117. 岡田次男, 三宅良一: 油脂水素添加反応中の銅クロム酸化物触媒の不連続被毒^{*1}

Tsugio Okada and Ryoichi Miyake: Studies on discontinuous Poisoning of Copper Chromium Oxide Catalyst during Fatty Oil Hydrogenation.

(Faculty of Pharmacy, Chiba University^{*2})

It had been found that ordinary-pressure hydrogenation of whale oil with copper-chromium oxide catalyst is of zero order with respect to the initial concentration of the substrate.¹⁻³⁾ However, hydrogen absorption frequently followed an apparent first-order reaction formula with respect to the concentration of the substrate. This fact suggests the formation of a catalyst poison in proportion to the degree of hydrogenation.

The present series of experiments has shown that there is no formation of a catalyst poison even when the oil and the catalyst are heated for a fairly long time at 180° in vacuum or in carbon dioxide atmosphere prior to hydrogenation. This fact supports the above assumption that there is a close relationship between the formation of a catalyst poison and hydrogenation.

A detailed examination was then made on the poisoning of the catalyst during hydrogenation of whale oil with copper-chromium oxide catalyst at 180° in ordinary-pressure of hydrogen. The rate decreasing curve followed an apparent first-order reaction formula but seemed to be composed of many straight lines. In fact, the reaction rate maintains a constant value for a certain range of hydrogenation but drops suddenly, and these phenomena are repeated successively. These experimental facts indicate that there is a discontinuous adsorption of the poison on the active site of the catalyst, or that there is a hysteresis in the adsorption of catalyst poison or desorption of the substrate.

A similar phenomenon had been observed in the ordinary-pressure hydrogenation of ethylene with the same catalyst and a hysteresis in desorption of ethylene and hydrogen was described earlier.¹⁰⁾

(Received March 2, 1964)

Cu・Cr-O 触媒を用いナガス鯨油 (以下, 鯨油) を選択的に水素添加 (以下, 水添) すると,¹⁻³⁾ 反応中に速度は徐々に低下し, 本反応が高度不飽和油の濃度について一次であるかのような水素吸収曲線を得る。

従来, ニッケル触媒による油脂の水添反応は一次にしたがうとする報告は非常に多く, 上記銅触媒による結果も見かけ上はこれらと同じである。ただし従来は報告は, いずれも形式的に $-dc/dt = k \cdot c$ の成立を一次反応の証としており, 実際に不飽和油の初濃度を変えて速度を比較した例は見られない。

この点に疑をもったので, 三宅等は試料鯨油に, 銅触媒による究極水添鯨油,²⁾ またはツバキ油³⁾ を混ぜ, 高度不飽和油の濃度を減らした油を水添した。その結果, 反応速度は濃度に無関係であった。

このように油脂の水添反応が, 初濃度を変えた実験では零次反応であるのに, 一回の反応中には一次反応と見誤まる速度低下を示す原因を三宅等²⁾ は “触媒毒が水添と同時に, 水素量に比例し接触的に生成し, この毒が可逆的に触媒に吸着, その活性を低下させるため” とし, 水添速度をつぎの擬一次式 (eq. 1) で表現した。

$$dx/dt = K_1(N_0 - K_2x) \quad (\text{eq. 1})$$

ここに, x は時間 t までの反応水素量, N_0 は触媒活性点数, K_1 , K_2 はそれぞれ水添反応, 触媒毒生成反応の速度定数である。ただし, いずれも単位換算係数を含む。

今回, まずここにいう触媒毒は単に触媒と油とを加熱しただけでは生成せず, 水添に伴って生じることを確かめた。また, 水添中の触媒の被毒の模様をより詳しく見て, 興味ある点を認めたので報告する。なお, 既往の文

*1 本報告の一部は日本化学会第6年会 (1953) で発表した (三宅, 島村, 岡田)。

*2 Yahagi-chō, Chiba.

1) 三宅: 本誌, 68, 1 (1948).

2) R. Miyake, Y. Shimamura: Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 611 (1956).

3) 岡田, 三宅: 本誌, 84, 729 (1964).

献中にもこの被害に似た例を見いだしたので、これについてもあわせて考察する。

実験結果と考察

触媒毒の成因 1. 触媒と油との加熱 Table I 中 No. 67, 69, 71 は気相還元触媒³⁾と鯨油とを、炭酸ガス

TABLE I. Hydrogenation of Whale Oil with Cu·Cr-O Catalyst

Exptl. No.	Catalyst Cu·Cr-O (Wt.) g.	Oil whale (Wt.) g.	Preheating 180°, 1 atm.		Hydrogen absorbed		Hydrogenated oil	
			In.	hr.	ml.	hr.	IV	n_D^{40}
64	0.1009	0.905	—	0	32.3	3	73.6	1.4611
67	0.1000	1.105	CO ₂	3	35.2	6	74.7	1.4617
69	0.1024	0.929	CO ₂	6	30.6	6	74.5	1.4618
71	0.1007	1.060	CO ₂	1	34.0	6	73.8	1.4611
72	0.0998	1.070	H ₂ (2 mm. Hg)	3	37.9	3	70.9	1.4607
73	0.1014	1.062	CO ₂ ^{a)}	3	33.4	3	75.1	1.4612
94	0.1009	0.856	CO ₂ +H ₂ ^{b)}	3	27.4	3	72.9	1.4612
95	0.1000	0.878	CO ^{c)}	1	28.6	3	74.0	1.4611
96	0.1015	0.904	CO+H ₂ ^{d)}	1.5	31.0	3	74.1	1.4611

a)~d) Catalysts were heated in gases without oil.

b) 1:1 Vol. mixture.

c) Treated at 17°.

d) 1:3 Vol. mixture, heated in addition for 1.5 hr. at 220°.

Note 1) Whale oil, IV 109.0, n_D^{40} 1.4652.

2) Reaction conditions: Hydrogen press. 1 atm., temp. 180°, agitation 200 r.p.m.

Fig. 1. Hydrogenation of Whale Oil with Cu·Cr-O Catalyst, Indicating that Poison is Formed only during Hydrogenation

Preheated catalyst in oil without hydrogen (Run No.72,67), with preheated catalyst (Run No.73).

Preheated in
 —○— No. 64 —
 —●— No. 72 Vacc.
 —●— No. 67 CO₂
 —●— No. 73 CO₂

(1 atm.) 中で水添と同温度 180° で、おおよそ水添所要時間に相当する 1, 3, 6 時間加熱し、つぎにおおの炭酸ガスを水素に置換し水添した結果 (Fig. 1 に代表例, No. 67) を示す。

初期速度、反応経過および生成油のヨウ素価を対照 (No. 64) と比べれば炭酸ガス中で触媒と油とを単に加熱しても触媒のシンタリングによる活性低下、あるいは熱分解、重合等による油の劣化はともに著しくはない。本論で問題としている反応中の急激な速度低下に比べれば無視しうる程度である。

気相還元触媒のみを炭酸ガス中で 180°, 3 時間加熱してもシンタリングによる活性低下は全く見られない (No. 73, Fig. 1)。

以上の炭酸ガス中の加熱は、条件によって反応速度にわずかな差を与えているように見えるが、これについてはつぎの一酸化炭素の影響の項で考察する。

つぎに減圧水素中 ($P=2$ mm. Hg) で、触媒と油とを 180°, 3 時間加熱すると (No. 72), 速度はむしろ多少増大した³⁾ (Fig 1)。

³⁾ 水素添加前に触媒または油中にあった揮発性の毒が除かれたためと考える。なお、一般に短時間の減圧加熱は、その後の水素化に良好効果があるが、その程度は油の純度により一定しない。本例はむしろ顕著な例である。

以上要するに本論の触媒毒とは水添中にのみ生成するものであることが分る. すなわち反応速度 dx/dt が, 反応時間 t の長短に関係なく, 反応水素量 x のみの函数であるとした eq. 1 の一つの実験的支持である.

2. 一酸化炭素の影響 炭酸ガス中で還元触媒と油とを加熱すれば本論の触媒毒の生成とは直接関係ないが, 水素吸収曲線をみるとわずかに速度が低下している. この原因の一つに $\text{Cu}\cdot\text{Cr}\cdot\text{O}$ 触媒上での一酸化炭素の生成が考えられる.

から, 本反応の平衡定数を求めると, $K = 18.77 \times 10^{-4}$, 反応物質各 1 mole を使ったとき, 一酸化炭素生成率は $x = 0.04$ となる.

事実炭酸ガスと水素とを等量混ぜ, 全圧 1 気圧, 180° , 3 時間還元触媒上で加熱すると, 容積減少 = 19.5 ml. を示す (No. 94). ただしこの場合, 生成した水は室温で反応器壁上部に凝縮し, 上記平衡値以上に反応は右にすすむ. この加熱後, 鯨油を水添すると速度は変わらず触媒は被害していない.

つぎに別に製した一酸化炭素を還元触媒に接触させても (17° , 1 atm., 1 hr.) 同じく被害効果はない (No. 95). また, 一酸化炭素と吸着水素とからのメタン生成も考えられるので, 両ガスの混合物 ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 3$, 全圧 1 atm.) を還元触媒上で, 180° , 1.5 時間, さらに 220° , 1.5 時間加熱したが, 容積変化なく, またその後の油の水添速度にも影響がなかった (No. 96).

以上, 一酸化炭素は $\text{Cu}\cdot\text{Cr}\cdot\text{O}$ 触媒による油脂の水添については永久毒とならない. 同ガスが銅触媒によるエチレンの水添には永久毒となる例⁴⁾があり, また一方, ニッケルによる油脂の水添に水性ガス ($\text{CO} + \text{H}_2$) は永久毒でない⁵⁾ という報告もある.

前項で触媒と油とを炭酸ガス中で加熱した場合, 三例とも幾分反応速度がおちているように見える. しかし触媒のみを加熱しても害がなかったことと矛盾する. 両者はいずれも炭酸ガス処理後反応直前に室温で数回脱ガス (2 mm. Hg) し, 水素と置換している.

そこで考えられることは, 油で覆われた触媒では脱ガスが十分行なわれない. すなわち, 油相内の触媒に吸着水素が残存しており, そこに炭酸ガスが導入され一酸化炭素を生じたとき, その後の排気操作でも一酸化炭素の脱離が不十分で幾分の毒効果が残っていることである.

不連続速度低下 つぎに水添中の速度低下の模様をより詳しくみると, 不連続に起こっていることが分る. 還元触媒による鯨油の水添結果を Table II に示す.

Fig. 2 (No. 66), 気相還元触媒による水素吸収対時間関係線を a に示す. 測定点を忠実にたどると a は短い直線の集りである. 速度一定区間の水添速度 dx/dt と, その区間までの吸収水素量 $\sum dx$ とを図示すると b, 速度低下全体としては前記の擬一次式 eq. 1 にしたがいがながら, しかも細部では段階的に起こっている.

Fig. 3 (No. 74) は鯨油に水添液状油 (本油はもはや銅触媒で水添される高度不飽和油を含まない) を同量加水添した結果である. 混合油中の高度不飽和油の初濃度は Fig. 2 (No. 66) の試料鯨油の約 $1/2$ であるのに, 初速度, 反応の全経過および所要時間とも, No. 66 とほとんど変わらない (a). すなわち前報^{2,3)}と同じく本実験条件下では水添速度は被水素化物の濃度に無関係である. 不連続速度低下の模様を b に示す.

つぎに, Fig. 4 (No. 82) は水添液状油中で還元した触媒による例である. 油相中還元触媒は気相還元触媒より水添速度は大きく³⁾ また被害も初期に現われにくい. これは活性点の数, 全表面積とも多くなっているためと一応考えられる. このため全反応の $1/2$ 以上まで一定速度で進んでいる. これは被害効果が現われなければ反応速度は被水素化物濃度とは無関係であることを物語っている. それゆえ, この場合油量を半減しておけば, 全反応は一定速度でほとんど最後まで進行する. 事例は別報に譲る.

Fig. 5 (No. 86) はツバキ油中還元触媒で, とくにかきまぜを他の $1/4$ すなわち 50 r.p.m. とした例である. 触媒量を減らさずに水添速度のみが小さくなったので, 同量の鯨油の水添終了までに, 前記 200 r.p.m. のものに比べて測定点をより多くとることが技術的に容易になった. その結果, 不連続速度低下の模様はいっそう明らか

*4 O. Lewis, O. Randall: "Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances (1923)" による.

4) R. N. Pease, et al.: J. Am. Chem. Soc., 47, 1235 (1925).

5) E. B. Maxted: Chem. Trade J., 61, 509 (1917).

TABLE II. Hydrogenation of Whale Oil with Cu·Cr-O Catalyst

Exptl. No.	Catalyst Cu·Cr-O (Wt.) g.	Oil used in reduction of catalyst (Wt.) g.		Original oil whale g.	Hydrogen absorbed		Hydrogenated oil	
					ml.	hr.	IV	n_D^{40}
66	0.1013 ^{a)}	—	—	1.092	34.7	6	75.4	1.4618
74	0.1000 ^{a)}	(Liquid oil)	(1.018)	1.008	32.6	6	75.0	1.4611
82	0.1015 ^{b)}	Liquid oil	1.040	1.025	34.6	3	72.6	1.4604
86	0.0992 ^{b)}	Tsubaki oil	1.011	1.043	35.2	8	72.6	1.4611

a) Catalyst by dry reduction method. In run No. 74 liquid oil was added before hydrogenation.

b) Catalyst by wet-method.

Note 1) oils

Liquid oil (separated from exhaustively hydrogenated whale oil on Cu·Cr-O catalyst)

IV 74.5, n_D^{40} 1.4610.

Tsubaki oil IV 77.8, n_D^{40} 1.4618.

Note 2) 1 atm., 180°, 200 r.p.m., (run No. 86; 50 r.p.m.).

No. 66
Cu·Cr-O 0.1013 g.
Whale oil 1.092 g.

Hydrogen absorbed
No. 66 Poisoning
b —○— as discontinuous
c ...●... as continuous

Fig. 2. Hydrogenation of Whale Oil with Cu·Cr-O Catalyst

No. 74 Cu·Cr-O 0.1000 g.
Whale oil 1.008 g.
Liquid oil 1.018 g.

No. 74 Poisoning
b —○— as discontinuous
c ...●... as continuous

Fig. 3. Hydrogenation of Whale Oil-Hydrogenated Liquid Oil Mixture with Cu·Cr-O Catalyst

TABLE III. Discontinuous Poisoning of Cu·Cr-O Catalyst during Whale Oil Hydrogenation

Exptl. No.	Rate of hydrogenation		Duration			Hydrogen absorbed	
	$\Delta x / \Delta t$ ml./min.	ratio ^{a)}	x_n ml.	$\sim$	x_{n+1} ml.	Δx_s ml.	ratio ^{b)}
66	0.51	1.4	0	$\sim$	5.1	5.1	0.4
	0.35	2.2	5.1	$\sim$	17.3	12.2	1.2
	0.16	4.0	17.3	$\sim$	27.9	10.6	2.2
	0.04	2.5	27.9	$\sim$	32.8	4.9	2.7
	0.015	(1.0)	32.8	$\sim$	34.6	1.8	(1.0)
	mean	2.6					

74	{	0.53	1.7	0	~ 5.3	5.3	0.6
		0.31	1.7	5.3	~ 14.5	9.2	1.0
		0.18	3.0	14.5	~ 23.5	9.0	1.4
		0.06	3.0	23.5	~ 29.0	5.5	1.9
		0.02	(1.0)	29.0	~ 32.5	3.5	(1.0)
		mean	2.4				
82	{	0.97	2.7	0	~ 19.4	19.4	2.7
		0.36	2.2	19.4	~ 26.6	7.2	2.2
		0.17	3.3	26.6	~ 29.9	3.3	1.1
		0.05	2.5	29.9	~ 32.9	3.0	2.3
		0.02	(1.0)	32.9	~ 34.2	1.3	(1.0)
		mean	2.6				
86	{	0.24	1.6	0	~ 9.7	9.7	1.1
		0.15	1.7	9.7	~ 18.6	8.9	0.9
		0.09	4.5	18.6	~ 29.1	10.5	1.8
		0.02	(1.0)	29.1	~ 35.2	6.1	(1.0)
		mean	2.2				

a) Successive degradation ratio of velocity.

b) Successive ratio of duration.

になっている。Table III に以上の不連続速度低下の経過をまとめた。

すなわち、一定の反応速度 dx/dt がある区間 $x_n \sim x_{n+1}$ 続き、水素量 Δx_s を吸収した後、つぎの速度（下段の dx/dt ）に突然低下し、以下つぎつぎと同様の経過をくり返す。

ここで各区間の速度 dx/dt は、毎回前段の約 $1/2$ に低下する場合が本実験の条件では多く、また各段の水素吸収量 Δx_s はおおそ等しい。

1. 不連続被毒出現の原因 まず水添反応中の不連続な速度低下を、触媒の被毒に起因すると考える理由を述べる。本実験条件下の水添反応が、高度不飽和油の濃度に関して零次であることは、前報^{2,3)} および本報の実験 No. 74 (Fig. 3) に示した。すなわち液体反応物 ($\text{F}_2 \sim \text{油}$)、生成物 ($\text{F}_1 \text{ 油}$) の拡散、吸着、脱離過程は十分平衡にある。

また、水素についても本報 No. 82 で 1.0 ml./min. の水添初速度が得られている。これは本報告例中では最高の値である。当然、No. 82 のこれ以下の速度、および他例のすべては水素の拡散に制限されているとは考えられない。なお、念のためニッケル触媒を用いれば反応条件は全く同一で 10 ml./min. 以上の速度が得られる。

結局、全反応物、生成物の拡散は、吸着、脱離過程を含めて、銅触媒による本実験の速度範囲を遙かに越しており、いずれも律速段階となりえない。

No. 86 の 50 r.p.m. の場合も全く同様の議論が成り立つ。この場合もまた、ニッケルを用いれば 2.0 ml./min. (No. 86 の初速度の 8 倍) の速度が観測される。

以上で本報の水添速度は触媒上の真の速度を示していることがわかった。これらを総括すれば、反応速度低下の原因は触媒活性の低下と考えられる。このとき、触媒のシンタリングは無視できる^{2,3)} から、活性低下すなわち被毒といえる。

結局、水添反応中の速度の不連続低下の原因は、触媒の不連続被毒である。

前節の実験結果によれば、触媒の被毒が大きくみて擬一次式 eq. 1 にしたがって連続的に起こっているのに、詳細にみると段階的である。

以下にこの理由を考える。

生成した毒はまず触媒上の非活性部分か油相内かに一時蓄積（吸着、溶存）される。この期間中は当然活性は不変、したがって一定速度で水添が進む。

ついで、毒の蓄積がある量に達すると初めてそれが活性点に移行し、反応速度はその時までの生成毒量に応じて急に低下する。しばらくこの第二の一定速度で水添が進む。この過程のくり返しによって、水素吸収量対時間関係線が直線の集りとなる。

これは触媒の活性表面で、毒と反応物との競争吸着が行なわれる際、反応物の脱離過程に履歴現象があるため毒吸着に遅れを生じる。すなわち、活性表面以外から活性表面への毒の吸着平衡が円滑に達成され難いためであろう。

このような擬平衡状態は、反応物質と触媒毒とに活性点への吸着の強さの差が少なく、しかも反応物質の吸着がある程度強いときに起こることが期待される。

事実、不飽和油の吸着がかなり強いことは本反応がこのものの濃度について零次であることから分る。触媒毒の生成反応自体が不連続に起こることも考えられるが、この場合水添反応の継続中に相当長い期間をにおいて、時々突然に毒が生成するのは不自然である。

また、反応経過を全体としてみると、Maxted⁶⁾の毒物添加の実験例と似た被毒式 eq. 1 にしたがっていることから、毒の生成は連続的、その活性点への吸着が不連続とした方が考えやすい。

さらに、触媒毒吸着に単純な時間的遅れがあるだけとすれば反応速度一定の期間は最初に限られ、その後は連続的な活性低下となるはずで、本例の不連続低下を十分に説明しえない。

2. 被毒以外の不連続性の原因 触媒の被毒以外にも考えうる不連続速度低下の原因としてはまず第一に水添中の試料油の成分変化によるものがある。

本例の鯨油はヨウ素価 90 付近まで水添すると、 I_2 以上の高度不飽和油が消失する。²⁾ この成分変化に対応した点で速度変化がすべての例にあらわれている。(ニッケル触媒でリノール酸の選択的水素化が終了した時、急にオレイン酸の水素化速度が出現することに対応する)。

ただし、組成の比較的単純なツバキ油(主成分はオレイン酸)を、ニッケル、コバルト触媒を用い水添しても⁷⁾ 本報と同様な不連続速度低下が出現するから、成分変化だけが本論の不連続性の原因ではない。

第二に、触媒を同量用いても油の量を変えると速度 $\Delta x/\Delta t$ の前後の比、および速度変化の起こる点 x_0 が大きく変る⁸⁾ から、被毒前に存在していた触媒固有の不均一性が、ここにいう不連続被毒と直接結びついているとは考えられない。むしろ不連続性出現の時期を大きく左右しているものは不飽和油量と触媒毒量の相互関係にある。

3. 擬一次被毒式による整理 前項には Cu・Cr-O 触媒による鯨油の水添中に起こる速度低下を詳しくみて、触媒の不連続被毒によるものとし、その原因を考察した。ところが、一般の油脂水添の報告にみられるような、水素量を測らず試料油のヨウ素価変化のみによる反応速度測定、あるいは水素ガス流通法による実験では測定点の数が少ないため前述の被毒の微妙な不連続性は必ずしも明白にデータに現われにくく、また認められぬ場合すらある。

そのため、反応経過を大きくみて一次式として速度を論ずることがより広く行なわれている。したがってこれらのデータと著者等のそれとを比較し、また前報³⁾ および次報以下の数値と関連づけるため本報のデータも被毒式 eq. 1 にしたがって整理しておく。

TABLE IV. Continuous Poisoning of Cu・Cr-O Catalyst during Whale Oil Hydrogenation^{a)}

Exptl. No.	$K_1 N_0$ ml·min ⁻¹	$K_1 K_2$ min ⁻¹	K_2/N_0 ml ⁻¹	N_0/K_2 ml.	Δx_i ml.	Slope No.
66	0.46	0.015	0.033	30		—
74	0.44	0.020	0.045	22	16	1
77	0.23	0.016	0.070	14	15	2
82	0.97	0.046	0.047	21		—
86	0.23	0.007	0.030	33		—

a) Numerical values of terms in equation (1) on Fig. 2(c)~5(c).
 $dx/dt = K_1(N_0 - K_2x)$: eq. (1)

6) E. B. Maxted, *et al.*: Discussions Faraday Soc., No. 8, 135 (1950).

7) 三宅, 岡田: 次報予定。

8) 三宅, 岡田: 次報予定。

それには $dx/dt^{*5} \sim x$ 関係図 (Fig. 2~5, (c)) を eq. 1 に当てはめ、初速度 $K_1 N_0$ などを算出すれば Table IV となる。

$K_1 N_0$: $dx/dt \sim x$ 図の補外値を用いず、被毒が出現しはじめる点の実測値をとった。

$K_1 K_2$: 直線 (c) の傾斜を示す。ただし、No. 74 のように 2 直線となる場合、同一 $K_1 K_2$ の値の適用範囲は Δx_i で表わす。

K_2/N_0 : 被毒されずに残った活性点 1 個あたりの被毒係数に相当し、コバルト触媒⁷⁾ でも大差なく、触媒の種類によって被毒の様式が大きく変らないことが分る。

N_0/K_2 : 見かけの活性点の数を ml. で表わしたもので、一次反応一般式の初濃度にあたる。 $dx/dt \sim x$ の全経過が一直線となるものでは、 $x = N_0/K_2$ が反応の終点である。

Table IV 中、たとえば K_2/N_0 の値を前報²⁾ と比べると同程度であることが分る。被毒の様態を必ずしも不連続とせず、擬一次式によるデータ整理もこの点で有意義である。

また No. 86 は r.p.m.=50 であるため他の例に比べ初速度は小さく、反応完了時間は延長している。しかし K_2/N_0 の値からみれば同じ毒生成反応に基づいて反応速度は低下していることが分る。

これは反応時間 t を右辺に含まない eq. 1 の妥当性を示すもので、さきの真空中および炭酸ガス中で加熱した結果と対応する。

4. 不連続被毒の他の例 油脂の水添以外にも触媒の不連続被毒の例は既往の文献に見出しうる。たとえば Nord 等⁹⁾ のコロイドパラジウム触媒によるニトロベンゼンの水添がある。彼等は水添速度はニトロベンゼンの濃度について零次であることを示している。この系に反応開始前にチオフェンを少量加え、触媒の活性を初速度 $1/10$ 以下に低下させてから水添すると反応中にその速度は不連続に低下する。

この不連続被毒について彼等はとくに述べていない。著者等はこれをチオフェンの強い阻害作用で、触媒をごく少量用いたと同じ結果となったため、水添中新しく副生した触媒毒による不連続被毒が明白に現われたと考えている。

Nord 等の Fig. 5 (page 2125) から、水素吸収速度 $\Delta x/\Delta t$ と水素量 x とを求めると、Fig. 6 および Table V となり、油脂水添中と同様な不連続被毒が見られる。さらに油脂の場合と同じく、 $\Delta x/\Delta t$ の低下が毎回約 $1/2$ 、 Δx_s がほぼ同量となる傾向がある。ただし、この点は前述のように触媒量と反応物質量の比に関係するので偶然の一致であろう。しかしとにかく反応中に副生した毒によるものではなからうか。

TABLE V. Discontinuous Poisoning of Palladium Catalyst during Hydrogenation of Nitrobenzene^{a)}

Rate of hydrogenation				Hydrogen absorbed		Rate of hydrogenation				Hydrogen absorbed	
$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ml./hr.		ratio	Δx_s ml.		ratio	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ml./hr.		ratio	Δx_s ml.		ratio
A	{	90	2.0	40	0.5	B	{	143	2.5	70	1.0
		45	1.6	80	(1.0)			57	1.4	70	(1.0)
		29	(1.0)					41	(1.0)		
		mean	1.8	60	0.5			mean	2.0	70	1.0
C	{	175	2.1	60	1.0	D	{	300	2.3	90	1.0
		83	1.4	60	0.8			133	1.8	90	0.9
		58	1.5	80	(1.0)			76	2.6	100	(1.0)
		39	(1.0)					29	(1.0)		
		mean	1.7	67	0.9			mean	2.2	93	1.0

a) Calculated by the present authors on Fig. 5 in reference 9).

*5 dx/dt の求め方: 時間 t における吸収水素量 x の実測値から Stirling の数値微分法による。

9) F. F. Nord, *et al.*: J. Am. Chem. Soc., **65**, 2121 (1943); F. F. Nord: "Advances in Catalysis," Vol. VI, 139 (1954), Academic Press, New York.

Fig. 6. Discontinuous Poisoning of Palladium Catalyst during Hydrogenation of Nitrobenzene: Calculation on Nord *et al.*'s Data⁹⁾

	Pd 20 mg.,	C ₆ H ₅ NO ₂ 1 ml.
○	A: 100 mg. G. A.	0.04 ml. thiophene
○●	B: 100 mg. G. A.	0.02 ml. thiophene
●	C: 250 mg. P. V. A.	0.04 ml. thiophene
○×	D: 250 mg. P. V. A.	0.02 ml. thiophene

的に反応速度が低下していく。

このことは、活性点に吸着している反応物質が触媒毒に席を譲り難く、一種の脱離のヒステリシスを起こしていることを知らせる。本報での新知見である。

(3) また、この反応中の速度低下は擬一次被毒式にしたがっても整理できる。このことから、触媒毒の生成は水添反応に比例して起こり、さらに触媒の被毒程度も毒生成量に比例していると考えられる。

4, 2, 3 の一見相異なる結論は、要するに微視的にみれば段階的に被毒が進行することは事実であるが、より大局的には擬一次式で表現しうるといふことであり、両々相まって被毒についてのより具体的な知識を与えている。

実験の部

装置, 方法, 試料 いずれも前報³⁾と同じである。ただし、液状油は Cu・Cr-O 触媒による究極水添鯨油から液状部分のみを分取したもの。また、CO は HCOOH と H₂SO₄ とから、CO₂ は NaHCO₃ の熱分解により調製した。

実験精度について 全容 100 ml. のデュレット³⁾ は 1 目盛 0.2 ml. (長さ約 1 mm.) である。H₂ 容積測定はその都度反応容器を含む全装置を室温に十分放置し、Hg 面が完全に静止してから行ない、後 STP に換算した。毎回の読みの誤差は ±0.2 ml. 程度である。また、一回の反応中引き続いて volume を読むためこの誤差は積算されない。それゆえ、当然全吸収量の多いほど百分率誤差は減少する。

本研究の遂行に種々の便宜を与えられた日本水産株式会社中央研究所長 藤井 久博士に深謝します。なお、本研究の費用の一部は文部省科学研究費の補助を受けた。

千葉大学薬学部

この他、触媒活性点への毒物あるいは反応物質の吸着、脱離の履歴に起因する不連続現象は被毒以外にも広く固体触媒反応において見られると著者等は考えている。

たとえば、Cu・Cr-O 触媒によるエチレンの水添¹⁰⁾において(定容法)、その速度変化とエチレン、水素両分圧の変化とに不連続な対応関係がある。この場合も活性点上の吸着ガス量の変化が気相の反応ガス分圧低下に即応せず、反応物質の脱離に履歴が起こり、このため反応速度も不連続に低下すると考えた。

結 論

(1) 還元 Cu・Cr-O 触媒のみ、または触媒と鯨油の混合物を減圧水素中、1 気圧炭酸ガス中、あるいは一酸化炭素中で 180° に加熱しただけでは触媒の活性低下および油の熱分解、重合による劣化はほとんど見られない。これは触媒毒の生成には水素の関与が必要なることを示し、前報³⁾の擬一次被毒式の仮定を支持する新事実である。

(2) 本触媒により鯨油を水添すると、反応中に副生する触媒毒により触媒は被毒し、段階