UDC 542.97 : 546.48.185-35

276. 石黒武雄, 大塚昭信: 燐酸カドミウム触媒: その物理化学的性質と活性度について

Takeo Ishiguro and Akinobu Otsuka: Cadmium Phosphate Catalyst: Physicochemical Properties and Catalytic Activity.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto*)

Density and surface area of cadmium phosphate catalyst, prepared from cadmium nitrate and sodium orthophosphate, were measured. The hydrogen adsorption by this cadmium phosphate becomes active from about 150°. Its activated adsorption began with comparatively rapid, initial adsorption followed by gradual adsorption. It was found that, in decomposition of isopropyl alcohol, dehydrogenation is chiefly effected and dehydration occurs in a slight degree at above 350°. Compared to cadmium oxide, the direction of decomposition is the same but the temperature at which activity appears is lower and the degree of activity is greater. Relationship between partial pressure and initial reaction velocity of isopropyl alcohol was examined using 4.5 g. of this catalyst, at a reaction temperature of 250°, contact time 100~300 min./mole, and benzene as the diluent, and it was found that the initial reaction velocity, at above partial pressure of 0.6, became approximately constant and namely the order of the reaction is nearly zero. Piperidine is dehydrogenated to pyridine by passage over this catalyst at 400°, 425°, or 450°, and the yield of pyridine was 32% of the piperidine used, at 450°.

(Received May 13, 1958)

石黒, 久保田, 森田等¹⁾は先にアセチレン, メタノール, アンモニア或いはアリルアルコール, アセトン, アンモニアから接触気相反応によりピリジン塩基類を合成する際に燐酸カドミウム-活性白土触媒がこの脱水, 脱水素縮合反応において活性及び選択性共に最も大であることを報告した。今回著者らは従来あまり知られていなかった燐酸カドミウムの触媒作用を更に検討する目的でその物理化学的性質の二三, 即ち比重, 表面積, 水素吸着能等につき測定を行つた後, この触媒を用い上記ピリジン塩基類合成反応と関連して簡単な基礎的反應, 即ちイソプロパノールの分解反応及びピペリジンの脱水素反応を行い, 特にイソプロパノールの分解反応においては前報²⁾の酸化カドミウムの場合と活性度を比較した後, 併せてこの反応の速度論的研究をも若干行つた。

試料 硝酸カドミウム 0.7 M 水溶液にかきまぜながら正燐酸ナトリウム 0.2 M 水溶液を滴下し pH 6.3 にいたらしめ一時間かきまぜた後沈澱を浮取り, 蒸留水で洗浄後 110° で乾燥する。次にこれを電気炉中 450° で空気を通じながら加熱して得た燐酸カドミウムを 150 メッシュの篩を通す。なお反応に使用する触媒は沈澱を浮取洗浄後湿つた状態で 3×3 mm の筒状に成型し 110° で乾燥し, 反応に先立ち 450° で 2 時間焙焼した。

実験方法 1. 密度及び表面積: 前報²⁾と同様の方法で嵩密度を求め, また比重びんを使用して水置換法により密度を求めた。表面積は CO₂ ガスの -78° に於ける吸着等温線から BET 法によりこれを求めた。

2. 水素の吸着: 試料を 450° に 3 時間真空加熱処理した後, 恒圧法により 1 気圧の水素を温度 100°~350° で吸着せしめ, 容積の減少から吸着量を求めた。

3. iso-PrOH の接触分解反応: 酸化カドミウム使用の前報²⁾と同様に行つた。

4. ピペリジンの脱水素反応: iso-PrOH の接触分解反応に使用したと同様の装置を用い反応を行つた。原料ピペリジンは市販のものを脱水蒸留し bp 105~107° の留分を用いたが, 後に述べる Fritz³⁾の方法にしたがつてアセトニトリルを溶媒とし HClO₄ のジオキサン溶液を用いて微分電位差滴定を行つた結果, かなりの量の弱塩基性アミン(ピリジン)の混在を認めピペリジン含量 89.3%, ピリジン含量 8.8%であつた。液状生成物は捕集後そのまま蒸留し bp 100~128° の留分をとり, これの一定量をアセトニトリルに溶解し 0.5 N HClO₄ のジオキサン溶液で滴定するとその滴定曲線には二段の鋭い飛躍があらわれる。最初の飛躍までの量はピペリジンの量であり, 最初の飛躍から第 2 の飛躍までの量は混在する弱塩基性アミンの量となる。この弱塩基性アミンは沸点及び picrate 融点測定の結果ピリジンであることを確認し, bp 100~128° 留分中のピペリジン及びピリジンの量を求めた。

* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) 石黒, 久保田, 他: 本誌 72, 711, 903(1952); 石黒, 森田: Ibid. 75, 1496(1955).

2) 石黒, 大塚: 本誌 78, 454(1958).

3) J.S. Fritz: Anal. Chem. 25, 407(1953).

実験結果と考察 1. 密度及び表面積：今回の燐酸カドミウムの測定結果と前報の酸化カドミウムのそれとを比較して次表に示す。嵩密度はあまり差がないが水置換による密度は減少し、表面積はかなり増大する。

	嵩 密 度 (g/cc)	水置換による密度 (g/cc)	表 面 積 (m ² /g)
燐酸カドミウム	0.58	3.75	17.1
酸化カドミウム (CdO-I)	0.74	7.52	7.1

2. 水素の吸着：毎回新しい試料 3.00 g を用い、水素圧 1 気圧で 100°, 150°, 200°, 250°, 300°, 350° において吸着を行つた。測定された吸着速度曲線を Fig. 1 に示す。吸着は初期において比較的速かに起るが後に緩慢となりこの段階が長く続き 20 時間後においても平衡に達しなかつた。これは初期には水素の解離吸着が速度を支配するが後期においては広義の拡散現象が速度を律するためであると思われる。今 120 分後における吸着量をもつて吸着等圧線をかくと Fig. 2 の如くなる。この図から判るように燐酸カドミウム表面における水素の活性化吸着は 150° 付近から急激に活発化する。Taylor 等⁴⁾ は ZnO, Al₂O₃ 触媒についてアルコール類の分解反応

Fig. 1. Velocity of Adsorption of H₂ on Cadmium Phosphate (at 1 atm.)

Fig. 2. Adsorption Isobar of H₂ on Cadmium Phosphate (at 1 atm.)

を研究した結果、H₂ を強く吸着する ZnO は主として脱水素反応を行い、水を強く吸着する Al₂O₃ は脱水反応を主として行うことを述べている。このことはエネルギーの償却作用によつても説明される⁵⁾。即ち反応の生成物である H₂, H₂O が触媒に吸着された場合その吸着熱により全反応の活性化エネルギーが一部償却され、結局活性化エネルギーの低下をみることになる。著者等の取り扱つた燐酸カドミウムは 150° 付近という比較的低温からかなり強い水素の活性化吸着が起ることから考えて、アルコールの脱水素反応も活発であろうことが期待された。

3. イソプロパノールの接触分解反応：まず触媒 1 g を用い流速 0.06 g/min でイソプロパノールを滴下し、各温度における実験を行い、この各反応における総発生ガス量、ガス分析値より求めた発生水素量、発生プロピレン量と反応温度との関係性を求めこれを Fig. 3 に示した。但し縦軸の値は反応開始後 20 分から 120 分までの各発生ガスの mol 数を同時間内の供給アルコールの mol 数で割つた値即ちガス発生率で示してある。なおこの条件下で反応は初期部分を除き殆んど定常的に進行し滴下時間とガス発生量は直線的関係を示した。Fig. 3 より判るごとく反応は脱水素反応が圧倒的であり、脱水反応は 350° 以上において一部行われるに過ぎない。このことは前述の燐酸カドミウムの水素吸着の結果と一致する。またこれを前報²⁾ CdO 触媒の結果と比較すると、分解の方向は主として脱水素で等しいが、脱水素能はかなり低温から発現し、かつその活性度は大である。Fig. 3 の破線

Fig. 3. Relationship between Temperature and Conversion Rate

4) H. S. Taylor, D. V. Sickman : J. Am. Chem. Soc. **54**, 602(1932); H. S. Taylor, C. O. Strother : Ibid. **56**, 586(1934); H. S. Taylor, A. J. Gould : Ibid. **56**, 1685(1934).

5) 堀場信吉 : “触媒作用の理論” 429(1938).

は同様の条件で CdO (I) 触媒を用いた場合の総ガス発生率及び水素発生率を示す. なお CdO 触媒の場合温度上昇と共に発生水素は幾分触媒の還元で費されるが触媒量が少ないためその量は無視して計算した.

次にこの反応を少しく速度論的に取り扱うため触媒量 4.5 g, 反応温度 250° で接触時間と反応率との関係求めた. ここに接触時間は通常反応速度を取り扱う場合の反応時間に相当するもので同一触媒で触媒量は常に一定として実験を行つたので滴下速度の逆数 (min/mol) をとつた. 反応率の決定はやや不安定な初期部分を除き滴下開始後 20 分から 50 分までの総発生ガスの mol 数を同時間内の供給アルコールの mol 数で割つた値を用いた. この温度で発生するガスは殆んどが水素であるから, かくして求めた総ガス発生率はこの触媒による脱水素反応率とみなして差支えない. またこの方法によると実測される初期の反応率より幾分小さい値が得られるが再現性が高いので以上の方法によつた. さて実験はイソプロパノールをベンゼンで種々の濃度に希釈し, 滴下速度を変えることによつて接触時間を 100~300 min/mol の間にかえて反応を行い, 各条件下における反応率を求めた. これらの結果を図示すると Fig. 4 の如くなる. この場合反応率は全体的にかなり大であり, アルコールは分解して水素と共にアセトンを生じそのため原料中のアルコールの分圧はここに記した原料組成よりも実際においては若干下るにもかかわらず接触時間と反応率は一部を除いて直線性を示す. ただし接触時間が長くなると生成物(主としてアセトン)の妨害がかなり顕著にあらわれ反応率は下り, 測定点は原点を通る直線から偏位する. 今各曲線の接触時間 0 における勾配から脱水素反応の初速度を計算により求め, これと原料中のイソプロパノールの mol 分率 (分圧) との関係を図に示すと Fig. 5 の如くなる. この図においてイソプロパノールの分圧 0.6 以上においてガス発生初速度曲線は水平に近くなる. 即ちガス発生初速度が分圧により大きな影響を受けないということは反応の次数が 0 次に近いということであり, 触媒の活性点はこの分圧以上ではほぼ原料によつて満たされていると考えられる.

Fig. 4. Relationship between Contact Time and Conversion Rate

Fig. 5. Relationship between Partial Pressure of Isopropanol and Initial Velocity of Dehydrogenation of Isopropanol

今この反応初速度が Langmuir-Hinschelwood の理論により

$$v = \frac{kKP}{1 + KP + K_p P_p}$$

k : 反応速度定数
 K : イソプロパノールの吸着定数
 P : イソプロパノールの分圧
 K_p : 妨害物の吸着定数
 P_p : 妨害物の分圧

であらわされるとし⁶⁾, 仮に妨害物の吸着定数を無視するとすれば右辺分母の第 3 項は消去せられ, 式を変形すれば

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{kK} \cdot \frac{1}{P} + \frac{1}{k}$$

となる. そこで $\frac{1}{v}$ と $\frac{1}{P}$ をグラフの両軸にとれば直線が得られ, その勾配と截片より K 及び k を求めることが出来る. 今 Fig. 5 の実測値からこれを求めると $K=5.9/\text{atm}$, $k=0.0011 \text{ mol/min}$ となり, これを上式に代入して計算した曲線は Fig. 5 の破線で示され実測値とほぼ一致する.

6) P. H. Emmett: Catalysis 1, 133(1954).

4. ピペリジンの脱水素反応：触媒 1g を使用し，原料流速 0.1 g/min，反応温度 400°, 425°, 450° で反応を行った．その実験結果を Table I に示す．発生ガスは大部分が水素でありピペリジンは脱水素されてピリジンとなる． $C_5H_{11}N \rightarrow C_5H_5N + 3H_2$ 表中水素発生率とあるのは発生水素の mol 数を原料中のピペリジンの mol 数で割った値を示す．次に Fig. 6 は原料及び 450° における反応の液体生成物の 100~128° 留分の一定量を過塩素酸で滴定した際の滴定曲線であり，原料に比し生成物中には弱塩基部即ちピリジン量が増加していることが判る．これら滴定曲線から求めた bp 100~128° 留分中のピペリジン及びピリジンの量は Table I 中液状生成物の欄に

Table I. ピペリジンの脱水素反応

原 料	反応温度	総ガス 発生量	水 素 発生量	水 素 発生率	液 状 生 成 物 (g)			転化率	収 率
					bp 100~128(°C)				
(g)	(°C)	(cc. N.T.P.)	(cc. N.T.P.)		ピペリジン	ピリジン	128°~	(%)	(%)
5.0	400	720	660	0.561	2.14	1.05	1.22	14.6	28.0
5.0	425	810	780	0.662	1.91	1.11	1.30	16.0	27.8
5.0	450	1100	1020	0.865	1.47	1.34	1.41	21.7	32.3

bp 128° 以上の高沸点分と共に記載した．なお表中転化率はこうして得られた bp 100~128° 留分中のピリジンの mol 数から原料中のピリジン mol 数を差引きこれを原料中のピペリジンの mol 数で割った値，また収率はこれを反応ピペリジンの mol 数即ち原料中のピペリジンの mol 数から回収ピペリジンの mol 数を差引いた値で割ったものである．もしピペリジン 1 mol が 3 mol の水素を発生しピリジンのみに変化するとした場合には水素発生率の $\frac{1}{3}$ はピペリジンのピリジンへの転化率に等しくなるべきであるが，液状生成物の処理の際の機械的損失及び bp 128° 以上の高沸点留分中にピリジン及びその他の脱水素生成物の混在が考えられ，転化率の値は水素発生率の $\frac{1}{3}$ より何れも数%少なくなっている．

以上の結果より硝酸カドミウムと正磷酸ナトリウムから製した磷酸カドミウムはアルコール及びピペリジンに対し脱水素的な触媒作用を示すことを知り得た．

Fig. 6. Titration of Piperidine with Pyridine in Acetonitrile