

觸媒の被毒現象の研究 (第II報)

Pd 線上の酸素水素反応に対するラノリン・ピースワックス・ グリース蒸気の毒作用

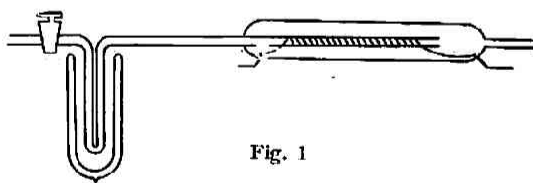
小 野 宗 三 郎

前報¹⁾に於ては、酸素水素反応に対するアビエゾン・グリース・Nの毒作用は問題にならぬ程小であり、Pd に適当な処理をすれば一連の實驗に於て充分再生出来る活性度を保持し得たので、安心して CO のみの毒作用を研究する事が出来た。

然しグリースの種類に依つては、著しい毒作用をなすものであつて、例へばラノリン・ピースワックス・グリースの毒作用は非常に顯著である事が CO の實驗以前に分つたのである。此場合グリース毒を考へないと、O₂ 處理は Pd の活性度を高め、H₂ 處理は反對に低下せしめるかの如く見えるのである。斯るグリース毒が如何に反應型式に影響を與へるかを詳しく記録した方が後の参考になると考へられるので、茲に報告する次第である。従つて本報は言はば前報の豫備實驗結果に相當するものであるが便宜上後へ廻したのである。

實 驗

装置は前報と大體同じであつて、異なる個所を第一圖に示してある。即ち U 字管と活栓との位置が反對になり、U 字管を固態炭酸で冷却し、反應に依つて生成する水を凝結せしめる様にしてある。此活栓のグリースは、ラノリンとピースワックスの混合體を 100°C で融解して、固態炭酸のトラ



ップを経て真空中に一晝夜引いて造つたものである。Pd 線は前報の Pd (I), 即ち径 0.25 mm, 長さ約 110 cm のものである。

實驗結果と其考察

(a) 前處理の影響

Pd に種々の前處理をなす時、其反應の様子は著しく變化する。電氣爐は 160°C とし次の

1) 小野宗三郎、本誌、17、115 (1943)。

五種類の処理をした。

O_A 処理: Pd のみ真空中で 30 分間電流を流して 540°C に加熱し、続いて 10 mm の O_2 中で 30 分間約 300°C に加熱し、加熱を止めて自然冷却せしめ、30 分間に 160°C に一定温度として、而る後 1.5 分間真空に引いて直ちに反應せしめる。

H_A 処理: O_A 処理と異なる所は O_2 の代りに H_2 を用ひる事である。

O_B 処理: Pd を真空中 30 分間 540°C に加熱し、 160°C にして 10 mm の O_2 中に一夜放置し、反應直前 1.5 分間真空に引く。

H_B 処理: O_B 処理と異なる點は、 O_2 の代りに H_2 を用ひる點である。

V_A 処理: Pd を真空中で 30 分間 540°C に熱した後、 160°C で真空中 30 分放置する。

此等五種類の前處理に依り當量酸素水素混合體の反應型式が如何になるかを第二圖に示す。

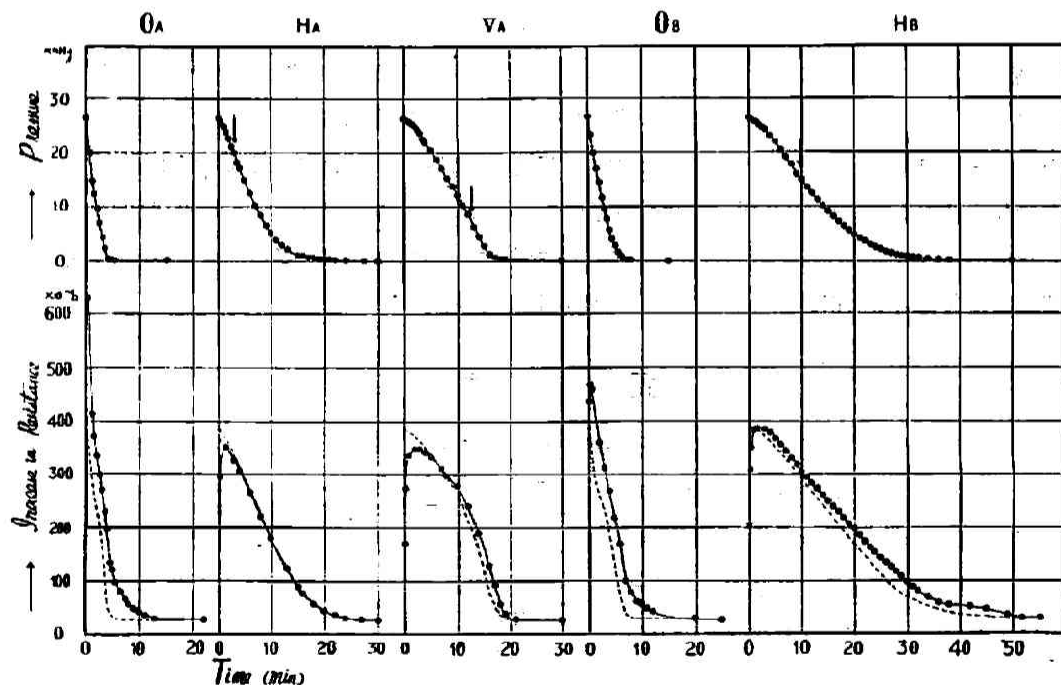


Fig. 2

此等は常に再現可能である。縦軸には上半は壓力を、下半は抵抗増加を取つてあり、實線は實測値、點線は H_2 の氣相濃度より算出される値である。

O_A 或は O_B 處理に於ては、抵抗實測値が計算値より遙かに大きいのは、表面反應が早過ぎて反應熱に依り Pd の溫度が上昇してゐる爲である。 V_A 處理に依つて、自觸的な特性を持つ壓力曲線が得られる。 O_A 或は O_B 處理では、反應速度が著しく大となるばかりでなく、反應の型式が異り自觸的な所は見られない。然るに H_A 或は H_B 處理では、自觸的であるばかりでなく、 H_B 處理では非常に反應速度が小になる。従つて一見した所、 O_2 處理は觸媒を活性化し、 H_2

處理は活性度を低下せしめる作用があるかの如き觀を呈する。然し實際はさうではなかつたのである。

(b) V_A 處理後真空中放置時間の影響

其譯は若し V_A 處理の壓力曲線が Pd に本質的のものであるならば、此 V_A 處理後 160°C

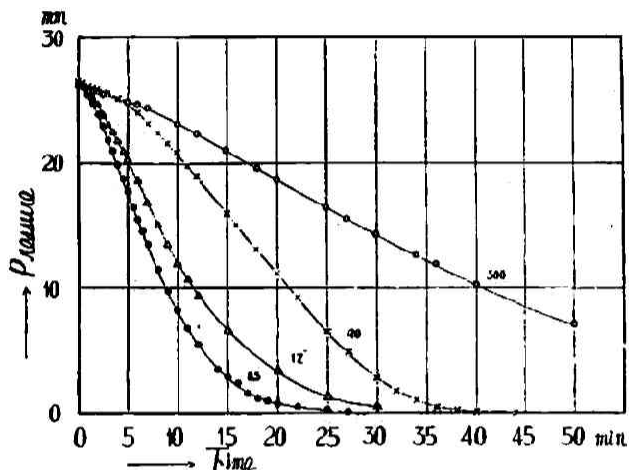


Fig. 3

で真空中に放置するだけでは、其時間に無關係に壓力曲線は一致すべき筈である。所が實際は非常に變つて来る。第二圖に於ける V_A 處理は 160°C で真空中放置時間30分であるが此時間を8.5分、17分、1.5時間及3時間とした一連の實驗結果は、第三圖に示す如く、此時間の長くなるにつれて活性度が低下して行く事が分る。

(c) O_A , O_B , H_A 或は H_B 處理後真空中放置の影響

又 V_A 處理に限らず、 O_A 或は O_B 處理のものでも、 160°C で真空中に長く放置する時は、活性度は漸次低下するばかりでなく次第に V_A , H_A 或は H_B 處理に見られる如き自觸的な反應曲線を示す様になる。 H_A 或は H_B 處理のものも更に活性度が低下して行く。

以上に依つて如何なる處理をしようが、其後 160°C で真空中に放置すれば自觸的な型となり、且つ反應速度は低下の一途をたどるものである事が分つた。従つて何等かの毒物が固態炭酸で冷却された U 字管を通つて反應瓶に入つて來てゐる爲であると考へられた。

(d) U 字管を液態酸素で冷却した場合

そこで U 字管を固態炭酸の代りに液態酸素で冷却した所が、第四圖の×印の曲線に見る如く、非常に活性度が高くなり、且つ前記の五種類の前處理の如何に拘らず又處理後真空放置の時間の長短に拘らず、全部 O_A 處理の反應型を取るに至つたのである。抵抗變化を見ても同様に全部 O_A 處理のものとなる。然るに U 字管を再び固態炭酸で冷却すると、以前と同様第二圖の

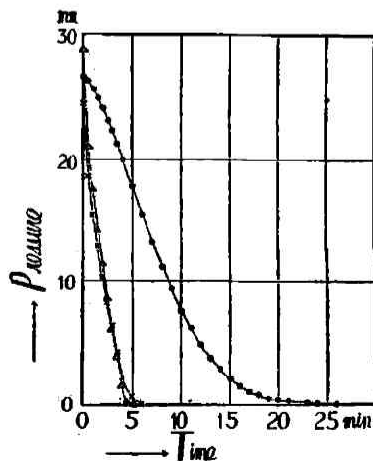


Fig. 4

如き壓力曲線を示す様に成る。

(e) ラノリン・ピーワツクス・グリースの毒作用の特長

以上に依つて、毒物は固態炭酸では捕捉出來ぬが、液態酸素では捕捉出來る事を示した。其毒物は恐らく有機蒸氣であらうが、水銀の影響も始めから無視は出來ぬ。そこで反應瓶に近接せる活栓及U字管等装置の一部を一旦切り取つて洗滌し、今度は活栓にアピエゾン・グリース・Nを塗り、U字管は前と同様固態炭酸で冷却した所、第四圖の△印に見る如く、アピエゾン・グリース・Nを用ひれば冷却は固態炭酸で充分である事及び問題の毒物は水銀ではない事が分つた。次に再び活栓のグリースをラノリン・ピースワツクス・グリースに取換へると前の第二圖に示す如き現象が再現した。例へば V_A 處理のものは第四圖●印の如く成る。

以上に依つて問題の毒物はラノリン・ピースワツクス・グリースの蒸氣中固態炭酸では捕捉されぬが、液態酸素では捕捉されるが如きものである事が明かとなつた。従つて前處置に依つて反應型式に差が出来るのを、 O_2 に Pd そのものに對しての活性化作用あり H_2 に不活性化作用がある様に解釋するのは誤りである。此現象はグリース毒に依るものであるとして、第二圖を説明すると次の如くなる。

O_A 處理の如く、 O_2 中 $300^\circ C$ で加熱したものが最も活性度高く、 $160^\circ C$ に於て O_2 中長時間放置した O_B 處理のものが之に續くといふ事は、 O_2 が此毒物を無毒にしたり或は Pd を毒物の吸着から保護する力がある事を示すものである。又 V_A 處理と H_A 處理とを比べると、餘り大差がない。然し (1) 真空中に 30 分放置した V_A の方が H_2 中に同時間放置した H_A より反應速度がやゝ遅い。(2) 反應中最大速度を示す時刻が (之を矢印で示す) H_A の方がずつと早い。又 H_B 處理と之と對應する V_A 處理後一夜真空中で放置したものとを比較すると、 H_B の方が活性度が大きい。従つて H_2 は毒物を無毒にしたり Pd を保護したりする能力は O_2 に比して非常に劣つてゐて問題にならぬが、それかと言つて、 H_2 が毒物の作用を更に強めたりする事はない。従つて Pd の活性度を保持する爲には O_2 中がよく、 H_2 中でも真空中に放置するよりはよいと言へる。

尙前報に於て述べた如く、アピエゾン・グリース・N の毒作用から Pd を保護する爲には、 H_2 中で保持する方が O_2 中で保持するよりよいのであつて、此點ラノリン・ピースワツクス・グリースの場合と反對である。

前報の CO の毒作用と本報のグリースの毒作用とを比較すると、 O_2 に依つて無毒にされたり或は保護されたりする點が同一である。然しグリースに吸着されてゐる CO_2 が出て來て Pd 上で H_2 に依つて CO になつて毒作用をなすものとは考へられない。其内重なる理由は前報に述べた如く、酸素壓力が 3.7 mm である時は CO は少くとも 0.033 mm 以上でなければ決して毒作用が認められぬのであつて、本研究では酸素の壓力は約二倍であるから毒作用を現はす

に要する (X) の分壓は更に大となるべきであるから、本實驗の操作より考へて、斯る多量の CO が系内で生成されるとは考へられないからである。然らば毒作用をなすものは果して如何なる物質であるかは將來の問題とする。

尙茲に一言附加して置きたいのは、アビエゾン・グリース・N の毒性がないと過信してはならない事である。本研究に於ては ラノリン・ピースワックス・グリースと異り、成程アビエゾン・グリース・N の毒作用は分らなかつた。又前報に於て、常温のアビエゾン・グリース・N の蒸氣を以てしても、1~30 mm Hg の酸素水素反應に對しての毒作用の有無が明瞭でなかつた程である。然し前報で吟味した如く、Pd の特に鋭敏な活性度比較法(II (d) 項参照)を以てすれば、少しの毒作用が檢出される。此時は Pd を適當に處理する事によつて觀察せんとする現象に對して何等の妨害ない様に出来たので、アビエゾン・グリース・N の毒作用を前報に於ても無視したのである。然し全然ないのではないから酸素水素の壓力が 10^{-3} mm 以下の低壓の場合とか或は別の更に鋭敏な現象を取扱ふ場合とかでは一層明瞭な毒作用が現はれるものと期待される。此點より参考とすべき佐々木及平木兩氏の研究²⁾がある。之も矢張り活栓のグリースの有機蒸氣に依つて、Pt の低壓(10^{-3} mm 程度)に於ける氣體收着能の規準狀態が破壊される事を觀察したのである。従つて一般に有機グリースを使ふ以上は目標の現象に對しての毒作用の現はれ方を充分吟味する必要がある譯である。

多くの他の研究に於て、 H_2 は觸媒の活性度を低下せしめ、 O_2 は之を高めるといふ事が屢々言はれてゐる。之を文字通り本質的のものとして觸媒の構造變化のみに歸せしめる事が多いが³⁾、構造變化の場合もないとは言へぬとしても著者の今の結果から見る時はグリースの反省を一層嚴にすべきであらうと考へられる。著者の得た如き毒作用の現はれ方は、酸素水素反應、Pd 及ラノリン・ピースワックス・グリースの蒸氣との組合せに依つてのみ現れるべきものでなく、他にもあるのではないかと考へられるので茲に報告する次第である。

要 結

(1) ラノリン・ピースワックス・グリースの $-78^\circ C$ に於ける蒸氣は、Pd 上の酸素水素反應に對し毒物として働き、反應速度を減じ、且反應型式を自觸的なものにする。

(2) Pd に對する種々の前處理に依つて、反應型式が顯著に變化する。此場合グリース毒を考へないと、一見 O_2 に活性度を高める作用があり、 H_2 には低下せしめる作用があるかの如く見えるが、 O_2 には毒を變化せしめて毒性のないものにしたり、毒から Pd を保護したりする力があり、 H_2 には其力が小さいとしてよく説明出来た。

2) 佐々木及平木、日本化學會誌、61, 419 (昭和15年)。

3) 例へば C. Wagner & K. Hauffe, Z. Elektrochem., 45, 409 (1939) 参照。

(3) 此グリース毒は CO 毒 と比べて, O_2 に依つて毒性のないものにせしめられる點が同一である.

(4) 従來 O_2 が觸媒の活性度を高め, H_2 が低下せしめるといふ事が屢々言はれてゐるが, 之に對しグリース毒の反省を尙一層徹にすべき事を指摘した.

終りに臨み, 終始御懇篤なる御指導を賜つた堀場先生に厚く感謝する次第である.

京 都 帝 國 大 學
化 學 研 究 所

(昭和18年5月23日受領)

ON THE POISONING OF CATALYSTS.

II. The Poisoning Effect of the Lanolin-Beeswax-Grease Vapour on the Oxyhydrogen Reaction on a Pd Wire.

By SÔZABURO ONO.

(Abstract)

In the preceding paper, the poisoning effect of Apiezon Grease-N on the oxyhydrogen reaction was found to be so negligibly small that the study was easily made only on the effect of CO on the reaction. There is, however, a sort of grease that presents a severe poisoning effect. In such a case, if the grease poisoning is not taken into account, it seems as if an O_2 treatment raises the degree of activity of Pd and on the contrary a H_2 treatment reduces it. Accordingly, it will be useful to report in details how the grease poisoning affects reaction types.

The grease examined consisted of lanolin and beeswax which were evacuated at $100^\circ C$ for 24 hours. The apparatus used is much the same as in the preceding research, except only one point as shown in Fig. 1, that is, the tap and the U-tube are exchanged in order to condense the water vapour produced by the reaction with the U-tube cooled with solid carbon dioxide. The reaction temperature was $160^\circ C. \pm 0.1^\circ C$.

Pd was previously treated in the following five different ways.

O_A Treatment: Pd was heated at $540^\circ C$ in vacuum by conducting the electric current for 30 minutes, then further at $300^\circ C$ in O_2 under the pressure of 10 mm Hg. for 30 minutes, and switching off the electric current, left cooling for 30 minutes to $160^\circ C$, a desired temperature, and then evacuated one minute and half just before beginning the reaction.

H_A Treatment: The O_2 used in O_A treatment was replaced by H_2 .

O_B Treatment: After the heating in vacuum at $540^\circ C$ for 30 minutes, Pd was left to stand for the whole night in O_2 of 10 mm Hg. at $160^\circ C$ and it was evacuated just before beginning the reaction.

H_B Treatment: The O_2 used in O_B treatment was replaced by H_2 .

V_A Treatment: After a similar heating in vacuum as in the four previous treatments, Pd was evacuated for 30 minutes at $160^\circ C$.

Fig. 2 shows how the reaction types of the stoichiometrical oxyhydrogen mixture are affected by each of those five pretreatments. In the upper part the curves represent the pressure-time relations. And in the lower part, the curves represent the resistance increase-time relations in which the real lines show the observed values and the dotted lines, the values calculated from hydrogen concentration in the gaseous phase.

By V_A treatment, a pressure curve with an autocatalytic nature is obtained. By O_A or O_B treatment, the reaction is not only great in velocity but also of no autocatalytic nature. By H_A or H_B treatment on the contrary, the reaction has an autocatalytic nature, and especially by H_B treatment the reaction velocity is more reduced than by V_A treatment. As a first sight, therefore, it seems as if O_2 treatment raises the degree of activity of Pd itself, but H_2 treatment reduces it. The following facts were, however, observed by further experiments. (1) Pd, when left to stand in vacuum after any pretreatment, goes on falling in the degree of activity; even O_A or O_B treated Pd comes to give the autocatalytic reaction type. (2) If the Apiezon Grease-N is used in place of the lanolin beeswax grease or U-tube is cooled with liquid O_2 , all the pretreatments show no difference in their effect and all is of the O_A type.

It has been, therefore, made clear that the difference due to pretreatments is caused by the poisoning effect of such lanolin beeswax grease vapour as does not condense at a temperature of -78°C . Accordingly, the difference due to pretreatments may be easily interpreted in such a manner that O_2 is capable of converting the poison to be harmless or protecting Pd from poisoning, but H_2 is poor in such an ability. In consequence, in order to keep up the activity of Pd, it is better to leave it to stand in O_2 . Even if it is left to stand in H_2 , it would be better than left in vacuum.

Many investigators have proposed that H_2 reduces the activity of a catalyst and O_2 raises it and they are apt to attribute these phenomena directly to the structural change of the catalyst itself. Though it sometimes might be so, the poisoning of greases should be investigated more extensively.

*Institute for Chemical Research,
Kyoto Imperial University,*

(May 22, 1943)