

紹 介

水 素 添 加 銅 觸 媒 に 就 て

杉 林 和 夫*

- | | |
|---|--|
| [I] 緒 言
[II] 純銅觸媒の調製
[III] 水素化試験
[IV] 還元温度及時間と活性 | [V] 活性と物理的構造
[VI] 銅觸媒の活性化
[VII] 銅觸媒の被毒
[VIII] 銅混合觸媒 |
|---|--|

[I] 緒 言

純粋なる銅が水素添加能を有するや否やに就て、19世紀の初期 Sabatier 及 Senderens¹⁾ が純銅はベンゼンの水素化に觸媒作用を有しないことを報じてより、20年後、Pease 及 Purdum²⁾ は純銅觸媒により常圧下でベンゼンの水素化が可能であることを報告してゐる。

水素添加銅觸媒の特性として、不純物(特にニッケル等)に對して極めて鋭敏に影響されるが故にその純度が厳密に檢せられねばならない。近年 Ipatieff³⁻⁶⁾ 一派は多くの試に依り分光及電解分析上純粋に近き銅觸媒を調製し、その水素添加能をベンゼンに就きて試験し、又銅表面の物理的構造、助觸媒及混合觸媒等に就き系統的な實驗を行ひ可成り精密なデータを報告してゐる。最近の第四報までを簡単に紹介する。

[II] 純銅觸媒の調製

カルバウム製酸化銅又は炭酸銅の還元によつて得られた銅觸媒は不純物0.2%(主としてニッケル)以上を含み純粋とは云へない。225°C、接觸時間90秒、常圧でベンゼンを30~50%水素化する。

更に純度の高い銅觸媒を得るために次の方法を用ひた。

製法 A:—

炭酸アムモニウム又はアムモニヤ水を用ひて硝酸銅より、夫々鹽基性炭酸銅又は水酸化銅を沈澱し、乾燥、分解、還元を行ふ。分光分析に依れば不純物として Ni, Co, Fe, Pb, Sn 等合計 0.005% 以下, Al, Ca, Mg 等合計 0.01% 以下其他酸素 0.2% を含み、從來の他の沈澱法のものよりは純粋である。

製法 B:—

硫酸銅溶液を Ipatieff ボンベ中にて水素瓦斯加壓下 (50 Kg/cm²) で還元する。之は分光學的には純銅と考へられるが電解法に依る純度は 100±0.05% で從來のものよりは最も純粋である。

[III] 水 素 化 試 験

(1) 常壓の場合。

* 京都帝國大學理學部化學教室

第一表は各觸媒に就きベンゼンの水素化を行はしめたものである。

第一表 純銅觸媒に依る「ベンゼン」の水素化

觸媒番號	沈 澱 劑	還 元 の 條 件		ベンゼンの水素化量 (重量%)			
		時 間	温 度	%	接觸時間	%	接觸時間
1	NH ₄ OH	20	200	0	150	1	290
2	NH ₄ OH	20	225	0	110	0	260
3	NH ₄ OH	20	225	0	130	0	240
4	KOH	20	225	0	160	1	440
5	(NH ₄) ₂ CO ₃	20	100	0	80	2	320
6	(NH ₄) ₂ CO ₃	20	150	0	110	2	290
7	(HN ₄) ₂ CO ₃	20	200	0	110	0	240
8	(NH ₄) ₂ CO ₃	20	225	0	130	1	340
9	H ₂ (加壓)			0	130	0	290
10	H ₂ (加壓)			0	150	0	310

水素化の條件: 225°C. H₂/C₆H₆=7. 常壓.

製法 A によるものは接觸時間 240~440 秒にて水素化量は平均 1%, 製法 B では水素化は行はれない。

(2) 加壓(100Kg/cm²)の場合

製法 A によるものは 350°C 接觸時間 12 時間にて 70~97% 水素化が可能である。製法 B では同一條件にて水素化は全く行はれない。

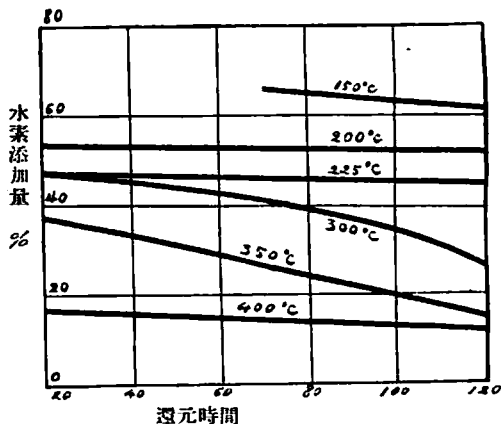
即ちベンゼンの水素化に於て沈澱法に依るものは加壓下では容易に水素化を行ふも、常壓では殆んど行はれず、銅イオンの還元により得られたる純度高きものは常壓、加壓いづれの場合も水素化を行はない。

〔IV〕 還元の温度及時間と活性

第一圖は還元の温度及時間が銅觸媒の水素化能に及ぼす影響について示してゐる。

明かに還元温度が低き程活性は大で、200~250°C では還元時間に依つて水素化能に殆んど變化なく、300~350°C では時間と共に活性次第に減じ 400°C では活性の低下著しい。

還元温度 400°C と 225°C とで活性に著しい差を生ずるが、活性が破壊される實際の表面温度に就いて、從來、還元時の發熱が高温度 (400°C) にある觸媒表面に加算的に作用して見掛けの温度よりは著しく高温にあると考へられたが、^{7, 8, 9)} 第二表の示すところに依れば還元温度 225°C 及 400°C いづれの場合もその發熱は銅表面を熔融破壊せしむるに充分な價を示して居り、その活



第一圖 還元ノ時間及温度ガ銅觸媒ニ及ボス影響

性に大なる差を生ずることは考へられない。又 Pease 及 Tayler¹⁰⁾ に依れば酸化銅の還元は自觸作用に依つて進行し Cu-CuO の接觸界面に限られてゐると言ふ。是等の諸點より還元時の發熱は、表面溫度に大なる影響を及ぼすことなく、活性の破壊は表面の實溫 400°C (又はそれ以下) で起る一次的な變化に依るものと考へられる。

第二表 225°C 及 400°C に於ける CuO 還元の發熱量

反 應	カロリー/瓦分子 (225°C)	カロリー/瓦分子 (400°C)
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	+ 23.1	+ 23.4
$\text{Cu}_{225^\circ\text{C}} \rightarrow \text{Cu}_{1083^\circ\text{C}}$	- 5.78	
$\text{Cu}_{400^\circ\text{C}} \rightarrow \text{Cu}_{1083^\circ\text{C}}$		- 4.61

〔V〕 活性と物理的構造

(1) 顯微鏡的研究

カールバウム製粒狀酸化銅を肉眼にて暗色の部分と輝色ある部分とに分ちその活性を比較すれば全く同一である。しかるに顯微鏡下で表面の多孔性のものと緻密なものに二分し水素化試験を行へば、活性の比は 60:8 である。分離を注意深く行へば活性を有しない部分のみを集め得た。粒狀酸化銅を 225°C で還元して得られたる銅は緋色の緻密なる部分と赤褐色の多孔性部分との略々等量混合物であつて、その活性の比は 16:58 であると言ふ。

顯微鏡試験によれば銅觸媒の表面は一般に不活性型三種と活性型一種とに明かに區別される。(第二圖参照)

不活性型表面。

(a) 平滑緻密、各結晶面が現れてゐない。

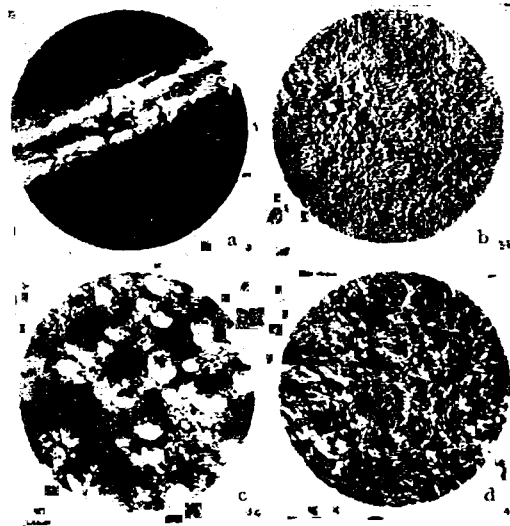
還元溫度高きため結晶表面が熔融破壊されたものである。(第二圖 a)

(b) 平滑な圓き粒狀構造で結晶面は見られない。(a) に較べて熔融の程度が低い。(第二圖 b)

(c) (a) 及 (b) とは全く構造を異にし長さ 0.05—0.5mm の良く成長したる結晶より成る。水素瓦斯加壓下で銅イオンの還元により得られたものである。(第二圖 c)

活性型表面。

黃色微結晶より成り各結晶間に多數の割目を有する海綿狀構造である。(第二圖 d)



第二圖

(2) エマナチオン法 (emanation method)

エマナチオン放射能と活性との關係。

銅觸媒の内部表面と活性との關係を見るためにエマナチオン法を應用した。ラヂウム、トリウム等の放射性物質を豫め試料中に加へ置きエマナチオンが各粒子を通して逸出する速度を測定して固體表面を算定する。試料は(1)純銅及(2) $\text{Cu} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の二種とし、ラヂウム、トリ

ウム混合物の既知量を加へてエマナチオン放射能(単位時間に表面より放射するエマナチオンとラヂウム自體より放射するエマナチオンとの比)をもとめたるものは第三表である。

第三表 銅觸媒のエマナチオン放射能

純 銅			Cu+3.5% Cr ₂ O ₃		
温 度 °C	電氣計による 1分間の 電氣流量	相 對 エマナチオン 放 射 能	温 度 °C	電氣計による 1分間の 電氣流量	相 對 エマナチオン 放 射 能
27.	0.32	1.0	27.	12.4	38.8
200.	1.72	5.4	200.	13.3	41.6

電氣流量は Cu 1g. に對する 4 時間平均、放射性物質は Cu 1g. につきラヂウム 10⁻⁶g. 添加す。

觸媒上水素瓦斯を通じつゝ測定せり。

一方、同一試料に就きて、ベンゼンの水素化に於ける活性を測定し比較を行へば、エマナチオン放射能の測定に依る觸媒表面の増加は活性の増加に並行すると云ふ。

エマナチオン放射能と温度との關係。

トリウムを加へたる銅觸媒を試料とし、最初加熱し、冷却後、再加熱して、その都度エマナチオン放射能を測定すれば第四表に示す如くなる。

第四表 銅觸媒の加熱とエマナチオン放射能との關係

最 初 の 加 熱			再 加 熱		
温 度 °C	電氣計による 1分間の 電氣流量	相 對 エマナチオン 放 射 能	温 度 °C	電氣計による 1分間の 電氣流量	相 對 エマナチオン 放 射 能
25	0.13	1.0	25	0.02	0.15
225	0.54	4.2	400	0.19	1.5
325	0.70	5.4	600	0.73	5.6
400	0.84	6.5			
700	0.68	5.2			

400°C の場合、再加熱に依つて表面は四分の一に減少してゐる、之は水素化試験に依る活性の減少と明かに並行であると云ふ。併し銅觸媒が速かに活性を失ふ温度は 350°~400°C であるが、エマナチオン放射能測定で表面の減少が始まる温度は 700°C 以上で一致しないこと、又は最初に純銅は水素化に活性を有しないこと等の點より此の方法に依つて活性を直接比較することは出来ない。

[VI] 銅觸媒の活性化

銅觸媒の活性化に最も有效なる助觸媒となるものはニツケル、コバルト及クロームである。

(1) ニツケル及コバルト

炭酸銅溶液に硝酸ニツケル溶液を加へて蒸發乾涸し分解還元を行ひて調製する。Ni, Co は單獨でも大なる活性を有する事は勿論であるが、之等の金屬の助觸媒作用を検するため添加量は極微量即ち 1% 以下とする。活性の變化は第五表に示す如くである。

第五表 純銅觸媒に於ける Ni 及 Co(1%以下)の影響。反應條件: 225°C 接觸時間 5—12 秒, $H_2/C_6H_6=7$, 常壓。

Ni (重量%)	ベンゼンの 水素添加量 (重量%)	Co(%)	ベンゼンの 水素添加量 (重量%)
<0.001	0	<0.001	0
0.002	0		
0.005	0.5		
0.01	1.5	0.01	1
0.02	2.5	0.02	1
0.05	5.6	0.05	2
0.1	10	0.1	3.5
0.2	19	0.2	5
0.5	42	0.5	6.5
1.0	79	1.0	14

(2) クローム (Cr_2O_3)^{15, 16)}

硝酸鹽溶液より炭酸アムモニウムを加へ鹽基性炭酸銅と水酸化クロームを同時に沈澱せしめ蒸發乾涸し分解還元を行ひて調製する。

ベンゼン及イソペンテンの水素化¹⁸⁾につき Cr_2O_3 の活性化作用を検するに第六表の如くである。

ベンゼンの水素化では 5% Cr_2O_3 が活性最大、イソペンテンでは 2.5% Cr_2O_3 の組成が良好である。

銅・酸化クローム觸媒 (Cr_2O_3 0.1% 添加) で 10 秒間に約 50% を水素添加するには、75°C の温度で充分であるが Cr_2O_3 を加へざる場合には 225°C が必要である。即ち銅原子 2500 個に對して Cr_2O_3 1 個の割合で存在すれば水素化の温度を約 150°C 低下せしめる。

又、銅・酸化クローム觸媒に助剤として更に Ni を極微量加へたるものは銅單獨に Ni を加へたるものより活性が著しく増加することは第七表に示す如くである。

助觸媒としては明かに Ni は Co に優つてゐる。併し Ni 及 Co の單獨の水素化能には優劣のないことは Juliard¹¹⁾ の認むるところである。

又 Ni の濃度と共に活性が増加してゐることより銅ニツケル觸媒の水素化作用は Ni 自體によるもので銅は單なる不活性な擔持體に過ぎないとも考へられるが、水素化に不活性なアルミナを擔持體とせる場合と比較すれば、1% Ni を加へたる銅と同一の活性を得るためにはアルミナでは 10% Ni を必要とし、それ以下では全く水素化は起らない。従つて銅は單なる不活性支持劑ではなく、Ni は銅表面で特殊な結合状態にあると考へられる。

第六表 純銅に於ける Cr_2O_3 添加の影響

反應條件 { ベンゼンの水素化: 225°C 接觸時間 90 秒,
 $H_2/C_6H_6=7$, 常壓,
イソペンテンの水素化: 75°C 接觸時間 10 秒,
 $H_2/C_5H_{10}=3$, 常壓.

Cr_2O_3 (重量%)	色	ベンゼンの 水素添加量 (重量%)	イソペンテンの 水素添加量 (重量%)
0.	S	0.	0.
0.05	S-B	×	46.
0.1	S-B	3	51.
0.5	B	13	×
1.0	B	13	79.
2.5	B	×	96.
5.0	Bl-B	16.	×
10	Bl-B	14.	×
25	Bl-B	8.	85.
50	Bl-B	4.	66.
75	Bl.	2.	40.
100	G.	0.	0.

S: 緋色, B: 褐色, Bl: 黒, G: 緑色.

[VII] 銅觸媒の被毒

(1) 鉛, カドミウム及蒼鉛による被毒, (常壓の場合)

99.8% Cu—0.2% Ni 觸媒を用ひて、毒量 1% 以下につき常壓水素化の結果は第八表の如くで

ある。

第七表 銅・酸化クロム觸媒に於ける Ni の影響

反應條件: 225°C, $H_2/C_6H_6=7$, 常壓.

Cr_2O_3 (重量%)	Ni (%)	接觸時間	ベンゼンの 水素添加量 (重量%)
(0 0	0.001 0.005	90 90	0 4
(5 5	0.001 0.005	90 90	16 24
(0 5 5	0.2 0.001 0.2	12 12 12	19 2 62

第八表 常壓水素化に於ける銅觸媒の被毒.

反應條件: 第5表に同じ.

毒(重量%)	ベンゼンの水素添加量(重量%)		
	Bi	Cd	Pb
0.0	19	19	19
0.00001	16	20	28
0.0001	15	20	27
0.001	11	18	24
0.01	10	13	16
0.1	3	3	2
0.2	0	0	0
1.0	0	0	0

毒作用の程度はいづれも略々同様であるが鉛は特殊な作用を有し、0.01%以上では毒作用をなすが、以下では却つて助觸媒として活性を増す、蒼鉛、カドミウムにはこの性質がない。

(2) 水銀、鉛、錫、カドミウム及蒼鉛による被毒。(加壓の場合)

Ipatieff 廻轉ポンベにより壓力 100 氣壓, 350°C, 12 時間, ベンゼンの水素化を行へば、第九表の如くである。

第九表 加壓水素化に於ける銅觸媒の被毒.

反應條件: 350°C, 100 氣壓, 接觸時間 12 時間.

毒(重量%)	ベンゼンの水素添加量 (重量%)				
	Bi	Cd	Pb	Hg	Sn
0.00	33	33	33	33	33
0.005	21	6	5	15	15
0.05	6	1	1	11	3
0.5	2	0	0	3	0
1.0	0	0	0	0	0

第十表 $NaCl$ 及 Na_2SO_4 による銅觸媒

の被毒. 反應條件: 第8表に同じ

毒(重量%)	ベンゼンの水素添加量 (重量%)	
	$NaCl$	Na_2SO_4
0	19	19
0.025	7	19
0.05	5	18
0.1	3	17
0.2	0	1
0.24	0	0

毒の添加量 0.5% で殆んど活性は失はれる。水銀による活性の減退が比較的少いのは、分解、還元の際蒸發によつて失はれたためと思はれる。

(3) $NaCl$ 及 Na_2SO_4 による被毒.

Ni 活性化—Cu 觸媒による $NaCl$, Na_2SO_4 の毒作用は第十表の如くである。

約 0.2% の添加にて活性は失はれる。毒作用は $NaCl$ が甚しく、又 Juliard⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ によればアルカリ金属は水素化を促進する性質を有すると言ふこと等より、毒作用は酸根に原因するものであらう。

(4) 毒作用の比較.

第十一表に示す如くである。

銅觸媒の被毒は鉛、蒼鉛が最も甚しく、 Na_2SO_4 が最も少い。前者は後者の約 20 倍の毒作用を呈する。

第十一表 各金屬及金屬鹽の毒作用比較

反應條件: 第10表に同じ.

毒	50% 脱活		100% 脱活	
	重量%	モル%	重量%	モル%
Pb.	0.02	0.006	0.09	0.03
Bi.	0.02	0.006	0.16	0.05
Cd.	0.03	0.02	0.2	0.12
NaCl	0.03	0.02	0.15	0.16
Na ₂ SO ₄	0.24	0.11	0.38	0.17

[VIII] 銅混合觸媒

銅と種々なる金屬酸化物とより成る混合觸媒 14 種に就き水素化能を検した. 各金屬酸化物は單獨では水素化に對して不活性である. 反應條件は 225°C, 接觸時間, 180 秒, 常壓でベンゼンの水素化を行へば第十二表に示す如くである.

第十二表より水素化量(活性度)と活性劑の量(組成)との關係を求めれば, 活性化の型式を三種に分類することが出来た. (第三圖参照)

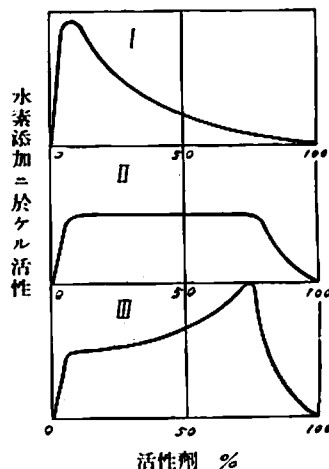
第十二表 銅混合觸媒に依るベンゼンの水素添加

活性劑の種類	活性劑の量 (重量%)										
	0	0.1	0.5	1	5	10	25	50	75	90	100
CeO ₂	0	10	35	30	51	46	36	16	9	3	0
Al ₂ O ₃	0	14	36	37	38	34	24	15	9	3	0
ThO ₂	0	13	28	30	38	35	22	9	7	2	0
Cr ₂ O ₃	0	6	26	26	32	28	16	8	4	2	0
UO ₃	0	3	10	12	27	27	30				
MnO	0	5	15	15	19	24	25	23	25	1	0
ZnO	0	2	6	9	17	20	18	29	46	2	0
Fe ₂ O ₃	0	1	2	7	9	11	10	19	47	1	0
SiO ₂	0	3	12	14	12	10	9	6	1	1	0
Kieselguhr.	0	3	11	12	15	13	10	3	1	0	0
BeO	0		8	8		8					
BaCO ₃	0		7	8		7					
SrCO ₃	0		3	2		0					
ZrO ₂	0		2	3		1					

第三圖(I)は活性劑の添加約5%までは活性は急増し極大となりそれより徐々に減少する. 例, CeO₂, Al₂O₃, ThO₂, Cr₂O₃ 等である. (II)は活性劑2—5%までは増加し, 80%までこの活性を持続する. 例, MnO, UO₃, 等である. (III)は2—5%までは活性は急増し, その後更に徐々に増加して, 75%に於て極大となり, 以下急減する. 例, ZnO, Fe₂O₃ 等である.

Medsforth¹⁹⁾は種々なる助觸媒を加へたる Ni 觸媒に就て CO 又は CO₂ の還元反應に於ける活性度の變化を検し, 各助觸媒のアルコールに於ける脱水能と比較を行ひ, 該反應は $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CHOH} \rightarrow \text{:CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ に示す如く進行して, 中間にメチルアルコール複合體を

生成し、更に脱水及水素化反応が行はれるが、脱水反応は水素化反応より速度著しく小であるため CO の還元は速かに進行しない。しかるに脱水觸媒と共に存在する時には脱水反応は促進され該反応は速かに行はれると假定し、水素化に於ける脱水觸媒の助觸媒作用の説明を試みた。本研究によれば Al_2O_3 , ThO_2 の如き脱水觸媒は有効な助觸媒であるが、ベンゼンの水素化ではメチルアルコール複合體の生成も、脱水さるべき水も全く考へられない。又、 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 及 ZnO の如き特に脱水觸媒に非ざるものも有効なる助觸媒作用を示してゐる。Juliard 及 Herbo⁽¹¹⁾⁽¹²⁾等もベンゼンの水素化反応に於て、Ni 及 Co が脱水及脱水素いづれの觸媒によつても活性化されることを報告してゐる。是等の諸點より Medsforth の助觸媒作用の説明は炭素の酸化物又は他の二三の酸化物の水素化の場合に限られ一般には適用されないであらうと考へられる。



第三圖 銅混合觸媒ノ活性

× × × ×

従来水素添加銅觸媒に關する研究は數多いが、その純度に立脚して活性を系統的に研究したるものは少い。本研究は理論的考察に觸れること少く、主として實驗的データの輯録であるが、實驗が極めて嚴密に行はれてゐる點より可成り信頼すべきものであつて、何等かの参考に資すべき點もあらうかと思はれる。

文 獻

- | | |
|---|--|
| 1) Sabatier & Seudlerens, <i>Ann. chim. phys.</i> , 4 , 368 (1905). | 10) Pease & Tayler, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 43 , 2179 (1921). |
| 2) Pease & Purdum, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 47 , 1435 (1925). | 11) Juliard & Herbo, <i>Bull. soc. chim. Belg.</i> , 47 , 717 (1938). |
| 3) Ipatieff, Corson & Kurbator, <i>J. Phys. Chem.</i> , 43 , 589 (1939). | 12) Moore, Richter & Van Arsdell, <i>J. Ind. Eng. Chem.</i> , 9 , 451 (1917). |
| 4) Ipatieff, Corson & Kurbator, <i>J. Phys. Chem.</i> , 44 , 670 (1940). | 13) Juliard, <i>Bull. soc. chim. Belg.</i> , 46 , 549 (1937). |
| 5) Corson & Ipatieff, <i>J. Phys. Chem.</i> , 45 , 431 (1941). | 14) Medsforth, <i>J. Chem. Soc.</i> , 123 , 1452 (1923). |
| 6) Ipatieff & Corson, <i>J. Phys. Chem.</i> , 45 , 440 (1941). | 15) Adkins & Connor, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 53 , 1091 (1931). |
| 7) Ipatieff, <i>Ber.</i> , 62 , 386 (1929). | 16) Calingaert & Edgar, <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 26 , 878 (1934). |
| 8) Constable, <i>Proc. Roy. Soc.</i> , 113 , 254 (1926). | 18) Kistiakowsky, Romeyn, Ruhoff, Smith & Vaughan, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 57 , 65 (1935). |
| 9) Adam, N.K., <i>The Physics & Chemistry of Surfaces</i> , P. 286. | |