低級オレフィンの接触水素添加反応について*

目 崎 令 司**

はじめに

低級オレフィンの接触水素添加反応に対しては従来より数多くの研究が発表されており、低級オレフィンの固体触媒表面での吸着機構および触媒表面における反応機構についても広範な研究結果が Bond の著書¹⁾にまとめられている。反応工学で流通系の接触反応器より得られた実験データの解析に有用な速度式は、しばしば Hougen-Watson の方法^{2,3)}を用いて導かれている。この方法では、反応および生成物の触媒表面での吸着状態ならびに律速段階を仮定することにより、接触反応式を導くことができる。これらの Hougen-Watson 型の式は低級オレフィンの接触水素添加反応の表現に数多く用いられているが⁴⁻¹¹⁾、これらの式は実験データに合致しないことが多い¹²⁾。これは、Hougen-Watson 式の誘導の際 Langmuir の吸着式を用いること、また多くの場合触媒表面における反応が詳細に記述されていないことなどによるものと考えられる。

この解説では、低級オレフィンの接触水素添加反応に対して反応および生成ガスの吸着状態ならびに触媒表面での反応を既存の物理化学的実験より得られた結果に立脚して導いた数種の反応式を紹介し、反応解析の際の一助としたい。

1. Hougen-Watson の速度式

以下の各項では、低級オレフィンの接触水素添加反応に対して Hougen-Watson 式型の反応式を導くので、参考までにこの反応系に対して Hougen-Watson 式を示した。

一般にオレフィンの水素添加反応は

で示され、逆反応を無視し、触媒の単独活性座に吸着されたオレフィンと吸着水素分子との表面反応が律速段階であるとすれば、この反応速度は

$$r = \frac{kK_H K_U p_H p_U}{(1 + K_H p_H + K_U p_U + K_S p_S)^2} \quad (1)$$

で表わされる。また水素分子が吸着に際し二個の隣接活性座で解離吸着されるとすれば、

$$r = \frac{kK_H K_U p_H p_U}{(1 + \sqrt{K_H p_H} + K_U p_U + K_S p_S)^2} \quad (2)$$

となる。このほか、反応ガスおよび生成ガスの吸着の有無、吸着の状態、律速段階などを仮定することにより、いろいろ数多くの反応速度式が導かれるが、ここでは省略する。

2. 階段反応機構

前節で記載した Hougen-Watson の反応式は触媒表面に吸着された二個の水素原子はオレフィンと同時に添加されると仮定したが、これらの水素原子がオレフィンと同時に結合せず、順次に添加される。すなわちまず付加物をつくり、次に二重結合が飽和されるとすれば、その反応式は次のようにして求めることができる。

反応 (3) に対して反応式は次式で、

$$r_1 = k_1 \theta_U SL \theta_H - k_1' \theta_{UH} SL \theta_i \quad (5)$$

また反応 (4) に対しては次式で表わされる。

$$r_2 = k_2 \theta_{UH} SL \theta_H - k_2' \theta_S SL \theta_i \quad (6)$$

式 (5) および (6) から

$$r_1 k_2 \theta_H + r_2 k_1' \theta_i = (k_1 k_2 \theta_U \theta_H^2 - k_1' k_2' \theta_S \theta_i^2) SL \quad (7)$$

定常状態では $r_1 = r_2 = r$ であるから、反応速度 r は

$$r = \frac{k_1 k_2 \theta_U \theta_H^2 - k_1' k_2' \theta_S \theta_i^2}{k_2 \theta_H + k_1' \theta_i} SL \quad (8)$$

この場合オレフィンが単一の活性座に吸着される場合と、二個の隣接活性座に吸着される場合とが仮定できるわけで、それぞれ次のような反応式が得られる。

2.1 単一活性座吸着

水素原子、オレフィン分子ならびにパラフィン分子に対する Langmuir 吸着式は

$$\theta_H = \theta_i \sqrt{K_H p_H} \quad (9)$$

$$\theta_U = \theta_i K_U p_U \quad (10)$$

$$\theta_S = \theta_i K_S p_S \quad (11)$$

となり、今 θ_{UH} を無視できるとすれば次式となる。

$$\theta_i + \theta_H + \theta_U + \theta_S = 1 \quad (12)$$

* 昭和41年8月15日受理

** Reiji Mezaki ウィスコンシン大学工学部 化学工学科

式 (9), (10), (11) および (12) から, 次式が得られる。

$$\theta_l = \frac{1}{1 + \sqrt{K_H p_H} + K_V p_V + K_S p_S} \quad (13)$$

これらの値を (8) 式に代入すれば, 次式となる。

$$r = \frac{(k_1 k_2 K_V K_H) p_H p_V - (k_1' k_2' K_S) p_S}{k_2 \sqrt{K_H p_H} + k_1'} \theta_l^2 S L \quad (14)$$

またオレフィン水素添加反応の熱力学平衡値 K は

$$K = \frac{p_S}{p_V p_H} = \frac{k_1 k_2 K_V K_H}{k_1' k_2' K_S} \quad (15)$$

であるので, 式 (15) を用いて式 (14) を書きなおせば次の反応式が得られる。

$$r = \frac{\alpha (p_V p_H - p_S / K)}{(1 + \beta \sqrt{p_H})(1 + \sqrt{K_H p_H} + K_V p_V + K_S p_S)^2} \quad (16)$$

ここで

$$\alpha = \frac{k_1 k_2 K_V K_H S L}{k_1'}$$

$$\beta = \frac{k_2}{k_1'} \sqrt{p_H}$$

2.2 隣接活性座吸着

反応に際してオレフィンが二個の隣接活性座に吸着されるとし, また反応生成物のパラフィンも二個の隣接活性座に生成するものと仮定すれば, 原子状の水素, オレフィン, およびパラフィンに対して Langmuir の吸着式は, それぞれ次式で表わされる。

$$\theta_H = \theta_l \sqrt{K_H p_H} \quad (17)$$

$$\theta_V = \frac{S}{2} \theta_l^2 K_V p_V = \theta_l^2 K_V p_V \quad (18)$$

$$\theta_S = \frac{S}{2} \theta_l^2 K_S p_S = \theta_l^2 K_S p_S \quad (19)$$

θ_{VH} は無視できるとすれば, 全活性座に対して次式が成立する。

$$\theta_l + \theta_V + \theta_H + \theta_S = 1 \quad (20)$$

式 (17), (18), (19) および (20) 式から

$$\theta_l + \theta_l^2 K_V p_V + \theta_l \sqrt{K_H p_H} + \theta_l^2 K_S p_S = 1 \quad (21)$$

すなわち θ_l の値は次式となる。

$$\theta_l = \frac{-(1 + \sqrt{K_H p_H}) + \sqrt{(1 + \sqrt{K_H p_H})^2 + 4(K_V p_V + K_S p_S)}}{2(K_V p_V + K_S p_S)} \quad (22)$$

θ_H, θ_V および θ_l の値を式 (8) に代入し, 2.1 の場合と同様にして整理すれば次式となる。

$$r = \frac{\alpha (p_V p_H - p_S / K)}{1 + \beta \sqrt{p_H}} \left[\frac{-(1 + \sqrt{K_H p_H}) + \sqrt{(1 + \sqrt{K_H p_H})^2 + 4(K_V p_V + K_S p_S)}}{2(K_V p_V + K_S p_S)} \right]^3 \quad (23)$$

ここで α, β および K は 2.1 で示した値と同一である。

3. Laidler の反応式

Laidler¹³⁾ は, オレフィンとくにエチレンの接触水素添加反応に対して反応式を誘導した。この反応速度式は前節で示した階段反応機構で, 第一段の水素添加反応が平衡にあり, 第二段の反応が律速段階である場合には本質的には同一である。

Laidler によれば, 次の三つの反応段階は平衡にあるとした。

反応律速段階である最終反応段階は, 次の二つの可能性がある。すなわち

(1) 吸着エチルラジカルに隣接吸着された水素原子が反応する場合と, (2) 隣接して吸着生成された二個のエチルラジカルが反応してガス状のエタンと吸着エチレンを生成する場合が考えられる。

(1) の場合反応は

となり, (2) の場合は反応は

で表わされる。ここでは (1) に対する反応式のみを示すことにする。(2) の反応式は同様の方法で導かれるが, エチレンより高級のオレフィンでは吸着分子の妨害などで反応の起こる可能性は少ない。

さて吸着過程に対して Langmuir の吸着式が成り立つとすれば

$$\frac{C_V}{C_{2l}} = K_V p_V \quad (24)$$

$$C_{2l} = \frac{1}{2} C_l \cdot S \cdot \theta_l = \frac{S C_l^2}{2 L} \quad (25)$$

今水素原子の吸着による触媒表面の活性座の損失を無視することができるとすれば, 次式となる。

$$L = 2 C_V + C_l \quad (26)$$

式 (24), (25) および (26) を用いて

$$C_V = L \left(\frac{1+x-\sqrt{1+2x}}{2x} \right) \quad (27)$$

$$C_i = L \left(\frac{\sqrt{1+2x} - 1}{x} \right) \quad (28)$$

ここで

$$x = 2SK_U p_U$$

水素の解離吸着に対しては $\theta_H = \theta_i \sqrt{K_H p_H}$ であり、第一段の表面反応に対する平衡定数を K_E とすれば

$$K_E = \frac{C_{UH}}{C_U \cdot S \theta_H} \quad (29)$$

である。律速段階である第二段階の表面反応速度は、吸着されたエチルラジカルの濃度と、これに隣接吸着された水素原子の濃度に比例する。したがって

$$r = k C_{UH} \cdot S \theta_H \quad (30)$$

であり、(27) 式より (29) 式までの式を (30) 式に代入すれば

$$r = \frac{\alpha(1 + \beta p_U - \sqrt{1 + 2\beta p_U})^2 p_H}{(\beta p_U)^3} \quad (31)$$

ここで

$$\alpha = S^2 k L K_H K_E$$

$$\beta = 2SK_U$$

である。

4. Twigg の 式

エチレンのニッケル触媒による接触水素添加反応に対して Twigg¹⁴⁾ は次のような反応機構を提案した。すなわち、エチレンは二個の隣接活性座に吸着され、水素は二個の隣接活性座に吸着させる。これらの吸着されたエチレンと解離吸着された水素、あるいは未吸着のガス状の水素が触媒表面で反応し、次に示した (c) および (d) の反応が律速段階であると仮定した。

吸着反応

表面反応

さて、これらの反応基礎式に Hougen-Watson の方法を適用して反応速度式を誘導すれば、まず吸着式の (a)、(b) は平衡にあるとすれば

$$C_H = C_i \sqrt{K_H p_H} \quad (32)$$

$$C_U = \frac{C_i^2}{L} K_U p_U \quad (33)$$

が得られる。今 (e) で表わされる段階は非常に迅速に進行し、また一水素原子添加物の濃度は平衡状態にあると仮定し、触媒表面上の全活性座の濃度が一定 L であるとすれば

$$L = C_i + C_H + 2C_U \quad (34)$$

である。

(32) および (33) 式を (34) 式に代入すれば、

$$\frac{C_i}{L} = -\frac{(1 + \sqrt{K_H p_H})}{4K_U p_U} + \sqrt{\frac{(1 + \sqrt{K_H p_H})^2}{16K_U^2 p_U^2} + \frac{1}{2K_U p_U}} \quad (35)$$

が得られる。

すでに記したように表面反応 (c)、(d) が律速段階であるので、全反応速度式は

$$r = k_1 C_U C_H + k_2 C_U p_H \quad (36)$$

である。(36) 式中の C_U , C_H の値を (32) 式より (35) 式までの関係式を用いて表わせば、速度式は

$$r = k_1 K_U \sqrt{K_H} L^2 \left(\frac{C_i}{L} \right)^3 p_U \sqrt{p_H} + k_2 K_U L \left(\frac{C_i}{L} \right)^2 p_U p_H \quad (37)$$

となる。この反応式 (37) はプロピレン¹⁵⁾ およびイソブチレン¹⁶⁾ の白金触媒による水素添加の実験データに比較的良好に合致し、やや複雑ではあるが低級オレフィンの水素添加反応を表現するにはよい式である。

5. Hougen の 式

これまで紹介した低級オレフィンの水素添加式は、吸着分子による他の分子への妨害作用については考えていない。最近 Hougen ら¹⁷⁾ によって、プロピレンおよびイソブチレンの水素添加反応に対して吸着分子の妨害作用を考慮に入れた式が導かれた。すなわち水素とオレフィンが反応に際して触媒表面に同時に吸着されるとき両者の間に競走吸着と非競走吸着とが起こるもので、競走吸着は触媒面の被覆率が小さい場合、オレフィンと水素とは触媒表面でなんらの妨害を受けることなく自由に吸着されるが、非競走吸着では水素はその分子の大きさが小さいため、吸着率は被覆率の大小にかかわらず吸着されるが、オレフィンはその分子が大きいため、その吸着率は固体触媒表面の被覆率に影響される。

オレフィンの水素添加反応においては、触媒表面の被覆率の小さいときは競走吸着が支配的であり、被覆率が増加するにつれて後者の非競走反応が支配的になって来る。微分反応速度式は両吸着速度の和として表わされ、すなわち

$$r = r_1 + r_2 = \alpha \theta_1 \theta_2 + \beta \theta_1' \theta_2' \quad (38)$$

である。ここで $\alpha \theta_1 \theta_2$ は競走反応速度を表わし、 $\beta \theta_1' \theta_2'$ は非競走反応速度を表わす。

(38) 式に Langmuir の吸着式を適用すれば

$$r = r_1 + r_2 = \frac{\alpha K_H K_U p_H p_U}{(1 + K_H p_H + K_U p_U)^2} + \frac{\beta K_H K_U p_H p_U}{(1 + K_H p_H)(1 + K_H p_H + K_U p_U)} \quad (39)$$

となる。(39) 式はプロピレン、イソブチレンの水素添加反応の微分速度の実験データに比較的良好に合うが、積分反応装置で採取された反応速度については未だ検討されていないが、この場合には生成されたパラフィン分子の吸着の影響を考えるべきであろう。

6. 無効係数を含んだ反応速度式

オレフィンの接触水素添加反応にあたって、水素は解離されず分子状で吸着されるとし、反応の律速段階は競走吸着された水素とオレフィンとの表面反応であると仮定する。水素分子に対して Langmuir の吸着式が当てはまるとすると

$$\theta_H = \theta_i p_H K_H \quad (40)$$

また全活性座については

$$\theta_H + \theta_U + \theta_i = 1 \quad (41)$$

である。式(40)と(41)とを組み合わせ θ_i を消去すれば

$$\theta_H = \frac{K_H p_H}{1 + K_H p_H} (1 - \theta_U) \quad (42)$$

が得られる。

反応速度は隣接して吸着された水素とオレフィンの濃度に比例するので、

$$C_{H_U} = C_H \theta_U = S L \theta_H \theta_U \quad (43)$$

$$r = k C_{H_U} = k S L \theta_H \theta_U \quad (44)$$

(44) 式に(42)式を代入すれば

$$r = \frac{k S L K_H p_H}{1 + K_H p_H} (1 - \theta_U) \theta_U \quad (45)$$

となる。

一方オレフィンの吸着に対して Langmuir の吸着式は

$$\theta_U = \frac{K_U p_U}{1 + K_H p_H + K_U p_U} \quad (46)$$

であり、この θ_U の値を(45)式に代入すれば、普通の Hougen-Watson 型の式

$$r = \frac{k K_H K_U p_H p_U}{(1 + K_H p_H + K_U p_U)^2} \quad (47)$$

が得られる。以上の式は $p_U \rightarrow \infty$ とすれば $\theta_U = 1$ となると仮定したが、Roberts¹⁸⁾ は統計的な研究結果から、もし反応に際して二個の隣接活性座が必要であり、吸着物が吸着表面で移動しないときは吸着が完了しても全活性座の92%が被覆されるに過ぎないことを示した。

Roberts の結果を用うれば(46)式は

$$\theta_U = 0.92 \frac{K_U p_U}{1 + K_H p_H + K_U p_U} \quad (48)$$

表 1 無効係数と温度

温度 °C	1.4	21	34.3
$1 - F_U$	0.86	0.88	0.91

となるべきである。ただしこの(48)式はオレフィンと水素とがそれぞれ隣接した二個の活性座に吸着されると仮定したとき成り立つが、Eischens ら¹⁹⁾ の赤外線による吸着分子の研究によればオレフィンの吸着には二個の隣接活性座が必要であり、オレフィン自身が二個の隣接活性座に吸着されるときは Roberts の研究結果を直接利用することはできないが少なくとも十分参考にすることができであろう。

今(48)式の0.92の値が不明であるとして活性座に関する無効係数を F_U とする。またオレフィンの吸着に二個の隣接活性座が必要であるとする、(45)および(48)式を用いて

$$r = \frac{k S L K_H p_H}{1 + K_H p_H} \left[1 - (1 - F_U) \frac{K_U p_U}{1 + K_H p_H + K_U p_U} \right] \times (1 - F_U) \frac{K_U p_U}{1 + K_H p_H + K_U p_U} \quad (49)$$

が得られる。

Rogers¹²⁾ は白金触媒でのプロピレンの水素添加反応について F_U の値、すなわち無効係数の値を実験的に求めて表1に示すような値を得ている。表より明らかなように、反応温度が上昇すれば F_U の値は小となり、Roberts の値0.92に近くなる。Trapnell²⁰⁾によれば、金属白金に吸着された水素およびエチレンは室温では移動し得ることを報告している。Rogers の実験結果は F_U は温度依存性があり、もし吸着物が移動可能であるならば、温度が上昇するにつれて吸着物の表面運動は激しくなり F_U は0に近づくであろう。また、逆に低温度では $1 - F_U$ はある一定値に収束することが期待される。この収束値はプロピレンの場合0.86あるいはそれ以下であり、Roberts の値の0.92よりは小さいが、プロピレンが吸着するときのメチル基の妨害作用などを考えるとまず順当な値であろう。

7. Langmuir 以下の吸着式の利用

これまで使用した Langmuir の吸着式では吸着熱が固体表面の被覆率に無関係に一定であると仮定しているが、実際には吸着熱は被覆率が増大するにつれて減少するものである。Temkin の吸着式は、吸着熱が被覆率と一次の相関関係にあると仮定して導かれたものである。この関係によれば

$$\theta = A \ln B p \quad (50)$$

となり、今水素の吸着は Langmuir の吸着式で表わされ、オレフィンの吸着は Temkin の式で表わされると

すれば、(50) 式を用いて (45) 式は

$$r = \frac{kSLK_{H\Phi H}}{1 + K_{H\Phi H}} (1 - A \ln Bp_U) (A \ln Bp_U) \quad (51)$$

となる。また吸着熱が被覆率と対数関係にあると仮定すれば、Freundlich の吸着式が得られ

$$\theta = Cp^{1/n} \quad (52)$$

となる。(45) 式は同様にして

$$r = \frac{kSLK_{H\Phi H}}{1 + K_{H\Phi H}} (1 - Cp_U^{1/n}) (Cp_U^{1/n}) \quad (53)$$

となる。

おわりに

位級オレフィンの水素添加反応に対して、触媒表面での反応が律速段階であるとしていろいろの反応式を紹介した。これらの式の大部分は Langmuir の吸着式を用いたが、Temkin, Freundlich の吸着式を用いても同様にして導くことができる。実験値を用いてこれらの式から実験値にもっともよく合うものを選択して、その式の中のパラメーターを決定すれば、反応装置の設計にまた反応装置の操作に有用な速度式が得られるわけである。

Nomenclature

A : temperature dependent constant in Eq. (50)
 B : temperature dependent constant in Eq. (50)
 C : temperature dependent constant in Eq. (52)
 C_i : concentration of vacant single sites [g·moles/g·cat]
 C_{2i} : concentration of vacant dual sites [g·moles/g·cat]
 C_H : concentration of adsorbed hydrogen [g·moles/g·cat]
 C_U : concentration of adsorbed olefin [g·moles/g·cat]
 C_{UH} : concentration of adsorbed half-hydrogenated olefin [g·moles/g·cat]
 F_U : unavailability factor
 k : forward reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 k_1 : forward reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 k_2 : forward reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 k_1' : reverse reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 k_2' : reverse reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 K : thermodynamic equilibrium constant
 K_E : thermodynamic equilibrium constant
 K_H : adsorption equilibrium constant of hydrogen [1/atm]
 K_S : adsorption equilibrium constant of paraffin [1/atm]
 K_U : adsorption equilibrium constant of olefin [1/atm]

L : total concentration of active sites [g·moles/g·cat]
 p : partial pressure of gas [atm]
 p_H : partial pressure of hydrogen [atm]
 p_S : partial pressure of paraffin [atm]
 p_U : partial pressure of olefin [atm]
 r : reaction rate [g·moles/g·cat·hr]
 r_1 : reaction rate [g·moles/g·cat·hr]
 r_2 : reaction rate [g·moles/g·cat·hr]
 S : number of equidistant active sites surrounding an active site
 α : forward reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 β : forward reaction rate constant [g·moles/g·cat·hr]
 θ : fraction of surface sites occupied
 θ_H : fractional coverage of the catalyst surface by hydrogen
 θ_i : fraction of surface sites unoccupied
 θ_S : fractional coverage of the catalyst surface by paraffin
 θ_U : fractional coverage of the catalyst surface by olefin
 θ_{UH} : fractional coverage of the catalyst surface by half-hydrogenated olefin
 θ_1 : fractional coverage of the catalyst surface by hydrogen for competitive adsorption
 θ_1' : fractional coverage of the catalyst surface by hydrogen for noncompetitive adsorption
 θ_2 : fractional coverage of the catalyst surface by olefin for competitive adsorption
 θ_2' : fractional coverage of the catalyst surface by olefin for noncompetitive adsorption

Literature cited

- Bond, G. C.: *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York (1962)
- Hougen, O. A., Watson, K. M.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 529 (1943)
- Hougen, O. A., Watson, K. M.: *Chemical Process Principles*, Vol. III, John Wiley and Sons, Inc., New York (1947)
- Jenkins, G. I., Rideal, E. K.: *J. Chem. Soc.*, 2490 (1955)
- Toyama, O.: *Rev. Phy. Chem.*, Japan, **11**, 153 (1937)
- Toyama, O.: *Rev. Phy. Chem.*, Japan, **12**, 115 (1938)
- Paules, A. C., Comings, E. W., Smith, J. M.: *A. I. Ch. E. J.*, **5**, 453 (1959)
- Fair, J. R.: Ph. D. Thesis, University of Texas, Austin (1955)
- Perkins, T. K., Rase, H. F.: *A. I. Ch. E. J.*, **4**, 351 (1958)
- Baker, L. L., Bernstein, R. B.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4434 (1951)
- Tschernitz, J. L., Bornstein, S., Beckman, R. B., Hougen, O. A.: *Trans. A. I. Ch. E.*, **42**, 883 (1946)
- Roger, G. B.: Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin (1961)
- Laidler, K. J.: *Catalysis*, Vol. I, Reinhold, New York (1954)
- Twigg, G. H.: *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 152 (1958)
- Shabaker, R. H.: Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin (1965)
- Mezaki, R., Kawai, Y.: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **31**, 66 (1967)
- Rogers, G. B., Lih, M. M., Hougen, O. A.: *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 369 (1966)
- Roberts, J. K.: *Proc. Roy. Soc.*, **A 152**, 445 (1935)
- Eischens, R. P., Pliskin, W. A.: *Advances in Catalysis*, Vol. X, Academic Press, New York (1958)
- Trapnell, B. M. W., *Chemisorption*, Butterworth, London (1955)