

原 報

1. アセチレンとその誘導體に關する研究 (第8報)*

氣相法によるアセチレンよりアセタルデハイドの合成に關する研究 (その2)

國 近 三 吾

Studies on Acetylene and its Derivatives. (VIII) Studies on the Synthesis of Acetaldehyde from Acetylene by the Vapor Phase Method. (II)

Sango Kunichika.

It was determined that the yellow crystal cadmium chromate, the best catalyst for this subject in the previous report, had the constitution $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. By means of the chemical and X-ray analysis as well as the thermal balance measuring of this crystal and its pyrolyzed substances, it was found that the crystal lost its crystalline water below 300°C , and remained under the same state of black CdCrO_4 below 500°C , until finally decomposed to CdO , Cr_2O_3 and O_2 below 700°C .

On the other hand, dehydration curves of various carriers were obtained by means of the thermal balance which proved that the acid clay kept the zeolitic water, supposed to be suitable for this reaction, for the longest period.

From these two points of view, the distinctive characteristics of the cadmium chromate-acid clay catalyst are discussed.

前報で述べたクロム酸カドミウムの成分組成及びその熱処理による変化について研究した結果と、併せてこの触媒の特異性について考察を加えてみたい。

(1) クロム酸カドミウムの分析 前掲の方法で調製した黄色結晶については、この方法でクロム酸カドミウムを造るという文献が見当たらないので、この結晶の分析をした結果、次のように、この結晶を $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ としての計算値と分析値とがよく合致することを認めた。

	結 晶 水	Cd	Cr
実 測 値	13,35%	42,55%	19,55%
計 算 値	13,62	42,51	19,67

尙この結晶を加熱しても、アンモニアが発生しない等の事実から、この結晶はアンモニウ

ハ基をもつた複塩でないこともわかつた。又この結晶の溶解度は 20° で 0.07% であり、結晶の生成条件の相違によつて組成を異にしないことも確めた。

(2) **クロム酸カドミウムの熱処理** $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加熱処理すると、温度の上昇に伴い、初め黄色の結晶は順次に橙色→黒色→暗緑色に変化するが、この変色が組成とどんな関係にあるかをしらべた。 250° 以下では橙色で、この状態ではまだ結晶水が離脱し始めた時であり、 300° になると黒変するが、 350° に3時間加熱し黒変した物質を分析してみると、 CdCrO_4 であり、 650° 以上では CdO と Cr_2O_3 に分解して暗緑色を呈し、分解ガスの中に酸素のあることも認めた。

又熱天秤を用いてしらべた結果、Fig. 1. のように $200^{\circ} \sim 310^{\circ}$ に至る間に第一次の分解が起り、その後 520° 附近まで変化なく、 $520^{\circ} \sim 700^{\circ}$ の間に第2次の分解が見られ、その

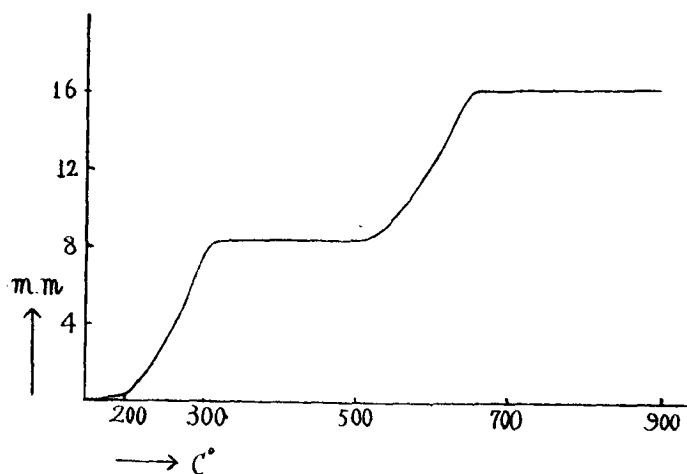


Fig. 1. Decomposition Curve of $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

後 900° までは殆ど変化しないことがわかる。この第1次の分解は結晶水の離脱であり、第2次のは CdO 、 Cr_2O_3 及び O_2 への分解である。

又X線によつてしらべてみるに、熱処理しない黄色結晶の $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と、これを 350° 、 700° にそれぞれ3時間熱処理した試料の廻折写真をみると、原料はデバイシエラー環が明瞭に見られ、明らかに鮮明な結晶構造をもっているものであるのに、 350° に熱処理したものはこの環が不鮮明で非晶質型のものであり、 700° に熱処理したものは、原試料よりも更に結晶構造の微細になつたものであることがわかつた。

これらの結果を総合してみると、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は 300° までに結晶水を失い、 500° までは CdCrO_4 として存在し、 600° になるとかなり分解を始め、 700° では殆ど分解して CdO 、 Cr_2O_3 になるものと結論される。

(3) 各種擔體の脱水曲線 このクロム酸カドミウムによるアセタルデハイドの合成で、擔體の種類によつて、その收量に多寡がある一因は、恐らく擔體が水を吸着する性能の良否に基くものと考え、酸性白土、活性炭、シカゲル及びアルミナの代表的擔體の一定條件で乾燥させたものをそれぞれ一定量づつ採つて、熱天秤によつて、400°までの間に於ける水の脱離の模様をしらべてみると、各擔體とも大抵 190° までに付着水を放出し、温度の上昇に伴い、それ以後は徐々に吸着水が脱離されるようであるが、190°以上の加熱によつて失なわれる水の量の多寡を曲線の傾斜度の程度によつて比較してみると、酸性白土の傾斜度が最大で、順次に活性炭、シリカゲル、アルミナと照ぐ、これに従つて失なわれる水の分量も酸性白土が最多量であつた。この事實は酸性白土は一旦吸着した水を高温になつてもよく保持し続け、温度の上昇に従い、徐々に水を脱離するということを示すもので、所謂 zeolitic water を最もよく保有するものと解せられる。

(4) この触媒の特異性 この点について考えてみる参考に資するため、次に示す各種の触媒を使つて、一定條件下でこの合成実験を行つてみた。

- (a) 10% $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —酸性白土系触媒を反應に使う 前に 400° に 5 時間熱処理したものの。
- (b) $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を擔體なしでそのままのもの。
- (c) CdO } $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解生成物であるところのこの 2 種の酸化物を擔體なし
- (d) Cr_2O_3 } でそのままのもの。
- e) 10% CdO —酸性白土系触媒
- f) 10% Cr_2O_3 —酸性白土系触媒
- g) 10% $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —酸性白土系触媒 (これは比較してみるのに便利のために掲げた)

Table 1. Comparison in Activity of Various Catalysts.

Reaction Temperature ; 300°C,
Reaction Duration ; 5hrs.

Catalyst	induced C_2H_2 (l)	consumed C_2H_2		H_2O (cc)	CH_3CHO	
		(l)	(%)		(g)	(%)
(a)	41.8	3.2	8	50	4.6	81
(b)	50.6	2.1	4	60	3.0	80
(c)	46.8	1.2	3	50	1.8	84
(d)	48.8	0.4	1	55	0.5	74
(e)	74.5	7.0	9	80	10.8	85
(f)	83.7	1.0	1	90	1.1	60
(g)	102.7	31.3	30	100	48.0	88

触媒量 (a)~(d) 及び (g) はそれぞれ 50cc ずつ

(e)~(f) はそれぞれ 150cc ずつ

反応温度 300°C, 反応時間 5 時間

(a) の触媒は熱処理しない触媒 (g) と比較して、反応率は 1/3 以下であり、(b), (c) のようにカドミウム塩でも擔体がなくては、反応率は著しく低劣である。(d) の Cr_2O_3 だけでは殆ど接觸能がなく、これは擔体を用いた時 (f) でも効果がない。

そこで、アセレンと水が反応して、アセタルデハイドが生成するためには、先づカドミウム塩によるアセチレンの活性化が行なわれ、特に $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の活性度が最も著しい温度範囲が 300° 前後であり、この温度は恰かも $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水が離脱する温度と一致していることから考えると、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が脱水された直後のものは、結晶格子間に隙間があり多孔性のものであるために、ここにアセチレンが吸着活性化されるものと思われる。一旦加熱処理した CdCrO_4 触媒の性能が劣るのは、 CdCrO_4 の結晶構造が加熱時間の永びくとともに、或一定の調整された形態のものとなり、活性中心となり得るような触媒表面の構造が失なわれて、アセチレンの吸着活性化が減退したものと解せられる。

一方水は高温でもよく徐々に吸着水を失う酸性白土の zeolitic water 型の水によつて、この反応が進行するとともに、 $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は高温の水蒸氣があれば、よくそのままの状態 で存在し、結晶水が出たり入ったりし得る実験事実から考えて、この触媒の活性もよく永続し得るものと考えられる。然し実際には漸次活性が低減するのは、実験中水蒸氣のない状態で加熱することもあり、又局部的には $\text{CdCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CdCrO}_4$ への分解が起り、更に CdO に分解し、これが反応管中で分解ガス CO , H_2 等で Cd に還元されることもあるし、又アセチレンが分解して炭素が触媒表面を覆い、更に又二次的生成物が表面に付着すること等のために、活性が低下するものと考えられる。そこで水蒸氣と空氣を通す復活操作を行えば、触媒の表面は清浄され、 Cd は CdO に酸化され、この CdO もかなりの接觸能をもつてゐるから、大体復活の目的が達せられるのである。然し一旦分解して出来た CdO は CdCrO_4 に戻らないから、この復活は触媒の根本的復活手段とはならないので、再三繰返して復活を行う必要があるわけである。

始終御懇篤な御指導を賜つた野津教授と X 線写真を撮つて下さつた平田教授に深甚の謝意を表します、この研究には文部省科学研究費の援助を受けた。

(1949年11月8日受理)