(日本化学会誌, 1974, (9), p.1802~1803)

エチレン水素化反応における担持パラジウム触媒の活性変化

(1974年5月1日受理)

山辺 常吉・伊香輪恒男・上原 勝・鈴木貞雄*

1 緒 言

著者らはシリカアルミナ担持パラジウム触媒のエチレン水素化活性(初期活性)が単位パラジウム表面積あたり一定で、いわゆる Spillover 現象による活性上昇は起こっていないことを報告した¹⁾。しかし、Boudart ら²⁾も指摘しているように、触媒処理過程または反応中の被毒によって活性が変化する点に十分注意しなければならない。たとえば、白金触媒によるエチレンの水素化において、被毒後見かけの活性化エネルギーが 8 kcal/mol も増加した例がある³⁾。著者らの取り扱っていた系では、見かけの活性化エネルギーは約 3 kcal/mol に過ぎず被毒の影響は少ないと思われるが、逆に、その値は一般に報告されている値⁴⁾より数 kcal/mol も小さい。そこで、その原因を究明するために、本触媒の活性変化と被毒の影響について検討した。

2 実 験

実験は封鎖循環系装置で行ない、気相の分析と全圧の変化から反応速度を求めた。触媒の調製と前処理についてはすでに報告してある¹⁾ので省略する。

3 結果および考察

3.1 活性の経時変化

触媒調製後の第1回目の反応における初期測定値から求めた活性を初期活性と呼ぶことにする。これについてはすでに検討したが、そのときの反応速度式は水素に1次、エチレンに0次であった。

本触媒は反応のくり返しによって活性が低下するので、反応回数と活性の関係を調べ図1に示した¹⁾(1回の反応は30分間行ない、反応後20℃で2時間脱気してつぎの反応を行なう)。これから、反応回数3回以上ではほぼ一定の活性におちつくことがわかる。このときの値を定常活性と呼ぶ。

定常活性時の反応速度式を検討し、結果を図2に示した。初期活性時との違いはエチレンにやや負の次数が現われる点である。定常活性時の見かけの活性化エネルギーは約 5 kcal/mol と求められた。これは初期活性時より約 2 kcal/mol 大きい。

3.2 エチレン処理および酸素処理の効果

活性が反応回数とともに低下する原因として、エチレンの不可逆吸着が考えられる。そこで、第1回目の反応にさき立ち、エチレンを触媒に吸着させてその影響を調べた。エチレン処理は、20

Fig. 1 Change in activity with repeated runs

Catalyst: 0.81 wt% Pd/silica-alumina

Reaction temp. (°C) —

○, △: 20, ●: 10, ●: 0

Fig. 2 Dependence of reaction rate on hydrogen or ethylene pressure at 20°C

Catalyst: 0.81 wt% Pd/silica-alumina

Pressure(Torr); 1: Ethylene pressure=25

2: Hydrogen pressure=25

* 東京工業大学資源化学研究所, 152 東京都目黒区大岡山

1) T. Yamabe, K. Shirono, M. Uehara, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47, 355(1974).2) J. C. Schlatter, M. Boudart, *J. Catal.*, 24, 482(1972).3) D. Briggs, J. Dewing, *ibid.*, 28, 338(1973).

4) 第IV族金属では 8~10 kcal/mol の場合が多い。

5) 活性として、水素およびエチレン圧がそれぞれ 25 Torr (反応初期) のときの反応速度 R_a をとった。

Fig. 3 Effect of O_2 treatment on activity
Catalyst: 0.81 wt% Pd/silica-alumina
Reaction temp.: $20^\circ C$.
—→: O_2 treatment

$^\circ C$ で 30~60 分間, 25~200 Torr のエチレンに接触させることによって行なった。いずれの場合も, 処理後の活性はほぼ定常活性値に等しかった。したがって, 活性低下はエチレンの不可逆吸着のためと考えられる⁹⁾。

つぎに酸素処理について述べる。定常活性を示すようになった触媒を, $200^\circ C$ で 200 Torr の酸素に 30 分間接触させ, 10 分間脱気後, 水素で 2 時間還元する。その後 2 時間脱気してから $20^\circ C$ にもどして反応させると, 図 3 に示すように活性が復活する。酸素処理後の活性にはややばつぎがあったが, そのときの見かけの活性化エネルギーは初期活性時と同様に約 3 kcal/mol と求められた。このことから, 本触媒の前処理過程では Boudart らの指摘している担体からの被毒物質の金属への付着はないものと考えられる。

3.3 パラジウム単位表面積あたりの活性

本触媒の活性を, Boudart らが整理した白金触媒の活性の図⁹⁾

- 6) エチレンの不可逆吸着種は解離型吸着種および炭素質物質であると考えられる。これは, 大量の触媒にエチレンを室温で長時間吸着させたのち脱気し, 酸素処理をすると気相に CO_2 が検出されることから推定される。
- 7) この処理ではパラジウムの表面積は変化しなかった。

Fig. 4 Collected data for ethylene hydrogenation⁹⁾.

- ▽: Kazanskii et al. (Pt wire)
- : Beeck (evaporated Pt film)
- : Boudart et al. (Pt/SiO₂)
- △: Dorling et al. (Pt/SiO₂)
- : Sinfelt et al. (Pt/SiO₂)
- : This work, initial activity
- : This work, stationary activity
- N : Turnover number

にプロットすると図 4 となり, 白金, パラジウムともにはほぼ同一活性⁹⁾をもつことがわかる。しかし, 活性化エネルギーをくらべると, 本触媒だけがとくに小さい。図 4 には収録されていないが, エチレン水素化反応において, 見かけの活性化エネルギーの小さい例として, 5 kcal/mol という報告はある¹⁰⁾。しかし, 本触媒上ではそれよりもさらに低く, 3 kcal/mol であった。このように異常に小さな活性化エネルギーの得られた原因は, いまのところまだはっきりしない。

(1974 年 4 月, 日本化学会第 30 春季年会発表)

- 8) 図 4 では, 活性として turnover number N がとられている。これは, 水素圧 152 Torr のとき, 露出金属原子 1 個が 1 秒間に水素化するエチレン分子数である。この場合, 反応速度式は水素に 1 次, エチレンに 0 次と仮定されている。
- 9) M. Kowaka, *J. Jap. Inst. Metals*, 23, 655(1959).
- 10) A. Kousková, J. Adamek, V. Ponec, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 35, 2538(1970).

The Variation in Catalytic Activity of Palladium/Silica-Alumina Catalyst during the Hydrogenation of Ethylene

Tsunekichi YAMABE, Tsuneo IKAWA, Masaru UEHARA
and Sadao SUZUKI

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

Hydrogenation of ethylene was investigated over a Pd-on-SiO₂-Al₂O₃ catalyst. With repeated reactions, the apparent activation energy increased from 3 to 5 kcal/mol while the catalytic activity gradually decreased to a low steady value. For the catalyst with the steady activity, the rate of hydrogenation was first order in hydrogen pressure and slightly negative order in ethylene. The catalyst pretreated with ethylene exhibited the low steady activity from the beginning of the reaction, but the activity of this ethylene-pretreated catalyst was recovered by an oxygen treatment to a level of the initial activity of the untreated catalyst. It is very likely that the irreversible adsorption of ethylene was responsible for the gradual decrease in the catalytic activity during the repeated reactions.