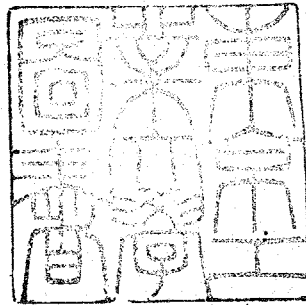


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	金属酸化物のパラ水素転換活性
Title(English)	
著者(和文)	大塚潔
Author(English)	KIYOSHI OTSUKA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第279号, 授与年月日:1969年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第279号, Conferred date:1969/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

大塚

# 金属酸化物のパラ水素転換活性



大塚 潔

指導教官

慶伊富長教授

東京工業大学	267086
--------	--------

# 目次

第1章	緒論	1
第2章	金属酸化物による水素転換および平衡化反応	6
2.1	緒言	6
2.2	反磁性酸化物上の両反応	7
2.2.1	実験	8
2.2.2	実験結果	14
2.2.3	考察	30
2.3	常磁性酸化物上の両反応	36
第3章	反応機構と触媒活性序列	59
3.1	緒言	59
3.2	水素吸着	65
3.2.1	ニッケル触媒による平衡化反応中の吸着	66
3.2.2	金属酸化物による水素吸着	78
3.3	転換反応の速度論	102
3.4	反応機構	106
3.5	触媒活性序列	113
第4章	総括	125
	まとめ	135
	謝辞	138

## 第 1 章 緒 論

近年、触媒作用のいわゆる一般則に関する研究が広く行なわれ、次第に触媒作用の原因が明らかとなりつつある。これに伴い、触媒研究の最大目標の一つである至適触媒論の展開が可能となってきた。しかし、ここに著者は実際にある反応を多くの触媒に適用し活性序列あるいは一般則を論じる際、従来多くの問題点が見落され、あるいは無視されてきたことに深い懸念を抱く。これらの点を指摘すると、

(1) 反応機構； 比較する触媒間で反応機構が異なっている場合は、活性序列から意味のある一般則を求めることができない。

(2) 有効表面積； 従来活性の比較には表面積あたりの速度を用いてきたが、正しくは有効表面積あたりの速度で比較を行なわなければならない。

(3) 活性点種の差異； 活性序列の議論は活性点種が同一であることを前提にしている。しかし比較する触媒間で活性点種が同一である保証がない。

(4) 触媒の要質； 酸化反応に使用できる金属触媒は限られている。理由は大部分の金属は酸素に不安定で表

面が酸化膜で覆われたり、あるいは酸化物に変質するからである。逆に金属酸化物では還元性反応ガスにより還元される恐れがある。このような場合、たとえ用いた触媒が金属あるいは酸化物であっても、金属間あるいは酸化物間の比較にはならない。

以上の問題点は具体的に個々の反応系について充分検討されなければならない。そして触媒活性序列の検討も、これらの問題点を解決して初めて可能となる。

本研究では、上述の問題点に解答を与えるべく、従来から広く活性比較研究の対象とされてきた金属酸化物をえらび、パラ水素転換および  $H_2-D_2$  平衡化反応の研究を行なった。そして両反応の速度論的研究をもとに、触媒表面の活性点および反応機構を明らかにし、酸化物間の触媒活性および触媒作用を広く統一的に理解することを目的とした。

パラ水素転換および  $H_2-D_2$  平衡化反応は不均一系触媒反応の中で最も単純な反応の一つである。1929年パラ水素の分離と<sup>1.1)</sup> 1931年重水素の分離が行なわれ同位体の分析が可能となるや、<sup>1.2)</sup><sup>1.3)</sup> 尚反応は単純な反応ゆえにモデル反応と

1.1) K. F. Bonhoeffer, P. Hardeck, *Naturwiss.*, **17**, 182 (1929)  
K. F. Bonhoeffer, P. Hardeck, *Sitzber. preuss. Akad. Wiss.*, 103 (1929)

1.2) K. F. Bonhoeffer, P. Hardeck, *Z. Physik. Chem.*, **B4**, 113 (1929)

して多くの研究者の注目するところとなった。不均一系触媒反応へは Bonhoeffer と Farkas<sup>1.4)</sup> が、いさ早く両反応をモデル反応として取り入れ研究を開始した。以来、両反応から得た情報はすべての触媒反応の基礎となつてゐる。<sup>1.5)</sup> しかしまた両反応に関する反応機構は完全に解明されたとはいえず、さうに詳細な研究が必要とされている。

両反応は触媒活性を調べる手軽な反応として古くから利用されてきた。その他触媒の特異性、被毒作用、表面の不均一性等を研究する手段として広く用いられ、数多くの知見と問題点を提起した。また水素原子を含む化合物は極めて多いが、それら化合物の水素化反応、脱水素反応、水素原子の同位体交換反応等、水素の関与する反応は歴史的にも古くから研究され、現在なお触媒反応研究の主流をなしている。そしてこれらの反応に関する水素の作用機構について両反応は多くの重要な知見を手えてきた。またパラ水素転換反応は、外部不均一磁場と水素核スピンの相互作用により物理機構(磁気機構)でも進行することが知られており、触媒表面の常磁

1.3) A. Farkas, "Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen"  
Cambridge Univ. Press, London (1935)  
A. Farkas, Z. Phys. Chem., B10, 417 (1930); B22, 344 (1933)

1.4) K. F. Bonhoeffer, A. Farkas, Z. Physik. Chem., B12 231 (1931)

性を研究する手段として利用されている。

金属, 金属酸化物のみならず, 両反応は金属塩化物, 金属水酸化物, 有機化合物結晶, アルミナ, charcoal 等で触媒作用を受ける。この中で金属触媒について両反応は最も詳細に研究されている。金属酸化物についてはアルミナ<sup>1.6)</sup>、

一連の希土類酸化物<sup>1.7)</sup>についての研究があるが、広く酸化反応, 水素化反応, 脱水素反応等に活性である第一遷移金属酸化物については、酸化亜鉛<sup>1.8)</sup>、三酸化クロム<sup>1.9)</sup>を除いて詳細な研究は少ない。

本研究は第2章で18種の金属酸化物, 主に第一遷移金属酸化物, について、両反応の速度論的研究から酸化物表面の活性とおよそ反応機構につき、統一的解釈を行なう。第3章では、低温域(77°K ~ 90°K)の転換反応に着目し、速度論

1.5) 総説として D. D. Eley, *Advances in Catalysis*, **1**, 157 (1948)  
B. M. W. Trapnell, *Catalysis*, Vol 3, p. 1. Reinhold Pub. Co., (1955)

1.6) G. J. K. Acres, D. D. Eley, J. M. Trillo, *J. Catalysis*, **4**, 12 (1965)  
大野清伍, 東京工業大学学位論文 昭41

1.7) D. R. Ashmead, D. D. Eley, R. Rudham, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 207 (1963)  
D. R. Ashmead, D. D. Eley, R. Rudham, *J. Catalysis*, **3**, 280 (1964)

1.8) C. A. Smith, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 362 (1938)  
E. Molinari, G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5233 (1953)  
L. G. Harrison, C. A. McDowell, *Proc. Roy. Soc.*, **A228**, 66 (1955)

より転換機構を考察する。さらに本研究で明らかにした速度論的結果をもとに酸化物の触媒活性序列を示す。第4章は、第3章で示した活性序列につき総合的考察を行ない、さらに転換速度定数を評価する。

- 
- 1.9) S. E. Voltz, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5227 (1953)  
M. McD. Baker, G. I. Jenkins, *Advances in Catalysis*, **2**, 1 (1955)

## 第 2 章

### 金属酸化物による水素転換および平衡化反応

#### 2.1 緒言

金属酸化物には、シリカ、アルミナのように安定な化学量論比の組成を有し、容易には酸素を放出せず金属イオンの原子価を変えないものと、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化亜鉛のように外部雰囲気によって容易に酸素の授受を行なう原子価を変えるものがある。前者は電気的には絶縁体であり、触媒作用の点では単なる担体もしくは固体酸触媒として分類され、後者は電気的には半導体の性質を有し、酸化反応、水素化反応、脱水素反応等に広く使用されている。本研究では、主に後者の半導体酸化物について水素転換および平衡化反応を行なう。

金属酸化物上で水素転換反応が低温域では物理機構で進行する事実は古くから知られていた。<sup>2.1)</sup> 本章では特に物理機構で起る転換反応に着目し、(2.2)では反磁性酸化物(特に酸化亜鉛を詳細に)についての結果を述べ、(2.3)では常磁性酸化物(三酸化クロム、四三酸化マンガン、三酸化鉄、酸化第一鉄、酸化第一ニッケル、四三酸化コバルト、酸化第二銅)上

2.1) H. S. Taylor, H. Diamond, J. Am. Chem. Soc., 57, 1251 (1935)

で両反応の温度依存性を調べた結果を述べる。また本章は第3章で行なう酸化物間の活性の比較に実験データを提供する準備段階でもある。

## 2.2 反磁性酸化物上の両反応

アルミナを除いていうならば、反磁性酸化物による両反応の研究は酸化亜鉛が最も詳細に行われてきた。しかし、いまだ反応機構および活性臭に関して不明確な臭が多い。本節では特に酸化亜鉛について詳細に研究し、広く反磁性酸化物による両反応の触媒作用を明らかにしようとするものである。

酸化亜鉛による転換反応が、低温域では物理機構で進行することは Taylor<sup>(2.2)</sup>により確認されて以来知られている。その後 Harrison<sup>(2.3)</sup>は広い温度域で両反応を調べ、転換反応が低温域では物理機構、室温付近では化学機構で起こると報告している。したがって室温付近の軽・重水素平衡化速度は、転換速度と一致すべきである(ただし同位体効果は現われるかも知れない)。この臭を明らかにするため 300°K - 77°K の温度域で両反応を速度論的に研究した結果、酸化亜鉛には3種類の転換活性臭が存在することを示唆した。さらにこの臭を確かめるに

2.2) E. A. Smith, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 62, 362 (1938)

2.3) L. G. Harrison, C. A. McDowell, Proc. Roy. Soc., A228, 66 (1955)

め、酸化亜鉛に種々の処理を施したものの両反応速度変化を調べた。また酸化亜鉛および他の反磁性酸化物について、転換活性と ESR 吸収自由電子濃度の対応関係を調べた結果につき述べる。

## 2.2.1 実験

### “反応装置”

反応装置は図 2-1 に示すような通常の封鎖循環系反応装置を用いた。反応系の全容積は温度により異なるが、おおよそ 260 ml である。

### “水素同位体の分析”

水素同位体の分析は安盛<sup>2.4)</sup>の装置に準じて行った減圧式ガスクロマトグラフにより行なった。装置を図 2-2 に示す。オルト水素、パラ水素の分離にはアルミナカラム、 $H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$  の分離には塩化マンガソ(II)を浸漬したアルミナカラムをそれぞれ液体窒素温度で使用し、分離した水素は感度を上げるため水に変換して検出した。検出精度は試料 0.2 ml で誤差 2% である。

### “触媒の調製”

酸化亜鉛は市販特級硝酸亜鉛にアンモニア水を加え水酸化亜鉛とし、水洗乾燥後空气中で 773°K, 5 時間焼成した。

2.4) 安盛岩雄, 大野清伍, 触媒, 2, 265 (1965)

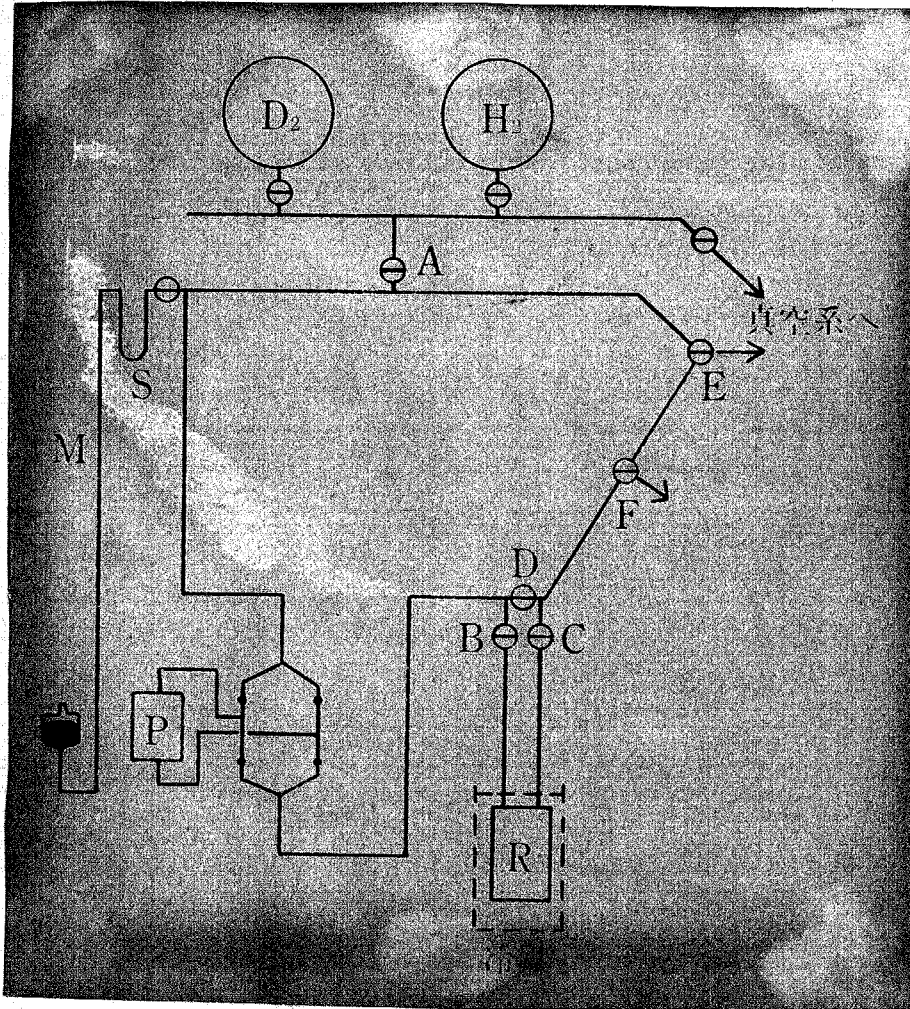
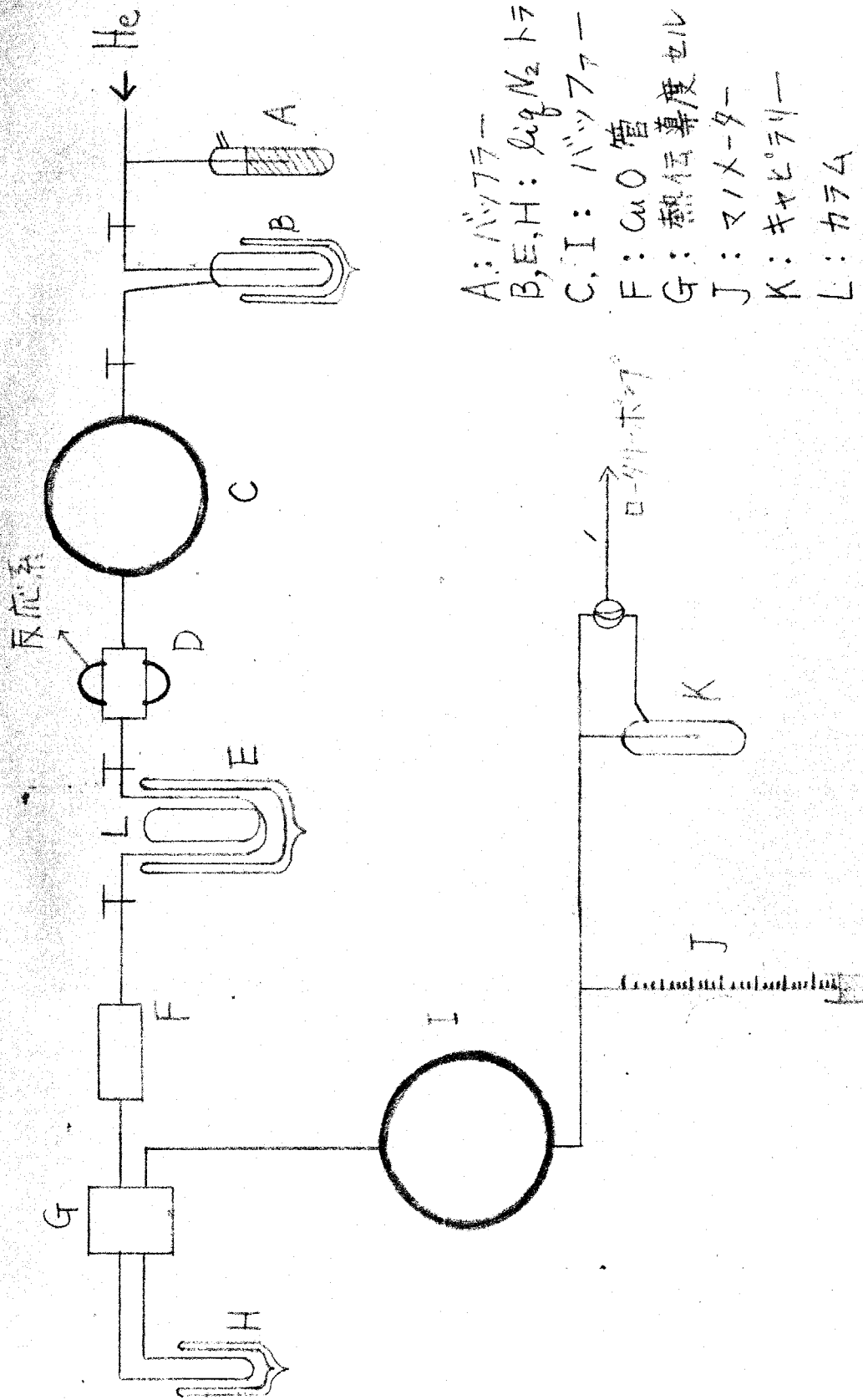


图 2-1 反应装置

图 2-2 水素同位体分析装置



- A: バックアップ
- B, E, H:  $Liq N_2$  トラップ
- C, I: バックアップ
- F:  $CuO$  管
- G: 熱伝導度セル
- J: マイクスター
- K: キャピラリー
- L: カラム

不純物の分析結果は鉛 2 ppm 以下、鉄 1 ppm 以下である。

アルミニウムドーピング触媒 ( $ZnO(Al_2O_3)$ ) は、酸化亜鉛に硝酸アルミニウム水溶液を加え、湯浴上で乾燥後  $773^\circ K$ 、5 時間空气中で焼成した。アルミニウムの含量は  $Al_2O_3$  として 4.4 mol % である。リチウムドーピング触媒 ( $ZnO(Li_2O)$ ) も同様にして調製した。リチウム含量は  $Li_2O$  として 3.5 mol % である。

五酸化バナジウムは市販特級メタバナジウム酸アンモンを酸素気流中  $773^\circ K$  で分解し調製した。

二酸化チタン、三酸化クロムおよび酸化カドミウムは市販特級品をそのまま使用した。

シリカゲルはエチルオルソシリケートの加水分解により調製し水洗口過後  $773^\circ K$  空气中で焼成した。

アルミナはアルミニウムイソプロポキシドを減圧蒸溜で精製し、加水分解後水洗口過乾燥し空气中  $773^\circ K$  で焼成した。

三酸化モリブデンはモリブデン酸アンモンに濃硝酸を加え蒸発乾固後水洗口過乾燥し空气中  $673^\circ K$  で焼成して調製した。

## “使用気体”

軽水素は市販ボンベ入り水素を液体窒素温度に冷却してあるモレキュラーシーブ ( $573^\circ K$  で充分脱ガスした) カラムを通し、さらに  $623^\circ K$  でパラジウム盲管を拡散させ精製した。

重水素は高干練化学製高純度重水素 (99.9%) をそのまま使

用した。不純物の大部分はHDである。

ヘリウムは573°Kで充分脱ガスしたモレキエラーシーブカラムを液体窒素温度で通して精製した。

酸素は市販ボンベ入り酸素をドライアイス-メタノールで冷却したトラップを通じ、液体窒素で冷却したトラップに捕集し、これを数回蒸溜し精製した。

亜酸化窒素は市販ボンベ入りガスをドライアイス-メタノールで冷却したトラップを通し液体窒素トラップに捕集し残ガスを排気した。

水は蒸溜水を充分脱ガスしたうち使用した。

### “反応温度の設定”

反応温度の設定には種々の寒剤の沸点あるいは凝固点を用いた。用いた寒剤は次の通りである。

温度 (°K)	寒 剤
77	液体窒素
90	液体酸素
114	イソペンタン (液体窒素で冷却)
145	n-プロピルアルコール (100) + メタノール (30) (液体窒素で冷却)
157	エチルエーテル (液体窒素で冷却)
178	トルエン (液体窒素で冷却)

温度 (°K)	寒剤
195	メタノール (ドライアイスで冷却)
209	クロロホルム (液体窒素で冷却)
228	クロロベンゼン (液体窒素で冷却)
251	四塩化炭素 (ドライアイスで冷却)
273	氷 + 水

### “実験方法”

反応は全圧 30 ~ 500 mmHg, 温度域 77°K ~ 300°K で行なった。触媒の前処理として 673°K, 4時間以上  $5 \times 10^{-5}$  mmHg 以下まで真空排気した。前処理後室温まで急冷し、ついでヘリウムを導入し反応温度に冷却した寒剤を浸けた。ヘリウム排気後所定量の水素を導入し反応を開始した。一定時間後少量の反応ガスを採取し、これをガスクロマトグラフ分析で同位体組成を分析した。室温付近の転換反応については液体窒素温度で転換平衡にした組成比の水素 (パラ水素 50.4%) を用い、低温域では室温以上の平衡組成比 (パラ水素 25.0%) のものを使用した。

ESR 測定は、測定サンプル管に入れた触媒を反応の前処理と同温度で真空排気し、冷却後室温で行なった。用いた ESR は JES 3BS-X 型である。

## 2.2.2 実験結果

### “両反応の速度論的研究”

#### (1) 両反応の一次式依存性

図2-3は平衡化反応が各温度で一次の速度式にしたがうことを示したものである。ここで  $x_{eq}$ ,  $x_0$  および  $x$  はそれぞれ平衡時、時間0 および  $t$  (min) における HD のモル分率である。  $N_g$  を系に存在する全水素量 (molecules),  $S$  を触媒表面積 ( $\text{cm}^2$ ) とすると HD の生成速度は(2-1)式となる。それゆえ、単位時間、単位

$$v_m = \frac{2.30 N_g}{S \cdot 60 t} \log \frac{x_{eq} - x_0}{x_{eq} - x} \quad (2-1)$$

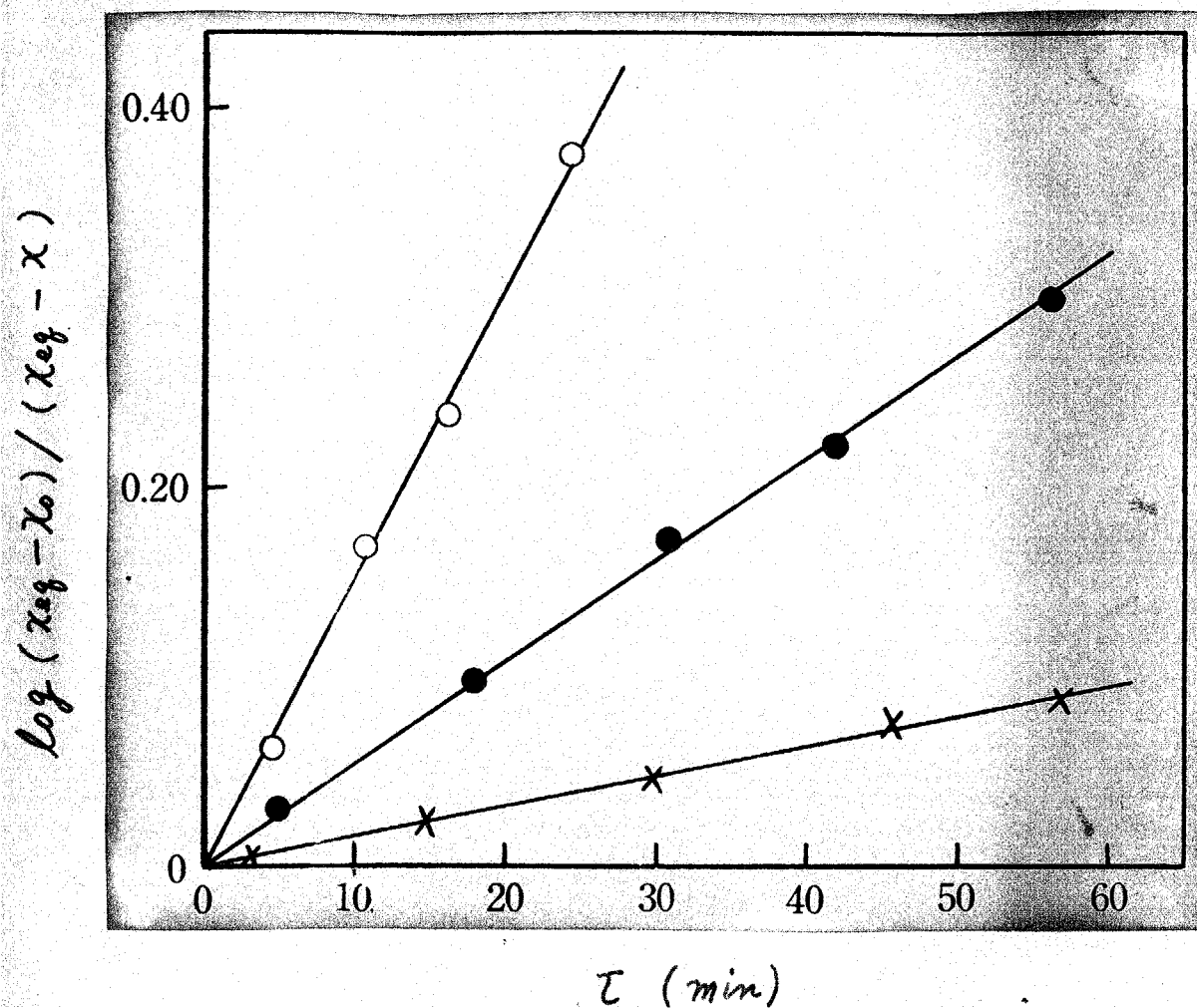
(molecules  $\cdot$  sec $^{-1}$   $\cdot$  cm $^{-2}$ )

表面積あたりの平衡化速度を求めるには図2-3の直線の傾きに  $2.30 N_g / S \cdot 60$  を掛けてやればよい。

図2-4から転換反応も全温度域で一次の速度式にしたがうことがわかり、直線の傾きから同様にして転換速度を求めた。ここで  $x_{eq}$ ,  $x_0$ ,  $x$  はパラ水素の平衡時、時間0 および  $t$  におけるモル分率を示す。

#### (2) 両反応の温度依存性

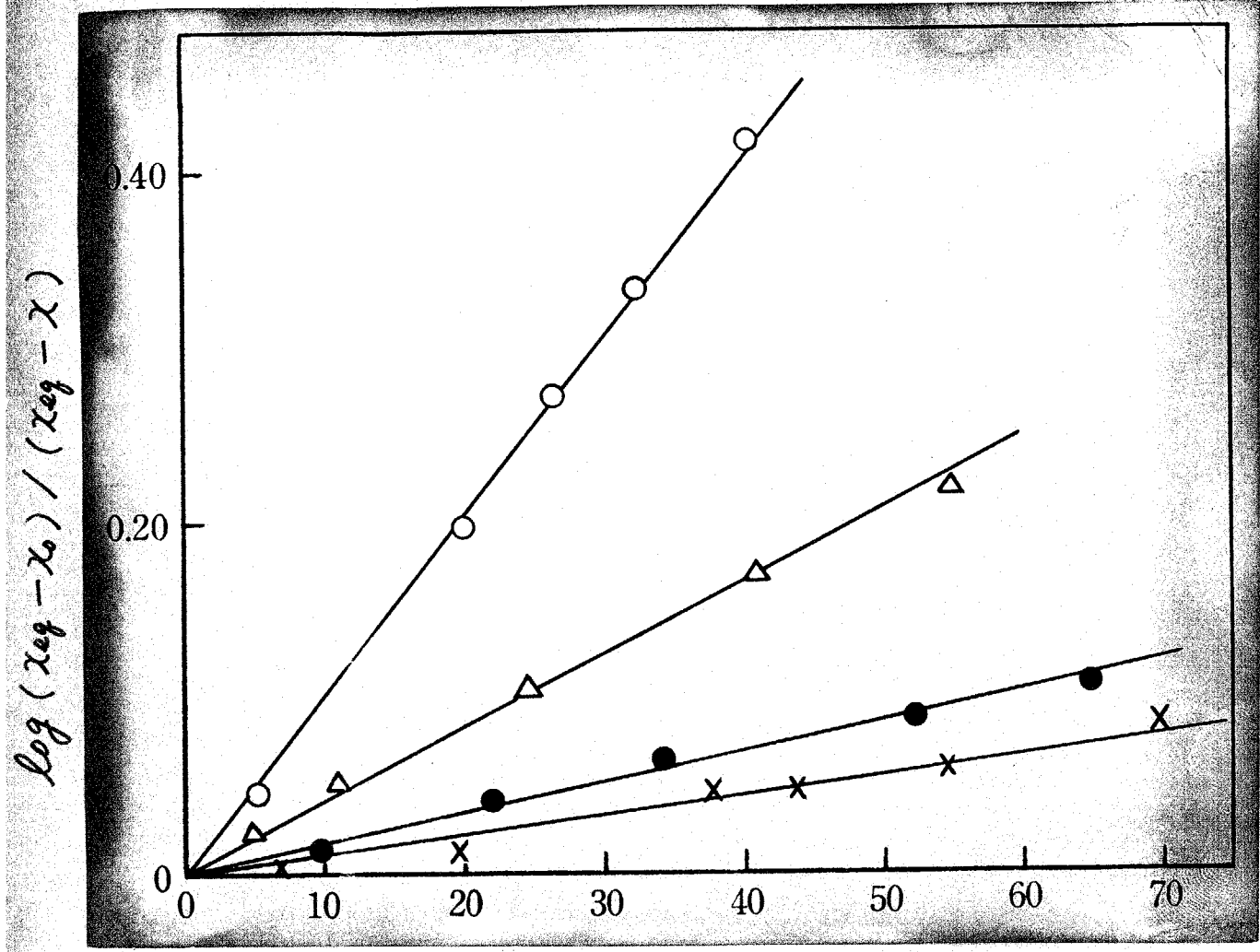
図2-5に全圧100 mmHgにおける温度域 77°K ~ 300°K での Arrhenius プロットを示した。77°K 付近では平衡化反応は起



反応温度 ( $^{\circ}\text{K}$ )

○; 273    ●; 251    ×; 228

図 2-3 平衡化反応の一次式依存性

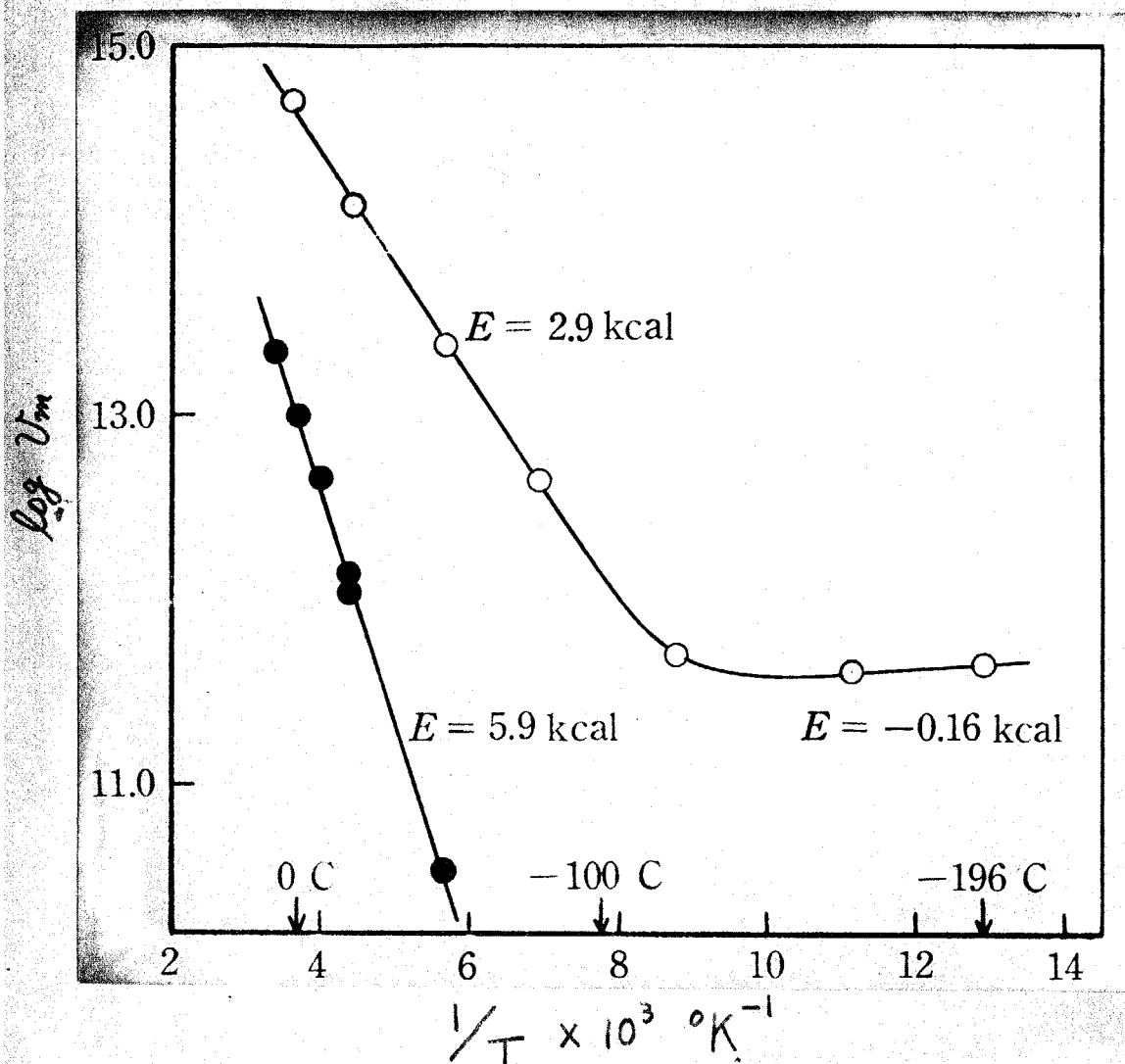


$\tau$  (min)

反応温度 (°K)

○ : 228    Δ : 178    X : 90    ● : 77

図 2-4 転換反応の一次式依存性



○ : 転換反応 ● : 平衡化反応

図 2-5 両反応の温度依存性 (ZnO)

こらな、が転換反応は起こり見掛けの活性化エネルギーは  $-0.16$  kcal/mol である。転換速度は  $100^{\circ}\text{K}$  付近以上で急に速くなり、 $120^{\circ}\text{K}$  以上では Arrhenius プロットは直線にのり、活性化エネルギーは  $2.9$  kcal/mol となる。平衡化反応は  $170^{\circ}\text{K}$  付近から起こり、活性化エネルギーは  $5.9$  kcal/mol である。

図 2-6 はニ酸化4タンについて両反応の温度依存性を示したものである。平衡化反応は  $177^{\circ}\text{K} \sim 373^{\circ}\text{K}$  の温度域で行なうたが反応は起こらなかった。転換反応は低温域でのみ起こり  $77^{\circ}\text{K} \sim 90^{\circ}\text{K}$  での活性化エネルギーはおよそ  $-0.2$  kcal/mol である。

### (3) 両反応の圧依存性

図 2-7 は縦軸に  $\log v$ , 横軸に  $\log P$  ( $P$  は全水素圧) をプロットし平衡化速度の全圧依存性を示したものである。直線の傾きから  $273, 228^{\circ}\text{K}$  の両温度で圧次数は  $1.0$  となた。図 2-8 には転換反応の全圧依存性を示した。圧次数は  $228, 195, 178^{\circ}\text{K}$  で、それぞれ  $0.69, 0.64, 0.80$  である。図 2-9 は同様に低温域の転換反応の圧次数を調べたもので、 $90, 77^{\circ}\text{K}$  でそれぞれ  $0.34, 0.36$  である。

室温付近の両反応の活性化エネルギーの差  $3$  kcal/mol は水素の同位体効果で説明するには過大であり、圧次数も大きく異なることは両者の機構の違いを強く示唆する。

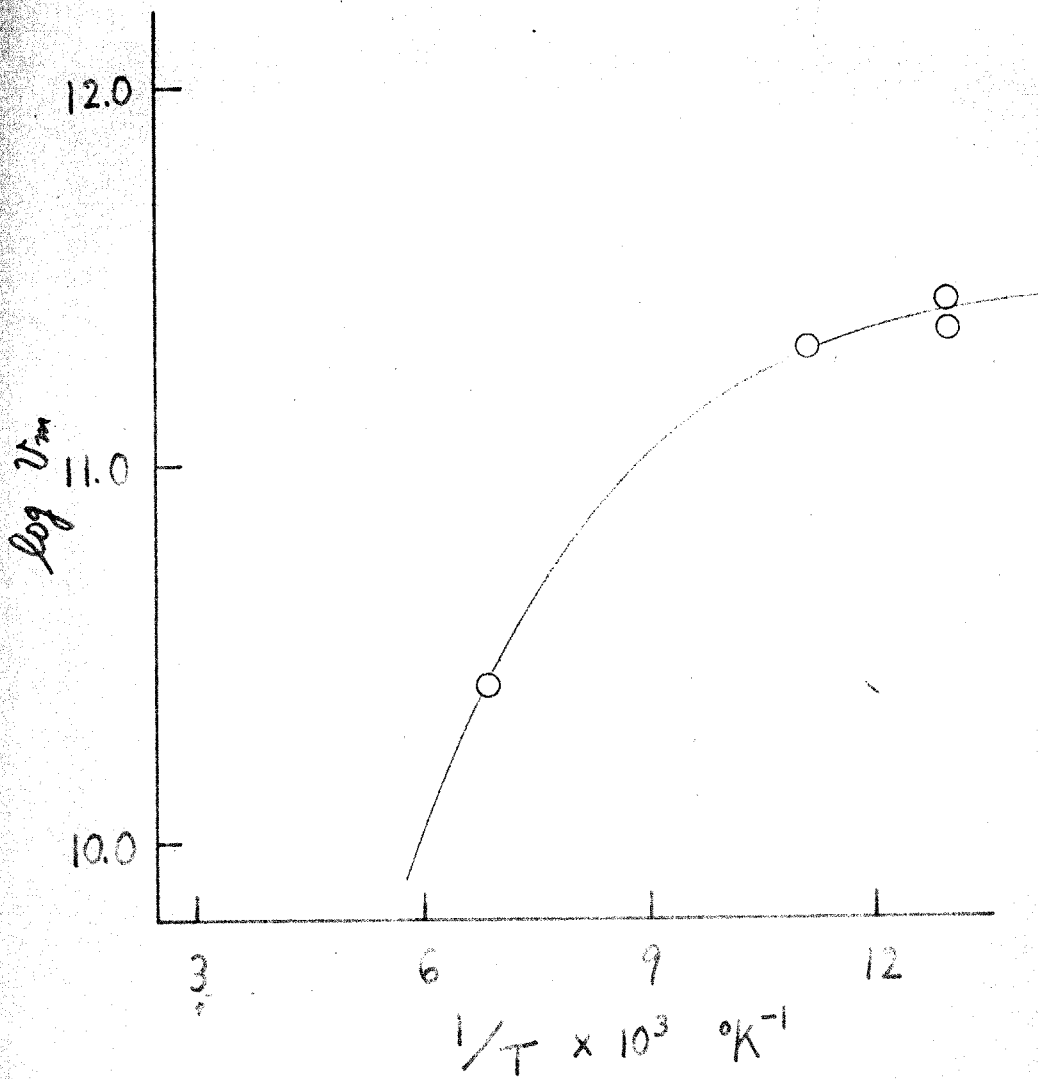
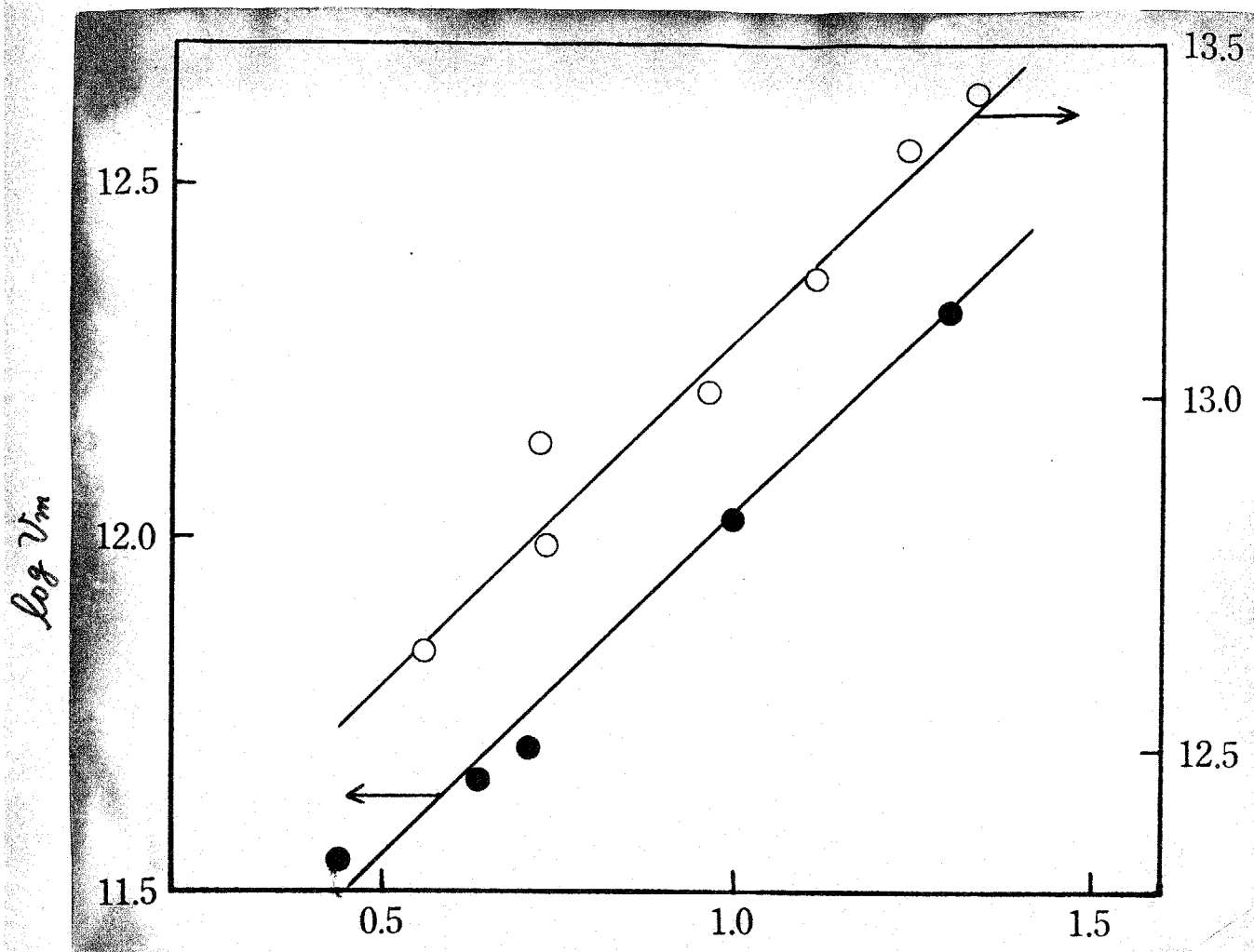


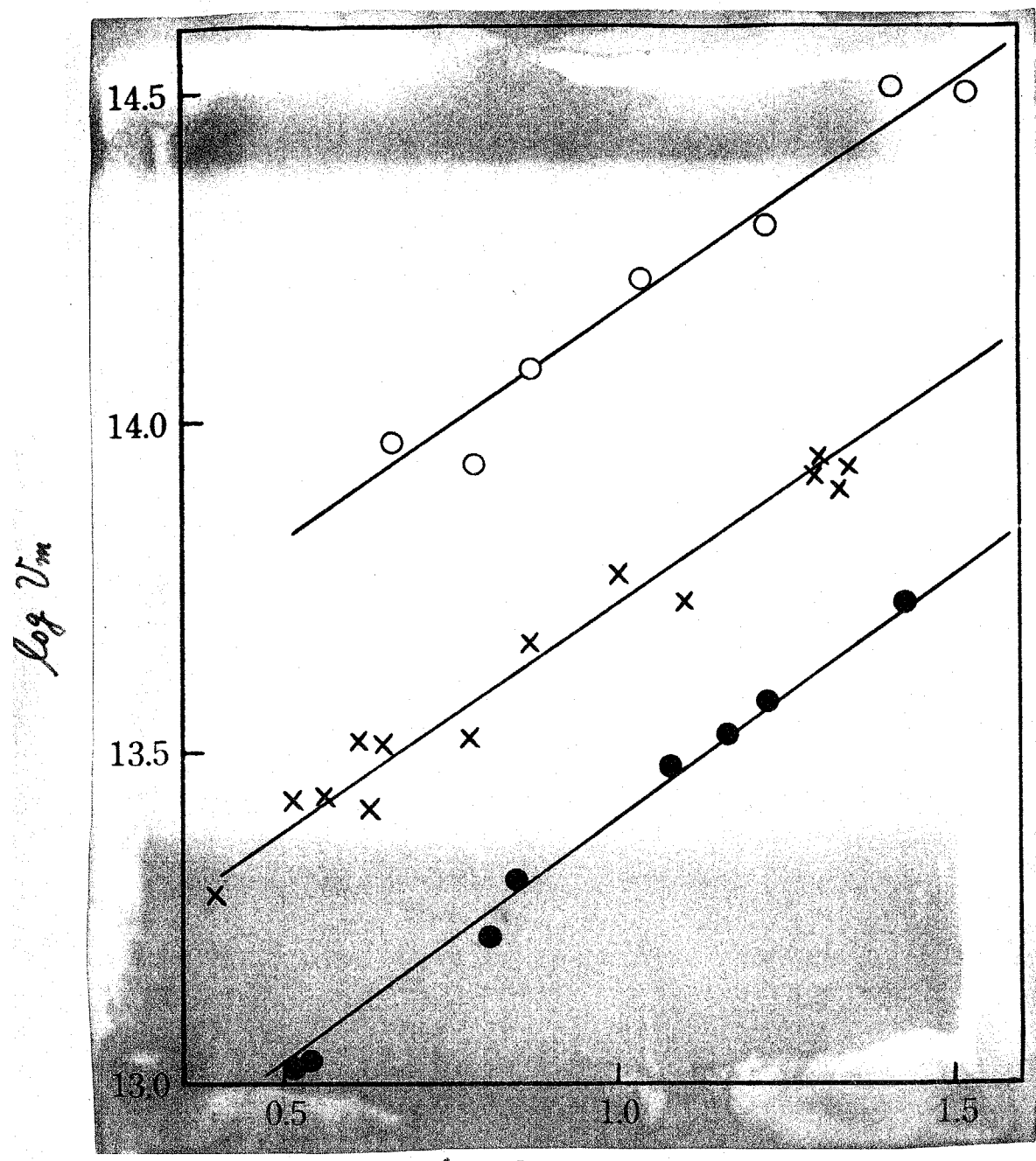
图 2-6 转换反应の温度依存性 ( $\text{TiO}_2$ )



$\log P$

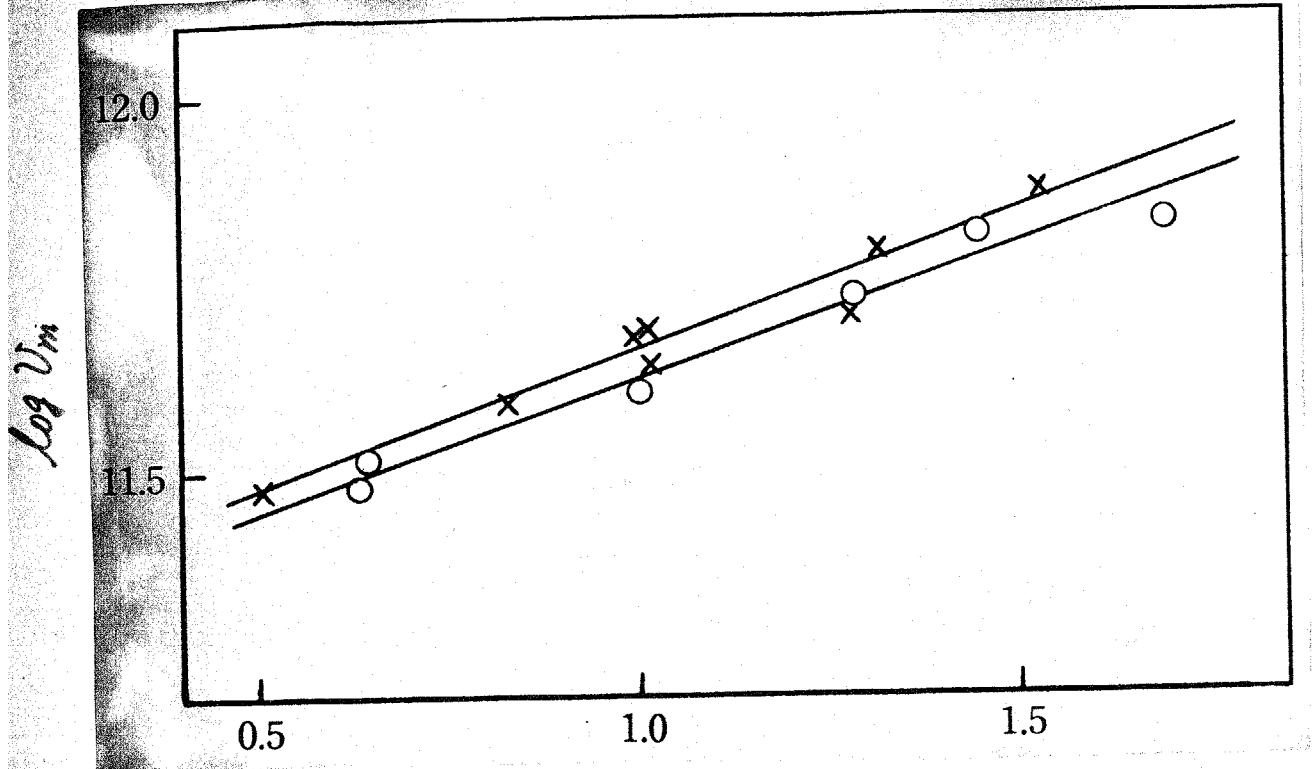
$\circ$  : 反応温度  $273^\circ\text{K}$  (圧次数 1.0 次)  
 $\bullet$  : " "  $228^\circ\text{K}$  ( " 1.0 次)

図 2-7 平衡化速度の圧依存性 ( $\text{ZnO}$ )



- : 反応温度 228°K (圧次数 0.69次)
- × : " 195°K ( " 0.64次)
- : " 178°K ( " 0.80次)

図 2-8 転換速度の圧依存性 (ZnO)



log P

○ : 反応温度 90°K (圧次数 0.34 次)

× : 反応温度 77°K (圧次数 0.36 次)

図 2-9 転換速度の圧依存性 (ZnO)

“種々ガス吸着および水素還元後の速度変化” 23

酸化亜鉛への水素の吸着は 350 および 490°K 付近で吸着量に極大が現われることから水素の吸着サイトに 2 種類あることが Taylor と Strother<sup>2.5)</sup> により示唆され、以来多くの研究者により詳細に調べられてきた<sup>2.6), 2.7)</sup>。また最近、酸化亜鉛および酸化亜鉛と酸素の系につき ESR による研究が行われ常磁性種について種々の知見がえられている。<sup>2.8), 2.9), 2.10), 2.11), 2.12), 2.13)</sup> さきにえられた両反応の差違がこの種の活性点の違いに基づくのではないかと考え、酸素、亜酸化窒素および水を吸着させ両反応速度への影響を調べた。

実験方法は触媒前処理後室温で所定ガスを 1 時間吸着し、5 分間排気したのを所定温度に設定し反応を行なった。反応温度 77 と 251°K での結果を表 2-1 に示した。酸素吸着では 77°K

- 2.5) H. S. Taylor, C. O. Strother, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 589 (1934).
- 2.6) C. A. Smith, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 362 (1938)  
V. Kesavalu, H. A. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1124 (1960)
- 2.7) R. P. Eishens, W. A. Pliskin, M. J. O. Low, *J. Catalysis*, **1**, 180 (1962)
- 2.8) E. V. Baranov, V. E. Kholmogorov, A. N. Terenin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **146**, 125 (1962)
- 2.9) 藤田勇三郎, 菅孝男, *触媒*, **5**, 206 (1963)
- 2.10) R. J. Kokes, "Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis" North-Holland Pub. Co. (1965) Vol. 1, p. 484.
- 2.11) K. M. Samier, *J. Catalysis*, **5**, 314 (1966)

表 2-1 各種ガス吸着後の速度

基準	酸素吸着	亞酸化窒素吸着	水吸着	水素還元 (573°K)
(A) $O-H_2 \rightleftharpoons P-H_2$ (77°K)	$4.55 \times 10^{11}$ (molecules / sec <sup>-1</sup> / cm <sup>2</sup> )	$5.63 \times 10^{11}$	$4.28 \times 10^{11}$	$4.43 \times 10^{11}$
(B) $O-H_2 \rightleftharpoons P-H_2$ (251°K)	$2.69 \times 10^{14}$	$4.79 \times 10^{13}$	—	$4.76 \times 10^{13}$
(C) $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ (251°K)	$3.73 \times 10^{12}$	$3.32 \times 10^{12}$	—	$3.42 \times 10^{12}$
$\frac{U_{O-H_2 \rightleftharpoons P-H_2}}{U_{H_2+D_2 \rightleftharpoons 2HD}}$ (251°K)	72.1	14.4		13.9

の転換反応は約2倍に増大したが、251°Kでは逆に1/5に低下した。しかし平衡化速度には大きな変化がない。亜酸化窒素吸着では77°Kの転換速度は増大するが、251°Kでは1/5に低下した。しかし平衡化速度には大きな変化がない。水吸着では77°Kの転換速度はほとんど変化がないが、251°Kでは両反応とも進行しない。表2-1の最後の列には酸化亜鉛を573°Kで2時間水素還元し、673°Kで4時間真空排気したものの結果を示した。77°Kと251°Kの転換反応と平衡化反応には変化がないが、251°Kの転換速度は1/5に低下した。以上の結果は低温域の転換反応、室温付近の転換反応、および平衡化反応の活性化エネルギーがたがいに独立なことを、すなわち各種の活性化エネルギーがあることを示している。

### “ドーピング効果”

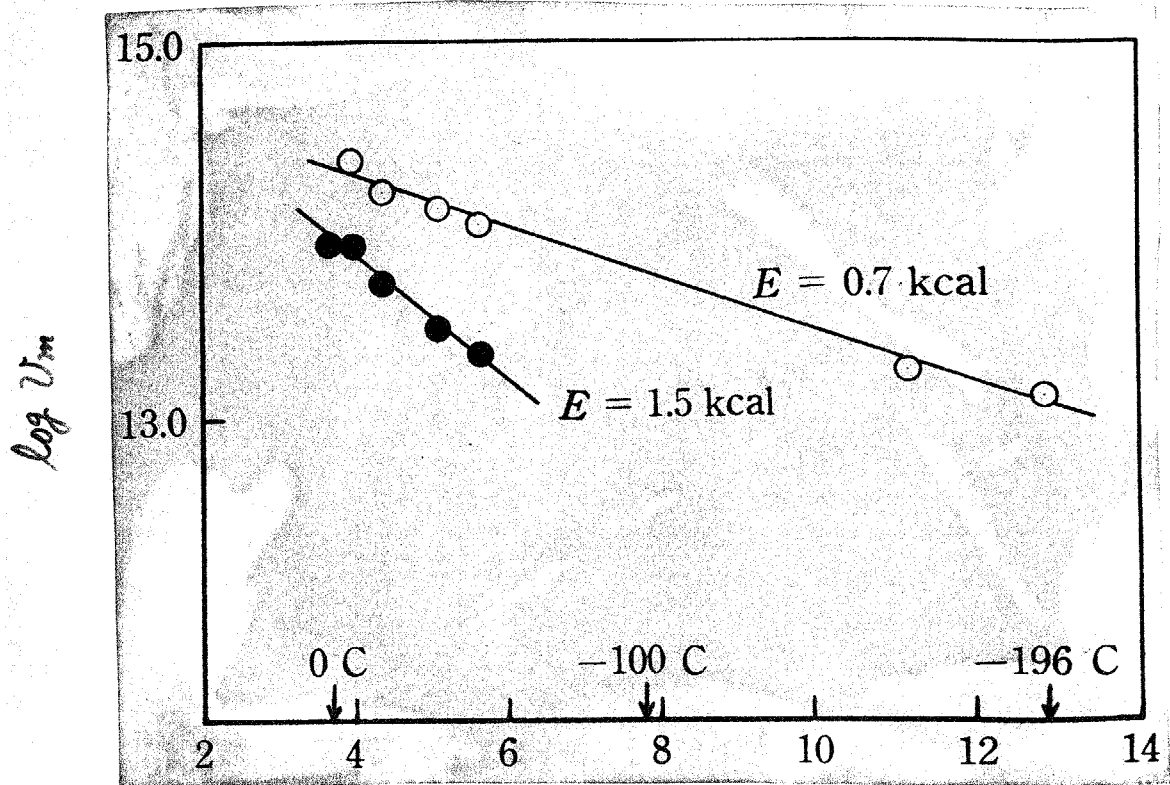
酸化亜鉛にアルミニウムをドーピングすると伝導電子量が増大し、リチウムではこの逆となる。平衡化反応がこの伝導電子量に関係することはよく知られた事実である。<sup>2.14)</sup> 室温付近の転換反応が平衡化反応のように伝導電子に依存するかどうかを調べるため、アルミニウムおよびリチウムドーピング触媒で両反応を行なった。

- 2.12) M. Sedaka, T. Kwan, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1414 (1965).  
 2.13) 河口武夫, 長谷川貞夫, 栗田学, 触媒, 2, 第21回触媒討論会予稿集(1967) p. 42.  
 2.14) G. Parravano, M. Boudart, Advan. Catalysis, 2, 50 (1955)  
 G. Parravano, E. Molinari, J. Am. Chem. Soc., 75, 5233 (1953) 等

図2-10に  $ZnO(Al_2O_3)$  触媒による両反応の温度依存性を示す。両反応とも活性化エネルギーが低下し  $0.7 \text{ kcal/mol}$  (転換),  $1.5 \text{ kcal/mol}$  (平衡化) となった。  $ZnO(ZnO)$  触媒では  $77^\circ K \sim 373^\circ K$  の温度域で両反応とも起こらなかった。  $ZnO(Al_2O_3)$  触媒に窒素で酸素を吸着させ、5分間排気した後  $228^\circ K$  で反応を行なった結果、酸素吸着以前に  $1.63 \times 10^{14}$  ( $\text{molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) (転換),  $5.07 \times 10^{13}$  (平衡化) だった速度が、吸着後に  $1.11 \times 10^{13}$  (転換),  $0.96 \times 10^{13}$  (平衡化) と低下し両反応速度はほとんど等しくなった。

### “自由スピン濃度と反磁性酸化物の転換速度”

表2-2に反磁性酸化物による転換速度 ( $77^\circ K, 100 \text{ mmHg}$ ) をまとめ示した。三酸化クロムおよびシリカゲルでは反応が起こらなかった。図2-11は酸化亜鉛, 五酸化バナジウム, 三酸化モリブデンについての ESR 吸収スペクトルを示したものである。その他、二酸化チタンでは  $g = 1.96$  付近に複雑な形をした吸収があり、シリカゲルおよびアルミナでは ESR 吸収はなかった。表2-3に図2-11の各 ESR 吸収から求めた自由スピン濃度のおよその値をのせ、このスピン量がすべて表面に存在するとしの場合スピンあたりの転換速度を最後の列に示した。



$$1/T \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

○ : 転換反応    ● : 平衡化反応

図 2-10 ドーピング効果 ( $\text{ZnO}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ )

表 2-2 反磁性酸化物の轉換速度

酸化物	真空排気 温度(°K)	表面積 ( $m^2/g$ )	77°K~90°Kに おける活性化工 初値 - ( $kcal/mole$ )	$v_m$ (molecules $sec^{-1} \cdot cm^2$ ) 77°K, 100 mm Hg
$TiO_2$	773	10.2	-0.2	$2.83 \times 10^{11}$
$V_2O_5$	773	4.91	-	$6.18 \times 10^{11}$
$CrO_3$	373	4.69	-	$< 5 \times 10^{10}$
$ZnO$	673	0.98	-0.2	$4.55 \times 10^{11}$
$Al_2O_3$	773	189	-	$3.12 \times 10^{12}$
$SiO_2$	773	296	-	$< 5 \times 10^{10}$
$MoO_3$	773	2.20	-	$2.46 \times 10^{11}$
$CdO$	673	2.24	-	$2.63 \times 10^{11}$

図 2-11

ESR 吸収スペクトル

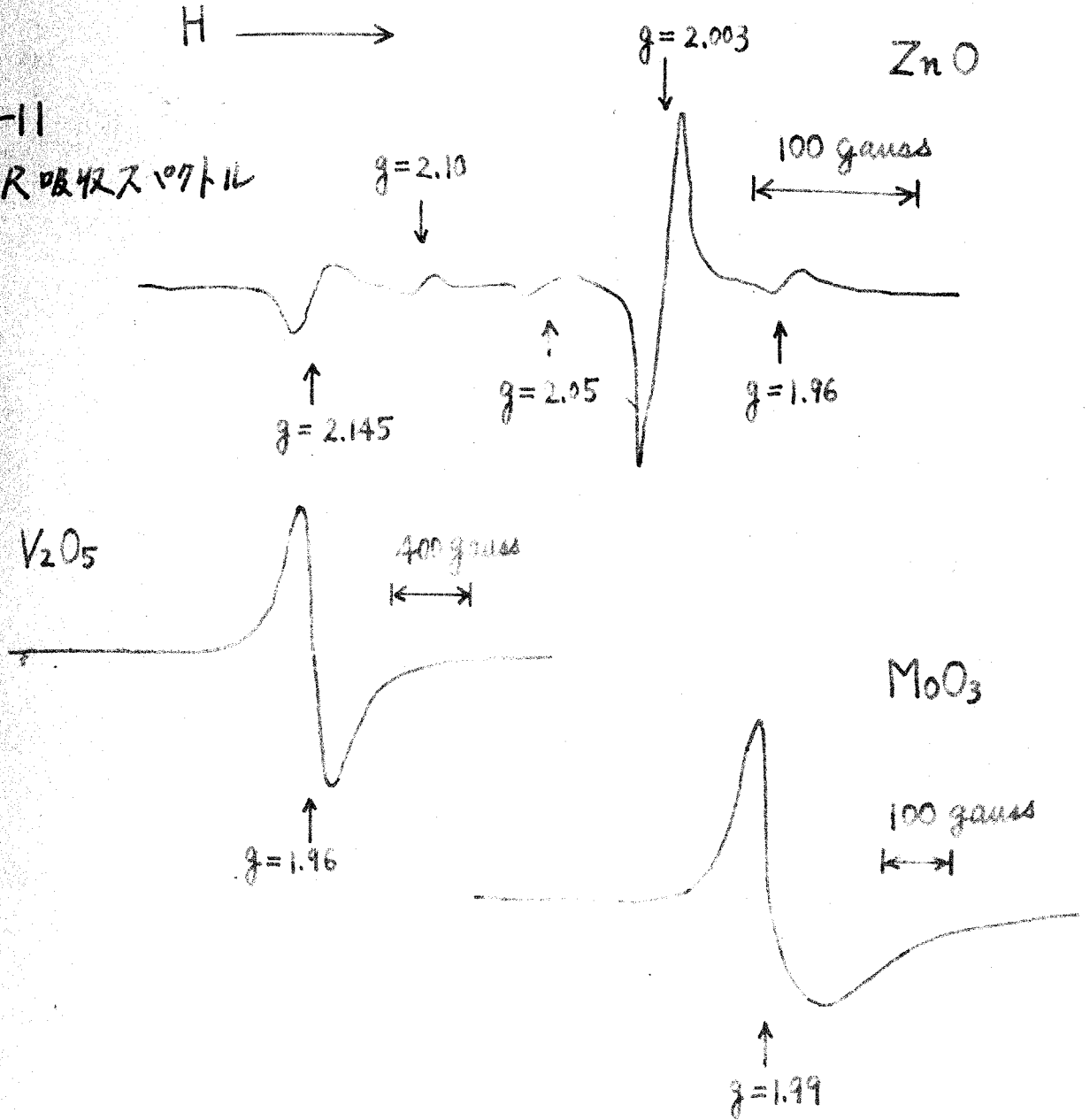


表 2-3 自由スピンのあたりの転換速度

酸化物	$\text{spin} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{spin} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\nu_m \cdot \text{spin}^{-1}$ (molecules $\cdot \text{sec}^{-1} \text{spin}^{-1}$ )
ZnO	$2 \times 10^{14}$	$2 \times 10^{10}$	2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$2 \times 10^{18}$	$5 \times 10^{13}$	0.01
MoO <sub>3</sub>	$1 \times 10^{17}$	$5 \times 10^{12}$	0.05

## 2.2.3 考 察

Harrison<sup>3) 2.3)</sup> は室温付近で転換, 平衡化両速度がほぼ同じであることから、両反応は同一の機構(化学機構)で進行するとしている。本実験結果では、転換反応が平衡化反応に比較しケタ違いにはやく、活性化エネルギーは後者が $3 \text{ kcal/mol}$ も過大である。圧次数も $0.64 \sim 0.80$  (転換),  $1.0$  (平衡化)と大きな差違があることは、両者の速度の差を単に水素の同位体効果だけで説明できない。酸素および亜酸化窒素の吸着, あるいは水素還元処理後には転換速度は大きく低下したが、平衡化速度には大きな変化はない。この事実は室温付近の両反応の活性化エネルギーが異なるものであることを示している。酸素, 亜酸化窒素吸着 および水素還元後の転換, 平衡化両速度の比は、それぞれ $16.0$ ,  $14.4$  および $15.9$ とほぼ一定値を与えている。この事実は転換反応の活性化エネルギーが種々の処理により被害あるいは消失し、このとき観測された転換反応は平衡化反応と同一活性化エネルギーを起すものであることを示唆している。両反応の活性化エネルギーの差は、前指数因子を同一と仮定するとおよそ $1.3 \text{ kcal/mol}$  となり、 $\text{H-H}$  と  $\text{D-D}$  の解離エネルギーの差が $1.79 \text{ kcal/mol}$  であるから、この値は同位体効果に基づくとして無理ではない。

酸化亜鉛を $300^{\circ}\text{C}$ で水素還元すると触媒表面は亜鉛に富んだ状態になり、両反応速度に影響が現われると予想される。しかし実際には平衡化速度と低温域の転換速度は変化しない。この事実は両反応が水素還元に関係とすより、あしう窪川<sup>2.15)</sup>の指摘するように、高温で真空排気したことにより還元で生成した亜鉛原子がすみやかに蒸発し、触媒表面が還元前と同じ状態に回復したためとして理解できる。しかし室温付近の転換活性臭は、この処理の過程で消失したため速度が低下したと考えられる。

ドーピング効果から室温付近の転換反応も平衡化反応と同様伝導電子量に依存することを示唆した。図2-10で $\text{ZnO}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 触媒での両反応速度の差は同位体効果だけに帰せようであるが、 $228^{\circ}\text{K}$ の両反応速度の比が酸素吸着前に3.0であったのが、吸着後には1.2となり、こゝでも純酸化亜鉛の場合と同様、酸素吸着で転換反応に特異な活性臭は完全に被毒あるいは消失したと解釈され、酸素吸着前の両反応速度の差は転換反応に特異な活性臭の存在によるものと考えられる。

非常に小さな活性化エネルギーをもち、しかも平衡化反応が起こらないことは、低温域( $77^{\circ}\text{K} \sim 100^{\circ}\text{K}$ )の転換反応が、

2.15) Y. Kubokawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 739 (1960)

通常の物理機構で進行することを支持する。Turkevich と Selwood<sup>2.16)</sup> が帯磁率との測定から、酸化亜鉛が低温ではわずかに常磁性を示すと報告して以来、酸化亜鉛の常磁性種について多くの研究がある。藤田、管ら<sup>2.17)</sup> は酸化亜鉛についての ESR 測定から、低温域における転換反応が  $g=1.96$  に吸収をもつ  $Zn^{2+}$  (格子間亜鉛イオン) あるいは伝導電子に基づくものに推定した。酸化亜鉛と酸素の系についての ESR 測定から吸着酸素の常磁性種として  $O$ ,  $O_2$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$  などが存在することが示唆されている。<sup>2.8) ~ 2.13)</sup> また瀬高と管は<sup>2.18)</sup> 酸化亜鉛に亜酸化窒素を吸着させると室温でも解離吸着した  $O^-$  のシグナルをえることを報告している。本実験で酸素および亜酸化窒素を吸着すると低温域の転換速度が増大することは、低温域の転換反応がこの種の常磁性吸着酸素に起因することを示唆する。しかしこのことが酸素あるいは亜酸化窒素吸着前の活性が  $Zn^{2+}$  (or 伝導電子) に起因する可能性を否定するものではない。

室温付近の転換反応機構として、水素分子が解離吸着せず分子状のままに反応するかあるいは解離吸着はしても解離

2.16) J. Turkevich, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., 62, 1077 (1941)

2.17) 亀高徳夫, 竹次良夫, 藤田勝義, 藤田勇三郎, 管孝男, 日本化学会第16年公要自集 (1963) p. 387.

2.18) 瀬高守夫, 管孝男, 触媒, 11, 335 (1965).

ある前の同一原子同志が再結合して脱離するかの二)が考えられる。

後者の場合には水素原子の表面移動がなく、二ヶの吸着サイトが一対となりしかも他の吸着サイトから離れし存在していなければならぬという非常に特殊な条件が必要である。それゆゑにでも低温域での転換反応と同様、分子状吸着水素が常磁性イオンの影響により転換するとする物理機構も考えた。低温域における通常の物理機構と異なり大きな活性化エネルギーをもつのは、水素分子が常磁性臭に接近するのにある程度の活性化エネルギーを必要とすることを示唆している。またここでの常磁性活性臭が低温域のそれと異なることは、酸素、亜酸化窒素吸着反応に両温度域で逆の速度変化を示すこと、あるいは水素還元後に室温付近の反応は低下するが低温域ではほとんど変化しないことから裏付けられることが出来る。

図2-11 に示した酸化亜鉛のESR吸収曲線は、 $g=1.76$ , 2.003, 2.05 付近, 2.10 付近, 2.145 に5つの吸収が認められる。このうち一番大きな  $g=2.003$  の曲線は管うによる<sup>2.9), 2.12)</sup>と  $O^-$  と同定され、 $g=1.96$  は伝導電子または  $Zn^{2+}$  とされている。他の三つの吸収の同定は明かでない。室温付近の転換反応に特異な活性臭とこれらの吸収曲線の関連性は今後の興味ある課題となる。

Eishens<sup>2.7)</sup> は赤外吸収スペクトル法で酸化亜鉛へ

の水素吸着を調べ、室温付近で  $Zn-H$  と  $O-H$  の吸収が比例して増減することより、水素は亜鉛と酸素の一对に解離吸着しているとされた。これら吸収の比例関係は水素圧  $40\text{ mmHg}$  付近で終わり、この圧以上で  $Zn-H$  の吸収は変化せず飽和値に達している。Eischen の報告と、本実験結果で速度が圧に一次であることから、平衡化反応機構として亜鉛上に飽和吸着した解離吸着水素に気相水素分子あるいは物理吸着水素分子が反応するいわゆる Rideal 機構を推定した。

表 2-3 にのせた自由スピン濃度は D.P.P.H. を標準物質として求めた値であり 2-3 倍の許容度があるため、以下にケタ数だけを問題とし議論を進める。酸化亜鉛についてのスピン濃度  $\rho = 2.003 (0)$  が約 90% をしめ、この常磁性種は酸化亜鉛表面に存在すると考えられている。(2.10), (2.12), (2.16) この考えの正しいことは、表 2-3 に示したスピンあたりの転換速度が、後に第 3 章 6.6 節および他の研究者が求めた値と近似していることから裏付けることが出来る。(2.17), (2.20) 五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンについてはスピンあたりの速度はかなり小さい。このことは自由スピンのすべてが表面にあるとしたときに誤りがあるのであろう。トールミナについては ESR 吸収はとれなかったが、転換反応は反磁性酸化物の中で最高活性を示した。この事実はスピンあたりの速度が

酸化亜鉛に比較し、ケタ違いに大きい値を示すものである。大野<sup>2.20)</sup>もト-アルミナによる転換速度がE.S.R測定から求めたスロウ量では説明できぬほど過大(約  $1.7 \times 10^5$  molecules  $\cdot$  sec $^{-1}$   $\cdot$  cm $^{-2}$ )であると報告している。

転換反応が常磁性分子(イオン)の影響で起る性質を利用して古くから charcoal 表面が常磁性を示すことが証明されていた。<sup>2.21)</sup> 常磁性物質ほど高活性ではないが、charcoal を含めて反磁性酸化物で転換反応に活性なものは多く、その常磁性の原因についてはいまだ明らかでない。本節では特に酸化亜鉛について詳細な速度論的研究から種類の転換活性を明らかにし、これら活性長の種類を推定した。

- 
- 2.19) G. J. K. Acres, D. D. Eley, J. M. Trillo, *J. Catalysis*, **4**, 12 (1965)
- 2.20) 大野清伍, 東京工業大学学位論文 昭41
- 2.21) K. F. Bonhoeffer, P. Hartek, *Z. Physik. Chem.*, **B5**, 113 (1929)  
 K. F. Bonhoeffer, A. Farkas, *Z. Physik. Chem.*, **B12**, 231 (1931)  
 K. W. Rummel, *Z. Physik. Chem.*, **A162**, 221 (1933)
- 2.22) D. R. Ashmead, D. D. Eley, R. Rudham, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 207 (1963)
- 2.23) D. R. Ashmead, D. D. Eley, R. Rudham, *J. Catalysis*, **2**, 280 (1964)

## 2.3 常磁性酸化物上の両反応

常磁性酸化物についての両反応の詳細は Eley<sup>2.22), 2.23)</sup> が一連の希土類酸化物で行ない、反応の温度依存性を調べている。しかし希土類酸化物は触媒として特殊なものであり、他の触媒との関連性を考察するには適当でない。触媒として広く酸化反応、水素化反応、脱水素反応等に使用されている第一遷移金属酸化物については詳細な研究がない。本節では第3章で行なう触媒活性比較の準備として、第一遷移金属酸化物のうち常磁性酸化物に限って、両反応を広い温度域(77°K ~ 573°K)で詳細に調べ、特に転換反応を多くの酸化物間で統一的に理解することを目的とした。

### 2.3.1 実験

#### “触媒の調製”

三ニ酸化バナジウムは先に調製した五酸化バナジウムを石英管に詰め、873°K 5時間水素気流中で還元し調製した。

三ニ酸化クロム、三ニ酸化鉄、四三酸化コバルト、酸化第一ニッケル、酸化第二銅は市販特級硝酸塩にアンモニア水を加え水酸化物とし、これを水洗、ろ過、乾燥後 773°K 空気で焼成して調製した。

酸化第一コバルトは四三酸化コバルトを 1073°K で  $10^{-2}$  mm

Hg, 2時間脱気して調製した。

酸化第一鉄は 三ニ酸化鉄を  $1473^{\circ}\text{K}$  で  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  (1:1) の気流中 3時間焼成して調製した。

四三酸化マンガンは市販特級硝酸マンガンをアンモニア水を加え水酸化マンガン(Ⅲ)とし、これを洗淨し、乾燥後  $1223^{\circ}\text{K}$  で空气中 4時間焼成し調製した。

三ニ酸化マンガンは市販特級炭酸マンガンを  $773^{\circ}\text{K}$ , 3時間空气中で熱分解し調製した。

上述の酸化物はすべてX線回折分析により同定した。

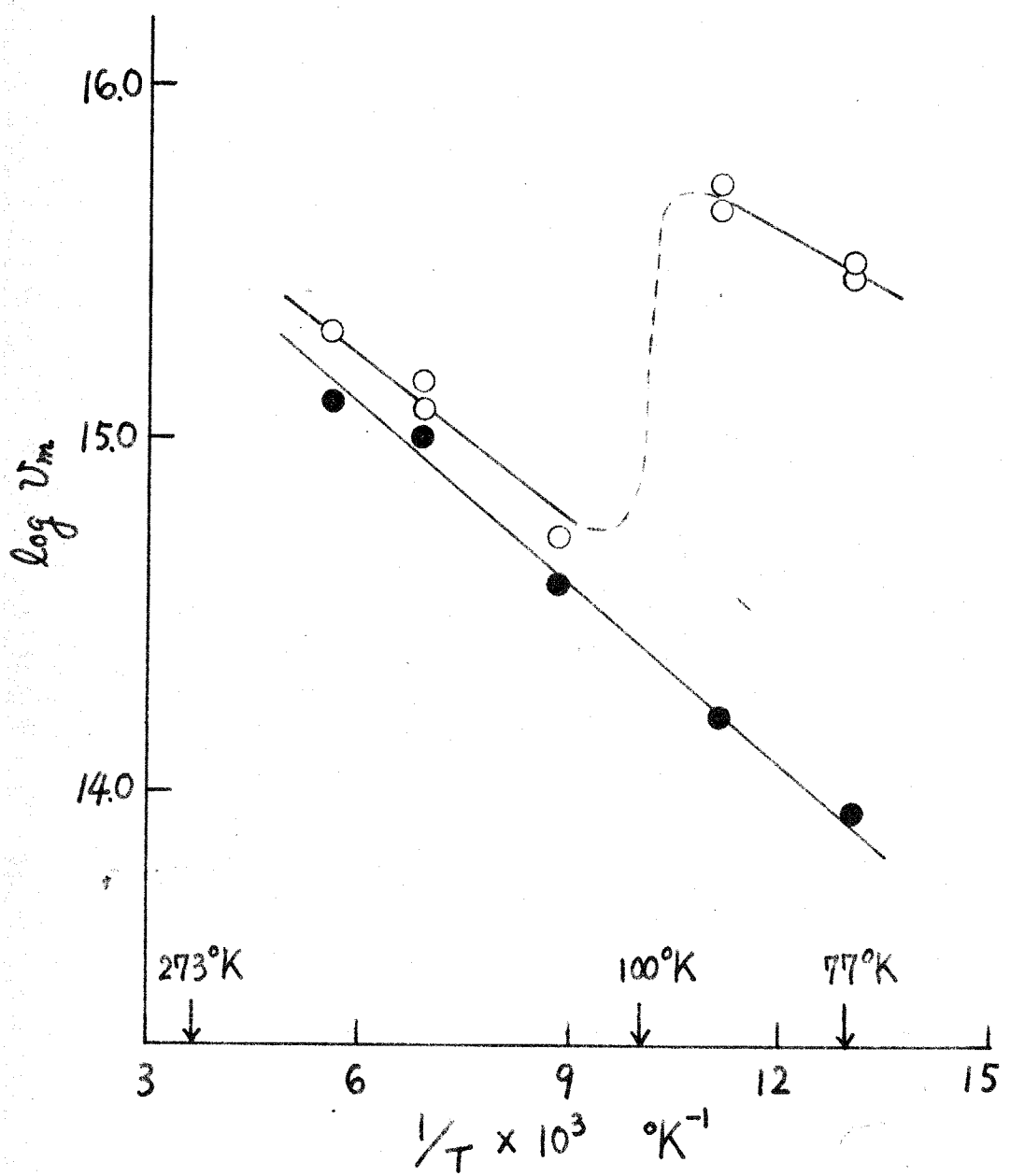
なお同位体の分析, 実験方法等は前節と同様である。

## 2.3.2 実験結果

### (1) 両反応の温度依存性

いづれの酸化物でも両反応は一次の速度式(2-1)式がよく適合したので、これより反応速度  $v_{\text{eq}}$  を求めた。

図2-12に四三酸化コバルトについての、全水素圧  $100\text{mmHg}$  における両反応の温度依存性を示した。平衡化反応は低温域から室温付近まで Arrhenius プロットはよい直線性を示している。低温域の転換速度は平衡化速度より1桁大きく、 $90^{\circ}\text{K} \sim 114^{\circ}\text{K}$  の温度域で急に低下し  $114^{\circ}\text{K}$  以上で両速度は一致

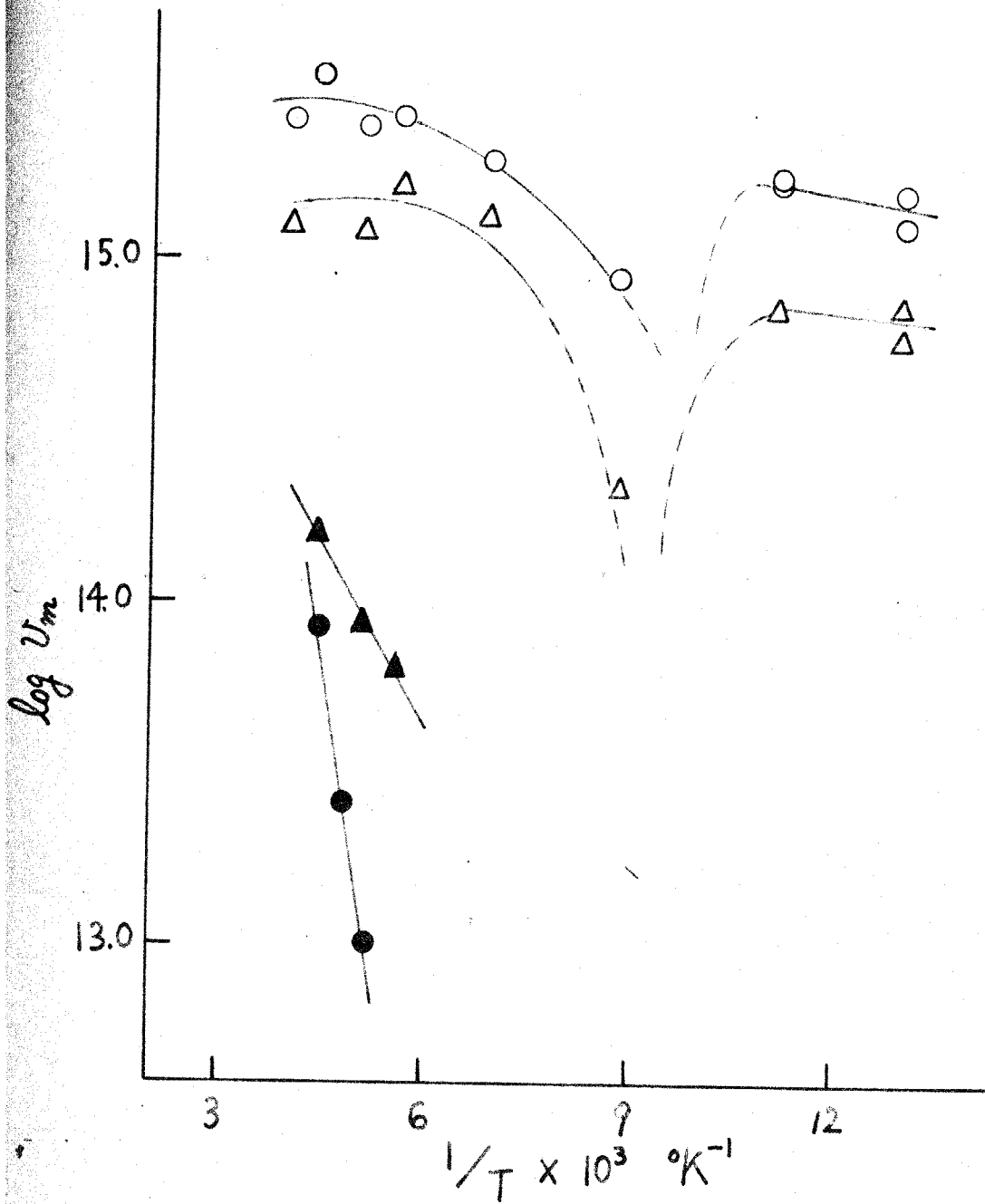


○ : 転換反応 ● : 平衡化反応

図 2-12 両反応の温度依存性 ( $\text{CO}_3\text{O}_4$ )

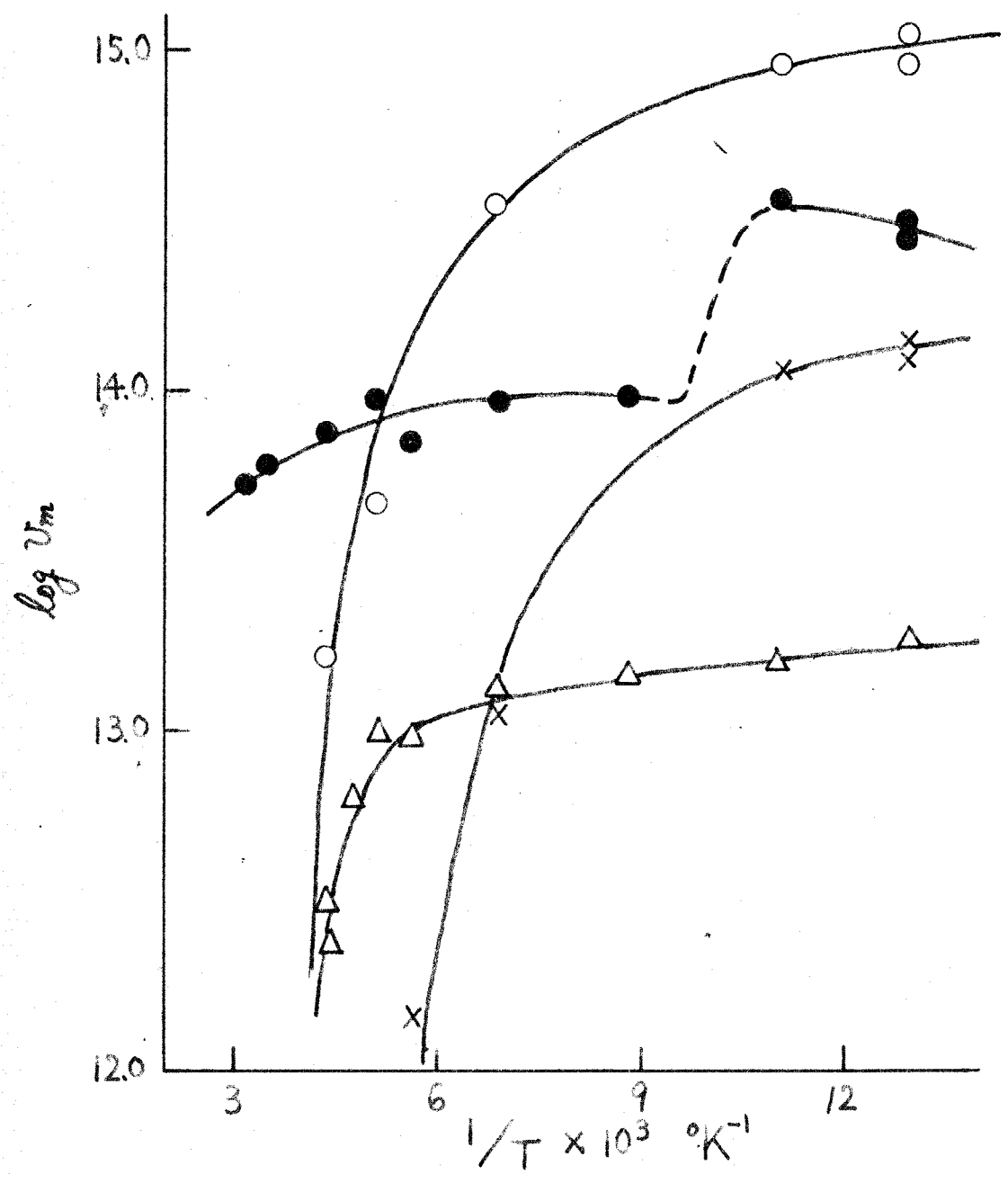
する。(平衡化速度がわずかに下廻っているのは水素の同位体効果のためである) 低温域の見掛けの活性化エネルギーは  $0.5 \text{ kcal/mol}$  (転換),  $0.8 \text{ kcal/mol}$  (平衡化) である。図 2-13 (三ニ酸化クロム, 酸化第一ニッケル), 図 2-14 (四ニ酸化コバルト, 三ニ酸化鉄, 酸化第一鉄, 酸化第二銅) に各酸化物についての両反応の温度依存性を示した。図 2-13 の三ニ酸化クロムと酸化第一ニッケルでは、平衡化反応は低温域で起こらず  $150^\circ\text{K}$  付近から起こり始める。一方転換反応は低温域でも非常に早く、 $90^\circ\text{K} \sim 114^\circ\text{K}$  の温度域で速度が急に低下し、再び増大する。 $150^\circ\text{K}$  以上では見掛けの活性化エネルギーは非常に小さく、両酸化物でおよそ  $0.2 \text{ kcal/mol}$  である。なお平衡化反応の活性化エネルギーは  $1.7 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{NiO}$ ),  $6.3 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) である。図 2-14 の四ニ酸化コバルト, 三ニ酸化鉄, 酸化第一鉄および酸化第二銅では  $77^\circ\text{K} \sim 273^\circ\text{K}$  の温度域で平衡化反応は起こらなかった。一方転換反応は低温域 ( $77^\circ\text{K} \sim 90^\circ\text{K}$ ) で非常に早く、見掛けの活性化エネルギーはこれらの酸化物でも小さく、速度は温度上昇に伴って急に低下する。

図 2-14 の各酸化物については、 $273^\circ\text{K}$  以上の温度域で平衡化反応を行ない反応開始温度を調べてみた。三ニ酸化鉄では  $273^\circ\text{K}$  以上  $520^\circ\text{K}$  付近まで反応は起らないが、 $573^\circ\text{K}$  ではすみやかに進行する。また  $573^\circ\text{K}$  の反応後温度を  $273^\circ\text{K}$



○ : 転換反応( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )    △ : 転換反応( $\text{NiO}$ )  
 ● : 平衡化反応( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )    ▲ : 平衡化反応( $\text{NiO}$ )

図2-13 両反応の温度依存性( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ )



○ :  $\text{Mn}_3\text{O}_4$    ● :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$    × :  $\text{FeO}$    △ :  $\text{CuO}$

図 2-14 転換反応の温度依存性  
( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ )

度まで低下しても反応が起こる事実を確認した。酸化第一鉄では反応が350°K付近より起こり始める。図2-15に高温での反応に使用したことのない新しい酸化第一鉄触媒を用い平衡化反応を行なった時の時間変化を示した。反応条件は全圧100mmHg ( $H_2:O_2 = 1:1$ ), 反応温度353°Kである。横軸は反応時間, 縦軸左は(2-1)式の  $\log \frac{x_{eq}-x}{x_{eq}-x_0}$ , 縦軸右はHD生成率(%)である。この図から明らかのように、HD生成速度は時間とともに増大する。酸化第二銅ではすでに350°K付近から触媒の還元が起こり水が生成する。平衡化反応は370°K付近から起こり始めるが、この温度での触媒の還元は顕著である。四三酸化マンガンについては373°Kまで調べたが反応は起こらなかった。

## (2) 低温域(77°K~90°K)における転換反応速度

表2-4に低温域における各酸化物の速度論的結果をまとめて示した。表の2列目は触媒真空排気処理温度, 3列目は触媒表面積, 4列目は見掛けの活性化エネルギー, 5列目は77°Kにおける転換速度である。

## (3) 水被毒復の転換速度

酸化物触媒を活性化するには高温で真空排気することが必要である。これは高温の真空排気が表面に吸着し

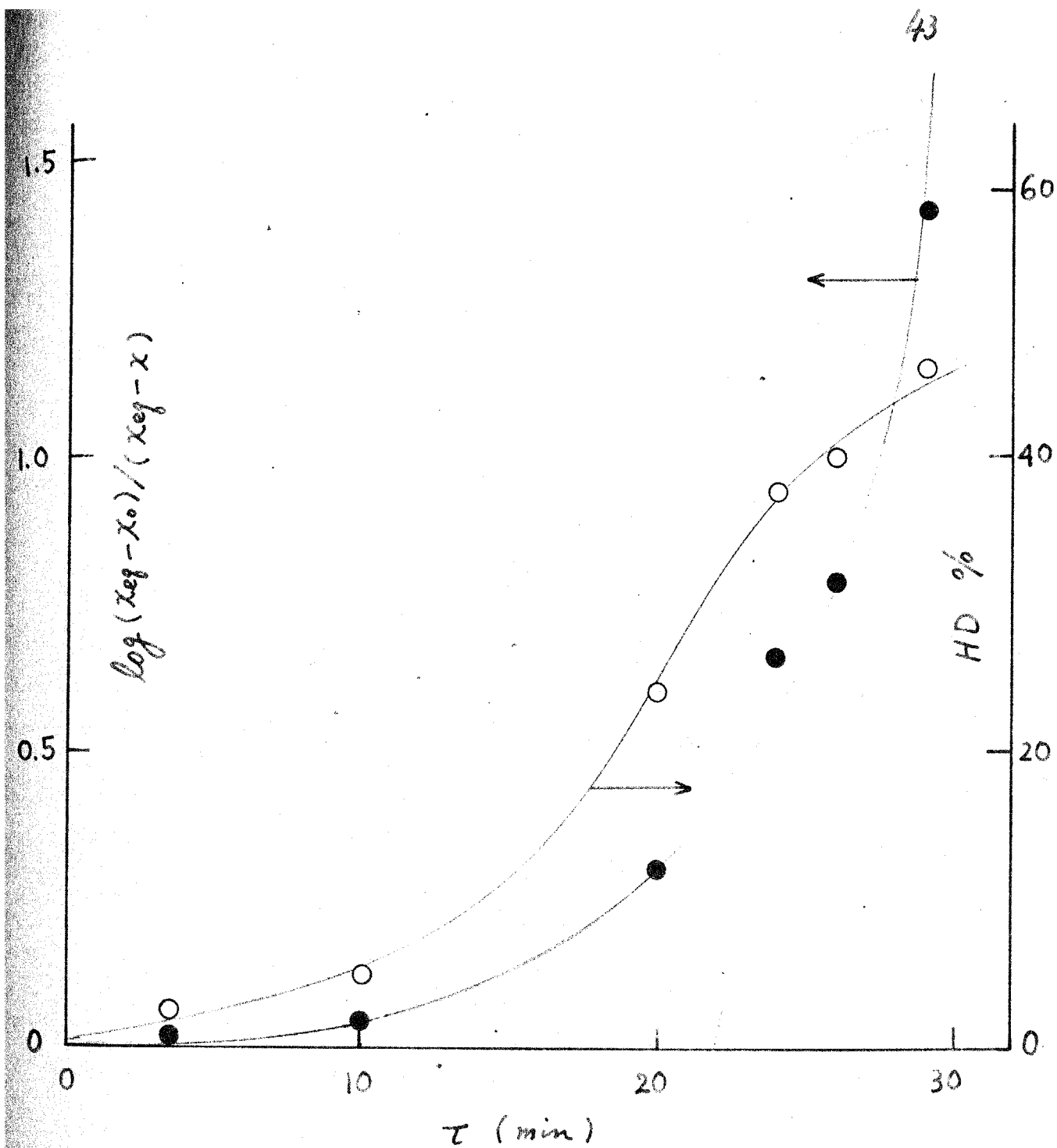


図 2-15 反応速度の時間変化 ( $FeO, T=353^{\circ}K$ )

表 2-4 常磁性酸化物の転換速度

酸化物	真空排 気温度 (°K)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	77°K~90°Kに おける活性化エ ネルギー (kcal/mole)	$v_m$ (molecules sec <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ) 77°K, 100mmHg
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	4.85	—	$2.01 \times 10^{14}$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	27.4	0.2	$1.35 \times 10^{15}$
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	28.7	—	$6.57 \times 10^{13}$
FeO	773	0.10	-0.2	$1.34 \times 10^{14}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	773	29.0	0.2	$2.78 \times 10^{14}$
CoO	773	3.69	—	$7.46 \times 10^{14}$
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	773	13.5	0.5	$3.19 \times 10^{15}$
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	773	1.01	-0.2	$1.34 \times 10^{15}$
NiO	773	16.4	0.2	$6.73 \times 10^{14}$
CuO	673	1.04	-0.2	$1.54 \times 10^{15}$

に水あるいは水酸基を除去し活性点を生成するためである。<sup>2.24)</sup>

2.25) 逆に活性化した触媒に水を吸着すると水は活性点に吸着し反応を阻害する。<sup>2.25)</sup> 金属酸化物の活性点は金属イオンサイトと酸素イオンサイトに大別でき、平衡化反応の活性点は一般に金属イオン側にあると考えられている。<sup>2.26)</sup> たとえば図2-12に示した四三酸化コバルトで、転換速度 $k_4$ が低温域で増大するのは転換活性点が平衡化反応活性点と異なり酸素イオンサイトにあるのではないかという疑問をいだかせる。Yao<sup>2.27)</sup> 水、メタノール等の極性分子の金属酸化物への吸着を行ない、30 kcal/mol 付近の大きな吸着熱を有する吸着と 20 kcal/mol 付近の比較的小さな吸着熱を有する吸着の二つに大別できることを示した。そして吸着サイトは前者が金属イオン 後者が酸素イオンであると推定した。さらに Yao の結果が示すように水吸着後真空排気により強く吸着した金属サイトの水だけが残るとすると、水吸着、脱気後の両反応の有無は転換活性点の知見を与えるであろう。以上の考えから次の実験を行なった。

- 2.24) G. A. Mills, S. G. Hindin, J. Am. Chem. Soc., 72, 5549 (1950)  
K. C. F. Holm, R. W. Blue, Ind. Eng. Chem., 42, 1506 (1951); 44,  
107 (1952); S. G. Hindin, S. W. Weiler, J. Phys. Chem., 62, 1501 (1956)
- 2.25) A. Ozaki, H. Ai, K. Kimura, 4th Intern. Congr. on Catalysis, Moscow  
1963 preprint of the paper 40.
- 2.26) たとえば D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Trapnell, Proc.  
Roy. Soc., A237, 245 (1956)

実験方法は触媒前処理後室温で水蒸気に1時間ふりこせ水吸着を行なう。次に吸着水を同温度で15分間 $10^{-4}$  mmHg以下まで排気し、ヘリウム中で反応温度に設定する。ヘリウム排気後反応を開始する。

図2-16は水被毒した四三酸化コバルトについて反応の温度依存性を示したものである。平衡化反応は $273^{\circ}\text{K}$ で起るが、転換反応も $273^{\circ}\text{K}$ でおよそ $1/40$ に低下した。この事実は両反応の活性種が同一で金属イオンサイトにあることを示唆している。速度の大きな低下はあるが、水吸着後にも転換反応はどの酸化物でも起る。このときの活性種は吸着水の除去された酸素イオンにあると考えられる。表2-5に各酸化物について水被毒後の転換速度( $v_{\text{H}_2\text{O}}$ )を示した。表2-3の値と比較すると、水被毒による速度低下は活性の大きな触媒ほど大きい。

### 2.3.3 考 察

#### (1) 平衡化反応

$273^{\circ}\text{K}$ 以下で平衡化反応の起る酸化物は、四三酸化コバルト、酸化第一ニッケル、三三酸化クロムおよび酸化第一コバルトである。273 $^{\circ}\text{K}$ 以上に反応温度を上昇して行くと、酸化

2.27) Y. -F. Y. Yao, J. Phys. Chem., 61, 3930 (1965)

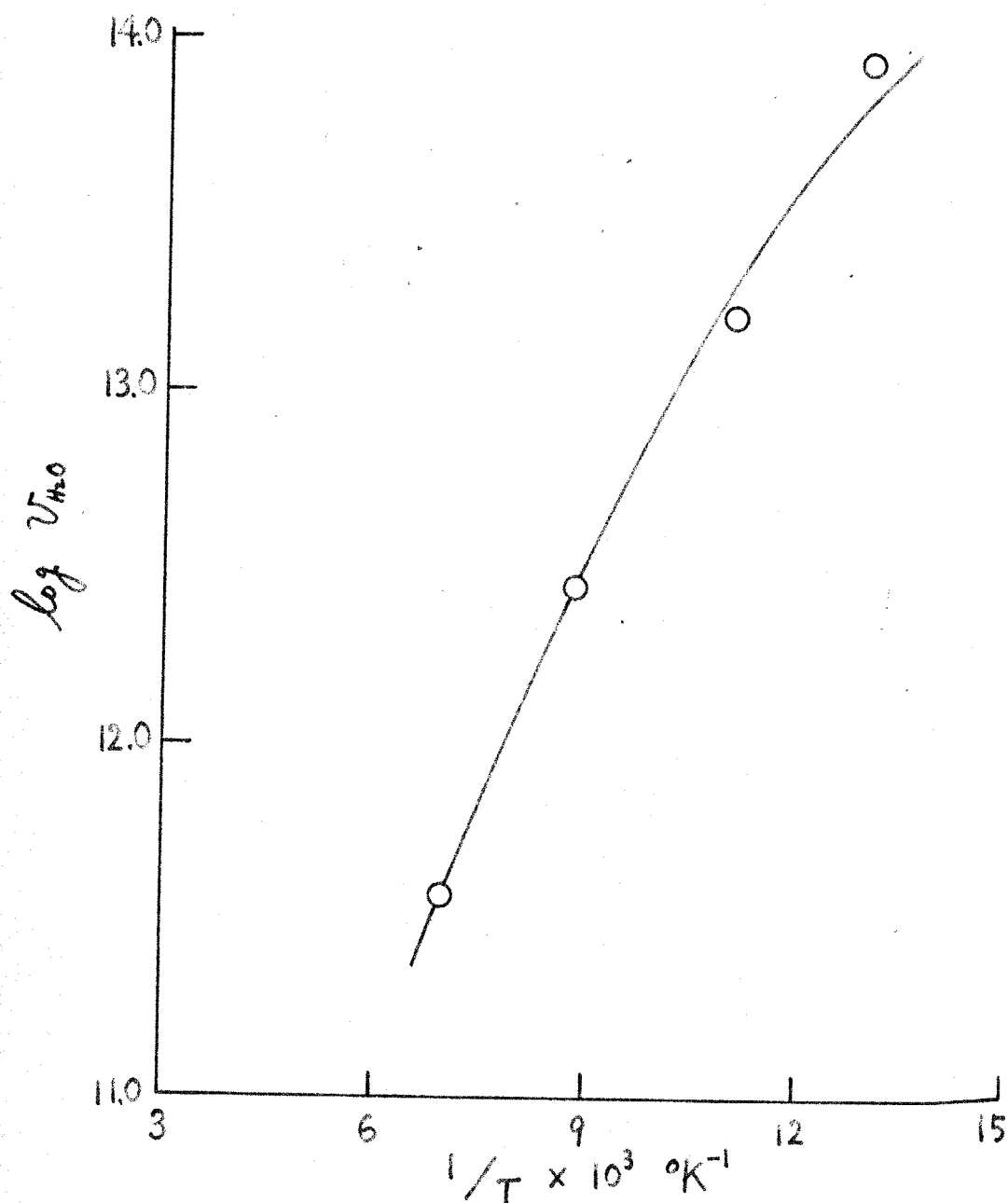


図 2-16 水被毒四三酸化コバルトによる  
転換反応の温度依存性

表 2-5 水吸着後の転換速度

酸化物	$U_{H_2O}$ (molecules. sec <sup>-1</sup> . cm <sup>-2</sup> ) 77°K, 100 mmHg
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64 × 10 <sup>13</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.73 × 10 <sup>13</sup>
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.26 × 10 <sup>13</sup>
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14.7 × 10 <sup>13</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.40 × 10 <sup>13</sup>
FeO	11.2 × 10 <sup>13</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.9 × 10 <sup>13</sup>
CoO	9.15 × 10 <sup>13</sup>
NiO	4.21 × 10 <sup>13</sup>
CuO	0.37 × 10 <sup>13</sup>

第一銅では反応が起こる以前に触媒の還元が起こり水が生成してくる。酸化第一鉄では  $350^{\circ}\text{K}$  付近で反応が起こり始めるが、図 2-15 に示したように時間とともに速度の上昇がみられる。この事実は酸化第一鉄が水素で還元され、反応は生成した金属鉄上で進行することを示すものである。三酸化鉄に於いて  $273^{\circ}\text{K}$  の反応が、高温 ( $573^{\circ}\text{K}$ ) の反応後に初めて起こり出すことは触媒表面の還元のあることを示唆している。水素、酸化炭素、炭化水素ガスなどの還元性反応ガスにより、反応中酸化物自体が還元される例は <sup>(2,28)</sup>いくつが知られており、これらガスの反応はできるだけ低温で行なうことが望ましい。本実験結果も、酸化第二銅、酸化第一鉄、三酸化鉄では反応が起こり始める温度では、すでに触媒自体が還元されていることを示している。それゆえ、 $273^{\circ}\text{K}$  以上の温度域での活性の比較は好ましくない。

## (2) 温度域 $114^{\circ}\text{K} - 273^{\circ}\text{K}$ の転換反応

$114^{\circ}\text{K}$  以上  $273^{\circ}\text{K}$  までの転換反応の温度依存性は酸化物間で大きな相違がある。四三酸化コバルトは転換機構と平衡化機構は同一である。三酸化クロム、酸化第一ニッケルは

2.28) W. E. Garner, F. E. T. Kingman, *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 322 (1931)  
G. M. Dixon, D. Nicholls, H. Steiner, "Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis" Amsterdam, 1964, **1**, 815 (1965)

転換速度が  $114^{\circ}\text{K}$  付近から温度上昇とともに増大し、 $145^{\circ}\text{K}$  以上で見掛けの活性化エネルギーは非常に小さくなる。一方平衡化反応は  $145^{\circ}\text{K}$  以上で大きな活性化エネルギー  $1.7 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{NiO}$ )  $6.3 \text{ kcal/mol}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) をもつ。この事実は図 2-5 の酸化亜鉛の結果と同様な議論から、ここでも転換・平衡化両反応機構が異なり、前者が物理機構で進行するものであることを示している。またこの機構は後に述べる低温域 ( $77^{\circ}\text{K} \sim 90^{\circ}\text{K}$ ) の物理機構とは異なることは温度依存性から明らかである。

図 2-14 の酸化物の中で、四三酸化マンガン、酸化第一鉄および酸化第二銅に関しては、反応の温度依存性から  $114^{\circ}\text{K} \sim 273^{\circ}\text{K}$  の反応が低温域の反応の連続として理解することができ、しかし三酸化鉄および酸化第一ニッケル、三酸化クロムでは、低温域の転換反応と  $114^{\circ}\text{K}$  以上の反応とは明らかに機構が異なる。

以上述べたように温度域  $114^{\circ}\text{K} \sim 273^{\circ}\text{K}$  の転換機構は各酸化物間で同一でないので、この温度域で触媒間の転換活性を比較するのは正しくない。

### (3) 温度域 $77^{\circ}\text{K} \sim 90^{\circ}\text{K}$ の転換反応

$77^{\circ}\text{K} \sim 90^{\circ}\text{K}$  の温度域では平衡化反応は四三酸化コバルトを除いて起こらないが、転換反応はいづれの酸化物でも速い。転換速度が  $90^{\circ}\text{K}$  以上の温度域で温度上昇とともに

に急に低下する現象は、すべての酸化物にみられる。また見掛けの活性化エネルギーはいづれも非常に小さい。表2-2と表2-10の両酸化物グループの比較から、転換速度は常磁性酸化物で $10 \sim 10^5$ 倍も速く、転換反応が常磁性金属イオンの磁場の影響で起こることを示している。以上の実験結果はすべての酸化物で、低温域 ( $77^\circ\text{K} \sim 90^\circ\text{K}$ ) の転換反応が金属イオンの不均一磁場の振動でポルト・パウ遷移が起るとするいわゆる通常の物理機構で起こることを示している。速度が $90^\circ\text{K}$ 以上で温度上昇に伴ない低下するのは、物理吸着本数がなくなるためと考えられ、このことは次の章の吸着測定で確かめた。

#### (4) 転換速度と磁気モーメント

Wigner<sup>2.29)</sup>によると、ポルト・パウ遷移確率は不均一磁場をおよぼす常磁性分子(イオン)の磁気モーメントの自乗に比例する。Eley<sup>2.23)</sup>は一連の希土類酸化物で転換速度がこの関係を満足あることを示した。第一遷移金属イオンのスピン磁気モーメントの計算値(表2-6)を用いて表2-4の速度と磁気モーメントの自乗の関係を調べたのが図2-17である。(ここで正常スピル型酸化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$ ),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ ) の  $\mu_M^2$  の値は  $\mu_M^2 = (2\mu_{M^{2+}}^2 + \mu_{M^{3+}}^2) / 3$  とし計算した。) 両者に比例

2.29) E. Wigner, Z. Physik. Chem., B23, 28 (1933)

表 2-6 第一遷移金属自由イオンの磁気モーメント

金属イオン	Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Cr <sup>6+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
3d 電子数	0	2	3	4	5	6	7	8	9	10
スピン磁気モーメント $\mu_B$ (Spin Magnetism)	0	2.83	3.88	4.90	5.92	4.90	3.88	2.83	1.73	0
$\mu_B^2$	0	8	15	24	35	24	15	8	3	0

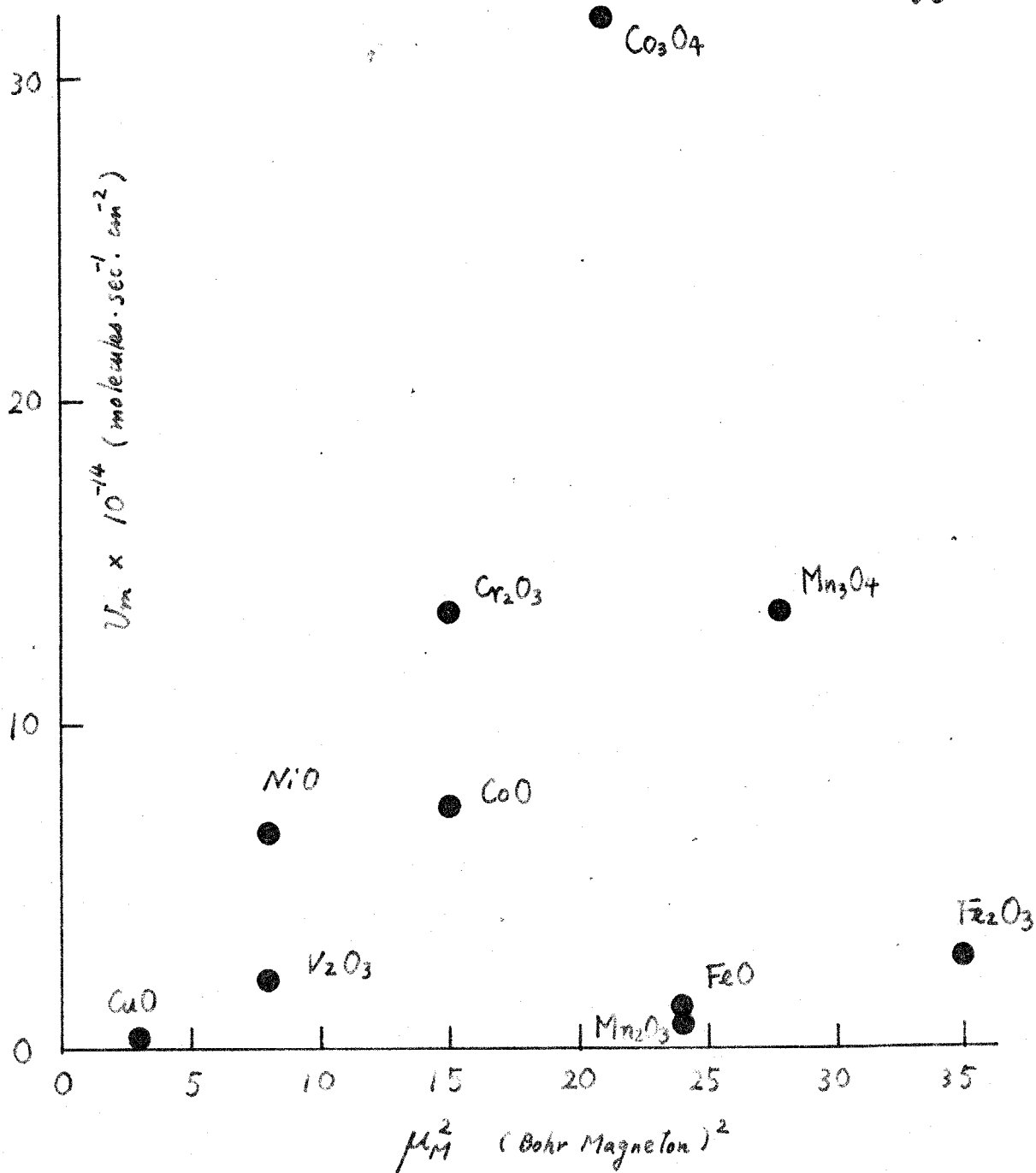


図 2-17 転換速度の  $\mu_M^2$  依存性

関係は存在しない。図2-18には表2-5の水被毒触媒の転換速度と $\mu_m$ の関係を示した。ここでは速度が磁気モーメントの自乗に比例し増大している。ただし $\mu_m^2$ 依存性は三価金属イオンをもつ酸化物( $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ )と二価イオンをもつ酸化物とスピネル型酸化物( $NiO$ ,  $CoO$ ,  $FeO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ )の二グループで異なっている。図2-19, 図2-20にそれぞれアンモニアおよび炭酸ガス被毒後の速度( $v_{NH_3}$ ,  $v_{CO_2}$ )の $\mu_m^2$ 依存性を示した。(実験方法は水被毒と同様であり、吸着後の排気時間は2~3分に短縮した。)ここでも転換速度は磁気モーメントの自乗に比例し、その依存性は二つの酸化物グループで異なっている。

本節の結論として、多くの常磁性酸化物について両反応の温度依存性を調べた結果、273°K以上では触媒が還元される恐れのあること、114°K~273°Kでは酸化物間で反応機構が異なることを明らかにした。低温域(77°K~90°K)ではいずれの酸化物でも通常の物理機構で進行し、速度は金属イオンの磁気モーメントの自乗に比例する。転換反応の活性質は平衡化反応と同じ金属イオンサイトであり、水被毒後には酸素イオンサイトあるいは吸着水の除去された金属イオンサイトで反応が起ると考えた。

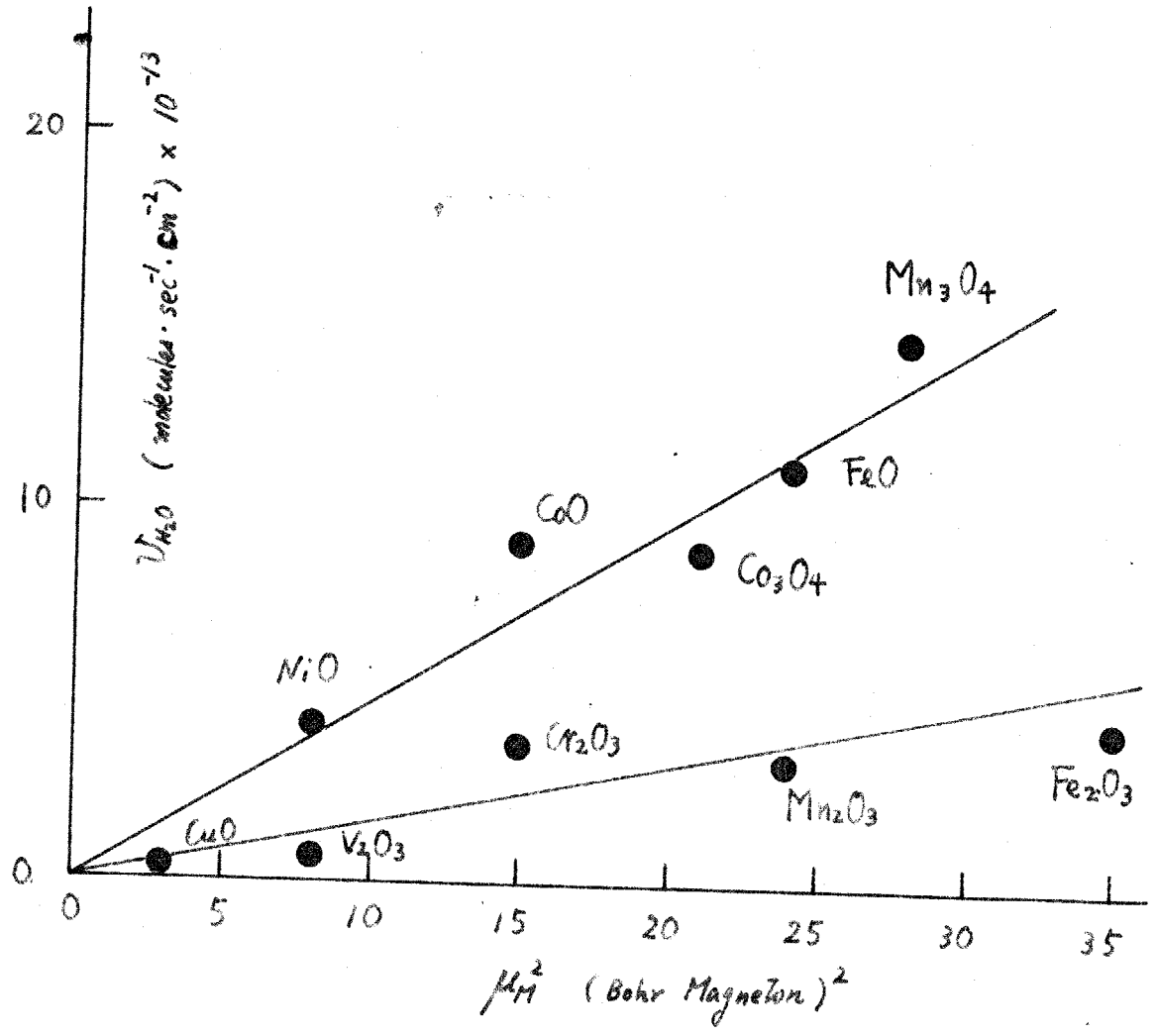


図 2-18 水被毒後の転換速度の  $\mu_M^2$  依存性

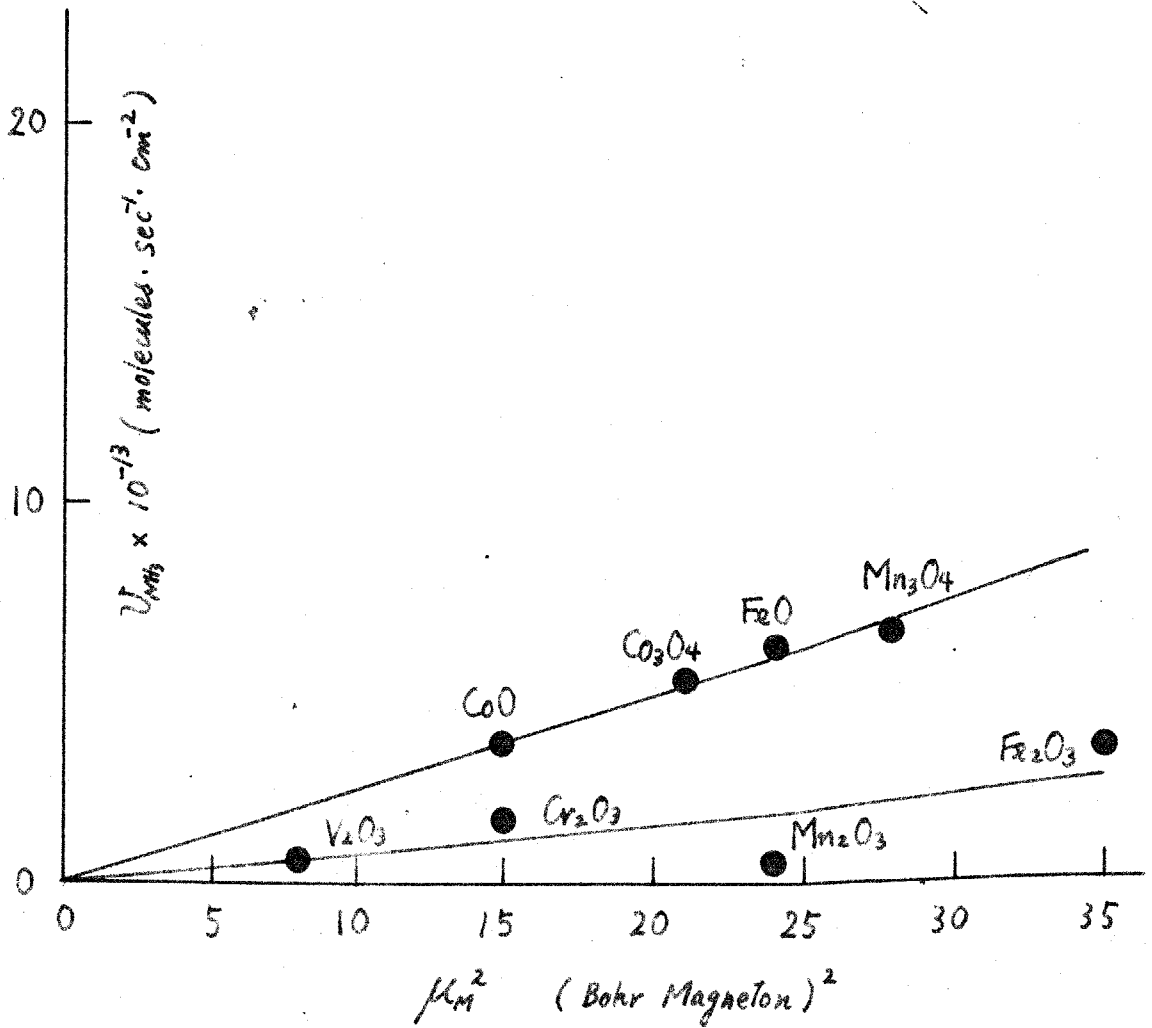


図 2-19  $\Gamma \rightarrow E = \Gamma$  振動後の転換速度の  $\mu_M^2$  依存性

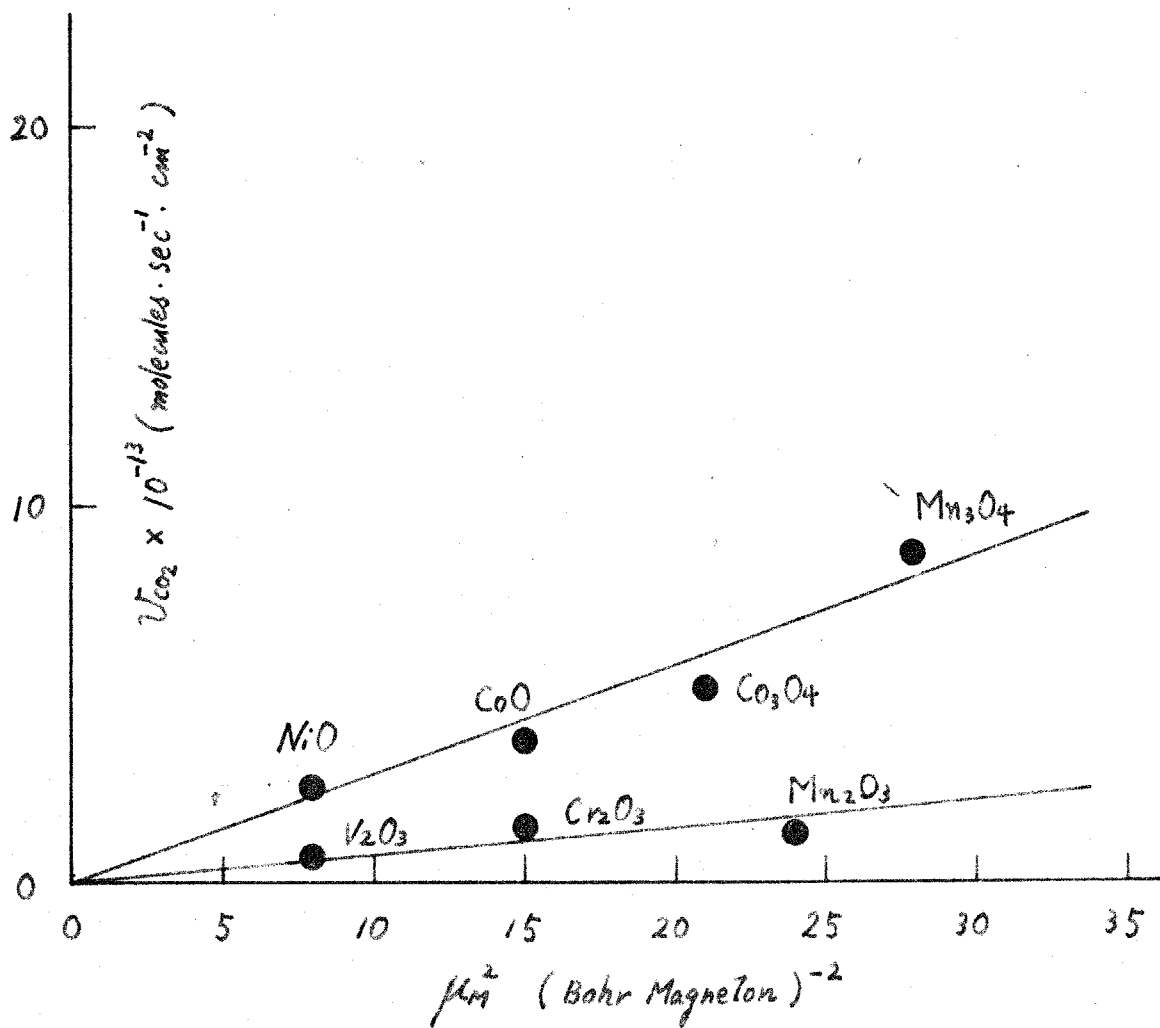


図 2-20 炭酸ガス被毒後の転換速度の  $\mu_m^2$  依存性

## 第3章 反応機構と触媒活性序列

### 3.1 緒言

1950年代半導体の急速な進歩に刺激され固体の半導体的性質から触媒作用を説明しようとするいわゆる半導体触媒論が Hauffe<sup>3.1)</sup>, Stone<sup>3.2)</sup>らにより展開された。金属酸化物についての触媒理論はこの半導体触媒論から始まる、たゞい、これも過言ではない。酸化物の触媒活性とその半導性に密接な関係があることは、 $N_2O$ の分解<sup>3.3)</sup>,  $O_2$ によるCOの酸化<sup>3.4)</sup>,  $H_2-D_2$ 平衡化反応<sup>3.5), 3.6)</sup>等により多くの研究者が指摘した。 $H_2-D_2$ 平衡化反応活性が酸化物のn型半導性を増大させるほど大きくなることは酸化亜鉛について Parravanoら<sup>3.5)</sup>が、三酸化クロムについては、

3.1) K. Hauffe, *Advances in Catalysis*, **1**, 213 (1955); **2**, 187 (1957)

3.2) F. S. Stone, "Chemistry on Solid States" (W. E. Garner ed.) p.367 Academic Press. (1955); *Advances in Catalysis*, **12**, 1 (1962)

3.3) C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **12**, 67 (1950)  
R. M. Dell, F. S. Stone, P. F. Tilley, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 201 (1953);  
K. Hauffe, R. Glang, H. J. Engel, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **201**, 223 (1952) 等

3.4) C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **12**, 67 (1950)  
G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1448, 1452 (1952)  
J. C. Greaves, J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1346 (1959) 等

Weller<sup>3.6)</sup>が指摘した。反応物質の吸着により、触媒の電気伝導度および表面電位が変化する実験事実、あるいは原子価制御法による電流担体の増減が反応速度に大きな影響をおよぼす実験事実は触媒と反応物質との電子のやりとりが存在することを確実に示す。しかし半導体触媒論では、触媒の電氣的性質が反応のどの段階にどれほど係わるものなのか反応機構との関連性が非常にあいまいである。

Dowdenら<sup>3.7)</sup>は多くの第一遷移金属酸化物で平衡化反応活性を調べ、よく知られたいわゆる“Dowdenの活性序列”(図3-1)を得た。この図は $\text{Co}_3\text{O}_4$ (p型),  $\text{NiO}$ (p型),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (pまたはn型)が高活性を示し、 $\text{TiO}_2$ (n型),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (n型),  $\text{MnO}$ (p型)は不活性である。n型半導性を示す酸化物がかならずしも高活性でなく、むしろp型が活性である。DowdenとWells<sup>3.8)</sup>は図3-1の活性序列を結晶場理論で説明を試み、金属イオンのd電子配置の重要性を指摘した。これによると、はじめ五配位四角錐の結晶場にあ

- 3.5) E. Molinari, G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5233 (1953)
- 3.6) S. E. Voltz, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5227 (1953)  
M. McD. Baker, G. I. Jenkins, *Advances in Catalysis*, **2**, 1 (1955)
- 3.7) D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, **A237**, 245 (1956)

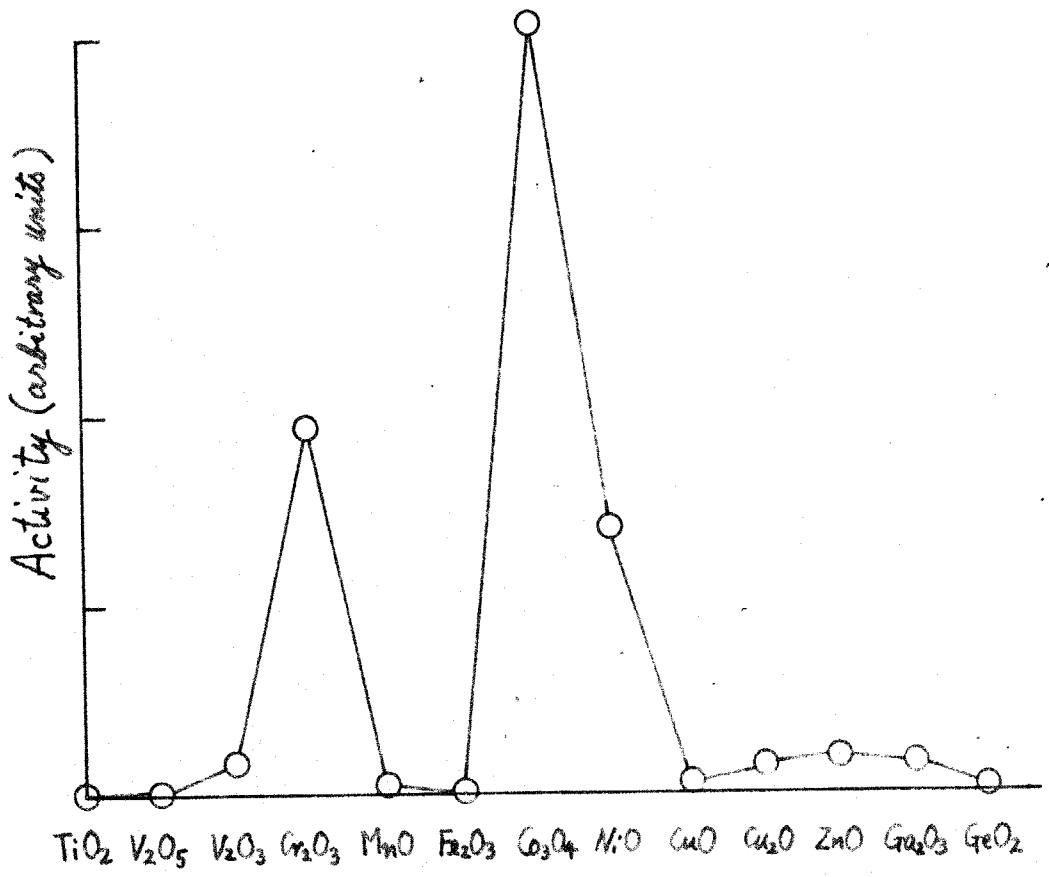


図 3-1 Dowden の活性序列

った表面の金属イオンが、水素が吸着することにより結晶場が変化し六配位八面体構造になる。この際金属イオンの有するd電子数のちがいにより結晶場安定化エネルギーが変化する。ここで吸着に有利な電子配位は $d^3$  ( $Cr^{3+}$ ),  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ) および強い結晶場における $d^6$  ( $Co^{3+}$ ) であり、次に吸着した水素から金属イオンへの電子移行を考えると、 $d^4$ ,  $d^7$ , 強場における $d^7$ では安定化エネルギーが不利となるため脱離しやすくなる。このように水素の吸着・脱離が起こりやすい電子配位をもった酸化物ほど $H_2-D_2$  平衡化活性も大きいとする。しかし Dowden らの結晶場理論による説明にも反応の律速段階がどこにあると考えているのか半導体理論と同様ここでも不明確である。脱離律速とした場合には図3-1と逆の活性序列を与えなければならぬし、表面反応律速では結晶場安定化エネルギーがどのように作用するのがまったく手掛りがない。さらに結晶場理論による取扱いでは結晶場が同一の酸化物間で活性を比較すべきであり、単にd電子数だけで議論することはできない。Dowden らの説にはその他表面金属イオンの配位状態、金属イオンの電子親和力の寄与の程度、吸着分子と金属イオンの電荷の授受の仕方、弱い場とするか強い場とするかの基

3.8) D.A. Dowden, D. Wells, "Proc. 2nd Intern. Congr. on Catalysis" Paris (1960) p.1499, Technip, Paris (1961)

準等が不明確である。Stone<sup>3.9)</sup>は同一コランダム構造をもつ  $Ti_2O_3$  ( $d^1$ ),  $V_2O_5$  ( $d^2$ ),  $Cr_2O_3$  ( $d^3$ ) の平衡化反応を行ない、同時に酸化率測定を行なった。反応活性と酸化率変化の対応から、金属-金属相互作用に使われているd軌道電子が触媒活性に重要であることを示した。この事実は単に結晶場の考えだけから触媒活性を説明することが危険であることを示している。以上多くの問題点を含みながらも、Dowden説は図3-1の活性序列を巧みに説明し、現在広く信じられているようである。<sup>3.10)</sup>

水素の関与する反応（ハロゲン水素転換反応、水素交換反応、脱水素反応、水素化反応等）における、いわゆる固体酸触媒を除いた金属酸化物の触媒活性の説明には、現在上述の二説が知られている。有機酸分解反応<sup>3.11)</sup>、酸素交換反応<sup>3.12)</sup>

3.9) K. S. De, M. J. Rossiter, F. S. Stone, "Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis" Amsterdam, p. 520, North-Holland Pub. Co. (1965)

3.10) D. M. Dixon, D. Nicholls, H. Steiner, "Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis" Amsterdam, p. 815, North-Holland Pub. Co. (1965)  
D. L. Harrison, D. Nicholls, H. Steiner, *J. Catalysis*, **2**, 359 (1965)  
D. A. Dowden, *Endeavour*, **24**, 67 (1965)

3.11) J. Fahrenholt, L. L. Van Reijen, W. M. H. Sachtler, "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis" p. 23 (1960) Amsterdam

3.12) G. K. Boreskov, *Advances in Catalysis*, **15**, 295 (1964)

酸化反応<sup>3.13)</sup>, エチレンのオキシクロリネーション<sup>3.14)</sup> 等では、ギ酸塩、酸化物あるいは塩化物の生成熱などのいわゆる熱力学的諸量を用いて、活性序列の整理に成功した例が多く知られている。水素の関与する反応に関しては金属触媒でこのような試みがいくつかなされてくる<sup>3.15)</sup>が、金属酸化物では成功例が無い。

触媒活性の比較が、対応する素反応の速度定数ではなく全速度の比較であるから、反応条件(温度, 圧)によって活性序列は変化する。それゆえ、ある酸化物がある反応条件下で高活性であるかはなぜかという問題に対しては、まず速度を規定するマクロな原因を速度論的に明らかにすることから始めなければならぬ。そしてその原因がミクロな意味の物理的因子といかなる関係にあるかを検討することが次の問題となる。前章で得た知見をもとに、活性の比較をする際注意が

3.13) Y. Saito, Y. Yoneda, S. Mukisima, "Proc. 2nd. Intern. Congr. on Catalysis" 1960, p1997, Technip, Paris, (1961)  
I. Komuro, H. Yamamoto, T. Kawan, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1552 (1963)  
Y. Morooka, A. Ozaki, J. Catalysis, 5, 116 (1966)  
D. K. Klissurski, 4th Intern. Congr. on Catalysis, Moscow, Preprint of the papers 36 (1968)

3.14) 小南直世, 河原崎元男, 山崎義昭, 梶井勲男, 触媒, 5, 351 (1965)

3.15) O. Beeck, Discuss. Faraday Soc., 2, 118 (1950)  
D. V. Eley, D. Shooter, Proc. Chem. Soc., 315 (1957)  
G. C. A. Schmit, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachter, "Proc. 2nd Intern. Congr. on Catalysis" 1960, p 873, Technip, Paris (1961)

さ莫を考慮し、本章ではまず水素吸着と転換反応の速度論的研究を行ない、次にできるだけ理想的な条件で酸化物の触媒活性を比較することを目的とした。

### 3・2 水素吸着

反応物質の吸着は触媒反応を理解する上に重要である。しかし反応物質または生成物質の単独吸着あるいは混合吸着をただちに反応状態での吸着に結びつけることはできない。ところがパラ水素転換反応は、反応物質も生成物質も化学的性質に差のないパラ水素とオルト水素であるから、水素吸着はそのまま反応中の吸着と考えられる。

反応中の吸着測定法<sup>3.16)</sup>は反応機構解明に有効な手段である。しかし反応中の吸着法により機構を論ずる際、吸着種が二種以上あったり、触媒表面が不均一であったりするとこの方法は適用できない。さらに、反応に関与する吸着量が微量であったり、測定した吸着が反応には無関係であったりすると、この方法はそれなりに事実を明らかにするが、機構解明には役立たない。本節(3.2.1)ではニッケル触媒での平衡化反応を反応中の吸着法を用いて行なったが、また上

3.16) K. Tamura, *Advances in Catalysis*, 15, 65 (1964)

述の問題点にぶつかり、機構の手掛りを得ることができなかった。またこの例は吸着水素の総量を測定する水素吸着が(同位体効果を無視できたとしても)そのままパラ水素転換反応中の吸着にならぬことを示すものである。

本節では、まずニッケル触媒で平衡化反応中の吸着を行なった例を示す。次に、特に低温域での反応機構の手掛りを得るため水素吸着を行なった結果を述べる。

### 3・2・1 ニッケル触媒による平衡化反応中の吸着

#### “実験方法”

使用したニッケル粉体触媒は、市販特級炭酸ニッケルを $773^{\circ}\text{K}$ 、5時間空气中で熱分解し、反応管にしり込んだのを $673^{\circ}\text{K}$ 、250時間水素還元して調製した。全表面積は $127\text{m}^2$ である。

反応中の吸着量 $H_2(a)$ はある反応時間に触媒上に存在するH原子量の $1/2$ のことである。ある反応時間での $H_2$ 、 $HD$ 、 $D_2$ の気相中の絶対量はガス分析とマノメーターの読みから知れるから、これらをそれぞれ $H_2(g)$ 、 $HD(g)$ 、 $D_2(g)$ とし、初期軽水導入量を $H_2^0(g)$ とすれば $H_2(a) = H_2^0(g) - (H_2(g) + \frac{1}{2}HD(g))$ として求められる。 $D_2(a)$ も同様にして求めた。

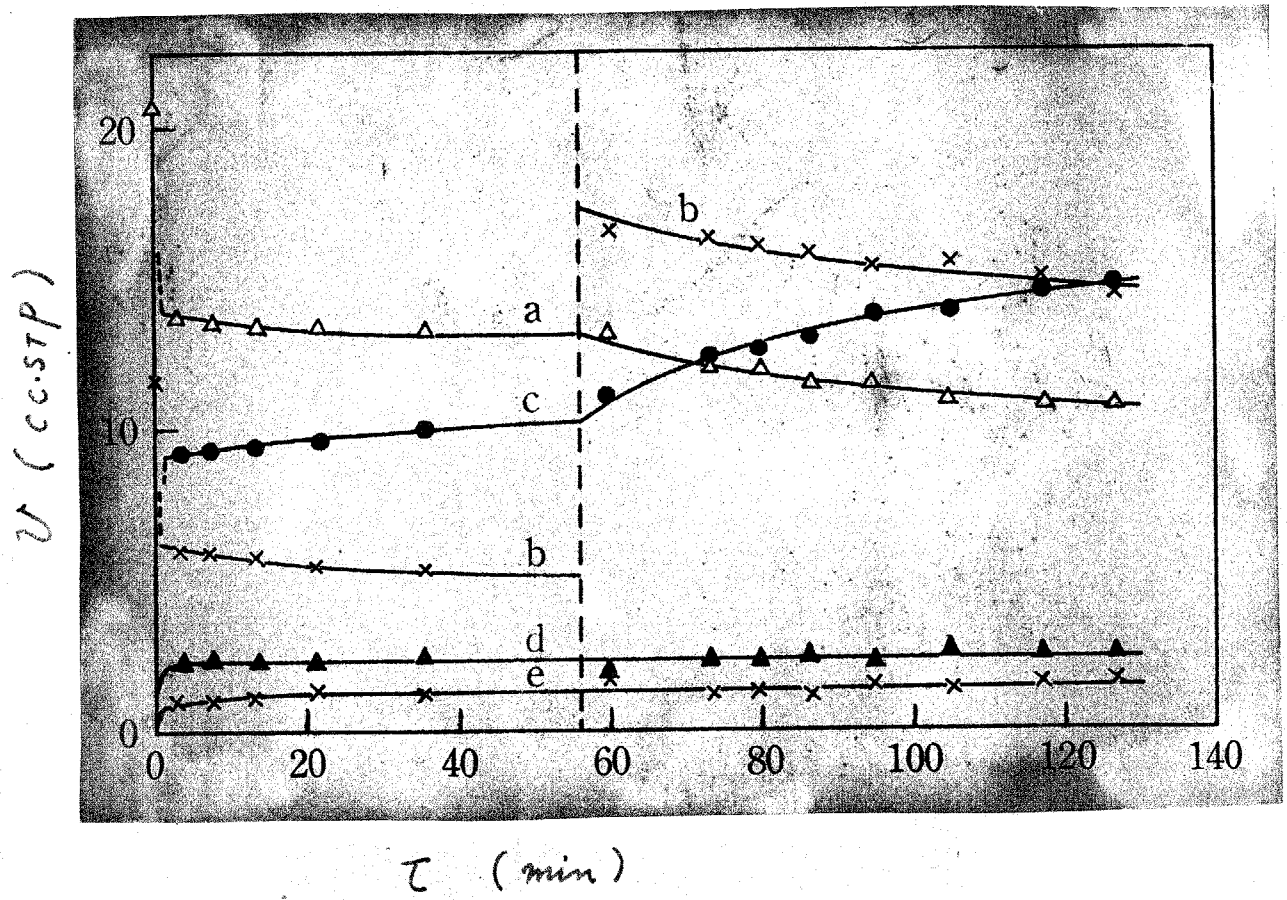
反応温度は $77^{\circ}\text{K}$  -  $273^{\circ}\text{K}$ の範囲で行なった。触媒の

前処理は  $773^{\circ}\text{K}$  5時間以上  $5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$  以下まで真空排気した。

反応装置, 分析法, 使用気体の精製法等は前章と同様である。

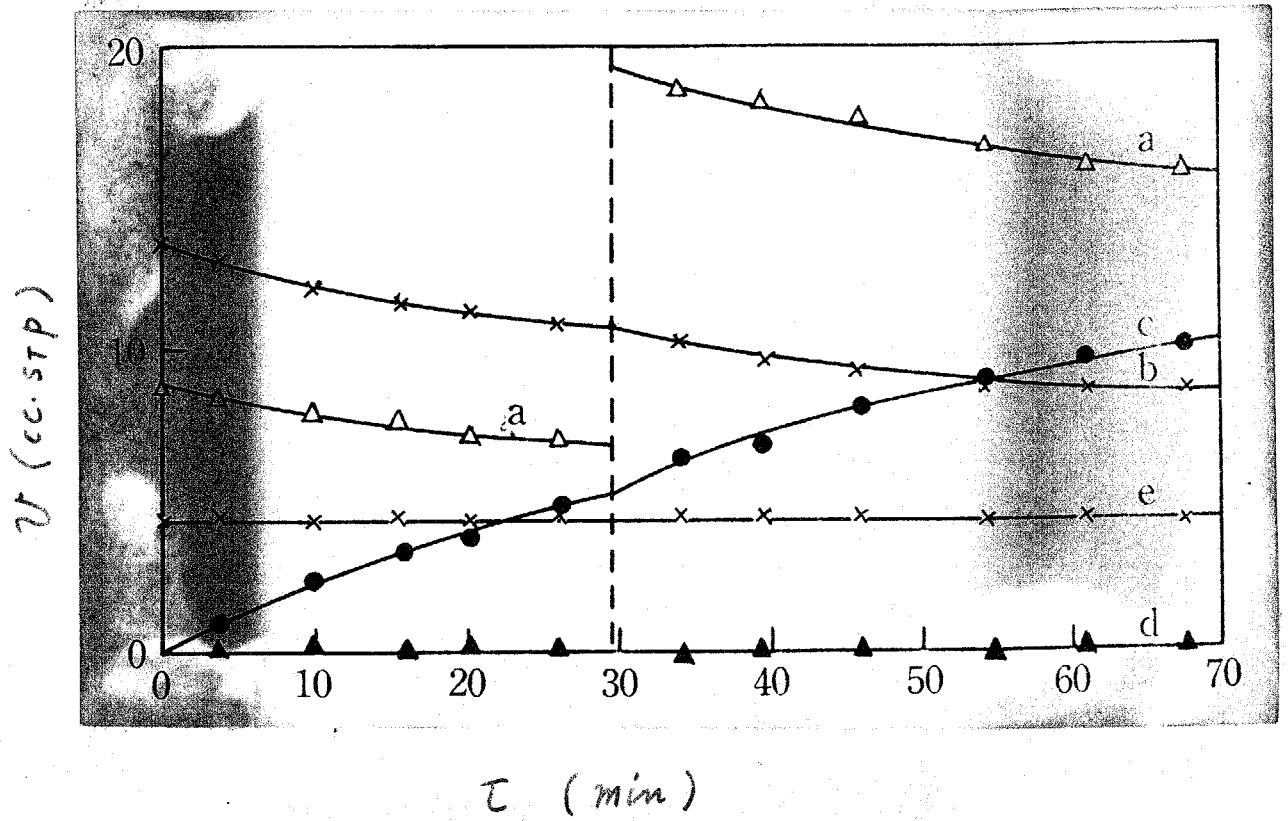
### “ 反応中の吸着結果 ”

$178^{\circ}\text{K}$  における反応中の吸着結果を図3-2に示した。初期に急激な HD 生成があり、その後反応は適度のはやさで進行する。図3-3では初めに  $178^{\circ}\text{K}$  で重水素を前吸着させ、軽水素を導入し反応を開始した。このときには HD の急激な生成はなく、反応は初めから定率的に進行する。図3-3で4.2ccあった前吸着  $\text{D}_2(\text{a})$  量は、軽水素を導入して反応させ HD が生成してもほとんど変化せず、 $\text{D}_2(\text{a})$  は  $\text{H}_2(\text{g})$  による交換を受けない。反応時間30分で軽水素を導入し、軽水素分圧を急に増加すると速度は増大するが  $\text{D}_2(\text{a})$ ,  $\text{H}_2(\text{a})$  には変化がみられない。この事実を図3-2でも同様である。以上の結果から、前吸着水素は固く触媒と結合し、同位体による交換を受けないことを示している。しかし反応はすみやかに進行しており気相中の HD 量は時間とともに増大している。このことから、測定された反応中の吸着水素は、全く平衡化反応に関与しないと結論できる。反応が吸着水素を介して進行すると考えると、測定誤差内の微量吸着水素 (0.2cc 以下) が反応に関与していることになり、BET



a: H<sub>2</sub>(g)    b: D<sub>2</sub>(g)    c: HD(g)  
 d: H<sub>2</sub>(a)    e: D<sub>2</sub>(a)

图 3-2 反应中の吸着 (Ni 触媒, 178°K)



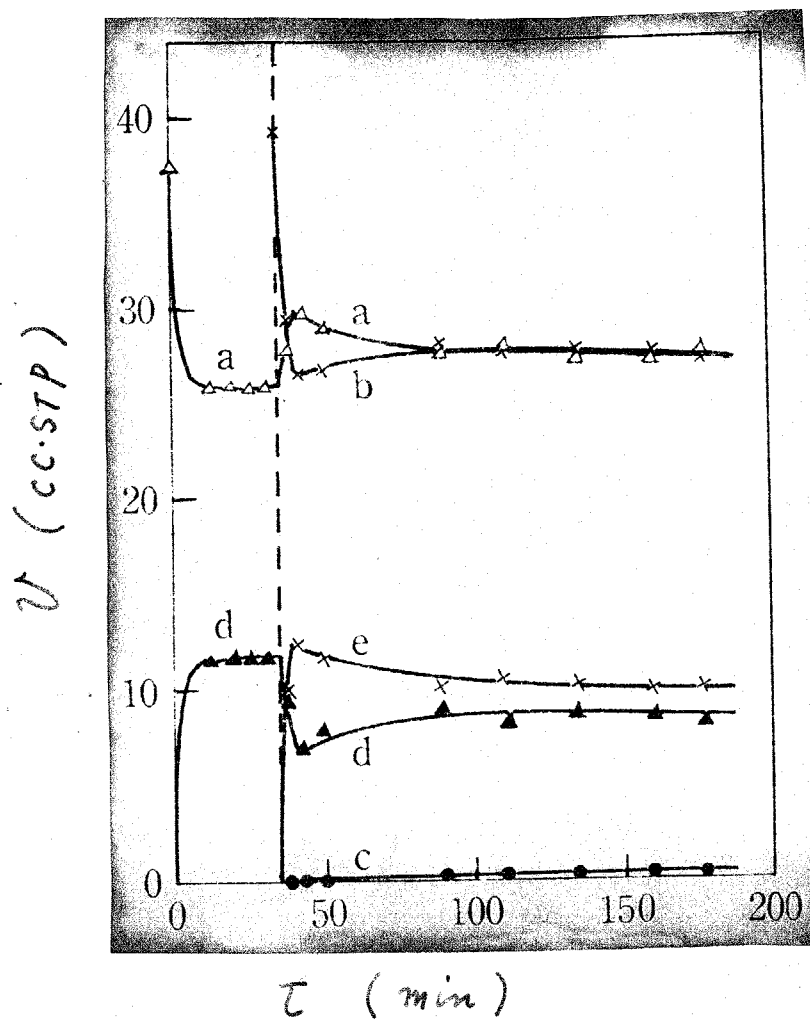
a :  $\text{H}_2(\text{g})$     b :  $\text{D}_2(\text{g})$     c :  $\text{HD}(\text{g})$   
 d :  $\text{H}_2(\text{a})$     e :  $\text{D}_2(\text{a})$

図 3-3 反応中の吸着 ( $\text{D}_2$  前吸着, Ni 触媒,  $178^\circ\text{K}$ )

による窒素単分子層吸着量が27.5ccであるから、反応の活性  
 度は触媒表面の1%以下であることになる。

上に述べたように178°K付近で吸着水素の大部分が気相中  
 の同位体との交換をしない。この吸着水素がどの温度付近で  
 交換されるようになるのか、あるいは吸着水素を全部同一と取り  
 扱ってよいかを調べるため以下の実験を行なった。用いた触  
 媒は70°K320時間水素還元したもので、全表面積は373ccである。

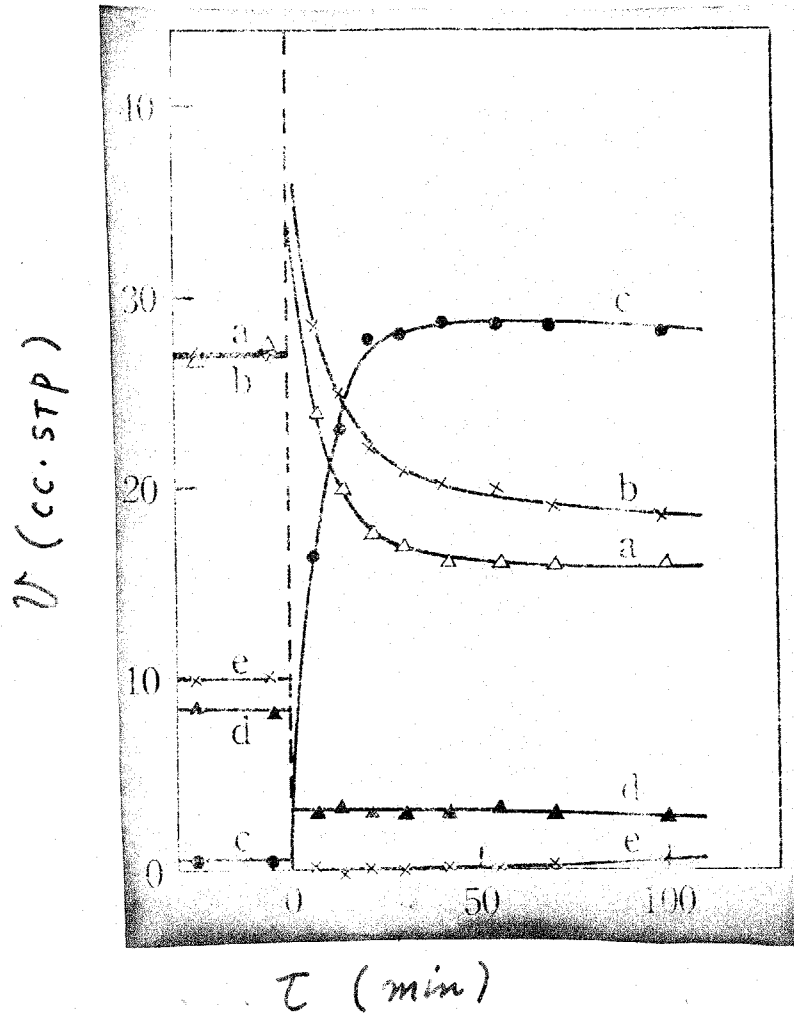
図3-4は軽水素を77°Kで前吸着させ、30分後に重水素を  
 導入した結果である。図3-5は反応温度を77°K→178°K、図  
 3-6は178°K→115°K、図3-7は115°K→228°K、図3-8は228°K  
 →273°Kにそれぞれ急変させた後の吸着水素の応答を観  
 測したものである。77°Kでは重水素の導入によりH<sub>2</sub>(a)は一部  
 分が追出されD<sub>2</sub>(a)に置換されている。その際気相中にはHD  
 が生成していない。178°Kに温度を上昇すると、前吸着させ  
 たH<sub>2</sub>(a)の一部を除いて全部脱離した。以上の結果から  
 77°Kで吸着している水素の大部分は分子状で可逆吸着して  
 おり、これは178°Kに温度を上げると脱離してしまうことがわ  
 かる。178°Kにおける図3-5の吸着水素は、図3-2、図3-3  
 と同様に、気相中の軽・重水素平衡化反応がすみやかに進行  
 しているにもかかわらず、反応進行中吸着水素は交換を受け  
 ない。しかし図3-5では時間がたつと少量の交換がみられる。



a:  $H_2(g)$    b:  $D_2(g)$    c:  $HD(g)$

d:  $H_2(a)$    e:  $D_2(a)$

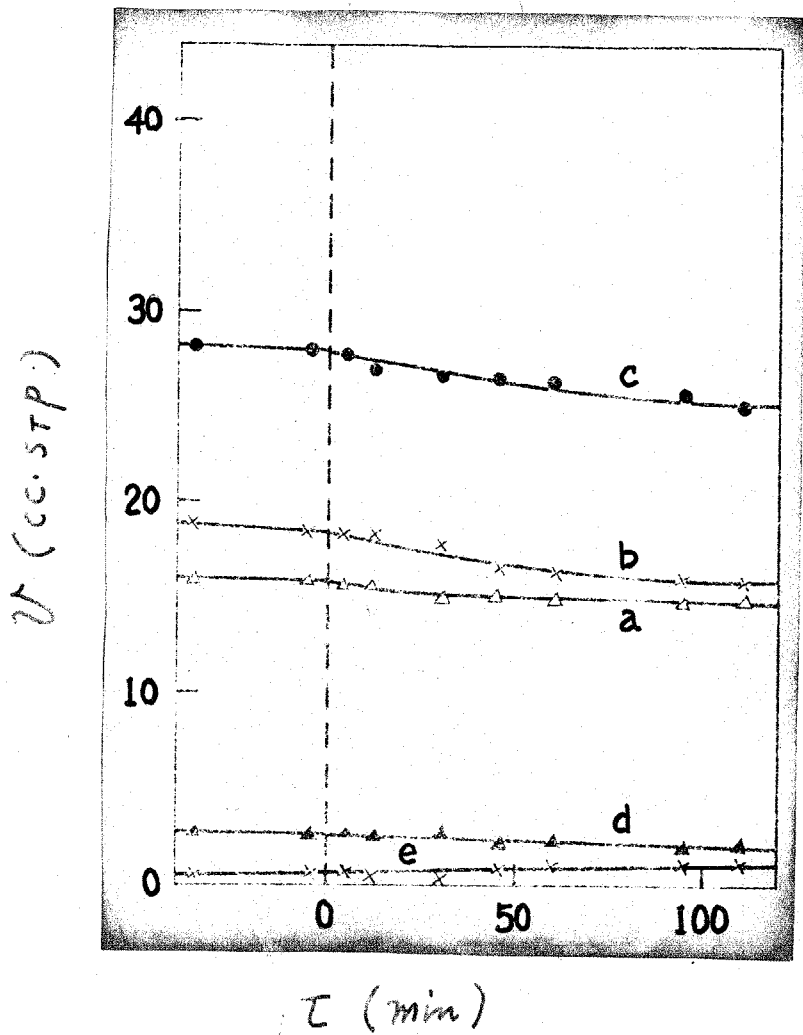
図 3-4 反応中の吸着 ( $77^\circ K$ )



a:  $H_2(g)$    b:  $D_2(g)$    c:  $HD(g)$

d:  $H_2(a)$    e:  $D_2(a)$

図 3-5 反応中の吸着 ( $77^\circ K \rightarrow 178^\circ K$ )



a : H<sub>2</sub>(g)    b : D<sub>2</sub>(g)    c : HD(g)  
 d : H<sub>2</sub>(a)    e : D<sub>2</sub>(a)

图 3-6 反应中的吸着 (178°K → 195°K)

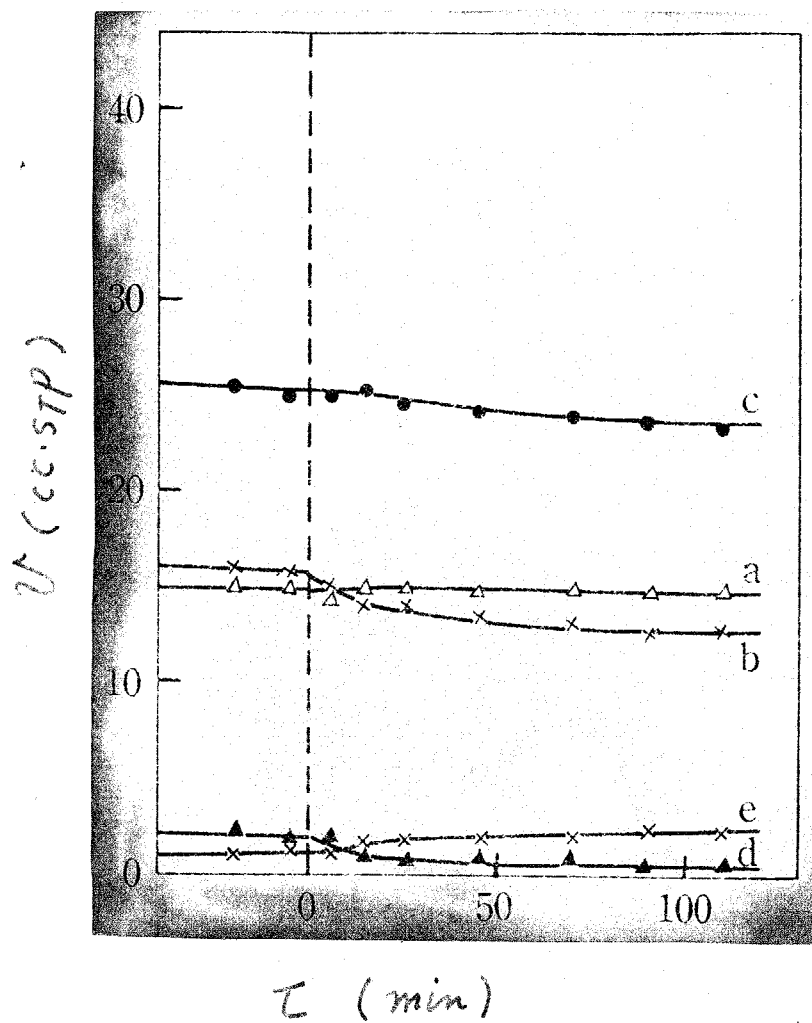
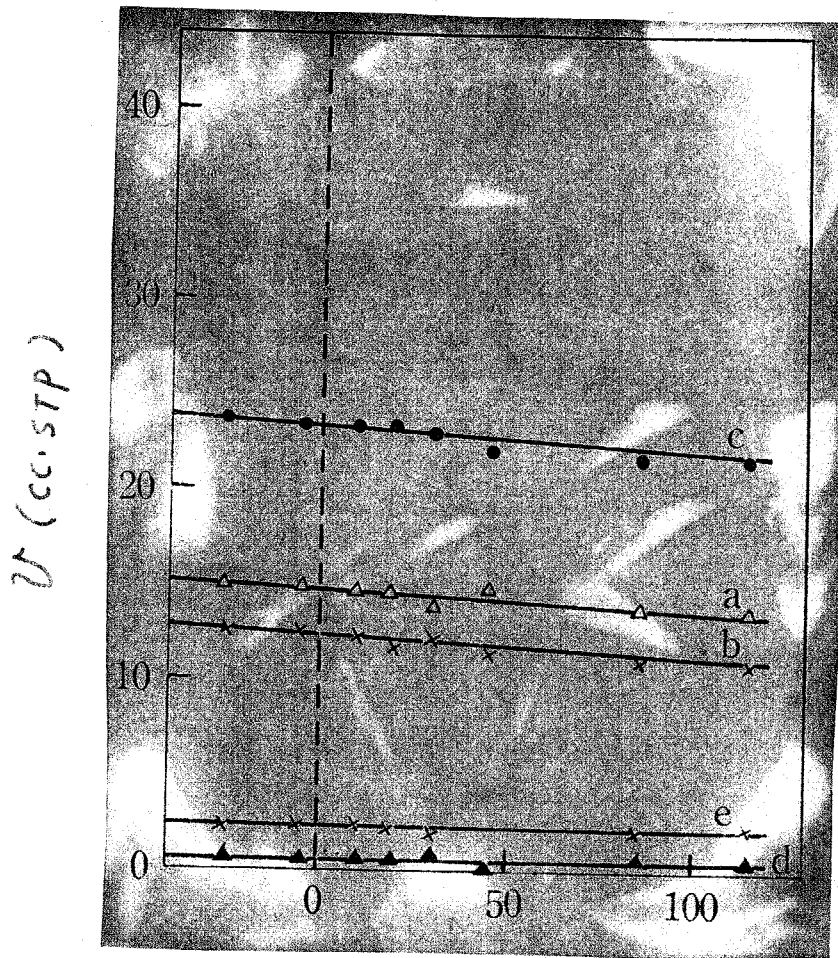


図 3-7 反応中の吸着 ( $195^\circ\text{K} \rightarrow 228^\circ\text{K}$ )



$\tau$  (min)

a:  $H_2(g)$  b:  $D_2(g)$  c:  $HD(g)$

d:  $H_2(a)$  e:  $D_2(a)$

図3-8 反応中の吸着 ( $228^\circ K \rightarrow 273^\circ K$ )

195°K では  $H_2(2)$  の交換は顕著となり、不可逆吸着水素の約 $\frac{1}{3}$ が交換された。228°K では交換はさらに進み吸着水素の同位体効果を暗示している。228°K  $\rightarrow$  273°K に変化しても、気相、吸着相は変化なく、すでに 228°K で吸着水素は気相と平衡にあることを示している。なお図3-4 ~ 図3-8 は時間を経るにしたがって全水素量が減少しているが、これは分析用試料採取のためである。

### “ 考 察 ”

ニッケル上に吸着した水素の反応性については、ニッケルシリカ触媒を用いた Schuit<sup>3.17)</sup> とニッケル薄膜を用いた Gundry<sup>3.18)</sup> の報告がある。著者は 77°K ではシリカ上に多量水素が吸着することを確かめたが、Schuit<sup>3.17)</sup> はシリカ上に吸着した水素についてなんらふれていない。ニッケル薄膜を用いた Gundry の結果は 77°K で吸着水素の同位体による交換は 1~2% にすぎないが、本実験結果からは 77°K で多量の可逆吸着水素が存在することが明らかとなった。

図3-4 ~ 図3-8 までの一連の結果から、77°K における吸着

3.17) G. C. A. Schuit, L. L. Van Reijen, *Advances in Catalysis*, 12, 242 (1958)

3.18) P. M. Gundry, "Proc. 2nd. Intern. Congr. Catalysis" p 1095 Editions Technip, Paris, (1961)

には二つの吸着型が存在することを示している。すなわち分子状吸着水素と 195°K 以上になり初めて同位体による交換が顕著になる吸着水素である。定性的ではあるが後者を 195°K で交換が認められた水素と、228°K 以上で交換を受けだした水素とに、その反応性から二つに分けることができる。Emmett ら<sup>3.19)</sup>が鉄触媒で見いだした A, B, C の種の吸着水素、尾崎ら<sup>3.20)</sup>がニッケル触媒で見いだした 3 種の水素吸着状態など、水素吸着形態に 3 種類あるとする報告は今回の結果と対応して興味深い。Suhrmann<sup>3.21)</sup>らによると、ニッケル薄膜での水素の吸着形態として、77°K で  $H_2^+$ 、室温で  $H^-$ ,  $H^+$  (または  $H$ ) の 3 種類が存在することを推定しているが、このことは 77°K で大部分の水素が分子状で吸着するとした今回の実験結果と一致している。

図 3-2 でみられた初期の急激な HD 生成は、触媒表面に強吸着活性臭が存在し、これにより生じたものと思われる。この活性臭は水素の強吸着により自己被毒すると考えられる。強吸着水素が  $H_2$  水素交換反応に毒作用を呈することは、古く Emmett<sup>3.19)</sup>らにより二重促進鉄およびニッケル粉体触媒で指摘された。

3.19) P. H. Emmett, R. W. Harkness, J. Am. Chem. Soc., 57, 1631 (1935)

3.20) 尾崎 萃, 野崎 文男, 丸谷 健一, 触媒, 4, 301 (1962)

3.21) R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Harman, G. Wedler, Z. Phys. Chem., 20, 332 (1957)

その後多くの研究者<sup>3.22)</sup>がニッケル上で同様な水素の自己吸着作用を発見している。

図3-2, 図3-3の反応中の吸着測定より、測定された吸着水素がまったく反応に関与していないことを確認した。吸着水素は反応中間体になると考えられるが、反応の活性化が非常に微量なため、反応にあずかる吸着水素の動きはわからない。図3-4~図3-8の結果から吸着水素に3種類の形態があることを推定した。以上の結果は反応中の吸着測定法を用いて行なったため明らかになった事実である。しかし、逆説的にこれらの結果は反応中の吸着測定法が適用できる限界を示すものである。

### 3.2.2 金属酸化物による水素吸着

#### “実験方法”

吸着は反応系より循環ポンプ部分を除いた系で行なう。吸着量は水銀マノメータの読みから計算し求めた。用いた触媒は第2章と同一のものであり、触媒の前処理および

3.22) G. C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press (1962), p. 149  
 W. K. Hall, J. A. Hassell, J. Phys. Chem., 62, 1102 (1958)  
 P. B. Schallness, W. W. Russell, J. Am. Chem. Soc., 81, 4132 (1959)  
 J. H. Singleton, J. Phys. Chem., 62, 1606 (1956).

77  
び温度設定法も同様である。なお水被毒触媒とは、触  
媒前処理後室温で飽和蒸気圧下にある水を1時間吸着させ  
同温度で30分間  $10^{-4}$  mmHg 以下まで排気した触媒をさす。

## “結果と考察”

### (1) 水無被毒触媒への吸着

77°Kにおける吸着等温線を図3-9 (酸化亜鉛, 酸化  
第二銅, 四三酸化マンガン, 酸化第一コバルト, 三三酸化バナジウ  
ム) 図3-10 (酸化第一ニッケル, 三三酸化鉄, 三三酸化マンガ  
ン) に示した。これらの結果はすべて吸着圧増大時に得た  
等温線である。図3-11には四三酸化コバルトについての等  
温線を示した。図中等温線(a)は90°Kで吸着圧増大時  
に得られたもの、その後気相を同温度  $10^{-4}$  mmHg 以下まで  
真空排気し、再び水素導入させ得たのが(b)の等温線であ  
る。ある水素圧における(a)と(b)の吸着量の差は  $0.25 \text{ ml/g}$   
と一定である。真空排気で物理吸着水素は容易に脱  
離するから、(a)と(b)の差  $0.25 \text{ ml/g}$  は真空排気しても脱離しない  
強吸着水素と考えられ、90°Kの低温でも物理吸着水素だけ  
でなく化学吸着水素も存在するにちを云している。この事実は  
先のニッケル触媒の結果と類似している。四三酸化コバル  
トと同様な結果は図3-12の三三酸化クロムでも得ており  
(a)と(b)の吸着量の差は任意の圧で  $0.16 \text{ ml/g}$  と一定である。

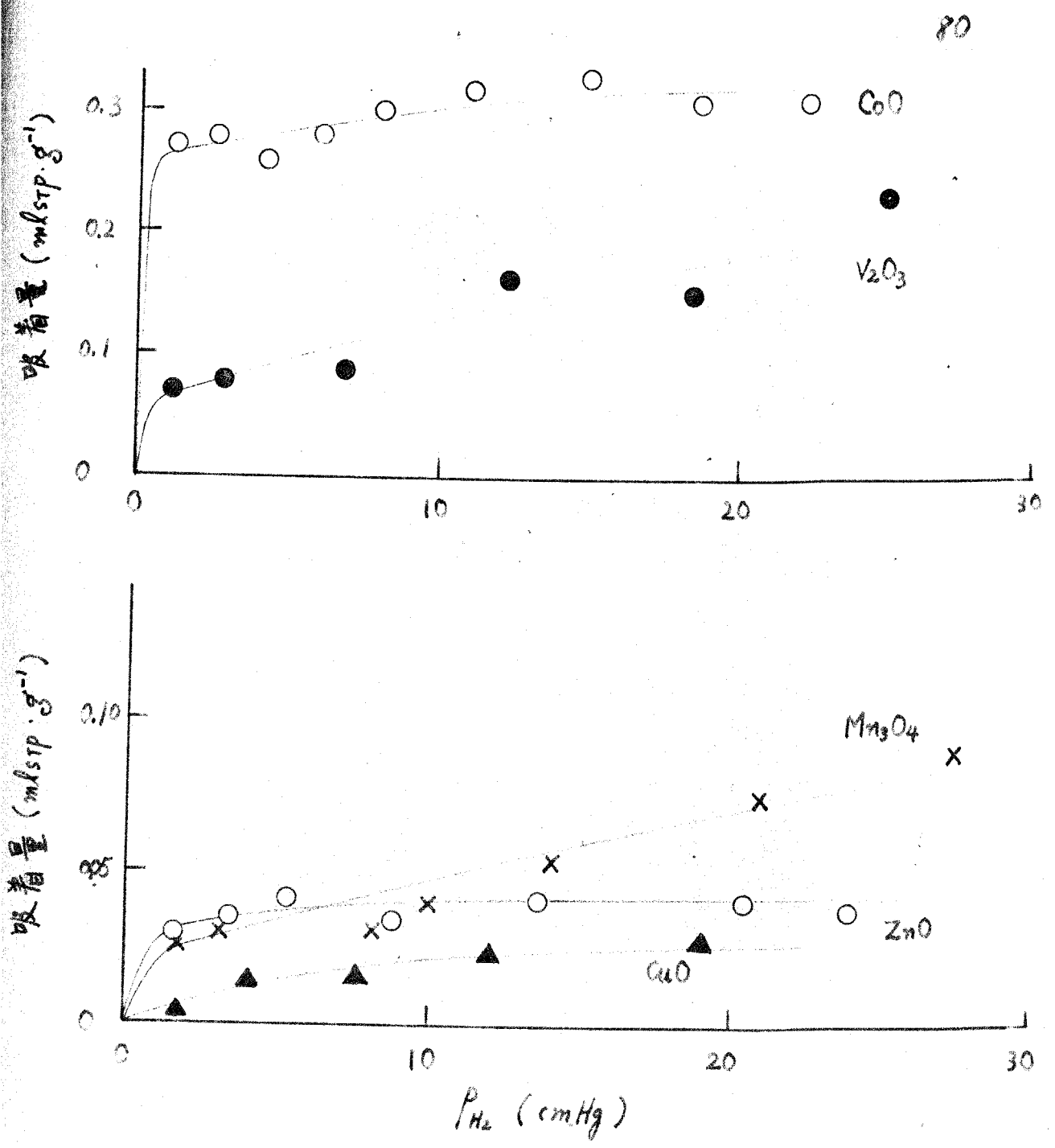


图 3-9 水素吸着等温线 (CoO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO, CuO, T = 77°K)

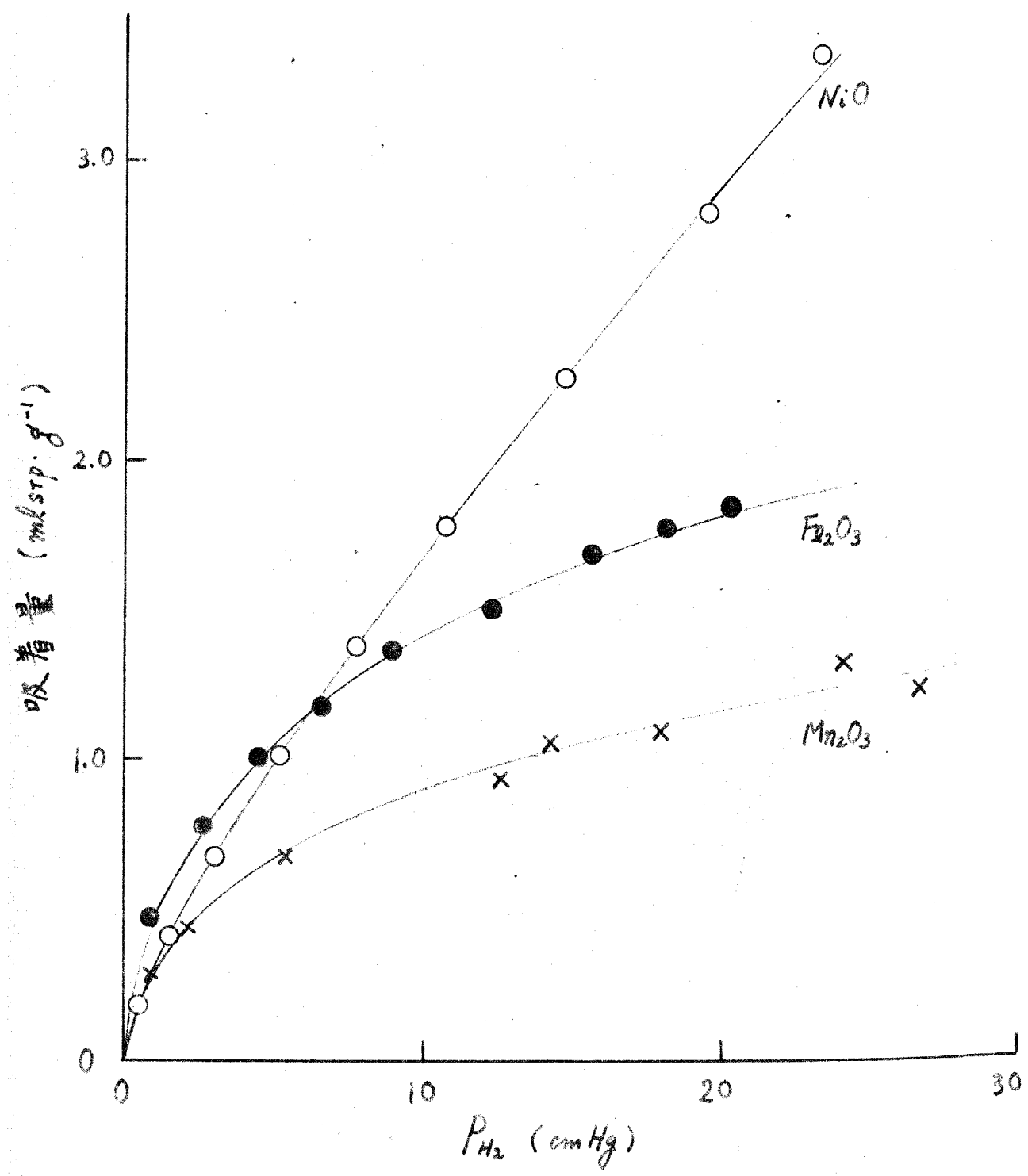


图 3-10 水素吸着等温线 (NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T=77°K)

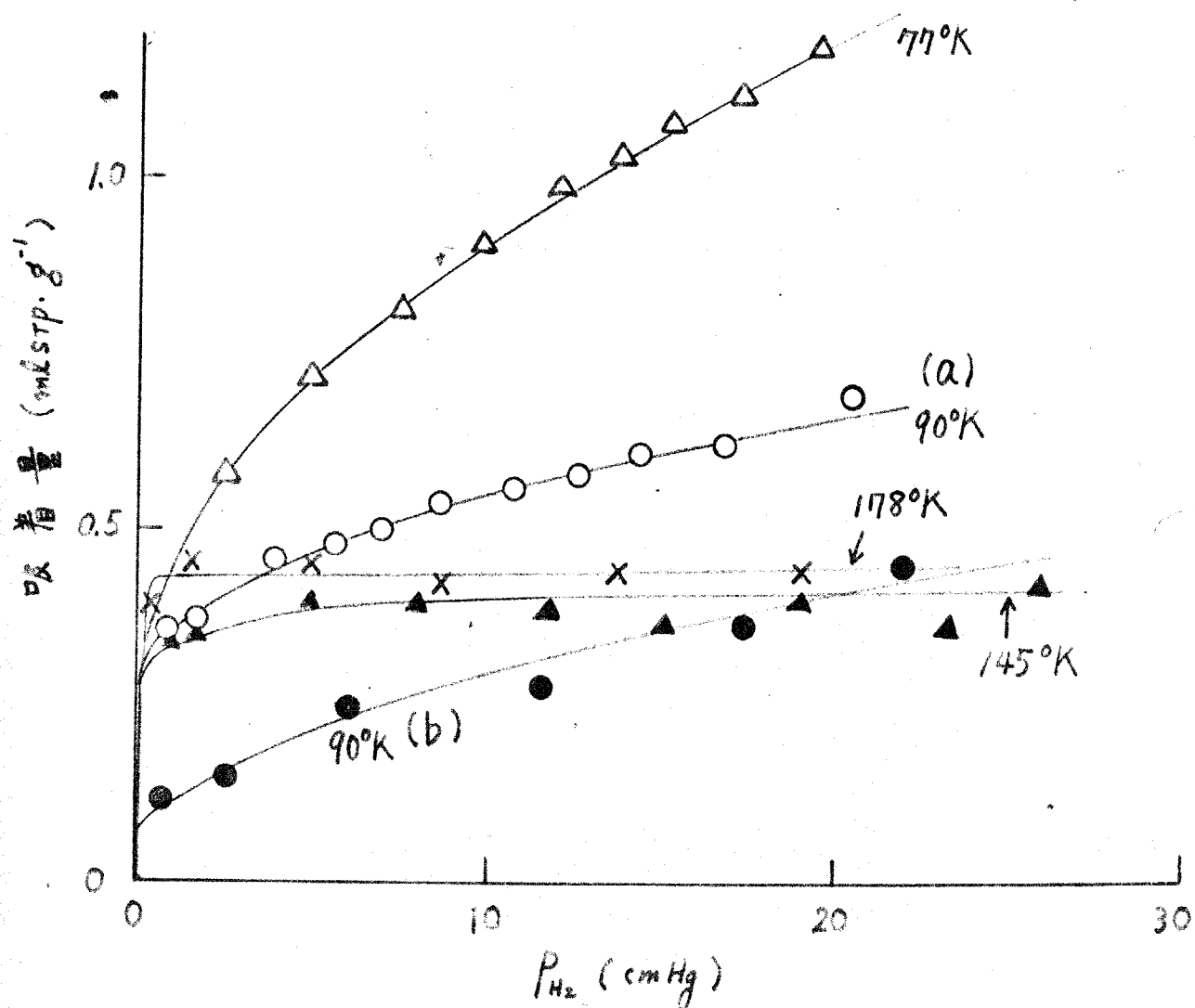


图3-11 水素吸着等温线 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

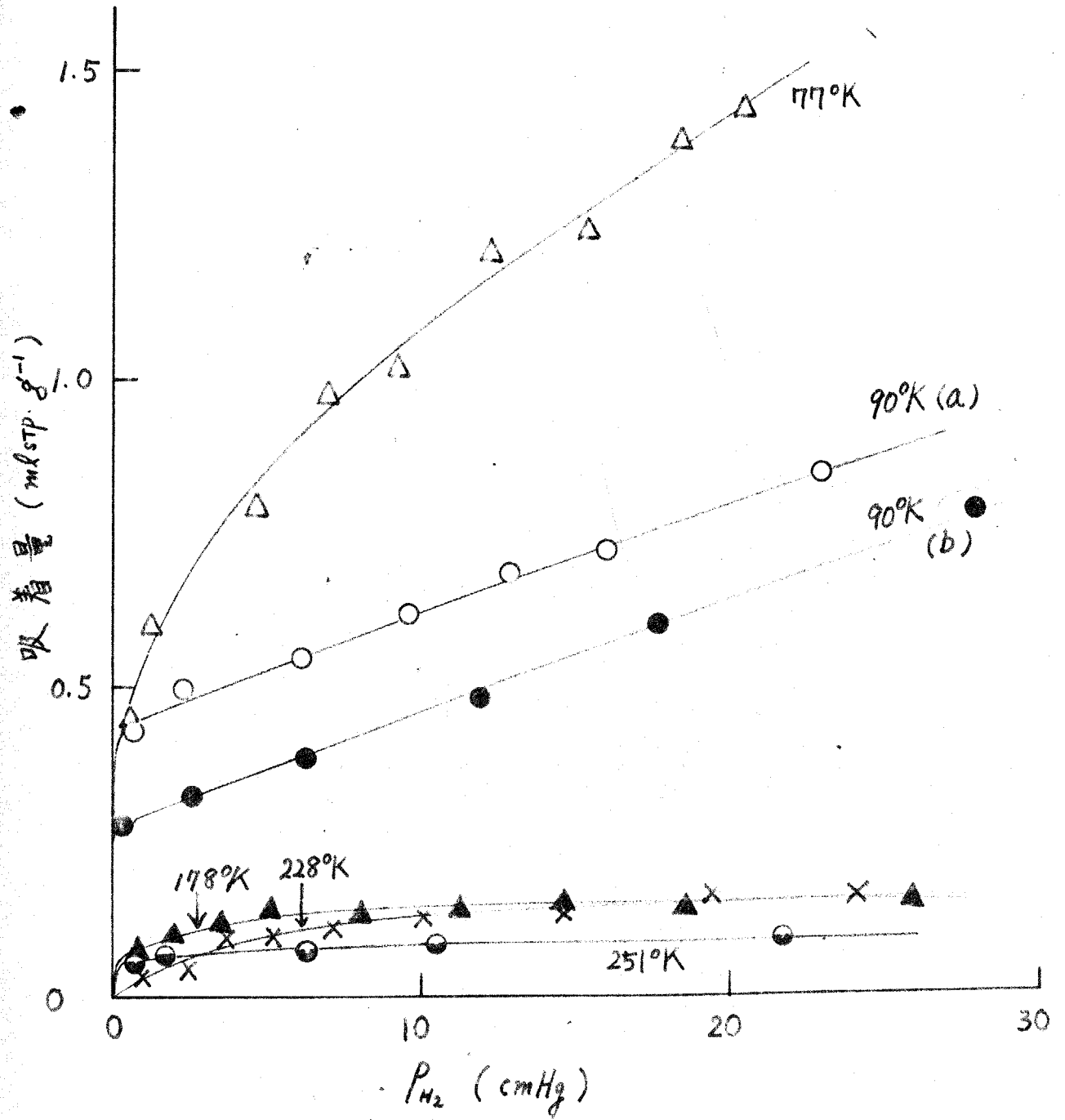


图 3-12 水素吸着等温线 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

以上の例にみられるような脱離の遅い強吸着水素が低温域 (77°K ~ 90°K) の転換反応に参与しているとは考えにくい。いま77°K ~ 90°Kの温度域での真空排気で脱離しない吸着量をもって反応に無関係な不可逆吸着水素量とし、全吸着量から不可逆吸着量(圧には無関係)を差引いた量を可逆吸着量とする。このように定義した場合、反応条件と同一条件(77°K, 100mmHg)における両者の値は表3-1となる。最後の列にBET法から求めた窒素単分子層吸着量を付記した。

図3-13, 図3-14 および図3-15 にそれぞれ四三酸化コバルト, 酸化第一ニッケル および三ニ酸化クロムについて、吸着圧100mmHgにおける全吸着量の温度依存性を示した。図3-16は酸化第一ニッケルについて195°Kで得た等温線である。ここに(a)は吸着圧増大時に得たものであり、(b)は(a)を作った後同温度で30分間  $5 \times 10^{-5}$  mmHg以下まで真空排気し、再び水素圧増大時に得た等温線である。この図から、195°Kではほとんどの水素は不可逆吸着をし、可逆吸着量は微量である。図3-13 ~ 図3-16の結果から、低温域の物理吸着水素が100°K以上ではほとんど無くなるこゝが判る。この事実は、前章で低温域の転換速度が四三酸化コバルト, 酸化第一ニッケル, 三ニ酸化クロム等でもやはり100°K以上で急に低下する事実と対応し、低温域の転換反応がこの物理吸着

表 3-1. 水素吸着量 ( $\text{ml stp} \cdot \text{g}^{-1}$ )  $77^\circ\text{K}$   
100 mmHg

酸化物	全吸着量	可逆吸着量	BET 窒素 単分子層吸着量
$\text{V}_2\text{O}_5$	0.12	0.08	1.43
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1.06	0.90	5.98
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0.91	0.91	6.27
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	0.04	0.04	0.22
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.42	1.42	6.33
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0.92	0.66	2.94
$\text{CoO}$	0.28	0.28	0.81
$\text{NiO}$	1.66	1.60	3.58
$\text{CuO}$	0.02	0.01	0.23
$\text{ZnO}$	0.04	—	0.21

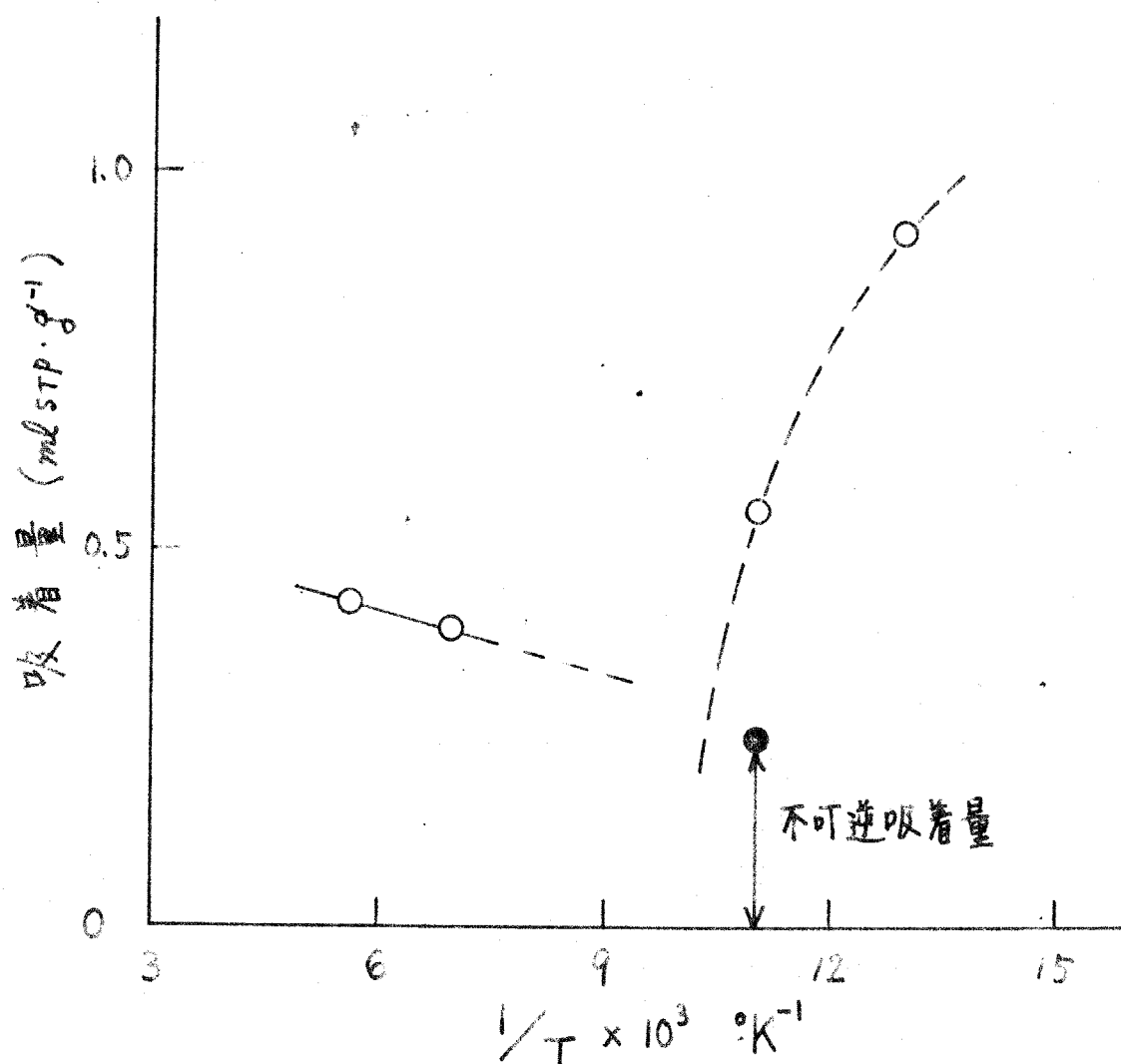


図 3-13 全吸着量の温度依存性 ( $\text{CO}_3\text{O}_4$ )  
 $P_{\text{H}_2}^e = 100 \text{ mmHg}$

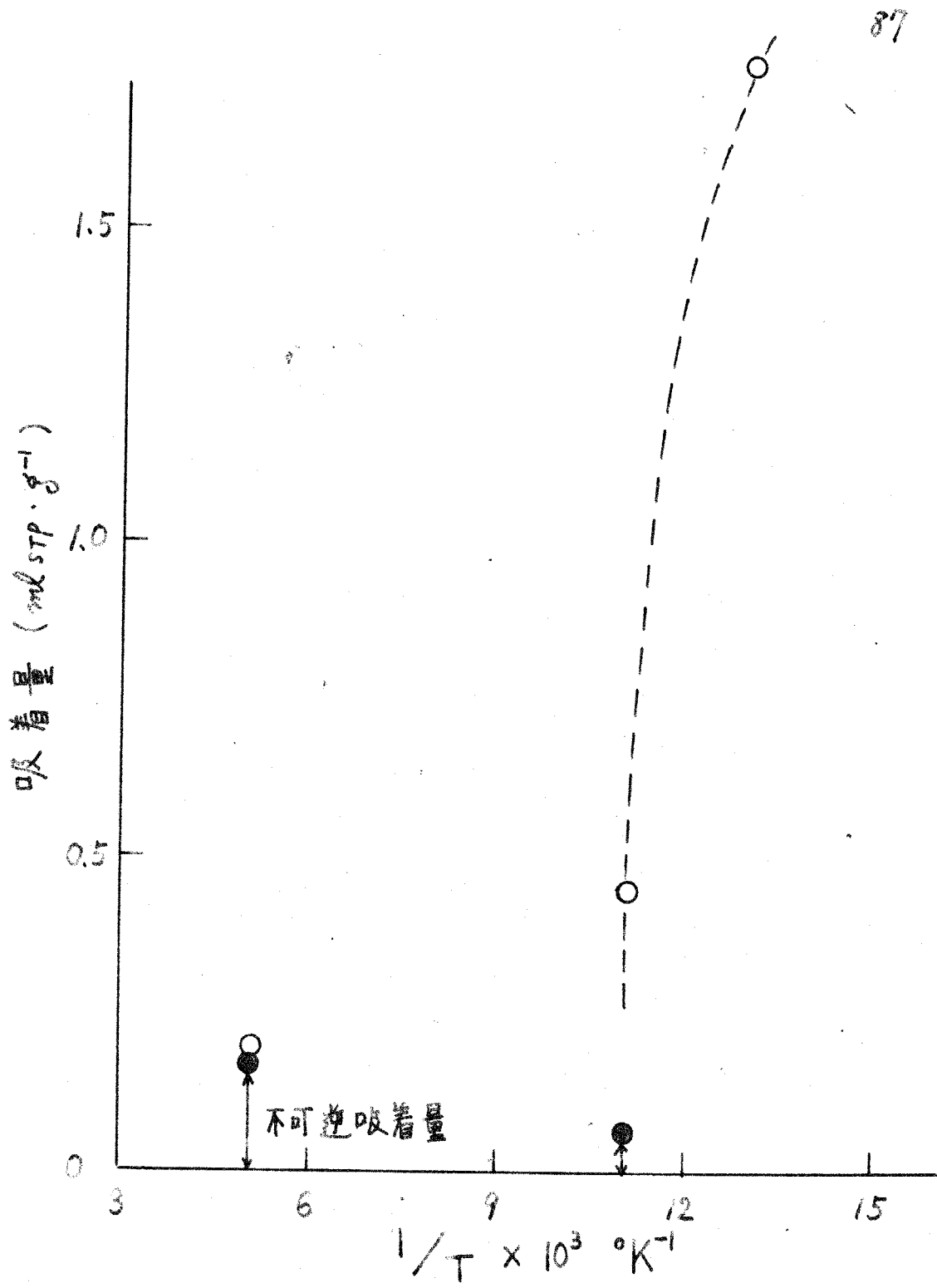


図3-14 全吸着量の温度依存性 (NiO)  
 $P_{H_2}^e = 100 \text{ mmHg}$

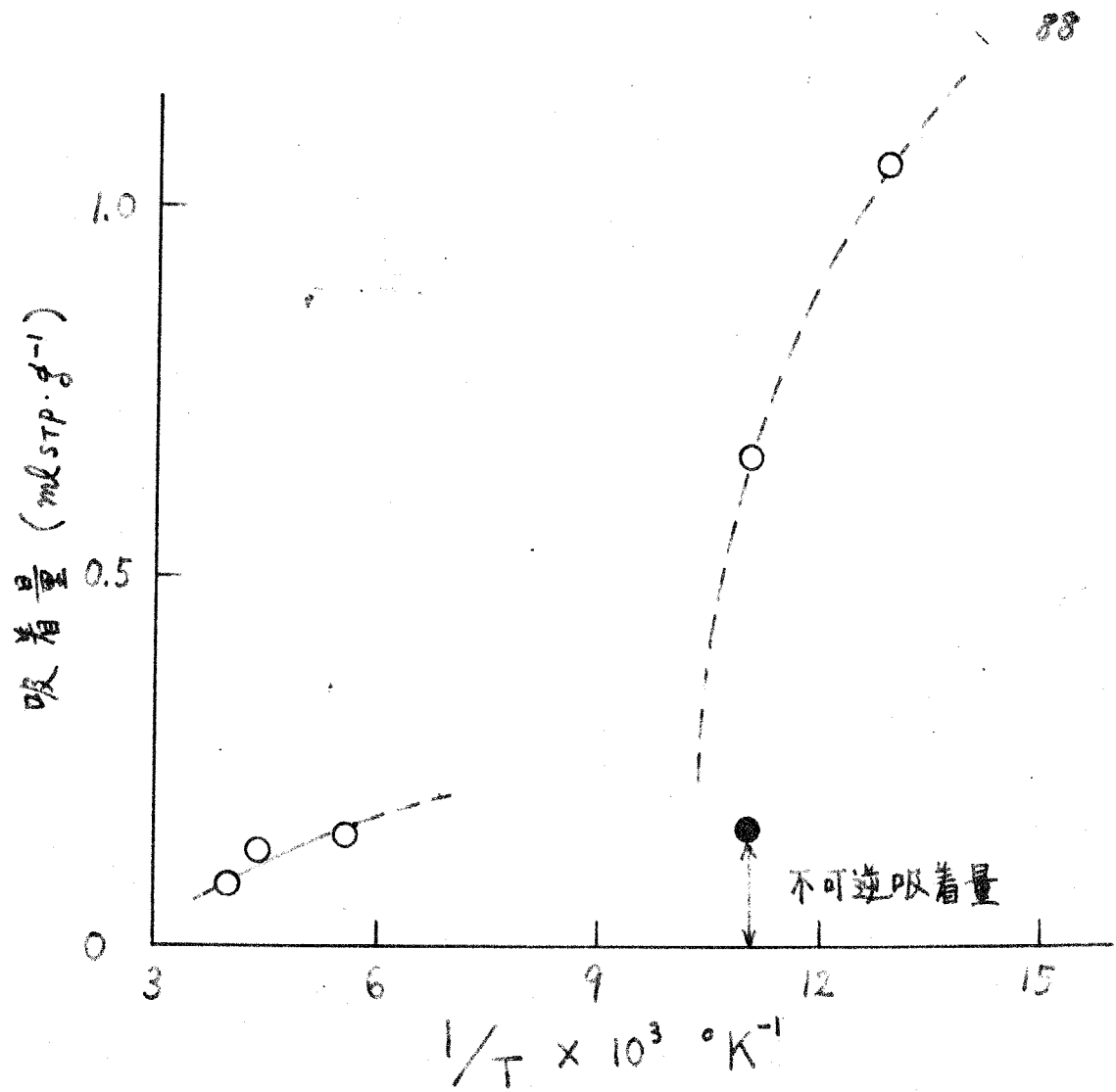


図 3-15 全吸着量の温度依存性 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

$$P_{\text{H}_2}^e = 100 \text{ mmHg}$$

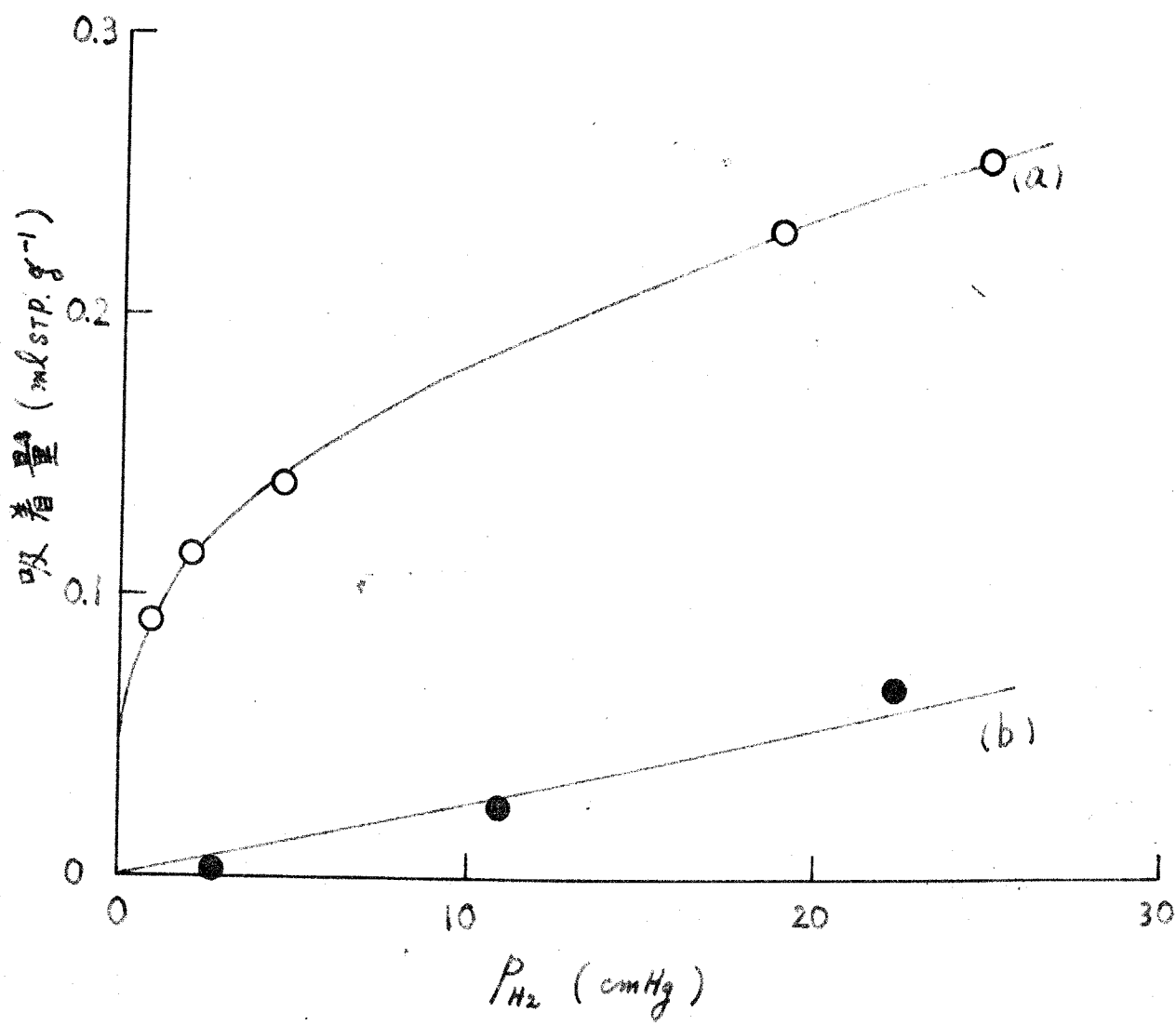


图 3-16 NiO 上 水素 吸着 等温线 (195°K)

水素で起ることを示唆している。しかし反応機構に関して  
 こゝで得られた吸着結果はこれ以上積極的な知見を与えない。  
 なぜならば、四三酸化コバルト、三ニ酸化クロムと明らかになるよう  
 に、吸着は物理吸着と化学吸着の両者を含み、さらに物理吸  
 着水素は酸素イオンと金属イオンの両方に吸着せよと考えられ  
 るからである。したがって反応に関与すると考えている金属イオン  
 に吸着した水素だけを取り出すことは不可能である。

## (2) 水被毒触媒への吸着

水被毒面への吸着は、低温域(77K~90K)において吸着、脱離が  
 速やかで不可逆吸着はなく、すべて物理吸着しているといふことができる。そ  
 こでこの物理吸着水素が転換反応に関与する吸着かどうか検討することは  
 興味ある問題である。それ故、以下に水被毒触媒への水素吸着  
 を行ない得られた吸着等温線の解析を行なってみた。

図3-17に三ニ酸化鉄、四三酸化コバルト、図3-18に三ニ酸化  
 クロムについての吸着等温線を示した。これらの等温線の  
 吸着は、Langmuir吸着式(3-1)でよく整理することができる。  
 る。

$$V_a/V_a^\infty = \frac{KP}{1+KP} \quad (3-1)$$

変形して

$$P/V_a = \frac{1}{V_a^\infty K} + \frac{P}{V_a^\infty} \quad (3-2)$$

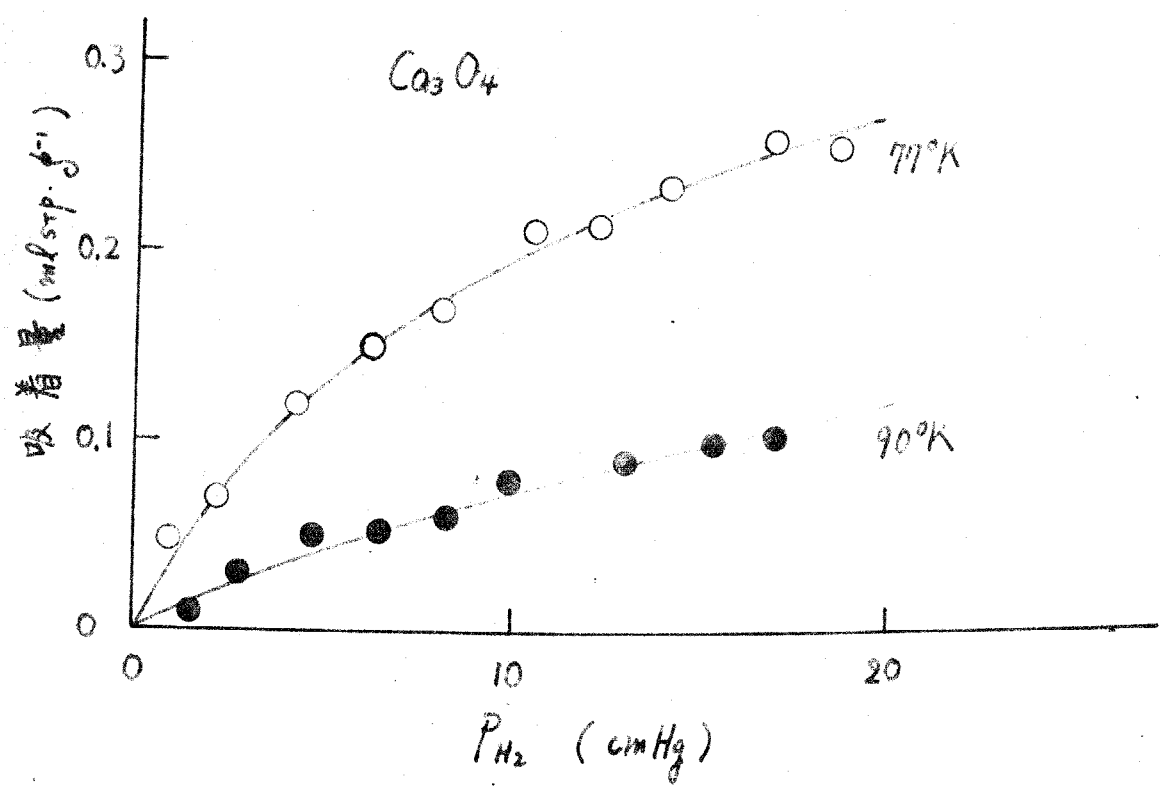
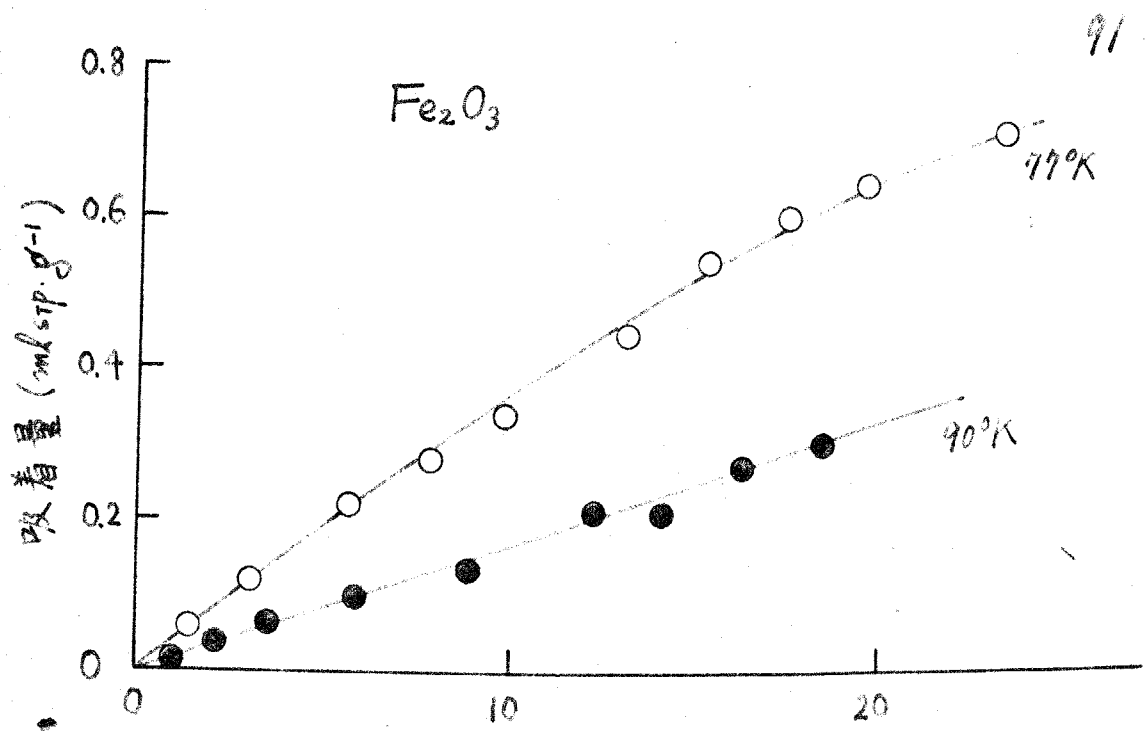


図 3-17 水被毒触媒上の水素吸着等温線  
( $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ )

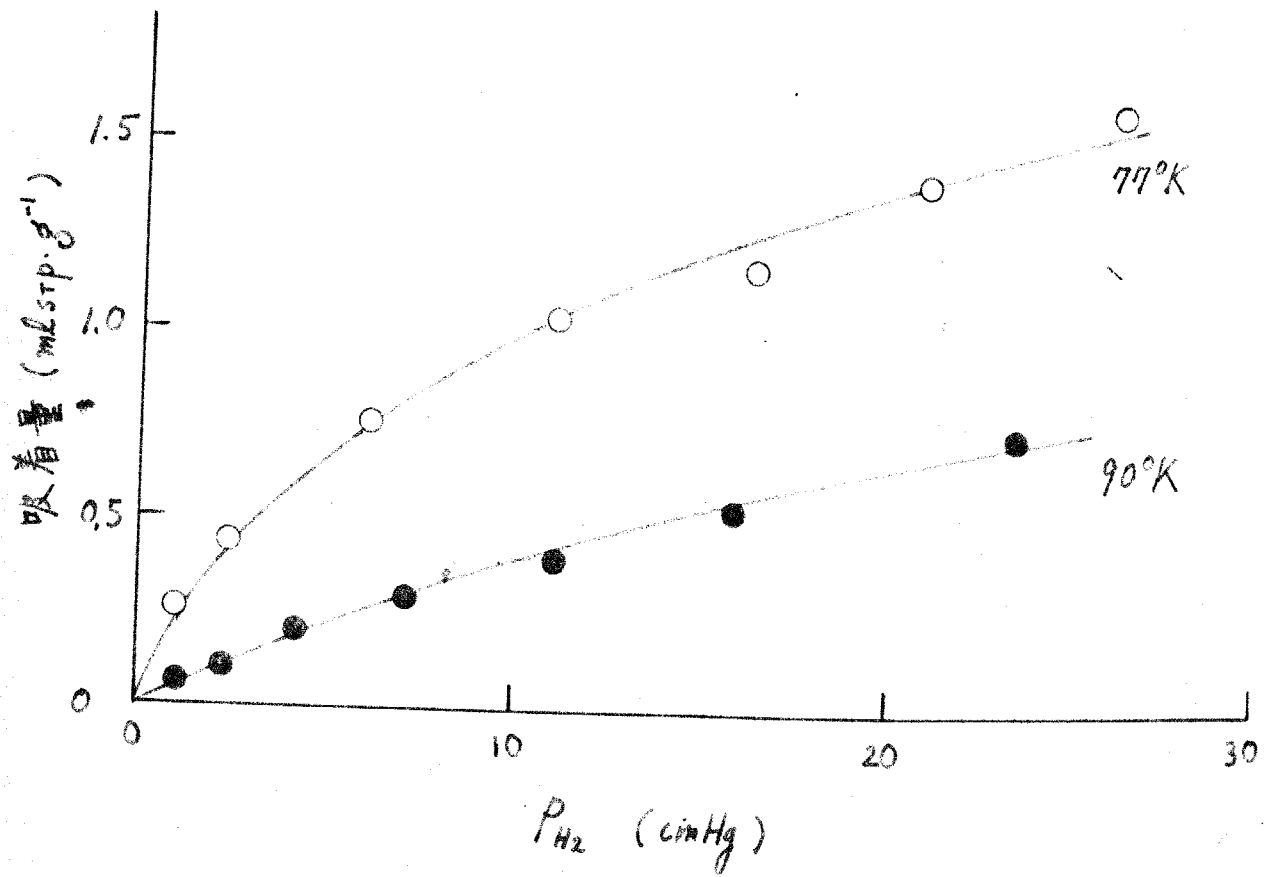


図 3-18 水被毒三ニ酸化クロム上の水素吸着等温線

ここに  $v_a^\infty$ ; 飽和吸着量,  $v_a$ ; 平衡圧  $P$  における吸着量,  $K$ ; 吸着平衡定数である。

図3-19は 三ニ酸化鉄の実測値について、縦軸に(3-2)式の左辺  $P/v_a$ , 横軸に吸着平衡圧  $P$  をとり Langmuir 式プロットしたものである。同様なプロットも図3-20(四ニ酸化コバルト), 図3-21(三ニ酸化クロム), 図3-22(三ニ酸化バナジウム, 酸化第一コバルト), 図3-23(三ニ酸化マンガン, 酸化第一ニッケル), 図3-24(酸化第二銅, 四ニ酸化マンガン) に示した。いづれの結果もプロットは直線性を示し Langmuir 吸着式で整理できることが判る。

図3-19 ~ 図3-24 における直線の傾きと切片から求めた  $v_a^\infty$  (ml STP/g) と 77°K における定数  $K$  を表3-2の2列と3列目に示した。4列目には 77°K, 10 cm Hg における吸着量  $v_a^{10}$  (ml STP/g), 5列目には表面積あたりの飽和吸着分子数  $n_a^*$  (molecules/cm<sup>2</sup>) および6列目には有効サイトに関する 77°K, 10 cm Hg における吸着率  $\theta_T$  を示した。

表3-3に、四ニ酸化コバルト, 三ニ酸化クロム および 三ニ酸化鉄について、77°K と 90°K における吸着定数  $K$  の値を示す。

\*  
アボガドロ数  $N_A$  (molecules/mol), 担媒表面積  $S$  (cm<sup>2</sup>/g) とすると

$$n_a = v_a^\infty \cdot N_A / 2.24 \times 10^4 \cdot S$$

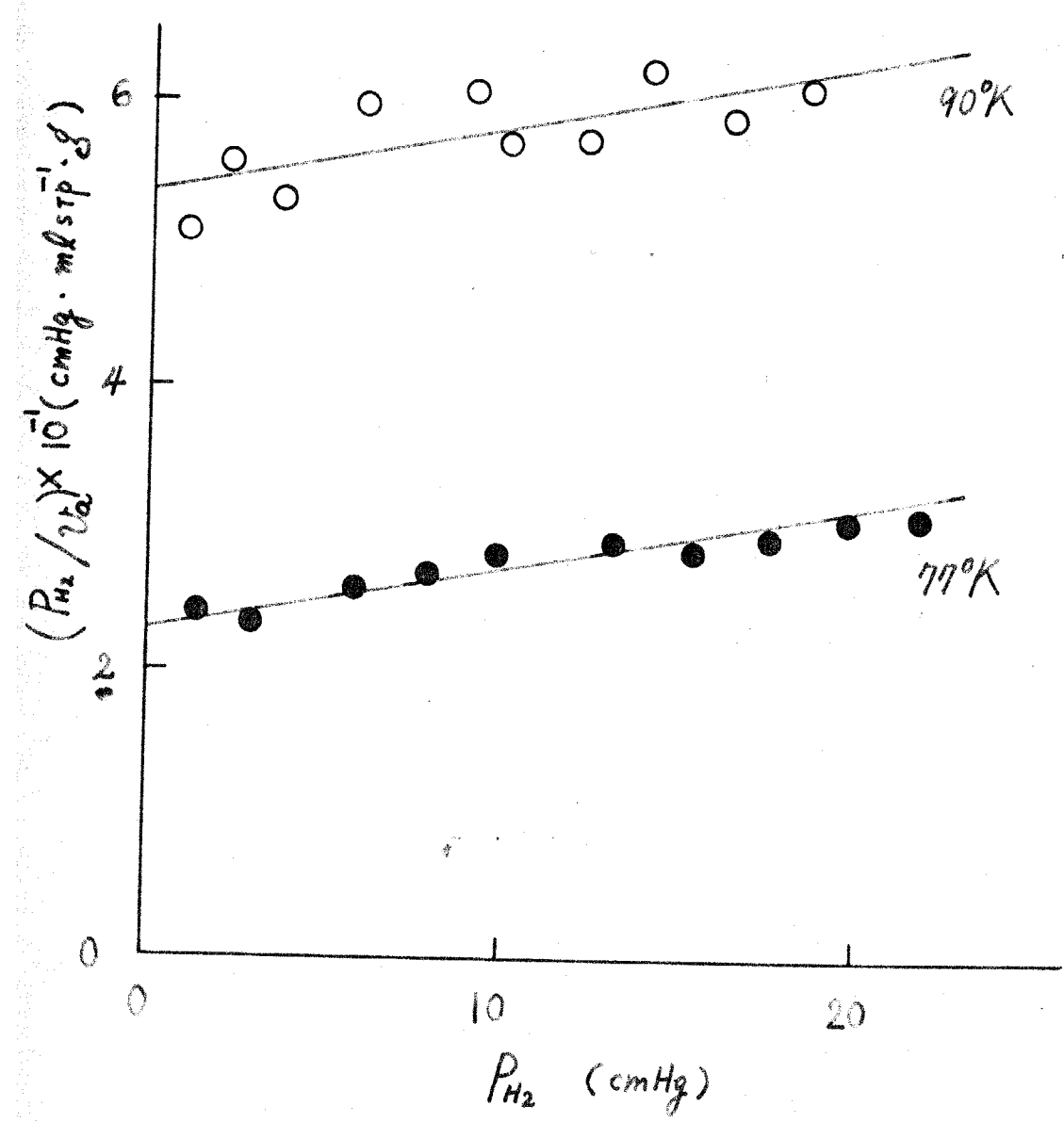


图 3-19 Langmuir 吸着式依存性 (水被毒 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

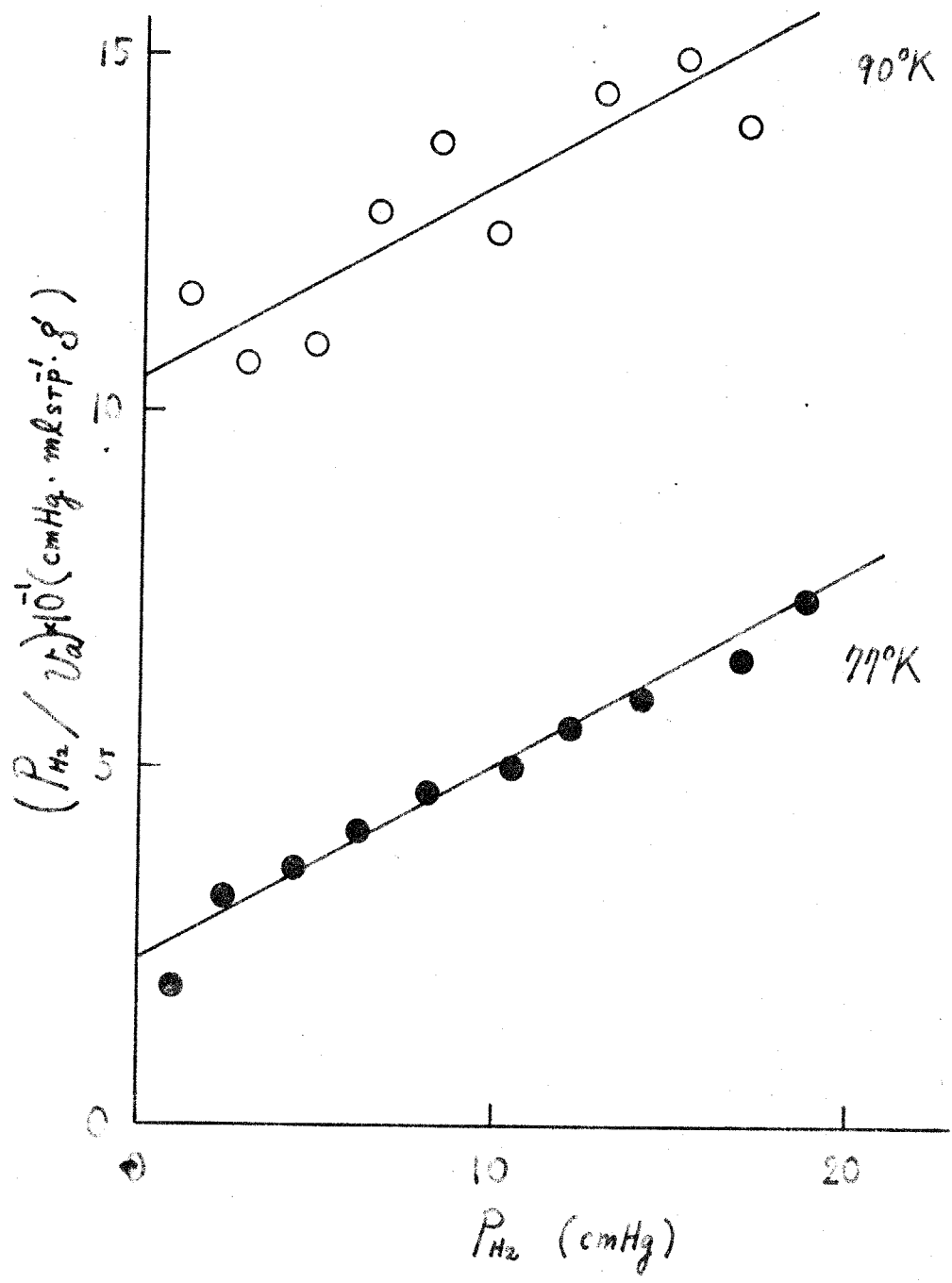


图 3-20 Langmuir 吸着式依存性 (水被毒  $\text{CO}_2$ )

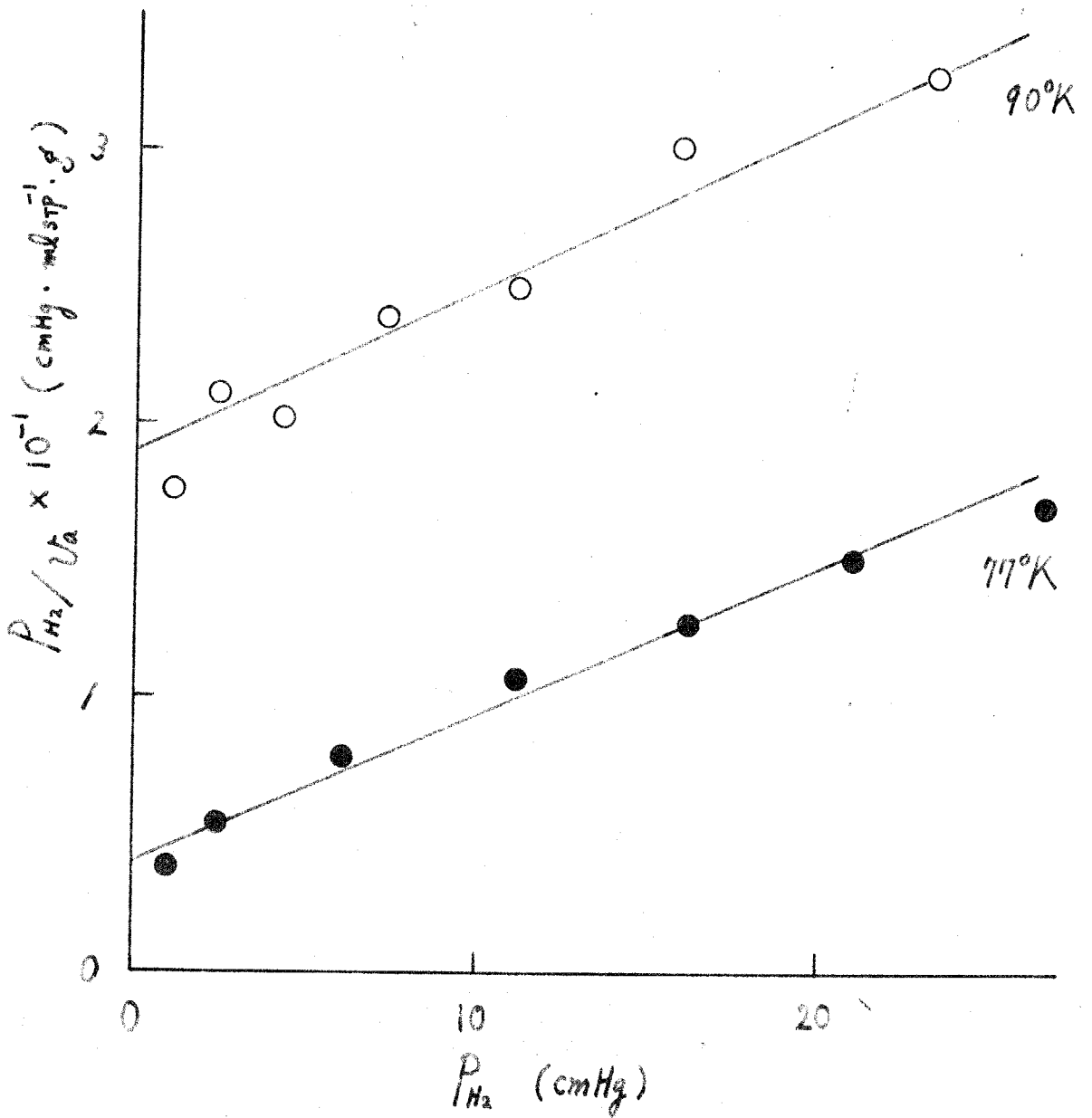


图 3-21 Langmuir 吸着式依存性 (水被毒  $Cr_2O_3$ )

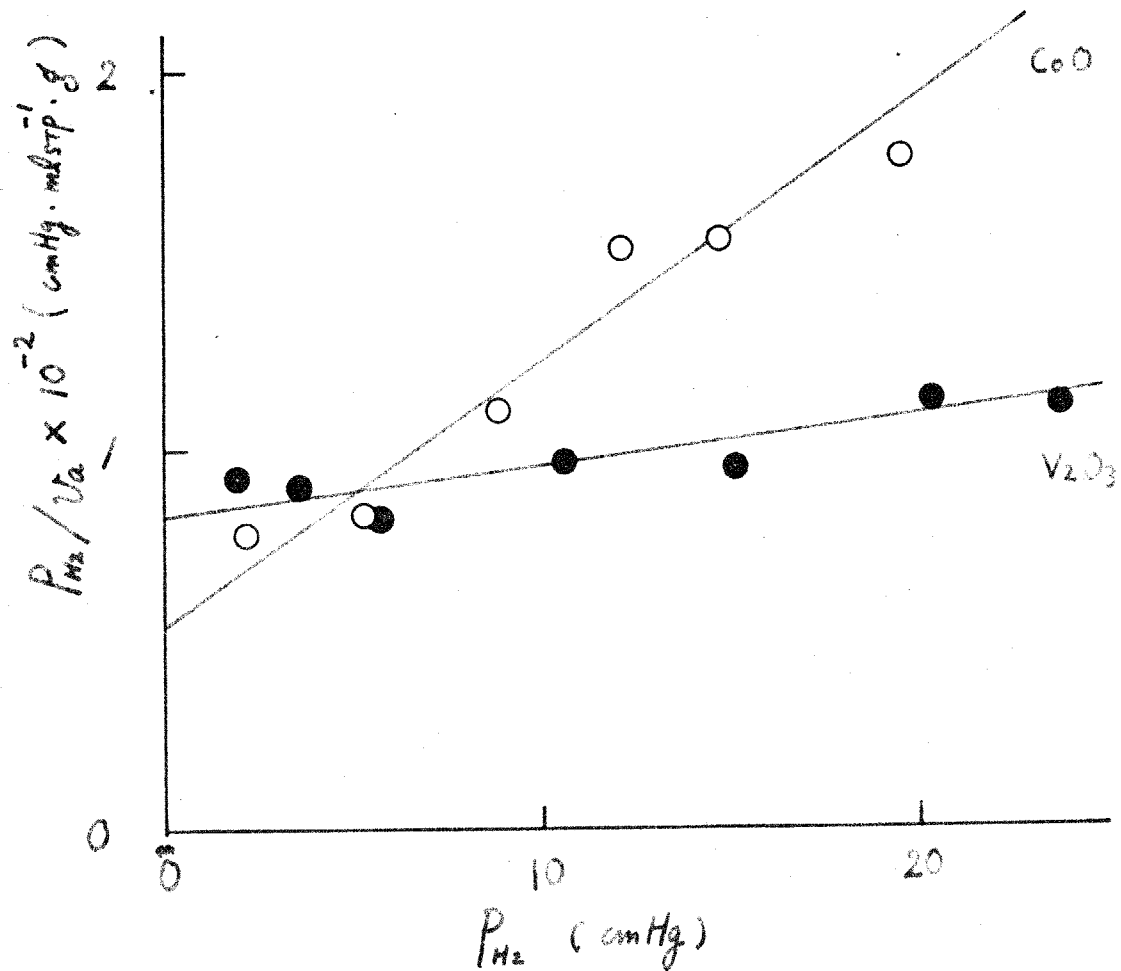


图 3-22 Langmuir 吸着式依存性  
(77°K, 水根毒 CoO 比水根毒 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

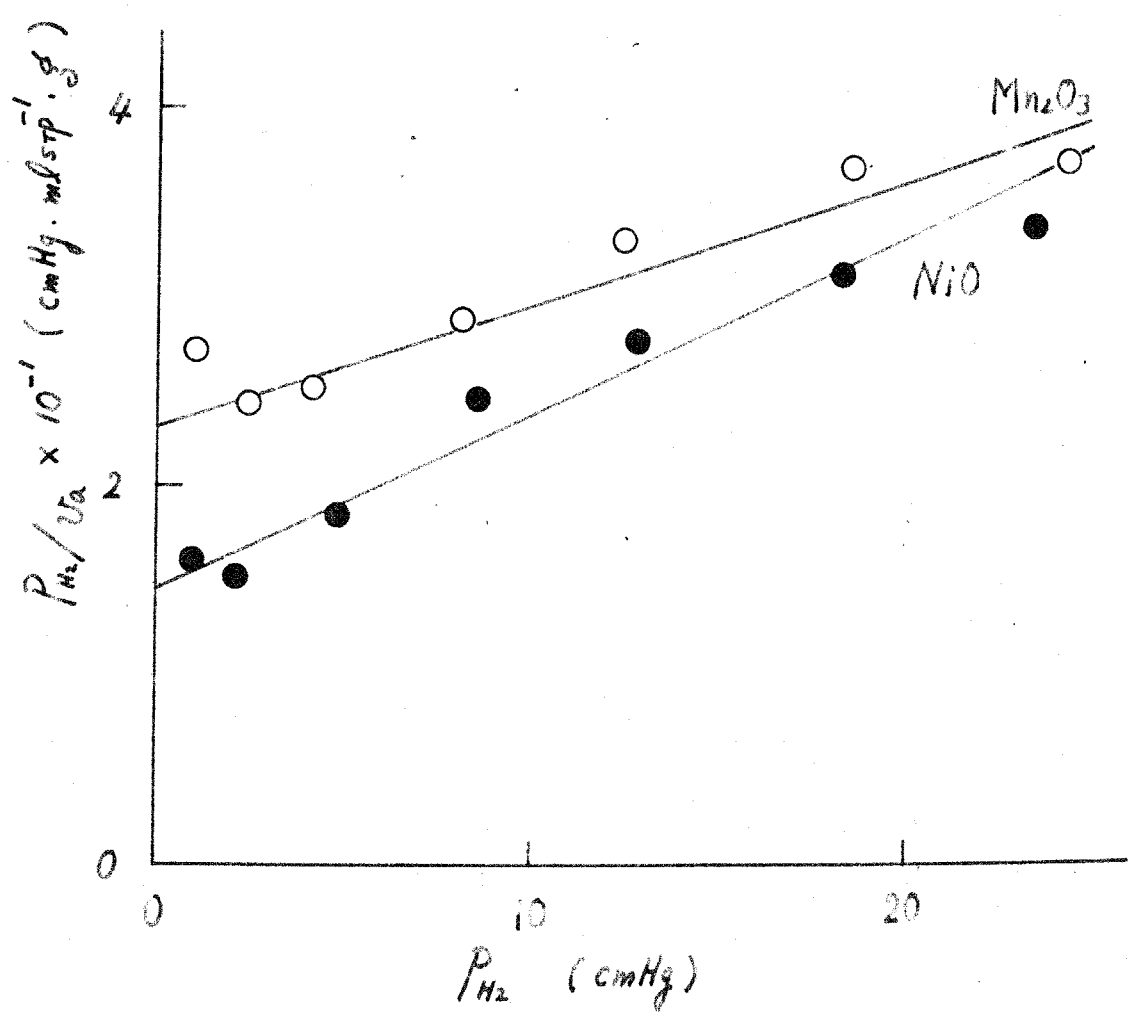


图 3-23 Langmuir 吸着式依存性  
 ( 77°K, 水被毒 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と水被毒 NiO )

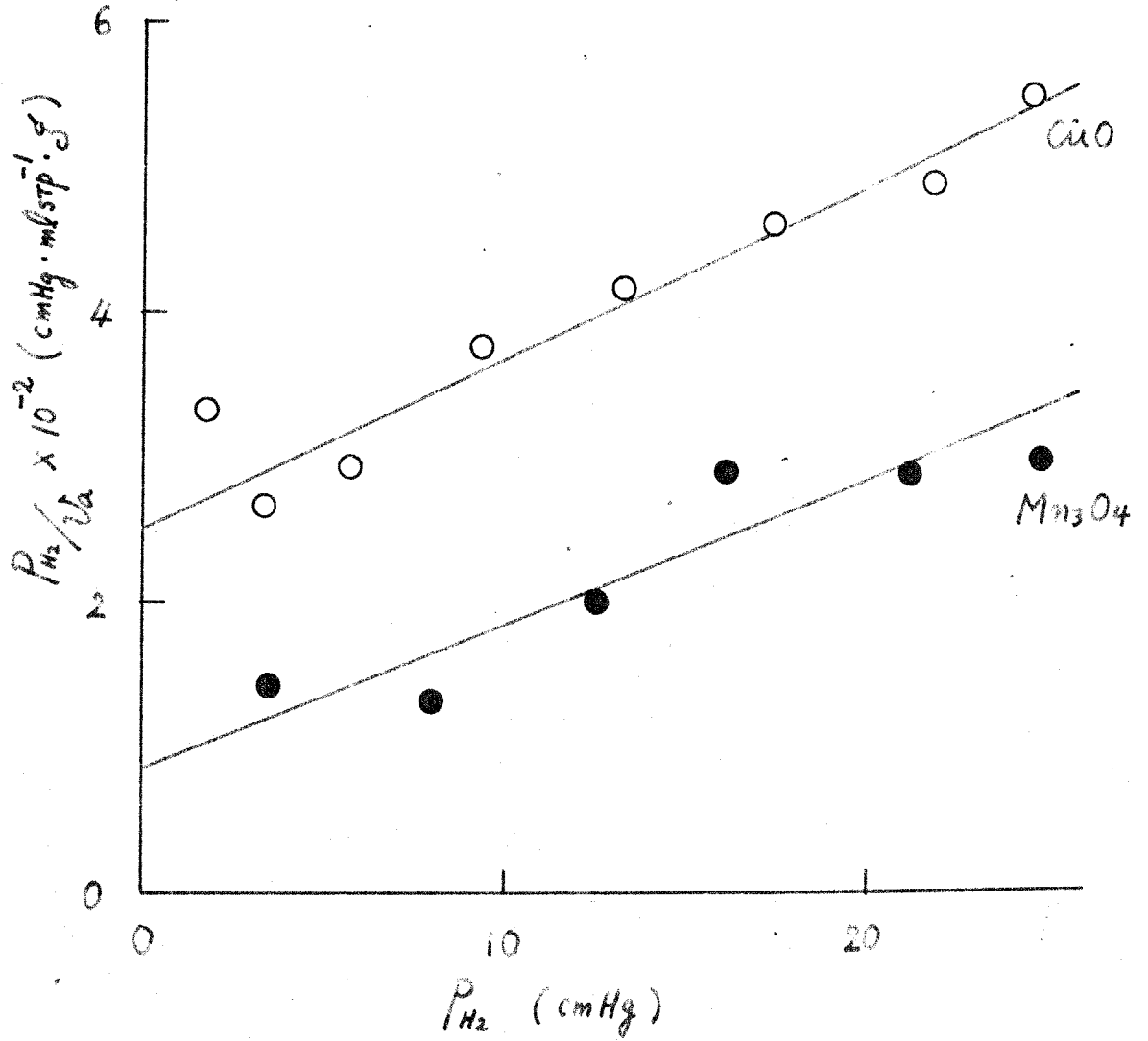


图3-24 Langmuir 吸着式依存性  
(77°K, 水被毒 CuO と水被毒 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

表 3-2 水被毒触媒の酸素吸着

酸化物	$V_a^0$ ( $\frac{ml\ STP}{g}$ )	$K_{TTPK}$ ( $cm^3/g$ )	$V_a^{10}$ ( $\frac{ml\ STP}{g}$ )	$n_a$ ( $\frac{molecules}{cm^2}$ )	$\theta_T = \frac{V_a^{10}}{V_a^0}$
$V_2O_5$	0.83	$1.5 \times 10^{-2}$	0.12	$3.4 \times 10^{14}$	0.14
$Cr_2O_3$	1.85	$13.5 \times 10^{-2}$	1.06	$1.81 \times 10^{14}$	0.57
$Mn_2O_3$	1.37	$3.2 \times 10^{-2}$	0.33	$1.3 \times 10^{14}$	0.24
$Mn_3O_4$	0.051	$11.7 \times 10^{-2}$	0.027	$1.4 \times 10^{14}$	0.53
$Fe_2O_3$	2.33	$1.87 \times 10^{-2}$	0.37	$2.15 \times 10^{14}$	0.16
$Co_3O_4$	0.37	$11.8 \times 10^{-2}$	0.21	$0.74 \times 10^{14}$	0.57
$CoO$	0.14	$13.2 \times 10^{-2}$	0.08	$1.0 \times 10^{14}$	0.58
$NiO$	1.09	$6.3 \times 10^{-2}$	0.42	$1.79 \times 10^{14}$	0.39
$CuO$	0.043	$4.7 \times 10^{-2}$	0.014	$1.1 \times 10^{14}$	0.32

した。Kを吸着平衡定数とみなすと、77°Kと90°Kの値から、吸着に伴うエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) および エントロピー変化 ( $\Delta S$ ) はそれぞれ 4列目と5列目の値となる。(ただし、 $\Delta H$ ,  $\Delta S$  は 77°Kと90°Kで一定と仮定している。)

表 3-3 吸着定数の温度変化

酸化物	$K_{77K} (\text{cm}^3/\text{g})$	$K_{90K} (\text{cm}^3/\text{g})$	$-\Delta H (\text{Kcal/mol})$	$-\Delta S (\text{e.u./mol})$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$13.5 \times 10^{-2}$	$2.78 \times 10^{-2}$	1.7	25
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$11.8 \times 10^{-2}$	$2.54 \times 10^{-2}$	1.6	26
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$1.87 \times 10^{-2}$	$0.80 \times 10^{-2}$	0.90	20

### 3.3 転換反応の速度論

本節では一般的に水素の関与する反応 ( $H_2-D_2$  平衡化反応, ハロゲン水素転換反応, 水素化反応, 膜水素反応等) では高活性を示す四三酸化コバルトと低活性を示す三酸化鉄について転換反応の速度論を行った。前節で水銀毒触媒の吸着が Langmuir 吸着として取扱えることが示唆されたので、特に水銀毒触媒の詳細に行ない、吸着結果との関連性のもとに転換反応を理解しようとするものがある。

実験方法は第二章と全く同様である。

#### “ 結果 ”

図3-25 は水銀毒三三酸化鉄についての転換速度 ( $U_{H_2O}$ ) の圧依存性を示したものである。ここで縦軸は  $1/\sqrt{U_{H_2O}}$  をとり横軸は  $1/P$  ( $P$  は全水素圧) を目盛った。実験値はよく直線性を示している。これより転換速度式として次式を得る。

$$U_{H_2O} = k_a \left( \frac{K_a P}{1 + K_a P} \right)^2 \quad (3-3)$$

ここに  $k_a$ ,  $K_a$  は定数である。

表3-4 に  $77^\circ K$  と  $90^\circ K$  における  $k_a$ ,  $K_a$  の値を示した。

表 3-4  $k_a$  および  $K_a$  の温度変化 (水被毒  $Fe_2O_3$ )

温度 $^{\circ}K$	$k_a$ ( $\frac{\text{molecules}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2}$ )	$K_a$ ( $\text{cmHg}^{-1}$ )	$E$ ( $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ )	$-\Delta H$ ( $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ )
77	$2.04 \times 10^{14}$	$8.82 \times 10^{-1}$	-0.29	0.64
90	$1.56 \times 10^{14}$	$4.82 \times 10^{-2}$		

もし  $k_a$  および  $K_a$  が 反応の速度定数 および 反応中の吸着の吸着平衡定数であれば、表 3-4 の 4 列と 5 列に示したように 前層の活性化エネルギー および 後層の吸着エンタルピー変化はそれぞれ  $-0.29 \text{ kcal/mole}$  および  $-0.64 \text{ kcal/mole}$  となる。

水被毒しない酸化物では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (酸化鉄) と  $\text{NiO}$  (酸化ニッケル) で速度の圧依存性を調べた。結果を図 3-26 に示した。縦軸は  $1/\sqrt{v_m}$ 、横軸は  $1/P$  であり 実験値はよい直線性を示している。これより速度式は水被毒触媒と同様な (3-4) 式で表わすことができる。

$$v_m = k_0 \left( \frac{K_0 P}{1 + K_0 P} \right)^2 \quad (3-4)$$

定数  $k_0$  および  $K_0$  の値は 図の直線の傾きと切片より次式のようになる。

$$Fe_2O_3 ; \quad k_0 = 4.45 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$K_0 = 3.33 \times 10^{-2} \text{ cmHg}^{-1}$$

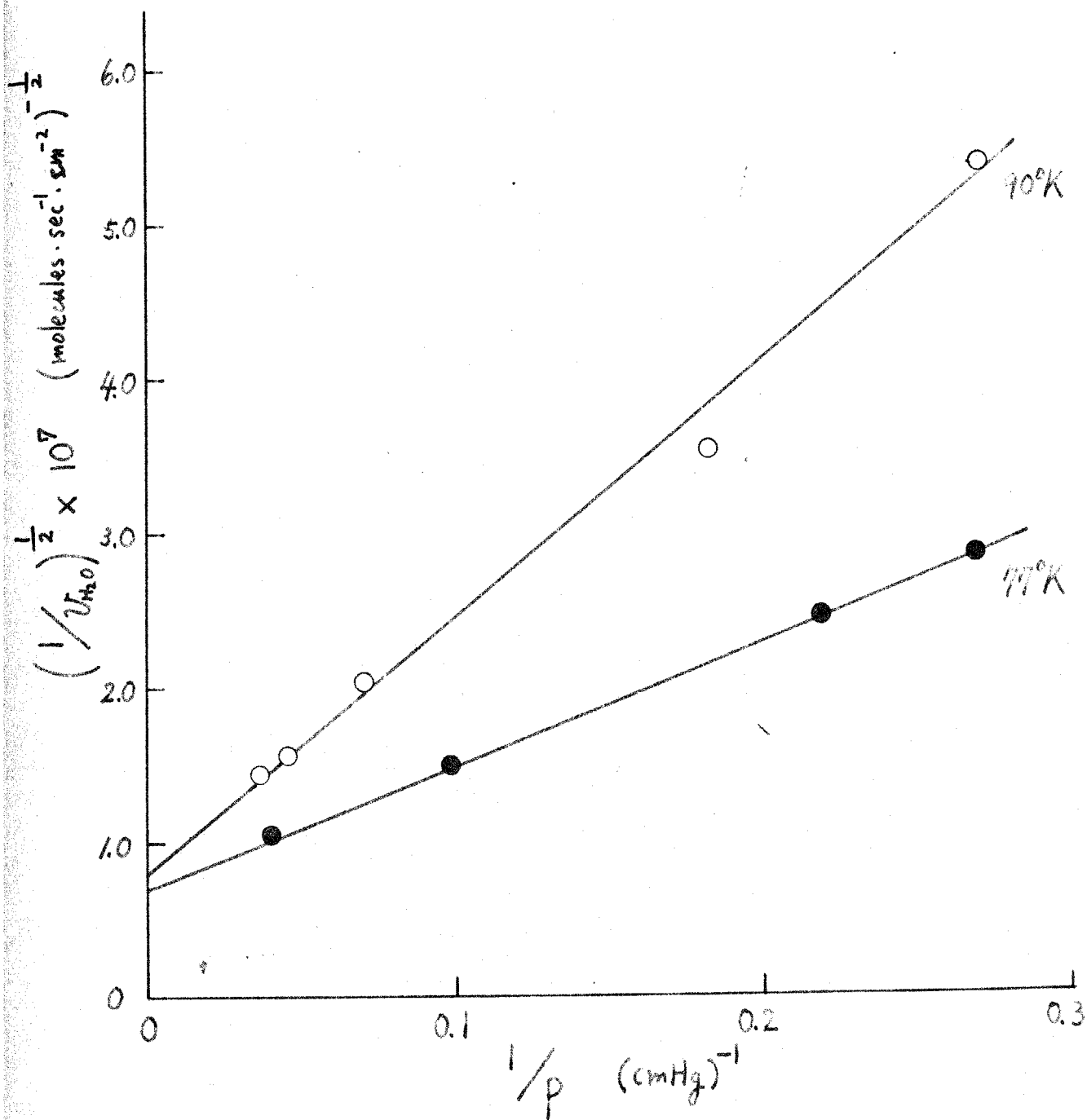


図 3-25 転換速度の圧依存性 (水被毒  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

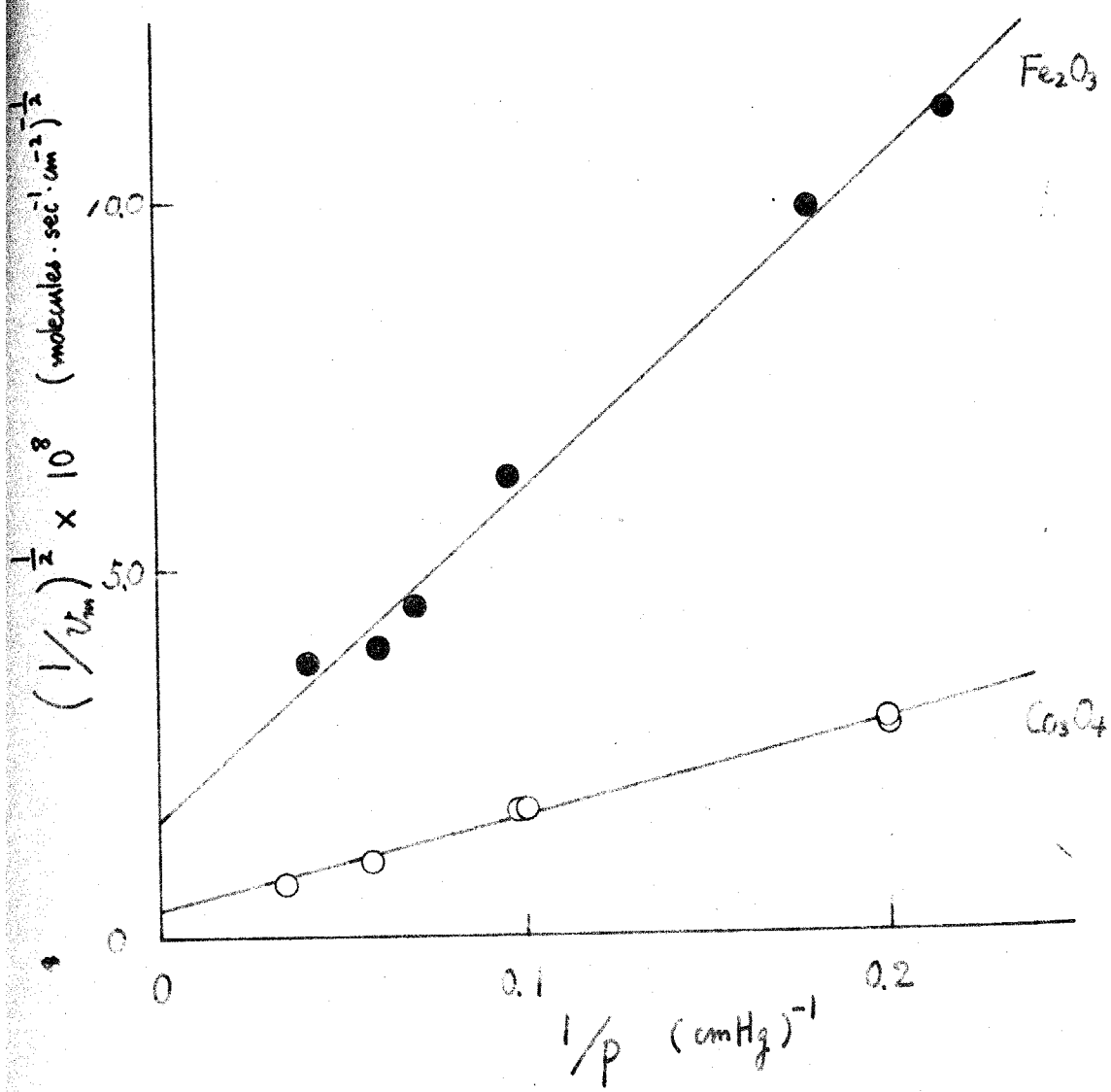


図 3-26 転換速度の圧依存性 ( $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ )

$$\text{CO}_2\text{O}_4 ; k_0 = 7.72 \times 10^{16} \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$K_0 = 2.78 \times 10^{-2} \text{ cmHg}^{-1}$$

以上本節の考察は次節反応機構と行なう。

### 3.4 反応機構

本節ではいまままでに明らかになった速度論的結果をもとに低温域の転換機構を明らかにする。

低温域 (77°K ~ 90°K) の転換反応が物理機構で起こることは第2章で結論した。速度が磁気モーメントの目録に比例する図2-18、図2-20の結果は、反応の律速段階が金属イオンの不均一磁場によりホト→パ<sup>3</sup>遷移を起す段階にあることを示している。

Wigner<sup>3,23)</sup>によると、不均一磁場の擾動下で水素分子が起す、廻転量子数状態0から1への遷移確率 ( $W_{01}$ ) は(3-5)式で表わせる。

$$W_{01} = \frac{8\mu_a^2\mu_p^2 E \pi^2}{9h^2 \nu^6 kT} \quad (3-5)$$

ここに  $\mu_a$ ; 常磁性分子 (イオン) の磁気モーメント

$\mu_p$ ; プロトンの磁気モーメント

3.23) E. Wigner, Z. Physik. Chem., B22, 28 (1933)

$I$ : 水素分子の慣性モーメント

$h$ : Planck 定数

$r_0$ : 常磁性中心と水素分子間の距離

全遷移確率  $\phi$  は (3-6) 式で与えられる。<sup>3.24)</sup>

$$\phi = W_0 G(T) \quad (3-6)$$

$$G(T) = \left\{ 1 + \frac{n_p(T)}{n_o(T)} \right\} \left\{ \frac{\sum_{J=2,4,6,\dots} J \exp(-E_J/kT)}{\sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp(-E_J/kT)} \right\}$$

∴  $n_p(T)/n_o(T)$ ; 温度  $T$  におけるパラ水素とオルト水素の平衡濃度比

$E_J = J(J+1)h^2/8\pi^2 I$ ; 回転量子数  $J$  における回転エネルギー

不均一磁場の振動で起る転換反応には次のような機構が知られている。<sup>3.25)</sup>

機構 A; Wigner<sup>3.23)</sup> の考えを表面反応に応用した機構で、水素分子が気相から表面に衝突し表面不均一磁場の振動でオルト→パラ遷移を起すとする。この機構によると転換速度  $v_m$  は次式となる

$$v_m = \phi Z F_a \quad (3-7)$$

∴  $F_a$  は表面常磁性の分率,  $Z$  は単位時間あたり単位表面に衝突する水素分子数で、全水素圧を  $P$  とすると (3-8)

3.24) D. A. Ashmead, D. V. Ely, R. Kudham, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 297 (1963)

3.25) D. V. Ely, P. K. Norton, *Discuss. Faraday Soc.*, 41, 135 (1966)

式で与えられる

$$Z = p / \sqrt{2\pi m k T} \quad (3-8)$$

機構 B; Sandler<sup>3-26)</sup> 機構といわれるもので、吸着水素が表面で振動している間に不均一磁場の振動で遷移を起すとするもので、表面に垂直な振動の振動数が Nigam 機構の衝突数に該当し、 $v_m$  は (3-7) 式で与えられる。

$$v_m = \phi \nu \theta n_0 F_a \quad (3-9)$$

ここに  $\nu$  は振動数、 $\theta$  は水素吸着率、 $n_0$  は吸着サイト数、 $F_a$  は常磁性サイト分率である。

機構 C; Harrison & MacDowell<sup>3-27)</sup> により提出されたもので、吸着水素が表面で自由に並進運動をしており、水素分子が常磁性サイトを通過する際遷移を起すと考え、Ely<sup>3-25)</sup> の表示に従うと速度は (3-10) 式で与えられる。

$$v_m = 12 \mu_0^2 \mu_p^2 I \pi^3 g(T) F_a n_0 \theta / R^2 m v_s^3 c \quad (3-10)$$

ここに  $m$  は水素分子質量、 $c$  は水素分子の表面並進運動速度であり他の記号の意味は (3-5) ~ (3-7) 式と同一である。

以上の機構につき水素圧依存性をみると、機構 A では 1 次、B では吸着水素は 1 分子で反応するから  $\theta$  の圧依存性は

3-26) Y. L. Sandler, *Can. J. Chem.*, **32**, 247 (1954)

3-27) L. G. Harrison, C. A. McDowell, *Proc. Roy. Soc.*, **A225**, 97 (1953)

109  
0次から1次まで変化し、これは機構しども同様である。ところが前節の実験式(3-3)あるいは(3-4)では圧次数は0から2まで変化し反応が2分子的に起こることを示唆する。しかし、ここにはA, B, Cのいづれの機構も採用することはできない。

転換機構として吸着水素が2分子で反応することを考えると速度  $U_m$  あるいは  $U_{H_2}$  は次式となる。

$$U_m \text{ または } U_{H_2} = k_c \theta^2 \quad (3-11)$$

水銀毒触媒についての吸着では(3-1)式から

$$\theta = KP / (1 + KP) \quad (3-12)$$

これを(3-11)式に代入すると(3-13)式となり、前節で得た速

$$U_m \text{ または } U_{H_2} = k_c \left( \frac{KP}{1 + KP} \right)^2 \quad (3-13)$$

度式(3-3)または(3-4)式と同一となる。

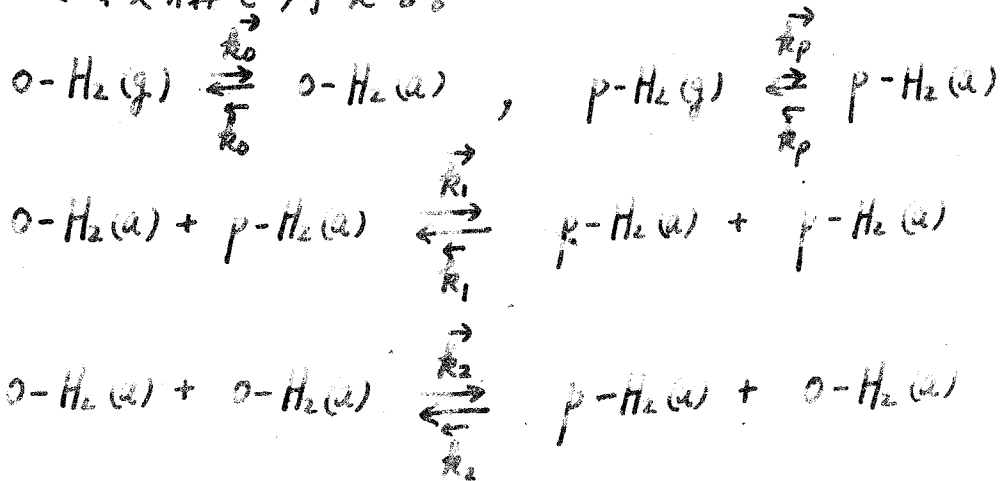
反応が上述のように2分子の水素で反応し、測定した吸着が反応中の吸着ならば、反応速度式および吸着式から求めた吸着平衡定数  $K_a$  と  $K$  は一致するはずである。水銀毒 $\equiv$ 酸化鉄の結果(表3-3)と(表3-4)の比較では両者の一致はよくないが、これは水素の同位体効果を見逃したためであろう。

水銀毒しない酸化物では吸着の手掛りはないが、速度式が同一であることから、水銀毒触媒と同一な機構で進行すると考えてよい。

吸着水素が2分子的に反応する機構を以下に考察する。

機構1. 今反応の律速段階がオキ→パラ遷移にあるとし

下図のごとき機構を考える。



転換速度  $v_m$  は次式となる。

$$v_m = \frac{V}{RT} \frac{dP_p}{dt} = (2k_1^{\rightarrow} \theta_0 \theta_p + 2k_2^{\rightarrow} \theta_0^2 - 2k_1^{\leftarrow} \theta_p^2 - 2k_2^{\leftarrow} \theta_p \theta_0) \sigma \quad (3-14)$$

ここに  $P_p$  はパラ水素分圧,  $V$  は反応系の容積,  $T$  は反応温度,  $k$  は Boltzmann 定数,  $\theta_0$  および  $\theta_p$  はオキ水素およびパラ水素吸着率である。  $\sigma$  は有効サイト分率。

同位体効果と無視すると  $k_0^{\rightarrow} = k_p^{\rightarrow}$ ,  $k_0^{\leftarrow} = k_p^{\leftarrow}$ ,  $k_1^{\rightarrow} = k_2^{\rightarrow}$ ,  $k_1^{\leftarrow} = k_2^{\leftarrow}$  である。

吸着平衡にあるとすると

$$k_0^{\rightarrow} P_0 (1-\theta) = k_0^{\leftarrow} \theta_0, \quad k_p^{\rightarrow} P_p (1-\theta) = k_p^{\leftarrow} \theta_p \quad (3-15)$$

$$\theta_0 + \theta_p = \theta$$

$$\text{したがって } \theta_0 = \frac{k_0^{\rightarrow}}{k_0^{\leftarrow}} P_0 (1-\theta) = K_1 P_0 (1-\theta) \quad (3-16)$$

$$\theta_p = \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_0} P_p (1 - \theta) = K_1 P_p (1 - \theta) \quad (3-17)$$

ただし  $K_1 = \bar{r}_0 / \bar{r}_p = \bar{r}_p / \bar{r}_0$

$$\begin{aligned} \text{したがって } \theta &= K_1 (P_0 + P_p) / (1 + K_1 (P_0 + P_p)) \\ &= K_1 P / (1 + K_1 P) \end{aligned} \quad (3-18)$$

ここに  $P$  は全水素圧である。

以上の関係式より速度  $v_m$  は次式となる。

$$\begin{aligned} v_m &= \sigma \cdot 2 \{ \bar{r}_1 \theta_0 (\theta_0 + \theta_p) - \bar{r}_1 \theta_p (\theta_0 + \theta_p) \} \\ &= \sigma \cdot 2 \theta ( \bar{r}_1 \theta_0 - \bar{r}_1 \theta_p ) = 2 K_1 \theta (1 - \theta) ( \bar{r}_1 P_0 - \bar{r}_1 P_p ) \\ &= \sigma \cdot 2 K_1 \theta (1 - \theta) \{ \bar{r}_1 P - (\bar{r}_1 + \bar{r}_1) P_p \} \\ &= \sigma \cdot 2 K_1 P \theta (1 - \theta) (\bar{r}_1 + \bar{r}_1) \left\{ \frac{1}{1 + \bar{r}_1 / \bar{r}_1} - \lambda_p \right\} \\ &= \sigma \cdot 2 \theta^2 (\bar{r}_1 + \bar{r}_1) \left\{ \frac{1}{1 + \bar{r}_1 / \bar{r}_1} - \lambda_p \right\} \end{aligned} \quad (3-19)$$

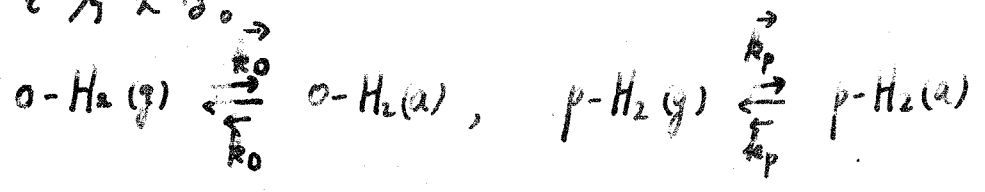
(3-19)式は全圧一定の時の実験式(2-1)と同一である。

また  $\theta$  の圧依存式を代入すると

$$v_m = \sigma \cdot 2 (\bar{r}_1 + \bar{r}_1) \left\{ \frac{1}{1 + \bar{r}_1 / \bar{r}_1} - \lambda_p \right\} \left( \frac{K P}{1 + K P} \right)^2 \quad (3-20)$$

となり実験式(3-3)あるいは(3-4)式と同一となる。

機構 2. 機構 1 では活性錯合体を形成する 2 分子のうち的一方が遷移状態を考えたが、下図のごとく 2 分子同時に遷移を起すと考えらる。





転換速度  $V_m$  は次式となる。

$$\begin{aligned} V_m &= (k_3 \theta_o^2 - \bar{k}_3 \theta_p^2) \sigma = K_1^2 (1-\theta)^2 (k_3 P_o^2 - \bar{k}_3 P_p^2) \sigma \\ &= K_1^2 (1-\theta)^2 \{ \sqrt{k_3} (P-P_p) - \sqrt{\bar{k}_3} P_p \} \{ \sqrt{k_3} (P-P_p) + \sqrt{\bar{k}_3} P_p \} \sigma \\ &= K_1^2 (1-\theta)^2 \{ \sqrt{k_3} P - (\sqrt{k_3} + \sqrt{\bar{k}_3}) P_p \} \{ \sqrt{k_3} P - (\sqrt{k_3} - \sqrt{\bar{k}_3}) P_p \} \sigma \\ \bar{k}_3 &= \bar{k}_3 \text{ と仮定すると} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_m &= \sigma K_1^2 (1-\theta)^2 (\sqrt{k_3} + \sqrt{\bar{k}_3}) \sqrt{k_3} P^2 \left\{ \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\bar{k}_3}{k_3}}} - x_p \right\} \\ &= \sigma (\sqrt{k_3} + \sqrt{\bar{k}_3}) \sqrt{k_3} \theta^2 \left\{ \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\bar{k}_3}{k_3}}} - x_p \right\} \end{aligned}$$

(3-21)式は全圧一定時の実験式(2-1)と同一である。 (3-21)

また  $\theta$  の圧依存式を代入すると実験式(3-3)あるいは(3-4)式と同形式となる。

第一遷移金属酸化物についての速度論的研究は、酸化亜鉛を除いて詳細な研究は少ない。さらに酸化物に限らず物理機構による転換反応が二分子で反応すると推測は、Taylor & Sherman<sup>3.28)</sup> p<sup>o</sup> charcoal 上で見出した報告以外知らない。第2章の酸化亜鉛については低温域の転換反応の速度式が Freundlich 型となり、速度式は

3.28) H. S. Taylor, A. Sherman, Trans. Faraday Soc., 28, 247 (1932)

113  
全圧の(0.34~0.36)次に依存した。この式からは反応が2分子で起るか1分子で起るかが明らかでない。

本節の結論として、第一遷移金属酸化物(常磁性酸化物)上での転換機構が、2分子の吸着酸素が活性錯合体を作り、表面金属イオンの不均一磁場の振動で転換するものであるとした。そして前節の吸着が水被毒触媒に限れば、反応中の吸着と見なすことができることを示した。

### 3.5 触媒活性序列

#### (1) 反磁性酸化物

反磁性酸化物についてのESR測定は第2章の表2-3に示した。もしESRで測定された常磁性種だけが転換反応に参与し、しかもこれらすべてが表面に存在するならば、自由スピンあたりの速度は酸化物の活性が自やまになると考えられる。しかし表2-3に関してすでに述べたように、酸化亜鉛以外では上述の仮定を許す根拠はない。また単に自由スピン量だけでなく、常磁性活性種の種類も考えなければならぬ。たとえば常磁性種として様々な形態の吸着酸素( $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ), 格子欠陥あるいは自由原子価をもった格子金

属イオン等々が考えられ、反応の原因となる常磁性種は酸化物間では等しくも同一でない。

以上のように反磁性酸化物の活性臭に関してはまだ不明確な臭が多く、この臭を明らかにすることが今後の課題であろう。

## (2) 常磁性酸化物

第2章2.3節で常磁性酸化物による反応を広い温度域にわたり調べた結果、酸化物によつてはすでに室温付近で触媒自体が還元される恐れがあることが判り、できるだけ低温で行なうことが望まれた。また室温以下100°K付近までの温度域で起こる転換反応では、酸化物によつて機構が異なることが明らかとなったため、この温度域での活性の比較は好ましくない。これに対して低温域(77°K-90°K)ではいずれの酸化物でも転換反応は通常の物理機構で進行することが示された。また活性臭は金属イオン側にあると推定した。その他、低温域での転換反応の詳細はすでに速度論的研究で明らかとなっており、これをもとに緒論を述べた注意臭を考慮し、触媒の活性序列を以下に検討する。

Wigner<sup>3,23)</sup>によると、オット→ペア遷移確率は常磁性分子(イオン)の磁気モーメントの自乗に比例する。常磁性酸化物は金属イ

オンにいくつかの不対電子をもつから磁気モーメントを有し、速度が金属イオンの磁気モーメントの自乗に比例し増大する事実は図2-18~図2-20に示した。同様な結果を Eley<sup>(3-29)</sup>も一連の希土類酸化物で得ている。いま(3-11)式を改良して速度式を(3-22)式で表わす。

$$V_m \text{ または } V_{H_2O} = k_T n_a \mu_m^2 \theta_T^2 \quad (3-22)$$

ここに  $n_a$  は単位表面積あたりの活性点数 (sites/cm<sup>2</sup>) ;  $\mu_m$  は金属イオンの磁気モーメント (Bohr Magneton) ;  $\theta_T$  は反応中の吸着率 ;  $k_T$  は活性点あたりの転換定数 (molecules · sec<sup>-1</sup> · site<sup>-1</sup> · Bohr Magneton<sup>-2</sup>) である。

物理機構転換反応が一般の化学反応と異なる点は、前者が分子の組変えのない反応であり、常磁性分子またはイオンの不均一磁場 ( $\mu_m$ ) の影響を受けるのに対して、後者では磁場の影響は無視できる。しかるに転換反応活性を他の不均一系触媒反応 (化学反応) 活性と対応づけるためには (3-22) 式で  $\mu_m$  の寄与を除いた部分 ( $k_T n_a \theta_T^2$ ) で比較しなければならぬ。すなわち  $V_m$  を  $\mu_m$  で除いた値が他の触媒反応と対応した触媒活性を意味する。

図3-27は  $V_m$  の実測値 (表2-4) と  $\mu_m$  の値 (表2-6) を用いて、縦軸に  $k_T n_a \theta_T^2 = V_m / \mu_m^2$  をとり、横軸に金属イオン

3-29) D. R. Ashmead, D. D. Eley, R. Rudham, J. Catalysis, 3, 280 (1964)

のもつ 3d 電子数の増加する順番に酸化物を並べた結果を示した。この図より、磁場の影響を除いた場合の転換反応活性序列は、反応条件 77°K, 100 mmHg で 四三酸化コバルト > 三三酸化クロム = 酸化第一ニッケル > 四三酸化マンガン = 酸化第一コバルト > 三三酸化鉄 = 酸化第一鉄 = 酸化第二銅となる。H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 平衡化反応に於いて 273°K 以下の温度で反応が起こるのは 四三酸化コバルト, 酸化第一コバルト, 酸化第一ニッケル および 三三酸化クロム であり、転換反応と同様これらの酸化物は平衡化反応にも活性である。またこの結果は Dowden<sup>(27)</sup> の結果と一致している。

(3-22) 式でもし  $k_1/k_2$  が酸化物間で大差がなければ転換速度は水素吸着率  $\theta_1$  の自乗に比例する。本章第 2 節の水素吸着で得た吸着率を示したのが図 3-28 である。ここで  $\theta_a$ ,  $\theta_0$  は表 3-1 をもとに計算したもので次式で定義される。

$$\theta_a = \frac{\text{水素全吸着量 (T=77°K, P_{H_2}=100\text{mmHg})}}{\text{BET法による窒素単分子層吸着量}} \quad (3-23)$$

$$\theta_0 = \frac{\text{水素可逆吸着量 (T=77°K, P_{H_2}=100\text{mmHg})}}{\text{BET法による窒素単分子層吸着量}} \quad (3-24)$$

図 3-27 には  $\theta_0^2$  を示した。図 3-27 の活性序列と図 3-27 の  $\theta_0^2$  序列の比較から、両図とも 四三酸化コバルト, 酸化第一ニッケル および 酸化第一コバルトが他の酸化物に比べ大きい傾向に

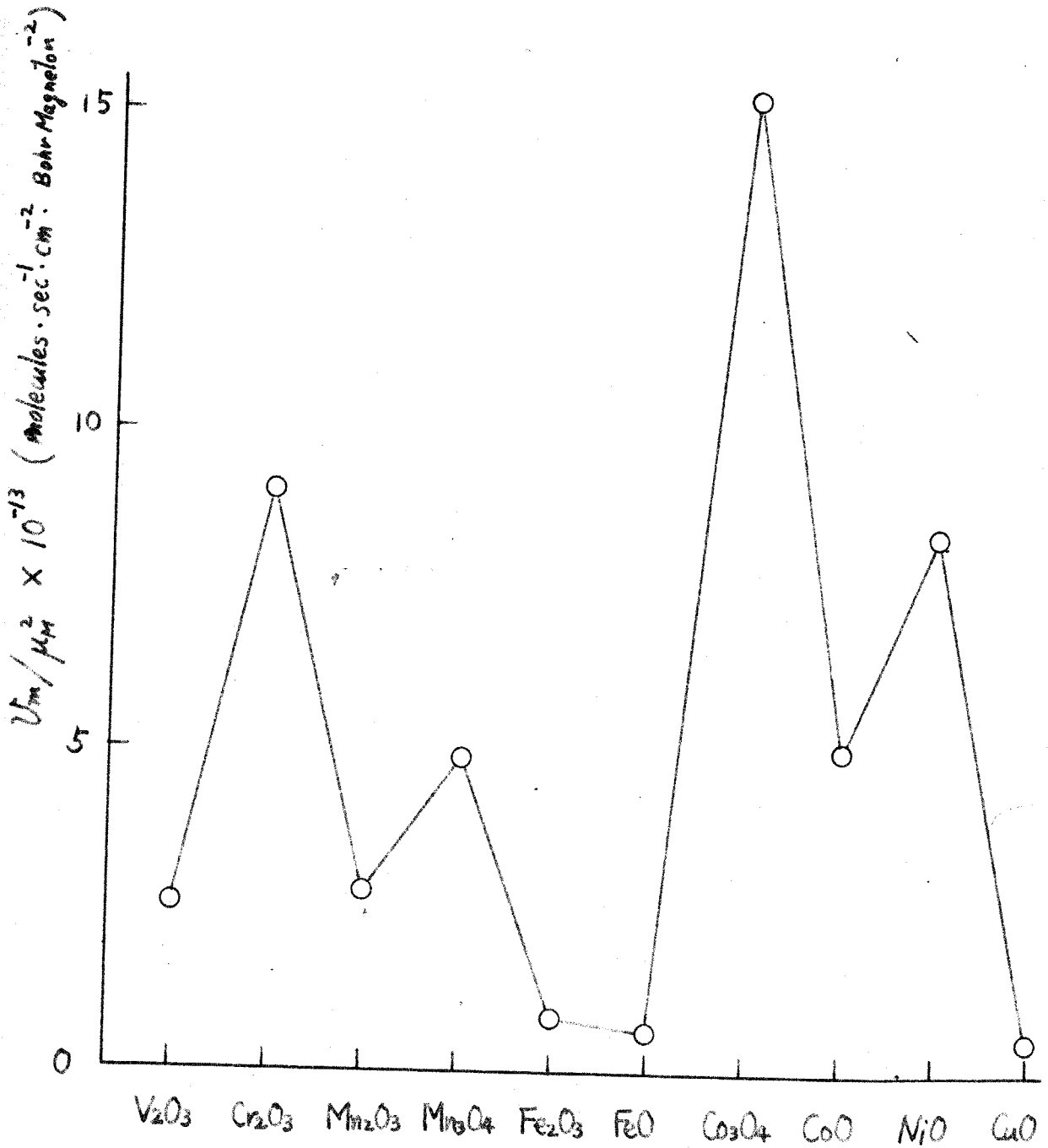


図 3-27 転換反応より求めた触媒活性序列

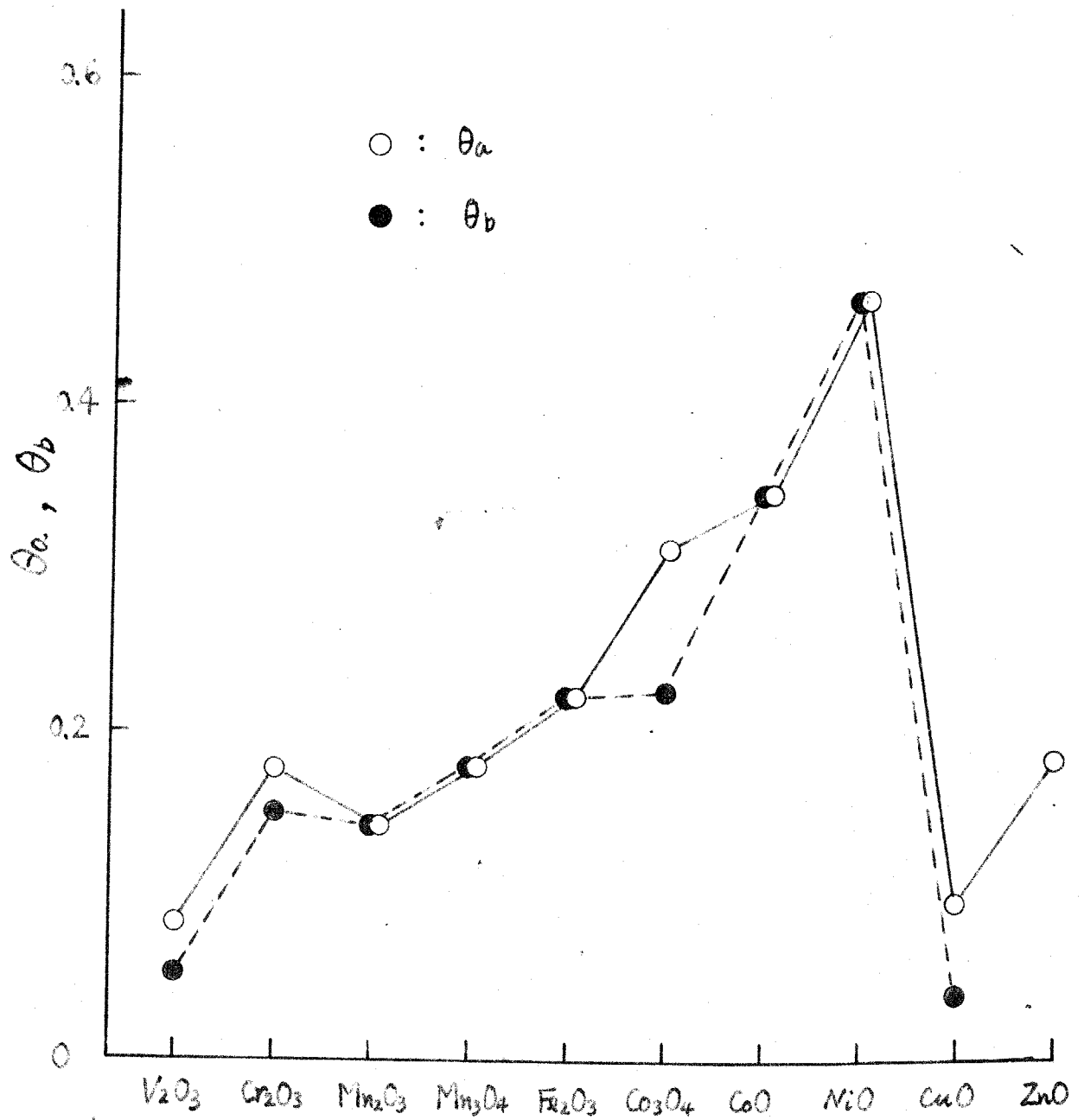


图 3-28 水素吸着率 (77°K, 100mmHg)

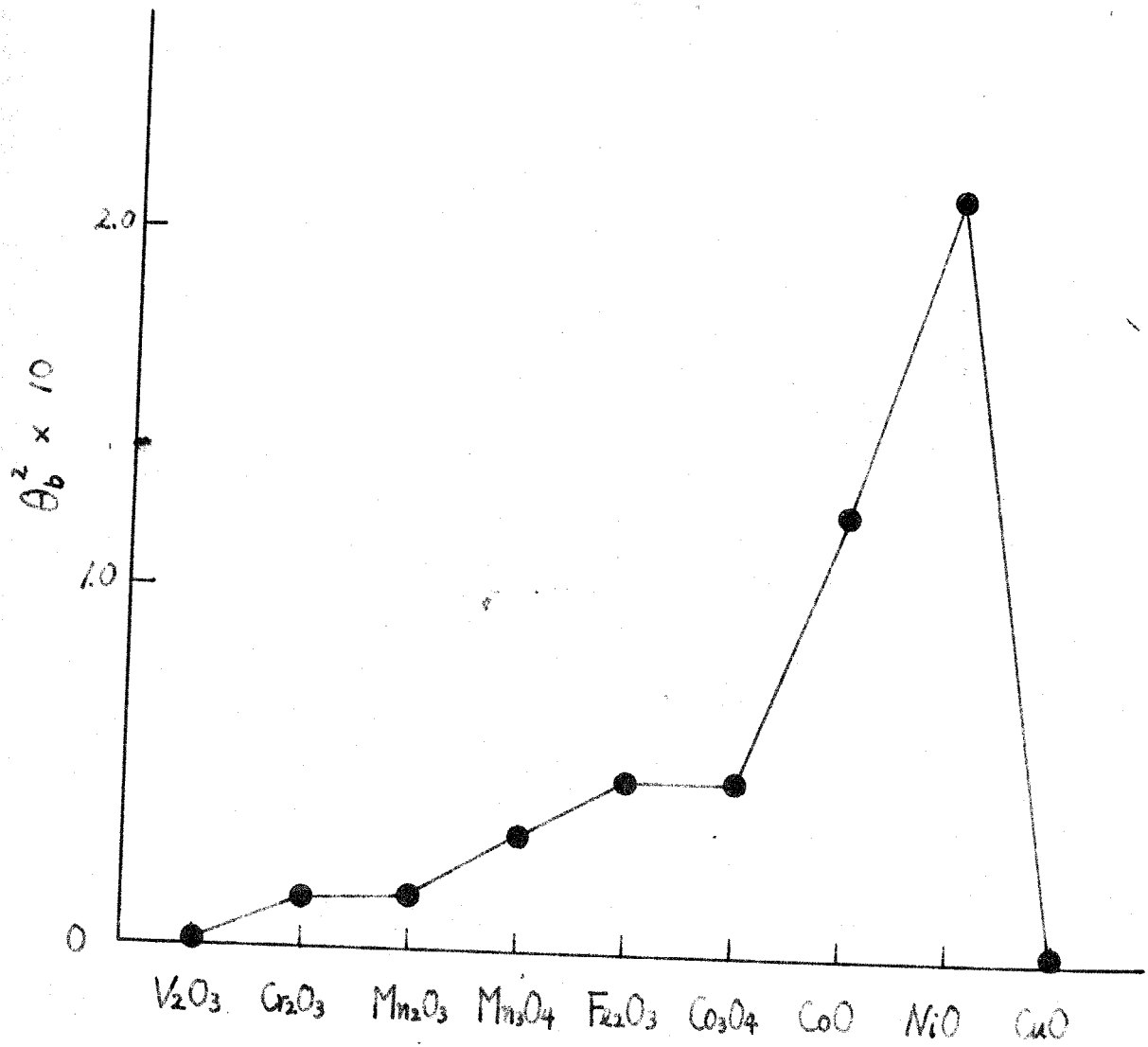


图 3-29  $\theta_b^2$  序列

あるが図3-27では三ニ酸化鉄より10倍高活性であった三ニ酸化クロムが $\theta_0^2$ では逆に三ニ酸化鉄の1/2になっている。また反応に最高活性を示した四ニ酸化コバルトの $\theta_0^2$ は低活性の三ニ酸化鉄と略同じであるなど活性と $\theta_0^2$ との対応関係は認められない。しかし $\theta_0$ は3.2節にも述べたように、金属サイトと酸素サイトの両方の吸着の総量であり、不可逆吸着の影響も考慮せよといわゆる反応中の吸着の比較ではなく、さらに $N_a$ が酸化物間で大差がない保証はない(後に述べるように $N_a$ は酸化物間で大きく異なる)。したがって、むしろ活性と $\theta_0^2$ との対応関係がないのは当然とも云える。

“水被毒触媒”

前節の結果から、水被毒触媒では吸着が反応に関与する吸着とみなすことができるので、(3-22)式の $N_a$ および $\theta_T$ は表3-2より求めることが可能である。

図3-30は各酸化物について77°K, 100 mmHgにおける $\theta_T$ および吸着平衡定数 $K$ を示した図である。当然のことながら $\theta_T$ は $K$ の大きな酸化物ほど大きい。

図3-31には表2-5に記した水被毒後の転換速度 $V_{H_2O}$ を $N_a\theta_T^2$ で割った値および $\theta_T^2$ を各酸化物についてプロットした(77°K, 100 mmHg)。この図に明らかのように両者の序列は三ニ酸化クロムを除いて非常によく類似している。

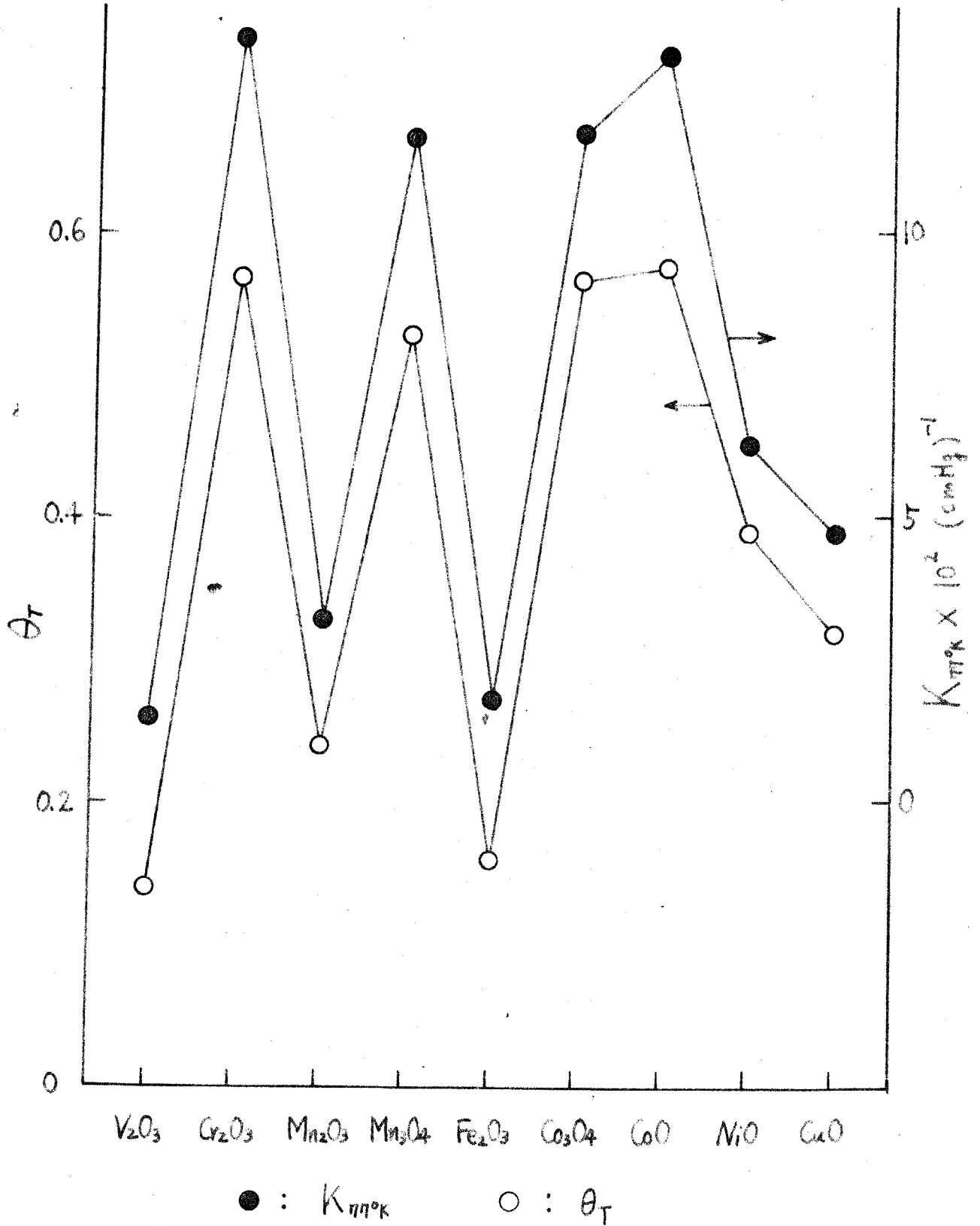


図 3-30 水被毒触媒による水素吸着率  
 および吸着平衡定数  
 (77°K, 100 mmHg)

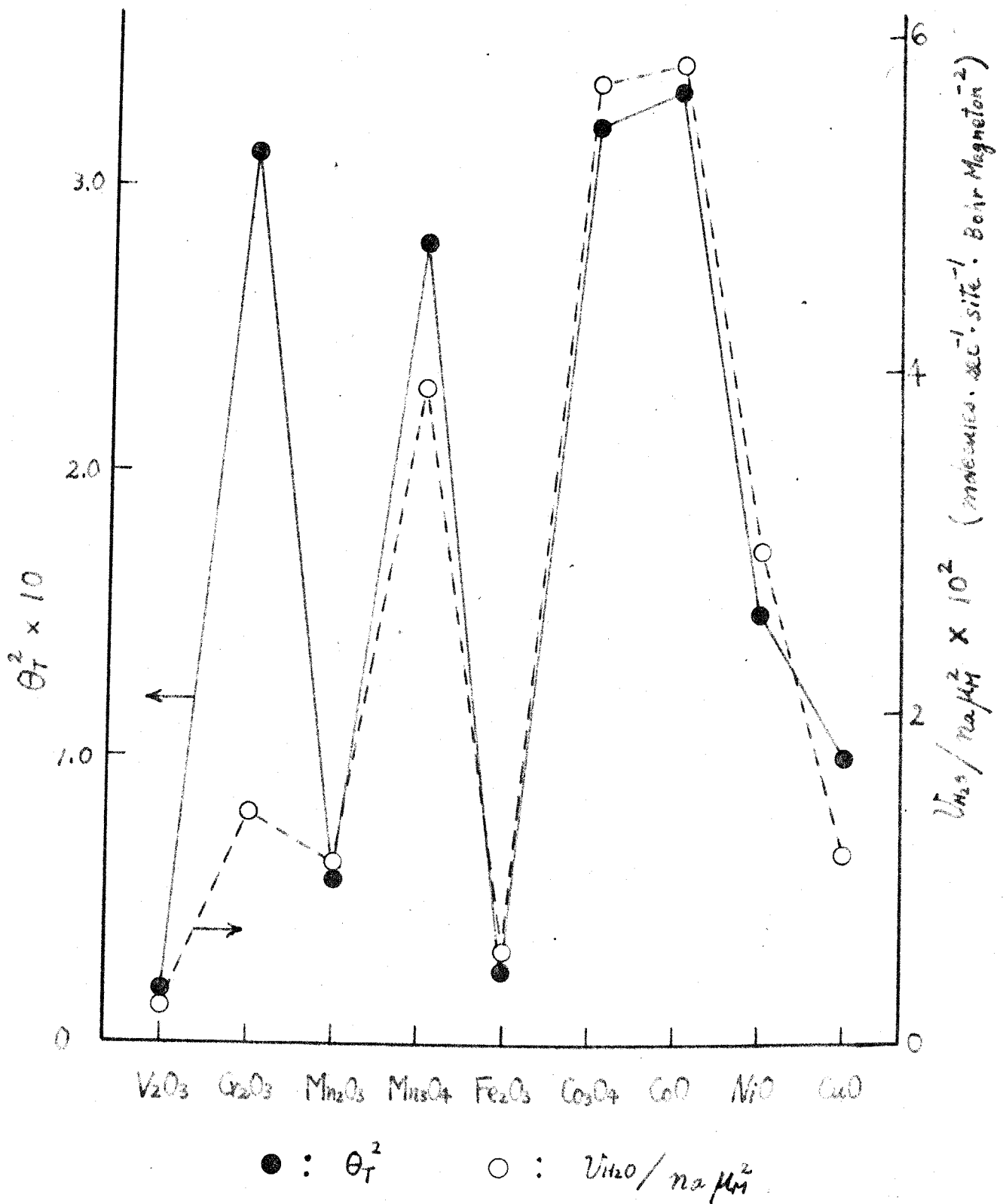


図 3-31 水被毒触媒による水素吸着率と  
 転換速度の関係

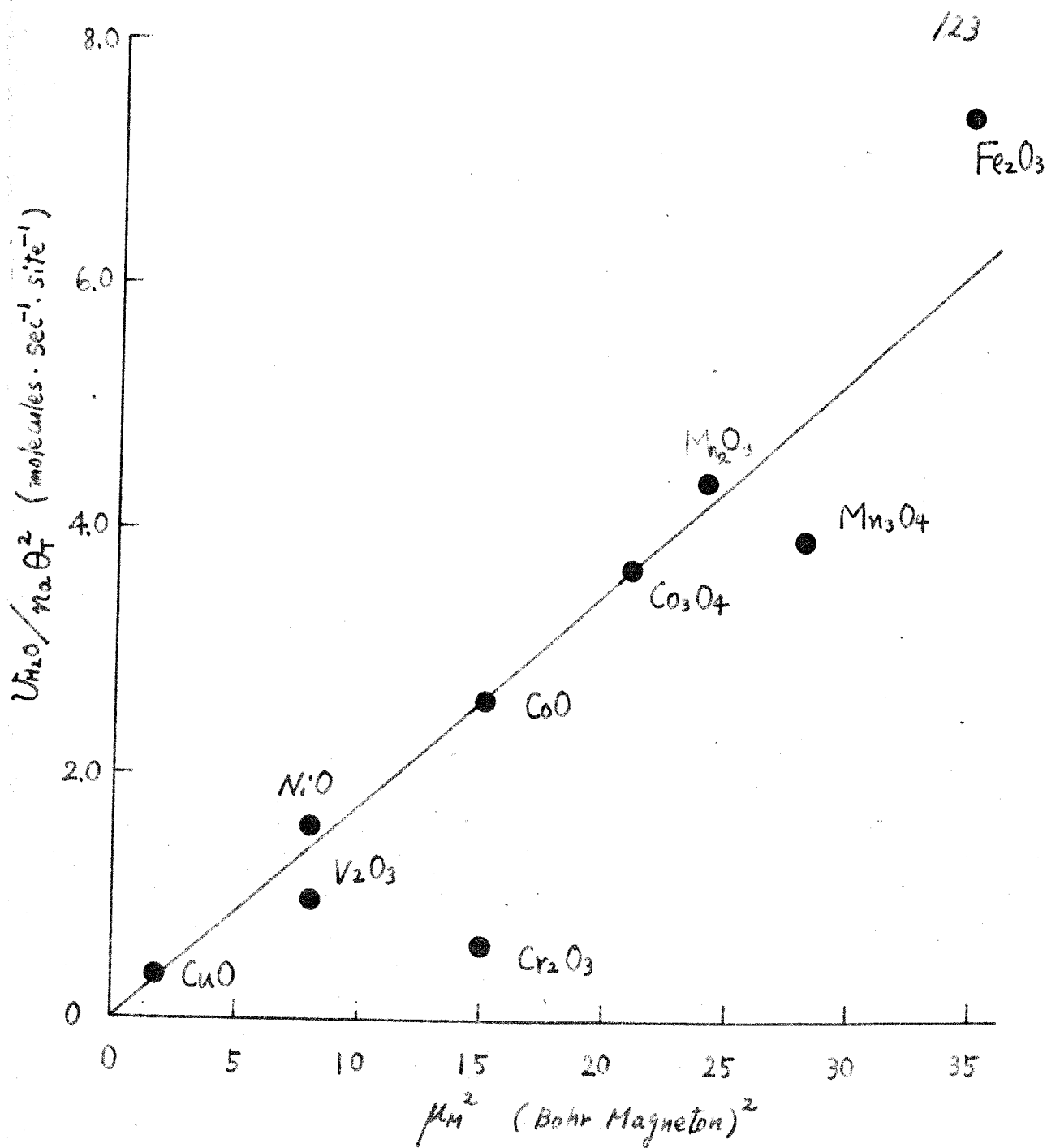


図3-32 転換速度の $\mu_M^2$ 依存性

この図は水被毒触媒についての活性序列（縦軸右）および水素に対する親和力序列（縦軸左）を示すものである。

図3-32には縦軸に  $V_{mo}/n_a\theta_T^2$ 、横軸に  $\mu_H^2$  をとりプロットした。三＝酸化クロムを除いて両者による比例関係がある。前章図2-18～図2-20では  $\mu_H^2$  依存性が二つの酸化物グループに分かれていたが、これは  $n_a$  および  $\theta_T$  について考慮が払われていなかったためであり、見掛け  $\mu_H^2$  依存性が二つの酸化物グループで異なって現われたものと理解できる。

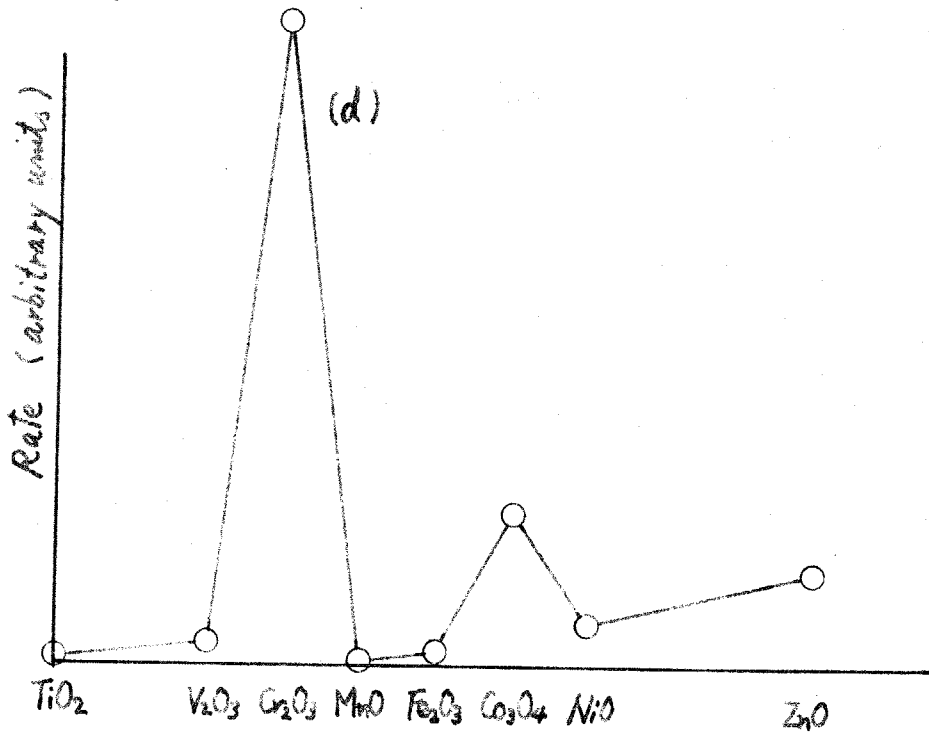
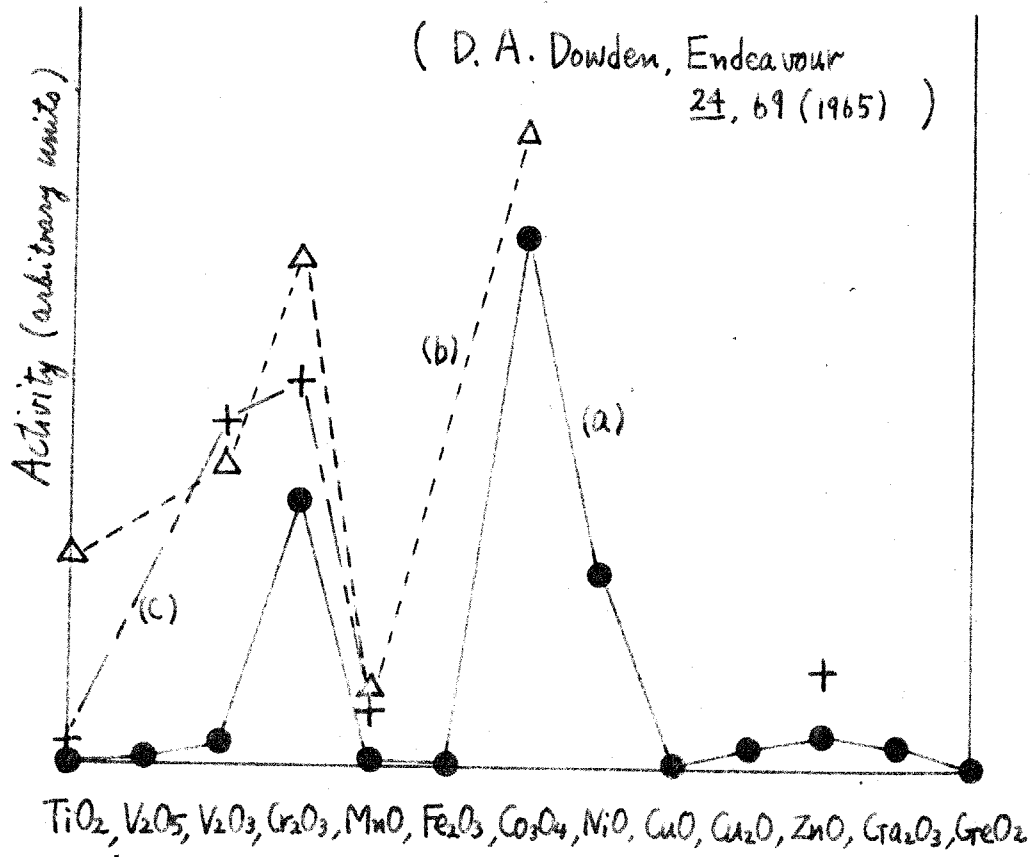
図3-31 および図3-32の結果は(3-22)式の妥当性を示すものであり、さらに図3-32から(3-22)式の  $k_T$  が酸化物間で等しい定数であることが結論できる。

## 第 4 章 総 括

### (1) 活性序列が意味するもの

図 4-1 は第一遷移金属酸化物による種々の反応の活性序列を示したものである。(a) は Dowden ら<sup>4.1)</sup> による  $H_2-D_2$  平衡化反応, (b) は シクロヘキセンの不対称な脱水素反応<sup>4.2)</sup>, (c) プロパンの脱水素反応,<sup>4.3)</sup> (d) エチレンの水素化反応<sup>4.4)</sup>, (e) エチレン水素の同位体交換反応<sup>4.5)</sup> である。この図に明らかなように、これらの反応の活性序列も傾向が非常によく類似している。前節で得た転換反応の活性序列図 3-21 は図 4-1 と傾向がよく類似し、四三酸化コバルト、三ニ酸化クロムおよび酸化第一ニッケルが高活性である。転換反応に図 4-1 と類似の序列が現われたのは単なる偶然かあるいは本質的なもの存するかを検討し、さらにもし類似の序列を予える原因がこれらの反応と共通ならばそれを明らかに

- 4.1) D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, **A239**, 245 (1956)
- 4.2) G. M. Dixon, D. Nicholls, H. Steiner, "Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis" Amsterdam, p. 315, North-Holland Pub. Co. (1965)
- 4.3) D. A. Dowden, *Endeavour*, **24**, 67 (1965)
- 4.4) D. L. Harrison, D. Nicholls, H. Steiner, *J. Catalysis*, **2**, 357 (1969)
- 4.5) A. Ozaki, H. Ai, K. Kimura, *Fourth Intern. Congr. on Catalysis, Moscow 1968*, Preprint of the papers 70



(e)  $Co_3O_4 \gg NiO > Cr_2O_3 > ZnO > Al_2O_3 > Fe_2O_3 > Mn_2O_3, CuO, CdO$

図4-1 各種反応の活性序列

にしてみました。

図4-1に挙げた(a)~(c)の反応の活性序列は、すべて厳密な意味の活性の比較ではない。この理由は第1章で指摘したことであり、その根拠となる実験事実も第2章および第3章で明らかにした。これに対して図3-27と図3-31の転換反応活性序列は、はっきりした意味づけが与えられている。

前章の転換速度式が(3-22)式と与えることを示した。

$$U_{H_2O} \text{は } U_{H_2O} = k_T n_a p_{H_2}^2 \theta_T^2 \quad (3-22)$$

図3-31の序列は(3-22)式の  $k_T \theta_T^2$  すなわち触媒+酸素イオンと水素分子間の親和力と示す序列を意味する。なぜならば  $k_T$  は各酸化物間で等しい定数だからである。一方図3-27の縦軸  $U_{H_2O}/p_{H_2}$  は(3-22)式の  $k_T n_a \theta_T^2$  を意味し  $k_T$  が酸化物間で等しいから  $n_a \theta_T^2$  の序列を表わす。ここで  $n_a$  も  $\theta_T$  も物理機構転換反応だけに特殊な因子でなく、不均一系触媒反応には共通して考えられるものである。それゆえ図3-27と図4-1の活性序列が類似したのは単なる偶然ではないと云える。図3-27では、水被毒触媒のように水素吸着が反応中の吸着ではなかったため  $n_a$  と  $\theta_T^2$  を分離して知る事ができなかった。もし、表面積あたりの活性定数が酸化物間に大差がなければ、図3-27の活性序列は結局水素吸着率、すなわち水素と触媒間の親和力序列と示すことになる。しかし実際に

は  $N_2$  が触媒間で差が有くと考えてよい根拠はない。

$N_2$  と  $\theta_T$  は速度式の圧依存性から求められるから、以下に四三酸化コバルトおよび三酸化鉄に同じ比較してみる。

(3-22) 式を変形し 
$$\frac{1}{v_m} = \frac{1}{k_T N_2 \mu M^2 \theta_T^2} = \frac{1}{k_T N_2 \mu M^2} \left( \frac{1 + K_0 P}{K_0 P} \right)^2$$

したがって 
$$\frac{1}{\sqrt{v_m}} = \frac{1}{\sqrt{k_T N_2 \mu M^2}} \left( 1 + \frac{1}{K_0 P} \right) \quad (4-1)$$

(4-1) 式の  $1/\sqrt{v_m} \leftrightarrow 1/P$  ポイントから  $k_T N_2 \mu M^2$  を求めることが出来る。この操作はすでに3.2節で行った。その時の結果より(4-2)式が得られる。

$$\frac{k_T N_2 \mu M^2 (Co_3O_4)}{k_T N_2 \mu M^2 (Fe_2O_3)} = \frac{2.72 \times 10^{16}}{445 \times 10^{15}} \quad (4-2)$$

ここで  $k_T$  は酸化物間一定であり  $\mu M^2$  は表2-6より求めるから

$$\frac{N_2 (Co_3O_4)}{N_2 (Fe_2O_3)} = 27.0 \quad (4-3)$$

となる。また  $K_0$  の値は  $3.33 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1} (Fe_2O_3)$ ,  $2.72 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1} (Co_3O_4)$  であるから、 $99^\circ K$ ,  $100 \text{ mmHg}$  における  $\theta_T$  は  $0.25 (Fe_2O_3)$ ,  $0.22 (Co_3O_4)$  となる。

以上の結果は三酸化鉄と四三酸化コバルトに対する水素の親和力は略等しいが、活性臭数には大きな差異があることを示している。このことは酸化物による図3-27の活性序列が親和力の差 ( $\theta_T$ ) よりも主に活性臭数の差異を意味することを示すものである。Holmら<sup>(46)</sup> あるいは Hindinら<sup>(47)</sup> によ

るとアルミナに於ける  $H_2-D_2$  平衡化活性は排気温度の上昇とともに増大する。彼らはこれを、アルミナ表面から水を脱離することによって生ずる活性真数が、排気温度に強く依存するからであると示した。尾崎(4.5)によれば  $CO$  あるいは  $C_2H_4$  の吸着量は、酸化物の活性化条件として選んだ真を排気温度に依存する。また  $CO$  と水は  $C_2H_4-C_2D_4$  間の水素交換反応を解毒し、反応を完全に解毒するために必要な  $CO$  あるいは水の量は他の酸化物に比べ四三酸化コバルトで特に大きい。このことから尾崎らは四三酸化コバルトが特に高活性である理由を活性真が多いためとしている。本実験結果も四三酸化コバルトの活性真数は三二酸化鉄に比べ27倍も過大であり彼らの結果と類似している。

第3章の緒言に述べたように、“Dowdenの活性序列”の説明として現在最も信じられている説は、結晶場理論によるDowdenら(4.7)の説である。この説には多くの問題点があることはすでに指摘したが、本実験結果でこの説の矛盾点を以下に示す。

- 4.6) K. C. F. Holm, R. W. Blue, Ind. Eng. Chem., 43, 1576 (1951); 44, 107 (1952)
- 4.7) S. W. Weller, S. G. Hindin, J. Phys. Chem., 60, 1506 (1956)
- 4.8) D. A. Dowden, D. Wells, "Proc. 2nd Intern. Congr. on Catalysis" Paris 1960 p. 1499, Technip. Paris (1961)

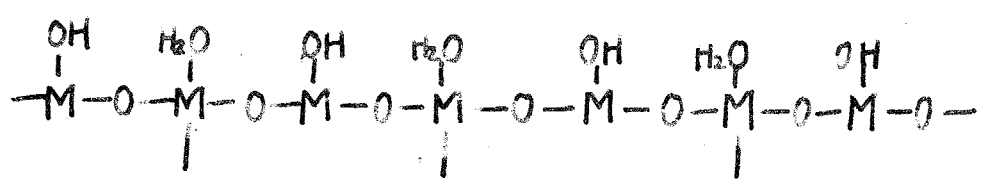
(1) Dowden らによると 四三酸化コバルトが高活性であるのは、強い結晶場にかかれた  $Co^{3+}$  が水素の吸着により五配位四角錐から六配位八面体に構造変化の際大きな結晶場安定化エネルギーを獲得するからである。しかしここで他のイオンは弱場で考え、 $Co^{3+}$  だけを強場で考える根拠がいまいであり、むしろ図子-32の  $M^2$  依存性からは他のイオンと同様  $Co^{3+}$  も弱い結晶場にあるとして扱うべきである。なぜならば、もし  $Co^{3+}$  が強い結晶場にいるとすると  $Co^{3+}$  の磁気モーメントは 0 であるから、四三酸化コバルトの平均磁気モーメント自体は 5 (Bohr Magneton)<sup>2</sup> となり、四三酸化コバルトの真値は図子-32の実験値よりずっと下廻るはずだからである。

(2) Dowden らは金属イオンの電子配置が  $3d^0, 3d^5, 3d^6$  の酸化物は不活性であり、 $3d^3, 3d^4$ , 強結晶場にある  $3d^6$  の酸化物は活性であるとある。これは吸着に伴う結晶場安定化エネルギーが後者で有利であるからである。しかし本実験結果からは水素と酸化物との親和力(θ)は四三酸化コバルト(強結晶場の  $3d^6$ ) と 三三酸化鉄 ( $3d^5$ ) で差がない。

(3) 広く信じられているように、<sup>4.5), 4.6), 4.9)</sup> 活性臭の生成が次図に示すように表面に吸着した木あるいは水酸基の除去により

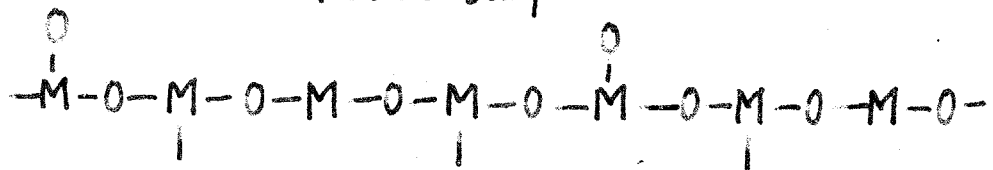
4.9) G. A. Mills, S. G. Hindin, J. Am. Chem. Soc., 72, 5549 (1950)

生ずると考えると、773°Kの真空排気による単位表面積あたりの



↓ Heat (-H<sub>2</sub>O)

Active surface



活性臭生成数は、結晶場の考えからは(2)とは逆に  $3d^0$ ,  $3d^5$ ,  $3d^{10}$  の酸化物が有利になり、 $3d^3$ ,  $3d^8$ , 強結晶場の  $3d^6$  が不利になるはずである。しかし実験結果はこの考えと逆に四三酸化コバルト ( $3d^6$ ) の活性臭数は三三酸化鉄 ( $3d^5$ ) より29倍も過大である。

以上の理由から、いわゆる“Dowdenの活性序列”を巧みに説明したと思われた結晶場理論によるDowdenの説を図3-27あるいは図4-1の活性序列の説明としては採用することはできない。

図4-1の各反応については諸論で述べた問題点も含めながら活性序列が図3-27の転換活性序列とよく類似していることは、図4-1のいづれの反応にも、反応に有効な活性臭数が積極的に活性序列を支配していると結論することが出来る。

(2) 転換定数  $k_T$ 

図3-32の直線の傾きから、(3-22)式における活性酸素1分子の速度定数  $k_T$  は次のごとくなる。

$$k_T = 0.18 \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{site}^{-1} \cdot \text{ Bohr Magneton}^{-2} \quad (4-4)$$

スピン磁気モーメント  $\mu_M$  は不対電子数を  $n$  とすると  $\mu_M = \sqrt{n(n+2)}$  で計算され、これよりスピンあたりの転換定数  $k_T'$  は図3-32の結果から(4-5)式となり、およそ毎秒スピンあたり17の水素分子がオキド → パリ遷移を起すことを示している。

$$n=1 \text{ で } k_T' = 0.5 \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{site}^{-1} \cdot \text{spin}^{-1}$$

$$n=5 \text{ で } k_T' = 1.2 \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{site}^{-1} \cdot \text{spin}^{-1} \quad (4-5)$$

子がオキド → パリ遷移を起すことを示している。

第2章で述べたように、酸化亜鉛にハロゲンの転換定数は次式となった。

$$k_T' = 2 \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{spin}^{-1} \quad (4-6)$$

Eleyら<sup>4.10)</sup>はα-Piルミナにγ線照射し、E.S.R.吸収曲線から自由電子増大量とパリ水素転換速度が比例することを示した。彼らによるとスピンあたりの転換定数は(4-7)式となる。

4.10) G. J. K. Acres, D. D. Eley, J. M. Trillo, J. Catalysis, 生, 12 (1965)

4.11) 大野清伍, 東京工業大学学位論文 昭41

$$k_T' = 20 \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{spin}^{-1} \quad (4-7)$$

また大野<sup>4(11)</sup>は  $\alpha$ -ピルミナについての転換定数を次式で与えた。

$$k_T' = 0.5 \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{spin}^{-1} \quad (4-8)$$

ここに(4-6)~(4-8)式では水素吸着サイトと常磁性イオンが同一であると考えている。以上のようにスピンあたりの転換定数はいづれも近似している。

水被毒触媒と被毒しない触媒で転換定数を同値とみなしてよいかどうかは検討の必要がある。なぜならば、前者では水素の吸着サイトを酸素イオン側とし、後者では金属イオン側としているからである。遷移確率が(3-5)式で示されるように常磁性中心と水素分子間の距離に大きく依存するならば、吸着サイトが異なれば、 $k_T$ にも差異が現われると予想される。(4-2)式から水被毒しない  $\equiv$  酸化鉄の圧無限大における速度から、

$$k_T N_a \mu_m^2 = 4.45 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\mu_{\text{Fe}^{2+}}^2 \text{ の値を代入して } k_T N_a = 1.27 \times 10^{14} \text{ molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ (Bohr Magneton)}^{-2}$$

もし  $k_T$  が水被毒触媒の値(4-4)であれば  $N_a$  は次式で与る。

$$N_a(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7.05 \times 10^{14} \text{ sites} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\text{同様にして } N_a(\text{Co}_3\text{O}_4) = 2.05 \times 10^{16} \text{ sites} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (4-9)$$

表面金属イオンの数はイオン半径から幾何学的に計算するとおおよそ  $1.0 \times 10^{15} \text{ site cm}^{-2}$  であるが、(4-9)式の値はこれを1/4弱

上廻っている。このことは、水被毒しない酸化物の  $R_T$  が (4-4) 式の値より過大であることを示すものである。

## ま と め

第1章では、触媒活性あるいは触媒作用の一般則を求め  
る際、従来見逃しがちであった問題点を指摘し、さらに金属酸  
化物による水素転換および平衡化反応の研究の意義ならびに現  
状を述べ、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、18種類の金属酸化物について水素転換およ  
び平衡化反応を行ない、金属酸化物の触媒活性および触媒作  
用を統一的に理解しようと試みた。

金属酸化物による転換反応は、低温域(77°K~90°K)では物理  
機構により、高温域(273°K以上)では平衡化反応と同じ化学機構  
により進行する。またある種の酸化物は中温域(100°K~273°K)で従来  
のものとは機構を異にする転換反応を起すことを見出した。

反磁性酸化物(酸化亜鉛, 二酸化チタン, 五酸化バナジ  
ウム, 三酸化クロム, 酸化カドミウム, 三酸化モリブデン, シリカ,  
アルミナ)の中では特に酸化亜鉛を詳細に研究し、両反応の  
速度論から三種類の活性種の存在を示唆し、酸化亜鉛に種  
々の処理を施した後の速度変化を調べこの実を確認した。反  
応機構については低温域の転換反応が通常の物理機構で起  
ることを確認し、室温付近の転換機構および平衡化機構に関し  
推定した。次にESR吸収自由ラジカル濃度と転換速度の関係を検討

した。

常磁性酸化物 (三ニ酸化バナジウム, 三ニ酸化クロム, 三ニ酸化マンガシ, 四ニ酸化マンガシ, 三ニ酸化鉄, 酸化第一鉄, 四ニ酸化コバルト, 酸化第一コバルト, 酸化第一ニッケル, 酸化第二銅) については, 広い温度域 ( $77^{\circ}\text{K} \sim 573^{\circ}\text{K}$ ) で両反応の温度依存性を調べ, 次章で行なう酸化物間の活性比較に適する温度域として,  $77^{\circ}\text{K} \sim 90^{\circ}\text{K}$  の低温域を選んだ。次に水, アンモニアおよび炭酸ガス被毒触媒で, 低温域の転換速度が金属イオン磁気モーメントの自旋に比例し増大することを明らかにした。

第3章では“反応中の吸着法”を用いてニッケル触媒で平衡に反応を行ない, この方法の適用性を検討した。また常磁性酸化物については, 低温域の吸着が反応中の吸着であることを確認した。次に低温域における転換速度の圧依存性を調べ, すべての速度論的結果を総合し, 酸化物間のパラ水素転換活性序列を示した。

低温域の転換機構については, 吸着水素分子が金属イオンの磁場の振動を受け2分子的に反応するとし, 速度式が次式となることを明らかにした。

$$U = k_T n_a \mu_M^2 \theta_T \quad \text{molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

ここに  $n_a$  は単位表面積あたりの有効サイト数,  $\mu_M$  は金属イオンの磁気モーメント,  $\theta_T$  は水素吸着率である。  $k_T$  はサイトあたりの転換

定数で酸化物によらず一定であり、水被毒触媒では  $k_T = 0.18$   
 $\text{molecules} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{site}^{-1} \cdot \text{Bohr Magneton}^{-2}$  である。

第4章では活性序列の総合的考察を行なった。

、パラ水素活性序列はよく知られた「Dowdenらの活性序列」  
によく類似している。本実験結果より、この活性序列に対して  
現在最も信じられている結晶場理論によるDowdenらの説の矛盾  
点を指摘し、反応に有効なサト数の差異がこの活性序列を与える方向に  
積極的に寄与することを明らかにした。

## 謝 辞

本研究を行なうにあたり、終始熱心な御指導をいただいた東京工業大学・慶伊富長教授および東京工業大学・青沼孝正助教授に心から感謝の意を表します。

また昨年客員教授として早稲田大学にいられていた Moscow 大学・Kem. E. Mardalishvili 教授には有益な御助言をいただき深く感謝いたします。

水素同位体分析にいく種々の御援助をいただいた沖電気工業研究所・大野清伍氏および慶伊研究室・若本一星氏に感謝の意を表します。

また多くの真で研究に協力、示唆をいただいた仙洞田洋子氏はじめ慶伊研究室の方々に心から感謝の意を表します。

# 論文訂正

p. 8 文献 2.4) 訂正 → I. Yasumori, S. Ohno, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1302 (1966)

p. 8 10行目, 11行目 (水素同位体の分析) 訂正 → 水素同位体およびスピソ異性体の分析

p. 46 11行目 (---と考えられる。表 2-5 に ---) 付加 → ---と考えられる。しかしこの考え方は Yao<sup>2.27)</sup> の見解に重きを置き過ぎており、むしろ水被毒触媒の活性臭として室温排気により弱く吸着した水の脱離した金属サイトと考えるべきかも知れない。なぜならば、吸着サイトが酸素イオンとすると、反応が起るために金属イオンの不均一磁場が酸素イオンあるいは吸着水を通して吸着水素にまで及ばなければならぬからである。表 2-5 に ----

p. 58 全文削除

p. 66 24行目, p. 109 174行目, p. 110 124行目, (同位体効果) 訂正 → スピソ異性体効果

p. 103 14行目, p. 109 144行目, p. 113 74行目, p. 120 17行目, p. 127 174行目, p. 136 124行目 (反応中の吸着) 訂正 → 反応に関する吸着

p. 101 5行目 付加 → なお水被毒触媒について求めた吸着が、反応に関する吸着か否かの検討は 3.4 節 “反応機構” で行なう。

p. 101 表 3-3 の -AS 値 (25 ( $Cr_2O_3$ ), 26 ( $Co_3O_4$ ), 20 ( $Fe_2O_3$ )) 訂正 → 26 ( $Cr_2O_3$ ), 26 ( $Co_3O_4$ ), 13 ( $Fe_2O_3$ )

p. 109 5行目 ~ 12行目 訂正 → 77°K における水素分子の有するエントロピーは 26.9 e.u./mole である。表 3-3 の吸着によるエントロピーの減少は 26 e.u./mole ( $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ) は吸着水素の 2次元の並進運動の大部分が消滅し、水素は吸着サイトに固定されていることを示唆して

いる。これらの臭を考慮し、転換機構として隣接サイトに吸着した水素分子同士が2分子で反応すると考えると、速度  $V_m$  または  $V_{m0}$  は次式となる。

$$V_m \text{ または } V_{m0} = k_c n_a \theta^2 \quad (3-11)$$

ここに  $n_a$  は有効サイト数、 $\theta$  は水素吸着率、 $k_c$  は定数である。水銀毒触媒についての吸着式(3-1)より

$$\theta = \frac{K_P}{1 + K_P} \quad (3-12)$$

この吸着式が反応に寄与する吸着に関するものであれば、(3-12)式を(3-11)式に代入して

$$V_m \text{ または } V_{m0} = k_c n_a \left( \frac{K_P}{1 + K_P} \right)^2 \quad (3-13)$$

となり前節で求めた速度式(3-3)または(3-4)と同一となる。このことから水銀毒酸化物に関しては求めた吸着が反応に関する吸着そのものであるとみることはできる。

p. 112 12行目 ~ 16行目 訂正 → 第一遷移金属酸化物についての速度論的研究は酸化亜鉛を除いて詳細な研究は少ない。物理機構による転換反応が2分子で反応する例は Taylor と Sherman<sup>(3.29)</sup> が charcoal 上で見出した報告がある。Trapnell (Catalysis, Vol. 3, p. 1 Reinhold Pub. Co., (1955)) はこの反応に於て吸着水素分子同士が衝突し、その際プロトンの核磁気モメントの擾動により転換反応が起こると示唆している。しかし図2-18 ~ 図2-20の本実験結果からは、明らかに磁場の擾動は酸化物の有る金属イオンからくることが判る。

p. 127 9行目 (…すなわち触媒の酸素イオンと…) 訂正 → …すなわち水銀毒触媒表面と…

p. 131 9行目 ~ 12行目 訂正 → 図4-1の各反応については緒論で述べた問題点を含みながらその活性序列が転換反応から求めた図3-27の活性序列とよく類似している。このことは反応に有効な各酸化物間の活性差の差異が、いわゆる Dowden らの活性序列を与える方向に積極的に寄与するものであることを示している。

p. 133 8行目 ~ 10行目 (…“等価性”…がある。) 訂正 → …。等価ならば前者と後者では水素の吸着サイトが異なることを示しているからである。