水素化触媒の被毒現象と選択的水素化について

On the Poisoning Phenomena of Hydrogenation Catalysts
and Selective Hydrogenation.

山 中 龍 雄*

Tatuo Yamanaka

I. ま え が き

有機合成化学に於て触媒を使用する水素化反応は、実験室だけではなく工業上にも広範に亘つて使用され、今日では重要な位置を占めるに到り、これに関する報文や特許も枚挙に遑なき程である。水素化用触媒は殆どが金属であつて、週期律表からみるならば、第8属及び第1属bの12元素が次の第1表の如く挙げられ、その内第1表 水素化用触媒金属 Ni, Pd, Pt は最も活性の大

Fe	Co	Ni	Cu	きい水素化並に脱水素用触媒であることはよく知られている。Cu, Co は前者より活性の程度は少し劣るが、各々の特徴に従つた用途を有し、CuはCHO, CO
(26)	(27)	(28)	(29)	
Ru	Rh	Pd	Ag	
(44)	(45)	(46)	(47)	
Os	Ir	Pt	Au	
(76)	(77)	(78)	(79)	

() 内は原子番号

基の水素化、CoはFischer-Tropsch, Oxo法、Feは前法その他NH₃合成用として夫々重要な触媒となつている。この他Ag, Auは特別の場合に限られ、ZnO, Cr₂O₃はメタノール合成、Ni-Al₂O₃ (又は珪藻土)、Cu-Cr₂O₃、MoS₂、NiS等がある。以上の内硫化物以外は何れも、極めて微量の不純物質又は被水素化物質 (これ等を中毒物質という) で被毒され、そのために水素化反応の進行が著しく阻害されることは屢々みられるところである。このように触媒が被毒される現象を観察することは、理論的研究からは触媒作用の機作を探究する上に役立ち、実用面からみれば選択的水素化反応並に触媒の永続性の附与に重要な役割を演じている。

触媒の被毒現象に関する研究は以上の如く学術上工業上共に重要なものとなつていることが窺われ、ここでは半触現象や重合物質による場合を除いた中毒物質による場合の被毒現象に就て記載することとした。そこで水素化反応を阻害する元素とその化合物に就て、電子配置と外軌道電子配置からの考察、並にそれ等による触媒の被毒現象を述べ、次に有機化合物の選択的水素化反応を触媒の種類と以上の被毒現象の利用とから考察して、有機

合成化学に於ける水素化反応に就ての参考の一部に供さんとし、筆をとることとした。

II. 中毒物質の種類

被毒作用をなす物質を大別すれば次の2種類に分つことができ、多くの場合元素自身よりも化合物が作用する。即ち(a)非金属系と(b)金属系とであつて、前者中には電子配置の如何によつて非毒性と然らざるものがあるのに対し、後者では金属の外軌道電子配置によつて毒性を有する金属イオンと然らざるものとに分たれる。

1. 非金属系元素とその化合物

i) 中毒物質の電子配置の影響 非金属系化合物でこれを構成する元素を週期律表でみるならばVb(N, P, As, Sb) VIb(O, S, Se, Te), VIIb(F, Cl, Br, I)であつて、Vb, VIbに属する元素とその化合物が中毒物質として広く研究されている¹⁾。被毒作用をなす物質と然らざる物質との電子配置は第2表の如く、非共有電子対(Unshared electron pairs)を有する化合物は有毒性であるのに対し、これを完全なる共有電子八隅子(Completely shared electron octet)を有する化合物となすならば、最早被毒作用を呈しなくなり、これ等はリン酸、硫酸、アンモニウム等の如くにShielded structureをなすものである。これ等は陰イオンであり、窒素化合物では陽イオンであつて、NH₃の被毒作用に気付かないことがあるのはこのためである。即ちシクロヘキセンをPt黒で水素化する時にP₂O₅でよく乾燥した状態で乾燥NH₃を微量加えたと反応が阻害されるが²⁾、よく乾燥されていなければ被毒現象は認められない。又ピリジンのPt触媒による水素化作用は少量の酸を加えることによつて、反応が促進されること等から証明される。これは第2表に示した如くShielded structureになると非毒性となるものであつて、硫酸塩やスルホン酸が非毒性であるに拘わらず、これ等が存在する時に被毒作用が認められるのは、還元されて毒性型となるか又は分解してH₂Sを生成する為である。この現象は触媒調製時に硫酸イオ

* 株式会社科学研究所 (文京区駒込上富士前町)

第 2 表 電子配置の影響

毒 性 型	非 毒 性 型
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H} \quad \text{H}:\ddot{\text{P}}:\text{H} \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O}:\ddot{\text{S}}:\text{O} \\ \vdots \\ \end{array} \right]^{2-} \end{array}$ 亜硫酸イオン	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O}:\ddot{\text{P}}:\text{O} \\ \vdots \\ \end{array} \right]^{2-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O}:\ddot{\text{S}}:\text{O} \\ \vdots \\ \end{array} \right]^{2-} \end{array}$ 硫酸イオン
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R})\text{C}:\ddot{\text{S}}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{R})\text{C}:\ddot{\text{S}}:\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H}:\ddot{\text{As}}:\text{H} \quad \text{H}:\ddot{\text{Sb}}:\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O}:\ddot{\text{As}}:\text{O} \\ \vdots \\ \end{array} \right]^{2-}$
$\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}:\ddot{\text{S}}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{S}}:\text{H} \quad \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{S}}:\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ メタンチオール	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{HO}:\ddot{\text{S}}:\text{C}:\ddot{\text{S}}:\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ メチオニル酸
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ チオフェン チオフェン	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ チオフェンスルホン
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{HC}=\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ チナフテン	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ チナフテン
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ チオフェノール	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ チオフェノール
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ チオフェノール	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ チオフェノール

ンが微量残留したり、水素化物質中にある微量の不純物質（主として化合物）によつて起るから時々みられる。

ii) 非金属系化合物の被毒作用に関する説明 以上に述べた触媒を被毒する物質、例えば S や P 化合物に於ては触媒元素とこれ等が結合することによつて被毒現象が起り、この被毒作用をなす中毒物質は非共有電子対を有し、これを完全な共有電子八隅子を有するになせば非毒性となる³⁾。硫化ジメチルを吸着させた Pd の受磁率の測定¹⁾により、硫化ジメチルから電子が Pd の d-band に入ること就ての報文があり⁴⁾、このことは Pd d-band hole が満されること示している。これを Ni 触媒に於てみるならば、硫化物の S と結合する Ni の量の多いもの程触媒活性に富み、久保田等⁵⁾は S と結合する Cu, Ni の量から触媒中にある活性部分の量を求めた。

2. 金属イオンの被毒作用

i) 外軌道電子の配置からみた金属イオンの被毒作用

Paal 等⁶⁾は Pt, Pd 触媒に関する研究報告を多数提出しているが、その内に種々の金属、酸化物、炭酸塩に附着させた場合に於ける活性に就て調査した報告がある。これによれば、活性が低下するものと然らざるものとの二種類に分たれ、前者に属する金属イオンは Hg, Pb, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe の如き重金属であり、後者に属する金属イオンはアルカリ土類金属、その他軽金属であつて、就中 Mg 化合物に附着した Pt は活性がよくなることを認めた。その後 Maxted 等⁷⁾は H₂O₂ の分解反応に就て、Pt の階段的被毒現象（後述）に関する研究を行い、これを総括して第 3 表の如くに示した。

第 3 表にみるが如くに非毒性イオンは主として軽金属や Zr, Th のような d-shell が無い又は d-軌道が満されていない金属イオンである。そして毒性を示す金属イオンは d-軌道が満されていることが了解され、筆者の行つた C₂H₂ の水素化による C₂H₄ の製造に於ける Pd の部分的被毒に関する研究とも一致する⁸⁾。有機金属化合物例えば四メチル鉛では、s, p 軌道が常に炭素と結合した型をなしている。

ii) 混合金属触媒の作用 Eley⁹⁾は Pd に Au を種々の割合に混合した触媒で p-H₂, o-H₂ 転換に於ける触媒活性を実測して、Au が 60% に達すると受磁率を失い、同時に転換率も衰え、活性化エネルギーは 3~4 kcal から 8~9 kcal に上昇することを認めた。このことは Pd の d-軌道が Au の s-電子で完全に満されるからであつて、Pd の d-軌道の空であるということが触媒活性と本質的に関係があるとなした。一方 Dowden¹⁰⁾は Ni-Cu 触媒によるギ酸とメタノールの分解反応に於て、Cu を増して 3d-band hole を満し、これを減少させると分解速度が低下し、Fe-Ni 触媒でスチレンの水素化反応では、Fe を増して 3d-band hole

第3表 金属イオンの毒性

試験した金属イオン						外軌道電子配置										Ptに対する毒性
Li ⁺	Be ²⁺					No d shell.										
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺				No internal d shell										
K ⁺	Ca ²⁺					3d	○	○	○	○	○	○	○	4s	○	非毒性
Rb ⁺	Sr ²⁺				Zr ⁴⁺	4d	○	○	○	○	○	○	○	5s	○	
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺				5d	○	○	○	○	○	○	○	6s	○	
		Ce ³⁺														
					Tn ⁴⁺	6d	○	○	○	○	○	○	○	7s	○	
Cu ⁺	Zn ²⁺					3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	有毒性
Cu ²⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	
Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺				4d	●	●	●	●	●	●	●	5s	○	
					Sn ²⁺	4d	●	●	●	●	●	●	●	5s	●	
Au ⁺	Hg ²⁺					5d	●	●	●	●	●	●	●	6s	○	
	Hg ⁺					5d	●	●	●	●	●	●	●	6s	●	
		Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺		5d	●	●	●	●	●	●	●	6s	●	
Cr ²⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	非毒性
Cr ³⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	
Mn ²⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	有毒性
Fe ²⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	
Co ²⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○	
Ni ²⁺						3d	●	●	●	●	●	●	●	4s	○

が多くなると反応がおそくなることを示した。これを H_2O_2 の分解反応に就てみれば、この反応は負イオンをつくつて進行するので、*d*-hole が多い触媒ほど活性が低い。これは反応の機構によつて電子状態の仕方が変わってくることで、触媒活性が *d*-band hole に関係のあることが窺われる。吉河¹¹⁾ はニトロ・ベンゼンの水素化反応、Russell¹²⁾ は C_2H_4 の水素化反応に就て Ni-Cu 触媒の活性を研究して、何れも Cu が 60% 以上となると急に活性が低下することを認めている。

以上に示した如く被反応物質の種類により、混合金属触媒の活性が異なることが認められるが、Ag, Hg, Pb, Bi, Sn, Cd 等は Ni や Cu を被毒し、これは一種の合金を生成するものと考えられる。これ等の被毒作用をなす金属の外軌道電子配置だけでなく、イオン化電位(Ionization Potentials)等を考慮するならば被毒作用を更に深く窺われる可能性ありや否かを検討中である。即ち *d*-shell のある金属のイオン化電位が大なる程被毒作用が強い(未発表)。かくの如くで触媒作用や被毒現象を一様に論ずることの危険性が感ぜられる。

3. その他の中毒物質 以上の外 CO は Fe, Co, Ni を被毒し, HCN は Pt をも被毒する。この他 NH₃ 合成用の Fe 触媒は O₂, CO, H₂O で被毒され、これ等は酸化して CO₂, 又は水素化して CH₄ として除去され易くて無毒性となし易い。そこで他の触媒も含めて被毒作用ある物質を第 4 表にまとめて参考に供する。

III. 触媒の被毒現象

1. 選択的被毒現象 触媒に毒物が作用する場合に2種類の型を示し、その一は選択的であり、他は階段的である。選択的被毒現象はチオフェンや硫化ジエチルによるNiの気相反応時にみられ、又 Willstätter¹³⁾ は、チオフェンを含むベンゼンはPtで水素化されないが、脂肪族不飽和炭化水素はチオフェンを含んでも水素化されることを認めた。Niのベンゼン核への水素化能がチオフェンで失われるのは、チオフェンの分解により生成するH₂Sが先ず芳香核への水素化能を消失させ、同時にチオフェンの分解能も消失するのであろう¹⁴⁾。

第4表 種々の触媒に対する中毒物質

触 媒	反 応	中 毒 物 質
Ni, Pt, Pd, Cu	水素化, 脱水素	S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Zn, ハロゲン化合物, CO (<180°C), Hg, Pb, NH ₃ , ビリジン, O ₂
	酸 化	Fe 酸化物, Ag, As 化合物, C ₂ H ₂ , H ₂ S, PH ₃
Co	バイドロクラッキング	NH ₃ , S, Se, Te, P 化合物
Ag	酸 化	CH ₄ , C ₂ H ₆
V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	酸 化	As 化合物
Fe	NH ₃ 合成	O ₂ , H ₂ O, CO, S 化合物, C ₂ H ₂ , PH ₃
	水 素 化	Bi, Se, Te, P 化合物, H ₂ O
	酸 化	VSO ₄ , Bi
	Fischer-Tropsch	S 化合物,
Pt, Pd	水素化, 脱水素	CO, S 化合物, AsH ₃ , PH ₃ , SbH ₃ , Ag, Hg, Pb, Bi, Sn, Cd, Zn及びこれ等の化合物, 1-エチル・シクロペンタン, ラノリン, 蠟類, 石油系の潤滑油
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	クラッキング	キノリン, 其他の有機塩基, 水, 重金属化合物

從つてチオフェンに作用する部分が消失すれば、これ以上 Ni にチオフェンを通じても変化しなくなるが、Ni の全活性は消失していないで、側鎖や脂肪族二重結合への水素化能はよく保存されていて、この反応をなす活性部は硫化ジエチルでその大半を失う。次に H_2S を通ずれば殆ど活性を失うけれども、 NO_2 基等の還元能は微弱ながら保持している。而してチオフェンの S と結合する Ni の量は全 Ni の約 0.4%，硫化ジエチルのそれは約 0.4%， H_2S のそれは約 60% である¹⁵⁾。最初から硫化ジエチルによるならばチオフェンで被毒される部分も含まれ、同様にして H_2S では三部分が同時に被毒される。

かくの如くに中毒物質の種類により被毒作用を異にする場合を選択的被毒現象と称する。然しながら次の階段的被毒現象と区別し難い場合が多く、 H_2S の作用は後者に属する。

2. 階段的被毒現象 選択的被毒現象にみられるように被毒作用の進行は順々に階段的であることが了解され、例えば水素で非常に希釈された H_2S を Ni 上に導入すれば、チオフェンによる場合と同様の被毒作用を呈する。更に少しく H_2S を増すと硫化ジエチルと同様の被毒作用を呈し、かくの如くに被毒作用が階段的に進行するのを階段的被毒現象と称する。このような現象を応用して、微量の硫酸ニッケルを混じた硝酸ニッケルを煅焼して得た酸化ニッケルを H_2 で還元すれば、チオフェンで被毒したのと同様の効果を得る¹⁶⁾。Pd-珪藻土触媒では $HgCl_2$ 溶液の濃さにより被毒が階段的に進行することが認められる¹⁷⁾。被毒作用の進行状況をみれば各中毒物質により特有の型を示し、同一の反応に対して活性を容易に消失しないものや、全く活性を失うもの等がある。

3. 中毒物質の分圧 被毒現象を起すに足る中毒物質の量は極めて少量であつて、Pt 1g に対して最初の活性度を半減させるには As が 0.0016g で足り、Ni に於ても前に述べた如く少量の S で充分である。そしてこの被毒作用は中毒物質の量だけではなく、その分圧によつて階段的に進行することがみられる。即ち Pd-珪藻土触媒の被毒は $HgCl_2$ 溶液の濃さによつて進行程度を異にする¹⁷⁾。又チオフェンを含むベンゼンを Ni 上に導入すれば、最初はチオフェンが通過して来ないが、後に通過し始めているに拘らずシクロヘキサンも生成する¹⁸⁾。チオフェンの含量が少い程この現象は顕著であつて、チオフェンの濃さを少しく増すと再び吸収され、こうして遂にシクロヘキサンも生成しなくなる等からみて、中毒物質の分圧(濃さ)によつて被毒作用の程度を異にすることを示すものである。

4. 被毒現象と触媒表面の性質 被毒現象に関する研究は触媒の活性点を知る上に重要な意義を有し、Maxted 等¹⁹⁾ は Pt の被毒現象に関する多数の研究結果から、被毒量の小なる範囲では $k_c = k_0(1 - \alpha C)$ の如く被毒量と触媒活性との間に直線的関係があるとなした。但し C: 中毒物質の量, k_c : C 量だけの被毒を施した場合の反応速度, α : 中毒物質の種類のみに関係する被毒係数である。種々の物質の水素化反応速度 k と被毒係数 α をみれば、反応物質の種類や反応温度の如何に拘らず、中毒物質の量には無関係に中毒物質の種類により夫々独自の殆ど一定の値を示し、分子量の大なる物

質の方が被毒係数の値が大きく、その $\alpha \times 10^{-5}$ は Pt の時 H_2S では 3.4 がシステインでは 16.7 となり、S の 1g mol 当りの比毒性度も 1 及び 5 となる。かくの如く被毒係数が中毒物質の種類によつてのみ異なり、反応物質、反応温度に無関係に一定の値を示すことは、触媒表面の性質に関して興味が深い。即ち中毒物質の影響が直線的な関係たることは、Schwab²⁰⁾ の界線吸着 (Adlineation) の説から説明され*、触媒表面上における活性を有する場所は、触媒表面上の大部分を占めている活性の余程低い場所とは著しく異つた場所であることを示している。そして α の逆数は活性点を無能化するに要する中毒物質の量であつて、分子量の小さい H_2S 分子の $1/\alpha$ を計算すれば、Pt の熱処理如何を問わず触媒単位面積当たり約 1.7×10^{15} となつて結晶格子常数に近い値が与えられている²¹⁾。

5. 工業用水素化触媒の被毒現象

i) **NH_3 合成触媒** NH_3 合成用の触媒は Fe を主成分として、 Al_2O_3 , K_2O 等が添加され、 CO , SO_2 , NO_2 , H_2O , O_2 等により被毒されるから、これ等をよく除去した原料ガスが使用される。Almquist 等²²⁾ は N_2-H_2 ガスに微量の O_2 を混合すれば、 NH_3 の生成量を次第に減少するが、 O_2 を除去すれば急激に活性度を回復することを認めた。 O_2 の混合によつて生成した H_2O は O_2 の混合を止めた後に完全に除去され、この H_2O の量から Fe の活性部の量を測り、Fe のみでは 1/2,000 原子であるのに対して助触媒の添加により 1/200 となることを見出した。その後 Emmett²³⁾ は H_2O でも O_2 と同様の現象のあることを示した。

ii) **メタノール合成触媒** メタノール合成用の触媒は ZnO , Cr_2O_3 , CuO を主成分とし、 CuO は H_2S で CuS となつて非可逆性であるが、 ZnO は $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$, $ZnS + CH_3OH = ZnO + CH_3SH$, $H_2S + CH_3OH = CH_3SH + H_2O$ の反応によりメルカプタンとして排出されて被毒されない。 NH_3 , NO_2 等があるとメチルアミンを生成するから、メタノール中には以上の二者が混在していることが往々ある。この外 Cu はハロゲンに、 ZnO はオレフィン、 PbO , SnO , CdO により被毒作用を受ける²⁴⁾。

iii) **Fischer-Tropsch 触媒** Co , Fe を主成分とし長期間に亘つて連続的に反応を続行するのであるから、原料ガスの精製就中 S の除去には注意が払われる。従つてこの触媒の活性減退は半融と高沸点油の吸着とによるものであつて、S は原料ガスの入口に近いところに 1カ

* 触媒表面上の活性を有する部分は結晶の稜、結晶の界面或は結晶の不完全な部分の如き線状をなした部分であつて、この活性線に反応物質が吸着されて反応を起すとした説

年の連続作業でも少量硫化物と硫酸塩として捕集されるに過ぎない。触媒活性の復活には温度を高めて H_2 を通ずること、反応ガスを反対方向から導入する方法等が用いられる²⁵⁾。

iv) 油脂水素化用触媒 Ni 触媒は H_2 に混在する S 化合物 (H_2S, CS_2, SO_2) によつて被毒され、塩基性硫酸ニッケルが若し残留していると同様被毒し、何れも非可逆性である。触媒が被毒されると選択性は弱くなることがあり、就中 S を含む触媒ではトランス型異性体を生成する。この性質を利用して硫酸化した油を少量混じて Margarine の製造を行う。CO も被毒作用を呈するが、被毒触媒は反応温度で精製した H_2 を通ずれば活性を復活する。反応温度が $200^\circ C$ 以上では被毒しないが、 $100^\circ C$ 以下では 0.01% の CO を H_2 に混在しているだけで反応が妨害され、これは $Ni(CO)_4$ が $200^\circ C$ 以上で分解されることで了解できる²⁶⁾。

天然油脂中にあるフォスファチット、酸化されたグリセライド、蛋白質で被毒される外、Li, Mg, Ba, Be, Fe, Cr, Zn, Cd, Pb, Hg, Bi, Sn, U, Au 等の金属石ケンと多塩基有機酸に被毒作用がある。被毒作用なき金属石ケンは Ca, Sr, Al, Ce, Mn, Cu, Ag, V, Th, Pt 等である²⁶⁾。

v) その他の気相反応用触媒 以上に述べた諸反応の場合と大体同様であるが、この外に送ガス機用の潤滑油による被毒は見逃せない。その作用は徐々に進行するから被毒原因の判断を誤ることさえある。これは潤滑油の微粒子が痕跡程度あつても被毒されるが、除去し難いのでグリースや、石油系潤滑油を使わない送ガス機を選ぶ必要がある²⁷⁾。

IV. 中毒物質の非毒性化と触媒活性の復活

1. 中毒物質の除去 反応物質中にある中毒物質を除去するには種々の方法が講ぜられ、多くは薬品又は触媒によつている。例えばベンゼンでは Hg で CS_2 を除去した後、濃硫酸でインドフェンの反応*を生じなくなる迄洗い、水洗して蒸溜する。 H_2 に混在する H_2S は炭酸カリ、エタノール・アミン、硫酸アンモン等で除去する他、Ni, Fe 触媒上に通ずる方法がある。CO の除去には H_2 により CH_4 とする方法があるが、 Fe_3O_4 に Al_2O_3 , Cr_2O_3 を添加した触媒上に水蒸気と共に導入して $CO_2 + H_2$ となす方法もある。この他にも種々の方法²⁸⁾ があるが、ここでは省略する。

2. 中毒物質の非毒性化 チオフェン、チオナフテ

ン、チオフェノール、システイン、 CS_2 等の非毒性化には過リン酸、過モリブデン酸、過タングステン酸等で酸化して Shielded structure となす方法を Maxted が提出した²⁹⁾。それによれば次に示したような方法を用いている。

1 N のクロトン酸溶液 10 cc を 50% 酢酸** に溶解し、 10^{-5} gmol. のシステインによつて被毒された Pt 黒 0.075 g を加えて水素化すれば、水素化速度は非常に低い。Pt に 0.1 g の過リン酸を加え、 $100^\circ C$ に加熱して過リン酸を分解した後 $27^\circ C$ で水素化すると、被毒されない場合と同様の速さで水素化反応が進行する。同様の方法でチオフェン、チオナフテン、 CS_2 等の非毒性化を行うことができる。

ベンゼン中にあるチオフェンの実用的除去法の一つとして次の方法を Maxted³⁰⁾ が示している。不純なベンゼンを Pt 黒層に通じ、チオフェンが通過して来たならば、ベンゼンの導入を中止して、 H_2 を通した後過リン酸溶液を通じ、水洗後 H_2 で還元して Pt の活性を復活させ、再び不純ベンゼンの精製に供する。この方法を応用した石炭酸中にあるチオフェノールの除去法がある。この方法は還元 Cu 上に H_2 と共に $160^\circ C$ で石炭酸を導入し、Cu の活性が衰えたならば濃い NaOH の希溶液を通じて石炭酸を除去した後、過モリブデン酸塩溶液を室温で通し、温湯で洗つてから H_2 で還元して再び精製に供する。

3. 触媒活性の復活

i) 白金触媒 (液相反応用)³²⁾ 被毒された Pt 10 g を酢酸で洗つて有機物質を除去した後、酢酸 100 cc 中に懸濁し、 6×10^{-5} atm の Mo を 1 cc 中に含むように溶かしたモリブデン酸ソーダ溶液 5 cc と、 H_2O_2 1% 溶液 5 cc とを加える。この処理後 Pt を酢酸で洗つてから水洗して $100^\circ C$ で乾燥する。チオフェンのみによる被毒ならば、 H_2 のないところで酢酸を以て洗滌しても相当活性を復活し、硫化ジメチルならば溶液を除いてから室温で空気酸化するのみで復活する。

金属イオン例えば Zn イオン (酢酸亜鉛) で被毒された Pt は遠心沈澱法で分離後、水洗を繰り返すのみで活性を復活する。Hg イオン (酢酸水銀) は Zn イオンよりも強く被毒し、水洗の回数を多くする必要がある、それでも痕跡程度は容易に除去し難く、元通りの活性には復活し難い。

ii) ニッケル触媒 (液相反応用)³²⁾ 塩基性炭酸ニッケル-珪藻土を $300 \sim 320^\circ C$ で還元し、石炭酸の水素化

* 微量のイサチンを溶かした濃硫酸 (Sp. gr. 1.84) にチオフェンを含むたベンゼンを加えると赤藍色を呈する。

** 酢酸には Hg イオンを痕跡程度含有してゐることがあるから、酢酸を溶媒とするときには注意を要する。

に使用して活性の衰えた触媒 50 g (Ni として 1.5 g) を温湯で洗つて石炭酸を除き、水 500 cc 中に懸濁する。これに 0.1 g のモリブデン酸ソーダと、 H_2O_2 1% 溶液 10 cc とを室温で加えた後 30°C とし、次に 100°C とし、過剰の過モリブデン酸塩を分解し、触媒は温水で水洗後 300~320°C で H_2 還元して活性を復活させる。モリブデン酸ソーダの量は必要に応じて増減する。

チオフェンで被毒された Raney Ni は Pt の場合程活性が低下しないが、水素気流中で空気を含まない水で数回洗わなければ活性を復活しない。ここで注目されることは被毒前よりも活性が少々優れていることである。Raney Ni の活性低下は O_2 でその有する H_2 を失うことであつて、筆者³³⁾が黒田正夫博士との共同研究時に於て、常に H_2 中に於て O_2 を含まない水 (又は他の溶媒) を使用することの必要性と、 H_2 を通じて活性の幾分かを復活することとを認め、 O_2 が活性を低下することに就ては最近 Smith 等³⁴⁾により系統的に研究されている。 O_2 やチオフェンによる被毒触媒は活性を復活することができるが、硫酸カドミウムによる場合は何回水洗しても元通りの活性となすことは不可能である。

iii) 高温で被毒された触媒 スルホン酸の如く Shield structure をなす S 化合物は 120°C 以上では非共有電子対を有する化合物となるから、S 化合物は除去しなければならない。金属塩溶液中で被毒した後 100°C 以上に加熱するか、100°C 以上で被毒された触媒は以上の如き方法では容易に活性復活し難く、これに就ては夫々に従つた方法が研究されている³⁵⁾。

V. 触媒の種類と反応条件による 選択的水素化

選択的水素化には (1) 触媒の種類、(2) 部分の抑制又は分散と (3) 反応条件の選択の 3 方法が挙げられ、何れも副反応を可及的抑制して目的反応だけを行わせようとする場合に用いられる方法である。

1. 二重結合への水素化 炭化水素類の選択的水素化法として石油工業で広く研究が行われ、イソブレンの

	Pt	Pd	Ni
	mol. %		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7	25	16
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26	30	40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15	41	40
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26	2	2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	26	2	2

半水素化反応に例をとるならば前記の如くに Pt では 4 種の異性体を生成するが、Raney Ni を以て 20°C で水素化すると、2-メチル-1-ブテンと 2-メチル-2-ブテンを等量生成する³⁶⁾。

以上の如き選択的水素化反応をみれば、スチレンはフェニル・アセチレンよりも速かに水素化されるが³⁷⁾、混合物であれば後者が先ず水素化される。又ブタジエンをブテン、ブテンをブタンへの夫々の水素化反応に於ても大体同様であるが、以上両者の混合物ではブタンを少量生成するに過ぎずして、ブテンへの選択的水素化が主となる³⁸⁾。これは不飽和度の高い炭化水素がそれより低いものよりも強い化学吸着によつて、触媒表面を独占するためと解釈されるであろう。 C_2H_6 は C_2H_2 , C_2H_4 に比して触媒表面に吸着され方が弱く、 C_2H_2 が C_2H_4 に水素化されてしまうと C_2H_6 への反応が促進される³⁹⁾。 C_2H_2 , メチル・アセチレン, アレン各単独ではモノオレフィンを生成し、後の水素化は前より早く進む⁴⁰⁾。

次に示したようなエチレン系誘導体に就てみるならば

(I) と (III) との等量混合物を一方だけを水素化するに足る量の H_2 を混じて水素化した場合に、Pt 触媒では (I) が 85% の H_2 を消費し、この強さの順は $\text{I} > \text{IV} > \text{II} > \text{III}$ である。Pd 又は Raney Ni を触媒とすれば反対となり、III, IV の等量混合物では IV が 7% 消費するに過ぎない⁴¹⁾。

脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素との混合物、例えばペンテンとトルエンの等量混合物を Ni で液相 (40°C) 又は気相 (125, 175°C) に於て水素添加すれば、両方の場合共トルエンは変化しない。側鎖に不飽和結合を有するリモネン、スチレン、 α -メチル・スチレン、アリル・ベンゼン、ビニル・ナフタリンをトルエンの代りに用いると、側鎖の水素化が先ず行われ、例えばリモネンはメンテンを生成する⁴²⁾。

二つの二重結合を有する 1-フェニル-1,3-ブタジエンを酢酸中で Pt 触媒を以て水素化すれば、室温では 3,4 位に H が入り、次に 1,2 位、更に芳香核に入る¹³⁾。1 mol のブタジエンの Pd 触媒による水素化反応を -12°C で 1.7 mol の H_2 を以て行えば、6% のブタンと 14% のブテンとを生成する。このブテンは 49% の 1-ブテン、11% の cis-2-ブテン、40% の trans-2-ブテンの混合物であつて、これを -10°C に於ける熱力学的平衡値から計算すれば前の生成比は 2 : 18 : 80 となり、これを他の触媒によればその比は更に大きく変る¹⁴⁾。

2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエンのアルコール中に於ける水素化を Pt, Pd, Raney Ni の三種の触媒によつて行い、その差異を H_2 1 mol 吸収した時に生成物を調査して次のような結果を得た¹⁵⁾。

ジビニル・アセチレンを Raney Ni で室温において水素化すると、1,3,5-ヘキサトリエン、2-ヘキセン、3-ヘキセンの三者混合物を生成し、1,3-ヘキサジエン-5-イン ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$) は、1,3,5-ヘキサトリエンを生成する^{15) 16)}。これ等の如く三重結合と二重結合とを有する炭化水素類の水素化反応に Pt を用うると直接にパラフィンを生成するが、Raney Ni では先ず三重結合が二重結合となり、順次一つずつの二重結合が水素化され、その例は次の如くである¹⁷⁾。

ビニル・シクロオクタテトラエンを Pt で水素化すれ

ば、エチル・シクロオクタンと 1-エチル・シクロオクテンとを生成し、Pd 又は、Raney Ni を使用するとエチル・シクロオクテンの 4 個の異性体を生成する¹⁸⁾。

二重結合と CHO 基を有する化合物は先ず二重結合が水素化され、次に反応温度を上昇させて CHO が水素化される。若し CHO のみを水素化せんとすれば、Meerwein-Ponndorf, Meerwein-Schmidt 法又は LiAlH_4 , NaBH_4 によるのが適当とされている。例えばクロトン・アルデヒドからブチル・アルデヒドを得るためには、Raney Ni を触媒として 7~10 atms, 100°C 内外で水素化を行い、2-エチル・ヘキサナルに於ては 50 atms, 120°C 迄に二重結合、これ以上で CHO が水素化され、 180°C 附近で反応が終る。

2. 三重結合への水素化 Pt や Pd は選択的水素化には不適當であるが、膠状 Pd 又は Pd-珪藻土 (1 : 500~2,000) は選択性が認められる。Raney Ni は前者より選択性があり、Raney Fe は一層選択性に富み、1-オクテン、1-ヘプテン、3-メチル・ブテンイン、フェニル・アセチレンから夫々に相当するオレフィンを生成するが、反応速度の低いことが欠点である¹⁹⁾。そこで実用的には Pd-珪藻土触媒を使用することが多く、水蒸気を混じて選択性を高める方法もあるが、後で述べる部分的被毒法が採られる。

i) アセチレンの水素化 C_2H_2 と H_2 との等量混合気を種々の金属触媒に通じて C_2 炭化水素の生成量を比較すれば、Ni-45, Fe-70, Co-50, Cu-40, Pt-70, Pd-75, Rh-80, Ir-85 (各%) である。この C_2 炭化水素は $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ を主とし、Pd-珪藻土触媒では C_2H_6 を 5~10% 混ざる²⁰⁾。この反応で注意しなければならないことは重合物の生成であつて、Ni-軽石触媒で $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で水素化する時に生成する C_4 以上の重合物は C_4 -25, C_5 -2, C_6 -5, $\text{C}_9 \sim \text{C}_{14}$ -7, $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{20}$ -17, $\text{C}_{31} \sim \text{C}_X \sim 17$ (各%) を含有している²¹⁾。このような重合物と C_2H_6 との生成を抑制することが C_2H_4 の収率を高めることとなり、これがこの反応に於ける重要な点である。

ii) メチル・アセチレンの水素化 メチル・アセチレンと H_2 とを等分子量の割合に混合したガスを Ni-軽石上に 60°C で導入すると、プロピレンをプロパンの 14 倍量生成し、 C_3 炭化水素の生成量は 87% であり、 50°C ではこれが 90%, 110°C では 80% となる。Pt-軽石によれば、それぞれの数値は 75°C で 7 倍、94%; 118°C では 6 倍、88% であるが、Pd-珪藻土では 30 倍に上昇して 93% であるから、Pd 系触媒の三重結合への選択性の大なることを示している²²⁾。

iii) 其他の水素化 1-ヘプテンを Ni 触媒を使用し

て 170°C で水素化すれば、*n*-ヘプタンを生成し、Cu は 200°C でヘプテン、ジヘプテン、トリヘプテンを生成する。フェニル・アセチレンは Ni で 180°C に於てエチル・シクロヘキサンを、Cu では 250°C でエチル・ベンゼン、スチレン、ジフェニル・ブタンを生成する。この他テトラメチル・ブテンジオールは Pd では *trans* 型、Co では *cis* 型の夫々テトラメチル・ブテンジオールを生成し、ジアルキル・アセチレンは Raney Ni では殆ど *cis* 型、 $\text{NH}_3 + \text{Na}$ では *trans* 型を生成する⁵³⁾。

3. ニトロ化合物の水素化 Kohler 等⁵⁴⁾ は β -フェニル- α -ニトロ-ブチロフェノンの如き α -ニトロ・ケトン類を Pt 触媒で常圧水素化してピロリドン又はピロリン誘導体を得たが、後に Kloetzel⁵⁵⁾ は Raney Ni による加圧還元を行い、ピロリジンを主成分とする生成物を得た。2-ニトロ-1-ブテンを酢酸中で還元する時に、Adams' Pt を用いるとオキシム、飽和アミン、赤色の重合油を生じて 2-ニトロ・ブタンは得られず、Raney Ni ではポリニトロ・ブチレンを主として生成する⁵⁶⁾。

ニトロ・ベンゼンを Ni 触媒により 180°C で気相還元すれば、シクロヘキサン 5, シクロヘキシル・アミン 20, アニリン 38, ジシクロヘキシル・アミン 24, シクロヘキシル・アニリン 13 (各%) からなる混合物を生成する。Cu では 300°C に於てアニリンを生成するが、後で述べる抑制された Ni 触媒の方が活性は大である⁵⁷⁾。

4. 油脂の水素化 油脂類の水素化に於ける選択性を高めるために反応条件が種々研究され、亜麻仁油に例をとれば、反応温度 190°C, H_2 圧 15 psi でかきまぜながら 0.1% 量の Ni を使用すると、選択的に水素化されて I.V. 80 附近の時にオレイン酸として約 60% を

含有し、この点が良いことを示している⁵⁸⁾。これは反応温度、触媒の濃さ、 H_2 圧、かきまぜ方等の諸条件の合致が選択性を大にすることを示したものである。反応温度は 80~200°C で、これ以下では触媒作用は低く、高ければ油脂の損失をきたすが、選択性を増すと同時にイソオレイン酸の生成を増す。

H_2 圧は常圧から 75 psi で、反応速度は圧力に大略平行であるが、圧力の低下は選択性を上昇すると同時にイソオレイン酸グリセライドの生成を増す。かきまぜ機の速さを上げると選択性とイソオレイン酸の生成とを低下する。触媒は多く使用した方が選択性が大であるが、あまりに多くても劣るから 0.2~0.25% の濃さとされる。

以上の見地から綿実油の最もよく選択性に富む水素化条件は 149°C, 水素圧 10 psi, 弱くかきまぜ、0.3% 量の Ni を使用して、これを 1 とし、2 は選択性の劣る条件 121°C, 27 psi, 中間程度のかきまぜで、Ni は 0.05% 量としたものである。これは第 1 図にみられるが如く I.V. 65.7 においてリノール酸が非常に少くなっていることから了解される⁵⁹⁾。

5. その他の水素化反応 前に述べた如く Ni, Pt, Pd では選択性が劣る場合には Cu を使用するが、Cu は前者の何れよりも活性度が劣るのでこの欠点を除去した触媒たる Cu-Cr₂O₃ があり CHO, CO 基, 二重結合の水素化に使用される。

メタノールの合成には ZnO-Cr₂O₃-CuO 系触媒が使用され、Ni があると CH₄ を、Fe は Fe(CO)₅ の生成により触媒を被毒する他 ZnO-Fe₂O₃ として ZnO と結合する。ZnO-Cr₂O₃ は選択的によくメタノールを生成するのみならず S 化合物にも堅牢な触媒として知られている。NH₃ 合成には Fe を主体とした触媒が使用され、これ以外の遷移金属は使用されないで Fe が NH₃ 合成に対して選択性が大なることを示し、Co の Oxo 法における例も同様である。オレフィン類を CO+H₂ によつてアルデヒド類となす Oxo 法に於て Co と Fe が主たる触媒たり得るのは、これ等がカルボニル水素化合物を生成するからであつて、Ni はカルボニルを生成するが水素化合物を生成せず、又 Cu はカルボニルをも生成しないから、Ni, Cu は Oxo 法の触媒となり得ない。

Fischer-Tropsch 反応では Co, Ni, Fe を主体とする触媒を使用し、高融点パラフィンの製造には Ru が賞用され、天然品では得難いパラフィンの製造が行われている⁶⁰⁾。Ru 触媒の細孔構造と CO+H₂ ガスの反応に対する選択性に就て Cuyler⁶¹⁾ の研究によれば、固体パラフィンを得るためには 550 Å 附近の少し大きい孔径を

第1図 綿実油の水素化における脂肪酸の組成
(1) は選択的, (2) は非選択的の場合 (R.O. Feuge)

有する方が優れていることを示した。

VI. 部分的被毒による選択的水素化

触媒の種類による反応の差異を利用するよりも、部分的被毒法による方が低温度で高い反応速度が得られる場合があつて、工業化迄導かれた方法もある。かくの如く被毒により、選択性を高める方法は気相反応に効果が大きく、液相反応では触媒の種類と反応条件とで目的を達することもある。

1. 三重結合への水素化 C_2H_2 の水素化による C_2H_4 の製造は、戦時中ドイツに於て全エチレンの約半量をこの方法で供給していたともいわれ、本邦に於ては今日のところ経済的の見地からの問題があるために実施されていない。然しながらこの反応は三重結合への部分的水素化反応機構を探究するのに役立つと考えられるから、筆者の行つた研究に就て述べる⁶²⁾。

C_2H_2 と H_2 との等容混合気を Ni 上に通ずれば、 C_2H_4 と C_2H_6 との混合物の他 30~45% は重合へ反応が進む。 Al_2O_3 の如き助触媒の添加は重合反応を減少し、 S 化合物による被毒又はカオリン、珪藻土の添加は重合反応を促進する。 Pd -珪藻土触媒では C_2H_4 を C_2H_2 から約 80% の収率で得ることができ、 C_2H_6 +重合物は 15~20% である。この場合は C_2H_4 を生成するのに必要なだけの H_2 の混量であるが、 C_2H_6 を生成する量即ち C_2H_2 に 2 倍の H_2 を混ずると C_2H_6 を主として生成して $C_2H_4 : C_2H_6 \approx 1 : 9$ となり、重合への反応は殆ど 0 とみなし得る。従つて H_2 を計算量より少しく過剰に混じ、水蒸気と共に触媒上に導入して C_2H_4 の収率の増大と C_2H_6 +重合物の減少を図ることができる。この方法によつても選択性不十分であるから Pd の抑制法が考究されなければならないこととなり、筆者⁶³⁾は酢酸鉛で抑制して H_2 を 2 倍量混じても $C_2H_4 : C_2H_6 \approx 9 : 1$ となすことを得た。そこで少しく過剰の H_2 と水蒸気とを混じて触媒上に導入して C_2H_6 を 3% 以下、重合物 1% 以下となした。ここに生成するガス中には C_2H_6 の外 5% 内外のブタジエンとブテンのあることを考慮する必要があるが、これに就ては省略する。

以上の如き抑制作用をなす金属イオンは Ag, Hg, Pb, Bi, Sn 等であつて、これ等の金属塩溶液中で Pd -珪藻土を温めるか、これ等の金属小粒又は合金例えば Wood 合金 (Bi 50, Pb 25, Cd 12.5, Sn 12.5) の小粒と共に少量の水を混じて湯煎上で温めるだけでよく抑制される。これ等の金属イオンは各々その被毒作用を異にし、 C_2H_4 を得るためには Pb, Bi ⁶⁴⁾ が適当であり、ブタジエンの製造には Sn ⁶⁵⁾ が適当である。このような差異は外軌

道電子配置やイオン化電位等を併せて考察するならば、部分被毒による抑制作用から部分的水素化反応機構を明かにする外、このような反応を更に進展させられるのではないかと考え、筆者は目下検討している。

ここに示した抑制を施す時、Willstätter 法で調製した触媒を乾燥後被毒させる場合には、触媒を $360^\circ C, 1 \text{ mmHg}$ に於て 1~2 時間乾燥してからでなければ被毒され難く、この現象は以上の真空処理時に於ける脱水率⁶⁶⁾と共に触媒活性を窺うのに注目される。 Pd 塩中に被毒作用ある金属イオンを混じておくらば真空処理を要しない。而して以上の方法による C_2H_4 の工業的製造研究が戦時中に東亜合成 KK で行われた⁶⁷⁾。他に於ても C_2H_4 の製造研究が行われていて、主として 1935~1945 年に本邦で多く特許がブタジエンの製造と共に提出され、その中には抑制法によるものもあり、抑制式触媒による方法は本邦で発達した感がある。

部分被毒した Pd 触媒は C_2H_4 の製造に限らず、ブタジエンの製造、ブテン、ペンテン、アレン等の水素化にも応用され、更に分子量大なるビタミン A 様物質たる 1,6-ジオキシ-3,7-ジメチル-9-(2',6'-トリメチルシクロヘキセン-(1')-ニール)-ノナジエン (2,7)-イン(4)

の水素化により次式の如くに部分的水素を行いトリエンを得ることを Roche から特許⁶⁸⁾が提出され、触媒も Pd を Pb 又は Bi イオンで被毒したものである。

2. 芳香族化合物の水素化

i) 芳香族ニトロ化合物の水素化 ニトロ・ベンゼンを Ni 上で気相水素化すれば芳香核へも水素化されてシクロヘキシル・アミン等を生成するので、水蒸気を混じてアニリンとなす方法がある⁶⁹⁾。チオフェンで被毒した Ni では水蒸気を混じないでもアニリンを理論的収率で生成する。チオフェンで被毒する代りに、微量の硫酸ニッケルを混じた硝酸ニッケルを煅焼して得た酸化物を還元すればチオフェンで被毒したのと同様の触媒が得られる⁷⁰⁾。この観点からニトロ・ベンゼンの還元就て種々研究され、 Ni 60- Cu 40- Al_2O_3 1 からなる触媒を予め硫酸ニッケルを混じて調製し、これが Ni 単独よりも活

性、永続性に富むことを見出し⁷¹⁾、この方法は保土谷化学工業 K K で実施された。この触媒は種々の芳香族化合物の側鎖への水素化に応用され、ニトロ・トルエン、ニトロ・アニソール、ニトロ・フェノール、ニトロ・安息香酸、ニトロ・アニリン、ニトロ・キシレン、ジニトロ・ベンゼン、ジニトロ・トルエン、アミノアゾ・ベンゼン、アミノアゾ・トルエン、ベンゾキノロン、ナフトキノロン、アントラキノンの還元が可能で高収率で反応が進むものが多い。

ii) 側鎖への水素化 Ni_3S_2 触媒での水素化は加圧下で行われ、リモネンを水素化すれば選択的にメンテンを理論的収率で得る⁷²⁾。ジエン類をモノオレフィンとなすことができる他、S 化合物で、被毒されないことから、石油工業、脱硫、S 化合物の水素化等に応用され、 MoS_2 、 WS_2 も大体同様の目的に使用できる⁷³⁾。

塩化ベンゾイルを Pd で水素化すれば次式のような段

階を経てトルエンを主成分とする生成物が得られる。この反応に臭化・チオフェン、ジメチル・アニリン、キノリン等を加えて反応させた結果から、S と共に数時間加熱したキノリン 5 mg を Pd 0.014 g、塩化ベンゾイル 2 g、10 cc のトルエン中に添加して水素化するとベンズアルデヒドが 88% の収率で得られることを Rosenmund が見出した⁷⁴⁾。

ジシクロヘキシルとベンゼンを加熱して次式の H_2 伝達反応を還元した $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ を触媒として行うとき、

適量のチオフェン又は硫化ジフェニルを添加すれば、前者は 89%、後者は 98% の収率を以てジフェニルを生成する⁷⁵⁾。その他以上の如き中毒物質を適量添加することによつて、反応を円滑に進行させる例は多い。

以上に示した三重結合を二重結合としたり、側鎖のみの水素化には、反応速度の大なる触媒を調製しておいてから所要程度に被毒するならば、選択性に富み且つ活性の大なる触媒が得られる場合が多い。即ち Pd-珪藻土触媒では、その比 1:500 よりも 1:100 が適し、Ni 単独よりも Cu 、 Al_2O_3 で活性を高めた触媒の方が反応速度、永続性共に大きいことが認められる。

3. その他の水素化 二重結合と CHO 、 CO 基とを有する場合に、二重結合だけを水素化することは部分被毒触媒でよく遂行され、気相反応ではその効果が大きい。例えばファロンをチオフェンで被毒された Ni 触媒上に H_2 と共に導入すると、下記の如くにバレロン (ジ

ブチル・ケトン) を生成し、この反応は円滑に進行する他収率も高い。Raney Ni による反応では、乳酸エチルを水素化する時に少量のトリエチル・アミンを加えておくと、1,2-プロパン・ジオールの生成が促進される⁷⁶⁾。又ベンジリジン・アセトン ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) に少量の CHCl_3 を添加して Raney Ni で水素化を行えば、ベンジル・アセトン ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) を、同様にクロトン・アルデヒドからブチルアルデヒドを得ることができる⁷⁷⁾。

選択的水素化とは少しく異なるが、中毒物質の添加により反応をよく進行させて実用化に到っている例として次の如き方式がある。ブチル・アルデヒドを Co 触媒の存在で加圧水素化する時に、少量の CO を加えると触媒が被毒されて活性を失うが、更に CO を多く加えると $\text{Co}(\text{CO})_4$ を生成し、これが水素化合物をつくつて次式の如くに反応を進行させるものと考えられる⁷⁸⁾。同様にし

て鉄カルボニル水素化物も亦触媒となることは Reppe により報告⁷⁹⁾されているところであつて、例えば C_2H_4 からプロピルアルコールが製造される。

VI. む す び

触媒の被毒現象に関する多くの研究がなされているが古くからこれを系統的に広範に行つて来ているのは、英国 Bristol 大学の Maxted であろう。従つて本稿には同氏の論文を主体として綴り、他の諸研究や特許を併記して触媒の被毒現象に関する研究が理論的と実用的との両面に必要な一要件たることを明かにしたいと考えたものである。ここでは触媒活性の減退又は抑制に関することに終始したので、活性の増進に就ては極めて僅少部分に過ぎなかつた。併し増進も大なる要件であることは勿論であつて、これに就ては他の機会にゆずることとする。猶本稿を通じて研究上の必要から集積した事柄のみをメモ的に記した中から執筆した為に、まともの悪い点があつて判読していただくかねばならぬ部分もあるうけれども、読者諸賢の御参考の一助とでもなるならば幸とするとところである。最後に本稿執筆に当り、参照させていただいた多くの研究者に敬意を表すると共に、本稿に主として使用した参考書並に触媒化学に関する書物をあげておく。

W.G. Frankenburg, V.L. Komarewsky, E.A. Rideal : "Advances in Catalysis" vol. I ~ VII. (1948 ~ 1955)

P.H. Emmett : "Catalysis" vol. I ~ III. (1954 ~ 1955)

G.K. Rollefson : "Annual Review of Physical Chemistry" vol. I ~ V. (1950 ~ 1954).

"Heterogeneous Catalysis" Discussions of the Faraday Soc. **8**, (1950)

森田徳義 : "固体触媒" (1948)

菅 孝男 : 科学 **21**, 394 (1951)

堀内寿郎 : "触媒化学" (1953)

多羅間公雄 : "最新の化学とその応用" **6**, 43 (1954)

文 献

- 1) E.B. Maxted, R.W.D. Morrish : *J. Chem. Soc.* **1940**, 252; **1941**, 132.
- 2) E.B. Maxted, A.G. Walker : *ibid.* **1948**, 1093
- 3) E.B. Maxted : *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **67**, 93 (1948)
- 4) H.M. Dilke, D.D. Eley, E.B. Maxted : *Nature* **161**, 804 (1948) ; E.B. Maxted : *J. Chem. Soc.* **1949**, 1987 ; D.A. Dowden : *ibid.* **1950**, 242 ; P.W. Reynolds : *ibid.* 265 ; A. Couper, D. D. Eley : *Nature* **164**, 578 (1949)
- 5) 久保田勉之助 : 理研報 **4**, 372 (1925) ; 久保田勉之助, 花井定彦 : *Bull. Chem. Soc. Japan.* **3**, 168 (1928) ; 山中竜雄 : 理研報 **23**, 440 (1947)
- 6) C. Paal : *Ber.* **44**, 1013 (1911) ; *ibid.* **46**, 3069 4010, (1913) ; **51**, 711, 894 (1918)
- 7) E.B. Maxted : *J. Chem. Soc.* **117**, 1501 (1920) ; **119**, 225 (1921) ; **121**, 1760 (1922) ; **1940**, 469 ; **1949**, 2171
- 8) 山中竜雄 : 科研報 **25**, 329 (1949)
- 9) A. Couper, D.D. Eley : *Discussions Faraday Soc.* **8**, 172 (1950)
- 10) D.A. Dowden, P.W. Reynolds : *ibid.* **8**, 184 (1950) ; *J. Chem. Soc.* **1950**, 242, 265
- 11) 吉河 清 : 理研報 **14**, 313 (1935)
- 12) R.J. Best, W.W. Russell : *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 838 (1954) ; W.W. Russell : *ibid.* **76**, 319 (1954)
- 13) R. Willstätter, P. Hatt : *Ber.* **45**, 1471 (1912)
- 14) 吉河 清 : 理研報 **14**, 308 (1935)
- 15) 久保田勉之助 : 理研報 **4**, 380 (1925) ; 山中竜雄 : *ibid.* **23**, 440 (1947)
- 16) 吉河 清 : 理研報 **13**, 1042 (1934)
- 17) 山中竜雄 : 科研報 **25**, 332 (1949)
- 18) 吉河 清 : 理研報 **14**, 311 (1935)
- 19) E.B. Maxted, V. Ston : *J. Chem. Soc.* **1934**, 26, 672
- 20) G-M Schwab, E. Pietsch : *Z. phys. Chem.* **BI**, 385 (1928) ; **BII** 262 (1929) ; *Z. Elektrochem.* **35**, 135, 573 (1929)
- 21) E.B. Maxted, K.L. Moon, E. Overgag : *Discussions Faraday Soc.* **8**, 135 (1950) ; E.B. Maxted, H. C. Evans : *J. Chem. Soc.* **1937**, 603 ; 菅孝男 : "Advances in Catalysis" vol. VI. 67 (1954)
- 22) J.A. Almquist, C.A. Black : *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2814 (1926)
- 23) P. H. Emmett, S. Brunauer : *ibid.* **52**, 2682 (1930)
- 24) G. Natta : "Catalysis" vol. III, 349 (1955) ; T. Eguchi : *Fuel Economist* **11**, 417 (1936)
- 25) H. Pichler : "Advances in Catalysis" vol. IV. 321 (1952)
- 26) R.O. Feuge : "Catalysis" vol. III. 446 (1955) ; 上野誠一 : 工化 **21**, 898 (1918)
- 27) 山中竜雄 : "触媒化学概論" 送ガス機及び潤滑油の選択の項 (近刊)
- 28) E.B. Maxted : *Trans. Faraday Soc.* **13**, 36 (1917) ; R. Thomas : *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **39**, 10 T (1920)
- 29) E.B. Maxted : *J. Soc. Chem. Ind.* (London) **67**, 93 (1948) ; *J. Chem. Soc.* **1945**, 204, 763 ; E.B. Maxted, A. Marsden : *J. Chem. Soc.* **1945**, 766 ; E.B. Maxted : *J. Chem. Soc.* **1947**, 624 ; *ibid.* **1948**, 1091 ; E.B. Maxted, A. G. Walker : *ibid.* **1948**, 1916.
- 30) E.B. Maxted : *J. Chem. Soc.* **1948**, 1091
- 31) E.B. Maxted : "Advances in Catalysis" vol. III, 149 (1951)
- 32) E.B. Maxted, G.T. Ball : *J. Chem. Soc.* **1952**, 4284 ; E.B. Maxted : "Advances in Catalysis" vol. III, 139 (1951)
- 33) 山中竜雄 : 科研報 **31**, 58 (1955)
- 34) H.A. Smith, A.J. Chadwell Jr., S.S. Kirlis : *J. Phys. Chem.* **59**, 820 (1955)
- 35) E.B. Maxted : "Advances in Catalysis" vol. III, 151 (1951)
- 36) S.V. Lebedev, A.O. Yakubchik : *J. Chem. Soc.* **127**, 417 (1925) ; G. Dupont, C. Paquot : *Compt. rend.* **205**, 805 (1937) ; B.A. Kazanskii, I.V. Gostonskaya, A.M. Granat : *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Oblad. Khim. Nauk.* **1953**, 610
- 37) M.M. Bourguet : *Bull. soc. chim.* [4] **51**, 253 (1932)
- 38) J.G. Young, W.H. Hartung, H.H. Daniels : *J. Org. Chem.* **18**, 229 (1953)
- 39) A. Farkas, L. Farkas : *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3396 (1939) ; J. Jungers, F. Coussemant : *J. Chim. Phys.* **47**, 139 (1950)
- 40) G.C. Bond, J. Sheridan : *Trans. Faraday Soc.* **48**, 651 (1952)
- 41) B.A. Kazanskii, I.E. Grushko : *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **87**, 767 (1952)
- 42) V.N. Ipatieff : *Ber.* **43**, 3546 (1910)
- 43) J.E. Muskat, B. Knapp : *Ber.* **64**, 779 (1931)

- 44) W.G. Young, R.L. Meier, J. Vinograd, H. Bollinger, Kaplan, S.L. Lindin : *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2046 (1947)
- 45) B.A. Kazanskii, N.I. Popava : *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* **1952**, 422.
- 46) A.L. Klebanskii, M. Elenevskii, V. Chugunov : *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **17**, 1436 (1947)
- 47) M. Tuot, M. Guyard : *Bull. soc. chim.* **1947**, 1087 ; *Compt. rend.* **225**, 809 (1947)
- 48) C.E. Larrabee, L.E. Craig : *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5471 (1951)
- 49) K.N. Campbell, M.J. O'Connor : *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2897 (1939)
- 50) G.C. Bond : "Catalysis" vol. III. 145 (1955)
- 51) J. Sheridan : *J. Chem. Soc.* **1945**, 133 ; G.A. Vassiliev : *Bull. soc. chim. France* **15**, 381 (1948) ; J.E. Douglas, B.S. Rabinovitch : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2486, (1952)
- 52) G.C. Bond : "Catalysis" vol. III. 136 (1955)
- 53) K.N. Campbell, L.T. Eby : *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 216 (1941)
- 54) E.P. Kohler, N.L. Drake : *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2144 (1923)
- 55) M.C. Kloetzel : *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2271 (1947)
- 56) H.A. Smith, W.C. Bedoit, Jr. : *J. Phys. Coll-oid Chem.* **55**, 1089 (1951)
- 57) 吉河 清, 山中竜雄, 久保田勉之助 : 理研報 **14**, 317 (1935)
- 58) A.E. Bailey, R.O. Feuge, B.A. Smith : *Oil & Soap* **19**, 169 (1942) ; A.E. Baily, G. S. Fisher : *ibid.* **23**, 14 (1946)
- 59) R.O. Feuge : "Catalysis" vol III. 442 (1955)
- 60) H. Pichler : *Brennstoff-Chem.* **19**, 226 (1938) ; H. Pichler, H. Buffleh : *ibid.* **21**, 257, 273, 285 (1940) ; H. Pichler : "Advances in Catal-ysis" vol. IV. 289 (1952)
- 61) A. Cuyer, P. Cuyer : *Helv. Chim. Acta.* **38**, 960, 971 (1955)
- 62) 山中竜雄 : 理研報 **23**, 452 (1947)
- 63) 山中竜雄 : 科研報 **25**, 329 (1949)
- 64) 山中竜雄 : *ibid.* 特許 137015-6 (理研) ; 174274 (三井)
- 65) 武島達夫 : 科研報 **24**, 199 (1948) ; 特許 165654 (三井)
- 66) 佐野 稗 : 日化 **58**, 393 (1932)
- 67) 山中竜雄 : 科研報 **30**, 123 (1954)
- 68) 特許公報, 昭 29-2072 (Roche)
- 69) G.R.P. 282492 (M.L.B.)
- 70) 吉河 清 : 理研報 **13**, 1042 (1934)
- 71) 吉河 清, 山中竜雄 久保田勉之助 : 理研報 **14**, 319 (1935)
- 72) U.S.P. 2402493 (Shell Development).
- 73) W.K. Meerbatt, A.F. Sartar, R.P. Trainer : *Ind. Eng. Chem.* **47**, 744 (1955) ; W.K. Me-erbatt, G.P. Hinds, Jr : *ibid.* 749 ; J.T.Kelly, R. J. Lee : *ibid.* 757.
- 74) K.W. Rosenmund, F. Zetsche : *Ber.* **54**, 425 (1921)
- 75) H. Adkins, D.S. Rae, J.W. Davis, G.F. Ha-ger, K. Hoyle : *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 381 (1948)
- 76) H. Adkins, H.R. Billica : *ibid.* **70**, 3118 (1948)
- 77) R. Cornubert : *Bull. soc. chim. France* **3-4**, 399, 403, 407, 410 (1952)
- 78) I. Wender, R. Levine, M. Orchin : *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4160 (1949) ; *ibid.* **72**, 4375, 4842 (1950) ; *Armed Forces Chem. J.* **4**, No.2, 4 (1950)
- 79) W. Reppe : レッペ反応と その工業化 (吉河, 山本訳), 69 (1955)