

還元銅，酸化銅・酸化クロム，銅・クロム 觸媒に依る イソアミルアルコールの 接觸的脱水素に関する研究（第1報）

Catalytic Dehydrogenation of Isoamylalcohol over Copper,
Copper-Chromium Oxide and Copper-Chrominium. I

新宮 春男・土原 豊治

Haruo Shingu and Toyoji Tsuchihara

接觸法に依つて，脂肪屬第1級アルコールよりアルデヒドを製造する爲に多數の研究がなされて來た。然し從來の文献は觸媒の活性について強調したものが多く，壽命の點を十分に吟味したものは少い。工業的に此の方法を應用する爲には，觸媒の活性の高い事は勿論必要であるが壽命の長い事が絶対缺くべからざる要件である。本實驗に於ては，高級アルコールに對して活性，壽命共に良好な觸媒を見出す爲，アルコールとしてイソアミルアルコール，觸媒として普通最も活性が高いとされている銅系沈澱觸媒，即ち還元銅，酸化銅・酸化クロム，銅・クロム觸媒について，主として壽命の點に注目して實驗を行つた。

1. 還元銅觸媒

沈澱法に依つて作つた酸化銅 15g を石綿 10g にまぶし，それを徑 2cm，長さ 1m の石英管に 70cm の長さにつめ，溫度をほぼ 230°C に保ち，5l/hr の水素で6時間還元したものを觸媒とする。觸媒の溫度を 300~330°C に保ち，イソアミルアルコールの蒸氣を 0.15g/cc.hr の空間速度で通過させ，反應管より出てくる蒸氣は冷却器で凝縮させる。不凝縮ガスは水を充填した目盛付ガス捕集瓶に集める。凝縮液は高さ 45cm，徑 15mm のラシヒリング充填のヘンペル型精溜管に依つて分溜し，水，低沸點物(主としてオレフィン)，アルデヒド，中間溜分，アルコール及高沸點溜分に分ける。凝縮液中のアルデヒド全量を 2,4-デニトロ・フェニール・ヒドラゼンに依つて定量した處，ほぼアルデヒド溜分と一致した。

5~8時間の斷續實驗を行つた結果を第1表に示す。(數値は試料に對するモル 100分率)

第 1 表

反應時間(hr)	0~5	5~13	13~19
反應生成物			
オレフィン (mol %)	10.9	13.9	7.1
アルデヒド (mol %)	22.1	19.6	7.2
アルコール (mol %)	44.3	43.2	78.2
高沸點物 (%)	4.3	6.2	4.1
アルデヒド選擇率 (mol %)	39.8	34.5	33.0

表より、13～19時間の間に觸媒の活性は半減している事が判る。

2. 酸化銅・酸化クロム觸媒

以上の如く還元銅觸媒では壽命が短いので、Adkins 一派が提唱している酸化銅・酸化クロム觸媒を試みた。觸媒製法はより簡単に硝酸銅と硝酸クロムの混合10%溶液を約80°Cに暖め、此處に10%アンモニア水の36°Cに暖めたものを充分攪拌しながら徐々に加える。生じた沈澱を濾過し、ネスラー試薬でアンモニウムイオンが最早検出されなくなる迄蒸溜水で洗滌した後、100°C附近で充分乾燥して、酸化銅・酸化クロムの重量比1:1なる觸媒を作る。之を碎いて徑3～8mm程度の太いさのものを35gを上記反應管に30cmの長さにつめる。反應溫度330°～350°C、空間速度0.39～0.45g/cc. hrで(1)と同様の實驗を行つた結果は第2表の如くである。

第 2 表

反應時間(nr)	0～3	7.5～10	10～12	12～15	15～17.5	17.5～20.5
反應生成物						
オレフィン (mol %)	3.3	2.8	2.4	2.5	1.4	1.7
アルデヒド (mol %)	19.5	12.5	11.8	10.1	7.2	11.0
アルコール (mol %)	52.2	74.4	73.3	76.4	78.9	73.0
高沸點物 (%)	13.0	1.1	1.2	0.8	0.5	2.2
アルデヒド選擇率 (mol %)	40.8	48.8	44.1	42.6	34.0	40.8

此觸媒も15～17.5時間の間に活性は可成り低下している。併し此觸媒では還元銅に比しオレフィン高沸點物の生成が少なくなつてゐる。17.5時間後觸媒の溫度を280°～320°Cに保ち16l/hrの空氣を6時間通じて活性の回復を計たが、表中最後の數値に見られる如く其効果は大でない。

3. 銅・クロム觸媒

上の酸化銅・酸化クロム觸媒30gを反應管に充填し、(充填空間100cc)觸媒の溫度を200°～220°Cに保ち、毎時5lの水素氣流で6時間還元したものを觸媒として、反應溫度330°～350°C、空間速度0.36～0.46 g/cc. hrで實驗を行つた結果は第3表の如くである。

第 3 表

反應時間(hr)	0～2	4～6	8～10	12～14	16～18	18～20
反應生成物						
オレフィン (mol %)	3.6	2.2	3.4	2.5	0.8	0.8
アルデヒド (mol %)	18.6	14.4	13.8	11.5	11.7	6.0
アルコール (mol %)	65.9	70.0	69.7	71.6	80.9	84.8
高沸點物 (%)	4.5	3.5	2.3	2.0	0.6	0.4
アルデヒド選擇率 (mol %)	54.4	48.0	45.3	40.3	61.2	40.0

此の場合も18～20時間の間に活性は激減している。還元した時の方がややアルデヒドの收率及壽命は上昇しているが、その程度は僅少である。

以上の如く、沈澱觸媒に於ては15～20時間位で活性が激減し、之に適當な助觸媒或は擔體を選ぶ事及び活性の回復手段を考える事に依つて多少は活性並びに壽命を高め得るが、到底この程度では工業化しうる程の壽命を得る事はむづかしいと思われる。

(昭和24年2月28日受理)