

(李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報) (105)

此等のことは實驗によつて證明されたることは第十二及十四圖によりて自明である。即ち第十二及十四圖に於ける II*Exp.1' 及 Exp.7 は (37) に相當するものにして第十二圖に於ける V. Exp.11, III. Exp.9, III.* Exp.1' 等は (38) に相當するものである。此處に於て III. Exp.9 が被毒後も III.* Exp. 1' と平行するは此の時の毒作用が活性中心の量を減じたるもので其の質を變じたるものでないことを意味するものであつて、此れは III. Exp. 9 が反應初期より分數次的に進行することから明かである。

吾人は曩に反應生成物なる原子狀炭素 $C_{atom.}$ が一種の毒作用をなすことを見たのである。(前報 115 頁)。故に觸媒が此れによりて被毒されたものについての實驗結果が如何になるべきであらうかは頗る興味深き問題である。第十六圖の實驗は此の目的のために行はれたるものであつて Exp. 4', Exp. 5' 等が反應初期より分數次 (零次反應を含む) 反應的に進行するを見る。

此れは正しく理論の要求する所のものであつて此の時 Exp. 4' 及 Exp. 5' の觸媒状態は丁度 $C_{atom.}$ によりて 1 及 i 種類の活性中心を被毒したるものであるからである。(次節参照)

〔7〕 $(Ni-C) \rightleftharpoons Ni_{act.} + C_{atom.}$ に就て

前報に於て此の平衡を假定した理由は 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にあつた。即ち反應終結後に於て $(Ni-C)$ 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と觸媒の活性度の不變性をよく説明したのである。(前報 116 頁細字の項参照)。

然らば果して斯る平衡は存在し得るものであらうか。

(A) 觸媒の活性度の大なる場合

觸媒の活性度が非常に大なる時には CO の分解によりて供給される $C_{atom.}$ の量が大なるがために反應進行中に於ては上の平衡によりて 1 及 i 種類の活性中心は全部被毒して仕舞ふ。故に其の活性度は反應終結後に於て漸く回復せられるも

(106) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

のである。¹⁾第十五圖に示せる實驗結果は正しく此の事實を示すものであつて決して實驗後に於ける操作即ち反應生成物 CO_2 を眞空に引く等のことによりて活性度が回復されるものでないことを示すものである。又此の實驗事實も CO_2 が此の反應進行に無關係なることの一の證明となることを示して居る。(前報 117 頁参照)。第十六圖に於ける實驗結果は反應進行中に於ては活性度を回復し得られないことを證明するものであつて、Exp. 4' 及 Exp. 5' 等の測定に用ひた觸媒の状態は丁度 1 及 2 種類の活性中心の被毒されたものである。(實驗結果 [4] B の操作條件参照)

(B) 觸媒の活性度の小なる場合

然しながら觸媒の活性度が非常に少であつて C_{atom} の供給速度が $(\text{Ni}-\text{C})$ の分解速度よりも小なる場合には如何になるであらうか。此の時には反應進行中に於ても活性度が回復されるべきであらうことが想像される。第十七圖に示せる實驗結果は實に此のことによつて生ずるものである。何んとなれば此の時に Cat. IV の活性度は非常に弱く、反應終期に於て反應速度の増加があるからである。然しながら温度を高めて反應速度を大にする時にはもはや斯る事實は有り得ない譯である。Exp. 7 (289°) に於て斯る現象の現れないのは實に此の豫想の眞なることを示して餘りがある。

Exp. 7 の終期に於て表れる一次反應は

$$-\frac{dp}{dt} = S \frac{b_1 a_1 b_1 p}{1 + b_1 p}$$

に於て b_1 及 p が極めて小にして $1 \gg b_1 p$ なる條件が満足されるからである。此の條件は此の場合に於てのみ満足されるのであつてそれは b_1 の値が Exp. 3, 4, 5, 6 等のそれよりも小にして然も此の場合に被毒中心の回復は起らないからである。

-
- 1) 此の時生ずる C_{atom} は $C_{atom} \rightleftharpoons [\text{C}]$ によりて此の不衡系より消失するものである。故に $(\text{Ni}-\text{C})$ は此等の平衡に達するまで分解して被毒活性中心の活性度を回復するものである。茲に於て $[\text{C}]$ は結晶狀炭素を示す。

(C) CO の壓力の小なる場合

觸媒の活性度が大であつても CO の壓力の小なる場合は反應速度は小なるが故に斯る場合に於ても被毒中心の回復があり得る譯である。第十四圖に於て反應終期に於て現れる抑制型直線は斯くして現れたものである。何んとなれば此の時に觸媒の活性度は非常に大であるけれども反應速度は非常に少である (第十三圖参照) から被毒中心の回復が起り得るからである。斯くして此の抑制型直線が現れるのである。第十四圖に於て Exp. 2. 及 Exp. 5 に於ては此れが現れるが十分に熱處理したる觸媒について測定せる Exp. 7 に此れが現れないことは此れが眞なるを證明するものである。何んとなれば Exp. 7 に於ては回復されるべき活性中心が全部熱處理によりて破壊されて居るからである。

第十九圖に示せる場合も矢張被毒中心の低壓に於ける回復によつてよく説明せらる。此の場合に此測定は Exp. 1 或はそれに類せるものであつて非常に強き觸媒について測定したるものであるから抑制反應又は一次反應の終結する時には CO の壓力は極く小となり被毒中心の回復が可能であるからである。故に反應は一見抑制反應のみが表れて居る様に見える。即ち此の場合は第十四圖に於ける一次及分數次反應或は分數次反應の省略されたものであつて之のことは第十九圖の III*, Exp. 2 及 I. Exp. 1 より見られることである。

上の諸事實より $(\text{Ni}-\text{C}) \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{C}_{atom}$ なる平衡は確に存在するものと見ることが出来る。そして此のことより C_{atom} は二元氣體原子の如く作用するものであることも解る。(前報 116 頁参照)。

尙ほ以上のことによりて如何なる場合でも吾人の理論によりてよく説明せらるることが解る。實際に於て此等の種々の場合即ち四段或は三段的に進行する一般の場合、反應初期より一次或は分數次的に進行する場合、抑制型反應のみ現れる場

- 1) 此の測定に於て接條壓力計の感度は非常に大にしてより微少な壓力の變化を測定し得た。
- 2) III*, Exp. 2 及 III*, Exp. 4 の操作條件参照 (前報 96 頁, 112 頁)。

(108) (李泰圭) 還元ニッケルの存在に於ける一酸化炭素の分解 (第二報)

合、反應終期に至りて更に抑制型若くは一次反應の現れる場合、分數次型 $v = k_m$ 直線が正傾斜をなす場合 (第十八圖) 等が錯然として現れることは吾人の理論の確立する前に於ては甚しく吾人を當惑せしめた事實であつた。然しながら理論の確立するに及んで此等の事實は吾人の理論に確固たる根底を與えるものであることが解つたのである。

III 結 論

上述の實驗結果並に其の理論的考察によりて如何に實驗と理論とがよく一致するかを解る。故に吾人の階段反應は確に異種活性中心の存在によつて生ずるものであつて毒作用及熱處理による研究結果は此れを實驗的に確證するものである。觸媒表面の不均一性は Trylor 一派の吸着作用の研究の並びに堀場、李の反應動力學的研究によつて明にされたものと云つて宜しい。故に斯る表面に於て反應が行れる時にそれが吾人の場合に於けるが如く一般に階段的に進行すべきであらうことは想像するに足る。吾人は此れを以て不均一系觸媒反應の通性と結論するものである。而して此れが從來のものに現れないのは其の測定條件が餘りに偏頗であることによるものであると思う。即ち測定壓力、溫度、及觸媒の活性度が餘りに極限的であつて此の階段の或一部分のみを測定して居つたことによる。例へば普通行れて居る様に、纖維觸媒を用ひ餘に低き壓力と高き溫度に於て行へる實驗が即ちそれであつて、 P_t 及 W による NH_3 の分解は其のもつとも興味深き一例である。故に適當な反應に適當な條件を應用することによつて如何なる反應と雖も吾人に於けるが如く階段的に進行せしめることが可能であらうと信する。

1) 前報 73 頁の脚註 1), 74 頁脚註 1), 2), 3) 參照

2) 堀場、李、前報 參照; 李、本報文 參照

3) Hinshelwood and Burk, J. Chem. Soc., 127, 1105 (1925), Schwab, Z. phys. Chem., 128, 161 (1927), Schwab u. Schmidt, Z. phys. Chem., B 3, 337 (1929), Z. Elektrochem., 35, 605 (1929).

IV 摘 要

(1) 前報と同様な方法で壓力、溫度、觸媒の活性度、及び操作條件を變へて反應速度を測定した。

(2) 此等の結果につき (i) $v-t_m$ 圖, (ii) $\frac{\Delta p}{\Delta t}-p$ 圖, (iii) $x-t$ 圖, (iii) $1/\frac{\Delta p}{\Delta t}-1/p$ 圖等を書いた。

(3) 此等圖の上記條件の變化による變化を理論的に考察し、理論と實驗との間に完全なる一致を認めた。

(4) 毒作用及熱處理によりて吾人の階段反應は異種活性中心の存在によるものであることを確證した。

(5) $(\text{Ni}-\text{C}) \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{C}$ なる平衡の存在を確證し C_{atom} の二元氣體原子的存在を認めた。

(6) 如何なる特殊の場合と雖もよく吾人の理論によりて説明せらるることを認めた。

(7) 斯る階段反應は不均一系觸媒反應の通性であることを結論した。

終に臨み終始御懇篤なる御指導を賜りたる堀場先生に厚き感謝の意を表します。

尙ほ本研究の研究費の一部は東照宮三百年祭記念會より與へられたるものを以てした。茲に感謝の意を表す。

一九三一年四月十四日

京都帝國大學化學研究所堀場研究室にて