

(馬場日出男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性就て

(1)

還元し難い酸化金属觸媒の水素 添加作用及び脱水素作用に對す る特性に就て

馬 場 日 出 男

Sabatier の研究の結果から或金属酸化物がアルコールの脱水素作用に觸媒として働くことは良く知られてゐるが之等の酸化物が水素添加作用に對する能力は早くから疑問とせられてゐた。Sabatier は 1927 年亜鉛及びマンガンの酸化物を觸媒として Nitrobenzene 及び alkyl nitrite 等に瓦斯狀に於て水素添加する事に成した。Ethanol 及び高級分子量のアルコールの水素添加作用に於て脱水作用が起る結果更に他の反應が供ふが其の結果副生成物として Alkenes の生成となるのである。今若し脱水素作用として働く之等の酸化物が金属の場合の様に一般的に應用出来る水素添加作用の觸媒にもなり得るものであるならば、此の副生成物たる alkenes は其の反應の狀境の下に水素添加せられて alkanes にならなければならない。併し酸化亜鉛が觸媒である場合事實上此の様な化合物は見出されないのである。斯うした事は水素添加に預る酸化金属はそれぞれの反應に對して特有のものであらうと云ふ疑問を起させるが Vaughen 及び Lazier は此の點に就て次の様な研究を試みた。

簡單なる Alkene の水素添加

Ethylen, propylen 及び butylen と水素との混合物をそれぞれ活性狀態に作つた亜鉛、マンガン、モリブデン、ヴァナヂウム、チタニウムの酸化物の上を適當の溫度に於て繰返し通過せしめ。又別の實驗として他の反應に於て水素添加及

(2) (馬場日出男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性に就て

び脱水素作用を呈する酸化金属に助長物として働くと知られた他の酸化金属を混合して實驗を行つて第一表の様な結果を得た。

第 一 表

觸 媒 組 成	Alkene	簡單なる Alkene の水素添加						
		温度 °C	流入瓦斯の組成%			容積變 化%	流出瓦斯中 のAlkane%	轉化%
			H ₂	Alkene	Alkane			
ZnO (水酸化物より)	C ₂ H ₄	400	51.0	49.0	—	-0.4	—	殆ど無し
ZnO (蓆酸鹽より)	"	400	58.7	41.3	—	0.0	5.7	"
ZnO (")	"	400	60.2	39.2	—	0.9	4.7	"
MO ₂ O ₃	"	400	58.7	36.5	0.2	-0.8	0.6	"
V ₂ O ₃	"	400	48.5	48.7	2.8	0.3	1.7	"
MnO (水酸化物より)	"	400	60.5	39.5	—	0.8	—	"
MnO (蓆酸鹽より)	"	400	51.0	49.0	—	0.0	0.2	"
M ₂ O	"	400	62.5	37.5	—	1.3	1.0	"
TiO ₂	"	400	53.4	44.3	2.0	0.0	2.3	"
ZnO·Cr ₂ O ₃	"	400	51.0	49.0	0.0	0.0	—	"
ZnO·Al ₂ O ₃	"	400	61.3	36.5	2.2	0.7	2.6	"
ZnO 1.0%Fe	"	400	49.4	46.1	3.7	0.0	—	"
ZnO 2%Cd	"	400	51.0	49.0	0.0	-2.6	—	痕 跡
Zn on ZnO (蒸溜)	"	400	51.6	43.2	0.5	-27.0	35.0	53
Zn on ZnO (還元)	"	400	50.0	50.0	—	—	8.1	30
還 元 銅	"	221	54.0	45.0	—	-45.3	—	98
ZnO	C ₂ H ₆	400	64.6	35.4	0.0	-1.3	—	殆ど無し
MO ₂ O ₃	"	400	66.8	33.2	0.0	-7.6	1.2	"
ZnO	C ₁ H ₈	400	66.7	33.3	3.4	0.0	2.5	"
MO ₂ O ₃	"	400	67.6	30.4	1.9	-0.7	1.2	"

此の結果を見るにそれぞれの觸媒の上を通過せしむる事から生ずる飽和炭水化物の増加する量は殆ど無視してよい程で即ち水素添加作用が極徐々に起る事を示してゐる。之に反して還元銅及び酸化亜鉛の上に堆積した金属亜鉛を以て作つた觸媒を用ふると前に用ひたと同じ状態に於て急激に水素添加が行はれてゐるのを

見る。

アセトンの水素添加

不飽和の炭素—酸素連鎖を含む化合物の水素添加を試みるに當り直ちに此處に困難を生ずる。即ち酸化金属は其の活性化に高温を要し而して其の温度に於ては、それぞれの反應系に於ける平衡は常壓の下では水素添加に不適當であると云ふ事である。Rideal はアセトン—イソプロパノール—水素系に於ける 275°C までの平衡恒数の實驗値を與へてゐるが此の値から推定すると常壓の下に 250°C に於て水素中アセトンの 1% の混合物は理論上其の 1% が變化するのみである。實驗結果も同様でその温度に於て還元銅を觸媒として行ふとアセトンは殆ど其儘出て來る。又酸化亜鉛を以てすると凡て不飽和炭水化物を作る様に反應する。

370°C, 150 氣壓の下に行ふと比較的良い結果となる、即ち理論上必要より 5 倍量の水素とアセトンとの混合物を酸化亜鉛—酸化クロームの上を通過せしめて出て來たものの凝縮物は 16% の變化に相當するイソプロパノールを含むアセトンが得られる。

以上二三の實驗結果を見るに還元し難い酸化金属の多くはエチレン等の炭水化物には觸媒として殆ど働かない事を示してゐるが Lazier 及 Vaughen は又無定形酸化クロームは上述の酸化金属觸媒の表はず法則と除外例である事を發見した。

即ち Simple askenes の水素添加作用に対する觸媒としての能力は無定形酸化クロームの固有の性質であると云ふ事である。そこで今此處に數種の異つた沈澱劑を用ひて色々の鹽類から作つた觸媒の相互能力の比較等に就ての彼等の實驗結果を述べよう。

無定形酸化クロームによるエチレン系の水素添加

第二表は種々の製法に依つて作つた無定形酸化クロームを觸媒としてエチレン

(4)

(馬場日出男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に對する特性に就て

の水素添加を行つた結果で何れの場合にも觸媒の試料 20 cc. を水素の氣流中で 400°C に熱し其の温度に於て水素とエチレンの同分子量の混合物を一時間當り 7 立の割合で通過せしめた。

第 二 表

番號	觸媒 No	觸媒の組成及製法	流入瓦斯組成%		容積變化 %	變化した 生成した エチレン エタン %		
			H ₂	C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		
1	1	Residue from ignition of (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ in deep vessel	56.9	40.7	1.9	-0.7	2	1.6
2	2	Residue from ignition of (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ in thin layers	50.6	46.9	0.0	-27.3	80	65.0
3	3	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ heated in vacuum to 245°	51.0	49.0	0.0	-12.3	25	16.7
4	4	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ heated in vacuum to 500°	50.0	50.0	.0	-1.4	3	3.7
5	3	Catalyst used Run 3 heated in H ₂ (thermal effect)	50.0	5.0	.0	-1.9	4	—
6	5	Chromiumchromate (thermal effect during heating up)	49.5	50.5	.0	-1.9	4	—
7	6	Cr ₂ O ₃ (by ignition of the oxalate)	50.0	50.0	.0	-0.0	0	—
8	7	Cr ₂ O ₃ (by ignition of the nitrate)	50.0	50.0	.0	-0.0	0	—
9	8	Chromium hydroxide (exchromate reduced in HCl soln)	51.0	49.0	.0	-36.2	74	65.0
10	9	Chromium hydroxide (exchromate in H ₂ SO ₄ soln)	46.8	51.2	1.3	-41.0	80	77.1
11	9A	Duplicate of Catalyst 9	51.0	49.0	0.0	-43.2	88	62.4
12	10	Chrome gel (precipitate with NH ₄ OH from c. p. chloride)	52.5	47.5	.0	-36.0	76	54.0
13	11	Chrome gel (precipitate NH ₄ OH from c. p. nitrate)	52.0	48.0	.0	-41.3	86	68.0
14	11A	Duplicate of Catalyst 11 (reduced in H ₂ overnight at 460)	49.0	51.0	.0	-43.5	85	81.0
15	12	Chrome gel (precipitated with NaOH from chrom alum)	50.5	49.5	.0	-13.0	26	18.0
16	13	Chrome gel (precipitated with Na ₂ CO ₃ from c. p. nitrate)	50.5	49.5	.0	-15.2	31	17.0

(馬場日用男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性に就て

(5)

17	14	Chrome gel (precipitated with KOH from c. p. chloride)	51.5	48.5	.0	-14.3	30	17.1
18	9	Catalyst 9 oxidised with air at 400° and reduced	48.5	51.5	.0	-40.3	79	74.5

此の表に於て初めの五つの行は重クローム酸アンモニウムを燃焼して作ったもので之に依ればエチレンの 2—80% を變化せしめる事を知る。又燃焼の際の氣流は空氣、水素或は窒素を用ひても差程大きな影響はない様である。併し第 1 行と 2 行とに示す様に深い容器で行つた場合と薄層で作つたものとは活性度に非常な差がある、而して前者は熱しても灼熱現象を呈しないが後者は 500°C に熱すると弱く灼熱する。真空中で 200—250° に熱して作ったものは 400°C までは安定であるが之以上に熱せられると急激に灼熱して活性度の非常に悪いものとなる。(第 3 行及び 4 行)

砒酸鹽及び硝酸鹽から作ったものは活性がない(第 7 及び 8 行)第 9 及び 10 行はアルコールで還元して作ったもので三價鹽から作った水酸化物とは異つてゐる。即ち前者は白堊狀青綠色であつて乾燥したものは粉末狀であるのに後者は暗綠色で乾燥すると硝子狀ゲルとなる(第 12, 13 行)、何れも活性度は相當良いが前者は灼熱現象に感じ易く後者は少い。

第 15, 16 及び 17 行に見る様にアンモニア水以外のアルカリで沈澱したものは活性度が悪い。

兎に角全體を通じてアンモニア水を用ひて沈澱して作る方法が此の觸媒製法には最も適當で且確實である。

此の觸媒を用ひてプロピレン、オクチレンの水素添加も行つたが第 13 行の様な状態でプロピレンがプロパンになるのは約 43% である。

觸媒の X 線解析

エチレンの水素添加に使用した數種の酸化クローム觸媒に就て使用前後及び灼

(6) (馬場日出男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性に就て

熱現象を起したるもの然らざるものをそれぞれ X 線に曝射して Debye-Schere:s の廻折像を撮つて見ると燃熱法で作つた觸媒作用を呈しない觸媒番號 1, 6 及び 7 は非常に綺麗な結晶性の像を與へ、徐々に熱して作つた活性度の強い觸媒 2 は無定形物質の像を與へる。觸媒 9 は使用した後も變化はないが 11 は一時間使用後結晶性酸化クロームの少量を含んでゐる。無定形觸媒の灼熱現象は結局結晶性酸化クロームの生成であらう。

エタノールの脱水素作用及び脱水作用

エタノール蒸氣を第三表に示す様な状態で觸媒第 11 及び 11A の少量の上を通過せしめた。第二行は用ふる前に空氣中で 600° に熱したものである、此の表に示す結果は使用第一時間に於ける各々觸媒の成績である。

第 三 表

エタノールの分解

番號	觸媒	觸媒の 容積 cc	酒精の流 速 cc/hr.	温 度 °C	流出瓦斯	H ₂	瓦斯組成	% C ₂ H ₄
1	11	3	60	375	2.62	42.8	48.6	3.1
2	11(heated to 600°C)	3	62	375	1.51	57.5	35.4	—
3	11A	5	60	415	5.40	40.4	50.6	2.9
4	11A	5	60	430	6.20	42.6	48.7	4.5
5	11A(glowed)	5	55	430	3.33	66.4	23.1	1.8
6	ZnO	3	90	380	6.20	69.3	25.8	0.0

觸媒の活性度は灼熱現象に依て多少害せられるがエチレンの水素添加作用に對する様に大なる範圍には破壊されない。

テクロヘキサンの脱水素作用

無定形酸化クロームがエチレンの水素添加作用に觸媒として働くと云ふ事は又

(馬場日出男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性に就て

(7)

一方炭水化物の脱水素作用に活性があるや否やと云ふ問題を提出する。

之を試みるに當り試料としてテクロヘキサンを選んだ、何となれば要求される温度に於ける平衡の位置が之に適してゐるからである、テクロヘキサンを第四表に示す様な割合で流し觸媒第 11 の試料 3 cc の上を通過せしめた。

第 四 表

番 號	觸 媒	テ ク ロ ヘ キ サ ン の 分 解			
		C_6H_{12} 流速	温 度 $^{\circ}C$	流出瓦斯 liter/hr.	凝縮物中のベ ンゼン%
1	Glass wool	60	420-500	0.00	0.08
2	11	57	410	1.50	1.56
3	11	78	430	2.204	3.12
4	11 (glowed)	110	410	0.00	—
5	ZnO	80	410.470	.16	0.33
6	SiO ₂ gel	80	410	.00	.0
7	Al ₂ O ₃	80	410	.00	.0

灼熱現象を起したものは第四行に見る様に活性がない、テクロヘキサンは活性面のない場合は 500° まで安定であるのに此の表で見ると酸化クロームの存在に於ては 400° 附近で脱水素作用が起る、酸化亜鉛は此の反應には極僅かに活性を表はしシリカゲルや酸化アルミは全く活性が無い。

論 議

Engelder³⁾ はチタニウムの上でアルコールの反應を研究中飽和炭水化物の生成を見出し同様に Alkenes の水素添加も行つたが成功しなかつた、併し發生機の状態にあるエチレンは水素添加せれるべきである事を信じて居た。又 Bischoff⁴⁾ と Adkins は此の反應はアルコールの自發酸化及び還元と考へた。

此處に述べた Vaughen 等の實驗結果は Engelder の觀測と同様チタニウムは Alkenes の水素添加には觸媒作用を表はさない事を確めたが、發生機の状態にあ

(8) (馬場日出男) 還元し難い酸化金属觸媒の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性に就て

るものは水素添加されると云ふ彼の考へとは一致出来ないのである。何となれば酸化亜鉛の上でアセトンに水素添加を行ふ際プロピレンが得られるが、生成される瞬間は謂ゆる發生機の状態であらねばならぬ、然るにプロパンへの水素添加作用は起らないのである。

Schmidt⁵⁾ は酸化金属を以てする水素添加は酸化物の表面に還元された金属の層の存在を假定する事に依つて最も良く表はされると云ふ説を提出してゐる。併し Alkenes の水素添加作用に用ひた酸化金属の表面に還元された金属が存在すると云ふ事は高温減壓の下に露出して居つても不可能の様に見える。何となれば酸化亜鉛を最底として非常に高い生成熱を有してゐる。又 Taylor⁶⁾ は 0.0033 mm の水蒸気圧は 419° に於て此等酸化物の還元を妨げると云つてゐる。然るに Vaughen 等の用ひた瓦斯は 20°C に於て水の上に貯藏したものであつて之は還元を妨ぐるに充分な水蒸気を含む事は明かである。又或還元し難い酸化物は熱處理に依る活性化の普通の状態の下に於て不飽和酸素原子を有する有機化合物に水素添加する事は可能であるのに Alkene linkage の水素添加作用には觸媒作用を表はさないのであるが、此の事は還元金属と甚だ異なる所である。即ち還元金属は此の何れの場合にも確實に水素添加作用を行ふ事が出来るのである。觸媒水素添加作用の機構を明かにする理論は此の現象の相異を明かにしなければならぬ。

Vaughen 等は酸化クロームは Alkene bond の水素添加に就て觸媒作用を呈する事を見出したが水素添加を行ふ爲には水素と水素添加されるべき化合物との兩方の活性化が必要であると假定するならば此の酸化クロームは炭水化物を活性化する事の可能であると云ふ點に於て他の試みられた酸化金属と異なる事は明かである。即ち他の酸化金属は水素のみの活性化を必要とする Carbonyl group の水素添加に觸媒作用を呈するからである。實際應用に此の概念を用ひたのには石炭及び石油の D:stractive hydrogenation に対する觸媒の主なる成分として用ひられてゐる。而して又此の様な觸媒は他の不飽和炭水化物の水素添加にも應用出

來得るものであらうと云ふ事は考へられる。

Vaughen 等の實驗に依て見出された他の一つの重要な點は炭水化物の水素添加及び脱水素作用に對する酸化クロームの能力は無定形の狀態に於てのみ發揮出來ると云ふ事である。而して灼熱現象を導く様な處理及び結晶性酸化物の生成は常に活性度の全損失となるのである。炭水化物活性化に對する能力の高溫損失は此の灼熱現象が起るからであらうが Weiser⁷⁾ は此の灼熱現象は沈澱法に依て作った酸化物の大なる表面に急激なる減少を來すことに相當すると稱してゐる。又 Böhm と Blanc⁸⁾ は X 線の研究及び熱分析の結果として其の變化は只無定形から結晶狀態への變化のみであると云つてゐるが Vaughen 等の X 線的研究も亦此の Böhm 等の結果と一致してゐるのである。

次に無定形酸化クロームの上でシクロヘキサンの脱水素作用が起ると云ふ事は或形狀の Surface Lattice を要求する所の Balandins Theory⁹⁾ に對し非常な矛盾となるのである。酸化クロームの物理的、化學的及び觸媒的性質の關係を論究する上に水の働きを充分考へに入れなければならない。何となれば此處に研究された活性質の製法は大部分高度水化物であつて觸媒試験に用ふる際の溫度に於て除き得る程度に水を除いたのみであるからである。例へば重クローム酸アンモを徐々に熱して作った觸媒は加熱中にアンモニアの酸化に依て作られた水の一部を留めてゐると云ふ事が見出されるのである。而して又一方に於ては灼熱現象は其れ自身の表面の化學的性質を變へなければならない所の水の出來るだけ不可逆の除去に基く様である。酸化クロームの灼熱現象に依る觸媒作用の變化は未だ脱水に依て起る化學的變化であるか X 線解析に依て表はされた物理的變化であるか斷定は困難である。

文 献

- 1) J. V. Vaughen and Wilbur, Lazier, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3719 (1931)

(10)

(馬場日出男) 還元し難い酸化金属試料の水素
添加作用及び脱水素作用に対する特性に就て

- 2) Rideal. Proc. Roy. Soc. (London) A. 99, 153 (1921)
- 3) Engelder. J. Phys. Chem. 21, 679 (1917)
- 4) Bischoff and Adkins. J. Amer. Chem. Soc. 47, 817 (1925)
- 5) Schmidt. Z. Phys. Chem. 118, 193 (1925)
- 6) G. B. Taylor and Starkweather. J. Amer. Chem. Soc. 52, 2323 (1930)
- 7) "The Hydrous oxide" Mc Grand Book Co.
- 8) Böhm und Blanc. Z. Anorg. und Algem. Chem. 149, 217 (1925)
- 9) Balandins Z. Phys. Chem. B 2, 289 (1929)