



Title	アセチレン水素添加用パラジウム触媒の収着活性についての考察
Author(s)	佐藤, 眞佐樹; 太田, 暢人
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 45-49
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22477
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P45-49.pdf



アセチレン水素添加用パラジウム触媒の 収着活性についての考察

佐藤眞佐樹・太田暢人
(東 工 試)

アセチレンよりエチレンを製造する触媒は古くより研究され、パラジウム系、ニッケル系、セレン系、ロジウム系等の触媒が上げられるが、その中担体つきパラジウム触媒またはパラジウムにコバルト、蒼鉛等の他金属を添加した触媒は十分な活性と良好な選択性を有し、かつ寿命も長く再生可能の性質を具備しておりもつとも優秀とされている。ここでパラジウムの担体への添加が極めて少量の点触媒担体の性質を検討する上に該触媒は恰好と思われる。われわれはこの見地よりまずパラジウム—シリカゲル系触媒を取り上げ、その表面構造の検討および反応行程の究明の一環として表面積、細孔分布、収着活性に着目し活性と比較検討を行い、さらに鉛、鉄添加による毒作用効果についても同様な検討を試みた。

§1. 実験および測定方法

a) 触媒の製造

担体シリカゲルは $d=1.23$ の H_2SO_4 に $d=1.16$ の水ガラス*を徐々に滴下、逐次 pH をベックマン pH 計で読み、最終 pH=4.6 で滴下をやめゲル化を待ち、温水で 2 回、25% アンモニア水さらに $d=1.08$ の希硝酸で各一回洗浄後酸がなくなるまで水洗、250~300°C で乾燥し調整した。パラジウムの添加は塩化パラジウムの水溶液の浸漬による熱分解法により行い、また鉛、鉄の添加は各々硝酸塩より同様にして行つた。

b) 表面積および細孔分布の測定

表面積は吸着ガスとして炭酸ガスを用い、B.E.T. 法により測定した。この際微量アルカリ混入による炭酸ガスの化学吸着を顧慮し吸着後 1 時間 0°C で排気後の再吸着曲線より v_m を求め、表面積を算出した。なお dead space の測定には窒素ガスを使用した。

細孔分布は Wheeler-shull の方法により求めた。すなわち

$$V_s - V = \pi \int_R^{\infty} (r-t)^2 \cdot L(r) \cdot dr \quad (1)$$

- 但し V_s : 飽和圧において吸着されたガス容積
 V : 測定圧 p において吸着されたガス容積
 $L(r)$: 半径 $r \sim r+dr$ 間に存在する細孔の全長
 R : 圧力を函数として得た corrected Kelvin 半径
 t : 圧力 p において作られた多分子層の厚さ

今 $L(r)$ を次の二つの分布函数によつて分布していると考え、(1) 式を解く。

$$\text{Maxwellian type} \quad L(r) = A \cdot r \cdot e^{-r/r_0}$$

* J.I.S. 1448 の分析法により、 $SiO_2=37.23\%$ 、 $NaO=19.39\%$ 。

$$\text{Gaussian type} \quad L(r) = A \cdot e^{-[\beta/r_0(r-r_0)]^2}$$

但し A, β, r_0 は定数

(1)式の解として

$$\text{Maxwellian type} \quad V_s - V = A \cdot r_0^3 \cdot M(R, r_0)$$

$$\text{Gaussian type} \quad V_s - V = 2A \cdot (\tau_0^3/\beta) \cdot G_\beta(R, r_0)$$

を得る。

ここで $R \sim M(R, r_0)$, $R \sim G_\beta(R, r_0)$ の標準曲線を炭酸ガスについて作成する。求めた標準曲線の一部を第1図に示した。

一方各触媒の等温脱着曲線より $R \sim V_s - V$ の曲線を求め、上記標準曲線と照合し一致する $M(R, r_0)$ あるいは $G_\beta(R, r_0)$ を見出しこれより細孔分布曲線を作成した。なお分布曲線は各細孔直径に対する $V(r) (= \pi \cdot r \cdot L(r))$ として示めた。

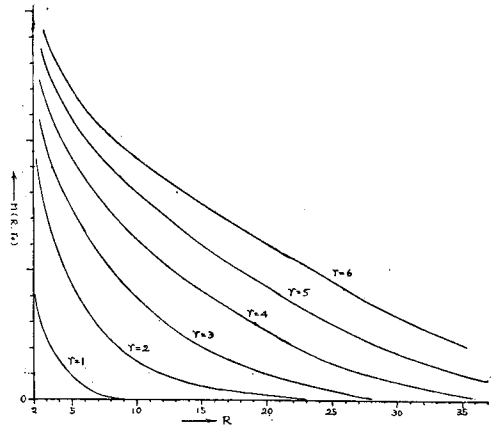
c) 収着活性

アセチレン、エチレン、水素の各種ガスの収着活性を容積法により測定した。瞬間的収着後に起る緩慢な収着に関してその収着の終点は1時間で収着量 0.03 cc/g 以下になった時とし平衡収着量を求めた。

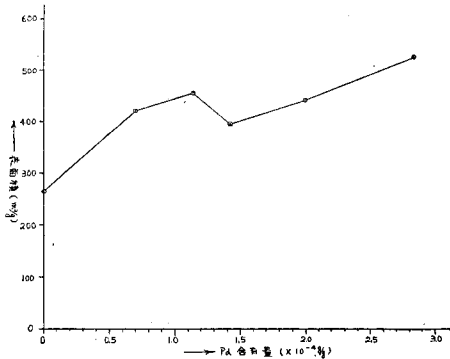
アセチレンは市販ボンベ入りのものをクロム酸、濃硫酸で洗浄後液化精製したものを、エチレン(エチルアルコールの脱水により製造)は苛性ソーダ、濃硫酸で洗浄後同様に液化精製したものを使用した。

d) 触媒活性

活性試験は発熱による触媒の加熱および触媒層温度の不均一を防ぐため流動法によりエチレン生成率 50% 以下の反応条件下で行った。生成ガスの分析は吸収法により行った。



第1図 $R \sim M(R, r_0)$ の標準曲線

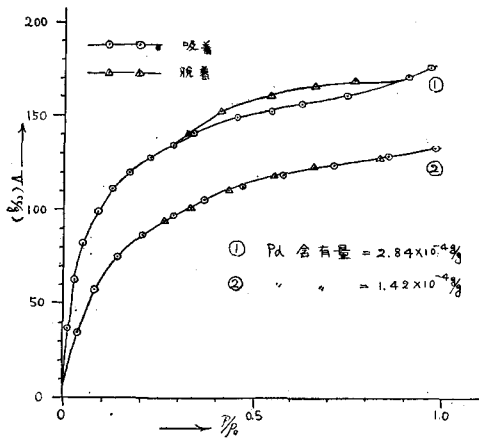


第2図

§2. 結果および考察

a) パラジウム—シリカゲル系触媒

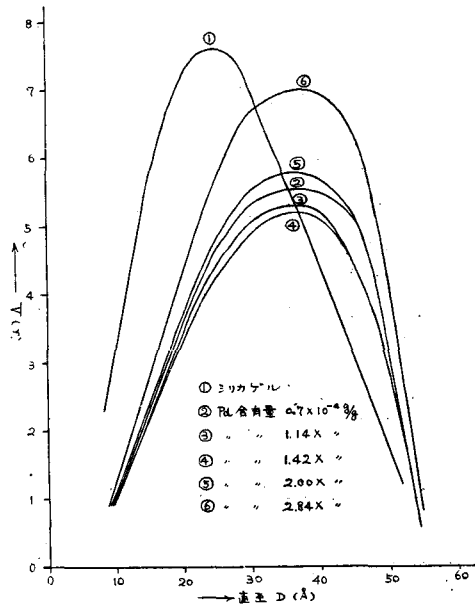
第2, 3図にPd含有量と表面積および細孔分布の関係を示した。これより1)パラジウムの添加により表面積はシリカゲル単独の表面積より増加し、Pd含有量 $= 1.42 \times 10^{-4} \text{g/g}$ 付近で一旦表面積の減少が見られるが再びパラジウム量と共に増加している。2)細孔はMaxwellianとGaussianの混合型の分布をしており、パラジウムの添加により次第につぶされてゆき、Pd含有量 $= 1.42 \times 10^{-4} \text{g/g}$ で最低の細孔分布度を示めし、さらにパラジウムの添加により細孔分布度が増加していることがわかる。



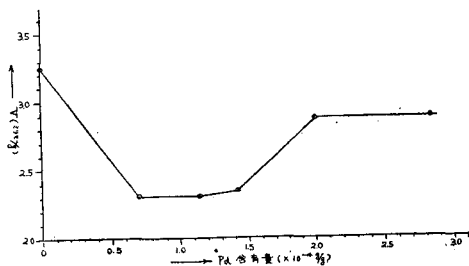
第 4 圖

また第 4 図に示めた如く、Pd 含有量 = 1.42×10^{-4} g/g 付近までは履歴現象が見られないが Pd 含有量 = 2.84×10^{-4} g/g では明らかに測定された。この現象について吸着—脱着行程における接触角の相違、Kraemer-McBain の bottle neck, Foster, Cohan の open structure 等の幾多の考察があるが、この場合初め履歴現象が観測されないのは細孔の直径が小さく細孔が吸着分子の 2~3 分子層で充満され毛細管凝縮が起らないため、パラジウムの添加量が増加するにつれ履歴現象が見られるのはパラジウムの移動等により bottle neck ができるためと解釈される。このことは水素の収着活性よりも推察される。すなわち水素の収着活性はパラジウムと共に増加するが、 0°C 、500 mm Hg における水素の吸着速度の測定において Pd 含有量 = 1.42×10^{-4} g/g の場合瞬間的な収着後の緩慢な収着は少ないが、Pd 含有量 = 2.84×10^{-4} g/g の場合この緩慢な収着が長時間にわたって惹起される。これは bottle neck 生成により水素の細孔内部への拡散収着が困難になるものと推察される。

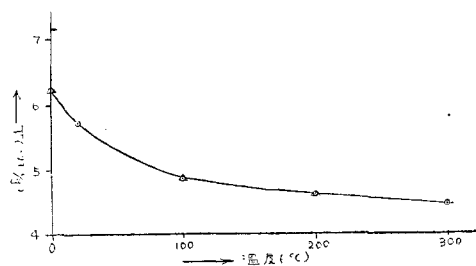
第 5 図にアセチレンの収着容量とパラジウム含有量との関係を示した。パラジウムの添加により収着容量は Pd 含有量 = $0.7 \sim 1.14 \times 10^{-4}$ g/g で極小値をとり再び増大し Pd 含有量 = 2.00×10^{-4} g/g 附近で殆んど一定となる。これはパラジウムの添加がシリカゲル単独のアセチレン



第 3 圖



第 5 圖 100°C 、500 mm Hg における C_2H_2 収着活性と Pd 含有量との関係



第 6 圖

収着活性を減少させるものである。

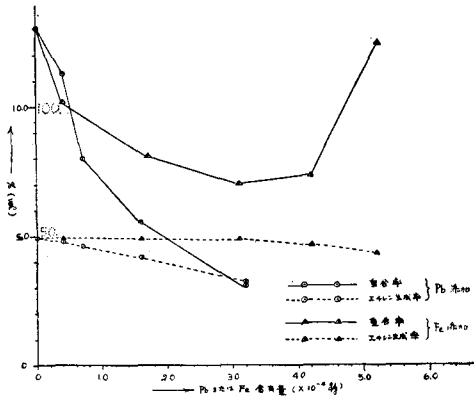
第6図にPd含有量=2.84×10⁻⁴g/gの500mmHgにおけるエチレンの収着isobarを示したが高温になるにつれ急激に収着量が減少しており、かつ2回の収着温度の昇降によりそのisobarは全く可逆的なコースを通っている。ここで100°C以上の急激かつ可逆的な収着をvan der waals収着と考えれば、エチレンが化学吸着されるのは比較的高温度であると推察されるすなわち活性試験においてエタン生成が僅少であつたのは反応温度(100~200°C)において触媒表面よりの生成エチレンの脱着が容易であり、同時に過度の水素化によるエタンの生成が抑制されたものと考察される。

活性試験の結果はPd含有量=1.42×10⁻⁴g/gの触媒が単位パラチウム当りの活性が最良であつた。

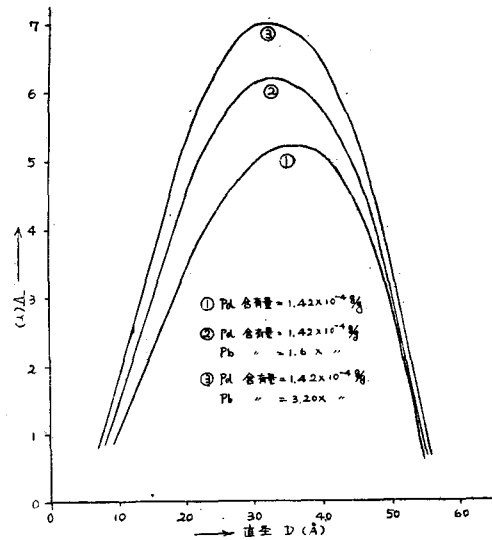
b) 鉛あるいは鉄を添加した場合

Pd含有量=1.42×10⁻⁴g/gの触媒においてもなお13%前後の重合率を示すが、第7図に示された如く鉛あるいは鉄を添加することにより重合率は程度の差はあるが、その含有量3.0×10⁻⁴g/g附近までは適確に減少する。

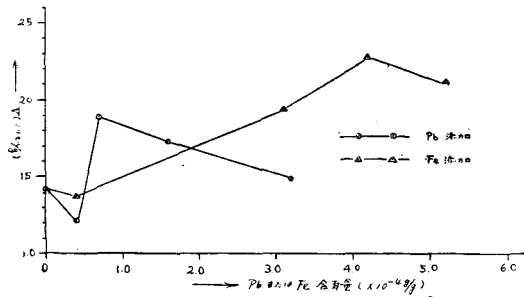
表面積はこれ等金属の添加により15%程度増加するのみであり細孔分布曲線は第8図に示した如く変化している。



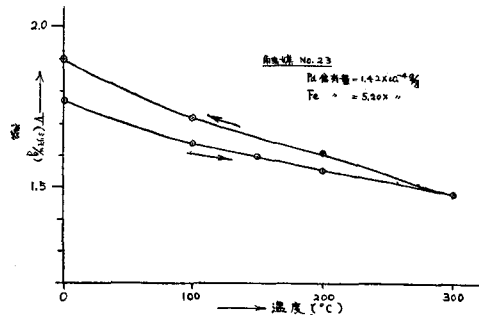
第 7 図



第 8 図



第 9 図 0°C, 500 mmHg における C₂H₂ 収着活性に対する Pb および Fe の影響



第 10 図

アセチレン収着容量と添加金属含有量との関係を第9図に示したが鉛、鉄共に同様な傾向をもっている。

水素収着活性はこれ等金属の添加により減少する。第10図に水素の500 mm Hgにおける isobar の1例を示した。

これ等の結果より鉛、鉄の添加による活性の低下は水素の収着活性低下に原因すると考えられるが、重合率の低下はアセチレン収着活性のみより説明することは困難である。

なおこれ等金属添加による毒作用効果について各種ガスの収着速度、isobar および2成分系混合ガス ($H_2 + C_2H_2$) の収着測定により考察を試みたのでその結果について報告する。