

接觸々媒作用の物理化學的研究

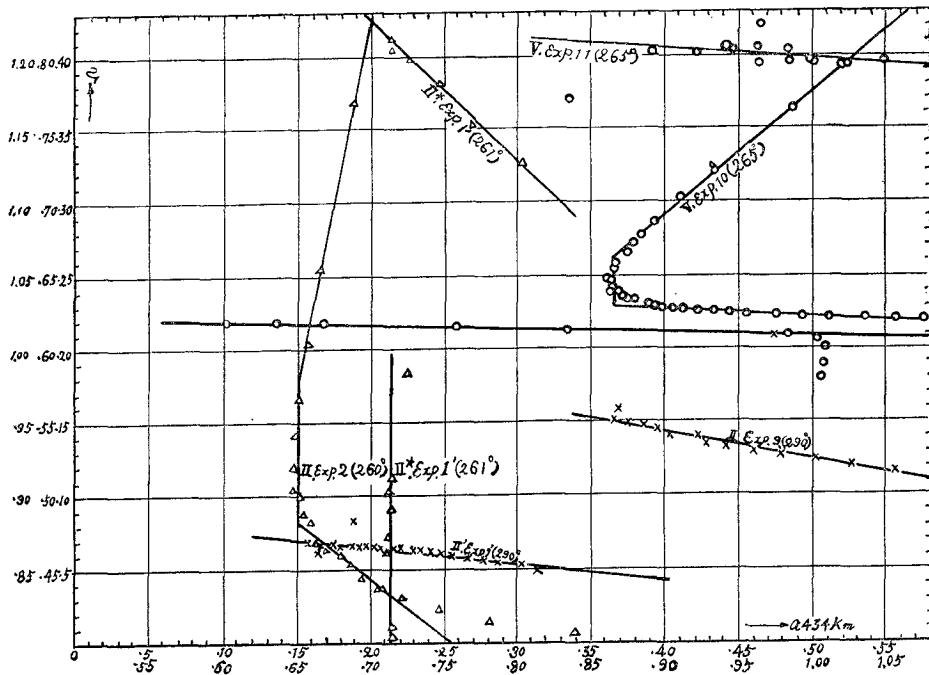
還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 第二報⁽¹⁾

李 泰 圭

前報に於て、還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解は抑制、一次、零次、及分數次反應等の諸階段を経て進行することを實驗的に認め、此れを觸媒表面に存在する異種活性中心に起因するものとしてよく説明し得た。本報の目的は此れを實驗的に證明せんとするにある。

實 驗 結 果

第 一 圖



(1) 昭和6年度化學研究所講演會講演要旨。

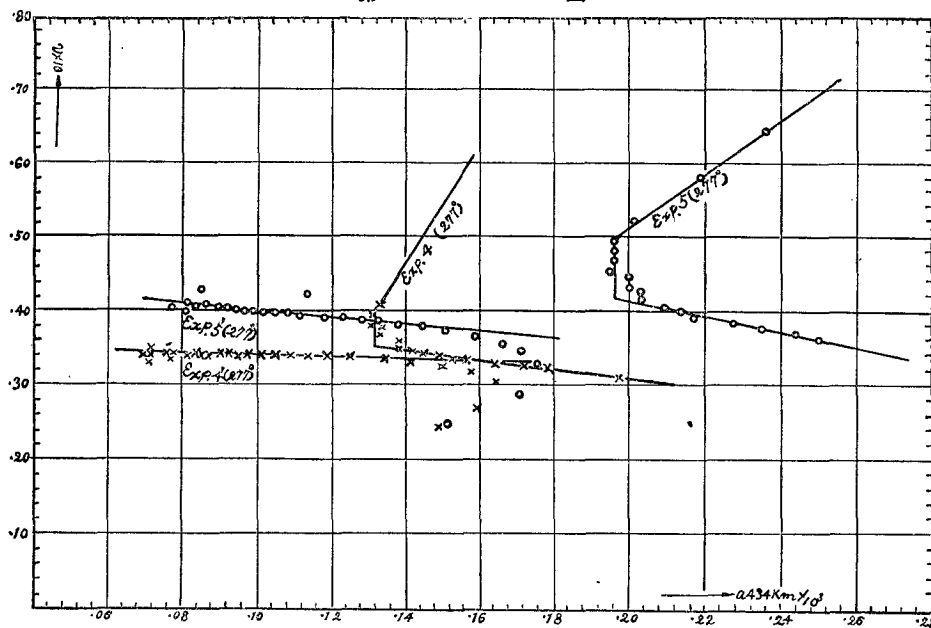
測定方法、材料等は前報と全く同じ。

(1) 被毒觸媒についての測定結果

(A)吾人は此の反應の研究中 觸媒の活性度が或る原因不明の毒作用⁽¹⁾によつて、急激に減少することを認めたのである。即ち 第一圖の II. Exp. 2(260°) は被毒前の觸媒 II について 260° に於てなされた實驗であつて、II.* Exp. 1' (261°) は被毒後の同觸媒についてなされたものである。⁽²⁾ 後者に於いて抑制反應の消失してゐることを見る。又 V. Exp. 10(265°) は被毒前の實驗であつて V. Exp. 11(265°) は被毒後のものである。後者に於ては 抑制及一次反應の共に消失してゐることを見る。(第一圖の他の曲線についての説明は略する。)

(B)前報に於て C 原子は毒作用を有することを見た。此の C 原子による被毒觸媒についての實驗を得るために次の如くした。即ち觸媒 VI' に CO を詰めて反應が抑制、一次型の階段を通過し略、分數次型的に進行しつゝある時に更に新しく CO を詰

第 二 圖



(1) 此の毒作用が何に起因するかは目下研究中。

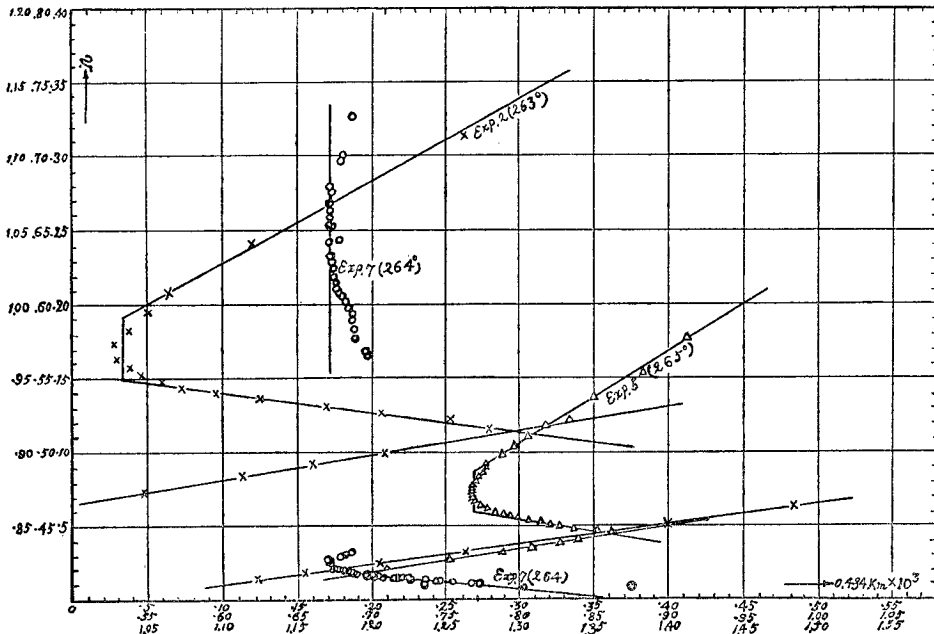
(2) II.* Exp. 1' (261°) の分數次型の部分は圖示の都合上、上部に折返して示した。V. Exp. 10 (265°) の分數次型の終期部も同様である。

めたのである。第二圖の Exp. 4'(277°), Exp. 5'(277°)は夫々 Exp. 4 及 Exp. 5 によつて被毒された觸媒についてなされた實驗である。圖によつて明かなる如く、被毒觸媒についてなされたものは 反應初期より分數次型 (零次型を含む) 的に進行して、抑制及一次型を示さない。

(2) 熱處理せる觸媒についての測定結果

次の結果は觸媒 VIII を熱處理によつて、其の活性度を變へて測定せるものである。即ち第三圖に於て Exp. 2(263°) は熱處理前の測定結果, Exp. 5(265°) 及 Ex. 7(264°)

第 三 圖



は夫々觸媒を 343° に於て 5 時間, 510°C に於て 6 時間眞空に保つて熱處理せるものである。圖より Exp. 5 は Exp. 2 と同様に三段的進行を尙ほ示してゐるが, Exp. 7 に於ては抑制反應が消失して 反應初期より一次反應的に進行することを見る。(1) (圖に於て後者の一次反應の部分を示すために A 曲線 (上部) は其の座標を $k_m \times 10^3$,

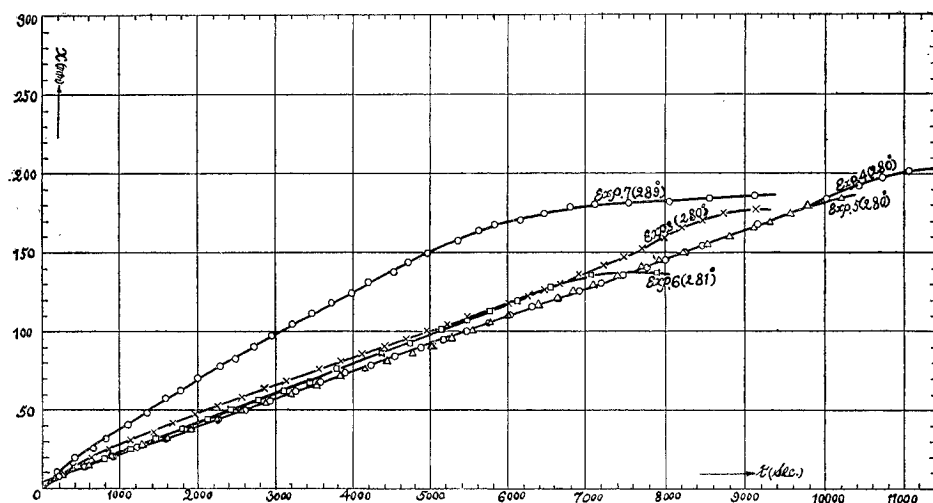
(1) 此の圖の Exp. 7 の初期に現れる三點は約 5 分の短時間に於て現れるものであつて、他の曲線の抑制型の部分が 20 分以上の長時間に亘つて現れ、又反應初期に於ける測定は實驗誤差の大なること等より考ふれば、此の三點は重大なる意味を有するものでない。

$v \times 10$ とした. 但し B 曲線(下部)は他の曲線と同一座標にて示したのである.) 此の圖に於て Exp. 2 及 Exp. 5 の反應終期に於て現れる抑制型反應は注意するに足る. 而して此れが Exp. 7 に於ては現れないのも注意すべきである.

(3) 反應終期に於て速度の大となる場合

第四圖は IV につき得たる結果を $x-t$ 圖にて示したものである. 之れによりて, 此

第 四 圖



の場合に反應速度は終期に至りて一段速くなり, 然る後普通の如く減少する傾向があることが解る. 斯る場合は今まで餘り經驗しなかつたことである. Exp. 7(289°)は温度を高めて測定せる結果であつて此れは普通の如く進行するが詳しい説明は略する.

實驗結果の考察

次に何故に上述の如き現象が現れるかを考へて見ようとする.

(1) 異種活性中心の存在することの證明

擬て觸媒が毒及熱に對して非常に敏感であることは衆知に屬する. 而して此等の作用は最も活性な中心より階段的に行れるものと考えられる.⁽¹⁾ 故に吾人の場合に於て,

(1) Vavon and Husson, Compt. rend., **175**, 277 (1922).

極く軽く觸媒を施毒若くは熱處理することによつて、抑制型の中心を破壊することが出来るし、又高度に施毒或は熱處理することによつて、抑制型及び一次型の中心を破壊することも出来る。斯る觸媒についてなされた實驗は如何に進行するであらうか。恐らく前者に於ては反應初期に於て一次的に次に分數次的に進行するであらうし、後者に於ては反應初期より分數次的に進行するであらう。此れは實驗によつても確め得たことである。即ち第一圖の II. Exp. 1' 及び第三圖の Exp. 7 は 夫々施毒法 及び熱處理によつて抑制型の活性中心を破壊したる觸媒についてなされた實驗であり、第一圖の V. Exp. 11 及び第二圖の Exp. 4', 5' は 夫々施毒法によりて抑制型 及び一次型の活性中心を破壊したる觸媒についてなされたものである。此等の實驗によつて確かに此の反應の階段的進行は異種活性中心の存在に起因するものであることが解る。

(2) $(\text{Ni} - \text{C}) \rightleftharpoons \text{Ni}_{\text{原子}} + \text{C}_{\text{原子}}$ に就て

前報に於て此の平衡を假定したる理由は Exp. 2 以下の各實驗の反應初期に於ける抑制反應を説明するためであつた。即ち反應終結後に於て、 $(\text{Ni} - \text{C})$ は此の平衡によりて活性度を回復するものとして、各實驗の反應初期に於ける抑制反應をよく説明した。然らば果して斯る平衡は實際に存在するものであらうか。

上記の平衡式によつて理解される様に、反應速度の大なる場合 即ち C 原子の供給の大なる時には此の平衡は殆ど完全に左の方へ進むが、反應速度の小なる場合には左より右の方へ進み、反應進行中と雖も被毒中心はよく其の活性を回復することが出来る。第三圖の Exp. 2 及び 5 の反應終期に於て現れる抑制反應は此れによつて生ずるものゝ様に思はれる。何んとなれば此の場合に於て CO の殘壓は數 mm 程度のもので、從つて其の分解速度は極めて小であるからである。又 Exp. 7 に於ては如何に CO の殘壓が小になつても、抑制反應は現れないのであつて、此れは熱處理によりて此の型の活性中心が破壊されてゐることによる。

第四圖の Exp. 3, 4, 5 及び 6 の反應終期に於て、速度が一段と大になりて然る後に小になつてゐるのも、上述の被毒中心の復活によつて説明出来る。何んとなれば今反應速度が或程度に遅くなつた時に、始めて被毒中心の復活が起るとすれば、速度は漸次速くなると考へられるからである。(1) 尙ほ此の外に此の平衡によりて説明し得る實驗があるが略する。

(3) 反應速度式の吟味

前報に於て此の場合に於ける反應速度式は

(1) もつと詳しく考察するには、壓力の減少による反應速度の減少と、被毒中心の回復による速度の増加を合せて考へなければならぬ。

$$-\frac{dp}{dt} = S \sum_1^m \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' p} \dots\dots\dots (1)$$

で與へられることを見た。(1)式は反應初期に於て

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_i k_i p}{1 - b_i' p} \dots\dots\dots (2)$$

となりて抑制型反應の現れることを示し、反應中間期 及び 反應後期に於て夫々

$$-\frac{dp}{dt} = S \beta_i k_i p \dots\dots\dots (3)$$

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{\beta_m k_m p}{1 + |b_m'| p} \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{或は} \quad = S \frac{\beta_m k_m}{|b_m'|} \dots\dots\dots (5)$$

となりて、一次反應、次反應 及び 分數次反應等の現れることを示す。(2), (3), (4)

(5) 等の積分式は次の様である。

$$v = \frac{1}{2b_i'} k_m - \frac{1}{2b_i'} S \beta_i k_i \dots\dots\dots (2)'$$

$$k_m = S \beta_i k_i \dots\dots\dots (3)'$$

$$v = \frac{-1}{2|b_m'|} k_m + \frac{1}{2|b_m'|} S \beta_m k_m \dots\dots\dots (4)'$$

$$v = \frac{S \beta_m k_m'}{2|b_i'|} \dots\dots\dots (5)'$$

但し茲に於て

$$k_i = \beta_i b_i' = \frac{\beta_i b_i}{1 + \frac{1}{2} b_i' p_0} \dots\dots\dots (6)$$

$$b_i' = \frac{\frac{1}{2} b_i' - b_i}{1 + \frac{1}{2} b_i' p_0} \dots\dots\dots (7)$$

である。今此等の式が何れほど正確に實驗結果と一致するかを吟味しようとする。

抑制反應 (2)' に (6) 及び (7) を代入し、 C_1 なる新しい恒數を招來すると

$$v = \frac{1 + \frac{1}{2} b_i' p_0}{2(\frac{1}{2} b_i' - b_i)} k_m - \frac{1}{2} \beta_i C_1 S \dots\dots\dots (8)$$

となる。故に同一温度に於て、初壓 p_0 が大なるほど抑制型直線のなす傾斜が急峻になり、然もそれが v 軸を切る點は p_0 の如何に係らず 同一なることが解る。即ち同一温度に於て p_0 を變へて測定せる場合に 反應初期に現れる抑制型直線は p_0 の如何に係らず v 軸上の一點に會することが要求される。此の二つの要求は實驗によつても、證明し得られたのであつて、前報第四圖によりて一目瞭然である。但し此の場

合に抑制型直線は軸上の一（- 0.026）に於て交はる。

一次反應 (3)' に, (6), (7) に相當する式を代入すると

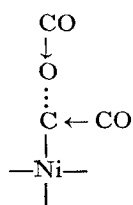
$$k_m = S \beta_i \frac{\Omega_i b_i}{1 + \frac{1}{2} b_i p_0} \dots \dots \dots (9)$$

となる。此れによりて p_0 の大なるほど 一次型直線の k_m 軸を切る點の k_m 値は小なることが解る。此れも實驗と一致する事實であつて、同じく前報第四圖によりて明かである。

尚ほ分數次、零次反應についても 上式はよく 實驗結果と一致するを見たのであるが 略することにする。

反應機構に関する考察

何故に $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ なる二分子反應が一分子反應の如く現れるか。此れには觸媒表面に於ける CO 分子の活性化機構を明かにしなければならない。 CO 分子が活性中心に吸着される時には 恐らく次の如く 定方位的になされるものと思はれる。何と



なれば CO 分子の C は二價原子價のものであつて 此れに CO 分子が氣相にて 138 Cal⁽¹⁾ より大なるエネルギーを吸収する時には 容易に四價原子價になり、⁽²⁾ 此の遊離原子價は よく觸媒表面の Ni 原子のそれと結合し得ると考へられるからである。斯く吸着したる CO 分子は 吸着作用それ自身によつても幾部分活性化

されて $\text{C}-\text{O}$ 間の連結は緩くなるであらう。⁽³⁾ 又此の吸着分子に氣相の CO 分子或は吸着相の CO 分子が 夫々三元或は二元運動をなして衝突することによりても活性

(1) 最も可能な速度 W は

$$W = \sqrt{\frac{2kT}{M}} = 12.900 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

で與へられる。今斯る速度を有する分子の運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} MW^2 \doteq 5 \times 10^{12} \text{ (但し } M = 28, T = 600^\circ) \doteq 1.19 \times 10^5 \text{ Cal} = 119 \text{ Cal}$$

であつて、容易に氣相中で 138 Cal のエネルギーを持ち得ることが解る。

(2) Mulliken, Chem. Rev., 6, 538 (1929).

(3) 此の 吸着作用による活性化の程度は 各活性中心の活性度によつて 相違すると考へられる。即ち最も活性な中心に於て最も高度に、最も弱き中心に於て最も少く活性化される。

化されると考へられる。⁽¹⁾ 兎角 此等の方法で十分に CO 分子が活性化された時には C 原子は益々 Ni 原子に固く結合し、O 原子の振動は益々激しくなつて、遂には其の連結は切れる。

斯くして生じたる O 原子は如何に作用するであらうか、最も可能な場合として 次の如き三つの場合を考へることが出来る。

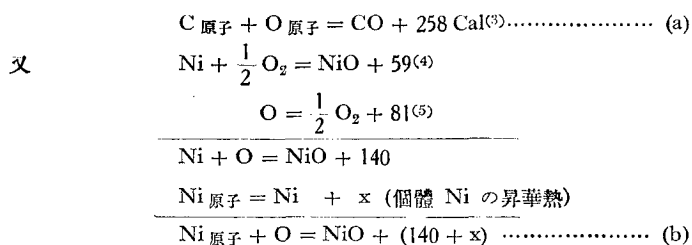
(i) 氣相への蒸發

(ii) 再び C 原子(それより考へてゐる所の O 原子が切り離されたとする)への吸着。

(iii) 隣の活性中心(未だ CO 或は C で吸着されてゐない所の)への吸着。

(i) の如き現象が起るとしても、其の O 原子は反應には與らないものと考へられる。何んとなれば氣相に於ける $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ なる反應は 所謂直接添加 (direct addition) の反應であつて、確率の小さな三重衝突によらざれば起らないと考へられるからである。而して Harteck は實驗的に 斯る反應は僅かに 5% しか起らないものであることを確めた。⁽²⁾ 故に (i) の場合は考へられない。

然らば (ii) と (iii) と何れが最も可能であるか、此れには O 原子の C 原子 及び Ni 原子に對する親和力を比較すればよい。今簡單のために 其の實熱量を以て代表すれば、それは夫々次の如くである。



今 x の價を検討するに、それは銅の 71 Cal⁽⁶⁾ より大で Pt の 128 Cal⁽⁷⁾ よりは小であると想像される。(銅, Ni, Pt の融點は夫々 1060°, 1455°, 1764°) 今便宜のために 上の平均値 (= 100 Cal) を以つて x としても、(b) に於ける實熱量は (a) のそれより小なるを見る。實際に於て觸

- (1) 今 CO の分解に必要な活性化エネルギー(臨界エネルギー)を E で表すならば、此れに達するために衝突によつて得べきエネルギーは最も強き中心に於て最少、最も弱き中心に於て最も大と考へられる。故に強き活性中心に於ては反應速度は早く、弱き活性中心に於ては遅いと考へられる。
- (2) Harteck, Z. Elektrochem., **36**, 714 (1930).
- (3) Birge and Spomer, Phys. Rev., **28**, 259 (1926).
- (4) Mixter, Sill. Jour., (4) **30**, 193 (1910); Roth and Müller, Z. angew. Chem., **42**, 983 (1929).
- (5) Birge and Spomer, loc. cit.
- (6) (7) Landolt 表より。

媒表面上の Ni 原子は勿論 氣體狀の原子と相違してゐるが故に 此の値は小になるであらう。故に上述の活性化機構によりて、CO 分子中の C 原子の化學力より脱逸したる O 原子は、尙ほ此の兩者間の Van der Waals 力のために、C 原子に吸着してゐると見る方が妥當であらう。

CO₂ 分子は斯くして生じたる O 原子と 此れに衝突せる三元或は二元 CO 分子との作用によりて 生ずるものと考へられる。然らば 反應速度は唯單に觸媒表面に於ける CO = C + O なる速度によつてのみ規定されるべきである。然るに 此の活性化速度は吸着 CO 分子の量(これは吸着面積に比例する)に比例し、更に此れは略、氣狀 CO 分子の量 即ち CO の壓力に比例すると考へられる。2 CO = CO₂ + C なる反應が一分子反應として現れるのは 上述の如き活性化機構によるものであつて、それは 恰も衝突説による N₂O₅ の分解(一分子反應の典型的のもの)に於ける 活性化機構に類似してゐる。

結 論

以上の考察 及び 其の他よりすれば、吾人の場合に於ける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つて生ずるものであることが解る。然らば 何故に斯る場合が今までに現れなかつたのであらうか。精密なる實驗の缺除してゐることも其の原因の一つであらう。又實驗條件が餘りに極端的であつて(例へば 熱せる線條觸媒を用ひ、低壓に於てなせる實驗等) 此等階段の一部分のみを研究してゐたことにもよるものと思ふ。恐らく他の多くの場合に於ても 其の實驗條件(即ち適當なる條件の觸媒と、適當なる壓力の下に於て)を適當に選ぶことが出來たら 吾人の場合に於けるが如く 階段的に進行するものと思ふ。此の豫想に對する確證を得んがために 著者等の研究室に於ては白金或はニッケルによる CH₄ の分解、鐵、コバルトによる CO の分解等を研究しつつある。

總 括

(1)此の反應の階段的進行は 觸媒表面に存在す異種活性中心によるものであることを、被毒觸媒 及び 熱處理せる觸媒について確めることが出來た。

(2)吸着化合物 (Ni—C) には次の如き吸着平衡が存在することを見た.



(3)理論的に誘導せる反應速度式は よく實驗事實を表すことを見た.

(4)此の反應の機構を考察した.

化學研究所堀場研究室