



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## ニッケル触媒によるオレフィン水素化反応中の吸着量(第1報) : 定温における吸着量の圧力依存性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-07-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 富士川, 計吉, 篠島, 隆志 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3557">http://hdl.handle.net/10258/3557</a>

# ニッケル触媒によるオレフィン 水素化反応中の吸着量 (第1報)

— 一定温における吸着量の圧力依存性 —

富士川計吉・篠島隆志

## Adsorption during Hydrogenation of Olefin on Nickel Catalyst (Part 1)

— Pressure Dependence of Adsorption  
at Constant Temperature —

Keikichi Fujikawa and Takashi Shinojima

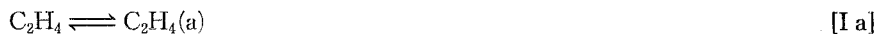
### Abstract

Hydrogenation of ethylene, propylene and butylene was conducted on nickel powder which was loaded on one of two buckets hung to beam in Gulbransen type vacuum micro-balance. Reaction rate and adsorbed amount were measured as a function of partial pressure of reactant at constant temperature.

As a result, ratio of surface for each process was determined on the base of associative mechanism; fractions of total area for dissociative adsorption of olefin ( $\theta_d$ ), dissociative adsorption of hydrogen ( $\theta_H$ ), and deactivated area ( $\theta_N$ ) were 0.42, 0.21 and 0.37 respectively. Further the amount of reaction intermediate was at most 21% of saturated adsorption.

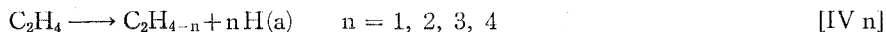
### 1. 緒 言

堀内により金属触媒による定常的エチレン水素化反応の理論が与えられた<sup>1)</sup>。ここに含まれる素反応は次のように表式できる。



この実験的証明は宮原らによって詳細に行なわれた<sup>2), a~h)</sup>。エチレン水素化反応とこれに伴なう水素交換反応に関する実験事実は上記素反応群によって統一的に説明できるほか、最適温度に関する理論的期待は厳密に成立することが、佐藤<sup>2), d)</sup>らによって実証された。また宮原は軽エチレンの重水素化反応において、清浄 Ni 蒸着膜で軽水素または軽エタンが生成するこ

とから、水素化反応中にエチレンの解離吸着があることを示した。この過程は次のように表式できる。



Mckee<sup>3)</sup> は Ni 粉末と  $\text{C}_2\text{H}_4$  の接触で、いわゆる自己水素化反応により生成する  $\text{C}_2\text{H}_6$  の量を測定して、表面における平均的 C/H の値を計算で求めた。20°C では C/H=1.0 なる結果を与えた。これは Ni 蒸着膜上でのほぼ同様な方法による、Jenkins と Rideal<sup>4)</sup> の結果と一致している。

著者 (K. F.) はすでに、作用状態にある固体触媒表面での中間体および触媒表面状態について検討するために、電解質溶液中における作用状態の触媒の静電電位 (開回路電位) を測定する方法を、エチレンと水素の反応に適用し、実験条件下で電位は表面水素活量により決定されることとしてよいことを示した。一方、同じ問題に対して、反応中の触媒重量を測定することにより、いくつかの知識を与えることが可能である。本研究は Ni 触媒による上記反応を、定温において気体分圧を函数として、実験を試みたものである。

宮原<sup>2)</sup>らは Ni 蒸着膜上でのエチレン水素化反応において、極く初期の圧力変化を種々の温度で測定し、これより吸着量を計算によって求めた。その結果吸着量は温度による変化がほとんど無視できることを見出した。本反応について吸着量を測定した例はほかに知られていない。しかし宮原らの測定においては、

- (1) 測定感度の向上のために低圧反応に限られる、かつ、
- (2) 極く初期吸着のみが与えられることから、これが反応中間体に相当するという判断がしにくい、

などの問題を含んでいる。重量測定の方法はむしろこれらの点を補うという利点を持つものである。

## 2. 実験方法

**操 置** 概略を Fig. 1 に示した。吸着天秤は Gulbransen 型で、 $1.49 \times 10^{-6}$  g/10<sup>-2</sup> mm の感度を持つ。排気は日立製 3VP-C<sub>3</sub> 型ロータリーポンプによった。(到達真空度、 $5 \times 10^{-4}$  mmHg)

**触 媒**  $\text{NiNO}_3$  (特級) の飽和溶液から、 $\text{NaHCO}_3$  (特級) 溶液を加えて  $\text{NiCO}_3$  の沈澱を生成し、これを濾過して後、蒸留水にて 5 回水洗し、120°C で 24 時間乾燥した。次に  $\text{O}_2$  中で 450°C にて 1 日分解した。この時 130°C~150°C で水が発生するが、この温度で水の生成がなくなるまで保った。その後放冷し、 $\text{H}_2$  気流にかえ再び徐々に温度を上げて 350°C にて 1 日還元した。ここでも 100~160°C で水が発生が見られるのでこれが完全になくなるまで温度を保った。このようにして得た Ni 粉体の 0.107 g を用いて触媒とした。

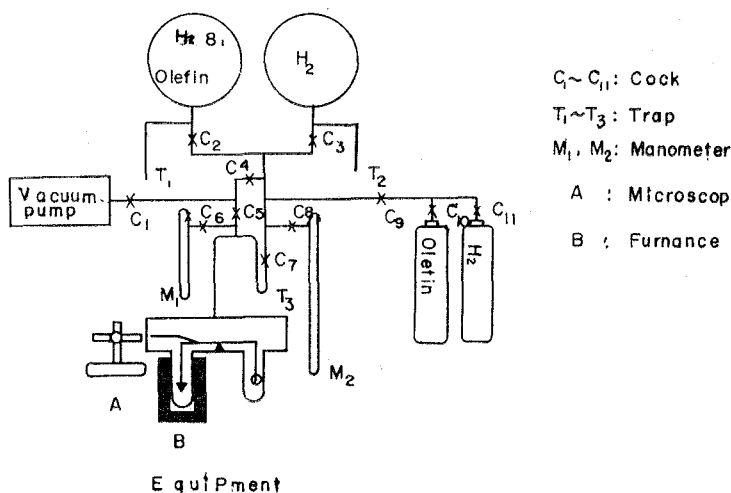


Fig. 1.

**物質** エチレン——Research Grade のエチレンを液体窒素温度で凝固し、気相成分を排気するという操作を3回くり返して精製した。この操作の後、液体窒素温度での気体圧力は0.1 cmHg 以下となった。

プロピレン——Pure Grade のプロピレンを、エチレンと同じ方法により精製した。

ブチレン——Pure Grade ブチレンを、氷-NaCl 温度 (-19~-15°C) で液化し、更に液体部分を液体窒素温度に代えてから、気相成分を排気した。この操作を3回くり返した。

水素——シリンダー水素をそのまま使用した。予備的な実験から、熱した Cu 粉末を通過した水素を用いた反応と、この操作を行なわない反応とで差はなかった。

**操作** 水素圧約 10 cmHg, 350°C で、3~6 時間処理してから、室温に放冷し、正確に 10 分間排気する。排気後天秤の指示を、吸着量の零点とした。反応ガスを導入し、速やかに圧力を読んで反応量の零点とした。この後刻々吸着量および全圧を読みとり、およそ 80 分間 (最大の反応率で 85% に達する) 測定を続けた。測定はすべて室温で行なわれた。

### 3. 結果と考察

**水素およびエチレンの単独吸着** 水素圧  $P_{H_2} = 1 \sim 10$  cmHg (反応測定 of 圧力範囲を含む) で吸着量  $a$  の時間に対するプロットを Fig. 2 に示す。初期約 2 分間は水素導入操作によりビームがふれることから誤差は大きい。吸着は圧力にはよらず飽和値  $a_s$  を与える。 ( $a_s = 5.8 \times 10^{-6}$  g) エチレン吸着等温線を Fig. 3 に与える。  $P_E = 10$  cmHg で飽和に達している。 ( $a_s = 32 \times 10^{-6}$  g)

Ni 表面原子を  $\sim 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup> とし、使用した Ni の面積を  $A$  cm<sup>2</sup> として、エチレンの 2 点吸着モデルを仮定すると、  $a_s = 32 \times 10^{-6}$  g を与えるとき、  $A = 140$  cm<sup>2</sup> である。一方、エチレン分子は最密充填構造をとって単分子層吸着をした場合、表面積  $S$  は次式で与えられる。

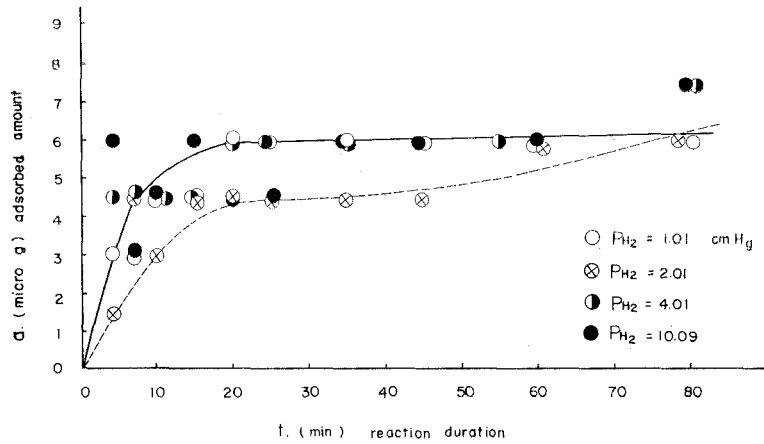


Fig. 2.

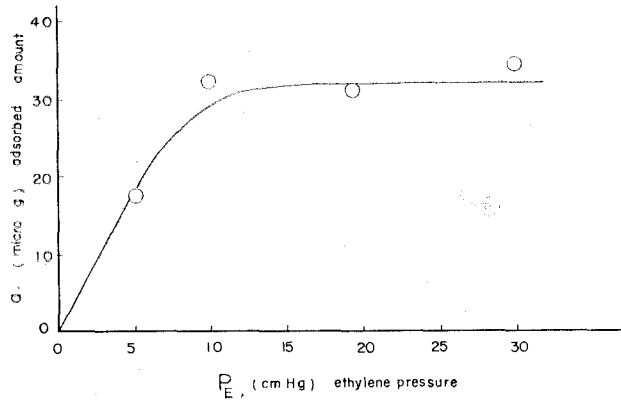


Fig. 3. adsorption isotherm for ethylene (room temperature).

$$S = 5.14 \cdot v_m \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (1)$$

ここでエチレンの密度  $d=0.625 \text{ g/cm}^3$  を使用した。  $v_m$  は  $\text{cc/g}$  で与えられる。

使用した触媒量  $0.107 \text{ g}$  から  $v_m=2.56 \times 10^{-2} \text{ cc/g}$  となり、  $A=130 \text{ cm}^2$  を与える。これは先の結果とよく一致することから、表面はエチレンによって飽和しており、また平均表面積は  $1.4 \times 10^2 \text{ cm}^2$  と結論される。

水素の  $a_s$  は、Ni-H なる比を基礎にした計算からは、  $2.24 \times 10^{-7} \text{ g}$  である。これは実測の結果が 26 倍にもなっていることを示す。よって実験条件下で水素の金属内部への拡散が起っているとしなければならない。Fig. 2 で、ゆくり飽和値に到達する例 ( $P_{H_2}=2.01 \text{ cmHg}$ ) が見られることは、この考えを支持する。

**オレフィン水素化反応と吸着量** Fig. 4 には、エチレン水素化反応の進行を時間に対する全圧で、吸着量を重量変化量でプロットしたものを例示した。反応中の吸着には約 2 分以内の吸着 (以後、初期吸着と呼ぶ) および時間に依存する吸着 (以後、二次吸着) がある。二次吸

着は反応率 50% 付近において著しい増加を示し、反応の完結に近づくにつれて増加速度は小さくなる。

エチレン、プロピレンおよびブチレンによる結果を Fig. 5 に例示する。縦軸は水素分圧の初期値  $P_{H_2, t=0}$  に対する比の対数である。同図の (a) の 2 および (b) の 2 はプロピレンの場合の多数のデータについて成立する直線関係を示す。(a) の 1 はプロピレンにおいて水素に対するプロピレンの比  $x$  (ここでは、2, 3 および 5 がとられた) には関係なく、水素分圧 2 cmHg をこえると直線からのズレが見られることを示す。(b) の 1 においてエチレンの反応ではほとんどすべての場合に、およそ反応率 50% から以後ズレが見られる。(c) の 1 はエチレンの場合にズレが大きくなって (a) の 1 と類似の結果を与えることを例示する。(c) の 2 および 3 は S 字型の変化のある例を示す。この現象は水素組成の大きいところでしばしば見られる。

従来、多くの研究結果から、低温での速度式は次式で与えられた。

$$v = kP_{H_2} \tag{2}$$

本実験においてもこの関係が再現することが確認された。(Fig. 5, (a) の 2, (b) の 2)

反応中の吸着量の対数を時間の対数に対してプロットしたものを Fig. 6 に示す。同図の 1, 4 および 5 から、時刻  $t$  における吸着量  $a$  は次の実験式によって近似的に与えられる。

$$a = kt^{0.35} + c \tag{3}$$

ここで  $c$  は  $t=0$  における吸着量である。また測定結果が (2) 式に従うとき、その吸着量はほぼ (3) 式に従うことが認められた。

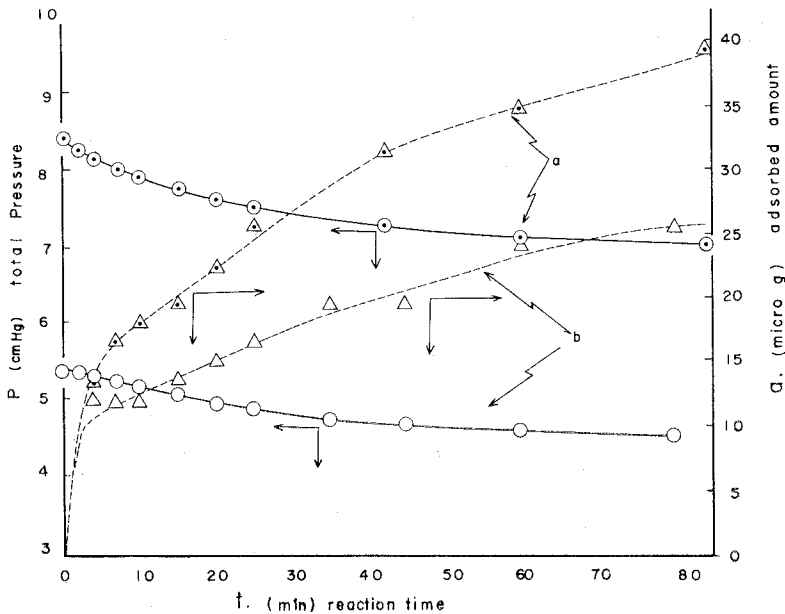


Fig. 4.

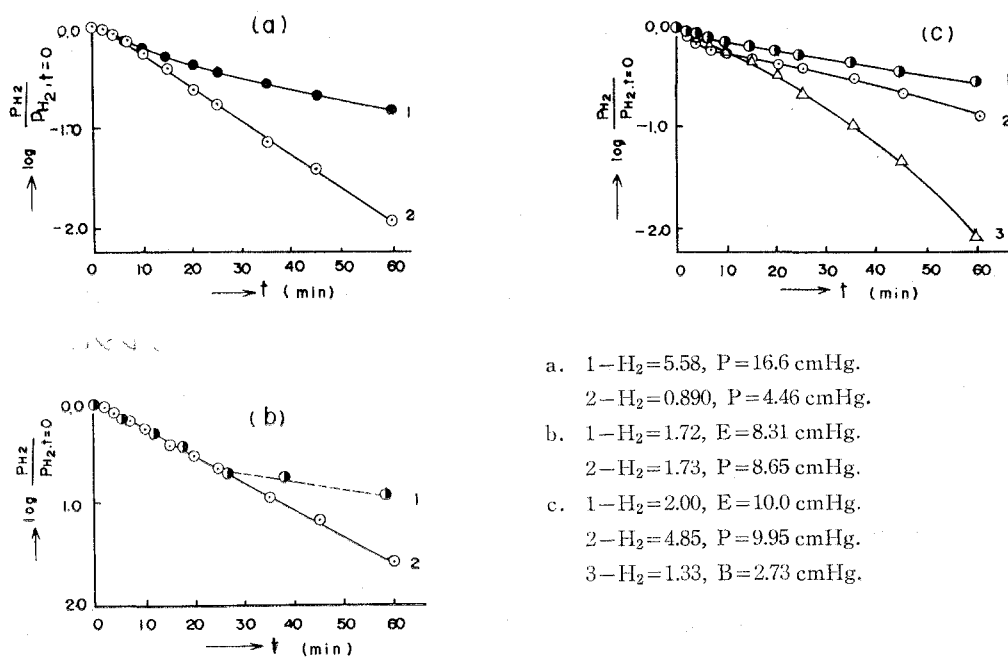


Fig. 5. logarithm of hydrogen partial pressure vs. time for each olefin.

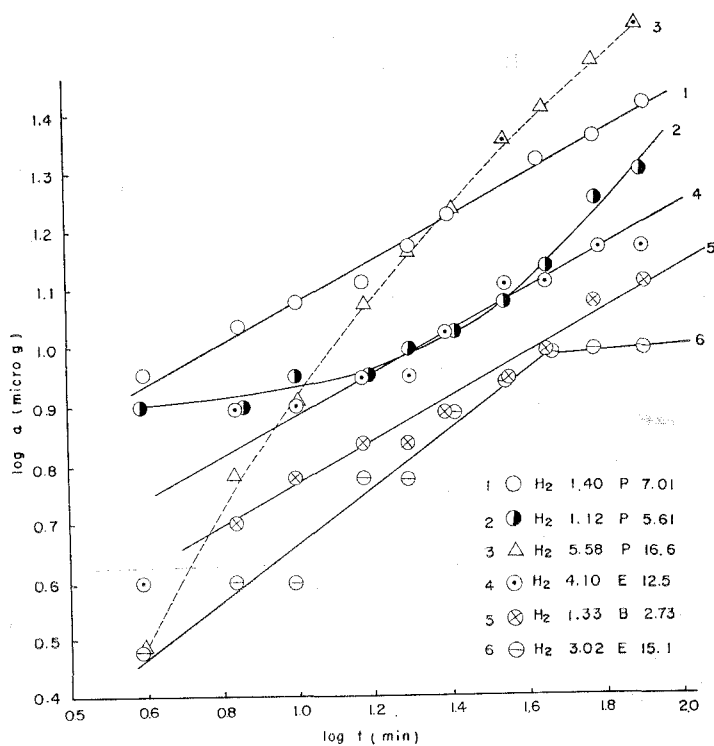


Fig. 6. logarithm of adsorption vs. logarithm of reaction time.

組成  $x$  をパラメーターとして、吸着量の全圧依存性を Fig. 7 に示す。矢印は、この値以下で(1)式の成立することを示す。80分での反応率は70~80%である。また Fig. 8 には組成に対する吸着量を示す。 $x=3$  の付近に二次吸着の最大値が現われる。

反応中の吸着は、エチレンと同様にプロピレンおよびブチレンとも初期吸着  $a_0$  があり、圧力に関わらず吸着量はほぼ一定と見ることができる。 $(a_0=20 \times 10^{-6} \text{ g, Fig. 4 および Fig. 8, (a) の 10 分})$  この吸着は清浄 Ni 表面で起きることから [IV] による解離吸着とすることができ。またプロピレンでは解離吸着の起きる表面の割合  $\theta_d$  は次のように与えられる。

$$\theta_d = \frac{a_0}{a_s} = \frac{20 \times 10^{-6}}{48 \times 10^{-6}} = 0.42$$

この値は、寺谷と広田<sup>6)</sup> による Ni 蒸着膜上で、前吸着法で求めた結果 0.3 とほぼ一致している。

二次吸着は、プロピレンの場合 80 分でほぼ一定値と見ることができるが、エチレンの場合にはいく分長時間の後一定になる傾向をもつ。Fig. 7 の  $x=3$  について二次吸着の最大値の、エチレンに対するプロピレンの比は 1.6 であり、これはエチレンとプロピレンの分子量の比 1.5 と一致している。また同図からエチレンおよびプロピレンの最大値は  $27 \times 10^{-6}$  および  $48 \times 10^{-6} \text{ g}$  とそれぞれ与えられる。これらの値はエチレンの単独吸着の飽和値  $a_s=32 \times 10^{-6} \text{ g}$  およびこれに分子量の比を掛けて得られるプロピレンの飽和値  $48 \times 10^{-6} \text{ g}$  と比較してやや大きい程度かまたはほぼ等しい。すなわち初期吸着によって一部分覆われた表面の空いている部分は、反応中に二次吸着によって徐々にオレフィンで覆われて、反応率 70~80% でほとんど表面は飽和

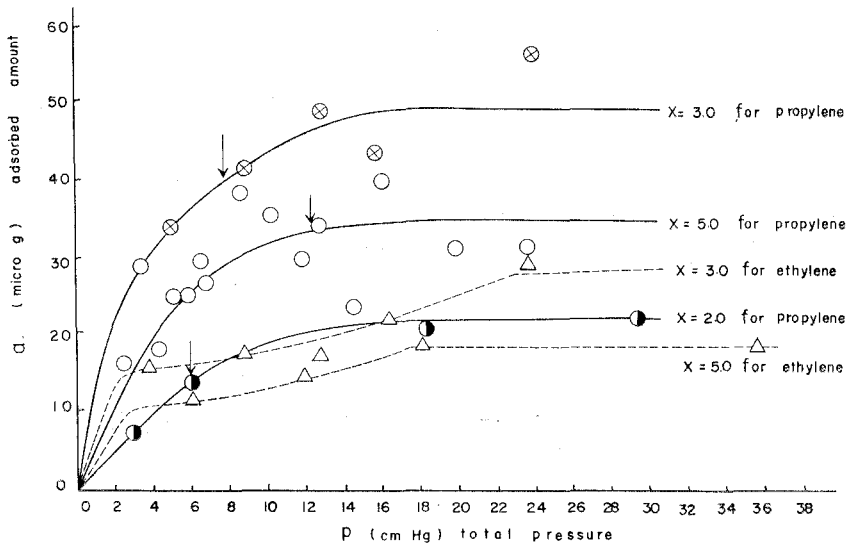


Fig. 7. total pressure dependence of adsorption  
 $x = \text{Polefine/Phydrogen.}$



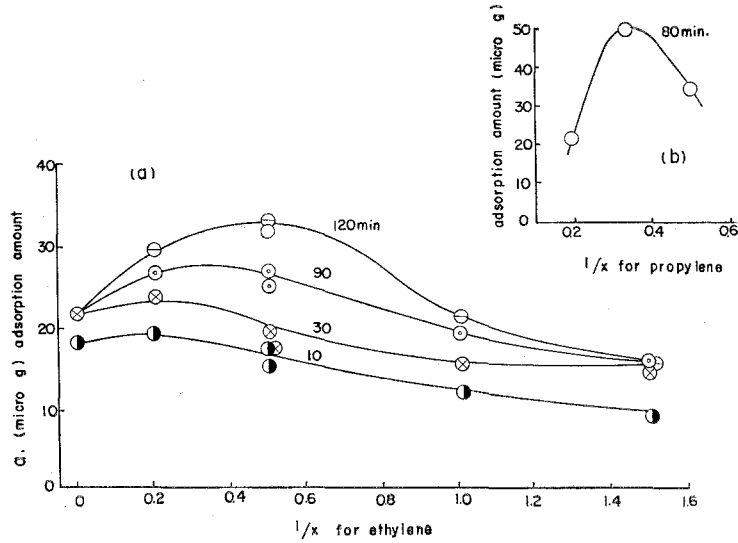


Fig. 8. dependence of adsorption on gas composition.

しているとすることができる。

二次吸着の進行に対しては、Bangham<sup>7)</sup>によって提出された吸着速度式の積分形で表わすと、次のようになる。

$$a = kt^{1/m} \quad m > 0 \tag{4}$$

実験結果より、 $m=2.86$ である。

Fig. 8において、 $x=0$ から3までの間で吸着量が $x$ の減少とともに増大することは、[II]の平衡があり[III]の平衡がほとんど働かないとすれば、水素活量の増大により( $x$ の減少)[II]の平衡は右へ移って $C_2H_5(a)$ の活量が増大し、更にこの吸着種は $C_2H_4(a)$ よりも易動性が大きく、従って充填構造をとりやすくなり、従って吸着量が増大すると説明できる。 $x=3$ を越えると、水素化反応によって脱離するために吸着量は小さくなる。

また組成にはよらず反応速度が(1)式に従う時に、吸着は飽和値に達していない。(Fig. 7の矢印以下)(1)式に従う条件下で律速段階は[Ib]としてよい。Fig. 9にプロピレン水素化反応に対する $k$ (Fig. 3より)に対する全圧 $P$ をプロットしたものを示す。 $x=5$ ではプロピレン吸着の影響はないが、 $x=3$ では影響している。Fig. 7か

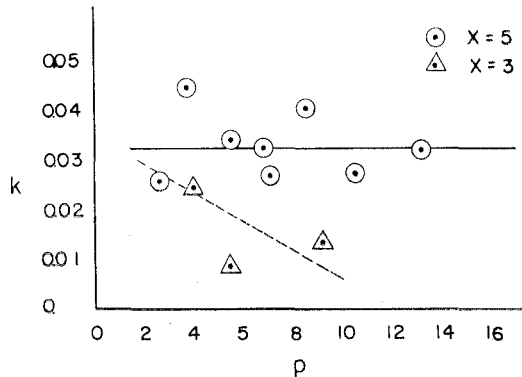


Fig. 9. constant of  $v = kP_{H_2}$ .

ら  $x=3$  で  $k$  が減少している点での吸着量は  $x=5$  での飽和値にはほぼ等しい。これらのことから二次吸着には、定常的水素化反応には影響しないような上限  $a_{\max}$  があり、この値はほぼ  $30 \times 10^{-6} \text{ g}$  である。この値よりも小さな吸着の場合には、水素の解離吸着 [I b] の起る表面は残されている。従ってこの表面の割合  $\theta_H$  は次のように与えられる。

$$\theta_H = 1 - \frac{a_{\max}}{a_s} = 1 - \frac{30 \times 10^{-6}}{48 \times 10^{-6}} = 0.37$$

以上の結果から、定常的水素化反応の起る表面の、残る部分は、反応性に欠しい部分である。(Fig. 4, (a) の 1 または (c) の 1, この部分を不活性表面と呼ぶ) 吸着したオレフィンの水素化反応によってはほとんど脱離することがなく、しかも刻々吸着量は増大していく。この表面の割合  $\theta_N$  は次のように与えられる。

$$\theta_N = 1 - (\theta_H + \theta_d) = 0.21$$

また反応中間体としての吸着は、 $(a_{\max} - a_0)$  の中に含まれており、せいぜい  $10 \times 10^{-6} \text{ g}$  であり、飽和値の 21% と結論される。

#### 4. 結 言

本研究は今後、吸着種の性質を、種々の条件で検討される。また反応中の吸着の温度依存についても検討される予定である。

終りに研究にあたり種々の援助をいただいた、室蘭工業大学加納久雄教授とその研究室の方々に、また同大学第二部田中裕敏氏に感謝の意を表する。 (昭和 47 年 5 月 20 受理)

#### 文 献

- 1) J. Horiuti, J. Resarch Inst. Catalysis, **7** (3), 163 (1959).
- 2) a. K. Miyahara, *ibid.*, **11** (1), 1 (1963).  
b. M. Masuda, *ibid.*, **12** (2), 67 (1965).  
c. K. Miyahara, S. Teratani and A. Tsumura, *ibid.*, **12** (2), 98 (1965).  
d. S. Sato and K. Miyahara, *ibid.*, **13** (1), 10 (1965).  
e. K. Miyahara and H. Narumi, *ibid.*, **13** (1), 20 (1965).  
f. K. Miyahara, *ibid.*, **14** (2), 134 (1966).  
g. K. Miyahara, *ibid.*, **14** (2), 144 (1966).  
h. K. Miyahara, S. Oki, K. Fujikawa and K. Harada, *ibid.*, **15** (3), 193 (1967).
- 3) D. W. McKee, J. American Chem. Soc., **84**, 1109 (1962).
- 4) G. I. Jenkins and E. Rideal, J. Chem. Soc., **1955**, 2490.
- 5) 富士川・中村・土野, 室工大研報, **7** (1), 67 (1970).  
富士川, 同誌, **7** (2), 117 (1971).
- 6) 広田 et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1213 (1961).  
触媒, **6** (3), 175 (1963), *ibid.*, **7** (3), 286 (1965).
- 7) D. H. Bangham et al., Proc. Roy. soc., **A 105**, 481 (1924).  
Phil. Mag., **49**, 935 (1925).