(日本化学会誌, 1975, (10), p. 1675~1681)

活性炭担持ロジウム-パラジウム合金触媒による フェノールの水素化

(1975 年 4 月 4 日 受理)

池館和江・早瀬久夫・伊香輪恒男・鈴木貞雄*

活性炭担持のロジウム-パラジウム合金触媒によるフェノールの水素化を常圧水素下、常温、液相で研究した。触媒単位重量あたりの活性も金属単位表面積あたりの活性も、ともにロジウム含量約 85% のところに活性極大を示し、合金系で純金属よりも高い活性の得られることがわかった。反応は水素圧に 1 次、フェノール濃度に 0 次で進行した。フェノール核水素化の活性化エネルギーはパラジウムにロジウムが加わることによって低下し、この合金系ではおおよそ 6~7 kcal/mol であった。反応機構に関して、この触媒上ではフェノールがシクロヘキサノール類から直接シクロヘキサノールへ水素化されるものとシクロヘキサノンを経て水素化されるものの両方が存在することがわかった。さらに実験条件下では原料フェノールのうち少なくとも約 60% はシクロヘキサノンを中間体として水素化されていることが明らかとなった。反応中に生成するシクロヘキサノンの量はパラジウムにロジウムが加わると大きく減少し、酢酸溶媒中、反応温度 30°C における合金系での生成率は 60~70% であった。しかし、シクロヘキサノン生成の選択性は反応温度が上がると高くなる傾向が認められた。この合金系でフェノールの核水素化反応速度に関し、補償効果のなり立つことが認められた。

1 緒 言

近年、白金族同志の合金触媒に関する研究がかなり活発に行なわれている。ロジウム-パラジウム系合金触媒については、Mc Kee¹⁾や Bond²⁾らによる報告があるが、パラジウムは通常用いられる条件下でベンゼン核水素化能が他の白金族元素にくらべいちじるしく低いことから、この合金触媒による芳香族化合物の核水素化に関する研究はほとんどなされてこなかった。著者は 1971 年にロジウム-パラジウム合金触媒がアニリンの核水素化に対し、合金系で高い活性を示すことを見だし、パラジウムとの合金触媒も核水素化に有効であることを報告³⁾した。一方、ロジウムは通常、フェノールの水素化に対し、白金族中もっとも高い活性を有する。それゆえ、もしこの合金系触媒により、さらに高活性な触媒が得られれば、フェノール類の水素化に有効な触媒となりうる。また、フェノールの水素化機構に関しては、シクロヘキサノンを唯一の中間体として反応が進行するとするもの⁴⁾⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾、シクロヘキサノールから直接シクロヘキサノールを生成するとするもの⁹⁾¹¹⁾の 2 説がある。Coussemant⁴⁾らはニッケルを触媒とした速度論的検討から、フェノールはシクロヘキサノンを経て水素化

されたとした。一方、Smith⁵⁾らはロジウム触媒上では、シクロヘキサノールから直接シクロヘキサノールへ水素化されるものがあると報告した。また Wicker⁶⁾はクレゾールの水素化を検討し、フェノール類はシクロヘキサノンを中間体として水素化されることはないとした。しかし最近松本⁷⁾らはパラジウムを触媒とした実験により、シクロヘキサノンがほぼ定量的に生成することを認め、この物質を経たシクロヘキサノールが生成すると報告した。坂田⁸⁾や上田⁹⁾の研究はこれを支持した。また、Hančil¹⁰⁾は白金触媒上での水素化に関し、シクロヘキサノンを唯一中間体とする逐次反応としてこの反応をモデル化できると報告している。またクレゾール類の水素化に関しても、Takagi¹¹⁾らはメチルシクロヘキサノンを経るものがあると報告¹¹⁾¹²⁾している。そこで、ロジウム-パラジウム合金触媒上でのフェノール水素化機構を検討することは興味ある課題であった。

さらに最近、パラジウムを触媒としてフェノールを水素化し、高収率でシクロヘキサノンを得ることができるとの特許^{13)~17)}

* 東京工業大学資源化学研究所, 152 東京都目黒区大岡山
1) D. W. McKee, F. J. Norton, *J. Catal.*, 3, 252(1964).
2) G. C. Bond, D. E. Webster, *Platinum Metals Rev.*, 9, 12(1965); 10, 10(1966).
3) K. Ikedate, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 325 (1971).
4) F. Coussemant, J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges.*, 59, 295(1950).

5) H. A. Smith, B. L. Stump, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 2739 (1961).
6) R. J. Wicker, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3299.
7) 松本陸実, 鈴木 邁, 鈴木貞雄, 工化, 72, 881(1969).
8) 坂井 徹, 温井和夫, 大井信一, 日化, 1972, 821.
9) 上田 成, 横山慎一, 石井忠雄, 武谷 恵, 工化, 74, 1377(1971).
10) V. Hančil, L. Beránek, *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1121(1970).
11) Y. Takagi, S. Nishimura, K. Taya, K. Hirota, *J. Catal.*, 8, 100(1967).
12) Y. Takagi, S. Nishimura, K. Hirota, *ibid.*, 12, 214 (1968).

や報告が出され、シクロヘキサノンの一段合成法として注目されている。そこで、パラジウムを用いたこの合金系でのシクロヘキサノン生成率の変化も興味あるところであった。

以上の諸点から、ロジウム-パラジウム系合金触媒によるフェノールの水素化に関する研究を行なった。

2 実験

2.1 装置および方法

装置はガラス製の封鎖循環装置で、その詳細は前に報告¹³⁾したものと同じであるので省略する。溶媒としては、酢酸溶媒中でシクロヘキサノン生成率が高いという報告⁷⁾があるのでこれを用いた。実験は常圧水素下、常温（おもに 20~30°C）で行なった。反応の追跡は系内の水素圧の減少および反応液のガスクロマトグラフィーによる分析により行なった。カラムは PEG 20 M (ガスクロ工業株式会社製) 2 m とし、シクロヘキサノンは 115°C、フェノールは 190°C で分析した。

2.2 触媒

触媒は活性炭を担体とし、金属含量は全量で 5 wt% になるようにした。その調製は、塩化パラジウム 5 g に濃塩酸約 6 ml を加え、これを 1 l の水に溶解した塩化パラジウムの塩酸塩水溶液と、塩化ロジウムの 3 水化物 1 g を 100 ml の水に溶解したものをを用い、Willstätter 法によった。この場合アルカリとして 5% NaOH 水溶液を用い、試薬が大過剰にならないようにした。アルカリが強すぎると触媒がコロイド化する。金属塩をホルマリンとアルカリで還元後、0.1 N HCl でアルカリを中和したのち、触媒を水で十分洗浄した。調製の一例をあげる。十分に乾燥した担体用の活性炭 (武田薬品工業株式会社製) 2 g をとり、これに水 40 ml を加え、つぎに塩化パラジウムと塩化ロジウムを規定量加える。さらにホルマリン 1 ml を加え、スターラーでかきまぜながら 5% NaOH 水溶液のつくりたてのものを 10 ml 加える。室温 (約 20°C) で 20 分スターラーでかきまぜたのち、沸騰した湯浴中ではげしくかきまぜながら (とくにはじめの頃は十分かきまぜるようにする) 1 時間熟成する。のち室温で一晩放置後ろ過し、これに 0.1 N HCl 20 ml を加え約 5 時間置いてろ過し、水で 10 回以上洗浄する。この洗浄には酸を十分除くため 2~3 日かけて行なう。ろ紙は定量用の灰分の少ないものを用いた。こうして調製した触媒を装置内に入れ真空乾燥後ただちに反応に使用した。なおここで用いた水はすべてステンレススチール製の蒸留装置によりつくったものを使用した。調製した触媒はさきに報告したように X 線回折による検討より¹⁴⁾一応、均一な合金を形成しているとみなせる。

3 結果および考察

3.1 反応の経時変化と反応機構に関する考察

金属触媒の活性を検討する場合、その金属上でどのように反応が進行しているかを明らかにしておく必要がある。そこで、まず

Fig. 1 Hydrogenation of phenol over 85% Rh-Pd alloy catalyst supported on activated carbon at 20°C in acetic acid

Cat.: 2 g

○: Phenol, ●: Cyclohexanone, ●: Cyclohexanol
Concentration of cyclohexanol = Phenol consumed - Cyclohexanone formed

はじめに反応の経時変化について検討した。パラジウム上での反応はほぼこれまでの研究⁷⁻⁹⁾や特許¹⁵⁻¹⁶⁾などにより、シクロヘキサノンを経て進行していると認められる。そこでロジウムおよびロジウム-パラジウム合金触媒上での反応について検討した。図1はロジウム含量 85 wt% の触媒上における経時変化である。純ロジウム触媒上における場合もほぼ同様の傾向を示した。図からシクロヘキサノンは明らかにシクロヘキサノールへの中間体となっていることがわかった。しかしこの場合、反応初期よりかなりのシクロヘキサノールが生成し、シクロヘキサノンのみを唯一の中間体として反応が進行しているとはいえない。本実験条件下でのシクロヘキサノン水素化速度は、反応の後期から見ればわかるようにフェノールよりいくぶん速いが、いちじるしく速いということはない。それゆえ、生成したシクロヘキサノールのすべてがシクロヘキサノンを経て生成したとはいえない。さらに、シクロヘキサノンのフェノール存在中における水素化には吸着力の差が影響する。

たとえば、パラジウム触媒を用いて酢酸溶媒中でアニリンを水素化した場合、N-フェニルシクロヘキシルアミンが生成する。この物質の水素化される速度はアニリンよりいくぶん速いが吸着力がアニリンより弱いため生成するとただちに触媒上から追い出され、アニリン存在中はほとんど水素化されない¹⁷⁾。この合金触媒上における水素化の場合、フェノールはシクロヘキサノンの生成量の違いによってほとんど影響されることなく直線的に減少した。よって、フェノールの吸着力はシクロヘキサノンよりかなり強く、生成したシクロヘキサノンのほとんどはフェノールによってただちに触媒上から追い出されると考えられる。それゆえ、フェノール残存中に生成したシクロヘキサノールはおもにシクロヘキサノール類から直接水素化されたものと考えられる。

一方、反応中にシクロヘキサノンが約 60% 生成することから、原料フェノールのうち少なくとも約 60% はシクロヘキサノンを経てシクロヘキサノールへ水素化されることは明らかである。またロジウム触媒上においてもシクロヘキサノールはフェノール濃度の高い反応初期よりかなりの量生成した。一方、シクロヘキサノンも約 60% 生成した。それゆえ、これらの触媒上では、二つ

19) 池館和江, 鈴木 邁, 鈴木貞雄, 日化, 89, 304 (1968).

13) L. O. Winstrom, U. S. P., 2,794,056 (1957).

14) K. Becker, Ger. (East) P., 69,585 (1969).

15) K. Smeykal, Ger. P., 1,298,098 (1969).

16) K. I. Areshidze, Ger. Offen. P., 952,208 (1971).

17) 池館和江, 鈴木 邁, 鈴木貞雄, 日化, 88, 972 (1967).

18) K. Ikedate, S. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 325 (1971).

の経路をとってフェノールがシクロヘキサノールへ水素化されていると考えられる。

Coussemant ら⁴⁾の報告したニッケル触媒上での反応は、フェノールとシクロヘキサノンの水素化が並発して起こっており、本実験で得た経時変化とは異なった傾向を示している。また反応中におけるシクロヘキサノンの最大生成率は 10~15% と小さく、ほぼ定量的にシクロヘキサノンを生成するパラジウム上での反応とも明らかに異なっている。Coussmant らは反応を速度論的に検討し、シクロヘキサノンを唯一中間体とする反応機構を提出している。しかし速度式はシクロヘキサノールからの直接水素化の項を考慮してもシクロヘキサノン生成速度式は変わらない。すなわち、フェノールの減少速度

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{k_1 b_1 C_1}{b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \cdot f(H_2)$$

に直接水素化されるものの項として、

$$\frac{k_2 b_1 C_1}{b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \cdot f(H_2)$$

を入れてもシクロヘキサノール生成速度式

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{k_2 b_2 C_2}{b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_3} \cdot f(H_2)$$

にも同じ項が入るので、シクロヘキサノン生成速度式

$$\frac{dC_1}{dt} - \frac{dC_3}{dt} = \frac{dC_2}{dt}$$

は結果として同じになる。ここで、 C_1 , C_2 , C_3 はフェノール、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールの各濃度を表わし、 k_1 , k_2 , k_3 はフェノールの核水素化速度定数、シクロヘキサノンの水素化速度定数、フェノールがシクロヘキサノンを經ずに直接シクロヘキサノールへ水素化される速度定数、 b_1 , b_2 , b_3 は各物質の吸着平衡定数である。

Coussmant らは反応中におけるシクロヘキサノン生成の最大濃度から反応を検討しているが、分析精度やシクロヘキサノン生成率そのものが小さいことなどから、 k_3 経路がまったく起こっていないと断定することはできないと考える。それゆえ、ニッケル触媒上で、シクロヘキサノール類の直接水素化によりシクロヘキサノールが生成している可能性についてはまだ検討の余地があると考えられる。

白金触媒上での反応に関し、Hančil ら¹⁰⁾はフェノールの水素化を

の2段階にわけて検討している。第I反応の速度式を

$$r_1^0 = k_1 b_1 C_1 (b_H P_H)^2 / (1 + b_1 C_1 + b_H P_H + b_2 C_2 + b_3 C_3)^3$$

ここで、 P_H は水素圧、 b_H はその吸着平衡定数を示す。

で表わして計算している。また、彼らは前の報告²⁰⁾においては、

$$r_1 = k_1 b_1 C_1 (b_H P_H)^2 / (1 + b_1 C_1 + b_H P_H)^3$$

で計算している。律速段階での3分子同時反応は確率的に起こり

にくいと思うが両式ともかなりよく実験のプロットに合っているように思われる。しかしパラジウム触媒上の反応に関して、同様な反応機構の仮定のもとに計算を行なうと、第1反応は

$$r = \frac{k \sqrt{b_H P_H} b_1 C_1}{(1 + \sqrt{b_H P_H})(1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)}$$

で表わせると坂井らは報告⁹⁾している。それゆえ、計算機などを使って行なった計算は、未知数が多いと実験に合わせる 것이かなりの程度まで可能なため、大まかなことはつかめても、厳密なことを議論するには疑問が残る。Hančil らの場合、直接水素化されるものをまったく考慮してないが、白金触媒の場合、シクロヘキサノンが定量的に生成するわけではないので、これを含めた場合についてもさらに検討する必要があると考える。パラジウム触媒上の反応に関してはシクロヘキサノン生成率が 90% を越える報告が多くシクロヘキサノンを唯一中間体として進行していると考えられるので、上記のような速度式の処理も可能であると考える。

以上のことからフェノールの水素化機構は図2のようになっていると考える。フェノールの水素化がどの経路をとって進むかは、触媒金属の種類に大きく依存し、さらに反応温度や溶媒などの影響によって決まってくる。反応中におけるシクロヘキサノンの生成率を支配する因子は複雑で、実際には k_3/k_4 , さらにフェノールの触媒上への吸着力とシクロヘキサノンやシクロヘキサノールのそれとの相連の大きさや、 $k_{a,p}/k_5$ つまり $k_{d,non}/k_6$, また 1-ヒドロキシ-1-シクロヘキサンの触媒金属上での生成しやすさなどが関与していると考えられる。

3.2 反応速度式

つぎに、ロジウムおよびロジウム-パラジウム合金触媒上での反応速度式について検討した。反応速度のフェノール濃度と水素圧依存性について検討した実験の結果を図3に示した。水素圧の影響はヘリウムガスで希釈することによって検討した。図から反応はフェノール濃度に0次、水素圧に1次で進行していると認められた。パラジウム触媒上における反応も同様であることから、この合金触媒上での反応は $dC_1/dt = k P_H$ の速度式にしたがって進行していると考えられる。この実験で得られた式は一応 Langmuir-Hishelwood 型の異種活性度による反応として解釈できる。つまり、実験した範囲内でフェノール濃度変化の速度への影響が小さいことから、フェノールは触媒表面に飽和吸着し、あいたすき間、つまりフェノールの吸着できないような小さな空隙に水素が吸着し、この水素で十分反応が行なわれているというモデルである。生成シクロヘキサノンの速度への影響が小さいことから、こ

Fig. 2 Mechanism of the hydrogenation of phenol

[]_s: in solvent

20) V. Hančil, P. Mitschka, L. Beránek, *J. Catal.*, 13, 435 (1969).

Fig. 3 Dependence of the initial reaction rate on hydrogen pressure and phenol concentration at 30°C in acetic acid

●, ○ : Rh on C catalyst
 ①, ② : 85% Rh-Pd on C catalyst

の物質の吸着項はフェノールのそれにくらべて小さく省略できるとすれば、

$$r = kb_1C_1/1 + b_1C_1 \cdot b_H P_H / 1 + b_H P_H$$

となる。フェノールに0次であるから $b_1C_1 \gg 1$ として $r = kb_H P_H / 1 + b_H P_H$ 実験条件下では水素圧が小さいので $b_H P_H \ll 1$ であると考えたと実験式と一致する。ここで $1/r$ と $1/P_H$ の関係を検討してみると図4に示したように直線関係が認められた。

よって理論的には上記 Langmuir 式にしたがって反応が進行していると考えることができる。坂井らは水素圧に関してパラジウム触媒を用いた場合、前に述べたように $\sqrt{P_H}$ に関係するとしている。松本らは P_H に比例するとしている。坂井ら⁹⁾の実験はシクロヘキサンを溶媒とし、水素を反応液中に流しつつ、40°C で4~5時間反応を行なっており、パッチ法でやる場合よりは正確さが欠ける。とくに分圧変化の精度がいちじるしく低いので、初期速度としてとっている数値の有効性がどこまであるかは問題で、この検討から $\sqrt{P_H}$ か P_H かを結論づけることは難しいと思われる。ともかく、 P_H に比例するか解離水素原子の関与として $\sqrt{P_H}$ に関係してくるかはさらに詳細な検討を要するものと思う。本報文においては、実験範囲内でこの合金触媒上の反応速度は P_H に比例すると考える。実験は封鎖循環系で行ない、水素は約 1.2 l/min の速度で反応液中を細胞状で噴射させている。水素流速を 1/2 に減じても反応速度は変わらない。また、同様な条件のもとにおいて本反応と同じ酢酸溶媒を用いた場合、反応物質によっては 28×10^{-4} mol/min.atm.g-cat の水素を吸収する場合もあり、本実験では最大で 14×10^{-4} mol/min.atm.g-cat である。よって水素の拡散や溶媒中への吸収が律速になっていることはない。それゆえ、フェノールの水素化においては、芳香核が安定であると考えられることから核に1分子の水素が入るところ、また原子状水素なら2個目の水素が入るところが律速となっていると考える。

3.3 合金組成と活性の関係

図5に 30°C において測定した各合金の活性をプロットした。触媒単位重量あたりの活性は、ロジウム含量 85 wt% あたりに

Fig. 4 Relation between $1/r$ and $1/P$ on rhodium catalyst

○ : Rh, ● : 85% Rh-Pd, catalyst

Fig. 5 Catalytic activity per unit weight of the catalyst for hydrogenation of phenol in acetic acid at 30°C

○, ① : Rate of phenol consumption
 (●) : Engelhard Co. catalyst (5% Rh-C)
 ● : Rate of hydrogen absorption
 ① : Catalyst prepared with a mixture solution of Pd and Rh chlorides containing 0.05 g metal and 1 g activated carbon
 ○, ● : Catalyst prepared with a mixture solution of Pd and Rh chlorides containing 0.10 g metal and 2 g activated carbon

極大を示すことが認められた。水素吸収速度は触媒の水素化に対する全活性を示し、フェノール減少速度で表わしたものは、核の水素化に対する活性を示す。両者とも同様の傾向を示し、合金系で純金属よりも高い活性の得られることが明らかとなった。活性極大の存在をより確実にするため、75, 85, 100% Rh の触媒について、まったく同じ条件で触媒を同時調製して検討した。ただこの場合、使用試薬量をすべて前のものの半分にして触媒を調製した。この場合もやはり 85% Rh 含量のものは純ロジウム触媒より明らかに高い活性を示し、このあたりに活性極大のあること

Fig. 6 Relations between Rh-Pd alloy composition and rates of cyclohexanone (●) and cyclohexanol (○) formation in hydrogenation of phenol

が確実となった。また使用試薬量を半分にして調製した場合、倍量のものよりいずれも活性が高かった。これは相対的な試薬量が同じでも、かきまぜなどの条件が微妙に影響し、触媒の分散状態などが変わったためではないかと考える。図中●印で示したものは市販 Engelhard 社製の 5% ロジウム-活性炭触媒の活性である。本実験に用いたロジウム-活性炭触媒の方が高活性であることが認められた。

図 6 に反応初期におけるシクロヘキサノンおよびシクロヘキサノール生成速度の合金組成による変化を示した。この場合もそれぞれロジウム含量 85% あたりに最大活性の存在することが認められた。吉田の報告²¹⁾によるとロジウム-白金合金触媒の場合、フェノール水素化に対する触媒単位重量あたりの活性は白金にロジウムを加えるといちじるしく増加するが、合金系での活性はロジウムのそれとあまり変わらない。それゆえ、使用条件によってはロジウム-パラジウム合金触媒の方がフェノールの水素化に有利な場合もあり得ると考える。

ここで用いたロジウム-パラジウム合金触媒は前に報告¹⁰⁾したようにロジウム含量の増加にともない金属粒径の変化することが認められる。そこで、金属表面積を CO 吸着法によって求め、金属単位表面積あたりの活性について検討した。結果を図 7 に示した。この場合も触媒単位重量あたりの活性と同様、フェノールの水素化に関して 85% Rh 含量あたりに最大活性の存在することが認められた。アニリンの水素化の場合、表面積あたりの活性はロジウム含量 25% あたりに極大が示される¹⁸⁾。このように、同じ核水素化に関しても反応物質の性質により極大活性の示される合金組成が異なることがわかった。これは触媒上での反応が触媒金属と反応物質の両者の電子的性質に影響されていることを示していると考えられる。なぜならアニリンとフェノールの水素化条件はほとんど同じであり、合金触媒の調製法も同じである。また両物質の立体構造因子も類似しているゆえ、最大活性の示される組成が異なるのは、反応物質の電子的な性質の相違が触媒金属との間の相互作用に相違を生じたためと考えられるからである。相互作用としては、基質から触媒金属への電子供与または受与などが起こることにより、触媒金属と基質の両方の性質が微妙に変わるとか、あるいは基質の電子状態の相違が律速段階に関係する反応物質の化学吸着状態や強さに影響するなどのことが考えられる。

Fig. 7 Catalytic activity per unit surface area of metal for hydrogenation of phenol in acetic acid at 30°C

● : Rate of hydrogen absorption
○ : Rate of phenol consumption

3.4 合金触媒系のシクロヘキサノン生成の選択性

パラジウムを触媒としたフェノールの水素化により高収率でシクロヘキサノンを得られるという特許や報告はかなり出されている。しかし、パラジウム自体のフェノール核水素化能は他の白金族元素にくらべいじるしく低い。そこでパラジウムにロジウムを加えた場合の活性増大にともなう選択性の変化には興味ももたれた。反応中に生成したシクロヘキサノンの最大量を、原料に用いたフェノール量で割り百倍して、それをシクロヘキサノン生成の選択率として図 8 に示した。パラジウムにロジウムが加わるとシクロヘキサノン生成率は大きく低下し、合金系ではほぼ 60~70% であった。これはロジウムの添加により k_1 , k_2 のところの速度が急激に増加するためか、あるいは 2-または 3-ヒドロキシ-1-シクロヘキセンが生成しやすくなるためと思われる。とくにヘキセノールからの直接水素化は、パラジウム上より起こりやすくなると考えられる。したがって、この合金系の触媒は、用いたような条件下ではシクロヘキサノン合成に適していないといえる。しかしつぎに示すように反応温度の上昇によりシクロヘキサノン生成率は増加する傾向にある。ここで実験に用いた温度は 30°C と低いことから、温度条件を高温側にもっていけば、活性がパラジウムより高く、シクロヘキサノン生成率も高いという結果を得ることも十分期待できると考える。

3.5 シクロヘキサノン生成におよぼす反応温度の影響

シクロヘキサノンの生成率が反応温度により、どのように影響されるかを検討した。一例として反応温度 20°C と 50°C において行なったロジウム含量 30% の触媒の結果を表 1 に示した。反応温度の上昇によりシクロヘキサノン生成率が高くなることがわかった。他の組成の合金触媒についても同様の傾向が認められた。表 1 に示したように、シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの初期生成速度比は反応温度が上がると大きくなる傾向にあることが認められた。

21) 吉田和夫, 触媒, 10, 2(1968).

Table 1 Effect of reaction temperature on the selectivity of cyclohexanone formation in hydrogenation of phenol with 30% Rh-Pd alloy catalyst in acetic acid solvent

Temperature (°C)	Reaction rate $k \times 10^4$ (mol/min·atm·g-cat)	$\frac{d \text{ Non. } ^a)}{dt} \times 10^4$ (mol/min·atm·g-cat)	$\frac{d \text{ Nol. } ^a)}{dt} \times 10^4$ (mol/min·atm·g-cat)	$\frac{d \text{ Non.}}{d \text{ Nol.}}$	Selectivity ^{b)} for Non. (%)
20	0.95	0.52	0.40	1.3	67
50	2.6	1.5	1.0	1.5	80

a) The initial rate of cyclohexanone (Non.) and cyclohexanol (Nol.) formation in the hydrogenation.

b) The maximum amount in mol% of cyclohexanone formed in the course of the reaction.

Fig. 8 Relation between the selectivity of cyclohexanone formation and alloy composition in acetic acid at 30°C

Fig. 9 Activation energy for hydrogenation of phenol on Rh-Pd alloy catalysts

3.6 合金組成と活性化エネルギーの関係

この合金触媒上でのフェノール水素化反応の温度依存性を検討した。速度定数は水素圧を一定とし、フェノール濃度の減少速度

Fig. 10 Compensation effect of the hydrogenation rate of phenol on Rh-Pd alloy catalysts

Numerals in the parenthesis are wt% of Rh in this alloy.

から求めた。Arrhenius プロットから活性化エネルギーを求め、合金組成との関係を図 9 に示した。実験条件下で純ロジウム触媒による活性化エネルギーは 6.5 kcal/mol で Smith ら⁶⁾の求めた 6.6 kcal/mol とよく一致していた。パラジウム触媒による同様な条件下での活性化エネルギーは 14.6 kcal/mol⁷⁾であるが、ロジウム含量 30% の合金触媒上のそれは 6.9 kcal/mol といちじるしく低下した。それゆえ、パラジウムにロジウムが加わると核水素化の活性化エネルギーが急激に低下し、フェノールなどの水素化が起りやすくなることがわかった。この合金系での活性化エネルギーはほぼ 6~7 kcal/mol であると認められた。

3.7 補償効果

最後に、前節で求めた活性化エネルギーとヒンデ因子の対数との関係について検討した。結果を図 10 に示した。両者の間に直線関係の存在することが認められ、この合金系触媒によるフェノールの水素化に関し、補償効果のなり立つことがわかった。

Hydrogenation of Phenol with Rhodium-Palladium Alloy Catalysts Supported on Activated Carbon

Kazuo IKEDA, Hisao HAYASE,
Tsuneo IKAWA and Sadao SUZUKI

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute
of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan

Hydrogenation of phenol with rhodium-palladium alloy catalysts supported on activated carbon was investigated in acetic acid solvent under an atmospheric pressure of hydrogen at about room temperature. In this alloy series the activity per unit weight of catalyst showed

a maximum at about 85% Rh. The same tendency was found for the activity per unit surface area of metal on carrier. The reaction was first order in hydrogen pressure and zero order in phenol concentration. The activation energy for the nuclear hydrogenation of phenol decreased with the addition of rhodium to palladium and was about 7 to 6 kcal/mol. It was found that more than 60% of phenol was hydrogenated to cyclohexanol through cyclohexanone as an intermediate, but cyclohexanol was also formed by direct hydrogenation of cyclohexenols. The quantity of cyclohexanone formed in the course of the reaction decreased remarkably when rhodium was added to palladium. On these alloy catalysts the selectivity for cyclohexanone formation was about 60~70% at 30°C, and increased with the increase of the reaction temperature. The compensation effect of reaction rate for the nuclear hydrogenation of phenol was recognized.