めに図4(2)に示す。

図5に本装置による夜間連続無人運転で得た若干のオレフィンについてのアレニウスプロットの例を示す。実験は低温から高温へ順々に温度を変え、次いで逆の順序で温度を変えて反応を行なったものである。一つの反応物についての一連の実験は、反応の準備から終了まで約14時間を要するが、研究者はこの中触媒の充填その他の準備に1時間程度の作業^{*3}を要するのみで、図5のような信頼性のあるデータが自動的に得られきわめて便利である。また、繰り返し実験の再現性も良好であった。

このようにして、Ni-2-700-8上で得られた各種オレフィンの酸化反応速度と活性化エネルギーを表2にまとめて示す。これらのデータの詳細な解析については、別報で報告する予定である。

結局、本自動装置を1年有余にわたってオレフィン酸化反応に

表2 各種オレフィンの反応速度(v)と活性化エネルギー(E_a)

触媒: Ni-2-700-8, 温度範囲: 180~250°C, 反応速度は 215°C での値

反 応 物	v (ml/min·g)	E_a (kcal/mol)
エチレン	0.56	13.6
プロピレン	4.3	16.9
<i>i</i> -2-ブテン	7.4	16.5
<i>c</i> -2-ブテン	6.5	16.4
<i>i</i> -ブテン	6.2	17.3
2-メチル-2-ブテン	11.4	16.4
1-ブテン	7.3	15.7
1-ペンテン	8.6	15.3
2-ペンテン	10.6	15.9
3-メチル-1-ブテン	9.7	14.5
4-メチル-2-ペンテン	12.0	15.2

適用した結果、心配された故障や事故もなく、設計どおりの十分満足すべき装置性能を示し、研究能率をきわめて有用であることが確認された。

(昭和42年4月1日、日本化学会第20年会講演)

本装置の試作にあたって、回路の製作その他で多大な協力を頂いた当研究室黒川光一郎氏に深く感謝します。

*3 実際の多くの実験では、触媒充填作業の他に 300°C, 2時間の前処理も手動で行なったので、通算3時間の準備作業を必要とした。しかし、装置自体の機能としては、前処理を自動プログラムに組み込むことは極めて容易である。

担体付きパラジウム触媒の製法と構造および活性^{*1}

(昭和43年6月28日受理)

越後谷 悦郎^{*2}・古尾谷 逸生^{*3}・森 川 清^{*4}

耐熱性にすぐれた高活性な担体付パラジウム触媒を製作するための基礎的知見を得る目的で、触媒の製法と構造および活性との相関性を研究した。シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、活性炭などを担体として用い、含浸法、イオン交換法により作った触媒について、ベンゼンの水素化反応を行ない活性を比較しつぎの結果が得られた。

1) 担体および触媒製法によってその活性は著しく異なり、担体に対するパラジウムイオンの吸着性状は触媒構造およびその活性に大きな影響を与えていることがわかった。2) シリカ・アルミナに対するパラジウムアンミン錯イオンの吸着はカチオン交換吸着であり、これを空气中で加熱分解すると酸化パラジウムに変化し、ついで水素中で加熱処理すると均一に分散されたこまかなパラジウム粒子に容易に還元される。3) 空气中で焼成温度を上昇させると、パラジウムの粒子径は次第に増大し水素化活性は低下するが、パラジウム単位表面積当りの活性は一定であった。4) 電子顕微鏡より求めたパラジウム粒子径は、一酸化炭素の化学吸着量より算出した値、およびX線回折より求めた結晶子の大きさとよく一致した。

1 緒 言

パラジウム触媒はベンゼン核、脂肪族アルデヒド、ケトン類の水素化はほとんど促進しない¹⁾が、ニトリル、ニトロ化合物の水素化¹⁾、三重結合炭化水素を二重結合にする反応²⁾などには高い活性を示し、選択的水素化活性にすぐれていること、酸やアルカリに侵されにくいことなどの理由により工業用水素化触媒として賞用されている。工業用触媒としてはパラジウム単位重量あたり

の活性を高め、かつ耐熱性を向上するため担体にパラジウムをつけた形で一般に利用されている。例えば活性炭につけたパラジウム活性炭触媒、アルミナにつけたパラジウムアルミナ触媒³⁾などである。しかし担体付パラジウム触媒においても白金やニッケル触媒に比べて耐熱性が劣るため、比較的低い温度で使用する反応にしか用いられない。

そこで白金としてパラジウムをとりあげ、すぐれた耐熱性を有し、かつベンゼン核の水素化を促進するような高活性担体付パラジウム触媒を開発するための基礎的知見を得る目的で、触媒の製法と構造および活性との相関性についての研究を行なった。

2 実験方法

2.1 触媒製法

含浸法: 特級塩化パラジウム(和光純薬製)に塩酸を加え溶解してつった 0.00451~0.0451 meq^{*5}/ml 四塩化パラジウム錯イオン(PdCl_4^{2-})を含む水溶液に、表1に示したような既製担体を

3) 斯波忠夫, “触媒化学概論”, 共立出版(1956) p.204.

*5 meq=mili-equivalent.

*1 この報文を「担体付き白金触媒の製法と構造および活性との相関性に関する研究(第1報)」とする。

*2 Etsuro ECHIGOYA 東京工業大学工学部 化学工学科: 東京都目黒区大岡山。

*3 Itsuo FURUOYA 武田薬品工業株式会社工業技術研究所: 大阪市東淀川区十三西之町。

*4 Kiyoshi MORIKAWA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) G. C. Bond, “Catalysis by Metals”, Academic Press (1962) p.297, 320.

2) P. H. Emmet, “Catalysis (vol. III)”, Reinhold Publishing Co. (1955) p.129.

浸漬した。担体に対するパラジウムの量が所定量(表2)になるように H_2PdCl_4 水溶液量を調節して、100 時間室温で各担体を浸漬した後、乾燥もしくは蒸発乾固した。500°C、2 時間空気中で加熱分解後、300°C で 2 時間水素還元して触媒を得た。

カチオン交換法：塩化パラジウムをアンモニア水に溶解してつくった 0.00451~0.0451 meq/ml パラジウムアンミン錯イオン⁴⁾ ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$, $m=2, 4$) を含む水溶液にシリカ・アルミナあるいはシリカを室温で 100 時間浸漬後、アニオンが検出されなくなるまで水洗した。室温乾燥後、所定温度(表2, 3)で 2 時間空気中で加熱処理後、反応前に所定温度(表2, 3)で 2 時間水素還元して触媒を得た。

2.2 担体に対する PdCl_4^{2-} および $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ の吸着量

0.451 meq/ml の PdCl_4^{2-} あるいは $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ を含む水溶液 10.0 ml 中に表1に示した各種担体を 1.00 g ずつ浸漬し時々かきまぜながら 1 週間室温で放置した。口過、水洗後口液および洗液中のパラジウムを EDTA 滴定法⁵⁾ により定量して吸着量を測定した。

2.3 ベンゼンの水素化反応

通常の固定触媒層流通法で行なった。原料水素は市販ボンベ詰水素を銅およびパラジウムを触媒とした脱酸素筒に導き微量の酸素を除去した後、シリカゲルにより脱水精製して使用した。ベンゼン(関東化学製、特級)を供給器である注射器に入れ、定速モーターで反応管に注入した。空気中で加熱分解した触媒をシリカ・アルミナで希釈し⁶⁾、粉体のまま 0.500 g を反応管に充填し反応前に所定温度(表2, 3)で 2 時間、流速 18 l/hr (NTP) の水素で還元した。加熱浴には流動層を使用した。反応管はパイレックスガラス製(内径 16 mm, 長さ 500 mm)であり、予熱層には 2×2 mm のラッシュヒリングを充填し(約 200 mm)、触媒層(約 5 mm 層高)は上下を石英砂(層高 4 mm)で支持しガスの吹き抜けが起こらないようにした。分析は六方コックを用い、生成物であるシクロヘキサン、未反応ベンゼンおよび水素をガス状のまま定量サンプリングして、直接ガスクロマトグラフに送入して絶対検量法により行なった。分析カラムはセライトを担体とした DOP (2 m), カラム温度 85°C, キャリヤーガス(水素)流速 60 ml/min (NTP) である。反応温度測定はパイレックスガラスのサヤを触媒層にさし込み、熱電対を移動させて触媒層軸方向の温度を測った。反応全圧は常圧、反応温度は 135~170°C, 水素とベンゼンの供給モル比 8~25 で行なった。

2.4 シリカ・アルミナの pH 滴定および NH_4^+ の吸着量測定

特級の酢酸アンモニウムを水に溶解した 0.200 N の酢酸アンモニウム水溶液 20.0 ml に、0.105 N のアンモニア水を 0~30.0 ml 加えた試料溶液 8 種をつくる。これらはいずれも全量が 50.0 ml になるように水を加える。試料溶液にシリカ・アルミナを 0.500 g 浸漬し密栓して 100 時間放置する。空試験用としてシリカ・アルミナを入れない 8 種の試料溶液をつくる。各試料溶液の pH をガラス電極 pH 計で測定し、アンモニア水添加量と pH との

関係を調べた。

この pH 範囲内でシリカ・アルミナの陰イオン吸着はほとんどなく、また吸着したアンモニウムイオン (NH_4^+) と当量のプロトンを放出すると考えられるので、 NH_4^+ の吸着量は各試料分散液の上澄液を 0.100 N の塩酸で pH 滴定し、空試験用試料の滴定に要した塩酸量とシリカ・アルミナを入れた試料溶液に要した滴定量の差から求めた。pH 7 以下の試料溶液については 0.105 N のアンモニア水で逆滴定し遊離プロトン量を測定して NH_4^+ 吸着量とした。

2.5 パラジウムアンミン錯イオンの吸着量測定

2.26×10^{-4} mol/l の $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ 水溶液 10.0 ml に、1.04 N のアンモニア水 5.00 ml を加え、 NH_4^+ 濃度が 0.1~1.0 mol/l になるように 3.44 N の塩化アンモニウム水溶液を加えた試料溶液五つをつくる。各試料溶液は全量が 50.0 ml になるように水で希釈した後、シリカ・アルミナをカラム法によりアンモニウム型にしたもの ((SA)- NH_4) の風乾物 0.500 g を浸漬し、24 時間室温で放置する。シリカ・アルミナに対する $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ の吸着量は 24 時間浸漬後の口液中に残存する $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ をパラニトロソジメチルアニリンを発色剤とする比色定量法⁶⁾ により測定した。

2.6 パラジウム触媒構造

加熱過程の化学変化の追求を示差熱分析により行ない、パラジウムの構造変化過程は X 線回折法、電子顕微鏡観察、一酸化炭素の化学吸着量測定により行なった。

示差熱分析は理学電機(株)製示差熱分析装置を使用し、空気中および水素中で分析した。昇温速度 10°C/min, 検出感度 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ で常温から 600°C の範囲で行なった。

X 線分析は Philips 社製回折計を用い、対陰極管は Cu を、フィルターには Ni を使用した。検出感度 200~800 cps/25 cm, scanning speed 1/4~2° 2 θ /min, chart speed 4/3~8/3 cm/min で行なった。パラジウム金属の結晶子の大きさを求めるときは感度を上げるために Ni フィルターを去除し、 K_α 線の半価幅を求めて(1)式より算出した。このさい K_α 線と K_β 線が分離することを確かめた。

$$D_{(h,k,l)} = \frac{K\lambda}{\cos\theta \cdot \sqrt{B^2 - B_0^2}} \quad (1)$$

ここで $D_{(h,k,l)}$: (h, k, l) 面に垂直な方向の平均粒子径 ($\text{\AA}$), λ : 使用した X 線の波長 (1.54 $\text{\AA}$), θ : 回折角, B : 実測した回折ピークの半価幅(rad), B_0 : 装置による回折線の拡がり(rad), 本実験では結晶性の良好なシリコン結晶の半価幅を基準とした。

電子顕微鏡観察は日立電子顕微鏡 11A 型を用い、試料を水中に懸濁してシートメッシュでサンプリングして撮影した。直接倍率は 10000~30000 で行なった。

一酸化炭素の化学吸着量測定はパルス法⁷⁾ により行なった。キャリヤーガスにヘリウム(高千穂商事(株), 純度 99.9%)を用い、ガス流速 5.0, 10.0, 15.0 ml/min について吸着量を検討した結果いずれの場合も等しい吸着量を示した。しかし低流速の場合ヘリウム中に一酸化炭素が拡散して流出ピークがブロードに

4) 日本化学会編, “実験化学講座(第 11 巻) 錯塩化学”, 丸善(1957) p. 94.

5) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂(1961) p. 299.

*6 触媒を希釈せずそのまま使用すると活性が高く転化率が大きくなり、触媒層に温度分布が生じるため、ベンゼン水素化反応には不活性であるシリカ・アルミナで希釈して使用した。

6) E. B. Sandell, “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, Interscience Pub. INC. (1959) Part 2, p. 714.

7) H. L. Gruber, *Anal. Chem.*, 34, 1828 (1962).

なること、接触時間を十分にとることを考慮して 10.0 ml/min (NTP) で行なった。加熱分解した触媒試料 50.0~100 mg を内径 4.0 mm のパイレックスガラス製の U 字管に充填し、300°C で 2 時間水素還元後、同温度で 2 時間ヘリウムで脱気した。ヘリウム中で常温まで降温した後、吸着管を恒温槽に入れ 15.0°C に保ち、一酸化炭素 (高千穂商事(株) 99.9%) を注射器で採取しパルスとして注入した。測定誤差を少なくすること、吸着平衡たらしめることなど考慮してパルス注入量は、吸着すると考えられる約 2 倍量を注入した。吸着量は熱伝導度セル法により注入量と流出量の差より算出した。

3 結果および考察

3.1 ベンゼン水素化反応速度式

触媒活性の経時変化がないこと、触媒層に温度分布がつかないことを確かめたのち*7 つぎの検討を行なった。反応速度が気相ベンゼン圧に 0 次、気相水素圧に 1 次に比例し、触媒層のガス流れがピストン流れと仮定すると、

$$\pi k \left(\frac{W}{F} \right) = \frac{x}{a+1} + \frac{1}{3(a+1)} \ln \frac{a}{a-3x} \equiv f(a, x) \quad (2)$$

が成立する。ここで a : 原料ガス中の水素とベンゼンのモル比、 π : 反応全圧 (atm), W : 触媒重量 (g), F : 原料ガスの流速 (mol/hr), k : 速度定数 (mol/hr·g·atm), x : ベンゼンのシクロヘキサンへの転化率

W/F と $f(a, x)$ をプロットして原点を通る直線が得られれば前記の仮定を満足すると見なせる。図 1 に反応温度 150°C における (2) 式のプロットを示した。触媒の製法、担体の種類が異なっても (2) 式を満足することがわかる。傾きより求めた k の値を表 2 に示した。

3.2 触媒の製法と構造および活性との関係

製法および担体により触媒活性は著しく異なる。シリカ・アルミナ担体においては含浸法によるパラジウム触媒の速度定数 k はイオン交換法による k に比べて約 1/10 である。また、同じ含浸法でも担体が異なると活性も大きく異なり、アルミナ担体の場合

図 1 製法および担体の異なる触媒によるベンゼン水素化反応速度式の検討 (150°C)

○: cat. 1, ▲: cat. 5, □: cat. 3, ●: cat. 2, ■: cat. 4, ×: cat. 6

*7 軸方向の温度分布はたかだか 1°C であった。

はシリカ・アルミナ担体に比べ活性は高い (表 2)。

これらの活性が異なるのはパラジウムの構造に依存するかどうかを、X線回折、電子顕微鏡観察により検討した。X線回折の結果、500°C 空気中で加熱分解したのち、300°C 水素還元したパラジウム触媒は担体あるいは製法が異なっても、パラジウム金属結晶に基づく回折ピークのみが認められた。パラジウム結晶子の大きさに差が認められたが、結晶子の大きさのみでは活性の差を説明できなかった。そこで各触媒について電子顕微鏡写真観察を行なった。

写真 1 は担体にシリカ・アルミナを用い含浸法パラジウム触媒の電子顕微鏡写真である。30~80 Å の微粒子凝集体であるシリカ・アルミナ担体 (半透明部分) 中に、大小無数の樹枝状、もしくは粒状結晶に発達したパラジウム結晶 (黒い不透明の部分) が埋った状態で晶析している。触媒活性物質であるパラジウム金属

写真 1 含浸法シリカ・アルミナ担体付パラジウム触媒 (半透明に見える雲状の部分は担体のシリカ・アルミナで、不透明の黒い塊状物はパラジウム粒子、パラジウムの粒子径は不揃いである)

写真 2 カチオン交換法シリカ・アルミナ担体付パラジウム触媒

(パラジウム粒子は球形に近い微粒子で粒度分布は狭く散布度は均一である)

写真 3 含浸法活性炭担体付パラジウム触媒

結晶は粒度分布が広く、その散布状態が不均一である。

一方、シリカ・アルミナにパラジウムアンミン錯イオンを交換吸着した後、加熱分解、還元したパラジウム触媒の像（写真2）は、写真1の含浸法パラジウム触媒とまったく異なり、パラジウム結晶は球状に近い微粒子のみで、その粒度分布は狭い。しかも散布状態も均一である。

写真3は活性炭を担体とした含浸法パラジウム触媒の像である。活性炭の比表面積はシリカ・アルミナの2倍以上広いが、担持されたパラジウムの微粒子化と分散性は向上していない。分解能を高めて観ると、1000 Å 程度の単一粒子に見える大粒子は、実は 100 Å 程度の微粒子の凝集体であることがわかった。

含浸法アルミナ担体パラジウム触媒中のパラジウム粒子の観察は、アルミナが電子線を透過しにくいので困難であったが、100 Å 程度のパラジウム微粒子が担持されていることが認められたが、その散布状態ははっきりしなかった。またシリカ担体カチオン交換法によるパラジウム触媒は、比較的パラジウムの微粒子化と分散性が良好であった。

以上の電子顕微鏡観察結果と触媒活性とはよく対応していることがわかる。

3.3 担体の表面構造とイオン吸着性状

表1に示したような各種担体に対して、四塩化パラジウム錯イオン(PdCl_4^{2-})およびパラジウムアンミン錯イオン($\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$)の吸着量を求め表1に示した。シリカ・アルミナ、シリカはカチオン吸着量が多いが、アニオンはまったく吸着しない。一方、活性炭はアニオン吸着形であり、アルミナは両性であるが吸着量は少ない。これらの吸着性の差は単に担体の比表面積のみでは説明できず、担体の表面構造に依存すると考えられる。

白崎、岡田らの研究⁹⁾によるとシリカ・アルミナは水中でカチオン交換能を有している。したがってシリカ・アルミナに対する $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ 吸着はカチオン交換によるものかも知れない。Bulatov⁹⁾らはシリカは重金属イオンを多量に吸着し、それはシリカの表面 OH 基に依存するとしている。よって $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ の吸

表 1 担体の種類とパラジウムイオン吸着量

担 体	粒 度 (メ ッ シ ュ)	加 熱 処 理 法	表 面 積 (m ² /g)	Pd(NH ₃) _m ²⁺ 吸 着 量 (meq/g)	PdCl ₄ ²⁻ 吸 着 量 (meq/g)	
シリカ・ アルミナ	Nalcat (Al ₂ O ₃ 含量 13.5 wt%)	100~200	550℃, 2hr 焼成	400	1.9	0
シ リ カ	(C ₂ H ₅ O) ₂ Si の加水分解	60~100	600℃, 2hr 焼成	600	2.3	0
アルミナ	西尾工業製活 性アルミナ (γ-アルミナ)	100~150	300℃, 2hr 乾燥	200	0.24	0.36
活 性 炭	武田粒状白鴉 Cを粉砕後、 フッ酸処理、 水洗	60~100	800℃, 真空脱気	900	0.11	1.9

表 2 担体付パラジウム触媒の製法と活性

解媒分類	担 体	Pd イオンの 形、吸着方法	Pd 量 (meq/g)	空 気 中 加 熱 温 度 (°C)	水 素 中 加 熱 温 度 (°C)	k ($\text{mol/hr} \cdot \text{atm} \cdot \text{g} \cdot \text{cat}$)
cat. 1	シリカ・アルミナ	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ イオン交換	0.10	500	300	13.3×10^{-3}
cat. 2		PdCl_4^{2-} 含浸後蒸発乾燥	0.10	500	300	1.43×10^{-3}
cat. 3	シリカ	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ イオン交換	0.10	500	300	4.17×10^{-3}
cat. 4		PdCl_4^{2-} 含浸後蒸発乾燥	0.10	500	300	1.30×10^{-3}
cat. 5	アルミナ	PdCl_4^{2-} 含浸	0.10	500	300	11.7×10^{-3}
cat. 6	活性炭	PdCl_4^{2-} 含浸	0.10	—	300	0.73×10^{-3}

着もシリカの表面 OH 基との作用によるものと考えられる。活性炭の表面構造は複雑で金属イオンの吸着性に関する研究は少ないが、活性炭に白金、パラジウム、銀などの錯イオンを吸着させると分解吸着 (splitting adsorption) が起こり、水溶液中で金属結晶が析出してくる¹⁰⁾。したがって PdCl_4^{2-} を活性炭に吸着させた場合も、活性炭の表面に存在するといわれる還元性基に基づく還元作用により吸着分解が起こり、金属パラジウムが析出し、水素中で加熱処理すると結晶化がさらに促進され、大きなパラジウム結晶粒子に成長するものと考えてよからう。

以上のように金属イオンの吸着性は担体表面の化学構造に依存している。製法によりパラジウム結晶の粒度分布、散布状態が大きく異なるのは、担体と金属イオンとの相互作用の強弱の差により加熱分解過程におけるパラジウム結晶の発達の程度が異なるためと推察される。したがって、金属イオンの担体に対する吸着性状と触媒の構造および触媒活性との間には密接な関係が存在し、この三者間の関係を検討する必要がある。

3.4 シリカ・アルミナに対するパラジウムアンミン錯イオン ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$) の吸着性状

3.4.1 シリカ・アルミナに対する NH_4^+ の吸着性状 シリカ・アルミナの pH 滴定曲線を求めたところ、イオン交換体としてはいわゆる弱酸型であったのでカチオン交換量は pH に依存すると考えられる。pH 変化に対する NH_4^+ の吸着量を測定した結果、pH 6 付近より NH_4^+ の吸着が認められ pH 増加につれ吸着量は単調に増加した。pH 7 においては 0.72 meq/gSA、pH 9 においては 1.07 meq/gSA の NH_4^+ を吸着した。また同一 pH におけるシリカ・アルミナを入れた試料溶液のアンモニア水添加量とシリカ・アルミナを入れない空試験溶液のアンモニア水添加量の差より算出した NH_4^+ 吸着量は、塩酸滴定より求めた NH_4^+ の吸着量とよく対応したので、シリカ・アルミナが水中で NH_4^+ を捕捉することにより H^+ を遊離することがわかった。以上よりシ

9) M. I. Bulatov, V. B. Aleskovskii, Zhur. Priklad. Khim., 36, 522 (1963).

10) J. W. ハスラー (織田、江口共訳)、“活性炭”，共立出版 (1966) p. 206.

8) 白崎高保、岡田正秀、北原昭勝、水鳥武彦、大久保忠彦、森川 清、触媒, 5, 251 (1963).

リカ・アルミナのカチオン交換容量は pH に大きく依存し、pH 増加につれ交換容量は増加することがわかった。

3.4.2 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ のシリカ・アルミナに対する吸着価数と質量作用則の適合性 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ のシリカ・アルミナに対する吸着がイオン交換反応によるものか、また何価としてシリカ・アルミナに吸着されるかを検討した。カラム法によりシリカ・アルミナをアンモニウム型 ((SA)- NH_4) にし、これを $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ の含む水溶液に浸漬するとつぎのような平衡が成立すると考えられる。

ここで n は吸着価数を、(SA) はシリカ・アルミナを表わす。

選択係数を K' とすると

$$K' = \frac{[(\text{SA})_n\text{-Pd}(\text{NH}_3)_m][\text{NH}_4^+]^n}{[(\text{SA})\text{-NH}_4]^n[\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}]} \quad (4)$$

分布係数 K_d は $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ 濃度が十分希薄である場合には、吸着物質濃度と非吸着物質濃度の比であるから (5) 式のようになる。

$$K_d = \frac{[(\text{SA})_n\text{-Pd}(\text{NH}_3)_m]}{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}]} \quad (5)$$

(5) 式を (4) 式に代入して対数をとると

$$\log K_d = \log K' + n \log [(\text{SA})\text{-NH}_4] - n \log [\text{NH}_4^+] \quad (6)$$

ここで $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ の添加量は 9.04×10^{-3} meq/gSA であり、3.4.1 の結果より pH 8.7 付近ではシリカ・アルミナのカチオン交換容量は約 1.0 meq/gSA であるから、(SA)- NH_4 の濃度変化はたかだか 1% である。そこで $[(\text{SA})\text{-NH}_4]$ は一定と考えられるから (6) 式の右辺第 2 項は一定と見なせ、 $\log K_d$ と $-\log [\text{NH}_4^+]$ との間に直線関係が成立し、その傾きは吸着価数 n を示すはずである。 $\log K_d$ と $-\log [\text{NH}_4^+]$ との関係を図 2 に示した。傾き $n=2.00$ の直線関係が得られたので、シリカ・アルミナに対するパラジウムアンミン錯イオンの吸着は (3) 式で示されるような質量作用則に従うイオン交換反応が支配的であることがわかる。吸着価数が 2 であることより、シリカ・アルミナの酸点二つと $\text{Pd}(\text{NH}_3)_m^{2+}$ 一つとがイオン交換したことになる。

図 2 吸着価数と質量作用則の適合性

$\log K_d = k - n \log [\text{NH}_4^+]$ のプロット
 $[\text{NH}_4^+]$; (mol/l), K_d ; (ml/gcat.)

3.5 パラジウムアンミン錯イオン交換シリカ・アルミナの加熱処理によるパラジウムの化合形態、物理構造の変化

図 3 に交換量 0.100 meq/gSA のパラジウムアンミン錯イオン交換シリカ・アルミナの空气中における、常温から 600°C の示差熱分析の結果を示した。空气中加熱しながら発生する気体および触媒の色の変化を検討した結果、100~130°C で水蒸気が脱離し、徐々に白色から淡黄色に変化し、300°C になると急激にアンモニアを発生して褐色に変化した。このことを考慮に入れると、100~150°C の吸熱ピークは脱水によるもの、300°C 付近の吸熱ピークはパラジウムアンミン錯イオンの分解に基づくアンモニアの脱離によるものと考えられる。また、450°C 付近の発熱ピークは水素気流中の DTA においては観測されなかったことにより、脱離したアンモニアの燃焼によるものと考えられる。

図 3 未焼成触媒 (0.10 meq/g-PdSA) の DTA

(空气中、常温~600°C、昇温速度 10°C/min)

つぎに X 線回折結果を述べる。未加熱処理のパラジウムアンミン錯イオン交換シリカ・アルミナの X 線回折図形は無定形のシリカ・アルミナだけであるが、これを 300°C 以上で空气中加熱分解すると酸化パラジウム (PdO) に基づく回折ピークがあらわれる。空气中の加熱温度上昇につれ回折強度は増す。つぎにこれを常温以上の水素で還元すると酸化パラジウムの回折ピークは消失し新しくパラジウムの回折ピークが現われる。還元温度が上昇しても Pd の回折強度はあまり変わらない。一方、無定形シリカ・アルミナのブロードな回折ピークは空气中加熱分解、水素還元過程においてまったく変化しなかった。

以上の示差熱分析、X 線回折結果に電子顕微鏡観察結果を加えて、パラジウムアンミン錯イオン交換シリカ・アルミナの加熱による変化過程を考察する。空气中で加熱温度を上昇していくと 100~150°C で脱水が起こり、300°C 付近でパラジウムアンミン錯塩が分解してアンモニアを脱離し、同時に酸化パラジウムの結晶がシリカ・アルミナ上に析出してくる。加熱温度をさらに増すと酸化パラジウムの結晶成長が起こり、粒子径が増大する。つぎにこの焼成物を常温以上の水素で処理すると、酸化パラジウムは還元されてパラジウムの結晶になるが、水素中加熱温度を増してもパラジウムの粒子径はあまり成長しない。このように空气中加熱後、水素で還元したシリカ・アルミナ担体パラジウム触媒は、30~80 Å の微粒子集合体であるシリカ・アルミナに球形に近いパラジウム粒子が埋った状態で担持されている(写真 2)。そのパラジウム粒子の粒度分布は狭く、散布状態は均一であり、実用上も研究試料としても優れた物理構造を有していることがわかった。

表 3 カチオン交換法によるシリカ・アルミナ担体付パラジウム触媒の構造と活性

分 類	触 媒 Pd 交換量 (meq/gSA)	媒		k mol gcat·hr·atm	E kcal mol	A mol gcat·hr·atm	CO 吸着量		A' mol m ² ·hr·atm	Pd 粒子径 (Å)		
		空气中加熱 温度 (°C)	水中加熱 温度 (°C)				ml(STP) gcat			X線回折	電子顕微鏡	CO化学吸着
cat. (3, 1.5)	1.24	300	150	12.2×10^{-2}	7.78	1280						
cat. (3, 2.5)	1.24	300	250	7.33×10^{-2}	7.60	607						
cat. (3, 3)	1.24	300	300	4.73×10^{-2}	7.53	365	1.76		64.8	50	20~60	55
cat. (4, 3)	1.24	400	300	1.97×10^{-2}	7.65	173	0.959		56.5	100	40~90	100
cat. (5, 3)	1.24	500	300	2.09×10^{-2}	7.53	160	0.831		60.2	120	80~120	116

3.6 カチオン交換法シリカ・アルミナ担体付パラジウム触媒の構造と活性

加熱処理条件の異なる触媒についてベンゼンの水素化反応を行ない、速度式を検討した。3.1 の (2) 式のプロットを行なったところ、図 4 に示したように原点を通る直線群が得られたのでベンゼン圧に 0 次、水素圧に 1 次の表式で整理できることがわか

図 4 加熱処理条件の異なる触媒によるベンゼン水素化反応速度式の検討 (150°C)

触 媒	空气中加熱温度	水中加熱温度
○: cat. (3, 1.5)	300°C	150°C
△: cat. (3, 2.5)	300°C	250°C
□: cat. (3, 3)	300°C	300°C

図 5 アレニウスプロット

○: cat. (3, 1.5), △: cat. (3, 2.5), □: cat. (3, 3)

った。傾きより求めた速度定数 k の値を表 3 に示した。空气中加熱温度上昇につれ (還元温度一定) k は減少し、また還元温度が上昇しても k は低下した。

また、135~170°C で反応温度を変えて k の値を求め、加熱処理条件の異なる触媒についてアレニウスプロットをしたのが図 5 である。図 5 より求めた頻度因子 (A)、および見掛けの活性化エネルギー (E) を表 3 に示した。加熱処理条件が異なっても E はほぼ 7.6 kcal/mol で一定であるが、 A のみが加熱処理温度上昇につれ減少した。

つぎに加熱処理の異なる触媒について X 線回折を行ない、(1) 式を用いて $2\theta = 40.12^\circ$, (111) 面のパラジウムの結晶子の大きさを求めて表 3 に示した。空气中加熱処理温度上昇につれ結晶子の大きさは増大している。

パラジウムに対する一酸化炭素の化学吸着量はパラジウムの脱気処理条件 (温度、時間など) により著しく異なる¹¹⁾ので、還元温度が 300°C の cat. (3, 3), cat. (4, 3), cat. (5, 3) についての結果を表 3 に示した。空气中加熱処理温度上昇とともに一酸化炭素の吸着量が減少した。1 ml (NTP) の一酸化炭素の吸着量がパラジウム金属表面積 3.2 m² に相当する¹¹⁾として各触媒のパラジウムの表面積を計算し、パラジウム単位表面積に換算した頻度因子の値を A' として表 3 に示した。 A' は空气中加熱温度が変わってもほぼ一定の値を示した。以上のように活性化エネルギーおよび A' が一定であることは、パラジウム触媒の活性の強さは一定で、ただ活性点の数のみが空气中加熱処理温度上昇につれ減少したと考察される。電子顕微鏡写真より、空气中加熱処理温度の上昇につれシリカ・アルミナに担持されているパラジウム粒子の大きさは増しているが (表 3)、その散布状態は均一で変わらない。これらの粒子径は、X 線回折より求めたパラジウム結晶子の大きさと、一酸化炭素化学吸着量より求めた値 (交換吸着したパラジウムが、全部球形のパラジウム粒子になったと仮定) とよく一致している。

(1966 年 3 月 29 日, 第 18 回触媒討論会発表, 1966 年 9 月 21 日, 第 19 回触媒討論会(研究発表)発表)

本研究を行なうにあたり有益なご討論を頂きました東京工業大学伊藤卓爾教授, 白崎高保助教授, 阿部光雄博士に深謝いたします。X 線分析については加藤誠助教授, 電子顕微鏡写真撮影については株式会社日立製作所北原昭勝氏にご協力頂きました。併せて深謝いたします。

11) J. J. F. Scholten, A. Van. Montfoort, *J. Catalysis*, 1, 85 (1962).