

57.28.6
27
31-1

触媒工学講座 6

触媒学会 編集

触媒反応 (1)

—水素化—

江苏工业学院图书馆

三菱化成工業研究所
理 学 博 士

丹 羽 丹
藏 书 章

(100)

100-1/103

地 人 書 館

東京・牛込

触媒工学講座 6 触媒反応 (1) 水 素 化

昭和 40 年 2 月 10 日 発 行

編集代表者	丹 羽	丹
発 行 者	株式 地 人 書 館 会 社	
代 表 者	上 条	勇
印 刷 所	新日本印刷株式会社	
製 本 所	富 士 製 本 所	

発 行 所	東京都新宿区中町 15 電 話 (260) 8 8 6 3 振替口座 東京 1532	株式 地 人 書 館 会 社
-------	--	-------------------

触 媒 工 学 講 座

刊行委員長

斯 波 忠 夫

東京工業大学教授 工学博士

編 集 委 員

東京工業試験所
理 学 博 士

東北大学助教授
工 学 博 士

東京工業大学教
授 理 学 博 士

京都大学助教授
工 学 博 士

東京大学教授
理 学 博 士

大阪府立大学
助教授理 学 博 士

東京工業大学
教授 理 学 博 士

北海道大学教授
工 学 博 士

太 田 暢 人

荻 野 義 定

尾 崎 萃

門 田 憲 章

管 孝 男

窪 川 裕

慶 伊 富 長

小 林 晴 夫

北海道大学教授
理 学 博 士

東京大学教授
理 学 博 士

京都大学教授
工 学 博 士

京都大学助教授
工 学 博 士

東京慶工大学
助教授理 学 博 士

三菱化成工業
(株) 研 究 所
理 学 博 士

京都大学教授
工 学 博 士

東京大学教授
工 学 博 士

田 部 浩 三

田 丸 謙 二

多羅間 公 雄

寺 西 士 一 郎

西 村 重 夫

丹 羽 丹

福 井 謙 一

米 田 幸 夫

(50音順)

編集委員幹事

高 木 徳 二

東京工業大学

「触媒工学講座」

発刊の趣旨および編集方針

刊行委員長 斯波 忠 夫
東京工業大学教授

趣 旨

化学工業は、これをひと口にいえば、物質にその組成変換と状態変化とを起させることを手段とする人類の大きな営みである。この物質変換をできる限り効果的に行なわせるために触媒が用いられている。しかし、触媒はその促進する反応の種類に対して特異性が著しいために、現用の触媒が見出されるまでには半世紀以上にわたる努力が払われてきた。その間、集積された貴重な知識と関連分野の学問の進歩とを背景として、よりよい触媒を見出す方法の研究が行なわれ、より効果的にその目的が達せられるようになったとはいえ、各方面の進歩が急速であったために、研究者の対象とする学問分野は比較的狭い範囲に局限される傾向があり、また表現形式もまちまちで、全容を把握することは容易でなく、またその成果を実際に有効適切に利用することは甚だ困難である。この問題解決の一方法として昭和33年に「触媒懇談会」が誕生し、さらに昭和39年春には「触媒学会」に発展、拡大強化され、各方面の技術者、研究者らが共通の場をもつことになった。その成果のひとつとして知識の集積ならびに関連分野の進歩を取入れ、これらを体系付けることが共通した意願として盛上ってきたのである。この講座刊行の必然性はこの点に由来するのであって、その目的は触媒学会のそれと完全に一致するもので、化学工業発展の有力な布石とすることにある。

編 集 方 針

この講座刊行の主旨に鑑み、触媒に関する学術の基礎的分野と触媒を実際使用する分野との結付けを主眼として、実際面に重点をおいて基礎理論を解説するとともに、工業技術的ならびに研究技術的内容をも取入れ、研究者、工場技術者および大学院学生等が理解し、発展の資とするにふさわしい内容とすることを目標とする。記述に当っては新規の構想を重んじ既刊書の模倣は極力避ける。巻数は便覧を含めて10とし、その構成は次のようにする。

08678

第1巻と第2巻は基礎理論の解説に当て、前者は反応速度論を、後者は触媒の物理的性質と活性との関係をそれぞれ取扱う。第3巻では反応工学の立場からの触媒反応における物質および熱変動、反応装置設計等について説明する。第4巻と第5巻とは基礎測定に関する部分で、物理的測定法、触媒調整法ならびに触媒活性試験法等を解説する。第6巻から第9巻までは反応を主体とし、代表例について詳細に各論的に説明することにして水素化、酸化、脱水素、分解、重合その他諸反応を取上げる。第10巻は触媒をその主要成分によって分類して説明する部分で、第6～9巻と経緯の関係にあって理解ならびに新しいアイディアの温床とすることを目標として書く。

序 文

近代化学工業の技術的基礎は、この水素化反応の巻に含まれているアンモニア合成、メタノール合成、油脂の水素化、フィッシャー合成等の工業によって築かれたといっても過言ではない。工業触媒もこれらの工業で初めて確立されたものである。触媒という言葉の内容が全体としておぼろげではあるが認められるようになったのも、これらの工業を通してである。一方、学問の研究の方からみると、Haber の熱力学の研究から出発してアンモニア合成触媒の研究が取りあげられた。X線を使った触媒構造の研究も、B. E. T. 法表面積の測定法もアンモニア触媒の研究によって先鞭がつけられたものである。Haber 以来、われわれは熱力学によって反応の可能性を予言する能力を持っている。しかし、その反応にどういう触媒を使ったら良いかという問題になると現在の触媒の研究では充分の予言の能力は持っていない。ただ、ここ 20 年ほどの間に触媒物性の研究が急速に進歩し、反応との対応がやや明瞭になりかけている。この巻にまとめた水素化反応は、反応が比較的単純なものが多いので、反応と基礎物性とをむすびつけて考えやすい。一元的にとまでは言えないが、近い将来、かなりの予言能力が出てくる可能性があると思う。この巻の執筆諸氏が最も注意をはらった点は、実際に工業や実験室で使用されている触媒が基礎的な研究とどういうつながりをもつかということである。この点を充分くみとって読んでいただくことを希望する次第である。

昭和 40 年 1 月 20 日

丹 羽 丹

第 6 卷 触 媒 反 応 (1) 水 素 化

執 筆 者

所 属	氏 名	担当項
三菱化成工業株式会社 研 究 所	大隈義男	1
東北大学工学部	荻野義定	2
三菱化成工業株式会社 研 究 所	丹羽 丹	3
元理化学研究所	山中龍雄	4
東京農工大学工学部	西村重夫	5 5.1
理 化 学 研 究 所	田矢一夫	5 5.2, 5.8
三菱化成工業株式会社 研 究 所	山口光男	6
立教大学理学部	三矢 篤	7

目 次

1. アンモニア合成触媒

1・1 アンモニア合成の歴史と鉄触媒の発展	1
1・2 触媒の製造.....	3
1・2・1 熔融酸化鉄, その他.....	3
1・2・2 未還元状態の構造.....	5
1・2・3 マグネタイト構造と不均一成分.....	11
1・3 触媒の還元.....	14
1・3・1 還元過程.....	14
1・3・2 還元後のバルク構造と細孔分布.....	19
1・4 触媒表面の性質	22
1・4・1 低温におけるガス吸着.....	22
1・4・2 高温におけるガス吸着.....	25
1・5 合成反応の理論	28
1・5・1 反 応 平 衡.....	28
1・5・2 反 応 機 構.....	30
1・5・3 反応速度式.....	32
1・6 触媒活性試験	35
1・6・1 触媒成分と活性.....	37
1・6・2 圧力・温度・流速の影響.....	41
1・6・3 ガス組成の影響.....	43
1・6・4 被毒現象と耐熱性.....	44
1・7 工業装置と触媒	47

2. メタノール合成触媒

2・1 概 論	55
2・2 メタノール合成反応の平衡と速度	55
2・2・1 平 衡	55
2・2・2 反 応 速 度	60
2・3 触媒の製造, 処理, 性能試験	65
2・3・1 触媒の製造	65
2・3・2 触媒の還元	66
2・3・3 触媒性能試験用ガス	69
2・3・4 メタノール分解試験	70
2・3・5 メタノール合成活性	72
2・3・6 耐熱性と耐毒性	74
2・4 触媒の種類と性能	76
2・4・1 酸化亜鉛	76
2・4・2 酸化クロム	79
2・4・3 銅の酸化物	80
2・4・4 酸化亜鉛-酸化クロム触媒 [Zn・Cr 触媒]	81
2・4・5 酸化亜鉛-酸化銅触媒 [Zn・Cr 触媒]および 酸化クロム-酸化銅触媒 [Cr・Cu 触媒]	88
2・4・6 酸化亜鉛-酸化クロム-酸化銅触媒 [Zn・Cr・Cu 触媒]	90
2・4・7 その他の触媒	93
2・5 触媒の構造と活性	96
2・5・1 酸化亜鉛-酸化クロム触媒	96
2・5・2 酸化銅-酸化亜鉛触媒	105
2・5・3 酸化銅-酸化クロム触媒	106
2・5・4 酸化亜鉛-酸化銅-酸化クロム触媒	108
2・6 吸着, 触媒の作用機構	109
2・6・1 吸 着	109

2.6.2 反 応 機 構	114
2.6.3 触媒中の電子濃度と活性	117

3. ファイッシャー合成とカーボニル化反応

3.1 序 説	121
3.2 反 応 平 衡	124
3.2.1 F. T. 合成反応およびカーボニル化反応の平衡	124
3.3 コバルト触媒による F. T. 合成	128
3.3.1 触媒の組成	128
3.3.2 触媒の製法	132
3.3.3 触媒の活性化	133
3.3.4 合 成 反 応	134
3.3.5 触媒の構造	138
3.3.6 反応速度および副反応	140
3.3.7 反 応 機 構	143
3.4 鉄触媒による F. T. 合成	147
3.4.1 鉄触媒の組成および製法	147
3.4.2 反 応	151
3.4.3 各種の触媒	159
3.4.4 異なった反応様式	165
3.4.5 触媒の構造	169
3.4.6 工業プラント	171
3.5 F. T. 合成法の発展	176
3.5.1 ルテニウム触媒	176
3.5.2 Synol 合成	177
3.5.3 Kölbel-Engelhardt 合成	178
3.5.4 イ ソ 合 成	180
3.6 オキシ反応	183
3.6.1 触 媒	183

4 目 次

3.6.2	金属カーボニール	184
3.6.3	反応速度およびイソノルマル比	186
3.6.4	副反応について	196
3.6.5	反 応 機 構	197
3.6.6	オキシ法の工業	200
3.7	金属カーボニール触媒による カーボニール化反応	206
3.7.1	アルコールから有機酸の合成および ホモロゲーション	206
3.7.2	オレフィンから有機酸の合成 (金属カーボニール触媒)	211
3.7.3	塩化物との反応	212
3.7.4	オレフィンからアルコールの合成	213
3.8	酸触媒によるカーボニール化反応	215
3.8.1	オレフィンと CO と水との反応	216
3.8.2	アルコールと CO と H ₂ O との反応	218
3.8.3	アルデヒド, 飽和炭化水素, 芳香族などとの反応	219
3.9	結 語	219

4. 水素化触媒の選択性

4.1	緒 言	223
4.1.1	水素化反応の特徴	223
4.1.2	水素化反応に使用する触媒	224
4.2	金属の触媒作用	224
4.2.1	金属触媒の活性順序	224
4.2.2	ガス吸着能と触媒作用	225
4.2.3	吸着能と選択性	226
4.3	保有水素と触媒作用との関係	227
4.3.1	水素化反応を行なう必要条件	227

4.3.2	保有水素の定性と測定	228
4.3.3	保有水素と選択性との関係	229
4.4	各種触媒の選択性	230
4.4.1	ニッケル	230
4.4.2	コバルト, 鉄触媒	234
4.4.3	銅 触 媒	234
4.4.4	白金触媒	235
4.4.5	パラジウム触媒	235
4.4.6	ロジウム触媒	236
4.4.7	ルテニウム触媒	236
4.4.8	イリジウム触媒	237
4.4.9	レニウム触媒	237
4.4.10	硫化物触媒	237
4.5	添加物または調製条件による選択性の変化	238
4.5.1	ニッケル-銅触媒	238
4.5.2	助触媒, 担体の選択性に与える影響	240
4.5.3	部分被毒による選択性の変化	241
4.6	各種の条件による選択性の変化	242
4.6.1	置換基の種類による差異	242
4.6.2	反応条件による選択性の変化	243
4.7	金属触媒の選択性の比較	245
4.7.1	選択的水素化反応の意義	245
4.7.2	選択性の比較	246
5.	芳香族, ニトロ基, ニトリルの水素化	
5.1	芳香族化合物の水素化	251
5.1.1	まえがき	251
5.1.2	芳香族炭化水素	252
5.1.3	フェノール, フェニルカルビノールおよび その誘導体	267

6 目 次

5.1.4	芳香族カルボン酸およびそのエステル	273
5.1.5	芳香族アミン	277
5.1.6	ビフェニルおよびその誘導体	281
5.1.7	縮合多環化合物	282
5.1.8	複素環式化合物	290
5.2	ニトロ化合物の水素化	298
5.2.1	ま え が き	298
5.2.2	ニトロパラフィンの水素化	299
5.2.3	ニトロパラフィンの部分水素化	300
5.2.4	ニトロオレフィンの水素化	301
5.2.5	芳香族ニトロ化合物の水素化	303
5.2.6	芳香族ニトロ化合物の水素化速度への 置換基の影響	308
5.2.7	添加物および液性による水素化速度へ の影響	310
5.2.8	ニトロ化合物の水素化の速度論	311
5.3	ニトリルの水素化	313
5.3.1	ま え が き	313
5.3.2	酸性溶液におけるニトリルの水素化	314
5.3.3	塩基性溶液におけるニトリルの水素化	315
5.3.4	ニトリルの選択水素化, その他	316
6.	二重結合, 三重結合, カルボニール基 およびカルボキシル基の水素化	
6.1	二重結合の水素化	321
6.1.1	触 媒	321
6.1.2	反 応	325
6.1.3	オレフィン誘導体の水素化	330
6.1.4	二重結合水素化の工業的応用	333
6.2	三重結合の水素化	338
6.2.1	触 媒	339
6.2.2	反 応	340

6・2・3 ジェンその他の不飽和化合物の水素化	345
6・2・4 三重結合水素化の工業的応用	347
6・3 カルボニール化合物の水素化	351
6・3・1 平衡および反応熱	351
6・3・2 ケトンの水素化	351
6・3・3 アルデヒドの水素化	355
6・3・4 不飽和カルボニール化合物の選択的水素化	356
6・3・5 カルボニール化合物水素化の工業的応用	356
6・4 脂肪酸の水素化	357
6・4・1 触媒	358
6・4・2 反応	359
6・4・3 工業的反応方式	360

7. 水素電極反応

7・1 序	363
7・2 CASPARI, TAFEL, 及び BOWDEN の研究	364
7・3 初期の水素電極反応に対する理論構成	367
7・4 接触機構における TAFEL 定数 τ の HORIUTI, OKAMOTO による誘導	373
7・5 提唱初期の電気化学機構における TAFEL 定数の誘導	383
7・6 水素電極反応に際し触媒金属面上に 存在する水素中間生成物	385
7・7 放電機構および電気化学機構における TAFEL 定数および過電圧の水素イオン 濃度による影響	394

8 目 次

7・8	重水素電解分離係数 S の理論的誘導	399
7・9	水銀水素電極の微分電気容量.....	402
7・10	二路機構説が放電機構説を 妥当と考える理由	406
7・11	結 語.....	407

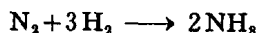
1. アンモニア合成触媒

1.1 アンモニア合成の歴史と鉄触媒の発展

いまよりおよそ 50 年前に、HABER とその協力者らがアンモニア合成の高圧技術を完成し、ドイツ Ludwigshafen の Badische Anilin u. Soda Fabrik で工業化を行なって以来、窒素と水素からの直接合成法が従来の方法を駆逐し、また、その後の重化学工業発展の基礎をきづいたのであるが、これには MITTASCH その他の人達の触媒に関する広範囲の開発研究が大きな役割りを果たしたのである。

よく知られているように、その当時から熔融酸化鉄にアルミナ、カリなどを添加した触媒が最適のものとして採用され、今日に至るまでにいくらか助触媒の質および量に改良が加えられては来ているが、本質的な変化は見られていない。すなわち、工業原料ガスの純度の向上、合成反応塔の除熱方式の進歩などに伴って耐久性に寄与すると考えられるアルミナの量をいくらか減少したり、カリのほかに石灰などを添加することによって低温活性の向上をはかることが見られてはいるが、大きな変化とは言えない。それにもかかわらず、この触媒に関して長年にわたり数多くの研究論文が発表されているのは、化学工業の基礎のプロセスとして重要であるのみならず、学術的には、比較的簡単な原料で反応ならびに触媒物性の両面に種々の興味ある要素を含んでおり、不均一系触媒の研究における一つのモデルケースとして採り上げられて来たからである。

古くは 19 世紀の後半より、従来の無機化学的方法にかえて、窒素と水素から直接合成しようとする種々の試みが行なわれたが、たとえば、電弧放電を用いる方法、発生機の水素を用いる方法なども成功にいたらず、また、中間物質として金属窒化物を造って分解する方法なども大した発展がみられなかった。一方、アンモニアから窒素と水素への分解反応についてはさらに古くから研究されていたが、この場合、種々の金属がこの反応を促進する中で鉄が特に活性が強いこと、またどのように分解しても若干アンモニアが残ることなどが知られており、これらの事実が逆の合成反応の研究の足がかりとなったのである。



の反応は容積収縮を伴うので、平衡濃度が温度のみならず圧力に大きく支配されることが予想されており、20 世紀に入ってから、HABER らはまず高温のアンモニア分解による平衡の実測、NERNST らは熱力学的の平衡値の計算に手を