

氏 名	渡 辺 最 昭 わた なべ よし あき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 957 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Direct Synthesis of Methylisobutyl Ketone by Reductive Aldol Condensation

(還元的縮合反応によるメチルイソブチルケトンの直接合成)

論文調査委員 (主 査) 教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は石油化学製品の一つであるメチルイソブチルケトン（以下 MIBK と略記）の合成法について研究したものであって、現在 MIBK はアセトンの縮合、脱水、水素還元の 3 工程を経て工業的に製造されているが、著者は縮合と水素還元機能を合せ持つ触媒を用いてアセトンと水素とからの MIBK の一段合成を試み、固体酸であるリン酸ジルコニウム（以下 ZrP と略記）とパラジウムを組み合わせた触媒が優れた性能を持つことを認め、この触媒を用いての MIBK の一段合成法の工業化の基礎を確立するための研究を行なっている。

第 1 章は序論であって、MIBK の合成に関する今までの研究の概況を示し、本研究の目的を明らかにしている。

第 2 章は ZrP 触媒を用いてのアセトンのメンチルオキシドへの縮合反応について検討しているものであって、ZrP の表面積が触媒活性に支配的な影響を持つことを見出し、P/Zr 比 1.0~1.5 の ZrP の活性が大きいこと、反応温度 120℃ 以下ではメンチルオキシドの選択率が良好であるが、反応温度が高くなるとメンチレンの生成が増すことなどを明らかにしている。

第 3 章はアセトンと水素とからの還元的縮合による MIBK 生成反応について研究したところを述べたものであって、ZrP にパラジウムを微細に分散させ、水素気流中で加熱して得た触媒を用いて、流通法により反応諸条件の影響を調べている。触媒の粒径については 0.5 mm 以下ではアセトン変化率に影響しないこと、反応温度が高くなると MIBK の選択率が次第に低下し、ジイソブチルケトン (DIBK と略記) の生成率が増大して行くが、イソプロピルアルコール (IPA と略記) の選択率はほとんど変化しないこと、反応圧の低い所では DIBK の生成が多いが 15 kg/cm² 以上ではほとんど DIBK の生成量に変化がなく、一方 IPA は反応圧を高くするにつれて生成し易くなるが、アセトン変化率は全く反応圧の影響を受けないこと、アセトンの液空間速度 (LHSV) 6 hr⁻¹ 以上では MIBK, DIBK, IPA の選択率はほとんど変化しないが、メンチルオキシド (MO と略記) の生成が認められるようになること、水の添加によりアセト

ンの変化率が減少すること、この触媒の活性はアセトン変化率、MIBK 選択率何れについても660時間以上に亘り優れた性能を保つことなどを明らかにし、反応温度ならびに反応圧の影響から DIBK の生成には気相反応が関係している可能性を指摘している。

第4章では MIBK 生成反応に反応速度論的検討を加えている。まず、アセトンの縮合による MO 生成反応について検討し、アセトン初濃度を C_A 、縮合初速度を r_0 とすると $1/C_A$ と $1/r_0^{1/2}$ の間に直線関係が見られることから吸着アセトン分子間の表面反応が律速段階であると考えられることを示し、ついで、MO の水素還元について検討し、水素と MO が競走的に吸着され、吸着された水素と MO の間の表面反応が律速段階と考えられることを推定している。水素及び MO で覆われている表面部分を θ_H 及び θ_{MO} とすれば速度式は $r=k\cdot\theta_H\cdot\theta_{MO}$ となり、この式は

$$r_0=k\cdot b\cdot C_{MO}/(1+bC_{MO})^2$$

に変換される(初速度 r_0 、MO 初濃度 C_{MO})。

$(C_{MO}/r_0)^{1/2}$ と C_{MO} の間の直線関係が実験的に確かめられたことから上の速度式が確かであるとしているものである。

最後に、これらの速度実験で得られたデータを用いて、一段反応における MO 及び MIBK の生成量を計算し、この計算値が実測値とよく一致することから、本一段反応がアセトンから MO、MO から MIBK の二つの反応の逐次的反応と考えられることを結論している。

第5章は ZrP-Pd 触媒の表面構造と触媒作用について調べたものである。リン酸、 $ZrOCl_2$ 、 $PdCl_2$ を混合しアンモニア水で pH 調整を行なう場合の pH 値は 4.8~5.6 が適当であり、この値を外れると IPA 生成が多くなること、Pd 含量は0.5%が良く、これより小さいと DIBK、これより大きいと IPA が生成し易いこと、触媒の水素処理温度は 400℃ が適当であり、これ以外の温度では IPA 生成が増大することなどが明らかとなり、これから無機イオン交換体である ZrP ヘイオン交換によって固定される Pd を含んだ錯イオンの状態、その還元によって生じる Pd 粒の状態とくに大きさが重要であることが指摘され、各種の組成ならびに調製条件の触媒の示差熱分析を行なって、pH 調整時の Pd の状態はモノ、ジおよびトリアミンパラジウムカチオンの状態であり(UV スペクトルの結果より)、これらが ZrP の比較的強い酸点と弱い酸点とに分布し、強い酸点と結合したパラジウム錯体から粒径 30 Å 以下のよく分散した Pd を生じ、合せ存在する強い酸点の作用と共同で MIBK を選択的に生成すると考えられることを明らかにしている。

第6章は結言である。

なおアペディクスAでは一段合成に関する従来法との比較、Bでは 500 kg MIBK/day のパイロットプラントで3,000時間以上の寿命試験を行なって得た極めて良好な結果、Cでは ZrP をイオン交換によってモデファイした形の ZrP-Pd 触媒、Dではパイロットプラントで得たデータについての速度論的解析について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文の著者はリン酸ジルコニウム (ZrP と略記) が適度の酸性を持つ液相でアセトンのメンチルオキ

シド (MO と略記) への選択的縮合の優れた触媒作用を持つことを見出し、さらに進んで ZrP にイオン交換によってパラジウムを微細に分散させて得た ZrP-Pd 触媒がアセトンと水素からのメチルイソブチルケトン (MIBK と略記) の一段合成に極めて優れた性能を示すことを知り、この反応の反応経過、触媒作用機構、触媒の状態を明らかにしているものであって、その成果を要約すると次のようである。

(1) この一段反応はアセトンの MO への縮合と、MO の水素還元の二つの反応からなる逐次反応であり、縮合については ZrP の表面積の大きい方が反応速度が大きいことを示し、一段反応全体では副生成物であるジイソブチルケトンならびにイソプロピルアルコールの生成を抑え、MIBK の選択率を95%程度の高い水準に保つための反応諸条件 (反応温度、圧、空間速度) ならびに触媒調製条件を明らかにし、触媒寿命 660 時間以上という好結果を得て工業化にとって必要な基礎データを示している。

(2) 反応速度論的検討により縮合過程は吸着アセトン間の表面反応、水素還元過程は吸着水素と吸着 MO の間の表面反応が律速的であると推論された。

(3) 触媒組成、触媒調製条件と反応生成物の分布の関係を詳しく調べて ZrP-Pd 触媒中の Pd 粒径がアセトン変換率及び MIBK 選択率に大きな影響を持つことを認め、Pd 粒径 $30 \text{ \AA}$ 以下の選択性に優れた触媒をうるための条件ならびにその生成過程を明らかにしている。

これを要するに本論文はアセトンと水素からの MIBK の一段合成について今まで見出された触媒に比較して選択性とくに活性の点で格段に優れたリン酸ジルコニウム-パラジウム触媒を見出し、この触媒が工業的に使用できる安定な良好な触媒であることを示すと共にその最適使用条件を明らかにし、さらに進んで反応経過ならびに触媒作用機構を調べ、Pd 粒径の小さい優れた触媒を得るための条件を明確にしておき、この知見は他の触媒にも応用できるものであって、ここに得られた成果は工業上・学術上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。