(日本化学会誌, 1974, (11), p. 2059~2062)

シリカアルミナ担持パラジウム触媒への 水素と一酸化炭素の吸着^{1,2)}

(1974 年 4 月 25 日 受理)

山 辺 常 吉・伊 香 輪 恒 男・城 野 勝 博・上 原 勝・鈴 木 貞 雄*

シリカアルミナ担持パラジウム触媒による水素と一酸化炭素の吸着および吸着水素とエチレンの反応を 20°C において検討した。第 2 次等温線群を用いる脱離過程の測定法を一酸化炭素に適用して、その吸着種が強弱両吸着種に分離できることを示すとともに、強吸着水素と強吸着一酸化炭素、弱吸着水素と弱吸着一酸化炭素はそれぞれ競争的に吸着し、両気体の存在下では、弱吸着水素（内部溶解水素を含む）と強吸着一酸化炭素がおもな吸着種と吸着種であることを明らかにした。また、強吸着水素がエチレンと容易に反応して定量的にエタンを生成することを示した。

1 緒 言

著者らはさきに、シリカアルミナ担持パラジウム触媒による水素の吸着と脱離を第 2 次等温線群³⁾を用いる方法で検討し⁴⁾、吸着種として、表面分子状吸着水素⁵⁾と内部溶解水素の弱吸着種と、表面解離吸着水素の強吸着種が存在することを明らかにした。さらに、強吸着水素の吸着量と一酸化炭素の化学吸着量との間には比例関係があり、前者の値からパラジウムの表面積が算出できることを示した。

本報では、第 2 次等温線群を用いる吸着種分離法を一酸化炭素に対して適用し、ついで一酸化炭素と水素の同時吸着を行なって水素と一酸化炭素の吸着サイトに関する知見を得るとともに、前報までに明らかにされた三つの水素種間の関係を検討した。また、分離定量された強吸着水素量の確認とそのオレフィンに対する反応性を調べるために、強吸着水素とエチレンの反応を試みた。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

単一成分の吸着・脱離の実験には通常の恒容吸着装置を用いた。二成分系の吸着および強吸着水素とエチレンの反応にはガスクロマトグラフ分析装置を組み込んだ閉鎖系循環装置を使用した。装

1) この報文を“パラジウム触媒に関する基礎的研究 (第 10 報)”とする。

2) 前報(第 9 報), T. Yamabe, K. Shirono, M. Uehara, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47, 355(1974).

* 東京工業大学資源化学研究所, 152 東京都目黒区大岡山

3) 吸着等温線測定後、試料を吸着温度で一定時間脱気し、ふたたび水素を導入して吸着量を測定することにより得られる等温線を第 2 次等温線と呼ぶ。脱気時間を変えて得た第 2 次等温線群と第 1 回目の測定で得た初期等温線との吸着量の差は各時間の脱気によっても脱離しない水素量を表わしており、このことから脱離過程が検討できる。

4) 山辺常吉, 城野勝博, 上原 勝, 鈴木貞雄, 日化, 1973, 1264.

5) 表面分子状吸着水素の存在については, 鈴木貞雄, 鈴木通, 日化, 86, 176(1965) において検討されている。

置の詳細についてはすでに報告してある^{2,4)}。

2.2 試 料

使用した触媒（以下 Pd/SA と略記する）および各種気体も前報²⁾ までと同じである。

3 結果および考察

3.1 担持パラジウム触媒への一酸化炭素の吸着と脱離

本触媒に対する一酸化炭素の吸着実験結果を、2.1 wt% Pd/SA 触媒の場合を代表例として図 1 に示した。初期吸着等温線と一定時間の脱気後に測定した他の等温線群（前報までと同様に第 2 次等温線群と呼ぶ）の吸着量の差は残留一酸化炭素量になるから³⁾,

Fig. 1 Adsorption of carbon monoxide on 2.1 wt% Pd/SA at 20°C

Catalyst: Pd 0.1086 g, SA 5 g

○: Primary isotherm

●, ○, ●, ●: Isotherms obtained by readmitting gas after evacuating for 2, 10, 30, 180 minutes, respectively at 20°C (secondary isotherms)

—: Isotherm for 5g SA only

Fig. 2 Desorption process of carbon monoxide at 20°C

一酸化炭素の脱離曲線が図2のように得られる。この図から、30分間程度の脱気後脱離が完了する弱吸着種と、きわめて脱離の遅い強吸着種（図の直線部分とその脱離過程に対応する）の存在が明らかになった。

ところで、Scholten ら⁷⁾は、吸着平衡成立後室温で30分間脱気しても脱離せずに残留している量を化学吸着一酸化炭素量としている。図2の結果から脱気時間0への外挿値として求めた化学吸着一酸化炭素量は30分間の脱気後において残留している量ときわめてよく一致していることがわかる。したがって図2の結果はScholten法の妥当性を裏づけるものである。

3.2 担持パラジウム触媒への水素と一酸化炭素の吸着

記述を簡略にするため、つぎのような記号を定義しておく。

(H)_w: 弱吸着水素（表面分子状吸着水素と内部溶解水素）

(H)_s: 強吸着水素（表面解離吸着水素）

(CO)_w: 弱吸着一酸化炭素

(CO)_s: 強吸着一酸化炭素

3.2.1 強吸着水素を保有している触媒への一酸化炭素の吸着：あらかじめ水素と一酸化炭素がこの実験の条件下で反応しないことを確認した。

まず強吸着水素をH/Pd比で0.55保有している触媒に、20°Cで一酸化炭素を吸着させた。平衡到達後、20°C、1時間の脱気と一酸化炭素または水素の再吸着を交互にくり返した。最後の脱気のうち、気相にエチレンを導入してエタンが生成するかどうかを調べた。一連の実験結果をまとめて図3に示した。

図3の結果をやや詳しく述べ、それについて若干考察する。あらかじめ(H)_sのみが吸着している触媒に一酸化炭素を吸着させると（操作a）、(H)_sは徐々に気相に追い出される。約24時間後には圧変化および気相組成変化がみられなくなり、平衡に達したと考えられる。そのときの吸着量は一酸化炭素がCO/Pd=0.47（平衡圧34.6 Torr）で、水素がH/Pd=0.21（平衡圧6.4 Torr）である。1時間脱気後ふたたび一酸化炭素を吸着させると（操作b）、見かけの一酸化炭素吸着量はCO/Pd=0.05（平衡圧100 Torr）であった。また水素は気相に検出されなかった。したがって、ここで吸着したCO/Pd=0.05の一酸化炭素は1時間の脱気によって脱離した弱吸着一酸化炭素に相当し、強吸着一酸化炭素

Fig. 3 Adsorption of H₂ and CO at 20°C on 0.81 wt% Pd/SA

●: H₂, ○: CO

1~5: 1 hr Evacuation

→: Adsorption, ---: Desorption, —→: Introduction of C₂H₄

Time required for each run—

a: >20 hr, b~e: <1/4 hr

は排気1ののちにCO/Pd=0.42残留していたことになる。一方、水素はもはや気相に存在しないことから、操作aの平衡時に吸着していたH/Pd=0.21の水素はすべて弱吸着水素であったと考えられる。排気1と操作bの結果には再現性があり、排気2と操作cに対応する。ついで排気3により(CO)_sのみを触媒上に残留させ、そこに水素を吸着させた（操作d）。操作aの場合と異なり、すみやかに平衡に達し、気相に一酸化炭素は検出されなかった。このときの水素吸着量はH/Pd=0.33（平衡圧100 Torr）であった。さらに1時間の脱気と水素の吸着を行なうと（排気4と操作e）、水素の吸着量はやはりH/Pd=0.33（平衡圧100 Torr）で、気相に一酸化炭素は検出されなかった。強吸着一酸化炭素の脱離はきわめて遅いので、排気4では(CO)_sの量は減少しないと考えられる。また操作dで吸着した水素はほとんど全部が(H)_wの状態にあるものと思われる。なぜなら、もし(H)_sが含まれていれば、1時間の脱気では(H)_wのみが全量脱離するから操作eでの吸着量は操作dでのそれより(H)_sの分だけ少ないはずであるが、両者がほぼ一致しているからである。このように(CO)_sが被覆率で100%近く存在するとき、パラジウムに吸着した水素はほとんどすべてが(H)_wであり、これは、操作fでエチレンを気相に導入してもエタンはコン跡量しか検出されなかったことから確かめられる。すなわち、排気5ののちに残留できるのは(H)_sのみであり、これは3.3に述べるようにすみやかにエチレンと反応して気相にエタンを与えるからである。

これらの結果から、(H)_sと(CO)_sの吸着は競争的に起こり、吸着力は一酸化炭素の方が強いことが結論される。

3.2.2 一酸化炭素を吸着している触媒への水素の吸着：あらかじめ一酸化炭素を吸着させ、平衡成立後、さらにそこへ水素を導入して測定した。1.5 wt% Pd/SA触媒を用いたときの結果を図4に示した。ここに、(P₀₀)₀は前もって吸着させておいた一酸化炭素圧を表わす。したがって、(P₀₀)₀が2~56 Torrのときは(CO)_sと(CO)_wが両者とも存在しており、(P₀₀)₀が0、す

- 6) パラジウムに対する吸着は平衡圧数 Torr 以上で飽和しているが、担体への吸着のために等温線はすべて一定の傾きをもつものと考えられる。
- 7) J. J. F. Scholten, A. Van Montfoort, *J. Catal.*, **1**, 85 (1962).

Fig. 4 Adsorption of H_2 on Pd/SA covered by CO at $20^\circ C$

Catalyst: Pd 0.077 g, SA 5 g

$(P_{CO})_0$ (Torr)

○: 2, △: 10, □: 56, ▼: 0, $(CO)_s$ only

なわち試料に一酸化炭素を吸着させたのち 30 分間脱気したときは $(CO)_s$ のみが存在している。この図から、 $(P_{CO})_0$ の値にかかわらず水素はほぼ等量吸着することがわかる。また、吸着測定後 30 分間脱気し、一酸化炭素の吸着にもどってふたたび同様の操作を行なうと、いずれもよい再現性がある。このことから、 $(CO)_s$ 存在下ではほとんどすべての水素が $(H)_w$ の状態にあることが示唆される。しかもその吸着量はほぼ同じであり、平衡到達時間のみが異なっている。

$(P_{CO})_0$ を変えた場合、第 1 点目の平衡が成立するまでの時間変化を図 5 に示した。 $(CO)_w$ の存在は明らかに水素の吸着を遅らせるが、 $(P_{CO})_0$ が 2~56 Torr のときには大差はない。

一方、一酸化炭素自身は、 $(P_{CO})_0$ が 2~56 Torr の場合は水素の吸着につれて若干脱離するが、その量は $(CO)_w$ として吸着していた量と同程度であった。 $(CO)_s$ のみを残した場合は気相に一酸化炭素は検出されなかった（分析誤差を考えると、 $P_{CO} < 0.01$ Torr と思われる）。

また、水素と一酸化炭素を同時に吸着した場合の結果も図 4 に示した結果とよく一致していることを別の実験で確認した。

これらのことから、 $(CO)_w$ は $(H)_w$ と競争的に吸着するが、平衡時には $(H)_w$ の吸着が支配的になると考えられる。したがって両気体の存在下では、 $(CO)_s$ と $(H)_w$ がパラジウムへの主な吸着種と吸着種になる。

なお、 $(CO)_s$ 存在下で吸着する水素の量は、さきに報告した第 2 次等温線を用いて定められる $(H)_w$ の量とよく一致している（水素平衡圧 100 Torr で比較）。すなわち、 $(CO)_s$ 存在下の $(H)_w$ にも、表面分子状吸着水素と内部溶解水素双方が存在することになる。また、ここに得られた結果は、 $(H)_s$ と $(H)_w$ が独立な経路で吸着・脱離すると考えた既報⁴⁾の吸着機構を支持するものである。

Fig. 5 Time course of hydrogen adsorption on Pd/SA covered by CO at $20^\circ C$

Catalyst: Pd 0.077 g, SA 5 g

$(P_{CO})_0$ (Torr) —

○: 2, △: 10, □: 56, ▼: 0, $(CO)_s$ only

Filled points: Equilibrium values

3.3 強吸着水素とエチレンの反応

きわめて脱離が遅く、他の吸着状態へも移行し難い強吸着水素の反応性を調べるために、エチレンとの反応を試みた⁸⁾。

$20^\circ C$ において、 $(H)_s$ を H/Pd 比で 0.64 吸着している触媒に大過剰（約 24 倍）のエチレンを気相に導入して生成するエタンを測定した。結果を図 6 に示した。この図から、反応時間約 1 時間ですべての強吸着水素が反応し、気相にエタンとして脱離してくることがわかる。また、全圧は強吸着水素の有無にかかわらず徐々に減少していく。これは主としてエチレンの不可逆吸着のためである⁹⁾。以上の結果は、第 2 次等温線群によって定量され

Fig. 6 Reaction of strongly adsorbed hydrogen with ethylene at $20^\circ C$

Catalyst: 0.81 wt% Pd/SA

---: Amount of strongly adsorbed hydrogen.

- 8) 吸着水素が内部溶解水素より脱離し難いことを利用して、吸着水素と酸素の反応からパラジウム表面積を求める方法が Benson らによって報告されている。

J. E. Benson, H. S. Hwang, M. Boudart, *J. Catal.*, **30**, 146 (1973).

る (H)₂ の量がエチレンと反応して生成するエタン量に一致していることを表わしている。したがって、(H)₂ はオレフィンとの反応性に富んでおり、しかも、第2次等温線群を用いる吸着種定量法が正確であることを示していると考えられる。

4 結 論

担持パラジウム触媒への水素と一酸化炭素の同時吸着において、

- 9) この条件下では、自己水素化が起こっていないことを確認した。

強吸着水素と強吸着一酸化炭素、弱吸着水素と弱吸着一酸化炭素はそれぞれ競争的に吸着し、平衡時には強吸着一酸化炭素と弱吸着水素（内部溶解水素を含む）がおもな吸着種と取着種になる。第2次等温線群を用いる脱離過程の検討法は一酸化炭素についても適用でき、Scholten 法の妥当性が裏づけられた。また、強吸着水素はエチレンと容易に反応して定量的にエタンとなり、気相に脱離してくる。

(1973 年 4 月, 日本化学会第 28 春季年会発表)

Adsorption of Hydrogen and Carbon Monoxide by Palladium-Silica Alumina Catalysts†

Tsunekichi YAMABE, Tsuneo IKAWA, Katsuhiko SHIRONO,
Masaru UEHARA and Sadao SUZUKI

*Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute
of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 Japan.*

The adsorption of hydrogen and carbon monoxide by palladium supported on silica-alumina and the reaction of the adsorbed hydrogen with gaseous ethylene were investigated at 20°C. The desorption process of the adsorbed carbon monoxide was examined by means of the secondary isotherms, and it was found that CO is adsorbed in two states, strongly adsorbed CO and weakly adsorbed CO. The result of the co-adsorption of hydrogen and carbon monoxide shows that the main adsorbed species in the presence of both gases are strongly adsorbed CO and weakly adsorbed H₂ (including dissolved H). The strongly adsorbed H is readily reacted with gaseous ethylene to form ethane quantitatively.

† Fundamental Studies on Palladium Catalysts. X.