

The Decomposition of Carbon Monoxide in the Presence of Nickel Supported on Silica Gel (I)

By

Taikēi Ri and Gentarō Nagamitsu

Abstract

From the standpoint of the reaction kinetics, Prof. Horiba and Ri¹⁾ found that the decomposition of CO ($2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) in the presence of reduced nickel powder proceeded through the stages of the retarded, the first order, the zero order, and the fractional order reactions stepwise. And regarding this as due to the existence of active centers with different activities on the catalytic surface, they admitted that this justified Taylor's theory of active centers kinetically. The present authors believed that, when some homogeneous surface be obtained by a means, one particular reaction of the above mentioned reactions could be brought out, and so repeated the investigation with the catalyser in the form mentioned in the title. For, the authors' preparation of the catalyser²⁾ makes it possible to disperse all the Ni upon the support in atomic form, and consequently, it is supposed that this gives rise to only the retarded reaction which Horiba and Ri considered to take place due to the adsorption of the product C in such an active center. In fact, as shown in Figs. 1, 2, 3, and Table 2, the experimental results show only the retarded reaction corresponding to Equations (1) and (2). Here

$$v = \frac{p_0 - p_t}{t} = \frac{x}{t}, \quad (p_0, \text{ the initial pressure; } p_t, \text{ the total pressure of the system at time } t.)$$

$$k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p_t - p_0}, \quad (k_m, \text{ monomolecular reaction constant; } p, \text{ the pressure of CO).}$$

On the other hand, Mr. Kubokawa³⁾ studied the decomposition of CH_4 with heated Pt-wire and observed that the retarded reaction (due to the product C) in his investigation could not be explained by any ordinary retarded reaction equation, but quite well by the equation $\frac{dx}{dt} = k(a-x)/x^n$ (here $n > 1$), which he derived theoretically from the ground that this was due to the mixed presence of active centers making irreversible adsorption. The authors calculated the retardation exponent „n” in the above mentioned equation, assuming that this equation is also applicable in the present case.⁴⁾ The results are given in Table 5. As seen in the table, always $n > 1$ in Experiment I which was made immediately after the reduction. It has already been demonstrated by Horiba⁵⁾ and Ri⁵⁾ that the irreversible retardation occurs only in Experiment I; then, it may be said that Kubokawa's view is justified. Therefore, the authors believe that the present investigation gives an experimental support to Horiba and Ri's research and Kubokawa's on Taylor's theory of active centers.

1) Horiba and Ri, Rec. trav., 51, 641 (1931).

2) The catalyser was made thus: silica gel, which had absorbed nickel nitrate in the diluted solutions, was dried and dinitrated, and then NiO thus produced was reduced by hydrogen at 290°C. It is possible, therefore, that Ni can be dispersed on the support almost in atomic form in the case that the solution is very much diluted.

3) Kubokawa, Rev. Phys. Chem. Japan, 8, 18: 33 (1935).

4) It is obtained from the inclination of the $v-k_m$ curve by Equations (3) and (4).

5) Horiba and Ri, loc. cit.

(李, 永光) 珪酸ゲルを擔體とせるニツケル觸媒による一酸化炭素の分解 (原報) 141

珪酸ゲルを擔體とせるニツケル觸媒による 一酸化炭素の分解 (第1報)

李 泰 圭

永 光 源 太 郎

堀場教授及著者の一人李は還元ニツケルの存在に於ける CO の分解 $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ を反應動力學的に研究し、之は抑制反應、一分子反應、零次、分數次反應等の階段を順次に經て進行することを發見した。而して之は活性を異にする異種活性中心が觸媒表面に存在することによるものとし、Taylor の活性中心説を反應動力學的に證明するものとしたのである。¹⁾ 著者等は均一なる表面を或種の方法で得る事が出来たならば、斯る觸媒に就ては以上の諸反應型の中或特定の反應のみを起すことが可能であると信じ、表題の如き觸媒につき此の研究を繰り返へしたのである。何となれば、珪酸ゲルを擔體とし吾人の觸媒の製法(以下参照)によつて之を製する時には、Ni を殆ど原子狀にまで分散させることが可能であり、従つて上記研究者等が斯る活性中心に於て起ると考へたる抑制反應のみを起すことが出来ると考へたからである。

一方に於て窪川氏は Pt による CH_4 の分解を研究し、之は同じく抑制反應的に進行するのであるが、從來の Langmuir 理論では説明出来ないことを發見し、之が原因を反應生成物の不可逆的吸着作用を有する最も活性なる中心の混在に依るものとした。²⁾ 故に著者等の場合に抑制反應のみを起すことが出来たならば此の窪川氏の所説も吟味することが可能であり、従つて反應動力學的に Taylor 説を證明せる之等の研究に確乎たる根拠を與へることが出来るのである。

又化研堀場研究室に於て、堀場、小田切、馬場氏等³⁾ は本研究に於て使用せる如き觸媒を用ひ、油脂、ナフタリン等の常壓還元成功し、容易に硬化油、デカリン等を得る事が出来た。斯くの如く珪酸ゲルを擔體とせる觸媒は工業上一般に使用されて居るのであるが、その作用に就ては未だ不明の點が多い。本研究の目的は進んで此の擔體の作用を明かにし、以て接觸々媒作用の機構の究明に資せんとするにある。然しながら未だ確定的な結果を得るに至らざるを以て、茲に第1報として簡単に大略を報告する事にする。

裝置及實驗材料

裝置及測定法は堀場及李のそれと大差なき故之を略し、唯々觸媒の製法に就てのみ詳述する。擔體として使用する珪酸ゲルは次の様にして製した。比重1.08の珪酸曹達を 1N HCl に滴下

- 1) 堀場・李, 本誌第4巻, (原)73(昭和5年); 李, 本誌第5巻, (原)41(昭和6年), Horiba & Li, Rec. trav., 51, 641(1931).
- 2) 窪川, 本誌第6巻, (原)81(昭和7年); 第8巻(原)18, 33(昭和9年).
- 3) 堀場・小田切・馬場, 特許公告 No. 3479(昭8)特許 No. 103774.

142 (原報) (李, 永光) 珪酸ゲルを擔體とするニッケル觸媒による一酸化炭素の分解

して攪拌すると或量に達して凝固する。之を數日間流水にて透析し、それを内徑 5mm の硝子管より押し出して棒狀の形にした。之を空氣中に放置して大半の水分を蒸發させたる後更に 400°の爐中にて真空にしながら乾燥させたのである。

斯くして出來た珪酸ゲルを硝酸ニッケルの稀薄溶液に投入し、それを取り出して 300°で乾燥脱硝して酸化ニッケルにしたる後、電解水素で 300°附近で還元するのである。茲に注意すべきは硝酸ニッケルの濃度及珪酸ゲルの投入量である。吾人の場合に於ては觸媒が粉末狀にならずして、可及的原子狀に擔體の上に分散されることを必要とするが故に、硝酸ニッケル溶液の濃度はなるべく稀薄なものを用ひ、以上の條件が満足される様に注意して觸媒を製したのである。本實驗に用ひたる觸媒の種類及其の生成條件は Table 1 の様である。

Table 1.

(The preparing condition of catalysts)

Catalysers	Quantities of silica gel & Ni contained in the former		Concs. Ni-nitrate solutions	Reducing temps.	Durations of reduction	Evacuating durations after reduction
	Gel	Ni				
Cat. I.	13.74g	0.1504g	0.0639Mol	295°C	22 hrs	12 hrs
Cat. II.	12.97	0.1608	0.0520	305	21	10
Cat. III.	12.94	0.1348	0.0416	305	21	12

實驗結果

反應速度の測定に先立ちて擔體なる珪酸ゲルが CO 及び CO₂ を吸着するや否やを調べる必要がある。之がために反應容器内に純粹の珪酸ゲルを充填し、CO 或は CO₂ を素早く送入して壓力變化が起るや否やを見た。吾人の實驗範圍内に於ては殆んど壓力變化を認め得なかつたのである。然るに反應速度を測定せる實驗に於て甚だ僅少なから終壓が初壓の半分以下になつた場合が往々にしてあつた。⁴⁾ 之を直ちに珪酸ゲルによる CO 或は CO₂ の吸着に依るとする事は出來ないが、⁵⁾ 若し吸着し得るとしても其の量は非常に僅少であつて、⁶⁾ 吾人の速度測定に何等の影響を有しない事が理解される。

次に測定例として Cat. II に就てなされたるものを Table 2 に掲げる。其他の結果は簡單のために前報にならひ、 $v-k_m$ 圖で表した。茲に $v = \frac{p_0 - p_t}{t} = \frac{x}{t}$, $k_m = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_t - p_0}$ であつて、 k_m は即ち一次反應速度恒數である。(p₀ 初壓, p_t t時に於ける系の全壓)。

Fig. 1 は Cat. I, Fig. 2 は Cat. II, Fig. 3 は Cat. III を用ひて測定せる結果である。茲に

- 4) 初壓 180mm に對して 2.5mm 程度のものである。
- 5) CO₂ は 300° の如き高温に於て Ni に殆んど吸着されない(本誌第4卷, (原)112(昭和5年)参照)
- 6) 1g の珪酸ゲルは 25°, 1atm CO₂ に於て 6.4cc の CO₂ を吸着し得る(鯨島, Bull. Chem. Soc. Japan, 7, 133(1932)). 之より概算的に 290°, 1atm CO₂ に於ける吸着量を求めると 1.3cc (高極限値)となる。但し此の場合 Langmuir 吸着恒溫式より誘導せる式を用ひ、吸着熱としては van der Waals 吸着として 1000cal を取つた。故に低壓に於ける吾人の實驗に於ては其の量は僅少なる事が解る。

(李, 永光) 珪酸ゲルを担體とせるニッケル觸媒による一酸化炭素の分解 (原報) 143

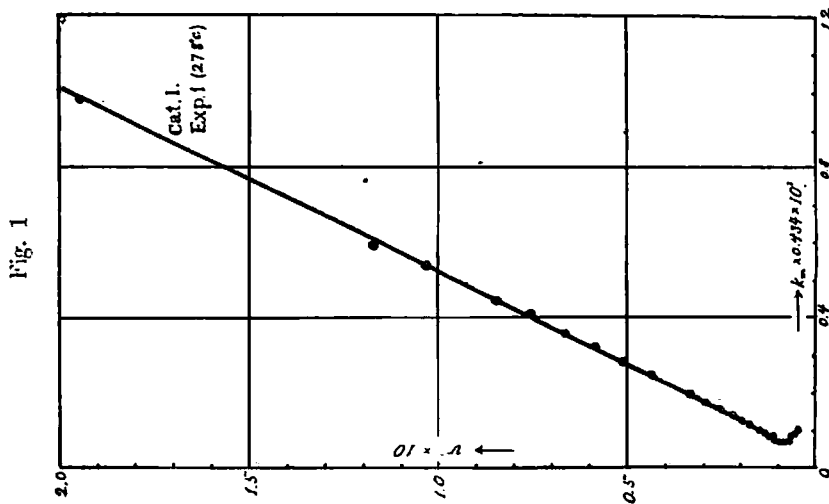
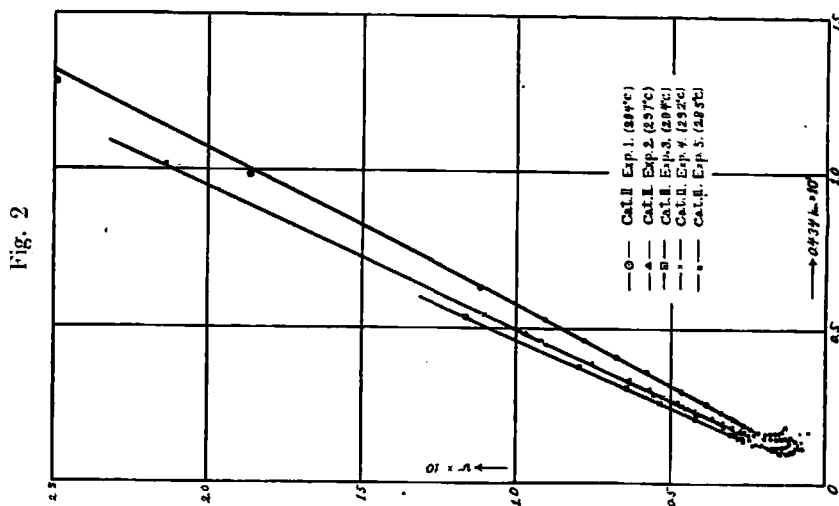
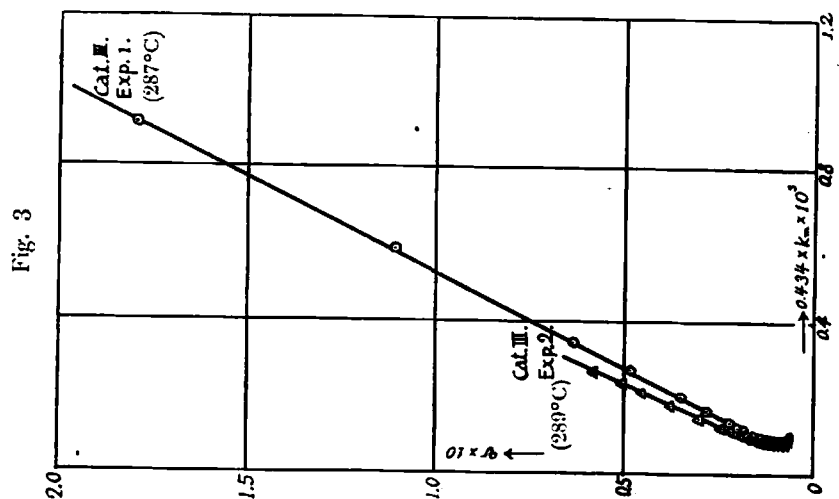
Table 2.

(The result obtained by the measurement on Cat. II.)

Exp. 2 $p_0 = 188.0$ mm $T = 297^\circ\text{C}$

t	P_t	x	$0.434k_m$	v
0 sec	188.0 mm			
26	182.5	5.5 mm	1.007×10^{-3}	2.155×10^{-1}
113	177.0	11.0	0.478 "	0.973 "
185	174.0	14.0	0.379 "	0.757 "
278	170.1	17.9	0.330 "	0.644 "
346	168.1	19.9	0.298 "	0.575 "
473	165.0	23.0	0.258 "	0.486 "
605	162.1	25.9	0.232 "	0.428 "
818	158.0	30.0	0.204 "	0.367 "
1023	154.0	34.0	0.191 "	0.332 "
1230	151.0	37.0	0.177 "	0.301 "
1520	146.5	41.5	0.166 "	0.273 "
1690	143.6	44.4	0.164 "	0.263 "
1950	140.0	48.0	0.159 "	0.246 "
2190	137.3	50.7	0.154 "	0.232 "
2460	133.4	54.6	0.153 "	0.222 "
2725	130.2	57.8	0.152 "	0.212 "
3640	120.5	67.5	0.151 "	0.185 "
3930	117.6	70.4	0.150 "	0.178 "
4225	115.0	73.0	0.153 "	0.173 "
4920	109.5	78.5	0.158 "	0.159 "
5400	106.8	81.2	0.160 "	0.150 "
5900	103.7	84.3	0.166 "	0.140 "
6400	101.3	86.7	0.173 "	0.135 "
6600	100.7	87.3	0.173 "	0.132 "
6800	100.2	87.8	0.173 "	0.130 "
7100	99.7	88.3	0.172 "	0.124 "
9480	94.8	93.2	0.174 "	0.100 "
∞	94.5			

144 (原報) (牛, 永光) 珪酸ゲルを擔體とせるニッケル觸媒による一酸化炭素の分解



(李: 永光) 珩酸ゲルを擔體とせるニッケル觸媒による一酸化炭素の分解 (原報) 145

Exp. 1 は凡て還元直後の觸媒に就ての實驗であつて, Exp. 2, 3, 4…………等は Exp. 1 以後順次になされた實驗を表す。而して Exp. 2 以後の各實驗に於て觸媒は實驗前に 8 hrs 眞空に引き, 充分生成物(CO₂)を脱着する様にした。各實驗の實驗條件を表示すれば Table 3 の様である。

Table 3.
(Experimental conditions)

Expts.	Initial pressures	Reaction temps.
Cat. I Exp. 1	180.0 mm	278°C.
Cat. II Exp. 1	190.0	294
„ Exp. 2	188.0	297
„ Exp. 3	197.0	294
„ Exp. 4	178.3	292
„ Exp. 5	180.5	285
Cat. III Exp. 1	180.0	287
„ Exp. 2	197.0	289

實驗結果の考察

〔1〕 前報に於て觸媒の表面が均一にして且つ反應が抑制型的に進行する時, 即ち反應生成物 C⁷⁾ が Ni に吸着せられて反應の進行を抑制する時には, 反應速度式は一般の抑制型反應の如く次の形で與へられることを示した。⁸⁾

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{xp}{1-bp} \dots\dots\dots (1)$$

$$v = \frac{1}{2b} k_m - \frac{x}{2b} \dots\dots\dots (2)$$

(2)式は(1)式の積分形である。茲に x 及 b は温度及初壓のみの函數であつて觸媒に固有なる恒數を表し, p は CO の壓力, 他は上述の如くである。

上記實驗結果の $v-k_m$ 圖を通覽するに(2)式に相當する直線部分が殆んど大部分であつて, 反應後期に於て一次反應型らしきものが少し現れてゐる。今分解の幾パーセントまでが抑制型的に進行してゐるかを表示すれば次表の様である。

7) CO₂ は抑制作用を有せず。本誌第4卷(原)112頁參照

8) 本誌第4卷, (原)124(昭和5年)

146 (原報) (宇, 永光) 珪酸ゲルを擔體とせるニッケル觸媒による一炭酸化素の分解

Table 4.

(The percentages of amounts decomposed by the retarded reaction type)

Expts.	Initial pressures	x-values at the final pts. of retarded reaction	Percentages of amounts decomposed by the retarded reaction type
Cat. I Exp. 1	180.0 mm	71.0 mm	79.0%
Cat. II Exp. 1	190.0	82.0	86.4
" Exp. 2	188.0	84.3	89.3
" Exp. 3	197.0	81.0	82.0
" Exp. 4	178.3	76.9	86.4
" Exp. 5	180.5	68.2	75.5
Cat. III Exp. 1	180.0	71.0	79.0
" Exp. 2	197.0	84.5	85.7

即ち殆んど80~90%まで抑制型的に進行するのである。之を前報に於て何の實驗も高々25~30%までしか抑制型的に進行しない事實⁹⁾と對照する時、吾人の豫想は正しく的中せる事が解るのである。曩に吾人は25~50%の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液に10~20gの珪酸ゲルを投入して觸媒を調製し、之を用ひて反應速度を測定した。然るに此の場合には前報に於けるが如く一次反應、分數次反應等が歴然と現はれて來たのである(紙面の關係上發表せず)。即 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液が濃厚なる場合には珪酸ゲルの上に於て普通の結晶狀の Ni が出來るのであつて、此の實驗事實は吾人の信念に強き根底を與へてくれるものと信ずる。

次に反應の最後に少しく(10%餘)現はれる一次反應であるが、之が原因を一次型反應の活性中心の存在に歸すべきであるか、或は低壓による(1)式の一次式化¹⁰⁾によるとすべきか、又は反應遅きため時間の測定等に誤差多き爲とすべきかは今の所判然しない。之が解決は次報に譲らうと思ふ。

〔II〕 窪川氏は Pt による CH_4 の分解に於て、一般抑制型反應式¹¹⁾(1)及其の誘導式¹²⁾は現象を説明すべく不十分であつて、

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kp}{(p_0 - p)^n} \quad (n > 1) \quad (3)$$

$$v = \frac{p_0}{2n} \cdot 2.303k'_m - \frac{k}{2np_0^{n-1}} \quad (4)$$

がよく適用されることを認めた(k'_m は k_m の實用對數)。而して之を説明する爲に、丁度前

9) 特殊な實驗は除く。例へば還元直後に於てなされた實驗 Exp. 1 等。

10) (1)式に於て p が小なる時は右邊の分母は1となりて(1)式は一次反應速度式となる。

11) 12) (1)式に $x' = p_0 - p$ なる條件を代入すると容易に $\frac{dx'}{dt} = \frac{k(a-x')}{1+bx'}$ なる一般抑制反應式の形と

なる。但し $x' = 2x$ である。抑制作用が強い場合には $\frac{dx'}{dt} = \frac{k'(a-x')}{x'}$ 即ち $-\frac{dp}{dt} = \frac{k'p}{p_0 - p}$ となる。之等の式は Langmuir の理論より容易に導き得る式である。

(李, 永光) 珪酸ゲルを擔體とせるニッケル觸媒による一酸化炭素の分解 (原報) 147

報に於ける不可逆的抑制作用の如きものが此の場合にも生ずると考へ、從つて特に活性なる活性中心の存在を假定して、(3)及(4)式に相當する式を誘導したのである。¹³⁾ 今吾人の場合が、之等の式に當て嵌まると假定して、 $v-k_m$ 圖の直線の傾斜より、 n (之を抑制指數と命名する事にする)を求めると次の様である。

Table 5.

(The values of retardation exponent „ n ”)

Expts.	P_0	n
Cat. I Exp. 1	180.0 mm	1.03
Cat. II Exp. 1	190.0	1.04
„ Exp. 2	188.0	0.964
„ Exp. 3	197.0	0.985
„ Exp. 4	178.3	0.967
„ Exp. 5	180.5	0.970
Cat. III Exp. 1	180.0	1.03
„ Exp. 2	197.0	0.964

茲に於て注意すべきは Exp. 1 即ち還元直後に於ける測定に於ては $n > 1$ にあつて Exp. 2 以後は $n < 1$ なる事である。¹⁴⁾ 上述の如く窪川氏は $n > 1$ なる場合を、不可逆的吸着作用を有する活性中心の混在によるものとして之を説明した。著者の場合に於て不可逆吸着作用が Exp. 1 に於てのみ含まれてゐることは前報に於て既に證明せられたる所である。¹⁵⁾ 故に本研究は窪川氏の所説を直接證せるものと云ふことが出来よう。又 Exp. 2 以後は $n < 1$ なる事實より觸媒の表面は殆んど均一になつてゐると考へられる。斯かる觸媒を以てすれば此の反應の溫度係數も容易に決定し得られる事と信ずる。¹⁶⁾ 故に此の反應のエネルギー關係も此の研究の續行に依つて明かになるであらう。次に擔體の作用であるが、之に對する詳しく報告は次報に譲り、茲には單に擔體なき場合とある場合とを Ni 1g につき其の反應速度を比較せるに、後者の場合が約40倍も大なる場合がある事を述べて置くに止める。

總 括

(1) 珪酸ゲルを擔體とせる Ni 觸媒を用ひ、一酸化炭素の分解反應を290° 附近に於て反應動力學的に研究した。

(2) 上記の觸媒を用ひれば分解の殆んど全部が、抑制型的に進行することを見出した。而して之は著者等の觸媒の製法原理よりすれば、當然の歸結であつて、堀場及李の研究即ち Taylor 氏活性中心説の反應動力學的證明に確乎たる根底を與へるものとした。

13) 窪川, 前出。

14) 之は茲に發表しない實驗に於ても同様であつた。

15) 第1報 113頁參照。

16) 前報の場合には觸媒表面の複雑性のために之が決定は出来なかつた。

148 (原報) (李, 永光) 珪酸ゲルを擔體とせるニッケル觸媒による一酸化炭素の分解

(3) 窪川氏の提出したる新しき抑制型反應速度式を適用して, 所謂抑制指數 n を計算した. 之が還元直後の觸媒についての實驗 Exp. 1 に於ては何時も $n > 1$ なる事を見付けて, 窪川氏の所説の正しき事を證し得た. 蓋し Exp. 1 に於て不可逆的抑制作用の含まれてゐる事は, 既に實驗的に證明し得た所であるからである.

終に臨み, 終始御懇篤なる御指導を賜はりたる堀場先生に厚く感謝致します. 尙ほ本研究は日本學術振興會觸媒委員會(第13小委員會)に提出したる論文の1編である.

昭和十年九月三十日

化學研究所堀場研究室にて