(日本化学会誌, 1976, (9), p. 1367~1371)

金属パラジウム触媒上での酸素および プロピレンの吸着と反応性

(1976 年 3 月 26 日 受理)

岩本 正和*・小味山 治**・山添 昇*・清山 哲郎*

金属パラジウム上でのプロピレンのアリル型酸化反応との関連で、エレクトロバランスおよびパルス法を用いてパラジウム黒上でのプロピレンおよび酸素の吸着挙動と反応性、および水蒸気の影響などを検討した。

プロピレンの吸着種には可逆吸着種と不可逆吸着種が存在し、後者はさらに酸素とのみ反応して CO_2 になるもの、水素とのみ反応して C_3H_8 になるもの、 CO_2 にも C_3H_8 にもなりうるもの、反応不活性なもの(炭素質残基)の4種にわけられる。一方、酸素は不可逆的に吸着し、表面単原子層を形成する。

プロピレン吸着種の反応性を検討したところ、可逆吸着プロピレンのみが吸着酸素との反応によって部分酸化生成物であるアクリルアルデヒドを与え、不可逆吸着プロピレンは CO_2 しか与えないという興味ある事実を認めた。これは π -アリル中間体が吸着酸素の関与によって可逆吸着プロピレンから生成することを示していると考えられる。また、水蒸気は単に π -アリル中間体へ OH を付加する反応物質としてアリル型酸化反応を促進するだけでなく、プロピレンの完全酸化を抑制する作用ももっている。

1 緒 言

著者らは、さきに水中に懸濁した金属パラジウム触媒によってオレフィンと酸素から、不飽和のアルデヒド、酸あるいはケトンが選択的に生成することを報告したり、同様の反応は功刀らによっても認められている¹⁾。この反応は Pd(II) の触媒作用に基づく Wacker 型の酸化反応ではなく、 Pd(0) によるアリル型の酸化反応であるが、水分が関与する点に興味がある。

本反応の経路は、オレフィンのアリル水素引き抜きによる π -アリル中間体の生成過程と、つづいて起こる π -アリル中間体への OH^- あるいは水の求核攻撃とからなる。第一の過程は各種オレフィン、とくに直鎖ブテン類の酸化生成物分布²⁾などからほぼ確かであり、第二の過程も諸岡らによる H_2^{18}O を用いたトレーサー実験³⁾などから明らかになった。さらに著者らは懸濁系では困難であった水分や酸素の反応参与の仕方を調べるために気相不均一系で速度論的な検討を行なった⁴⁾。

本報では、これと関連してパラジウム黒触媒へのプロピレンと酸素の吸着と反応性、ならびにアクリルアルデヒド生成機構などについて検討した。

2 実 験

2.1 吸着量の測定

プロピレンおよび酸素の吸着量の測定には Cahn 社 RG 型エレクトロバランスを用いた。実験は常圧流通法で行なった。キャリアーガスに窒素を用い、プロピレンと酸素の分圧は窒素で希釈することにより調整した。酸化パラジウムおよびパラジウム黒は市販特級品を用いた。パラジウム黒は 300°C 、2 時間ヘリウム中で焼成して試料とし、各測定にさき立ち前処理として 200°C で 1~2 時間水素処理した。つぎに系を窒素気流に置換したのち、所定温度に冷却し、プロピレンあるいは酸素ガス流にきりかえ、測定を開始した。この測定では、各測定ごとの前処理によって触媒表面積が減少するとともに吸着量も減少するが、この減少は測定回数が進むにつれて小さくなった。ここでは約 10 回目以後のデータを採用した。

酸化パラジウムへのプロピレンの吸着実験では、触媒の前処理として酸素中で 450°C 、1 時間焼成した。

2.2 パルス反応

装置の概略を図 1 に示す。反応管はパイレックス製 U 字管(内径 4 mm, 触媒量 0.2 g)とし、キャリアーガスとしてヘリウム(52 ml/min)を用いた。まず所定の組成のガスを定常的にサンブラー部に流しておき、反応器へのパルスはコック切り換えによ

* 九州大学工学部材料開発工学専攻, 812 福岡市東区箱崎

** 東燃石油株式会社, 354 埼玉県入間郡大井町

1) 清山哲郎, 荒牧 稔, 竹山尚賢, 山添 昇, 工化, 74, 672 (1971)。

2) 藤元 薫, 功刀泰碩, 他, 日化, 93, 507(1972)。

3) T. Seiyama, N. Yamazoe, J. Hojo, M. Hayakawa, J. Catal., 24, 173(1972)。

4) Y. Moro-oka, 1-st Soviet-Japan Seminar on Catalysis, Novosibirsk, 1971, No. 5。

5) 山添 昇, 早川方憲, 江頭 誠, 清山哲郎, 触媒, 14, 35 P(1972)。

Fig. 1 Diagram of the pulse reaction apparatus

ってサンプラー部ガス (3.54 ml) をキャリアーガスで押し出すことによって行なった。反応ガスおよび生成物の分離定量は反応管に直結したガスクロマトグラフで行なった。充てん剤としては二酸化炭素、エチレン、プロパンおよびプロピレン分析用にシリカゲルを、アクリルアルデヒドおよび水分分析用に TCP または PEG 1000 を用いた。本実験でのパルス組成はつぎの 5 種類である (数字は vol%)。

dry P $C_3H_6=50\%$, $N_2=50\%$

wet P $C_3H_6=50\%$, $N_2=42\%$, $H_2O=8\%$

dry O $O_2=50\%$, $N_2=50\%$

wet O $O_2=50\%$, $N_2=42\%$, $H_2O=8\%$

dry H $H_2=100\%$

パラジウム黒触媒は吸着測定と同一のものを用いた。予備テストとして dry P→dry O→dry H のパルス実験のくり返しによるパラジウム黒触媒の活性変化 (100°C) を調べたところ、4 回目以後は活性の低下が落ち着き、ほぼ一定の活性となった。ここでは未使用のパラジウム黒を Pd-I、くり返し使用により安定化したものを Pd-II と呼ぶ。

3 実験結果

3.1 プロピレンの吸着

3.1.1 エレクトロバランスによる吸着量測定：図 2 にプロピレンをパラジウム黒上に導入したときの吸着量の時間変化を示す。ただし図ではガス切り換え時の流量変化や浮力変化による見かけの重量変化は補正している。吸着は初期における急速な期間と、それ以後の緩慢な期間にわけられる。矢印の点でプロピレンを遮断し、窒素気流にかえると、吸着プロピレンの一部は容易に脱離し、以後一定の重量となる。これからプロピレンの吸着種には可逆吸着種 (プロピレン遮断時の脱着量) と、不可逆吸着種 (プロピレン遮断時の残存量) が存在することがわかる。不可逆吸着量はプロピレン分圧とともに吸着時間にも依存する。吸着量-時間曲線における緩慢な時間増加は不可逆吸着量の増加によるものと理解される。一方、可逆吸着種については、吸着量とプロピレン分圧の関係は図 3 のように、非解離型の Langmuir 式を満足し、プロピレンの吸着平衡定数として $K=1.946 \text{ atm}^{-1}$ (100°C) が得られた。

図 4 にプロピレンの吸着等圧線を示す。室温付近では全吸着量の大部分が可逆吸着であるが、温度上昇とともに不可逆吸着が増し、100°C では約 8 割が不可逆吸着となる。吸着温度が 200°C 以上では炭素析出が認められることから、温度上昇ともなる不可逆吸着量の増大は、パラジウムの水素引き抜き能力が温度とともに

Fig. 2 Adsorption of propylene over Pd-black at 100°C
Cat.=0.2 g Fig. 3 Langmuir plots of reversible propylene adsorption
Cat.=1.0 g Fig. 4 Adsorption isobars of propylene over Pd-black
 $P_{C_3H_6}=1 \text{ atm}$, Cat.=0.2 g
○: Total, ⊙: rev., ●: irr.

大きくなるためであろう。

3.1.2 不可逆吸着プロピレンの経時変化：つぎに不可逆吸着種の経時変化をパルス法により調べた。すなわち、プロピレンをパルスして前吸着させると、可逆吸着プロピレンは脱離し、不可逆吸着種のみが残留する。これに経過時間をかけて水素あるいは酸素をパルスし、反応性を調べた。結果を図 5 に示す。あらかじめ wet P を吸着させておき、dry O あるいは dry H をパルスすると、それぞれ CO_2 あるいは C_3H_8 が生成するが、その生成量は経過時間とともに急速に減少した。不可逆吸着プロピレン量は時間によらず、ほとんど一定である (図 2) から、このような経過時間依存性はプロピレンの吸着形態が時間的に変化した、次第

Fig. 5 Reactivity of propylene irreversibly adsorbed on Pd-II at 100°C

○ : wet P + dry O $\rightarrow$ CO₂
● : wet P + dry H $\rightarrow$ C₃H₆

に反応性を失うためと理解される。おそらく吸着種からの脱水素が緩慢に逐次的に進行するものとみられる。

3.1.3 酸化パラジウムへのプロピレンの吸着：酸化パラジウムへのプロピレンの吸着は金属パラジウムとの比較の上で興味もたれる。酸化パラジウムへのプロピレン吸着は 25~75°C の範囲では可逆吸着がほとんどで、不可逆吸着は無視できることがわかった。吸着は図 3 のように Langmuir の非解離吸着式にしたがい、吸着平衡定数は $K=3.683 \text{ atm}^{-1}$ (25°C) であった。また、吸着量は温度とともに減少し、その温度依存性から吸着熱 $Q=2.98 \text{ kcal/mol}$ を得た。

3.2 酸素の吸着

パラジウム黒上への酸素の吸着は比較的単純である。図 6 にエレクトロバランスによる吸着量の時間変化を示す。吸着量ははじめ直線的に増加するが、ある時点で飽和値に到達し、すどく屈折した吸着量-時間曲線を示す。屈折点における吸着量は試料表面積⁶⁾により異なる。測定終了後の表面積で、吸着量を割りつくと表面 Pd 原子あたりの酸素原子数は 0.6~1.6 となり、酸素はパラジウム金属上に表面単原子層として吸着するとみられる。吸着速度は酸素分圧に比例することを確認した。

酸素の吸着は不可逆であるが、反応性は高く、100°C において H₂ やプロピレンと容易に反応して完全に脱離する。図 7 はパルス反応器において dry O を数回パルスして吸着させ、つぎに wet P をパルスするまでの時間を変えた場合の結果である。図から不可逆吸着酸素はパラジウム上に安定に存在することがわかる。

3.3 パルス順序によるプロピレン酸化反応の選択性的変化

パルス反応法による検討の結果、パラジウム黒触媒上の吸着プロピレンを酸素で酸化する場合と、逆に吸着酸素をプロピレンで反応させる場合とで生成物が異なる事実を見いだした。すなわち前者では生成物は CO₂ と水のみであるが、後者ではアクリルアルデヒドも生成する (表 1)⁷⁾。さらにプロピレンを吸着させ、ついで酸素をパルスしたときが Run 1~4 である。反応の最後に水をパルスし、反応残留物の水素化反応により生成するプロパ

Fig. 6 Adsorption of oxygen over Pd-black at 100°C
Cat.=0.42 g

Fig. 7 Reaction of oxygen irreversibly adsorbed on Pd-II with propylene

Table 1 Effect of the pulse order on the distribution of the products

Cat.: Pd-I 0.2 g, Pulse interval: 10 min

Run	Pulse system	Products (μmol)		
		CO ₂ × 1/3	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₆
1	dry P $\rightarrow$ dry O $\rightarrow$ dry H	13.37	0	2.55
2	dry P $\rightarrow$ wet O $\rightarrow$ dry H	11.00	0	2.39
3	wet P $\rightarrow$ dry O $\rightarrow$ dry H	9.66	0	2.51
4	wet P $\rightarrow$ wet O $\rightarrow$ dry H	9.02	0	2.48
5	dry O $\rightarrow$ dry P $\rightarrow$ dry H	3.45	0.080	—
6	dry O $\rightarrow$ wet P $\rightarrow$ dry H	4.20	0.088	—
7	wet O $\rightarrow$ dry P $\rightarrow$ dry H	3.75	0.091	—
8	wet O $\rightarrow$ wet P $\rightarrow$ dry H	3.59	0.105	—

ン生成量も調べた。Run 5~8 は逆に吸着酸素にプロピレンをパルスしたときである。表 1 からつぎのことがわかる⁸⁾。

(1) アクリルアルデヒドは吸着酸素とプロピレンの反応によってのみ生成する。吸着プロピレンと酸素の反応では完全酸化のみが起こる。

(2) 反応系に対する水蒸気の影響は小さいが存在する。Run 1 と 2 および Run 3 と 4 の比較から、吸着プロピレンの反応段階での水蒸気の添加は CO₂ 生成を抑制するが、引きつづく水素パルスによる C₃H₆ 生成には影響を与えない。また、Run 1

7) 表 1 で生成物量が異なるのは、酸素とプロピレンの吸着量の相違のためである。

8) 表 1 の実験で前吸着させたプロピレン (Run 1~4)、あるいは酸素 (Run 5~8) の量は被覆率がいずれも 0.5~0.7 であるので、まだ十分吸着サイトが空いているものと考えられる。

6) パラジウム黒の表面積は使用前 14.5 m²/g であったものが、約 40 回の測定後は 4.03 m²/g に減少していた。また、酸素の吸着は大部分が不可逆であった。

と3および Run 2 と4の比較から、プロピレンの吸着段階での水蒸気の添加も同様に CO_2 生成量を減少させる。前者では水蒸気はプロピレン吸着種の完全燃焼を阻害し、後者ではプロピレンの吸着を被毒するものと考えられる。一方、吸着酸素とプロピレンの反応では水の添加は CO_2 生成にほとんど影響を与えない。これは酸素の吸着が強く、水によって阻害されにくいことを示している。しかし、アクリルアルデヒド生成には水蒸気の影響が少しある。アクリルアルデヒド生成反応は水を反応成分の一つとするが、このように影響が比較的小さい理由の一つは完全酸化によって生成する水分量がパルスする水分量にくらべて大きいためであろう。

(3) 表1から吸着プロピレンには酸化されて CO_2 に進むものと、水素化されて C_3H_8 になるものがあることがわかる。この吸着種間の相違を調べるためにプロピレンを吸着させたのちの酸素パルスと水素パルスの順序をかえてみた(図8)。プロピレン吸着種のうち58%は CO_2 にも C_3H_8 にもなりうる吸着形態をとり、12%は水素化のみに、8%は完全酸化のみに活性である。またプロピレン吸着量とこれらの反応生成物の全量との間には22%の差があり、これは反応不活性な残留物として触媒上に存在するものとみられるので、結局プロピレン不可逆吸着には少なくとも4種存在する。

4 考 察

4.1 プロピレンのアリル型酸化の機構について

さきに、著者らは水蒸気存在下パラジウム黒上でプロピレンのアリル型酸化が進行し、その速度は

$$v = k\{P_{\text{C}_3\text{H}_6}/(1 + aP_{\text{C}_3\text{H}_6})\}P_{\text{O}_2}^{1/2}P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

で与えられることを報告した。その反応経路はつぎのようにアリル水素の引き抜き (π -アリルの生成)⁹⁾、水分子からの OH 基の導入および引き抜かれた水素の酸化を含むものである。

今回の結果はおおむねこの機構に合致しているが、さらに明確になったいくつかの点を以下にまとめる。

(1) 酸素の吸着は表面単原子層が完成するまでつづく。吸着は不可逆的で、(2)式の平衡は右にかたよっている。しかしプロピレンとの反応性は高い。

(2) プロピレンはパラジウム黒上へ相当量吸着するが、可逆

9) (4)式では形式的には吸着酸素がプロピレンのメチル基の水素を引き抜くように表現しているが、実際にはパラジウムがカチオン性となるか、あるいは吸着水素が酸素によってとり除かれるかのいずれかによって Pd-H 種ができやすくなり、その H が吸着酸素と反応して、OH が生成すると考えられる。

dry P → dry O → dry H

22% Residue	66% CO_2	12% C_3H_8
----------------	----------------------	-------------------------------

dry P → dry H → dry O

22% Residue	8% CO_2	70% C_3H_8
----------------	---------------------	-------------------------------

←Common adsorbate→

←Total amount of adsorbed C_3H_6 (irr.)→

Fig. 8 Effect of the pulse order on the distribution of products

的な吸着と不可逆的な吸着の二つにわかれる。アクリルアルデヒド生成、すなわちアリル型酸化は吸着酸素上へプロピレンをパルスしたときのみ起こり、逆の場合には起こらない。これは(4)式において π -アリルを与えるのがプロピレンの可逆吸着種であることを示している。

(3) 上記と関連して、吸着酸素の重要な役割の一つに、可逆吸着プロピレンから可逆的に生成する π -アリル中間体を逐次的に(5)式の方へ導くことがある。すなわち、(4)式をつぎのように(8)、(9)式に分解して考えると、吸着酸素は(9)式で関与してくるものと考えられる。

吸着酸素が存在する場合は生成した π -アリルは気相に脱離することなく、以後の反応によりアクリルアルデヒド形成へと進む。しかし、吸着酸素がない場合は可逆的に生成した π -アリルは気相プロピレン圧が0になるとともに、ふたたび気相に脱離してしまうと考えられる。このことはプロピレンパルスと酸素パルスの間隔を10秒程度に短くしてもアクリルアルデヒドが生成しなかったことから裏付けられる。

パルス順序によって生成物が変わる例は酸化物触媒上でのプロピレン酸化でも認められている¹⁰⁾。その場合も、プロピレンをさきにパルスし、酸素をその後でパルスすると CO_2 への完全酸化が、逆の順序のパルスではアクリルアルデヒドへの酸化が起こりやすくなる。この結果は現象的には本実験の結果とよく類似している。本実験の結果は π -アリルの生成それ自体が吸着酸素によって促進されることを示していると考えられるが、そのメカニズムとしては、(i) π -アリルへのプロピレンからの脱水素が吸着酸素によって行なわれる、(ii) 吸着酸素がパラジウムの性質を修飾する、の二つの場合が可能であろう。金属パラジウムはプロピレンからの脱水素能力が強く、後で述べるように種々の不可逆吸着種を与えるのに対し、酸化パラジウムは可逆吸着種しか生成しないことを考えあわせると、(ii)において吸着酸素がこの強すぎるパラジウムの脱水素能力を適当に抑制して π -アリルをより選択的に生成させるものと考えられる。

4.2 プロピレンの吸着形態と反応性

パラジウム黒上でのプロピレンの吸着形態と反応性は実験結果からつぎのようにまとめられよう。

パラジウム表面に吸着酸素が存在するとき、プロピレンは π -

アリルを生成し、水蒸気存在下アクリルアルデヒドを生成する。一方、吸着酸素がないとき、吸着プロピレンは可逆吸着形態から経路Ⅳを通して脱水素された形態へと進み、 C_3H_{6-x} の不可逆吸着種へと移行していく。これは酸素の反応で CO_2 を、水素との反応で C_3H_8 を生成する。興味あることは吸着プロピレンが時間とともに反応活性を失っていくことで、これは C_3H_{6-x} の x が次

第に大きくなり、炭素質に近づくことを示していると見られる。しかし x の大きさと反応性の関係は不明である。

広田ら¹¹⁾によると、プロピレンと D_2 あるいは D_2O との重水素交換反応はPd上では解離機構（プロピレンの水素の脱離-付加機構）の寄与が大きい、水素の交換されやすさはアリル水素も他のものもほとんど差がない。また、Avery¹²⁾のIRによる研究によれば、シリカ担持Pd上に吸着したプロピレンはかなり脱水素され、 $\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3^*$ 、 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}^*$ や、さらに完全に脱水素した $\text{C}-\text{C}^*$ も存在する。これらはPdのプロピレンからの脱水素能力が大きく、しかもその脱水素にあまり選択性をもたないことを示しており、本実験の結果とよく対応している。

11) K. Hirota et al., *J. Catal.*, 4, 602(1965); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 2638(1966).

12) N. R. Avery, *J. Catal.*, 19, 15(1971); 24, 92(1972).

Adsorption and Reactivity of Oxygen or Propylene over Metallic Palladium Catalyst

Masakazu IWAMOTO, Osamu KOMIYAMA,
Noboru YAMAZOE and Tetsuro SEIYAMA

Department of Materials Science and Technology, Faculty
of Engineering, Kyushu University; Higashi-ku,
Fukuoka-shi 812 Japan

In connection with the reaction mechanism of the allylic oxidation of propylene over metallic palladium, adsorption and reactivity of propylene and oxygen over Pd-black were studied at 25~100°C by means of electrobalance method and pulse reaction technique. The influence of water on the oxidation was also investigated. Adsorption measurements revealed that propylene is adsorbed in reversible or irreversible type (Fig. 2); the latter becomes dominant at higher temperatures. The irreversible adsorption was further classified into at least 4 groups (Fig. 8) from the reactivity toward oxidation to carbon dioxide and hydrogenation to propane. In contrast to this, propylene adsorption on palladium oxide occurs only in reversible type (Fig. 3). On the other hand, oxygen adsorption on metallic palladium proceeds irreversibly to form a surface monolayer. It was found that propylene pulse to preadsorbed oxygen gives acrylaldehyde, while no allylic oxidation occurs from oxygen pulse to preadsorbed propylene. This suggests that, in the presence of adsorbed oxygen, only reversibly adsorbed propylene is effective for the formation of π -allylic intermediate in allylic oxidation. It was found that water not only promotes the allylic oxidation but also depresses the total oxidation.