HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アセチレン水素添加用パラヂウム觸媒の收着活性についての考察：補遺
Author(s)	佐藤，真佐樹；太田，暢人
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒，12，157-159
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22494
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P157-159.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アセチレン水素添加用パラヂウム觸媒の収着活性についての考察 —補遺—

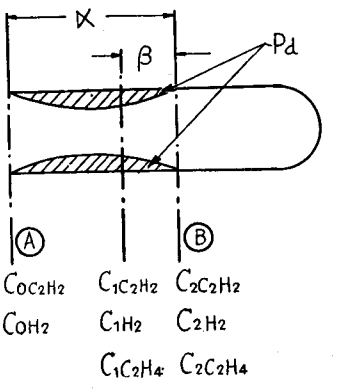
佐藤真佐樹・太田暢人
(東　工　試)

c) pore における反応機作の一考察*

この反応は種々の副反応を伴う反応であるが，今この反応を次の如き3種の反応として考察する。

$$(C_2H_2)_n \quad (k_3 \uparrow)$$
$$C_2H_2 \xrightarrow{k_1} C_2H_4 \xrightarrow{k_2} C_2H_6$$

pore の状態が第11図の如き状態にあると考え，ここで次のことを仮定する。



第 11 圖

1) アセチレンの重合はシリカゲル表面上で惹起される。

2) 水素添加によるエチレンの生成は pore mouth の附近で惹起される。

3) 過度の水素化によるエタンの生成は内部の Pd 表面すなわち β の部分で惹起される。

4) 反応はすべて一次反応により進行する。

ここで重合の rate とアセチレンが pore の中を拡散してⒷに達する速度と等しいことより

$$\text{重合の rate} = \frac{\pi r\sqrt{2rk_3D_{C_2H_2}}\cdot\tanh h_0(1-a)\cdot C_{0C_2H_2}}{1+a\,h_0} \qquad (1)$$

但し　r：pore の半径

h_0：触媒の f を決定する parameter で Thiele および wheeler の方法により次式より算出する。

$$h\cdot\tanh h = \left(\frac{a^2}{18D}\right)\left(\frac{F.R.}{C_A}\right)\cdot\frac{1}{\rho_g\cdot V_g}\ln\frac{1}{1-a_C}$$

但し　a：触媒の粒度

D：触媒の pore における拡散係数

$F.R.$：反応物の feed rate

C_A：反応物の濃度

V_g：瓦当りの pore volume

ρ_B：触媒の bulk density

a_C：反応した反応物の fraction

* 以下は本討論会記録 p. 49 に接続して読まれるべきものである (編集者註)。

エタン生成の rate $= \pi \cdot \gamma \cdot C_{1H_2} \sqrt{2rk_2 D_{H_2}} \cdot \tanh \beta h_0$ (2)

エチレン生成の rate $= \pi \cdot \gamma \cdot C_{0H_2} \sqrt{2rk_1 D_{H_2}} \cdot \tanh (\alpha-\beta) h_0$ (3)

また $C_{1C_2H_2} = C_{2C_2H_2}$ より

$$C_{1H_2} = C_{0H_2} - (C_{0C_2H_2} - C_{2C_2H_2}) \quad (4)$$

(1), (2), (3) および (4) 式より $h_0 < 1$ の場合次式を得る。

$$F_1 = \frac{K_1}{1+\alpha h_0} \cdot \frac{\beta}{\alpha-\beta} [\alpha h_0 (1-R)+1] \quad (5)$$

$$F_2 = 0.277 \cdot \frac{(1-\alpha) K_2}{(\alpha-\beta)(1+\alpha h_0)} \cdot R \quad (6)$$

但し F_1: 生成エチレンに対するエタン生成の割合

F_2: 生成エチレンに対する重合の割合

$K_1 = \sqrt{k_2/k_1}$ $\qquad$ $K_2 = \sqrt{k_3/k_1}$

$R = C_{0C_2H_2}/C_{0H_2}$

i) Pd-シリカゲル系触媒

活性試験の結果について (5) および (6) 式を用いて解いた結果を第 12 図に示めす。

この図は $1-\alpha$ (裸のシリカゲル表面の fraction) と重合率とは略比例的な関係があることを示めし，同時に β とエタン生成率との関係の明確性を示めしている。

Pd 含有量の増加につれ α が小さくなつており，これは次第に pore mouth 附近の Pd が rich になつてきて neck を形成することを示めしている。これはヒステリシス等より推察した neck の形成を裏付ける効果と考慮される。

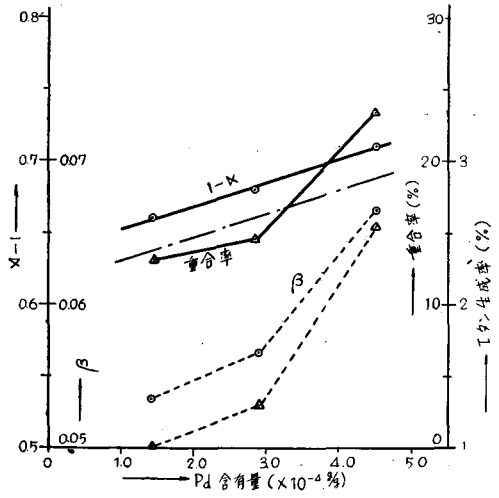
ii) Pb および Fe を添加した Pd-シリカゲル系触媒

結果を第 13 図および第 14 図に示めす。

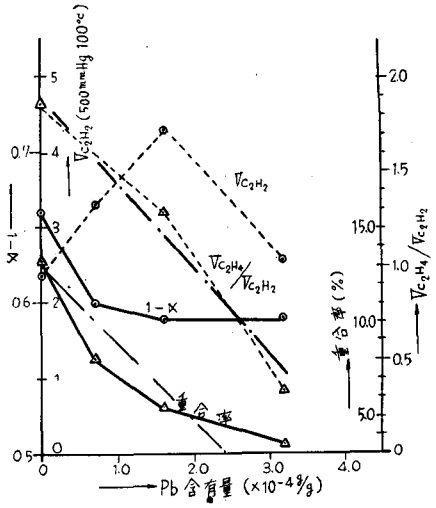
第 13 図より重合率と $1-\alpha$ とは比例している。またアセチレンの収着活性が増加しているにもかかわらず重合率は減少している。これは重合率とアセチレン収着活性とは直接的な関係がないことを示すものである。今アセチレンおよびエチレン収着活性の比を考察してみるとこの比率が大きい程重合率は大きくなつている。

第 7 図のエチレン生成率と比較考察してみると Pb は始め pore 内部に分布し $1-\alpha$ を急激に減少させ重合率が低下する。次第に添加量が増加するにつれ Pd 表面上を覆いエチレン生成率を低下させるものと推察される。

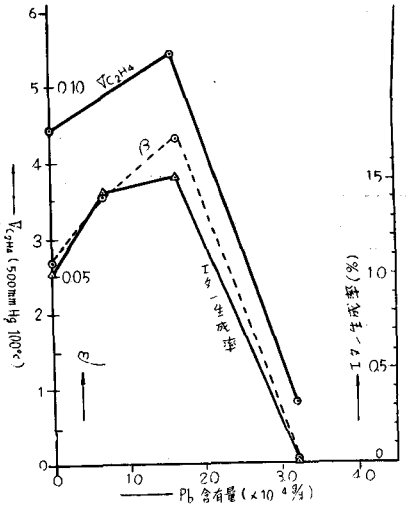
第 14 図よりエタン生成率と β およびエチレン収着活性は比例していることが首肯される。Fe を添加した場合も程度の差こそあれ同様な傾向を示めしている。



第12圖 Pd含有量とαおよびβとの関係



第13圖 Pb含有量と重合率との関係



第14圖 Pb含有量とエタン生成率との関係