



Title	α ・ β 不飽和アルデヒド化合物の選択的水素化反応（第2報）：銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの選択的水素化反応
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 青村, 和夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 69, 241-248
Issue Date	1973-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41180
Type	departmental bulletin paper
File Information	69_241-248.pdf



$\alpha\cdot\beta$ 不飽和アルデヒド化合物の選択的水素化反応 (第2報)

—銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの選択的水素化反応—

杉岡正敏* 青村和夫*

(昭和48年4月12日受理)

Selective Hydrogenation of $\alpha\cdot\beta$ -Unsaturated Aldehyde to Unsaturated Alcohol (II)

— Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde to Crotyl Alcohol over Copper-Cadmium Catalyst —

Masatoshi SUGIOKA and Kazuo AOMURA

(Received April 12, 1973)

Abstract

Selective hydrogenation of crotonaldehyde to produce crotyl alcohol over a copper-cadmium catalyst was studied with special reference to the active species of the catalyst and the nature of the catalyst surface.

Identical activity per unit surface area of the copper-cadmium catalyst was obtained by different preparation methods of the catalysts for hydrogenation of crotonaldehyde. Thus, it was considered that the activity and selectivity of the copper-cadmium catalyst for the hydrogenation of crotonaldehyde arise when the catalyst is reduced by a hydrogen stream.

On the other hand, the activity and selectivity of the catalyst for the hydrogenation of crotonaldehyde showed its maximum value when the catalyst was reduced at a temperature close to the melting point of cadmium. Furthermore, the copper-cadmium catalyst for the hydrogenation of crotonaldehyde was not poisoned by thiophene. This phenomena differs from the case of copper catalyst as described in the previous paper.

From these results, it was suggested that the surface of the copper-cadmium catalyst is almost covered by cadmium which diffuses to the catalyst surface when the catalyst is reduced by a hydrogen stream. Consequently, the cause of selective formation of crotyl alcohol in the hydrogenation of crotonaldehyde on the copper-cadmium catalyst could be described as follows; the CHO group is predominantly hydrogenated as compared with the C=C group in the crotonaldehyde molecule, since the adsorption of hydrogen on the catalyst surface is increasingly weakened by cadmium.

1. 緒 言

著者の一人青村^{1,2)}はかつてクロトンアルデヒド ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$) の選択的水素化によるクロチルアルコール ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$) の合成用触媒として、銅にカドミウムを添加した触媒が活性、選択性とも優れていることを見出し、反応条件と触媒活性、選択性との関係を検討し

* 工業分析化学第二講座

た。また、白崎^{3,4)}、矢田^{5,6)}および山岸⁷⁾らも不飽和カルボニル化合物の選択的水素化による不飽和アルコールの合成には、銅または銀にカドミウムを添加した触媒が有効であると報告している。しかしながら、銅または銀にカドミウムを添加した触媒が、なぜ通常の水素化用触媒では生成し難い不飽和アルコールを選択的に生成するかは現在なおも不明である。

本研究はカドミウムのこのような特異な助触媒作用の原因を解明することを究極的な目的としているが、本報では銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの選択的水素化を行ない、クロチルアルコール生成の選択性がどのようにして発現するかを検討した。同時に、前報⁸⁾での銅触媒の場合と同様に、クロトンアルデヒドの水素化の活性、選択性に及ぼす銅・カドミウム触媒の水素処理温度およびチオフェンによる被毒の影響などから、作用状態での触媒の表面性状を推察した。

2. 実 験

2.1 実験装置および方法

実験は前報⁸⁾と同様、通常の固定床流通式反応器で行ない、原料であるクロトンアルデヒドはマイクロフィーダーで一定速度で反応管の上部より注入した。反応生成物は氷-食塩で冷却して捕集し、ガスクロで分析した。なお、実験の一部はパルス反応器⁹⁾を使用して行なった。

2.2 試 薬

クロトンアルデヒドは市販一級品を蒸留し、精製して反応に供した。また、触媒調製に使用した金属塩などはすべて市販特級品を使用した。

2.3 触 媒

触媒は大別してつぎの3種類の方法で調製した。調製法の種類により、本報では便宜上共沈法 (co-precipitation method)、混合法 (mixing method) および焼成法 (calcination method) と呼ぶことにする。それらの調製法をつぎに示す。

共沈法-1: 所定量の硝酸銅と硝酸カドミウムの混合している水溶液に10%のカセイソーダ水溶液を加え、pH=9で共沈させる。沈殿を一昼夜熟成したのち、ろ過し、ろ液が完全に中性になるまで水洗し、100°Cで乾燥後、300°Cで2時間空気中焼成したもの。

共沈法-2: 共沈法-1での100°C乾燥した沈殿を500°Cで、2時間空気中焼成したもの。

混合法-1: 硝酸銅および硝酸カドミウムの各々別個の水溶液に10%のカセイソーダを加えて得た水酸化銅と水酸化カドミウムの沈殿を混合し、ろ過、乾燥後、300°Cで2時間焼成したもの。

混合法-2: 混合法-1で得た各々の水酸化物を別個に300°C、2時間焼成して酸化銅、酸化カドミウムとしたのち、これらを水中でよく混合し、ろ過後100°Cで乾燥したもの。

混合法-3: 硝酸銅と硝酸カドミウムを500°C、3時間空気中で熱分解して得た酸化銅と酸化カドミウムを水中でよく混合し、ろ過後100°Cで、乾燥したもの。

焼成法: 所定量の硝酸銅と硝酸カドミウムをよく混合し、500°C、3時間空気中で熱分解したもの。

いずれの触媒も60~80メッシュのガラス玉で希釈して容積を一定にし(約30cc)、反応管中で所定温度で水素還元したのち反応に供した。

3. 実験結果と考察

3.1 α -アルミナ担持銅・カドミウム触媒の組成と活性、選択性との関係

銅・カドミウム触媒の組成とクロトンアルデヒドの水素化の反応率、選択率との関係を検討す

るために、共沈法-1 で得た各種の組成の銅・カドミウム触媒をエタノールで α -アルミナ (ノートン社製電融アルミナ, 30~60メッシュ) に 30wt% 担持させた触媒でパルス反応器を使用してクロトンアルデヒドの水素化反応を行なった。すなわち、各々の触媒 5g を 300°C で 2 時間水素還元したのち、250°C でクロトンアルデヒドの水素化を行なった。結果を図 1 に示す。これより、クロチルアルコールの生成は Cu : Cd = 60 : 40 (atomic %) の組成の触媒で最大となった。このことは、先に青村^{1,2)} らがケイソウ土担持銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの水素化を流通式反応器を使用して行なった結果とよく一致する。したがって、以後の実験はすべて Cu : Cd = 60 : 40 の組成の触媒を使用し行なうことにする。

3.2 反応率、選択率に及ぼす触媒調製方法の影響

反応率、選択率を支配している銅・カドミウム触媒の活性種に関する知見を得るため

に、調製法の異なるいくつかの触媒によるクロトンアルデヒドの水素化を行なった。すなわち、触媒調製法が異なれば、触媒の構造が異なり、その結果、反応率、選択率に差が生じるものと予想されるからである。したがって、触媒の構造と反応率、選択率との関係を検討すれば、選択性を支配している活性種についての知見が得られるものと考えられるからである。

このような予想のもとに、2.3 で示した調製法の異なる触媒を同一の条件で前処理して、同一の実験条件でクロトンアルデヒドの水素化を行なった。すなわち、各々の触媒 5g をガラス玉で希釈し、反応管中で 300°C, 3 時間水素還元して、 $W/F = 5.24 \times 10^2$ g hr/mol, $H_2/CrCHO = 14$ (モル比) の一定条件でクロトンアルデヒドの水素化を行なった結果を表 1 に示す。表 1 の結果はいずれも触媒活性が定常活性に達したときの値である。これより、触媒の調製法が異なれば、予想通り反応率、選択率に大きな違いが生じることがわかった。したがって、調製法が異なると触媒の構造が異なることが推定される。

3.3 調製法の異なる触媒の X 線解析

3.2 で示したように、触媒の調製法が異なるとクロトンアルデヒドの水素化の反応率、選択率に大きな差が生じることが認められた。この原因は、アドキンス触媒 (この場合は酸化銅と酸化クロム同士の複合酸化物) の例にも見られるように、触媒調製の過程において、銅とカドミウムの酸化物同士がある種の複合酸化物を形成し、この複合酸化物が水素還元されることにより活性、選択性が発現すると考えられる。したがって、触媒の調製法の違いによる複合酸化物の有無およびその生成の程度を検討することにより、活性、選択性を支配している活性種がどのようなものであるかについての知見が得られるであろう。そこで、反応率、選択率に著しい違いが認められた共沈法-1 と焼成法での触媒を例にとり、この触媒の水素還元前後の触媒構造を X 線解析で調

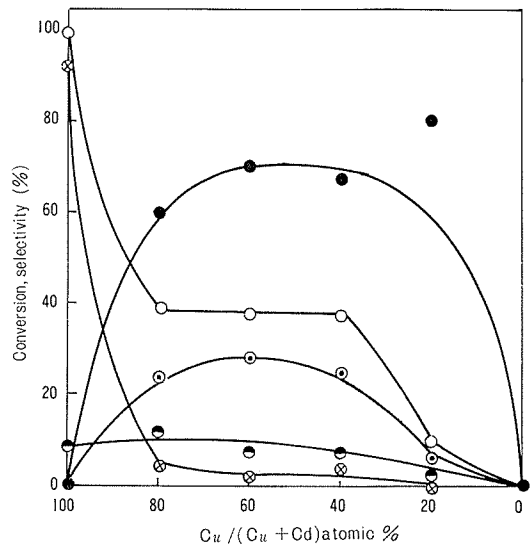


Fig. 1 Relationship between the catalyst composition and conversion, selectivity in the selective hydrogenation of crotonaldehyde on Cu-Cd- Al_2O_3 catalyst at 250°C by the pulse method $W=5$ g, H_2 Flow rate=20 ml/min, $I=2 \mu$ l
 ○ Total conversion, ⊙ crotyl alcohol
 ⊖ Butyraldehyde ⊗ Butanol
 ● crotyl alcohol selectivity

Table 1 Activity and selectivity of copper-cadmium catalysts by various preparation methods
 Experimental conditions: $W/F=5.24 \times 10^2$ g hr/mol, $H_2/CrCHO=14$ (molar ratio)

Catalysts	Reaction temp. (°C)	Total conversion (%)	To butyr-aldehyde (%)	To butanol (%)	To crotyl-alcohol (%)	Selectivity of crotylalcohol (%)
Co-precipitation-1*	180	10.17	0.61	1.79	7.77	76.50
	200	19.12	1.40	3.42	14.30	75.00
	220	18.87	2.34	4.40	12.13	64.40
	240	36.14	3.69	8.25	24.20	67.00
	260	40.70	7.95	10.95	21.80	53.60
	280	52.28	12.88	15.80	23.60	45.20
	300	54.20	20.65	17.90	15.65	28.90
Co-precipitation-2	200	2.60	0.85	0	1.75	32.70
	220	6.81	2.00	0	4.81	29.40
	240	15.25	3.80	0	11.45	75.10
	260	24.92	5.81	1.31	17.80	71.50
	280	39.45	16.10	9.22	14.13	38.80
	300	54.24	30.67	15.48	8.09	14.93
Mixing-1	180	10.23	0.47	1.81	7.95	77.50
	200	10.78	0.99	2.25	7.54	70.00
	220	21.00	2.70	3.90	14.40	68.60
	240	29.91	4.71	6.80	18.40	61.60
	260	45.30	9.50	11.60	24.20	53.50
	280	53.50	19.10	18.20	16.20	30.30
	300	55.80	24.10	18.10	13.60	24.40
Mixing-2	220	3.10	0.97	0	2.13	68.70
	240	7.19	1.63	0	5.51	77.00
	260	18.02	5.20	1.52	11.30	62.75
	280	28.65	9.35	4.20	15.10	52.60
	300	37.63	18.00	8.35	11.28	30.00
Mixing-3	300	8.74	3.04	0	5.70	65.30
Calcination**	300	8.34	2.84	0	5.50	66.00

surface area: * 6.0 m²/g, ** 1.0 m²/g

べた。水素還元後の触媒は空気中での再酸化を防ぐために流動パラフィンで表面を保護したのち X 線解析の試料とした。この X 線回析図を図 2 に示す。この結果、共沈法-1、焼成法での触媒とも水素還元前は酸化銅 (CuO) と酸化カドミウム (CdO) のみのピークが観察され、酸化物同士が化合したような複合酸化物の存在は X 線解析では認められなかった。一方、両者の触媒を水素還元したのちの X 線解析でも、金属銅、金属カドミウムおよび Cu₂Cd なる金属間化合物以外のピークはほとんど観察されなかった。また、銅とカドミウムの酸化物同士が化合した複合酸化物が非晶質であれば、X 線解析のみではその存在は全く否定されないが、少なくとも X 線解析の結果からは両者の触媒の構造はほぼ同じであると考えerことは妥当であろう。したがって、クロトンアルデヒドの水素化における両者の触媒活性の差の原因は、触媒の構造の違い以外の他の原因に求められなければならない。

そこで、つぎに両者の触媒の水素還元前における表面積を BET 法で測定したところ、共沈法

-1では $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、焼成法では $1 \text{ m}^2/\text{g}$ と著しく異なっていた。還元後の表面積は還元前の表面積に比例すると考えると、単位表面積あたりのクロトンアルデヒドの活性は両者の触媒ではほぼ同一となることから、単位重量あたりの両者の触媒活性に差が生じたのは、調製法の違いにより表面積に差が生じたためと考えられる。したがって、銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの水素化でクロチルアルコールを生じせしめる活性種は触媒調製時に生成するある種の複合酸化物が還元されることによって発現するのではなく、酸化銅と酸化カドミウムの混合している状態が水素還元され、おのこの酸化物が金属あるいは金属間化合物となる過程において発現するものと考えられる。したがって、この水素還元過程において、カドミウムが銅に対して他の金属とは異なった助触媒作用を示すものと考えられる。

3.4 水素還元温度と反応率、選択率との関係

3.3で銅に対するカドミウムの助触媒作用が発現するのは、触媒の水素還元過程においてであると考えられた。したがって、水素還元温度が反応率、選択率を支配する重要な因子となることが推定される。そこで、銅・カドミウム触媒に対する水素還元温度と反応率、選択率との関係を検討した。

また、本研究における真の選択性とは水素がクロトンアルデヒドの $\text{C}=\text{C}$ 基あるいは CHO 基のいずれかに付加することなので、以下の実験では水素化で生じたブチルアルデヒド、クロチルアルコールの2次的水素化が全く起こらない条件でクロトンアルデヒドの水素化を行なった。すなわち、2次的水素化の起こらない条件は反応温度 280°C 、 $W/F=3.14 \times 10^3 \text{ g hr/mol}$ 、 $\text{H}_2/\text{CrCHO}=14$ であった。

そこで、共沈法-1での触媒を 280°C で3時間水素還元したのち、 300 、 320 、 340 、 360 、 400°C の各温度で1時間水素還元してクロトンアルデヒドの水素化を上にした実験条件で行ない、水素還元温度と反応率、選択率との関係を検討した。結果を図3に示す。これより、水素還元温度が高くなっても触媒が失活するということはなく、 320°C 付近の水素還元温度で反応率、選択率が最大となった。このことは、カドミウムの融点が 320.9°C であることに関連して興味深い。なぜならば、通常の2成分系触媒では片方の金属の融点付近の温度での熱処理などでは、シンタリングのため触媒活性が低下または消滅するからである。さらに、水素還元温度が高くなると反応管の出口付近に金属カドミウムが付着することが認められた。このことは、水素還元温度が

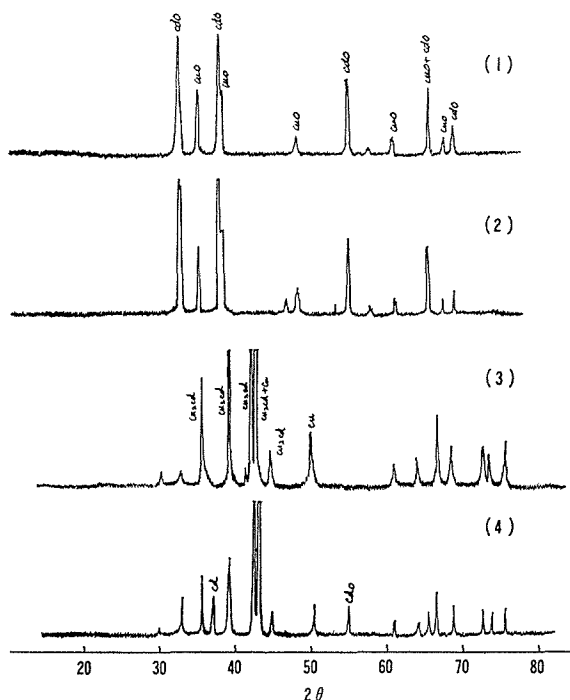


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of copper-cadmium catalysts

- (1) Co-precipitation-1 catalyst before reduced
- (2) Calcination catalyst before reduced
- (3) Co-precipitation-1 catalyst after reduced at 300°C for 3 hr
- (4) Calcination catalyst after reduced at 300°C for 3 hr

高いとカドミウムの一部が蒸気となって触媒より離散することを示している。

したがって、銅・カドミウム触媒ではこのようにカドミウムの融点付近の水素処理温度でも活性は消滅せず、かつ、カドミウムが蒸気となって離散する条件下の処理でも失活しないのは、カドミウムが他の金属とは全く異なった状態で銅に対する助触媒作用を営むものと考えられる。

3.5 水素処理温度と触媒の構造

触媒を種々の温度で水素処理すると、カドミウムの融点付近で反応率、選択率とも最大になった。これは、320°C で水素処理した触媒は他の温度で水素処理した触媒とは異なった特殊な構造を有するものと考えられるので、各温度で1時間水素処理を施した触媒のX線解析を行なった。この結果、いずれの処理温度でも金属銅、金属カドミウムの他に

Cu_2Cd なる金属間化合物が観察され、320°C で水素処理した触媒が他の温度で処理した触媒とはとくに異なった構造を有しているのではないことがわかった。したがって、銅・カドミウム触媒の水素処理の影響については、触媒の内部の構造よりも、むしろ、作用状態下での触媒のより表面の性状などを検討すべきであると考えられる。

したがって、320°C 付近の水素処理によって反応率、選択率が最大となる原因については現段階では明らかではないが、カドミウムの融点付近で活性および選択率が最大となることより、カドミウムが他の金属では見られない特殊な作用を示すことだけは明らかである。

3.5 銅・カドミウム触媒のチオフェンによる被毒の影響

前報⁹⁾において、銅触媒によるクロトンアルデヒドの水素化反応はチオフェンで被毒され、反応率、選択率とも変化することが示された。これは銅表面の活性点がチオフェンで被毒されたためである。本報においても、銅・カドミウム触媒の表面に銅が露出していてクロトンアルデヒドの水素化に積極的に関与しているものであれば、チオフェンで被毒することにより反応率、選択率に変化が生じるものと考えられる。そこで、300°C で1時間、ついで320°C で1時間水素還元した銅・カドミウム触媒を280°C でチオフェンによる被

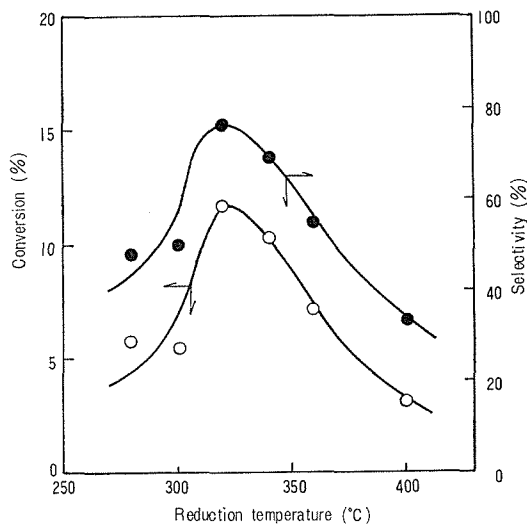


Fig. 3 Effect of reduction temperature on the conversion and selectivity
Reaction temp.=280°C
 $W/F=3.14 \times 10^2$ g hr/mol
 $\text{H}_2/\text{CrCHO}=14$.

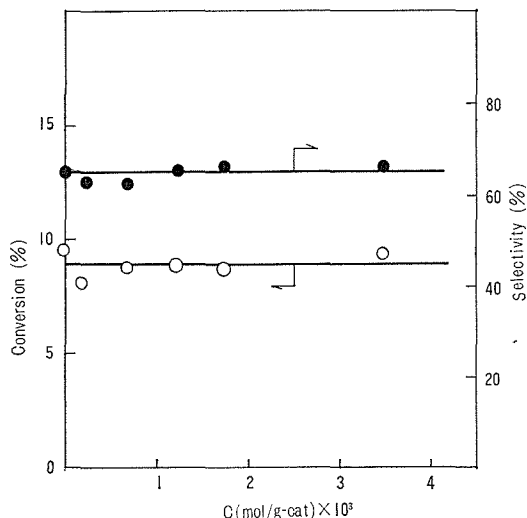


Fig. 4 Effect of thiophene poisoning. C is the amount of thiophene injected
Reaction temp.=280°C
 $W/F=3.14 \times 10^2$ g hr/mol
 $\text{H}_2/\text{CrCHO}=14$

毒を行なった。被毒方法は前報⁹⁾の銅触媒と同様である。この結果を図4に示す。これより、銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの水素化はチオフェンで被毒されないことがわかった。このことは、銅・カドミウム触媒は銅触媒とは異なり、チオフェンでは被毒されない表面性状を有していることを示している。すなわち、銅・カドミウム触媒の表面には少なくとも銅単独では存在せず、銅のみがクロトンアルデヒドの水素化に積極的に関与しているのではないことがわかる。

3.6 銅・カドミウム触媒の作用状態での表面性状および選択性発現の推定

3.4で銅・カドミウム触媒はカドミウムの融点付近の温度で水素還元しても失活することなく、さらに水素還元過程でカドミウムの一部が離散することを示した。また、3.5で銅・カドミウム触媒は銅触媒とは異なり、チオフェンで被毒されなかった。以上の実験結果より、銅・カドミウム触媒の表面性状をつぎのように推定した。すなわち、カドミウムが低融点の金属であることを考慮すると、作用状態での触媒表面は水素還元により触媒中の金属カドミウムが触媒表面に拡散してカドミウムに富んだ状態にあると考えられる。また、チオフェンで被毒されないことより、触媒中の銅表面は半ばカドミウムで覆われた状態にあることが推察される。

一方、岸田⁹⁾および堀田¹⁰⁾らは Raney 触媒による水素化反応の研究から、比較的強く触媒に吸着した水素は C=C 基の水素化に有効であり、比較的弱く吸着した水素は >C=O および -CHO 基の水素化に有効であると報告している。もし、この説が正しければ、銅・カドミウム触媒によるクロトンアルデヒドの水素化でクロチルアルコールが生成するのは、カドミウムには水素の吸着能がないので、水素還元時に解媒表面に拡散したカドミウムが、銅表面を半ば覆った状態にして銅の水素吸着能を弱めるためと解釈される。

さらに、銅・カドミウム触媒はカドミウムの融点付近の温度での水素還元しても失活しないことより、この触媒の作用状態での表面は最近荻野^{11),12)}らが報告している溶融金属触媒に近い状態にあるとも考えられるが詳細については今後の課題である。

3.7 他の金属触媒へのカドミウムの添加効果

カドミウムが銅表面を半ば覆った状態にして水素の吸着を弱める結果、クロチルアルコールが生成するものであれば、このカドミウムの助触媒としての効果は他の水素化触媒に対しても発現するものと予想される。そこで、銅の他にニッケル、銀、クロムなどの水素化触媒に銅・カドミウム触媒と同じ割合のカドミウムを添加して実験を行なった。結果を表2に示す。このように、いずれの水素化触媒にカドミウムを添加してもクロチルアルコールの生成が認められ、予想されるように反応率は水素化能の大きな金属にカドミウムを添加すると高く、水素化能の小さな金属にカドミウムを添加すると選択率は高くなった。なお、これらの水素化触媒にカドミウムを添加しない場合にはもちろんクロチルアルコールは全く生成しない。

このことから、金属触媒に対するカドミウムの添加効果は、水素還元時にカドミウムが金属表面に拡散してゆき、金属の表面を半ば覆い、水素の吸着を弱めるためと解釈される。

Table 2 Activity and selectivity of metal-cadmium catalysts.

Experimental conditions: Reaction temperature = 280°C, $W/F = 3.14 \times 10^2$ g hr/mol, $H_2/CrCHO = 14$ (molar ratio), Metal: Cd = 60:40 (atomic%).

Catalysts*	Conversion (%)	Selectivity (%)
Ni-Cd	83	8
Cu-Cd	53	45
Ag-Cd	33	36
Cr-Cd	15	59

* Catalyst was prepared by co-precipitation methods and calcined at 300°C for 2 hours

4. 総 括

クロトンアルデヒドの水素化によるクロチルアルコールの生成に対する銅・カドミウム触媒の特異な触媒作用を解明するために種々の実験を行ない、つぎの知見を得た。

1) 銅・カドミウム触媒の活性および選択性発現の過程を検討するために、反応率、選択率に及ぼす触媒調製法の影響を検討した。この結果、単位表面積あたりに換算した反応率は触媒調法の差違にかかわらずほぼ同じであることがわかった。さらに、X線解析による触媒の構造も、調製法によらずほぼ同じであった。したがって、銅・カドミウム触媒の活性、選択性は酸化物の状態の触媒が水素還元される過程で発現するものと考えられた。

2) 銅・カドミウム触媒をカドミウムの融点以上の温度で水素還元しても、他の2成分系触媒の場合とは異なり失活することはなかった。

3) 銅・カドミウム触媒は銅触媒とは異なり、チオフェンで被毒されなかった。

4) 以上の実験結果より、銅・カドミウム触媒がクロチルアルコールの生成に効果的であるのは、水素還元時にカドミウムが触媒表面に拡散してゆき触媒中の銅の表面を半ば覆った状態にする結果、水素の吸着が銅触媒の場合よりもさらに弱まり、クロトンアルデヒドの $-CHO$ 基が優先的に水素化されるためであると解釈された。

今後はさらに、触媒表面の状態を詳細に検討するとともに、クロトンアルデヒドの吸着状態などを検討することが重要であると考えられる。

引用文献

- 1) 大塚 博, 青村和夫, 平野和治: 日本化学会北海道支部大会要旨集 (昭39年) p. 10.
- 2) 大塚 博, 青村和夫, 橋本和明: 日本化学会北海道支部大会要旨集 (昭41年) p. 16.
- 3) 白崎高保, 松本陸実, 森川 清, 日本化学会第21年会要旨集 (昭43年) P. 2412.
- 4) 松本陸実, 白崎高保, 日本化学会第22年会要旨集 (昭44年) P. 303.
- 5) 矢田精一, 山田孝介, 工藤士郎: 触媒, 5, 1 (1963).
- 6) 矢田精一, 工藤士郎: 触媒, 6, 85 (1964).
- 7) 山岸和夫, 浜田新平, 新井秀男, 横尾 寛: 有機合成化学, 24, 54 (1966).
- 8) 杉岡正敏, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 北大工学部研究報告, 54, 361 (1966).
- 9) 岸田早苗, 久保松照夫, 寺西士一郎: 日化誌, 88, 267 (1968).
- 10) 堀田和彦, 久保松照夫: Bull. Chem. Soc. Japan., 42, 1447 (1969).
- 11) 柏館 健, 斎藤保夫, 荻野義定: 触媒, 13, 160 (1971).
- 12) 宮本 明, 斎藤保夫, 荻野義定: 化学の領域, 25, 726 (1971).