

Title	脂肪族化合物の接触水素添加反応に関する研究
Author(s)	矢田, 精一
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28799
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	矢	田	精	一
	や	だ	せい	ち
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6	0	6
	号			
学位授与の日付	昭	和	39	年
	12	月	1	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	脂肪族化合物の接触水素添加反応に関する研究			
	(主査)			
論文審査委員	教	授	大	竹
	伝	雄		
	(副査)			
	教	授	石	野
	俊	夫	教	授
	小	森	三	郎
	教	授	松	田
	住	雄		
	教	授	大	河
	原	六	郎	教
	授	堤	繁	教
	授	新	良	宏
	一	郎		
	教	授	桜	井
	洸	教	授	三
	川	礼	教	授
	守	谷	一	郎
	教	授	坪	村
	宏			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は不飽和基のほかにもう1個の官能基を有する種々の脂肪族化合物を対象として、その非選択的および選択的水素添加に関する反応工学的な研究結果を系統的にまとめたものである。

本論文は2つの編からなるが、第1編は主たる部分を占めるものであり、実験室における基礎的な研究結果をまとめたものである。

第1章では2-エチルヘキセン-2-アル-1の両官能基の非選択的な完全水素添加反応をとり扱った。公知の銅-クロム酸化物触媒を用いて同反応の速度式を導き、これに基づいて最適反応温度の算出法を確立し、合理的な反応装置の設計を可能にした。

第2章以下ではすべて選択的水素添加反応をとり扱った。第2章では被還元物質の有する両官能基をともに水素添加しうる触媒を使用するが、反応条件を適当に選ぶことによって目的とする官能基のみを選択的に水素添加する方法をメンチルオキサイドについて検討した。すなわち第1章と同じ銅-クロム酸化物触媒を使用しても、メンチルオキサイドの二重結合基のみの選択的な水素添加が可能なることを示した。本章では反応速度式の決定を主にした実験室的な検討結果を述べた。

第3章では被還元物質としてクロトンアルデヒドを選び、前章とは逆に二重結合基はそのまま残存せしめて、アルデヒド基のみを選択的に水素添加する方法を検討した。この種の反応は従来から極めて困難視されており、公知の水素添加触媒を用いてはいかに反応条件を調整してもこれを行ない得ない。したがって本目的に使用すべき新触媒の探索を行ない、ラネー型銅-カドミウム触媒が良好なる触媒能を有することを見いだしたが、この触媒は常法によるアルカリ展開後、熱処理によって選択能

が著しく増大する。本章ではラネー型銅—カドミウム触媒の活性および選択性を種々の条件下で検討し、ついで同触媒上でのクロトンアルデヒドの反応機構を明らかにし、これに基づいて反応速度式を決定した。

第4章では前記のようにラネー型銅—カドミウム触媒が反応物質の二重結合基の水素添加に対して活性の弱いことから、被還元物質として不飽和脂肪酸エステルを選び、高級不飽和アルコールの製造を検討した。その結果同触媒は従来の触媒に比べて低温度で良好なる触媒能を有し、反復使用に際する活性の低下が少ないことから、工業触媒として優れたものであることが知られた。

第2編は第1編でとり扱ったもののうち主要なる反応の工業化における応用について、パイロットプラントで行なった検討結果をまとめたものである。

第5章では第2章でとり扱ったメシチルオキサイドの選択的水素添加反応をパイロットプラントで検討し、工業装置における触媒層内の温度分布と反応生成物組成分布の算出方法を確立した。ついで同反応の中間生成物たるメチルイソブチルケトンを高収率でうるような操作条件を決定した。

第6章では第3章で基礎的に検討したクロトンアルデヒドからのクロチルアルコール製造に関する工業化研究結果を述べた。パイロットプラントにおけるラネー型銅—カドミウム触媒の寿命試験結果から、同触媒の耐久性は極めて優れており、工業的に十分使用しうることが知られた。更に反応速度式に基づいて工業的な最適反応条件に関する詳細なる検討を行なった。

論文の審査結果の要旨

本論文は二重結合基を含めて2つの官能基を有する脂肪族化合物を対象とし、そのいずれか一方の官能基のみの選択的な水素添加反応および両官能基の非選択的な完全水素添加反応に関する反応工学的な研究結果を系統的にまとめたものであり、緒論、本文2編および総括からなっている。

第1編では官能基2個を有する種々の脂肪族不飽和化合物の選択的および非選択的接触水素添加反応における実験室的な基礎研究結果をまとめている。選択的水素添加に関しては、反応条件の調整による二重結合基のみの水素添加と二重結合基を残存せしめて他の官能基を水素添加する方法とをともに検討しているが、とくに後者に関しては従来から困難視されてきたところであり、新しい水素添加触媒の開拓によってこれを行なっている。第2編では第1編でとり扱ったもののうち、主要なる反応の工業化における応用について、主としてパイロットプラントで行なった検討結果について記述している。

第1編第1章では、2—エチルヘキセン—2—アル—1の非選択的な完全水素添加反応をとり扱っている。この反応は従来反応収率の点からは研究がなされているが、速度論的な検討は全くなされていないので、著者はこの点に関して、公知の銅—クロム酸化物触媒を用いて同反応の速度式を導いている。さらにこれに基づいて最適反応温度を理論的に算出し、工業装置において必要なる変化率をうるための最小触媒量の算出が可能なることを示している。

第2章では被水素添加物質の有する両官能基をともに水素添加しうる触媒を使用しても、反応条件を適当に選ぶことによって目的とする官能基のみを選択的に水素添加しうる方法を、メンチルオキシドの二重結合基のみの水素添加によるメチルイソブチルケトンの生成反応について検討している。この反応は従来通常の水素添加触媒を用いると比較的収率が悪いとされ、選択的な触媒に関する研究が多くなされているが、著者はメンチルオキシドの両官能基に対し、ともに強力なる活性を有する公知の銅-クロム触媒を用いても、反応条件を適当に調整することによってメチルイソブチルケトンが収率よく得られることを速度論的に述べている。

第3章では被水素添加物質としてクロトンアルデヒドを選び、前章とは逆に二重結合基はそのまま残存せしめてアルデヒド基のみを選択的に水素添加する方法を検討している。この種の反応は通常の水素添加触媒を用いては、いかに反応条件を調整してもこれを行ない得ないので、本目的に使用すべき新触媒の探索を行ない、その結果ラネー型銅-カドミウム触媒が良好なる触媒能を有するを見いだしている。さらにこの触媒は常法によるアルカリ展開後、熱処理によって選択能が著しく増大することを認めている。ついで最適触媒組成を決定し、これを用いてクロトンアルデヒドの水素添加反応の機構を明らかにし、反応速度式を導いている。

前記のようにラネー型銅-カドミウム触媒が反応物質の二重結合基への水素添加活性が弱いことから、第4章では被水素添加物質として不飽和脂肪酸エステルを選び、これの不飽和アルコールへの水素添加を検討している。その結果同触媒は従来触媒に比べて低温度で良好なる触媒能を有し、反復使用に際しての活性低下が少ないことを認めている。

第2編第5章では第2章でとり扱ったメンチルオキシドの選択的水素添加反応をパイロットプラントで検討している。まづパイロットプラントにおける実測値に基づいて、触媒層の圧力損失と伝熱係数の計算方法を求め、ついで第2章で求めた同反応の速度式を併せ用いることにより、触媒層内の温度分布と反応生成物組成分布の算出方法を導いている。さらにこれに基づいて同反応の中間生成物たるメチルイソブチルケトンを工業装置で高収率でうるような操作条件を定めている。

第6章では第3章で基礎的に検討したクロトンアルデヒドからのクロチルアルコールの製造に際し、著者の探索したラネー型銅-カドミウム触媒が工業的に使用しうることを確認するために、パイロットプラントで行なった同触媒の寿命試験結果を記しているが、耐久性は優れており、工業使用の可能なることが示されている。さらに第3章で求めた速度式が工業装置の設計に用いうることを確認し、これに基づいて工業的な最適反応条件に関する詳細な検討を行なっている。

本論文で被水素添加物質として選んだ二重結合基を含めて2つの官能基を有する脂肪酸化合物は、化学工業原料として極めて重要なものであり、この化合物についての系統的な水素添加方法の研究、とりわけいずれか一方の官能基のみの水素添加法について基礎研究から進んで、工業装置の設計法までを確立したことは今後この種の化合物の研究上並びに工業的利用上に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として十分価値あるものと認める。