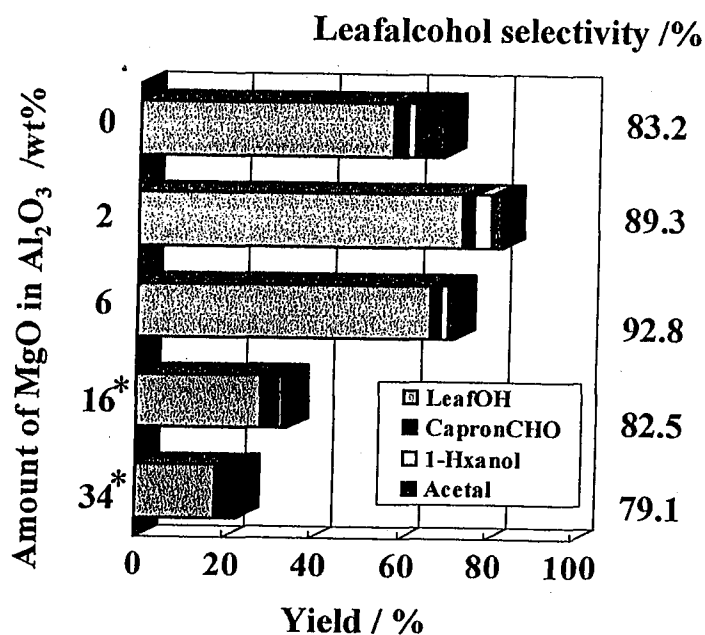


Fig.3.4 Hydrogenation of Leafaldehyde over MgO-Al₂O₃ Supported Co Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ pressure=10atm, reaction time=1h(*:2h), catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

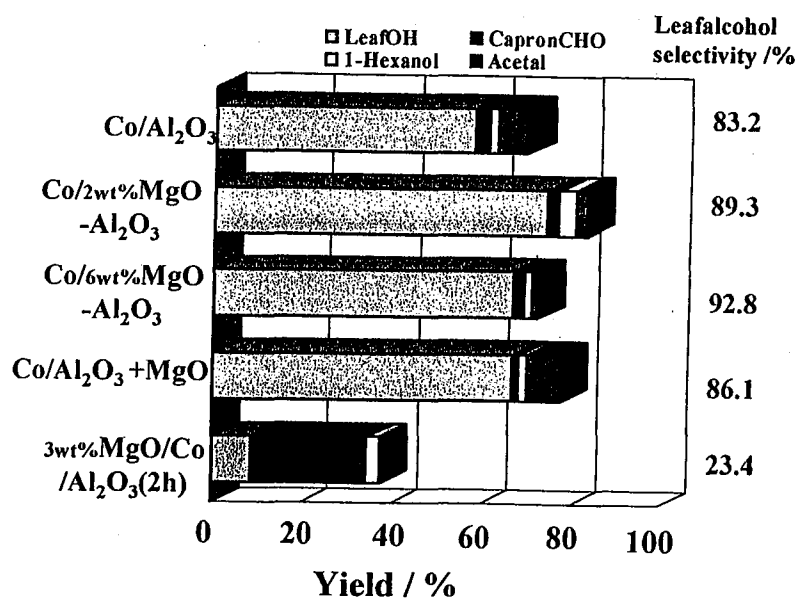


Fig.3.5 The Effect for the Method of MgO Addition on Hydrogenation of Leafaldehyde over Co/Al₂O₃ Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ prssure=10atm, reaction time=1h, catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

アセタール生成が抑制されることがわかった。さらに、担体中の MgO の含有率が 2~6wt% のとき、MgO を添加しないものに比べて青葉アルコール収率、選択率とも向上し、特に 6wt% のとき転化率 72%、選択率 93% を得ることができた。また、担体中の MgO 含有量が 6wt% より大きくなると、触媒活性は急激に減少し、MgO 含有量 16、34wt% では反応時間を 2 時間としても、MgO を添加していないものの 1 時間と比べて、転化率は約半分となった。これより、担体への微量 (5wt% 前後) の MgO の添加は、本反応に極めて有効であることがわかった。

次に、MgO の添加方法について検討した結果を Fig.3.5 に示した。MgO と Co/ Al₂O₃ 触媒を機械的に混合し、青葉アルデヒドの水素化反応を行ったところ、MgO を添加しない触媒に比べて青葉アルコール収率は向上したがアセタールの生成は抑制できなかった。これは、MgO と Al₂O₃ が別々に存在しているため担体上の酸点が MgO によって覆われるということではなく、Al₂O₃ 上の酸点は MgO を混ぜても影響を受けないためである。さらに、硝酸マグネシウム水溶液を Co/ Al₂O₃ 触媒に含浸して調製した MgO/Co/ Al₂O₃ 触媒では、触媒活性、選択性ともに大幅に低下し、主生成物はカプロンアルデヒドであった。活性低下の原因として、CoO-MgO-Al₂O₃ は複合酸化物 (不完全スピネル) を作ることから Co が結晶格子中にとり込まれたか、触媒表面を MgO が覆ったため、コバルトの還元を抑制されたことが考えられる。以上より、MgO の触媒への添加方法としては、Al₂O₃ 上に含浸法で MgO を添加し、その後 KOH 沈澱法により Co を担持する方法が最も有効であることが分かった。

3.3.3 Al₂O₃ 担体への第二成分の添加

青葉アルデヒドの水素化反応において MgO を担体に添加することにより、青葉アルコール収率、選択率を向上させることができた。そこで、さらに高い活性を示す触媒を探索する目的で、MgO 以外の金属酸化物を担体に添加し、触媒活性を調査した。アルカリ金属、アルカリ土類金属を主として、種々の金属酸化物を Al₂O₃ に含浸法により添加し、KOH 沈澱法で Co を担持した触媒による青葉アルデヒドの水素化反応の結果を Fig.3.6 に示した。それぞれ、金属酸化物の添加量は Al₂O₃ に対して 5wt% 前後とした。担体に CaO、BaO を添加したとき、Co/ Al₂O₃ 触媒と比べて青葉アルコール収率、選択率は低下したがアセタールの生成は抑えることができた。MgO の他に担体への酸化物の添加により活性が向上したものは、La₂O₃、K₂O であった。そこで、La₂O₃ の添加量を検討した (Fig.3.7)。担体上への 3wt% の添加で転化率、青葉アルコール収率の向上がみられたが、10wt% では添加効果は見られず、また、いずれの La₂O₃ 添加量でもアセタール生成の抑制効果はないことがわかった。K₂O の添加量は非常に小さいが、これは K₂O は水と容易に反応して水酸化カリウムとなることから、沈澱法で Co を担持する段階で、大部分が水に溶けてしまったことが考えられる。よって、K₂O の添加量を制御することは難しい。

しかし、これまでも、K の添加が触媒活性を向上させるという報告は多数あり^{8,9,10)}、本研究においても、Co/ Al₂O₃ 触媒中に沈澱剤の K が残留し、これがターンオーバー頻度の向上をもたらしている⁹⁾。沈澱剤としてだけでなく、K を担体上に添加しても活性向上につながるということがわかった。

3.3.4 Co/ Al₂O₃ 触媒への Sn の添加

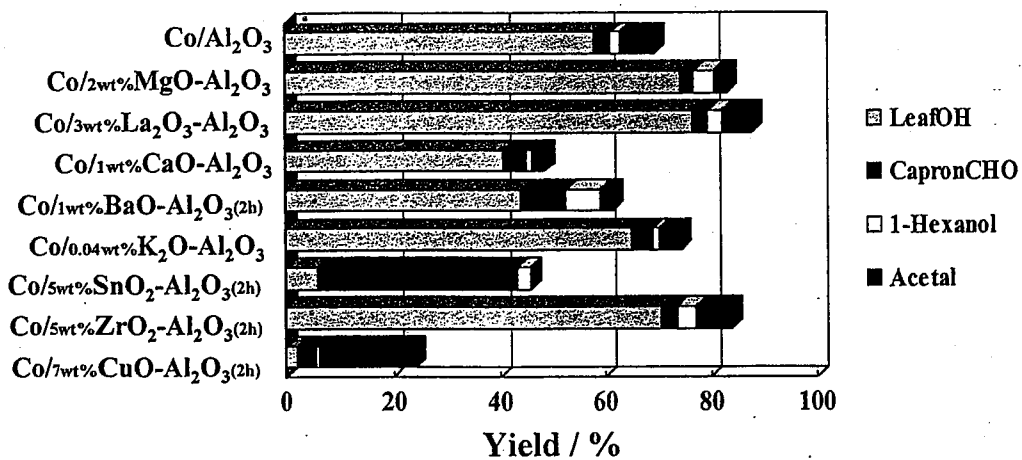


Fig.3.6 Hydrogenation of Leafaldehyde over MOx-Al₂O₃ Supported Co Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ prssure=10atm,
 reaction time=1h(except BaO, SnO₂ and ZrO₂),
 catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

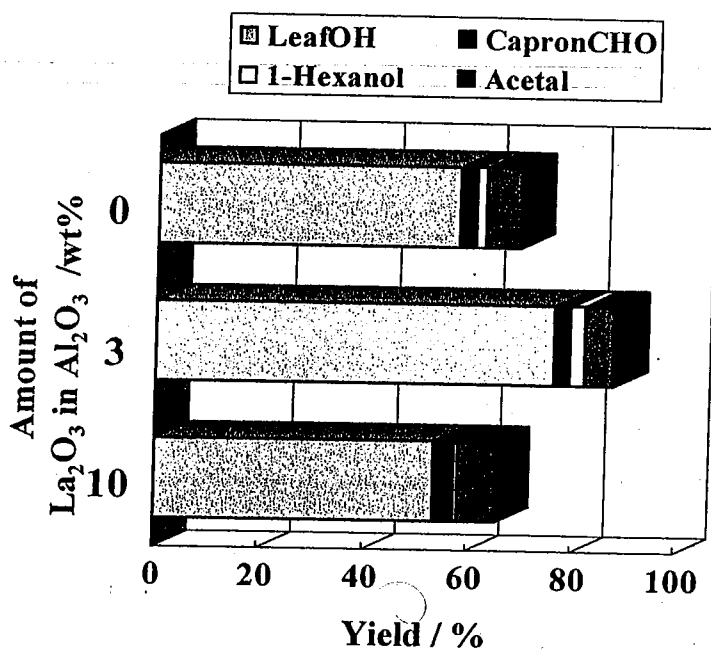


Fig.3.7 Hydrogenation of Leafaldehyde over La₂O₃-Al₂O₃ Supported Co Catalysts

leafaldehyde/ethanol=3/50ml, initial H₂ pressure=10atm,
 reaction time=1h, catalyst weight=1g, reaction temperature=50°C

一般に貴金属触媒による α, β -不飽和アルデヒドの水素化反応において、Sn の添加により C=O 水素化選択性が向上するといわれている¹¹⁻¹⁷⁾。Sn の添加効果としては、貴金属上の C=C 水素化活性点をつぶし、触媒上では Sn はイオン (Sn^{2+} , Sn^{+4} 等) の形で存在しており、Sn イオンは C=O 基との親和性が高く、吸着した C=O 基の反応性を向上させると考えられている。

西山ら^{16,17,20,21)}は、クロトンアルデヒドの水素化反応において Rh, Ru 触媒に Sn を添加することにより、良好なクロチルアルコール選択性を得ている。

さらに、Sn/SiO₂ 触媒¹⁸⁻²¹⁾では、溶媒のアルコールの水素移行により反応が進行し、活性は低いもののクロチルアルコール選択率 95%、シナムアルデヒドを原料とするとシナミルアルコール選択率 100% が得られている。

Sn の水素分子の活性化能力は低いが、Sn は C=C 水素化を阻害し、C=O 基との親和性が高いことから C=O を活性化する働きをしていると考えられる。

よって、触媒に Sn を添加することは非常に興味深く、C=O 選択性の向上につながるかもしれない。そこで、本研究においても、Co/Al₂O₃ 触媒に対して、種々の Sn 添加法を検討した

(Fig.3.8)。西山ら¹⁹⁾の触媒調製法を参考に、Al₂O₃ に SnCl₂ · 2H₂O(関東化学)水溶液を添加し、SnO₂-Al₂O₃ 担体を調製した。これに、KOH 沈澱法により Co を担持したものでは (Co/Sn(Cl)-Al)、アセタールしか生成しなかった。これは、担体中の Cl の影響であると考え、SnO₂-Al₂O₃ 担体を KOH 水溶液で洗浄し、その後 Co を担持した (Co/Sn-Al)。Co/Sn-Al では、アセタールは生成せず、水素化が進行したが主にカプロンアルデヒドが生成し、青葉

アルコール収率は低かった。Co/Al₂O₃ 触媒に、SnCl₂ 水溶液を含浸し、KOH 水溶液によりアルカリ洗浄を行った Co-Sn/Al 触媒では、カプロンアルデヒドのみ生成した。さらに、CoCl₂, SnCl₂ 水溶液を Al₂O₃ と混合し KOH 水溶液を滴下し調製した Co-Sn/Al* では、水素化活性は向上したが、C=C 水素化しか起こらず、また、アセタール生成量も多かった。西山ら¹⁹⁾は、Sn/SiO₂ 触媒で良好な不飽和アルコール選択率を得ているが、Fig.3.8 ではアセタールが生成しただけで、水素化は起こらなかった。以上、さまざまな Sn 添加法について検討を行ったが、Co/Al₂O₃ 触媒では Sn の添加により、不飽和アルコール選択性の向上はみられず、逆に C=C 水素化活性が向上し、C=O 水素化が阻害された。

貴金属触媒それ自身では不飽和アルデヒドの水素化において C=C 水素化に活性があるが、KOH 沈澱法により調製した Co 触媒では C=O に活性がある。

おそらく、貴金属触媒と Co 触媒では、水素化が起こるサイトの性質、原料の吸着状態等が異なっているのではないだろうか。よって Co 触媒では C=O の水素化に活性なサイトが Sn を添加することで、逆につぶされたと考えられる。

3.4 まとめ

①種々の金属酸化物を担体に用いて、担持 Co 触媒を調製し、青葉アルデヒドの水素化反応を行ったところ、Al₂O₃ を担体としたとき、反応時間 1h で転化率 69%、青葉アルコール選択率 83% と、最も高い値を示した。また、MgO や La₂O₃ など塩基性酸化物では、アセタールは生成しなかった。

②MgO を Al₂O₃ に添加し、Co/MgO-Al₂O₃ 触

媒を調製した。MgO を添加することにより、アセタールの生成を抑えることができた。また、担体中に2~6wt%MgO を添加することにより、活性、選択性を向上させることができた。担体中 MgO6wt%の添加で、反応時間 1h で転化率 72%、選択率 93%が得られ、このときの青葉アルコール収率は67%であった

③Co/ Al₂O₃触媒への Sn の添加は、活性、選択性を低下させた。

参考文献

- 1) 安藤、市岡、三浦 日本化学会第 71 春季年会, 1D411 (1996)
- 2) 三浦、市岡、安藤 触媒, 38, 128 (1996)
- 3) 触媒学会編 触媒講座第五巻『触媒設計』講談社サイエンティフィック
- 4) 三浦、市岡、斉藤、渡辺、松田、日本化学会誌, 5, 487 (1994)
- 5) M. Albert. Vannice, B. Sen, J. Catal., 115, 65 (1989)
- 6) M. Albert. Vannice, J. Mol. Catal., 59, 165 (1990)
- 7) 佐藤、田口、三浦 石油学会誌, 38 (1), 34 (1995)
- 8) D. G. Blackmond, R. Oukaci, B. Black, P. Gallezot, J. Catal., 131, 401 (1991)
- 9) A. Waghay, J. Wang, R. Oukaci, D. Blackmond, J. Phys. Chem. 1992, 96, 5954
- 10) A. Waghay, D. G. Blackmond, J. Phys. Chem. 1993, 70, 6002
- 11) Z. Pltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staini, J. Catal., 102, 190 (1986)
- 12) S. galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Cacpnelli, J. Mol. Catal., 78(1993) 227
- 13) F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodoriguez-Reinoso, Applied Catalysis A: General., 136 (1996) 231
- 14) T. B. L. W. Marinelli and V. Ponec, J. Catal., 156, 51 (1995)
- 15) V. Ponec, Applied Calalysis A: General., 149 (1997) 27
- 16) 西山、山本、島崎、鶴谷、正井 触媒, 35, 336 (1993)
- 17) 西山、島崎、鶴谷、正井 第 76 回触媒討論会講演予稿集, 3E15, 228 (1995) 18) 窪田、西山、鶴谷、正井 第 76 回触媒討論会講演予稿集, 3E16, 229 (1995)
- 19) K. Tahara, H. Tsuji, H. Kimura, T. Okazaki, Y. Itoi, S. Nishiyama, S. Turuya, M. Masai, Catalysis Today, 28 (1996) 267
- 20) 西山、窪田、木村、鶴谷、正井 触媒, 38, 190 (1996)
- 21) S. Nishiyama, T. Kubota, K. Kimura, S. Tsuruya, M. Masai, J. Mol. Calal. A: Chemical, 120 (1997) L17

第4章 第2金属の添加効果

1. 緒言

沈殿法による $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、青葉アルデヒドの選択的水素化に転化率 90%以上で、青葉アルコールの選択率 80%という高活性・高選択性を示した。そこで本初究では、この $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の特性を維持したまま、 $\text{C}=\text{O}$ の水素か選択性をさらに向上させるために、様々な第2金属を添加し、その効果を検討した。

4-2 第二金属の添加効果(添加量 1wt%)

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の活性や、水素化選択性を、向上させるために第二金属を添加した。さまざまな研究から、水素化に有効であるとされている金属を第二金属として用いた。金属はそれぞれ触媒全体に対して 1wt%となるように、含浸法により添加し、水素化反応を行った。結果を Table 4-1、Fig 4-1 に示した。第二金属により触媒の水素化活性は大きく影響を受けることがわかった。Pt などの貴金属を添加した場合触媒の活性は大幅に向上した。Pd を添加した触媒では活性は向上したが不飽和アルコールがまったく生成していないことから、反応の初期段階では $\text{C}=\text{C}$ の水素化のみが行われ、その後、カプロンアルデヒドの $\text{C}=\text{O}$ が水素化され 1-ヘキサノールが生成したと考えられる。これはクロトンアルデヒドの水素化で、 Al_2O_3 に添加した Pd は、 $\text{C}=\text{C}$ の水素化のみを行うという報告とほぼ一致する結果と言える。

Pt や Ru を添加した触媒では無添加のものに比べて青葉アルコールの選択率・収率は若干低下したが、60min で原料がほとんどなくなっていることから活性は大幅に向上したといえる。Rh を添加した触媒でも反応は速やかに進行

したが $\text{C}=\text{C}$ の水素化の方がより進行してしまった。

Cu を主成分とする G-99B($\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-BaO-MgO}$)触媒は、ブチルアルデヒドの水素化で $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に近い $\text{C}=\text{O}$ 水素化能を示したという報告があった。しかし、本実験では Cu は活性、青葉アルコール選択率共に低く、またアセタールが多く生成していることから、第2金属としての良好な添加効果はなかったと言える。同様に Fe も転化率が低く、また 50%の転化率で 1-ヘキサノールが生成していることから $\text{C}=\text{C}$ の水素化選択性が若干高くなったので、良好な添加効果はなかったと考えられる。

また Sn は Ru-Sn/ SiO_2 触媒がクロトンアルデヒドの水素化に有効であるという報告があったが本実験では $\text{C}=\text{O}$ の水素化はまったく進まなかった。また Sn 添加量を変えたもの(10wt%)や担体を変えたもの(Sn/ SiO_2)についても水素化反応を行ったがアセタールのみが生成し青葉アルコールはまったく生成しなかった。以上より Sn は本実験での反応条件では活性を示さないことが分かった。

4-3 第2金属の添加効果(添加量 0.1wt%)

4-2 の実験より、第二金属を 1wt%添加すると $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒へ影響が非常に大きく表れたということが考えられる。そこで、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の特性を生かすために第二金属の添加量を 0.1wt%とした場合の各触媒の活性試験を行った。結果を Table 4-2、Fig.4-2 に示した。

Pt と Pd を添加した触媒では反応活性は向上し、とくに Pt を添加した触媒ではアセタールの生成も抑制され、 $\text{C}=\text{O}$ の水素化選択性も向上した。Ru を添加した触媒は、青葉アルコールの選択率は 83%で無添加のものと同ほとんど変わらなかった。アセタールの生成は抑えられた。Ru に関しては 0.1wt%の添加量では添加効果

Table 4-1 第2金属の添加効果 (I) - 添加量 1wt%の場合 -

	Conversion	Selectivity%			
	%	LeafOH	CapCHO	1-Hexanol	Acetal
第二金属なし	69.43	83.22	4.73	2.51	9.55
Pt	100	71.77	1	24.64	2.59
Ru	95.63	72.91	4.08	15.41	6.31
Rh	87.14	23.61	33.76	32.7	9.93
Pd	100	0	70.63	26.87	2.5
Sn*	23.84	0	100	0	0
Fe*	50.92	82.22	5.8	2.47	9.51
Cu*	13.56	25.17	36.72	0	38.11

反応条件: 触媒量 1g
 反応温度 50°C
 反応時間 1h
 * は2h
 初期水素圧 10kg/cm²
 原料 3ml
 溶媒 エタノール

Fig. 4-1 Co系バイメタリック触媒での水素化反応
(I) - 添加量 1wt%の場合 -

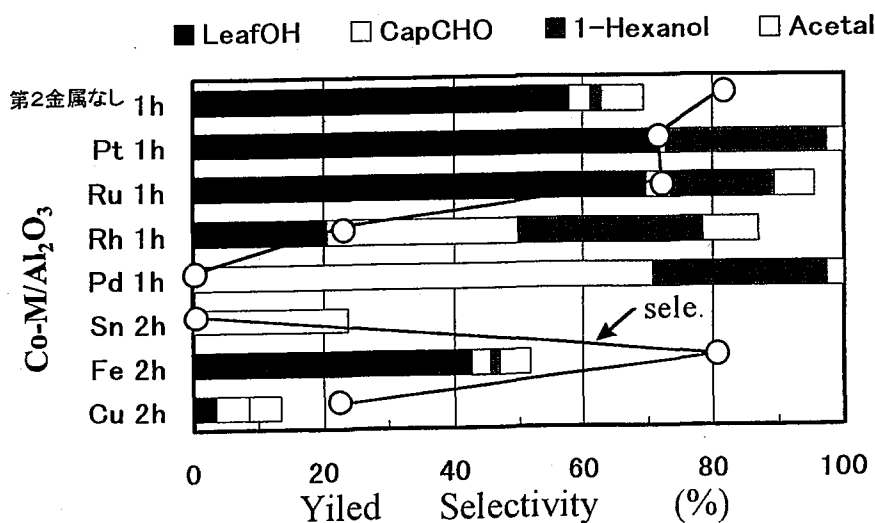
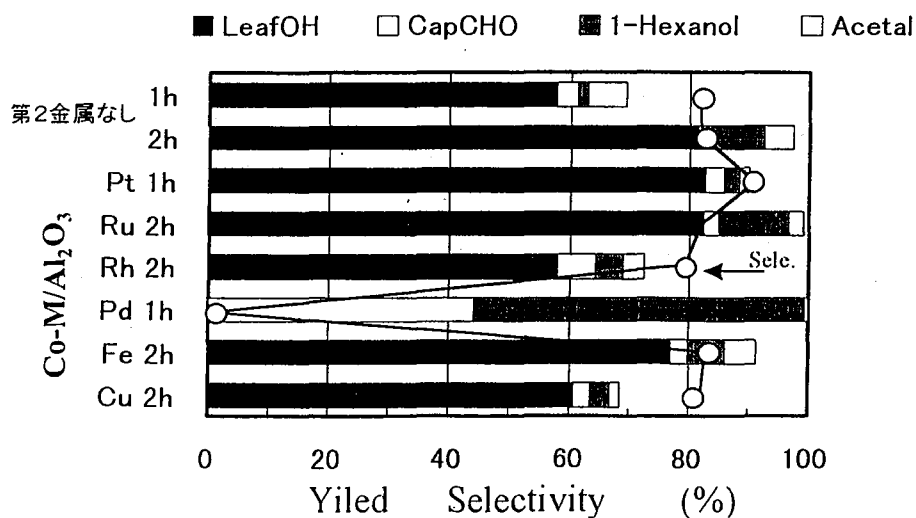


Table 4-2 第2金属の添加効果 (II) -添加量 0.1wt%の場合-

	Conversion		Selectivity%		
	%	LeafOH	CapCHO	1-Hexanol	Acetal
第二金属なし①	69.43	83.22	4.73	2.51	9.55
第二金属なし②	97.33	83.52	1.4	9.93	5.16
Pt①	90.04	91.89	3.24	2.89	1.98
Ru②	99.04	83.31	2.4	11.9	2.93
Rh②	73.1	79.34	9.45	6.48	4.64
Pd①	100	0	43.98	55.46	0.56
Fe②	91.22	84.43	3.13	6.54	5.89
Cu②	73.95	82.19	3.87	4.22	9.72

反応条件: 触媒量 1g
 反応温度 50°C
 反応時間 ①は1h
 ②は2h
 初期水素圧 10kg/cm²
 原料 3ml
 溶媒 エタノール

Fig. 4-2 Co系バイメタリック触媒での水素化反応
 (II) -添加量 0.1wt%の場合-



があまり見られなかったが、1wt%添加した触媒では活性も向上し、青葉アルコール選択率も比較的良かったことから、効果を得るためには添加量を0.1wt%以上にしたほうが優れていると考えられる。Rhを添加した触媒は、無添加のもの比べると活性が20%程度低下し、C=Cの水素化が若干促進された。また、Cuを添加した触媒では、青葉アルコールの選択率などはほとんど変わらなかったが、活性は大幅に低下してしまった。Snは1wt%添加触媒同様にカプロンアルデヒドが若干生成したが、反応前と反応後のガスクロチャートには同定できないピークが現れたため定量ができなかった。ここまでの実験で、Cuなどの碑金属は、本実験のCo/Al₂O₃触媒に対してあまりよい添加効果が得られないことがわかった。

Ptなどの貴金属を1wt%添加した場合、活性は著しく向上した。これは添加金属上で、H₂が多量に解離され、その解離水素Hを使って、CoがC=Oの水素化を行うというスピルオーバー現象と、第二金属表面自身でも水素化が起こっていたことが考えられる。

第5章 反応物の濃度の影響

1 概要

これまでに当研究室では2-ヘキセナールの水素化反応において、沈殿法で調製したCo/Al₂O₃触媒(【Co(pre)触媒】前駆体:CoCl₂・Co:40wt%)が高活性、不飽和アルコール高選択性を示すことを見出した¹⁾。著者らは同条件下で反応を行ったところ、反応時間60分で転化率99%、不飽和アルコール選択率85%に達することを確認した。本反応は液相反応で行っており、エタノール溶媒を用いている。ここで上記の“Co/Al₂O₃触媒が本反応に有効である”という定義はエタノール溶媒の存在下という条件が加わる。実際、本液相反応は無溶媒では反応がほとんど進行しないことを以前に報告している²⁾。このため、本反応に対する濃度の影響と溶媒の効果を調査することは、本反応の特性を知るために非常に重要であると考えた。

そこで本章では、はじめに濃度の影響に着目した。初期原料濃度を様々変えて反応を行い、それぞれの初期水素化速度を測定した。原料濃度と反応速度の関係を明らかにするとともに、溶媒であるエタノールの反応への関与について調査を行った。

2 実験方法

2.1 触媒調製

(a) 沈殿法によるCo/Al₂O₃(Co:40wt%)の調製

【Co(pre)触媒】:Coの担持量が触媒全量に対して40wt%になるようにCoCl₂・6H₂O(関東化学・特級)を量りとり、1000mlビーカーに入れ、蒸留水(200ml)に溶かした。その溶液中に担体のAl₂O₃(AEROSIL)を加え、100℃の油浴中で攪拌し十分懸濁させた。Coに対してKOHが

モル比で 2.2 倍になるように水酸化カリウム(関東化学・特級)を量りとり、100ml の蒸留水に溶かした。水酸化カリウム水溶液をオイルバス中のビーカーに 30 分かけてゆっくり滴下し、2 時間攪拌を続け沈殿を熟成させた。その後、90℃に温めた蒸留水を用いて水洗、吸引濾過を 3 回繰り返し、濾過物を蒸発皿に移し、ドライオープン中 130℃で一晩乾燥させた。乾燥後、これを焼成装置で空気流通下、400℃、5 時間焼成した。焼成後、メッシュを 100 以上にそろえた。触媒は水素化反応を行う直前に水素気流中、500℃、3 時間還元を施した。触媒の還元には還元ラインを用いた。

(b) 含浸法による $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Co:40wt%) の調製【Co(imp)触媒】

Co の担持量が触媒全量に対して 40wt% になるように $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学・特級) を量りとり、500ml ビーカーに入れ、蒸留水 (200ml) に溶かした。その溶液中に担体の Al_2O_3 (AEROSIL) を所定量加え攪拌し、含浸させた。懸濁液を 500ml のナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターに装着した。はじめに約 30 分程度攪拌を続けた後、装置内を減圧にして、30℃で減圧乾燥を行った。水分を除去した後、試料を取り出してドライオープン中 130℃で一晩乾燥させた。乾燥後、触媒の前処理として、空気流通下、400℃、5 時間焼成し、水素気流中、500℃、3 時間還元を施した。

(c) Co-Zr/珪藻土触媒【G-67】

Co-Zr/珪藻土触媒は市販品の日産ガードラー触媒(株)製の G-67 を用いた。組成は Co:56wt%、Zr:2wt% であり、触媒の前処理として水素気流中、500℃、3 時間還元を施した。

2.2 水素化反応

2-ヘキセナールの水素化反応は、ステンレ

ス製オートクレーブ(TEM-D 100M 型金属製リアクター (株)耐圧硝子工業製)を用いて行った。水素で置換しておいたオートクレーブに触媒と溶媒をごと移送し、原料(2-ヘキセナール)加えてオートクレーブを閉鎖した。湯浴を用いて反応温度まで昇温した後、水素を加圧し攪拌して反応を開始した。所定時間または所定圧まで反応を行った後、フランジを冷却し、水素をゆっくりとパージした。溶液を濾過して、反応後試料を 2ml 程度採取し、FID ガスクロマトグラフ(日立 G-5000 型)で分析を行った。

2.3 実験条件

・反応条件 触媒：① $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 【Co(pre)、前駆体； CoCl_2 、沈殿法】② $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 【Co(imp)、前駆体； $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、含浸法】③Co-Zr/珪藻土【G-67、市販品、日産ガードラー触媒(株)】

原料：2-ヘキセナール(不飽和アルデヒド) 1-ヘキサナール(飽和アルデヒド)、2-ヘキセノール(不飽和アルコール) 溶媒：エタノール、希釈溶液：ヘプタン 全液量：53ml、反応温度：50℃、初期水素圧：10atm

・分析条件 (FID ガスクロマトグラフ) キャリアガス：He、キャピラリーカラム：TC-WAX (30m, $df = 0.25 \mu\text{m}$) OVEN 温度：110℃、INJ 温度：170℃、DET 温度：170℃

3 結果と考察

3-1 不飽和アルデヒドの水素化反応に対する原料濃度の影響

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒【Co(pre)触媒】を用いた不飽和アルデヒド(2-ヘキセナール)の水素化反応に対し、初期原料(2-ヘキセナール)濃度を変えて反応を行った。様々な初期原料濃度に対し、それぞれ初期水素化速度を Table.5-1 にまとめ、プロットした図を Fig.5-1 に示した。その結果、

Table.5-1 2-ヘキセナル水素化反応における各濃度での初期水素化速度

Concentration (mol/l)	Total hydrogenation rate (mmol/min/g-cat)	Hydrogenation rate (mmol/min/g-cat)	
		C=O	C=C
0.50	0.53	0.48	0.03
0.83	0.36	0.33	0.02
1.16	0.23	0.20	0.02
1.65	0.12	0.10	0.02
2.03	0.09	0.07	0.01

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g、Reactant(UAL) : 2-Hexenal、Solvent : Ethanol

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

原料濃度が高くなるにつれて、反応速度が低下する傾向を示した。一般的な反応速度論では原料濃度の増加に伴い、反応速度は増加することが多い。つまり、“濃度が高ければ反応する分子が頻繁に出会うこととなり、濃度が高くなるほど反応速度は速くなる”³⁾ということである。しかし本反応では原料濃度の増加に伴い、反応速度は低下していた。反応によっては反応次数が化学量論係数に一致しないものおよび整数や正の値でないものもあり、特に固体触媒反応ではこの傾向が高い⁴⁾。

この現象を調査するために、様々な初期原料濃度に対し、原料である不飽和アルデヒドの C=C 結合の水素化速度と C=O 結合の水素化速度をそれぞれ算出した(Table.5-1)。結果をプロットした図を Fig.5-2 に示した。Fig.5-2 から C=C 結合の水素化速度は原料濃度に対してほぼ一定であったのに対して、C=O 結合の水素化、つまりアルデヒドのカルボニル基部分の水素化速度は原料濃度の増加に対して急激に低下する傾向が見られた。したがって、この現象は本研究で用いた Co(pre)触媒でのアルデヒドの水素化反応に対して特有の現象であると考えられる。

しかし、上記の結果はあくまで一分子内の C=O 結合と C=C 結合の水素化の速度である。C=O 結合と C=C 結合の水素化をそれぞれ切り離して、詳しく調査を行うために、一分子内に C=C 結合のみを持つ不飽和アルコール(2-ヘキセノール)と一分子内に C=O 結合のみを持つ飽和アルデヒド(1-ヘキサノール)をそれぞれ反応原料に用いて反応を行い、原料濃度に対する反応速度について検討を行った。

3-2 不飽和アルコールと飽和アルデヒドの水素化反応に対する原料濃度の影響

Co/Al₂O₃ 触媒【Co(pre)】を用いて、一分子

内に C=O 結合のみを持つ飽和アルデヒドと一分子内に C=C 結合のみを持つ不飽和アルコールの水素化反応を行い、各原料濃度に対する反応速度を測定した。飽和アルデヒドには 1-ヘキサノール、不飽和アルコールには 2-ヘキセノールを反応原料に用いた。どちらも水素化生成物として、飽和アルコール(1-ヘキサノール)を生成した。多くの文献に報告のある、不飽和アルコールから飽和アルデヒドへの異性化反応^{5),6),7)}については、本実験では確認されなかった。

はじめに、C=O 結合のみを持つ飽和アルデヒド水素化反応を行った(Table.5-5)。次に C=C 結合のみを持つ不飽和アルコールの水素化反応を行った(Table.5-2-2)。それぞれ各原料濃度に対し、水素化速度を測定しプロットした結果を Fig.5-2 に示した。Fig.5-2 から C=O 結合のみを持つ飽和アルデヒド水素化は原料濃度の増加とともに反応速度が低下していた。これは不飽和アルデヒドの水素化の場合と同様の傾向を示した。一方、C=C 結合のみを持つ不飽和アルコールの水素化は原料濃度の増加とともに反応速度が増加していた。この結果は不飽和アルデヒドの水素化の場合と異なる結果となり、一般的な速度論と一致していた。このことから、本研究で用いた Co/Al₂O₃ 触媒【Co(pre)】による水素化反応において、分子内に C=O 結合、つまりアルデヒドのカルボニル基を持つ化合物を原料に用いた場合、原料濃度の増加に伴い反応速度が低下する傾向が見られることが確認された。

ここで、アルデヒドを原料に用いて反応を行うと、濃度の増加とともに速度が低下する傾向を示すため、アルデヒド由来の物質が原料濃度増加とともに増えていき、反応を阻害することが原因となる可能性も考えられる。

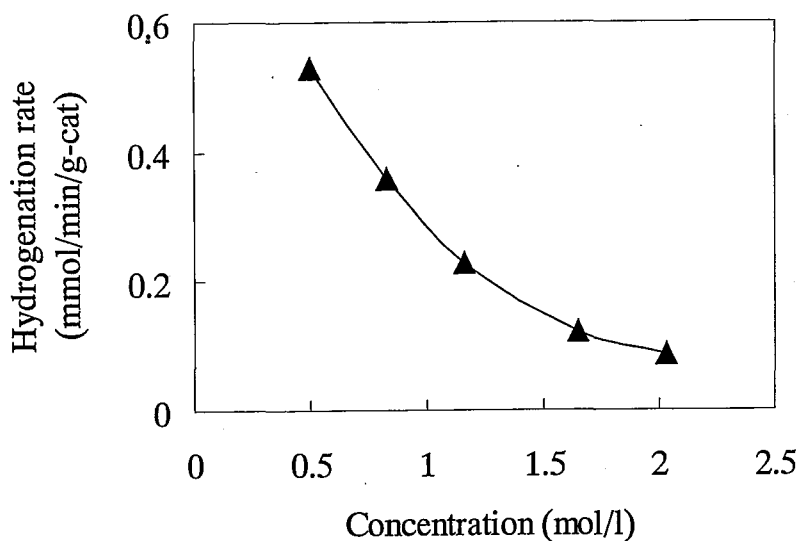


Fig.5-1-1 2-ヘキセナル水素化反応における各濃度での初期水素化速度

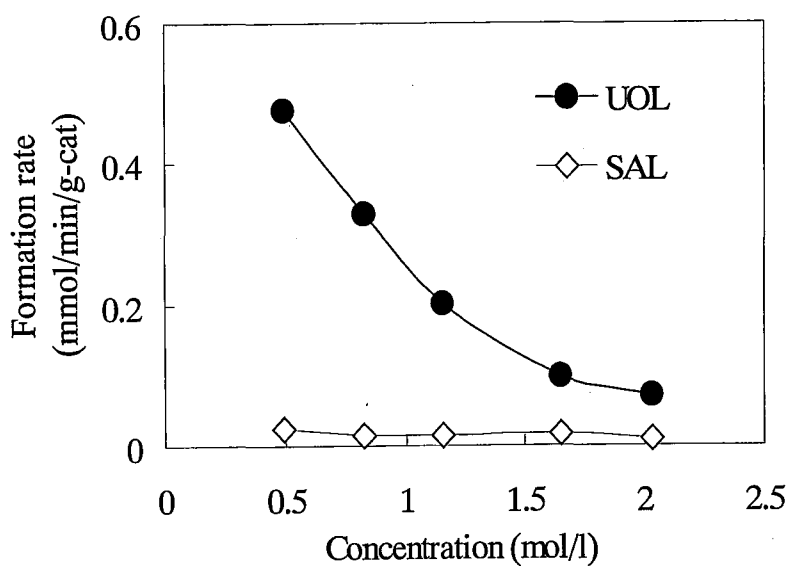


Fig.5-1-2 C=O、C=C 結合の各水素化速度

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g、Reactant(UAL) : 2-Hexenal、

Solvent : Ethanol、Total solution : 53ml、

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

Table.5-2-1 各濃度での飽和アルデヒドの水素化速度

Reactant SAL (ml)	Solvent EtOH (ml)	Concentration (mol/l)	Formation rate of SOL (mmol/min/g _{cat})
3	50	0.43	0.55
5	48	0.75	0.29
10	43	1.51	0.11

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g、Reactant(SAL) : 1-Hexanal、Solvent : Ethanol

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

Table.5-2-2 各濃度での不飽和アルコールの水素化速度

Reactant UOL (ml)	Solvent EtOH (ml)	Concentration (mol/l)	Formation rate of SOL (mmol/min/g _{cat})
3	50	0.47	0.07
5	48	0.77	0.11
10	43	1.57	0.20

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g、Reactant(UOL) : 2-Hexenol、Solvent : Ethanol

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

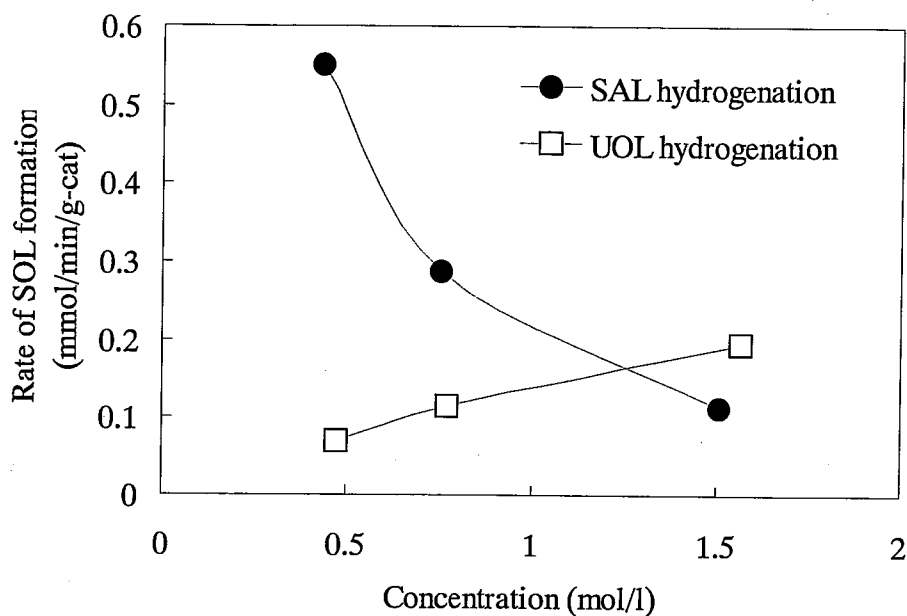


Fig.5-2 各濃度における飽和アルデヒドと
不飽和アルコールの水素化速度

Reactant(SAL or UOL) : 1-Hexanal or 2-Hexenol

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g、 Solvent : Ethanol

Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

つまり、アルデヒド由来の物質が触媒上の活性サイトを覆ってしまい、反応を妨げているのではないか。このため、触媒上を被毒する物質の影響についての調査を行った。また、アルデヒドの水素化において上記のような現象が起こるのは本研究で用いた $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒【Co(pre)】のみであるか、別の Co 系触媒を用いて調査を行った。

3-3 各種 Co 系触媒を用いた飽和アルデヒドの水素化反応における原料濃度の影響

アルデヒドの水素化反応において他の Co 系触媒で 4-3-2 章で述べた傾向が見られるか調査を行った。触媒にはこれまで本研究で用いてきた $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒【Co(pre)、前駆体: CoCl_2 、調製法: 沈殿法】、前駆体と調製法の異なる $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒【Co(imp)、前駆体: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、調製法: 含浸法】、さらに市販の Co-Zr/珪藻土触媒【G-67: 日産ガードラー触媒(株)】を用いて比較を行った。Co(pre)、Co(imp)触媒は前処理として 400°C 、5h 焼成、 500°C 、3h 還元処理を施した。G-67 触媒は 500°C 、3h 還元処理のみを施した。原料の飽和アルデヒドには 1-ヘキサナールを用いた。

各触媒について、原料濃度に対し水素化速度を測定した結果を Table.5-3 に示し、プロットした図を Fig.5-3 に示した。Fig.5-3 から Co(imp)触媒と G-67 触媒を用いた場合、原料濃度が変化しても反応速度はほとんど変化しなかった。新田らは $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ から調製した $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いてアクロレインの水素化における濃度の影響を調査しているが、原料濃度が変化しても反応速度はほとんど変化していないことが確認されている⁸⁾。また、クロトンアルデヒドの水素化において、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ から調製した Co 触媒は CoCl_2 から調製した Co 触媒に比べ、不飽和アルコール選択

性が低いことも報告している⁹⁾。

これまで当研究室では、 α, β -不飽和アルデヒドの水素化において、Co(imp)触媒と G-67 触媒に比べ、Co(pre)触媒では高活性かつ選択的に不飽和アルコールを生成する結果を得ている¹⁰⁾。C=O 結合の水素化活性が高い Co(pre)触媒では Co(imp)触媒と G-67 触媒に比べ、選択的に C=O 結合を触媒上に強く吸着していることが考えられる。このことから Co(pre)触媒では C=O 結合の吸着が優先的に起こり、アルデヒドの原料濃度が高くなるにつれて、触媒上に吸着したアルデヒド濃度が高くなり、水素が解離吸着するサイトが減少し、触媒上に解離した水素の濃度が低下するため、速度が低下する傾向を示すのではないか。しかし、ここで C=O 結合の水素化活性の高い Co(pre)触媒のみ、被毒物質の影響を強く受けている可能性も考えられるため、前文の記述はあくまで推論である。

以上をまとめると、これまで本研究で用いてきた Co(pre)触媒でのアルデヒド水素化における 5 章の傾向は、C=O 結合の水素化活性に優れたこの触媒に特徴的である可能性が高い。

3-4 エタノール溶媒の反応への関与

これまで溶媒として用いてきたエタノールが、Co(pre)触媒を用いた本反応に対して関与しているのではないかと考え、エタノール溶媒と原料アルデヒドのモル比を求め、反応速度との関係をまとめた。

エタノール溶媒と原料アルデヒドのモル比を様々変えて、反応を行った。反応条件は、触媒量 0.5g 一定、原料の 2-ヘキセナールは 3、6、9ml、溶媒のエタノールは 0、5、10、20ml で、溶媒と原料のモル比を様々変えて行った。また、全液量は 53ml 一定で行うため、足りな

Table.5-3 様々なCo触媒での飽和アルデヒドの水素化速度

Concentration (mol/l)	Formation rate of SOL (mmol/min/g-cat)		
	Co/Al ₂ O ₃ 【Co(pre)】	Co/Al ₂ O ₃ 【Co(imp)】	Co-Zr/珪藻土 【G-67】
0.43	0.55	0.16	0.42
0.75	0.29	0.13	0.43
1.51	0.11	0.12	0.41

Reactant(SAL) : 1-Hexanal、Solvent : Ethanol

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

Co (pre) 0.5g : CoAl₂O₃ 【Precursor ; CoCl₂、Precipitation method】

Co(imp) 0.5g : CoAl₂O₃ 【Precursor ; Co(NO₃)₂、impregnation method】

G-67 0.2g : Co-Zr/珪藻土 【日産ガードラー触媒株】

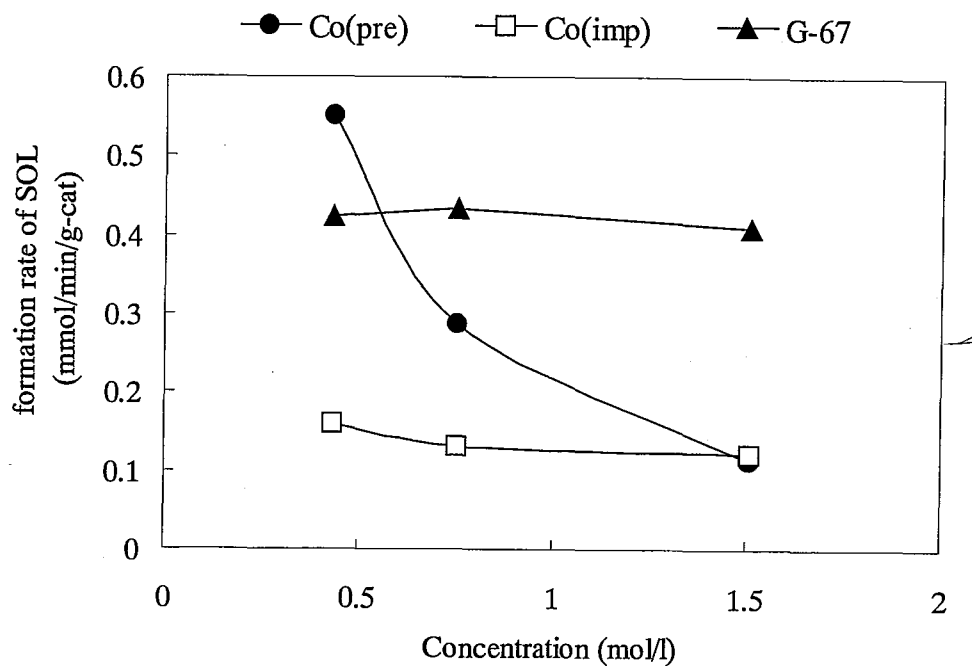


Fig.5-3 様々な Co 触媒での飽和アルデヒドの水素化速度

Reactant(SAL) : 1-Hexanal、Solvent : Ethanol

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Co (pre) 0.5g : CoAl₂O₃ 【Precursor ; CoCl₂、Precipitation method】

Co(imp) 0.5g : CoAl₂O₃ 【Precursor ; Co(NO₃)₂、impregnation method】

G-67 0.2g : Co-Zr/珪藻土【日産ガードラー触媒株】

い量は本反応にほぼ不活性なヘプタンで希釈して調節した。結果を Table.5-4 と Fig.5-4 に示した。

工業的な水素化反応において触媒層の温度制御、副反応の抑制などの目的で反応体を希釈する方法しばしば行われるが、液相反応の場合にもそれらの目的で反応体の溶媒による希釈がしばしば行われる。ここで Fig.5-4 から、エタノール溶媒と原料アルデヒドのモル比の増加に対して、速度が直線的に増加した。これは反応速度が溶媒と原料のモル比に依存することを示しているため、エタノールは単なる溶媒というよりは、反応に強く関与している物質であることが示唆された。ここで、溶媒としてヘプタンのみを用いた場合、反応がほとんど進行しないことは Fig.5-4 に示されているが、ヘプタン溶媒を 10ml 減らし、エタノールを 10ml 加えることによって反応が速やかに進行するようになった。このことからエタノールは一種の添加物と考えることができ、反応を促進する効果を持つことが明らかとなった。

ところで、5 章では Co(pre)触媒を用いたアルデヒドの水素化反応において、原料濃度の増加とともに反応速度が低下すると報告した。ここでは原料アルデヒドとエタノール溶媒の二相で反応をおこなっているため、原料濃度の増加とともに、エタノール濃度自体が低下する。エタノールに反応を促進する効果が見られたため、エタノール濃度の低下は反応速度の低下の原因につながることが考えられる。このため、速度低下の原因について原料濃度自体の影響とエタノール濃度の影響を分けて調査する必要がある。

4 まとめ

- (1). C=O 水素化能の高い Co(pre)触媒では原料アルデヒド濃度の増加とともに反応速度は低下する傾向を示した。不飽和アルデヒド、飽和アルデヒドともに同様の挙動を示した。一方、C=C 結合のみを持つ不飽和アルコールの水素化反応の場合、上記のような挙動は示さず、原料濃度の増加とともに反応速度も増加した。よって、アルデヒドを原料に用いたときのみ、速度低下の挙動を示すことが分かった。
- (2). アルデヒドの水素化反応において、Co(imp)触媒で G-67 触媒では濃度に対し速度は一定であり、Co(pre)触媒のような速度低下は起こらなかった。C=O 水素化能の高い Co(pre)触媒に限られた現象である可能性が高い。
- (3). エタノールは単なる溶媒ではなく、積極的に反応へ関与している物質であることが明らかとなった。さらに、反応を促進する一種の添加物のような効果を示すことが分かった。
- (4). アルデヒド原料濃度増加とともに反応速度が低下した原因として、被毒物質の影響、エタノール溶媒の影響、原料濃度自体の影響を分けて調査する必要がある。

Table.5-4 エタノール溶媒と原料アルデヒドのモル比に対する
反応速度の関係

Reactant (UAL)		Solvent (EtOH)		Inert solution (Heptane)	Ratio (EtOH/UAL)	Hydrogenation rate of C=O
(ml)	(mol)	(ml)	(mol)	(ml)	(mol/mol)	(mmol/min/g-cat)
3	0.026	0	0	50	0	*0.004
3	0.026	5	0.086	45	3.26	0.068
3	0.026	10	0.171	40	6.62	0.153
3	0.026	20	0.343	30	13.23	0.266
6	0.053	10	0.171	37	3.26	0.063
9	0.079	10	0.171	34	2.16	0.048

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g (*1.0g)、Reactant(UAL) : 2-Hexenal、Solvent : Ethanol

Inert solution : Heptane、Total solution : 53ml

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion ; 20%

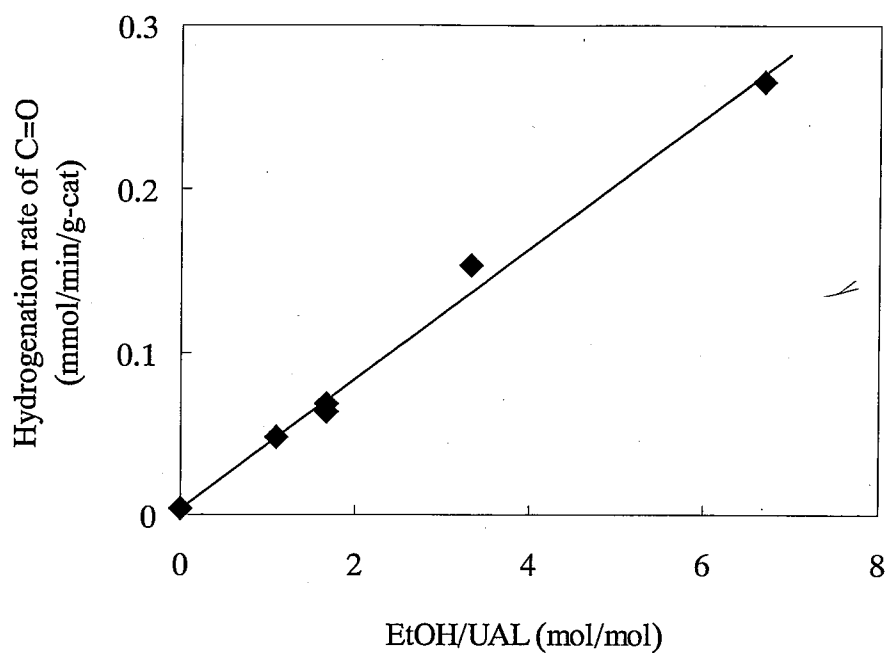


Fig.5-4 エタノール溶媒と原料アルデヒドのモル比
に対する反応速度の関係

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(*1.0g)

Reactant(UAL) : 2-Hexenal、Solvent : Ethanol

Inert solution : Heptane、Total solution : 53ml

Initial H₂ pressure : 10atm、Reaction temperature 50°C

Conversion : 20%

第6章 反応速度の解析

1 概要

固体触媒による2-ヘキセナールの選択的水素化反応はバッチ式高圧反応装置を用い、液相反応で行うことが工業的に望まれている。このため、高い原料濃度で反応を行うことが出来れば、一度に多くの目的生成物を得られ、コストの面で有利となる。しかし、5章で本反応は原料濃度の増加とともに反応速度が低下する傾向を示すと報告した。したがって、高濃度で効率よく目的生成物を得ることは困難ある。このため、本章では、高濃度における反応速度の低下の原因について検討を行った。原料濃度、溶媒濃度、水素圧、反応阻害物質の存在について、それぞれの影響を切り分けて反応速度を調査することにより、速度低下の原因となる因子を特定することを目的とした。

2 実験方法

2-1 Co/Al₂O₃(Co:40wt%)の調製 (KOH沈殿法)

Coの担持量が触媒全量に対して40wt%になるようにCoCl₂·6H₂O(関東化学・特級)を量りとり、1000mlビーカーに入れ、蒸留水(200ml)に溶かした。その溶液中に担体のAl₂O₃(AEROSIL)を加え、100℃の油浴中で攪拌し十分懸濁させた。Coに対してKOHがモル比で2.2倍になるように水酸化カリウム(関東化学・特級)を量りとり、100mlの蒸留水に溶かした。水酸化カリウム水溶液をオイルバス中のビーカーに30分かけてゆっくり滴下し、2時間攪拌を続け沈殿を熟成させた。その後、90℃に温めた蒸留水を用いて水洗、吸引濾過を3回繰り返し、濾過物を蒸発皿に移し、ドライオープン中130℃で一晩乾燥させた。乾

燥後、これを焼成装置で空気流通下、400℃、5時間焼成した。焼成後、メッシュを100以上にそろえた。触媒は水素化反応を行う直前に水素気流中、500℃、3時間還元を施した。触媒の還元には還元ラインを用いた。

2-2 水素化反応

2-ヘキセナールの水素化反応は、ステンレス製オートクレーブ(TEM-D 100M型金属製リアクター(株)耐圧硝子工業製)を用いて行った。

水素で置換しておいたオートクレーブに触媒と溶媒をごと移送し、原料(2-ヘキセナール)加えてオートクレーブを閉鎖した。湯浴を用いて反応温度まで昇温した後、水素を加圧し攪拌して反応を開始した。所定時間または所定圧まで反応を行った後、フランジを冷却し、水素をゆっくりとパージした。溶液を濾過して、反応後試料を2ml程度採取し、FIDガスクロマトグラフ(日立G-5000型)で分析を行った。

2-3 実験条件

・反応条件 触媒:Co/Al₂O₃、原料:2-ヘキセナール、溶媒:エタノール 希釈溶液:ヘプタン、全液量:53ml 反応温度:50℃、初期水素圧:5~20atm

・分析条件 (FIDガスクロマトグラフ)

キャリアガス:He キャピラリーカラム:TC-WAX (30m, df = 0.25μm) OVEN温度:110℃、INJ温度:170℃、DET温度:170℃.

3 結果と考察

3-1 溶媒、水素圧の影響

5章で、Co/Al₂O₃触媒を用いた2-ヘキセナールの水素化反応は原料濃度の増加とともに初期反応速度が低下する傾向を示すと報告した。高濃度において初期速度が低下する原因

を特定することを目的とし、ここでは溶媒濃度、水素圧の影響をそれぞれ切り分けて検討を行った。

はじめに溶媒であるエタノールについて調査を行った。5章で述べたように、溶媒であるエタノールは反応に関与していると考えられる。このため溶媒濃度としてエタノールの濃度を用いた。ここでは、溶媒濃度による反応速度への影響のみを調査するために、他のパラメーターは固定する必要がある。実験条件は溶媒以外のパラメーターを固定するため、触媒量 0.5g 一定、原料のアルデヒド量 3ml 一定、初期水素圧 10atm 一定の条件で、溶媒のエタノール量のみ 5、10、20ml に変えて反応を行った。また、全液量も一定とするために足りない量を本反応に対しほぼ不活性溶媒であるヘプタンを希釈溶液として用いて調節し、全液量を 53ml 一定とした。よって、溶媒以外のパラメーターはすべて固定されたこととなる。エタノール溶媒濃度の影響について、上記の実験条件 (Table.6-1-a) で反応を行った結果を Table.6-1-b と Fig.6-1 に示した。Fig.6-1 から明らかなようにエタノール溶媒濃度が高くなるにつれて反応速度が増加する傾向を示した。

一般的に、溶媒が単なる希釈剤のような働きをしている場合、原料濃度が一定のため反応速度は不変であることが予想される。しかし、本実験ではエタノール溶媒濃度の増加とともに反応速度が増加しているため、エタノールの効果は一般的な溶媒の働きとは異なっていることが分かった。つまり、5章で報告したように、エタノールは反応を促進する役割を持つ一種の添加物のようなものと考えた。

5章では、原料の不飽和アルデヒドと溶媒のエタノールで反応を行っているため、原料

濃度を高くすると溶媒濃度が低くなる。上記の結果から、溶媒濃度が低くなると速度が低下するので、原料濃度自体の影響で速度が低下するのか、溶媒濃度の影響で速度が低下するのか、重なって判断できない。速度低下の原因がどちらの影響であるか判断するために、原料濃度のみ変えて、他のパラメーターを固定して反応を行い、影響を調査する必要がある。この結果は6章で報告する。

次に、水素圧の影響について調査を行った。ここでは、水素圧による反応速度への影響のみを調査するために、エタノール溶媒の影響の場合と同様に他のパラメーターは固定した。実験条件は水素圧以外のパラメーターを固定するため、触媒量 0.5g 一定、原料アルデヒド量 3ml 一定、エタノール溶媒量 10ml 一定の条件で、水素圧のみ 5、10、20atm に変えて反応を行った。また、全液量も 53ml 一定とするために足りない量の 40ml をヘプタンで希釈して調節した。よって、水素圧以外のパラメーターはすべて固定されたこととなる。

水素圧の影響について、上記の実験条件 (Table.6-2-a) で反応を行った結果を Table.6-2-b と Fig.6-2 に示した。Fig.6-2 から明らかなように水素圧が高くなるにつれて反応速度が増加する傾向を示した。このことから、水素圧が高くなるにつれて触媒表面上での水素の解離が促進されたため、反応速度が上がったと考えられる。

本反応は原料アルデヒドと水素の反応であるため、反応の進行とともに原料と水素は消費されていく。したがって、反応が進行すると水素圧が低下する。上記の結果から水素圧が低下すると速度も低下するため、こちらも水素圧による影響と原料濃度自体の影響を比較し、速度低下の原因がどちらの影響である

Table.6-1-a 実験条件

	Catalyst (Co/Al ₂ O ₃)	Solvent (EtOH)		Reactant (2-hexenal)		H ₂ pressure	Inert solution (Heptane)
	(g)	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)	(atm)	(ml)
(A)	0.5	5	0.086	3	0.026	10	45
(B)	0.5	10	0.171	3	0.026	10	40
(C)	0.5	20	0.343	3	0.026	10	30

Table.6-1-b エタノール溶媒濃度による影響

	EtOH conc.	Reactant conc.	H ₂ pressure	Hydrogenation rate of C=O
	(mol/l)	(mol/l)	(atm)	(mmol/min/g-cat)
(A)	1.61	0.50	10	0.068
(B)	3.24	0.50	10	0.153
(C)	6.47	0.50	10	0.266

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant), Reactant : 2-Hexenal 3ml(constant)

Solvent : EtOH 5、10、20ml、Initial H₂ pressure : 10atm(constant)

Total solution : 53ml(constant)、Reaction temperature : 50°C

Conversion : 20%

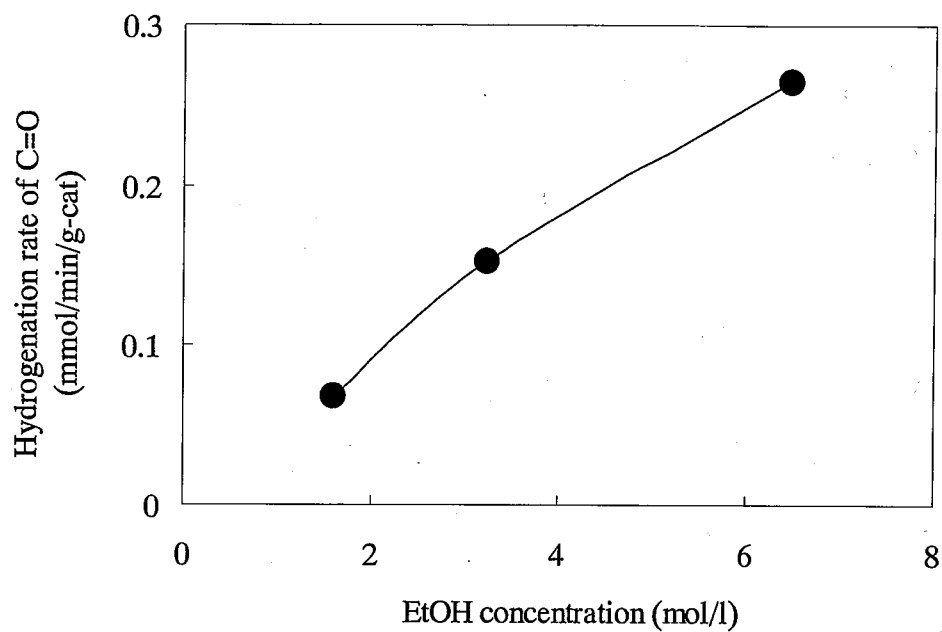


Fig.6-1 エタノール溶媒濃度による影響

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant), Reactant : 2-Hexenal 3ml(constant)

Solvent : EtOH 5, 10, 20ml, Initial H₂ pressure : 10atm(constant)

Total solution : 53ml(constant), Reaction temperature : 50°C,

Conversion : 20%

Table.6-2-a 実験条件

	Catalyst (Co/Al ₂ O ₃)	H ₂ pressure	Reactant (2-Hexenal)		Solvent (EtOH)		Inert solution (Heptane)
	(g)	(atm)	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)	(ml)
(A)	0.5	5	3	0.026	10	0.171	40
(B)	0.5	10	3	0.026	10	0.171	40
(C)	0.5	20	3	0.026	10	0.171	40

Table.6-2-b 水素圧による影響

	H ₂ pressure	Reactant conc.	EtOH conc.	Hydrogenation rate of C=O
	(atm)	(mol/l)	(mol/l)	(mmol/min/g _{-cat})
(A)	5	0.50	3.23	0.108
(B)	10	0.50	3.23	0.153
(C)	20	0.50	3.23	0.207

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant)、Reactant : 2-Hexenal 3ml(constant)

Solvent : EtOH 10ml(constant)、Initial H₂ pressure : 5、10、20atm

Total solution : 53ml(constant)、Reaction temperature : 50°C

Conversion : 20%

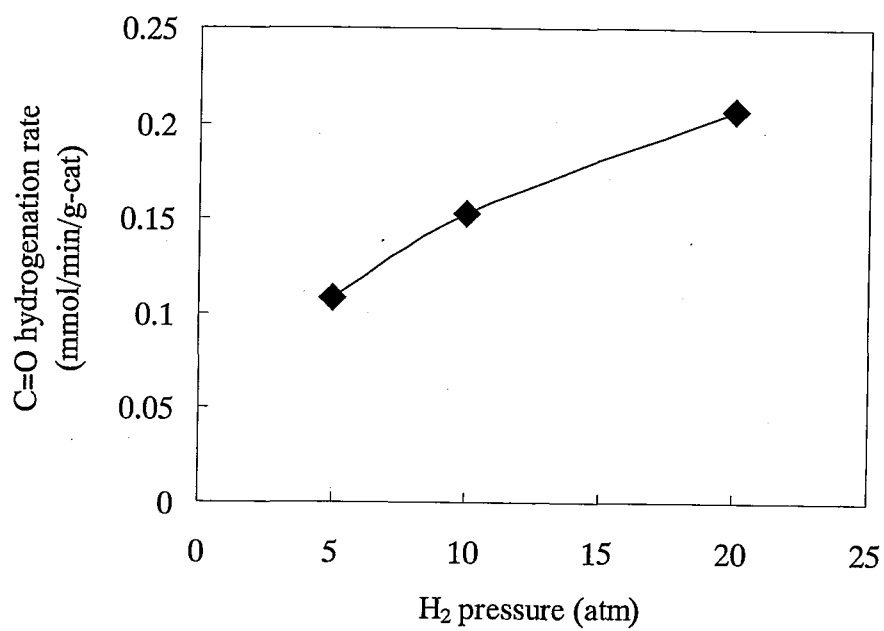


Fig.6-2 水素圧による影響

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant), Reactant : 2-Hexenal 3ml(constant)

Solvent : EtOH 10ml(constant), Initial H₂ pressure : 5, 10, 20atm

Total solution : 53ml(constant), Reaction temperature : 50°C

Conversion : 20%

か判断する必要がある。

3-2 原料濃度自体の影響

上で述べたように、原料濃度自体の影響について調査を行った。ここでは、原料濃度による反応速度への影響のみを調査するために、他のパラメーターは固定する必要がある。実験条件は原料濃度以外のパラメーターを固定するため、触媒量 0.5g 一定、エタノール溶媒量 10ml 一定、初期水素圧 10atm 一定の条件で、原料のアルデヒドのみ 3、6、9ml に変えて反応を行った。また、全液量も 53ml 一定とするために足りない量をヘプタンで希釈して調節した。よって、原料濃度以外のパラメーターはすべて固定されたこととなる。原料濃度自体の影響について、上記の実験条件 (Table.6-3-a) で反応を行った結果を Table.6-3-b と Fig.6-3 に示した。Fig.6-2 から原料濃度が高くなるにつれて、反応速度が低下する傾向を示した。

前節で速度低下の原因が、原料濃度の影響とエタノール溶媒濃度の影響が重なるため、判断できないと述べたが、ここではエタノール濃度が一定のため、エタノール濃度の影響は無視できる。よって、速度が低下する直接の原因にエタノール濃度の影響は結びつかないことが示唆された。

ところで、本実験での反応速度は、“転化率約 20% 付近までの C=O 結合の初期水素化速度” と定義している。このため、異なる原料濃度で反応を行うには、原料の量を変えなければならない。例えば原料アルデヒドの量が 3ml→6ml→9ml と増えた場合、転化率 20% まで達するには水素の消費量が増加し、最終圧が 9→8→7 と異なってくる。6-3-1 章で水素圧の低下にともない反応速度が低下する傾向を示す結果から、水素圧の影響が関与してくる。

ここで“高濃度での反応速度低下の原因が水素圧の影響であり、原料濃度自体の影響は全くない”と仮定すると、反応速度は Table.6-4 の値となり、Fig.6-4 のようなグラフとなる。Fig.6-3 と Fig.6-4 を比較すると速度低下の傾きが全く異なっていることが分かり、仮定は成立しないことが明らかとなった。以上の結果から、原料濃度自体の影響に比べて、水素圧による影響は非常に小さいため、水素圧の影響を差し引いても、原料濃度の増加にともない反応速度が低下する傾向は変わらない。よって、水素圧の影響も直接の原因となっていないことが明らかとなった。

上記の結果をすべてまとめると、エタノール濃度、水素圧のどちらも本問題の直接の原因にはなっていないことが明らかとなり、原因は原料濃度自体の影響である可能性が高い。しかし、原料濃度増加にともなう反応速度低下の原因が、反応を阻害する物質の存在による場合も考えられるため、6-3-3 章でこのことについて調査を行った。

3-3 反応を阻害する物質の存在

原料濃度増加にともなう反応速度低下の原因が、反応を阻害する物質の存在による影響を含んでいるとすれば、6-3-2 章で述べた原料濃度自体の影響が直接の原因であると示すことはできない。特に、反応阻害物質が原料量増加に比例して増加しているとすれば、原料濃度自体の影響か阻害物質の影響か分からない。このため、反応阻害物質の存在について調査を行った。

はじめに、反応を阻害する物質として、原料中に含まれる不純物や反応中に生成する副反応生成物が考えられる。そして、この物質が触媒上へ非常に強く(不可逆的に)吸着して触媒の活性サイトを覆ってしまい、反応の進

Table.6-3-a 実験条件

	Catalyst (Co/Al ₂ O ₃)	Reactant (2-hexenal)		Solvent (EtOH)		H ₂ pressure	Inert solution (Heptane)
	(g)	(ml)	(mol)	(ml)	(mol)	(atm)	(ml)
(A)	0.5	3	0.026	10	0.171	10	40
(B)	0.5	6	0.053	10	0.171	10	37
(C)	0.5	9	0.079	10	0.171	10	34

Table.6-3-b 原料濃度自体による影響

	Reactant conc.	EtOH conc.	H ₂ pressure	Hydrogenation rate of C=O
	(mol/l)	(mol/l)	(atm)	(mmol/min/g-cat)
(A)	0.50	3.23	10	0.153
(B)	0.99	3.23	10	0.063
(C)	1.49	3.23	10	0.048

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant)、Reactant : 2-Hexenal 3、6、9ml

Solvent : EtOH 10ml(constant)、Initial H₂ pressure : 10atm(constant)

Total solution : 53ml(constant)、Reaction temperature : 50°C

Conversion : 20%

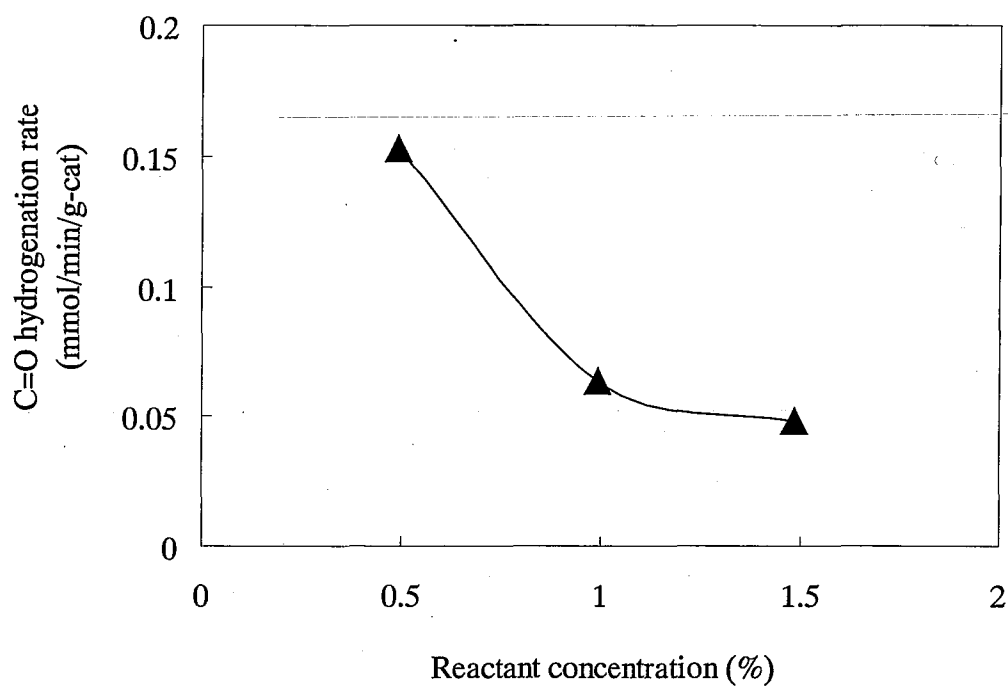


Fig.6-3 原料濃度自体による影響

Catalyst : $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ 0.5g(constant)、Reactant : 2-Hexenal 3、6、10ml

Solvent : EtOH 10ml(constant)、Initial H_2 pressure : 10atm(constant)

Total solution : 53ml(constant)、Reaction temperature : 50°C

Conversion : 20%

Table.6-4 水素圧の影響と仮定した反応速度

Conc.	10→9(atm)	9→8(atm)	8→7(atm)	Total time	Average rate (mmol/min/g)
	0.153 (mmol/min/g)	0.144 (mmol/min/g)	0.135 (mmol/min/g)		
0.49(mol/l)	60min	—	—	60min	0.153
0.99(mol/l)	60min	90min	—	150min	0.148
1.49(mol/l)	60min	90min	90min	240min	0.143

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant), Reactant : 2-Hexenal 3, 6, 10ml

Solvent : EtOH 10ml(constant), Initial H₂ pressure : 10atm(constant)

Total solution : 53ml(constant), Reaction temperature : 50°C

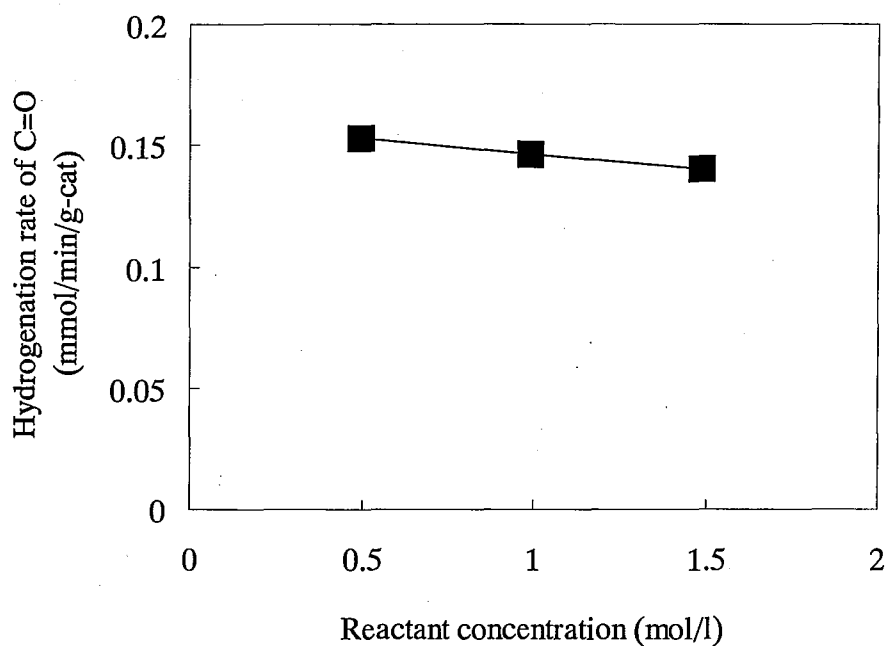
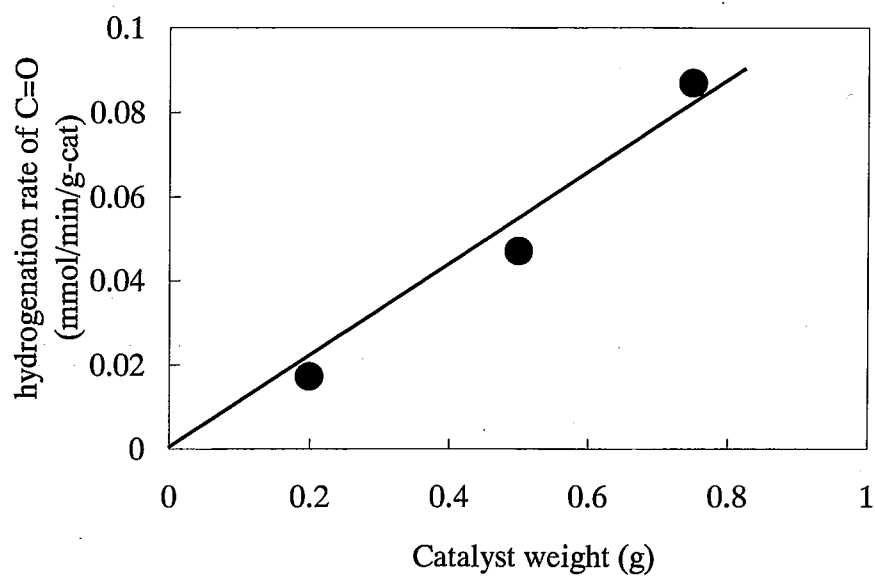


Fig.6-4 水素圧の影響と仮定した反応速度

Catalyst : Co/Al₂O₃ 0.5g(constant), Reactant : 2-Hexenal 3, 6, 10ml

Solvent : EtOH 10ml(constant), Initial H₂ pressure : 10atm(constant)

Total solution : 53ml(constant), Reaction temperature : 50°C



5
Fig.6-5 触媒量の影響

Catalyst : Co/Al₂O₃ 、 Reactant : 2-Hexenal 10ml、 Solvent : EtOH 68ml、
Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature : 50°C

行を妨げる作用を示すことが予想される。つまりここで反応を阻害する物質とは触媒上を被毒している被毒物質のことである。

Fig.6-3のデータから原料濃度0.50mol/lのとき速度は0.153mmol/min/gであり、1.49mol/lのときには0.048mmol/min/gまで低下していた。被毒物質の影響で速度が低下したと仮定し、0.50mol/lのとき触媒の有効な活性サイトを100%として計算すると、1.49mol/lのとき、速度が30%に低下していることから触媒の活性サイトは約70%被毒物質によって覆われている計算になる。

はじめに、原料中に含まれる不純物について検討した。ここでは不純物が原料量増加に比例して増加すると考えられるため、原料アルデヒド濃度、エタノール濃度を一定で、触媒量のみを変えて実験を行った。結果をFig.6-5に示した。Fig.6-5から触媒量の増加に対して反応速度は直線的に増加していることが確認された。また、被毒の影響によって触媒の活性サイトが覆われていると、触媒量を減少させたとき、ある量で完全に失活することが予想できる。しかし、そのような現象もFig.6-5からは確認されなかった。このため、触媒が被毒の影響を受けているとは考えにくい。

反応中に生成する副反応生成物について検討した。Englischら^{11),12)}の報告によると、担持Pt触媒を用いたクロトンアルデヒドの気相および液相水素化反応において、脱カルボニル反応が起こりCOを生成することが確認されており、さらにCOは触媒を被毒し、活性を低下させると報告されている。このため本反応で脱カルボニル反応によりCOが生成しているか、さらに反応が低下する原因となるか調査を行った。一般的に脱カルボニル反応

は遷移金属錯体を用いる方法、熱による方法、光による方法があり、立体配置が保持されたまま進行する⁹⁾。2-ヘキセナールの水素化において、脱カルボニル反応が起こるとCOに対してペンタンまたはペンテンが分解物として生成するはずである。しかし、ペンタン、ペンテンの沸点が室温に近い(30°C付近)、一部気化する可能性がある。このため、分子量の大きいシナムアルデヒド(CinCHO)を用いて調査を行った。この場合、生成する炭化水素はエチルベンゼン(EB)やスチレン(ST)であり、室温で液体である。

ここで、市岡の修士論文のデータを引用して仮定を立てた。

(1).本研究で用いたCo/Al₂O₃触媒(1g)のCO吸着量 → 16 μmol

(2).CinCHO3ml、EtOH50mlの条件
CinCHO10ml、EtOH50mlの条件を比較

(3).反応速度は約3:1となるため、CinCHO10mlの条件では16/3≒5.3 μmol

(4).COによって被毒されたCo金属 16-5.3≒10 μmol

(5).COは約10 μmol生成 → EB、STは約10 μmol生成

Co/Al₂O₃触媒 1g、CinCHO 10mlの条件で脱カルボニル反応が起こると約10 μmolの分解生成物が得られる仮定である。そこで、Co/Al₂O₃触媒 1g、CinCHO 10ml、水素雰囲気下で実験を行ったところ、EBが1.7 μmol STが1.1 μmol生成した。仮定で求めた数値の約1/4の量であるため、速度低下の直接の原因がCOの生成による被毒の影響とは言い切れないことが明らかとなった。被毒物質について調査を行ったが、以上の結果から今回は被毒の影響によって速度が低下する傾向は見られなかった。このため、速度低下の本質的な原因は

原料濃度自体の影響と思われる。

3-3-4 反応次数

エタノール溶媒が本反応に関与していると仮定して速度式を以下のものとした。

$$d[\text{UOL}]/dt = k[\text{UAL}]^\alpha [\text{H}_2]^\beta [\text{EtOH}]^\gamma$$

微分法の初速度法による次数の算出を行うため、式を変形した。

$$\ln\{d[\text{UOL}]/dt\}$$

$$= \ln k + \alpha \ln[\text{UAL}] + \beta \ln[\text{H}_2] + \gamma \ln[\text{EtOH}]$$

(A) [UAL]の次数(α)算出 : EtOH濃度、水素圧一定

(B) [H₂]の次数(β)算出 : UAL濃度、EtOH濃度一定

(C) [EtOH]の次数(γ)算出 : UAL濃度、水素圧一定

反応は、触媒 Co/Al₂O₃ 0.5g、反応温度 50°C、全液量 53ml で行った。

Fig.6-6-A、Fig.6-6-B、Fig.6-6-C の傾きから、[UAL]の次数(α)、[H₂]の次数(β)、[EtOH]の次数(γ)が求められた。[UAL]の次数は $\alpha \approx 1$ 、[H₂]の次数は $\beta \approx 0.5$ [EtOH]の次数は $\gamma \approx -1$ であった。よって、本反応は以下の速度式となった。

$$d[\text{UOL}]/dt = k[\text{UAL}]^{-1} [\text{H}_2]^{0.5} [\text{EtOH}]^1$$

本反応では、原料の UAL 濃度に対して -1 次の次数を持つため、高濃度で反応を行うことは不利であることが分かった。

岸田ら¹³⁾はホウ化ニッケル触媒を用いたケトン類の水素化反応を行い、各ケトンの反応次数を算出している。反応速度はケトンの吸着強度に関係し、アセトンの水素化で広い範囲の原料濃度で -1 次であるのは、アセトンの触媒上への吸着が非常に強いためであると報告している。また、アルデヒド水素化の反応機構についての報告^{14),15),16)}では、Langmuir-Hinshelwood 機構から、触媒上に吸

着したアルデヒドと触媒上に解離吸着した水素の表面反応が律速段階であると述べている文献が多い。ここで、表面反応律速の一例として、Pt 線による O₂ と H₂ の反応がある。H₂ 圧一定のもとで O₂ 圧の増加とともに反応速度は極大値を経て減少する¹⁷⁾。この反応は酸素と水素が反応場である吸着サイトを競争的に奪い合うため高い酸素圧において一方の反応物である解離吸着水素の減少をもたらす、速度の減少をきたすと報告されている。

本反応では原料の C=O 結合が触媒上の活性サイトに非常に強く吸着していることが予想できる。ここで、原料濃度の増加にともない、原料が水素の解離吸着するサイトまで奪ってしまうため、吸着力の弱い水素が解離吸着できず、触媒上の解離した水素の濃度が低下するため、速度が低下すると推察した。

4 まとめ

- (1)速度低下の原因をエタノール溶媒、水素圧、触媒被毒物質の影響を切り分けて検討した。エタノール溶媒の影響について調査を行ったところ、エタノール濃度一定でも速度が低下したため、エタノールが速度低下の原因にならないことが分かった。
- (2)水素圧の影響も速度低下の本質的な原因にならないことが分かった。
- (3)次に被毒物質の影響について調査を行ったが、特に触媒が失活しているような挙動は確認されなかった。本反応の原料濃度の増加にともなう速度の低下は、原料濃度自体の影響であることが示唆された。
- (3)反応次数を求めたところ、原料アルデヒド濃度に対して -1 次、水素圧に対して 0.5 次、エタノールに対して 1 次であった。以上から

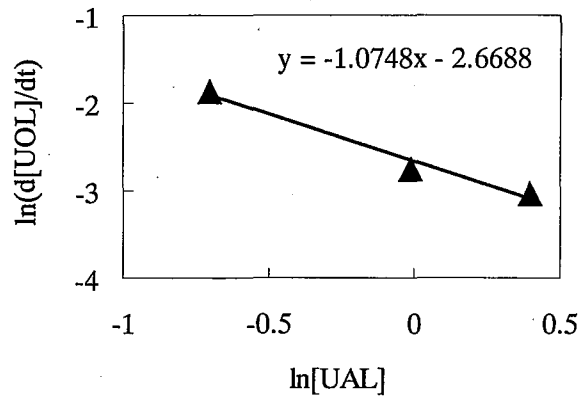


Fig6-6-A UAL の次数
(条件は Fig.3-3 参照)

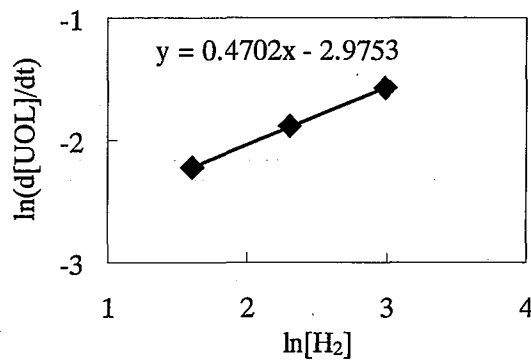


Fig6-6-B H₂ の次数
(条件は Fig.3-2 参照)

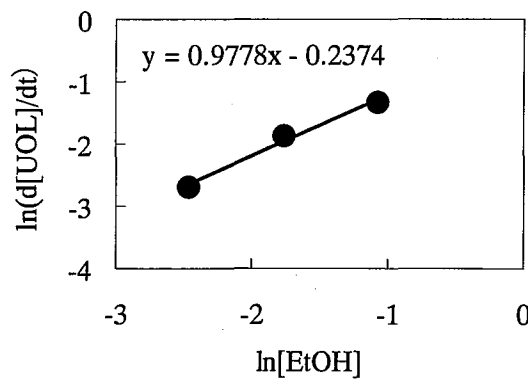


Fig6-6-C EtOH の次数
(条件は Fig.3-1 参照)

本反応は原料アルデヒド濃度に負の次数を持つ反応であった。

(4).Co/Al₂O₃ 触媒は C=O 水素化活性に優れた触媒であるため、不飽和アルデヒドの C=O 結合を優先的に、非常に強く吸着していることが考えられる。ここでアルデヒド濃度が高くなると触媒上に C=O 結合が吸着する割合が高くなり、水素が解離吸着するサイトが減少してしまうため、触媒上に解離した水素の濃度が低下し、速度が低下したと推察した。

第7章 溶媒の効果

1 概要

液相における接触反応について多くの反応が知られているが、溶媒によって反応の進行や速度へ異なる影響が確認されることが多い。本反応は液相反応で行っており溶媒にエタノールを用いている。このため溶媒が本反応の水素化活性に与える影響は無視できない。担持金属触媒を用いた α, β -不飽和アルデヒドの選択的水素化反応についての報告は数多くなされているが、液相反応で溶媒の効果を調査した報告は数少ない⁴⁾。これまで当研究室では Co/Al₂O₃ 触媒を用いた 2-ヘキセナールの液相水素化反応において、無溶媒では反応がほとんど進行せず、溶媒は必要であると報告してきた²⁾。

本章では、Co/Al₂O₃ 触媒を用いた 2-ヘキセナールの液相水素化反応を各種溶媒中で行い、活性と選択性の面から比較して溶媒の影響を調査した。さらに、各アルコール溶媒の構造による影響についても同様に調査を行ない、本反応に対し最適な溶媒を見出すことを試みた。

2 実験方法

2-1 Co/Al₂O₃(Co:40wt%)の調製 (KOH 沈殿法)

Co の担持量が触媒全量に対して 40wt% になるように CoCl₂·6H₂O(関東化学・特級)を量りとり、1000ml ビーカーに入れ、蒸留水(200ml)に溶かした。その溶液中に担体の Al₂O₃(AEROSIL)を加え、100℃の油浴中で攪拌し十分懸濁させた。Co に対して KOH がモル比で 2.2 倍になるように水酸化カリウム(関東化学・特級)を量りとり、100ml の蒸留水に溶かした。水酸化カリウム水溶液をオイルバス

中のピーカーに 30 分かけてゆっくり滴下し、2 時間攪拌を続け沈殿を熟成させた。その後、90℃に温めた蒸留水を用いて水洗、吸引濾過を 3 回繰り返し、濾過物を蒸発皿に移し、ドライオープン中 130℃で一晩乾燥させた。乾燥後、これを焼成装置で空気流通下、400℃、5 時間焼成した。焼成後、メッシュを 100 以上にそろえた。触媒は水素化反応を行う直前に水素気流中、500℃、3 時間還元を施した。触媒の還元には還元ラインを用いた。

2-2 水素化反応

2-ヘキセナールの水素化反応は、ステンレス製オートクレーブ(TEM-D 100M 型金属製リアクター (株)耐圧硝子工業製)を用いて行った。

水素で置換しておいたオートクレーブに触媒と溶媒をごと移送し、原料(2-ヘキセナール)加えてオートクレーブを閉鎖した。湯浴を用いて反応温度まで昇温した後、水素を加圧し攪拌して反応を開始した。所定時間または所定圧まで反応を行った後、フランジを冷却し、水素をゆっくりとパージした。溶液を濾過して、反応後試料を 2ml 程度採取し、FID ガスクロマトグラフ(日立 G-5000 型)で分析を行った。

2-3 実験条件

・反応条件 触媒(Co/Al₂O₃) : 1.0g、原料(2-ヘキセナール) : 3ml、溶媒 : 50ml 反応温度 : 50℃、初期水素圧 : 10atm

・分析条件 (FID ガスクロマトグラフ) キャリアガス : He キャピラリーカラム : TC-WAX (30m, df = 0.25 μm) OVEN 温度 : 110℃、INJ 温度 : 170℃、DET 温度 : 170℃

2-4 反応速度定数の算出

3 章で、本反応は水素圧に対して 0.5 次であると微分法から算出した。よって、本反応の

速度定数は水素の消費速度に対し、0.5 次として活性の比較に用いた。

$$-d[H_2]/dt = k[H_2]^{0.5} \quad (1)$$

積分して

$$2 \times \{ [H_2]_0^{0.5} - [H_2]_t^{0.5} \} = kt \quad (2)$$

となる。 $[H_2]_0$: 初期水素圧、 $[H_2]_t$: 反応 t(min) での水素圧。ここで各時間の水素圧 $[H_2]_t$ を測定し、(2)式に代入する。Y 軸に $2 \times \{ [H_2]_0^{0.5} - [H_2]_t^{0.5} \}$ 、X 軸に時間 t をプロットすることにより、傾きから反応速度定数 k を求めた。

3 結果と考察

3-1 種々の溶媒中での 2-ヘキセナールの水素化反応

Co/Al₂O₃ 触媒を用いて、様々な溶媒中で 2-ヘキセナールの水素化反応を行ったところ、反応結果に大きな違いが現れた。結果を水素化反応の活性と選択性でまとめ Table.7-1、Fig.7-1 に示した。これまで本研究で用いてきた溶媒はエタノールであり、極性の非常に高い、含酸素化合物のアルコールである。エタノールを溶媒に用いた場合、本反応条件では反応時間が 1 時間で転化率ほぼ 100%まで達した。また、原料アルデヒドとアルコール溶媒から酸点の存在によってアセタールを生成することが知られている⁴⁷⁾。

はじめに、極性の低い炭化水素であるトルエンとヘプタンを溶媒として用いて調査を行ったところ、2 時間反応を行ったが反応はほとんど進行せず転化率は 5%以下であった。次に極性が比較的高く、アルコールと同様に含酸素化合物であるエーテル類を溶媒に用いて調査を行った。メチル-tert-ブチルエーテルと 1,4-ジオキサン溶媒中で 2 時間反応を行った結果、こちらもほとんど反応が進行せず転化率も 5%以下であった。さらにアルコールとエ

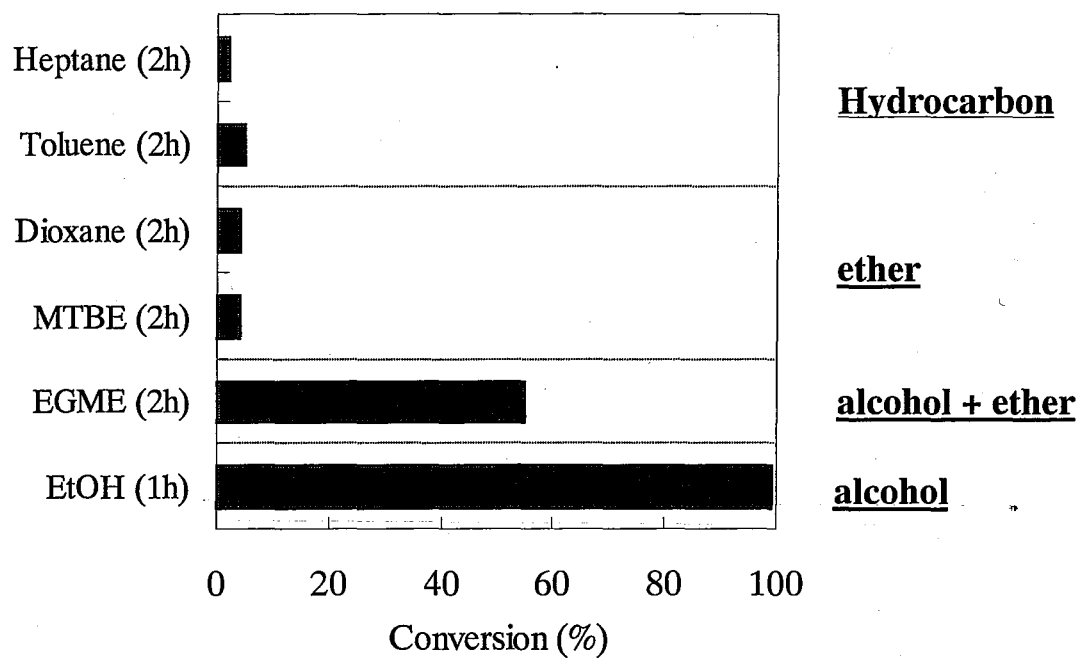


Fig.7-1 様々な溶媒中での2-ヘキセナールの水素化反応

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml

Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

※¹ MTBE : Methyl-tert-butyl ether

※² EGME : Ethylene glycol monomethyl ether

ーテルの性質をあわせ持つエチレングリコールモノメチルエーテル(2-メトキシエタノール)を溶媒に用いて調査を行ったところ、反応は速やかに進行し、反応時間が2時間で転化率55%に達した。各種溶媒中の活性の序列を以下に示した。

アルコール溶媒 > (エーテル・アルコール)溶媒
> エーテル溶媒 = 炭化水素溶媒

分子中に水酸基を持ったエタノールとエチレングリコールモノメチルエーテル溶媒中のみ反応が速やかに進行したという結果から、極性溶媒と無極性溶媒の性質の違いおよび含酸素化合物であると、いう問題よりは、活性に関してはアルコールの水酸基の影響が非常に重要であると推察した。また、アルコール溶媒はプロトン性溶媒のため、原料アルデヒドのカルボニル酸素と間に相互作用⁴⁸⁾があるのではない。

選択性に関しては、アルコール溶媒に比べ、炭化水素溶媒やエーテル溶媒中で競争反応であるC=C結合水素化の選択性が若干高いことが確認された。しかし目的生成物である不飽和アルコール(UOL)の選択率は、どの溶媒中においても80%前後の高い値を示した。

以上の結果をまとめると、活性に関してはアルコールの水酸基が反応の進行に重要な役割を持っており、溶媒の影響は非常に大きい。一方、選択性に関してはCo/Al₂O₃触媒自体、C=O結合を水素化する能力に優れていることが明らかになり、溶媒の影響は比較的小さいと判断した。

3-2 各アルコール溶媒中での2-ヘキセナールの水素化反応

7-3-1章で“本反応は分子内に水酸基を持つ溶媒を用いると反応が速やかに進行し、特にエタノール溶媒中で高活性であった”という

結果を報告した。このことから溶媒としてアルコールに注目し、様々なアルコール溶媒を用いて2-ヘキセナールの水素化反応を行い、活性と選択性について比較した。

直鎖のアルコール(エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール)と分岐のアルコール(2-プロパノール、2-ブタノール)を溶媒に用いて反応を行なった結果をTable.7-2-a、Table.7-2-b、Fig.7-2に示した。直鎖のアルコールを溶媒として用いた場合、非常に活性が高かったのに対し、分岐のアルコール溶媒中で反応は進行するものの比較的活性は低かった。さらに選択性に関しても、直鎖のアルコール溶媒中では不飽和アルコール(UOL)選択率が85%以上と高い値を示したのに比べ、分岐のアルコール溶媒中では若干低い70%程度であった。

Table.7-2-bに示した、不飽和アルコールと飽和アルデヒドの生成速度の結果を比較すると、飽和アルデヒドの生成速度はほとんど変わらなかったのに対し、不飽和アルコールの生成速度は分岐のアルコール溶媒に比べ、直鎖のアルコール溶媒中で約10倍となっていた。このことから、直鎖のアルコール溶媒には不飽和アルコールの生成のみを促進する効果があることが示唆された。このことから、直鎖のアルコール溶媒中では非常に活性が高く、さらに不飽和アルコール選択率も比較的高い結果と一致した。

3-3 C4、C5のアルコール溶媒を用いた2-ヘキセナールの水素化反応における活性の比較

アルコール溶媒についてさらに詳しく比較を行なうため、構造の異なるC4のブタノールとC5のペンタノールを溶媒として用いて反応を行い、アルキル鎖の構造と水酸基の位置の違いによる活性への影響について調査を

Table.7-2-a 様々なアルコール溶媒中での2-ヘキセナールの水素化反応

Solvent	Conv. (%)	Selectivity (%)				$^*k \times 10^3$	Time (min)
		UOL	SAL	SOL	Acetal		
EtOH	99	85	1	9	5	2.06	60
1-PrOH	87	85	2	4	9	1.55	60
1-BuOH	81	88	4	4	4	1.30	60
2-PrOH	25	68	11	5	16	0.19	120
2-BuOH	18	73	15	5	7	0.14	120

*k : 水素消費速度から求めた 0.5 次の速度定数 [(mol/l)^{0.5}/min]

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml
Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

Table.7-2-b 様々なアルコール溶媒中での2-ヘキセナールの水素化反応

Solvent	Rate of UOL formation	Rate of SAL formation
	(mmol/min/g-cat)	(mmol/min/g-cat)
EtOH	0.365	0.006
1-PrOH	0.332	0.010
1-BuOH	0.305	0.012
2-PrOH	0.036	0.006
2-BuOH	0.028	0.006

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml
Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

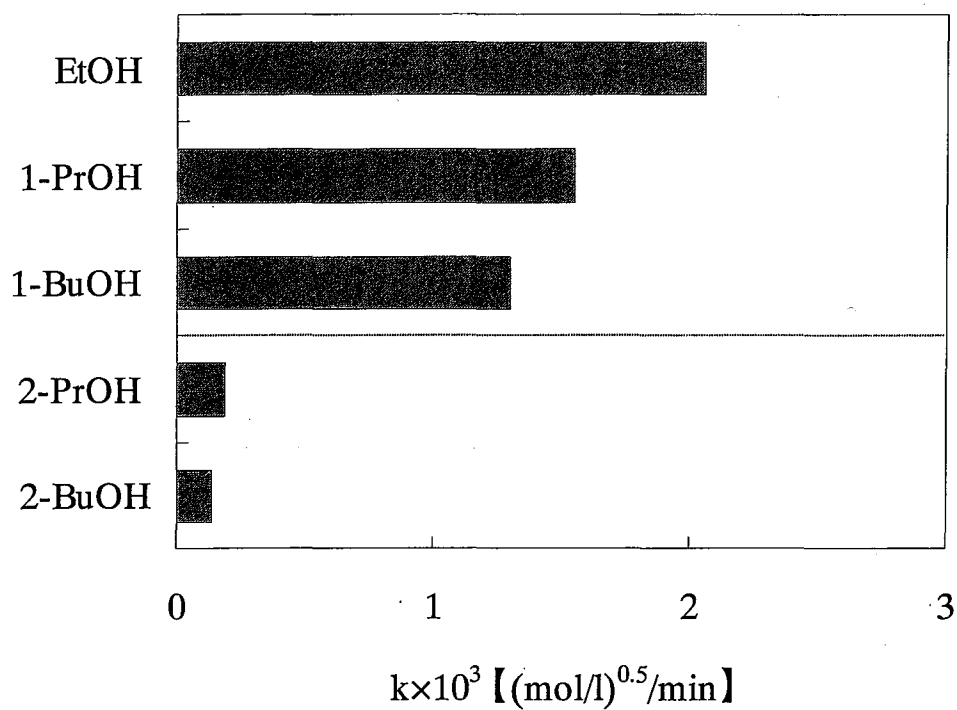


Fig.7-2 様々なアルコール溶媒での活性の比較

k : 水素消費速度から求めた 0.5 次の速度定数 $[(\text{mol/l})^{0.5}/\text{min}]$

Catalyst : $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml

Initial H_2 pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

行なった。はじめに分子量の等しい C4 のアルコールであるブタノールの構造異性体 4 種類 (n-BuOH、iso-BuOH、sec-BuOH、tert-BuOH) を溶媒として用いて調査を行った。反応の結果についてまとめた表を Table.7-3 に、活性を比較した図を Fig.7-3 に示した。

7-3-2 章から -OH 基の付いた C1 原子の位置にアルキル基が置換基として付いたアルコール溶媒で活性が低いことが示された。このためアルコール溶媒中の活性の序列は、一級 > 二級 > 三級の順になると予想した。Fig.7-3 から活性について比較を行ったところ、以下の順となった。

n-BuOH ≫ iso-BuOH ≅ sec-BuOH > tert-BuOH

(一級) (一級) (二級) (三級)

直鎖一級アルコールの n-BuOH 溶媒が最も高活性であることは、予想した通りの結果であった。さらに、二級の sec-BuOH 溶媒、三級の tert-BuOH 溶媒の順で活性が低下する傾向も同様であった。しかし、もう一種類の一級アルコールの iso-BuOH 溶媒で活性が低く、二級の sec-BuOH 溶媒の活性とほとんど変わらない結果となった。ここで一級の iso-BuOH 溶媒で活性が低かったことから、アルキル鎖の構造によっても活性に影響⁴⁸⁾があることが分かった。さらに、C5 のアルコールの様々なペンタノール溶媒を用いて比較を行った。

ペンタノール溶媒には 1-ペンタノール (1-PeOH)、3-メチル-1-ブタノール (3-M-1-BuOH)、2-メチル-1-ブタノール (2-M-1-BuOH)、2-ペンタノール (2-PeOH)、3-メチル-2-ブタノール (3-M-2-BuOH)、2-メチル-2-ブタノール (2-M-2-BuOH) の 6 種類の構造異性体を用いて調査を行った。Fig.7-4-a に 6 種類の構造式を示した。反応結果を Table.7-4 に示し、活性を比較した図を Fig.7-4-b に示した。Fig.7-4-b から

活性の序列を示した。

3-M-1-BuOH > 1-PeOH ≫ 2-M-1-BuOH ≅ 2-PeOH > 3-M-2-BuOH > 2-M-2-BuOH

C4 のアルコール溶媒と比較して、予想と異なっていたのはアルキル基に分岐のある 3-M-1-BuOH での活性が高いことである。しかしここで 3-M-1-BuOH の分岐の位置はアルコールの -OH 基から離れた C3 部分で分岐しているため、分岐による影響が小さかったと考えた。一方、C2 と C1 の位置にメチル基の分岐がある 2-M-1-BuOH と 2-PeOH の活性がほぼ等しかったのは、ブタノール溶媒で iso-BuOH と sec-BuOH の活性がほぼ等しい結果と一致した。分岐が C1 と C2 の位置では -OH 基に近い分岐の影響が強く現れたのではないか。

さらに、最も活性が低いのは三級アルコールの 2-M-2-BuOH であることは、ブタノール溶媒で tert-BuOH の活性が最も低い結果と一致した。

ここで同じ二級アルコールである 2-PeOH と 3-M-2-BuOH で活性が異なっていた。これはアルコールの主鎖に対して、置換したメチル基の数に関係しているのではないか。つぎに 2-PeOH と 3-M-2-BuOH で活性が異なることについて調査した。

3-4 置換したメチル基の数による影響

二級アルコールである 2-PeOH と 3-M-2-BuOH で活性が異なったのは、アルコールの主鎖に対して、置換したメチル基の数に関係しているのではないかと予想した。そこで、Table.7-5-a に C4 アルコールと Table.7-5-b に C5 アルコールをまとめた。

ここで、7-3-4 章のブタノール系溶媒とペンタノール系溶媒をともに比較したところ、活性はメチル基が置換した数で 0 > 1 > 2 の順に

Table.7-3 Hydrogenation of 2-Hexenal with straight chain primary alcohol as solvents

Solvent	Conv. (%)	Selectivity (%)				Hydrogenation ratio * C=O/C=C
		UOL	SAL	SOL	Acetal	
EtOH	99	85	1	9	5	9.4
1-PrOH	87	85	2	4	9	14.8
1-BuOH	81	88	4	4	4	11.5
1-PeOH	40	85	7	3	5	8.8

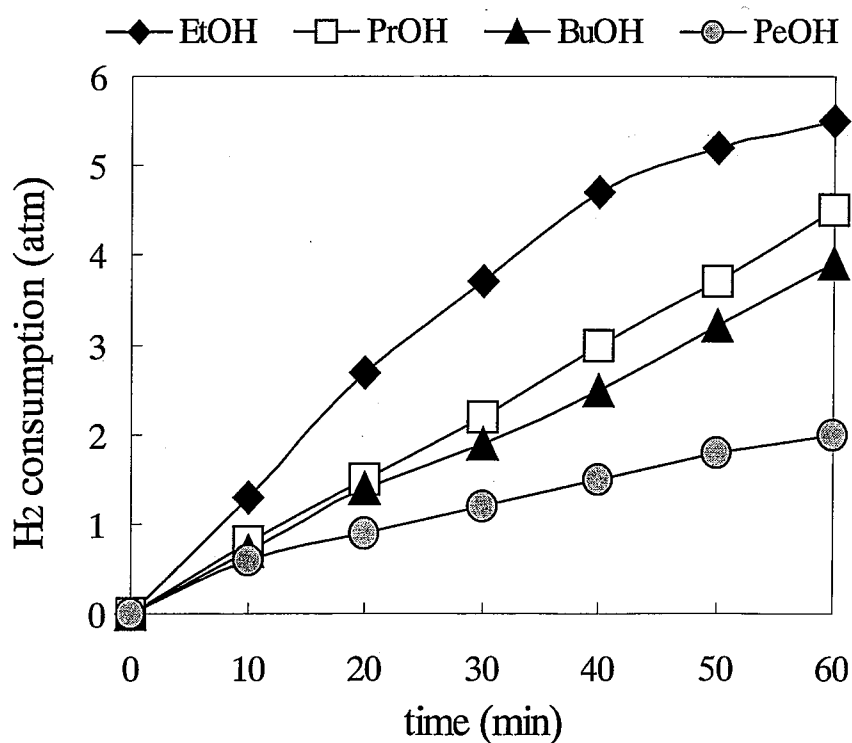
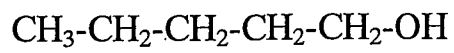
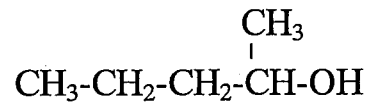


Fig.7-3 Amount of H₂ consumption for hydrogenation of 2-Hexenal with primary alcohol as solvents

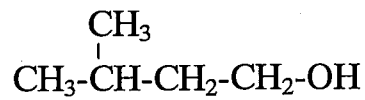
Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml
 Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C、 Reaction time :
 60min



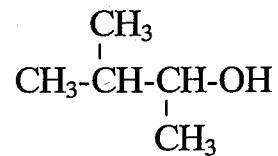
1-PeOH
(primary)



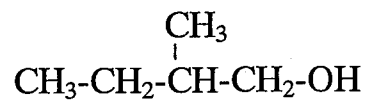
2-PeOH
(secondary)



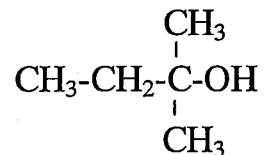
3-M-1-BuOH
(primary)



3-M-2-BuOH
(secondary)



2-M-1-BuOH
(primary)



2-M-2-BuOH
(tertiary)

Fig.7-4-a 各 C5 アルコールの構造式

Table.7-4 C5のアルコール溶媒中での2-ヘキセナールの水素化反応

Solvent		Reaction time (min)	Conversion (%)	Rate constant $k \times 10^3$
1-PeOH	primary	60	40	0.63
3-M-1-BuOH	primary	60	52	0.85
2-M-1-BuOH	primary	60	16	0.26
2-PeOH	secondary	60	18	0.26
2-PeOH	secondary	240	42	0.26
3-M-2-BuOH	secondary	240	27	0.13
2-M-2-BuOH	tertiary	240	18	0.09

* k : 水素消費速度から求めた 0.5 次の速度定数

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml

Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

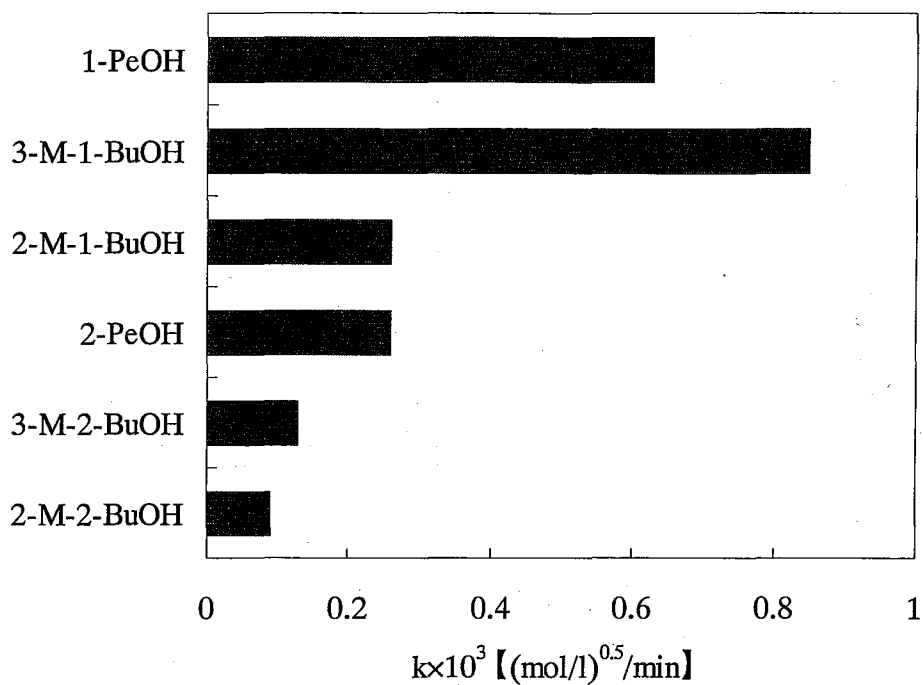


Fig.7-4-b C5のアルコール溶媒中での2-ヘキセナールの水素化反応における活性の比較
(水素消費速度から求めた0.5次の速度定数)

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml

Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

Table.7-5-a C4のアルコール溶媒(メチル基の数の影響)

Solvent	Main structure	Substituent (the number of -CH ₃)	Rate constant * k × 10 ³	
n-BuOH	primary	n-BuOH	0	1.30
iso-BuOH	primary	n-PrOH	1	0.18
sec-BuOH	secondary	n-PrOH	1	0.14
tert-BuOH	tertiary	EtOH	2	0.07

Table.7-5-b C5のアルコール溶媒(メチル基の数の影響)

Solvent	Main structure	Substituent (the number of -CH ₃)	Rate constant * k × 10 ³	
1-PeOH	primary	n-PeOH	0	0.63
3-M-1-BuOH	primary	n-BuOH	1	0.85
2-M-1-BuOH	primary	n-BuOH	1	0.26
2-PeOH	secondary	n-BuOH	1	0.26
3-M-2-BuOH	secondary	n-PrOH	2	0.13
2-M-2-BuOH	tertiary	n-PrOH	2	0.09

* k : 水素消費速度から求めた 0.5 次の速度定数 [(mol/l)^{0.5}/min]

Catalyst : Co/Al₂O₃ 1.0g 、 Reactant : 2-Hexenal 3ml 、 Solvent : 50ml

Initial H₂ pressure : 10atm、 Reaction temperature 50°C

ほぼ一致した。

$n\text{-BuOH} \gg \text{iso-BuOH} \approx \text{sec-BuOH} > \text{tert-BuOH}$
(0個) (1個) (1個) (2個)

2-PeOHは直鎖のブタノールにメチル基が1つ置換した形、3-M-2-BuOHは直鎖のプロパノールにメチル基が2つ置換した形である。このことから、2-PeOH > 3-M-2-BuOH という活性の序列となったと考えられる。

ここで、ブタノール系溶媒とペンタノール系溶媒での反応結果をまとめると、活性の序列は基本的に一級 > 二級 > 三級の順となった。しかし、一部に序列と異なる結果が得られた。これは、アルキル基の分岐の位置やアルコール主鎖に対する置換したメチル基の数による影響が関与していると考えられる。

以上の結果から、反応が進行するために必要な溶媒の条件はアルコールであり、特に水酸基部分が関与していることが示唆された。また、アルコールのアルキル基部分の構造によって活性が異なり、二級、三級アルコールや分岐のある一級アルコールで活性が低いのは、水酸基の近傍にかさ高いメチル基が存在することによって、水酸基自体の効果が妨げられていると推察した。

4 まとめ

- (1). 極性の低い炭化水素溶媒で反応がほとんど進行しなかった。また、比較的極性の高いエーテル溶媒中でもほとんど進行しなかった。
- (2). エーテル同様に含酸素化合物で、極性の高いアルコール溶媒中では反応が速やかに進行した。このことから極性、無極性ということや含酸素化合物であることより、アルコールの-OH基が反応の促進に重要な役割を持つことが示唆された。
- (3). エタノール/原料アルデヒドのモル比と反

応速度の間に相関関係があることから、アルコールの効果としては、アルコールがプロトン性溶媒であるため原料アルデヒドと相互作用(溶媒和?)し触媒へのC=Oの吸着力を若干弱め、水素が解離するサイトが増え速度が向上したのではないか。

(4). アルコール溶媒では、一級、二級、三級アルコールの違いだけでなく、アルキル基部分の分岐の位置によって、活性が異なることが確認された。アルキル基の分岐位置が-OH基に近いC1、C2部分の場合、分岐の影響が大きく現れ、活性が低い。また、アルコール主鎖に対する置換したメチル基の数が増加すると活性が低下することも分かった。

(5). アルコールの-OH基の影響に加え、アルキル基の構造によっても活性に違いが見られたため、かさ高い構造のアルコールで活性が低い結果は、-OH基の働きを立体的に妨げているためと推察した。

(6). 本反応に有効な溶媒はアルコール系の溶媒であり、特にアルキル基の分岐によるかさ高いメチル基が存在しない直鎖一級アルコールが溶媒として有効である。しかし、炭素数の増加にともない-OH基の効果が弱まり、アルキル基部分の炭化水素の性質が強くなり活性が低下するため、低級のアルコールに限られる。

第8章 総括

本研究の“Co 触媒を用いた不飽和アルデヒドの選択的水素化反応”は液相反応であり、溶媒を使用して行っている。無溶媒で反応がほとんど進行しないため、溶媒の影響は無視できない。このため、濃度の影響および溶媒の性質と構造の面から検討を行い、触媒活性に与える影響を調査した。得られた知見を以下に示す。

1. Co/Al₂O₃ 触媒を用いた不飽和アルデヒドの水素化反応における濃度の影響

第2章では、2-ヘキセナール(不飽和アルデヒド)の水素化反応における原料濃度の影響について検討した。原料濃度を様々変えて水素化反応を行ったところ、原料濃度が高くなるにつれて反応速度が急激に低下した。C=O 結合のみ持つ 1-ヘキセナール(飽和アルデヒド)と C=C 結合のみ持つ 2-ヘキセノール(不飽和アルコール)を原料に用いて、それぞれ同様な反応を行うと、飽和アルデヒドの水素化で急激に速度が低下した。このため、分子内に C=O 結合を持つアルデヒドの水素化に特徴的な傾向であることが分かった。次に、種々の Co 系触媒を用いてアルデヒドの水素化を行ったところ、沈殿法で CoCl₂ から調製した Co/Al₂O₃ 触媒【Co(pre)触媒】のみ急激な速度低下の傾向を示した。この触媒はこれまで本研究で用いた C=O 水素化活性に優れた触媒であり、C=O 水素化の活性サイトはアルデヒド濃度の影響に敏感であることが示唆された。また、ここではエタノールは単なる希釈の役割の溶媒ではなく、反応に関与していることが明らかとなり、反応速度低下の原因となる可能性があることが分かった。さらに、原料

濃度増加とともに被毒物質が増加し、触媒を失活させたとも考えられるため、速度低下の原因になり得ることが分かった。このため、速度低下の原因を反応に関与する因子それぞれに対して調査する必要性が示唆された。

2 反応速度低下の原因の調査

3章では、原料濃度の増加にともなう反応速度の低下の原因について調査を行った。ここではエタノール溶媒、水素圧、触媒被毒物質の影響を切り分けて検討した。はじめにエタノール溶媒の影響について調査を行ったところ、エタノール濃度一定で速度が低下したため、エタノールが速度低下の原因とならないことが分かった。また、水素圧の影響によって速度は若干低下したが、その影響を差し引いても速度低下の傾向は全く変わらないため、水素圧の影響は速度低下の本質的な原因にならないことが示唆された。次に被毒物質の影響について調査を行ったが、特に触媒が失活しているような挙動は確認されなかった。よって本反応の原料濃度の増加にともなう速度の低下は、原料濃度自体の影響であることが示唆された。反応次数を求めたところ、原料アルデヒド濃度に対して-1次、水素圧に対して0.5次、エタノールに対して1次であった。以上から本反応は原料アルデヒド濃度に負の次数を持つ反応であることが示唆された。Co/Al₂O₃ 触媒は C=O 水素化活性に優れた触媒であるため、不飽和アルデヒドの C=O 結合を優先的に、非常に強く吸着していることが考えられる。アルデヒド濃度が高くなると触媒上に C=O 結合が吸着する割合が高くなり、水素が解離吸着するサイトが減少してしまうため、触媒上に解離した水素の濃度が低下し、速度が低下したと推察した。さらに、

エタノールの効果としてはエタノール原料アルデヒドのモル比と反応速度の間に相関関係が見られたため、原料アルデヒドと相互作用(溶媒和?)し触媒へのC=Oの吸着を若干弱め、水素が解離するサイトが増加し速度が向上したのではないか。

3 溶媒の性質と構造による影響

4章では2-ヘキセナール(不飽和アルデヒド)の水素化反応における溶媒の影響について検討した。エタノール(アルコール)溶媒中で高活性を示したのに対し、無極性の炭化水素溶媒中では反応はほとんど進行しなかった。比較的極性の高いエーテル溶媒中で反応を行ったが、こちらもほとんど進行しなかった。しかし、アルコールとエーテルの性質を持つ溶媒で反応が速やかに進行したため、プロトン性溶媒であるアルコールの-OH基が反応の進行に重要な役割を持つことが示唆された。選択性に関してはどの溶媒でも選択性は高く、溶媒の影響は小さいことが分かった。次にアルコール溶媒の構造による活性への影響を調査したところ、アルコールのアルキル鎖の構造によっても活性が異なることが分かった。反応の進行に-OH基が重要な役割を持つため、-OH基の近くに分岐のあるかさ高いアルコールでは立体的な影響によって反応が妨げられ、活性が低いのではないかと推察した。以上から、本反応に有効な溶媒は低級の直鎖アルコールであることが分かった。

4 今後の展望

本研究では、Co/Al₂O₃触媒を用いた不飽和アルデヒドの水素化反応を行い、濃度の影響とアルコール溶媒の効果について検討を行った。その結果、本反応は原料アルデヒド濃度

に対して負の次数を持つ反応であり、高濃度で反応を行うためには現在より高い水素圧を必要とする。よって、高濃度での反応に不利であることが示唆された。これは、Co/Al₂O₃触媒では原料のC=O結合の吸着が強く、水素の解離を妨げるため、原料濃度に対して負の次数を持つと推察した。このような反応の性質を改善するためには、原料の吸着特性を変化させる必要があり、触媒の改質を行うことが望まれる。ここで、原料アルデヒドのC=O結合の吸着を弱めると反応性質の改善に効果が見られると思うが、しかし、選択性が低下することも容易に予想できる。このため、C=C結合の水素化に対してさらに抑制効果の高い性質の触媒を設計することも必要な条件となるであろう。

また、アルコール溶媒は反応を促進する効果があり、単なる希釈を目的とした溶媒とは異なる作用を持つことが分かった。さらにアルコールの-OH基が反応に関与し、アルキル基部分も活性に影響を与えていることが示唆されたため、アルコールが反応中にどのような役割を果たしているのか明らかにする必要がある。活性試験の結果からだけでは分からないことが多く、触媒上での反応挙動が実際に見えてこない面がある。ここで触媒上へのアルコール溶媒の吸着状態および原料の吸着状態が分かれば、少しでもアルコール自体の役割が見えてくるのではないか。以前、IRを用いた触媒上へのアルコール溶媒の吸着および原料の吸着についての調査がなされているが、測定と解析が非常に困難であると聞いている。このため、測定法を改善するか別の方法を検討する必要がある。また、エタノールと原料アルデヒドのモル比に対して反応速度と相関関係が見られたため、エタノールと原

料アルデヒドの液体同士の相互作用を検討することで、反応速度との関係が導かれるかもしれない。

上記のこと以外にも検討する事柄は多い。特に本研究では、沈殿法で CoCl_2 から調製した $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒について重点的に調査を行ったため、情報が偏ってしまった。しかし、 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒には他の触媒に比べ優れた特性を持つため、活性、選択性に関して重要な情報を秘めていると予想される。このため、触媒自体からの情報、水素化反応自体からの情報など様々な面から得られる情報を検討することで、本反応に有効な触媒およびプロセスを確立できるのではないかと。本研究の更なる発展が望まれる。

参考文献 (5 - 8 章)

- 1) 市岡和之 修士論文 (1996)
- 2) 安藤知栄 修士論文 (1998)
- 3) 稲葉、千原訳『アトキンス物理化学の基礎』東京化学同人
- 4) 原納、鈴木、蒔田共編『応用物理化学Ⅲ 反応速度』培風館
- 5) A.Waghray, J.Wang, R.Oukaci, D.Blackmond *J.Phys.Chem.*1992,96,5954
- 6) H.Noller, W.M.Lin *J.Catal.* 85,25,(1984)
- 7) P.Claus, P.Kraak, R.Schödel *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical IV* 281, (1997)
- 8) Y.Nitta, T.Kato, T.Imanaka *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III* 83,(1993)
- 9) Y.Nitta, Y.Hiramatsu, T.Imanaka *J.Catal.* 126,235,(1990)
- 10) 石井清香 卒業論文 (1999)
- 11) M.Englisch, V.S.Ranade, J.A.Lercher *J.Mol.Catal.* 121,(1997),60
- 12) M.Englisch, A.Jentys, J.A.Lercher *J.Catal.* 25,649,(1997)
- 13) S.Kishida, Y.Nitta, T.Imanaka, S.Teranishi *J.Catal.* 12,97,(1968)
- 14) T.BirChem, C.M.Pradier, Y.Berthier, G.Cordier *J.Catal.* 146,503,(1994)
- 15) M.A.Vannice *J.Mol.Catal.* 59,(1990),165
- 16) M.A.Vannice, D.Poondi *J.Catal.* 169,166, (1997)
- 17) 慶伊富長編著『触媒化学』東京化学同人

**Selective Hydrogenation of (E)-2-hexenal to (E)-2-hexenol
over Co-based Bimetallic Catalysts**

Chie Ando, Aya Ikumoto, Hideki Kurokawa, Kazuo Sugiyama and Hiroshi Miura*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University,

Shimo-okubo 255, Urawa-shi, Saitama 338-8570 Japan

TEL:48-858-9547

FAX:48-858-9547

e-mail:kuro@apc.saitama-u.ac.jp

Running title: Hydrogenation of 2-hexenal

Abstract

Selective hydrogenation of (E)-2-hexenal to form (E)-2-hexenol was studied over Co-based bimetallic catalysts (M-Co/Al₂O₃, M = Pd, Pt, Ru, Rh, Sn, Fe, Cu) in a liquid phase. Neither the activity nor the selectivity of (E)-2-hexenol was improved by modifying Co/Al₂O₃ with Sn, Fe or Cu. The Pd-Co/Al₂O₃ bimetallic catalyst showed the highest activity among the employed catalysts, but the formation of (E)-2-hexenol was not observed. On the other hand, the modification of Co/Al₂O₃ with Pt at low metal loading affected the increasing activity and selectivity. The addition of Rh or Ru was not effective for improvement of the activity and selectivity. The excellent selectivity of (E)-2-hexenol (92%) was obtained by use of Pt-Co/Al₂O₃ catalyst (Pt = 0.1 wt%, Co = 40 wt%) at 90% conversion.

Keywords

(E)-2-hexenal hydrogenation; (E)-2-hexenol formation; Pt-Co/alumina;

1. Introduction

The development of useful catalysts for a selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to form corresponding unsaturated alcohols has a very important significance in production of fine chemicals. It is difficult to perform the selective hydrogenation of C=O bond in α,β -unsaturated aldehydes over typical metal catalysts using H_2 as a reducing agent. In order to improve the selectivity to unsaturated alcohol, metal catalysts modified by an element which has strong affinity for the carbonyl group of α,β -unsaturated aldehydes were proposed in references. The improvement by the addition of the modifiers, Sn, Fe, Mn, or Cu, have been studied in supported Pt, Rh, and Ru catalysts [1-5], but no catalysts having sufficient performance were developed and it remains as a challenge. Recently, we reported that Co/ Al_2O_3 prepared by a precipitation method showed a high activity and a high selectivity for a liquid phase hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes to corresponding alcohols [6]. In the present study, to develop the catalysts having sufficient performance for the industrial production of α,β -unsaturated alcohols, we modified the Co/ Al_2O_3 catalyst with second elements and evaluated the performance of those Co-based bimetallic catalysts (M-Co/ Al_2O_3 , M = Pd, Pt, Ru, Rh, Sn, Fe, Cu) for the selective hydrogenation of (E)-2-hexenal to (E)-2-hexenol. The target molecule, (E)-2-hexenol, is a useful material as a component of fragrance.

2. Experimental

2-1. Catalyst preparation

The monometallic Co/ Al_2O_3 catalyst (Co content, about 40wt%) was prepared by a

following precipitation method. Into an aqueous solution (150 ml) of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16.2 g), 6.0 g of Al_2O_3 (Japan Aerosil Co., $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) was added and the slurry was heated to 363 K with an oil bath. An aqueous solution of KOH (8.39 g in 100 ml H_2O) was dropped over the range of 0.5 hour and then the mixture was allowed to react for 1.0 hour. The precipitate was filtered and washed three times by redispersion in hot water to remove residual KCl. The washed precipitate was dried at 403 K overnight and calcinated at 673 K for 5 hours in air. After reducing the obtained $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst precursor at 773 K, that was used for the hydrogenation.

The bimetallic catalysts were prepared by a conventional impregnation method from unreduced $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and, a metal nitrate or chloride. The compound of a second element, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ or $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was impregnated to the unreduced $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in an aqueous solution. Typically, the loading of the second element was adjusted to 0.1 or 1.0 wt%. The precursors of bimetallic catalysts were calcinated at 773 K in air for 5 hours and then reduced in H_2 flow at 773 K for 3 hours before the hydrogenation.

2-2. Hydrogenation of 2-hexenal

Into an autoclave equipped with a thermocouple, a mechanical stirrer, an inlet valve, and a pressure gauge, the slurry of 2-hexenal (3 ml), ethanol (50 ml) as a solvent, and 1.0g of the reduced catalyst was charged under H_2 atmosphere. The reactor was set into a water bath and the temperature was kept within $323 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$. Hydrogen was introduced into the reactor up to 0.98 MPa (gauge) and the

hydrogenation was continued for 1 or 2 hours without further addition of H₂.

A quantitative analysis of the products was performed by use of a gas chromatograph with a capillary column (GL Sciences Inc., TC-WAX, Diameter = 0.25 mm, Length = 30 m).

3. Results and discussion

The results of the hydrogenation over Co-M/Al₂O₃ (M = Pt, Pd, Rh, Ru) catalysts are summarized in Table 1. The hydrogenation of (E)-2-hexenal gave (E)-2-hexenol (UOL), hexanal (SAL), and hexanol (SOL) as hydrogenated products. Besides the above products, 1,1-diethoxy-2-hexene (Acetal) was produced from (E)-2-hexenal and ethanol (Scheme 1). In order to evaluate the performance of the catalysts, the efficiency of C=O bond hydrogenation, E_{C=O} is calculated by the following equation,

$$E_{C=O} = (S_{UOL} + S_{SOL}) / (S_{SOL} + S_{SAL}) \quad (1)$$

where S_{UOL}, S_{SAL}, and S_{SOL} represent the selectivities of UOL, SOL, and SAL, respectively. If E_{C=O} is larger, the performance of the catalyst for selective C=O bond hydrogenation is higher.

The results in Table 1 clearly show that the activities were enhanced by the addition of Pt or Pd to Co/Al₂O₃ despite the low second metal loading (0.1 wt%). The Pd-Co/Al₂O₃ catalyst showed the highest activity among the bimetallic catalysts employed in this reaction, but no formation of UOL was observed. Additionally, the C=C bonds in the products were completely hydrogenated (E_{C=O} = 0.6). In our previous study [5], (E)-2-butenal was hydrogenated to butanal stoichiometrically (selective C=C bond hydrogenation) over Pd/Al₂O₃. Those results suggested that there are two active sites in the Pd-Co/Al₂O₃ catalyst. One is the Co metals and

promotes the hydrogenation of C=O bond. The other is the Pd metals and act independently as an active site for the C=C bond hydrogenation. As the results, both C=C and C=O were hydrogenated competitively.

Over the 0.1 wt% Pt-Co/Al₂O₃ bimetallic catalyst, the selectivity ($E_{C=O} = 16$) of the targeting product, (E)-2-hexenol, increased with an increase of the activity in comparison with that over the Co/Al₂O₃ monometallic catalyst ($E_{C=O} = 8 \sim 12$). The additive Pt atoms promote the C=O bond hydrogenation without the acceleration of C=C bond hydrogenation at the lower Pt loading. It is expected that the Pt metals in the 0.1wt% Pt-Co bimetallic catalyst is well dispersed in the bulk of Co metals, because Co-Pt solid solution is easily formed under the preparation condition [7]. Those isolated Pt atoms may activate the hydrogen molecules and supply active hydrogen atoms to the hydrogenation cycle.

On increasing the Pt loading to 0.5 or 1.0 wt%, the selectivity of (E)-2-hexenol decreased and that of hexanol increased remarkably. At the higher Pt loading, the property of bulk Pt metals, high activity for C=C bond hydrogenation, was clearly observed.

The activity (99% conversion) and the efficiency of C=O bond hydrogenation ($E_{C=O} = 6.7$) over 0.1 wt% Ru-Co/Al₂O₃ were nearly the same as those (97% conversion and $E_{C=O} = 8 \sim 12$) of Co/Al₂O₃. The Rh-Co/Al₂O₃ catalyst showed lower activity (73% conversion) and $E_{C=O}$ (5.4) than the Co/Al₂O₃ monometallic catalyst. Both Ru- and Rh-Co/Al₂O₃ catalyst promoted dominantly the C=C bond hydrogenation at higher metal loading (1.0 wt%). From the results, the addition of Ru or Rh was not effective for the increasing activity and selectivity of the C=O bond hydrogenation.

Table 2 shows the results over Sn-, Fe-, and Cu-Co/Al₂O₃ catalysts. The element

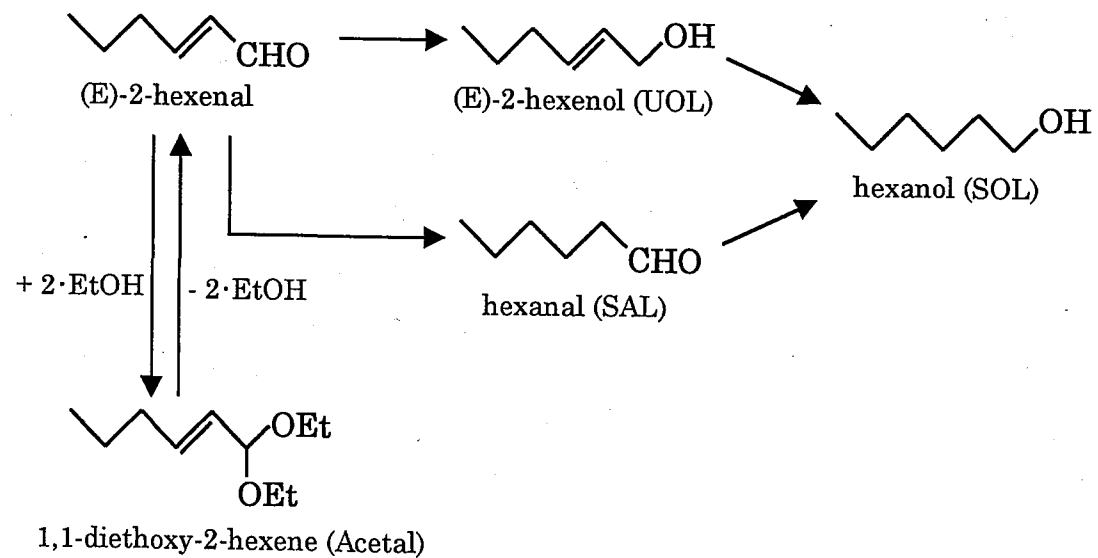
Sn has been investigated widely as a modifier for noble metal catalysts. For example, Nishiyama et al. [3] reported that Sn-modified Rh/SiO₂ catalyst (Rh/Sn = 1) showed the high selectivity (68% selectivity at 71% conversion) in the hydrogenation of (E)-2-butenal (crotonaldehyde) to (E)-2-Butenol (crotyl alcohol). However, the low activity was observed and the product was only hexanal (C=C bond hydrogenation product) over the Sn-Co/Al₂O₃ bimetallic catalyst.

The performance of Pt/C catalysts modified with Fe (FeCl₂) for the hydrogenation of (E)-3-phenyl-2-propenal (cinnamaldehyde) was studied by Richard et al [1]. They obtained the 88% selectivity of (E)-3-phenyl-2-propenal at the 75% conversion over the catalyst. In our experiments, the conversions over Co/Al₂O₃, 0.1wt% Fe- and 1.0wt% Fe-Co/Al₂O₃, were, respectively, 97.3%, 91.2%, 50.9%. No changes of the selectivities were found over the catalysts. The addition of 0.1wt% Cu to Co/Al₂O₃ catalyst caused decreasing activity without the change of selectivity ($E_{C=O} = 11$), while both activity and $E_{C=O}$ (0.7) decreased clearly in the hydrogenation over the 1.0 wt% Cu-Co/Al₂O₃ catalyst. The modification of Co/Al₂O₃ with Fe or Cu spoiled the excellent properties of the Co/Al₂O₃ catalyst.

In conclusion, the modification of the Co/Al₂O₃ catalyst with a small amount of Pt improved the activity and selectivity for the selective hydrogenation of (E)-2-hexenal to (E)-2-hexenol. This particular catalyst shows extremely high selectivity to unsaturated alcohol (92% selectivity at 90% conversion).

References

- [1] D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler and P. Gallezot, *Catalysis Letters*, 3 (1989) 53.
- [2] S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo and G. Capannelli, *J. Molecular catal.*, 78 (1993) 227.
- [3] S. Nishiyama, T. Kubota, K. Kimura, S. Tsuruya and M. Masai, *J. Molecular catal. A: Chemical*, 120 (1997) L17.
- [4] V. Ponc, *Applied Catal. A General*, 149 (1997) 27.
- [5] H. Miura, M. Saito, J. Wanatabe, K. Ichioka and T. Matsuda, *Nippon Kagaku kaishi*, (5) (1994) 490.
- [6] C. Ando, H. Kurokawa and H. Miura, *Applied Catal. A General*, 185 (1999) L179.
- [7] H. Okamoto, in: *ASM Handbook*, Vol. 3, Alloy phase diagrams, eds. H. Baker (The Materials Information Society, Ohio, 1990) 2:146.



Scheme 1 Reaction network of (E)-2-hexenal hydrogenation

Table.1 Hydrogenation of (E)-2-hexenal over M-Co/Al₂O₃ (M = Pt, Pd, Ru, Rh) bimetallic catalysts^{*1}

M	M content (wt%)	Reaction time (min)	Conversion (%)	Selectivity (%) ^{*2}				E _{C=O} ^{*3}
				UOL	SAL	SOL	Acetal	
-	-	60	69.4	83.2	4.7	2.4	9.6	12
-	-	120	97.3	83.5	1.4	9.9	5.2	8.3
Pd	0.1	60	100	0	44.0	55.5	0.6	0.6
Pt	0.1	60	90.0	91.9	3.2	2.9	1.9	16
	0.5	70	99.0	77.3	2.2	15.5	5.0	5.2
	1.0	45	93.5	74.5	4.7	14.9	5.9	4.6
Ru	0.1	120	99.0	83.3	2.4	11.9	2.9	6.7
	1.0	60	95.6	72.9	4.1	15.4	6.3	4.5
Rh	0.1	120	73.1	79.3	9.5	6.5	4.6	5.4
	1.0	60	87.1	23.6	33.8	32.7	9.9	0.9

*1 Reaction conditions; reaction temperature = 323 K, H₂ pressure = 0.98 Mpa (gauge), reactant (3 ml), ethanol (50 ml), catalyst weight = 1.0 g

*2 UOL = (E)-2-hexenol, SAL = hexanal, SOL = hexanol, Acetal = 1,1-diethoxy-2-hexene

*3 E_{C=O} = (S_{UOL} + S_{SOL}) / (S_{SOL} + S_{SAL})

Table.2 Hydrogenation of (E)-2-hexenal over Sn,Fe,Cu-Co/Al₂O₃ bimetallic catalysts*¹

M	M content (wt%)	Reaction time (min)	Conversion (%)	Selectivity (%) ^{*2}				E _{C=O} ^{*3}
				UOL	SAL	SOL	Acetal	
-	-	60	69.4	83.2	4.7	2.4	9.6	12
-	-	120	97.3	83.5	1.4	9.9	5.2	8.3
Sn	1.0	120	23.8	0	100	0	0	-
Fe	0.1	120	91.2	84.4	3.1	6.5	5.9	9.5
	1.0	120	50.9	82.2	5.8	2.5	9.5	10
Cu	0.1	120	74.0	82.2	3.9	4.2	9.7	11
	1.0	120	13.6	25.2	36.7	0	38.1	0.7

*1 Reaction conditions; reaction temperature = 323 K, H₂ pressure = 0.98 Mpa (gauge), reactant (3 ml), ethanol (50 ml), catalyst weight = 1.0 g

*2 UOL = (E)-2-hexenol, SAL = hexanal, SOL = hexanol, Acetal = 1,1-diethoxy-2-hexene

*3 $E_{C=O} = (S_{UOL} + S_{SOL}) / (S_{SOL} + S_{SAL})$