X 線回折による担持パラジウム触媒の水素吸着の測定^{*1,*2}

(昭和 44 年 9 月 17 日 受理)

上 原 勝・鈴木 貞雄^{*3}

担持パラジウム触媒の水素吸着を、X 線回折測定より研究した。その結果、パラジウム中に溶解した水素によるパラジウム格子の膨張と、水素吸着量との間には直線関係があることがわかった。したがって、この結果は X 線回折測定によって水素吸着等温線が測定されること、およびパラジウム触媒による水素化・脱水素化反応が作用状態にある触媒の X 線回折測定により検討できることを意味していると考えられる。

そこで、パラジウム触媒による *n*-ブタンの脱水素化反応を、X 線回折測定より検討した結果、パラジウム-活性炭触媒では、160°C 以上の温度で反応が起こっていることがわかった。すなわち、飽和炭化水素から比較的低温で不飽和炭化水素の生成の可能性のあることが示された。

また、パラジウム-活性炭触媒の場合、溶解水素によって形成される α 相と β 相とが共存する条件 (圧力または温度) は、従来とは異なり、一定にならず、ある条件範囲にわたっていることがわかった。さらに、 α 相にも β 相にも入らない中間格子定数を有する固溶体 ($d=3.97 \text{ \AA}$) が再びみつかった。

1 緒 言

担持パラジウム触媒は従来から水素化反応用触媒の一つとして広く用いられてきた。また、パラジウムに水素が吸着、溶解することから、パラジウム-水素系の平衡に関する研究は、興味ある課題として多くの研究者¹⁾によって行なわれている。

著者らは、これまでパラジウム-水素系の平衡に関する一連の研究を行ない、新しい吸着理論をつくりあげ、報告してきた²⁻⁴⁾。さらに、担持パラジウム触媒としてパラジウム-活性炭触媒を取りあげ、水素吸着に関する研究^{5,6)}と各種水素化反応に関する研究⁷⁾を行ない報告している。本報告はこれら一連の研究の一つとして X 線回折法を用いた研究の報告である。特に今まで、担持パラジウム触媒に対する水素の吸着を X 線的に詳細に検討した研究は行なわれていない^{*4)}ので、この点を主目的として本研究を行なった。また、反応の検討は反応作用中の (working state にある) 触媒の側に注目し、X 線回折測定により反応中のパラジウムの構造変化から検討するという新しい方法を用いた。

2 実 験

2.1 装 置

使用した高温振動型 X 線回折装置は図 1 に示すとおりで、X 線

回折測定部は sample holder (白金板) のまわりが加熱体になっており、その外側をアルミニウム箔の窓のついたカプセルで被い密閉するという簡単な構造である。また、ガス導入部では、ガス中に混在する酸素、水をシリカゲル管、脱水素触媒管、さらに五酸化リン管を通すことによって除去している。

なお、試料の温度は熱電対で測定した。

図 1 高温振動型 X 線回折装置 (ガス導入部)

2.2 触媒の調製

担体としてはフッ化水素酸処理して微量混在する灰分、金属を除いた活性炭 (1200 m²/g) と、アルミニウムエチレートより調製した高純度アルミナ (260 m²/g) とをそれぞれ使用した。パラジウム黒-アルミナ触媒は、アルミナ共存下で、Willstätter の方法 (-2°C) で調製した (6% Pd)。パラジウム-活性炭触媒は、塩化パラジウム溶液を活性炭の分散した水溶液に添加し、溶液中でパラジウムを担持させ調製した。

2.3 実験方法

2.3.1 パラジウム-活性炭触媒の加熱変化測定 図 1 の装置を使用し、窒素気流中で触媒を加熱昇温し、担持パラジウム結晶の状態変化を、経時的に X 線測定することによって検討した。窒素ガスの流速は 70~100 ml/min であり、昇温速度は約 1°C/min である。試料には担持させたパラジウム-活性炭をイオン交換水で洗浄し、湿った状態のものをそのまま使用した。

2.3.2 水素吸着の測定 本研究では、水素吸着の様子を X 線回折より追求する方法を採用した。すなわち、水素の溶解によって引き起こされるパラジウムの格子の膨張を X 線回折で測定する

*1 この報文を「担持パラジウム触媒に関する基礎的研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 山辺, 鈴木, 上原, 工化, 73, 252 (1970)。

*3 Masaru UEHARA, Sadao SUZUKI 東京工業大学 資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) 例えば, J. W. Simone, T. B. Flanagan, *J. Physic. Chem.*, 69, 3773 (1965)。

2) 鈴木, 鈴木, 日化, 82, 647 (1961)。

3) 鈴木, 鈴木, 日化, 84, 293 (1963)。

4) 鈴木, 鈴木, 日化, 86, 176 (1965)。

5) S. Suzuki, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 2020 (1965)。

6) 山辺, 鈴木, 上原, 工化, 73, 252 (1970)。

7) 池館, 鈴木, 鈴木, 日化, 88, 972 (1967)。

*4 パラジウム金属-水素系の平衡に関する X 線研究は多数行なわれている⁸⁾が、担持パラジウムについては、まったく行なわれていない。

8) 例えば, Z. L. Vert, I. A. Mosevich, I. P. Tverdokskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, 39, 566 (1965)。

ことによって吸着を検討するのである。吸着等温線の測定は次のように行なった。試料を sample holder に附着させ、適当な処理（乾燥、水素還元、脱気）をした後、測定部を窒素でパージし同時に触媒を加熱し、適当な温度に達せしめる。その後、水素を混入し、窒素と水素との混合比を変えることによって水素圧を変化させ、段々に水素圧を高めていく。この間、回折角 2θ で $42^\circ \sim 36^\circ$ の間を振動させ、パラジウム結晶の (111)-ピークの測定を行なう。測定はそれぞれの水素圧に対して約 30 分間平衡になるまで行なった。また、吸着等圧線の測定は上記と同様に触媒が適当な温度に達してから、窒素を水素に置換えし、水素気流下で触媒の温度を下げていき、それとともに測定を行なった。使用した試料は前述のパラジウム黒-アルミナ触媒と、パラジウム-活性炭触媒である。

2.3.3 n-ブタンの脱水素反応測定 もし、水素のかわりに炭化水素を流し、これがパラジウム上で反応を起こし、水素が生成するなら、この水素はただちにパラジウム中へ溶解し、格子は膨張するであろうと推定される。この考えに基づいて、n-ブタンを流し、逐次触媒を加熱昇温しながら格子の膨張を測定した。使用した装置は図1のもので、試料には前述のパラジウム-活性炭と表面清浄処理したパラジウム金属板 (99.95%) とを使用した。測定方法は窒素気流中で触媒を適当に処理した後、n-ブタ気流に切換え、この状態のまま触媒を加熱昇温 (heating) していき、それとともに (111)-ピークを測定した。380°C まで測定を行なった後 n-ブタンのバルブを調節し、定容定圧のまま触媒を急冷 (cooling) し、常温まで同様の測定を行なった。

3 結果および考察

3.1 パラジウム-活性炭触媒の加熱変化

前述の方法で調製したパラジウム-活性炭触媒をイオン交換水で十分に洗浄した後、湿った状態のまま試料とした。この試料は前報⁶⁾で報告したように、すでにパラジウム金属結晶となっており、その (111)-ピークの様相変化を図2に示した。

また、同じ試料で行なった示差熱分析の結果、150°C 付近までに第1次の附着水が脱離され、その後 300°C までに第2次の水が脱離することがわかった。これらの結果より、触媒上の吸着水の脱離に伴って、比較的低温 (20~50°C) で、担持されたパラジウムの結晶化が進行することが明らかとなった。このことは、空气中でパラジウム-活性炭触媒を乾燥させると反応活性が失われてしまうこと、および調製されたパラジウム-活性炭触媒が高活性な触媒となる要因に関係していると推定されるが、これらの点

図2 パラジウム-活性炭触媒の昇温による変化 (6.77% Pd, (111) 回折ピーク)

については一層の検討が必要である。

3.2 水素の吸着

3.2.1 パラジウム黒-アルミナ触媒による水素の吸着 使用した試料は、前述のパラジウム黒-アルミナ触媒 (6% Pd, 10 m²/g-Pd) で、22°C, 109°C の等温吸着と、水素圧 760 mmHg の等圧吸着を測定した^{*5}。それらの結果を図3, 4, 5に示した。また、図3には通常吸着装置で吸着量を測定した結果も併せてプロットした。

まず、図3の両プロットの比較より、X線回折でパラジウム結晶の格子の膨張を測定すれば、水素吸着の状況が検討できることは明らかである。では、吸着量と格子の膨張との間にはどのような関係があるのか。この関係を図3の両プロットより求めたのが図6である。図6から明らかなように、吸着量と格子の膨張の間には、 α 相、 β 相いずれにもつながる直線的な関係が存在することが確認された。吸着量 X とパラジウムの (111)-面間隔 d_{111} との間の関係式は次のようであった。

図3 パラジウム黒-アルミナ触媒による水素吸着等温線 (22°C)
(6% Pd, 10 m²/g-Pd)

図4 パラジウム黒-アルミナ触媒による水素吸着等温線 (109°C)
(6% Pd, 10 m²/g-Pd)

*5 加熱状態での測定結果は、あらかじめ測定しておいたパラジウム結晶格子の熱膨張によるピークのずれで補正してある。具体的には、溶解水素によるピークのずれ ($\Delta 2\theta$) は観測されたピークのずれ ($\Delta 2\theta_{ob}$) から、熱膨張によるピークのずれ ($\Delta 2\theta_{Th}$) を差し引いたもの ($\Delta 2\theta = \Delta 2\theta_{ob} - \Delta 2\theta_{Th}$) に相当すると考え、これを使用した。なお、正確にはおのおの格子定数の変化で補正しなければならないと思われるが、 2θ の変化の小さい範囲では、 d と 2θ とはほぼ比例するので、この方法を用いた。

図 5 パラジウム黒-アルミナ触媒による水素吸着等圧線
(760 mmHg)
(6% Pd, 10 m²/g-Pd)

図 6 水素吸着量と格子の膨張との関係
(6% Pd, 10 m²/g-Pd)

$$d_{111} = 0.126 X + 2.246$$

d_{111} : Pd 結晶 (111) の面間隔 [Å]

X : 水素吸着量 [H/Pd] (モル比)

この実験式を用いれば、面間隔か吸着量のいずれか一方を知れば、他方の推定値が求まることを示している*6。次に、図4より加熱状態の試料でもX線測定によって吸着等温線が速やかに求められることがわかる。また、図5は通常の吸着装置では測定困難な吸着等圧線がX線測定によって、容易に求められることを示している。

なお、いずれの場合も測定された水平部平衡圧 (α 相と β 相の共存の水素平衡圧) は、前報³⁾の理論より計算した値と一致することを確認した。

3・2・2 パラジウム-活性炭触媒による水素の吸着 前報³⁾で報告したように、この触媒による水素吸着では、等温線水平部が存在しないことが確認されている。そこで本実験は、この点をパラジウム結晶の状態変化から検討するのが目的で行なわれた。実験の精度上、吸着等温線を求めることは困難であったため吸着等圧線を求めた。その結果を図7に示した(点線で結ばれたプロット

図 7 パラジウム-活性炭触媒による水素吸着等圧線
(760 mmHg)
(6.77% Pd)

は、それぞれ同時に測定された α 相ピークと β 相ピークより求めた値であり、 α - β 共存を表わしている)。

本来、 α - β 共存の水平部平衡圧は、温度が決まれば決まってしまうはずである。すなわち、図5のパラジウム黒-アルミナ触媒の場合のように、 α - β 共存はある一つの所定の温度(または圧力)でのみ現われるのである。ところが図7のように、パラジウム-活性炭触媒では、この α - β 共存が一つの温度でのみ現われているのではなく、ある温度範囲にわたって確認されている。これは既報³⁾の当研究室の理論から容易に説明される。すなわち、この触媒には種々の粒径のパラジウム結晶が存在するため、それら粒径によって相転移条件(温度、圧力)が異なり、結果として、 α - β 共存の温度にある範囲が現われてきたと考えることができる。また、この触媒の電子顕微鏡写真はこの解釈を支持していた。さらにこの結果は、吸着等温線水平部が水平にならないことを意味している。以上の考察より明らかなように、前報³⁾での水平部未確認の一応の説明が得られたが、その詳細な検討については次報で報告するつもりである。

3・3 n -ブタンの脱水素反応

以上の結果をもとに、パラジウム触媒による n -ブタンの脱水素反応を作用状態にある触媒の側に注目し、X線回折測定によって検討した。その結果を図8に示した*7。図8より明らかなように、パラジウム金属板では280°Cから、パラジウム-活性炭触媒では160°Cからパラジウムの格子が著しく膨張している。また、いずれもcoolingによっても、格子が膨張したままであることは、cooling中 n -ブタンの流通を止めているので、cooling開始時に反応で生成した水素が存在していたことを示すもので*8、単なる加熱変化によるパラジウム格子の膨張ではないことを示している。

このようなパラジウム格子の著しい膨張は、明らかにこれらの温度から、パラジウム中への水素の溶解が起こっていることを示

*7 図8の結果はパラジウム結晶格子の熱膨張によるピークのずれを補正していない。

*8 水素が存在しなければ、パラジウム格子は元の状態にもどると考えられ、それゆえ、 n -ブタンを流通したままで、もしcoolingを行なえば、パラジウム格子は元の状態になると推定される。ただし、反応によってパラジウムが何らかの変化を受けてしまった場合は、完全には元にもどらなくなる場合もあると思われる。

*6 この関係式は使用された試料のようにパラジウム表面積が比較的小さく、吸着量の大部分が内部溶解量を占める場合には成り立つと思われるが、高分散した表面への吸着水素量の多い試料についてはまだ明らかでない。

すものである。すなわち、 n -ブタンの脱水素反応が起こっていることを示している。また、パラジウム-活性炭触媒では、パラジウム金属板に比べて、より低温から脱水素反応が起こり初めていることから、この触媒の方がより高活性であることがわかる*9。

なお、パラジウム-活性炭触媒の cooling 後の格子定数は $3.977 \text{ \AA}$ であった。これは従来知られている α 相 ($3.889 \sim 3.895 \text{ \AA}$) にも、 β 相 ($4.013 \sim 4.040 \text{ \AA}$) にも入らない中間の格子定数であり、前報⁶⁾と同様に再び見出された。しかし、このような中間の格子定数に相当するピークは、いずれも分散されたパラジウム試料で見出されたもので、ブロードで強度が小さいことから、 α 相とも β 相とも異なった新たな固溶体によるものか、

*9 このように比較的低温で、飽和炭化水素から不飽和炭化水素が生成する可能性について、最近、 n -ヘキサンを用いた研究報告がある⁹⁾。

9) V. M. Goryaznov, K. Mal'donado, E. Khazhzhazhar, D. K. Oluoch Okeio, *Kinetika i Kataliz*, 9, 435 (1968)。

図 8 パラジウム触媒による n -ブタンの脱水素反応

○: Pd-C 触媒, ●: Pd 金属板触媒

また、 α 相と β 相との混合としての結果測定されたものかについては、なお一層の研究によって、確かめられねばならないであろう。

(1967 年、日本化学会第 20 年会講演)

担持パラジウム触媒による水素収着等温線^{*1,*2}

(昭和 44 年 11 月 12 日 受理)

上原 勝・鈴木 貞雄^{*3}

各種担持パラジウム触媒による水素収着等温線を測定したところ、従来より知られている α 相- β 相共存の水平部を有する階段型等温線を示さない場合があることがわかった。得られた等温線の型は、大別すればつぎの 3 種になる。

(i) 完全階段型等温線、 α - β 共存の水平部が明瞭で、ある一定の水素圧で α - β 相転移を起こす場合。これに属するパラジウムは、ほぼ均一なパラジウム粒子から成っていると考えられる。

(ii) 不完全階段型等温線、 α - β 共存の水平部が不明瞭で、 α - β 相転移を起こす条件にある範囲を有する場合、これに属するパラジウムは、ほぼ連続的な粒子分布を持っていると考えられる。

(iii) 非階段型等温線、 α - β 共存の水平部が認められない場合。これに属するパラジウムは結晶格子を形成していないか、または極端に小さな結晶格子で、担体の影響を大きく受けていると考えられる。

これら 3 種の等温線の型は、担持パラジウムの比表面積の増大とともに、完全型→不完全型→非階段型に変わる傾向がある。

1 緒 言

パラジウム金属が水素を異常に吸着、溶解することと、水素化反応に高活性を有することから、パラジウム-水素系の平衡に関する研究は興味ある課題として、多くの研究者によって研究されている。

著者らはこれまで、パラジウム-水素系の平衡に関する一連の研究を行ない、新しい収着理論をつくりあげ報告してきた^{2,3,4)}。

*1 この報文を「担持パラジウム触媒に関する基礎的研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報(第 1 報)、山辺、鈴木、上原、工化、73, 252 (1970); (第 2 報)、上原、鈴木、工化、73, 852 (1970)。

*3 Masaru UEHARA, Sadao SUZUKI 東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) たとえば、J. W. Simons, T. B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 69, 3773 (1965)。

2) 鈴木、鈴木、日化、82, 647 (1961)。

3) 鈴木、鈴木、日化、84, 293 (1963)。

4) 鈴木、鈴木、日化、86, 176 (1965)。

また、この一連の研究の拡張として、担持パラジウム触媒に関する基礎的研究を行ない報告してきた^{5,6,7)}。その結果、高分散に担持されたパラジウム-水素系の場合、今までのパラジウム-水素系の平衡の研究で得られていたような収着等温線とは異なった等温線 (α 相、 β 相固溶体の共存する等温線水平部のない等温線) が測定されることが明らかとなった。したがって、そのことは当然、従来のパラジウム-水素系の収着理論だけでは説明されないことを意味している。すなわち、そのような今までと異なった収着等温線の解析と、それに基づく収着理論の拡張、修正とが必要であることがわかった。そこで、この点をより詳細に検討するとともに、それに関連する担持パラジウムが有する高活性の本質を把握する目的のため本研究を行なった。

本報告はこれら一連の研究のうちの、担持パラジウム-水素系の平衡に関するものであり、担持されたパラジウムによる水素収

5) S. Suzuki, T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 2020 (1965)。

6) 山辺、鈴木、上原、工化、73, 252 (1970)。

7) 上原、鈴木、工化、73, 852 (1970)。