(日本化学会誌, 1978, (10), p.1338~1343)

硫化処理コバルトの水素化および異性化触媒特性

(1978 年 5 月 17 日 受理)

田中 勝己・田中 虔一・宮原 孝四郎*

金属硫化物の触媒活性研究の一環として、脱硫触媒の主要成分の一つである硫化コバルトをとりあげた。市販の CoS_2 , CoS は 450°C で排気してもブタジエンの水素化反応に対しほとんど活性を示さない。

金属コバルトを少量の硫化水素で硫化して得た硫化処理コバルトを用いて、ブタジエンの水素化反応、および種々のオレフィンの異性化反応、水素交換反応を行なった。その結果、つぎのことがわかった。

(1) 直鎖ブテン類の異性化反応ならびにエチレン- d_2 および- d_4 間の水素交換反応は、水素存在下でのみ進行し、水素化反応は非常に遅い。(2) ブタジエンの水素化生成物である 1-ブテン、2-ブテンは、それぞれ水の 1,2-付加、1,4-付加生成物である。(3) 硫化処理コバルトには、活性の低い残存水素が多量存在する。この残存水素は、ブタジエン水素化反応の経路にゆっくりと混入し、ブタジエンの重水素化反応生成物の重水素濃度を減少させる。

1 緒 言

固体触媒である Co_3O_4 上でのエチレン重水素化反応、エチレン間水素交換反応の結果¹⁾は、従来の金属触媒を中心に提出されてきた反応機構では説明できず、固体触媒の活性点に配位不飽和度という概念を導入²⁾することで矛盾なく説明された。

ブタジエンの水素化反応における 1-ブテンと 2-ブテン生成の選択性が、活性中心に対する配位の不飽和度によって制御される錯体触媒の代表例として、 $\text{Co}(\text{CN})_5^{2-}$ を用いた報告³⁾がある一方、各種の固体触媒によるブタジエンの水素化反応において、1,2-付加と 1,4-付加の選択性が触媒によって異なることは、興味ある問題である。たとえば、 $\text{ZnO}^{4)}$, $\text{MoS}_2^{5)}$ では 1,2-付加、 $\text{Zr}\cdot\text{O}_2^{6)}$, $\text{ThO}_2^{7)}$ では 1,4-付加が主であり、 Co_3O_4 では 1,2-付加、1,4-付加ともに起こる。その後、各種オレフィンの水素化反応、異性化反応ならびにジエン類の水素化反応に対する硫黄処理ニッケル⁸⁾, $\text{MoS}_2^{10)11)}$ などの硫化物触媒の触媒特性が研究され、配

位不飽和な構造をもつ活性点上に生成する中間体の種類と性質について多くの知見が得られた¹²⁾。

硫化物触媒については、ほかに $\text{WS}_2^{13)}$ の報告があるが、脱硫触媒に助触媒として含まれる硫化コバルト単体の触媒特性に関する報告はほとんどない。

本報においては、硫化処理コバルトについて、ブタジエンの水素化反応、直鎖ブテン類の異性化反応、エチレン間水素交換反応を行ない、あわせて硫化コバルトの保有する残存水素の反応性を調べ、その結果から硫化処理コバルトの触媒特性を検討した。

2 実 験

450°C で排気した市販の CoS , CoS_2 粉末は、ブタジエンの水素化反応にはほとんど活性を示さない。それで、硫黄処理ニッケル⁸⁾の例にしたがい硫化処理コバルト触媒をつぎのように調製した。

特級硝酸コバルト(II)六水和物 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の水溶液とアルカリの反応によりつくった水酸化物を水洗後、空气中 120°C で 24 時間乾燥させたのち、 $300\sim 450^\circ\text{C}$ で水素還元してコバルト金属の粉末を得た。その後、一定量(乾燥後の水酸化物 1g あたり 2.1 ml(STP))の硫化水素で、 300°C で 5 分硫化し、 450°C で 3 時間水素還元処理してから、 450°C で 3 時間排気したものを触媒として実験に用いた。

反応には、全系約 200 ml の通常のガラス製の閉鎖循環系を用い、反応温度は室温である。

* 北海道大学触媒研究所, 060 札幌市北区北 11 条西 10 丁目

- 1) K. Tanaka, H. Nihira, A. Ozaki, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4510(1970).
- 2) R. L. Burwell, Jr., G. L. Haller, K. C. Tayler, J. F. Read, *Adv. Catal.*, **20**, 1(1969); S. Siegel, *J. Catal.*, **30**, 139(1973).
- 3) J. Kwiatek, I. L. Mador, J. K. Seyler, *Adv. Chem. Ser.*, **37**, 201(1963).
- 4) S. Naito, Y. Sakurai, H. Shimizu, T. Ohnishi, K. Tamuru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2274(1970).
- 5) T. Okuhara, K. Tanaka, K. Miyahara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 42, 199.
- 6) 山口 力, J. W. Hightower, 触媒, **19**, 257 P(1977).
- 7) 射水雄三, 服部 英, 田部浩三, 触媒, **19**, 64 P(1977).
- 8) A. Takeuchi, K. Tanaka, K. Miyahara, *Chem. Lett.*, 1974, 411; *J. Catal.*, **40**, 101(1975).
- 9) A. Takeuchi, K. Tanaka, K. Miyahara, *Chem. Lett.*, 1974, 171; A. Takeuchi, K. Tanaka, I. Toyoshima, K. Miyahara, *J. Catal.*, **40**, 94(1975).

- 10) K. Tanaka, T. Okuhara, S. Sato, K. Miyahara, *J. Catal.*, **43**, 360(1976); 奥原敏夫, 近藤俊彦, 田中虔一, 宮原孝四郎, 触媒, **17**, 129 P(1975).

- 11) T. Okuhara, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7884(1976).
- 12) K. Tanaka, T. Okuhara, *Cat. Rev.*, **15**, 249(1977).
- 13) P. Kieran, C. Kemball, *J. Catal.*, **4**, 394(1965); R. J. H. Voorhoever, J. C. M. Stuijver, *ibid.*, **23**, 228(1971); R. J. H. Voorhoever, *ibid.*, **23**, 236(1974).

ブタジエン, 1-および 2-ブテン, エチレンなどの反応ガスは, 市販品を数回真空蒸留したのち使用した。水素は Pd-Ag 盲管を通じて精製したものを, さらに実験の前に液体窒素温度に冷やしたモレキュラーシーブ 5A に通した。

反応ガスの分析は, ガスクロマトグラフで行ない, ガスクロ工業製 VZ-7 カラム(4mmφ, 6m) を 0°C で用いた。キャリアガスは水素 (40 ml/min) である。

重水素化合物の分析には, 日立 RMU-6 型質量分析計を用いた。エチレン, ブテン類, ブタジエンなど, オレフィン, ジエン類の重水素化合物の相対量は, ガスクロマトグラフィーで分取したのち, 12~14 V のイオン化電圧で得られる親ピークの高さによって測定した。水素同位体, およびアセトンの重水素化合物の質量分析は, イオン化電圧 70 V で行ない, H_2 , HD, D_2 の相対感度は, 既知組成の平衡ガスを用いて補正した。

3 結果ならびに考察

3.1 直鎖ブテン類の異性化反応およびエチレン間の水素交換反応

cis-2-ブテンの異性化反応は, 図 1 に示すように水素がないと進行しない。このことは, 1-ブテンの異性化反応の場合も同様であった。したがってブテンの異性化反応は, 半水素化状態を経て進行すると考えられる。この反応の速度は, 水素圧に 0 次である。また, ブタンは実験時間内では生成しないことから, 水素化反応が起こるとしてもきわめて遅い。

図 1 の実験の反応時間 190 分におけるブテンの重水素分布を表 1 に示す。異性化生成物中に D がほとんどとり込まれてこないことがわかる。この現象は硫黄処理ニッケル⁹⁾(表面組成 Ni_3S_2), MoS_2 ¹⁰⁾ におけると同様, つぎのように解釈できる。 D_2 に触れることによって固体表面に重水素原子をもつ活性点ができ, さらにブテンが配位することによって半水素化状態を経て異性化反応が始まる。しかし, 水素化活性がほとんどないことからわかるように, 異性化によってできる配位水素の隣には, さらに気相の D_2 が吸着して水素交換を起こすに十分な不飽和配位度がないために, 重水素化されることなく, 以後の異性化反応はブテンに由来する軽水素原子によって進行する結果として, 異性化生成物は D 原子を含まず, また, 水素圧にも無関係となる。 MoS_2 ¹⁰⁾ の場

合にはオレフィンの水素化が起きるが, 硫黄処理ニッケル⁹⁾では, 硫化処理コバルトの場合と同じくオレフィンの水素化は非常に遅い。

図 1 で異性化反応の開始期に誘導期が見られるが, あらかじめ, しばらく水素と接触させてから *cis*-2-ブテンを導入すると, 図 2 のように誘導期は見られない。同様の誘導期は, 1-ブテンの異性化反応の場合にも認められた。

つぎにエチレン間の水素交換反応も, 水素が共存しないと進行しない。すなわち, ブテンの異性化反応と同じく半水素化状態を経て進行すると考えられる。エチレン- d_0 +エチレン- d_4 +*cis*-2-ブテン+ H_2 (1:1:2:4) の結果を図 3 に示す。水素交換反応と異性化反応のいずれにも誘導期がある。これは, 硫黄処理ニッケル

Table 1 Deuterium distributions after 190 min in Fig. 1

	d_0 (%)	d_1 (%)	d_2 (%)	$d_3 \sim$ (%)
1-Butene	98.6	0.9	0.5	0
<i>trans</i> -2-Butene	99.4	0.6	0	0
<i>cis</i> -2-Butene	99.6	0.4	0	0
Hydrogen	H_2 0.5%, HD 1.0%, D_2 98.5%

Fig. 2 Diminishing of the induction period by hydrogen preadsorption

Isomerization of *cis*-2-butene at room temperature.

□: *cis*-2-Butene, △: *trans*-2-Butene, ○: 1-Butene

Fig. 1 Promoting effect of hydrogen on isomerization of *cis*-2-butene at room temperature

□: *cis*-2-Butene, △: *trans*-2-Butene, ○: 1-Butene

Fig. 3 Hydrogen exchange reaction between C_2H_4 and C_2D_4 , and the isomerization of *cis*-2-butene in the presence of H_2 at room temperature

$C_2H_4 : C_2D_4 : cis\text{-}2\text{-Butene} : H_2 = 1 : 1 : 2 : 4$

●: Hydrogen exchange of ethylene($d_1 + 2d_2 + d_3$)

○: Isomerization of *cis*-2-butene

Table 2 Deuterium distribution at about 20% conversion in the reaction of butadiene with D₂ at room temperature

	Comp. (%)	d ₀ (%)	d ₁ (%)	d ₂ (%)	d ₃ (%)	d ₄ (%)	d ₅ ~(%)
1-Butene	7.3 (6.9)	14.0 (5.6)	15.6(15.9)	66.3(72.7)	3.8 (5.3)	0.3 (0.5)	0 (0)
<i>trans</i> -2-Butene	11.1(10.2)	6.5 (2.3)	31.1(21.8)	60.8(74.2)	1.4 (1.4)	0.3 (0.3)	0 (0)
<i>cis</i> -2-Butene	1.8(10.2)	4.4 (2.8)	22.7(18.9)	69.1(74.0)	3.5 (4.0)	0.2 (0.3)	0 (0)
Butadiene	79.8(81.4)	96.6(94.4)	3.0 (5.2)	0.4 (0.4)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Hydrogen	H ₂ 1.1%(1.3%), HD 1.5%(1.3%), D ₂ 97.4%(97.4%)

Fig. 4 Hydrogenation of 1,3-butadiene at room temperature Initial P_{H₂}=44.0 mmHg

○: 1,3-Butadiene, △: *trans*-2-Butene, ○: 1-Butene, □: *cis*-2-Butene, ●: Butane

ル, MoS₂ といちじるしく異なる点である。図1と図3に見られるこの誘導期は、水素の導入によって活性点が形成される過程である。

3.2 ブタジエンの水素化反応

硫化処理コバルトのブタジエン水素化反応に対する活性は、硫黄処理ニッケルや MoS₂ に比較していちじるしく低く、その水素化生成物は図4に示すように 1-ブテンおよび 2-ブテンのみであり、その組成は *trans*-2-ブテンが主で、ついで 1-ブテン、*cis*-2-ブテンの順になっている。ブタジエンがなくなると、ブテンの異性化反応が進み、異性化平衡に到達する。また、異性化反応にくらべてはるかに遅い速度であるが、ブテンの水素化反応の進行が進められる。

ブタジエンを重水素化した場合の生成ブテンの重水素分布を表2に示すが、ブテン-d₂ が主成分である。生成ブテンの NMR (¹H) スペクトルから、1-ブテンおよび 2-ブテン中の D 原子の位置を推定すると、1-ブテンは主として 3,4-d₂ 体、2-ブテンは主として 1,4-d₂ 体であった¹⁴⁾。このことは、1-ブテンはブタジエンへの水素の 1,2-付加により、2-ブテンは 1,4-付加によって生成したものであることを示している。また、MoS₂¹⁰⁾ では 100% 1,2-付加であるのに対し、硫化処理コバルトの場合は、1,4-付加が 1,2-付加より優先していることがわかる。

14) NMR(¹H) の結果

積分値が 1-ブテンでは $C=C\langle_H : C=C\langle_H^H : -CH_2-$:

$-CH_3=1:2:1.04:2.16$, *trans*-2-ブテンでは $C=C\langle_H :$

$-CH_3=1:2.21$, *cis*-2-ブテンでは $C=C\langle_H : -CH_3=1:$

2.20 となり、1-ブテンは 3,4-d₂ 体、2-ブテンは 1,4-d₂ 体が主と結論した。

ブタジエンの重水素化反応でブテン-d₂ が主であることを述べたが、表2からわかるように、d₁ および d₀ 体もかなり含まれてくる。しかし、気相の D₂ に H 原子が、また、ブタジエン中に D 原子がほとんど入ってこないことから、ブテン-d₀ や -d₁ の H 源は触媒の水素と考えざるを得ない。そこで、硫化処理コバルトを 450°C で H₂ 還元処理した触媒と、D₂ で還元処理した触媒を使って、ブタジエンの重水素化反応を行なった。表2の中の()内に示した数値は、D₂ で還元処理した硫化処理コバルトを使った場合の分布である。この結果から、H₂ で還元処理した場合は、450°C で3時間排気しているにもかかわらず、水素化生成物中の D 原子濃度がうすめられることがわかった。この場合、D 原子収支が合わないが、D₂ で還元処理した触媒の場合には、D 原子収支が合う。さらに、H₂ で還元処理し、450°C で排気した触媒を、D₂ でくり返し還元処理したとき、気相にゆっくり生成してくる HD の量から、触媒に残存していた H₂ の量を見つめると、水酸化コバルト(II) 10g あたり 2~3 ml(STP) に達することが確かめられた。

このような触媒に存在する水素が、ブタジエンの水素化反応の経路にゆっくりと混入してくるため、ブテン-d₁ や -d₀ が生ずるものと結論できる。

3.3 残存水素の反応性

3.2 で述べたように 450°C で H₂ 還元処理した触媒と、D₂ 還元処理した触媒で、ブタジエンの重水素化反応を行なうと明らかな違いができる。そこで、硫化処理コバルトの残存水素を D に置換したのち、種々の反応を行ない、生成物に D が入ってくるか否かを調べた。このように重水素化した触媒に、ブタジエンや直鎖ブテン類を長時間、室温で接触させても D は入らないし、また、異性化反応もエチレン間水素交換反応もまったく進行しない。すなわち、この残存水素はオレフィンに挿入されない。

つぎに、この残存水素の Brönsted 酸としての挙動を調べるために、2-メチル-1-ブテンの異性化反応を行なった。図5に示すように、速い異性化反応が起こることがわかった。この異性化反応は弱酸点上で起こるとされており、MoS₂ 単結晶の硫黄からなる基本面上でも進行する¹⁵⁾ことが知られているので、硫化処理コバルト上にも水素なしで 2-メチル-1-ブテンの異性化反応を容易に進め得る程度の弱酸点が存在することになる。

しかし、表3に示すように、この異性化反応の生成物中に入る D 原子の量はきわめて少ない。もし残存水素がプロトンとして、2-メチル-1-ブテンに付加して生成する第三級カルボニウムイオンを経て二重結合移行反応が起こるとすれば、生成物中に D が多量にとり込まれているはずである。したがって、表3の結果は、残存水素のほとんどは 2-メチル-1-ブテンを第三級カルボニウム

Table 3 Deuterium atoms taking up in the isomerization of 2-methyl-1-butene on a deuterated catalyst

Time		2-Methyl-1-butene	2-Methyl-2-butene	3-Methyl-1-butene
5 min	Comp. (%)	62.4	37.6	0
	d_0 (%)	98.6	98.7	—
	d_1 (%)	1.4	1.3	—
	d_2 (%)	0	0	—
	$d_3 \sim$ (%)	0	0	—
180 min	Comp. (%)	7.5	92.3	0.2
	d_0 (%)	90.9	95.5	95.1
	d_1 (%)	8.6	4.2	4.5
	d_2 (%)	0.5	0.3	0.4
	$d_3 \sim$ (%)	0	0	0

Fig. 5 Isomerization of 2-methyl-1-butene at room temperature

○: 2-Methyl-1-butene, ●: 2-Methyl-2-butene,
△: 3-Methyl-1-butene

Fig. 6 Formation of deuterioacetone by contacting acetone- d_0 with a deuterated catalyst at room temperature

Pressure of acetone = 5.2 mmHg

イオンに変えるだけの酸性もないことを示している。量的には、残存水素の約 2% が 2-メチル-1-ブテンの異性化反応に関与したにすぎない。

このような残存水素とアセトンの水素との交換反応を行なうと、図 6 のように反応はわずかに進行する。吸着アセトンには、ケト形とエノール形があり、アセトンの水素は非常に交換しやすいことが知られている¹⁶⁾が、3 時間で d_1 体が 14%, d_2 体が 1

% 生成してくるにすぎず、残存水素の約 4% が交換しているだけである。

このように種々の反応に不活性である残存水素が、ブタジエンの水素化反応の経路に目立って混入する事実から、水素化反応の活性点上で、ブタジエン水素化中間体のみ混じる残存水素の特殊な状態を考えざるを得ない。

これと類似した事例として、 LiAlH_4 を用いた 1,3-ペンタジエンの均一系水素化反応が報告されている¹⁷⁾。(1), (2) 式に示した実験結果が得られ、生成ペンテン- d_1 中には気相水素と金属ヒドリドから、それぞれ一つずつの水素がとり込まれることが結論されている。

しかし、硫化処理コバルトの残存水素は、その反応性の低さから、金属ヒドリドとしては考えにくい。標準状態で 2.1 ml の硫黄に対して、0.2~0.3 ml という量から見ても、おそらく S-H 結合¹⁸⁾を形成しているものと思われる。

残存水素がブタジエン重水素化反応に混入し、ブテン- d_0 および $-d_1$ が生成する機構を図式 1 のように 1,2-付加の場合を例にとり推定した。

中心の Co に配位した D 原子による水素化が、選択的にブテン- d_2 を生成する Normal hydrogenation であるのに対し、図の Abnormal hydrogenation に示すように、残存水素は水素化の途中で Co に配位しなおすことによって、ブタジエンの水素化反応にのみ混入して、ブテン- d_0 および $-d_1$ を生成するものと考えられる。

4 結 論

コバルトを含む錯体や有機金属化合物には、水素化活性なものが多数知られている。また、金属酸化物の中でも Co_3O_4 はもっとも活性の高い酸化物の一つとしてよく知られている。さらに硫化物触媒でも、コバルトやニッケルは、モリブデンまたはタングステンとの組み合わせで水素化脱硫触媒の重要な組成としてよく知られている。

このようなことから考えると、本実験で示したように、オレフ

17) L. H. Slaugh, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 1741.

18) P. Ratnasamy, J. J. Fripiat, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 2989(1970).

16) K. Nagai, K. Tanaka, K. Miyahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2847(1974).

● Normal hydrogenation

● Abnormal hydrogenation

Scheme 1

イン水素化反応および異性化反応に対する硫化処理コバルトの活性は、予想に反しきわめて低いことが重要な事実といえる。

硫化処理コバルト上で進行する異性化反応やオレフィン間の水素交換反応は、硫黄処理ニッケルや MoS_2 と同様、水素が存在しないと起きないが、 D_2 共存下で異性化反応を行なっても、異性化生成物中にはDがほとんど入ってこない。

一方、 D_2 とブタジエンの反応では、 MoS_2 や酸化物触媒と同様、ブテン- d_2 が主として生成してくるが、硫化処理コバルトの

場合には、表面に残存している水素が異性化反応や交換反応にはまったく関与しないのに、水素化の過程でのみ混入してくるのである。

硫化処理コバルトが予想に反し活性が低いのは、多分、硫黄処理ニッケルより硫黄が動きやすく、一定の不飽和度をもった活性点の数がいちじるしく少ないためと考えられる。

(1978 年 4 月, 日本化学会第 37 春季年会発表)

Catalytic Properties of Sulfurized Cobalt for Hydrogenation and Isomerization

Katsumi TANAKA, Ken-ichi TANAKA and Koshiro MIYAHARA

Research Institute for Catalysis, Hokkaido University;
Sapporo-shi 060 Japan

Stoichiometric CoS and CoS_2 had none of catalytic activity for hydrogenation of 1,3-butadiene, isomerization, and hydrogen exchange of olefins, even being previously evacuated at 450°C , while Co metal sulfurized with a small amount of H_2S was active.

Isomerization of normal butenes and hydrogen exchange reaction between C_2H_4 and C_2D_4 were catalyzed by the sulfurized Co metal at a room temperature only when hydrogen gas coexisted. An induction period observed in these reactions was diminished by pretreatment of the catalyst with hydrogen. These facts suggest that the active sites are formed by the reaction with hydrogen and that half-hydrogenated species formed on these sites are intermediates of these catalyzed reactions.

Experiments on the deuteration of 1,3-butadiene proved that 1-butene and 2-butene were

formed by 1,2- and 1,4-addition of hydrogen, respectively. The catalyst evacuated at 450°C still contained a remarkable amount of hydrogen, 0.2 ml (STP) per g catalyst. This residual hydrogen is found to be considerably introduced into the hydrogenation products of 1,3-butadiene. It was scarcely active for the isomerization of butenes as well as the hydrogen exchange reaction of olefins and dienes at room temperature, and little introduced into the products of isomerization of 2-methyl-1-butene or gaseous acetone (Table 3 and Fig. 6).

Assuming that the residual hydrogen is bound to weakly acidic surface sulfur atoms, a mechanism of their admixing into the products of 1,3-butadiene hydrogenation is proposed.