

接觸々媒作用の物理化學的研究

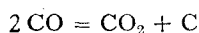
還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 第一報⁽¹⁾

堀 場 信 吉

李 泰 圭

緒 言

接觸々媒作用の表面は一様に活性ではなく、其の處々に分配されてゐる所の活性中心なるものが 觸媒作用をなすものであり、其の 活性度も種々異つて居ると云ふ觸媒表面の不均一性に關する H. S. Taylor⁽²⁾ の活性中心説は 現今一般に認められて居るものである。然し此の説の實驗的根據は Taylor 一派の吸着に關する研究⁽³⁾の他に別がない様に思はれる。殊に反應速度論的に此れを證明せる文獻は 著者等の知る範圍に於てないと思ふ。却つて この場合には觸媒表面を均一と假定して 凡ての場合をよく説明して居る。⁽⁴⁾ 故に Taylor の活性中心説を反應速度論的に證明することは重要なことと思ふ。扱て 著者等は數年前より 接觸々媒作用の物理化學的研究に着手し、其の 1 例として 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解



の反應を反應速度論的に研究することにした。茲に其の概略を簡単に報告しようとする。⁽⁵⁾

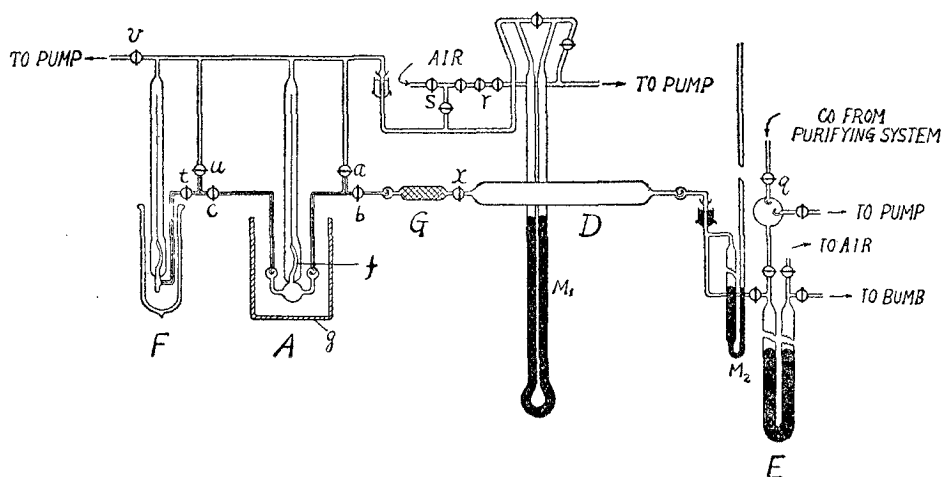
- (1) 昭和 5 年度化學研究所研究發表會の講演要旨。物理化學の進歩 4, (原)73 より抄録。
- (2) Proc. Roy. Soc. A, **108**, 105 (1925); J. Phys. Chem., **30**, 145 (1926); Z. Elektrochem., **35**, 542 (1929).
- (3) Taylor and Burns, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1273 (1921); Fryling, J. Phys. Chem., **30**, 818 (1926); Taylor and Kistiakowsky, Z. phys. Chem., **125**, 341 (1927); Russel and Taylor, J. Phys. Chem., **29**, 1323 (1925).
- (4) Hinshelwood, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems (Oxford Press) (1926); Schwab, Katalyse vom Standpunkt der Chemischen Kinetik, Berlin (1931); Sauter, Heterogene Katalyse, (1930).
- (5) 尙ほ詳しくは次の文獻參照, 物理化學の進歩, 第 4 卷, 第 2 輯, (原)73 頁, 第 5 卷, 第 2 輯, (原) 41 頁, Horiba and Ri, Bull. Chem. Soc. Japan, **3**, 18 (1928), 物理化學の進歩, 第 2 卷, 第 1 輯 11 頁。

實 験 の 部

装 置

此れに使用したる装置は次圖の如きものである。A は撥條壓力指示計 f を備へた

第 一 圖



る反應容器であつて、觸媒の還元ニッケルは c の部分に充填してある。 g は硝石と智利硝石の等分子比に混合溶融したる恆溫槽であつて、其の溫度は 230° — 550° に於て任意に變へ得ることが出来る。 F は A と同じく撥條指示計を備へてゐて、液體空氣にて冷却される様にしてある。而して此れは反應生成物を A より取り出して、それを分析する爲めに設置した。(1) G は硝子細片を詰めたる硝子管であつて、 D は CO の貯藏器である。 E は D の壓力を任意に高めるために用ひるポンプであつて、其の壓力は水銀壓力計 M_2 によつて示される。壓力計 M_1 は反應容器 A 内の壓力を撥條指示計 f の助けによりて、間接に計るために用ひられる。斯る装置で十分精確に CO の分解速度を測定し得ることを確め得た。材料、測定法は省略する。

實 験 結 果

- (1) 此の容器内に、反應容器 A 内の反應終結後に於ける殘留瓦斯が入ると CO_2 は凝固するから 殘餘の CO 壓力を壓力指示計に示すことが出来る。此の分析法によりて 吾人の反應は不可逆的に進行することを確めた。

上記の装置で反應容器 A 内の壓力の變化を 任意の時間 t に於て測定し、それよ
り x , v , 及 k_m 等を次の式によりて計算する。但し

$$x = p_0 - p_t \quad (\text{分解量})$$

p_0 ……………初壓

p_t ……………時間 t に於ける反應容器 A 内の壓力

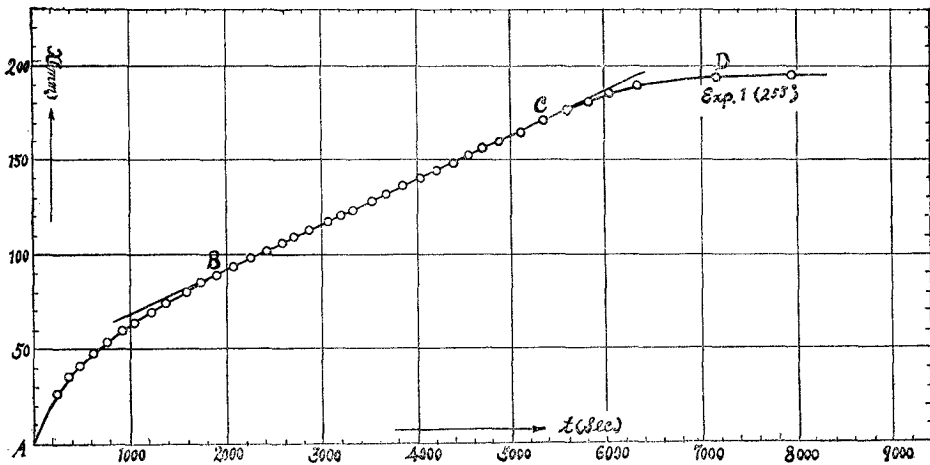
$$v = \frac{x}{t}$$

$$k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0} \quad (\text{一次反應速度恆數})$$

である。

今 x 及 t を夫々縦軸 及 横軸として實驗結果を表せば 第二圖の様になる。此れは

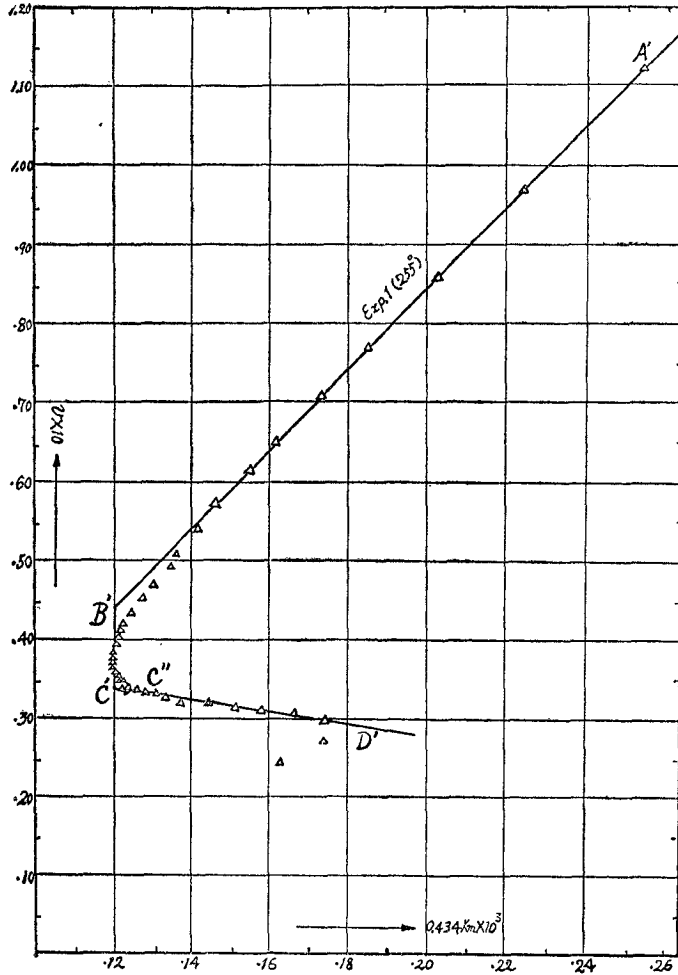
第 二 圖



略、三部よりなる。即ち 最初の彎曲せる部分 AB、⁽¹⁾次に來る略、直線的な部分 BC 及
最終に再び現れる彎曲部 CD 等である。此れを更に v 及 k_m を軸として表せば 第
三圖の様になる。即ち 第二圖の AB, BC, 及 CD に對して夫々第三圖の A'B', B'C'C''
及 C''D' 等が 大體に於て相當する。他の如何なる實驗結果も 第三圖の如き形を取る

(1) AB 部は觸媒を NiO から還元して得た直後に於てなされた實驗 (此れを Exp. 1 とした) に於てのみ現れる。其の次々になされた實驗 Exp. 2, 3, ……………等には現れないで、
反應初期から略、直線的に進行する、然し此れが眞に直線的でないことは次に述べる
 $v-k_m$ 圖には矢張 A'B' 部が現れることから解る。

第 三 圖



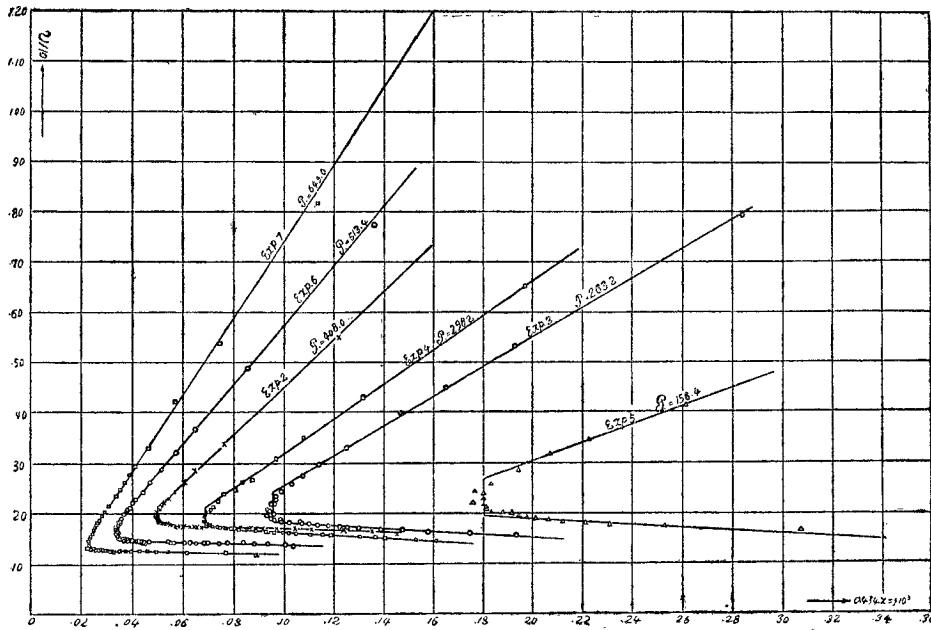
ことを見た。(第四圖参照)

實驗結果の考察

一般に $A = B + C$ なる氣體反應が接觸的に行はれる時に 其の反應速度が抑制反應、一次反應、零次反應又は 分數次反應等の何れか一つによつて進行することは 今までの文獻の報する所である。(1) 而して此等の $v - k_m$ 圖は夫々第五、六、七及八圖の

(1) 95 頁の脚註(4)の文獻参照。

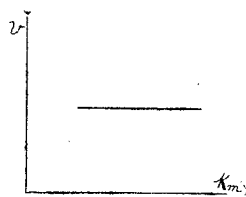
第 四 圖



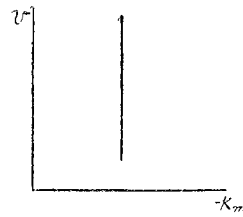
第五圖



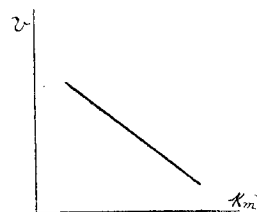
第七圖



第六圖



第八圖



如き形を取る。然るに 吾人の場合に於て、此等の諸種の反應が一つの反應の進行中に段階的に現れてゐる。即ち 抑制 (A'B'), 一次 (B'C'), 零次 (C'C''), 分數次 (C'' D')

反應等の諸階段を経て進行する。

一般に此等諸種の反應は次の如き場合に現れる。

抑制反應，觸媒が反應物質 A の外に反應生成物 B 或は C を強く吸着する場合。

零次反應，反應物質 A のみを強く吸着する場合。

分數次反應，反應物質 A のみを中間の強さに吸着する場合。

一次反應，反應物質 A のみを極く弱く吸着する場合。

吾人の場合に於ける抑制反應は 反應生成物なる C 原子が活性中心に吸着せられて Ni_3C 或は吸着化合物なる $(Ni - C)$ を生成することによつて生ずることは 諸種の實驗によつてこれを確めることが出來た。而して CO_2 は觸媒に對して何等の影響を呈しないことも 實驗によつて直接に確め得たのである。

Ni_3C の生成による抑制作用は 普通 Exp. 1 即ち還元直後の觸媒についての實驗に於てのみ現れる。第二圖の AB 部は此れによつて生ずるのである。一度 Ni_3C を生成したる活性中心は 水素にて還元 ($Ni_3C + 2H_2 = 3Ni + CH_4$) するにあらざれば 其の活性度を回復することが出來ない。故に此れを不可逆的抑制作用と云ふ。

$(Ni - C)$ の生成による抑制作用は Exp. 2, 3, 4.....等即ち Exp. 1 の後、次々になされた實驗の反應初期に於て現れる。(97 頁の脚註 1. を参照)。それは $(Ni - C)$ は吸着化合物なれば其れ自身の有する平衡



によつて其の活性度を回復することが出来るからである。即ち 反應進行中に於ては、 $2CO = CO_2 + C$ によつて C 原子が間斷なく供給されるが故に 上記の平衡は右より左へ進んで活性中心が被毒されて仕舞ふが、反應が終結された場合或は反應速度が極く遅い場合には左から右へ進んで、其の活性度を回復すべきであるからである。(此處に於て析出したる C 原子は相寄りて結晶狀炭素を形成するものと考へられる。而して 斯くなりたる炭素 [C] は活性中心に於て何等の影響も呈しないと考へる。)故に此れを可逆的抑制作用と云ふ。

理論的考察

(1) 階段的進行の説明

然らば 何故に吾人の場合に於て、此等の四つの反應が階段的に現れるか。今此れを考察するに先んじて、一般に活性度を異にする諸種の活性中心を持つ一つの觸媒表

(1) 此處に於て C 原子は二元氣體原子の如く考へてゐる。

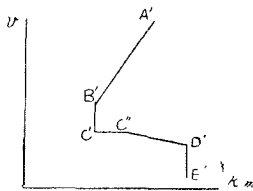
面に於て $A = B + C$ なる反應が進行する時に 其の各々の活性中心は如何に行動するかを考へて見ようと思ふ。

今或る一つの反應について 抑制、零次、分數次、及一次反應を起す觸媒の活性度を比較して見るに、抑制反應型の觸媒が最大なる活性度を有し、零次及分數型のもの此れに次ぎ、一次型のものが最小なる活性度を有するものと考へられる。何となれば抑制型の觸媒は 反應物質 A の外に生成物の一なる B 又は C をも強く吸着するが故に、A のみを吸着し得ると考へられる他反應型の觸媒よりも、活性度がたとへられるからである。而して零次、分數次及一次反應は 反應物質 A のみに對する吸着力の強弱の度によつて現れるものであつて、觸媒の活性度は此の吸着力の大小によつて定まるものであるからである。(1)

故に今吾人の設定したる問題について考ふるに、最も活性な中心に於ては抑制反應が起るべく、其の次に活性な中心に於ては零次反應、此れよりも更に強き活性中心に於ては夫々分數次、一次反應等が起るべきである。

次に斯る表面、即ち 諸種の活性中心を持つ觸媒表面へ 1 個の反應分子が飛んで來たとする。其の時に A は如何に行動するであらうか。恐く最も活性な中心に眞先に吸着せられて反應し始めると思ふ。何となれば 最も活性な中心が 最も強き引力を此れに及ぼし得るからである。

第九圖



今一度反應を引き起した活性中心は、其の反應生成物によりて、被毒されて最早活性中心たるの資格を失ふものとする。然らば反應は第9圖の如き順序で進行すると思ふ。

茲に $A'B'$ より $C'C''$ に移り變る中間過程として、 $B'C'$ なる過程(一次反應第1種)即ち $D'E'$ なる過程(一次反應第2種)とは異なる一次反應型が存在することは 容易に考へ得られる事であつて、従つて 此れに相當する活性中心の存在することも 容易に想像し得ることである。(2)

(1) 最も強き吸着力を有する活性中心は 最も強く反應物質を吸着し、同時に最も高度にそれを活性化して反應し易くするものと考へられるからである。

(2) 次の反應速度式の項參照。

此の曲線と實驗的に得たる曲線とはよく一致する所のものであつて、⁽¹⁾ CO の分解が此等の階段を経て進行することは取りも直さず、異種の活性中心の存在によるものである。

上に一度反應を起したる活性中心は被毒されて、活性中心たるの資格を失ふものと假定した。此の假定が何處まで正しいかを吟味しようと思ふ。上述の如く反應生成物の一つである C 原子は觸媒の表面に吸着せられて Ni₃C 或は (Ni - C) なる吸着化合物を生成し、これによつて抑制作用を呈することを實驗的に確め得た。第九圖の A'B' より B'C', B'C' より C'C'' への變移は此の C 原子の抑制型中心に對する毒作用によつて起るものである。然し活性度の弱き活性中心に於ては C 原子は最早吸着もされない。故に C 原子の吸着されないと考へられる C'C'', C''D', D'E' 等に於ける階段の生成は他の原因によつて説明されなければならぬ。反應の進行すると共に CO 壓力の減少によりて此等階段の生成することは理論の要求する所であり、又實驗的にも確め得たことである（次の項參照）。以上の考察によりて吾人の場合に於ける反應の階段的進行は觸媒表面に異種の活性中心の存在することによつて生ずるものであることが解る。

(2) 反應速度式

吾人は更に此の反應の速度式を理論的に求め、これを解析することによつて、よく實驗事實を表すことを見た。此の場合に於ける速度式は次式で示される。

$$-\frac{dp}{dt} = S \sum_1^m \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b_1^* p} \dots \dots \dots (1)$$

茲に於て S は觸媒の全表面積、 $\beta = s_i/S$ にして但し s_i は i なる種類の活性中心の全表面積、 k_1 は此の活性中心についての反應速度恆數、 m は反應を起し得る最低活性度の活性中心を示し、 Σ は $1, 2, \dots \dots \dots m$ なる凡ての中心について總和を求むることを示す。又

$$b_1^* = \frac{\frac{1}{2} b_1 - b_1}{1 + \frac{1}{2} b_1 p_0} \dots \dots \dots (2)$$

此所に於て、 b_1' 及 b_1 は夫々 s_i 表面に吸着せる炭素原子及 CO 分子の平均生命に

(1) 最後に現るべき第 1 次反應第 2 種も實驗的に此れを證明し得た。

して、此れは各物質の吸着能に比例するものである。

扱て此の觸媒表面に存在する凡ての活性中心は 此れを大體に於て、 $b_i \cong b'_i$ 即ち $b'_i \cong 0$ なる 3 種の活性中心に大別することが出来る。今 $b_i < b'_i$ なる活性中心を 1 種類、 $b_i = b'_i$ 及 $b_i > b'_i$ なるものを夫々 i 及 m 種類の活性中心とする。然る時は(1)式は

$$-\frac{dp}{dt} \cong S \left[\frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b'_1 p} + \beta_i k_i p + \frac{\beta_m k_m p}{1 + |b'_m| p} \right] \dots \dots (2)$$

と書くことが出来る。但し k 及 b'^* 等は其の種類についての平均値なりとする。理論的考察に於て述べたる如く、最も活性な中心に於て、最も速く、且つ眞先に反應が起るものとし、且つ一度反應をを起したる中心は被毒されて仕舞ふものとすれば、反應の進行するに従ひて、次の如き 諸種の反應型の現れることが(2)よつて解る。蓋し $1, i,$ 及 m 種の中で 1 種のものが最も活性にして、 i 種のもの此れに次ぐと考へられるからである。(上述の項参照) 即ち

- (i) 反應初期 $-\frac{dp}{dt} \cong S \frac{\beta_1 k_1 p}{1 - b'_1 p}$ (抑制反應)
- (ii) 反應中間期 $-\frac{dp}{dt} \cong S \beta_i k_i p$ (1次反應)第1種
- (iii) 反應後期 $-\frac{dp}{dt} \cong S \frac{\beta_m k_m p}{1 + |b'_m| p}$

但し(iii)に於て

- (a) $1 \ll |b'_m| p$ なる時は、 $-\frac{dp}{dt} \cong S \frac{\beta_m k_m}{|b'_m|}$ (零次反應)
- (b) $1 \sim |b'_m| p$ " $-\frac{dp}{dt} \cong S \frac{\beta_m k_m p}{1 + |b'_m| p}$ (分數次反應)
- (c) $1 \gg |b'_m| p$ " $-\frac{dp}{dt} \cong S \beta_m k_m p$ (一次反應)第2種

即ち 反應は抑制、1次(1種)、零次的に進行し、更に CO 壓力の減少によりて、分數次、1次(第2種)反應的に進行することが解る。此れは實驗事實とよく一致する所のものであつて、取りも直さず異種活性中心の存在を證するものである。尙ほ (!)式より誘導せる凡ての數學式は 實驗結果と一致することを見た。又吾人は直接實驗的に、此の場合に於ける 反應の階段的進行が 異種活性中心の存在に起因することを證することが出来たのであるが、此れは第2報に述べることにする。

結 論

(1) 還元ニッケルの存在に於ける 一酸化炭素の分解速度を 240° — 300° に於て測定した。

(2) 此の反應が抑制、一次、零次、分數次反應等の諸階段を経て進行することを見た。

(3) 此の場合に於ける抑制反應は Ni_3C 及吸着化合物($\text{Ni}-\text{C}$)の生成による炭素原子の毒作用によつて生ずることを見た。

(4) 此の反應の階段的進行は、觸媒表面に存在する異種活性中心によるものであることを 理論的考察によつて明かにした。

化學研究所堀場研究室